



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201835259 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：106142192

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(51) Int. Cl. :

*C09D171/02 (2006.01)**C08G65/32 (2006.01)**C09D5/16 (2006.01)**B32B17/06 (2006.01)**B32B9/00 (2006.01)**B32B27/00 (2006.01)**G02B1/14 (2015.01)*

(30) 優先權：2016/12/13 日本

2016-241421

(71) 申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：三橋尚志 MITSUHASHI, HISASHI (JP)；中井康裕 NAKAI, YASUHIRO (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 54 頁

(54) 名稱

防污性物品

ANTIFOULING ARTICLE

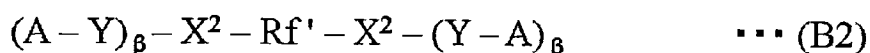
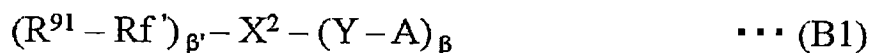
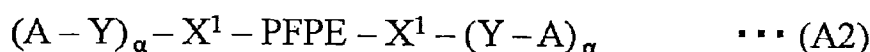
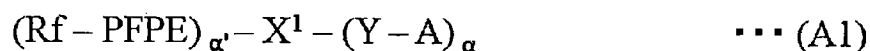
(57) 摘要

本發明之課題在於提供一種具備具有酸及鹼耐性且摩擦耐久性更良好之表面處理劑之新穎的防污性物品。本發明之解決手段為一種防污性物品，係包含基材、類鑽碳層、以及於該類鑽碳層上由表面處理劑形成之防污性被覆層而成者。表面處理劑係具有：具有碳-碳不飽和鍵之基、具有碳-氮不飽和鍵之基、或脫離基。

The present invention provides a novel antifouling article having a surface treatment agent having acid and alkali resistance and good friction durability.

The antifouling article of the present invention comprises a substrate, a diamond-like carbon layer, and an antifouling coating layer formed from a surface treatment agent on the diamond-like carbon layer. The surface treatment agent has a group having a carbon-carbon unsaturated bond, a group having a carbon-nitrogen unsaturated bond, or a leaving group.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

防污性物品

ANTIFOULING ARTICLE

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於防污性物品，詳細而言，係關於包含基材、類鑽碳層(diamond-like carbon layer)、以及由含有含氟化合物之表面處理劑所形成之防污性被覆層之防污性物品。

## 【先前技術】

【0002】某種的含氟化合物，已知當使用在基板的表面處理時，可提供優異的撥水性、撥油性、防污性等。由含有含氟化合物之表面處理劑所得到之層(以下亦稱為「表面處理層」)，係作為所謂機能性薄膜而被施加在例如玻璃、塑膠、纖維、建築資材等各式各樣的基材。

【0003】就該含氟化合物而言，已知有於分子主鏈中具有全氟聚醚基，並且於分子末端或末端部具有鍵結於 Si 原子之可水解的基之含全氟聚醚基的矽烷化合物(參考專利文獻 1 至 2)。當將含有此含全氟聚醚基的矽烷化合物之表面處理劑應用於基材時，鍵結於 Si 原子之可水解的基，會在與基材的 Si-OH 基之間以及化合物間進行反應而形成 -Si-O-Si- 鍵，藉此可形成表面處理層。

【0004】此外，作為其他含氟化合物，已有於分子主

鏈中具有全氟聚醚基或全氟伸烷基，並且於分子末端含有 -OH、-SH、-NR<sup>11</sup><sub>2</sub> (R<sup>11</sup> 為氫原子或低碳數烷基) 等之化合物 (專利文獻 3)。專利文獻 3 中，係記載有使用上述含氟化合物並經介類鑽碳於基材的表面形成表面處理層之內容。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0005】

[專利文獻 1] 日本特表 2008-534696 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 97/07155 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2016-52779 號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】然而，專利文獻 1 至 2 所記載之表面處理層，係藉由 -Si-O-Si- 鍵與基材鍵結，並在酸或鹼環境下，尤其是鹼環境下，由於水解而使此鍵被切斷，可能使耐久性降低。尤其當使用在容易暴露於酸及鹼環境下之物品，例如可能附著人體汗水之物品 (例如觸控面板等) 時，可能成為更顯著的問題。

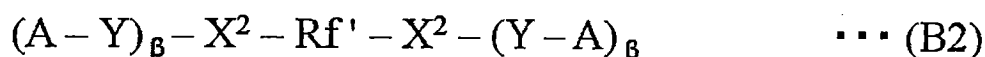
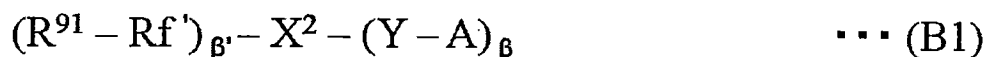
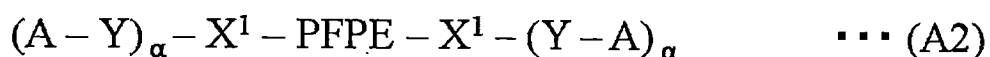
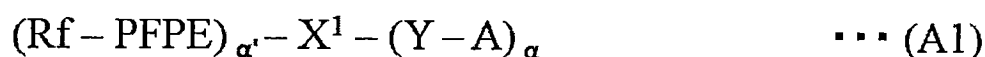
【0007】專利文獻 3 所記載之表面處理層，係經介類鑽碳層並藉由 -C-O- 鍵、-C-N- 鍵、-C-S- 鍵等與基材鍵結，由於不具有 -Si-O-Si- 鍵，所以具有酸及鹼耐性。然而，藉由本發明者們的探討可知，具有專利文獻 3 所記載之表面處理層之物品中，有時無法充分因應日漸提高之摩擦耐久性提升的要求。

【0008】本發明之目的在於提供一種具備具有高酸及鹼耐性且具有更良好的摩擦耐久性之表面處理層(亦即防污性被覆層)之新穎的防污性物品。

[用以解決課題之手段]

【0009】根據本發明之要旨，提供一種防污性物品，係包含基材、類鑽碳層、以及於該類鑽碳層上由表面處理劑形成之防污性被覆層而成者防污性；其中，

表面處理劑係含有以下述式(A1)、(A2)、(B1)及(B2)中任一式所表示之1種或多於1種之含氟化合物。



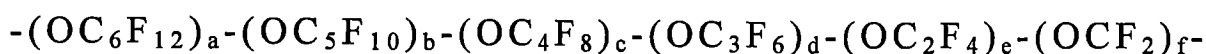
[式中：

所出現之各個 A 分別獨立地表示具有碳-碳不飽和鍵之基、具有碳-氮不飽和鍵之基、或脫離基；

所出現之各個 Y 分別獨立地表示單鍵或 2 價的有機基；

Rf 分別獨立地表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基；

PFPE 分別獨立地表示



，在此， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  及  $f$  分別獨立地為 0 以上 200 以下的整數， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  及  $f$  的和至少為 1，附有  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  或  $f$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意；

$X^1$  分別獨立地表示單鍵或 2 至 10 價的有機基；

所出現之各個  $\alpha$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

$\alpha'$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

所出現之各個  $X^2$  分別獨立地表示單鍵或 2 至 10 價的有機基；

所出現之各個  $\beta$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

$\beta'$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

$R^{91}$  表示氟原子、 $-\text{CHF}_2$  或  $-\text{CF}_3$ ；

所出現之各個  $Rf'$  分別獨立地表示碳數 1 至 20 的全氟伸烷基]。

### **[發明之效果]**

**【0010】** 根據本發明，可提供一種具備具有酸及鹼耐性且摩擦耐久性良好之表面處理劑之新穎的防污性物品。

### **【圖式簡單說明】**

無。

### **【實施方式】**

**【0011】** 以下說明本發明之防污性物品。

**【0012】** 本發明之防污性物品，係包含基材、類鑽碳層、以及防污性被覆層而成者。

**【0013】** 本發明所能夠使用之基材並無特別限定，例

如可由無機材料(例如玻璃、藍寶石玻璃)、樹脂(天然或合成樹脂，例如一般的塑膠材料，具體而言為丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂等)、金屬(鋁、銅、鐵等金屬單質或合金等複合體)、陶瓷、半導體(矽、鍺等)、纖維(織物、不織布等)、毛皮、皮革、木材、陶瓷器、石材等、建築材料等之任意適當的材料所構成。

【0014】較佳的基材，可為玻璃或藍寶石玻璃。玻璃較佳為鈉鈣玻璃、鹼鋁矽酸鹽玻璃、硼矽酸玻璃、無鹼玻璃、水晶玻璃、石英玻璃，特佳為經化學強化之鈉鈣玻璃、經化學強化之鹼鋁矽酸鹽玻璃、及經化學鍵結之硼矽酸玻璃。

【0015】基材的形狀並無特別限定。此外，欲形成防污性被覆層之基材的表面區域，只要是基材表面的至少一部分即可，可因應欲製造之物品的用途及具體的規格等來適當地決定。

【0016】於基材的表面(最外層)，可形成其他層(或膜)，例如可形成硬塗層或抗反射層等。抗反射層中，可使用單層抗反射層及多層抗反射層中任一種。抗反射層所能夠使用之無機物，可列舉出  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{WO}_3$  等。此等無機物可單獨使用或組合此等的 2 種以上(例如混合物)而使用。設為多層抗反射層時，於該最外層較佳為使用  $\text{SiO}_2$  及/或  $\text{SiO}$ 。當欲製造之物品為觸控面板用的光學元件時，可於基材(例如玻璃或藍寶石玻璃)之

表面的一部分具有使用有透明電極例如氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅等之薄膜。此外，基材可因應該具體的規格等，具有絕緣層、黏著層、保護層、裝飾框層(I-CON)、霧化膜層、硬塗膜層、偏光膜、相位差膜、及液晶顯示模組等。

【0017】上述類鑽碳層係位於基材的上方。類鑽碳層可直接形成於基材上，或是經介上述其他層例如硬塗層或抗反射層等來形成。

【0018】本發明中，所謂類鑽碳，意指具有金剛石鍵(依據碳彼此的  $sp^3$  混成軌域所形成之鍵)與石墨鍵(依據碳彼此的  $sp^2$  混成軌域所形成之鍵)兩者的鍵混合存在之非晶質結構之碳。此外，類鑽碳亦可含有碳以外的原子，例如氫、氧、矽、氮、鋁、硼、磷等。

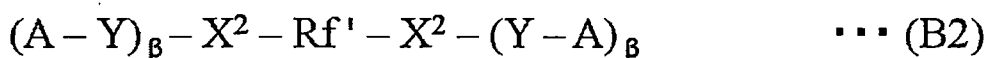
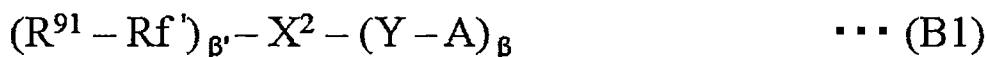
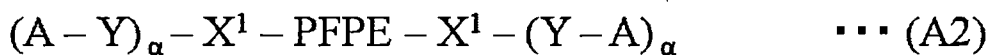
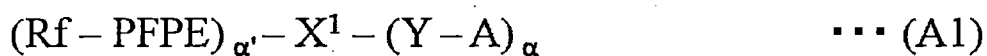
【0019】類鑽碳層的厚度並無特別限定，例如為 1nm 至 100 $\mu$ m，較佳為 1nm 至 1000nm，尤佳為 1nm 至 100nm。

