

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7457008号
(P7457008)

(45)発行日 令和6年3月27日(2024.3.27)

(24)登録日 令和6年3月18日(2024.3.18)

(51)国際特許分類		F I	
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00 1 0 1
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023
B 0 5 D	7/00 (2006.01)	B 0 5 D	7/00 K
B 0 5 D	7/24 (2006.01)	B 0 5 D	7/24 3 0 2 Y
B 0 5 D	1/36 (2006.01)	B 0 5 D	1/36 Z
請求項の数 16 (全56頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 特願2021-516161(P2021-516161)		(73)特許権者 300035870	
(86)(22)出願日 令和2年4月22日(2020.4.22)		株式会社ニコン・エシロール	
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/017341		東京都墨田区両国2丁目10番8号 住	
(87)国際公開番号 WO2020/218342		友不動産両国ビル	
(87)国際公開日 令和2年10月29日(2020.10.29)		(73)特許権者 000002093	
審査請求日 令和4年11月7日(2022.11.7)		住友化学株式会社	
(31)優先権主張番号 特願2019-86595(P2019-86595)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号	
(32)優先日 平成31年4月26日(2019.4.26)		(74)代理人 110002837	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		弁理士法人アスフィ国際特許事務所	
		(72)発明者 竹下 克義	
		東京都墨田区両国二丁目10番8号 株	
		式会社ニコン・エシロール内	
		(72)発明者 脇保 英之	
		東京都墨田区両国二丁目10番8号 株	
		式会社ニコン・エシロール内	
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 積層体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

反射防止層を有する基材（s）と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層（c）、及び撥水層（r）をこの順に備える積層体であって、

前記中間層（c）は、ケイ素原子を有すると共に、アミノ基、及びノ又はアミン骨格を有する有機ケイ素化合物（C）の混合組成物（cc）の硬化層又は前記有機ケイ素化合物（C）の蒸着層であり、

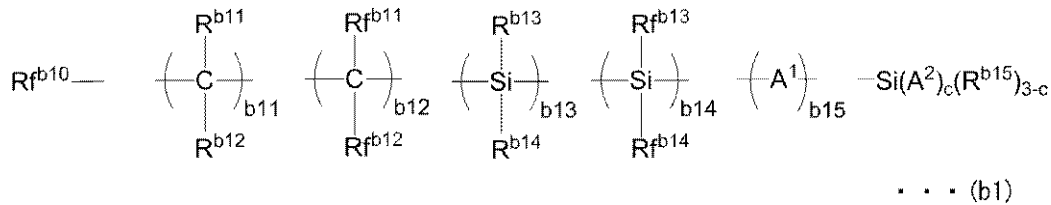
前記撥水層（r）は、パーフルオロポリエーテル構造を有する1価の基が連結基を介して又は連結基を介さずにケイ素原子に結合すると共に、該ケイ素原子に連結基を介して又は連結基を介さずに加水分解性基が結合している有機ケイ素化合物（A）の混合組成物（ca）の硬化層であり、

前記混合組成物（ca）が下記式（b1）で表される少なくとも1種類の有機ケイ素化合物（B）をさらに含有し、

以下の（1）の要件を満たすことを特徴とする積層体。

（1）前記積層体の撥水層（r）側表面に、1.5cm×1.5cmの面積当たり200gの荷重を掛けて20,000回擦る耐摩耗試験後の水の滑落角が50°以下である。

【化 1】



上記式 (b 1) 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るもよく、 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るもよく、 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るもよく、 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るもよく、

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、 Rf^{b11} が複数存在する場合は複数の Rf^{b11} がそれぞれ異なっているもよく、 Rf^{b12} が複数存在する場合は複数の Rf^{b12} がそれぞれ異なっているもよく、 Rf^{b13} が複数存在する場合は複数の Rf^{b13} がそれぞれ異なっているもよく、 Rf^{b14} が複数存在する場合は複数の Rf^{b14} がそれぞれ異なっているもよく、

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るもよく、

A^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 、又は $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ であり、前記 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、 A^1 が複数存在する場合は複数の A^1 がそれぞれ異なっているもよく、

A^2 は、加水分解性基であり、 A^2 が複数存在する場合は複数の A^2 がそれぞれ異なっているもよく、

$b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 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、

Rf^{b10} 、 $-\text{Si}(\text{A}^2)_c (\text{R}^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 個の $-\{\text{C}(\text{R}^{b11})(\text{R}^{b12})\}-$ 、 $b12$ 個の $-\{\text{C}(\text{Rf}^{b11})(\text{Rf}^{b12})\}-$ 、 $b13$ 個の $-\{\text{Si}(\text{R}^{b13})(\text{R}^{b14})\}-$ 、 $b14$ 個の $-\{\text{Si}(\text{Rf}^{b13})(\text{Rf}^{b14})\}-$ 、 $b15$ 個の $-\text{A}^1-$ は、 Rf^{b10} 、 $-\text{Si}(\text{A}^2)_c (\text{R}^{b15})_{3-c}$ が末端となり、パーフルオロポリエーテル構造を形成せず、かつ $-\text{O}-$ が $-\text{O}-$ 乃至 $-\text{F}$ と連結しない限り、任意の順で並んで結合する。

【請求項 2】

前記有機ケイ素化合物 (A) の数平均分子量は 6,000 以上、40,000 以下であり、前記要件 (1) における水の滑落角が 40° 以下である請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記有機ケイ素化合物 (A) が、下記式 (a 1) で表される少なくとも 1 種類の有機ケイ素化合物である、請求項 1 または 2 に記載の積層体。

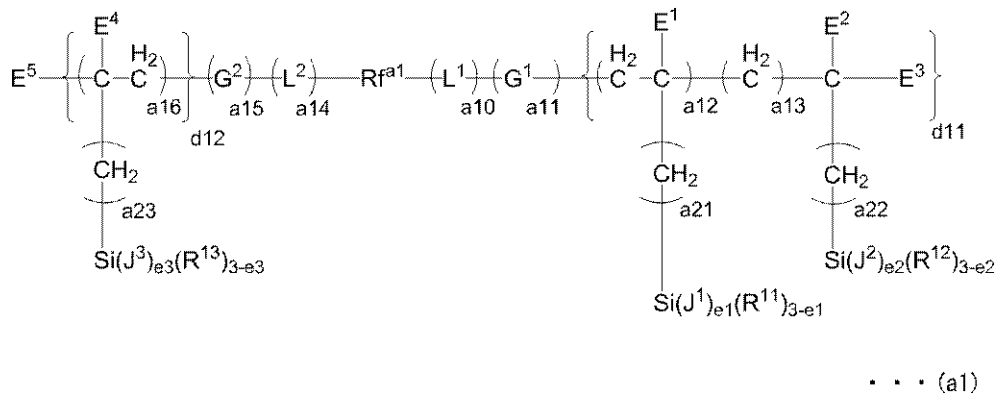
10

20

30

40

【化 2】



10

上記式 (a 1) 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もよく、

20

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もよく、

30

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。

40

【請求項 4】

前記混合組成物 (c a) における、前記有機ケイ素化合物 (A) に対する前記有機ケイ素化合物 (B) の質量比が 0 . 05 ~ 2 . 0 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 5】

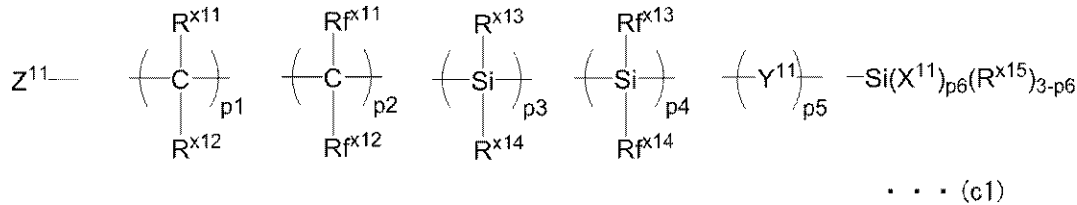
前記有機ケイ素化合物 (C) における少なくとも 1 つのケイ素原子には、加水分解性基又はヒドロキシ基が結合している請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 6】

50

前記有機ケイ素化合物（C）は、下記式（c1）～（c3）のいずれかで表される有機ケイ素化合物である請求項1～5のいずれかに記載の積層体。

【化3】



上記式（c1）中、

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 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^{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もよく、 R^{x12} が複数存在する場合は複数の R^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x13} が複数存在する場合は複数の R^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x14} が複数存在する場合は複数の R^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

$R^{f x 11}$ 、 $R^{f x 12}$ 、 $R^{f x 13}$ 、 $R^{f x 14}$ 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、 $R^{f x 11}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x 11}$ がそれぞれ異なってもよく、 $R^{f x 12}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x 12}$ がそれぞれ異なってもよく、 $R^{f x 13}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x 13}$ がそれぞれ異なってもよく、 $R^{f x 14}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x 14}$ がそれぞれ異なってもよく、

R^{x15} は、炭素数が1～20のアルキル基であり、 R^{x15} が複数存在する場合は複数の R^{x15} がそれぞれ異なってもよく、

X^{11} は、加水分解性基であり、 X^{11} が複数存在する場合は複数の X^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{11} は、 $-NH-$ 、又は $-S-$ であり、 Y^{11} が複数存在する場合は複数の Y^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Z^{11} は、ビニル基、 α -メチルビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、アミノ基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、エポキシ基、ウレイド基、又はメルカプト基であり、

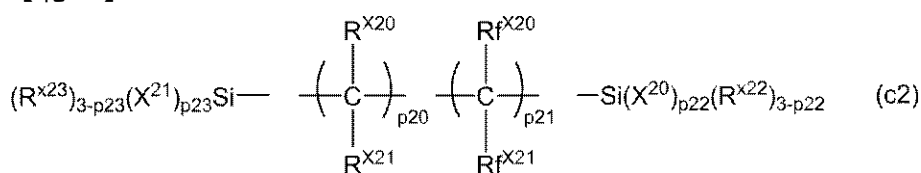
$p1$ は、1～20の整数であり、 $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ は、それぞれ独立して、0～10の整数であり、 $p5$ は、1～10の整数であり、

$p6$ は、1～3の整数であり、

Z^{11} がアミノ基でない場合は Y^{11} の少なくとも1つが $-NH-$ であり、 Y^{11} が全て $-S-$ である場合は Z^{11} がアミノ基であり、

$Z^{11}-$ 、 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個の $\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$ 、 $p2$ 個の $\{C(R^{f x 11})(R^{f x 12})\}-$ 、 $p3$ 個の $\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$ 、 $p4$ 個の $\{Si(R^{f x 13})(R^{f x 14})\}-$ 、 $p5$ 個の $-Y^{11}-$ は、 $Z^{11}-$ 及び $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 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4】



上記式（c2）中、

R^{x20} 及び R^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の R^{x20} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x21} が複数存在する場合は複数の R^{x21} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x20} 及び Rf^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の Rf^{x20} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x21} が複数存在する場合は複数の Rf^{x21} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x22} 及び R^{x23} 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^{x22} 及び R^{x23} が複数存在する場合は複数の R^{x22} 及び R^{x23} がそれぞれ異なってもよく、

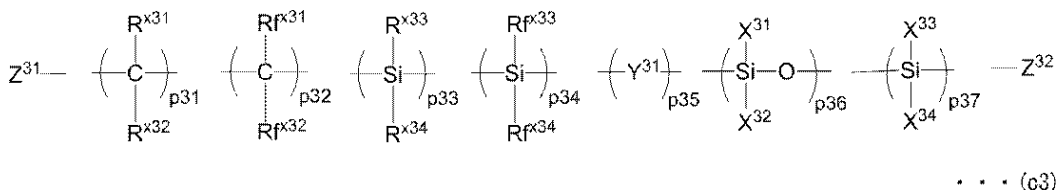
X^{20} 及び X^{21} はそれぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{20} 及び X^{21} が複数存在する場合は複数の X^{20} 及び X^{21} がそれぞれ異なってもよく、

$p20$ は、それぞれ独立して 1 ~ 30 の整数であり、 $p21$ は、それぞれ独立して 0 ~ 30 の整数であり、 $p20$ 又は $p21$ 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 - NR^{100} - に置き換わっており、前記アミン骨格における R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、

$p22$ 及び $p23$ はそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、

$p20$ 個の - $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}$ -、 $p21$ 個の - $\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}$ - は、 $p20$ 個又は $p21$ 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 - $Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 及び - $Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ となる。

【化 5】



上記式 (c3) 中、

Z^{31} 、 Z^{32} は、それぞれ独立に、加水分解性基及びヒドロキシ基以外の、反応性官能基であり、

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 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^{x31} が複数存在する場合は複数の R^{x31} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x32} が複数存在する場合は複数の R^{x32} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x33} が複数存在する場合は複数の R^{x33} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x34} が複数存在する場合は複数の R^{x34} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 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^{x31} が複数存在する場合は複数の Rf^{x31} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x32} が複数存在する場合は複数の Rf^{x32} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x33} が複数存在する場合は複数の Rf^{x33} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x34} が複数存在する場合は複数の Rf^{x34} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{31} は、- NH -、- $N(CH_3)$ - 又は - O - であり、 Y^{31} が複数存在する場合は複数の Y^{31} がそれぞれ異なってもよく、

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} は、それぞれ独立に、- OR^c (R^c は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又はアミノ C_{1-3} アルキルジ C_{1-3} アルコキシシリル基である) であり、 X^{31} が複数存在する場合は複数の X^{31} がそれぞれ異なってもよく、 X^{32} が複数存在する場合は複数の X^{32} がそれぞれ異なってもよく、 X^{33} が複数存在する場合は複数の X^{33} がそれぞれ異なってもよく、 X^{34} が複数存在する場合は複数の X^{34} がそれぞれ異なってもよく、

$p31$ は、0 ~ 20 の整数であり、 $p32$ 、 $p33$ 、 $p34$ は、それぞれ独立して、0 ~ 10 の整数であり、 $p35$ は、0 ~ 5 の整数であり、 $p36$ は、1 ~ 10 の整数であり、 $p37$ は 0 又は 1 であり、

Z^{31} 及び Z^{32} の少なくとも一方がアミノ基であるか、又は Y^{31} の少なくとも一つが - N

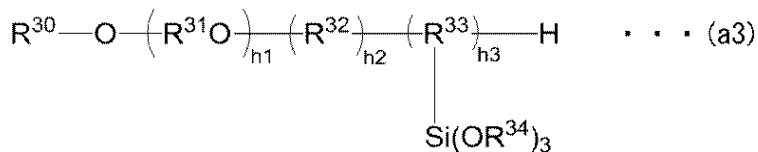
H - 又は - N (C H ₃) - であるという条件を満たし、かつ末端が Z³¹ - 及び Z³² - であり、- O - が - O - と連結しない限り、p 3 1 個の - { C (R^{x31}) (R^{x32}) } - 、p 3 2 個の - { C (R^{f x31}) (R^{f x32}) } - 、p 3 3 個の - { S i (R^{x33}) (R^{x34}) } - 、p 3 4 個の - { S i (R^{f x33}) (R^{f x34}) } - 、p 3 5 個の - Y³¹ - 、p 3 6 個の - { S i (X³¹) (X³²) - O } - 、p 3 7 個の - { S i (X³³) (X³⁴) } - が任意の順で並んで結合して構成される。

【請求項 7】

前記有機ケイ素化合物 (A) が下記式 (a 3) 又は (a 4) で表される化合物であり、かつ前記有機ケイ素化合物 (C) が下記式 (c 1 - 2) 又は (c 2 - 2) で表される化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層体。

10

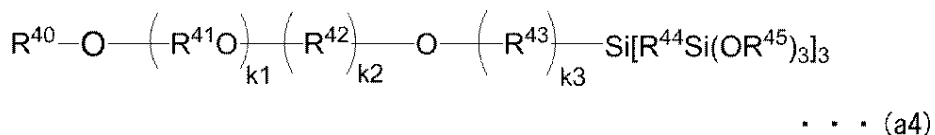
【化 6】



上記式 (a 3) 中、R³⁰は炭素数が 2 ~ 6 のパーフルオロアルキル基であり、R³¹及び R³²はそれぞれ独立していずれも炭素数が 2 ~ 6 のパーフルオロアルキレン基であり、R³³は炭素数が 2 ~ 6 の 3 価の飽和炭化水素基であり、R³⁴は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、h 1 は 5 ~ 7 0 であり、h 2 は 1 ~ 5 であり、h 3 は 1 ~ 1 0 である。

20

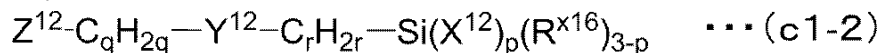
【化 7】



上記式 (a 4) 中、R⁴⁰は炭素数が 2 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であり、R⁴¹は炭素数が 2 ~ 5 のパーフルオロアルキレン基であり、R⁴²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、R⁴³、R⁴⁴はそれぞれ独立に炭素数が 2 ~ 5 のアルキレン基であり、R⁴⁵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。

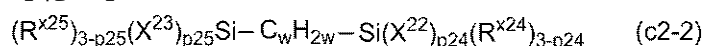
30

【化 8】



上記式 (c 1 - 2) 中、X¹²は、加水分解性基であり、X¹²が複数存在する場合は複数の X¹²がそれぞれ異なってもよく、Y¹²は、- NH - であり、Z¹²は、アミノ基、又はメルカプト基であり、R^{x16}は、炭素数が 1 ~ 2 0 のアルキル基であり、R^{x16}が複数存在する場合は複数の R^{x16}がそれぞれ異なってもよく、p 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。

【化 9】



40

上記式 (c 2 - 2) 中、X²²及び X²³は、それぞれ独立して、加水分解性基であり、X²²及び X²³が複数存在する場合は複数の X²²及び X²³がそれぞれ異なってもよく、R^{x24}及び R^{x25}は、それぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 2 0 のアルキル基であり、R^{x24}及び R^{x25}が複数存在する場合は複数の R^{x24}及び R^{x25}がそれぞれ異なってもよく、- 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 - NR¹⁰⁰ - 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、w は 1 ~ 3 0 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 2 4 及び p 2 5 は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数である。)

【請求項 8】

50

前記撥水層側表面で測定した特性が、更に下記（１'）及び（３）の要件の少なくとも１つを満足する請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

（１'）前記耐摩耗試験後の水の接触角が９０°以上である。

（３）水の初期滑落角が２１°以下である。

【請求項９】

前記撥水層側表面で測定した特性が、更に下記（４）の要件を満足する請求項１～８のいずれかに記載の積層体。

（４）前記耐摩耗試験後の動摩擦係数が０．４０以下である。

【請求項１０】

前記積層体の撥水層（ｒ）側表面のＸＰＳ測定による表面のＦ量が５原子％以上であり、Ｎ量が０．１５原子％以上である請求項１～９のいずれかに記載の積層体。

【請求項１１】

前記中間層（ｃ）が積層される前の前記基材（ｓ）の算術平均高さ $S_a(s)$ の絶対値に対する前記撥水層（ｒ）が積層される前の前記中間層（ｃ）の算術平均高さ $S_a(c)$ の絶対値の比（ $S_a(c)$ の絶対値／ $S_a(s)$ の絶対値）が１００％未満である請求項１～１０のいずれかに記載の積層体。

【請求項１２】

前記基材（ｓ）は、ガラス層又は樹脂層の上に反射防止層が形成されたものである請求項１～１１のいずれかに記載の積層体。

【請求項１３】

請求項１～１２のいずれかに記載の積層体を含む眼鏡用レンズ。

【請求項１４】

反射防止層を有する基材（ｓ）と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層（ｃ）、及び撥水層（ｒ）をこの順に備える積層体の製造方法であって、

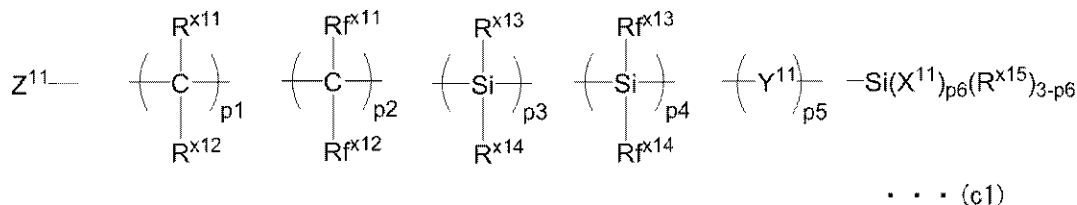
前記反射防止層を有する基材（ｓ）の反射防止層面に、下記式（ｃ１）～（ｃ３）のいずれかで表される有機ケイ素化合物（Ｃ）の混合組成物（ｃｃ）を塗布する工程、

前記混合組成物（ｃｃ）の塗布面に、下記式（ａ１）で表される有機ケイ素化合物（Ａ）の混合組成物（ｃａ）を塗布する工程、及び

前記混合組成物（ｃｃ）と前記混合組成物（ｃａ）を硬化させ、前記混合組成物（ｃｃ）の塗布層から前記中間層（ｃ）を形成し、前記混合組成物（ｃａ）の塗布層から前記撥水層（ｒ）を形成する工程とを含み、

