



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I760576 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：107139158

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 05 日

(51)Int. Cl. : B32B27/08 (2006.01)

B32B33/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/07 日本

2017-214812

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

日本

(72)發明人：伊藤友宏 ITO, TOMOHIRO (JP)；島崎泰治 SHIMAZAKI, YASU HARU (JP)；上原滿 UEHARA, MICHIRU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201623565A

JP 2005-46767A

JP 2012-193257A

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 53 頁

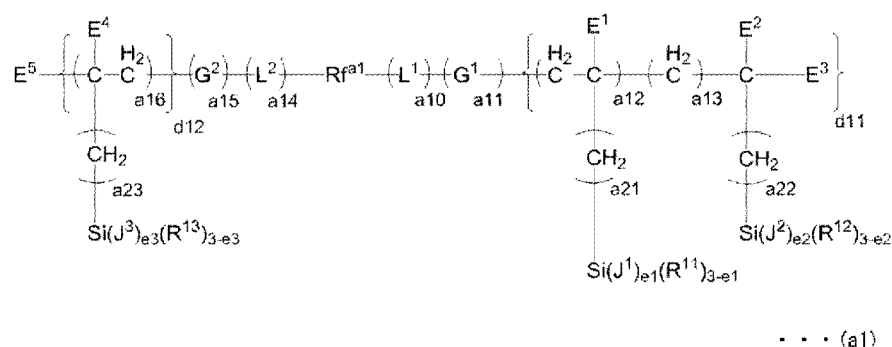
(54)名稱

積層體及其製造方法

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種將由包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物形成的層經由其他層與基材積層而成的積層體，所述積層體耐化學品性優異。本發明為一種積層體，將斥水層(r)與樹脂基材層(s)經由由包含具有鍵結有水解性基的矽原子並具有胺基或胺骨架的有機矽化合物(C)的組成物形成的層(c)積層而成，其中所述斥水層(r)是由包含由下述式(a1)表示的有機矽化合物(A)的組成物而形成的層。

特徵化學式：



I760576

【發明摘要】

【中文發明名稱】積層體及其製造方法

【中文】

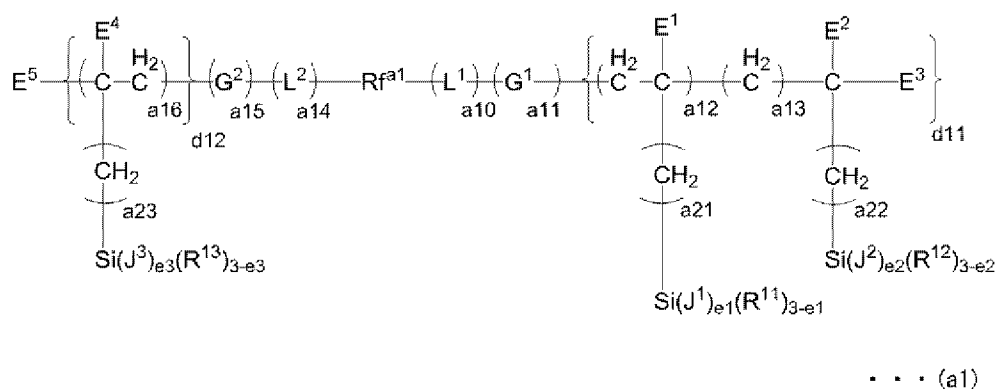
本發明的目的在於提供一種將由包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物形成的層經由其他層與基材積層而成的積層體，所述積層體耐化學品性優異。本發明為一種積層體，將斥水層（r）與樹脂基材層（s）經由由包含具有鍵結有水解性基的矽原子並具有胺基或胺骨架的有機矽化合物（C）的組成物形成的層（c）積層而成，其中所述斥水層（r）是由包含由下述式（a1）表示的有機矽化合物（A）的組成物而形成的層。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 積層體及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種積層體。

【先前技術】

【0002】 藉由包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物而形成的皮膜，其表面自由能量非常小，所以於觸控面板顯示器等顯示裝置、光學元件、半導體元件、建築材料、汽車或建築物的窗玻璃等各種領域中作為防污塗佈層（coating）或斥水斥油塗佈層等來使用。

【0003】 於將包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物塗佈於基材時，有時於對基材預先形成有底塗層等其他層之後，塗佈所述組成物來形成防污塗佈層或斥水斥油塗佈層。

【0004】 例如，於專利文獻 1 中揭示了一種於基材的至少一個面上依次積層有硬塗（hard coat）層（X）、底塗層（Y）及表面層（Z）的硬塗膜（hard coat film），其中，所述表面層（Z）具有 110° 以上的水接觸角。並記載有為了形成所述表面層（Z），較佳為使用具有聚全氟聚醚鏈的氟系化合物，另外，為了形成底塗層（Y），較佳為 3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷化合物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2015-120253 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 於將由包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物而形成的皮膜經由其他層與基材積層的情況下，根據用途而存在暴露於醇等化學品的情況，於所述情況下，要求於暴露於化學品後亦可維持良好的性能（斥水性等）（以下，稱為耐化學品性）。

【0007】 因此，本發明的目的在於提供一種將由包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物形成的層經由其他層而與基材積層而成的積層體，所述積層體耐化學品性優異。

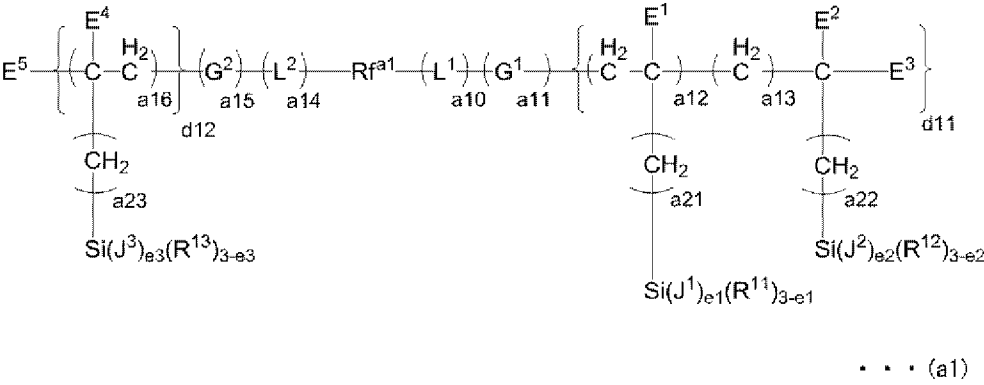
[解決課題之手段]

【0008】 達成所述課題的本發明如下。

【0009】 [1]一種積層體，將斥水層（r）與樹脂基材層（s）經由由包含具有鍵結有水解性基的矽原子並具有胺基或胺骨架的有機矽化合物（C）的組成物形成的層（c）積層而成，所述積層體的特徵在於，

所述斥水層（r）是由包含由下述式（a1）表示的有機矽化合物（A）的組成物而形成的層：

[化 1]



所述式（a1）中，

Rf^{a1} 是兩端為氧原子的二價全氟聚醚結構，

R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{11} 的情況下，多個 R^{11} 可分別不同，於存在多個 R^{12} 的情況下，多個 R^{12} 可分別不同，於存在多個 R^{13} 的情況下，多個 R^{13} 可分別不同，

E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 及 E^5 分別獨立地為氫原子或氟原子，於存在多個 E^1 的情況下，多個 E^1 可分別不同，於存在多個 E^2 的情況下，多個 E^2 可分別不同，於存在多個 E^3 的情況下，多個 E^3 可分別不同，於存在多個 E^4 的情況下，多個 E^4 可分別不同，

G^1 及 G^2 分別獨立地為具有矽氧烷鍵的 2 價～10 價的有機矽氧烷基，

J^1 、 J^2 及 J^3 分別獨立地為水解性基或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ ， $e6$ 為 1～5， R^{14} 為甲基或乙基，於存在多個 J^1 的情況下，多個 J^1 可分別不同，於存在多個 J^2 的情況下，多個 J^2 可分別不同，於存在多個 J^3 的情況下，多個 J^3 可分別不同，

L^1 及 L^2 分別獨立地為可包含氧原子、氮原子、氟原子的碳數 1~12 的 2 價連結基，於存在多個 L^1 的情況下，多個 L^1 可分別不同，於存在多個 L^2 的情況下，多個 L^2 可分別不同，

d11 為 1~9，

d12 為 0~9，

a10 及 a14 分別獨立地為 0~10，

a11 及 a15 分別獨立地為 0 或 1，

a12 及 a16 分別獨立地為 0~9，

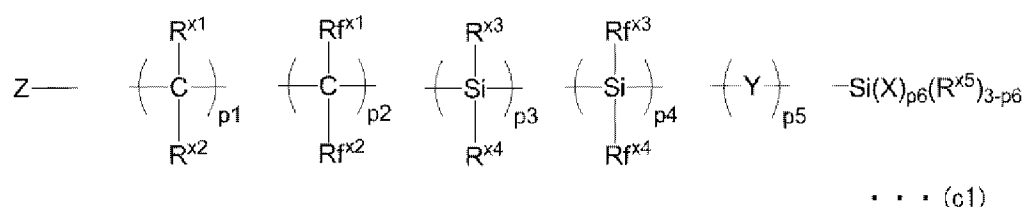
a13 為 0 或 1，

a21、a22 及 a23 分別獨立地為 0~2，

e1、e2 及 e3 分別獨立地為 1~3。

【0010】 [2]如所述[1]所記載的積層體，其中所述有機矽化合物 (C) 為由下述式 (c1) 表示的有機矽化合物或由下述式 (c10) 表示的有機矽化合物：

[化 2]



所述式 (c1) 中，

R^{x1} 、 R^{x2} 、 R^{x3} 、 R^{x4} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，

於存在多個 R^{x1} 的情況下，多個 R^{x1} 可分別不同，於存在多個 R^{x2} 的情況下，多個 R^{x2} 可分別不同，於存在多個 R^{x3} 的情況下，多個 R^{x3} 可分別不同，於存在多個 R^{x4} 的情況下，多個 R^{x4} 可分別不同，

Rf^{x1} 、 Rf^{x2} 、 Rf^{x3} 、 Rf^{x4} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{x1} 的情況下，多個 Rf^{x1} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x2} 的情況下，多個 Rf^{x2} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x3} 的情況下，多個 Rf^{x3} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x4} 的情況下，多個 Rf^{x4} 可分別不同，

R^{x5} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x5} 的情況下，多個 R^{x5} 可分別不同，

X 為水解性基，於存在多個 X 的情況下，多個 X 可分別不同，

Y 為-NH-、或-S-，於存在多個 Y 的情況下，多個 Y 可分別不同，

Z 為乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、胺基、異氰酸酯基、異氰脲酸酯基、環氧基、醯脲基或巰基，