【0020】類鑽碳層例如可藉由化學蒸鍍(CVD：Chemical Vapor Deposition)法例如熱 CVD 法、電漿 CVD 法、或是物理蒸鍍(PVD：Physical Vapor Deposition)法例如真空蒸鍍法、濺鍍法等來形成。

【0021】類鑽碳層係具有與下述表面處理劑所含有之含氟化合物之鍵結能，此外，可提升物品的硬度、耐磨擦性等。

【0022】上述防污性被覆層，係使用含有「含氟化合物例如含有全氟聚醚基或全氟烷基之化合物」之表面處理劑，而形成於類鑽碳層上者。

【0023】上述含氟化合物，為以下述式(A1)、(A2)、(B1)及(B2)中任一式所表示之1種或多於1種之化合物：



【0024】相對於表面處理劑100質量份，上述含氟化合物的含量較佳為0.1至100質量份，尤佳為10至50質量份。

【0025】一樣態中，上述含氟化合物係含有以式(A1)及(B1)中任一式所表示之1種或多於1種之化合物。例如，相對於上述含氟化合物的合計量100質量份，以式(A1)所表示之化合物的含量較佳最大為100質量份，尤佳為90質量份以下。相對於上述合計量100質量份，以式(B1)所表示之化合物的含量較佳最大為100質量份，尤佳為90質量份以下。含有此含氟化合物之表面處理劑，特別有益於提升防污性被覆層的酸性及鹼性耐性、以及摩擦耐久性。

【0026】其他樣態中，上述含氟化合物係含有以式(A1)、(A2)、(B1)或(B2)中任一式所表示之1種或多於1種之化合物。例如，相對於上述含氟化合物的合計量100質量份，以式(A1)所表示之化合物的含量較佳最大為99.9

質量份，尤佳為 90 質量份以下。相對於上述合計量 100 質量份，以式(A2)所表示之化合物的含量較佳最大為 50 質量份，尤佳為 20 質量份以下。相對於上述合計量 100 質量份，以式(B1)所表示之化合物的含量較佳最大為 99.9 質量份，尤佳為 90 質量份以下。相對於上述合計量 100 質量份，以式(B2)所表示之化合物的含量較佳最大為 50 質量份，尤佳為 20 質量份以下。

【0027】以下說明上述式(A1)、(A2)、(B1)及(B2)。

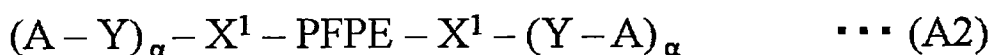
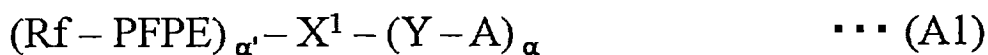
【0028】使用在本說明書時，所謂「2 至 10 價的有機基」，意指含有碳之 2 至 10 價的基。該 2 至 10 價的有機基並無特別限定，可列舉出從烴基中進一步使 1 至 9 個氫原子脫離後之 2 至 10 價的基。例如，2 價的基並無特別限定，可列舉出從烴基中進一步使 1 個氫原子脫離後之 2 價的基。

【0029】使用在本說明書時，所謂「烴基」，意指含有碳及氫之基。該烴基並無特別限定，可為經 1 個或多於 1 個的取代基所取代之碳數 1 至 20 的烴基，例如可列舉出脂肪族烴基、芳香族烴基等。上述「脂肪族烴基」可為直鏈狀、分枝狀及環狀中任一種，亦可為飽和或不飽和中任一種。此外，烴基可含有 1 個或多於 1 個的環結構。該烴基可於其末端或分子鏈中具有 1 個或多於 1 個的 N、O、S、Si、醯胺、磺醯基、矽氧烷、羰基、羰氧基等。

【0030】使用在本說明書時，「烴基」的取代基並無特別限定，例如可列舉出選自：鹵素原子；經 1 個或多於 1 個的鹵素原子所取代之 C<sub>1-6</sub> 烷基、C<sub>2-6</sub> 烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、

C<sub>3-10</sub> 環烷基、C<sub>3-10</sub> 不飽和環烷基、5 至 10 員雜環基、5 至 10 員不飽和雜環基、C<sub>6-10</sub> 芳基、5 至 10 員雜芳基之 1 個或多於 1 個之基。

【0031】式(A1)及(A2)：



【0032】上述式(A1)及(A2)中，Rf 表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基。

【0033】上述可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基中之「碳數 1 至 16 的烷基」，可為直鏈或分枝鏈，較佳為直鏈或分枝鏈之碳數 1 至 6 的烷基，特佳為碳數 1 至 3 的烷基，尤佳為直鏈之碳數 1 至 3 的烷基。

【0034】上述 Rf 較佳為經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基，尤佳為 CF<sub>2</sub>H-C<sub>1-15</sub> 氟伸烷基，更佳為碳數 1 至 16 的全氟烷基。

【0035】該碳數 1 至 16 的全氟烷基可為直鏈或分枝鏈，較佳為直鏈或分枝鏈之碳數 1 至 6 的全氟烷基，特佳為碳數 1 至 3 的全氟烷基，尤佳為直鏈之碳數 1 至 3 的全氟烷基，具體而言為 -CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 或 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>。

【0036】上述式中，所出現之各個 PFPE 分別獨立地為以

-(OC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>5</sub>F<sub>10</sub>)<sub>b</sub>-(OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)<sub>c</sub>-(OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>d</sub>-(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>e</sub>-(OCF<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-  
所表示之基。PFPE 對應於全氟(聚)醚基。式中，a、b、c、

d、e 及 f 分別獨立地為 0 以上 200 以下的整數，a、b、c、d、e 及 f 的和至少為 1。較佳者，a、b、c、d、e 及 f 分別獨立地為 0 以上 100 以下的整數。較佳者，a、b、c、d、e 及 f 的和為 5 以上，尤佳為 10 以上，例如為 10 以上 100 以下。附有 a、b、c、d、e 或 f 並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意。

【0037】此等重複單元可為直鏈狀或分枝鏈狀，較佳為直鏈狀。例如， $-(OC_6F_{12})-$ 可為

$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、  
 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、  
 $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$

等，較佳為  $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_5F_{10})-$ 可為

$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$ 、  
 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、  
 $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 中任一種，較佳為

$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_4F_8)-$ 可為

$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、  
 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、  
 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、

$-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$ 及  $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ 中任一種，較佳為

$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_3F_6)-$ 可為  $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、

$-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 及  $-(OCF_2CF(CF_3))-$ 中任一種，較佳為

$-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 。此外， $-(OC_2F_4)-$ 可為  $-(OCF_2CF_2)-$ 及

$-(OCF(CF_3))-$ 中任一種，較佳為  $-(OCF_2CF_2)-$ 。

【0038】一樣態中，上述 PFPE 為  $-(OC_3F_6)_d-$  (式中， $d$  為 1 以上 200 以下，較佳為 5 以上 200 以下，尤佳為 10 以上 200 以下的整數)。較佳者，PFPE 為  $-(OCF_2CF_2CF_2)_d-$  (式中， $d$  為 1 以上 200 以下，較佳為 5 以上 200 以下，尤佳為 10 以上 200 以下的整數) 或  $-(OCF(CF_3)CF_2)_d-$  (式中， $d$  為 1 以上 200 以下，較佳為 5 以上 200 以下，尤佳為 10 以上 200 以下的整數)。尤佳者，PFPE 為  $-(OCF_2CF_2CF_2)_d-$  (式中， $d$  為 1 以上 200 以下，較佳為 5 以上 200 以下，尤佳為 10 以上 200 以下的整數)。

【0039】其他樣態中，PFPE 為  $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (式中， $c$  及  $d$  分別獨立地為 0 以上 30 以下的整數， $e$  及  $f$  分別獨立地為 1 以上 200 以下，較佳為 5 以上 200 以下，尤佳為 10 以上 200 以下的整數，附有下列  $c$ 、 $d$ 、 $e$  或  $f$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意)。較佳者，PFPE 為  $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_c-(OCF_2CF_2CF_2)_d-(OCF_2CF_2)_e-(OCF_2)_f-$ 。一樣態中，PFPE 為  $-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$  (式中， $e$  及  $f$  分別獨立地為 1 以上 200 以下，較佳為 5 以上 200 以下，尤佳為 10 以上 200 以下的整數，附有下列  $e$  或  $f$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意)。

【0040】另外的樣態中，PFPE 為以  $-(R^6-R^7)_j-$  所表示之基。式中， $R^6$  為  $OCF_2$  或  $OC_2F_4$ ，較佳為  $OC_2F_4$ 。式中， $R^7$  為選自  $OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、 $OC_4F_8$ 、 $OC_5F_{10}$  及  $OC_6F_{12}$  之基，或是獨立地選自此等基之 2 或 3 個基的組合。較佳者， $R^7$

為選自  $\text{OC}_2\text{F}_4$ 、 $\text{OC}_3\text{F}_6$  及  $\text{OC}_4\text{F}_8$  之基，或選自  $\text{OC}_3\text{F}_6$ 、 $\text{OC}_4\text{F}_8$ 、 $\text{OC}_5\text{F}_{10}$  及  $\text{OC}_6\text{F}_{12}$  之基，或是獨立地選自此等基之 2 或 3 個基的組合。獨立地選自  $\text{OC}_2\text{F}_4$ 、 $\text{OC}_3\text{F}_6$  及  $\text{OC}_4\text{F}_8$  之 2 或 3 個基的組合並無特別限定，例如可列舉出  $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 、及  $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-$  等。上述  $j$  為 2 至 100 的整數，較佳為 2 至 50 的整數。上述式中， $\text{OC}_2\text{F}_4$ 、 $\text{OC}_3\text{F}_6$ 、 $\text{OC}_4\text{F}_8$ 、 $\text{OC}_5\text{F}_{10}$  及  $\text{OC}_6\text{F}_{12}$  可為直鏈或分枝鏈中任一種，較佳為直鏈。此樣態中，PFPE 較佳為  $-(\text{OC}_2\text{F}_4-\text{OC}_3\text{F}_6)_j-$  或  $-(\text{OC}_2\text{F}_4-\text{OC}_4\text{F}_8)_j-$ 。

【0041】上述樣態中，上述  $j$  為 2 以上，較佳為 3 以上，尤佳為 5 以上，且為 100 以下，較佳為 50 以下的整數。

【0042】上述 PFPE 中， $e$  相對於  $f$  之比(以下稱為「 $e/f$  比」)為 0.1 以上 10 以下，較佳為 0.2 以上 5 以下，尤佳為 0.2 以上 2 以下，更佳為 0.2 以上 1.5 以下，特佳為 0.2 以上 0.85 以下。藉由使  $e/f$  比成為 10 以下，由該化合物所得之防污性被覆層的平滑性、摩擦耐久性及耐化學性(例如相對於人工汗水之耐久性)可更為提升。 $e/f$  比愈小時，防污性被覆層的平滑性及摩擦耐久性會更為提升。另一方面，藉由使  $e/f$  比成為 0.1 以上，可更提高化合物的穩定性。

e/f 比愈大時，化合物的穩定性會更為提升。

【0043】 Rf-PFPE 部分或 -PFPE-部分的數量平均分子量並無特別限定，可為 500 至 30,000，較佳為 1,000 至 20,000，尤佳為 2,000 至 15,000，更佳為 2,000 至 10,000。上述數量平均分子量為藉由  $^{19}\text{F}$ -NMR 所測定之值。

