(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月16日(16.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/013661 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 1/115 (2015.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) *G02B 1/14* (2015.01)
B32B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/023571

(22) 国際出願日： 2024年6月28日(28.06.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-112895 2023年7月10日(10.07.2023) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 内田貴司(**UCHIDA Takashi**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (**PATENT ATTORNEY CORPORATION EIMEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) **Title:** LIGHT-TRANSMITTING ARTICLE AND METHOD FOR IMPROVING ALKALI RESISTANCE OF LIGHT-TRANSMITTING ARTICLE

(54) 発明の名称： 光透過性物品及び光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法

(57) **Abstract:** Provided is a light-transmitting article comprising, on an outer surface of a base material, an antireflection layer that has a laminated structure of two or more materials with different refractive indexes, and comprising, on an outer surface of the antireflection layer, a protection layer composed of a material free of fluorine atoms. The variance in visible reflectance at the surface of the article due to the presence or absence of the protection layer is less than 0.5%, and the variance in visible reflectance at the surface of the article before and after the following alkali resistance test is less than 1.0%. With this light-transmitting article, the optical properties of the antireflection layer do not vary before and after formation of the protection layer, whereby an antireflection layer-equipped article (light-transmitting article) having a protection layer is achieved that exhibits excellent alkali resistance. [Alkali resistance test] A test article is immersed in a 0.4 mass% aqueous sodium hydroxide solution (test solution) at 55 ° C and removed from the test solution after three hours. Pure water is poured over the test article for one minute to remove any remaining test solution, and moisture on the surface of the test article is removed by blowing with dry air.

(57) 要約：基材の外表面上に、屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層を備え、該反射防止層の外表面上にフッ素原子を含まない材料からなる保護層を備えた光透過性物品であって、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％未満であり、下記の耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％未満である光透過性物品が、保護層形成前後で反射防止層の光学特性が変化せず、かつ保護層を有する反射防止層付き物品（光透過性物品）が耐アルカリ性に優れる。［耐アルカリ試験］試験物品を５５℃の０．４質量％水酸化ナトリウム水溶液（試験液）に浸漬し、３時間経過後に試験液から取出し、純水を１分間かけ流して試験液を除去し、試験物品表面の水分を乾燥空気を吹き付けて除去する。

WO 2025/013661 A1

［続葉有］

TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

光透過性物品及び光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐アルカリ性に優れる光学表面を有する光透過性物品及び光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法に関する。特に最表面にフッ素原子を含まない材料からなる保護層を有し、その下面には屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層を有し、保護層が反射防止層の光学特性に影響を与えないことを特徴とする光透過性物品及び光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法に関する。

背景技術

[0002] ディスプレイ等の画像表示装置やカメラレンズ等の光学部材において、表面における光の反射が光透過の抑制、外光の映り込み、ゴーストやフレア等の画質悪化の原因となっているため、従来より、表面での光反射を防止するための反射防止層が画像表示装置や光学部材の表面に配置されている。

[0003] 一般的な反射防止層は、高屈折率層と低屈折率層を交互に繰り返した積層構造であり、基材と反対側（空気側）の最表面（最外表面）には低屈折率層が配置される。

高屈折率層としては、酸化チタン（TiO_2）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、窒化ケイ素（Si_3N_4）などの金属酸化物や金属窒化物が用いられ、低屈折率層としては、二酸化ケイ素（SiO_2）やフッ化マグネシウム（MgF_2）などが一般的に用いられる。

[0004] 高屈折率、低屈折率各層の厚みは反射防止したい光の波長よりも小さいことが一般的であり、高い反射防止性能を得るためには成膜において屈折率と膜厚の精密な制御が必要になる。

[0005] さらに、反射防止膜は最表面に配置されるため、摩擦や薬品等に対する耐久性が求められる（特許文献１：特開２０２１－０９２７６８号公報）。摩

擦や薬品により反射防止膜の一部が脱落したり、反射防止層の厚みが変化すると反射率が変化してしまう。基材そのものの反射率よりも高くなってしまう場合もある。

[0006] そのようなことから、従来から反射防止膜の空気側表面（外表面）上に保護層が付与されてきた（特許文献２、３、４：特開２０１１－０６９９９５号公報、特開２０１１－１００１１１号公報、特開２０２０－０６０６５７号公報）。反射防止膜の光学特性に影響しない程度に十分薄く、かつ耐久性が得られる保護層としては、膜厚が約１０ｎｍ程度の含フッ素有機ケイ素化合物の薄膜が用いられている。ここで、一部の有機フッ素化合物は、環境中や人体を含む生体中に蓄積され有害性を示すことが知られており、その他の有機フッ素化合物についてもその有害性が詳細に理解されているわけではないため、有機フッ素化合物全般についてその代替物が必要とされている。しかしながら、フッ素原子を含む材料以外では、反射防止膜の光学特性に影響がない程度に薄い膜では十分な耐久性が得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０２１－０９２７６８号公報

特許文献2：特開２０１１－０６９９９５号公報

特許文献3：特開２０１１－１００１１１号公報

特許文献4：特開２０２０－０６０６５７号公報

特許文献5：特開２００７－２８４７９１号公報

特許文献6：特許第４８３４９３９号公報

特許文献7：特許第７１２１０７０号公報

特許文献8：特許第７２１７１１８号公報

特許文献9：特許第７３８９２５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、最表面にフッ素原子を含まない材料からなる保護層を用いた耐久性（特には耐アルカリ性）に優れる光学表面を有する光透過性物品、及び光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を解決すべく鋭意検討した結果、反射防止層を有する光透過性の物品の表面にフッ素原子を含まない材料からなる保護層（好ましくはフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層及び／又は金属酸化物層）を形成し、さらに、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％未満であり、後述する耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％未満である光透過性物品が、保護層形成前後で反射防止層の光学特性が変化せず、かつ保護層を有する反射防止層付き物品（光透過性物品）が耐アルカリ性に優れることを見出し、本発明をなすに至った。

[0010] 従って、本発明は、下記の光透過性物品及び光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法を提供する。

［１］

基材の外表面上に、屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層を備え、該反射防止層の外表面上にフッ素原子を含まない材料からなる保護層を備えた光透過性物品であって、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％未満であり、下記の耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％未満であることを特徴とする光透過性物品。

［耐アルカリ試験］

試験物品を５５℃の０．４質量％水酸化ナトリウム水溶液（試験液）に浸漬し、３時間経過後に試験液から取出し、純水を１分間かけ流して試験液を除去し、試験物品表面の水分を乾燥空気を吹き付けて除去する。

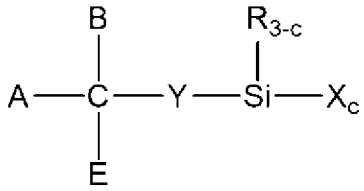
［２］

保護層が、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層及び／又は金属酸化物層である［１］に記載の光透過性物品。

［３］

フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物が、下記式（１）～（３）で表される化合物のいずれかである［２］に記載の光透過性物品。

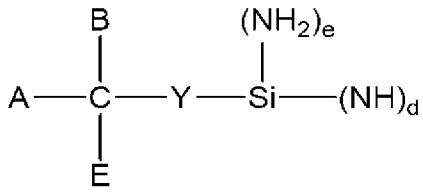
[化1]



（１）

（式中、Ａは炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、Ｂは水素原子又は水酸基であり、Ｅは水素原子又は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、ＡとＥに含まれる炭素数の合計が１２以上であり、Ｙは単結合、又はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい２価炭化水素基であり、Ｒは炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基であり、Ｘは独立に加水分解性基であり、ｃは２又は３である。）

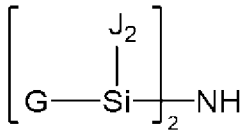
[化2]



（２）

（式中、Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｙは前記と同じであり、ｅは０～３の数、ｄは（３－ｅ）／２であり、ｅ＝３のとき、式（２）は単量体の分子式を表し、ｅ＜３のとき、式（２）は重合体の組成式を表す。）

[化3]



（３）

（式中、Ｇは独立に炭素数８～５０の１価炭化水素基であり、Ｊは独立に水素原子、水酸基又はメチル基である。）

［４］

保護層がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であり、該保護層表面の水接触角が９０度以上である［１］～［３］のいずれかに記載の光透過性物品。

［５］

保護層がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であり、該保護層の膜厚が１ｎｍ以上１０ｎｍ以下である［１］～［４］のいずれかに記載の光透過性物品。

［６］

金属酸化物が、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム及びタンタルから選ばれる少なくとも１つの金属の酸化物である［２］に記載の光透過性物品。

［７］

保護層が金属酸化物層であり、該保護層表面の水接触角が６５度未満である［１］、［２］又は［６］に記載の光透過性物品。

［８］

保護層が金属酸化物層であり、該保護層の膜厚が１ｎｍ以上１０ｎｍ未満である［１］、［２］、［６］又は［７］に記載の光透過性物品。

［９］

保護層が金属酸化物層とフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層の２層以上で構成され、最表面がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であり、該保護層表面の水接触角が９０度以上である［１］～［３］又は［６］に記載の光透過性物品。

［１０］

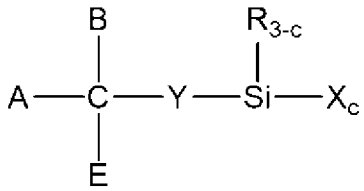
基材と、該基材上に設けられた屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層と、該反射防止層上に設けられた保護層とを有する光透

過性物品において、保護層をフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層及び／又は金属酸化物層からなるものとし、該保護層の膜厚を１ｎｍ以上１０ｎｍ以下とすることを特徴とする反射防止性能の変化が抑制された光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法。

［１１］

フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物が、下記式（１）～（３）で表される化合物のいずれかである［１０］に記載の反射防止性能の変化が抑制された光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法。

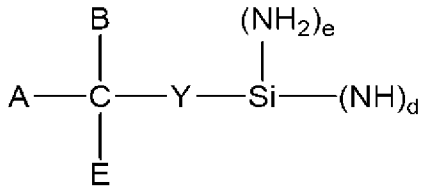
[化4]



