



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114555675 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 27

(21) 申请号 202080070594.7

(22) 申请日 2020.10.05

(30) 优先权数据

2019-185182 2019.10.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/037757 2020.10.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/070788 JA 2021.04.15

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 富依勇佑 青山元志 石关键二

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08G 65/336 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C03C 17/42 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

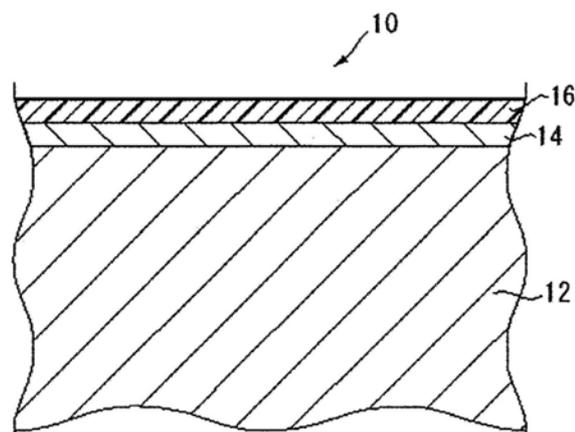
权利要求书2页 说明书49页 附图1页

(54) 发明名称

带拒水拒油层的物品

(57) 摘要

提供具有耐摩擦性优异的拒水拒油层的带拒水拒油层的物品。本发明的带拒水拒油层的物品具有：基材；由式[A-(OX)<sub>m</sub>]<sub>j</sub>Y<sup>1</sup>[-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>g</sub>所示的化合物的水解缩合物形成的拒水拒油层；和在基材与拒水拒油层之间存在的、含有碱金属原子的硅氧化物层，硅氧化物层中，规定区域中的碱金属原子的浓度的平均值为规定值以上。式中，X为氟亚烷基，m为2以上，j、g及k为1以上，Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>为连接基团，R为1价的烃基，L为水解性基团或羟基，n为0~2，A为全氟烷基或-Y<sup>2</sup>[-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>k</sub>。A为-Y<sup>2</sup>[-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>k</sub>时，j为1，A为全氟烷基并且j为1时，g为2以上。



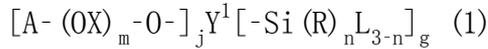
1. 一种带拒水拒油层的物品,其特征在于,具有:

基材;

由式(1)所示的含氟化合物的水解缩合物形成的拒水拒油层;和

在所述基材与所述拒水拒油层之间存在的、含有碱金属原子的硅氧化物层,

所述硅氧化物层中,自与所述拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的碱金属原子的浓度的平均值为 $2.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上,



其中,式(1)中,

X为具有1个以上氟原子的氟亚烷基,

m为2以上的整数,

j为1以上的整数,

Y<sup>1</sup>为(j+g)价的连接基团,

R为1价的烃基,

L为水解性基团或羟基,

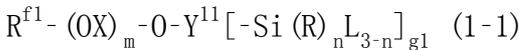
n为0~2的整数,

g为1以上的整数,

A为全氟烷基或 $-Y^2[-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ , Y<sup>2</sup>为(k+1)价的连接基团,k为1以上的整数,

其中,A为 $-Y^2[-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ 时,j为1,A为全氟烷基并且j为1时,g为2以上的整数。

2. 根据权利要求1所述的物品,其中,所述含氟化合物为式(1-1)所示的化合物,



其中,式(1-1)中,

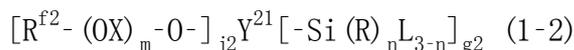
X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同,

R<sup>f1</sup>为全氟烷基,

Y<sup>11</sup>为(g1+1)价的连接基团,

g1为2以上的整数。

3. 根据权利要求1所述的物品,其中,所述含氟化合物为式(1-2)所示的化合物,



其中,式(1-2)中,

X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同,

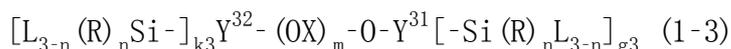
R<sup>f2</sup>为全氟烷基,

j2为2以上的整数,

Y<sup>21</sup>为(j2+g2)价的连接基团,

g2为2以上的整数。

4. 根据权利要求1所述的物品,其中,所述含氟化合物为式(1-3)所示的化合物,



其中,式(1-3)中,

X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同,

k3为1以上的整数,

Y<sup>32</sup>为(k3+1)价的连接基团,

$Y^{31}$ 为(g3+1)价的连接基团，

g3为1以上的整数。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的物品，其中，所述碱金属原子的浓度的平均值为 $4.0 \times 10^{22}$ atoms/cm<sup>3</sup>以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的物品，其中，碱金属原子的至少一部分为钠原子。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的物品，其中，所述硅氧化物层中的硅氧化物由硅酸的缩合物或烷氧基硅烷的水解缩合物形成。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的物品，其中，所述硅氧化物层中的硅氧化物由含有碱金属原子的硅氧化物的蒸镀物形成。

9. 根据权利要求1~7中任一项所述的物品，其中，所述硅氧化物层是由包含硅氧化物前体、碱金属源和溶剂的涂布液通过湿涂法在所述基材表面形成的硅氧化物层。

10. 根据权利要求1~8中任一项所述的物品，其中，所述硅氧化物层是由含有碱金属原子的硅氧化物通过干涂法在所述基材上形成的硅氧化物层。

## 带拒水拒油层的物品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带拒水拒油层的物品。

### 背景技术

[0002] 为了对基材的表面赋予拒水拒油性、指纹污迹去除性、润滑性(用手指触摸时的平滑性)等,已知通过使用具有聚(氧全氟亚烷基)链及反应性甲硅烷基的含氟化合物的表面处理,在基材的表面形成由含氟化合物的缩合物形成的拒水拒油层。

[0003] 另外,为了改善基材与拒水拒油层之间的粘接性,在它们之间设置基底层。例如,专利文献1中公开了在基材与拒水拒油层之间设置硅氧化物层。

[0004] 例如,专利文献1及2中公开了通过蒸镀在基材与拒水拒油层之间设置硅氧化物层,专利文献3中公开了在基材与拒水拒油层之间设置由 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 等的水解缩合物形成的基底层。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-218639号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2012-72272号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2014/126064号

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 近年来,对使用含氟化合物而形成的拒水拒油层的要求性能逐渐增高。例如,拒水拒油层应用于构成手指触摸面的构件的情况下,需要即使反复摩擦,性能(例如拒水性)也不易降低的拒水拒油层、即耐摩擦性优异的拒水拒油层。

[0012] 本发明人等对专利文献1中所记载那样的在包含硅氧化物的基底层上具有使用含氟化合物而形成的拒水拒油层的带拒水拒油层的物品进行了评价,结果发现拒水拒油层的耐摩擦性有改良的余地。

[0013] 因此,本发明的课题在于,提供具有耐摩擦性优异的拒水拒油层的带拒水拒油层的物品。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等对上述问题进行了深入研究,结果发现,在具有基材、拒水拒油层、和在基材与拒水拒油层之间存在的含有碱金属原子的硅氧化物层的带拒水拒油层的物品中,使用特定的深度区域中的碱金属原子的浓度为特定范围内的硅氧化物层、并且使用利用特定结构的含氟化合物而形成的拒水拒油层时,拒水拒油层的耐摩擦性优异,从而完成了本发明。

[0016] 即,发明人等发现通过以下的构成能够解决上述问题。

[0017] [1]一种带拒水拒油层的物品,其特征在于,具有:基材;由式(1)所示的含氟化合

物的水解缩合物形成的拒水拒油层;和在上述基材与上述拒水拒油层之间存在的、含有碱金属原子的硅氧化物层,上述硅氧化物层中,自于上述拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的碱金属原子的浓度的平均值为 $2.0 \times 10^{19}$ atoms/cm<sup>3</sup>以上。

[0018]  $[A-(OX)_m-O-]_j Y^1[-Si(R)_n L_{3-n}]_g$  (1)

[0019] 其中,式(1)中,X为具有1个以上氟原子的氟亚烷基,m为2以上的整数,j为1以上的整数, $Y^1$ 为(j+g)价的连接基团,R为1价的烃基,L为水解性基团或羟基,n为0~2的整数,g为1以上的整数,A为全氟烷基或 $-Y^2[-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ , $Y^2$ 为(k+1)价的连接基团,k为1以上的整数。其中,A为 $-Y^2[-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ 时,j为1,A为全氟烷基并且j为1时,g为2以上的整数。

[0020] [2]根据[1]所述的物品,其中,上述含氟化合物为式(1-1)所示的化合物。

[0021]  $R^{f1}-(OX)_m-O-Y^{11}[-Si(R)_n L_{3-n}]_{g1}$  (1-1)

[0022] 其中,式(1-1)中,X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同, $R^{f1}$ 为全氟烷基, $Y^{11}$ 为(g1+1)价的连接基团,g1为2以上的整数。

[0023] [3]根据[1]所述的物品,其中,上述含氟化合物为式(1-2)所示的化合物。

[0024]  $[R^{f2}-(OX)_m-O-]_{j2} Y^{21}[-Si(R)_n L_{3-n}]_{g2}$  (1-2)

[0025] 其中,式(1-2)中,X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同, $R^{f2}$ 为全氟烷基,j2为2以上的整数, $Y^{21}$ 为(j2+g2)价的连接基团,g2为2以上的整数。

[0026] [4]根据[1]所述的物品,其中,上述含氟化合物为式(1-3)所示的化合物。

[0027]  $[L_{3-n}(R)_n Si-]_{k3} Y^{32}-(OX)_m-O-Y^{31}[-Si(R)_n L_{3-n}]_{g3}$  (1-3)

[0028] 其中,式(1-3)中,X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同,k3为1以上的整数, $Y^{32}$ 为(k3+1)价的连接基团, $Y^{31}$ 为(g3+1)价的连接基团,g3为1以上的整数。

[0029] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的物品,其中,上述碱金属原子的浓度的平均值为 $4.0 \times 10^{22}$ atoms/cm<sup>3</sup>以下。

[0030] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的物品,其中,碱金属原子的至少一部分为钠原子。

[0031] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的物品,其中,上述硅氧化物层中的硅氧化物由硅酸的缩合物或烷氧基硅烷的水解缩合物形成。

[0032] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的物品,其中,上述硅氧化物层中的硅氧化物由含有碱金属原子的硅氧化物的蒸镀物形成。

[0033] [9]根据[1]~[7]中任一项所述的物品,其中,前述硅氧化物层是由包含硅氧化物前体、碱金属源和溶剂的涂布液通过湿涂法在所述基材表面形成的硅氧化物层。

[0034] [10]根据[1]~[8]中任一项所述的物品,其中,前述硅氧化物层是由含有碱金属原子的硅氧化物通过干涂法在所述基材上形成的硅氧化物层。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,能够提供具有耐摩擦性优异的拒水拒油层的带拒水拒油层的物品。

## 附图说明

[0037] 图1为示出本发明的带拒水拒油层的物品的一例的截面图。

### 具体实施方式

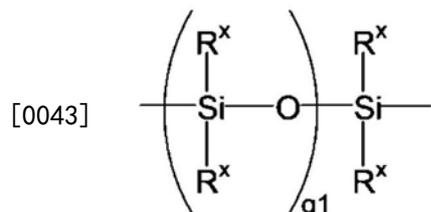
[0038] 本说明书中,将式(1)所示的化合物记为化合物(1)。其他式所示的化合物也同样地记载。将式(A)所示的基团记为基团(A)。其他式所示的基团也同样地记载。

[0039] 本说明书中,“亚烷基可以具有A基团”的情况下,亚烷基可以在亚烷基中的碳-碳原子间具有A基团,也可以如亚烷基-A基团-那样在末端具有A基团。

[0040] 本说明书中,“芳基氧基”中的“芳基”不仅包含芳基,还包含杂芳基。

[0041] 本发明中的术语的含义如下。

[0042] “2价的有机聚硅氧烷残基”为下式所示的基团。下式中的 $R^x$ 为烷基(优选为碳数1~10的烷基)、或苯基。另外, $g_1$ 为1以上的整数,优选1~9、特别优选1~4。



[0044] 化合物的“数均分子量”可以通过利用 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$ 、将末端基团作为基准求出氧氟亚烷基的数量(平均值)来算出。

[0045] “碱金属原子”是指锂(Li)原子、钠(Na)原子、钾(K)原子、铷(Rb)原子及铯(Cs)原子。

[0046] 为了便于说明,图1中的尺寸比与实质上的不同。

[0047] [带拒水拒油层的物品]

[0048] 本发明的带拒水拒油层的物品具有:基材;由后述的式(1)所示的含氟化合物的水解缩合物形成的拒水拒油层;和在基材与拒水拒油层之间存在的、含有碱金属原子的硅氧化物层。

[0049] 另外,上述硅氧化物层中,自与上述拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的碱金属原子的浓度的平均值为 $2.0 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以上。

[0050] 本发明的带拒水拒油层的物品的拒水拒油层的耐摩擦性优异。该理由的详情尚不明确,但推测是由于以下的理由。

[0051] 即,碱金属原子浓度的平均值高是指在硅氧化物层的表面存在很多具有高反应性的Si-OM(其中,M为碱金属)。Si-OM与为了形成拒水拒油层而使用的、含氟化合物中的反应性甲硅烷基通过水解反应而形成的硅烷醇基(Si-OH)的反应性高。因此,通过存在大量Si-OM,从而硅氧化物层与拒水拒油层的接合点即Si-O-Si键增加。另外认为,后述的式(1)所示的含氟化合物具有2个以上的反应性甲硅烷基,因此含氟化合物的源自反应性甲硅烷基的硅烷醇基与硅氧化物层的Si-OM的反应点变多,因此拒水拒油层与硅氧化物层的粘接性提高。其结果,拒水拒油层不易因摩擦而剥离,因此拒水拒油层的耐摩擦性优异。

[0052] 图1为示出本发明的带拒水拒油层的物品的一例的截面图。带拒水拒油层的物品10具有:基材12、在基材12的表面形成的硅氧化物层14、和在硅氧化物层14的表面形成的拒水拒油层16。

[0053] 图1的例中,在基材12的一个表面整面形成硅氧化物层14,但不限于此,也可以仅在基材12的一部分区域形成硅氧化物层14。另外,图1的例中,在硅氧化物层14的整个表

面形成拒水拒油层16,但不限定于此,也可以仅在硅氧化物层14的一部分区域形成拒水拒油层16。

[0054] 图1的例中,仅在基材12的一个面形成硅氧化物层14及拒水拒油层16,但不限定于此,也可以在基材12的两面形成硅氧化物层14及拒水拒油层16。

[0055] (基材)

[0056] 基材只要是要求赋予拒水拒油性的基材,就没有特别限定。作为基材的材料,可举出金属、树脂、玻璃、蓝宝石、陶瓷、石头、它们的复合材料。玻璃可以经化学强化。

[0057] 作为基材,触摸面板用基材、显示器用基材是适当的,触摸面板用基材是特别适当的。触摸面板用基材具有透光性。“具有透光性”是指依据JIS R3106:1998 (ISO9050:1990)的垂直入射型可见光透射率为25%以上。作为触摸面板用基材的材料,优选玻璃及透明树脂。

[0058] 另外,作为基材,可举出下述的例子。建材、装饰建材、内板用品、运输设备(例如,汽车)、看板·布告牌、饮水机·餐具、水槽、观赏用器具(例如,框、箱)、实验器具、家具、艺术·运动·游戏中使用的、玻璃或树脂、手机(例如,智能电话)、移动信息终端、游戏机、遥控器等设备中的外装部分(显示部除外)中使用的玻璃及树脂也优选。

[0059] 基材的形状可以为板状、薄膜状。

[0060] 基材可以为一个表面或两面实施了电晕放电处理、等离子体处理或等离子体接枝聚合处理等表面处理的基材。实施了表面处理的表面的基材与硅氧化物层的粘接性更优异,其结果,拒水拒油层的耐摩擦性更优异。因此,优选对基材的与硅氧化物层接触侧的表面实施表面处理。

[0061] 表面处理中,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选电晕放电处理。

[0062] 电晕处理有基材的表面改性情况与投入电力成比例地变化的倾向,因此优选根据基材的种类以尽可能大的放电量( $W \cdot \text{分钟}/\text{m}^2$ )来实施。

[0063] (硅氧化物层)

[0064] 硅氧化物层为包含硅氧化物和碱金属原子的层,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面、及制造容易的方面出发,优选碱金属原子的至少一部分为钠原子,即包含硅氧化物和钠原子。硅氧化物优选为硅酸的缩合物或烷氧基硅烷的水解缩合物。从硅氧化物层与拒水拒油层的粘接性更优异,结果拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,更优选为硅酸的缩合物。

[0065] 从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,硅氧化物层中的硅氧化物优选为含有碱金属原子的硅氧化物的蒸镀物。

[0066] 硅氧化物层的厚度优选2~200nm、特别优选2~20nm。硅氧化物层的厚度为下限值以上时,容易充分得到由硅氧化物层所带来的粘接性的提高效果。硅氧化物层的厚度为上限值以下时,硅氧化物层自身的耐摩擦性变高。测定硅氧化物层的厚度的方法没有特别限定,例如,有通过利用电子显微镜(SEM、TEM等)进行的硅氧化物层的截面观察的方法、使用光干涉膜厚计、光谱椭偏仪、高度差计的方法。

[0067] 硅氧化物层中,自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的碱金属原子的浓度的平均值为 $2.0 \times 10^{19} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上,优选 $5.0 \times 10^{19} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上、特别优选 $1.5 \times 10^{20} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上。碱金属原子的浓度的平均值为下限值以上时,硅氧化物层与拒

水拒油层间的粘接性优异,其结果,拒水拒油层的耐摩擦性优异。

[0068] 对于碱金属原子的浓度,上述区域中包含的碱金属原子仅为1种时,是指该碱金属原子的浓度,上述区域中包含的碱金属原子为2种以上时,是指这些碱金属原子的浓度的合计。

[0069] 因此,即使上述区域所包含的碱金属原子为2种以上并且各碱金属原子的浓度的平均值不足上述下限值,只要各碱金属原子的浓度的合计的平均值为上述下限值以上即可。

[0070] 具体而言,例如,上述区域所包含的碱金属原子包含Na、且上述区域中的Na原子浓度的平均值为 $2.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上时,无论有无Na以外的碱金属原子,都满足本发明中的碱金属原子的浓度的要件。另外,即使上述区域所包含的碱金属原子为Na和K、且上述区域中的Na原子的浓度的平均值及K原子的浓度的平均值均不足 $2.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>,只要Na原子的浓度的平均值及K原子的浓度的平均值的合计为 $2.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上,就满足本发明中的碱金属原子的浓度的要件。

[0071] 碱金属原子的浓度的平均值的上限值没有特别限定,从硅氧化物层中充分形成Si-O-Si键、充分确保硅氧化物层的机械特性的方面出发,优选 $4.0 \times 10^{22}$  atoms/cm<sup>3</sup>、特别优选 $1.0 \times 10^{22}$  atoms/cm<sup>3</sup>。

[0072] 碱金属原子的浓度的平均值如下求出:通过基于离子溅射的TOF-SIMS(飞行时间型二次离子质谱法:Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)深度方向分析,得到碱金属原子的浓度的深度方向分布后,算出该分布的深度0.1~0.3nm的区域中的碱金属原子浓度的平均值,由此求出。

[0073] 基于离子溅射的TOF-SIMS深度方向分析通过交替重复基于TOF-SIMS的测定和基于使用内置于TOF-SIMS装置的离子枪的离子溅射进行的表面的蚀刻来进行。

[0074] 硅氧化物层中,将自与拒水拒油层接触的面起的深度不足0.1nm的区域中的碱金属原子浓度排除的理由是因为:硅氧化物层的表面被含有碱金属原子的外部物质污染的情况下,由碱金属原子造成的污染被反映在该区域的碱金属原子的浓度分布中,因此有无法准确测定硅氧化物层中的源自Si-OM的碱金属原子的浓度的担心。

[0075] 从耐摩擦性的方面出发,硅氧化物层的表面(与拒水拒油层的界面)的利用扫描型探针显微镜测定的表面粗糙度(Ra)优选0.5nm以上。表面粗糙度的上限没有特别限定,优选10nm。

[0076] 硅氧化物层没有特别限定,优选为通过使用包含硅氧化物的前体、碱金属源和溶剂(水、水溶性有机溶剂等)的溶液形成的涂布液的湿涂法在基材的表面形成的层、及通过使用含有碱金属原子的硅氧化物的干涂法在基材的表面形成的层。硅氧化物层的制造方法的详情如后述。

[0077] (拒水拒油层)

