



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113260463 B

(45) 授权公告日 2023.09.22

(21) 申请号 201980086556.8	B32B 9/00 (2006.01)
(22) 申请日 2019.12.23	B32B 27/00 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 113260463 A	B32B 27/30 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.08.13	C03C 17/42 (2006.01)
(30) 优先权数据 2018-242722 2018.12.26 JP	C09K 3/18 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.06.25	C23C 14/06 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2019/050404 2019.12.23	C23C 14/08 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/137992 JA 2020.07.02	C23C 14/24 (2006.01)
(73) 专利权人 AGC株式会社 地址 日本东京都	C23C 14/58 (2006.01)
(72) 发明人 德永能仁 岩桥万江美 小平广和 石关键二 小林大介 富依勇佑	(56) 对比文件
(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	CN 1486354 A, 2004.03.31
(51) Int.Cl.	US 2008081113 A1, 2008.04.03
B05D 3/10 (2006.01)	CN 104284872 A, 2015.01.14
B05D 7/24 (2006.01)	JP 2012031051 A, 2012.02.16
	JP H08296036 A, 1996.11.12
	CN 102471669 A, 2012.05.23
	CN 102741048 A, 2012.10.17
	CN 105102505 A, 2015.11.25
	CN 102628158 A, 2012.08.08
	CN 104870183 A, 2015.08.26
	CN 108463491 A, 2018.08.28
	JP 2000302972 A, 2000.10.31
	CN 1723237 A, 2006.01.18
	审查员 王莉
	权利要求书2页 说明书50页 附图1页

(54) 发明名称  
带拒水拒油层的基材、蒸镀材料和带拒水拒油层的基材的制造方法

~5。

(57) 摘要  
提供一种拒水拒油层的耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材、蒸镀材料和带拒水拒油层的基材的制造方法。本发明的带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层，拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成，基底层包含氧化物，所述氧化物包含硅和碱土金属元素，基底层中的碱土金属的摩尔浓度相对于基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005

CN 113260463 B

1. 一种带拒水拒油层的基材,其依次具有基材、基底层和拒水拒油层,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成,所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,所述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于所述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,所述基底层的厚度为2~20nm,所述基底层在表面不具有凹凸。
2. 根据权利要求1所述的带拒水拒油层的基材,其中,碱土金属元素为选自由镁、钙、锶和钡组成的组中的至少1种元素。
3. 根据权利要求1所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述氧化物还包含碱金属元素。
4. 根据权利要求2所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述氧化物还包含碱金属元素。
5. 根据权利要求3所述的带拒水拒油层的基材,其中,碱金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为1.0以下。
6. 根据权利要求4所述的带拒水拒油层的基材,其中,碱金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为1.0以下。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述含氟化合物为具有聚(氧氟亚烷基)链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物。
8. 一种蒸镀材料,其包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.05~2,所述蒸镀材料为熔融体、烧结体或造粒体;所述氧化物还包含碱金属元素,碱金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为1.0以下;所述氧化物还包含选自由镍、铁、钛、锆、钼和钨组成的组中的至少1种金属元素,所述金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.01以下。
9. 根据权利要求8所述的蒸镀材料,其中,碱土金属元素为选自由镁、钙、锶和钡组成的组中的至少1种元素。
10. 根据权利要求8或9所述的蒸镀材料,其中,蒸镀材料为用于形成拒水拒油层的基底层的蒸镀材料,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。
11. 一种带拒水拒油层的基材的制造方法,其中,所述带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层,所述制造方法中,通过使用了权利要求8~10中任一项所述的蒸镀材料的蒸镀法,在所述基材上形成所述基底层,所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,所述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于所述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,接着,在所述基底层上形成所述拒水拒油层,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。
12. 一种带拒水拒油层的基材的制造方法,其中,所述带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层,所述基底层在表面不具有凹凸,所述制造方法中,通过使用了涂布液的湿式涂布法,在所述基材上形成所述基底层,所述涂布液包含:含有硅的化合物、含有碱土金属元素的化合物和液体介质,所述基底层包含氧化物,所述氧化

物包含硅和碱土金属元素,所述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于所述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,所述基底层的厚度为2~20nm,

接着,在所述基底层上形成所述拒水拒油层,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

## 带拒水拒油层的基材、蒸镀材料和带拒水拒油层的基材的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带拒水拒油层的基材、蒸镀材料和带拒水拒油层的基材的制造方法。

### 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(用手指碰触时的顺滑度)等,已知的是:通过使用具有聚(氧全氟亚烷基)链和水解性甲硅烷基的含氟化合物进行表面处理,从而在基材的表面形成由含氟化合物的缩合物形成的拒水拒油层。

[0003] 另外,由于对拒水拒油层要求耐磨耗性,因此,为了改善基材与拒水拒油层之间的粘接性而在它们之间设置基层。例如,专利文献1和2公开了通过蒸镀而在基材与拒水拒油层之间设置硅氧化物层。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-218639号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2012-72272号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 近年来,对拒水拒油层要求的性能变得更高,例如,要求耐磨耗性更优异的拒水拒油层。

[0010] 本发明人等对专利文献1和2中记载的具有基层(硅氧化物层)的带拒水拒油层的基材进行评价时发现:拒水拒油层的耐磨耗性尚有改善的余地。

[0011] 本发明是鉴于上述问题而进行的,其课题在于,提供拒水拒油层的耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材、蒸镀材料和带拒水拒油层的基材的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等针对上述课题进行了深入研究,结果发现:如果使用包含含有硅和碱土金属元素的氧化物、且基层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于基层中的硅的摩尔浓度之比在规定范围内的基层,则能够获得拒水拒油层的耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材,从而完成了本发明。

[0014] 即,发明人等发现:通过以下的构成能够解决上述课题。

[0015] [1]一种带拒水拒油层的基材,其依次具有基材、基层和拒水拒油层,前述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成,

[0016] 前述基层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,

[0017] 前述基层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于前述基层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5。

[0018] [2]根据[1]的带拒水拒油层的基材,其中,碱土金属元素为选自镁、钙、锶和钡

组成的组中的至少1种元素。

[0019] [3]根据[1]或[2]的带拒水拒油层的基材,其中,前述氧化物还包含碱金属元素。

[0020] [4]根据[3]的带拒水拒油层的基材,其中,碱金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为1.0以下。

[0021] [5]根据[1]~[4]中任一项的带拒水拒油层的基材,其中,前述含氟化合物为具有聚(氧氟亚烷基)链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物。

[0022] [6]一种蒸镀材料,其包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.02~6。

[0023] [7]根据[6]的蒸镀材料,其中,碱土金属元素为选自由镁、钙、锶和钡组成的组中的至少1种元素。

[0024] [8]根据[6]或[7]的蒸镀材料,其中,前述氧化物还包含碱金属元素。

[0025] [9]根据[8]的蒸镀材料,其中,碱金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为1.0以下。

[0026] [10]根据[6]~[9]中任一项的蒸镀材料,其中,前述氧化物还包含选自由镍、铁、钛、锆、钼和钨组成的组中的至少1种金属元素,

[0027] 前述金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.01以下。

[0028] [11]根据[6]~[10]中任一项的蒸镀材料,其为熔融体、烧结体或造粒体。

[0029] [12]根据[6]~[11]中任一项的蒸镀材料,其中,蒸镀材料为用于形成拒水拒油层的基底层的蒸镀材料,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

[0030] [13]一种带拒水拒油层的基材的制造方法,其中,所述带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层,

[0031] 通过使用了[6]~[12]中任一项的蒸镀材料的蒸镀法,在前述基材上形成前述基底层,所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,前述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于前述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,

[0032] 接着,在前述基底层上形成前述拒水拒油层,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

[0033] [14]一种带拒水拒油层的基材的制造方法,其中,所述带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层,所述制造方法中,

[0034] 通过使用了涂布液的湿式涂布法,在前述基材上形成前述基底层,所述涂布液包含:含有硅的化合物、含有碱土金属元素的化合物和液体介质,所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,前述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于前述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,

[0035] 接着,在前述基底层上形成前述拒水拒油层,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,能够提供拒水拒油层的耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材、蒸镀材料和带拒水拒油层的基材的制造方法。

## 附图说明

[0038] 图1是示意性地示出本发明的带拒水拒油层的基材的一例的剖视图。

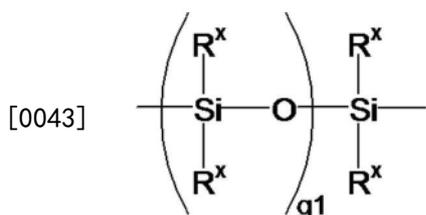
## 具体实施方式

[0039] 本说明书中,将式(1)所示的单元记作“单元(1)”。其它式所示的单元也同样记载。将式(2)所示的基团记作“基团(2)”。其它式所示的基团也同样记载。将式(3)所示的化合物记作“化合物(3)”。其它式所示的化合物也同样记载。

[0040] 本说明书中,在“亚烷基任选具有A基”这一情况下,亚烷基可以在亚烷基中的碳-碳原子间具有A基,也可以如亚烷基-A基-那样在末端具有A基。

[0041] 本发明中的术语的含义如下所示。

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



[0044] “硅亚苯基骨架基团”为 $-\text{Si}(R^y)_2\text{PhSi}(R^y)_2-$ (其中,Ph为亚苯基, $R^y$ 为1价的有机基团)所示的基团。作为 $R^y$ ,优选为烷基(优选碳原子数为1~10)。

[0045] “二烷基亚甲硅烷基”为 $-\text{Si}(R^z)_2-$ (其中, $R^z$ 为烷基(优选碳原子数为1~10))所示的基团。

[0046] 化合物的“数均分子量”通过利用 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ ,以末端基团为基准求出氧氟亚烷基的数量(平均值)来计算。

[0047] 关于基底层中的各元素的含量,只要没有特别记载,则是通过基于使用了离子溅射的X射线光电子能谱法(XPS)的深度方向分析而测得的值。通过XPS分析而提供的各元素的含量为摩尔浓度(摩尔%)。具体而言,在XPS分析中,根据通过离子溅射而得的纵轴摩尔浓度(摩尔%)的深度方向分布,求出各元素在基底层中的平均摩尔浓度(摩尔%),将该值作为各元素的摩尔浓度(摩尔%)。需要说明的是,深度方向分布的测定间距以使用热氧化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)在膜厚已知的硅晶圆上的溅射速率而计算的换算深度计,优选为1nm以下。

[0048] 关于蒸镀材料中的各元素的含量,只要没有特别记载,则是通过湿式分析而测得的值。通过湿式分析而提供的各元素的含量为质量百分数浓度(质量%)。碱金属元素的测定中使用原子吸光法,除此之外的元素的测定中使用电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法或ICP质谱分析法,通过标准曲线(基质匹配)法进行定量。需要说明的是,根据通过湿式分析而得的各元素的质量%和各元素的原子量(g/mol),可以求出各元素彼此的摩尔浓度之比。计算中使用的原子量如下所示。

[0049] Si的原子量(g/mol):28.09

[0050] Li的原子量(g/mol):6.941

[0051] Na的原子量(g/mol):22.99

[0052] K的原子量(g/mol):39.10

[0053] Rb的原子量(g/mol) :85.47

[0054] Cs的原子量(g/mol) :132.9

[0055] Mg的原子量(g/mol) :24.31

[0056] Ca的原子量(g/mol) :40.08

[0057] Sr的原子量(g/mol) :87.62

[0058] Ba的原子量(g/mol) :137.3

[0059] Ni的原子量(g/mol) :58.69

[0060] Fe的原子量(g/mol) :55.85

[0061] Ti的原子量(g/mol) :47.88

[0062] Zr的原子量(g/mol) :91.22

[0063] Mo的原子量(g/mol) :95.94

[0064] W的原子量(g/mol) :183.8

[0065] 为了便于说明,图1中的尺寸比与实际尺寸比不同。

[0066] [带拒水拒油层的基材]

[0067] 本发明的带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层,上述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

[0068] 另外,上述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,上述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于上述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5。

[0069] 本发明的带拒水拒油层的基材中的拒水拒油层的耐磨耗性优异。其详细理由尚不明确,但可推测是出于以下的理由。

[0070] 包含硅和碱土金属元素的基底层的表面因碱土金属元素而显碱性,存在大量显示高反应性的阴离子性基团(-Si-O<sup>-</sup>)。该阴离子性基团会促进拒水拒油层的反应性甲硅烷基的水解反应和脱水缩合反应。由此可推测:作为基底层与拒水拒油层的接合位点的Si-O-Si键增加,所得拒水拒油层的耐磨耗性提高。

[0071] 图1是示意性地示出本发明的带拒水拒油层的基材的一例的剖视图。带拒水拒油层的基材10具有基材12、在基材12的一个表面形成的基底层14、以及在基底层14的表面形成的拒水拒油层16。

[0072] 在图1的例子中,基材12与基底层14相接触,但限于于此,带拒水拒油层的基材可以在基材12与基底层14之间具有未图示的其它层。另外,在图1的例子中,基底层14与拒水拒油层16相接触,但带拒水拒油层的基材可以在基底层14与拒水拒油层16之间具有未图示的其它层。

[0073] 在图1的例子中,在基材12的一个表面整体形成有基底层14,但限于于此,可以仅在基材12的一部分区域形成有基底层14。另外,在图1的例子中,在基底层14的表面整体形成有拒水拒油层16,但限于于此,可以仅在基底层14的一部分区域形成有拒水拒油层16。

[0074] 在图1的例子中,仅在基材12的一个面形成有基底层14和拒水拒油层16,但限于于此,可以在基材12的两面形成有基底层14和拒水拒油层16。

[0075] (基材)

[0076] 作为基材,由于能够赋予拒水拒油性,因此,特别优选为要求赋予拒水拒油性的基

材。作为基材的材料的具体例,可列举出金属、树脂、玻璃、蓝宝石、陶瓷、石头和它们的复合材料。玻璃可以经化学强化。

[0077] 作为基材,优选为触摸面板用基材、显示器用基材,特别优选为触摸面板用基材。触摸面板用基材优选具有透光性。“具有透光性”是指:基于JIS R3106:1998 (ISO 9050:1990)的垂直入射型可见光透射率为25%以上。作为触摸面板用基材的材料,优选为玻璃和透明树脂。

[0078] 此外,作为基材,可列举出下述例子。建材、装饰建材、装潢用品、运输设备(例如汽车)、看板/公告板、饮水机/餐具、水槽、观赏用器具(例如框、箱)、实验器具、家具、艺术/体育/游戏中使用的玻璃制品或树脂制品。便携电话(例如智能手机)、便携信息终端、游戏机、遥控器等设备中的外包装部分(除了显示部之外)中使用的玻璃制品或树脂制品。基材的形状可以为板状、薄膜状。

[0079] 基材可以是一个表面或两面实施了电晕放电处理、等离子体处理、等离子体接枝聚合处理等表面处理的基材。实施了表面处理的表面中,基材与基底层的粘接性更优异,其结果,拒水拒油层的耐磨耗性更优异。因此,优选对基材的与基底层接触的一侧的表面实施表面处理。

[0080] (基底层)

[0081] 基底层为包含氧化物的层,所述氧化物包含硅和碱土金属元素。

[0082] 作为碱土金属元素的具体例,可列举出铍、镁、钙、锶、钡,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,优选为镁、钙、锶和钡,特别优选为镁和钙。碱土金属元素可以仅包含1种,也可以包含2种以上。

[0083] 基底层所包含的氧化物可以为上述元素(硅和碱土金属元素)单独的氧化物的混合物(例如硅氧化物与碱土金属元素氧化物的混合物),也可以为包含两种以上上述元素的复合氧化物,还可以为上述元素单独的氧化物与复合氧化物的混合物。

[0084] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的氧化物的含量相对于基底层的总质量优选为80质量%以上、更优选为95质量%以上、特别优选为100质量%(基底层全部为氧化物)。

[0085] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的氧含量以基底层中的氧原子相对于全部元素的摩尔浓度(摩尔%)计,优选为40~70摩尔%、更优选为50~70摩尔%、特别优选为60~70摩尔%。基底层中的氧含量通过基于使用了离子溅射的XPS的深度方向分析来测定。

[0086] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的硅含量以基底层中的硅相对于除氧之外的全部元素的摩尔浓度(摩尔%)计,优选为16~99.6摩尔%、更优选为30~99.4摩尔%、特别优选为40~99.1摩尔%。

[0087] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的硅含量以基底层中的硅相对于除氧之外的全部元素的质量百分数浓度(质量%)计,优选为10~99.6质量%、更优选为15~99.5质量%、特别优选为20~99.2质量%。

[0088] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5、优选为0.005~2.00、特别优选为0.007~2.00。

[0089] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的碱土金属元素的合计含量以基底层中的碱土金属元素相对于除氧之外的全部元素的合计摩尔浓度(摩尔%)计,优选为0.4~84摩尔%、更优选为0.6~70摩尔%、特别优选为0.9~60摩尔%。

[0090] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的碱土金属元素的含量以基底层中的碱土金属元素相对于除氧之外的全部元素的合计质量百分数浓度(质量%)计,优选为0.4~90质量%、更优选为0.5~85质量%、特别优选为0.8~80质量%。

[0091] 需要说明的是,关于碱土金属元素的含量,在包含1种碱土金属元素的情况下,是指1种元素的含量,在包含2种以上碱土金属元素的情况下,是指各元素的含量的合计。

[0092] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中包含的氧化物可以进一步包含碱金属元素。

[0093] 作为碱金属元素的具体例,可列举出锂、钠、钾、铷、铯,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,优选为钠、钾、锂,特别优选为钠。作为碱金属元素,可以包含2种以上。

[0094] 碱金属元素可以以1种碱金属元素单独的氧化物的形式存在,也可以以1种以上的碱金属元素与上述元素(硅或碱土金属元素)的复合氧化物的形式存在。

[0095] 基底层中包含的氧化物包含碱金属元素时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的碱金属元素的合计摩尔浓度相对于基底层中的硅的摩尔浓度之比优选为1.0以下、特别优选为0.001~0.5。

[0096] 基底层中包含的氧化物包含碱金属元素时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的碱金属元素的含量以基底层中的碱金属元素相对于除氧之外的全部元素的合计摩尔浓度(摩尔%)计,优选为30摩尔%以下、更优选为20摩尔%以下、特别优选为0.1~15摩尔%。

[0097] 基底层中包含的氧化物包含碱金属元素时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的碱金属元素的含量以基底层中的碱金属元素相对于除氧之外的全部元素的质量百分数浓度(质量%)计,优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、特别优选为0.1~20质量%。

[0098] 需要说明的是,关于碱金属元素的含量,在包含1种碱金属元素的情况下,是指1种元素的含量,在包含2种以上碱金属元素的情况下,是指各元素的含量的合计。

[0099] 基底层可以是所含的成分均匀分布的层(以下也称为“均质层”),也可以是所含的成分不均匀分布的层(以下也称为“不均质层”)。作为不均质层的具体例,可列举出在层中产生成分的浓度梯度(层所形成的面的水平方向或垂直方向)的情况(渐变结构)、在连续存在的成分中不连续地存在其它成分的情况(海岛结构)。具体而言,可列举出:相对于硅氧化物(二氧化硅),包含碱土金属元素的化合物等(作为原料,是镁氧化物、钙氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙、碳酸镁、碳酸钙、硫酸镁、硫酸钙、草酸镁、草酸钙等)的浓度随着向表面(与基材相反一侧的面)去而变高的例子;在二氧化硅基质中分散有上述包含碱土金属元素的化合物等的浓度高的部分的例子;二氧化硅与上述碱土金属元素化合物等形成格子图案的例子。

[0100] 基底层可以为单层,也可以为多层,从工艺的观点出发,优选为单层。

[0101] 基底层可以在表面具有凹凸。

[0102] 基底层的厚度优选为1~100nm、更优选为1~50nm、特别优选为2~20nm。如果基底

层的厚度为上述下限值以上,则基于基底层的拒水拒油层的粘接性进一步提高,拒水拒油层的耐磨耗性更优异。如果基底层的厚度为上述上限值以下,则基底层自身的耐磨耗性优异。

[0103] 基底层的厚度通过基于透射电子显微镜(TEM)的基底层的截面观察来测定。

[0104] (拒水拒油层)

[0105] 拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

[0106] 反应性甲硅烷基是指水解性甲硅烷基和硅烷醇基(Si-OH)。作为水解性甲硅烷基的具体例,可列举出后述式(2)所示基团的L为水解性基团的基团。

[0107] 水解性甲硅烷基通过水解反应而形成Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进一步在硅烷醇基之间发生脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基可以与基底层所含的源自氧化物的硅烷醇基发生脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。即,反应性甲硅烷基的至少一部分为水解性甲硅烷基时,拒水拒油层包含含氟化合物的反应性甲硅烷基发生水解反应和脱水缩合反应而得的缩合物。反应性甲硅烷基全部为硅烷醇基时,拒水拒油层包含含氟化合物的硅烷醇基发生脱水缩合反应而得的缩合物。作为含氟化合物所具有的反应性甲硅烷基,优选其中的至少一部分为水解性甲硅烷基。

