



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400562 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102112053

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 03 日

(51)Int. Cl. : C09D183/07 (2006.01)

C09D171/00 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/05 美國

61/620,690

(71)申請人：大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：阪本英司 SAKAMOTO, EIJI (JP)；英翔 HANABUSA, KAKERU (JP)；福田晃之
FUKUDA, TERUYUKI (JP)；荒木孝之 ARAKI, TAKAYUKI (JP)；小澤香織
OZAWA, KAORI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 45 頁

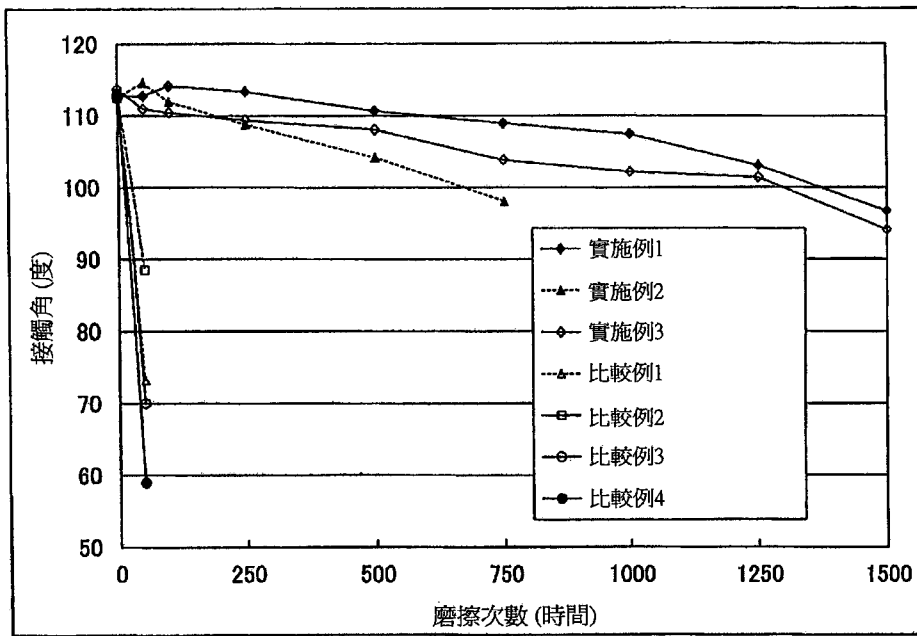
(54)名稱

具有含氟矽烷系塗覆層之物品的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING ARTICLE HAVING FLUORINE-CONTAINING SILANE-BASED
COATING

(57)摘要

本發明提供一種在有機基底材料之塗覆表面上包含含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法，其中該製造方法包括下列步驟：(a)藉由使用包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物，在有機基底材料表面上形成前驅物塗覆層；(b)對前驅物塗覆層進行光照射，藉此在有機基底材料表面上形成衍生自前驅物塗覆層的固化之塗覆層；及(c)利用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，在固化之塗覆層上直接形成或透過無機材料層形成含氟矽烷系塗覆層。該製造方法可形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。



第1圖



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400562 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102112053

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 03 日

(51)Int. Cl. : C09D183/07 (2006.01)

C09D171/00 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/05 美國

61/620,690

(71)申請人：大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：阪本英司 SAKAMOTO, EIJI (JP)；英翔 HANABUSA, KAKERU (JP)；福田晃之

FUKUDA, TERUYUKI (JP)；荒木孝之 ARAKI, TAKAYUKI (JP)；小澤香織

OZAWA, KAORI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 45 頁

(54)名稱

具有含氟矽烷系塗覆層之物品的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING ARTICLE HAVING FLUORINE-CONTAINING SILANE-BASED COATING

(57)摘要

本發明提供一種在有機基底材料之塗覆表面上包含含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法，其中該製造方法包括下列步驟：(a)藉由使用包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物，在有機基底材料表面上形成前驅物塗覆層；(b)對前驅物塗覆層進行光照射，藉此在有機基底材料表面上形成衍生自前驅物塗覆層的固化之塗覆層；及(c)利用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，在固化之塗覆層上直接形成或透過無機材料層形成含氟矽烷系塗覆層。該製造方法可形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

102112053

※IPC 分類：

COPD 103/07 (2005.01)
17/05 (2005.01)
5/16 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有含氟矽烷系塗覆層之物品的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING ARTICLE HAVING

FLUORINE-CONTAINING SILANE-BASED COATING

【中文】

本發明提供一種在有機基底材料之塗覆表面上包含含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法，其中該製造方法包括下列步驟：(a)藉由使用包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物，在有機基底材料表面上形成前驅物塗覆層；(b)對前驅物塗覆層進行光照射，藉此在有機基底材料表面上形成衍生自前驅物塗覆層的固化之塗覆層；及(c)利用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，在固化之塗覆層上直接形成或透過無機材料層形成含氟矽烷系塗覆層。該製造方法可形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。

【英文】

The present invention provides a process for producing an article comprising a fluorine-containing silane-based coating on a coating surface of an organic base material, wherein the process comprises the steps of : (a) forming a precursor coating on a surface of the organic base material by using a composition comprising an unsaturated silane compound, a photocatalyst and a photocurable organic material; (b) forming a cured coating derived from the precursor coating on the surface of the organic base material by photo-irradiation to the precursor coating; and (c) forming a fluorine-containing silane-based coating on the cured coating directly or via an inorganic material layer by using a surface treatment agent comprising a fluorine-containing silane compound. The process can form the fluorine-containing silane-based coating having high friction durability is provided.

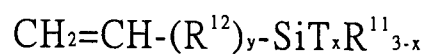
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有含氟矽烷系塗覆層之物品的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING ARTICLE HAVING

FLUORINE-CONTAINING SILANE-BASED COATING

【技術領域】

相關申請案之交叉參考文獻

【0001】本申請案主張 2012 年 4 月 5 日申請之美國臨時申請案案號 61/620,690 之優先權與權益，其完整揭示內容係以引用之方式併入本文中。

【0002】本發明係有關一種具有含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法，更明確言之，一種在有機基底材料之塗覆層表面上具有含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法。本發明亦有關一種可由該製造方法製造之物品。

【先前技術】

【0003】由於透明塑膠(如：丙烯酸酯樹脂與聚碳酸酯)之重量輕而且容易加工，因此已逐漸擴大其應用作為替代性無機玻璃之材料。透明塑膠可依據其用途進行各種不同表面處理。例如：由於透明塑膠相較於無機玻璃具有較低之表面硬度，而且較容易刮傷，因此可能需要接受硬塗覆處理，以防止此等問題。

【0004】通常，在光學組件之用途中，在由無機玻璃組成之基底材料上形成防污塗覆層，作為表面處理層，以防止如：指印之污漬附著。已知一種作為防污塗覆劑之表面處理劑，其包含具

有全氟聚醚基及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團之含氟矽烷化合物作為活性成分(參見專利案文獻 1 與 2)。

【0005】當上述透明塑膠應用在光學組件時，期望進行表面處理，以提供防污性質。由透明塑膠等等組成之有機基底材料之常用表面處理法中，利用包含紫外光固化式丙烯酸系硬塗覆劑與具有碳-碳雙鍵之含全氟聚醚之化合物作為防污添加劑之表面處理劑形成具有防污性質之硬塗覆層作為表面處理層(參見專利案文獻 3)，並以此表面處理劑施用在有機基底材料上，並利用紫外光固化。

摘錄文獻列表

【0006】

專利案文獻

專利案文獻 1：WO 97/07155

專利案文獻 2：JP 2008-534696 A

專利案文獻 3：WO 03/002628

專利案文獻 4：JP 2004-250474 A

專利案文獻 5：JP 2007-332262 A

專利案文獻 6：JP 2003-137944 A

【發明內容】

【0007】表面處理層(或塗覆層)需要具有高耐久性，以提供長期具有所需功能之基底材料。特定言之，當用在需要透光性或透明度之光學組件(如：眼鏡)與觸控面板時，會要求表面處理層具有高防污性質與高耐摩擦性(換言之，維持初始性質，如：防污性質，等等，對抗重覆摩擦)。

【0008】然而，有機基底材料之常用表面處理法不足以符合高防污性質與高耐摩擦性之要求。特定言之，其問題在於藉由常用表面處理法(其中在硬塗覆劑中添加防污添加劑)所產生之防污性質(初始防污性質)低於使用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑所形成含氟矽烷系塗覆層之防污性質。

【0009】含氟矽烷系塗覆層對無機基底材料(如：無機玻璃，等等)具有高附著強度，亦即具有高耐摩擦性。然而，含氟矽烷系塗覆層對有機基底材料之附著強度低，因此無法具有高耐摩擦性。

【0010】因此，建議在有機基底材料上形成具有親水性基團之硬塗覆層，然後在上面形成一層含氟矽烷系塗覆層(參見專利案文獻 4)。然而，此等製造方法所提供之耐摩擦性不總是充足。

