

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6206182号
(P6206182)

(45) 発行日 平成29年10月4日 (2017. 10. 4)

(24) 登録日 平成29年9月15日 (2017. 9. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00 B

B 3 2 B 27/20 (2006. 01)

B 3 2 B 27/20 Z

G 0 6 F 3/041 (2006. 01)

G 0 6 F 3/041 4 9 0

G 0 6 F 3/041 4 9 5

請求項の数 7 (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2013-526215 (P2013-526215)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成25年5月28日 (2013. 5. 28)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/064725		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02013/183487	(72) 発明者	甲斐 倫子
(87) 国際公開日	平成25年12月12日 (2013. 12. 12)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
審査請求日	平成28年5月19日 (2016. 5. 19)		式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2012-128606 (P2012-128606)	(72) 発明者	石田 康之
(32) 優先日	平成24年6月6日 (2012. 6. 6)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2012-128607 (P2012-128607)	(72) 発明者	岩谷 忠彦
(32) 優先日	平成24年6月6日 (2012. 6. 6)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2012-201190 (P2012-201190)	(72) 発明者	高田 育
(32) 優先日	平成24年9月13日 (2012. 9. 13)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体、導電性積層体およびタッチパネル、ならびに、塗料組成物および当該塗料組成物を用いる積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基材の少なくとも片面に、屈折率の異なる第2層及び第1層をこの順に有し、第1層が粒子X（粒子Xは、少なくとも無機粒子部分を有する粒子である）を含有し、第2層が粒子Y（粒子Yは、少なくとも無機粒子部分を有する粒子である）を含有する積層体であって、

前記粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径（以下、 D_x とする）[nm]が、5nm以上25nm以下であって、式1及び式2を満たすことを特徴とする積層体。

$$1. \quad 4 \leq (L_x / D_x) \leq 3 \quad \dots \text{式 1}$$

$$S_{L_x} \leq 7 \quad \dots \text{式 2}$$

L_x は、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した場合の、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離 [nm] を意味する。

S_{L_x} は、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した場合の、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離 [nm] の標準偏差を意味する。

【請求項 2】

前記第1層の平均膜厚が20nm以上40nm以下、第2層の平均膜厚が30nm以上65nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載の積層体。

【請求項 3】

前記第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した際に、前記 D_x の3倍以上の内接直径を有する開口部が、 $4 \mu m^2$ あたり5個以下であることを特徴とする、請求項1または

請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記第 1 層と第 2 層とで形成される界面が、式 3 及び式 4 を満たすことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体。

$$0.3 \leq (A_{12} / D_x) \leq 1.1 \quad \dots \text{式 3}$$

$$3 \leq (F_{12} / D_x) \leq 15 \quad \dots \text{式 4}$$

A_{12} は、第 1 層と第 2 層とで形成される界面の輪郭曲線の振幅 [nm] を意味する。

F_{12} は、第 1 層と第 2 層とで形成される界面の輪郭曲線の波長 [nm] を意味する。

【請求項 5】

前記第 1 層の表面の、pH 10 におけるゼータ電位が -60 mV 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の積層体。 10

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれかの積層体の第 1 層上に、導電層を有することを特徴とする、導電性積層体。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の導電性積層体を含むタッチパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種電子機器に使用されるタッチパネル、タッチパネルの透明電極に使用される導電性積層体、導電性積層体の屈折率調整に用いる積層体、ならびに、塗料組成物および当該塗料組成物を用いる積層体の製造方法に関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、静電容量式のタッチパネルが携帯電話、携帯音楽端末などの各種モバイル機器に搭載されるケースが増えている。このような静電容量式のタッチパネルではパターンニングされた導体上に誘電体層を積層した構成を有し、指などでタッチすることにより、人体の静電容量を介して接地される。この際、パターンニング電極と接地点との間の抵抗値に変化が生じ、位置入力を認識する。しかしながら従来の透明導電性フィルムを用いた場合、導電層を有する部分と除去された部分での光学特性の差が大きいため、パターンニングが強調され、液晶ディスプレイ等の表示体の前面に配置した際に視認性が低下するという問題があった。 30

【0003】

透明導電性フィルムの透過率、色目、さらに導電層のパターンが強調されないようにするため、反射防止膜等で用いられている屈折率の異なる層を積層させ光の干渉を利用する方法が提案されている。すなわち、透明導電性薄膜層と基材フィルムの間に屈折率の異なる層（インデックスマッチング層、屈折率調整層、光学機能層、光学調整層、反射防止層ともいう）を設けて光学干渉を利用した方法が提案されており、特許文献 1 には「透明プラスチックフィルムからなる基材上に、高屈折率層、低屈折率層及び透明導電性薄膜層をこの順に積層した構成を有し、高屈折率層の屈折率が $1.70 \sim 2.50$ 、膜厚が $4 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲にあり、低屈折率層の屈折率が $1.30 \sim 1.60$ 、膜厚が $20 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする透明導電性積層フィルム。」が記載されている。 40

【0004】

前記屈折率調整層をウェットコーティングにて形成する例として、特許文献 2 には「有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板側から順に、(A1) 屈折率が 1.7 から透明導電層の屈折率 $+0.3$ の範囲にあり膜厚が $20 \sim 90 \text{ nm}$ の範囲にある層 (H1 層)、(B1) 屈折率が $1.35 \sim 1.5$ の範囲にあり膜厚が $30 \sim 110 \text{ nm}$ の範囲にある層 (L1 層) (C) 膜厚が $12 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲にある透明導電層、が積層されており、(D) 該 3 層の光学膜厚の和が $180 \sim 230 \text{ nm}$ の範囲であり、(F) 該透明導電層の積層面の波長 4 50

50～650 nmにおける平均反射率が5.5%以下であって、かつ（G）該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定める $L^*a^*b^*$ 表色系のクロマティックネス指数 b^* 値が0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体」で、「H1層および／またはL1層が、主として金属アルコキシドを加水分解および縮合してなる層であることを特徴とする透明導電性積層体」が記載されている。

【0005】

また、透明電極層の下層（下地層）の最表面形状に着目した例として、特許文献3には「基板上に、一部または全部が粒子状の酸化ケイ素を主成分とする下地層、酸化インジウムまたは酸化亜鉛を主成分とする透明導電性酸化物層を含む透明電極層がこの順に形成された透明電極付き基板であって、当該下地層の算術平均粗さ（Ra）が4 nm以上10 nm以下であり、かつ屈折率が1.34～1.60の範囲であることを特徴とする透明電極付き基板。」が記載されている。

10

【0006】

また、透明導電性フィルムから導電層パターンを形成する工程は、通常、エッチング処理することにより、導電層の不要部分を除去することにより行われる。このエッチング工程ではアルカリ溶液が用いられる場合が多く、透明導電性フィルムの屈折率調整層は耐アルカリ性が求められる。この屈折率調整層のような積層体へ耐アルカリ性を付与する方法としては、前記反射防止層の耐アルカリ性に優れる例として、特許文献4には「二軸延伸ポリエチレンテレフタレートからなる基材フィルム上にハードコート層を有し、さらに前記ハードコート層上に低屈折率層を有する反射防止フィルムであって、前記ハードコート層の厚さが0.5～5 μmであり、前記ハードコート層が、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート80～97質量%およびN-ビニルカプロラクタム20～3質量%からなる電離放射線硬化型樹脂100質量部に、五酸化アンチモン200～600質量部を配合し、これを硬化して形成されたものであることを特徴とする反射防止フィルム。」と記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-15861号公報

【特許文献2】特許3626624号公報

30

【特許文献3】特開2011-183567号公報

【特許文献4】特開2009-51045号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上の従来技術には、下記の課題がある。

【0009】

特許文献1、2では、基材上に高屈折率層、低屈折率層及び導電層を積層しているが、特許文献1の明細書によると低屈折率層の積層方法はスパッタリング、特許文献2ではアルコキシシランの加水分解物によるもので、実施例で記載されている屈折率は1.46程度であり、本発明者らが確認したところ、この屈折率では、透過光の着色低減効果や導電層のパターンを見えにくくする効果が不十分であり、同構成にて単純に屈折率を下げると、導電層のパターンを見えにくくする効果の面内均一性が損なわれる問題がある。

40

【0010】

特許文献4では、基材上に高屈折率層、低屈折率層を積層しているが、本発明者らが確認したところ耐アルカリ性が不十分であった。さらに実施例に記載の耐アルカリ性の評価方法が、前記高屈折率層、低屈折率層上に導電層を設けた場合、導電層のパターニング工程で求められる耐アルカリ性としては不十分である。

【0011】

特許文献3では、粒子状の酸化ケイ素を主成分とする下地層の上に導電層を設けている

50

が、本発明者らが確認したところ導電層のパターンを見えにくくする効果や、透過光の着色防止効果が不十分であった。

【0012】

また、特許文献1から3のいずれも、導電層を設けた後、導電性向上のためにアニール処理を行っているが、その温度が170℃以上と高く、支持基材の変形、熱収縮、オリゴマー成分の析出などの問題がある。

【0013】

公知例には、以上のようにいくつかの問題があることから、本発明が解決しようとする課題は次の2つである。

【0014】

10

第1課題は、屈折率の異なる第1層と第2層とからなる積層膜を、支持基材の少なくとも片面に有する積層体において、積層膜の最表面に導電層を積層して導電性積層体を形成する際に、導電率と光線透過性を向上するためのアニール処理をより低い温度で行っても目標とする特性が得られる積層体、該積層体の製造方法、該積層体を製造するための塗料組成物を提供することである。

【0015】

第2課題は、積層膜の最表面に導電層を形成するとき、または、さらに導電層をエッチングにてパターンニングを行った際、パターンニング工程にてアルカリ溶液を用いた場合においても影響を受けない耐アルカリ性に優れる積層体、さらに透過光の着色低減効果や導電層のパターンを見えにくくする効果の面内均一性や、観察角度依存性を低減させることができる積層体、該積層体の製造方法、該積層体を製造するための塗料組成物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するために本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、以下の発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の通りである。

【0017】

[第1群の発明(積層体の発明)]

1) 支持基材の少なくとも片面に、屈折率の異なる第2層及び第1層をこの順に有し、第1層が粒子X(粒子Xは、少なくとも無機粒子部分を有する粒子である)を含有し、第2層が粒子Y(粒子Yは、少なくとも無機粒子部分を有する粒子である)を含有する積層体であって、

30

前記粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径(以下、 D_X とする)[nm]が、5nm以上25nm以下であって、式1及び式2を満たすことを特徴とする積層体。

$$1. \quad 4 \leq (L_X / D_X) \leq 3 \quad \dots \text{式1}$$

$$S_{LX} \leq 7 \quad \dots \text{式2}$$

L_X は、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した場合の、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離[nm]を意味する。

【0018】

S_{LX} は、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した場合の、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離[nm]の標準偏差を意味する。

40

2) 前記第1層の平均膜厚が20nm以上40nm以下、第2層の平均膜厚が30nm以上65nm以下であることを特徴とする、1)に記載の積層体。

3) 前記第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した際に、前記 D_X の3倍以上の内接直径を有する開口部が、 $4 \mu m^2$ あたり5個以下であることを特徴とする、1)または2)に記載の積層体。

4) 前記第1層と第2層とで形成される界面が、式3及び式4を満たすことを特徴とする、1)～3)のいずれかに記載の積層体。

【0019】

$$0.3 \leq (A_{12} / D_X) \leq 1.1 \quad \dots \text{式3}$$

50

$$3 \leq (F_{12} / D_x) \leq 15 \quad \dots \text{式 4}$$

A_{12} [nm] は、第 1 層と第 2 層とで形成される界面の輪郭曲線の振幅を意味する。
【0020】

F_{12} [nm] は、第 1 層と第 2 層とで形成される界面の輪郭曲線の波長を意味する。
5) 前記第 1 層の表面の、pH10 におけるゼータ電位が -60 mV 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の積層体。

6) 1) から 5) のいずれかの積層体の第 1 層上に、導電層を有することを特徴とする、導電性積層体。

7) 6) に記載の導電性積層体を含むタッチパネル。

【0021】

10

[第 2 群の発明 (塗料組成物の発明)]

8) フッ素化合物 A に起因する部分を有するポリマー (以下、フッ素ポリマー A とする)、無機粒子部分とフッ素ポリマー A に起因する部分とを有する粒子 (以下、粒子 a とする)、無機粒子部分を有し、フッ素ポリマー A に起因する部分を有さない粒子 (以下、粒子 b とする)、バインダー原料、及び有機溶媒を含む塗料組成物であって、条件 1 ～ 3 を全て満たすことを特徴とする塗料組成物。

【0022】

条件 1: 粒子 a 中のフッ素ポリマー A に起因する部分、フッ素化合物 A、及び、フッ素ポリマー A の合計と、バインダー原料との質量比が、 $25:75 \sim 55:45$ である。

【0023】

20

条件 2: フッ素ポリマー A および粒子 a 中のフッ素ポリマー A に起因する部分の合計と、粒子 a 中のフッ素ポリマー A に起因する部分との質量比が、 $10:90 \sim 87:13$ である。

【0024】

条件 3: フッ素ポリマー A および粒子 a 中のフッ素ポリマー A に起因する部分の合計と、フッ素ポリマー A 中のフッ素化合物 A に起因する部分との質量比が、 $20:80 \sim 92:8$ である。

【0025】

ここでフッ素化合物 A とは、次の一般式 (1) で表される化合物を指す。

【0026】

30



R^{f1} は、フルオロアルキル基、フルオロオキシアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルカンジイル基、及びフルオロオキシアルカンジイル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの置換基を意味する。

【0027】

R^1 は、反応性部分を意味する。

【0028】

R^2 は、炭素数 1 から 9 のいずれかのアルキレン基、又は、炭素数 1 から 9 のいずれかのアルキレンエーテル基を意味する。

【0029】

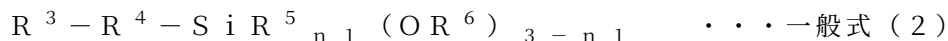
40

なお、 R^{f1} 、 R^1 、 R^2 は、側鎖を構造中に持っても良い。

【0030】

ここでフッ素ポリマー A とは、前記フッ素化合物 A に起因する部分と次の一般式 (2) で表される化合物 D に起因する部分とを有する重合体を指す。

【0031】



R^3 は、反応性部分を意味する。

【0032】

R^4 は、炭素数 1 から 6 のいずれかのアルキレン基、または、炭素数 1 から 6 のいずれかのアルキレンエーテル基を意味する。

50

【0033】

R^5 、 R^6 は水素、又は、炭素数が1から4のいずれかのアルキル基を意味する。

【0034】

$n1$ は0から2の整数を意味する。

9) 前記フッ素化合物Aが、次の一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする、8)に記載の塗料組成物。

【0035】

$R^{f2} - X - OCOCH = CH_2 \quad \cdots$ 一般式(3)

R^{f2} は、炭素数4～6のいずれかの直鎖状のパーフルオロアルキル基を意味する。

【0036】

Xは、炭素数4～8のいずれかのアルキレン基を意味する。

10) 前記フッ素ポリマーAが、さらに次の一般式(4)で表される化合物Eに起因する部分を有する重合体であることを特徴とする、8)又は9)に記載の塗料組成物。

【0037】

$(R^7)_{n2} - R^{8}_{n3} \quad \cdots$ 一般式(4)

R^7 は、反応性部分を意味する。

【0038】

R^8 は、炭素数1から6のいずれかのアルキレン基、炭素数1から6のいずれかのヒドロキシアルキル基、炭素数1から6のいずれかのアルコキシ基、炭素数1から3のいずれかのアルキレンエーテル基、炭素数1から5のいずれかの多価アルコール誘導体、炭素数1から12のいずれかのカルボン酸誘導体、炭素数1から6のいずれかのアミド誘導体、又は、ビスフェノール誘導体を意味する。ここで $n2$ は1から3の整数を、 $n3$ は、1から10の整数を意味する。

11) 前記化合物Eの R^8 が、ラクトン環であることを特徴とする、10)に記載の塗料組成物。

【0039】

[第3群の発明(積層体の製造方法の発明)]

12) 支持基材の少なくとも片面に、屈折率の異なる第2層及び第1層をこの順に有し、第1層が粒子Aを含有し、第2層が粒子Bを含有する積層体の製造方法であって、

支持基材の少なくとも片面に、前記8)～11)のいずれかに記載の塗料組成物を1回塗布し、次いで乾燥することによる、積層体の製造方法。

【0040】

ここで、粒子aに起因する粒子を粒子A、粒子bに起因する粒子を粒子Bという。

13) 塗料組成物を塗布する側の支持基材の面の、塗料組成物のpHにおけるゼータ電位が -12 mV 以下で、塗料組成物を塗布する側の支持基材の面の表面自由エネルギーが 52 mN/m 以下であること特徴とする、12)に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0041】

本発明の塗料組成物、及び製造方法を用いることにより、積層膜の最表面に導電層を積層して導電性積層体を形成するとき、導電率と光線透過性を向上するためのアニール処理をより低い温度で行っても目標とする特性が得られる本発明の積層体を得ることができる。

【0042】

さらに、本発明の積層体は耐アルカリ性に優れ、本発明の積層体の積層膜側の最表面に導電層を形成するとき、またはさらに導電層をエッチングしてパターンニングした際、透過光の着色低減効果や導電層のパターンを見えにくくする効果や色味の面内均一性や、観察角度依存性を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の好ましい積層体の1つの態様の概略断面図

【図 2】従来技術の積層体の 1 つの態様の概略断面図

【図 3】従来技術の積層体の 1 つの態様の概略断面図

【図 4】粒子 X の無機粒子部分の中心間距離の説明図

【図 5】開口部の説明図

【図 6】界面の輪郭曲線、振幅、波長の説明図

【図 7】本発明の好ましい積層体の 1 つの態様の界面の形態

【図 8】従来技術の積層体の 1 つの態様の界面の形態

【図 9】従来技術の積層体の 1 つの態様の界面の形態

【図 10】本発明の導電性積層体の 1 つの態様の概略断面図

【図 11】本発明の導電性積層体の 1 つの態様の概略断面図

【図 12】本発明の導電性積層体の 1 つの態様の概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0044】

[第 1 群の発明]

積層体の発明に関する第 1 群の発明について詳しく説明する。

【0045】

はじめに、図 1 に本発明の積層体の好ましい 1 つの態様を示す。本発明の積層体 (1) は、支持基材 (2) の少なくとも片面上に積層膜 (3) が積層されている。積層膜 (3) は、屈折率の異なる第 1 層 (4) と第 2 層 (5) とからなる。ここで積層膜 (3) は、第 1 層と第 2 層との屈折率が異なりさえすれば限定されないが、第 1 層 (4) が第 2 層 (5) よりも低い屈折率であることが好ましい。なお、第 1 層と第 2 層とで、相対的に低い屈折率を有する層を低屈折率層といい、相対的に高い屈折率を有する層を高屈折率層という。