[0108] 拒水拒油层的厚度优选为1~100nm、特别优选为1~50nm。如果拒水拒油层的厚度为下限值以上,则能够充分获得基于拒水拒油层的效果。如果拒水拒油层的厚度为上述上限值以下,则利用效率高。

[0109] 拒水拒油层的厚度可使用薄膜分析用X射线衍射计,通过X射线反射率法(XRR)而得到反射X射线的干涉图案,并由该干涉图案的振动周期来计算。

[0110] <具有反应性甲硅烷基的含氟化合物>

[0111] 从拒水拒油层的拒水拒油性优异的观点出发,具有反应性甲硅烷基的含氟化合物优选为具有聚(氧氟亚烷基)链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物。

[0112] 聚(氧氟亚烷基)链包含多个式(1)所示的单元。

[0113] (OX) · · · (1)

[0114] X为具有1个以上氟原子的氟亚烷基。

[0115] 从拒水拒油层的耐候性和耐蚀性更优异的观点出发,氟亚烷基的碳原子数优选为2~6、特别优选为2~4。

[0116] 氟亚烷基可以为直链状,也可以为支链状,但从本发明的效果更优异的观点出发,优选为直链状。

[0117] 作为氟亚烷基中的氟原子的数量,从拒水拒油层的耐蚀性更优异的观点出发,优选为碳原子数的1~2倍、特别优选为1.7~2倍。

[0118] 氟亚烷基可以是氟亚烷基中的全部氢原子被氟原子取代而得的基团(全氟亚烷基)。

[0119] 作为单元(1)的具体例,可列举出-OCHF-、-OCF<sub>2</sub>CHF-、-OCHFCF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF-、-OCHFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-。

[0120] 聚(氧氟亚烷基)链中包含的单元(1)的重复数 $m$ 为2以上,更优选为2~200的整数,进一步优选为5~150的整数,特别优选为5~100的整数,最优选为10~50的整数。

[0121] 聚(氧氟亚烷基)链可以包含2种以上的单元(1)。作为2种以上的单元(1),可列举出例如碳原子数不同的2种以上的单元(1);碳原子数相同但侧链的有无、侧链的种类不同的2种以上的单元(1);碳原子数相同但氟原子的数量不同的2种以上的单元(1)。

[0122] 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。

[0123] 为了制成指纹污迹去除性优异的膜,聚(氧氟亚烷基)链优选以属于氧全氟亚烷基的单元(1)为主的聚(氧氟亚烷基)链。在(OX) <sub>$m$</sub> 所示的聚(氧氟亚烷基)链中,属于氧全氟亚烷基的单元(1)的数量相对于单元(1)的总数 $m$ 个的比例优选为50~100%、更优选为80~100%、特别优选为90~100%。

[0124] 作为聚(氧氟亚烷基)链,更优选聚(氧全氟亚烷基)链、以及在单个末端或两个末端分别具有1个或2个具有氢原子的氧氟亚烷基单元的聚(氧全氟亚烷基)链。

[0125] 作为聚(氧氟亚烷基)链所具有的(OX) <sub>$m$</sub> ,优选为(OCH <sub>$m_a$</sub> F<sub>(2- $m_a$ )}) <sub>$m_{11}$</sub> (OC<sub>2</sub>H <sub>$m_b$</sub> F<sub>(4- $m_b$ )}) <sub>$m_{12}$</sub> (OC<sub>3</sub>H <sub>$m_c$</sub> F<sub>(6- $m_c$ )}) <sub>$m_{13}$</sub> (OC<sub>4</sub>H <sub>$m_d$</sub> F<sub>(8- $m_d$ )}) <sub>$m_{14}$</sub> (OC<sub>5</sub>H <sub>$m_e$</sub> F<sub>(10- $m_e$ )}) <sub>$m_{15}$</sub> (OC<sub>6</sub>H <sub>$m_f$</sub> F<sub>(12- $m_f$ )}) <sub>$m_{16}$</sub> °</sub></sub></sub></sub></sub></sub>

[0126]  $m_a$ 为0或1, $m_b$ 为0~3的整数, $m_c$ 为0~5的整数, $m_d$ 为0~7的整数, $m_e$ 为0~9的整数, $m_f$ 为0~11的整数。

[0127]  $m_{11}$ 、 $m_{12}$ 、 $m_{13}$ 、 $m_{14}$ 、 $m_{15}$ 和 $m_{16}$ 各自独立地为0以上的整数,优选为100以下。

[0128]  $m_{11}+m_{12}+m_{13}+m_{14}+m_{15}+m_{16}$ 为2以上的整数,更优选为2~200的整数,更优选为5~150的整数,进一步优选为5~100的整数,特别优选为10~50的整数。

[0129] 其中, $m_{12}$ 优选为2以上的整数,特别优选为2~200的整数。

[0130] 另外,C<sub>3</sub>H <sub>$m_c$</sub> F<sub>(6- $m_c$ )}</sub>、C<sub>4</sub>H <sub>$m_d$</sub> F<sub>(8- $m_d$ )}</sub>、C<sub>5</sub>H <sub>$m_e$</sub> F<sub>(10- $m_e$ )}</sub>和C<sub>6</sub>H <sub>$m_f$</sub> F<sub>(12- $m_f$ )}</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观点出发,优选为直链状。

[0131] 需要说明的是,上述式表示单元的种类及其数量,不表示单元的排列。即, $m_{11}$ ~ $m_{16}$ 表示单元的数量,例如,(OCH <sub>$m_a$</sub> F<sub>(2- $m_a$ )}) <sub>$m_{11}$</sub> 不表示 $m_{11}$ 个(OCH <sub>$m_a$</sub> F<sub>(2- $m_a$ )})单元连续而成的嵌段。同样地,(OCH <sub>$m_a$</sub> F<sub>(2- $m_a$ )})~(OC<sub>6</sub>H <sub>$m_f$</sub> F<sub>(12- $m_f$ )})的记载顺序不表示它们按照该记载顺序进行排列。</sub></sub></sub></sub>

[0132] 上述式中, $m_{11}$ ~ $m_{16}$ 中的2个以上不是0时(即,(OX) <sub>$m$</sub> 由2种以上的单元构成时),不同单元的排列可以为无规排列、交替排列、嵌段排列和这些排列的组合中的任意者。

[0133] 进而,对于上述各单元而言,在包含2种以上该单元时,这些单元也可以不同。例如, $m_{11}$ 为2以上时,多个(OCH <sub>$m_a$</sub> F<sub>(2- $m_a$ )})可以相同也可以不同。</sub>

[0134] 作为反应性甲硅烷基,优选为式(2)所示的基团。

[0135]  $-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n} \cdot \cdot \cdot$  (2)

[0136] 含氟醚化合物所具有的基团(2)的数量为1个以上,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的观点出发,优选为2个以上,更优选为2~10个,进一步优选为2~5个,特别优选为2或3个。

[0137] 基团(2)在1分子中存在多个时,存在的多个基团(2)可以相同也可以不同。从原料的获取容易性、含氟醚化合物的制造容易性的观点出发,优选彼此相同。

[0138] R为1价的烃基,优选为1价的饱和烃基。R的碳原子数优选为1~6,更优选为1~3,特别优选为1~2。

[0139] L为水解性基团或羟基。

[0140] 水解性基团是通过水解反应而形成羟基的基团。即, Si-L所示的具有水解性的甲基硅烷基通过水解反应而形成Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进一步在硅烷醇基之间发生反应而形成Si-O-Si键。另外, 硅烷醇基与基底层所含的源自氧化物的硅烷醇基发生脱水缩合反应, 从而能够形成Si-O-Si键。

[0141] 作为水解性基团的具体例, 可列举出烷氧基、芳氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、异氰酸酯基(-NCO)。作为烷氧基, 优选为碳原子数1~4的烷氧基。作为芳氧基, 优选为碳原子数3~10的芳氧基。其中, 作为芳氧基的芳基, 包含杂芳基。作为卤素原子, 优选为氯原子。作为酰基, 优选为碳原子数1~6的酰基。作为酰氧基, 优选为碳原子数1~6的酰氧基。

[0142] 作为L, 从更容易制造含氟醚化合物的观点出发, 优选为碳原子数1~4的烷氧基和卤素原子。作为L, 从涂布时的排气少、含氟醚化合物的保存稳定性更优异的观点出发, 优选为碳原子数1~4的烷氧基, 在需要含氟醚化合物的长期保存稳定性的情况下, 特别优选为乙氧基, 在将涂布后的反应时间设为短时间的前提下, 特别优选为甲氧基。

[0143] n为0~2的整数。

[0144] n优选为0或1, 特别优选为0。通过存在多个L, 拒水拒油层对于基材的密合性更牢固。

[0145] n为1以下时, 1分子中存在的多个L可以相同也可以不同。从原料的获取容易性、含氟醚化合物的制造容易性的观点出发, 优选彼此相同。n为2时, 1分子中存在的多个R可以相同也可以不同。从原料的获取容易性、含氟醚化合物的制造容易性的观点出发, 优选彼此相同。

[0146] 作为含氟醚化合物, 从拒水拒油层的拒水拒油性和耐摩擦性更优异的观点出发, 优选为式(3)所示的化合物。

[0147]  $[A-(OX)_m-O-]_j Z[-Si(R)_n L_{3-n}]_g \cdots (3)$

[0148] A为全氟烷基或 $-Q[-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ 。

[0149] 从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的观点出发, 全氟烷基中的碳原子数优选为1~20、更优选为1~10、进一步优选为1~6、特别优选为1~3。

[0150] 全氟烷基可以为直链状, 也可以为支链状。

[0151] 其中, A为 $-Q[-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ 时, j为1。

[0152] 作为全氟烷基, 可列举出 $CF_3^-$ 、 $CF_3CF_2^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2^-$ 、 $CF_3CF(CF_3)^-$ 等。

[0153] 作为全氟烷基, 从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的观点出发, 优选为 $CF_3^-$ 、 $CF_3CF_2^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2^-$ 。

[0154] Q为(k+1)价的连接基团。如后所述, k为1~10的整数。因而, 作为Q, 可列举出2~11价的连接基团。

[0155] 作为Q, 只要是不损害本发明效果的基团即可, 可列举出例如任选具有醚性氧原子或2价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、以及基团(g2-1)~基团(g2-9)和基团(g3-1)~基团(g3-9)。

[0156] R、L、n、X和m的定义如上所述。

[0157] Z为(j+g)价的连接基团。

[0158] Z只要是不损害本发明效果的基团即可,可列举出例如任选具有醚性氧原子或2价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、以及基团(g2-1)~基团(g2-9)和基团(g3-1)~基团(g3-9)。

[0159] j为1以上的整数,从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的观点出发,优选为1~5的整数,从容易制造化合物(3)的观点出发,特别优选为1。

[0160] g为1以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的观点出发,优选为2~4的整数,更优选为2或3,特别优选为3。

[0161] 作为化合物(3),从拒水拒油层的初始水接触角和耐摩擦性更优异的观点出发,优选为化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)。这些之中,化合物(3-11)和化合物(3-21)的拒水拒油层的初始水接触角特别优异,化合物(3-31)的拒水拒油层的耐摩擦性特别优异。

[0162]  $R^{f1}-(OX)_m-O-Y^{11}[-Si(R)_nL_{3-n}]_{g1} \cdots (3-11)$

[0163]  $[R^{f2}-(OX)_m-O]_{j2}Y^{21}[-Si(R)_nL_{3-n}]_{g2} \cdots (3-21)$

[0164]  $[L_{3-n}(R)_nSi-]_{k3}Y^{32}-(OX)_m-O-Y^{31}[-Si(R)_nL_{3-n}]_{g3} \cdots (3-31)$

[0165] 式(3-11)中,X、m、R、n和L分别与式(3)中的X、m、R、n和L的定义相同。

[0166]  $R^{f1}$ 为全氟烷基,全氟烷基的优选方式和具体例如上所述。

[0167]  $Y^{11}$ 为(g1+1)价的连接基团,其具体例与式(3)中的Z相同。

[0168] g1为2以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的观点出发,优选为2~15的整数,更优选为2~4的整数,进一步优选为2或3,特别优选为3。

[0169] 式(3-21)中,X、m、R、n和L分别与式(3)中的X、m、R、n和L的定义相同。

[0170]  $R^{f2}$ 为全氟烷基,全氟烷基的优选方式和具体例如上所述。

[0171] j2为2以上的整数,优选为2~6的整数,更优选为2~4的整数。

[0172]  $Y^{21}$ 为(j2+g2)价的连接基团,其具体例与式(3)中的Z相同。

[0173] g2为2以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的观点出发,优选为2~15的整数,更优选为2~6,进一步优选为2~4,特别优选为4。

[0174] 式(3-31)中,X、m、R、n和L分别与式(3)中的X、m、R、n和L的定义相同。

[0175] k3为1以上的整数,优选为1~4的整数,更优选为2或3,特别优选为3。

[0176]  $Y^{32}$ 为(k3+1)价的连接基团,其具体例与式(3)中的Q相同。

[0177]  $Y^{31}$ 为(g3+1)价的连接基团,其具体例与式(3)中的Z相同。

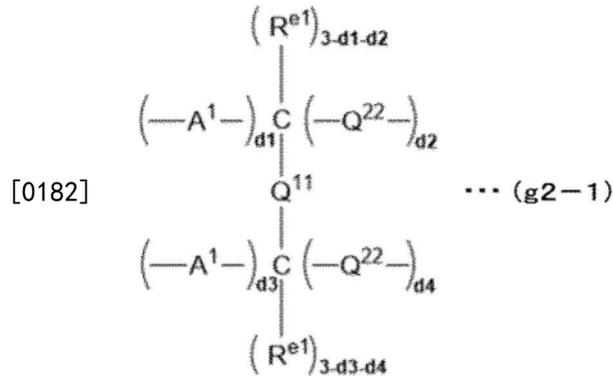
[0178] g3为1以上的整数,优选为1~4的整数,更优选为2或3,特别优选为3。

[0179] 式(3-11)中的 $Y^{11}$ 可以是基团(g2-1)(其中,d1+d3=1(换言之,d1或d3为0)、g1=d2+d4、d2+d4≥2)、基团(g2-2)(其中,e1=1、g1=e2、e2≥2)、基团(g2-3)(其中,g1=2)、基团(g2-4)(其中,h1=1、g1=h2、h2≥2)、基团(g2-5)(其中,i1=1、g1=i2、i2≥2)、基团(g2-7)(其中,g1=i3+1)、基团(g2-8)(其中,g1=i4、i4≥2)或基团(g2-9)(其中,g1=i5、i5≥2)。

[0180] 式(3-21)中的 $Y^{21}$ 可以是基团(g2-1)(其中,j2=d1+d3、d1+d3≥2、g2=d2+d4、d2+d4≥2)、基团(g2-2)(其中,j2=e1、e1=2、g2=e2、e2=2)、基团(g2-4)(其中,j2=h1、h1≥2、g2=h2、h2≥2)或基团(g2-5)(其中,j2=i1、i1=2、g2=i2、i2=2)。

[0181] 另外,式(3-31)中的 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 可以各自独立地是基团(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)。



[0183]  $(-A^1-)_{e1} C (R^{e2})_{4-e1-e2} (-Q^{22}-)_{e2} \dots (g2-2)$

[0184]  $-A^1-N(-Q^{23}-)_2 \dots (g2-3)$

[0185]  $(-A^1-)_{h1} Z^1 (-Q^{24}-)_{h2} \dots (g2-4)$

[0186]  $(-A^1-)_{i1} Si (R^{e3})_{4-i1-i2} (-Q^{25}-)_{i2} \dots (g2-5)$

[0187]  $-A^1-Q^{26}- \dots (g2-6)$

[0188]  $-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-i3} (-Q^{25}-)_{i3} \dots (g2-7)$

[0189]  $-A^1-[CH_2C(R^{e4})(-Q^{27}-)]_{i4}-R^{e5} \dots (g2-8)$

[0190]  $-A^1-Z^a(-Q^{28}-)_{i5} \dots (g2-9)$

[0191] 其中,式(g2-1)~式(g2-9)中,A<sup>1</sup>侧连接于(OX)<sub>m</sub>,Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>、Q<sup>26</sup>、Q<sup>27</sup>和Q<sup>28</sup>侧连接于[-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]

[0192] A<sup>1</sup>为单键、亚烷基、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-OC(O)O-、-NHC(O)O-、-NHC(O)NR<sup>6</sup>-、-O-或-SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>-的基团,各式中,A<sup>1</sup>存在2个以上时,2个以上的A<sup>1</sup>可以相同也可以不同。亚烷基的氢原子任选被氟原子取代。

[0193] Q<sup>22</sup>为亚烷基;在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-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<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-或-O-的基团;或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-或-O-且在不与Si连接的一侧的末端具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-或-O-的基团,各式中,Q<sup>22</sup>存在2个以上时,2个以上的Q<sup>22</sup>可以相同也可以不同。

[0194] Q<sup>23</sup>为亚烷基、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-或-O-的基团,2个Q<sup>23</sup>可以相同也可以不同。

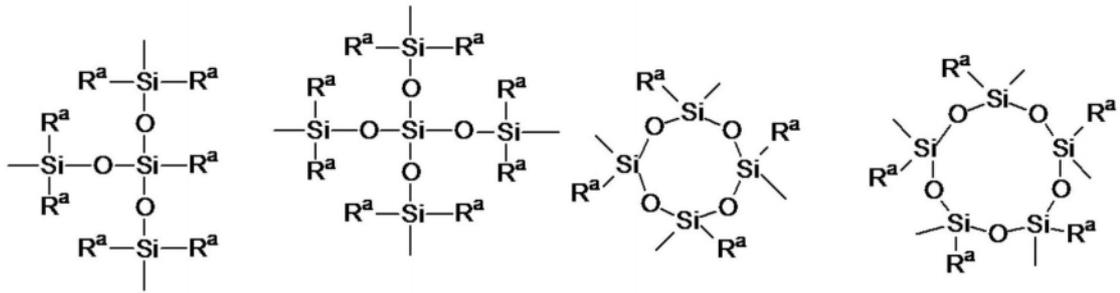
[0195] 关于Q<sup>24</sup>,在Q<sup>24</sup>所键合的Z<sup>1</sup>中的原子为碳原子的情况下是Q<sup>22</sup>,在Q<sup>24</sup>所键合的Z<sup>1</sup>中的原子为氮原子的情况下是Q<sup>23</sup>,各式中,Q<sup>24</sup>存在2个以上时,2个以上的Q<sup>24</sup>可以相同也可以不同。

[0196] Q<sup>25</sup>为亚烷基、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-或-O-的基团,各式中,Q<sup>25</sup>存在2个以上时,2个以上的Q<sup>25</sup>可以相同也可以不同。

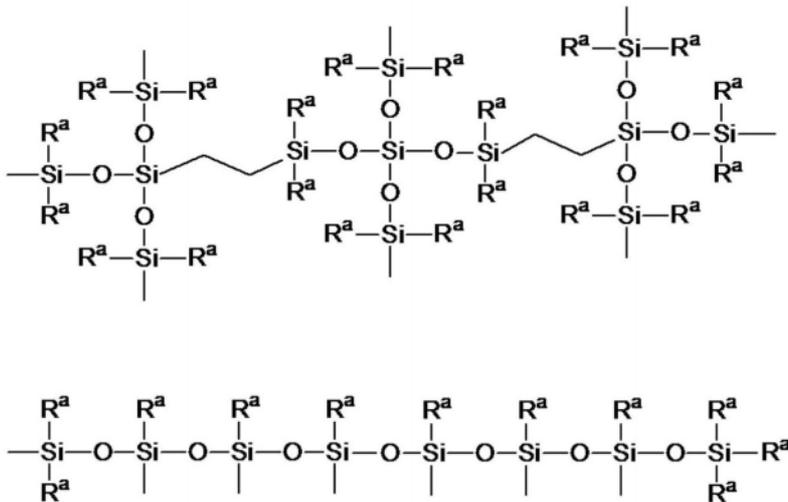
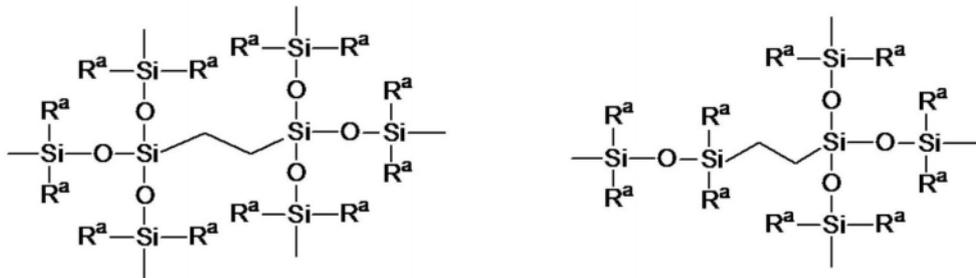
[0197] Q<sup>26</sup>为亚烷基、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>6</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>6</sup>-或-O-的基团。