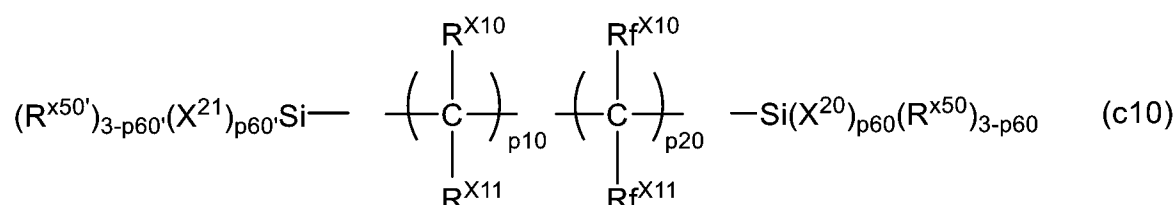
p1 為 1~20 的整數，p2、p3、p4 分別獨立地為 0~10 的整數，p5 為 1~10 的整數，

p6 為 1~3 的整數，

關於 Z-、 $-\text{Si}(\text{X})_{p6}(\text{R}^{x5})_{3-p6}$ 、p1 個 $-\{\text{C}(\text{R}^{x1})(\text{R}^{x2})\}-$ 、p2 個 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{x1})(\text{Rf}^{x2})\}-$ 、p3 個 $-\{\text{Si}(\text{R}^{x3})(\text{R}^{x4})\}-$ 、p4 個 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{x3})(\text{Rf}^{x4})\}-$ 、p5 個-Y-，只要 Z-及 $-\text{Si}(\text{X})_{p6}(\text{R}^{x5})_{3-p6}$ 為末端且-O-與-O-不連結，則

可以任意的順序排列鍵結，並含有至少一個的胺基及-NH-中的任一者；

[化 3]



所述式 (c10) 中，

R^{x10} 及 R^{x11} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x10} 的情況下，多個 R^{x10} 可分別不同，於存在多個 R^{x11} 的情況下，多個 R^{x11} 可分別不同，

Rf^{x10} 及 Rf^{x11} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{x10} 的情況下，多個 Rf^{x10} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x11} 的情況下，多個 Rf^{x11} 可分別不同，

R^{x50} 及 $R^{x50'}$ 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x50} 及 $R^{x50'}$ 的情況下，多個 R^{x50} 及 $R^{x50'}$ 可分別不同，

X^{20} 及 X^{21} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{20} 及 X^{21} 的情況下，多個 X^{20} 及 X^{21} 可分別不同，

$p10$ 分別獨立地為 1~30 的整數， $p20$ 分別獨立地為 0~30 的整數，附有 $p10$ 或 $p20$ 且以括號括起來的重覆單元的至少一個

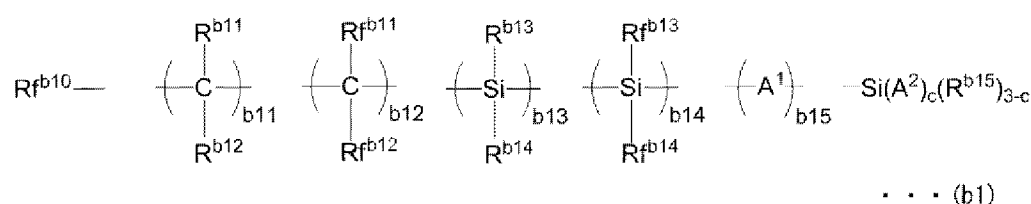
被取代為胺骨架- NR^{100} -，所述胺骨架中的 R^{100} 為氫原子或烷基，

p_{60} 及 $p_{60'}$ 分別獨立地為 1~3 的整數，

關於 p_{10} 個 $-\{\text{C}(\text{R}^{x10})(\text{R}^{x11})\}-$ 、 p_{20} 個 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{x10})(\text{Rf}^{x11})\}-$ ，無需使 p_{10} 個或 p_{20} 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為 $-\text{Si}(\text{X}^{20})_{p_{60}}(\text{R}^{x50})_{3-p_{60}}$ 及 $-\text{Si}(\text{X}^{21})_{p_{60'}}(\text{R}^{x50'})_{3-p_{60'}}$ 。

【0011】 [3]如所述[1]或[2]所記載的積層體，其中所述斥水層(r)為由包含由上述式(a1)表示的有機矽化合物(A)及由下述式(b1)表示的有機矽化合物(B)的組成物形成的層：

[化 4]



所述式(b1)中，

Rf^{b10} 為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，

R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 及 R^{b14} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{b11} 的情況下，多個 R^{b11} 可分別不同，於存在多個 R^{b12} 的情況下，多個 R^{b12} 可分別不同，於存在多個 R^{b13} 的情況下，多個 R^{b13} 可分別不同，於存在多個 R^{b14} 的情況下，多個 R^{b14} 可分別不同，

Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 及 Rf^{b14} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{b11} 的情況下，多個 Rf^{b11} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b12} 的情況下，多個 Rf^{b12} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b13} 的情況下，多個 Rf^{b13} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b14} 的情況下，多個 Rf^{b14} 可分別不同，

R^{b15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{b15} 的情況下，多個 R^{b15} 可分別不同，

A^1 為 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 或 $-C(=O)NR-$ ，所述 R 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 1~4 的含氟烷基，於存在多個 A^1 的情況下，多個 A^1 可分別不同，

A^2 為水解性基，於存在多個 A^2 的情況下，多個 A^2 可分別不同，

$b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 及 $b15$ 分別獨立地為 0~100 的整數，

c 為 1~3 的整數，

關於 $Rf^{b10}-$ 、 $-\text{Si}(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 個 $-\{C(R^{b11})(R^{b12})\}-$ 、 $b12$ 個 $-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}-$ 、 $b13$ 個 $-\{\text{Si}(R^{b13})(R^{b14})\}-$ 、 $b14$ 個 $-\{\text{Si}(Rf^{b13})(Rf^{b14})\}-$ 、 $b15$ 個 $-A^1-$ ，只要 $Rf^{b10}-$ 、 $-\text{Si}(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 為末端，未形成全氟聚醚結構，且 $-O-$ 與 $-O-$ 或 $-F$ 不連結，則可以任意的順序排列鍵結。

【0012】 [4]如所述[2]所記載的積層體，其中由所述式（c1）表示的有機矽化合物（C）由下述式（c2）表示：

[化 5]



所述式 (c2) 中，

X^1 為甲氧基或乙氧基，於存在多個 X^1 的情況下，多個 X^1 可分別不同，

Y^1 為 $-NH-$ ，

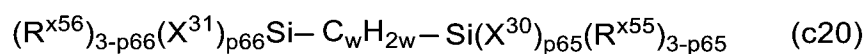
Z^1 為胺基或巰基，

R^{x51} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x51} 的情況下，多個 R^{x51} 可分別不同，

$p61$ 為 1~3 的整數， q 為 2~5 的整數， r 為 0~5 的整數。

【0013】 [5]如所述[2]所記載的積層體，其中由所述式 (c10) 表示的有機矽化合物 (C) 由下述式 (c20) 表示：

[化 6]



所述式 (c20) 中，

X^{30} 及 X^{31} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{30} 及 X^{31} 的情況下，多個 X^{30} 及 X^{31} 可分別不同，

R^{x55} 及 R^{x56} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x55} 及 R^{x56} 的情況下，多個 R^{x55} 及 R^{x56} 可分別不同，

關於 $-C_wH_{2w}-$ ，其一部分的亞甲基的至少一個被取代為胺骨架 $-NR^{100}-$ ， R^{100} 為氫原子或烷基，

w 為 1~30 的整數（其中，被取代為胺骨架的亞甲基的數量除外），

$p65$ 及 $p66$ 分別獨立地為 1~3 的整數。

【0014】 [6]如所述[1]~[5]中任一項所記載的積層體，其中所述樹脂基材層（s）為丙烯酸樹脂系硬塗層。

【0015】 [7]一種積層體的製造方法，其是如所述[1]~[6]中任一項所記載的積層體的製造方法，所述積層體的製造方法的特徵在於，包括：

對所述樹脂基材層（s）塗佈包含所述有機矽化合物（C）的組成物以形成層（c）的步驟；以及

對所述層（c）塗佈包含所述有機矽化合物（A）的組成物並於常溫下使所述組成物硬化，以形成斥水層（r）的步驟。

【0016】 [8]如所述[7]所記載的積層體的製造方法，其中於所述形成斥水層（r）的步驟中，包含所述有機矽化合物（A）的組成物進而包含所述有機矽化合物（B）。

【0017】 [9]如所述[7]或[8]所記載的積層體的製造方法，其中對所述樹脂基材層（s）實施電漿處理，並對所述電漿處理的面塗佈包含所述有機矽化合物（C）的組成物。

[發明的效果]

【0018】 於本發明的積層體中，將由包含具有全氟聚醚結構的規

定的有機矽化合物(A)的組成物形成的斥水層經由由包含規定的有機矽化合物(C)的組成物形成的層與基材積層，所以可實現良好的耐化學品性。

【圖式簡單說明】

無

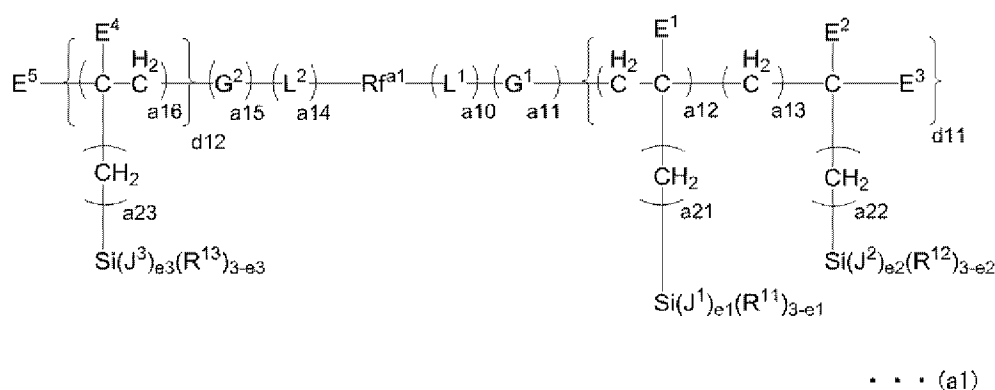
【實施方式】

【0019】 本發明的積層體中，經由由包含規定的有機矽化合物(C)的組成物形成的層(c)而積層有斥水層(r)及樹脂基材層(s)。以下，對斥水層(r)、層(c)及樹脂基材層(s)依次進行說明。

【0020】 1.斥水層(r)

斥水層(r)是由包括由下述式(a1)表示的有機矽化合物(A)的組成物形成的層，即具有源自有機矽化合物(A)的結構。如後所述，有機矽化合物(A)具有水解性基，而因水解而產生的有機矽化合物(A)的-SiOH 基彼此進行脫水縮合，所以斥水層(r)通常具有源自有機矽化合物(A)的縮合結構。

【0021】 [化 7]



【0022】 所述式 (a1) 中，

Rf^{a1} 是兩端為氧原子的二價全氟聚醚結構，

R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地（即， R^{11} 與 R^{12} 與 R^{13} 可相同，亦可彼此不同）為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{11} 的情況下，多個 R^{11} 可分別不同，於存在多個 R^{12} 的情況下，多個 R^{12} 可分別不同，於存在多個 R^{13} 的情況下，多個 R^{13} 可分別不同，