【0046】

また、本明細書において、「積層体」とは、支持基材の少なくとも片面に屈折率の異なる第 2 層及び第 1 層をこの順に有する部材を指す。

【0047】

そして、本発明の積層体は、支持基材 (2) の少なくとも片面に、第 2 層 (5)、第 1 層 (4) をこの順に有し、第 1 層 (4) は粒子 X (6) を含有し、第 2 層 (5) は粒子 Y (7) を含有する。ここで、粒子 X は、少なくとも無機粒子部分を有する粒子であり、さらに、後述する特定の条件を満たす粒子である。また、粒子 Y は、少なくとも無機粒子部分を有する粒子である。

【0048】

本発明において用いられる支持基材、粒子 X および粒子 Y について、以下に説明する。

【0049】

[支持基材]

本発明の積層体および、後述する第 3 群の発明 (積層体の製造方法の発明) により得られる積層体、ならびに、それら積層体を用いてなる導電性積層体は、支持基材を有することが重要である。それらの発明において用いられる支持基材としてはガラス板よりもプラスチックフィルムの方が好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル (例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル (例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)、ポリスチレン (例、シンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン (例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート及びポリエーテルケトンなどが含まれるが、これらの中でも特にトリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0050】

支持基材の光透過率は、80%以上100%以下であることが好ましく、86%以上100%以下であることがさらに好ましい。ここで光透過率とは、光を照射した際に試料を透過する光の割合のことであり、JIS K 7361-1 (1997)に従い測定することができる透明材料の透明性の指標である。導電性積層体としては値が大きいほど良好であり、値が小さいとヘイズ値が上昇して、画像劣化が生じることがある。ヘイズはJIS K 7136 (2000)に規定された透明材料の濁りの指標である。ヘイズは小さいほど透明性が高いことを示す。

【0051】

支持基材のヘイズは0.01%以上2.0%以下であることが好ましく、0.05%以上1.0%以下であることがさらに好ましい。

10

【0052】

支持基材の屈折率は1.4~1.7であることが好ましい。なお、ここでいう屈折率とは、光が空気中からある物質中に進む時、その界面で進行方向の角度を変える割合のことであり、JIS K 7142 (1996)に規定されている方法により測定することができる。

【0053】

支持基材は、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を含有してもよい。赤外線吸収剤の含有量は、支持基材の全成分100質量%において0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上10質量%以下であることがさらに好ましい。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に含有してもよい。不活性無機化合物の例には SiO_2 、 TiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、タルクおよびカオリンが含まれる。更に、支持基材に表面処理を実施してもよい。

20

【0054】

支持基材の表面には、各種の表面処理を施すことも可能である。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。これらの中でもグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理が好ましく、グロー放電処理、コロナ放電処理と紫外線処理がさらに好ましい。

【0055】

30

支持基材は、易接着層、ハードコート層、アンチブロッキング層、帯電防止層、紫外線吸収層、オリゴマープロック層などの層（これらを機能性層と称する）を有してもよい。

【0056】

また、特に断りのない限り、上記の支持基材の説明は、第2群および第3群の発明に対しても適用される。

【0057】

〔粒子X〕

粒子Xは、少なくとも無機粒子部分を有し、さらに、後述する式1および式2を満たしさえすれば特に限定されない。そのため粒子Xは、無機粒子部分のみからなる粒子（いわゆる、通常は無機粒子）であっても、さらに他の部分を有する粒子（「有機化合物によって被覆された無機粒子」や、後述する「ポリマーに起因する部分を有する無機粒子」などが例示される）であっても構わない。

40

【0058】

粒子Xの無機粒子部分としては、Si, Na, K, Ca, MgおよびAlから選択される半金属元素または金属元素の酸化物、窒化物、ホウ素化物、フッ素化物、炭酸塩、硫酸塩が好ましく、シリカ粒子（ SiO_2 ）、アルカリ金属フッ化物類（ NaF , KF , NaAlF_6 など）、およびアルカリ土類金属フッ化物（ CaF_2 , MgF_2 など）がより好ましく、耐久性、屈折率、コストなどの点からシリカ粒子が特に好ましい。

【0059】

このシリカ粒子とは、ケイ素化合物、又は無機、有機ケイ素化合物の重合（縮合）体の

50

いずれかからなる組成物を含む粒子を指し、一般例として SiO_2 などのケイ素酸化物から導出される粒子の総称である。粒子Xの無機粒子部分に好適な形状は、特に限定されないが、粒子Xの第1層での充填状態が積層体の表面形状に影響するため、球に近い形状であることが本発明の表面形状をつくるにはより好ましい。

【0060】

また、第1群の発明に係る積層体中の第1層に含まれる粒子Xは、少なくとも無機粒子部分を有し、さらに無機粒子部分の数平均粒子径 D_X が5nm以上25nm以下であれば特に限定はされないが、粒子Xは、後述する粒子A（粒子aに起因する粒子）および／または粒子aであることが好ましい。

【0061】

特に、第1群の発明に係る積層体は第2群の発明に係る塗料組成物を用いた第3群の発明に係る製造方法によって得られることが好ましく、つまり、粒子Xは後述する粒子A（粒子aに起因する粒子）であることが好ましい。

【0062】

本発明の積層体においては、粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径（ D_X ）は、5nm以上25nm以下であることが重要である。粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径（ D_X ）は、8nm以上20nm以下がより好ましく、10nm以上20nm以下が特に好ましい。ここで粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径（ D_X ）は、JIS Z 8819-2（2001）記載の個数基準算術平均長さ径を意味し、前記積層体の断面を透過電子顕微鏡（TEM）によって観察して得られる値であり、その具体的な測定方法は後述する。

【0063】

粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径（ D_X ）が5nmよりも小さい場合、後述する本発明の積層体の特定の表面形状（特定の表面形状とは、後述する式1及び式2を満たすことを意味する。）が得られなくなるため、積層膜（3）の表面に導電層を形成したときのアニール温度の低下効果が不十分になる。一方、粒子Xの無機粒子部分の数平均粒子径が25nmよりも大きい場合、積層体の第1層の表面の起伏が大きくなるため、透明性の低下や、積層膜（3）の表面に導電層を形成した時の導電率の低下（表面抵抗値の上昇）が起こる。

【0064】

図2に粒子X（13）の無機粒子部分の数平均粒子径（ D_X ）が25nmよりも大きい、従来技術の積層体の1つの態様を示す。また、図3に、第1層に粒子Xが存在しない、従来技術の積層体の1つの態様を示す。

【0065】

さらに本発明の積層体においては、次の式1及び式2を満たすことが重要である。

$$1. \quad 4 \leq (L_X / D_X) \leq 3 \quad \dots \text{式 1}$$

$$S_{LX} \leq 7 \quad \dots \text{式 2}$$

本発明の積層体は、次の式1-2及び式2-2を満たすことが好ましく、式1-3及び式2-3を満たすことが特に好ましい。

$$1. \quad 5 \leq (L_X / D_X) \leq 2.8 \quad \dots \text{式 1-2}$$

$$S_{LX} \leq 5 \quad \dots \text{式 2-2}$$

$$1. \quad 6 \leq (L_X / D_X) \leq 2.6 \quad \dots \text{式 1-3}$$

$$S_{LX} \leq 4 \quad \dots \text{式 2-3}$$

ここで L_X は、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した場合の、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離を意味する。

【0066】

図4に粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離の説明図を示す。本発明における粒子中心間距離とは、粒子Xの無機粒子部分（26）の中心と、隣接する粒子Xの無機粒子部分（27）の中心の間の距離（28）であり、この中心間距離を平均化したものが平均粒子中心間距離 L_X である。詳しい算出法は後述する。

【0067】

S_{LX} は、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した場合の、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離の標準偏差を意味する。詳しい算出法は後述する。

【0068】

S_{LX} の値は正の値で小さくなる分には問題ないが、現実的には1程度が下限である。また、7よりも大きくなると、面内での粒子Aの存在状態が不均一になるため、導電層の密着性の低下や開口部(defect)の増大を引き起こす。

【0069】

式1及び式2を満たすことにより、前述の第1課題、第2課題を解決することができる。式1及び式2を満たすことで、第1課題が解決できる理由は明確ではないが、積層体の第1層側の表面が粒子Xの無機粒子部分によって面内均一に覆われながら、微細で面内均一な凹凸構造、すなわち前述の本発明の積層体の特定の表面形状を設けることができ、この凹凸構造が積層体表面に導電層を形成した際に結晶化を促進するため、低いアニール温度でも高い導電率(低い表面低効率)と高い光線透過性が得られると考えている。

【0070】

また、前述の第2課題が解決できる理由も明確ではないが、前述の面内均一な凹凸構造が積層体表面の導電層との界面部の微小散乱効果をもたらしていると考えている。

【0071】

走査型電子顕微鏡での観察方法、および平均粒子間中心距離測定のための具体的な方法については後述する。

【0072】

L_X/D_X の値が1.4よりも小さくなると、第1層中で粒子Xの無機粒子部分が過剰に充填した状態になり、その結果、部分的に第1層の最表面に粒子Xの無機粒子部分が存在しない開口部が形成され、また粒子Xの無機粒子部分の存在による導電層形成時のアニール温度を低下させる効果が不十分になる場合がある。 L_X/D_X の値が3よりも大きくなると、粒子Xの無機粒子部分の存在による導電層の密着性、導電層形成時のアニール温度を低下させる効果が不十分になる場合がある。

【0073】

式1及び式2を満たすためには、粒子Xとして数平均粒子径(D_X)が5nm以上25nm以下である無機粒子部分を有する粒子を用いることに加えて、後述の第2群の発明に係る塗料組成物を用い、さらに第3群の発明に係る製造方法で製造することが好ましい。

【0074】

[粒子Y]

粒子Yは、少なくとも無機粒子部分を有する粒子である。そのため粒子Yは、無機粒子部分のみからなる粒子(いわゆる、通常は無機粒子)であっても、さらに他の部分を有する粒子(「有機化合物によって被覆された無機粒子」や、後述する「ポリマーに起因する部分を有する無機粒子」などが例示される)であっても構わない。

【0075】

粒子Yの無機粒子部分は、粒子Xの無機粒子部分とは異なる種類の無機粒子であることが好ましい。

【0076】

本明細書において、無機粒子部分の無機粒子の「種類」とは、無機粒子を構成する元素の種類によって決まる。例えば、酸化チタン(TiO_2)と酸化チタンの酸素の一部をアニオンである窒素で置換した窒素ドーパド酸化チタン($TiO_{2-x}N_x$)とでは、無機粒子を構成する元素が異なるために、異なる種類の無機粒子である。また、同一の元素、例えばZn、Oのみからなる無機粒子(ZnO)であれば、その粒径が異なる粒子が複数存在しても、またZnとOとの組成比が異なっても、これらは同一種類の無機粒子である。また酸化数の異なるZn粒子が複数存在しても、粒子を構成する元素が同一である限りは(この例ではZn以外の元素が全て同一である限りは)、これらは同一種類の粒子である。

【0077】

粒子Yの無機粒子部分は特に限定されないが、金属元素、半金属元素の酸化物、窒化物、ホウ素化物、炭酸塩、硫酸塩であることが好ましく、Ga、Zr、Ti、Al、In、Zn、Sb、Sn、およびCeよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子であることがさらに好ましい。

【0078】

また粒子Yの無機粒子部分は、粒子Xの無機粒子部分よりも屈折率が高い無機粒子であることが好ましい。粒子Yの無機粒子部分は、具体的には酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化チタン (TiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、およびインジウムスズ酸化物から選ばれる少なくとも一つ、あるいはこれらの間の固溶体、および一部元素を置換、または一部元素が格子間に侵入、一部元素が欠損した固溶体、または種類の異なる無機粒子が接合した無機粒子である。粒子Yの無機粒子部分は、特に好ましくはリン含有酸化スズ (PTO)、アンチモン含有酸化スズ (ATO)、ガリウム含有酸化亜鉛 (GZO) や酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) である。

【0079】

粒子Yの無機粒子部分の屈折率は、好ましくは1.55~2.80、より好ましくは1.58~2.50である。粒子Yの無機粒子部分の屈折率が1.55よりも小さくなると、得られる積層体の粒子Yを含む第2層の屈折率が低下し、粒子Xを含む第1層との屈折率差が小さくなるため、透過光の着色抑制効果や、導電層のパターニング抑制効果が不十分になり、粒子Yの無機粒子部分の屈折率が2.80よりも大きくなると、第1層上に形成される導電層との屈折率差、及び第2層と支持基材との屈折率差が上昇するため、同様に透過光の着色抑制効果や、導電層のパターニング抑制効果が不十分になる。

【0080】

さらに、粒子Xの無機粒子部分がシリカ粒子の場合は、粒子Yの無機粒子部分は該シリカ粒子よりも屈折率が高い無機粒子であることが特に好ましく、このような屈折率が高い無機粒子としては、数平均粒子径が20nm以下で、かつ屈折率が1.60から2.80の無機化合物が好ましく用いられる。そのような無機化合物の具体例としては、アンチモン酸化物、アンチモン含有酸化亜鉛、アンチモン含有酸化スズ (ATO)、リン含有酸化スズ (PTO)、ガリウム含有酸化亜鉛 (GZO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、及び／または酸化チタン (TiO_2) が挙げられ、特に屈折率が高い酸化チタン、酸化ジルコニウムがより好ましい。

【0081】

また、第1群の発明に係る積層体中の第2層に含まれる粒子Yは、少なくとも無機粒子部分を有しさえすれば特に限定されないが、粒子Xは、後述する粒子A (粒子aに起因する粒子) および／または粒子aであることが好ましい。

【0082】

特に、後述するように、第1群の発明に係る積層体は、第2群の発明に係る塗料組成物を用いた第3群の発明に係る製造方法によって得られることが好ましく、つまり粒子Yは、後述する粒子B (粒子bに起因する粒子) であることが好ましい。

【0083】

次に、本発明の積層体の第1層と第2層について説明する。

【0084】

前記第1層と第2層の平均膜厚には好ましい範囲があり、第一層の平均膜厚は20nm以上40nm以下が好ましく、15nm以上38nm以下がより好ましく、20nm以上36nm以下が特に好ましい。また、第2層の平均膜厚は30nm以上65nm以下が好ましく、35nm以上63nm以下がより好ましく、40nm以上60nm以下が特に好ましい。

【0085】

第1層の膜厚が20nmよりも薄い、もしくは第2層の膜厚が30nmよりも薄い場合

10

20

30

40

50

には、本発明の積層体を導電性積層体とした際に、導電層のパターンを見えにくくする効果が不十分となることがある。また、第1層の膜厚が40 nmより厚い、もしくは第2層の膜厚が65 nmよりも厚い場合には、本発明の積層体の透過光の着色防止効果が不十分になることがある。

【0086】

また、第1層の平均膜厚が20 nm以上40 nm以下である場合、粒子の直径が膜厚に近づくので、粒子に横方向（層の表面方向に平行な方向）の毛管力が作用しやすくなる。その結果、第1層において、粒子が過剰に充填された状態が形成されやすくなり、そのため L_x/D_x の値が1.4よりも小さくなることがある。したがって、第1層の平均膜厚が20 nm以上40 nm以下である場合、 L_x/D_x の値を制御し、その値を1.4以上

10

【0087】

この点に関して、後述の第2群の発明に係る塗料組成物を用いることにより、平均膜厚が20 nm以上40 nm以下の薄膜であっても、 L_x/D_x の値を上記の好ましい範囲に制御することが可能である。

【0088】

次に、図5に、第1層の表面に存在する開口部（22）の例を示す。ここで開口部（defect）とは、第1層の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した際に、粒子Xの無機粒子部分（21）がなく、窪み状に見える部分、もしくは、粒子Xの無機粒子部分とは構成元素が異なる無機粒子が存在するために、走査型電子顕微鏡により得られた画像の濃度が異なっ

20

て見える部分を意味し、その大きさを当該部分の内接円（80）で表したとき、内接円の直径（内接直径）（the diameter of an inscribed circle）が粒子Xの無機粒子部分（21）の数平均粒子径（ D_x ）の3倍以上のものを指す。そして本発明の積層体は、 D_x の3倍以上の内接直径を有する開口部が、 $4 \mu m^2$ あたり5個以下であることが好ましく、3個以下であることがさらに好ましく、1個以下であることが特に好ましく、0であることが最も好ましい。この測定における走査型電子顕微鏡での計測方法は後述する。

【0089】

前記 D_x の3倍以上の内接直径を有する開口部の数が $4 \mu m^2$ あたり5個を越えると、透過光の着色防止効果や導電層のパターンが見えにくくなる効果、透明性の低下、導電層の導電率の低下（表面抵抗値の上昇）が起こる。

30

【0090】

本発明の積層体の第1層と第2層とで形成される界面には好ましい形態があり、次の式3及び式4を満たすことが好ましい。

【0091】

$$0.3 \leq (A_{12}/D_x) \leq 1.1 \quad \dots \text{式3}$$

$$3 \leq (F_{12}/D_x) \leq 15 \quad \dots \text{式4}$$

本発明の積層体は、式3-2及び式4-2を満たすことがより好ましく、式3-3及び式4-3を満たすことが特に好ましい。

$$0.4 \leq (A_{12}/D_x) \leq 0.9 \quad \dots \text{式3-2}$$

$$4 \leq (F_{12}/D_x) \leq 13 \quad \dots \text{式4-2}$$

40

$$0.5 \leq (A_{12}/D_x) \leq 0.8 \quad \dots \text{式3-3}$$

$$5 \leq (F_{12}/D_x) \leq 11 \quad \dots \text{式4-3}$$

ここで、 A_{12} は、第1層と第2層とで形成される界面の輪郭曲線の振幅を意味する。 F_{12} は、第1層と第2層とで形成される界面の輪郭曲線の波長を意味する。ここで界面の輪郭曲線とは、積層体の積層膜の第1層と第2層の境界線を意味し、界面の輪郭曲線の振幅、波長とは、輪郭曲線（図6の29）を波形として捉え、その波動の振動の大きさの半分を振幅（図6の30）、波動の繰り返し周期（周波数）の逆数を波長（図6の31）とした。

【0092】

本発明の積層体が式3及び式4を満たすことにより、前述の第2課題、特に観察角度依

50

存性をより低減することができる。式3及び式4を満たすことで、観察角度依存性を低減できる理由は明確ではないが、第1層と第2層の間の界面部に形成された屈折率傾斜領域の制御と、界面部の微小散乱効果の制御が影響していると考えている。

