



(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 201942251 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：108110988

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08L83/16 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C09D183/16 (2006.01)

C09D183/04 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/30 日本

2018-070162

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

日本

(72)發明人：櫻井彩香 SAKURAI, SAYAKA (JP)；伊藤友宏 ITO, TOMOHIRO (JP)；宮本知典
MIYAMOTO, TOMONORI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 56 頁

(54)名稱

混合組成物

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種可實現撥水·撥油性及耐硫酸性優異的皮膜的組成物。一種組成物，包括：至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物(a)；有機聚矽氮烷(b)；以及溶媒(c)，並且相對於所述混合組成物 100 質量%，所述有機矽化合物(a)與所述有機聚矽氮烷(b)的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 組成物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有機矽化合物與有機聚矽氮烷的混合組成物。

【先前技術】

【0002】 於各種顯示裝置、光學元件、半導體元件、建築材料、汽車零件、奈米壓印（nano-imprint）技術等中，因液滴附著於基材的表面而存在產生如下問題的情況：基材污染或腐蝕、進而該些污染或腐蝕所致的性能降低等。因此，於該些領域中，要求基材表面的撥水·撥油性良好。

【0003】 作為此種具有撥水·撥油性的組成物，專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示有含有聚矽氮烷（polysilazane）及矽油（silicone oil）的塗佈劑。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-139301 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-153849 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 撥水·撥油性皮膜根據戶外等用途而存在暴露於紫外線

或雨水等嚴酷的環境中的情況，較佳為即便於暴露於嚴酷的環境中後亦可維持良好的性能。根據研究的結果而明瞭：於戶外，因大氣中的 SO_x 或 NO_x 與水分進行反應而生成的硫酸或硝酸會導致皮膜的劣化。因此，要求耐酸性（尤其是作為強的劣化因子的耐硫酸性）良好的皮膜。但是，使用專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示的塗佈劑而獲得的皮膜於耐磨耗性、耐硫酸性、外觀等方面殘留有研究的餘地。

【0006】 本發明是著眼於所述各種情況而成者，且目的在於提供一種可實現撥水·撥油性優異且至少耐硫酸性亦優異的皮膜的組成物。

由本發明的組成物獲得的皮膜進而較佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性的至少一種以上亦優異，更佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性全部優異。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決所述課題而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由以規定的濃度將含有三烷基矽烷基的分子鏈與水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物、和有機聚矽氮烷混合，可獲得撥水·撥油性與耐硫酸性優異、較佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性亦優異的皮膜，從而完成了本發明。本發明為如下所述。

【0008】 [1] 一種混合組成物，包括：至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物

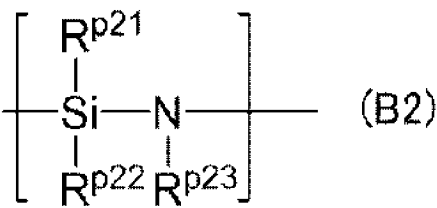
(a)；有機聚矽氮烷 (b)；以及溶媒 (c)，並且

所述三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，且

相對於所述組成物 100 質量%，所述有機矽化合物 (a) 與所述有機聚矽氮烷 (b) 的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【0009】 [2] 如[1]所述的組成物，其中所述有機聚矽氮烷 (b) 具有下述式 (B2) 所表示的結構單元，

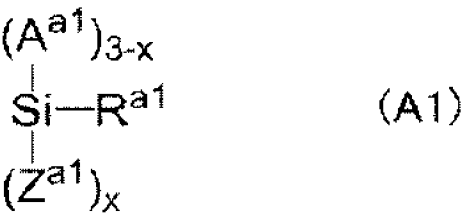
[化 1]



[所述式 (B2) 中， $\text{R}^{\text{p}21}$ 、 $\text{R}^{\text{p}22}$ 、及 $\text{R}^{\text{p}23}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基；其中， $\text{R}^{\text{p}21}$ 及 $\text{R}^{\text{p}22}$ 的至少一者表示碳數 1~10 的烴基]。

【0010】 [3] 如[1]或[2]所述的組成物，其中所述有機矽化合物 (a) 為下述式 (A1) 所表示的化合物，

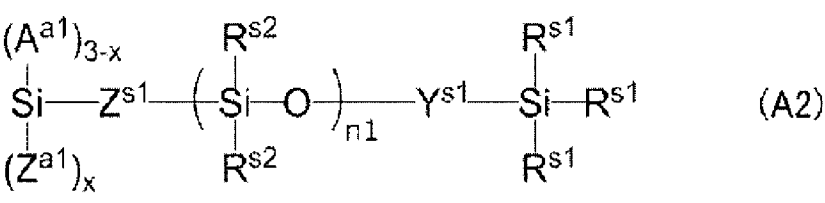
[化 2]



[所述式 (A1) 中， R^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈，
多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，
 Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、
或含有烴鏈的基，
 R^{a1} 及 Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，
 x 為 0 或 1]。

【0011】 [4] 如[1]至[3]中任一項所述的組成物，其中所述有機矽化合物 (a) 為下述式 (A2) 所表示的化合物，

[化 3]



[所述式 (A2) 中，多個 R^{s1} 分別獨立地表示烴基或三烷基矽烷基氧基，該烴基或三烷基矽烷基氧基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

多個 R^{s2} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基，

$n1$ 表示 1 以上的整數，

Z^{s1} 表示 -O- 或二價烴基，該二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-；

Y^{s1} 表示單鍵或 -Si(R^{s2})₂-L^{s1}-，該 L^{s1} 表示二價烴基，該二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-；

多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，

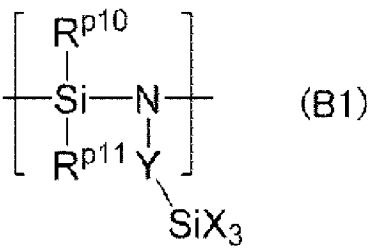
Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基，

Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

x 為 0 或 1]。

【0012】 [5] 如[2]至[4]中任一項所述的組成物，其中所述有機聚矽氮烷 (b) 更具有下述式 (B1) 所表示的結構單元，

[化 4]



[所述式 (B1) 中，R^{p10} 及 R^{p11} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基，

Y 表示碳數 1~10 的二價烴基，

多個 X 分別獨立地表示水解性基]。

【0013】 [6] 如[5]所述的組成物，其中所述有機聚矽氮烷（b）含有 2 質量%～50 質量%的所述式（B1）的 SiX_3 基。

【0014】 [7] 如[1]至[6]中任一項所述的組成物，其中所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的質量比（a/b）為 0.2 以上。

【0015】 [8] 一種皮膜，其為如[1]至[7]中任一項所述的組成物的硬化物。

【0016】 [9] 一種被覆體，其為於基材上被覆如[8]所述的皮膜而成的被覆體，並且藉由 X 射線反射率法求出的基材側的皮膜的密度為 0.9 g/cm^3 以上。

[發明的效果]

【0017】 根據本發明，可提供一種藉由以規定的濃度將有機矽化合物與有機聚矽氮烷混合而可實現撥水·撥油性及耐硫酸性優異的皮膜的組成物。因此，由本發明的組成物獲得的皮膜即便於戶外亦存在可長期維持撥水·撥油性的傾向。由本發明的組成物獲得的皮膜進而較佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性的至少一種以上亦優異，更佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性全部優異。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 是表示 X 射線反射率（X-Ray Reflectivity，XRR）測定中的擬合（fitting）處理的一例的圖表。

【實施方式】

【0019】 本發明的組成物是藉由以規定的濃度將至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子（以下，存在將該矽原子稱為「中心矽原子」的情況）的有機矽化合物（a）、以及有機聚矽氮烷（b）混合而獲得，並且發現製成皮膜時的撥水·撥油性及耐硫酸性（較佳為撥水·撥油性及耐硫酸性、以及液滴滑落性、耐磨耗性、外觀及耐溫水性）優異。

再者，本發明的組成物亦包含混合後例如於保管過程中進行反應者。

【0020】 本發明的有機矽化合物（a）中，至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於中心矽原子。

【0021】 於有機矽化合物（a）中，鍵結於中心矽原子的含有三烷基矽烷基的分子鏈的個數為 1 以上，較佳為 3 以下，更佳為 2 以下，特佳為 1。

【0022】 所述水解性基只要為藉由水解而提供羥基（矽烷醇基）的基即可，例如可較佳地列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~6 的烷氧基；羥基；乙醯氧基；氯原子；異氰酸酯基等。其中，較佳為碳數 1~6 的烷氧基，更佳為碳數 1~4 的烷氧基，進而佳為碳數 1~2 的烷氧基。

於有機矽化合物（a）中，鍵結於中心矽原子的水解性基的個數為 1 以上，較佳為 2 以上，通常較佳為 3 以下。

再者，如後述般，本發明的有機矽化合物（a）具有大量的矽

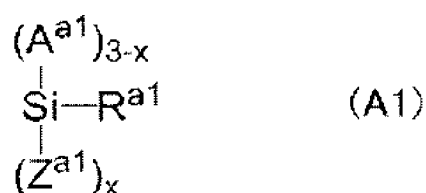
原子，並且水解性基可鍵結於兩個以上的矽原子，特佳為僅鍵結於所述一個中心矽原子。

【0023】 對有機矽化合物（a）的中心矽原子，除了鍵結含有三烷基矽烷基的分子鏈、水解性基以外，亦可鍵結元素數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的分子鏈的元素數少的含有矽氧烷骨架的基、或碳數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的分子鏈的元素數少的含有烴鏈的含有烴鏈的基。

【0024】 本發明的組成物亦可混合兩種以上的所述有機矽化合物（a）。

【0025】 所述有機矽化合物（a）具體而言較佳為下述式（A1）所表示的化合物。

【0026】 [化 5]



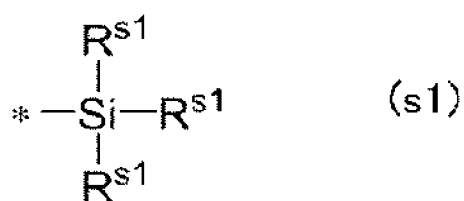
【0027】 式（A1）中， R^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈，多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基， Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基， R^{a1} 及 Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子， x 為 0 或 1。

【0028】 R^{a1} 的含有三烷基矽烷基的分子鏈為具有含有三烷基矽

烷基的基鍵結於分子鏈的末端而成的結構的一價基，藉由含有三烷基矽烷基的基鍵結於分子鏈，而由本發明的組成物形成的皮膜的撥水性及撥油性提高。另外，藉由存在含有三烷基矽烷基的分子鏈，液滴（水滴、油滴等）與該皮膜之間的阻力減低，液滴變得容易移動。即便於將含有三烷基矽烷基的基的烷基取代為氟烷基的情況下，亦可同樣地提高該皮膜界面（表面）的撥水·撥油性。進而，藉由三烷基矽烷基偏向存在於該皮膜表面，而防止硫酸或溫水於膜中擴散，可獲得具有高的耐硫酸性的膜，較佳為可獲得亦具有高的耐溫水性的膜。

【0029】 所述含有三烷基矽烷基的基為包含至少一個三烷基矽烷基的基，較佳為包含兩個以上、進而佳為三個三烷基矽烷基。含有三烷基矽烷基的基較佳為式（s1）所表示的基。

[化 6]



【0030】 式（s1）中，多個 R^{s1} 分別獨立地表示烴基或三烷基矽烷基氧基，該烴基或三烷基矽烷基氧基中所含的氫原子可經取代為氟原子。*表示鍵結鍵。

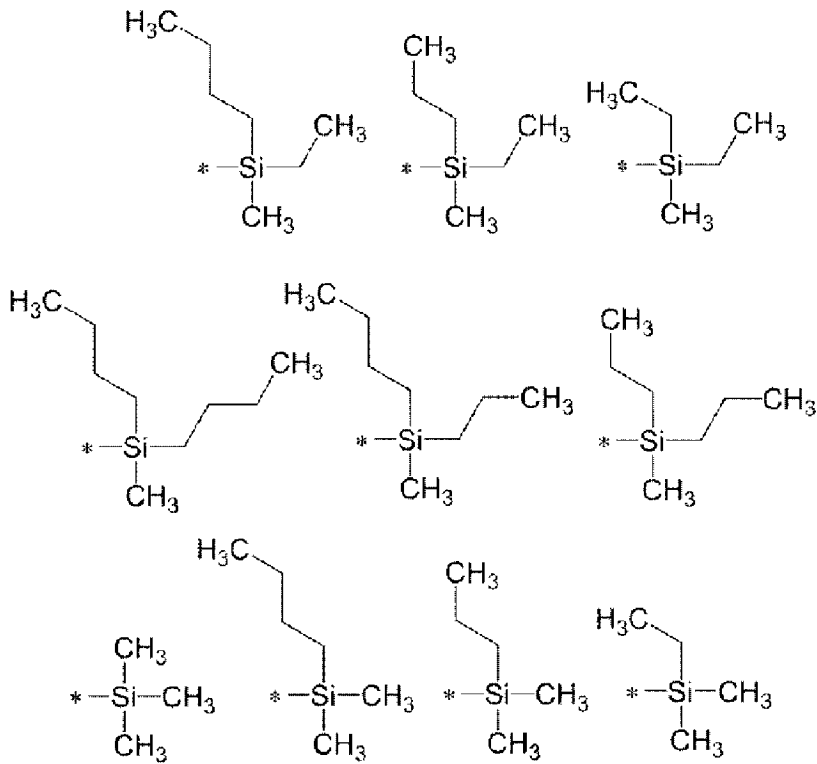
【0031】 所述式（s1）中，較佳為 R^{s1} 的至少一個為三烷基矽烷

基氧基，或 R^{s1} 全部為烷基。

【0032】 於 R^{s1} 為烴基的情況下，其碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。於 R^{s1} 為烴基的情況下，較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基。作為該烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基等。多個 R^{s1} 可相同亦可不同，較佳為相同。於 R^{s1} 全部為烴基（尤其是烷基）的情況下，三個 R^{s1} 的合計碳數較佳為 9 以下，更佳為 6 以下，進而佳為 4 以下。較佳為三個 R^{s1} 中的至少一個為甲基，更佳為至少兩個為甲基，特佳為三個 R^{s1} 全部為甲基。

【0033】 作為 R^{s1} 全部為烴基（烷基）的基（三烷基矽烷基），具體而言，可列舉下述式所表示的基等。式中，*表示鍵結鍵。

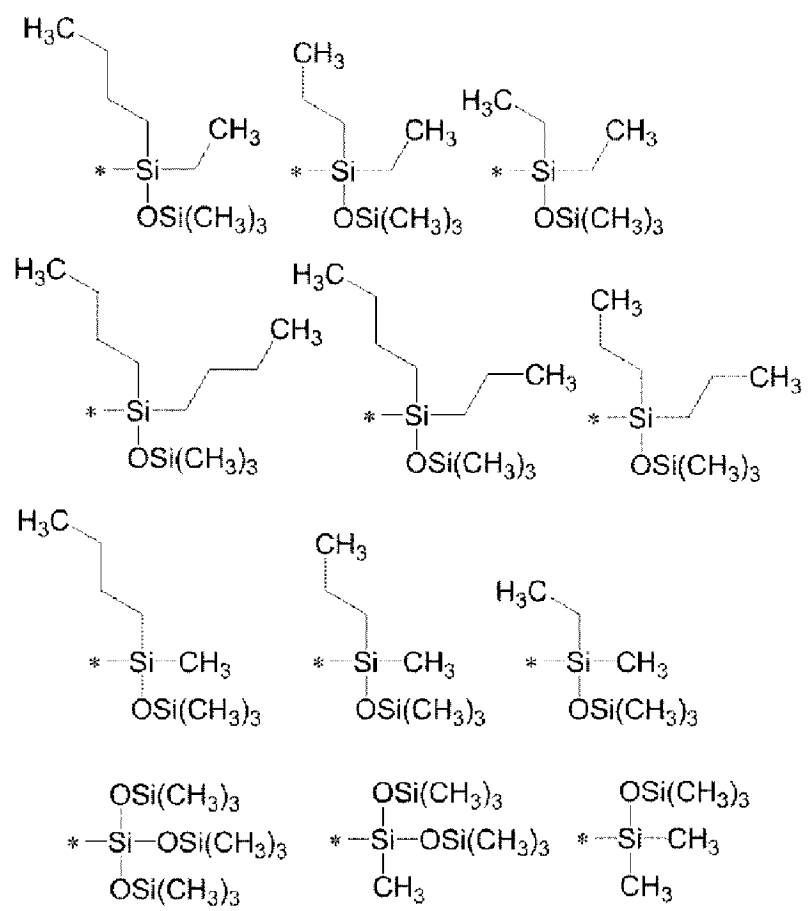
【0034】 [化 7]



【0035】 另外，所述式（s1）中，於 R^{s1} 為三烷基矽烷基氧基的情況下，較佳為 R^{s1} 的至少一個為三烷基矽烷基氧基。作為所述三烷基矽烷基氧基，可列舉氧原子與 R^{s1} 全部為烴基（烷基）的基（三烷基矽烷基）的矽原子鍵結的基。所述式（s1）中，更佳為兩個以上、進而佳為三個 R^{s1} 為三烷基矽烷基氧基。

【0036】 作為 R^{s1} 的至少一個為三烷基矽烷基氧基的基，可列舉下述式所表示的基。

【0037】 [化 8]



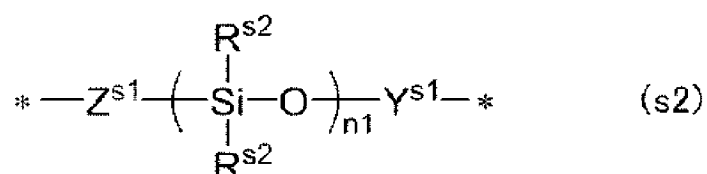
【0038】 於含有三烷基矽烷基的分子鏈中，含有三烷基矽烷基的

基較佳為鍵結於分子鏈的末端（自由端側）、尤其是分子鏈的主鏈（最長直鏈）的末端（自由端側）。

【0039】 鍵結有含有三烷基矽烷基的基的分子鏈較佳為直鏈狀或分支鏈狀，更佳為直鏈狀。所述分子鏈較佳為包含二烷基矽氧烷鏈，更佳為包含直鏈狀二烷基矽氧烷鏈。另外，所述分子鏈亦可包含二價烴基。即便分子鏈的一部分為二價烴基，因剩餘部分為二烷基矽氧烷鏈，因此所獲得的皮膜的化學·物理耐久性良好。

【0040】 所述分子鏈較佳為式（s2）所表示的基。

【0041】 [化 9]



【0042】 式（s2）中，多個 R^{s2} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基。 Z^{s1} 表示 -O- 或二價烴基，該二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-。 Y^{s1} 表示單鍵或 -Si(R^{s2})₂-L^{s1}-。 L^{s1} 表示二價烴基，該二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-。左側的 * 表示與中心矽原子的鍵結鍵，右側的 * 表示與含有三烷基矽烷基的基的鍵結鍵。 $n1$ 表示 1 以上的整數。

【0043】 R^{s2} 的碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。

【0044】 $n1$ 較佳為 1~100，更佳為 1~80，進而佳為 1~60，尤

佳為 1~45 的整數，特佳為 1~30。

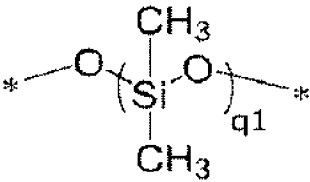
【0045】 Z^{s1} 及 L^{s1} 中的二價烴基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~6，進而佳為 1~4。所述二價烴基較佳為鏈狀，為鏈狀的情況下，可為直鏈狀、分支鏈狀的任一種。另外，所述二價烴基較佳為二價脂肪族烴基，更佳為烷二基。作為二價烴基，可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

【0046】 進而，所述二價烴基中所含的一部分 $-CH_2-$ 可經取代為 $-O-$ 。該情況下，連續的兩個 $-CH_2-$ 不會同時經取代為 $-O-$ ，與 Si 原子鄰接的 $-CH_2-$ 不會經取代為 $-O-$ 。於兩個以上的 $-CH_2-$ 經取代為 $-O-$ 的情況下， $-O-$ 與 $-O-$ 間的碳原子數較佳為 2~4，進而佳為 2~3。作為二價烴基的一部分經取代為 $-O-$ 而成的基，具體而言，可例示具有(聚)乙二醇單元的基、具有(聚)丙二醇單元的基等。

