



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201809066 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：106113962

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08G65/336 (2006.01)

C08L71/02 (2006.01)

C09D171/02 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/28

日本

2016-091548

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：宮本知典 MIYAMOTO, TOMONORI (JP)；島崎泰治 SHIMAZAKI, YASUHARU
(JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

組成物

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種可實現具有良好之耐摩耗性與視認性之撥水撥油塗佈的組成物。

本發明之組成物係包含：化合物(A)0.05~0.15 質量%及聚烷二醇(B)0.02~0.15 質量%；其中，該化合物(A)係具有鍵結在矽原子上的全氟聚醚構造之 1 價的基及水解性基；該聚烷二醇(B)係數目平均分子量為 10000~30000 之聚烷二醇，且 OH 基之氫原子可被氟烷基取代，伸烷基之至少一部分的氫原子被氟原子取代。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

組成物

【中文】

本發明之目的在於提供一種可實現具有良好之耐摩耗性與視認性之撥水撥油塗佈的組成物。

本發明之組成物係包含：化合物(A)0.05～0.15質量%及聚烷二醇(B)0.02～0.15質量%；其中，該化合物(A)係具有鍵結在矽原子上的全氟聚醚構造之1價的基及水解性基；該聚烷二醇(B)係數目平均分子量為10000～30000之聚烷二醇，且OH基之氫原子可被氟烷基取代，伸烷基之至少一部分的氫原子被氟原子取代。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

組成物

【技術領域】

[0001] 本發明係有關一種組成物。

【先前技術】

[0002] 具有撥水撥油性之皮膜的用途、例如汽車或建築物之窗戶玻璃等用途上，係要求撥水撥油機能之外，更要求皮膜之耐摩耗性。

[0003] 含有氟氧伸烷基之化合物係其表面自由能量非常小，故具有撥水撥油性、耐藥品性、離型性等。利用其性質，在專利文獻1中，揭示一種含氟塗佈劑，其係包含(A)以含有氟氧伸烷基之聚合物改質之含有水解性基之矽烷及/或其部分水解縮合物，及具有該(A)成分之平均分子量以下的平均分子量之(B)含有氟氧伸烷基之聚合物。

[0004] 又，在專利文獻2中係揭示一種含氟塗佈劑，其係包含(A)以含有氟聚醚基之聚合物改質之含有水解性基的矽烷及/或其部分水解縮合物，及(B)以氟聚醚-聚矽氧烷共聚物改質之含有水解性基的矽烷及/或其部分水解縮合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻1]日本特開2015-199915號公報

[專利文獻2]日本特開2015-196716號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0006] 然而，在上述之專利文獻1中，有關耐摩耗性已被驗證，但尚有改善之餘地，又，有關專利文獻2係未探討有關耐摩耗性。又，具有撥水撥油性之皮膜係除了耐摩耗性之外，有時尚要求視認性，但此等物性之顯現尚不充分。

[0007] 本發明係有鑑於上述課題而成者，目的在於提供一種可獲得具有良好之耐摩耗性及視認性的撥水撥油皮膜之組成物。

[用以解決課題之手段]

[0008] 本發明之組成物，係包含化合物(A)0.05～0.15質量%及聚烷二醇(B)0.02～0.15質量%；其中該化合物(A)係具有鍵結在矽原子上的全氟聚醚構造之1價的基，及水解性基；該聚烷二醇(B)係數目平均分子量為10000～30000之聚烷二醇，且OH基之氫原子可被氟烷基取代，伸烷基之至少一部分的氫原子被氟原子取代。

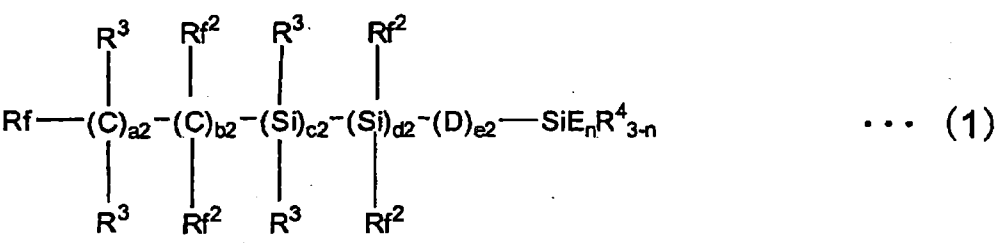
[0009] 本發明之組成物係進一步以包含分子量為1000以下之氟系溶劑(C)為較佳。

[0010] 前述化合物(A)具有之水解性基以選自由烷氧基、乙醯氧基及鹵素原子所構成之群中之至少1種為較佳。

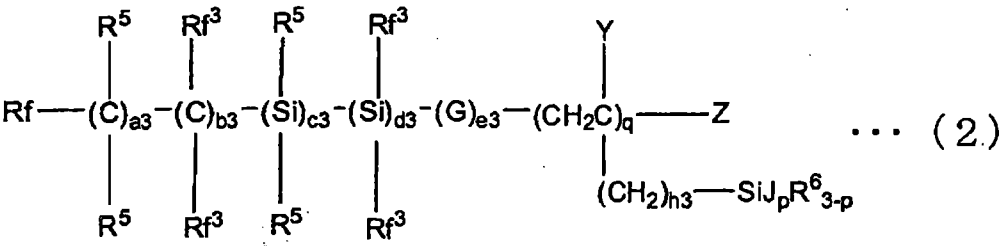
[0011] 又，前述化合物(A)亦為選自由下述式(1)所示之化合物及下述式(2)所示之化合物所構成之群中的至少1種較佳。

[0012]

【化學式 1】



【化學式 2】



[0013]

[在上述式(1)中，

Rf係表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1～20之烷基，

Rf²係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1～20之烷基，

R³係分別獨立地表示氫原子或碳數為1～4之烷基，

R^4 係分別獨立地表示碳數1~20之烷基，

D係分別獨立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係氫原子或碳數為1~4之烷基或碳數為1~4之含氟烷基)，

E係分別獨立地表示烷氧基、乙醯氧基或鹵素原子，

a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 係分別獨立地為0以上600以下之整數，且 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 之合計值為13以上，

n 係1以上3以下之整數，

附有 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 之括弧內之各重複單元的順序，只要以至少一部分形成全氟聚醚構造之順序排列時，在式中可為任意(位置)；

在上述式(2)中，

R_f 係表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基，

R_f^3 係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基，

R^5 係分別獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，

R^6 係分別獨立地表示碳數1~20之烷基，

G係分別獨立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係氫原子或碳數1~4之烷基或碳數1~4之含氟烷基)，

J係分別獨立地表示烷氧基、乙醯氧基或鹵素原子，

Y係分別獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，

Z係分別獨立地表示氫原子或鹵素原子，

a3、b3、c3、d3、e3係分別獨立地為0以上600以下之整數，a3、b3、c3、d3、e3之合計值為13以上，

h3係0以上2以下之整數，

p係1以上3以下之整數，

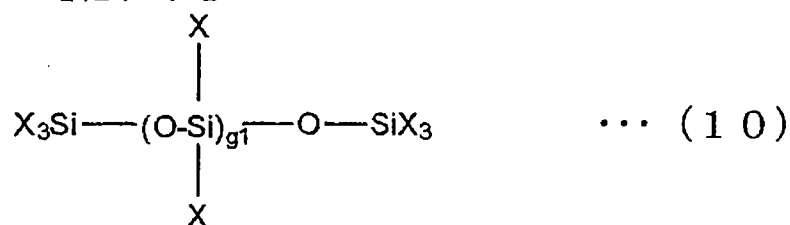
q係1以上20以下之整數，

附有a3、b3、c3、d3、e3之括弧內之各重複單元的順序，只要以至少一部分形成全氟聚醚構造之順序排列時，在式中可為任意(位置)。]

[0014] 本發明之組成物係進一步以含有水解性寡聚物(D2)為較佳，前述水解性寡聚物(D2)為以下述式(10)所示之化合物更佳。

[0015]

【化學式3】



[0016] [在上述式(10)中，X係分別獨立地表示水解性基、碳數1~4之烷基或碳數1~4之含氟烷基，g1為0以上100以下之整數]

[0017] 本發明亦包含由上述之任一者的組成物所形成之皮膜。

[發明之效果]

[0018] 若依據本發明之組成物，分別包含預定量之

以全氟聚醚構造為特徵之化合物(A)、及數目平均分子量為10000~30000之聚烷二醇(B)，故由該組成物所得之皮膜係具有撥水撥油性，以及耐摩耗性、視認性優異。

[用以實施發明之形態]

[0019] 本發明之組成物係包含以全氟聚醚構造為特徵之化合物(A)及數目平均分子量為10000~30000之預定的聚烷二醇(B)。藉由化合物(A)具有之全氟聚醚構造可發揮撥水撥油性，同時可使用滿足預定之要件的聚烷二醇(B)，可提升皮膜之耐摩耗性及視認性。

