

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/138241 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)

中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/051022

(22) 国際出願日: 2019年12月25日(25.12.2019)

(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 2018-245245 2018年12月27日(27.12.2018) JP

(71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清野 数馬 (SEINO Kazuma); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 早川 友浩 (HAYAKAWA Tomohiro); 〒1040031 東京都

(74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目3番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

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

(54) Title: MULTILAYER BODY, ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 積層体、活性エネルギー線硬化性組成物、及び積層体の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a multilayer body (a transparent conductive film) which is provided with a transparent conductive layer that exhibits excellent adhesion to an IM layer and is insusceptible to separation. A multilayer body which comprises a transparent substrate, an IM layer and a transparent conductive layer, and which satisfies all of the requirements (1)-(3) described below. (1) The IM layer and the transparent conductive layer are in contact with each other; or alternatively, an anchor layer that is formed from a metal oxide is arranged between the IM layer and the transparent conductive layer, so that the IM layer and the anchor layer are in contact with each other, and the anchor layer and the transparent conductive layer are in contact with each other. (2) The IM layer is a cured product of an active energy ray-curable composition which contains metal oxide particles (A) that have a refractive index of 1.70-2.72, a polyfunctional active energy ray-curable component (c1) that has a tertiary amino group, and a polyfunctional active energy ray-curable component (c2) that does not have a tertiary amino group. (3) The curable component (c1) is contained in an amount of 2-50% by mass in 100% by mass of the total of the metal oxide particles (A), the curable component (c1) and the curable component (c2).

(57) 要約: 本発明は、IM層に対する密着性に優れ、剥落しにくい透明導電層を具備する積層体(透明導電性フィルム)を提供することを目的とする。透明基板、IM層および透明導電層を有する積層体であって、下記(1)～(3)の全てを満たす積層体。(1) IM層と透明導電層とが接しているか、または、IM層と透明導電層との間に金属酸化物から形成されるアンカー層を有し、IM層とアンカー層とが接し、アンカー層と透明導電層とが接している。(2) IM層が、屈折率が1.70～2.72の金属酸化物粒子(A)、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)、および3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分(c2)を含む活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物である。(3) 金属酸化物粒子(A)、硬化性成分(c1)、および線硬化性成分(c2)の合計100質量%中、硬化性成分(c1)を2～50質量%含む。

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

積層体、活性エネルギー線硬化性組成物、及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明基板、インデックスマッチング層及び透明電極層を有する積層体、活性エネルギー線硬化性組成物、及び該積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 透明なプラスチックフィルム基材上に、透明導電性材料をスパッタリング等の方法で成膜して、透明導電層を設けてなる透明導電性フィルムが知られている。前記透明導電層はさらにパターン化することで所望の回路パターンを備える透明導電層とすることができ、例えば、液晶パネルにおける液晶制御用の電極や、表示装置上に設けられるタッチパネルの電極等として使用されている。

[0003] 透明導電層としては、可視光透過率が高く、表面抵抗値が比較的低いこと、環境特性に優れていることから、インジウム系酸化物である酸化インジウム-錫（ITO／Indium Tin Oxide）やインジウム亜鉛酸化物（IZO）などが広く用いられている。

しかし、透明導電層は屈折率が高く、パターン状の透明導電層を有する透明導電性フィルムにおいては、透明導電層を有する部分と透明電極を有さない部分との屈折率差により、透明導電層の存在が目だってしまう（いわゆる骨見え）という課題がある。

[0004] この課題を解決するために、基材と透明導電層との間に透明導電層と同程度の屈折率を有する層（以下、インデックスマッチング層（IM層）という）を設けることが提案されている（特許文献1～2）。

[0005] 特許文献1には、透明基板と、屈折率が1.59～1.80のインデックスマッチング層と、透明電極層がこの順に積層した積層体が開示されている

。引用文献1では、当該インデックスマッチング層として、(A)屈折率1.7以上の金属酸化物粒子、(B)シリカ粒子および(C)樹脂成分を特定比率で含んだ組成物からなるものが開示されている。

[0006] 特許文献2の請求項14には、透明有機高分子基板に、硬化樹脂層と、透明導電層とが順次積層されてなる特定の透明導電性積層体が開示されている。特許文献2には、前記硬化樹脂層が第1、第2の超微粒子を含むことが開示されている。そして、実施例では、超微粒子としてシリカと酸化チタンとを含む例が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2014-209333号公報

特許文献2：WO2010/114056号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、タッチパネルの大画面化に伴う高感度化のため、透明導電性フィルムの低抵抗値化が求められており、透明導電層の厚膜化、すなわちITO等の透明導電層の厚膜化が検討されている。

また、タッチパネルの仕様が日々複雑化・多様化するに伴い、電極材料の仕様も日々複雑化・多層化・多様化しつつある。例えば、パターン化された透明導電層および露出しているIM層の上に別の無機物層が設けられることがあり、設けられる無機物層も複数のことがある。透明導電層上およびIM層上に設けられる別の無機物層はITO等の透明導電層と同様に真空を利用する物理的蒸着(PVD)法や化学的気相成長(CVD)法により成膜される。成膜の際、IM層には少なからず種々の負荷(熱的、物理的等)が加えられる。

[0009] ところで、透明導電性フィルムを製造する際や透明導電層上にさらに無機物層を設ける際、工業的には長尺の透明導電性フィルムをロール状に巻き取

ったり、巻き取ったロールをほどいたりする。このような巻き取り工程・巻解き工程において、IM層は基材フィルムの背面や搬送用のロールに接しこられることとなる。IM層と透明導電層との密着性が不十分だと、巻き取り工程・巻解き工程中のこすれ（スクラッチ）によって、IM層から透明導電層が浮いたり、剥落したりし易い。

殊に、透明導電層自体が厚くなったり、パターン化後、透明導電層等の上に複数の無機物層が設けられたりする場合、IM層と透明導電層との界面にかかる負荷がより大きなものとなるので、IM層からの透明導電層の浮きや剥落が顕著になる。

[0010] フィルムや金属箔等の基材と該基材に隣接する何らかの膜・層との密着性は、多くの場合、クロスカット試験とか基盤目剥離試験とかと称される試験方法で評価される。即ち、膜・層の表面から基材表面まで達する傷をカッターナイフ等で付け、膜・層の表面の傷部分に粘着性テープを貼り付けた後、前記粘着性テープを剥がし、膜・層の剥がれ方を評価する方法である。

しかし、このような一般的な密着性試験では、「こすれ」によるIM層からの透明導電層の剥落し易さ・剥落し難さの程度を正しく評価できなかった。

[0011] また、膜・層の傷付き易さ、傷付き難さは、多くの場合、スクラッチ試験とか耐擦傷性試験とかと称される試験方法で評価される。即ち、やすりやスチールウール等の治具を一定荷重で膜・層の表面に押し当てつつ、一定速度で往復運動させたり、回転運動させたりして、膜・層の表面の傷の発生状態を評価する方法である。

しかし、このような一般的なスクラッチ試験では、「こすれ」によるIM層からの透明導電層の剥落し易さ・剥落し難さの程度を正しく評価できなかった。

[0012] 前記特許文献1及び2において、インデックスマッチング層や硬化樹脂層には、シリカ粒子が用いられている。当該シリカ粒子は比較的屈折率が低いため、インデックスマッチング層の高屈折率化に寄与するものではない。本