【0044】 其他樣態中，Rf-PFPE 部分或 -PFPE-部分的數量平均分子量，可為 4,000 至 30,000，較佳為 5,000 至 10,000。

【0045】 其他樣態中，Rf-PFPE 部分或 -PFPE-部分的數量平均分子量，可為 2,000 至 10,000，較佳為 2,000 至 5,000。

【0046】 上述  $X^1$  係分別獨立地表示單鍵或 2 至 10 價的有機基。該  $X^1$  於以式(A1)及(A2)所表示之化合物中，被認為是將主要賦予撥水性及表面平滑性等之全氟聚醚部 (Rf-PFPE 部或 -PFPE-部)、與具有與類鑽碳層之鍵結能之部分(具體而言為 -Y-A)連結之連結基(linker)。因此，該  $X^1$  只要是可使以式(A1)及(A2)所表示之化合物穩定地存在者即可，可為任意的有機基。

【0047】 上述式中的  $\alpha$  為 1 至 9 的整數， $\alpha'$  為 1 至 9 的整數。此等  $\alpha$  及  $\alpha'$  係因應  $X^1$  的價數來決定，於式(A1)中， $\alpha$  及  $\alpha'$  的和為  $X^1$  的價數之值。例如，當  $X^1$  為 10 價的有機基時， $\alpha$  及  $\alpha'$  的和為 10，例如可以是  $\alpha$  為 9 且  $\alpha'$  為 1， $\alpha$  為 5 且  $\alpha'$  為 5，或  $\alpha$  為 1 且  $\alpha'$  為 9。此外，當  $X^1$  為 2 價的有機基時， $\alpha$  及  $\alpha'$  為 1。於式(A2)中， $\alpha$

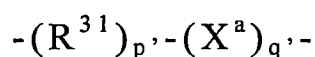
為從  $X^1$  的價數之值扣除 1 後之值。

【0048】上述  $X^1$  較佳為 2 至 7 價，尤佳為 2 至 4 價，更佳為 2 價的有機基。

【0049】一樣態中， $X^1$  為 2 至 4 價的有機基， $\alpha$  為 1 至 3， $\alpha'$  為 1。

【0050】其他樣態中， $X^1$  為 2 價的有機基， $\alpha$  為 1， $\alpha'$  為 1。

上述  $X^1$  的例子並無特別限定，例如為以下述式所表示之 2 價的基：



[式中：

$R^{31}$  表示單鍵、 $-(CH_2)_{s'}$ 、或鄰-、間-或對-伸苯基，較佳為  $-(CH_2)_{s'}$ 、

$s'$  為 1 至 20 的整數，較佳為 1 至 6 的整數，尤佳為 1 至 3 的整數，更佳為 1 或 2，

$X^a$  表示  $-(X^b)_1-$ 、

所出現之各個  $X^b$  分別獨立地表示選自由 -O-、-S-、鄰-、間-或對-伸苯基、 $-C(O)O-$ 、 $-\text{Si}(R^{33})_2-$ 、 $-(\text{Si}(R^{33})_2O)_m$ 、 $-\text{Si}(R^{33})_2-$ 、 $-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-\text{O}-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-\text{NR}^{34}-$  及  $-(CH_2)_n-$  所組成之群組之基，

所出現之各個  $R^{33}$  分別獨立地表示苯基、 $C_{1-6}$  烷基或  $C_{1-6}$  烷氧基，較佳為苯基或  $C_{1-6}$  烷基，尤佳為甲基，

所出現之各個  $R^{34}$  分別獨立地表示氫原子、苯基或  $C_{1-6}$  烷基(較佳為甲基)，

所出現之各個  $m'$  分別獨立地為 1 至 100 的整數，較佳為 1 至 20 的整數，

所出現之各個  $n'$  分別獨立地為 1 至 20 的整數，較佳為 1 至 6 的整數，尤佳為 1 至 3 的整數，

$l'$  為 1 至 10 的整數，較佳為 1 至 5 的整數，尤佳為 1 至 3 的整數，

$p'$  為 0 或 1，

$q'$  為 0 或 1，

在此， $p'$  及  $q'$  的至少一者為 1，附有  $p'$  或  $q'$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序為任意]。

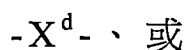
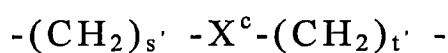
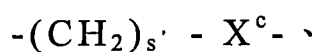
在此， $R^{31}$  及  $X^a$  (典型而言為  $R^{31}$  及  $X^a$  的氫原子)可經選自氟原子、 $C_{1-3}$  烷基及  $C_{1-3}$  氟烷基之 1 個或多於 1 個的取代基所取代。

**【0051】** 較佳者，上述  $X^1$  為  $-(R^{31})_p-(X^a)_q-R^{32}-$ 。  $R^{32}$  表示單鍵、 $-(CH_2)_{t'-}$ 、或鄰-、間-或對-伸苯基，較佳為  $-(CH_2)_{t'-}$ 。  $t'$  為 1 至 20 的整數，較佳為 2 至 6 的整數，尤佳為 2 至 3 的整數。在此， $R^{32}$  (典型而言為  $R^{32}$  的氫原子)可經選自氟原子、 $C_{1-3}$  烷基及  $C_{1-3}$  氟烷基之 1 個或多於 1 個的取代基所取代。

**【0052】** 較佳者，上述  $X^1$  可為  $C_{1-20}$  伸烷基、  
 $-R^{31}-X^c-R^{32}-$ 、或  
 $-X^d-R^{32}-$

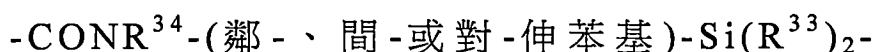
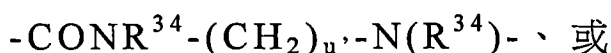
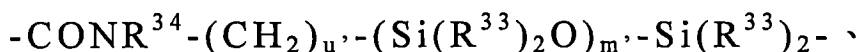
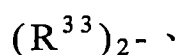
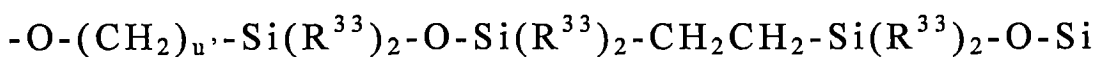
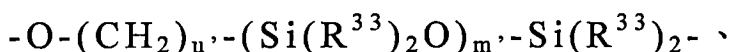
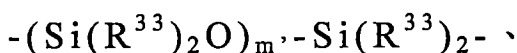
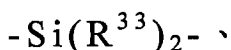
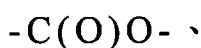
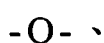
[式中， $R^{31}$  及  $R^{32}$  與上述同義]。

**【0053】** 尤佳者，上述  $X^1$  可為  $C_{1-20}$  伸烷基、



[式中， $s'$  及  $t'$  與上述同義]。

【0054】上述式中， $\text{X}^c$  表示：



[式中， $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$  及  $m$  與上述同義，

$u'$  為 1 至 20 的整數，較佳為 2 至 6 的整數，尤佳為 2 至 3 的整數]。 $\text{X}^c$  較佳為  $-\text{O}-$ 。

【0055】上述式中， $\text{X}^d$  表示：

-S-、

-C(O)O-、

-CONR<sup>34</sup>-、

-CONR<sup>34</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-(Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>-、

-CONR<sup>34</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-N(R<sup>34</sup>)-、或

-CONR<sup>34</sup>-(鄰-、間-或對-伸苯基)-Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>-

[式中，各記號與上述同義]。

【0056】尤佳者，上述 X<sup>1</sup> 可為 C<sub>1-20</sub> 伸烷基、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X<sup>c</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-、或

-X<sup>d</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-

[式中，各記號與上述同義]。

【0057】更佳者，上述 X<sup>1</sup> 為 C<sub>1-20</sub> 伸烷基、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-(Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-(Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-、或

-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Si(R<sup>33</sup>)<sub>2</sub>-(C<sub>v</sub>H<sub>2v</sub>)-

[式中，R<sup>33</sup>、m'、s'、t' 及 u' 與上述同義，v 為 1 至 20 的整數，較佳為 2 至 6 的整數，尤佳為 2 至 3 的整數]。

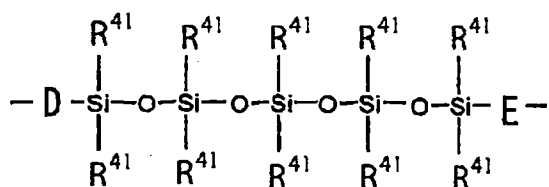
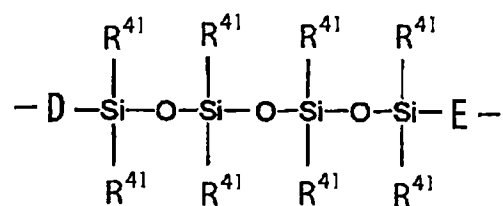
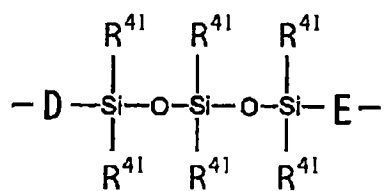
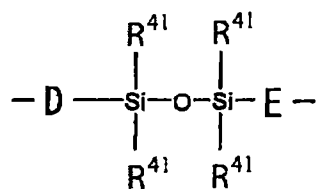
【0058】上述式中，-(C<sub>v</sub>H<sub>2v</sub>)-可為直鏈或分枝鏈，例如可為 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、

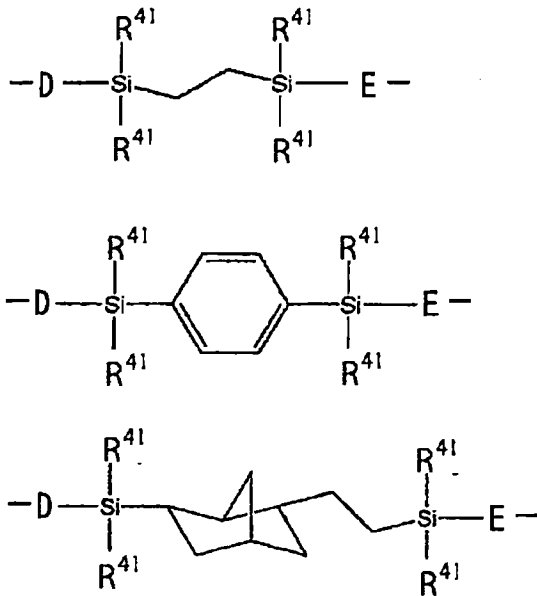
-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-。

【0059】上述 X<sup>1</sup> 基可經選自氟原子、C<sub>1-3</sub> 烷基及 C<sub>1-3</sub> 氟烷基(較佳為 C<sub>1-3</sub> 全氟烷基)之 1 個或多於 1 個的取代基所取代。