【0011】或者，計畫在有機基底材料上形成二氧化矽塗覆層，然後於上面形成含氟矽烷系塗覆層。藉由此製造方法，在含氟矽烷系塗覆層與二氧化矽塗覆層之間達成高附著強度，但二氧化矽塗覆層與有機基底材料之間之附著強度仍不足，以致無法達成高耐摩擦性。

【0012】另一方面，已知對基底材料具有優異附著度之有機-無機複合物(參見專利案文獻 4)。然而，該有機-無機複合物包含功能性材料，因此該複合物本身即可提供所需功能，並無意在有機-無機複合物上形成表面處理層，如：含氟矽烷系塗覆層，等等。

【0013】本發明目的在於提供一種在有機基底材料之塗覆層表面上包含含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法，其中該製造方法可形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。

【0014】根據本發明一項態樣，提供一種在有機基底材料之

塗覆層表面上包含含氟矽烷系塗覆層(最外層)之物品之製造方法，其中該製造方法包括下列步驟：

(a)利用包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物在有機基底材料表面上形成前驅物塗覆層；

(b)對前驅物塗覆層進行光照射，藉此在有機基底材料表面上形成衍生自前驅物塗覆層的固化之塗覆層；以及

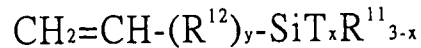
(c)利用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，在固化之塗覆層上直接形成或隔著無機材料層形成含氟矽烷系塗覆層。

本發明製造方法中，進行步驟(a)至(c)之順序沒有特別限制。特定言之，步驟(b)與(c)可在任何合適時間點進行，只要最後可形成固化之塗覆層，並在固化之塗覆層上形成含氟矽烷系塗覆層(直接或透過無機材料層)即可。

【0015】根據上述製造本發明物品之方法，可在有機基底材料之塗覆層表面上形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。雖然本發明不受限於任何理論，但可考量下列因素。根據上述製造本發明物品之方法，在步驟(b)期間，在前驅物塗覆層上照光時會激發光觸媒，並作用在有機基底材料之表面上，使表面與不飽和矽烷化合物反應，藉以在其中間形成鍵結。同時，與不飽和矽烷化合物進行加成反應，使光固化有機材料固化。所得之固化之塗覆層因此等鍵結形成及加成反應，而對有機基底材料具有高附著強度。此外，在步驟(c)期間，該含氟矽烷化合物會彼此相互反應，而在此等化合物之間形成鍵結，並會與固化之塗覆層(或底層)表面反應以在其中間形成鍵結。所得之含氟矽烷系塗覆層本身即具有高塗覆層強度，且對固化之塗覆層具有高附著強度。結果可利

用固化之塗覆層在有機基底材料之表面上形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。

【0016】該不飽和矽烷化合物可為例如：如下通式之化合物：



其中：

T 為羥基或可水解之基團；

R^{11} 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基；

x 為 1 至 3 之整數；

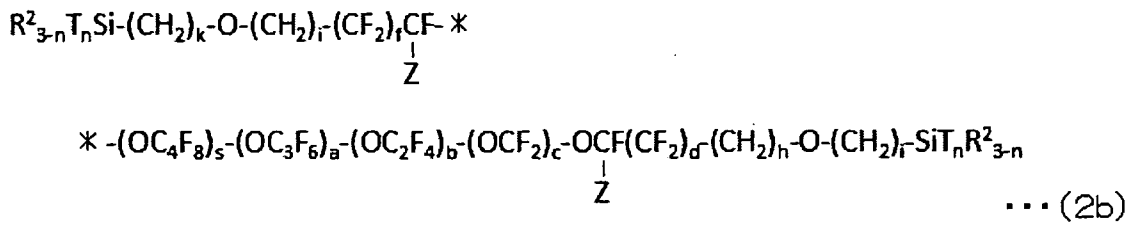
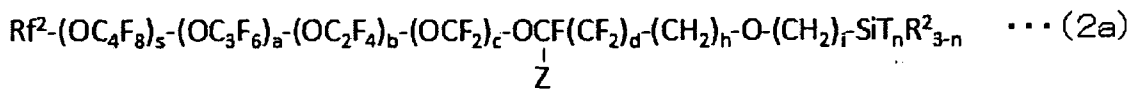
R^{12} 為二價有機基團；及

y 為 0 或 1。

【0017】本發明所採用之光觸媒較佳係由金屬化合物組成，但不一定受此特別限制。

【0018】該含氟矽烷系塗覆層由於包含氟原子，因此除了上述耐摩擦性外，還具有撥水性、撥油性、防污性質，等等。特定言之，該含氟矽烷化合物較佳具有全氟聚醚基團及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團。使用本化合物得到之含氟矽烷系塗覆層具有高耐摩擦性、撥水性、撥油性、防污性質(例如：防止附著污漬，如：指印)、表面滑溜性質(或潤滑性，例如：擦拭污漬(如：指印)之性質)，等等。

【0019】具有與 Si 鍵結之羥基或可水解基團及全氟聚醚基團之含氟矽烷化合物實例包括一或多種如下述任一通式(1a)與(1b)之化合物：



其中：

Rf² 為具有 1 至 16 個碳原子之烷基，其可經或可不經一個或多個氟原子取代；

a、b、c 與 s 分別獨立為整數 0 至 200，其中該 a、b、c 與 s 之總數為至少 1，且該式中下標為 a、b、c 或 s 之括號中各重複單位之出現順序沒有限制；

d 與 f 分別獨立為 0 或 1；

h 與 j 為 1 或 2；

i 與 k 分別獨立為整數 2 至 20；

Z 為氟原子或低碳數氟烷基；

T 為羥基或可水解之基團；

R² 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基；及

n 為 1 至 3 之整數。

【0021】根據本發明另一態樣，亦提供一種物品，其包含有機基底材料，

在有機基底材料之表面上形成之塗覆層，其包含不飽和矽烷化合物與光固化有機材料之固化材料、及光觸媒，與

在塗覆層上形成之含氟矽烷系塗覆層。

該物品可由本發明製造方法製造。該物品中，即使使用有機

基底材料，仍可在有機基底材料之塗覆層表面(或最外層)上形成具有高防污性質之含氟矽烷系塗覆層。

【0022】該有機基底材料可呈透明。根據本發明之物品實質上可維持有機基底材料之透明度。

【0023】該含氟矽烷系塗覆層可藉由包含氟原子而提供防污性質(初始防污性質)，因此適用為防污塗覆層。

【0024】本發明製造之物品可為例如：光學組件，但不受此特別限制。本發明適用於塗覆光學組件，因為其高度要求具有改良之耐摩擦性。

【0025】根據本發明，具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層之形成法為由包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物在有機基底材料與含氟矽烷系塗覆層之間形成一層固化之塗覆層。

【圖式簡單說明】

【0026】

第 1 圖為說明實例 1 至 3 與對照實例 1 至 4 所製造防污層之耐摩擦性之圖。

【實施方式】

【0027】下文透過本發具體實施例詳細說明製造本發明物品之方法及由該製造方法製造之物品，但本發明並不受此限制。

【0028】首先，提供一種有機基底材料。適用於本發明之有機基底材料可為至少表面係由有機材料組成之基底材料。本發明所採用"有機材料"可為包含有機物質之材料，典型係由一種或多種有機物質組成之材料，但可為包含一或多種有機物質與無機物

質之複合物(混合物)或混合材料。

【0029】該有機材料可為任何合適之有機材料。可使用例如：一般塑膠材料，如：丙烯酸酯樹脂((甲基)丙烯酸酯聚合物)、聚碳酸酯、聚對酞酸伸乙酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯氯、AS樹脂、與ABS樹脂。此外，可使用聚矽氧樹脂、氟樹脂、環烯烴樹脂、環氧樹脂、TAC樹脂、氟樹脂、MS樹脂、聚乙烯醇、酞酸二烯丙酯、聚亞胺、苯酚樹脂、蜜胺樹脂、尿素樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯、酞酸二烯丙酯樹脂、醇酸樹脂，等等。此外，亦可使用有機-無機雜合物樹脂。

【0030】當有機基底材料為透明時適用本發明。透明之有機基底材料係由例如：透明之丙烯酸酯樹脂、聚碳酸酯、聚對酞酸乙烯酯、聚矽氧樹脂(例如：參見專利案文獻6)，等等，或可替代無機玻璃之市售商品材料，如："SILPLUS"(註冊商標；製造商Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)與"ORGA"(註冊商標；製造商Nippon Synthetic Chemical Industry Co., ltd.)。本發明中，"透明"係一般所認定之透明，例如：代表霧值為5%或以下。

【0031】例如：當待製成之物品係光學組件時，可在基底材料表面(最外層)形成由有機材料組成之任何一層(或塗覆層)，如：硬塗覆層或抗反射層。抗反射層可使用單一抗反射層或多重抗反射層。當待製成之物品為觸控面板用之光學組件時，其可能具有透明電極，例如：在有機基底材料(玻璃)之部分表面上具有包含氧化銦錫(ITO)、氧化銦鋅或類似物之薄層。此外，該有機基底材料根據其明確說明，可能具有抗靜電層、絕緣層、黏著層、保護層、邊框裝飾層(I-CON)、噴霧層、硬塗覆層、極化膜、相差膜、

