

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月2日(02.09.2021)



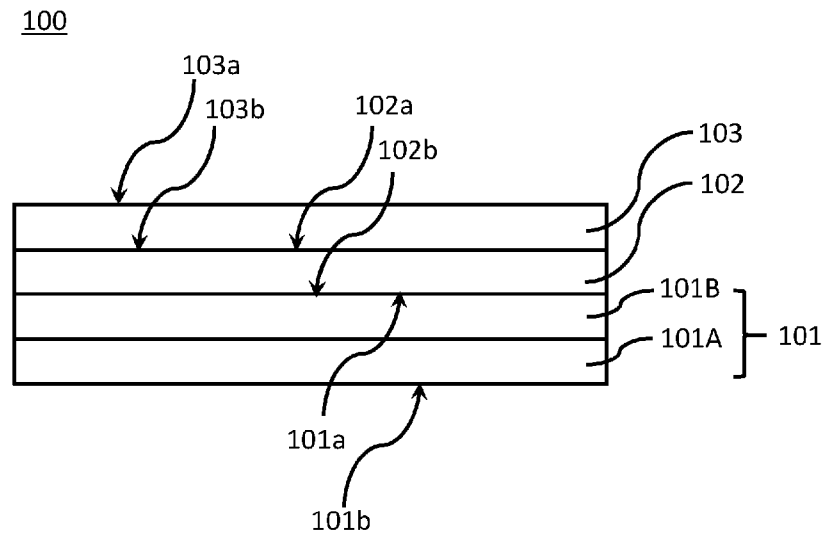
(10) 国際公開番号

WO 2021/172231 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
B05D 1/36 (2006.01) C09D 171/02 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 201/10 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/006489
- (22) 国際出願日: 2021年2月19日(19.02.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-034259 2020年2月28日(28.02.2020) JP
特願 2020-070417 2020年4月9日(09.04.2020) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩橋 万江美 (IWAHASHI Maemi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体および積層体の製造方法



(57) Abstract: The present invention relates to a laminate (100) comprising a resin base (101), a primer layer (102) layered on at least one face of the resin base (101), and a surface layer (103) layered on the primer layer (102). In the laminate (100), the primer layer (102) contains a surface tension adjusting agent and a condensate of a silane coupling agent, and the surface layer (103) is formed from a condensate of a compound having a reactive silyl group, or formed from a composition containing a condensate of a compound having a reactive silyl group.

(57) 要約: 本発明は、樹脂基材(101)と、前記樹脂基材(101)の少なくとも一方の面に積層されたプライマー層(102)と、前記プライマー層(102)上に積層された表面層(103)とを備える積層体(100)であって、前記プライマー層(102)がシランカップリング剤の縮合物および表面張力調整剤を含有し、前記表面層(103)は、反応性シリル基を有する化合物の縮合物からなるか、または反応性シリル基を有する化合物の縮合物を含む組成物からなる、積層体(100)に関する。

WO 2021/172231 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：積層体および積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐摩耗性および外観に優れる積層体および該積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレットPC、カーナビゲーション装置の表示装置等に用いられるタッチパネルや表示パネルは、通常、傷つき等を防止するためのハードコート層等の樹脂層を表面に有する。また、これらタッチパネルや表示パネルは使用時に人間の指等が触れるため、指紋、皮脂、汗等による汚れが付着しやすい。そして、これらの汚れは付着すると落ちにくく、汚れが付着した部分とそうでない部分との光の散乱や反射の違いによって目立つため、視認性や美観を損ねるといった問題があった。

[0003] そこで、ハードコート層表面に含フッ素化合物を含む表面層を設けることが行われている。表面層には、汚れの付着を抑制するために、高い撥水・撥油性が求められるとともに、付着した汚れの繰り返しのお拭きに対する耐摩耗性が求められる。ここで、含フッ素化合物は、樹脂材料であるハードコート層と反応性が低いため、ハードコート層と表面層の密着性を高めるために、ハードコート層上にプライマー層を設けることが知られている。特許文献1および特許文献2にはシランカップリング剤を用いてプライマー層を形成することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2016-81004号公報

特許文献2：日本国特開2016-85451号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] プライマー層は通常、プライマー層形成用組成物を塗布することにより形成される。ここでプライマー層形成用組成物の溶媒としては、製造上の安全性の観点から水が用いられる場合がある。しかしながら水を用いた塗料組成物は表面張力が高く、樹脂材料であるハードコート層上で塗料組成物が弾かれてしまうため、外観不良が発生する。

[0006] そこで本発明は、耐摩耗性に優れる表面層を有し、かつ外観が良好な積層体およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 発明者は上記課題を検討した結果、表面張力調整剤を用いてプライマー層を形成することで、プライマー層形成用組成物の樹脂基材へのぬれ性（成膜性）を向上でき、上記課題を解決できることを見出した。

本発明は、下記積層体および積層体の製造方法に関する。

〔1〕 樹脂基材と、前記樹脂基材の少なくとも一方の面に積層されたプライマー層と、前記プライマー層上に積層された表面層とを備える積層体であって、

前記プライマー層がシランカップリング剤の縮合物および表面張力調整剤を含有し、

前記表面層は、反応性シリル基を有する化合物の縮合物からなるか、または反応性シリル基を有する化合物の縮合物を含む組成物からなる、積層体。

〔2〕 前記表面層が反応性シリル基を有するポリフルオロポリエーテル化合物の縮合物を含有する、〔1〕に記載の積層体。

〔3〕 前記シランカップリング剤が、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、およびアクリルシランから選ばれる少なくとも1種のシラン化合物である、〔1〕または〔2〕に記載の積層体。

〔4〕 前記表面張力調整剤が、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンおよびポリエーテル変性シロキサンの少なくとも一方を含む、〔1〕～〔3〕のいずれか1に記載の積層体。

〔5〕 前記樹脂基材の表面張力が25～50 dyn/cmである、〔1〕

～〔４〕のいずれか１に記載の積層体。

〔６〕 前記樹脂基材が、樹脂フィルムと、前記樹脂フィルムの少なくとも一方の面に積層されたハードコート層とを含む、〔１〕～〔５〕のいずれか１に記載の積層体。

〔７〕 樹脂基材の少なくとも一方の面に、プライマー層形成用組成物を塗布してプライマー層を形成し、

前記プライマー層上に、ポリフルオロポリエーテル化合物を含有するコーティング剤を積層して表面層を形成する、積層体の製造方法であって、

前記プライマー層形成用組成物が、シランカップリング剤、表面張力調整剤および溶媒を含み、前記表面張力調整剤の濃度が０．００３～０．５質量％である、製造方法。

〔８〕 前記プライマー層形成用組成物における溶媒が、水およびアルコールの少なくとも一方を含む、〔７〕に記載の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐摩耗性に優れる表面層を有し、かつ外観が良好な積層体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は本発明の積層体の実施形態１における模式断面図である。

[図2]図２は例４のデプスプロファイル（１）を示す図である。

[図3]図３は例４のデプスプロファイル（２）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、式（１）で表される単位を「単位（１）」と記す。他の式で表される単位も同様に記す。式（２）で表される基を「基（２）」と記す。他の式で表される基も同様に記す。式（３）で表される化合物を「化合物（３）」と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

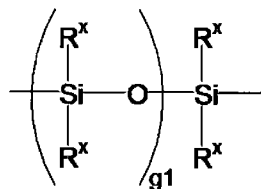
本明細書において、「アルキレン基がＡ基を有していてもよい」という場合、アルキレン基は、アルキレン基中の炭素－炭素原子間にＡ基を有していてもよいし、アルキレン基－Ａ基のように末端にＡ基を有していてもよい

。

[0011] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

「2価のオルガノポリシロキサン残基」とは、下式で表される基である。下式におけるR^xは、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）、または、フェニル基である。また、g₁は、1以上の整数であり、1～9の整数が好ましく、1～4の整数が特に好ましい。

[0012] [化1]



[0013] 化合物の「数平均分子量」は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRによって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めることによって算出される。

[0014] 本発明の積層体は、樹脂基材と、樹脂基材の少なくとも一方の面に積層されたプライマー層と、プライマー層上に積層された表面層とを備える。積層体としては、樹脂基材の他方の面側になんら層を有さなくてもよく、樹脂基材の他方の面側にプライマー層と表面層とが順に積層された構成であってもよく、樹脂基材の他方の面側にその他の層を有する構成であってもよい。

[0015] 図1は、本発明の実施形態1における積層体の概略図である。図1に示すように、実施形態1における積層体100は、樹脂基材101と、プライマー層102と、表面層103を有する。

[0016] 樹脂基材101は、相互に対向する第1の主面101a、第2の主面101bを有する。第1の主面101a上には、プライマー層102が形成される。プライマー層102は、樹脂基材101から遠い第1の面102aと樹脂基材101と近い第2の面102bとを有する。プライマー層の第1の面102a上には、表面層103が形成される。表面層103は、樹脂基材101から遠い第1の面103aと樹脂基材101と近い第2の面103bと

を有する。なお、プライマー層102および表面層103は第2の主面101bの側に形成されても良く、樹脂基材の両面（第1の主面101a、第2の主面101b）に形成されても良い。

以下では、積層体の各構成について詳細を説明する。

[0017] [樹脂基材]

樹脂基材の形状は特に限定されず、円柱状、円筒状、角柱状、レンズ状、ドーム状、平板状、シート状であってもよい。

シート状の樹脂基材の厚さは、耐摩擦性等の耐久性及び滑り性に優れ、例えば薄型化の要請の高い情報表示装置に使用可能な積層体を得るうえで、 $5\mu\text{m}$ ～ 1cm が好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ 5mm がより好ましい。また、例えば電子デバイスに使用可能な積層体を得る観点からは、シート状の樹脂基材の厚さは $5\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ が好ましい。

[0018] また、樹脂基材の表面の表面張力は、 $25\text{dyn}/\text{cm}$ ～ $50\text{dyn}/\text{cm}$ が好ましく、 $35\text{dyn}/\text{cm}$ ～ $50\text{dyn}/\text{cm}$ がより好ましい。樹脂基材の表面の表面張力がかかる範囲であることで、樹脂基材とプライマー層との密着性をより一層向上でき、その結果、防汚性を長期間持続でき、かつ、耐久性に優れた積層体を得られる。

[0019] 樹脂基材を構成する樹脂としては、エポキシ樹脂、エポキシ変性樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、アミノアルキド樹脂、シリコーン樹脂、等が挙げられ、これらの1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

[0020] 樹脂基材としては、1種類の樹脂のみから構成されていても、複数の樹脂が積層された複合体であってもよい。樹脂基材が複数の樹脂の複合体である場合、図1に示すように、樹脂フィルム101Aと樹脂フィルムの少なくとも一方の面に積層されたハードコート層101Bとを備えることが好ましい。この場合、プライマー層12は通常、ハードコート層101B上に積層される。また、樹脂フィルムの少なくとも一方の面にハードコート層を積層す

る方法としては、公知の方法を適用できる。さらに樹脂フィルム101Aとハードコート層101Bとの間には、導電層やタッチセンサーフィルム等の樹脂以外の層が積層されていてもよい。

[0021] (樹脂フィルム)

樹脂基材を構成する樹脂フィルムとしては、透明性が高く、一般的に光学用ハードコートフィルムの基材として使用されているものを適宜選択して使用することができる。

[0022] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエステル樹脂フィルム、トリアセチルセルロースフィルム、アクリル樹脂フィルム、脂環式構造含有熱可塑性樹脂フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム、ポリイミドフィルム、含フッ素ポリイミドフィルム等を使用することができる。

[0023] 樹脂フィルムとしては、ハードコート層との密着性を向上させる目的で、表面に易接着層を有する樹脂フィルムを使用することもできる。

[0024] また、樹脂フィルムとしては、ハードコート層との密着性を向上させる目的で表面処理がされた樹脂フィルムを使用することができる。表面処理としては、サンドブラスト法、溶剤処理法等による凹凸化処理、コロナ放電処理、大気圧プラズマ処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン処理、紫外線照射処理、酸化処理等が挙げられる。

[0025] また、樹脂フィルムの全光線透過率は、88%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。樹脂フィルムの全光線透過率が当該範囲であることで、樹脂フィルムの片面または両面にハードコート層、プライマー層及び表面層を設けた場合であっても透過率に優れ良好な視認性の確保された積層体を得ることができる。

[0026] 透明樹脂フィルムの厚さは、カール（反り）の発生を抑制しながら、薄型化の要請の高い情報表示装置に使用可能な積層体を製造できる観点から、50 μm ～450 μm が好ましく、75 μm ～300 μm がより好ましい。

[0027] (ハードコート層)

樹脂基材を構成するハードコート層としては、例えば活性エネルギー線硬

化性組成物を含有するハードコート剤を用いて形成されたものが挙げられる。
。

[0028] ハードコート剤としては、入手や取扱いが容易であり、用途等に応じて前記ハードコート層の特性を制御しやすいことから、(メタ)アクリレートを含むハードコート剤を使用することが好ましい。なお(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートの総称である。

[0029] (メタ)アクリレートとしては、ハードコート層が形成される際の硬化収縮を抑制し、かつ、高い表面硬度と優れた耐久性とを備えたハードコート層を形成するうえで、ウレタン(メタ)アクリレート(A)を使用することがより好ましい。

[0030] ウレタン(メタ)アクリレート(A)としては、各種ウレタン(メタ)アクリレートを使用することができ、なかでも、分子中に4個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。分子中に4個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えばポリイソシアネートと水酸基を有する(メタ)アクリレートとを反応させることによって得られるものを使用することが好ましい。

[0031] ウレタン(メタ)アクリレート(A)は、前記ポリイソシアネートと前記水酸基を有する(メタ)アクリレートとを、ウレタン化触媒の存在下、常法でウレタン化反応させることによって製造することができる。

[0032] ウレタン(メタ)アクリレート(A)としては、前記ポリイソシアネートとしてノルボルナンジイソシアネートを用いて得られたウレタンアクリレートと、前記ポリイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを用いて得られたウレタンアクリレートとを組み合わせ使用することが好ましい。このような組み合わせとすることで、硬化させた際の硬化収縮による積層体の反りを抑制しながら、高い表面硬度と耐久性に優れた積層体を得ることができる。

[0033] ハードコート剤としては、前記ウレタン(メタ)アクリレート(A)以外

のその他の（メタ）アクリレートを含むものを使用することができる。
その他の（メタ）アクリレートとしては、例えば分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート（B）が挙げられる。

[0034] ハードコート剤としては、前記したもののほかに、本発明の効果を損なわない範囲で、分子中に1個の（メタ）アクリロイル基を有するモノ（メタ）アクリレート、分子中に2個の（メタ）アクリロイル基を有するジ（メタ）アクリレート等のその他の（メタ）アクリレートを含むものを使用することができる。それらは、前記ウレタン（メタ）アクリレート（A）及び前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計100質量部に対して、40質量部以下で使用することが好ましく、20質量部以下で使用することがより好ましい。

[0035] ハードコート剤としては、活性エネルギー線を照射することによって硬化反応を開始する光重合開始剤を含むものを使用することができる。光重合開始剤としては、分子内開裂型光重合開始剤及び水素引き抜き型光重合開始剤が挙げられる。

また、ハードコート剤としては、光増感剤を含むものを使用することができる。

[0036] ハードコート剤としては、適当な溶媒で希釈されたものを使用することができる。

溶媒としては、例えば、アセトン、イソブチルアルコール、2-プロパノール、イソペンチルアルコール、エチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、オルト-ジクロルベンゼン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソペンチル、酢酸エチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルペンチル、酢酸メチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、1, 4-