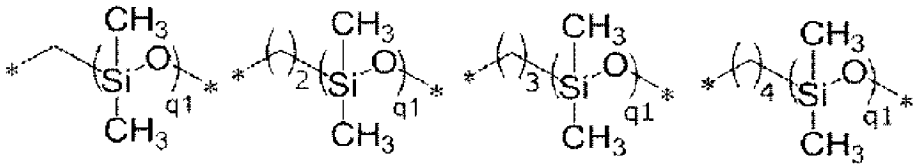
【0047】 於所述式 (s2) 中，較佳為： Z^{s1} 為 $-O-$ ， Y^{s1} 為單鍵，即所述分子鏈僅包含二烷基矽烷基氧基的重覆。於二烷基矽氧烷鏈僅包含二烷基矽烷基氧基的重覆的情況下，所獲得的皮膜的化學·物理耐久性良好。

【0048】 作為含有三烷基矽烷基的分子鏈中所含的分子鏈，可列舉下述式所表示的分子鏈。式中， $q1$ 表示 1~60 的整數，左側*表示與中心矽原子的鍵結鍵，右側的*表示與含有三烷基矽烷基的基的鍵結鍵。 $q1$ 較佳為 1~45 的整數，更佳為 1~30 的整數。

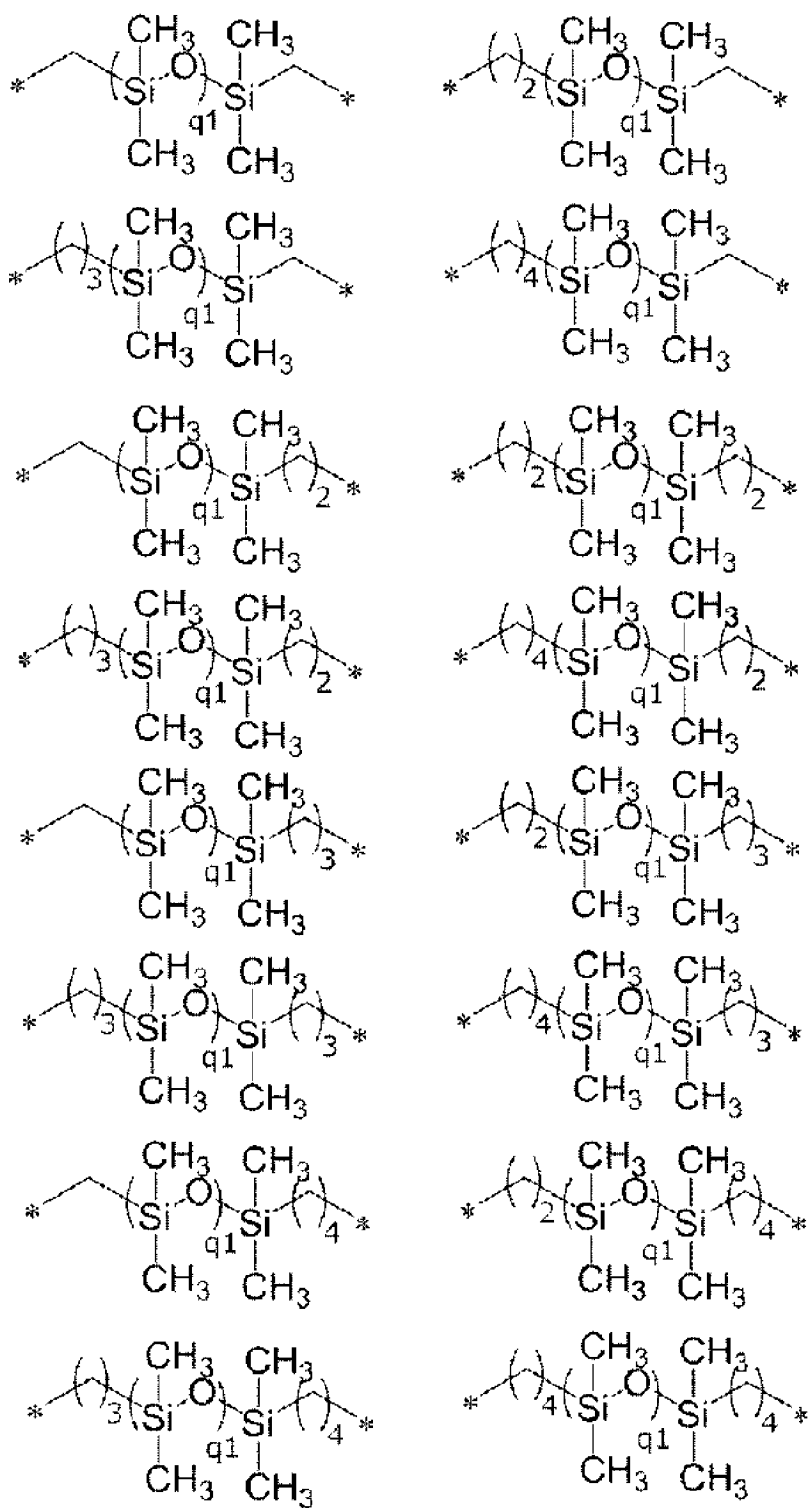
【0049】 [化 10]



【0050】 [化 11]



【0051】 [化 12]

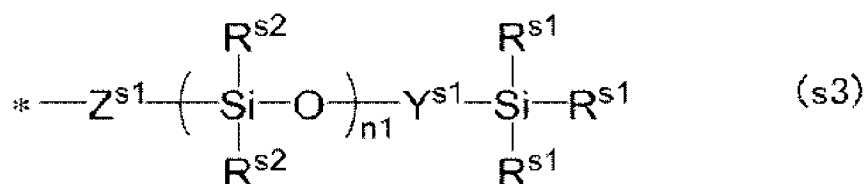


【0052】 另外，構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的元素的合計數較佳為 24 以上，更佳為 40 以上，進而佳為 50 以上，且較佳為 5000 以下，更佳為 4000 以下，進而佳為 2000 以下，尤佳為 1200 以下，

進而尤佳為 700 以下，特佳為 250 以下。

【0053】 含有三烷基矽烷基的分子鏈較佳為下述式 (s3) 所表示的基。

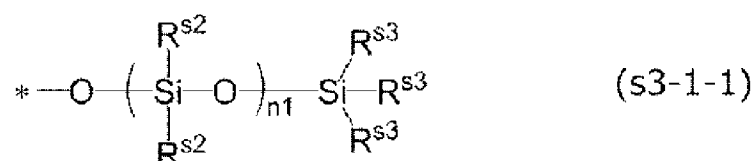
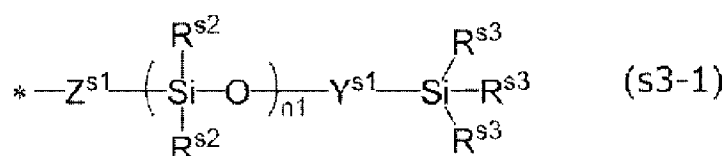
【0054】 [化 13]



【0055】 式 (s3) 中， R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 與所述 R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 為相同含義。*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0056】 含有三烷基矽烷基的分子鏈較佳為下述式 (s3-1) 所表示的基，更佳為下述式 (s3-1-1) 所表示的基。

【0057】 [化 14]

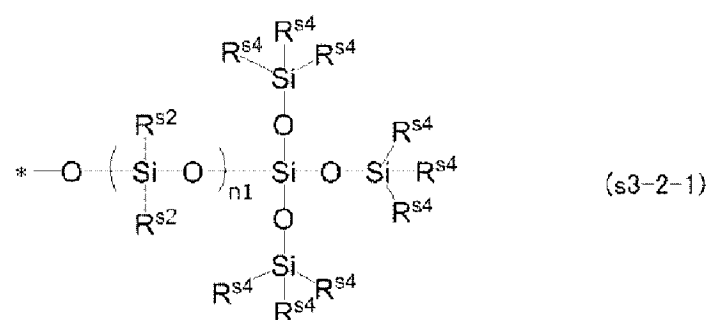
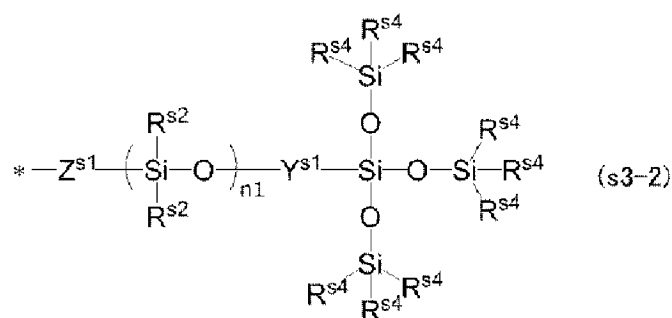


【0058】 式 (s3-1) 及式 (s3-1-1) 中， R^{s2} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 與所述 R^{s2} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 為相同含義。 R^{s3} 分別獨立地表示碳數 1~4 的烷基。*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0059】 R^{s3} 所表示的烷基的碳數較佳為 1~3，更佳為 1~2。另外，式 (s3-1) 及式 (s3-1-1) 中， $-\text{Si}(R^{s3})_3$ 中所含的 R^{s3} 的合計碳數較佳為 9 以下，更佳為 6 以下，進而佳為 4 以下。進而，於 $-\text{Si}(R^{s3})_3$ 中所含的 R^{s3} 中，較佳為 R^{s3} 的至少一個為甲基，更佳為兩個以上的 R^{s3} 為甲基，特佳為三個 R^{s3} 全部為甲基。

【0060】 另外，含有三烷基矽烷基的分子鏈進而佳為下述式 (s3-2) 所表示的基，特佳為下述式 (s3-2-1) 所表示的基。

【0061】 [化 15]



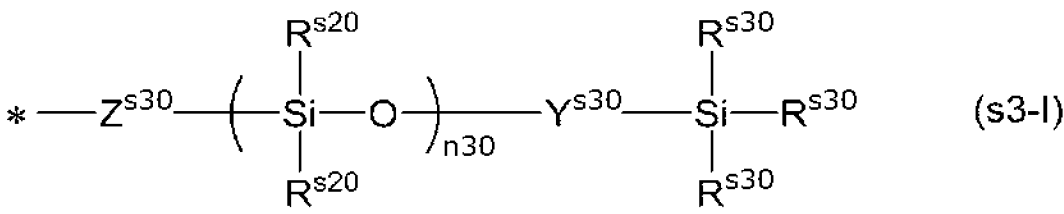
【0062】 式 (s3-2) 及式 (s3-2-1) 中， R^{s2} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 與所述 R^{s2} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 為相同含義。 R^{s4} 分別獨立地表示碳數 1~4 的烷基。*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0063】 作為 R^{s4} 所表示的碳數 1~4 的烷基，可列舉所述 R^{s3} 中

所說明的基，其較佳範圍亦相同。

【0064】 作為含有三烷基矽烷基的分子鏈，可列舉式（s3-I）所表示的基。式（s3-I）中，*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0065】 [化 16]



【0066】 [表 1]

	Z ^{s30}	R ^{s20}	n30	Y ^{s30}	R ^{s30}
(s3-I-1)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-2)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-3)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-4)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-5)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-6)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-7)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-8)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-9)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-10)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-11)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-12)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-13)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-14)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-15)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-16)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-17)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-18)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-19)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-20)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-21)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-22)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-23)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-24)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-25)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

【0067】 [表 2]

	Z ^{s30}	R ^{s20}	n30	Y ^{s30}	R ^{s30}
(s3-I-26)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-27)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-28)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-29)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-30)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-31)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-32)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-33)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-34)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-35)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-36)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-37)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-38)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-39)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-40)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-41)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-42)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-43)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-44)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-45)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-46)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-47)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-48)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-49)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-50)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

【0068】 所述表 1、表 2 所示的 n30 較佳為 1～30。

【0069】 其次，對式（A1）中的 A^{a1} 進行說明。多個 A^{a1} 分別獨立地為水解性基，且只要為藉由水解而提供羥基（矽烷醇基）的基即可，例如可較佳地列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1～6 的烷氧基；羥基；乙醯氧基；氯原子；異氰酸酯基等。其中，較佳為碳數 1～6 的烷氧基，更佳為碳數 1～4 的烷氧基，

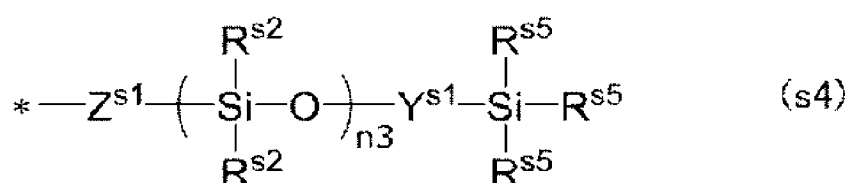
進而佳為碳數 1~2 的烷氧基。

【0070】 式 (A1) 中的 Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基。於 Z^{a1} 為含有三烷基矽烷基的分子鏈的情況下，可列舉與所述 R^{a1} 相同者。

【0071】 另外，於 Z^{a1} 為含有矽氧烷骨架的基的情況下，所述含有矽氧烷骨架的基為含有矽氧烷單元 (Si-O-) 的一價基，較佳為由數量比構成 R^{a1} 的含有三烷基矽烷基的分子鏈的元素數少的元素構成。藉此，含有矽氧烷骨架的基成為較含有三烷基矽烷基的分子鏈而言長度短、或立體廣度 (體積大小) 小的基。含有矽氧烷骨架的基亦可包含二價烴基。

【0072】 含有矽氧烷骨架的基較佳為下述式 (s4) 所表示的基。

【0073】 [化 17]



【0074】 式 (s4) 中， R^{s2} 、 Z^{s1} 、及 Y^{s1} 與所述 R^{s2} 、 Z^{s1} 、及 Y^{s1} 為相同含義。 R^{s5} 表示烴基或烴基，該烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-，該烴基中所含的氫原子可經取代為氟原子。 $n3$ 表示 0~5 的整數。* 表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0075】 作為 R^{s5} 所表示的烴基，可列舉與 R^{s1} 所表示的烴基相

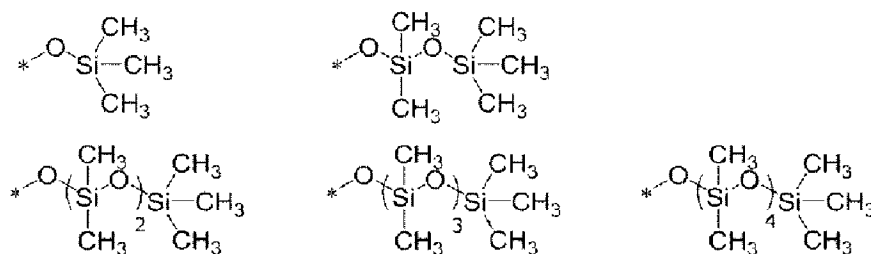
同的基，較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基。碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。

【0076】 n_3 較佳為 1~5，更佳為 1~3。

【0077】 含有矽氧烷骨架的基的元素數的合計較佳為 100 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 30 以下，且較佳為 10 以上。另外， R^{a1} 的含有三烷基矽烷基的分子鏈與 Z^{a1} 的含有矽氧烷骨架的基的元素數的差較佳為 10 以上，更佳為 20 以上，且較佳為 1000 以下，更佳為 500 以下，進而佳為 200 以下。

【0078】 作為含有矽氧烷骨架的基，具體而言，可列舉下述式所表示的基。

【0079】 [化 18]



【0080】 於 Z^{a1} 為含有烴鏈的基的情況下，只要烴鏈部分的碳數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的分子鏈的元素數少即可。另外，較佳為烴鏈的最長直鏈的碳數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的最長直鏈的元素數少。含有烴鏈的基通常僅由烴基（烴鏈）構成，視需要亦可為該烴鏈的一部分亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）經取代為氧

原子而成的基。另外，與 Si 原子鄰接的亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）不會經取代為氧原子，另外，連續的兩個亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）亦不會同時經取代為氧原子。

再者，所謂烴鏈部分的碳數，於未經氧取代型的含有烴鏈的基的情況下，是指構成烴基（烴鏈）的碳原子的數量，於經氧取代型的含有烴鏈的基的情況下，是指將氧原子假定為亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）並進行計數而得的碳原子的數量。

以下，只要並無特別說明，則以未經氧取代型的含有烴鏈的基（即一價烴基）為例而對含有烴鏈的基進行說明，於任一說明中，均可將其亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）中的一部分取代為氧原子。

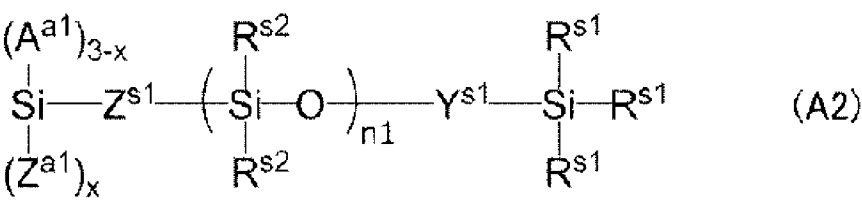
【0081】 關於所述含有烴鏈的基，於其為烴基的情況下，碳數較佳為 1 以上且 3 以下，更佳為 1。另外，所述含有烴鏈的基可為支鏈亦可為直鏈。所述含有烴鏈的基較佳為含有飽和或不飽和的脂肪族烴鏈的基，更佳為含有飽和脂肪族烴鏈的基。作為所述含有飽和脂肪族烴鏈的基，更佳為飽和脂肪族烴基。飽和脂肪族烴基例如包含甲基、乙基、丙基等。

【0082】 於飽和脂肪族烴基的一部分亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）經取代為氧原子的情況下，具體而言，可例示具有(聚)乙二醇單元的基等。

【0083】 式 (A1) 中的 x 為 0 或 1，較佳為 0。

【0084】 式 (A1) 所表示的有機矽化合物 (a) 較佳為下述式 (A2) 所表示的化合物。

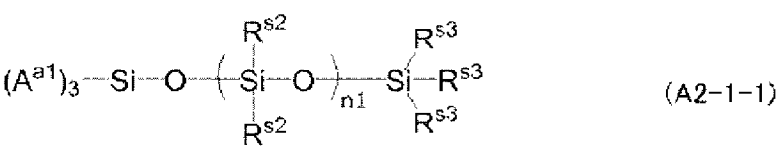
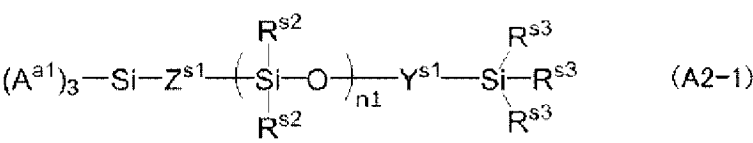
【0085】 [化 19]



【0086】 式（A2）中， R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 、 Z^{a1} 、 x 分別與所述 R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 、 Z^{a1} 、 x 為相同含義。

【0087】 式（A2）所表示的有機矽化合物（a）較佳為下述式（A2-1）所表示的化合物，更佳為式（A2-1-1）所表示的化合物。

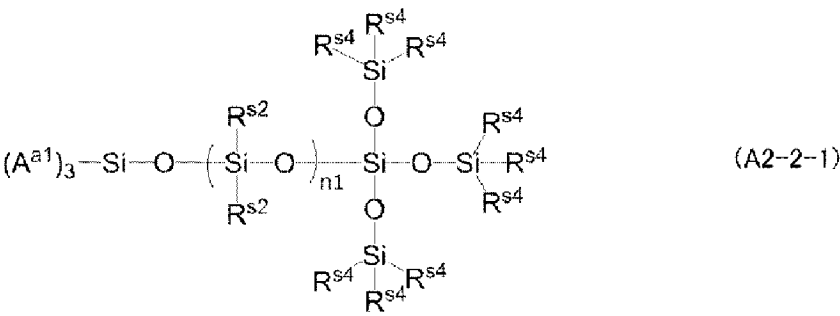
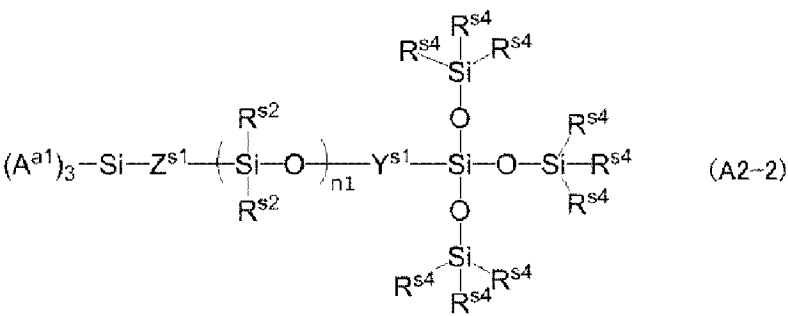
【0088】 [化 20]



