



(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 I862581 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：109113543

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl.：

B32B17/06 (2006.01)**B32B27/06 (2006.01)****C03C17/42 (2006.01)****C08J7/04 (2020.01)****G02B3/00 (2006.01)****G06F3/041 (2006.01)**

(30)優先權：2019/04/26

日本

2019-086595

(71)申請人：日商尼康依視路股份有限公司 (日本) NIKON-ESSILOR CO.,LTD. (JP)

日本

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：竹下克義 TAKESHITA, KATSUYOSHI (JP)；脇保英之 WAKIYASU, HIDEYUKI

(JP)；伊藤友宏 ITO, TOMOHIRO (JP)；宮本知典 MIYAMOTO, TOMONORI

(JP)；德田真芳 TOKUDA, MASAYOSHI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201840428A

TW 201900792A

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 102 頁

(54)名稱

積層體及其製造方法、以及眼鏡用透鏡

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種積層體，其依次積層有基材、中間層、斥水層，且耐磨耗性優異。所述積層體依次包括：具有防反射層的基材(s)、設置在該基材的防反射層側的中間層(c)、及斥水層(r)，且所述積層體的特徵在於，所述中間層(c)為具有矽原子且具有胺基及/或胺骨架的有機矽化合物(C)的混合組成物(cc)的硬化層或所述有機矽化合物(C)的蒸鍍層，所述斥水層(r)是有機矽化合物(A)的混合組成物(ca)的硬化層，所述有機矽化合物(A)中，具有全氟聚醚結構的一價基經由連結基或不經由連結基而鍵結於矽原子，並且於所述矽原子經由連結基或不經由連結基而鍵結有水解性基，且所述積層體滿足以下(1)的必要條件：(1)對所述積層體的斥水層(r)側表面以 1.5cm×1.5cm 的面積為單位施加 200g 負荷而擦拭 20,000 次的耐磨耗試驗後的水的滑落角為 50°以下。

I862581

【發明摘要】

【中文發明名稱】積層體及其製造方法、以及眼鏡用透鏡

【中文】

本發明的目的在於提供一種積層體，其依次積層有基材、中間層、斥水層，且耐磨耗性優異。所述積層體依次包括：具有防反射層的基材（s）、設置在該基材的防反射層側的中間層（c）、及斥水層（r），且所述積層體的特徵在於，所述中間層（c）為具有矽原子且具有胺基及/或胺骨架的有機矽化合物（C）的混合組成物（cc）的硬化層或所述有機矽化合物（C）的蒸鍍層，所述斥水層（r）是有機矽化合物（A）的混合組成物（ca）的硬化層，所述有機矽化合物（A）中，具有全氟聚醚結構的一價基經由連結基或不經由連結基而鍵結於矽原子，並且於所述矽原子經由連結基或不經由連結基而鍵結有水解性基，且所述積層體滿足以下（1）的必要條件：（1）對所述積層體的斥水層（r）側表面以 1.5 cm×1.5 cm 的面積為單位施加 200 g 負荷而擦拭 20,000 次的耐磨耗試驗後的水的滑落角為 50°以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 積層體及其製造方法、以及眼鏡用透鏡

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種積層體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 關於以由包含具有全氟聚醚結構的化合物的組成物形成的皮膜為代表的氟系斥水性皮膜，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】 斥水性的皮膜通常形成在基材上來使用，於將斥水性皮膜形成用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】 在基材上具備斥水層的積層體中，為了維持良好的斥水性，要求自暴露於表面側的斥水層側進行評價時的耐磨耗性。因此，本發明的目的在於提供一種積層體，其依次積層有基材、中間層、斥水層，且耐磨耗性優異。

[解決課題之手段]

【0007】 達成所述課題的本發明如下。

[1]一種積層體，依次包括：具有防反射層的基材（s）、設置在所述基材的防反射層側的中間層（c）、及斥水層（r），且所述積層體的特徵在於，

所述中間層（c）為：具有矽原子，且具有胺基及/或胺骨架的有機矽化合物（C）的混合組成物（cc）的硬化層；或所述有機矽化合物（C）的蒸鍍層，

所述斥水層（r）是有機矽化合物（A）的混合組成物（ca）的硬化層，所述有機矽化合物（A）中，具有全氟聚醚結構的一價基經由連結基或不經由連結基而鍵結於矽原子，並且於所述矽原子上經由連結基或不經由連結基而鍵結有水解性基，且

所述積層體滿足以下（1）的必要條件，

（1）對所述積層體的斥水層（r）側表面以 1.5 cm×1.5 cm 的

[2]如[1]所述的積層體，其中所述有機矽化合物（A）為由下述式（a1）表示的至少一種有機矽化合物，

$$\begin{array}{c} \text{E}^5 - \left\{ \left(\begin{array}{c} \text{E}^4 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{a16} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{G}^2 \\ | \\ \text{---} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{L}^2 \\ | \\ \text{---} \end{array} \right) \text{Rf}^{\text{a1}} \left(\begin{array}{c} \text{L}^1 \\ | \\ \text{---} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{G}^1 \\ | \\ \text{---} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{a12} \quad \text{a13} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{E}^2 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ \text{E}^3 \\ \text{d11} \end{array} \right) \right\} \\ \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{---} \\ \text{a23} \\ \text{Si}(\text{J}^3)_{\text{e3}}(\text{R}^{13})_{3-\text{e3}} \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{---} \\ \text{a21} \\ \text{Si}(\text{J}^1)_{\text{e1}}(\text{R}^{11})_{3-\text{e1}} \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{---} \\ \text{a22} \\ \text{Si}(\text{J}^2)_{\text{e2}}(\text{R}^{12})_{3-\text{e2}} \end{array} \right) \\ \text{d12} \quad \text{d11} \end{array}$$

Rf^{a1} 是兩端為氧原子的二價全氟聚醚結構，

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二價～十價的有機矽氧烷基，

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、或氟原子的碳數 1～12 的二價連結基，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，

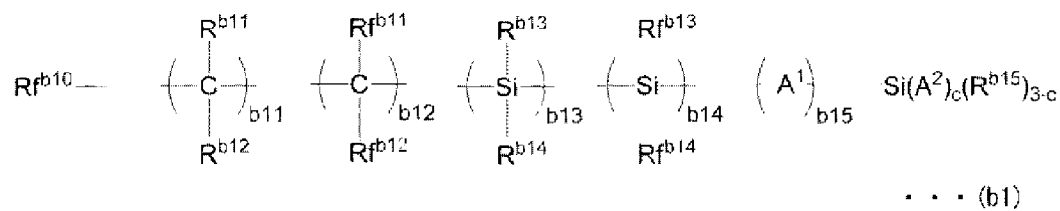
$a13$ 為 0 或 1，

$a21$ 、 $a22$ 及 $a23$ 分別獨立地為 0～2，

$e1$ 、 $e2$ 及 $e3$ 分別獨立地為 1～3。

[3]如[1]或[2]所述的積層體，其中所述混合組成物 (ca) 更包含由下述式 (b1) 表示的至少一種有機矽化合物 (B)，

[化 2]



所述式 (b1) 中，

R^{f10} 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，

R^{f11} 、 R^{f12} 、 R^{f13} 及 R^{f14} 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^{f11} 的情況下，多個 R^{f11} 可分別不同，於存在多個 R^{f12} 的情況下，多個 R^{f12} 可分別不同，於存在多個 R^{f13} 的情況下，多個 R^{f13} 可分別不同，於存在多個 R^{f14} 的情況下，多個 R^{f14} 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，

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

c 為 1~3 的整數，

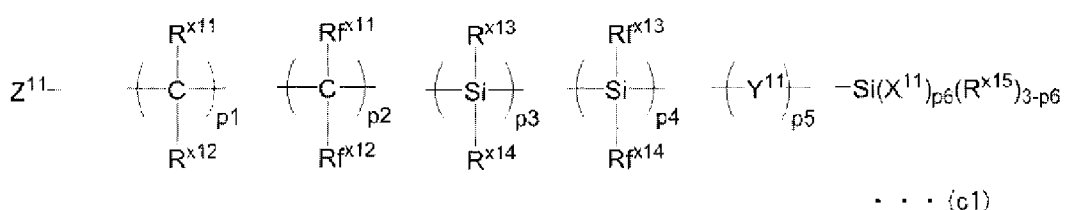
關於 $Rf^{b_{10}}-$ 、 $-\text{Si}(A^2)_c(R^{b_{15}})_{3-c}$ 、 b_{11} 個 $-\{C(R^{b_{11}})(R^{b_{12}})\}-$ 、 b_{12} 個 $-\{C(Rf^{b_{11}})(Rf^{b_{12}})\}-$ 、 b_{13} 個 $-\{Si(R^{b_{13}})(R^{b_{14}})\}-$ 、 b_{14} 個 $-\{Si(Rf^{b_{13}})(Rf^{b_{14}})\}-$ 、 b_{15} 個 $-A^1-$ ，只要 $Rf^{b_{10}}-$ 、 $-\text{Si}(A^2)_c(R^{b_{15}})_{3-c}$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

[4]如[3]所述的積層體，其中所述混合組成物 (ca) 中的所述有機矽化合物 (B) 相對於所述有機矽化合物 (A) 的質量比為 0.05~2.0。

[5]如[1]至[4]中任一項所述的積層體，其中在所述有機矽化合物 (C) 中的至少一個矽原子上鍵結有水解性基或羥基。

[6]如[1]至[5]中任一項所述的積層體，其中所述有機矽化合物 (C) 為由下述式 (c1)~(c3) 中任一項所表示的有機矽化合物，

[化 3]



所述式 (c1) 中，

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x11} 的情況下，多個 R^{x11} 可分別不同，於存在多個 R^{x12} 的情況下，多個 R^{x12} 可分別不同，於存在多個 R^{x13} 的情況下，多個 R^{x13} 可分別不同，於存在多個 R^{x14} 的情況下，多個 R^{x14} 可分別不同，

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 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^{x11} 的情況下，多個 Rf^{x11} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x12} 的情況下，多個 Rf^{x12} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x13} 的情況下，多個 Rf^{x13} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x14} 的情況下，多個 Rf^{x14} 可分別不同，

R^{x15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x15} 的情況下，多個 R^{x15} 可分別不同，

X^{11} 為水解性基，於存在多個 X^{11} 的情況下，多個 X^{11} 可分別不同，

Y^{11} 為-NH-、或-S-，於存在多個 Y^{11} 的情況下，多個 Y^{11} 可分別不同，

Z^{11} 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、脲基或巯基，

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

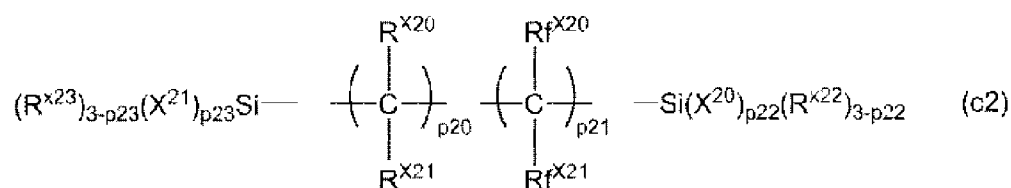
p5 為 1~10 的整數，

p6 為 1~3 的整數，

Z^{11} 不是胺基的情況下， Y^{11} 的至少一個為 -NH-， Y^{11} 全部為 -S- 的情況下， Z^{11} 為胺基，

關於 Z^{11} -、 $-\text{Si}(\text{X}^{11})_{p6}(\text{R}^{x15})_{3-p6}$ 、p1 個 $-\{\text{C}(\text{R}^{x11})(\text{R}^{x12})\}-$ 、p2 個 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{x11})(\text{Rf}^{x12})\}-$ 、p3 個 $-\{\text{Si}(\text{R}^{x13})(\text{R}^{x14})\}-$ 、p4 個 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{x13})(\text{Rf}^{x14})\}-$ 、p5 個 $-\text{Y}^{11}-$ ，只要 Z^{11} -及 $-\text{Si}(\text{X}^{11})_{p6}(\text{R}^{x15})_{3-p6}$ 為末端且 -O- 與 -O- 不連結，則可以任意的順序排列鍵結；

[化 4]



所述式 (c2) 中，

R^{x20} 及 R^{x21} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x20} 的情況下，多個 R^{x20} 可分別不同，於存在多個 R^{x21} 的情況下，多個 R^{x21} 可分別不同，

Rf^{x20} 及 Rf^{x21} 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^{x20} 的情況下，多個 Rf^{x20} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x21} 的情況下，多個 Rf^{x21} 可分別不同，

R^{x22} 及 R^{x23} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x22} 及 R^{x23} 的情況下，多個 R^{x22} 及 R^{x23} 可分別不同，

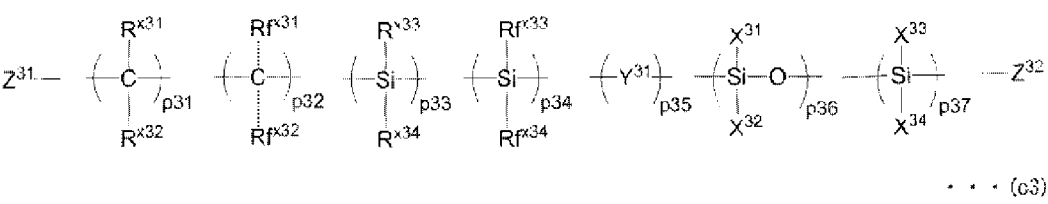
X^{20} 及 X^{21} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{20} 及 X^{21} 的情況下，多個 X^{20} 及 X^{21} 可分別不同，

$p20$ 分別獨立地為 1~30 的整數， $p21$ 分別獨立地為 0~30 的整數，附有 $p20$ 或 $p21$ 且以括號括起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，

$p22$ 及 $p23$ 分別獨立地為 1~3 的整數，

關於 $p20$ 個- $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}$ -、 $p21$ 個- $\{C(R^{fx20})(R^{fx21})\}$ -，無需使 $p20$ 個或 $p21$ 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為- $Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 及- $Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ ；

[化 5]



所述式 (c3) 中，
 Z^{31} 、 Z^{32} 分別獨立地為水解性基及羥基以外的反應性官能基，
 R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x31} 的情況下，多個 R^{x31} 可分別不同，於存在多個 R^{x32} 的情況下，多個 R^{x32} 可分別不同，於存在多個 R^{x33} 的情況

下，多個 R^{x33} 可分別不同，於存在多個 R^{x34} 的情況下，多個 R^{x34} 可分別不同，

Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 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^{x31} 的情況下，多個 Rf^{x31} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x32} 的情況下，多個 Rf^{x32} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x33} 的情況下，多個 Rf^{x33} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x34} 的情況下，多個 Rf^{x34} 可分別不同，

Y^{31} 為 -NH-、-N(CH₃)-或-O-，於存在多個 Y^{31} 的情況下，多個 Y^{31} 可分別不同，

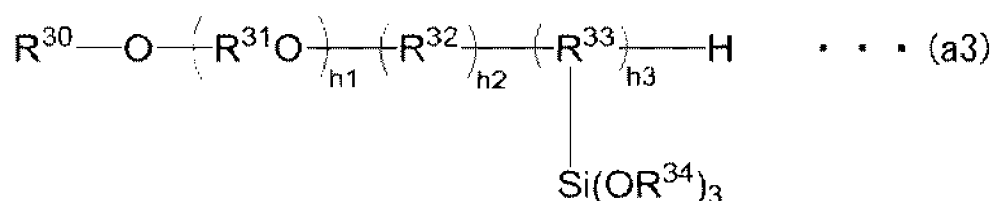
X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 分別獨立地為 -OR^c (R^c 為氫原子、碳數 1~4 的烷基、或胺基 C₁₋₃ 烷基二 C₁₋₃ 烷氧基矽基)，於存在多個 X^{31} 的情況下，多個 X^{31} 可分別不同，於存在多個 X^{32} 情況下，多個 X^{32} 可分別不同，於存在多個 X^{33} 的情況下，多個 X^{33} 可分別不同，於存在多個 X^{34} 的情況下，多個 X^{34} 可分別不同，

p31 為 0~20 的整數，p32、p33、p34 分別獨立地為 0~10 的整數，p35 為 0~5 的整數，p36 為 1~10 的整數，p37 為 0 或 1，

只要滿足 Z^{31} 及 Z^{32} 中的至少一個為胺基或 Y^{31} 中的至少一個為 -NH-或-N(CH₃)-的條件，且末端為 Z^{31} -及 Z^{32} -且-O-與-O-不連結，則 p31 個 -{C(R^{x31})(R^{x32})}-，p32 個 -{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})}-、p33 個 -{Si(R^{x33})(R^{x34})}-、p34 個 -{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})}-、p35 個 -Y³¹-、p36 個 -{Si(X³¹)(X³²)-O}-、p37 個 -{Si(X³³)(X³⁴)}-以任意的順序排列鏈結來構成。

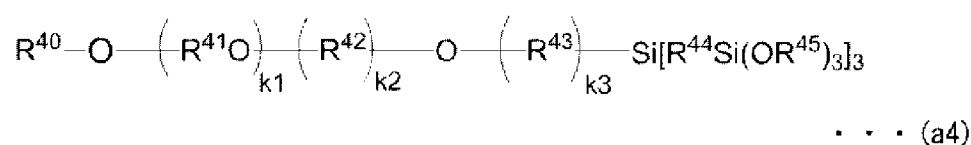
[7]如[1]至[6]中任一項所述的積層體，其中所述有機矽化合物（A）為由下述式（a3）或（a4）所表示的化合物，且所述有機矽化合物（C）為由下述式（c1-2）或（c2-2）所表示的化合物，

[化 6]



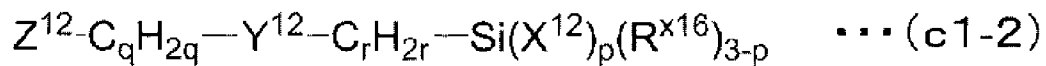
所述式（a3）中， R^{30} 為碳數 2～6 的全氟烷基， R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地均為碳數 2～6 的全氟伸烷基， R^{33} 為碳數 2～6 的三價飽和烴基， R^{34} 為碳數 1～3 的烷基，

[化 7]

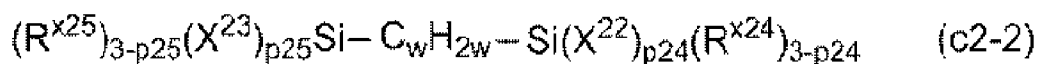


所述式（a4）中， R^{40} 為碳數 2～5 的全氟烷基， R^{41} 為碳數 2～5 的全氟伸烷基， R^{42} 為碳數 2～5 的伸烷基的氫原子的一部分被取代為氟的氟伸烷基， R^{43} 、 R^{44} 分別獨立地為碳數 2～5 的伸烷基， R^{45} 為甲基或乙基， $k1$ 、 $k2$ 、 $k3$ 分別獨立地為 1～5 的整數，

