



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113840729 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(21) 申请号 202080030045.7

(22) 申请日 2020.04.22

(30) 优先权数据

2019-086595 2019.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/017341 2020.04.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/218342 JA 2020.10.29

(71) 申请人 株式会社尼康依视路

地址 日本东京都

申请人 住友化学株式会社

(72) 发明人 竹下克义 胁保英之 伊藤友宏

宫本知典 德田真芳

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 崔兰 魏中华

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

B05D 1/36 (2006.01)

B05D 3/10 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

G02B 1/113 (2006.01)

G02B 1/14 (2006.01)

G02B 1/18 (2006.01)

权利要求书11页 说明书34页

(54) 发明名称

层叠体和其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种层叠体,是依次层叠有基材、中间层、拒水层的层叠体,耐磨损性优异。上述层叠体的特征在于,是依次具备具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r),上述中间层(c)为具有硅原子并且具有氨基和/或胺骨架的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的固化层或者上述有机硅化合物(C)的蒸镀层,上述拒水层(r)为具有全氟聚醚结构的1价基团介由连接基团或不介由连接基团而键合于硅原子,并且介由连接基团或不介由连接基团在该硅原子键合有水解性基团的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的固化层,上述层叠体满足以下的(1)的要件。(1)对上述层叠体的拒水层(r)侧表面每1.5cm×1.5cm的面积施加200g的负荷并擦拭20000次的耐磨损试验后的水的滑落角为50°以下。

1. 一种层叠体,其特征在于,依次具备:具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r);

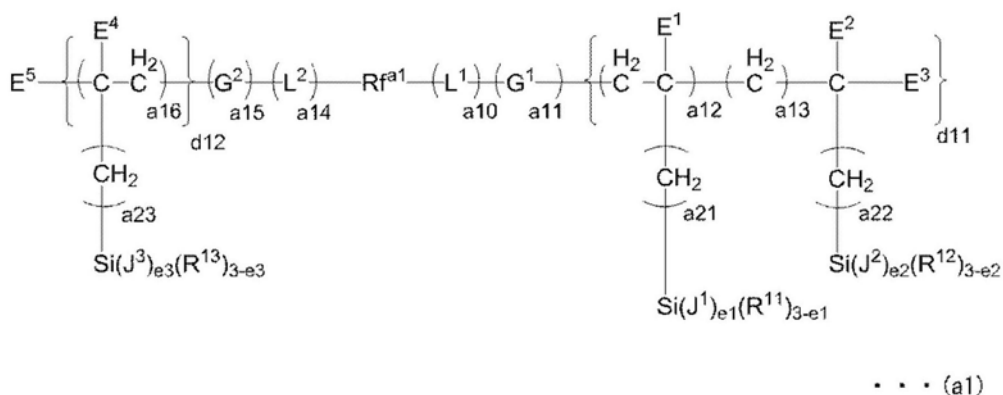
所述中间层(c)为具有硅原子并且具有氨基和/或胺骨架的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的固化层或者所述有机硅化合物(C)的蒸镀层,

所述拒水层(r)为具有全氟聚醚结构的1价基团介由连接基团或不介由连接基团而键合于硅原子,并且介由连接基团或不介由连接基团在该硅原子键合有水解性基团的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的固化层,

所述层叠体满足以下(1)的要件,

(1) 对所述层叠体的拒水层(r)侧表面每 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的面积施加200g的负荷并擦拭20000次的耐磨损试验后的水的滑落角为 50° 以下。

2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,所述有机硅化合物(A)为下述式(a1)表示的至少1种有机硅化合物,



所述式(a1)中,

$\text{Rf}^{\text{a}1}$ 是两端为氧原子的2价全氟聚醚结构,

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{11} 存在多个时,多个 R^{11} 可以分别不同, R^{12} 存在多个时,多个 R^{12} 可以分别不同, R^{13} 存在多个时,多个 R^{13} 可以分别不同,

E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 和 E^5 各自独立地为氢原子或氟原子, E^1 存在多个时,多个 E^1 可以分别不同, E^2 存在多个时,多个 E^2 可以分别不同, E^3 存在多个时,多个 E^3 可以分别不同, E^4 存在多个时,多个 E^4 可以分别不同,

G^1 和 G^2 各自独立地为具有硅氧烷键的2~10价有机硅氧烷基,

J^1 、 J^2 和 J^3 各自独立地为水解性基团或 $-(\text{CH}_2)_{\text{e}6}-\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$, $\text{e}6$ 为1~5, R^{14} 为甲基或乙基, J^1 存在多个时,多个 J^1 可以分别不同, J^2 存在多个时,多个 J^2 可以分别不同, J^3 存在多个时,多个 J^3 可以分别不同,

L^1 和 L^2 各自独立地为可以包含氧原子、氮原子或氟原子的碳原子数1~12的2价连接基团, L^1 存在多个时,多个 L^1 可以分别不同, L^2 存在多个时,多个 L^2 可以分别不同,

$\text{d}11$ 为1~9,

$\text{d}12$ 为0~9,

$\text{a}10$ 和 $\text{a}14$ 各自独立地为0~10,

$\text{a}11$ 和 $\text{a}15$ 各自独立地为0或1,

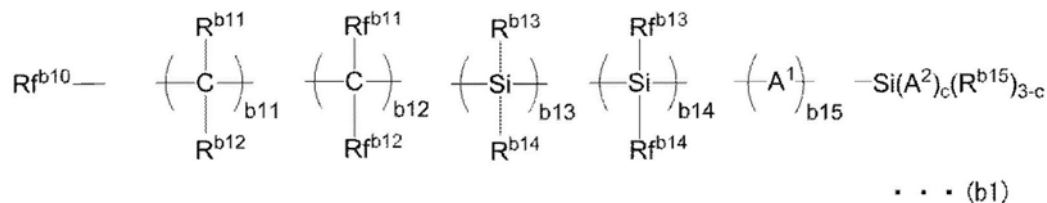
$\text{a}12$ 和 $\text{a}16$ 各自独立地为0~9,

a13为0或1,

a21、a22和a23各自独立地为0~2,

e1、e2和e3各自独立地为1~3。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠体, 其中, 所述混合组合物 (ca) 进一步含有下述式 (b1) 表示的至少1种有机硅化合物 (B),



所述式 (b1) 中,

Rf^{b10} 为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子,

R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 和 R^{b14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{b11} 存在多个时, 多个 R^{b11} 可以分别不同, R^{b12} 存在多个时, 多个 R^{b12} 可以分别不同, R^{b13} 存在多个时, 多个 R^{b13} 可以分别不同, R^{b14} 存在多个时, 多个 R^{b14} 可以分别不同,

Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 和 Rf^{b14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{b11} 存在多个时, 多个 Rf^{b11} 可以分别不同, Rf^{b12} 存在多个时, 多个 Rf^{b12} 可以分别不同, Rf^{b13} 存在多个时, 多个 Rf^{b13} 可以分别不同, Rf^{b14} 存在多个时, 多个 Rf^{b14} 可以分别不同,

R^{b15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{b15} 存在多个时, 多个 R^{b15} 可以分别不同,

A^1 为 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 或 $-C(=O)NR-$, 所述R为氢原子、碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的含氟烷基, A^1 存在多个时, 多个 A^1 可以分别不同,

A^2 为水解性基团, A^2 存在多个时, 多个 A^2 可以分别不同,

b11、b12、b13、b14和b15各自独立地为0~100的整数,

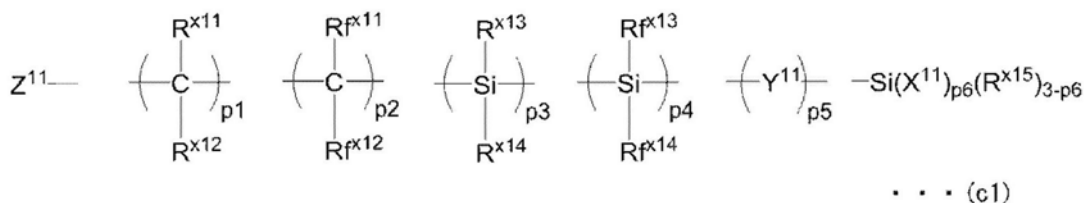
c为1~3的整数,

$\text{Rf}^{b10}-$ 、 $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$ 、b11个 $-\{\text{C}(\text{R}^{b11})(\text{R}^{b12})\}-$ 、b12个 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{b11})(\text{Rf}^{b12})\}-$ 、b13个 $-\{\text{Si}(\text{R}^{b13})(\text{R}^{b14})\}-$ 、b14个 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{b13})(\text{Rf}^{b14})\}-$ 、b15个 $-\text{A}^1-$ 只要 $\text{Rf}^{b10}-$ 、 $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$ 为末端, 不形成全氟聚醚结构, 且 $-O-$ 不与 $-O-$ 或 $-F$ 连接, 则以任意的顺序排列键合。

4. 根据权利要求3所述的层叠体, 其中, 所述混合组合物 (ca) 中的所述有机硅化合物 (B) 与所述有机硅化合物 (A) 的质量比为0.05~2.0。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的层叠体, 其中, 在所述有机硅化合物 (C) 中的至少1个硅原子键合有水解性基团或羟基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的层叠体, 其中, 所述有机硅化合物 (C) 为下述式 (c1)~(c3) 中的任一者表示的有机硅化合物,



所述式(c1)中,

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x11} 存在多个时,多个 R^{x11} 可以分别不同, R^{x12} 存在多个时,多个 R^{x12} 可以分别不同, R^{x13} 存在多个时,多个 R^{x13} 可以分别不同, R^{x14} 存在多个时,多个 R^{x14} 可以分别不同,

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x11} 存在多个时,多个 Rf^{x11} 可以分别不同, Rf^{x12} 存在多个时,多个 Rf^{x12} 可以分别不同, Rf^{x13} 存在多个时,多个 Rf^{x13} 可以分别不同, Rf^{x14} 存在多个时,多个 Rf^{x14} 可以分别不同,

R^{x15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x15} 存在多个时,多个 R^{x15} 可以分别不同,

X^{11} 为水解性基团, X^{11} 存在多个时,多个 X^{11} 可以分别不同,

Y^{11} 为-NH-或-S-, Y^{11} 存在多个时,多个 Y^{11} 可以分别不同,

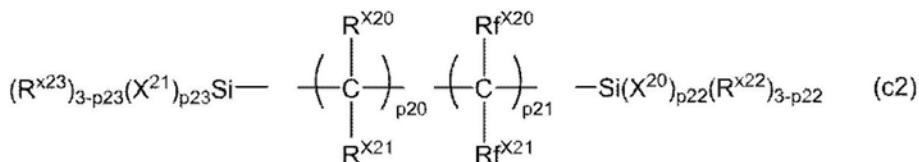
Z^{11} 为乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、环氧基、脲基或硫基,

$p1$ 为1~20的整数, $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ 各自独立地为0~10的整数, $p5$ 为1~10的整数,

$p6$ 为1~3的整数,

Z^{11} 不为氨基时, Y^{11} 的至少1个为-NH-, Y^{11} 全部为-S-时, Z^{11} 为氨基,

Z^{11} -、 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 个 $\{-C(R^{x11})(R^{x12})\}$ 、 $p2$ 个 $\{-C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}$ 、 $p3$ 个 $\{-Si(R^{x13})(R^{x14})\}$ 、 $p4$ 个 $\{-Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}$ 、 $p5$ 个 $-Y^{11}$ —只要 Z^{11} -和 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 为末端,-O-不与-O-连接,则以任意的顺序排列键合,



所述式(c2)中,

R^{x20} 和 R^{x21} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x20} 存在多个时,多个 R^{x20} 可以分别不同, R^{x21} 存在多个时,多个 R^{x21} 可以分别不同,

Rf^{x20} 和 Rf^{x21} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x20} 存在多个时,多个 Rf^{x20} 可以分别不同, Rf^{x21} 存在多个时,多个 Rf^{x21} 可以分别不同,

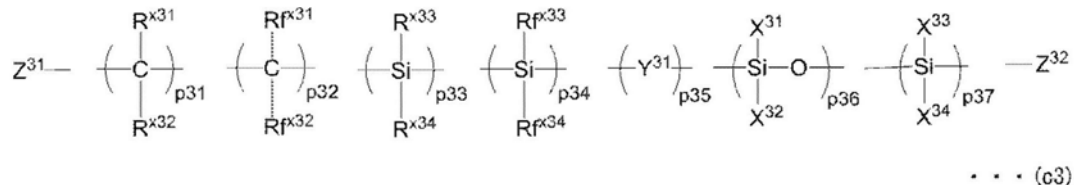
R^{x22} 和 R^{x23} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{x22} 和 R^{x23} 存在多个时,多个 R^{x22} 和 R^{x23} 可以分别不同,

X^{20} 和 X^{21} 各自独立地为水解性基团, X^{20} 和 X^{21} 存在多个时,多个 X^{20} 和 X^{21} 可以分别不同,

$p20$ 各自独立地为1~30的整数, $p21$ 各自独立地为0~30的整数,标注 $p20$ 或 $p21$ 且用括弧括起来的重复单元的至少1个被取代为胺骨架 $-NR^{100}-$,所述胺骨架中的 R^{100} 为氢原子或烷基,

p22和p23各自独立地为1~3的整数,

p20个 $\{-C(R^{x20})(R^{x21})\}$ 、p21个 $\{-C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}$ 不需要p20个或p21个连续,以任意的顺序排列键合,两末端为 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 和 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$,



所述式(c3)中,

Z^{31} 、 Z^{32} 各自独立地为除水解性基团和羟基以外的反应性官能团,

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x31} 存在多个时,多个 R^{x31} 可以分别不同, R^{x32} 存在多个时,多个 R^{x32} 可以分别不同, R^{x33} 存在多个时,多个 R^{x33} 可以分别不同, R^{x34} 存在多个时,多个 R^{x34} 可以分别不同,

Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x31} 存在多个时,多个 Rf^{x31} 可以分别不同, Rf^{x32} 存在多个时,多个 Rf^{x32} 可以分别不同, Rf^{x33} 存在多个时,多个 Rf^{x33} 可以分别不同, Rf^{x34} 存在多个时,多个 Rf^{x34} 可以分别不同,

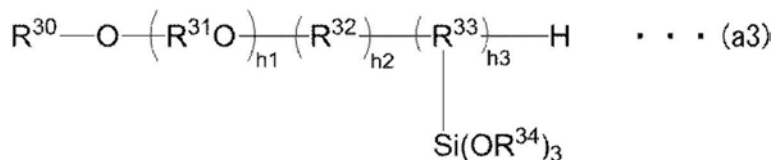
Y^{31} 为 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 或 $-O-$, Y^{31} 存在多个时,多个 Y^{31} 可以分别不同,

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 各自独立地为 $-OR^c$,其中, R^c 为氢原子、碳原子数1~4的烷基或氨基 C_{1-3} 烷基二 C_{1-3} 烷氧基甲硅烷基, X^{31} 存在多个时,多个 X^{31} 可以分别不同, X^{32} 存在多个时,多个 X^{32} 可以分别不同, X^{33} 存在多个时,多个 X^{33} 可以分别不同, X^{34} 存在多个时,多个 X^{34} 可以分别不同,

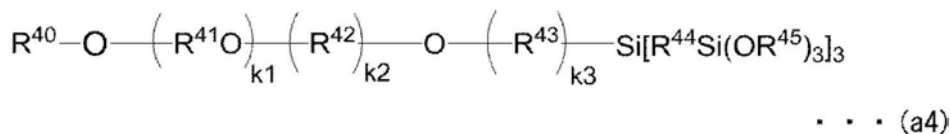
p31为0~20的整数,p32、p33、p34各自独立地为0~10的整数,p35为0~5的整数,p36为1~10的整数,p37为0或1,

只要满足 Z^{31} 和 Z^{32} 的至少一者为氨基,或者 Y^{31} 的至少一个为 $-NH-$ 或 $-N(CH_3)-$ 这样的条件,且末端为 $Z^{31}-$ 和 $Z^{32}-$, $-O-$ 不与 $-O-$ 连接,则p31个 $\{-C(R^{x31})(R^{x32})\}$ 、p32个 $\{-C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}$ 、p33个 $\{-Si(R^{x33})(R^{x34})\}$ 、p34个 $\{-Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}$ 、p35个 $-Y^{31}-$ 、p36个 $\{-Si(X^{31})(X^{32})-O\}$ 、p37个 $\{-Si(X^{33})(X^{34})\}$ 以任意的顺序排列键合而构成。

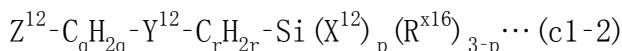
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的层叠体,其中,所述有机硅化合物(A)为下述式(a3)或(a4)表示的化合物,且所述有机硅化合物(C)为下述式(c1-2)或(c2-2)表示的化合物,



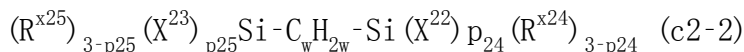
所述式(a3)中, R^{30} 为碳原子数2~6的全氟烷基, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地均为碳原子数2~6的全氟亚烷基, R^{33} 为碳原子数2~6的3价饱和烃基, R^{34} 为碳原子数1~3的烷基,



所述式(a4)中, R^{40} 为碳原子数2~5的全氟烷基, R^{41} 为碳原子数2~5的全氟亚烷基, R^{42} 为碳原子数2~5的亚烷基的氢原子的一部分被取代为氟的氟亚烷基, R^{43} 、 R^{44} 各自独立地为碳原子数2~5的亚烷基, R^{45} 为甲基或乙基, k_1 、 k_2 、 k_3 各自独立地为1~5的整数,



所述式(c1-2)中, X^{12} 为水解性基团, X^{12} 存在多个时, 多个 X^{12} 可以分别不同, Y^{12} 为-NH-, Z^{12} 为氨基或巯基, R^{x16} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x16} 存在多个时, 多个 R^{x16} 可以分别不同, p 为1~3的整数, q 为2~5的整数, r 为0~5的整数,



所述式(c2-2)中, X^{22} 和 X^{23} 各自独立地为水解性基团, X^{22} 和 X^{23} 存在多个时, 多个 X^{22} 和 X^{23} 可以分别不同, R^{x24} 和 R^{x25} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{x24} 和 R^{x25} 存在多个时, 多个 R^{x24} 和 R^{x25} 可以分别不同, 对于 $-C_{wH_{2w}}-$, 其一部分的亚甲基的至少1个取代为胺骨架-NR¹⁰⁰-, R^{100} 为氢原子或烷基, w 为1~30的整数, 其中, 不包括取代为胺骨架的亚甲基的个数, $p24$ 和 $p25$ 各自独立地为1~3的整数。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的层叠体, 其中, 在所述拒水层侧表面测定的特性进一步满足下述(1')和(3)的要件中的至少1个,

(1')所述耐磨损试验后的水的接触角为90°以上,

(3)水的初始滑落角为21°以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的层叠体, 其中, 在所述拒水层侧表面测定的特性进一步满足下述(4)的要件,

(4)所述耐磨损试验后的动摩擦系数为0.40以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的层叠体, 其中, 所述层叠体的拒水层(r)侧表面的通过XPS测定得到的表面的F量为5原子%以上, N量为0.15原子%以上。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的层叠体, 其中, 层叠所述拒水层(r)之前的所述中间层(c)的算术平均高度Sa(c)的绝对值与层叠所述中间层(c)之前的所述基材(s)的算术平均高度Sa(s)的绝对值之比、即Sa(c)的绝对值/Sa(s)的绝对值小于100%。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的层叠体, 其中, 所述基材(s)在玻璃层或树脂层上形成有防反射层。

13. 一种眼镜用镜片, 包含权利要求1~12中任一项所述的层叠体。

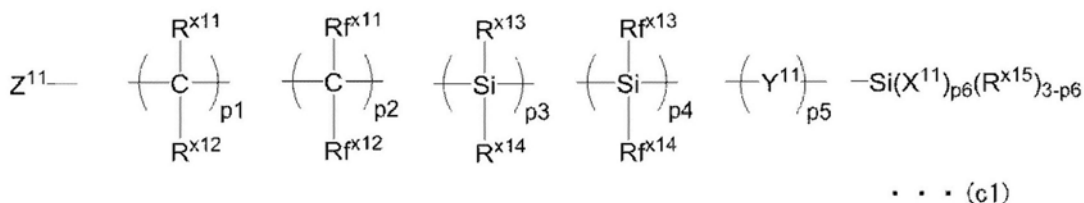
14. 一种层叠体的制造方法, 所述层叠体依次具备: 具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r);

所述制造方法包括如下工序:

在所述具有防反射层的基材(s)的防反射层面涂布下述式(c1)~(c3)中的任一者表示的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的工序,