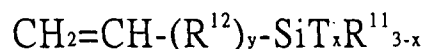
液晶顯示器模組，等等。

【0032】有機基底材料之形狀沒有明確限制，但可呈平板、膜、壓縮體，等等形式。應該形成固化之塗覆層與含氟矽烷系塗覆層(最外層)之基底材料表面區域可為至少部分基底材料表面，且可依據所製造物品之用途、明確規格，等等適當決定。

【0033】有機基底材料可接受任何前處理。前處理實例包括電漿處理(例如：電暈放電)或離子束照射。電漿處理法適合用於將羥基引進或加至基底材料表面上，此外可清潔基底材料表面(移除外來材料，等等)。或者，其他前處理實例包括利用 LB 法(Langmuir-Blodgett 方法)，在基底材料表面上形成單層具有碳-碳不飽和鍵基團之表面吸附劑，或先進行化學吸附法，然後在氧與氮氛圍下裂解不飽和鍵。

【0034】另一方面，提供一種包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物(下文稱為"形成底層之組成物")。本文所採用"底層"代表接受表面處理劑塗覆之層(或當固化之塗覆層與含氟矽烷系塗覆層之間有無機材料層時，其代表在上面形成無機材料層之層)。此具體實施例中，該底層為由形成底層之組成物所衍生之固化之塗覆層。

【0035】該不飽和矽烷化合物可明確具有碳-碳雙鍵及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團。不飽和矽烷化合物實例包括如下通式化合物(可為一種化合物或兩種或更多種化合物之混合物)。



該式中：

T 與 R^{11} 為與 Si 鍵結之基團，且 R^{12} 若存在時，為乙烯基與矽

烷基之間之間隔基。

T 代表羥基或可水解之基團。該可水解基團實例包括 -OA、-OCoA、-O-N=C(A)₂、-N(A)₂、-NHA、鹵素(其中，A 為經取代或未經取代之具有 1 至 3 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基)，等等，較佳為-OA(烷氧基)。A 之實例包括未經取代之烷基，如：甲基、乙基、丙基、異丙基；與經取代之烷基，如：氯甲基。其中以烷基(特定言之未經取代之烷基)較佳。羥基可能由可水解之基團水解後產生，但沒有明確限制。

R¹¹ 代表氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基，較佳為具有 1 至 22 個碳原子之烷基，更佳為具有 1 至 3 個碳原子之烷基。

x 為 1 至 3 之整數。

R¹² 代表二價有機基團。該二價有機基團可為具有 1 至 10 個碳原子之經取代或未經取代之直鏈、分支鏈或環狀烴基，其可具有酯鍵、醚鍵、醯胺鍵、硫化物鍵、或類似物。

y 為 0 或 1。當 y 為 0 時，R¹² 不存在，且乙烯基與矽烷基係直接相互鍵結。

【0036】本文所採用術語"光觸媒"係指該材料暴露到具能量高於結晶之導電帶與價電帶之間之能階間隙之能量(亦即波長較短)之光(激發光)時，會激發(光激發)價電帶中之電子，產生導電電子與電洞。光觸媒可為例如：包含如：鈦、鋅、錫、鐵、鉍、鎢，等等金屬之金屬化合物。更特定言之，金屬化合物實例包括氧化鈦、氧化鋅、氧化錫、氧化鐵、三氧化二鉍、三氧化鎢、與鈦酸鋇。已知一般光觸媒為氧化鈦，更特定言之呈銳鈦礦型或金紅石型之氧化鈦。氧化鈦可呈平均初級粒徑為 0.1 μm 或以下之超

細粒子型式。

【0037】該光觸媒較佳為對波長為 400 nm 或以下之光敏感之感光性化合物(特定言之金屬化合物)與/或其衍生物。感光性化合物可為選自下列之至少一種：金屬螯合化合物、金屬有機酸鹽化合物、具有兩個或多個羥基或可水解基團之金屬化合物、其水解物、與其縮合產物，較佳為其水解物與/或其縮合產物，更佳為金屬螯合化合物之水解物與/或縮合產物。感光性化合物之衍生物可為例如：由金屬螯合化合物之縮合產物或類似物進一步縮合得到之衍生物。感光性化合物及/或其衍生物可與不飽和矽烷化合物進行化學鍵結、呈非鍵結態分散或呈其混合態。

【0038】光固化有機材料可為任何材料，只要其可接受光照射後硬化。光固化有機材料可為光固化樹脂，特定言之以紫外光固化性樹脂較佳。可使用例如：紫外光固化性丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯(胺基甲酸酯系、環氧系、聚酯系、聚丁二烯系、聚矽氧系、胺基樹脂系、聚醚系、多元醇系、氟系、矽烷系)或類似物，且可使用自商品取得之紫外光固化性硬塗覆劑或類似物。光固化有機材料可為單官能性，但以多官能性較佳。

【0039】不飽和矽烷化合物可含在用於形成底層之組成物中，例如：相對於 100 重量份數之光固化有機材料，佔約 0.1 至 90 重量份數，較佳約 1 至 50 重量份數，及相對於 100 重量份數之光固化有機材料，光觸媒可佔例如：約 0.01 至 20 重量份數，較佳約 0.1 至 2.0 重量份數。

【0040】形成底層之組成物中除了此等組份外，尚可包含任何合適添加劑。添加劑實例包括聚合引發劑、光敏劑、聚合抑制

劑、溶劑、硬化劑、交聯劑、紫外光遮蔽劑、紫外光吸收劑、表面調理劑(整平劑)、消泡劑，等等。

【0041】利用形成底層之組成物在有機基底材料之表面上形成前驅物塗覆層。形成前驅物塗覆層之方式係將形成底層之組成物塗覆在有機基底材料之表面上，因此塗覆在表面上。該塗覆法沒有特別限制。塗覆法實例包括浸塗法、旋塗法、流塗法、噴塗法、滾塗法、凹板式塗法、與類似方法。

【0042】形成底層之組成物可在經過溶劑稀釋後才施用在基底材料之表面上。可依據形成底層之組成物之安定性及溶劑之揮發性質適當選擇溶劑，但較佳係使用下列溶劑：酮類(例如：甲基乙基酮、丙酮、甲基異丁基酮，等等)、醇類(例如：單價醇，如：乙醇與丙醇、多價醇，如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇(特定言之二-四價醇))、酯(例如：乙酸乙酯)、醚(例如：二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚乙酸酯)、含氟醇、含氟醚，等等。此等溶劑可單獨使用或使用其中兩種或多種之混合物。

【0043】然後，若使用溶劑稀釋組成物時，在適當進行乾燥步驟以排除溶劑後，使用光照射前驅物塗覆層，由前驅物塗覆層在有機基底材料之表面上衍生形成固化之塗覆層。固化之塗覆層為包含不飽和矽烷化合物與光固化有機材料之固化材料及光觸媒之塗覆層。所得之固化之塗覆層因此對有機基底材料具有高附著強度，且在固化之塗覆層之表面上具有反應性部分。

【0044】雖然本發明不受任何理論限制，但認為其在受到光照射時發生下列現象。光觸媒會受到光照射激發，有機基底材料之表面受到光觸媒之作用而水解，在有機基底材料之表面上產生

羥基與/或自由基。此外，可存在於不飽和矽烷化合物中之可水解基團可受到光觸媒之作用水解產生羥基與/或自由基。不飽和矽烷化合物之羥基與/或自由基與有機基底材料表面上之羥基與/或自由基之間發生脫水-縮合及/或自由基反應，在其之間形成鍵結。同時，該光固化有機材料受到光照射而硬化，此固化期間，不飽和矽烷化合物之碳-碳雙鍵在不飽和矽烷化合物之間發生加成反應及/或與光固化有機材料同時固化。所得固化之塗覆層因形成鍵結與加成反應而對有機基底材料具有高附著強度。此外，固化之塗覆層之表面成爲具有反應性部分。反應性部分可爲不飽和矽烷化合物原本具有之羥基或可水解基團、由不飽和矽烷化合物受到光觸媒作用後產生之羥基與/或自由基、或由固化之塗覆層表面受到光觸媒作用後水解產生之羥基與/或自由基。

【0045】可對著前驅物塗覆層之暴露表面側(接觸有機基底材料之表面之相反面)進行光照射。照射光之波長可爲任何波長，只要可讓光固化有機材料固化並激發光觸媒即可。通常，其可爲紫外光(波長：約 10 至 400nm)，但不受此限制。光照射量可依據所採用光固化有機材料之型態及類似者及與所採用之光觸媒適當選擇，例如：累積光量可爲 200 至 2,000 mJ/cm²，但不受此限制。

