



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105246948 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201480012149. X 代理人 蔡晓菡 刘力
(22) 申请日 2014. 03. 06 (51) Int. Cl.
(30) 优先权数据 C08G 77/24(2006. 01)
2013-044084 2013. 03. 06 JP C07C 31/38(2006. 01)
2013-044085 2013. 03. 06 JP C07F 7/04(2006. 01)
2013-044086 2013. 03. 06 JP C08G 77/18(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 09. 02
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/055819 2014. 03. 06
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/136894 JA 2014. 09. 12
(71) 申请人 优迈特株式会社
地址 日本东京都
申请人 国立大学法人弘前大学
(72) 发明人 佐藤胜之 泽田英夫
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

含氟纳米复合物粒子及其制造方法

(57) 摘要

包含含氟醇 R_f-A-OH (I) (R_f 为全氟烷基或其一部分氟原子被氢原子替换的多氟烷基、A 为碳原子数 1~6 的亚烷基) 和烷氧基硅烷的缩合物的含氟纳米复合物粒子、或者包含含氟醇 $R_f'-A-OH$ (Ia) 或 $HO-A-R_f''-A-OH$ (Ib) (R_f' 为含有 O、S 或 N 原子的直链状或分支状的全氟烷基, R_f'' 为含有 O、S 或 N 原子的直链状或分支状的全氟亚烷基, A 为碳原子数 1~6 的亚烷基) 和烷氧基硅烷的缩合物的含氟纳米复合物粒子。

1. 含氟纳米复合物粒子,其包含通式 R_F-A-OH (I) 所示的含氟醇和烷氧基硅烷的缩合物,

此处, R_F 为全氟烷基或其一部分氟原子被氢原子替换的多氟烷基, A 为碳原子数 1~6 的亚烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟纳米复合物粒子,其中,作为通式 (I) 所示的含氟醇,使用通式 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_jOH$ (II) 所示的多氟烷基醇,

此处, n 为 1~10、 j 为 1~6 的整数。

3. 根据权利要求 1 所述的含氟纳米复合物粒子,其中,作为通式 (I) 所示的含氟醇,使用通式 $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_a(CF_2CF_2)_b(CH_2CH_2)_cOH$ (III) 所示的多氟烷基醇,

此处, n 为 1~6、 a 为 1~4、 b 为 0~3、 c 为 1~3 的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的含氟纳米复合物粒子,其中,烷氧基硅烷为通式 $(R_1O)_pSi(OR_2)_q(R_3)_r$ (IV) 所示的硅烷衍生物,

此处, R_1 、 R_3 分别为氢原子、碳原子数 1~6 的烷基或芳基, R_2 为碳原子数 1~6 的烷基或芳基,其中, R_1 、 R_2 、 R_3 不都为芳基, $p+q+r$ 为 4,其中, q 不为 0。

5. 含氟纳米复合物粒子的制造方法,其特征在于,在碱性或酸性催化剂存在下,使权利要求 1 所述的含氟醇 (I) 与烷氧基硅烷进行缩合反应。

6. 含氟纳米复合物粒子,其包含通式 $R_F'-A-OH$ (Ia) 或通式 $HO-A-R_F''-A-OH$ (Ib) 所示的含氟醇和烷氧基硅烷的缩合物,

此处, R_F' 为含有 O、S 或 N 原子的直链状或分支状的全氟烷基, R_F'' 为含有 O、S 或 N 原子的直链状或分支状的全氟亚烷基, A 为碳原子数 1~6 的亚烷基。

7. 根据权利要求 6 所述的含氟纳米复合物粒子,其中,作为通式 (Ia) 所示的含氟醇,使用通式 $C_mF_{2m+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_dCF(CF_3)(CH_2)_eOH$ (IIa) 所示的六氟氧化丙烯低聚物醇,

此处, m 为 1~3、 d 为 0~100、 e 为 1~3 的整数。

8. 根据权利要求 6 所述的含氟纳米复合物粒子,其中,作为通式 (Ib) 所示的含氟醇,使用通式 $HO(CH_2)_fCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_gO(CF_2)_hO(CF(CF_3)CF_2O)_iCF(CF_3)(CH_2)_fOH$ (IIb) 所示的全氟亚烷基醚二醇,