【0093】

A_{12}/D_X が0.3よりも小さくなると、第1層と第2層の界面部分の粒子Xと粒子Yの厚み方向の混在領域が小さくなるため、層厚み方向の屈折率傾斜領域が小さくなり、導電層のパターンを見えにくくする効果の面内均一性が不十分になる。また F_{12}/D_X が3よりも小さい場合、導電層のパターンを見えにくくする効果の観察角度依存性が小さくなる。また、 A_{12}/D_X が1.1よりも大きい場合、または、 F_{12}/D_X が1.5よりも大きい場合、積層膜の透過率が低下し、積層体の透過率が低下する。

10

【0094】

図7に本発明の1つの態様の界面の形態を示す。第1層と第2層とで形成される界面の輪郭曲線(38)は直線ではなく、ゆるやかな凹凸を形成していることが好ましい。図8、図9には従来技術の積層体の1つの態様の界面の形態を示す。図8では第1層と第2層とで形成される界面の輪郭曲線(46)の振幅 A_{12} 、波長 F_{12} がいずれも本発明の好ましい範囲よりも小さく、図9では第1層と第2層とで形成される界面の輪郭曲線(54)の振幅 A_{12} 、波長 F_{12} がいずれも本発明の好ましい範囲よりも大きい。

【0095】

本発明の積層体の第1層の表面の、pH10におけるゼータ電位には好ましい範囲があり、第1層の表面のゼータ電位は-60mV以下が好ましく、-70mV以下が特に好ましい。

20

【0096】

第1層の表面のゼータ電位の値が-60mVよりも小さいと、負の電荷を帯びたアルカリ溶液中の水酸化物イオンを第1層の表面に寄せ付けにくくなり、耐アルカリ性を向上することができると考えられる。第1層の表面のゼータ電位の値が小さい分には問題ないが、一般的にはその下限は-150mV程度である。第1層の表面のゼータ電位の値が-60mVよりも大きいと、第1層の表面にアルカリ溶液が浸透し易く、耐アルカリ性が不十分となることがある。

【0097】

ここで、本発明の積層体の第1層表面のゼータ電位は、第1層中に含有される粒子Xのゼータ電位に影響される。つまり、第1層の表面のゼータ電位を-60mV以下とするためには、ゼータ電位の値が負でありかつその値が小さい、粒子Xを選択することが好ましい。粒子Xのゼータ電位の値は、pH10において、0mV以下であり、かつ、その値はできる限り小さいことが好ましい。

30

【0098】

本発明の積層体の第1層の表面のゼータ電位を-60mV以下とするための一つの方法として、粒子Xとして、その無機粒子部分が酸化チタン(ゼータ電位:-20mV)である粒子と、酸化ジルコニウム(ゼータ電位:-80mV)である粒子とを併用する方法が挙げられる。酸化チタンのようにゼータ電位の値がそれほど小さい無機粒子部分を有する粒子であっても、酸化ジルコニウムのようにゼータ電位の値が非常に小さい無機粒子部分を有する粒子と併用することによって、第1層の表面のゼータ電位を-60mV以下とせしめることができる。これは、粒子X全体のゼータ電位は、それぞれの粒子のゼータ電位に体積比率を乗じた値の和で表すことができるためである。すなわち、異なるゼータ電位を持つ粒子を複数用い、かつ、それらの体積比率を調整することによって、粒子X全体のゼータ電位および第1層表面のゼータ電位を好ましい値に制御することができる。

40

【0099】

なお、第1群の発明に係る積層体を、後述する第2群の発明に係る塗布組成物を用いて得る場合、本発明の積層体の第1層表面のゼータ電位は、積層体を形成するために用いる塗料組成物中の粒子bのゼータ電位に影響される。そのため、第1層の表面のゼータ電位を-60mV以下とするためには、塗料組成物中には、粒子bが少なくとも1種類以上含

50

まれていることが好ましく、塗料組成物中にゼータ電位の異なる２種類以上の粒子bを含んでも良い。

【0100】

本発明の積層体の第1層表面のゼータ電位の値は、ゼータ電位の値が負でありかつその値が小さい粒子bを用いることで小さくなり(−60mV以下となりやすく)、ゼータ電位の値が負であるがその値がそれほど小さくない粒子bを用いることで大きくなる(−60mVより大きくなりやすい)。また、異なるゼータ電位を持つ２種類以上の粒子bを混合することにより、第1層表面のゼータ電位を好ましい範囲に調整することができる。

【0101】

本発明の積層体の第1層の表面のゼータ電位を−60mV以下とするためには、本発明の塗料組成物中の粒子bとして、例えば酸化チタン(ゼータ電位:−20mV)及び酸化ジルコニウム(ゼータ電位:−80mV)を併用する方法が挙げられる。酸化チタンのようにゼータ電位の値が負であり、かつそれほど小さくない粒子bであっても、酸化ジルコニウムのようにゼータ電位の値が負であり、かつ非常に小さい粒子bと混合することにより、粒子b全体のゼータ電位はそれぞれのゼータ電位に体積比率を乗じた値となるため、体積比率の調整によりゼータ電位を好ましい値に調整することができ、該塗料組成物を用いた積層体の第1層の表面のゼータ電位を好ましい値に調整することができる。

10

【0102】

本発明の積層体は、前述のように第1層の表面が特定の表面形状(特定の表面形状とは、前述の式1及び式2を満たすことを意味する)であることが重要であり、加えて第1層と第2層の平均膜厚、第1層の表面の開口部の単位面積当たりの数、さらに第1層と第2層の界面を特定の形態(振幅、波長)にすることによりその効果を一層高めることができる。

20

【0103】

[第1群の発明に係る積層体の製造方法]

第1群の発明の積層体を得る方法は特に限定されないが、第1群の発明の積層体は、後述する第2群の発明に係る塗料組成物を用いて製造されることによって、効率的に得ることができる。

【0104】

さらに、第1群の発明の積層体は、後述する第2群の発明に係る塗料組成物を用いて、第3群の発明に係る製造方法によって、より効率的に得ることができる。

30

【0105】

[第2群および第3群の発明]

第2群の発明は、塗料組成物に関する発明である。本発明の塗料組成物は、フッ素化合物Aに起因する部分を有するポリマー(以下、フッ素ポリマーAとする)、無機粒子部分とフッ素ポリマーAに起因する部分とを有する粒子(以下、粒子aとする)、無機粒子部分を有し、フッ素ポリマーAに起因する部分を有さない粒子(以下、粒子bとする)、バインダー原料、及び有機溶媒を含むことが重要である。

【0106】

また、本発明の塗料組成物は、後述の条件1〜3を満足することが重要である。

40

【0107】

この塗料組成物を用いることにより、優れた特性を有する積層体(例えば、第1群の発明に係る積層体)を効率的に得ることができる。特に、本発明の塗料組成物を用い、かつ、後述する第3群の発明に係る製造方法(支持基材の少なくとも片面上に1回塗布後、乾燥する本発明の製造方法)を用いることにより、支持基材上に前述の特性を有する積層膜が形成された積層体(第1群の発明に係る積層体)を効率的に得ることができる。

【0108】

一方、第3群の発明は、第2群の発明である塗料組成物を用いてなる積層体の製造方法に関する発明である。

【0109】

50

第3群の発明である積層体の製造方法は、前述の支持基材の少なくとも片面に前述の塗料組成物（第2群の発明に係る塗布組成物）を1回のみ塗布して、次いで乾燥することにより、屈折率の異なる2層からなる積層膜を形成する方法である。より詳しくは、支持基材の少なくとも片面に、屈折率の異なる第2層及び第1層をこの順に有し、第1層が粒子Aを含有し、第2層が粒子Bを含有する積層体の製造方法であって、支持基材の少なくとも片面に、第2群の発明に係る塗料組成物を1回塗布し、次いで乾燥することによる、積層体の製造方法である（ここで、粒子Aは粒子aに起因する粒子であり、粒子Bは粒子bに起因する粒子である）。

【0110】

つまり、第2群の塗布組成物や第3群の製造方法を用いることによって、塗布回数が1回であるにもかかわらず、粒子Aまたはそれに起因する粒子aを含む第1層と、粒子Bまたはそれに起因する粒子bを含む第2層を持つ積層膜を、支持基材上に形成せしめることができるのである。

【0111】

ここで、粒子aと粒子Aの関係、および粒子bと粒子Bの関係について説明する。

【0112】

第2群の発明に係る塗料組成物を用いる、第3群の発明の製造方法によって得られる積層体中の第1層に含有される粒子Aは、塗料組成物中の粒子aに起因する粒子である。つまり、塗料組成物中の粒子aが、支持基材上に塗布、乾燥されることで、塗料組成物中に含まれるバインダー原料や、フッ素ポリマーA、および粒子a同士で反応して形態が変わるなどして、粒子Aとなる。そして、粒子aとして、バインダー原料やフッ素ポリマーAと反応する部分を有さない粒子を用いた場合や、粒子aがバインダー原料やフッ素ポリマーAと反応しなかった場合には、粒子aと粒子Aとは完全に同一となる。しかし、後述するように、本発明にて用いられる粒子aはフッ素ポリマーAに起因する部分を有するため、支持基材上で乾燥する際に、バインダー原料と反応することが通常である。

【0113】

また、第2群の発明に係る塗料組成物を用いる、第3群の発明の製造方法によって得られる積層体中の第2層に含有される粒子Bは、塗料組成物中の粒子bに起因する粒子である。つまり、塗料組成物中の粒子bが、支持基材上に塗布、乾燥されることで、塗料組成物中に含まれるバインダー原料や粒子b同士で反応して形態が変わるなどして、粒子Bとなる。そして、粒子bとして、バインダー原料と反応する部分を有さない粒子を用いた場合や、粒子bがバインダー原料と反応しなかった場合には、粒子bと粒子Bとは完全に同一となる。しかし、後述するように、粒子bはフッ素ポリマーAに起因する部分を有さないため、支持基材上で乾燥する際に、バインダー原料と反応しないことが通常である。

【0114】

[第2群および第3群の発明に用いられる塗料組成物]

第2群および第3群の発明に用いられる塗料組成物の構成要素を以下に詳しく説明する。

【0115】

[フッ素ポリマーA]

フッ素ポリマーAは、後述するフッ素化合物Aに起因する部分と化合物Dに起因する部分とを含む重合体である。つまりフッ素ポリマーAは、フッ素化合物Aと化合物Dとを反応させることで得られる重合体である。

【0116】

また、本発明の塗料組成物を用いて形成した積層体における耐アルカリ性向上の面から、フッ素ポリマーAは、さらに化合物Eに起因する部分を有する重合体であることが好ましい。つまり、より好ましいフッ素ポリマーAとは、フッ素化合物A、化合物D、および化合物Eとを反応させることで得られる重合体であり、そのようなフッ素ポリマーAは、フッ素化合物Aに起因する部分、化合物Dに起因する部分、および化合物Eに起因する部分とを有する重合体である。

【0117】

[フッ素化合物A]

次にフッ素化合物Aについて説明する。フッ素化合物Aは次の一般式(1)で表される化合物である。

【0118】

フッ素化合物A: $R^1 - R^2 - R^{f1}$ 一般式(1)

ここで R^{f1} は、フルオロアルキル基、フルオロオキシアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルカンジイル基、及びフルオロオキシアルカンジイル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの置換基を意味する。 R^1 は、反応性部分(reaction group)を意味する。 R^2 は、炭素数1から9のいずれかのアルキレン基、又は、炭素数1から9のいずれかのアルキレンエーテル基を意味する。なお、 R^{f1} 、 R^1 、 R^2 は、側鎖を構造中に持っても良い。

【0119】

ここで、 R^{f1} が示すフルオロアルキル基、フルオロオキシアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルカンジイル基、フルオロオキシアルカンジイル基とは、アルキル基、オキシアルキル基、アルケニル基、アルカンジイル基、オキシアルカンジイル基が持つ水素の一部、あるいは全てがフッ素に置き換わった置換基であり、いずれも主にフッ素原子と炭素原子から構成される置換基であり、構造中に分岐があってもよく、これらの部分が複数連結したダイマー、トリマー、オリゴマー、ポリマー構造を形成していてもよい。

【0120】

ここで、 R^1 が示す反応性部分とは、熱または光などの外部エネルギーにより他の成分と反応する部分をさす。このような反応性部分として、反応性の観点からアルコキシシリル基及びアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基などが挙げられる、反応性、ハンドリング性の観点から、アルコキシシリル基、シリルエーテル基あるいはシラノール基や、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基が好ましい。

【0121】

フッ素化合物Aの具体例としては、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリイソシアネートシラン、2-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリイソプロポキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリクロロシラン、2-パーフルオロオクチルイソシアネートシラン、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-パーフルオロブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロデシルエチルアクリレート、2-パーフルオロ-3-メチルブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-3-メトキシブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-5-メチルヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-7-メチルオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ドデカフルオロヘプチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロ

ピルメタクリレート、２パーフルオロブチルエチルメタクリレート、３パーフルオロブチル－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、３パーフルオロオクチル－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２パーフルオロデシルエチルメタクリレート、２パーフルオロ－３－メチルブチルエチルメタクリレート、３パーフルオロ－３－メチルブチル－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２パーフルオロ－５－メチルヘキシルエチルメタクリレート、３パーフルオロ－５－メチルヘキシル－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２パーフルオロ－７－メチルオクチルエチルメタクリレート、３パーフルオロ－７－メチルオクチルエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、１－トリフルオロメチルトリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、トリアクリロイル－ヘプタデカフルオロノネニル－ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

10

【０１２２】

さらにフッ素化合物Ａは、好ましくは後述のＰＦＯＡを環境中での分解、または代謝により生じうる可能性がないなどの環境影響の面から、一般式（１）で表される化合物であり、かつ一般式（３）で表される化合物であることが好ましい。



ここで、 R^{f2} は、炭素数４～６のいずれかの直鎖状のパーフルオロアルキル基を意味する。Ｘは、炭素数４～８のいずれかのアルキレン基を意味する。一般式（３）で表されるフッ素化合物Ａは、より好ましくは R^{f2} が炭素数６の直鎖状のパーフルオロアルキル基、Ｘが炭素数６の直鎖状のアルキレン基であることが好ましい。

20

【０１２３】

なお、ＰＦＯＡとは、PerFluoroOctanoic Acidの略で、この物質は、最近の研究結果（ＥＰＡレポート“PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS”（<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>））などから、環境への負荷の懸念が明らかとなっており、２００３年４月１４日ＥＰＡ（米国環境保護庁）が科学的調査を強化すると発表している。

30

【０１２４】

一方、Federal Register（FR Vol. 68, No. 73/April 16, 2003 [FRL-2303-8]）（<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>）やEPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003 EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID（<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoapr.pdf>）やEPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003（<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>）は、PerFluoroOctanoic部分を有する「テロマー」が分解または代謝することにより、PFOAを形成する可能性があることと公表していることから、PerFluoroOctanoic部分を有する「テロマー」を含まないことが、フッ素化合物の使用において求められているものである。

40

【０１２５】

一般式（１）と一般式（３）を両方満たすフッ素化合物Ａの具体例は、４パーフルオロブチル－ブチルアクリレート、４パーフルオロヘキシル－ブチルアクリレート、６パーフルオロブチル－ヘキシルアクリレート、６パーフルオロヘキシル－ヘキシルアクリレート、８パーフルオロブチル－オクチルアクリレート、８パーフルオロヘキシル

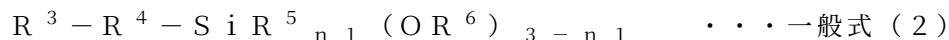
50

ーオクチルアクリレートなどがある。

【0126】

[化合物D]

次に化合物Dについて説明する。化合物Dは前述の一般式(2)で表される化合物である。また、化合物Dは、フッ素化合物Aに特徴的な R^f を含まず、フッ素化合物Aと反応可能な反応性部分と、シリカ粒子などの粒子と反応可能な部分(一般式(2)中の「Si-OR⁶」)とを少なくとも有する化合物を指す。



ここで R^3 は、反応性部分を意味し、その定義は R^1 と同様である。 R^4 は、炭素数1から6のいずれかのアルキレン基、または、炭素数1から6のいずれかのアルキレンエーテル基を意味する。 R^5 、 R^6 は、水素、又は、炭素数1から4のいずれかのアルキル基を示す。 $n1$ は0から2の整数を意味する

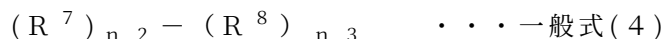
この化合物Dの具体例は、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシブチルトリメトキシシラン、アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、アクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、メタクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、メタクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシブチルメチルジメトキシシラン及びこれら化合物中のメトキシ基が他のアルコキシ基及び水酸基に置換された化合物を含むものなどが挙げられる。

【0127】

[化合物E]

次に化合物Eについて説明する。化合物Eは一般式(4)で表される化合物である。つまり、フッ素化合物Aと反応可能な反応性部分と、化合物Dと反応可能な反応性部分とを有する化合物を指す。

【0128】



ここで R^7 は、反応性部分を意味し、その定義は R^1 と同様である。

【0129】

R^8 は、炭素数1から6のいずれかのアルキレン基、炭素数1から6のいずれかのヒドロキシアルキル基、炭素数1から6のいずれかのアルコキシ基、炭素数1から3のいずれかのアルキレンエーテル基、炭素数1から5のいずれかの多価アルコール誘導体、炭素数1から12のいずれかのカルボン酸誘導体、炭素数1から6のいずれかのアミド誘導体、又は、ビスフェノール誘導体を意味する。ここで $n2$ は1から3の整数を、 $n3$ は、1から10の整数を意味する。

【0130】

この化合物Eの具体例は、ペンタエリスリトール(モノ、ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(モノ、ジ、トリ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(モノ、ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートポリプロピレングリコール(モノ、ジ)(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(モノ、ジ)(メタ)アクリレート、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド

変性ビスフェノールA(F)ジ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、 δ -バレロラクトン(メタ)アクリレート、 γ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、 β -プロピオラクトン(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

【0131】

なお、後述するように、第1群～第3群の発明によって得られる積層体は、積層体の第1層上に導電層を形成することにより、後述の導電性積層体を得ることができる。この導電性積層体の用途は様々であるが、多くの用途では導電層を必要な形状に加工するパターンニングが必要となる。一般的に導電層のパターンニングは、導電性積層体の第1層上に均一に形成された導電層をエッチング処理することにより、導電層の不要部分を除去することにより行われる。このエッチング工程ではアルカリ溶液が用いられる場合が多く、そのため導電層の不要部分を除去する際には積層体の表面がアルカリ溶液中に露出される工程を経るため、積層体は耐アルカリ性が十分にあることが好ましい。