[0078] 拒水拒油层由式(1)所示的含氟化合物的水解缩合物形成。式(1)所示的含氟化合物为具有反应性甲硅烷基的含氟化合物,反应性甲硅烷基是指水解性甲硅烷基及硅烷醇基(Si-OH)。作为水解甲硅烷基的具体例,可举出式(1)所示的基团的L为水解性基团的基团。

[0079] 水解性甲硅烷基通过水解反应形成Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进而在硅烷醇基间进行脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基与硅氧化物层的表面的硅烷醇

基或OM基团(Si-OM)进行缩合反应而形成化学键(Si-O-Si键)。即,拒水拒油层包含含氟化合物的反应性甲硅烷基的一部分或全部进行水解反应及脱水缩合反应而成的缩合物。

[0080] 拒水拒油层的厚度优选1~100nm、特别优选1~50nm。拒水拒油层的厚度为下限值以上时,可充分得到由拒水拒油层带来的效果。拒水拒油层的厚度为上限值以下时,利用效率高。

[0081] 本发明中,将利用薄膜解析用X射线衍射仪得到的厚度定义为拒水拒油层的厚度。对于拒水拒油层的厚度,使用薄膜解析用X射线衍射仪(RIGAKU公司制ATX-G)、通过X射线反射率法得到反射X射线的干涉图案,由该干涉图案的振动周期可以算出。

[0082] 化合物(1)为式(1)所示的含氟化合物。化合物(1)可以组合使用2种以上。

[0083]  $[A-(OX)_m-O]_j Y^1 [-Si(R)_n L_{3-n}]_g$  (1)

[0084] 式(1)中的 $(OX)_m$ 为聚(氧氟亚烷基)链。

[0085] X为具有1个以上氟原子的氟亚烷基。

[0086] 从拒水拒油层的耐候性及耐腐蚀性更优异的方面出发,氟亚烷基的碳数优选1~6、特别优选2~4。

[0087] 氟亚烷基可以为直链状、支链状及环状中的任意者。

[0088] 从拒水拒油层的耐腐蚀性更优异的方面出发,直链状及支链状的氟亚烷基中的氟原子的数量优选为碳数的1~2倍、更优选1.7~2倍。环状的氟亚烷基中的氟原子的数量优选(碳数的1~2倍-2)、更优选(1.7~2倍-2)。

[0089] 作为氟亚烷基,优选氟亚烷基中的全部氢原子被氟原子取代而成的基团(全氟亚烷基)。

[0090] 作为(OX)的具体例,可举出 $-OCHF-$ 、 $-OCF_2CHF-$ 、 $-OCHF CF_2-$ 、 $-OCF_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CHF-$ 、 $-OCHF CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF(CF_3)CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-O-cycloC_4F_6-$ 、 $-O-cycloC_5F_8-$ 、 $-O-cycloC_6F_{10}-$ 。

[0091] 此处, $-cycloC_4F_6-$ 是指全氟环丁烷二基,作为其具体例,可举出全氟环丁烷-1,2-二基。 $-cycloC_5F_8-$ 是指全氟环戊烷二基,作为其具体例,可举出全氟环戊烷-1,2-二基。 $-cycloC_6F_{10}-$ 是指全氟环己烷二基,作为其具体例,可举出全氟环己烷-1,4-二基。

[0092] m为2以上的整数,更优选2~200、进一步优选5~150、特别优选5~100、最优选10~50。

[0093]  $(OX)_m$ 可以包含仅1种(OX),也可以包含2种以上的(OX)。

[0094] 2种以上的(OX)的键合顺序没有限定,可以无规、交替、嵌段地配置。

[0095] 包含2种以上的(OX)是指,在化合物(1)中,存在碳数不同的2种以上的(OX);存在氢原子数不同的2种以上的(OX);存在氢原子的位置不同的2种以上的(OX);及存在即使碳数相同,侧链的有无、侧链的种类(侧链的数量、侧链的碳数等)也不同的2种以上的(OX)。

[0096] 关于2种以上的(OX)的配置,例如, $\{(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22}\}$ 所示的结构表示无规地配置有m21个 $(OCF_2)$ 和m22个 $(OCF_2CF_2)$ 。另外, $(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25}$ 所示的结构表示交替地配置有m25个 $(OCF_2CF_2)$ 和m25个 $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 。

[0097] 作为(OX)<sub>m</sub>, 优选 $[(\text{OCH}_{\text{ma}}\text{F}_{(2-\text{ma})})_{\text{m11}} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_{\text{mb}}\text{F}_{(4-\text{mb})})_{\text{m12}} \cdot (\text{OC}_3\text{H}_{\text{mc}}\text{F}_{(6-\text{mc})})_{\text{m13}} \cdot (\text{OC}_4\text{H}_{\text{md}}\text{F}_{(8-\text{md})})_{\text{m14}} \cdot (\text{OC}_5\text{H}_{\text{me}}\text{F}_{(10-\text{me})})_{\text{m15}} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_{\text{mf}}\text{F}_{(12-\text{mf})})_{\text{m16}} \cdot (\text{O-cycloC}_4\text{H}_{\text{mg}}\text{F}_{(6-\text{mg})})_{\text{m17}} \cdot (\text{O-cycloC}_5\text{H}_{\text{mh}}\text{F}_{(8-\text{mh})})_{\text{m18}} \cdot (\text{O-cycloC}_6\text{H}_{\text{mi}}\text{F}_{(10-\text{mi})})_{\text{m19}}]$ 。此处, -cycloC<sub>4</sub>H<sub>mg</sub>F<sub>(6-mg)</sub>表示氟环丁烷二基, 优选氟环丁烷-1,2-二基。-cycloC<sub>5</sub>H<sub>mh</sub>F<sub>(8-mh)</sub>表示氟环庚烷二基, 优选氟环庚烷-1,2-二基。-cycloC<sub>6</sub>H<sub>mi</sub>F<sub>(10-mi)</sub>表示氟环己烷二基, 优选氟环己烷-1,4-二基。

[0098] ma为0或1, mb为0~3的整数, mc为0~5的整数, md为0~7的整数, me为0~9的整数, mf为0~11的整数, mg为0~5的整数, mh为0~7的整数, mi为0~9的整数。

[0099] m11、m12、m13、m14、m15、m16、m17、m18及m19分别独立地为0以上的整数, 优选100以下。

[0100] m11+m12+m13+m14+m15+m16+m17+m18+m19为2以上的整数, 更优选2~200、更优选5~150、进一步优选5~100、特别优选10~50。

[0101] 其中, m12优选2以上的整数、特别优选2~200。

[0102] 另外, C<sub>3</sub>H<sub>mc</sub>F<sub>(6-mc)</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>md</sub>F<sub>(8-md)</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>me</sub>F<sub>(10-me)</sub>及C<sub>6</sub>H<sub>mf</sub>F<sub>(12-mf)</sub>可以为直链状, 也可以为支链状, 从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发, 优选直链状。

[0103] 需要说明的是, m11个(OCH<sub>ma</sub>F<sub>(2-ma)</sub>)、m12个(OC<sub>2</sub>H<sub>mb</sub>F<sub>(4-mb)</sub>)、m13个(OC<sub>3</sub>H<sub>mc</sub>F<sub>(6-mc)</sub>)、m14个(OC<sub>4</sub>H<sub>md</sub>F<sub>(8-md)</sub>)、m15个(OC<sub>5</sub>H<sub>me</sub>F<sub>(10-me)</sub>)、m16个(OC<sub>6</sub>H<sub>mf</sub>F<sub>(12-mf)</sub>)、m17个(O-cycloC<sub>4</sub>H<sub>mg</sub>F<sub>(6-mg)</sub>)、m18个(O-cycloC<sub>5</sub>H<sub>mh</sub>F<sub>(8-mh)</sub>)、m19个(O-cycloC<sub>6</sub>H<sub>mi</sub>F<sub>(10-mi)</sub>)的键合顺序没有限定。

[0104] m11为2以上的情况下, 多个(OCH<sub>ma</sub>F<sub>(2-ma)</sub>)任选相同或不同。

[0105] m12为2以上的情况下, 多个(OC<sub>2</sub>H<sub>mb</sub>F<sub>(4-mb)</sub>)任选相同或不同。

[0106] m13为2以上的情况下, 多个(OC<sub>3</sub>H<sub>mc</sub>F<sub>(6-mc)</sub>)任选相同或不同。

[0107] m14为2以上的情况下, 多个(OC<sub>4</sub>H<sub>md</sub>F<sub>(8-md)</sub>)任选相同或不同。

[0108] m15为2以上的情况下, 多个(OC<sub>5</sub>H<sub>me</sub>F<sub>(10-me)</sub>)任选相同或不同。

[0109] m16为2以上的情况下, 多个(OC<sub>6</sub>H<sub>mf</sub>F<sub>(12-mf)</sub>)任选相同或不同。

[0110] m17为2以上的情况下, 多个(O-cycloC<sub>4</sub>H<sub>mg</sub>F<sub>(6-mg)</sub>)任选相同或不同。

[0111] m18为2以上的情况下, 多个(O-cycloC<sub>5</sub>H<sub>mh</sub>F<sub>(8-mh)</sub>)任选相同或不同。

[0112] m19为2以上的情况下, 多个(O-cycloC<sub>6</sub>H<sub>mi</sub>F<sub>(10-mi)</sub>)任选相同或不同。

[0113] (OX)<sub>m</sub> 优选具有下述的结构。

[0114]  $\{(\text{OCF}_2)_{\text{m21}} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m22}}\}$ 、

[0115]  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m23}}$ 、

[0116]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{\text{m24}}$ 、

[0117]  $(\text{OCF}(\text{CF}_2\text{F}_3)\text{CF}_2)_{\text{m24}}$ 、

[0118]  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m24}}$ 、

[0119]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m24}}$ 、

[0120]  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m25}}$ 、

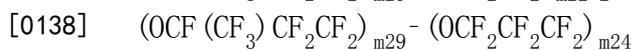
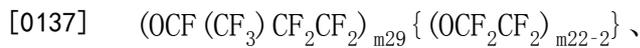
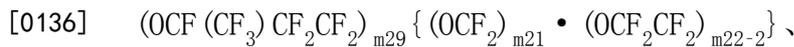
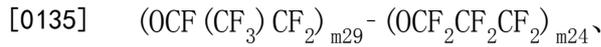
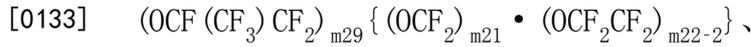
[0121]  $\{(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m26}} \cdot (\text{OCF}_2)_{\text{m27}}\}$ 、

[0122]  $\{(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m26}} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m27}}\}$ 、

[0123]  $\{(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m26}} \cdot (\text{OCF}_2)_{\text{m27}}\}$ 、

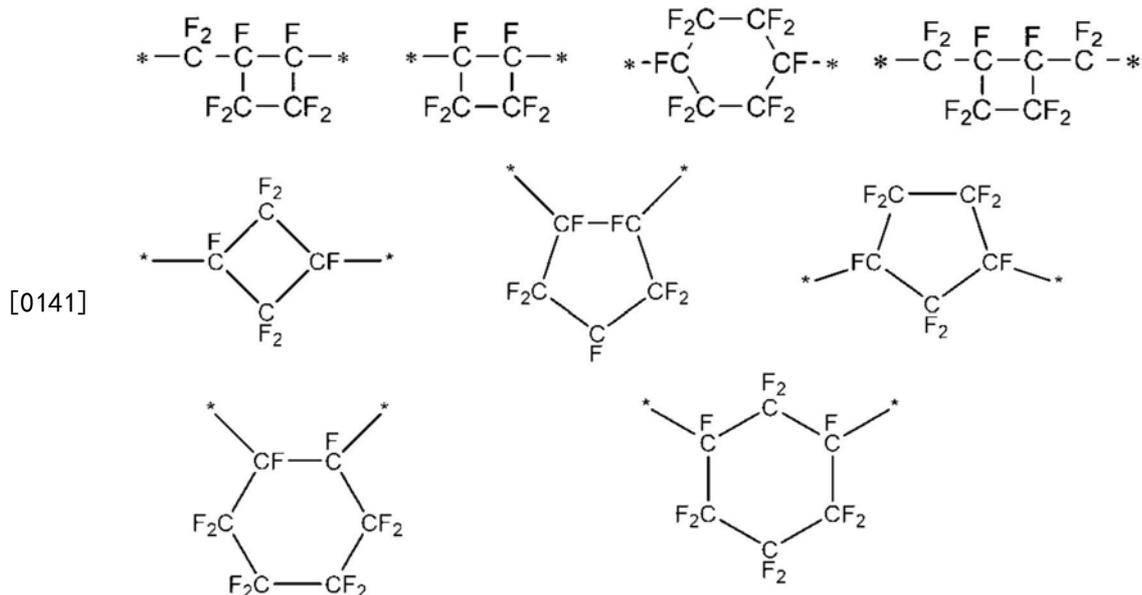
[0124]  $\{(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{\text{m26}} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m27}}\}$ 、

[0125]  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}_2)_{\text{m28}}$ 、

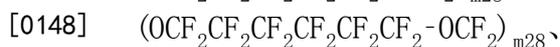
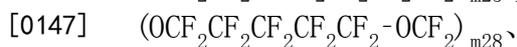
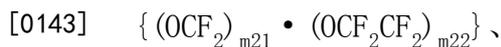


[0139] 其中,m21为1以上的整数,m22为1以上的整数,m21+m22为2~500的整数,m23及m24分别独立地为2~500的整数,m25为1~250的整数,m26及m27分别独立地为1以上的整数,m26+m27为2~500的整数,m28为1~250的整数,m29为2~500的整数,m21+m22+m29为2~500的整数,m22+m29为2~500的整数,m24+m29为2~500的整数。

[0140] 另外,作为具有环结构的氟亚烷基,例如,可举出下式的基团。其中,式中的\*表示连接键。另外,也可以为式中的氟原子的一部分被置换为氢原子而成的基团。



[0142] 从容易制造化合物(1)的方面出发,(OX)<sub>m</sub>更优选为下述的结构。



- [0149]  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m28-1}\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、
- [0150]  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m28-1}\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 。
- [0151]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$ 、
- [0152]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2}$ 、
- [0153]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$ 、
- [0154]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$ 、
- [0155]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$ 、
- [0156]  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0157] 其中,关于m22-2、m25-1及m28-1,以成为1以上的整数的方式选择m22、m25及m28的数。

[0158] 这些之中,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,  $(\text{OX})_m$  优选为  $\{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22} \}$ 。

[0159]  $\{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22} \}$  中,对于m22/m21,从拒水拒油层的耐摩擦性及指纹污迹去除性更优异的方面出发,优选0.1~10、更优选0.2~5.0、进一步优选0.2~2.0、特别优选0.2~1.5、最优选0.2~0.85。

[0160]  $(\text{OX})_m$  的数均分子量优选1,000~20,000、更优选2,000~15,000、特别优选3,000~10,000。

[0161] 数均分子量为下限值以上时,化合物(1)的分子链变长,因此化合物(1)的分子链的柔软性提高。由此,以化合物(1)的反应性甲硅烷基为来源的硅烷醇基与硅氧化物层的硅烷醇基或Si-OM的反应概率变高,因此拒水拒油层与硅氧化物层的粘接性进一步提高。其结果,拒水拒油层的耐摩擦性更优异。另外,拒水拒油层的氟含量提高,因此拒水拒油性更优异。

[0162] 另外,数均分子量为上限值以下时,成膜时的处理性更优异。

[0163] R为1价的烃基,优选1价的饱和烃基。R的碳数优选1~6、更优选1~3、特别优选1~2。

[0164] L为水解性基团或羟基。

[0165] L的水解性基团为通过水解反应形成羟基的基团。即,Si-L所示的具有水解性的甲硅烷基通过水解反应形成Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进而在硅烷醇基间进行反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基可以与源自硅氧化物层中包含的氧化物的硅烷醇基进行脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。

[0166] 对于作为水解性基团的L的具体例,可举出烷氧基、芳基氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、异氰酸酯基(-NCO)。作为烷氧基,优选碳数1~4的烷氧基。作为芳基氧基,优选碳数3~10的芳基氧基。作为卤素原子,优选氯原子。作为酰基,优选碳数1~6的酰基。作为酰氧基,优选碳数1~6的酰氧基。

[0167] 作为L,从化合物(1)的制造更容易的方面出发,优选碳数1~4的烷氧基及卤素原子。作为L,从涂布时的排气少、化合物(1)的保存稳定性更优异的方面出发,优选碳数1~4的烷氧基,需要化合物(1)的长期的保存稳定性的情况下特别优选乙氧基,将涂布后的反应时间设为短时间的情况下特别优选甲氧基。

[0168] n为0~2的整数。

[0169] n优选为0或1,特别优选0。通过存在多个L,从而拒水拒油层对硅氧化物层的密合性更牢固。

[0170] n为0或1时,1分子中存在的多个L任选相同或不同。从原料的获得容易性、化合物(1)的制造容易性的方面出发,优选彼此相同。n为2时,1分子中存在的多个R任选相同或不同。从原料的获得容易性、化合物(1)的制造容易性的方面出发,优选彼此相同。

[0171] A为全氟烷基或 $-Y^2[-Si(R)_nL_{3-n}]_k$ 。

[0172] 从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,全氟烷基中的碳数优选1~20、更优选1~10、进一步优选1~6、特别优选1~3。

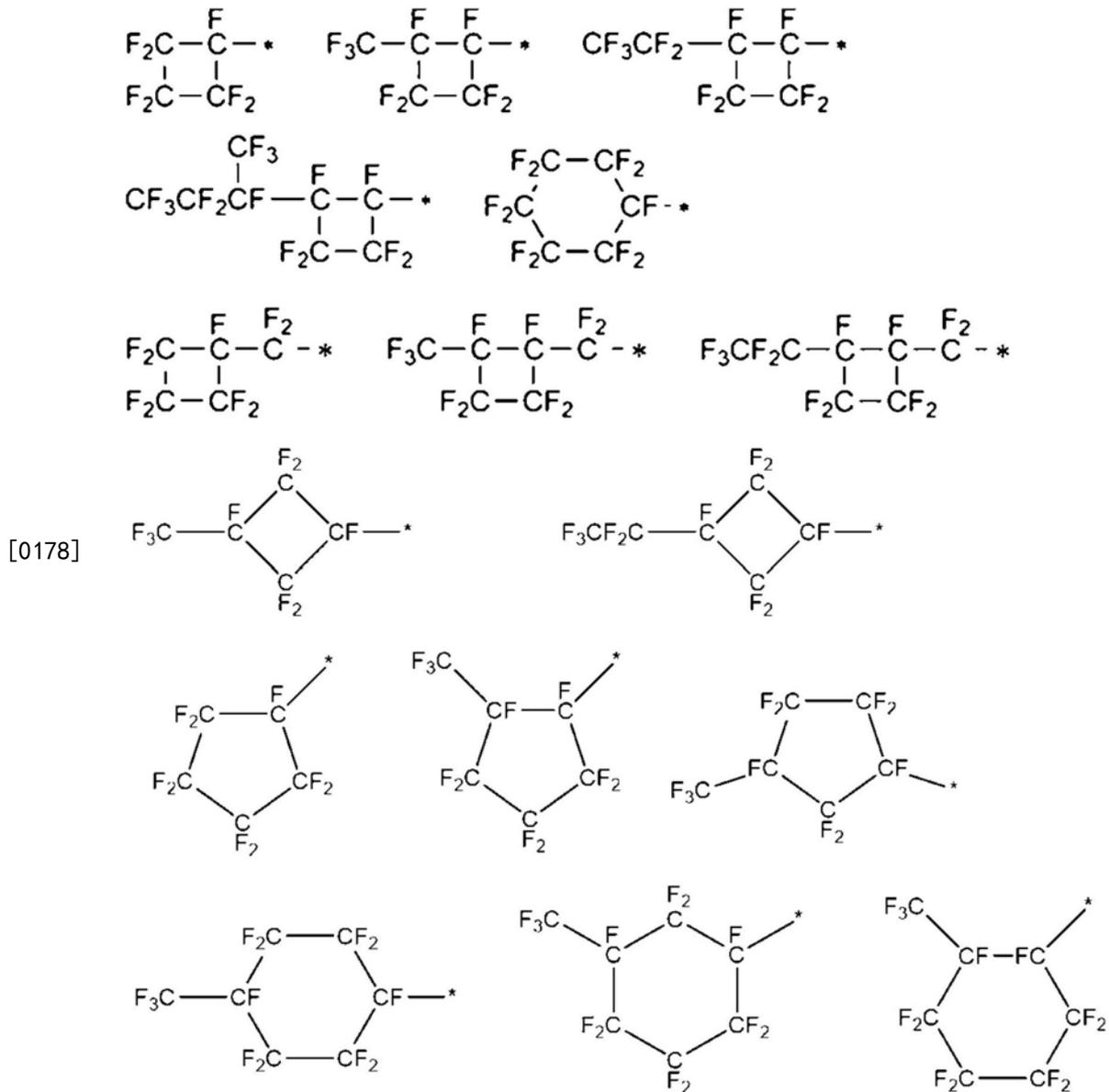
[0173] 全氟烷基可以为直链状、支链状及环状中的任意者。

[0174] 其中,A为 $-Y^2[-Si(R)_nL_{3-n}]_k$ 时,j为1。另外,A为全氟烷基并且j为1时,g为2以上的整数。即,化合物(1)为具有2个以上的反应性甲硅烷基( $-Si(R)_nL_{3-n}$ )的化合物。