前記混合組成物（ｃａ）が下記式（ｂ１）で表される少なくとも１種類の有機ケイ素化合物（Ｂ）をさらに含有する積層体の製造方法。

【化１０】



上記式（ｃ１）中、

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 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^{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もよく、 R^{x12} が複数存在する場合は複数の R^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x13} が複数存在する場合は複数の R^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x14} が複数存在する場合は複数の R^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

$R^{f x11}$ 、 $R^{f x12}$ 、 $R^{f x13}$ 、 $R^{f x14}$ 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、 $R^{f x11}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x11}$ がそれぞれ異なってもよく、 $R^{f x12}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x12}$ がそれぞれ異なってもよく、 $R^{f x13}$ が複数存在する場合は複

10

20

30

40

50

数の Rf^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x14} が複数存在する場合は複数の Rf^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x15} は、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{x15} が複数存在する場合は複数の R^{x15} がそれぞれ異なってもよく、

X^{11} は、加水分解性基であり、 X^{11} が複数存在する場合は複数の X^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{11} は、 $-NH-$ 、又は $-S-$ であり、 Y^{11} が複数存在する場合は複数の Y^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Z^{11} は、ビニル基、 $-$ メチルビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、アミノ基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、エポキシ基、ウレイド基、又はメルカプト基であり、

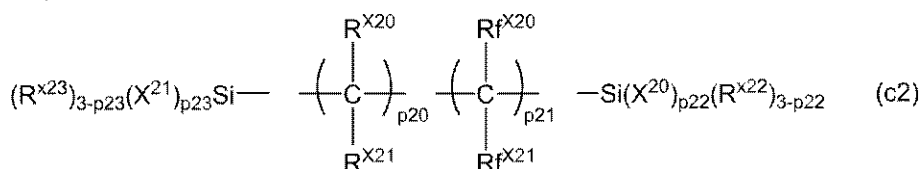
$p1$ は、1 ~ 20 の整数であり、 $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ は、それぞれ独立して、0 ~ 10 の整数であり、 $p5$ は、1 ~ 10 の整数であり、

$p6$ は、1 ~ 3 の整数であり、

Z^{11} がアミノ基でない場合は Y^{11} の少なくとも 1 つが $-NH-$ であり、 Y^{11} が全て $-S-$ である場合は Z^{11} がアミノ基であり、

$Z^{11}-$ 、 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個の $\{C(R^{x11})(R^{x12})\}-$ 、 $p2$ 個の $\{C(Rf^{x11})(Rf^{x12})\}-$ 、 $p3$ 個の $\{Si(R^{x13})(R^{x14})\}-$ 、 $p4$ 個の $\{Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})\}-$ 、 $p5$ 個の $-Y^{11}-$ は、 $Z^{11}-$ 及び $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 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 1 1】



上記式 (c2) 中、

R^{x20} 及び R^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の R^{x20} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x21} が複数存在する場合は複数の R^{x21} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x20} 及び Rf^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の Rf^{x20} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x21} が複数存在する場合は複数の Rf^{x21} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x22} 及び R^{x23} 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^{x22} 及び R^{x23} が複数存在する場合は複数の R^{x22} 及び R^{x23} がそれぞれ異なってもよく、

X^{20} 及び X^{21} はそれぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{20} 及び X^{21} が複数存在する場合は複数の X^{20} 及び X^{21} がそれぞれ異なってもよく、

$p20$ は、それぞれ独立して 1 ~ 30 の整数であり、 $p21$ は、それぞれ独立して 0 ~ 30 の整数であり、 $p20$ 又は $p21$ 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 $-NR^{100}-$ に置き換わっており、前記アミン骨格における R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、

$p22$ 及び $p23$ はそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、

$p20$ 個の $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}-$ 、 $p21$ 個の $\{C(Rf^{x20})(Rf^{x21})\}-$ は、 $p20$ 個又は $p21$ 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 $-Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 及び $-Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ となる。

10

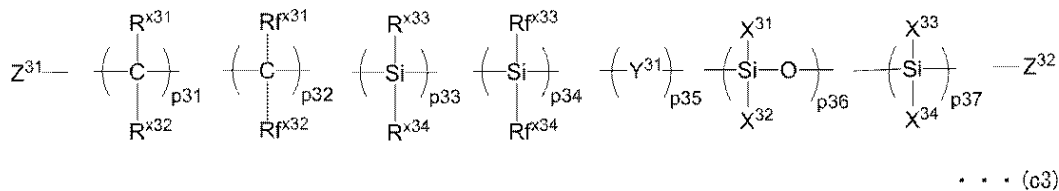
20

30

40

50

【化 1 2】



上記式 (c 3) 中、

Z^{31} 、 Z^{32} は、それぞれ独立に、加水分解性基及びヒドロキシ基以外の、反応性官能基であり、

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 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^{x31} が複数存在する場合は複数の R^{x31} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{x32} が複数存在する場合は複数の R^{x32} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{x33} が複数存在する場合は複数の R^{x33} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{x34} が複数存在する場合は複数の R^{x34} がそれぞれ異なっているもよく、

R^{fx31} 、 R^{fx32} 、 R^{fx33} 、 R^{fx34} 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^{fx31} が複数存在する場合は複数の R^{fx31} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{fx32} が複数存在する場合は複数の R^{fx32} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{fx33} が複数存在する場合は複数の R^{fx33} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{fx34} が複数存在する場合は複数の R^{fx34} がそれぞれ異なっているもよく、

Y^{31} は、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 又は $-O-$ であり、 Y^{31} が複数存在する場合は複数の Y^{31} がそれぞれ異なっているもよく、

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} は、それぞれ独立に、 $-OR^c$ (R^c は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はアミノ C_{1-3} アルキルジ C_{1-3} アルコキシシリル基である)であり、 X^{31} が複数存在する場合は複数の X^{31} がそれぞれ異なっているもよく、 X^{32} が複数存在する場合は複数の X^{32} がそれぞれ異なっているもよく、 X^{33} が複数存在する場合は複数の X^{33} がそれぞれ異なっているもよく、 X^{34} が複数存在する場合は複数の X^{34} がそれぞれ異なっているもよく、

p_{31} は、0～20の整数であり、 p_{32} 、 p_{33} 、 p_{34} は、それぞれ独立して、0～10の整数であり、 p_{35} は、0～5の整数であり、 p_{36} は、1～10の整数であり、 p_{37} は0又は1であり、

Z^{31} 及び Z^{32} の少なくとも一方がアミノ基であるか、又は Y^{31} の少なくとも一つが $-NH-$ 又は $-N(CH_3)-$ であるという条件を満たし、かつ末端が Z^{31} - 及び Z^{32} - であり、 $-O-$ が $-O-$ と連結しない限り、 p_{31} 個の $- \{ C(R^{x31})(R^{x32}) \} -$ 、 p_{32} 個の $- \{ C(R^{fx31})(R^{fx32}) \} -$ 、 p_{33} 個の $- \{ Si(R^{x33})(R^{x34}) \} -$ 、 p_{34} 個の $- \{ Si(R^{fx33})(R^{fx34}) \} -$ 、 p_{35} 個の $- Y^{31} -$ 、 p_{36} 個の $- \{ Si(X^{31})(X^{32}) - O \} -$ 、 p_{37} 個の $- \{ Si(X^{33})(X^{34}) \} -$ が任意の順で並んで結合して構成される。

10

20

30

40

50

$$\begin{array}{c} \text{E}^5 - \left\{ \left(\begin{array}{c} \text{E}^4 \\ | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Si}(\text{J}^3)_{\text{e}3}(\text{R}^{13})_{3-\text{e}3} \end{array} \right)_{\text{a}16} \right\}_{\text{d}12} - (\text{G}^2)_{\text{a}15} - (\text{L}^2)_{\text{a}14} - \text{R}^{\text{fa}1} - (\text{L}^1)_{\text{a}10} - (\text{G}^1)_{\text{a}11} - \left\{ \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Si}(\text{J}^1)_{\text{e}1}(\text{R}^{11})_{3-\text{e}1} \end{array} \right)_{\text{a}12} \right\}_{\text{d}11} - \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Si}(\text{J}^2)_{\text{e}2}(\text{R}^{12})_{3-\text{e}2} \end{array} \right)_{\text{a}13} - \text{C} - \text{E}^3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Si}(\text{J}^2)_{\text{e}2}(\text{R}^{12})_{3-\text{e}2} \end{array}$$

10

R f 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、

20

20

20

30

30

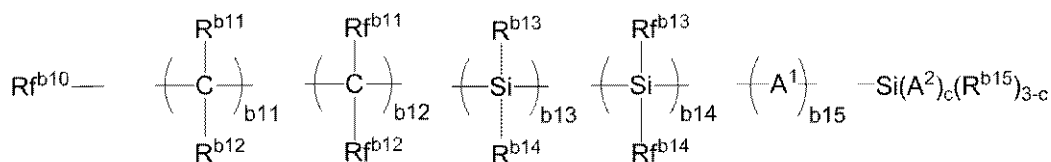
$d_1 d_2$ は、 $0 \sim 9$ であり、

a_{11} 及び a_{15} は、それぞれ独立して 0 又は 1 であり、

a_1, a_3 は、0 又は 1 であり、

40

【化 1 4】



50

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るもよく、 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るもよく、 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るもよく、 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るもよく、

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、 Rf^{b11} が複数存在する場合は複数の Rf^{b11} がそれぞれ異なっているもよく、 Rf^{b12} が複数存在する場合は複数の Rf^{b12} がそれぞれ異なっているもよく、 Rf^{b13} が複数存在する場合は複数の Rf^{b13} がそれぞれ異なっているもよく、 Rf^{b14} が複数存在する場合は複数の Rf^{b14} がそれぞれ異なっているもよく、

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るもよく、

A^1 は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 、又は $-C(=O)NR-$ であり、前記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、 A^1 が複数存在する場合は複数の A^1 がそれぞれ異なっているもよく、

A^2 は、加水分解性基であり、 A^2 が複数存在する場合は複数の A^2 がそれぞれ異なっているもよく、

$b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 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、

Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 個の $-C(R^{b11})(R^{b12})-$ 、 $b12$ 個の $-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})-$ 、 $b13$ 個の $-Si(R^{b13})(R^{b14})-$ 、 $b14$ 個の $-Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})-$ 、 $b15$ 個の $-A^1-$ は、 Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ が末端となり、パ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。

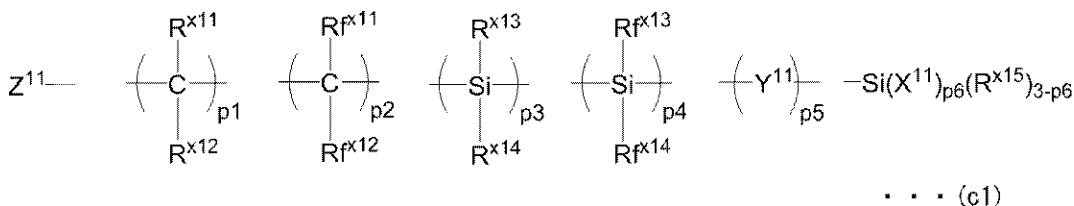
【請求項15】

反射防止層を有する基材(s)と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層(c)、及び撥水層(r)をこの順に備える積層体の製造方法であって、

前記反射防止層を有する基材(s)の反射防止層面に、下記式(c1)～(c3)のいずれかで表される有機ケイ素化合物(C)を蒸着して前記中間層(c)を形成する工程、前記中間層(c)上に、下記式(a1)で表される有機ケイ素化合物(A)の混合組成物(ca)を塗布して硬化させ、前記混合組成物(ca)の塗布層から前記撥水層(r)を形成する工程とを含み、

前記混合組成物(ca)が下記式(b1)で表される少なくとも1種類の有機ケイ素化合物(B)をさらに含有する積層体の製造方法。

【化15】



上記式(c1)中、

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 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^{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るもよく、 R^{x12} が複数存在する場合は複数の R^{x12} がそれぞれ異なっているもよく、 R^{x13} が複

数存在する場合は複数の R^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x14} が複数存在する場合は複数の R^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 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^{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もよく、 Rf^{x12} が複数存在する場合は複数の Rf^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x13} が複数存在する場合は複数の Rf^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x14} が複数存在する場合は複数の Rf^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x15} は、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{x15} が複数存在する場合は複数の R^{x15} がそれぞれ異なってもよく、

X^{11} は、加水分解性基であり、 X^{11} が複数存在する場合は複数の X^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{11} は、 $-NH-$ 、又は $-S-$ であり、 Y^{11} が複数存在する場合は複数の Y^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Z^{11} は、ビニル基、 $-$ メチルビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、アミノ基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、エポキシ基、ウレイド基、又はメルカプト基であり、

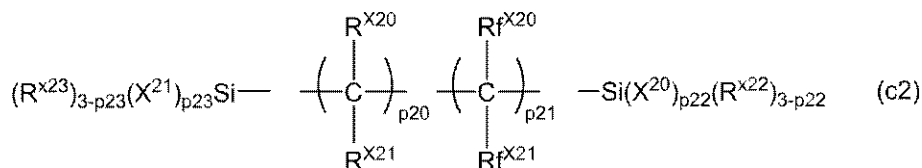
$p1$ は、1 ~ 20 の整数であり、 $p2$ 、 $p3$ 、 $p4$ は、それぞれ独立して、0 ~ 10 の整数であり、 $p5$ は、1 ~ 10 の整数であり、

$p6$ は、1 ~ 3 の整数であり、

Z^{11} がアミノ基でない場合は Y^{11} の少なくとも 1 つが $-NH-$ であり、 Y^{11} が全て $-S-$ である場合は Z^{11} がアミノ基であり、

$Z^{11}-$ 、 $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 、 $p1$ 個の $-C(R^{x11})(R^{x12})-$ 、 $p2$ 個の $-C(Rf^{x11})(Rf^{x12})-$ 、 $p3$ 個の $-Si(R^{x13})(R^{x14})-$ 、 $p4$ 個の $-Si(Rf^{x13})(Rf^{x14})-$ 、 $p5$ 個の $-Y^{11}-$ は、 $Z^{11}-$ 及び $-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}$ 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 16】



上記式 (c2) 中、

R^{x20} 及び R^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の R^{x20} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x21} が複数存在する場合は複数の R^{x21} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x20} 及び Rf^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の Rf^{x20} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x21} が複数存在する場合は複数の Rf^{x21} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x22} 及び R^{x23} 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^{x22} 及び R^{x23} が複数存在する場合は複数の R^{x22} 及び R^{x23} がそれぞれ異なってもよく、

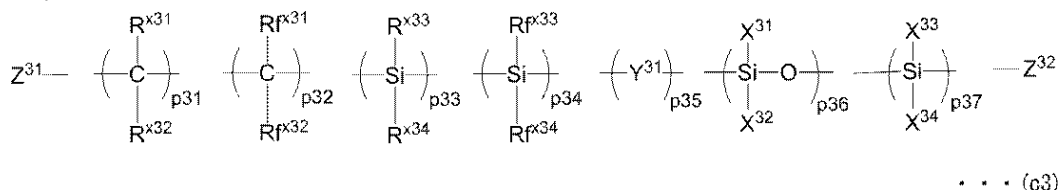
X^{20} 及び X^{21} はそれぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{20} 及び X^{21} が複数存在する場合は複数の X^{20} 及び X^{21} がそれぞれ異なってもよく、

$p20$ は、それぞれ独立して 1 ~ 30 の整数であり、 $p21$ は、それぞれ独立して 0 ~ 30 の整数であり、 $p20$ 又は $p21$ 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 $-NR^{100}-$ に置き換わっており、前記アミン骨格における R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、

$p22$ 及び $p23$ はそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、

p_{20} 個の $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}$ -、 p_{21} 個の $\{C(R^{fx20})(R^{fx21})\}$ - は、 p_{20} 個又は p_{21} 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 $-Si(X^{20})_{p_{22}}(R^{x22})_{3-p_{22}}$ 及び $-Si(X^{21})_{p_{23}}(R^{x23})_{3-p_{23}}$ となる。

【化17】



10

上記式(c3)中、

Z^{31} 、 Z^{32} は、それぞれ独立に、加水分解性基及びヒドロキシ基以外の、反応性官能基であり、

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 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^{x31} が複数存在する場合は複数の R^{x31} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x32} が複数存在する場合は複数の R^{x32} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x33} が複数存在する場合は複数の R^{x33} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x34} が複数存在する場合は複数の R^{x34} がそれぞれ異なってもよく、

R^{fx31} 、 R^{fx32} 、 R^{fx33} 、 R^{fx34} 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^{fx31} が複数存在する場合は複数の R^{fx31} がそれぞれ異なってもよく、 R^{fx32} が複数存在する場合は複数の R^{fx32} がそれぞれ異なってもよく、 R^{fx33} が複数存在する場合は複数の R^{fx33} がそれぞれ異なってもよく、 R^{fx34} が複数存在する場合は複数の R^{fx34} がそれぞれ異なってもよく、

20

Y^{31} は、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 又は $-O-$ であり、 Y^{31} が複数存在する場合は複数の Y^{31} がそれぞれ異なってもよく、

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} は、それぞれ独立に、 $-OR^c$ (R^c は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はアミノ C_{1-3} アルキルジ C_{1-3} アルコキシシリル基である)であり、 X^{31} が複数存在する場合は複数の X^{31} がそれぞれ異なってもよく、 X^{32} が複数存在する場合は複数の X^{32} がそれぞれ異なってもよく、 X^{33} が複数存在する場合は複数の X^{33} がそれぞれ異なってもよく、 X^{34} が複数存在する場合は複数の X^{34} がそれぞれ異なってもよく、

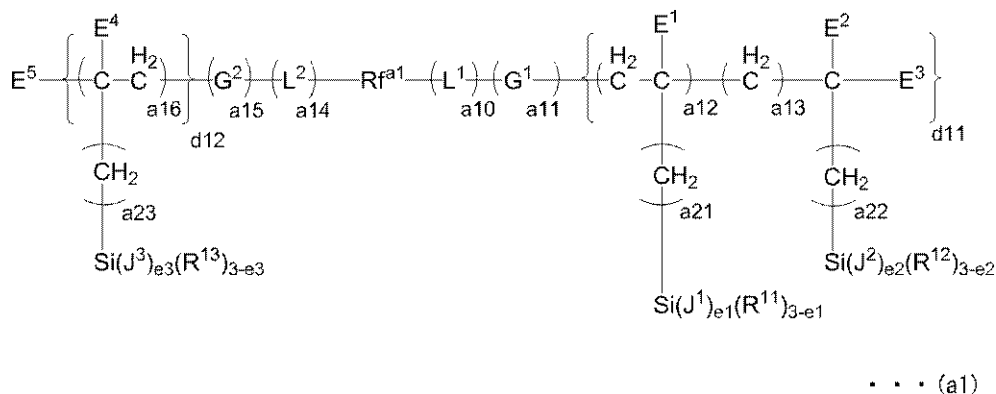
30

p_{31} は、0～20の整数であり、 p_{32} 、 p_{33} 、 p_{34} は、それぞれ独立して、0～10の整数であり、 p_{35} は、0～5の整数であり、 p_{36} は、1～10の整数であり、 p_{37} は0又は1であり、

Z^{31} 及び Z^{32} の少なくとも一方がアミノ基であるか、又は Y^{31} の少なくとも一つが $-NH-$ 又は $-N(CH_3)-$ であるという条件を満たし、かつ末端が Z^{31} 及び Z^{32} であり、 $-O-$ が $-O-$ と連結しない限り、 p_{31} 個の $\{C(R^{x31})(R^{x32})\}$ -、 p_{32} 個の $\{C(R^{fx31})(R^{fx32})\}$ -、 p_{33} 個の $\{Si(R^{x33})(R^{x34})\}$ -、 p_{34} 個の $\{Si(R^{fx33})(R^{fx34})\}$ -、 p_{35} 個の $-Y^{31}-$ 、 p_{36} 個の $\{Si(X^{31})(X^{32})-O\}$ -、 p_{37} 個の $\{Si(X^{33})(X^{34})\}$ - が任意の順で並んで結合して構成される。

40

【化 1 8】



10

上記式 (a 1) 中、

R f ^{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 ~ 2 0 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もよく、

20

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 ~ 1 0 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 - (C H ₂) _{e6} - S i (O R ¹⁴) ₃ であり、e 6 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もよく、

