



(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 I856092 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109115146

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09K3/18 (2006.01)

C09D171/00 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

(30)優先權：2019/05/14 日本

2019-091198

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：山根祐治 YAMANE, YUJI (JP)；酒匂介 SAKOH, RYUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201906800A

WO 2019069642A1

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

撥水撥油構件及撥水撥油構件之製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種撥水撥油構件，其係於基材的至少單方表面上，具有作為第 1 層之功能膜層，於該功能膜層的外表面上具有作為第 2 層的底漆層，進一步於該底漆層的外表面上具有作為第 3 層的撥水撥油層而構成的撥水撥油構件，其中該底漆層係由將於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物作為主成分的膜厚 10 ~ 500nm 之層所構成，且該撥水撥油層係由將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的膜厚 0.5 ~ 50nm 之層所構成的撥水撥油構件，其具有優良的耐橡皮擦磨耗性，且具有優良的帶電防止性。又，可形成對於各種基材具有優良耐橡皮擦磨耗性，且具有優良的帶電防止性之撥水撥油層。



I856092

【發明摘要】

【中文發明名稱】

撥水撥油構件及撥水撥油構件之製造方法

【中文】

本發明係關於一種撥水撥油構件，其係於基材的至少單方表面上，具有作為第1層之功能膜層，於該功能膜層的外表面上具有作為第2層的底漆層，進一步於該底漆層的外表面上具有作為第3層的撥水撥油層而構成的撥水撥油構件，其中該底漆層係由將於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物作為主成分的膜厚10～500nm之層所構成，且該撥水撥油層係由將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的膜厚0.5～50nm之層所構成的撥水撥油構件，其具有優良的耐橡皮擦磨耗性，且具有優良的帶電防止性。又，可形成對於各種基材具有優良耐橡皮擦磨耗性，且具有優良的帶電防止性之撥水撥油層。

【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】

撥水撥油構件及撥水撥油構件之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種具有優良耐磨耗性的撥水撥油構件及該撥水撥油構件之製造方法，詳細為有關於基材的表面上，作為第1層具有將二氧化矽作為主成分的功能膜層或將二氧化矽作為最上層的功能膜層，作為第2層具有使用於分子中具有複數個矽烷醇基(鍵結於矽原子的經基)的有機矽化合物而形成的層，作為第3層具有使用含氟有機矽化合物所形成的層之撥水撥油構件，及該撥水撥油構件之製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，對欲使外觀或辨識性變得良好，使污垢難附著技術、使污垢容易脫落的技術之要求有年年升高的傾向，特別對於液晶顯示器、有機EL顯示器、眼鏡鏡片、智慧型手機、可穿戴終端(Wearable terminal)、汽車導航系統、電子機器之外殼、化妝品等封裝、廚房流理臺或輸送機器之本體表面，因皮脂或油污容易附著，故可望設有撥水撥油層。然而，作為撥水撥油劑所使用的具有氟基的化合物，其表面自由能量非常小，而對於各種基材具有非黏著性、非密著性，故難將撥水撥油劑直接密著於基

材上。

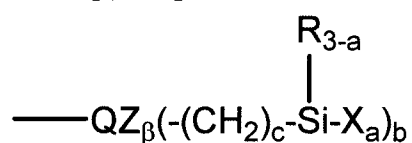
【0003】欲解決如此密著性之問題，作為可對玻璃等基材表面進行撥水撥油處理的處理劑，例如在日本特開2011-116947號公報(專利文獻1)中已揭示下述平均組成式所示含有氟氧基伸烷基之聚合物組成物。

【化1】



(式中， Rf^1 為含有5～100個 $-C_dF_{2d}O-$ (d 為1～6的整數，每重複單位可相異)之重複單位的2價之直鏈型氟氧基伸烷基，A及B彼此各自獨立為選自 Rf^2 基或下述式

【化2】



所示基之基， Rf^2 為F、H、末端為 $-CF_3$ 基或 $-CF_2H$ 基的1價之含有氟的基，Q為2價有機基，Z為具有矽氧烷鍵結的2～7價之有機聚矽氧烷殘基，R為碳數1～4的烷基或苯基，X為水解性基，a為2或3，b為1～6，c為1～5的整數， β 為0或1的整數)。

【0004】然而，在專利文獻1所提案的處理劑雖顯示比較優良的耐久性但並未充分，特別對於樹脂、藍寶石、陶瓷等難得到優良的密著性。

【0005】作為提高密著性之方法，已有揭示有關藉由乾式法(蒸鍍法、濺射法或CVD法)使 SiO_2 層作為底漆層而設置的方法(國際公開第2014/097388號：專利文獻2)。使

用該方法時，雖在玻璃基板上可顯示形成具有優良耐久性之撥水撥油層，但若進行如藉由橡皮擦擦拭表面的嚴格信賴性試驗時則未顯示充分的耐久性。

【0006】另一方面，已揭示可藉由濕式法而設有底漆層之聚矽氮烷溶液(國際公開第2010/038648號：專利文獻3)。利用塗布聚矽氮烷溶液後，與水分進行反應而轉化為二氧化矽玻璃者。該方法由不使用真空製程的觀點來看，比乾式法更為優異，但若進行如藉由橡皮擦擦拭表面的嚴格信賴性試驗時則未顯示充分的耐久性。

【0007】且以上述方法設置撥水撥油層之構件中，大多數的情況為該構件之表面電阻值會比基材之表面電阻值大，而會引起容易帶電的問題。因此，雖有各種帶電防止劑被提案，但由於組成物添加帶電防止劑之觀點來看，表面之撥水撥油性、防污性並未充分，難以兼備撥水撥油表面之高耐磨耗性與帶電防止性。

且，作為有關本發明之過去技術，可舉出上述文獻以及下述文獻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2011-116947號公報

[專利文獻2]國際公開第2014/097388號

[專利文獻3]國際公開第2010/038648號

[專利文獻4]日本特開2007-197425號公報

[專利文獻5]日本特開2007-297589號公報

[專利文獻6]日本特開2007-297543號公報

[專利文獻7]日本特開2008-088412號公報

[專利文獻8]日本特開2008-144144號公報

[專利文獻9]日本特開2010-031184號公報

[專利文獻10]日本特開2010-047516號公報

[專利文獻11]日本特開2011-178835號公報

[專利文獻12]日本特開2014-084405號公報

[專利文獻13]日本特開2014-105235號公報

[專利文獻14]日本特開2013-253228號公報

[專利文獻15]日本特開2014-218639號公報

[專利文獻16]國際公開第2013/121984號

【發明內容】

[發明所解決的問題]

【0009】本發明係有鑑於上述情事所得者，其以提供具有優良耐橡皮擦磨耗性且優良帶電防止性之撥水撥油構件，及可形成對於各種基材具有優良帶電防止性之撥水撥油層的撥水撥油構件之製造方法為目的者。

[解決課題的手段]

【0010】本發明者們，欲達成上述目的而重複詳細檢討結果，發現以下步驟的方法；

於基材的至少單方表面上，形成將二氧化矽作為主成

分的功能膜層或至少最表層為二氧化矽之功能膜層的步驟、

將含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑的溶液進行濕式塗布的步驟、

使該溶劑進行蒸發而於前述基材的至少單方表面上形成·層合底漆層的步驟、

於該底漆層之外表面上，將含有水解性含氟化合物與溶劑之溶液進行濕式塗布後，將使該溶劑進行蒸發，或由該溶液使溶劑進行蒸發的水解性含氟化合物進行乾式塗布的步驟、

使該水解性含氟化合物進行硬化而在底漆層之外表面上形成·層合撥水撥油層的步驟；且藉由該方法等，對於各種基材，得到具有將二氧化矽作為主成分的功能膜層或至少最表層為二氧化矽的功能膜層(第1層)、於該功能膜層的外表面上，將於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物作為主成分之特定厚度的底漆層(第2層)，與於該底漆層的外表面上，將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的特定厚度之撥水撥油層(第3層)之具有優良的耐橡皮擦磨耗性及帶電防止性(即，與外表面的表面電阻值未設有第2層之情況相比較時低 $10\Omega/\square$ 以上)的撥水撥油構件，進一步將具有如此優異的耐橡皮擦磨耗性及帶電防止性(即，與外表面的表面電阻值未設有第2層之情況相比較時低 $10\Omega/\square$ 以上)之功能的撥水撥油被膜，可在穩定下簡便地賦予各種基材上，而完成本發明。

【0011】即，本發明為提供下述撥水撥油構件及撥水撥油構件之製造方法。

[1]一種撥水撥油構件，其係於基材的至少單方表面上，具有作為第1層之功能膜層，於該功能膜層的外表面上具有作為第2層的底漆層，更於該底漆層的外表面上具有作為第3層的撥水撥油層而成的撥水撥油構件，其中該底漆層係由將於分子中具有複數個矽烷醇基的有機矽化合物作為主成分的膜厚10～500nm之層所構成，且該撥水撥油層係由將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的膜厚0.5～50nm之層所構成者。

[2]

功能膜層為，全體為將二氧化矽作為主成分者，或至少最表層為二氧化矽者之[1]所記載的撥水撥油構件。

[3]

於分子中具有複數的矽烷醇基的有機矽化合物為四烷氧基矽烷之水解·部分縮合物的[1]或[2]所記載的撥水撥油構件。

[4]

水解性含氟化合物為，於至少1個分子鏈末端具有至少1個水解性矽基，該水解性矽基為碳數1～12的烷氧基、碳數2～12的烷氧基烷氧基、碳數1～10的鹽氧基、碳數2～10的烯基氧基、具有鹵素基或者胺基之基，或矽氮烷基之[1]～[3]中任一所記載的撥水撥油構件。

[5]

水解性含氟化合物為，於分子中具有 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ (式中， p 、 q 、 r 、 s 、 t 各自獨立為 $0 \sim 200$ 的整數，且 $p+q+r+s+t=3 \sim 500$ ，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結， d 獨立為 $0 \sim 8$ 的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀) 所示 2 價的直鏈狀全氟氧伸烷基 (Oxyalkylene) 聚合物殘基，且於至少 1 個分子鏈末端具有至少 1 個水解性矽基之含有氟氧基伸烷基的有機矽化合物之 [1]～[4] 中任一所記載的撥水撥油構件。

[6]

水解性含氟化合物為選自下述一般式 (1)～(5) 所示含有氟的水解性有機矽化合物的至少 1 種之 [1]～[5] 中任一所記載的撥水撥油構件。

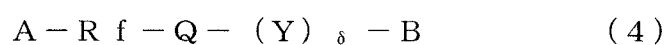
$$(A-Rf)_\alpha-ZW_\beta \quad (1)$$

$$Rf-(ZW_\beta)_2 \quad (2)$$

$$Z'-(Rf-ZW_\beta)_\gamma \quad (3)$$

[式中， Rf 為 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 所示 2 價的直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基， p 、 q 、 r 、 s 、 t 各自獨立為 $0 \sim 200$ 的整數，且 $p+q+r+s+t=3 \sim 500$ ，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結， d 獨立為 $0 \sim 8$ 的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。 A 為氟原子、氫原子，或末端為 $-CF_3$ 基、 $-CF_2H$ 基或者 $-CH_2F$ 基之 1 價的含有氟的基， Z 、 Z' 獨立為單鍵，或可含有氮原子、氧原子、矽原子、磷原子或者硫原子，亦可被氟取代的 2～8 價有機基，

W為於末端具有水解性基的1價有機基。 α 、 β 各自獨立為1～7的整數，且 $\alpha+\beta=2\sim 8$ 的整數。 γ 為2～8的整數]

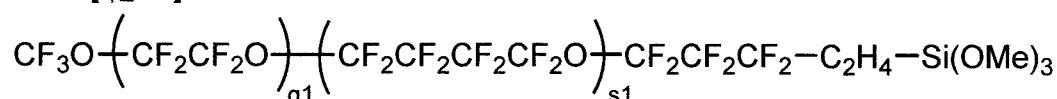


(式中，Rf、A與前述相同，Q為單鍵或2價有機基， δ 各自獨立為1～10的整數，Y為具有水解性基的2價有機基，B為氫原子、碳數1～4的烷基或鹵素原子)。

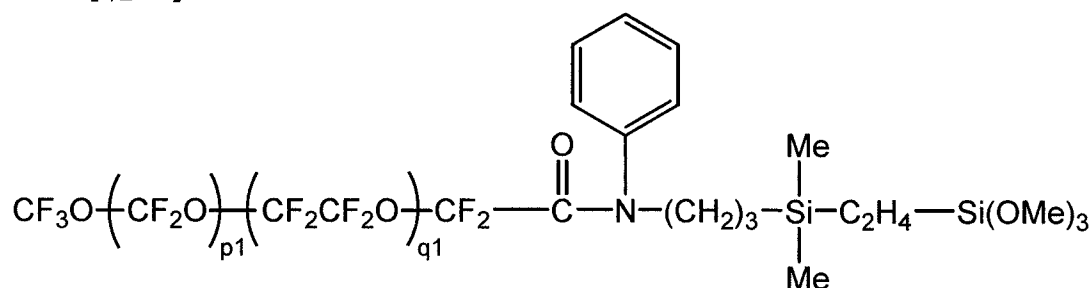
[7]