在所述混合组合物(cc)的涂布面涂布下述式(a1)表示的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的工序, 以及

使所述混合组合物(cc)和所述混合组合物(ca)固化, 由所述混合组合物(cc)的涂布层形成所述中间层(c), 由所述混合组合物(ca)的涂布层形成所述拒水层(r)的工序;



所述式(c1)中,

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x11} 存在多个时,多个 R^{x11} 可以分别不同, R^{x12} 存在多个时,多个 R^{x12} 可以分别不同, R^{x13} 存在多个时,多个 R^{x13} 可以分别不同, R^{x14} 存在多个时,多个 R^{x14} 可以分别不同,

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, R^{x11} 存在多个时,多个 R^{x11} 可以分别不同, R^{x12} 存在多个时,多个 R^{x12} 可以分别不同, R^{x13} 存在多个时,多个 R^{x13} 可以分别不同, R^{x14} 存在多个时,多个 R^{x14} 可以分别不同,

R^{x15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x15} 存在多个时,多个 R^{x15} 可以分别不同,

X^{11} 为水解性基团, X^{11} 存在多个时,多个 X^{11} 可以分别不同,

Y^{11} 为-NH-或-S-, Y^{11} 存在多个时,多个 Y^{11} 可以分别不同,

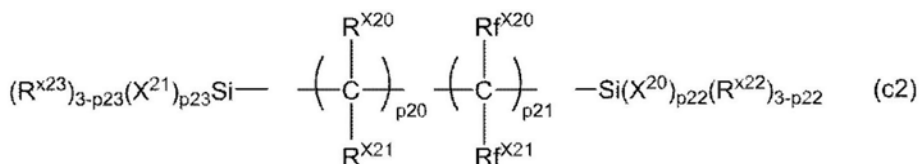
Z^{11} 为乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、环氧基、脲基或硫基,

$p1$ 为1~20的整数, $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ 各自独立地为0~10的整数, $p5$ 为1~10的整数,

$p6$ 为1~3的整数,

Z^{11} 不为氨基时, Y^{11} 的至少1个为-NH-, Y^{11} 全部为-S-时, Z^{11} 为氨基,

Z^{11} -、 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 个- $\{C(R^{x11})(R^{x12})\}$ -、 $p2$ 个- $\{C(R^{x11})(R^{x12})\}$ -、 $p3$ 个- $\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}$ -、 $p4$ 个- $\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}$ -、 $p5$ 个- Y^{11} -只要 Z^{11} -和 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 为末端,-O-不与-O-连接,则以任意的顺序排列键合,



所述式(c2)中,

R^{x20} 和 R^{x21} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x20} 存在多个时,多个 R^{x20} 可以分别不同, R^{x21} 存在多个时,多个 R^{x21} 可以分别不同,

R^{x20} 和 R^{x21} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, R^{x20} 存在多个时,多个 R^{x20} 可以分别不同, R^{x21} 存在多个时,多个 R^{x21} 可以分别不同,

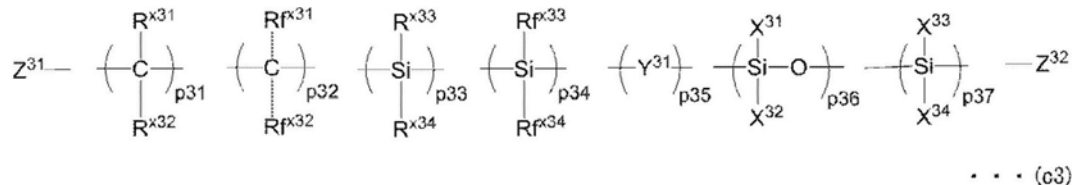
R^{x22} 和 R^{x23} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{x22} 和 R^{x23} 存在多个时,多个 R^{x22} 和 R^{x23} 可以分别不同,

X^{20} 和 X^{21} 各自独立地为水解性基团, X^{20} 和 X^{21} 存在多个时,多个 X^{20} 和 X^{21} 可以分别不同,

$p20$ 各自独立地为1~30的整数, $p21$ 各自独立地为0~30的整数,标注 $p20$ 或 $p21$ 且用括弧括起来的重复单元的至少1个取代为胺骨架-NR¹⁰⁰-,所述胺骨架中的R¹⁰⁰为氢原子或烷基,

p22和p23各自独立地为1~3的整数，

p20个 $\{-C(R^{x20})(R^{x21})\}-$ 、p21个 $\{-C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$ 不需要p20个或p21个连续，以任意的顺序排列键合，两末端为 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 和 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ ，



所述式(c3)中，

Z^{31} 、 Z^{32} 各自独立地为除水解性基团和羟基以外的反应性官能团，

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基， R^{x31} 存在多个时，多个 R^{x31} 可以分别不同， R^{x32} 存在多个时，多个 R^{x32} 可以分别不同， R^{x33} 存在多个时，多个 R^{x33} 可以分别不同， R^{x34} 存在多个时，多个 R^{x34} 可以分别不同，

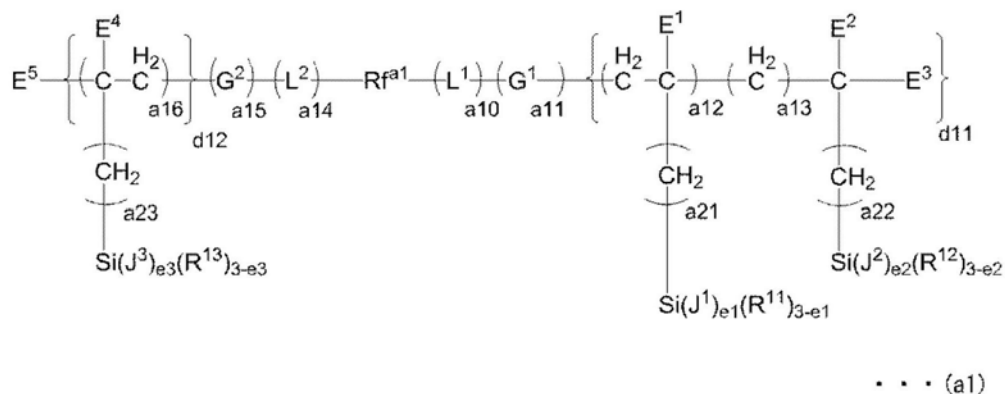
Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子， Rf^{x31} 存在多个时，多个 Rf^{x31} 可以分别不同， Rf^{x32} 存在多个时，多个 Rf^{x32} 可以分别不同， Rf^{x33} 存在多个时，多个 Rf^{x33} 可以分别不同， Rf^{x34} 存在多个时，多个 Rf^{x34} 可以分别不同，

Y^{31} 为 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 或 $-O-$ ， Y^{31} 存在多个时，多个 Y^{31} 可以分别不同，

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 各自独立地为 $-OR^c$ ，其中， R^c 为氢原子、碳原子数1~4的烷基或氨基 C_{1-3} 烷基二 C_{1-3} 烷氧基甲硅烷基， X^{31} 存在多个时，多个 X^{31} 可以分别不同， X^{32} 存在多个时，多个 X^{32} 可以分别不同， X^{33} 存在多个时，多个 X^{33} 可以分别不同， X^{34} 存在多个时，多个 X^{34} 可以分别不同，

p31为0~20的整数，p32、p33、p34各自独立地为0~10的整数，p35为0~5的整数，p36为1~10的整数，p37为0或1，

只要满足 Z^{31} 和 Z^{32} 的至少一者为氨基，或者 Y^{31} 的至少一个为 $-NH-$ 或 $-N(CH_3)-$ 这样的条件，且末端为 $Z^{31}-$ 和 $Z^{32}-$ ， $-O-$ 不与 $-O-$ 连接，则p31个 $\{-C(R^{x31})(R^{x32})\}-$ 、p32个 $\{-C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$ 、p33个 $\{-Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$ 、p34个 $\{-Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$ 、p35个 $-Y^{31}-$ 、p36个 $\{-Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$ 、p37个 $\{-Si(X^{33})(X^{34})\}-$ 以任意的顺序排列键合而构成，



所述式(a1)中，

Rf^{a1} 是两端为氧原子的2价全氟聚醚结构，

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{11} 存在多个时,多个 R^{11} 可以分别不同, R^{12} 存在多个时,多个 R^{12} 可以分别不同, R^{13} 存在多个时,多个 R^{13} 可以分别不同,

E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 和 E^5 各自独立地为氢原子或氟原子, E^1 存在多个时,多个 E^1 可以分别不同, E^2 存在多个时,多个 E^2 可以分别不同, E^3 存在多个时,多个 E^3 可以分别不同, E^4 存在多个时,多个 E^4 可以分别不同,

G^1 和 G^2 各自独立地为具有硅氧烷键的2~10价有机硅氧烷基,

J^1 、 J^2 和 J^3 各自独立地为水解性基团或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$, $e6$ 为1~5, R^{14} 为甲基或乙基, J^1 存在多个时,多个 J^1 可以分别不同, J^2 存在多个时,多个 J^2 可以分别不同, J^3 存在多个时,多个 J^3 可以分别不同,

L^1 和 L^2 各自独立地为可以包含氧原子、氮原子或氟原子的碳原子数1~12的2价连接基团, L^1 存在多个时,多个 L^1 可以分别不同, L^2 存在多个时,多个 L^2 可以分别不同,

$d11$ 为1~9,

$d12$ 为0~9,

$a10$ 和 $a14$ 各自独立地为0~10,

$a11$ 和 $a15$ 各自独立地为0或1,

$a12$ 和 $a16$ 各自独立地为0~9,

$a13$ 为0或1,

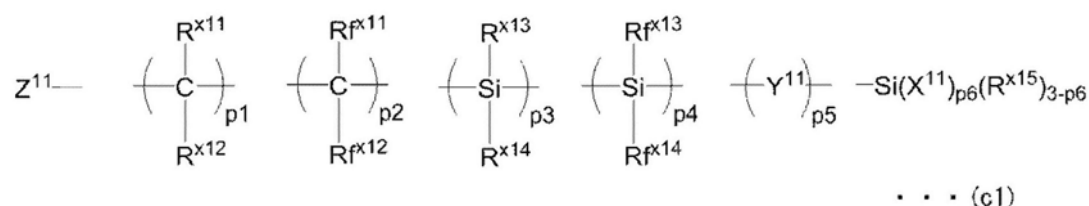
$a21$ 、 $a22$ 和 $a23$ 各自独立地为0~2,

$e1$ 、 $e2$ 和 $e3$ 各自独立地为1~3。

15.一种层叠体的制造方法,其特征在于,所述层叠体依次具备:具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r);

所述制造方法包括如下工序:

在所述具有防反射层的基材(s)的防反射层面蒸镀下述式(c1)~(c3)中的任一者表示的有机硅化合物(C)而形成所述中间层(c)的工序,以及在所述中间层(c)上涂布下述式(a1)表示的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)并使其固化,由所述混合组合物(ca)的涂布层形成所述拒水层(r)的工序;

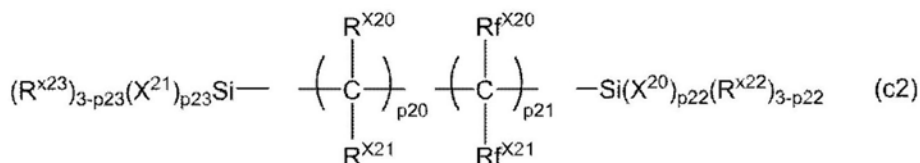


所述式(c1)中,

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x11} 存在多个时,多个 R^{x11} 可以分别不同, R^{x12} 存在多个时,多个 R^{x12} 可以分别不同, R^{x13} 存在多个时,多个 R^{x13} 可以分别不同, R^{x14} 存在多个时,多个 R^{x14} 可以分别不同,

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x11} 存在多个时,多个 Rf^{x11} 可以分别不同, Rf^{x12} 存在多个时,多个 Rf^{x12} 可以分别不同, Rf^{x13} 存在多个时,多个 Rf^{x13} 可以分别不同, Rf^{x14} 存在多个时,多个 Rf^{x14} 可以分别不同,

R^{x15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x15} 存在多个时,多个 R^{x15} 可以分别不同,
 X^{11} 为水解性基团, X^{11} 存在多个时,多个 X^{11} 可以分别不同,
 Y^{11} 为—NH—或—S—, Y^{11} 存在多个时,多个 Y^{11} 可以分别不同,
 Z^{11} 为乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、异氰酸酯基、
 异氰脲酸酯基、环氧基、脲基或巯基,
 $p1$ 为1~20的整数, $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ 各自独立地为0~10的整数, $p5$ 为1~10的整数,
 $p6$ 为1~3的整数,
 Z^{11} 不为氨基时, Y^{11} 的至少1个为—NH—, Y^{11} 全部为—S—时, Z^{11} 为氨基,
 Z^{11} —、—Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}、 $p1$ 个—{C(R^{x11})(R^{x12})}—、 $p2$ 个—{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})}—、 $p3$
 个—{Si(R^{x13})(R^{x14})}—、 $p4$ 个—{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})}—、 $p5$ 个— Y^{11} —只要 Z^{11} —和—Si(X^{11})_{p6}
 (R^{x15})_{3-p6}为末端,—O—不与—O—连接,则以任意的顺序排列键合,



所述式(c2)中,

R^{x20} 和 R^{x21} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x20} 存在多个时,多个 R^{x20} 可以
 分别不同, R^{x21} 存在多个时,多个 R^{x21} 可以分别不同,

Rf^{x20} 和 Rf^{x21} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基
 或者氟原子, Rf^{x20} 存在多个时,多个 Rf^{x20} 可以分别不同, Rf^{x21} 存在多个时,多个 Rf^{x21} 可以分
 别不同,

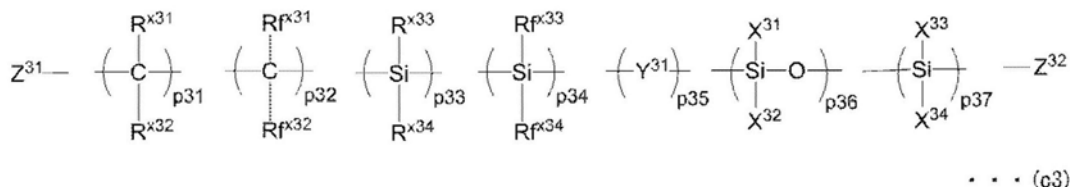
R^{x22} 和 R^{x23} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{x22} 和 R^{x23} 存在多个时,多个 R^{x22} 和 R^{x23} 可
 以分别不同,

X^{20} 和 X^{21} 各自独立地为水解性基团, X^{20} 和 X^{21} 存在多个时,多个 X^{20} 和 X^{21} 可以分别不同,

$p20$ 各自独立地为1~30的整数, $p21$ 各自独立地为0~30的整数,标注 $p20$ 或 $p21$ 且用括
 弧括起来的重复单元的至少1个取代为胺骨架—NR¹⁰⁰—,所述胺骨架中的R¹⁰⁰为氢原子或烷
 基,

$p22$ 和 $p23$ 各自独立地为1~3的整数,

$p20$ 个—{C(R^{x20})(R^{x21})}—、 $p21$ 个—{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})}—不需要 $p20$ 个或 $p21$ 个连续,以
 任意的顺序排列键合,两末端为—Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}和—Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23},



所述式(c3)中,

Z^{31} 、 Z^{32} 各自独立地为除水解性基团和羟基以外的反应性官能团,

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x31} 存在多个时,多个
 R^{x31} 可以分别不同, R^{x32} 存在多个时,多个 R^{x32} 可以分别不同, R^{x33} 存在多个时,多个 R^{x33} 可以分
 别不同, R^{x34} 存在多个时,多个 R^{x34} 可以分别不同,

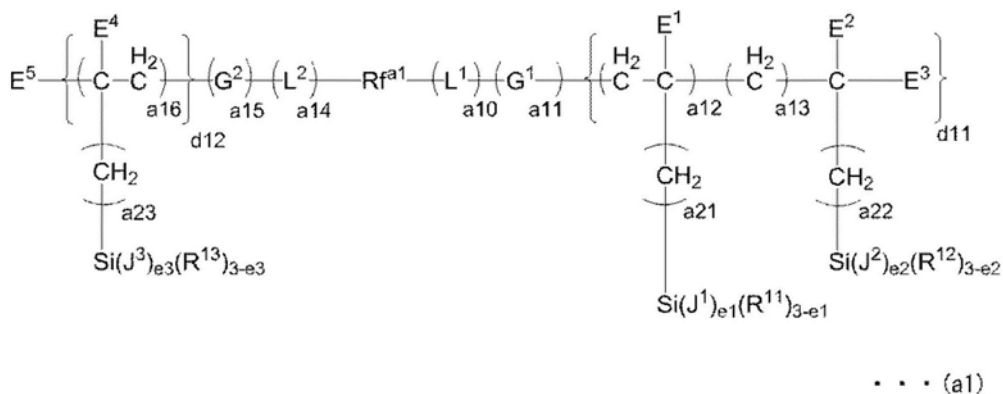
Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x31} 存在多个时,多个 Rf^{x31} 可以分别不同, Rf^{x32} 存在多个时,多个 Rf^{x32} 可以分别不同, Rf^{x33} 存在多个时,多个 Rf^{x33} 可以分别不同, Rf^{x34} 存在多个时,多个 Rf^{x34} 可以分别不同,

Y^{31} 为 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 或 $-O-$, Y^{31} 存在多个时,多个 Y^{31} 可以分别不同,

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 各自独立地为 $-OR^c$,其中, R^c 为氢原子、碳原子数1~4的烷基或氨基 C_{1-3} 烷基二 C_{1-3} 烷氧基甲硅烷基, X^{31} 存在多个时,多个 X^{31} 可以分别不同, X^{32} 存在多个时,多个 X^{32} 可以分别不同, X^{33} 存在多个时,多个 X^{33} 可以分别不同, X^{34} 存在多个时,多个 X^{34} 可以分别不同,

p31为0~20的整数,p32、p33、p34各自独立地为0~10的整数,p35为0~5的整数,p36为1~10的整数,p37为0或1,

只要满足 Z^{31} 和 Z^{32} 的至少一者为氨基,或者 Y^{31} 的至少一个为 $-NH-$ 或 $-N(CH_3)-$ 这样的条件,且末端为 $Z^{31}-$ 和 $Z^{32}-$, $-O-$ 不与 $-O-$ 连接,则p31个 $- \{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$ 、p32个 $- \{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$ 、p33个 $- \{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$ 、p34个 $- \{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$ 、p35个 $-Y^{31}-$ 、p36个 $- \{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$ 、p37个 $- \{Si(X^{33})(X^{34})\}-$ 以任意的顺序排列键合而构成,



所述式(a1)中,

Rf^{a1} 是两端为氧原子的2价全氟聚醚结构,

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{11} 存在多个时,多个 R^{11} 可以分别不同, R^{12} 存在多个时,多个 R^{12} 可以分别不同, R^{13} 存在多个时,多个 R^{13} 可以分别不同,

E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 和 E^5 各自独立地为氢原子或氟原子, E^1 存在多个时,多个 E^1 可以分别不同, E^2 存在多个时,多个 E^2 可以分别不同, E^3 存在多个时,多个 E^3 可以分别不同, E^4 存在多个时,多个 E^4 可以分别不同,

G^1 和 G^2 各自独立地为具有硅氧烷键的2~10价有机硅氧烷基,

J^1 、 J^2 和 J^3 各自独立地为水解性基团或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$, $e6$ 为1~5, R^{14} 为甲基或乙基, J^1 存在多个时,多个 J^1 可以分别不同, J^2 存在多个时,多个 J^2 可以分别不同, J^3 存在多个时,多个 J^3 可以分别不同,

L^1 和 L^2 各自独立地为可以包含氧原子、氮原子或氟原子的碳原子数1~12的2价连接基团, L^1 存在多个时,多个 L^1 可以分别不同, L^2 存在多个时,多个 L^2 可以分别不同,

d11为1~9,

d12为0~9,
a10和a14各自独立地为0~10,
a11和a15各自独立地为0或1,
a12和a16各自独立地为0~9,
a13为0或1,
a21、a22和a23各自独立地为0~2,
e1、e2和e3各自独立地为1~3。

16. 根据权利要求14或15所述的层叠体的制造方法, 其中, 在所述混合组合物(cc)的涂布前或所述有机硅化合物(C)的蒸镀前对所述基材(s)的防反射层实施亲水化处理, 对该亲水化处理面涂布所述混合组合物(cc)或蒸镀所述有机硅化合物(C)。

层叠体和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠体和其制造方法。

背景技术

[0002] 以由包含具有全氟聚醚结构的化合物的组合物形成的被膜为代表的氟系拒水性被膜由于其表面自由能非常小,因此在触控面板显示器等显示装置、光学元件、半导体元件、建筑材料、汽车、建筑物的窗玻璃等各种领域中作为防污涂膜或拒水拒油涂膜等使用。