[0175] 作为全氟烷基,可举出 $CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)-$ 等。

[0176] 作为全氟烷基,从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的方面出发,优选 $CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 。

[0177] 作为A,可以为具有环结构的氟烷基(也简称为氟环烷基)。碳数优选3~20、更优选4~8、特别优选4~6。作为具有环结构的氟烷基,例如,可举出下式的基团。其中,式中的\*表示连接键。



[0179]  $Y^2$ 为(k+1)价的连接基团。

[0180] 作为 $Y^2$ ，只要为不损害本发明效果的基团即可，例如，可举出可以具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的亚烷基、碳原子、氮原子、硅原子、2~8价的有机聚硅氧烷残基、后述的基团(g2-1)~基团(g2-9)及基团(g3-1)~基团(g3-9)。

[0181]  $Y^1$ 为(j+g)价的连接基团。

[0182]  $Y^1$ 只要为不损害本发明效果的基团即可，例如，可举出可以具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的亚烷基、碳原子、氮原子、硅原子、2~8价的有机聚硅氧烷残基、及后述的基团(g2-1)~基团(g2-9)及基团(g3-1)~基团(g3-9)。

[0183] j为1以上的整数，从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的方面出发，优选1~6，从容易制造化合物(1)的方面出发，特别优选1。

[0184] g为1以上的整数，从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发，优选1~15、更优选1~8、进一步优选2~6、特别优选为2或3、最优选3。其中，如上所述，A为全氟烷基并且j为1时，g为2以上的整数。

[0185] k为1以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选1~15、更优选1~8、特别优选2~6。

[0186] 对于k+g,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选2~30、更优选2~20、进一步优选3~18、特别优选4~15。

[0187] 化合物(1)具有多个 $[-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ 的情况下,多个 $[-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ 任选相同或不同。

[0188] 对于化合物(1),从拒水拒油层的初始水接触角及耐摩擦性更优异的方面出发,优选化合物(1-1)、化合物(1-2)及化合物(1-3)。这些之中,化合物(1-1)及化合物(1-2)的拒水拒油层的初始水接触角特别优异,化合物(1-3)的拒水拒油层的耐摩擦性特别优异。

[0189]  $\text{R}^{\text{f}1}-(\text{OX})_m-\text{O}-\text{Y}^{\text{1}1}[-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]_{\text{g}1}$  (1-1)

[0190]  $[\text{R}^{\text{f}2}-(\text{OX})_m-\text{O}-]_{\text{j}2}\text{Y}^{\text{2}1}[-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]_{\text{g}2}$  (1-2)

[0191]  $[\text{L}_{3-n}(\text{R})_n\text{Si}-]_{\text{k}3}\text{Y}^{\text{3}2}-(\text{OX})_m-\text{O}-\text{Y}^{\text{3}1}[-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]_{\text{g}3}$  (1-3)

[0192] 式(1-1)中,X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同。

[0193]  $\text{R}^{\text{f}1}$ 为全氟烷基,全氟烷基的适宜方式及具体例如上所述。

[0194]  $\text{Y}^{\text{1}1}$ 为(g1+1)价的连接基团,其具体例与式(1)中的 $\text{Y}^{\text{1}}$ 相同。

[0195] g1为2以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选2~15的整数、更优选2~4、进一步优选为2或3、特别优选3。

[0196] 式(1-2)中,X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同。

[0197]  $\text{R}^{\text{f}2}$ 为全氟烷基,全氟烷基的适宜方式及具体例如上所述。

[0198] j2为2以上的整数,优选2~6、更优选2~4。

[0199]  $\text{Y}^{\text{2}1}$ 为(j2+g2)价的连接基团,其具体例与式(1)中的 $\text{Y}^{\text{1}}$ 相同。

[0200] g2为2以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选2~15、更优选2~6、进一步优选2~4、特别优选4。

[0201] 式(1-3)中,X、m、R、n及L分别与式(1)中的X、m、R、n及L的定义含义相同。

[0202] k3为1以上的整数,优选1~4、更优选为2或3、特别优选3。

[0203]  $\text{Y}^{\text{3}2}$ 为(k3+1)价的连接基团,其具体例与式(1)中的 $\text{Y}^{\text{2}}$ 相同。

[0204]  $\text{Y}^{\text{3}1}$ 为(g3+1)价的连接基团,其具体例与式(1)中的 $\text{Y}^{\text{1}}$ 相同。

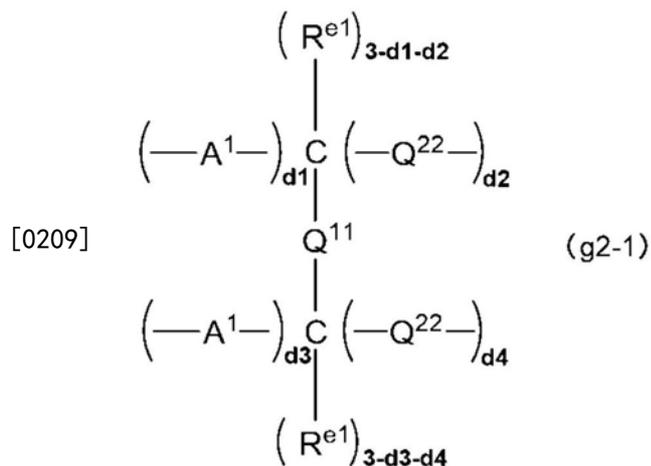
[0205] g3为1以上的整数,优选1~4、更优选为2或3、特别优选3。

[0206] 式(1-1)中的 $\text{Y}^{\text{1}1}$ 可以为基团(g2-1)(其中,d1+d3=1(即,d1或d3为0。)、g1=d2+d4、d2+d4 $\geq$ 2。)、基团(g2-2)(其中,e1=1、g1=e2、e2 $\geq$ 2。)、基团(g2-3)(其中,g1=2。)、基团(g2-4)(其中,h1=1、g1=h2、h2 $\geq$ 2。)、基团(g2-5)(其中,i1=1、g1=i2、i2 $\geq$ 2。)、基团(g2-7)(其中,g1=i3+1。)、基团(g2-8)(其中,g1=i4、i4 $\geq$ 2。)、或基团(g2-9)(其中,g1=i5、i5 $\geq$ 2。)。

[0207] 式(1-2)中的 $\text{Y}^{\text{2}1}$ 可以为基团(g2-1)(其中,j2=d1+d3、d1+d3 $\geq$ 2、g2=d2+d4、d2+d4 $\geq$ 2。)、基团(g2-2)(其中,j2=e1、e1=2、g2=e2、e2=2。)、基团(g2-4)(其中,j2=h1、h1 $\geq$ 2、g2=h2、h2 $\geq$ 2。)、或基团(g2-5)(其中,j2=i1、i1=2、g2=i2、i2=2。)。

[0208] 另外,式(1-3)中的 $\text{Y}^{\text{3}1}$ 及 $\text{Y}^{\text{3}2}$ 分别独立地可以为基团(g2-1)(其中,g3=d2+d4、k3=d2+d4。)、基团(g2-2)(其中,g3=e2、k3=e2。)、基团(g2-3)(其中,g3=2、k3=2。)、基团(g2-4)(其中,g3=h2、k3=h2。)、基团(g2-5)(其中,g3=i2、k3=i2。)、基团(g2-6)(其中,g3=1、k3=1。)、基团(g2-7)(其中,g3=i3+1、k3=i3+1。)、基团(g2-8)(其中,g3=i4、k3=

i4.)、或基团(g2-9) (其中,  $g3=i5$ 、 $k3=i5$ )。



[0210]  $(-A^1-)_{e1}C(R^{e2})_{4-e1-e2}(-Q^{22}-)_{e2}$  (g2-2)

[0211]  $-A^1-N(-Q^{23}-)_2$  (g2-3)

[0212]  $(-A^1-)_{h1}Z^1(-Q^{24}-)_{h2}$  (g2-4)

[0213]  $(-A^1-)_{i1}Si(R^{e3})_{4-i1-i2}(-Q^{25}-)_{i2}$  (g2-5)

[0214]  $-A^1-Q^{26}-$  (g2-6)

[0215]  $-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-i3}(-Q^{25}-)_{i3}$  (g2-7)

[0216]  $-A^1-[CH_2C(R^{e4})(-Q^{27}-)]_{i4}-R^{e5}$  (g2-8)  $-A^1-Z^a(-Q^{28}-)_{i5}$  (g2-9)

[0217] 其中,式(g2-1)~式(g2-9)中, $A^1$ 侧与 $(OX)_m$ 连接, $Q^{22}$ 、 $Q^{23}$ 、 $Q^{24}$ 、 $Q^{25}$ 、 $Q^{26}$ 、 $Q^{27}$ 及 $Q^{28}$ 侧与 $[-Si(R)_nL_{3-n}]$ 连接。

[0218]  $A^1$ 为单键、亚烷基、或在碳数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)NR^6-$ 、 $-NR^6C(O)-$ 、 $-NHC(O)O-$ 、 $-NHC(O)NR^6-$ 、 $-O-$ 或 $-SO_2NR^6-$ 的基团,各式中,存在2个以上的 $A^1$ 的情况下,2个以上的 $A^1$ 任选相同或不同。亚烷基的氢原子可以被取代为氟原子。

[0219]  $Q^{22}$ 为亚烷基;在碳数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 的基团;在亚烷基的不与Si连接的一侧的末端具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 的基团;或在碳数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 并且在 不与Si连接的一侧的末端具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-NR^6C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 的基团,各式中,存在2个以上的 $Q^{22}$ 的情况下,2个以上的 $Q^{22}$ 任选相同或不同。

[0220]  $Q^{23}$ 为亚烷基、或在碳数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 的基团,2个 $Q^{23}$ 任选相同或不同。

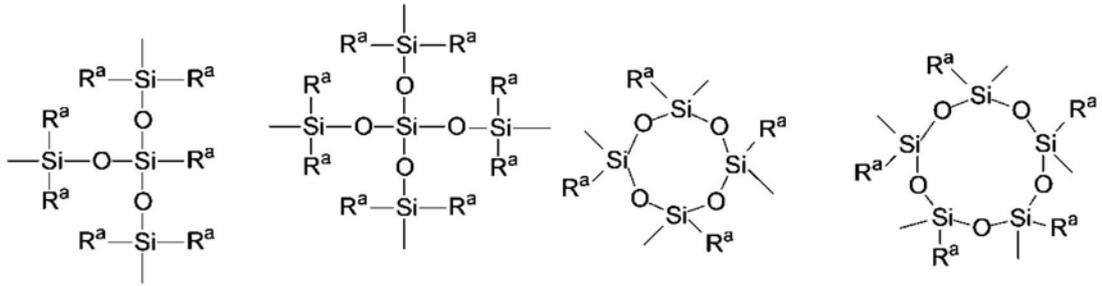
[0221] 对于 $Q^{24}$ ,在 $Q^{24}$ 所键合的 $Z^1$ 中的原子为碳原子的情况下是 $Q^{22}$ ,在 $Q^{24}$ 所键合的 $Z^1$ 中的原子为氮原子的情况下是 $Q^{23}$ ,各式中,存在2个以上的 $Q^{24}$ 的情况下,2个以上的 $Q^{24}$ 任选相同或不同。

[0222]  $Q^{25}$ 为亚烷基、或在碳数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 的基团,各式中,存在2个以上的 $Q^{25}$ 的情况下,2个以上的 $Q^{25}$ 任选相同或不同。

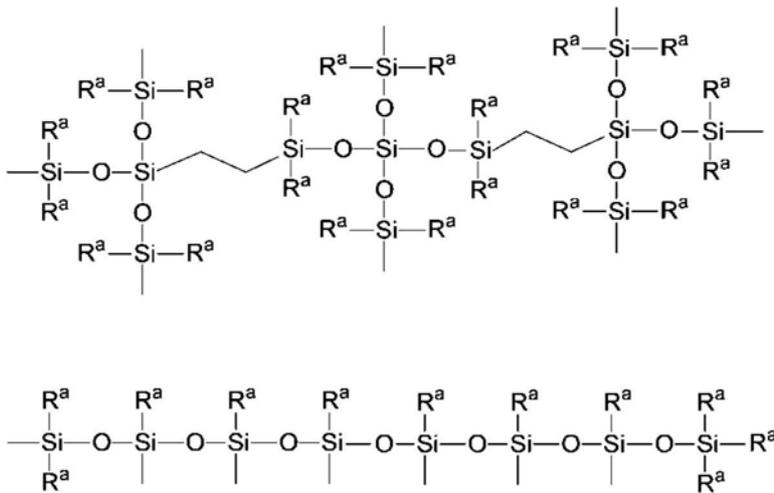
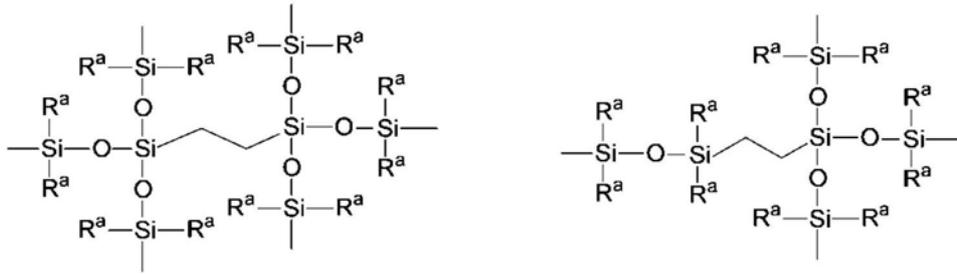
[0223]  $Q^{26}$ 为亚烷基、或在碳数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-O-$ 的基团。

[0224]  $R^6$ 为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基。

- [0225]  $Q^{27}$ 为单键或亚烷基。
- [0226]  $Q^{28}$ 为亚烷基、或者在碳数2个以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团。
- [0227]  $Z^1$ 为具有 $h_1+h_2$ 价的环结构的基团,所述环结构具有 $A^1$ 所直接键合的碳原子或氮原子并且具有 $Q^{24}$ 所直接键合的碳原子或氮原子。
- [0228]  $R^{e1}$ 为氢原子或烷基,各式中,存在2个以上的 $R^{e1}$ 的情况下,2个以上的 $R^{e1}$ 任选相同或不同。
- [0229]  $R^{e2}$ 为氢原子、羟基、烷基或酰氧基。
- [0230]  $R^{e3}$ 为烷基。
- [0231]  $R^{e4}$ 为氢原子或烷基,从容易制造化合物的方面出发,优选为氢原子。各式中,存在2个以上的 $R^{e4}$ 的情况下,2个以上的 $R^{e4}$ 任选相同或不同。
- [0232]  $R^{e5}$ 为氢原子或卤素原子,从容易制造化合物的方面出发,优选为氢原子。
- [0233]  $d_1$ 为0~3的整数,优选为1或2。 $d_2$ 为0~3的整数,优选为1或2。 $d_1+d_2$ 为1~3的整数。
- [0234]  $d_3$ 为0~3的整数,优选为0或1。 $d_4$ 为0~3的整数,优选为2或3。 $d_3+d_4$ 为1~3的整数。
- [0235] 对于 $d_1+d_3$ ,在 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 中为1~5的整数,优选为1或2,在 $Y^{31}$ 、 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为1。
- [0236] 对于 $d_2+d_4$ ,在 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 中为2~5的整数,优选为4或5,在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为3~5的整数,优选为4或5。
- [0237]  $e_1+e_2$ 为3或4。 $e_1$ 在 $Y^{11}$ 中为1,在 $Y^{21}$ 中2~3的整数,在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为1。 $e_2$ 在 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 中为2或3、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为2或3。
- [0238] 对于 $h_1$ ,在 $Y^{11}$ 中为1、在 $Y^{21}$ 中为2以上的整数(优选2)、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为1。 $h_2$ 在 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 中为2以上的整数(优选为2或3)、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为1以上的整数(优选为2或3)。
- [0239] 对于 $i_1+i_2$ ,在 $Y^{11}$ 中为3或4、在 $Y^{12}$ 中为4、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为3或4。 $i_1$ 在 $Y^{11}$ 中为1、在 $Y^{21}$ 中为2、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为1。 $i_2$ 在 $Y^{11}$ 中为2或3、在 $Y^{12}$ 中为2、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为2或3。
- [0240]  $i_3$ 为2或3。
- [0241] 对于 $i_4$ ,在 $Y^{11}$ 中为2以上的整数(优选2~10、特别优选2~6)、在 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 中为1以上的整数(优选1~10、特别优选1~6)。
- [0242]  $i_5$ 为2~7的整数。
- [0243] 对于 $Q^{22}$ 、 $Q^{23}$ 、 $Q^{24}$ 、 $Q^{25}$ 、 $Q^{26}$ 、 $Q^{27}$ 、 $Q^{28}$ 的亚烷基的碳数,从容易制造化合物(1-1)、化合物(1-2)及化合物(1-3)的方面、以及拒水拒油层的耐摩擦性、耐光性及耐化学药品性更优异的方面出发,优选1~10、更优选1~6、特别优选1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为2。
- [0244] 作为 $Z^1$ 中的环结构,可举出上述的环结构,优选的方式也同样。需要说明的是, $A^1$ 、 $Q^{24}$ 与 $Z^1$ 中的环结构直接键合,因此并不是例如亚烷基与环结构连接、且该亚烷基与 $A^1$ 、 $Q^{24}$ 连接。
- [0245]  $Z^a$ 为 $(i_5+1)$ 价的有机聚硅氧烷残基,优选下述的基团。其中,下式中的 $R^a$ 为烷基(优选碳数1~10的烷基)或苯基。



[0246]



[0247] 从容易制造化合物(1-1)、化合物(1-2)及化合物(1-3)的方面出发,  $R^{e1}$ 、 $R^{e2}$ 、 $R^{e3}$ 或 $R^{e4}$ 的烷基的碳数优选1~10、更优选1~6、进一步优选1~3、特别优选1~2。

[0248] 从容易制造化合物(1)的方面出发,  $R^{e2}$ 的酰氧基的烷基部分的碳数优选1~10、更优选1~6、进一步优选1~3、特别优选1~2。

[0249] 对于h1,从容易制造化合物(1-1)、化合物(1-2)及化合物(1-3)的方面、以及拒水拒油层的耐摩擦性及指纹污迹去除性更优异的方面出发,优选1~6、更优选1~4、进一步优选为1或2、特别优选1。

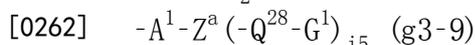
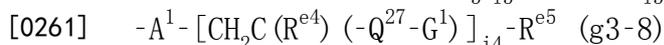
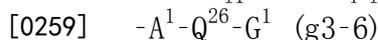
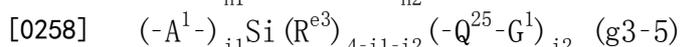
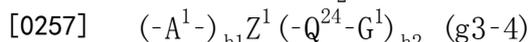
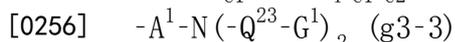
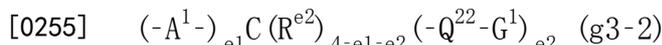
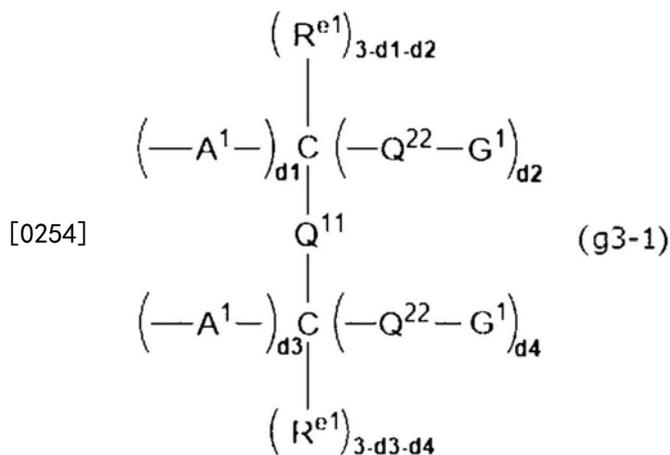
[0250] 对于h2,从容易制造化合物(1-1)、化合物(1-2)及化合物(1-3)的方面、以及拒水拒油层的耐摩擦性及指纹污迹去除性更优异的方面出发,优选2~6、更优选2~4、特别优选为2或3。