ジオキサン、ジクロロメタン、N，N-ジメチルホルムアミド、スチレン、テトラクロロエチレン、テトラヒドロフラン、1，1，1-トリクロロエタン、トルエン、ノルマルヘキサン、1-ブタノール、2-ブタノール、メタノール、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、メチル-ノルマル-ブチルケトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0037] ハードコート剤としては、必要に応じて、重合禁止剤、表面調整剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、有機顔料、無機顔料、顔料分散剤、シリカビーズ、有機ビーズ等の添加剤；酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ジルコニア、五酸化アンチモン等の無機系充填剤等を含むものを使用することができる。

[0038] ハードコート層の厚さは、耐擦傷性等の耐久性及び滑り性に優れ、例えば薄型化の要請の高い情報表示装置に使用可能な積層体を得るうえで、 $3\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $15\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0039] また、ハードコート層の表面の水接触角は、 90 度以下が好ましく、 80 度以下がより好ましい。かかる範囲の水接触角を備えたハードコート層を使用することによって、ハードコート層とプライマー層との密着性をより一層向上でき、その結果、防汚性を長期間持続でき、かつ、耐久性に優れた積層体を得ることができる。

[0040] また、ハードコート層を樹脂フィルムの片面に積層した際の表面の鉛筆硬度は、タッチペン等による強い押圧を受けた場合にも凹みや傷を防止可能な積層体を得る観点から、 $2\ \text{H}$ 以上が好ましく、 $3\ \text{H}$ 以上がより好ましい。

[0041] [プライマー層]

本発明の積層体におけるプライマー層は、樹脂基材と表面層との密着性等を向上させることを目的として設けられる。

[0042] プライマー層は、樹脂基材及び表面層の両方と、それぞれ結合を形成し得

ることが、より一層優れた密着性を備えた積層体を形成するうえで好ましい。
。

[0043] プライマー層は、シランカップリング剤の縮合物および表面張力調整剤を含有する。プライマー層は、シランカップリング剤および表面張力調整剤を用いて形成される。シランカップリング剤を用いることで、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。

[0044] シランカップリング剤としては、アルコキシシリル基またはシラノール基を有するシラン化合物であることが好ましい。特に、後述する表面層がアルコキシシリル基やシラノール基等の反応性シリル基を有するポリフルオロポリエーテル化合物により形成される場合、かかる基がシランカップリング剤中のアルコキシシリル基またはシラノール基と反応してプライマー層と表面層との界面に結合を形成でき、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。

[0045] シランカップリング剤としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメト

キシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシオクチルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシオクチルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、1,2-ビストリエトキシシリルエタン、1,2-ビストリメトキシシリルエタン等が挙げられ、1種を用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、市販される、トリアルコキシシリル基と有機官能基含有有機ポリマータイプ（例えば、信越化学工業株式会社製：X-12-1048、X-12-1050、X-12-9815、X-12-9845、X-12-972F、X-12-1159L）、および有機官能基含有シロキサンポリマータイプ（信越化学工業株式会社製：KR-513、KR-517）、およびアルコキシシリル基がシラノール基となっているVOCフリーシランカップリング剤（例えば、信越化学工業株式会社製：KBP-90、KBP-64）、官能基保護型シランカップリング剤（例えば、信越化学工業株式会社製：KBE-9103P、X-12-1172ES）を用いてもよい。

[0046] シランカップリング剤としては、なかでも、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、およびアクリル基から選ばれる少なくとも1種の基を有すること、すなわち、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、およびアクリルシランから選ばれる少なくとも1種のシラン化合物であることがより好ましい。かかるシランカップリング剤を用いることで、樹脂基材とプライマー層との界面に結合が形成されやすく、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。

[0047] シランカップリング剤としては公知の化合物が使用できる。

- [0048] プライマー層は、シランカップリング剤と共に、表面張力調整剤を用いて形成される。表面張力調整剤を用いてプライマー層を形成することで、プライマー層形成用組成物の樹脂基材へのぬれ性（成膜性）を向上でき、プライマー層を均一に形成することができる。
- [0049] 表面張力調整剤としては、プライマー層形成用組成物の表面張力を低下できるものが使用でき、例えばアクリル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、エーテル系界面活性剤、アルコールアルコキシレート系界面活性剤が好ましい。中でも、表面張力低下能が高く、溶媒との相溶性が良好である点から、シリコン系界面活性剤が好ましい。シリコン系界面活性剤としては例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンおよびポリエーテル変性シロキサン等が挙げられる。
- [0050] シリコン系界面活性剤（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンおよびポリエーテル変性シロキサン）としては公知の化合物が使用でき、例えばビッグ・ケミー社製BYK307、BYK310、BYK330、BYK333、BYK347、BYK348、BYK349、BYK378、BYK3455等が挙げられ、1種のみを用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0051] プライマー層における表面張力調整剤の含有量は表面張力低下能と膜強度の観点から3～70質量%が好ましく、5～35質量%がより好ましい。なおプライマー層における表面張力調整剤の含有量は、プライマー層形成用組成物から算出したSiO₂含有量から換算される。
- [0052] プライマー層はさらに、必要に応じて、各種任意成分を含んでもよい。任意成分としては重合開始剤、酸触媒、塩基触媒、光増感剤、重合禁止剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、有機顔料、無機顔料、顔料分散剤、シリカビーズ、有機ビーズ等の添加剤；酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ジルコニア、五酸化アンチモン等の無機系充填剤等が挙げられる。

- [0053] 酸触媒としては、例えば硝酸、塩酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、次亜塩素酸、過酸化水素、炭酸、ギ酸、酢酸、安息香酸等のブレンステッド酸や、塩化アルミニウム等のルイス酸が挙げられる。
- [0054] 塩基触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、アニリン等が挙げられる。
- [0055] 耐光安定剤としては、例えばADEKA社製アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-72、アデカスタブLA-77Y、アデカスタブLA-81、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87、アデカスタブLA-402AF、アデカスタブLA-40MPや、BASF社製Tinuvin123、Tinuvin144、Tinuvin111FDL、Tinuvin152、Tinuvin249、Tinuvin292、Tinuvin770DF、Tinuvin5100、Tinuvin5050、Tinuvin5151、Tinuvin5866、TinuvinB75、Tinuvin123-DW(N)、Tinuvin5333-DW(N)等が挙げられる。
- [0056] 酸化防止剤としては、例えばアデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-330、アデカスタブAO-412S、アデカスタブAO-503、アデカスタブA-611、アデカスタブA-612RG、アデカスタブA-613RG、アデカスタブA-512RG、アデカスタブAO-18、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPPや、BASF社製Irganox1010、Irganox1035、Irganox1076、Irganox1098、Irganox1135、

Irganox 1330、Irganox 1520 L、Irganox 245、Irganox 259、Irganox 3114、Irganox 565、Irganox 168、Irganox PS 800 FL、Irganox PS 802 FL、Irganox 1726等が挙げられる。

[0057] 無機系充填剤の分散液としては、例えば酸化ケイ素微粒子分散液（例えば日産化学社製スノーテックスST-XS、ST-S、ST-30、ST-50-T、ST-30L、ST-UP、ST-PS-S、ST-PS-M、ST-OXS、ST-OS、ST-O、ST-O-40、ST-OL、ST-OUP、ST-PS-SO、ST-PS-MO、ST-NXS、ST-NS、ST-N、ST-N-40、ST-CXS、ST-C、ST-CM、ST-AK、ST-AK-L、ST-AK-YL、ST-K2、LSS-35、LSS-45、LSS-75、MA-ST-L、MA-ST-L、IPA-ST、IPA-ST-L、EG-ST、NPC-ST-30、PGM-ST、DMAC-ST、MEK-ST-40、MEK-ST-L、MEK-ST-UP、MIBK-SYT、MIBK-ST-L、CHO-ST-M、EAC-ST、PMA-ST、TOL-ST、メタノールシリカゾル、扶桑化学社製PL-1、PL-3、PL-1-IPA、PL-2L-PGME）、ジルコニア微粒子分散液（例えば多木化学社製Zr-C20）、酸化アルミニウム微粒子分散液（日産化学社製AS-520-A、多木化学社製Al-L7、Al-ML-15、Al-C20、AS-L10）、ナノダイヤ分散液（Carbodeon社製Andante、Vox D、Hydrogen D、Amine D、Vox D in DMA、Vox D in NMP、Vox D in GBL、Vox D in PG、Hydrogen D in DMA、Hydrogen D in EG、Hydrogen D in GBL、Hydrogen D in NMP、Hydrogen D in PG、Amine D in DMA、Amine D in EG、Amine D in GBL、Amine D in

NMP、Amine D i n P G) 等が挙げられる。

[0058] 本発明の積層体におけるプライマー層の膜厚は、耐摩擦性の観点から好ましくは1 nm以上、より好ましくは3 nm以上、さらに好ましくは5 nm以上であり、また、好ましくは75 nm以下、より好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは40 nm以下である。

[0059] また、かかる膜厚のプライマー層を形成するためには、各成分を溶媒に溶解したプライマー層形成用組成物におけるシランカップリング剤の含有量を調整することが挙げられる。

[0060] [表面層]

本発明の積層体は、プライマー層上に表面層を有する。本発明によれば、表面層がプライマー層を介して樹脂基材と積層されることで、樹脂基材と表面層との密着性、耐摩耗性を高められる。

表面層は、反応性シリル基を有する化合物の縮合物からなるか、または反応性シリル基を有する化合物の縮合物を含む組成物からなる。

表面層を形成する際に用いられる材料としては、反応性シリル基を有する化合物を用いる。当該材料を部分的に縮合させてから表面層を形成してもよい。反応性シリル基とは、加水分解性シリル基およびシラノール基（S i - O H）を意味する。表面層を形成する際にプライマー層のシランカップリング剤が有するシリル基と、表面層の形成に用いられる化合物の反応性シリル基とが縮合する。最終的に表面層は反応性シリル基が縮合した状態でプライマー層を介して樹脂基材と積層される。このため表面層と樹脂基材との密着性、耐摩耗性が向上する。

[0061] 表面層は、防汚効果、防曇効果、UVカット効果、IRカット効果、または、滑水効果を有することが好ましい。

[0062] 防汚効果とは、水接触角として、直径1 mmの水滴の接触角をDM-701（協和界面科学社製）を用いて表面層の異なる5ヵ所で測定を行った平均値が100度以上であることを意味する。

[0063] 防曇効果とは基体表面が露点温度以下になった場合に微細な水滴が付着し

、水滴によって透過光が散乱されて透明性が損なわれる、いわゆる「曇り」を防ぐ効果であり、具体的には20℃、相対湿度50%の環境下に1時間放置した後の防曇層が設けられた面を、35度の温水浴上、8.5cmの位置で翳し、目視で曇りが認められるまでの防曇時間（秒）が50秒以上となる効果を意味する。

[0064] 防曇効果を有する表面層としては、多官能の脂肪族エポキシ樹脂である水溶性エポキシ樹脂と、アルミニウム化合物と、反応性シリル基を有するアルコキシシラン化合物および／または反応性シリル基を有するアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物とを含む膜が挙げられる。前記反応性シリル基を有するアルコキシシラン化合物および／または反応性シリル基を有するアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物中のシラノール基は、プライマー層に含まれるシランカップリング剤に由来するシラノール基と脱水縮合反応してSi-O-Si結合を形成できる。これによりプライマー層と表面層との界面に結合が形成され、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。

[0065] UVカット効果とは、分光光度計（日立製作所製：U-4100）を用いて測定した紫外線透過率は、ISO-9050（1990年）にしたがって測定された紫外線透過率として、3.0%以下であることを意味する。

[0066] IRカット効果とは、JIS-R3106（1998年）にしたがって測定された日射透過率として、45.0%以下であることを意味する。

[0067] UVカット効果を有する場合、表面層にベンゾフェノン系、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種類以上を含む紫外線吸収剤を含有する。IRカット効果を有する場合、表面層として錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される1種類以上を含む赤外線吸収剤を含有する。UVカット効果を有する場合、IRカット効果を有する場合のいずれの場合も分散剤、バインダー成分を含有する。前記バインダー成分は加水分解反応性ケイ素化合物類が加水分解（共）縮合することで得られ、前記バインダー成分中のシラノール基は、プライマー層に含まれるシランカップリング剤に由来する

シラノール基と脱水縮合反応してSi-O-Si結合を形成できる。これによりプライマー層と表面層との界面に結合が形成され、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。

[0068] 滑水効果とは、水接触角として、直径1mmの水滴の接触角をDM-701（協和界面科学社製）を用いて表面層の異なる5ヵ所で測定を行った平均値が100度以上であり、水転落角として、表面層に50μLの水滴を滴下した後、基体を徐々に傾け、水滴が転落しはじめた時の積層体と水平面の角度をSA-11（協和界面科学社製）を用いて表面層の異なる5ヵ所で測定を行った平均値が8度以下であることを意味する。

[0069] 滑水効果を有する表面層としては、下記式（1）で表される反応性シリル基を有する直鎖状のシリコン化合物およびその部分加水分解縮合物を含む膜が挙げられる。前記、反応性シリル基を有する直鎖状のシリコン化合物中のシラノール基は、プライマー層に含まれるシランカップリング剤に由来するシラノール基と脱水縮合反応してSi-O-Si結合を形成できる。これによりプライマー層と表面層との界面に結合が形成され、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。さらに、プライマー層と表面層の密着性を向上させるために、2価有機基を挟んで両末端に反応性シリル基またはシラノール基を有する層を表面層とプライマー層の間に設けても良い。 $X^1_3Si-(CH_2)_m-SiX^1_3$ （1）

（ただし、式（1）中、 X^1 はそれぞれ独立して加水分解性基または水酸基を示し、 m は1～8の整数である。）

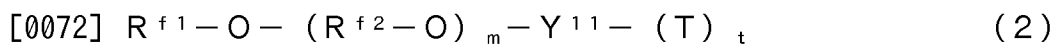
[0070] 表面層は、耐摩擦性や防汚性をより向上できる観点から、反応性シリル基を有するポリフルオロポリエーテル化合物の縮合物を含有することが好ましい。

ポリフルオロポリエーテル化合物としては、樹脂基材と表面層の密着性を高める観点から、少なくとも一方の末端に反応性シリル基を有するポリフルオロポリエーテル化合物（A）であることが好ましい。反応性シリル基とは、上記したように加水分解性シリル基およびシラノール基（Si-OH）を

意味する。加水分解性シリル基は、加水分解反応によりシラノール基（Si-OH）となる。ここでシラノール基は、さらにシラノール基間で脱水縮合反応してSi-O-Si結合を形成する。よって、ポリフルオロポリエーテル化合物（A）中のシラノール基は、プライマー層に含まれるシランカップリング剤に由来するシラノール基と脱水縮合反応してSi-O-Si結合を形成できる。これによりプライマー層と表面層との界面に結合が形成され、樹脂基材と表面層の密着性が高められる。

すなわち、反応性シリル基の少なくとも一部が加水分解性シリル基である場合、表面層は、ポリフルオロポリエーテル化合物（A）の反応性シリル基が加水分解反応および脱水縮合反応した縮合物を含む。反応性シリル基のすべてがシラノール基である場合は、表面層は、ポリフルオロポリエーテル化合物（A）のシラノール基が脱水縮合反応した縮合物を含む。

[0071] ポリフルオロポリエーテル化合物（A）としては、下記式（2）で表される化合物、下記式（3）で表される化合物、および下記式（4）で表される化合物が挙げられる。