【0089】 式（A2-1）及式（A2-1-1）中， R^{s2} 、 R^{s3} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 與所述 R^{s2} 、 R^{s3} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 為相同含義。

【0090】 式（A2）所表示的有機矽化合物（a）進而佳為下述式（A2-2）所表示的化合物，特佳為式（A2-2-1）所表示的化合物。

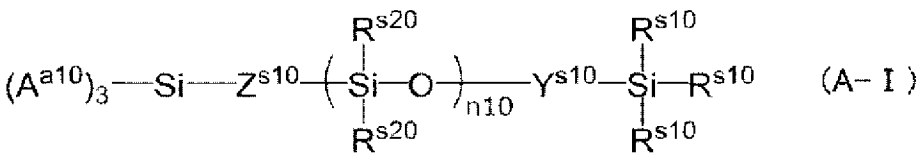
【0091】 [化 21]



【0092】 式（A2-2）及式（A2-2-1）中， R^{s2} 、 R^{s4} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 與所述 R^{s2} 、 R^{s4} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 為相同含義。

【0093】 作為式（A2）所表示的有機矽化合物（a），具體而言，可列舉式（A-I）所表示的化合物。

【0094】 [化 22]



【0095】 [表 3-1]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-1)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-2)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-3)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-4)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-5)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-6)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-7)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-8)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-9)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-10)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-11)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-12)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-13)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-14)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-15)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-16)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-17)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-18)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-19)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-20)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-21)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-22)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-23)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-24)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-25)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

【0096】 [表 3-2]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-26)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-27)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-28)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-29)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-30)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-31)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-32)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-33)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-34)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-35)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-36)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-37)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-38)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-39)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-40)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-41)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-42)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-43)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-44)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-45)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-46)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-47)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-48)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-49)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-50)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

【0097】 [表 4-1]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-51)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-52)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-53)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-54)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-55)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-56)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-57)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-58)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-59)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-60)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-61)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-62)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-63)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-64)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-65)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-66)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-67)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-68)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-69)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-70)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-71)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-72)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-73)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-74)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-75)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

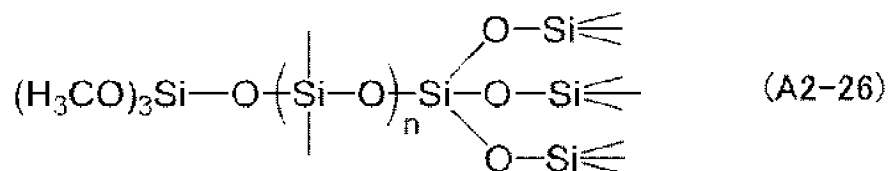
【0098】 [表 4-2]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-76)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-77)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-78)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-79)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-80)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-81)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-82)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-83)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-84)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-85)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-86)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-87)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-88)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-89)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-90)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-91)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-92)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-93)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-94)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-95)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-96)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-97)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-98)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-99)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-100)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

【0099】 所述表 3-1、表 3-2、表 4-1、表 4-2 中所示的 n10 較佳為 1～30。

【0100】 所述（A-I）式中，更佳為（A-I-26）所表示的化合物。即，作為式（A2）所表示的有機矽化合物（a），較佳為下述式（A2-26）所表示的化合物。

【0101】 [化 23]



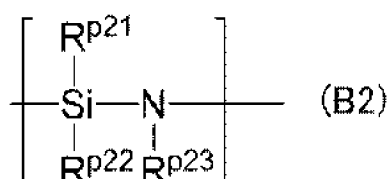
【0102】 式 (A2-26) 中，n 為 1~60，較佳為 1~30。

【0103】 於組成物 100 質量%中，所述有機矽化合物 (a) 的量較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.2 質量%以上，進而佳為 0.3 質量%以上。另外，上限較佳為小於 2.6 質量%，更佳為 2.0 質量%以下，進而佳為 1.5 質量%以下，特佳為 1.0 質量%以下。所述有機矽化合物 (a) 的量較佳為根據組成物的製備時的調配量及組成物的分析結果而算出的值的任一者滿足所述範圍。再者，於本說明書中，於記載各成分的量 (濃度) 或質量比的範圍的情況下，較佳為與所述同樣地根據組成物的製備時的調配量及組成物的分析結果而算出的值的任一者滿足該範圍。

【0104】 作為有機矽化合物 (a) 的合成方法的例子，可列舉日本專利特開 2017-201009 號公報中記載的方法。

【0105】 本發明中的有機聚矽氮烷 (b) 較佳為具有下述式 (B2) 所表示的結構單元。

【0106】 [化 24]



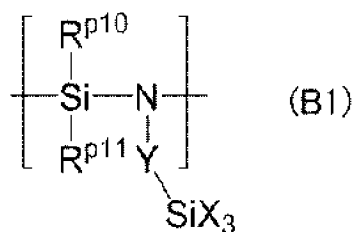
【0107】 式 (B2) 中， R^{p21} 、 R^{p22} 及 R^{p23} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基。其中， R^{p21} 及 R^{p22} 的至少一者表示碳數 1~10 的烴基。

【0108】 於 R^{p21} 、 R^{p22} 及 R^{p23} 為烴基的情況下，其碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。該烴基較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基等，其中較佳為甲基。

R^{p23} 更佳為氫原子。

【0109】 所述有機聚矽氮烷 (b) 較佳為更具有下述式 (B1) 所表示的結構單元。

【0110】 [化 25]



【0111】 式 (B1) 中， R^{p10} 及 R^{p11} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基，Y 表示碳數 1~10 的二價烴基，多個 X 分別獨立地表示水解性基。

【0112】 R^{p10} 及 R^{p11} 中的烴基的碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。作為 R^{p10} 及 R^{p11} 中的烴基，較佳為脂肪族烴基，

更佳為烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基等，其中較佳為甲基。

【0113】 作為 Y 的二價烴基，其碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。所述二價烴基較佳為鏈狀，於為鏈狀的情況下，可為直鏈狀、分支鏈狀的任一種。另外，所述二價烴基較佳為二價脂肪族烴基，更佳為烷二基。作為二價烴基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

【0114】 進而，所述二價烴基中所含的一部分-CH₂-可經取代為-O-。該情況下，連續的兩個-CH₂-不會同時經取代為-O-，與 Si 原子鄰接的-CH₂-不會經取代為-O-。於兩個以上的-CH₂-經取代為-O-的情況下，-O-與-O-間的碳原子數較佳為 2~4，進而佳為 2~3。作為二價烴基的一部分經取代為-O-而成的基，具體而言，可例示具有(聚)乙二醇單元的基、具有(聚)丙二醇單元的基等。

【0115】 作為 X 的水解性基，只要為藉由水解而提供烴基（矽烷醇基）的基即可，例如可較佳地列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 的烷氧基；烴基；乙醯氧基；氯原子；異氰酸酯基等。其中，較佳為碳數 1~4 的烷氧基，更佳為碳數 1~2 的烷氧基。多個 X 可相同亦可不同，較佳為相同。

【0116】 本發明的組成物亦可混合兩種以上的所述有機聚矽氮烷（b）。

【0117】 相對於所述有機聚矽氮烷（b）100 質量%，所述有機聚矽氮烷（b）較佳為含有 2 質量%以上的所述式（B1）的 SiX₃ 基，

更佳為 5 質量%以上，進而佳為 8 質量%以上。上限並無限定，可為 50 質量%以下，亦可為 40 質量%以下，亦可為 30 質量%以下。

【0118】 相對於本發明的組成物 100 質量%，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。下限較佳為 0.3 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上。上限較佳為 2.0 質量%以下，更佳為 1.8 質量%以下，進而佳為 1.3 質量%以下，特佳為 1.0 質量%以下。藉由將所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度調整為所述範圍，於製成皮膜時可使耐硫酸性良好。進而，耐磨耗性、耐溫水性等亦可良好，另外並無白濁或塗佈不均等而外觀亦可良好。

【0119】 於本發明的組成物中，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的質量比（a/b）較佳為 0.2 以上，更佳為 0.4 以上，進而佳為 0.5 以上。上限較佳為 100 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 10 以下，特佳為 8 以下。

【0120】 所述有機聚矽氮烷（b）中的 Si-H 的氫原子、以及鍵結於 Si 的碳數 1~10 的烴基的含有比可適宜選擇，例如烴基/氫原子的莫耳比為 0.1~50，較佳為 0.2~10。再者，該些的莫耳比可根據核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）測定等算出。

【0121】 本發明的組成物混合有溶媒（c）。

【0122】 作為溶媒（c），可列舉：醇系溶媒、醚系溶媒、酮系溶媒、酯系溶媒、醯胺系溶媒、脂肪族烴系溶媒、芳香族烴系溶媒等。

【0123】 作為所述醇系溶媒，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1-丙氧基-2-丙醇等，作為所述醚系溶媒，可列舉：二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷、二丁基醚等，作為酮系溶媒，可列舉：丙酮、甲基乙基酮（2-丁酮）等，作為酯系溶媒，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯等，作為醯胺系溶媒，可列舉二甲基甲醯胺等，作為脂肪族烴系溶媒，可列舉：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、甲基環己烷、礦油精（mineral spirit）等，作為芳香族烴系溶媒，可列舉：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯等。其中，較佳為酮系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒、脂肪族烴系溶媒，更佳為脂肪族烴系溶媒。該些溶媒可使用一種，亦可適宜混合使用兩種以上。因塗佈液的穩定性增加且可減低塗敷晃動或塗敷時的異物，因此溶媒（c）較佳為並不具有水分。

【0124】 溶媒（c）相對於組成物 100 質量%的濃度較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。上限是根據有機矽化合物（a）、有機聚矽氮烷（b）、以及該些以外的添加成分（以下，稱為第三成分（d））的量而設定，有機矽化合物（a）、有機聚矽氮烷（b）、以及第三成分（d）以外亦可為溶媒（c）。

【0125】 本發明的組成物亦可使觸媒共存。於本發明中，所述觸媒只要為可使有機聚矽氮烷硬化的觸媒，則並無特別限制，可列舉：例如 1-甲基哌嗪、1-甲基哌啶、4,4'-三亞甲基二哌啶、4,4'-

三亞甲基雙(1-甲基哌啶)、二氮雜雙環-[2,2,2]辛烷、順式-2,6-二甲基哌嗪、4-(4-甲基哌啶)吡啶、吡啶、二吡啶、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、哌啶、二甲基吡啶、嘧啶、噁嗪、4,4'-三亞甲基二吡啶、2-(甲基胺基)吡啶、吡嗪、喹啉、喹噁啉、三嗪、吡咯、3-吡咯啉、咪唑、三唑、四唑、1-甲基吡咯啶等 N-雜環狀化合物，例如甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、丙基胺、二丙基胺、三丙基胺、丁基胺、二丁基胺、三丁基胺、戊基胺、二戊基胺、三戊基胺、己基胺、二己基胺、三己基胺、庚基胺、二庚基胺、辛基胺、二辛基胺、三辛基胺、苯基胺、二苯基胺、三苯基胺等胺類，例如 1,8-二氮雜雙環[5,4,0]7-十一烯 (DBU)、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]5-壬烯 (DBN)、1,5,9-三氮雜環十二烷、1,4,7-三氮雜環壬烷等。

另外，作為觸媒，除了所述觸媒以外，例如可列舉：酸性化合物；鹼性化合物；有機金屬化合物等。作為所述酸性化合物，可列舉：鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、過氧化氫、氯酸、次氯酸等無機酸；乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、馬來酸、硬脂酸等有機酸等。作為所述鹼性化合物，可列舉氨等。作為所述有機金屬化合物，可列舉以 Al、Fe、Zn、Sn 等金屬元素為中心金屬的有機金屬化合物，可列舉：羧酸鋁、乙醯丙酮鋁錯合物、乙醯乙酸乙酯鋁錯合物等有機鋁化合物；羧酸鐵（辛酸鐵等）等有機鐵化合物；乙醯丙酮化鋅一水合物、環烷酸鋅、辛酸鋅等有機鋅化合物；二丁基錫二乙酸酯錯合物等有機錫化合物，此外，作為有機金屬化合物，

可列舉包含 Ni、Ti、Pt、Rh、Co、Ru、Os、Pd、Ir 等的金屬羧酸鹽；包含 Ni、Pt、Pd、Rh 等的乙醯丙酮化錯合物；Au、Ag、Pd、Ni、Zn、Ti 等的金屬微粒子；金屬過氧化物；金屬氯化物；二茂鐵（ferrocene）、二茂鋯（zirconocene）等金屬的環戊二烯基錯合物等。

【0126】 本發明的組成物亦可於不會阻礙效果的範圍內使抗氧化劑、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、除臭劑、顏料、阻燃劑、抗靜電劑等各種添加劑共存。

【0127】 作為所述組成物的硬化物的皮膜、以及於基材上被覆該皮膜而成的被覆體亦包含於本發明中。

【0128】 由本發明的組成物獲得的皮膜通常是形成於基材上，作為與基材接觸的方法，例如可列舉將組成物塗佈於基材的方法，可列舉：旋塗法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、棒塗法、手工塗佈（使液體滲入至布等中並塗抹於基材的方法）、沖流（使用滴管等將液體直接施加至基材並進行塗佈的方法）、噴霧（使用噴霧而對基材進行塗佈的方法）等。

對使如所述般接觸於基材上的組成物在空氣中、常溫下靜置（例如，1 小時～48 小時）或者加熱（例如，300℃以下），藉此與空氣中的水分反應並進行分解與矽氧基（siloxyl）化，從而可於基材上形成含有 Si-O 骨架的皮膜。皮膜的膜厚例如可為 0.1 nm～500 nm 左右。較佳為 0.2 nm～200 nm，更佳為 0.3 nm～100 nm。

藉由調整為該些膜厚，可獲得均勻地硬化至膜內部為止的膜，另外，可獲得耐磨耗性良好的膜。

【0129】 本發明的皮膜上的液滴的接觸角較佳為 90° 以上，更佳為 98° 以上，進而佳為 100° 以上。該接觸角可按照後述的實施例的測定法來決定。

本發明的皮膜上的液滴的滑落速度較佳為 10 mm/秒以上，更佳為 25 mm/秒以上，進而佳為 30 mm/秒以上，特佳為 45 mm/秒以上。該滑落速度可按照後述的實施例的測定法來決定。

本發明的皮膜於後述實施例的耐磨耗性的測定中顯示出較佳為 3000 次以上、更佳為 5000 次以上、進而佳為 8000 次以上的耐磨耗性。

本發明的皮膜的外觀較佳為於製膜後並無目視判斷出的異物或白霧等。若存在異物或白霧，則有時使液滴滑落時液滴被卡住而未滑落，或者有效成分與液滴一起流落而性能喪失。於產生異物或白霧的情況下，亦可用布等進行擦除而使用皮膜，但藉由擦除作業，有時有助於撥水·撥油性的成分被過度除去而性能降低，或引發膜的面內的性能偏差，因此較佳為並不進行擦除而顯現諸性能。

溫水試驗後的本發明的皮膜上的液滴的接觸角較佳為 90° 以上，更佳為 97° 以上，進而佳為 102° 以上。該溫水試驗後的接觸角可按照後述的實施例的測定法來決定。

溫水試驗後的本發明的皮膜上的液滴的滑落速度較佳為 20

mm/秒以上，更佳為 25 mm/秒以上，進而佳為 27 mm/秒以上。該溫水試驗後的滑落速度可按照後述的實施例的測定法來決定。

本發明的皮膜於後述的實施例的耐硫酸試驗的評價中較佳為萬能筆（magic pen）痕跡被擦除 1 處以上，更佳為被擦除 2 處以上，特佳為 3 處均被擦除。

【0130】 關於本發明的皮膜的膜厚，若過厚，則本發明的皮膜為吸濕硬化性，因此無法充分地進行硬化直至內部為止，且因皮膜柔軟而耐磨耗性變差。因此，皮膜較佳為適當的膜厚。另外，若皮膜過於變厚，則因皮膜表面的凹凸或滲出的成分而存在皮膜表面白濁並且外觀變差的傾向。作為是否以皮膜顯現出耐磨耗性的程度進行了硬化的基準，可藉由測定皮膜的密度來進行評價。尤其是基材附近的皮膜密度較佳為 0.90 g/cm^3 以上，更佳為 0.95 g/cm^3 以上。上限並無特別限定，例如為 2.2 g/cm^3 左右。所謂基材附近的皮膜密度是指於基材上被覆本發明的皮膜而成的被覆體中的該皮膜的基材側的皮膜密度。作為膜密度的測定方法，例如可使用 X 射線反射率法。

【0131】 作為測定組成或膜結構等未知的多層薄膜的積層結構、膜厚或密度的手段，可使用 X 射線反射率法。該 X 射線反射率法是利用於密度不同的層相接的界面進行反射的 X 射線的干涉振動來進行測定，例如可用於電極上形成的氧化膜等的膜厚的測定或自旋閥（spin-valve）膜的積層結構的分析中。

【0132】 此種 X 射線反射率測定（XRR）主要是如所述般觀測於

膜的各界面中進行反射的 X 射線產生干涉的現象並使用模擬運算資料對該測定結果進行擬合，藉此可分析各層的密度、膜厚及粗糙度。所述基材側的皮膜的密度是指經擬合處理的值，於進行擬合處理且皮膜經擬合為多層的情況下，最靠近基材的層的密度為基材側的皮膜的密度。另外，於皮膜經擬合為單層的情況下，採用其密度作為基材側的皮膜的密度。此處，所謂擬合，是指進行 X 射線測定時，對於檢測出的 X 射線光譜，校正光譜強度的理論計算值與實測強度的差。

【0133】 圖 1 中示出對皮膜的 XRR 測定結果進行了擬合處理的一例。自最表面起具有數十奈米（nm）的膜厚的薄膜的密度可根據全反射臨界角度來算出，其以外的層的密度可根據干涉條紋的振幅的大小來算出。

【0134】 另外，各層的膜厚可根據振動的週期來算出。進而，關於粗糙度，例如如日本專利特開 2001-349849 號公報中所記載般，可根據反射率測定資料整體的衰減率或高角度側的干涉條紋的振幅的衰減而算出。

【0135】 以下具體說明擬合處理的順序。首先，自臨界角附近的角對包含單層膜或多層膜的膜試樣的表面入射 X 射線，藉此獲得測定資料。於將資料的測定點數設為 N_p 且將某測定部位 n 處の入射 X 射線的角度設為 $\alpha(n)$ 時，例如，分別觀測使 $\alpha(n)$ 為 $0.05^\circ \sim 5^\circ$ 時的反射 X 射線強度，並以入射 X 射線的強度加以標準化，藉此獲得入射角度 $\alpha(n)$ 下的 X 射線的反射率 $R\{\alpha(n)\}$ 。

將 $\alpha(n)$ 相對於 $R\{\alpha(n)\}$ 的相關圖稱為 XRR 分佈 (profile)。根據試樣的基板或膜厚，需要於適當的條件下進行測定，所謂適當的條件，具體是指入射 X 射線的角度 $\alpha(n)$ 的測定範圍或入射 X 射線的發散角[°]。

【0136】 $\alpha(n)$ 中，測定開始的角度必需滿足入射 X 射線進行全反射的條件。通常，X 射線進行全反射的條件可根據元素種類及密度而推算，於玻璃基板或 Si 基板等中是指全反射臨界角為 0.23° 。進而，測定結束角度較佳為與背景成為相同程度的信號強度的角度。