E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 及 E^5 分別獨立地為氫原子或氟原子，於存在多個 E^1 的情況下，多個 E^1 可分別不同，於存在多個 E^2 的情況下，多個 E^2 可分別不同，於存在多個 E^3 的情況下，多個 E^3 可分別不同，於存在多個 E^4 的情況下，多個 E^4 可分別不同，

G^1 及 G^2 分別獨立地為具有矽氧烷鍵的 2 價~10 價的有機矽氧烷基，

J^1 、 J^2 及 J^3 分別獨立地為水解性基或 $-(\text{CH}_2)_{e6}-\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$ ， $e6$ 為 1~5， R^{14} 為甲基或乙基，於存在多個 J^1 的情況下，多個 J^1 可分別不同，於存在多個 J^2 的情況下，多個 J^2 可分別不同，於存在多個 J^3 的情況下，多個 J^3 可分別不同，

L^1 及 L^2 分別獨立地為可包含氧原子、氮原子、氟原子的碳數 1~12 的 2 價連結基，於存在多個 L^1 的情況下，多個 L^1 可分別不同，於存在多個 L^2 的情況下，多個 L^2 可分別不同，

d11 為 1~9，

d12 為 0~9，

a10 及 a14 分別獨立地為 0~10，

a11 及 a15 分別獨立地為 0 或 1，

a12 及 a16 分別獨立地為 0~9，

a13 為 0 或 1，

a21、a22 及 a23 分別獨立地為 0~2，

e1、e2 及 e3 分別獨立地為 1~3。

【0023】 有機矽化合物 (A) 如所述式 (a1) 所示，具有由 Rf^{a1} 表示的全氟聚醚結構，並且具有至少一個由 J^2 表示的水解性基或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ (其中， R^{14} 為甲基或乙基)。全氟聚醚結構是聚氧伸烷基 (polyoxyalkylene) 的全部的氫原子被取代為氟原子的結構，亦可稱為全氟氧伸烷基 (perfluorooxyalkylene)，可對所獲得的皮膜賦予斥水性。另外，是如下化合物：藉由 J^2 ，有機矽化合物 (A) 彼此或與其他單量體一起利用聚合反應 (尤其是縮聚反應 (polycondensation reaction)) 進行鍵結，而可成為所獲得的皮膜的基質 (matrix)。

【0024】 Rf^{a1} 較佳為 $-O-(CF_2CF_2O)_{e4}-$ 、或 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 。
e4、e5 均為 15~80。

【0025】 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 較佳為分別獨立地為碳數 1~10 的烷基。

【0026】 L^1 及 L^2 較佳為分別獨立地為包含氟原子的碳數 1~5 的 2 價連結基。

【0027】 G^1 及 G^2 較佳為分別獨立地為具有矽氧烷鍵的 2 價~5 價的有機矽氧烷基。

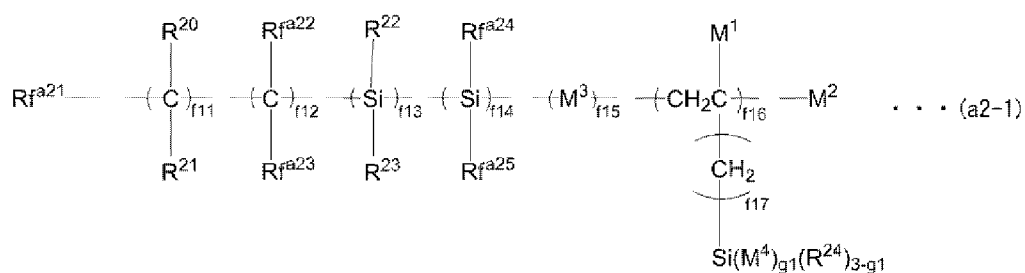
【0028】 J^1 、 J^2 及 J^3 較佳為分別獨立地為甲氧基、乙氧基或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 。

【0029】 a_{10} 較佳為 0~5 (更佳為 0~3)， a_{11} 較佳為 0， a_{12} 較佳為 0~7 (更佳為 0~5)， a_{14} 較佳為 1~6 (更佳為 1~3)， a_{15} 較佳為 0， a_{16} 較佳為 0~6， $a_{21} \sim a_{23}$ 較佳為均為 0 或 1 (更佳為均為 0)， d_{11} 較佳為 1~5 (更佳為 1~3)， d_{12} 較佳為 0~3 (更佳為 0 或 1)， $e_1 \sim e_3$ 較佳為均為 3。另外， a_{13} 較佳為 1。

【0030】 作為化合物 (A)，較佳為使用如下化合物：所述式 (a1) 的 Rf^{a1} 為 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ ， e_5 為 35~50， L^1 及 L^2 均為碳數 1~3 的全氟伸烷基， E^1 、 E^2 及 E^3 均為氫原子， E^4 及 E^5 為氫原子或氟原子， J^1 、 J^2 及 J^3 均為甲氧基或乙氧基 (尤其是甲氧基)， a_{10} 為 1~3， a_{11} 為 0， a_{12} 為 0~5， a_{13} 為 1， a_{14} 為 2~5， a_{15} 為 0， a_{16} 為 0~6， $a_{21} \sim a_{23}$ 分別獨立地為 0 或 1 (更佳為 $a_{21} \sim a_{23}$ 全部為 0)， d_{11} 為 1， d_{12} 為 0 或 1， $e_1 \sim e_3$ 均為 3。

【0031】 再者，若由所述式 (a1) 來表示後述實施例中作為化合物 (A) 而使用的化合物 a，則 Rf^{a1} 為 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{43}-$ ， L^1 及 L^2 均為 $-(CF_2)-$ ， E^1 、 E^2 及 E^3 均為氫原子， E^5 為氟原子， J^1 、 J^2 均

【0034】 [化 8]



1083044037-0

R^{fa22} 、 R^{fa23} 、 R^{fa24} 及 R^{fa25} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 R^{fa22} 的情況下，多個 R^{fa22} 可分別不同，於存在多個 R^{fa23} 的情況下，多個 R^{fa23} 可分別不同，於存在多個 R^{fa24} 的情況下，多個 R^{fa24} 可分別不同，於存在多個 R^{fa25} 的情況下，多個 R^{fa25} 可分別不同，

R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{20} 的情況下，多個 R^{20} 可分別不同，於存在多個 R^{21} 的情況下，多個 R^{21} 可分別不同，於存在多個 R^{22} 的情況下，多個 R^{22} 可分別不同，於存在多個 R^{23} 的情況下，多個 R^{23} 可分別不同，

R^{24} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{24} 的情況下，多個 R^{24} 可分別不同，

M^1 為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 M^1 的情況下，多個 M^1 可分別不同，

M^2 為氫原子或鹵素原子，

M^3 為 -O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR-、-NRC(=O)- 或 -C(=O)NR-（R 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 1~4 的含氟烷基），於存在多個 M^3 的情況下，多個 M^3 可分別不同，

M^4 為水解性基，於存在多個 M^4 的情況下，多個 M^4 可分別不同，

f11、f12、f13、f14 及 f15 分別獨立地為 0~600 的整數，f11、f12、f13、f14 及 f15 的合計值為 13 以上，

f16 為 1~20 的整數，

f_{17} 為 $0 \sim 2$ 的整數，

g_1 為 $1 \sim 3$ 的整數，

關於 $R^{fa_{21}}$ -、 M^2 -、 f_{11} 個 $-C(R^{20})(R^{21})-$ 、 f_{12} 個 $-C(R^{fa_{22}})(R^{fa_{23}})-$ 、 f_{13} 個 $-Si(R^{22})(R^{23})-$ 、 f_{14} 個 $-Si(R^{fa_{24}})(R^{fa_{25}})-$ 、 f_{15} 個 $-M^3-$ 及 f_{16} 個 $-[CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f_{17}}-Si(M^4)_{g_1}(R^{24})_{3-g_1}\}]$ -，只要 $R^{fa_{21}}$ -、 M^2 -為末端，以至少一部分形成全氟聚醚結構的順序排列且-O-與-O-或-F 不連結，則可以任意的順序排列鍵結。即，式 (a2-1) 未必為如下含義：
 f_{11} 個 $-C(R^{20})(R^{21})-$ 連續， f_{12} 個 $-C(R^{fa_{22}})(R^{fa_{23}})-$ 連續， f_{13} 個 $-Si(R^{22})(R^{23})-$ 連續， f_{14} 個 $-Si(R^{fa_{24}})(R^{fa_{25}})-$ 連續， f_{15} 個 $-M^3-$ 連續， f_{16} 個 $-[CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f_{17}}-Si(M^4)_{g_1}(R^{24})_{3-g_1}\}]$ -連續，且依次排列；可如
 $-C(R^{20})(R^{21})-Si(R^{fa_{24}})(R^{fa_{25}})-CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f_{17}}-Si(M^4)_{g_1}(R^{24})_{3-g_1}\}-C(R^{fa_{22}})(R^{fa_{23}})-M^3-Si(R^{22})(R^{23})-C(R^{fa_{22}})(R^{fa_{23}})-$ 等般分別以任意的順序排列。

【0036】 $R^{fa_{21}}$ 較佳為經一個以上的氟原子取代的碳數 $1 \sim 10$ 的烷基，更佳為碳數 $1 \sim 10$ 的全氟烷基，進而佳為碳數 $1 \sim 5$ 的全氟烷基。

【0037】 $R^{fa_{22}}$ 、 $R^{fa_{23}}$ 、 $R^{fa_{24}}$ 及 $R^{fa_{25}}$ 較佳為分別獨立地為氟原子、或一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 $1 \sim 2$ 的烷基，更佳為全部為氟原子。

【0038】 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 較佳為分別獨立地為氫原子或碳數

1~2 的烷基，更佳為全部為氫原子。

【0039】 R^{24} 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0040】 M^1 較佳為分別獨立地為氫原子或碳數 1~2 的烷基，更佳為全部為氫原子。

【0041】 M^2 較佳為氫原子。

【0042】 M^3 較佳為 $-C(=O)-O-、-O-、-O-C(=O)-$ ，更佳為全部為 $-O-$ 。

【0043】 M^4 較佳為烷氧基、鹵素原子，更佳為甲氧基、乙氧基、氫原子。

【0044】 較佳為 f_{11} 、 f_{13} 及 f_{14} 分別為 f_{12} 的 $1/2$ 以下，更佳為 $1/4$ 以下，進而佳為 f_{13} 或 f_{14} 為 0，尤佳為 f_{13} 及 f_{14} 為 0。

【0045】 f_{15} 較佳為 f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} 的合計值的 $1/5$ 以上且 f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} 的合計值以下。

【0046】 f_{12} 較佳為 20~600，更佳為 20~200，進而佳為 50~200（進一步佳為 30~150、尤佳為 50~150、最佳為 80~140）。

f_{15} 較佳為 4~600，更佳為 4~200，進而佳為 10~200（進一步佳為 30~60）。 f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} 、 f_{15} 的合計值較佳為 20~600，更佳為 20~200，進而佳為 50~200。