此处, f 为 1~3、 $g+i$ 为 0~50、 h 为 1~6 的整数。

9. 根据权利要求 6 所述的含氟纳米复合物粒子,其中,烷氧基硅烷为通式 $(R_1O)_pSi(OR_2)_q(R_3)_r$ (III) 所示的硅烷衍生物,

此处, R_1 、 R_3 分别为氢原子、碳原子数 1~6 的烷基或芳基, R_2 为碳原子数 1~6 的烷基或芳基,其中, R_1 、 R_2 、 R_3 不都为芳基, $p+q+r$ 为 4,其中, q 不为 0。

10. 含氟纳米复合物粒子的制造方法,其特征在于,在碱性或酸性催化剂的存在下,使权利要求 6 所述的含氟醇 (Ia) 或 (Ib) 与烷氧基硅烷进行缩合反应。

11. 以权利要求 6 所述的含氟纳米复合物粒子为有效成分的表面处理剂。

含氟纳米复合物粒子及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟纳米复合物粒子及其制造方法。进而详细而言,涉及使用含氟醇的含氟纳米复合物粒子及其制造方法。

背景技术

[0002] 专利文献 1 中记载了一种组合物,其为用于多孔性和非多孔性基体的永久耐油和耐水表面处理的液态且含氟和单一成分的组合物,其与适当的稳定化成分和亲水性硅烷成分组合而保存稳定性、疏水性、疏油性和防尘性优异。

[0003] 然而,此处,在制备矿物和非矿物基体的表面处理剂时,通过使用毒性高的异氰酸酯化合物而向氟化合物中导入甲硅烷基,因此在其实施时需要调整制造环境。另外,现在在使用从环境方面考虑要求削减的全氟辛酸及作为其前体的具有 C₈ 以上的全氟烷基的含氟醇。

[0004] 现有技术文献

专利文献

专利文献 1:日本特表 2011-511113 号公报

专利文献 2:日本特许第 4674604 号公报

专利文献 3:WO 2007/080949 A1

专利文献 4:日本特开 2008-38015 号公报

专利文献 5:美国专利第 3,574,770 号公报。

发明内容

[0005] 发明要解决的课题

本发明的目的在于,提供具有优异的拒水拒油功能且使用含氟醇的含氟纳米复合物粒子及其制造方法,所述含氟醇在全氟烷基的碳原子数不足 8 时,即使向环境中释放也不生成全氟辛酸等。

[0006] 用于解决问题的手段

通过本发明,提供含氟纳米复合物粒子,其包含通式 R_F-A-OH (I) (此处,R_F 为全氟烷基或其一部分氟原子被氢原子替换的多氟烷基,A 为碳原子数 1~6 的亚烷基) 所示的含氟醇和烷氧基硅烷的缩合物。

[0007] 所述含氟纳米复合物粒子是通过在碱性或酸性催化剂的存在下使上述含氟醇 (I) 与烷氧基硅烷进行缩合反应的方法而制造的。所得含氟纳米复合物粒子被用作拒水拒油剂等表面处理剂的有效成分。

[0008] 另外,通过本发明,提供含氟纳米复合物粒子,其包含通式 R_F' -A-OH (Ia) 或通式 HO-A-R_F' -A-OH (Ib) (此处,R_F' 为含有 O、S 或 N 原子的直链状或分支状的全氟烷基,R_F' 为含有 O、S 或 N 原子的直链状或分支状的全氟亚烷基,A 为碳原子数 1~6 的亚烷基) 所示的含氟醇和烷氧基硅烷的缩合物。

[0009] 所述含氟纳米复合物粒子是通过在碱性或酸性催化剂的存在下使上述含氟醇 (Ia) 或 (Ib) 与烷氧基硅烷进行缩合反应的方法而制造的, 所得含氟纳米复合物粒子被用作拒水拒油剂等表面处理剂的有效成分。