発明者らは、シリカ粒子を含まないインデックスマッチング層を検討したところ、上記「こすれ」により透明導電層やアンカー層が剥落しやすくなることがあるとの知見を得た。

[0013] 本発明は、インデックスマッチング層に対する密着性に優れ、剥落しにくい透明導電層を具備する積層体（透明導電性フィルム）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

[0014] 以下、本発明に係る積層体及びその製造方法、活性エネルギー線硬化性組成物について説明する。

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの各々を表し、「（メタ）アクリル」等もこれに準ずる。

[0015] 本発明は、透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有する積層体であって、下記（１）～（３）の全てを満たす積層体に関する。

（１） インデックスマッチング層と透明導電層とが接しているか、または、

インデックスマッチング層と透明導電層との間に金属酸化物から形成されるアンカー層を有し、インデックスマッチング層とアンカー層とが接し、アンカー層と透明導電層とが接している。

（２） インデックスマッチング層が、屈折率が１．７０～２．７２の金属酸化物粒子（Ａ）、３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）、および３級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ２）を含む活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物である。

（３） 前記（Ａ）、（ｃ１）および（ｃ２）の合計１００質量％中、前記３級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）を２質量％以上、５０質量％以下含む。

[0016] 別の発明は、金属酸化物粒子（Ａ）が、酸化ジルコニウム粒子または酸化チタン粒子を含む、前記積層体に関する。

[0017] 別の発明は、下記（４）～（５）の全てを満たす活性エネルギー線硬化性

組成物に関する。

(4) 屈折率が1.70～2.72の金属酸化物粒子(A)、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)および3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分(c2)を含む。

(5) 前記(A)、(c1)および(c2)の合計100質量%中、前記3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)を2質量%以上、50質量%以下含む。

[0018] 別の発明は、透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有する積層体の製造方法であって、下記工程(1)、及び(11-1)を含む製造方法に関する。

(1) 透明基板を有する基板上に、前記の活性エネルギー線硬化性組成物を塗工した後、活性エネルギー線を照射し前記の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化し、インデックスマッチング層を形成する工程。

(11-1) 前記インデックスマッチング層上に、真空を利用した成膜法により導電性金属化合物を付着し、透明導電層を形成する工程。

[0019] 別の発明は、透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有する積層体の製造方法であって、下記工程(1)、(11-2)、および(11-3)を含む製造方法に関する。

(1) 透明基板を有する基板上に、前記の活性エネルギー線硬化性組成物を塗工した後、活性エネルギー線を照射し前記の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化し、インデックスマッチング層を形成する工程。

(11-2) 前記インデックスマッチング層上に、真空を利用した成膜法により金属酸化物を付着し、アンカー層を形成する工程。

(11-3) 前記アンカー層上に、真空を利用した成膜法により導電性金属化合物を付着し、透明導電層を形成する工程。

(111) 前記透明導電層をパターンニングして透明電極層を形成する工程。

発明の効果

[0020] 本発明により、インデックスマッチング層に対する密着性に優れ、剥落しにくい透明導電層を具備する積層体（透明導電性フィルム）が提供される。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明に係る積層体について説明する。

本発明に係る積層体（本積層体ともいう）は、透明基板、インデックスマッチング層（IM層ともいう）および透明導電層を有する積層体であって、下記（１）～（３）の全てを満たす。

（１） IM層と透明導電層とが接しているか、または、

IM層と透明導電層との間に金属酸化物から形成されるアンカー層を有し、IM層とアンカー層とが接し、アンカー層と透明導電層とが接している。

（２） IM層が、屈折率が１．７０～２．７２の金属酸化物粒子（Ａ）（金属酸化物粒子（Ａ）ともいう）、３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）（硬化性成分（ｃ１）、３級アミノ基を有する硬化性成分（ｃ１）ともいう）、および３級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ２）（硬化性成分（ｃ２）、３級アミノ基を有しない硬化性成分（ｃ２）ともいう）を含む活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物である。

（３） 前記金属酸化物粒子（Ａ）、前記硬化性成分（ｃ１）、および前記硬化性成分（ｃ２）の合計１００質量％中、前記硬化性成分（ｃ１）を２～５０質量％含む。

[0022] 本積層体は、IM層用の活性エネルギー線硬化性組成物として、３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）を含むものとし、当該硬化性成分（ｃ１）の割合を上記特定の範囲とすることで、シリカ粒子を用いない場合であっても、IM層と当該IM層上に形成された透明導電層やアンカー層との密着性に優れ、こすれに対する透明導電層の剥落が抑制された積層体が得られる。また、IM層として上記組成の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を用いることで、ヘイズが低く、透明性及び耐擦傷性に優れ、IM層上に形成される透明導電層をパターン化した場合であってもパ

ターン見えが抑制される。

[0023] 本積層体は、少なくとも、透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有し、IM層と透明導電層との間にアンカー層を有していてもよく、本発明の効果を損なわない範囲で更に他の層を有していてもよいものである。

以下、まずIM層を形成するための活性エネルギー線硬化性組成物を説明し、次いで各層について説明する。

[0024] インデックスマッチング層は、下記(4)～(5)の全てを満たす活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物である。

(4) 活性エネルギー線硬化性組成物が、屈折率が1.70～2.72の金属酸化物粒子(A)、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)、および3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c2)を含む。

(5) 前記金属酸化物粒子(A)、硬化性成分(c1)、および硬化性成分(c2)の合計100質量%中、前記硬化性成分(c1)を2～50質量%含む。

[0025] 上記本発明に係る活性エネルギー線硬化性組成物(本活性エネルギー線硬化性成分ともいう)は、金属酸化物粒子(A)、硬化性成分(c1)、および硬化性成分(c2)を含むものであり、必要に応じて更に他の成分を含んでいてもよいものである。以下各成分について説明する。

[0026] 屈折率が1.70～2.72の金属酸化物粒子(A)は、パターン化された透明導電層の視認性を低下するとともに、透明導電層やアンカー層との密着性を向上する。金属酸化物粒子(A)としては、導電性の低い、または絶縁性の金属酸化物粒子が好ましい。このような金属酸化物粒子(A)の具体例としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどが挙げられ、高屈折率の点から、酸化ジルコニウム、または酸化チタンが好ましい。金属酸化物粒子(A)は、例えば下記の市販品を用いてもよい。

屈折率が2.72の酸化チタンとしては、

石原産業（株）製：TTO-55（A）、TTO-55（B）、TTO-55（C）、TTO-55（D）、TTO-55（S）、TTO-55（N）、TTO-51（A）、TTO-51（C）、TTO-S-1、TTO-S-2、TTO-S-3、TTO-S-4、ST-01、ST-21、ST-30L、ST-31、

堺化学工業（株）製：STR-60C、STR-60C-LP、STR-100C、STR-100C-LP、STR-100A-LP、STR-100W、

テイカ（株）製：MT-05、MT-100S、MT-100HD、MT-100SA、MT-500HD、MT-500SA、MT-600SA、MT-700HD、

シーアイ化成（株）製：ナノテックTiO₂が、

屈折率が2.22の酸化ジルコニウムとしては、

住友大阪セメント（株）製：OZC-3YC、OZC-3YD、OZC-3YFA、OZC-8YC、OZC-OS100、

日本電工（株）製：PCS、PCS-60、PCS-90、T-01が、
屈折率が1.77の酸化アルミニウムとしては、

日本アエロジル（株）製：AEROXIDE Al_uC、AEROXIDE Al_u65、AEROXIDE Al_u130、シーアイ化成（株）製：ナノテックAl₂O₃等が挙げられる。