【0047】 f_{16} 較佳為 1~18。更佳為 1~15。進而佳為 1~10。

【0048】 f_{17} 較佳為 0~1。

【0049】 g_1 較佳為 2~3，更佳為 3。

【0050】 關於 f_{11} 個 $-C(R^{20})(R^{21})-$ 、 f_{12} 個 $-C(R^{fa22})(R^{fa23})-$ 、 f_{13} 個 $-Si(R^{22})(R^{23})-$ 、 f_{14} 個 $-Si(R^{fa24})(R^{fa25})-$ 及 f_{15} 個 $-M^3-$ 的順

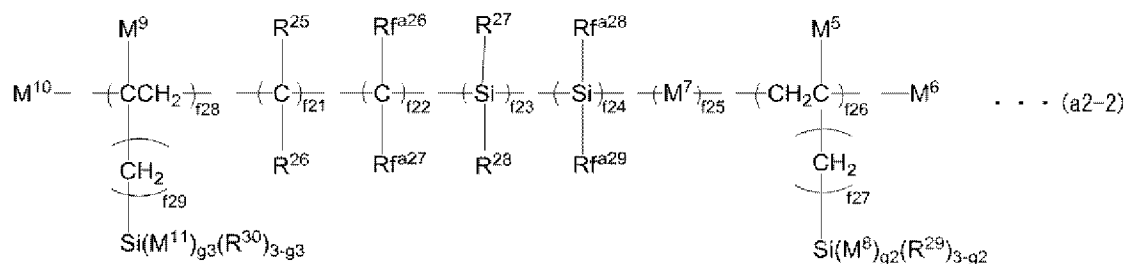
序，只要以至少一部分形成全氟聚醚結構的順序排列，則於式中為任意，但較佳為最固定端側（與矽原子鍵結的一側）的附有 f12 且以括號括起來的重覆單元（即， $-\{C(R^{fa22})(R^{fa23})\}-$ ）相較於最自由端側的附有 f11 且以括號括起來的重覆單元（即， $-\{C(R^{20})(R^{21})\}-$ ）而言位於自由端側，更佳為最固定端側的附有 f12 及 f14 且以括號括起來的重覆單元（即， $-\{C(R^{fa22})(R^{fa23})\}-$ 及 $-\{Si(R^{fa24})(R^{fa25})\}-$ ）相較於最自由端側的附有 f11 及 f13 且以括號括起來的重覆單元（即， $-\{C(R^{20})(R^{21})\}-$ 及 $-\{Si(R^{22})(R^{23})\}-$ ）而言位於自由端側。

【0051】 所述式（a2-1）中，較佳為 R^{fa21} 為碳數 1~5 的全氟烷基， R^{fa22} 、 R^{fa23} 、 R^{fa24} 、 R^{fa25} 全部為氟原子， M^3 全部為-O-， M^4 全部為甲氧基、乙氧基或氯原子（尤其是甲氧基或乙氧基）， M^1 、 M^2 均為氫原子，f11 為 0，f12 為 30~150（更佳為 80~140），f15 為 30~60，f13 及 f14 為 0，f17 為 0~1（尤其是 0），g1 為 3，f16 為 1~10。

【0052】 再者，關於後述實施例中作為化合物（A）而使用的化合物 a，若由所述式（a2-1）表示，則 R^{fa21} 為 C_3H_7- ， R^{fa22} 及 R^{fa23} 均為氟原子，f11=f13=f14=0，f12 為 131，f15 為 44，f16 為 1~6，f17 為 0， M^1 及 M^2 為氫原子， M^3 為-O-， M^4 為甲氧基，g1 為 3。

【0053】 另外，有機矽化合物（A）亦較佳為由下述式（a2-2）表示的化合物。

【0054】 [化 9]



【0055】 所述式 (a2-2) 中，

Rf^{a26} 、 Rf^{a27} 、 Rf^{a28} 及 Rf^{a29} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{a26} 的情況下，多個 Rf^{a26} 可分別不同，於存在多個 Rf^{a27} 的情況下，多個 Rf^{a27} 可分別不同，於存在多個 Rf^{a28} 的情況下，多個 Rf^{a28} 可分別不同，於存在多個 Rf^{a29} 的情況下，多個 Rf^{a29} 可分別不同，

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{25} 的情況下，多個 R^{25} 可分別不同，於存在多個 R^{26} 的情況下，多個 R^{26} 可分別不同，於存在多個 R^{27} 的情況下，多個 R^{27} 可分別不同，於存在多個 R^{28} 的情況下，多個 R^{28} 可分別不同，

R^{29} 及 R^{30} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{29} 的情況下，多個 R^{29} 可分別不同，於存在多個 R^{30} 的情況下，多個 R^{30} 可分別不同，

M^7 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ ，所述 R 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 1~4 的含氟烷基，於存在多個 M^7 的情況下，多個 M^7 可分別不同，

M^5 、 M^9 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 M^5 的情況下，多個 M^5 可分別不同，於存在多個 M^9 的情況下，多個 M^9 可分別不同，

M^6 及 M^{10} 分別獨立地為氫原子或鹵素原子，

M^8 及 M^{11} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 M^8 的情況下，多個 M^8 可分別不同，於存在多個 M^{11} 的情況下，多個 M^{11} 可分別不同，

f_{21} 、 f_{22} 、 f_{23} 、 f_{24} 及 f_{25} 分別獨立地為 0~600 的整數， f_{21} 、 f_{22} 、 f_{23} 、 f_{24} 及 f_{25} 的合計值為 13 以上，

f_{26} 及 f_{28} 分別獨立地為 1~20 的整數，

f_{27} 及 f_{29} 分別獨立地為 0~2 的整數，

g_2 、 g_3 分別獨立地為 1~3 的整數，

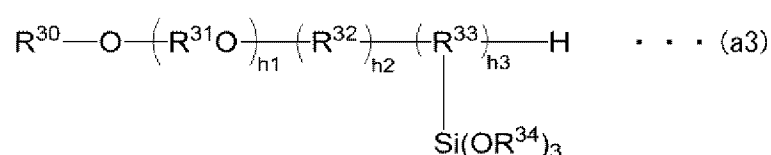
關於 M^{10} -、 M^6 -、 f_{21} 個 $-\{C(R^{25})(R^{26})\}-$ 、 f_{22} 個 $-\{C(R^{fa26})(R^{fa27})\}-$ 、 f_{23} 個 $-\{Si(R^{27})(R^{28})\}-$ 、 f_{24} 個 $-\{Si(R^{fa28})(R^{fa29})\}-$ 、 f_{25} 個 $-M^7-$ 、 f_{26} 個 $-\{CH_2C(M^5)\{(CH_2)_{f_{27}}-Si(M^8)_{g_2}(R^{29})_{3-g_2}\}\}$ 及 f_{28} 個 $-\{CH_2C(M^9)\{(CH_2)_{f_{29}}-Si(M^{11})_{g_3}(R^{30})_{3-g_3}\}\}$ ，只要 M^{10} -、 M^6 -為末端，以至少一部分形成全氟聚醚結構的順序排列且-O-與-O-不連結，則可以任意的順序排列鍵結。關於以任意的順序排列鍵結，與所述式 (a2-1) 中所說明的相同，並不限定於各重覆單元連續且以如所述式 (a2-2) 中記載般的順序排列的含義。

【0056】 所述式 (a2-2) 中，較佳為 R^{fa26} 、 R^{fa27} 、 R^{fa28} 及 R^{fa29}

全部為氟原子， M^7 全部為 $-O-$ ， M^8 及 M^{11} 全部為甲氧基、乙氧基或氯原子（尤其是甲氧基或乙氧基）， M^5 、 M^6 、 M^9 及 M^{10} 均為氫原子， f_{21} 為 0， f_{22} 為 30～150（更佳為 80～140）， f_{25} 為 30～60， f_{23} 及 f_{24} 為 0， f_{27} 及 f_{29} 為 0～1（尤佳為 0）， g_2 及 g_3 為 3， f_{26} 及 f_{28} 為 1～10。

【0057】 作為化合物（A），更具體而言可列舉下述式（a3）的化合物。

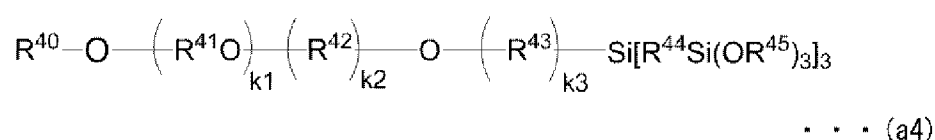
【0058】 [化 10]



【0059】 所述式（a3）中， R^{30} 為碳數 2～6 的全氟烷基， R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地為碳數 2～6 的全氟仲烷基， R^{33} 為碳數 2～6 的三價飽和烴基， R^{34} 為碳數 1～3 的烷基。 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 的碳數較佳為分別獨立地為 2～4，更佳為 2～3。 h_1 為 5～70， h_2 為 1～5， h_3 為 1～10。 h_1 較佳為 10～60，更佳為 20～50， h_2 較佳為 1～4，更佳為 1～3， h_3 較佳為 1～8，更佳為 1～6。

【0060】 作為化合物（A），亦可列舉下述式（a4）所表示的化合物。

【0061】 [化 11]

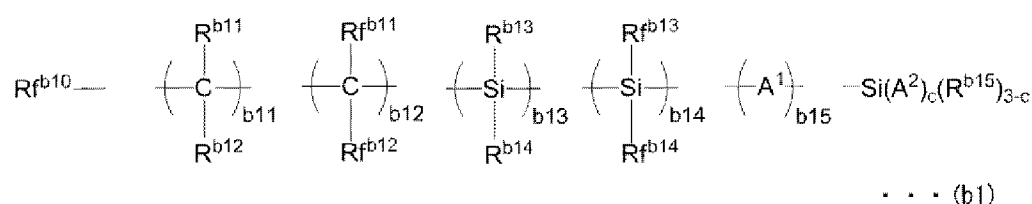


【0062】 所述式（a4）中， R^{40} 為碳數 2～5 的全氟烷基， R^{41} 為碳數 2～5 的全氟伸烷基， R^{42} 為碳數 2～5 的伸烷基的氫原子的一部分被取代為氟的氟伸烷基， R^{43} 、 R^{44} 分別獨立地為碳數 2～5 的伸烷基， R^{45} 為甲基或乙基。 $k1$ 、 $k2$ 、 $k3$ 分別獨立地為 1～5 的整數。

【0063】 有機矽化合物（A）的數量平均分子量較佳為 2,000 以上，更佳為 4,000 以上，進而佳為 6,000 以上，尤佳為 7,000 以上，另外較佳為 40,000 以下，更佳為 20,000 以下，進而佳為 15,000 以下。

【0064】 斥水層（r）較佳為由包含所述有機矽化合物（A）並且進而包含由下述式（b1）表示的有機矽化合物（B）的組成物形成的層。有機矽化合物（B）如後所述，具有水解性基，通常因水解而產生的有機矽化合物（B）的-SiOH 基與因水解而產生的有機矽化合物（A）的-SiOH 基及/或因水解而產生的有機矽化合物（B）的-SiOH 基進行脫水縮合，所以於較佳的形態中，斥水層（r）具有源自有機矽化合物（A）的縮合結構並且具有源自有機矽化合物（B）的縮合結構。

【0065】 [化 12]