【0137】 關於入射 X 射線的發散角，已知基板上的膜的膜厚越厚 X 射線的干涉週期[°]越短，且膜厚越厚越需要減小入射 X 射線的發散角[°]。通常是指：若膜的厚度為 100 nm 以上，則發散角需要設為 0.015° 以下，若膜的厚度為 300 nm 以上，則發散角需要設為 0.003° 以下。為了將發散角設為 0.015° 以下而存在利用 Ge (110) 等分光結晶反射 1 次等的方法。進而，為了將發散角設為 0.003° 以下而存在利用 Ge (110) 等分光結晶反射 2 次等的方法。該些分光結晶於反射 X 射線時使入射強度驟減。因此，可不導入需要以上的分光結晶。

【0138】 針對如此進行測定而獲得的實測分佈，相對於基板及膜或多層膜各者而初期設定膜厚、密度、粗糙度（空氣與膜的界面、與膜之間的界面、膜與基板的界面）的參數，使該些參數的至少一個以上變化並稱為藉由模擬運算而獲得的模擬運算分佈。藉由

以該模擬運算分佈接近實測分佈的方式進行擬合，而決定膜試樣的密度。

【0139】 作為擬合處理的順序，例如使用利用最小二乘法的分析。決定使模擬運算分佈與實測分佈的殘差二乘和最小的參數。其為最擬合為測定資料的一組參數。

【0140】 殘差二乘和（ χ^2 ）為光譜強度的計算反射率（ I_{cal} ）與實驗反射率（ I_{exp} ）的差，由式（Y）表示，理想的是 0.01 以下。此處， N_p 為擬合範圍內的資料點數。 α_i 為入射 X 射線的角度。

【0141】 [數式 1]

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N_p} [\log\{I_{exp}(\alpha_i)\} - \log\{I_{cal}(\alpha_i)\}]^2 \quad \dots (Y)$$

【0142】 所述擬合處理可藉由使用理學（Rigaku）公司製造的分析軟體（GlobalFit）等進行分析。

【0143】 接觸本發明的組成物的基材並無特別限定，基材的形狀可為平面、曲面的任一種，亦可為將多個面組合而成的三維結構。另外，基材的材質亦無限定，可由有機系材料、無機系材料的任一種構成。作為所述有機系材料，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：陶瓷；玻璃；鐵、矽、銅、鋅、鋁等金屬；包含所述金屬的合金等。

【0144】 亦可對所述基材預先實施易接著處理。作為易接著處理，可列舉：電暈處理、電漿處理、紫外線處理等親水化處理。另外，亦可實施利用樹脂、矽烷偶合劑、四烷氧基矽烷等的底塗處理，亦可對基材預先塗佈聚矽氮烷等玻璃皮膜。

[實施例]

【0145】 以下，列舉實施例對本發明更具體地進行說明。本發明當然不受下述實施例的限制，當然亦可於適合於所述、後述的主旨的範圍內適當施加變更來實施，並且該些均包含於本發明的技術範圍內。

本發明的實施例中使用的測定法為如下所述。

【0146】 接觸角的測定

使用協和界面化學公司製造的「DM700」，將液量設為 3 μL ，並利用 $\theta/2$ 法測定透明皮膜表面對於水的接觸角。

【0147】 滑落速度的測定

藉由對皮膜表面滴加水滴時的滑落速度來評價水滴的滑落性。具體而言，使用協和界面科學股份有限公司製造的接觸角測定裝置（DM700）對傾斜為 20° 的玻璃基板上的皮膜上滴加 50 μL 的水滴，測定水滴自初期滴加位置滑落 15 mm 為止的時間，算出皮膜表面的水滴的滑落速度（mm/秒）。

【0148】 耐磨耗性的測定

以負荷 1000 g/cm^3 、往返速度每分鐘 1600 mm 的速度並以 2000 次為單位利用薩維那 (savina) MX (註冊商標) 於 20 mm 的距離內擦拭，分別測定經磨耗的部位的中央部分 3 處的接觸角，且測定 3 處中 2 處降低至 90° 以下為止的次數。

【0149】 外觀評價

於照度 1000 勒克斯 (lux) 的環境下，以目視觀察皮膜，並藉由感官評價如以下般評價白霧或異物的有無 (以下，匯總記載為「污染」)。

○：完全沒有污染

△：可確認到膜的部分污染

×：可確認到膜的整體污染

【0150】 耐溫水性的測定

將樣品於 70°C 的離子交換水中浸漬 12 小時，測定浸漬前後的水接觸角及滑落速度。

【0151】 耐硫酸性及撥油性的測定

於皮膜上，分別在 3 個部位滴加 0.1 M 硫酸 0.035 g ，於室溫下放置 12 小時並使水分蒸發。水分蒸發後，於滴加有硫酸的部位使用萬能筆 (櫻花 (SAKURA) 製造的朋塔奇 (pen-touch) 油性中字筆) 來畫圓，其後，利用拭布 (wiping cloth) 薩維那 (savina) (註冊商標) 進行擦除。於 3 處萬能筆痕跡均被擦除的情況下，設為○，於存在未被擦除的痕跡情況下，設為×。另外，萬能筆痕跡被擦除表示撥油性亦良好。

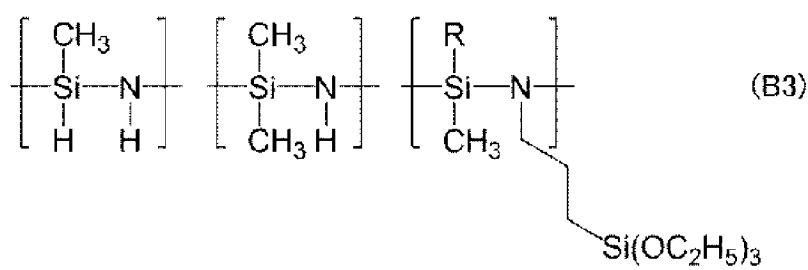
【0152】 皮膜密度的測定

皮膜密度的測定時使用理學（Rigaku）公司製造的 X 射線反射率測定裝置（SmartLab）。作為 X 射線源，使用利用 45 kW 的 X 射線產生裝置的 Cu 靶材產生的 CuK α 射線的波長 $\lambda=0.15418$ nm 或 CuK α 1 射線的波長 $\lambda=0.15406$ nm，另外，單色儀並不使用或使用 Ge（220）單色結晶。作為設定條件，將取樣範圍設定為 0.01° 或 0.002° ，且將搜查範圍設定為 $0.0^\circ\sim 2.5^\circ$ 或 $0.0^\circ\sim 1.6^\circ$ 。而且，藉由所述設定條件進行測定，從而獲得反射率測定值。使用理學（Rigaku）公司的分析軟體（GlobalFit）對所獲得的測定值進行分析。

【0153】 實施例 1

使所述式（A2-26）中的 n 的平均值為 24 的化合物（1）0.03 g、杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 慢固化（slow cure）（默克（MERCK）公司製造）0.03 g 溶解於異辛烷 9.94 g 中，於室溫下使用旋渦混合 1 分鐘而獲得塗佈液。利用旋塗機（三笠（MIKASA）公司製造）以轉數 3000 rpm、20 sec 的條件將所述塗佈液於進行了電漿處理的無鹼玻璃（益格（EAGLE）XG）上製膜後，於 200°C 下進行 3 小時熱處理，從而於基材上獲得皮膜。其後，利用所述測定方法進行皮膜的評價。再者，杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 慢固化（slow cure）具有以下的下述式（B3）所表示的結構單元。

【0154】 [化 26]



【0155】 式（B3）中，R 表示氫原子或甲基。

【0156】 實施例 2～實施例 11、比較例 1～比較例 2

將有機矽化合物（a）、有機聚矽氮烷（b）、以及溶媒（c）的種類及/或量變更為表 5 的比例，除此以外，與實施例 1 同樣地製作皮膜。再者，杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 快固化（rapid cure）（默克（MERCK）公司製造）亦具有與所述（B3）相同的結構單元。杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 慢固化（slow cure）及杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 快固化（rapid cure）均具有 9 質量%～27 質量%的 Si(OC₂H₅)₃ 基，另外，所述（B3）中的結構中的、SiH 基的氫原子與 Si-CH₃ 基的甲基的莫耳比（甲基/氫原子）均為 1.5～3.0。

所述 Si(OC₂H₅)₃ 基的質量比、以及氫原子與甲基的莫耳比是基於 ¹H-NMR（400 MHz，基準：CDCl₃（=7.24 ppm））的積分值而確定。即，根據積分值來求出有機聚矽氮烷中的 SiH、SiCH₃、及 Si(OCH₂CH₃)₃ 的莫耳比，並算出氫原子與甲基的莫耳比。另外，將各者換算為質量比，從而算出有機聚矽氮烷中所含的 Si(OC₂H₅)₃ 基的質量%。

比較例 1 中使用的化合物 (2) 是使用單末端型反應性矽油 (X-24-9011, 信越化學工業公司製造)。

【0157】 [表 5]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1	比較例 2
有機矽化合物 (a) (質量%)	化合物 (1)	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.45	0.6	0.75		1.125
	化合物 (2)												1.5	
有機聚矽氮烷 (b) (質量%)	Durazane 1500 rapid cure *1			0.3	0.2	0.1	0.5	0.5	0.5	0.75	1	1.25	5	1.875
	Durazane 1500 slow cure *2	0.3	0.2											
溶媒 (c) (質量%)	異辛烷	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.1	99	99.2	98.8	98.4	98	93.5	97
(a) + (b) (質量%)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	1	0.8	1.2	1.6	2	6.5	3
(a) / (b)		1	2	1	2	5	0.8	1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6

*1 杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 快固化 (rapid cure) (默克 (MERCK) 公司製造)

*2 杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 慢固化 (slow cure) (默克 (MERCK) 公司製造)

【0158】 將所獲得的皮膜的評價結果示於表 6 及表 7 中。

【0159】 [表 6]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1	比較例 2
接觸角	°	105.1	106.2	104.4	105.6	106.4	105.2	103	106	105.6	104.4	104.1	95.1	103.6
滑落速度	mm/秒	> 120	> 120	50	> 120	> 120	40	48	61.4	> 120	50.8	32.3	7.8	58.8
耐磨耗試驗	次	10000	11000	9000	5000	8000	7000	8000	7000	12000	13000	15000	1000	9000
外觀		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
溫水試驗後的接觸角	°	104.3	105.1	103.7	104.1	105.1	104	101.5	105.1	102.6	102.1	102.7	94.9	102.6
溫水試驗後的滑落速度	mm/秒	34	46	46	38	27	26.8	44.5	27	48	37	21	7.2	1.6
硫酸試驗		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0160】 [表 7]

		實施例 4	實施例 6	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1
皮膜密度	g/cm ³	0.98	0.96	0.98	1.01	1.01	1.01	0.67

【0161】 以規定濃度將有機矽化合物（a）與有機聚矽氮烷（b）混合的實施例 1～實施例 11 中，可製成撥水·撥油性、液滴滑落性、耐磨耗性、耐硫酸性及耐溫水性、以及外觀優異的皮膜。有機矽化合物對於光的穩定性非常高，另一方面，得知，因具有矽氧烷鍵，由混合有有機矽化合物的組成物獲得的皮膜不易具有對於水或溫水的耐久性。因此，於由混合有有機矽化合物的組成物獲得的皮膜中，為了於暴露於嚴酷的環境中後亦維持良好的性能，為耐溫水性高的膜對於在實際使用環境中亦維持性能而言可謂是重要的性能。另外，於通常的規格條件下，若因與多種物質或雨等發生摩擦、或該些進行碰撞而皮膜剝離，則難以維持撥水·撥油性能，因此耐磨耗性作為皮膜的特性亦重要。因此，亦較佳為具有耐溫水性及耐磨耗性的皮膜。

[產業上的可利用性]

【0162】 由本發明的組成物獲得的皮膜的撥水·撥油性及耐硫酸性（較佳為撥水·撥油性及耐硫酸性、以及液滴滑落性、耐磨耗性、外觀及耐溫水性）優異。因此，作為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、汽車零件、奈米壓印技術等中的基材而有用。進而，可適宜作為電車、汽車、船舶、飛機等

運輸機器中的主體、窗玻璃（前玻璃、側玻璃、後玻璃）、後視鏡（**mirror**）、減震器（**bumper**）等物品而使用。另外，亦可用於建築物外壁、帳篷（**tent**）、太陽光發電模組、隔音板、混凝土等戶外用途中。亦可用於漁網、捕蟲網、水槽等中。進而，亦可用於廚房、浴室、盥洗台、鏡子、洗手間周圍的各構件的物品、吊燈（**chandelier**）、瓷磚（**tile**）等陶瓷器、人工大理石、空調等各種室內設備中。另外，亦可作為工廠內的夾具或內壁、配管等的防污處理來使用。對於護目鏡（**goggle**）、眼鏡、防護帽（**helmet**）、柏青哥（**Pachinko**）、纖維、傘、玩具、足球等而言亦適宜。進而，亦可作為食品用包裝材、化妝品用包裝材、罐（**pot**）內部等各種包裝材的附著防止劑而使用。

【符號說明】

【0163】

無



201942251

【發明摘要】

【中文發明名稱】組成物

【中文】

本發明的目的在於提供一種可實現撥水·撥油性及耐硫酸性優異的皮膜的組成物。一種組成物，包括：至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物（a）；有機聚矽氮烷（b）；以及溶媒（c），並且相對於所述混合組成物 100 質量%，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種混合組成物，包括：

至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物（a）；

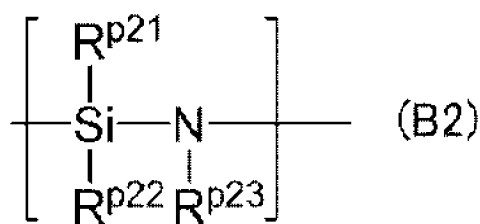
有機聚矽氮烷（b）；以及

溶媒（c），並且

所述三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，且

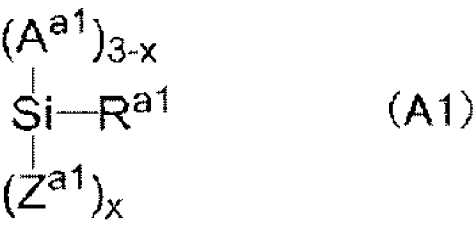
相對於所述組成物 100 質量%，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的組成物，其中所述有機聚矽氮烷（b）具有下述式（B2）所表示的結構單元，



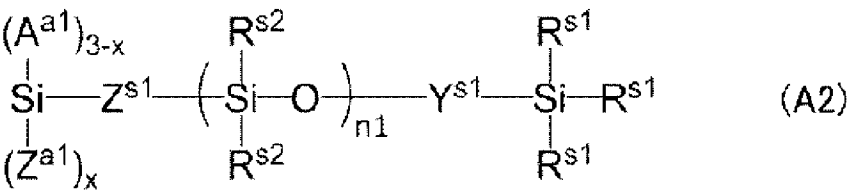
[所述式（B2）中， $\text{R}^{\text{p}21}$ 、 $\text{R}^{\text{p}22}$ 、及 $\text{R}^{\text{p}23}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基；其中， $\text{R}^{\text{p}21}$ 及 $\text{R}^{\text{p}22}$ 的至少一者表示碳數 1~10 的烴基]。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的組成物，其中所述有機矽化合物（a）為下述式（A1）所表示的化合物，



[所述式 (A1) 中， R^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈，
多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，
 Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、
或含有烴鏈的基，
 R^{a1} 及 Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，
 x 為 0 或 1]。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的組成物，其中所述有機矽化合物(a)為下述式 (A2) 所表示的化合物，



[所述式 (A2) 中，多個 R^{s1} 分別獨立地表示烴基或三烷基矽烷基氧基，所述烴基或三烷基矽烷基氧基中所含的氫原子可經取代為氟原子，
多個 R^{s2} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基，

$n1$ 表示 1 以上的整數，

Z^{s1} 表示-O-或二價烴基，所述二價烴基中所含的-CH₂-可經取代為-O-；

$\text{Y}^{\text{s}1}$ 表示單鍵或 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{s}2})_2-\text{L}^{\text{s}1}-$ ，所述 $\text{L}^{\text{s}1}$ 表示二價烴基，所述二價烴基中所含的 $-\text{CH}_2-$ 可經取代為 $-\text{O}-$ ；

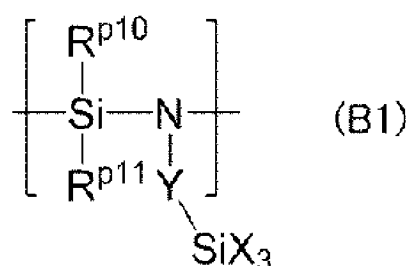
多個 A^{al} 分別獨立地表示水解性基，

Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基，

Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

x 為 0 或 1]。

【第5項】 如申請專利範圍第 2 項至第 4 項中任一項所述的組成物，其中所述有機聚矽氮烷（b）更具有下述式（B1）所表示的結構單元，



[所述式 (B1) 中， R^{p10} 及 R^{p11} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基，

Y 表示碳數 1~10 的二價烴基，

多個 X 分別獨立地表示水解性基]。

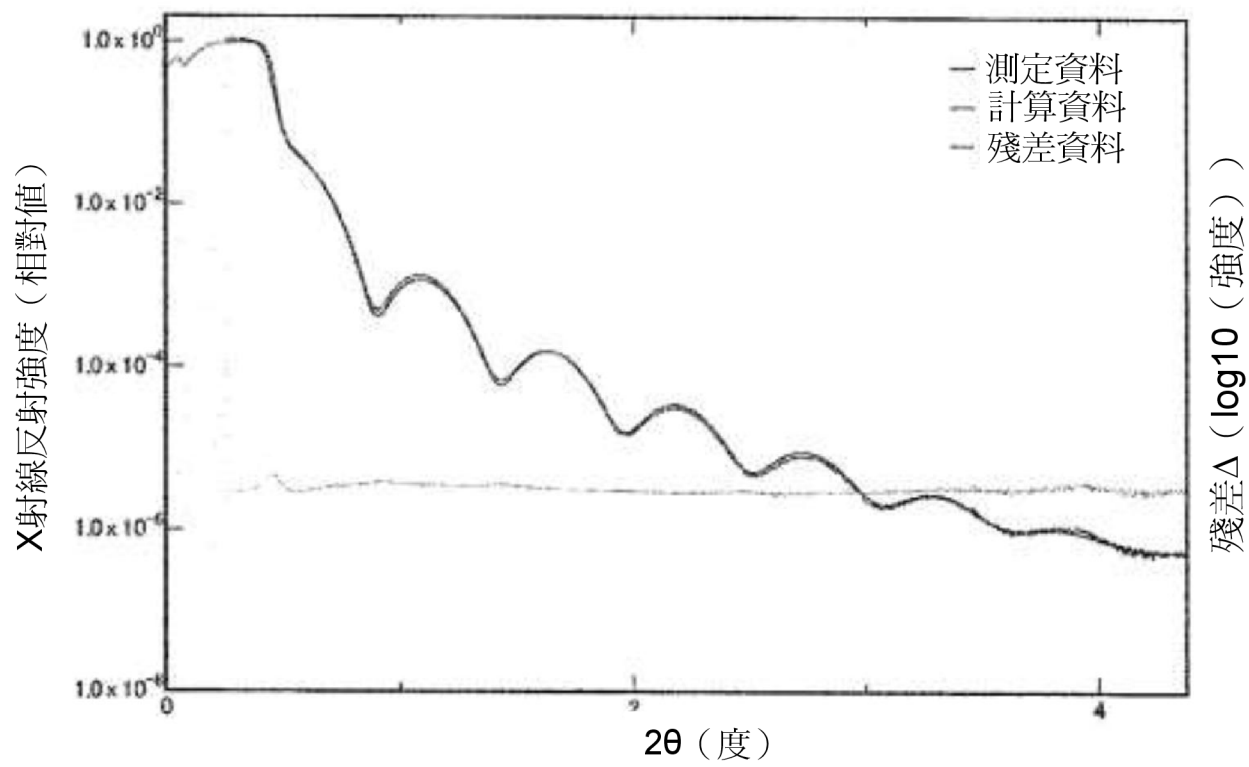
【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的組成物，其中所述有機聚矽氮烷 (b) 含有 2 質量%~50 質量%的所述式 (B1) 的 SiX_3 基。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的組成物，其中所述有機矽化合物 (a) 與所述有機聚矽氮烷 (b) 的質量比 (a/b) 為 0.2 以上。