（１）

（式中、Ａは炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、Ｂは水素原子又は水酸基であり、Ｅは水素原子又は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、ＡとＥに含まれる炭素数の合計が１２以上であり、Ｙは単結合、又はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい２価炭化水素基であり、Ｒは炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基であり、Ｘは独立に加水分解性基であり、ｃは２又は３である。）

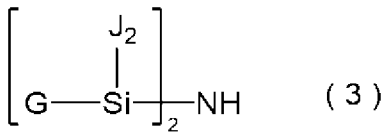
[化5]



（２）

（式中、Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｙは前記と同じであり、ｅは０～３の数、ｄは（３－ｅ）／２であり、ｅ＝３のとき、式（２）は単量体の分子式を表し、ｅ＜３のとき、式（２）は重合体の組成式を表す。）

[化6]



（３）

（式中、Ｇは独立に炭素数８～５０の１価炭化水素基であり、Ｊは独立に水素原子、水酸基又はメチル基である。）

［１２］

金属酸化物が、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム及びタンタルから選ばれる少なくとも１つの金属の酸化物である［１０］に記載の反射防止性能の変化が抑制された光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法。

発明の効果

[0011] 本発明のフッ素原子を含まない材料からなる保護層が表面に配置され、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％未満であり、後述する耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％未満である反射防止層付きの光透過性物品は、保護層が反射防止層の光学特性に影響を与えることなく、耐アルカリ性に優れる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の光透過性物品は、基材の外表面上に、屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層を備え、該反射防止層の外表面上にフッ素原子を含まない材料からなる保護層を備えた光透過性物品であって、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％未満であり、後述する耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％未満であることを特徴とする。

本発明の光透過性物品は、基材、反射防止層、保護層で構成される。

[0013] 〔基材〕

本発明に使用できる基材は、光透過性のものである限り特に制限されず、ガラス、プラスチック、セラミック、石英など各種材質のものであってよい。また、これらの材質を母材とし、その上に機能層が形成されたものであっ

てよい。機能層とは、例えば、帯電防止層やハードコート層が挙げられる。基材の形状は、板状、フィルム状またその他の形態であってよい。特に、透明のガラス板やハードコート付きのプラスチック板、ハードコート付きのプラスチックフィルムが基材として好適に使用できる。

[0014] 基材表面は、反射防止層形成前に前処理を行ってよい。前処理により基材と反射防止層の良好な密着が得られ、高い耐久性が得られる。

[0015] 基材の前処理の方法は、基材表面の汚染物を除去し、基材表面を親水化できる方法であれば特に限定されない。例えば、エタノール、２－プロパノール等のアルコールによる処理、アルカリ性洗浄剤による処理、酸素やアルゴンのプラズマによる処理、ＯＨラジカルによる処理などが挙げられる。これらの方法を組み合わせて用いてもよい。アルカリ性洗浄剤による処理が好ましく、プラズマやＯＨラジカルによる処理がより好ましい。アルカリ性洗浄剤による処理に続いてプラズマやＯＨラジカルによる処理を行うことがさらに好ましい。

[0016] 基材の前処理の効果は、基材表面の親水性の度合いにより確認される。親水性は基材上の水の接触角により評価でき、４０度以下が好ましく、２０度以下がより好ましく、１０度以下がさらに好ましい。なお、水の接触角はＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して測定される。

[0017]〔反射防止層〕

反射防止層は、屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなるもので、高屈折率層と低屈折率層が交互に繰り返す積層構造を有している。高屈折率層としては、酸化チタン（TiO_2）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、窒化ケイ素（Si_3N_4）などの金属酸化物や金属窒化物が用いられ、中でも酸化ニオブ（Nb_2O_5）が好ましい。また、低屈折率層としては、二酸化ケイ素（SiO_2）やフッ化マグネシウム（MgF_2）などが用いられ、中でも二酸化ケイ素（SiO_2）が好ましい。

[0018] 反射防止層の形成

反射防止層は、乾式成膜法や湿式成膜法を用いて形成することができる。

乾式成膜法としては、真空蒸着法やスパッタ法、化学気相蒸着（ＣＶＤ）法が挙げられる。湿式成膜法としては、金属酸化物ナノ粒子を用いたり、金属アルコキシドを前駆体として用いるスプレー法や、スピンコート法、ディップ法、刷毛塗り、グラビアコート、バーコートなどが挙げられる。本発明においては、乾式成膜法を用いて形成することが好ましい。

[0019] 前記真空蒸着法としては、抵抗加熱方式、電子ビーム加熱方式などの被蒸着材料の加熱方式を用いることができる。また、蒸着基材の加熱や、プラズマ・イオンビーム照射（イオンアシスト）を用いることができる。例えば電子ビーム蒸着、イオンアシスト蒸着による反射防止層は特許文献３に示すような方法により成膜できる。

[0020] 前記スパッタ法としては、高周波プラズマ方式、直流プラズマ方式、イオンビーム方式などのターゲット材料（被成膜材料）のスパッタリング方式を用いることができる。また、蒸着基材の加熱や、プラズマ・イオンビーム照射（イオンアシスト、ラジカルアシスト）、酸素ガスや窒素ガス等の反応性ガスの導入による反応性スパッタを用いることができる。例えばスパッタ法による反射防止層は特許文献４に示すような方法により成膜できる。

[0021] 前記ＣＶＤ法としては、熱ＣＶＤ、プラズマ支援ＣＶＤ、光ＣＶＤなどの方法を用いることができる。例えば特開２００７－２８４７９１号公報（特許文献５）に示すような方法により成膜できる。

[0022] 反射防止層の膜厚（全体）は、１００～１，０００ｎｍであることが好ましく、２００～５００ｎｍであることがより好ましい。反射防止層全体の膜厚が薄すぎると可視光の波長範囲全域での低い光反射率が得られない場合があり、厚すぎるとクラックや基材からの剥離が起きやすくなり、反射防止層内での均一な光反射特性が得られない場合がある。反射防止層の膜厚は、走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡による断面観察により測定できる。

[0023] 該反射防止層表面は保護層の形成前に前処理を行ってよい。前処理により反射防止層と保護層の良好な密着が得られ、高い耐久性が得られる。

該反射防止層の前処理の方法は、反射防止層表面の汚染物を除去できる方

法であれば特に限定されない。例えば、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ、ＯＨラジカルによる処理などを好適に用いることができる。

[0024] 保護層を形成するための反射防止層付き基材は、例えば、特開２０１１－０６９９９５号公報（特許文献２）、特開２０１１－１００１１１号公報（特許文献３）、特開２０２０－０６０６５７号公報（特許文献４）、特許第４８３４９３９号公報（特許文献６）、特許第７１２１０７０号公報（特許文献７）、特許第７２１７１１８号公報（特許文献８）、特許第７３８９２５９号公報（特許文献９）に示すような基材を用いることができる。

[0025] 〔保護層〕

保護層は、フッ素原子を含まない材料からなるものであって、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層、もしくは金属酸化物層、又はこれらの層の２層以上で構成されることが好ましい。

[0026] フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層

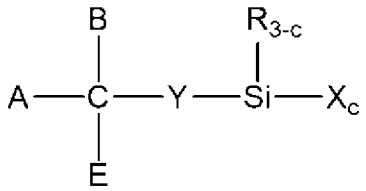
フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層は、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む保護層形成剤を用いて形成される。

[0027] （フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物）

フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物は、炭化水素基の片方もしくは両方の末端に加水分解性シリル基を有するもの、又は炭化水素基含有ケイ素原子に結合した加水分解性基を有するもので、炭化水素基は直鎖でも分岐していてもよく、炭化水素基部分に含まれる炭素数の合計は１２以上であることが好ましい。

[0028] 前記フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物としては、下記式（１）、式（２）又は式（３）で表される化合物である（但し、式（２）は単量体の分子式又は重合体の組成式を示す）ことが好ましい。

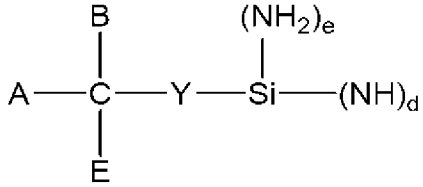
[化7]



（１）

（式中、Ａは炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、Ｂは水素原子又は水酸基であり、Ｅは水素原子又は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、ＡとＥに含まれる炭素数の合計が１２以上であり、Ｙは単結合、又はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい２価炭化水素基であり、Ｒは炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基であり、Ｘは独立に加水分解性基であり、ｃは２又は３である。）

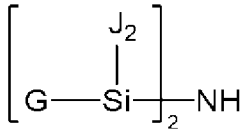
[化8]



（２）

（式中、Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｙは前記と同じであり、ｅは０～３の数、ｄは（３－ｅ）／２であり、ｅ＝３のとき、式（２）は単量体の分子式を表し、ｅ＜３のとき、式（２）は重合体の組成式を表す。）

[化9]



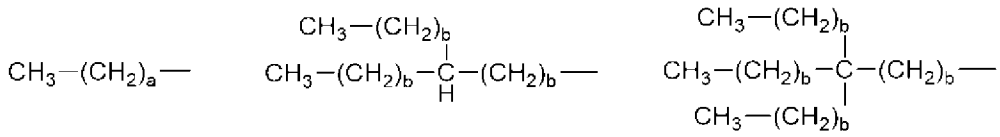
（３）

（式中、Ｇは独立に炭素数８～５０の１価炭化水素基であり、Ｊは独立に水素原子、水酸基又はメチル基である。）

[0029] 上記式（１）、（２）において、Ａは炭素数１～５０、好ましくは１０～５０の１価炭化水素基であり、Ｂは水素原子又は水酸基であり、Ｅは水素原子又は炭素数１～５０、好ましくは１０～５０の１価炭化水素基である。Ａ及びＥの炭素数１～５０の１価炭化水素基としては、例えば下記のものを例