[0003] 拒水性的被膜通常形成在基材上而使用,将拒水性被膜形成用组合物涂布于基材时,有时预先在基材上形成底漆层等其它层后,涂布上述组合物而形成防污涂膜或拒水拒油涂膜。

[0004] 例如,专利文献1中公开了一种硬涂膜,是在基材的至少一个面依次层叠有硬涂层(X)、底漆层(Y)和表面层(Z)的硬涂膜,上述表面层(Z)具有 110° 以上的水接触角。记载了为了形成上述表面层(Z),优选使用具有聚全氟聚醚链的氟系化合物,另外,为了形成底漆层(Y),优选3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷化合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-120253号公报

发明内容

[0008] 在基材上具备拒水层的层叠体中,为了维持良好的拒水性,要求从暴露于表面侧的拒水层侧进行评价时的耐磨损性。因此,本发明的目的在于提供一种层叠体,是依次层叠有基材、中间层、拒水层的层叠体,耐磨损性优异。

[0009] 实现上述课题的本发明如下。

[0010] [1]一种层叠体,其特征在于,依次具备具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r),

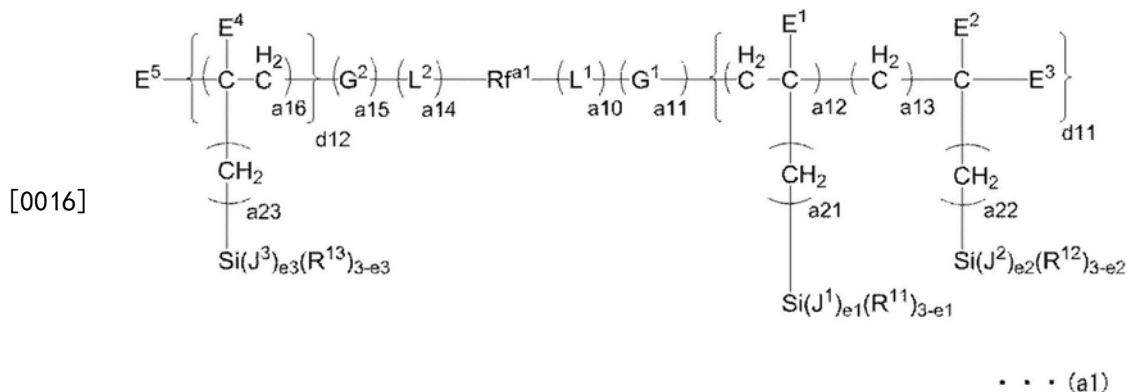
[0011] 上述中间层(c)为具有硅原子并且具有氨基和/或胺骨架的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的固化层或者上述有机硅化合物(C)的蒸镀层,

[0012] 上述拒水层(r)为具有全氟聚醚结构的1价基团介由连接基团或不介由连接基团而键合于硅原子,并且介由连接基团或不介由连接基团而在该硅原子键合有水解性基团的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的固化层,

[0013] 所述层叠体满足以下(1)的要件。

[0014] (1)对上述层叠体的拒水层(r)侧表面每 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的面积施加200g的负荷并擦拭20000次的耐磨损试验后的水的滑落角为 50° 以下。

[0015] [2]根据[1]所述的层叠体,其中,上述有机硅化合物(A)为下述式(a1)表示的至少1种有机硅化合物。



[0017] 上述式(a1)中,

[0018] Rf^{a1} 是两端为氧原子的2价全氟聚醚结构,

[0019] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{11} 存在多个时,多个 R^{11} 可以分别不同, R^{12} 存在多个时,多个 R^{12} 可以分别不同, R^{13} 存在多个时,多个 R^{13} 可以分别不同,

[0020] E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 和 E^5 各自独立地为氢原子或氟原子, E^1 存在多个时,多个 E^1 可以分别不同, E^2 存在多个时,多个 E^2 可以分别不同, E^3 存在多个时,多个 E^3 可以分别不同, E^4 存在多个时,多个 E^4 可以分别不同,

[0021] G^1 和 G^2 各自独立地为具有硅氧烷键的2~10价有机硅氧烷基,

[0022] J^1 、 J^2 和 J^3 各自独立地为水解性基团或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$, $e6$ 为1~5, R^{14} 为甲基或乙基, J^1 存在多个时,多个 J^1 可以分别不同, J^2 存在多个时,多个 J^2 可以分别不同, J^3 存在多个时,多个 J^3 可以分别不同,

[0023] L^1 和 L^2 各自独立地为可以包含氧原子、氮原子或氟原子的碳原子数1~12的2价连接基团, L^1 存在多个时,多个 L^1 可以分别不同, L^2 存在多个时,多个 L^2 可以分别不同,

[0024] d_{11} 为1~9,

[0025] d_{12} 为0~9,

[0026] a_{10} 和 a_{14} 各自独立地为0~10,

[0027] a_{11} 和 a_{15} 各自独立地为0或1,

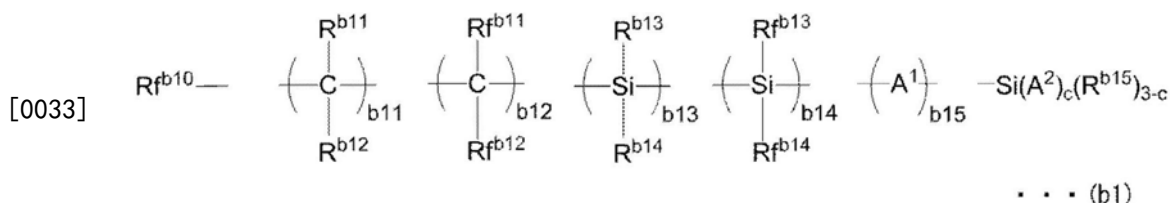
[0028] a_{12} 和 a_{16} 各自独立地为0~9,

[0029] a_{13} 为0或1,

[0030] a_{21} 、 a_{22} 和 a_{23} 各自独立地为0~2,

[0031] e_1 、 e_2 和 e_3 各自独立地为1~3。

[0032] [3]根据[1]或[2]所述的层叠体,其中,上述混合组合物(ca)进一步含有下述式(b1)表示的至少1种有机硅化合物(B)。



[0034] 上述式(b1)中,

[0035] Rf^{b10} 为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子,

[0036] R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 和 R^{b14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{b11} 存在多个时,

多个 R^{b11} 可以分别不同, R^{b12} 存在多个时,多个 R^{b12} 可以分别不同, R^{b13} 存在多个时,多个 R^{b13} 可以分别不同, R^{b14} 存在多个时,多个 R^{b14} 可以分别不同,

[0037] Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 和 Rf^{b14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{b11} 存在多个时,多个 Rf^{b11} 可以分别不同, Rf^{b12} 存在多个时,多个 Rf^{b12} 可以分别不同, Rf^{b13} 存在多个时,多个 Rf^{b13} 可以分别不同, Rf^{b14} 存在多个时,多个 Rf^{b14} 可以分别不同,

[0038] R^{b15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{b15} 存在多个时,多个 R^{b15} 可以分别不同,

[0039] A^1 为 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 或 $-C(=O)NR-$,上述R为氢原子、碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的含氟烷基, A^1 存在多个时,多个 A^1 可以分别不同,

[0040] A^2 为水解性基团, A^2 存在多个时,多个 A^2 可以分别不同,

[0041] $b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 和 $b15$ 各自独立地为0~100的整数,

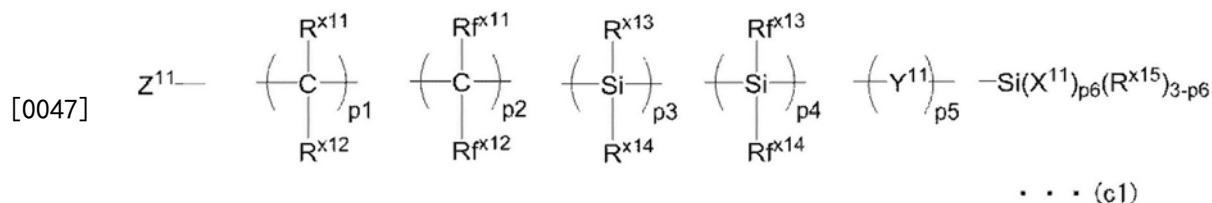
[0042] c 为1~3的整数,

[0043] $Rf^{b10}-$ 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 个 $-C(R^{b11})(R^{b12})-$ 、 $b12$ 个 $-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})-$ 、 $b13$ 个 $-Si(R^{b13})(R^{b14})-$ 、 $b14$ 个 $-Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})-$ 、 $b15$ 个 $-A^1-$ 只要 $Rf^{b10}-$ 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 为末端,不形成全氟聚醚结构,且 $-O-$ 不与 $-O-$ 或 $-F$ 连接,则以任意的顺序排列键合。

[0044] [4]根据[3]所述的层叠体,其中,上述混合组合物(ca)中的上述有机硅化合物(B)与上述有机硅化合物(A)的质量比为0.05~2.0。

[0045] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的层叠体,其中,在上述有机硅化合物(C)中的至少1个硅原子键合有水解性基团或羟基。

[0046] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的层叠体,其中,上述有机硅化合物(C)为下述式(c1)~(c3)中的任一者表示的有机硅化合物。



[0048] 上述式(c1)中,

[0049] R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x11} 存在多个时,多个 R^{x11} 可以分别不同, R^{x12} 存在多个时,多个 R^{x12} 可以分别不同, R^{x13} 存在多个时,多个 R^{x13} 可以分别不同, R^{x14} 存在多个时,多个 R^{x14} 可以分别不同,

[0050] Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x11} 存在多个时,多个 Rf^{x11} 可以分别不同, Rf^{x12} 存在多个时,多个 Rf^{x12} 可以分别不同, Rf^{x13} 存在多个时,多个 Rf^{x13} 可以分别不同, Rf^{x14} 存在多个时,多个 Rf^{x14} 可以分别不同,

[0051] R^{x15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x15} 存在多个时,多个 R^{x15} 可以分别不同,

[0052] X^{11} 为水解性基团, X^{11} 存在多个时,多个 X^{11} 可以分别不同,

[0053] Y^{11} 为 $-NH-$ 或 $-S-$, Y^{11} 存在多个时,多个 Y^{11} 可以分别不同,

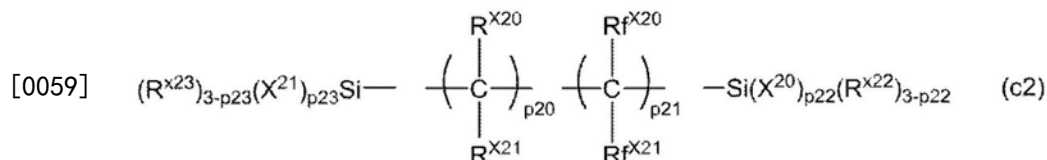
[0054] Z^{11} 为乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、环氧基、脲基或巯基，

[0055] p_1 为1~20的整数， p_2 、 p_3 、 p_4 各自独立地为0~10的整数， p_5 为1~10的整数，

[0056] p_6 为1~3的整数，

[0057] Z^{11} 不为氨基时， Y^{11} 的至少1个为 $-NH-$ ， Y^{11} 全部为 $-S-$ 时， Z^{11} 为氨基，

[0058] $Z^{11}-$ 、 $-Si(X^{11})_{p_6}(R^{x15})_{3-p_6}$ 、 p_1 个 $\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$ 、 p_2 个 $\{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}-$ 、 p_3 个 $\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$ 、 p_4 个 $\{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}-$ 、 p_5 个 $-Y^{11}-$ 只要 Z^{11} 和 $-Si(X^{11})_{p_6}(R^{x15})_{3-p_6}$ 为末端， $-O-$ 不与 $-O-$ 连接，则以任意的顺序排列键合。



[0060] 上述式(c2)中，

[0061] R^{x20} 和 R^{x21} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基， R^{x20} 存在多个时，多个 R^{x20} 可以分别不同， R^{x21} 存在多个时，多个 R^{x21} 可以分别不同，

[0062] Rf^{x20} 和 Rf^{x21} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子， Rf^{x20} 存在多个时，多个 Rf^{x20} 可以分别不同， Rf^{x21} 存在多个时，多个 Rf^{x21} 可以分别不同，

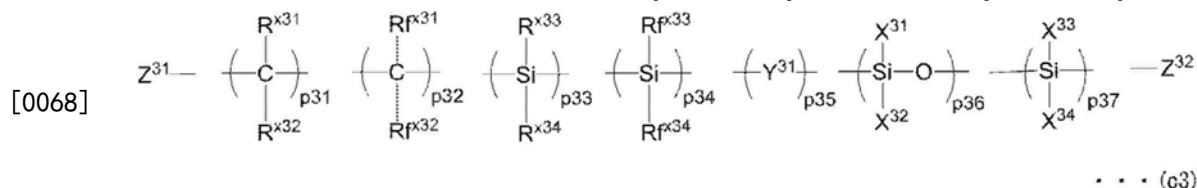
[0063] R^{x22} 和 R^{x23} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基， R^{x22} 和 R^{x23} 存在多个时，多个 R^{x22} 和 R^{x23} 可以分别不同，

[0064] X^{20} 和 X^{21} 各自独立地为水解性基团， X^{20} 和 X^{21} 存在多个时，多个 X^{20} 和 X^{21} 可以分别不同，

[0065] p_{20} 各自独立地为1~30的整数， p_{21} 各自独立地为0~30的整数，标注 p_{20} 或 p_{21} 且用括弧括起来的重复单元的至少1个取代为胺骨架 $-NR^{100}-$ ，上述胺骨架中的 R^{100} 为氢原子或烷基，

[0066] p_{22} 和 p_{23} 各自独立地为1~3的整数，

[0067] p_{20} 个 $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$ 、 p_{21} 个 $\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$ 不需要 p_{20} 个或 p_{21} 个连续，以任意的顺序排列键合，两末端为 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 和 $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ 。



[0069] 上述式(c3)中，

[0070] Z^{31} 、 Z^{32} 各自独立地为除水解性基团和羟基以外的反应性官能团，

[0071] R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基， R^{x31} 存在多个时，多个 R^{x31} 可以分别不同， R^{x32} 存在多个时，多个 R^{x32} 可以分别不同， R^{x33} 存在多个时，多个 R^{x33} 可以分别不同， R^{x34} 存在多个时，多个 R^{x34} 可以分别不同，

[0072] Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子， Rf^{x31} 存在多个时，多个 Rf^{x31} 可以分别不同， Rf^{x32} 存在多个时，多

个 Rf^{x32} 可以分别不同, Rf^{x33} 存在多个时,多个 Rf^{x33} 可以分别不同, Rf^{x34} 存在多个时,多个 Rf^{x34} 可以分别不同,

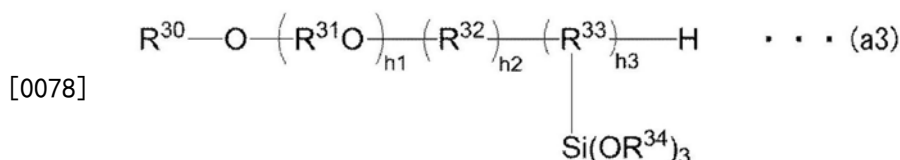
[0073] Y^{31} 为 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 或 $-O-$, Y^{31} 存在多个时,多个 Y^{31} 可以分别不同,

[0074] X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 各自独立地为 $-OR^c$ (R^c 为氢原子、碳原子数1~4的烷基或氨基 C_{1-3} 烷基二 C_{1-3} 烷氧基甲硅烷基), X^{31} 存在多个时,多个 X^{31} 可以分别不同, X^{32} 存在多个时,多个 X^{32} 可以分别不同, X^{33} 存在多个时,多个 X^{33} 可以分别不同, X^{34} 存在多个时,多个 X^{34} 可以分别不同,

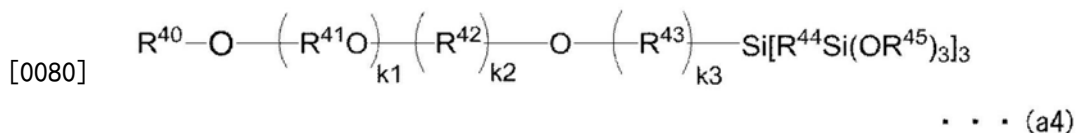
[0075] $p31$ 为0~20的整数, $p32$ 、 $p33$ 、 $p34$ 各自独立地为0~10的整数, $p35$ 为0~5的整数, $p36$ 为1~10的整数, $p37$ 为0或1,

[0076] 只要满足 Z^{31} 和 Z^{32} 的至少一者为氨基,或者 Y^{31} 的至少一个为 $-NH-$ 或 $-N(CH_3)-$ 这样的条件,且末端为 $Z^{31}-$ 和 $Z^{32}-$, $-O-$ 不与 $-O-$ 连接,则 $p31$ 个 $\{C(R^{x31})(R^{x32})\}-$ 、 $p32$ 个 $\{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$ 、 $p33$ 个 $\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$ 、 $p34$ 个 $\{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$ 、 $p35$ 个 $-Y^{31}-$ 、 $p36$ 个 $\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$ 、 $p37$ 个 $\{Si(X^{33})(X^{34})\}-$ 以任意的顺序排列键合而构成。

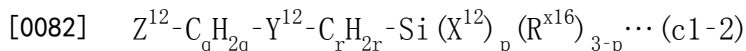
[0077] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的层叠体,其中,上述有机硅化合物(A)为下述式(a3)或(a4)表示的化合物,且上述有机硅化合物(C)为下述式(c1-2)或(c2-2)表示的化合物。



[0079] 上述式(a3)中, R^{30} 为碳原子数2~6的全氟烷基, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地均为碳原子数2~6的全氟亚烷基, R^{33} 为碳原子数2~6的3价饱和烃基, R^{34} 为碳原子数1~3的烷基。



[0081] 上述式(a4)中, R^{40} 为碳原子数2~5的全氟烷基, R^{41} 为碳原子数2~5的全氟亚烷基, R^{42} 为碳原子数2~5的亚烷基的氢原子的一部分被取代为氟的氟亚烷基, R^{43} 、 R^{44} 各自独立地为碳原子数2~5的亚烷基, R^{45} 为甲基或乙基。 $k1$ 、 $k2$ 、 $k3$ 各自独立地为1~5的整数。



[0083] 上述式(c1-2)中, X^{12} 为水解性基团, X^{12} 存在多个时,多个 X^{12} 可以分别不同, Y^{12} 为 $-NH-$, Z^{12} 为氨基或巯基, R^{x16} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x16} 存在多个时,多个 R^{x16} 可以分别不同, p 为1~3的整数, q 为2~5的整数, r 为0~5的整数。



[0085] 上述式(c2-2)中, X^{22} 和 X^{23} 各自独立地为水解性基团, X^{22} 和 X^{23} 存在多个时,多个 X^{22} 和 X^{23} 可以分别不同, R^{x24} 和 R^{x25} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{x24} 和 R^{x25} 存在多个时,多个 R^{x24} 和 R^{x25} 可以分别不同,对于 $-C_{wH_{2w}}-$,其一部分的亚甲基的至少1个取代为胺骨架 $-NR^{100}-$, R^{100} 为氢原子或烷基, w 为1~30的整数(其中,不包括取代为胺骨架的亚甲基的个数), $p24$ 和 $p25$ 各自独立地为1~3的整数)

[0086] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的层叠体,其中,在上述拒水层侧表面测定的特性

进一步满足下述(1')和(3)的要件中的至少1个。

[0087] (1')上述耐磨损试验后的水的接触角为 90° 以上。

[0088] (3)水的初始滑落角为 21° 以下。

[0089] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的层叠体,其中,在上述拒水层侧表面测定的特性进一步满足下述(4)的要件。

[0090] (4)上述耐磨损试验后的动摩擦系数为0.40以下。

[0091] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的层叠体,其中,上述层叠体的拒水层(r)侧表面的通过XPS测定得到的表面的F量为5原子%以上,N量为0.15原子%以上。

[0092] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的层叠体,其中,层叠上述拒水层(r)之前的上述中间层(c)的算术平均高度 $Sa(c)$ 的绝对值与层叠上述中间层(c)之前的上述基材(s)的算术平均高度 $Sa(s)$ 的绝对值之比($Sa(c)$ 的绝对值/ $Sa(s)$ 的绝对值)小于100%。

[0093] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的层叠体,其中,上述基材(s)在玻璃层或树脂层上形成有防反射层。