- [0198]  $R^6$ 为氢原子、碳原子数1~6的烷基或苯基。
- [0199]  $Q^{27}$ 为单键或亚烷基。
- [0200]  $Q^{28}$ 为亚烷基、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价有机聚硅氧烷残基的基团。
- [0201]  $Z^1$ 为具有 $h_1+h_2$ 价环结构的基团,所述环结构具有与 $A^1$ 直接键合的碳原子或氮原子且具有与 $Q^{24}$ 直接键合的碳原子或氮原子。
- [0202]  $R^{e1}$ 为氢原子或烷基,各式中, $R^{e1}$ 存在2个以上时,2个以上的 $R^{e1}$ 可以相同也可以不同。
- [0203]  $R^{e2}$ 为氢原子、羟基、烷基或酰氧基。
- [0204]  $R^{e3}$ 为烷基。
- [0205]  $R^{e4}$ 为氢原子或烷基,从容易制造化合物的观点出发,优选为氢原子。各式中, $R^{e4}$ 存在2个以上时,2个以上的 $R^{e4}$ 可以相同也可以不同。
- [0206]  $R^{e5}$ 为氢原子或卤素原子,从容易制造化合物的观点出发,优选为氢原子。
- [0207]  $d_1$ 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。
- [0208]  $d_3$ 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。
- [0209]  $d_1+d_3$ 对于 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 而言为1~5的整数,优选为1或2,对于 $Y^{11}$ 、 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为1。
- [0210]  $d_2+d_4$ 对于 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 而言为2~5的整数,优选为4或5,对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为3~5的整数,优选为4或5。
- [0211]  $e_1+e_2$ 为3或4。 $e_1$ 对于 $Y^{11}$ 而言为1,对于 $Y^{21}$ 而言为2~3的整数,对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为1。 $e_2$ 对于 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 而言为2或3,对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为2或3。
- [0212]  $h_1$ 对于 $Y^{11}$ 而言为1,对于 $Y^{21}$ 而言为2以上的整数(优选为2),对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为1。 $h_2$ 对于 $Y^{11}$ 或 $Y^{21}$ 而言为2以上的整数(优选为2或3),对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为1以上的整数(优选为2或3)。
- [0213]  $i_1+i_2$ 对于 $Y^{11}$ 而言为3或4,对于 $Y^{12}$ 而言为4,对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为3或4。 $i_1$ 对于 $Y^{11}$ 而言为1,对于 $Y^{21}$ 而言为2,对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为1。 $i_2$ 对于 $Y^{11}$ 而言为2或3,对于 $Y^{12}$ 而言为2,对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为2或3。
- [0214]  $i_3$ 为2或3。
- [0215]  $i_4$ 对于 $Y^{11}$ 而言为2以上(优选为2~10的整数,特别优选为2~6的整数),对于 $Y^{31}$ 和 $Y^{32}$ 而言为1以上(优选为1~10的整数,特别优选为1~6的整数)。
- [0216]  $i_5$ 为2以上,优选为2~7的整数。
- [0217] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点以及拒水拒油层的耐摩擦性、耐光性和耐化学品性更优异的观点出发, $Q^{22}$ 、 $Q^{23}$ 、 $Q^{24}$ 、 $Q^{25}$ 、 $Q^{26}$ 、 $Q^{27}$ 、 $Q^{28}$ 的亚烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6,特别优选为1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳原子数的下限值为2。
- [0218] 作为 $Z^1$ 中的环结构,可列举出上述环结构,优选形态也相同。需要说明的是,由于 $A^1$ 、 $Q^{24}$ 直接键合于 $Z^1$ 中的环结构,因此,不存在环结构与例如亚烷基相连、该亚烷基与 $A^1$ 、 $Q^{24}$ 相连的情况。

[0219]  $Z^a$ 为(i5+1)价的有机聚硅氧烷残基,优选为下述基团。其中,下式中的 $R^a$ 为烷基(优选碳原子数为1~10)或苯基。



[0220]



[0221] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点出发, $R^{e1}$ 、 $R^{e2}$ 、 $R^{e3}$ 或 $R^{e4}$ 的烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3、特别优选为1~2。

[0222] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点出发, $R^{e2}$ 的酰氧基的烷基部分的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3、特别优选为1~2。

[0223] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点以及拒水拒油层的耐摩擦性和指纹污迹去除性更优异的观点出发,h1优选为1~6、更优选为1~4、进一步优选为1或2、特别优选为1。

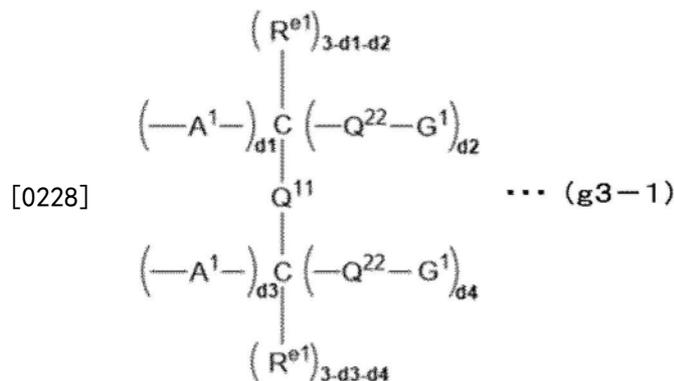
[0224] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点以及拒水拒油层

的耐摩擦性和指纹污迹去除性更优异的观点出发, h2优选为2~6、更优选为2~4、特别优选为2或3。

[0225] 作为Y<sup>11</sup>的其它形态, 可列举出基团(g3-1) (其中, d1+d3=1 (换言之, d1或d3为0)、g1=d2×r1+d4×r1)、基团(g3-2) (其中, e1=1、g1=e2×r1)、基团(g3-3) (其中, g1=2×r1)、基团(g3-4) (其中, h1=1、g1=h2×r1)、基团(g3-5) (其中, i1=1、g1=i2×r1)、基团(g3-6) (其中, g1=r1)、基团(g3-7) (其中, g1=r1×(i3+1))、基团(g3-8) (其中, g1=r1×i4)、基团(g3-9) (其中, g1=r1×i5)。

[0226] 作为Y<sup>21</sup>的其它形态, 可列举出基团(g3-1) (其中, j2=d1+d3、d1+d3≥2、g2=d2×r1+d4×r1)、基团(g3-2) (其中, j2=e1、e1=2、g2=e2×r1、e2=2)、基团(g3-4) (其中, j2=h1、h1≥2、g2=h2×r1)、基团(g3-5) (其中, j2=i1、i1为2或3、g2=i2×r1、i1+i2为3或4)。

[0227] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>的其它形态, 可列举出基团(g3-1) (其中, g3=d2×r1+d4×r1、k3=d2×r1+d4×r1)、基团(g3-2) (其中, g3=e2×r1、k3=e2×r1)、基团(g3-3) (其中, g3=2×r1、k3=2×r1)、基团(g3-4) (其中, g3=h2×r1、k3=h2×r1)、基团(g3-5) (其中, g3=i2×r1、k3=i2×r1)、基团(g3-6) (其中, g3=r1、k3=r1)、基团(g3-7) (其中, g3=r1×(i3+1)、k3=r1×(i3+1))、基团(g3-8) (其中, g3=r1×i4、k3=r1×i4)、基团(g3-9) (其中, g3=r1×i5、k3=r1×i5)。



[0229]  $(-A^1-)_{e1} C (R^{e2})_{4-e1-e2} (-Q^{22}-G^1)_{e2} \dots (g3-2)$

[0230]  $-A^1-N (-Q^{23}-G^1)_2 \dots (g3-3)$

[0231]  $(-A^1-)_{h1} Z^1 (-Q^{24}-G^1)_{h2} \dots (g3-4)$

[0232]  $(-A^1-)_{i1} Si (R^{e3})_{4-i1-i2} (-Q^{25}-G^1)_{i2} \dots (g3-5)$

[0233]  $-A^1-Q^{26}-G^1 \dots (g3-6)$

[0234]  $-A^1-CH (-Q^{22}-G^1) -Si (R^{e3})_{3-i3} (-Q^{25}-G^1)_{i3} \dots (g3-7)$

[0235]  $-A^1-[CH_2C (R^{e4}) (-Q^{27}-G^1)]_{i4} -R^{e5} \dots (g3-8)$

[0236]  $-A^1-Z^a (-Q^{28}-G^1)_{i5} \dots (g3-9)$

[0237] 其中, 式(g3-1)~式(g3-9)中, A<sup>1</sup>侧连接于(OX)<sub>m</sub>, G<sup>1</sup>侧连接于[-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]。

[0238] G<sup>1</sup>为基团(g3), 各式中, G<sup>1</sup>存在2个以上时, 2个以上的G<sup>1</sup>可以相同也可以不同。除G<sup>1</sup>之外的符号与式(g2-1)~式(g2-9)中的符号相同。

[0239]  $-Si (R^8)_{3-r1} (-Q^3-)_{r1} \dots (g3)$

[0240] 其中, 式(g3)中, Si侧连接于Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>、Q<sup>26</sup>、Q<sup>27</sup>和Q<sup>28</sup>, Q<sup>3</sup>侧连接于[-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]。R<sup>8</sup>为烷基。Q<sup>3</sup>为亚烷基; 在碳原子数为2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)

$\text{NR}^6$ -、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^6-$ 或 $-\text{O}-$ 的基团；或者 $-(\text{OSi}(\text{R}^9)_2)_p-\text{O}-$ ，2个以上的 $\text{Q}^3$ 可以相同也可以不同。 $r_1$ 为2或3。 $\text{R}^6$ 为氢原子、碳原子数1~6的烷基或苯基。 $\text{R}^9$ 为烷基、苯基或烷氧基，2个 $\text{R}^9$ 可以相同也可以不同。 $p$ 为0~5的整数， $p$ 为2以上时，2个以上的 $(\text{OSi}(\text{R}^9)_2)$ 可以相同也可以不同。

[0241] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点以及拒水拒油层的耐摩擦性、耐光性和耐化学品性更优异的观点出发， $\text{Q}^3$ 的亚烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、特别优选为1~4。其中，在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳原子数的下限值为2。

[0242] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点出发， $\text{R}^8$ 的烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3、特别优选为1~2。

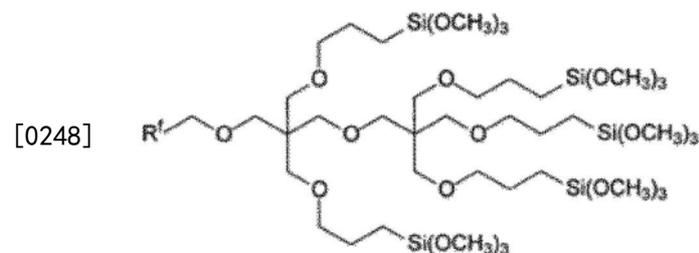
[0243] 从容易制造化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的观点出发， $\text{R}^9$ 的烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3、特别优选为1~2。

[0244] 从化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)的保存稳定性优异的观点出发， $\text{R}^9$ 的烷氧基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3、特别优选为1~2。

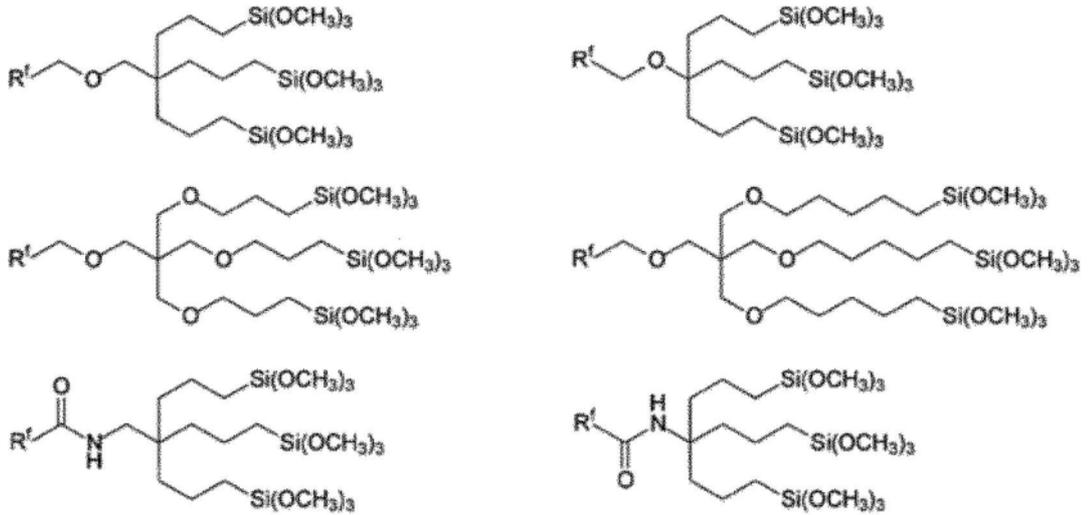
[0245]  $p$ 优选为0或1。

[0246] 作为化合物(3-11)、化合物(3-21)和化合物(3-31)，可列举出例如下式的化合物。从工业上容易制造、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、耐化学品性、耐光性和耐化学品性更优异、其中耐光性特别优异的观点出发，优选为下式的化合物。下式的化合物中的 $\text{R}^f$ 与上述式(3-11)中的 $\text{R}^{f1}-\text{(OX)}_m-\text{O}-$ 或式(3-21)中的 $\text{R}^{f2}-\text{(OX)}_m-\text{O}-$ 相同，优选方式也相同。下式的化合物中的 $\text{Q}^f$ 与式(3-31)中的 $-\text{(OX)}_m-\text{O}-$ 相同，优选方式也相同。

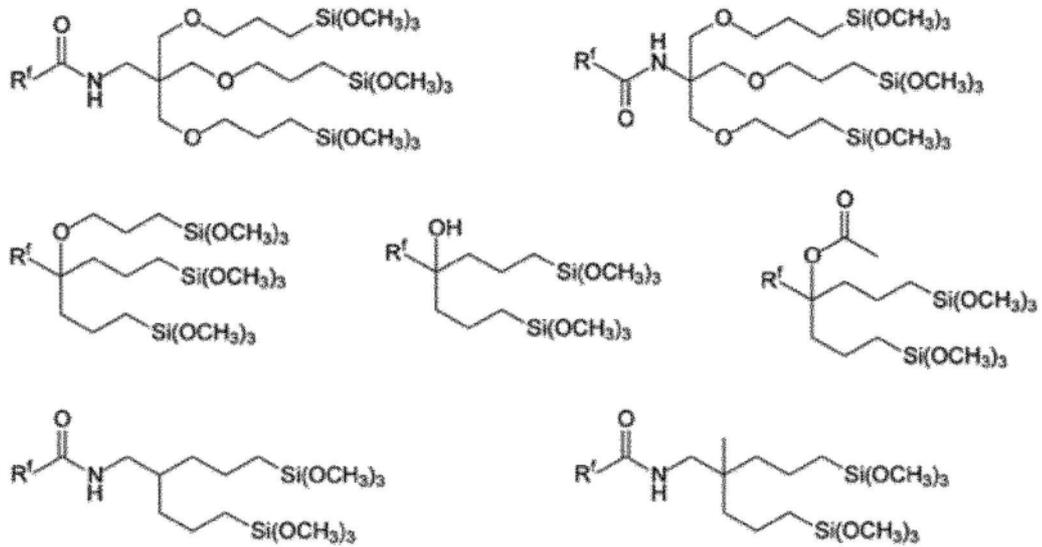
[0247] 作为 $\text{Y}^{11}$ 为基团(g2-1)的化合物(3-11)，可列举出例如下式的化合物。



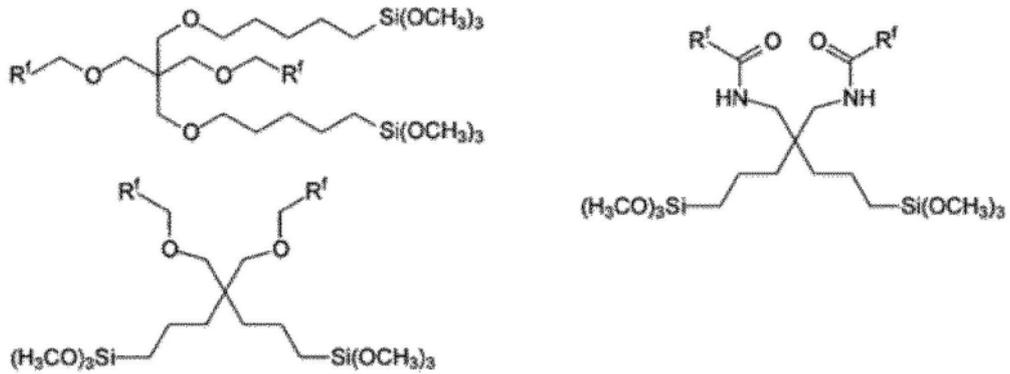
[0249] 作为 $\text{Y}^{11}$ 为基团(g2-2)的化合物(3-11)，可列举出例如下式的化合物。



[0250]

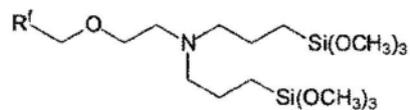
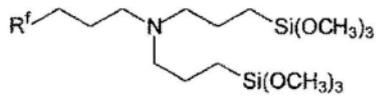
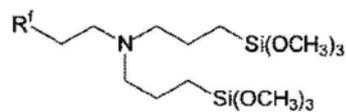
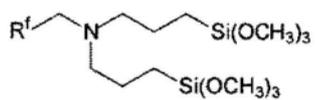


[0251] 作为Y<sup>21</sup>为基团 (g2-2) 的化合物 (3-21), 可列举出例如下式的化合物。

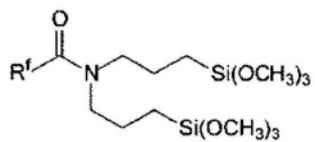
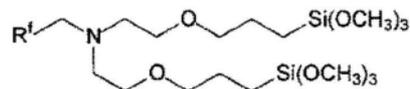
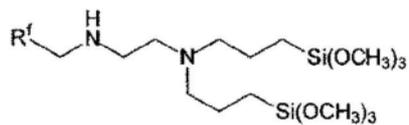


[0252]

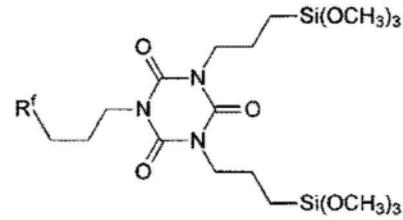
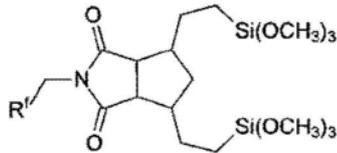
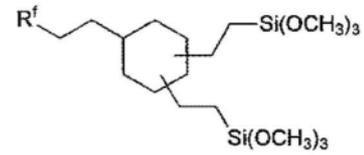
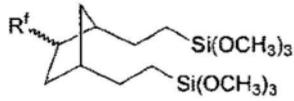
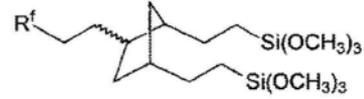
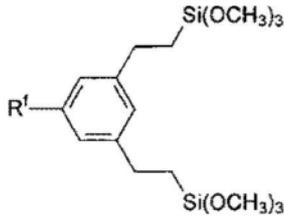
[0253] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-3) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



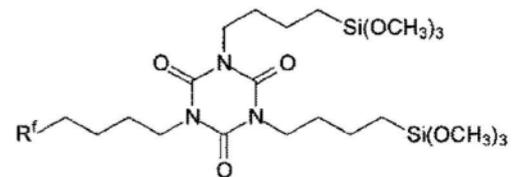
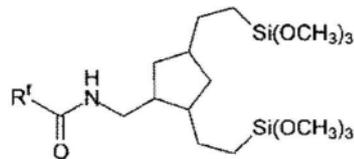
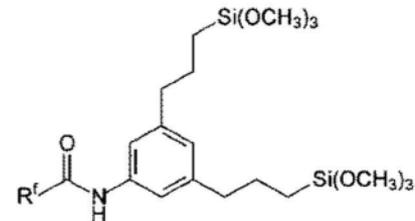
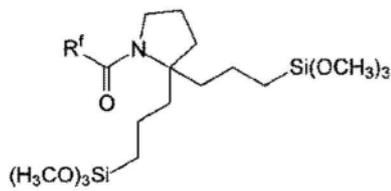
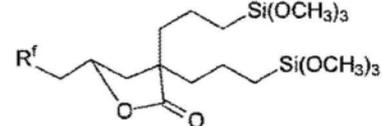
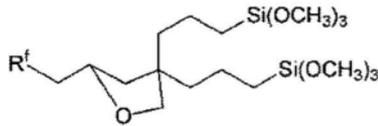
[0254]



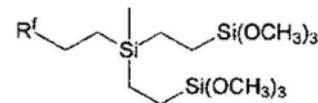
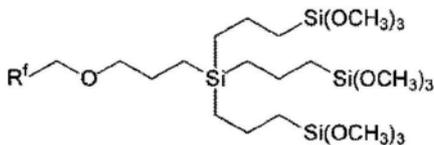
[0255] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-4) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



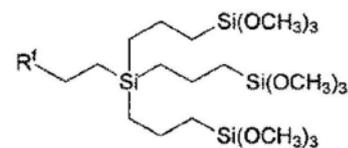
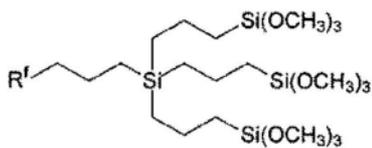
[0256]