[0020] 化合物(A)係只要為藉由含有氟，同時與化合物(A)彼此間或其他之單體一起經由聚合反應(特別是聚縮合反應)而鍵結而可成為皮膜之基質的化合物即可。化合物(A)較佳係含有含氟基與水解性基之化合物，其中，在本發明中係使用具有全氟聚醚構造之1價的基及水解性基鍵結於矽原子之化合物作為化合物(A)。

[0021] 所謂前述全氟聚醚構造，係聚伸烷基醚基或聚烷二醇二烷基醚殘基的全部之氫原子取代成氟原子之構造，亦可謂全氟聚伸烷基醚基、或全氟聚烷二醇二烷基醚殘基。全氟聚醚構造具有撥水/撥油性。全氟聚醚構造最長之直鏈部分所含之碳數，以例如5以上為較佳，以10以上為更佳，再更佳為20以上。前述碳數之上限並無特別限定，可為例如200左右。

[0022] 在化合物(A)中，係具有上述全氟聚醚構造之

1價的基與矽原子鍵結。在全氟聚醚構造與矽原子鍵結之側，可存在適當之連結基，可無該連結基而上述全氟聚醚構造直接鍵結在矽原子上。連結基係可舉例如伸烷基、芳香族烴基等之烴基、(聚)烷二醇基、或此等之氫原子的一部分被取代成F之基、及此等經適當連結之基等。連結基之碳數例如為1以上、20以下，較佳係2以上、10以下。

[0023] 又，可在一個之連結基上鍵結複數之矽原子，亦可在一個之連結基上鍵結複數之全氟烷基或全氟聚醚基。具有鍵結在矽原子上之上述全氟聚醚構造的1價之基的數量只要為1個以上即可，亦可為2或3，但以1或2為較佳，以1為特佳。

[0024] 又，在化合物(A)中，係於矽原子鍵結水解性基，該水解性基經由水解/脫水縮合反應，具有使化合物(A)彼此間、或化合物(A)與基材表面之活性氫(烴基等)鍵結之作用。如此方式之水解性基係可舉例如烷氧基(特別，碳數1~4之烷氧基)、乙醯氧基、鹵素原子(特別，氯原子)等。較佳之水解性基係烷氧基及鹵素原子，特佳係甲氧基、乙氧基、氯原子。

[0025] 鍵結在矽原子上之水解性基的數量只要為1個以上即可，可為2或3，但以2或3為較佳，以3為特佳。2個以上之水解性基鍵結在矽原子上之時，相異之水解性基可鍵結在矽原子上，但以相同之水解性基鍵結在矽原子上為較佳。鍵結在矽原子上之含氟基(具有全氟聚醚構造之1價的基)與水解性基之合計數通常為4，但可為2或3(特別是

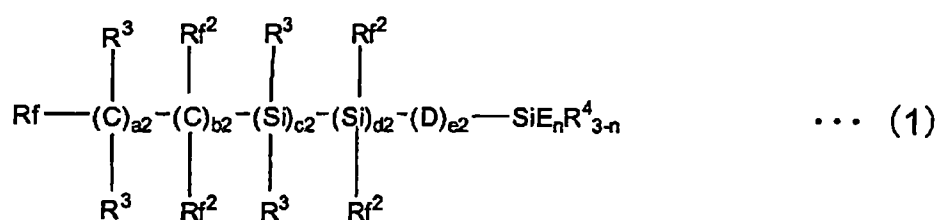
3)。3以下之時，其餘之鍵結手係例如可鍵結烷基(特別，碳數為1~4之烷基)、氫原子、異氰酸酯基等。

[0026] 化合物(A)之具有全氟聚醚構造之1價的基可為直鏈狀，亦可為具有側鏈。

[0027] 化合物(A)係可舉例如下述式(1)之化合物。

[0028]

【化學式4】



[0029] 在上述式(1)中，

Rf係表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基。Rf較佳為被1個以上之氟原子取代之碳數1~10之烷基，更佳係碳數1~10之全氟烷基，再更佳係碳數1~5之全氟烷基。

Rf²係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20的烷基。Rf²較佳係分別獨立地為氟原子、或碳數1~2之含氟烷基，更佳係全部為氟原子。

R³係分別獨立地表示氫原子或低級烷基。R³分別獨立地較佳為氫原子、或碳數1或2之烷基，更佳係全部為氫原子。

R⁴係分別獨立地表示碳數1~20之烷基。R⁴以碳數1~5之烷基為較佳。

D係分別獨立地表示 -O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係氫原子、低級之烷基或低級之含氟烷基)。D較佳係分別獨立地為 -COO-、-O-、-OCO-，更佳全部為 -O-。

E係分別獨立地表示水解性基。E以碳數1~4之烷氧基、乙醯氧基、或鹵素原子為較佳，特別以甲氧基、乙氧基、氯原子為較佳。

a2、b2、c2、d2、e2係分別獨立地為0以上600以下之整數，且a2、b2、c2、d2、e2之合計值為13以上。

附有a2、b2、c2、d2、e2之括弧內之各重複單元的順序，只要至少一部分形成全氟聚醚構造之順序排列時，在式中可為任意(位置)，但較佳係附有最固定端側(與含氟基之矽原子鍵結之側)的b2之括弧內之重複單元，係較附有最自由端側之a2的括弧內之重複單元更位於自由端側，更佳係附有最固定端側之b2或d2的括弧內之重複單元，較附有最自由端側之a2或c2的括弧內之重複單元更位於自由端側。

n為1以上3以下之整數。n以2以上3以下為較佳，更佳為3。

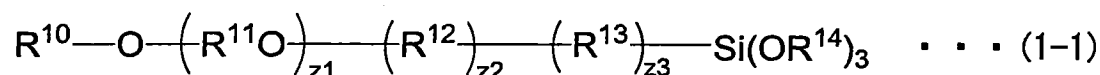
[0030] 在式(1)中，特別佳係Rf為碳數1~5之全氟烷基，Rf²全部為氟原子，D全部為-O-，E為甲氧基、乙氧基或氯原子(特別是甲氧基或乙氧基)，a2、c2及d2任一者均為0，n為3，e2為4以上、600以下。

[0031] 以式(1)所示之化合物(A)係可舉例如下述式

(1-1)之化合物。

[0032]

【化學式 5】

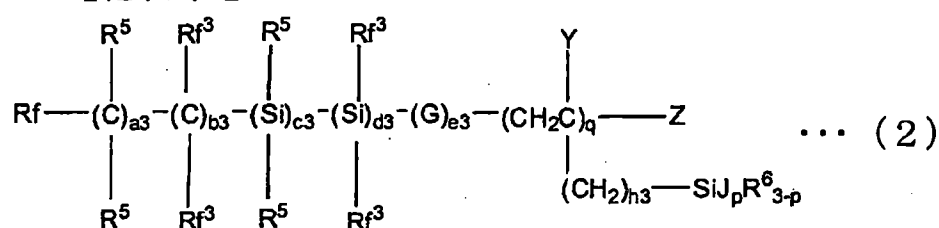


[0033] 在上述式(1-1)中， R^{10} 係碳數為1~5之全氟烷基， R^{11} 係碳數為1~5之全氟伸烷基， R^{12} 係碳數為1~3之全氟伸烷基， R^{13} 係碳數為1~3之伸烷基， R^{14} 係碳數為1~3之烷基， $z2$ 、 $z3$ 係任一者均為1~3之整數， $z1$ 係以上述式(1-1)所示之化合物可在常壓維持液體之方式所設定之值。

[0034] 又，化合物(A)係上述式(1)之化合物之外，尚可例示下述式(2)之化合物，較佳係下述式(2)之化合物。

[0035]

【化學式 6】



[0036] 上述式(2)中，

Rf 係表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基。 Rf 較佳係被1個以上之氟原子取代之碳數1~10之烷基，更佳係碳數1~10之全氟烷基，再更佳係碳數1~5之全氟烷基。

R^f 係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基。 R^f 較佳係分別獨立地為氟原子、或碳數1~2之含氟烷基，更佳係全部為氟原子。

R^5 係分別獨立地表示氫原子或低級烷基。 R^5 較佳係分別獨立地為氫原子或碳數1或2之烷基，更佳係全部為氫原子。

R^6 係分別獨立地表示碳數1~20之烷基。 R^6 係以碳數1~5之烷基為較佳。

G係分別獨立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係氫原子、低級之烷基或低級之含氟烷基)。G較佳係分別獨立地為-COO-、-O-、-OCO-，更佳係全部為-O-。