[0094] [13]一种眼镜用镜片,包含[1]~[12]中任一项所述的层叠体。

[0095] [14]一种层叠体的制造方法,上述层叠体依次具备:具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r);

[0096] 上述制造方法包括如下工序:

[0097] 在上述具有防反射层的基材(s)的防反射层面涂布上述式(c1)~(c3)中的任一者表示的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的工序,

[0098] 在上述混合组合物(cc)的涂布面涂布上述式(a1)表示的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的工序,以及

[0099] 使上述混合组合物(cc)和上述混合组合物(ca)固化,由上述混合组合物(cc)的涂布层形成上述中间层(c),由上述混合组合物(ca)的涂布层形成上述拒水层(r)的工序。

[0100] [15]一种层叠体的制造方法,其特征在于,上述层叠体依次具备:具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r);

[0101] 上述制造方法包括如下工序:

[0102] 在上述具有防反射层的基材(s)的防反射层面蒸镀上述式(c1)~(c3)中的任一者表示的有机硅化合物(C)而形成上述中间层(c)的工序,

[0103] 在上述中间层(c)上涂布上述式(a1)表示的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)并使其固化,由上述混合组合物(ca)的涂布层形成上述拒水层(r)的工序。

[0104] [16]根据[14]或[15]所述的层叠体的制造方法,其中,在上述混合组合物(cc)的涂布前或上述有机硅化合物(C)的蒸镀前对上述基材(s)的防反射层实施亲水化处理,对该亲水化处理面涂布上述混合组合物(cc)或蒸镀上述有机硅化合物(C)。

[0105] 依次具备具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r)的本发明的层叠体的耐磨损性优异。

具体实施方式

[0106] 本发明的层叠体是依次具备具有防反射层的基材(s)、设置于该基材的防反射层侧的中间层(c)和拒水层(r)的层叠体,

[0107] 上述中间层(c)为具有氨基和/或胺骨架的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的固化层或上述有机硅化合物(C)的蒸镀层,

[0108] 上述拒水层(r)为具有全氟聚醚结构的1价基团介由连接基团或不介由连接基团而键合于硅原子,并且介由连接基团或不介由连接基团在该硅原子键合有水解性基团的有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的固化层,所述层叠体满足以下的(1)的要件。

[0109] (1)对上述层叠体的拒水层(r)侧表面每 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的面积施加200g的负荷并擦拭20000次的耐磨损试验后的水的滑落角为 50° 以下。

[0110] 满足上述要件的本发明的层叠体能够实现良好的耐磨损性。

[0111] 上述要件(1)中,水的滑落角优选为 40° 以下,更优选为 30° 以下,进一步优选为 20° 以下,进一步优选为 10° 以下。另外,上述滑落角也可以为 1° 以上。

[0112] 上述耐磨损试验是对上述层叠体的拒水层(r)侧表面每 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的面积施加200g的负荷并擦拭20000次的试验,擦拭时优选用纸浆原料的纸擦拭,更优选安装于弹性体的纸浆原料的纸擦拭。作为纸浆原料的纸,优选使用日本制纸CRECIA公司制的KimWipe S-200。例如,优选使用KimWipe S-200,将耐磨损试验的行程距离设为30mm,将擦拭速度设为70~90来回/分钟,在行程区域的大致中央测定滑落角。附加负荷时,只要施加与每 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的面积施加200g的负荷同等的压力即可,具备小于 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的大小的拒水层(r)的层叠体也包含于本发明的范围。

[0113] 本发明的层叠体还优选满足下述要件(2)。

[0114] (2)在上述拒水层(r)侧表面测定的:(2-i)从通过JIS Z8701的2度视场(C光源)算出入射角 12° 和反射角 12° 时的波长530nm的光谱反射率所得的反射率中减去表面反射损耗和背面反射损耗而得的反射率为5.0%以下,或者(2-ii)利用光源:卤素灯在使用10倍物镜下以D65光源、 10° 视场换算的波长530nm时的反射率为5.0%以下。

[0115] 上述要件(2)中,上述反射率(是包含由上述(2-i)和(2-ii)确定的反射率这两者的含义)优选为4.0%以下,更优选为3.5%以下,进一步优选为3.0%以下,进一步优选为2.5%以下。上述反射率例如可以为1.0%以上。

[0116] 另外,本发明的层叠体优选在上述拒水层侧表面进行测定时进一步满足下述的(1')、(3)和(4)的要件中的至少任一者,更优选满足(1')和(3),进一步优选满足(1')、(3)和(4)。

[0117] (1')上述耐磨损试验后的水的接触角为 90° 以上。

[0118] 上述耐磨损试验后的水的接触角更优选为 95° 以上,进一步优选为 100° 以上,进一步优选为 110° 以上。上述水的接触角例如可以为 130° 以下。

[0119] (3)水的初始滑落角为 21° 以下。

[0120] 要件(3)中的水的初始滑落角是指在进行上述的耐磨损试验之前测定的水的滑落角。水的初始滑落角更优选为 20° 以下,进一步优选为 15° 以下,进一步优选为 10° 以下。水的上述初始滑落角可以为 0.5° 以上。

[0121] (4)上述耐磨损试验后的动摩擦系数为0.40以下。

[0122] 上述耐磨损试验后的动摩擦系数更优选为0.35以下,进一步优选为0.30以下,进一步优选为0.25以下。上述动摩擦系数可以为0.10以上。

[0123] 另外,初始(即,耐磨损试验前)的动摩擦系数优选为0.35以下,更优选为0.30以

下,进一步优选为0.25以下,可以为0.10以上。

[0124] 另外,优选上述层叠体的拒水层(r)侧表面的通过XPS测定得到的表面的F量为5原子%以上,N量为0.15原子%以上。通过满足这样的要件,能够使上述拒水层(r)侧表面的初始的拒水性、初始的水滑落性和耐磨损性(耐磨损试验后的拒水性、水滑落性、动摩擦系数的减少)中的至少任一者良好。F量更优选为10原子%以上,进一步优选为25原子%以上,进一步优选为40原子%以上,另外,可以为70原子%以下。N量更优选为0.5原子%以上,进一步优选为1.0原子%以上,进一步优选为2.0原子%以上,另外,可以为10原子%以下。

[0125] 以下,对构成本发明的层叠体的具有防反射层的基材(s)、中间层(c)、拒水层(r)依次进行说明。

[0126] 1. 基材(s)

[0127] 上述基材(s)的防反射层(ar)以外的部分的材质没有特别限定,可以为有机系材料、无机系材料中的任一者,只要至少在单侧面具备防反射层(ar)即可。作为有机系材料,可举出丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸-苯乙烯共聚树脂、纤维素树脂、聚烯烃树脂、乙烯系树脂(聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、乙烯基苄基氯系树脂、聚乙烯醇等)等热塑性树脂;酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、有机硅树脂、氨基甲酸酯树脂等热固化性树脂等。作为无机系材料,可举出铁、硅、铜、锌、铝等金属、或者包含这些金属的合金、陶瓷、玻璃等。

[0128] 本发明的层叠体能够适用于例如眼镜镜片,此时,基材(s)优选在玻璃层(sg)或树脂层(sp)上形成有防反射层(ar)。防反射层(ar)优选至少形成于上述中间层(c)侧。作为上述树脂层(sp),可以使用烯丙基二甘醇碳酸酯树脂、聚碳酸酯树脂、硫代氨基甲酸酯树脂、环硫树脂等。在玻璃层(sg)或树脂层(sp)与防反射层(ar)之间可以形成底漆层和/或硬涂层。

[0129] 上述底漆层是提高介由底漆层层叠的2个层的密合性的层,可以使用公知的材料。

[0130] 上述硬涂层是对玻璃层(sp)或树脂层(sg)赋予耐划伤性的层,以通过JIS K5600中规定的试验法得到的铅笔硬度计显示H以上的硬度。作为硬涂层,可以使用公知的硬涂层,例如可以举出有机系硬涂层、无机系硬涂层和有机-无机混合硬涂层。

[0131] 防反射层(ar)是具有防止入射的光的反射的功能的层,且是显示在530nm的可见光区域将反射率减少到5.0%以下左右的反射特性的层。防反射层(ar)的反射率也可以通过与上述的在上述拒水层(r)侧表面测定的反射率同样的上述(2-i)或(2-ii)的方法进行测定。防反射层(ar)的结构没有特别限定,可以为单层结构,也可以为多层结构。在多层结构的情况下,优选将低折射率层与高折射率层交替层叠而成的结构。作为构成高折射率层的材料,可举出钛、锆、铝、钽或镧的氧化物等,作为构成低折射率层的材料,可举出二氧化硅等。作为多层结构的防反射层(ar),优选SiO₂与ZrO₂交替层叠且与玻璃层(sg)或树脂层(sp)相反的一侧的最外层为SiO₂的结构。防反射层(ar)例如可以通过蒸镀法而形成。

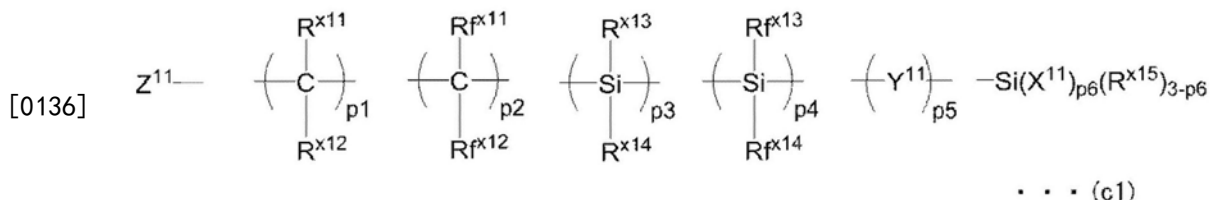
[0132] 上述基材(s)的厚度例如为0.9~10mm。应予说明,上述基材(s)的厚度不均匀时,只要上述基材(s)的重心处的厚度为上述范围即可。

[0133] 2. 中间层(c)

[0134] 上述中间层(c)为具有硅原子并且具有氨基或胺骨架(是-NR¹⁰⁰-,R¹⁰⁰为氢原子或烷基)的有机硅化合物(C)的混合组合物(cc)的固化层或者上述有机硅化合物(C)的蒸镀

层,上述中间层(c)具有氨基或胺骨架。优选的方式中,在上述有机硅化合物(C)的硅原子键合有水解性基团或羟基,上述有机硅化合物(C)所具有的Si—OH基或通过键合于硅原子的水解性基团的水解而产生的上述有机硅化合物(C)的—SiOH基彼此脱水缩合,因此上述中间层(c)优选具有来自上述有机硅化合物(C)的缩合结构。上述中间层(c)能够作为拒水层(r)的底漆层而发挥作用。作为上述键合于有机硅化合物(C)的硅原子的水解性基团,可举出烷氧基、卤素原子、氰基、乙酰氧基、异氰酸酯基等。优选在上述有机硅化合物(C)的硅原子键合有碳原子数1~4的烷氧基或羟基。

[0135] 2-1. 式(c1)表示的有机硅化合物(C) (以下为有机硅化合物(C1))



[0137] 上述式(c1)中,

[0138] R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x11} 存在多个时,多个 R^{x11} 可以分别不同, R^{x12} 存在多个时,多个 R^{x12} 可以分别不同, R^{x13} 存在多个时,多个 R^{x13} 可以分别不同, R^{x14} 存在多个时,多个 R^{x14} 可以分别不同,

[0139] Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x11} 存在多个时,多个 Rf^{x11} 可以分别不同, Rf^{x12} 存在多个时,多个 Rf^{x12} 可以分别不同, Rf^{x13} 存在多个时,多个 Rf^{x13} 可以分别不同, Rf^{x14} 存在多个时,多个 Rf^{x14} 可以分别不同,

[0140] R^{x15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x15} 存在多个时,多个 R^{x15} 可以分别不同,

[0141] X^{11} 为水解性基团, X^{11} 存在多个时,多个 X^{11} 可以分别不同,

[0142] Y^{11} 为—NH—或—S—, Y^{11} 存在多个时,多个 Y^{11} 可以分别不同,

[0143] Z^{11} 为乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、环氧基、脲基或巯基,

[0144] p1 为1~20的整数, p2 、 p3 、 p4 各自独立地为0~10的整数, p5 为1~10的整数,

[0145] p6 为1~3的整数,

[0146] Z^{11} 不为氨基时, Y^{11} 的至少1个为—NH—, Y^{11} 全部为—S—时, Z^{11} 为氨基,

[0147] Z^{11} —、— $\text{Si}(\text{X}^{\text{11}})_{\text{p6}}(\text{R}^{\text{x15}})_{3-\text{p6}}$ 、 p1 个— $\{\text{C}(\text{R}^{\text{x11}})(\text{R}^{\text{x12}})\}$ —、 p2 个— $\{\text{C}(\text{Rf}^{\text{x11}})(\text{Rf}^{\text{x12}})\}$ —、 p3 个— $\{\text{Si}(\text{R}^{\text{x13}})(\text{R}^{\text{x14}})\}$ —、 p4 个— $\{\text{Si}(\text{Rf}^{\text{x13}})(\text{Rf}^{\text{x14}})\}$ —、 p5 个— Y^{11} —只要 Z^{11} 和— $\text{Si}(\text{X}^{\text{11}})_{\text{p6}}(\text{R}^{\text{x15}})_{3-\text{p6}}$ 为末端,—O—不与—O—连接,则以任意的顺序排列键合。

[0148] R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 和 R^{x14} 优选为氢原子。

[0149] Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 和 Rf^{x14} 优选各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~10的烷基或者氟原子。

[0150] R^{x15} 优选为碳原子数1~5的烷基。

[0151] X^{11} 优选为烷氧基、卤素原子、氰基或异氰酸酯基,更优选为烷氧基,进一步优选为甲氧基或乙氧基。

[0152] Y^{11} 优选为—NH—。

[0153] Z^{11} 优选为甲基丙烯酰基、丙烯酰基、巯基或氨基,更优选为巯基或氨基,进一步优选为氨基。

[0154] p_1 优选为1~15,更优选为2~10。 p_2 、 p_3 和 p_4 优选各自独立地为0~5,更优选全部为0~2。 p_5 优选为1~5,更优选为1~3。 p_6 优选为2~3,更优选为3。

[0155] 作为上述有机硅化合物(C),优选使用如下化合物:上述式(c1)中 R^{x11} 和 R^{x12} 均为氢原子, Y^{11} 为-NH-, X^{11} 为烷氧基(特别是甲氧基或乙氧基), Z^{11} 为氨基或巯基, p_1 为1~10, p_2 、 p_3 和 p_4 均为0, p_5 为1~5(特别是1~3), p_6 为3。

[0156] 有机硅化合物(C1)优选由下述式(c1-2)表示。

[0157] $Z^{12}-C_qH_{2q}-Y^{12}-C_rH_{2r}-Si(X^{12})_p(R^{x16})_{3-p}\cdots$ (c1-2)

[0158] 上述式(c1-2)中,

[0159] X^{12} 为水解性基团, X^{12} 存在多个时,多个 X^{12} 可以分别不同,

[0160] Y^{12} 为-NH-,

[0161] Z^{12} 为氨基或巯基,

[0162] R^{x16} 为碳原子数1~20的烷基, R^{x16} 存在多个时,多个 R^{x16} 可以分别不同,

[0163] p 为1~3的整数, q 为2~5的整数, r 为0~5的整数。

[0164] X^{12} 优选为烷氧基、卤素原子、氰基或异氰酸酯基,更优选为烷氧基。

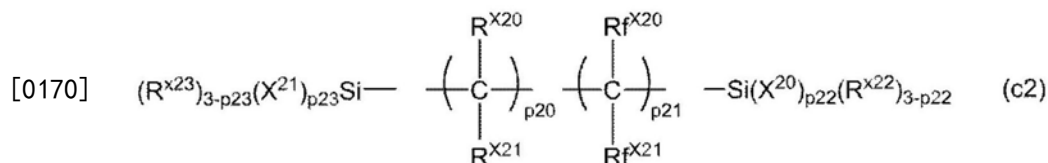
[0165] Z^{12} 优选为氨基。

[0166] R^{x16} 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基。

[0167] p 优选为2~3的整数,更优选为3。

[0168] q 优选为2~3的整数, r 优选为2~4的整数。

[0169] 2-2.式(c2)表示的有机硅化合物(C)(以下为有机硅化合物(C2))



[0171] 上述式(c2)中,

[0172] R^{x20} 和 R^{x21} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x20} 存在多个时,多个 R^{x20} 可以分别不同, R^{x21} 存在多个时,多个 R^{x21} 可以分别不同,

[0173] Rf^{x20} 和 Rf^{x21} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x20} 存在多个时,多个 Rf^{x20} 可以分别不同, Rf^{x21} 存在多个时,多个 Rf^{x21} 可以分别不同,

[0174] R^{x22} 和 R^{x23} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{x22} 和 R^{x23} 存在多个时,多个 R^{x22} 和 R^{x23} 可以分别不同,

[0175] X^{20} 和 X^{21} 各自独立地为水解性基团, X^{20} 和 X^{21} 存在多个时,多个 X^{20} 和 X^{21} 可以分别不同,

[0176] p_{20} 各自独立地为1~30的整数, p_{21} 各自独立地为0~30的整数,标注 p_{20} 或 p_{21} 且用括弧括起来的重复单元的至少1个取代为胺骨架-NR¹⁰⁰-,上述胺骨架中的R¹⁰⁰为氢原子或烷基,

[0177] p_{22} 和 p_{23} 各自独立地为1~3的整数,

[0178] p_{20} 个—{C(R^{x20})(R^{x21})}—、 p_{21} 个—{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})}—不需要 p_{20} 或 p_{21} 个连续，以任意的顺序排列键合，两末端为—Si(X²⁰)_{p22}(R^{x22})_{3-p22}和—Si(X²¹)_{p23}(R^{x23})_{3-p23}。

[0179] R^{x20}和R^{x21}优选为氢原子。

[0180] Rf^{x20}和Rf^{x21}优选各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~10的烷基或者氟原子。

[0181] R^{x22}和R^{x23}优选为碳原子数1~5的烷基。

[0182] X²⁰和X²¹优选为烷氧基、卤素原子、氰基或异氰酸酯基，更优选为烷氧基，进一步优选为甲氧基或乙氧基。

[0183] 胺骨架—NR¹⁰⁰—如上所述，只要在分子内存在至少1个即可，只要将标注 p_{20} 或 p_{21} 且用括弧括起来的重复单元中的任一者取代为上述胺骨架，优选为标注 p_{20} 且用括弧括起来的重复单元的一部分。上述胺骨架可以存在多个，此时的胺骨架的个数优选为1~10，更优选为1~5，进一步优选为2~5。另外，此时，优选在相邻的胺骨架之间具有亚烷基，该亚烷基的碳原子数优选为1~10，更优选为1~5。相邻的胺骨架之间的亚烷基的碳原子数包含于 p_{20} 或 p_{21} 的总数中。

[0184] 胺骨架—NR¹⁰⁰—中，R¹⁰⁰为烷基时，碳原子数优选为5以下，更优选为3以下。胺骨架—NR¹⁰⁰—优选为—NH—(R¹⁰⁰为氢原子)。

[0185] p_{20} 除取代为胺骨架的重复单元的个数以外，优选为1~15，更优选为1~10。

[0186] p_{21} 除取代为胺骨架的重复单元的个数以外，优选为0~5，更优选全部为0~2。

[0187] p_{22} 和 p_{23} 优选为2~3，更优选为3。

[0188] 作为有机硅化合物(C2)，优选使用如下化合物：上述式(c2)中，R^{x20}和R^{x21}均为氢原子，X²⁰和X²¹为烷氧基(特别是甲氧基或乙氧基)，标注 p_{20} 且用括弧括起来的重复单元至少1个取代为胺骨架—NR¹⁰⁰—，R¹⁰⁰为氢原子， p_{20} 为1~10(其中，不包括取代为胺骨架的重复单元的个数)， p_{21} 为0， p_{22} 和 p_{23} 为3。

[0189] 应予说明，用上述式(c2)表示后述的实施例中作为化合物(C)使用的日本特开2012-197330号公报中记载的N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷与氯丙基三甲氧基硅烷的反应物(商品名：X-12-5263HP，信越化学工业(株)制)，则R^{x20}和R^{x21}均为氢原子， p_{20} 为8， p_{21} 为0，胺骨架为2个(R¹⁰⁰均为氢原子)，两末端相同， p_{22} 和 p_{23} 为3且X²⁰和X²¹为甲氧基。

[0190] 有机硅化合物(C2)优选为下述式(c2-2)表示的化合物。

[0191] (R^{x25})_{3-p25}(X²³)_{p25}Si—C_wH_{2w}—Si(X²²)_{p24}(R^{x24})_{3-p24} (c2-2)