[0010] 发明的效果

包含本发明所述的含氟纳米复合物粒子的薄膜不仅显示良好的拒水拒油性, 该含氟纳米复合物粒子还能够在水、醇、四氢呋喃等极性溶剂中稳定地分散, 例如在 800°C 的高温下的耐热性优异, 具体而言, 能够降低复合物粒子径的增加、减重值。另外, 为碳原子数不足 8 的末端全氟烷基时, 即使向环境中释放也不会生成全氟辛酸等, 因此不会导致环境污染。

具体实施方式

[0011] 作为含氟醇 (I), 可以使用例如通式 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_jOH$ (II) 所示的多氟烷基醇等,

n : 1~10、优选为 1~6

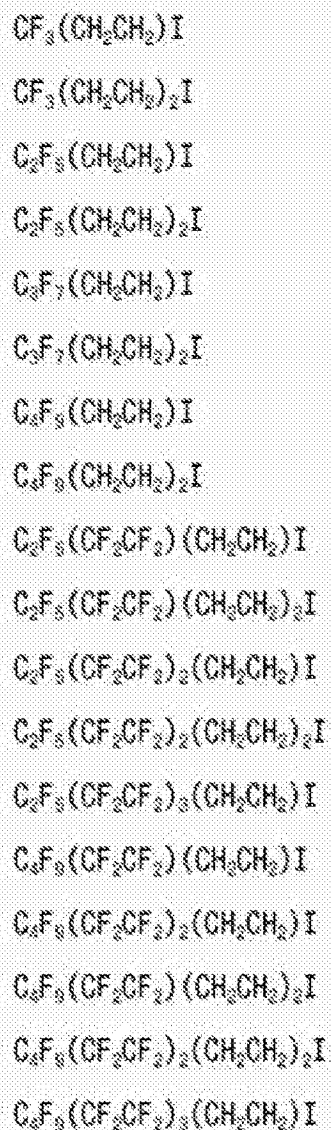
j : 1~6、优选为 2。

[0012] 作为亚烷基 A, 可列举出 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基等, 作为具有所述亚烷基的全氟烷基醇, 可例示出 2, 2, 2- 三氟乙醇 (CF_3CH_2OH)、3, 3, 3- 三氟丙醇 ($CF_3CH_2CH_2OH$)、2, 2, 3, 3, 3- 五氟丙醇 ($CF_3CF_2CH_2OH$)、3, 3, 4, 4, 4- 五氟丁醇 ($CF_3CF_2CH_2CH_2OH$)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 九氟戊醇 ($CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2OH$)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6- 九氟己醇 ($CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OH$)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8- 十三氟辛醇 ($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OH$) 等。

[0013] 另外, 多氟烷基是指全氟烷基的末端 $-CF_3$ 基被例如 $-CF_2H$ 基等替换而得到的基团, 可列举出例如 2, 2, 3, 3- 四氟丙醇 ($HCF_2CF_2CH_2OH$)、2, 2, 3, 4, 4, 4- 六氟丁醇 ($CF_3CHF_2CF_2CH_2OH$)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- 八氟戊醇 ($HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OH$) 等。

[0014] 通式 (II) 所示的多氟烷基醇例如记载于专利文献 2, 是经由如下那样的一系列工序而合成的。

[0015] 首先, 使通式 $C_nF_{2n+1}(CF_2CF_2)_b(CH_2CH_2)_cI$ 所示的多氟烷基碘化物, 例如



与 N- 甲基甲酰胺 $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$ 进行反应, 制成多氟烷基醇与其甲酸酯的混合物后, 在酸催化剂的存在下对其进行水解反应, 形成多氟烷基醇 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH}$ 。