[化 8]



所述式 (c1-2) 中， X^{12} 為水解性基，於存在多個 X^{12} 的情況下，多個 X^{12} 可分別不同， Y^{12} 為 $-NH-$ ， Z^{12} 為胺基或巰基， R^{x16} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x16} 的情況下，多個 R^{x16} 可分別不同， p 為 1~3 的整數， q 為 2~5 的整數， r 為 0~5 的整數，
[化 9]



所述式 (c2-2) 中， X^{22} 及 X^{23} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{22} 及 X^{23} 的情況下，多個 X^{22} 及 X^{23} 可分別不同， R^{x24} 及 R^{x25} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x24} 及 R^{x25} 的情況下，多個 R^{x24} 及 R^{x25} 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)， $p24$ 及 $p25$ 分別獨立地為 1~3 的整數。

[8]如[1]至[7]中任一項所述的積層體，其中在所述斥水層側表面測定的特性更滿足下述 (1') 及 (3) 的必要條件中的至少一個，

(1') 所述耐磨耗試驗後的水的接觸角為 90° 以上，

(3) 水的初始滑落角為 21° 以下。

[9]如[1]至[8]中任一項所述的積層體，其中在所述斥水層側表面測定的特性更滿足下述(4)的必要條件，

(4) 所述耐磨耗試驗後的動摩擦係數為 0.40 以下。

[10]如[1]至[9]中任一項所述的積層體，其中所述積層體的斥水層(r)側表面的藉由 X 射線光電子光譜法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)測定而得的表面的 F 量為 5 原子%以上，N 量為 0.15 原子%以上。

[11]如[1]至[10]中任一項所述的積層體，其中積層所述斥水層(r)之前的所述中間層(c)的算術平均高度 $Sa(c)$ 的絕對值相對於積層所述中間層(c)之前的所述基材(s)的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值之比($Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值)小於 100%。

[12]如[1]至[11]中任一項所述的積層體，其中所述基材(s)是在玻璃層或樹脂層上形成有防反射層的基材。

[13]一種眼鏡用透鏡，包含如[1]至[12]中任一項所述的積層體。

[14]一種積層體的製造方法，所述積層體依次包括：具有防反射層的基材(s)、設置在所述基材的防反射層側的中間層(c)、及斥水層(r)，且所述積層體的製造方法包括：

在所述具有防反射層的基材(s)的防反射層面塗佈所述由式

(c1) ~ (c3) 中任一項所表示的有機矽化合物 (C) 的混合組成物 (cc) 的步驟；

在所述混合組成物 (cc) 的塗佈面塗佈所述式 (a1) 所表示的有機矽化合物 (A) 的混合組成物 (ca) 的步驟；以及

使所述混合組成物 (cc) 及所述混合組成物 (ca) 硬化，由所述混合組成物 (cc) 的塗佈層形成所述中間層 (c)，由所述混合組成物 (ca) 的塗佈層形成所述斥水層 (r) 的步驟。

[15]一種積層體的製造方法，所述積層體依次包括：具有防反射層的基材 (s)、設置在所述基材的防反射層側的中間層 (c)、及斥水層 (r)，且所述積層體的製造方法的特徵在於，

在所述具有防反射層的基材 (s) 的防反射層面蒸鍍所述式 (c1) ~ (c3) 中的任意一個表示的有機矽化合物 (C) 而形成所述中間層 (c) 的步驟，

在所述中間層 (c) 上塗佈由所述式 (a1) 表示的有機矽化合物 (A) 的混合組成物 (ca) 並使其硬化，由所述混合組成物 (ca) 的塗佈層形成所述斥水層 (r)。

[16]如[14]或[15]所述的積層體的製造方法，其中在塗佈所述混合組成物 (cc) 之前或蒸鍍所述有機矽化合物 (C) 之前，對所述基材 (s) 的防反射層實施親水化處理，在所述親水化處理面塗佈所述混合組成物 (cc) 或蒸鍍所述有機矽化合物 (C)。

[發明的效果]

【0008】 依次具備具有防反射層的基材 (s)、設置於該基材的防

反射層側的中間層 (c)、及斥水層 (r) 的本發明的積層體的耐磨耗性優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 本發明的積層體是依次具備具有防反射層的基材 (s)、設置在該基材的防反射層側的中間層 (c)、及斥水層 (r) 的積層體，

所述中間層 (c) 是具有胺基及/或胺骨架的有機矽化合物 (C) 的混合組成物 (cc) 的硬化層或所述有機矽化合物 (C) 的蒸鍍層，

所述斥水層 (r) 是有機矽化合物 (A) 的混合組成物 (ca) 的硬化層，所述有機矽化合物 (A) 中，具有全氟聚醚結構的一價基經由連結基或不經由連結基而鍵結於矽原子，並且於所述矽原子上經由連結基或不經由連結基而鍵結有水解性基，且

所述積層體滿足以下 (1) 的必要條件，

(1) 對所述積層體的斥水層 (r) 側表面以 1.5 cm×1.5 cm 的面積為單位施加 200 g 負荷而擦拭 20,000 次的耐磨耗試驗後的水的滑落角為 50°以下。

【0010】 滿足所述必要條件的本發明的積層體能夠實現良好的耐磨耗性。

【0011】 在所述必要條件 (1) 中，水的滑落角較佳為 40°以下，更佳為 30°以下，進而佳為 20°以下，進而更佳為 10°以下。另外，

所述滑落角可為 1° 以上。

【0012】 所述耐磨耗試驗是對所述積層體的斥水層（r）側表面，以 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 的面積為單位施加 200g 負荷而擦拭 20,000 次的試驗，且擦拭時較佳為用紙漿（pulp）原材料的紙進行擦拭，更佳為用安裝在彈性體上的紙漿原材料的紙進行擦拭。作為紙漿原材料的紙，較佳為使用日本製紙珂蕾亞（CRECIA）公司製造的基米瓦普（KimWipe）S-200。例如，較佳為使用基米瓦普（KimWipe）S-200，將耐磨耗試驗的行程距離設為 30 mm，將擦拭速度設為 70 來回/分鐘～90 來回/分鐘，在行程區域的大致中央測定滑落角。在負加負荷時，只要施加與以 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 的面積為單位施加 200 g 負荷相等的壓力即可，具備小於 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 大小的斥水層（r）的積層體亦包含在本發明的範圍內。

【0013】 本發明的積層體亦較佳為滿足下述必要條件（2）。

（2）在所述斥水層（r）側表面測定的：（2-i）自藉由日本工業標準（Japanese industrial standard，JIS）Z8701 的 2 度視場（C 光源）計算出入射角 12° 及反射角 12° 時的波長 530 nm 下的分光反射率而得的反射率，減去表面反射損失及背面反射損失後的反射率為 5.0% 以下，或者（2-ii）利用光源：鹵素燈，在使用 10 倍物鏡的條件下、以 D65 光源、 10° 視場換算的波長 530 nm 下的反射率為 5.0% 以下。

【0014】 在所述必要條件（2）中，所述反射率（為包含由所述（2-i）及（2-ii）確定的反射率雙方的含義）較佳為 4.0% 以下，

更佳為 3.5%以下，進而佳為 3.0%以下，進而更佳為 2.5%以下。
所述反射率例如可為 1.0%以上。

【0015】 另外，本發明的積層體在所述斥水層側表面進行測定時，較佳為進一步滿足下述（1'）、（3）以及（4）的必要條件中的至少任一個，更佳為滿足（1'）以及（3），進而佳為滿足（1'）、（3）以及（4）。

【0016】 （1'）所述耐磨耗試驗後的水的接觸角為 90°以上。

所述耐磨耗試驗後的水的接觸角更佳為 95°以上，進而佳為 100°以上，進而更佳為 110°以上。所述水的接觸角例如可為 130°以下。

【0017】 （3）水的初始滑落角為 21°以下。

必要條件（3）中的水的初始滑落角是指在進行所述耐磨耗試驗之前測定的水的滑落角。水的初始滑落角更佳為 20°以下，進而佳為 15°以下，進而更佳為 10°以下。水的所述初始滑落角可為 0.5°以上。

【0018】 （4）所述耐磨耗試驗後的動摩擦係數為 0.40 以下。

所述耐磨耗試驗後的動摩擦係數更佳為 0.35 以下，進而佳為 0.30 以下，進而更佳為 0.25 以下。所述動摩擦係數可為 0.10 以上。

【0019】 另外，初始（即耐磨耗試驗前）的動摩擦係數較佳為 0.35 以下，更佳為 0.30 以下，進而佳為 0.25 以下，亦可為 0.10 以上。

【0020】 另外，較佳為所述積層體的斥水層（r）側表面的藉由 XPS 測定而得的表面的 F 量為 5 原子%以上，N 量為 0.15 原子%

以上。藉由滿足此種必要條件，能夠使所述斥水層（**r**）側表面的初始斥水性、初始水滑落性及耐磨耗性（耐磨耗試驗後的斥水性、水滑落性、動摩擦係數的降低）中的至少任意一個良好。**F** 量更佳為 10 原子%以上，進而佳為 25 原子%以上，進而更佳為 40 原子%以上，另外亦可為 70 原子%以下。**N** 量更佳為 0.5 原子%以上，進而佳為 1.0 原子%以上，進而更佳為 2.0 原子%以上，另外亦可為 10 原子%以下。

【0021】 以下，依次對構成本發明的積層體的具有防反射層的基材（**s**）、中間層（**c**）、斥水層（**r**）進行說明。

【0022】 1.基材（**s**）

所述基材（**s**）的防反射層（**ar**）以外的部分的材質沒有特別限定，可為有機系材料、無機系材料中的任意一種，只要至少在單側面具備防反射層（**ar**）即可。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。

【0023】 本發明的積層體例如可適用於眼鏡透鏡，此種情況下，基材（**s**）較佳為在玻璃層（**sg**）或樹脂層（**sp**）上形成有防反射

層 (ar)。防反射層 (ar) 較佳為至少形成在所述中間層 (c) 側。作為所述樹脂層 (sp)，可使用烯丙基二甘醇碳酸酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、硫胺甲酸乙酯 (Thiourethane) 樹脂、環硫樹脂等。在玻璃層 (sg) 或樹脂層 (sp) 與防反射層 (ar) 之間可形成底塗層及/或硬塗層。

所述底塗層是提高經由底塗層而積層的兩個層的密接性的層，可使用公知的材料。

所述硬塗層是對玻璃層 (sg) 或樹脂層 (sp) 賦予耐劃傷性的層，且以藉由 JIS K5600 中規定的試驗法而得的鉛筆硬度計顯示 H 以上的硬度。作為硬塗層，可使用公知的硬塗層，例如可列舉有機系硬塗層、無機系硬塗層、以及有機-無機混合硬塗層。

防反射層 (ar) 是具有防止入射的光反射的功能的層，且是顯示出在 530 nm 的可見光區域，將反射率減少到 5.0% 以下程度的反射特性的層。防反射層 (ar) 的反射率亦可藉由與在所述的所述斥水層 (r) 側表面測定的反射率同樣的所述 (2-i) 或 (2-ii) 的方法來測定。防反射層 (ar) 的結構沒有特別限定，可為單層結構，亦可為多層結構。在多層結構的情況下，較佳為使低折射率層與高折射率層交替積層的結構。作為構成高折射率層的材料，可列舉鈦、鋯、鋁、鉭或釧的氧化物等，作為構成低折射率層的材料，可舉出二氧化矽等。作為多層結構的防反射層 (ar)，較佳為 SiO_2 與 ZrO_2 交替積層，且玻璃層 (sg) 或樹脂層 (sp) 的相反側的最外層為 SiO_2 的結構。防反射層 (ar) 例如可藉由蒸鍍法形

成。

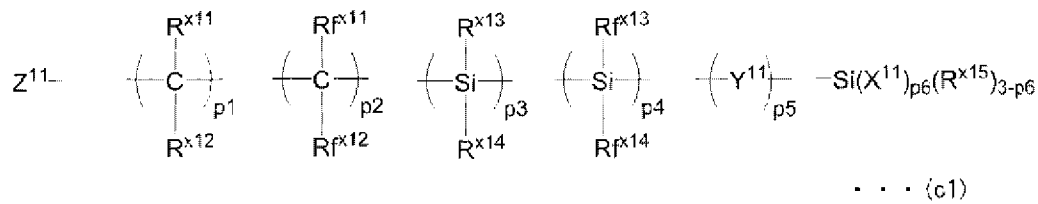
【0024】 所述基材（s）的厚度例如為 0.9 mm～10 mm。再者，在所述基材（s）的厚度不均勻的情況下，所述基材（s）的重心處的厚度為所述範圍即可。

【0025】 2.中間層（c）

所述中間層（c）為有機矽化合物（C）的混合組成物（cc）的硬化層或所述有機矽化合物（C）的蒸鍍層，所述有機矽化合物（C）具有矽原子且具有胺基或胺骨架（-NR¹⁰⁰-, R¹⁰⁰ 為氫原子或烷基），所述中間層（c）具有胺基或胺骨架。在較佳的形態中，在所述有機矽化合物（C）的矽原子上鍵結有水解性基或羥基，所述有機矽化合物（C）所具有的 Si-OH 基或藉由鍵結於矽原子的水解性基的水解而產生的所述有機矽化合物（C）的-SiOH 基彼此脫水縮合，因此，所述中間層（c）較佳為具有源自所述有機矽化合物（C）的縮合結構。所述中間層（c）可作為斥水層（r）的底塗層發揮作用。作為所述鍵結於有機矽化合物（C）的矽原子的水解性基，可列舉烷氧基、鹵素原子、氰基、乙醯氧基、異氰酸酯基等。較佳為在所述有機矽化合物（C）的矽原子上鍵結有碳數 1～4 的烷氧基或羥基。

【0026】 2-1.由式（c1）所表示的有機矽化合物（C）（以下稱為有機矽化合物（C1））

[化 10]



【0027】 所述式 (c1) 中，

$\text{R}^{\text{x}11}$ 、 $\text{R}^{\text{x}12}$ 、 $\text{R}^{\text{x}13}$ 、 $\text{R}^{\text{x}14}$ 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}11}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}11}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}12}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}12}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}13}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}13}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}14}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}14}$ 可分別不同，

$\text{Rf}^{\text{x}11}$ 、 $\text{Rf}^{\text{x}12}$ 、 $\text{Rf}^{\text{x}13}$ 、 $\text{Rf}^{\text{x}14}$ 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 $\text{Rf}^{\text{x}11}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}11}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}12}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}12}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}13}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}13}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}14}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}14}$ 可分別不同，

$\text{R}^{\text{x}15}$ 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}15}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}15}$ 可分別不同，

X^{11} 為水解性基，於存在多個 X^{11} 的情況下，多個 X^{11} 可分別不同，

Y^{11} 為 -NH-、或 -S-，於存在多個 Y^{11} 的情況下，多個 Y^{11} 可分別不同，

Z^{11} 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、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，

Z^{11} 不是胺基的情況下， Y^{11} 的至少一個為 $-NH-$ ， Y^{11} 全部為 $-S-$ 的情況下， Z^{11} 為胺基，

關於 $Z^{11}-$ 、 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個 $-C(R^{x11})(R^{x12})-$ 、 $p2$ 個 $-C(Rf^{x11})(Rf^{x12})-$ 、 $p3$ 個 $-Si(R^{x13})(R^{x14})-$ 、 $p4$ 個 $-Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})-$ 、 $p5$ 個 $-Y^{11}-$ ，只要 $Z^{11}-$ 及 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 為末端且 $-O-$ 與 $-O-$ 不連結，則可以任意的順序排列鍵結。

【0028】 R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、及 R^{x14} 較佳為氫原子。

【0029】 Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、及 Rf^{x14} 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 1~20 的烷基或氟原子。

【0030】 R^{x15} 較佳為碳數為 1~5 的烷基。

【0031】 X^{11} 較佳為烷氧基、鹵素原子、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。

【0032】 Y^{11} 較佳為 $-NH-$ 。

【0033】 Z^{11} 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。

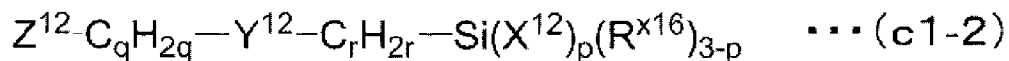
【0034】 $p1$ 較佳為 1~15，更佳為 2~10。 $p2$ 、 $p3$ 及 $p4$ 分別獨立地較佳為 0~5，更佳為全部為 0~2。 $p5$ 較佳為 1~5，更佳為 1

～3。p6 較佳為 2～3，更佳為 3。

【0035】 作為所述有機矽化合物 (C)，較佳為使用於所述式 (c1) 中， R^{x11} 及 R^{x12} 均為氫原子， Y^{11} 為 -NH-， X^{11} 為烷氧基（尤其是甲氧基或乙氧基）， Z^{11} 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。

【0036】 有機矽化合物 (C1) 較佳為由下述式 (c1-2) 表示。

【0037】 [化 11]



【0038】 所述式 (c1-2) 中，

X^{12} 為水解性基，於存在多個 X^{12} 的情況下，多個 X^{12} 可分別不同，

Y^{12} 為 -NH-，

Z^{12} 為胺基或巰基，

R^{x16} 為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{x16} 的情況下，多個 R^{x16} 可分別不同，

p 為 1～3 的整數，q 為 2～5 的整數，r 為 0～5 的整數。

【0039】 X^{12} 較佳為烷氧基、鹵素原子、氰基或異氰酸酯基，更佳為烷氧基。

【0040】 Z^{12} 較佳為胺基。

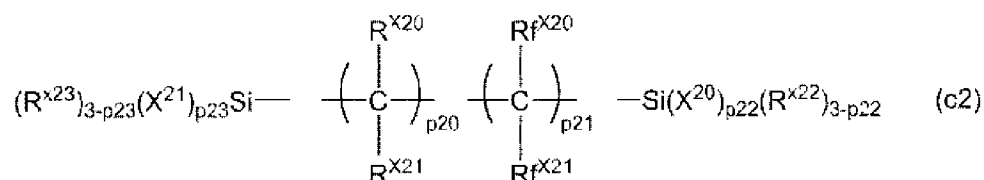
【0041】 R^{x16} 較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基。

【0042】 p 較佳為 2~3 的整數，更佳為 3。

【0043】 q 較佳為 2~3 的整數， r 較佳為 2~4 的整數。

【0044】 2-2.式 (c2) 所示的有機矽化合物 (C) (以下稱為有機矽化合物 (C2))

【0045】 [化 12]



所述式 (c2) 中，

R^{x20} 及 R^{x21} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x20} 的情況下，多個 R^{x20} 可分別不同，於存在多個 R^{x21} 的情況下，多個 R^{x21} 可分別不同，

Rf^{x20} 及 Rf^{x21} 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^{x20} 的情況下，多個 Rf^{x20} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x21} 的情況下，多個 Rf^{x21} 可分別不同，