【0046】固化之塗覆層之厚度沒有明確限制。用於光學組件時，基於光學性能與附著強度，固化之塗覆層之厚度較佳在 1 至 30 nm 之範圍內。

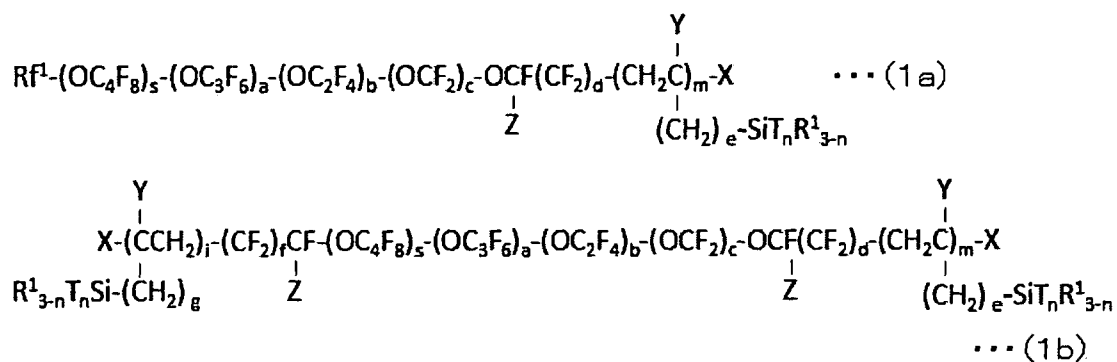
【0047】然後，固化之塗覆層係作爲底層使用，並利用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑在上面形成含氟矽烷系塗覆層。含氟矽烷化合物明確具有與 Si 鍵結之羥基或可水解基團。因而所得

含氟矽烷系塗覆層本身具有高塗覆強度，且對固化之塗覆層(底層)具有高附著強度。

【0048】雖然本發明不受任何理論限制，仍應考量下列因素。含氟矽烷化合物中與 Si 鍵結之羥基或可水解之基團可交互反應，在此等化合物之間形成鍵結。此外，含氟矽烷化合物中與 Si 鍵結之羥基或可水解基團會與上述固化之塗覆層表面上存在之反應性基團反應，在含氟矽烷化合物與底層之間形成鍵結。

【0049】該含氟矽烷化合物可具有全氟聚醚基團及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團。該全氟聚醚基團造成含氟矽烷系塗覆層之撥水性、撥油性、防污性質。

【0050】具有全氟聚醚基團及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團之含氟矽烷化合物實例包括如下任一通式(1a)與(1b)之化合物(可為一種化合物或兩種或更多種化合物之混合物)。



此等式中：

Rf¹ 為具有 1 至 16 個碳原子之烷基，其可經或可不經一個或多個氟原子取代，較佳為可經或可不經一個或多個氟原子取代之具有 1 至 3 個碳原子之烷基。上述可經或可不經一個或多個氟原子取代之烷基較佳為全氟烷基。

下標 a、b、c 與 s 代表構成聚合物主幹之四個全氟聚醚重覆

單位之重覆數，且分別代表整數 0 至 200，其中 a、b、c 與 s 之總數為至少 1，較佳為整數 1 至 100。該式中下標為 a、b、c 或 s 之括號中各重複單位之出現順序沒有限制。此等重覆單位中，-(OC₄F₈)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂CF₂)-、-(OCF₂CF(CF₃)CF₂)-、-(OCF₂CF₂CF(CF₃))-、-(OC(CF₃)₂CF₂)-、-(OCF₂C(CF₃)₂)-、-(OCF(CF₃)CF(CF₃))-、-(OCF(C₂F₅)CF₂)-與-(OCF₂CF(C₂F₅))-，較佳為-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)。-(OC₃F₆)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂)-與-(OCF₂CF(CF₃))-，較佳為-(OCF₂CF₂CF₂)。-(OC₂F₄)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂)-與-(OCF(CF₃))-，較佳為-(OCF₂CF₂)-。

下標 d 與 f 分別獨立為 0 或 1。

下標 e 與 g 分別獨立為整數 0 至 2。

下標 m 與 l 分別獨立為整數 1 至 10。

X 為氫原子或鹵原子。鹵原子較佳為碘原子、氯原子或氟原子。

Y 為氫原子或低碳數烷基。低碳數烷基較佳為具有 1 至 20 個碳原子之烷基。

Z 為氟原子或低碳數氟烷基。低碳數氟烷基為例如：具有 1 至 3 個碳原子之氟烷基，較佳為具有 1 至 3 個碳原子之全氟烷基，更佳為三氟甲基或五氟乙基，亦較佳為三氟甲基。代表性地，Z 為氟原子，及 d 與 f 為 1。

T 與 R¹ 為與 Si 鍵結之基團。

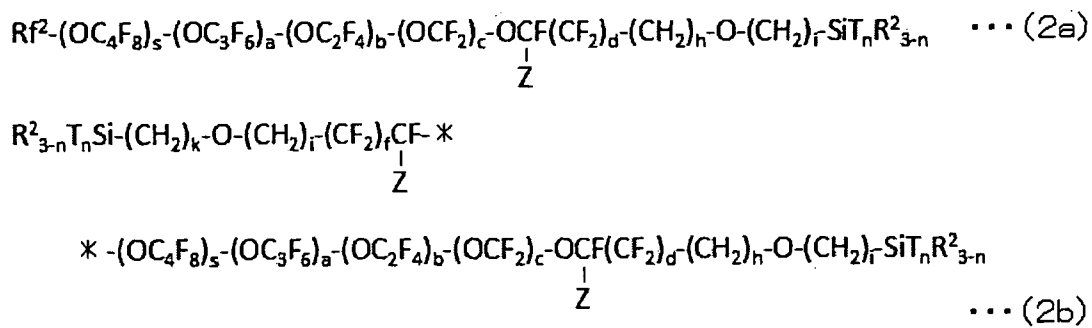
T 為羥基或可水解之基團。可水解基團實例包括-OA、-OCoA、-O-N=C(A)₂、-N(A)₂、-NHA、鹵素(其中 A 為具有 1 至 3 個碳原子之經取代或未經取代之烷基)，等等。羥基可為由可水解

之基團經過水解產生之基團，但沒有明確限制。

R¹ 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基，較佳為具有 1 至 22 個碳原子之烷基，更佳為具有 1 至 3 個碳原子之烷基。

下標 n 為 1 至 3 之整數。

【0051】具有全氟聚醚基團及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團之其他含氟矽烷化合物實例包括如下任一通式(2a)與(2b)之化合物(可為一種化合物或兩種或更多種化合物之混合物)。



此等式中：

Rf² 為具有 1 至 16 個碳原子之烷基，其可經或可不經一個或多個氟原子取代，較佳為可經或可不經一個或多個氟原子取代之具有 1 至 3 個碳原子之烷基。上述可經或可不經一個或多個氟原子取代之烷基較佳為全氟烷基。

下標 a、b、c 與 s 代表構成聚合物主幹之四個全氟聚醚重覆單位之重覆數，其分別為整數 0 至 200，其中 a、b、c 與 s 之總數為至少 1，較佳為整數 1 至 100。該式中下標為 a、b、c 或 s 之括號中各重複單位之出現順序沒有限制。此等重覆單位中，-(OC₄F₈)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂CF₂)-、-(OCF₂CF(CF₃)CF₂)-、-(OCF₂CF₂CF(CF₃))-、-(OC(CF₃)₂CF₂)-、-(OCF₂C(CF₃)₂)-、-(OCF(CF₃)CF(CF₃))-、-(OCF(C₂F₅)CF₂)-與

$-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ ，較佳為 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_3F_6)-$ 基團可為下列任一者： $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 與 $-(OCF_2CF(CF_3))-$ ，較佳為 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 。 $-(OC_2F_4)-$ 基團可為下列任一者： $-(OCF_2CF_2)-$ 與 $-(OCF(CF_3))-$ ，較佳為 $-(OCF_2CF_2)-$ 。

下標 d 與 f 分別獨立為 0 或 1。

下標 h 與 j 分別獨立為 1 或 2。

下標 i 與 k 分別獨立為整數 2 至 20。

Z 為氟原子或低碳數氟烷基。低碳數氟烷基為例如：具有 1 至 3 個碳原子之氟烷基，較佳為具有 1 至 3 個碳原子之全氟烷基，更佳為三氟甲基或五氟乙基，亦較佳為三氟甲基代表性地 Z 為氟原子，及 d 與 f 為 1。

T 與 R^2 為與 Si 鍵結之基團。

T 為羥基或可水解之基團。可水解基團實例包括-OA、-OCA、-O-N=C(A)₂、-N(A)₂、-NHA、鹵素(其中，A 為具有 1 至 3 個碳原子之經取代或未經取代之烷基)，等等。羥基可為由可水解之基團經過水解產生之基團，但沒有明確限制。

R^2 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基，較佳為具有 1 至 22 個碳原子之烷基，更佳為具有 1 至 3 個碳原子之烷基。