[0016] 作为含氟醇 (I), 另外可以使用 R_f 基为碳原子数 3~20、优选为 6~10 的多氟烷基且 A 为碳原子数 1~6、优选为 2 的亚烷基的含氟醇, 例如可以使用通式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH}$ (III) 所示的多氟烷基醇等。

n : 1~6、优选为 2~4

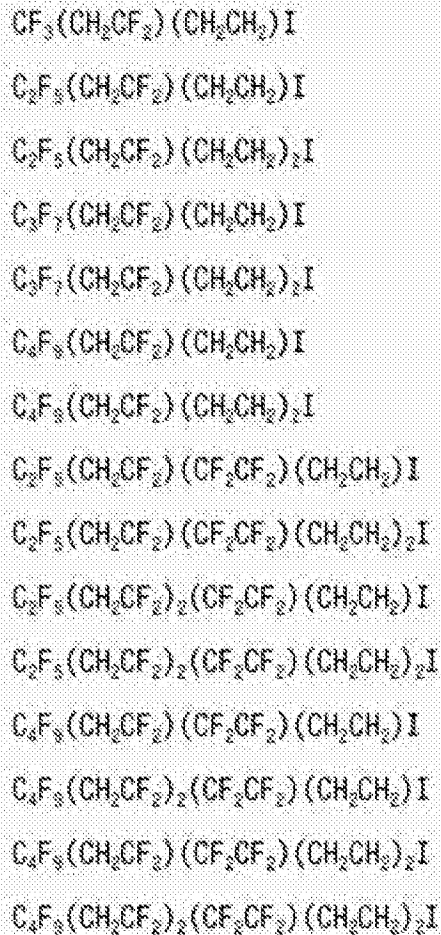
a : 1~4、优选为 1

b : 0~3、优选为 1~2

c : 1~3、优选为 1。

[0017] 通式 (III) 所示的多氟烷基醇记载于专利文献 2, 其经由如下那样的一系列工序而合成。

[0018] 首先, 使通式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2\text{CH}_2)_c\text{I}$ 所示的多氟烷基碘化物, 例如



与N-甲基甲酰胺 $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$ 进行反应,制成多氟烷基醇与其甲酸酯的混合物后,在酸催化剂的存在下对其进行水解反应,从而形成多氟烷基醇 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH}$ 。

[0019] 作为含氟醇 (Ia),可以使用 R_f' 基为碳原子数 3~305、优选为 8~35 的全氟烷基且 A 为碳原子数 1~3、优选为 1 的亚烷基的含氟醇,例如可以使用通式 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_d\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_e\text{OH}$ (IIa) 所示的六氟氧化丙烯低聚物醇等。

m:1~3、优选为 3

d:0~100、优选为 1~10

e:1~3、优选为 1。

[0020] 另外,作为含氟醇 (Ib),可以使用 R_f'' 基为碳原子数 5~160 的全氟亚烷基且 A 为碳原子数 1~3、优选为 1 的亚烷基的含氟醇,例如可以使用通式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_f\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_g\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_f\text{OH}$ (IIb) 所示的全氟亚烷基醚二醇等。

f:1~3、优选为 1

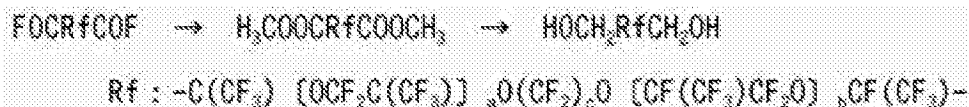
g+i:0~50、优选为 2~50

h:1~6、优选为 2。

[0021] 通式 (IIa) 所示的六氟氧化丙烯低聚物醇中, $m=1$ 、 $e=1$ 的化合物记载于专利文献 3,其经由如下那样的工序来合成。

[0022] 使用硼氢化钠等还原剂使通式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOR}$ (R:烷基、n:0~12 的整数) 所示的含氟醚羧酸烷基酯进行还原反应。

[0023] 进而,在通式 (IIc) 所示的全氟亚烷基醚二醇中, $f=1$ 记载于专利文献 4~5 中,其经由如下那样的一系列工序来合成。



这些含氟醇与烷氧基硅烷通过在碱性或酸性催化剂的存在下进行反应,从而形成含氟纳米复合物粒子。

[0024] 前述烷氧基硅烷用通式 $(\text{R}_1\text{O})_p\text{Si}(\text{OR}_2)_q(\text{R}_3)_r$ (IV) 表示,例如可以使用三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三甲氧基苯基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等。