R^{x22} 及 R^{x23} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x22} 及 R^{x23} 的情況下，多個 R^{x22} 及 R^{x23} 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，

$p20$ 分別獨立地為 1~30 的整數， $p21$ 分別獨立地為 0~30 的整數，附有 $p20$ 或 $p21$ 且以括號括起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，

$p22$ 及 $p23$ 分別獨立地為 1~3 的整數，

關於 $p20$ 個 $\{-C(R^{x20})(R^{x21})\}$ -、 $p21$ 個 $\{-C(R^{fx20})(R^{fx21})\}$ -，無需使 $p20$ 個或 $p21$ 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為 $-\text{Si}(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 及 $-\text{Si}(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ 。

【0046】 R^{x20} 及 R^{x21} 較佳為氫原子。

【0047】 R^{fx20} 及 R^{fx21} 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。

【0048】 R^{x22} 及 R^{x23} 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0049】 X^{20} 及 X^{21} 較佳為烷氧基、鹵素原子、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。

【0050】 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 $p20$ 或 $p21$ 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 $p20$ 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。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 p20 或 p21 的總數中。

【0051】 於胺骨架-NR¹⁰⁰-中，於 R¹⁰⁰ 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）。

【0052】 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 1~15，更佳為 1~10。

【0053】 p21 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。

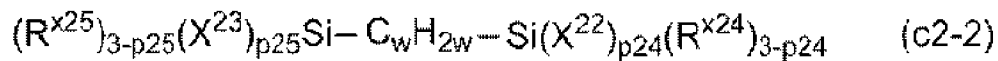
【0054】 p22 及 p23 較佳為 2~3，更佳為 3。

【0055】 作為有機矽化合物（C2），較佳為使用於所述式（c2）中，R^{x20} 及 R^{x21} 均為氫原子，X²⁰ 及 X²¹ 為烷氧基（尤其是甲氧基或乙氧基），附有 p20 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，p20 為 1~10（其中，被取代為胺骨架的重覆單元的數量除外），p21 為 0，p22 及 p23 為 3 的化合物。

【0056】 再者，若以所述式（c2）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 號公報中所記載的 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^{x20} 及 R^{x21} 均為氫原子，p20 為 8，p21 為 0，胺骨架為兩個（R¹⁰⁰ 均為氫原子），兩末端相同，p22 及 p23 為 3 且 X²⁰ 及 X²¹ 為甲氧基。

【0057】 有機矽化合物（C2）較佳為由下述式（c2-2）所表示的化合物。

【0058】 [化 13]



【0059】 所述式（c2-2）中，

X^{22} 及 X^{23} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{22} 及 X^{23} 的情況下，多個 X^{22} 及 X^{23} 可分別不同，

R^{x24} 及 R^{x25} 分別獨立地為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{x24} 及 R^{x25} 的情況下，多個 R^{x24} 及 R^{x25} 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），

$p24$ 及 $p25$ 分別獨立地為 1～3 的整數。

【0060】 X^{22} 及 X^{23} 較佳為烷氧基、鹵素原子、氰基或異氰酸酯基，更佳為烷氧基，進而佳為碳數 1～4 的烷氧基（特別是甲氧基或乙氧基）。

【0061】 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。

【0062】 於胺骨架-NR¹⁰⁰-中，於 R¹⁰⁰ 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）。

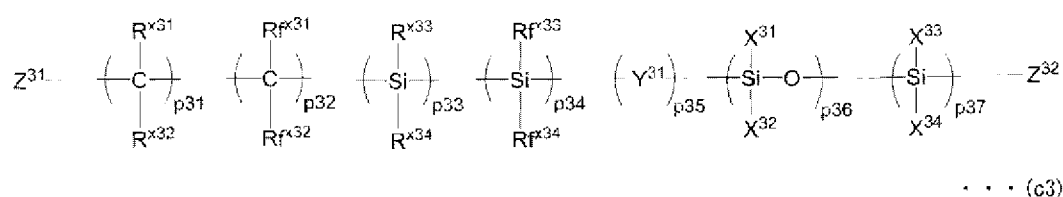
【0063】 R^{x24} 及 R^{x25} 較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基。

【0064】 p24 及 p25 較佳為 2~3 的整數，更佳為 3。

【0065】 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。

【0066】 2-3.式（c3）所表示的有機矽化合物（C）（以下稱為有機矽化合物（C3））

【0067】 [化 14]



所述式（c3）中，

Z³¹、Z³² 分別獨立地為水解性基及羥基以外的反應性官能基。作為反應性官能基，可列舉乙烯基、α-甲基乙烯基、苯乙烯

基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、胺基、環氧基、脲基或巯基。作為 Z^{31} 、 Z^{32} ，較佳為胺基、巯基或甲基丙烯醯基，特佳為胺基。

【0068】 R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x31} 的情況下，多個 R^{x31} 可分別不同，於存在多個 R^{x32} 的情況下，多個 R^{x32} 可分別不同，於存在多個 R^{x33} 的情況下，多個 R^{x33} 可分別不同，於存在多個 R^{x34} 的情況下，多個 R^{x34} 可分別不同。 R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 較佳為氫原子或碳數為 1~2 的烷基，更佳為氫原子。

【0069】 Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 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^{x31} 的情況下，多個 Rf^{x31} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x32} 的情況下，多個 Rf^{x32} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x33} 的情況下，多個 Rf^{x33} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x34} 的情況下，多個 Rf^{x34} 可分別不同。 Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 較佳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。

【0070】 Y^{31} 為 -NH-、-N(CH₃)-或-O-，於存在多個 Y^{31} 的情況下，多個 Y^{31} 可分別不同。 Y^{31} 較佳為 -NH-。

【0071】 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 分別獨立地為 -OR^c (R^c 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或胺基 C₁₋₃ 烷基二 C₁₋₃ 烷氧基矽基)，於存在多個 X^{31} 的情況下，多個 X^{31} 可分別不同，於存在多個 X^{32} 的情況下，多個 X^{32} 可分別不同，於存在多個 X^{33} 的情況下，多個 X^{33} 可分別不同，於存在多個 X^{34} 的情況下，多個 X^{34} 可分別不同。 X^{31} 、 X^{32} 、

X^{33} 、 X^{34} 較佳為 R^c 為氫原子或碳數 1~2 的烷基的-OR^c， R^c 更佳為氫原子。

【0072】 p_{31} 為 0~20 的整數， p_{32} 、 p_{33} 、 p_{34} 分別獨立地為 0~10 的整數， p_{35} 為 0~5 的整數， p_{36} 為 1~10 的整數， p_{37} 為 0 或 1。 p_{31} 較佳為 1~15，更佳為 3~13，進而佳為 5~10。 p_{32} 、 p_{33} 及 p_{34} 分別獨立地較佳為 0~5，更佳為全部為 0~2。 p_{35} 較佳為 1~5，更佳為 1~3。 p_{36} 較佳為 1~5，更佳為 1~3。 p_{37} 較佳為 1。

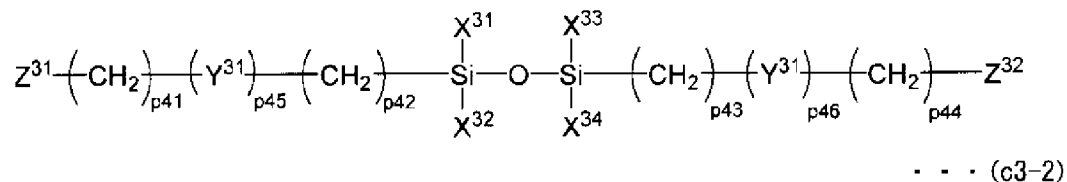
【0073】 有機矽化合物 (C3) 只要滿足 Z^{31} 及 Z^{32} 中的至少一者為胺基、或者 Y^{31} 中的至少一者為-NH-或-N(CH₃)-的條件，且末端為 Z^{31} -及 Z^{32} -、-O-與-O-不連結，則由 p_{31} 個- $\{C(R^{x31})(R^{x32})\}$ -、 p_{32} 個- $\{C(R^{f31})(R^{f32})\}$ -、 p_{33} 個- $\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}$ -、 p_{34} 個- $\{Si(R^{f33})(R^{f34})\}$ -、 p_{35} 個- Y^{31} -、 p_{36} 個- $\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}$ -、 p_{37} 個- $\{Si(X^{33})(X^{34})\}$ -以任意的順序排列鍵結而構成。 p_{31} 個- $\{C(R^{x31})(R^{x32})\}$ -中，無需使- $\{C(R^{x31})(R^{x32})\}$ -連續地鍵結，可於中途經由其他單元而鍵結，合計 p_{31} 個即可。關於 p_{32} ~ p_{37} 括起來的單元亦同樣。

【0074】 作為有機矽化合物 (C3)，較佳為 Z^{31} 及 Z^{32} 為胺基、 R^{x31} 及 R^{x32} 為氫原子、 p_{31} 為 3~13 (較佳為 5~10)、 R^{x33} 及 R^{x34} 均為氫原子、 R^{f31} ~ R^{f34} 均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、 p_{32} ~ p_{34} 均為 0~5、 Y^{31} 為-NH-、 p_{35} 為 0~5 (較佳為 0~3)、 X^{31} ~ X^{34} 均為-OH、 p_{36} 為 1~5 (較佳為

1~3)、p37 為 1 的化合物。

【0075】 有機矽化合物 (C3) 較佳為由下述式 (c3-2) 表示。

【0076】 [化 15]



【0077】 所述式 (c3-2) 中， Z^{31} 、 Z^{32} 、 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 Y^{31} 與式 (c3) 中的該些意義相同，p41~p44 分別獨立地為 1~6 的整數，p45、p46 分別獨立地為 0 或 1。

【0078】 式 (c3-2) 中， Z^{31} 及 Z^{32} 較佳為胺基、巰基或甲基丙烯醯基，特佳為胺基。 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 較佳為 R^c 為氫原子或碳數 1~2 的烷基的 $-\text{OR}^c$ ，更佳為 R^c 為氫原子。 Y^{31} 較佳為 $-\text{NH}-$ 。p41~p44 較佳為 2 以上，另外較佳為 5 以下，更佳為 4 以下。較佳為 p45 及 p46 均為 0。

【0079】 所述混合組成物 (cc) 是混合了有機矽化合物 (C) 的組成物。混合組成物 (cc) 藉由混合有機矽化合物 (C) 而獲得，混合有有機矽化合物 (C) 以外的成分時，藉由混合有機矽化合物 (C) 及其他成分而獲得。所述混合組成物 (cc) 亦包含混合後例如在保管中進行反應而得者。

【0080】 作為在混合組成物 (cc) 的保管中進行反應的例子，可

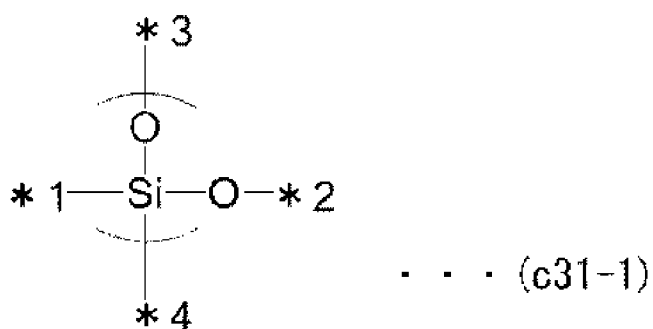
列舉混合組成物 (cc) 包含有機矽化合物 (C) 的縮合物，更具體而言，可列舉混合組成物 (cc) 包含有機矽化合物 (C3) 藉由所述 $X^{31} \sim X^{34}$ 中的至少一個進行縮合並鍵結而成的有機矽化合物 (C3')。

【0081】 所述有機矽化合物 (C3') 為具有兩個以上的下述式 (c31-1) 所表示的結構 (c31-1)，且所述結構 (c31-1) 彼此藉由下述 *3 或 *4 而鍵結為鏈狀或環狀的化合物，並且藉由下述 *3 或 *4 的鍵結是基於兩個以上所述有機矽化合物 (C3) 的所述 X^{31} 或 X^{32} 的縮合，

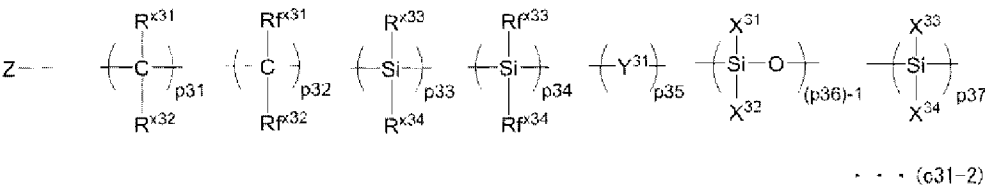
下述式 (c31-1) 的 *1 及 *2 中分別鍵結有下述式 (c31-2) 的以 p31、p32、p33、p34、p35、(p36)-1、p37 括起來的單元的至少一種以任意的順序鍵結且末端為 Z-的基，多個所述結構 (c31-1) 各者中，鍵結於 *1 及 *2 的基可不同，

多個所述結構 (c31-1) 鍵結為鏈狀時成為末端的 *3 為氫原子，*4 為羥基。

【0082】 [化 16]



【0083】 [化 17]



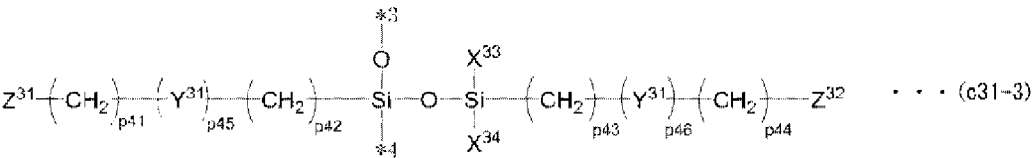
【0084】 所述式（c31-2）中，

Z 為水解性基及羟基以外的反應性官能基，

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 、 R^{fx31} 、 R^{fx32} 、 R^{fx33} 、 R^{fx34} 、 Y^{31} 、 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 $p31 \sim p37$ 與所述式（c3）中的該些符號意義相同。

【0085】 於有機矽化合物（C3）為所述式（c3-2）所表示的化合物的情況下，作為有機矽化合物（C3'），例如可列舉下述式（c31-3）所表示的結構藉由下述*3 或*4 而鍵結為鏈狀或環狀的化合物。於下述式（c31-3）所表示的結構鍵結為鏈狀的情況下，成為末端的*3 為氫原子，成為末端的*4 為羟基。

【0086】 [化 18]



【0087】 所述式（c31-3）中的符號全部與所述式（c3-2）的符號

意義相同。

【0088】 有機矽化合物 (C3') 較佳為鍵結有 2~10 (較佳為 3~8) 個所述式 (c31-3) 所表示的結構的化合物。

【0089】 作為所述有機矽化合物 (C)，可僅使用一種，亦可使用兩種以上。作為所述有機矽化合物 (C)，較佳為至少使用所述有機矽化合物 (C1) 及/或所述有機矽化合物 (C2)，更佳為至少使用有機矽化合物 (C2)。

【0090】 所述混合組成物 (cc) 較佳混合有溶劑 (E)。溶劑 (E) 沒有特別限定，例如可使用水、醇系溶劑、酮系溶劑、醚系溶劑、烴系溶劑、酯系溶劑等，特佳為水、醇系溶劑、酮系溶劑、烴系溶劑。

【0091】 作為醇系溶劑，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇 (異丙醇)、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。

作為酯系溶劑，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。

【0092】 將所述組成物 (cc) 的整體設為 100 質量%時的、有機矽化合物 (C) 的合計量較佳為 0.005 質量%以上，更佳為 0.01 質

量%以上，進而佳為 0.02 質量%以上，另外較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 2 質量%以下。所述有機矽化合物（C）的量可於製備組成物時進行調整。所述有機矽化合物（C）的量亦可由組成物的分析結果算出。再者，於本說明書中，記載有各成分的量、質量比或莫耳比的範圍的情況下，與所述同樣地，該範圍可於製備組成物時進行調整。

【0093】 所述中間層（c）的厚度例如為 1 nm～1000 nm 左右。

【0094】 3.斥水層（r）

斥水層（r）是有機矽化合物（A）的混合組成物（ca）的硬化層，更佳為所述混合組成物（ca）是所述有機矽化合物（A）與有機矽化合物（B）的混合組成物。

【0095】 3-1.有機矽化合物（A）

所述有機矽化合物（A）是具有全氟聚醚結構的一價基經由連結基或不經由連結基而鍵結於矽原子，並且於該矽原子上經由連結基或不經由連結基而鍵結有水解性基的化合物。所述斥水層（r）藉由塗佈所述組成物（ca）並使其硬化而獲得，從而具有源自所述有機矽化合物（A）的結構。如上所述，所述有機矽化合物（A）具有鍵結於矽原子（亦可經由連結基而鍵結）的水解性基，且因水解而產生的有機矽化合物（A）的-SiOH 基（Si 與 OH 可經由連結基而鍵結）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。作為所述水解性基，可列舉烷氧基、鹵素原子、氰基、乙醯氧基、異氰酸酯基等。

【0096】 所述全氟聚醚結構亦可稱為全氟氧伸烷基(perfluorooxyalkylene)。全氟聚醚結構具有斥水性或斥油性等斥液性。全氟聚醚結構的最長的直鏈部分中含有的碳數例如較佳為 5 以上，更佳為 10 以上，進而更佳為 20 以上。所述碳數的上限沒有特別限定，例如可為 200 左右。所述有機矽化合物(A)的具有全氟聚醚結構的一價基較佳為進一步在自由末端具有全氟烷基。

【0097】 所述斥水層(r)亦可表示為具有全氟聚醚結構與聚矽氧烷骨架的層，較佳為更具有全氟烷基。所述斥水層(r)較佳為具有如下結構：在聚矽氧烷骨架的一部分矽原子上鍵結有自由末端為全氟烷基、且具有全氟聚醚結構的一價基。藉由全氟烷基存在於自由末端側，斥水性提高。

【0098】 全氟烷基的碳數(特別是最長的直鏈部分的碳數)例如較佳為 3 以上，更佳為 5 以上，進而佳為 7 以上。再者，所述碳數的上限沒有特別限定，例如為 20 左右亦顯示出優異的斥水特性。

【0099】 所述全氟烷基可與烴基及/或烴基的至少一部分氫原子經取代為氟原子而成的基鍵結，從而形成氟烷基等含氟的基，例如，可列舉： $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-\text{C}_6\text{H}_4-$ (m 均為 1~10，較佳為 3~7，n 均為 1~5，較佳為 2~4)，較佳為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n-$ (m 均為 1~10，較佳為 3~7，n 均為 1~5，較佳為 2~4)。所述全氟烷基更佳為直接鍵結於全氟聚醚結構。