[0192] 上述式(c2-2)中，

[0193] X²²和X²³各自独立地为水解性基团，X²²和X²³存在多个时，多个X²²和X²³可以分别不同，

[0194] R^{x24}和R^{x25}各自独立地为碳原子数1~20的烷基，R^{x24}和R^{x25}存在多个时，多个R^{x24}和R^{x25}可以分别不同，

[0195] 对于—C_wH_{2w}—，其一部分的亚甲基的至少1个取代为胺骨架—NR¹⁰⁰—，R¹⁰⁰为氢原子或烷基，

[0196] w为1~30的整数(其中，不包括取代为胺骨架的亚甲基的个数)， p_{24} 和 p_{25} 各自独立地为1~3的整数。

[0197] X^{22} 和 X^{23} 优选为烷氧基、卤素原子、氰基或异氰酸酯基,更优选为烷氧基,进一步优选为碳原子数1~4的烷氧基(特别是甲氧基或乙氧基)。

[0198] 胺骨架 $-NR^{100}-$ 可以存在多个,此时的胺骨架的个数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为2~5。另外,此时,优选在相邻的胺骨架之间具有亚烷基。上述亚烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5。相邻的胺骨架之间的亚烷基的碳原子数包含于w的总数中。

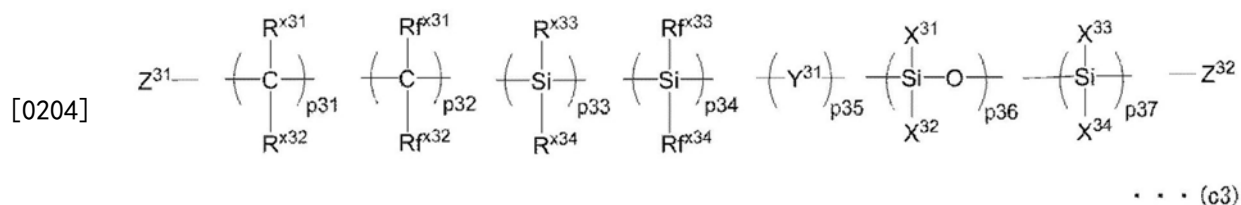
[0199] 胺骨架 $-NR^{100}-$ 中, R^{100} 为烷基时,碳原子数优选为5以下,更优选为3以下。胺骨架 $-NR^{100}-$ 优选为 $-NH-$ (R^{100} 为氢原子)。

[0200] R^{x24} 和 R^{x25} 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基。

[0201] p24和p25优选为2~3的整数,更优选为3。

[0202] w优选为1以上,更优选为2以上,另外,优选为20以下,更优选为10以下。

[0203] 2-3.式(c3)表示的有机硅化合物(C)(以下为有机硅化合物(C3))



[0205] 上述式(c3)中,

[0206] Z^{31} 、 Z^{32} 各自独立地为除水解性基团和羟基以外的反应性官能团。作为反应性官能团,可举出乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、环氧基、脲基或巯基。作为 Z^{31} 、 Z^{32} ,优选氨基、巯基或甲基丙烯酰基,特别优选氨基。

[0207] R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{x31} 存在多个时,多个 R^{x31} 可以分别不同, R^{x32} 存在多个时,多个 R^{x32} 可以分别不同, R^{x33} 存在多个时,多个 R^{x33} 可以分别不同, R^{x34} 存在多个时,多个 R^{x34} 可以分别不同。 R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 优选为氢原子或碳原子数1~2的烷基,更优选为氢原子。

[0208] Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{x31} 存在多个时,多个 Rf^{x31} 可以分别不同, Rf^{x32} 存在多个时,多个 Rf^{x32} 可以分别不同, Rf^{x33} 存在多个时,多个 Rf^{x33} 可以分别不同, Rf^{x34} 存在多个时,多个 Rf^{x34} 可以分别不同。 Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 优选为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~10的烷基或者氟原子。

[0209] Y^{31} 为 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 或 $-O-$, Y^{31} 存在多个时,多个 Y^{31} 可以分别不同。 Y^{31} 优选为 $-NH-$ 。

[0210] X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 各自独立地为 $-OR^c$ (R^c 为氢原子、碳原子数1~4的烷基或氨基 C_{1-3} 烷基二 C_{1-3} 烷氧基甲硅烷基), X^{31} 存在多个时,多个 X^{31} 可以分别不同, X^{32} 存在多个时,多个 X^{32} 可以分别不同, X^{33} 存在多个时,多个 X^{33} 可以分别不同, X^{34} 存在多个时,多个 X^{34} 可以分别不同。 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 优选是 R^c 为氢原子或碳原子数1~2的烷基的 $-OR^c$, R^c 更优选氢原子。

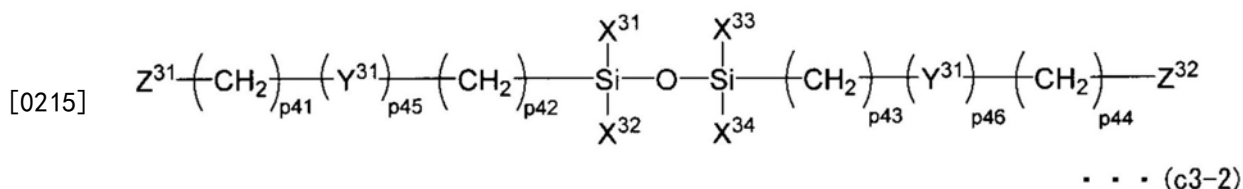
[0211] p31为0~20的整数,p32、p33、p34各自独立地为0~10的整数,p35为0~5的整数,p36为1~10的整数,p37为0或1。p31优选为1~15,更优选为3~13,进一步优选为5~10。p32、p33和p34优选各自独立地为0~5,更优选全部为0~2。p35优选为1~5,更优选为1~3。

p36优选为1~5,更优选为1~3。p37优选为1。

[0212] 有机硅化合物(C3)只要满足 Z^{31} 和 Z^{32} 的至少一者为氨基,或者 Y^{31} 的至少一个为—NH—或—N(CH₃)—这样的条件,且末端为 Z^{31} —和 Z^{32} —,—O—不与—O—连接,则p31个—{C(R^{x31}) (R^{x32})}—、p32个—{C(Rf^{x31}) (Rf^{x32})}—、p33个—{Si(R^{x33}) (R^{x34})}—、p34个—{Si(Rf^{x33}) (Rf^{x34})}—、p35个—Y³¹—、p36个—{Si(X³¹) (X³²)—O}—、p37个—{Si(X³³) (X³⁴)}—以任意的顺序排列键合而构成。p31个—{C(R^{x31}) (R^{x32})}—不需要—{C(R^{x31}) (R^{x32})}—连续键合,可以在中途介由其它单元而键合,只要合计为p31个即可。用p32~p37括起来的单元也同样。

[0213] 作为有机硅化合物(C3),优选如下化合物: Z^{31} 和 Z^{32} 为氨基,R^{x31}和R^{x32}为氢原子,p31为3~13(优选为5~10),R^{x33}和R^{x34}均为氢原子,Rf^{x31}~Rf^{x34}均为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~10的烷基或者氟原子,p32~p34均为0~5,Y³¹为—NH—,p35为0~5(优选为0~3),X³¹~X³⁴均为—OH、p36为1~5(优选为1~3),p37为1。

[0214] 有机硅化合物(C3)优选由下述式(c3-2)表示。



[0216] 上述式(c3-2)中, Z^{31} 、 Z^{32} 、 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 Y^{31} 与式(c3)中的 Z^{31} 、 Z^{32} 、 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 Y^{31} 含义相同,p41~p44各自独立地为1~6的整数,p45、46各自独立地为0或1。

[0217] 式(c3-2)中, Z^{31} 和 Z^{32} 优选为氨基、巯基或甲基丙烯酰基,特别优选为氨基。 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 优选是R^c为氢原子或碳原子数1~2的烷基的—OR^c,R^c更优选为氢原子。 Y^{31} 优选为—NH—。p41~p44优选为2以上,另外,优选为5以下,更优选为4以下。p45、p46均优选为0。

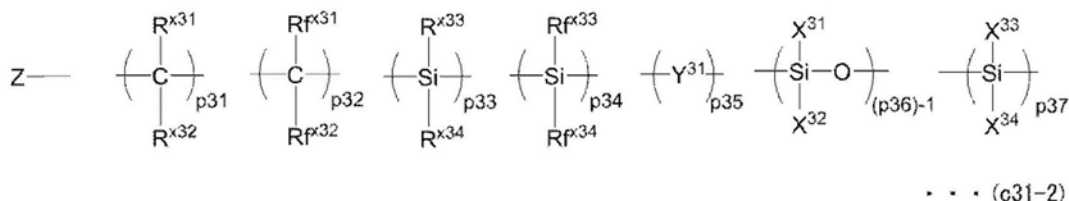
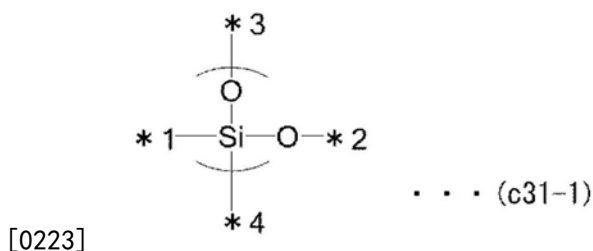
[0218] 上述混合组合物(cc)为混合了有机硅化合物(C)的组合物。混合组合物(cc)通过混合有机硅化合物(C)而得到,在混合有除有机硅化合物(C)以外的成分的情况下,通过将其它成分与有机硅化合物(C)混合而得到。上述混合组合物(cc)还包含混合后、例如保管中进行反应而得的物质。

[0219] 作为在混合组合物(cc)的保管中进行了反应的例子,可举出混合组合物(cc)包含有机硅化合物(C)的缩合物,更具体而言,可举出混合组合物(cc)包含有机硅化合物(C3)在上述 X^{31} ~ X^{34} 中的至少任一者进行缩合并键合而得的有机硅化合物(C3')。

[0220] 上述有机硅化合物(C3')是具有2个以上的下述式(c31-1)表示的结构(c31-1),且上述结构(c31-1)彼此在下述*3或*4键合成链状或环状的化合物,并且下述*3或*4处的键合基于2个以上的上述有机硅化合物(C3)的上述 X^{31} 或 X^{32} 的缩合,

[0221] 在下述式(c31-1)的*1和*2分别键合有下述式(c31-2)的以p31、p32、p33、p34、p35、(p36)—1、p37括起来的单元中的至少1种以任意顺序键合且末端为Z—的基团,多个上述结构(c31-1)中,键合于*1和*2的基团各自可以不同,

[0222] 多个上述结构(c31-1)键合成链状时的成为末端的*3为氢原子,*4为羟基。

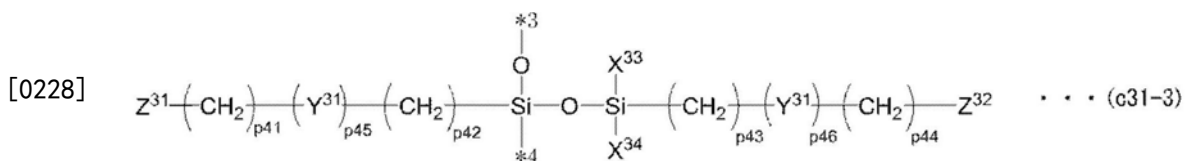


[0224] 上述式 (c31-2) 中,

[0225] Z为除水解性基团和羟基以外的反应性官能团,

[0226] R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 、 R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 、 Y^{31} 、 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 $p31 \sim p37$ 与上述式 (c3) 中的这些符号含义相同。

[0227] 有机硅化合物 (C3) 为上述式 (c3-2) 表示的化合物时,作为有机硅化合物 (C3'),例如可举出下述式 (c31-3) 表示的结构在下述*3或*4键合成链状或环状的化合物。在下述式 (c31-3) 表示的结构键合成链状的情况下,成为末端的*3为氢原子,成为末端的*4为羟基。



[0229] 上述式 (c31-3) 中的符号全部与上述式 (c3-2) 的符号含义相同。

[0230] 有机硅化合物 (C3') 优选为键合有2~10 (优选为3~8) 个上述式 (c31-3) 表示的结构化合物。

[0231] 作为上述有机硅化合物 (C), 可以仅使用1种, 也可以使用2种以上。作为上述有机硅化合物 (C), 优选至少使用上述有机硅化合物 (C1) 和/或上述有机硅化合物 (C2), 更优选至少使用有机硅化合物 (C2)。

[0232] 上述混合组合物 (cc) 优选混合有溶剂 (E)。溶剂 (E) 没有特别限定, 例如可以使用水、醇系溶剂、酮系溶剂、醚系溶剂、烃系溶剂、酯系溶剂等, 特别优选水、醇系溶剂、酮系溶剂、烃系溶剂。

[0233] 作为醇系溶剂, 可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇 (异丙醇)、1-丁醇等。

[0234] 作为酮系溶剂, 可举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等。

[0235] 作为醚系溶剂, 可举出二乙基醚、二丙基醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等。

[0236] 作为烃系溶剂, 可举出戊烷、己烷等脂肪族烃系溶剂, 环己烷等脂环式烃系溶剂, 苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂等。

[0237] 作为酯系溶剂, 可举出乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。

[0238] 将上述组合物 (cc) 整体设为100质量%时的有机硅化合物 (C) 的合计量优选为0.005质量%以上, 更优选为0.01质量%以上, 进一步优选为0.02质量%以上, 另外, 优选为

5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。上述的有机硅化合物(C)的量可以在制备组合物时进行调整。上述有机硅化合物(C)的量可以由组合物的分析结果算出。应予说明,本说明书中,在记载各成分的量、质量比或摩尔比的范围的情况下,与上述同样,该范围可以在制备组合物时进行调整。

[0239] 上述中间层(c)的厚度例如为1~1000nm左右。

[0240] 3.拒水层(r)

[0241] 拒水层(r)为有机硅化合物(A)的混合组合物(ca)的固化层,上述混合组合物(ca)更优选为上述有机硅化合物(A)与有机硅化合物(B)的混合组合物。

[0242] 3-1.有机硅化合物(A)

[0243] 上述有机硅化合物(A)为具有全氟聚醚结构的1价基团介由连接基团或不介由连接基团而键合于硅原子,并且介由连接基团或不介由连接基团在该硅原子键合有水解性基团的化合物。上述拒水层(r)通过涂布上述组合物(ca)并使其固化而得到,具有来自上述有机硅化合物(A)的结构。如上所述,上述有机硅化合物(A)具有键合于硅原子的(可以介由连接基团而键合)水解性基团,由水解产生的有机硅化合物(A)的-SiOH基(Si与OH可以介由连接基团而键合)彼此脱水缩合,因此拒水层(r)通常具有来自有机硅化合物(A)的缩合结构。作为上述水解性基团,可举出烷氧基、卤素原子、氰基、乙酰氧基、异氰酸酯基等。

[0244] 上述全氟聚醚结构也可以称为全氟氧基亚烷基。全氟聚醚结构具有拒水性或拒油性等拒液性。全氟聚醚结构的最长的直链部分中含有的碳原子数例如优选为5以上,更优选为10以上,进一步更优选为20以上。上述碳原子数的上限没有特别限定,例如可以为200左右。上述有机硅化合物(A)的具有全氟聚醚结构的1价基团优选进一步在自由末端具有全氟烷基。

[0245] 上述拒水层(r)也可以表示为具有全氟聚醚结构和聚硅氧烷骨架的层,优选进一步具有全氟烷基。上述拒水层(r)优选具有在聚硅氧烷骨架的一部分硅原子键合有自由末端为全氟烷基且具有全氟聚醚结构的1价基团的结构。通过全氟烷基存在于自由末端侧,拒水性提高。

[0246] 全氟烷基的碳原子数(特别是最长的直链部分的碳原子数)例如优选为3以上,更优选为5以上,进一步优选为7以上。应予说明,上述碳原子数的上限没有特别限定,例如为20左右也显示优异的拒水特性。

[0247] 上述全氟烷基可以与烷基和/或烯基的至少一部分氢原子取代为氟原子的基团键合而形成氟烷基等含氟基团,例如可举出 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-\text{C}_6\text{H}_4-$ (m均为1~10,优选为3~7,n均为1~5,优选为2~4),优选 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n-$ (m均为1~10,优选为3~7,n均为1~5,优选为2~4)。上述全氟烷基更优选直接键合于全氟聚醚结构。

[0248] 上述有机硅化合物(A)中,具有全氟聚醚结构的1价基团与硅原子可以介由适当的连接基团而键合,也可以不存在该连接基团而上述具有全氟聚醚的1价基团直接键合于硅原子。作为连接基团,例如可举出亚烷基、芳香族烷基等烷基、(聚)亚烷基二醇基、或者它们的氢原子的一部分被取代为F或取代基的基团、以及它们适当连接而成的基团等。连接基团的碳原子数例如为1~20,优选为2~15。

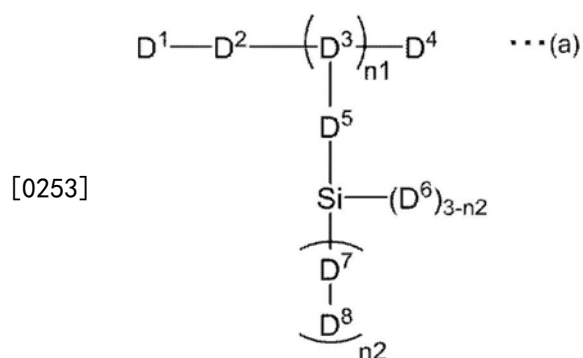
[0249] 上述水解性基团具有通过水解-脱水缩合反应使有机硅化合物(A)彼此或者使有机硅化合物(A)与基材表面的活性氢(羟基等)键合的作用。作为这样的水解性基团,例如可

举出烷氧基(特别是碳原子数1~4的烷氧基)、羟基、乙酰氧基、卤素原子(特别是氯原子)等。优选的水解性基团为烷氧基和卤素原子,特别优选甲氧基、乙氧基、氯原子。

[0250] 上述水解性基团可以介由连接基团而键合于硅原子,也可以不介由连接基团而直接键合于硅原子。键合于硅原子的水解性基团的个数只要为1个以上即可,也可以为2或3,优选为2或3,特别优选为3。2个以上的水解性基团键合于硅原子时,可以不同的水解性基团键合于硅原子,但优选相同的水解性基团键合于硅原子。键合于硅原子的含氟基团与水解性基团的合计数通常为4,也可以为2或3(特别是3)。在3以下的情况下,剩余的键合位点可以键合除水解性基团以外的1价基团,例如,可以键合烷基(特别是碳原子数1~4的烷基)、H、NCO等。

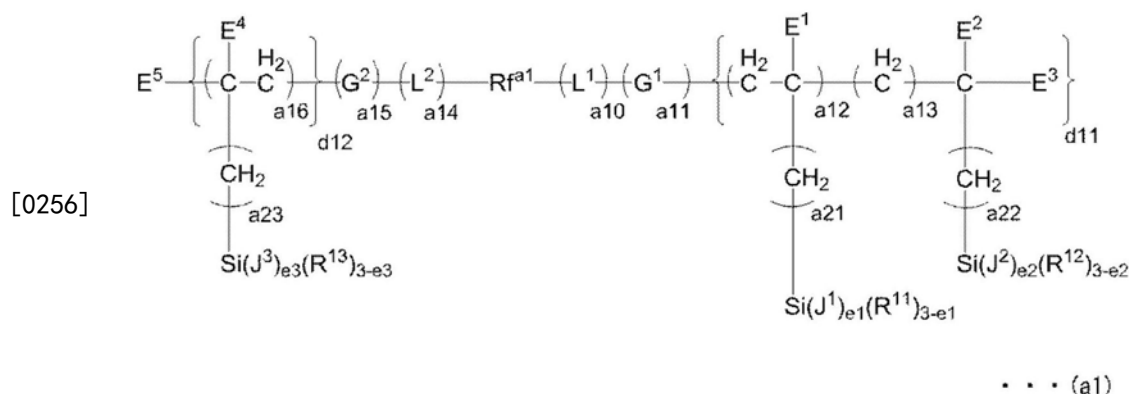
[0251] 上述有机硅化合物(A)的具有全氟聚醚结构的1价基团可以为直链状,也可以具有侧链,优选为直链状。