含有氟的水解性有機矽化合物為選自下述所示者之[6]所記載的撥水撥油構件。

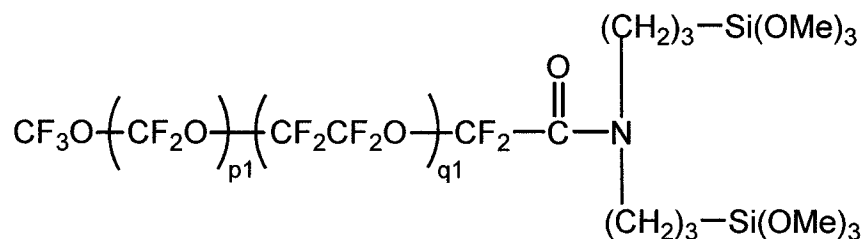
【化3】



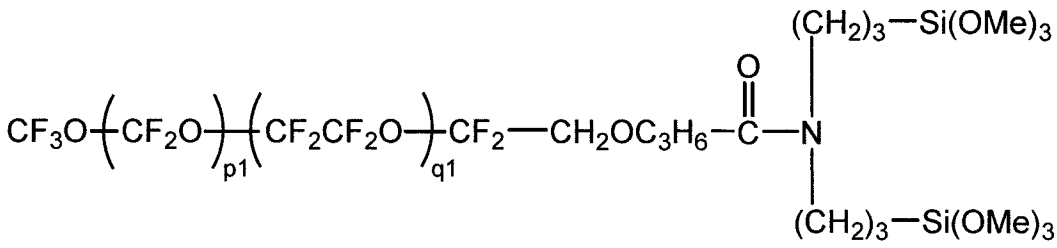
【化4】



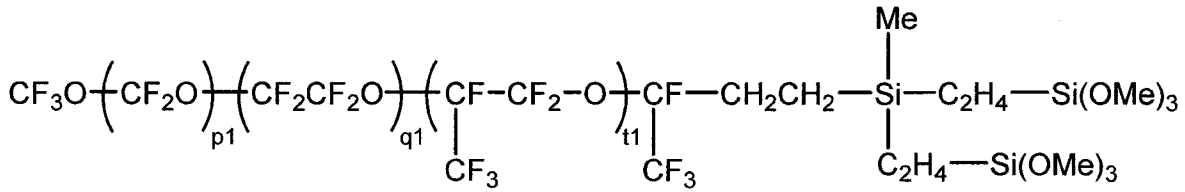
【化5】



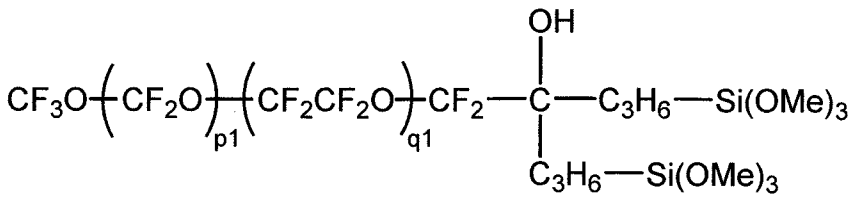
【化 6】



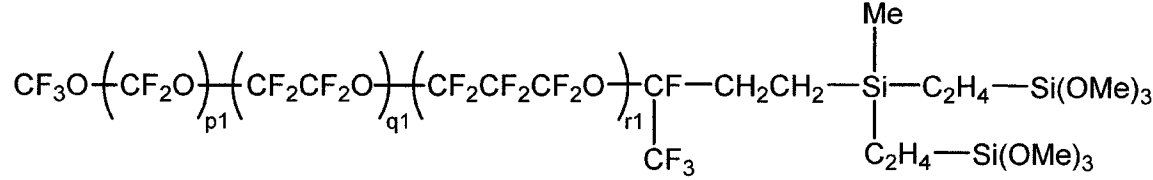
【化 7】



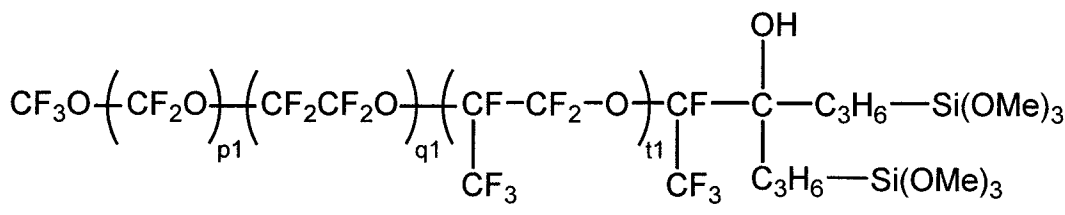
【化 8】



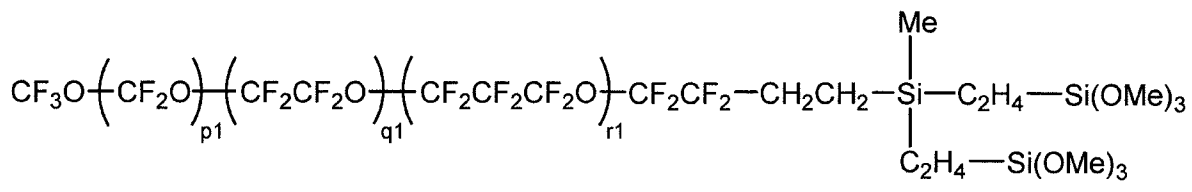
【化 9】



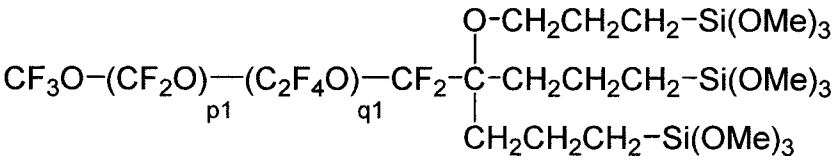
【化 1 0】



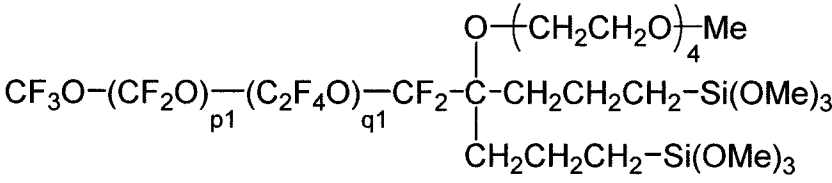
【化 1 1】



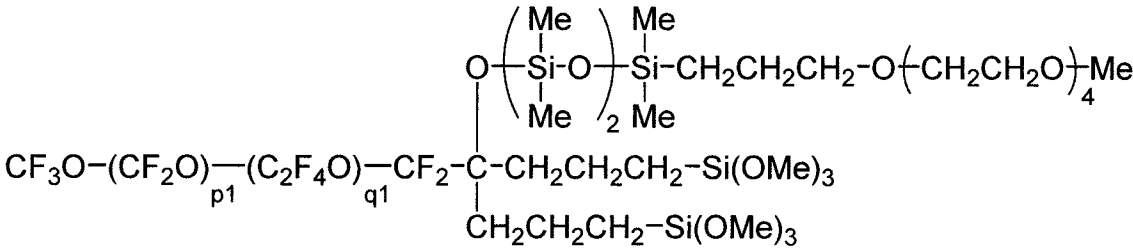
【化 1 2】



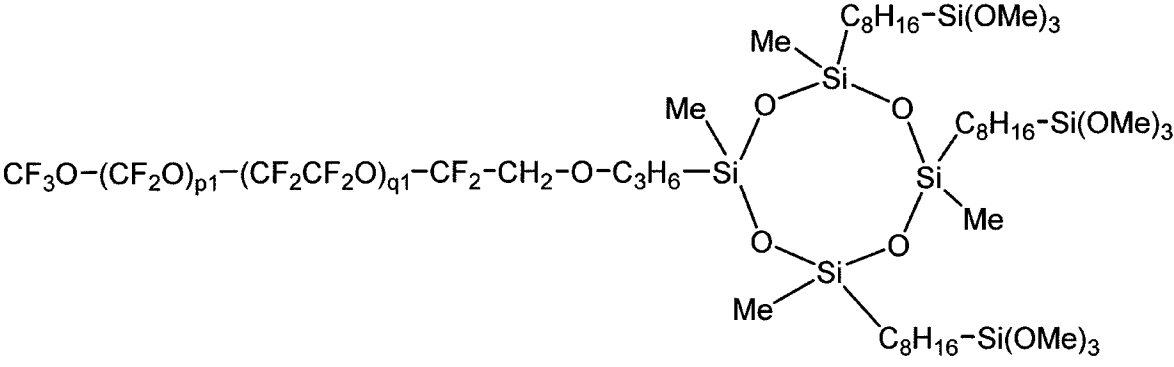
【化 1 3】



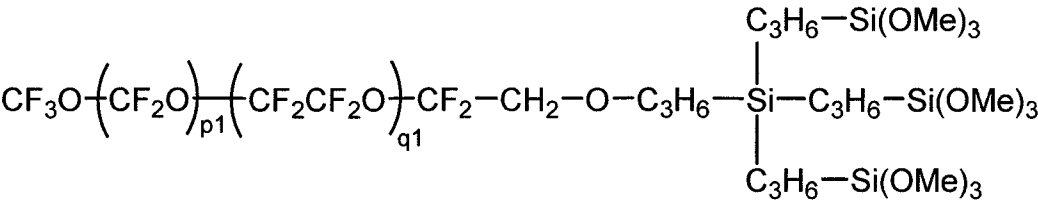
【化 1 4】



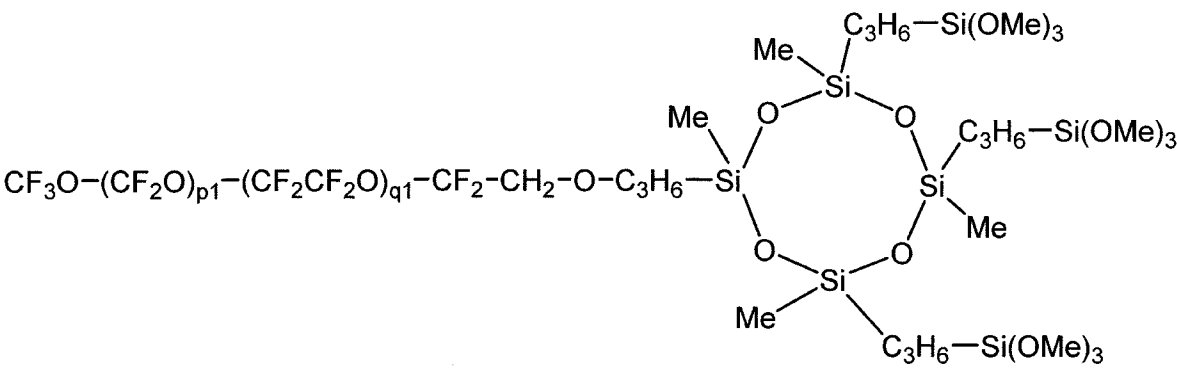
【化 1 5】



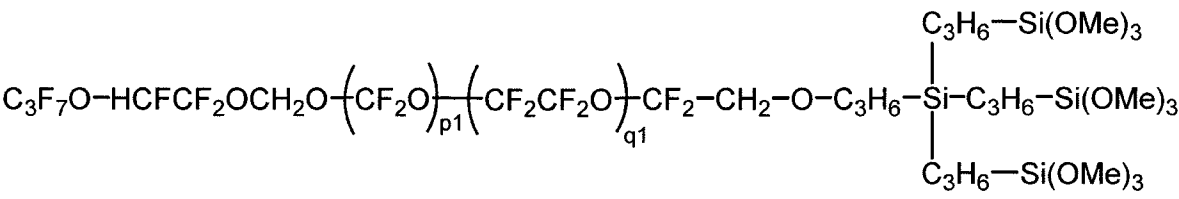
【化 1 6】



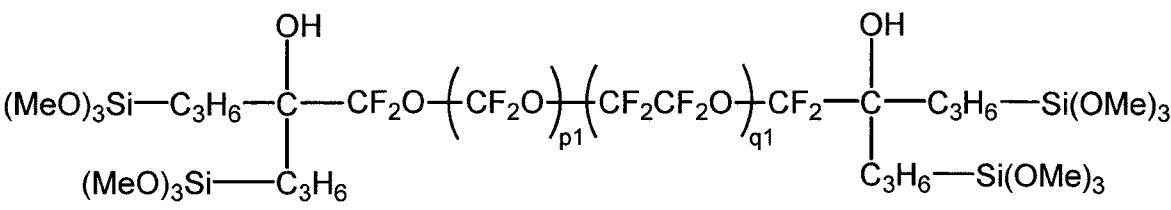
【化 1 7】



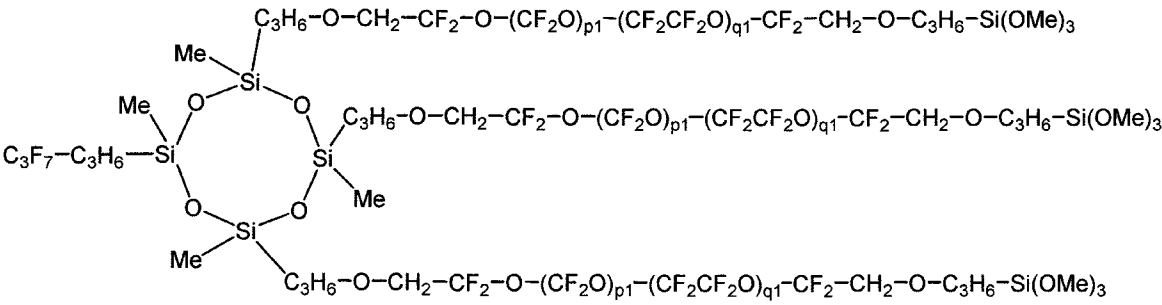
【化 1 8】



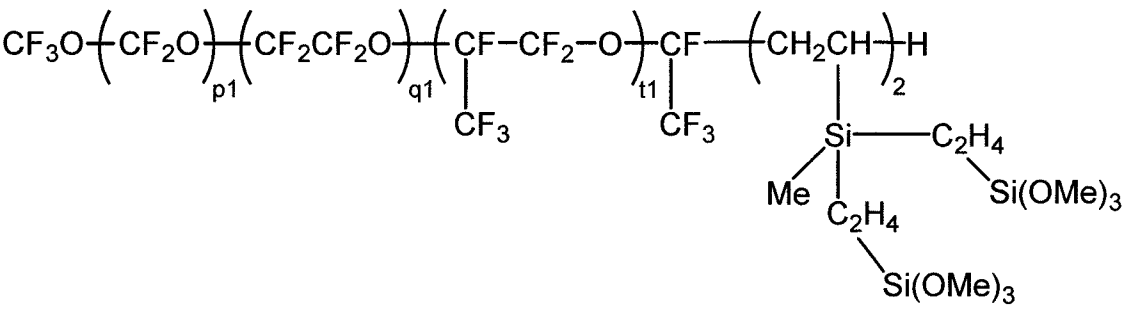
【化 1 9】



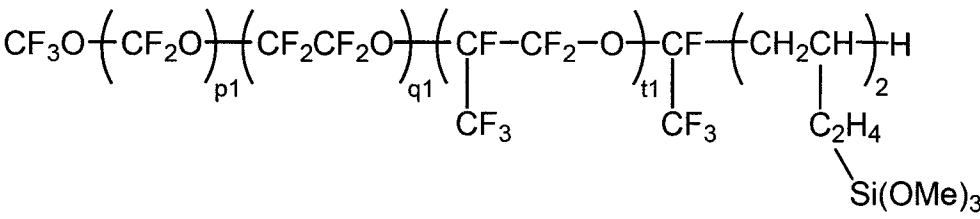
【化 2 0】



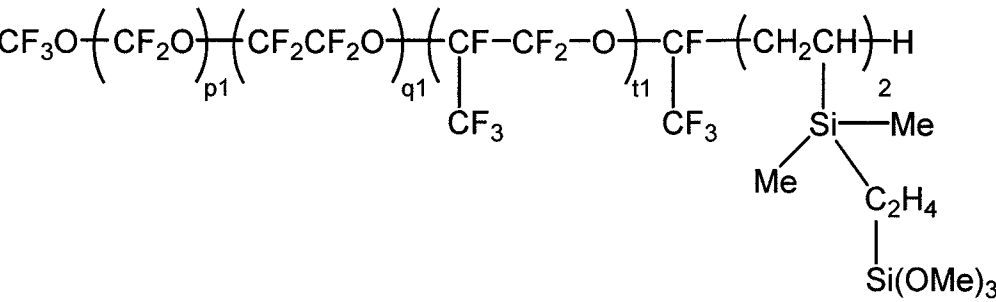
【化 2 1】



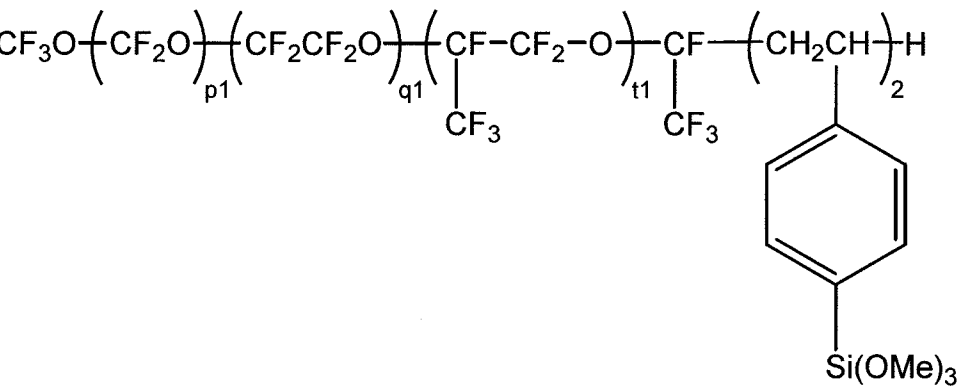
【化 2 2】



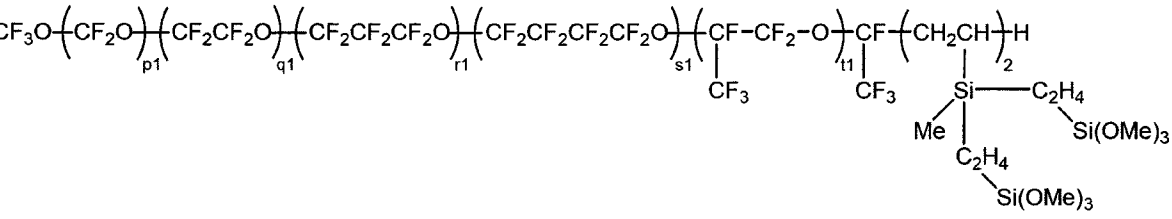
【化 2 3】



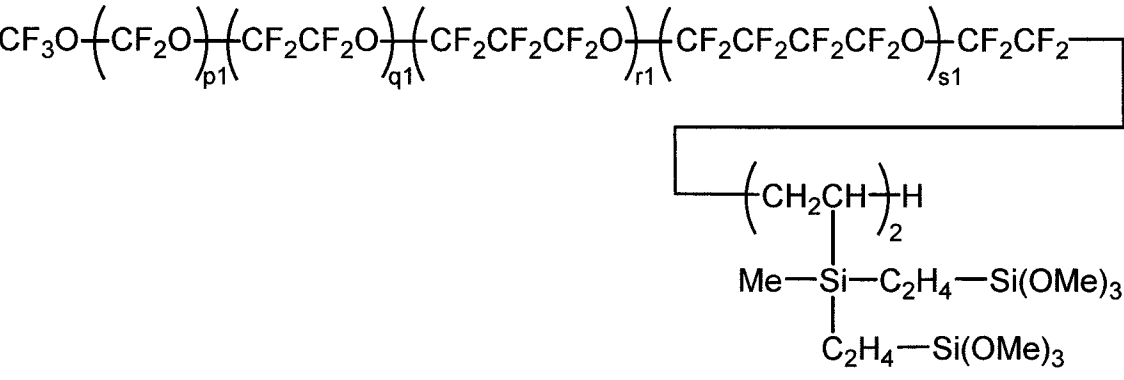
【化 2 4】

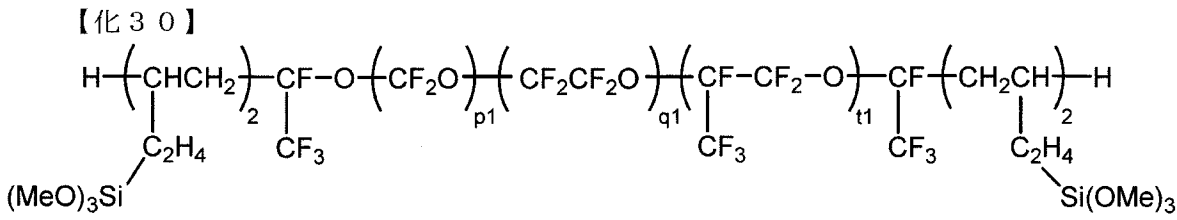
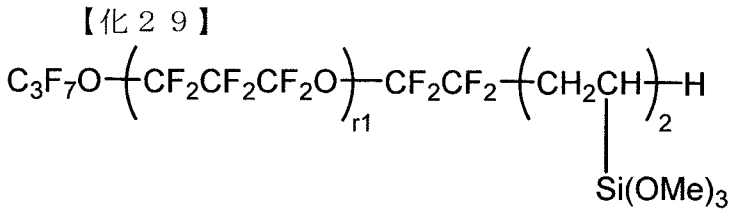
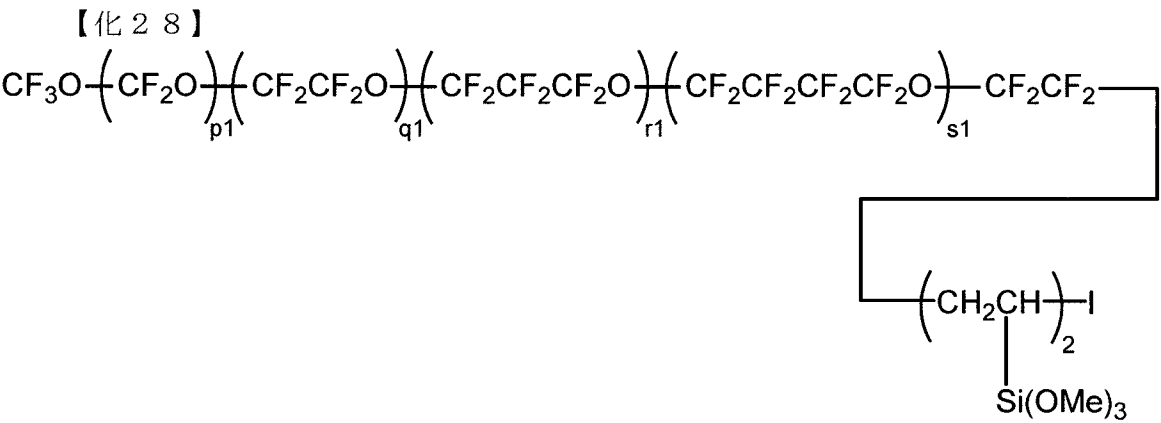
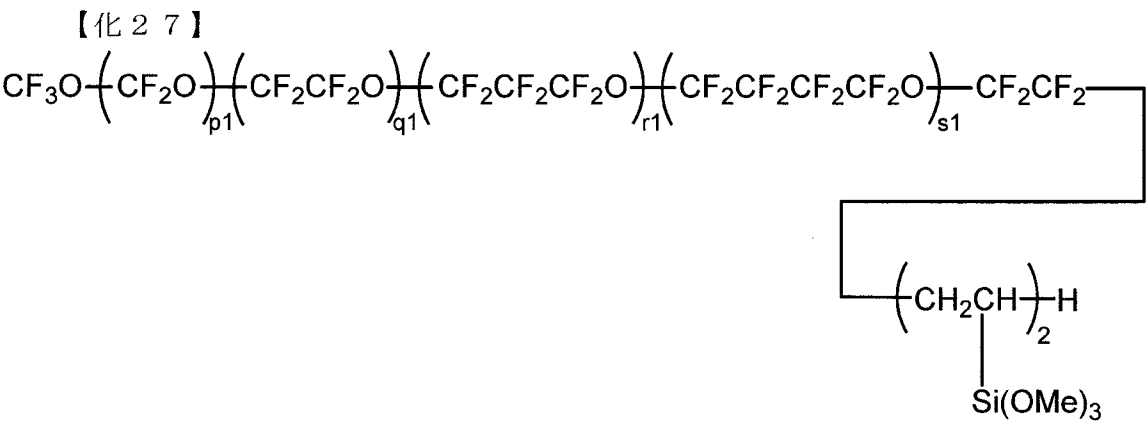


【化 2 5】



【化 2 6】





(式中，Me為甲基，p1、q1、r1、s1、t1各自獨立為1～200的整數，且p1、q1、r1、s1、t1之合計為3～500，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結)。

[8]

基材為樹脂、陶瓷、金屬、石英、玻璃、藍寶石或鑽石之[1]～[7]中任一所記載的撥水撥油構件。

[9]

一種撥水撥油構件的製造方法，其係含有：

於基材的至少單方表面上，形成將二氧化矽作為主成分的功能膜層或至少最表層為二氧化矽之功能膜層的步驟、於該功能膜層之外表面上，將含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑的溶液進行濕式塗布之步驟、使該溶劑進行蒸發而在前述基材的至少單方表面上形成·層合底漆層的步驟、於該底漆層的外表面上，將含有水解性含氟化合物與溶劑的溶液進行濕式塗布後使該溶劑進行蒸發，或將自該溶液使溶劑進行蒸發的水解性含氟化合物進行乾式塗布的步驟，與使該水解性含氟化合物進行硬化而於底漆層的外表面上形成·層合撥水撥油層的步驟之[1]～[8]中任一所記載的撥水撥油構件的製造方法。

【0012】且對於本發明，所謂「直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基」表示，構成主鏈的全氟氧伸烷基結構之2價的氟氧伸烷基重複單位彼此以直鏈狀方式連結的意思，各個2價氟氧伸烷基單位本身，例如可為具有 $-\text{[CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O]}-$ 等分支結構的氟氧伸烷基單位。

[發明之效果]

【0013】依據本發明，可形成兼具帶電防止性與撥水撥油表面之耐橡皮擦磨耗性優異的撥水撥油構件。該撥水撥油構件之製造方法為真空製程，或可藉由濕式(刷毛塗布、旋塗、噴霧塗裝、凹板塗布、模具塗布、棒塗布、狹

縫塗布)製程而形成，可適用於種種用途上，但特別以於表面上可用手指或物體接觸的用途者為佳。例如，觸控板顯示器、可撓性顯示器、電子機器的外殼、可穿戴終端(Wearable terminal)、眼鏡鏡片、保護膜、保護玻璃、影印機用之玻璃、車用攝影機、自動運轉用之雷達罩、半導體製品製造用的石英玻璃等藉由帶電會降低功能之製品，或塵埃等藉由靜電而附著，使得辨識性降低，不喜劃傷的製品上因指紋或油、水等附著而損害到辨識性或美觀之製品、廚房水槽、水龍頭、淋浴噴頭等水垢或污垢附著而要擦拭除去污垢的製品上特別有用。

【實施方式】

[實施發明的型態]

【0014】以下對於本發明進行詳細說明。

本發明之撥水撥油構件為，於基材的至少單方表面上，具有作為第1層之功能膜層，於該功能膜層的外表面上具有作為第2層之底漆層，在該底漆層的外表面上進一步具有作為第3層之撥水撥油層而成的撥水撥油構件，其中該底漆層係由將於分子中具有複數個矽烷醇基的有機矽化合物作為主成分之膜厚10～500nm的層所構成，且該撥水撥油層係由將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的膜厚0.5～50nm之層所構成。

【0015】本發明例如為藉由以下方法，得到於各種基材之表面上，具有將於分子中具有複數個矽烷醇基的有機

矽化合物作為主成分的膜厚10～500nm之底漆層(第2層)，於該表面上進一步具有將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的膜厚0.5～50nm之撥水撥油層(第3層)的撥水撥油構件者。該方法為，於各種基材的表面(至少單方表面)上，形成將二氧化矽作為主成分的功能膜層或至少最表層為二氧化矽之功能膜層(第1層)，其次於該功能膜層的外表面上，濕式塗布含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑之溶液後，使該溶劑進行蒸發而形成·層合底漆層(第2層)，於該底漆層的外表面上，進一步濕式塗布含有水解性含氟化合物與溶劑的溶液(撥水撥油劑)後，使該溶劑進行蒸發，或者使自該溶液(撥水撥油劑)蒸發溶劑的水解性含氟化合物進行乾式塗布的同時，使該水解性含氟化合物硬化而於底漆層的外表面上形成·層合撥水撥油層(第3層)的方法等。