【第8項】 一種皮膜，其為如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的組成物的硬化物。

【第9項】 一種被覆體，其為於基材上被覆如申請專利範圍第 8 項所述的皮膜而成的被覆體，並且藉由 X 射線反射率法求出的基材側的皮膜的密度為 0.9 g/cm^3 以上。

【發明圖式】



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 混合組成物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有機矽化合物與有機聚矽氮烷的混合組成物。

【先前技術】

【0002】 於各種顯示裝置、光學元件、半導體元件、建築材料、汽車零件、奈米壓印（nano-imprint）技術等中，因液滴附著於基材的表面而存在產生如下問題的情況：基材污染或腐蝕、進而該些污染或腐蝕所致的性能降低等。因此，於該些領域中，要求基材表面的撥水·撥油性良好。

【0003】 作為此種具有撥水·撥油性的組成物，專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示有含有聚矽氮烷（polysilazane）及矽油（silicone oil）的塗佈劑。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-139301 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-153849 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 撥水·撥油性皮膜根據戶外等用途而存在暴露於紫外線

或雨水等嚴酷的環境中的情況，較佳為即便於暴露於嚴酷的環境中後亦可維持良好的性能。根據研究的結果而明瞭：於戶外，因大氣中的 SO_x 或 NO_x 與水分進行反應而生成的硫酸或硝酸會導致皮膜的劣化。因此，要求耐酸性（尤其是對於作為強的劣化因子的硫酸的耐酸性）良好的皮膜。但是，使用專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示的塗佈劑而獲得的皮膜於耐磨耗性、耐硫酸性、外觀等方面殘留有研究的餘地。

【0006】 本發明是著眼於所述各種情況而成者，且目的在於提供一種可實現撥水·撥油性優異且至少耐硫酸性亦優異的皮膜的組成物。

由本發明的組成物獲得的皮膜進而較佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性的至少一種以上亦優異，更佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性全部優異。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決所述課題而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由以規定的濃度將含有三烷基矽烷基的分子鏈與水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物、和有機聚矽氮烷混合，可獲得撥水·撥油性與耐硫酸性優異、較佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性亦優異的皮膜，從而完成了本發明。本發明為如下所述。

【0008】 [1] 一種混合組成物，包括：至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物

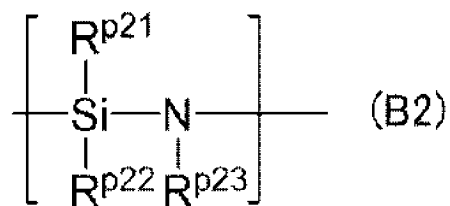
(a)；有機聚矽氮烷 (b)；以及溶媒 (c)，並且

所述三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，且

相對於所述混合組成物 100 質量%，所述有機矽化合物 (a) 與所述有機聚矽氮烷 (b) 的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【0009】 [2] 如[1]所述的混合組成物，其中所述有機聚矽氮烷 (b) 具有下述式 (B2) 所表示的結構單元，

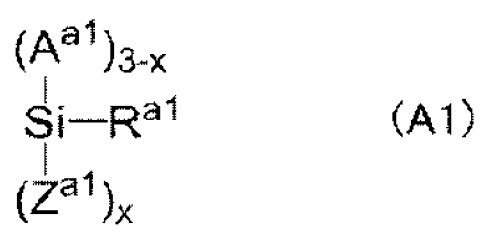
[化 1]



[所述式 (B2) 中， $\text{R}^{\text{p}21}$ 、 $\text{R}^{\text{p}22}$ 、及 $\text{R}^{\text{p}23}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基；其中， $\text{R}^{\text{p}21}$ 及 $\text{R}^{\text{p}22}$ 的至少一者表示碳數 1~10 的烴基]。

【0010】 [3] 如[1]或[2]所述的混合組成物，其中所述有機矽化合物 (a) 為下述式 (A1) 所表示的化合物，

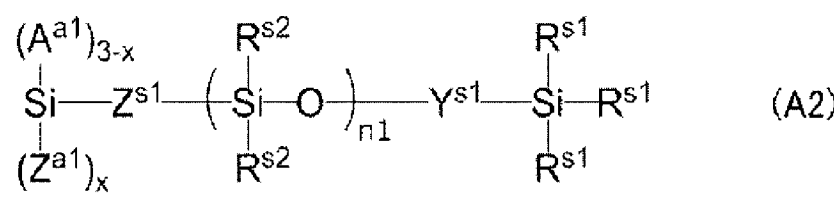
[化 2]



[所述式 (A1) 中，R^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈，
多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，
Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、
或含有烴鏈的基，
R^{a1} 及 Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，
x 為 0 或 1]。

【0011】 [4] 如[1]至[3]中任一項所述的混合組成物，其中所述有機矽化合物 (a) 為下述式 (A2) 所表示的化合物，

[化 3]



[所述式 (A2) 中，多個 R^{s1} 分別獨立地表示烴基或三烷基矽烷基氧基，該烴基或三烷基矽烷基氧基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

多個 R^{s2} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基，

$n1$ 表示 1 以上的整數，

Z^{s1} 表示 -O- 或二價烴基，該二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-；

Y^{s1} 表示單鍵或 -Si(R^{s2})₂-L^{s1}-，該 L^{s1} 表示二價烴基，該二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-；

多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，

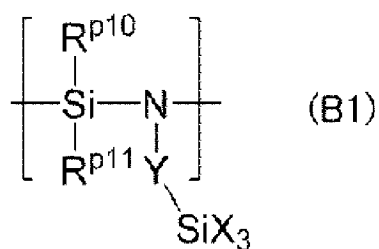
Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基，

Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

x 為 0 或 1]。

【0012】 [5] 如[2]至[4]中任一項所述的混合組成物，其中所述有機聚矽氮烷 (b) 更具有下述式 (B1) 所表示的結構單元，

[化 4]



[所述式 (B1) 中，R^{p10} 及 R^{p11} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基，

Y 表示碳數 1~10 的二價烴基，

多個 X 分別獨立地表示水解性基]。

【0013】 [6] 如[5]所述的混合組成物，其中所述有機聚矽氮烷（b）含有 2 質量%～50 質量%的所述式（B1）的 SiX_3 基。

【0014】 [7] 如[1]至[6]中任一項所述的混合組成物，其中所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的質量比（a/b）為 0.2 以上。

【0015】 [8] 一種皮膜，其為如[1]至[7]中任一項所述的混合組成物的硬化物。

【0016】 [9] 一種被覆體，其為於基材上被覆如[8]所述的皮膜而成的被覆體，並且藉由 X 射線反射率法求出的基材側的皮膜的密度為 0.9 g/cm^3 以上。

[發明的效果]

【0017】 根據本發明，可提供一種藉由以規定的濃度將有機矽化合物與有機聚矽氮烷混合而可實現撥水·撥油性及耐硫酸性優異的皮膜的組成物。因此，由本發明的組成物獲得的皮膜即便於戶外亦存在可長期維持撥水·撥油性的傾向。由本發明的組成物獲得的皮膜進而較佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性的至少一種以上亦優異，更佳為液滴滑落性、耐磨耗性、外觀、耐溫水性全部優異。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 是表示 X 射線反射率（X-Ray Reflectivity，XRR）測定中的擬合（fitting）處理的一例的圖表。

【實施方式】

【0019】 本發明的組成物是藉由以規定的濃度將至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子（以下，存在將該矽原子稱為「中心矽原子」的情況）的有機矽化合物（a）、以及有機聚矽氮烷（b）混合而獲得，並且發現製成皮膜時的撥水·撥油性及耐硫酸性（較佳為撥水·撥油性及耐硫酸性、以及液滴滑落性、耐磨耗性、外觀及耐溫水性）優異。

再者，本發明的組成物亦包含混合後例如於保管過程中進行反應者。

【0020】 本發明的有機矽化合物（a）中，至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於中心矽原子。

【0021】 於有機矽化合物（a）中，鍵結於中心矽原子的含有三烷基矽烷基的分子鏈的個數為 1 以上，較佳為 3 以下，更佳為 2 以下，特佳為 1。

【0022】 所述水解性基只要為藉由水解而提供羥基（矽烷醇基）的基即可，例如可較佳地列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~6 的烷氧基；羥基；乙醯氧基；氯原子；異氰酸酯基等。其中，較佳為碳數 1~6 的烷氧基，更佳為碳數 1~4 的烷氧基，進而佳為碳數 1~2 的烷氧基。

於有機矽化合物（a）中，鍵結於中心矽原子的水解性基的個數為 1 以上，較佳為 2 以上，通常較佳為 3 以下。

再者，如後述般，本發明的有機矽化合物（a）具有大量的矽

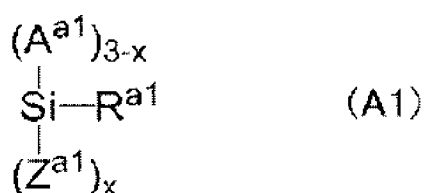
原子，並且水解性基可鍵結於兩個以上的矽原子，特佳為僅鍵結於所述一個中心矽原子。

【0023】 對有機矽化合物（a）的中心矽原子，除了鍵結含有三烷基矽烷基的分子鏈、水解性基以外，亦可鍵結元素數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的分子鏈的元素數少的含有矽氧烷骨架的基、或碳數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的分子鏈的元素數少的含有烴鏈的含有烴鏈的基。

【0024】 本發明的組成物亦可混合兩種以上的所述有機矽化合物（a）。

【0025】 所述有機矽化合物（a）具體而言較佳為下述式（A1）所表示的化合物。

【0026】 [化 5]



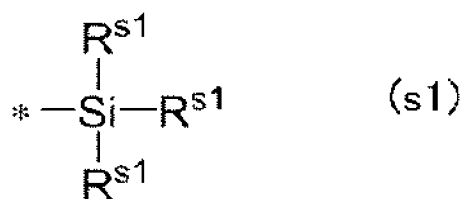
【0027】 式（A1）中， R^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈，多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基， Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基， R^{a1} 及 Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子， x 為 0 或 1。

【0028】 R^{a1} 的含有三烷基矽烷基的分子鏈為具有含有三烷基矽

烷基的基鍵結於分子鏈的末端而成的結構的一價基，藉由含有三烷基矽烷基的基鍵結於分子鏈，而由本發明的組成物形成的皮膜的撥水性及撥油性提高。另外，藉由存在含有三烷基矽烷基的分子鏈，液滴（水滴、油滴等）與該皮膜之間的阻力減低，液滴變得容易移動。即便於將含有三烷基矽烷基的基的烷基取代為氟烷基的情況下，亦可同樣地提高該皮膜界面（表面）的撥水·撥油性。進而，藉由三烷基矽烷基偏向存在於該皮膜表面，而防止硫酸或溫水於膜中擴散，可獲得具有高的耐硫酸性的膜，較佳為可獲得亦具有高的耐溫水性的膜。

【0029】 所述含有三烷基矽烷基的基為包含至少一個三烷基矽烷基的基，較佳為包含兩個以上、進而佳為三個三烷基矽烷基。含有三烷基矽烷基的基較佳為式（s1）所表示的基。

[化 6]



【0030】 式（s1）中，多個 R^{s1} 分別獨立地表示烴基或三烷基矽烷基氧基，該烴基或三烷基矽烷基氧基中所含的氫原子可經取代為氟原子。*表示鍵結鍵。

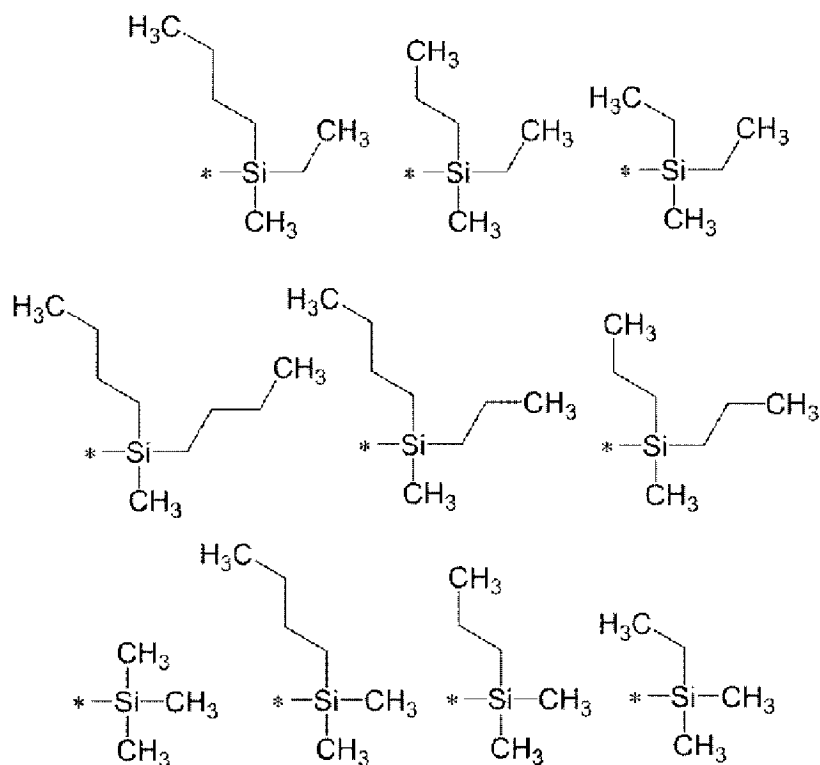
【0031】 所述式（s1）中，較佳為 R^{s1} 的至少一個為三烷基矽烷

基氧基，或 R^{s1} 全部為烷基。

【0032】 於 R^{s1} 為烴基的情況下，其碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。於 R^{s1} 為烴基的情況下，較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基。作為該烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基等。多個 R^{s1} 可相同亦可不同，較佳為相同。於 R^{s1} 全部為烴基（尤其是烷基）的情況下，三個 R^{s1} 的合計碳數較佳為 9 以下，更佳為 6 以下，進而佳為 4 以下。較佳為三個 R^{s1} 中的至少一個為甲基，更佳為至少兩個為甲基，特佳為三個 R^{s1} 全部為甲基。

【0033】 作為 R^{s1} 全部為烴基（烷基）的基（三烷基矽烷基），具體而言，可列舉下述式所表示的基等。式中，*表示鍵結鍵。

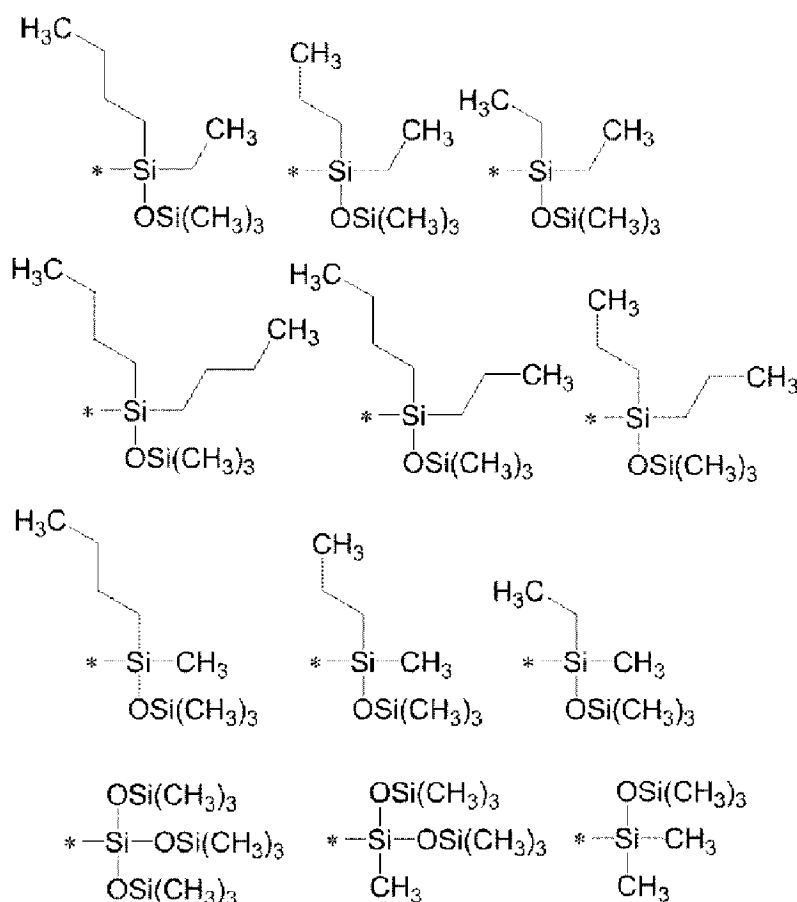
【0034】 [化 7]



【0035】 另外，所述式（s1）中，於 R^{s1} 為三烷基矽烷基氧基的情況下，較佳為 R^{s1} 的至少一個為三烷基矽烷基氧基。作為所述三烷基矽烷基氧基，可列舉氧原子與 R^{s1} 全部為烴基（烷基）的基（三烷基矽烷基）的矽原子鍵結的基。所述式（s1）中，更佳為兩個以上、進而佳為三個 R^{s1} 為三烷基矽烷基氧基。

【0036】 作為 R^{s1} 的至少一個為三烷基矽烷基氧基的基，可列舉下述式所表示的基。

【0037】 [化 8]



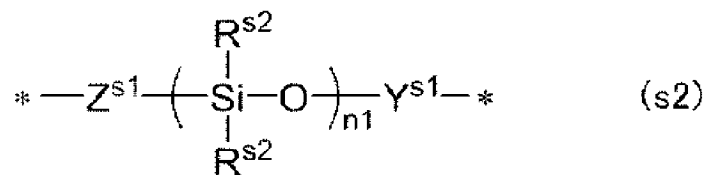
【0038】 於含有三烷基矽烷基的分子鏈中，含有三烷基矽烷基的

基較佳為鍵結於分子鏈的末端（自由端側）、尤其是分子鏈的主鏈（最長直鏈）的末端（自由端側）。

【0039】 鍵結有含有三烷基矽烷基的基的分子鏈較佳為直鏈狀或分支鏈狀，更佳為直鏈狀。所述分子鏈較佳為包含二烷基矽氧烷鏈，更佳為包含直鏈狀二烷基矽氧烷鏈。另外，所述分子鏈亦可包含二價烴基。即便分子鏈的一部分為二價烴基，因剩餘部分為二烷基矽氧烷鏈，因此所獲得的皮膜的化學·物理耐久性良好。

【0040】 所述分子鏈較佳為式（s2）所表示的基。

【0041】 [化 9]



【0042】 式（s2）中，多個 R^{s2} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基。 Z^{s1} 表示-O-或二價烴基，該二價烴基中所含的-CH₂-可經取代為-O-。 Y^{s1} 表示單鍵或-Si(R^{s2})₂-L^{s1}-。 L^{s1} 表示二價烴基，該二價烴基中所含的-CH₂-可經取代為-O-。左側的*表示與中心矽原子的鍵結鍵，右側的*表示與含有三烷基矽烷基的基的鍵結鍵。 $n1$ 表示 1 以上的整數。

【0043】 R^{s2} 的碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。

【0044】 $n1$ 較佳為 1~100，更佳為 1~80，進而佳為 1~60，尤

佳為 1~45 的整數，特佳為 1~30。

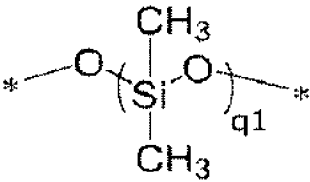
【0045】 Z^{s1} 及 L^{s1} 中的二價烴基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~6，進而佳為 1~4。所述二價烴基較佳為鏈狀，為鏈狀的情況下，可為直鏈狀、分支鏈狀的任一種。另外，所述二價烴基較佳為二價脂肪族烴基，更佳為烷二基。作為二價烴基，可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

【0046】 進而，所述二價烴基中所含的一部分 $-CH_2-$ 可經取代為 $-O-$ 。該情況下，連續的兩個 $-CH_2-$ 不會同時經取代為 $-O-$ ，與 Si 原子鄰接的 $-CH_2-$ 不會經取代為 $-O-$ 。於兩個以上的 $-CH_2-$ 經取代為 $-O-$ 的情況下， $-O-$ 與 $-O-$ 間的碳原子數較佳為 2~4，進而佳為 2~3。作為二價烴基的一部分經取代為 $-O-$ 而成的基，具體而言，可例示具有(聚)乙二醇單元的基、具有(聚)丙二醇單元的基等。