示することができる。

[化10]



（式中、ａは０～４９、好ましくは９～４９の整数であり、ｂはそれぞれ独立に１以上の整数で、各構造における炭素数の合計が５０以下、好ましくは１～４３となる整数である。）

Ａとして好ましくは炭素数１０～５０の直鎖状飽和１価炭化水素基であり、Ｂとして好ましくは水酸基であり、Ｅとして好ましくは炭素数１０～５０の直鎖状飽和１価炭化水素基である。

但し、式（１）、（２）において、ＡとＥに含まれる炭素数の合計が１２以上、好ましくは２０～６０である。

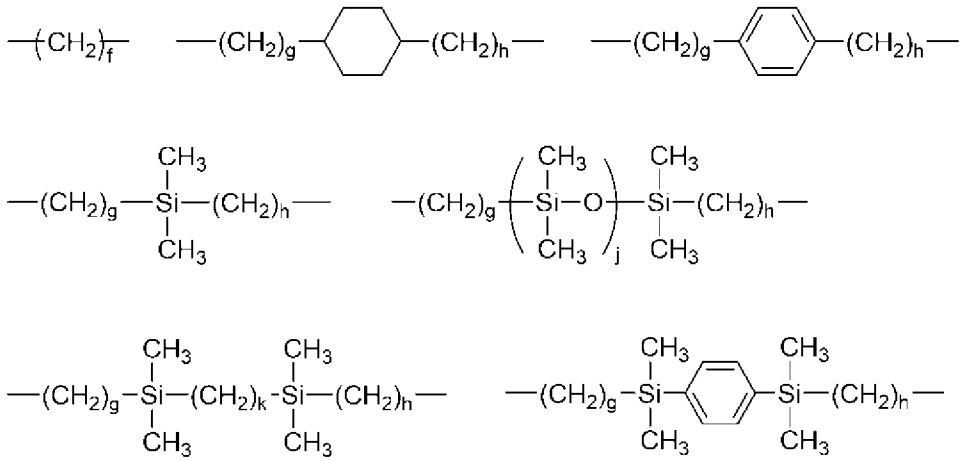
[0030] 上記式（１）、（２）において、Ｙは単結合、又はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい、好ましくは炭素数１～２０の２価炭化水素基である。該２価炭化水素基として、具体的には、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数６～８のアリーレン基を含む炭素数１～１０のアルキレン基（例えば、炭素数７～１８のアルキレン・アリーレン基）、炭素数１～８のアルキレン基相互がジオルガノシリレン基、シルアルキレン構造又はシルアリーレン構造を介して結合している２価の基、及びケイ素原子数２～１０個、特にケイ素原子数２～８個の直鎖状、又はケイ素原子数３～１０個、特にケイ素原子数３～８個の分岐状もしくは環状のオルガノポリシロキサン残基の結合手に炭素数１～１０のアルキレン基が結合している２価の基などが例示できる。

[0031] ここで、ジオルガノシリレン基、シルアルキレン構造、シルアリーレン構造及びオルガノポリシロキサン残基等のケイ素原子に結合する基としては、炭素数１～８、好ましくは１～４のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、又はフェニル基が好ましい。また、シルアルキレン構

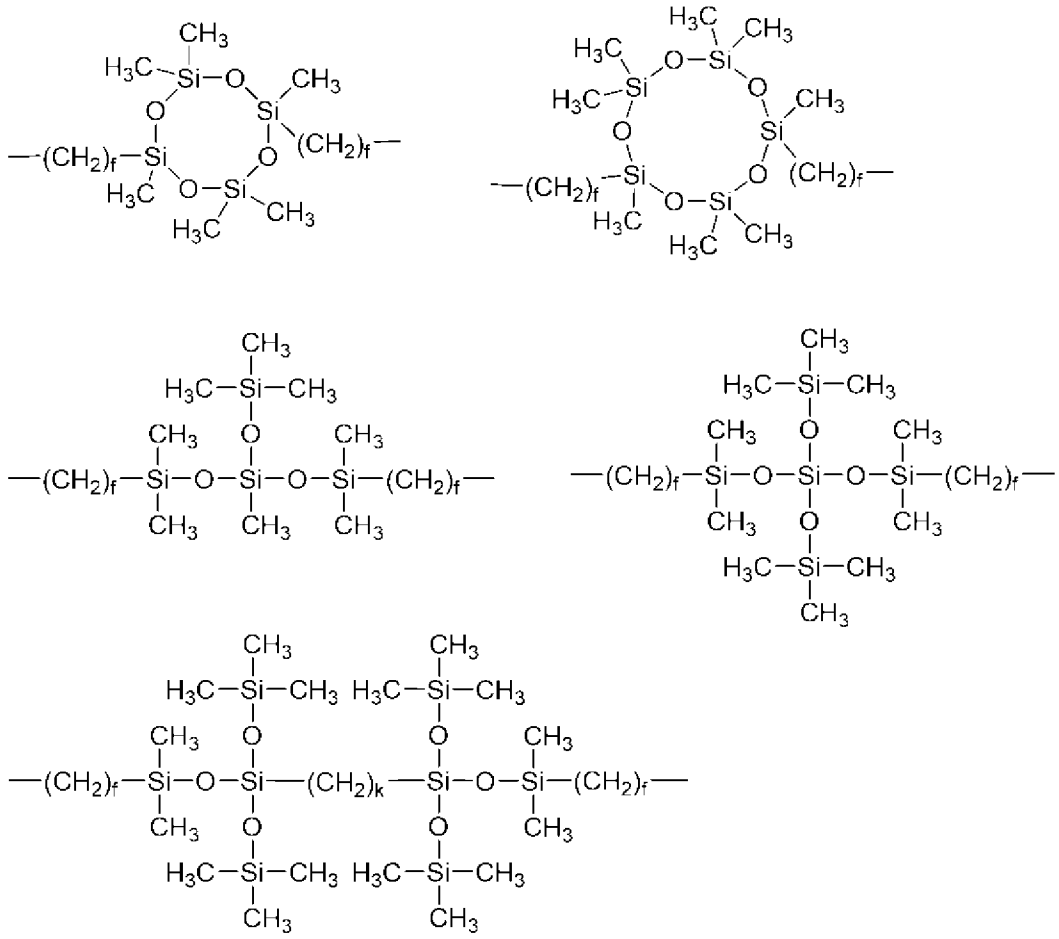
造におけるアルキレン基は、炭素数２～６、好ましくは２～４のエチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）等が好ましい。さらに、該オルガノポリシロキサン残基には、２個のケイ素原子がエチレン基、プロピレン基等のアルキレン基で結合されたシルアルキレン構造を含んでいてもよい。

[0032] このようなＹとしては、例えば下記の基が挙げられる。なお、下記の構造において、左側の結合手は炭素原子と、右側の結合手はケイ素原子と結合することが好ましい。

[化11]



[化12]



（式中、ｆは独立に１～１０の整数であり、ｇ、ｈはそれぞれ１～８の整数で、ｇ、ｈの合計は２～１０の整数である。ｊは１～９の整数であり、ｋは２～４の整数である。）

[0033] 上記式（１）において、Ｘは独立に加水分解性基である。加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基などの炭素数１～１０のアルコキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基などの炭素数２～１０のアルコキシ置換アルコキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基などの炭素数２～１０のアシロキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基などの炭素数２～１０のアルケニルオキシ基、クロル基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基などが挙げられる。中でもメトキ

シ基、エトキシ基、イソプロペノキシ基、クロル基が好適である。

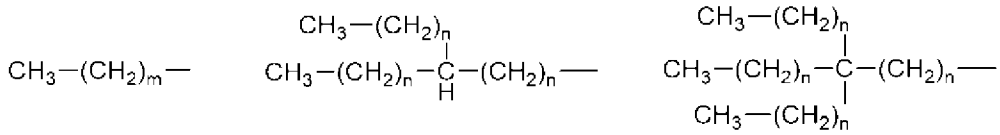
[0034] 上記式（１）において、Ｒは炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基であり、中でもメチル基、エチル基が好適である。

上記式（１）において、ｃは２又は３であり、好ましくは３である。

[0035] 上記式（２）において、ｅは０～３の数（０又は３以下の正数）であり、０～２の数であることが好ましく、０であることが好ましい。また、ｄは（３－ｅ）／２であり、好ましくは１．５である。なお、ｅ＝３のとき、式（２）は単量体の分子式を表し、ｅ＜３のとき、式（２）は重合体の組成式を表す。

[0036] 上記式（３）において、Ｇは独立に炭素数８～５０、好ましくは炭素数１０～３６、より好ましくは炭素数１２～２８の１価炭化水素基であり、例えば下記のものを例示することができる。

[化13]

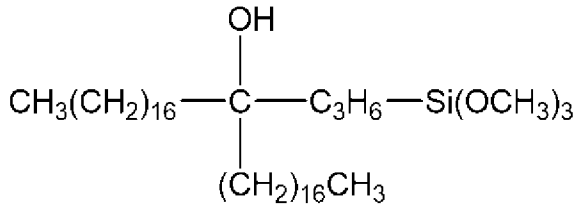


（式中、ｍは７～４９、好ましくは炭素数９～３５、より好ましくは１１～２７の整数であり、ｎはそれぞれ１以上の整数で、各構造における炭素数の合計が８～５０、好ましくは１０～３６、より好ましくは１２～２８となる整数である。）

上記式（３）において、Ｊは独立に水素原子、水酸基又はメチル基であり、中でもメチル基が好適である。

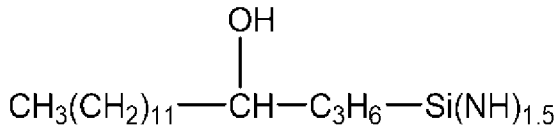
[0037] 上記式（１）で表される化合物として、具体的には、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、トリアコンチルトリクロロシランや、下記に示すものが挙げられる。

[化14]