【0016】作為適用於本發明的基材並無特別限制，特別以樹脂、陶瓷、金屬、石英、玻璃、藍寶石、鑽石為佳。

【0017】其中，作為基材之樹脂，可舉出熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂，具體可為以下者。可舉出賽璐珞(celluloid)、纖維素乙酸酯、纖維素丙酸酯、纖維素丁酸酯、三乙醯纖維素、6-尼龍、6,6-尼龍、12-尼龍等之脂肪族聚醯胺、芳香族聚醯胺、ABS樹脂、AS樹脂、聚苯乙烯、聚乙烯(低密度或高密度)、聚丙烯等之聚烯烴、環烯烴聚合物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯基

共聚物、聚乙烯醇、聚縮醛、聚碳酸酯、聚乙烯對苯二甲酸酯、聚丁烯對苯二甲酸酯等之飽和聚酯、芳香族聚酯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚芳酯、聚甲基戊烯、離聚物、液晶聚合物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、氟樹脂、聚伸苯基硫化物、(變性)聚伸苯基氧化物、熱塑性聚胺基甲酸酯等之熱塑性樹脂，或者環氧樹脂、不飽和聚酯、熱硬化性聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、乙二醇雙烯丙基碳酸酯(通稱CR-39)之聚合物、(鹵素化)雙酚A之二(甲基)丙烯酸酯之(共)聚合物、(鹵素化)雙酚A之胺基甲酸酯變性二(甲基)丙烯酸酯之(共)聚合物、二丙烯酸酯化合物或乙烯基苯甲基醇與不飽和硫醇化合物等的共聚物等之熱硬化性樹脂。

【0018】於上述基材的至少單方表面上所形成・層合的功能膜層(第1層)雖為硬質塗布層、反射防止膜層或IR阻斷濾器層等功能膜層，但該功能膜層之功能並未限定於此等，若為層全體係以二氧化矽作為主成分者，或該層的至少最表層為二氧化矽者即可，功能膜層(第1層)之膜厚中，功能膜層全體(二氧化矽層)或功能膜之最表層(二氧化矽層)以10~500nm為佳，較佳為10~150nm程度者即可。

【0019】其中，功能膜層具體係由將二氧化矽層作為主成分的硬質塗布層，於硬質塗布層上形成二氧化矽層的2層結構或3層以上的層合結構所構成的硬質塗布層、由於基板上欲使二氧化矽成為最表層而形成的2層結構或3層以上的層合結構所構成的反射防止層、由於基板上欲使二氧

化矽成為最表層而形成的2層結構或3層以上的層合結構所構成的IR阻斷濾器層等。

【0020】於上述功能膜層之外表面上所形成・層合的底漆層(第2層)為，將於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物作為主成分，較佳為含有該有機矽化合物50質量%以上，膜厚10～500nm者。該底漆層，例如可於上述功能膜層之外表面上，濕式塗布含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑之溶液後，藉由使該溶劑進行蒸發除去而形成(層合)。

【0021】於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物為，於1分子中具有2個以上矽烷醇基為佳，較佳為具有3個以上，更佳為具有4個以上者。若分子中的矽烷醇基之數過少時，會使於該底漆層(第2層)的外表面上層合的撥水撥油層(第3層)與外表面之密著性變差，或表面電阻值無法降低的情況會產生。且，於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物中之矽烷醇基量為0.002～0.042mol/g，特佳為0.004～0.035mol/g，格外佳為0.005～0.030mol/g。

【0022】於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物可藉由，將於分子中具有複數個甲氧基、乙氧基等烷氧基、氯原子等鹵素原子等水解性基的有機矽化合物藉由水解・部分縮合而得。

【0023】其中，作為於分子中具有複數個水解性基之有機矽化合物，可舉出甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、四甲

氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、*n*-丙基三甲氧基矽烷、*n*-丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽基)己烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、*p*-苯乙烯三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、參-(三甲氧基矽基丙基)異氰脲酸酯、三氯矽烷、二氯矽烷等，這些可混合2種以上使用。

【0024】且，對於本發明，作為於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物，使用將具有複數個上述水解性基的有機矽烷等有機矽化合物進行水解後，使部分進行脫水縮合而成為高分子量化者(部分縮合物)為佳。且，對於本發明，所謂部分縮合物表示，將具有複數個上述水解性基的有機矽烷等有機矽化合物而成的於分子中具有複數個矽烷醇基(鍵結於矽原子之羥基)的有機矽烷進行部分的脫水縮合而得之於分子中具有複數個殘存矽烷醇基之有機聚矽氧烷化合物。

【0025】上述分子中具有複數個水解性基的有機矽化

合物之水解·部分縮合物(於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物)中，重量平均分子量以300～100,000者為佳，以5,000～50,000為更佳。且對於本發明，其中重量平均分子量，例如可由將甲苯作為展開溶劑之凝膠滲透色譜儀(GPC)分析所得之聚苯乙烯換算值而求得(以下相同)。

【0026】作為使用於本發明的於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物，以四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等之四烷氧基矽烷的水解·部分縮合物為特佳。

【0027】於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物以藉由溶劑進行稀釋者為佳。作為溶解於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物的溶劑，雖以甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇類、丙二醇單甲基醚或聚乙二醇單丙基醚等醚類為佳，但並無特別限定，可由與第1層的濕潤性或沸點而適宜選擇即可。含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑之溶液中的於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物的濃度以0.01～10質量%為佳，以0.6～4質量%為更佳。濃度若過低，會增加未塗層部分而使濃度過高時，而有引起矽烷醇基彼此的2次凝集之可能性。

【0028】又，於含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑之溶液中，視必要可使用紫外線吸收劑、光安定劑、抗氧化劑、塗平劑、消泡劑、顏料、染料、分散劑、帶電防止劑、防霧劑等界面活性劑類等成分。且，此等中除去溶劑而得的底漆層中之於分子中具有

複數個矽烷醇基之有機矽化合物的添加量為50質量%以上(50~100質量%)，特佳成為80~100質量%(即，將上述任意成分設定在50質量%以下(0~50質量%)，較佳為0~20質量%)之範圍。

【0029】上述含有於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物與溶劑之溶液，可藉由濕式塗布，特別為浸漬、刷毛塗布、旋塗、噴霧塗裝、凹板塗布、模具塗布、棒塗布、狹縫塗布、流塗等方法塗布於上述功能膜層之外表面上，經溶劑的蒸發而可形成以於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物作為主成分的底漆層。且，在不影響基材的溫度範圍下，例如亦可在40~500℃下加熱10秒~24小時。

【0030】於功能膜層之外表面上所形成・層合的底漆層(第2層)之膜厚為10~500nm，以30~400nm為佳，特佳為30~250nm。且，對於本發明，膜厚可藉由橢圓偏振光譜(Spectroscopic ellipsometry)或X線反射率法等公知方法測定(以下相同)。

【0031】其次，於上述底漆層的外表面上所形成・層合的撥水撥油層(第3層)為，由將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的膜厚0.5~50nm之層而構成者。

該撥水撥油層，例如藉由於所形成的底漆層表面(第2層)之外表面上，塗布含有水解性含氟化合物與溶劑之溶液(撥水撥油劑)並使其硬化而可形成或層合。

【0032】作為該水解性含氟化合物，可使用日本特開

2007-197425號公報、日本特開2007-297589號公報、日本特開2007-297543號公報、日本特開2008-088412號公報、日本特開2008-144144號公報、日本特開2010-031184號公報、日本特開2010-047516號公報、日本特開2011-116947號公報、日本特開2011-178835號公報、日本特開2014-084405號公報、日本特開2014-105235號公報、日本特開2013-253228號公報、日本特開2014-218639號公報、國際公開第2013/121984號(專利文獻1、4~16)所記載的水解性含氟有機矽化合物等。

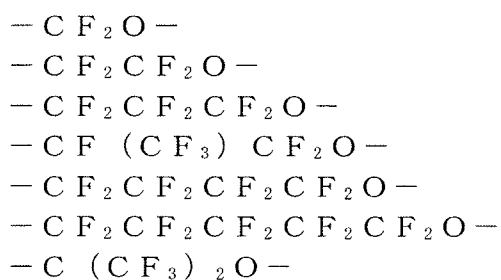
【0033】更具體說明有關水解性含氟化合物。

【0034】作為有關本發明之水解性含氟化合物，於至少1個，較佳為1~14個，更佳為1~7個分子鏈末端上，各具有水解性矽基(例如三烷氧基矽基、二烷氧基(有機)矽基、烷氧基(二有機)矽基等之具有1~3個鍵結於矽原子的烷氧基等水解性基之矽基)至少1個，具有1~6個為佳，較佳為具有1~4個(例如，於1分子中具有水解性矽基至少1個，具有1~20個為佳，較佳為具有2~14個，更佳為具有2~8個)之水解性含氟化合物者為佳，以該化合物為，於1分子中具有，甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之碳數1~12，特別為碳數1~10的烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基等之碳數2~12，特別為碳數2~10的烷氧基烷氧基、乙醯氧基、丙氧基等之碳數1~10的醯氧基、乙烯基氧基、異丙烯氧基等之碳數2~10的烯基氧基、氯基、溴基、碘基等之鹵素基或者1級或2級胺基等水解性基1~3個

的水解性矽基，或具有矽氮烷基等水解性矽基，且具有氟原子之有機矽化合物者為佳。

【0035】作為該水解性含氟化合物，較佳為於分子中具有氟氧基伸烷基(即，1價或2價之全氟聚醚殘基)的化合物。所謂氟氧基伸烷基為具有 $-C_jF_{2j}O-$ 所示重複單位以複數鍵結的(聚)氟氧伸烷基結構(2價直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基)之化合物(對於該結構，j為1以上，以1~6為佳，較佳為1~4的整數)。特別為具有該重複單位3~500個，以具有15~200個為佳，更佳為具有20~100個，更佳為具有25~80個。

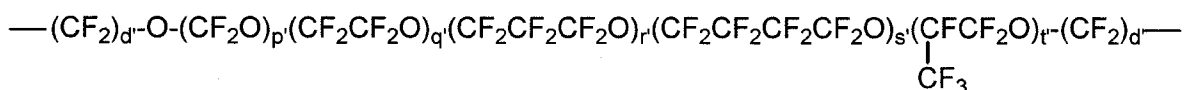
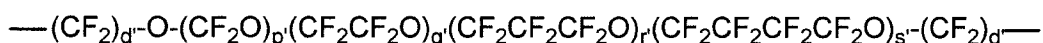
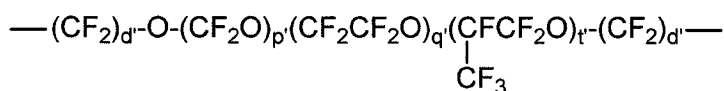
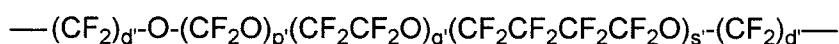
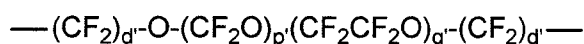
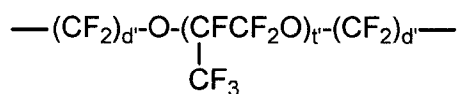
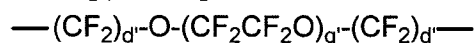
【0036】上述重複單位 $-C_jF_{2j}O-$ 可為直鏈型及分支型中任一種。例如可舉出下述單位，可為鍵結2種以上這些重複單位者。



【0037】上述(聚)氟氧伸烷基結構(2價直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基)特別為 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ ，p、q、r、s、t各自獨立為0~200的整數，較佳為p係5~100的整數，q係5~100的整數，r係0~100的整數，s係0~50的整數，t係0~100的整數，且 $p+q+r+s+t=3\sim 500$ 的整數，較佳為10~105的整數。且，於括弧內所示的各重複

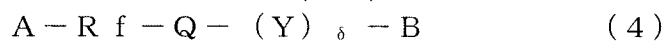
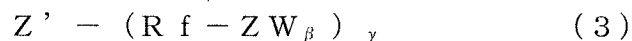
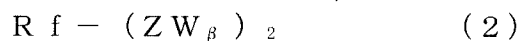
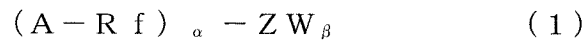
單位可以無規方式進行鍵結。d獨立為0~8的整數，較佳為0~5的整數，更佳為0~2的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。特別可以下述結構表示。

【化31】



(式中，p'、q'、r'、s'、t'各自獨立為1~200的整數，且p'、q'、r'、s'、t'之合計為3~500。於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結。d'獨立為0~5的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀)。

【0038】有關本發明之水解性含氟化合物較佳為下述一般式(1)~(5)中任一所示含有氟的水解性有機矽化合物(含氟水解性有機矽化合物)。此等可單獨使用1種亦可併用2種以上。



【0039】式(1)~(5)中，Rf為 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 所示2價直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基，p、q、r、s、t各自獨立為0~200的整數，且 $p+q+r+s+t=3\sim 500$ ，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結，d獨立為0~8的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。A為氟原子、氫原子，或末端為 $-CF_3$ 基、 $-CF_2H$ 基或者 $-CH_2F$ 基之1價含有氟的基，Z、Z'獨立可為單鍵，或可含有氮原子、氧原子、矽原子、磷原子或者硫原子，亦可由氟取代的2~8價有機基，W為於末端具有水解性基之1價有機基。 α 、 β 各自獨立為1~7的整數， α 以1~3的整數為佳，較佳為1， β 為1~3的整數，且 $\alpha+\beta=2\sim 8$ 的整數，較佳為2~4的整數。 γ 為2~8的整數，較佳為2或3。

又，Q為單鍵或2價有機基， δ 各自獨立為1~10的整數，Y為具有水解性基之2價有機基，B為氫原子、碳數1~4的烷基或鹵素原子。

【0040】對於上述式(1)~(5)，Rf為上述(聚)氟氧伸烷基結構(2價之直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基)的 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ ，可例示出與上述相同者。

【0041】對於上述式(1)及(4)，A為氟原子、氫原子，

或末端為 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基或者 $-\text{CH}_2\text{F}$ 基之 1 價含有氟的基。作為末端為 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基或者 $-\text{CH}_2\text{F}$ 基之 1 價含有氟的基，具體可例示出 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFH}-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基等。作為 A，其中亦以 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFH}-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基為佳。

【0042】對於上述式(1)～(3)，Z、Z'各獨立為單鍵，或可含有氮原子、氧原子、矽原子、磷原子或者硫原子，亦可由氟取代的 2～8 價有機基。該有機基係以 $(\text{L})_e-\text{M}$ (e 為 1～7 的整數，較佳為 1～3 的整數) 表示。

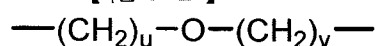
【0043】其中，L 為單鍵、或氧原子、硫原子或者 2 價有機基，對於上述式(1)～(3)，Z 的 L 皆為 Rf 基與 M 基(或 W 基)之連結基，Z' 的 L 為 M(或 Rf 基)與 Rf 基之連結基。作為 2 價有機基，較佳為可含有選自由醯胺鍵、醚鍵、羰鍵、酯鍵、二甲基亞甲矽烷基等之二有機亞甲矽烷基、 $-\text{Si}[\text{OH}][(\text{CH}_2)_f\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ -(f 為 2～4 的整數) 所示基所成群的 1 種或 2 種以上之非取代或取代的碳數 2～12 之 2 價有機基，較佳為可含有前述結構的非取代或取代的碳數 2～12 之 2 價烴基。

【0044】作為前述非取代或取代之碳數 2～12 的 2 價烴基，例如可舉出伸乙基、伸丙基(三亞甲基、甲基伸乙基)、伸丁基(四亞甲基、甲基伸丙基)、六亞甲基、八亞甲基等伸烷基、伸苯基等伸芳基，或這些基之 2 種以上的組合(伸烷基·伸芳基等)。且亦可為使鍵結於此等基的碳原

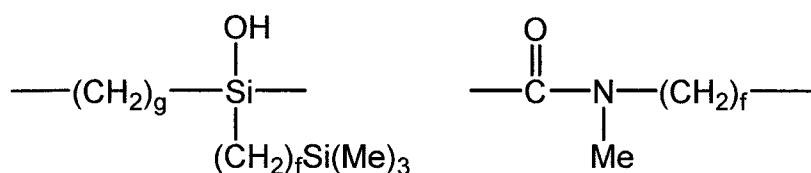
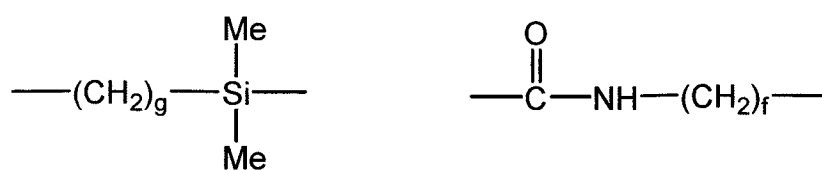
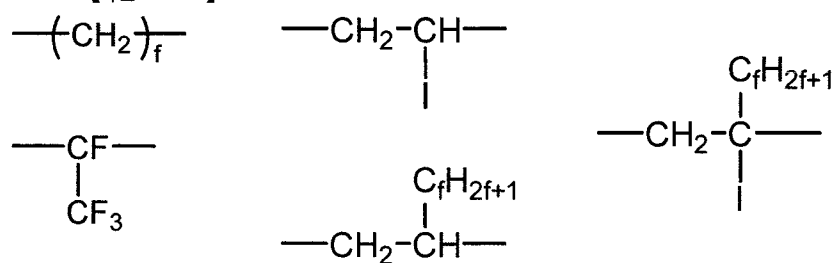
子之氫原子的一部分或全部以氟、碘等的鹵素原子進行取代的基。其中亦以非取代或取代的碳數2~4的伸烷基或伸苯基為佳。