金属酸化物粒子（A）は1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせで用いることができる。

[0027] 金属酸化物粒子（A）の平均一次粒子径は、活性エネルギー線硬化性組成物における分散性を向上し、形成される硬化膜、即ちIM層の可視光等の光に対する散乱を抑制し、透明性を向上できるという点から、5～100nmであることが好ましく、5～30nmであることがより好ましい。

金属酸化物粒子（A）の平均一次粒子径は、電子顕微鏡の観察により求めることができる。即ち、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「JEM-

2800」)を用いて倍率2万倍で観察した際の粒子10個の平均サイズを平均一次粒子径として用いる。

[0028] また、活性エネルギー線硬化性組成物における金属酸化物粒子(A)の分散粒径(D50)は、該活性エネルギー線硬化性組成物の硬化膜を形成した際の透明性の点から10~500nmであることが好ましく、10~100nmであることがより好ましい。

金属酸化物粒子(A)の分散粒径は、動的光散乱法を利用した日機装(株)製「ナノトラックUPA」等を用いて求めることができる。具体的には、金属酸化物粒子(A)を溶剤に分散させた金属酸化物分散体を、測定濃度が1.0になるように希釈液に添加し測定する。

[0029] 本活性エネルギー線硬化性組成物における金属酸化物粒子(A)の割合は、所望の屈折率等に応じて適宜調整すればよい。金属酸化物粒子(A)の含有割合は、中でも、金属酸化物粒子(A)、3級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分(c1)、および3級アミノ基を有しない活性エネルギー線硬化性成分(c2)の合計100質量%中、5~70質量%が好ましく、10~55質量%がより好ましく、15~50質量%がさらに好ましい。金属酸化物粒子(A)の含有割合が上記下限値以上であれば、透明導電層等の視認性の低下及び密着性の向上の点で優れている。一方、金属酸化物粒子(A)の含有割合が上記上限値以下であれば、IM層の機械強度に優れている。

[0030] 本活性エネルギー線硬化性組成物は、金属酸化物粒子(A)を固定し、成膜する成分、即ちバインダーとして、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)および3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分(c2)を含み、他の硬化性成分を含んでいてもよい活性エネルギー線硬化性成分(C)を含む。

本活性エネルギー線硬化性組成物は、金属酸化物粒子(A)、硬化性成分(c1)および硬化性成分(c2)の合計100重量%中に、硬化性成分(c1)を2質量%以上、50質量%以下含む。

硬化性成分（c 1）を2質量%以上含むことによって、IM層とIM層上に形成される透明導電層やアンカー層との密着性が向上し、透明導電層やアンカー層の剥落を防止できる。硬化性成分（c 1）を50質量%以下含むことによって、IM層の耐擦傷性を大きく損なうことなく、IM層上に形成される透明導電層やアンカー層との密着性を向上させることができる。硬化性成分（c 1）は、中でも、2質量%以上、10質量%以下であることがより好ましい。

[0031] 硬化性成分（c 1）は、分子中に1つ以上の3級アミノ基と、2つ以上の重合性不飽和二重結合基を有する化合物である。重合性不飽和二重結合基を有する基としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。硬化性成分（c 1）としては、例えば、分子中に1つ以上の3級アミノ基を有する（メタ）アクリル系化合物、脂肪酸ビニル化合物、アルキルビニルエーテル化合物、 α -オレフィン化合物、ビニル化合物、エチニル化合物等が挙げられる。硬化性成分（c 1）は1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

硬化性成分（c 1）は、重合性不飽和二重結合基を1分子中に2個以上有するため、光硬化性に優れ、耐擦傷性やハードコート性に優れた硬化物が得られる。官能化合物は、中でも2～6官能が好ましく、4～6官能がより好ましい。

[0032] 3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（c 1）は市販品を用いてもよい。市販品としては、以下のものが例示できる。

ダイセル・オルネクス（株）製：Ebecryl 80、Ebecryl 81、Ebecryl 83、Ebecryl 7100

アルケマ（株）製：CN371 NS、CN386、CN549 NS、CN550、CN551 NS。

[0033] 3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（c 2）は、分子中に、2つ以上の重合性不飽和二重結合基を有し、3級アミノ基を有しない化合物である。多官能化合物を用いることで、光硬化性や塗膜のハード

コート性が向上する。硬化性成分（c 2）は、例えば、（メタ）アクリル系化合物、脂肪酸ビニル化合物、アルキルビニルエーテル化合物、 α -オレフィン化合物、ビニル化合物、エチニル化合物等の重合性不飽和二重結合基を有する化合物を用いることができる。

硬化性成分（c 2）は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミド基、シラノール基等の置換基を有していてもよい。

[0034] （メタ）アクリル系化合物としては、ベンジル（メタ）アクリレート、アルキル系（メタ）アクリレート、アルキレングリコール系（メタ）アクリレート、カルボキシル基と重合性不飽和二重結合とを有する化合物、水酸基を有する（メタ）アクリル系化合物、窒素含有（メタ）アクリル系化合物等が挙げられる。

[0035] これらのなかでも、強度、耐擦傷性の観点より、（メタ）アクリレート化合物が好ましく、特にポリエポキシポリ（メタ）アクリレート、少なくとも3つの官能基を有するポリウレタンポリ（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリレート類、3個以上のアクリロイル基を有する多官能のアクリレート類（前記ポリウレタンポリウレタンポリ（メタ）アクリレートやポリエポキシポリ（メタ）アクリレート以外の）を好適に使用することができる。

[0036] ポリエポキシポリ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂のエポキシ基を（メタ）アクリル酸でエステル化して、官能基を（メタ）アクリロイル基としたものであり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂への（メタ）アクリル酸付加物、ノボラック型エポキシ樹脂への（メタ）アクリル酸付加物等がある。

[0037] ポリウレタンポリ（メタ）アクリレートは、

例えば、ジイソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリレート類とを反応させて得られるもの、

ポリオールとポリイソシアネートとをイソシアネート基過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを、水酸基を有する（メタ）アクリレート類と反応させて得られるものがある。

あるいは、ポリオールとポリイソシアネートとを水酸基過剰の条件下に反応させてなる水酸基含有ウレタンプレポリマーを、イソシアネート基を有する（メタ）アクリレート類と反応させて得ることもできる。

[0038] ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサントリオール、トリメリロールプロパン、ポリテトラメチレングリコール、アジピン酸とエチレングリコールとの縮重合物等が挙げられる。

[0039] ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

水酸基を有する（メタ）アクリレート類としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0040] イソシアネート基を有する（メタ）アクリレート類としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート等が挙げられる。

[0041] 3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（c 2）の市販品としては、以下のものが例示できる。

東亜合成（株）製：アロニックスM-400、アロニックスM-402、アロニックスM-408、アロニックスM-450、アロニックスM-7100、アロニックスM-8030、アロニックスM-8060、

大阪有機化学工業（株）製：ビスコート#400、

化薬サートマー（株）製：SR-295、

新中村化学工業（株）製：NKエステルA-TMMT、NKエステルA-TMM-3LM-N、NKエステルA-9570W、NKオリゴEA-10

20、NKオリゴEMA-1020、NKオリゴEA-6310、NKオリゴEA-6320、NKオリゴEA-6340、NKオリゴMA-6、NKオリゴU-4HA、NKオリゴU-6HA、NKオリゴU-15HA、NKオリゴU-324A、