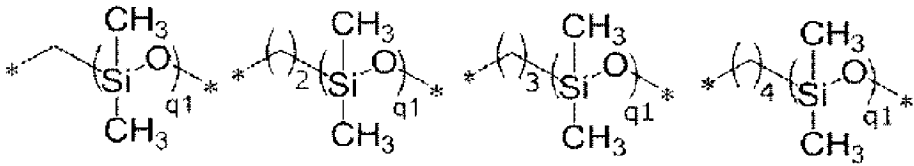
【0047】 於所述式 (s2) 中，較佳為： Z^{s1} 為 $-O-$ ， Y^{s1} 為單鍵，即所述分子鏈僅包含二烷基矽烷基氧基的重覆。於二烷基矽氧烷鏈僅包含二烷基矽烷基氧基的重覆的情況下，所獲得的皮膜的化學·物理耐久性良好。

【0048】 作為含有三烷基矽烷基的分子鏈中所含的分子鏈，可列舉下述式所表示的分子鏈。式中， $q1$ 表示 1~60 的整數，左側*表示與中心矽原子的鍵結鍵，右側的*表示與含有三烷基矽烷基的基的鍵結鍵。 $q1$ 較佳為 1~45 的整數，更佳為 1~30 的整數。

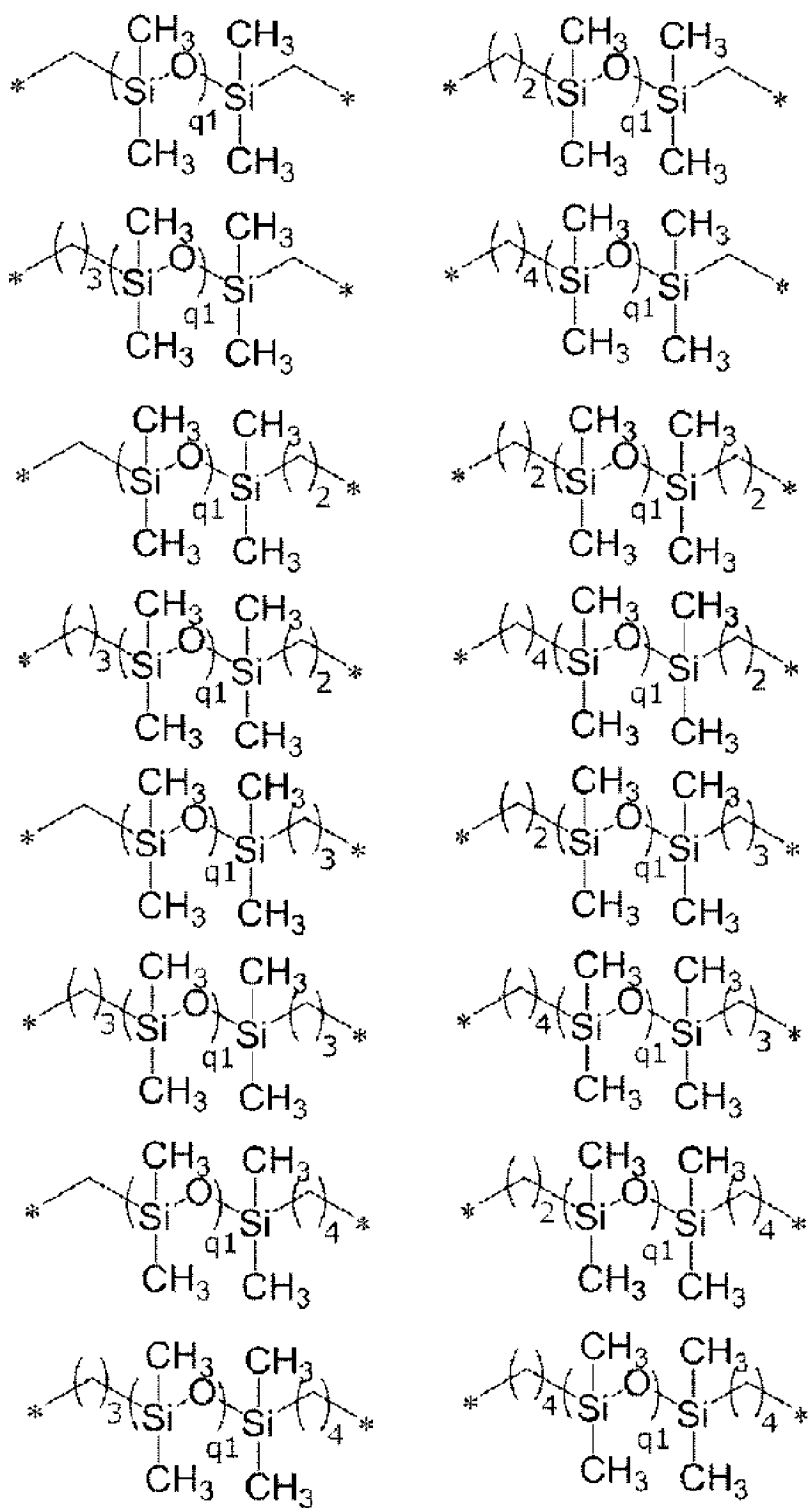
【0049】 [化 10]



【0050】 [化 11]



【0051】 [化 12]

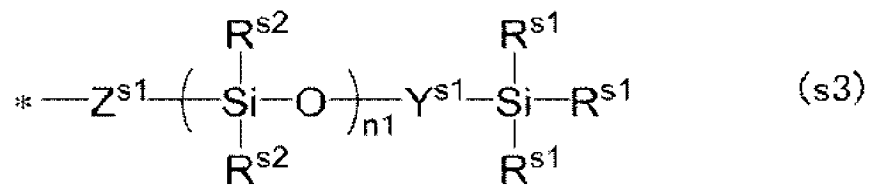


【0052】 另外，構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的元素的合計數較佳為 24 以上，更佳為 40 以上，進而佳為 50 以上，且較佳為 5000 以下，更佳為 4000 以下，進而佳為 2000 以下，尤佳為 1200 以下，

進而尤佳為 700 以下，特佳為 250 以下。

【0053】 含有三烷基矽烷基的分子鏈較佳為下述式 (s3) 所表示的基。

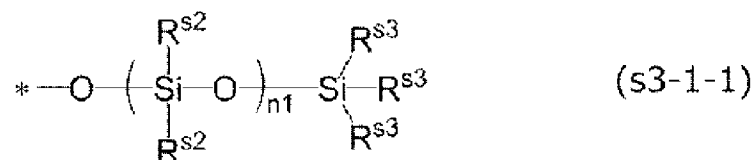
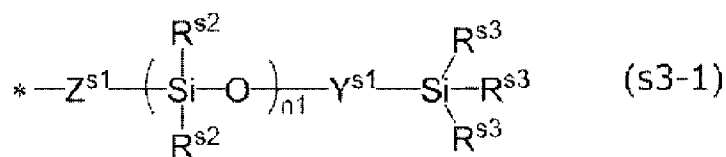
【0054】 [化 13]



【0055】 式 (s3) 中， R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 與所述 R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 為相同含義。*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

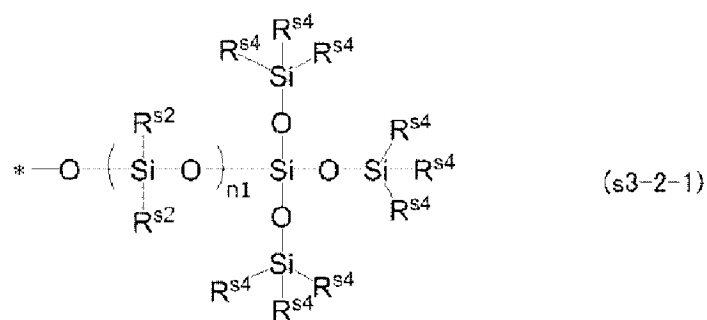
【0056】 含有三烷基矽烷基的分子鏈較佳為下述式 (s3-1) 所表示的基，更佳為下述式 (s3-1-1) 所表示的基。

【0057】 [化 14]



【0058】 式 (s3-1) 及式 (s3-1-1) 中， R^{s2} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 與所述 R^{s2} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 為相同含義。 R^{s3} 分別獨立地表示碳數 1~4 的烷基。*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0060】 另外，含有三烷基矽烷基的分子鏈進而佳為下述式（s3-2）所表示的基，特佳為下述式（s3-2-1）所表示的基。

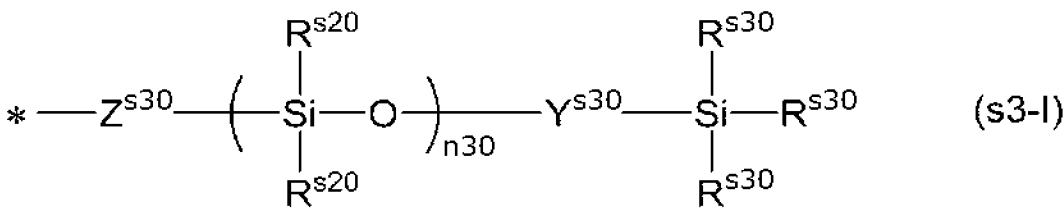
$$\begin{array}{c}
 \text{R}^{\text{s}4} \quad \text{R}^{\text{s}4} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{Si} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^{\text{s}4} \quad \text{R}^{\text{s}4} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^{\text{s}4} \\ \diagdown \text{R}^{\text{s}4} \end{array} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^{\text{s}4} \\ \diagdown \text{R}^{\text{s}4} \end{array} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^{\text{s}4} \quad \text{R}^{\text{s}4}
 \end{array}
 \quad (s3-2)$$


【0063】 作為 R^{s4} 所表示的碳數 1~4 的烷基，可列舉所述 R^{s3} 中

所說明的基，其較佳範圍亦相同。

【0064】 作為含有三烷基矽烷基的分子鏈，可列舉式（s3-I）所表示的基。式（s3-I）中，*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0065】 [化 16]



【0066】 [表 1]

	Z ^{s30}	R ^{s20}	n30	Y ^{s30}	R ^{s30}
(s3-I-1)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-2)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-3)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-4)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-5)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-6)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-7)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-8)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-9)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-10)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-11)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-12)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-13)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-14)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-15)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-16)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-17)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-18)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-19)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-20)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-21)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-22)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-23)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-24)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(s3-I-25)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

【0067】 [表 2]

	Z ^{s30}	R ^{s20}	n30	Y ^{s30}	R ^{s30}
(s3-I-26)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-27)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-28)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-29)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-30)	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-31)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-32)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-33)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-34)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-35)	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-36)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-37)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-38)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-39)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-40)	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-41)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-42)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-43)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-44)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-45)	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(s3-I-46)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(s3-I-47)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-48)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(s3-I-49)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(s3-I-50)	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

【0068】 所述表 1、表 2 所示的 n30 較佳為 1～30。

【0069】 其次，對式（A1）中的 A^{a1} 進行說明。多個 A^{a1} 分別獨立地為水解性基，且只要為藉由水解而提供羥基（矽烷醇基）的基即可，例如可較佳地列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1～6 的烷氧基；羥基；乙醯氧基；氯原子；異氰酸酯基等。其中，較佳為碳數 1～6 的烷氧基，更佳為碳數 1～4 的烷氧基，

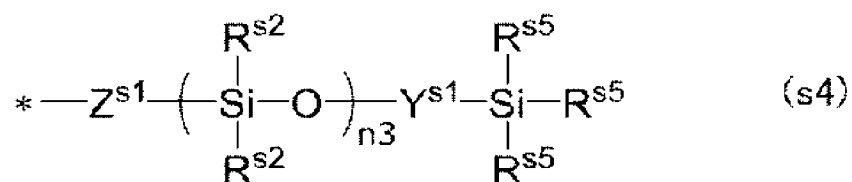
進而佳為碳數 1~2 的烷氧基。

【0070】 式 (A1) 中的 Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基。於 Z^{a1} 為含有三烷基矽烷基的分子鏈的情況下，可列舉與所述 R^{a1} 相同者。

【0071】 另外，於 Z^{a1} 為含有矽氧烷骨架的基的情況下，所述含有矽氧烷骨架的基為含有矽氧烷單元 (Si-O-) 的一價基，較佳為由數量比構成 R^{a1} 的含有三烷基矽烷基的分子鏈的元素數少的元素構成。藉此，含有矽氧烷骨架的基成為較含有三烷基矽烷基的分子鏈而言長度短、或立體廣度 (體積大小) 小的基。含有矽氧烷骨架的基亦可包含二價烴基。

【0072】 含有矽氧烷骨架的基較佳為下述式 (s4) 所表示的基。

【0073】 [化 17]



【0074】 式 (s4) 中， R^{s2} 、 Z^{s1} 、及 Y^{s1} 與所述 R^{s2} 、 Z^{s1} 、及 Y^{s1} 為相同含義。 R^{s5} 表示烴基或烴基，該烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-，該烴基中所含的氫原子可經取代為氟原子。 $n3$ 表示 0~5 的整數。*表示與中心矽原子的鍵結鍵。

【0075】 作為 R^{s5} 所表示的烴基，可列舉與 R^{s1} 所表示的烴基相

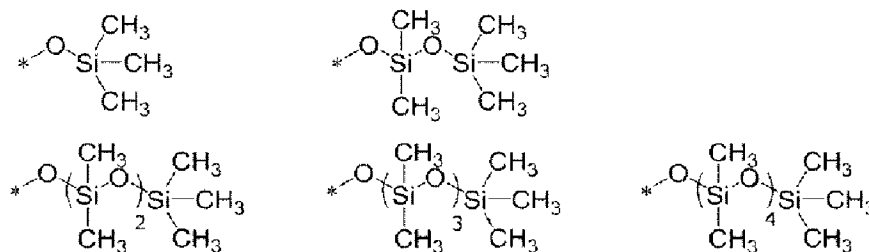
同的基，較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基。碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。

【0076】 n_3 較佳為 1~5，更佳為 1~3。

【0077】 含有矽氧烷骨架的基的元素數的合計較佳為 100 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 30 以下，且較佳為 10 以上。另外， R^{a1} 的含有三烷基矽烷基的分子鏈與 Z^{a1} 的含有矽氧烷骨架的基的元素數的差較佳為 10 以上，更佳為 20 以上，且較佳為 1000 以下，更佳為 500 以下，進而佳為 200 以下。

【0078】 作為含有矽氧烷骨架的基，具體而言，可列舉下述式所表示的基。

【0079】 [化 18]



【0080】 於 Z^{a1} 為含有烴鏈的基的情況下，只要烴鏈部分的碳數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的分子鏈的元素數少即可。另外，較佳為烴鏈的最長直鏈的碳數比構成含有三烷基矽烷基的分子鏈的最長直鏈的元素數少。含有烴鏈的基通常僅由烴基（烴鏈）構成，視需要亦可為該烴鏈的一部分亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）經取代為氧

原子而成的基。另外，與 Si 原子鄰接的亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）不會經取代為氧原子，另外，連續的兩個亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）亦不會同時經取代為氧原子。

再者，所謂烴鏈部分的碳數，於未經氧取代型的含有烴鏈的基的情況下，是指構成烴基（烴鏈）的碳原子的數量，於經氧取代型的含有烴鏈的基的情況下，是指將氧原子假定為亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）並進行計數而得的碳原子的數量。

以下，只要並無特別說明，則以未經氧取代型的含有烴鏈的基（即一價烴基）為例而對含有烴鏈的基進行說明，於任一說明中，均可將其亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）中的一部分取代為氧原子。

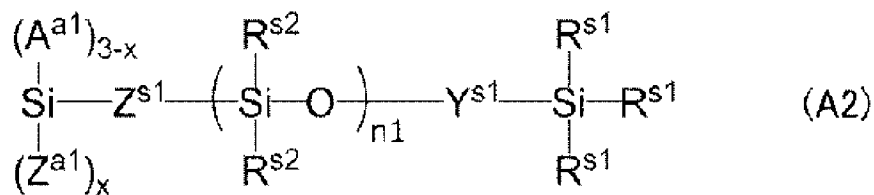
【0081】 關於所述含有烴鏈的基，於其為烴基的情況下，碳數較佳為 1 以上且 3 以下，更佳為 1。另外，所述含有烴鏈的基可為分支鏈亦可為直鏈。所述含有烴鏈的基較佳為含有飽和或不飽和的脂肪族烴鏈的基，更佳為含有飽和脂肪族烴鏈的基。作為所述含有飽和脂肪族烴鏈的基，更佳為飽和脂肪族烴基。飽和脂肪族烴基例如包含甲基、乙基、丙基等。

【0082】 於飽和脂肪族烴基的一部分亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）經取代為氧原子的情況下，具體而言，可例示具有(聚)乙二醇單元的基等。

【0083】 式（A1）中的 x 為 0 或 1，較佳為 0。

【0084】 式（A1）所表示的有機矽化合物（a）較佳為下述式（A2）所表示的化合物。

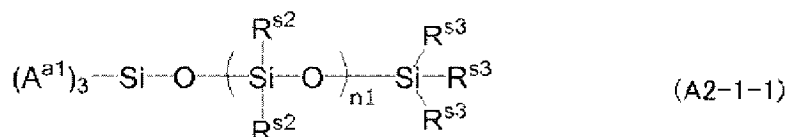
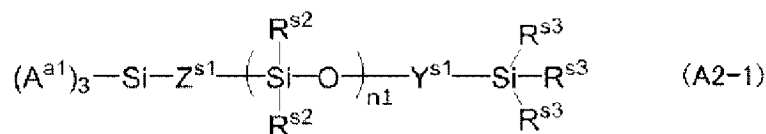
【0085】 [化 19]



【0086】 式 (A2) 中， R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 、 Z^{a1} 、 x 分別與所述 R^{s1} 、 R^{s2} 、 Z^{s1} 、 Y^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 、 Z^{a1} 、 x 為相同含義。

【0087】 式(A2)所表示的有機矽化合物(a)較佳為下述式(A2-1)所表示的化合物，更佳為式 (A2-1-1) 所表示的化合物。

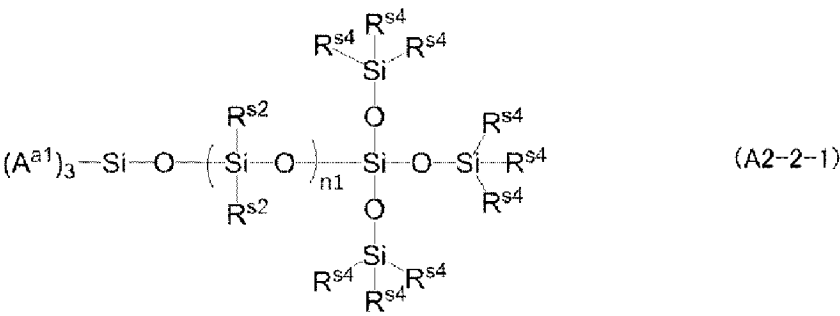
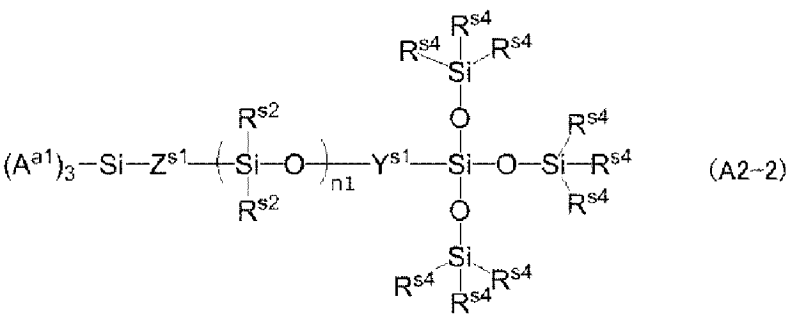
【0088】 [化 20]



【0089】 式 (A2-1) 及式 (A2-1-1) 中， R^{s2} 、 R^{s3} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 與所述 R^{s2} 、 R^{s3} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 為相同含義。