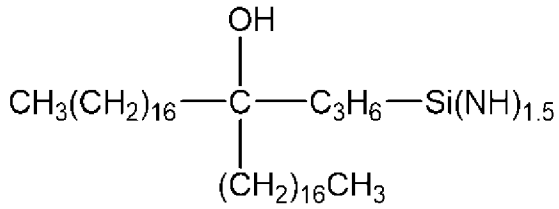


[0038] 上記式（２）で表される化合物として、具体的には下記に示すものなどが挙げられる。

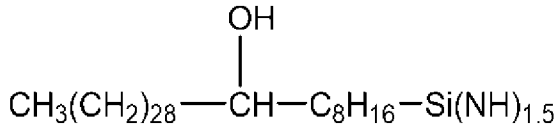
[化15]



[化16]



[化17]



[0039] 上記式（３）で表される化合物として、具体的には、１，３－ジオクタデシル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、１，３－ジドデシル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、１，３－ジデシル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、１，３－ジオクチル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザンなどが挙げられる。

[0040] 上記式（１）で表される化合物において、Ｅが炭素数１～５０の１価炭化水素基であるものの製造方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

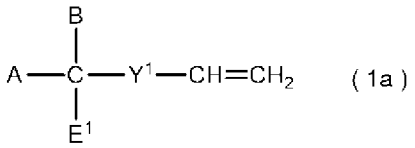
末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物とＳｉＨ基及び加

水分解性シリル基を有する化合物とを混合し、ヒドロシリル化反応触媒存在下でヒドロシリル化付加反応させることにより製造することができる（調製方法１）。

また、末端にＳｉＨ基を有する炭化水素末端基含有化合物とアルケニル基及び加水分解性シリル基を有する化合物とを混合し、ヒドロシリル化反応触媒存在下でヒドロシリル化付加反応させることにより製造することもできる（調製方法２）。

[0041] ここで、末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物としては、下記式（１ａ）で表される化合物が例示できる。

[化18]



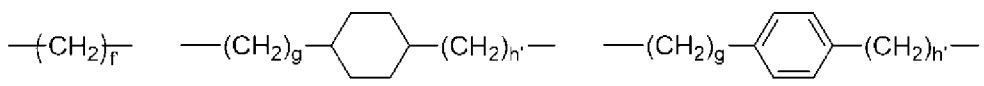
（１ａ）

（式中、Ａ、Ｂは上記と同じである。E^1は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、ＡとE^1に含まれる炭素数の合計が１２以上であり、Y^1はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい、好ましくは炭素数１～１８の２価炭化水素基である。）

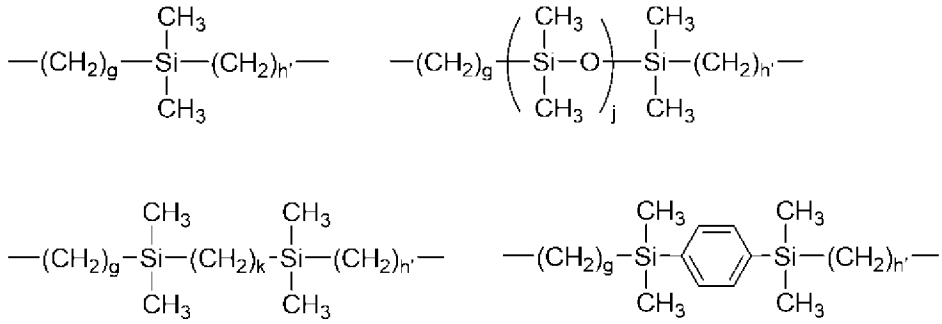
[0042] 上記式（１ａ）において、E^1は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、上述したＥの炭素数１～５０の１価炭化水素基と同様のものが例示できる。

上記式（１ａ）において、Y^1はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい、好ましくは炭素数１～１８の２価炭化水素基であり、下記に示すものが例示できる。なお、下記の構造において、左側の結合手はＡ、Ｂ、E^1と結合する炭素原子と、右側の結合手はビニル基と結合することが好ましい。

[化19]



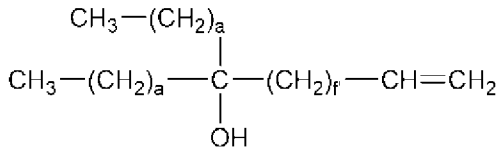
[化20]



（式中、ｇ、ｊ、ｋは上記と同じであり、ｆ’は０～８の整数であり、ｈ’は０～６の整数で、ｇ、ｈ’の合計は２～８の整数である。）

[0043] 式（１ａ）で表される化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化21]



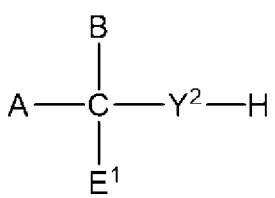
（式中、ａ、ｆ’はそれぞれ独立に上記と同じである。）

[0044] ＳｉＨ基及び加水分解性シリル基を有する化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリクロロシラン等が例示できる。

[0045] 調製方法１において、ＳｉＨ基及び加水分解性シリル基を有する化合物の使用量は、末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物中のアルケニル基１モルに対して１～６モル、特に１．５～４モルとなる量が好ましい。

[0046] また、末端にＳｉＨ基を有する炭化水素末端基含有化合物としては、下記式（１ｂ）で表される化合物が例示できる。

[化22]

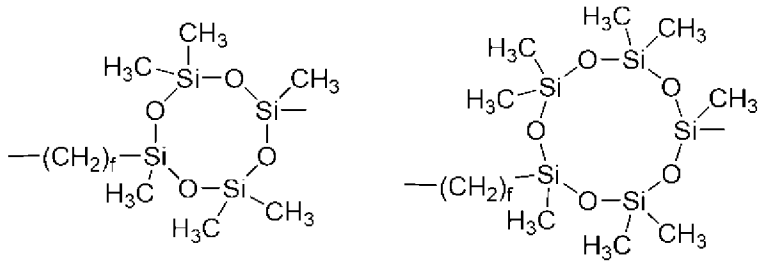


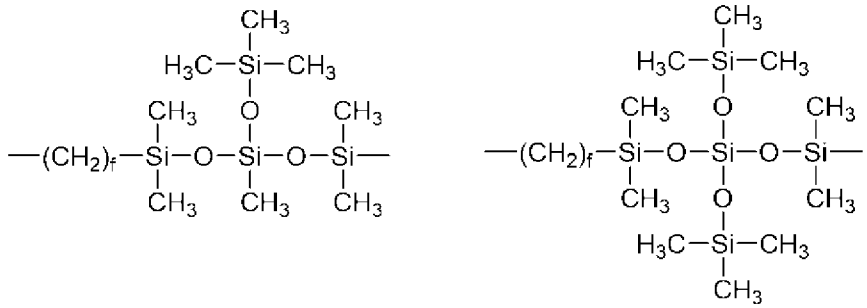
（1b）

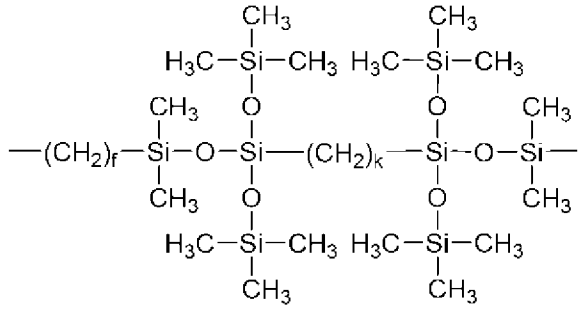
（式中、Ａ、Ｂ、E^1は上記と同じであり、Y^2はケイ素原子又はシロキサン結合を有する２価炭化水素基である。）

[0047] 上記式（１ｂ）において、Y^2はケイ素原子又はシロキサン結合を有する２価炭化水素基であり、下記に示すものが例示できる。なお、下記の構造において、左側の結合手は炭素原子と、右側の結合手は水素原子と結合することが好ましい。

[化23]



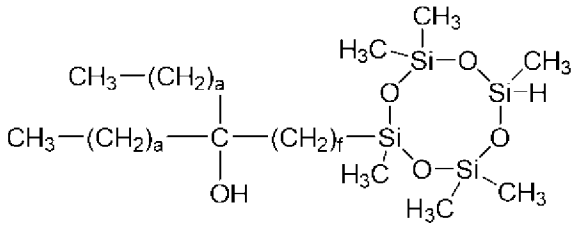




（式中、ｆ、ｋは上記と同じである。）

[0048] 式（１ｂ）で表される化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化24]



（式中、ａ、ｆはそれぞれ独立に上記と同じである。）

[0049] アルケニル基及び加水分解性シリル基を有する化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン等が例示できる。

[0050] 調製方法２において、アルケニル基及び加水分解性シリル基を有する化合物の使用量は、末端にＳｉＨ基を有する炭化水素末端基含有化合物中のＳｉＨ基１モルに対して１～５モル、特に１～３モルとなる量が好ましい。

[0051] 調製方法１、２において、ヒドロシリル化反応触媒としては、例えば、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等の白金族金属系触媒が挙げられる。好ましくはビニルシロキサン配位化合物等の白金系化合物である。なお、白金系化合物は、トルエン、低級アルコール、高級アルコール、シリコーン系等の溶剤に溶解して使用することが好ましい。

ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、末端にアルケニル基又はＳｉＨ基を有する炭化水素末端基含有化合物の質量に対して、遷移金属換算（質量）で０．００１～１，０００ｐｐｍ、好ましくは０．０１～１００ｐｐｍとなる量が好ましい。

[0052] 調製方法１、２において、反応を行う際は溶剤を用いることができる。溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物、アセトン、メチルエチ

ルケトン等のケトン類などが挙げられる。

溶剤の使用量は、末端にアルケニル基又はＳｉＨ基を有する炭化水素末端基含有化合物１００質量部に対して０～１，０００質量部、好ましくは５０～２００質量部が好ましい。

[0053] 調製方法１、２において、末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物とＳｉＨ基及び加水分解性シリル基を有する化合物との反応条件、及び末端にＳｉＨ基を有する炭化水素末端基含有化合物とアルケニル基及び加水分解性シリル基を有する化合物との反応条件としては、それぞれ２０～１２０℃、特に６０～１００℃の温度で、０．５～７２時間、特に１～３６時間とすることが好ましい。