[0251] 作为 $Y^{11}$ 的其他方式,可举出基团(g3-1)(其中, $d1+d3=1$ (即, $d1$ 或 $d3$ 为0。)、 $g1=d2 \times r1+d4 \times r1$ )、基团(g3-2)(其中, $e1=1$ 、 $g1=e2 \times r1$ )、基团(g3-3)(其中, $g1=2 \times r1$ )、

基团 (g3-4) (其中,  $h1=1, g1=h2 \times r1$ )、基团 (g3-5) (其中,  $i1=1, g1=i2 \times r1$ )、基团 (g3-6) (其中,  $g1=r1$ )、基团 (g3-7) (其中,  $g1=r1 \times (i3+1)$ )、基团 (g3-8) (其中,  $g1=r1 \times i4$ )、基团 (g3-9) (其中,  $g1=r1 \times i5$ )。

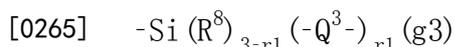
[0252] 作为  $Y^{21}$  的其他方式, 可举出基团 (g3-1) (其中,  $j2=d1+d3, d1+d3 \geq 2, g2=d2 \times r1+d4 \times r1$ )、基团 (g3-2) (其中,  $j2=e1, e1=2, g2=e2 \times r1, e2=2$ )、基团 (g3-4) (其中,  $j2=h1, h1 \geq 2, g2=h2 \times r1$ )、基团 (g3-5) (其中,  $j2=i1, i1$  为 2 或 3,  $g2=i2 \times r1, i1+i2$  为 3 或 4)。

[0253] 作为  $Y^{31}$  及  $Y^{32}$  的其他方式, 可举出基团 (g3-1) (其中,  $g3=d2 \times r1+d4 \times r1, k3=d2 \times r1+d4 \times r1$ )、基团 (g3-2) (其中,  $g3=e2 \times r1, k3=e2 \times r1$ )、基团 (g3-3) (其中,  $g3=2 \times r1, k3=2 \times r1$ )、基团 (g3-4) (其中,  $g3=h2 \times r1, k3=h2 \times r1$ )、基团 (g3-5) (其中,  $g3=i2 \times r1, k3=i2 \times r1$ )、基团 (g3-6) (其中,  $g3=r1, k3=r1$ )、基团 (g3-7) (其中,  $g3=r1 \times (i3+1), k3=r1 \times (i3+1)$ )、基团 (g3-8) (其中,  $g3=r1 \times i4, k3=r1 \times i4$ )、基团 (g3-9) (其中,  $g3=r1 \times i5, k3=r1 \times i5$ )。



[0263] 其中, 式 (g3-1) ~ 式 (g3-9) 中,  $A^1$  侧与  $(OX)_m$  连接,  $G^1$  侧与  $[-Si (R)_n L_{3-n}]$  连接。

[0264]  $G^1$  为基团 (g3), 各式中, 存在 2 个以上的  $G^1$  的情况下, 2 个以上的  $G^1$  任选相同或不同。 $G^1$  以外的符号与式 (g2-1) ~ 式 (g2-9) 中的符号相同。



[0266] 其中, 式 (g3) 中, Si 侧与  $Q^{22}, Q^{23}, Q^{24}, Q^{25}, Q^{26}, Q^{27}$  及  $Q^{28}$  连接,  $Q^3$  侧与  $[-Si (R)_n L_{3-n}]$  连接。 $R^8$  为烷基。 $Q^3$  为亚烷基、在碳数为 2 以上的亚烷基的碳-碳原子间具有  $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$  或  $-O-$  的基团、或  $-(OSi (R^9))_p-O-$ , 2 个以上的  $Q^3$  任选相同或不同。 $r1$  为 2 或 3。 $R^6$  为氢原子、碳数 1~6 的烷基或苯基。 $R^9$  为烷基、苯基或烷氧基, 2 个  $R^9$  任选相同或不同。 $p$  为 0~5

的整数,  $p$  为 2 以上的情况下, 2 个以上的  $(\text{OSi}(\text{R}^9)_2)$  任选相同或不同。

[0267] 对于  $\text{Q}^3$  的亚烷基的碳数, 从容易制造化合物 (1-1)、化合物 (1-2) 及化合物 (1-3) 的方面、以及拒水拒油层的耐摩擦性、耐光性及耐化学药品性更优异的方面出发, 优选 1~10、更优选 1~6、特别优选 1~4。其中, 在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为 2。

[0268] 对于  $\text{R}^8$  的烷基的碳数, 从容易制造化合物 (1-1)、化合物 (1-2) 及化合物 (1-3) 的方面出发, 优选 1~10、更优选 1~6、进一步优选 1~3、特别优选 1~2。

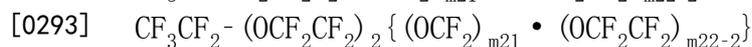
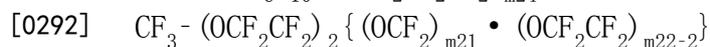
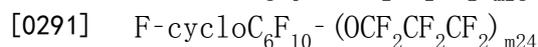
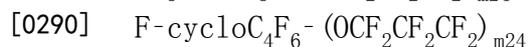
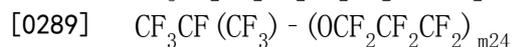
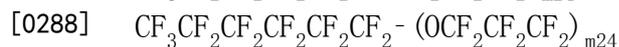
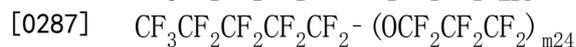
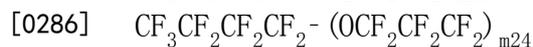
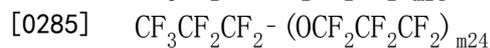
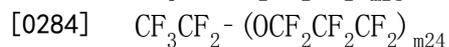
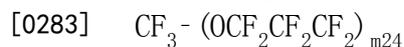
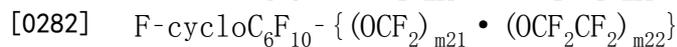
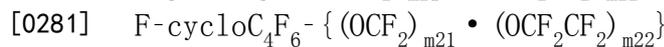
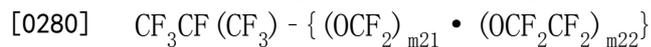
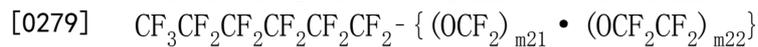
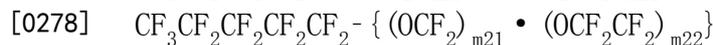
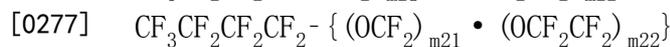
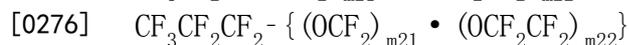
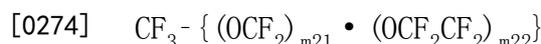
[0269] 对于  $\text{R}^9$  的烷基的碳数, 从容易制造化合物 (1-1)、化合物 (1-2) 及化合物 (1-3) 的方面出发, 优选 1~10、更优选 1~6、进一步优选 1~3、特别优选 1~2。

[0270] 对于  $\text{R}^9$  的烷氧基的碳数, 从化合物 (1-1)、化合物 (1-2) 及化合物 (1-3) 的保存稳定性优异的方面出发, 优选 1~10、更优选 1~6、进一步优选 1~3、特别优选 1~2。

[0271]  $p$  优选为 0 或 1。

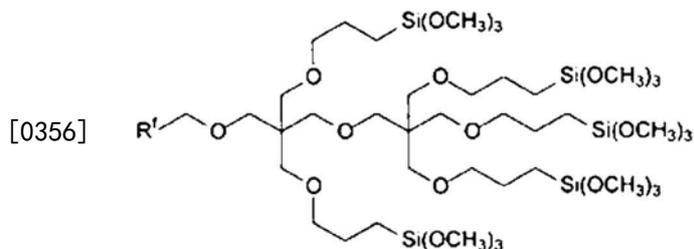
[0272] 作为化合物 (1-1)、化合物 (1-2) 或化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。下式的化合物工业上容易制造、容易处理、拒水拒油层的拒水拒油性、耐摩擦性、指纹污迹去除性、润滑性、耐化学药品性、耐光性及耐化学药品性更优异, 其中从耐光性特别优异的方面出发优选。下式的化合物中的  $\text{R}^f$  与上述的式 (1-1) 中的  $\text{R}^{f1}-(\text{OX})_m-0$  或式 (1-2) 中的  $\text{R}^{f2}-(\text{OX})_m-0$  同样, 适宜的方式也相同。下式的化合物中的  $\text{Q}^f$  与式 (1-3) 中的  $-(\text{OX})_m-0$  同样, 适宜的方式也相同。

[0273] 具体地, 作为适当的  $\text{R}^f$ , 可例示出以下的例子。

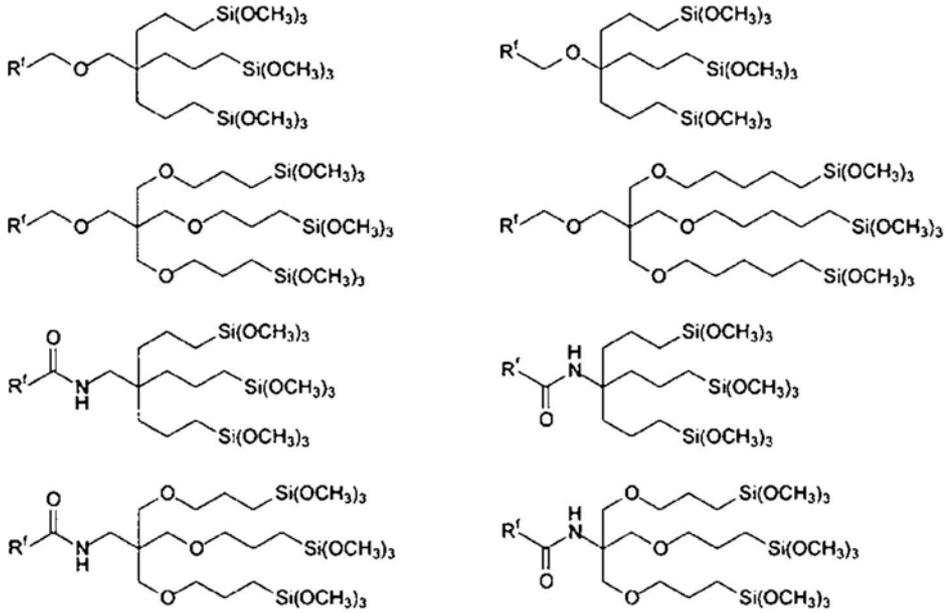


- [0294]  $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0295]  $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0296]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0297]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0298]  $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0299]  $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0300]  $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0301]  $CF_3 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0302]  $CF_3CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0303]  $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0304]  $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0305]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0306]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0307]  $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0308]  $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0309]  $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
- [0310]  $CF_3 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0311]  $CF_3CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0312]  $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0313]  $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0314]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0315]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0316]  $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0317]  $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0318]  $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF_2CF_2$
- [0319]  $CF_3 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0320]  $CF_3CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0321]  $CF_3CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0322]  $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0323]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$ 、
- [0324]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0325]  $CF_3CF(CF_3) - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0326]  $F-cycloC_4F_6 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0327]  $F-cycloC_6F_{10} - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
- [0328]  $CF_3 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
- [0329]  $CF_3CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
- [0330]  $CF_3CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
- [0331]  $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
- [0332]  $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

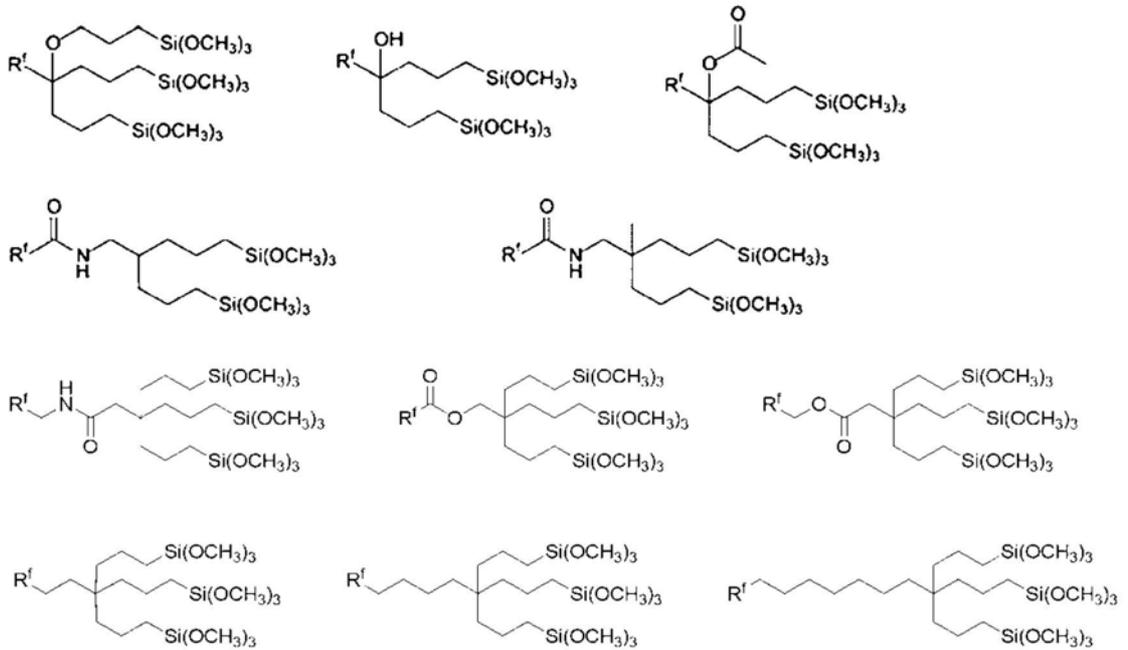
- [0333]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0334]  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0335]  $\text{F-cycloC}_4\text{F}_6 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0336]  $\text{F-cycloC}_6\text{F}_{10} - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0337]  $\text{CF}_3 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0338]  $\text{CF}_3\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0339]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0340]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0341]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0342]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0343]  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0344]  $\text{F-cycloC}_4\text{F}_6 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0345]  $\text{F-cycloC}_6\text{F}_{10} - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{ (\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2} \}$
- [0346]  $\text{CF}_3 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0347]  $\text{CF}_3\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0348]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0349]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0350]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0351]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0352]  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0353]  $\text{F-cycloC}_4\text{F}_6 - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0354]  $\text{F-cycloC}_6\text{F}_{10} - (\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$
- [0355] 作为 $\text{Y}^{11}$ 为基团 (g2-1) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



- [0357] 作为 $\text{Y}^{11}$ 为基团 (g2-2) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



[0358]

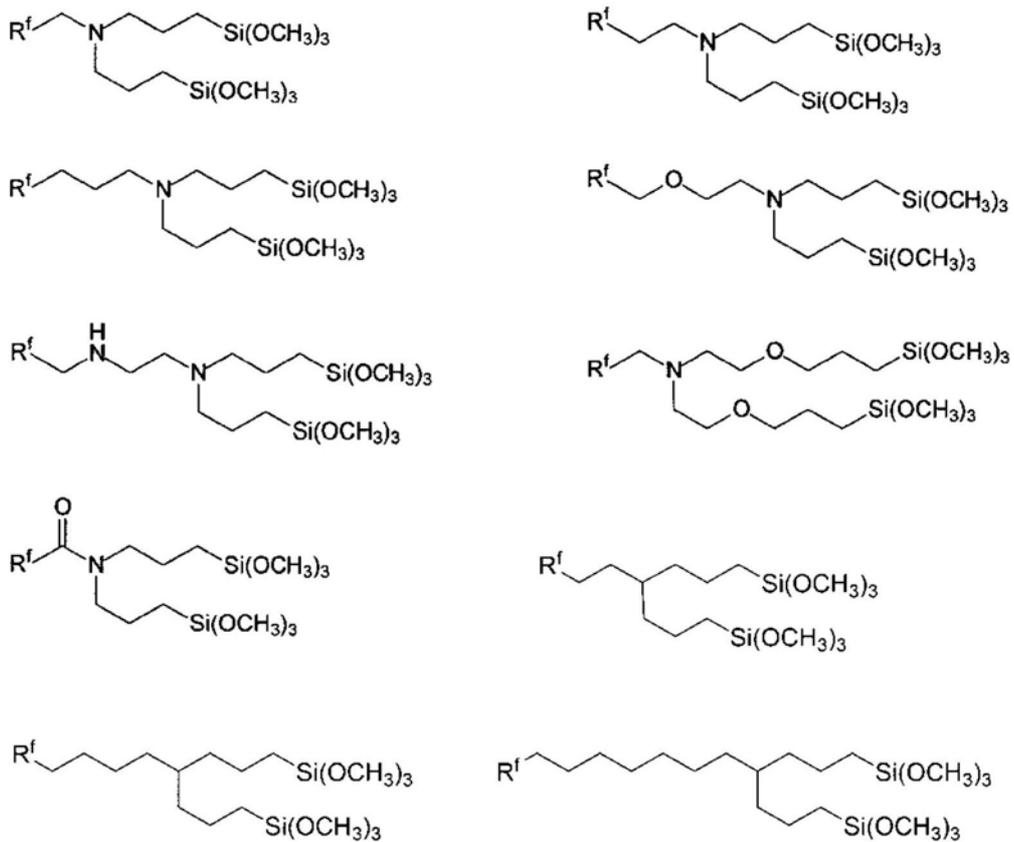


[0359]

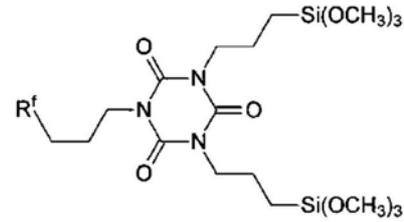
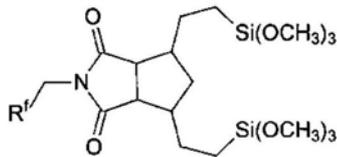
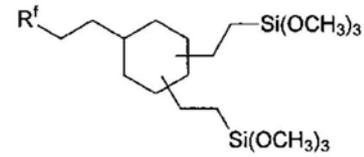
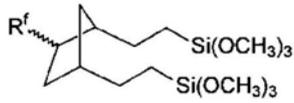
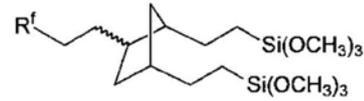
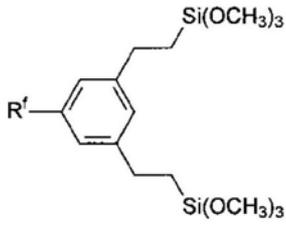
作为 $\text{Y}^{21}$ 为基团 (g2-2) 的化合物 (1-2), 例如, 可举出下式的化合物。



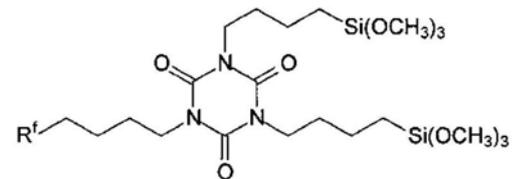
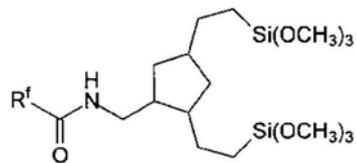
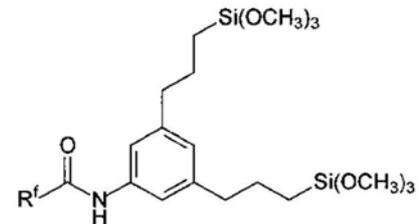
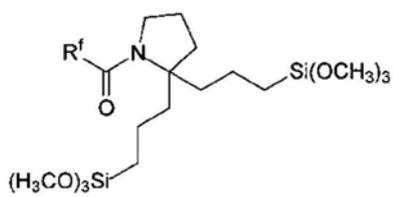
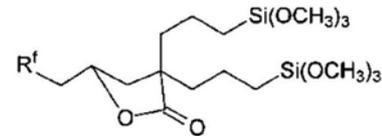
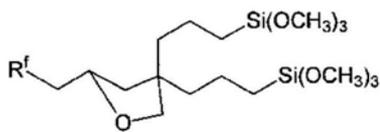
[0362]



