

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6882998号  
(P6882998)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月11日(2021.5.11)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B32B</b>	<b>27/30</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	27/30	D
<b>B32B</b>	<b>27/38</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	27/38	A
<b>B32B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	27/00	
<b>C09D</b>	<b>171/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	27/00	1 O 1
<b>C09D</b>	<b>5/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 09 D	171/02	

請求項の数 5 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-24201 (P2018-24201)  
 (22) 出願日 平成30年2月14日 (2018.2.14)  
 (65) 公開番号 特開2018-134865 (P2018-134865A)  
 (43) 公開日 平成30年8月30日 (2018.8.30)  
 審査請求日 令和2年12月4日 (2020.12.4)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-31512 (P2017-31512)  
 (32) 優先日 平成29年2月22日 (2017.2.22)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002093  
住友化学株式会社  
東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 110002837  
特許業務法人アスフィ国際特許事務所  
 (74) 代理人 100075409  
弁理士 植木 久一  
 (74) 代理人 100129757  
弁理士 植木 久彦  
 (74) 代理人 100115082  
弁理士 菅河 忠志  
 (74) 代理人 100125243  
弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ハードコート層と耐摩耗層を含む積層体であって、

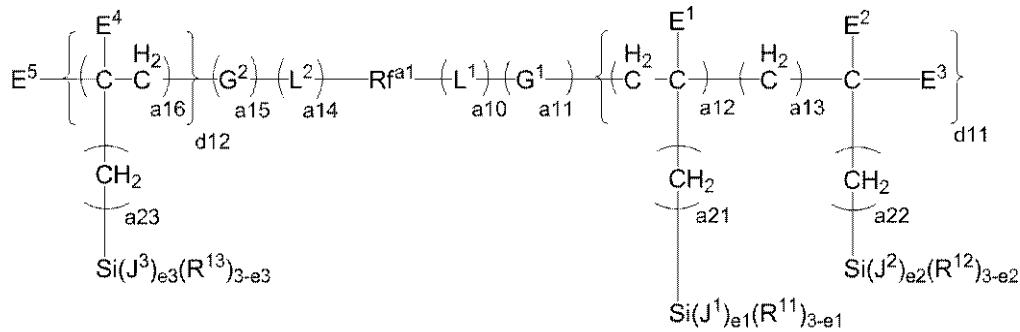
前記ハードコート層は、アクリル系樹脂又はエポキシ系樹脂を含み、

前記耐摩耗層は、パーカルオロポリエーテル構造を有する1価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している第1のフッ素化合物(A)由来の縮合構造と、第1のフッ素化合物(A)とは異なる第2のフッ素化合物(B)由来の構造とを含む層であり、

前記第1のフッ素化合物(A)は、下記式(a1)で表される化合物であり、

前記第2のフッ素化合物(B)は、下記式(b1)で表される化合物であるか、又は下記式(b3)で表され、数平均分子量が9,000~13,000の化合物であることを特徴とする積層体。

## 【化1】

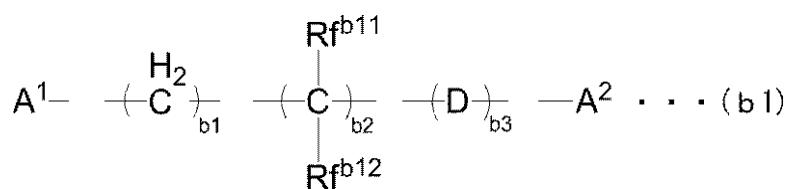


10

... (a1)

上記式(a1)中、R f<sup>a1</sup>は、両端が酸素原子である2価のパーカルオロポリエーテル構造であり、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、及びR<sup>13</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基であり、R<sup>11</sup>が複数存在する場合は複数のR<sup>11</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、R<sup>12</sup>が複数存在する場合は複数のR<sup>12</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、R<sup>13</sup>が複数存在する場合は複数のR<sup>13</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>、E<sup>3</sup>、E<sup>4</sup>、及びE<sup>5</sup>は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、E<sup>1</sup>が複数存在する場合は複数のE<sup>1</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、E<sup>2</sup>が複数存在する場合は複数のE<sup>2</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、E<sup>3</sup>が複数存在する場合は複数のE<sup>3</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、E<sup>4</sup>が複数存在する場合は複数のE<sup>4</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、G<sup>1</sup>及びG<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する2～10価のオルガノシロキサン基であり、J<sup>1</sup>、J<sup>2</sup>、及びJ<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、加水分解性基又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>e6</sub>-Si(O-R<sup>14</sup>)<sub>3</sub>であり、e6は1～5であり、R<sup>14</sup>はメチル基又はエチル基であり、J<sup>1</sup>が複数存在する場合は複数のJ<sup>1</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、J<sup>2</sup>が複数存在する場合は複数のJ<sup>2</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、J<sup>3</sup>が複数存在する場合は複数のJ<sup>3</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、酸素原子、窒素原子、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～12の2価の連結基であり、L<sup>1</sup>が複数存在する場合は複数のL<sup>1</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、L<sup>2</sup>が複数存在する場合は複数のL<sup>2</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、a10及びa14は、それぞれ独立して0～10であり、a11及びa15は、それぞれ独立して0又は1であり、a12及びa16は、それぞれ独立して0～9であり、a13は、0又は1であり、a21、a22、及びa23は、それぞれ独立して0～2であり、d11は、1～9であり、d12は、0～9であり、e1、e2、及びe3は、それぞれ独立して1～3である。

## 【化2】

上記式(b1)中、

50

A<sup>1</sup>はフッ素原子であり、

A<sup>2</sup>は-SiA<sup>3</sup><sub>c</sub>R<sup>10</sup><sub>3-c</sub>で表される基であり、A<sup>3</sup>は加水分解性基であり、R<sup>10</sup>は炭素数1～20のアルキル基であり、cは1～3の整数であり、

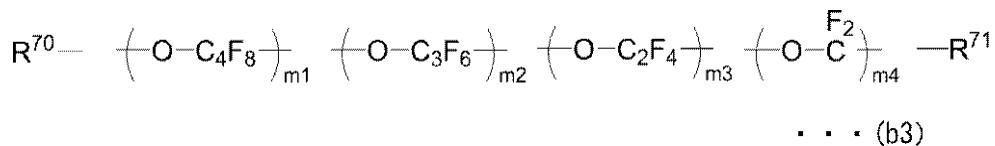
Rf<sup>b11</sup>、Rf<sup>b12</sup>は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は-CF<sub>3</sub>であり、但し-{C(Rf<sup>b11</sup>)(Rf<sup>b12</sup>)}-が-CH<sub>2</sub>-となる場合は除かれ、Rf<sup>b11</sup>が複数存在する場合は複数のRf<sup>b11</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、Rf<sup>b12</sup>が複数存在する場合は複数のRf<sup>b12</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、

Dは、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-O-、-NR-、-NRCO-、又は-CO NR-（Rは水素原子、炭素数が1～4のアルキル基又は炭素数が1～4の含フッ素アルキル基を表す。）であり、Dが複数存在する場合は複数のDがそれぞれ異なっていてもよく、

b1は0以上5以下、b2は4以上220以下、b3は0以上190以下であり、

A<sup>1</sup>-、A<sup>2</sup>-、b1個の-(CH<sub>2</sub>)-、b2個の-{C(Rf<sup>b11</sup>)(Rf<sup>b12</sup>)}-、b3個の-(D)-は、A<sup>1</sup>-、A<sup>2</sup>-が末端となり、パーフルオロポリエーテル構造を有しておらず、かつ-O-が-O-乃至-Fと連続しない限り、任意の順序で並んで結合する。

### 【化3】



上記式（b3）中、

R<sup>70</sup>は、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、

R<sup>71</sup>は炭素数1～3のパーフルオロアルコキシ基であり、

m1=m2=0であり、

m3個の-(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)-、m4個の-(OCF<sub>2</sub>)-は、R<sup>70</sup>、R<sup>71</sup>が末端となる限り、任意の順序で並び、m3及びm4は、化合物（B）が常圧で液体となるよう定められる値である。

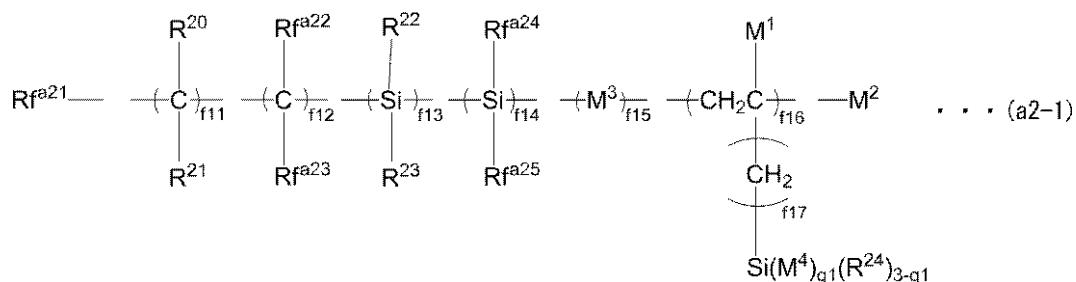
### 【請求項2】

前記第1のフッ素化合物（A）の数平均分子量が2,000以上、50,000以下である請求項1に記載の積層体。

### 【請求項3】

前記第1のフッ素化合物（A）が下記式（a2-1）で表される請求項1又は2に記載の積層体。

### 【化4】



上記式（a2-1）中、

Rf<sup>a21</sup>は、1個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基またはフッ素原子であり、

Rf<sup>a22</sup>、Rf<sup>a23</sup>、Rf<sup>a24</sup>、Rf<sup>a25</sup>は、それぞれ独立して、1個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基またはフッ素原子であり、複数のRf

10

20

30

40

50

$a^{22}$ が存在する場合は複数の  $R f^{a^{22}}$  がそれぞれ異なっていてもよく、複数の  $R f^{a^{23}}$  が存在する場合は複数の  $R f^{a^{23}}$  がそれぞれ異なっていてもよく、複数の  $R f^{a^{24}}$  が存在する場合は複数の  $R f^{a^{24}}$  がそれぞれ異なっていてもよく、複数の  $R f^{a^{25}}$  が存在する場合は複数の  $R f^{a^{25}}$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、複数の  $R^{20}$  が存在する場合は複数の  $R^{20}$  がそれぞれ異なっていてもよく、複数の  $R^{21}$  が存在する場合は複数の  $R^{21}$  がそれぞれ異なっていてもよく、複数の  $R^{22}$  が存在する場合は複数の  $R^{22}$  がそれぞれ異なっていてもよく、複数の  $R^{23}$  が存在する場合は複数の  $R^{23}$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$R^{24}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、複数の  $R^{24}$  が存在する場合は複数の  $R^{24}$  がそれぞれ異なっていてもよく、10

$M^1$  は、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、複数の  $M^1$  が存在する場合は複数の  $M^1$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$M^2$  は、水素原子またはハロゲン原子であり、

$M^3$  は、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR-、-NRC(=O)-、又は -C(=O)NR- ( $R$  は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基) であり、複数の  $M^3$  が存在する場合は複数の  $M^3$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$M^4$  は、加水分解性基であり、複数の  $M^4$  が存在する場合は複数の  $M^4$  がそれぞれ異なっていてもよく、20

$f_{11}$ 、 $f_{12}$ 、 $f_{13}$ 、 $f_{14}$ 、 $f_{15}$  はそれぞれ独立して 0 以上 600 以下の整数であり、 $f_{11}$ 、 $f_{12}$ 、 $f_{13}$ 、 $f_{14}$ 、 $f_{15}$  の合計値は 13 以上であり、