[0054] 上記式（２）で表される化合物において、Ｅが炭素数１～５０の１価炭化水素基であるものの製造方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物とトリクロロシランとを混合し、ヒドロシリル化反応触媒存在下で反応させ、その後、得られた化合物とアンモニアガスとを反応させることにより製造することができる。

[0055] ここで、末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物とトリクロロシランとの反応物は、上述した調製方法１と同様にして調製することができる。

[0056] 式（２）で表される化合物の調製方法において、アンモニアガスの使用量は、１～３００ｃｃ／分、特に３０～２００ｃｃ／分とすることが好ましい。

[0057] 式（２）で表される化合物の調製方法において、末端にアルケニル基を有する炭化水素末端基含有化合物及びトリクロロシランの反応物とアンモニアガスとの反応条件としては、室温（２３±１５℃、以下同じ）、特に２０～３０℃の温度で、２～３６時間、特に４～１２時間とすることが好ましい。

[0058] （フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む

保護層形成剤）

フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む保護層形成剤には、必要に応じて、加水分解縮合触媒、例えば、有機錫化合物（ジブチル錫ジメトキシド、ジラウリン酸ジブチル錫など）、有機チタン化合物（テトラｎ－ブチルチタネートなど）、有機酸（酢酸、メタンスルホン酸、フッ素変性カルボン酸など）、無機酸（塩酸、硫酸など）を添加してもよい。これらの中では、特に酢酸、テトラｎ－ブチルチタネート、ジラウリン酸ジブチル錫などが望ましい。添加量は触媒量であり、通常、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物１００質量部に対して０．０１～５質量部、特に０．１～１質量部である。

[0059] また、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む保護層形成剤は溶剤を含んでよい。溶剤は、非フッ素系の溶剤であることが望ましく、好ましくは炭化水素系溶剤（石油ベンジン、ミネラルスピリッツ、トルエン、キシレンなど）、ケトン系溶剤（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）、アルコール系溶剤（エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ブタノールなど）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、モノエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサンなど）であるのがよい。

[0060] 上記溶剤はその２種以上を混合してもよく、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を均一に溶解させることが好ましい。なお、溶剤に溶解させるフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の最適濃度は、保護層形成剤の使用方法に応じて適宜選択すればよく、制限されるものではない。通常は０．０１～３０質量％、好ましくは０．０２～２５質量％、さらに好ましくは０．０５～２０質量％となるように溶解させる。

[0061] 金属酸化物層

金属酸化物層を構成する金属としては、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルなどが挙げられる。

前記金属酸化物層は、金属酸化物ナノ粒子、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を含む保護層形成剤を用いて形成される。なお、本発明において、金属酸化物には酸化ケイ素を含まない。

[0062]（金属酸化物ナノ粒子）

金属酸化物ナノ粒子としては、酸化ジルコニウム（ZrO_x）、酸化ニオブ（Nb_xO_y）、酸化ハフニウム（HfO_x）、酸化タンタル（Ta_xO_y）などのナノ粒子が挙げられる。

粒子の平均直径は１ｎｍ～１０ｎｍが好ましく、２～８ｎｍがより好ましい。粒子の平均直径は、ＪＩＳ　Ｚ　８８２８：２０１９に準拠した動的光散乱法により測定される。

[0063] 前記の金属酸化物ナノ粒子は市販のものを用いることができる。例えば、Ｚｉｒｃｏｎｅｏ（アイテック製）、バイラールＮｂ－Ｇ６０００（多木化学製）などが挙げられる。

[0064]（金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質）

金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質は、炭酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、水酸化塩化ジルコニウム、シュウ酸ニオブアンモニウム、シュウ酸ニオブ、シュウ酸タンタルなどが挙げられる。

[0065] 上記の物質は市販のものを用いることができる。例えば、ベイコート２０（日本軽金属製）、シュウ酸ニオブアンモニウム（タニオビス製）、シュウ酸タンタル（タニオビス製）などが挙げられる。

[0066]（金属酸化物ナノ粒子、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を含む保護層形成剤）

金属酸化物ナノ粒子、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を含む保護層形成剤は希釈液を含んでよい。希釈液は、好

ましくは水（蒸留水、イオン交換水、精製水、超純水など）、ケトン系溶剤（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）、アルコール系溶剤（エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ブタノールなど）であるのがよい。特に水が好ましい。

[0067] 上記希釈液はその２種以上を混合してもよく、金属酸化物ナノ粒子を均一に分散させる、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を均一に溶解させることが好ましい。なお、希釈液に溶解、分散させる金属酸化物ナノ粒子、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質の最適濃度は、保護層形成剤の使用方法に応じて適宜選択すればよく、制限されるものではない。通常は金属酸化物換算で０．０１～０．９質量％、好ましくは０．０２～０．９質量％、さらに好ましくは０．０５～０．５質量％となるように溶解、分散させる。

[0068] 保護層の形成

保護層は、反射防止層の上に、上述したフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む保護層形成剤、もしくは金属酸化物ナノ粒子、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を含む保護層形成剤を用いて形成される。

[0069] フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む保護層形成剤を用いた保護層の形成は、刷毛塗り、ディッピング、スプレー、バーコート、蒸着処理など公知の方法を用いることができる。蒸着処理時の加熱方法は、抵抗加熱方式でも、電子ビーム加熱方式のどちらでもよく、特に限定されるものではない。

[0070] フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物を含む保護層形成剤を用いて保護層を形成した後、硬化処理を行う。硬化処理とは、２０～２００℃の温度、９５％以下の相対湿度の環境下に１分間以上暴露することであり、保護層の形成方法によって適宜条件が設定される。例えば、直接塗工（刷毛塗り、ディッピング、スプレー等）の場合は、６０～１５０℃、８５％以下の相対湿度にて３０分～４時間、蒸着塗工の場合は、２５

～１５０℃、８５％以下の相対湿度にて３０分～４時間が好ましい。

[0071] また、金属酸化物ナノ粒子、又は金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を含む保護層形成剤を用いた保護層の形成は、刷毛塗り、ディッピング、スプレー、バーコート、蒸着処理など公知の方法を用いることができる。蒸着処理時の加熱方法は、抵抗加熱方式でも、電子ビーム加熱方式のどちらでもよく、特に限定されるものではない。

[0072] 金属酸化物ナノ粒子を含む保護層形成剤を用いた場合、保護層の形成後に乾燥させる。この乾燥条件は、２０～２００℃の温度、９５％以下の相対湿度の環境下に１分間以上暴露させる。保護層の形成方法によって適宜条件が設定され、例えば、直接塗工（刷毛塗り、ディッピング、スプレー等）の場合は、６０～１５０℃、８５％以下の相対湿度にて３０分～４時間、蒸着塗工の場合は、２５～１５０℃、８５％以下の相対湿度にて３０分～４時間が好ましい。

[0073] 金属酸化物の塩や金属酸化物に転化することができる前駆体物質を含む保護層形成剤を用いた場合、保護層の形成後に反応処理を行う。この反応処理条件は、２０～２００℃の温度、９５％以下の相対湿度の環境下に１分間以上暴露させる。保護層の形成方法によって適宜条件が設定され、例えば、直接塗工（刷毛塗り、ディッピング、スプレー等）の場合は、６０～１５０℃、８５％以下の相対湿度にて３０分～４時間、蒸着塗工の場合は、２５～１５０℃、８５％以下の相対湿度にて３０分～４時間が好ましい。

[0074] 保護層は、上述した、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層と金属酸化物層の２層以上で構成することもできる。この場合、最表面層はフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であることが好ましい。

[0075] 保護層の膜厚は、１～１０ｎｍであることが好ましく、１．５～５ｎｍであることがより好ましい。保護層の膜厚が１ｎｍ未満であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出し、耐久性が得られない場合があり、１０ｎｍを超えると視感反射率変化が大きくなり反射防止膜特性が悪化する場合が

ある。

なお、保護層がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層である場合、該保護層の膜厚は１ｎｍ以上１０ｎｍ以下であることが好ましく、１．５～５ｎｍであることがより好ましい。該保護層の膜厚が１ｎｍ未満であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出し、耐久性が得られない場合があり、１０ｎｍを超えると視感反射率変化が大きくなり反射防止膜特性が悪化する場合がある。

また、保護層が金属酸化物層である場合、該保護層の膜厚は１ｎｍ以上１０ｎｍ未満であることが好ましく、２～５ｎｍであることがより好ましい。該保護層の膜厚が１ｎｍ未満であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出し、耐久性が得られない場合があり、１０ｎｍ以上では視感反射率変化が大きくなり反射防止膜特性が悪化する場合がある。

さらに、保護層が金属酸化物層とフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層の２層以上で構成される場合、該保護層の膜厚は２～１０ｎｍであることが好ましく、３～６ｎｍであることがより好ましい。該保護層の膜厚が２ｎｍ未満であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出し、耐久性が得られない場合があり、１０ｎｍを超えると視感反射率変化が大きくなり反射防止膜特性が悪化する場合がある。

なお、本発明において、保護層の膜厚は、Ｘ線反射率測定（ＸＲＲ）や分光エリプソメトリーにより測定できる。

[0076] また、本発明の光透過性物品は、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化（保護層形成前後での視感反射率（％）の差の絶対値）が、０．５％未満（０％以上０．５％未満）であり、好ましくは０～０．３％である。保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％以上では保護層に由来する反射率変化が無視できず反射防止膜の光学特性に影響を与える。保護層の有無による物品表面の視感反射率変化を上記範囲とするためには、保護層の膜厚を上記範囲に収めることが好ましい。

