

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】令和3年5月20日(2021.5.20)

【公開番号】特開2019-84827(P2019-84827A)

【公開日】令和1年6月6日(2019.6.6)

【年通号数】公開・登録公報2019-021

【出願番号】特願2018-208351(P2018-208351)

【国際特許分類】

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

【 F I 】

B 3 2 B 27/00

z

【手続補正書】

【提出日】令和3年4月5日(2021.4.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

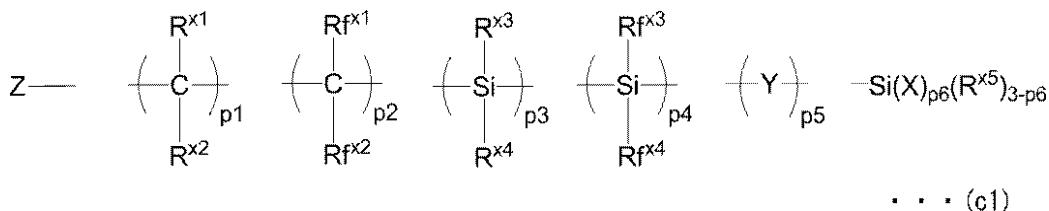
【請求項1】

撥水層（r）及び樹脂基材層（s）が、加水分解性基が結合したケイ素原子を有する有機ケイ素化合物であって、アミノ基又はアミン骨格を有する有機ケイ素化合物（C）を含む組成物から形成される層（c）を介して積層された積層体であって、

前記有機ケイ素化合物(C)は、下記式(c 1)で表される有機ケイ素化合物であるか
、又は下記式(c 1 0)で表される有機ケイ素化合物であり、

前記撥水層(r)は、下記式(a 1)で表される有機ケイ素化合物(A)を含む組成物から形成される層であることを特徴とする積層体。

【化 1】



上記式(c 1)中、

R^{x^1} 、 R^{x^2} 、 R^{x^3} 、 R^{x^4} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数が1～4のアルキル基であり、 R^{x^1} が複数存在する場合は複数の R^{x^1} がそれぞれ異なっていてもよく、 R^{x^2} が複数存在する場合は複数の R^{x^2} がそれぞれ異なっていてもよく、 R^{x^3} が複数存在する場合は複数の R^{x^3} がそれぞれ異なっていてもよく、 R^{x^4} が複数存在する場合は複数の R^{x^4} がそれぞれ異なっていてもよく、

Rf^{x1} 、 Rf^{x2} 、 Rf^{x3} 、 Rf^{x4} 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のアルキル基又はフッ素原子であり、 Rf^{x1} が複数存在する場合は複数の Rf^{x1} がそれぞれ異なっていてもよく、 Rf^{x2} が複数存在する場合は複数の Rf^{x2} がそれぞれ異なっていてもよく、 Rf^{x3} が複数存在する場合は複数の Rf^{x3} がそれぞれ異なっていてもよく、 Rf^{x4} が複数存在する場合は複数の Rf^{x4} がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{x_5} は、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{x_5} が複数存在する場合は複数の R^{x_5} がそれぞれ異なっていてもよく、

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

Yは、-NH-であり、

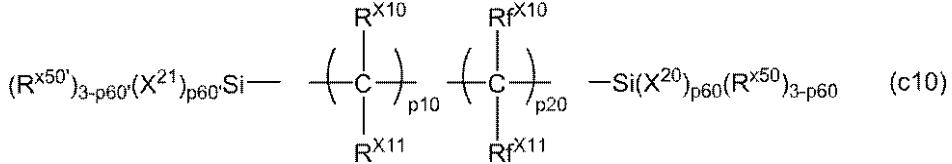
Zは、アミノ基であり、

p₁は、1～20の整数であり、p₂、p₃、p₄は、それぞれ独立して、0～10の整数であり、p₅は、1～10の整数であり、

p₆は、1～3の整数であり、

Z-、-Si(X)_{p₆}(R^{x5})_{3-p₆}、p₁個の-{C(R^{x1})(R^{x2})}-、p₂個の-{C(Rf^{x1})(Rf^{x2})}-、p₃個の-{Si(R^{x3})(R^{x4})}-、p₄個の-{Si(Rf^{x3})(Rf^{x4})}-、p₅個の-Y-は、Z-及び-Si(X)_{p₆}(R^{x5})_{3-p₆}が末端となり、-O-が-O-と連結しない限り、任意の順で並んで結合する。

【化2】



上記式(c10)中、

R^{x10}及びR^{x11}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数が1～4のアルキル基であり、R^{x10}が複数存在する場合は複数のR^{x10}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{x11}が複数存在する場合は複数のR^{x11}がそれぞれ異なっていてもよく、