R_1, R_3 : H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷基或芳基

R_2 : $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷基或芳基

其中, $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 不都为芳基

$p+q+r : 4$ 其中, q 不为 0。

[0025] 这些各成分以相对于含氟醇 100 重量份烷氧基硅烷为约 10 ~ 200 重量份、优选为约 50 ~ 150 重量份的比例使用。烷氧基硅烷的使用比例少于其时,在溶剂中的分散性变差,而以多于其的比例使用时拒水拒油性变差。

[0026] 这些各成分之间的反应是通过在碱性或酸性催化剂、例如氨水或氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等碱金属或碱土金属的氢氧化物的水溶液、或者盐酸、硫酸等的存在下,以约 0~100°C、优选约 10~30°C 的温度反应约 0.5~48 小时、优选约 1~10 小时左右而进行的。

[0027] 所得含氟纳米复合物粒子中的含氟醇量约为 1~50 摩尔%、优选约为 5~30 摩尔%,复合物粒子径(利用动态光散射法进行测定)约为 30~200nm。

[0028] 制造这种含氟纳米复合物时,使有机纳米二氧化硅粒子共存于反应体系而进行缩合反应时,能够制造包含含氟醇-烷氧基硅烷-纳米二氧化硅粒子的 3 种成分的缩合物形式的含氟纳米二氧化硅复合物粒子。

实施例

[0029] 接着,针对实施例说明本发明。

[0030] 参考例 1

将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (FA-4) 0.25g 添加至 30ml 甲醇中并使其溶解,向该溶液中添加二氧化硅溶胶(日产化学制品甲醇二氧化硅溶胶;含有 30 重量%的纳米二氧化硅、平均粒径为 11nm) 1.67g(以纳米二氧化硅计为 0.50g) 和四乙氧基硅烷(东京化成制品;密度为 0.93g/ml) 0.25ml,用磁力搅拌器进行搅拌的同时添加 25 重量%氨水 0.25ml,进行 5 小时反应。

[0031] 反应结束后,使用旋转蒸发器在减压下去除甲醇和氨水,使所得粉末在约 20ml 甲醇中再次分散一晚。翌日使用离心管进行离心分离,弃去上清并加入新的甲醇,进行润洗作业。将该润洗作业进行 3 次后,将离心管的口用铝箔覆盖,在 70°C 的烘箱中放置一晚。翌日在 50°C 的真空干燥机中放置一晚来干燥,得到 0.582g(收率 71%) 的白色粉末。

[0032] 关于所得白色粉末的含氟纳米二氧化硅复合物的粒径及其偏差,在 25°C 下针对固

体成分浓度为 1g/L 的甲醇分散液,利用动态光散射 (DLS) 测定法进行测定。另外,在 800℃ 的烧成前后进行热重量分析 (TGA)。此时,升温速度设为 10℃ / 分钟。进而,还算出基于烧成的减重相对于初期重量的百分率。

[0033] 进而,目视观察以 1 重量 % 的固体成分浓度分散的复合物粒子在水 (H₂O)、甲醇 (MeOH)、乙醇 (EtOH)、1, 2- 二氯乙烷 (DCE) 和四氢呋喃 (THF) 中的分散性,按照如下评价基准进行评价。

○ :均匀分散,分散液是透明的

△ :略微分散,分散液为白浊

× :未分散,在分散介质中沉淀。

[0034] 参考例 2~5

在参考例 1 中,对 25 重量 % 氨水进行各种变更。

[0035] 参考例 6~10

在参考例 1~5 中,作为含氟醇使用等量 (0. 25g) 的 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂OH (FA-6 ;C₂F₅(CF₂C F₂)₂(CH₂CH₂)OH)。