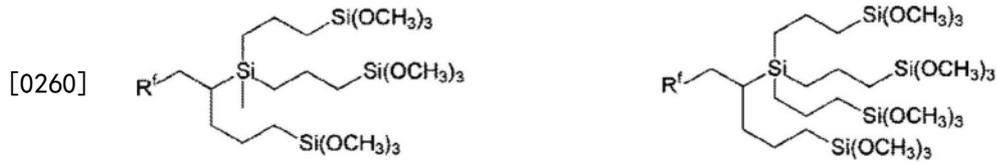
[0257] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-5) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



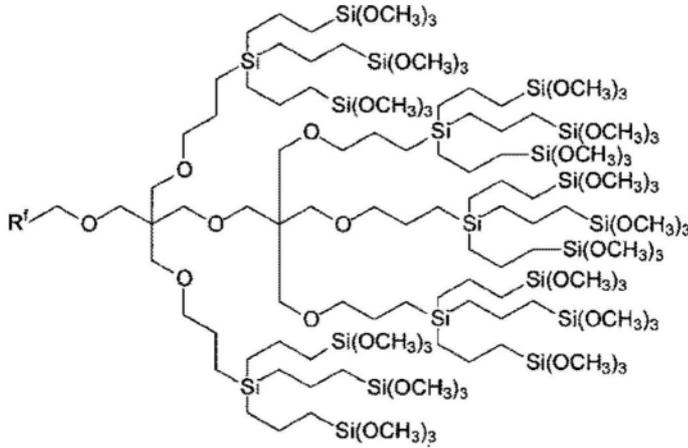
[0258]



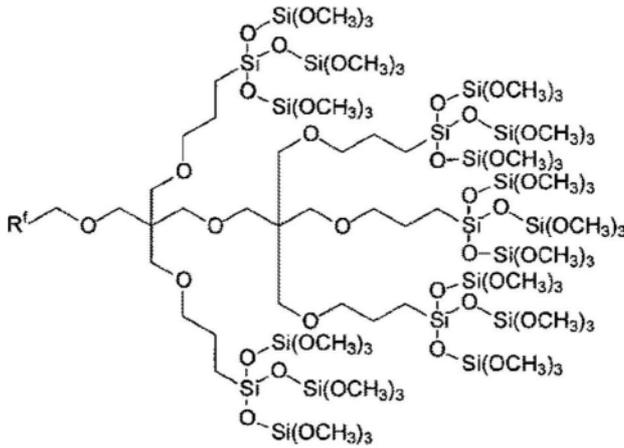
[0259] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g2-7) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



[0261] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-1) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。

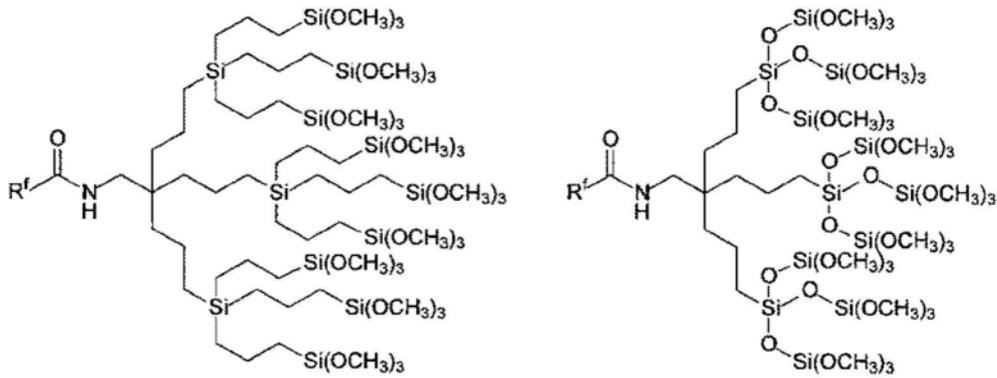


[0262]

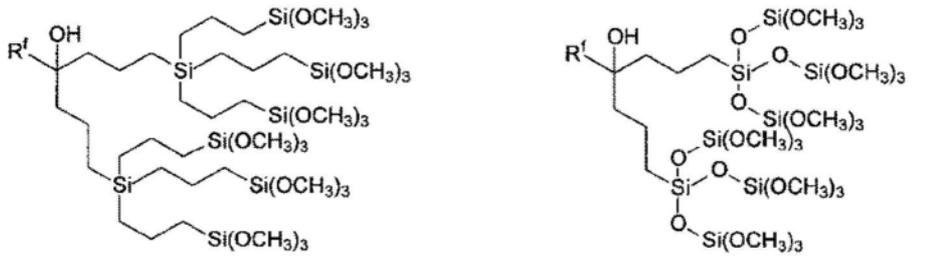


[0263] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-2) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。

[0264]

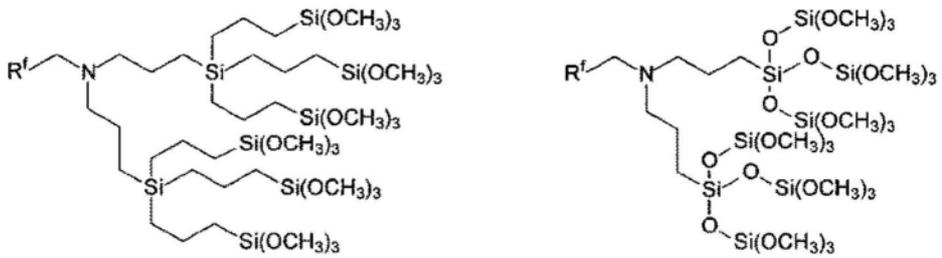


[0265]



作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-3) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。

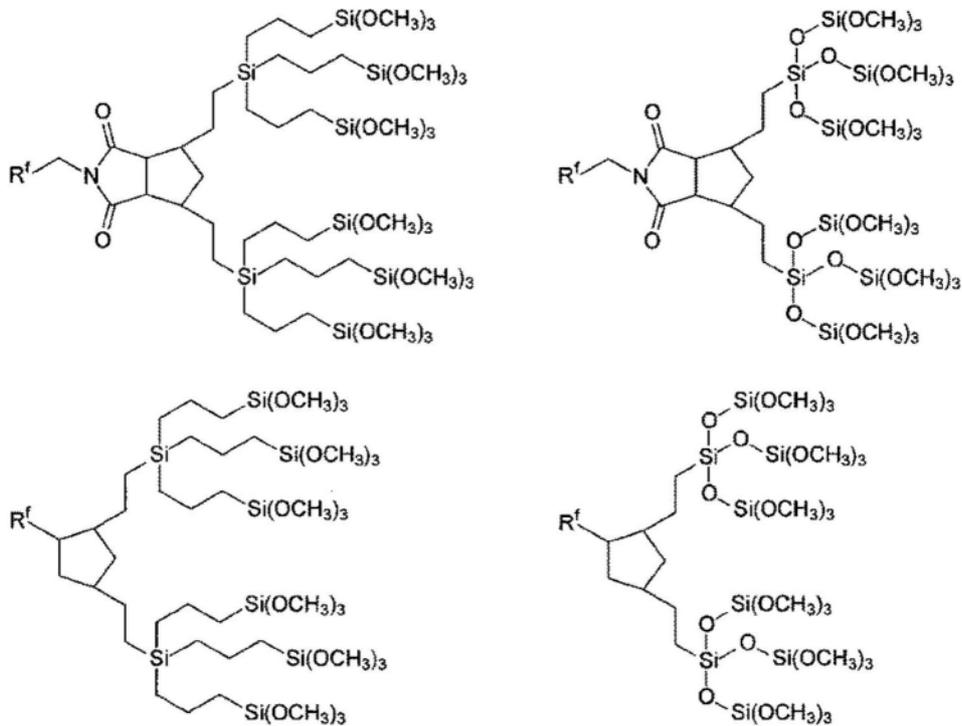
[0266]



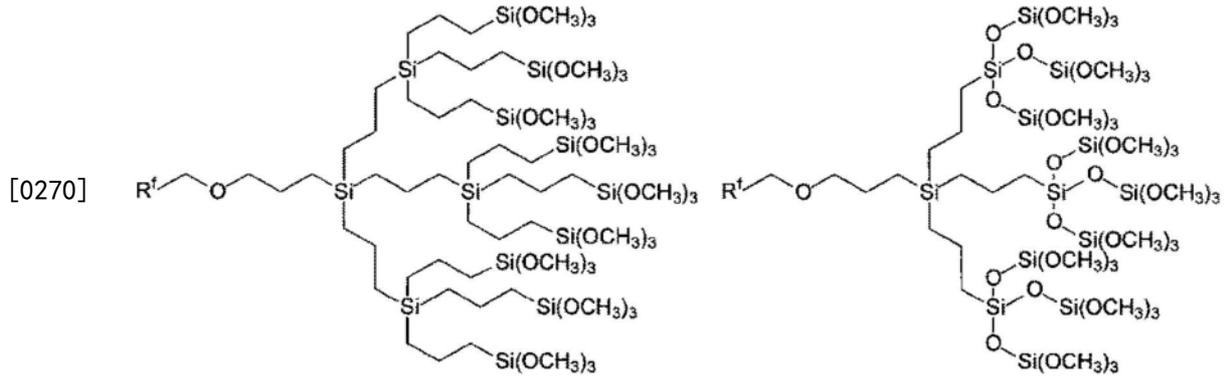
[0267]

作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-4) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。

[0268]



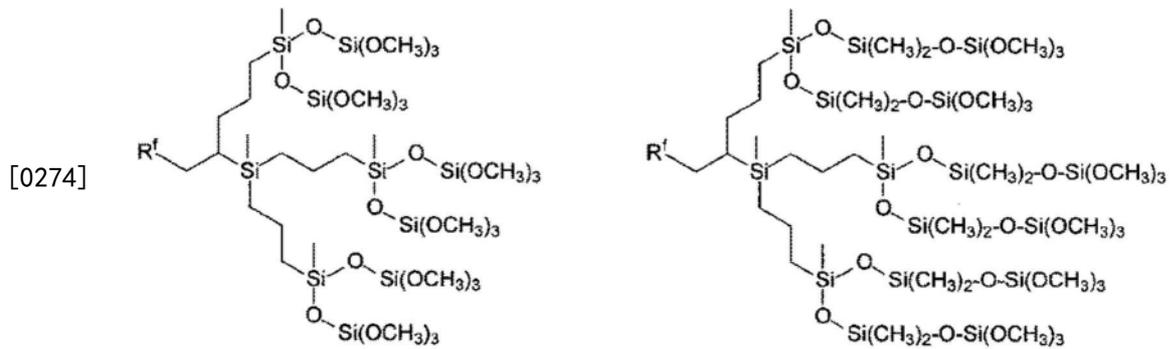
[0269] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-5) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



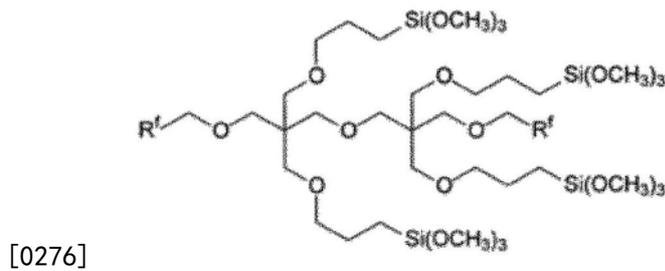
[0271] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-6) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



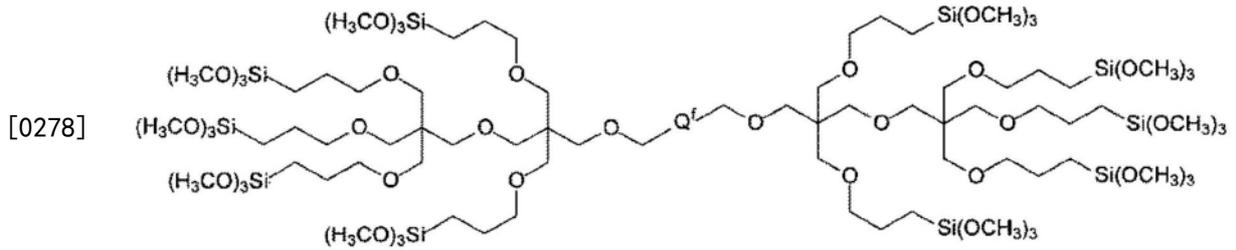
[0273] 作为Y<sup>11</sup>为基团 (g3-7) 的化合物 (3-11), 可列举出例如下式的化合物。



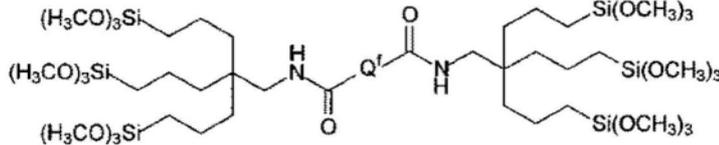
[0275] 作为Y<sup>21</sup>为基团 (g2-1) 的化合物 (3-21), 可列举出例如下式的化合物。



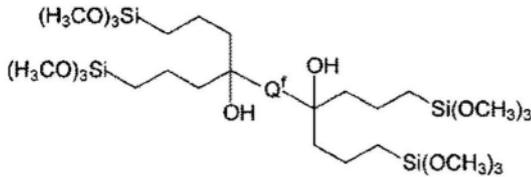
[0277] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-1) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



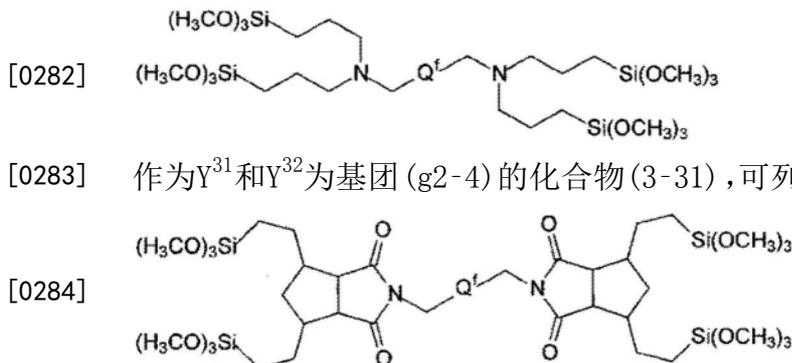
[0279] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-2) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



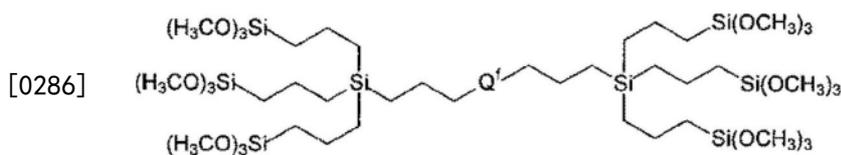
[0281] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-3) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



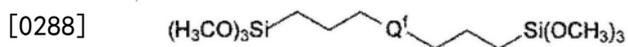
[0283] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-4) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



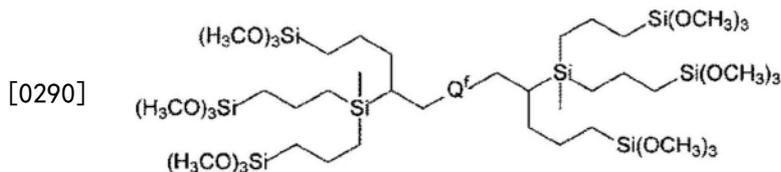
[0285] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-5) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



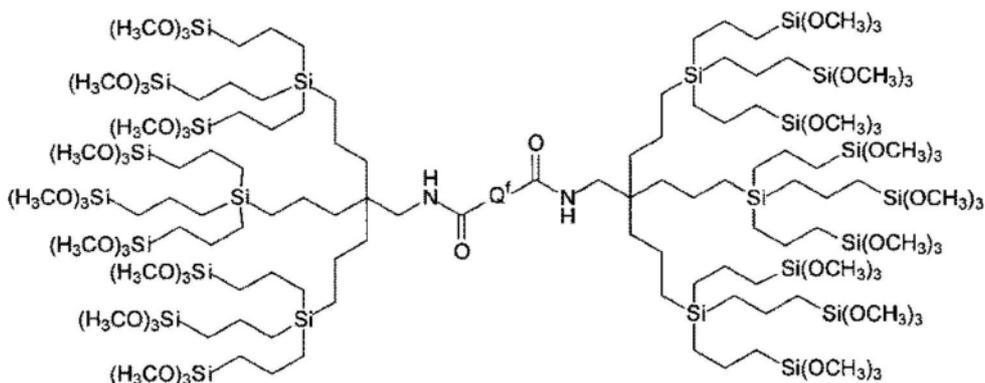
[0287] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-6) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



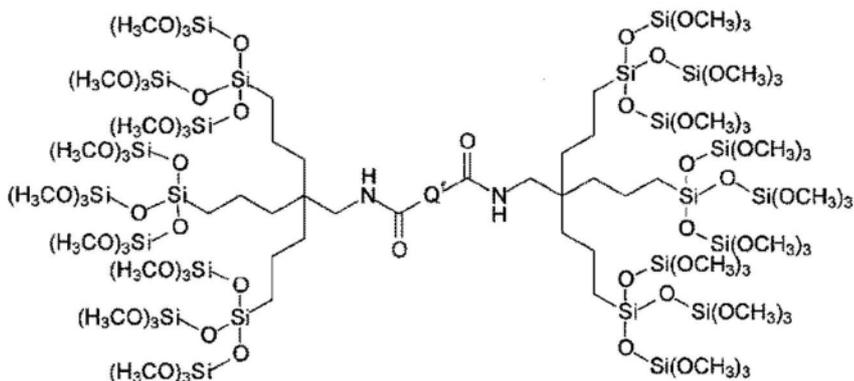
[0289] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g2-7) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



[0291] 作为Y<sup>31</sup>和Y<sup>32</sup>为基团 (g3-2) 的化合物 (3-31), 可列举出例如下式的化合物。



[0292]



[0293] 作为含氟醚化合物,从膜的拒水拒油性和耐摩擦性更优异的观点出发,还优选式(3X)所示的化合物。

[0294]  $[A-(OX)_m]_j Z' [-Si(R)_n L_{3-n}]_g \cdots (3X)$

[0295] 从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的观点出发,化合物(3X)优选为式(3-1)所示的化合物。

[0296]  $A-(OX)_m - Z^{31} \cdots (3-1)$

[0297] 式(3-1)中,A、X和m的定义与式(3)中的各基团的定义相同。

[0298]  $Z'$  为(j+g)价的连接基团。

[0299]  $Z'$  只要为不损害本发明效果的基团即可,例如,可列举出任选具有醚性氧原子或2价有机聚硅氧烷残基的亚烷基、氧原子、碳原子、氮原子、硅原子、2~8价的有机聚硅氧烷残基、以及从式(3-1A)、式(3-1B)、式(3-1A-1)~(3-1A-6)中去除 $Si(R)_n L_{3-n}$ 而得的基团。

[0300]  $Z^{31}$  为基团(3-1A)或基团(3-1B)。

[0301]  $-Q^a - X^{31} (-Q^b - Si(R)_n L_{3-n})_h (-R^{31})_i \cdots (3-1A)$

[0302]  $-Q^c - [CH_2 C(R^{32}) (-Q^d - Si(R)_n L_{3-n})]_y - R^{33} \cdots (3-1B)$

[0303]  $Q^a$  为单键或2价的连接基团。

[0304] 作为2价的连接基团,可列举出例如2价的烃基、2价的杂环基、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-N(R<sup>d</sup>)-、-C(O)-、-Si(R<sup>a</sup>)<sub>2</sub>-、以及将它们中的2种以上组合而得的基团。此处,R<sup>a</sup>为烷基(优选碳原子数为1~10)或苯基。R<sup>d</sup>为氢原子或烷基(优选碳原子数为1~10)。

[0305] 作为上述2价的烃基,可列举出2价的饱和烃基、2价的芳香族烃基、亚烯基、亚炔基。2价的饱和烃基可以为直链状、支链状或环状,可列举出例如亚烷基。2价的饱和烃基的碳原子数优选为1~20。另外,2价的芳香族烃基优选为碳原子数5~20,可列举出例如亚苯

基。作为亚烯基,优选为碳原子数2~20的亚烯基,作为亚炔基,优选为碳原子数2~20的亚炔基。

[0306] 需要说明的是,作为上述将它们组合2种以上而得的基团,可列举出例如-OC(O)-、-C(O)N(R<sup>d</sup>)-、具有醚性氧原子的亚烷基、具有-OC(O)-的亚烷基、亚烷基-Si(R<sup>a</sup>)<sub>2</sub>-亚苯基-Si(R<sup>a</sup>)<sub>2</sub>。

[0307] X<sup>31</sup>为单键、亚烷基、碳原子、氮原子、硅原子或2~8价的有机聚硅氧烷残基。

[0308] 需要说明的是,上述亚烷基任选具有-0-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基。亚烷基任选具有多个选自-0-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基和二烷基亚甲硅烷基组成的组中的基团。