$f_{16}$  は、1 以上 20 以下の整数であり、

$f_{17}$  は、0 以上 2 以下の整数であり、

$g_1$  は、1 以上 3 以下の整数であり、

$R f^{a^{21}}-$ 、 $M^2-$ 、 $f_{11}$  個の - {  $C(R^{20})(R^{21})$  } -、 $f_{12}$  個の - {  $C(R f^{a^{22}})(R f^{a^{23}})$  } -、 $f_{13}$  個の - {  $Si(R^{22})(R^{23})$  } -、 $f_{14}$  個の - {  $Si(R f^{a^{24}})(R f^{a^{25}})$  } -、 $f_{15}$  個の -  $M^3-$ 、 $f_{16}$  個の - [  $CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f_{17}}-Si(M^4)_{g_1}(R^{24})_{3-g_1}\}$  ] は、 $R f^{a^{21}}-$ 、 $M^2-$  が末端となり、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並び、かつ -O- が -O- 乃至 -F と連続しない限り、任意の順で並んで結合する。30

#### 【請求項 4】

前記積層体が、更にポリイミド系樹脂層を含み、表面から耐摩耗層、ハードコート層、ポリイミド系樹脂層の順である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。

#### 【請求項 5】

前記ハードコート層が無機フィラーを含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、ハードコート層と耐摩耗層を含む積層体に関する。40

##### 【背景技術】

##### 【0002】

電子機器のディスプレイ等の耐摩耗性が要求される用途では、物品を傷から守るため表面にハードコート層が設けられ、ハードコート層に更に汚れの付着を防止する防汚層が設けられている場合がある。

##### 【0003】

例えば、特許文献 1、2 には光硬化性ハードコート層表面を防汚コーティング剤で処理することが記載されており、防汚コーティング剤としてパーフルオロポリエーテル変性シリコンまたはその加水分解縮合物が開示されている。

##### 【0004】

また、特許文献 3 では、透明樹脂フィルムの一方の面にハードコート層を設け、ハードコート層側の最表面に防汚加工をなした防汚性光学フィルムが開示されており、防汚加工の原材料として、アルキルシランあるいはフルオロアルキルシラン系等のシランカップリング剤が例示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2011 - 93964 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 297543 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 238455 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

物品の表面にハードコート層が設けられるような用途では、耐摩耗性が要求され、この耐摩耗性は使用環境によって変化する場合がある。しかし、物品を使用するにあたっては、特に湿度変化などの使用環境による耐摩耗性の変化が少ないことが望ましい。上述の通り、特許文献 1 ~ 3 では、ハードコート層の上に特定の組成の防汚層を設けることが記載されているが、湿度の影響の少ない耐摩耗層については何ら開示がない。

【0007】

そこで、本発明は、ハードコート層の上に更に設けられる耐摩耗層であって、湿潤環境における耐摩耗性の低下の少ない耐摩耗層を得て、ハードコート層と該耐摩耗層との積層体を得ることを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

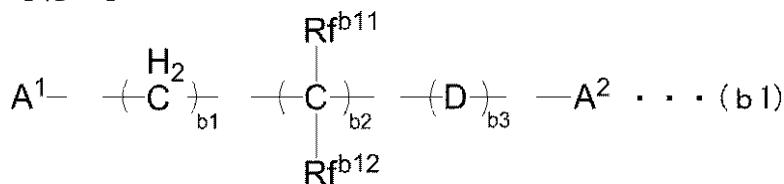
本発明は、

ハードコート層と耐摩耗層を含む積層体であって、

前記耐摩耗層は、パーフルオロポリエーテル構造を有する 1 個の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している第 1 のフッ素化合物 (A) 由来の縮合構造と、下記式 (b1) で表され第 1 のフッ素化合物 (A) とは異なる第 2 のフッ素化合物 (B) 由来の構造とを含む層である積層体である。

30

【化 1】



【0009】

上記式 (b1) 中、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は-SiA<sup>3</sup><sub>c</sub>R<sup>10</sup><sub>3-c</sub>で表される基であり、A<sup>3</sup>は加水分解性基であり、R<sup>10</sup>は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、c は 1 ~ 3 の整数であり、

40

Rf<sup>b11</sup>、Rf<sup>b12</sup>は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は-CF<sub>3</sub>であり、但し-(C(Rf<sup>b11</sup>)(Rf<sup>b12</sup>))-が-CH<sub>2</sub>-となる場合は除かれ、Rf<sup>b11</sup>が複数存在する場合は複数の Rf<sup>b11</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、Rf<sup>b12</sup>が複数存在する場合は複数の Rf<sup>b12</sup>がそれぞれ異なっていてもよく、

D は、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-O-、-NR-、-NRCO-、又は-CO NR- (R は水素原子、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数が 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基を表す。) であり、D が複数存在する場合は複数の D がそれぞれ異なっていてもよく、

b1 は 0 以上 5 以下、b2 は 4 以上 220 以下、b3 は 0 以上 190 以下であり、

50

$A^1$  - 、  $A^2$  - 、  $b$  1 個の - (  $C H_2$  ) - 、  $b$  2 個の - {  $C ( R f^{b11} ) ( R f^{b12} )$  } - 、  $b$  3 個の - (  $D$  ) - は、  $A^1$  - 、  $A^2$  - が末端となり、かつ - O - が - O - 乃至 - F と連続しない限り、任意の順序で並んで結合する。

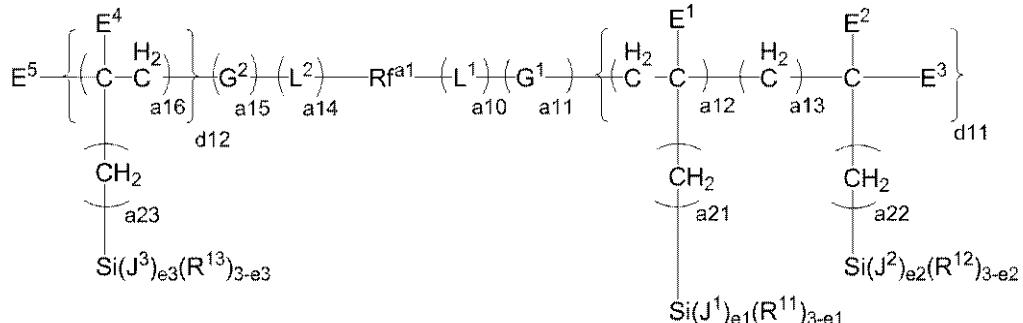
## 【0010】

前記第1のフッ素化合物( A )の数平均分子量は 2,000 以上、50,000 以下であることが好ましい。

## 【0011】

前記第1のフッ素化合物( A )は下記式( a1 )で表されることが好ましい。

## 【化2】



10

... (a1)

20

## 【0012】

上記式( a1 )中、

$R f^{a1}$  は、両端が酸素原子である 2 値のパーフルオロポリエーテル構造であり、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{13}$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 $R^{11}$ が複数存在する場合は複数の  $R^{11}$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $R^{12}$ が複数存在する場合は複数の  $R^{12}$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $R^{13}$ が複数存在する場合は複数の  $R^{13}$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 、 $E^4$ 、及び $E^5$ は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、 $E^1$ が複数存在する場合は複数の  $E^1$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^2$ が複数存在する場合は複数の  $E^2$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^3$ が複数存在する場合は複数の  $E^3$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^4$ が複数存在する場合は複数の  $E^4$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$G^1$  及び  $G^2$  は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する 2 ~ 10 値のオルガノシロキサン基であり、

$J^1$ 、 $J^2$ 、及び $J^3$ は、それぞれ独立して、加水分解性基又は - (  $C H_2$  )<sub>e6</sub> - Si( O  $R^{14}$  )<sub>3</sub> であり、 $e6$  は 1 ~ 5 であり、 $R^{14}$  はメチル基又はエチル基であり、 $J^1$  が複数存在する場合は複数の  $J^1$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $J^2$  が複数存在する場合は複数の  $J^2$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $J^3$  が複数存在する場合は複数の  $J^3$  がそれぞれ異なっていてもよく、

$L^1$  及び  $L^2$  は、それぞれ独立して、酸素原子、窒素原子、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 12 の 2 値の連結基であり、 $L^1$  が複数存在する場合は複数の  $L^1$  がそれぞれ異なっていてもよく、 $L^2$  が複数存在する場合は複数の  $L^2$  がそれぞれ異なっていてもよく、

a10 及び a14 は、それぞれ独立して 0 ~ 10 であり、

a11 及び a15 は、それぞれ独立して 0 又は 1 であり、

a12 及び a16 は、それぞれ独立して 0 ~ 9 であり、

a13 は、0 又は 1 であり、

a21、a22、及び a23 は、それぞれ独立して 0 ~ 2 であり、

d11 は、1 ~ 9 であり、

d12 は、0 ~ 9 であり、

30

40

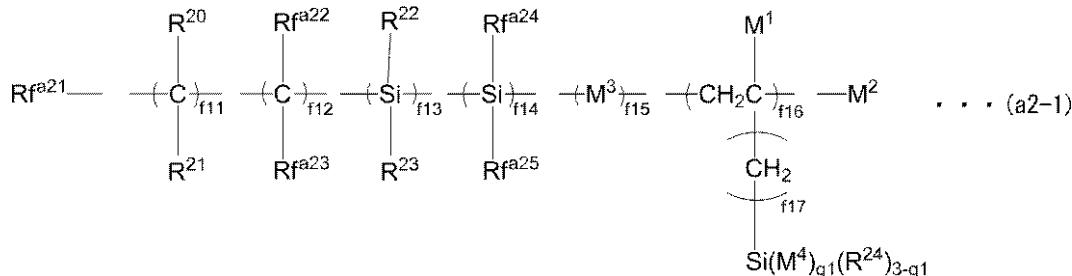
50

e 1、e 2、及び e 3 は、それぞれ独立して 1 ~ 3 である。

**【0013】**

また、前記第 1 のフッ素化合物 (A) は下記式 (a2-1) で表されることも好ましい。

**【化 3】**



10

**【0014】**

上記式 (a2-1) 中、

R f ^a21 は、1 個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはフッ素原子であり、

R f ^a22、R f ^a23、R f ^a24、R f ^a25 は、それぞれ独立して、1 個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはフッ素原子であり、複数の R f ^a22 が存在する場合は複数の R f ^a22 がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R f ^a23 が存在する場合は複数の R f ^a23 がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R f ^a24 が存在する場合は複数の R f ^a24 がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R f ^a25 が存在する場合は複数の R f ^a25 がそれぞれ異なっていてもよく、

R ^20、R ^21、R ^22、R ^23 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、複数の R ^20 が存在する場合は複数の R ^20 がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R ^21 が存在する場合は複数の R ^21 がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R ^22 が存在する場合は複数の R ^22 がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R ^23 が存在する場合は複数の R ^23 がそれぞれ異なっていてもよく、

R ^24 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、複数の R ^24 が存在する場合は複数の R ^24 がそれぞれ異なっていてもよく、

M ^1 は、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、複数の M ^1 が存在する場合は複数の M ^1 がそれぞれ異なっていてもよく、

M ^2 は、水素原子またはハロゲン原子であり、

M ^3 は、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR-、-NRC(=O)-、又は-C(=O)NR- (R は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基) であり、複数の M ^3 が存在する場合は複数の M ^3 がそれぞれ異なっていてもよく、