[0036] 参考例 11~15

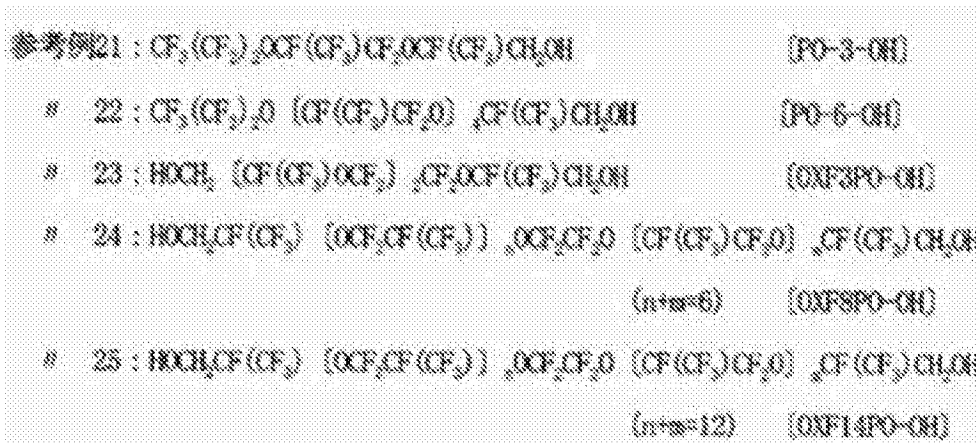
在参考例 1~5 中,作为含氟醇使用等量 (0. 25g) 的 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OH (FA-8 ;C₂F₅(CF₂C F₂)₃(CH₂CH₂)OH)。

[0037] 参考例 16~20

在参考例 1~5 中,作为含氟醇使用等量 (0. 25g) 的 CF₃(CF₂)₃CH₂(CF₂)₅(CH₂)₂OH (DTFA ; C₄F₉(CH₂CF₂)(CF₂CF₂)₂(CH₂CH₂)OH)。

[0038] 参考例 21~25

在参考例 2 中,作为含氟醇使用等量 (0. 25g) 下述化合物 :



以上各参考例中的氨水量、回收量、收率和各种测定结果示于如下的表 1。另外,其分散性评价示于表 2。

[0039] 需要说明的是,收率如下求出 :假设四烷氧基硅烷进行自缩合反应而形成三维硅氧烷键 Si-O,生成其中的 -O-Si-O-(SiO₂)骨架,并根据下述计算式来求出。需要说明的是,未使用二氧化硅时,设为 C=0 来计算。

$$\text{收率 (\%)} = A / [B+C+(D \times E \times F/G)] \times 100$$

A :生成复合物重量 (g)

- B:含氟醇重量 (g)
- C:二氧化硅重量 (g)
- D:四烷氧基硅烷容量 (ml)
- E:四烷氧基硅烷密度 (g/ml)
- F:源自四烷氧基硅烷的 SiO_2 摩尔重量 (g/ 摩尔)
- G:四烷氧基硅烷摩尔重量 (g/ 摩尔)。

表1

参考例	aq. NH ₃ (ml)	回收量 (g)	收率 (%)	含氟纳米二氧化硅		减重 (%)
				复合物粒径(nm)		
				烧成前	900℃烧成后	
1	0.25	0.582	71	36.8±9.9	39.0±3.1	7
2	0.50	0.559	68	30.1±7.3	39.5±9.9	7
3	1.0	0.352	43	69.1±13.9	45.3±10.9	7
4	2.0	0.419	51	41.5±10.2	42.6±9.2	7
5	4.0	0.571	70	34.0±7.6	139.8±25.5	7
6	0.25	0.500	61	35.3±8.3	53.3±11.4	8
7	0.50	0.580	71	40.5±11.3	40.5±12.0	6
8	1.0	0.590	72	40.5±13.0	62.3±18.5	6
9	2.0	0.488	60	105.3±19.0	97.5±30.2	7
10	4.0	0.426	52	45.4±13.2	60.9±17.1	6
11	0.25	0.521	64	41.7±13.7	81.7±21.6	7
12	0.50	0.481	59	28.2±6.0	32.2±9.8	6
13	1.0	0.475	58	56.6±11.5	53.7±10.2	6
14	2.0	0.516	63	53.6±11.4	55.1±14.5	6
15	4.0	0.565	69	39.7±9.2	35.4±12.8	7
16	0.25	0.580	71	54.5±19.3	71.9±15.3	7
17	0.50	0.604	74	44.3±13.8	46.2±10.4	7
18	1.0	0.523	64	55.6±12.3	53.1±14.7	8
19	2.0	0.504	62	53.6±10.3	54.0±12.9	6
20	4.0	0.578	71	63.6±14.1	72.0±15.5	6
21	0.5	0.556	68	42.2±4.2	35.2±8.4	5
22	0.5	0.580	71	130.5±27.5	29.8±5.8	7
23	0.5	0.466	57	55.5±7.9	23.7±7.1	5
24	0.5	0.359	44	96.9±10.9	30.0±6.9	11
25	0.5	0.507	62	90.8±14.8	47.2±9.7	20