【0066】 所述式 (b1) 中，

Rf^{b10} 為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，

R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 、 R^{b14} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{b11} 的情況下，多個 R^{b11} 可分別不同，於存在多個 R^{b12} 的情況下，多個 R^{b12} 可分別不同，於存在多個 R^{b13} 的情況下，多個 R^{b13} 可分別不同，於存在多個 R^{b14} 的情況下，多個 R^{b14} 可分別不同，

Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 、 Rf^{b14} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{b11} 的情況下，多個 Rf^{b11} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b12} 的情況下，多個 Rf^{b12} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b13} 的情況下，多個 Rf^{b13} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b14} 的情況下，多個 Rf^{b14} 可分別不同，

R^{b15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{b15} 的情況下，多個 R^{b15} 可分別不同，

A^1 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ ，所述 R 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 1~4 的含氟烷基，於存在多個 A^1 的情況下，多個 A^1 可分別不同，

A^2 為水解性基，於存在多個 A^2 的情況下，多個 A^2 可分別不同，

b_{11} 、 b_{12} 、 b_{13} 、 b_{14} 、 b_{15} 分別獨立地為 0~100 的整數，

c 為 1~3 的整數，

關於 $Rf^{b_{10}}$ -、 $-\text{Si}(A^2)_c(R^{b_{15}})_{3-c}$ 、 b_{11} 個 $-\{\text{C}(R^{b_{11}})(R^{b_{12}})\}-$ 、 b_{12} 個 $-\{\text{C}(Rf^{b_{11}})(Rf^{b_{12}})\}-$ 、 b_{13} 個 $-\{\text{Si}(R^{b_{13}})(R^{b_{14}})\}-$ 、 b_{14} 個 $-\{\text{Si}(Rf^{b_{13}})(Rf^{b_{14}})\}-$ 、 b_{15} 個 $-A^1-$ ，只要 $Rf^{b_{10}}$ -、 $-\text{Si}(A^2)_c(R^{b_{15}})_{3-c}$ 為末端，未形成全氟聚醚結構，且 $-\text{O}-$ 與 $-\text{O}-$ 或 $-\text{F}$ 不連結，則可以任意的順序排列鍵結。

【0067】 $Rf^{b_{10}}$ 較佳為分別獨立地為氟原子或碳數 1~10（更佳為碳數 1~5）的全氟烷基。

【0068】 $R^{b_{11}}$ 、 $R^{b_{12}}$ 、 $R^{b_{13}}$ 及 $R^{b_{14}}$ 較佳為氫原子。

【0069】 $R^{b_{15}}$ 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0070】 A^1 較佳為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 。

【0071】 A^2 較佳為碳數 1~4 的烷氧基或鹵素原子，更佳為甲氧基、乙氧基、氯原子。

【0072】 b_{11} 較佳為 1~30，更佳為 1~25，進而佳為 1~10，尤佳為 1~5，最佳為 1~2。

【0073】 b_{12} 較佳為 0~15，更佳為 0~10。

【0074】 b_{13} 較佳為 0~5，更佳為 0~2。

【0075】 b_{14} 較佳為 0~4，更佳為 0~2。

【0076】 b_{15} 較佳為 0~4，更佳為 0~2。

【0077】 c 較佳為 2~3，更佳為 3。

【0078】 b11、b12、b13、b14 及 b15 的合計值較佳為 3 以上，更佳為 5 以上，另外較佳為 80 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 20 以下。

【0079】 尤其，較佳為 Rf^{b10} 為氟原子或碳數 1~5 的全氟烷基， R^{b11} 、 R^{b12} 均為氫原子， A^2 為甲氧基或乙氧基，且 b11 為 1~5，b12 為 0~5，b13、b14 及 b15 全部為 0，c 為 3。

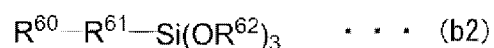
【0080】 再者，於後述的實施例中，若由所述式 (b1) 來表示作為化合物 (B) 而使用的 FAS13E，則規定為： R^{b11} 、 R^{b12} 均為氫原子，b11 為 2，b13、b14 及 b15 全部為 0，c 為 3， A^2 為乙氧基， $Rf^{b10}-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}_{b12}$ -為末端且成為 $C_6F_{13}-$ 。

【0081】 作為所述式 (b1) 所表示的化合物，具體而言可列舉 $CF_3-Si-(OCH_3)_3$ 、 $C_jF_{2j+1}-Si-(OC_2H_5)_3$ (j 為 1~12 的整數)，其中尤佳為 $C_4F_9-Si-(OC_2H_5)_3$ 、 $C_6F_{13}-Si-(OC_2H_5)_3$ 、 $C_7F_{15}-Si-(OC_2H_5)_3$ 、 $C_8F_{17}-Si-(OC_2H_5)_3$ 。另外，可列舉： $CF_3CH_2O(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3COO(CH_2)_kSiCl_3$ 、

$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_k\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_k\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (k 均為 5~20, 較佳為 8~15)。另外, 亦可列舉: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (m 均為 1~10, 較佳為 3~7, n 均為 1~5, 較佳為 2~4)。亦可列舉 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p-(\text{CH}_2)_q-\text{Si}-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (p 均為 2~10, 較佳為 2~8, q 均為 1~5, 較佳為 2~4)。進而, 可列舉 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p-(\text{CH}_2)_q\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p-(\text{CH}_2)_q\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p-(\text{CH}_2)_q\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (p 均為 2~10, 較佳為 3~7, q 均為 1~5, 較佳為 2~4)。

【0082】 於所述式 (b1) 所表示的化合物中, 較佳為下述式 (b2) 所表示的化合物。

【0083】 [化 13]



【0084】 所述式 (b2) 中, R^{60} 為碳數 3~8 的全氟烷基, R^{61} 為碳數 1~5 的伸烷基, R^{62} 為碳數 1~3 的烷基。

【0085】 所述斥水層 (r) 的厚度例如為 1 nm~1000 nm 左右。

【0086】 2.層 (c)

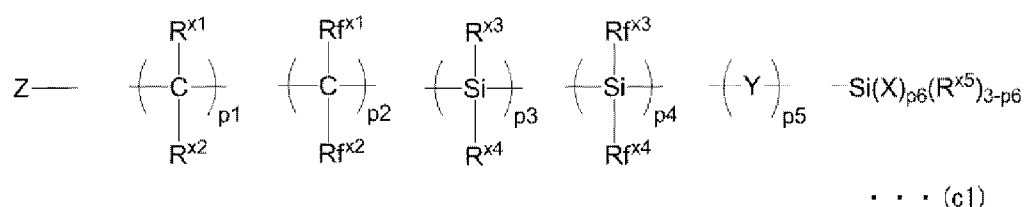
層 (c) 由包含具有鍵結有水解性基的矽原子並具有胺基或胺骨架的有機矽化合物 (C) 的組成物而形成。作為所述有機矽化合物 (C), 較佳為具有一個以上的胺骨架者。於本說明書中, 有時

將具有胺基或胺骨架的有機矽化合物（C）簡稱為有機矽化合物（C）。層（c）可作為斥水層（r）的底塗層而發揮功能。如前所述，有機矽化合物（C）具有鍵結於矽的水解性基，而因水解產生的有機矽化合物（C）的-SiOH 基彼此進行脫水縮合，所以層（c）通常具有源自有機矽化合物（C）的縮合結構。

【0087】 作為具有胺基或胺骨架的有機矽化合物（C）的示例，可列舉具有一個以上由下述式（c1）表示的有機矽化合物及由下述式（c10）表示的胺骨架，並具有兩個以上的水解性基的有機矽化合物。以下，對該些有機矽化合物進行說明。再者，所述胺骨架由-NR¹⁰-表示，R¹⁰為氫或烷基。R¹⁰較佳為氫或碳數1～5的烷基。另外，於有機矽化合物（C）中含有多個胺骨架的情況下，多個胺骨架既可相同亦可不同。

【0088】 層（c）可由包含由下述式（c1）表示的有機矽化合物（C）的組成物形成。

【0089】 [化 14]



【0090】 所述式（c1）中，

R^{x1} 、 R^{x2} 、 R^{x3} 及 R^{x4} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x1} 的情況下，多個 R^{x1} 可分別不同，於存在多個 R^{x2} 的情況下，多個 R^{x2} 可分別不同，於存在多個 R^{x3} 的情況下，多個 R^{x3} 可分別不同，於存在多個 R^{x4} 的情況下，多個 R^{x4} 可分別不同，

Rf^{x1} 、 Rf^{x2} 、 Rf^{x3} 及 Rf^{x4} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{x1} 的情況下，多個 Rf^{x1} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x2} 的情況下，多個 Rf^{x2} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x3} 的情況下，多個 Rf^{x3} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x4} 的情況下，多個 Rf^{x4} 可分別不同，

R^{x5} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x5} 的情況下，多個 R^{x5} 可分別不同，

X 為水解性基，於存在多個 X 的情況下，多個 X 可分別不同，

Y 為-NH-、或-S-，於存在多個 Y 的情況下，多個 Y 可分別不同，

Z 為乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、胺基、異氰酸酯基、異氰脲酸酯基、環氧基、醯脲基或巰基，

p1 為 1~20 的整數，p2、p3 及 p4 分別獨立地為 0~10 的整數，p5 為 1~10 的整數，

p6 為 1~3 的整數，

關於 Z-、 $-\text{Si}(\text{X})_{p6}(\text{R}^{x5})_{3-p6}$ 、p1 個 $-\{\text{C}(\text{R}^{x1})(\text{R}^{x2})\}-$ 、p2 個 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{x1})(\text{Rf}^{x2})\}-$ 、p3 個 $-\{\text{Si}(\text{R}^{x3})(\text{R}^{x4})\}-$ 、p4 個 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{x3})(\text{Rf}^{x4})\}-$

及 $p5$ 個 $-Y-$ ，只要 $Z-$ 及 $-\text{Si}(\text{X})_{p6}(\text{R}^{x5})_{3-p6}$ 為末端且 $-O-$ 與 $-O-$ 不連結，則可以任意的順序排列鍵結，並具有至少一個的胺基及 $-\text{NH}-$ 中的任一者。

【0091】 R^{x1} 、 R^{x2} 、 R^{x3} 及 R^{x4} 較佳為氫原子。

【0092】 Rf^{x1} 、 Rf^{x2} 、 Rf^{x3} 及 Rf^{x4} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~10 的烷基或氟原子。

【0093】 R^{x5} 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0094】 X 較佳為烷氧基、鹵素基 (halogeno group)、氰基或異氰酸酯基，更佳為烷氧基，進而佳為甲氧基或乙氧基。