J係分別獨立地表示水解性基。J係以烷氧基、乙醯氧基、或鹵素原子為較佳，特佳係甲氧基、乙氧基、氯原子。

Y係分別獨立地表示氫原子或低級烷基。Y較佳係分別獨立地為氫原子或碳數1或2之烷基，更佳係全部為氫原子。

Z係分別獨立地表示氫原子或鹵素原子。Z較佳係氫原子。

a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 係分別獨立地為0以上600以下之整數， a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 之合計值係13以上。較佳係 a_3 、 c_3 、 d_3 分別獨立地為 b_3 之1/2以下，更佳係1/4以下，再更佳係 c_3 或 d_3 為0，特佳係 c_3 及 d_3 為0。

e3較佳係a3、b3、c3、d3之合計值的1/5以上，且為a3、b3、c3、d3之合計值以下。

b3係以20以上、600以下為較佳，更佳係20以上、200以下，再更佳係50以上、200以下。e3係以4以上、600以下為較佳，更佳係4以上、200以下，再更佳係10以上、200以下。a3、b3、c3、d3、e3之合計值係以20以上、600以下為佳，以20以上、200以下為較佳，以50以上、200以下為更佳。

h3係0以上2以下之整數，較佳係0以上、1以下，

q係1以上20以下之整數，較佳係1以上、18以下。更佳係2以上15以下。

附有a3、b3、c3、d3、e3的括弧內之各重複單元的順序，只要至少一部分形成全氟聚醚構造之順序排列時，在式中可為任意(位置)，但較佳係附有最固定端側(與含氟基之矽原子鍵結之側)的b3之括弧內之重複單元，係較附有最自由端側之a3的括弧內之重複單元更位於自由端側，更佳係附有最固定端側之b3或d3的括弧內之重複單元，較附有最自由端側之a3或c3的括弧內之重複單元更位於自由端側。

p係1以上3以下之整數，以2以上3以下為較佳，以3為更佳。

[0037] 又，上述式(1)、(2)中之低級係意指碳數為1～4。

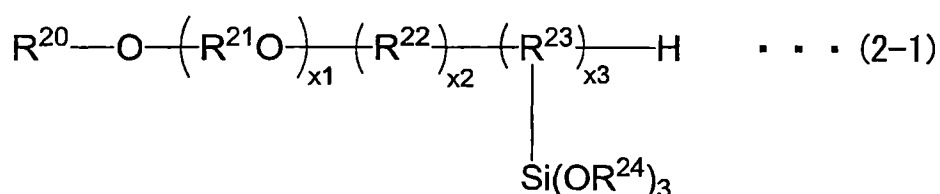
[0038] 在式(2)中，特佳係Rf為碳數1～5之全氟烷

基， Rf^3 全部為氟原子， G 全部為 $-O-$ ， J 為甲氧基、乙氧基、或氯原子(特別是甲氧基或乙氧基)， Y 及 Z 任一者均為氫原子， $a3$ 為0， $b3$ 為30～150(更佳係80～140)， $e3$ 為30～60， $c3$ 及 $d3$ 為0， $h3$ 為0以上1以下(特別是0)， p 為3， q 為1～10。

[0039] 上述式(2)所示之化合物(A)係可舉例如下述式(2-1)之化合物。

[0040]

【化學式 7】



[0041] 上述式(2-1)中， R^{20} 係碳數為2～6之全氟烷基， R^{21} 及 R^{22} 係分別獨立地碳數為2～6之全氟伸烷基， R^{23} 係碳數為2～6之3價的飽和烴基， R^{24} 係碳數為1～3之烷基。 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 之碳數係分別獨立以2～4為較佳，以2～3為更佳。 $x1$ 係5～70， $x2$ 係1～5， $x3$ 係1～10。 $x1$ 係以10～60為較佳，以20～50為更佳， $x2$ 係以1～4為較佳，以1～3為更佳， $x3$ 係以1～8為較佳，以1～6為更佳。

[0042] 本發明之組成物中之化合物(A)的含量係0.05～0.15質量%。化合物(A)之含量未達0.05質量%時，無法獲得良好之撥水撥油性。另一方面，化合物(A)之含量超過0.15質量%時，HAZE變高，視認性降低。化合物(A)之

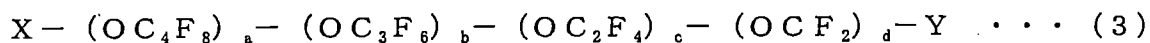
含量的下限較佳係0.06質量%以上，更佳係0.07質量%以上。另一方面，化合物(A)之含量之上限較佳係0.13質量%以下，更佳係0.11質量%以下。

[0043] 其次，說明有關數目平均分子量為10000～30000之聚烷二醇(B)。本發明之組成物含有之聚烷二醇(B)更詳細地係OH基之氫原子可被氟烷基取代，伸烷基之至少一部分之氫原子被氟原子取代之聚烷二醇。OH基之氫原子被取代之時，被氟烷基取代為較佳，被全氟烷基取代為更佳，被三氟甲基取代為再更佳。又，在聚烷二醇(B)係伸烷基之至少一部分之氫原子被氟原子取代，特佳係含有全氟氧伸烷基單元。

[0044] 特佳係OH基之氫原子被三氟甲基取代，伸烷基之全部之氫原子被氟原子取代之聚烷二醇、或OH基之氫原子未被取代，而僅伸烷基之一部分之氫原子被氟原子取代之聚烷二醇。

[0045] 聚烷二醇(B)係可舉例如下述式(3)所示之化合物。

[0046]



[0047] 在式(3)中，a、b、c、d係任一者均表示重複單元之記號，其範圍係在常壓可維持液體之範圍可適當設定。又，以a、b、c、d括起來之重複單元係可為互相任意地重複。X係1個以上之氫原子被氟原子取代之碳數1～16

之烷基，Y係表示1個以上之氫原子可被氟原子取代之碳數1～16之烷氧基、或OH基。

[0048] 在式(3)中， $-(OC_4F_8)-$ 係可為
 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、
 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、
 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 及 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$
 之任一者，較佳係 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_3F_6)-$ 係可為
 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 及 $-(OCF_2CF(CF_3))-$ 之任一者，較佳係 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_2F_4)-$ 係可為 $-(OCF_2CF_2)-$ 及 $-(OCF(CF_3))-$ 之任一者。

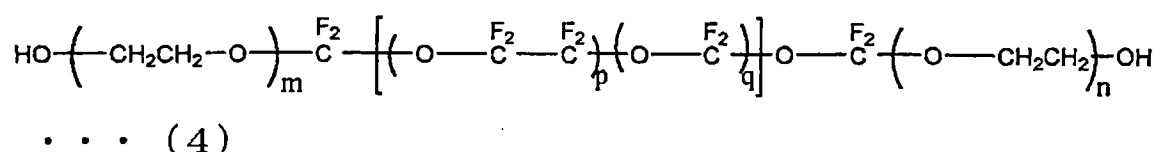
[0049] X較佳係1個以上之氫原子可被氟原子取代之碳數1～3之烷基(特別是三氟甲基)，Y較佳係1個以上之氫原子可被氟原子取代之碳數1～3之烷氧基(特別是三氟甲氧基)或OH基。

[0050] 在式(3)中，特佳係 $a=b=0$ ，X為三氟甲基、Y為三氟甲氧基。

[0051] 又，聚烷二醇(B)亦可例示下述式(4)所示之化合物。

[0052]

【化學式8】



[0053] 在上述式(4)中，p、q、m、n係任一者均表示

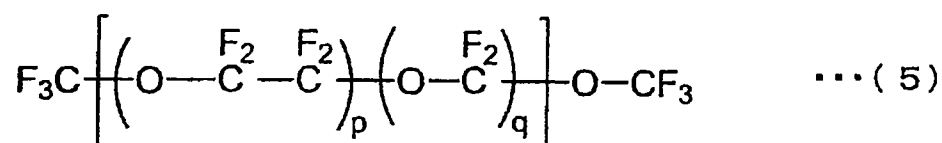
重複單元之記號，其範圍係在常壓可維持液體之範圍可適當設定。又，以p括起來之重複單元、以q括起來之重複單元係可互相任意地重複。

[0054] 在本發明之組成物中聚烷二醇(B)係數目平均分子量為10000~30000。數目平均分子量未達10000時，所得之皮膜之耐摩耗性會劣化。另一方面，數目平均分子量超過30000時，HAZE變高，視認性降低。聚烷二醇(B)之數目平均分子量之下限較佳係11000以上，更佳係12000以上。數目平均分子量之上限較佳係25000以下，更佳係20000以下。

[0055] 上述式(3)之中，特別可適宜使用下述式(5)所示者，具有如此之構造的化合物係可舉例如Fomblin M60(註冊商標、Solvay公司製、數目平均分子量12500)。

[0056]