30

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もよい炭素数 1 ~ 1 2 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もよく、

d 1 1 は、1 ~ 9 であり、

d 1 2 は、0 ~ 9 であり、

a 1 0 及び a 1 4 は、それぞれ独立して 0 ~ 1 0 であり、

a 1 1 及び a 1 5 は、それぞれ独立して 0 又は 1 であり、

a 1 2 及び a 1 6 は、それぞれ独立して 0 ~ 9 であり、

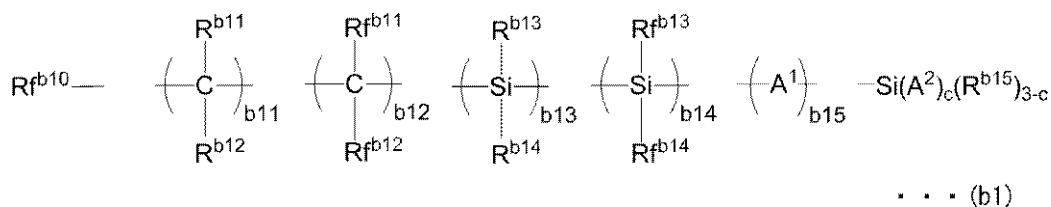
a 1 3 は、0 又は 1 であり、

a 2 1、a 2 2、及び a 2 3 は、それぞれ独立して 0 ~ 2 であり、

e 1、e 2、及び e 3 は、それぞれ独立して 1 ~ 3 である。

40

【化 1 9】



上記式 (b 1) 中、

50

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、 Rf^{b11} が複数存在する場合は複数の Rf^{b11} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{b12} が複数存在する場合は複数の Rf^{b12} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{b13} が複数存在する場合は複数の Rf^{b13} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{b14} が複数存在する場合は複数の Rf^{b14} がそれぞれ異なってもよく、

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もよく、

A^1 は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 、又は $-C(=O)NR-$ であり、前記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、 A^1 が複数存在する場合は複数の A^1 がそれぞれ異なってもよく、

A^2 は、加水分解性基であり、 A^2 が複数存在する場合は複数の A^2 がそれぞれ異なってもよく、

$b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 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、

Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 個の $-C(R^{b11})(R^{b12})-$ 、 $b12$ 個の $-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})-$ 、 $b13$ 個の $-Si(R^{b13})(R^{b14})-$ 、 $b14$ 個の $-Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})-$ 、 $b15$ 個の $-A^1-$ は、 Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ が末端となり、パ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16】

前記混合組成物(cc)の塗布前又は前記有機ケイ素化合物(C)の蒸着前に、前記基材(s)の反射防止層に親水化処理を施し、該親水化処理面に前記混合組成物(cc)を塗布する又は前記有機ケイ素化合物(C)を蒸着する請求項14又は15に記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む組成物から形成される皮膜に代表されるフッ素系撥水性皮膜は、その表面自由エネルギーが非常に小さいため、タッチパネルディスプレイ等の表示装置、光学素子、半導体素子、建築材料、自動車や建物の窓ガラス等の種々の分野において防汚コーティング、又は撥水撥油コーティングなどとして用いられている。

【0003】

撥水性の皮膜は、通常、基材の上に形成して用いられ、撥水性皮膜形成用組成物を基材に塗布するに際しては、基材に予めプライマー層などの他の層を形成した後に、前記組成物を塗布して防汚コーティング又は撥水撥油コーティングを形成する場合がある。

【0004】

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 1 には、基材の少なくとも一方の面にハードコート層（X）、プライマー層（Y）及び表面層（Z）が順に積層されたハードコートフィルムであって、前記表面層（Z）が 110° 以上の水接触角を有するハードコートフィルムが開示されている。前記表面層（Z）を形成するためには、ポリパーフルオロポリエーテル鎖を有するフッ素系化合物を用いるのが好ましいこと、またプライマー層（Y）を形成するためには、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物が好ましいことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【文献】特開 2015-120253 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

基材の上に撥水層を備えた積層体では、良好な撥水性を維持するために、おもて面側に曝される撥水層側から評価した際の耐摩耗性が要求される。そこで、本発明は、基材、中間層、撥水層がこの順で積層された積層体であって、耐摩耗性に優れた積層体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】

20

上記課題を達成した本発明は以下の通りである。

[1] 反射防止層を有する基材（s）と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層（c）、及び撥水層（r）をこの順に備える積層体であって、

前記中間層（c）は、ケイ素原子を有すると共に、アミノ基、及びノ又はアミン骨格を有する有機ケイ素化合物（C）の混合組成物（cc）の硬化層又は前記有機ケイ素化合物（C）の蒸着層であり、

前記撥水層（r）は、パーフルオロポリエーテル構造を有する 1 価の基が連結基を介して又は連結基を介さずにケイ素原子に結合すると共に、該ケイ素原子に連結基を介して又は連結基を介さずに加水分解性基が結合している有機ケイ素化合物（A）の混合組成物（ca）の硬化層であり、

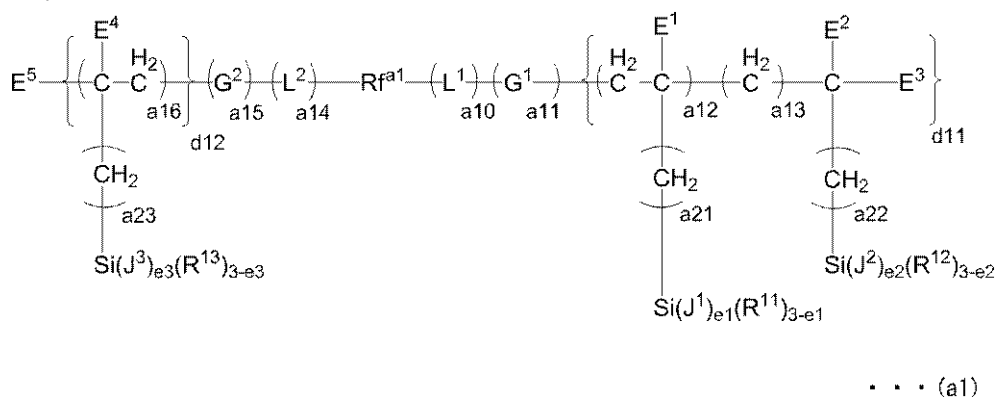
30

以下の（1）の要件を満足することを特徴とする積層体。

（1）前記積層体の撥水層（r）側表面に、1.5cm×1.5cmの面積当たり200gの荷重を掛けて20,000回擦る耐摩耗試験後の水の滑落角が50°以下である。

[2] 前記有機ケイ素化合物（A）が、下記式（a1）で表される少なくとも 1 種類の有機ケイ素化合物である、[1]に記載の積層体。

【化 1】



40

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、

R¹¹、R¹²、及び R¹³は、それぞれ独立して炭素数 1～20 のアルキル基であり、R¹¹

50

が複数存在する場合は複数の R^{11} がそれぞれ異なってもよく、 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 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ 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 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、

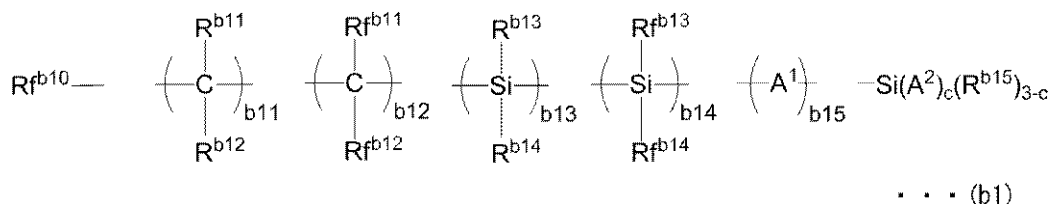
$a13$ は、0 又は 1 であり、

$a21$ 、 $a22$ 、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。

[3] 前記混合組成物 (ca) が下記式 (b1) で表される少なくとも 1 種類の有機ケイ素化合物 (B) をさらに含有する [1] または [2] に記載の積層体。

【化 2】



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、 Rf^{b11} が複数存在する場合は複数の Rf^{b11} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{b12} が複数存在する場合は複数の Rf^{b12} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{b13} が複数存在する場合は複数の Rf^{b13} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{b14} が複数存在する場合は複数の Rf^{b14} がそれぞれ異なってもよく、

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もよく、

A^1 は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRC(=O)-$ 、又は $-C(=O)NR-$ であり、前記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、 A^1 が複数存在する場合は複数の A^1 がそれぞれ異なってもよく、

A^2 は、加水分解性基であり、 A^2 が複数存在する場合は複数の A^2 がそれぞれ異なってもよく、

$b11$ 、 $b12$ 、 $b13$ 、 $b14$ 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、

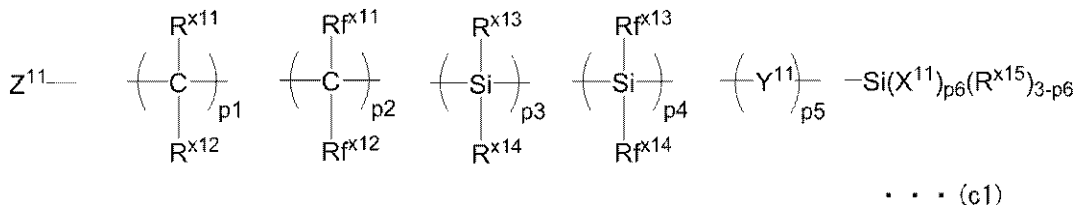
Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ 、 $b11$ 個の $-C(R^{b11})(R^{b12})-$ 、 $b12$ 個の $-C(Rf^{b11})(Rf^{b12})-$ 、 $b13$ 個の $-Si(R^{b13})(R^{b14})-$ 、 $b14$ 個の $-Si(Rf^{b13})(Rf^{b14})-$ 、 $b15$ 個の $-A^1-$ は、 Rf^{b10} 、 $-Si(A^2)_c(R^{b15})_{3-c}$ が末端となり、パーフルオロポリエーテル構造を形成せず、かつ $-O-$ が $-O-$ 乃至 $-F$ と連結しない限り、任意の順で並んで結合する。

[4] 前記混合組成物(c a)における、前記有機ケイ素化合物(A)に対する前記有機ケイ素化合物(B)の質量比が0.05～2.0である[3]に記載の積層体。

[5] 前記有機ケイ素化合物(C)における少なくとも1つのケイ素原子には、加水分解性基又はヒドロキシ基が結合している[1]～[4]のいずれかに記載の積層体。

[6] 前記有機ケイ素化合物(C)は、下記式(c1)～(c3)のいずれかで表される有機ケイ素化合物である[1]～[5]のいずれかに記載の積層体。

【化3】



上記式(c1)中、

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 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^{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もよく、 R^{x12} が複数存在する場合は複数の R^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x13} が複数存在する場合は複数の R^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x14} が複数存在する場合は複数の R^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 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^{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もよく、 Rf^{x12} が複数存在する場合は複数の Rf^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x13} が複数存在する場合は複数の Rf^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x14} が複数存在する場合は複数の Rf^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x15} は、炭素数が1～20のアルキル基であり、 R^{x15} が複数存在する場合は複数の R^{x15} がそれぞれ異なってもよく、

X^{11} は、加水分解性基であり、 X^{11} が複数存在する場合は複数の X^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{11} は、 $-NH-$ 、又は $-S-$ であり、 Y^{11} が複数存在する場合は複数の Y^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Z^{11} は、ビニル基、メチルビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、アミノ基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、エポキシ基、ウレイド基、又はメルカプト基であり、

10

20

30

40

50

p_1 は、1 ~ 20 の整数であり、 p_2 、 p_3 、 p_4 は、それぞれ独立して、0 ~ 10 の整数であり、 p_5 は、1 ~ 10 の整数であり、

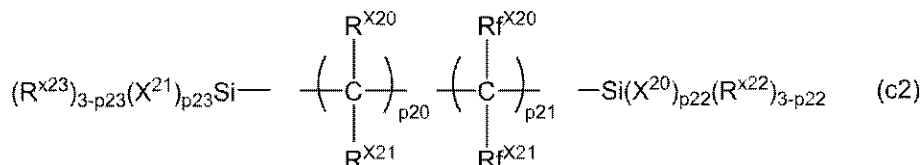
p_6 は、1 ~ 3 の整数であり、

Z^{11} がアミノ基でない場合は Y^{11} の少なくとも 1 つが -NH- であり、 Y^{11} が全て -S- である場合は Z^{11} がアミノ基であり、

Z^{11} -、-Si(X^{11}) $_{p_6}$ (R^{x15}) $_{3-p_6}$ 、 p_1 個の -{C(R^{x11})(R^{x12})}-、 p_2 個の -{C(R^{fx11})(R^{fx12})}-、 p_3 個の -{Si(R^{x13})(R^{x14})}-、 p_4 個の -{Si(R^{fx13})(R^{fx14})}-、 p_5 個の - Y^{11} - は、 Z^{11} - 及び -Si(X^{11}) $_{p_6}$ (R^{x15}) $_{3-p_6}$ 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。

10

【化 4】



上記式 (c2) 中、

R^{x20} 及び R^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の R^{x20} がそれぞれ異なっているいてもよく、 R^{x21} が複数存在する場合は複数の R^{x21} がそれぞれ異なっているいてもよく、

20

R^{fx20} 及び R^{fx21} 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^{fx20} が複数存在する場合は複数の R^{fx20} がそれぞれ異なっているいてもよく、 R^{fx21} が複数存在する場合は複数の R^{fx21} がそれぞれ異なっているいてもよく、

R^{x22} 及び R^{x23} 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^{x22} 及び R^{x23} が複数存在する場合は複数の R^{x22} 及び R^{x23} がそれぞれ異なっているいてもよく、

X^{20} 及び X^{21} はそれぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{20} 及び X^{21} が複数存在する場合は複数の X^{20} 及び X^{21} がそれぞれ異なっているいてもよく、

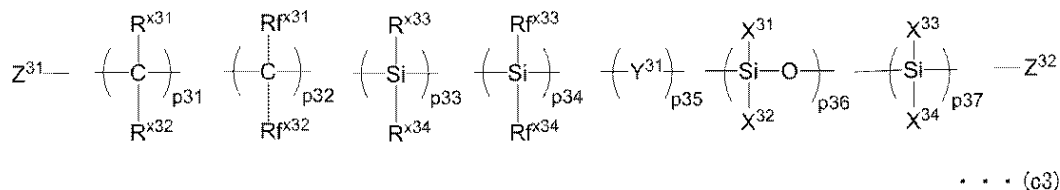
p_{20} は、それぞれ独立して 1 ~ 30 の整数であり、 p_{21} は、それぞれ独立して 0 ~ 30 の整数であり、 p_{20} 又は p_{21} を付して括弧でくくられた繰り返し単位の少なくとも 1 つは、アミン骨格 -NR¹⁰⁰- に置き換わっており、前記アミン骨格における R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、

30

p_{22} 及び p_{23} はそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、

p_{20} 個の -{C(R^{x20})(R^{x21})}-、 p_{21} 個の -{C(R^{fx20})(R^{fx21})}- は、 p_{20} 個又は p_{21} 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(X^{20}) $_{p22}$ (R^{x22}) $_{3-p22}$ 及び -Si(X^{21}) $_{p23}$ (R^{x23}) $_{3-p23}$ となる。

【化 5】



40

上記式 (c3) 中、

Z^{31} 、 Z^{32} は、それぞれ独立に、加水分解性基及びヒドロキシ基以外の、反応性官能基であり、

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 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^{x31} が複数存在する場合は複数の R^{x31} がそれぞれ異なっているいてもよく、 R^{x32} が複数存在する場合は複数の R^{x32} がそれぞれ異なっているいてもよく、 R^{x33} が複

50

数存在する場合は複数の R^{x33} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x34} が複数存在する場合は複数の R^{x34} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x31} 、 Rf^{x32} 、 Rf^{x33} 、 Rf^{x34} 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^{x31} が複数存在する場合は複数の Rf^{x31} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x32} が複数存在する場合は複数の Rf^{x32} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x33} が複数存在する場合は複数の Rf^{x33} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x34} が複数存在する場合は複数の Rf^{x34} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{31} は、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 又は $-O-$ であり、 Y^{31} が複数存在する場合は複数の Y^{31} がそれぞれ異なってもよく、

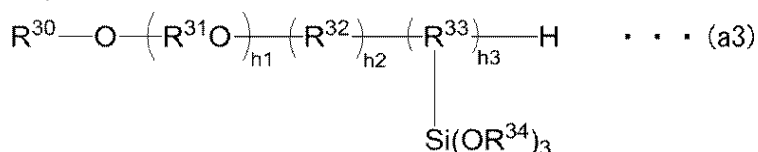
X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} は、それぞれ独立に、 $-OR^c$ (R^c は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又はアミノ C_{1-3} アルキルジ C_{1-3} アルコキシシリル基である) であり、 X^{31} が複数存在する場合は複数の X^{31} がそれぞれ異なってもよく、 X^{32} が複数存在する場合は複数の X^{32} がそれぞれ異なってもよく、 X^{33} が複数存在する場合は複数の X^{33} がそれぞれ異なってもよく、 X^{34} が複数存在する場合は複数の X^{34} がそれぞれ異なってもよく、

p_{31} は、0 ~ 20 の整数であり、 p_{32} 、 p_{33} 、 p_{34} は、それぞれ独立して、0 ~ 10 の整数であり、 p_{35} は、0 ~ 5 の整数であり、 p_{36} は、1 ~ 10 の整数であり、 p_{37} は 0 又は 1 であり、

Z^{31} 及び Z^{32} の少なくとも一方がアミノ基であるか、又は Y^{31} の少なくとも一つが $-NH-$ 又は $-N(CH_3)-$ であるという条件を満たし、かつ末端が Z^{31} - 及び Z^{32} - であり、 $-O-$ が $-O-$ と連結しない限り、 p_{31} 個の $- \{ C(R^{x31})(R^{x32}) \} -$ 、 p_{32} 個の $- \{ C(Rf^{x31})(Rf^{x32}) \} -$ 、 p_{33} 個の $- \{ Si(R^{x33})(R^{x34}) \} -$ 、 p_{34} 個の $- \{ Si(Rf^{x33})(Rf^{x34}) \} -$ 、 p_{35} 個の $-Y^{31}-$ 、 p_{36} 個の $- \{ Si(X^{31})(X^{32})-O \} -$ 、 p_{37} 個の $- \{ Si(X^{33})(X^{34}) \} -$ が任意の順で並んで結合して構成される。

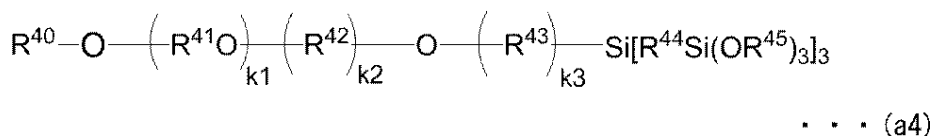
[7] 前記有機ケイ素化合物 (A) が下記式 (a 3) 又は (a 4) で表される化合物であり、かつ前記有機ケイ素化合物 (C) が下記式 (c 1 - 2) 又は (c 2 - 2) で表される化合物である [1] ~ [6] のいずれかに記載の積層体。

【化 6】



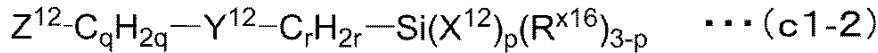
上記式 (a 3) 中、 R^{30} は炭素数が 2 ~ 6 のパーフルオロアルキル基であり、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立していずれも炭素数が 2 ~ 6 のパーフルオロアルキレン基であり、 R^{33} は炭素数が 2 ~ 6 の 3 価の飽和炭化水素基であり、 R^{34} は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基である。

【化 7】



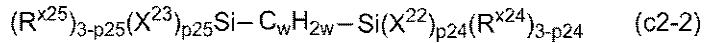
上記式 (a 4) 中、 R^{40} は炭素数が 2 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であり、 R^{41} は炭素数が 2 ~ 5 のパーフルオロアルキレン基であり、 R^{42} は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基の水素原子の一部がフッ素に置換されたフルオロアルキレン基であり、 R^{43} 、 R^{44} はそれぞれ独立に炭素数が 2 ~ 5 のアルキレン基であり、 R^{45} はメチル基又はエチル基である。 k_1 、 k_2 、 k_3 はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数である。

【化 8】



上記式 (c 1 - 2) 中、 X^{12} は、加水分解性基であり、 X^{12} が複数存在する場合は複数の X^{12} がそれぞれ異なっているいてもよく、 Y^{12} は、 $-NH-$ であり、 Z^{12} は、アミノ基、又はメルカプト基であり、 R^{x16} は、炭素数が1～20のアルキル基であり、 R^{x16} が複数存在する場合は複数の R^{x16} がそれぞれ異なっているいてもよく、 p 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。

【化 9】



10

上記式 (c 2 - 2) 中、 X^{22} 及び X^{23} は、それぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{22} 及び X^{23} が複数存在する場合は複数の X^{22} 及び X^{23} がそれぞれ異なっているいてもよく、 R^{x24} 及び R^{x25} 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^{x24} 及び R^{x25} が複数存在する場合は複数の R^{x24} 及び R^{x25} がそれぞれ異なっているいてもよく、 $-C_wH_{2w}-$ 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 $-NR^{100}-$ に置き換わっており、 R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、 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)、 $p24$ 及び $p25$ は、それぞれ独立して、1～3の整数である。)

[8] 前記撥水層側表面で測定した特性が、更に下記 (1') 及び (3) の要件の少なくとも1つを満足する [1] ～ [7] のいずれかに記載の積層体。 20

(1') 前記耐摩耗試験後の水の接触角が90°以上である。

(3) 水の初期滑落角が21°以下である。

[9] 前記撥水層側表面で測定した特性が、更に下記 (4) の要件を満足する [1] ～ [8] のいずれかに記載の積層体。

(4) 前記耐摩耗試験後の動摩擦係数が0.40以下である。

[10] 前記積層体の撥水層 (r) 側表面のXPS測定による表面のF量が5原子%以上であり、N量が0.15原子%以上である [1] ～ [9] のいずれかに記載の積層体。