[0309] X<sup>31</sup>所示的亚烷基的碳原子数优选为1~20、特别优选为1~10。

[0310] 作为2~8价的有机聚硅氧烷残基,可列举出2价的有机聚硅氧烷残基和后述(w+1)价的有机聚硅氧烷残基。

[0311] Q<sup>b</sup>为单键或2价的连接基团。

[0312] 2价的连接基团的定义与上述Q<sup>a</sup>中说明的定义相同。

[0313] R<sup>31</sup>为羟基或烷基。

[0314] 烷基的碳原子数优选为1~5、更优选为1~3、特别优选为1。

[0315] X<sup>31</sup>为单键或亚烷基时,h为1、i为0,

[0316] X<sup>31</sup>为氮原子时,h为1~2的整数,i为0~1的整数,满足h+i=2,

[0317] X<sup>31</sup>为碳原子或硅原子时,h为1~3的整数,i为0~2的整数,满足h+i=3,

[0318] X<sup>31</sup>为2~8价的有机聚硅氧烷残基时,h为1~7的整数,i为0~6的整数,满足h+i=1~7。

[0319] (-Q<sup>b</sup>-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>)存在2个以上时,2个以上的(-Q<sup>b</sup>-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>)可以相同也可以不同。R<sup>31</sup>存在2个以上时,2个以上的(-R<sup>31</sup>)可以相同也可以不同。

[0320] Q<sup>c</sup>为单键或任选具有醚性氧原子的亚烷基,从容易制造化合物的观点出发,优选为单键。

[0321] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0322] R<sup>32</sup>为氢原子或碳原子数1~10的烷基,从容易制造化合物的观点出发,优选为氢原子。

[0323] 作为烷基,优选为甲基。

[0324] Q<sup>d</sup>为单键或亚烷基。亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为1~6。从容易制造化合物的观点出发,Q<sup>d</sup>优选为单键或-CH<sub>2</sub>-。

[0325] R<sup>33</sup>为氢原子或卤素原子,从容易制造化合物的观点出发,优选为氢原子。

[0326] y为1~10的整数,优选为1~6的整数。

[0327] 2个以上的[CH<sub>2</sub>C(R<sup>32</sup>)(-Q<sup>d</sup>-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>)]可以相同也可以不同。

[0328] 作为基团(3-1A),优选为基团(3-1A-1)~(3-1A-6)。

[0329] -(X<sup>32</sup>)<sub>s1</sub>-Q<sup>b1</sup>-SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>···(3-1A-1)

[0330] -(X<sup>33</sup>)<sub>s2</sub>-Q<sup>a2</sup>-N[-Q<sup>b2</sup>-Si(R)<sub>n3</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>2</sub>···(3-1A-2)

[0331] -Q<sup>a3</sup>-G(R<sup>g</sup>)[-Q<sup>b3</sup>-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>2</sub>···(3-1A-3)

[0332] -[C(O)N(R<sup>d</sup>)]<sub>s4</sub>-Q<sup>a4</sup>-(O)<sub>t4</sub>-C[-(O)<sub>u4</sub>-Q<sup>b4</sup>-Si(R)<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>3</sub>···(3-1A-4)

[0333]  $-Q^{a5}-Si[-Q^{b5}-Si(R)_nL_{3-n}]_3 \cdots (3-1A-5)$

[0334]  $-[C(O)N(R^d)]_v-Q^{a6}-Z^{a'}[-Q^{b6}-Si(R)_nL_{3-n}]_w \cdots (3-1A-6)$

[0335] 需要说明的是,式(3-1A-1)~(3-1A-6)中,R、L和n的定义如上述所示。

[0336]  $X^{32}$ 为-O-或-C(O)N(R<sup>d</sup>)-(其中,式中的N键合于Q<sup>b1</sup>)。

[0337] R<sup>d</sup>的定义如上所述。

[0338] s1为0或1。

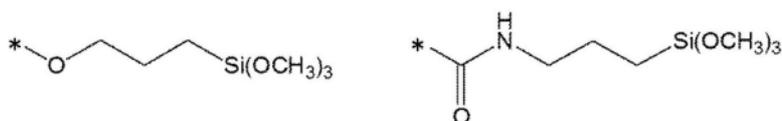
[0339] Q<sup>b1</sup>为亚烷基。需要说明的是,亚烷基任选具有-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基。亚烷基任选具有多个选自-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基和二烷基亚甲硅烷基组成的组中的基团。

[0340] 需要说明的是,亚烷基具有-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基时,优选在碳原子-碳原子间具有这些基团。

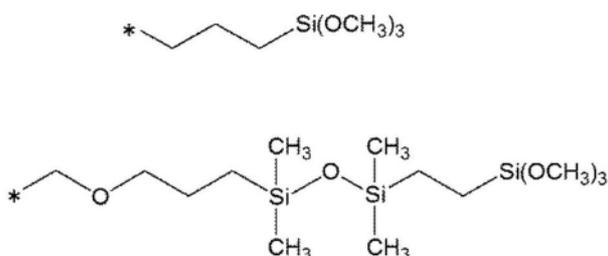
[0341] Q<sup>b1</sup>所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0342] 作为Q<sup>b1</sup>,在s1为0的情况下,优选为-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Osi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。在(X<sup>32</sup>)<sub>s1</sub>为-O-的情况下,优选为-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。在(X<sup>32</sup>)<sub>s1</sub>为-C(O)N(R<sup>d</sup>)-的情况下,优选为碳原子数2~6的亚烷基(其中,式中的N键合于Q<sup>b1</sup>)。若Q<sup>b1</sup>为这些基团,则容易制造化合物。

[0343] 作为基团(3-1A-1)的具体例,可列举出以下的基团。下述式中,\*表示与(OX)<sub>m</sub>键合的位置。



[0344]



[0345]  $X^{33}$ 为-O-、-NH-或-C(O)N(R<sup>d</sup>)-。

[0346] R<sup>d</sup>的定义如上所述。

[0347] Q<sup>a2</sup>为单键、亚烷基、-C(O)-、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-或-NH-的基团。

[0348] Q<sup>a2</sup>所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为1~6。

[0349] Q<sup>a2</sup>所示的在碳原子数为2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-或-NH-的基团的碳原子数优选为2~10、特别优选为2~6。

[0350] 作为Q<sup>a2</sup>,从容易制造化合物的观点出发,优选为-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C(O)- (其中,右侧键合于N)。

[0351] s2为0或1(其中,Q<sup>a2</sup>为单键时是0)。从容易制造化合物的观点出发,优选为0。

[0352] Q<sup>b2</sup>为亚烷基、或者在碳原子数为2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有2价的有

机聚硅氧烷残基、醚性氧原子或-NH-的基团。

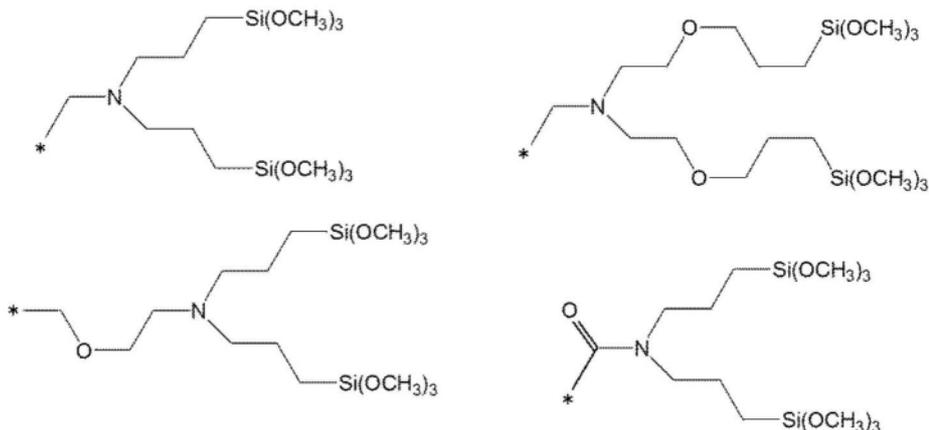
[0353]  $Q^{b2}$ 所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0354]  $Q^{b2}$ 所示的在碳原子数为2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有2价的有机聚硅氧烷残基、醚性氧原子或-NH-的基团的碳原子数优选为2~10、特别优选为2~6。

[0355] 作为 $Q^{b2}$ ,从容易制造化合物的观点出发,优选为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (其中,右侧键合于Si)。

[0356] 2个 $[-Q^{b2}-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ 可以相同也可以不同。

[0357] 作为基团(3-1A-2)的具体例,可列举出以下的基团。下述式中,\*表示与 $(\text{OX})_m$ 键合的位置。



[0358]

[0359]  $Q^{a3}$ 为单键或者任选具有醚性氧原子的亚烷基,从容易制造化合物的观点出发,优选为单键。

[0360] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0361] G为碳原子或硅原子。

[0362]  $R^6$ 为羟基或烷基。 $R^6$ 所示的烷基的碳原子数优选为1~4。

[0363] 作为G( $R^6$ ),从容易制造化合物的观点出发,优选为C(OH)或Si( $R^{6a}$ ) (其中, $R^{6a}$ 为烷基。烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为甲基)。

[0364]  $Q^{b3}$ 为亚烷基、或者在碳原子数为2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。

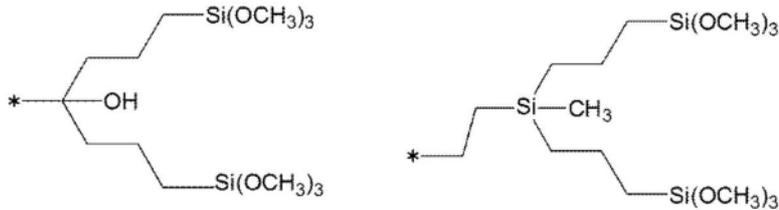
[0365]  $Q^{b3}$ 所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0366]  $Q^{b3}$ 所示的在碳原子数为2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的碳原子数优选为2~10、特别优选为2~6。

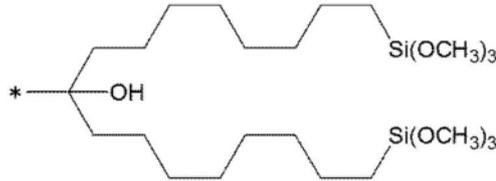
[0367] 作为 $Q^{b3}$ ,从容易制造化合物的观点出发,优选为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0368] 2个 $[-Q^{b3}-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ 可以相同也可以不同。

[0369] 作为基团(3-1A-3)的具体例,可列举出以下的基团。下述式中,\*表示与 $(\text{OX})_m$ 键合的位置。



[0370]

[0371] 式(3-1A-4)中的 $R^d$ 的定义如上所述。[0372]  $s_4$ 为0或1。[0373]  $Q^{a4}$ 为单键或任选具有醚性氧原子的亚烷基。

[0374] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0375]  $t_4$ 为0或1(其中, $Q^{a4}$ 为单键时是0)。

[0376] 作为 $-Q^{a4}-(O)_{t_4}-$ ,从容易制造化合物的观点出发,在 $s_4$ 为0的情况下,优选为单键、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (其中,左侧键合于 $(\text{OX})_m$ ),在 $s_4$ 为1的情况下,优选为单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0377]  $Q^{b4}$ 为亚烷基,上述亚烷基任选具有 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^d)-$ ( $\text{R}^d$ 的定义如上所述)、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基。

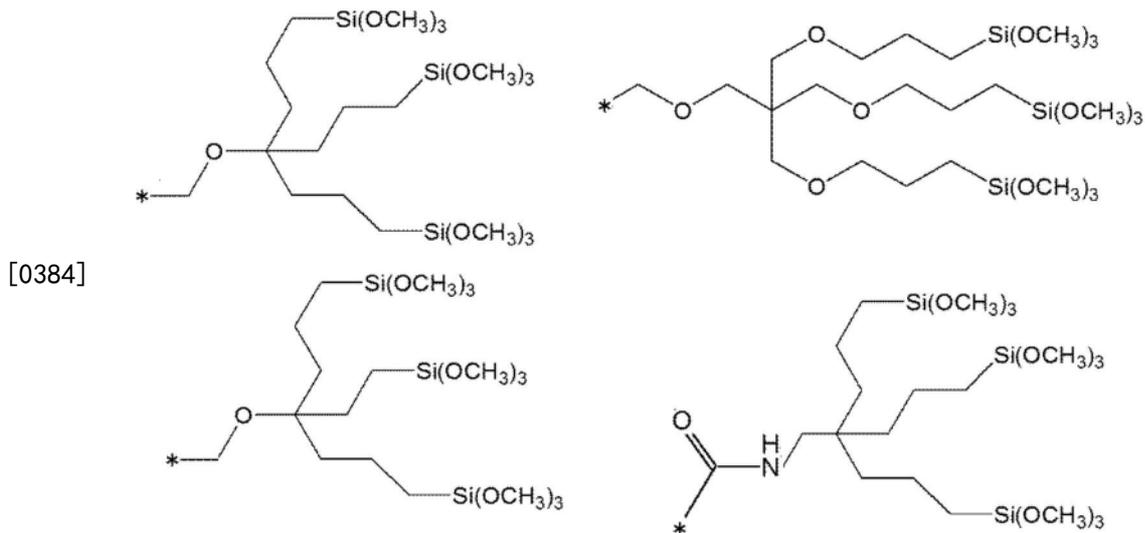
[0378] 需要说明的是,亚烷基具有 $-\text{O}-$ 或硅亚苯基骨架基团时,优选在碳原子-碳原子间具有 $-\text{O}-$ 或硅亚苯基骨架基团。另外,亚烷基具有 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^d)-$ 、二烷基亚甲硅烷基或2价的有机聚硅氧烷残基时,优选在碳原子-碳原子间或者与 $(\text{O})_{u_4}$ 键合的一侧的末端具有这些基团。

[0379]  $Q^{b4}$ 所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。[0380]  $u_4$ 为0或1。

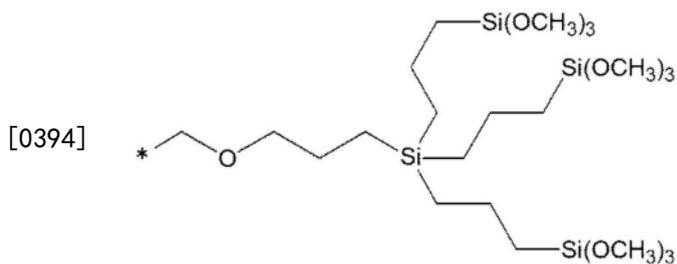
[0381] 作为 $-(\text{O})_{u_4}-Q^{b4}-$ ,从容易制造化合物的观点出发,优选为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (其中,右侧键合于Si)。

[0382] 3个 $[-(\text{O})_{u_4}-Q^{b4}-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ 可以相同也可以不同。

[0383] 作为基团(3-1A-4)的具体例,可列举出以下的基团。下述式中,\*表示与 $(\text{OX})_m$ 键合的位置。



- [0385]  $Q^{a5}$ 为任选具有醚性氧原子的亚烷基。
- [0386] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。
- [0387] 作为 $Q^{a5}$ ，从容易制造化合物的观点出发，优选为 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ （其中，右侧键合于Si）。
- [0388]  $Q^{b5}$ 为亚烷基、或者在碳原子数为2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。
- [0389]  $Q^{b5}$ 所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。
- [0390]  $Q^{b5}$ 所示的在碳原子数为2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的碳原子数优选为2~10、特别优选为2~6。
- [0391] 作为 $Q^{b5}$ ，从容易制造化合物的观点出发，优选为 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ （其中，右侧键合于 $Si(R)_nL_{3-n}$ ）。
- [0392] 3个 $[-Q^{b5}-Si(R)_nL_{3-n}]$ 可以相同也可以不同。
- [0393] 作为基团(3-1A-5)的具体例，可列举出以下的基团。下述式中，\*表示与 $(OX)_m$ 键合的位置。



- [0395] 式(3-1A-6)中的 $R^d$ 的定义如上所述。
- [0396] v为0或1。
- [0397]  $Q^{a6}$ 为任选具有醚性氧原子的亚烷基。
- [0398] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。
- [0399] 作为 $Q^{a6}$ ，从容易制造化合物的观点出发，优选为 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ （其中，右侧键合于 $Z^a$ ）。
- [0400]  $Z^a$ 为(w+1)价的有机聚硅氧烷残基。
- [0401] w为2以上，优选为2~7的整数。

[0402] 作为(w+1)价的有机聚硅氧烷残基,可列举出与前述(i5+1)价的有机聚硅氧烷残基相同的基团。

[0403]  $Q^{b6}$ 为亚烷基、或者在碳原子数为2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。

[0404]  $Q^{b6}$ 所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、特别优选为2~6。

[0405]  $Q^{b6}$ 所示的在碳原子数为2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的碳原子数优选为2~10、特别优选为2~6。

[0406] 作为 $Q^{b6}$ ,从容易制造化合物的观点出发,优选为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0407] w个 $[-Q^{b6}-\text{Si}(\text{R})_{n3}\text{L}_{3-n}]$ 可以相同也可以不同。

[0408] 从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的观点出发,化合物(3X)还优选为式(3-2)所示的化合物。

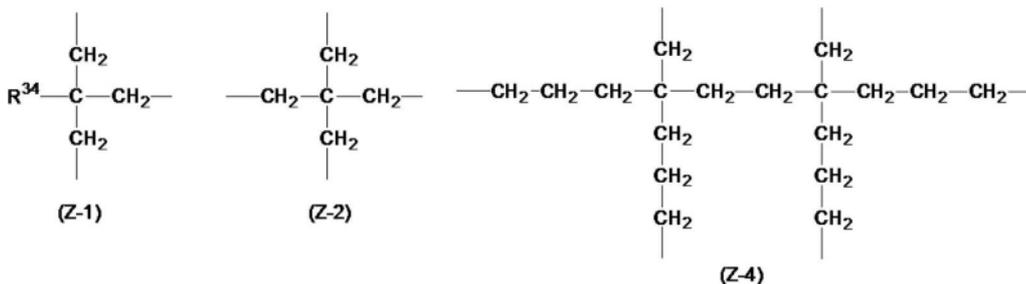
[0409]  $[\text{A}-(\text{OX})_m-\text{Q}^a-]_{j32}\text{Z}^{32}[-\text{Q}^b-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]_{h32}\cdots (3-2)$

[0410] 式(3-2)中,A、X、m、 $Q^a$ 、 $Q^b$ 、R和L的定义与式(3-1)中和式(3-1A)中的各基团的定义相同。

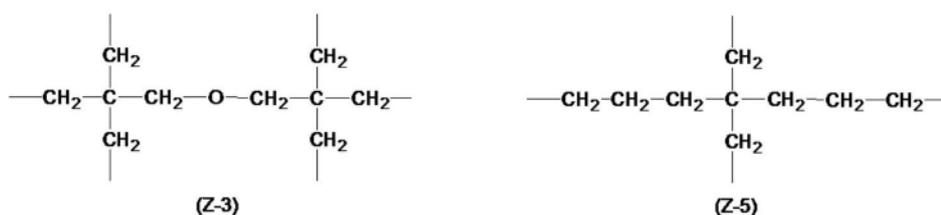
[0411]  $Z^{32}$ 为(j32+h32)价的烃基、或者在烃基的碳原子间具有1个以上醚性氧原子的碳原子数为2以上且(j32+h32)价的烃基。

[0412] 作为 $Z^{32}$ ,优选为从具有伯羟基的多元醇中去除羟基而得的残基。

[0413] 作为 $Z^{32}$ ,从原料的获取容易性的观点出发,优选为式(Z-1)~式(Z-5)所示的基团。其中, $R^{34}$ 为烷基,优选为甲基或乙基。



[0414]