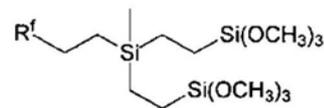
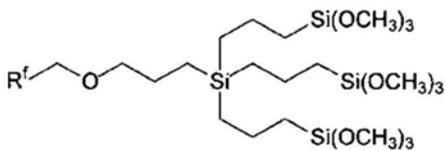
[0363] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-4) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



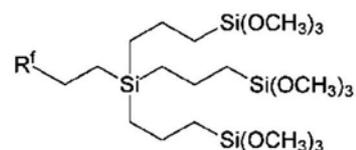
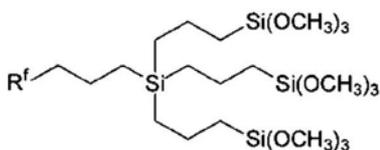
[0364]



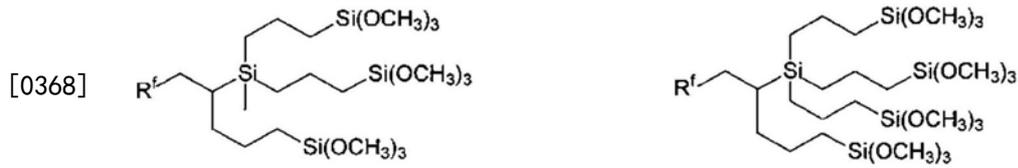
[0365] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-5) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



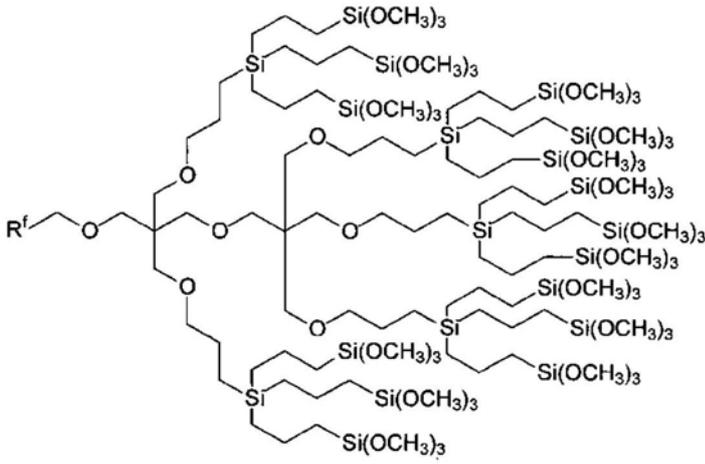
[0366]



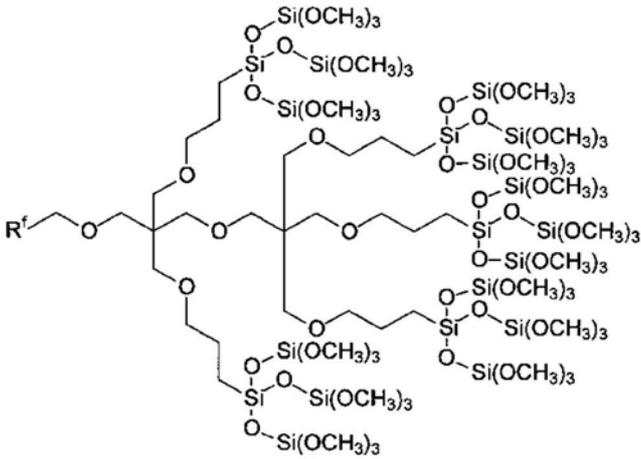
[0367] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-7) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



[0369] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-1) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。

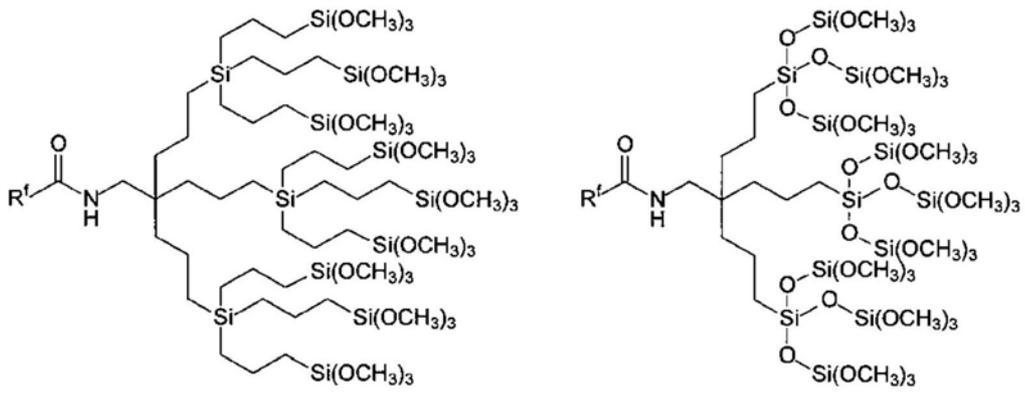


[0370]

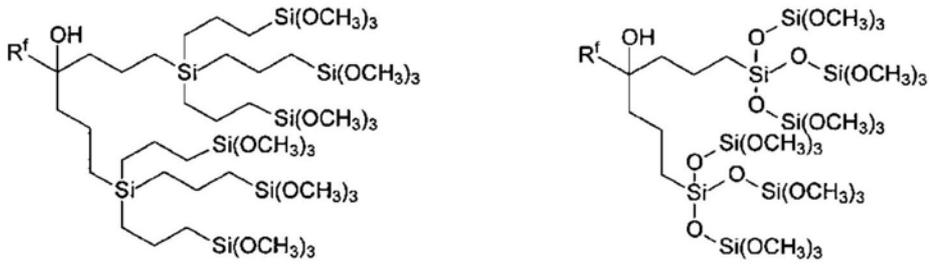


[0371] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-2) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。

[0372]

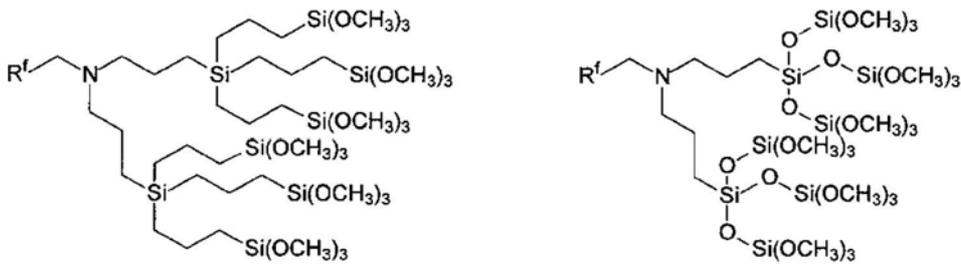


[0373]



作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-3) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。

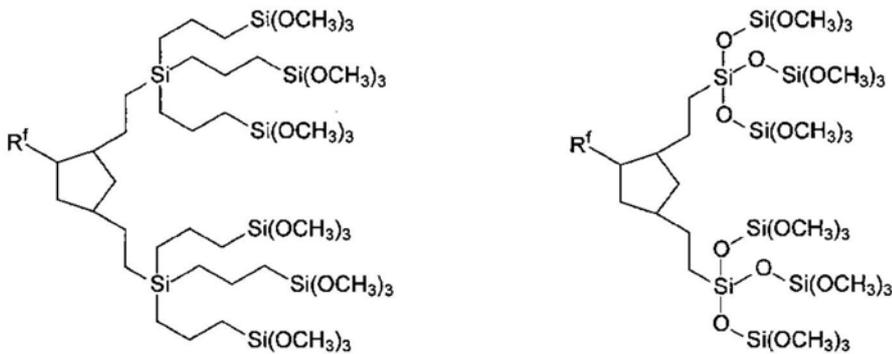
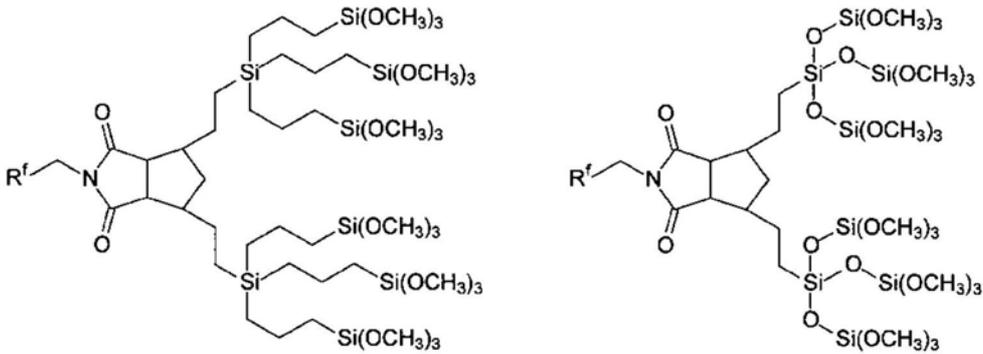
[0374]



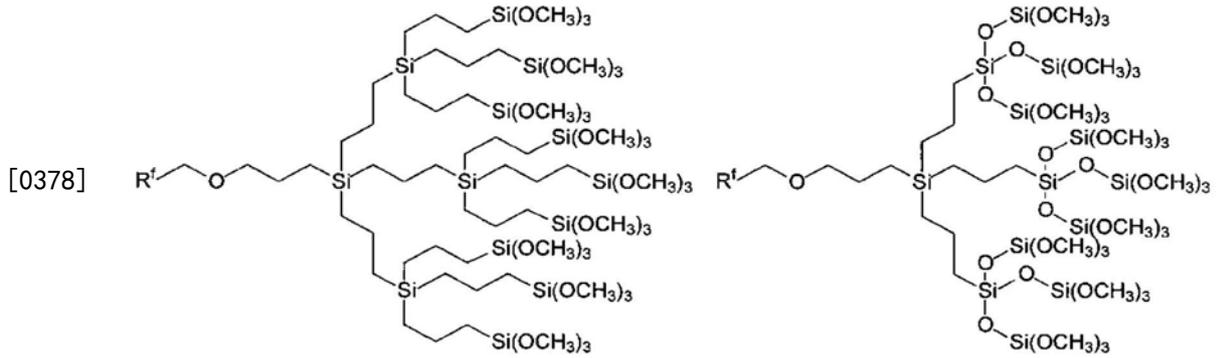
[0375]

作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-4) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。

[0376]



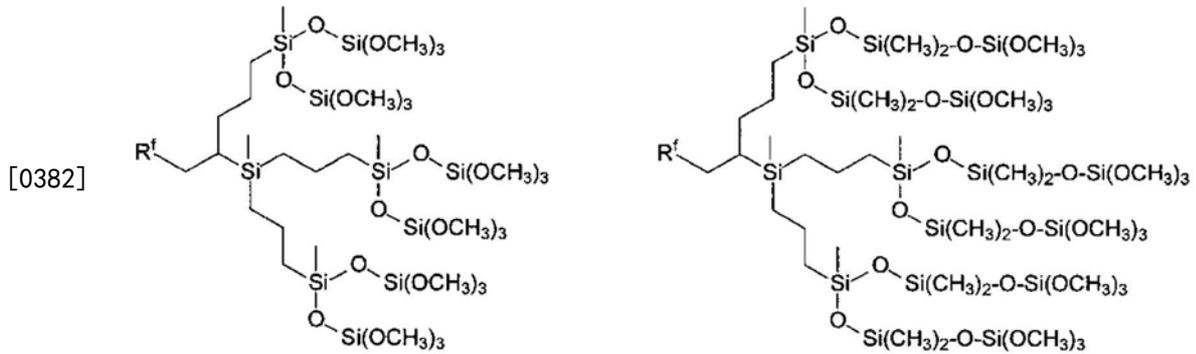
[0377] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-5) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



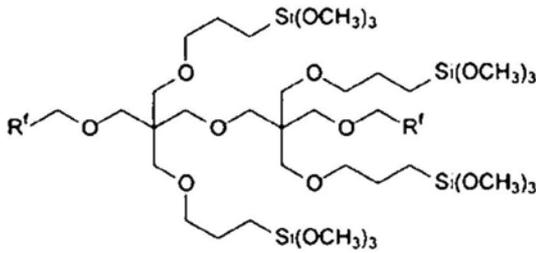
[0379] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-6) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



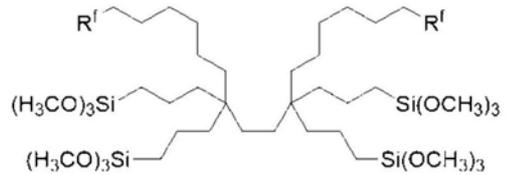
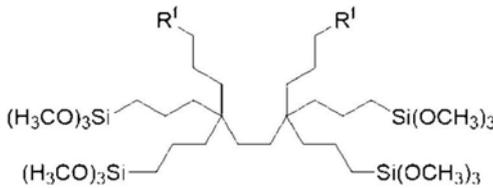
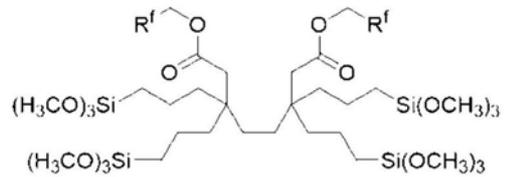
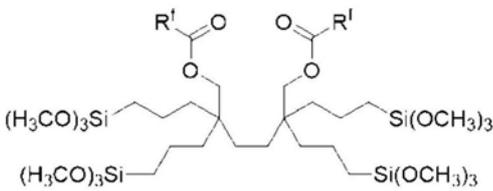
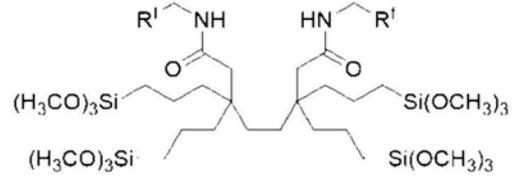
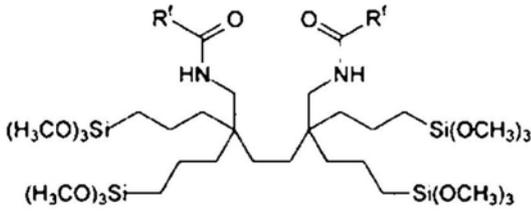
[0381] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-7) 的化合物 (1-1), 例如, 可举出下式的化合物。



[0383] 作为Y<sup>21</sup>为基团 (g2-1) 的化合物 (1-2), 例如, 可举出下式的化合物。



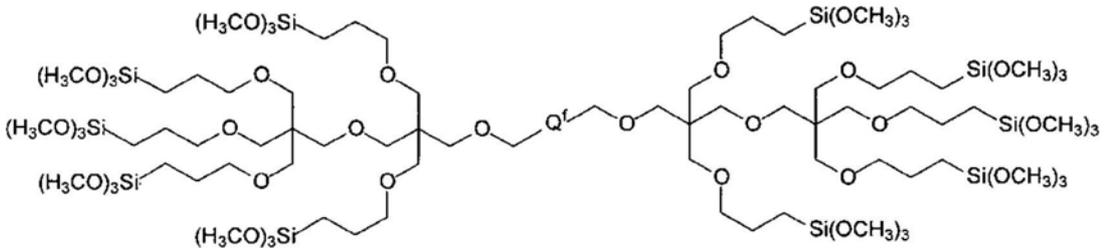
[0384]



[0385]

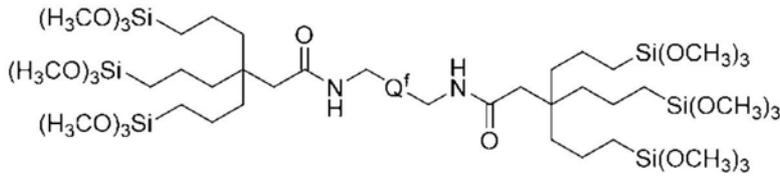
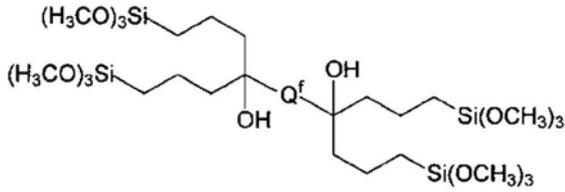
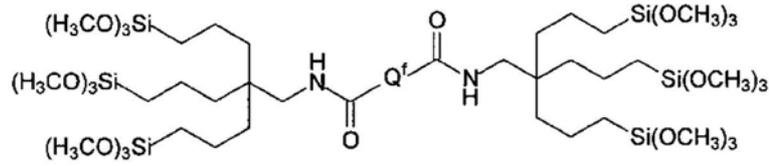
作为Y<sup>31</sup>及Y<sup>32</sup>为基团 (g2-1) 的化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。

[0386]

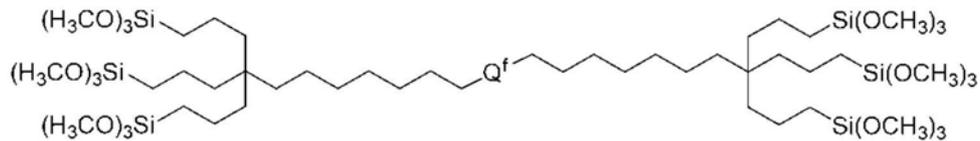
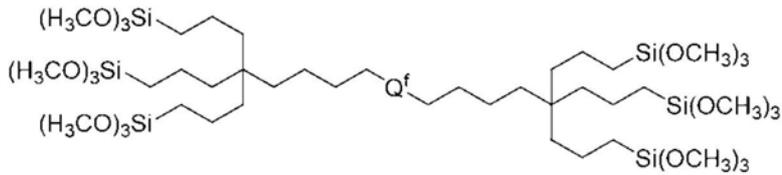
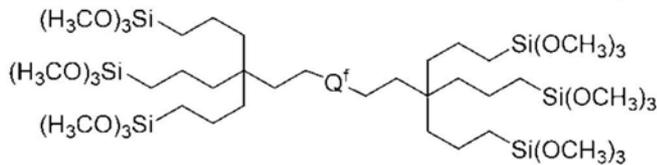
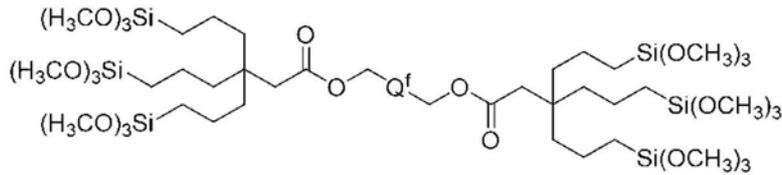
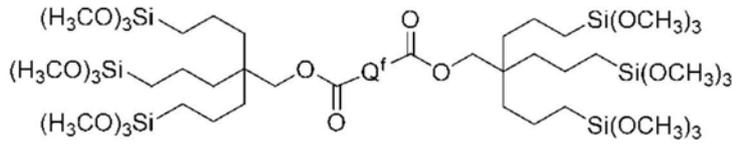


[0387]

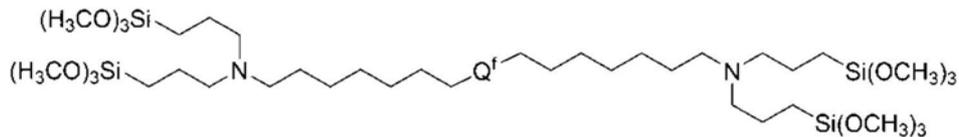
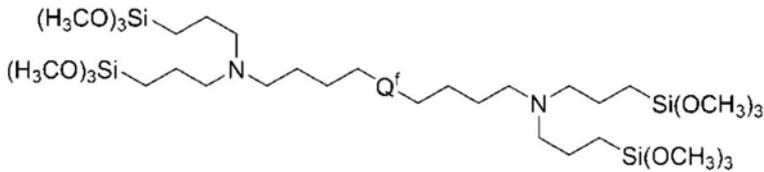
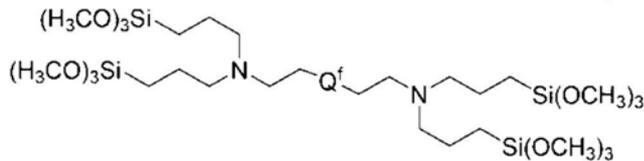
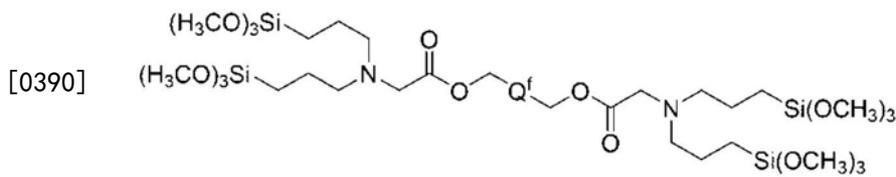
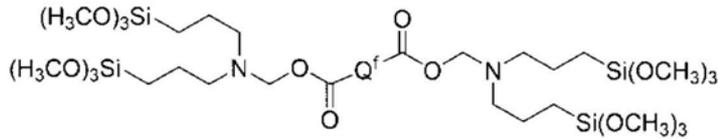
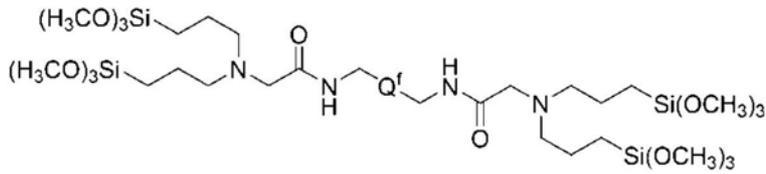
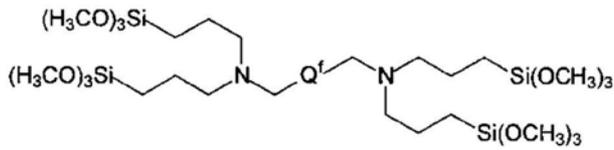
作为Y<sup>31</sup>及Y<sup>32</sup>为基团 (g2-2) 的化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。