BASF社製：LaromerEA81、

荒川化学工業（株）製：ビームセット371、ビームセット575、ビームセット577、ビームセット700、ビームセット710；

根上工業（株）製：アートレジンUN-3320HA、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-3320HC、アートレジンUN-3320HS、アートレジンUN-9000H、アートレジンUN-901T、アートレジンHDP、アートレジンHDP-3、アートレジンH61、

日本合成化学工業（株）製：紫光UV-7600B、紫光UV-7610B、紫光UV-7620EA、紫光UV-7630B、紫光UV-1400B、紫光UV-1700B、紫光UV-6300B、

共栄社化学（株）製：ライトアクリレートPE-4A、ライトアクリレートDPE-6A、UA-306H、UA-306T、UA-306I、

日本化薬（株）製：KAYARADDPHA、KAYARADDPHA2C、KAYARADDPHA-40H、KAYARADD-310、KAYARADD-330、KAYARAD PET-30、等が挙げられる。

[0042] 本活性エネルギー線硬化性組成物において硬化性成分（c2）は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

本活性エネルギー線硬化性組成物において硬化性成分（c2）の割合は、所望の物性等に応じて適宜調整すればよい。硬化性成分（c2）の含有割合は、中でも、金属酸化物粒子（A）、3級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分（c1）、および3級アミノ基を有しない活性エネルギー線硬化性成分（c2）の合計100質量%中、1～93質量%が好ましく、2～70質量%がより好ましく、5～60質量%がさらに好ましい。

[0043] 活性エネルギー線硬化性成分（C）は、必要に応じて他の硬化性成分を有

していてもよい。他の硬化性成分としては、単官能活性エネルギー線硬化性成分（c 3）が挙げられる。単官能活性エネルギー線硬化性成分（c 3）としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、アルキレングリコール系（メタ）アクリレート、カルボキシル基を有する活性エネルギー線硬化性化合物、水酸基含有（メタ）アクリル系化合物、窒素含有（メタ）アクリル系化合物、脂肪酸ビニル化合物、アルキルビニルエーテル化合物、 α -オレフィン化合物、ビニル化合物、エチニル化合物などが挙げられる。

[0044] アルキル（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、イコシル（メタ）アクリレート、ヘンイコシル（メタ）アクリレート、ドコシル（メタ）アクリレート等の炭素数1～22のアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。極性の調整を目的とする場合には、好ましくは炭素数2～10、さらに好ましくは炭素数2～8のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。また、レベリング性の調節等を目的とする場合には、炭素数6以上のアルキル（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。

[0045] アルキレングリコール系（メタ）アクリレートとしては、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのポリエチレングリコー

ルモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート等の、末端に水酸基を有しポリオキシアルキレン鎖を有するモノ（メタ）アクリレート；

メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、プロポキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ペンタキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、プロポキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ペンタキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の、末端にアルコキシ基を有しポリオキシアルキレン鎖を有するモノ（メタ）アクリレート；

フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラ

プロピレンエチレングリコール（メタ）アクリレート等の、末端にフェノキシ基またはアリールオキシ基を有するポリオキシアルキレン系（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0046] カルボキシ基を有する活性エネルギー線硬化性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸 β -（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸 β -（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸 β -（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、珪皮酸等が挙げられる。

[0047] 水酸基含有（メタ）アクリル系化合物としては、前記末端に水酸基を有しポリオキシアルキレン鎖を有するモノ（メタ）アクリレートのほか、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシビニルベンゼン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0048] 窒素含有（メタ）アクリル系化合物としては、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N-プロポキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N-ペントキシメチルー（メタ）アクリルアミド等のモノアルキロール（メタ）アクリルアミド、N，N-ジ（メチロール）アクリルアミド、N-メチロール-N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジ（メチロール）アクリルアミド、N-エトキシメチルーN-メトキシメチルメタアクリルアミド、N，N-ジ（エトキシメチル）アクリルアミド、N-エトキシメチルーN-プロポキシメチルメタアクリルアミド、N，N-ジ（プロポキシメチル）アクリルアミド、N-ブトキシメチルーN-（プロポキシメチル）メタアクリルアミド、N，N-ジ（ブトキシメチル）アクリルアミド、N-ブトキシメチルーN-（メトキシメチル）メタアクリルア

ミド、N，N－ジ（ペントキシメチル）アクリルアミド、N－メトキシメチル－N－（ペントキシメチル）メタアクリルアミド等のジアルキロール（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド系不飽和化合物；

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メチルエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等のジアルキルアミノ基を有する不飽和化合物；及び、対イオンとしてC l⁻、B r⁻、I⁻等のハロゲンイオンまたはQ S O 3⁻（Q：炭素数1～12のアルキル基）を有するジアルキルアミノ基含有不飽和化合物の4級アンモニウム塩等がある。

[0049] その他の不飽和化合物としては、パーフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、2－パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、2－パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、2－パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、2－パーフルオロイソノニルエチル（メタ）アクリレート、2－パーフルオロノニルエチル（メタ）アクリレート、2－パーフルオロデシルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルアミル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル（メタ）アクリレート等の、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルアルキル（メタ）アクリレート類を挙げることができる。

[0050] さらに、パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル、アルキレン類等のパーフルオロアルキル基含有ビニルモノマー；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有ビニル化合物及びその誘導体；グリシジルアクリレート、3，4－エポキシシクロヘキシルアクリレート等の

グリシジル基含有アクリレートが挙げられる。

[0051] 脂肪酸ビニル化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、クロトン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、クロル酢酸ビニル、オレイン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。

[0052] アルキルビニルエーテル化合物としては、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0053] α -オレフィン化合物としては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等が挙げられる。

[0054] ビニル化合物としては、アリル酢酸、アリルアルコール、アリルベンゼン、シアン化アリル等のアリル化合物、シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトン、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。

エチニル化合物としては、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等が挙げられる。

[0055] 本活性エネルギー線硬化性組成物において他の硬化性成分(c 3)は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

本活性エネルギー線硬化性組成物において他の硬化性成分(c 3)の含有割合は、中でも、金属酸化物粒子(A)、3級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分(c 1)、および3級アミノ基を有しない活性エネルギー線硬化性成分(c 2)の合計100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、1質量部以下がさらに好ましい。

[0056] 本活性エネルギー線硬化性組成物は、少なくとも、前述の(A)～(C)と、必要に応じて溶剤とを含有するものであり、さらに様々な添加剤を、本発明の目的や効果を損なわない範囲において含むことができる。

添加剤としては、例えば、光重合開始剤、光硬化性化合物、重合禁止剤、光増感剤、レベリング剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、可塑剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、シランカップリング剤、導電性ポリマー、導電性界面活性剤、無機充填剤、顔料、染料、シリカ粒子

等が挙げられる。

[0057] 溶剤を加える場合は、溶剤を揮発させた後に活性エネルギー線による硬化処理を行なうことが好ましい。

溶剤としては、特に制限されるものでなく、様々な公知の有機溶剤を用いることができる。具体的には例えば、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン、トルエン、キシレン、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エタノール、メタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-2-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、ブチルアセテート、イソアミルアセテート、アジピン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、テトラヒドロフラン、メチルピロリドン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、2種類以上を併用しても差し支えない。

[0058] なかでも、水酸基含有溶剤は、親水性の高い粒子表面物性を持つ金属酸化物（A）に対して濡れ性が良いことから、当該金属酸化物の分散性及びその活性エネルギー線硬化性組成物の経時安定性の向上において非常に効果的であり、かつ塗工工程のレベリング性も向上することから好ましい。