【0100】 所述有機矽化合物(A)中，具有全氟聚醚結構的一價基與矽原子亦可經由適當的連結基而鍵結，亦可不存在所述連結

基而所述具有全氟聚醚結構的一價基直接鍵結於矽原子。作為連結基，例如可列舉：伸烷基、芳香族烴基等烴基、(聚)伸烷基二醇基((poly) alkylene glycol group)、或者該些的氫原子的一部分被取代為 F 或取代基的基、以及該些適當地連結的基等。連結基的碳數例如為 1 以上且 20 以下，較佳為 2 以上且 15 以下。

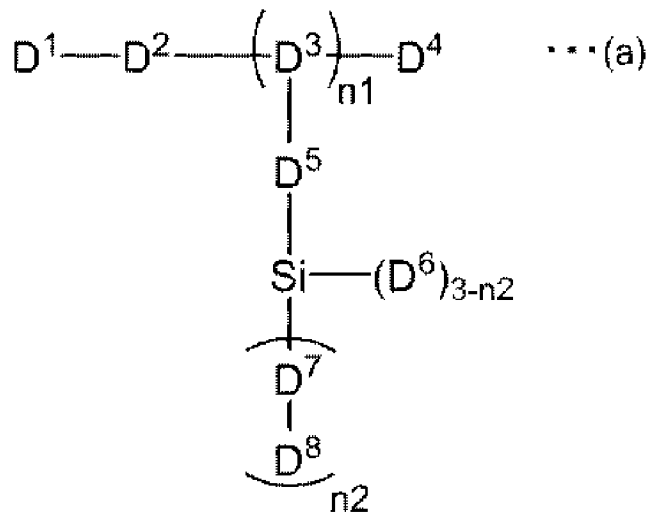
【0101】 所述水解性基具有如下作用：利用水解-脫水縮合反應，使有機矽化合物(A)彼此鍵結、或者使有機矽化合物(A)與基材表面的活性氫(烴基等)鍵結。作為此種水解性基，例如可列舉烷氧基(特別是碳數 1~4 的烷氧基)、烴基、乙醯氧基、鹵素原子(特別是氯原子)等。較佳的水解性基為烷氧基及鹵素原子，特佳為甲氧基、乙氧基、氯原子。

【0102】 所述水解性基可經由連結基而鍵結於矽原子，亦可不經由連結基而直接鍵結於矽原子。鍵結於矽原子的水解性基的個數只要為一個以上即可，亦可為 2 或 3，但較佳為 2 或 3，特佳為 3。於兩個以上的水解性基鍵結於矽原子的情況下，不同的水解性基可鍵結於矽原子，但較佳為相同的水解性基鍵結於矽原子。鍵結於矽原子的、含氟的基與水解性基的合計數通常為 4，亦可為 2 或 3(特別是 3)。於 3 以下的情況下，可於剩餘的鍵結鍵上鍵結有水解性基以外的一價基，例如烷基(特別是碳數 1~4 的烷基)、H、NCO 等。

【0103】 所述有機矽化合物(A)的具有全氟聚醚結構的一價基可為直鏈狀，亦可具有側鏈，但較佳為直鏈狀。

【0104】 所述有機矽化合物（A）例如可由下述式（a）表示。

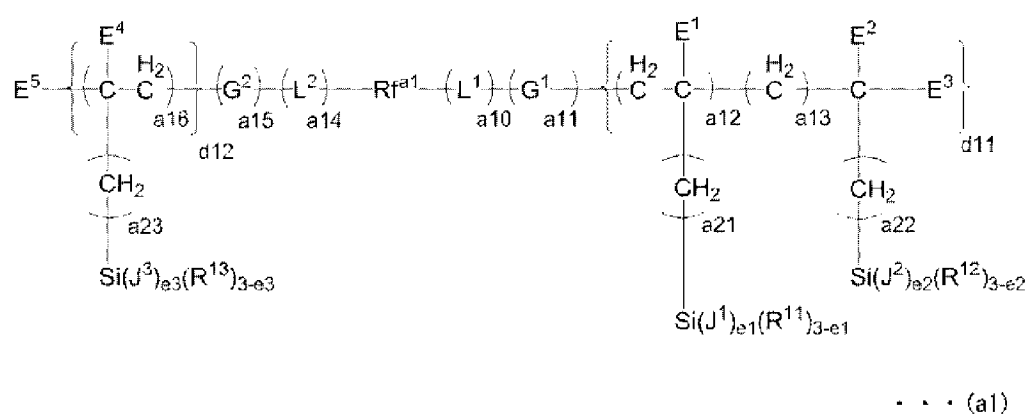
【0105】 [化 19]



【0106】 所述式（a）中， D^1 為具有全氟聚醚結構的一價基， D^1 中的與 D^2 鍵結的一側的末端為 $-\text{CF}_2-\text{O}-*$ 、 $-\text{CFD}^9-*$ （*為 D^2 側的鍵結鍵）， D^2 為單鍵或未經取代為氟原子的二價烴基， D^3 為未經取代為氟原子的三價烴基，且該烴基的亞甲基的一部分可經取代為氧原子， D^4 為氫原子或氟原子， D^5 為單鍵或二價烴基， D^6 為水解性基以外的一價基， D^7 為二價基或單鍵， D^8 為水解性基， D^9 為氫原子、氟原子或烴基， $n1$ 為 $1 \sim 30$ ， $n2$ 為 $1 \sim 3$ 。作為 D^8 的水解性基，可列舉所述的基。

【0107】 所述有機矽化合物（A）較佳為由下述式（a1）表示。

【0108】 [化 20]



【0109】 所述式（a1）中，

R^fa¹ 是兩端為氧原子的二價全氟聚醚結構，

R¹¹、R¹² 及 R¹³ 分別獨立地（即，R¹¹ 與 R¹² 與 R¹³ 可相同，亦可彼此不同）為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R¹¹ 的情況下，多個 R¹¹ 可分別不同，於存在多個 R¹² 的情況下，多個 R¹² 可分別不同，於存在多個 R¹³ 的情況下，多個 R¹³ 可分別不同，

E¹、E²、E³、E⁴ 及 E⁵ 分別獨立地為氫原子或氟原子，於存在多個 E¹ 的情況下，多個 E¹ 可分別不同，於存在多個 E² 的情況下，多個 E² 可分別不同，於存在多個 E³ 的情況下，多個 E³ 可分別不同，於存在多個 E⁴ 的情況下，多個 E⁴ 可分別不同，

G¹ 及 G² 分別獨立地為具有矽氧烷鍵的二價～十價的有機矽氧烷基，

J¹、J² 及 J³ 分別獨立地為水解性基或-(CH₂)_{e6}-Si(OR¹⁴)₃，e6 為 1～5，R¹⁴ 為甲基或乙基，於存在多個 J¹ 的情況下，多個 J¹ 可分別不同，於存在多個 J² 的情況下，多個 J² 可分別不同，於存在多個 J³ 的情況下，多個 J³ 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、或氟原子的碳數 1~12 的二價連結基，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。

【0110】 所述有機矽化合物（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 ，所述有機矽化合物（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）。

【0111】 Rf^{a1} 較佳為 $-O-(CF_2CF_2O)_{e4}-$ 、或 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 。
e4、e5 均為 15~80。

【0112】 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 較佳為分別獨立地為碳數 1~10 的烷基。

【0113】 L^1 及 L^2 較佳為分別獨立地為包含氟原子的碳數 1~5 的二價連結基。

【0114】 G^1 及 G^2 較佳為分別獨立地為具有矽氧烷鍵的二價~五價的有機矽氧烷基。

【0115】 J^1 、 J^2 及 J^3 較佳為分別獨立地為甲氧基、乙氧基或 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 。

【0116】 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。

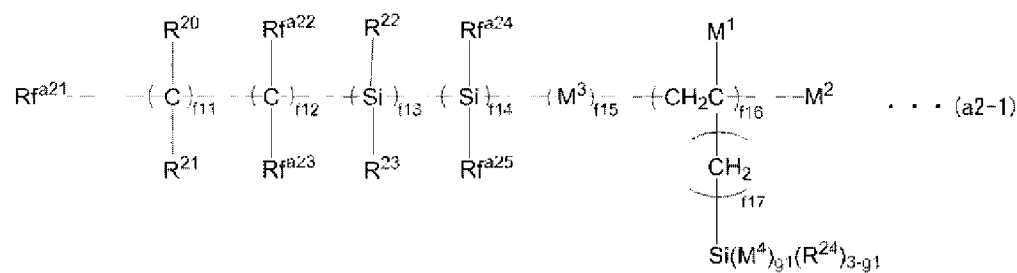
【0117】 作為所述有機矽化合物 (A)，較佳為使用如下化合物：所述式 (a1) 的 Rf^{a1} 為 $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ ， e_5 為 35~50， L^1 及 L^2 均為碳數 1~3 的全氟伸烷基， E^1 、 E^2 及 E^3 均為氫原子， E^4 及 E^5 為氫原子或氟原子， J^1 、 J^2 及 J^3 均為甲氧基或乙氧基 (尤其是甲氧基)， a_{10} 為 1~3， a_{11} 為 0， a_{12} 為 0~5， a_{13} 為 1， a_{14} 為 2~5， a_{15} 為 0， a_{16} 為 0~6， $a_{21} \sim a_{23}$ 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。

【0118】 作為所述有機矽化合物 (A)，亦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 25~40， L^1 為包含氟原子及氧原子的碳數 3~6 的二價連結基， L^2 為碳數 1

～3 的全氟伸烷基，E²、E³ 均為氫原子，E⁵ 為氟原子，J² 為 -(CH₂)_{e6}-Si(OCH₃)₃，e6 為 2～4，a10 為 1～3，a11 為 0，a12 為 0，a13 為 0，a14 為 2～5，a15 為 0，a16 為 0，a21～a23 分別獨立地為 0 或 1（更佳為 a21～a23 全部為 0），d11 為 1，d12 為 0，e2 為 3。

【0119】 另外，所述有機矽化合物（A）亦較佳為由下述式（a2-1）表示的化合物。

【0120】 [化 21]



【0121】 所述式（a2-1）中，

R^{fa21} 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^{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，

f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} 及 f_{15} 分別獨立地為 0~600 的整數， f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} 及 f_{15} 的合計值為 13 以上，

f_{16} 為 1~20 的整數，

f_{17} 為 0~2 的整數，

g_1 為 1~3 的整數，

關於 $R^{fa21}-$ 、 M^2- 、 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 $- \{Si(R^{fa24})(R^{fa25})\}-$ 、 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 $R^{fa21}-$ 、 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 $\{-\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})\}$ -連續， f_{12} 個 $\{-\text{C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\}$ -連續， f_{13} 個 $\{-\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})\}$ -連續， f_{14} 個 $\{-\text{Si}(\text{Rf}^{a24})(\text{Rf}^{a25})\}$ -連續， f_{15} 個 $\text{-M}^3\text{-}$ 連續， f_{16} 個 $\text{-[CH}_2\text{C}(\text{M}^1)\{(\text{CH}_2)_{f_{17}}\text{-Si}(\text{M}^4)_{g_1}(\text{R}^{24})_{3-g_1}\}]\text{-}$ 連續，且依次排列；可如
 $\text{-C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})\text{-Si}(\text{Rf}^{a24})(\text{Rf}^{a25})\text{-CH}_2\text{C}(\text{M}^1)\{(\text{CH}_2)_{f_{17}}\text{-Si}(\text{M}^4)_{g_1}(\text{R}^{24})_{3-g_1}\}\text{-C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\text{-M}^3\text{-Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})\text{-C}(\text{Rf}^{a22})(\text{Rf}^{a23})\text{-}$ 等般分別以任意的順序排列。

【0122】 Rf^{a21} 較佳為經一個以上的氟原子取代的碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~10 的全氟烷基，進而佳為碳數 1~5 的全氟烷基。

【0123】 Rf^{a22} 、 Rf^{a23} 、 Rf^{a24} 及 Rf^{a25} 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 1~2 的烷基，更佳為全部為氟原子。

【0124】 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。

【0125】 R^{24} 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0126】 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。

【0127】 M^2 較佳為氫原子。

【0128】 M^3 較佳為 -C(=O)-O- 、 -O- 、 -O-C(=O)- ，更佳為全部為

-O-。

【0129】 M^4 較佳為烷氧基、鹵素原子，更佳為甲氧基、乙氧基、氯原子。

【0130】 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，特佳為 f_{13} 及 f_{14} 為 0。

【0131】 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。

【0132】 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、特佳為 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。

【0133】 f_{16} 較佳為 1~18。更佳為 1~15。進而佳為 1~10。

【0134】 f_{17} 較佳為 0~1。

【0135】 g_1 較佳為 2~3，更佳為 3。

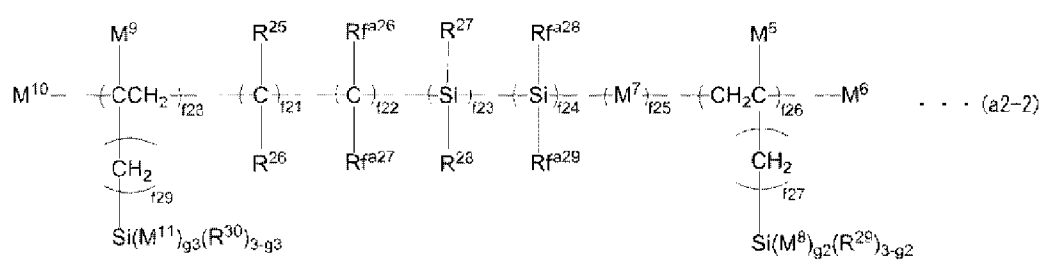
【0136】 關於 f_{11} 個 $\{-C(R^{20})(R^{21})\}$ 、 f_{12} 個 $\{-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})\}$ 、 f_{13} 個 $\{-Si(R^{22})(R^{23})\}$ 、 f_{14} 個 $\{-Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})\}$ 及 f_{15} 個 $-M^3$ 的順序，只要以至少一部分形成全氟聚醚結構的順序排列，則於式中為任意，但較佳為最固定端側（與矽原子鍵結的一側）的附有 f_{12} 且以括號括起來的重覆單元（即， $\{-C(Rf^{a22})(Rf^{a23})\}$ ）相較於最自由端側的附有 f_{11} 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 f_{12}

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。

【0137】 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。

【0138】 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。

【0139】 [化 22]



【0140】 所述式（a2-2）中，
 R^{fa26} 、 R^{fa27} 、 R^{fa28} 及 R^{fa29} 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^{fa26} 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 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 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 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，

$f21$ 、 $f22$ 、 $f23$ 、 $f24$ 及 $f25$ 分別獨立地為 0~600 的整數， $f21$ 、 $f22$ 、 $f23$ 、 $f24$ 及 $f25$ 的合計值為 13 以上，

f26 及 f28 分別獨立地為 1~20 的整數，

f27 及 f29 分別獨立地為 0~2 的整數，

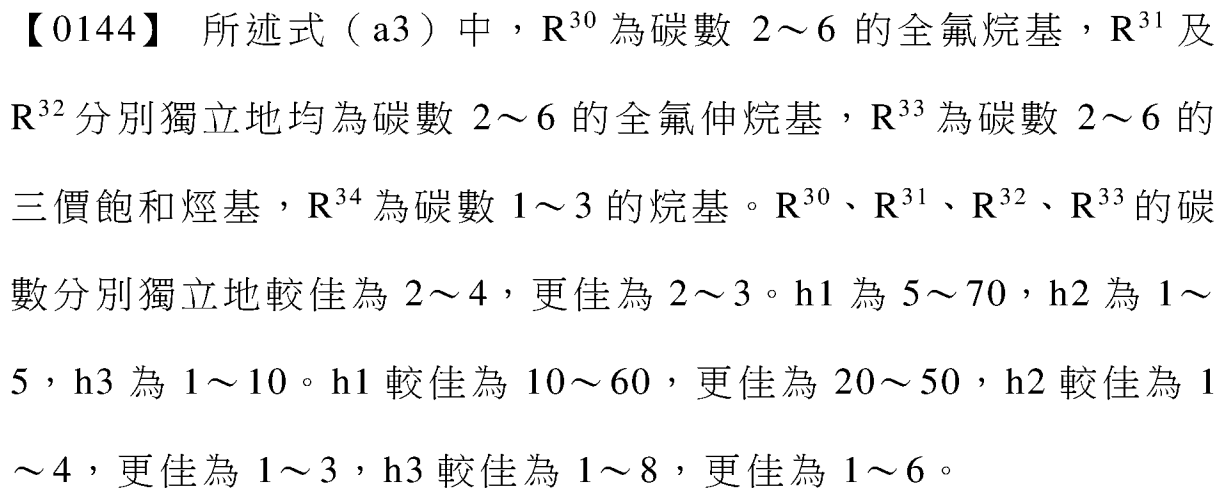
g2、g3 分別獨立地為 1~3 的整數，

關於 M^{10} -、 M^6 -、f21 個 $- \{C(R^{25})(R^{26})\}-$ 、f22 個 $- \{C(R^{fa26})(R^{fa27})\}-$ 、f23 個 $- \{Si(R^{27})(R^{28})\}-$ 、f24 個 $- \{Si(R^{fa28})(R^{fa29})\}-$ 、f25 個 $-M^7-$ 、f26 個 $-[CH_2C(M^5)\{(CH_2)_{f27}-Si(M^8)_{g2}(R^{29})_{3-g2}\}]$ 及 f28 個 $-[CH_2C(M^9)\{(CH_2)_{f29}-Si(M^{11})_{g3}(R^{30})_{3-g3}\}]$ ，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-不連續，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。

【0141】 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，f21 為 0，f22 為 30~150（更佳為 80~140），f25 為 30~60，f23 及 f24 為 0，f27 及 f29 為 0~1（特佳為 0），g2 及 g3 為 3，f26 及 f28 為 1~10。

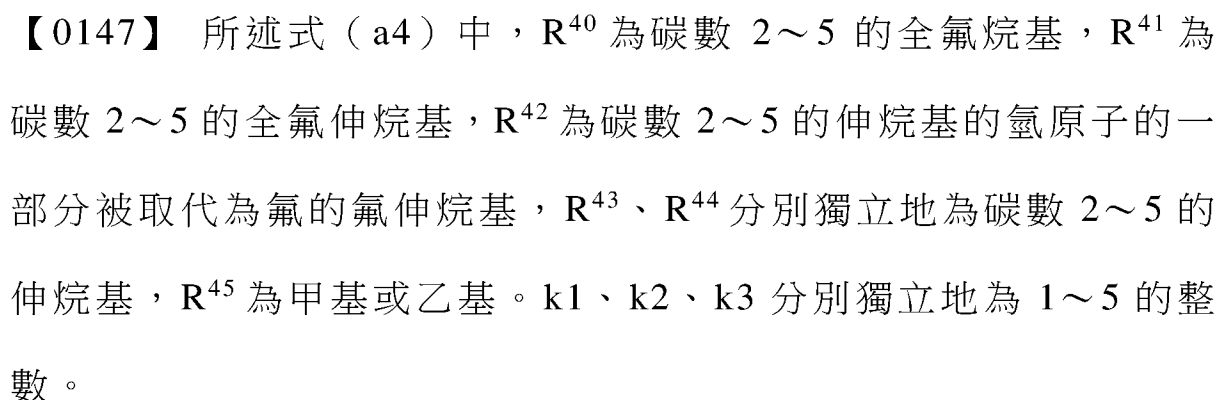
【0142】 作為所述有機矽化合物(A)，更具體而言可列舉下述式(a3)的化合物。