[0252] 上述有机硅化合物(A)例如可以由下述式(a)表示。



[0254] 上述式(a)中, D^1 为具有全氟聚醚结构的1价基团, D^1 中的与 D^2 键合的一侧的末端为 $-\text{CF}_2-\text{O}-*$ 、 $-\text{CFD}^9-*$ (*为 D^2 侧的键合位点), D^2 为单键或未被取代为氟原子的2价烃基, D^3 为未被取代为氟原子的3价烃基,该烃基的亚甲基的一部分可以取代为氧原子, D^4 为氢原子或氟原子, D^5 为单键或2价烃基, D^6 为除水解性基团以外的1价基团, D^7 为2价基团或单键, D^8 为水解性基团, D^9 为氢原子、氟原子或烃基, $n1$ 为1~30, $n2$ 为1~3。作为 D^8 的水解性基团,可举出上述的水解性基团。

[0255] 上述有机硅化合物(A)优选由下述式(a1)表示。



[0257] 上述式(a1)中,

[0258] Rf^{a1} 是两端为氧原子的2价全氟聚醚结构,

[0259] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地(即, R^{11} 与 R^{12} 与 R^{13} 可以相同,也可以相互不同)为碳原子数

1~20的烷基, R^{11} 存在多个时, 多个 R^{11} 可以分别不同, R^{12} 存在多个时, 多个 R^{12} 可以分别不同, R^{13} 存在多个时, 多个 R^{13} 可以分别不同,

[0260] E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 和 E^5 各自独立地为氢原子或氟原子, E^1 存在多个时, 多个 E^1 可以分别不同, E^2 存在多个时, 多个 E^2 可以分别不同, E^3 存在多个时, 多个 E^3 可以分别不同, E^4 存在多个时, 多个 E^4 可以分别不同,

[0261] G^1 和 G^2 各自独立地为具有硅氧烷键的2~10价有机硅氧烷基,

[0262] J^1 、 J^2 和 J^3 各自独立地为水解性基团或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$, $e6$ 为1~5, R^{14} 为甲基或乙基, J^1 存在多个时, 多个 J^1 可以分别不同, J^2 存在多个时, 多个 J^2 可以分别不同, J^3 存在多个时, 多个 J^3 可以分别不同,

[0263] L^1 和 L^2 各自独立地为可以包含氧原子、氮原子或氟原子的碳原子数1~12的2价连接基团, L^1 存在多个时, 多个 L^1 可以分别不同, L^2 存在多个时, 多个 L^2 可以分别不同,

[0264] $d11$ 为1~9,

[0265] $d12$ 为0~9,

[0266] $a10$ 和 $a14$ 各自独立地为0~10,

[0267] $a11$ 和 $a15$ 各自独立地为0或1,

[0268] $a12$ 和 $a16$ 各自独立地为0~9,

[0269] $a13$ 为0或1,

[0270] $a21$ 、 $a22$ 和 $a23$ 各自独立地为0~2,

[0271] $e1$ 、 $e2$ 和 $e3$ 各自独立地为1~3。

[0272] 上述有机硅化合物(A)如上述式(a1)所示, 具有 Rf^{a1} 表示的全氟聚醚结构, 并且具有至少1个 J^2 表示的水解性基团或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ (其中, R^{14} 为甲基或乙基)。全氟聚醚结构为聚氧亚烷基的全部氢原子取代为氟原子的结构, 也称为全氟氧基亚烷基, 能够对所得到的被膜赋予拒水性。另外, 是如下化合物: 通过 J^2 , 上述有机硅化合物(A)彼此或与其它单体一起通过聚合反应(特别是缩聚反应)进行键合而可成为所得到的被膜的基质。

[0273] Rf^{a1} 优选 $-O-(CF_2CF_2O)_{e4}-$ 或 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 。 $e4$ 、 $e5$ 均为15~80。

[0274] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 优选各自独立地为碳原子数1~10的烷基。

[0275] L^1 和 L^2 优选各自独立地为包含氟原子的碳原子数1~5的2价连接基团。

[0276] G^1 和 G^2 优选各自独立地为具有硅氧烷键的2~5价有机硅氧烷基。

[0277] J^1 、 J^2 和 J^3 优选各自独立地为甲氧基、乙氧基或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 。

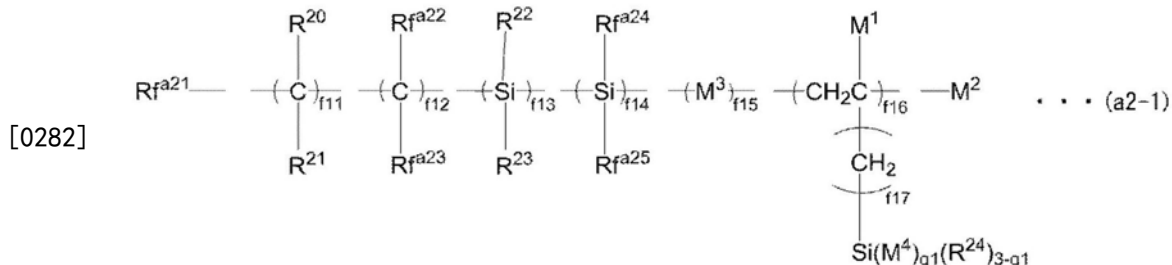
[0278] $a10$ 优选为0~5 (更优选为0~3), $a11$ 优选为0, $a12$ 优选为0~7 (更优选为0~5), $a14$ 优选为1~6 (更优选为1~3), $a15$ 优选为0, $a16$ 优选为0~6, $a21$ ~ $a23$ 优选均为0或1 (更优选均为0), $d11$ 优选为1~5 (更优选为1~3), $d12$ 优选为0~3 (更优选为0或1), $e1$ ~ $e3$ 优选均为3。另外, $a13$ 优选为1。

[0279] 作为上述有机硅化合物(A), 优选使用如下化合物: 上述式(a1)的 Rf^{a1} 为 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$, $e5$ 为35~50, L^1 和 L^2 均为碳原子数1~3的全氟亚烷基, E^1 、 E^2 和 E^3 均为氢原子, E^4 和 E^5 为氢原子或氟原子, J^1 、 J^2 和 J^3 均为甲氧基或乙氧基(特别是甲氧基), $a10$ 为1~3, $a11$ 为0, $a12$ 为0~5, $a13$ 为1, $a14$ 为2~5, $a15$ 为0, $a16$ 为0~6, $a21$ ~ $a23$ 各自独立地为0或1 (更优选 $a21$ ~ $a23$ 全部为0), $d11$ 为1, $d12$ 为0或1, $e1$ ~ $e3$ 均为3。

[0280] 作为上述有机硅化合物(A), 也优选使用如下化合物: 上述式(a1)的 Rf^{a1} 为 $-O-$

$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{e5}$ —, $e5$ 为25~40, L^1 为包含氟原子和氧原子的碳原子数3~6的2价连接基团, L^2 为碳原子数1~3的全氟亚烷基, E^2 、 E^3 均为氢原子, E^5 为氟原子, J^2 为 $-(\text{CH}_2)_{e6}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $e6$ 为2~4, $a10$ 为1~3, $a11$ 为0, $a12$ 为0, $a13$ 为0, $a14$ 为2~5, $a15$ 为0, $a16$ 为0, $a21\sim a23$ 各自独立地为0或1(更优选 $a21\sim a23$ 全部为0), $d11$ 为1, $d12$ 为0, $e2$ 为3。

[0281] 另外,上述有机硅化合物(A)也优选为下述式(a2-1)表示的化合物。



[0283] 上述式(a2-1)中,

[0284] Rf^{a21} 为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子,

[0285] Rf^{a22} 、 Rf^{a23} 、 Rf^{a24} 和 Rf^{a25} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{a22} 存在多个时,多个 Rf^{a22} 可以分别不同, Rf^{a23} 存在多个时,多个 Rf^{a23} 可以分别不同, Rf^{a24} 存在多个时,多个 Rf^{a24} 可以分别不同, Rf^{a25} 存在多个时,多个 Rf^{a25} 可以分别不同,

[0286] R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{20} 存在多个时,多个 R^{20} 可以分别不同, R^{21} 存在多个时,多个 R^{21} 可以分别不同, R^{22} 存在多个时,多个 R^{22} 可以分别不同, R^{23} 存在多个时,多个 R^{23} 可以分别不同,

[0287] R^{24} 为碳原子数1~20的烷基, R^{24} 存在多个时,多个 R^{24} 可以分别不同,

[0288] M^1 为氢原子或碳原子数1~4的烷基, M^1 存在多个时,多个 M^1 可以分别不同,

[0289] M^2 为氢原子或卤素原子,

[0290] M^3 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ (R 为氢原子、碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的含氟烷基), M^3 存在多个时,多个 M^3 可以分别不同,

[0291] M^4 为水解性基团, M^4 存在多个时,多个 M^4 可以分别不同,

[0292] $f11$ 、 $f12$ 、 $f13$ 、 $f14$ 和 $f15$ 各自独立地为0~600的整数, $f11$ 、 $f12$ 、 $f13$ 、 $f14$ 和 $f15$ 的合计值为13以上,

[0293] $f16$ 为1~20的整数,

[0294] $f17$ 为0~2的整数,

[0295] $g1$ 为1~3的整数,

[0296] Rf^{a21} —、 M^2 —、 $f11$ 个— $\{\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})\}$ —、 $f12$ 个— $\{\text{C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\}$ —、 $f13$ 个— $\{\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})\}$ —、 $f14$ 个— $\{\text{Si}(\text{Rf}^{a24})(\text{Rf}^{a25})\}$ —、 $f15$ 个— M^3 —和 $f16$ 个— $[\text{CH}_2\text{C}(\text{M}^1)\{(\text{CH}_2)_{f17}-\text{Si}(\text{M}^4)_{g1}(\text{R}^{24})_{3-g1}\}]$ —只要 Rf^{a21} —、 M^2 —为末端,以至少一部分形成全氟聚醚结构的顺序排列,且 $-\text{O}-$ 不与 $-\text{O}-$ 或 $-\text{F}$ 连接,则以任意的顺序排列键合。即,式(a2-1)未必为如下含义: $f11$ 个— $\{\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})\}$ —连续, $f12$ 个— $\{\text{C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\}$ —连续, $f13$ 个— $\{\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})\}$ —连续, $f14$ 个— $\{\text{Si}(\text{Rf}^{a24})(\text{Rf}^{a25})\}$ —连续, $f15$ 个— M^3 —连续, $f16$ 个— $[\text{CH}_2\text{C}(\text{M}^1)\{(\text{CH}_2)_{f17}-\text{Si}(\text{M}^4)_{g1}(\text{R}^{24})_{3-g1}\}]$ —连续且依次排列,可以如 $-\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})-\text{Si}(\text{Rf}^{a24})$

$(\text{Rf}^{a25}) - \text{CH}_2\text{C}(\text{M}^1) \{ (\text{CH}_2)_{f17} - \text{Si}(\text{M}^4)_{g1} (\text{R}^{24})_{3-g1} \} - \text{C}(\text{Rf}^{a22}) (\text{Rf}^{a23}) - \text{M}^3 - \text{Si}(\text{R}^{22}) (\text{R}^{23}) - \text{C}(\text{Rf}^{a22}) (\text{Rf}^{a23})$ 等那样分别以任意的顺序排列。

[0297] Rf^{a21} 优选为被1个以上的氟原子取代的碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~10的全氟烷基,进一步优选为碳原子数1~5的全氟烷基。

[0298] Rf^{a22} 、 Rf^{a23} 、 Rf^{a24} 和 Rf^{a25} 优选各自独立地为氟原子、或者1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~2的烷基,更优选全部为氟原子。

[0299] R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 优选各自独立地为氢原子、或者碳原子数1~2的烷基,更优选全部为氢原子。

[0300] R^{24} 优选为碳原子数1~5的烷基。

[0301] M^1 优选各自独立地为氢原子或碳原子数1~2的烷基,更优选全部为氢原子。

[0302] M^2 优选为氢原子。

[0303] M^3 优选为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$,更优选全部为 $-\text{O}-$ 。

[0304] M^4 优选为烷氧基、卤素原子,更优选为甲氧基、乙氧基、氯原子。

[0305] 优选f11、f13和f14分别为f12的1/2以下,更优选为1/4以下,进一步优选f13或f14为0,特别优选f13和f14为0。

[0306] f15优选为f11、f12、f13、f14的合计值的1/5以上且为f11、f12、f13、f14的合计值以下。

[0307] f12优选为20~600,更优选为20~200,进一步优选为50~200(进一步优选为30~150,特别是50~150,最优选为80~140)。f15优选为4~600,更优选为4~200,进一步优选为10~200(进一步优选为30~60)。f11、f12、f13、f14、f15的合计值优选为20~600,更优选为20~200,进一步优选为50~200。

[0308] f16优选为1~18。更优选为1~15。进一步优选为1~10。

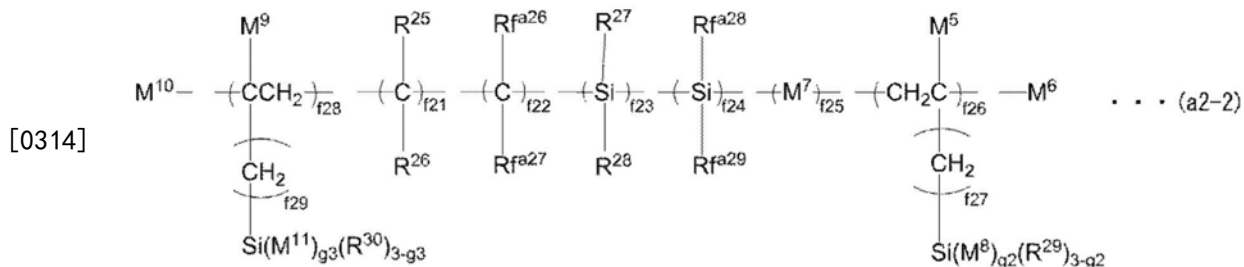
[0309] f17优选为0~1。

[0310] g1优选为2~3,更优选为3。

[0311] f11个 $-\{\text{C}(\text{R}^{20}) (\text{R}^{21})\}-$ 、f12个 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{a22}) (\text{Rf}^{a23})\}-$ 、f13个 $-\{\text{Si}(\text{R}^{22}) (\text{R}^{23})\}-$ 、f14个 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{a24}) (\text{Rf}^{a25})\}-$ 和 f15个 $-\text{M}^3-$ 的顺序只要以至少一部分形成全氟聚醚结构的顺序排列,在式中就是任意的,优选最固定端侧(与硅原子键合的一侧)的标注f12且用括弧括起来的重复单元(即, $-\{\text{C}(\text{Rf}^{a22}) (\text{Rf}^{a23})\}-$) 位于比最自由端侧的标注f11且用括弧括起来的重复单元(即, $-\{\text{C}(\text{R}^{20}) (\text{R}^{21})\}-$) 更靠自由端侧,更优选最固定端侧的标注f12和f14且用括弧括起来的重复单元(即, $-\{\text{C}(\text{Rf}^{a22}) (\text{Rf}^{a23})\}-$ 和 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{a24}) (\text{Rf}^{a25})\}-$) 位于比最自由端侧的标注f11和f13且用括弧括起来的重复单元(即, $-\{\text{C}(\text{R}^{20}) (\text{R}^{21})\}-$ 和 $-\{\text{Si}(\text{R}^{22}) (\text{R}^{23})\}-$) 更靠自由端侧。

[0312] 上述式(a2-1)中,优选 Rf^{a21} 为碳原子数1~5的全氟烷基, Rf^{a22} 、 Rf^{a23} 、 Rf^{a24} 、 Rf^{a25} 全部为氟原子, M^3 全部为 $-\text{O}-$, M^4 全部为甲氧基、乙氧基或氯原子(特别是甲氧基或乙氧基), M^1 、 M^2 均为氢原子,f11为0,f12为30~150(更优选为80~140),f15为30~60,f13和f14为0,f17为0~1(特别是0),g1为3,f16为1~10。

[0313] 另外,有机硅化合物(A)也优选为下述式(a2-2)表示的化合物。



[0315] 上述式(a2-2)中,

[0316] Rf^{a26} 、 Rf^{a27} 、 Rf^{a28} 和 Rf^{a29} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{a26} 存在多个时,多个 Rf^{a26} 可以分别不同, Rf^{a27} 存在多个时,多个 Rf^{a27} 可以分别不同, Rf^{a28} 存在多个时,多个 Rf^{a28} 可以分别不同, Rf^{a29} 存在多个时,多个 Rf^{a29} 可以分别不同,

[0317] R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 和 R^{28} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{25} 存在多个时,多个 R^{25} 可以分别不同, R^{26} 存在多个时,多个 R^{26} 可以分别不同, R^{27} 存在多个时,多个 R^{27} 可以分别不同, R^{28} 存在多个时,多个 R^{28} 可以分别不同,

[0318] R^{29} 和 R^{30} 各自独立地为碳原子数1~20的烷基, R^{29} 存在多个时,多个 R^{29} 可以分别不同, R^{30} 存在多个时,多个 R^{30} 可以分别不同,

[0319] M^7 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$,上述R为氢原子、碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的含氟烷基, M^7 存在多个时,多个 M^7 可以分别不同,

[0320] M^5 、 M^9 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, M^5 存在多个时,多个 M^5 可以分别不同, M^9 存在多个时,多个 M^9 可以分别不同,

[0321] M^6 和 M^{10} 各自独立地为氢原子或卤素原子,

[0322] M^8 和 M^{11} 各自独立地为水解性基团, M^8 存在多个时,多个 M^8 可以分别不同, M^{11} 存在多个时,多个 M^{11} 可以分别不同,

[0323] f_{21} 、 f_{22} 、 f_{23} 、 f_{24} 和 f_{25} 各自独立地为0~600的整数, f_{21} 、 f_{22} 、 f_{23} 、 f_{24} 和 f_{25} 的合计值为13以上,

[0324] f_{26} 和 f_{28} 各自独立地为1~20的整数,

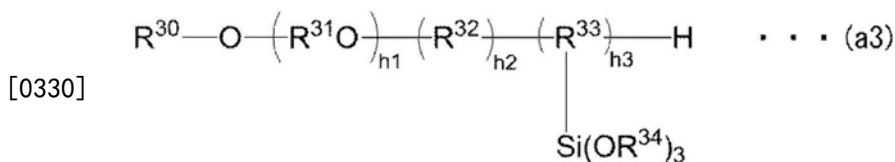
[0325] f_{27} 和 f_{29} 各自独立地为0~2的整数,

[0326] g_2 、 g_3 各自独立地为1~3的整数,

[0327] $\text{M}^{10}-$ 、 M^6- 、 f_{21} 个 $-\{\text{C}(\text{R}^{25})(\text{R}^{26})\}-$ 、 f_{22} 个 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{a26})(\text{Rf}^{a27})\}-$ 、 f_{23} 个 $-\{\text{Si}(\text{R}^{27})(\text{R}^{28})\}-$ 、 f_{24} 个 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{a28})(\text{Rf}^{a29})\}-$ 、 f_{25} 个 $-\text{M}^7-$ 、 f_{26} 个 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{M}^5)\{(\text{CH}_2)_{f_{27}}-\text{Si}(\text{M}^8)_{g_2}(\text{R}^{29})_{3-g_2}\}$ 和 f_{28} 个 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{M}^9)\{(\text{CH}_2)_{f_{29}}-\text{Si}(\text{M}^{11})_{g_3}(\text{R}^{30})_{3-g_3}\}$ 只要 $\text{M}^{10}-$ 、 M^6- 为末端,以至少一部分形成全氟聚醚结构的顺序排列, $-\text{O}-$ 不与 $-\text{O}-$ 连续,则以任意的顺序排列键合。以任意的顺序排列键合与上述式(a2-1)中说明的情况同样,并不限定于各重复单元连续且如上述式(a2-2)记载所示的顺序排列的含义。

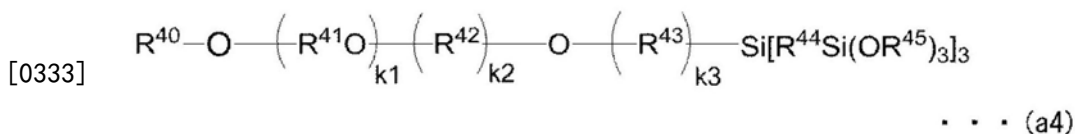
[0328] 上述式(a2-2)中,优选 Rf^{a26} 、 Rf^{a27} 、 Rf^{a28} 和 Rf^{a29} 全部为氟原子, M^7 全部为 $-\text{O}-$, M^8 和 M^{11} 全部为甲氧基、乙氧基或氯原子(特别是甲氧基或乙氧基), M^5 、 M^6 、 M^9 和 M^{10} 都为氢原子, f_{21} 为0, f_{22} 为30~150(更优选为80~140), f_{25} 为30~60, f_{23} 和 f_{24} 为0, f_{27} 和 f_{29} 为0~1(特别优选为0), g_2 和 g_3 为3, f_{26} 和 f_{28} 为1~10。