下標 n 為 1 至 3 之整數。

【0052】 此等含氟矽烷化合物實例可具有例如：1,000 至 12,000 之平均分子量。在此範圍內，化合物基於耐摩擦性較佳具有 2,000 至 10,000 之平均分子量。本文所採用"平均分子量"係指數量平均分子量。

【0053】 包含所例舉含氟矽烷化合物之表面處理劑(或表面

處理化合物)可提供潑水性、潑油性、防污性質、表面滑溜性質(或潤滑性)、或類似性質。

【0054】有用於本發明之表面處理劑之組成物可依據含氟矽烷系塗覆層所需要之功能適當選擇。

【0055】例如：表面處理劑可包含氟聚醚化合物，亦咸了解，其可作為含氟油(為了與含氟矽烷化合物區分，下文稱為"含氟油")，除了例舉之含氟矽烷化合物之外，較佳為全氟聚醚化合物。該含氟油可提高含氟矽烷系塗覆層之表面滑溜性質。

【0056】該含氟油可含在表面處理劑中，例如：佔 100 重量份數所例舉含氟矽烷化合物之 0 至 80 重量份數，較佳為 0 至 40 重量份數。

【0057】含氟油實例包括如下通式(3)化合物(全氟聚醚化合物)。



該式中：

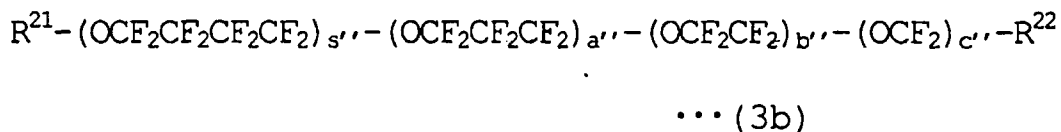
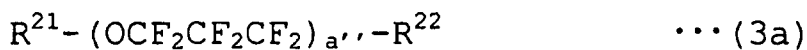
R^{21} 為可經或可不經一個或多個氟原子取代之具有 1 至 16 個碳原子之烷基，較佳為可經或可不經一個或多個氟原子取代之具有 1 至 3 個碳原子之烷基。上述可經或可不經一個或多個氟原子取代之烷基較佳為全氟烷基。

R^{22} 為氫原子、氟原子或可經或可不經一個或多個氟原子取代之具有 1 至 16 個碳原子之烷基，較佳為氟原子或可經或可不經一個或多個氟原子取代之具有 1 至 3 個碳原子之烷基。上述可經或可不經一個或多個氟原子取代之烷基較佳為全氟烷基。

下標 a'、b'、c'與 s'代表構成聚合物主幹之四個全氟聚醚重覆

單位之重覆數，其分別為整數 0 至 300，其中 a'、b'、c'與 s'之總和為至少 1，較佳為整數 1 至 100。該式中下標為 a'、b'、c'或 s'之括號中重覆單位之出現順序沒有限制。此等重覆單位中，-(OC₄F₈)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂CF₂)-、-(OCF₂CF(CF₃)CF₂)-、-(OCF₂CF₂CF(CF₃))-、-(OC(CF₃)₂CF₂)-、-(OCF₂C(CF₃)₂)-、-(OCF(CF₃)CF(CF₃))-、-(OCF(C₂F₅)CF₂)-與-(OCF₂CF(C₂F₅))-，較佳為-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)。-(OC₃F₆)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂)-與-(OCF₂CF(CF₃))-，較佳為-(OCF₂CF₂CF₂)-。-(OC₂F₄)-基團可為下列任一者：-(OCF₂CF₂)-與-(OCF(CF₃))-，較佳為-(OCF₂CF₂)-。

【0058】如上通式(3)之全氟聚醚化合物實例包括如下任一通式(3a)與(3b)之化合物(可為一種化合物或為兩種或更多種化合物之混合物)。



此等式中：

R²¹與 R²²如上述定義；式(3a)中，a''為整數 1 至 100；且式(3b)中，s''與 a''分別獨立為 1 至 30 之整數，及 b''與 c''分別獨立為 1 至 300 之整數。該式中下標為 a''、b''、c''或 s''之括號中重覆單位之出現順序沒有限制。

【0059】通式(3a)化合物與通式(3b)化合物可單獨使用或組合使用。當其組合使用時，較佳係由通式(3a)化合物與通式(3b)化

合物依 1:1 至 1:30 之重量比組合。採用此等比例，可得到在表面滑溜性質與耐摩擦性之間具有良好平衡性之表面處理劑。

【0060】從其他觀點而言，該含氟油可為如下通式化合物： Rf^1-F (其中， Rf^1 如上述定義)。化合物 Rf^1-F 較佳係對上述任一通式(1a)與(1b)化合物及對上述任一通式(2a)與(2b)化合物具有高親和性之化合物。

【0061】該含氟油可具有 1,000 至 30,000 之平均分子量。在此平均分子量下可得到高表面滑溜性質。代表性地，通式(3a)化合物之平均分子量較佳為 2,000 至 6,000。通式(3b)化合物之平均分子量較佳為 8,000 至 30,000。在此平均分子量範圍內，可得到高表面滑溜性質。

【0062】此外，除了所例舉含氟矽烷化合物外，該表面處理劑尚可包含聚矽氧化合物，亦咸了解，其係作為聚矽氧油(下文簡稱為"聚矽氧油")。聚矽氧油可以提高含氟矽烷系塗覆層之表面滑溜性質。

【0063】該聚矽氧油可含在表面處理劑中，例如：佔 100 重量份數所例舉含氟矽烷化合物之 0 至 80 重量份數，較佳為 0 至 40 重量份數。

【0064】聚矽氧油實例包括例如：具有 2,000 或更少之矽氧烷鍵之直鏈或環狀聚矽氧油。直鏈聚矽氧油可為所謂之直餾聚矽氧油與改質之矽油。直餾聚矽氧油實例包括二甲基聚矽氧油、甲基苯基聚矽氧油、與甲基氫聚矽氧油。經改質聚矽氧油實例包括由直餾聚矽氧油經烷基、芳烷基、聚醚、較高碳數脂肪酸酯、氟烷基、胺基、環氧基、羧基、醇或類似物改質者。環狀聚矽氧油

實例包括例如：環狀二甲基矽氧烷油。

【0065】含氟矽烷系塗覆層中，聚矽氧油與/或含氟油係利用對含氟矽烷化合物之親和力固定或捕捉。

【0066】含氟矽烷系塗覆層之形成法為在底層表面上形成表面處理劑之塗覆層，若必要時後處理該塗覆層，但本發明不受此限制。

【0067】表面處理劑塗覆層之形成法為在底層表面上塗覆表面處理劑，因此塗覆該表面。塗覆方法沒有明確限制。可採用例如：濕塗法或乾塗法。

【0068】濕塗法實例包括浸塗法、旋塗法、流塗法、噴塗法、滾塗法、凹板式塗法、與類似方法。

【0069】乾塗法實例包括真空沉積法、濺鍍法、CVD 與類似方法。真空沉積法之明確實例包括電阻加熱法、電子束法、高頻率加熱法、離子束法、與類似方法。CVD 法之明確實例包括電漿-CVD、光學 CVD、熱 CVD 與類似方法。

【0070】此外，可採用常壓電漿法進行塗覆。

【0071】當採用濕塗法時，使用溶液稀釋表面處理劑，然後施用在底層表面。基於表面處理劑之安定性及溶劑之揮發性質，較佳係使用下列溶劑：具有 5 至 12 個碳原子之脂族全氟烴(例如：全氟己烷、全氟甲基環己烷與全氟-1,3-二甲基環己烷)；芳香族聚氟烴(例如：雙(三氟甲基)苯)；脂系聚氟烴；氫氟醚(HFE) (例如：烷基全氟烷基醚，如：全氟丙基甲基醚(C₃F₇OCH₃)、全氟丁基甲基醚(C₄F₉OCH₃)、全氟丁基乙基醚(C₄F₉OC₂H₅)與全氟己基甲基醚(C₂F₅CF(OCH₃)C₃F₇) (全氟烷基與烷基可為直鏈或分支鏈))， 等等。

此等溶劑可單獨使用或使用兩種或更多種之混合物。其中，以氫氟醚較佳，以全氟丁基甲基醚(C₄F₉OCH₃)與/或全氟丁基乙基醚(C₄F₉OC₂H₅)特別佳。

【0072】較佳係進行表面處理劑之塗覆層形成法，使表面處理劑能與用於水解與脫水-縮合之觸媒共同存在於塗覆層中。簡言之，當採用濕塗法時，在使用溶劑稀釋表面處理劑後，在即將施用至底層表面之前，可添加觸媒至表面處理劑之稀釋液中。當採用乾塗法時，可在真空沉積法中使用本身已添加觸媒之表面處理劑，或可在真空沉積法使用由已添加觸媒之表面處理劑浸漬在多孔性金屬(如：鐵或銅)上所得之粒劑。