【0060】一樣態中， $X^1$ 基可為 $-O-C_{1-6}$ 伸烷基以外。

【0061】其他樣態中， $X^1$ 基例如可列舉出下述基：





[式中，R<sup>41</sup> 分別獨立地為氫原子、苯基、碳數 1 至 6 的烷基、或 C<sub>1-6</sub> 烷氧基，較佳為甲基；

D 為選自下述者之基：

-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、

-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、

-CF<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、

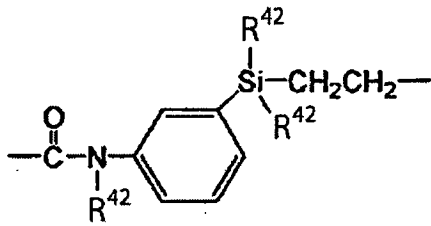
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、

-CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、

-CON(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、

-CON(Ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (式中，Ph 意指苯基)、及



(式中， $R^{42}$  分別獨立地為氫原子、 $C_{1-6}$  的烷基或  $C_{1-6}$  的烷氧基，較佳為甲基或甲氧基，尤佳為甲基)，

E 為  $-(CH_2)_{ne}-$  ( $ne$  為 2 至 6 的整數)，

D 鍵結於分子主鏈的 PFPE，E 鍵結於與 PFPE 相反之基]。

【0062】上述  $X^1$  的具體例，例如可列舉出：

$-CH_2O(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_6-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{10}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{20}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2OCF_2CHFOCF_2-$ 、

$-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2-$ 、

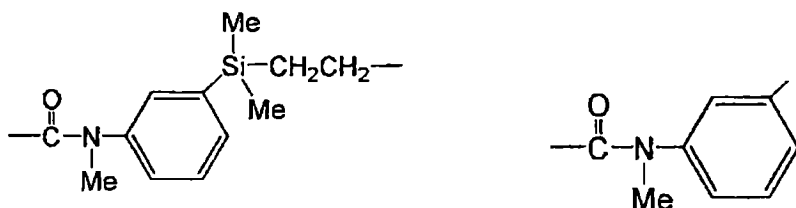
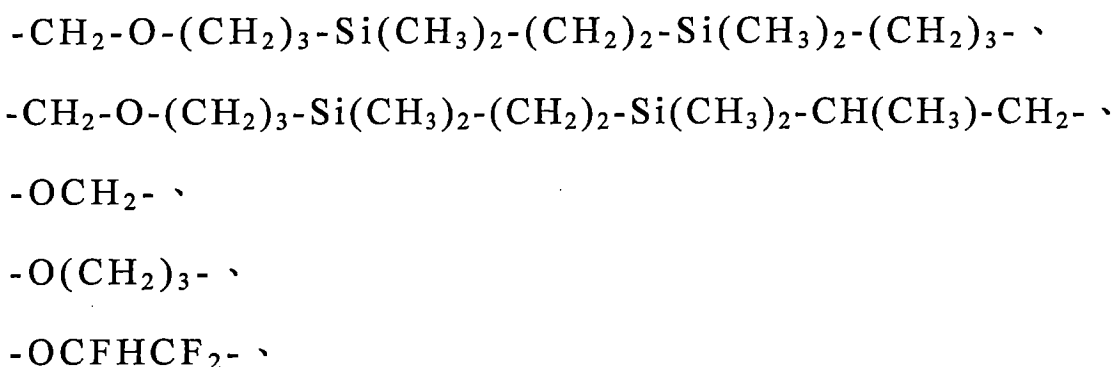
$-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-$ 、

$-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2-$ 、

$-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、

- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si  
(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CO-、
- CONH-、
- CONH-CH<sub>2</sub>-、

- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CON(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CON(Ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(式中，Ph 意指苯基)、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CON(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CON(Ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(式中，Ph 意指苯基)、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O-CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O-CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、



等。

【0063】再者，作為其他樣態，X<sup>1</sup>為以式：

-(R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>-(CFR<sup>17</sup>)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-所表示之基。式中，x、y及z分別獨立地為0至10的整數，x、y及z的和為1以上，以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意。

【0064】上述式中，所出現之各個R<sup>16</sup>分別獨立地為氧原子、伸苯基、亞呋啞基(carbazolylene)、-NR<sup>18</sup>- (式中，R<sup>18</sup>表示氫原子或有機基)或2價的有機基。較佳者，R<sup>16</sup>為氧原子或2價的極性基。

【0065】上述「2價的極性基」並無特別限定，可列舉出-C(O)-、-C(=NR<sup>19</sup>)-、及-C(O)NR<sup>19</sup>- (此等式中，R<sup>19</sup>表示氫原子或低碳數烷基)。該「低碳數烷基」例如為碳數1至6的烷基，例如甲基、乙基、正丙基，此等可經1個或多於1個的氟原子所取代。

【0066】上述式中，所出現之各個R<sup>17</sup>分別獨立地為

氫原子、氟原子或低碳數氟烷基，較佳為氟原子。該「低碳數氟烷基」例如為碳數 1 至 6，較佳為碳數 1 至 3 的氟烷基，較佳為碳數 1 至 3 的全氟烷基，尤佳為三氟甲基、五氟乙基，更佳為三氟甲基。

【0067】於此樣態中， $X^1$  較佳為以式：

$-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-$  (式中， $x$ 、 $y$  及  $z$  與上述同義，以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意) 所表示之基。

【0068】上述式中，以  $-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-$  所表示之基，例如可列舉出以  $-(O)_{x'}-(CH_2)_{z''}-O-[(CH_2)_{z'''}-O]_{z''''}$ 、及  $-(O)_{x'}-(CF_2)_y''-(CH_2)_{z''}-O-[(CH_2)_{z'''}-O]_{z''''}$  (式中， $x'$  為 0 或 1， $y''$ 、 $z''$  及  $z'''$  分別獨立地為 1 至 10 的整數， $z''''$  為 0 或 1) 所表示之基。此等基之左端係與 PFPE 側鍵結。

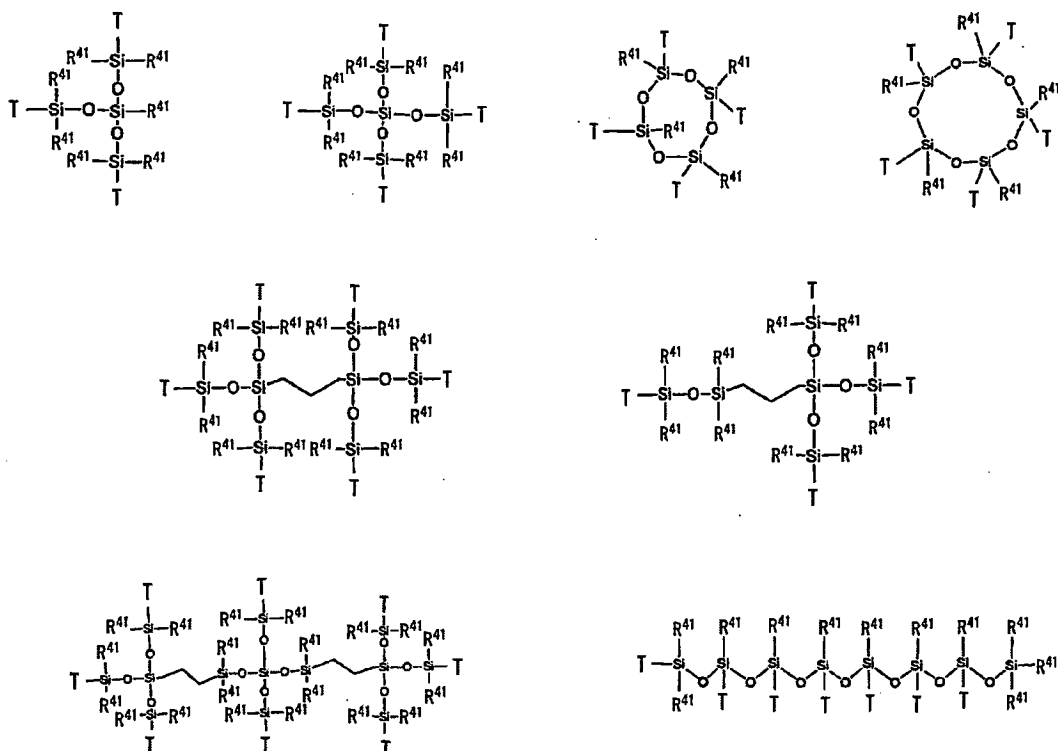
【0069】於其他較佳樣態中， $X^1$  為  $-O-CFR^{20}-(CH_2)_{e'}$ 。

【0070】上述  $R^{20}$  分別獨立地表示氟原子或低碳數氟烷基。在此，低碳數氟烷基例如為碳數 1 至 3 的氟烷基，較佳為碳數 1 至 3 的全氟烷基，尤佳為三氟甲基、五氟乙基，更佳為三氟甲基。

【0071】上述  $e'$  分別獨立地為 0 或 1。

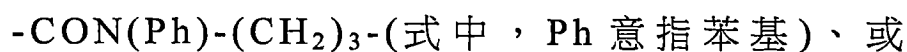
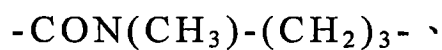
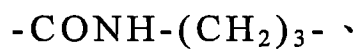
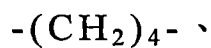
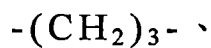
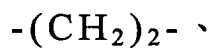
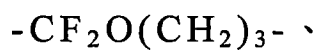
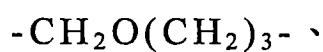
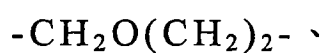
【0072】一具體例中， $R^{20}$  為氟原子， $e'$  為 1。

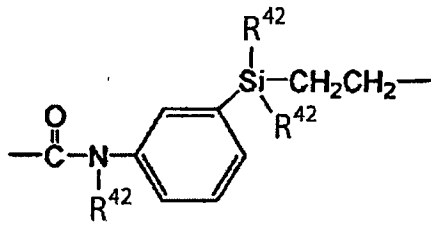
【0073】於另外的樣態中， $X^1$  基的例子可列舉出下列基：



[式中， $R^{41}$  分別獨立地為氫原子、苯基、碳數 1 至 6 的烷基、或  $C_{1-6}$  烷氧基，較佳為甲基；

各  $X^1$  基中，T 中的任意數個為鍵結於分子主鏈的 PFPE 之下述基：



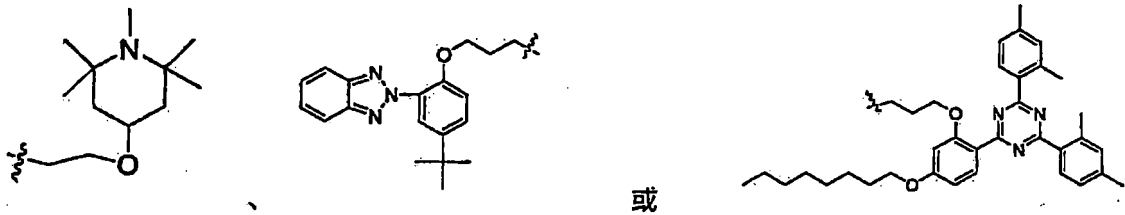


[式中， $R^{42}$  分別獨立地為氫原子、 $C_{1-6}$  的烷基或  $C_{1-6}$  的烷氧基，較佳為甲基或甲氧基，尤佳為甲基]，其他 T 的數個為鍵結於與分子主鏈的 PFPE 相反之基(亦即式(A1)及(A2)中的 Y)之  $-(CH_2)_n-$  ( $n$  為 2 至 6 的整數)，存在時，剩餘的 T 分別獨立地為甲基、苯基、 $C_{1-6}$  的烷氧基或自由基捕集基或紫外線吸收基。