Rf^{x10}及びRf^{x11}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のアルキル基又はフッ素原子であり、Rf^{x10}が複数存在する場合は複数のRf^{x10}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{x11}が複数存在する場合は複数のRf^{x11}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{x50}及びR^{x50'}はそれぞれ独立して、炭素数が1～20のアルキル基であり、R^{x50}及びR^{x50'}が複数存在する場合は複数のR^{x50}及びR^{x50'}がそれぞれ異なっていてもよく、

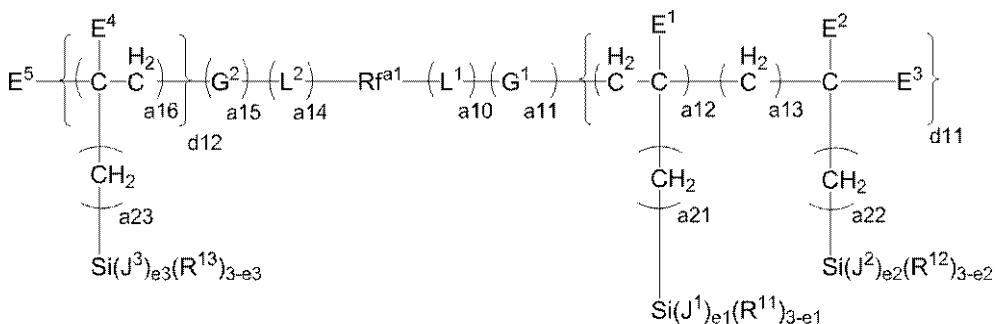
X²⁰及びX²¹はそれぞれ独立して、加水分解性基であり、X²⁰及びX²¹が複数存在する場合は複数のX²⁰及びX²¹がそれぞれ異なっていてもよく、

p₁₀は、それぞれ独立して1～30の整数であり、p₂₀は、それぞれ独立して0～30の整数であり、p₁₀又はp₂₀を付して括弧でくくられた繰り返し単位の少なくとも1つは、アミン骨格-NR¹⁰⁰-に置き換わっており、前記アミン骨格におけるR¹⁰⁰は水素原子又はアルキル基であり、前記アミン骨格の数は2～5であり、

p₆₀及びp_{60'}はそれぞれ独立して、1～3の整数であり、

p₁₀個の-{C(R^{x10})(R^{x11})}-、p₂₀個の-{C(Rf^{x10})(Rf^{x11})}-は、p₁₀個又はp₂₀個が連続である必要はなく、任意の順で並んで結合し、両末端が-Si(X²⁰)_{p60}(R^{x50})_{3-p60}及び-Si(X²¹)_{p60'}(R^{x50'})_{3-p60'}となる。

【化3】



... (a1)

上記式 (a1) 中、

Rf^{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 $-(CH_2)_{e6}-Si(O^{14})_3$ 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、又は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、

$d11$ 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、

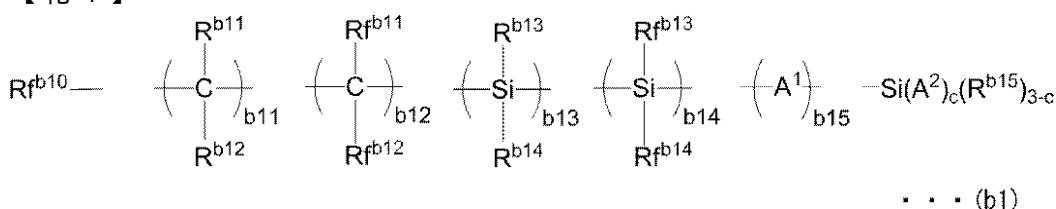
$a21$ 、 $a22$ 、及び $a23$ は、それぞれ独立して 0 ~ 2 であり、

$e1$ 、 $e2$ 、及び $e3$ は、それぞれ独立して 1 ~ 3 である。

【請求項 2】

前記撥水層 (r) は、上記式 (a1) で表される有機ケイ素化合物 (A) と下記式 (b1) で表される有機ケイ素化合物 (B) を含む組成物から形成される層である請求項 1 に記載の積層体。

【化4】



上記式 (b1) 中、

Rf^{b10} 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 のアルキル基又はフッ素原子であり、

R^{b11} 、 R^{b12} 、 R^{b13} 及び R^{b14} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基であり、 R^{b11} が複数存在する場合は複数の R^{b11} がそれぞれ異なっていてもよく、 R^{b12} が複数存在する場合は複数の R^{b12} がそれぞれ異なっていてもよく、 R^{b13} が複数存在する場合は複数の R^{b13} がそれぞれ異なっていてもよく、 R^{b14} が複数存在する場合は複数の R^{b14} がそれぞれ異なっていてもよく、