【化學式9】



[0057] 本發明之組成物中之聚烷二醇(B)的含量係0.02~0.15質量%。聚烷二醇(B)之含量未達0.02質量%時，所得之皮膜之耐摩耗性會變差。另一方面，聚烷二醇(B)之含量超過0.15質量%時，所得之皮膜之視認性會變差。聚烷二醇(B)之含量之下限較佳係0.03質量%以上，更佳係0.04質量%以上。聚烷二醇(B)之含量之上限較佳係

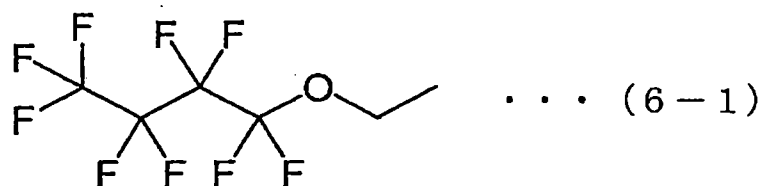
0.13質量%以下，更佳係0.10質量%以下。

[0058] 本發明之組成物係除了上述之化合物(A)及聚氧烷二醇(B)以外，進一步含有分子量為1000以下之氟系溶劑(C)為較佳。

[0059] 氟系溶劑(C)係可使用例如氟化醚系溶劑、氟化胺系溶劑、氟化芳香族溶劑等，特佳係沸點為100℃以上。氟化醚系溶劑係以氟烷基(特別是碳數2~6之全氟烷基)-烷基(特別是甲基或乙基)醚等之氫氟醚為較佳，可舉例如下述式(6-1)或(6-2)所示之乙基九氟丁基醚或乙基九氟異丁基醚。乙基九氟丁基醚或乙基九氟異丁基醚係可舉例如Novec(註冊商標)7200(3M公司製、分子量約264、沸點76℃)。氟化胺系溶劑較佳係氨之氫原子之至少1個被氟烷基取代之胺，氨之全部之氫原子被氟烷基(特別是全氟烷基)取代之第三級胺為較佳，具體而言係可舉例下述式(7)所示之參(七氟丙基)胺，Fluorinert(註冊商標)FC-3283(分子量約521、沸點128℃)相當於此。氟化芳香族溶劑係可舉例如下述式(8)所示之1,3-雙(三氟甲基苯)(沸點：約116℃)。

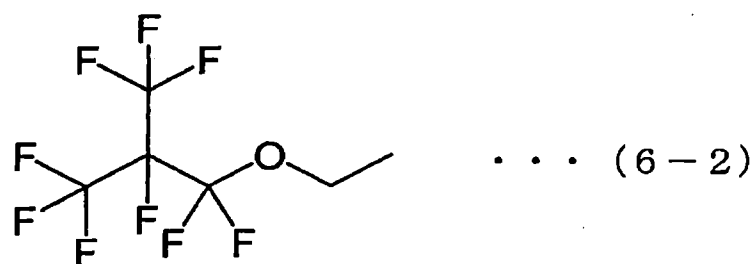
[0060]

【化學式 10】



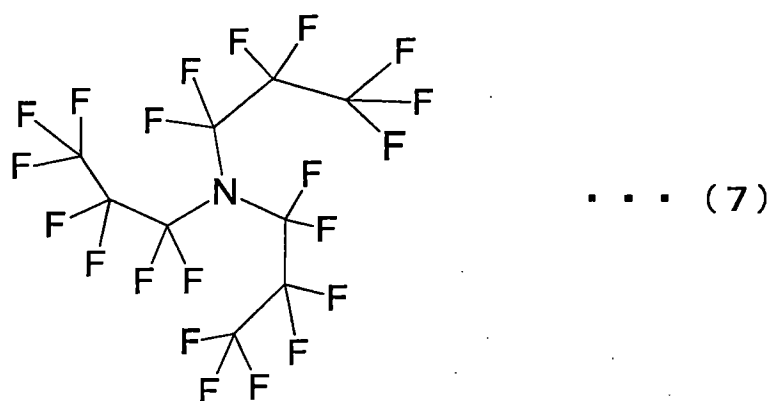
[0061]

【化學式 11】



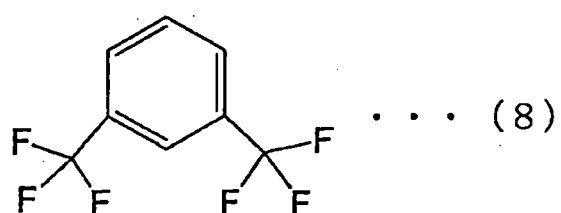
[0062]

【化學式 12】



[0063]

【化學式 13】



[0064] 氟系溶劑(C)係上述之外，可使用ASAHIKLIN AK225(旭硝子公司製)等之氫氯氟碳、ASAHIKLINAC2000(旭硝子公司製)等之氫氟碳等。

[0065] 氟系溶劑(C)之分子量較佳係900以下，更佳

係800以下，下限無特別限定，但例如300左右。

[0066] 本發明之組成物中之氟系溶劑(C)的含量例如為90質量%以上，更佳係93質量%以上，再更佳係95質量%以上。

[0067] 進一步，本發明之組成物係可含有氟烷基矽烷(D1)及水解性矽烷寡聚物(D2)之至少1種。藉由含有此等，可進一步提高所得之皮膜之耐摩耗性。(D1)及(D2)係可為顯示預定之蒸氣壓的高沸點化合物。亦即，(D1)及(D2)較佳係在溫度100℃之蒸氣壓為1氣壓以下之高沸點化合物。又，高沸點化合物係亦可不存在沸點，但具有沸點之時係其沸點為100℃以上之化合物相當於上述化合物。較佳之化合物係蒸氣壓為1氣壓以上之溫度為110℃以上，更佳係120℃以上，再更佳係130℃以上。蒸氣壓為1氣壓以上之溫度的上限係無特別限定，而可為蒸氣壓在1氣壓以上之前開始分解之化合物。

[0068] 上述(D1)之氟烷基矽烷較佳係在該氟烷基矽烷之矽原子鍵結水解性基之化合物。該氟烷基矽烷之氟烷基係以在末端具有氟烷基之基為較佳，特佳係末端為三氟甲基等之全氟烷基的基。氟烷基係可舉例如氟甲基、氟乙基、氟丙基、氟丁基、氟戊基、氟己基、氟庚基、氟辛基、氟壬基、氟癸基、氟十一碳基、氟十二碳基等之碳數為1~12之氟烷基。

[0069] 在前述(D1)之氟烷基矽烷之矽原子鍵結水解性基之時，該水解性基係可舉例如與以化合物(A)所例示

之水解性基同樣者，較佳之水解性基係烷氧基、及鹵素原子，特佳係甲氧基、乙氧基、氯原子。水解性基存在複數個之時係可為相同，亦可為相異，但以相同為較佳。

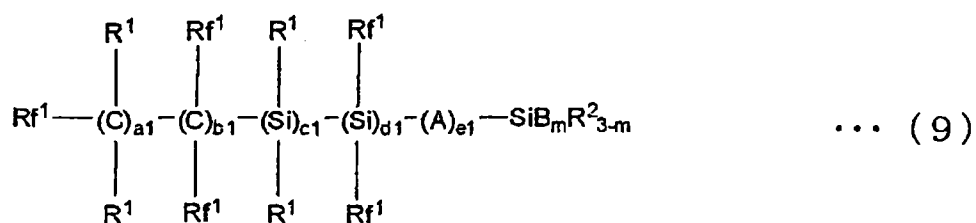
[0070] 鍵結於矽原子之氟烷基與水解性基之合計數量係以4為較佳，此時，可為氟烷基之數量為3，水解性基之數量為1，氟烷基及水解性基之數量皆為2，氟烷基之數量為1，水解性基之數量為3之任一者，但氟烷基之數量為1，水解性基之數量為3較佳。鍵結於矽原子之氟烷基與水解性基之合計數量係可為2或3(特別是3)，為3以下之時，其餘之鍵結係例如可鍵結烷基(特別是碳數為1~4之烷基)、氫原子、氟基等。

[0071] 氟烷基與水解性基之組合係無特別限定，可為包含後述之式(9)者、或未包含者之任一者，但較佳係可舉例如氟烷基與烷氧基之組合(氟烷基烷氧基矽烷等。特別是氟烷基三烷氧基矽烷等)、氟烷基與鹵素原子之組合(氟烷基鹵矽烷等。特別是氟烷基三鹵矽烷)。

[0072] 上述(D1)之氟烷基矽烷係從合成之簡便性而言，以下述式(9)所示之化合物為更佳。

[0073]

【化學式 14】



[0074] 上述式(9)中，

Rf^1 係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基，

R^1 係分別獨立地表示氫原子或低級烷基，

R^2 係分別獨立地表示碳數1~20之烷基，

A係分別獨立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係表示氫原子或、低級之烷基、或低級之含氟烷基)，