**【0074】** 自由基捕集基，只要是可捕集因光照射所產生之自由基者即可，並無特別限定，例如可列舉出二苯基酮類、苯并三唑類、苯甲酸酯類、柳酸苯酯類、巴豆酸類、丙二酸酯類、有機丙烯酸酯類、受阻胺類、受阻酚類、或三嗪類的殘基。

**【0075】** 紫外線吸收基，只要是可吸收紫外線者即可，並無特別限定，例如可列舉出苯并三唑類、羥基二苯基酮類、取代或未取代之苯甲酸或柳酸化合物的酯類、丙烯酸酯或桂皮酸烷氧酯類、草醯胺類、草醯苯胺類、苯并噁嗪酮(Benzoxazinone)類、苯并噁唑(Benzoxazole)類的殘基。

**【0076】** 於較佳樣態中，較佳的自由基捕集基或紫外線吸收基可列舉出：



【0077】於此樣態中， $X^1$  分別獨立地可為 3 至 10 價的有機基。

【0078】所出現之各個上述 Y 分別獨立地表示單鍵或 2 價的有機基。較佳者，Y 可為單鍵或烴基(較佳為可經取代之  $C_{1 \text{ 至 } 6}$  的伸烷基)。

【0079】所出現之各個上述 A 分別獨立地表示具有碳-碳不飽和鍵之基、具有碳-氮不飽和鍵之基、或脫離基。

【0080】如上述般，類鑽碳係具有金剛石鍵(依據碳彼此的  $sp^3$  混成軌域所形成之鍵)與石墨鍵(依據碳彼此的  $sp^2$  混成軌域所形成之鍵)。於包含含有  $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR^{11}_2$  ( $R^{11}$  為氫原子或低碳數烷基)等之氟化合物之表面處理劑中，咸認藉由  $-C-O$ -鍵、 $-C-S$ -鍵、 $-C-N$ -鍵等會使類鑽碳層與含氟化合物鍵結。此等鍵咸認是與類鑽碳之具有  $sp^2$  混成軌域的部分之鍵。

【0081】相對於此，用於形成本發明的物品之表面處理層(防污性被覆層)之含氟化合物中，具有碳-碳不飽和鍵之基所含有之碳原子(具體而言為構成上述碳-碳不飽和鍵之碳原子)、或是與脫離基鍵結之碳原子，咸認會與類鑽碳鍵結。本發明之物品的防污性被覆層，係具有與使用上述具有  $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR^{11}_2$  等之表面處理劑為同等之酸及鹼耐性，且具有良好的摩擦耐久性。本發明中，類鑽碳層與含

氟化合物之鍵結，咸認不僅經介類鑽碳的  $sp^2$  混成軌域，亦經介  $sp^3$  混成軌域，結果使鍵結變得更堅固，不僅酸及鹼耐性變得良好，耐摩擦性亦變得良好。

【0082】上述具有碳-碳不飽和鍵之基，係至少具有 1 個碳-碳不飽和鍵，較佳具有 1 個。碳-碳不飽和鍵，較佳為存在於含氟化合物之分子鏈的末端部者。碳-碳不飽和鍵例如為雙鍵或三鍵，較佳為雙鍵。

【0083】上述具有碳-碳不飽和鍵之基，較佳為含有 2 至 20 的碳原子，尤佳含有 2 至 12 的碳原子，更佳含有 2 至 6 的碳原子。

【0084】上述具有碳-碳不飽和鍵之基，例如可列舉出脂肪族烴基、芳香族烴基，尤其為脂肪族烴基。上述具有碳-碳不飽和鍵之基，可為直鏈狀、分枝鏈狀或環狀中任一種，例如為直鏈狀或分枝鏈狀。此外，上述具有碳-碳不飽和鍵之基，可含有 1 個或多於 1 個的環結構。例如，上述具有碳-碳不飽和鍵之基為於末端具有碳-碳雙鍵之碳數 2 至 6 的烯基。

【0085】上述具有碳-碳不飽和鍵之基，可經 1 個或多於 1 個的取代基所取代。取代基較佳為鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，尤其為氟原子、氯原子，具體而言為氟原子)，更佳為氯原子、氟原子，特佳為氟原子。

【0086】上述具有碳-碳不飽和鍵之基，例如於該分子鏈中可具有由 1 個或多於 1 個的 N、O、S、Si、醯胺、磺

醯基、矽氧烷、羰基、羧基等，尤其可具有 O(氧原子)、醯胺。

【0087】上述具有碳-碳不飽和鍵之基，例如可列舉出：乙烯基、伸丙基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基；乙炔基、丙炔基；烯丙基醚基( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ )、丙烯醯基( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ )、丙烯醯胺基( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ )、烯丙基酯基( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-$ )。較佳者，上述具有碳-碳不飽和鍵之基為烯丙基醚基、伸丙基、乙烯基，尤佳為烯丙基醚基、伸丙基。

【0088】上述具有碳-氮不飽和鍵之基，例如可列舉出氰基( $\text{NC}-$ )、肟衍生物基( $\text{R}_n-\text{O}-\text{N}=\text{C}-$ )[ $\text{R}_n$ ：質子、烷基、醯基、丙烯醯基、炔丙基、甲磺醯基、磺醯基、磷酸基、甲苯磺醯基]、硝基( $\text{O}_2\text{N}=\text{C}-$ )、異氰酸酯基( $\text{O}=\text{N}=\text{C}-$ )。較佳者，上述具有碳-氮不飽和鍵之基為氰基( $\text{NC}-$ )、磺醯基肟基(例如  $\text{Me}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}-$ )、硝基( $\text{O}_2\text{N}=\text{C}-$ )、異氰酸酯基( $\text{O}=\text{N}=\text{C}-$ )，尤佳為氰基( $\text{NC}-$ )、硝基( $\text{O}_2\text{N}=\text{C}-$ )、異氰酸酯基( $\text{O}=\text{N}=\text{C}-$ )。

【0089】上述具有碳-氮不飽和鍵之基，較佳為存在於含氟化合物之分子鏈的末端部者。

【0090】上述脫離基，較佳為選自由含有金屬原子之官能基、鹵素原子及陰離子性脫離基所組成之群組的至少 1 種。本說明書中，所謂脫離基，表示直接鍵結於碳原子之基  $\text{A}_1$ ，且可導入  $\text{C}-\text{A}_1$  鍵的電子對而容易脫離之基。尤其，脫離基較佳為脫離能較大的基，且較佳為於  $\text{SN}_2$  反應

中可經親核劑所取代之官能基。上述脫離基，較佳為具有 30 以下的解離常數(pKa)之官能基，尤佳為具有 10 以下的解離常數之官能基。上述解離常數，為於二甲基亞砷中，於 25°C 時所測定之值。

【0091】上述含有金屬原子之官能基，可列舉出三甲基矽基、烷氧化鈦基、醯化鈦基。

【0092】於一樣態中，含有金屬原子之官能基為含有過渡金屬之官能基。

【0093】上述鹵素原子，可列舉出溴原子、碘原子，從脫離能良好之觀點來看，特佳為碘原子。

【0094】上述陰離子性脫離基，例如可列舉出具有  $R_sOSO_3^-$  或  $R_sSO_3^-$  之結構之硫衍生物(式中， $R_s$  為可經取代之碳數 1 至 12 的烴基，取代基例如可列舉出氟原子、氯原子)。上述結構的官能基，具體可列舉出硫酸甲酯離子 ( $CH_3OSO_3^-$ )、甲烷磺酸根離子(甲磺酸酯離子：mesylate ion)( $CH_3SO_3^-$ )、三氟甲烷磺酸根離子(三氟甲磺酸酯離子：triflate ion)( $CF_3SO_3^-$ )、4-甲基苯磺酸根離子(對甲苯磺酸根離子、甲磺酸酯離子)等。

【0095】上述脫離基，較佳為存在於含氟化合物之分子鏈的末端部者。

【0096】於一樣態中，A 為脫離基時，Y 為可藉經 1 個或多於 1 個的取代基所取代之  $C_{1 \sim 6}$  的伸烷基。取代基例如為鹵素原子(例如氟原子、氯原子，尤其為氟原子)。Y 較佳為全氟伸烷基。

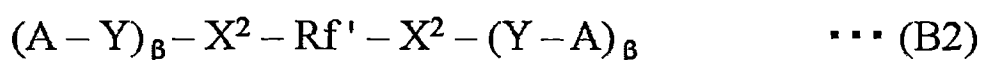
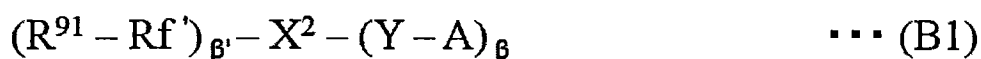
【0097】以上述式(A1)及(A2)所表示之化合物的數量平均分子量並無特別限定，例如為 1,000 至 40,000，較佳為 2,000 至 32,000，尤佳為 2,000 至 20,000，更佳為 2,500 至 12,000。上述數量平均分子量，為藉由  $^{19}\text{F}$ -NMR 與  $^1\text{H}$ -NMR 所測定之值。

【0098】於一樣態中，以上述式(A1)及(A2)所表示之化合物的重量平均分子量  $M_w$  為 3000 以上且未達 6000，上述化合物的分子量分布( $M_w/M_n$ )為 1.2 以下。重量平均分子量、分子量分布例如可根據 GPC(Gel Permeation Chromatography：凝膠滲透層析法)測定來求取。

【0099】以上述式(A1)及(A2)所表示之化合物，例如可藉由將對應於 Rf-PFPE-部分之全氟聚醚衍生物作為原料，將經基導入於末端後，與對應於 -Y-A 部分之基例如末端具有鹵化烷基之化合物進行 Williamson 反應等而得到。

【0100】此外，亦可合成出 Y-A 部分為前驅物基之化合物，並藉由該領域一般所知的方法將此前驅物基轉換為 Y-A 部分而製造。

【0101】式(B1)及(B2)：



【0102】上述式(B1)及(B2)中，Y 及 A 與上述式(A1)及(A2)相關的記載為同義。

【0103】上述式中， $\text{X}^2$  分別獨立地表示單鍵或 2 至 10

價的有機基。該  $X^2$  於以式(B1)及(B2)所表示之化合物中，被認為是將主要賦予撥水性等之氟烷基部 ( $R^{91}$ -Rf' -或-Rf' -部)、與具有與基材之鍵結能之部分(具體而言為 A 基或含有 A 基之基)連結之連結基。因此，該  $X^2$  只要是可使以式(B1)及(B2)所表示之化合物穩定地存在者即可，可為任意的有機基。