Rf^{b11} 、 Rf^{b12} 、 Rf^{b13} 及び Rf^{b14} 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 のアルキル基又はフッ素原子であり、 R_f^{b11} が複数存在する場合は複数の R_f^{b11} がそれぞれ異なっていてもよく、 R_f^{b12} が複数存在する場合は複数の R_f^{b12} がそれぞれ異なっていてもよく、 R_f^{b13} が複数存在する場合は複数の R_f^{b13} がそれぞれ異なっていてもよく、 R_f^{b14} が複数存在する場合は複数の R_f^{b14} がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{b15} は、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{b15} が複数存在する場合は複数の R^{b15} がそれぞれ異なっていてもよく、

A¹ は、 -O- 、 -C(=O)-O- 、 -O-C(=O)- 、 -N_R- 、 -N_RC(=O)- 、又は -C(=O)N_R- であり、前記 R 是水素原子、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、 A¹ が複数存在する場合は複数の A¹ がそれぞれ異なっていてもよく、

A² は、加水分解性基であり、 A² が複数存在する場合は複数の A² がそれぞれ異なっていてもよく、

b₁₁ 、 b₁₂ 、 b₁₃ 、 b₁₄ 及び b₁₅ は、それぞれ独立して 0 ~ 100 の整数であり、

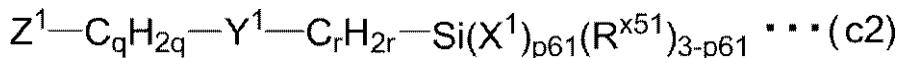
c は、 1 ~ 3 の整数であり、

R_f^{b10}- 、 -Si(A²)_c(R^{b15})_{3-c} 、 b₁₁ 個の -{C(R^{b11})(R^{b12})}- 、 b₁₂ 個の -{C(R^{b11})(R^{b12})}- 、 b₁₃ 個の -{Si(R^{b13})(R^{b14})}- 、 b₁₄ 個の -{Si(R^{b13})(R^{b14})}- 、 b₁₅ 個の -A¹- は、 R_f^{b10}- 、 -Si(A²)_c(R^{b15})_{3-c} が末端となり、パーカーフルオロポリエーテル構造を形成せず、かつ -O- が -O- 乃至 -F と連結しない限り、任意の順で並んで結合する。

【請求項 3】

前記式 (c1) で表される有機ケイ素化合物 (C) が下記式 (c2) で表される請求項 1 に記載の積層体。

【化 5】



上記式 (c2) 中、

X¹ は、メトキシ基又はエトキシ基であり、 X¹ が複数存在する場合は複数の X¹ がそれぞれ異なっていてもよく、

Y¹ は、 -NH- であり、

Z¹ は、アミノ基であり、

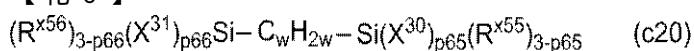
R^{x51} は、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{x51} が複数存在する場合は複数の R^{x51} がそれぞれ異なっていてもよく、

p₆₁ は、 1 ~ 3 の整数であり、 q は 2 ~ 5 の整数であり、 r は 0 ~ 5 の整数である。

【請求項 4】

前記式 (c10) で表される有機ケイ素化合物 (C) が下記式 (c20) で表される請求項 1 に記載の積層体。

【化 6】



上記式 (c20) 中、

X³⁰ 及び X³¹ は、それぞれ独立して、加水分解性基であり、 X³⁰ 及び X³¹ が複数存在する場合は複数の X³⁰ 及び X³¹ がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{x55} 及び R^{x56} は、それぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{x55} 及び R^{x56} が複数存在する場合は複数の R^{x55} 及び R^{x56} がそれぞれ異なっていてもよく、

-C_wH_{2w}- は、その一部のメチレン基の少なくとも 1 つがアミン骨格 -N_R¹⁰⁰- に置き換わっており、 R¹⁰⁰ は水素原子又はアルキル基であり、前記アミン骨格の数は 2 ~ 5 であり、

w は 1 ~ 30 の整数であり（ただし、アミン骨格に置き換わったメチレン基の数を除く）、

p 6 5 及び p 6 6 は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数である。

【請求項 5】

前記樹脂基材層 (s) は、アクリル樹脂系ハードコート層である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層体の製造方法であって、

前記樹脂基材層 (s) に、前記有機ケイ素化合物 (C) を含む組成物を塗布して、層 (c) を形成する工程、

前記層 (c) に、前記有機ケイ素化合物 (A) を含む組成物を塗布して、常温で硬化させ、撥水層 (r) を形成する工程とを含むことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 7】

前記撥水層 (r) を形成する工程で、前記有機ケイ素化合物 (A) を含む組成物が、更に前記有機ケイ素化合物 (B) を含む請求項 6 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】

前記樹脂基材層 (s) にプラズマ処理を施し、該プラズマ処理面に前記有機ケイ素化合物 (C) を含む組成物を塗布する請求項 6 又は 7 に記載の積層体の製造方法。