【0143】 [化 23]



【0145】 作為所述有機矽化合物（A），亦可列舉下述式（a4）所表示的化合物。

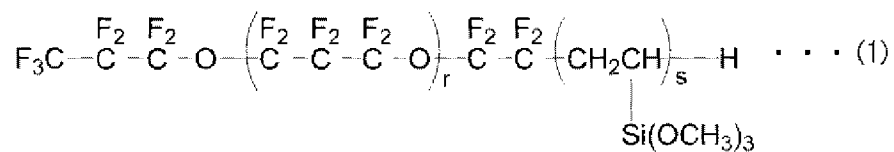
【0146】 [化 24]



【0148】 所述有機矽化合物（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，特佳為 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。

【0149】 作為所述有機矽化合物（A），例如可列舉下述式（1）所示的化合物、或具有該化合物的類似結構的化合物，可列舉：大金（Daikin）工業社股份有限公司製造的奧普次（OPTOOL）（註冊商標）UF503 等。

[化 25]



【0150】 作為所述式（1）所示的化合物，可列舉藉由日本專利特開 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。

【0151】 作為所述類似結構，可列舉：所述式（1）的烴基的碳數或經氟原子取代的烴基的碳數不同的結構、全氟聚醚結構與矽原子不經由連結基而鍵結的結構、在全氟聚醚結構與矽原子之間的連結基的任意位置介隔存在其他烴基（亦包括至少一部分氫原子經氟原子取代的烴基）的結構、矽原子與水解性基經由連結基

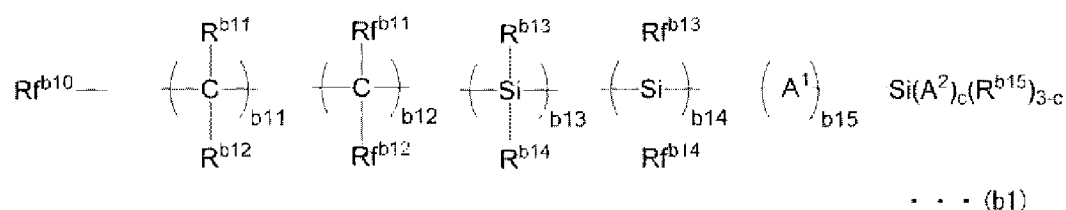
而鍵結的結構、 r 及 s 的值不同的結構等，但並不限定於該些結構。

【0152】 作為所述有機矽化合物（A），可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

【0153】 3-2.有機矽化合物（B）

下述式（b1）所表示的有機矽化合物（B）如後所述，具有 A^2 所表示的水解性基，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，作為所述混合組成物（ca）的硬化層的斥水層（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。作為所述水解性基，可列舉：烷氧基、鹵素原子、氰基、乙醯氧基、異氰酸酯基等。

【0154】 [化 26]



【0155】 所述式（b1）中，

R^{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 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 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，

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

c 為 1~3 的整數，

關於 Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 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 $-A^1-$ ，只要 Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 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。

【0156】 $R^{f^{b10}}$ 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。

【0157】 R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 及 R^{b14} 較佳為氫原子。

【0158】 R^{b15} 較佳為碳數 1~5 的烷基。

【0159】 A^1 較佳為-O-、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-。

【0160】 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。

【0161】 b_{11} 較佳為 1~30，更佳為 1~25，進而佳為 1~10，特佳為 1~5，最佳為 1~2。

【0162】 b_{12} 較佳為 0~15，更佳為 0~10。

【0163】 b_{13} 較佳為 0~5，更佳為 0~2。

【0164】 b_{14} 較佳為 0~4，更佳為 0~2。

【0165】 b_{15} 較佳為 0~4，更佳為 0~2。

【0166】 c 較佳為 2~3，更佳為 3。

【0167】 b_{11} 、 b_{12} 、 b_{13} 、 b_{14} 及 b_{15} 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。

【0168】 尤其，較佳為 $R^{f^{b10}}$ 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 b_{11} 為 1~5， b_{12} 為 0~5， b_{13} 、 b_{14} 及 b_{15} 全部為 0， c 為 3。

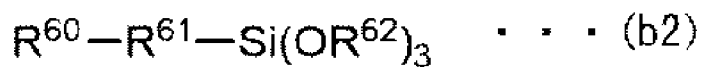
【0169】 再者，於後述的實施例中，若由所述式（b1）來表示作為化合物（B）而使用的 FAS13E，則規定為： R^{b11} 、 R^{b12} 均為氫原子， $b11$ 為 2， $b13$ 、 $b14$ 及 $b15$ 全部為 0， c 為 3， A^2 為乙氧基， $Rf^{b10}-\{C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}_{b12}$ -為末端且成為 C_6F_{13} -。

【0170】 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），其中特佳為 $C_4F_9-Si-(OC_2H_5)_3$ 、 $C_6F_{13}-Si-(OC_2H_5)_3$ 、 $C_7F_{15}-Si-(OC_2H_5)_3$ 、 $C_8F_{17}-Si-(OC_2H_5)_3$ 。另外，可列舉： $CF_3CH_2O(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2O(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3COO(CH_2)_kSiCl_3$ 、 $CF_3COO(CH_2)_kSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3COO(CH_2)_kSi(OC_2H_5)_3$ （ k 均為 5~20，較佳為 8~15）。另外，亦可列舉： $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_m-(CH_2)_nSi(OC_2H_5)_3$ （ m 均為 1~10，較佳為 3~7， n 均為 1~5，較佳為 2~4）。亦可列舉 $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_q-Si-(CH_2CH=CH_2)_3$ （ 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 $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3Cl_2$ 、 $CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OCH_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p-(\text{CH}_2)_q\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (p 均為 2~10, 較佳為 3~7, q 均為 1~5, 較佳為 2~4)。

【0171】 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。

【0172】 [化 27]



【0173】 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。

【0174】 作為所述有機矽化合物 (B), 可僅使用一種, 亦可使用兩種以上。

【0175】 再者, 所述混合組成物 (ca) 是混合有所述有機矽化合物 (A) 的組成物, 較佳為混合有所述有機矽化合物 (A) 及所述有機矽化合物 (B) 的組成物, 藉由將所述有機矽化合物 (A) 及根據需要的所述有機矽化合物 (B) 混合而獲得, 另外, 在混合有所述有機矽化合物 (A) 及所述有機矽化合物 (B) 以外的成分的情況下, 藉由將所述有機矽化合物 (A)、根據需要的所述有機矽化合物 (B)、及其他成分混合而獲得。所述混合組成物 (ca) 亦包括混合後例如在保管中進行反應而得者。

【0176】 3-3. 溶劑 (D)

所述混合組成物 (ca) 通常混合有溶劑 (D)。作為所述溶劑 (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，特佳為沸點為 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，較佳為氮的至少一個氫原子經氟烷基取代的胺，更佳為氮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。

【0177】 作為所述氟系溶劑，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。

【0178】 作為所述溶劑 (D)，較佳為至少使用氟化胺系溶劑。另外，作為溶劑 (D)，較佳為使用兩種以上的氟系溶劑，更佳為使用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）。

【0179】 所述混合組成物（ca）中的所述有機矽化合物（A）的量相對於該組成物的整體 100 質量%，例如為 0.05 質量%以上，較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.2 質量%以上，另外較佳為 1.0 質量%以下，更佳為 0.8 質量%以下，進而佳為 0.6 質量%以下。

【0180】 所述混合組成物（ca）中的所述有機矽化合物（B）的量相對於該組成物的整體 100 質量%，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。

【0181】 所述有機矽化合物（B）相對於所述有機矽化合物（A）的質量比較佳為 0.05 以上，更佳為 0.08 以上，進而佳為 0.10 以上，另外較佳為 2.0 以下，更佳為 1.0 以下，進而佳為 0.6 以下。

【0182】 所述有機矽化合物（A）及所述有機矽化合物（B）的量可於製備組成物時進行調整。所述有機矽化合物（A）及所述有機矽化合物（B）的量亦可由組成物的分析結果算出。

【0183】 另外，斥水層（r）形成用的所述混合組成物（ca）亦可於不阻礙本發明的效果的範圍內混合有矽烷醇縮合觸媒、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。

【0184】 所述斥水層（r）的厚度例如為 1 nm～1000 nm 左右。

【0185】 本發明的積層體較佳為：積層所述斥水層（r）之前的所述中間層（c）的算術平均高度 $Sa(c)$ 的絕對值相對於積層所述中間層（c）之前的所述基材（s）的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕

對值之比 ($Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值) 小於 100%。

【0186】 所述專利文獻 1 所揭示的硬塗層通常表面粗糙度 (在本發明中，以算術平均高度來評價表面粗糙度) 足夠小，因此在硬塗層上積層有其他層的情況下，所述其他層的表面粗糙度通常與積層有其他層之前的硬塗層的表面粗糙度相同或變大。因此，在本發明的較佳的方式中，關於積層所述斥水層 (r) 之前的所述中間層 (c) 的算術平均高度 $Sa(c)$ 的絕對值相對於積層所述層 (c) 之前的所述基材 (s) 的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值之比 ($Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值) 小於 100%，意味著本發明的基材 (s) 是表面粗糙度較專利文獻 1 等中揭示的硬塗層粗糙的基材，並且是於提高在表面粗糙度較硬塗層粗糙的基材上積層有斥水層的積層體的耐磨耗性方面較佳的必要條件。

【0187】 $Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值較佳為 80% 以下，更佳為 60% 以下，進而佳為 40% 以下，特佳為 20% 以下。 $Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值的下限沒有特別限定，例如亦可為 1%。

【0188】 如上所述，在本發明的基材 (s) 是算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值較硬塗層的算術平均高度的絕對值大的層的較佳的方式中，只要如上所述，滿足 $Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值小於 100% 的條件，則積層所述層 (c) 之前的基材 (s) 的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值沒有限定，例如為 0.01 μm 以上。另外， $Sa(s)$ 的絕對值較佳為 5 μm 以下，更佳為 3 μm 以下，進而佳為 1 μm 以下，進而更佳為 0.8 μm 以下，特佳為 0.5 μm 以下。積層所述層 (c)

之前的基材 (s) 的算術平均高度 $Sa(s)$ 本身的值 (不是絕對值) 較佳為負值，即較佳為具有凹部。再者，算術平均高度 Sa 依據國際標準組織 (International Standardization Organization, ISO) 25178 來計算。

【0189】 按照後述的實施例中記載的方法評價本發明的積層體時的水接觸角 (初始接觸角) 例如為 105° 以上，更佳為 110° 以上，另外例如為 125° 以下。另外，進行後述的實施例中進行的耐磨耗試驗後的水接觸角 (耐磨耗試驗後接觸角) 相對於進行耐磨耗試驗前的接觸角較佳為 85% 以上，更佳為 90% 以上，通常為 110% 以下。

【0190】 另外，按照後述的實施例中記載的方法評價本發明的積層體時的滑落角為 25° 以下，較佳為 20° 以下，更佳為 15° 以下，另外，例如為 2° 以上。另外，進行後述的實施例中進行的耐磨耗試驗後的滑落角相對於進行耐磨耗試驗前的滑落角較佳為 200% 以下，更佳為 150% 以下，另外通常為 15% 以上。

【0191】 接著，對本發明的積層體的製造方法進行說明。

【0192】 製造本發明的積層體的第一方法包括：(i) 在所述具有防反射層的基材 (s) 的防反射層面塗佈所述混合組成物 (cc) 的步驟；(ii) 在所述混合組成物 (cc) 的塗佈面上塗佈所述混合組成物 (ca) 的步驟；(iii) 使所述混合組成物 (cc) 與所述混合組成物 (ca) 硬化，由所述混合組成物 (cc) 的塗佈層形成所述中間層 (c)，由所述混合組成物 (ca) 的塗佈層形成所述斥水層 (r)

的步驟。

【0193】 作為塗佈所述混合組成物（cc）的方法，可利用公知的方法進行，但較佳為浸塗法。

【0194】 接著，將斥水層（r）形成用的所述混合組成物（ca）塗佈在所述混合組成物（cc）的塗佈面上，並進行乾燥，藉此可由所述混合組成物（cc）的塗佈層形成所述中間層（c），由所述混合組成物（ca）的塗佈層形成所述斥水層（r）。所述中間層（c）可在所述混合組成物（cc）的塗佈中形成，亦可在塗佈後形成，所述中間層（c）與所述斥水層（r）的形成可同時進行。作為塗佈所述斥水層（r）形成用的組成物的方法，例如可列舉：浸塗法、輥塗法、棒塗法、旋塗法、噴塗法、模具塗佈法、凹版塗佈法等。

【0195】 塗佈斥水層（r）形成用的組成物後，在常溫、大氣中靜置例如 1 小時以上（通常 24 小時以下），藉此可製造本發明的積層體。在本發明中，所謂常溫，是指 5℃～60℃，較佳為 15℃～40℃的溫度範圍。常溫下靜置時的濕度條件可設為 50%～90%RH。

【0196】 另外，關於製造本發明的積層體的第二方法，在所述具有防反射層的基材（s）的防反射層面蒸鍍所述有機矽化合物（C）而形成層（c），在所述中間層（c）上塗佈所述混合組成物（ca）並使其硬化，由所述混合組成物（ca）的塗佈層形成所述斥水層（r）。在蒸鍍所述有機矽化合物（C）而形成所述中間層（c）時，可將所述有機矽化合物（C）單體蒸鍍在基材（s）上，亦可將自所述有機矽化合物（C）與溶劑的混合組成物中除去溶劑而獲得的

固形物（即所述有機矽化合物（C））蒸鍍在基材（s）上。塗佈斥水層（r）形成用組成物後，與所述第一方法同樣操作即可。

【0197】 較佳為在塗佈所述組成物（cc）之前或蒸鍍所述有機矽化合物（C）之前，對所述基材（s）的防反射層實施親水化處理。作為所述親水化處理，可列舉：電暈處理、電漿處理、紫外線處理、離子清潔處理等親水化處理，更佳為電漿處理、離子清潔處理。藉由進行電漿處理等親水化處理，可於基材的表面形成 OH 基或 COOH 基等官能基，當於基材表面形成有所述官能基時，尤其可進一步提升所述中間層（c）與所述基材（s）的密接性。但是，將所述積層體用於眼鏡透鏡時，較佳為不對基材（s）的防反射層進行親水化處理，而塗佈所述混合組成物（cc）或蒸鍍所述有機矽化合物（C）。因此，所述親水化處理較佳為在將積層體用於眼鏡透鏡以外的用途的情況下進行。

【0198】 本發明的積層體較佳為可在可撓性顯示裝置中用作前表面板，該前表面板有時被稱為窗口膜（window film）。該可撓性顯示裝置較佳為包括可撓性顯示裝置用積層體與有機電致發光（Electro-Luminescence，EL）顯示面板，並相對於有機 EL 顯示面板而於目視確認側配置可撓性顯示裝置用積層體，並且構成為能夠彎折。可撓性顯示裝置用積層體可進而包括偏光板（較佳為圓偏光板）、觸控感測器等，該些的積層順序是任意的，但較佳為自目視確認側起依次積層有窗口膜（即、本發明的積層體）、偏光板、觸控感測器或者依次積層有窗口膜、觸控感測器、偏光板。

若相較於觸控感測器，偏光板存在於目視確認側，則不易目視確認到觸控感測器的圖案，顯示圖像的目視確認性變良好，所以較佳。各個構件可使用接著劑、黏接劑等來進行積層。另外，可撓性顯示裝置可具備形成於所述窗口膜、偏光板、觸控感測器的任一層的至少一面的遮光圖案。

【0199】 本申請案主張基於 2019 年 4 月 26 日提出申請的日本專利申請第 2019-086595 號的優先權的利益。將 2019 年 4 月 26 日提出申請的日本專利申請第 2019-086595 號的說明書的全部內容引用至本申請案以供參考。

[實施例]

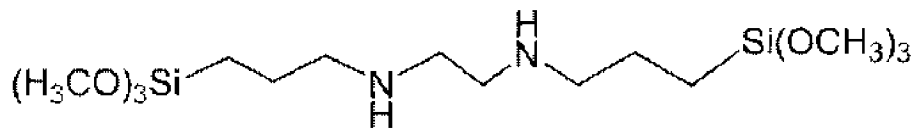
【0200】 以下，列舉實施例來對本發明更具體地進行說明。本發明並不受以下實施例的限制，當然亦可於可適合所述、後述的主旨的範圍內適當地施加變更來實施，該些均包含於本發明的技術範圍內。

【0201】 [實施例 1-1]

中間層（c）形成用溶液的製備

將作為有機矽化合物（C）的由下述式表示的、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、信越化學工業股份有限公司製造）0.5 質量%、作為溶劑（E）的異丙醇 99.5 質量%混合而得的溶液在室溫下進行攪拌，獲得中間層（c）形成用溶液。

【0202】 [化 28]



【0203】 基材 (s) 的製備

對玻璃基板 (8 cm×8 cm, 康寧 (Corning) 公司製造的「艾格 (EAGLE) XG」) 進行藉由離子清潔的親水化處理, 並藉由真空蒸鍍法, 在所述親水化處理面上形成厚度約 0.4 μm 的包含無機氧化物 (二氧化矽及氧化鋯) 的多層膜防反射塗層 (防反射層 (ar)), 從而獲得形成有防反射層 (ar) 的玻璃基材作為基材 (s)。然後, 使用愛登 (Aiden) 股份有限公司製造的浸塗機 (型號 DC4300), 在液浸漬時間: 10 秒、提拉速度 10 mm/秒的條件下將所述基材 (s) 浸漬於所述中間層 (c) 形成用溶液中而製膜。

【0204】 其次, 製備將作為有機矽化合物 (A) 的大金 (Daikin) 工業股份有限公司製造的奧普次 (OPTOOL) (註冊商標) UF503、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)、作為溶劑 (D) 的 FC-3283 (C₉F₂₁N、氟瑞特 (Fluorinert)、3M 公司製造) 混合而成的溶液, 並於室溫下攪拌規定的時間, 獲得斥水層 (r) 形成用溶液。此處, 奧普次 (OPTOOL) (註冊商標) UF503 是具有全氟聚醚結構的一價基及水解性基分別鍵結於矽原子的有機矽化合物。在斥水層 (r) 形成