【0104】上述式中的  $\beta$  為 1 至 9 的整數， $\beta'$  為 1 至 9 的整數。此等  $\beta$  及  $\beta'$  係因應  $X^2$  的價數來決定，於式(B1)中， $\beta$  及  $\beta'$  的和為  $X^2$  的價數之值。例如，當  $X^2$  為 10 價的有機基時， $\beta$  及  $\beta'$  的和為 10，例如可以是  $\beta$  為 9 且  $\beta'$  為 1， $\beta$  為 5 且  $\beta'$  為 5，或  $\beta$  為 1 且  $\beta'$  為 9。此外，當  $X^2$  為 2 價的有機基時， $\beta$  及  $\beta'$  為 1。於式(B2)中， $\beta$  為從  $X^2$  的價數之值扣除 1 後之值。

【0105】上述  $X^2$  較佳為 2 至 7 價，尤佳為 2 至 4 價，更佳為 2 價的有機基。

【0106】上述  $X^2$  的例子並無特別限定，例如可列舉出與  $X^1$  相關的記載為相同者。惟於與  $X^1$  相關的記載中，將「PFPE」更換為「Rf'」。

【0107】上述式中， $R^{91}$  表示氟原子、 $-\text{CHF}_2$  或  $-\text{CF}_3$ ，較佳為氟原子或  $-\text{CF}_3$ 。

【0108】Rf' 表示碳數 1 至 20 的全氟伸烷基。Rf' 較佳為碳數 1 至 12，尤佳為碳數 1 至 6，更佳為碳數 3 至 6。具體之 Rf' 的例子，可列舉出  $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、

-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、  
 -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-、  
 -(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-、-C<sub>8</sub>F<sub>16</sub>-，當中較佳為直鏈之碳數 3 至 6  
 的全氟伸烷基，例如為 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-等。

【0109】以上述式(B1)及(B2)所表示之化合物，例如  
 可藉由將對應於 R<sup>91</sup>-Rf' -部分之氟烷基衍生物作為原  
 料，將羥基導入於末端後，與對應於 -Y-A 部分之基例如末  
 端具有鹵化烷基之化合物進行 Williamson 反應等而得到。

【0110】此外，亦可合成出 Y-A 部分為前驅物基之化  
 合物，並藉由該領域一般所知的方法將此前驅物基轉換為  
 Y-A 部分而製造。

【0111】於較佳樣態中，含氟化合物為以上述式(A1)  
 及(A2)中任一項所表示之 1 種或多於 1 種的化合物。尤佳  
 者，含氟化合物為以上述式(A1)所表示之 1 種或多於 1 種  
 的化合物。

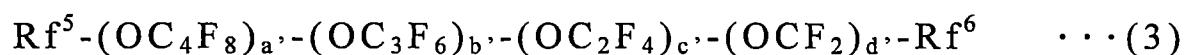
【0112】於其他較佳樣態中，含氟化合物為以上述式  
 (B1)及(B2)中任一項所表示之 1 種或多於 1 種的化合物。  
 尤佳者，含氟化合物為以上述式(B1)所表示之 1 種或多於  
 1 種的化合物。

【0113】用於形成防污性被覆層之表面處理劑，可經  
 溶劑來稀釋。此溶劑並無特別限定，例如可列舉出選自由  
 全氟己烷、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、  
 CF<sub>3</sub>CHFCHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟辛烷、  
 1,1,2,2,3,3,4-七氟環己烷(Zeorora H(商品名稱)等)、

$C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $C_6F_{13}CH=CH_2$ 、六氟化二甲苯、全氟苯、甲基十五氟庚酮、三氟乙醇、五氟丙醇、六氟異丙醇、 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 、甲基三氟甲烷磺酸酯、三氟乙酸及  $CF_3O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_3$  [式中， $m$  及  $n$  分別獨立地為 0 以上 1000 以下的整數，附有  $m$  或  $n$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意，惟  $m$  及  $n$  的和為 1 以上]、1,1-二氯-2,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,2-二氯-1,3,3,3-四氟-1-丙烯、1,2-二氯-3,3,3-三氟-1-丙烯、1,1-二氯-3,3,3-三氟-1-丙烯、1,1,2-三氯-3,3,3-三氟-1-丙烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯所組成之群組之溶劑。此等溶劑可單獨或作為 2 種以上的混合物而使用。

【0114】用於形成防污性被覆層之表面處理劑，除了含氟化合物之外，可含有其他成分。該其他成分並無特別限定，例如可列舉出可視為含氟油之(非反應性的)氟聚醚化合物，較佳為全氟(聚)醚化合物(以下亦稱為「含氟油」、可視為矽酮油之(非反應性的)聚矽氧化合物(以下亦稱為「矽酮油」、及觸媒等。

【0115】上述含氟油並無特別限定，例如可列舉出以下列一般式(3)所表示之化合物(全氟(聚)醚化合物)。

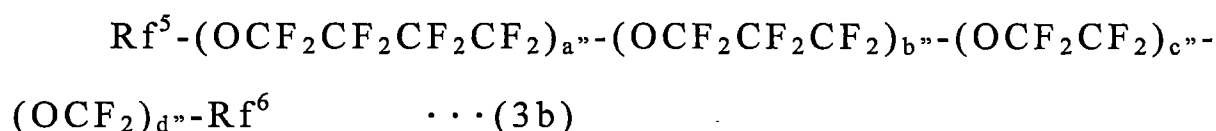
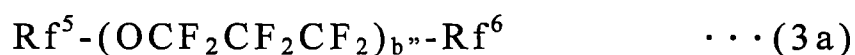


式中， $Rf^5$  表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基(較佳為  $C_{1-16}$  的全氟烷基)， $Rf^6$  表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基(較佳為  $C_{1-16}$  的全氟烷基)、氟原子或氫原子， $Rf^5$  及  $Rf^6$

尤佳分別獨立地為 C<sub>1-3</sub> 的全氟烷基。

a'、b'、c' 及 d' 分別表示構成聚合物的主骨架之全氟(聚)醚的 4 種重複單元數，且相互獨立地為 0 以上 300 以下的整數，a'、b'、c' 及 d' 的和至少為 1，較佳為 1 至 300，尤佳為 20 至 300。附有下列 a'、b'、c' 或 d' 並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意。此等重複單元中，-(OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)-可為 -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))-、-(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>))-、-(OCF(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)CF<sub>2</sub>)-及 -(OCF<sub>2</sub>CF(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>))-中任一種，較佳為 -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-。-(OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)-可為 -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>)-及 -(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))-中任一種，較佳為 -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-。-(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)-可為 -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-及 -(OCF(CF<sub>3</sub>))-中任一種，較佳為 -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-。

【0116】以上述一般式(3)所表示之全氟(聚)醚化合物的例子，可列舉出以下列一般式(3a)或(3b)中任一種所示之化合物(可為 1 種或 2 種以上的混合物)。



此等式中，Rf<sup>5</sup>及 Rf<sup>6</sup>如上所述；式(3a)中，b'' 為 1 以上 100 以下的整數；式(3b)中，a'' 及 b'' 分別獨立地為 0 以上 30 以下的整數，c'' 及 d'' 分別獨立地為 1 以上 300

以下的整數。附有下列 a”、b”、c” 或 d” 並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意。

【0117】上述含氟油可具有 1,000 至 30,000 的平均分子量。藉此可得到高表面平滑性。

【0118】上述表面處理劑中，相對於上述含氟化合物的合計 100 質量份(分別為 2 種以上時為此等之合計，以下相同)，含氟油的含量例如可為 0 至 500 質量份，較佳為 0 至 400 質量份，尤佳為 5 至 300 質量份。

【0119】以一般式(3a)所表示之化合物及以一般式(3b)所表示之化合物，可分別單獨使用或組合使用。與以一般式(3a)所表示之化合物相比，使用以一般式(3b)所表示之化合物者，可得到更高的表面平滑性，故較佳。組合此等來使用時，以一般式(3a)所表示之化合物與以一般式(3b)所表示之化合物之質量比，較佳為 1:1 至 1:30，尤佳為 1:1 至 1:10。根據該質量比，可得到表面平滑性與摩擦耐久性的均衡優異之表面處理層。

【0120】於一樣態中，含氟油係含有 1 種或多於 1 種之以一般式(3b)所表示的化合物。於該樣態中，表面處理劑中之含氟化合物的合計與以式(3b)所表示之化合物之質量比，較佳為 10:1 至 1:10，尤佳為 4:1 至 1:4。

【0121】於較佳樣態中，藉由真空蒸鍍法來形成防污性被覆層時，與含氟化合物的平均分子量相比，可增大含氟油的平均分子量。藉由設為此平均分子量，可得到更優異的摩擦耐久性與表面平滑性。

【0122】此外，從其他觀點來看，含氟油可為以一般式  $Rf^3-F$  (式中， $Rf^3$  為  $C_{5-16}$  全氟烷基) 所表示之化合物。此外，亦可為氯三氟乙烯低聚物。從可得到與末端為  $C_{1-16}$  全氟烷基之上述含氟化合物所表示之化合物為高的親和性之點來看，以  $Rf^3-F$  所表示之化合物及氯三氟乙烯低聚物為佳。

【0123】含氟油係有益於提升防污性被覆層的表面平滑性。

【0124】上述矽酮油，例如可使用矽氧烷鍵為 2,000 以下之直鏈狀或環狀的矽酮油。直鏈狀的矽酮油，可為所謂直接矽酮油及改性矽酮油。直接矽酮油，可列舉出二甲基矽酮油、甲基苯基矽酮油、甲基氫矽酮油。改性矽酮油，可列舉出藉由烷基、芳烷基、聚醚、高碳數脂肪酸酯、氟烷基、胺基、環氧基、羧基、醇等將直接矽酮油予以改性而成者。環狀矽酮油，例如可列舉出環狀二甲基矽氧烷油等。

【0125】本發明之表面處理劑中，相對於上述含氟化合物的合計 100 質量份 (2 種以上時為此等之合計，以下相同)，該矽酮油的含量例如可為 0 至 300 質量份，較佳為 0 至 200 質量份。

【0126】矽酮油係有益於提升防污性被覆層的表面平滑性。

【0127】上述觸媒，可列舉出過渡金屬 (例如 Ti、Ni、Sn 等) 等。

【0128】觸媒係促進含氟化合物與類鑽碳之反應，而促進防污性被覆層的形成者。

【0129】本發明之表面處理劑中，相對於上述含氟化合物的合計 100 質量份(2 種以上時為此等之合計，以下相同)，觸媒的含量例如可為 0.001 至 20 質量份，較佳為 0.001 至 5 質量份。

【0130】本發明之表面處理劑，可含浸於已將多孔物質例如多孔質的陶瓷材料、金屬纖維例如鋼絲絨固化為綿狀者中，而形成為顆粒狀。該顆粒例如可使用在真空蒸鍍。

【0131】將上述表面處理劑應用在基材上之類鑽碳層的表面，且視需要進行後處理，藉此可形成防污性被覆層。表面處理劑的應用方法並無特別限定。例如可使用濕潤被覆法及乾燥被覆法。