表2

例子	H ₂ O	MeOH	EtOH	DCE	THF
参考例 1	△	○	○	○	○
# 2	○	○	○	○	○
# 3	○	○	○	○	○
# 4	○	○	○	○	○
# 5	○	○	○	○	○
# 6	○	○	○	○	○
# 7	○	○	○	○	○
# 8	△	○	○	○	○
# 9	○	○	○	○	○
# 10	○	○	○	○	○
# 11	○	○	○	○	○
# 12	○	○	○	○	○
# 13	○	○	○	○	○
# 14	○	○	○	○	○
# 15	○	○	○	○	○
# 16	○	○	○	○	○
# 17	○	○	○	○	○
# 18	○	○	○	○	○
# 19	○	○	○	○	○
# 20	○	○	○	○	○
# 21	○	○	○	○	○
# 22	○	○	○	○	○
# 23	○	○	○	○	○
# 24	○	○	○	○	○
# 25	○	○	○	○	○

[0040] 实施例 1~3

在参考例 13~15 中,未使用甲醇二氧化硅溶胶。

[0041] 实施例 4~6

在参考例 18~20 中,未使用甲醇二氧化硅溶胶。

[0042] 实施例 7~9

在参考例 21 中,不使用甲醇二氧化硅溶胶,对 25% 氨水量进行各种变更并使用。

[0043] 实施例 10~12

在参考例 22 中,不使用甲醇二氧化硅溶胶,对 25% 氨水量进行各种变更并使用。

[0044] 实施例 13

在参考例 23 中,不使用甲醇二氧化硅溶胶,将 25% 氨水量变更为 4.0ml 使用。

[0045] 实施例 14

在参考例 24 中,不使用甲醇二氧化硅溶胶,将 25% 氨水量变更为 4.0ml 使用。

[0046] 实施例 15

在参考例 25 中,不使用甲醇二氧化硅溶胶,将 25% 氨水量变更为 4.0ml 使用。

[0047] 以上的各实施例中的氨水量、生成含氟纳米复合物粒子、回收量、收率和各种测定结果示于如下的表 3。另外,其分散性评价示于表 4。

实施例	aq. NH ₃ (ml)	回收量 (g)	收率 (%)	含氟纳米		减重 (%)
				复合物粒径(nm)		
				烧成前	800℃烧成后	
1	1.0	0.065	20	54.5±12.0	16.6±3.8	18
2	2.0	0.059	19	21.1±6.0	26.4±6.0	17
3	4.0	0.065	20	37.3±8.1	49.6±11.2	17
4	1.0	0.072	23	41.0±8.7	16.3±3.9	17
5	2.0	0.044	14	47.5±10.1	24.4±5.7	20
6	4.0	0.069	22	81.5±14.5	24.2±5.6	25
7	1.0	0.073	23	48.3±4.8	34.2±4.4	16
8	2.0	0.073	23	53.1±5.1	38.0±9.2	12
9	4.0	0.067	21	45.1±6.5	51.1±16.8	12
10	1.0	0.070	22	141.5±31.8	26.6±6.3	16
11	2.0	0.048	15	80.2±31.2	80.5±21.2	13
12	4.0	0.063	20	69.2±10.1	69.4±12.5	12
13	4.0	0.051	16	60.5±12.4	55.1±12.1	12
14	4.0	0.063	20	55.7±8.9	65.4±12.1	13
15	4.0	0.171	54	63.2±6.7	53.5±7.8	—