[11] 前記中間層 (c) が積層される前の前記基材 (s) の算術平均高さ $Sa(s)$ の絶対値に対する前記撥水層 (r) が積層される前の前記中間層 (c) の算術平均高さ $Sa(c)$ の絶対値の比 ($Sa(c)$ の絶対値 / $Sa(s)$ の絶対値) が100%未満である [1] ～ [10] のいずれかに記載の積層体。 30

[12] 前記基材 (s) は、ガラス層又は樹脂層の上に反射防止層が形成されたものである [1] ～ [11] のいずれかに記載の積層体。

[13] [1] ～ [12] のいずれかに記載の積層体を含む眼鏡用レンズ。

[14] 反射防止層を有する基材 (s) と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層 (c)、及び撥水層 (r) をこの順に備える積層体の製造方法であって、

前記反射防止層を有する基材 (s) の反射防止層面に、上記式 (c 1) ～ (c 3) のいずれかで表される有機ケイ素化合物 (C) の混合組成物 (c c) を塗布する工程、

前記混合組成物 (c c) の塗布面に、上記式 (a 1) で表される有機ケイ素化合物 (A) の混合組成物 (c a) を塗布する工程、及び 40

前記混合組成物 (c c) と前記混合組成物 (c a) を硬化させ、前記混合組成物 (c c) の塗布層から前記中間層 (c) を形成し、前記混合組成物 (c a) の塗布層から前記撥水層 (r) を形成する工程とを含む積層体の製造方法。

[15] 反射防止層を有する基材 (s) と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層 (c)、及び撥水層 (r) をこの順に備える積層体の製造方法であって、

前記反射防止層を有する基材 (s) の反射防止層面に、上記式 (c 1) ～ (c 3) のいずれかで表される有機ケイ素化合物 (C) を蒸着して前記中間層 (c) を形成する工程、

前記中間層 (c) 上に、上記式 (a 1) で表される有機ケイ素化合物 (A) の混合組成物 (c a) を塗布して硬化させ、前記混合組成物 (c a) の塗布層から前記撥水層 (r) 50

を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

[1 6] 前記混合組成物 (c c) の塗布前又は前記有機ケイ素化合物 (C) の蒸着前に、前記基材 (s) の反射防止層に親水化処理を施し、該親水化処理面に前記混合組成物 (c c) を塗布する又は前記有機ケイ素化合物 (C) を蒸着する [1 4] 又は [1 5] に記載の積層体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

反射防止層を有する基材 (s) 、該基材の反射防止層側に設けられた中間層 (c) 、及び撥水層 (r) をこの順に備える本発明の積層体は、耐摩耗性に優れている。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本発明の積層体は、反射防止層を有する基材 (s) と、該基材の反射防止層側に設けられた中間層 (c) 、及び撥水層 (r) をこの順に備える積層体であって、

前記中間層 (c) は、アミノ基、及び / 又はアミン骨格を有する有機ケイ素化合物 (C) の混合組成物 (c c) の硬化層又は前記有機ケイ素化合物 (C) の蒸着層であり、

前記撥水層 (r) は、パーフルオロポリエーテル構造を有する 1 価の基が連結基を介して又は連結基を介さずにケイ素原子に結合すると共に、該ケイ素原子に連結基を介して又は連結基を介さずに加水分解性基が結合している有機ケイ素化合物 (A) の混合組成物 (c a) の硬化層であり、以下の (1) の要件を満足する。

(1) 前記積層体の撥水層 (r) 側表面に、 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ の面積当たり 200 g の荷重を掛けて $20,000$ 回擦る耐摩耗試験後の、水の滑落角が 50° 以下である。

【 0 0 1 0 】

前記要件を満足する本発明の積層体は、良好な耐摩耗性を実現できる。

【 0 0 1 1 】

前記要件 (1) において、水の滑落角は 40° 以下が好ましく、より好ましくは 30° 以下であり、更に好ましくは 20° 以下であり、一層好ましくは 10° 以下である。また前記滑落角は 1° 以上であってもよい。

【 0 0 1 2 】

前記耐摩耗試験は、前記積層体の撥水層 (r) 側表面に、 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ の面積当たり 200 g の荷重を掛けて $20,000$ 回擦る試験であり、擦る際にパルプ素材の紙で擦ることが好ましく、弾性体に取り付けられたパルプ素材の紙で擦ることがより好ましい。パルプ素材の紙としては、日本製紙クレシア社製のキムワイプ S - 200 を用いることが好ましい。例えば、キムワイプ S - 200 を用い、耐摩耗試験のストローク距離を 30 mm とし、擦る速度を $70 \sim 90$ 往復 / 分として、ストローク領域の略中央で滑落角を測定することが好ましい。荷重を負荷する際には、 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ の面積当たり 200 g の荷重を掛けることと同等の圧力がかかっていればよく、 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 未満の大きさの撥水層 (r) を備えた積層体も本発明の範囲に含まれる。

【 0 0 1 3 】

本発明の積層体は、下記要件 (2) を満足することも好ましい。

(2) 前記撥水層 (r) 側表面で測定した、(2 - i) 入射角 12° 及び反射角 12° における波長 530 nm の分光反射率を J I S Z 8 7 0 1 の 2 度視野 (C 光源) により算出した反射率から表面反射損失及び裏面反射損失を差し引いた反射率が 5.0% 以下、または (2 - ii) 光源 : ハロゲンランプにて 10 倍対物レンズ使用下で、D 6 5 光源、 10° 視野換算した、波長 530 nm における反射率が 5.0% 以下である。

【 0 0 1 4 】

前記要件 (2) において、前記反射率 (前記 (2 - i) 及び (2 - ii) で特定した反射率の両方を含む意味である) は 4.0% 以下が好ましく、より好ましくは 3.5% 以下であり、更に好ましくは 3.0% 以下であり、一層好ましくは 2.5% 以下である。前記反射率は、例えば 1.0% 以上であってもよい。

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

また、本発明の積層体は、前記撥水層側表面で測定した際に、下記の(1')、(3)及び(4)の要件の少なくともいずれかを更に満たすことが好ましく、(1')及び(3)を満たすことがより好ましく、(1')、(3)及び(4)を満たすことが更に好ましい。

【0016】

(1') 前記耐摩耗試験後の水の接触角が90°以上である。

前記耐摩耗試験後の水の接触角は、より好ましくは95°以上であり、更に好ましくは100°以上であり、一層好ましくは110°以上である。前記水の接触角は、例えば130°以下であってもよい。

【0017】

(3) 水の初期滑落角が21°以下である。

要件(3)における水の初期滑落角とは、上記した耐摩耗試験を行う前に測定した水の滑落角を意味する。水の初期滑落角は、より好ましくは20°以下であり、更に好ましくは15°以下であり、一層好ましくは10°以下である。水の前記初期滑落角は、0.5°以上であってもよい。

【0018】

(4) 前記耐摩耗試験後の動摩擦係数が0.40以下である。

前記耐摩耗試験後の動摩擦係数は、より好ましくは0.35以下であり、更に好ましくは0.30以下であり、一層好ましくは0.25以下である。前記動摩擦係数は、0.10以上であってもよい。

【0019】

また、初期(すなわち、耐摩耗試験前)の動摩擦係数は、0.35以下が好ましく、より好ましくは0.30以下であり、更に好ましくは0.25以下であり、0.10以上であってもよい。

【0020】

また、前記積層体の撥水層(r)側表面のXPS測定による表面のF量が5原子%以上であり、N量が0.15原子%以上であることが好ましい。このような要件を満たすことで、前記撥水層(r)側表面の初期の撥水性、初期の水滑落性、及び耐摩耗性(耐摩耗試験後の撥水性、水滑落性、動摩擦係数の低減)の少なくともいずれかを良好にできる。F量は10原子%以上がより好ましく、更に好ましくは25原子%以上であり、一層好ましくは40原子%以上であり、また70原子%以下であってもよい。N量は0.5原子%以上がより好ましく、更に好ましくは1.0原子%以上であり、一層好ましくは2.0原子%以上であり、また10原子%以下であってもよい。

【0021】

以下、本発明の積層体を構成する反射防止層を有する基材(s)、中間層(c)、撥水層(r)について順に説明する。

【0022】

1. 基材(s)

前記基材(s)の反射防止層(ar)以外の部分の材質は、特に限定されず、有機系材料、無機系材料のいずれでもよく、少なくとも片面に反射防止層(ar)を備えていればよい。有機系材料としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル-スチレン共重合樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ビニル系樹脂(ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ビニルベンジルクロライド系樹脂、ポリビニルアルコール等)などの熱可塑性樹脂;フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。無機系材料としては、鉄、シリコン、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属、又はこれら金属を含む合金、セラミックス、ガラスなどが挙げられる。

【0023】

本発明の積層体は、例えば眼鏡レンズに好適に用いることができ、この場合には基材(s)はガラス層(sg)又は樹脂層(sp)の上に、反射防止層(ar)が形成されたものとするのが好ましい。反射防止層(ar)は、少なくとも前記中間層(c)側に形成

10

20

30

40

50

されていることが好ましい。前記樹脂層（s p）としては、アリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂、チオウレタン樹脂、エピスルフィド樹脂などを用いることができる。ガラス層（s g）又は樹脂層（s p）と、反射防止層（a r）の間には、プライマー層及び／又はハードコート層が形成されていてもよい。

前記プライマー層とは、プライマー層を介して積層される２つの層の密着性を向上させる層であり、公知の材料を用いることができる。

前記ハードコート層は、ガラス層（s p）又は樹脂層（s g）に耐傷性を付与する層であり、J I S K 5 6 0 0において定められた試験法による鉛筆硬度でH以上の硬度を示すものである。ハードコート層としては、公知のハードコート層を用いることができ、例えば有機系ハードコート層、無機系ハードコート層、及び有機-無機ハイブリッドハードコート層を挙げることができる。

10

反射防止層（a r）は、入射した光の反射を防止する機能を有する層であり、530nmの可視光領域において、反射率が5.0%以下程度に低減された反射特性を示す層である。反射防止層（a r）の反射率も、上記した前記撥水層（r）側表面で測定される反射率と同様の前記（2-i）または（2-ii）の方法で測定できる。反射防止層（a r）の構造は特に限定されず、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。多層構造の場合、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層した構造が好ましい。高屈折率層を構成する材料としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、タンタル又はランタンの酸化物などが挙げられ、低屈折率層を構成する材料としてはシリカなどが挙げられる。多層構造の反射防止層（a r）としては、SiO₂とZrO₂が交互に積層され、ガラス層（s g）又は樹脂層（s p）と反対側の最外層がSiO₂である構造が好ましい。反射防止層（a r）は、例えば蒸着法によって形成することができる。

20

【0024】

前記基材s）の厚さは、例えば0.9～1.0mmである。なお、前記基材（s）の厚さが均一でない場合は、前記基材（s）の重心での厚みが前記範囲となればよい。

【0025】

2. 中間層（c）

前記中間層（c）は、ケイ素原子を有すると共にアミノ基又はアミン骨格（-NR¹⁰⁰-）であり、R¹⁰⁰は水素原子又はアルキル基）を有する有機ケイ素化合物（C）の混合組成物（cc）の硬化層又は前記有機ケイ素化合物（C）の蒸着層であり、前記中間層（c）はアミノ基又はアミン骨格を有する。好ましい態様においては、前記有機ケイ素化合物（C）のケイ素原子には加水分解性基又はヒドロキシ基が結合しており、前記有機ケイ素化合物（C）が有するSi-OH基又はケイ素原子に結合した加水分解性基の加水分解で生じた前記有機ケイ素化合物（C）の-SiOH基同士が脱水縮合するため、前記中間層（c）は、前記有機ケイ素化合物（C）由来の縮合構造を有することが好ましい。前記中間層（c）は撥水層（r）のプライマー層として機能することができる。前記有機ケイ素化合物（C）のケイ素原子に結合する加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アセトキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。前記有機ケイ素化合物（C）のケイ素原子には、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシ基が結合していることが好ましい。

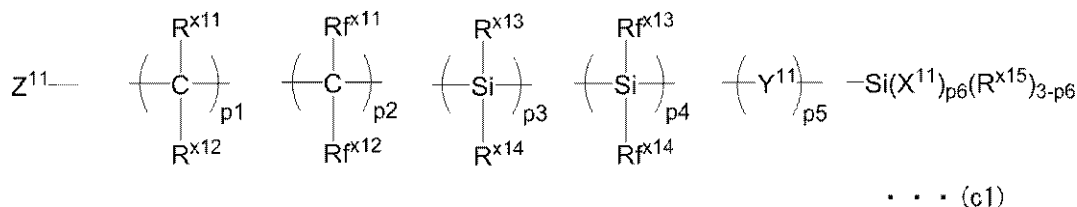
30

40

【0026】

2-1. 式（c1）で表される有機ケイ素化合物（C）（以下、有機ケイ素化合物（C1））

【化10】



50

【 0 0 2 7 】

上記式 (c 1) 中、

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、 R^{x14} 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^{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もよく、 R^{x12} が複数存在する場合は複数の R^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x13} が複数存在する場合は複数の R^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 R^{x14} が複数存在する場合は複数の R^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、 Rf^{x14} 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^{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もよく、 Rf^{x12} が複数存在する場合は複数の Rf^{x12} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x13} が複数存在する場合は複数の Rf^{x13} がそれぞれ異なってもよく、 Rf^{x14} が複数存在する場合は複数の Rf^{x14} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x15} は、炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^{x15} が複数存在する場合は複数の R^{x15} がそれぞれ異なってもよく、

X^{11} は、加水分解性基であり、 X^{11} が複数存在する場合は複数の X^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Y^{11} は、-NH-、又は-S-であり、 Y^{11} が複数存在する場合は複数の Y^{11} がそれぞれ異なってもよく、

Z^{11} は、ビニル基、-メチルビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、アミノ基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、エポキシ基、ウレイド基、又はメルカプト基であり、

p 1 は、1 ~ 20 の整数であり、p 2、p 3、p 4 は、それぞれ独立して、0 ~ 10 の整数であり、p 5 は、1 ~ 10 の整数であり、

p 6 は、1 ~ 3 の整数であり、

Z^{11} がアミノ基でない場合は Y^{11} の少なくとも1つが-NH-であり、 Y^{11} が全て-S-である場合は Z^{11} がアミノ基であり、

Z^{11} -、-Si(X^{11})_{p6}(R^{x15})_{3-p6}、p 1 個の - { C (R^{x11}) (R^{x12}) } -、p 2 個の - { C (Rf^{x11}) (Rf^{x12}) } -、p 3 個の - { Si (R^{x13}) (R^{x14}) } -、p 4 個の - { Si (Rf^{x13}) (Rf^{x14}) } -、p 5 個の - Y^{11} - は、 Z^{11} - 及び - Si (X^{11})_{p6}(R^{x15})_{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。

【 0 0 2 8 】

R^{x11} 、 R^{x12} 、 R^{x13} 、及び R^{x14} は、水素原子であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

Rf^{x11} 、 Rf^{x12} 、 Rf^{x13} 、及び Rf^{x14} 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 ~ 10 のアルキル基又はフッ素原子であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

R^{x15} は、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

X^{11} は、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、又はイソシアネート基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基であることが更に好ましい。

【 0 0 3 2 】

Y^{11} は、-NH-であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

Z^{11} は、メタクリロイル基、アクリロイル基、メルカプト基又はアミノ基であることが好ましく、メルカプト基又はアミノ基がより好ましく、アミノ基が更に好ましい。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

p 1 は 1 ~ 1 5 が好ましく、より好ましくは 2 ~ 1 0 である。p 2、p 3 及び p 4 は、それぞれ独立して、0 ~ 5 が好ましく、より好ましくは全て 0 ~ 2 である。p 5 は、1 ~ 5 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 3 である。p 6 は、2 ~ 3 が好ましく、より好ましくは 3 である。

【0035】

前記有機ケイ素化合物 (C) としては、上記式 (c 1) において、 R^{x11} 及び R^{x12} がいずれも水素原子であり、 Y^{11} が -NH- であり、 X^{11} がアルコキシ基 (特にメトキシ基又はエトキシ基) であり、 Z^{11} がアミノ基又はメルカプト基であり、p 1 が 1 ~ 1 0 であり、p 2、p 3 及び p 4 がいずれも 0 であり、p 5 が 1 ~ 5 (特に 1 ~ 3) であり、p 6 が 3 である化合物を用いることが好ましい。

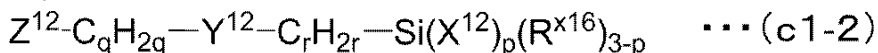
10

【0036】

有機ケイ素化合物 (C 1) は、下記式 (c 1 - 2) で表されることが好ましい。

【0037】

【化 1 1】



【0038】

上記式 (c 1 - 2) 中、

X^{12} は、加水分解性基であり、 X^{12} が複数存在する場合は複数の X^{12} がそれぞれ異なっているとしてもよく、

20

Y^{12} は、-NH- であり、

Z^{12} は、アミノ基、又はメルカプト基であり、

R^{x16} は、炭素数が 1 ~ 2 0 のアルキル基であり、 R^{x16} が複数存在する場合は複数の R^{x16} がそれぞれ異なっているとしてもよく、

p 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。

【0039】

X^{12} は、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、又はイソシアネート基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましい。

【0040】

Z^{12} は、アミノ基であることが好ましい。

30

【0041】

R^{x16} は、炭素数が 1 ~ 1 0 のアルキル基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基であることがより好ましい。

【0042】

p は、2 ~ 3 の整数であることが好ましく、3 であることがより好ましい。

【0043】

q は 2 ~ 3 の整数であることが好ましく、r は 2 ~ 4 の整数であることが好ましい。

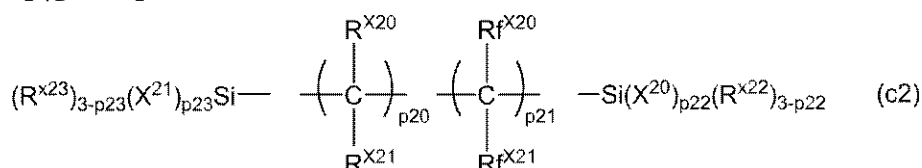
【0044】

2 - 2 . 式 (c 2) で表される有機ケイ素化合物 (C) (以下、有機ケイ素化合物 (C 2))

40

【0045】

【化 1 2】



上記式 (c 2) 中、

R^{x20} 及び R^{x21} 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^{x20} が複数存在する場合は複数の R^{x20} がそれぞれ異なっているとしてもよく、 R^{x21} が複

50

数存在する場合は複数の R^{x21} がそれぞれ異なっていてもよく、

$R^{f x20}$ 及び $R^{f x21}$ 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、 $R^{f x20}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x20}$ がそれぞれ異なっていてもよく、 $R^{f x21}$ が複数存在する場合は複数の $R^{f x21}$ がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{x22} 及び R^{x23} 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^{x22} 及び R^{x23} が複数存在する場合は複数の R^{x22} 及び R^{x23} がそれぞれ異なっていてもよく、

X^{20} 及び X^{21} はそれぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{20} 及び X^{21} が複数存在する場合は複数の X^{20} 及び X^{21} がそれぞれ異なっていてもよく、

$p20$ は、それぞれ独立して 1 ~ 30 の整数であり、 $p21$ は、それぞれ独立して 0 ~ 30 の整数であり、 $p20$ 又は $p21$ 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 - NR^{100} - に置き換わっており、前記アミン骨格における R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、

$p22$ 及び $p23$ はそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、

$p20$ 個の - $\{C(R^{x20})(R^{x21})\}$ -、 $p21$ 個の - $\{C(R^{f x20})(R^{f x21})\}$ - は、 $p20$ 又は $p21$ 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 - $Si(X^{20})_{p22}(R^{x22})_{3-p22}$ 及び - $Si(X^{21})_{p23}(R^{x23})_{3-p23}$ となる。

【0046】

R^{x20} 及び R^{x21} は、水素原子であることが好ましい。

【0047】

$R^{f x20}$ 及び $R^{f x21}$ 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 ~ 10 のアルキル基又はフッ素原子であることが好ましい。

【0048】

R^{x22} 及び R^{x23} は、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましい。

【0049】

X^{20} 及び X^{21} は、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、又はイソシアネート基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基であることが更に好ましい。

【0050】

アミン骨格 - NR^{100} - は、上記の通り分子内に少なくとも 1 つ存在すればよく、 $p20$ 又は $p21$ を付して括弧でくくられた繰り返し単位のいずれかが前記アミン骨格に置き換わっていればよいが、 $p20$ を付して括弧でくくられた繰り返し単位の一部であることが好ましい。前記アミン骨格は、複数存在してもよく、その場合のアミン骨格の数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましく、2 ~ 5 であることがさらに好ましい。また、この場合、隣り合うアミン骨格の間にアルキレン基を有することが好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましい。隣り合うアミン骨格の間のアルキレン基の炭素数は、 $p20$ 又は $p21$ の総数に含まれる。