[0415] j32为2以上的整数,从拒水拒油层的拒水拒油性更优异的观点出发,优选为2~5的整数。

[0416] h32为1以上的整数,从拒水拒油层的耐摩擦性更优异的观点出发,优选为2~4的整数,更优选为2或3。

[0417] 作为含氟醚化合物的具体例,可列举出例如下述文献记载的例子。

[0418] 日本特开平11-029585号公报和日本特开2000-327772号公报记载的全氟聚醚改性氨基硅烷、

[0419] 日本特许第2874715号公报记载的含硅有机含氟聚合物、

[0420] 日本特开2000-144097号公报记载的有机硅化合物、

- [0421] 日本特表2002-506887号公报记载的氟化硅氧烷、
- [0422] 日本特表2008-534696号公报记载的有机硅酮化合物、
- [0423] 日本特许第4138936号公报记载的含氟化改性氢聚合物、
- [0424] 美国专利申请公开第2010/0129672号说明书、国际公开第2014/126064号、日本特开2014-070163号公报记载的化合物、
- [0425] 国际公开第2011/060047号和国际公开第2011/059430号记载的有机硅化合物、
- [0426] 国际公开第2012/064649号记载的含氟有机硅烷化合物、
- [0427] 日本特开2012-72272号公报记载的含氟氧亚烷基的聚合物、
- [0428] 国际公开第2013/042732号、国际公开第2013/121984号、国际公开第2013/121985号、国际公开第2013/121986号、国际公开第2014/163004号、日本特开2014-080473号公报、国际公开第2015/087902号、国际公开第2017/038830号、国际公开第2017/038832号、国际公开第2017/187775号、国际公开第2018/216630号、国际公开第2019/039186号、国际公开第2019/039226号、国际公开第2019/039341号、国际公开第2019/044479号、国际公开第2019/049753号、国际公开第2019/163282号和日本特开2019-044158号公报记载的含氟醚化合物、
- [0429] 日本特开2014-218639号公报、国际公开第2017/022437号、国际公开第2018/079743号和国际公开第2018/143433号记载的含全氟(聚)醚的硅烷化合物、
- [0430] 国际公开第2018/169002号记载的含全氟(聚)醚基的硅烷化合物、
- [0431] 国际公开第2019/151442号记载的含氟(聚)醚基的硅烷化合物、
- [0432] 国际公开第2019/151445号记载的含(聚)醚基的硅烷化合物、
- [0433] 国际公开第2019/098230号记载的含全氟聚醚基的化合物、
- [0434] 日本特开2015-199906号公报、日本特开2016-204656号公报、日本特开2016-210854号公报和日本特开2016-222859号公报记载的含氟聚醚基的聚合物改性硅烷、
- [0435] 国际公开第2019/039083号和国际公开第2019/049754号记载的含氟化合物。
- [0436] 作为含氟醚化合物的市售品,可列举出信越化学工业公司制的KY-100系列(KY-178、KY-185、KY-195等)、AGC公司制的Afluid(注册商标)S550、DAIKIN工业公司制的Optool(注册商标)DSX、Optool(注册商标)AES、Optool(注册商标)UF503、Optool(注册商标)UD509等。
- [0437] [带拒水拒油层的基材的制造方法]
- [0438] 本发明的带拒水拒油层的基材优选具有通过蒸镀法或湿式涂布法而得到的基底层。以下,针对每个实施方式,说明本发明的带拒水拒油层的基材的制造方法的优选方式。
- [0439] (第一实施方式)
- [0440] 本发明的带拒水拒油层的基材的制造方法的第一实施方式是通过蒸镀法来形成基底层的方式。
- [0441] 具体而言,作为第一实施方式,可列举出如下方法:其是依次具有基材、基底层和拒水拒油层的带拒水拒油层的基材的制造方法,通过使用了蒸镀材料(后述)的蒸镀法,从而在上述基材上形成上述基底层,接着,在上述基底层上形成上述拒水拒油层,所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,上述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于上述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,所述拒水拒油层由具有反应

性甲硅烷基的含氟化合物(以下也称为“含氟化合物”)的缩合物形成。

[0442] 针对基材、基底层和拒水拒油层,如在上述本发明的带拒水拒油层的基材中说明的那样,因此省略其说明。

[0443] 作为使用了蒸镀材料的蒸镀法的具体例,可列举出真空蒸镀法。真空蒸镀法是使蒸镀材料在真空槽内蒸发而附着于基材表面的方法。

[0444] 蒸镀时的温度(例如,使用真空蒸镀装置时,设置蒸镀材料的舟的温度)优选为100~3000℃、特别优选为500~3000℃。

[0445] 蒸镀时的压力(例如,使用真空蒸镀装置时,设置蒸镀材料的槽内的压力)优选为1Pa以下、特别优选为0.1Pa以下。

[0446] 使用蒸镀材料形成基底层时,可以使用1种蒸镀材料,也可以使用包含不同元素的2种以上的蒸镀材料。

[0447] 作为蒸镀材料的蒸发方法的具体例,可列举出:在高熔点金属制电阻加热用舟上将蒸镀材料熔融并使其蒸发的电阻加热法;对蒸镀材料照射电子束,将蒸镀材料直接加热而使表面熔融并蒸发的电子枪法。作为蒸镀材料的蒸发方法,从因能够局部加热而能够使高熔点物质也蒸发的观点、因不接触电子束的部位为低温而不用担心与容器发生反应、杂质混入的观点出发,优选为电子枪法。

[0448] 作为蒸镀材料的蒸发方法,可以使用多个舟,也可以向单独的舟中投入全部蒸镀材料来使用。蒸镀方法可以为共蒸镀,也可以为交替蒸镀等。具体而言,可列举出:将二氧化硅与碱土金属元素源(镁氧化物、钙氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙、碳酸镁、碳酸钙、硫酸镁、硫酸钙、草酸镁、草酸钙等)混合在同一个舟中并使用的例子;将二氧化硅和上述碱土金属元素源装入至各自的舟中并进行共蒸镀的例子;同样地装入至各自的舟中并进行交替蒸镀的例子。蒸镀的条件、顺序等根据基底层的构成来适当选择。

[0449] 在蒸镀时,为了防止不期望被蒸镀的区域、部分(例如基材的背面等)的污染,可列举出:将该不期望被蒸镀的区域、部分用保护薄膜覆盖的方法。

[0450] 在蒸镀后,从提高膜质的观点出发,优选追加加湿处理。加湿处理时的温度优选为25~160℃,相对湿度优选为40%以上,处理时间优选为1小时以上。

[0451] 拒水拒油层也可以使用含氟化合物或包含含氟化合物和液体介质的组合物(以下也称为“组合物”),并通过干式涂布和湿式涂布中的任意制造方法来形成。

[0452] 作为组合物所含的液体介质的具体例,可列举出水、有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,可列举出氟系有机溶剂和非氟系有机溶剂。有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0453] 作为氟系有机溶剂的具体例,可列举出氟化烷烃、氟化芳香族化合物、氟烷基醚、氟化烷基胺、氟醇。

[0454] 氟化烷烃优选为碳原子数4~8的化合物,可列举出例如 $C_6F_{13}H$ (AC-2000:制品名、AGC公司制)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AC-6000:制品名、AGC公司制)、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ (Vertrel:制品名、杜邦公司制)。

[0455] 作为氟化芳香族化合物的具体例,可列举出六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、1,3-双(三氟甲基)苯、1,4-双(三氟甲基)苯。

[0456] 氟烷基醚优选为碳原子数4~12的化合物,可列举出例如 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (AE-

3000:制品名、AGC公司制)、 $C_4F_9OCH_3$  (Novec-7100:制品名、3M公司制)、 $C_4F_9OC_2H_5$  (Novec-7200:制品名、3M公司制)、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$  (Novec-7300:制品名、3M公司制)。

[0457] 作为氟化烷基胺的具体例,可列举出全氟三丙基胺、全氟三丁基胺。

[0458] 作为氟醇的具体例,可列举出2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟异丙醇。

[0459] 作为非氟系有机溶剂,优选仅由氢原子和碳原子形成的化合物;以及仅由氢原子、碳原子和氧原子形成的化合物,具体而言,可列举出烃系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂、醇系有机溶剂。

[0460] 作为烃系有机溶剂的具体例,可列举出己烷、庚烷、环己烷。

[0461] 作为酮系有机溶剂的具体例,可列举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮。

[0462] 作为醚系有机溶剂的具体例,可列举出二乙基醚、四氢呋喃、四乙二醇二甲基醚。

[0463] 作为酯系有机溶剂的具体例,可列举出乙酸乙酯、乙酸丁酯。

[0464] 作为醇系有机溶剂的具体例,可列举出异丙醇、乙醇、正丁醇。

[0465] 组合物中的含氟化合物的含量相对于组合物的总质量优选为0.01~50质量%、特别优选为1~30质量%。

[0466] 组合物中的液体介质的含量相对于组合物的总质量优选为50~99.99质量%、特别优选为70~99质量%。

[0467] 拒水拒油层可通过例如以下的方法来制造。

[0468] • 通过使用了含氟化合物的干式涂布法,对基底层的表面进行处理,从而在基底层的表面形成拒水拒油层的方法。

[0469] • 通过湿式涂布法,将组合物涂布于基底层的表面,使其干燥,从而在基底层的表面形成拒水拒油层的方法。

[0470] 作为干式涂布法的具体例,可列举出真空蒸镀法、CVD法、溅射法。这些之中,从抑制含氟化合物分解的观点和装置简便度的观点出发,优选为真空蒸镀法。在真空蒸镀时,可以使用使铁、钢等金属多孔体负载有含氟化合物或浸渗有组合物并干燥而得的粒料状物质。

[0471] 作为湿式涂布法的具体例,可列举出旋涂法、揩涂法、喷涂法、刮板涂布法、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。

[0472] 湿式涂布组合物后的干燥温度优选为20~200℃、特别优选为80~160℃。

[0473] 为了提高拒水拒油层的耐磨耗性,根据需要,可以进行用于促进具有反应性甲硅烷基的含氟化合物与基底层的反应的操作。作为该操作,可列举出加热、加湿、光照射等。例如,在具有水分的大气中对形成有拒水拒油层的带基底层的基材进行加热,能够促进反应性甲硅烷基水解成硅烷醇基的水解反应、通过硅烷醇基的缩合反应来生成硅氧烷键、基底层表面的硅烷醇基与含氟化合物的硅烷醇基的缩合反应等反应。

[0474] 在表面处理后,处于拒水拒油层中且不与其它化合物、硅氧化物层发生化学键合的化合物可根据需要而去除。作为具体方法,可列举出例如对拒水拒油层流淌溶剂的方法、用浸渗有溶剂的布进行擦拭的方法、对拒水拒油层表面进行酸清洗的方法等。

[0475] <蒸镀材料>

[0476] 本发明的蒸镀材料包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.02~6。

[0477] 本发明中,蒸镀材料是指用于蒸镀的材料。本发明的蒸镀材料可适合地用于形成上述带拒水拒油层的基材中的基底层。

[0478] 蒸镀材料所包含的碱土金属元素的优选方式与基底层相同,因此省略其说明。

[0479] 蒸镀材料所包含的氧化物可以为上述元素(硅和碱土金属元素)单独的氧化物的混合物(例如硅氧化物与碱土金属元素的氧化物的混合物),也可以为包含2种以上上述元素的复合氧化物,还可以为上述元素单独的氧化物与复合氧化物的混合物。

[0480] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的氧化物的含量相对于蒸镀材料的总质量优选为80质量%以上、更优选为95质量%以上、特别优选为100质量%(蒸镀材料全部为氧化物)。

[0481] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的氧含量以蒸镀材料中的氧原子相对于全部元素的摩尔浓度(摩尔%)计,优选为40~70摩尔%、更优选为50~70摩尔%、特别优选为60~70摩尔%。蒸镀材料中的氧含量通过对将蒸镀材料充分粉碎并粒料化而得的物质进行XPS分析等来测定。

[0482] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的硅含量以蒸镀材料中的硅相对于除氧之外的全部元素的摩尔浓度(摩尔%)计,优选为14~99摩尔%、更优选为22~97摩尔%、特别优选为30~94摩尔%。

[0483] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的硅含量以蒸镀材料中的硅相对于除氧之外的全部元素的质量百分数浓度(质量%)计,优选为10~99质量%、更优选为15~97质量%、特别优选为20~95质量%。

[0484] 蒸镀材料中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于蒸镀材料中的硅的摩尔浓度之比为0.02~6,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,优选为0.02~2.00、特别优选为0.05~2.00。

[0485] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的碱土金属元素的合计含量以蒸镀材料中的碱土金属元素相对于除氧之外的全部元素的合计摩尔浓度(摩尔%)计,优选为0.5~40摩尔%、更优选为1~35摩尔%、特别优选为2~30摩尔%。

[0486] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的碱土金属元素的合计含量以蒸镀材料中的基底层中的碱土金属元素相对于除氧之外的全部元素的合计质量百分数浓度(质量%)计,优选为1~90质量%、更优选为3~85质量%、特别优选为5~80质量%。

[0487] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料所包含的氧化物可以进一步包含碱金属元素。碱金属元素的优选方式与基底层相同,因此,省略其说明。

[0488] 碱金属元素可以以1种碱金属元素单独的氧化物的形式存在,也可以以1种以上的碱金属元素与上述元素(硅或碱土金属元素)的复合氧化物的形式存在。

[0489] 蒸镀材料所包含的氧化物中包含碱金属元素时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料的碱金属元素的合计摩尔浓度相对于蒸镀材料的硅的摩尔浓度之比优选为1.0以下、特别优选为0.001~0.5。

[0490] 蒸镀材料所包含的氧化物中包含碱金属元素时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的碱金属元素的含量以蒸镀材料中的碱金属元素相对于除氧之外的全部元素的合计摩尔浓度(摩尔%)计,优选为30摩尔%以下、更优选为20摩尔%以下、特

别优选为0.1~15摩尔%。

[0491] 蒸镀材料所包含的氧化物中包含碱金属元素时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料中的碱金属元素的含量以蒸镀材料中的碱金属元素相对于除氧之外的全部元素的质量百分数浓度(质量%)计,优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、特别优选为0.1~20质量%。

[0492] 蒸镀材料所包含的氧化物可以在不包含于通过蒸镀而得到的基底层中的范围内进一步包含选自镍、铁、钛、锆、钼和钨组成的组中的至少1种金属元素(以下记作“元素I”)。

[0493] 元素I可以以1种元素单独的氧化物的形式存在,也可以以1种以上的元素I与上述元素(硅或碱土金属元素)的复合氧化物的形式存在。

[0494] 蒸镀材料所包含的氧化物中包含元素I时,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,蒸镀材料的元素I的合计摩尔浓度相对于蒸镀材料的硅的摩尔浓度之比优选为0.01以下、特别优选为0.001以下。

[0495] 蒸镀材料所包含的氧化物中包含元素I时,蒸镀材料中的元素I的含量以蒸镀材料中的元素I相对于除氧之外的全部元素的合计摩尔浓度(摩尔%)计,优选为1摩尔%以下、特别优选为0.1摩尔%以下。如果蒸镀材料中的元素I的含量为1摩尔%以下,则通过蒸镀而得到的基底层中难以包含上述元素I,或者,即便包含在基底层中,其量也少,因此,对拒水拒油层和基底层的性能造成的影响少。

[0496] 关于元素I的含量,在包含1种元素I的情况下是指1种元素的含量,在包含2种以上元素I的情况下是指各元素的合计含量。

[0497] 作为蒸镀材料的形态的具体例,可列举出粉体、熔融体、烧结体、造粒体、破碎体,从处理性的观点出发,优选为熔融体、烧结体、造粒体。

[0498] 此处,熔融体是指使蒸镀材料的粉体在高温下熔融后,进行冷却固化而得到的固态物。烧结体是指对蒸镀材料的粉体进行烧成而得到的固态物,根据需要,可以代替蒸镀材料的粉体,将粉体进行加压成形而使用成形体。造粒体是指将蒸镀材料的粉体与液体介质(例如水、有机溶剂)进行混炼而得到颗粒后,使颗粒干燥而得到的固态物。

[0499] 蒸镀材料可通过例如以下的方法来制造。

[0500] • 将硅氧化物的粉体与碱土金属元素的氧化物的粉体混合,得到蒸镀材料的粉体的方法。

[0501] • 将上述蒸镀材料的粉体与水混炼而得到颗粒后,使颗粒干燥而得到蒸镀材料的造粒体的方法。

[0502] 为了提高造粒时的收率,或者,为了使造粒体中的元素分布均匀化,原料的硅氧化物粉体的直径优选为0.1 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 。将100 $\mu\text{m}$ 以上的硅氧化物粉体作为原料时,优选进行粉碎后再使用。为了提高造粒体的强度,或者,为了避免获得烧结体时的烧成时的固着,干燥温度优选为60 $^{\circ}\text{C}$ 以上。另一方面,为了完全去除水分,优选减压状态(绝对压力为50kPa以下)下的干燥。

[0503] • 将包含硅的粉体(例如由硅氧化物形成的粉体、硅砂、二氧化硅凝胶)、包含碱土金属元素的粉体(例如碱土金属元素的氧化物的粉体、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氢氧化物)和水混合,将所得混合物干燥后,对干燥后的混合物、将该混合物加压成形而得的

成形体、或者前述造粒体进行烧成而得到烧结体的方法。

[0504] 为了降低烧成后的烧结体的吸湿性,烧成温度优选为900℃以上、更优选为1000℃以上。为了防止烧结体搬运时运送容器(包装袋)的破损,防止源自容器的污染,优选无突起部的颗粒,更优选为球状颗粒。为了去除突起部,优选追加突起部去除工艺。

[0505] • 使包含硅的粉体(例如由硅氧化物形成的粉体、硅砂、二氧化硅凝胶)与包含碱土金属元素的粉体(例如碱土金属元素的氧化物的粉体、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氢氧化物)在高温下熔融后,将熔融物冷却固化而得到熔融体的方法。

[0506] (第二实施方式)

[0507] 本发明的带拒水拒油层的基材的制造方法的第二实施方式是通过湿式涂布法来形成基底层的方式。

[0508] 具体而言,作为第二实施方式,可列举出如下方法:其是依次具有基材、基底层和拒水拒油层的带拒水拒油层的基材的制造方法,通过使用了包含含有硅的化合物、含有碱土金属元素的化合物和液体介质的涂布液的湿式涂布法,从而在上述基材上形成上述基底层,接着,在上述基底层上形成上述拒水拒油层,所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅和碱土金属元素,上述基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于上述基底层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5,所述拒水拒油层由具有反应性甲硅烷基的含氟化合物的缩合物形成。

[0509] 针对基材、基底层和拒水拒油层,如上述本发明的带拒水拒油层的基材中说明的那样,因此省略其说明。

[0510] 用于形成基底层的湿式涂布法的具体例与利用湿式涂布法形成第一实施方式中的拒水拒油层的情况相同,因此省略其说明。

[0511] 优选在对涂布液进行湿式涂布后,使涂膜干燥。涂膜的干燥温度优选为20~200℃、特别优选为80~160℃。

[0512] 第二实施方式中的拒水拒油层的形成方法与第一实施方式中的拒水拒油层的形成方法相同,因此省略其说明。

[0513] 另外,在第二实施方式中,也实施第一实施方式中说明过的用于提高拒水拒油层的耐磨耗性的操作。

[0514] <用于形成基底层的涂布液>

[0515] 用于形成基底层的涂布液包含:含有硅的化合物、含有碱土金属元素的化合物和液体介质。

[0516] 作为硅化合物的具体例,可列举出硅氧化物、硅酸、硅酸的部分缩合物、烷氧基硅烷、烷氧基硅烷的部分水解缩合物。

[0517] 硅化合物的含量只要以基底层中的硅含量成为上述范围内的方式适当设定即可。

[0518] 作为包含碱土金属元素的化合物的具体例,可列举出碱土金属元素的氧化物、碱土金属元素的醇盐、碱土金属元素的碳酸盐、碱土金属元素的硫酸盐、碱土金属元素的硝酸盐、碱土金属元素的草酸盐、碱土金属元素的氢氧化物。

[0519] 包含碱土金属元素的化合物的含量只要以基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比成为上述范围内的方式适当设定即可。

[0520] 涂布液可以进一步包含:含有碱金属元素的化合物。

[0521] 含有碱金属元素的化合物可列举出碱金属元素的氧化物、碱金属元素的醇盐、碱金属元素的碳酸盐、碱金属元素的硫酸盐、碱金属元素的硝酸盐、碱金属元素的草酸盐、碱金属元素的氢氧化物。

[0522] 含有碱金属元素的化合物的含量只要以基底层中的碱金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比成为上述范围内的方式适当设定即可。

[0523] 涂布液所包含的液体介质的具体例与在第一实施方式中的拒水拒油层的形成中列举出的液体介质相同,因此省略其说明。

[0524] 液体介质的含量相对于用于形成基底层的涂布液的总质量优选为0.01~20质量%、特别优选为0.1~10质量%。

[0525] 实施例

[0526] 以下,通过实施例来详细说明本发明,但本发明不限于于它们。例1~例9、例14为实施例,例10~例13为比较例。

[0527] [物性和评价]

[0528] (基底层中的各元素的含量)

[0529] 通过使用了 $C_{60}$ 离子溅射的X射线光电子能谱法(XPS),获得各元素的摩尔浓度(摩尔%)的深度方向分布。此处,对于通过XPS分析而检测到的源自拒水拒油层的氟相对于全部元素的摩尔浓度(摩尔%),从带拒水拒油层的基材的深度方向分布的表面侧起考虑,将氟的摩尔浓度达到10摩尔%以下的点作为起点A。另外,对于通过XPS分析而检测到的仅存在于基材中的任意元素相对于全部元素的摩尔浓度(摩尔%),将首次超过基材中的摩尔浓度(摩尔%)的30%的点作为终点B。将从该起点A起至终点B为止定义为基底层,算出基底层中的对象元素的摩尔浓度(摩尔%)的平均值相对于硅的摩尔浓度(摩尔%)的平均值之比。需要说明的是,通过XPS来获取基底层中的碱土金属元素和碱金属元素的深度方向分布时,优选使用 $C_{60}$ 离子溅射。另外,作为仅存在于基材中的任意元素而选择铝。在基底层中不含铝且基材中包含铝的情况下,作为仅存在于基材中的任意元素,优选选择铝。

[0530] <装置>

[0531] X射线光电子能谱分析装置:ULVAC-PHI公司制的ESCA-5500

[0532] <测定条件>

[0533] X射线源:单色化AlK $\alpha$ 射线

[0534] 光电子检测角度:相对于试样面为75度

[0535] 通能:117.4eV

[0536] 步阶能量:0.5eV/step

[0537] 溅射离子:加速电压10kV的 $C_{60}$ 离子

[0538] 溅射枪的光栅尺寸: $3 \times 3\text{mm}^2$

[0539] 溅射的间隔:0.4分钟

[0540] 溅射枪的硅晶圆上的热氧化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)的溅射速率:2.20nm/分钟