[0073] R^{f1} はフルオロアルキル基である。

R^{f2} はフルオロアルキレン基である。

m は1以上の整数である。

j は2以上の整数である。

T は反応性シリル基である。

t は1～10の整数である。

Y^{11} 、 Y^{31} 、 Y^{32} は各々独立に $(t+1)$ 価の連結基である。

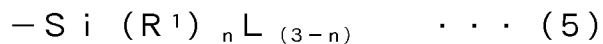
Y^{21} は、 $(j+t)$ 価の連結基である。

[0074] 化合物（2）および化合物（3）は、反応性シリル基を片末端に有するポリフルオロポリエーテル化合物、化合物（4）は反応性シリル基を両末端に

有するポリフルオロポリエーテル化合物である。

[0075] 反応性シリル基とは、加水分解性シリル基およびシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を意味する。加水分解性シリル基の具体例としては、後述の式（5）で表される基のLが加水分解性基である基が挙げられる。プライマー層と表面層との界面に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成されやすい観点から、反応性シリル基としては、少なくとも一部が加水分解性シリル基であることが好ましい。

[0076] 反応性シリル基としては、式（5）で表される基が好ましい。



[0077] R^1 は、1価の炭化水素基であり、1価の飽和炭化水素基が好ましい。 R^1 の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

[0078] Lは、加水分解性基または水酸基である。

加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、 $\text{Si}-\text{L}$ で表される加水分解性を有するシリル基は、加水分解反応により $\text{Si}-\text{OH}$ で表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成する。また、シラノール基は、プライマー層に含まれるシランカップリング剤に由来するシラノール基と脱水縮合反応して、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成できる。

[0079] 加水分解性基の具体例としては、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基（ $-\text{NCO}$ ）が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。アリアルオキシ基としては、炭素数3～10のアリアルオキシ基が好ましい。ただしアリアルオキシ基のアリアル基としては、ヘテロアリアル基を含む。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アシル基としては、炭素数1～6のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数1～6のアシルオキシ基が好ましい。

[0080] Lとしては、ポリフルオロポリエーテル化合物の製造がより容易である点から、炭素数1～4のアルコキシ基およびハロゲン原子が好ましい。Lとし

ては、塗布時のアウトガスが少なく、ポリフルオロポリエーテル化合物の保存安定性がより優れる点から、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、ポリフルオロポリエーテル化合物の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

[0081] nは、0～2の整数である。

nは、0または1が好ましく、0が特に好ましい。Lが複数存在することによって、表面層のプライマー層への密着性がより強固になる。

nが1以下である場合、1分子中に存在する複数のLは同一であっても異なってもよい。原料の入手容易性やポリフルオロポリエーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同一であることが好ましい。nが2である場合、1分子中に存在する複数のR¹は同一であっても異なってもよい。原料の入手容易性やポリフルオロポリエーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同一であることが好ましい。

[0082] tは反応性シリル基Tの数である。tは1～10の整数であり、表面層の耐摩耗性がより優れる点で、2以上が好ましく、また、5以下が好ましく、3以下が特に好ましい。

反応性シリル基Tが1分子中に複数ある場合、複数の基Tは、同一であっても異なってもよい。原料の入手容易性やポリフルオロポリエーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同一であることが好ましい。

[0083] R^{f1}はフルオロアルキル基である。表面層が撥水撥油性により優れる観点から、R^{f1}はペルフルオロアルキル基であることが好ましい。フルオロアルキル基とは、基中の1以上の水素原子がフッ素原子に置換された基である。ペルフルオロアルキル基とは、基中の全ての水素原子がフッ素原子に置換された基である。

[0084] R^{f1}の炭素数は表面層の耐摩耗性がより優れる点から、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。

[0085] R^{f1} は直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、環状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

また、表面層の耐摩耗性がより優れる観点から R^f の末端は CF_3- であることが好ましい。

[0086] R^{f1} としては CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)-$ 等が挙げられ、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ が好ましい。

[0087] R^{f2} はフルオロアルキレン基である。表面層の撥水撥油性がより優れる点から、 R^{f2} はペルフルオロアルキレン基 R^{f21} であることが好ましい。

[0088] R^{f2} の炭素数は表面層の耐候性および耐食性がより優れる点から、1~6が好ましく、2~6がより好ましく、2~4が特に好ましい。

R^{f2} は、直鎖状であっても分岐鎖状であっても環状であってもよいが、本発明の効果がより優れる点から、直鎖状が好ましい。

R^{f2} におけるフッ素原子の数としては、表面層の耐食性がより優れる点から、炭素原子の数の1~2倍が好ましく、1.7~2倍が特に好ましい。

[0089] R^{f2} の具体例としては、 $-CHF-$ 、 $-CF_2CHF-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CHF-$ 、 $-CHF CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ が挙げられる。

[0090] m は、ポリフルオロポリエーテル化合物(2)~(4)における繰り返し単位($R^{f2}-O$)の繰り返し数であり、1以上の整数である。 m は2以上の

整数が好ましく、2～200の整数がより好ましく、5～150の整数がさらに好ましく、5～100の整数が特に好ましく、10～50の整数が最も好ましい。

[0091] 式(3)において、 j は、2以上の整数であり、2～6の整数が好ましく、2～4の整数がより好ましい。

[0092] ポリフルオロポリエーテル化合物(2)～(4)は、1種の単位($R^{f^2}-O$)を含んでもよく、2種以上の単位($R^{f^2}-O$)を含んでもよい。2種以上の単位($R^{f^2}-O$)としては、たとえば、炭素数の異なる2種以上の単位($R^{f^2}-O$)、炭素数が同じであっても側鎖の有無や側鎖の種類が異なる2種以上の単位($R^{f^2}-O$)、炭素数が同じであってもフッ素原子の数が異なる2種以上の単位($R^{f^2}-O$)等が挙げられる。

2種以上の単位($R^{f^2}-O$)の結合順序は限定されず、ランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

[0093] ($R^{f^2}-O$) $_m$ としては($CH_{ma}F_{(2-ma)}O$) $_{m11}$ ($C_2H_{mb}F_{(4-mb)}O$) $_{m12}$ ($C_3H_{mc}F_{(6-mc)}O$) $_{m13}$ ($C_4H_{md}F_{(8-md)}O$) $_{m14}$ ($C_5H_{me}F_{(10-me)}O$) $_{m15}$ ($C_6H_{mf}F_{(12-mf)}O$) $_{m16}$ が好ましい。

ma は0または1であり、 mb は0～3の整数であり、 mc は0～5の整数であり、 md は0～7の整数であり、 me は0～9の整数であり、 mf は0～11の整数である。

$m11$ 、 $m12$ 、 $m13$ 、 $m14$ 、 $m15$ および $m16$ は、それぞれ独立に、0以上の整数であり、100以下が好ましい。

$m11+m12+m13+m14+m15+m16$ は2以上の整数であり、2～200の整数がより好ましく、5～150の整数がより好ましく、5～100の整数がさらに好ましく、10～50の整数が特に好ましい。

なかでも、 $m12$ は2以上の整数が好ましく、2～200の整数が特に好ましい。

また、 $C_3H_{mc}F_{(6-mc)}$ 、 $C_4H_{md}F_{(8-md)}$ 、 $C_5H_{me}F_{(10-me)}$ および $C_6H_{mf}F_{(12-mf)}$ は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、表面層の

耐摩擦性がより優れる点から直鎖状が好ましい。

[0094] なお、上記式は単位の種類とその数を表すものであり、単位の配列を表すものではない。すなわち、 $m_{11} \sim m_{16}$ は単位の数を表し、たとえば、 $(C H_{m_a} F_{(2-m_a)} O)_{m_{11}}$ は、 $(C H_{m_a} F_{(2-m_a)} O)$ 単位が m_{11} 個連続したブロックを表すものではない。同様に、 $(C H_{m_a} F_{(2-m_a)} O) \sim (C_6 H_{m_f} F_{(12-m_f)} O)$ の記載順は、その記載順にそれらが配列していることを表すものではない。

上記式において、 $m_{11} \sim m_{16}$ の2以上が0でない場合（すなわち、 $(R^{f^2}-O)_m$ が2種以上の単位から構成されている場合）、異なる単位の配列は、ランダム配列、交互配列、ブロック配列およびそれら配列の組合せのいずれであってもよい。

さらに、上記各単位も、また、その単位が2以上含まれている場合、それらの単位は異なってもよい。たとえば、 m_{11} が2以上の場合、複数の $(C H_{m_a} F_{(2-m_a)} O)$ は同一であっても異なってもよい。

[0095] また、表面層の防汚性がより優れる点から、ポリフルオロポリエーテル化合物(2)～(4)において、単位 $(R^{f^2}-O)$ は、 R^{f^2} がペルフルオロアルキレン基 $R^{f^{21}}$ である単位 $(R^{f^{21}}-O)$ が主成分であることが好ましい。すなわち、単位 $(R^{f^2}-O)$ の全個数 m に対する単位 $(R^{f^{21}}-O)$ の数の割合は50～100%であることが好ましく、80～100%であることがより好ましく、90～100%が特に好ましい。

[0096] ポリフルオロポリエーテル化合物(2)および(4)において、 Y^{11} 、 Y^{31} 、 Y^{32} は各々独立に $(t+1)$ 価の連結基である。上記したように、 t は1～10の整数である。よって、 Y^{11} 、 Y^{31} 、 Y^{32} としては、2～11価の連結基が挙げられる。

ポリフルオロポリエーテル化合物(3)において、 Y^{21} は、 $(j+t)$ 価の連結基である。上記したように、 t は1～10の整数であり、 j は2以上の整数である。よって、 Y^{21} は3価以上の連結基が挙げられる。

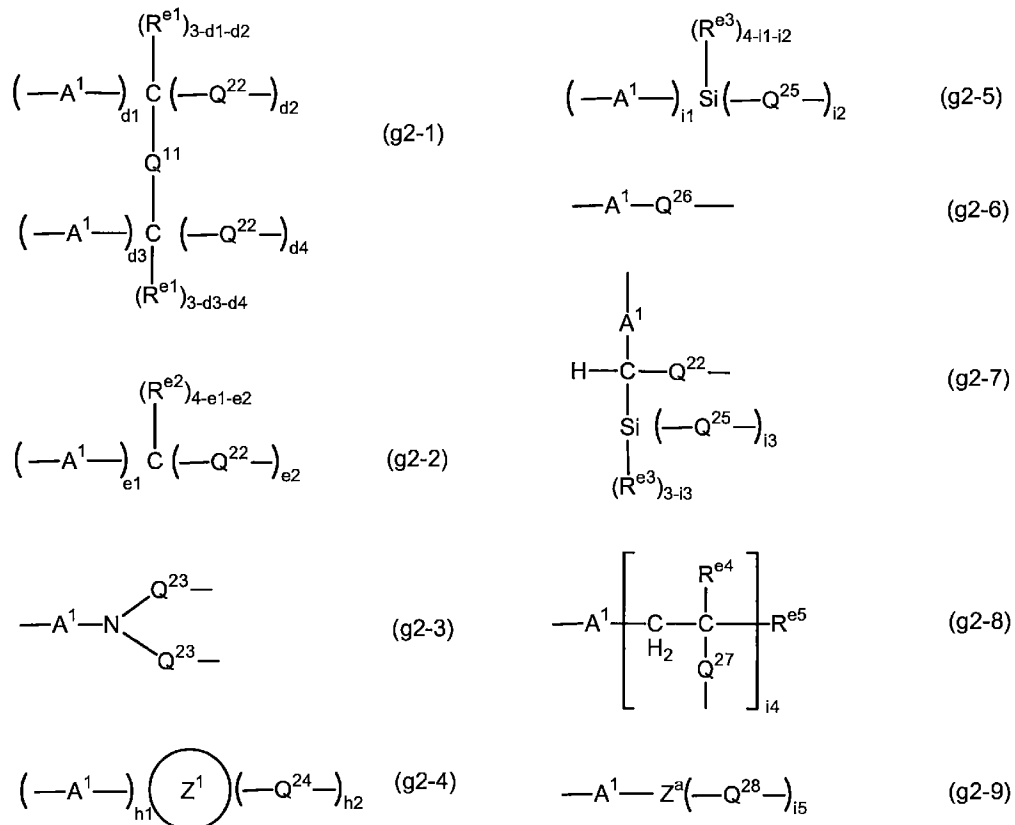
ポリフルオロポリエーテル化合物(4)において、 Y^{31} 、 Y^{32} は同一であ

っても異なってもよい。原料の入手容易性やポリフルオロポリエーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同一であることが好ましい。

[0097] Y¹¹、Y³¹、Y³²としては、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有してもよい炭素数1~20のアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、2~8価のオルガノポリシロキサン残基、および、下記に示す基(g2-1)~基(g2-9)および基(g3-1)~基(g3-9)が挙げられる。

Y²¹としては、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有してもよい炭素数1~20のアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、3~8価のオルガノポリシロキサン残基、および、下記に示す基(g2-1)~基(g2-9)および基(g3-1)~基(g3-9)が挙げられる。

[0098] [化2]



[0099] ただし、式 (g 2-1) ~ 式 (g 2-9) においては、A¹側が (R^{f2}-O)_m に結合し、Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵、Q²⁶、Q²⁷ および Q²⁸ 側が反応性シリル基 T に結合する。

[0100] 式 (2) における Y¹¹ は、

基 (g 2-1) (ただし、 $d_1 + d_3 = 1$ (つまり、 d_1 または d_3 が 0 である。))、 $t = d_2 + d_4$ 、 $d_2 + d_4 \geq 2$ である。)、基 (g 2-2) (ただし、 $e_1 = 1$ 、 $t = e_2$ 、 $e_2 \geq 2$ である。)、基 (g 2-3) (ただし、 $t = 2$ である。)、基 (g 2-4) (ただし、 $h_1 = 1$ 、 $t = h_2$ 、 $h_2 \geq 2$ である。)、基 (g 2-5) (ただし、 $i_1 = 1$ 、 $t = i_2$ 、 $i_2 \geq 2$ である。)、基 (g 2-7) (ただし、 $t = i_3 + 1$ である。)、基 (g 2-8) (ただし、 $t = i_4$ 、 $i_4 \geq 2$ である。)、または、基 (g 2-9) (ただし、 $t = i_5$ 、 $i_5 \geq 2$ である。) であってもよい。

[0101] 式 (3) における Y²¹ は、

基 (g 2-1) (ただし、 $j = d_1 + d_3$ 、 $d_1 + d_3 \geq 2$ 、 $t = d_2 + d_4$ 、 $d_2 + d_4 \geq 2$ である。)、基 (g 2-2) (ただし、 $j = e_1$ 、 $e_1 = 2$ 、 $t = e_2$ 、 $e_2 = 2$ である。)、基 (g 2-4) (ただし、 $j = h_1$ 、 $h_1 \geq 2$ 、 $t = h_2$ 、 $h_2 \geq 2$ である。)、または、基 (g 2-5) (ただし、 $j = i_1$ 、 $i_1 = 2$ 、 $t = i_2$ 、 $i_2 = 2$ である。) であってもよい。

[0102] 式 (4) における Y³¹ および Y³² はそれぞれ独立に、

基 (g 2-1) (ただし、 $t = d_2 + d_4$ である。)、
 基 (g 2-2) (ただし、 $t = e_2$ である。)、
 基 (g 2-3) (ただし、 $t = 2$ である。)、
 基 (g 2-4) (ただし、 $t = h_2$ である。)、
 基 (g 2-5) (ただし、 $t = i_2$ である。)、
 基 (g 2-6) (ただし、 $t = 1$ である。)、
 基 (g 2-7) (ただし、 $t = i_3 + 1$ である。)、
 基 (g 2-8) (ただし、 $t = i_4$ である。)、または、

基 (g 2-9) (ただし、t = i 5である。) であってもよい。

[0103] A¹は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -OC(O)O-, -NHC(O)O-, -NHC(O)NR⁶-, -O-または-SO₂NR⁶-を有する基であり、各式中、A¹が2以上存在する場合、2以上のA¹は同一であっても異なってもよい。アルキレン基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