【0132】

10

これに対して本発明の塗料組成物は、前述の通りフッ素ポリマーA、粒子aを含んでいるため、本発明の塗料組成物を用い、本発明の製造方法にて形成された積層体は、フッ素ポリマーAと粒子Aが第1層内に均一分散した層を形成するため、強固な積層体が得られる。そのため、必要な耐アルカリ性は得られるが、エッチング処理プロセスの高度化に対応するには、さらなる高度の耐アルカリ性が求められる場合がある。そこで、本発明の塗料組成物は、フッ素ポリマーAがさらに化合物Eに起因する部分を有する重合体であることが好ましい。

【0133】

また化合物Eは、下記に定義するアルカリ緩衝能力が、2ml以上であることが好ましい。ここでアルカリ緩衝能力とは、化合物Eをイソプロピルアルコール： $H_2O=9:1$ （質量基準）の混合液を用いて5質量%に希釈した溶液100gを、JIS Z 8802（2011）に記載のガラス電極を用いたpH測定方法にて測定した25℃でのpHを、pH9にするのに要するNaOH（0.1mol/l）の必要量（ml）を意味する。化合物Eは、アルカリ緩衝能力が2ml以上であることが好ましく、3ml以上であることが特に好ましい。化合物Eのアルカリ緩衝能力は2ml以上であれば高い分には特に問題ないが、一般的には50ml程度が上限である。そして、化合物Eのアルカリ緩衝能力が2ml以上であると、そのような化合物Eに起因する部分を有するフッ素ポリマーAを含む本発明の塗料組成物から形成された本発明の塗料組成物を用いて形成した積層体に、アルカリ緩衝能を付与することができ、その結果、積層体の耐アルカリ性が向上する。

20

【0134】

30

なお、前記化合物Eの一般式（4）の R^8 は、炭素数1から12のいずれかのカルボン酸誘導体であることが好ましく、その中でもラクトン環であることが特に好ましい。ラクトン環とは、ヒドロキシ酸が分子内に存在するカルボキシル基と水酸基との間で脱水縮合して環状エステルを形成したものである。そしてラクトン環は、アルカリ存在下で開環してヒドロキシ酸になる。そのため、化合物Eの R^8 がラクトン環であることにより、開環時のアルカリ消費とヒドロキシ酸としての機能により高いアルカリ緩衝能力を示す。

【0135】

アルカリ緩衝能力が2ml以上である化合物Eの具体例は、ペンタエリスリトール（モノ、ジ、トリ）（メタ）アクリレート、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、 δ -バレロラクトン（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン（メタ）アクリレート、 β -プロピオラクトン（メタ）アクリレート、などが挙げられ、さらに好ましい化合物Eの具体例は、 δ -バレロラクトン（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン（メタ）アクリレート、 β -プロピオラクトン（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

40

【0136】

[粒子aおよび粒子A]

粒子aは、無機粒子部分とフッ素ポリマーAに起因する部分とを有する粒子である。そ

50

して粒子aの無機粒子部分としては、Si, Na, K, Ca, MgおよびAlから選択される半金属元素または金属元素の酸化物、窒化物、ホウ素化物、フッ素化物、炭酸塩、硫酸塩が好ましく、シリカ粒子(SiO_2)、アルカリ金属フッ化物類(NaF , KF , NaAlF_6 など)、およびアルカリ土類金属フッ化物(CaF_2 , MgF_2 など)がより好ましく、耐久性、屈折率、コストなどの点からシリカ粒子が特に好ましい。

【0137】

このシリカ粒子とは、ケイ素化合物、又は無機、有機ケイ素化合物の重合(縮合)体のいずれかからなる組成物を含む粒子を指し、一般例として SiO_2 などのケイ素酸化物から導出される粒子の総称である。粒子aの無機粒子部分に好適な形状は、特に限定されないが、粒子A(第1群の発明であれば、粒子X)の第1層での充填状態が積層体の表面形状に影響するため、球に近い形状であることが本発明の表面形状をつくるにはより好ましい。

10

【0138】

次に本発明の塗料組成物中の粒子aとフッ素ポリマーAについて説明する。粒子aは、無機粒子部分だけでなく、フッ素ポリマーAに起因する部分を有することが重要である。そのため粒子aは、前述の無機粒子、特にシリカなどの無機粒子に、フッ素ポリマーAを反応させる等して、フッ素ポリマーAに起因する部分を導入することで、得ることができる。

【0139】

ここで「導入」とは、フッ素ポリマーAに起因する部分が無機粒子部分に化学結合(共有結合、水素結合、イオン結合、ファンデルワールス結合、疎水結合等を含む)や吸着(物理吸着、化学吸着を含む)している状態を指し、とくに共有結合していることが好ましい。

20

【0140】

また、粒子Aは粒子aに起因する粒子を意味するので、特記しない限り、粒子aの説明は粒子Aにも成り立つ。

【0141】

[フッ素ポリマーAの製造方法、および、粒子aの製造方法]

次にフッ素ポリマーAの製造方法、およびフッ素ポリマーAを無機粒子と反応させることによる粒子aの製造方法について説明する。

30

【0142】

フッ素ポリマーAの製造方法、および粒子aの製造方法は、特に限定されないが、次の1)又は2)の方法、または、両者の組み合わせのいずれでもよい。

【0143】

1) フッ素化合物Aと化合物Dとを重合してフッ素ポリマーAを作り、このフッ素ポリマーAを無機粒子と反応させる操作を行い、粒子aを得る。

【0144】

2) 無機粒子の存在下でフッ素化合物Aと化合物Dとを重合してフッ素ポリマーAを得ることで、フッ素ポリマーAを重合しながら、同時にフッ素ポリマーAの一部を無機粒子と反応させることで粒子aも得る。

40

【0145】

1)の場合、フッ素化合物Aの反応性部分と化合物Dの反応性部分とを、反応性部分の構造に合わせた方法により重合する。例えばフッ素化合物Aの反応性部分と化合物Dの反応性部分が共に(メタ)アクリレートである場合には、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル付加重合を行い、フッ素化合物Aの反応性部分と化合物Dの反応性部分が共にアルコキシシリル基である場合には、酸またはアルカリ触媒を用いてシラノール縮合反応を行う。次いでフッ素ポリマーAを無機粒子に導入する。具体的にはフッ素ポリマーA中の化合物Dに起因する部分が有する、粒子と反応可能な部分(すなわち、一般式(2)中の「 Si-OR^6 」を意味する。)を用い、適宜必要に応じて触媒を添加したり、必要に応じて機械的な分散などのプロセスを用いたりして粒子の表面に導入する。

50

【0146】

2) の場合、無機粒子の存在下でフッ素化合物 A と化合物 D を重合する必要があるが、それぞれの添加順序については特に限定されない。つまり、無機粒子と化合物 D を反応させてから、フッ素化合物 A を添加して反応させても良いし、フッ素化合物 A と化合物 D を反応させながら、同時に無機粒子と反応させても良い。

【0147】

また、より好ましいフッ素ポリマー A の製造方法、およびより好ましい粒子 a の製造方法として、例えば、次の 3) 又は 4) の方法、または、両者の組み合わせを挙げることができる。

【0148】

3) フッ素化合物 A、化合物 D、および化合物 E を重合してフッ素ポリマー A を作り、このフッ素ポリマー A を無機粒子と反応させる操作を行い、粒子 a を得る。

【0149】

4) 無機粒子の存在下で、フッ素化合物 A、化合物 D、および化合物 E を重合してフッ素ポリマー A を得ることで、フッ素ポリマー A を重合しながら、同時にフッ素ポリマー A の一部を無機粒子と反応させることで粒子 a も得る。

【0150】

3) の場合、フッ素化合物 A の反応性部分、化合物 D の反応性部分、および化合物 E の反応性部分を、各反応性部分の構造に合わせた方法により重合する。例えばフッ素化合物 A の反応性部分、化合物 D の反応性部分、および化合物 E の反応性部分が、共に (メタ) アクリレートである場合には、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル付加重合を行う方法を用いることができる。そしてフッ素化合物 A の反応性部分、化合物 D の反応性部分、および化合物 E の反応性部分が、共にアルコキシシリル基である場合には、酸またはアルカリ触媒を用いてシラノール縮合反応を行う方法を用いることができる。また、フッ素化合物 A、化合物 D、及び化合物 E は同時に反応させても良いし、先にいずれかの 2 つの化合物を反応させ、後に残りの化合物を反応させても良い。さらにフッ素化合物 A の反応性部分、化合物 D の反応性部分、および化合物 E の反応性部分が、全て同一ではない場合においても、各反応性部分の構造に合わせた方法により、同時に反応させても良いし、先にいずれかの 2 つの化合物を反応させ、後に残りの化合物を反応させても良い。

【0151】

次いでフッ素ポリマー A を無機粒子に導入する。具体的にはフッ素ポリマー A 中の化合物 D に起因する部分が有する、粒子と反応可能な部分 (すなわち、一般式 (2) 中の「 $\text{Si}-\text{OR}^6$ 」を意味する。) を用い、適宜必要に応じて触媒を添加したり、必要に応じて機械的な分散などのプロセスを用いたりして粒子の表面に導入する。

【0152】

4) の場合、無機粒子の存在下で、フッ素化合物 A、化合物 D、および化合物 E を重合する必要があるが、それぞれの添加順序については特に限定されない。つまり、無機粒子と化合物 D を反応させてから、フッ素化合物 A と化合物 E を添加して反応させても良いし、フッ素化合物 A、化合物 D、および化合物 E を反応させながら、同時に無機粒子とも反応させても良い。

【0153】

[粒子 b および粒子 B]

粒子 b の無機粒子部分は、粒子 a の無機粒子部分とは異なる種類の無機粒子であることが好ましい。粒子 b の無機粒子部分は特に限定されないが、金属元素、半金属元素の酸化物、窒化物、ホウ素化物、炭酸塩、硫酸塩であることが好ましく、Ga、Zr、Ti、Al、In、Zn、Sb、Sn、および Ce よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子であることがさらに好ましい。

【0154】

また粒子 b の無機粒子部分は、粒子 a の無機粒子部分よりも屈折率が高い無機粒子であることが好ましい。粒子 b の無機粒子部分は、具体的には酸化ジルコニウム (ZrO_2)

10

20

30

40

50

、酸化チタン (TiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、およびインジウムスズ酸化物から選ばれる少なくとも一つ、あるいはこれらの間の固溶体、および一部元素を置換、または一部元素が格子間に侵入、一部元素が欠損した固溶体、または種類の異なる無機粒子が接合した無機粒子である。粒子bは、特に好ましくはリン含有酸化スズ (PTO)、アンチモン含有酸化スズ (ATO)、ガリウム含有酸化亜鉛 (GZO) や酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) である。

【0155】

粒子bの無機粒子部分の屈折率は、好ましくは1.55~2.80、より好ましくは1.58~2.50である。粒子bの無機粒子部分の屈折率が1.55よりも小さくなると、得られる積層体の粒子B（第1群の発明であれば、粒子Y）を含む第2層の屈折率が低下し、粒子X又は粒子Aを含む第1層との屈折率差が小さくなるため、透過光の着色抑制効果や、導電層のパターニング抑制効果が不十分になり、粒子bの無機粒子部分の屈折率が2.80よりも大きくなると、第1層上に形成される導電層との屈折率差、及び第2層と支持基材との屈折率差が上昇するため、同様に透過光の着色抑制効果や、導電層のパターニング抑制効果が不十分になる。

【0156】

さらに、本発明の製造方法により得られる積層体において、粒子aの無機粒子部分がシリカ粒子の場合は、粒子bの無機粒子部分は該シリカ粒子よりも屈折率が高い無機粒子であることが特に好ましく、このような屈折率が高い無機粒子としては、数平均粒子径が20nm以下で、かつ屈折率が1.60から2.80の無機化合物が好ましく用いられる。そのような無機化合物の具体例としては、アンチモン酸化物、アンチモン含有酸化亜鉛、アンチモン含有酸化スズ (ATO)、リン含有酸化スズ (PTO)、ガリウム含有酸化亜鉛 (GZO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、及び／または酸化チタン (TiO_2) が挙げられ、特に屈折率が高い酸化チタン、酸化ジルコニウムがより好ましい。

【0157】

また、粒子Bは粒子bに起因する粒子を意味するので、特記しない限り、粒子bの説明は粒子Bにも成り立つ。例えば、粒子Bの無機粒子部分は、粒子Aの無機粒子とは異なる種類の無機粒子であることが好ましく、粒子Bの無機粒子部分は、粒子Aの無機粒子部分よりも屈折率が高い無機粒子であることが好ましい。

【0158】

[バインダー原料]

本発明の塗料組成物は、バインダー原料を含むことが必要である。ここで本明細書において、塗料組成物中に含まれるバインダーを「バインダー原料」、積層体の積層膜中に含まれるバインダーを「バインダー」と表すが、バインダーとしては、バインダー原料がそのままバインダーとして存在する場合もある（つまり、塗料組成物のバインダー原料が、そのままの形で積層膜中のバインダーとして存在する態様も含む。）。

【0159】

バインダー原料としては特に限定するものではないが、製造性の観点より、熱及び／または活性エネルギー線などにより、硬化可能なバインダー原料であることが好ましく、バインダー原料は一種類であっても良いし、二種類以上を混合して用いても良い。また粒子を膜中に保持する観点より、前述の反応性部位、つまり分子中にアルコキシシリル基及びアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基を有しているバインダー原料であることが好ましい。

【0160】

このようなバインダー原料として、成分中に多官能（メタ）アクリレートを用いるのが好ましく、代表的なものを以下に例示する。1分子中に、3個以上（より好ましくは4個以上6個以下）の（メタ）アクリロキシ基を有する多官能アクリレートおよびその変性ポリマー、オリゴマー、具体的な例としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレ

10

20

30

40

50

ート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジ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テトラ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンポリマーなどを用いることができる。これらの単量体は、1種または2種以上を混合して使用することができる。また、市販されている多官能アクリル系組成物としては三菱レイヨン株式会社；（商品名“ダイヤビーム”シリーズなど）、長瀬産業株式会社；（商品名“デナコール”シリーズなど）、新中村株式会社；（商品名“NKエステル”シリーズなど）、大日本インキ化学工業株式会社；（商品名“UNIDIC”など）、東亜合成化学工業株式会社；（“アロニックス”シリーズなど）、日本油脂株式会社；（“ブレンマー”シリーズなど）、日本化薬株式会社；（商品名“KAYARAD”シリーズなど）、共栄社化学株式会社；（商品名“ライトエステル”シリーズなど）などを挙げることができ、これらの製品を利用することができる。

10

【0161】**[有機溶媒]**

本発明の塗料組成物は、前述のフッ素ポリマーA、粒子a、粒子b、バインダー原料に加えて、有機溶媒を含むことが必要である。有機溶媒を含むことにより、塗布時に適度な流動性を与えることで塗膜の膜厚を均一にすることができ、また粒子の運動性を確保するため表面移行性が良化し、良好な特性を発現できるため好ましい。

20

【0162】

有機溶媒は、フッ素ポリマーA、粒子a、粒子b、バインダー原料が均一に溶解、もしくは分散していれば特に限定されるものではないが、通常、常圧での沸点が250℃以下の有機溶媒が好ましい。具体的には、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、アミド類、含フッ素化合物類等が用いられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0163】

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェニチルアルコール等を挙げるができる。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。エーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げるができる。エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等を挙げることができる。芳香族類としては、例えば、トルエン、キシレン等を挙げることができる。アミド類としては、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

30

【0164】

また、本発明の塗料組成物は、以下の条件1から条件3を全て満たすことが重要である。

40

【0165】

（条件1）：粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分、フッ素化合物A、及び、フッ素ポリマーAの合計と、バインダー原料との質量比が、25：75～55：45である。

【0166】

なお条件1に関して、本発明の塗料組成物はフッ素化合物Aを含んでも、また含まなくても、いずれでも良いが、塗膜のレベリングの観点から、本発明の塗料組成物はフッ素化合物Aを含むほうが好ましい。

50

【0167】

条件1の、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分、フッ素化合物A、及び、フッ素ポリマーAの合計と、バインダー原料との質量比は、28：72～53：47であることが好ましく、30：70～51：49であることがより好ましい。粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分、フッ素化合物A、及び、フッ素ポリマーAの合計が25よりも小さいと、粒子aと相溶する成分が少ないため、粒子aが乾燥工程にて自発的に表面側に移動する現象（以下これを表面移行性と呼ぶ）が十分に起こらない場合がある。粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分、フッ素化合物A、及び、フッ素ポリマーAの合計が55よりも大きいと、フッ素化合物Aに起因する部分同士の凝集力により、均一な膜を十分に形成することができない場合がある。

10

【0168】

（条件2）：フッ素ポリマーAおよび粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の合計と、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分との質量比が10：90～87：13である。

【0169】

ここで条件2のフッ素ポリマーAおよび粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の合計と、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分との質量比は、好ましくは12：88～85：15であり、15：85～80：20であることがより好ましい。条件2について、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の割合が13よりも小さくなると、または粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の割合が90よりも大きくなると、表面移行性が低下する場合があります、均一な膜を十分に形成することができない場合がある。

20

【0170】

（条件3）：フッ素ポリマーAおよび粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の合計と、フッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分との質量比が、20：80～92：8である。

【0171】

ここで条件3の、フッ素ポリマーAおよび粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の合計と、フッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分との質量比は、好ましくは25：75～85：15であり、30：70～82：18であることがより好ましい。フッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分の割合が8よりも小さくなると、表面移行性が低下する場合があります。フッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分の割合が80よりも大きくなると、粒子aに導入されるフッ素化合物Aが過剰となり、フッ素化合物同士の凝集が発生する場合があります、均一な膜を十分に形成することができない場合がある。

30

【0172】

また、上記（条件1）～条件（3）において、「粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分」とは、塗料組成物に存在する粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分を示す。

また、「フッ素化合物A」とは、塗料組成物中に遊離して存在しているフッ素化合物Aを示す。

40

また、「フッ素ポリマーA」とは、塗料組成物中に遊離して存在しているフッ素ポリマーAを示す。

また、「フッ素ポリマーA中のフッ素化合物A」とは、「フッ素ポリマーA」（塗料組成物中に遊離して存在しているフッ素ポリマーA）中のフッ素化合物Aに起因する部分、および「粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分」（塗料組成物に存在する粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分）中のフッ素化合物Aに起因する部分の合計を示す。

【0173】

フッ素化合物A、フッ素ポリマーAの質量は、塗料組成物を調製する時の各成分の仕込み量、もしくは、塗料組成物の調製時の中間材料である、粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液や、塗料組成物から粒子a、粒子bを遠心分離等にて分離し、液体成分

50

をガスクロマトグラフィー分析することでフッ素化合物Aの質量を求めることができ、さらに重量分析やゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によりフッ素ポリマーAの質量を求めることができる。