【0045】作為L的2價有機基，例如可舉出下述結構所示基或此等2種以上所鍵結的基。

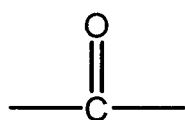
【化 3 2】



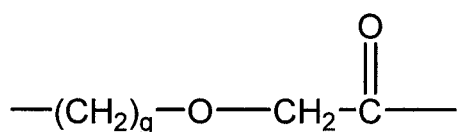
【化 3 3】

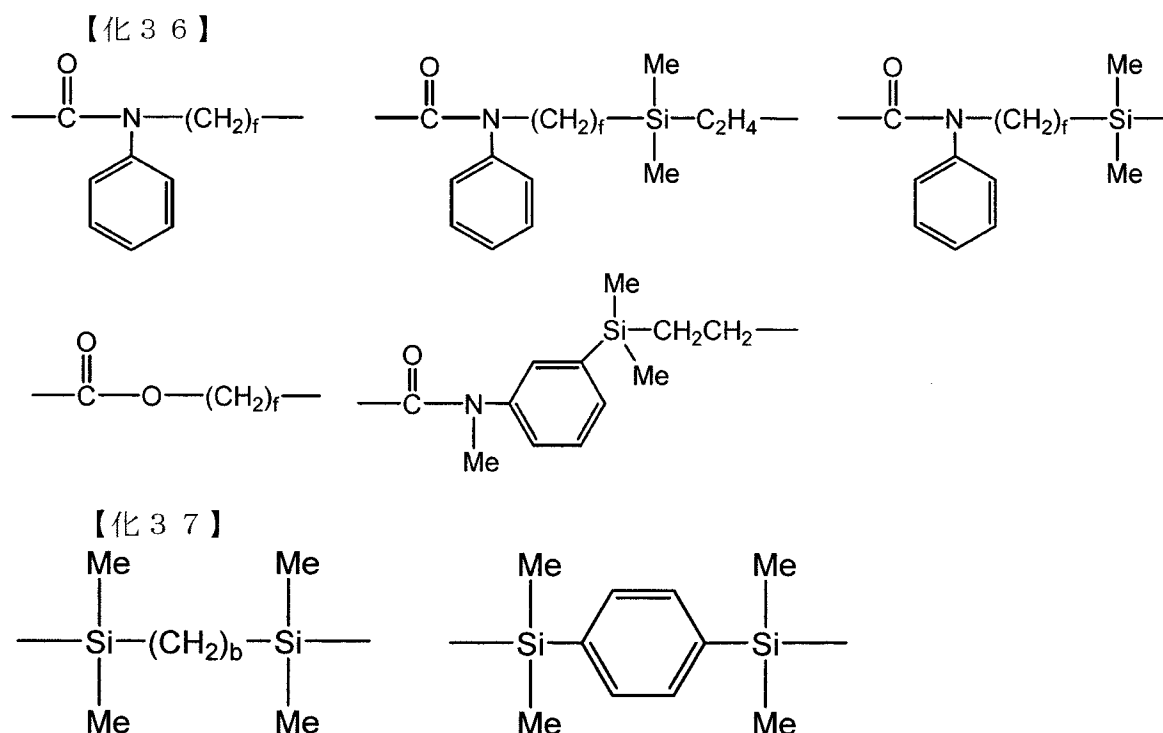


【化 3 4】



【化 3 5】





(式中， f 為2～4的整數， b 為2～6的整數，較佳為2～4的整數， u 、 v 為1～4的整數， g 為2～4的整數， Me 為甲基)。

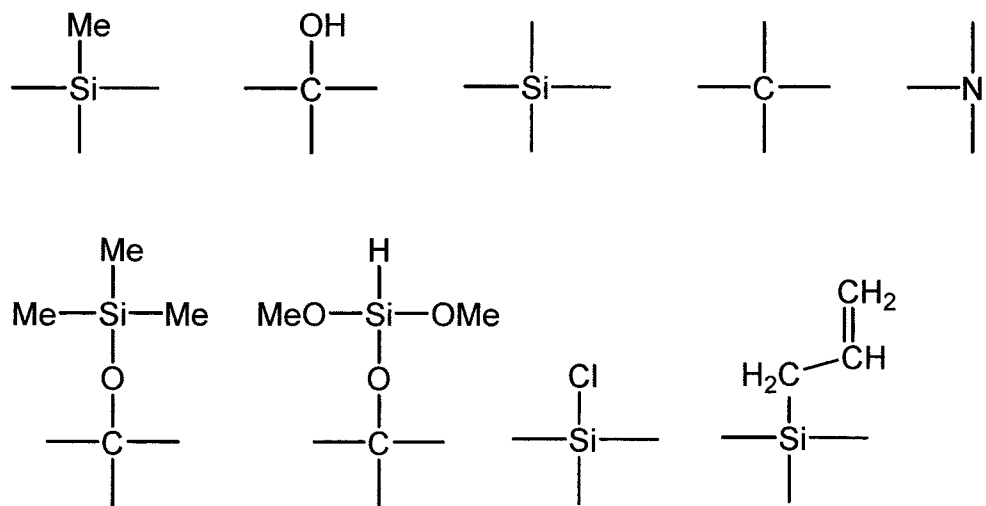
【0046】又， M 為單鍵，或含有氮原子、矽原子、碳原子、磷原子或者此等的2～8價(上述 $(e+1)$ 價)之有機基。具體為選自單鍵、 $-R^1_2C-$ 所示2價之基、 $-R^3_2Si-$ 所示2價之基、 $-NR^4-$ 所示2價之基、 $-N=$ 所示3價的基(含有包含異三聚氰酸環結構所成的3價之基)、 $-P=$ 所示3價之基、 $-PO=$ 所示3價之基、 $-R^1C=$ 所示3價之基、 $-R^3Si=$ 所示3價之基、 $-C\equiv$ 所示4價之基、 $-O-C\equiv$ 所示4價之基，及 $-Si\equiv$ 所示4價之基的基，或2～8價的矽氧烷殘基，對於上述式(1)～(3)， Z 的 M 皆為 L (或 Rf 基)與 W 基之連結基， Z' 的 M 為隔著 L 而與 Rf 基(或將 Rf 基彼此)進行連結的基。

【0047】對於上述， R^1 各自獨立，以具有可隔著碳數

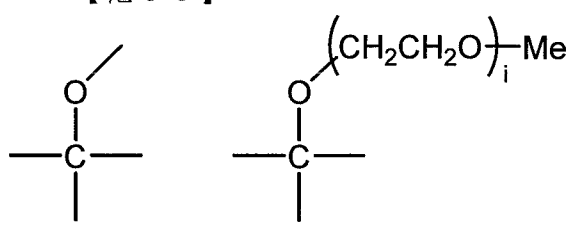
1～3的烷基、羥基、矽原子數2～51個的二有機矽氧烷結構之碳數1～3的氧基伸烷基之重複單位的基，或 R^2_3SiO- 所示矽基醚基， R^2 各自獨立為氫原子為佳，較佳為碳數1～3的烷基、苯基等芳基，或碳數1～3的烷氧基。 R^3 各自獨立，以碳數1～3的烷基、碳數2或3的烯基、碳數1～3的烷氧基或氯基為佳。 R^4 為碳數1～3的烷基、苯基等碳數6～10的芳基。 M 為矽氧烷殘基時，具有矽原子數2～51個，具有矽原子數2～13個為佳，較佳為具有矽原子數2～11個，更佳為具有矽原子數2～5個之直鏈狀、支鏈狀或環狀的有機聚矽氧烷結構者。該有機聚矽氧烷為具有碳數1～8，以具有碳數1～4的甲基、乙基、丙基、丁基及 $C_3F_7-C_3H_6-$ 等非取代或者氟取代烷基或苯基者為佳。又，2個矽原子以伸烷基進行鍵結的矽伸烷基結構，即亦可含有 $Si-(CH_2)_n-Si$ 。對於前述式， n 為2～6的整數，較佳為2～4的整數。

【0048】作為如此 M ，可舉出下述所示者。

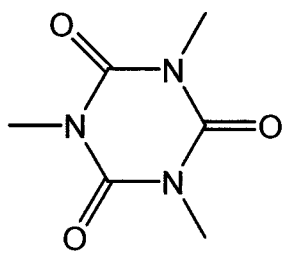
【化38】



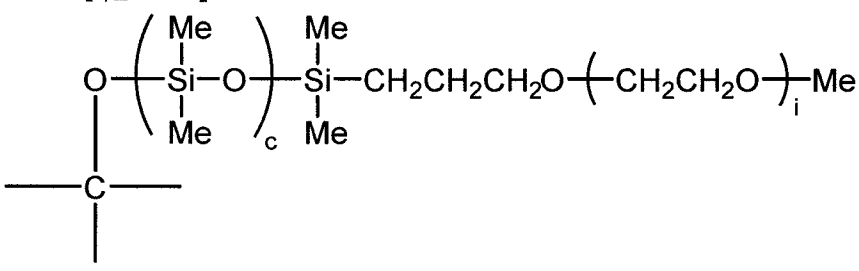
【化 3 9】



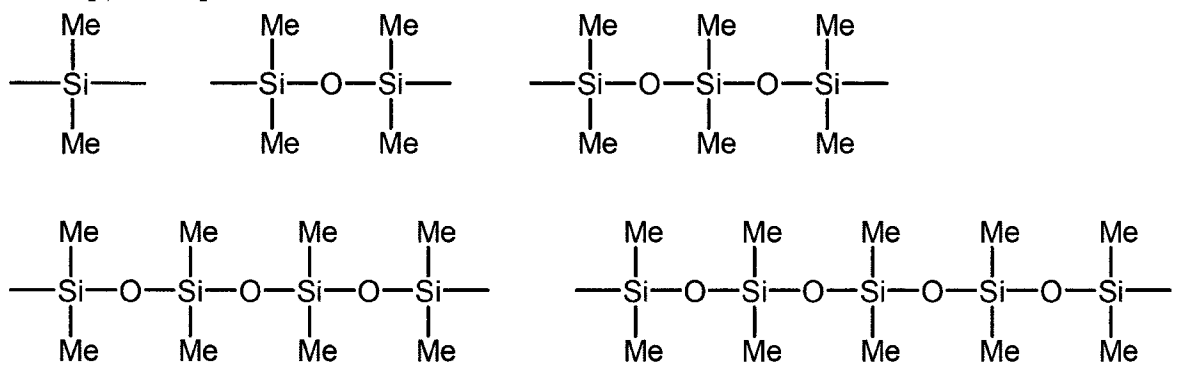
【化 4 0】

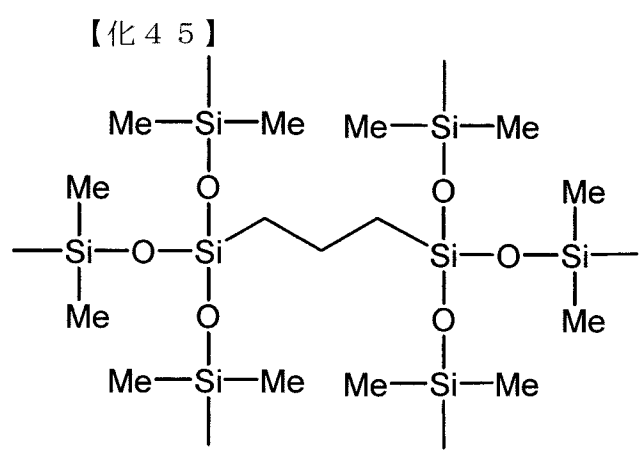
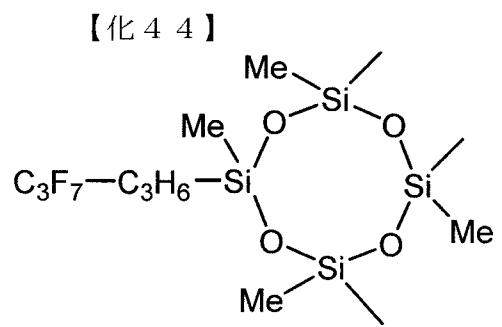
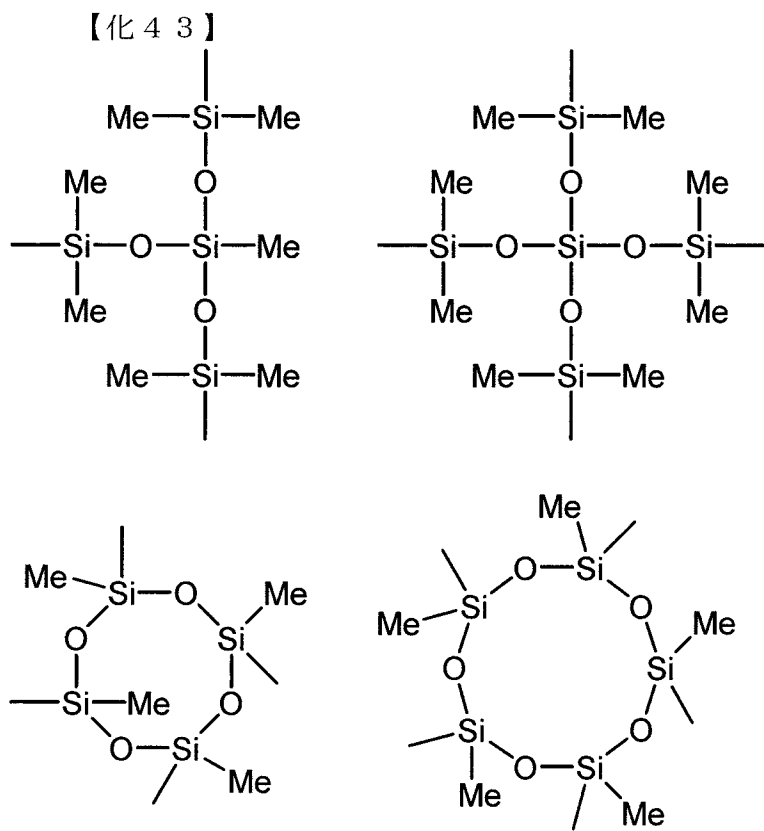


【化 4 1】



【化 4 2】

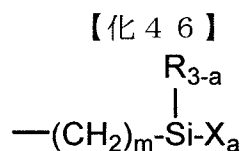




(式中，i為1～20的整數，c為1～50的整數，Me為甲

基)。

【0049】對於上述式(1)～(3)，W為於末端具有水解性基的1價有機基，較佳為下述式所示。



(式中，R為碳數1～4的烷基或苯基，X為水解性基，a為2或3，m為0～10的整數)。

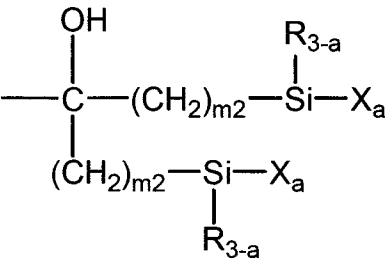
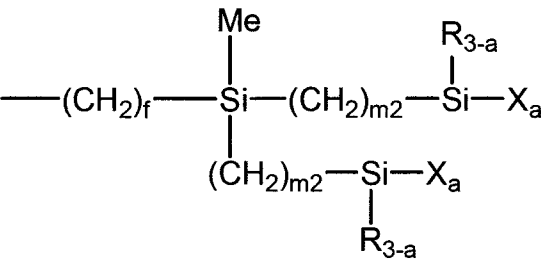
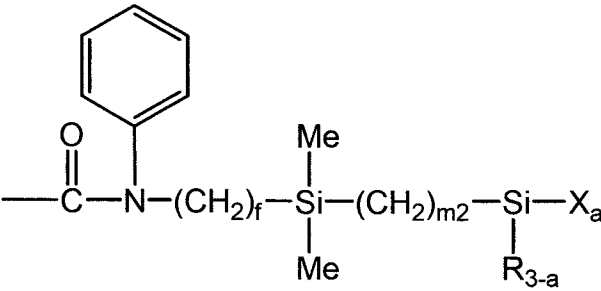
【0050】對於上述式，作為X的水解性基，可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之碳數1～12，特別可舉出碳數1～10的烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基等之碳數2～12，特別可舉出碳數2～10的烷氧基烷氧基、乙醯氧基等之碳數1～10的醯氧基、異丙烯氧基等之碳數2～10的烯基氧基、氟基、氯基、溴基、碘基等之鹵素基、胺基等。其中亦以甲氧基及乙氧基為佳。

又，R為碳數1～4的甲基、乙基等烷基，或苯基，其中以甲基為佳。

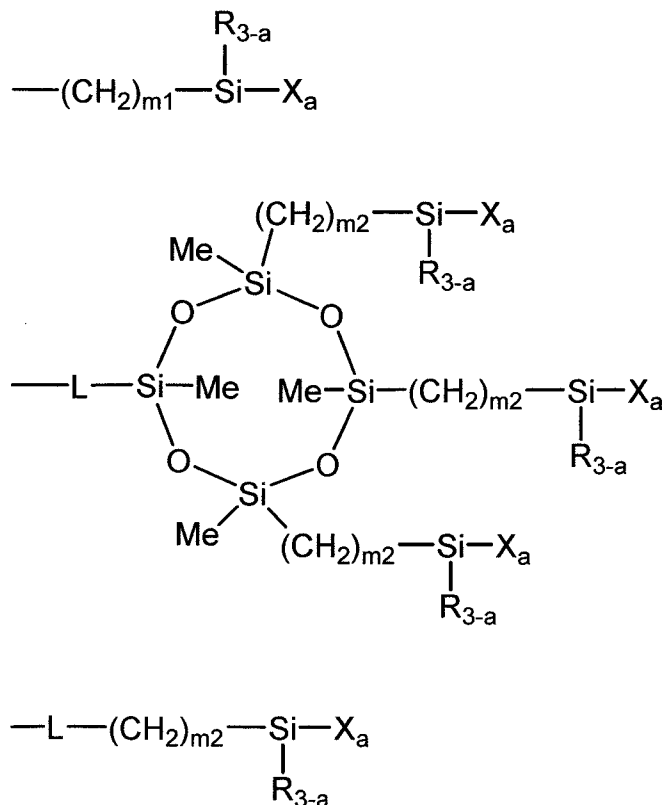
a為2或3，由反應性、對於底漆層(第2層)的密著性之觀點來看，以3為佳。m為0～10的整數，以2～8的整數為佳，較佳為2或3。

【0051】對於式(1)～(3)，作為-ZW_β所示結構，可舉出下述結構。

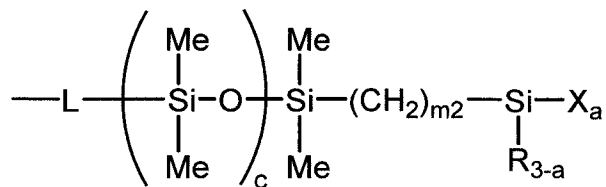
【化 4 7】



【化 4 8】



【化 4 9】



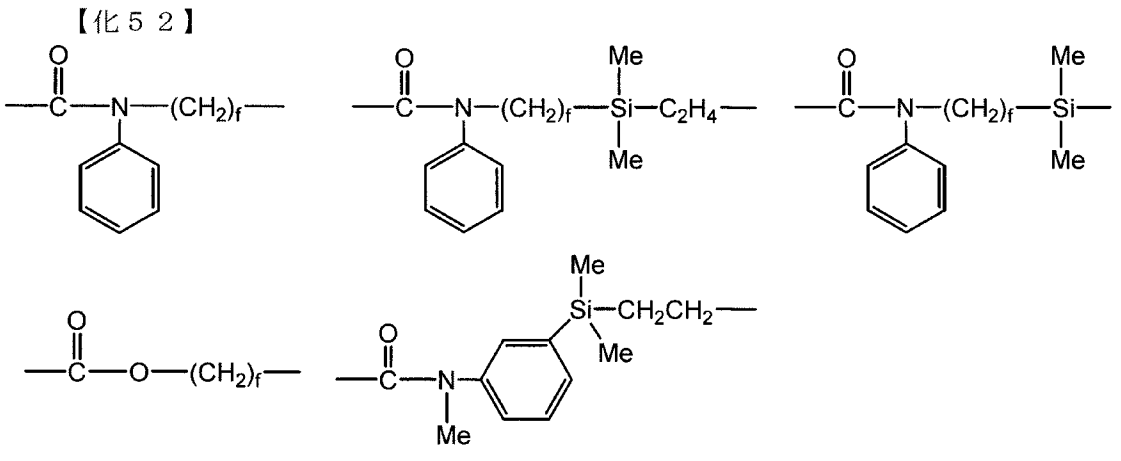
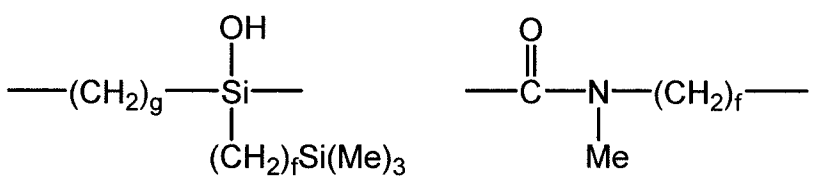
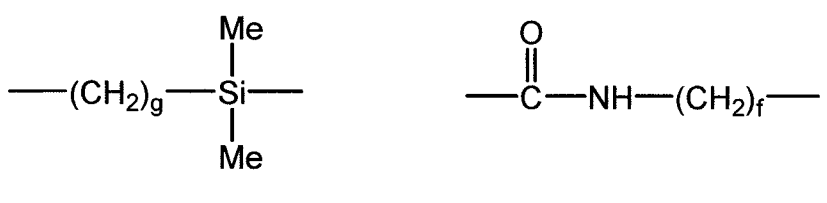
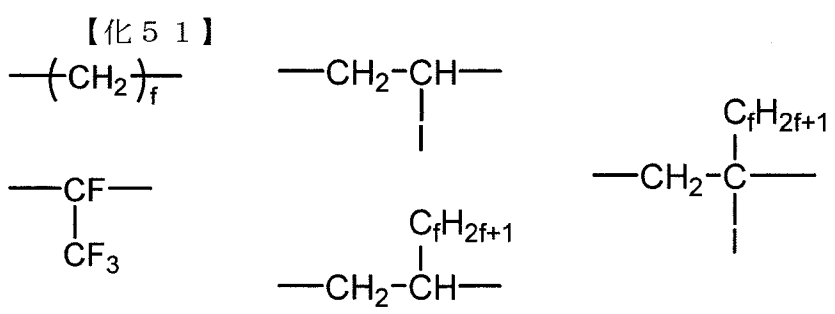
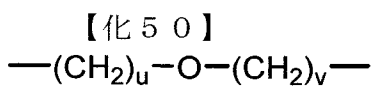
(式中，L、R、X、f、c及a如上述所示，m1為0～10的整數，較佳為2～8的整數，m2為1～10的整數，較佳為2～8的整數，Me為甲基)。

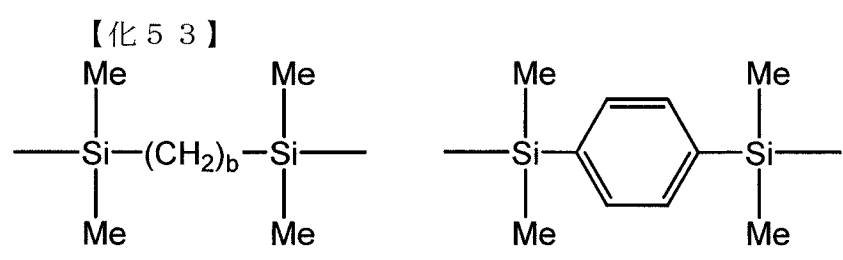
【0052】對於上述式(4)及(5)，Q為單鍵或2價有機基，R_f基與Y基之連結基。作為該Q之2價有機基，較佳為可含有選自由醯胺鍵、醚鍵、酯鍵或二甲基亞甲矽烷基等二有機亞甲矽烷基、-Si[OH][(CH₂)_fSi(CH₃)₃]- (f為2～4的整數)所示基所成群的1種或2種以上之非取代或取代的碳數2～12之2價機基，更佳為可含有前述結構之非取代或取