[0104] Q¹¹は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基である。

[0105] Q²²は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基、アルキレン基のS_iに接続しない側の末端に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有しかつS_iに接続しない側の末端に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基であり、各式中、Q²²が2以上存在する場合、2以上のQ²²は同一であっても異なってもよい。

Q²³は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基であり、2個のQ²³は同一であっても異なってもよい。

Q²⁴は、Q²⁴が結合するZ¹における原子が炭素原子の場合、Q²²であり、Q²⁴が結合するZ¹における原子が窒素原子の場合、Q²³であり、各式中、Q²⁴が2以上存在する場合、2以上のQ²⁴は同一であっても異なってもよい。

Q²⁵は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基であり、各式中、Q²⁵が2以上存在する場合、2以上のQ²⁵は同一であっても異なってもよい。

Q²⁶は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基である。

R⁶は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基である。

Q²⁷は、単結合またはアルキレン基である。

Q²⁸は、アルキレン基、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

[0106] Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵、Q²⁶、Q²⁷、Q²⁸のアルキレン基の炭素数は、ポリフルオロポリエーテル化合物(2)~化合物(4)を製造しやすい点、および撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~4が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

[0107] Z¹は、A¹が直接結合する炭素原子または窒素原子を有しかつQ²⁴が直接結合する炭素原子または窒素原子を有するh₁+h₂価の環構造を有する基である。

Z¹における環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も同様である。なお、Z¹における環構造にはA¹やQ²⁴が直接結合するため、環構造にたとえばアルキレン基が連結して、そのアルキレン基にA¹やQ²⁴が連結することはない。

[0108] R^{e1}は、水素原子またはアルキル基であり、各式中、R^{e1}が2以上存在する場合、2以上のR^{e1}は同一であっても異なってもよい。

R^{e2}は、水素原子、水酸基、アルキル基またはアシルオキシ基である。

R^{e3}は、アルキル基である。

R^{e4}は、水素原子またはアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。各式中、R^{e4}を2以上存在する場合、2以上のR^{e4}は同一であっても異なってもよい。

R^{e5} は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

[0109] $d1$ は、0～3の整数であり、1または2が好ましい。 $d2$ は、0～3の整数であり、1または2が好ましい。 $d1 + d2$ は、1～3の整数である。

$d3$ は、0～3の整数であり、0または1が好ましい。 $d4$ は、0～3の整数であり、2または3が好ましい。 $d3 + d4$ は、1～3の整数である。

$d1 + d3$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては1～5の整数であり、1または2が好ましく、 Y^{11} 、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。

$d2 + d4$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては2～5の整数であり、4または5が好ましく、 Y^{31} および Y^{32} においては3～5の整数であり、4または5が好ましい。

$e1 + e2$ は、3または4である。 $e1$ は、 Y^{11} においては1であり、 Y^{21} においては2～3の整数であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。 $e2$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては2または3であり、 Y^{31} および Y^{32} においては2または3である。

$h1$ は、 Y^{11} においては1であり、 Y^{21} においては2以上の整数（2が好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。 $h2$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては2以上の整数（2または3が好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1以上の整数（2または3が好ましい）である。

$i1 + i2$ は、 Y^{11} においては3または4であり、 Y^{12} においては4であり、 Y^{31} および Y^{32} においては3または4である。 $i1$ は、 Y^{11} においては1であり、 Y^{21} においては2であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。

$i2$ は、 Y^{11} においては2または3であり、 Y^{12} においては2であり、 Y^{31} および Y^{32} においては2または3である。

$i3$ は、2または3である。

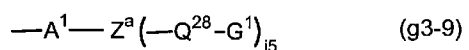
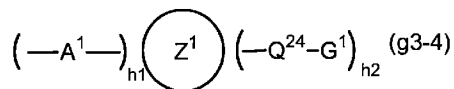
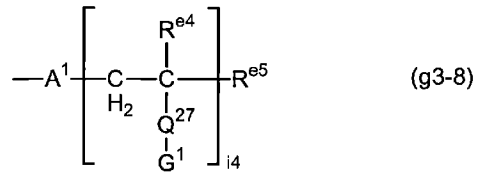
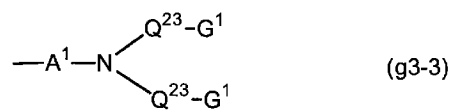
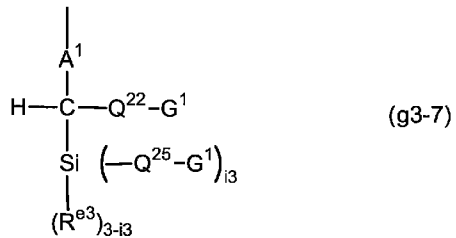
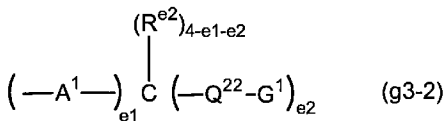
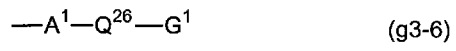
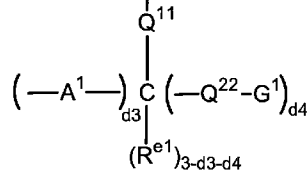
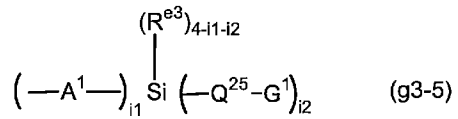
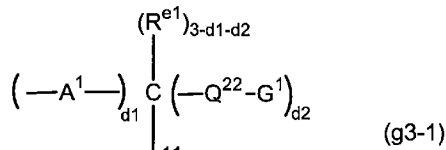
$i4$ は、 Y^{11} においては2以上（2～10の整数が好ましく、2～6の整数が特に好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1以上（1～10の整数が好ましく、1～6の整数が特に好ましい）である。

物(4)を製造しやすい点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1~2が特に好ましい。

h1は、化合物(2)~化合物(4)を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、1~6が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

h2は、化合物(2)~化合物(4)を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、2~6が好ましく、2~4がより好ましく、2または3が特に好ましい。

[0113] [化4]



[0114] ただし、式(g3-1)~式(g3-9)においては、A¹側が(R^{f2}-O)_mに接続し、G¹側が反応性シリル基Tに接続する。

[0115] Y¹¹の他の形態としては、

基(g3-1) (ただし、d1+d3=1 (つまり、d1またはd3が0で

ある。)、 $t = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 2$) (ただし、 $e_1 = 1$ 、 $t = e_2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 3$) (ただし、 $t = 2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 4$) (ただし、 $h_1 = 1$ 、 $t = h_2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 5$) (ただし、 $i_1 = 1$ 、 $t = i_2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 6$) (ただし、 $t = r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 7$) (ただし、 $t = r_1 \times (i_3 + 1)$ である。)、
 基 ($g_3 - 8$) (ただし、 $t = r_1 \times i_4$ である。)、
 基 ($g_3 - 9$) (ただし、 $t = r_1 \times i_5$ である。)が挙げられる。

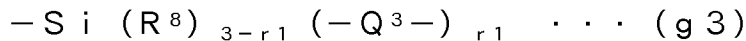
[0116] Y^{21} の他の形態としては、

基 ($g_3 - 1$) (ただし、 $j = d_1 + d_3$ 、 $d_1 + d_3 \geq 2$ 、 $t = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 2$) (ただし、 $j = e_1$ 、 $e_1 = 2$ 、 $t = e_2 \times r_1$ 、 $e_2 = 2$ である。)、
 基 ($g_3 - 4$) (ただし、 $j = h_1$ 、 $h_1 \geq 2$ 、 $t = h_2 \times r_1$ である。)、
 、
 基 ($g_3 - 5$) (ただし、 $j = i_1$ 、 i_1 は2または3、 $t = i_2 \times r_1$ 、 $i_1 + i_2$ は3または4である。)が挙げられる。

[0117] Y^{31} および Y^{32} の他の形態としては、

基 ($g_3 - 1$) (ただし、 $t = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 2$) (ただし、 $t = e_2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 3$) (ただし、 $t = 2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 4$) (ただし、 $t = h_2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 5$) (ただし、 $t = i_2 \times r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 6$) (ただし、 $t = r_1$ である。)、
 基 ($g_3 - 7$) (ただし、 $t = r_1 \times (i_3 + 1)$ である。)、
 基 ($g_3 - 8$) (ただし、 $t = r_1 \times i_4$ である。)、
 基 ($g_3 - 9$) (ただし、 $t = r_1 \times i_5$ である。)が挙げられる。

[0118] G^1 は、下記式 (g 3) で表される基である。各 (g 3-1) ~ 式 (g 3-9) 中、 G^1 が2以上存在する場合、2以上の G^1 は同一であっても異なってもよい。 G^1 以外の符号は、式 (g 2-1) ~ 式 (g 2-9) における符号と同じである。



ただし、式 (g 3) においては、 $S i$ 側が Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 Q^{27} および Q^{28} に接続し、 Q^3 側が $[-S i (R)_n L_{3-n}]$ に接続する。

[0119] R^8 は、アルキル基である。 Q^3 は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基、または $-(OS i (R^9)_2)_p-O-$ であり、2以上の Q^3 は同一であっても異なってもよい。

r_1 は、2または3である。 R^6 は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基である。 R^9 は、アルキル基、フェニル基またはアルコキシ基であり、2個の R^9 は同一であっても異なってもよい。

p は、0~5の整数であり、 p が2以上の場合、2以上の $(OS i (R^9)_2)$ は同一であっても異なってもよい。

[0120] Q^3 のアルキレン基の炭素数は、化合物(2)~化合物(4)を製造しやすい点、ならびに、表面層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~4が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

R^8 のアルキル基の炭素数は、化合物(2)~化合物(4)を製造しやすい点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1~2が特に好ましい。

R^9 のアルキル基の炭素数は、化合物(2)~化合物(4)を製造しやすい点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1~2が特に好ましい。

R^9 のアルコキシ基の炭素数は、化合物(2)~化合物(4)の保存安定性

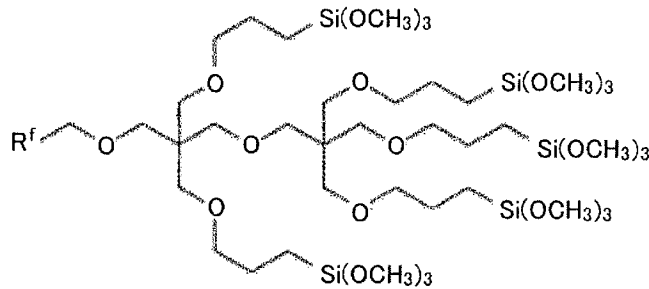
に優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

pは、0または1が好ましい。

[0121] 化合物(2)、化合物(3)および化合物(4)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。下式の化合物は、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、表面層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性、耐光性および耐薬品性がより優れ、なかでも耐光性が特に優れる点から好ましい。下式の化合物における R^f は、上述した式(2)または式(3)における $R^{f1}-O-(R^{f2}-O)_m-$ と同様であり、好適態様も同様である。下式の化合物における Q^f は、式(4)における $-O-(R^{f2}-O)_m-$ と同様であり、好適態様も同様である。

[0122] Y^{11} が基(g2-1)である化合物(2)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

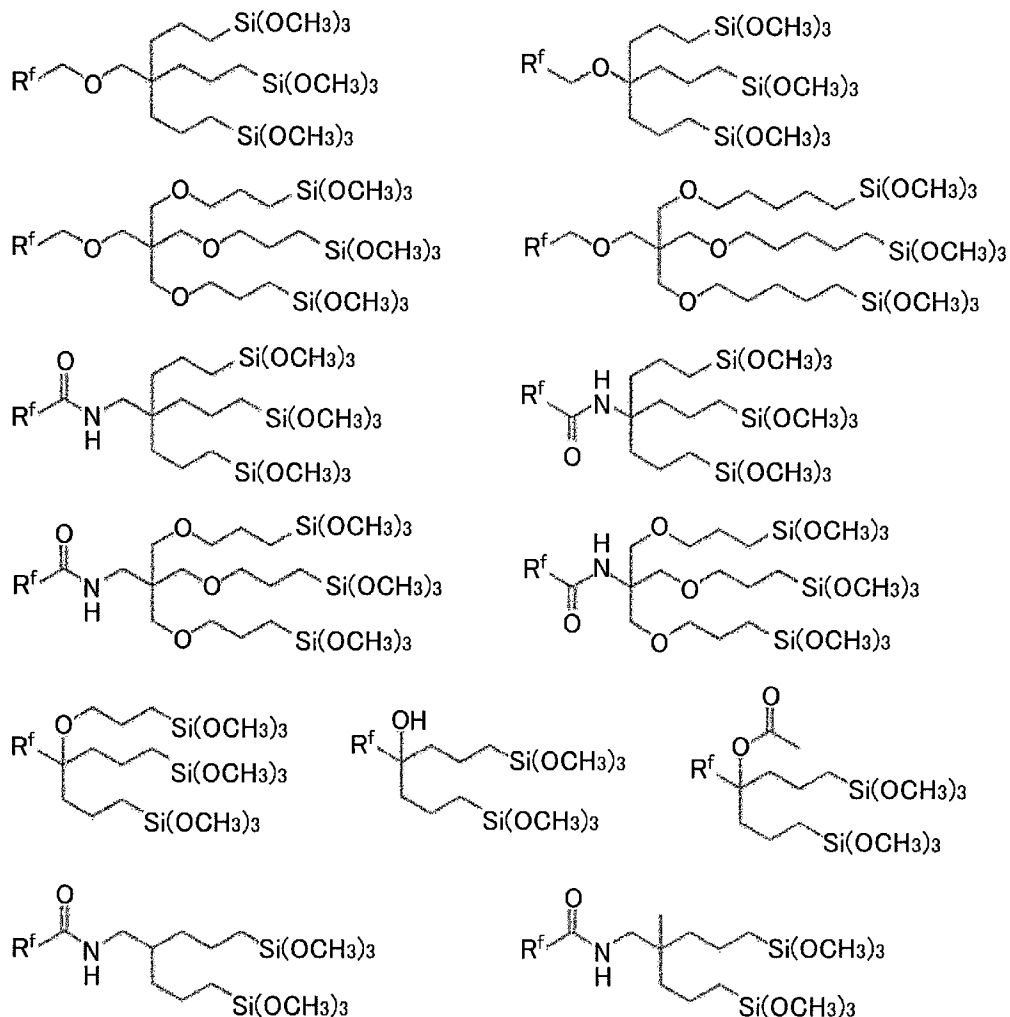
[0123] [化5]



[0124] Y^{11} が基(g2-2)である化合物(2)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

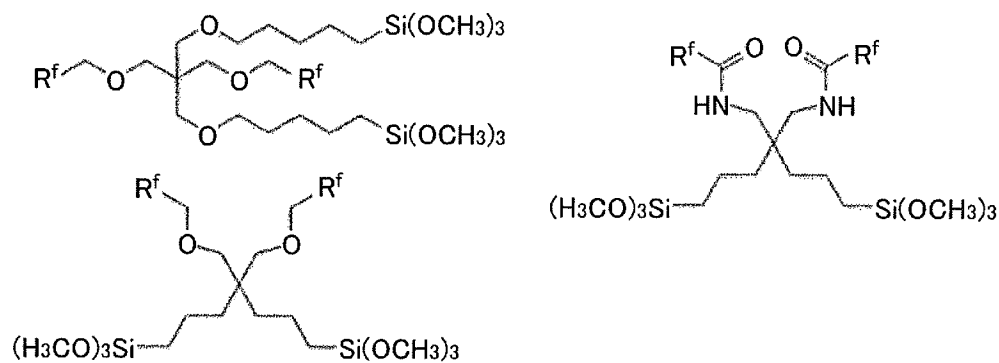
[0125]