【0073】可使用任何合適酸或鹼作為觸媒。可使用例如：乙酸、甲酸、三氟乙酸或類似物作為酸觸媒。可使用例如：氨、有機胺、或類似物作為鹼觸媒。

【0074】然後，若必要時，表面處理劑之塗覆層可進行後處理。這種後處理沒有明確限制，但例如：當表面處理劑包含所例舉含氟矽烷化合物時，可依續進行供應水與乾加熱之方法。特定言之，其作法如下。當所例舉含氟矽烷化合物不包含可水解基團(當式中所有 T 均為羥基)時，不一定需要加水。

【0075】如上述在底層表面上形成表面處理劑之塗覆層後，在此塗覆層上加水(為了與上述底層之前驅物塗覆層區分，下文稱為"第二前驅物塗覆層")。加水之方法可為例如：利用第二前驅物塗覆層(及基底材料與底層)與周圍之間溫度差異造成結露之方法或噴灑水蒸氣(蒸汽)之方法，但沒有明確限制。

【0076】咸認為，當在第二前驅物塗覆層上加水時，水會作

用在含氟矽烷化合物中與 Si 鍵結之可水解基團，藉以快速水解含氟矽烷化合物。

【0077】加水過程可在大氣下，例如：在 0 與 500°C 之溫度間，較佳為 100°C 與 300°C 之溫度間進行。在此等溫度範圍下加水即可進行水解作用。此時之壓力沒有明確限制，但周圍壓力壓即可進行。

【0078】然後，讓第二前驅物塗覆層在底層表面上，於超過 60°C 之乾燥大氣下加熱。該乾熱法可以讓第二前驅物塗覆層與基底材料及底層一起置入超過 60°C，較佳為超過 100°C，例如：500°C 或以下，較佳為 300°C 或以下之溫度，及不飽和水蒸汽壓之氛圍下，但沒有明確限制。此時之壓力沒有明確限制，但周圍大氣即可進行。

【0079】在此等大氣下，在含氟矽烷化合物之間，與 Si 鍵結之基團在水解後(通式中所有 T 為羥基時，該基團即指羥基；此點同樣適用於下文)會快速脫水-彼此縮合。結果，在含氟矽烷化合物之間形成鍵結。

【0080】雖然本發明不受任何理論限制，但在含氟矽烷化合物與底層之間，與 Si 鍵結之基團會在化合物水解之後與底層表面上存在之反應性部分快速反應。結果在化合物與底層之間形成鍵結。

【0081】上述加水與乾熱過程可使用超熱水蒸汽連續進行。

【0082】超熱水蒸汽為由飽和水蒸汽加熱至超過沸點之溫度後所得到之氣體，其中該氣體在周圍壓力下加熱至超過 100°C 之溫度，通常為 500°C 或以下，例如：300°C 或以下，及超過沸點時，

會轉成具有不飽和水蒸汽壓。當已在底層上形成第二前驅物塗覆層之基底材料暴露到超熱水蒸汽時，首先由於超熱水蒸汽與相對低溫之第二前驅物塗覆層之間出現溫度差異，因此在第二前驅物塗覆層表面上出現結露，藉此提供水給第二前驅物塗覆層。目前，當超熱水蒸汽與第二前驅物塗覆層之間溫度差異縮小時，第二前驅物塗覆層表面上的水會因超熱水蒸汽而在乾燥大氣下蒸發，而第二前驅物塗覆層表面上的水量即會慢慢減少。在第二前驅物塗覆層表面上的水減少之期間，亦即當第二前驅物塗覆層處於乾燥大氣下之期間，第二前驅物塗覆層會與超熱水蒸汽接觸，結果使第二前驅物塗覆層受到超熱水蒸汽之溫度加熱(周圍壓力下超過 100°C 之溫度)。因此，藉由使用超熱水蒸汽，讓已在底層上形成前驅物塗覆層之基底材料暴露到超熱水蒸汽，即可連續提供水與乾熱。

【0083】可如上述進行後處理。進行後處理法係爲了進一步提高耐摩擦性，但應注意，此後處理法並非製造本發明物品之必要條件。例如：在底層表面上塗覆表面處理劑後，可以單純地靜置。

【0084】如上述，底層係在有機基底材料之表面上形成，且含氟矽烷系塗覆層係在底層上形成以產生本發明物品。所得物品中，含氟矽烷系塗覆層具有高防污性質與高耐摩擦性，因此含氟矽烷系塗覆層適用爲防污塗覆層。特定言之，藉由使用包含所例舉含氟矽烷化合物之表面處理劑，形成具有撥水性、撥油性、防污性質(例如：防止如：指印之污漬附著)、表面滑溜性質(或潤滑性，例如：擦拭如：指印污漬之性質)，等等之含氟矽烷系塗覆層

且適用為功能性薄塗覆層。

【0085】本發明物品沒有明確限制，但可能為光學組件。光學組件實例包括下列：玻璃鏡片、或類似物；前表面保護板、抗反射板、極化板或顯示器(如：PDP 與 LCD)上之防眩板；儀器(如：手機或個人數位助理器(PDA))之觸控面板；光碟(如：藍光影碟、DVD 影碟、CD-R 或 MO)之碟面；光纖，等等。

【0086】含氟矽烷系塗覆層之厚度沒有明確限制。基於光學性能、耐摩擦性與防污性質，光學組件之含氟矽烷系塗覆層厚度在 1 至 30 nm 之範圍內，較佳為 1 至 15 nm。

【0087】上文中，製造本發明物品之方法及由該製造方法產生之物品已透過本發明具體實施例詳細說明，但該等具體實施例可以經過各種不同修飾。

【0088】例如：雖然在上述具體實施例中，含氟矽烷系塗覆層係直接塗在底層上，但其亦可利用無機材料層形成在底層上。在經修飾之具體實施例中，亦由於底層(固化之塗覆層)表面上存在反應性部分，因此該無機材料層對底層具有高附著強度，且藉由在無機材料層施用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，而可形成對無機材料層具有高附著強度之含氟矽烷系塗覆層。結果，可形成具有耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。無機材料層可為單層或多重層。此外，若必要時，可使用具有抗反射功能之無機材料層作為無機材料層，可使用單一抗反射層或多重抗反射層。無機材料層沒有明確限制，但可為包含例如：、 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 ，等等之層。此等無機材料可單獨使用或組合使用兩種或更多種

(例如：呈混合物)。當使用多重抗反射層時，較佳係在最外層中使用 SiO_2 與/或 SiO 。可採用周知方法形成此等層，如：蒸汽沉積法、溶膠凝膠法或類似方法。無機材料層之厚度沒有明確限制，但可為例如：在 1 至 300 nm 之範圍內。

【0089】此外，例如：上述具體實施例中，在有機基底材料表面上施用用於形成底層之組成物，形成前驅物塗覆層；(當該用於形成底層之組成物使用溶劑稀釋時，則在移除溶劑後)讓前驅物塗覆層接受光照射，使其完全固化，得到作為底層之固化材料；然後在上面塗覆包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，形成含氟矽烷系塗覆層，但形成固化之塗覆層與形成含氟矽烷系塗覆層之時間不受此限制。更明確言之，在有機基底材料表面上施用用於形成底層之組成物，形成前驅物塗覆層；該前驅物塗覆層(以前例而言應在移除溶劑後)可作為底層使用，然後在其上施用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑；該前驅物塗覆層透過表面處理劑層接受光照射，形成固化之塗覆層；藉此由包含含氟矽烷化合物之表面處理劑在固化之塗覆層上形成含氟矽烷系塗覆層。或者，將用於形成底層之組成物塗覆在有機基底材料之表面上，形成前驅物塗覆層；該前驅物塗覆層(以前例而言應在移除溶劑後)接受光照射，得到半固化之塗覆層，其中係進行部分固化；該半固化之塗覆層則用為底層，再於上面施用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑；該半固化之塗覆層透過表面處理劑層接受光照射，得到完全固化之塗覆層；藉此在由包含含氟矽烷化合物之表面處理劑形成之固化之塗覆層上再形成含氟矽烷系塗覆層。根據此等經修飾之具體實施例，由於該前驅物塗覆層或半固化之塗覆層透過表面處

理劑層接受光照射而得到固化之塗覆層，因此塗覆層表面(包括前驅物塗覆層或從半固化之塗覆層到固化之塗覆層之狀態)在此期間受到光觸媒之作用而在塗覆層表面上水解產生羥基與/或自由基，且表面處理劑中含氟矽烷化合物中與 Si 鍵結之羥基或可水解基團與此等塗覆層接觸時，即很容易與塗覆層表面上所產生羥基與/或自由基反應，因此可在完全固化之塗覆層與含氟矽烷化合物(上述經修飾具體實施例中之無機材料層)之間產生高附著強度，結果可形成具有高耐摩擦性之含氟矽烷系塗覆層。

【0090】下文中，利用實施例詳細說明製造本發明物品之方法，但本發明不受此等實施例限制。

【0091】 實施例 1

· TiO₂ 奈米粒子溶液之製造方法(A-1)