代的碳數 2 ~ 12 之 2 價烴基。

【0053】作為前述非取代或取代的碳數 2 ~ 12 之 2 價烴基，可例示出與在上述 L 所例示的非取代或取代的碳數 2 ~ 12 之 2 價烴基的相同者。

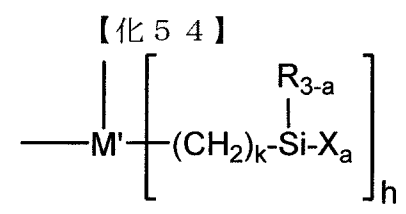
【0054】作為 Q 的 2 價有機基，例如可舉出下述結構所示基。





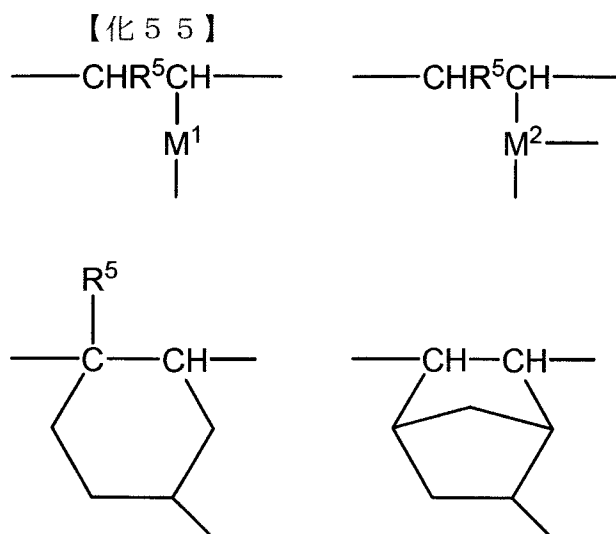
(式中，f為2～4的整數，b為2～6的整數，較佳為2～4的整數，u、v為1～4的整數，g為2～4的整數，Me為甲基)。

【0055】對於上述式(4)及(5)，Y各自獨立為具有水解性基的2價有機基，較佳為下述式所示結構者。



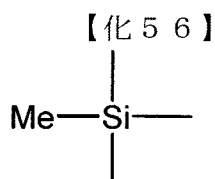
(式中，R、X及a如上述所示。k為0～10的整數，較佳為1～10的整數，更佳為2～8的整數。h為1～6的整數，較佳為1或2，M'為非取代或取代的3～8價，較佳為3價或4價的烴基，於該烴基中之碳原子的一部分或全部可取代為矽原子，又鍵結於該碳原子的氫原子的一部分或全部可由氟原子等鹵素原子所取代)。

【0056】作為M'，較佳為下述結構所示基。



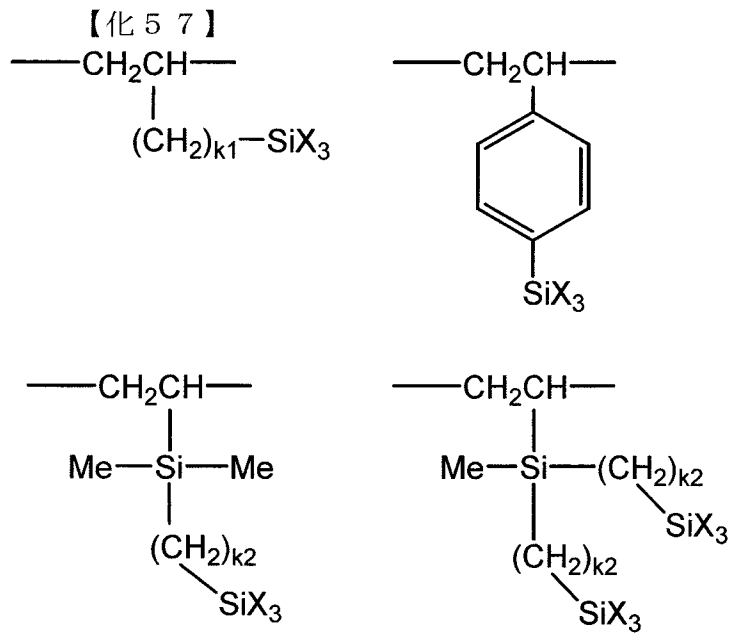
(對於上述， M^1 為單鍵、碳數1~6的非取代或者取代之2價烴基或二甲基亞甲矽烷基等之2有機亞甲矽烷基， M^2 為 $-\text{R}^1\text{C}=\text{}$ 所示3價之基或 $-\text{R}^3\text{Si}=\text{}$ 所示3價之基， R^1 、 R^3 與上述相同。 R^5 為氫原子或碳數1~6的甲基、乙基、丙基等的烷基等之1價烴基)。

【0057】作為 M^1 ，可例示出單鍵、伸苯基、二甲基亞甲矽烷基、四氟伸乙基等。又，作為 M^2 ，可舉出下述所示者。

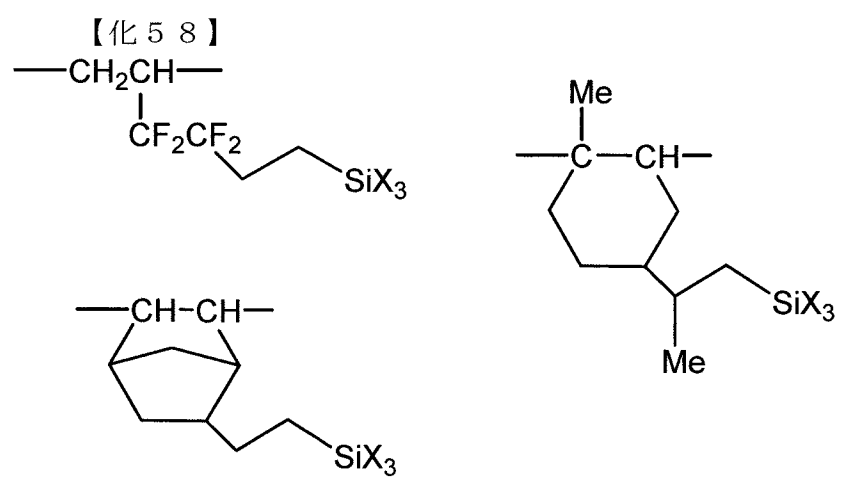


(式中，Me為甲基)。

【0058】作為如此Y，例如可舉出下述基。



【 0059】



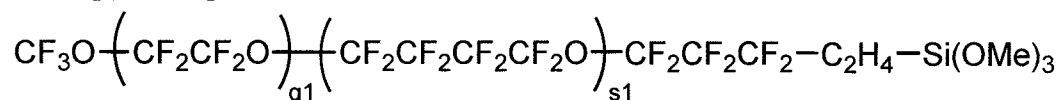
(式中，X與上述相同，k1為0～10的整數，較佳為0～8的整數，k2為2～10的整數，較佳為2～8的整數，Me為甲基)。

【 0060】對於上述式(4)及(5)，δ各自獨立為1～10的整數，較佳為1～4的整數。

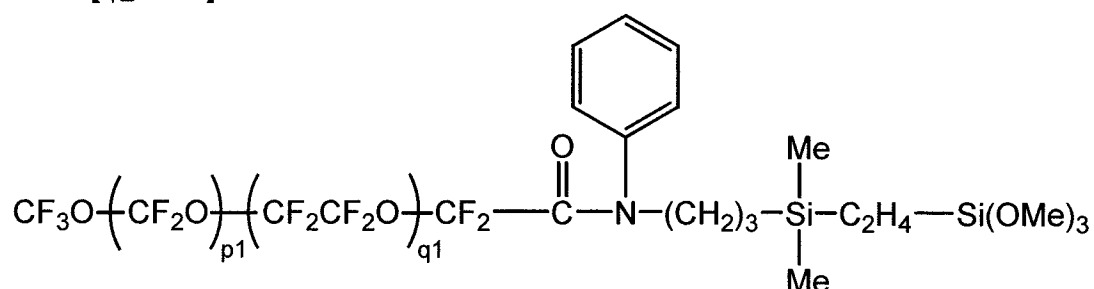
又，B各自獨立為、氫原子、碳數1～4的甲基、乙基、丙基及丁基等的烷基，或氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等的鹵素原子。