B係分別獨立地表示水解性基，

a1、b1、c1、d1、e1係分別獨立地為0以上100以下之整數，

附有a1、b1、c1、d1、e1之括弧內之各重複單元之順序時，在式中可為任意，

a1、b1、c1、d1、e1之合計值係100以下，

m係1以上3以下之整數。

上述式(9)中，低級係意指碳數為1~4。

[0075] Rf^1 係以氟原子或碳數1~10(更佳係碳數1~6)之全氟烷基為較佳。 R^1 係以氫原子或碳數1~4之烷基為較佳。 R^2 係以碳數1~5之烷基為較佳。A係以-O-、-COO-、-OCO-為較佳。B係以碳數1~4之烷氧基、或鹵素原子為較佳，更佳係甲氧基、乙氧基、氯原子。a1以1~30為較佳，以1~25為更佳，以1~10為再更佳，以1~5為特佳，最佳係1~2。b1係以0~15為較佳，更佳係0~10。c1係以0~5為較佳，更佳係0~2。d1係以0~4為較佳，更佳係0~2。e1係以0~4為較佳，更佳係0~2。m係以2~3為較

佳，以3為更佳。a1、b1、c1、d1、e1之合計值係3以上為較佳，以5以上為更佳，又，以80以下為較佳，更佳係50以下，再更佳係20以下。

[0076] 特佳係Rf¹為氟原子或碳數1~6之全氟烷基，R¹為氫原子，B為甲氧基或乙氧基，同時，c1、d1及e1任一者均為0，m為3，a1為1~5，b1為0~6較佳。

[0077] 上述(D1)之氟烷基矽烷係可舉例如
 $\text{CF}_3\text{-Si-(OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_j\text{F}_{2j+1}\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ (j係1~12之整數)，
 其中，特佳係 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ 。又，可舉例如
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_k\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_k\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_k\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_k\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_k\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_k\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (k係任一者均為5~20，較佳係8~15)。又，可舉例如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{-(CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{-(CH}_2)_n\text{Si(OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{-(CH}_2)_n\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$
 (m係任一者均為1~10，較佳係3~7，n係任一者均為1~5，較佳係2~4)。進一步，可舉例如
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p\text{-(CH}_2)_q\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p\text{-(CH}_2)_q\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p\text{-(CH}_2)_q\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (p係任一者均為2~10，較佳係3~7，q係任一者均為1~5，較佳係2~4)。

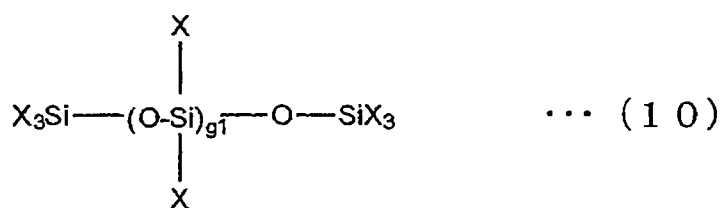
[0078] 水解性矽烷寡聚物(D2)係謂具有2以上之水解性基的矽烷化合物，較佳係具有2以上(特別為3)之水解性基與含氟基(特別是低級之含氟烷基)的矽烷化合物進行水解縮合而生成之寡聚物者。在寡聚物所含之矽原子之數(縮合數)例如為3以上，較佳係5以上，更佳係7以上。縮合數較佳係15以下，更佳係13以下，再更佳係10以下。

[0079] 前述寡聚物具有之水解性基係可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之烷氧基等，較佳係甲氧基、乙氧基等。前述寡聚物係可具有此等水解性基之1種或2種以上，較佳係具有1種。

[0080] 水解性矽烷寡聚物(D2)係可舉例如下述式(10)所示之化合物。

[0081]

【化學式 15】



[0082] 上述式(10)中，

X係分別獨立地表示水解性基、低級之烷基、或低級之含氟烷基、

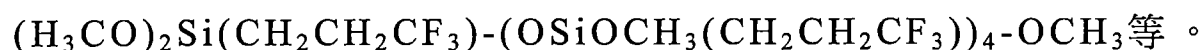
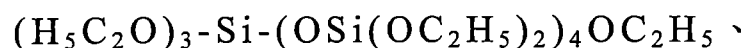
g1係0以上100以下之整數。

在式(10)中，所謂低級係意指碳數為1~4。

[0083] 前述水解性基係可舉例如甲氧基、乙氧基、

丙氧基、丁氧基等之烷氧基。X之中至少1個係水解性基(特別是乙氧基、甲氧基)，g1係以0以上10以下為較佳，更佳係0以上7以下。X之中至少1個為低級之含氟烷基亦較佳。

[0084] 水解性矽烷寡聚物係可舉例如



[0085] 本發明之組成物中之(D1)及(D2)之含量(1種之時係單獨的含量，含有2種以上之時係合計含量)以0.01～0.5質量%為較佳。

[0086] 本發明之組成物係進一步可含有矽烷醇縮合觸媒。矽烷醇縮合觸媒係可舉例如鹽酸、硝酸等之無機酸、乙酸等之有機酸、鈦錯合物(例如，松本FineChemical製、ORGATIX TC-750等)或錫錯合物等之金屬錯合物或金屬烷氧化物等。矽烷醇縮合觸媒之量係例如0.00001～0.1質量%，較佳係0.00002～0.01質量%，更佳係0.0005～0.001質量%。

[0087] 本發明之組成物係在不阻礙本發明之效果的範圍內，亦可含有抗氧化劑、防鏽劑、紫外線吸收劑、光安定劑、防霉劑、抗菌劑、防止生物附著劑、除臭劑、顏料、阻燃劑、抗靜電劑等之各種添加劑。

[0088] 抗氧化劑係可例示以下之酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、受阻胺系抗氧化劑。

[0089] 例如正-十八碳基-3-(4-羥基-3,5-二-第三-丁基

苯基)丙酸酯、2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚、2,2-硫-二乙烯-雙-[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三-乙二醇-雙-[3-(3-第三-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、3,9-雙[2-{3-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧螺[5·5]十一碳烷、肆{3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)-丙酸}新戊四醇酯、2-第三-丁基-6-(3-第三-丁基-2-羥基-5-甲基二苯甲醯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二-第三-戊基苯基)乙基]-4,6-二-第三-戊基苯基丙烯酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三-丁基-4-羥基二苯甲醯基)苯、參(3,5-二-第三-丁基-4-羥基二苯甲醯基)三聚異氰酸酯、1,3,5-參(4-第三-丁基-3-羥基-2,6-二甲基二苯甲醯基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、2,2'-亞甲基雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)、4,4'-亞丁基雙(6-第三-丁基-3-甲基酚)、4,4'-硫雙(6-第三-丁基-3-甲基酚)等之酚系抗氧化劑。

[0090] 例如3,3'-硫二丙酸二-正-十二碳基酯、3,3'-硫二丙酸二-正-十四碳基酯、3,3'-硫二丙酸二-正-十八碳基酯、肆(3-十二碳基硫丙酸)新戊四醇酯等之硫系抗氧化劑。

[0091] 例如參(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三-丁基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-異丙基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、肆(2,4-二-第三-丁基苯基)-4,4'-聯伸苯基二磷酸酯、雙-[2,4-二-第三-丁基,(6-

甲基)苯基]乙基亞磷酸酯等之磷系抗氧化劑。

[0092] 例如癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(融點81~86℃)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯(融點58℃)、聚〔{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基-1,3,5-三吡啶-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基}-1,6-六亞甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基}〕等之受阻胺系抗氧化劑。

[0093] 又，防鏽劑係可例示例如烷醇胺；第四級銨鹽、烷硫醇、咪唑啉、偏鈳酸鈉、檸檬酸鈹；酚衍生物、聚烯基胺、烷基咪唑啉衍生物、氰烷基胺、羧酸醯胺、伸烷基二胺；嘧啶及此等之羧酸、環烷酸、磺酸複合體、亞硝酸鈣、烷基胺與酯、聚醇、聚酚、烷醇胺、鉬酸鈉、鎢酸鈉、亞硝酸鈉、膦酸鈉、鉻酸鈉、矽酸鈉、明膠、羧酸之聚合物、脂肪族及芳香族胺或二胺、乙氧基化胺、咪唑、苯並咪唑、硝基化合物、甲醛、乙炔醇、脂肪族及芳香族硫醇或硫醚、亞砒、硫尿素、乙炔醇、2-氫硫基苯並咪唑、胺或第四級銨鹽+鹵素離子、乙炔硫醇及硫醚、二苯甲醯基亞砒、烷基胺+碘化鉀、亞硝酸二環己基胺、安息香酸環己基胺、苯並三唑、單寧+磷酸鈉；三乙醇胺+月桂基肌胺酸+苯並三唑；烷基胺+苯並三唑+亞硝酸鈉+磷酸鈉等之防鏽劑。