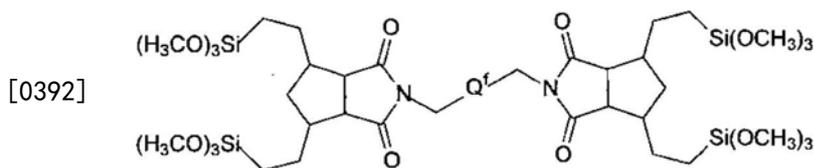
[0388]



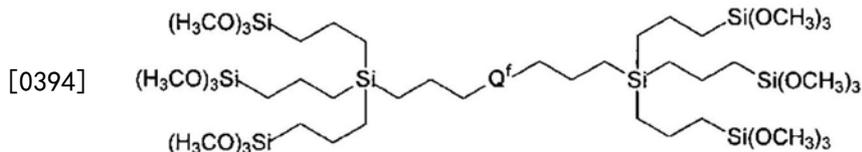
[0389] 作为 $Y^{31}$ 及 $Y^{32}$ 为基团(g2-3)的化合物(1-3),例如,可举出下式的化合物。



[0391] 作为Y<sup>31</sup>及Y<sup>32</sup>为基团 (g2-4) 的化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。



[0393] 作为Y<sup>31</sup>及Y<sup>32</sup>为基团 (g2-5) 的化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。



[0395] 作为Y<sup>31</sup>及Y<sup>32</sup>为基团 (g2-6) 的化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。



[0397] 作为Y<sup>31</sup>及Y<sup>32</sup>为基团 (g2-7) 的化合物 (1-3), 例如, 可举出下式的化合物。



公开第2017/187775号中记载的含氟醚化合物、

[0414] 日本特开2014-218639号公报、国际公开第2017/022437号、国际公开第2018/079743号、国际公开第2018/143433号中记载的含全氟(聚)醚的硅烷化合物、

[0415] 日本特开2015-199906号公报、日本特开2016-204656号公报、日本特开2016-210854号公报、日本特开2016-222859号公报中记载的含有氟聚醚基的聚合物改性硅烷

[0416] 国际公开第2018/216630号、国际公开第2019/039226号、国际公开第2019/039341号、国际公开第2019/039186号、国际公开第2019/044479号、日本特开2019-44158号公报、国际公开第2019/163282号中记载的含氟醚化合物。

[0417] [带拒水拒油层的物品的制造方法]

[0418] 作为本发明的带拒水拒油层的物品的制造方法的一例,可举出下述制造方法:(a)使用包含硅氧化物前体和碱金属源的硅氧化物形成材料,在基材的表面形成含有碱金属原子的硅氧化物层,接着,(b)在硅氧化物层的表面形成由上述的化合物(1)的水解缩合物形成的拒水拒油层,其中,将上述硅氧化物层制成为上述的碱金属原子浓度的硅氧化物层。

[0419] 作为硅氧化物前体的具体例,可举出硅酸、硅酸的部分缩合物、碱金属硅酸盐、具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷化合物、该硅烷化合物的部分水解缩合物。

[0420] 可以使硅酸、其部分缩合物脱水缩合而形成硅氧化物,碱金属硅酸盐可以通过酸、阳离子交换树脂而形成硅酸、其部分缩合物,使生成的硅酸、其部分缩合物脱水缩合,制成硅氧化物。

[0421] 作为具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷化合物中的水解性基团的具体例,可举出烷氧基、氯原子。可以使该硅烷化合物的水解性基团水解从而形成羟基,使生成的硅烷醇化合物脱水缩合,制成硅氧化物。

[0422] 作为具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷化合物的具体例,可举出四烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷等烷氧基硅烷、四氯硅烷。

[0423] 作为硅氧化物前体,优选硅酸、硅酸的部分缩合物、四烷氧基硅烷及其部分水解缩合物。

[0424] 作为碱金属源,可举出碱金属氢氧化物、水溶性碱金属盐等。作为水溶性碱金属盐,可举出碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属盐酸盐、碱金属硝酸盐等。作为碱金属源,优选碱金属氢氧化物及碱金属碳酸盐。

[0425] 进而,碱金属硅酸盐可以作为硅氧化物前体和碱金属源使用。如上述所述,碱金属硅酸盐可以经由硅酸而制成硅氧化物,此时有时少量的碱金属残留于生成的硅氧化物中。因此,有意地调整残留的碱金属的量,可以得到包含规定量的碱金属原子的硅氧化物。

[0426] 作为形成含有碱金属原子的硅氧化物层的方法,优选下述的(a1)及(a2)。(a1)的方法为使用湿式涂布的方法,(a2)的方法为使用干式涂布的方法。

[0427] (a1):使用涂布液在基材表面形成硅氧化物层的方法,所述涂布液包含:选自由硅酸、硅酸的部分缩合物、烷氧基硅烷及其部分水解缩合物组成的组中的至少1种硅氧化物前体、碱金属源、和溶剂。

[0428] (a2):使用含有碱金属原子的硅氧化物,在基材表面形成硅氧化物层的方法。

[0429] (a1)

[0430] 作为硅氧化物层形成用的涂布液,从容易形成硅氧化物层的方面出发,作为硅氧

化物前体,优选包含选自由硅酸及其部分缩合物组成的组中的至少1种,特别优选包含硅酸的部分缩合物。

[0431] 优选使用碱金属硅酸盐作为硅酸、其部分缩合物的制造原料。通过使用碱金属硅酸盐,能够使生成的硅氧化物层中包含规定浓度的碱金属原子。另外,也可以使用碱金属氢氧化物等碱金属源来调整生成的硅氧化物层中的碱金属原子浓度。

[0432] 具体而言,优选对碱金属硅酸盐水溶液进行脱盐处理而得到硅酸水溶液后,向硅酸水溶液中加入水溶性有机溶剂,由此进行制备的方法。通过适宜选择脱盐处理条件,可以使硅酸水溶液包含优选量的碱金属原子。作为脱盐处理的方法,例如,可举出将碱金属硅酸盐水溶液和阳离子交换树脂混合并搅拌后,去除阳离子交换树脂的方法。作为该方法中使用的碱金属硅酸盐,优选硅酸钠。

[0433] 作为碱金属硅酸盐,可举出 $M_2O \cdot nSiO_2$ 所示的硅酸盐,具体而言,可举出偏硅酸盐( $M_2SiO_3$ )、原硅酸盐( $M_4SiO_4$ )、二硅酸盐( $M_2Si_2O_5$ )、四硅酸盐( $M_2Si_4O_9$ )等。

[0434] 作为硅酸钠,可举出JIS K1408-1966中规定的 $Na_2O \cdot nSiO_2$ ,作为其具体例,可举出偏硅酸钠( $Na_2SiO_3$ )、原硅酸钠( $Na_4SiO_4$ )、二硅酸钠( $Na_2Si_2O_5$ )、四硅酸钠( $Na_2Si_4O_9$ )。

[0435] 作为溶剂,优选水及水溶性有机溶剂。作为水溶性有机溶剂的具体例,可举出醇系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂,优选醇系有机溶剂。作为醇系有机溶剂的具体例,可举出异丙醇、乙醇、正丁醇。

[0436] 涂布液的固体成分浓度( $SiO_2$ 换算)优选0.001~10质量%、特别优选0.1~3质量%。

[0437] 作为在基材的表面湿式涂布涂布液的方法的具体例,可举出旋涂法、擦涂法、喷涂法、刮涂(squeegee coat)法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法。

[0438] 在基材的表面湿式涂布涂布液,形成湿式膜后,去除湿式膜的溶剂,使硅酸及其部分缩合物缩合,由此形成硅氧化物层。

[0439] 湿式膜的溶剂去除中的温度、及硅酸及其部分缩合物的缩合中的温度优选0~600℃,从能够形成致密的硅氧化物层的方面出发,特别优选200~600℃。

[0440] (a2)

[0441] 对于使用含有碱金属原子的硅氧化物进行干式涂布的方法,从工艺的简便性优异的方面出发,优选真空蒸镀法、CVD法、溅射法,从装置的简便性的方面出发,特别优选真空蒸镀法。

[0442] 真空蒸镀法中,在对2种以上含有碱金属原子的硅氧化物进行蒸镀的情况下,可以将它们作为1种蒸镀源,也可以作为分开的蒸镀源进行共蒸镀。特别优选使用由含有碱金属原子的硅氧化物形成的1种蒸镀源。例如,在形成含有2种以上的碱金属原子的硅氧化物层的情况下,优选使用由含有2种以上的碱金属原子的硅氧化物形成的1种蒸镀源。

[0443] 作为真空蒸镀法中的蒸镀源等干涂法中使用的含有碱金属原子的硅氧化物,优选为碱金属原子的含量相对于Si为200ppm以上的含有碱金属原子的硅氧化物。碱金属原子的含量相对于Si更优选1,000ppm以上、特别优选10,000ppm以上。碱金属原子的含量为下限值以上时,形成的硅氧化物层与拒水拒油层间的粘接性优异,其结果拒水拒油层的耐摩擦性优异。需要说明的是,碱金属原子的含量的上限相对于Si优选200,000ppm、特别优选100,

000ppm。

[0444] 作为含有碱金属原子的硅氧化物的制造方法,可举出将二氧化硅添加到含有碱金属源的水溶液中并搅拌、去除水的方法。作为二氧化硅,优选二氧化硅凝胶等多孔二氧化硅。作为含有碱金属源的水溶液,可举出碱金属氢氧化物水溶液、碱金属碳酸盐水溶液等。另外,也可以由上述(a1)的硅氧化物层形成用的涂布液制造含有碱金属原子的硅氧化物。

[0445] 另外,也可以使用下述物质作为含有碱金属原子的硅氧化物:由硅酸钠等碱金属硅酸盐制造的、含有碱金属原子的多孔二氧化硅凝胶;进一步使包含碱金属源的水溶液浸渗至该多孔二氧化硅凝胶中并进行干燥、焙烧而得到的含有碱金属原子的多孔二氧化硅凝胶;等。含有碱金属原子的硅氧化物可以使用市售品,可举出M.S.GEL(商品名:AGC SI-TECH CO.,LTD.制)等由硅酸钠制造的多孔球状二氧化硅凝胶。

[0446] 含有碱金属原子的硅氧化物的形状没有限制,作为其具体例,可举出粉体、微珠、粒料、碎玻璃。从作为蒸镀源等容易使用的方面出,优选微珠、粒料及碎玻璃。粒料的制造方法没有限制,例如可举出将粉体压粉成形而制成粒料状成形体的方法。粒料状成形体的大小没有特别限定,若小则在涂布时过度飞散而不优选,因此例如优选直径1cm以上。作为碎玻璃的制造方法,可举出用刀具将添加钙而玻璃化的物质切断、粉碎的方法。

[0447] (b)

[0448] 形成含有碱金属原子的硅氧化物层后,在其露出面形成由化合物(1)的水解缩合物形成的拒水拒油层。作为其方法,可举出干式涂布或湿式涂布。需要说明的是,带硅氧化物层的基材中的硅氧化物层的露出面是指形成有拒水拒油层的硅氧化物层表面。

[0449] (干式涂布)

[0450] 作为干涂法的具体例,可举出真空蒸镀法、CVD法、溅射法,从抑制化合物(1)的分解的方面、及装置的简便性的方面出发,优选真空蒸镀法。

[0451] 真空蒸镀时的温度优选20~300℃、特别优选30~200℃。

[0452] 真空蒸镀时的压力优选 $1 \times 10^{-1}$ Pa以下、特别优选 $1 \times 10^{-2}$ Pa以下。

[0453] 在干式涂布中,可以单独使用1种化合物(1),可以以2种以上化合物(1)的混合物的形式使用,也可以以包含化合物(1)和其他成分(其中,不包括溶剂。)的组合物的形式使用。

[0454] (湿式涂布)

[0455] 作为湿涂法的具体例,可举出旋涂法、擦涂法、喷涂法、刮涂法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法。

[0456] 在湿式涂布中,使用拒水拒油层形成用涂布液。

[0457] 拒水拒油层形成用涂布液为包含化合物(1)和溶剂的溶液或分散液。

[0458] 作为溶剂,优选有机溶剂。有机溶剂可以为氟系有机溶剂、可以为非氟系有机溶剂,也可以包含两溶剂。

[0459] 作为氟系有机溶剂,可举出氟化烷烃、氟化芳香族化合物、氟烷基醚、氟化烷基胺、氟醇等。

[0460] 作为非氟系有机溶剂,优选仅由氢原子及碳原子形成的化合物、和仅由氢原子、碳原子及氧原子形成的化合物,可举出烃系有机溶剂、醇系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂。

[0461] 拒水拒油层形成用涂布液除了具有化合物(1)及溶剂以外,也可以在不损害本发明效果的范围内包含其他成分、杂质(化合物(1)的制造工序中生成的副产物等)。

[0462] 作为其他成分,例如,可举出促进水解性甲硅烷基的水解和缩合反应的酸催化剂、碱性催化剂等公知的添加剂。

[0463] 拒水拒油层形成用涂布液的固体成分浓度优选0.001~10质量%、特别优选0.01~1质量%。拒水拒油层形成用涂布液的固体成分浓度是根据加热前的拒水拒油层形成用涂布液的质量和利用120℃的对流式干燥机加热4小时后的质量算出的值。

[0464] (后处理)

[0465] (b)中,为了提高拒水拒油层的耐摩擦性,根据需要,可以进行用于促进化合物(1)与硅氧化物层的反应的操作。作为该操作,可举出加热、加湿、光照射等。例如,在具有水分的大气中对形成有拒水拒油层的带硅氧化物层的基材进行加热,可以促进水解性甲硅烷基向硅烷醇基的水解反应、由硅烷醇基的缩合反应引起的硅氧烷键的生成、硅氧化物层的表面的硅烷醇基、OM基与含氟化合物的硅烷醇基的缩合反应等反应。

[0466] 表面处理后,可以根据需要去除拒水拒油层中的未与其他化合物、硅氧化物层化学键合的化合物。作为具体的方法,例如,可举出对拒水拒油层冲洗溶剂的方法、用浸透了溶剂的布擦拭的方法等。

[0467] 实施例

[0468] 以下,举出例子详细地对本发明进行说明。例1-1~例1-12、例1-14~例1-25及例2-1~例2-9为实施例,例1-13及例2-10为比较例。但本发明不限于这些例子。

[0469] [物性及评价]

[0470] (数均分子量)

[0471] 含氟化合物的数均分子量通过利用 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$ 、将末端基团作为基准求出氧全氟亚烷基的数量(平均值)来算出。末端基团例如为式(1)中的A或 $\text{Si}(\text{R})_n\text{X}_{3-n}$ 。

[0472] (硅氧化物层的厚度)

[0473] 硅氧化物层的厚度利用光谱椭偏仪(大塚电子株式会社制FE-3000)来测定。

[0474] (TOF-SIMS)

[0475] 硅氧化物层中,自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值使用飞行时间型二次离子质谱(TOF-SIMS)装置、按照以下的步骤来求出。

[0476] (I)首先,准备钠浓度定量用的标准试样。准备与作为评价对象的硅氧化物层为相同组成的石英玻璃基板,向该基板离子注入钠,作为标准试样。离子注入中使用中电流离子注入装置(ULVAC公司制IMX-3500RS),将能量设为110keV,将钠注入量设为 $6.0 \times 10^{14}$ ions/cm<sup>2</sup>。

[0477] (II)接着,将评价对象的带硅氧化物层的基材和(I)中制作的标准试样同时向TOF-SIMS装置内搬运,按顺序进行基于离子溅射的TOF-SIMS深度方向分析,获得溅射时间(横轴)与 $^{23}\text{Na}^+$ 及 $^{28}\text{Si}^+$ 的强度(纵轴)的分布。

[0478] 接着,将所得分布的横轴的溅射时间使用标准试样的深度转换为深度。需要说明的是,标准试样的深度使用触针式表面形状测定器(ULVAC公司制Dektak150)进行测定。

[0479] 接着,将所得分布的纵轴的强度,使用由标准试样求出的溅射离子的溅射速率(0.0282nm/秒)及标准试样的深度方向分布算出的RSF( $2.8182 \times 10^{20}$ )。也称为相对灵敏度因

子,Relative Sensitivity Factor的缩写)转换为钠浓度,得到硅氧化物层的钠浓度的深度方向分布。

[0480] 这次使用的TOF-SIMS的分析条件如下。

[0481] TOF-SIMS装置:ION-TOFGmbH公司制TOF.SIMS5、

[0482] 一次离子种: $\text{Bi}_1^+$ 、

[0483] 一次离子加速电压:25keV、

[0484] 一次离子电流值:1pA(at 10kHz)、

[0485] 一次离子光栅尺寸: $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、

[0486] 一次离子聚束:有、

[0487] 循环时间:100 $\mu\text{s}$ 、

[0488] 像素数: $128 \times 128$ pixels、

[0489] 溅射离子种: $\text{C}_{60}^{++}$ 、

[0490] 溅射的加速电压:10keV、

[0491] 溅射的电流值:1nA(at10kHz)、

[0492] 溅射离子的光栅尺寸: $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ 、

[0493] 每1次的溅射时间:1.634秒、

[0494] 真空度: $5.0 \times 10^{-6}$ mbar(实施对测定室内的氧流通)、

[0495] Na二次离子质量数:23、

[0496] Si二次离子质量数:28、

[0497] 中和枪:有。

[0498] (III)最后,根据(II)中得到的硅氧化物层的钠浓度的深度方向分布,算出硅氧化物层中自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1nm以上且0.3nm以下的区域中的钠浓度的平均值。需要说明的是,钠浓度的深度方向分布中,0.1nm以上且0.3nm以下的区域内标记(plot)的点数为4点。钠浓度的平均值作为该4点的平均值而求出。在上述的条件下进行测定时,自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1nm以上且0.3nm以下的区域中能够存在4点标记。

[0499] 在利用离子溅射进行TOF-SIMS深度方向分析之前,理想的是硅氧化物层露出。即,在硅氧化物层的表面存在拒水拒油层的情况、表面污染明显进行的情况下,优选去除这些。作为去除方法,可举出氧等离子体灰化处理、紫外线(UV)臭氧处理等。这些根据拒水拒油层的厚度、表面污染的程度,最好实施两者。

[0500] 本实施例中,实施氧等离子体灰化处理后,进行UV臭氧处理。氧等离子体灰化处理中,使用低温灰化装置(Yanaco分析工业株式会社制LTA-102型)。处理条件为高频输出:50W、氧流量:50mL/分钟、处理时间:60分钟。UV臭氧处理中,使用紫外线照射装置(SenEngineering公司制PL30-200),使用UB2001D-20作为紫外线照射装置电源。处理条件为紫外线波长:254nm、处理时间:10分钟。

[0501] 本实施例由于带硅氧化物层的基材中进行基于离子溅射的TOF-SIMS深度方向分析,因此虽然不必要,但优选在带拒水拒油层的物品中进行基于离子溅射的TOF-SIMS深度方向分析时,使用X射线光电子分光法监测氟的峰,由此确认被去除。

[0502] 需要说明的是,钠以外的碱金属的浓度也与上述钠浓度的测定同样地测定。

[0503] (水接触角)

[0504] 使用接触角测定装置(协和界面科学株式会社制DM-701),在20℃下测定置于拒水拒油层的表面的约2μL的蒸馏水的接触角。在拒水拒油层的表面中不同的5个部位进行测定并算出其平均值,作为初始接触角。接触角的计算中使用2θ法。以下示出判定基准。