【0095】 Y 較佳為 $-\text{NH}-$ 。

【0096】 Z 較佳為甲基丙烯醯基、丙烯醯基、巰基或胺基，更佳為巰基或胺基，進而佳為胺基。

【0097】 $p1$ 較佳為 1~15，更佳為 2~10。

【0098】 $p2$ 、 $p3$ 及 $p4$ 較佳為分別獨立地為 0~5，更佳為全部為 0~2。

【0099】 $p5$ 較佳為 1~5，更佳為 1~3。

【0100】 $p6$ 較佳為 2~3，更佳為 3。

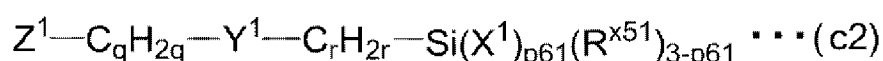
【0101】 作為有機矽化合物 (C)，較佳為使用於所述式 (c1) 中， R^{x1} 及 R^{x2} 均為氫原子， Y 為 $-\text{NH}-$ ， X 為烷氧基 (尤其是甲氧基或乙氧基)， Z 為胺基或巰基， $p1$ 為 1~10， $p2$ 、 $p3$ 及 $p4$ 均為 0， $p5$ 為 1~5 (尤其是 1~3)， $p6$ 為 3 的化合物。

【0102】 再者，若以所述式 (c1) 來表示於後述實施例中作為化

合物 (C) 來使用的 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷，則 Z 為胺基， R^{x1} 及 R^{x2} 均為氫原子，p1 為 5，p2、p3 及 p4 均為 0，Y 為 -NH-，p5 為 1，p6 為 3，X 為甲氧基。

【0103】 有機矽化合物 (C) 較佳為由下述式 (c2) 表示。

【0104】 [化 15]



【0105】 所述式 (c2) 中，

X^1 為水解性基，於存在多個 X^1 的情況下，多個 X^1 可分別不同，

Y^1 為 -NH-，

Z^1 為胺基或巰基，

R^{x51} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x51} 的情況下，多個 R^{x51} 可分別不同，

p61 為 1~3 的整數，q 為 2~5 的整數，r 為 0~5 的整數。

【0106】 X^1 較佳為烷氧基、鹵素基、氰基或異氰酸酯基，更佳為烷氧基。

【0107】 Z^1 較佳為胺基。

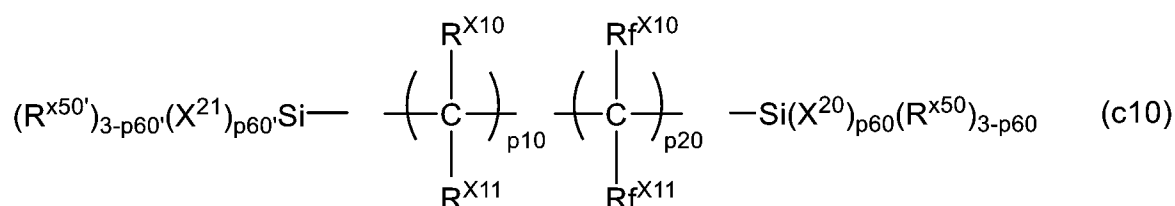
【0108】 R^{x51} 較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基。

【0109】 p61 較佳為 2~3 的整數，更佳為 3。

【0110】 q 較佳為 2~3 的整數， r 較佳為 2~4 的整數。

【0111】 另外，層 (c) 可由包含由下述式 (c10) 表示、具有一個以上的胺骨架並具有兩個以上的水解性基的有機矽化合物 (C) 的組成物形成。

【0112】 [化 16]



【0113】 所述式 (c10) 中，

R^{x10} 及 R^{x11} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x10} 的情況下，多個 R^{x10} 可分別不同，於存在多個 R^{x11} 的情況下，多個 R^{x11} 可分別不同，

R_f^{x10} 及 R_f^{x11} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 R_f^{x10} 的情況下，多個 R_f^{x10} 可分別不同，於存在多個 R_f^{x11} 的情況下，多個 R_f^{x11} 可分別不同，

R^{x50} 及 $R^{x50'}$ 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x50} 及 $R^{x50'}$ 的情況下，多個 R^{x50} 及 $R^{x50'}$ 可分別不同，

X^{20} 及 X^{21} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{20} 及 X^{21} 的情況下，多個 X^{20} 及 X^{21} 可分別不同，

p_{10} 分別獨立地為 1~30 的整數， p_{20} 分別獨立地為 0~30 的整數，附有 p_{10} 或 p_{20} 且以括號括起來的重覆單元的至少一個被取代為胺骨架- NR^{100} -，所述胺骨架中的 R^{100} 為氫原子或烷基，

p_{60} 及 $p_{60'}$ 分別獨立地為 1~3 的整數，

關於 p_{10} 個- $\{\text{C}(\text{R}^{x10})(\text{R}^{x11})\}$ -、 p_{20} 個- $\{\text{C}(\text{Rf}^{x10})(\text{Rf}^{x11})\}$ -，無需使 p_{10} 個或 p_{20} 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為- $\text{Si}(\text{X}^{20})_{p_{60}}(\text{R}^{x50})_{3-p_{60}}$ 及- $\text{Si}(\text{X}^{21})_{p_{60'}}(\text{R}^{x50'})_{3-p_{60'}}$ 。

【0114】 R^{x10} 及 R^{x11} 較佳為氫原子。

【0115】 Rf^{x10} 及 Rf^{x11} 較佳為分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~10 的烷基或氟原子。

【0116】 R^{x50} 及 $\text{R}^{x50'}$ 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0117】 X^{20} 及 X^{21} 較佳為烷氧基、鹵素基、氰基或異氰酸酯基，更佳為烷氧基，進而佳為甲氧基或乙氧基。

【0118】 胺骨架- NR^{100} -如上所述，只要於分子內存在至少一個即可，可將附有 p_{10} 或 p_{20} 且以括號括起來的重覆單元的任一者取代為所述胺骨架，但較佳為附有 p_{10} 且以括號括起來的重覆單元的一部分。所述胺骨架亦可存在多個，所述情況下的胺骨架的數量較佳為 1~10，更佳為 1~5，進而佳為 2~5。另外，於該情況下，較佳為於相鄰的胺骨架之間具有伸烷基。伸烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。相鄰的胺骨架之間的伸烷基的碳數包括在 p_{10} 或 p_{20} 的總數中。

【0119】 於胺骨架- NR^{100} -中，於 R^{100} 為烷基的情況下，碳數較佳

為 5 以下，更佳為 3 以下。胺骨架-NR¹⁰⁰-較佳為-NH-（R¹⁰⁰ 為氫原子）。

【0120】 p10 較佳為除去被取代為胺骨架的重覆單元的數量以外而為 1~15，更佳為 1~10。

【0121】 p20 較佳為除去被取代為胺骨架的重覆單元的數量以外而為 0~5，更佳為全部為 0~2。

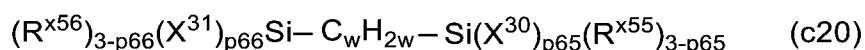
【0122】 p60 及 p60'較佳為 2~3，更佳為 3。

【0123】 作為有機矽化合物（C），較佳為使用於所述式（c10）中，R^{x10} 及 R^{x11} 均為氫原子，X²⁰ 及 X²¹ 為烷氧基（尤其是甲氧基或乙氧基），附有 p10 且以括號括起來的重覆單元被取代為至少一個胺骨架-NR¹⁰⁰-，R¹⁰⁰ 為氫原子，p10 為 1~10（其中，被取代為胺骨架的重覆單元的數量除外），p20 為 0，p60 及 p60'為 3 的化合物。

【0124】 再者，若以所述式（c10）來表示於後述實施例中作為化合物（C）來使用的、日本專利特開 2012-197330 號中所記載的 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷與氯丙基三甲氧基矽烷的反應物（商品名；X-12-5263HP、信越化學工業（股）製造），則 R^{x10} 及 R^{x11} 均為氫原子，p10 為 8，p20 為 0，胺骨架為兩個（R¹⁰⁰ 均為氫原子），兩末端相同，p60 及 p60'為 3 且 X²⁰ 及 X²¹ 為甲氧基。

【0125】 有機矽化合物（C）較佳為由下述式（c20）表示的化合物。

【0126】 [化 17]



【0127】 所述式（c20）中，

X^{30} 及 X^{31} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{30} 及 X^{31} 的情況下，多個 X^{30} 及 X^{31} 可分別不同，

R^{x55} 及 R^{x56} 分別獨立地為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{x55} 及 R^{x56} 的情況下，多個 R^{x55} 及 R^{x56} 可分別不同，

關於 $-C_wH_{2w}-$ ，其一部分的亞甲基的至少一個被取代為胺骨架 $-NR^{100}-$ ， R^{100} 為氫原子或烷基，

w 為 1～30 的整數（其中，被取代為胺骨架的亞甲基的數量除外），

$p65$ 及 $p66$ 分別獨立地為 1～3 的整數。

【0128】 X^{30} 及 X^{31} 較佳為烷氧基、鹵素基、氰基或異氰酸酯基，更佳為烷氧基。

【0129】 胺骨架 $-NR^{100}-$ 亦可存在多個，所述情況下的胺骨架的數量較佳為 1～10，更佳為 1～5，進而佳為 2～5。另外，於該情況下，較佳為於相鄰的胺骨架之間具有伸烷基。所述伸烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。相鄰的胺骨架之間的伸烷基的碳數包括在 w 的總數中。

【0130】 於胺骨架 $-NR^{100}-$ 中，於 R^{100} 為烷基的情況下，碳數較佳為 5 以下，更佳為 3 以下。胺骨架 $-NR^{100}-$ 較佳為 $-NH-$ （ R^{100} 為氫

原子)。

【0131】 R^{x55} 及 R^{x56} 較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基。

【0132】 p65 及 p66 較佳為 2~3 的整數，更佳為 3。

【0133】 w 較佳為 1 以上，更佳為 2 以上，另外較佳為 20 以下，更佳為 10 以下。

【0134】 所述層 (c) 的厚度例如為 1 nm~1000 nm 左右。

【0135】 3.樹脂基材層 (s)

本發明的樹脂基材層 (s) 的材質並無特別限定，可為有機系材料、無機系材料中的任一種，另外基材的形狀可為平面、曲面中的任一者，亦可為組合有該些的形狀。作為有機系材料，可列舉：丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、苯乙烯樹脂、丙烯酸-苯乙烯共聚樹脂、纖維素樹脂、聚烯烴樹脂、乙烯系樹脂（聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、乙烯基苄基氯 (Vinylbenzyl chloride) 系樹脂、聚乙烯醇等）等熱塑性樹脂；酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯、矽酮樹脂、胺基甲酸酯樹脂等熱硬化性樹脂等。作為無機系材料，可列舉鐵、矽、銅、鋅、鋁等金屬或包含該些金屬的合金、陶瓷、玻璃等。其中尤佳為有機系材料。樹脂基材之中，較佳為丙烯酸樹脂、苄基氯 (benzyl chloride) 系樹脂、環氧樹脂、矽酮樹脂及胺基甲酸酯樹脂中的至少一種，尤佳為丙烯酸樹脂。

【0136】 本發明的樹脂基材層 (s) 較佳為於電子機器的顯示器

等要求耐磨耗性的用途中，為了保護物品免受傷害而設的保護層（以下，有時稱為硬塗層），進而佳為所述保護層為丙烯酸樹脂系。

【0137】 所述硬塗層為具有表面硬度的層，其硬度例如以鉛筆硬度計為 2H 以上。硬塗層可為單層結構，亦可為多層結構。硬塗層包含硬塗層樹脂，作為硬塗層樹脂，例如可列舉：丙烯酸系樹脂、環氧系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、乙烯基苄基氯系樹脂、乙烯系樹脂或矽酮系樹脂或該些的混合樹脂等紫外線硬化型、電子束硬化型或熱硬化型樹脂。尤其是，關於硬塗層，為了表現出高硬度，亦較佳為包含丙烯酸系樹脂。由於觀察到與經由所述層（c）的所述斥水層（r）的密接性變良好的傾向，因此較佳為包含環氧系樹脂。