【0174】

つまり、フッ素化合物Aの質量は、以下の何れかの方法によって求めることができる。塗料組成物を調製する時の各成分の仕込み量から、フッ素化合物Aの質量を求める方法。塗料組成物の調製時の中間材料である粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液から、粒子aを遠心分離等にて分離し、液体成分をガスクロマトグラフィー分析することでフッ素化合物Aの質量を求める方法。

塗料組成物から、粒子aおよび粒子bを遠心分離等にて分離し、液体成分をガスクロマトグラフィー分析することでフッ素化合物Aの質量を求める方法。

10

【0175】

また、フッ素ポリマーAの質量は、以下の何れかの方法によって求めることができる。塗料組成物の調製時の中間材料である、粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液から、粒子aを遠心分離等にて分離し、液体成分の重量分析、またはゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によりフッ素ポリマーAの質量を求める方法。

塗料組成物から、粒子aおよび粒子bを遠心分離等にて分離し、液体成分の重量分析、またはゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によりフッ素ポリマーAの質量を求める方法。

【0176】

20

さらに、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の質量は、以下の方法によって求めることができる。

塗料組成物の調製時の中間材料である粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液から、粒子aを遠心分離等にて分離し、得られた粒子aについて蛍光X線分析（XRF）により、構成する元素の濃度を求めることにより、フッ素ポリマーAに起因する部分の質量を算出することができる。

【0177】

塗料組成物中のフッ素ポリマーAと、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分は、前述するフッ素ポリマーAの条件を満足すること、つまり、少なくともフッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分と化合物Dに起因する部分とを有する重合体であることが重要である。

30

【0178】

また、塗料組成物中のフッ素ポリマーAと、塗料組成物中の粒子a（のフッ素ポリマーAに起因する部分）とは、いずれも同一の（分子構造の）フッ素化合物Aを用いて得られることが好ましい。つまり、塗料組成物中のフッ素ポリマーAと、塗料組成物中の粒子a（のフッ素ポリマーAに起因する部分）とは、いずれも同一の（分子構造の）フッ素化合物Aに起因する部分を有することが好ましい。

【0179】

一方で、塗料組成物中のフッ素ポリマーAと、塗料組成物中の粒子aを得るために用いられるフッ素ポリマーAとは、同一の（分子構造の）フッ素化合物Aを用いて得られることが好ましいものの、それぞれのフッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分の量は、特に限定されない。そのため、塗料組成物中のフッ素ポリマーAと、塗料組成物中の粒子aを得るために用いられるフッ素ポリマーAとは、その数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布が同一となる必要はなく、任意に選択することができる。

40

【0180】

フッ素ポリマーAの数平均分子量は、5,000以上20,000以下が好ましく、6,000以上18,000以下がより好ましく、8,000以上17,000以下が特に好ましい。フッ素ポリマーAの数平均分子量が20,000を超えると、フッ素ポリマーAが嵩高くなるため、フッ素ポリマーAの一部を無機粒子に導入して粒子aを得る際に、フッ素ポリマーAと無機粒子との反応性が低下し、表面移行性が不良となることがある。

50

さらに、フッ素ポリマーAの数平均分子量が高くなることにより溶解性が低下することで、局所的に表面自由エネルギーの低い部分ができ、その結果開口部の数が増加する。数平均分子量が5,000よりも小さいと、無機粒子に導入するフッ素化合物Aに起因する部分が少量であるため（つまり、粒子a中のフッ素ポリマーに起因する部分が少量であるため）、表面移行性が不良となることがある。

【0181】

また、本発明の塗料組成物中の粒子b全体のゼータ電位は、 -60 mV 以下が好ましく、 -70 mV 以下が特に好ましい。粒子b全体のゼータ電位が -60 mV 以下である塗料組成物を用いて得られた積層体の、第1層表面のpH10におけるゼータ電位の値は負でありかつ小さくなるため、 -60 mV 以下に制御することができ、負の電荷を帯びたアルカリ溶液中の水酸化物イオンを第1層の表面に寄せ付けにくくなり、耐アルカリ性を向上することができると思われる。

10

【0182】

つまり、粒子b全体のゼータ電位が -60 mV 以下である塗料組成物を用いることによって、積層体の、第1層表面のpH10におけるゼータ電位の値を負であってかつ小さい値にすることができるためである。すなわち、粒子b全体のゼータ電位が -60 mV 以下である塗料組成物を用いることによって、積層体の、第1層表面のpH10におけるゼータ電位の値を -60 mV 以下に容易に制御することができるのである。

【0183】

そして、積層体の、第1層表面のpH10におけるゼータ電位の値を -60 mV 以下とすることによって、積層体の耐アルカリ性を向上させることができる。これは、前述したように、第1層表面のpH10におけるゼータ電位の値が -60 mV 以下であると、アルカリ溶液中に存在する、負の電荷を帯びた水酸化物イオンが、積層体の第1層の表面に近づきづらくなると考えられるためである。

20

【0184】

粒子b全体のゼータ電位の値が負でありかつ小さい分には問題ないが、一般的にはその下限は -150 mV 程度である。粒子b全体のゼータ電位の値が -60 mV よりも大きいと、第1層の表面にアルカリ溶液が浸透し易く、耐アルカリ性が不十分となることがある。

【0185】

本発明の塗料組成物中には、粒子bは少なくとも1種類以上含まれることが好ましく、ゼータ電位の異なる2種類の粒子bを混合して用いても良い。そして、塗料組成物中の粒子bが1種類の場合には、粒子bのゼータ電位を、粒子b全体のゼータ電位とする。また、塗料組成物中に2種類以上の粒子bを混合して用いる場合は、2種類以上の粒子bそれぞれのゼータ電位に体積比率を乗じた値を、粒子b全体のゼータ電位とする。

30

【0186】

ゼータ電位の異なる粒子bの具体例としては、酸化チタン（ゼータ電位： -20 mV ）、酸化ジルコニウム（ゼータ電位： -80 mV ）などが挙げられる。酸化チタンのようにゼータ電位の値が負でありかつその値がそれほど小さくない粒子であっても、酸化ジルコニウムのようにゼータ電位の値が負でありかつその値が非常に小さい粒子と混合することにより、体積比率の調整によりゼータ電位を好ましい値に調整することができる。前述したように、粒子b全体のゼータ電位はそれぞれのゼータ電位に体積比率を乗じた値となるためである。なお、粒子b、及び粒子b全体のゼータ電位の測定方法については後述する。

40

【0187】

[塗料組成物中の各成分の含有量]

本発明の塗料組成物は、粒子a/粒子b（質量比率）が、 $1/30 \sim 1/1$ であることが好ましい。粒子a/粒子b = $1/30 \sim 1/1$ とすることで、得られる積層体の第1層の厚みと第2層の厚みの比を一定にすることができる。このため1回の塗布で第1層と第2層の厚みを同時に必要な厚みとすることが容易であるため好ましい。

50

【0188】

粒子a／粒子b（質量比率）として、1／28～1／1、さらに好ましくは1／26～1／2、特に好ましくは1／23～1／3である。

【0189】

また好ましくは、塗料組成物100質量%において、粒子aの含有量が0.03質量%以上26.3質量%以下、粒子bの含有量が0.06質量%以上57.5質量%以下、フッ素ポリマーAの含有量が0.003質量%以上27.2質量%以下、バインダー原料の含有量が0.02質量%以上43.2質量%以下、有機溶媒の含有量が40質量%以上98質量%以下、開始剤、硬化剤、及び触媒などのその他の成分の含有量が0.1質量%以上20質量%以下を含む態様である。より好ましくは、塗料組成物100質量%において、粒子aの含有量が、0.04質量%以上14質量%以下、粒子bの含有量が0.18質量%以上56.8質量%以下、フッ素ポリマーAの含有量が0.004質量%以上、24.0質量%以下、バインダー原料の含有量が0.02質量%以上40.6質量%以下、有機溶媒の含有量が40質量%以上98質量%以下、開始剤、硬化剤、及び触媒などのその他の成分の含有量が1質量%以上15質量%以下含む態様である。

10

【0190】

[塗料組成物中のその他成分]

本発明の塗料組成物は、更に重合開始剤や硬化剤を含むことが好ましい。重合開始剤及び硬化剤は、粒子とバインダー原料との反応を促進したり、バインダー原料間の反応を促進したりするために用いられる。

20

【0191】

該重合開始剤及び硬化剤は、塗料組成物に含まれるバインダー原料の反応性部位に応じて種々のものを使用できる。また、複数の重合開始剤を同時に用いても良いし、単独で用いても良い。さらに、酸性触媒や、熱重合開始剤や光重合開始剤を併用しても良い。酸性触媒の例としては、塩酸水溶液、蟻酸、酢酸などが挙げられる。熱重合開始剤の例としては、過酸化物、アゾ化合物が挙げられる。また、光重合開始剤の例としては、アルキルフェノン系化合物、含硫黄系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、アミン系化合物などが挙げられるがこれらに限定されるものではないが、硬化性の点から、アルキルフェノン系化合物が好ましく、具体例としては、2-ジメトキシ-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-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-フェニル)-1-ブタン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-フェニル)-1-ブタン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタン、1-シクロヒキシルフェニルケトン、2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-エトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、などが挙げられる。

30

【0192】

なお、該重合開始剤、硬化剤、触媒の含有割合は、塗料組成物中のバインダー原料100質量部に対して0.001質量部から30質量部が好ましく、より好ましくは0.05質量部から20質量部であり更に好ましくは0.1質量部から10質量部である。

40

【0193】

その他として、本発明の塗料組成物には更に、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、pH調整剤、安定化剤などの添加剤を必要に応じて適宜含有させても良い。

【0194】

[第3群の発明（積層体の製造方法）]

続いて本発明の製造方法について説明する。

【0195】

50

本発明の積層体の製造方法は、支持基材の少なくとも片面に、本発明（第2群の発明）の塗料組成物を1回のみ塗布し、次いで乾燥することにより、支持基材の少なくとも片面に屈折率の異なる第2層及び第1層をこの順に有し、第1層が粒子Aを含有し、第2層が粒子Bを含有する積層体を形成する方法である。

【0196】

支持基材の少なくとも片面に塗料組成物を1回塗布するとは、支持基材に対して1回の塗布工程にて1種類の塗料組成物からなる1層の塗膜（液膜）を形成することを指す。そのため、1回の塗布工程にて複数層からなる塗膜を同時に1回塗布する多層同時塗布や、1回の塗布時に1層の塗膜を複数回の塗布、乾燥工程を有する連続逐次塗布、1回の塗布時に1層の塗膜を複数回塗布し、次いで乾燥する、ウェットオンウェット塗布などを含まない。

10

【0197】

また、乾燥するとは、支持基材上に塗布された塗料組成物に含まれる有機溶媒を減らす、もしくは除去することを指す。この乾燥のためには、対流伝熱、伝導伝熱、輻射伝熱等の方法による加熱を行うことが好ましい。

【0198】

なお、本発明の積層体の製造方法では、支持基材の少なくとも片面に塗料組成物を1回塗布することで形成した1層の塗膜について、加熱するなどして有機溶媒を減らす乾燥工程を経ることで、本発明の積層体を得ることができる。

【0199】

20

続いて、第3群の発明に係る製造方法の好ましい実施態様の一つを以下に例示する。

【0200】

塗料組成物を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やダイコート法（米国特許2681294号明細書参照）などにより支持基材上に塗布する。

【0201】

次いで、支持基材上に塗布された塗膜を乾燥する。得られる積層体の積層膜中から完全に有機溶媒を除去する事に加え、塗膜中での粒子の運動を促進して表面移行性を向上させるという観点からも、乾燥工程では塗膜の加熱を伴うことが好ましい。乾燥初期においては $0.1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 以上 $1.4 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 以下の範囲の乾燥速度が得られるならば、特に特定の風速、温度に限定されない。

30

【0202】

さらに、乾燥工程後に形成された支持基材上の積層膜に対して、熱またはエネルギー線を照射する事によるさらなる硬化操作（硬化工程）を行ってもよい。この硬化工程は、前述の塗料組成物中のバインダー原料等の有する反応性部位間の反応を促進する工程を指す。硬化工程において、熱で硬化する場合には、支持基材の種類にもよるが、支持基材がプラスチックフィルムである場合には室温から 200°C であることが好ましく、硬化反応の活性化エネルギーの観点から、より好ましくは 100°C 以上 200°C 以下、さらに好ましくは 130°C 以上 200°C 以下である。

【0203】

40

また、エネルギー線により硬化する場合には汎用性の点から電子線（EB線）及び／又は紫外線（UV線）であることが好ましい。また紫外線により硬化する場合は、酸素阻害を防ぐことができることから酸素分圧ができるだけ低い方が好ましく、窒素雰囲気下（窒素パージ）で硬化する方がより好ましい。

【0204】

硬化を熱により行う場合、乾燥工程と硬化工程とを同時におこなってもよい。

【0205】

上記に加えて、第3群の発明においては、表面のゼータ電位が制御された支持基材を用いることが好ましい。以下に詳しく説明する。

【0206】

50

塗料組成物を塗布する側の支持基材の面の、塗料組成物のpHにおけるゼータ電位（以下、支持基材のゼータ電位とする）が -12 mV 以下で、塗料組成物を塗布する側の支持基材の面の表面自由エネルギー（以下、支持基材の表面自由エネルギーとする）は 52 mN/m 以下であることが好ましい。より好ましくは、支持基材のゼータ電位が -16 mV 以下であり、支持基材の表面自由エネルギーが 48 mN/m 以下であることが好ましい。

【0207】

支持基材の表面自由エネルギーと支持基材のゼータ電位は、いずれも低い方が好ましいが、支持基材の表面自由エネルギーと支持基材のゼータ電位とは、完全には独立して制御することができないため、支持基材のゼータ電位を -12 mV 以下として、同時に支持基材の表面自由エネルギーを 52 mN/m 以下とするためには、支持基材の表面自由エネルギーの下限は 40 mN/m 程度、支持基材のゼータ電位の下限は -30 mV 程度である。

10

【0208】

本発明の製造方法において、支持基材のゼータ電位が -12 mV より大きい、又は支持基材の表面自由エネルギーが 52 mN/m より大きい場合には、得られる積層体の第1層と第2層との界面の形状に乱れを生じることがある。

【0209】

具体的には、本発明の製造方法において、支持基材の表面自由エネルギーが 52 mN/m よりも大きくなると、塗膜乾燥過程にて、塗膜中の粒子bと支持基材とのvan der Waals力による引力が過大になりすぎ、支持基材の表面で粒子bが拘束されることにより、粒子の均一な配列を阻害するため、得られる積層体の第1層と第2層の界面の乱れが大きくなることがある。

20

【0210】

また、本発明の製造方法において、支持基材のゼータ電位が -12 mV よりも大きくなると、塗膜乾燥過程にて、塗膜中の粒子bと支持基材との静電斥力が小さくなり、支持基材の表面で粒子bが拘束されることにより粒子の均一な配列を阻害するため、得られる積層体の第1層と第2層の界面の乱れが大きくなることがある。

【0211】

さらに、本発明の製造方法では、支持基材の塗料組成物を塗布する側の面の算術表面粗さRa、および、表面自由エネルギーについても、好ましい値がある。つまり、本発明の製造方法では、支持基材の塗料組成物を塗布する側の面の算術表面粗さRa、表面自由エネルギー、ゼータ電位が、それぞれ、Ra 40 nm 以下、表面自由エネルギー 52 mN/m 以下、ゼータ電位 -12 mV 以下であることが好ましい。

30

【0212】

なお、支持基材が前述の機能性層を有し、前記機能性層上に本発明の塗料組成物を塗布して積層体を形成する場合には、機能性層の表面が、算術表面粗さRa、表面自由エネルギー、ゼータ電位の好ましい値（Ra 40 nm 以下、表面自由エネルギー 52 mN/m 以下、ゼータ電位 -12 mV 以下）であることが望ましい。

【0213】

前述したように、本発明の製造方法において、支持基材の塗料組成物を塗布する側の面のJIS R 1683（2007）に基づく算術平均粗さRaは 40 nm 以下であることが好ましい。表面粗さは 35 nm 以下がさらに好ましく、 30 nm 以下が特に好ましい。算術表面粗さRaが 40 nm よりも大きくなったりすると、粒子aの表面移行性が不十分になって、膜中で凝集したり、第2層が第1層に浸入するなどして、透過光の着色低減効果や導電層のパターニングの視認性低下効果が得られなくなったり、積層膜上に導電層を面内均一に形成できなくなって表面抵抗値が上昇したり、塗膜の透明性が低下したりする。

40

【0214】

支持基材の積層膜を形成する側の面の表面自由エネルギーを 52 mN/m 以下とし、さらに支持基材の積層膜を形成する側の面のゼータ電位を -12 mV 以下とする方法は、特に限定されないが、支持基材の表面の機能性層の処方、すなわち機能性層を形成するため

50

の塗料組成物に含まれるオリゴマー、モノマーの種類を変えたり、前述の表面処理を施したりすることにより達成することができる。

【0215】

〔第1～3群の発明によって得られる積層体および積層膜〕

積層体として良好な性質を示すには透明性が高いことが望ましい。透明性が低いと画像表示装置として用いた場合、画像彩度の低下などによる画質低下が生じることがある。

【0216】

本発明の積層体の透明性の評価にはヘイズ値、および全光線透過率を用いることができる。ヘイズはJIS-K 7136(2000)に規定された透明性材料の濁りの指標である。ヘイズは小さいほど透明性が高いことを示す。積層体のヘイズ値としては、好ましくは1.2%以下であり、より好ましくは1.0%以下、更に好ましくは0.8%以下であり、値が小さいほど透明性の点で良好であるものの、0%とすることは困難であり、現実的な下限値は0.01%程度と思われる。ヘイズ値が2.0%以上であると、画像劣化が生じる可能性が高くなることがある。

【0217】

全光線透過率は、JIS-K 7361-1(1997)に規定された透明性材料の光透過性の指標であり、高いほど透明性が高いことを示す。積層体の全光線透過率としては、好ましくは85%以上であり、より好ましくは89%以上、更に好ましくは91%以上である。現実的な上限値は94%程度と思われる。全光線透過率が85%以下であると、画像が暗くなることがある。

【0218】

また、第1群の発明に係る積層体、および、第3群の製造方法により得られる積層体の積層膜は、バインダーを含むことが好ましい。バインダー原料がそのままバインダーとして存在する場合は、好ましいバインダーの種類は「バインダー原料」の項目に記載された化合物を例示することができる。一方、バインダー原料がそのままバインダーとして存在しない場合、塗料組成物のバインダー原料として、「バインダー原料」の項目に記載された化合物を用いることが好ましい。

【0219】

また、第2群の発明に係る塗布組成物を用いて得られる積層体、および、第3群の発明に係る製造方法によって得られる積層体は、上記の「第1群の発明」の項目に記載された構成や特性を満足することが好ましい。