M ^4 は、加水分解性基であり、複数の M ^4 が存在する場合は複数の M ^4 がそれぞれ異なっていてもよく、

f 11、f 12、f 13、f 14、f 15 はそれぞれ独立して 0 以上 600 以下の整数であり、f 11、f 12、f 13、f 14、f 15 の合計値は 13 以上であり、

f 16 は、1 以上 20 以下の整数であり、

f 17 は、0 以上 2 以下の整数であり、

g 1 は、1 以上 3 以下の整数であり、

R f ^a21-、M ^2-、f 11 個の - { C(R ^20)(R ^21) } -、f 12 個の - { C(R f ^a22)(R f ^a23) } -、f 13 個の - { Si(R ^22)(R ^23) } -、f 14 個の - { Si(R f ^a24)(R f ^a25) } -、f 15 個の - M ^3 -、f 16 個の - [ C H2C(M ^1){(C H2)f17} - Si(M ^4)g1(R ^24)3-g1 } ] は、R f ^a21-、M ^2- が末端となり、少なくとも一部でパーカルオロポリエーテル構造を形成する順で並び、かつ - O - が - O - 乃至 - F と連続しない限り、任意の順で並んで結合する。

30

40

50

## 【0015】

前記第2のフッ素化合物（B）として、上記式（b1）のA<sup>1</sup>がフッ素原子であり、A<sup>2</sup>が-SiA<sup>3c</sup>R<sup>10</sup><sub>3-c</sub>である化合物を含むことや、上記式（b1）のA<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>がフッ素原子である化合物を含むことが好ましい。

## 【0016】

本発明の積層体が、更にポリイミド系樹脂層を含み、表面から耐摩耗層、ハードコート層、ポリイミド系樹脂層の順であることも好ましい。

## 【0017】

また、前記ハードコート層が無機フィラーを含むことも好ましい。

## 【発明の効果】

10

## 【0018】

本発明によれば、ハードコート層に更に、特定の第1のフッ素化合物由来の縮合構造と、特定の第2のフッ素化合物由来の構造とを含む耐摩耗層を有しているため、湿潤環境における耐摩耗性の低下が少ない積層体が実現できる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

本発明の積層体は、ハードコート層と耐摩耗層を有し、耐摩耗層は積層体の表面側に設けられ、本発明では特に耐摩耗層に特定の第1のフッ素化合物（A）由来の縮合構造を含むと共に、第1のフッ素化合物（A）とは異なる特定の第2のフッ素化合物（B）由来の構造を含むようにした点に特徴を有する。このようにすることによって、湿潤環境における耐摩耗性の低下が抑制できる。以下、耐摩耗層、ハードコート層の詳細について順に説明する。

20

## 【0020】

## (a) 耐摩耗層

耐摩耗層は、第1のフッ素化合物（A）由来の縮合構造を含むと共に、第1のフッ素化合物（A）とは異なる第2のフッ素化合物（B）由来の構造を含んでいる。後述するように、第1のフッ素化合物（A）は加水分解性基を有しており、また第2のフッ素化合物（B）も加水分解性基を有する場合がある。第2のフッ素化合物（B）が加水分解性基を有する場合には、加水分解で生じた第1のフッ素化合物（A）における-SiX<sup>1</sup><sub>2</sub>(OH)基（前記X<sup>1</sup>は加水分解性基を表す。以下同じ）、-SiX<sup>1</sup>(OH)<sub>2</sub>基、又は-Si(OH)<sub>3</sub>基などと、第2のフッ素化合物（B）における-SiX<sup>2</sup><sub>2</sub>(OH)基（前記X<sup>2</sup>は加水分解性基を表す。以下同じ）、-SiX<sup>2</sup>(OH)<sub>2</sub>基、又は-Si(OH)<sub>3</sub>基などが、脱水縮合して第1のフッ素化合物（A）と第2のフッ素化合物（B）との加水分解縮合物を形成する。よって、このような場合には、耐摩耗層が第1のフッ素化合物（A）由来の縮合構造と、第2のフッ素化合物（B）由来の構造を含むとは、第1のフッ素化合物（A）と第2のフッ素化合物（B）との縮合構造を含むことを意味する。一方、第2のフッ素化合物（B）が加水分解性基を有していない場合には、耐摩耗層が第1のフッ素化合物（A）由来の縮合構造と、第2のフッ素化合物（B）由来の構造を含むとは、第1のフッ素化合物（A）同士が脱水縮合して得られる縮合構造と、第2のフッ素化合物（B）とを含んでいることを意味する。

30

## 【0021】

## (a-1) 第1のフッ素化合物（A）

第1のフッ素化合物（A）（以下、単に「化合物（A）」と呼ぶ場合がある）は、フッ素を含有すると共に、化合物（A）同士又は他の单量体と共に重合反応（特に重縮合反応）を通じて結合することによって耐摩耗層のマトリックスとなり得る化合物であり、具体的にはパーフルオロポリエーテル構造を有する1価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合しているフッ素化合物である。

40

## 【0022】

前記パーフルオロポリエーテル構造とは、ポリオキシアルキレン基の全部の水素原子がフッ素原子に置き換わった構造であり、パーフルオロポリオキシアルキレン基ということ

50

もできる。パーカルオロポリエーテル構造は、得られる耐摩耗層に撥水性を付与することができる。パーカルオロポリエーテル構造の最も長い直鎖部分に含まれる炭素数は、例えば5以上であることが好ましく、10以上がより好ましく、更に好ましくは20以上である。前記炭素数の上限は特に限定されず、例えば200程度であってもよい。

#### 【0023】

化合物(A)では、上記パーカルオロポリエーテル構造を有する1価の基がケイ素原子と結合している。パーカルオロポリエーテル構造がケイ素原子と結合する側には、適當な連結基が存在していてもよく、当該連結基なしで上記パーカルオロポリエーテル構造が直接ケイ素原子に結合してもよい。連結基としては、例えば、アルキレン基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基、(ポリ)オキシアルキレン基、及びこれらの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換された基、並びにこれらが適當に連結した基などが挙げられる。連結基の炭素数は、例えば1以上、20以下であり、好ましくは2以上、15以下であり、より好ましくは2以上、10以下である。

#### 【0024】

なお、一つの連結基には複数のケイ素原子が結合してもよく、一つの連結基に複数のパーカルオロポリエーテル構造が結合してもよい。ケイ素原子に結合する上記パーカルオロポリエーテル構造を有する1価の基の数は、1つ以上であればよく、2または3であってもよいが、1または2であることが好ましく、1であることが特に好ましい。

#### 【0025】

また、化合物(A)では、ケイ素原子に加水分解性基が結合しており、該加水分解性基は、加水分解・脱水縮合反応を通じて、化合物(A)同士を、又は化合物(A)と基材表面のヒドロキシ基などに由来する活性水素とを結合する作用を有する。こうした加水分解性基としては、例えばアルコキシ基(特に炭素数1~4のアルコキシ基)、アセトキシ基、ハロゲン原子(特に塩素原子)などが挙げられる。好ましい加水分解性基は、アルコキシ基及びハロゲン原子であり、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。

#### 【0026】

ケイ素原子に結合する加水分解性基の数は、1つ以上であればよく、2または3であってもよいが、2または3であることが好ましく、3であることが特に好ましい。2つ以上の加水分解性基がケイ素原子に結合している場合、異なる加水分解性基がケイ素原子に結合していてもよいが、同じ加水分解性基がケイ素原子に結合していることが好ましい。ケイ素原子に結合する、パーカルオロポリエーテル構造を有する1価の基と加水分解性基との合計数は、通常4であるが、2または3(特に3)であってもよい。3以下の場合、残りの結合手には、例えば、アルキル基(特に炭素数が1~4のアルキル基)、水素原子、イソシアネート基などが結合できる。

#### 【0027】

化合物(A)のパーカルオロポリエーテル構造を有する1価の基は、直鎖状であってもよいし、側鎖を有していてもよい。また、パーカルオロポリエーテル構造を有する1価の基が更にケイ素原子とこのケイ素原子に結合する加水分解性基を有していてもよい。

#### 【0028】

化合物(A)の数平均分子量は特に限定されないが、例えば2,000以上、50,000以下が好ましい。化合物(A)の数平均分子量の下限は、好ましくは4,000以上、より好ましくは6,000以上、更に好ましくは7,000以上であり、上限は好ましくは40,000以下、より好ましくは20,000以下、更に好ましくは15,000以下である。

#### 【0029】

化合物(A)は、例えば下記式(a1)で表すことができる。

#### 【0030】

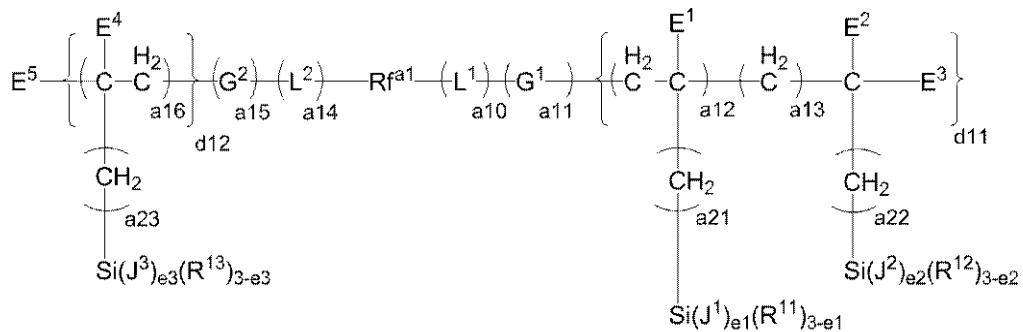
10

20

30

40

## 【化4】



10

... (a1)

## 【0031】

上記式(a1)中、

 $Rf^{a1}$ は、両端が酸素原子である2価のパーフルオロポリエーテル構造であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{13}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基であり、 $R^{11}$ が複数存在する場合は複数の $R^{11}$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $R^{12}$ が複数存在する場合は複数の $R^{12}$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $R^{13}$ が複数存在する場合は複数の $R^{13}$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 、 $E^4$ 、及び $E^5$ は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、 $E^1$ が複数存在する場合は複数の $E^1$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^2$ が複数存在する場合は複数の $E^2$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^3$ が複数存在する場合は複数の $E^3$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $E^4$ が複数存在する場合は複数の $E^4$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $G^1$ 及び $G^2$ は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する2～10価のオルガノシロキサン基であり、 $J^1$ 、 $J^2$ 、及び $J^3$ は、それぞれ独立して、加水分解性基又は $-(CH_2)_{e6}-Si(O R^{14})_3$ であり、 $e6$ は1～5であり、 $R^{14}$ はメチル基又はエチル基であり、 $J^1$ が複数存在する場合は複数の $J^1$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $J^2$ が複数存在する場合は複数の $J^2$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $J^3$ が複数存在する場合は複数の $J^3$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $L^1$ 及び $L^2$ は、それぞれ独立して、酸素原子、窒素原子、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数1～12の2価の連結基であり、 $L^1$ が複数存在する場合は複数の $L^1$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $L^2$ が複数存在する場合は複数の $L^2$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $d11$ は、1～9であり、 $d12$ は、0～9であり、 $a10$ 及び $a14$ は、それぞれ独立して0～10であり、 $a11$ 及び $a15$ は、それぞれ独立して0又は1であり、 $a12$ 及び $a16$ は、それぞれ独立して0～9であり、 $a13$ は、0又は1であり、 $a21$ 、 $a22$ 、及び $a23$ は、それぞれ独立して0～2であり、 $e1$ 、 $e2$ 、及び $e3$ は、それぞれ独立して1～3である。

## 【0032】

上記式(a1)において、

 $Rf^{a1}$ は、 $-O-(CF_2CF_2O)_{e4}-$ 、又は $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ が好ましく( $e4$ は1～85であることが好ましく、 $e5$ は好ましくは25～70であり、より好ましくは35～50である。)、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{13}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、

20

30

40

50

$L^1$ 及び $L^2$ は、それぞれ独立して、フッ素原子を含んだ炭素数1～5の2価の連結基が好ましく、

$G^1$ 及び $G^2$ は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する2～5価のオルガノシロキサン基が好ましく、