【0051】

アミン骨格 - NR^{100} - において、 R^{100} がアルキル基である場合、炭素数は 5 以下であることが好ましく、3 以下であることがより好ましい。アミン骨格 - NR^{100} - は、- NH - (R^{100} が水素原子) であることが好ましい。

【0052】

$p20$ は、アミン骨格に置き変わった繰り返し単位の数を除いて、1 ~ 15 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 である。

【0053】

$p21$ は、アミン骨格に置き変わった繰り返し単位の数を除いて、0 ~ 5 が好ましく、より好ましくは全て 0 ~ 2 である。

【0054】

p_{22} 及び p_{23} は、2 ~ 3 が好ましく、より好ましくは 3 である。

【0055】

有機ケイ素化合物 (C2) としては、上記式 (c2) において、 R^{x20} 及び R^{x21} がいずれも水素原子であり、 X^{20} 及び X^{21} がアルコキシ基 (特にメトキシ基又はエトキシ基) であり、 p_{20} を付して括弧でくくられた繰り返し単位が、少なくとも 1 つアミン骨格 - NR^{100} - に置き換わっており、 R^{100} が水素原子であり、 p_{20} が 1 ~ 10 であり (ただし、アミン骨格に置き変わった繰り返し単位の数を除く)、 p_{21} が 0 であり、 p_{22} 及び p_{23} が 3 である化合物を用いることが好ましい。

【0056】

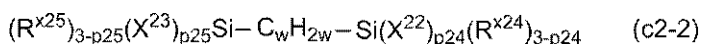
なお、後記する実施例で化合物 (C) として用いる、特開 2012 - 197330 号公報に記載の N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランとクロロプロピルトリメトキシシランの反応物 (商品名; X - 12 - 5263 HP、信越化学工業 (株) 製) を上記式 (c2) で表すと、 R^{x20} 及び R^{x21} がいずれも水素原子、 p_{20} が 8、 p_{21} が 0、アミン骨格が 2 つ (いずれも R^{100} が水素原子)、両末端が同一で、 p_{22} 及び p_{23} が 3 で X^{20} 及び X^{21} がメトキシ基である。

【0057】

有機ケイ素化合物 (C2) は、下記式 (c2 - 2) で表される化合物であることが好ましい。

【0058】

【化13】



【0059】

上記式 (c2 - 2) 中、

X^{22} 及び X^{23} は、それぞれ独立して、加水分解性基であり、 X^{22} 及び X^{23} が複数存在する場合は複数の X^{22} 及び X^{23} がそれぞれ異なってもよく、

R^{x24} 及び R^{x25} 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^{x24} 及び R^{x25} が複数存在する場合は複数の R^{x24} 及び R^{x25} がそれぞれ異なってもよく、

- 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 - NR^{100} - に置き換わっており、 R^{100} は水素原子又はアルキル基であり、

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

p_{24} 及び p_{25} は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数である。

【0060】

X^{22} 及び X^{23} は、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、又はイソシアネート基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基 (特にメトキシ基又はエトキシ基) であることが更に好ましい。

【0061】

アミン骨格 - NR^{100} - は、複数存在してもよく、その場合のアミン骨格の数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましく、2 ~ 5 であることがさらに好ましい。また、この場合、隣り合うアミン骨格の間にアルキレン基を有することが好ましい。前記アルキレン基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましい。隣り合うアミン骨格の間のアルキレン基の炭素数は、 w の総数に含まれる。

【0062】

アミン骨格 - NR^{100} - において、 R^{100} がアルキル基である場合、炭素数は 5 以下であることが好ましく、3 以下であることがより好ましい。アミン骨格 - NR^{100} - は、- NH - (R^{100} が水素原子) であることが好ましい。

【0063】

R^{x24} 及び R^{x25} は、炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数が 1

10

20

30

40

50

～ 5 のアルキル基であることがより好ましい。

【 0 0 6 4 】

p 2 4 及び p 2 5 は、 2 ～ 3 の整数であることが好ましく、 3 であることがより好ましい。

【 0 0 6 5 】

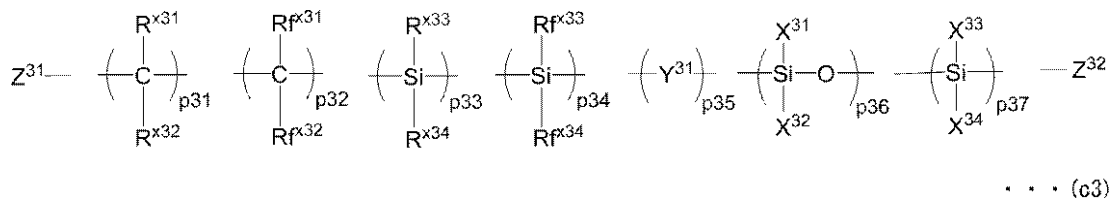
w は、 1 以上であることが好ましく、 2 以上であることがより好ましく、また 2 0 以下であることが好ましく、 1 0 以下であることがより好ましい。

【 0 0 6 6 】

2 - 3 . 式 (c 3) で表される有機ケイ素化合物 (C) (以下、有機ケイ素化合物 (C 3))

【 0 0 6 7 】

【 化 1 4 】



上記式 (c 3) 中、

Z³¹、Z³²は、それぞれ独立に、加水分解性基及びヒドロキシ基以外の、反応性官能基である。反応性官能基としては、ビニル基、-メチルビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、アミノ基、エポキシ基、ウレイド基、又はメルカプト基が挙げられる。Z³¹、Z³²としては、アミノ基、メルカプト基、又はメタクリロイル基が好ましく、特にアミノ基が好ましい。

【 0 0 6 8 】

R^{x31}、R^{x32}、R^{x33}、R^{x34}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^{x31}が複数存在する場合は複数の R^{x31}がそれぞれ異なってもよく、R^{x32}が複数存在する場合は複数の R^{x32}がそれぞれ異なってもよく、R^{x33}が複数存在する場合は複数の R^{x33}がそれぞれ異なってもよく、R^{x34}が複数存在する場合は複数の R^{x34}がそれぞれ異なってもよい。R^{x31}、R^{x32}、R^{x33}、R^{x34}は、水素原子又は炭素数が 1 ～ 2 のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

Rf^{x31}、Rf^{x32}、Rf^{x33}、Rf^{x34}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 ～ 2 0 のアルキル基又はフッ素原子であり、Rf^{x31}が複数存在する場合は複数の Rf^{x31}がそれぞれ異なってもよく、Rf^{x32}が複数存在する場合は複数の Rf^{x32}がそれぞれ異なってもよく、Rf^{x33}が複数存在する場合は複数の Rf^{x33}がそれぞれ異なってもよく、Rf^{x34}が複数存在する場合は複数の Rf^{x34}がそれぞれ異なってもよい。Rf^{x31}、Rf^{x32}、Rf^{x33}、Rf^{x34}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 ～ 1 0 のアルキル基又はフッ素原子であることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

Y³¹は、-NH-、-N(CH₃)-又は-O-であり、Y³¹が複数存在する場合は複数の Y³¹がそれぞれ異なってもよい。Y³¹は-NH-であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

X³¹、X³²、X³³、X³⁴は、それぞれ独立に、-OR^c(R^cは、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、又はアミノ C₁₋₃アルキルジ C₁₋₃アルコキシシリル基である)であり、X³¹が複数存在する場合は複数の X³¹がそれぞれ異なってもよく、X³²が複数存在する場合は複数の X³²がそれぞれ異なってもよく、X³³が複数存在する場合は複数の X³³がそれぞれ異なってもよく、X³⁴が複数存在する場合は複数の X³⁴がそれぞれ異

10

20

30

40

50

なっている。X³¹、X³²、X³³、X³⁴は、R^cが水素原子、又は炭素数1～2のアルキル基である-O R^cであることが好ましく、R^cは水素原子がより好ましい。

【0072】

p₃₁は、0～20の整数であり、p₃₂、p₃₃、p₃₄は、それぞれ独立して、0～10の整数であり、p₃₅は、0～5の整数であり、p₃₆は、1～10の整数であり、p₃₇は0又は1である。p₃₁は1～15が好ましく、より好ましくは3～13であり、さらに好ましくは5～10である。p₃₂、p₃₃及びp₃₄は、それぞれ独立して、0～5が好ましく、より好ましくは全て0～2である。p₃₅は、1～5が好ましく、より好ましくは1～3である。p₃₆は、1～5が好ましく、より好ましくは1～3である。p₃₇は1が好ましい。

10

【0073】

有機ケイ素化合物(C₃)は、Z³¹及びZ³²の少なくとも一方がアミノ基であるか、又はY³¹の少なくとも一つが-NH-又は-N(CH₃)-であるという条件を満たし、かつ末端がZ³¹-及びZ³²-であり、-O-が-O-と連結しない限り、p₃₁個の-{C(R^{x31})(R^{x32})}-、p₃₂個の-{C(R^{f31})(R^{f32})}-、p₃₃個の-{Si(R^{x33})(R^{x34})}-、p₃₄個の-{Si(R^{f33})(R^{f34})}-、p₃₅個の-Y³¹-、p₃₆個の-{Si(X³¹)(X³²)-O}-、p₃₇個の-{Si(X³³)(X³⁴)}-が任意の順で並んで結合して構成される。p₃₁個の-{C(R^{x31})(R^{x32})}-は、-{C(R^{x31})(R^{x32})}-が連続して結合している必要はなく、途中に他の単位を介して結合していてもよく、合計でp₃₁個であればよい。p₃₂～p₃₇で括られる単位についても同様である。

20

【0074】

有機ケイ素化合物(C₃)としては、Z³¹及びZ³²がアミノ基であり、R^{x31}及びR^{x32}が水素原子であり、p₃₁が3～13(好ましくは5～10)であり、R^{x33}及びR^{x34}がいずれも水素原子であり、R^{f31}～R^{f34}がいずれも1個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数1～10のアルキル基又はフッ素原子であり、p₃₂～p₃₄がいずれも0～5であり、Y³¹が-NH-であり、p₃₅が0～5(好ましくは0～3)であり、X³¹～X³⁴がいずれも-OHであり、p₃₆が1～5(好ましくは1～3)であり、p₃₇が1である化合物が好ましい。

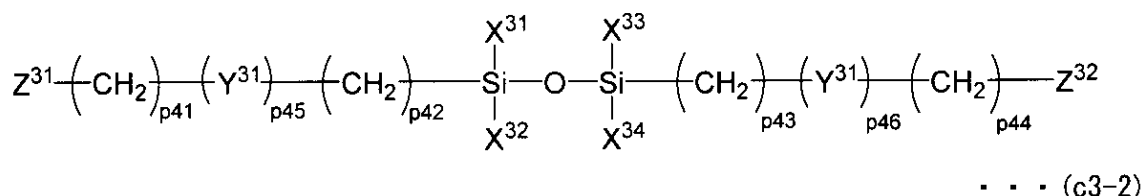
【0075】

30

有機ケイ素化合物(C₃)は、下記式(c₃-2)で表されることが好ましい。

【0076】

【化15】



40

【0077】

前記式(c₃-2)中、Z³¹、Z³²、X³¹、X³²、X³³、X³⁴、Y³¹は、式(c₃)中のこれらと同義であり、p₄₁～p₄₄は、それぞれ独立に1～6の整数であり、p₄₅、p₄₆はそれぞれ独立に0又は1である。

【0078】

式(c₃-2)において、Z³¹及びZ³²は、アミノ基、メルカプト基、又はメタクリロイル基が好ましく、特にアミノ基が好ましい。X³¹、X³²、X³³、X³⁴は、R^cが水素原子、又は炭素数1～2のアルキル基である-O R^cであることが好ましく、R^cが水素原子であることがより好ましい。Y³¹は-NH-であることが好ましい。p₄₁～p₄₄は、2以上が好ましく、また5以下が好ましく、4以下がより好ましい。p₄₅、p₄₆は

50

いずれも 0 であることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

前記混合組成物 (c c) は、有機ケイ素化合物 (C) が混合された組成物である。混合組成物 (c c) が、有機ケイ素化合物 (C) を混合することにより得られ、有機ケイ素化合物 (C) 以外の成分が混合されている場合は、有機ケイ素化合物 (C) と、他の成分を混合することにより得られる。前記混合組成物 (c c) は、混合後、例えば保管中に反応が進んだものも含む。

【 0 0 8 0 】

混合組成物 (c c) の保管中に反応が進んだ例として、混合組成物 (c c) が、有機ケイ素化合物 (C) の縮合物を含むことが挙げられ、より具体的には混合組成物 (c c) が、有機ケイ素化合物 (C 3) が上記 $X^{31} \sim X^{34}$ の少なくともいずれかで縮合して結合した有機ケイ素化合物 (C 3 ') を含むことが挙げられる。

10

【 0 0 8 1 】

前記有機ケイ素化合物 (C 3 ') は、下記式 (c 3 1 - 1) で表される構造 (c 3 1 - 1) を 2 以上有し、前記構造 (c 3 1 - 1) 同士が、下記 * 3 又は * 4 で鎖状又は環状に結合した化合物であって、下記 * 3 又は * 4 での結合は、2 以上の前記有機ケイ素化合物 (C 3) の前記 X^{31} 又は X^{32} の縮合によるものであり、

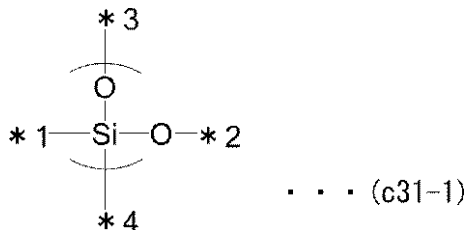
下記式 (c 3 1 - 1) の * 1 及び * 2 には、それぞれ、下記式 (c 3 1 - 2) の p 3 1、p 3 2、p 3 3、p 3 4、p 3 5、(p 3 6) - 1、p 3 7 で括られた単位の少なくとも 1 種が任意の順で結合し末端が Z - である基が結合しており、複数の前記構造 (c 3 1 - 1) ごとに、* 1 及び * 2 に結合する基は異なってもよく、

20

複数の前記構造 (c 3 1 - 1) が鎖状に結合しているときの末端となる * 3 は水素原子であり、* 4 はヒドロキシ基である。

【 0 0 8 2 】

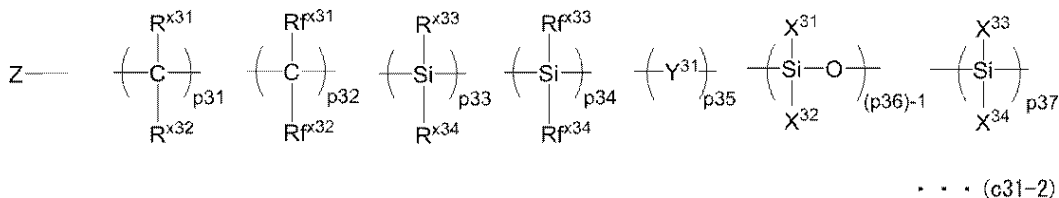
【 化 1 6 】



30

【 0 0 8 3 】

【 化 1 7 】



40

【 0 0 8 4 】

前記式 (c 3 1 - 2) 中、

Z は、加水分解性基及びヒドロキシ基以外の、反応性官能基であり、

R^{x31} 、 R^{x32} 、 R^{x33} 、 R^{x34} 、 R^{fx31} 、 R^{fx32} 、 R^{fx33} 、 R^{fx34} 、 Y^{31} 、 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、p 3 1 ~ p 3 7 は、前記式 (c 3) 中のこれら符号と同義である。

【 0 0 8 5 】

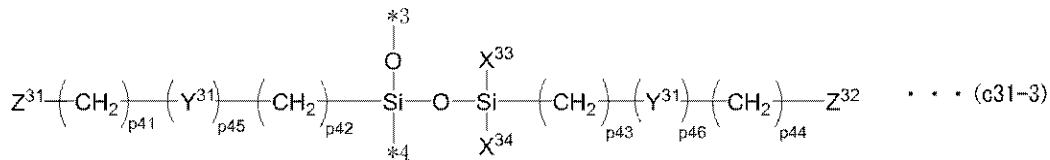
有機ケイ素化合物 (C 3) が前記式 (c 3 - 2) で表される化合物である場合、有機ケイ素化合物 (C 3 ') としては、例えば下記式 (c 3 1 - 3) で表される構造が下記 * 3 又は * 4 で鎖状又は環状に結合した化合物が挙げられる。下記式 (c 3 1 - 3) で表される構造が鎖状に結合する場合には、末端となる * 3 は水素原子であり、末端となる * 4 はヒ

50

ドロキシ基である。

【 0 0 8 6 】

【 化 1 8 】



【 0 0 8 7 】

前記式 (c 3 1 - 3) 中の符号は、全て前記式 (c 3 - 2) の符号と同義である。

10

【 0 0 8 8 】

有機ケイ素化合物 (C 3 ') は、前記式 (c 3 1 - 3) で表される構造が 2 ~ 1 0 (好ましくは 3 ~ 8) 結合した化合物であることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

前記有機ケイ素化合物 (C) としては 1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。前記有機ケイ素化合物 (C) として、少なくとも前記有機ケイ素化合物 (C 1) 及び / 又は前記有機ケイ素化合物 (C 2) を用いることが好ましく、少なくとも有機ケイ素化合物 (C 2) を用いることがより好ましい。

【 0 0 9 0 】

前記混合組成物 (c c) は、溶剤 (E) が混合されていることが好ましい。溶剤 (E) は特に限定されず、例えば水、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤などを用いることができ、特に水、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、炭化水素系溶剤が好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール (イソプロピルアルコール)、1 - ブタノールなどが挙げられる。

ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサンなどが挙げられる。

30

炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

前記組成物 (c c) の全体を 1 0 0 質量 % としたときの、有機ケイ素化合物 (C) の合計量は、0 . 0 0 5 質量 % 以上が好ましく、より好ましくは 0 . 0 1 質量 % 以上であり、更に好ましくは 0 . 0 2 質量 % 以上であり、また 5 質量 % 以下が好ましく、より好ましくは 3 質量 % 以下であり、更に好ましくは 2 質量 % 以下である。上記の有機ケイ素化合物 (C) の量は、組成物の調製時に調整できる。前記有機ケイ素化合物 (C) の量は、組成物の分析結果から算出してもよい。なお、本明細書において、各成分の量、質量比又はモル比の範囲を記載している場合、上記と同様に、該範囲は、組成物の調製時に調整できる。

40

【 0 0 9 3 】

前記中間層 (c) の厚みは、例えば 1 ~ 1 0 0 0 n m 程度である。

【 0 0 9 4 】

3 . 撥水層 (r)

撥水層 (r) は、有機ケイ素化合物 (A) の混合組成物 (c a) の硬化層であり、前記混合組成物 (c a) が前記有機ケイ素化合物 (A) と有機ケイ素化合物 (B) の混合組成物であることがより好ましい。

50

【 0 0 9 5 】

3 - 1 . 有機ケイ素化合物 (A)

前記有機ケイ素化合物 (A) は、パーフルオロポリエーテル構造を有する 1 価の基が連結基を介して又は連結基を介さずにケイ素原子に結合すると共に、該ケイ素原子に連結基を介して又は連結基を介さずに加水分解性基が結合している化合物である。前記撥水層 (r) は前記組成物 (c a) を塗布して硬化させることにより得られ、前記有機ケイ素化合物 (A) 由来の構造を有している。上述の通り、上記有機ケイ素化合物 (A) はケイ素原子に結合した (連結基を介して結合していてもよい) 加水分解性基を有しており、加水分解で生じた有機ケイ素化合物 (A) の - S i O H 基 (S i と O H が連結基を介して結合していてもよい) 同士が脱水縮合するため、撥水層 (r) は、通常有機ケイ素化合物 (A) 由来の縮合構造を有する。前記加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アセトキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。

10

【 0 0 9 6 】

前記パーフルオロポリエーテル構造は、パーフルオロオキシアルキレン基ともいうことができる。パーフルオロポリエーテル構造は、撥水性又は撥油性などの撥液性を有する。パーフ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、更により好ましくは 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。前記有機ケイ素化合物 (A) のパーフルオロポリエーテル構造を有する 1 価の基は、更に自由末端にパーフルオロアルキル基を有することが好ましい。

20

【 0 0 9 7 】

前記撥水層 (r) は、パーフルオロポリエーテル構造とポリシロキサン骨格を有する層として示すこともでき、好ましくは、パーフルオロアルキル基を更に有する。前記撥水層 (r) は、ポリシロキサン骨格の一部のケイ素原子に、自由末端がパーフルオロアルキル基であり、パーフルオロポリエーテル構造を有する 1 価の基が結合した構造を有していることが好ましい。パーフルオロアルキル基は自由末端側に存在することで、撥水性が向上する。

【 0 0 9 8 】

パーフルオロアルキル基の炭素数 (特に最も長い直鎖部分の炭素数) は、例えば 3 以上であることが好ましく、5 以上がより好ましく、更に好ましくは 7 以上である。なお前記炭素数の上限は特に限定されず、例えば 20 程度であっても優れた撥水特性を示す。