[0541] 测定间距:0.88nm(硅晶圆上的热氧化膜换算)

[0542] (蒸镀材料中的各元素的含量)

[0543] 将3~10g蒸镀材料事先充分粉碎,将试样制成微粉状态,供于硅和碱土金属元素/碱金属元素的分析。

## [0544] &lt;硅&gt;

[0545] 向氧化锆坩埚中盛装氢氧化钠0.5~1.0g,用燃烧器使其溶解,并自然冷却。将经微粉碎的试样100mg添加在该氢氧化钠上,用燃烧温度为600℃左右的燃烧器使其溶解1分钟。自然冷却后,与坩埚一同放入烧杯或塑料容器中。将纯水添加至坩埚中,使其加热溶解。向烧杯或塑料容器中转移已溶解的溶液,一次性添加6M盐酸20mL。定容至100mL并稀释后,利用ICP发光分光分析法(测定装置PS3520UVDDII:制品名、Hitachi High-Tech Science公司制)对硅的含量(质量%)进行定量。定量使用了标准曲线(基质匹配)法。

## [0546] &lt;碱土金属元素/碱金属元素&gt;

[0547] 使用氢氟酸-高氯酸,将经微粉碎的试样100mg分解而去除硅后,用硝酸或盐酸进行溶液化。定容至100mL并稀释后,利用ICP发光分光分析法(测定装置PS3520UVDDII:制品名、Hitachi High-Tech Science公司制)对碱土金属元素的含量(质量%)进行定量。利用原子吸光法(测定装置ZA3300:制品名、Hitachi High-Tech Science公司制)对碱金属元素的含量(质量%)进行定量。定量使用了标准曲线(基质匹配)法。

[0548] 并且,计算对象元素的含量(质量%)相对于硅的含量(质量%)之比(质量比),使用各元素的原子量,由质量比求出摩尔比。

## [0549] (耐磨耗性1)

[0550] 针对拒水拒油层,按照JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001),使用往返式磨耗试验机(KNT公司制),使钢丝绒BONSTAR(支数:#0000、尺寸:5mm×10mm×10mm)以9.8N的载荷、80rpm的速度进行往返。进行往返4,000次的钢丝绒磨耗后,测定拒水拒油层的水的接触角,按照以下的评价基准来评价耐磨耗性。磨耗后的水的接触角的降低越小,则由磨耗导致的性能降低越小,耐磨耗性越优异。

[0551] ◎:水的接触角为105度以上

[0552] ○:水的接触角为100度以上且小于105度

[0553] ×:水的接触角小于100度

## [0554] (耐磨耗性2)

[0555] 与耐磨耗性1同样地进行。其中,将往返次数设为12,000次。

[0556] ◎:水的接触角为105度以上

[0557] ○:水的接触角为100度以上且小于105度

[0558] ×:水的接触角小于100度

## [0559] (耐磨耗性3)

[0560] 与耐磨耗性1同样地进行。其中,将往返次数设为16,000次。

[0561] ◎:水的接触角为100度以上

[0562] ○:水的接触角为90度以上且小于100度

[0563] △:水的接触角为80度以上且小于90度

[0564] ×:水的接触角小于80度

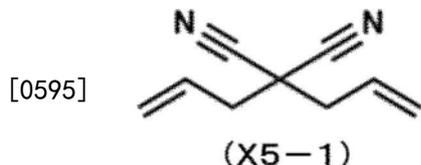
## [0565] (耐水性)

[0566] 将带拒水拒油层的基材浸渍在60℃、0.1质量%的氢氧化钠水溶液中,18小时后取出,用纯水拭去残留在基材表面的液体,用高压空气将基材表面干燥,测定拒水拒油层的水的接触角。浸渍干燥后的水的接触角的降低越小,则由浸渍导致的性能降低越小,耐水性越

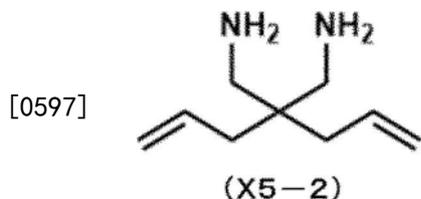


[0593] 按照以下的步骤来合成化合物(1-2B)。

[0594] 在经氮气置换的反应器内,将在氮气置换箱中称量的NaH 21.8g投入至经脱水的THF(四氢呋喃)100g中,在冰浴中进行搅拌,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,添加烯丙基溴80.6g,在冰浴中搅拌4小时。添加稀盐酸水溶液并停止反应后,用水和饱和食盐水进行清洗,回收有机相。将回收的溶液用蒸发仪进行浓缩,得到粗产物。将粗产物在硅胶柱色谱中展开,萃取出化合物(X5-1)42g。

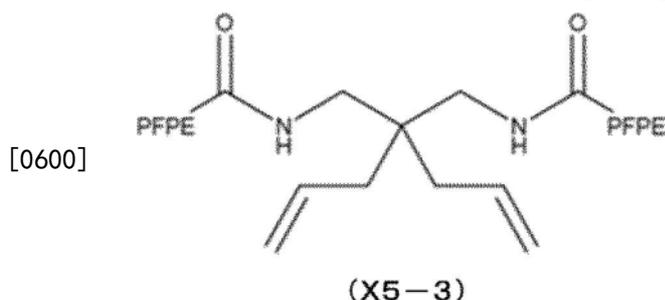


[0596] 向经氮气置换的容量300mL的茄型烧瓶内添加LiAlH<sub>4</sub> 31.1g、经脱水的THF 100g,在冰浴中搅拌至达到0℃。缓慢滴加化合物(X5-1)40g。用薄层色谱确认化合物(X5-1)消失后,向反应粗液中缓慢添加Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O进行淬灭后,用硅藻土进行过滤,用水和饱和食盐水进行清洗。减压馏去所回收的有机层,用柱色谱进行精制,得到化合物(X5-2)32.5g。



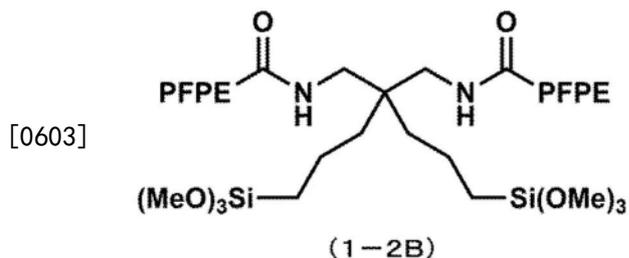
[0598] 向50mL茄型烧瓶中添加化合物(X5-2)0.4g和CF<sub>3</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>13</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub> 27g,搅拌12小时。根据NMR确认化合物(X5-2)全部转换成了化合物(X5-3)。另外,生成了作为副产物的甲醇。将所得溶液用9.0g AE-3000稀释,用硅胶柱色谱(展开溶剂:AE-3000)进行精制,得到化合物(X5-3)16.3g(收率为66%)。

[0599] 需要说明的是,下式中,PFPE为CF<sub>3</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>13</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-。



[0601] 向100mL的PFA制茄型烧瓶中投入化合物(X5-3)5.0g、铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量:2%)0.5g、HSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.3g、二甲基亚砷0.02g和1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业公司制)5.0g,以40℃搅拌10小时。在反应结束后,减压馏去溶剂等,用孔径为0.2μm的膜滤器进行过滤,得到化合物(X5-3)的2个烯丙基经硅氢化了的化合物(1-2B)。硅氢化的转化率为100%,未残留化合物(X5-3)。

[0602] 需要说明的是,下式中,PFPE为CF<sub>3</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>13</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-。



[0604] 化合物(1-2B)的Mn:9,800

[0605] [合成例7]

[0606] 按照下述步骤来合成包含下述化合物(1-3A)和下述化合物(1-1D)的混合物(M1)。

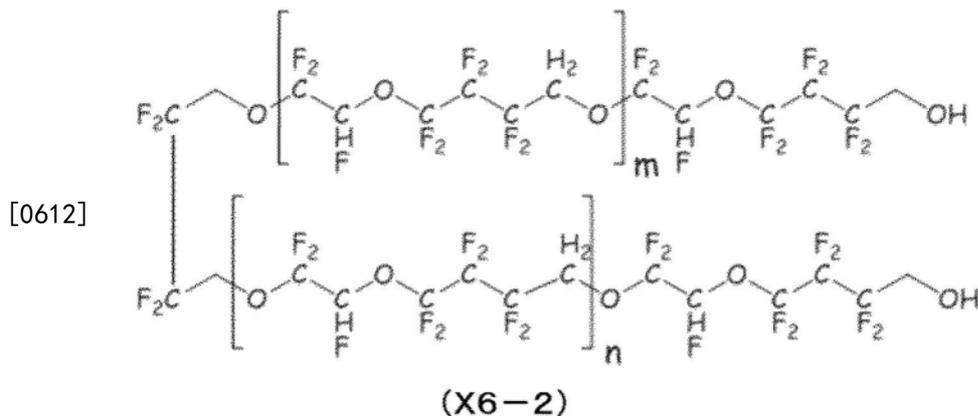
[0607] (合成例7-1)

[0608] 按照国际公开第2013-121984号的实施例的例1-1记载的方法,得到化合物(X6-1)。

[0609]  $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \cdot \cdot$  (X6-1)

[0610] (合成例7-2)

[0611] 向200mL茄型烧瓶中投入 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  16.2g、碳酸钾13.8g,以120℃进行搅拌,添加化合物(X4-1)278g,以120℃搅拌2小时。恢复至25℃,分别投入AC-2000(制品名、AGC公司制、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ )和盐酸50g,进行分液,并浓缩有机相。将所得反应粗液用柱色谱进行精制,得到化合物(X6-2)117.7g(收率为40%)。



[0613] 化合物(X6-2)的NMR光谱:

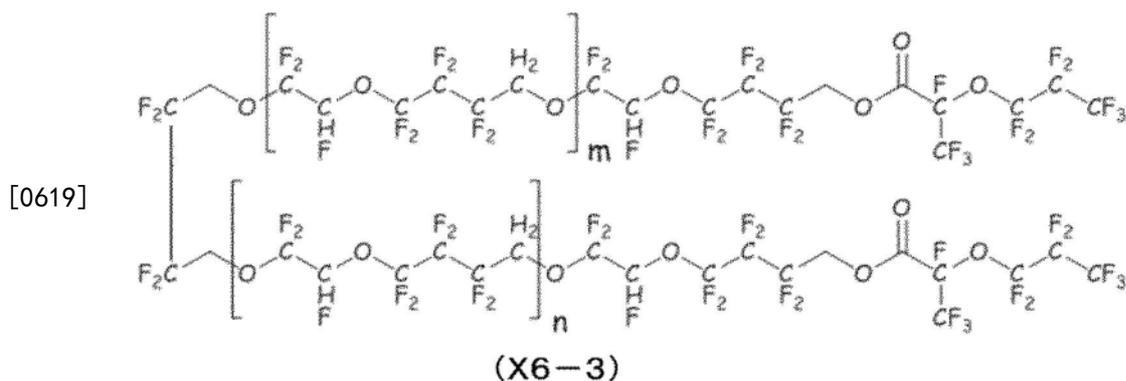
[0614]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准:四甲基硅烷(TMS))  $\delta$  (ppm): 6.0 (12H)、4.6 (20H)、4.2 (4H)、4.1 (4H)。

[0615]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFC}_13$ )  $\delta$  (ppm): -85 (24F)、-90 (24F)、-120 (20F)、-122 (4F)、-123 (4F)、-126 (24F)、-144 (12F)

[0616] 单元数m+n的平均值:10。

[0617] (合成例7-3)

[0618] 向连接有回流冷却器的50mL茄型烧瓶中添加通过合成例7-2中得到的化合物(X6-2) 20g、氟化钠的粉末2.4g、AC-2000 20g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  18.8g。在氮气气氛下,以50℃搅拌24小时。在冷却至室温后,利用压滤机来去除氟化钠粉末后,减压馏去过量的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 和AC-2000,得到化合物(X6-3)24g(收率为100%)。



[0620] 化合物(X6-3)的NMR光谱;

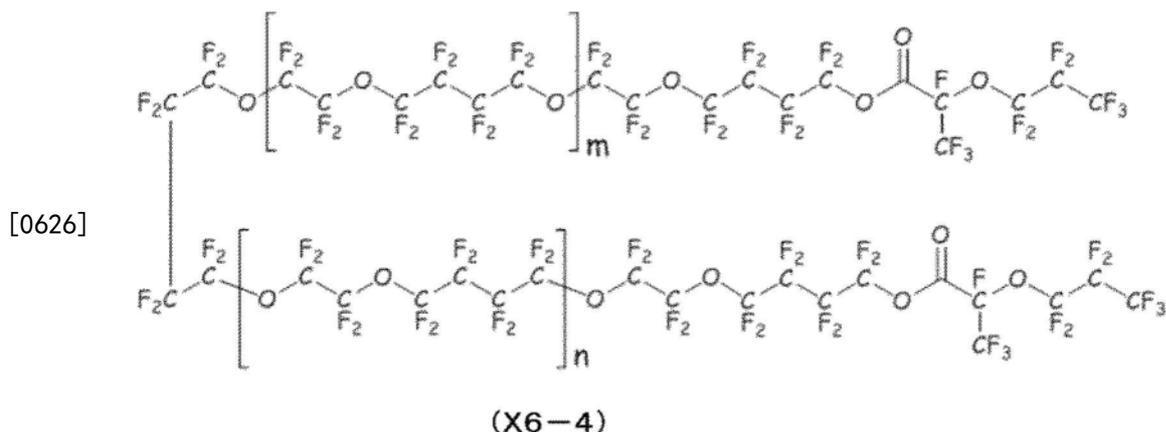
[0621]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准:四甲基硅烷(TMS))  $\delta$  (ppm): 6.0 (12H)、5.0 (4H)、4.6 (20H)、4.2 (4H)。

[0622]  $^{19}\text{F-NMR}$  (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)。

[0623] 单元数 $m+n$ 的平均值:10。

[0624] (合成例7-4)

[0625] 向500mL的镍制反应器中投入 $\text{C1CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C1}$  (以下记作“CFE-419”) 250mL, 鼓入氮气。在氧气浓度充分下降后, 鼓入1小时用氮气进行了稀释的20体积%的氟气。耗费6小时投入合成例7-3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)之比达到2:1的方式进行控制。在结束化合物(X6-3)的投入后, 间歇地投入苯的CFE-419溶液(浓度:0.1质量%、苯:0.1g)。在结束苯的投入后, 鼓入1小时氟气, 最后用氮气对反应器内进行充分置换。馏去溶剂, 得到化合物(X6-4) 25.3g (收率为90%)。



[0627] 化合物(X6-4)的NMR光谱;

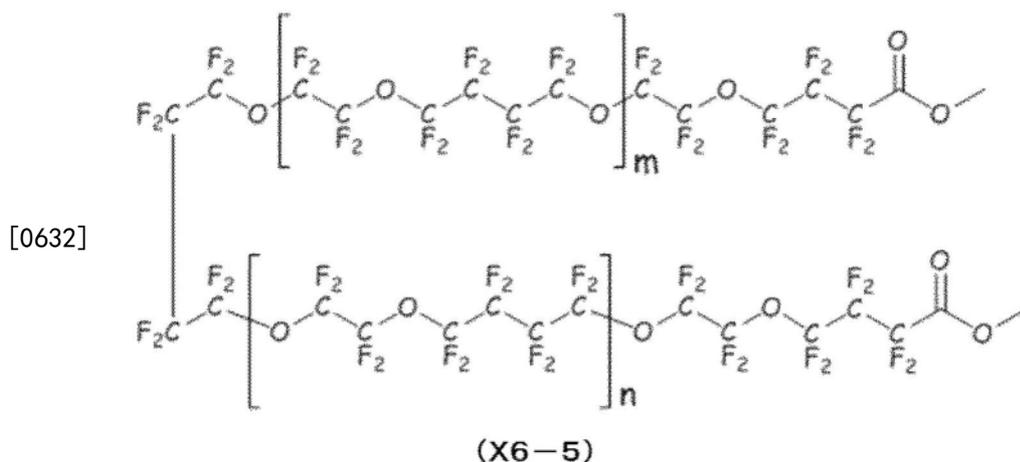
[0628]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -79 (4F)、-81 (6F)、-82 (6F)、-83 (48F)、-87 (44F)、-124 (48F)、-129 (4F)、-131 (2F)。

[0629] 单元数 $m+n$ 的平均值:10。

[0630] (合成例7-5)

[0631] 向50mL茄型烧瓶中投入合成例7-4中得到的化合物(X6-4) 25.3g、氟化钠2.2g、AC-

2000 mL, 在冰浴中进行搅拌。投入甲醇 1.7g, 在 25°C 下搅拌 1 小时。在过滤后, 将滤液用柱色谱进行精制。得到化合物 (X6-5) 15g (收率为 80%)。



[0633] 化合物 (X6-5) 的 NMR 光谱;

[0634]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂:  $\text{CDCl}_3$ 、基准: 四甲基硅烷 (TMS))  $\delta$  (ppm) : 4.2 (6H)。

[0635]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂:  $\text{CDCl}_3$ 、基准:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -83 (44F)、-87 (44F)、-119 (4F)、-124 (44F)。

[0636] 单元数  $m+n$  的平均值: 10。

[0637] (合成例 7-6)

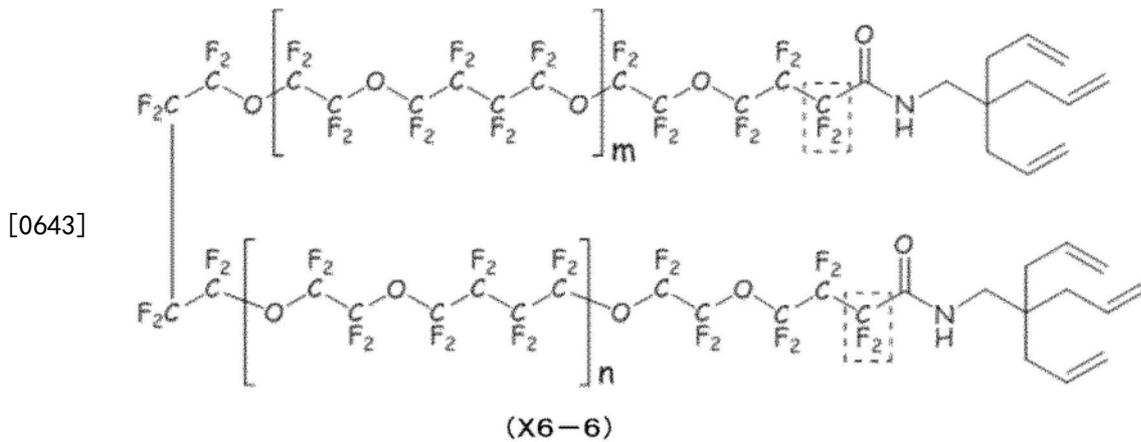
[0638] 向 50mL 茄型烧瓶中投入通过合成例 7-5 得到的化合物 (X6-5) 15g、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  3.2g、AC-2000 15mL, 以 0°C 搅拌 24 小时。将反应粗液用柱色谱进行精制, 分成包含目标物的 3 种馏分。其中, 化合物 (X6-6) 共计获得 11.2g (收率为 70%)。分别将 3 种馏分记作 (C4-6a)、(C4-6b)、(C4-6c)。此外, 将 (C4-6c) 再次用柱色谱进行精制, 得到馏分 (C4-6d)。

[0639] 馏分 (C4-6a) ~ (C4-6c) 中包含化合物 (X6-6) 和化合物 (X6-7)。然后, 使用各馏分, 通过  $^{19}\text{F-NMR}$  来求出比值 ( $\text{CF}_3/\text{CF}_2$ )。需要说明的是, 比值中的  $\text{CF}_3$  是指位于化合物 (X6-7) 的一个末端的  $-\text{CF}_3$  基 (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 处观测到。另外, 比值中的  $\text{CF}_2$  是指位于化合物 (X6-7) 的一个末端附近的  $-\text{CF}_2$  基 (式中的虚线框内的  $-\text{CF}_2$  基) 和位于化合物 (X6-6) 的两个末端附近的  $-\text{CF}_2$  基 (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 处观测到。确认到在馏分 (C4-6d) 中未检测到化合物 (X6-7)。

[0640] 馏分 (C4-6a) 中的  $\text{CF}_3/\text{CF}_2 = 0.11$

[0641] 馏分 (C4-6b) 中的  $\text{CF}_3/\text{CF}_2 = 0.06$

[0642] 馏分 (C4-6c) 中的  $\text{CF}_3/\text{CF}_2 = 0.05$

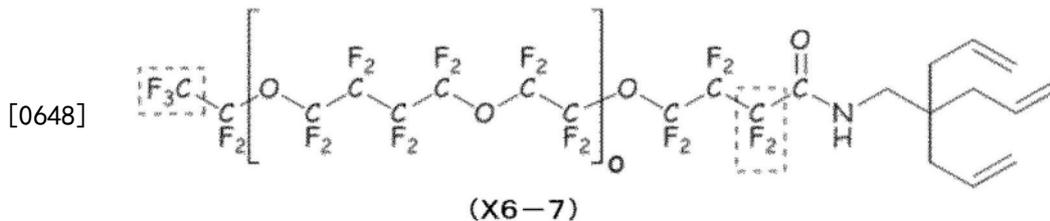


[0644] 化合物(X6-6)的NMR光谱;