$J^1$ 、 $J^2$ 、及び $J^3$ は、それぞれ独立して、メトキシ基、エトキシ基又は $- (C H_2)_{e6} - S i (O R^{14})_3$ が好ましく、

$a 10$ は0～5が好ましく（より好ましくは0～3）、 $a 11$ は0が好ましく、 $a 12$ は0～7が好ましく（より好ましくは0～5）、 $a 14$ は1～6が好ましく（より好ましくは1～3）、 $a 15$ は0が好ましく、 $a 16$ は0～6が好ましく、 $a 21 \sim a 23$ はいずれも0又は1が好ましく（より好ましくはいずれも0）、 $d 11$ は1～5が好ましく（より好ましくは1～3）、 $d 12$ は0～3が好ましく（より好ましくは0又は1）、 $e 1 \sim e 3$ はいずれも3が好ましい。

#### 【0033】

化合物(A)としては、上記式( $a 1$ )の $R f^{a1}$ が $- O - (C F_2 C F_2 C F_2 O)_{e5} -$ であり、 $e 5$ が35～50であり、 $L^1$ 及び $L^2$ がいずれも炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ がいずれも水素原子であり、 $E^4$ 、 $E^5$ が水素原子又はフッ素原子であり、 $J^1$ 、 $J^2$ 、 $J^3$ がいずれもメトキシ基又はエトキシ基（特にメトキシ基）であり、 $a 10$ が1～3であり、 $a 11$ が0であり、 $a 12$ が0～5であり、 $a 13$ が1であり、 $a 14$ が2～5であり、 $a 15$ が0であり、 $a 16$ が0～6であり、 $a 21 \sim a 23$ が、それぞれ独立して、0又は1であり（より好ましくは $a 21 \sim a 23$ が全て0）、 $d 11$ が1であり、 $d 12$ が0又は1であり、 $e 1 \sim e 3$ がいずれも3である化合物を用いることが好ましい。

#### 【0034】

なお、後記する実施例で化合物(A)として用いる化合物 $a 1$ を、上記式( $a 1$ )で表すと、 $R f^{a1}$ が $- O - (C F_2 C F_2 C F_2 O)_{43} -$ であり、 $L^1$ 及び $L^2$ がいずれも $- (C F_2) -$ であり、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ がいずれも水素原子であり、 $E^5$ がフッ素原子であり、 $J^1$ 、 $J^2$ がいずれもメトキシ基であり、 $a 10$ が2、 $a 11$ が0、 $a 12$ が0～5、 $a 13$ が1、 $a 14$ が3、 $a 15$ が0、 $a 16$ が0、 $a 21$ 、 $a 22$ がいずれも0、 $d 11$ が1であり、 $d 12$ が0、 $e 1$ 、 $e 2$ がいずれも3である。また、後記する実施例5で化合物(A)として用いる化合物 $a 2$ を、上記式( $a 1$ )で表すと、 $R f^{a1}$ が $- O - (C F_2 C F_2 O)_{40} -$ であり、 $L^1$ 及び $L^2$ がいずれも $- (C F_2) -$ であり、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ がいずれも水素原子であり、 $E^5$ がフッ素原子であり、 $J^1$ 、 $J^2$ がいずれもメトキシ基であり、 $a 10$ が2、 $a 11$ が0、 $a 12$ が0、 $a 13$ が1、 $a 14$ が3、 $a 15$ が0、 $a 16$ が0、 $a 21$ 、 $a 22$ がいずれも0、 $d 11$ が1であり、 $d 12$ が0、 $e 1$ 、 $e 2$ がいずれも3である。

#### 【0035】

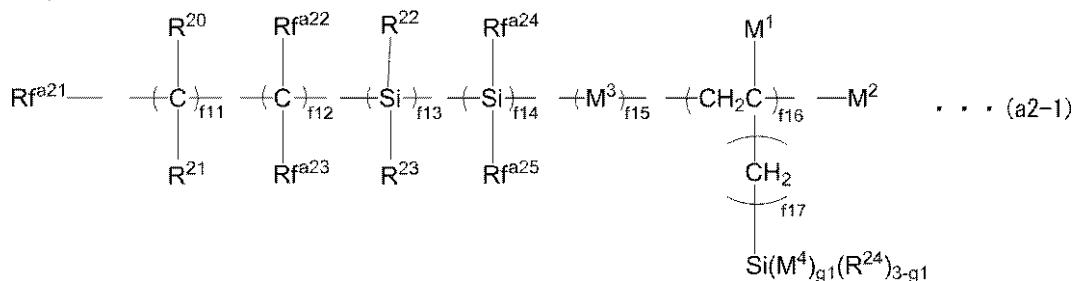
化合物(A)としては、上記式( $a 1$ )の $R f^{a1}$ が $- O - (C F_2 C F_2 C F_2 O)_{e5} -$ であり、 $e 5$ が25～40であり、 $L^1$ がフッ素原子及び酸素原子を含む炭素数3～6の2価の連結基であり、 $L^2$ が炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であり、 $E^2$ 、 $E^3$ がいずれも水素原子であり、 $E^5$ がフッ素原子であり、 $J^2$ が $- (C H_2)_{e6} - S i (O C H_3)_3$ であり、 $e 6$ が2～4であり、 $a 10$ が1～3であり、 $a 11$ が0であり、 $a 12$ が0であり、 $a 13$ が0であり、 $a 14$ が2～5であり、 $a 15$ が0であり、 $a 16$ が0であり、 $a 21 \sim a 23$ が、それぞれ独立して、0又は1であり（より好ましくは $a 21 \sim a 23$ が全て0）、 $d 11$ が1であり、 $d 12$ が0であり、 $e 2$ が3である化合物を用いることも好ましい。

#### 【0036】

また、化合物(A)は下記式( $a 2 - 1$ )で表すこともできる。

#### 【0037】

## 【化5】



## 【0038】

10

上記式(a2-1)中、

Rf^{a21}は、1個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数1~20のアルキル基またはフッ素原子であり、

Rf^{a22}、Rf^{a23}、Rf^{a24}、Rf^{a25}は、それぞれ独立して、1個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数1~20のアルキル基またはフッ素原子であり、複数のRf^{a22}が存在する場合は複数のRf^{a22}がそれぞれ異なっていてもよく、複数のRf^{a23}が存在する場合は複数のRf^{a23}がそれぞれ異なっていてもよく、複数のRf^{a24}が存在する場合は複数のRf^{a24}がそれぞれ異なっていてもよく、複数のRf^{a25}が存在する場合は複数のRf^{a25}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、複数のR^{20}が存在する場合は複数のR^{20}がそれぞれ異なっていてもよく、複数のR^{21}が存在する場合は複数のR^{21}がそれぞれ異なっていてもよく、複数のR^{22}が存在する場合は複数のR^{22}がそれぞれ異なっていてもよく、複数のR^{23}が存在する場合は複数のR^{23}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{24}は、炭素数1~20のアルキル基であり、複数のR^{24}が存在する場合は複数のR^{24}がそれぞれ異なっていてもよく、

M^1は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、複数のM^1が存在する場合は複数のM^1がそれぞれ異なっていてもよく、

M^2は、水素原子またはハロゲン原子であり、

M^3は、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-N R-、-N R C(=O)-、又は-C(=O)NR-（Rは水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4の含フッ素アルキル基）であり、複数のM^3が存在する場合は複数のM^3がそれぞれ異なっていてもよく、

M^4は、加水分解性基であり、複数のM^4が存在する場合は複数のM^4がそれぞれ異なっていてもよく、

f\_{11}、f\_{12}、f\_{13}、f\_{14}、f\_{15}はそれぞれ独立して0以上600以下の整数であり、f\_{11}、f\_{12}、f\_{13}、f\_{14}、f\_{15}の合計値は13以上であり、

f\_{16}は、1以上20以下の整数であり、

f\_{17}は、0以上2以下の整数であり、

g\_1は、1以上3以下の整数であり、

Rf^{a21}-、M^2-、f\_{11}個の-{C(R^{20})(R^{21})}-、f\_{12}個の-{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})}-、f\_{13}個の-{Si(R^{22})(R^{23})}-、f\_{14}個の-{Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})}-、f\_{15}個の-M^3-、f\_{16}個の-[CH\_2C(M^1)\{(CH\_2)\_{f\_{17}}-Si(M^4)\_{g\_1}(R^{24})\_{3-g\_1}\}]-は、Rf^{a21}-、M^2-が末端となり、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並び、かつ-O-が-O-乃至-Fと連続しない限り、任意の順で並んで結合する。

すなわち、式(a2-1)は、必ずしもf\_{11}個の-{C(R^{20})(R^{21})}-が連続し、f\_{12}個の-{C(Rf^{a22})(Rf^{a23})}-が連続し、f\_{13}個の-{Si(R^{22})(R^{23})}-が連続し、f\_{14}個の-{Si(Rf^{a24})(Rf^{a25})}-が連続し、f\_{15}個の-M^3-が連続し、f\_{16}個の-[CH\_2C(M^1)\{(CH\_2)\_{f\_{17}}-Si(M^4)

40

50

$g_1 (R^{24})_{3-g_1} \}$  ] - が連続して、この順で並ぶという意味ではなく、 - C (R<sup>20</sup>) (R<sup>21</sup>) - Si (Rf<sup>a24</sup>) (Rf<sup>a25</sup>) - CH<sub>2</sub>C (M<sup>1</sup>) { (CH<sub>2</sub>)<sub>f17</sub> - Si (M<sup>4</sup>)<sub>g1</sub> (R<sup>24</sup>)<sub>3-g\_1</sub> } - C (Rf<sup>a22</sup>) (Rf<sup>a23</sup>) - M<sup>3</sup> - Si (R<sup>22</sup>) (R<sup>23</sup>) - C (Rf<sup>a22</sup>) (Rf<sup>a23</sup>) - などのように、それぞれが任意の順番で並ぶことが可能である。

## 【0039】

Rf<sup>a21</sup>は、好ましくは1個以上のフッ素原子で置換された炭素数1~10のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~5のパーフルオロアルキル基である。

## 【0040】

Rf<sup>a22</sup>、Rf<sup>a23</sup>、Rf<sup>a24</sup>、Rf<sup>a25</sup>は、好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、または1個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数1~2のアルキル基であり、より好ましくはすべてフッ素原子である。 10

## 【0041】

R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1~2のアルキル基であり、より好ましくはすべて水素原子である。

## 【0042】

R<sup>24</sup>は、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。

## 【0043】

M<sup>1</sup>は、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基であり、より好ましくはすべて水素原子である。 20

## 【0044】

M<sup>2</sup>は、好ましくは水素原子である。

## 【0045】

M<sup>3</sup>は、好ましくは、 - C (=O) - O - 、 - O - 、 - O - C (=O) - であり、より好ましくはすべて-O-である。

## 【0046】

M<sup>4</sup>は、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。

## 【0047】

好ましくはf11、f13、f14はそれぞれf12の1/2以下であり、より好ましくは1/4以下であり、さらに好ましくはf13またはf14は0であり、特に好ましくはf13およびf14は0である。 30

## 【0048】

f15は、好ましくはf11、f12、f13、f14の合計値の1/5以上であり、f11、f12、f13、f14の合計値以下である。

## 【0049】

f12は、20以上、600以下が好ましく、より好ましくは20以上、200以下であり、更に好ましくは50以上、200以下である（一層好ましくは30~150、特に80~140）。f15は4以上、600以下が好ましく、より好ましくは4以上、200以下であり、更に好ましくは10以上、200以下である（一層好ましくは30~60）。f11、f12、f13、f14、f15の合計値は、20以上、600以下が好ましく、20以上、200以下がより好ましく、50以上、200以下が更に好ましい。 40