[化6]



[0126] Y²¹が基 (g 2-2) である化合物 (3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

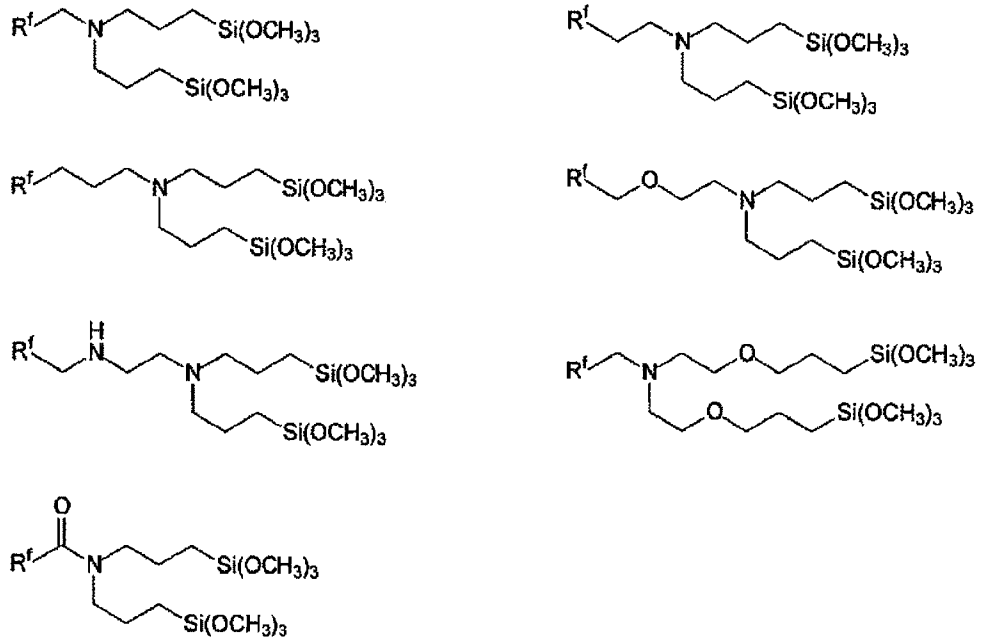
[0127] [化7]



[0128] Y¹¹が基 (g 2-3) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化

化合物が挙げられる。

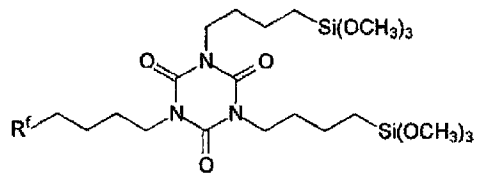
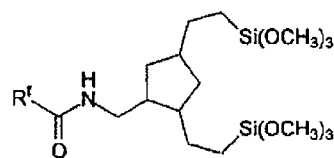
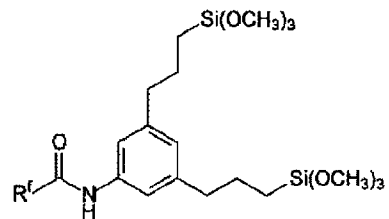
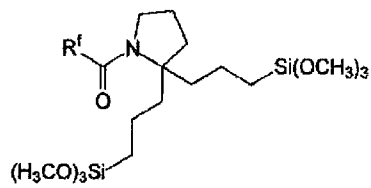
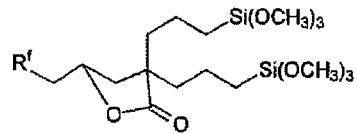
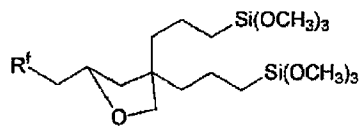
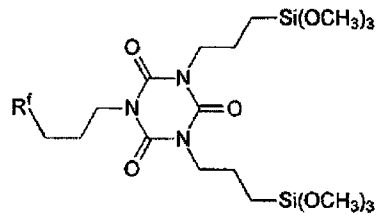
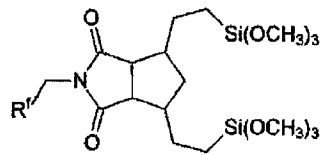
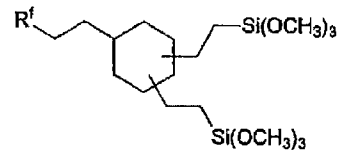
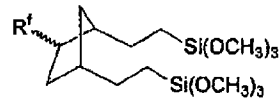
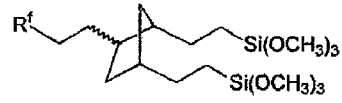
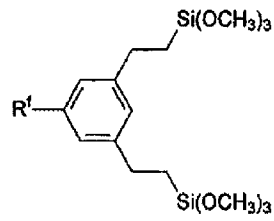
[0129] [化8]



[0130] Y¹¹が基 (g 2-4) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0131]

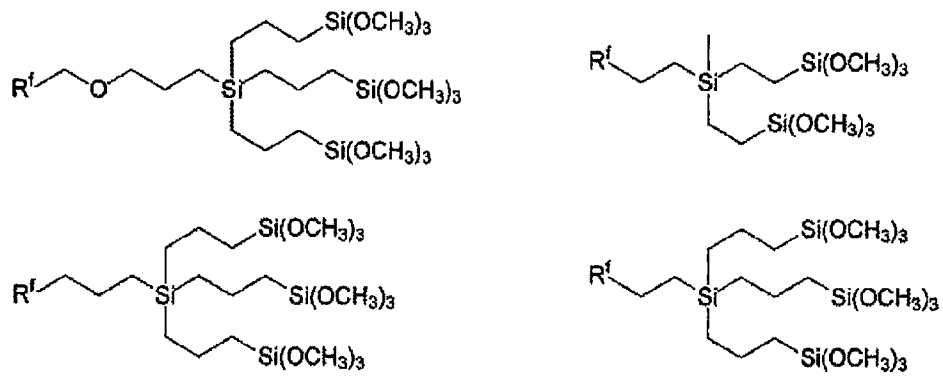
[化9]



[0132] Y¹¹が基 (g 2-5) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0133]

[化10]



[0134] Y¹¹が基 (g 2-7) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

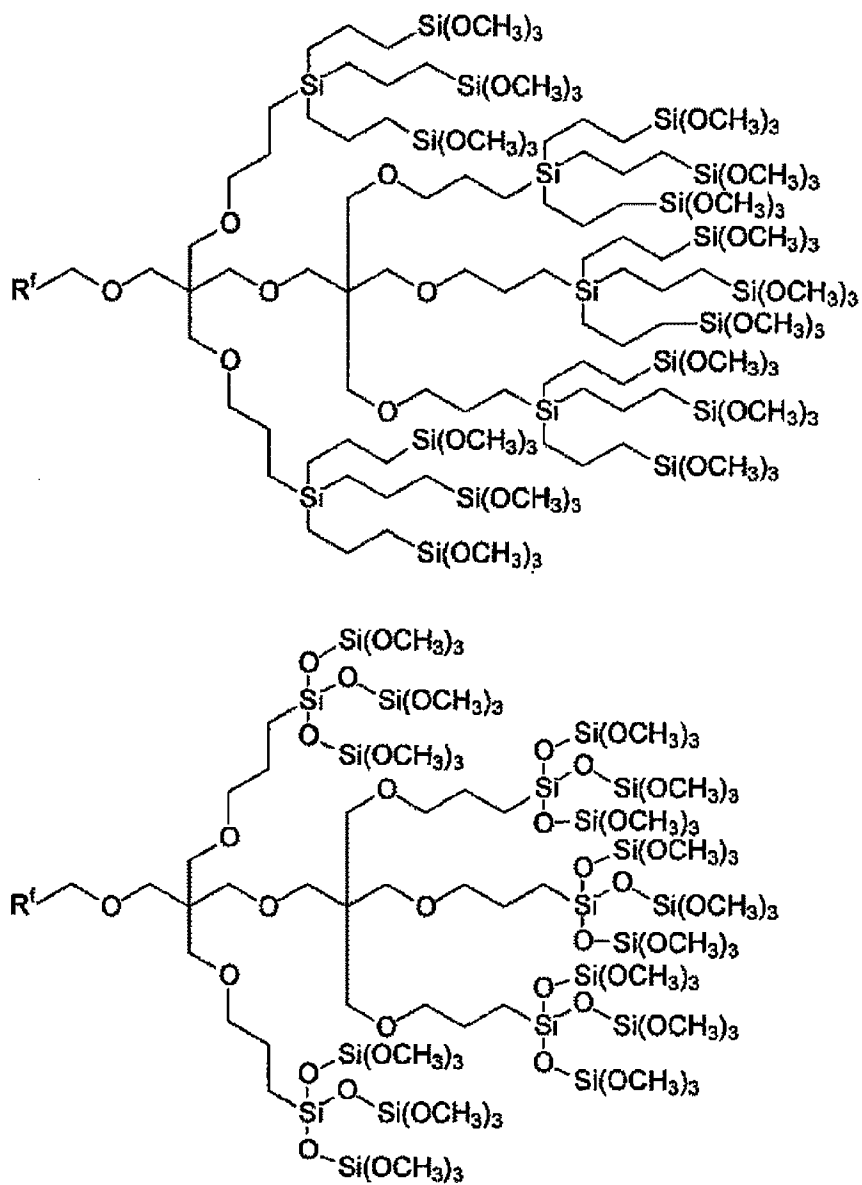
[0135] [化11]



[0136] Y¹¹が基 (g 3-1) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0137]

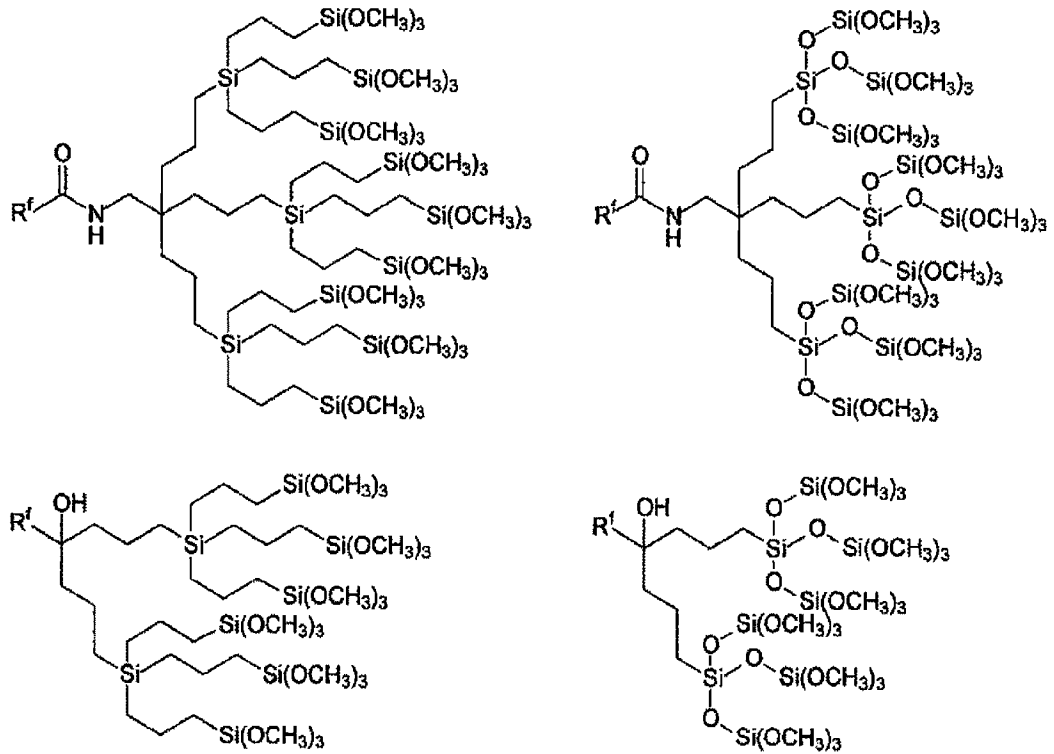
[化12]



[0138] Y¹¹が基 (g 3-2) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

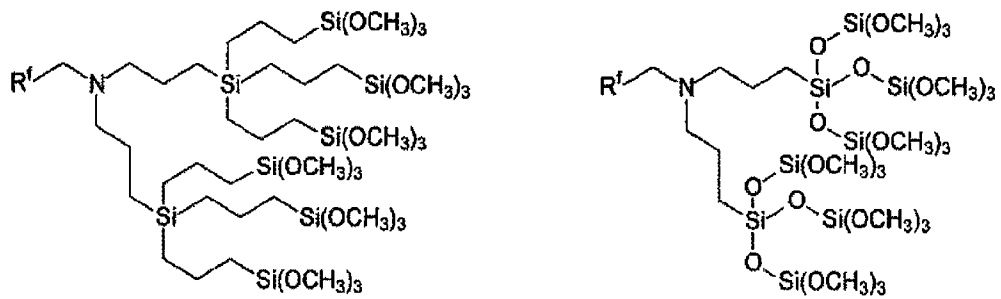
[0139]

[化13]



[0140] Y¹¹が基 (g 3-3) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

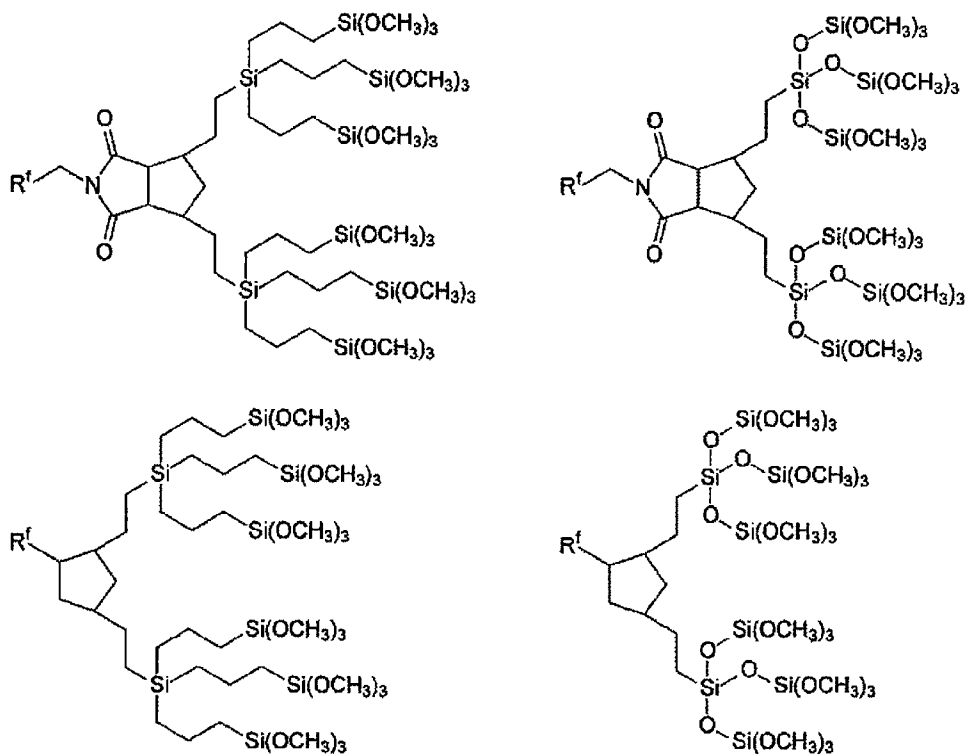
[0141] [化14]