用溶液中，將斥水層（**r**）形成用溶液整體設為 100 質量%時的有機矽化合物（**A**）的比例為 0.425 質量%，有機矽化合物（**B**）的比例為 0.05 質量%。使用愛登（**Aiden**）股份有限公司製造的浸塗機（型號 **DC4300**），在液浸漬時間：10 秒、提拉速度 10 mm/秒的條件下，在中間層（**c**）形成用溶液的塗佈面（所述基材的防反射塗層上的中間層（**c**）形成用溶液塗佈面）上將斥水層（**r**）形成用溶液製膜。然後，在 50℃、80%RH 下進行 30 分鐘濕熱硬化。

【0205】 [實施例 1-2～實施例 1-9]

除了將有機矽化合物（**C**）的濃度、種類、或溶劑（**E**）的種類如表 1-1 及表 1-2 所示般變更以外，與實施例 1-1 同樣地獲得積層體。再者，表中，**KBM-603** 是指信越化學工業股份有限公司製造的 **N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷**，**FAS9E** 是指 **C₄F₉-C₂H₄-Si(OC₂H₅)₃**（東京化成工業股份有限公司製造），**FAS3M** 是指 **CF₃-C₂H₄-Si(OCH₃)₃**（東京化成工業股份有限公司製造）。另外，**DSX** 是大金（**Daikin**）工業股份有限公司製造的奧普次（**OPTOOL**）（註冊商標）**DSX**，是具有全氟聚醚結構的一價基及水解性基分別鍵結於矽原子的有機矽化合物。

【0206】 [比較例 1-1]

除了不形成中間層（**c**）而在基材（**s**）上直接形成斥水層（**r**）以外，與實施例 1-1 同樣地獲得依次積層有基材（**s**）、斥水層（**r**）的積層體。再者，比較例 1-1 中，由於未形成中間層（**c**），故嚴格而言不存在本發明中特定的斥水層（**r**）形成前的層（**c**）。但是，

本發明的較佳方式中的、積層斥水層 (r) 之前的層 (c) 的算術平均高度在確定積層斥水層 (r) 的面的算術平均高度這一點上具有意義，自積層斥水層 (r) 的面的算術平均高度 Sa 這一觀點考慮時，在比較例 2-1 中，積層斥水層 (r) 的面的算術平均高度 Sa 亦可謂即基材 (s) 的算術平均高度 Sa ，是與層 (c) 形成前的基材 (s) 的算術平均高度 Sa 相同的數值（即，算術平均高度的絕對值之比為 100%）。

【0207】 藉由下述的方法對實施例及比較例中獲得的積層體進行評價。

【0208】 (1-1) 初始接觸角及初始滑落角

在獲得的積層體的斥水層 (r) 上滴加 1 μL 的水滴，使用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製造，DM700），藉由 $\theta/2$ 法測定液量：1 μL 的水的接觸角。

另外，在獲得的積層體的斥水層 (r) 上滴加 20 μL 的水滴，使用所述接觸角測定裝置（協和界面科學公司製造、DM700），藉由滑落法（解析方法：切線法、傾斜方法：連續傾斜、滑落檢測：滑落後、移動判定：前進角、滑落判定距離：5 dot（點））測定水的滑落角。

【0209】 (1-2) 耐磨耗性試驗後的接觸角及滑落角

將重疊 16 張的日本製紙珂蕾亞（CRECIA）公司製造的基米瓦普擦紙（Kimwipe wiper）S-200 安裝在 15 mm 見方的彈性體（厚度 1 mm 的亞克力板）上，對獲得的積層體的斥水層 (r) 施加 200

g 的負荷，以 30 mm 行程、70r/分鐘（1 分鐘 70 來回）進行 20,000 次擦拭耐磨耗試驗，在磨耗部位的大致中央部，與所述（1-1）同樣地測定耐磨耗試驗後的滑落角。

另外，在耐磨耗試驗後的斥水層（r）上滴加 1 μ L 的水滴，使用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製造，DM700），藉由 $\theta/2$ 法測定液量：1 μ L 的水的接觸角。

【0210】（1-3）表面反射率

使用柯尼卡美能達（Konica Minolta）製造的測色計（CM-3700A、光源：D65），藉由 JIS Z8701 的 2 度視場（C 光源）求出在積層體的斥水層（r）側表面測定的入射角 12° 及反射角 12° 時的波長 530 nm 下的分光反射率。自該值減去表面反射損失 4.2% 及背面反射損失 4.2%，算出反射率。再者，在基材（s）的防反射層表面、以與所述同樣的方式測定的表面反射率均為 1.7%。

【0211】（1-4）藉由 XPS 測定斥水層（r）側表面的氟量及氮量

使用日本電子公司製造的 JFS-9010 型，在激發 X 射線：MgK α ，X 射線輸出為 110 W，光電子逃逸角度為 45° ，穿過能量 50 eV 的條件下，進行了氟量（F1s）、氮量的測定，所述氟量（F1s）、氮量是在斥水層（r）側表面測定而得。

【0212】（1-5）動摩擦係數

利用新東科學股份有限公司製造的摩擦齒輪（Tribo Gear）（表面性狀測定機 型號（TYPE）：38）的一定負荷測定，使用人造皮革，將測定條件設為下述條件，來測定斥水層（r）側表面的動摩

擦係數。另外，還測定了在與所述（1-2）中記載的條件相同的條件下進行耐磨耗性試驗後的動摩擦係數。

負荷轉換機：1.442 mV/V

負荷：1000 g

移動距離：20 mm

移動速度：600 mm/min

樣本個數：210

【0213】 （1-6）算術平均高度 S_a 的測定

使用奧林巴斯（Olympus）公司製造的雷射顯微鏡 LEXT OSL4000，以放大倍率 100 倍觀察中間層（c）形成前的基材（s）、斥水層（r）形成前的層（c）的表面。算術平均高度 S_a 依據 ISO25178 進行評價。算術平均高度 S_a 為 $N=3$ 的平均值。將中間層（c）形成前的基材（s）的算術平均高度設為 $S_a(s)$ ，將層（r）形成前的中間層（c）的算術平均高度設為 $S_a(c)$ 。

【0214】 將實施例 1-1～實施例 1-9 及比較例 1-1 的結果示於表 1-1、表 1-2。

【0215】 [表 1-1]

		實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5
斥水層 (r)	有機矽 化合物 (A)	UF503 0.425%	UF503 0.425%	UF503 0.425%	UF503 0.425%	UF503 0.425%
	有機矽 化合物 (B)	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%	FAS13E 0.05%
	溶劑 (D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
中間層 (c)	有機矽 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%
	溶劑 (E)	異丙醇	甲基乙基酮	己烷	異丙醇	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
初始接觸角 (°)		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
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 接觸角 (°)		118.2	117.9	118.0	114.6	114.6
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 滑落角 (°)		3.0	4.0	4.0	7.0	13.0
反射率 (%) 530 nm		2.52	1.81	1.56	2.07	1.81
動摩擦係數		0.25	0.27	0.23	0.28	0.22
紙 (Paper) 耐磨耗後 動摩擦係數		0.18	0.25	0.21	0.29	0.25
耐磨耗試驗後接觸角/ 初始接觸角 (%)		104.6	103.8	104.1	100.3	100.2
耐磨耗試驗後滑落角/ 初始滑落角 (%)		17.6	33.3	33.3	43.8	118.2
層 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (絕對值)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
層 (r) 形成前層 (c) Sa (c) (μm) (絕對值)		0.005	0.047	0.041	0.007	0.039
Sa (c) 絕對值/Sa (s) 絕對值 (%)		7.14	67.14	58.57	10.00	55.71

【0216】 [表 1-2]

		實施例 1-6	實施例 1-7	實施例 1-8	實施例 1-9	比較例 1-1
斥水層 (r)	有機矽化合物 (A)	UF503	UF503	UF503	DSX	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%	0.425%	0.425%
	有機矽化合物 (B)	FAS 13 E	FAS9E	FAS3M	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	溶劑 (D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
中間層 (c)	有機矽化合物 (C)	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	-
		0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	-
	溶劑 (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
初始接觸角 (°)		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
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 接觸角 (°)		118.9	118.9	118.6	106.5	91.1
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 滑落角 (°)		4.0	5.0	5.0	46.0	67.2
反射率 (%) 530 nm		1.94	1.92	1.90	2.01	1.55
動摩擦係數		0.22	0.23	0.24	0.28	0.32
紙 (Paper) 耐磨耗後 動摩擦係數		0.21	0.22	0.22	0.31	0.44
耐磨耗試驗後接觸角/ 初始接觸角 (%)		100.6	104.8	103.4	97.6	79.7
耐磨耗試驗後滑落角/ 初始滑落角 (%)		50.0	71.4	55.6	657.1	448.0
層 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (絕對值)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
層 (r) 形成前層 (c) Sa (c) (μm) (絕對值)		0.027	0.027	0.027	0.027	-
Sa (c) 絕對值/Sa (s) 絕對值 (%)		38.57	38.57	38.57	38.57	-

【0217】 [實施例 2-1]

中間層 (c) 形成用溶液的製備

將作為有機矽化合物 (C) 的與所述實施例 1-1 中使用者相同的 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、信越化學工業股份有限公司製造) 0.25 質量%、作為溶劑 (E) 的己烷 99.75 質量%混合而得的溶液在室溫下進行攪拌, 獲得層 (c) 形成用溶液。

【0218】 基材 (s) 的製備

另外, 在尼康艾西羅 (Nikon-Essilor) 公司製造的 NL3-SP (尺

寸 75 mm ϕ 、中心厚度 1.1 mm) 的表面，藉由浸漬法塗佈塗液，加熱使其硬化，依次積層有厚度約 1 μ m 的胺基甲酸酯系耐衝擊性提高塗層(底塗層)及厚度約 2 μ m 的矽酮系耐擦傷性提高硬塗層。接著，藉由真空蒸鍍法，在所述矽酮系耐擦傷性提高硬塗層(硬塗層)上，形成厚度約 0.4 μ m 的包含無機氧化物(二氧化矽及氧化鋇)的多層膜防反射塗層(防反射層(ar))，獲得塑膠眼鏡透鏡作為基材(s)。然後，使用愛登(Aiden)股份有限公司製造的浸塗機(型號 DC4300)，在液浸漬時間：10 秒、提拉速度 10 mm/秒的條件下將所述基材(s)浸漬於所述中間層(c)形成用溶液中而製膜。

【0219】 其次，製備將作為有機矽化合物(A)的大金(Daikin)工業股份有限公司製造的奧普次(OPTOOL)(註冊商標)UF503、作為有機矽化合物(B)的 FAS13E ($C_6F_{13}-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ 、東京化成工業股份有限公司製造)、作為溶劑(D)的 FC-3283 ($C_9F_{21}N$ 、氟瑞特(Fluorinert)、3M 公司製造)混合而成的溶液，並於室溫下攪拌規定的時間，獲得斥水層(r)形成用溶液。斥水層(r)形成用溶液中，將斥水層(r)形成用溶液整體設為 100 質量%時的有機矽化合物(A)的比例為 0.425 質量%，有機矽化合物(B)的比例為 0.05 質量%。使用愛登(Aiden)股份有限公司製造的浸塗機(型號 DC4300)，在液浸漬時間：10 秒、提拉速度 10 mm/秒的條件下，在中間層(c)形成用溶液的塗佈面(所述基材的防反射塗層上的中間層(c)形成用溶液塗佈面)上將斥水層(r)形

成用溶液製膜。然後，在 50°C、80%RH 下進行 30 分鐘濕熱硬化。

【0220】 [實施例 2-2]

將中間層 (c) 形成用溶液的溶劑 (E) 自己烷變更為乙酸丁酯，除此以外，與實施例 2-1 同樣地獲得積層體。

【0221】 [比較例 2-1]

除了不形成層 (c) 而在基材 (s) 上直接形成斥水層 (r) 以外，與實施例 2-1 同樣地獲得依次積層有基材 (s)、斥水層 (r) 的積層體。再者，比較例 2-1 中，由於未形成層 (c)，故嚴格而言不存在本發明中特定的斥水層 (r) 形成前的中間層 (c)。但是，本發明的較佳方式中的、積層斥水層 (r) 之前的層 (c) 的算術平均高度在確定積層斥水層 (r) 的面的算術平均高度這一點上具有意義，自積層斥水層 (r) 的面的算術平均高度 Sa 這一觀點考慮時，在比較例 2-1 中，關於積層斥水層 (r) 的面的算術平均高度 Sa ，即，亦可稱為基材 (s) 的算術平均高度 Sa ，是與中間層 (c) 形成前的基材 (s) 的算術平均高度 Sa 相同的數值（即，算術平均高度的絕對值之比為 100%）。

【0222】 用以下的方法評價實施例 2-1、實施例 2-2、及比較例 2-1。

【0223】 (2-1) 初始接觸角及初始滑落角

在獲得的積層體的斥水層 (r) 上滴加 1 μ L 的水滴，使用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製造，DM-500/DM-SA），藉由液滴法（分析方法：橢圓擬合法）測定水的接觸角。

在獲得的積層體的斥水層（r）上滴加 20 μ L 的水滴，使用所述接觸角測定裝置（協和界面科學公司製造、DM-500/DM-SA），藉由滑落法（解析方法：正圓擬合法、傾斜方法：連續傾斜、滑落檢測：滑落前、移動判定：前進及後退、滑落判定距離：10 dot）測定水的滑落角。

【0224】（2-2）耐磨耗性試驗後的接觸角及滑落角

將重疊 16 張的日本製紙珂薈亞（CRECIA）公司製造的基米瓦普擦紙（KimWipe Wipes）S-200 安裝在 15 mm 見方的彈性體（馬培德（Maped）公司（法國）製造的塑膠橡皮擦 型號 1156SMTR00）上，對獲得的積層體的斥水層（r）施加 200 g 的負荷，以 30 mm 行程、90r/分鐘（1 分鐘 90 來回）進行 20000 次擦拭耐磨耗試驗，與所述（2-1）同樣地測定耐磨耗試驗後的滑落角。

另外，在耐磨耗試驗後的斥水層（r）上滴加 1 μ L 的水滴，使用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製造，DM-500/DM-SA），藉由液滴法（分析方法：橢圓擬合法）測定水的接觸角。

【0225】（2-3）表面反射率

藉由奧林巴斯（Olympus）公司製造的透鏡反射率測定機（型號：USPM-RU、光源：鹵素燈）在使用 10 倍物鏡的條件下，測定積層體的斥水層（r）表面的反射率，求出 D65 光源、10°視場換算後的波長 530 nm 下的分光反射率。再者，與所述同樣地測定的基材（s）的防反射層表面的表面反射率均為 1.07%。

【0226】（2-4）藉由 XPS 測定斥水層（r）側表面的氟量及氮量

第 72 頁，共 75 頁(發明說明書)

使用日本電子公司製造的 JFS-9010 型，在激發 X 射線：
MgK α ，X 射線輸出為 110 W，光電子逃逸角度為 45°，穿過能量
50 eV 的條件下，進行了氟量(F1s)、氮量的測定，所述氟量(F1s)、
氮量在斥水層（r）側表面測定而得。

【0227】 （2-5）動摩擦係數

使用新東科學股份有限公司製造的摩擦齒輪(Tribo Gear)(表
面性狀測定機 型號 (TYPE): 38) 的一定負荷測定，使用人造皮
革，測定條件為下述條件，測定斥水層（r）側表面的動摩擦係數。
另外，還測定了在與所述（2-2）中記載的條件相同的條件下進行
耐磨耗性試驗後的動摩擦係數。

負荷轉換機：1.442 mV/V

負荷：1000 g

移動距離：20 mm

移動速度：600 mm/min

樣本個數：210

【0228】 （2-6）算術平均高度 Sa 的測定

算術平均高度 Sa 藉由與評價所述實施例 1-1～實施例 1-6 及
比較例 1-1 的方法同樣的方法進行測定。

【0229】 將實施例 2-1、實施例 2-2、比較例 2-1 的結果示於表 2。

【0230】 [表 2]

		實施例 2-1	實施例 2-2	比較例 2-1
斥水層	有機矽化合物 (A)	UF503	UF503	UF503

(r)		0.425%	0.425%	0.425%
	有機矽化合物 (B)	FAS13E	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%
	溶劑 (D)	FC3283	FC3283	FC3283
中間層 (c)	有機矽化合物 (C)	X-12-5263HP	X-12-5263HP	-
		0.25%	0.25%	-
	溶劑 (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
初始接觸角 (°)		117.1	120.3	115.2
初始滑落角 (°)		8.3	3.0	13.7
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 接觸角 (°)		120.8	120.7	90.0
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 滑落角 (°)		7.0	2.0	62.3
反射率 (%) 530 nm		1.19	1.49	1.20
動摩擦係數		0.23	0.2	0.37
紙 (Paper) 耐磨耗試驗後 動摩擦係數		0.23	0.21	0.98
層 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (絕對值)		0.224	0.224	0.224
層 (r) 形成前層 (c) Sa (c) (μm) (絕對值)		0.046	0.042	-
Sa (c) 絕對值/Sa (s) 絕對值 (%)		20.54	18.75	-
耐磨耗試驗後接觸角/初始接觸角 (%)		103.2	100.3	78.1
耐磨耗試驗後滑落角/初始滑落角 (%)		84.3	66.7	454.7

【0231】 另外，根據表 1，在實施例 1-1～實施例 1-6 中，耐磨耗性試驗後的接觸角及滑落角良好，耐磨耗性優異，作為本發明的較佳必要條件的 Sa (c) 的絕對值/Sa (s) 的絕對值小於 100%。另一方面，在未設置中間層 (c) 的比較例 1-1 中，耐磨耗性試驗後的接觸角及滑落角大幅變差，結果是耐磨耗性差。

【0232】 根據表 2，在實施例 2-1～實施例 2-2 中，耐磨耗性試驗後的接觸角及滑落角良好，耐磨耗性優異，作為本發明的較佳必要條件的 Sa (c) 的絕對值/Sa (s) 的絕對值小於 100%。另一方面，在未設置中間層 (c) 的比較例 2-1 中，耐磨耗性試驗後的接觸角及滑落角大幅劣化，結果是耐磨耗性差。

[產業上之可利用性]

【0233】 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、眼鏡透鏡等。

【符號說明】

無。

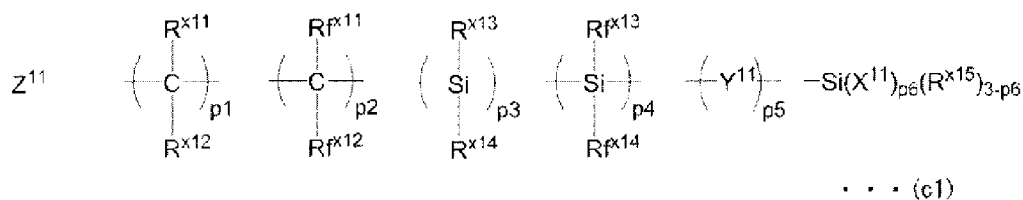
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種積層體，依次包括：具有防反射層的基材（s）、設置在所述基材的防反射層側的中間層（c）、及斥水層（r），且所述積層體的特徵在於，