## 【0050】

f16は、好ましくは1以上、18以下である。より好ましくは、1以上、15以下であり、更に好ましくは1以上、10以下である。

## 【0051】

f17は、好ましくは0以上、1以下である。

## 【0052】

g1は、2以上3以下が好ましく、3がより好ましい。

## 【0053】

f 1 1 個の - { C ( R<sup>20</sup> ) ( R<sup>21</sup> ) } - 、 f 1 2 個の - { C ( R f<sup>a22</sup> ) ( R f<sup>a23</sup> ) } - 、 f 1 3 個の - { Si ( R<sup>22</sup> ) ( R<sup>23</sup> ) } - 、 f 1 4 個の - { Si ( R f<sup>a24</sup> ) ( R f<sup>a25</sup> ) } - 、 f 1 5 個の - M<sup>3</sup> - の順序は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、式中において任意であるが、好ましくは最も固定端側（ケイ素原子と結合する側）の f 1 2 を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 - { C ( R f<sup>a22</sup> ) ( R f<sup>a23</sup> ) } - ）は、最も自由端側の f 1 1 を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 - { C ( R<sup>20</sup> ) ( R<sup>21</sup> ) } - ）よりも自由端側に位置し、より好ましくは最も固定端側の f 1 2 及び f 1 4 を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 - { C ( R f<sup>a22</sup> ) ( R f<sup>a23</sup> ) } - 、及び - { Si ( R f<sup>a24</sup> ) ( R f<sup>a25</sup> ) } - ）は、最も自由端側の f 1 1 及び f 1 3 を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 - { C ( R<sup>20</sup> ) ( R<sup>21</sup> ) } - 、及び - { Si ( R<sup>22</sup> ) ( R<sup>23</sup> ) } - ）よりも自由端側に位置する。

## 【0054】

上記式 (a2-1)において、R f<sup>a21</sup>が炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であり、R f<sup>a22</sup>、R f<sup>a23</sup>、R f<sup>a24</sup>、R f<sup>a25</sup>が全てフッ素原子であり、M<sup>3</sup>が全て - O - であり、M<sup>4</sup>が全てメトキシ基、エトキシ基又は塩素原子（特にメトキシ基又はエトキシ基）であり、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>がいずれも水素原子であり、f 1 1 が 0 、 f 1 2 が 30 ~ 150 (より好ましくは 80 ~ 140 ) 、 f 1 5 が 30 ~ 60 、 f 1 3 及び f 1 4 が 0 、 f 1 7 が 0 以上 1 以下 (特に 0 ) 、 g 1 が 3 、 f 1 6 が 1 ~ 10 であることが好ましい。

## 【0055】

なお、後記する実施例で化合物 (A) として用いた化合物 a 1 は、上記式 (a2-1) で表すと、R f<sup>a21</sup>が C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> - であり、R f<sup>a22</sup>及び R f<sup>a23</sup>がいずれもフッ素原子であり、f 1 1 = f 1 3 = f 1 4 = 0 であり、f 1 2 が 131 、 f 1 5 が 44 、 f 1 6 が 1 ~ 6 、 f 1 7 が 0 、 M<sup>1</sup>及び M<sup>2</sup>が水素原子、M<sup>3</sup>が - O - であり、M<sup>4</sup>がメトキシ基、g 1 が 3 である。

## 【0056】

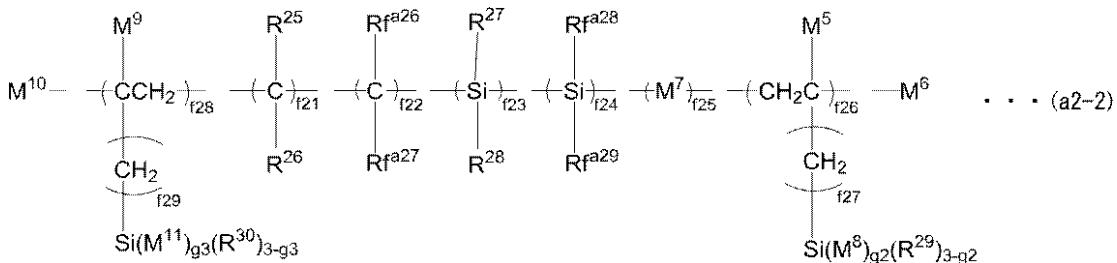
また、実施例で第 1 のフッ素化合物 (A) として用いた化合物 a 2 を、上記式 (a2-1) で表すと R f<sup>a21</sup>が C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> - であり、R f<sup>a22</sup>及び R f<sup>a23</sup>がいずれもフッ素原子であり、f 1 1 = f 1 3 = f 1 4 = 0 であり、f 1 2 が 122 、 f 1 5 が 41 、 f 1 6 が 1 、 f 1 7 が 0 、 M<sup>1</sup>及び M<sup>2</sup>が水素原子、M<sup>3</sup>が - O - であり、M<sup>4</sup>がメトキシ基、g 1 が 3 である。

## 【0057】

また、化合物 (A) は下記式 (a2-2) で表すこともできる。

## 【0058】

## 【化6】



## 【0059】

上記式 (a2-2) 中、

R f<sup>a26</sup>、R f<sup>a27</sup>、R f<sup>a28</sup>、R f<sup>a29</sup>は、それぞれ独立して、1 個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはフッ素原子であり、複数の R f<sup>a26</sup> が存在する場合は複数の R f<sup>a26</sup> がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R f<sup>a27</sup> が存在する場合は複数の R f<sup>a27</sup> がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R f<sup>a28</sup> が存在する場合は複数の R f<sup>a28</sup> がそれぞれ異なっていてもよく、複数の R f<sup>a29</sup> が存在する場合は複数の R f<sup>a29</sup> がそれぞれ異なっていてもよく、

10

20

30

40

50

$R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、複数の $R^{25}$ が存在する場合は複数の $R^{25}$ がそれぞれ異なっていてもよく、複数の $R^{26}$ が存在する場合は複数の $R^{26}$ がそれぞれ異なっていてもよく、複数の $R^{27}$ が存在する場合は複数の $R^{27}$ がそれぞれ異なっていてもよく、複数の $R^{28}$ が存在する場合は複数の $R^{28}$ がそれぞれ異なっていてもよく、

$R^{29}$ 、 $R^{30}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基であり、複数の $R^{29}$ が存在する場合は複数の $R^{29}$ がそれぞれ異なっていてもよく、複数の $R^{30}$ が存在する場合は複数の $R^{30}$ がそれぞれ異なっていてもよく、

$M^7$ は、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-N R-、-N R C(=O)-、又は-C(=O)NR-（Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基）であり、複数の $M^7$ が存在する場合は複数の $M^7$ がそれぞれ異なっていてもよく、

$M^5$ 、 $M^9$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、複数の $M^5$ が存在する場合は複数の $M^5$ がそれぞれ異なっていてもよく、複数の $M^9$ が存在する場合は複数の $M^9$ がそれぞれ異なっていてもよく、

$M^6$ 、 $M^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子であり、

$M^8$ 、 $M^{11}$ は、それぞれ独立して、加水分解性基であり、複数の $M^8$ が存在する場合は複数の $M^8$ がそれぞれ異なっていてもよく、複数の $M^{11}$ が存在する場合は複数の $M^{11}$ がそれぞれ異なっていてもよく、

$f_{21}$ 、 $f_{22}$ 、 $f_{23}$ 、 $f_{24}$ 、 $f_{25}$ はそれぞれ独立して0以上600以下の整数であり、 $f_{21}$ 、 $f_{22}$ 、 $f_{23}$ 、 $f_{24}$ 、 $f_{25}$ の合計値は13以上であり、

$f_{26}$ 、 $f_{28}$ は、それぞれ独立して、1以上20以下の整数であり、

$f_{27}$ 、 $f_{29}$ は、それぞれ独立して、0以上2以下の整数であり、

$g_2$ 、 $g_3$ は、それぞれ独立して、1以上3以下の整数であり、

$M^{10}$ -、 $M^6$ -、 $f_{21}$ 個の- { C( $R^{25}$ )( $R^{26}$ ) } -、 $f_{22}$ 個の- { C( $Rf^{a26}$ ) ( $Rf^{a27}$ ) } -、 $f_{23}$ 個の- { Si( $R^{27}$ )( $R^{28}$ ) } -、 $f_{24}$ 個の- { Si( $Rf^{a28}$ ) ( $Rf^{a29}$ ) } -、 $f_{25}$ 個の-  $M^7$ -、 $f_{26}$ 個の- [  $CH_2C(M^5)\{(CH_2)_{f_{27}}Si(M^8)_{g_2}(R^{29})_{3-g_2}\} ]$  、 $f_{28}$ 個の- [  $CH_2C(M^9)\{(CH_2)_{f_{29}}Si(M^{11})_{g_3}(R^{30})_{3-g_3}\} ]$  は、 $M^{10}$ -、 $M^6$ -が末端となり、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成し、-O-が-O-と連続しない限り、任意の順で並んで結合する。任意の順で並んで結合することについては、上記式(a2-1)にて説明したのと同様であり、各繰り返し単位が連続して上記式(a2-2)に記載の通りの順に並ぶ意味に限定されない。

### 【0060】

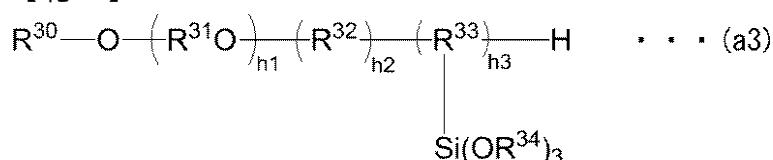
上記式(a2-2)において、 $Rf^{a26}$ 、 $Rf^{a27}$ 、 $Rf^{a28}$ 、 $Rf^{a29}$ が全てフッ素原子であり、 $M^7$ が全て-O-であり、 $M^8$ 及び $M^{11}$ が全てメトキシ基、エトキシ基又は塩素原子（特にメトキシ基又はエトキシ基）であり、 $M^5$ 、 $M^6$ 、 $M^9$ 、 $M^{10}$ がいずれも水素原子であり、 $f_{21}$ が0、 $f_{22}$ が30～150（より好ましくは80～140）、 $f_{25}$ が30～60、 $f_{23}$ 及び $f_{24}$ が0、 $f_{27}$ 及び $f_{29}$ が0以上1以下（特に0）、 $g_2$ 及び $g_3$ が3、 $f_{26}$ 及び $f_{28}$ が1～10であることが好ましい。

### 【0061】

化合物(A)として、より具体的には下記式(a3)で表される化合物が挙げられる。

### 【0062】

### 【化7】



### 【0063】

上記式(a3)中、 $R^{30}$ は炭素数が2～6のパーフルオロアルキル基であり、 $R^{31}$ 及び

10

20

30

40

50

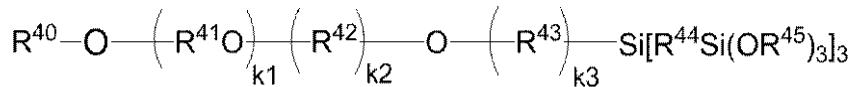
$R^{32}$  はいずれも炭素数が 2 ~ 6 のパーフルオロアルキレン基であり、 $R^{33}$  は炭素数が 2 ~ 6 の 3 値の飽和炭化水素基であり、 $R^{34}$  は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基である。 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$  の炭素数は、それぞれ独立に 2 ~ 4 が好ましく、2 ~ 3 がより好ましい。 $h_1$  は 5 ~ 70 であり、 $h_2$  は 1 ~ 5 であり、 $h_3$  は 1 ~ 10 である。 $h_1$  は 10 ~ 60 が好ましく、20 ~ 50 がより好ましく、 $h_2$  は 1 ~ 4 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、 $h_3$  は 1 ~ 8 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましい。