全溶剤組成中の水酸基含有溶剤含有量は、10～100重量%であることが好ましい。具体的には、水酸基含有溶剤としては、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、エタノール、メタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-2-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロ

ピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。特に、3-メトキシ-1-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルは、金属酸化物の分散性と分散安定性がより良好となることから好ましい。

[0059] 本発明における活性エネルギー線硬化性組成物は、さらに、光重合開始剤を含むことができる。

光重合開始剤としては、光励起によって活性エネルギー線硬化性成分(C)のアクリロイル基の重合を開始できる機能を有するものであれば特に限定はなく、例えばモノカルボニル化合物、ジカルボニル化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、アミノカルボニル化合物等が使用できる。

[0060] 具体的には、モノカルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、メチル-ο-ベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル-エタノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(1, 3-アクリロイル-1, 3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(1, 3-アクリロイル-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキソトリデシル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミン塩酸塩、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシエチル)メタアンモニウムシュウ酸塩、2-/4-イソ-プロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ヒドロキ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9Hチオキサントン-2-イロキシ-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミン塩酸塩、ベンゾイルメチレン-3-メチルナフト(1, 2-d)チアゾリン等が挙げられる。

[0061] ジカルボニル化合物としては、1, 2, 2-トリメチル-ビスクロ[2.

1, 1] ヘプタン-2, 3-ジオン、ベンザイル、2-エチルアントラキノン、9, 10-フェナントレンキノン、メチル- α -オキソベンゼンアセテート、4-フェニルベンザイル等が挙げられる。

アセトフェノン化合物としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-スチリルプロパン-1-オン重合物、ジエトキシアセトフェノン、ジブトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロパノニル)-9-ブチルカルバゾール等が挙げられる。

[0062] ベンゾインエーテル化合物としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインノルマルブチルエーテル等が挙げられる。

[0063] アシルホスフィンオキシド化合物としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-n-プロピルフェニル-ジ(2, 6-ジクロロベンゾイル)ホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0064] アミノカルボニル化合物としては、メチル-4-(ジメトキシアミノ)ベンゾエート、エチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-n-ブトキシエチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、イソアミル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート

、4, 4'-ビス-4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス-4-ジエチルアミノベンゾフェノン、2, 5'-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン等が挙げられる。

[0065] 光重合開始剤の市販品としては、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア184、651、500、907、127、369、784、2959、BASF社製ルシリンTPO、日本シイベルヘグナー(株)製エサキュアワン等があげられる。

[0066] 光重合開始剤は、上記化合物に限定されず、紫外線により重合を開始させる能力があれば、どのようなものでも構わない。これらの光重合開始剤は、一種類で用いられるほか、二種類以上を混合して用いてもよい。

光重合開始剤の使用量に関しては、特に制限はされないが、活性エネルギー線硬化性化合物(C)の全量100重量部に対して1~20重量部の範囲内で使用することが好ましい。増感剤として、公知の有機アミン等を加えることもできる。

さらに、上記ラジカル重合用開始剤のほかに、カチオン重合用の開始剤を併用することもできる。

[0067] 活性エネルギー線硬化性組成物は、バインダー成分として、活性エネルギー線硬化性の官能基を有しない樹脂を含んでいてもよい。

このようなバインダー樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ビニル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、一種類で用いても、二種類以上を混合して用いてもよい。バインダー樹脂は、活性エネルギー線硬化性組成物の固形分(溶剤以外の成分。以下、同じ。)の全量を基準(100重量%)として、20重量%以下の範囲内で使用することが好ましい。

[0068] また、本活性エネルギー線硬化性組成物は、シリカ粒子を含んでいてもよい。シリカ粒子としては、IM層に用いられる公知の物の中から適宜選択し

て用いることができる。しかしながら本活性エネルギー線硬化性組成物より形成されたIM層は、前述のとおりシリカ粒子を含まない場合であっても透明導電層やアンカー層との密着性に優れている。

本活性エネルギー線硬化性組成物においてシリカ粒子の含有割合は、IM層の高屈折率化の点から、金属酸化物粒子（A）、3級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分（c1）、および3級アミノ基を有しない活性エネルギー線硬化性成分（c2）の合計100質量部に対して、0.1質量部以下が好ましく、0.01質量部以下がより好ましく、実質的に含有していないことがさらに好ましい。

[0069] 活性エネルギー線硬化性組成物の製造方法としては、特に制限されず、いくつかの方法が挙げられる。

具体的には、初めに金属酸化物粒子（A）、硬化性成分（c1）と硬化性成分（c2）を混合分散し、安定な金属酸化物分散体を得た後、他の様々な添加剤を添加及び調整し製造する方法；初めから、金属酸化物粒子（A）、硬化性成分（c1）、硬化性成分（c2）及びその他の添加剤の全てが混合された状態で、分散し製造する方法；等が挙げられる。活性エネルギー線硬化性成分（C）はその一部を金属酸化物粒子（A）の分散時に使用し、残りを分散後に添加することもできる。

[0070] 次に、積層体について説明する。

本積層体の層構成は、（1）透明基材／IM層／透明導電層、または（2）透明基材／IM層／アンカー層／透明導電層であり、更に必要に応じて、透明基材のIM層とは反対側の面、透明基材とIM層との間、または透明導電層のIM層とは反対側の面に更に他の層を有していてもよいものである。また、透明導電層は、所望のパターンを有するものであってもよい。本積層体は、IM層が前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物であるため、IM層上に直接設けられる透明導電層又はアンカー層との密着性が向上し、「こすれ」に対する透明導電層の剥落が抑制される。

[0071] 透明基板としては、ガラス、プラスチック等が挙げられ、特に制限される

ものではない。具体的なプラスチックの種類としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。また基材の形状としてはフィルムシート、板状パネル、レンズ形状、ディスク形状、ファイバー状の物が挙げられるが、特に制限されるものではない。

[0072] IM層は、前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物である。IM層の厚みは、好ましくは $0.03\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。

[0073] アンカー層は、IM層と透明導電層との間に設けられていてもよい層であり、IM層と透明導電層との密着性を向上する。アンカー層は透明性及び絶縁性を有することが好ましい。このようなアンカー層の材質としては、酸化ケイ素が好ましい。酸化ケイ素によれば前記本活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を含むIM層との密着性にも優れている。アンカー層の厚みは、好ましくは $0.03\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である。

[0074] 透明導電層は、前記IM層上又はアンカー層上に設けられる層であり、透明性と導電性を備える。透明導電層の材質としては、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化亜鉛等が挙げられる。

透明導電層の厚みは、導電性向上、およびIM層又はアンカー層との密着性向上の点から、 $1\text{nm}\sim$ 数十 nm の範囲内であることが好ましく、さらには $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0075] 透明導電層とIM層との間には他の層を有していてもよい。当該他の層としては、ハードコート層やアンチブロッキング層などの表面処理層が挙げられる。ハードコート層やアンチブロッキング層は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物から前述の金属酸化物粒子(A)のような高屈折率の粒子を除いた活性エネルギー線硬化性組成物から形成することができる。透明基板とIM層の間にハードコート層を設けておくとIM層が傷つきにくくなると

いう効果が期待できる。アンチブロッキング層を設けた基板を用いるとIM層を設けるまでの工業的生産工程において、基板の搬送性が向上し生産性が向上するという効果が期待できる。