[0329] 作为上述有机硅化合物(A),更具体而言,可举出下述式(a3)的化合物。



[0331] 上述式(a3)中, R^{30} 为碳原子数2~6的全氟烷基, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地均为碳原子数2~6的全氟亚烷基, R^{33} 为碳原子数2~6的3价饱和烃基, R^{34} 为碳原子数1~3的烷基。 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 的碳原子数优选各自独立地为2~4,更优选各自独立地为2~3。 $h1$ 为5~70, $h2$ 为1~5, $h3$ 为1~10。 $h1$ 优选为10~60,更优选为20~50, $h2$ 优选为1~4,更优选为1~3, $h3$ 优选为1~8,更优选为1~6。

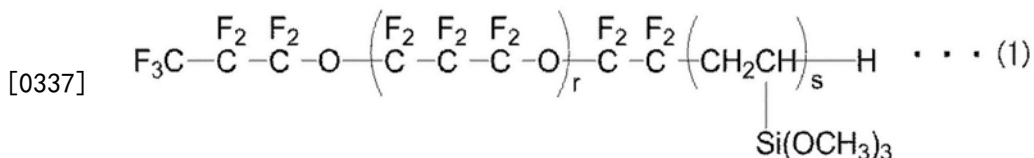
[0332] 作为上述有机硅化合物(A),也可举出下述式(a4)表示的化合物。



[0334] 上述式(a4)中, R^{40} 为碳原子数2~5的全氟烷基, R^{41} 为碳原子数2~5的全氟亚烷基, R^{42} 为碳原子数2~5的亚烷基的氢原子的一部分被取代为氟的氟亚烷基, R^{43} 、 R^{44} 各自独立地为碳原子数2~5的亚烷基, R^{45} 为甲基或乙基。 $k1$ 、 $k2$ 、 $k3$ 各自独立地为1~5的整数。

[0335] 上述有机硅化合物(A)的数均分子量优选为2000以上,更优选为4000以上,进一步优选为6000以上,特别优选为7000以上,另外,优选为40000以下,更优选为20000以下,进一步优选为15000以下。

[0336] 作为上述有机硅化合物(A),例如可举出下述式(1)表示的化合物或具有该化合物的类似结构的化合物,可举出大金工业株式会社制的OPT00L(注册商标)UF503等。



[0338] 作为上述式(1)表示的化合物,可举出通过日本特开2014-15609号公报的合成例1、2中记载的方法而合成的化合物, r 为43, s 为1~6的整数,数均分子量约为8000。

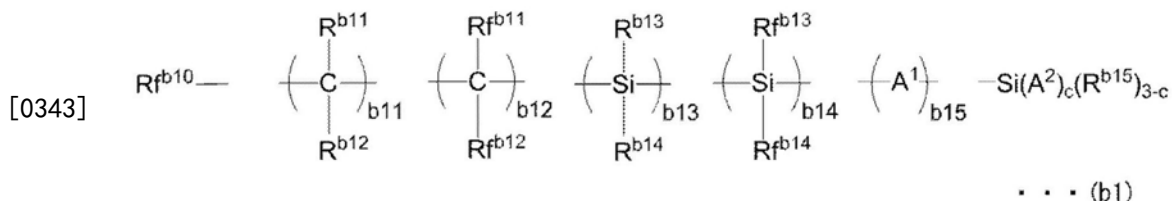
[0339] 作为上述类似结构,可举出上述式(1)的烃基的碳原子数或被氟原子取代的烃基的碳原子数不同的结构、全氟聚醚结构与硅原子不介由连接基团而键合的结构、全氟聚醚结构与硅原子之间的连接基团的任意位置夹设有其它烃基(也包含至少一部分氢原子被氟原子取代的烃基)的结构、硅原子与水解性基团介由连接基团而键合的结构、 r 和 s 的值不同的结构等,但并不限于这些结构。

[0340] 作为上述有机硅化合物(A),可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0341] 3-2. 有机硅化合物(B)

[0342] 下述式(b1)表示的有机硅化合物(B)如后所述,具有 A^2 表示的水解性基团,通常,由水解产生的有机硅化合物(B)的 $-\text{SiOH}$ 基与由水解产生的有机硅化合物(A)的 $-\text{SiOH}$ 基和/或由水解产生的有机硅化合物(B)的 $-\text{SiOH}$ 基进行脱水缩合,因此,在优选的方式中,作为上述混合组合物(ca)的固化层的拒水层(r)具有来自有机硅化合物(A)的缩合结构,并且

具有来自有机硅化合物(B)的缩合结构。作为上述水解性基团,可举出烷氧基、卤素原子、氰基、乙酰氧基、异氰酸酯基等。



[0344] 上述式(b1)中,

[0345] Rf^{b10} 为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子,

[0346] R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 、 R^{b14} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^{b11} 存在多个时,多个 R^{b11} 可以分别不同, R^{b12} 存在多个时,多个 R^{b12} 可以分别不同, R^{b13} 存在多个时,多个 R^{b13} 可以分别不同, R^{b14} 存在多个时,多个 R^{b14} 可以分别不同,

[0347] Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 、 Rf^{b14} 各自独立地为1个以上的氢原子被取代为氟原子的碳原子数1~20的烷基或者氟原子, Rf^{b11} 存在多个时,多个 Rf^{b11} 可以分别不同, Rf^{b12} 存在多个时,多个 Rf^{b12} 可以分别不同, Rf^{b13} 存在多个时,多个 Rf^{b13} 可以分别不同, Rf^{b14} 存在多个时,多个 Rf^{b14} 可以分别不同,

[0348] R^{b15} 为碳原子数1~20的烷基, R^{b15} 存在多个时,多个 R^{b15} 可以分别不同,

[0349] A^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$,上述R为氢原子、碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的含氟烷基, A^1 存在多个时,多个 A^1 可以分别不同,

[0350] A^2 为水解性基团, A^2 存在多个时,多个 A^2 可以分别不同,

[0351] $b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 、 $b15$ 各自独立地为0~100的整数,

[0352] c 为1~3的整数,

[0353] $\text{Rf}^{b10}-$ 、 $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 个 $-\{\text{C}(\text{R}^{b11})(\text{R}^{b12})\}-$ 、 $b12$ 个 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{b11})(\text{Rf}^{b12})\}-$ 、 $b13$ 个 $-\{\text{Si}(\text{R}^{b13})(\text{R}^{b14})\}-$ 、 $b14$ 个 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{b13})(\text{Rf}^{b14})\}-$ 、 $b15$ 个 $-\text{A}^1-$ 只要 $\text{Rf}^{b10}-$ 、 $-\text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c}$ 为末端,不形成全氟聚醚结构,且 $-\text{O}-$ 不与 $-\text{O}-$ 或 $-\text{F}$ 连接,则以任意的顺序排列键合。

[0354] Rf^{b10} 优选各自独立地为氟原子或碳原子数1~10(更优选为碳原子数1~5)的全氟烷基。

[0355] R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 和 R^{b14} 优选氢原子。

[0356] R^{b15} 优选碳原子数1~5的烷基。

[0357] A^1 优选 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 。

[0358] A^2 优选为碳原子数1~4的烷氧基或卤素原子,更优选为甲氧基、乙氧基、氯原子。

[0359] $b11$ 优选为1~30,更优选为1~25,进一步优选为1~10,特别优选为1~5,最优选为1~2。

[0360] $b12$ 优选为0~15,更优选为0~10。

[0361] $b13$ 优选为0~5,更优选为0~2。

[0362] $b14$ 优选为0~4,更优选为0~2。

[0363] $b15$ 优选为0~4,更优选为0~2。

[0364] c优选为2~3,更优选为3。

[0365] b¹¹、b¹²、b¹³、b¹⁴和b¹⁵的合计值优选为3以上,优选为5以上,另外,优选为80以下,更优选为50以下,进一步优选为20以下。

[0366] 特别优选R^{fb10}为氟原子或碳原子数1~5的全氟烷基,R^{b11}、R^{b12}均为氢原子,A²为甲氧基或乙氧基,并且b¹¹为1~5,b¹²为0~5,b¹³、b¹⁴和b¹⁵全部为0,c为3。

[0367] 应予说明,后述的实施例中,如果用上述式(b1)表示作为化合物(B)使用的FAS13E,则规定为:R^{b11}、R^{b12}均为氢原子,b¹¹为2,b¹³、b¹⁴和b¹⁵全部为0,c为3,A²为乙氧基,Rf^{b10}-{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})}_{b12}-为末端且为C₆F₁₃-。

[0368] 作为上述式(b1)表示的化合物,具体而言,可举出CF₃-Si-(OCH₃)₃、C_jF_{2j+1}-Si-(OC₂H₅)₃(j为1~12的整数),其中,特别优选C₄F₉-Si-(OC₂H₅)₃、C₆F₁₃-Si-(OC₂H₅)₃、C₇F₁₅-Si-(OC₂H₅)₃、C₈F₁₇-Si-(OC₂H₅)₃。另外,可举出CF₃CH₂O(CH₂)_kSiCl₃、CF₃CH₂O(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃CH₂O(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃COO(CH₂)_kSiCl₃、CF₃COO(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃COO(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃(k均为5~20,优选为8~15)。另外,也可举出CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSiCl₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OC₂H₅)₃(m均为1~10,优选为3~7,n均为1~5,优选为2~4)。也可举出CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_q-Si-(CH₂CH=CH₂)₃(p均为2~10,优选为2~8,q均为1~5,优选为2~4)。进而,可举出CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃Cl₂、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃(OC₂H₅)₂(p均为2~10,优选为3~7,q均为1~5,优选为2~4)。

[0369] 上述式(b1)表示的化合物中,优选下述式(b2)表示的化合物。

[0370] R⁶⁰-R⁶¹-Si(OR⁶²)₃···(b2)

[0371] 上述式(b2)中,R⁶⁰为碳原子数3~8的全氟烷基,R⁶¹为碳原子数1~5的亚烷基,R⁶²为碳原子数1~3的烷基。

[0372] 作为上述有机硅化合物(B),可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0373] 应予说明,上述混合组合物(ca)为混合有上述有机硅化合物(A)的组合物,优选为混合有上述有机硅化合物(A)和上述有机硅化合物(B)的组合物,通过将上述有机硅化合物(A)与根据需要的上述有机硅化合物(B)混合而得到,另外,在混合有上述有机硅化合物(A)和上述有机硅化合物(B)以外的成分的情况下,通过将上述有机硅化合物(A)、根据需要的上述有机硅化合物(B)和其它成分混合而得到。上述混合组合物(ca)也包含在混合后、例如保管中进行反应而得的物质。

[0374] 3-3. 溶剂(D)

[0375] 上述混合组合物(ca)通常混合有溶剂(D)。作为上述溶剂(D),优选使用氟系溶剂,例如可以使用氟化醚系溶剂、氟化胺系溶剂、氟化烃系溶剂等,特别优选沸点为100℃以上。作为氟化醚系溶剂,优选氟烷基(特别是碳原子数2~6的全氟烷基)一烷基(特别是甲基或乙基)醚等氢氟醚,例如可举出乙基九氟丁基醚或乙基九氟异丁基醚。作为乙基九氟丁基醚或乙基九氟异丁基醚,例如可举出Novec(注册商标)7200(3M公司制,分子量约264)。作为氟化胺系溶剂,优选氮的至少1个氢原子被氟烷基取代的胺,优选氮的全部氢原子被氟烷基(特别是全氟烷基)取代的叔胺,具体而言,可举出三(七氟丙基)胺,Fluorinert(注册商标)

FC-3283 (3M公司制,分子量约521) 与其对应。作为氟化烃系溶剂,可举出1,1,1,3,3-五氟丁烷等氟化脂肪族烃系溶剂、1,3-双(三氟甲基苯)等氟化芳香族烃系溶剂。作为1,1,1,3,3-五氟丁烷,例如可举出Solve 55 (Solvex公司制) 等。

[0376] 作为上述氟系溶剂,除上述以外,还可以使用ASAHIKLIN (注册商标) AK225 (旭玻璃公司制) 等氢氯氟烃、ASAHIKLIN (注册商标) AC2000 (旭玻璃公司制) 等氢氟烃等。

[0377] 作为上述溶剂(D),优选至少使用氟化胺系溶剂。另外,作为溶剂(D),优选使用2种以上的氟系溶剂,优选使用氟化胺系溶剂和氟化烃系溶剂(特别是氟化脂肪族烃系溶剂)。

[0378] 上述混合组合物(ca)中的上述有机硅化合物(A)的量相对于该组合物的整体100质量%,例如为0.05质量%以上,优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,另外,优选为1.0质量%以下,更优选为0.8质量%以下,进一步优选为0.6质量%以下。

[0379] 上述混合组合物(ca)中的上述有机硅化合物(B)的量相对于该组合物的整体100质量%,例如为0.01质量%以上,优选为0.03质量%以上,另外,优选为0.3质量%以下,更优选为0.2质量%以下。

[0380] 上述有机硅化合物(B)与上述有机硅化合物(A)的质量比优选为0.05以上,更优选为0.08以上,进一步优选为0.10以上,另外,优选为2.0以下,更优选为1.0以下,进一步优选为0.6以下。

[0381] 上述的有机硅化合物(A)和(B)的量可以在制备组合物时进行调整。上述有机硅化合物(A)和(B)的量可以由组合物的分析结果算出。

[0382] 另外,拒水层(r)形成用的上述混合组合物(ca)可以在不阻碍本发明的效果的范围混合硅烷醇缩合催化剂、抗氧化剂、防锈剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、防霉剂、抗菌剂、生物附着防止剂、除臭剂、颜料、阻燃剂、抗静电剂等各种添加剂。

[0383] 上述拒水层(r)的厚度例如为1~1000nm左右。

[0384] 本发明的层叠体优选层叠上述拒水层(r)之前的上述中间层(c)的算术平均高度 $Sa(c)$ 的绝对值与层叠上述中间层(c)之前的上述基材(s)的算术平均高度 $Sa(s)$ 的绝对值之比($Sa(c)$ 的绝对值/ $Sa(s)$ 的绝对值)小于100%。

[0385] 如上述专利文献1所公开的硬涂层通常表面粗糙度(本发明中,用算术平均高度来评价表面粗糙度)足够小,因此在硬涂层上层叠有其它层的情况下,上述其它层的表面粗糙度通常与层叠其它层之前的硬涂层的表面粗糙度同等或变大。因此,本发明的优选的方式中,层叠上述拒水层(r)之前的上述中间层(c)的算术平均高度 $Sa(c)$ 的绝对值与层叠上述层(c)之前的上述基材(s)的算术平均高度 $Sa(s)$ 的绝对值之比($Sa(c)$ 的绝对值/ $Sa(s)$ 的绝对值)小于100%是指本发明的基材(s)是表面粗糙度比专利文献1等中公开的硬涂层粗的基材,同时是在提高在表面粗糙度比硬涂层粗的基材上层叠有拒水层的层叠体的耐磨损性的方面优选的要件。

[0386] $Sa(c)$ 的绝对值/ $Sa(s)$ 绝对值优选为80%以下,更优选为60%以下,进一步优选为40%以下,特别优选为20%以下。 $Sa(c)$ 的绝对值/ $Sa(s)$ 绝对值的下限没有特别限定,例如可以为1%。

[0387] 在本发明的基材(s)如上所述是与硬涂层的算术平均高度的绝对值相比算术平均高度 $Sa(s)$ 的绝对值大的层的优选方式中,只要如上所述满足 $Sa(c)$ 的绝对值/ $Sa(s)$ 的绝对值小于100%这样的条件,就限定层叠上述层(c)之前的基材(s)的算术平均高度 $Sa(s)$ 的

绝对值,例如为 $0.01\mu\text{m}$ 以上。另外, $Sa(s)$ 的绝对值优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。层叠上述层(c)之前的基材(s)的算术平均高度 $Sa(s)$ 本身的值(并非绝对值)优选为负值,即优选具有凹部。应予说明,算术平均高度 Sa 依据ISO 25178而算出。

[0388] 按照后述的实施例中记载的方法评价本发明的层叠体时的水接触角(初始接触角)例如为 105° 以上,更优选为 110° 以上,另外,例如为 125° 以下。另外,进行后述的实施例中进行的耐磨损试验后的水接触角(耐磨损试验后接触角)相对于进行耐磨损试验之前的接触角优选为85%以上,更优选为90%以上,通常为110%以下。

[0389] 另外,按照后述的实施例中记载的方法评价本发明的层叠体时的滑落角为 25° 以下,优选为 20° 以下,更优选为 15° 以下,另外,例如为 2° 以上。另外,进行后述的实施例中进行的耐磨损试验后的滑落角相对于进行耐磨损试验之前的滑落角优选为200%以下,更优选为150%以下,另外,通常为15%以上。

[0390] 接下来,对本发明的层叠体的制造方法进行说明。

[0391] 制造本发明的层叠体的第1方法包括:(i)在上述具有防反射层的基材(s)的防反射层面涂布上述混合组合物(cc)的工序,(ii)在上述混合组合物(cc)的涂布面涂布上述混合组合物(ca)的工序,以及(iii)使上述混合组合物(cc)和上述混合组合物(ca)固化,由上述混合组合物(cc)的涂布层形成上述中间层(c),由上述混合组合物(ca)的涂布层来形成上述拒水层(r)的工序。

[0392] 作为涂布上述混合组合物(cc)的方法,可以利用公知的方法而进行,优选浸涂法。

[0393] 接下来,将拒水层(r)形成用的上述混合组合物(ca)涂布于上述混合组合物(cc)的涂布面,进行干燥,由此可以由上述混合组合物(cc)的涂布层形成上述中间层(c),由上述混合组合物(ca)的涂布层形成上述拒水层(r)。上述中间层(c)可以在上述混合组合物(cc)的涂布中形成,也可以在涂布后形成,还可以同时进行上述中间层(c)和上述拒水层(r)的形成。作为涂布上述拒水层(r)形成用的组合物的方法,例如可举出浸涂法、辊涂法、棒涂法、旋涂法、喷涂法、模涂法、凹版涂布法等。

[0394] 涂布拒水层(r)形成用的组合物后,可以通过在常温、大气中静置例如1小时以上(通常24小时以下)而制造本发明的层叠体。本发明中常温是指 $5\sim 60^\circ\text{C}$ 、优选 $15\sim 40^\circ\text{C}$ 的温度范围。在常温下静置时的湿度条件可以为50~90%RH。

[0395] 另外,制造本发明的层叠体的第2方法在上述具有防反射层的基材(s)的防反射层面蒸镀上述有机硅化合物(C)而形成层(c),在上述中间层(c)上涂布上述混合组合物(ca)并使其固化,由上述混合组合物(ca)的涂布层形成上述拒水层(r)。蒸镀上述有机硅化合物(C)而形成上述中间层(c)时,可以将上述有机硅化合物(C)单体蒸镀于基材(s),也可以将从上述有机硅化合物(C)与溶剂的混合组合物中除去溶剂而得到的固体物质(即上述有机硅化合物(C))蒸镀于基材(s)。涂布拒水层(r)形成用组合物后,只要与上述第1方法同样即可。

[0396] 优选预先在涂布上述组合物(cc)之前或蒸镀上述有机硅化合物(C)之前对上述基材(s)的防反射层实施亲水化处理。作为上述亲水化处理,可举出电晕处理、等离子体处理、紫外线处理、离子清洁处理等亲水化处理,更优选等离子体处理、离子清洁处理。通过进行等离子体处理等亲水化处理,能够在基材的表面形成OH基、COOH基等官能团,在基材表面形

成有这样的官能团时,特别是能够进一步提高上述中间层(c)与上述基材(s)的密合性。但是,将上述层叠体用于眼镜镜片时,优选不对基材(s)的防反射层进行亲水化处理而涂布上述混合组合物(cc)或蒸镀上述有机硅化合物(C)。因此,上述亲水化处理优选将层叠体在除眼镜镜片以外的用途中使用的情况下进行。

[0397] 本发明的层叠体优选可以在柔性显示装置中作为前面板使用,该前面板有时被称为窗膜。该柔性显示装置优选由柔性显示装置用层叠体和有机EL显示面板构成,相对于有机EL显示面板而在视认侧配置柔性显示装置用层叠体,构成为能够折弯。柔性显示装置用层叠体可以进一步含有偏振片(优选为圆偏振片)、触控传感器等,它们的层叠顺序是任意的,优选从视认侧起按照窗膜(即,本发明的层叠体)、偏振片、触控传感器的顺序或者窗膜、触控传感器、偏振片的顺序层叠。如果在比触控传感器更靠视认侧存在偏振片,则触控传感器的图案变得不易被视认,显示图像的视认性变得良好,因而优选。各个部件可以使用粘接剂、粘合剂等进行层叠。另外,柔性显示装置可以具备形成于上述窗膜、偏振片、触控传感器的任一层的至少一个面的遮光图案。