【0061】作為上述式(1)～(5)所示含有氟的水解性有機矽化合物(含氟水解性有機矽化合物)，例如可舉出下述結構。

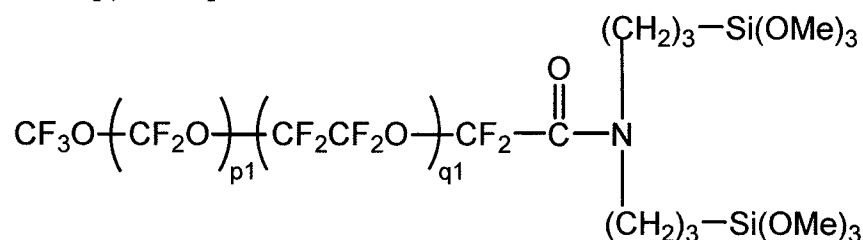
【化59】



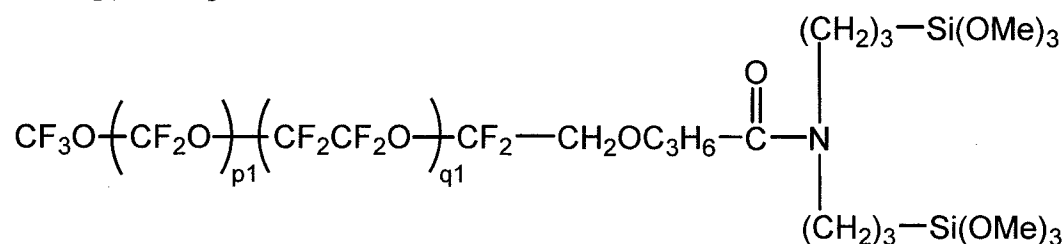
【化60】



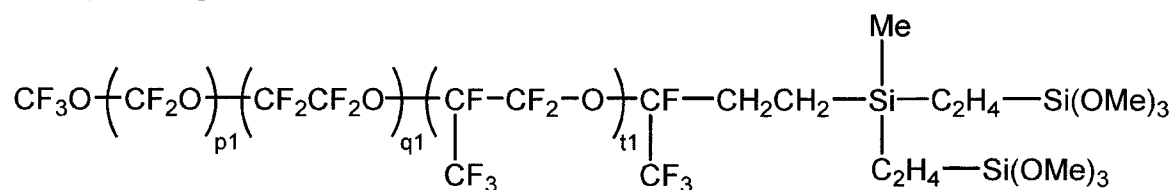
【化61】



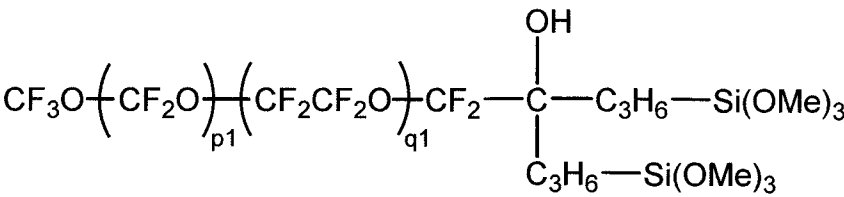
【化62】



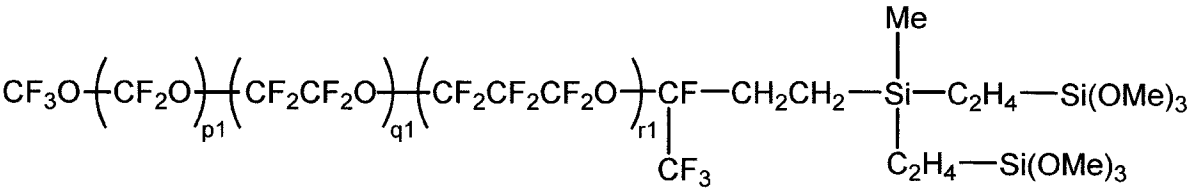
【化63】



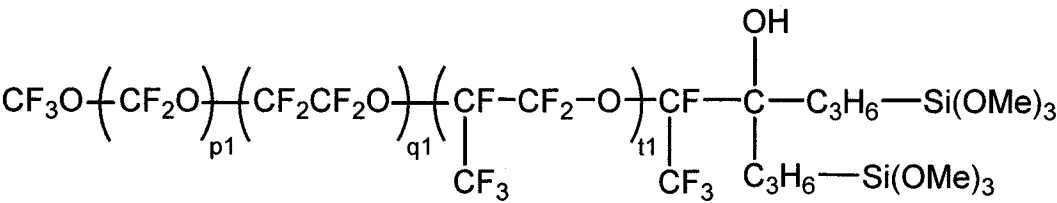
【化 6 4】



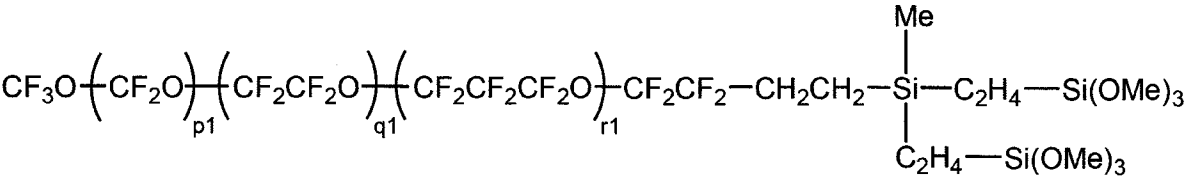
【化 6 5】



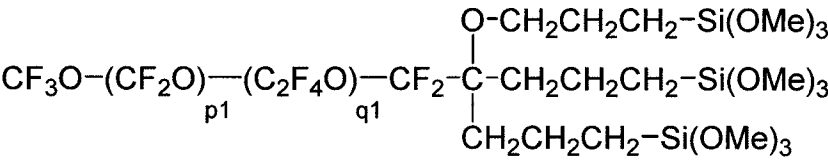
【化 6 6】



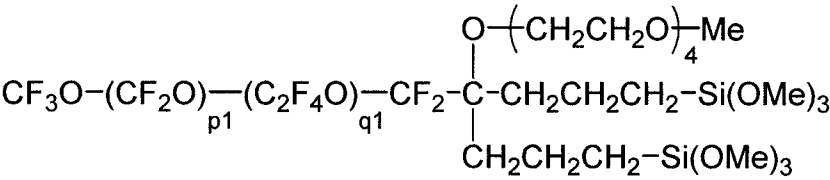
【化 6 7】



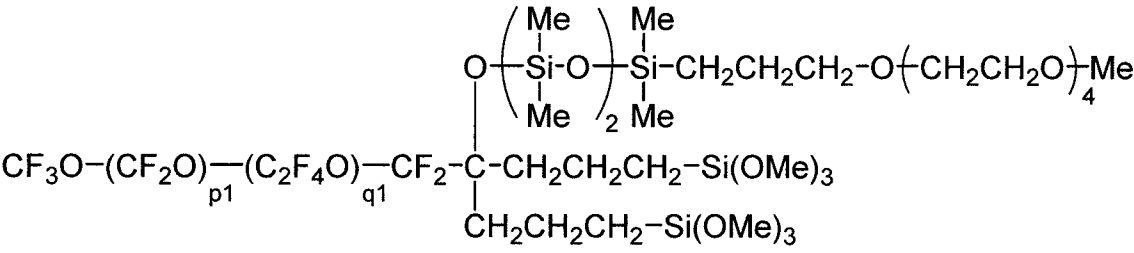
【化 6 8】



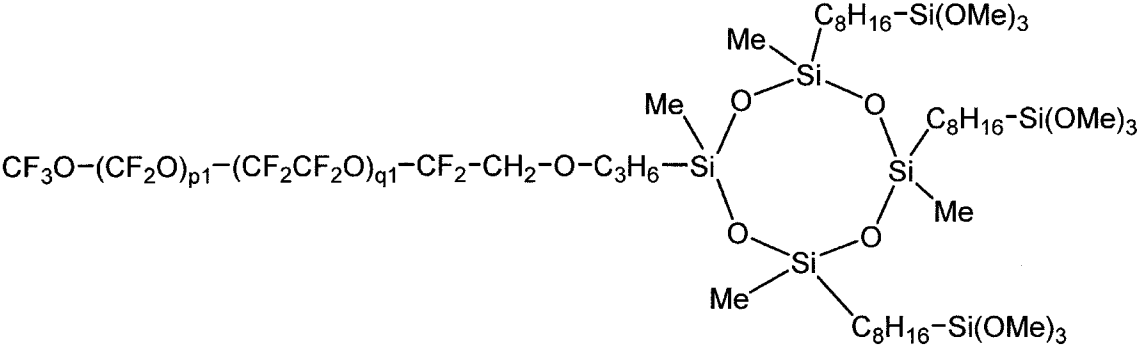
【化 6 9】



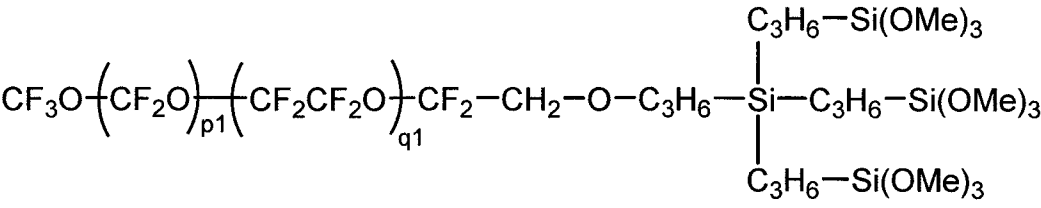
【化 7 0】



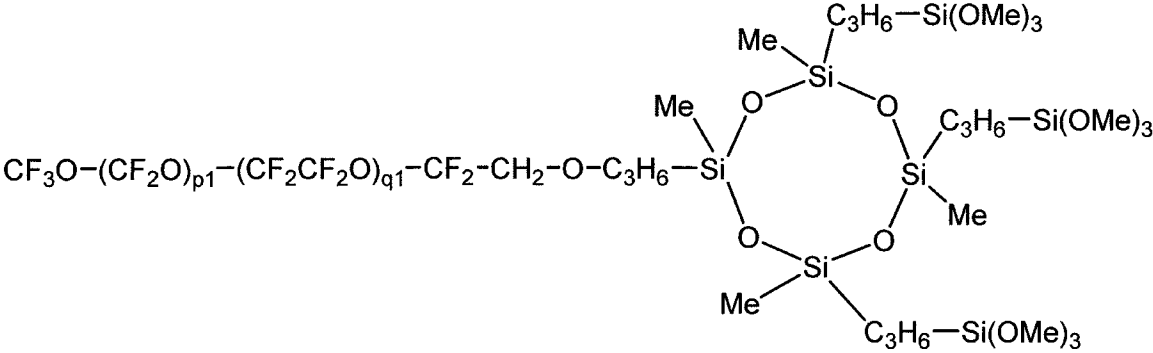
【化 7 1】



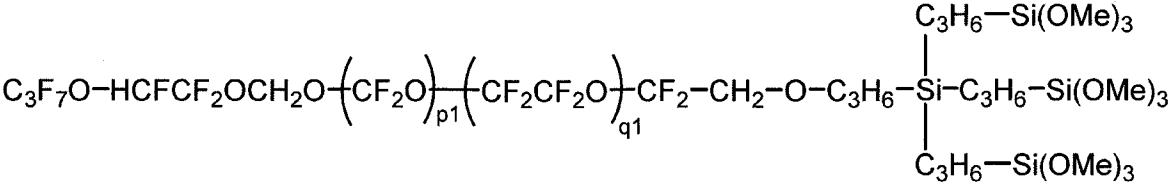
【化 7 2】



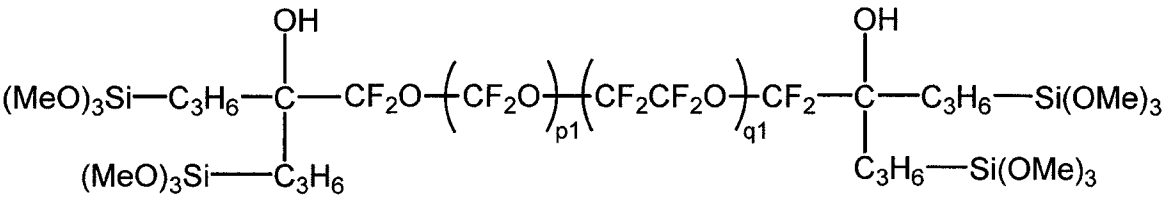
【化 7 3】



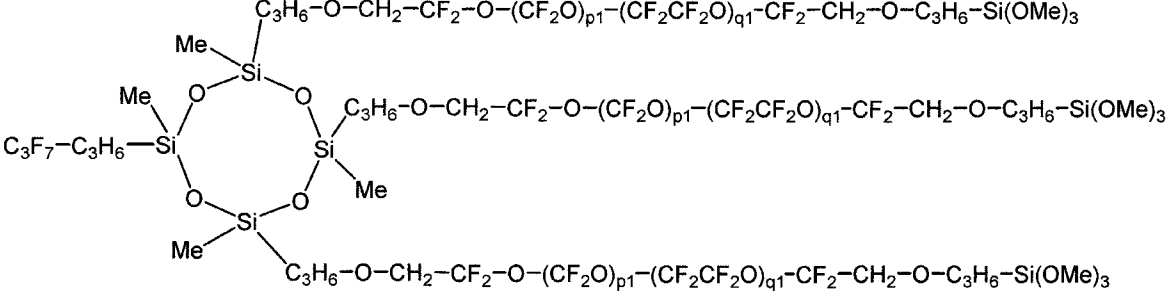
【化 7 4】



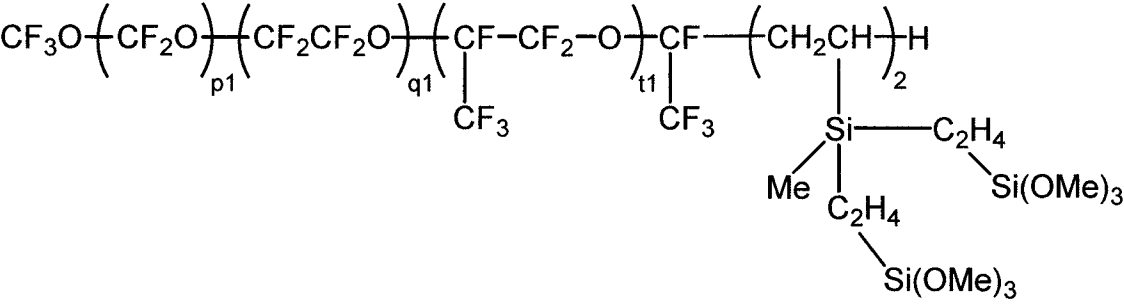
【化 7 5】



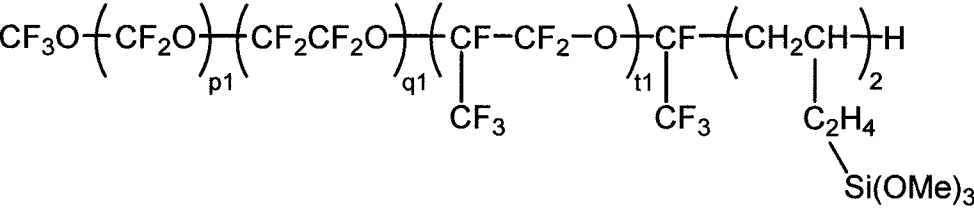
【化 7 6】



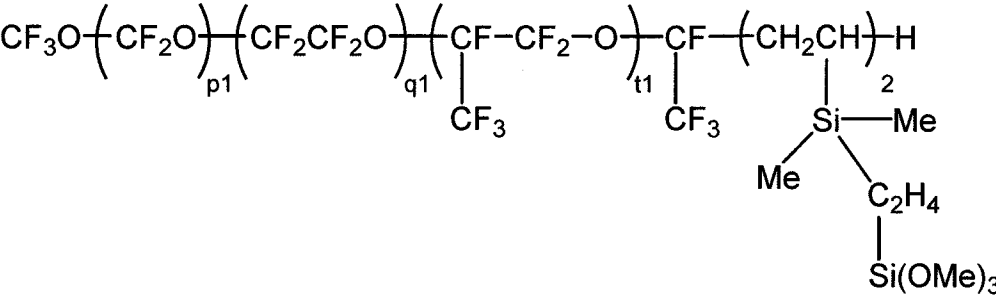
【化 7 7】



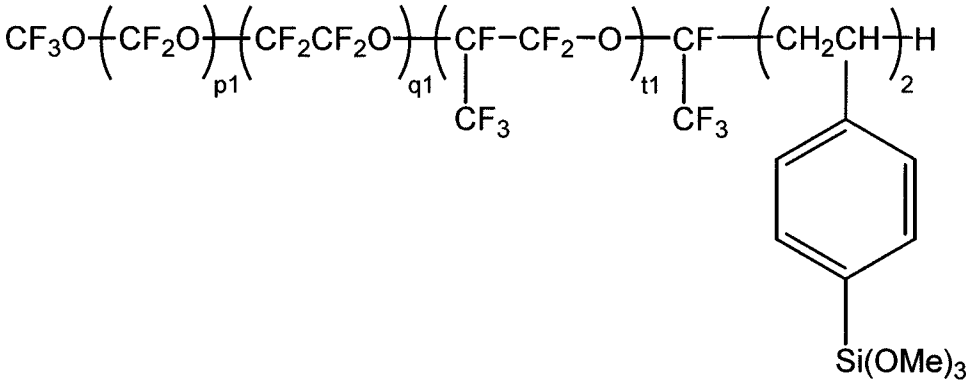
【化 7 8】



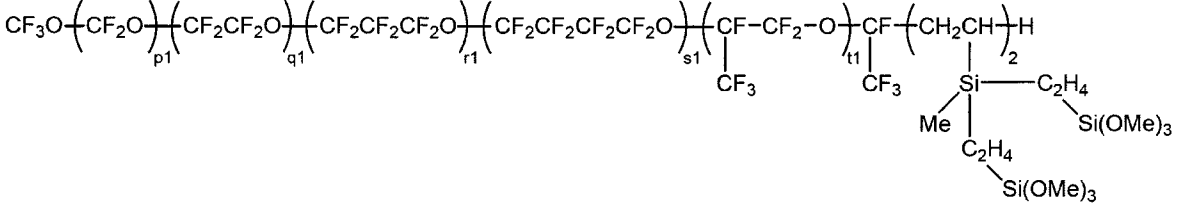
【化 7 9】



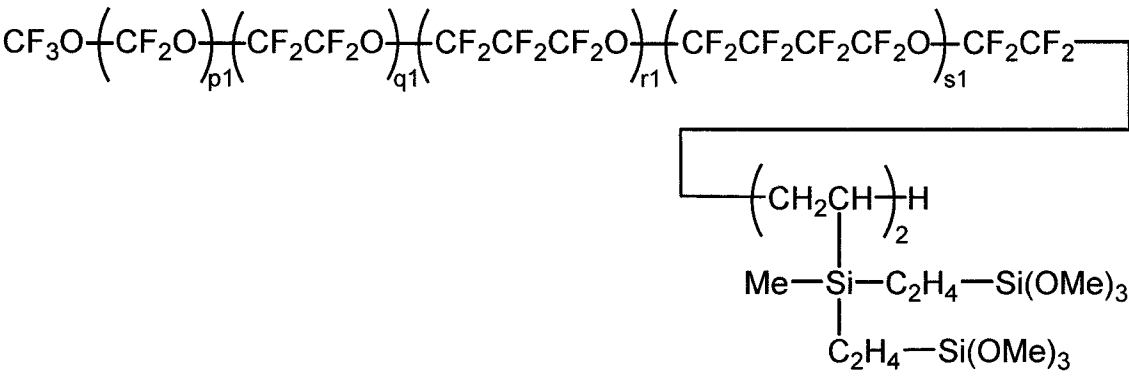
【化 8 0】



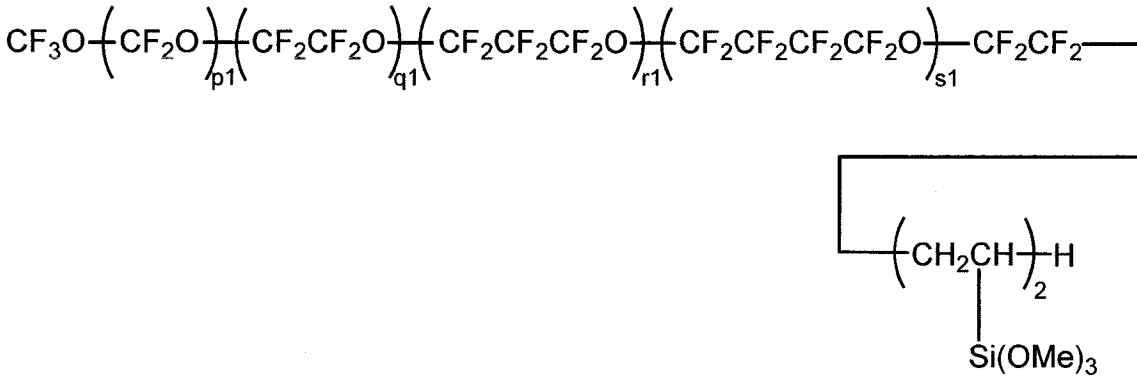
【化 8 1】



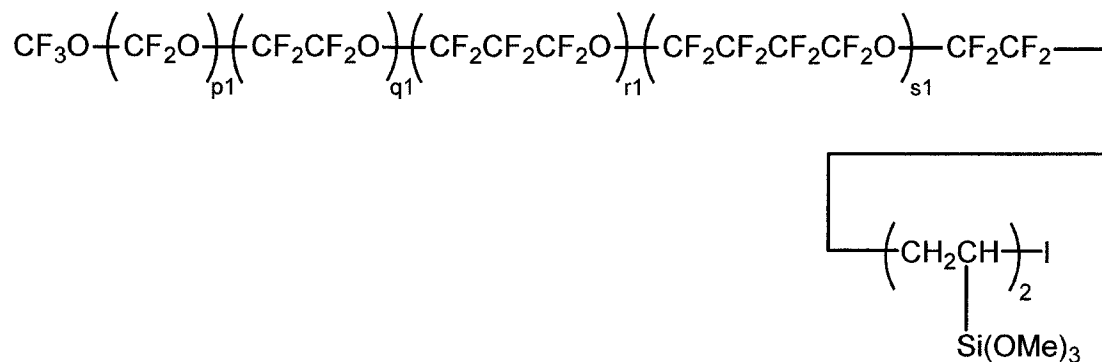
【化 8 2】



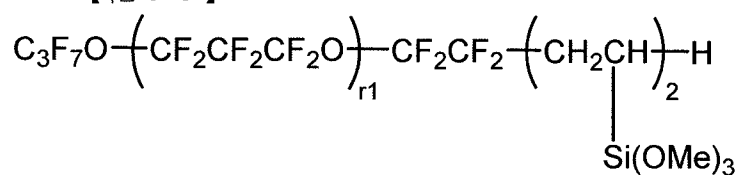
【化 8 3】



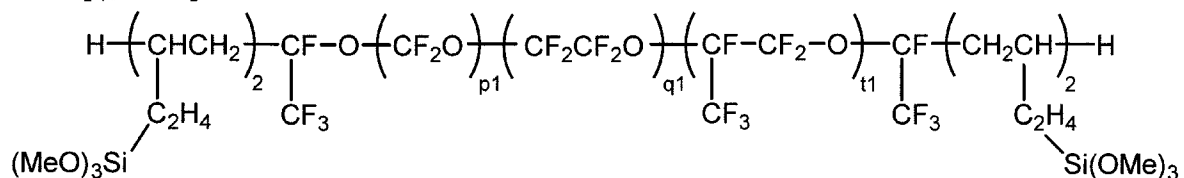
【化 8 4】



【化 8 5】



【化 8 6】



(式中，Me為甲基，p1、q1、r1、s1、t1各自獨立為1～200的整數，且p1、q1、r1、s1、t1之合計為3～500，於括弧內所示各重複單位可藉由無規方式進行鍵結)。

【0062】且，有關本發明的一般式(1)～(5)所示含有氟的水解性有機矽化合物(含氟水解性有機矽化合物)可含有上述水解性基(X)的一部分或全部被水解的化合物(X為OH基之化合物)，亦可含有此等OH基的一部分或全部經縮合的化合物。

【0063】上述水解性含氟化合物以預先藉由溶劑進行稀釋者為佳，作為如此溶劑，若為可均勻地溶解上述水解性含氟化合物者即可，並無特別限定。例如可舉出氟變性脂肪族烴系溶劑(全氟庚烷、全氟辛烷等)、氟變性芳香族

烴系溶劑(1,3-三氟甲基苯等)、氟變性不飽和烴系溶劑(六氟烯烴、六氟丙烯三聚物)、氟變性醚系溶劑(甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚、全氟(2-丁基四氫呋喃)等)、氟變性烷基胺系溶劑(全氟三丁基胺、全氟三戊基胺等)、烴系溶劑(石油醚(Petroleum benzine)、甲苯、二甲苯等)、酮系溶劑(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等)。此等中亦由溶解性及安定性等觀點來看，以經氟變性的溶劑為佳，特佳為氟變性醚系溶劑、氟變性芳香族烴系溶劑。

上述溶劑可單獨使用1種，亦可混合2種以上而使用。

溶劑為，於撥水撥油劑(含有水解性含氟化合物與溶劑之溶液)中之水解性含氟化合物的含有量為0.01～50質量%，以0.03～10質量%為佳，更佳為0.05～1質量%。

【0064】含有上述水解性含氟化合物的撥水撥油劑可藉由濕式塗層法(浸漬法、刷毛塗布、旋塗、噴霧、凹板塗布、模具塗布、棒塗布、狹縫塗布)、蒸鍍法等公知方法塗布於基材上。塗層條件等依據過去公知方法即可，由可將底漆層以濕式塗層法(濕式法)進行塗層而形成的觀點來看，含有水解性含氟化合物的撥水撥油劑亦以濕式塗層法(濕式法)進行塗層時更有效率。

水解性含氟化合物為可在室溫(25℃)下進行1～24小時的硬化，但欲要更短時間進行硬化，可在30～200℃進行1分鐘～1小時加熱。硬化在加濕下(50～90%RH)進行時因可促進水解故較佳。

【0065】且，於將含有水解性含氟化合物的撥水撥油

劑進行塗層前，可將基材上之底漆層表面施予電漿處理、UV處理、臭氧處理等洗淨或使表面活性化的處理。

【0066】本發明之撥水撥油構件的氟層(撥水撥油層)之膜厚為0.5～50nm，特佳為1～20nm。該膜厚過厚時，有使撥水撥油層之外表面的表面電阻值變高之情況產生，過薄時會有表面特性、耐磨耗性不充分的情況產生。

【0067】對於如此所得之本發明的撥水撥油構件，該撥水撥油層之外表面的表面電阻值與未有第2層之情況相比較，變得較低的 $10\Omega/\square$ 以上。若撥水撥油層之外表面的表面電阻值過高時，有機EL等的電子裝置會有引起錯誤操作的情況產生，又因塵埃等附著而降低表面的辨識性，損害到光學特性或質感。且表面容易弄髒。對於本發明，表面電阻值可使用販售的電阻率計，例如可使用Mitsubishi Chemical Analytech股份有限公司製之Higheste UX MCP-HT800而測定。

【0068】又，可使該撥水撥油層的外表面之表面電阻值設定在 $1.0\times 10^{11}\Omega/\square$ 以下，以 $1.0\times 10^7\sim 1.0\times 10^{11}\Omega/\square$ 為佳，較佳為 $1.0\times 10^8\sim 9.8\times 10^{10}\Omega/\square$ 。且，使上述撥水撥油層的外表面之表面電阻值設定在上述範圍時，將作為第2層的以於分子中具有複數個矽烷醇基之有機矽化合物作為主成分的底漆層之膜厚設定在10～500nm，且作為於該底漆層的外表面上所形成的第2層之將水解性含氟化合物的硬化物作為主成分的撥水撥油層之膜厚設定在0.5～50nm者為佳。

【0069】作為如此所得之本發明的撥水撥油構件，可舉出汽車導航系統、平板電腦PC、智慧型手機、折疊式智慧型手機、可彎曲的智慧型手機、可撓性裝置、數位照相機、數位攝影機、PDA、手提音頻播放器、汽車音響、遊戲機等外殼、相機鏡頭、防盜攝影、車用鏡片、眼鏡鏡片、太陽眼鏡、AR透鏡、VR透鏡等透鏡、內視鏡、手術刀機、血壓計、X線CT、MRI等醫療用器機、液晶顯示、有機EL顯示、可撓性裝置等觸控板表面、保護膜、反射防止膜、IR阻斷濾器、壓縮片、DVD、藍光光盤等光學物品、汽車、電車、航空機等窗玻璃、頭燈罩、頭燈鏡等、瓦、外壁用建材、系統廚房、浴缸、淋浴噴頭、水龍頭、微波食品、其他廚房建築材料、等候室、美術品、輸送用機器之本體、鏡子、毫米波傳感器等雷達罩(Radar cover)等。

[實施例]

【0070】以下表示實施例及比較例，具體說明本發明，但本發明並未限定於此等。且，Me表示甲基。

【0071】

[實施例1～13及比較例1～9]

如下述所示，製作出具有基材、功能膜層、底漆層及撥水撥油層之撥水撥油構件的試驗體。

【0072】

[基材]

透明硬質塗布處理過的PET薄膜(東山薄膜股份有限公司製硬質塗布薄膜FHC-53EEM2，厚度 $188\mu\text{m}$ ，寬度 50mm ，長度 100mm 之試驗片基板，鉛筆硬度：H(JIS K5400 500g))。

【0073】

[功能膜層(第1層)之形成]

依據下述所示方法將各功能膜層形成於上述基材上。

【0074】

[功能膜層1之形成]

將二氧化矽以濺射法於上述基材的外表面上形成厚度 100nm 之功能膜層1。

【0075】

[功能膜層2之形成]

於將全氫聚矽氮烷以二丁基醚稀釋至固體成分為2.0質量%的處理液，將上述基材進行浸漬塗層後，在 80°C /80% RH進行24小時硬化，於上述基材之外表面上形成厚度 96nm 之功能膜層2。浸漬塗層為，將基材浸漬於處理液中30秒後，以 $150\text{mm}/\text{min}$ 拉起。且，功能膜層2之原料的全氫聚矽氮烷會隨著硬化與環境中之濕氣(水分)反應，產生氮而藉由脫氫而形成 SiO_2 (二氧化矽)層者。

【0076】

[功能膜層3之形成]

將二氧化矽以濺射法於上述基材的外表面上形成厚度 10nm 之功能膜層3。

【 0077 】**[功能膜層4之形成]**

作為於上述基材的表面上所形成的反射防止層之最表層，將二氧化矽藉由濺射法進行層合而形成功能膜層4。且，該反射防止層為自基板側以Nb₂O₅(12nm)、SiO₂(34nm)、Nb₂O₅(116nm)、SiO₂(76nm)之順序的層合結構。

【 0078 】**[底漆層(第2層)之形成]**

藉由下述所示方法將底漆層分別形成於上述基材或功能膜層上。

【 0079 】**[底漆層1之形成]**

於使四乙氧基矽烷的水解・部分縮合物(重量平均分子量：25,000、矽烷醇基量：0.015mol/g)以丁醇稀釋至固體成分0.2質量%之處理液，將上述基材以棒塗布(第一理化股份有限公司製棒塗布No.2)進行塗層後，在80℃進行1分鐘乾燥，使丁醇蒸發後，於上述基材的外表面上形成10nm之底漆層1。

【 0080 】**[底漆層2之形成]**

於使四乙氧基矽烷的水解・部分縮合物(重量平均分子量：25,000、矽烷醇基量：0.015mol/g)以丁醇稀釋至固體成分0.78質量%之處理液，將上述基材進行浸漬塗層後，(將基材以處理液浸漬60秒後，以150mm/min拉起)後，在

室溫(25℃)進行60分鐘乾燥使丁醇蒸發，於上述基材之外表面上形成30nm之底漆層2。

【0081】

[底漆層3之形成]

於使四乙氧基矽烷的水解·部分縮合物(重量平均分子量：25,000、矽烷醇基量：0.015mol/g)以丁醇進行稀釋至固體成分2.0質量%之處理液，將上述基材進行浸漬塗層後，(將基材以處理液浸漬60秒後，以150mm/min拉起)後，在室溫(25℃)進行60分鐘乾燥使丁醇蒸發，於上述基材之外表面上形成91nm之底漆層3。

【0082】

[底漆層4之形成]

於使四乙氧基矽烷的水解·部分縮合物(重量平均分子量：25,000、矽烷醇基量：0.015mol/g)以丁醇進行稀釋至固體成分4.0質量%之處理液，將上述基材進行浸漬塗層後，(將基材以處理液浸漬60秒後，以150mm/min拉起)後，在室溫(25℃)進行60分鐘乾燥使丁醇蒸發，於上述基材之外表面上形成210nm之底漆層4。

【0083】

[底漆層5之形成]