【0090】 式 (A2) 所表示的有機矽化合物 (a) 進而佳為下述式 (A2-2) 所表示的化合物，特佳為式 (A2-2-1) 所表示的化合物。

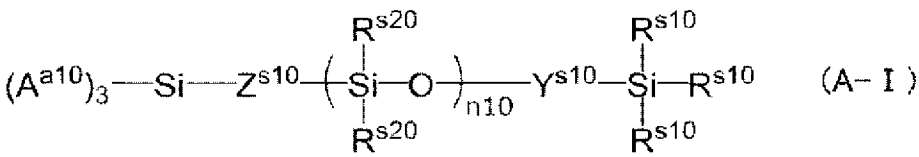
【0091】 [化 21]



【0092】 式（A2-2）及式（A2-2-1）中， R^{s2} 、 R^{s4} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 與所述 R^{s2} 、 R^{s4} 、 Y^{s1} 、 Z^{s1} 、 $n1$ 、 A^{a1} 為相同含義。

【0093】 作為式（A2）所表示的有機矽化合物（a），具體而言，可列舉式（A-I）所表示的化合物。

【0094】 [化 22]



【0095】 [表 3-1]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-1)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-2)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-3)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-4)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-5)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-6)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-7)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-8)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-9)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-10)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-11)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-12)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-13)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-14)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-15)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-16)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-17)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-18)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-19)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-20)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-21)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-22)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-23)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-24)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-25)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

【0096】 [表 3-2]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-26)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-27)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-28)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-29)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-30)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-31)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-32)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-33)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-34)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-35)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-36)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-37)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-38)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-39)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-40)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-41)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-42)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-43)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-44)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-45)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-46)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-47)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-48)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-49)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*
(A-I-50)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	(CH ₃) ₃ SiO-*

【0097】 [表 4-1]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-51)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-52)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-53)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-54)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-55)	C ₂ H ₅ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-56)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-57)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-58)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-59)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-60)	C ₂ H ₅ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-61)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-62)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-63)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-64)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-65)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-66)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-67)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-68)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-69)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-70)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-71)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-72)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-73)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-74)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-75)	C ₂ H ₅ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

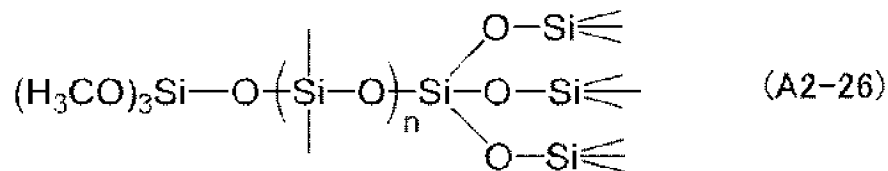
【0098】 [表 4-2]

	A ^{a10}	Z ^{s10}	R ^{s20}	n10	Y ^{s10}	R ^{s10}
(A-I-76)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-77)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-78)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-79)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-80)	CH ₃ O-*	*-O-*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-81)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-82)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-83)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-84)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-85)	CH ₃ O-*	*-CH ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-86)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-87)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-88)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-89)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-90)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-91)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-92)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-93)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-94)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-95)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*
(A-I-96)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	-	CH ₃ -*
(A-I-97)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-98)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -*	CH ₃ -*
(A-I-99)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -*	CH ₃ -*
(A-I-100)	CH ₃ O-*	*-(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*	1~60	*-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₄ -*	CH ₃ -*

【0099】 所述表 3-1、表 3-2、表 4-1、表 4-2 中所示的 n10 較佳為 1～30。

【0100】 所述（A-I）式中，更佳為（A-I-26）所表示的化合物。
即，作為式(A2)所表示的有機矽化合物(a)，較佳為下述式(A2-26)所表示的化合物。

【0101】 [化 23]



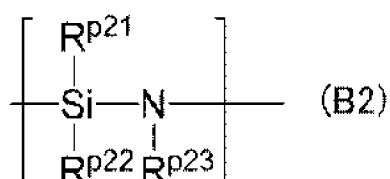
【0102】 式 (A2-26) 中，n 為 1~60，較佳為 1~30。

【0103】 於組成物 100 質量%中，所述有機矽化合物 (a) 的量較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.2 質量%以上，進而佳為 0.3 質量%以上。另外，上限較佳為小於 2.6 質量%，更佳為 2.0 質量%以下，進而佳為 1.5 質量%以下，特佳為 1.0 質量%以下。所述有機矽化合物 (a) 的量較佳為根據組成物的製備時的調配量及組成物的分析結果而算出的值的任一者滿足所述範圍。再者，於本說明書中，於記載各成分的量 (濃度) 或質量比的範圍的情況下，較佳為與所述同樣地根據組成物的製備時的調配量及組成物的分析結果而算出的值的任一者滿足該範圍。

【0104】 作為有機矽化合物 (a) 的合成方法的例子，可列舉日本專利特開 2017-201009 號公報中記載的方法。

【0105】 本發明中的有機聚矽氮烷 (b) 較佳為具有下述式 (B2) 所表示的結構單元。

【0106】 [化 24]



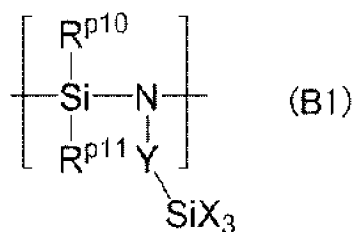
【0107】 式 (B2) 中， R^{p21} 、 R^{p22} 及 R^{p23} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基。其中， R^{p21} 及 R^{p22} 的至少一者表示碳數 1~10 的烴基。

【0108】 於 R^{p21} 、 R^{p22} 及 R^{p23} 為烴基的情況下，其碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。該烴基較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基等，其中較佳為甲基。

R^{p23} 更佳為氫原子。

【0109】 所述有機聚矽氮烷 (b) 較佳為更具有下述式 (B1) 所表示的結構單元。

【0110】 [化 25]



【0111】 式 (B1) 中， R^{p10} 及 R^{p11} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基，Y 表示碳數 1~10 的二價烴基，多個 X 分別獨立地表示水解性基。

【0112】 R^{p10} 及 R^{p11} 中的烴基的碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。作為 R^{p10} 及 R^{p11} 中的烴基，較佳為脂肪族烴基，

更佳為烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基等，其中較佳為甲基。

【0113】 作為 Y 的二價烴基，其碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1~2。所述二價烴基較佳為鏈狀，於為鏈狀的情況下，可為直鏈狀、分支鏈狀的任一種。另外，所述二價烴基較佳為二價脂肪族烴基，更佳為烷二基。作為二價烴基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

【0114】 進而，所述二價烴基中所含的一部分-CH₂-可經取代為-O-。該情況下，連續的兩個-CH₂-不會同時經取代為-O-，與 Si 原子鄰接的-CH₂-不會經取代為-O-。於兩個以上的-CH₂-經取代為-O-的情況下，-O-與-O-間的碳原子數較佳為 2~4，進而佳為 2~3。作為二價烴基的一部分經取代為-O-而成的基，具體而言，可例示具有(聚)乙二醇單元的基、具有(聚)丙二醇單元的基等。

【0115】 作為 X 的水解性基，只要為藉由水解而提供烴基（矽烷醇基）的基即可，例如可較佳地列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 的烷氧基；烴基；乙醯氧基；氯原子；異氰酸酯基等。其中，較佳為碳數 1~4 的烷氧基，更佳為碳數 1~2 的烷氧基。多個 X 可相同亦可不同，較佳為相同。

【0116】 本發明的組成物亦可混合兩種以上的所述有機聚矽氮烷（b）。

【0117】 相對於所述有機聚矽氮烷（b）100 質量%，所述有機聚矽氮烷（b）較佳為含有 2 質量%以上的所述式（B1）的 SiX₃ 基，

更佳為 5 質量%以上，進而佳為 8 質量%以上。上限並無限定，可為 50 質量%以下，亦可為 40 質量%以下，亦可為 30 質量%以下。

【0118】 相對於本發明的組成物 100 質量%，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。下限較佳為 0.3 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上。上限較佳為 2.0 質量%以下，更佳為 1.8 質量%以下，進而佳為 1.3 質量%以下，特佳為 1.0 質量%以下。藉由將所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度調整為所述範圍，於製成皮膜時可使耐硫酸性良好。進而，耐磨耗性、耐溫水性等亦可良好，另外並無白濁或塗佈不均等而外觀亦可良好。

【0119】 於本發明的組成物中，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的質量比（a/b）較佳為 0.2 以上，更佳為 0.4 以上，進而佳為 0.5 以上。上限較佳為 100 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 10 以下，特佳為 8 以下。

【0120】 所述有機聚矽氮烷（b）中的 Si-H 的氫原子、以及鍵結於 Si 的碳數 1~10 的烴基的含有比可適宜選擇，例如烴基/氫原子的莫耳比為 0.1~50，較佳為 0.2~10。再者，該些的莫耳比可根據核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）測定等算出。

【0121】 本發明的組成物混合有溶媒（c）。

【0122】 作為溶媒（c），可列舉：醇系溶媒、醚系溶媒、酮系溶媒、酯系溶媒、醯胺系溶媒、脂肪族烴系溶媒、芳香族烴系溶媒等。

【0123】 作為所述醇系溶媒，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1-丙氧基-2-丙醇等，作為所述醚系溶媒，可列舉：二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷、二丁基醚等，作為酮系溶媒，可列舉：丙酮、甲基乙基酮（2-丁酮）等，作為酯系溶媒，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯等，作為醯胺系溶媒，可列舉二甲基甲醯胺等，作為脂肪族烴系溶媒，可列舉：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、甲基環己烷、礦油精（mineral spirit）等，作為芳香族烴系溶媒，可列舉：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯等。其中，較佳為酮系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒、脂肪族烴系溶媒，更佳為脂肪族烴系溶媒。該些溶媒可使用一種，亦可適宜混合使用兩種以上。因塗佈液的穩定性增加且可減低塗敷晃動或塗敷時的異物，因此溶媒（c）較佳為並不具有水分。

【0124】 溶媒（c）相對於組成物 100 質量%的濃度較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。上限是根據有機矽化合物（a）、有機聚矽氮烷（b）、以及該些以外的添加成分（以下，稱為第三成分（d））的量而設定，有機矽化合物（a）、有機聚矽氮烷（b）、以及第三成分（d）以外亦可為溶媒（c）。

【0125】 本發明的組成物亦可使觸媒共存。於本發明中，所述觸媒只要為可使有機聚矽氮烷硬化的觸媒，則並無特別限制，可列舉：例如 1-甲基哌嗪、1-甲基哌啶、4,4'-三亞甲基二哌啶、4,4'-

三亞甲基雙(1-甲基哌啶)、二氮雜雙環-[2,2,2]辛烷、順式-2,6-二甲基哌嗪、4-(4-甲基哌啶)吡啶、吡啶、二吡啶、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、哌啶、二甲基吡啶、嘧啶、噁嗪、4,4'-三亞甲基二吡啶、2-(甲基胺基)吡啶、吡嗪、喹啉、喹噁啉、三嗪、吡咯、3-吡咯啉、咪唑、三唑、四唑、1-甲基吡咯啶等 N-雜環狀化合物，例如甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、丙基胺、二丙基胺、三丙基胺、丁基胺、二丁基胺、三丁基胺、戊基胺、二戊基胺、三戊基胺、己基胺、二己基胺、三己基胺、庚基胺、二庚基胺、辛基胺、二辛基胺、三辛基胺、苯基胺、二苯基胺、三苯基胺等胺類，例如 1,8-二氮雜雙環[5,4,0]7-十一烯 (DBU)、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]5-壬烯 (DBN)、1,5,9-三氮雜環十二烷、1,4,7-三氮雜環壬烷等。

另外，作為觸媒，除了所述觸媒以外，例如可列舉：酸性化合物；鹼性化合物；有機金屬化合物等。作為所述酸性化合物，可列舉：鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、過氧化氫、氯酸、次氯酸等無機酸；乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、馬來酸、硬脂酸等有機酸等。作為所述鹼性化合物，可列舉氨等。作為所述有機金屬化合物，可列舉以 Al、Fe、Zn、Sn 等金屬元素為中心金屬的有機金屬化合物，可列舉：羧酸鋁、乙醯丙酮鋁錯合物、乙醯乙酸乙酯鋁錯合物等有機鋁化合物；羧酸鐵（辛酸鐵等）等有機鐵化合物；乙醯丙酮化鋅一水合物、環烷酸鋅、辛酸鋅等有機鋅化合物；二丁基錫二乙酸酯錯合物等有機錫化合物，此外，作為有機金屬化合物，

可列舉包含 Ni、Ti、Pt、Rh、Co、Ru、Os、Pd、Ir 等的金屬羧酸鹽；包含 Ni、Pt、Pd、Rh 等的乙醯丙酮化錯合物；Au、Ag、Pd、Ni、Zn、Ti 等的金屬微粒子；金屬過氧化物；金屬氯化物；二茂鐵（ferrocene）、二茂鋯（zirconocene）等金屬的環戊二烯基錯合物等。

【0126】 本發明的組成物亦可於不會阻礙效果的範圍內使抗氧化劑、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、除臭劑、顏料、阻燃劑、抗靜電劑等各種添加劑共存。

【0127】 作為所述組成物的硬化物的皮膜、以及於基材上被覆該皮膜而成的被覆體亦包含於本發明中。

【0128】 由本發明的組成物獲得的皮膜通常是形成於基材上，作為與基材接觸的方法，例如可列舉將組成物塗佈於基材的方法，可列舉：旋塗法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、棒塗法、手工塗佈（使液體滲入至布等中並塗抹於基材的方法）、沖流（使用滴管等將液體直接施加至基材並進行塗佈的方法）、噴霧（使用噴霧而對基材進行塗佈的方法）等。

對使如所述般接觸於基材上的組成物在空氣中、常溫下靜置（例如，1 小時～48 小時）或者加熱（例如，300℃以下），藉此與空氣中的水分反應並進行分解與矽氧基（siloxyl）化，從而可於基材上形成含有 Si-O 骨架的皮膜。皮膜的膜厚例如可為 0.1 nm～500 nm 左右。較佳為 0.2 nm～200 nm，更佳為 0.3 nm～100 nm。

藉由調整為該些膜厚，可獲得均勻地硬化至膜內部為止的膜，另外，可獲得耐磨耗性良好的膜。

【0129】 本發明的皮膜上的液滴的接觸角較佳為 90° 以上，更佳為 98° 以上，進而佳為 100° 以上。該接觸角可按照後述的實施例的測定法來決定。

本發明的皮膜上的液滴的滑落速度較佳為 10 mm/秒以上，更佳為 25 mm/秒以上，進而佳為 30 mm/秒以上，特佳為 45 mm/秒以上。該滑落速度可按照後述的實施例的測定法來決定。

本發明的皮膜於後述實施例的耐磨耗性的測定中顯示出較佳為 3000 次以上、更佳為 5000 次以上、進而佳為 8000 次以上的耐磨耗性。

本發明的皮膜的外觀較佳為於製膜後並無目視判斷出的異物或白霧等。若存在異物或白霧，則有時使液滴滑落時液滴被卡住而未滑落，或者有效成分與液滴一起流落而性能喪失。於產生異物或白霧的情況下，亦可用布等進行擦除而使用皮膜，但藉由擦除作業，有時有助於撥水·撥油性的成分被過度除去而性能降低，或引發膜的面內的性能偏差，因此較佳為並不進行擦除而顯現諸性能。

溫水試驗後的本發明的皮膜上的液滴的接觸角較佳為 90° 以上，更佳為 97° 以上，進而佳為 102° 以上。該溫水試驗後的接觸角可按照後述的實施例的測定法來決定。

溫水試驗後的本發明的皮膜上的液滴的滑落速度較佳為 20

mm/秒以上，更佳為 25 mm/秒以上，進而佳為 27 mm/秒以上。該溫水試驗後的滑落速度可按照後述的實施例的測定法來決定。

本發明的皮膜於後述的實施例的耐硫酸試驗的評價中較佳為萬能筆（magic pen）痕跡被擦除 1 處以上，更佳為被擦除 2 處以上，特佳為 3 處均被擦除。

【0130】 關於本發明的皮膜的膜厚，若過厚，則本發明的皮膜為吸濕硬化性，因此無法充分地進行硬化直至內部為止，且因皮膜柔軟而耐磨耗性變差。因此，皮膜較佳為適當的膜厚。另外，若皮膜過於變厚，則因皮膜表面的凹凸或滲出的成分而存在皮膜表面白濁並且外觀變差的傾向。作為是否以皮膜顯現出耐磨耗性的程度進行了硬化的基準，可藉由測定皮膜的密度來進行評價。尤其是基材附近的皮膜密度較佳為 0.90 g/cm^3 以上，更佳為 0.95 g/cm^3 以上。上限並無特別限定，例如為 2.2 g/cm^3 左右。所謂基材附近的皮膜密度是指於基材上被覆本發明的皮膜而成的被覆體中的該皮膜的基材側的皮膜密度。作為膜密度的測定方法，例如可使用 X 射線反射率法。

【0131】 作為測定組成或膜結構等未知的多層薄膜的積層結構、膜厚或密度的手段，可使用 X 射線反射率法。該 X 射線反射率法是利用於密度不同的層相接的界面進行反射的 X 射線的干涉振動來進行測定，例如可用於電極上形成的氧化膜等的膜厚的測定或自旋閥（spin-valve）膜的積層結構的分析中。

【0132】 此種 X 射線反射率測定（XRR）主要是如所述般觀測於

膜的各界面中進行反射的 X 射線產生干涉的現象並使用模擬運算資料對該測定結果進行擬合，藉此可分析各層的密度、膜厚及粗糙度。所述基材側的皮膜的密度是指經擬合處理的值，於進行擬合處理且皮膜經擬合為多層的情況下，最靠近基材的層的密度為基材側的皮膜的密度。另外，於皮膜經擬合為單層的情況下，採用其密度作為基材側的皮膜的密度。此處，所謂擬合，是指進行 X 射線測定時，對於檢測出的 X 射線光譜，校正光譜強度的理論計算值與實測強度的差。

【0133】 圖 1 中示出對皮膜的 XRR 測定結果進行了擬合處理的一例。自最表面起具有數十奈米（nm）的膜厚的薄膜的密度可根據全反射臨界角度來算出，其以外的層的密度可根據干涉條紋的振幅的大小來算出。

【0134】 另外，各層的膜厚可根據振動的週期來算出。進而，關於粗糙度，例如如日本專利特開 2001-349849 號公報中所記載般，可根據反射率測定資料整體的衰減率或高角度側的干涉條紋的振幅的衰減而算出。

【0135】 以下具體說明擬合處理的順序。首先，自臨界角附近的角對包含單層膜或多層膜的膜試樣的表面入射 X 射線，藉此獲得測定資料。於將資料的測定點數設為 N_p 且將某測定部位 n 處の入射 X 射線的角度設為 $\alpha(n)$ 時，例如，分別觀測使 $\alpha(n)$ 為 $0.05^\circ \sim 5^\circ$ 時的反射 X 射線強度，並以入射 X 射線的強度加以標準化，藉此獲得入射角度 $\alpha(n)$ 下的 X 射線的反射率 $R\{\alpha(n)\}$ 。

將 $\alpha(n)$ 相對於 $R\{\alpha(n)\}$ 的相關圖稱為 XRR 分佈 (profile)。
根據試樣的基板或膜厚，需要於適當的條件下進行測定，所謂適當的條件，具體是指入射 X 射線的角度 $\alpha(n)$ 的測定範圍或入射 X 射線的發散角[°]。

【0136】 $\alpha(n)$ 中，測定開始的角度必需滿足入射 X 射線進行全反射的條件。通常，X 射線進行全反射的條件可根據元素種類及密度而推算，於玻璃基板或 Si 基板等中是指全反射臨界角為 0.23° 。進而，測定結束角度較佳為與背景成為相同程度的信號強度的角度。

【0137】 關於入射 X 射線的發散角，已知基板上的膜的膜厚越厚 X 射線的干涉週期[°]越短，且膜厚越厚越需要減小入射 X 射線的發散角[°]。通常是指：若膜的厚度為 100 nm 以上，則發散角需要設為 0.015° 以下，若膜的厚度為 300 nm 以上，則發散角需要設為 0.003° 以下。為了將發散角設為 0.015° 以下而存在利用 Ge (110) 等分光結晶反射 1 次等的方法。進而，為了將發散角設為 0.003° 以下而存在利用 Ge (110) 等分光結晶反射 2 次等的方法。該些分光結晶於反射 X 射線時使入射強度驟減。因此，可不導入需要以上的分光結晶。