[0398] 本申请主张基于2019年4月26日提出申请的日本专利申请第2019-086595号的优先权的利益。2019年4月26日提出申请的日本专利申请第2019-086595号的说明书的全部内容作为参考被援引于本申请中。

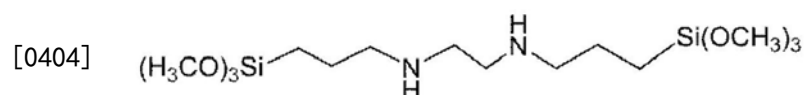
[0399] 实施例

[0400] 以下,举出实施例对本发明进行更具体的说明。本发明不受以下的实施例限制,当然也可以在可适于上述、后述的主旨的范围适当地加以变更而实施,它们均包含于本发明的技术范围内。

[0401] [实施例1-1]

[0402] 中间层(c)形成用溶液的制备

[0403] 将作为有机硅化合物(C)的下述式表示的日本特开2012-197330号公报中记载的N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷与氯丙基三甲氧基硅烷的反应物(商品名;X-12-5263HP,信越化学工业株式会社制)0.5质量%、作为溶剂(E)的异丙醇99.5质量%混合,将得到的溶液在室温下搅拌,得到中间层(c)形成用溶液。



[0405] 基材(s)的制备

[0406] 对玻璃基板(8cm×8cm,Corning公司制“EAGLE XG”)进行基于离子清洁的亲水化处理,提高真空蒸镀法在上述亲水化处理面形成厚度约0.4μm的由无机氧化物(二氧化硅和氧化锆)构成的多层膜防反射涂层(防反射层(ar)),得到形成有防反射层(ar)的玻璃基材作为基材(s)。然后,使用株式会社Aiden公司制浸涂机(型号DC4300)将上述基材(s)以浸液时间:10秒、提拉速度10mm/秒的条件浸渍于上述中间层(c)形成用溶液进行制膜。

[0407] 接下来,制备将作为有机硅化合物(A)的大金工业株式会社制的OPT00L(注册商标)UF503、作为有机硅化合物(B)的FAS13E(C₆F₁₃-C₂H₄-Si(OC₂H₅)₃,东京化成工业株式会社制)、作为溶剂(D)的FC-3283(C₉F₂₁N,Fluorinert,3M公司制)混合而成的溶液,在室温下搅拌规定的时间,得到拒水层(r)形成用溶液。这里,OPT00L(注册商标)UF503为具有全氟聚醚结构的1价基团和水解性基团分别键合于硅原子的有机硅化合物。拒水层(r)形成用溶液

中,将拒水层(r)形成用溶液整体设为100质量%时的有机硅化合物(A)的比例为0.425质量%,有机硅化合物(B)的比例为0.05质量%。使用株式会社Aiden公司制浸涂机(型号DC4300)将拒水层(r)形成用溶液以浸液时间:10秒、提拉速度10mm/秒的条件在中间层(c)形成用溶液的涂布面(上述基材的防反射涂层上的中间层(c)形成用溶液涂布面)进行制膜。其后,以50℃、80%RH进行30分钟湿热固化。

[0408] [实施例1-2~1-9]

[0409] 将有机硅化合物(C)的浓度、种类或溶剂(E)的种类如表1-1和表1-2所示进行变更,除此以外,与实施例1-1同样地得到层叠体。应予说明,表中,KBM-603为信越化学工业株式会社制的N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,FAS9E为 $C_4F_9-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ (东京化成工业株式会社制),FAS3M为 $CF_3-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$ (东京化成工业株式会社制)。另外,DSX为大金工业株式会社制的OPTOOL(注册商标)DSX,是具有全氟聚醚结构的1价基团和水解性基团分别键合于硅原子的有机硅化合物。

[0410] [比较例1-1]

[0411] 不形成中间层(c),在基材(s)直接形成拒水层(r),除此以外,与实施例1-1同样地得到依次层叠有基材(s)、拒水层(r)的层叠体。应予说明,比较例1-1中,由于未形成中间层(c),因此严格来说不存在本发明中特定的拒水层(r)形成前的层(c)。但是,本发明的优选方式中的层叠拒水层(r)之前的层(c)的算术平均高度在确定层叠拒水层(r)的面的算术平均高度方面具有意义,从层叠拒水层(r)的面的算术平均高度 S_a 的观点考虑时,比较例2-1中层叠拒水层(r)的面的算术平均高度 S_a 也可以称为即基材(s)的算术平均高度 S_a ,是与层(c)形成前的基材(s)的算术平均高度 S_a 相同的数值(即,算术平均高度的绝对值之比为100%)。

[0412] 通过下述的方法评价实施例和比较例中得到的层叠体。

[0413] (1-1) 初始接触角和初始滑落角

[0414] 在得到的层叠体的拒水层(r)上滴加1 μ L的水滴,使用接触角测定装置(协和界面科学公司制,DM700)通过 $\theta/2$ 法测定液量1 μ L的水的接触角。

[0415] 另外,在得到的层叠体的拒水层(r)上滴加20 μ L的水滴,使用上述接触角测定装置(协和界面科学公司制,DM700)通过滑落法(解析方法:切线法,倾斜方法:连续倾斜,滑落检测:滑落后,移动判定:前进角,滑落判定距离:5dot)测定水的滑落角。

[0416] (1-2) 耐磨损性试验后的接触角和滑落角

[0417] 将重叠16张的日本制纸CRECIA公司制KimWipe Wiper S-200安装于15mm见方的弹性体(厚度1mm的丙烯酸板)对得到的层叠体的拒水层(r)施加200g的负荷,以30mm行程、70r/分钟(1分钟来回70次)进行20000次耐磨损,在磨损位置的大致中央部,与上述(1-1)同样地测定耐磨损试验后的滑落角。

[0418] 另外,在耐磨损试验后的拒水层(r)上滴加1 μ L的水滴,使用接触角测量测定装置(协和界面科学公司制,DM700)通过 $\theta/2$ 法测定液量1 μ L的水的接触角。

[0419] (1-3) 表面反射率

[0420] 使用柯尼卡美能达制测色计(CM-3700A,光源:D65),通过JIS Z8701的2度视场(C光源)求出在层叠体的拒水层(r)侧表面测定的入射角12°和反射角12°时的波长530nm的光谱反射率。从该值减去表面反射损耗4.2%和背面反射损耗4.2%而算出反射率。应予说明,

在基材(s)的防反射层面与上述同样地测定的表面反射率均为1.7%。

[0421] (1-4) 基于XPS的拒水层(r)侧表面的氟量和氮量的测定

[0422] 使用日本电子公司制的JFS-9010型,以激发X射线:MgK α 、X射线输出110W、光电子飞离角45°、穿过能量50eV进行在拒水层(r)侧表面测定的氟量(F1s)、氮量的测定。

[0423] (1-5) 动摩擦系数

[0424] 利用新东科学株式会社制的摩擦齿轮(表面性测定仪TYPE:38)的恒定负荷测定,使用人工皮革,测定条件为下述条件,测定拒水层(r)侧表面的动摩擦系数。另外,还测定在与上述(1-2)中记载的条件相同的条件下进行耐磨损性试验后的动摩擦系数。

[0425] 负荷转换机:1.442mV/V

[0426] 负荷:1000g

[0427] 移动距离:20mm

[0428] 移动速度:600mm/min

[0429] 取样个数:210

[0430] (1-6) 算术平均高度Sa的测定

[0431] 使用奥林巴斯公司制的激光显微镜LEXT OSL4000以放大倍率100倍对中间层(c)形成前的基材(s)、拒水层(r)形成前的层(c)的表面进行观察。算术平均高度Sa依据ISO25178进行评价。算术平均高度Sa为N=3的平均值。将中间层(c)形成前的基材(s)的算术平均高度设为Sa(s),将层(r)形成前的中间层(c)的算术平均高度设为Sa(c)。

[0432] 将实施例1-1~1-9和比较例1-1的结果示于表1-1、表1-2。

[0433] [表1-1]

[0434]

		实施例1-1	实施例1-2	实施例1-3	实施例1-4	实施例1-5
拒水层 (r)	有机硅 化合物(A)	UF503 0.425%	UF503 0.425%	UF503 0.425%	UF503 0.425%	UF503 0.425%
	有机硅 化合物(B)	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%
	溶剂(D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
中间层 (c)	有机硅 化合物(C)	X-12 -5263HP 0.50%	X-12 -5263HP 0.25%	X-12 -5263HP 0.25%	KBM-603 0.25%	KBM-603 0.25%
	溶剂(E)	异丙醇	甲乙酮	己烷	异丙醇	丙酮
XPS F量(原子%)		50.21	48.97	49.27	52.14	55.24
XPS N量(原子%)		2.87	2.68	3.18	1.65	1.85
初始接触角(°)		113.0	113.6	113.4	114.3	114.4
初始滑落角(°)		17.0	12.0	12.0	16.0	11.0
纸张耐磨损试验后 接触角(°)		118.2	117.9	118.0	114.6	114.6
纸张耐磨损试验后 滑落角(°)		3.0	4.0	4.0	7.0	13.0
反射率(%) 530nm		2.52	1.81	1.56	2.07	1.81
动摩擦系数		0.25	0.27	0.23	0.28	0.22
纸张耐磨损后 动摩擦系数		0.18	0.25	0.21	0.29	0.25
耐磨损试验后接触角/ 初始接触角(%)		104.6	103.8	104.1	100.3	100.2
耐磨损试验后滑落角/ 初始滑落角(%)		17.6	33.3	33.3	43.8	118.2
层(c)形成前基材(s) Sa(s)(μm) (绝对值)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
层(r)形成前层(c) Sa(c)(μm) (绝对值)		0.005	0.047	0.041	0.007	0.039
Sa(c)绝对值/ Sa(s)绝对值(%)		7.14	67.14	58.57	10.00	55.71

[0435] [表1-2]

[0436]

		实施例1-6	实施例1-7	实施例1-8	实施例1-9	比较例1-1
拒水层 (r)	有机硅化合物(A)	UF503	UF503	UF503	DSX	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%	0.425%	0.425%
	有机硅化合物(B)	FAS13E	FAS9E	FAS3M	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	溶剂(D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
中间层 (c)	有机硅化合物(C)	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	-
		0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	-
	溶剂(E)	乙酸丁酯	乙酸丁酯	乙酸丁酯	乙酸丁酯	-
XPS F量(原子%)		49.37	50.31	50.11	48.22	46.02
XPS N量(原子%)		3.09	3.02	3.05	2.98	0.12
初始接触角(°)		118.2	113.5	114.7	109.1	114.3
初始滑落角(°)		8.0	7.0	9.0	7.0	15.0
纸张耐磨损试验后接触角(°)		118.9	118.9	118.6	106.5	91.1
纸张耐磨损试验后滑落角(°)		4.0	5.0	5.0	46.0	67.2
反射率(%) 530nm		1.94	1.92	1.90	2.01	1.55
动摩擦系数		0.22	0.23	0.24	0.28	0.32
纸张耐磨损后动摩擦系数		0.21	0.22	0.22	0.31	0.44
耐磨损试验后接触角/初始接触角(%)		100.6	104.8	103.4	97.6	79.7
耐磨损试验后滑落角/初始滑落角(%)		50.0	71.4	55.6	657.1	448.0
层(c)形成前基材(s) Sa(s)(μm) (绝对值)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
层(r)形成前层(c) Sa(c)(μm) (绝对值)		0.027	0.027	0.027	0.027	-
Sa(c)绝对值/ Sa(s)绝对值(%)		38.57	38.57	38.57	38.57	-

[0437] [实施例2-1]

[0438] 中间层(c)形成用溶液的制备

[0439] 将作为有机硅化合物(C)的与上述实施例1-1中使用的化合物相同的N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷与氯丙基三甲氧基硅烷的反应物(商品名;X-12-5263HP,信越化学工业株式会社制)0.25质量%、作为溶剂(E)的己烷99.75质量%混合而得的溶液在室温下搅拌,得到层(c)形成用溶液。

[0440] 基材(s)的制备

[0441] 另外,通过浸渍法将涂液涂布于Nikon-Essilor公司制的NL3-SP(尺寸75mmφ,中心厚1.1mm)的表面,进行加热固化,依次层叠厚度约1μm的氨基甲酸酯系耐冲击性提高涂层(底漆层)和厚度约2μm的有机硅系耐擦伤性提高硬涂层。接下来,通过真空蒸镀法,在上述有机硅系耐擦伤性提高硬涂层(硬涂层)上形成厚度约0.4μm的由无机氧化物(二氧化硅和氧化锆)构成的多层膜防反射涂层(防反射层(ar)),得到塑料眼镜镜片作为基材(s)。然

后,使用株式会社Aiden公司制的浸涂机(型号DC4300)将上述基材(s)以浸液时间:10秒、提拉速度10mm/秒的条件浸渍于上述中间层(c)形成用溶液进行制膜。

[0442] 接下来,制备将作为有机硅化合物(A)的大金工业株式会社制的OPT00L(注册商标)UF503、作为有机硅化合物(B)的FAS13E($C_6F_{13}-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$,东京化成工业株式会社制)、作为溶剂(D)的FC-3283($C_9F_{21}N$,Fluorinert,3M公司制)混合而成的溶液,在室温下搅拌规定时间,得到拒水层(r)形成用溶液。对于拒水层(r)形成用溶液,将拒水层(r)形成用溶液整体设为100质量%时的有机硅化合物(A)的比例为0.425质量%,有机硅化合物(B)的比例为0.05质量%。使用株式会社Aiden公司制的浸涂机(型号DC4300)将拒水层(r)形成用溶液以浸液时间:10秒、提拉速度10mm/秒的条件在中间层(c)形成用溶液的涂布面(上述基材的防反射涂层上的中间层(c)形成用溶液涂布面)进行制膜。其后,以50℃80%RH进行30分钟湿热固化。

[0443] [实施例2-2]

[0444] 将中间层(c)形成用溶液的溶剂(E)从己烷变更为乙酸丁酯,除此以外,与实施例2-1同样地得到层叠体。

[0445] [比较例2-1]

[0446] 不形成层(c)而在基材(s)上直接形成拒水层(r),除此以外,与实施例2-1同样地得到依次层叠有基材(s)、拒水层(r)的层叠体。应予说明,比较例2-1中,未形成层(c),因此严格来说并不存在本发明中特定的拒水层(r)形成前的中间层(c)。但是,本发明的优选方式中的层叠拒水层(r)之前的层(c)的算术平均高度在确定层叠拒水层(r)的面的算术平均高度方面具有意义,从层叠拒水层(r)的面的算术平均高度Sa的观点考虑时,比较例2-1中,层叠拒水层(r)的面的算术平均高度Sa也可以称为即基材(s)的算术平均高度Sa,是与中间层(c)形成前的基材(s)的算术平均高度Sa相同的数值(即,算术平均高度的绝对值之比为100%)。

[0447] 通过下述的方法评价实施例2-1、2-2和比较例2-1。

[0448] (2-1) 初始接触角和初始滑落角

[0449] 在得到的层叠体的拒水层(r)上滴加1 μ L的水滴,使用接触角测定装置(协和界面科学公司制,DM-500/DM-SA)通过液滴法(解析方法:椭圆拟合法)测定水的接触角。

[0450] 在得到的层叠体的拒水层(r)上滴加20 μ L的水滴,使用上述接触角测定装置(协和界面科学公司制,DM-500/DM-SA)通过滑落法(解析方法:真圆拟合法,倾斜方法:连续倾斜,滑落检测:滑落前,移动判定:前进和后退,滑落判定距离:10dot)测定水的滑落角。

[0451] (2-2) 耐磨损性试验后的接触角和滑落角

[0452] 将重叠16张的日本制纸CRECIA公司制KimWipe Wiper S-200安装于15mm见方的弹性体(Maped公式(法国)制塑料橡皮擦型号1156SMTR00),对得到的层叠体的拒水层(r)施加200g的负荷,以30mm行程、90r/分钟(1分钟来回90次)进行擦拭20000次的耐磨损试验,与上述(2-1)同样地测定耐磨损试验后的滑落角。

[0453] 另外,在耐磨损试验后的拒水层(r)上滴加1 μ L的水滴,使用接触角测定装置(协和界面科学公司制,DM-500/DM-SA)通过液滴法(解析方法:椭圆拟合法)测定水的接触角。

[0454] (2-3) 表面反射率

[0455] 利用奥林巴斯公司制的镜片反射率测定仪(型号:USPM-RU,光源:卤素灯)在使用

10倍物镜下测定层叠体的拒水层(r)表面的反射率,求出以D65光源、 10° 视场换算的波长530nm时的光谱反射率。应予说明,与上述同样地测定的基材(s)的防反射层面的表面反射率均为1.07%。

[0456] (2-4) 基于XPS的拒水层(r)侧表面的氟量和氮量的测定

[0457] 使用日本电子公司制的JFS-9010型,以激发X射线:MgK α 、X射线输出110W、光电子飞离角 45° 、穿过能量50eV进行在拒水层(r)侧表面测定的氟量(F1s)、氮量的测定。

[0458] (2-5) 动摩擦系数

[0459] 使用新东科学株式会社制的摩擦齿轮(表面性测定仪TYPE:38)的一定负荷测定,使用人工皮革,测定条件为下述条件,测定拒水层(r)侧表面的动摩擦系数。另外,还测定在与上述(2-2)中记载的条件相同的条件下进行耐磨损性试验后的动摩擦系数。

[0460] 负荷转换机:1.442mV/V

[0461] 负荷:1000g

[0462] 移动距离:20mm

[0463] 移动速度:600mm/min

[0464] 取样个数:210

[0465] (2-6) 算术平均高度Sa的测定

[0466] 算术平均高度Sa通过与评价上述实施例1-1~1-6和比较例1-1的方法相同的方法进行测定。

[0467] 将实施例2-1、2-2、比较例2-1的结果示于表2。

[0468] [表2]

[0469]

		实施例2-1	实施例 2-2	比较例 2-1
拒水层 (r)	有机硅 化合物 (A)	UF503	UF503	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%
	有机硅 化合物 (B)	FAS13E	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%
	溶剂(D)	FC3283	FC3283	FC3283
中间层 (c)	有机硅 化合物 (C)	X-12-5263HP	X-12-5263HP	-
		0.25%	0.25%	-
	溶剂 (E)	己烷	乙酸丁酯	-
XPS F量(原子%)		55.31	47.82	49.39
XPS N量(原子%)		2.21	3.31	0.31
初始接触角 (°)		117.1	120.3	115.2
初始滑落角 (°)		8.3	3.0	13.7
纸张耐磨损试验后 接触角 (°)		120.8	120.7	90.0
纸张耐磨损试验后 滑落角 (°)		7.0	2.0	62.3
反射率 (%) 530nm		1.19	1.49	1.20
动摩擦系数		0.23	0.2	0.37
纸张耐磨损后 动摩擦系数		0.23	0.21	0.98
层 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (绝对值)		0.224	0.224	0.224
层 (r) 形成前层 (c) Sa (c) (μm) (绝对值)		0.046	0.042	-
Sa(c) 绝对值/ Sa (s) 绝对值(%)		20.54	18.75	-
耐磨损试验后接触角/ 初始接触角 (%)		103.2	100.3	78.1
耐磨损试验后滑落角/ 初始滑落角 (%)		84.3	66.7	454.7

[0470] 另外,根据表1,实施例1-1~1-6中,耐磨损性试验后的接触角和滑落角良好,耐磨损性优异,作为本发明的优选要件的Sa(c)的绝对值/Sa(s)的绝对值小于100%。另一方面,未设置中间层(c)的比较例1-1中,耐磨损性试验后的接触角和滑落角大幅劣化,结果,耐磨损性差。

[0471] 根据表2,实施例2-1~2-2中,耐磨损性试验后的接触角和滑落角良好,耐磨损性优异,作为本发明的优选要件的Sa(c)的绝对值/Sa(s)的绝对值小于100%。另一方面,未设置中间层(c)的比较例2-1中,耐磨损性试验后的接触角和滑落角大幅劣化,结果,耐磨

损性差。

[0472] 产业上的可利用性

[0473] 本发明的层叠体可以优选成膜于触摸面板显示器等显示装置、光学元件、半导体元件、建筑材料、纳米压印技术、太阳能电池、汽车、建筑物的窗玻璃、炊具等金属制品、餐具等陶瓷制品、塑料制的汽车部件等，在产业上是有用的。另外，还优选用于厨房、浴室、盥洗台、镜、卫生间周边的各部件的物品、护目镜、眼镜镜片等。