## 【0064】

化合物 (A) としては、下記式 (a4) で表される化合物も挙げることができる。

## 【0065】

## 【化8】



··· (a4)

## 【0066】

上記式 (a4) 中、 $R^{40}$  は炭素数が 2 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であり、 $R^{41}$  は炭素数が 2 ~ 5 のパーフルオロアルキレン基であり、 $R^{42}$  は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基の水素原子の一部がフッ素に置換されたフルオロアルキレン基であり、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$  はそれぞれ独立に炭素数が 2 ~ 5 のアルキレン基であり、 $R^{45}$  はメチル基又はエチル基である。 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数である。

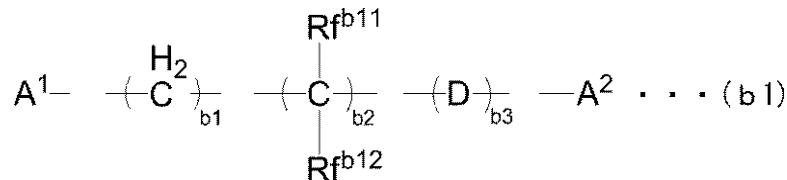
## 【0067】

(a - 2) 第 2 のフッ素化合物 (B)

第 2 のフッ素化合物 (B) (以下、単に「化合物 (B)」と呼ぶ場合がある) は、下記式 (b1) で表され、第 1 のフッ素化合物 (A) とは異なる化合物である。

## 【0068】

## 【化9】



## 【0069】

上記式 (b1) 中、

$A^1$ 、 $A^2$  はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は  $-SiA^3_cR^{10}_{3-c}$  で表される基であり、 $A^3$  は加水分解性基であり、 $R^{10}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 $c$  は 1 ~ 3 の整数であり、

$Rf^{b11}$ 、 $Rf^{b12}$  は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は  $-CF_3$  であり、但し  $\{-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}$  が  $-CH_2-$  となる場合は除かれ、 $Rf^{b11}$  が複数存在する場合は、それぞれ異なっていてもよく、 $Rf^{b12}$  が複数存在する場合は、それぞれ異なっていてもよく、

D は  $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、又は  $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$  を表し (R は水素原子又は炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数が 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基) であり、D が複数存在する場合は、それぞれ異なっていてもよく、

$b_1$  は 0 以上 5 以下、 $b_2$  は 4 以上 220 以下、 $b_3$  は 0 以上 190 以下であり、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $b_1$  個の  $-CH_2-$ 、 $b_2$  個の  $\{-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}$ 、 $b_3$  個の  $-D-$  は、 $A^1$ 、 $A^2$  が末端となり、かつ  $-O-$  が  $-O-$  乃至  $-F$  と連続しない限り、任意の順序で (通常、直鎖状に) 並んで結合する。すなわち、式 (b1) は、必ずしも  $b_1$  個の  $-CH_2-$  が連続し、 $b_2$  個の  $\{-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})\}$  が連続し、 $b_3$  個の  $-D-$  が連続し、この順で並ぶという意味ではなく、 $-CH$

10

20

30

40

50

$\text{C}_2 - \text{C}(\text{R}^{f b 11})(\text{R}^{f b 12}) - \text{CH}_2 - \text{D} - \text{CH}_2 -$ などのように、それぞれが任意の順番で並ぶことが可能である。

### 【0070】

$\text{A}^1$ は、フッ素原子が好ましく、

$\text{A}^2$ は、フッ素原子又は $-\text{SiA}^3_c\text{R}^{10}_{3-c}$ が好ましく、 $\text{A}^2$ が $-\text{SiA}^3_c\text{R}^{10}_{3-c}$ であるとき、 $\text{A}^3$ はメトキシ基又はエトキシ基であり且つ $c$ が3であることが好ましく、

$\text{R}^{f b 11}$ 、 $\text{R}^{f b 12}$ はいずれもフッ素原子であることが好ましく、

$\text{D}$ は $-\text{O}-$ であることが好ましく、

$b_1$ は0~3が好ましく、より好ましくは0~2であり、

$b_2$ は4~6が好ましく、

$b_3$ は0~4が好ましく、より好ましくは0である。 10

### 【0071】

本発明の好ましい態様の一つとして、化合物( B )は、上記式( b1 )の $\text{A}^1$ がフッ素原子であり、且つ $\text{A}^2$ が $-\text{SiA}^3_c\text{R}^{10}_{3-c}$ である化合物が好ましく、この時化合物( B )がパーフルオロポリエーテル構造を有していないことがより好ましい。化合物( B )は、 $\text{A}^1$ がフッ素原子であり、且つ $\text{A}^2$ が $\text{SiA}^3_3$ であり( $\text{A}^3$ はメトキシ基又はエトキシ基が好ましい)、パーフルオロポリエーテル構造を有していない化合物であることが更に好ましい。特に、 $\text{A}^1$ がフッ素原子であり、 $\text{A}^2$ が $\text{SiA}^3_3$ であり、 $\text{A}^3$ はメトキシ基又はエトキシ基であり、 $\text{R}^{f b 11}$ 、 $\text{R}^{f b 12}$ がいずれもフッ素原子であり、 $b_1$ が0~3であり、 $b_2$ が4~8であり、 $b_3$ が0であることの全てを満たす化合物を用いることが好ましい。 20

### 【0072】

また、別の好ましい態様の一つとして、化合物( B )は、上記式( b1 )の $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ がフッ素原子である化合物が好ましい。また、より好ましくは $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ がフッ素原子であり、 $\text{R}^{f b 11}$ 、 $\text{R}^{f b 12}$ がいずれもフッ素原子であり、 $\text{D}$ が $-\text{O}-$ であり、 $b_1$ が0~3である化合物を用いることが好ましい。この場合、化合物( B )の数平均分子量は、8,000~15,000が好ましく、より好ましくは9,000~13,000であり、 $b_2$ 及び $b_3$ の値は化合物の分子量に応じて適宜設定できる。

### 【0073】

化合物( B )は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

### 【0074】

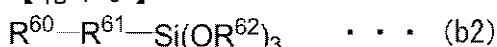
なお、後記する実施例で化合物( B )として用いるFAS13Eを上記式( b1 )で表すと、 $\text{A}^1$ がフッ素原子であり、 $\text{A}^2$ が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ であり(すなわち、 $\text{A}^3$ がエトキシ基であり、 $c = 3$ )、 $\text{R}^{f b 11}$ 、 $\text{R}^{f b 12}$ がいずれもフッ素原子であり、 $b_1 = 2$ 、 $b_2 = 6$ 、 $b_3 = 0$ である。また、フォンブリンM60を上記式( b1 )で表すと、 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ がフッ素原子であり、 $\text{R}^{f b 11}$ 、 $\text{R}^{f b 12}$ がいずれもフッ素原子であり、 $\text{D}$ が $-\text{O}-$ であり、 $b_1 = 0$ 、 $b_2 = 2+2 p+q$ (すなわち188~215)、 $b_3 = p+q+1$ (すなわち106~189の範囲)である。 30

### 【0075】

化合物( B )としては、具体的に下記式( b2 )で表される化合物が挙げられる。

### 【0076】

#### 【化10】



### 【0077】

上記式( b2 )中、 $\text{R}^{60}$ は炭素数3~8のパーフルオロアルキル基であり、 $\text{R}^{61}$ は炭素数1~5のアルキレン基であり、 $\text{R}^{62}$ は炭素数1~3のアルキル基である。上記式( b2 )で表される化合物としては、沸点が100以上(好ましくは300以下)のものを用いることも好ましい。

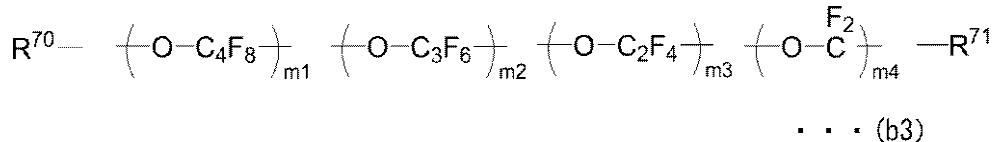
### 【0078】

また、化合物( B )としては、例えば少なくとも一方のOH基の水素原子がアルキル基又はフッ化アルキル基に置換されていてもよいポリアルキレングリコールであって、アル 50

キレン基の水素原子が全てフッ素原子に置換されているポリアルキレングリコールを挙げることができ、例えば下記（b3）式で表すことができる。

【0079】

【化11】



【0080】

上記式（b3）中、 $R^{70}$ は、1個以上の水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基、又は水素原子であり、 $R^{71}$ は1個以上の水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルコキシ基、又はOH基であり、 $m1$ 個の- $(O-C_4F_8)$ -、 $m2$ 個の- $(O-C_3F_6)$ -、 $m3$ 個の- $(O-C_2F_4)$ -、 $m4$ 個の- $(O-C(F_2))$ -は、 $R^{70}$ 、 $R^{71}$ が末端となる限り、任意の順序で並び、 $m1$ ～ $m4$ は、化合物（B）が常圧で液体となるよう定められる値である。このような化合物（B）の数平均分子量は、例えば8,000～15,000であり、好ましくは9,000～13,000である。特に、 $m1 = m2 = 0$ であり、 $R^{70}$ が炭素数1～3のパーフルオロアルキル基（特にパーフルオロメチル基）であり、 $R^{71}$ が炭素数1～3のパーフルオロアルコキシ基（特にパーフルオロメトキシ基）であり、分子量が9,000～13,000である化合物（B）が好ましい。

10

【0081】

耐摩耗層の厚さは、例えば3～20nmである。また、耐摩耗層は撥水性を有しており、液滴法（解析方法：1/2法）で液量：3μLにて測定される接触角が例えば110～125°程度である。滑落法（解析方法：接触法）で液量6.0μL、滑落判定距離：0.25mmにより測定した接触角ヒステリシス及び滑落角は、それぞれ11～20°程度（好ましくは11～17°）、30～55°程度（好ましくは30～50°）である。更に、耐摩耗層には、本発明の効果を阻害しない範囲で、シラノール縮合触媒、酸化防止剤、防錆剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防カビ剤、抗菌剤、生物付着防止剤、消臭剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤等、各種の添加剤を含有していてもよい。

20

【0082】

30

#### （b）ハードコート層

ハードコート層は、表面硬度を有する層であり、その硬度は例えば鉛筆硬度で2H以上である。ハードコート層は、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。ハードコート層はハードコート層樹脂を含んでなり、ハードコート層樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ベンジルクロライド系樹脂、ビニル系樹脂もしくはシリコーン系樹脂又はこれらの混合樹脂等の紫外線硬化型、電子線硬化型、又は熱硬化型の樹脂が挙げられる。特に、ハードコート層は、高硬度を発現するためには、アクリル系樹脂を含むことが好ましい。耐摩耗層との密着性が良好となる傾向が見られることから、エポキシ系樹脂を含むことが好ましい。

【0083】

40

ハードコート層は、更に紫外線吸収剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾトリニアゾール系化合物、トリアジン系化合物等を用いることができ、好ましくは400nm以下の波長の光を95%以上吸収することができる濃度の紫外線吸収剤を分散させることができが好ましい。なお、前記した「系化合物」とは、当該「系化合物」が付される化合物の誘導体を指す。例えば、「ベンゾフェノン系化合物」とは、無置換のベンゾフェノンを基本骨格とし、ベンゾフェノンの水素原子を適宜置換基で置換した化合物を指す。他の「系化合物」についても同様である。