[0094] 紫外線吸收劑/光安定劑係可舉例如2-(5-甲基-2-羥基苯基)苯並三唑、2-〔2-羥基-3,5-雙(α,α -二甲基二苯甲醯基)苯基〕-2H-苯並三唑、2-(3-第三-丁基-5-甲基-2-

經基苯基)-5-氯苯並三唑、2-(2'-經基-5'-第三-辛基苯基)苯並三唑、甲基-3-[3-第三-丁基-5-(2H-苯並三唑-2-基)-4-經基苯基]丙酸酯-聚乙二醇(分子量約300)之縮合物、經基苯基苯並三唑衍生物、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三吡啶-2-基)-5[(己基)氧]-酚、2-乙氧基-2'-乙基-草酸雙醯胺苯等之紫外線吸收劑/光安定劑。

[0095] 防霉劑/抗菌劑係可含有例如2-(4-噻唑基)苯並咪唑、山梨酸、1,2-苯並異噻唑啉-3-酮、(2-吡啶基硫-1-氧化物)鈉、去氫乙酸、2-甲基-5-氯-4-異噻唑酮錯合物、2,4,5,6-四氯酞腈、2-苯並咪唑胺甲酸甲酯、1-(丁基胺甲醯基)-2-苯並咪唑胺甲酸甲酯、單或二溴氰乙醯胺類、1,2-二溴-2,4-二氰丁烷、1,1-二溴-1-硝基丙醇及1,1-二溴-1-硝基-2-乙醯氧丙烷等之防霉劑/抗菌劑。

[0096] 防止生物附著劑係可例示如四甲基秋蘭姆(thiuram)二硫醚、雙(N,N-二甲基二胺硫甲酸乙酯)鋅、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、二氯-N-((二甲基胺基)磺醯基)氟-N-(P-甲苯基)甲烷磺烯醯胺、吡啶-三苯基硼烷、N,N-二甲基-N'-苯基-N'-(氟二氯甲基硫)磺醯胺、硫氰酸亞銅(1)、氧化亞銅、四丁基秋蘭姆二硫醚、2,4,5,6-四氯異酞腈、鋅乙烯雙二硫胺甲酸酯、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺醯基)吡啶、N-(2,4,6-三氯苯基)馬來醯亞胺、雙(2-吡啶硫醇-1-氧化物)鋅鹽、雙(2-吡啶硫醇-1-氧化物)銅鹽、2-甲基硫-4-第三-丁基胺基-6-環丙基胺基-s-三吡啶、4,5-二氯-2-正-辛基-4-異噻唑啉-3-酮、呋喃酮類、烷基吡啶化合物、

Gramine系化合物、異腓化合物等之防止生物附著劑。

[0097] 除臭劑係可舉例如乳酸、琥珀酸、蘋果酸、檸檬酸、馬來酸、丙二酸、乙二胺聚乙酸、烷-1,2-二羧酸、烯-1,2-二羧酸、環烷-1,2-二羧酸、環烯-1,2-二羧酸、萘磺酸等之有機酸類；十一碳烯酸鋅、2-乙基己烷酸鋅、蓖麻油酸鋅等之脂肪酸金屬類；氧化鐵、硫酸鐵、氧化鋅、硫酸鋅、氯化鋅、氧化銀、氧化銅、金屬(鐵、銅等)葉綠酸鈉、金屬(鐵、銅、鈷等)酞菁、金屬(鐵、銅、鈷等)四磺酸酞菁、二氧化鈦、可見光感應型二氧化鈦(氮摻雜型等)等之金屬化合物； α -、 β -或 γ -環糊精、其甲基衍生物、羥基丙基衍生物、葡萄糖苷衍生物、麥芽糖苷衍生物等之環糊精類；多孔甲基丙烯酸聚合物、多孔丙烯酸聚合物等之丙烯酸系聚合物、多孔二乙烯基苯聚合物、多孔苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯基吡啶聚合物、多孔二乙烯基苯-乙烯基吡啶聚合物等之芳香族系聚合物、其等之共聚物及甲殼素、幾丁聚醣、活性碳、氧化矽凝膠、活性氧化鋁、沸石、陶瓷等之多孔質體等。

[0098] 顏料係可舉例如碳黑、氧化鈦、酞菁系顏料、喹吖酮系顏料、異吡啶酮系顏料、茈或芘系顏料、喹啉黃系顏料、二酮吡咯-吡咯系顏料、二噁吡系顏料、雙偶氮縮合系顏料或苯並咪唑酮系顏料等之顏料。

[0099] 阻燃劑係可含有例如十溴聯苯基、三氧化銻、磷系難燃劑、氫氧化鋁等之阻燃劑。

[0100] 抗靜電劑係可例示例如4級銨鹽型之陽離子界

面活性劑、甜菜鹼型之兩性界面活性劑、磷酸烷基型之陰離子界面活性劑、第1級胺鹽、第2級胺鹽、第3級胺鹽、第4級胺鹽或吡啶衍生物等之陽離子界面活性劑、硫酸化油、肥皂、硫酸化酯油、硫酸化醯胺油、烯烴之硫酸化酯鹽類、脂肪醇硫酸酯鹽類、烷基硫酸酯鹽、脂肪酸乙基磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽、琥珀酸酯磺酸鹽或磷酸酯鹽等之陰離子界面活性劑、多元醇之部分的脂肪酸酯、脂肪醇之環氧乙烷加成物、脂肪酸之環氧乙烷加成物、脂肪胺基或脂肪酸醯胺之環氧乙烷加成物、烷基酚之環氧乙烷加成物、多元醇之部分的脂肪酸酯之環氧乙烷加成物或聚乙二醇等之非離子界面活性劑、羧酸衍生物或咪唑啉衍生物等之兩性界面活性劑等之抗靜電劑。

[0101] 本發明之組成物含有各種之添加劑時，各種添加劑之含量係例如相對於本發明之組成物的全重量，為0.01～70質量%，較佳係0.05～50質量%，更佳係0.1～30質量%，再更佳係0.5～5質量%。

[0102] 在本發明之組成物中，亦可含有滑劑、填充劑、塑化劑、核劑、抗壓黏劑、發泡劑、乳化劑、光澤劑、黏結劑等。

[0103] 將本發明之組成物塗佈於基板，在空氣中靜置或進行加溫乾燥(例如以120～180℃、10分鐘～60分鐘)，攝入空氣中之水分而使水解性基水解，形成矽氧烷鍵結。所得之皮膜可進一步加溫乾燥。

[0104] 將組成物塗佈於基板之方法係可採用浸漬塗

佈法、輥塗法、桿塗法、旋轉塗佈法、噴灑塗佈法、模頭塗佈法等。所得之皮膜的膜厚例如為4~10nm左右。

[0105] 依據本發明之組成物所得之透明皮膜係具有撥水/撥油性，同時耐摩耗性及視認性優異。例如，本發明之透明皮膜係以水滴量3.0 μ l藉 $\theta/2$ 法測定之接觸角通常為100°以上，較佳係110°以上，上限係不受限定，但例如為120°以下。又，依據JIS K 7136而使用霧度計測定之穿透率(HAZE)係可為0.2%以下，較佳係0.15%以下，更佳係0.10%以下。HAZE之下限係例如0.03%。

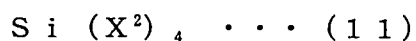
[0106] 塗佈本發明之組成物的基板係無特別限定，可為有機系材料、無機系材料之任一者，形狀係可為平面、曲面之任一者，亦可組合多數之面的三維構造。前述有機系材料係可舉例如丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、苯乙烯樹脂、丙烯酸-苯乙烯共聚合樹脂、纖維素樹脂、聚烯烴樹脂、聚乙烯基醇等之熱塑性樹脂；酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯、聚矽氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂等之熱硬化性樹脂等。前述無機系材料係可舉例如鐵、矽、銅、鋅、鋁等之金屬、包含此等金屬之合金、陶瓷、玻璃等。

[0107] 在基板上可預先施予易接著處理。易接著處理可舉例如電暈處理、電漿處理、紫外線處理等之親水化處理。又，亦可使用樹脂、矽烷偶合劑、四烷氧基矽烷等所進行之底漆處理。

[0108] 底漆層係以使用含有由下述式(11)所示之化合

物及/或其部分水解縮合物所構成之(E)成分之基底層形成用組成物所形成之層為較佳。

[0109]



(其中，式(11)中， X^2 係分別獨立地表示鹵素原子、烷氧基或異氰酸酯基。)