所述防反射層為多層結構，其中所述多層結構為使由二氧化矽所製成的低折射率層與由鈦、鋯、鋁、鉭或釧的氧化物所製成的高折射率層交替積層的結構，

所述中間層（c）為：具有矽原子，且具有胺基、及/或胺骨架的有機矽化合物（C）與溶劑（E）的混合組成物（cc）的硬化層；或所述有機矽化合物（C）的蒸鍍層，

其中所述有機矽化合物（C）為由下述式（c1）～（c3）中任一項所表示的有機矽化合物，



所述式（c1）中，

$\text{R}^{\text{x}11}$ 、 $\text{R}^{\text{x}12}$ 、 $\text{R}^{\text{x}13}$ 、 $\text{R}^{\text{x}14}$ 分別獨立地為氫原子或碳數 1～4 的烷基，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}11}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}11}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}12}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}12}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}13}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}13}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{R}^{\text{x}14}$ 的情況下，多個 $\text{R}^{\text{x}14}$

可分別不同，

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 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^{x11} 的情況下，多個 Rf^{x11} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x12} 的情況下，多個 Rf^{x12} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x13} 的情況下，多個 Rf^{x13} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x14} 的情況下，多個 Rf^{x14} 可分別不同，

R^{x15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x15} 的情況下，多個 R^{x15} 可分別不同，

X^{11} 為水解性基，於存在多個 X^{11} 的情況下，多個 X^{11} 可分別不同，

Y^{11} 為-NH-、或-S-，於存在多個 Y^{11} 的情況下，多個 Y^{11} 可分別不同，

Z^{11} 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、脲基或巰基，

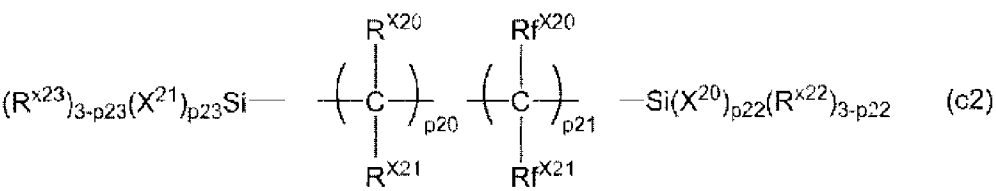
$p1$ 為 1~20 的整數， $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ 分別獨立地為 0~10 的整數， $p5$ 為 1~10 的整數，

$p6$ 為 1~3 的整數，

Z^{11} 不是胺基的情況下， Y^{11} 的至少一個為-NH-， Y^{11} 全部為-S-的情況下， Z^{11} 為胺基，

關於 Z^{11} -、 $-\text{Si}(X^{11})_{p6}(\text{R}^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個 $-\{\text{C}(\text{R}^{x11})(\text{R}^{x12})\}-$ 、 $p2$ 個 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{x11})(\text{Rf}^{x12})\}-$ 、 $p3$ 個 $-\{\text{Si}(\text{R}^{x13})(\text{R}^{x14})\}-$ 、 $p4$ 個

-{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})}-、p5 個-Y¹¹-，只要 Z¹¹-及-Si(X¹¹)_{p6}(R^{x15})_{3-p6} 為末端且-O-與-O-不連結，則可以任意的順序排列鍵結；

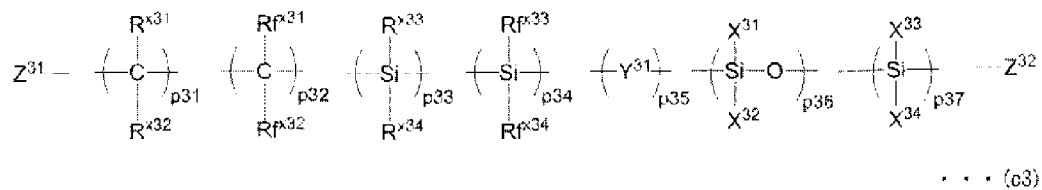


所述式（c2）中，
R^{x20} 及 R^{x21} 分別獨立地為氫原子或碳數 1～4 的烷基，於存在多個 R^{x20} 的情況下，多個 R^{x20} 可分別不同，於存在多個 R^{x21} 的情況下，多個 R^{x21} 可分別不同，
Rf^{x20} 及 Rf^{x21} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1～20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{x20} 的情況下，多個 Rf^{x20} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x21} 的情況下，多個 Rf^{x21} 可分別不同，

R^{x22} 及 R^{x23} 分別獨立地為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{x22} 及 R^{x23} 的情況下，多個 R^{x22} 及 R^{x23} 可分別不同，
X²⁰ 及 X²¹ 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X²⁰ 及 X²¹ 的情況下，多個 X²⁰ 及 X²¹ 可分別不同，

p20 分別獨立地為 1～30 的整數，p21 分別獨立地為 0～30 的整數，附有 p20 或 p21 且以括號括起的重覆單元的至少一個被取代為胺骨架-NR¹⁰⁰-，所述胺骨架中的 R¹⁰⁰ 為氫原子或烷基，

關於 p_{20} 個- $\{C(R^{x_{20}})(R^{x_{21}})\}$ -、 p_{21} 個- $\{C(R^{f_{x_{20}}})(R^{f_{x_{21}}})\}$ -，無需使 p_{20} 個或 p_{21} 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為- $Si(X^{20})_{p_{22}}(R^{x_{22}})_{3-p_{22}}$ 及- $Si(X^{21})_{p_{23}}(R^{x_{23}})_{3-p_{23}}$ ；



Y³¹ 為-NH-、-N(CH₃)-或-O-，於存在多個 Y³¹ 的情況下，多

個 Y^{31} 可分別不同，

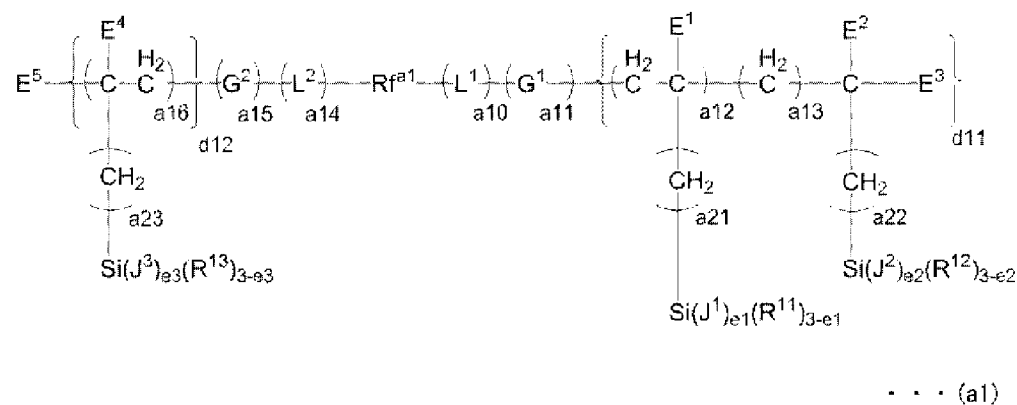
X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 分別獨立地為 $-OR^c$ (R^c 為氫原子、碳數 1 ~ 4 的烷基、或胺基 C_{1-3} 烷基二 C_{1-3} 烷氧基矽基)，於存在多個 X^{31} 的情況下，多個 X^{31} 可分別不同，於存在多個 X^{32} 的情況下，多個 X^{32} 可分別不同，於存在多個 X^{33} 的情況下，多個 X^{33} 可分別不同，於存在多個 X^{34} 的情況下，多個 X^{34} 可分別不同，

p_{31} 為 0 ~ 20 的整數， p_{32} 、 p_{33} 、 p_{34} 分別獨立地為 0 ~ 10 的整數， p_{35} 為 0 ~ 5 的整數， p_{36} 為 1 ~ 10 的整數， p_{37} 為 0 或 1，

只要滿足 Z^{31} 及 Z^{32} 中的至少一個為胺基或 Y^{31} 中的至少一個為 $-NH-$ 或 $-N(CH_3)-$ 的條件，且末端為 $Z^{31}-$ 及 $Z^{32}-$ 且 $-O-$ 與 $-O-$ 不連結，則 p_{31} 個 $\{-C(R^{x31})(R^{x32})\}-$ ， p_{32} 個 $\{-C(Rf^{x31})(Rf^{x32})\}-$ 、 p_{33} 個 $\{-Si(R^{x33})(R^{x34})\}-$ 、 p_{34} 個 $\{-Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})\}-$ 、 p_{35} 個 $-Y^{31}-$ 、 p_{36} 個 $\{-Si(X^{31})(X^{32})-O\}-$ 、 p_{37} 個 $\{-Si(X^{33})(X^{34})\}-$ 以任意的順序排列鏈結來構成，

所述斥水層 (r) 是有機矽化合物 (A) 與溶劑 (D) 的混合組成物 (ca) 的硬化層，所述有機矽化合物 (A) 中，具有全氟聚醚結構的一價基經由連結基或不經由連結基而鏈結於矽原子，並且於所述矽原子上經由連結基或不經由連結基而鏈結有水解性基，

其中所述有機矽化合物 (A) 為由下述式 (a1) 表示的至少一種有機矽化合物，



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二價～十價的有機矽氧烷基，

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、或氟原子的碳數 1~12 的二價連結基，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，

其中積層所述斥水層（r）之前的所述中間層（c）的算術平均高度 $Sa(c)$ 的絕對值相對於積層所述中間層（c）之前的所述基材（s）的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值之比（ $Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值）小於 100%，且

所述積層體滿足以下（1）的必要條件，

（1）對所述積層體的斥水層（r）側表面以 1.5 cm×1.5 cm 的面積為單位施加 200 g 負荷而擦拭 20,000 次的耐磨耗試驗後的水的滑落角為 50°以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的積層體，其中所述有機矽化合物（C）為由上述式（c2）所表示的有機矽化合物。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的積層體，其中所述混

$$\text{Rf}^{b10} - \left(\begin{array}{c} \text{R}^{b11} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ \text{R}^{b12} \end{array} \right)_{b11} \left(\begin{array}{c} \text{R}^{b11} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ \text{R}^{b12} \end{array} \right)_{b12} \left(\begin{array}{c} \text{R}^{b13} \\ | \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \\ | \\ \text{R}^{b14} \end{array} \right)_{b13} \left(\begin{array}{c} \text{R}^{b13} \\ | \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \\ | \\ \text{R}^{b14} \end{array} \right)_{b14} \left(\text{A}^1 \right)_{b15} \text{Si}(\text{A}^2)_c(\text{R}^{b15})_{3-c} \dots (b1)$$

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，

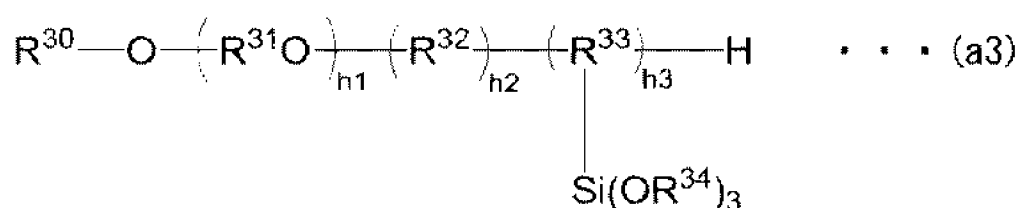
$b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 及 $b15$ 分別獨立地為 0~100 的整數，

c 為 1~3 的整數，

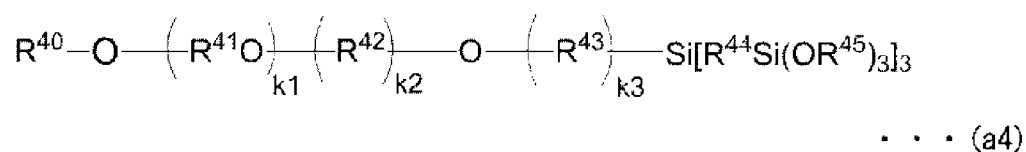
關於 $Rf^{b10}-$ 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 個 $-C(R^{b11})(R^{b12})-$ 、 $b12$ 個 $-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})-$ 、 $b13$ 個 $-Si(R^{b13})(R^{b14})-$ 、 $b14$ 個 $-Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})-$ 、 $b15$ 個 $-A^1-$ ，只要 $Rf^{b10}-$ 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 為末端，未形成全氟聚醚結構，且 $-O-$ 與 $-O-$ 或 $-F$ 不連結，則可以任意的順序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

【請求項4】 如請求項 3 所述的積層體，其中所述混合組成物(ca) 中的所述有機矽化合物 (B) 相對於所述有機矽化合物 (A) 的質量比為 0.05~2.0。

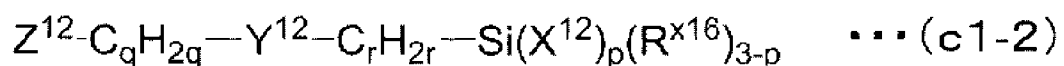
【請求項5】 如請求項 1 所述的積層體，其中所述有機矽化合物 (A) 為由下述式 (a3) 或 (a4) 所表示的化合物，且所述有機矽化合物 (C) 為由下述式 (c1-2) 或 (c2-2) 所表示的化合物，



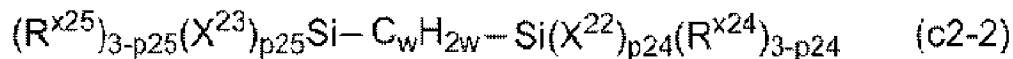
所述式 (a3) 中， R^{30} 為碳數 2~6 的全氟烷基， R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地均為碳數 2~6 的全氟伸烷基， R^{33} 為碳數 2~6 的三價飽和烴基， R^{34} 為碳數 1~3 的烷基， $h1$ 為 5~70， $h2$ 為 1~5， $h3$ 為 1~10，



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，



所述式 (c1-2) 中， X^{12} 為水解性基，於存在多個 X^{12} 的情況下，多個 X^{12} 可分別不同， Y^{12} 為 $-NH-$ ， Z^{12} 為胺基或巰基， R^{x16} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x16} 的情況下，多個 R^{x16} 可分別不同， p 為 1~3 的整數， q 為 2~5 的整數， r 為 0~5 的整數，



所述式 (c2-2) 中， X^{22} 及 X^{23} 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X^{22} 及 X^{23} 的情況下，多個 X^{22} 及 X^{23} 可分別不同， R^{x24} 及 R^{x25} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x24} 及 R^{x25} 的情況下，多個 R^{x24} 及 R^{x25} 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)， $p24$ 及 $p25$ 分別獨立地為 1~3 的整數。

【請求項6】 如請求項 1 或請求項 2 所述的積層體，其中在所述斥水層側表面測定的特性更滿足下述 (1') 及 (3) 的必要條件中的至少一個，

(1') 所述耐磨耗試驗後的水的接觸角為 90° 以上，

(3) 水的初始滑落角為 21° 以下。

【請求項7】 如請求項 1 或請求項 2 所述的積層體，其中在所述斥水層側表面測定的特性更滿足下述 (4) 的必要條件，

(4) 所述耐磨耗試驗後的動摩擦係數為 0.40 以下。

【請求項8】 如請求項 1 或請求項 2 所述的積層體，其中所述積層體的斥水層 (r) 側表面的藉由 X 射線光電子光譜法測定而得的表面的 F 量為 5 原子%以上，N 量為 0.15 原子%以上。

【請求項9】 如請求項 1 或請求項 2 所述的積層體，其中所述基

材（s）是在玻璃層或樹脂層上形成有防反射層的基材。

【請求項10】 一種眼鏡用透鏡，包含如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的積層體。

【請求項11】 一種積層體的製造方法，所述積層體依次包括：具有防反射層的基材（s）、設置在所述基材的防反射層側的中間層（c）、及斥水層（r），且所述積層體的製造方法包括：

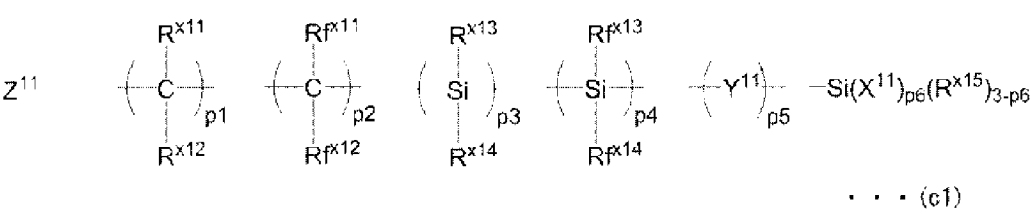
所述防反射層為多層結構，其中所述多層結構為使由二氧化矽所製成的低折射率層與由鈦、鋯、鋁、鉭或釧的氧化物所製成的高折射率層交替積層的結構，

積層所述斥水層（r）之前的所述中間層（c）的算術平均高度 $Sa(c)$ 的絕對值相對於積層所述中間層（c）之前的所述基材（s）的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值之比（ $Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值）小於 100%，

在所述具有防反射層的基材（s）的防反射層面塗佈由下述式（c1）～（c3）中任一項所表示的有機矽化合物（C）與溶劑（E）的混合組成物（cc）的步驟；

在所述混合組成物（cc）的塗佈面塗佈由下述式（a1）所表示的有機矽化合物（A）與溶劑（D）的混合組成物（ca）的步驟；以及

使所述混合組成物（cc）及所述混合組成物（ca）硬化，由所述混合組成物（cc）的塗佈層形成所述中間層（c），由所述混合組成物（ca）的塗佈層形成所述斥水層（r）的步驟，



所述式（c1）中，

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在多個 R^{x11} 的情況下，多個 R^{x11} 可分別不同，於存在多個 R^{x12} 的情況下，多個 R^{x12} 可分別不同，於存在多個 R^{x13} 的情況下，多個 R^{x13} 可分別不同，於存在多個 R^{x14} 的情況下，多個 R^{x14} 可分別不同，

R^{fx11} 、 R^{fx12} 、 R^{fx13} 、 R^{fx14} 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^{fx11} 的情況下，多個 R^{fx11} 可分別不同，於存在多個 R^{fx12} 的情況下，多個 R^{fx12} 可分別不同，於存在多個 R^{fx13} 的情況下，多個 R^{fx13} 可分別不同，於存在多個 R^{fx14} 的情況下，多個 R^{fx14} 可分別不同，

R^{x15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x15} 的情況下，多個 R^{x15} 可分別不同，

X^{11} 為水解性基，於存在多個 X^{11} 的情況下，多個 X^{11} 可分別不同，

Y^{11} 為-NH-、或-S-，於存在多個 Y^{11} 的情況下，多個 Y^{11} 可分別不同，

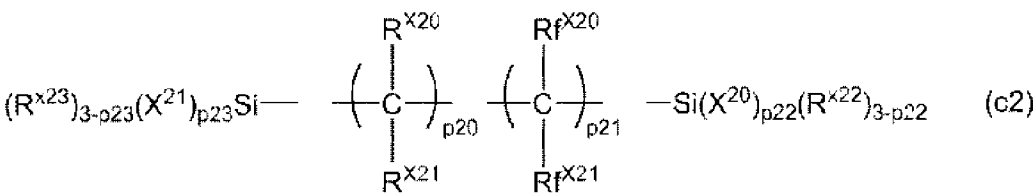
Z^{11} 為乙烯基、 α -甲基乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙
烯醯基、胺基、異氰酸酯基、異氰脲酸酯基、環氧基、脲基或巰
基，