[0645]  $^1\text{H-NMR}$  (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) 。

[0646]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂: $\text{CDCl}_3$ 、基准: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -83 (44F) 、-87 (44F) 、-120 (4F) 、-124 (44F) 。

[0647] 单元数 $m+n$ 的平均值:10。



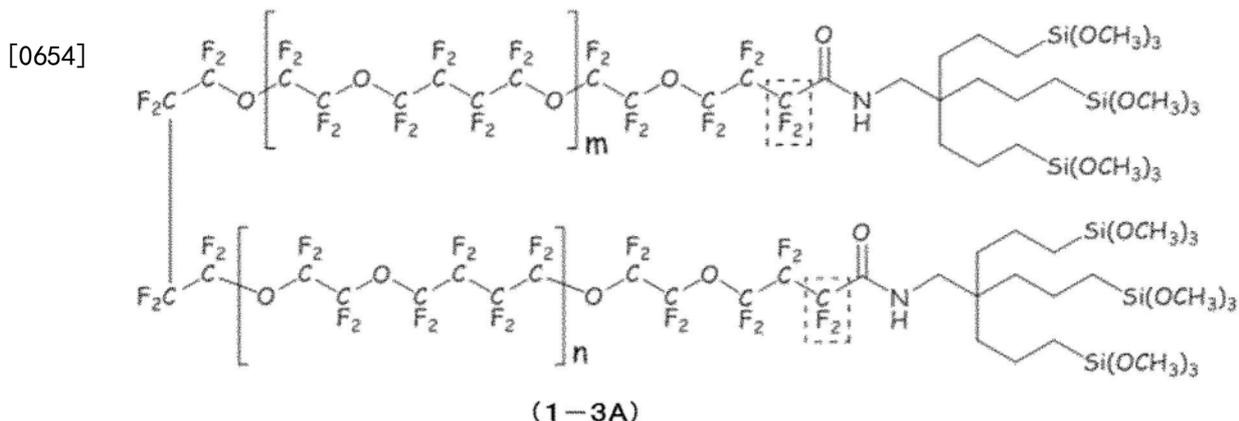
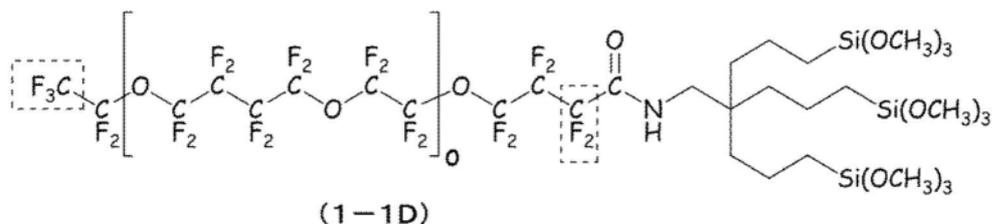
[0649] (合成例7-7)

[0650] 向50mL茄型烧瓶中投入通过合成例7-6得到的馏分(C4-6a) 1g、三甲氧基硅烷 0.21g、苯胺0.001g、AC-6000 1.0g、铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物 0.0033g,以25℃搅拌一晚。减压馏去溶剂等,得到混合物(M1) 1.2g(收率为100%)。

[0651] 需要说明的是,混合物(M1)中包含化合物(1-1D)和化合物(1-3A)。

[0652] 使用混合物(M1),通过 $^{19}\text{F-NMR}$ ,利用与合成例7-6相同的方法求出比值( $\text{CF}_3/\text{CF}_2$ )。式中的虚线框内的基团是作为 $^{19}\text{F-NMR}$ 的测定对象的基团。

[0653] 混合物(M1)中的 $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.11$



[0655] 化合物(1-3A)的NMR光谱;

[0656] <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)。

[0657] <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)。

[0658] 单元数m+n的平均值:10、化合物(1-3A)的Mn:5,200

[0659] 以馏分(C4-6d)作为原料,利用与合成例7-7相同的方法,得到与化合物(1-3A)的分子量不同的化合物(1-4A)。需要说明的是,化合物(1-4A)在<sup>19</sup>F-NMR中未检测出在-85~-87ppm处观测到的峰。

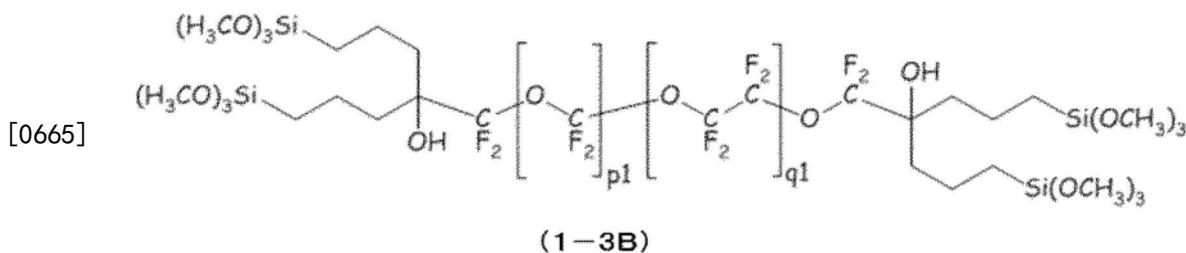
[0660] 单元数m+n的平均值:9、化合物(1-4A)的Mn:4,900

[0661] 以国际公开第2017/038830号的例11-3的合成例作为参考,向50mL茄型烧瓶中投入将化合物(1-1X)(合成例3中记载)与馏分(C4-6c)以1:1(质量比)混合而得的混合物5g、三甲氧基硅烷0.60g、苯胺0.005g、AC-6000 5.0g、铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物0.01g,在25℃下搅拌一晚。减压馏去溶剂等,得到混合物(M4)5.1g。

[0662] 需要说明的是,混合物(M4)中包含化合物(1-1B)和化合物(1-3A)。

[0663] [合成例8]

[0664] 按照日本特开2015-199906号公报的实施例4,得到化合物(1-3B)。

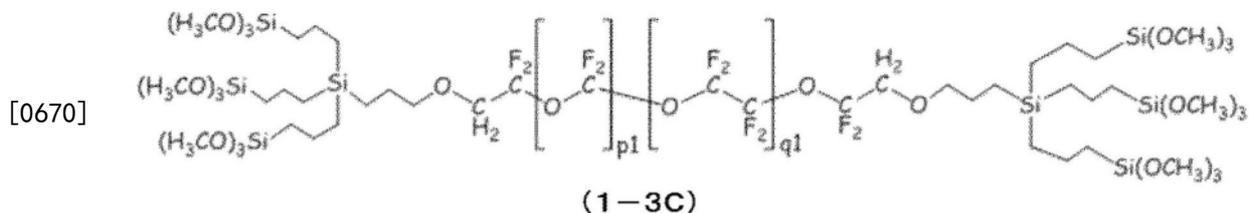


[0666] 上述式(1-3B)中, $p1:q1 \approx 47:53$ 、 $p1+q1 \approx 43$ 。

[0667] 化合物(1-3B)的Mn:4,800

[0668] [合成例9]

[0669] 将日本特开2015-037541号公报第0048段记载的化合物用作化合物(1-3C)。



[0671] 上述式(1-3C)中, $p1/q1 = 1.0$ 、 $p1+q1 \approx 45$ 。

[0672] 化合物(1-3C)的Mn:5,390

[0673] [合成例10]

[0674] 向100mL圆底烧瓶内投入按照合成例7-5而得到的化合物X6-5 5g、3-氨基丙基三甲氧基硅烷0.61g,在室温下搅拌3小时。在反应结束后,减压馏去未反应物和副产物,得到化合物(1-3D)。

[0675]  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NHC}(\text{O})-\text{C}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-(\text{OC}_4\text{F}_8-\text{OC}_2\text{F}_4)_n-\text{OC}_4\text{F}_8\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_m-\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdots (1-3D)$

[0676] 化合物(1-3D)的Mn:5,390

[0677] [合成例11]

[0678] 按照国际公开第2017-038832号的例10,得到化合物(2-1A)。

[0679]  $\text{CF}_3-(\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdots (2-1A)$

[0680] 化合物(2-1A)的Mn:4,870

[0681] [混合物]

[0682] 混合物(M4)是包含化合物(1-3A)和化合物(1-1B)各50质量%的混合物。混合物(M5)包含化合物(1-2B)和化合物(1-4A)各50质量%。混合物(M6)包含化合物(1-1A)30质量%和化合物(1-3B)70质量%。混合物(M7)包含化合物(1-1A)60质量%和化合物(1-3C)40质量%。

[0683] [例1]

[0684] 向Eirich强力搅拌器EL-1(日本Eirich公司制、以下称为“EL-1”)中添加氧化镁(和光纯药工业公司制、MgO)127g和无定形二氧化硅SC5500-SQ(商品名、ADMATECS公司制)127g,以2400rpm搅拌混合30秒钟。将搅拌速度变更为4800rpm,边搅拌边添加蒸馏水45g,进一步以4800rpm搅拌60秒钟。最后,以600rpm搅拌5分钟。将所得颗粒从EL-1中取出,以150℃真空干燥30分钟,得到造粒体后,将造粒体以1,150℃烧成1小时,得到烧结体1。

[0685] 在真空蒸镀装置(ULVAC机工公司制、VTR-350M)内的钼制舟中,配置作为蒸镀材料(蒸镀源)的烧结体1 10g和化合物3A 0.5g。在真空蒸镀装置内配置玻璃基材(AGC公司制、Dragontrail(注册商标)),排气至真空蒸镀装置内达到 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下的压力。

[0686] 将载置有烧结体1的舟加热至2,000℃,使其真空蒸镀至玻璃基材,形成厚度10nm的基底层。

[0687] 进而,将载置有化合物3A的舟加热至700℃,在基底层的表面真空蒸镀化合物3A,形成厚度10nm的拒水拒油层。如此操作,得到例1的带拒水拒油层的基材。

[0688] [例2~例5]

[0689] 使用以烧结体中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比达到表1记载的的方式调整氧化镁和无定形二氧化硅的用量而得到的烧结体,除此之外,与例1同样操作,形成例2~例5的带拒水拒油层的基材。

[0690] [例6]

[0691] 如表1记载那样地变更蒸镀材料的制造时的烧结温度,并使用以烧结体中的碱土金属元素的摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比达到表1记载的的方式调整氧化镁和无定形二氧化硅的用量而得到的烧结体,除此之外,与例1同样操作,形成例6的带拒水拒油层的基材。

[0692] [例7]

[0693] 使用氧化钙(和光纯药工业公司制、CaO)来代替氧化镁,并使用以烧结体中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比达到表1记载的的方式调整氧化钙和无定形二氧化硅的用量而得到的烧结体,除此之外,与例1同样操作,形成例7的带拒水拒油层的基材。

[0694] [例8]

[0695] 使用氧化锶(高纯度化学研究所制、SrO)来代替氧化镁,使用以烧结体中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比达到表1记载的的方式调整氧化锶和无定形二氧化硅的用量而得到的烧结体,除此之外,与例1同样操作,形成例8的带拒水拒油层的基材。

[0696] [例9]

[0697] 使用氧化钡(和光纯药工业公司制、BaO)来代替氧化镁,使用以烧结体中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比达到表1记载的的方式调整氧化钡和无定形二氧化硅的用量而得到的烧结体,除此之外,与例1同样操作,形成例9的带拒水拒油层的基材。

[0698] [例10]

[0699] 向真空蒸镀装置(ULVAC机工公司制、VTR-350M)内的钼制舟中,配置作为蒸镀材料(蒸镀源)的硅氧化物(Canon Optron公司制)30g和化合物3A 5g。在真空蒸镀装置内配置玻璃基材,排气至真空蒸镀装置内达到 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下的压力。

[0700] 将承载有硅氧化物的舟加热至2,000℃,使其真空蒸镀至玻璃基材,形成厚度10nm的基底层。

[0701] 进而,将承载有化合物3A的舟加热至700℃,在基底层的表面真空蒸镀化合物3A,形成厚度10nm的拒水拒油层。如此操作,得到例10的带拒水拒油层的基材。

[0702] [例11~例12]

[0703] 使用以烧结体中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比达到表1记载的的方式调整氧化镁和无定形二氧化硅的用量而得到的烧结体,除此之外,与例1同样操作,形成例11~例12的带拒水拒油层的基材。

[0704] [例13]

[0705] 在真空蒸镀装置(ULVAC机工公司制、VTR-350M)内的钼制舟内,配置作为蒸镀材料(蒸镀源)的镁氧化物(丰岛制作所制)20g和化合物3A 5g。在真空蒸镀装置内配置玻璃基材,排气至真空蒸镀装置内达到 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下的压力。

[0706] 将承载有镁氧化物的舟加热至2,000℃,使其真空蒸镀至玻璃基材,形成厚度10nm的基底层。

[0707] 进而,将承载有化合物3A的舟加热至700℃,在基底层的表面真空蒸镀化合物3A,形成厚度10nm的拒水拒油层。如此操作,得到例13的带拒水拒油层的基材。

[0708] [例14]

[0709] 向0.5质量%的原硅酸四乙酯(和光纯药工业公司制)的异丙醇溶液122g中添加0.1质量%的 $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 的甲醇溶液(Sigma-Aldrich公司制)20g,搅拌10分钟,得到基底层形成用涂布液。

[0710] 使用高频电源(CG102A:制品名、春日电机公司制),在80V、3.5A的条件下,对玻璃基材(Dragontrail(注册商标)、AGC公司制)的一个表面进行电晕放电处理。

[0711] 通过旋涂法,在转速:3,000rpm、旋转时间:20秒钟的条件下,将基底层形成用涂布液涂布于玻璃基材的经电晕放电处理的面,形成湿式膜后,将湿式膜以300℃烧成30分钟,形成带基底层的基材(基底层的厚度为10nm)。

[0712] 在真空蒸镀装置(VTR-350M:制品名、ULVAC机工公司制)内的钼制舟中配置作为蒸镀材料(蒸镀源)的化合物3A 0.5g。在真空蒸镀装置内配置带基底层的基材,排气至真空蒸镀装置内达到 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下的压力。将舟加热至达到700℃,在基底层的表面真空蒸镀化合物3A,形成厚度10nm的拒水拒油层。如此操作,得到例14的带拒水拒油层的基材。

[0713] [例15~34]

[0714] 使用表1、2记载的含氟化合物和基底层形成用材料来制作试样。

[0715] 针对上述各例,进行上述物性的测定和评价试验。将评价结果示于表1、2。

[0716] 需要说明的是,表中,“碱土金属元素/硅(摩尔比)”是指:蒸镀材料、涂布液或基底层中的碱土金属元素的合计摩尔浓度相对于蒸镀材料、涂布液或基底层中的硅的摩尔浓度之比。

[0717] [表1]

[0718]

	含氟化合物	基底层形成用材料				基底层	评价结果			
		原料种类	形态	蒸镀材料形成时的烧成温度	对象元素(碱土金属元素)/硅(摩尔比)		对象元素(碱土金属元素)/硅(摩尔比)	耐磨耗性1	耐磨耗性2	耐磨耗性3
例1	3A	MgO	烧结体	1150°C	0.08	0.046	◎			○
例2	3A			1150°C	0.02	0.006	○	x	x	○
例3	3A			1150°C	0.38	0.152	◎	x	x	○
例4	3A			1150°C	1.00	0.489	◎			○
例5	3A	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	3.50	2.021	○			○
例6	3A			1500°C	1.00	0.555	◎	x	x	○
例7	3A			1150°C	0.38	0.163	◎	x	x	○
例8	3A			1150°C	0.38	0.185	◎	x	x	○
例9	3A	BaO	烧结体	1150°C	0.38	0.361	◎	x	x	○
例10	3A			—	0.00	0.000	x	x	x	○
例11	3A	MgO	烧结体	1150°C	0.01	0.002	x			○
例12	3A			1150°C	28.50	7.324	x			x
例13	3A	MgO	市售蒸镀源	—	—	—	x			x
例14	3A			Mg(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	涂布液	—	0.08	0.079	◎	x
例15	3A	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	5.32	4.250	○	x	x	○
例16	3A			—	市售蒸镀源	—	—	0.225	◎	x

[0719]

[表2]

[0720]

	含氟化合物	基层形成用材料					评价结果			
		原料种类	形态	蒸镀材料形成时的烧成温度	对象元素(碱土金属元素)/硅(摩尔比)	对象元素(碱土金属元素)/硅(摩尔比)	耐磨耗性1	耐磨耗性2	耐磨耗性3	耐水性
例17	2-1A	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.040	◎	x	x	○
例18	1-3D	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.034	○	x	x	○
例19	1-1A	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	涂布液	—	0.16	0.110	◎	◎	○	○
例20	1-1A	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.20	0.021	◎	◎	○	○
例21	1-1B	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.032	◎	◎	○	○
例22	1-1B	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.20	0.009	◎	◎	○	○
例23	1-1C	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.028	◎	◎	○	○
例24	1-2A	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	涂布液	—	0.16	0.120	◎	○	△	○
例25	1-2B	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.043	◎	◎	○	○
例26	1-2B	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.20	0.021	◎	○	△	○
例27	1-4A	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.034	○	○	○	○
例28	1-3B	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	涂布液	—	0.16	0.125	○	○	○	○
例29	1-3C	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.20	0.019	○	○	◎	○
例30	M1	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.035	○	○	◎	○
例31	M5	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.20	0.020	◎	◎	○	○
例32	M4	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.038	◎	◎	◎	○
例33	M6	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.20	0.019	◎	◎	◎	○
例34	M7	无定形二氧化硅	烧结体	1150°C	0.16	0.033	◎	◎	○	○

[0721] 如表1、2所示那样可确认：如果使用包含含有硅和碱土金属元素的氧化物、且基层中的碱土金属的摩尔浓度相对于基层中的硅的摩尔浓度之比为0.005~5的基层，则

能够获得拒水拒油层的耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材。

[0722] 产业上的可利用性

[0723] 本发明的带拒水拒油层的基材可以用于要求赋予拒水拒油性的各种用途。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、眼镜用等的透镜、厨房用防污构件、电子设备、换热器、电池等的拒水防湿构件、防污构件、洗护用品用防污构件、既需要导通又需要拒液的构件、换热机的拒水/防水/滑水用构件、振动筛、气缸内部等的表面低摩擦用构件等。作为更具体的使用例，可列举出显示器的前面保护板、防反射板、偏光板、防眩板、或者对它们的表面实施防反射膜处理而得的产物、便携电话(例如智能手机)、便携信息终端、游戏机、遥控器等设备的触摸面板片、触摸面板显示器等具有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，显示部等中使用的玻璃或薄膜、以及除显示部之外的外饰部分中使用的玻璃或薄膜)。除了上述之外，还可列举出洗手间、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、换热机的拒水/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、电子构件用的防水/拒水用构件、输电线的绝缘性提高用构件、各种过滤器的防水/拒水用构件、电波吸收材料、吸音材料的防水用构件、浴室、厨房设备、洗护用品用的防污构件、振动筛、气缸内部等的表面低摩擦用构件、机械构件、真空设备构件、轴承构件、汽车等运输设备用构件、工具等表面保护用构件。

[0724] 需要说明的是，将2018年12月26日申请的日本专利申请2018-242722号的说明书、权利要求书、摘要和附图的全部内容援引至此，作为本发明说明书的公开内容。

[0725] 附图标记说明

[0726] 10 带拒水拒油层的基材

[0727] 12 基材

[0728] 14 基底层

[0729] 16 拒水拒油层

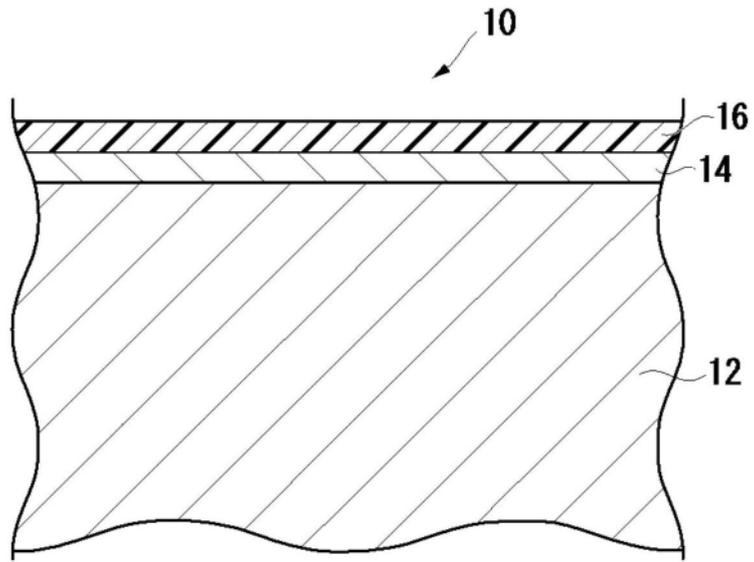


图1