なお、本発明において、視感反射率は、顕微分光測定器を用いて分光反射

率を計測し、ＪＩＳ　Ｚ　８７２２：２００９に示される分光測色方法に基づき求めることができる。

[0077] さらに、本発明の光透過性物品は、下記の耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化（耐アルカリ試験前後での視感反射率（％）の差の絶対値）が、１．０％未満（０％以上１．０％未満）である。耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％以上では保護層の劣化に加えて反射防止層の劣化も起き、視認性の低下も起きる場合がある。なお、耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化を上記範囲とするためには、保護層の膜厚を上記範囲に収めることが好ましい。

［耐アルカリ試験］

試験物品（保護層を有する反射防止層付き基材）を５５℃の０．４質量％水酸化ナトリウム水溶液（試験液）に浸漬し、３時間経過後に試験液から取出し、純水を１分間かけ流して試験液を除去し、試験物品表面の水分を乾燥空気を吹き付けて除去する。

[0078] 本発明の光透過性物品において、保護層がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層である場合、該保護層表面の水接触角は９０度以上であることが好ましく、９５～１０５度であることがより好ましい。該保護層表面の水接触角が９０度未満であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出している可能性が高く、耐久性が得られない場合がある。なお、上記水接触角とするためには、保護層の膜厚を上記範囲に収めることが好ましい。

また、本発明の光透過性物品において、保護層が金属酸化物層である場合、該保護層表面の水接触角は６５度未満であることが好ましく、１０～５０度であることがより好ましい。該保護層表面の水接触角が６５度以上であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出している可能性が高く、耐久性が得られない場合がある。なお、上記水接触角とするためには、保護層の膜厚を上記範囲に収めることが好ましい。

さらに、本発明の光透過性物品において、保護層が金属酸化物層とフッ素

原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層の２層以上で構成され、最表面がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層である場合、該保護層表面の水接触角は９０度以上であることが好ましく、９５～１０５度であることがより好ましい。該保護層表面の水接触角が９０度未満であると保護層の表面被覆率が低く反射防止層が露出している可能性が高く、耐久性が得られない場合がある。なお、上記水接触角とするためには、保護層の膜厚を上記範囲に収めることが好ましい。

なお、水接触角はＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して測定できる。

[0079] 本発明の光透過性物品は、モバイル電子機器、家庭用電気製品、自動車、アウトドア用品、建材、住宅設備、眼鏡などにおいて使用される窓、レンズ、ディスプレイカバー、保護フィルム等の用途に好適に用いられる。

実施例

[0080] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。なお、下記の例において、化合物のｍｏｌ量は、対象化合物の測定質量に対し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により特定されたポリマーの分子量で除することにより算出した値である。試験環境条件は２３℃、相対湿度５０％である。

[0081] ［実施例１］

［基材のアルカリ洗浄］

ソーダ石灰ガラス基材をアルカリ性洗浄液（横浜油脂製セミクリーンＬ．Ｇ．Ｌを５質量％に希釈した水溶液）に浸漬し、５分間超音波洗浄を行った。その後、イオン交換水に浸漬し、６分間超音波洗浄を行った。基材の水分を圧縮空気により吹き飛ばし、乾燥させた。

[0082] ［反射防止層の形成］

下記表１の膜厚構成の反射防止層を、前記アルカリ洗浄を行ったガラス基材表面にスパッタ成膜装置を用いて下記条件で成膜した。低屈折率層として

SiO_2、高屈折率層としてNb_2O_5を成膜した。なお、反射防止層成膜前に酸素プラズマ照射を行った。なお、SiO_2の成膜速度は０．３ｎｍ／秒、Nb_2O_5の成膜速度は０．４ｎｍ／秒であり、各層の膜厚は成膜時間により制御した。

[0083] [表1]

	膜厚(nm)
空気	－
SiO_2	85
Nb_2O_5	108
SiO_2	34
Nb_2O_5	12
SiO_2	3
基材	－

[0084] ［反射防止層成膜条件］

成膜装置：ＲＡＳ－１１００Ｂ（シンクロン製）

基材前処理時酸素プラズマ照射条件

酸素ガス流量：　７０ｓｃｃｍ（Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｃｕｂｉｃ　ＣｅｎｔｉＭｅｔｅｒｓ）

アルゴンガス流量：１００ｓｃｃｍ

成膜室圧力：　０．１Ｐａ

ｒｆ供給電力：　３０００Ｗ

処理時間：　５０秒

低屈折率層成膜条件

ターゲット材料：　シリコン

アルゴンガス流量：１００ｓｃｃｍ

成膜室圧力：　０．１Ｐａ

ｒｆ供給電力：　８０００Ｗ

成膜速度：　０．３ｎｍ／ｓ

低屈折率層成膜時酸素プラズマ照射条件

酸素ガス流量：　　７０ｓｃｃｍ

ｒｆ供給電力：　　３０００Ｗ

高屈折率層成膜条件

ターゲット材料：　ニオブ

アルゴンガス流量：１００ｓｃｃｍ

成膜室圧力：　　０．１Ｐａ

ｒｆ供給電力：　　５０００Ｗ

成膜速度：　　０．４ｎｍ／ｓ

高屈折率層成膜時酸素プラズマ照射条件

酸素ガス流量：　　７０ｓｃｃｍ

ｒｆ供給電力：　　３０００Ｗ

[0085] ［反射防止層付きガラス基材の視感反射率の測定］

顕微分光測定器（ＵＳＰＭ－ＲＵ－Ｗ、オリンパス製）を用いて、反射防止層付きガラス基材の反射防止層表面での分光反射率を計測した。ＪＩＳＺ　８７２２：２００９に示される分光測色方法に基づき視感反射率を求めた。

[0086] ［保護層形成剤１の調製］

オクタデシルトリメトキシシラン（東京化成工業製）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に濃度が２０質量％になるように溶解し、保護層形成剤１とした。

[0087] ［保護層の形成方法１］

抵抗加熱型真空蒸着装置（ＶＴＲ－３５０Ｍ、アルバック機工製）に上記の反射防止層付きガラス基材をセットし、抵抗加熱部に下記の保護層形成剤を１２μＬ滴下し、減圧した。容器内圧力が６×１０$^{-3}$Ｐａ以下にまで減圧されたら、抵抗加熱を開始した。抵抗加熱部から約２０ｃｍ離れた位置に設置された水晶振動子膜厚計における最大蒸発速度が１．０ｎｍ／秒以上になるように抵抗加熱に投入する電力を調整し、抵抗加熱を３００秒間継続した。装置冷却のため、５分間待機後、大気開放を行い、フッ素原子を含有しない

加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物が塗布された反射防止層付きガラス基材を得た。

上記の基材を８０℃、相対湿度８０％の環境下で４時間放置し、保護層を定着させ、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物による保護層を有する反射防止層付きガラス基材（光透過性物品）を得た。

[0088] ［保護層の膜厚測定］

保護層の膜厚はＸ線反射率測定により得た。即ち、測定したプロファイルについてシミュレーションフィッティングを行い膜厚を求めた。

測定条件を以下に示す。

測定装置：　Ｓｍａｒｔ Ｌａｂ（リガク製）

Ｘ線源：　回転対陰極（Ｃｕ）、出力４５ｋＶ，２００ｍＡ

入射光学系：　Ｇｅ（１１１）非対称ビーム圧縮結晶

受光側ソラースリット：５．０°

スリット：　入射側　ＩＳ＝０．０５ｍｍ

受光側　ＲＳ１＝０．１ｍｍ、ＲＳ２＝０．１ｍｍ

走査条件：　走査軸　２θ／ω

走査速度　０．２°／分

ステップ幅：　０．００２°

[0089] ［保護層表面の水接触角測定］

保護層の水接触角は、接触角計Ｄｒｏｐ　Ｍａｓｔｅｒ（協和界面科学製）を用い、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して、静滴法により液滴：２μｌ、θ／２の解析方法にて測定した。

[0090] ［保護層を有する反射防止層付きガラス基材の視感反射率の測定］

前記と同様に、顕微分光測定器（ＵＳＰＭ－ＲＵ－Ｗ、オリンパス製）を用いて、保護層を有する反射防止層付きガラス基材（光透過性物品）の保護層表面での分光反射率を計測した。ＪＩＳ　Ｚ　８７２２：２００９に示さ

れる分光測色方法に基づき視感反射率を求めた。

[0091] ［耐アルカリ試験］

試験物品として、保護層を有する反射防止層付きガラス基材（光透過性物品）を５５℃の０．４質量％水酸化ナトリウム水溶液（試験液）に浸漬し、３時間経過後に試験液から取出し、純水を１分間かけ流して試験液を除去し、試験物品表面の水分を乾燥空気を吹き付けて除去した。その後前記と同様に視感反射率を求めた。

[0092] ［比較例１］

上述した保護層形成剤１を使用し、保護層形成剤の滴下量を５０μＬにした以外は、実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

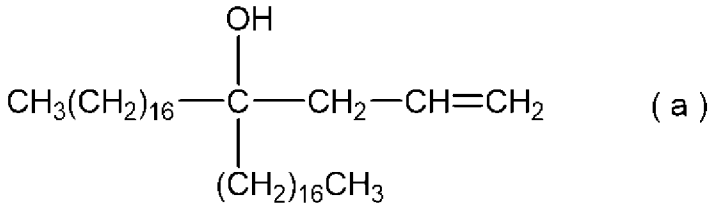
[0093] ［実施例２］

下記に示す保護層形成剤２を使用した以外は、実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0094] ［保護層形成剤２］

反応容器に、下記式（ａ）

[化25]

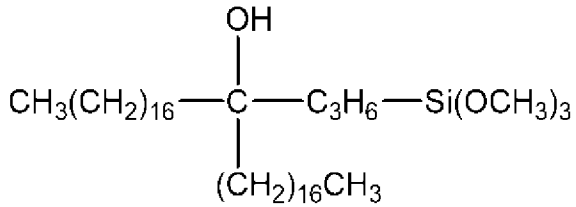


（ａ）

で表される化合物１．００ｇ（１．８２×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、トルエン１．００ｇ、トリメトキシシラン０．６６７ｇ（５．４６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液６．６２×１０$^{-3}$ｇ（Ｐｔ単体として２．０５×１０$^{-8}$ｍｏｌを含有）を混合し、８０℃で２４時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去し、生成物を得た。