[0142] Y¹¹が基 (g 3-4) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

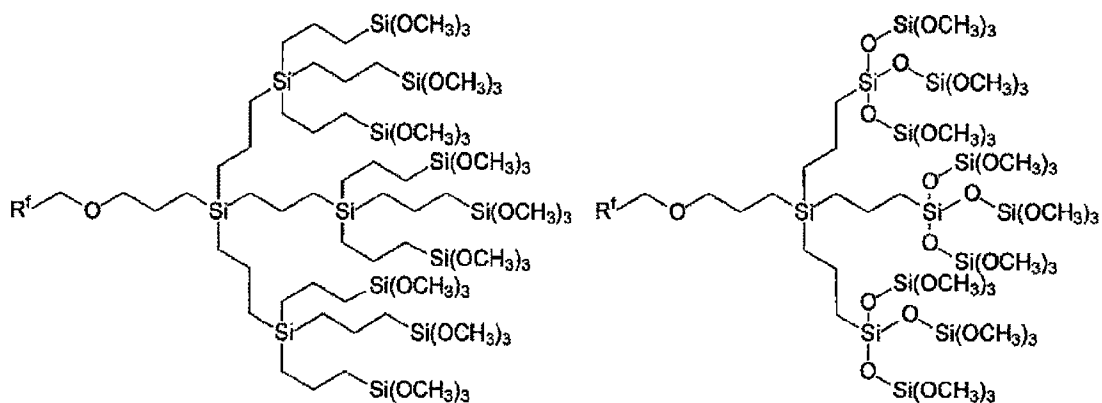
[0143]

[化15]



[0144] Y¹¹が基 (g 3-5) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

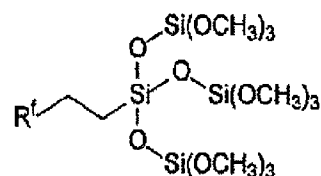
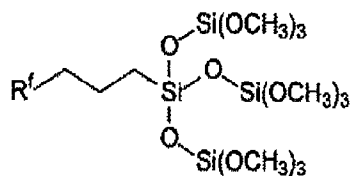
[0145] [化16]



[0146] Y¹¹が基 (g 3-6) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

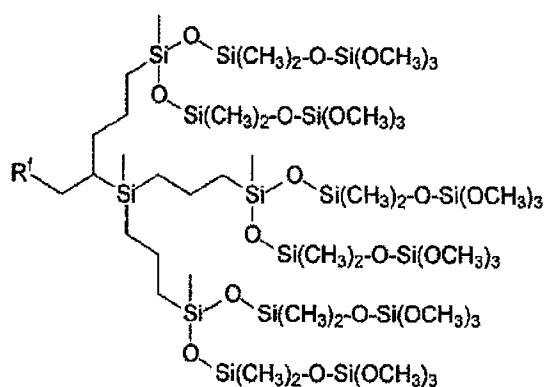
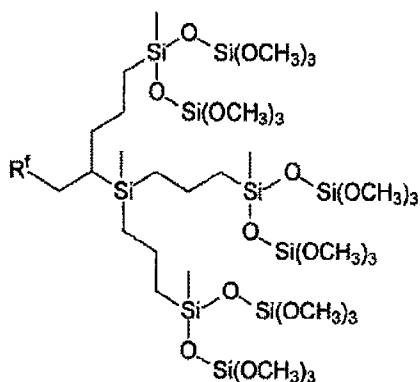
[0147]

[化17]



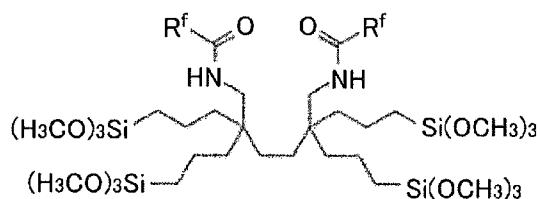
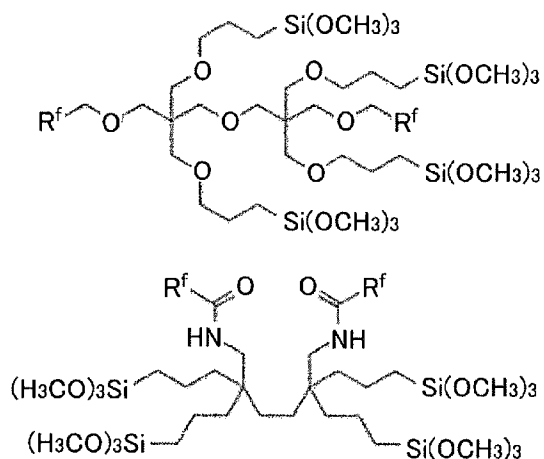
[0148] Y¹¹が基 (g 3-7) である化合物 (2) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0149] [化18]



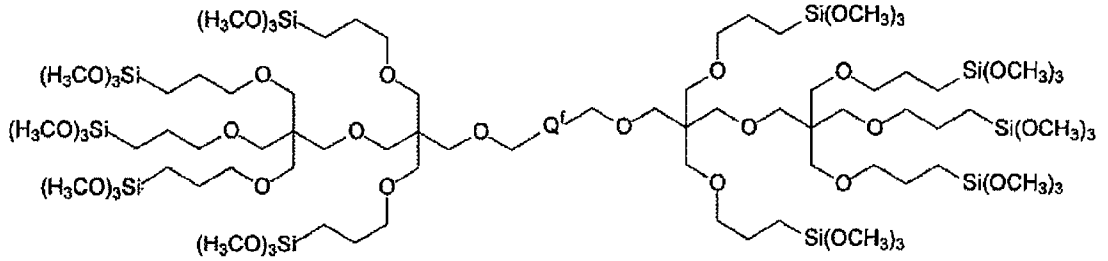
[0150] Y²¹が基 (g 2-1) である化合物 (3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0151] [化19]



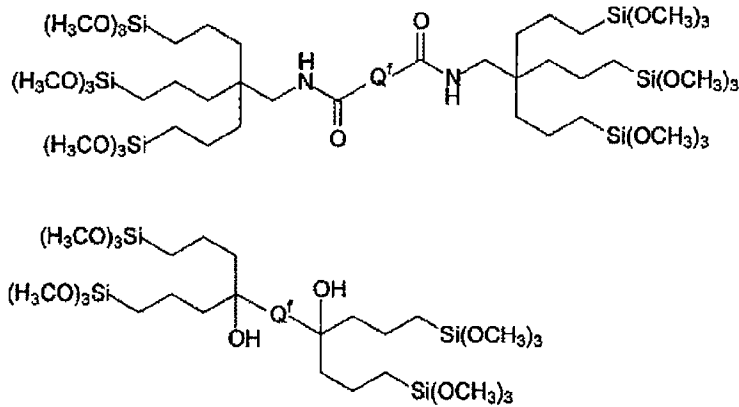
[0152] Y³¹およびY³²が基 (g 2-1) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0153] [化20]



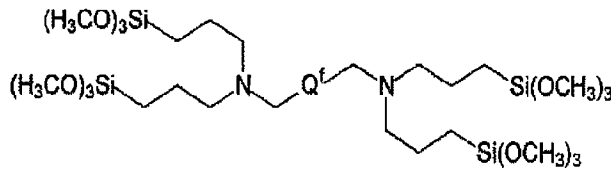
[0154] Y³¹およびY³²が基 (g 2-2) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0155] [化21]



[0156] Y³¹およびY³²が基 (g 2-3) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

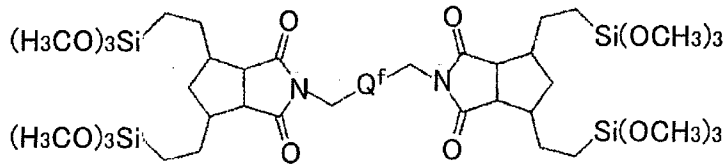
[0157] [化22]



[0158] Y³¹およびY³²が基 (g 2-4) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

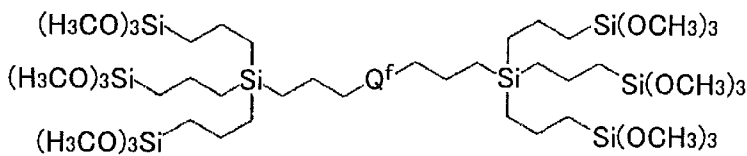
[0159]

[化23]



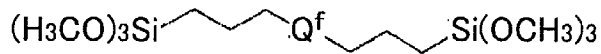
[0160] Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2-5) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0161] [化24]



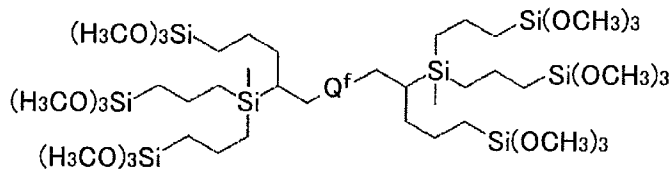
[0162] Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2-6) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0163] [化25]



[0164] Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2-7) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

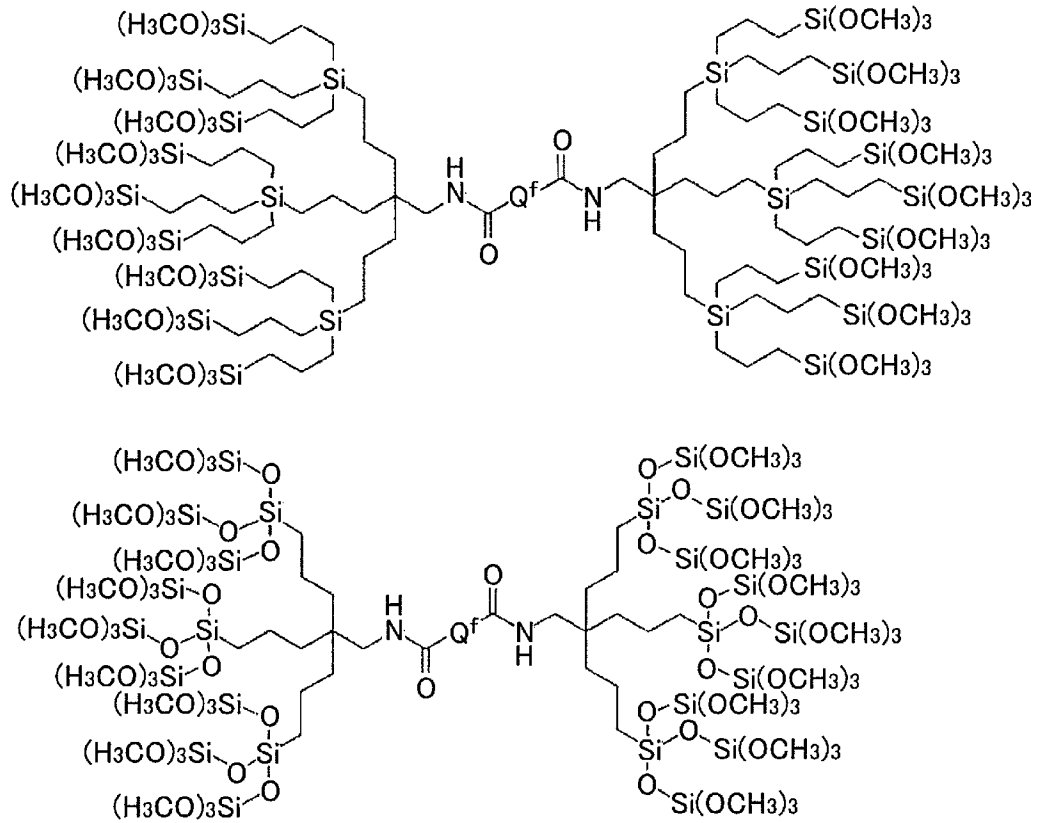
[0165] [化26]



[0166] Y^{31} および Y^{32} が基 (g 3-2) である化合物 (4) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0167]

[化27]



[0168] ポリフルオロポリエーテル化合物の具体例としては、たとえば、下記の文献に記載のものが挙げられる。

日本国特開平 1 1 - 0 2 9 5 8 5 号公報および日本国特開 2 0 0 0 - 3 2 7 7 7 2 号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

日本国特許第 2 8 7 4 7 1 5 号公報に記載のケイ素含有有機含フッ素ポリマー、

日本国特開 2 0 0 0 - 1 4 4 0 9 7 号公報に記載の有機ケイ素化合物、

日本国特表 2 0 0 2 - 5 0 6 8 8 7 号公報に記載のフッ素化シロキサン、

日本国特表 2 0 0 8 - 5 3 4 6 9 6 号公報に記載の有機シリコン化合物

、

日本国特許第 4 1 3 8 9 3 6 号公報に記載のフッ素化変性水素含有重合体

、

米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 2 9 6 7 2 号明細書、国際公開第 2 0

14/126064号、日本国特開2014-070163号公報に記載の化合物、

国際公開第2011/060047号および国際公開第2011/059430号に記載のオルガノシリコン化合物、

国際公開第2012/064649号に記載の含フッ素オルガノシラン化合物、

日本国特開2012-72272号公報に記載のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー、

国際公開第2013/042732号、国際公開第2013/121984号、国際公開第2013/121985号、国際公開第2013/121986号、国際公開第2014/163004号、日本国特開2014-080473号公報、国際公開第2015/087902号、国際公開第2017/038830号、国際公開第2017/038832号、国際公開第2017/187775号、国際公開第2018/216630号、国際公開第2018/043166号、国際公開第2019/039186号、国際公開第2019/039226号、国際公開第2019/039341号、国際公開第2019/044479号、国際公開第2019/049753号、国際公開第2019/163282号および日本国特開2019-044158号公報、に記載の含フッ素エーテル化合物、

日本国特開2014-218639号公報、国際公開第2017/022437号、国際公開第2018/079743号および国際公開第2018/143433号に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル含有シラン化合物、

国際公開第2018/169002号に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第2019/151442号に記載のフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第2019/151445号に記載の（ポリ）エーテル基含有シ

ラン化合物、

国際公開第2019/098230号に記載のパーフルオロポリエーテル基含有化合物、

日本国特開2015-199906号公報、日本国特開2016-204656号公報、日本国特開2016-210854号公報および日本国特開2016-222859号公報に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、

国際公開第2019/039083号および国際公開第2019/049754号に記載の含フッ素化合物。

[0169] 表面層は、ポリフルオロポリエーテル化合物を含むコーティング剤を用いて形成できる。

表面層におけるポリフルオロポリエーテル化合物の縮合物の含有量は、コーティング剤の不揮発分100質量部に対し、80質量部～100質量部が好ましく、90質量部～100質量部がより好ましく、95質量部～100質量部が更に好ましい。

[0170] 表面層の膜厚は、コーティング組成物の凝集物に起因した白濁を抑制し、かつ、優れた防汚性を付与するうえで、0.001 μm ～0.1 μm が好ましく、0.001 μm ～0.05 μm がより好ましい。

[0171] [その他の層]

本発明の積層体は、上記構成以外にも、適宜任意の層を有していてもよい。任意の層としては、加飾層や粘着剤層が挙げられる。なお、任意の層は、積層体の表層の少なくとも一部に表面層が露出しているように設けられる。

[0172] [製造方法]

本発明の積層体は、樹脂基材の少なくとも一方の面に、プライマー層形成用組成物を塗布してプライマー層を形成する工程、および前記プライマー層上に、ポリフルオロポリエーテル化合物を含有するコーティング剤を積層して表面層を形成する工程を経ることで製造できる。

[0173] プライマー層を形成する工程について説明する。

プライマー層は、樹脂基材の少なくとも一方の面に、プライマー層形成用組成物を塗布して形成される。

[0174] プライマー層形成用組成物は、シランカップリング剤、表面張力調整剤および溶媒を含む。

シランカップリング剤、表面張力調整剤については上記したとおりである。

溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、エチレングリコール等のグリコール類、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、等が挙げられる。