$p1$ 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，

Z^{11} 不是胺基的情況下， Y^{11} 的至少一個為-NH-， Y^{11} 全部為-S-
的情況下， Z^{11} 為胺基，

關於 Z^{11} -、 $-\text{Si}(\text{X}^{11})_{p6}(\text{R}^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個 $-\{\text{C}(\text{R}^{x11})(\text{R}^{x12})\}-$ 、 $p2$ 個
 $-\{\text{C}(\text{Rf}^{x11})(\text{Rf}^{x12})\}-$ 、 $p3$ 個 $-\{\text{Si}(\text{R}^{x13})(\text{R}^{x14})\}-$ 、 $p4$ 個
 $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{x13})(\text{Rf}^{x14})\}-$ 、 $p5$ 個 $-\text{Y}^{11}-$ ，只要 Z^{11} -及 $-\text{Si}(\text{X}^{11})_{p6}(\text{R}^{x15})_{3-p6}$ 為
末端且-O與-O-不連結，則可以任意的順序排列鍵結；



所述式（c2）中，

R^{x20} 及 R^{x21} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基，於存在
多個 R^{x20} 的情況下，多個 R^{x20} 可分別不同，於存在多個 R^{x21} 的情
況下，多個 R^{x21} 可分別不同，

Rf^{x20} 及 Rf^{x21} 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^{x20} 的情況下，多個 Rf^{x20} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x21} 的情況下，多個 Rf^{x21} 可分別不同，

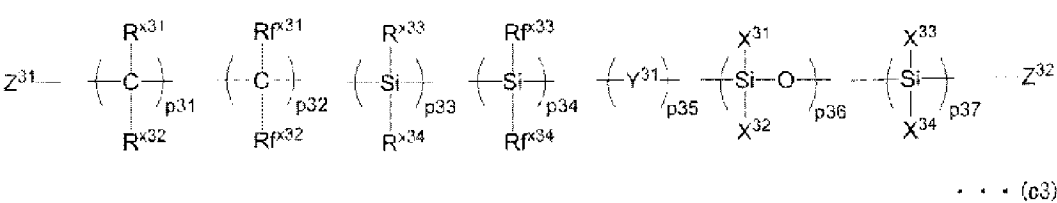
R^{x22} 及 R^{x23} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x22} 及 R^{x23} 的情況下，多個 R^{x22} 及 R^{x23} 可分別不同，

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，

$p20$ 分別獨立地為 1~30 的整數， $p21$ 分別獨立地為 0~30 的整數，附有 $p20$ 或 $p21$ 且以括號括起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，

$p22$ 及 $p23$ 分別獨立地為 1~3 的整數，

關於 $p20$ 個- $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}$ -、 $p21$ 個- $\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}$ -，無需使 $p20$ 個或 $p21$ 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為- $Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 及- $Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ ；



所述式 (c3) 中，

Z^{31} 、 Z^{32} 分別獨立地為水解性基及羥基以外的反應性官能基，

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷

基，於存在多個 R^{x31} 的情況下，多個 R^{x31} 可分別不同，於存在多個 R^{x32} 的情況下，多個 R^{x32} 可分別不同，於存在多個 R^{x33} 的情況下，多個 R^{x33} 可分別不同，於存在多個 R^{x34} 的情況下，多個 R^{x34} 可分別不同，

Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 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^{x31} 的情況下，多個 Rf^{x31} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x32} 的情況下，多個 Rf^{x32} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x33} 的情況下，多個 Rf^{x33} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x34} 的情況下，多個 Rf^{x34} 可分別不同，

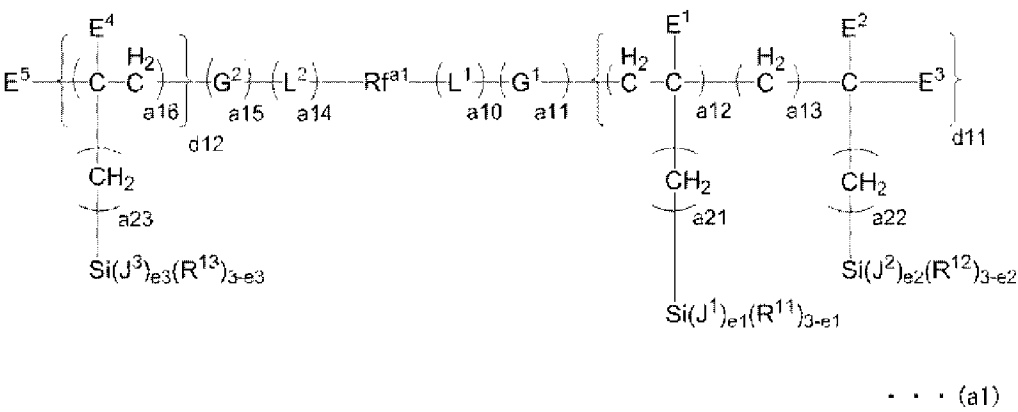
Y^{31} 為 -NH-、-N(CH₃)-或-O-，於存在多個 Y^{31} 的情況下，多個 Y^{31} 可分別不同，

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 分別獨立地為 -OR^c (R^c 為氫原子、碳數 1~4 的烷基、或胺基 C₁₋₃ 烷基二 C₁₋₃ 烷氧基矽基)，於存在多個 X^{31} 的情況下，多個 X^{31} 可分別不同，於存在多個 X^{32} 情況下，多個 X^{32} 可分別不同，於存在多個 X^{33} 的情況下，多個 X^{33} 可分別不同，於存在多個 X^{34} 的情況下，多個 X^{34} 可分別不同，

p31 為 0~20 的整數，p32、p33、p34 分別獨立地為 0~10 的整數，p35 為 0~5 的整數，p36 為 1~10 的整數，p37 為 0 或 1，

只要滿足 Z^{31} 及 Z^{32} 中的至少一個為胺基或 Y^{31} 的至少一個為 -NH-或-N(CH₃)-的條件，且末端為 Z^{31} -及 Z^{32} -且-O-與-O-不連結，則 p31 個 -{C(R^{x31})(R^{x32})}-，p32 個 -{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})}-、p33 個 -{Si(R^{x33})(R^{x34})}-、p34 個 -{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})}-、p35 個 -Y³¹-、p36 個

-{Si(X³¹)(X³²)-O}-、p37 個-{Si(X³³)(X³⁴)}-以任意的順序排列鍵結來構成，



所述式（a1）中，
Rf^{a1} 是兩端為氧原子的二價全氟聚醚結構，
R¹¹、R¹² 及 R¹³ 分別獨立地為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R¹¹ 的情況下，多個 R¹¹ 可分別不同，於存在多個 R¹² 的情況下，多個 R¹² 可分別不同，於存在多個 R¹³ 的情況下，多個 R¹³ 可分別不同，
E¹、E²、E³、E⁴ 及 E⁵ 分別獨立地為氫原子或氟原子，於存在多個 E¹ 的情況下，多個 E¹ 可分別不同，於存在多個 E² 的情況下，多個 E² 可分別不同，於存在多個 E³ 的情況下，多個 E³ 可分別不同，於存在多個 E⁴ 的情況下，多個 E⁴ 可分別不同，
G¹ 及 G² 分別獨立地為具有矽氧烷鍵的二價～十價的有機矽氧烷基，

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、或氟原子的碳數 1~12 的二價連結基，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。

【請求項12】 如請求項 11 所述的積層體的製造方法，其中所述有機矽化合物（C）為由上述式（c2）所表示的有機矽化合物。

【請求項13】 如請求項 11 所述的積層體的製造方法，其中在塗佈所述混合組成物（cc）前，對所述基材（s）的防反射層實施親水化處理，在所述親水化處理面塗佈所述混合組成物（cc）。

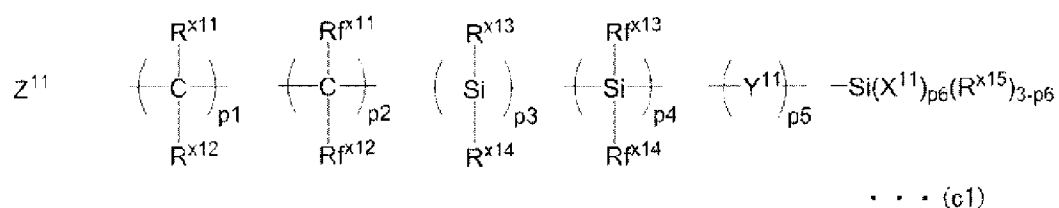
【請求項14】 一種積層體的製造方法，所述積層體依次包括：具有防反射層的基材（s）、設置在所述基材的防反射層側的中間

層(c)、及斥水層(r)，且所述積層體的製造方法的形成步驟包含：

所述防反射層為多層結構，其中所述多層結構為使由二氧化矽所製成的低折射率層與由鈦、鋯、鋁、鉭或鐳的氧化物所製成的高折射率層交替積層的結構，

積層所述斥水層(r)之前的所述中間層(c)的算術平均高度 $Sa(c)$ 的絕對值相對於積層所述中間層(c)之前的所述基材(s)的算術平均高度 $Sa(s)$ 的絕對值之比 ($Sa(c)$ 的絕對值/ $Sa(s)$ 的絕對值) 小於 100%，

在所述具有防反射層的基材(s)的防反射層面蒸鍍由下述式(c1)～(c3)中的任意一個表示的有機矽化合物(C)而形成所述中間層(c)的步驟，在所述中間層(c)上塗佈由下述式(a1)表示的有機矽化合物(A)與溶劑(D)的混合組成物(ca)並使其硬化，由所述混合組成物(ca)的塗佈層形成所述斥水層(r)，



所述式(c1)中，

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 分別獨立地為氫原子或碳數 1～4 的烷基，於存在多個 R^{x11} 的情況下，多個 R^{x11} 可分別不同，於存在多個 R^{x12} 的情況下，多個 R^{x12} 可分別不同，於存在多個 R^{x13} 的情況

下，多個 R^{x13} 可分別不同，於存在多個 R^{x14} 的情況下，多個 R^{x14} 可分別不同，

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 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^{x11} 的情況下，多個 Rf^{x11} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x12} 的情況下，多個 Rf^{x12} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x13} 的情況下，多個 Rf^{x13} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x14} 的情況下，多個 Rf^{x14} 可分別不同，

R^{x15} 為碳數 1~20 的烷基，於存在多個 R^{x15} 的情況下，多個 R^{x15} 可分別不同，

X^{11} 為水解性基，於存在多個 X^{11} 的情況下，多個 X^{11} 可分別不同，

Y^{11} 為-NH-、或-S-，於存在多個 Y^{11} 的情況下，多個 Y^{11} 可分別不同，

Z^{11} 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、脲基或巰基，

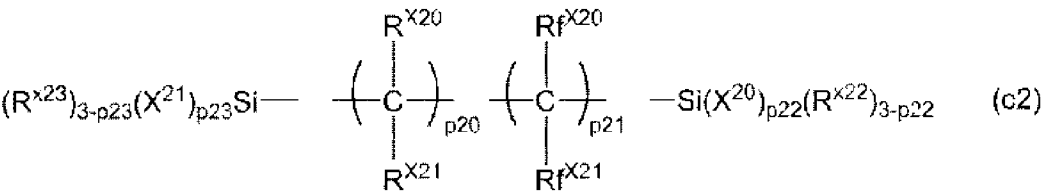
$p1$ 為 1~20 的整數， $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ 分別獨立地為 0~10 的整數， $p5$ 為 1~10 的整數，

$p6$ 為 1~3 的整數，

Z^{11} 不是胺基的情況下， Y^{11} 的至少一個為-NH-， Y^{11} 全部為-S-的情況下， Z^{11} 為胺基，

關於 Z^{11} -、 $-\text{Si}(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個 $-\text{C}(R^{x11})(R^{x12})-$ 、 $p2$ 個

-{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})}-、p3 個 -{Si(R^{x13})(R^{x14})}-、p4 個 -{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})}-、p5 個-Y¹¹-，只要 Z¹¹-及-Si(X¹¹)_{p6}(R^{x15})_{3-p6} 為末端且-O-與-O-不連結，則可以任意的順序排列鍵結；

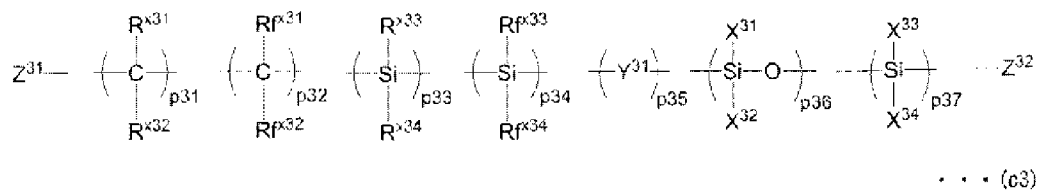


所述（c2）中，
R^{x20} 及 R^{x21} 分別獨立地為氫原子或碳數 1～4 的烷基，於存在多個 R^{x20} 的情況下，多個 R^{x20} 可分別不同，於存在多個 R^{x21} 的情況下，多個 R^{x21} 可分別不同，
Rf^{x20} 及 Rf^{x21} 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1～20 的烷基或氟原子，於存在多個 Rf^{x20} 的情況下，多個 Rf^{x20} 可分別不同，於存在多個 Rf^{x21} 的情況下，多個 Rf^{x21} 可分別不同，
R^{x22} 及 R^{x23} 分別獨立地為碳數 1～20 的烷基，於存在多個 R^{x22} 及 R^{x23} 的情況下，多個 R^{x22} 及 R^{x23} 可分別不同，

X²⁰ 及 X²¹ 分別獨立地為水解性基，於存在多個 X²⁰ 及 X²¹ 的情況下，多個 X²⁰ 及 X²¹ 可分別不同，

p20 分別獨立地為 1～30 的整數，p21 分別獨立地為 0～30 的整數，附有 p20 或 p21 且以括號括起的重覆單元的至少一個被

關於 p_{20} 個- $\{C(R^{x_{20}})(R^{x_{21}})\}$ -、 p_{21} 個- $\{C(R^{f_{x_{20}}})(R^{f_{x_{21}}})\}$ -，無需使 p_{20} 個或 p_{21} 個連續，而是以任意的順序排列鍵結，且兩末端為- $Si(X^{20})_{p_{22}}(R^{x_{22}})_{3-p_{22}}$ 及- $Si(X^{21})_{p_{23}}(R^{x_{23}})_{3-p_{23}}$ ；



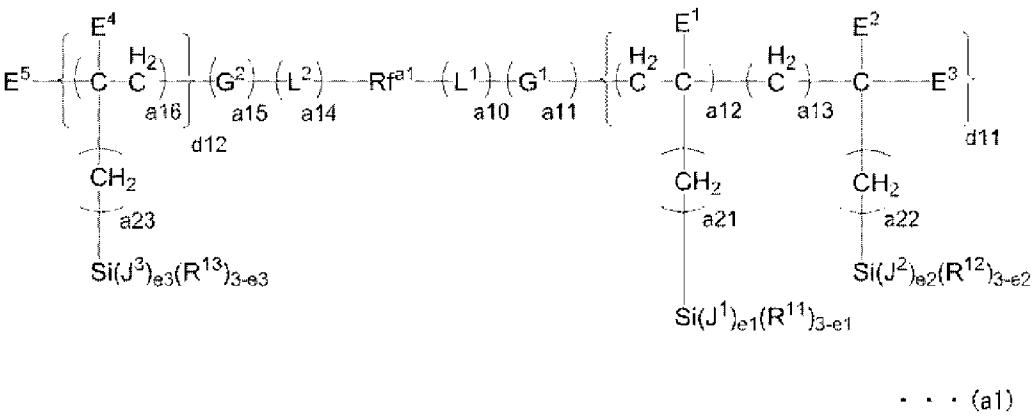
$\text{Rf}^{\text{x}31}$ 、 $\text{Rf}^{\text{x}32}$ 、 $\text{Rf}^{\text{x}33}$ 、 $\text{Rf}^{\text{x}34}$ 分別獨立地為一個以上的氫原子被取代為氟原子的碳數 1~20 的烷基或氟原子，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}31}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}31}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}32}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}32}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}33}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}33}$ 可分別不同，於存在多個 $\text{Rf}^{\text{x}34}$ 的情況下，多個 $\text{Rf}^{\text{x}34}$ 可分別不同，

Y^{31} 為-NH-、-N(CH₃)-或-O-，於存在多個 Y^{31} 的情況下，多個 Y^{31} 可分別不同，

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 分別獨立地為-OR^c (R^c 為氫原子、碳數 1 ~ 4 的烷基、或胺基 C₁₋₃ 烷基二 C₁₋₃ 烷氧基矽基)，於存在多個 X^{31} 的情況下，多個 X^{31} 可分別不同，於存在多個 X^{32} 情況下，多個 X^{32} 可分別不同，於存在多個 X^{33} 的情況下，多個 X^{33} 可分別不同，於存在多個 X^{34} 的情況下，多個 X^{34} 可分別不同，

p31 為 0 ~ 20 的整數，p32、p33、p34 分別獨立地為 0 ~ 10 的整數，p35 為 0 ~ 5 的整數，p36 為 1 ~ 10 的整數，p37 為 0 或 1，

只要滿足 Z^{31} 及 Z^{32} 中的至少一個為胺基或 Y^{31} 的至少一個為 -NH-或-N(CH₃)-的條件，且末端為 Z^{31} -及 Z^{32} -且-O-與-O-不連結，則 p31 個 -{C(R^{x31})(R^{x32})}-，p32 個 -{C(Rf^{x31})(Rf^{x32})}-、p33 個 -{Si(R^{x33})(R^{x34})}-、p34 個 -{Si(Rf^{x33})(Rf^{x34})}-、p35 個 -Y³¹-、p36 個 -{Si(X³¹)(X³²)-O}-、p37 個 -{Si(X³³)(X³⁴)}-以任意的順序排列鍵結來構成；



所述式 (a1) 中，

R^{fa1} 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二價~十價的有機矽氧烷基，

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、或氟原子的碳數 1~12 的二價連結基，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。

【請求項15】 如請求項 14 所述的積層體的製造方法，其中所述有機矽化合物（C）為由上述式（c2）所表示的有機矽化合物。

【請求項16】 如請求項 14 所述的積層體的製造方法，其中在蒸鍍所述有機矽化合物（C）之前，對所述基材（s）的防反射層實施親水化處理，在蒸鍍所述有機矽化合物（C）。