[0076] 本発明に係る積層体の第1の製造方法は、下記工程(1)、および下記工程(11-1)を通常この順番に含む製造方法であり、必要に応じて更に他の工程を有していてもよいものである。

(1) 透明基板を有する基板上に、本活性エネルギー線硬化性組成物を塗工した後、活性エネルギー線を照射し前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化し、インデックスマッチング層を形成する工程。

(11-1) 前記インデックスマッチング層上に、真空を利用した成膜法により導電性金属化合物を付着し、透明導電層を形成する工程。

[0077] また本発明に係る積層体の第2の製造方法は、前記工程(1)、下記工程(11-2)及び下記工程(11-3)を通常この順番に含む製造方法であり、必要に応じて更に他の工程を有していてもよいものである。

(11-2) 前記インデックスマッチング層上に、真空を利用した成膜法により金属酸化物を付着し、アンカー層を形成する工程。

(11-3) 前記アンカー層上に、真空を利用した成膜法により導電性金属化合物を付着し、透明導電層を形成する工程。

[0078] 工程(1)における透明基板を有する基板とは、少なくとも透明基板を有し、透明基板のIM層形成面に前記表面処理層を有していてもよく、透明基板のIM層形成面とは反対側の面に各種機能層を有していてもよい基板を表す。透明基板に本活性エネルギー線硬化性組成物を直接塗工してIM層を形成することもできるし、透明基板にハードコート層やアンチブロッキング層のような表面処理層を予め設けた基板に本活性エネルギー線硬化性組成物を直接塗工してIM層を形成することもできる。

[0079] 塗工方法としては、公知の方法を用いることができ、例えばロットまたはワイヤーバー等を用いた方法や、マイクログラビア、グラビア、ダイ、カーテン、リップ、スロットまたはスピン等の各種コーティング方法を用いるこ

とができる。

硬化処理は、透明基板に活性エネルギー線硬化性組成物を塗工し、自然または強制乾燥させたあとに活性エネルギー線を照射し硬化する。

[0080] 活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、波長400～500nmの可視光線が挙げられる。

紫外線および波長400～500nmの可視光線の線源（光源）には、例えば高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ等を使用することができる。電子線源には、熱電子放射銃、電解放射銃等を使用することができる。これらの活性エネルギー線照射に、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等による熱処理を併用することができる。

なお、電子線で硬化させる場合は、水による硬化阻害または有機溶剤の残留による塗膜の強度低下を防ぐため、自然または強制乾燥させたあとに硬化処理を行なう方がより好ましい。硬化処理のタイミングは、塗工と同時でもよいし、塗工後でもよい。

[0081] 照射する活性エネルギー線量は、400～2000mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、さらには工程上管理しやすい点から、400～1000mJ/cm²の範囲内であることが好ましい。IM層とITO膜（透明導電層）との密着性向上の点から照射量は400mJ/cm²以上であることが好ましく、透明基板とIM層との密着性向上の点から照射量は2000mJ/cm²以下であることが好ましい。

[0082] IM層上には、必要に応じてアンカー層を形成する（工程（11-2））。アンカー層は、後述する透明導電層の形成方法と同様に真空を利用した成膜法により形成された層であることが好ましい。アンカー層は、例えば、後述する成膜法において、導電性金属化合物の代わりに酸化ケイ素を用いることで形成することができる。

[0083] 次に、IM層上またはアンカー層上に透明導電層を形成する（工程（11-1）または（11-3））。

本積層体において透明導電層は、真空を利用した成膜法により形成された層である。

真空を利用した成膜法としては、例えば、真空蒸着法（物理的蒸着法または化学的蒸着法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のドライプロセスを用いることができる。これらの方法により、IM層上またはアンカー層上に導電性金属化合物を付着させ透明導電層を形成できる。真空を利用した成膜法により形成された透明導電層は、数nm程度の薄膜であっても均一に形成することができ、前記IM層やアンカー層上に形成することで、「こすれ」に対する剥落が抑制される。

[0084] 第1の製造方法及び第2の製造方法は、更に透明導電層をパターニングする工程（工程（111））を有していてもよい。透明導電層をパターニングすることで、透明電極層など所定の回路パターンを有する透明導電層を形成できる。

パターニングの方法としては、公知のドライエッチング法、ウェットエッチング法等各種エッチング法の中から適宜選択することができる。

[0085] 本積層体における透明電極層は、IM層との密着性に優れ、剥落し難いので安定した導電性を発現できる。

実施例

[0086] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。

<屈折率が1.70～2.72の金属酸化物粒子（A）>

A-1：酸化ジルコニウム粒子（屈折率：2.72）

A-2：酸化チタン粒子（屈折率：2.22）

[0087] <3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（c1）>

c1-1：ダイセル・オルネクス（株）製Ebecryl 80（4官能アミン変性ポリエーテルアクリレート）

c1-2：ダイセル・オルネクス（株）製Ebecryl 7100（2官能アミノアクリレート）

[0088] <3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分(c2)>

c2-1: 日本化薬(株)製: KAYARAD DPHA (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物)

c2-2: 日立化成(株)製: NKオリゴU-15HA (ウレタンアクリレートオリゴマー(15官能、分子量約2300))

<他の活性エネルギー線硬化性成分(c3)>

c3-1: 共栄社化学(株)製、ライトエステルDM (ジメチルアミノエチルメタクリレート)

c3-2: 共栄社化学(株)製、ライトエステルDE (ジエチルアミノエチルメタクリレート)

c3-3: 日本化薬(株)製、KAYARAD PET-30 (ペンタエリスリトールトリアクリレートと、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物)

c3-4: 東亜合成(株)製、アロニクスMT-3548 (ペンタエリスリトールモノアクリレートとペンタエリスリトールジアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートとの混合物)

[0089] (実施例1)

金属酸化物粒子(A)として上記A-1を40質量部、3級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分(c1)として上記c1-1を2質量部、他の活性エネルギー線硬化性成分(c2)として上記c2-1を58質量部、有機溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを150質量部、光重合開始剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア184を活性エネルギー線硬化性成分100質量部に対して5質量部、混合・分散して、D50粒子径が81nmの活性エネルギー線硬化性組成物1を得た。

なお、D50粒子径は、後述する方法に従い求めた。

[0090] 透明基板である $100\mu\text{m}$ 厚の易接着処理ポリエステルフィルム（東洋紡（株）製「コスモシャインA4100」）上に、バーコーターを用いて、得られた活性エネルギー線硬化性組成物1を塗工し、乾燥して有機溶剤を除去した後、高圧水銀ランプを用いて $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、 $1.0\mu\text{m}$ の硬化膜（IM層）を形成し、中間体を得た。

後述する方法に従い、IM層の屈折率・耐擦傷性、中間体のヘイズ・全光線透過率を求めた。

[0091] 次いで、得られ中間体のIM層上に、マグネトロンスパッタ装置（（株）真空デバイス製「MSP-30Tマグネトロンスパッタ」）により、酸化インジウムスズをスパッタして、 25nm の透明導電層を形成し、積層体を得た。

得られた積層体について、後述する2種類の方法に従い、IM層と透明導電層との密着性を評価した。

[0092] （実施例2～14）、（比較例1～11）

活性エネルギー線硬化性組成物の各成分を表1及び表2に示す種類・配合比率とした以外は、実施例1と同様にして活性エネルギー線硬化性組成物、中間体、積層体を得、同様に評価した。