30

【 0 0 9 9 】

前記パーフルオロアルキル基は、炭化水素基及び / 又は炭化水素基の少なくとも一部の水素原子がフッ素原子に置換した基と結合してフルオロアルキル基などの含フッ素基を形成していてもよく、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m - (\text{CH}_2)_n -$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m - \text{C}_6\text{H}_4 -$ (m はいずれも 1 ~ 10 であり、好ましくは 3 ~ 7 であり、n はいずれも 1 ~ 5 であり、好ましくは 2 ~ 4 である) があげられ、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m - (\text{CH}_2)_n -$ (m はいずれも 1 ~ 10 であり、好ましくは 3 ~ 7 であり、n はいずれも 1 ~ 5 であり、好ましくは 2 ~ 4 である) が好ましい。前記パーフルオロアルキル基は、直接パーフルオロポリエーテル構造に結合していることがより好ましい。

40

【 0 1 0 0 】

前記有機ケイ素化合物 (A) では、パーフルオロポリエーテル構造を有する 1 価の基とケイ素原子は、適当な連結基を介して結合していてもよく、当該連結基なしで上記パーフルオロポリエーテルを有する 1 価の基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) アルキレングリコール基、又はこれらの水素原子の一部が F 又は置換基に置換された基、及びこれらが適当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 以下である。

【 0 1 0 1 】

前記加水分解性基は、加水分解・脱水縮合反応を通じて、有機ケイ素化合物 (A) 同士

50

を、又は有機ケイ素化合物（Ａ）と基材表面の活性水素（水酸基など）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）、ヒドロキシ基、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。

【０１０２】

前記加水分解性基は連結基を介してケイ素原子に結合していてもよいし、連結基を介さずに直接ケイ素原子に結合していてもよい。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又は３であってもよいが、２又は３であるのが好ましく、３であるのが特に好ましい。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のが好ましい。ケイ素原子に結合する含フッ素基と加水分解性基との合計数は、通常４であるが、２又は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、加水分解性基以外の１価の基が結合していてもよく、例えば、アルキル基（特に炭素数が１～４のアルキル基）、Ｈ、ＮＣＯなどが結合できる。

10

【０１０３】

前記有機ケイ素化合物（Ａ）のパーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基は、直鎖状であっても良いし、側鎖を有していてもよく、直鎖状であることが好ましい。

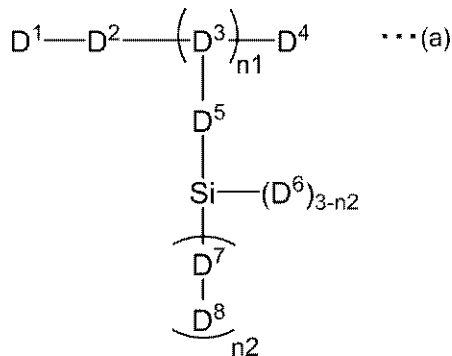
【０１０４】

前記有機ケイ素化合物（Ａ）は、例えば下記式（ａ）で表すことができる。

20

【０１０５】

【化１９】



30

【０１０６】

上記式（ａ）中、 D^1 はパーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基であり、 D^1 における D^2 と結合する側の末端は $\text{---CF}_2\text{---O---*}$ 、 $\text{---CFD}^9\text{---*}$ であり（*は D^2 側の結合手）、 D^2 は単結合又はフッ素原子に置換されていない２価の炭化水素基であり、 D^3 はフッ素原子に置換されていない３価の炭化水素基であり、該炭化水素基のメチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよく、 D^4 は水素原子又はフッ素原子であり、 D^5 は単結合又は２価の炭化水素基であり、 D^6 は加水分解性基以外の１価の基であり、 D^7 は２価の基又は単結合であり、 D^8 は加水分解性基であり、 D^9 は水素原子、フッ素原子、又は炭化水素基であり、 $n1$ は１～３０であり、 $n2$ は１～３である。 D^8 の加水分解性基としては上述のものが挙げられる。

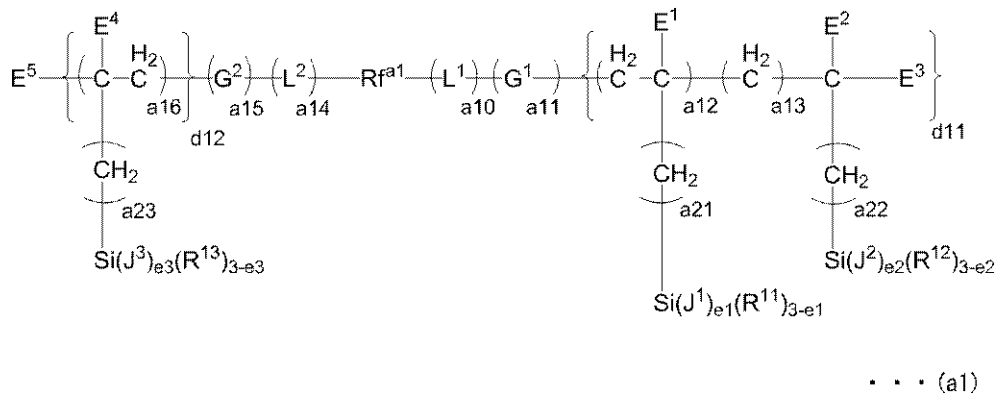
40

【０１０７】

前記有機ケイ素化合物（Ａ）は、下記式（ａ１）で表されることが好ましい。

【０１０８】

【化 2 0】



10

【0 1 0 9】

上記式 (a 1) 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 (すなわち、 R^{11} と R^{12} と R^{13} は同一であってもよいし、互いに異なっているとしてもよく) 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、

20

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るとしてもよく、 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、

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 $-(\text{CH}_2)_{e6}-\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$ 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、

30

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 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るとしてもよく、 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るとしてもよく、

$d11$ 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、

40

$a12$ 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。

【0 1 1 0】

前記有機ケイ素化合物 (A) は、上記式 (a 1) で表される通り、 Rf^{a1} で表されるパーフルオロポリエーテル構造を有するとともに、 J^2 で表される加水分解性基又は $-(\text{CH}_2)_{e6}-\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$ (但し、 R^{14} はメチル基又はエチル基) を少なくとも 1 つ有している。パーフルオロポリエーテル構造は、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、パーフルオロオキシアルキレン基ともいえ、得られ

50

る皮膜に撥水性を付与できる。また、 J^2 によって、前記有機ケイ素化合物(A)同士、又は他の単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、得られる皮膜のマトリックスとなり得る化合物である。

【0111】

Rf^{a1} は、 $-O-(CF_2CF_2O)_{e4}-$ 、又は $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ が好ましい。 $e4$ 、 $e5$ は、いずれも15~80である。

【0112】

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い。

【0113】

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い。

【0114】

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い。

【0115】

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 $-(CH_2)_{e6}-Si(OR^{14})_3$ が好ましい。

【0116】

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、 $a_{21}~a_{23}$ 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)、 $e_1~e_3$ はいずれも3が好ましい。また、 a_{13} は1が好ましい。

【0117】

前記有機ケイ素化合物(A)としては、上記式(a1)の Rf^{a1} が $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 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 、及び E^3 がいずれも水素原子であり、 E^4 、及び E^5 が水素原子又はフッ素原子であり、 J^1 、 J^2 、及び 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、 $a_{21}~a_{23}$ が、それぞれ独立して、0又は1であり(より好ましくは $a_{21}~a_{23}$ が全て0)、 d_{11} が1であり、 d_{12} が0又は1であり、 $e_1~e_3$ がいずれも3である化合物を用いることが好ましい。

【0118】

前記有機ケイ素化合物(A)としては、上記式(a1)の Rf^{a1} が $-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{e5}-$ 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 $-(CH_2)_{e6}-Si(OCH_3)_3$ 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、 $a_{21}~a_{23}$ が、それぞれ独立して、0又は1であり(より好ましくは $a_{21}~a_{23}$ 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。

【0119】

また、前記有機ケイ素化合物(A)は、下記式(a2-1)で表される化合物であることも好ましい。

【0120】

10

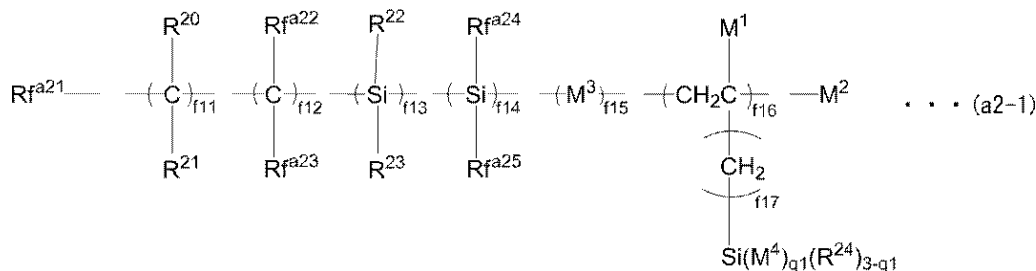
20

30

40

50

【化 2 1】



【 0 1 2 1】

10

上記式 (a 2 - 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 ~ 2 0 のアルキル基又はフッ素原子であり、

R f ^{a22}、R f ^{a23}、R f ^{a24}、及び 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 ~ 2 0 のアルキル基又はフッ素原子であり、R f ^{a22} が複数存在する場合は複数の R f ^{a22} がそれぞれ異なってもよく、R f ^{a23} が複数存在する場合は複数の R f ^{a23} がそれぞれ異なってもよく、R f ^{a24} が複数存在する場合は複数の R f ^{a24} がそれぞれ異なってもよく、R f ^{a25} が複数存在する場合は複数の R f ^{a25} がそれぞれ異なってもよく、

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

20

R ²⁴ は、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基であり、R ²⁴ が複数存在する場合は複数の R ²⁴ がそれぞれ異なってもよく、M ¹ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、M ¹ が複数存在する場合は複数の M ¹ がそれぞれ異なってもよく、

M ² は、水素原子又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) N R - (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、M ³ が複数存在する場合は複数の M ³ がそれぞれ異なってもよく、

30

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

f 1 1、f 1 2、f 1 3、f 1 4、及び f 1 5 はそれぞれ独立して 0 ~ 6 0 0 の整数であり、f 1 1、f 1 2、f 1 3、f 1 4、及び f 1 5 の合計値は 1 3 以上であり、

f 1 6 は、1 ~ 2 0 の整数であり、

f 1 7 は、0 ~ 2 の整数であり、

g 1 は、1 ~ 3 の整数であり、

R f ^{a21} -、M ² -、f 1 1 個の - { C (R ²⁰) (R ²¹) } -、f 1 2 個の - { C (R f ^{a22}) (R f ^{a23}) } -、f 1 3 個の - { S i (R ²²) (R ²³) } -、f 1 4 個の - { S i (R f ^{a24}) (R f ^{a25}) } -、f 1 5 個の - M ³ -、及び f 1 6 個の - [C H ₂ C (M ¹) { (C H ₂) _{f17} - S i (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 と連結しない限り、任意の順で並んで結合する。すなわち、式 (a 2 - 1) は、必ずしも f 1 1 個の - { C (R ²⁰) (R ²¹) } - が連続し、f 1 2 個の - { C (R f ^{a22}) (R f ^{a23}) } - が連続し、f 1 3 個の - { S i (R ²²) (R ²³) } - が連続し、f 1 4 個の - { S i (R f ^{a24}) (R f ^{a25}) } - が連続し、f 1 5 個の - M ³ - が連続し、f 1 6 個の - [C H ₂ C (M ¹) { (C H ₂) _{f17} - S i (M ⁴) _{g1} (R ²⁴) _{3-g1} }] - が連続して、この順で並ぶという意味ではなく、- C (R ²⁰) (R ²¹) - S i (R f ^{a24}

40

50

$(R f^{a25}) - CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f17} - Si(M^4)_{g1}(R^{24})_{3-g1}\} - C(R f^{a22})(R f^{a23}) - M^3 - Si(R^{22})(R^{23}) - C(R f^{a22})(R f^{a23}) -$ 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。

【0122】

$R f^{a21}$ 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。

【0123】

$R f^{a22}$ 、 $R f^{a23}$ 、 $R f^{a24}$ 、及び $R f^{a25}$ は、好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、又は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

【0124】

R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数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。

【0125】

R^{24} は、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

【0126】

M^1 は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数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。

【0127】

M^2 は、好ましくは水素原子である。

20

【0128】

M^3 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。

【0129】

M^4 は、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子がより好ましい。

【0130】

好ましくは、 f_{11} 、 f_{13} 、及び f_{14} は、それぞれ f_{12} 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 f_{13} 又は f_{14} は0であり、特に好ましくは f_{13} 及び f_{14} は0である。

30

【0131】

f_{15} は、好ましくは f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} の合計値の1/5以上であり、 f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} の合計値以下である。

【0132】

f_{12} は、20～600が好ましく、より好ましくは20～200であり、更に好ましくは50～200である（一層好ましくは30～150、特に50～150、最も好ましくは80～140）。 f_{15} は4～600が好ましく、より好ましくは4～200であり、更に好ましくは10～200である（一層好ましくは30～60）。 f_{11} 、 f_{12} 、 f_{13} 、 f_{14} 、 f_{15} の合計値は、20～600が好ましく、20～200がより好ましく、50～200が更に好ましい。

40

【0133】

f_{16} は、好ましくは1～18である。より好ましくは1～15である。更に好ましくは1～10である。

【0134】

f_{17} は、好ましくは0～1である。

【0135】

g_1 は、2～3が好ましく、3がより好ましい。

【0136】

f_{11} 個の $-C(R^{20})(R^{21})-$ 、 f_{12} 個の $-C(R f^{a22})(R f^{a23})-$

50

}-、 f_{13} 個の $\{-\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})-\}$ 、 f_{14} 個の $\{-\text{Si}(\text{R}^{a24})(\text{R}^{a25})-\}$ 、及び f_{15} 個の $-\text{M}^3-$ 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_{12} を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 $\{-\text{C}(\text{R}^{a22})(\text{R}^{a23})-\}$ ）は、最も自由端側の f_{11} を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 $\{-\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})-\}$ ）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_{12} 及び f_{14} を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 $\{-\text{C}(\text{R}^{a22})(\text{R}^{a23})-\}$ 、及び $\{-\text{Si}(\text{R}^{a24})(\text{R}^{a25})-\}$ ）は、最も自由端側の f_{11} 及び f_{13} を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、 $\{-\text{C}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})-\}$ 、及び $\{-\text{Si}(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})-\}$ ）よりも自由端側に位置する。

10

【0137】

上記式（a2-1）において、 R^{a21} が炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、 R^{a22} 、 R^{a23} 、 R^{a24} 、 R^{a25} が全てフッ素原子であり、 M^3 が全て $-\text{O}-$ であり、 M^4 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^1 、 M^2 がいずれも水素原子であり、 f_{11} が0、 f_{12} が30～150（より好ましくは80～140）、 f_{15} が30～60、 f_{13} 及び f_{14} が0、 f_{17} が0～1（特に0）、 g_1 が3、 f_{16} が1～10であることが好ましい。

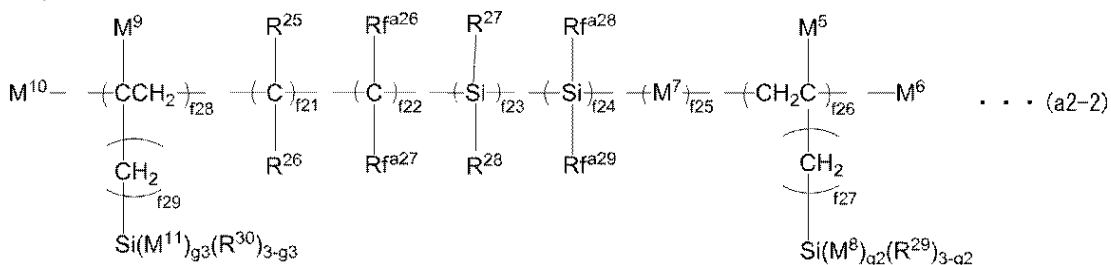
【0138】

また、有機ケイ素化合物（A）は、下記式（a2-2）で表される化合物であることも好ましい。

20

【0139】

【化22】



30

【0140】

上記式（a2-2）中、

R^{a26} 、 R^{a27} 、 R^{a28} 、及び R^{a29} 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^{a26} が複数存在する場合は複数の R^{a26} がそれぞれ異なってもよく、 R^{a27} が複数存在する場合は複数の R^{a27} がそれぞれ異なってもよく、 R^{a28} が複数存在する場合は複数の R^{a28} がそれぞれ異なってもよく、 R^{a29} が複数存在する場合は複数の R^{a29} がそれぞれ異なってもよく、

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

40

R^{29} 、及び 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、 R^{29} が複数存在する場合は複数の R^{29} がそれぞれ異なってもよく、 R^{30} が複数存在する場合は複数の R^{30} がそれぞれ異なってもよく、

M^7 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{NRC}(=\text{O})-$ 、又は $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ であり、前記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、 M^7 が複数存在する場合は複数の M^7 がそれ

50

それぞれ異なっているとしてもよく、

M^5 、 M^9 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 M^5 が複数存在する場合は複数の M^5 がそれぞれ異なっているとしてもよく、 M^9 が複数存在する場合は複数の M^9 がそれぞれ異なっているとしてもよく、

M^6 、及び M^{10} は、それぞれ独立して水素原子又はハロゲン原子であり、

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

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

f_{26} 、及び f_{28} は、それぞれ独立して、1 ~ 20 の整数であり、

f_{27} 、及び f_{29} は、それぞれ独立して、0 ~ 2 の整数であり、

g_2 、 g_3 は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、

M^{10} -、 M^6 -、 f_{21} 個の - { C (R^{25}) (R^{26}) } -、 f_{22} 個の - { C (R^{a26}) (R^{a27}) } -、 f_{23} 個の - { Si (R^{27}) (R^{28}) } -、 f_{24} 個の - { Si (R^{a28}) (R^{a29}) } -、 f_{25} 個の - M^7 -、 f_{26} 個の - [CH₂C (M^5) { (CH₂) _{f_{27}} - Si (M^8) g_2 (R^{29})_{3- g_2} }]、及び f_{28} 個の - [CH₂C (M^9) { (CH₂) _{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する順で並び、- 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 (a 2 - 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 (a 2 - 2) に記載の通りの順に並ぶ意味に限定されない。

【 0 1 4 1 】

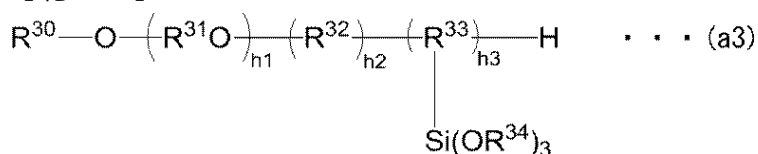
上記式 (a 2 - 2) において、 R^{a26} 、 R^{a27} 、 R^{a28} 、及び R^{a29} が全てフッ素原子であり、 M^7 が全て - O - であり、 M^8 及び M^{11} が全てメトキシ基、エトキシ基又は塩素原子（特にメトキシ基又はエトキシ基）であり、 M^5 、 M^6 、 M^9 、及び M^{10} がいずれも水素原子であり、 f_{21} が 0、 f_{22} が 30 ~ 150（より好ましくは 80 ~ 140）、 f_{25} が 30 ~ 60、 f_{23} 及び f_{24} が 0、 f_{27} 及び f_{29} が 0 ~ 1（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

【 0 1 4 2 】

前記有機ケイ素化合物 (A) として、より具体的には下記式 (a 3) の化合物が挙げられる。

【 0 1 4 3 】

【 化 2 3 】



【 0 1 4 4 】

上記式 (a 3) 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 R^{32} はそれぞれ独立していずれも炭素数が 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 価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。

【 0 1 4 5 】

前記有機ケイ素化合物 (A) としては、下記式 (a 4) で表される化合物も挙げることができる。

10

20

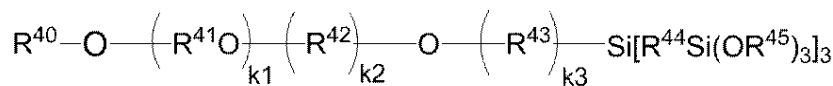
30

40

50

【 0 1 4 6 】

【 化 2 4 】



・・・ (a4)

【 0 1 4 7 】

上記式 (a 4) 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。

10

【 0 1 4 8 】

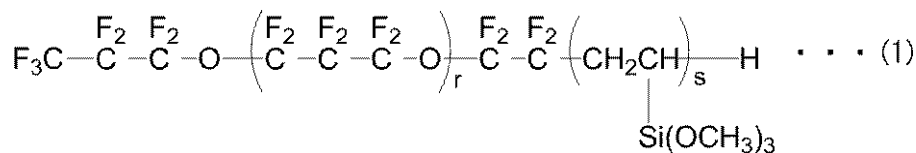
前記有機ケイ素化合物 (A) の数平均分子量は、2,000 以上が好ましく、より好ましくは 4,000 以上であり、更に好ましくは 6,000 以上、特に好ましくは 7,000 以上であり、また 40,000 以下が好ましく、より好ましくは 20,000 以下であり、更に好ましくは 15,000 以下である。