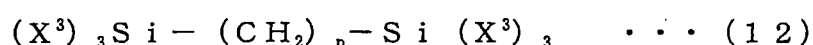
[0110] 上述式(11)中， X^2 係以氯原子、碳原子數1~4之烷氧基或異氰酸酯基為較佳，進一步以4個之 X^2 為相同較佳。

[0111] 如此之式(11)所示之化合物具體而言係使用 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等為較佳。(E)成分係可1種單獨使用，亦可併用2種以上。

[0112] 底漆層形成用組成物所含之(E)成分係可為上述式(11)所示之化合物的部分水解縮合物。上述式(11)所示之化合物的部分水解縮合物係使用酸或鹼觸媒之一般的水解縮合方法來製得。但，部分水解縮合物之縮合度(多聚化度)必須為生成物溶解於溶劑之程度，(E)成分係可為上述式(11)所示之化合物，亦可為上述式(11)所示之化合物之部分水解縮合物，上述式(11)所示之化合物與其部分水解縮合物之混合物，例如可為含有未反應之上述式(11)所示的化合物之該化合物的部分水解縮合物。又，上述式(11)所示之化合物或其部分水解縮合物係有市售品，本發明係可使用如此之市售品。

[0113] 又，基底層形成用組成物係可為包含由上述(E)成分、及下述式(12)所示之化合物(有時稱為化合物(12))及/或其部分水解縮合物所構成之(F)成分、或、上述(E)成分與上述(F)成分之部分水解縮合物(但，亦可包含上述(E)成分及/或上述化合物(12))之組成物。

[0114]



(其中，式(12)中， X^3 係分別獨立地表示水解性基或羥基， p 係1~8之整數。)

[0115] 式(12)所示之化合物係夾持2價有機基而在兩末端具有水解性矽基或矽烷醇基之化合物。

[0116] 式(12)中， X^3 所示之水解性基係可舉例如與上述 X^2 同樣之基或原子。從上述式(12)所示之化合物的安定性與水解容易性之均衡的點， X^3 係以烷氧基及異氰酸酯基為較佳，以烷氧基為特佳。烷氧基係以碳原子數1~4之烷氧基為較佳，以甲氧基或乙氧基為更佳。此等係可依製造上之目的、用途等而適當選擇使用。式(12)中存在複數個之 X^3 係可為相同之基，亦可為相異之基，相同之基就容易取得之點為較佳。

[0117] 式(12)所示之化合物具體上係可舉例如 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(OCN)_3SiCH_2CH_2Si(NCO)_3$ 、 $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ 、 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 等。(F)成分係

可1種單獨使用，亦可併用2種以上。

[0118] 底漆層形成用組成物所含之成分係可為式(12)所示之化合物之部分水解縮合物。式(12)所示之化合物之部分水解縮合物係可以與式(11)所示之化合物之部分水解縮合物的製造中所說明者同樣之方法獲得。部分水解縮合物之縮合度(多聚化度)係必須為生成物溶解於溶劑之程度。(F)成分係可為式(12)所示之化合物，可為式(12)所示之化合物的部分水解縮合物，式(12)所示之化合物與其部分水解縮合物之混合物，例如可為包含未反應之式(12)所示之化合物的該化合物之部分水解縮合物。又，上述式(12)所示之化合物或其部分水解縮合物係有市售品，本發明係可使用如此之市售品。

[0119] 又，在基底層係亦可使用可獲得以與上述式(11)同樣之矽作為主成分之氧化膜的各種聚矽氮烷。

[0120] 底漆層形成用組成物通常係成為層構成成分之固體成分之外，考量經濟性、作業性、所得之底漆層的厚度控制容易性等，包含有機溶劑。有機溶劑係只要為可溶解底漆層形成用組成物含有之固體成分者即可，並無特別限定。有機溶劑係可舉例如與本發明之組成物所使用之溶劑同樣之化合物。有機溶劑係不限定於1種，而亦可混合使用極性、蒸發速度等相異之2種以上的溶劑。底漆層形成用組成物含有部分水解縮合物或部分水解共縮合物之時，亦可包含用以製造此等所使用之溶劑。

[0121] 進一步，在底漆層形成用組成物中係即使為

不含有部分水解縮合物或部分水解共縮合物者，為了促進水解共縮合反應，預先調配與部分水解縮合之反應中一般所使用者同樣之酸觸媒等的觸媒亦較佳。即使為包含部分水解縮合物或部分水解共縮合物之時，在其等之製造使用的觸媒不殘存於組成物中之時係以調配觸媒為較佳。基底層形成用組成物係上述含有成分亦可包含水解縮合反應或水解共縮合反應用之水。

[0122] 使用底漆層形成用組成物而形成基底層之方法係可使用有機矽烷化合物系之表面處理劑的習知方法。例如以刷塗塗佈、垂流塗佈、旋轉塗佈、浸漬塗佈、刮板塗佈、噴塗塗佈、手塗佈等之方法將基底層形成用組成物塗佈於基體之表面，在大氣中或氮環境中，依需要而乾燥之後，使其硬化，形成基底層。硬化之條件係可依使用之組成物的種類、濃度等而適當控制。又，底漆層形成用組成物之硬化係可與撥水膜形成用組成物之硬化同時地進行。

[0123] 底漆層之厚度係除了對於其上所形成之透明皮膜賦予耐濕性之外，可賦予與基板之密著性，可阻隔來自基板之鹼等的厚度即可，無特別限定。

[0124] 藉由本發明之組成物所得之透明皮膜係可適宜在觸控面板顯示器等之顯示裝置、光學元件、半導體元件、建築材料、奈米壓印技術、太陽電池、汽車或建築物之窗戶玻璃、調理器具等之金屬製品、食器等之陶瓷製品、塑膠製之汽車零件等製膜，為產業上有用者。又，亦

可使用於漁網、捕蟲網、水槽等。進而，亦可利用於流理台、浴室、洗臉台、鏡、廁所周圍之各構件的物品、吊燈、磁磚等之陶磁器、人工大理石、空調等之各種屋內設備。又，亦可使用作為工廠內之治具或內壁、配管等之防污處理。在護目鏡、眼鏡、頭盔、彈珠檯、纖維、傘、遊戲具、足球等亦適宜。進一步，亦可使用作為食品用包裝材、化妝品用包裝材、保溫瓶之內部等各種包裝材之防止附著劑。

【實施方式】

[實施例]

[0125] 以下，舉出實施例而更具體地說明本發明。本發明係不受以下之實施例限制，當然亦可在適合於前述、後述之意旨的範圍適當地施加變更而實施，其等係任一者均包含在本發明之技術範圍內。

[0126] 在本發明之實施例所得之皮膜係依據下述之方法測定。

[0127]

(1)接觸角之測定

使用接觸角測定裝置(協和界面科學公司製DM700)，以液滴法(解析方法： $\theta/2$ 法)、液量：3 μ L測定皮膜表面之水之接觸角。

[0128]

(2)耐摩耗性評價

使用具備橡皮擦之HB鉛筆(三菱鉛筆公司)之刮痕裝置，橡皮擦接觸皮膜表面之狀態，施加500g之荷重而以40r/min移動試樣，進行摩耗試驗。摩耗次數每1000次測定接觸角，測定摩耗試驗後之接觸角從初期之接觸角始降低15度以上時之次數。

[0129]

(3) 穿透率測定(HAZE測定)

依據JIS K7136，使用霧度計(Suga試驗機股份公司製、HZ-2)而測定穿透率(HAZE)。HAZE係依據下述式算出，意指數值愈小，皮膜之視認性愈佳(透明性高)。

$$\text{HAZE}(\%) = \frac{\text{擴散穿透率}(\%)}{[\text{平行光線穿透率}(\%) + \text{擴散穿透率}(\%)]} \times 100$$

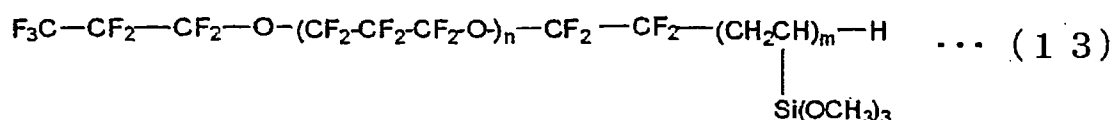
[0130]

實施例1

依據日本特開2014-15609號公報之合成例1、2記載之方法，合成下述式(13)所示之化合物a(數目平均分子量約8000)。

[0131]