[0093] （D50粒子径、D90粒子径）

実施例、比較例で得られた各活性エネルギー線硬化性組成物について、測定装置に日機装（株）製「ナノトラックUPA」を、希釈液にメチルエチルケトンを用いて、D50粒子径を求めた。

[0094] （IM層の屈折率）

得られた中間体と、メトリコン社製「プリズムカプラモデル2010」を用いて、IM層の波長 594nm における屈折率を求めた。

[0095] （IM層の耐擦傷性）

実施例、比較例で得られた各中間体のIM層が試験面となるように学振試験機にセットし、IM層の表面を、スチールウールのNo. 0000で、荷重 200g の条件で10回往復擦った。

試験後のIM層の表面のキズの本数で評価した。

A：0～5本。

B：6～10本。

C：11～20本。

D：21本以上。

[0096]（中間体のヘイズ、全光線透過率）

中間体のヘイズ及び全光線透過率は、日本電色工業（株）製「分光ヘイズメーターSH7000」を用いて求めた。ヘイズは実用的には1.0%以下であることが必要である。

[0097]（密着性試験1：クロスカット試験）

JIS K 5600-5-6に準拠し、積層体における透明導電層の表面に、1mmの間隔で基盤目状にカッターで傷を付け、100マスの格子パターンを形成した後、基盤目状の傷全体を覆うようにセロハンテープを付着させ、引きはがし、透明導電層の剥離状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

0：傷の線の周囲が完全に滑らかで、どの格子にも剥がれがない。

1：傷の交点周囲に導電層の小さな剥がれが観察されるが、剥がれた面積の合計は基盤目の5%未満。

2：傷の縁方向に沿って導電層が剥がれたり、傷の交差点で導電層が剥がれたりしており、剥がれた面積の合計が基盤目の5%以上、15%未満。

3：剥がれた面積の合計が基盤目の15%以上35%未満。

4：剥がれた面積の合計が基盤目の35%以上80%未満。

5：剥がれた面積の合計が基盤目の80%以上であり、基盤目状の傷の外部にも剥がれが観察される。

[0098]（密着性試験2：スチールウール（SW）試験前後の表面抵抗値変化）

中間体の代わりに積層体を用い、透明導電層が試験面となるように積層体を学振試験機にセットし、IM層の耐擦傷性試験と同様の条件で透明導電層の表面をスチールウールで擦る前後における透明導電層の表面抵抗値を以下

の方法で測定し、以下の基準に示すように試験前の表面抵抗値に対する試験後の表面抵抗値の変化によって評価した。

＜導電層の表面抵抗値測定方法＞

測定装置に三菱化学（株）製「ロレスターGX MCP-T600」を用いて、積層体の透明導電層にプローブを押し当て透明導電層の表面抵抗値を求めた。耐擦傷性試験後では、スチールウールで擦った箇所を横切るようにプローブを押し当て積層体の透明導電層の表面抵抗値を求めた。

＜評価基準＞

- 0：試験後の表面抵抗値が試験前の抵抗値の10倍未満。
- 1：試験後の表面抵抗値が試験前の抵抗値の10倍以上、100倍未満。
- 2：試験後の表面抵抗値が試験前の抵抗値の100倍以上。

[0099]（耐湿熱性試験：ボイル試験前後の表面抵抗値変化）

中間体の代わりに積層体を用い、積層体を100℃の沸水に30秒間浸漬させ、ボイル試験前後における透明導電層の表面抵抗値を、前記密着性試験2：SW試験前後の表面抵抗値変化と同様の方法で測定し、以下の基準に示すように試験前の表面抵抗値に対する試験後の表面抵抗値の変化によって評価した。

＜評価基準＞

- 0：試験後の表面抵抗値が試験前の抵抗値の100,000倍未満。
- 1：試験後の表面抵抗値が試験前の抵抗値の100,000倍以上、1000,000倍未満。
- 2：試験後の表面抵抗値が試験前の抵抗値の1000,000倍以上。

[0100]

[表1]

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
組成物	(A)	40.0	5.0	30.0	55.0	70.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
	A-1														
	A-2														
	c1-1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0		2.0	40.0
	c1-2												2.0		2.0
(c2)	c2-1	58.0	93.0	68.0	43.0	28.0	55.0	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0	58.0		58.0
	c2-2													58.0	
	粒子径	81	85	84	86	81	87	85	84	83	83	86	85	87	83
IM層	屈折率	1.60	1.53	1.58	1.65	1.73	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.65
	耐擦傷性	A	B	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	B
	ヘイズ(%)	0.87	0.82	0.85	0.89	0.90	0.89	0.89	0.90	0.89	0.88	0.87	0.87	0.88	0.88
中間体	全光線透過率(%)	89.4	89.9	89.6	89.8	89.2	89.5	89.5	89.8	88.7	88.9	89.0	89.9	89.5	86.5
	クロスハット試験	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SW試験前後の 表面抵抗値変化	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
積層体	密着性														
	耐湿熱性	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表1

[0101] [表2]

		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成物	(A)	40.0	40.0		40.0		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	A-2			40.0		40.0						
	(c1)	0.0	1.0	1.0	55.0	55.0						
	c1-2											
	(c2)	60.0	59.0	59.0	5.0	5.0	55.0	55.0	55.0	5.0	55.0	5.0
	c2-2											
	(c3)						5.0					
	c3-1											
	c3-2							5.0				
	c3-3								5.0	55.0		
IM層	粒子径	86	84	86	85	82	88	86	88	88	86	86
	D50(μm)											
	屈折率	1.60	1.60	1.65	1.60	1.65	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
	耐擦傷性	A	A	A	C	C	B	B	A	B	B	C
中間体	ヘイズ(%)	0.90	0.90	0.90	0.88	0.88	0.89	0.87	0.89	0.89	0.87	0.87
	全光線透過率(%)	89.9	89.9	86.2	89.9	89.9	89.5	89.4	89.6	89.6	89.7	89.7
	クロスカット試験	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	密着性	2	1	1	0	0	0	0	2	2	2	2
積層体	SW試験前後の 表面抵抗値変化											
	ボイル試験前後の 表面抵抗値変化	2	2	2	0	0	2	2	2	2	2	2

[0102] 表1及び表2に示すように、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)を含まない比較例1、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)の量が少ない比較例2や比較例3は、ク

ロスカット試験ではIM層と透明導電層の密着性は良好であるが、スチールウールで擦ると透明導電層の剥落により、表面抵抗値が極端に増大する。

3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)の量が多い比較例4や比較例5は、IM層の耐擦傷性が劣る。

3級アミンを有するが単官能である(c3-1)、(c3-2)を用いた、比較例6、7では、スチールウールによる擦りに対しては透明導電層の密着性は良好であったものの、単官能のため湿熱により塗膜から脱離しやすく、湿熱試験後にスチールウールで擦ると表面抵抗値が極端に増大することが明らかとなった。

また、水酸基を有する多官能活性エネルギー硬化性成分を含む(c3-3)を用いた、比較例8～11は、ロスカット試験に対する密着性は良好であるが、スチールウールによる擦れ耐性や耐湿熱性に劣ることが明らかとなった。

一方、屈折率が1.70～2.72の金属酸化物粒子(A)、3級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分(c1)、および3級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分(c2)を含む活性エネルギー硬化性組成物を用いて得られた実施例1～14の積層体は、IM層と透明導電層との間の密着性に優れ、剥落しにくいことが明らかとなった。