表4

实验例	H ₂ O	MeOH	EtOH	DCE	THF
1	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○
3	△	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○
8	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○
11	△	○	○	○	○
12	○	○	○	○	○
13	○	○	○	○	○
14	△	○	○	○	○
15	○	○	○	○	○

[0048] 参考例 31~55

将前述参考例 1~25 中得到的烧成前的含氟纳米二氧化硅复合物粒子的甲醇分散液（粒子浓度为 5g/L）浸渍于玻璃切片（ガラスプレパラート），在室温下使其干燥，在室温条件下使 4 μ l 液滴静静地接触所得薄层表面，通过 $\theta/2$ 法利用接触角计（协和界面化学制造的 DropMaster 300）测定附着于正十二烷或水的液滴的接触角（单位： $^{\circ}$ ）。需要说明的是，针对水进行经时的测定。所得结果示于如下的表 5。

表5

水(经过时间:分钟)

例子	复合物	十二烷	水(经过时间:分钟)						
			0	5	10	15	20	25	30
参考例 31	参考例 1	35	21	10	0	0	0	0	0
# 32	# 2	7	22	17	15	13	11	10	7
# 33	# 3	4	7	0	0	0	0	0	0
# 34	# 4	0	7	0	0	0	0	0	0
# 35	# 5	0	0	0	0	0	0	0	0
# 36	# 6	49	28	0	0	0	0	0	0
# 37	# 7	46	48	27	26	24	20	20	17
# 38	# 8	16	19	19	16	14	13	10	8
# 39	# 9	14	11	0	0	0	0	0	0
# 40	# 10	19	16	7	0	0	0	0	0
# 41	# 11	114	37	34	33	31	30	30	28
# 42	# 12	108	61	58	52	49	46	45	41
# 43	# 13	123	59	17	0	0	0	0	0
# 44	# 14	125	23	13	10	8	0	0	0
# 45	# 15	127	91	18	4	0	0	0	0
# 46	# 16	82	30	21	20	14	9	0	—
# 47	# 17	71	64	61	58	56	55	52	52
# 48	# 18	55	79	77	75	68	61	58	52
# 49	# 19	80	95	75	63	57	50	47	42
# 50	# 20	47	113	82	72	64	57	53	49
# 51	# 21	72	23	0	0	0	0	0	0
# 52	# 22	62	0	0	0	0	0	0	0
# 53	# 23	49	18	0	0	0	0	0	0
# 54	# 24	51	24	11	0	0	0	0	0
# 55	# 25	66	17	0	0	0	0	0	0

[0049] 实施例 21~35

与参考例 31 ~ 55 同样地测定上述实施例 1~15 中得到的烧成前的含氟纳米复合物粒子的接触角。所得结果示于下表 6。

表6

例子	复合物	十二烷	水(经过时间:分钟)						
			0	5	10	15	20	25	30
实施例 21	实施例 1	50	52	48	45	38	34	29	25
# 22	# 2	45	62	54	47	44	37	33	25
# 23	# 3	43	35	29	26	22	18	14	9
# 24	# 4	98	81	69	61	57	53	50	44
# 25	# 5	73	86	69	51	45	36	28	22
# 26	# 6	43	61	51	48	44	36	29	24
# 27	# 7	42	27	17	17	17	15	15	14
# 28	# 8	51	30	25	23	23	22	20	19
# 29	# 9	34	23	0	0	0	0	0	0
# 30	# 10	59	43	18	15	13	13	12	11
# 31	# 11	64	51	37	35	35	34	31	31
# 32	# 12	61	34	28	27	24	24	23	23
# 33	# 13	54	33	12	11	10	10	9	8
# 34	# 14	63	90	42	40	40	38	37	37
# 35	# 15	64	91	47	45	44	42	42	42