於使四乙氧基矽烷的水解·部分縮合物(重量平均分子量：25,000、矽烷醇基量：0.015mol/g)以丁醇進行稀釋固體成分0.1質量%之處理液，將上述基材以棒塗布(第一理化股份有限公司製棒塗布No.2)進行塗層後，在80℃進行1

分鐘乾燥而使丁醇蒸發，於上述基材之外表面上形成 5nm 之底漆層 5。

【0084】

[撥水撥油層(第3層)之形成]

且依據下述方法，形成上述基材、於表1所示上述功能膜層1~4，或者於表1所示上述底漆層1~5的基材之底漆層的外表面上，形成·層合撥水撥油層。

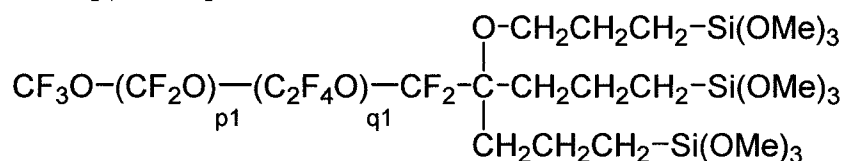
【0085】

[撥水撥油層1之形成]

將如下述所示的化合物1使用氟變性醚系溶劑(Novec7200(3M股份有限公司製，乙基全氟丁基醚))進行稀釋至固體成分為0.1質量%而調製出處理液後，以噴霧塗層裝置(T&K Co.,Ltd.製NST-51)於上述基材之底漆層上將該處理液進行噴霧塗層。此後，在80℃進行30分鐘加熱而使氟變性醚系溶劑蒸發，同時使該處理液中的固體成分進行硬化而形成硬化被膜(撥水撥油層)，製作出試驗體。由藉由螢光X線裝置(Rigaku股份有限公司製ZSXmini2)之F檢測量而算出的撥水撥油層1之平均膜厚約10nm。

[化合物1]

【化87】



($p1+q1=48$ 、 $p1:q1=24:24$)

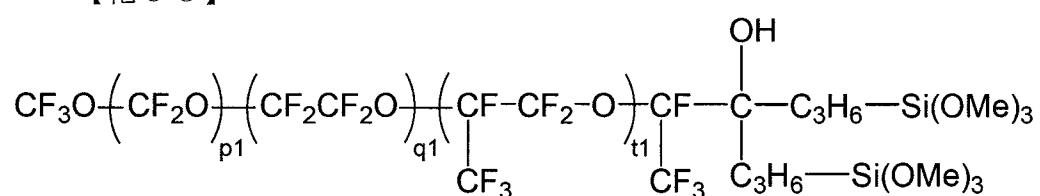
【 0086】

[撥水撥油層2之形成]

將如下述所示的化合物2以氟變性醚系溶劑(Novec7200(3M股份有限公司製))進行稀釋至固體成分為20質量%而調製處理液後，以真空蒸鍍裝置(ULVAC Organization Co., Ltd.製VTR-250)於上述基材的底漆層上使該處理液進行真空蒸鍍塗層。其後，在25℃靜置60分鐘而將真空蒸鍍塗層的固體成分進行硬化而形成硬化被膜(撥水撥油層)，製作出試驗體。藉由螢光X線裝置(Rigaku股份有限公司製ZSXmini2)自F檢測量所算出的撥水撥油層2之平均膜厚為約11nm。

[化合物2]

【化88】



($p1+q1+t1=35$ 、 $p1 : q1 : t1=17 : 16 : 2$)

【 0087】

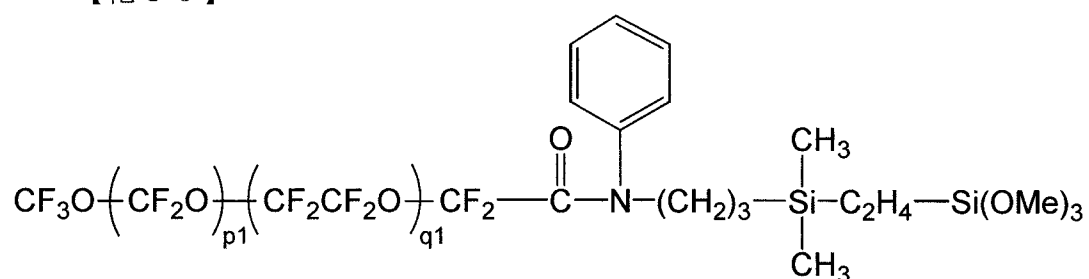
[撥水撥油層3之形成]

將如下述所示的化合物3以氟變性醚系溶劑(Novec7200(3M股份有限公司製))進行稀釋至固體成分為0.2質量%而調製處理液後，以棒塗布(第一理化股份有限公司製棒塗布No.2)於上述基材的底漆層上使該處理液進行塗層後，

在 25℃ 靜置 60 分鐘，使氟變性醚系溶劑蒸發，同時使該處理液中之固體成分進行硬化而形成硬化被膜(撥水撥油層)，製作試驗體。自藉由螢光 X 線裝置(Rigaku 股份有限公司製 ZSXmini2)之 F 檢測量所算出的撥水撥油層 3 之平均膜厚約 15nm。

[化合物 3]

【化 89】



(p1+q1=60、p1 : q1=29 : 31)

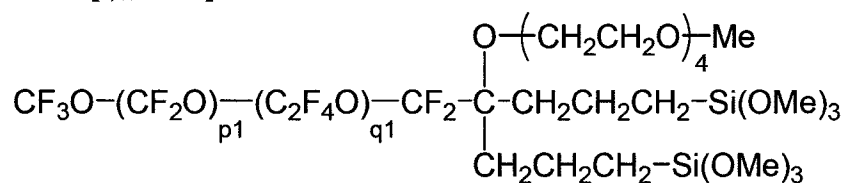
【0088】

[撥水撥油層 4 之形成]

將如下述所示化合物 4 以氟變性醚系溶劑(Novec7200 (3M 股份有限公司製))進行稀釋至固體成分 0.1 質量%而調製出處理液後，以噴霧塗層裝置(T&K Co.,Ltd.製 NST-51)於上述基材的底漆層上使該處理液進行噴霧塗層。其後，在 80℃ 進行 30 分鐘加熱而使氟變性醚系溶劑蒸發，同時使該處理液中的固體成分進行硬化而形成硬化被膜(撥水撥油層)，製作出試驗體。自藉由螢光 X 線裝置(Rigaku 股份有限公司製 ZSXmini2)之 F 檢測量所算出的撥水撥油層 4 之平均膜厚約 13nm。

[化合物 4]

【化 9 0】



(p1+q1=42、p1 : q1=20 : 22)

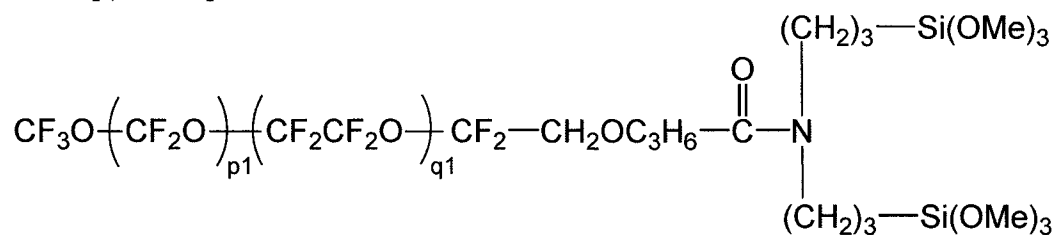
【 0089】

[撥水撥油層 5 之形成]

將於下述所示的化合物 5 以氟變性醚系溶劑 (Novec7200 (3M 股份有限公司製)) 進行稀釋至固體成分為 0.1 質量 % 而調製處理液後，以噴霧塗層裝置 (T&K Co., Ltd. 製 NST-51) 於上述基材的底漆層上將該處理液進行噴霧塗層。其後，在 80℃ 進行 30 分鐘加熱而使氟變性醚系溶劑蒸發，同時使該處理液中的固體成分進行硬化而形成硬化被膜 (撥水撥油層)，製作試驗體。自藉由螢光 X 線裝置 (Rigaku 股份有限公司製 ZSXmini2) 之 F 檢測量所算出之撥水撥油層 5 的平均膜厚約 13nm。

[化合物 5]

【化 9 1】



($p1+q1=50$ 、 $p1 : q1=26 : 24$)

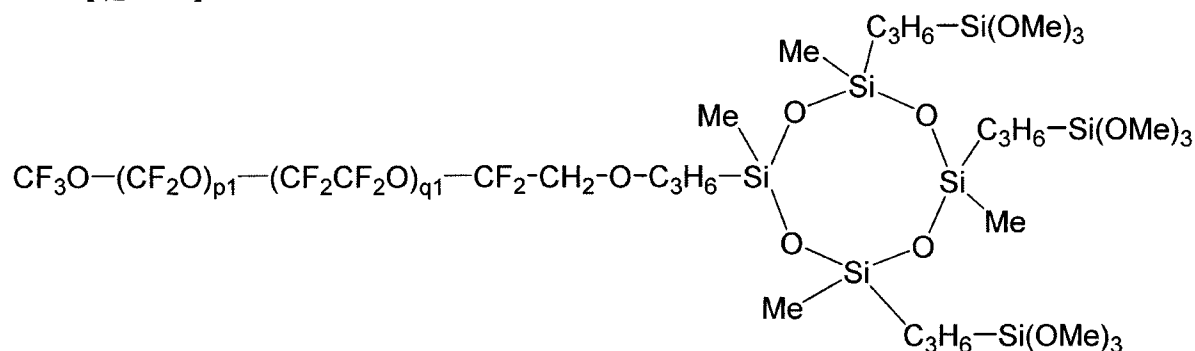
【0090】

[撥水撥油層6之形成]

將於下述所示的化合物6以氟變性醚系溶劑(Novec7200(3M股份有限公司製))進行稀釋至固體成分為0.1質量%而調製處理液後，以噴霧塗層裝置(T&K Co.,Ltd.製NST-51)於上述基材之底漆層上使該處理液進行噴霧塗層。其後，在80℃進行30分鐘加熱而使氟變性醚系溶劑蒸發，同時使該處理液中之固體成分進行硬化而形成硬化被膜(撥水撥油層)，製作試驗體。自藉由螢光X線裝置(Rigaku股份有限公司製ZSXmini2)之F檢測量所算出的撥水撥油層6之平均膜厚約12nm。

[化合物6]

【化92】



($p1+q1=38$ 、 $p1 : q1=19 : 19$)

【0091】對於具有於下述表1所示的功能膜層、底漆層或者撥水撥油層之撥水撥油構件的試驗體，進行下述測定。結果合併記載於表1。

【 0092】**[帶電防止性]**

作為帶電防止性之評估，將表面電阻值使用 **Mitsubishi Chemical Analytech** 股份有限公司製之電阻率計 (**Highester UX MCP-HT800**) 以下述條件進行測定。

輸入電壓：1,000V

【 0093】**[撥水撥油性]**

使用接觸角計 (**DropMaster**，協和界面科學股份有限公司製)，測定出試驗體之硬化被膜(撥水撥油層)對於水之接觸角及對於油酸之接觸角。

【 0094】**[耐橡皮擦磨耗性]**

對於上述所製作的試驗體之硬化被膜(撥水撥油層)，使用摩擦測試儀(新東科學股份有限公司製)，以下述條件往返磨耗100次後對於水之接觸角(撥水性)以與如上述同樣地測定，將水接觸角保持100度之磨耗次數作為橡皮擦磨耗耐久次數。試驗環境條件為25℃，濕度50%。

橡皮擦：**Minoan**股份有限公司製

接觸面積：6mmφ

移動距離(片道)：30mm

移動速度：3,600mm/分

負載：500g/6mmφ

【 0095】

表 1

	功能膜層 No. [第1層]	基底漆層 No. [第2層]	基底漆層 之厚度 (nm)	撥水 撥油層 No. [第3層]	撥水 撥油層 之厚度 (nm)	撥水撥油性(度)		帶電防止性 (Ω/□)	橡皮擦磨耗 耐久次數
						水 接觸角	油酸 接觸角		
實施例 1	1	1	10	1	10	113	73	1. 0× 10 ¹¹	500
實施例 2	1	2	30	1	10	114	74	3. 8× 10 ¹⁰	11, 000
實施例 3	1	3	91	1	10	113	72	2. 5× 10 ⁸	20, 000 以上
實施例 4	1	4	210	1	10	114	75	2. 1× 10 ⁸	20, 000 以上
實施例 5	1	2	30	2	11	112	73	4. 5× 10 ¹⁰	800
實施例 6	2	2	30	1	10	113	73	7. 7× 10 ⁹	700
實施例 7	1	3	91	3	15	114	74	2. 9× 10 ⁸	1, 800
實施例 8	1	2	30	4	13	115	75	8. 5× 10 ⁹	3, 000
實施例 9	1	2	30	5	13	117	76	3. 1× 10 ¹⁰	2, 500
實施例 10	1	2	30	6	12	115	75	3. 2× 10 ¹⁰	1, 000
實施例 11	1	3	91	6	12	114	73	4. 5× 10 ⁸	1, 500
實施例 12	3	2	30	1	10	115	74	7. 8× 10 ¹⁰	1, 000
實施例 13	4	2	10	1	12	115	73	1. 0× 10 ¹¹	5, 000
比較例 1	無	無	—	1	10	98	62	* 1)	0
比較例 2	1	無	—	1	10	115	75	3. 8× 10 ¹³	200
比較例 3	2	無	—	1	10	114	72	1. 5× 10 ¹³	100
比較例 4	1	無	—	2	11	115	74	5. 5× 10 ¹³	200
比較例 5	1	無	—	3	15	113	74	6. 2× 10 ¹³	100
比較例 6	1	無	—	4	13	114	75	4. 3× 10 ¹³	100
比較例 7	1	無	—	5	13	113	73	8. 8× 10 ¹³	100
比較例 8	1	無	—	6	12	114	74	7. 2× 10 ¹³	300
比較例 9	1	5	5	1	10	114	74	* 1)	200

* 1) 表面電阻值過高而無法測定。

【0096】如表 1 之結果可得知，實施例 1～13 的撥水撥油性優良，耐橡皮擦磨耗性優良。另一方面，比較例 1～9 的耐橡皮擦磨耗性未達 500 次，且耐磨耗性不充分。在比較例 1 中，因於硬質塗布層上直接塗布撥水撥油劑，故初期之撥水撥油性變差。在比較例 2，因未設定底漆層，故耐磨耗性不充分。在比較例 3 中，於功能膜層設定聚矽氮烷層，但未設定底漆層，故耐磨耗性變得不充分。比較例 4～8 無設定底漆層，雖變更撥水撥油劑之種類，但耐磨耗

性未充分。在比較例9中，因底漆層之膜厚過薄，耐磨耗性不充分。

又，實施例1～13因底漆層設定在10nm以上，將撥水撥油層的外表面之表面電阻值可設定在 $1.0 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種撥水撥油構件，其係於基材的至少單方表面上，具有作為第 1 層而具有將膜厚 10~500nm 由二氧化矽所成之單層或具有至少膜厚 10~500nm 由二氧化矽所成之最表層的層合構造之功能膜層，於該功能膜層的外表面上具有作為第 2 層之底漆層，且於該底漆層的外表面上具有作為第 3 層的撥水撥油層而成的撥水撥油構件，其中該底漆層係四烷氧基矽烷之水解·部分縮合物，且由將於分子中的矽烷醇基量為 0.002~0.042mol/g 之分子中具有複數個矽烷醇基之有機聚矽氧烷化合物所成的膜厚 10~500nm 之層所構成，且該撥水撥油層係由將水解性含氟化合物之硬化物所成的膜厚 0.5~50nm 之層所構成者。

【請求項 2】如請求項 1 之撥水撥油構件，其中功能膜層為二氧化矽單層、最表層具有二氧化矽層之 2 層結構或 3 層以上的層合結構所構成之硬質塗布層、最表層具有二氧化矽層之 2 層結構或 3 層以上的層合結構所構成之反射防止層以及最表層具有二氧化矽層之 2 層結構或 3 層以上的層合結構所構成之 IR 阻斷濾器層的任一者。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之撥水撥油構件，其中於分子中具有複數個矽烷醇基之有機聚矽氧烷化合物的重量平均分子量為 300~100,000。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之撥水撥油構件，其中水解性含氟化合物為，於至少 1 個分子鏈末端具有至少 1 個水解性矽基，該水解性矽基為具有碳數 1~12 的烷氧基、碳

數 2～12 的烷氧基烷氧基、碳數 1～10 的鹼氧基、碳數 2～10 的烯基氧基、具有鹵素基或者胺基之矽基，或矽氮烷基。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之撥水撥油構件，其中水解性含氟化合物為，於分子中具有 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ (式中， $p、q、r、s、t$ 各自獨立為 0～200 的整數，且 $p+q+r+s+t=3\sim 500$ ，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結， d 獨立為 0～8 的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀) 所示之 2 價的直鏈狀全氟氧伸烷基 (Oxyalkylene) 聚合物殘基，且於至少 1 個分子鏈末端具有至少 1 個水解性矽基之含有氟氧基伸烷基的有機矽化合物。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之撥水撥油構件，其中水解性含氟化合物為選自下述一般式 (1)～(5) 所示含有氟的水解性有機矽化合物的至少 1 種；

$$\begin{aligned} (A-Rf)_\alpha-ZW_\beta & \quad (1) \\ Rf-(ZW_\beta)_2 & \quad (2) \\ Z'-(Rf-ZW_\beta)_\gamma & \quad (3) \end{aligned}$$

[式中， Rf 為 $-(CF_2)_d-O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF(CF_3)CF_2O)_t-(CF_2)_d-$ 所示之 2 價的直鏈狀全氟氧伸烷基聚合物殘基， $p、q、r、s、t$ 各自獨立為 0～200 的整數，且 $p+q+r+s+t=3\sim 500$ ，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結， d 獨立為 0～8 的整數，該單位可為直鏈狀，亦可為支鏈狀； A 為氟原子、氫原

子，或末端為 -CF₃基、-CF₂H基或者 -CH₂F基的 1 價之含有
氟的基，Z、Z'獨立為單鍵，或可含有氮原子、氧原子、
矽原子、磷原子或者硫原子，亦可被氟取代的 2~8 價有機
基，W 為於末端具有水解性基的 1 價有機基；α、β 各自獨
立為 1~7 的整數，且 α+β=2~8 的整數；γ 為 2~8 的整數]

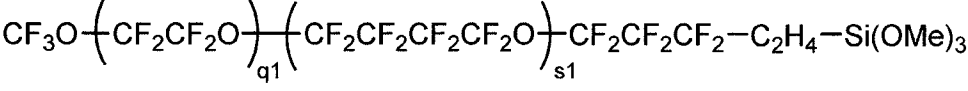
$$A-Rf-Q-(Y)_{\delta}-B \tag{4}$$

$$Rf-(Q-(Y)_{\delta}-B)_2 \tag{5}$$

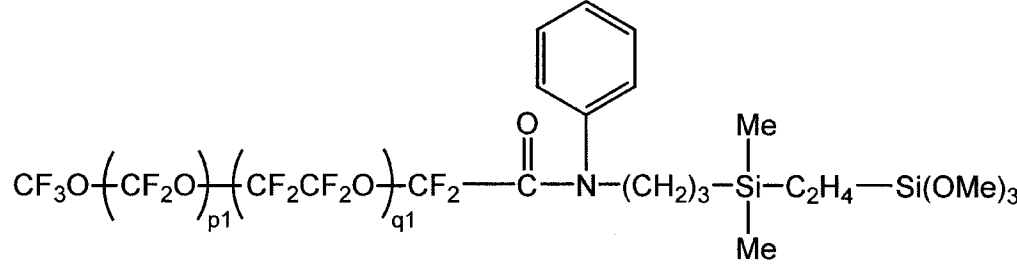
(式中，Rf、A 與前述相同，Q 為單鍵或 2 價有機基，δ
各自獨立為 1~10 的整數，Y 為具有水解性基的 2 價有機
基，B 為氫原子、碳數 1~4 的烷基或鹵素原子)。