産業上の利用可能性

- [0103] 本発明におけるIM層は、ハードコート性、透明性に優れ、透明導電層との密着性にも優れる。従って、このようなIM層を具備する積層体は、陰極線管、フラットディスプレイパネル（液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ等）等の各種表示装置の前面板あるいはこれらの入力装置としても利用できる。
- [0104] この出願は、2018年12月27日に出願された日本出願特願2018-245245を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有する積層体であって、下記（１）～（３）の全てを満たす積層体。

（１） インデックスマッチング層と透明導電層とが接しているか、または、

インデックスマッチング層と透明導電層との間に金属酸化物から形成されるアンカー層を有し、インデックスマッチング層とアンカー層とが接し、アンカー層と透明導電層とが接している。

（２） インデックスマッチング層が、屈折率が１．７０～２．７２の金属酸化物粒子（Ａ）、３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）、および３級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ２）を含む活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物である。

（３） 前記金属酸化物粒子（Ａ）、前記３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）、および前記３級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ２）の合計１００質量％中、前記３級アミノ基を有する活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）を２～５０質量％含む。

[請求項2] 金属酸化物粒子（Ａ）が、酸化ジルコニウム粒子または酸化チタン粒子を含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 下記（４）～（５）の全てを満たす活性エネルギー線硬化性組成物。

（４） 屈折率が１．７０～２．７２の金属酸化物粒子（Ａ）、３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）、および３級アミノ基を有しない多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ２）を含む。

（５） 前記金属酸化物粒子（Ａ）、３級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（ｃ１）、および３級アミノ基を有しない

多官能活性エネルギー線硬化性成分（c 2）の合計 100 質量％中、前記 3 級アミノ基を有する多官能活性エネルギー線硬化性成分（c 1）を 2～50 質量％含む。

[請求項4] 透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有する積層体の製造方法であって、下記工程（I）、および（I I - 1）を含む製造方法。

（I） 透明基板を有する基板上に、請求項 3 記載の活性エネルギー線硬化性組成物を塗工した後、活性エネルギー線を照射し前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化し、インデックスマッチング層を形成する工程。

（I I - 1） 前記インデックスマッチング層上に、真空を利用した成膜法により導電性金属化合物を付着し、透明導電層を形成する工程。

[請求項5] 透明基板、インデックスマッチング層および透明導電層を有する積層体の製造方法であって、下記工程（I）、（I I - 2）、および（I I - 3）を含む製造方法。

（I） 透明基板を有する基板上に、請求項 3 記載の活性エネルギー線硬化性組成物を塗工した後、活性エネルギー線を照射し前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化し、インデックスマッチング層を形成する工程。

（I I - 2） 前記インデックスマッチング層上に、真空を利用した成膜法により金属酸化物を付着し、アンカー層を形成する工程。

（I I - 3） 前記アンカー層上に、真空を利用した成膜法により導電性金属化合物を付着し、透明導電層を形成する工程。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 9/00 (2006.01)i; B32B 27/20 (2006.01)i; G06F 3/041 (2006.01)i
FI: B32B9/00 A; B32B27/20 Z; G06F3/041 490; G06F3/041 495; G06F3/041 660
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)

B32B1/00-43/00; C08F2/00-2/60; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; H01B5/00-5/16; G06F3/03; G06F3/041-3/047

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	JP 2012-188612 A (SEIKO EPSON CORP.) 04.10.2012 (2012-10-04) paragraphs [0142], [0147]	3 1-2, 4-5
A	JP 2016-153450 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.08.2016 (2016-08-25) claims, paragraph [0089]	1-5
A	WO 2013/137101 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 19.09.2013 (2013-09-19) claims, paragraph [0204]	1-5
A	JP 2018-193459 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 06.12.2018 (2018-12-06) claims	1-5
A	JP 2016-224511 A (NITTO DENKO CORP.) 28.12.2016 (2016-12-28) claims	1-5
A	JP 2009-132763 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 18.06.2009 (2009-06-18) claims, paragraphs [0059], [0063]	1-5



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

"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
11 March 2020 (11.03.2020)

Date of mailing of the international search report
24 March 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/003516 A1 (DIC CORP.) 04.01.2018 (2018-01-04) claims	1-5
P, X P, A	WO 2019/176139 A1 (MAXELL HOLDINGS, LTD.) 19.09.2019 (2019-09-19) paragraphs [0111], [0127]	3 1-2, 4-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2019/051022

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-188012 A	04 Oct. 2012	(Family: none)	
JP 2010-153450 A	25 Aug. 2010	(Family: none)	
WO 2013/137101 A1	19 Sep. 2013	US 2015/0080777 A1 claims, paragraphs [0277]-[0278] CN 104159740 A KR 10-2014-0138043 A TW 201343390 A	
JP 2018-193459 A	06 Dec. 2018	CN 108594000 A KR 10-2018-0125897 A TW 201900707 A	
JP 2010-224511 A	28 Dec. 2010	WO 2010/189957 A1 TW 201041278 A CN 107015223 A KR 10-2018-0012202 A	
JP 2009-132703 A	18 Jun. 2009	(Family: none)	
WO 2018/003510 A1	04 Jan. 2018	(Family: none)	
WO 2019/170139 A1	19 Sep. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; G06F 3/041(2006.01)i FI: B32B9/00 A; B32B27/20 Z; G06F3/041 490; G06F3/041 495; G06F3/041 660		
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）） B32B1/00-43/00; C08F2/00-2/60; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; H01B5/00-5/16; G06F3/03; G06F3/041-3/047		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2012-188612 A（セイコーエプソン株式会社）04.10.2012（2012-10-04） [0142], [0147]	3
A		1-2, 4-5
A	JP 2016-153450 A（富士フイルム株式会社）25.08.2016（2016-08-25） 特許請求の範囲, [0089]	1-5
A	WO 2013/137101 A1（東レ株式会社）19.09.2013（2013-09-19） 請求の範囲, [0204]	1-5
A	JP 2018-193459 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）06.12.2018（2018-12-06） 特許請求の範囲	1-5
A	JP 2016-224511 A（日東電工株式会社）28.12.2016（2016-12-28） 特許請求の範囲	1-5
A	JP 2009-132763 A（東洋インキ製造株式会社）18.06.2009（2009-06-18） 特許請求の範囲, [0059], [0063]	1-5
☒ 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 “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 11.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
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） 深谷 陽子 4S 4516 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	W0 2018/003516 A1 (D I C株式会社) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 請求の範囲	1-5
P, X	W0 2019/176139 A1 (マクセルホールディングス株式会社) 19.09.2019 (2019 - 09 - 19) [0111], [0127]	3
P, A		1-2, 4-5

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/JP2019/051022

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-188612	A	04.10.2012	(ファミリーなし)	
JP	2016-153450	A	25.08.2016	(ファミリーなし)	
WO	2013/137101	A1	19.09.2013	US 2015/0086777	A1
				Claims, [0277]-[0278]	
				CN 104159746	A
				KR 10-2014-0138643	A
				TW 201343396	A
JP	2018-193459	A	06.12.2018	CN 108594600	A
				KR 10-2018-0125897	A
				TW 201900767	A
JP	2016-224511	A	28.12.2016	WO 2016/189957	A1
				TW 201641278	A
				CN 107615223	A
				KR 10-2018-0012262	A
JP	2009-132763	A	18.06.2009	(ファミリーなし)	
WO	2018/003516	A1	04.01.2018	(ファミリーなし)	
WO	2019/176139	A1	19.09.2019	(ファミリーなし)	