【0132】濕潤被覆法的例子，可列舉出浸漬塗佈、旋轉塗佈、流動塗佈、噴霧塗佈、輥塗佈、凹版塗佈及類似的方法。

【0133】乾燥被覆法的例子，可列舉出蒸鍍(通常為真空蒸鍍)、濺鍍、CVD 及類似的方法。蒸鍍法(通常為真空蒸鍍)的具體例，可列舉出使用電阻加熱、電子束、微波等之高頻加熱、離子束及類似的方法。CVD 方法的具體例，可列舉出電漿 CVD、光學 CVD、熱 CVD 及類似的方法。

【0134】再者，亦可依據常壓電漿法來進行被覆。

【0135】使用濕潤被覆法時，表面處理劑可在經溶劑

稀釋後應用在基材表面。從表面處理劑的穩定性及溶劑的揮發性之觀點來看，可較佳地使用以下溶劑： $C_{5-12}$ 的全氟脂肪族烴(例如全氟己烷、全氟甲基環己烷及全氟-1,3-二甲基環己烷)；多氟芳香族烴(例如雙(三氟甲基)苯)；多氟脂肪族烴(例如  $C_6F_{13}CH_2CH_3$ (例如旭硝子股份有限公司製的 Asahiklin(註冊商標)AC-6000)、1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷(例如 Nippon Zeon 股份有限公司製的 Zeorora(註冊商標)H)；氫氟碳(HFC)(例如 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc))；氫氯氟碳(例如 HCFC-225(Asahiklin(註冊商標)AK225)；氫氟醚(HFE)(例如全氟丙基甲醚( $C_3F_7OCH_3$ ))(例如 3M-Sumitomo 股份有限公司製的 Novec(註冊商標)7000)、全氟丁基甲醚( $C_4F_9OCH_3$ ))(例如 3M-Sumitomo 股份有限公司製的 Novec(註冊商標)7100)、全氟丁基乙醚( $C_4F_9OC_2H_5$ ))(例如 3M-Sumitomo 股份有限公司製的 Novec(註冊商標)7200)、全氟己基甲醚( $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ))(例如 3M-Sumitomo 股份有限公司製的 Novec(註冊商標)7300)等之烷基全氟烷醚(全氟烷基及烷基可為直鏈狀或分枝狀)、或是  $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ (例如旭硝子股份有限公司製的 Asahiklin(註冊商標)AE-3000))、1,2-二氯-1,3,3,3-四氟-1-丙烯(例如 DuPont-Mitsui Fluorochemicals 公司製的 Vertrel(註冊商標)Psion)等。此等溶劑可單獨使用或組合 2 種以上而用作為混合物。再者，例如為了調整含氟化合物的溶解性等，亦可與其他溶劑混合。

【0136】於一樣態中，於含有「具備作為 A 之具有碳-碳不飽和鍵之基之含氟化合物」之表面處理劑的應用中，可使用蒸鍍法。具體而言，表面處理劑的應用中，可使用採用了高頻加熱(尤其是電阻加熱、電子束)之方法，更具體而言，可使用電阻加熱。

【0137】於其他樣態中，於含有「具有作為 A 之脫離基之含氟化合物」之表面處理劑的應用中，可使用蒸鍍法。具體而言，表面處理劑的適用，可使用採用了高頻加熱(尤其是電阻加熱、電子束)之方法，更具體而言，可使用電子束。

【0138】使用乾燥被覆法時，表面處理劑可直接提供至乾燥被覆法，或是經上述溶劑稀釋後再提供至乾燥被覆法。例如可將表面處理劑直接進行蒸鍍(通常為真空蒸鍍)處理，或是使用已於鐵或銅等金屬多孔體或陶瓷多孔體中含浸有表面處理劑之顆粒狀物質而進行蒸鍍(通常為真空蒸鍍)處理。

【0139】上述後處理，例如可列舉出熱處理。熱處理的溫度並無特別限定，例如為 60 至 250℃，較佳可為 100℃ 至 180℃。熱處理的時間並無特別限定，例如為 30 分鐘至 5 小時，較佳可為 1 至 3 小時。

【0140】防污性被覆層的厚度並無特別限定。為光學構件時，防污性被覆層的厚度為 1 至 50nm，較佳為 1 至 30nm，尤佳為 1 至 15nm 的範圍者，從光學性能、表面平滑性、摩擦耐久性及防污性之點來看為佳。

【0141】依上述方式，使用表面處理劑，於類鑽碳層的表面形成防污性被覆層(表面處理層)，可製造本發明之防污性物品。

【0142】於較佳樣態中，本發明之防污性物品可為光學構件。光學構件的例子可列舉如下：眼鏡等的鏡片；陰極射線管(CRT；例如 TV、個人電腦顯示器)、液晶顯示器、電漿顯示器、有機電激發光顯示器、無機薄膜電激發光點矩陣顯示器、背面投影型顯示器、螢光顯示管(VFD)、電場發射顯示器(FED；Field Emission Display)等顯示器的前表面保護板、抗反射板、偏光板、抗眩光板；行動電話、可攜式資訊終端機等機器的觸控面板薄片；藍光光碟(Blu-ray(註冊商標))碟片、DVD 碟片、CD-R、MO 等光碟的碟片表面；光纖等。

【0143】此外，本發明之防污性物品，可為醫療機器或醫療材料。

【0144】以上係已詳細說明使用本發明之表面處理劑所得到之物品。惟本發明之表面處理劑的用途、使用方法及物品的製造方法等，並不限定於上述例示者。

#### [實施例]

【0145】透過以下的實施例來更具體說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

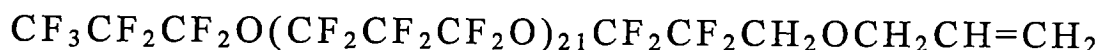
#### 【0146】

##### (實施例 1)

藉由電漿 CVD 裝置，於化學強化玻璃(Corning 公司

製、「Gorilla(商品名)」玻璃、厚度 0.7mm)上產生電漿(原料氣體：甲烷、電漿產生條件：壓力  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa、甲烷流量 20sccm)，而形成類鑽碳層。接著於真空蒸鍍裝置中，藉由電阻加熱，將具有下述平均組成之含烯丙基醚基的全氟聚醚化合物(A)，以每 1 片化學強化玻璃(55mm×100mm)為 0.4mg 的方式真空蒸鍍於類鑽碳層上。然後在溫度 150℃ 對附有蒸鍍膜之化學強化玻璃進行 1 小時的加熱處理，於室溫下放置冷卻 100 分鐘以上後，以乙醇拭除處理表面的多餘防污藥劑，而作成防污性被覆層。

- 含烯丙基醚基的全氟聚醚化合物(A)



【0147】

(實施例 2)

使用具有下述平均組成之含碘的全氟聚醚化合物(B)來取代化合物(A)，除此之外，其他以與實施例 1 相同的方式形成防污性被覆層。

- 含碘的全氟聚醚化合物(B)



【0148】

(比較例 1)

使用具有下述平均組成之含胺基的全氟聚醚化合物(C)來取代化合物(A)，除此之外，其他以與實施例 1 相同的方式形成防污性被覆層。

- 含胺基的全氟聚醚化合物(C)

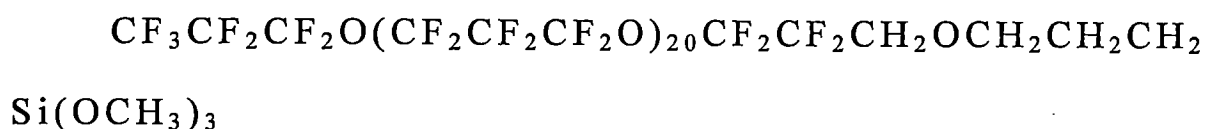


【0149】

(比較例 2)

藉由電子束蒸鍍方式，於化學強化玻璃(Corning 公司製、「Gorilla」玻璃、厚度 0.7mm)的表面上，蒸鍍 7nm 的厚度之二氧化矽而形成二氧化矽膜，接著藉由電阻加熱，將具有下述平均組成之含矽烷基的全氟聚醚化合物(D)，以每 1 片化學強化玻璃(55mm×100mm)為 0.4mg 的方式予以真空蒸鍍。然後在溫度 150℃ 對附有蒸鍍膜之化學強化玻璃進行 100 分鐘以上的加熱處理，於室溫下放置冷卻 1 小時後，以乙醇拭除處理表面的多餘防污藥劑，而作成防污性被覆層。

• 含矽烷基的全氟聚醚化合物(D)



【0150】

• 人工汗耐久性評估

對於上述實施例 1 及 2 以及比較例 1 及 2 中形成於類鑽碳層之防污性被覆層，評估人工汗耐久性。具體而言，將約 1g 的下述所示之組成的人工汗靜置在形成有防污性被覆層之基材表面。於上述狀態下，在 65℃、濕度 90% 的加溫加濕條件下靜置 24 小時、48 小時、96 小時、168 小時後，以蒸餾水、乙醇洗淨表面，然後使用以下所示之方法來測定水的靜態接觸角(度)。在接觸角的測定值未達 100

度之時點中止評估。結果如第 1 表所示。

(人工汗的組成)

無水磷酸氫二鈉：2g

氯化鈉：20g

85%乳酸：2g

組胺酸鹽 酸鹽：5g

蒸餾水：1Kg

【0151】

[第 1 表]

接觸期間 (小時)	接觸角(度)			
	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2
0	113	112	112	114
24	112	111	110	112
48	112	110	110	107
96	112	109	108	104
168	111	109	107	97

【0152】

• 水之靜態接觸角的測定

測定實施例及比較例中所得之防污性被覆層之水的靜態接觸角。水之靜態接觸角的測定，係使用接觸角測定裝置(協和界面科學公司製)，以水 1 $\mu$ L 在 21 $^{\circ}$ C、濕度 65% 的環境下實施。

## 【0153】

## • 摩擦耐久性評估

對於上述實施例 1、2、比較例 1 及 2 中形成於基材表面之表面處理層(亦即防污性被覆層)，藉由橡皮擦摩擦耐久試驗來評估摩擦耐久性。具體而言，將形成有表面處理層之試樣物品水平地配置，使橡皮擦(Kokuyo 股份有限公司製、KESHI-70、平面尺寸 1cm×1.6cm)接觸於表面處理層的表面，於其上方施加 500gf 的荷重，然後在施加荷重之狀態下，以 20mm/秒的速度使橡皮擦來回移動。於每隔來回次數 500 次時測定水的靜態接觸角(度)，並重複進行測定直到接觸角的測定值為 100 度為止。接觸角的測定結果如第 2 表所示(表中，記號「—」為無法測定)。

## 【0154】

[第 2 表]

摩擦次數 (次)	接觸角(度)			
	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2
0	113	112	112	114
400	110	108	101	111
1000	107	102	95	108
1500	104	100	—	103
2000	102	92	—	99
2500	98	—	—	—

【0155】如第 1 表及第 2 表的結果中所能夠理解般，可確認到實施例 1 及 2 的防污性被覆層顯示出優異的耐汗性及優異的耐摩擦性兩者。據認為，因為基材表面的類鑽碳層與含氟化合物之間的鍵結，不僅經介類鑽碳的  $sp^2$  軌域，亦經介  $sp^3$  軌域而鍵結，因而使鍵結變得更堅固，不僅賦予耐汗性，亦賦予了耐摩擦性之緣故。

【0156】另一方面認為，比較例 1 中，由於類鑽碳層與含氟化合物之鍵結僅經介類鑽碳的  $sp^2$  軌域而鍵結，所以耐摩擦性差。比較例 2 中，由於類鑽碳層與含氟化合物(D)之鍵結為 Si-O-Si 鍵，所以認為在人工汗的鹼環境下容易受到水解。

#### [產業上之可應用性]

【0157】本發明可較佳地利用在用以將防污性被覆層形成於各式各樣的基材，尤其是光學構件的表面之情形。

#### 【符號說明】

無。

# 發明摘要

## 【發明名稱】(中文/英文)

防污性物品

ANTIFOULING ARTICLE

## 【中文】

本發明之課題在於提供一種具備具有酸及鹼耐性且摩擦耐久性更良好之表面處理劑之新穎的防污性物品。

本發明之解決手段為一種防污性物品，係包含基材、類鑽碳層、以及於該類鑽碳層上由表面處理劑形成之防污性被覆層而成者。表面處理劑係具有：具有碳-碳不飽和鍵之基、具有碳-氮不飽和鍵之基、或脫離基。

## 【英文】

The present invention provides a novel antifouling article having a surface treatment agent having acid and alkali resistance and good friction durability.