首先，取二異丙醇雙(乙醯基丙酮酸)鈦(製造商為 Nippon Soda Co., Ltd.; T-50, 氧化鈦-當量固形物含量= 16.5%重量比)(70g)溶於變性酒精(134.9g)，然後慢慢攪拌滴加離子交換水(26.0g)(TiO₂ 之 10 倍莫耳/莫耳)，水解二異丙醇雙(乙醯基丙酮酸)鈦。一天後，過濾溶液，得到 5.0wt%(氧化鈦-當量固形物含量)之黃褐色透明 TiO₂ 奈米粒子溶液(A-1)。其係鈦之螯合化合物之水解產物。

【0092】 · 用於形成底層(S-1)之組成物之製造方法

用於形成底層(S-1)之組成物之製造方法係添加如上述製備之 TiO₂ 奈米粒子溶液(A-1)(74.0g)(作為光觸媒)至多官能基丙烯酸胺基甲酸酯(製造商為 Arakawa Chemical Industries, Ltd.; Beam Set 575 CB) (37.0g)(作為光固化有機材料)、乙烯基三甲氧基矽烷(製造商為 Dow Corning Toray Co., Ltd.; DOW CORNING TORAY SZ6300

酸胺基甲酸酯(製造商為 Arakawa Chemical Industries, Ltd. ; Beam Set 575 CB) (50.0 g)(作為光固化有機材料)、乙烯基三甲氧基矽烷(製造商為 Dow Corning Toray Co., Ltd. ; DOW CORNING TORAY SZ6300 SILANE) (12.5 g)與 γ -甲基丙稀醯氧基丙基三甲氧基矽烷(製造商為 Dow Corning Toray Co., Ltd. ; DOW CORNING TORAY SZ6030 SILANE) (12.5 g)(作為光固化有機材料與不飽和矽烷化合物)、及甲基異丁基酮(46.9 g)(作為溶劑)中。

【0096】 · 底層之形成法

類似實施例 1 之方法，在壓克力板表面上形成底層(P-2)，但其中改用形成底層(S-2)之組成物替代形成底層(S-1)之組成物。

【0097】 · 防污層(含氟矽烷系塗覆層)之形成法

類似實施例 1 之方法，形成含氟矽烷系塗覆層(作為防污層)，但其中化合物改沉積在底層(P-2)之表面上而非底層(P-1)之表面。

【0098】 實施例 3

· 底層之形成法

類似實施例 1 之方法，在壓克力板表面上形成底層(P-1)。

【0099】 · 無機材料層(二氧化矽塗覆層)之形成法

利用沉積裝置(製造商為 Shincron Co., Ltd.)之電子束法，讓二氧化矽沉積在底層(P-1)之表面上，形成二氧化矽塗覆層，厚度為 7mm。

【0100】 · 防污層(含氟矽烷系塗覆層)之形成法

類似實施例 1 之方法形成含氟矽烷系塗覆層作為防污層，但其中化合物改沉積在二氧化矽塗覆層之表面上，而非底層(P-1)之表面。

【0101】 比較例 1

· 防污層(含氟矽烷系塗覆層)之形成法

類似實施例 1 之方法形成含氟矽烷系塗覆層作為防污層，但其中改用壓克力板(製造商為 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.; Acrylite; 厚度: 1.0 mm)作為有機基底材料，且不形成底層即讓化合物沉積在壓克力板表面上。

【0102】 比較例 2

· 無機材料層(二氧化矽塗覆層)之形成法

採用壓克力板(製造商為 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.; Acrylite; 厚度: 1.0 mm)作為有機基底材料。採用電子束法及使用沉積裝置(製造商為 Shincron Co., Ltd.)，讓二氧化矽沉積在壓克力板表面上，厚度為 7mm，形成二氧化矽塗覆層。

【0103】 · 防污層(含氟矽烷系塗覆層)之形成法

類似實施例 1 之方法形成含氟矽烷系塗覆層(作為防污層)，但其中化合物改沉積在二氧化矽塗覆層之表面上，而非底層(P-1)之表面。

【0104】 比較例 3

· 用於形成底層(S-3)之組成物之製造方法

用於形成底層(S-3)之組成物之製造方法為添加 IRGACURE 907 (製造商為 Ciba Specialty Chemicals Inc.) (2.4 g)(作為紫外光固化引發劑)至乙炔基三甲氧基矽烷(製造商為 Dow Corning Toray Co., Ltd.; DOW CORNING TORAY SZ6300 SILANE) (40.0 g)與 γ -甲基丙稀醯氧基丙基三甲氧基矽烷(製造商為 Dow Corning Toray Co., Ltd.; DOW CORNING TORAY SZ6030 SILANE) (40.0 g)(作為光

固化有機材料與不飽和矽烷化合物)、及甲基異丁基酮(120.0 g)(作為溶劑)中。

【0105】 · 底層之形成法

類似實施例 1 之方法形成底層(P-3),但其中改用形成底層(S-3)之組成物替代形成底層(S-1)之組成物。

【0106】 · 防污層(含氟矽烷系塗覆層)之形成法

類似實施例 1 之方法形成含氟矽烷系塗覆層(作為防污層),但其中化合物改沉積在底層(P-3)表面上,而非底層(P-1)表面。

【0107】 比較例 4

· 用於形成底層(S-4)之組成物製造方法

用於形成底層(S-4)之組成物製造方法為添加實施例 1 所製備 TiO₂ 奈米粒子溶液(A-1)(58.0 g)(作為光觸媒)至多官能基丙烯酸胺基甲酸酯(製造商為 Arakawa Chemical Industries, Ltd.; Beam Set 575CB)(59.0 g)(作為光固化有機材料)與甲基異丁基酮(37.8 g)(作為溶劑)中。

【0108】 · 底層之形成法

類似實例 1 之方法形成底層(P-4),但其中改用形成底層(S-4)之組成物替代形成底層(S-1)之組成物。

【0109】 · 防污層(含氟矽烷系塗覆層)之形成法

類似實施例 1 之方法形成含氟矽烷系塗覆層(作為防污層),但其中化合物改沉積在底層(P-4)表面上,而非底層(P-1)表面。

【0110】 評估法

測量上述實施例與比較例所形成防污層(含氟矽烷系塗覆層)之靜態水接觸角。利用自動化接觸角測定儀(製造商為 KYOWA

INTERFACE SCIENCE Co., LTD.)測量 1 μ L 水之靜態水接觸角。

【0111】 分析法 1. 初始評估法

首先，在形成防污層後，測量其尚未接觸過任何物質之表面之靜態水接觸角(摩擦次數為零)。

【0112】 分析法 2. 耐摩擦性評估法

然後評估橡皮擦耐摩擦性。明確言之，將已在上面形成防污層之物品樣本水平排列，然後將橡皮擦(製造商為 Kokuyo Co., Ltd.; KESHI-70; 平面尺寸：1 cm x 1.6 cm)與之防污層之暴露表面接觸，並施加 500 gf 載重。然後讓橡皮擦在施加载重下，依 20 mm/秒之速率來回移動。在來回移動 50、100、250、500、750 與 1,000 次後測量靜態水接觸角(度)。當接觸角之測量值小於 100 時，即停止該評估法。

【0113】 試驗例 1 與 2 之結果示於表 1 與第 1 圖。符號 "-" 代表 "未測量"。

表 1

摩擦次數	0	50	100	250	500	750	1000	1250	1500	
接觸角 (度)	實施例 1	112.8	112.8	114.2	113.4	110.7	109	107.5	103.1	96.7
	實施例 2	112.6	114.6	112	108.8	104.2	98.1	-	-	-
	實施例 3	113.8	111.0	110.5	109.4	108.1	103.9	102.2	101.4	94.1
	比較例 1	113.5	73.2	-	-	-	-	-	-	-
	比較例 2	113.2	88.5	-	-	-	-	-	-	-
	比較例 3	113	70	-	-	-	-	-	-	-
	比較例 4	112.5	59	-	-	-	-	-	-	-

【0114】 由表 1 與第 1 圖可見，相較於比較例 1(其中未形成底層)、比較例 2(其中改形成二氧化矽塗覆層替代底層)、比較例 3(其中改用無光觸媒之組成物形成底層)與比較例 4(其中利用不含

不飽和矽烷化合物之組成物形成底層)之含氟矽烷系塗覆層，本發明實施例 1 至 3 之含氟矽烷系塗覆層具有較高之耐摩擦性。

產業利用性

【0115】 本發明係用於有機基底材料之表面處理，特定言之適用於獲得需要高防污性質與高耐摩擦性之光學組件。

【符號說明】

無

申請專利範圍

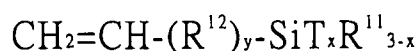
1. 一種在有機基底材料之塗覆層表面上包含含氟矽烷系塗覆層之物品之製造方法，其中該製造方法包括下列步驟：