【 0 1 4 9 】

前記有機ケイ素化合物 (A) としては、例えば下記式 (1) で示される化合物、又は該化合物の類似構造を有する化合物が挙げられ、ダイキン工業株式会社製のオプツール (登録商標) U F 5 0 3 などが挙げられる。

20

【 化 2 5 】



【 0 1 5 0 】

上記式 (1) で示される化合物としては、特開 2 0 1 4 - 1 5 6 0 9 号公報の合成例 1、2 に記載の方法により合成したものが挙げられ、 r は 4 3、 s は 1 ～ 6 の整数であり、数平均分子量は約 8 0 0 0 である。

30

【 0 1 5 1 】

前記類似構造としては、上記式 (1) の炭化水素基の炭素数又はフッ素原子で置換された炭化水素基の炭素数が異なる構造、パーフルオロポリエーテル構造とケイ素原子が連結基を介さずに結合している構造、パーフルオロポリエーテル構造とケイ素原子の間の連結基の任意の位置に他の炭化水素基 (少なくとも一部の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基も含む) が介在する構造、ケイ素原子と加水分解性基が連結基を介して結合する構造、 r 及び s の値が異なる構造、などが挙げられるが、これらの構造に限定されない。

【 0 1 5 2 】

前記有機ケイ素化合物 (A) としては 1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。

40

【 0 1 5 3 】

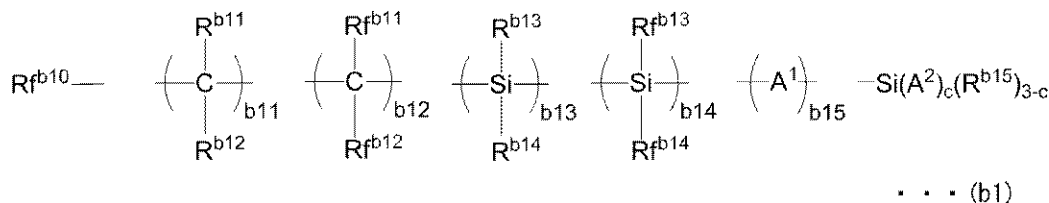
3 - 2 . 有機ケイ素化合物 (B)

下記式 (b 1) で表される有機ケイ素化合物 (B) は、後述する通り、 A^2 で表される加水分解性基を有しており、通常、加水分解で生じた有機ケイ素化合物 (B) の - SiOH 基が、加水分解で生じた有機ケイ素化合物 (A) の - SiOH 基及び / 又は加水分解で生じた有機ケイ素化合物 (B) の - SiOH 基と脱水縮合するため、好ましい態様において、前記混合組成物 (c a) の硬化層である撥水層 (r) は有機ケイ素化合物 (A) 由来の縮合構造と共に、有機ケイ素化合物 (B) 由来の縮合構造を有する。前記加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アセトキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。

50

【 0 1 5 4 】

【 化 2 6 】



【 0 1 5 5 】

上記式 (b 1) 中、

R f ^{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 ~ 2 0 のアルキル基又はフッ素原子であり、

R ^{b11}、 R ^{b12}、 R ^{b13}、 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もよく、

R f ^{b11}、 R f ^{b12}、 R f ^{b13}、 R f ^{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 ~ 2 0 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もよく、

R ^{b15} は、炭素数が 1 ~ 2 0 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もよく、

A ¹ は、 - O - 、 - C (= O) - O - 、 - O - C (= O) - 、 - N R - 、 - N R C (= O) - 、又は - C (= O) N R - であり、前記 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、 A ¹ が複数存在する場合は複数の A ¹ がそれぞれ異なってもよく、

A ² は、加水分解性基であり、 A ² が複数存在する場合は複数の A ² がそれぞれ異なってもよく、

b 1 1、 b 1 2、 b 1 3、 b 1 4、 b 1 5 は、それぞれ独立して 0 ~ 1 0 0 の整数であり、

c は、 1 ~ 3 の整数であり、

R f ^{b10} - 、 - S i (A ²) _c (R ^{b15}) _{3-c}、 b 1 1 個の - { C (R ^{b11}) (R ^{b12}) } - 、 b 1 2 個の - { C (R f ^{b11}) (R f ^{b12}) } - 、 b 1 3 個の - { S i (R ^{b13}) (R ^{b14}) } - 、 b 1 4 個の - { S i (R f ^{b13}) (R f ^{b14}) } - 、 b 1 5 個の - A ¹ - は、 R f ^{b10} - 、 - S i (A ²) _c (R ^{b15}) _{3-c} が末端となり、パ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。

【 0 1 5 6 】

R f ^{b10} は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 1 0 (より好ましくは炭素数 1 ~ 5) のパーフルオロアルキル基が好ましい。

【 0 1 5 7 】

R ^{b11}、 R ^{b12}、 R ^{b13}、 及び R ^{b14} は、水素原子が好ましい。

【 0 1 5 8 】

R ^{b15} は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。

【 0 1 5 9 】

A ¹ は、 - O - 、 - C (= O) - O - 、又は - O - C (= O) - が好ましい。

【 0 1 6 0 】

A ² は、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、又はハロゲン原子が好ましく、より好ましくはメ

10

20

30

40

50

トキシ基、エトキシ基、塩素原子である。

【0161】

b₁₁は1～30が好ましく、1～25がより好ましく、1～10が更に好ましく、1～5が特に好ましく、最も好ましくは1～2である。

【0162】

b₁₂は、0～15が好ましく、より好ましくは0～10である。

【0163】

b₁₃は、0～5が好ましく、より好ましくは0～2である。

【0164】

b₁₄は、0～4が好ましく、より好ましくは0～2である。

10

【0165】

b₁₅は、0～4が好ましく、より好ましくは0～2である。

【0166】

cは、2～3が好ましく、より好ましくは3である。

【0167】

b₁₁、b₁₂、b₁₃、b₁₄、及びb₁₅の合計値は、3以上が好ましく、5以上が好ましく、また80以下が好ましく、より好ましくは50以下であり、更に好ましくは20以下である。

【0168】

特に、R^{f^{b10}}がフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、R^{b11}、R^{b12}がいずれも水素原子であり、A²がメトキシ基又はエトキシ基であると共に、b₁₁が1～5、b₁₂が0～5であり、b₁₃、b₁₄、及びb₁₅が全て0であり、cが3であることが好ましい。

20

【0169】

なお、後記する実施例にて、化合物(B)として用いるFAS13Eを上記式(b1)で表すと、R^{b11}、R^{b12}がいずれも水素原子、b₁₁が2、b₁₃、b₁₄、及びb₁₅が全て0、cが3、A²がエトキシ基であり、R^{f^{b10}}-{C(R^{f^{b11}})(R^{f^{b12}})}_{b₁₂}-が末端となり、C₆F₁₃-となるように定められる。

【0170】

上記式(b1)で表される化合物としては、具体的に、CF₃-Si-(OCH₃)₃、C_jF_{2j+1}-Si-(OC₂H₅)₃(jは1～12の整数)が挙げられ、この中で特にC₄F₉-Si-(OC₂H₅)₃、C₆F₁₃-Si-(OC₂H₅)₃、C₇F₁₅-Si-(OC₂H₅)₃、C₈F₁₇-Si-(OC₂H₅)₃が好ましい。また、CF₃CH₂O(CH₂)_kSiCl₃、CF₃CH₂O(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃CH₂O(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃COO(CH₂)_kSiCl₃、CF₃COO(CH₂)_kSi(OCH₃)₃、CF₃COO(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃が挙げられる(kはいずれも5～20であり、好ましくは8～15である)。また、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSiCl₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OC₂H₅)₃を挙げることできる(mはいずれも1～10であり、好ましくは3～7であり、nはいずれも1～5であり、好ましくは2～4である)。CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_q-Si-(CH₂CH=CH₂)₃を挙げることできる(pはいずれも2～10であり、好ましくは2～8であり、qはいずれも1～5であり、好ましくは2～4である)。更に、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃Cl₂、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)_p-(CH₂)_qSiCH₃(OC₂H₅)₂が挙げられる(pはいずれも2～10であり、好ましくは3～7であり、qはいずれも1～5であり、好ましくは2～4である)。

30

40

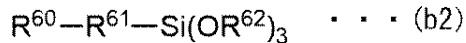
50

【 0 1 7 1 】

上記式 (b 1) で表される化合物の中で、下記式 (b 2) で表される化合物が好ましい。

【 0 1 7 2 】

【 化 2 7 】



【 0 1 7 3 】

上記式 (b 2) 中、 R^{60} は炭素数 3 ~ 8 のパーフルオロアルキル基であり、 R^{61} は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 R^{62} は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

【 0 1 7 4 】

前記有機ケイ素化合物 (B) としては 1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。

【 0 1 7 5 】

なお、前記混合組成物 (c a) は、前記有機ケイ素化合物 (A) が混合された組成物であり、好ましくは前記有機ケイ素化合物 (A) と前記有機ケイ素化合物 (B) が混合された組成物であり、前記有機ケイ素化合物 (A) と必要に応じて前記有機ケイ素化合物 (B) を混合することにより得られ、また前記有機ケイ素化合物 (A) と前記有機ケイ素化合物 (B) 以外の成分が混合されている場合は、前記有機ケイ素化合物 (A) と、必要に応じて前記有機ケイ素化合物 (B) と、他の成分とを混合することにより得られる。前記混合組成物 (c a) は、混合後、例えば保管中に反応が進んだものも含む。

【 0 1 7 6 】

3 - 3 . 溶 剤 (D)

前記混合組成物 (c a) は、通常、溶剤 (D) が混合されている。前記溶剤 (D) としてはフッ素系溶剤を用いることが好ましく、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等を用いることができ、特に沸点が 1 0 0 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 N o v e c (登録商標) 7 2 0 0 (3 M 社製、分子量約 2 6 4) 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) F C - 3 2 8 3 (3 M 社製、分子量約 5 2 1) がこれに該当する。フッ素化炭化水素系溶剤としては、1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロブタンなどのフッ素化脂肪族炭化水素系溶剤、1 , 3 - ビス (トリフルオロメチルベンゼン) などのフッ素化芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロブタンとしては、例えばソルブ 5 5 (ソルベックス社製) 等が挙げられる。

【 0 1 7 7 】

前記フッ素系溶剤としては、上記の他、アサヒクリン (登録商標) A K 2 2 5 (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) A C 2 0 0 0 (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。

【 0 1 7 8 】

前記溶剤 (D) として、少なくともフッ素化アミン系溶剤を用いることが好ましい。また溶剤 (D) としては、2 種以上のフッ素系溶剤を用いることが好ましく、フッ素化アミン系溶剤とフッ素化炭化水素系溶剤 (特にフッ素化脂肪族炭化水素系溶剤) を用いることが好ましい。

【 0 1 7 9 】

前記混合組成物 (c a) における前記有機ケイ素化合物 (A) の量は、該組成物の全体

を 100 質量%に対して、例えば 0.05 質量%以上であり、好ましくは 0.1 質量%以上であり、より好ましくは 0.2 質量%以上であり、また 1.0 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.8 質量%以下であり、更に好ましくは 0.6 質量%以下である。

【0180】

前記混合組成物 (c a) における前記有機ケイ素化合物 (B) の量は、該組成物の全体を 100 質量%に対して、例えば 0.01 質量%以上であり、好ましくは 0.03 質量%以上であり、また 0.3 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.2 質量%以下である。

【0181】

前記有機ケイ素化合物 (A) に対する前記有機ケイ素化合物 (B) の質量比は、0.05 以上が好ましく、より好ましくは 0.08 以上であり、更に好ましくは 0.10 以上であり、また 2.0 以下が好ましく、より好ましくは 1.0 以下であり、更に好ましくは 0.6 以下である。

【0182】

上記の有機ケイ素化合物 (A) 及び (B) の量は、組成物の調製時に調整できる。前記有機ケイ素化合物 (A) 及び (B) の量は、組成物の分析結果から算出してもよい。

【0183】

また撥水層 (r) 形成用の前記混合組成物 (c a) 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、各種の添加剤が混合されていてもよい。

【0184】

前記撥水層 (r) の厚みは、例えば 1 ~ 1000 nm 程度である。

【0185】

本発明の積層体は、前記中間層 (c) が積層される前の前記基材 (s) の算術平均高さ $Sa(s)$ の絶対値に対する前記撥水層 (r) が積層される前の前記中間層 (c) の算術平均高さ $Sa(c)$ の絶対値の比 ($Sa(c)$ の絶対値 / $Sa(s)$ の絶対値) が 100 % 未満であることが好ましい。

【0186】

上記特許文献 1 に開示されるようなハードコート層は、通常表面粗さ (本発明では、表面粗さを算術平均高さで評価する) が十分に小さいため、ハードコート層の上に他の層が積層された場合に、前記他の層の表面粗さは通常、他の層が積層される前のハードコート層の表面粗さと同等又は大きくなる。従って、本発明の好ましい態様において、前記層 (c) が積層される前の前記基材 (s) の算術平均高さ $Sa(s)$ の絶対値に対する前記撥水層 (r) が積層される前の前記中間層 (c) の算術平均高さ $Sa(c)$ の絶対値の比 ($Sa(c)$ の絶対値 / $Sa(s)$ の絶対値) が 100 % 未満であることは、本発明における基材 (s) が、特許文献 1 などに開示されるハードコート層よりも表面粗さの粗い基材であることを意味すると同時に、ハードコート層よりも表面粗さの粗い基材の上に撥水層が積層された積層体の耐摩耗性を向上させる上で好ましい要件である。

【0187】

$Sa(c)$ の絶対値 / $Sa(s)$ 絶対値は、80 % 以下が好ましく、より好ましくは 60 % 以下、更に好ましくは 40 % 以下、特に好ましくは 20 % 以下である。 $Sa(c)$ の絶対値 / $Sa(s)$ 絶対値の下限は特に限定されず、例えば 1 % であってもよい。

【0188】

本発明における基材 (s) が、上述の通り、ハードコート層の算術平均高さの絶対値と比べて、算術平均高さ $Sa(s)$ の絶対値が大きい層であるという好ましい態様において、上述した通り、 $Sa(c)$ の絶対値 / $Sa(s)$ の絶対値が 100 % 未満であるという条件を満たす限り、前記層 (c) が積層される前の基材 (s) の算術平均高さ $Sa(s)$ の絶対値は限定されないが、例えば 0.01 μm 以上である。また $Sa(s)$ の絶対値は

10

20

30

40

50

、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、一層好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、特に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。前記層(c)が積層される前の基材(s)の算術平均高さ $Sa(s)$ そのものの値(絶対値ではない)は負の値であることが好ましく、すなわち凹部を有していることが好ましい。なお、算術平均高さ Sa は、ISO 25178に準拠して算出される。

【0189】

本発明の積層体を、後述の実施例に記載した方法に従って評価した際の水接触角(初期接触角)は、例えば 105° 以上であり、より好ましくは 110° 以上であり、また例えば 125° 以下である。また、後記する実施例で行った耐摩耗試験を行った後の、水接触角(耐摩耗試験後接触角)が、耐摩耗試験を行う前の接触角に対して85%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上であり、通常110%以下である。

10

【0190】

また、本発明の積層体を、後述の実施例に記載した方法に従って評価した際の滑落角は、 25° 以下であり、好ましくは 20° 以下であり、より好ましくは 15° 以下であり、また例えば 2° 以上である。また、後記する実施例で行った耐摩耗試験を行った後の滑落角は、耐摩耗試験を行う前の滑落角に対して200%以下であることが好ましく、より好ましくは150%以下であり、また通常15%以上である。

【0191】

次に、本発明の積層体の製造方法について説明する。

【0192】

本発明の積層体を製造する第1の方法は、(i)前記反射防止層を有する基材(s)の反射防止層面に前記混合組成物(cc)を塗布する工程と、(ii)前記混合組成物(cc)の塗布面に、前記混合組成物(ca)を塗布する工程と、(iii)前記混合組成物(cc)と前記混合組成物(ca)を硬化させ、前記混合組成物(cc)の塗布層から前記中間層(c)を形成し、前記混合組成物(ca)の塗布層から前記撥水層(r)を形成する工程とを含む。

20

【0193】

前記混合組成物(cc)を塗布する方法としては、公知の方法で行うことができるが、ディップコート法が好ましい。

【0194】

次に、撥水層(r)形成用の前記混合組成物(ca)を前記混合組成物(cc)の塗布面に塗布し、乾燥することで前記混合組成物(cc)の塗布層から前記中間層(c)を形成し、前記混合組成物(ca)の塗布層から前記撥水層(r)を形成できる。前記中間層(c)は、前記混合組成物(cc)の塗布中に形成してもよいし、塗布後に形成してもよく、前記中間層(c)と前記撥水層(r)の形成が同時に進行してもよい。前記撥水層(r)形成用の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、スピンコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビアコート法などが挙げられる。

30

【0195】

撥水層(r)形成用の組成物を塗布した後、常温、大気中で、例えば1時間以上(通常24時間以下)静置することで本発明の積層体を製造できる。本発明において常温とは、 $5\sim 60$ であり、好ましくは $15\sim 40$ の温度範囲である。常温で静置する際の湿度条件は $50\sim 90\text{ }\text{RH}$ としてもよい。

40

【0196】

また、本発明の積層体を製造する第2の方法は、前記反射防止層を有する基材(s)の反射防止層面に、前記有機ケイ素化合物(C)を蒸着して層(c)を形成し、前記中間層(c)上に、前記混合組成物(ca)を塗布して硬化させ、前記混合組成物(ca)の塗布層から前記撥水層(r)を形成する。前記有機ケイ素化合物(C)を蒸着して前記中間層(c)を形成するに際しては、前記有機ケイ素化合物(C)単体を基材(s)に蒸着してもよいし、前記有機ケイ素化合物(C)と溶剤の混合組成物から溶剤を除去して得られ

50

る固形物（すなわち前記有機ケイ素化合物（C））を基材（s）に蒸着してもよい。撥水層（r）形成用組成物を塗布した後は、前記第1の方法と同様にすればよい。

【0197】

前記組成物（cc）を塗布する前又は前記有機ケイ素化合物（C）を蒸着する前に、前記基材（s）の反射防止層に親水化処理を施しておくことが好ましい。前記親水化処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理、イオンクリーニング処理等の親水化処理が挙げられ、プラズマ処理、イオンクリーニング処理がより好ましい。プラズマ処理等の親水化処理を行うことで、基材の表面にOH基やCOOH基などの官能基を形成させることができ、基材表面にこのような官能基が形成されている場合に特に前記中間層（c）と前記基材（s）との密着性がより向上できる。但し、前記積層体を眼鏡レンズに用いる場合には、基材（s）の反射防止層に親水化処理を行うことなく、前記混合組成物（cc）を塗布する又は前記有機ケイ素化合物（C）を蒸着することが好ましい。従って、前記親水化処理は、積層体を眼鏡レンズ以外の用途で用いる場合に行うことが好ましい。

10

【0198】

本発明の積層体は、好ましくはフレキシブル表示装置において前面板として用いることができ、該前面板はウインドウフィルムと称されることがある。該フレキシブル表示装置は、フレキシブル表示装置用積層体と、有機EL表示パネルとからなることが好ましく、有機EL表示パネルに対して視認側にフレキシブル表示装置用積層体が配置され、折り曲げ可能に構成されている。フレキシブル表示装置用積層体は、さらに偏光板（好ましくは円偏光板）、タッチセンサ等を含有していてもよく、それらの積層順は任意であるが、視認側からウインドウフィルム（すなわち、本発明の積層体）、偏光板、タッチセンサの順、又は、ウインドウフィルム、タッチセンサ、偏光板の順に積層されていることが好ましい。タッチセンサよりも視認側に偏光板が存在すると、タッチセンサのパターンが視認されにくくなり表示画像の視認性が良くなるので好ましい。それぞれの部材は接着剤、粘着剤等を用いて積層することができる。また、フレキシブル表示装置は、前記ウインドウフィルム、偏光板、タッチセンサのいずれかの層の少なくとも一方の面に形成された遮光パターンを具備することができる。

20

【0199】

本願は、2019年4月26日に出願された日本国特許出願第2019-086595号に基づく優先権の利益を主張するものである。2019年4月26日に出願された日本国特許出願第2019-086595号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

30

【実施例】

【0200】

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。

【0201】

[実施例1-1]

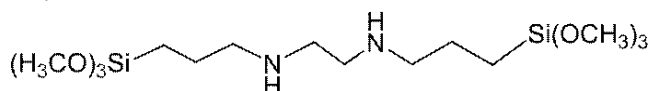
中間層（c）形成用溶液の調製

40

有機ケイ素化合物（C）として下記式で示す、特開2012-197330号公報に記載のN-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランとクロロプロピルトリメトキシシランの反応物（商品名；X-12-5263HP、信越化学工業株式会社製）を0.5質量%、溶剤（E）としてイソプロピルアルコールを99.5質量%混合した溶液を、室温で攪拌し、中間層（c）形成用溶液を得た。