【0138】 硬塗層亦可進而包含紫外線吸收劑，亦可包含二氧化矽、氧化鋁等金屬氧化物或聚有機矽氧烷等無機填料。藉由包含所述無機填料，可提高與經由所述層（c）的所述斥水層（r）的密接性。硬塗層的厚度例如為 1 μm ~ 100 μm 。

【0139】 關於本發明的積層體，只要斥水層（r）、層（c）及樹脂基材層（s）依此次序排列，則亦可於所述斥水層（r）與層（c）之間、層（c）與樹脂基材層（s）之間、層（s）的表面層包括其他層，但較佳為於所述層（r）與層（c）之間不存在其他層。另外，於樹脂基材層（s）為硬塗層的情況下，較佳為於樹脂基材層（s）與層（c）之間不存在其他層。本發明的積層體較佳為進而包括不同於樹脂基材層（s）的樹脂層（s2），設為自積層體的表面起依次

為斥水層 (r)、層 (c)、樹脂基材層 (s)、樹脂層 (s2) 的順序即可。樹脂層 (s2) 的樹脂成分並無特別限定，但於樹脂基材層 (s) 為硬塗層的情況下，尤其是聚丙烯酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醚砜系樹脂、乙醯纖維素系樹脂、環烯烴系樹脂、聚乙烯醇系樹脂等，因容易提升與硬塗層的密接性而較佳，其中更佳為聚醯亞胺系樹脂及聚醯胺醯亞胺系樹脂。樹脂層 (s2) 的厚度例如為 10 μm ~ 500 μm 。

【0140】 亦可於樹脂層 (s2) 與樹脂基材層 (s) (尤其是硬塗層) 之間設置底塗層。作為底塗劑，例如有紫外線硬化型、熱硬化型或二液硬化型的環氧系化合物等底塗劑。較佳為底塗層中所含的化合物與樹脂層 (s2) 中所含的樹脂成分或視需要包含的矽材料進行化學鍵結。另外，作為底塗劑，可使用聚醯胺酸，可提高樹脂層 (s2) 與樹脂基材層 (s) (尤其是硬塗層) 的密接性。進而，作為底塗劑，可列舉矽烷偶合劑，亦可藉由縮合反應而與樹脂基材中視需要包含的矽材料進行化學鍵結。底塗層的厚度例如為 0.1 μm ~ 20 μm 。

【0141】 關於本發明的積層體，利用液滴法 (解析方法： $\theta/2$ 法) 以液量：3 μL 測定的水接觸角 (初始接觸角) 例如為 105° 以上，更佳為 110° 以上，另外例如為 120° 以下。另外，於進行了於後述實施例進行的耐化學品試驗之後，利用液滴法 (解析方法： $\theta/2$ 法) 以液量：3 μL 測定的水接觸角 (耐化學品試驗後接觸角) 例如為

82.0°以上，較佳為 85°以上，更佳為 90°以上，上限例如為 110°以下，亦可為 100°以下。

【0142】 其次，對本發明的積層體的製造方法進行說明。

【0143】 製造本發明的積層體的方法包括於樹脂基材層（s）上（i）形成具有源自有機矽化合物（C）的結構的層（c）的步驟、及（ii）形成斥水層的步驟。

【0144】 於形成所述層（c）的步驟中，對樹脂基材層（s）塗佈包含所述有機矽化合物（C）的組成物。所述組成物較佳為包含有機矽化合物（C）及溶劑（E）。溶劑（E）並無特別限定，例如可使用醇系溶劑、酮系溶劑、醚系溶劑、烴系溶劑等，尤佳為醇系溶劑、酮系溶劑。

【0145】 作為醇系溶劑，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等。

作為酮系溶劑，可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等。

作為醚系溶劑，可列舉二乙基醚、二丙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

作為烴系溶劑，可列舉：戊烷、己烷等脂肪族烴系溶劑、環己烷等脂環式烴系溶劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑等。

【0146】 有機矽化合物（C）於包含有機矽化合物（C）的組成物 100 質量%中，較佳為 0.05 質量%以上，更佳為 0.08 質量%以上，進而佳為 0.1 質量%以上，另外較佳為 2 質量%以下，更佳為 1.5 質量%以下，進而佳為 1.2 質量%以下。

【0147】 作為塗佈層（c）形成用的組成物的方法，例如可列舉：浸漬塗佈法、輥塗法、棒塗法、旋轉塗佈法、噴霧塗佈法、模具塗佈法、凹版印刷塗佈法等，尤佳為旋轉塗佈法。

【0148】 於塗佈包含有機矽化合物（C）的組成物之前，較佳為對樹脂基材層（s）實施易接著處理。作為易接著處理，可列舉：電暈處理、電漿處理、紫外線處理等親水化處理。藉由進行電漿處理等易接著處理，可於基材的表面形成 OH 基（尤其是於基材為環氧樹脂的情況下）或 COOH 基（尤其是於基材為丙烯酸樹脂的情況下）等官能基，當於基材表面形成有所述官能基時，尤其可進一步提升層（c）與樹脂基材層（s）的密接性。

【0149】 於塗佈包含有機矽化合物（C）的組成物而形成層（c）之後，塗佈包含所述有機矽化合物（A）的組成物，並於常溫下使所述組成物硬化，藉此可形成斥水層（r）。

【0150】 包含所述有機矽化合物（A）的組成物較佳為進而包含所述有機矽化合物（B），另外通常亦包含溶劑（D）。作為溶劑（D），較佳為使用氟系溶劑，例如可使用氟化醚系溶劑、氟化胺系溶劑、氟化烴系溶劑等，尤佳為沸點為 100℃ 以上。作為氟化醚系溶劑，較佳為氟烷基（尤其是碳數 2～6 的全氟烷基）-烷基（尤其是甲基或乙基）醚等氫氟醚，例如可列舉乙基九氟丁醚或乙基九氟異丁醚。作為乙基九氟丁醚或乙基九氟異丁醚，例如可列舉諾貝克（Novec）（註冊商標）7200（3M 公司製造、分子量約 264）。作為氟化胺系溶劑，較佳為氨的至少一個氫原子經氟烷基取代的

胺，更佳為氨的所有的氫原子經氟烷基（尤其是全氟烷基）取代的三級胺，具體而言可列舉三(七氟丙基)胺，氟瑞特（Fluorinert）（註冊商標）FC-3283（3M 公司製造、分子量約 521）與其對應。作為氟化烴系溶劑，可列舉 1,1,1,3,3-七氟丁烷等氟化脂肪族烴系溶劑、1,3-雙(三氟甲基苯)等氟化芳香族烴系溶劑。作為 1,1,1,3,3-七氟丁烷，例如可列舉索布（solve）55（索布斯（solvex）公司製造）等。

【0151】 作為氟系溶劑，除了所述以外，可使用阿薩匯林（asahiklin）（註冊商標）AK225（旭玻璃公司製造）等氫氟氯化碳、阿薩匯林（asahiklin）（註冊商標）AC2000（旭玻璃公司製造）等氫氟碳等。

【0152】 作為溶劑（D），較佳為至少使用氟化胺系溶劑。另外，作為溶劑（D），較佳為包含兩種以上的氟系溶劑，較佳為包含氟化胺系溶劑與氟化烴系溶劑（尤其是氟化脂肪族烴系溶劑）。

【0153】 另外，斥水層（r）形成用的組成物亦可於不阻礙本發明的效果的範圍內含有矽烷醇縮合觸媒、抗氧化劑、防鏽劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、防黴劑、抗菌劑、生物附著防止劑、消臭劑、顏料、阻燃劑、抗靜電劑等各種添加劑。

【0154】 將斥水層（r）形成用的組成物塗佈至層（c）之上並進行乾燥，藉此可形成斥水層（r）。作為塗佈斥水層（r）形成用的組成物的方法，例如可列舉：浸漬塗佈法、輥塗法、棒塗法、旋轉塗佈法、噴霧塗佈法、模具塗佈法、凹版印刷塗佈法等。

【0155】 於層（c）之上塗佈斥水層（r）形成用的組成物後的條件並無特別限定，只要於常溫、大氣中靜置例如 1 小時以上即可。於本發明中，常溫是指 $5^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，較佳為藉由於 $15^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍進行靜置而能夠形成皮膜。之後，亦可進而於 $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下加溫（煅燒）10 分鐘～60 分鐘左右。

【0156】 斥水層（r）形成用的組成物中的有機矽化合物（A）的含量，於該組成物 100 質量%中，例如為 0.01 質量%以上，較佳為 0.05 質量%以上，另外較佳為 0.5 質量%以下，更佳為 0.3 質量%以下。

【0157】 於斥水層（r）形成用的組成物包含有機矽化合物（B）的情況下，該組成物中的有機矽化合物（B）的含量例如為 0.01 質量%以上，較佳為 0.03 質量%以上，另外較佳為 0.3 質量%以下，更佳為 0.2 質量%以下。

【0158】 有機矽化合物（B）相對於有機矽化合物（A）的質量比較佳為 0.2 以上，更佳為 0.4 以上，另外較佳為 3 以下，更佳為 1.5 以下。

[實施例]

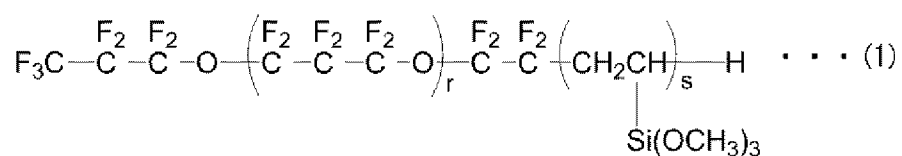
【0159】 以下，列舉實施例來對本發明進行更具體的說明。本發明並不受以下實施例的限制，當然亦可於可適合所述、後述的主旨的範圍內適當地施加變更來實施，該些均包含於本發明的技術範圍內。

【0160】 [實施例 1]

於室溫下攪拌包含作為有機矽化合物 (C) 的 KBM-603 (信越化學工業股份有限公司製造、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷) 0.25 質量%，並包含作為溶劑 (E) 的甲基乙基酮 99.75 質量%的溶液，獲得層 (c) 形成用溶液。使用米卡薩 (MIKASA) 股份有限公司製造的 OPTICOAT MS-A100 (旋轉塗佈機) 將所獲得的溶液塗佈至具有使用大氣壓電漿裝置 (富士機械製造股份有限公司製造) 將被塗佈面進行了活性化處理的丙烯酸系硬塗層的基材之上，以塗佈液量 200 μ l、旋轉速度 2000 rpm、旋轉秒數 20 秒的條件進行塗佈，獲得層 (c)。