【0084】

ハードコート層は、更にシリカ、アルミナ等の金属酸化物や、ポリオルガノシロキサン等の無機フィラーを含んでいてもよい。このような無機フィラーを含むことによって、耐

50

摩耗層との密着性を向上できる。ハードコート層の厚みは、本発明の積層体が適用される用途に応じて適宜設定可能であり、例えば1~100μmであり、好ましくは3~50μmであり、より好ましくは5~20μmである。

#### 【0085】

##### (c)樹脂層

本発明の積層体は、更に樹脂層を含んでいることが好ましく、積層体の表面から順に、耐摩耗層、ハードコート層、樹脂層の順である。樹脂層の樹脂成分は特に限定されないが、ポリアクリレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルファン系樹脂、アセチルセルロース系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリビニアルコール系樹脂などがハードコート層との密着性を向上させやすいことから好ましく、中でもポリイミド系樹脂及びポリアミドイミド系樹脂が好ましい。また、ハードコート層と反射防止層の積層体であってもよいし、ハードコート層が反射防止層の機能を備えていてもよい。10

#### 【0086】

ポリイミド系樹脂層は、ジアミン類とテトラカルボン酸二無水物とを、或いはそれらとジカルボン酸化合物とを出発原料として重縮合により得られるポリイミド高分子であり、ポリイミド及びポリアミドイミドの少なくとも一方が主成分として含まれる。

#### 【0087】

ジアミン類は特に限定されず、ポリイミドの合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂環式ジアミン類、脂肪族ジアミン類等を用いることができる。ジアミン類は、1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。20

#### 【0088】

また、テトラカルボン酸二無水物も特に限定されず、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いることができる。テトラカルボン酸二無水物は、1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0089】

また、ジカルボン酸化合物も特に限定されず、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸を用いることができる。ジカルボン酸は、1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。具体的には、テレフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。30

#### 【0090】

上記ジアミン類及びテトラカルボン酸二無水物の少なくともいずれか一方に、フッ素基やトリフルオロメチル基、水酸基、スルホン基、カルボニル基、複素環、長鎖アルキル基等からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を1つあるいは複数有していてもよい。

#### 【0091】

上記したポリイミド系樹脂の原料の中でも、ポリイミド系樹脂の透明性、屈曲性及び溶剤に対する溶解性の観点から、テトラカルボン酸二無水物としては、フッ素置換基を有するテトラカルボン酸二無水物または脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましく、フッ素置換基を有するテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。具体例としては、4,4'--(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンカルボン酸二無水物等が挙げられ、好ましくは4,4'--(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物である。ジアミン類としては、フッ素置換基を有する芳香族ジアミン類を用いることが好ましく、具体例としては、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンが挙げられる。40

#### 【0092】

ポリイミド系樹脂は、ケイ素原子を含むケイ素材料を更に含むことが好ましい。このよ50

うなケイ素材料としては、シリカ粒子、4級アルコキシラン等（オルトケイ酸テトラエチル（T E O S）など）のケイ素化合物が挙げられる。これらのケイ素材料の中でも、ポリイミド系樹脂層の屈曲性の観点から、シリカ粒子が好ましい。シリカ粒子の平均一次粒子径は10～100nmが好ましく、20～50nmが好ましい。シリカ粒子の平均一次粒子径を100nm以下とすることで透明性が向上できると共に、10nm以上とすることで樹脂層の強度を向上できるため好ましい。シリカ粒子の平均一次粒子径の測定はB E T法や透過型電子顕微鏡（T E M）による観察で求めることができる。

#### 【0093】

樹脂層の厚みは、本発明の積層体が適用される用途に応じて適宜設定可能であり、例えば10～500μmが好ましく、20～300μmが好ましく、より好ましくは40～100μmである。

#### 【0094】

樹脂層とハードコート層との間にはプライマー層を設けてもよい。さらに、耐摩耗層とハードコート層の間に、プライマー層を設けてもよい。プライマー剤として、例えば紫外線硬化型、熱硬化型、あるいは2液硬化型のエポキシ系化合物等のプライマー剤がある。プライマー層に含まれる化合物が樹脂層に含まれる樹脂成分又は必要に応じて含まれるケイ素材料と化学結合していることが好ましい。また、プライマー剤として、ポリアミック酸を用いてもよく、樹脂層とハードコート層の密着性を高めることができる。更に、プライマー剤としてシランカップリング剤が挙げられ、縮合反応により樹脂基材に必要に応じて含まれるケイ素材料と化学結合してもよい。シランカップリング剤は、特に樹脂基材に含まれるケイ素材料の配合比が高い場合に好適に用いられる。プライマー層の厚さは、例えば0.1～20μmである。

#### 【0095】

本発明の積層体において、樹脂層の、積層体の表面側とは反対側の面に、更に異なる組成の樹脂層（第2の樹脂層）を積層させてよい。このような樹脂としては、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルファンなどが例示できる。第2の樹脂層の厚さは、例えば10～100μmである。

#### 【0096】

##### （d）積層体の製造方法

次に、本発明の積層体の製造方法について、本発明で含有することが好ましいポリイミド系樹脂層の製造方法も含めて説明する。

#### 【0097】

公知のポリイミドの合成手法を用いて重合された溶媒に可溶なポリイミド系樹脂を溶媒に溶解し、ポリイミドワニスを調製する。溶媒としては、ポリイミド系樹脂を溶解できるものであればよく、例えばD M A c（ジメチルアセトアミド）、D M F（ジメチルホルムアミド）、D M S O（ジメチルスルホキシド）、-ブチロラクトン、またはそれらの組み合わせを用いることができる。

#### 【0098】

次いで、ポリイミドワニスに必要に応じて前記ケイ素材料を添加し、公知の攪拌法により攪拌、混合して、ポリイミドワニスにケイ素材料を均一に分散させて分散液を調製する。ポリイミドワニスにおいて、ポリアミド系樹脂とケイ素材料の配合比は、質量比で1：9～9：1であることが好ましく、3：7～8：2であることがより好ましい。

#### 【0099】

ポリイミドワニスは、更にケイ素材料の粒子同士を結合させる結合剤を含んでいることが好ましい。結合剤は、アルコキシラン、金属アルコキシドが好ましく、（3-アミノプロピル）トリエトキシラン、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシランなどのアミノ基含有アルコキシラン又はアミノ基含有金属アルコキシドがより好ましい。

#### 【0100】

次いで、公知のロール・ツー・ロールやバッヂ方式により、P E T基材やS U Sベルト

10

20

30

40

50

、ガラス基材上に、上記の分散液を塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して基材から剥離することによって、ポリイミド系樹脂層を形成する。ポリイミド系樹脂層は、温度 50 ~ 350 にて、適宜、不活性雰囲気あるいは減圧条件下で溶媒を蒸発させることで製造できる。

#### 【0101】

次いで、ポリイミド系樹脂層の上に、必要に応じてプライマー剤を塗布、乾燥、硬化させてプライマー層を形成させた後、ハードコート形成用組成物を塗布し、硬化させてハードコート層を得る。ハードコート形成用組成物には、上記したポリ(メタ)アクリレート類等の樹脂が含まれる他、紫外線吸収剤、重合開始剤、レベリング剤、溶媒などが含まれていてもよい。10

#### 【0102】

耐摩耗層は、ハードコート層の上に、必要に応じてプライマー剤を塗布、乾燥、硬化させてプライマー層を形成させた後、上記第1のフッ素化合物(A)と第2のフッ素化合物(B)と、フッ素系溶剤を含む組成物(耐摩耗層コーティング用組成物)を塗布、乾燥することで形成できる。第1のフッ素化合物(A)と第2のフッ素化合物(B)を含む組成物を塗布する方法としては、例えばディップコート法、ロールコート法、バーコート法、スピンドルコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビアコーティング法などが挙げられる。

#### 【0103】

耐摩耗層をスプレーコートにより得る場合には、例えばアピロス社製スプレーコーター(API-40RD advance)を用いることができ、好ましい条件は例えば、スキャン速度: 500 ~ 700 mm/sec、ピッチ: 3 ~ 7 mm、液量: 4 ~ 8 ccc/mln、アトマイジングエアー: 250 ~ 450 kPa、ギャップ: 60 ~ 80 mmである。また、耐摩耗層コーティング用組成物を塗布する前に、塗布面をプラズマ処理、コロナ処理、又は紫外線処理等の親水化処理をしてよいし、プライマー処理をしてよい。耐摩耗層コーティング用組成物の塗布面に親水化処理を行うことで、塗布面の表面にヒドロキシ基(特に塗布面がエポキシ樹脂から形成されるハードコート層である場合)又はカルボキシ基(特に塗布面がアクリル樹脂から形成されるハードコート層である場合)等の官能基(親水性基)を形成させることができる。塗布面の表面に、前記官能基が形成されていると、耐摩耗層とハードコート層との密着性を向上できる。耐摩耗層コーティング用組成物を塗布する前に、親水化処理を行うことが好ましく、プラズマ処理を行うことがより好ましい。2030

#### 【0104】

耐摩耗層用コーティング組成物を塗布した後の条件は、特に限定されないが、室温、大気中で静置し、さらに 50 ~ 300 、好ましくは 100 ~ 200 の温度にて、10 ~ 60 分程度加温乾燥することが好ましい。

#### 【0105】

前記フッ素系溶剤としては、例えばフッ素化エーテル系溶剤、フッ素化アミン系溶剤、フッ素化炭化水素系溶剤(特にフッ素化芳香族溶剤)等を用いることができ、特に沸点が 100 以上であることが好ましい。フッ素化エーテル系溶剤としては、フルオロアルキル(特に炭素数 2 ~ 6 のパーフルオロアルキル基) - アルキル(特にメチル基又はエチル基)エーテルなどのハイドロフルオロエーテルが好ましく、例えばエチルノナフルオロブチルエーテル又はエチルノナフルオロイソブチルエーテルが挙げられる。エチルノナフルオロブチルエーテル又はエチルノナフルオロイソブチルエーテルとしては、例えば Novac (登録商標) 7200 (3M社製、分子量約 264、沸点 76 ) が挙げられる。フッ素化アミン系溶剤としては、アンモニアの水素原子の少なくとも 1 つがフルオロアルキル基で置換されたアミンが好ましく、アンモニアの全ての水素原子がフルオロアルキル基(特にパーフルオロアルキル基)で置換された第三級アミンが好ましく、具体的にはトリス(ヘプタフルオロプロピル)アミンが挙げられ、フロリナート(登録商標) FFC-3283 (3M社製、分子量約 521、沸点 128 ) がこれに該当する。フッ素化炭化水素4050

系溶剤としては、1,3-ビス(トリフルオロメチルベンゼン)(沸点:約116℃)が挙げられる。

#### 【0106】

フッ素系溶剤(C)としては、上記の他、アサヒクリン(登録商標)AK225(旭ガラス社製)などのハイドロクロロフルオロカーボン、アサヒクリン(登録商標)AC2000(旭ガラス社製)などのハイドロフルオロカーボンなどを用いることができる。

#### 【0107】

フッ素系溶剤(C)の分子量は、好ましくは900以下であり、より好ましくは800以下であり、下限は特に限定されないが、例えば300程度である。

#### 【0108】

耐摩耗層コーティング用組成物100質量%に対する第1のフッ素化合物(A)及び第2のフッ素化合物(B)の合計量は、0.05質量%以上が好ましく、より好ましくは0.10質量%以上であり、また10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下である。また、耐摩耗層コーティング用組成物中の第2のフッ素化合物(B)に対する第1のフッ素化合物(A)の質量比は、0.5以上が好ましく、より好ましくは1.0以上であり、また2.5以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0109】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0110】