[0505] ◎(优):初始接触角为115度以上。

[0506] ○(良):初始接触角为105度以上且不足115度。

[0507] △(可):初始接触角为100度以上且不足105度。

[0508] ×(不可):初始接触角不足100度。

[0509] (耐摩擦性(毛毡摩擦))

[0510] 对拒水拒油层,使用毛毡摩擦试样机,以载荷:9.8N、速度:80rpm使毛毡(尺寸:10mm×10mm×50mm)往返。分别测定拒水拒油层的水接触角能够维持100度以上的最大的往返次数、及能够维持80度以上的最大的往返次数,按照以下的基准判定耐摩擦性。

[0511] <能够维持水接触角100度的毛毡的往返次数>

[0512] ◎(优):往返次数为15,000次以上。

[0513] ○(良):往返次数为10,000次以上且不足15,000次。

[0514] △(可):往返次数为5,000次以上且不足10,000次。

[0515] ×(不可):往返次数不足5,000次。

[0516] <能够维持水接触角80度的毛毡的往返次数>

[0517] ◎(优):往返次数为25,000次以上。

[0518] ○(良):往返次数为15,000次以上且不足25,000次。

[0519] △(可):往返次数为8,000次以上且不足15,000次。

[0520] ×(不可):往返次数不足8,000次。

[0521] [合成例1]

[0522] 根据国际公开第2017/038832号的例3中记载的方法,得到化合物(1-1A)。

[0523]  $\text{CF}_3 - (\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{x3} (\text{OCF}_2\text{CF}_2) - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2$  (1-1A)

[0524] 单元数x3的平均值:13、化合物(1-1A)的Mn:5,020、化合物(1-1A)中与述式(1)的(OX)<sub>m</sub>相当的部分的Mn:4,600

[0525] [合成例2]

[0526] 根据国际公开第2017/038830号的例11中记载的方法,得到化合物(1-1B)。

[0527]  $\text{CF}_3 - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n (\text{OCF}_2\text{CF}_2) - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{C}(\text{O})\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$  (1-1B)

[0528] 单元数n的平均值:13、化合物(1-1B)的Mn:5,400、化合物(1-1B)中与述式(1)的(OX)<sub>m</sub>相当的部分的Mn:4,600

[0529] [合成例3]

[0530] 根据日本特许第5761305号的合成例15中记载的方法,得到化合物(1-1C)。

[0531]  $\text{CF}_3 (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{15} (\text{OCF}_2)_{16} \text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$  (1-1C)

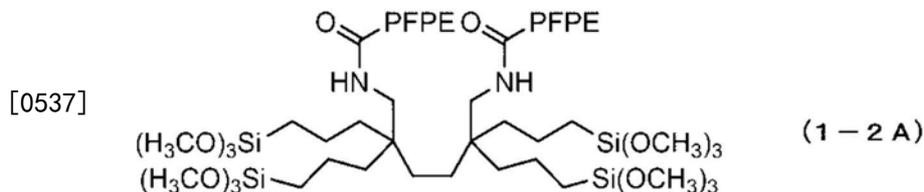
[0532] 化合物(1-1C)的Mn:3,600、化合物(1-1C)中与上述式(1)的(OX)<sub>m</sub>相当的部分的Mn:2,900

[0533] [合成例4]

[0534] 根据国际公开第2017/187775号的例16,得到化合物(1-2A)。

[0535] 需要说明的是,式(1-2A)中的“PFPE”所示的基团为 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{x3}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 。需要说明的是,式中,单元数X3的平均值为13。

[0536] 化合物(1-2A)的Mn:10,100、化合物(1-2A)中与述式(1)的 $(\text{OX})_m$ 相当的部分的Mn:9,200

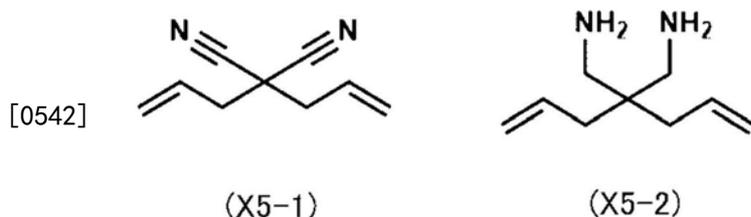


[0538] [合成例5]

[0539] 通过以下的步骤合成化合物(1-2B)。

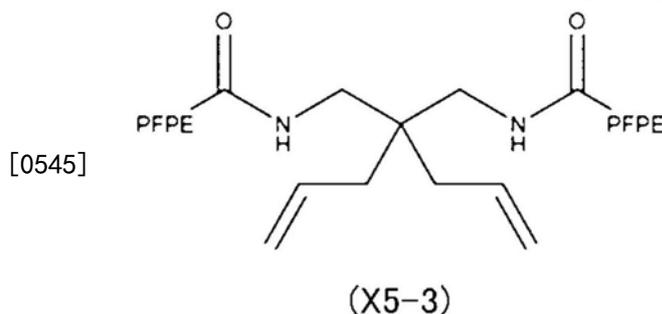
[0540] 在经氮置换的反应器内,将在氮置换盒中称量的NaH 21.8g投入到经脱水的THF(四氢呋喃)100g中,在冰浴中搅拌,添加经脱水的THF的溶解有丙二腈的50质量%丙二腈溶液40g后,加入烯丙基溴80.6g,在冰浴中搅拌4小时。加入稀盐酸水溶液,反应停止后、用水及饱和食盐水进行清洗,回收有机相。用蒸发仪将回收的溶液浓缩,得到粗产物。将粗产物在硅胶柱色谱中展开,分取化合物(X5-1)42g。

[0541] 在经氮置换的容量300mL的茄形烧瓶内,加入31.1g  $\text{LiAlH}_4$ 、经脱水的THF 100g,在冰浴中搅拌直至为 $0^\circ\text{C}$ 。缓慢滴加化合物(X5-1)40g。通过薄层色谱确认化合物(X5-1)的消失后,向反应粗液中缓慢加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 而进行猝灭后,用硅藻土进行过滤,用水及饱和食盐水进行清洗。将回收的有机层减压馏去,利用柱层析进行纯化,得到化合物(X5-2)32.5g。



[0543] 在50mL的茄形烧瓶中,加入化合物(X5-2)0.4g及27g  $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ ,进行12小时搅拌。根据NMR确认化合物(X5-2)全部转化为化合物(X5-3)。另外,生成了作为副产物的甲醇。用9.0g AE-3000将得到的溶液稀释,用硅胶柱色谱进行纯化,得到化合物(X5-3)16.3g。

[0544] 需要说明的是,下式中,PFPE为 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 。

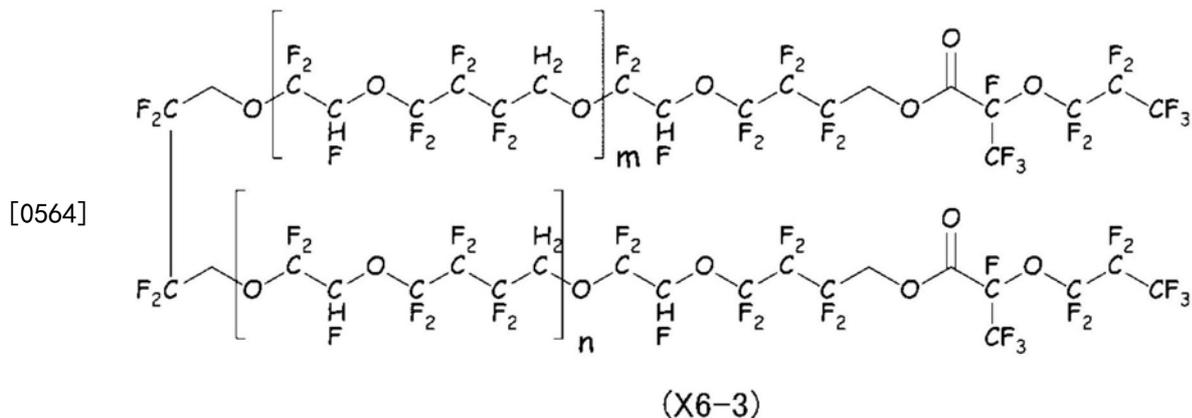




[0561] 单元数m+n的平均值:10。

[0562] (合成例6-3)

[0563] 在连接有回流冷凝器的50mL的茄形烧瓶中,加入合成例6-2中得到的化合物(X6-2) 20g、氟化钠的粉末2.4g、20g AC-2000、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  18.8g。在氮气气氛下、于50℃进行24小时搅拌。冷却至室温后,利用加压过滤机将氟化钠粉末去除后,将过剩的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 和AC-2000减压馏去,得到化合物(X6-3) 24g。



[0565] 化合物(X6-3)的NMR谱;

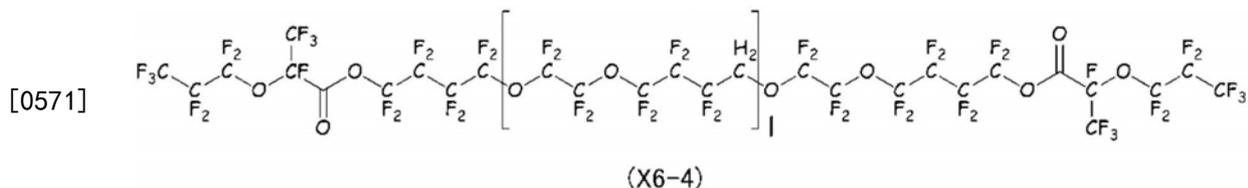
[0566]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准:四甲基硅烷(TMS))  $\delta$  (ppm) :6.0 (12H) 、5.0 (4H) 、4.6 (20H) 、4.2 (4H) 。

[0567]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -79 (4F) 、-81 (6F) 、-82 (6F) 、-85 (24F) 、-90 (24F) 、-119 (4F) 、-120 (20F) 、-122 (4F) 、-126 (24F) 、-129 (4F) 、-131 (2F) 、-144 (12F) 。

[0568] 单元数m+n的平均值:10。

[0569] (合成例6-4)

[0570] 在500mL的镍制反应器中,放入 $\text{C1CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C1}$  (以下记为“CFE-419”) 250mL,使氮气鼓泡。氧气浓度充分降低后,使经氮气稀释的20体积%的氟气进行1小时鼓泡。用6小时投入合成例6-3中得到的化合物(X6-3)的CFE-419溶液(浓度:10质量%、化合物(X6-3):24g)。以使氟气的导入速度(mol/小时)与化合物(X6-3)中的氢原子的导入速度(mol/小时)的比成为2:1的方式进行控制。化合物(X6-3)的投入结束后,断续地投入苯的CFE-419溶液(浓度:0.1质量%、苯:0.1g)。苯的投入结束后,使氟气进行1小时鼓泡,最后用氮气对反应器内充分进行置换。将溶剂馏去,得到化合物(X6-4) 25.3g。



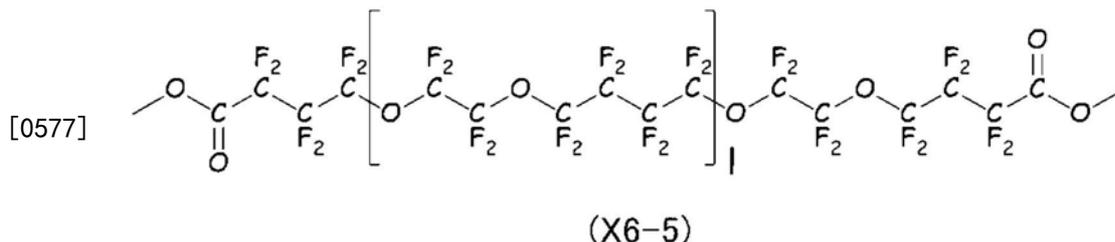
[0572] 化合物(X6-4)的NMR谱;

[0573]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -79 (4F) 、-81 (6F) 、-82 (6F) 、-83 (48F) 、-87 (44F) 、-124 (48F) 、-129 (4F) 、-131 (2F) 。

[0574] 单元数l的平均值:10。

[0575] (合成例6-5)

[0576] 在50mL的茄形烧瓶中,放入合成例6-4中得到的化合物(X6-4) 25.3g、氟化钠2.2g、25mL AC-2000,在冰浴中搅拌。放入甲醇1.7g,在25℃下进行1小时搅拌。过滤后,利用柱层析对滤液进行纯化。得到化合物(X6-5) 15g。



[0578] 化合物(X6-5)的NMR谱;

[0579]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准:四甲基硅烷(TMS))  $\delta$  (ppm) : 4.2 (6H)。

[0580]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFC}_1_3$ )  $\delta$  (ppm) : -83 (44F)、-87 (44F)、-119 (4F)、-124 (44F)。

[0581] 单元数1的平均值:11。

[0582] (合成例6-6)

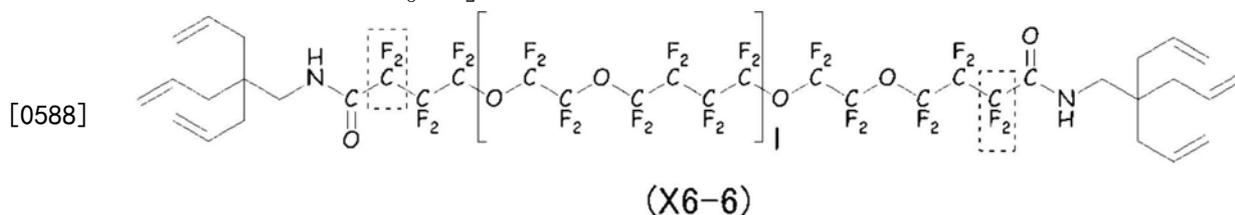
[0583] 在50mL的茄形烧瓶中,放入合成例6-5中得到的化合物(X6-5) 15g、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  3.2g、15mL AC-2000,在0℃下进行24小时搅拌。利用柱层析对反应粗液进行纯化,分为3种包含目标物的馏分。其中化合物(X6-6)一共得到11.2g。将3种各个馏分记为(C4-6a)、(C4-6b)、(C4-6c)。

[0584] 馏分(C4-6a)~(C4-6c)中,包含化合物(X6-6)及化合物(X6-7)。然后,使用各馏分、通过 $^{19}\text{F-NMR}$ 求出比( $\text{CF}_3/\text{CF}_2$ )。需要说明的是,比中的 $\text{CF}_3$ 是指位于化合物(X6-7)的一个末端的 $-\text{CF}_3$ 基团(式中的虚线框内的 $-\text{CF}_3$ 基)的摩尔数,在 $^{19}\text{F-NMR}$ 中在-85~-87ppm观测到。另外,比中的 $\text{CF}_2$ 是指位于化合物(X6-7)的一个末端附近的 $-\text{CF}_2$ -基团(式中的虚线框内的 $-\text{CF}_2$ -基)和位于化合物(X6-6)的两末端的附近的 $-\text{CF}_2$ -基团(式中的虚线框内的 $-\text{CF}_2$ -基)的合计摩尔数,在 $^{19}\text{F-NMR}$ 中在-120ppm观测到。

[0585] 馏分(C4-6a)中的 $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.11$

[0586] 馏分(C4-6b)中的 $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.06$

[0587] 馏分(C4-6c)中的 $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.05$

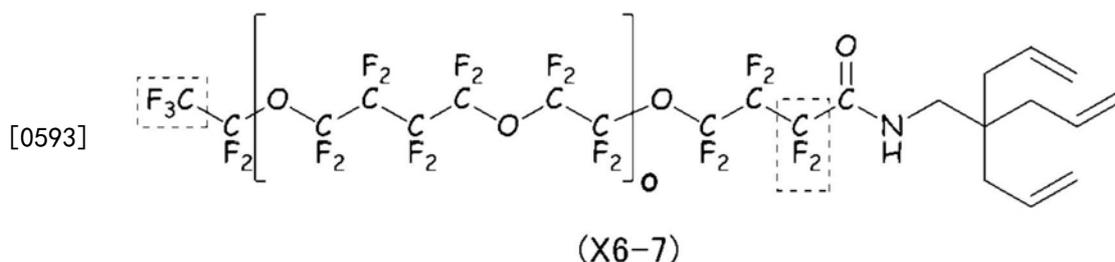


[0589] 化合物(X6-6)的NMR谱;

[0590]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准:四甲基硅烷(TMS))  $\delta$  (ppm) : 6.1 (6H)、5.2 (12H)、3.4 (4H)、2.1 (12H)。

[0591]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFC}_1_3$ )  $\delta$  (ppm) : -83 (44F)、-87 (44F)、-120 (4F)、-124 (44F)。

[0592] 单元数1的平均值:11。



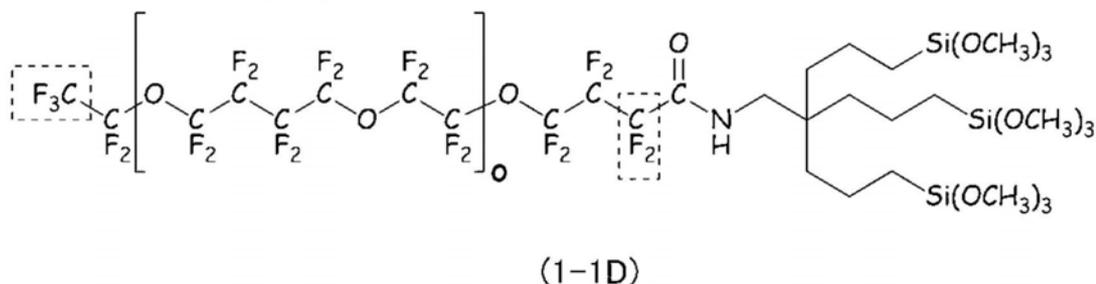
[0594] (合成例6-7)

[0595] 在50mL的茄形烧瓶中,放入合成例6-6中得到的馏分(C4-6a) 1g、三甲氧基硅烷 0.21g、苯胺0.001g、1.0g AC-6000、铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物 0.0033g,在25℃下搅拌一夜。将溶剂等减压馏去,得到混合物(M1) 1.2g。

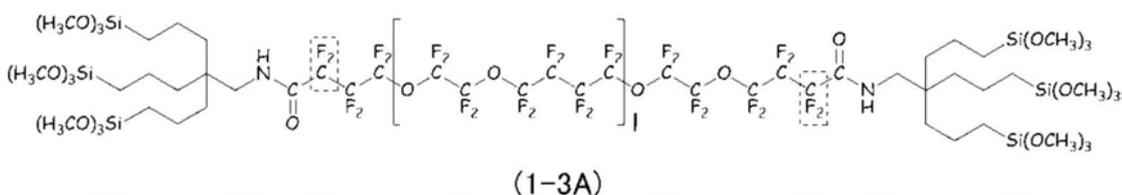
[0596] 需要说明的是,混合物(M1)中包含化合物(1-1D)及化合物(1-3A)。

[0597] 使用混合物(M1),通过<sup>19</sup>F-NMR利用与合成例6-6同样的方法求出比(CF<sub>3</sub>/CF<sub>2</sub>)。式中的虚线框内的基团是成为<sup>19</sup>F-NMR的测定对象的基团。

[0598] 混合物(M1)中的CF<sub>3</sub>/CF<sub>2</sub>=0.11



[0599]



[0600] 化合物(1-3A)的NMR谱;

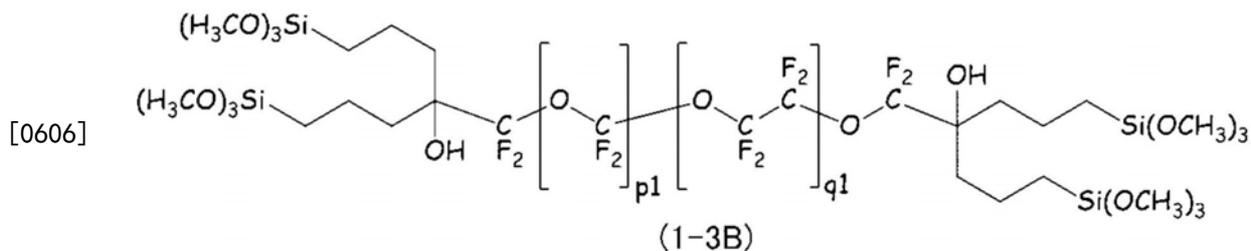
[0601] <sup>1</sup>H-NMR (300.4MHz、溶剂:CDCl<sub>3</sub>、基准:四甲基硅烷(TMS)) δ(ppm): 3.6(54H)、3.4(4H)、1.3(24H)、0.9(12H)。