(a)利用包含不飽和矽烷化合物、光觸媒與光固化有機材料之組成物，在該有機基底材料之表面上形成前驅物塗覆層；

(b)對該前驅物塗覆層進行光照射，藉此在該有機基底材料之該表面上形成衍生有該前驅物塗覆層的固化之塗覆層；及

(c)利用包含含氟矽烷化合物之表面處理劑，在該固化之塗覆層上直接形成或隔著無機材料層形成含氟矽烷系塗覆層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之物品之製造方法，其中，該不飽和矽烷化合物為下述通式之化合物：



其中：

T 為羥基或可水解之基團；

R¹¹ 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基；

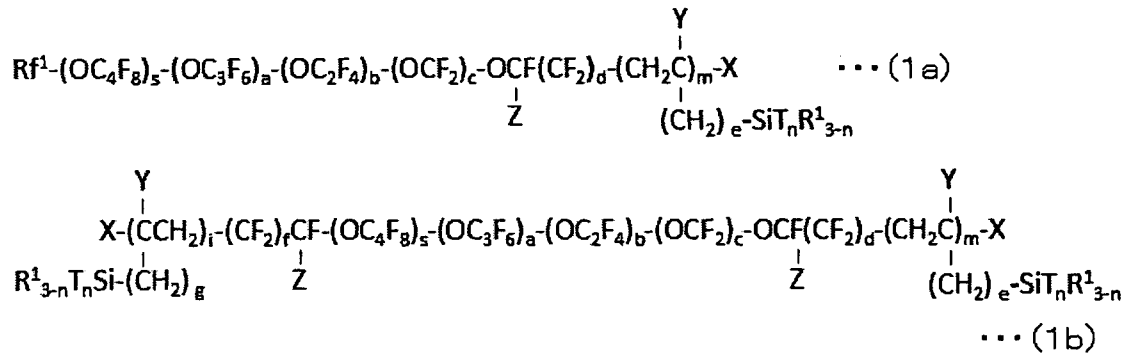
x 為 1 至 3 之整數；

R¹² 為二價有機基團；及

y 為 0 或 1。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之物品之製造方法，其中，該光觸媒係由金屬化合物組成。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之物品之製造方法，其中，該含氟矽烷化合物具有全氟聚醚基團及與 Si 鍵結之羥基或可水解基團。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之物品之製造方法，其中，該含氟

矽烷化合物包含一或多種如下述任一通式(1a)與(1b)之化合物：



其中：

Rf¹ 為具有 1 至 16 個碳原子之烷基，其可經或可不經一個或多個氟原子取代；

a、b、c 與 s 分別獨立為整數 0 至 200，其中該 a、b、c 與 s 之總數為至少 1，及該式中下標為 a、b、c 或 s 之括號中的各重複單位之出現順序沒有限制；

d 與 f 分別獨立為 0 或 1；

e 與 g 分別獨立為整數 0 至 2；

m 與 l 分別獨立為整數 1 至 10；

X 為氫原子或鹵原子；

Y 為氫原子或低碳數烷基；

Z 為氟原子或低碳數氟烷基；

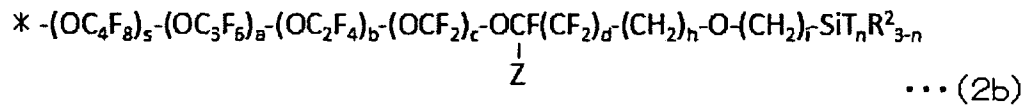
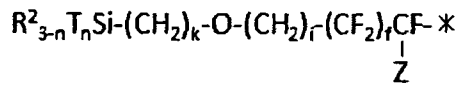
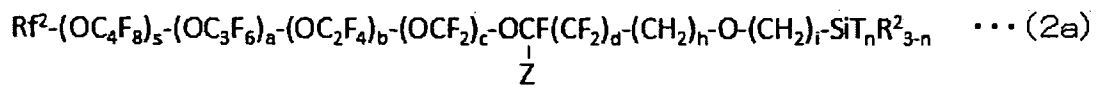
T 為羥基或可水解之基團；

R¹ 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基；及

n 為 1 至 3 之整數。

6. 如申請專利範圍第 4 項所述之物品之製造方法，其中，該含氟矽烷化合物包含一或多種如下述任一通式(2a)與(2b)之化合

物：



其中：

Rf² 為具有 1 至 16 個碳原子之烷基，其可經或不經一個或多個氟原子取代；

a、b、c 與 s 分別獨立為整數 0 至 200，其中該 a、b、c 與 s 之總數為至少 1，及該式中下標為 a、b、c 或 s 之括號中的各重複單位之出現順序沒有限制；

d 與 f 分別獨立為 0 或 1；

h 與 j 為 1 或 2；

i 與 k 分別獨立為整數 2 至 20；

Z 為氟原子或低碳數氟烷基；

T 為羥基或可水解之基團；

R² 為氫原子或具有 1 至 22 個碳原子之烷基；及

n 為 1 至 3 之整數。

7. 一種物品，其包含：

有機基底材料；

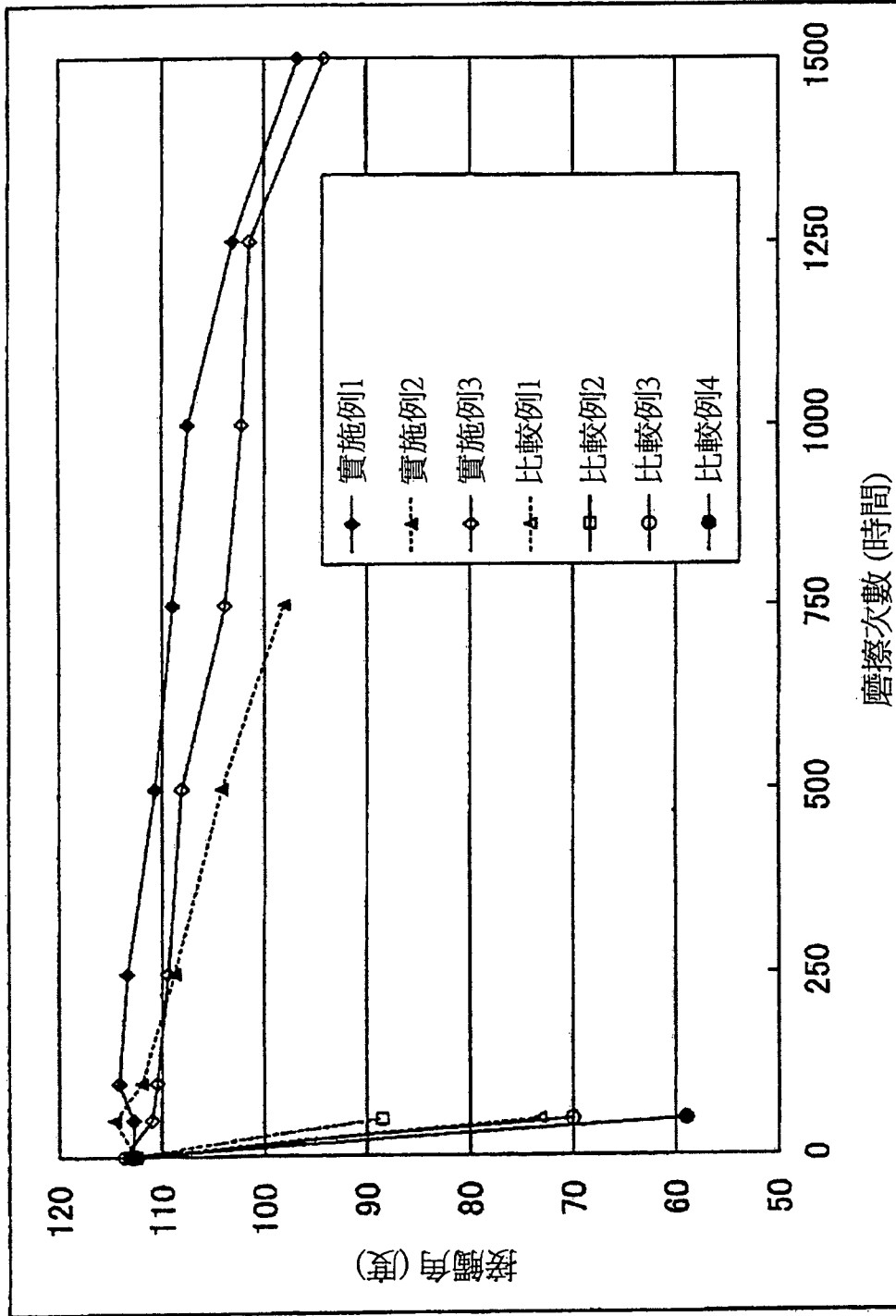
塗覆層，其係在該有機基底材料之表面上形成者，且包含不飽和矽烷化合物與光固化有機材料之固化材料、及光觸媒；

及

含氟矽烷系塗覆層，其係在該塗覆層上形成。

8. 一種物品，其係由如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之製造方法所製造者。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項所述之物品，其中該有機基底材料為透明者。
10. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項所述之物品，其中該含氟矽烷系塗覆層為防污塗覆層。
11. 如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項所述之物品，其中該物品為光學組件。

圖式



第1圖