【0220】

そのため、例えば、第2群および第3群の発明によって得られる積層体は、第1層の表面の、pH10におけるゼータ電位が-60mV以下であることが好ましい。

【0221】

そして、積層体の第1層表面のゼータ電位は、積層体を形成するために用いる塗料組成物中の粒子bのゼータ電位に影響される。そのため、第1層の表面のゼータ電位を-60mV以下とするためには、塗料組成物中には、粒子bが少なくとも1種類以上含まれていることが好ましく、塗料組成物中にゼータ電位の異なる2種類以上の粒子bを含んでも良い。

【0222】

本発明の積層体の第1層表面のゼータ電位は、ゼータ電位がマイナス側に大きい粒子bを用いることでマイナスが大きくなり(-60mV以下となりやすく)、ゼータ電位がマイナス側に小さい粒子bを用いることでマイナスが小さくなる(-60mVより大きくなりやすい)。また、異なるゼータ電位を持つ2種類以上の粒子bを混合することにより、第1層表面のゼータ電位を好ましい範囲に調整することができる。

【0223】

本発明の積層体の第1層の表面のゼータ電位を-60mV以下とするためには、本発明の塗料組成物中の粒子bとして、例えば酸化チタン(ゼータ電位:-20mV)及び酸化ジルコニウム(ゼータ電位:-80mV)を併用する方法が挙げられる。酸化チタンのよ

うにゼータ電位がマイナス側に小さい粒子bであっても、酸化ジルコニウムのようにゼータ電位がマイナス側に大きい粒子bと混合することにより、粒子b全体のゼータ電位はそれぞれのゼータ電位に体積比率を乗じた値となるため、体積比率の調整によりゼータ電位を好ましい値に調整することができ、該塗料組成物を用いた積層体の第1層の表面のゼータ電位を好ましい値に調整することができる。

【0224】

[第1～3群の発明によって得られる積層体や積層体の呼称や用途]

なお、積層体を構成する支持基材がプラスチックフィルムの場合には、屈折率調整フィルム、インデックスマッチングフィルム、反射防止フィルムと呼ばれることがあり、屈折率を調整するための用途、屈折率を合わせるための用途、反射を防止するための用途に供せられる。

10

【0225】

また、支持基材上に形成される「積層膜」は、その機能からインデックスマッチング層、反射率調整層、光学機能層、光学調整層、または反射防止層とも呼ばれることがある。

【0226】

[第1～3群の発明によって得られる積層体を用いてなる導電性積層体]

積層体の第1層上に導電層を形成することにより、本発明の導電性積層体を得ることができる。この導電性積層体とは、少なくとも支持基材上に第2層、第1層、及び導電層をこの順に積層した構成、すなわち、前記積層体の第1層の上に導電層を積層した構成である。

20

【0227】

この導電層は、透明導電性酸化物を含む層とすることができる。本発明における透明導電性酸化物は、酸化インジウムまたは酸化亜鉛を主成分とするものであって、酸化インジウムを主成分とするものは、酸化インジウム単独でも使用することができるが、導電性を付与する目的でドーピングをすることもできる。ドーピングには例えば、錫、亜鉛、ニオブ、タングステン、チタン、ジルコニウム、モリブデンなどがあるが、中でも錫がドーピングされたもの（ITO）は、広く用いられている。酸化亜鉛を主成分とするものは、酸化亜鉛を単独で使用することもできるが、導電性を付与する目的でドーピングすることもできる。ドーピングには例えばインジウム、錫、アルミニウム、ホウ素、ガリウム、ケイ素などがある。これらの透明導電性酸化物層は公知の手法、例えば、スパッタリング法、有機金属化学気相堆積法（MOCVD）、熱CVD法、プラズマCVD法、分子線ビームエピタキシー法（MBE）、またはパルスレーザー堆積法（PLD）などが挙げられるが、大面積に均一に製膜できるという観点からスパッタリング法が好ましい。

30

【0228】

支持基材上に導電層が形成された導電性積層体は、導電性と光線透過率を上げるためにアニール処理をすることが好ましい。アニール雰囲気は真空または不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、酸素雰囲気で行うと透明導電性酸化物が熱酸化され、導電率が低下（表面抵抗値の上昇）することがある。アニール温度は結晶性が向上する温度以上を必要とするが、一方で支持基材の観点からすれば低い温度である方が、熱収縮、シワ、カール、オリゴマーの析出、密着性の低下、着色などの観点から低いほど好ましいため、導電性、光線透過率が得られる範囲でできるだけ低い温度で行うことが好ましい。

40

【0229】

導電性積層体の用途は様々である。本発明の導電性積層体は、例えば、これを含むタッチパネルとして好適に用いることができる。タッチパネルを含む多くの用途では導電層を必要な形状に加工するパターニングが必要となる。一般的に導電層のパターニングは、導電性積層体の第1層上に均一に形成された導電層をエッチング処理することにより、導電層の不要部分を除去することにより行われる。このエッチング工程ではアルカリ溶液が用いられる場合が多く、そのため導電層の不要部分を除去する際には積層体の表面がアルカリ溶液中に露出される工程を経るため、積層体は耐アルカリ性が十分にあることが好ましい。

50

【0230】

ここで、前記耐アルカリ性とは、積層体のアルカリ溶液に対する耐久性を示すが、具体的な耐アルカリ性の評価方法については後述する。

【0231】

導電性積層体の表面抵抗値は用いられる用途により異なるが、特にパターンニングを必要とする静電容量型タッチパネル用であれば、好ましくは $50 \sim 500 \Omega/\square$ 、更に好ましくは $100 \sim 300 \Omega/\square$ とすることによって使用できる。表面抵抗値が $50 \Omega/\square$ 未満であったり、 $500 \Omega/\square$ を超えたりする場合、タッチパネルの認識精度が悪くなることがある。

【0232】

導電性積層体の導電層の膜厚は、 $4 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。導電層の膜厚が 4 nm 未満の場合、連続した薄膜になりにくく、良好な導電性が得られにくくなる。一方、導電層の膜厚が 50 nm よりも厚い場合、透明導電性薄膜層をパターンニングした際、導電層を有する部分と有しない部分の光学特性を近づけることが困難となる。

【0233】

ここで導電層とはその用途により異なるが、本明細書では表面抵抗値が $10^6 \Omega/\square$ よりも小さい層を意味する。特にその用途が本発明の主たる用途であるタッチパネル、特にパターンニングを必要とする静電容量型タッチパネル用途であれば、導電層の表面抵抗値は好ましくは $50 \sim 500 \Omega/\square$ 、更に好ましくは $100 \sim 300 \Omega/\square$ とすることによって使用できる。

【0234】

本発明の導電性積層体の1つの態様を図10に示す。本発明の導電性積層体(56)は、本発明の積層体(57)の積層膜(59)上に(第1層上に)、導電層(60)を有する。さらに、図11に本発明の導電性積層体の他の態様を示すが、この態様の導電性積層体(63)は、部分的に導電層がある部分(67)と、導電層が存在しないために、第1層が最表面に露出する部分(70)とを有する。また、図12に導電性積層体の他の態様を示すが、積層膜(72)の導電性層(75)を有する側とは反対側に、ハードコート層およびまたは易接着層(78)を有し、さらに導電性積層体の導電層(75)とは反対側にハードコート層およびまたは易接着層、アンチブロッキング層(79)を有する支持基材(73)を使用しても良い。

【0235】

[導電性積層体の製造方法]

本発明の導電性積層体は、本発明の積層体の第1層上に、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法、スプレー法などを、必要とする膜厚に応じて、適宜用いて得ることができる。例えば、スパッタリング法の場合、酸化物ターゲットを用いた通常のスパッタリング法、あるいは、金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法等が用いられる。この時、反応性ガスとして、酸素、窒素、等を導入したり、オゾン添加、プラズマ照射、イオンアシスト等の手段を併用したりしてもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、基板に直流、交流、高周波などのバイアスを印加してもよい。さらに、導電性、光透過性の向上のためアニール処理をおこなうことが好ましい。

【実施例】

【0236】

次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0237】

[フッ素ポリマーAの調製]

[フッ素ポリマーA(1)の調製]

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.9gと $\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.75g及び2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル

） 0.096 g、イソプロピルアルコール（IPAとも記す） 11 gを加えた後、60分間80℃にて加熱攪拌し、固形分25質量%のフッ素ポリマーA（1）とした。

【0238】

〔フッ素ポリマーA（2）の調製〕

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.1 gと $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OCO-CH=CH_2$ 1.9 g及び2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル） 0.13 g、イソプロピルアルコール 16.5 gを加えた後、60分間80℃にて加熱攪拌し、固形分25質量%のフッ素ポリマーA（2）とした。

【0239】

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液の調製〕

10

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（1-1）の調製〕

固形分25質量%のフッ素ポリマーA（1） 11 gとIPA分散コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製IPA-ST：固形分濃度20質量%、数平均粒子径12 nm） 10 gに、10質量%蟻酸水溶液 0.17 g、水 0.3 gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。その後、メチルエチルケトンを加え希釈し、固形分3.5質量%の「粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（1-1）」とした。調製後、後述の方法でフッ素ポリマーA、無機粒子、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部位の成分比率を調べた。これを表1に記載した。

【0240】

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（2-1）の調製〕

20

IPA分散コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製コロイダルシリカゾル：固形分20質量%、数平均粒子径12 nm） 10 gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.9 gと10質量%蟻酸水溶液 0.17 g、水 0.3 gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。ついで、 $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OCO-CH=CH_2$ 0.75 g及び2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル） 0.096 gを加えた後、60分間80℃にて加熱攪拌した。その後、メチルエチルケトンを加え希釈し、固形分3.5質量%の「粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（2-1）」とした。

【0241】

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（2-2）～（2-11）、（5-1）、（6-1）～（6-4）、（7-1）～（7-3）の調製〕
粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（2-1）と同様の方法で、表1に記載の処方で調製した。

30

【0242】

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（3-1）の調製〕

IPA分散コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製コロイダルシリカゾル：固形分濃度20質量%、数平均粒子径12 nm） 10 gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.9 gと10質量%蟻酸水溶液 0.17 g、水 0.3 gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。ついで、 $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OCO-CH=CH_2$ 0.75 g及び2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル） 0.029 gを加えた後、60分間70℃にて加熱攪拌した。その後、メチルエチルケトンを加え希釈し、固形分3.5質量%の「粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（3-1）」とした。

40

【0243】

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（3-2）の調製〕

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（3-1）と同様の方法で、表1に記載の処方で調製した。

【0244】

〔粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液（4-1）の調製〕

IPA分散コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製コロイダルシリカゾル：固形分濃度20質量%、数平均粒子径12 nm） 10 gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.9 gと10質量%蟻酸水溶液 0.17 g、水 0.3 gを混合し、70℃にて1

50

時間攪拌した。ついで、 $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OCO-CH=CH_2$ 0.75 g 及び 2, 2-アゾビスイソブチロニトリル 0.075 g を加えた後、60 分間 90℃にて加熱攪拌した。その後、メチルエチルケトンを加え希釈し、固形分 3.5 質量%の「粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (4-1)」とした。

【0245】

[粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (4-2) の調製]

粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (4-1) と同様の方法で、表 1 に記載の処方調製した。

【0246】

[粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (8-1) の調製]

I P A 分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社製コロイダルシリカゾル：固形分濃度 20 質量%、数平均粒子径 12 nm) 10 g に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.15 g と 10 質量%蟻酸水溶液 0.17 g、水 0.3 g を混合し、70℃にて 1 時間攪拌した。ついで、 $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OCO-CH=CH_2$ 0.75 g 及び γ -ブチロラクトンアクリレート 0.75 g、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル 0.096 g を加えた後、60 分間 80℃にて加熱攪拌した。その後、メチルエチルケトンを加え希釈し、固形分 3.5 質量%の「粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (8-1)」とした。

【0247】

[粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (8-2) ~ (8-15) の調製]

粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (8-1) と同様の方法で、表 1 に記載の処方調製した。

【0248】

[粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (9-1) の調製]

I P A 分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社製コロイダルシリカゾル：固形分濃度 20 質量%、数平均粒子径 12 nm) 10 g に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.53 g と 10 質量%蟻酸水溶液 0.17 g、水 0.3 g を混合し、70℃にて 1 時間攪拌した。ついで、 $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OCO-CH=CH_2$ 0.75 g 及び γ -ブチロラクトンアクリレート 0.37 g、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル 0.096 g を加えた後、60 分間 80℃にて加熱攪拌した。その後、メチルエチルケトンを加え希釈し、固形分 3.5 質量%の「粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (9-1)」とした。

【0249】

[粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (9-2)、(9-3) の調製]

粒子 a およびフッ素ポリマー A を含有する混合液 (9-1) と同様の方法で、表 1 に記載の処方調製した。

【0250】

[粒子 b の選定]

下記材料をそれぞれ粒子 b とした。

【0251】

[粒子 b (1)]

二酸化チタン粒子分散物 (粒子 b のゼータ電位：-20 mV)

(E L C O M 日揮触媒化成株式会社製：固形分 30 質量%、数平均粒子径 8 nm)。

【0252】

[粒子 b (2)]

酸化ジルコニウム粒子分散物 (粒子 b のゼータ電位：-80 mV)

(日産化学工業株式会社製：固形分 30 質量%、数平均粒子径 10 nm)。

【0253】

[粒子 b (3)]

下記材料を混合し、粒子 b (3) を得た。

二酸化チタン粒子分散物（粒子bのゼータ電位： -20 mV ） 50.0 質量部
 （ELCOM 日揮触媒化成株式会社製：固形分30質量%、数平均粒子径 8 nm）
 酸化ジルコニウム粒子分散物（粒子bのゼータ電位： -80 mV ） 50.0 質量部
 （日産化学工業株式会社製：固形分30質量%、数平均粒子径 10 nm）
 粒子b全体のゼータ電位： -50 mV 。

【0254】

[粒子b(4)]

下記材料を混合し、粒子b(4)を得た。

二酸化チタン粒子分散物（粒子bのゼータ電位： -20 mV ） 30.0 質量部
 （ELCOM 日揮触媒化成株式会社製：固形分30質量%、数平均粒子径 8 nm） 10
 酸化ジルコニウム粒子分散物（粒子bのゼータ電位： -80 mV ） 70.0 質量部
 （日産化学工業株式会社製：固形分30質量%、数平均粒子径 10 nm）
 粒子b全体のゼータ電位： -62 mV 。

【0255】

[塗料組成物の調製]

[塗料組成物(1)の調製]

下記材料を混合し、塗料組成物(1)を得た。

【0256】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液(2-1) 50.3 質量部
 フッ素ポリマーA(1)（メチルエチルケトン（MEK）にて固形分濃度3.5質量% 20
 に希釈） 2.7 質量部
 粒子b(1) 7.8 質量部
 バインダー原料（ペンタエリスリトールトリアクリレート：PETA） 1.56 質
 量部
 光重合開始剤（イルガキュア127：Irg127 チバスペシャリティケミカルズ
 社製） 0.26 質量部
 有機溶媒
 メチルエチルケトン（MEK） 26.4 質量部
 エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（EGMBA） 11.0 質量
 部。 30

【0257】

[塗料組成物(2)～(17)、(19)～(25)、(28)、(30)、および(36)～(55)の調製]
 塗料組成物(1)の調製と同様の方法で、表1に記載の処方調製した。

【0258】

[塗料組成物(18)の調製]

下記材料を混合し、塗料組成物(18)を得た。

【0259】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液(2-1) 53.0 質量部
 フッ素化合物A（ $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{(CH}_2)_6-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ） 0.15 40
 質量部
 粒子b(1) 7.8 質量部
 バインダー原料（ペンタエリスリトールトリアクリレート：PETA） 1.56 質
 量部
 光重合開始剤（イルガキュア127：Irg127 チバスペシャリティケミカルズ
 社製） 0.26 質量部
 有機溶媒 メチルエチルケトン（MEK） 26.4 質量部
 エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（EGMBA） 11.0 質量
 部。

【0260】

[塗料組成物(26)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、バインダー原料(PETA)をバインダー原料(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート:DPPE)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(26)を得た。

【0261】

[塗料組成物(27)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、バインダー原料(PETA)をバインダー原料(ウレタンアクリレートオリゴマー UA-306T 共栄社化学株式会社)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(27)を得た。

【0262】

[塗料組成物(29)の調製]

下記材料を混合し、塗料組成物(29)を得た。

【0263】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液(6-2) 50.0 質量部
フッ素化合物A ($C_8F_{17}-(CH_2)_2-OCO-CH=CH_2$) 3.0 質量部

粒子b(2) 27.0 質量部

バインダー原料(ペンタエリスリトールトリアクリレート:PETA) 6.7 質量部

光重合開始剤 (イルガキュア127: Irg127 チバスペシャリティケミカルズ社製) 0.34 質量部

有機溶媒 メチルエチルケトン(MEK) 7.6 質量部

エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(EGMBA) 8.3 質量部

。

【0264】

[塗料組成物(31)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、粒子a(2-1)を、粒子a(2-8)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(31)を得た。

【0265】

[塗料組成物(32)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、粒子a(2-1)を、粒子a(2-9)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(32)を得た。

【0266】

[塗料組成物(33)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、粒子a(2-1)を、粒子a(2-10)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(33)を得た。

【0267】

[塗料組成物(34)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、粒子a(2-1)を、粒子a(2-11)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(34)を得た。

【0268】

[塗料組成物(35)の調製]

前記塗料組成物(1)に対し、粒子a(2-1)を、粒子a(6-4)に変えた以外は同様にして、塗料組成物(35)を得た。

【0269】

[ハードコート塗料組成物1の調製]

下記材料を混合しハードコート塗料組成物1を得た。

ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA) 30.0 質量部

イルガキュア907(チバスペシャリティケミカルズ社製) 1.5 質量部

メチルイソブチルケトン(MIBK) 73.5 質量部。

10

20

30

40

50

【0270】

[ハードコート塗料組成物2の調製]

下記材料を混合しハードコート塗料組成物2を得た。

ウレタンアクリレートオリゴマー (E B E C R Y L 8 6 5 5 ダイセルサイテック社製)
30.0質量部

イルガキュア907 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 1.5質量部

メチルイソブチルケトン (M I B K) 73.5質量部。

【0271】

[ハードコート塗料組成物3の調製]

下記材料を混合しハードコート塗料組成物3を得た。

P V A系アクリレート (アクリル酸変性ポリビニルアルコール) 30.0質量部

イルガキュア907 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 1.5質量部

メチルイソブチルケトン (M I B K) 73.5質量部。

【0272】

[アンチブロッキング塗料組成物の調製]

下記材料を混合しアンチブロッキング塗料組成物を得た。

アイカアイトロンZ-739 (アイカ工業株式会社) 36.4質量部

メチルエチルケトン (M E K) 36.4質量部。

【0273】

[塗料組成物の評価]

[粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液を用いた粒子A中の無機粒子部分、およびフッ素ポリマーA、および粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分の定量方法]

下記方法で定量を行った。

【0274】

フッ素ポリマーAの定量：

前記調製方法により得られた[粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液]に対し、ヘキサンを大過剰添加して粒子aを凝集させ、遠心分離機にて5000rpm/30分間処理を行うことで沈降させ、沈殿物をさらにヘキサンで洗浄し、固体成分を粒子a、液体中に溶解している成分をフッ素ポリマーAとして分離した。この質量比から粒子aとフッ素ポリマーAの比率を求めた。

【0275】

粒子a中の無機粒子部分とフッ素ポリマーAに起因する部分の定量：

前記方法で分離した粒子aについて、波長分散型蛍光X線装置を用いて、ケイ素、フッ素、炭素、他原子の定量分析を行った。次いで、分析により得られたフッ素原子の量と使用したフッ素化合物Aの構造から、フッ素ポリマーに起因する部分のフッ素化合物Aの含有量を求められる。さらに分析により得られた炭素原子の量からフッ素化合物A中の炭素量を引くことで、フッ素ポリマーに起因する部分の化合物Dの含有量を求められる。これらフッ素化合物Aと化合物Dの含有量から、粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部位の質量を求められる。無機粒子が特徴的な他の元素を含む場合には、その量から粒子A中の無機粒子部分の質量を求められる。また、無機粒子がシリカの場合には、さらに分析により得られたケイ素原子の量から、化合物Dの構造と含有量よりもとめられる化合物D中のケイ素原子の量を引くことで、粒子A中の無機粒子部分の質量を求めることができる。

【0276】

[フッ素ポリマーAの数平均分子量]

フッ素ポリマーAの数平均分子量は、分子量既知の単分散ポリスチレンを標準物質として用い、以下の装置を用いて測定した。なおフッ素ポリマーAは前述の方法により分離したものをを用いることができる。

装置：島津製作所社製/LC-10

分離カラム：Shodex製：K-804+K-805L

カラム温度：35℃

溶媒：テトラヒドロフラン。

【0277】

〔塗料組成物のpH〕

後述の支持基材のゼータ電位を求めるのに必要な塗料組成物のpHは、JIS Z 8802 (2011)に記載のガラス電極を用いたpH測定方法に従い測定することができる。具体的には、堀場製作所製pHメーターD50を使用して測定した。

【0278】

〔化合物Eのアルカリ緩衝能力〕

化合物Eのアルカリ緩衝能力は、化合物Eをイソプロピルアルコール： $H_2O=9:1$ （質量基準）の混合液を用いて5質量％に希釈した溶液100gに、NaOH（0.1mol/l）を添加し、JIS Z 8802 (2011)に記載のガラス電極を用いたpH測定方法にて測定した25℃でのpHが、pH9を示すのに要するNaOH（0.1mol/l）の消費量(ml)を測定することで得られる。具体的には、堀場製作所製pHメーターD50を使用して測定した。

【0279】

〔粒子bのゼータ電位〕

粒子bのゼータ電位は、大塚電子株式会社製ゼータ電位・粒径測定システムELS Z-1と、ポリスチレン製のラテックス粒子（モニター粒子：Standard particles for solid sample cell／大塚電子株式会社製）を10mmol/dm³のNaCl電解質を含む水溶液に分散させた標準粒子を用い、25℃/pH7における電気浸透流を測定することにより求めた。

【0280】

なお、塗料組成物中に2種類以上の粒子bを混合して用いる場合は、2種類以上の粒子bそれぞれのデータ電位に体積比率を乗じた値を、粒子b全体のゼータ電位とした。

【0281】

〔支持基材の作成〕

以下、支持基材の作成方法を示す。各サンプルの構成については、表4にまとめる。

【0282】

〔支持基材1～3の作成〕

支持基材1～3として、PET樹脂フィルム上に易接着層が形成されているU48、U46、U34（東レ株式会社製）を用いた。

【0283】

〔支持基材4の作成〕

支持基材1の易接着塗料が塗布されている面上に、前述のハードコート塗料組成物1をバーコーター（#10）を用いて塗布後、下記に示す乾燥を行った。

【0284】

熱風温度 70℃

熱風風速 3m/s

風向 塗布面に対して平行

乾燥時間 1.5分間。

【0285】

次いで160W/cm²の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度600W/cm²、積算光量800mJ/cm²の紫外線を、酸素濃度0.1体積％の下で照射して硬化させ、これを支持基材4とした。

【0286】

〔支持基材7の作成〕

支持基材4のハードコート塗料組成物が塗布されていない面に、前述のアンチブロッキング塗料組成物をバーコーター（#10）を用いて塗布後、下記に示す乾燥を行った。

【0287】

熱風温度 70℃
 熱風風速 3 m/s
 風向 塗布面に対して平行
 乾燥時間 1.5 分間。

【0288】

次いで 160 W/cm^2 の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 600 W/cm^2 、積算光量 800 mJ/cm^2 の紫外線を、酸素濃度 0.1 体積 % の下で照射して硬化させた。これを支持基材 7 とした。

【0289】

〔支持基材 8 の作成〕

支持基材 4 の作製方法において、ハードコート塗料組成物 1 をハードコート塗料組成物 2 に変えた以外は同様にして、ハードコート層を作成し、次いでハードコート塗料組成物が塗布されていない面に支持基材 7 と同様の作成方法にてアンチブロッキング層を作成し、これを支持基材 8 とした。

【0290】

〔支持基材 9 の作成〕

支持基材 4 の作製方法において、ハードコート塗料組成物 1 をハードコート塗料組成物 3 に変えた以外は同様にして、ハードコート層を作成し、次いでハードコート塗料組成物が塗布されていない面に支持基材 7 と同様の作成方法にてアンチブロッキング層を作成し、これを支持基材 9 とした。

【0291】

〔支持基材の評価〕

支持基材について、積層膜を形成する側の面のゼータ電位と表面自由エネルギーの測定を行い、得られた結果を表に示す。特に断りのない場合を除き、測定は各実施例・比較例において 1 つのサンプルについて場所を変えて 3 回測定を行い、その平均値を用いた。

【0292】

〔支持基材のゼータ電位〕

支持基材の積層膜を形成する側の面のゼータ電位は、大塚電子株式会社製ゼータ電位・粒径測定システム ELSZ-1 の平板試料用ユニットを用いて、 Na_2SO_4 を緩衝剤として混合し、 HCl と NaOH にて pH を塗料組成物の pH に調整された水溶液を用いて測定した。

【0293】

〔支持基材の表面自由エネルギー〕

支持基材の積層膜を形成する側の面の表面自由エネルギーは、水、エチレングリコール、ホルムアミド、ジヨードメタンの接触角を協和界面科学製自動接触角計 DM-501 を用いて測定し、その平均値を用いて同装置付属の解析ソフトソフト「FAMAS」を用いて算出した。算出原理は Owens の方法（J. Appl. Polym. Sci., 13, 1741（1969））に基づくものである。測定は各サンプルについて 4 点行い、平均した。

【0294】

〔積層体の製造方法〕

以下、積層体の作成方法を示す。各積層体の構成を表 4 に示す。
 ハードコート層が形成されている支持基材を用いる場合にはハードコート層上に、易接着層が形成されている支持基材を用いる場合には易接着層の上に、前述の塗料組成物をバーコーター（#3）で塗布後、下記に示す第一段階の乾燥を行い、次いで第二段階の乾燥を行った。

【0295】

第一段階

熱風温度 50℃
 熱風風速 1.5 m/s

風向 塗布面に対して平行

乾燥時間 0.5 分間

第二段階

熱風温度 100℃

熱風風速 5 m/s

風向 塗布面に対して垂直

乾燥時間 1 分間

なお、熱風の風速は吹き出し部の動圧測定値から風速に換算した値である。

【0296】

乾燥後、 160 W/cm^2 の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 600 W/cm^2 、積算光量 800 mJ/cm^2 の紫外線を、酸素濃度 0.1 体積% の下で照射して硬化させた。

10

【0297】

表 4 に示す支持基材と塗料組成物処方組み合わせで、実施例 1～32、比較例 1～8 の積層体を作成した。

【0298】

[積層体の評価]

積層体について次に示す性能評価を実施し、得られた結果を表に示す。特に断りのない場合を除き、測定は各実施例・比較例において、1つのサンプルについて場所を変えて3回測定を行い、その平均値を用いた。

20

【0299】

また、導電性積層体のヘイズ、導電性積層体の表面抵抗値、導電層の密着性、導電層パターンニングの視認性の評価においては、下記の要領で積層体の第1層上に導電層を形成し、次いでパターンニング処理を行ったサンプルにて行った。

【0300】

[第1層表面のゼータ電位]

積層体の第1層の表面の pH 10 におけるゼータ電位は、大塚電子株式会社製ゼータ電位・粒径測定システム ELSZ-1 の平板試料用ユニットを用いて、NaOH にて pH 10 に調整された水溶液を電解質として用い、ポリスチレンラテックスをモニター粒子（Standard particles for solid sample cell/大塚電子株式会社製）として電気浸透流を測定することにより求めた。

30

【0301】

[積層体の耐アルカリ性]

積層体の耐アルカリ性は、積層体を 60℃ に加温した 2 質量% の NaOH 水溶液中に 5 分間浸漬させた後、純水で洗浄し、乾燥後のアルカリ浸漬部分と、未浸漬部分とを反射分光光度計（島津製作所製、商品名：[UV-3000]）により、200 nm～800 nm の範囲で反射率を測定し、その差を反射率差（ ΔR ）として求め、 ΔR が 1.2 以下（A および B）を合格とした。

ΔR 1.0 以下 A

ΔR 1.2 以下 B

ΔR 1.3 以上 C。

40

【0302】

[導電層の形成]

[導電層の形成 1]

前記積層体の第1層上にインジウムスズ複合酸化物からなる導電層を成膜した。このとき、スパッタリング前の圧力を 10^{-5} Pa とし、ターゲットとして酸化スズを 36 質量% 含有した酸化インジウム（住友金属鉱山株式会社製、密度 6.9 g/cm^3 ）に用いて、 2 W/cm^2 の DC 電力を印加した。また、Ar ガスを 130 sccm 、 O_2 ガスを表面抵抗値が最小となる流速で流し、 0.67 Pa の雰囲気下で DC マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。

50

【0303】

ただし、通常のDCではなく、アーク放電を防止するために、日本イーエヌアイ製RPG-100を用いて5 μ s幅のパルスを50kHz周期で印加した。また、センターロール温度は10℃とし、スパッタリングを行った。

【0304】

このとき、雰囲気酸素分圧をスパッタプロセスモニター（LEYBOLD INFICON社製、XPR2）にて常時観測しながら、インジウムスズ複合酸化物からなる導電層中の酸化度が一定になるように酸素ガスの流量計及びDC電源にフィードバックした。

【0305】

10

スパッタリング後、真空度0.01Pa以下、温度160℃の条件下で10分間アニールを行い厚さ30nm、屈折率1.96のインジウムスズ複合酸化物からなる導電層を堆積させて導電性積層体を作成した。

【0306】

[導電層の形成2]

前記導電層の形成1に対して、アニール時温度を130℃に変えた以外は同様にして、導電性積層体を作成した。

【0307】

[導電性積層体の導電層のパターニング]

前記導電層の形成1により作成した導電性積層体に、エッチングレジストを印刷した後、1N塩酸中に浸漬、次いでアルカリ浸漬により、1 $\times$ 3cmの導電層のパターンを形成した（以下、これをパターン形成済み導電性積層体とする）。

20

【0308】

[第1層、第2層の屈折率]

第1層、第2層の個々の屈折率は、積層体の積層膜に対して反射分光膜厚計（大塚電子製、商品名[F E-3000]）により、300～800nmの範囲での反射率を測定し、該装置付属のソフトウェア[F E-Analys is]を用い、大塚電子株式会社製[膜厚測定装置 総合カタログP6（非線形最小二乗法）]に記載の方法に従い、550nmにおける屈折率を求めた。

【0309】

30

屈折率の波長分散の近似式としてC a u c h yの分散式（数式1）を用い最小二乗法（カーブフィッティング法）により、光学定数（ C_1 、 C_2 、 C_3 ）を計算し、550nmにおける屈折率を測定した。

【0310】

【数1】

$$n = \frac{C_3}{\lambda^4} + \frac{C_2}{\lambda^2} + C_1 \quad \dots \text{数式 1}$$

【0311】

40

[第1層と第2層とで形成される界面の状態]

積層体の断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察することにより、積層膜中の第1層と第2層とで形成される界面の状態を観察した。界面状態の判断は以下の基準で行った。

【0312】

積層膜の超薄切片に対し、TEMにより20万倍の倍率で撮影した画像（縦80nm、横600nm）を、ソフトウェア（画像処理ソフトImage J／開発元：アメリカ国立衛生研究所（NIH））にて、ホワイトバランスを最明部と最暗部が8bitのトーンカーブに収まるように調整した。さらに界面が明確に見分けられるようにコントラストを調節した。このとき1つの層と他の層との間に明確な境界を引くことができる場合を、明確

50

な界面があるとみなし、AおよびBを合格とした。
 全域において明確な境界を引くことができる A
 明確な境界を大半の部分で引くことができる B
 明確な境界を引くことができない部分が多い C。

【0313】

〔第1層と第2層の平均膜厚〕

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて断面を観察することにより、支持基材上の第1層と第2層の厚みを測定した。各層の厚みは、以下の方法に従い測定した。積層膜の断面の超薄切片をTEMにより20万倍の倍率で撮影した画像から、ソフトウェア（画像処理ソフトImageJ）にて各層の厚みを読み取った。合計で30点の層厚みを測定して求めた平均値を、平均膜厚とした。

10

【0314】

〔第1層表面の開口部の数〕

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、積層体表面を観察することにより、開口部の数を以下の方法によりカウントした。

SEMにて5万倍の倍率で撮影した画像から、 $4\mu\text{m}^2$ （ $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ）毎に画像を切り出し、ソフトウェア（画像処理ソフトImageJ／開発元：アメリカ国立衛生研究所（NIH））にてホワイトバランスを最明部と最暗部が8bitのトーンカーブに収まるように調整した。さらに表面で粒子が明確に見分けられるようにコントラストを調節した。画像認識により開口部を抽出して、内接直径を求め、それに対して後述の方法により求めた粒子Aの数平均粒子径 D_A の3倍以上の内接直径を有する開口部をカウントした。この評価を5視野について行い、その平均値から下記のクラス分けを行い、3点以上を合格とした。

20

5点 開口部の数 1以下
 4点 開口部の数 1より多く 3以下
 3点 開口部の数 3より多く 5以下
 2点 開口部の数 5より多く 10以下
 1点 開口部の数 10より多い。

【0315】

〔 L_x 、 S_{L_x} の算出〕

30

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、積層体表面を観察することにより、画像処理ソフトImageJを用いて粒子Xの座標を求め、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離[nm]を以下の方法により求めた。

【0316】

具体的には次の手順で行った。SEMにより5万倍の倍率で撮影した画像（縦 $1.8\mu\text{m}$ 、横 $2.5\mu\text{m}$ ）を、ソフトウェア（画像処理ソフトImageJ／開発元：アメリカ国立衛生研究所（NIH））にて、ホワイトバランスを最明部と最暗部が8bitのトーンカーブに収まるように調整し、さらに無機粒子部分が明確に見分けられるようにコントラストを調節後、画像内の各々の無機粒子部分についてその中心座標を求めた。なお、粒子Xの無機粒子部分の中心点（中心座標）とは、当該無機粒子部分の外接円の中心とする。

40

【0317】

次いで、画像内の一つの粒子Xの無機粒子部分に着目し、当該無機粒子部分の中心と、当該無機粒子部分に隣接する粒子Xの無機粒子部分の中心との間の距離を求めた。当該中心間距離を求めるに際しては、先に求めた無機粒子部分の中心座標を用いた。

【0318】

ここで、「隣接する無機粒子部分」とは、中心間距離を示す直線上に他の粒子が存在しないような無機粒子部分を指す。また、「隣接する無機粒子部分」は、当該無機粒子部分（着目した一つの粒子Xの無機粒子部分）と、接していても良いし、接していなくても良い。「隣接する無機粒子部分」について、図4を用いてさらに詳細に説明する。図4において、粒子Xの無機粒子部分（26）に着目すると、粒子Xの無機粒子部分（26）の中

50

心と、粒子Xの無機粒子部分（23）の中心との中心間距離を示す直線（84）上には、他の粒子Xの無機粒子部分（85）が存在している。この場合、粒子Xの無機粒子部分（23）は、隣接する粒子Xの無機粒子部分とはならない。一方、粒子Xの無機粒子部分（26）と、粒子Xの無機粒子部分（27）との中心間距離を示す直線（28）上には、他の粒子Xの無機粒子部分が存在しない。したがって、粒子Xの無機粒子部分（27）は、粒子Xの無機粒子部分（26）に隣接する無機粒子部分である。同様に、粒子Xの無機粒子部分（85）、（86）、（87）、（88）および（89）も、粒子Xの無機粒子部分（26）に隣接する無機粒子部分である。

【0319】

このように、一つの無機粒子部分に対して「隣接する無機粒子部分」は複数存在し得る。そのため、複数の隣接する無機粒子部分が存在する場合は、それぞれについて中心間距離を得るものとする。例えば、図4において、粒子Xの無機粒子部分（26）に着目した場合、粒子Xの無機粒子部分（26）と（27）の中心間距離、（26）と（85）の中心間距離、（26）と（86）の中心間距離、（26）と（87）の中心間距離、（26）と（88）の中心間距離、および（26）と（89）の中心間距離をそれぞれ得るものとする。

【0320】

画像内に存在する全ての粒子Xの無機粒子部分について、同様の方法で、中心間距離を得るものとする。得られた全ての中心間距離の算術平均値を、粒子Xの無機粒子部分の平均粒子中心間距離 L_x [nm] とする。

【0321】

また、得られた全ての中心間距離から、Excel（2003）のSTDEV関数を用いて標準偏差を求め、これを S_{L_x} とする。

【0322】

[F_{12} 、 A_{12} の算出]

積層体の断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察することにより、「第1層と第2層とで形成される界面の状態」の項に記した方法で区別した界面に対し、画像処理ソフトによりImageJを用いて、2層の境界部の座標を求め、それを元に波形データを作成し、これをフーリエ変換することで、輪郭曲線の周波数分布（横軸：周波数、縦軸：振幅）をとったプロット、いわゆるパワースペクトルを作成し、パワースペクトルより振幅が最も大きくなる点の振幅を輪郭曲線の振幅と、その点の周波数の逆数から輪郭曲線の波長を求めた。