得られた化合物は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（Ａ）で表される構造であることが確認された。

[化26]



（Ａ）

上記式（Ａ）で表される化合物をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に濃度が２０質量％になるように溶解し、保護層形成剤２とした。

[0095] ［比較例２］

下記に示す保護層形成剤３を使用した以外は、実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0096] ［保護層形成剤３］

ヘキシルトリメトキシシラン（東京化成工業製）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に濃度が２０質量％になるように溶解し、保護層形成剤３とした。

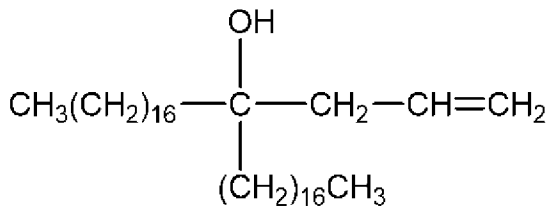
[0097] ［実施例３］

下記に示す保護層形成剤４を使用した以外は、実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0098] ［保護層形成剤４］

反応容器に、下記式（ｂ）

[化27]



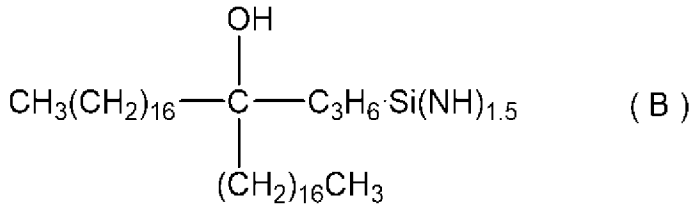
（ｂ）

で表される化合物１．００ｇ（１．８２×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、トルエン１．００ｇ、トリクロロシラン０．７４ｇ（５．４６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液７．５４×１０$^{-3}$ｇ（Ｐｔ単体として２．３３×１０$^{-8}$ｍｏｌを含有）を混合し、６０℃で２４時間熟成させた。

その後、溶剤及び未反応物を減圧留去した。得られた生成物と、トルエン３．００ｇを混合し、室温でアンモニアガスをバブリングしながら（アンモニアガス使用量４０ｃｃ／分）６時間熟成させた。その後、混合物をろ過した後、溶剤及び未反応物を減圧留去し、生成物を得た。

得られた化合物は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（Ｂ）で表される構造であることが確認された。

[化28]



（Ｂ）

上記式（Ｂ）で表される化合物をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に濃度が２０質量％になるように溶解し、保護層形成剤４とした（但し、式（Ｂ）は重合体の組成式を示す）。

[0099] ［実施例４］

下記に示す保護層形成剤５を使用した以外は、実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0100] ［保護層形成剤５］

１，３－ジオクタデシル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン（ＣＨＥＭＦＩＳＨ製）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に濃度が２０質量％になるように溶解し、保護層形成剤５とした。

[0101] ［実施例５］

下記に示す保護層形成剤６を用い、下記に示す保護層の形成方法２により保護層を形成した以外は実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0102] ［保護層形成剤６］

酸化ニオブナノ粒子（バイラールＮｂ－Ｇ６０００、多木化学製）の水希釈液（固形分濃度０．１質量％）を保護層形成剤６とした。

[0103] ［保護層の形成方法２］

下記の条件で浸漬塗工し、金属酸化物からなる保護層を形成した。

浸漬時間：　３０秒

引上げ速度：０．５ｍｍ／秒

加熱条件：　１５０℃、３０分

[0104] ［実施例６］

下記に示す保護層形成剤７を用い、上述した保護層の形成方法２により保護層を形成した以外は実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0105] ［保護層形成剤７］

炭酸ジルコニウムアンモニウム（ベイコート２０、日本軽金属製）の水希釈液（酸化ジルコニウム換算で０．１質量％）を保護層形成剤７とした。

[0106] ［比較例３］

下記に示す保護層形成剤８を用い、上述した保護層の形成方法２により保護層を形成した以外は実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0107] ［保護層形成剤８］

酸化ケイ素ナノ粒子の水分散液（平均粒径２ｎｍ、固形分濃度０．１質量％）を保護層形成剤６とした。

[0108] ［比較例４］

下記に示す保護層形成剤９を用い、上述した保護層の形成方法２により保護層を形成した以外は実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0109] ［保護層形成剤９］

酸化ニオブナノ粒子（バイラールＮｂ－Ｇ６０００、多木化学製）の水希釈液（固形分濃度１．０質量％）を保護層形成剤９とした。

[0110] ［比較例５］

下記に示す保護層形成剤１０を用い、上述した保護層の形成方法２により

保護層を形成した以外は実施例１と同様の方法で保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、同様の評価を行った。

[0111] ［保護層形成剤１０］

炭酸ジルコニウムアンモニウム（ベイコート２０、日本軽金属製）の水希釈液（酸化ジルコニウム換算で１．０質量％）を保護層形成剤１０とした。

[0112] ［実施例７］

実施例６と同様にして保護層を有する反射防止層付きガラス基材を形成し、その上にさらに実施例１と同様にして保護層形成剤１を用いて２層目の保護層を形成し、２層の保護層を有する反射防止層付きガラス基材を得、実施例１と同様の評価を行った。

[0113] ［比較例６］

保護層を形成しない以外は実施例１と同様に反射防止層付きガラス基材を得、実施例１と同様に反射防止層付きガラス基材の視感反射率の測定及び耐アルカリ試験を行った。

[0114] 実施例１～７、比較例１～５で得られた保護層を有する反射防止層付きガラス基材及び比較例６で得られた反射防止層付きガラス基材の、反射防止層付きガラス基材の視感反射率（反射防止層の視感反射率）、保護層の膜厚、保護層表面の水接触角、保護層を有する反射防止層付きガラス基材の視感反射率（保護層表面の視感反射率）、耐アルカリ試験（耐アルカリ試験後の視感反射率）の測定結果を表２に示す。

[0115]

[表2]

	反射防止層の視感反射率	保護層の膜厚	保護層表面の水接触角	保護層表面の視感反射率	耐アルカリ試験後の視感反射率
実施例1	0.22%	1.9nm	95°	0.25%	1.18%
比較例1		11.0nm	98°	0.83%	1.03%
実施例2		2.6nm	103°	0.31%	0.45%
比較例2		1.6nm	95°	0.24%	2.80%
実施例3		2.7nm	103°	0.31%	0.43%
実施例4		2.1nm	100°	0.29%	1.12%
実施例5		3.0nm	45°	0.23%	1.18%
実施例6		2.5nm	35°	0.19%	0.36%
比較例3		2.4nm	29°	0.21%	2.26%
比較例4		10.5nm	48°	0.75%	1.01%
比較例5		11.5nm	36°	0.81%	0.87%
実施例7		4.1nm	96°	0.39%	0.36%
比較例6		－	－	－	2.95%

[0116] ［実施例８］

基材としてシリコーンハードコートポリカーボネート（ＨＣ／ＰＣ）板（１００ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ（厚さ））（Ｓａｂｉｃ製ＬＥＸＡＮ　ＭＡＲＧＡＲＤ）を用い、実施例１と同じ手順で反射防止層及び保護層を有する基材を得た。

得られた保護層を有する反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材の、反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材の視感反射率（反射防止層の視感反射率）は０．３８％で、保護層の膜厚は１．９ｎｍで、保護層表面の水接触角は９６°で、保護層を有する反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材の視感反射率（保護層表面の視感反射率）は０．４０％で、耐アルカリ試験後の視感反射率は１．３５％であった。

[0117] ［実施例９］

基材としてシリコーンハードコートポリカーボネート（ＨＣ／ＰＣ）板（１００ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ（厚さ））（Ｓａｂｉｃ製ＬＥＸＡＮ　ＭＡ

ＲＧＡＲＤ）を用い、実施例５と同じ手順で反射防止層及び保護層を有する基材を得た。

得られた保護層を有する反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材の、反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材の視感反射率（反射防止層の視感反射率）は０．３８％で、保護層の膜厚は３．０ｎｍで、保護層表面の水接触角は４４°で、保護層を有する反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材の視感反射率（保護層表面の視感反射率）は０．３９％で、耐アルカリ試験後の視感反射率は１．３０％であった。

[0118] 実施例は、保護層形成前後での視感反射率変化が０．５％以内で、かつ耐アルカリ試験後の視感反射率変化が１％以内の保護層を有する反射防止層付きガラス基材、保護層を有する反射防止層付きシリコーンハードコートポリカーボネート基材が得られた。

請求の範囲

[請求項1] 基材の外表面上に、屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層を備え、該反射防止層の外表面上にフッ素原子を含まない材料からなる保護層を備えた光透過性物品であって、保護層の有無による物品表面の視感反射率変化が０．５％未満であり、下記の耐アルカリ試験の前後での物品表面の視感反射率変化が１．０％未満であることを特徴とする光透過性物品。

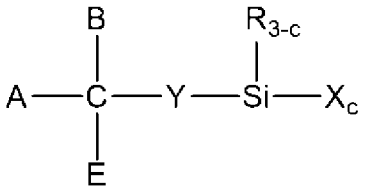
［耐アルカリ試験］

試験物品を５５℃の０．４質量％水酸化ナトリウム水溶液（試験液）に浸漬し、３時間経過後に試験液から取出し、純水を１分間かけ流して試験液を除去し、試験物品表面の水分を乾燥空気を吹き付けて除去する。

[請求項2] 保護層が、フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層及び／又は金属酸化物層である請求項１に記載の光透過性物品。

[請求項3] フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物が、下記式（１）～（３）で表される化合物のいずれかである請求項２に記載の光透過性物品。

[化1]