【請求項 7】如請求項 6 之撥水撥油構件，其中含有氟
的水解性有機矽化合物為選自下述所示者；

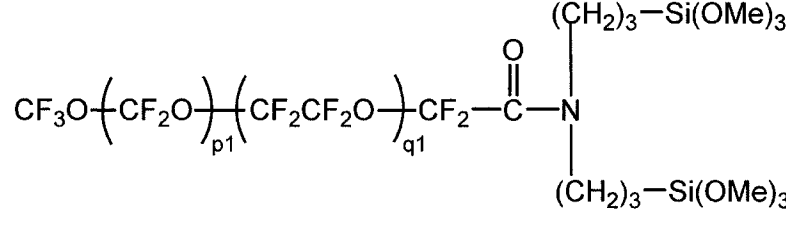
【化 1】



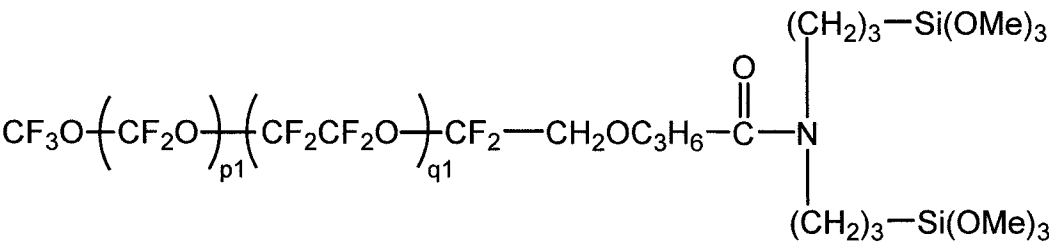
【化 2】



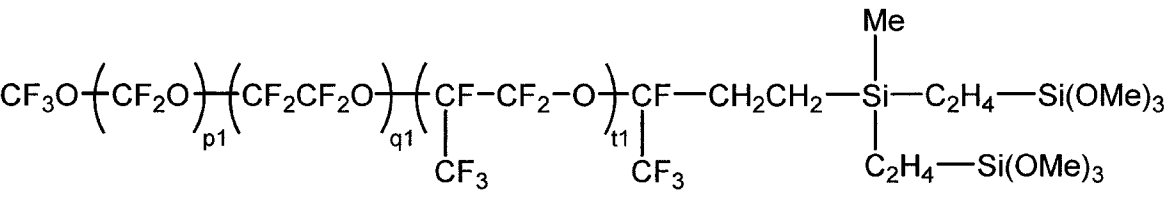
【化 3】



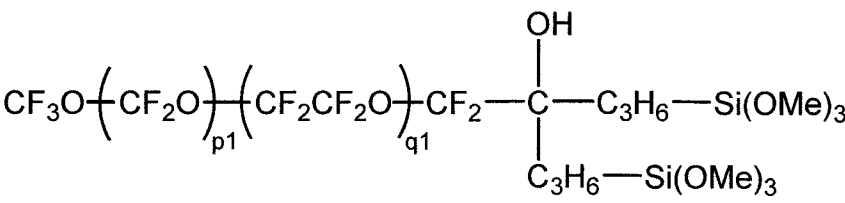
【化 4】



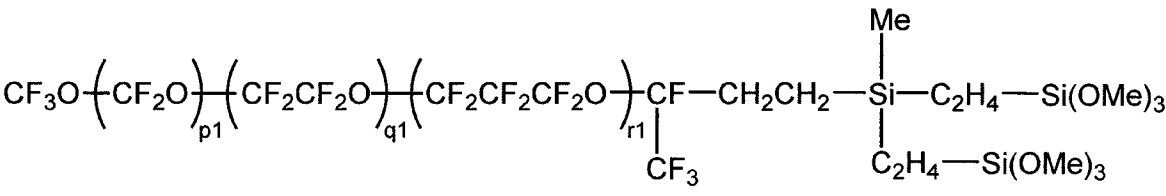
【化 5】



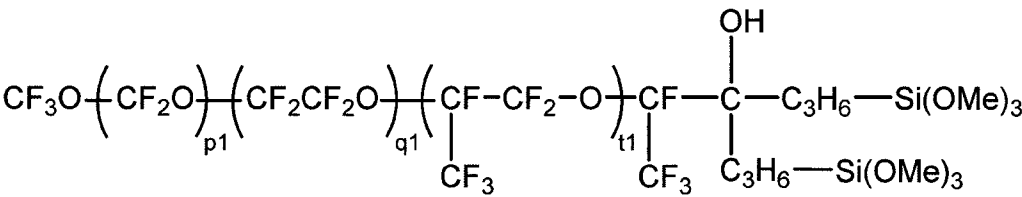
【化 6】



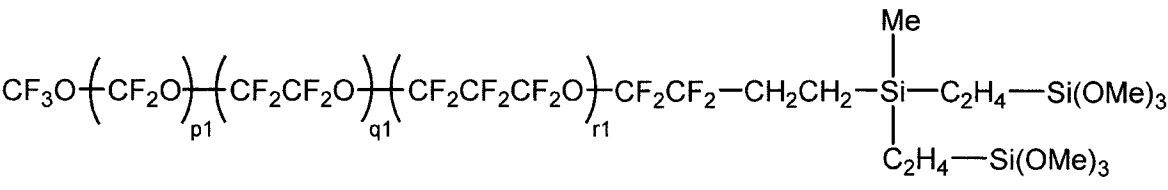
【化 7】



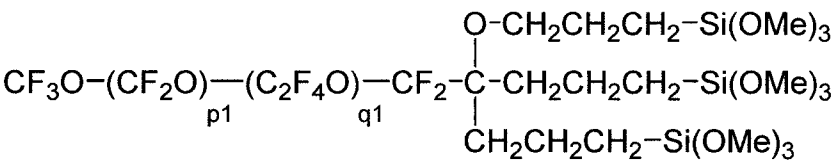
【化 8】



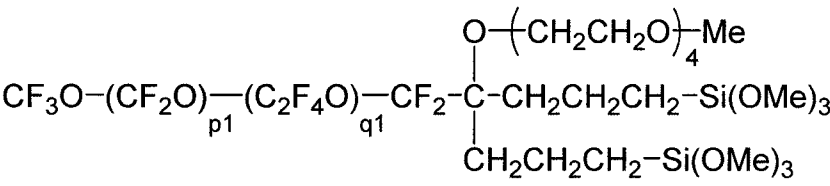
【化 9】



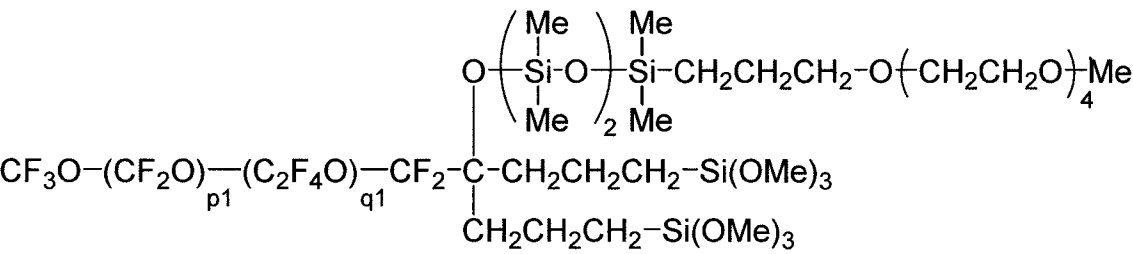
【化 1 0】



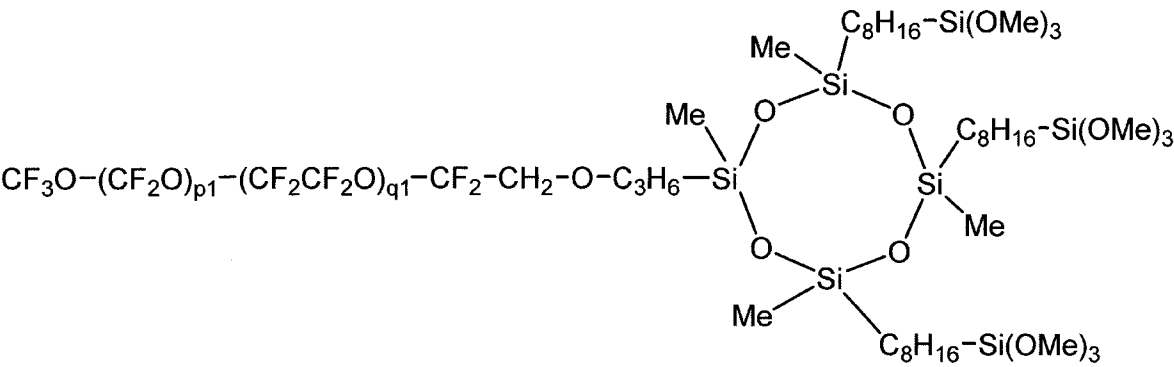
【化 1 1】



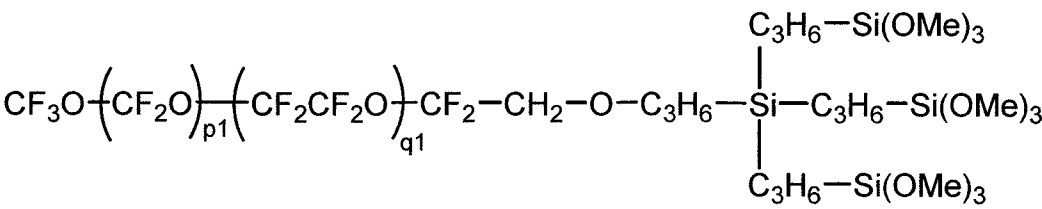
【化 1 2】



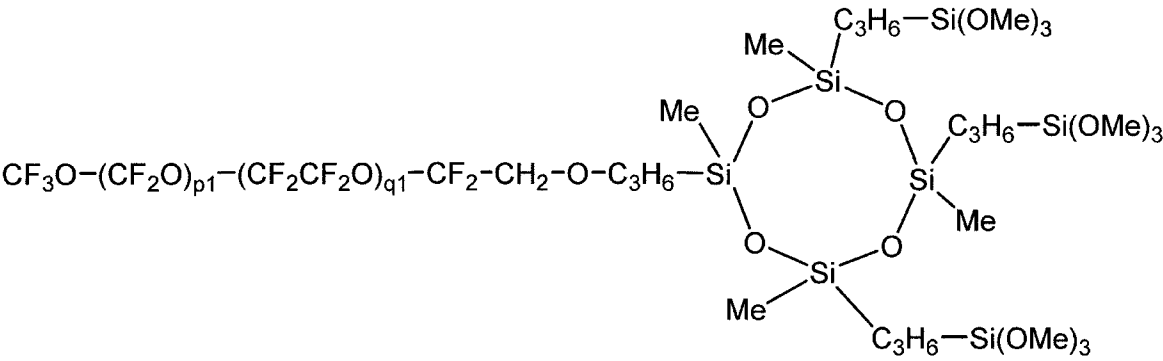
【化 1 3】



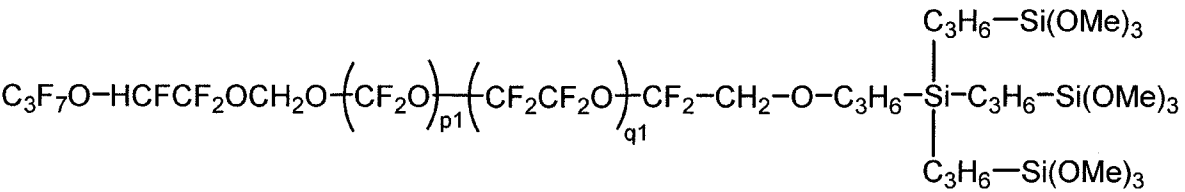
【化 1 4】



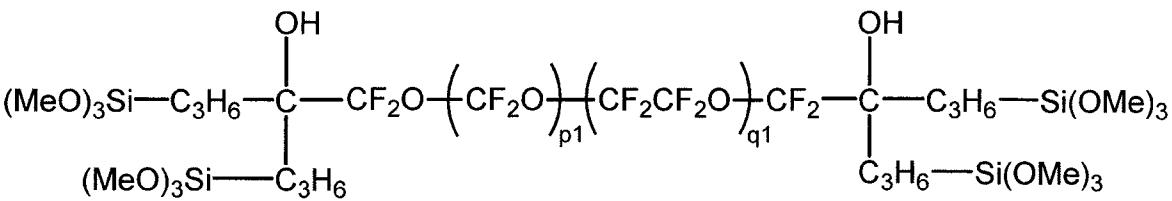
【化 1 5】



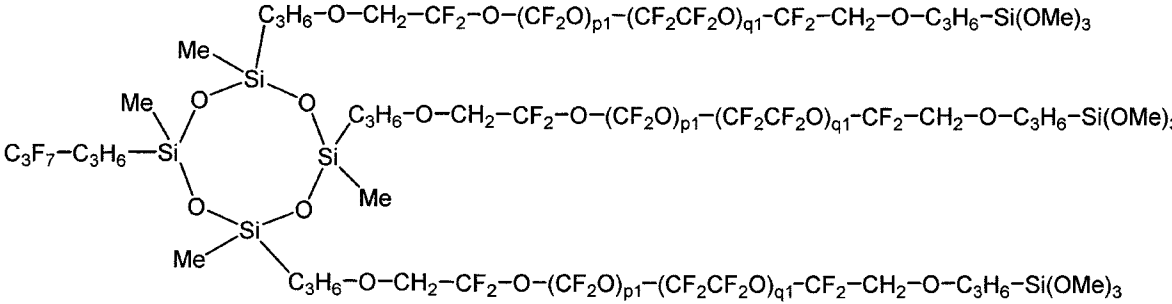
【化 1 6】



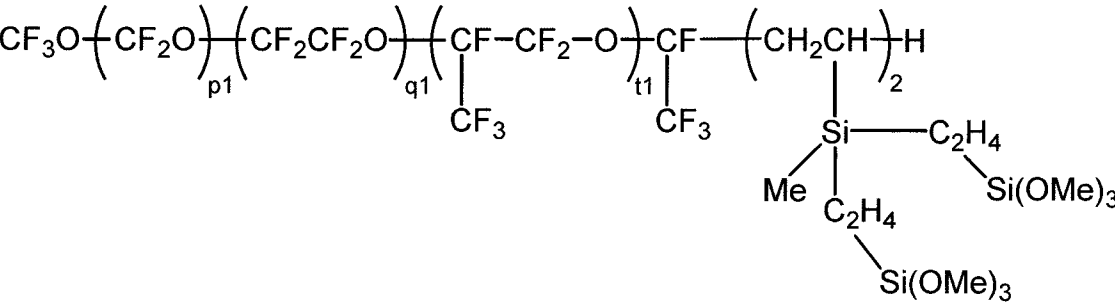
【化 1 7】



【化 1 8】



【化 1 9】



$$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{(\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O})_{t1}}}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-(\underset{\text{C}_2\text{H}_4}{\underset{|}{\text{CH}_2\text{CH}}})_2-\text{H}$$

C_2H_4
|
 $\text{Si}(\text{OMe})_3$

$$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{CF}_2-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-(\text{CH}_2\text{CH})_2-\text{H}$$

$\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ | \\ \text{Si}(\text{OMe})_3 \end{array}$

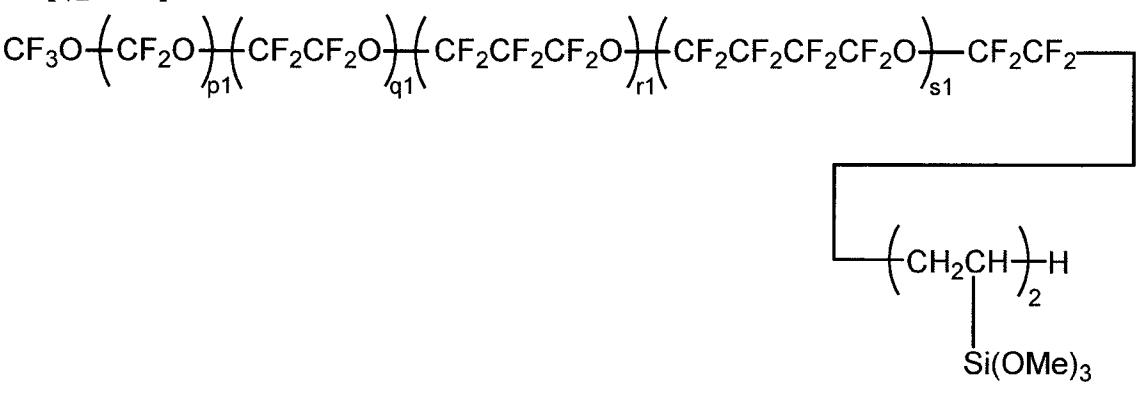
[illegible]
$$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{r1}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{s1}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})_{t1}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\left(\text{CH}_2\text{CH}\right)_2\text{H}$$

$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{C}_2\text{H}_4 \quad \text{Si}(\text{OMe})_3 \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{Si} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Si}(\text{OMe})_3 \end{array}$

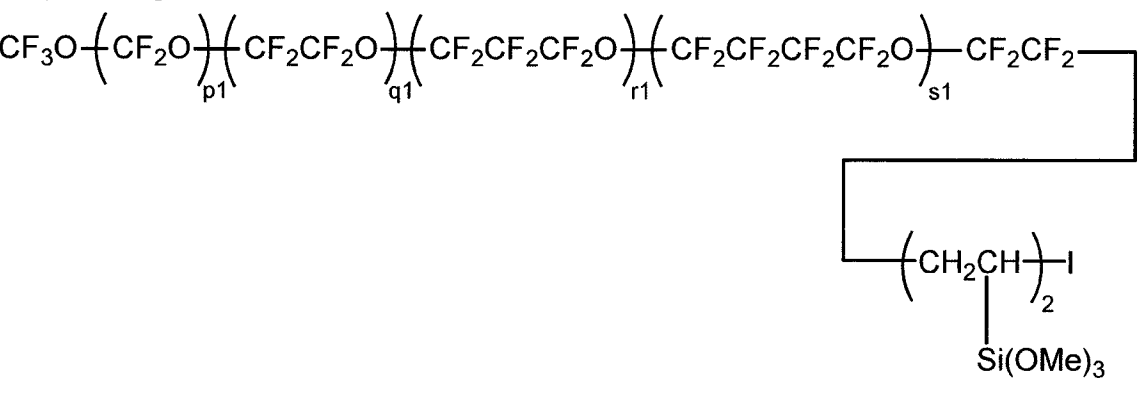
$$\text{CF}_3\text{O}-\left(\text{CF}_2\text{O}\right)_{p1}-\left(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\right)_{q1}-\left(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\right)_{r1}-\left(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\right)_{s1}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$$

$\left(\text{CH}_2\text{CH}\right)_2\text{H}$
Me—Si—C₂H₄—Si(OMe)₃
C₂H₄—Si(OMe)₃

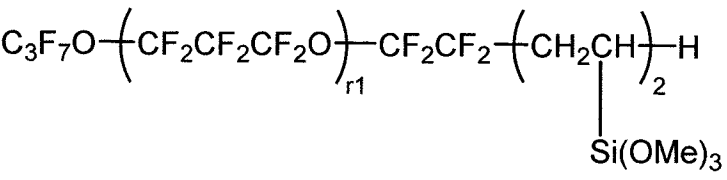
【化 2 5】



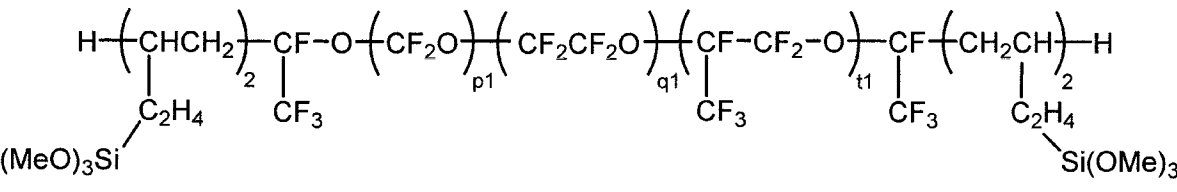
【化 2 6】



【化 2 7】



【化 2 8】



(式中，Me為甲基，p1、q1、r1、s1、t1各自獨立為1～200的整數，且p1、q1、r1、s1、t1之合計為3～500，於括弧內所示的各重複單位可藉由無規方式進行鍵結)。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之撥水撥油構件，其中基材為樹脂、陶瓷(惟，排除由二氧化系所成者)、金屬、藍寶石或鑽石。

【請求項 9】一種如請求項 1~8 中任 1 項之撥水撥油構件的製造方法，其係含有：

於基材的至少單方表面上，形成由二氧化矽所成之膜厚 10~500nm 的功能膜層或至少具有膜厚 10~500nm 的二氧化矽所成之最表層的層合構造之功能膜層的步驟、

於該功能膜層之外表面上，將含有為四烷氧基矽烷之水解·部分縮合物且分子中的矽烷醇基量為 0.002~0.042mol/g 之於分子中具有複數個矽烷醇基之有機聚矽氧烷化合物與溶劑的溶液進行濕式塗布的步驟、

使該溶劑進行蒸發而形成·層合膜厚 10~500nm 底漆層的步驟、

於該底漆層的外表面上，將含有水解性含氟化合物與溶劑的溶液進行濕式塗布後使該溶劑進行蒸發，或將自該溶液使溶劑進行蒸發的水解性含氟化合物進行乾式塗布的步驟，與使該水解性含氟化合物進行硬化而於底漆層的外表面上形成·層合撥水撥油層的步驟。

【請求項 10】如請求項 9 之撥水撥油構件的製造方法，其中基材為樹脂、陶瓷(惟，排除由二氧化系所成者)、金屬、藍寶石或鑽石。