【0202】

【化28】



50

【0203】

基材(s)の調製

ガラス基板(8cm×8cm、Corning社製「EAGLE XG」)にイオンクリーニングによる親水化処理を行い、真空蒸着法により、前記親水化処理面に、厚さ約0.4μmの無機酸化物(シリカ及びジルコニア)からなる多層膜反射防止コート(反射防止層(ar))を成膜し、基材(s)として反射防止層(ar)が形成されたガラス基材を得た。そして、前記基材(s)を、株式会社Aiden社製ディップコーター(型式DC4300)を使用して、液浸漬時間:10秒、引き上げ速度10mm/秒の条件で前記中間層(c)形成用溶液に浸漬して製膜した。

【0204】

次に、有機ケイ素化合物(A)として、ダイキン工業株式会社製のオプツール(登録商標)UF503、有機ケイ素化合物(B)としてFAS13E($C_6F_{13}-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ 、東京化成工業株式会社製)、溶剤(D)としてFC-3283($C_9F_{21}N$ 、フロリナート、3M社製)を混合した溶液を調製し、室温で所定の時間攪拌し、撥水層(r)形成用溶液を得た。ここで、オプツール(登録商標)UF503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、それぞれケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物である。撥水層(r)形成用溶液において、撥水層(r)形成用溶液全体を100質量%としたときの有機ケイ素化合物(A)の割合は、0.425質量%であり、有機ケイ素化合物(B)の割合は0.05質量%であった。撥水層(r)形成用溶液を、中間層(c)形成用溶液の塗布面(前記基材における反射防止コート上の中間層(c)形成用溶液塗布面)に株式会社Aiden社製ディップコーター(型式DC4300)を用いて、液浸漬時間:10秒、引き上げ速度10mm/秒の条件で製膜した。その後、50%、80%RHで30分で湿熱硬化を行った。

【0205】

[実施例1-2~1-9]

有機ケイ素化合物(C)の濃度、種類、又は溶剤(E)の種類を表1-1及び表1-2に示すように変更した以外は、実施例1-1と同様にして積層体を得た。なお、表中、KBM-603とは、信越化学工業株式会社製、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランであり、FAS9Eとは $C_4F_9-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ (東京化成工業株式会社製)であり、FAS3Mとは $CF_3-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$ (東京化成工業株式会社製)である。また、DSXは、ダイキン工業株式会社製のオプツール(登録商標)DSXであり、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、それぞれケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物である。

【0206】

[比較例1-1]

中間層(c)は形成せずに基材(s)に直接、撥水層(r)を形成したこと以外は実施例1-1と同様にして、基材(s)、撥水層(r)の順に積層された積層体を得た。なお、比較例1-1では、中間層(c)は形成していないので、本発明で特定する、撥水層(r)形成前の層(c)は厳密には存在しない。しかし、本発明の好ましい態様における、撥水層(r)が積層される前の層(c)の算術平均高さは、撥水層(r)が積層される面の算術平均高さを特定する点に意義を有しており、撥水層(r)が積層される面の算術平均高さSaという観点から考えると、比較例2-1において撥水層(r)が積層される面の算術平均高さSaはすなわち基材(s)の算術平均高さSaということもでき、層(c)形成前の基材(s)の算術平均高さSaと同じ数値(つまり、算術平均高さの絶対値の比が100%)である。

【0207】

実施例及び比較例で得られた積層体を下記の方法で評価した。

【0208】

(1-1)初期接触角及び初期滑落角

得られた積層体の撥水層(r)上に、1μLの水滴を滴下し、接触角測定装置(協和界

10

20

30

40

50

面科学社製、DM700)を用い、1/2法にて、液量:1 μ Lの水の接触角を測定した。

また、得られた積層体の撥水層(r)上に、20 μ Lの水滴を滴下し、前記接触角測定装置(協和界面科学社製、DM700)を用い、滑落法(解析方法:接線法、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:5dot)にて、水の滑落角を測定した。

【0209】

(1-2)耐摩耗性試験後の接触角及び滑落角

得られた積層体の撥水層(r)に、16枚重ねた日本製紙クレシア社製キムワイプワイパーS-200を、15mm角の弾性体(厚さ1mmのアクリル板)に取り付け、200gの荷重をかけて、30mmストローク、70r/min(1分間に70往復)で20,000回耐摩耗を行い、摩耗箇所の略中央部にて、耐摩耗試験後の滑落角を前記(1-1)と同様にして測定した。

10

また耐摩耗試験後の撥水層(r)上に、1 μ Lの水滴を滴下し、接触角測定装置(協和界面科学社製、DM700)を用い、1/2法にて、液量:1 μ Lの水の接触角を測定した。

【0210】

(1-3)表面反射率

コニカミノルタ製測色計(CM-3700A、光源:D65)を使用し、積層体の撥水層(r)側表面で測定した入射角12°及び反射角12°における波長530nmの分光反射率をJIS Z 8701の2度視野(C光源)により求めた。この値から、表面反射損失4.2%及び裏面反射損失4.2%を差し引き、反射率を算出した。なお、基材(s)の反射防止層表面で、上記と同様にして測定した表面反射率は、いずれも1.7%であった。

20

【0211】

(1-4)XPSによる撥水層(r)側表面のフッ素量及び窒素量の測定

日本電子社製JFS-9010型を用い、励起X線:MgK α 、X線出力は110Wとし、光電子脱出角度は45°、パスイネルギー50eVにて、撥水層(r)側表面で測定したフッ素量(F1s)、窒素量の測定を行った。

【0212】

(1-5)動摩擦係数

新東科学株式会社製トライボギア(表面性測定機TYPE:38)の一定荷重測定を使用し、人工皮革を用い、測定条件は下記条件として、撥水層(r)側表面の動摩擦係数を測定した。また、前記(1-2)で記載したのと同じ条件で耐摩耗性試験を行った後の動摩擦係数も測定した。

30

荷重変換機:1.442mV/V

荷重:1000g

移動距離:20mm

移動速度:600mm/min

サンプリング回数:210

【0213】

(1-6)算術平均高さSaの測定

40

オリンパス社製レーザー顕微鏡LEXTO SL4000を用いて、中間層(c)形成前の基材(s)、撥水層(r)形成前の層(c)の表面を拡大倍率100倍で観察した。算術平均高さSaはISO25178に準拠して評価した。算術平均高さSaはN=3の平均値とした。中間層(c)形成前の基材(s)の算術平均高さをSa(s)とし、層(r)形成前の中間層(c)の算術平均高さSa(c)とした。

【0214】

実施例1-1~1-9及び比較例1-1の結果を表1-1、表1-2に示す。

【0215】

50

【表 1 - 1】

		実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5
撥水層 (r)	有機ケイ素化合物(A)	UF503	UF503	UF503	UF503	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%	0.425%	0.425%
	有機ケイ素化合物(B)	FAS13E	FAS13E	FAS13E	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	溶剤(D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
中間層 (c)	有機ケイ素化合物(C)	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	KBM-603	KBM-603
		0.50%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
	溶剤 (E)	イソプロピルアルコール	メチルエチルケトン	ヘキサン	イソプロピルアルコール	アセトン
XPS F量(原子%)		50.21	48.97	49.27	52.14	55.24
XPS N量(原子%)		2.87	2.68	3.18	1.65	1.85
初期接触角 (°)		113.0	113.6	113.4	114.3	114.4
初期滑落角(°)		17.0	12.0	12.0	16.0	11.0
Paper耐摩耗試験後 接触角(°)		118.2	117.9	118.0	114.6	114.6
Paper耐摩耗試験後 滑落角(°)		3.0	4.0	4.0	7.0	13.0
反射率(%) 530nm		2.52	1.81	1.56	2.07	1.81
動摩擦係数		0.25	0.27	0.23	0.28	0.22
Paper耐摩耗後 動摩擦係数		0.18	0.25	0.21	0.29	0.25
耐摩耗試験後接触角/ 初期接触角 (%)		104.6	103.8	104.1	100.3	100.2
耐摩耗試験後滑落角/ 初期滑落角(%)		17.6	33.3	33.3	43.8	118.2
層 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (絶対値)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
層 (r) 形成前層 (c) Sa (c) (μm) (絶対値)		0.005	0.047	0.041	0.007	0.039
Sa (c) 絶対値/ Sa (s) 絶対値(%)		7.14	67.14	58.57	10.00	55.71

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

		実施例1-6	実施例1-7	実施例1-8	実施例1-9	比較例1-1
撥水層 (r)	有機ケイ素化合物(A)	UF503	UF503	UF503	DSX	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%	0.425%	0.425%
	有機ケイ素化合物(B)	FAS13E	FAS9E	FAS3M	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
	溶剤(D)	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283	FC3283
中間層 (c)	有機ケイ素化合物(C)	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	X-12 -5263HP	-
		0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	-
	溶剤 (E)	酢酸ブチル	酢酸ブチル	酢酸ブチル	酢酸ブチル	-
XPS F量(原子%)		49.37	50.31	50.11	48.22	46.02
XPS N量(原子%)		3.09	3.02	3.05	2.98	0.12
初期接触角 (°)		118.2	113.5	114.7	109.1	114.3
初期滑落角(°)		8.0	7.0	9.0	7.0	15.0
Paper耐摩耗試験後 接触角(°)		118.9	118.9	118.6	106.5	91.1
Paper耐摩耗試験後 滑落角(°)		4.0	5.0	5.0	46.0	67.2
反射率(%) 530nm		1.94	1.92	1.90	2.01	1.55
動摩擦係数		0.22	0.23	0.24	0.28	0.32
Paper耐摩耗後 動摩擦係数		0.21	0.22	0.22	0.31	0.44
耐摩耗試験後接触角／ 初期接触角 (%)		100.6	104.8	103.4	97.6	79.7
耐摩耗試験後滑落角／ 初期滑落角(%)		50.0	71.4	55.6	657.1	448.0
層 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (絶対 値)		0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
層 (r) 形成前層 (c) Sa (c) (μm) (絶対 値)		0.027	0.027	0.027	0.027	-
Sa(c) 絶対値／ Sa (s) 絶対値(%)		38.57	38.57	38.57	38.57	-

【 0 2 1 7 】

[実施例 2 - 1]

中間層 (c) 形成用溶液の調製

有機ケイ素化合物 (C) として上記実施例 1 - 1 で用いたのと同じ N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランとクロロプロピルトリメトキシシランの反応物 (商品名; X - 1 2 - 5 2 6 3 H P、信越化学工業株式会社製) を 0 . 2 5 質量%、溶剤 (E) としてヘキサンを 9 9 . 7 5 質量% 混合した溶液を、室温で攪拌し、層 (c) 形成用溶液を得た。

【 0 2 1 8 】

基材 (s) の調製

また、ニコン・エシロール社製、NL3 - SP (サイズ 7 5 m m 、中心厚 1 . 1 m m) の表面に、浸漬法により塗液を塗布、加熱硬化させて、厚さ約 1 μ m のウレタン系耐衝撃性向上コート (プライマー層) と、厚さ約 2 μ m のシリコーン系耐擦傷性向上ハードコ

ートとをこの順に積層した。次に、真空蒸着法により、前記シリコン系耐擦傷性向上ハードコート（ハードコート層）の上に、厚さ約 $0.4 \mu\text{m}$ の無機酸化物（シリカ及びジルコニア）からなる多層膜反射防止コート（反射防止層（ $a r$ ））を成膜し、基材（ s ）としてプラスチック眼鏡レンズを得た。そして、前記基材（ s ）を、株式会社 $A i d e n$ 社製ディップコーター（型式 $D C 4 3 0 0$ ）を使用して、液浸漬時間：10秒、引き上げ速度 10 mm / 秒 の条件で前記中間層（ c ）形成用溶液に浸漬して製膜した。

【0219】

次に、有機ケイ素化合物（ A ）として、ダイキン工業株式会社製のオプツール（登録商標） $U F 5 0 3$ 、有機ケイ素化合物（ B ）として $F A S 1 3 E$ （ $C_6 F_{13} - C_2 H_4 - S i (O C_2 H_5)_3$ 、東京化成工業株式会社製）、溶剤（ D ）として $F C - 3 2 8 3$ （ $C_9 F_{21} N$ 、フロリナート、3M社製）を混合した溶液を調製し、室温で所定の時間攪拌し、撥水層（ r ）形成用溶液を得た。撥水層（ r ）形成用溶液は、撥水層（ r ）形成用溶液全体を100質量%としたときの有機ケイ素化合物（ A ）の割合は、 0.425 質量%であり、有機ケイ素化合物（ B ）の割合は 0.05 質量%であった。撥水層（ r ）形成用溶液を、中間層（ c ）形成用溶液の塗布面（前記基材における反射防止コート上の中間層（ c ）形成用溶液塗布面）に株式会社 $A i d e n$ 社製ディップコーター（型式 $D C 4 3 0 0$ ）を用いて、液浸漬時間：10秒、引き上げ速度 10 mm / 秒 の条件で製膜した。その後、 $50 \sim 80 \% R H$ 30分で湿熱硬化を行った。

【0220】

[実施例 2 - 2]

中間層（ c ）形成用溶液の溶剤（ E ）をヘキサンから酢酸ブチルに変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様にして積層体を得た。

【0221】

[比較例 2 - 1]

層（ c ）は形成せずに、基材（ s ）上に直接、撥水層（ r ）を形成したこと以外は実施例 2 - 1 と同様にして、基材（ s ）、撥水層（ r ）の順に積層された積層体を得た。なお、比較例 2 - 1 では、層（ c ）は形成していないので、本発明で特定する、撥水層（ r ）形成前の中間層（ c ）は厳密には存在しない。しかし、本発明の好ましい態様における、撥水層（ r ）が積層される前の層（ c ）の算術平均高さは、撥水層（ r ）が積層される面の算術平均高さを特定する点に意義を有しており、撥水層（ r ）が積層される面の算術平均高さ $S a$ という観点から考えると、比較例 2 - 1 において撥水層（ r ）が積層される面の算術平均高さ $S a$ はすなわち基材（ s ）の算術平均高さ $S a$ ということもでき、中間層（ c ）形成前の基材（ s ）の算術平均高さ $S a$ と同じ数値（つまり、算術平均高さの絶対値の比が 100% ）である。

【0222】

実施例 2 - 1、2 - 2、及び比較例 2 - 1 を下記の方法で評価した。

【0223】

（2 - 1）初期接触角及び初期滑落角

得られた積層体の撥水層（ r ）上に、 $1 \mu\text{L}$ の水滴を滴下し、接触角測定装置（協和界面科学社製、 $D M - 5 0 0 / D M - S A$ ）を用い、液滴法（解析方法：楕円フィッティング法）にて、水の接触角を測定した。

得られた積層体の撥水層（ r ）上に、 $20 \mu\text{L}$ の水滴を滴下し、前記接触角測定装置（協和界面科学社製、 $D M - 5 0 0 / D M - S A$ ）を用い、滑落法（解析方法：真円フィッティング法、傾斜方法：連続傾斜、滑落検出：滑落前、移動判定：前進及び後退、滑落判定距離： 10 dot ）にて、水の滑落角を測定した。

【0224】

（2 - 2）耐摩耗性試験後の接触角及び滑落角

得られた積層体の撥水層（ r ）に、16枚重ねた日本製紙クレシア社製キムワイプワイパー $S - 200$ を、 15 mm 角の弾性体（ $M a p e d$ 社（フランス）製プラスチック消しゴム型番 $1156 S M T R 00$ ）に取り付け、 200 g の荷重を掛け、 30 mm ストロ

10

20

30

40

50

ーク、90 r / 分（1 分間に90 往復）で20000 回擦り耐摩耗試験を行い、耐摩耗試験後の滑落角を前記（2 - 1）と同様にして測定した。

また耐摩耗試験後の撥水層（r）上に1 μ L の水滴を滴下し、接触角測定装置（協和界面科学社製、DM - 500 / DM - SA）を用い、液滴法（解析方法：楕円フィッティング法）にて、水の接触角を測定した。

【0225】

（2 - 3）表面反射率

オリンパス社製レンズ反射率測定機（型番：USPM - RU、光源：ハロゲンランプ）にて10 倍対物レンズ使用下で、積層体の撥水層（r）表面の反射率を測定し、D65 光源、10°視野換算した、波長530 nmにおける分光反射率を求めた。なお、上記と同様にして測定した基材（s）の反射防止層表面での表面反射率は、いずれも1.07%であった。

10

【0226】

（2 - 4）XPS による撥水層（r）側表面のフッ素量及び窒素量の測定

日本電子社製 JFS - 9010 型を用い、励起X線：Mg K α 、X線出力は110 Wとし、光電子脱出角度は45°、パスイネルギー50 eVにて、撥水層（r）側表面で測定したフッ素量（F1s）、窒素量の測定を行った。

【0227】

（2 - 5）動摩擦係数

新東科学株式会社製トライボギア（表面性測定機 TYPE：38）の一定荷重測定を使用し、人工皮革を用い、測定条件は下記条件として、撥水層（r）側表面の動摩擦係数を測定した。また、前記（2 - 2）で記載したのと同じ条件で耐摩耗性試験を行った後の動摩擦係数も測定した。

20

荷重変換機：1.442 mV / V

荷重：1000 g

移動距離：20 mm

移動速度：600 mm / min

サンプリング個数：210

【0228】

（2 - 6）算術平均高さSaの測定

算術平均高さSaは、上記実施例1 - 1 ~ 1 - 6 及び比較例1 - 1 を評価したのと同じ方法で測定した。

30

【0229】

実施例2 - 1、2 - 2、比較例2 - 1の結果を表2に示す。

【0230】

40

50

【表 2】

		実施例2-1	実施例2-2	比較例2-1
撥水層 (r)	有機ケイ素 化合物(A)	UF503	UF503	UF503
		0.425%	0.425%	0.425%
	有機ケイ素 化合物(B)	FAS13E	FAS13E	FAS13E
		0.05%	0.05%	0.05%
	溶剤(D)	FC3283	FC3283	FC3283
中間層 (c)	有機ケイ素 化合物 (C)	X-12-5263HP	X-12-5263HP	-
		0.25%	0.25%	-
	溶剤 (E)	ハサリ	酢酸ブチル	-
XPS F量(原子%)		55.31	47.82	49.39
XPS N量(原子%)		2.21	3.31	0.31
初期接触角 (°)		117.1	120.3	115.2
初期滑落角(°)		8.3	3.0	13.7
Paper耐摩耗試験後 接触角(°)		120.8	120.7	90.0
Paper耐摩耗試験後 滑落角(°)		7.0	2.0	62.3
反射率(%) 530nm		1.19	1.49	1.20
動摩擦係数		0.23	0.2	0.37
Paper耐摩耗試験後 動摩擦係数		0.23	0.21	0.98
層 (c) 形成前基材 (s) Sa (s) (μm) (絶対値)		0.224	0.224	0.224
層 (r) 形成前層 (c) Sa (c) (μm) (絶対値)		0.046	0.042	-
Sa(c) 絶対値／ Sa (s) 絶対値(%)		20.54	18.75	-
耐摩耗試験後接触角／ 初期接触角 (%)		103.2	100.3	78.1
耐摩耗試験後滑落角／ 初期滑落角(%)		84.3	66.7	454.7

【0231】

また、表1によれば、実施例1-1～1-6では、耐摩耗性試験後の接触角及び滑落角が良好であり、耐摩耗性に優れており、本発明の好ましい要件であるSa(c)の絶対値/Sa(s)の絶対値が100%未満である。一方、中間層(c)を設けていない比較例1-1では、耐摩耗性試験後の接触角及び滑落角が大幅に劣化しており、耐摩耗性が劣る結果となった。

【0232】

表2によれば、実施例2-1～2-2では、耐摩耗性試験後の接触角及び滑落角が良好であり、耐摩耗性に優れており、本発明の好ましい要件であるSa(c)の絶対値/Sa(s)の絶対値が100%未満である。一方、中間層(c)を設けていない比較例2-1

では、耐摩耗性試験後の接触角及び滑落角が大幅に劣化しており、耐摩耗性が劣る結果となった。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 3 3 】

本発明の積層体は、タッチパネルディスプレイ等の表示装置、光学素子、半導体素子、建築材料、ナノインプリント技術、太陽電池、自動車や建物の窓ガラス、調理器具などの金属製品、食器などのセラミック製品、プラスチック製の自動車部品等に好適に成膜することができ、産業上有用である。また、台所、風呂場、洗面台、鏡、トイレ周りの各部材の物品、ゴーグル、眼鏡レンズなどにも好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

(51) 國際特許分類

B 0 5 D 5/00 (2006.01)
B 0 5 D 3/12 (2006.01)
G 0 2 B 1/11 (2015.01)

B 0 5 D	5/00	Z
B 0 5 D	7/24	3 0 2 R
B 0 5 D	7/24	3 0 2 U
B 0 5 D	7/24	3 0 2 T
B 0 5 D	7/24	3 0 2 L
B 0 5 D	3/12	Z
G 0 2 B	1/11	

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

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

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

(56)参考文献 特開2010-217630(JP,A)

特開 2004-145283 (JP, A)

G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 8