【0161】 其次，將作為有機矽化合物 (A) 的由下述式 (1) 表示的化合物 (以下，化合物 a)，作為溶劑 (D) 的 FC-3283 ($C_9F_{21}N$ 、氟瑞特 (Fluorinert)、3M 公司製造) 混合，並於室溫下攪拌規定時間，獲得斥水層 (r) 形成用溶液。斥水層 (r) 形成用溶液中的有機矽化合物 (A) 的比例為 0.085 質量%。使用阿佩羅斯 (apeiros) 股份有限公司製造的噴霧塗佈機將斥水層 (r) 形成用溶液塗佈至層 (c) 之上。噴霧塗佈的條件是掃描速度：600 mm/sec，間距：5 mm，液量：6 cc/min，霧化空氣：350 kPa，間隙：70 mm。之後，以 120°C 煅燒 20 分鐘，獲得依次包括樹脂基材層 (s)、層 (c)、斥水層 (r) 的積層體。

【0162】 [化 18]



【0163】 所述式（1）所示的化合物 a 是藉由日本專利特開 2014-15609 號公報的合成例 1、合成例 2 中記載的方法合成者，r 為 43，s 為 1～6 的整數，數量平均分子量為約 8000。

【0164】 [實施例 2]

除了於斥水層（r）形成用溶液中進而包含該溶液中 0.05 質量%的作為有機矽化合物（B）的 FAS13E（C₆F₁₃-C₂H₄-Si(OC₂H₅)₃、東京化成工業股份有限公司製造）以外，與實施例 1 同樣地獲得積層體。

【0165】 [比較例 1]

除了於層（c）形成用溶液中使用 KBM-5103（信越化學工業股份有限公司製造、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷）代替 KBM-603 以外，與實施例 1 同樣地獲得積層體。

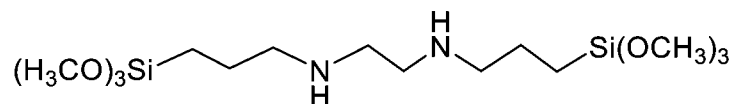
【0166】 [比較例 2]

除了於層（c）形成用溶液中使用 KBM-5103（信越化學工業股份有限公司製造、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷）代替 KBM-603 以外，與實施例 2 同樣地獲得積層體。

【0167】 [實施例 3]

作為有機矽化合物（C），使用由下述式表示的、日本專利特開 2012-197330 號公報中所記載的 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三

【0168】 [化 19]



的速度）於皮膜上往返，進行耐化學品試驗。測定橡皮在皮膜上往返 3000 次後的水的接觸角。

【0173】 將結果示於表 1。

【0174】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	實施例 3	比較例 3	比較例 4
層 (r)	有機矽化合物 (A)	化合物(a) 0.085%	化合物(a) 0.085%	化合物(a) 0.085%	化合物(a) 0.085%	化合物(a) 0.085%	化合物(a) 0.085%	化合物(a) 0.085%
	有機矽化合物 (B)	-	FAS13E	-	FAS13E	FAS13E	FAS13E	FAS13E
			0.05%		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	溶劑 (D)	FC-3283	FC-3283	FC-3283	FC-3283	FC-3283	FC-3283	FC-3283
層 (c)	有機矽化合物 (C)	KBM-603	KBM-603	KBM-510 3	KBM-510 3	X-12-5263HP	KBM3086	KBM3086
		0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.50%	0.25%	0.50%
	溶劑 (E)	甲基乙基 酮	甲基乙基 酮	甲基乙基 酮	甲基乙基 酮	甲基乙基 酮	甲基乙基 酮	甲基乙基 酮
初始接觸角 (°)		110.1	111.8	112.3	112.2	114	113	113
耐化學品試驗後接觸 角 (°)		91.8	96.9	75.4	80.4	98	28.9	32.1

【0175】 於使用本發明特定的有機矽化合物（C）來形成層（c）的實施例 1～實施例 3 中，耐化學品試驗後的水接觸角為 82.0°以上（尤其是 90°以上）而為良好，與此相對，於代替本發明的有機矽化合物（C）而使用了與有機矽化合物（C）不同的有機矽化合物的比較例 1～比較例 4 中，耐化學品試驗後的水接觸角產生了下降。

[產業上之可利用性]

【0176】 本發明的積層體可於觸控面板顯示器等顯示裝置、光學

元件、半導體元件、建築材料、奈米壓印技術、太陽電池、汽車或建築物的窗玻璃、炊具等金屬製品、餐具等陶瓷製品、塑膠製的汽車零件等上較佳地進行成膜，於產業上是有用的。另外，亦可較佳地用於廚房、浴室、盥洗台、鏡、衛生間周邊的各構件的物品、護目鏡、眼鏡等。

【符號說明】

無

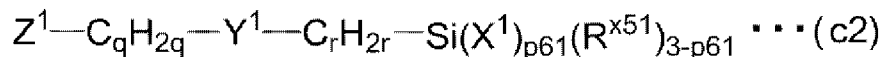
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種積層體，將斥水層（r）與樹脂基材層（s）經由由包含具有鍵結有水解性基的矽原子並具有胺基或胺骨架的有機矽化合物（C）的組成物形成的層（c）積層而成，所述積層體的特徵在於，

所述有機矽化合物（C）為由下述式（c2）表示的有機矽化合物或由下述式（c20）表示的有機矽化合物，

所述斥水層（r）是由包含由下述式（a3）表示的有機矽化合物（A）的組成物而形成的層，

所述樹脂基材層（s）為丙烯酸樹脂系硬塗層：



所述式（c2）中，

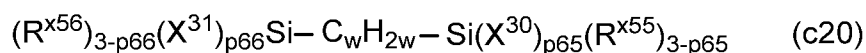
X^1 為甲氧基或乙氧基，於存在多個 X^1 的情況下，多個 X^1 可分別不同，

Y^1 為 -NH-，

Z^1 為胺基，

R^{x51} 為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{x51} 的情況下，多個 R^{x51} 可分別不同，

$p61$ 為 1～3 的整數， q 為 2～5 的整數， r 為 0～5 的整數；



所述式 (c20) 中，

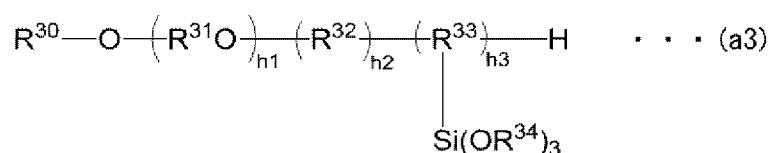
X^{30} 及 X^{31} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{30} 及 X^{31} 的情況下，多個 X^{30} 及 X^{31} 可分別不同，

R^{x55} 及 R^{x56} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x55} 及 R^{x56} 的情況下，多個 R^{x55} 及 R^{x56} 可分別不同，

關於 $-C_wH_{2w}-$ ，其一部分的亞甲基的至少一個被取代為胺骨架 $-NR^{100}-$ ， R^{100} 為氫原子或烷基，所述胺骨架的數量為 2~5，

w 為 1~30 的整數（其中，被取代為胺骨架的亞甲基的數量除外），

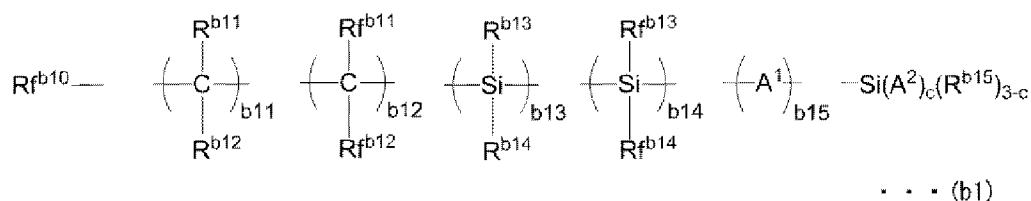
$p65$ 及 $p66$ 分別獨立地為 1~3 的整數；



所述式 (a3) 中， R^{30} 為碳數 2~6 的全氟烷基， R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地為碳數 2~6 的全氟伸烷基， R^{33} 為碳數 2~6 的三價飽和烴基， R^{34} 為碳數 1~3 的烷基； $h1$ 為 5~70， $h2$ 為 1~5， $h3$ 為 1~10。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的積層體，其中所述斥水層 (r) 為由包含由上述式 (a3) 表示的有機矽化合物 (A) 及由下

述式 (b1) 表示的有機矽化合物 (B) 的組成物形成的層：



所述式 (b1) 中，

Rf^{b10} 為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，

R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 及 R^{b14} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{b11} 的情況下，多個 R^{b11} 可分別不同，於存在多個 R^{b12} 的情況下，多個 R^{b12} 可分別不同，於存在多個 R^{b13} 的情況下，多個 R^{b13} 可分別不同，於存在多個 R^{b14} 的情況下，多個 R^{b14} 可分別不同，

Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 及 Rf^{b14} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{b11} 的情況下，多個 Rf^{b11} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b12} 的情況下，多個 Rf^{b12} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b13} 的情況下，多個 Rf^{b13} 可分別不同，於存在多個 Rf^{b14} 的情況下，多個 Rf^{b14} 可分別不同，

R^{b15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{b15} 的情況下，多個 R^{b15} 可分別不同，

A^1 為 -O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR-、-NRC(=O)- 或

-C(=O)NR-，所述 R 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 1~4 的含氟烷基，於存在多個 A¹ 的情況下，多個 A¹ 可分別不同，

A² 為水解性基，於存在多個 A² 的情況下，多個 A² 可分別不同，

b₁₁、b₁₂、b₁₃、b₁₄ 及 b₁₅ 分別獨立地為 0~100 的整數，

c 為 1~3 的整數，

關於 Rf^{b₁₀}-、-Si(A²)_c(R^{b₁₅})_{3-c}、b₁₁ 個 -{C(R^{b₁₁})(R^{b₁₂})}-、b₁₂ 個 -{C(Rf^{b₁₁})(Rf^{b₁₂})}-、b₁₃ 個 -{Si(R^{b₁₃})(R^{b₁₄})}-、b₁₄ 個 -{Si(Rf^{b₁₃})(Rf^{b₁₄})}-、b₁₅ 個 -A¹-，只要 Rf^{b₁₀}-、-Si(A²)_c(R^{b₁₅})_{3-c} 為末端，未形成全氟聚醚結構，且 -O- 與 -O- 或 -F 不連結，則可以任意的順序排列鍵結。

【第3項】一種積層體的製造方法，其是如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的積層體的製造方法，其特徵在於包括：

對所述樹脂基材層（s）塗佈包含所述有機矽化合物（C）的組成物以形成層（c）的步驟；以及

對所述層（c）塗佈包含所述有機矽化合物（A）的組成物並於常溫下使所述組成物硬化，以形成斥水層（r）的步驟。

【第4項】如申請專利範圍第 3 項所述的積層體的製造方法，其中於所述形成斥水層（r）的步驟中，包含所述有機矽化合物（A）的組成物進而包含所述有機矽化合物（B）。

【第5項】如申請專利範圍第 3 項所述的積層體的製造方法，其中對所述樹脂基材層（s）實施電漿處理，並對所述電漿處理的面塗

佈包含所述有機矽化合物（C）的組成物。