【0138】 針對如此進行測定而獲得的實測分佈，相對於基板及膜或多層膜各者而初期設定膜厚、密度、粗糙度（空氣與膜的界面、與膜之間的界面、膜與基板的界面）的參數，使該些參數的至少一個以上變化並藉由模擬運算而獲得分佈，將該分佈稱為模擬運

算分佈。藉由以該模擬運算分佈接近實測分佈的方式進行擬合，而決定膜試樣的密度。

【0139】 作為擬合處理的順序，例如使用利用最小二乘法的分析。決定使模擬運算分佈與實測分佈的殘差二乘和最小的參數。其為最擬合為測定資料的一組參數。

【0140】 殘差二乘和（ χ^2 ）為光譜強度的計算反射率（ I_{cal} ）與實驗反射率（ I_{exp} ）的差，由式（Y）表示，理想的是 0.01 以下。此處， N_p 為擬合範圍內的資料點數。 α_i 為入射 X 射線的角度。

【0141】 [數式 1]

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N_p} [\log\{I_{exp}(\alpha_i)\} - \log\{I_{cal}(\alpha_i)\}]^2 \quad \dots (Y)$$

【0142】 所述擬合處理可藉由使用理學（Rigaku）公司製造的分析軟體（GlobalFit）等進行分析。

【0143】 接觸本發明的組成物的基材並無特別限定，基材的形狀可為平面、曲面的任一種，亦可為將多個面組合而成的三維結構。另外，基材的材質亦無限定，可由有機系材料、無機系材料的任一種構成。作為所述有機系材料，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：陶瓷；玻璃；鐵、矽、銅、鋅、鋁等金屬；包含所述金屬的合金等。

【0144】 亦可對所述基材預先實施易接著處理。作為易接著處理，可列舉：電暈處理、電漿處理、紫外線處理等親水化處理。另外，亦可實施利用樹脂、矽烷偶合劑、四烷氧基矽烷等的底塗處理，亦可對基材預先塗佈聚矽氮烷等玻璃皮膜。

[實施例]

【0145】 以下，列舉實施例對本發明更具體地進行說明。本發明當然不受下述實施例的限制，當然亦可於適合於所述、後述的主旨的範圍內適當施加變更來實施，並且該些均包含於本發明的技術範圍內。

本發明的實施例中使用的測定法為如下所述。

【0146】 接觸角的測定

使用協和界面化學公司製造的「DM700」，將液量設為 3 μL ，並利用 $\theta/2$ 法測定透明皮膜表面對於水的接觸角。

【0147】 滑落速度的測定

藉由對皮膜表面滴加水滴時的滑落速度來評價水滴的滑落性。具體而言，使用協和界面科學股份有限公司製造的接觸角測定裝置（DM700）對傾斜為 20° 的玻璃基板上的皮膜上滴加 50 μL 的水滴，測定水滴自初期滴加位置滑落 15 mm 為止的時間，算出皮膜表面的水滴的滑落速度（mm/秒）。

【0148】 耐磨耗性的測定

以負荷 1000 g/cm³、往返速度每分鐘 1600 mm 的速度並以 2000 次為單位利用薩維那 (savina) MX (註冊商標) 於 20 mm 的距離內擦拭，分別測定經磨耗的部位的中央部分 3 處的接觸角，且測定 3 處中 2 處降低至 90°以下為止的次數。

【0149】 外觀評價

於照度 1000 勒克斯 (lux) 的環境下，以目視觀察皮膜，並藉由感官評價如以下般評價白霧或異物的有無 (以下，匯總記載為「污染」)。

○：完全沒有污染

△：可確認到膜的部分污染

×：可確認到膜的整體污染

【0150】 耐溫水性的測定

將樣品於 70°C 的離子交換水中浸漬 12 小時，測定浸漬前後的水接觸角及滑落速度。

【0151】 耐硫酸性及撥油性的測定

於皮膜上，分別在 3 個部位滴加 0.1 M 硫酸 0.035 g，於室溫下放置 12 小時並使水分蒸發。水分蒸發後，於滴加有硫酸的部位使用萬能筆 (櫻花 (SAKURA) 製造的朋塔奇 (pen-touch) 油性中字筆) 來畫圓，其後，利用拭布 (wiping cloth) 薩維那 (savina) (註冊商標) 進行擦除。於 3 處萬能筆痕跡均被擦除的情況下，設為○，於存在未被擦除的痕跡情況下，設為×。另外，萬能筆痕跡被擦除表示撥油性亦良好。

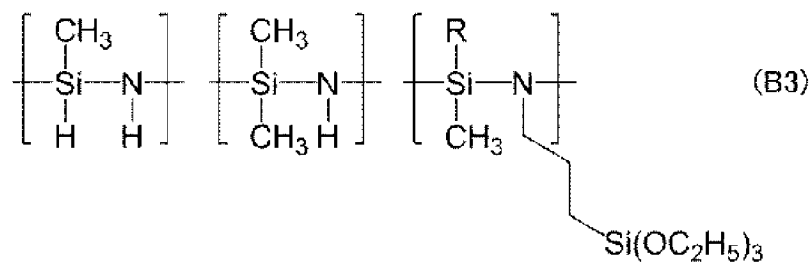
【0152】 皮膜密度的測定

皮膜密度的測定時使用理學（Rigaku）公司製造的 X 射線反射率測定裝置（SmartLab）。作為 X 射線源，使用利用 45 kW 的 X 射線產生裝置的 Cu 靶材產生的 CuK α 射線的波長 $\lambda=0.15418$ nm 或 CuK α 1 射線的波長 $\lambda=0.15406$ nm，另外，單色儀並不使用或使用 Ge（220）單色結晶。作為設定條件，將取樣範圍設定為 0.01° 或 0.002° ，且將搜查範圍設定為 $0.0^\circ \sim 2.5^\circ$ 或 $0.0^\circ \sim 1.6^\circ$ 。而且，藉由所述設定條件進行測定，從而獲得反射率測定值。使用理學（Rigaku）公司的分析軟體（GlobalFit）對所獲得的測定值進行分析。

【0153】 實施例 1

使所述式（A2-26）中的 n 的平均值為 24 的化合物（1）0.03 g、杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 慢固化（slow cure）（默克（MERCK）公司製造）0.03 g 溶解於異辛烷 9.94 g 中，於室溫下使用旋渦混合機（vortex mixer）混合 1 分鐘而獲得塗佈液。利用旋塗機（三笠（MIKASA）公司製造）以轉數 3000 rpm、20 sec 的條件將所述塗佈液於進行了電漿處理的無鹼玻璃（益格（EAGLE）XG）上製膜後，於 200°C 下進行 3 小時熱處理，從而於基材上獲得皮膜。其後，利用所述測定方法進行皮膜的評價。再者，杜拉贊（Durazane）（註冊商標）1500 慢固化（slow cure）具有以下的下述式（B3）所表示的結構單元。

【0154】 [化 26]



【0155】 式 (B3) 中，R 表示氫原子或甲基。

【0156】 實施例 2～實施例 11、比較例 1～比較例 2

將有機矽化合物 (a)、有機聚矽氮烷 (b)、以及溶媒 (c) 的種類及/或量變更為表 5 的比例，除此以外，與實施例 1 同樣地製作皮膜。再者，杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 快固化 (rapid cure) (默克 (MERCK) 公司製造) 亦具有與所述 (B3) 相同的結構單元。杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 慢固化 (slow cure) 及杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 快固化 (rapid cure) 均具有 9 質量%～27 質量%的 $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ 基，另外，所述 (B3) 中的結構中的、 SiH 基的氫原子與 Si-CH_3 基的甲基的莫耳比 (甲基/氫原子) 均為 1.5～3.0。

所述 $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ 基的質量比、以及氫原子與甲基的莫耳比是基於 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 基準: CDCl_3 (=7.24 ppm)) 的積分值而確定。即，根據積分值來求出有機聚矽氮烷中的 SiH 、 SiCH_3 、及 $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 的莫耳比，並算出氫原子與甲基的莫耳比。另外，將各者換算為質量比，從而算出有機聚矽氮烷中所含的 $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ 基的質量%。

比較例 1 中使用的化合物（2）是使用單末端型反應性矽油（X-24-9011，信越化學工業公司製造）。

【0157】 [表 5]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1	比較例 2
有機矽化合物 (a) (質量%)	化合物 (1)	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.45	0.6	0.75		1.125
	化合物 (2)												1.5	
有機聚矽氮烷 (b) (質量%)	Durazane 1500 rapid cure *1			0.3	0.2	0.1	0.5	0.5	0.5	0.75	1	1.25	5	1.875
	Durazane 1500 slow cure *2	0.3	0.2											
溶媒 (c) (質量%)	異辛烷	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.1	99	99.2	98.8	98.4	98	93.5	97
(a) + (b) (質量%)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	1	0.8	1.2	1.6	2	6.5	3
(a) / (b)		1	2	1	2	5	0.8	1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6

*1 杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 快固化 (rapid cure) (默克 (MERCK) 公司製造)

*2 杜拉贊 (Durazane) (註冊商標) 1500 慢固化 (slow cure) (默克 (MERCK) 公司製造)

【0158】 將所獲得的皮膜的評價結果示於表 6 及表 7 中。

【0159】 [表 6]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1	比較例 2
接觸角	°	105.1	106.2	104.4	105.6	106.4	105.2	103	106	105.6	104.4	104.1	95.1	103.6
滑落速度	mm/秒	> 120	> 120	50	> 120	> 120	40	48	61.4	> 120	50.8	32.3	7.8	58.8
耐磨耗試驗	次	10000	11000	9000	5000	8000	7000	8000	7000	12000	13000	15000	1000	9000
外觀		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
溫水試驗後的接觸角	°	104.3	105.1	103.7	104.1	105.1	104	101.5	105.1	102.6	102.1	102.7	94.9	102.6
溫水試驗後的滑落速度	mm/秒	34	46	46	38	27	26.8	44.5	27	48	37	21	7.2	1.6
硫酸試驗		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0160】 [表 7]

		實施例 4	實施例 6	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1
皮膜密度	g/cm ³	0.98	0.96	0.98	1.01	1.01	1.01	0.67

【0161】 以規定濃度將有機矽化合物（a）與有機聚矽氮烷（b）混合的實施例 1～實施例 11 中，可製成撥水·撥油性、液滴滑落性、耐磨耗性、耐硫酸性及耐溫水性、以及外觀優異的皮膜。有機矽化合物對於光的穩定性非常高，另一方面，得知，因具有矽氧烷鍵，由混合有有機矽化合物的組成物獲得的皮膜不易具有對於水或溫水的耐久性。因此，於由混合有有機矽化合物的組成物獲得的皮膜中，為了於暴露於嚴酷的環境中後亦維持良好的性能，為耐溫水性高的膜對於在實際使用環境中亦維持性能而言可謂是重要的性能。另外，於通常的規格條件下，若因與多種物質或雨等發生摩擦、或該些進行碰撞而皮膜剝離，則難以維持撥水·撥油性能，因此耐磨耗性作為皮膜的特性亦重要。因此，亦較佳為具有耐溫水性及耐磨耗性的皮膜。

[產業上的可利用性]

【0162】 由本發明的組成物獲得的皮膜的撥水·撥油性及耐硫酸性（較佳為撥水·撥油性及耐硫酸性、以及液滴滑落性、耐磨耗性、外觀及耐溫水性）優異。因此，作為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、汽車零件、奈米壓印技術等中的基材而有用。進而，可適宜作為電車、汽車、船舶、飛機等

運輸機器中的主體、窗玻璃（前玻璃、側玻璃、後玻璃）、後視鏡（**mirror**）、減震器（**bumper**）等物品而使用。另外，亦可用於建築物外壁、帳篷（**tent**）、太陽光發電模組、隔音板、混凝土等戶外用途中。亦可用於漁網、捕蟲網、水槽等中。進而，亦可用於廚房、浴室、盥洗台、鏡子、洗手間周圍的各構件的物品、吊燈（**chandelier**）、瓷磚（**tile**）等陶瓷器、人工大理石、空調等各種室內設備中。另外，亦可作為工廠內的夾具或內壁、配管等的防污處理來使用。對於護目鏡（**goggle**）、眼鏡、防護帽（**helmet**）、柏青哥（**Pachinko**）、纖維、傘、玩具、足球等而言亦適宜。進而，亦可作為食品用包裝材、化妝品用包裝材、罐（**pot**）內部等各種包裝材的附著防止劑而使用。

【符號說明】

【0163】

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 混合組成物

【中文】

本發明的目的在於提供一種可實現撥水·撥油性及耐硫酸性優異的皮膜的混合組成物。一種混合組成物，包括：至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物（a）；有機聚矽氮烷（b）；以及溶媒（c），並且相對於所述混合組成物 100 質量%，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種混合組成物，包括：

至少一個含有三烷基矽烷基的分子鏈與至少一個水解性基鍵結於矽原子的有機矽化合物（a）；

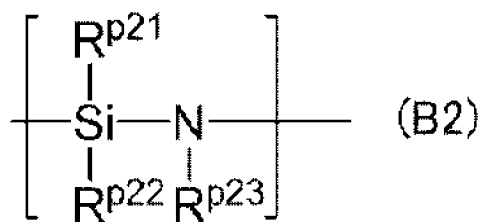
有機聚矽氮烷（b）；以及

溶媒（c），並且

所述三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，且

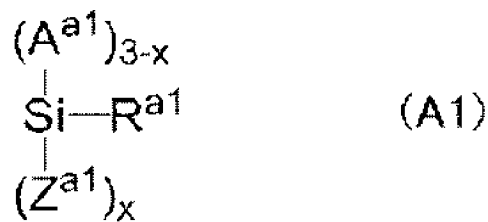
相對於所述混合組成物 100 質量%，所述有機矽化合物（a）與所述有機聚矽氮烷（b）的合計濃度為 0.2 質量%以上且小於 2.6 質量%。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的混合組成物，其中所述有機聚矽氮烷（b）具有下述式（B2）所表示的結構單元，



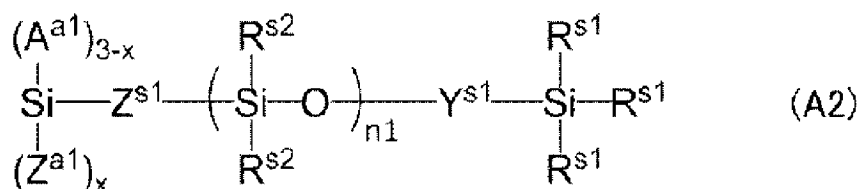
[所述式（B2）中， Rp^{21} 、 Rp^{22} 、及 Rp^{23} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基；其中， Rp^{21} 及 Rp^{22} 的至少一者表示碳數 1~10 的烴基]。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的混合組成物，其中所述有機矽化合物（a）為下述式（A1）所表示的化合物，



[所述式 (A1) 中， R^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈，
多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，
 Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、
或含有烴鏈的基，
 R^{a1} 及 Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，
 x 為 0 或 1]。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的混合組成物，其中所述有機矽化合物 (a) 為下述式 (A2) 所表示的化合物，



[所述式 (A2) 中，多個 R^{s1} 分別獨立地表示烴基或三烷基矽烷基氧基，所述烴基或三烷基矽烷基氧基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

多個 R^{s2} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基，

$n1$ 表示 1 以上的整數，

Z^{s1} 表示 -O- 或二價烴基，所述二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-；

Y^{s1} 表示單鍵或 -Si(R^{s2})₂-L^{s1}-，所述 L^{s1} 表示二價烴基，所述二價烴基中所含的 -CH₂- 可經取代為 -O-；

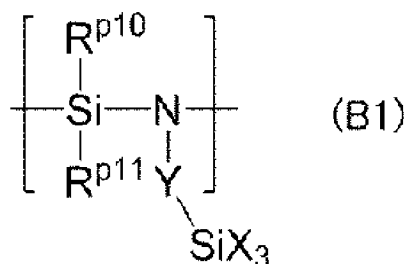
多個 A^{a1} 分別獨立地表示水解性基，

Z^{a1} 表示含有三烷基矽烷基的分子鏈、含有矽氧烷骨架的基、或含有烴鏈的基，

Z^{a1} 中的三烷基矽烷基中所含的氫原子可經取代為氟原子，

x 為 0 或 1]。

【第5項】 如申請專利範圍第 2 項至第 4 項中任一項所述的混合組成物，其中所述有機聚矽氮烷 (b) 更具有下述式 (B1) 所表示的結構單元，



[所述式 (B1) 中， R^{p10} 及 R^{p11} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 的烴基，

Y 表示碳數 1~10 的二價烴基，

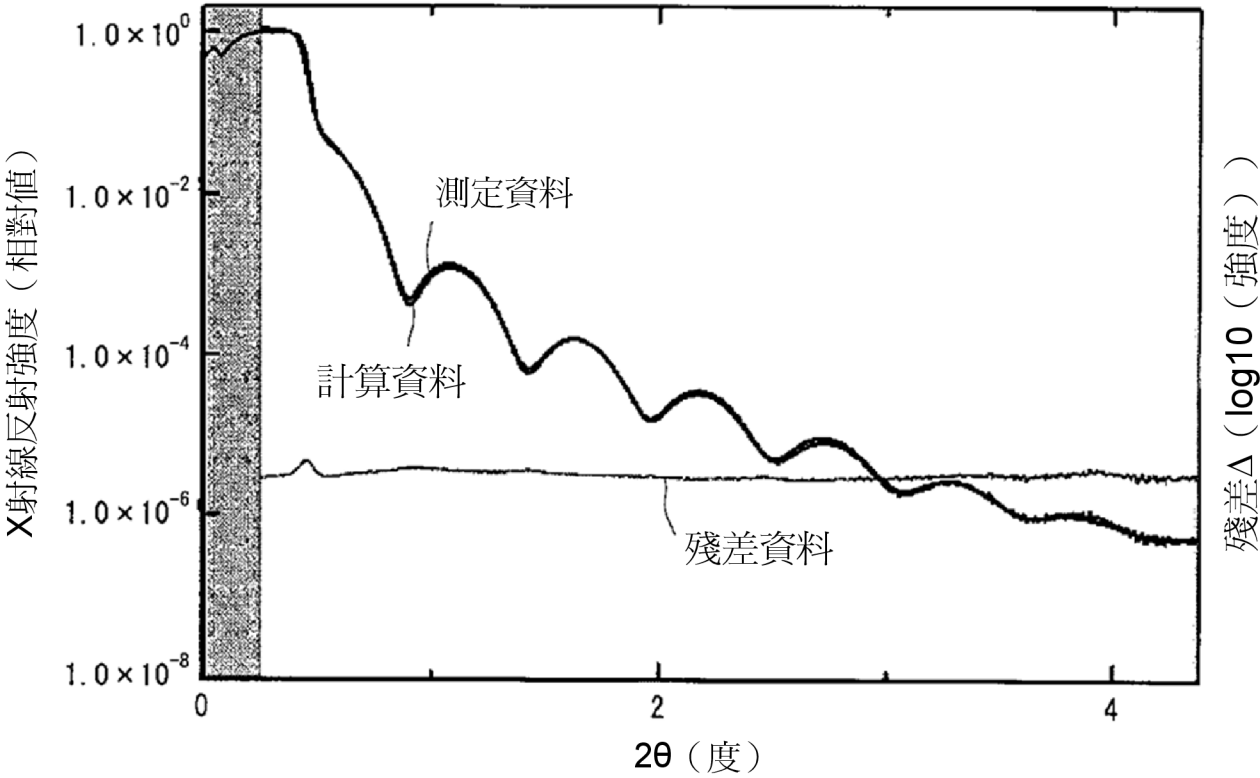
多個 X 分別獨立地表示水解性基]。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的混合組成物，其中所述有機聚矽氮烷(b)含有 2 質量%~50 質量%的所述式(B1)的 SiX_3 基。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的混合組成物，其中所述有機矽化合物(a)與所述有機聚矽氮烷(b)的質量比(a/b)為 0.2 以上。

【第8項】 一種皮膜，其為如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的混合組成物的硬化物。

【第9項】 一種被覆體，其為於基材上被覆如申請專利範圍第 8 項所述的皮膜而成的被覆體，並且藉由 X 射線反射率法求出的基材側的皮膜的密度為 0.9 g/cm^3 以上。



【圖1】