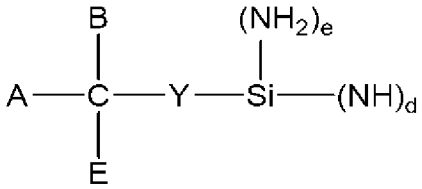


（１）

（式中、Ａは炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、Ｂは水素原子又は水酸基であり、Ｅは水素原子又は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、ＡとＥに含まれる炭素数の合計が１２以上であり、Ｙは単結合、又はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい２価炭化水素基であり、Ｒは炭素数１～

４のアルキル基又はフェニル基であり、Ｘは独立に加水分解性基であり、ｃは２又は３である。）

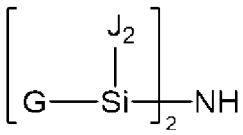
[化2]



（２）

（式中、Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｙは前記と同じであり、ｅは０～３の数、ｄは（３－ｅ）／２であり、ｅ＝３のとき、式（２）は単量体の分子式を表し、ｅ＜３のとき、式（２）は重合体の組成式を表す。）

[化3]



（３）

（式中、Ｇは独立に炭素数８～５０の１価炭化水素基であり、Ｊは独立に水素原子、水酸基又はメチル基である。）

[請求項4] 保護層がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であり、該保護層表面の水接触角が９０度以上である請求項１又は２に記載の光透過性物品。

[請求項5] 保護層がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であり、該保護層の膜厚が１ｎｍ以上１０ｎｍ以下である請求項１又は２に記載の光透過性物品。

[請求項6] 金属酸化物が、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム及びタンタルから選ばれる少なくとも１つの金属の酸化物である請求項２に記載の光透過性物品。

[請求項7] 保護層が金属酸化物層であり、該保護層表面の水接触角が６５度未満である請求項１又は２に記載の光透過性物品。

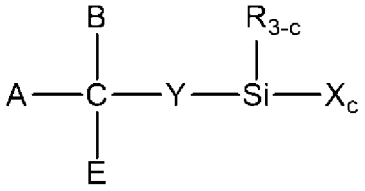
[請求項8] 保護層が金属酸化物層であり、該保護層の膜厚が１ｎｍ以上１０ｎｍ未満である請求項１又は２に記載の光透過性物品。

[請求項9] 保護層が金属酸化物層とフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層の２層以上で構成され、最表面がフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層であり、該保護層表面の水接触角が９０度以上である請求項１又は２に記載の光透過性物品。

[請求項10] 基材と、該基材上に設けられた屈折率が異なる２種以上の材料の積層構造からなる反射防止層と、該反射防止層上に設けられた保護層とを有する光透過性物品において、保護層をフッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物の硬化物層及び／又は金属酸化物層からなるものとし、該保護層の膜厚を１ｎｍ以上１０ｎｍ以下とすることを特徴とする反射防止性能の変化が抑制された光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法。

[請求項11] フッ素原子を含有しない加水分解性基含有撥水性有機ケイ素化合物が、下記式（１）～（３）で表される化合物のいずれかである請求項１０に記載の反射防止性能の変化が抑制された光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法。

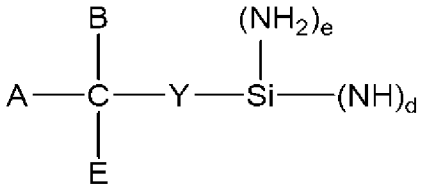
[化4]



（１）

（式中、Ａは炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、Ｂは水素原子又は水酸基であり、Ｅは水素原子又は炭素数１～５０の１価炭化水素基であり、ＡとＥに含まれる炭素数の合計が１２以上であり、Ｙは単結合、又はケイ素原子及びシロキサン結合から選ばれる１種もしくは２種以上を有していてもよい２価炭化水素基であり、Ｒは炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基であり、Ｘは独立に加水分解性基であり、ｃは２又は３である。）

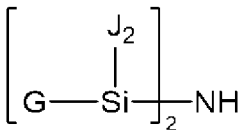
[化5]



（２）

（式中、Ａ、Ｂ、Ｅ、Ｙは前記と同じであり、ｅは０～３の数、ｄは（３－ｅ）／２であり、ｅ＝３のとき、式（２）は単量体の分子式を表し、ｅ＜３のとき、式（２）は重合体の組成式を表す。）

[化6]



（３）

（式中、Ｇは独立に炭素数８～５０の１価炭化水素基であり、Ｊは独立に水素原子、水酸基又はメチル基である。）

[請求項12] 金属酸化物が、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム及びタンタルから選ばれる少なくとも１つの金属の酸化物である請求項１０に記載の反射防止性能の変化が抑制された光透過性物品の耐アルカリ性の改善方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 1/115(2015.01)i; ***B32B 7/023***(2019.01)i; ***B32B 9/00***(2006.01)i; ***B32B 27/00***(2006.01)i; ***G02B 1/14***(2015.01)i
FI: G02B1/115; B32B7/023; B32B9/00 A; B32B27/00 101; G02B1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B1/115; B32B7/023; B32B9/00; B32B27/00; G02B1/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09-113702 A (NIKON CORPORATION) 02 May 1997 (1997-05-02) paragraphs [0011], [0071]-[0080], [0088]-[0097], [0113]-[0116]	1-5, 10-11
Y		9
A		6-8, 12
X	JP 2020-516941 A (CORNING INC.) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraphs [0037]-[0040]	1-2, 6-8
Y		9-10, 12
A		3-5, 11
X	JP 2016-080857 A (RICOH IMAGING CO., LTD.) 16 May 2016 (2016-05-16) claims 1-7, paragraphs [0052]-[0060]	1-2, 6-8
Y		9-10, 12
A		3-5, 11

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 July 2024	**13 August 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023571

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-507441 A (VITRO S.A.B. DE C.V.) 15 March 2018 (2018-03-15) paragraphs [0036]-[0043], [0126]-[0130], fig. 1-2	1-2, 7-8
Y		6, 9-10, 12
A		3-5, 11
Y	JP 05-058680 A (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) 09 March 1993 (1993-03-09) paragraphs [0018]-[0029]	6, 10, 12
A	JP 2002-103507 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 09 April 2002 (2002-04-09) entire text, all drawings	1-12
A	JP 64-086101 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 March 1989 (1989-03-30) entire text	1-12
A	JP 2018-035005 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 08 March 2018 (2018-03-08) entire text, all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023571

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 09-113702 A	02 May 1997	EP 762151 A2 p. 2, lines 34-35, pp. 23-28	
JP 2020-516941 A	11 June 2020	US 2018/0299587 A1 paragraphs [0050]-[0065] WO 2019/018018 A2	
JP 2016-080857 A	16 May 2016	(Family: none)	
JP 2018-507441 A	15 March 2018	US 2016/0223729 A1 paragraphs [0038]-[0045], [0128]-[0132], fig. 1-2 WO 2016/126758 A1 KR 10-2017-0117447 A CN 107406308 A CN 116002990 A BR 112017016650 A2	
JP 05-058680 A	09 March 1993	US 5411794 A column 4, line 21 to column 7, line 48 EP 0530676 A2	
JP 2002-103507 A	09 April 2002	US 2002/0090521 A1 entire text, all drawings US 2004/0018362 A1	
JP 64-086101 A	30 March 1989	(Family: none)	
JP 2018-035005 A	08 March 2018	WO 2018/043041 A1 TW 201825432 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023571

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02B 1/115(2015.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; G02B 1/14(2015.01)i
FI: G02B1/115; B32B7/023; B32B9/00 A; B32B27/00 101; G02B1/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02B1/115; B32B7/023; B32B9/00; B32B27/00; G02B1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 09-113702 A (株式会社ニコン) 02.05.1997 (1997-05-02) 段落[0011], [0071]-[0080], [0088]-[0097], [0113]-[0116]	1-5, 10-11
Y		9
A		6-8, 12
X	JP 2020-516941 A (コーニング インコーポレイテッド) 11.06.2020 (2020-06-11) 段落[0037]-[0040]	1-2, 6-8
Y		9-10, 12
A		3-5, 11
X	JP 2016-080857 A (リコーイメージング株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項1-7, 段落[0052]-[0060]	1-2, 6-8
Y		9-10, 12
A		3-5, 11

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.07.2024	13.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

酒井　康博 20 1761

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2018-507441 A (ビトロ、エセ．ア．ベ．　デ セ．ウベ．) 15.03.2018 (2018-03-15) 段落[0036]-[0043], [0126]-[0130], 図1-2	1-2, 7-8
Y		6, 9-10, 12
A		3-5, 11
Y	JP 05-058680 A (日本板硝子株式会社) 09.03.1993 (1993-03-09) 段落[0018]-[0029]	6, 10, 12
A	JP 2002-103507 A (大日本印刷株式会社) 09.04.2002 (2002-04-09) 全文, 全図	1-12
A	JP 64-086101 A (東レ株式会社) 30.03.1989 (1989-03-30) 全文	1-12
A	JP 2018-035005 A (日本電気硝子株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08) 全文, 全図	1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/023571

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 09-113702 A	02.05.1997	EP 762151 A2 第2ページ第34-35行，第23ページ-第28ページ	
JP 2020-516941 A	11.06.2020	US 2018/0299587 A1 段落[0050]-[0065] WO 2019/018018 A2	
JP 2016-080857 A	16.05.2016	（ファミリーなし）	
JP 2018-507441 A	15.03.2018	US 2016/0223729 A1 段落[0038]-[0045]，[0128]-[0132]，図1-2 WO 2016/126758 A1 KR 10-2017-0117447 A CN 107406308 A CN 116002990 A BR 112017016650 A2	
JP 05-058680 A	09.03.1993	US 5411794 A 第4欄第21行-第7欄第48行 EP 0530676 A2	
JP 2002-103507 A	09.04.2002	US 2002/0090521 A1 全文，全図 US 2004/0018362 A1	
JP 64-086101 A	30.03.1989	（ファミリーなし）	
JP 2018-035005 A	08.03.2018	WO 2018/043041 A1 TW 201825432 A	