また、プライマー層形成用組成物は必要に応じて上記したプライマー層が含有してよい各任意成分を含んでもよい。

[0175] 所望の膜厚のプライマー層を形成するために、プライマー層形成用組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、好ましくは0.02~0.7質量%、より好ましくは0.05~0.7質量%、さらに好ましくは0.05~0.4質量%である。

[0176] 樹脂基材へのぬれ性（成膜性）およびプライマー層の外観を向上する観点から、プライマー層形成用組成物における表面張力調整剤の濃度は0.001~0.5質量%であり、好ましくは0.001~0.2質量%、より好ましくは0.001~0.05質量%である。

[0177] プライマー層形成用組成物は、樹脂基材へのぬれ性（成膜性）が向上する観点から、表面張力が好ましくは20dyn/cm~40dyn/cm、より好ましくは20dyn/cm~35dyn/cm、特に好ましくは20dyn/cm~30dyn/cmである。プライマー層形成用組成物の表面張力を所望の範囲とするには、表面張力調整剤の種類や配合量を調整することが挙げられる。

[0178] 樹脂基材表面にプライマー層形成用組成物を塗布する方法としては、例え

ばダイコート、マイクログラビアコート、グラビアコート、ロールコート、コンマコート、エアナイフコート、キスコート、スプレーコート、かけ流しコート、ディップコート、スピナーコート、ホイラーコート、刷毛塗り、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート等の方法が挙げられる。

[0179] 樹脂基材の表面は、プライマー層形成前に、コロナ処理、プラズマ処理等を行ってもよい。これにより樹脂基材とプライマー層との密着性をより一層向上できる。

[0180] プライマー層形成用組成物を塗布後、塗布面を乾燥し、硬化させることでプライマー層を形成する。

硬化方法としては、プライマー層形成用組成物を塗布し乾燥した塗布面に活性エネルギー線を照射し硬化させる方法が挙げられる。活性エネルギー線としては、例えば紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線が挙げられる。

[0181] 活性エネルギー線を照射する装置としては、例えば紫外線であれば、その発生源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極ランプ（フュージョンランプ）、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、太陽光、LED等が挙げられる。

[0182] プライマー層は、プライマー層に含まれていてもよいアルコキシシリル基を加水分解させシラノール基を形成することを目的として、水蒸気雰囲気下または微量の水分が存在する雰囲気下で常温放置または加熱処理をしてもよい。これにより、プライマー層と表面層との間に結合が形成されやすい。

[0183] また、プライマー層の表面は、コロナ処理、プラズマ処理等を行ってもよい。これによりプライマー層と表面層との密着性をより一層向上できる。

[0184] 次に、表面層を形成する工程を説明する。

表面層は、プライマー層上に、ポリフルオロポリエーテル化合物を含むコ

ーティング剤を積層して形成される。

[0185] ポリフルオロポリエーテル化合物としては上記した化合物を用いることができる。

[0186] コーティング剤はさらに、液状媒体を含んでもよい。液状媒体の具体例としては、水、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の具体例としては、フッ素系有機溶媒および非フッ素系有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0187] フッ素系有機溶媒の具体例としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコールが挙げられる。

フッ素化アルカンは、炭素数4～8の化合物が好ましく、たとえば、 $C_6F_{13}H$ (AC-2000: 製品名、AGC社製)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AC-6000: 製品名、AGC社製)、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ (バートレル: 製品名、デュポン社製) が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物の具体例としては、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンが挙げられる。

フルオロアルキルエーテルは、炭素数4～12の化合物が好ましく、たとえば、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (AE-3000: 製品名、AGC社製)、 $C_4F_9OCH_3$ (ノベッカー7100: 製品名、3M社製)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (ノベッカー7200: 製品名、3M社製)、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ (ノベッカー7300: 製品名、3M社製) が挙げられる。

フッ素化アルキルアミンの具体例としては、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミンが挙げられる。

フルオロアルコールの具体例としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノールが挙げられる。

[0188] 非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、および、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、具体的には、炭化水素系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、アルコール系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが挙げられる。

ケトン系有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

エーテル系有機溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

エステル系有機溶媒の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

アルコール系有機溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、エタノール、*n*-ブタノールが挙げられる。

[0189] コーティング剤がポリフルオロポリエーテル化合物と液状媒体を含む場合、コーティング剤中のポリフルオロポリエーテル化合物の含有量は、コーティング剤の全質量に対して、0.01～50質量%が好ましく、0.1～30質量%が特に好ましい。

またコーティング剤中の液状媒体の含有量は、コーティング剤の全質量に対して、50～99.99質量%が好ましく、70～99質量%が特に好ましい。

[0190] コーティング剤の積層方法としては以下の方法が挙げられる。

・コーティング剤を用いたドライコーティング法によってプライマー層の表面に表面層を形成する方法。

・ウェットコーティング法によってコーティング剤をプライマー層の表面に塗布し、乾燥させて、プライマー層の表面に表面層を形成する方法。

[0191] ドライコーティング法の具体例としては、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法が挙げられる。これらの中でも、ポリフルオロポリエーテル化合物

物の分解を抑える点、および、装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着時には、鉄や鋼等の金属多孔体に、ポリフルオロポリエーテル化合物を担持させた、または組成物を含浸させ乾燥させた、ペレット状物質を使用してもよい。

[0192] ウェットコーティング法の実例としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・プロジェクト法、グラビアコート法が挙げられる。

[0193] コーティング剤をウェットコーティングした後の乾燥温度は、20～200℃が好ましく、80～160℃が特に好ましい。

[0194] ポリフルオロポリエーテル化合物が、反応性シリル基を有するポリフルオロポリエーテル化合物（A）である場合、表面層の耐摩擦性を向上させるために、必要に応じて、ポリフルオロポリエーテル化合物（A）とプライマー層との反応を促進するための操作を行ってもよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。たとえば、水分を有する大気中で表面層が形成されたプライマー層付き基材を加熱して、反応性シリル基のシラノール基への加水分解反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、プライマー層の表面のシラノール基とポリフルオロポリエーテル化合物（A）のシラノール基との縮合反応等の反応を促進できる。

[0195] 表面処理後、表面層中の化合物であって他の化合物や酸化ケイ素層と化学結合していない化合物は、必要に応じて除去してもよい。具体的な方法としては、たとえば、表面層に溶媒をかけ流す方法、溶媒をしみ込ませた布でふき取る方法、表面層表面を酸洗浄する方法等が挙げられる。

[0196] 上記方法により、本発明の積層体を製造することができる。

実施例

[0197] 以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

なお、例1～8は実施例であり、例9は比較例である。

[0198] <材料>

(樹脂基材)

ハードコート層付きPMMA板(名阪真空工業社製:PMR2、厚さ1.0mm)を準備した。

なお、樹脂基材のハードコート層表面の表面張力を、2 μ Lの液滴量で測定した水、ジヨードメタンそれぞれの接触角および各液体の表面自由エネルギーを用いてOwens and Wendtの理論から算出した。

[0199] (プライマー層形成用組成物)

3-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業社:KBE903)(0.33質量%)、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン(ビックケミー社製:BYK348)(表2に示す含有量)、エチレングリコール(0.33質量%)、イソプロピルアルコール(表2に示す含有量)、水またはエタノール(残部)からなる塗料組成物を調製した。

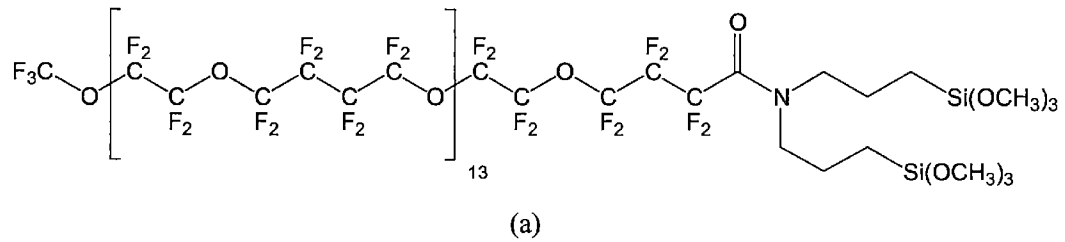
[0200] (コーティング剤)

下記式(a)に示すポリフルオロポリエーテル化合物(67質量%)、オイル(Solvay社製:Fomblin M03(数平均分子量2900):Fomblin M15(数平均分子量7200)=1:1の混合オイル)(33質量%)の混合物を準備した。かかる混合物(0.1質量%)、溶媒(AGC社製:AC6000)(残部)を混合しコーティング剤(1)を調製した。

また、下記式(a)に示すポリフルオロポリエーテル化合物(67質量%)、オイル(Solvay社製:Fomblin M30(数平均分子量11900))(33質量%)の混合物を準備した。かかる混合物(0.1質量%)、溶媒(AGC社製:AC6000)(残部)を混合しコーティング剤(2)を調製した。

式(a)に示すポリフルオロポリエーテル化合物は、国際公開第2018/043166号に記載の例1を参照して製造した。化合物(a)は数平均分子量が5000であった。

[0201] [化28]



[0202] <例 1 ~ 5 >

樹脂基材の表面をエタノールで3回拭き、プラズマ処理を行った。

プラズマ処理機器：ウェッジ社製：PS-1200AW

プラズマ処理条件：ギャップ150mm、速度250mm/s、ピッチ20mm、繰り返し数8回

表1に示す条件で、樹脂基材のハードコート層上にプライマー層形成用組成物をスプレー塗布し、自然乾燥させて、プライマー層を形成した。

表1に示す条件で、プライマー層上にコーティング剤(1)をスプレー塗布し、80℃で30分乾燥させて、表面層を形成した。

上記により各積層体を製造した。

[0203] <例 6 >

コーティング剤(1)に替えてコーティング剤(2)を用いて表面層を形成した以外は例3と同様にして、積層体を製造した。

[0204] <例 7 >

プライマー層形成用組成物の3-アミノプロピルトリエトキシシランに替えて、表2に示す含有量の信越化学工業社製：KBP-90を用いてプライマー層を形成した以外は例6と同様にして、積層体を製造した。

[0205] <例 8 >

プライマー層形成用組成物をスプレー塗布した後に、80℃で5分乾燥させてプライマー層を形成した以外は例3と同様にして、積層体を製造した。

[0206] <例 9 >

表面張力調整剤を用いずにプライマー層を形成した以外は例1と同様にし

て、積層体を製造した。

[0207] [表1]

表1

	Pattern エア (MPa)	ガン高さ (mm)	Vel(ガン速度) (mm/sec)	重ねピッチ (mm)	Rate(液量) (ml/min)
プライマー層形成	0.125	50	500	8	4.0
表面層形成	0.125	50	500	8	8.0

[0208] <外観評価>

目視により外観を評価した。

×・・・目視で5mm以上の欠点あり

△・・・目視で5mm未満の欠点あり

○・・・目視で欠点なし

結果を表2に示す。

[0209] <耐摩耗性評価>

下記条件により、各積層体の表面層について耐摩耗性を評価した。

耐摩耗性評価方法：消しゴム摩耗（1kg荷重、回転数40rpm、ストローク長40mm）

消しゴム：MIRAE SCIENCE社製、Minoan

試験機：トラバース試験機（大栄精機社製）

評価基準：水の接触角が100度を維持する回数

×・・・1000回未満

○・・・1000回以上5000回未満

◎・・・5000回以上

結果を表2に示す。

[0210]

[表2]

樹脂基材の表面張力 (dyn/cm)		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9
		40.1	40.1	40.1	40.1	40.1	40.1	40.1	40.1	40.1
プライマー層成	シランカップリング剤	3-アミノプロピルトリエトキシシラン								
	表面張力調整剤	ホリエーテル変性ホリジメチルシロキサン								
プライマー層形成用組成物の溶媒		水	水	水	水	エタノール	水	水	水	水
プライマー層形成用組成物におけるシランカップリング剤の濃度(質量%)		0.33	0.33	0.33	0.08	0.33	0.33	0.20	0.33	0.33
プライマー層形成用組成物における表面張力調整剤濃度(質量%)		0.007	0.013	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0
プライマー層形成用組成物におけるイソプロピルアルコール濃度(質量%)		0.65	1.24	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	0
コーティング剤		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(1)	(1)
外観		△	○	○	○	○	○	○	○	×
耐摩耗性		○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	×

[0211] 上記結果より、表面張力調整剤を用いてプライマー層を形成することで、

外観および耐摩耗性に優れる積層体が得られることが分かる。

[0212] 例4におけるコーティング剤(1)、シランカップリング剤、表面張力調整剤の深さ方向分布を、イオンスパッタリングを用いた飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS分析)により確認した。TOF-SIMS分析の条件は以下の通りとした。装置：IONTOF社製TOF, SIMS5
一次イオン： Bi_5^{++} 一次イオンのカレント：0.05 pA at 10 kHz
一次イオンのラスターサイズ： $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 一次イオンの測定モード：High Current Bunched Mode
サイクルタイム：100 μs
スパッタイオン： C_{60}^{++} スパッタイオンのカレント：0.2 nA at 10 kHz
スパッタイオンのラスターサイズ： $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$
イオンスパッタリングの測定モード：Non-interlaced Mode

[0213] コーティング剤(1)由来のフラグメントイオンとして CF^+ (質量数：31)を、コーティング剤(1)、シランカップリング剤、表面張力調整剤由来のフラグメントイオンとして Si^+ (質量数：28)を、ハードコート層由来のフラグメントイオンとして $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ (質量数：43)を、表面張力調整剤由来のフラグメントイオンとして SiC_3H_9^+ (質量数：73)をそれぞれ選択し、測定した全質量範囲内における正二次イオンの合計強度(Total counts)に対するこれらフラグメントイオンの二次イオン強度を縦軸としたデプスプロファイル(1)を作成した。さらに、 CF^+ に対する Si^+ の二次イオン強度を縦軸としたデプスプロファイル(2)を作成した。なお、具体的には、 SiC_3H_9^+ は表面張力調整剤であるポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンの主鎖の末端基に由来するフラグメントイオンである。デプスプロファイル(1)を図2に、デプスプロファイル(2)を図3に、それぞれ示す。

[0214] TOF-SIMS分析により形成された分析クレーターの深さを、触針式表面形状測定器(Veeco社製Dektak150)を用いて測定した。分析クレーターの深さとスパッタ時間からスパッタレートを算出し、デプ

スプロファイル（１）および（２）の横軸をスパッタ時間から深さへ変換した。なお、スパッタレートは、 0.603 nm/秒 であった。

[0215] プライマー層がシランカップリング剤と表面張力調整剤で構成される例４では、デプスプロファイル（１）より、 $\text{CF}^+/\text{Total counts}$ の強度比は深さ方向に単調減少するのに対し、 $\text{Si}^+/\text{Total counts}$ の強度比は一度増加してから減少する。また、デプスプロファイル（２）より、表層 100 nm 以下の深さ領域内において、 Si^+/CF^+ の強度比が１以上となる深さ領域が存在し、かつ極大値を持つ。なお、プライマー層がシランカップリング剤のみで構成される例８について同様の分析を実施したところ、例４と同じ結果が得られた。一方、ハードコート層付きPMMA板上にコーティング剤（１）を直接塗布したモデル試料では、 $\text{CF}^+/\text{Total counts}$ の強度比と $\text{Si}^+/\text{Total counts}$ の強度比は、いずれも深さ方向に単調減少し、表層 100 nm 以下の深さ領域内において、 Si^+/CF^+ の強度比が１以上となる深さ領域は存在せず、極大値も確認されなかった。従って、例えばデプスプロファイル（２）を作成し、表層 100 nm 以下の深さ領域内において、 Si^+/CF^+ の強度比が１以上となる深さ領域が存在し、かつ極大値を持つことを確認すれば、シランカップリング剤を構成成分としたプライマー層の存在を証明することができる。