[0602] <sup>19</sup>F-NMR (282.7MHz、溶剂:CDCl<sub>3</sub>、基准:CFC1<sub>3</sub>) δ(ppm): -83(44F)、-87(44F)、-120(4F)、-124(44F)。

[0603] 单元数m+n的平均值:10、化合物(1-3A)的Mn:5,200、化合物(1-3A)中与上述式(1)的(OX)<sub>m</sub>相当的部分的Mn:4,100

[0604] [合成例7]

[0605] 根据日本特开2015-199906号公报的实施例4,得到化合物(1-3B)。

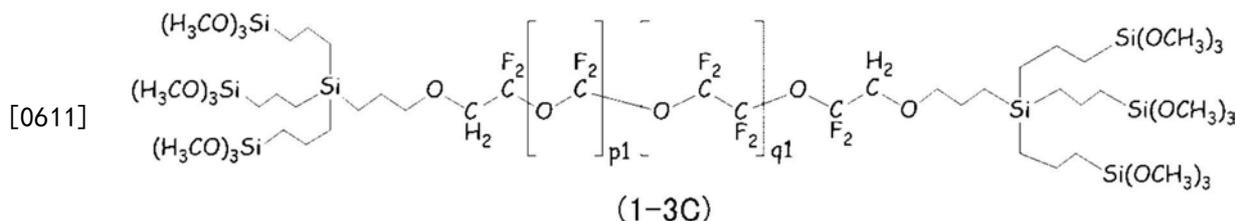


[0607] 上述式 (1-3B) 中,  $p_1:q_1 \approx 47:53$ ,  $p_1+q_1 \approx 43$ 。

[0608] 化合物 (1-3B) 的  $M_n:4,800$ 、化合物 (1-3B) 中与上述式 (1) 的  $(OX)_m$  相当的部分的  $M_n:4,090$

[0609] [合成例8]

[0610] 使用日本特开2015-037541号公报的0048段中记载的化合物作为化合物 (1-3C)。



[0612] 上述式 (1-3C) 中,  $p_1/q_1 = 1.0$ ,  $p_1+q_1 \approx 45$ 。

[0613] 化合物 (1-3C) 的  $M_n:5,390$ 、化合物 (1-3C) 中与上述式 (1) 的  $(OX)_m$  相当的部分的  $M_n:4,360$

[0614] [合成例9]

[0615] 利用柱层析对按照上述“合成例6-5”得到的化合物 (X6-5) 10g进行纯化。对纯化物进行NMR分析,确认未检测到源自  $CF_3$  的峰。在100mL圆底烧瓶内放入化合物 (X6-5) 5g、3-氨基丙基三甲氧基硅烷0.61g,在室温下进行3小时搅拌。反应结束后,将未反应物以及副产物减压馏去,得到化合物 (1-3D)。

[0616]  $(CH_3O)_3Si-C_3H_6-NH-C(O)-C_3F_6OC_2F_4-(OC_4F_8-OC_2F_4)_n-OC_2F_4O-(C_2F_4O-C_4F_8O)_m-C_2F_4OC_3F_6-C(O)NH-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$  (1-3D)

[0617] 化合物 (1-3D) 的  $M_n:5,390$ 、化合物 (1-3D) 中与上述式 (1) 的  $(OX)_m$  相当的部分的  $M_n:5,000$

[0618] [合成例10]

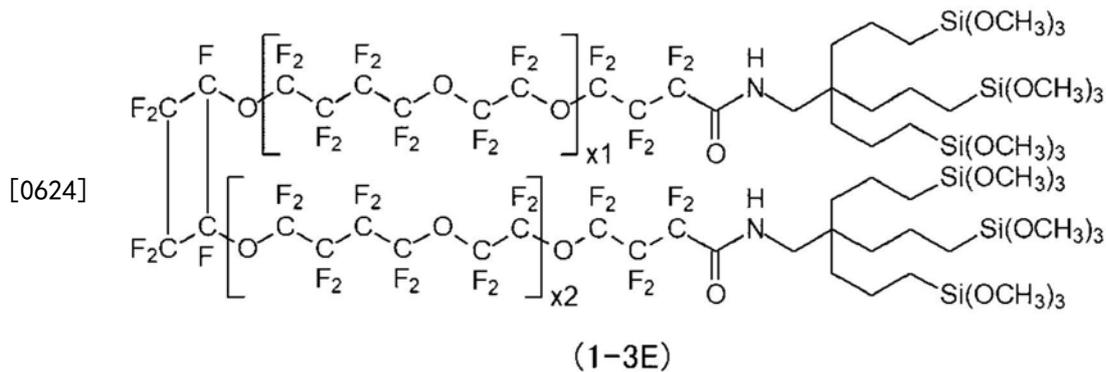
[0619] 根据国际公开第2017-038832号的例10,得到化合物 (2-1A)。

[0620]  $CF_3-(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{13}OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  (2-1A)

[0621] 化合物 (2-1A) 的  $M_n:4,870$ 、化合物 (2-1A) 中与上述式 (1) 的  $(OX)_m$  相当的部分的  $M_n:4,600$

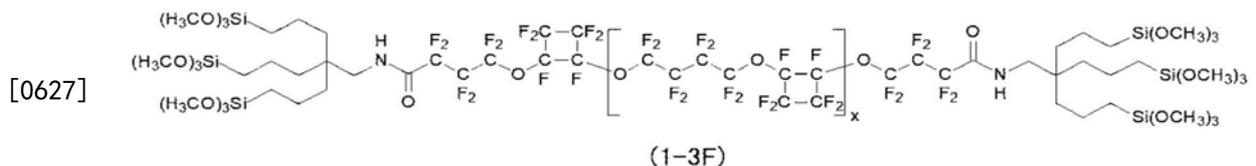
[0622] [合成例11]

[0623] 根据国际公开第2020-162371号的例1,得到化合物 (1-3E)。 $x_1+x_2$ 的平均值:10。



[0625] [合成例11]

[0626] 根据国际公开第2020-162371号的例4,得到化合物(1-3F)。x1+x2的平均值:10。



[0628] [合成例12]

[0629] 根据国际公开第2020-166488号的例1(混合物(CB-1a)),得到混合物(M2)。

[0630] [合成例13]

[0631] 根据国际公开第2020-166488号的例3(混合物(CC-1a)),得到混合物(M3)。

[0632] [合成例14]

[0633] 将1-1A和1A-2以质量比5:5混合,得到混合物(M4)。

[0634] 将1-1A和1-3F以质量比5:5混合,得到混合物(M5)。

[0635] 将1-1B和1-3E以质量比7:3混合,得到混合物(M6)。

[0636] 将1-1B和1-3E以质量比5:5混合,得到混合物(M7)。

[0637] 将1-1B和1-3E以质量比3:7混合,得到混合物(M8)。

[0638] 将1-1B和1-3E以质量比1:9混合,得到混合物(M9)。

[0639] [例1-1]

[0640] 在5质量%的硅酸钠水溶液(昭和化学株式会社制3号硅酸钠溶液)20g中加入阳离子交换树脂(三菱化学株式会社制SK1B)12g,进行10分钟搅拌。通过过滤将阳离子交换树脂去除,得到硅酸水溶液。在异丙醇4.75g中加入硅酸水溶液0.25g,得到硅氧化物层形成用涂布液1(固体成分浓度(SiO<sub>2</sub>换算):0.25质量%)。

[0641] 对硅氧化物层形成用涂布液1进行下述测定,结果确认,得到相对于Si具有钠300ppm、锂0ppm、钾0ppm、铷0ppm、铯0ppm的硅氧化物粉末。

[0642] (测定方法)

[0643] 将硅氧化物层形成用涂布液1在150℃下干燥,将有机溶剂和水去除,得到硅氧化物粉末。通过ICP发射光谱分析(Hitachi High-Tech Science Corporation制SPS5520)对硅氧化物粉末中包含的钠、锂、钾、铷及铯相对于Si的含量进行测定。

[0644] 使用高频电源(春日电机株式会社制CG102A),在80V、3.5A的条件下对玻璃基材(AGC株式会社制Dragontrail(注册商标))的一个表面进行电晕放电处理。

[0645] 通过旋涂法在转速:3,000rpm、旋转时间:20秒钟的条件下,将硅氧化物层形成用

涂布液1涂布于玻璃基材的经电晕放电处理的面,形成湿式膜。对湿式膜在焙烧温度:550℃、焙烧时间:30分钟的条件下进行焙烧,制造具有厚度约10nm的硅氧化物层的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0646] 通过TOF-SIMS,对得到的硅氧化物层求出自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值。将结果示于表1-1。

[0647] 在真空蒸镀装置(ULVAC KIKO, Inc.制VTR-350M)内的钼制舟皿中配置化合物(1-1A)0.5g作为蒸镀源。将上述带硅氧化物层的玻璃基材配置在真空蒸镀装置内,对真空蒸镀装置内进行排气直至为 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下的压力。将上述舟皿加热至300℃,使化合物(1-1A)真空蒸镀于硅氧化物层,形成厚度10nm的蒸镀膜。

[0648] 将形成有蒸镀膜的玻璃基材在温度:25℃、湿度:40%的条件下放置一夜,形成厚度10nm的拒水拒油层。

[0649] 对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0650] [例1-2]

[0651] M.S.GEL-D-100-60A(商品名、AGC SI-TECH CO., LTD.制。通过静水压压制(180MPa下1分钟)对平均粒径50~300 $\mu$ m的球状多孔二氧化硅凝胶。以下称为“MS凝胶”。)进行成形,得到成形体。

[0652] 需要说明的是,通过ICP发射光谱分析(Hitachi High-Tech Science Corporation制SPS5520)对MS凝胶测定钠相对于Si的含量,结果为23ppm。另外,锂的含量为0ppm、钾的含量为0ppm、铷的含量为0ppm、铯的含量为0ppm。

[0653] 在真空蒸镀装置(ULVAC KIKO, Inc.制VTR-350M)内的钼制舟皿配置得到的成形体作为蒸镀源。将与例1-1同样的实施了电晕放电处理的玻璃基材配置于真空蒸镀装置内,对真空蒸镀装置内进行排气直至为 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下的压力。将上述舟皿加热至1,000℃,使硅氧化物真空蒸镀于玻璃基材的经电晕放电处理的面,制造具有厚度10nm的硅氧化物层的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0654] 通过TOF-SIMS对得到的硅氧化物层求出自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值。将结果示于表1-1。

[0655] 使用这样得到的带硅氧化物层的玻璃基材,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-2的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0656] [例1-3]

[0657] 使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-3的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0658] [例1-4]

[0659] 将形成硅氧化物层时的焙烧温度变更为250℃,使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-4的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0660] [例1-5]

[0661] 使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同

样地操作,形成例1-5的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0662] [例1-6]

[0663] 参考例1-2中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1nm~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表1-1的值,得到例1-6的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0664] 使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-2的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-6的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0665] [例1-7~例1-10]

[0666] 参考例1-1中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1nm~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表1-1的值,得到例1-7~例1-10的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0667] 使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-7~例1~10的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0668] [例1-11]

[0669] 参考例1-2中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表1-1的值,得到例1-11的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0670] 使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-2的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-11的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0671] [例1-12~例1-13]

[0672] 参考例1-1中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表1-1的值,得到例1-12~例1-13的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0673] 使用表1-1中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-12~例1~13的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-1。

[0674] [例1-14~例1-25]

[0675] 参考例1-1中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1nm~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表1-2的值,得到例1-14~例1-25的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0676] 使用表1-2中记载的含氟化合物,除此以外,与例1-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例1-14~例1-25的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表1-2。

[0677] [表1-1]

	硅氧化物层	拒水拒油层			
	深度 0.1~0.3nm 的区域的碱金属 浓度的平均值 [atoms/cm <sup>3</sup> ]	含氟化合物的种类	初始 接触角	耐摩擦性	
				水接触角 100度	水接触角 80度
例1-1	2.8x10 <sup>20</sup>	1-1A	◎	◎	○
例1-2	4.6x10 <sup>19</sup>	1-1A	◎	◎	○
例1-3	2.9x10 <sup>20</sup>	1-1B	◎	◎	○
例1-4	2.1x10 <sup>20</sup>	1-1C	◎	◎	○
例1-5	2.7x10 <sup>20</sup>	1-2A	◎	○	◎
例1-6	5.0x10 <sup>19</sup>	1-2A	◎	○	◎
例1-7	3.0x10 <sup>20</sup>	1-2B	◎	○	○
例1-8	2.9x10 <sup>20</sup>	M1 (1-3A和1-1D)	○	○	◎
例1-9	2.4x10 <sup>20</sup>	1-3B	○	△	◎
例1-10	2.8x10 <sup>20</sup>	1-3C	○	△	◎
例1-11	5.1x10 <sup>19</sup>	1-3C	○	△	◎
例1-12	2.8x10 <sup>20</sup>	1-3D	○	△	○
例1-13	3.1x10 <sup>20</sup>	2-1A	◎	×	×

[0678]

[0679] [表1-2]

	硅氧化物层	拒水拒油层			
	深度 0.1~0.3nm 的区域的碱金属 浓度的平均值 [atoms/cm <sup>3</sup> ]	含氟化合物的种类	初始 接触角	耐摩擦性	
				水接触角 100度	水接触角 80度
例1-14	$5.5 \times 10^{19}$	1-3E	○	○	⊙
例1-15	$1.1 \times 10^{22}$	1-3E	○	○	⊙
例1-16	$9.0 \times 10^{21}$	1-3F	○	○	⊙
例1-17	$2.2 \times 10^{23}$	1-3F	○	○	⊙
[0680] 例1-18	$4.4 \times 10^{22}$	M2	○	○	⊙
例1-19	$8.2 \times 10^{21}$	M3	○	△	⊙
例 1-20	$5.5 \times 10^{21}$	M4	⊙	○	⊙
例 1-21	$7.7 \times 10^{23}$	M5	⊙	○	⊙
例 1-22	$7.1 \times 10^{23}$	M6	⊙	⊙	○
例 1-23	$8.0 \times 10^{22}$	M7	⊙	○	⊙
例 1-24	$8.5 \times 10^{22}$	M8	○	⊙	⊙
例 1-25	$7.5 \times 10^{22}$	M9	○	○	⊙

[0681] [例2-1]

[0682] 参考例1-1中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1nm~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表2的值,得到例2-1的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0683] 对于经干燥的洁净的玻璃基板,将化合物(1-1A)和作为液体介质的AC-6000混合而制备固体成分浓度0.1%的涂布液。使用喷涂装置(Nordson Corporation制),涂布涂布液,由此在硅氧化物层的表面形成涂布膜。将形成有涂布膜的基材在120℃下进行60分钟焙烧,形成拒水拒油层。

[0684] 对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表2。

[0685] [例2-2]

[0686] 将形成硅氧化物层时的焙烧温度变更为250℃,除此以外,与例1-1同样地操作,得到例2-2的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0687] 使用表2中记载的含氟化合物,除此以外,与例2-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例2-2的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表2。

[0688] [例2-3~例2-10]

[0689] 参考例1-1中的带硅氧化物层的玻璃基材的制造方法,调整硅氧化物层的制造条件以使深度0.1nm~0.3nm的区域中的钠浓度的平均值成为表1-1的值,得到例2-3~例2-10的带硅氧化物层的玻璃基材。

[0690] 使用表2中记载的含氟化合物,除此以外,与例2-1的拒水拒油层的制造方法同样地操作,形成例2-3~例2-10的拒水拒油层。对拒水拒油层评价初始的水的接触角及耐摩擦性。将结果示于表2。

[0691] [表2]

	硅氧化物层	拒水拒油层			
	深度0.1~0.3nm 的区域的碱金属 浓度的平均值 [atoms/cm <sup>3</sup> ]	含氟化合物的种类	初始 接触角	耐摩擦性	
				水接触角 100度	水接触角 80度
例2-1	2.6×10 <sup>20</sup>	1-1A	◎	◎	○
例2-2	1.8×10 <sup>20</sup>	1-1B	◎	◎	○
例2-3	2.6×10 <sup>20</sup>	1-1C	◎	◎	○
[0692] 例2-4	2.6×10 <sup>20</sup>	1-2A	◎	○	○
例2-5	3.0×10 <sup>20</sup>	1-2B	◎	○	○
例2-6	2.8×10 <sup>20</sup>	M1 (1-3A和1-1D)	○	○	◎
例2-7	2.4×10 <sup>20</sup>	1-3B	○	△	◎
例2-8	2.4×10 <sup>20</sup>	1-3C	○	△	◎
例2-9	2.2×10 <sup>20</sup>	1-3D	○	△	△
例2-10	2.6×10 <sup>20</sup>	2-1A	◎	×	×

[0693] 如表1-1、表1-2及表2所示,可以确认:使用具有自与拒水拒油层接触的面起的深度为0.1~0.3nm的区域中的碱金属原子的浓度的平均值为 $2.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上的硅氧化物层、并且具有由式(1)所示的含氟化合物的水解缩合物形成的拒水拒油层的带拒水拒油层的物品时,拒水拒油层的耐摩擦性优异(例1-1~例1-12及例2-1~例2-9)。

[0694] 产业上的可利用性

[0695] 本发明的带拒水拒油层的物品可以用于要求赋予拒水拒油性的各种用途中。例如,可以用于触摸面板等显示输入装置;透明的玻璃制或透明的塑料制构件、眼镜用等的镜片、厨房用防污构件;电子设备、热交换器、电池等的拒水防湿构件、防污构件;梳洗用具用防污构件;要求导通并且拒液的构件;热交换机的拒水·防水·滑水用构件;振动筛、料筒

内部等的表面低摩擦用构件等。作为更具体的使用例,可举出显示器的前面保护板、防反射板、偏光板、防眩板、或在它们的表面施加有防反射膜处理而成者、手机(例如,智能电话)、移动信息终端、游戏机、遥控器等机器的触摸面板片、具有触摸面板显示器等用人的手指或手掌进行画面上的操作的显示输入装置的各种设备(例如,用于显示部等的玻璃或薄膜、以及用于显示部以外的外装部分的玻璃或薄膜)。除上述以外,还可举出洗手间、浴室、盥洗室、厨房等用水场所的装饰建材;布线板用防水构件;热交换机的拒水·防水·滑水用构件;太阳能电池的拒水构件;印刷电路板的防水·拒水用构件;电子设备壳体、电子部件用的防水·拒水用构件;送电线的绝缘性提高用构件;各种过滤器的防水·拒水用构件;无线电波吸收材料、吸音材料的防水用构件;浴室、厨房设备、梳洗用具用的防污构件;振动筛、料筒内部等的表面低摩擦用构件;机械部件、真空机器部件、轴承部件、汽车等运输设备用部件;工具等的表面保护用构件。

[0696] 需要说明的是,将2019年10月08日申请的日本专利申请2019-185182号的说明书、权利要求书、摘要及附图的全部内容引用至其中,作为本发明的说明书的公开而并入。

[0697] 附图标记说明

[0698] 10 带拒水拒油层的物品

[0699] 12 基材

[0700] 14 硅氧化物层

[0701] 16 拒水拒油层。

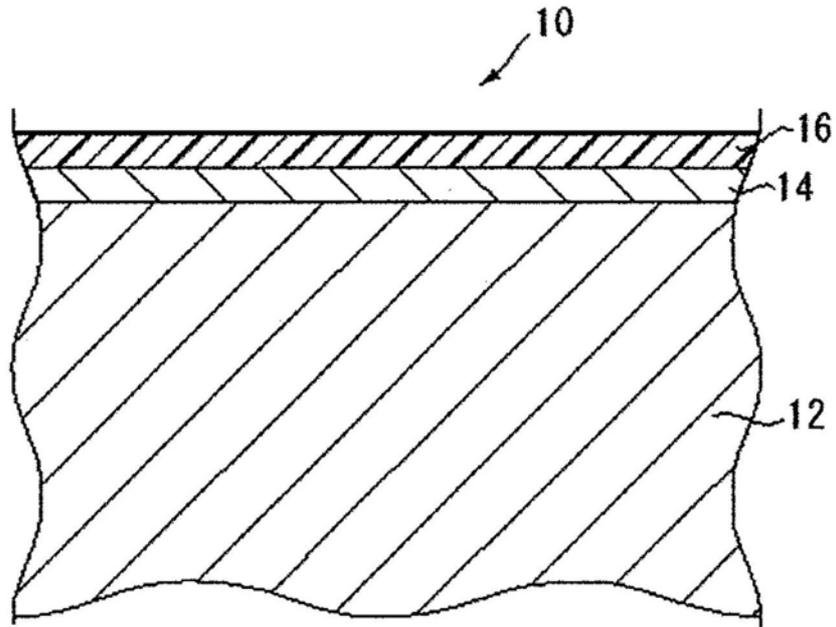


图1