##### 実施例1

###### (1)樹脂層の作製

ポリイミド(河村産業(株)製 KPI-MX300F[100])の樹脂溶液を製膜して、厚さ80μmの樹脂層を作製した。

#### 【0111】

###### (2)ハードコート層の作製

次いで、前記樹脂層の上に、ハードコート層形成用の溶液を塗布して塗膜を形成し、乾燥させた後、UVによって光硬化させ、エポキシ系樹脂とシリカ粒子を含む厚さ10μmのハードコート層を形成し、積層体X0を得た。

#### 【0112】

###### (3)耐摩耗層の作製

第1のフッ素化合物(A)として、下記式(1)で表される化合物(以下、化合物a1)、第2のフッ素化合物(B)としてFAS13E( $C_6F_{13}-C_2H_4-Si(O-C_2H_5)_3$ 、沸点220℃、東京化成工業株式会社製)、主溶剤としてFC-3283(フロリナート、3M社製)を混合し、室温で所定の時間攪拌して、耐摩耗層コーティング用組成物を得た。該組成物中、化合物a1の比率は0.08質量%であり、FAS13Eの比率は0.05質量%であった。該組成物を、前処理を行った積層体X0の上に、アピロス社製スプレーコーターを用いて塗布し、更に80℃で30分の加温乾燥を行って、積層体X0上に耐摩耗層を得て、積層体Xを作製した。積層体Xの層構成は、耐摩耗層/ハードコート層/ポリイミド系樹脂フィルムであった。なお、前記前処理では、大気圧プラズマ装置(富士機械製造株式会社製)を用いて、積層体X表面を活性化させた。また、スプレーコートの条件は、スキャン速度:600mm/sec、ピッチ:5mm、液量:6cc/min、アトマイジングエアー:350kPa、ギャップ:70mmである。

#### 【0113】

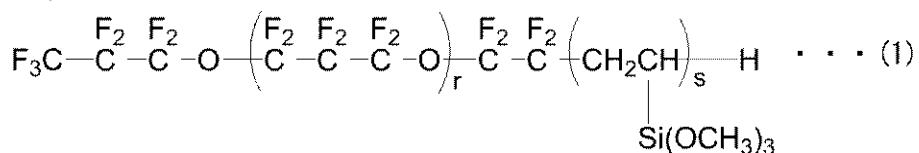
10

20

30

40

## 【化12】



## 【0114】

上記式(1)で示される化合物a1は、特開2014-15609号公報の合成例1、2に記載の方法により合成したものであり、rは43、sは1~6の整数であり、数平均分子量は約8000である。

## 【0115】

## 実施例2

樹脂層の作製において、ポリイミドとして三菱瓦斯化学(株)製ネオブリム6A20-Gを用いたこと、ポリイミド70重量部に対して30重量部のシリカ粒子を加えた樹脂溶液を製膜したこと、ポリイミド系樹脂フィルム(樹脂層)を得たのち、ポリイミド系樹脂フィルムを厚さ38μmのポリエチレンテレフタラート(PET)フィルムと貼合したこと、ポリイミド系樹脂層の厚さを55μmとしたこと以外は、実施例1と同様にして積層体Yを得た。積層体Yの層構成は、耐摩耗層/ハードコート層/ポリイミド系樹脂フィルム/PETフィルムである。

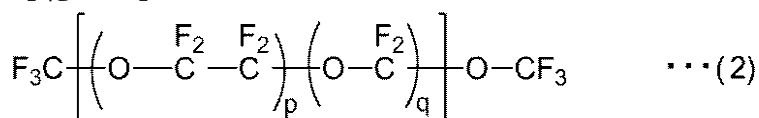
## 【0116】

## 実施例3

第2のフッ素化合物(B)として、FAS13Eに代えて、下記式(2)で表されるフオンプリンM60(登録商標、Solvay社製、数平均分子量12,500)を0.05質量%添加したこと以外は実施例1と同様にして積層体Zを得た。

## 【0117】

## 【化13】



## 【0118】

## 実施例4

実施例1のポリイミド系樹脂層及びハードコート層に変えて、厚さ23μmのシクロオレフィンポリマー(COP)フィルムを用い、このシクロオレフィンポリマーに、ヨウ素が吸着配向した厚さ12μmのポリビニルアルコール(PVA)フィルムを積層させ、ハードコート層(アクリル系)を有するトリアセチルセルロース(TAC)フィルム(30μm)を、ハードコート層が最表面に配置されるように積層した偏光板(積層体W0)を用いたこと以外は実施例1と同様にして積層体Wを得た。積層体Wの層構成は、耐摩耗層/ハードコート層/TAC/PVA/COPであった。

## 【0119】

## 実施例5

第1のフッ素化合物(A)として、化合物a1に代えて、上記式(1)のrの値が約40、sの値が1である化合物a2(数平均分子量4000)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、積層体Vを得た。

## 【0120】

## 比較例1

耐摩耗層の作製において、第1のフッ素化合物(A)として化合物a1に代えて、実施例5で示した化合物a2を0.2質量%用い、第2のフッ素化合物(B)を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして積層体Sを得た。

## 【0121】

## 比較例2

耐摩耗層の作製において、第1のフッ素化合物(A)を0.2質量%用い、第2のフッ

10

20

30

40

50

素化合物（B）を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして、積層体Tを得た。

【0122】

比較例3

樹脂層として厚さ100μmのポリエチレンテレフタラートフィルムを用い、且つハードコート層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして積層体Uを得た。

【0123】

実施例1～5及び比較例1～3で得られた積層体について、下記の測定を行った。

【0124】

(i)接触角の測定

接触角測定装置（協和界面科学社製 DM700）を用い、液滴法（解析方法： / 2 10 法）で液量：3μLにて、積層体の耐摩耗層側の水の接触角を測定した。

【0125】

(ii)接触角ヒステリシス及び滑落角の測定

協和界面科学社製DM700を使用し、滑落法（解析方法：接触法、水滴量：6.0μm、傾斜方法：連続傾斜、滑落検出：滑落後、移動判定：前進角、滑落判定距離：0.25mm）により、耐摩耗層の接触角ヒステリシス及び滑落角を測定した。

【0126】

(iii)表面硬度の測定

トライボギア往復摩耗試験機（TYPE：30、HEIDON社製）を使用し、JIS K5600-5-4：1999「塗料一般試験方法 - 第5部：塗膜の機械的性質 - 第4節：引っかき硬度（鉛筆法）」に規定される鉛筆硬度試験に従って、積層体の耐摩耗層側の表面の鉛筆硬度を測定した。測定における荷重は1000g、速度は40mm/secとした。

【0127】

(iv)耐摩耗性の測定

スチールワール0000（ボンスター社製）を具備したスチールワール試験機（大栄精機社製）を用い、スチールワールが積層体の表面（耐摩耗層）に接した状態で、荷重500gをかけて摩耗試験を行い、目視にて、剥がれ・傷が確認されるまで試験を繰り返し、剥がれ・傷が確認された際の試験回数で耐摩耗性を評価した。なお、剥がれ・傷の有無の確認は、照度1000ルクスにて行った。

30

【0128】

また、積層体を湿潤環境に保持した後の耐摩耗性を以下の要領で測定した。9cm×9cmの積層体をガラスに貼り付けた後、周囲をフッ素グリース（ニチアス社製）で囲み、純水を10ml程度滴下した。積層体の耐摩耗層側の表面全体が純水で覆われているのを確認した後、温度25℃、湿度40%の雰囲気下に静置した。15時間後、純水を取り除いた後、上記したのと同じ要領でスチールワール耐摩耗性試験を行った。

30

【0129】

湿潤環境で保持する前後の耐摩耗性をそれぞれ測定するとともに、湿潤環境の保持前後の耐摩耗性の低下率も算出した。なお、前記低下率とは、下記式により算出される値である。

40

【0130】

耐摩耗性の低下率（%）＝（湿潤環境保持前の耐摩耗性回数 - 湿潤環境保持後の耐摩耗性回数）/（湿潤環境保持前の耐摩耗性回数）×100

【0131】

各実施例及び比較例の測定結果を表1及び表2に示す。

【0132】

【表1】

		実施例				
		1 耐摩耗/hardt/ホリミ系	2 耐摩耗/hardt/ホリミ系/PET	3 耐摩耗/hardt/ポリミド系	4 耐摩耗/hardt/POA/COP	5 耐摩耗/hardt/ポリミド系
基材	各層の膜厚(μm) 樹脂層のシリカ粒子含有率(質量%)	0.005/10/80 0	0.005/10/55/38 30	0.005/10/80 0	0.005/30/12/23 0	0.005/10/80 0
	耐摩耗層の構成 第1のツッ素化合物(A) 第2のツッ素化合物(B)	化合物a1 FAS13E	化合物a1 FAS13E	化合物a1 FAS13E	化合物a1 FAS13E	化合物a2 FAS13E
物性	接触角(°) 滑落角(°) 接触角ヒステリス 鉛筆硬度 耐摩耗性(回) 吸湿耐摩耗性(回) 吸湿前後の 耐摩耗性変化	114.3 38.7 112 4H 100 2400 80 2200 20% 8%	110.8 34 11.8 4H 100 2400 80 2200 20% 8%	112.7 55 16.6 4H 100 3100 80 3100 20% 0%	110.8 41.7 14.6 2H 10 36 8 34 20% 6%	110.4 52 19.9 4H 100 550 80 500 20% 9%

【0 1 3 3】

10

20

30

40

50

【表2】

		比較例		
		1	2	3
基材	積層体構成	耐摩耗/ハードコート/ポリイミド系	耐摩耗/ハードコート/ポリイミド系	耐摩耗/PET
	各層の膜厚(μm)	[0.005/10/80]	[0.005/10/80]	[0.005/100]
	樹脂層中のシリカ粒子含有率(質量%)	0	0	0
耐摩耗層の構成	第1のフッ素化合物(A)	化合物a2	化合物a1	化合物a1
	第2のフッ素化合物(B)	—	—	FAS13E
物性	接触角(°)	111.4	112.6	109.1
	滑落角(°)	>90	70.3	>90
	接触角ヒステリシス	—	19.5	—
	鉛筆硬度	4H	4H	<6B
	耐摩耗性(回)	耐摩耗層なし 耐摩耗層あり	100 640	100 2000
	吸湿耐摩耗性(回)	耐摩耗層なし 耐摩耗層あり	80 560	80 1700
	吸湿前後の耐摩耗性変化	耐摩耗層なし 耐摩耗層あり	20% 13%	20% 15%

## 【0134】

ハードコート層の上に、本発明の耐摩耗層が積層されている実施例1～5では、湿潤環境に保持した後の耐摩耗性の低下率が10%以下（好ましくは9%以下）に抑制されている。一方、耐摩耗層に第2のフッ素化合物（B）由来の構造を有していない比較例1、2では、湿潤環境に保持した後の耐摩耗性の低下率が10%を超えている。また、ハードコート層を設けていない比較例3では、硬度が低いとともに、耐摩耗性が十分に発揮できなかつた。

10

20

30

40

50

**【産業上の利用可能性】****【0135】**

本発明は、湿潤環境での耐摩耗性の低下が少ないため湿度の高い環境下や、手が濡れた状態での装置使用などに好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 08 L 71/02 (2006.01)	C 09 D 5/16
C 08 K 5/5415 (2006.01)	C 08 L 71/02
C 08 G 65/336 (2006.01)	C 08 K 5/5415
	C 08 G 65/336

(72)発明者 上原 みちる  
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内  
(72)発明者 宮本 知典  
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内  
(72)発明者 櫻井 彩香  
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内  
(72)発明者 伊藤 友宏  
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 市村 僥平

(56)参考文献 国際公開第2016/076245 (WO, A1)  
特開2011-093964 (JP, A)  
特開2007-297543 (JP, A)  
特開2014-015609 (JP, A)  
特開2017-170827 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 32B 1/00 - 43/00  
C 09D 1/00 - 10/00  
101/00 - 201/10