[0216] プライマー層がシランカップリング剤と表面張力調整剤で構成される例４では、デプスプロファイル（１）より、表層 100 nm 以下の深さ領域内において SiC_3H_9^+ が検出された。なお、プライマー層に表面張力調整剤が含まれていない例９について同様の分析を実施したところ、 SiC_3H_9^+ は不検出であった。従って、例えばデプスプロファイル（１）を作成し、表層 100 nm 以下の深さ領域内において SiC_3H_9^+ が検出されることを確認すれば、 SiC_3H_9 を分子構造内に持つ表面張力調整剤を構成成分としたプライマー層の存在を証明することができる。なお、デプスプロファイル（１）より、 $\text{SiC}_3\text{H}_9^+/\text{Total counts}$ の強度比は深さ方向に単調減少しており、 $\text{Si}^+/\text{Total counts}$ の強度比の深さ方向分布とは一致

しない。これは、表面張力調整剤がプライマー層の表面側へ移行しているためと考えられる。

[0217] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2020年2月28日出願の日本特許出願（特願2020-34259）、2020年4月9日出願の日本特許出願（特願2020-70417）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0218] 本発明の積層体は、耐摩耗性、撥水撥油性、防汚性に優れることから、各種用途で使用することができる。なかでも、液晶ディスプレイ（LCD）や有機ELディスプレイ等の表面に設置し使用することができる。特に、本発明の積層体は、好適な耐摩耗性、撥水撥油性、防汚性を実現できることから、電子手帳、携帯電話、スマートフォン、携帯オーディオプレイヤー、モバイルパソコン、タブレット端末等の小型化や薄型化の要請の高い携帯電子端末のディスプレイを保護する用途や電子端末の裏面カバー用途で好適に使用することができる。

[0219] 本発明の積層体において、表面層の機能に合わせて、各種用途で使用することができる。例えばUVカット効果、IRカット効果では、輸送機器（自動車、鉄道、船舶、飛行機等）用窓や家屋、ビル等の建物に取り付けられる窓などへの適用が可能であり、防曇効果では、輸送機器（自動車、鉄道、船舶、飛行機等）用窓、冷蔵・冷凍ショーケース、冷蔵・冷凍リーチインドア、光学機器等への適用が可能である。滑水効果では、輸送機器（自動車、鉄道、船舶、飛行機等）におけるボディー、窓、バンパー等への適用が可能である。防汚効果では、車載のインストルメンタルパネルの樹脂タッチパネル、車載内装の樹脂部材、スマートフォン等の筐体の樹脂部材、樹脂部材（特に家電製品の樹脂部材）、貼付用防汚フィルム、離型フィルム等に適用が可能である。

符号の説明

- [0220] 100 積層体
- 101 樹脂基材
- 101 a 樹脂基材の第1の主面
- 101 b 樹脂基材の第2の主面
- 101 A 樹脂フィルム
- 101 B ハードコート層
- 102 プライマー層
- 102 a プライマー層の第1の面
- 102 b プライマー層の第2の面
- 103 表面層
- 103 a 表面層103の第1の面
- 103 b 表面層103の第2の面

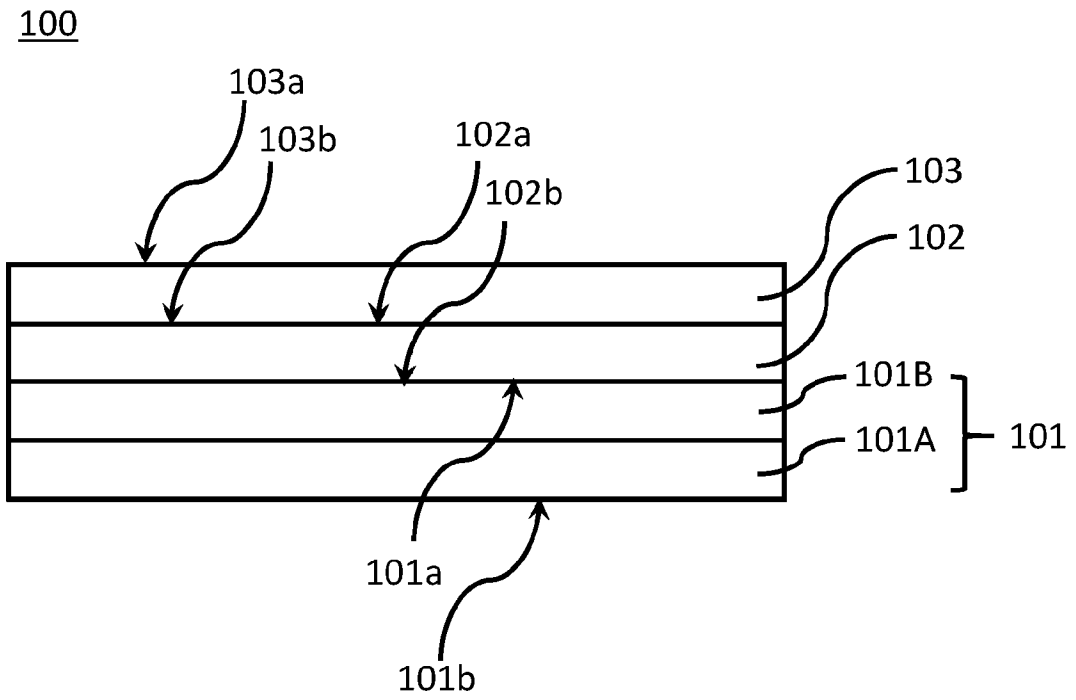
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂基材と、前記樹脂基材の少なくとも一方の面に積層されたプライマー層と、前記プライマー層上に積層された表面層とを備える積層体であって、
- 前記プライマー層がシランカップリング剤の縮合物および表面張力調整剤を含有し、
- 前記表面層は、反応性シリル基を有する化合物の縮合物からなるか、または反応性シリル基を有する化合物の縮合物を含む組成物からなる、積層体。
- [請求項2] 前記表面層が反応性シリル基を有するポリフルオロポリエーテル化合物の縮合物を含有する請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記シランカップリング剤が、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、およびアクリルシランから選ばれる少なくとも1種のシラン化合物である、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記表面張力調整剤が、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンおよびポリエーテル変性シロキサンの少なくとも一方を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記樹脂基材の表面張力が $25 \sim 50 \text{ dy n / c m}$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記樹脂基材が、樹脂フィルムと、前記樹脂フィルムの少なくとも一方の面に積層されたハードコート層とを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] 樹脂基材の少なくとも一方の面に、プライマー層形成用組成物を塗布してプライマー層を形成し、
- 前記プライマー層上に、ポリフルオロポリエーテル化合物を含有するコーティング剤を積層して表面層を形成する、積層体の製造方法であって、
- 前記プライマー層形成用組成物が、シランカップリング剤、表面張

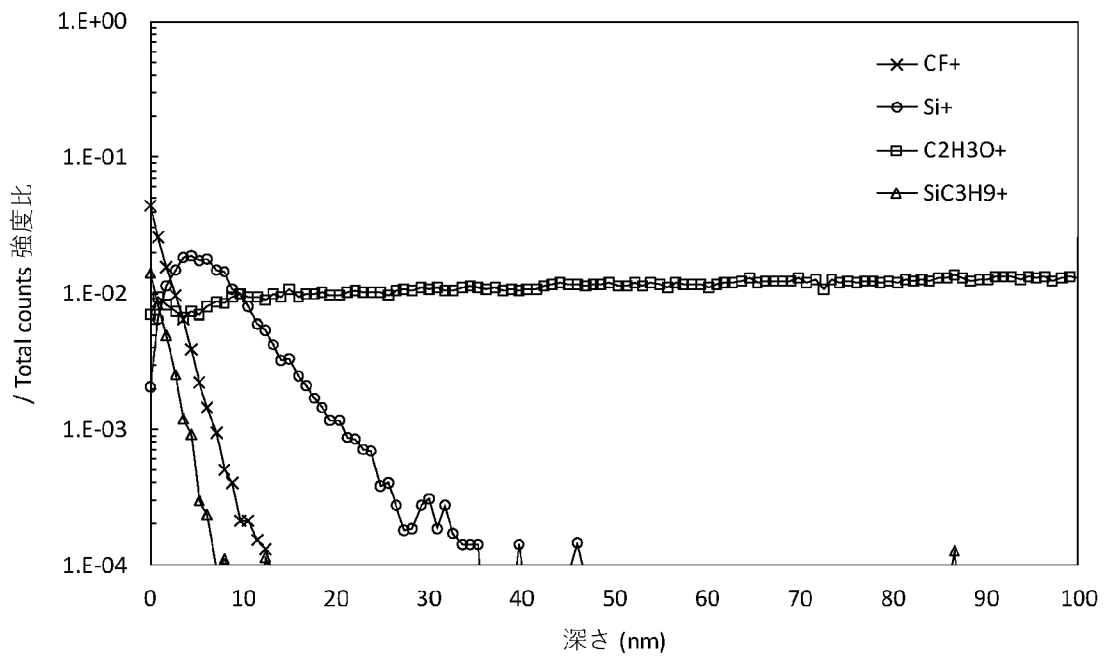
力調整剤および溶媒を含み、前記表面張力調整剤の濃度が0.001～0.5質量%である、製造方法。

[請求項8] 前記プライマー層形成用組成物における溶媒が、水およびアルコールの少なくとも一方を含む、請求項7に記載の製造方法。

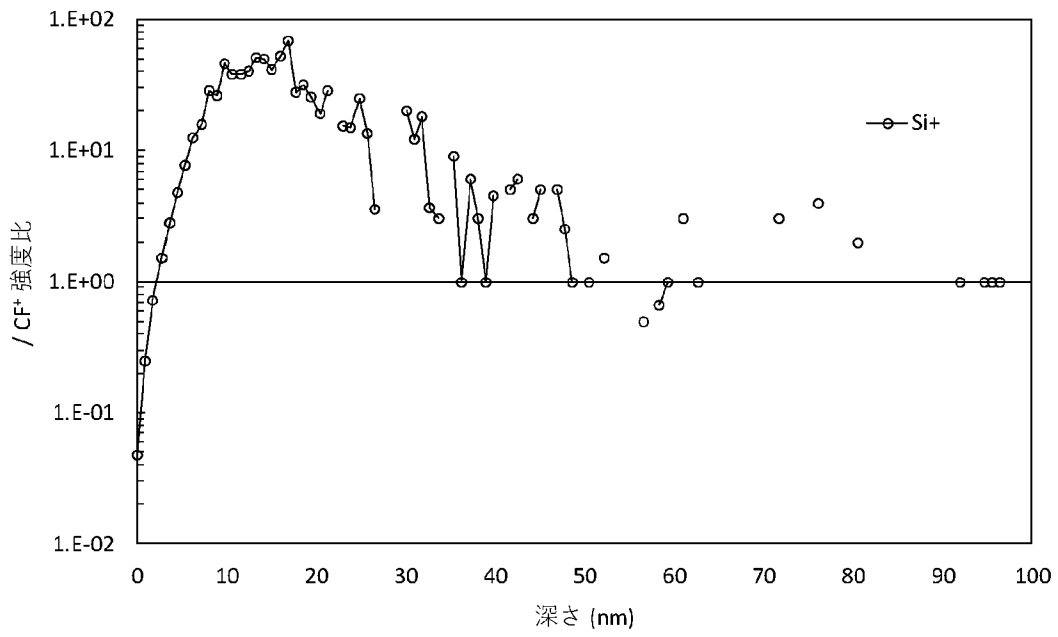
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i,
 B32B27/30(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/65(2018.01)i,
 C09D171/02(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D201/10(2006.01)i
 FI: B32B27/00101, B05D1/36Z, B05D7/24302L, B05D7/24303A, B32B27/00103,
 B32B27/30D, C09D5/00D, C09D7/65, C09D171/02, C09D183/04, C09D201/10
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C08J7/04-7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-359824 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 24 December 2004 (2004-12-24), claims, paragraphs [0030], [0033], [0051], examples	1, 3-6
Y	claims, paragraphs [0030], [0032], [0033], [0051], [0074], [0076], examples	2-8
Y	JP 2014-80473 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 May 2014 (2014-05-08), claims, paragraph [0013]	2-8
A		1
X	JP 2010-259972 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 18 November 2010 (2010-11-18), claims, paragraphs [0044], [0148], [0149], [0171]-[0173], [0177], examples	1, 3, 5-6
Y		2-3, 5-8
A		4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 April 2021	Date of mailing of the international search report 27 April 2021
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/006489

JP 2004-359824 A	24 December 2004	US 2005/0009983 A1 claims, paragraphs [0035], [0037], [0038], [0058], [0081], [0083], examples EP 1834973 A1
JP 2014-80473 A	08 May 2014	(Family: none)
JP 2010-259972 A	18 November 2010	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/00(2006.01)i; B05D 1/36(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 171/02(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 201/10(2006.01)i FI: B32B27/00 101; B05D1/36 Z; B05D7/24 302L; B05D7/24 303A; B32B27/00 103; B32B27/30 D; C09D5/00 D; C09D7/65; C09D171/02; C09D183/04; C09D201/10</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B1/00-43/00; B05D1/00-7/26; C08J7/04-7/06</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-359824 A（本田技研工業株式会社）24.12.2004（2004-12-24） 特許請求の範囲，段落0030，0033，0051，実施例</td> <td>1,3-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲，段落0030，0032，0033，0051，0074，0076，実施例</td> <td>2-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-80473 A（旭硝子株式会社）08.05.2014（2014-05-08） 特許請求の範囲，段落0013</td> <td>2-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-259972 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）18.11.2010（2010-11-18） 特許請求の範囲，段落0044，0148，0149，0171～0173，0177，実施例</td> <td>1, 3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲，段落0044，0148，0149，0171～0173，0177，実施例</td> <td>2-3, 5-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2004-359824 A（本田技研工業株式会社）24.12.2004（2004-12-24） 特許請求の範囲，段落0030，0033，0051，実施例	1,3-6	Y	特許請求の範囲，段落0030，0032，0033，0051，0074，0076，実施例	2-8	Y	JP 2014-80473 A（旭硝子株式会社）08.05.2014（2014-05-08） 特許請求の範囲，段落0013	2-8	A		1	X	JP 2010-259972 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）18.11.2010（2010-11-18） 特許請求の範囲，段落0044，0148，0149，0171～0173，0177，実施例	1, 3, 5-6	Y	特許請求の範囲，段落0044，0148，0149，0171～0173，0177，実施例	2-3, 5-8	A		4
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2004-359824 A（本田技研工業株式会社）24.12.2004（2004-12-24） 特許請求の範囲，段落0030，0033，0051，実施例	1,3-6																								
Y	特許請求の範囲，段落0030，0032，0033，0051，0074，0076，実施例	2-8																								
Y	JP 2014-80473 A（旭硝子株式会社）08.05.2014（2014-05-08） 特許請求の範囲，段落0013	2-8																								
A		1																								
X	JP 2010-259972 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）18.11.2010（2010-11-18） 特許請求の範囲，段落0044，0148，0149，0171～0173，0177，実施例	1, 3, 5-6																								
Y	特許請求の範囲，段落0044，0148，0149，0171～0173，0177，実施例	2-3, 5-8																								
A		4																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>08.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.04.2021</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鈴木 祐里絵 4S 1583</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3474</p>																									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/006489

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-359824 A	24.12.2004	US 2005/0009983 A1 Claims, [0035], [0037], [0038], [0058], [0081], [0083], examples EP 1834973 A1	
JP 2014-80473 A	08.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2010-259972 A	18.11.2010	(ファミリーなし)	