【化學式16】



[0132] 在上述式(13)中，n係43，m係1~6之整數。

[0133] 將作為化合物(A)之上述式(13)所示之化合物

a、作為化合物(B)之氟油、Fomblin(註冊商標)M60(Solvay公司製、數目平均分子量12500)、作為主溶劑(C)之FC-3283(Fluorinert、3M公司製)混合，在室溫下攪拌，獲得組成物。該組成物中，化合物a之比率係0.08質量%，氟油M60之比率係0.02質量%。將所得之組成物，在已進行前處理之氧化矽玻璃(Eagle XG、Corning公司製)之上，使用旋轉塗佈機(MS-A100、Mikasa公司製)以3000rpm/min、20秒鐘、200 μ l(組成物)之條件進行旋轉塗佈。其後，以150 $^{\circ}$ C、30min之條件進行乾燥，在氧化矽玻璃上獲得透明皮膜。又，前述前處理係在10質量%氫氧化鈉水溶液中浸漬氧化矽玻璃，進行20分鐘之超音波洗淨後，以純水進行沖洗之後，以純水進行10分鐘之超音波洗淨，以在表面不殘留水分之方式以60 $^{\circ}$ C、1小時之條件進行使其乾燥之處理。

[0134]

實施例2

除將氟油M60之比率改變成0.05質量%以外，其餘係與實施例1同樣方式而在氧化矽玻璃上製作透明皮膜。

[0135]

實施例3

除將氟油M60之比率改變成0.1質量%以外，其餘係與實施例1同樣方式而在氧化矽玻璃上製作透明皮膜。

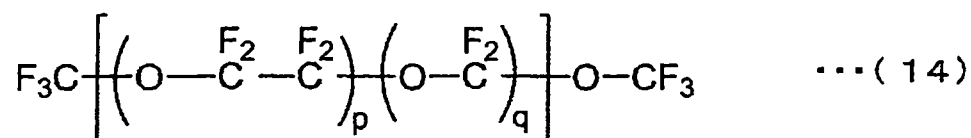
[0136]

比較例1

將作為化合物(A)之上述式(13)所示之化合物a 0.05質量%、下述式(14)所示之氟油、Fomblin(註冊商標)M03(Solvay公司製、數目平均分子量4000)0.05質量%、作為主溶劑(C)之Novec(註冊商標)7200(3M公司製)混合，在室溫下攪拌，獲得組成物。其後，與實施例1同樣方式，在氧化矽玻璃上製作透明皮膜。

[0137]

【化學式17】



[0138]

比較例2

除將氟油M60之比率改變成0.005質量%、使用Novec7200取代FC-3283作為主溶劑(C)以外，其餘係與實施例1同樣方式而在氧化矽玻璃上製作透明皮膜。

[0139]

比較例3

除使用0.02質量%之氟油M03取代氟油M60以外，其餘係與比較例2同樣方式而在氧化矽玻璃上製作透明皮膜。

[0140]

比較例4

除使氟油M60之比率設為0.2質量%以外，其餘係與實

施例 1 同樣方式而在氧化矽玻璃上製作透明皮膜。

[0141] 實施例及比較例之結果表示於表 1 中。

[0142]

【表 1】

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
撥水撥油塗佈組成 (質量%)	化合物 (A)	化合物 a						
	聚烷二醇 (B)	0.08	0.08	0.08	0.05	0.08	0.08	0.08
	其他	0.02	0.05	0.1		0.005		0.2
	氟系溶劑 (C)				0.05		0.02	
			○	○	○			
物性	接觸角 (°)	115.0	114.5	115.3	115.5	113.1	113.8	115.2
	耐摩耗性 (次)	5000	6000	6000	2000	4000	4000	6000
	HAZE (%)	0.09	0.1	0.17	0.08	0.06	0.04	0.35

[0143] 從表1可知，若依據本發明之組成物，可獲得耐摩耗性與視認性優異之撥水撥油皮膜。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種組成物，係包含：化合物(A)0.05～0.15質量%及聚烷二醇(B)0.02～0.15質量%；其中，

該化合物(A)係具有鍵結在矽原子上的全氟聚醚構造之1價的基及水解性基；及

該聚烷二醇(B)係數目平均分子量為10000～30000之聚烷二醇，且OH基之氫原子可被氟烷基取代，伸烷基之至少一部分的氫原子被氟原子取代。

【第2項】

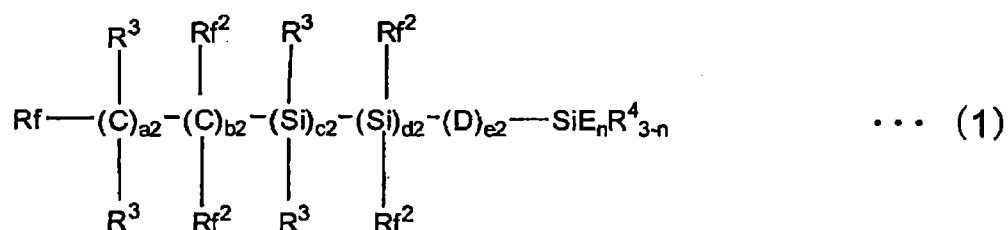
如申請專利範圍第1項所記載之組成物，係進一步含有分子量為1000以下之氟系溶劑(C)。

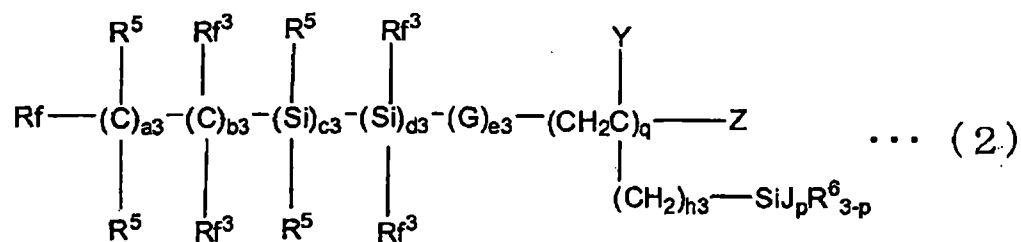
【第3項】

如申請專利範圍第1或2項所記載之組成物，其中，前述化合物(A)具有之水解性基為選自由烷氧基、乙醯氧基及鹵素原子所構成之群中的至少1種。

【第4項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項所記載之組成物，其中，前述化合物(A)為選自由下述式(1)所示之化合物及下述式(2)所示之化合物所構成之群中的至少1種；





[在上述式(1)中，

Rf係表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1～20之烷基，

Rf²係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1～20之烷基，

R³係分別獨立地表示氫原子或碳數為1～4之烷基，

R⁴係分別獨立地表示碳數1～20之烷基，

D係分別獨立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係氫原子、碳數為1～4之烷基或碳數為1～4之含氟烷基)，

E係分別獨立地表示烷氧基、乙醯氧基或鹵素原子，

a2、b2、c2、d2、e2係分別獨立地為0以上600以下之整數，且a2、b2、c2、d2、e2之合計值為13以上，

n係1以上3以下之整數，

附有a2、b2、c2、d2、e2之括弧內之各重複單元的順序，只要以至少一部分形成全氟聚醚構造之順序排列時，在式中可為任意(位置)；

在上述式(2)中，

Rf係表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1～20之烷基，

R^f 係分別獨立地表示氟原子或被1個以上之氟原子取代之碳數1~20之烷基，

R^5 係分別獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，

R^6 係分別獨立地表示碳數1~20之烷基，

G係分別獨立地表示-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-(R係表示氫原子、碳數1~4之烷基或碳數1~4之含氟烷基)，

J係分別獨立地表示烷氧基、乙醯氧基或鹵素原子，

Y係分別獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，

Z係分別獨立地表示氫原子或鹵素原子，

a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 係分別獨立地為0以上600以下之整數， a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 之合計值為13以上，

h_3 係0以上2以下之整數，

p 係1以上3以下之整數，

q 係1以上20以下之整數，

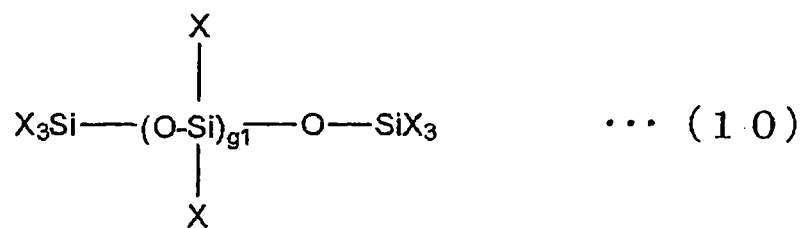
附有 a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 之括弧內之各重複單元的順序，只要以至少一部分形成全氟聚醚構造之順序排列時，在式中可為任意(位置)]。

【第5項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項所記載之組成物，其係進一步含有水解性寡聚物(D2)。

【第6項】

如申請專利範圍第5項所記載之組成物，其中，前述水解性寡聚物(D2)為以下述式(10)所示之化合物；



[在上述式(10)中，X係分別獨立地表示水解性基、碳數1～4之烷基或碳數1～4之含氟烷基，g1係0以上100以下之整數]。

【第7項】

一種皮膜，係由申請專利範圍第1至6項中任一項所記載之組成物所形成者。