The antifouling article of the present invention comprises a substrate, a diamond-like carbon layer, and an antifouling coating layer formed from a surface treatment agent on the diamond-like carbon layer. The surface treatment agent has a group having a carbon-carbon unsaturated bond, a group having a carbon-nitrogen unsaturated bond, or a leaving group.

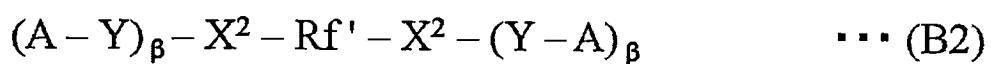
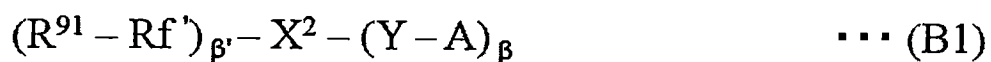
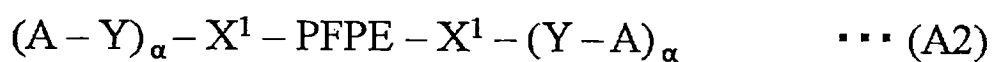
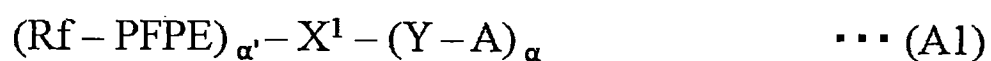
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

本案無圖式。

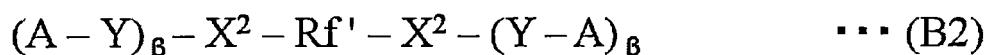
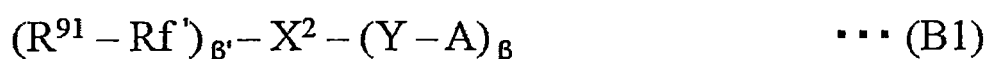
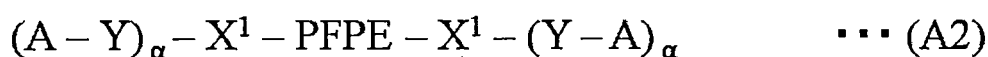
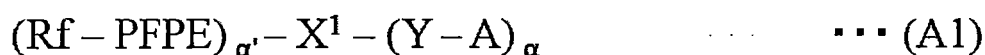
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



## 申請專利範圍

1. 一種防污性物品，係包含基材、類鑽碳層、以及於該類鑽碳層上由表面處理劑形成之防污性被覆層而成者；其中，

表面處理劑係含有以下述式(A1)、(A2)、(B1)及(B2)中任一式所表示之 1 種或多於 1 種之含氟化合物，



式中：

所出現之各個 A 分別獨立地表示具有碳-碳不飽和鍵之基、具有碳-氮不飽和鍵之基、或脫離基；

所出現之各個 Y 分別獨立地表示單鍵或 2 價的有機基；

Rf 分別獨立地表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基；

PFPE 分別獨立地表示  $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ ，在此，a、b、c、d、e 及 f 分別獨立地為 0 以上 200 以下的整數，a、b、c、d、e 及 f 的和至少為 1，附有 a、b、c、d、e 或 f 並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意；

$X^1$  分別獨立地表示單鍵或 2 至 10 價的有機基；

所出現之各個  $\alpha$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

$\alpha'$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

所出現之各個  $X^2$  分別獨立地表示單鍵或 2 至 10 價的有機基；

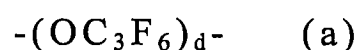
所出現之各個  $\beta$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

$\beta'$  分別獨立地為 1 至 9 的整數；

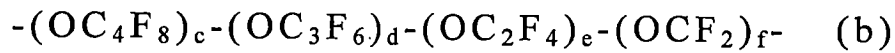
$R^{91}$  表示氟原子、 $-\text{CHF}_2$  或  $-\text{CF}_3$ ；

所出現之各個  $Rf'$  分別獨立地表示碳數 1 至 20 的全氟伸烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之防污性物品，其中，碳-碳不飽和鍵、碳-氮不飽和鍵或脫離基係存在於含氟化合物之分子鏈的末端部。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之防污性物品，其中，脫離基為選自由含有金屬原子之官能基、鹵素原子及陰離子性脫離基所組成之群組的至少 1 種。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之防污性物品，其中，碳-碳不飽和鍵為雙鍵。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之防污性物品，其中， $Rf$  為碳數 1 至 16 的全氟烷基。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之防污性物品，其中，所出現之各個 PFPE 獨立地為下述式 (a)、(b) 或 (c)：



式中，d 為 1 至 200 的整數；

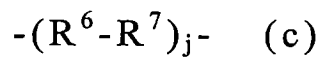


式中，c 及 d 分別獨立地為 0 以上 30 以下的整數；

e 及 f 分別獨立地為 1 以上 200 以下的整數；

c、d、e 及 f 的和為 10 以上 200 以下的整數；

附有下列 c、d、e 或 f 並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意；



式中， $R^6$  為  $OCF_2$  或  $OC_2F_4$ ；

$R^7$  為選自  $OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、 $OC_4F_8$ 、 $OC_5F_{10}$  及  $OC_6F_{12}$  之基，或是選自此等基之 2 或 3 個基的組合；

j 為 2 至 100 的整數。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之防污性物品，其中， $X^1$  及  $X^2$  分別獨立地為 2 價的有機基， $\alpha$  及  $\beta$  為 1， $\alpha'$  及  $\beta'$  為 1。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之防污性物品，其中， $X^1$  及  $X^2$  分別獨立地為  $-(R^{31})_p-$ 、 $-(X^a)_q-$  所表示之基：

式中：

$R^{31}$  表示單鍵、 $-(CH_2)_{s'}-$ 、或鄰-、間-或對-伸苯基；

$s'$  為 1 至 20 的整數；

$X^a$  表示  $-(X^b)_1-$ ；

所出現之各個  $X^b$  分別獨立地表示選自由 -O-、-S-、鄰-、間-或對-伸苯基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、

$-(\text{Si}(\text{R}^{33})_2\text{O})_m$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{33})_2-$ 、 $-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-\text{O}-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-\text{NR}^{34}-$ 及 $-(\text{CH}_2)_n-$ 所組成之群組之基；

所出現之各個  $\text{R}^{33}$  分別獨立地表示苯基、 $\text{C}_{1-6}$  烷基或  $\text{C}_{1-6}$  烷氧基；

所出現之各個  $\text{R}^{34}$  分別獨立地表示氫原子、苯基或  $\text{C}_{1-6}$  烷基；

所出現之各個  $m'$  分別獨立地為 1 至 100 的整數；

所出現之各個  $n'$  分別獨立地為 1 至 20 的整數；

$l'$  為 1 至 10 的整數；

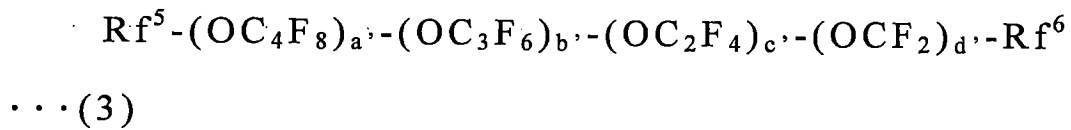
$p'$  為 0 或 1；

$q'$  為 0 或 1；

在此， $p'$  及  $q'$  的至少一者為 1，附有  $p'$  或  $q'$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序為任意。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之防污性物品，其中， $\text{R}^{91}$  為氟原子或  $\text{CF}_3$ 。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之防污性物品，其中，含氟化合物為以式(A1)及(A2)中任一式所表示之至少 1 種化合物。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項所述之防污性物品，其中，含氟化合物為以式(B1)及(B2)中任一式所表示之至少 1 種化合物。
12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項所述之防污性物品，其中，表面處理劑更含有選自含氟油、矽酮油、及觸媒之 1 種或多於 1 種的其他成分。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之防污性物品，其中，含氟油為以式(3)所表示之 1 種或多於 1 種的化合物：



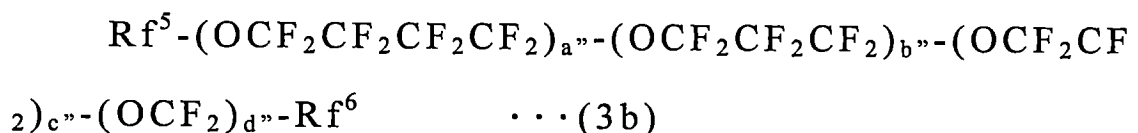
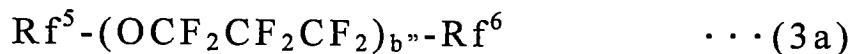
式中：

$\text{Rf}^5$  表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基；

$\text{Rf}^6$  表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基、氟原子或氫原子；

$a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  及  $d'$  分別表示構成聚合物的主骨架之全氟(聚)醚的 4 種重複單元數，且相互獨立地為 0 以上 300 以下的整數， $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  及  $d'$  的和至少為 1，附有下列  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  或  $d'$  並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項所述之防污性物品，其中，含氟油為以式(3a)或(3b)所表示之 1 種或多於 1 種的化合物：



式中：

$\text{Rf}^5$  表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳數 1 至 16 的烷基；

$\text{Rf}^6$  表示可經 1 個或多於 1 個的氟原子所取代之碳

數 1 至 16 的烷基、氟原子或氫原子；

式(3a)中，b” 為 1 以上 100 以下的整數；

式(3b)中，a” 及 b” 分別獨立地為 0 以上 30 以下的整數，c” 及 d” 分別獨立地為 1 以上 300 以下的整數；

附有下列 a”、b”、c” 或 d” 並以括弧所括起之各重複單元的存在順序，於式中為任意。

15. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所述之防污性物品，其中，基材為玻璃或藍寶石玻璃。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之防污性物品，其中，玻璃為選自由鈉鈣玻璃、鹼鋁矽酸鹽玻璃、硼矽酸玻璃、無鹼玻璃、水晶玻璃及石英玻璃所組成之群組之玻璃。
17. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項所述之防污性物品，其中，前述防污性物品為光學構件。