【0323】

具体的には次の手順で行った。積層膜の超薄切片をTEMにより20万倍の倍率で撮影した画像（縦80nm、横600nm）を、ソフトウェア（画像処理ソフトImageJ／開発元：アメリカ国立衛生研究所（NIH））にて、ホワイトバランスを最明部と最暗部が8bitのトーンカーブに収まるように調整し、さらに2種類の粒子が明確に見分けられるようにコントラストを調節後、2値化を行い、次いで境界部の座標を求めた。さらにこの境界部の座標に対しフーリエ変換を行い、輪郭曲線の周波数分布（横軸：周波数、縦軸：振幅）をとったプロット、いわゆるパワースペクトルを作成し、パワースペクトルより振幅が最も大きくなる点の振幅を輪郭曲線の振幅と、その点の周波数の逆数から輪郭曲線の波長を求め、これを A_{12} 、 F_{12} とした。

【0324】

[数平均粒子径（ D_x 、 D_y ）]

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて断面を観察することにより、[第1層と第2層とで形成される界面の状態]に記載の方法で区別した第1層、第2層に対し、同画像から第1層に含まれる粒子Xの無機粒子部分100個について、その外径を画像処理ソフトによって計測し、その値をJISZ8819-2（2001）記載の個数基準算術平均長さ径の計算方法に従って計算し、得られた値を粒子Xの数平均粒子径 D_x とした。第2層についても同様にして、粒子Yの数平均粒子径 D_y を求めた。

【0325】

ここで外径とは、粒子の最大の径（つまり粒子の長径であり、粒子中の最も長い径を示す）を表す。

【0326】

〔積層体の透明性〕

積層体の透明性はヘイズ値を測定することにより判定した。ヘイズ値の測定はJIS-K 7136（2000）に基づき、日本電色工業（株）製ヘイズメーターを用いて、積層体サンプルの支持基材とは反対側（積層膜側）から光を透過するように装置に置いて測定を行い、ヘイズ値が1.2%以下を合格とした。

【0327】

〔導電層の透明性〕

導電性積層体の透明性は、導電層の形成1で作成した導電性積層体についてヘイズ値を測定することにより判定した。ヘイズ測定はJIS-K 7136（2000）に基づき、日本電色工業（株）製ヘイズメーターを用いて、導電性積層体サンプルの支持基材とは反対側（導電層側）から光を透過するように装置に置いて測定を行い、ヘイズ値が1.5%以下を合格とした。

【0328】

〔導電層の表面抵抗値、およびアニール温度低下効果〕

導電層の形成1、2により得られた導電性積層体について、JIS-K 7194（1994）に準拠し、4端子法にて表面抵抗値を測定した。測定器は、ダイアインスツルメンツ製ロレスターEPを用いた。導電性積層体の導電率は、導電層の形成1で得られた導電性積層体の表面抵抗値が $180\Omega/\square$ 以下を合格とした。また、アニール温度の低下効果については、導電層の形成2で得られた導電性積層体（130℃アニール品）と導電層の形成1で得られた導電性積層体（160℃アニール品）の差表面抵抗値の差が $30\Omega/\square$ 以下を合格とした。

【0329】

〔導電層の密着性〕

導電層の形成1で形成した導電性積層体に対して、常態下（23℃、相対湿度65%）で、導電層を有する面に 1cm^2 のクロスカットを100個入れ、ニチバン株式会社製セロハンテープをその上に貼り付け、ゴムローラーを用いて、荷重19.6Nで3往復させ、押し付けた後、90度方向に剥離し、導電層の残存した個数により5段階評価（5：91個～100個、4：81個～90個、3：71個～80個、2：61個～70個、1：0個～60個）し、3以上を合格とした。

【0330】

〔導電層のパターン視認性（正面観察）〕

パターン形成済み導電性積層体の導電層とは反対側に黒色のテープを貼り付け、サンプルに対して正面から観察したときの導電層パターンの見え方を5段階で評価し、下記の判断基準で3以上を合格とした。

【0331】

- 5： パターンが全く見えない
- 4： パターンがかすかに見える
- 3： パターンがやや見えるが、気にならない
- 2： パターンがやや見え、気になる
- 1： パターンが明確に見える。

【0332】

〔導電層のパターン視認性（傾斜観察）〕

パターン形成済み導電性積層体の導電層とは反対側に黒色のテープを貼り付け、サンプルに対して40～60°方向から観察したときの導電層のパターンの見え方を5段階で評価し、下記の判断基準で3以上を合格とした。

【0333】

- 5 : パターンが全く見えない
- 4 : パターンがかすかに見える
- 3 : パターンがやや見えるが、気にならない
- 2 : パターンがやや見え、気になる
- 1 : パターンが明確に見える。

【0334】

[導電層パターンの面内ばらつき]

前記パターン形成済み導電層積層体の、パターンの見え具合、および色味の面内ばらつきについて、幅方向（3箇所）、巻き方向（3箇所）について行い、その差を比較し下記の判断基準で3以上を合格とした。

10

【0335】

- 5 : いずれの場所でも導電層パターンの見え具合、色味が同じに見える
- 4 : 導電層パターンの見え具合、色味が場所によりかすかに異なる
- 3 : 導電層パターンの見え具合、色味が場所にやや異なるが、気にならない
- 2 : 導電層パターンの見え具合、色味が場所に異なり、気になる
- 1 : 導電層パターンの見え具合、色味が場所によって明確に異なる。

【0336】

表1に粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液の処方、フッ素ポリマーAの数平均分子量、各成分の比率を、表2に塗料組成物の組成を、表3に塗料組成物中の成分比率を、表4に支持基材と積層体の構成と評価結果を、表5に導電性積層体の評価結果をまとめた。

20

【0337】

評価項目において1項目でも合格とならないものについて、課題未達成と判断した。表1から5に示すように本発明の実施例は、本発明が解決しようとする第一、第二課題の両方を達成している。

【0338】

該塗料組成物に使用しているフッ素化合物Aが本発明の好ましい化合物から外れる実施例11は、PFOAに該当する化合物であるが、積層体の特性としては許容できる範囲であった。

該塗料組成物のフッ素ポリマーAの数平均分子量が本発明の好ましい範囲よりも小さい実施例14は、界面の状態、導電性積層体の透明性、パターンの視認性がやや劣るが、許容できる範囲であった。

30

【0339】

該塗料組成物のフッ素ポリマーAの数平均分子量が本発明の好ましい範囲よりも大きい実施例17は、パターンの視認性がやや劣るが、許容できる範囲であった。

【0340】

該積層体の製造方法において、支持基材のゼータ電位が本発明の好ましい範囲よりも大きい、実施例30、31は、積層体、および導電性積層体の透明性、パターンの視認性がやや劣るが、許容できる範囲であった。

【0341】

該積層体の製造方法において、支持基材の表面自由エネルギーが本発明の好ましい範囲よりも大きい、実施例31は、積層体、および導電性積層体の透明性、パターンの視認性がやや劣るが、許容できる範囲であった。

40

【0342】

【表 1 - 1 - 1】

【表 1 - 1 - 1】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合液	無機粒子部分				フッ素ポリマーA	
	名称	添加量 (g)	数平均 粒子径 (nm)	処方No (濃度)	添加量 (g)	
2-1	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-2	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-3	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-4	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-5	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
1-1	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12	1 (25質量%)	11	
5-1	IPA分散フッ化マグネシウム (CIKナノテック株式会社製: 20質量%)	10	20			
6-1	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	23			
2-6	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-7	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
7-1	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			

【 0 3 4 3 】

10

20

30

40

【表 1 - 1 - 2】

【表 1 - 1 - 2】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合物	無機粒子部分				フッ素ポリマーA	
	名称	添加量 (g)	数平均 粒子径 (nm)	処方No (濃度)	添加量	
					(g)	
7-2	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
7-3	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
3-1	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
3-2	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
4-1	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
4-2	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
6-2	IPA分散中空シリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	60			
6-3	IPA分散中空シリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	40			
2-8	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-9	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-10	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			
2-11	IPA分散コロイダルシリカ (日産化学工業株式会社 IPA-ST 20質量%)	10	12			

【 0 3 4 4 】

10

20

30

40

【表 1 - 1 - 3】

【表 1 - 1 - 3】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合液	無機粒子部分				フッ素ポリマーA	
	名称	添加量 (g)	数平均 粒子径 (nm)	処方No (濃度)	添加量 (g)	
6-4	IPA分散コロイドシリカ (扶桑化学工業株式会社 PL-06-IPA :20質量%)	10	3			
8-1	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-2	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-3	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-4	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-5	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-6	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-7	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-8	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-9	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-10	IPA分散コロイドシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			

【 0 3 4 5】

10

20

30

40

【表 1 - 1 - 4】

【表 1 - 1 - 4】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合液	無機粒子部分				フッ素ポリマーA	
	名称	添加量 (g)	数平均 粒子径 (nm)	処方No (濃度)	添加量 (g)	
8-11	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-12	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-13	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-14	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
8-15	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
9-1	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
9-2	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			
9-3	IPA分散コロイダルシリカ (日揮触媒化成株式会社製: 20質量%)	10	12			

【 0 3 4 6 】

10

20

30

40

【表 1-2-1】

粒子aおよび フッ素ポリマー Aを含有する混 合液	化合物D		化合物E			フッ素化合物A	
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	アルカリ緩 衝能力 (ml)	示性式	添加量 (g)
2-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
2-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.7	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	1
2-3	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	2.2	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.5
2-4	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	2.1	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	1.9
2-5	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.69	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.63
1-1	—	—	—	—	—	—	—
5-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
6-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
2-6	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	2.8	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	2.5

【 0 3 4 7 】

10

20

30

40

【表 1-2-2】

粒子aおよび フッ素ポリマー Aを含有する混 合液	化合物D		化合物E			フッ素化合物A	
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	アルカリ緩 衝能力 (ml)	示性式	添加量 (g)
2-7	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.6	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.5
7-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_8F_{17}(CH_2)_2$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
7-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_4F_9(CH_2)_4$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
7-3	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
3-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
3-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
4-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
4-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.9	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
6-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.92	—	—	—	$C_8F_{17}(CH_2)_2$ -OCO-CH=CH ₂	0.93

【 0 3 4 8 】

10

20

30

40

【表 1-2-3】

粒子aおよび フッ素ポリマー Aを含有する混 合液	化合物D		化合物E			フッ素化合物A	
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	アルカリ緩 衝能力 (ml)	示性式	添加量 (g)
6-3	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.37	—	—	—	$C_8F_{17}(CH_2)_2$ -OCO-CH=CH ₂	1.38
2-8	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	4.1	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	3.8
2-9	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.28	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.25
2-10	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.4	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	2.1
2-11	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	2.5	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.25
6-4	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	4.1	—	—	—	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	3.8
8-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	γ-ブチロラクトンアクリ レート	0.75	9	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	δ-バロラクトンアクリ レート	0.75	8	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-3	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	γ-ブチロラクトンメタアクリ レート	0.75	8	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75

【 0 3 4 9 】

10

20

30

40

【表 1 - 2 - 4】

粒子aおよび フッ素ポリマー Aを含有する混 合液	化合物D		化合物E			フッ素化合物A	
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	アルカリ緩 衝能力 (ml)	示性式	添加量 (g)
8-4	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	2-ヒドロキシエチルアクリ レート	0.75	7	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-5	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	2-ヒドロキシブチルアクリ レート	0.75	7	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-6	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	2-アクリロイロキシエチル コハク酸	0.75	6	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-7	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	2-アクリロイロキシエチル -2-ヒドロキシエチルフタ ル酸	0.75	6	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-8	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	ネオペンチルグリコールジア クリレート	0.75	1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-9	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	ジエチレンジグリコールメタク リレート	0.75	1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-10	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	エトキシ化ビスフェノールAジ アクリレート	0.75	1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-11	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	アクリロイルモルホリン	0.75	1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75

【 0 3 5 0 】

10

20

30

40

【表 1 - 2 - 5】

粒子aおよび フッ素ポリマー Aを含有する混 合液	化合物D		化合物E			フッ素化合物A	
	化合物名	添加量 (g)	化合物名	添加量 (g)	アルカリ緩 衝能力 (ml)	示性式	添加量 (g)
8-12	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	ジメチルアクリルアミド	0.75	1	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-13	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	ペンタエリスリトールトリアク リレート	0.75	6	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-14	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	ペンタエリスリトールトリメタ アクリレート	0.75	6	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
8-15	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.15	トリメチロールプロパントリア クリレート	0.75	1	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
9-1	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.53	γ-ブチロラクトンアクリレ ート	0.37	7	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
9-2	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.53	ペンタエリスリトールトリアク リレート	0.37	5	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75
9-3	メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.53	ジペンタエリスリトールヘキ サアクリレート	0.37	1	$C_6F_{13}(CH_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.75

【 0 3 5 1 】

10

20

30

40

【表 1 - 3 - 1】

【表1-3-1】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液	重合開始剤		触媒		水
	化合物名	添加量	示性式 (濃度)	添加量	添加量
		(g)			
2-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
2-2	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
2-3	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.1	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
2-4	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.13	HCOOH (10質量%)	0.22	0.4
2-5	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.065	HCOOH (10質量%)	0.15	0.26
1-1	—	—	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
5-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
6-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
2-6	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.17	HCOOH (10質量%)	0.26	0.46
2-7	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.06	HCOOH (10質量%)	0.15	0.26
7-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
7-2	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
7-3	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
3-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.029	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
3-2	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.04	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3

【 0 3 5 2 】

【表 1 - 3 - 2】

【表1-3-2】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合液	フッ素ポリマーAの数平均分子量	固形分中の各成分比率		
		フッ素ポリマーA	無機粒子	フッ素ポリマーAに起因する部位
		(質量%)	(質量%)	(質量%)
2-1	12000	28.5	43	28.5
2-2	15000	37	43	20
2-3	10000	14	43	43
2-4	17000	10	33.6	56.4
2-5	8000	32	60	8
1-1	18500	40	43	17
5-1	16000	31.4	43	25.6
6-1	17000	17	43	40
2-6	15000	7.3	27.5	65.2
2-7	9000	29	66	5
7-1	13000	28.5	43	28.5
7-2	9000	28.5	43	28.5
7-3	11000	28.5	43	28.5
3-1	4000	22.8	43	34.2
3-2	5000	22.8	43	34.2

【 0 3 5 3 】

【表 1 - 3 - 3】

【表1-3-3】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液	重合開始剤		触媒		水
	化合物名	添加量	示性式 (濃度)	添加量	添加量
		(g)			
4-1	2,2-アゾビス イソブチロニトリル	0.075	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
4-2	2,2-アゾビス イソブチロニトリル	0.086	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
6-2	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.07	HCOOH (10質量%)	0.1	0.2
6-3	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.087	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
2-8	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.2	HCOOH (10質量%)	0.3	0.54
2-9	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.06	HCOOH (10質量%)	0.14	0.25
2-10	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.091	HCOOH (10質量%)	0.14	0.26
2-11	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.21	0.38
6-4	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.2	HCOOH (10質量%)	0.3	0.54
8-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-2	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-3	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-4	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-5	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-6	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3

【 0 3 5 4 】

【表 1 - 3 - 4】

【表1-3-4】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合液	フッ素ポリマーAの数平均分子量	固形分中の各成分比率		
		フッ素ポリマーA	無機粒子	フッ素ポリマーAに起因する部位
		(質量%)	(質量%)	(質量%)
4-1	20000	34.2	43	22.8
4-2	25000	34.2	43	22.8
6-2	17000	24	52	24
6-3	15000	34.8	42	23.2
2-8	30000	4	20.2	75.8
2-9	4000	18.3	79.2	2.5
2-10	6000	47.6	44	8.4
2-11	6000	6.9	42.3	50.8
6-4	30000	4	20.2	75.8
8-1	14000	28.5	43	28.5
8-2	16000	28.5	43	28.5
8-3	13000	28.5	43	28.5
8-4	12000	28.5	43	28.5
8-5	15000	28.5	43	28.5
8-6	15000	28.5	43	28.5

【 0 3 5 5 】

【表 1 - 3 - 5】

【表1-3-5】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含有する混合液	重合開始剤		触媒		水
	化合物名	添加量	示性式 (濃度)	添加量	添加量
		(g)			
8-7	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-8	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-9	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-10	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-11	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-12	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-13	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-14	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
8-15	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
9-1	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
9-2	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3
9-3	2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.096	HCOOH (10質量%)	0.17	0.3

【 0 3 5 6 】

【表 1－3－6】

【表1-3-6】

粒子aおよびフッ素ポリマーAを含む混合液	フッ素ポリマーAの数平均分子量	固形分中の各成分比率		
		フッ素ポリマーA	無機粒子	フッ素ポリマーAに起因する部位
		(質量%)	(質量%)	(質量%)
8-7	14000	28.5	43	28.5
8-8	16000	28.5	43	28.5
8-9	10000	28.5	43	28.5
8-10	14000	28.5	43	28.5
8-11	12000	28.5	43	28.5
8-12	11000	28.5	43	28.5
8-13	15000	28.5	43	28.5
8-14	13000	28.5	43	28.5
8-15	15000	28.5	43	28.5
9-1	12000	28.5	43	28.5
9-2	11000	28.5	43	28.5
9-3	17000	28.5	43	28.5

【 0 3 5 7 】

【表 2 - 1 - 1】

【表 2 - 1 - 1】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率 (質量部)									
	粒子a およびフッ素ポリマーAを含有する混合液		フッ素ポリマーA(3.5質量% MEK溶液)		フッ素化合物A		粒子b		粒子b全体のゼータ電位	
	処方名	質量部	処方名	質量部	示性式	質量部	処方名	質量部		(mv)
1	2-1	50.3	1	2.7	-	-	1	7.8	-20	
2	2-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
3	2-3	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
4	2-4	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
5	2-5	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
6	1-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
7	5-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
8	6-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
9	2-5	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
10	2-6	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
11	7-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
12	7-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
13	7-3	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
14	3-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
15	3-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
16	4-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
17	4-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
18	2-1	53.0	-	-	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_6$ -OCO-CH=CH ₂	0.15	同上	7.8	-20	
19	2-1	同上	1	2.7	-	-	同上	9.1	-20	
20	2-3	50.3	1	2.7	同上	同上	2	7.8	-80	
21	2-2	34.2	1	1.8	同上	同上	同上	4.8	-80	
22	2-3	34.2	1	1.8	同上	同上	同上	10.4	-80	
23	2-2	67.3	1	3.5	同上	同上	同上	4.7	-80	
24	2-1	66.5	1	3.5	同上	同上	同上	10.2	-80	
25	2-1	50.3	2	2.7	同上	同上	同上	7.8	-80	
26	同上	同上	1	同上	同上	同上	同上	同上	-80	
27	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-80	
28	-	-	同上	53	同上	同上	同上	7.8	-80	

【表 2 - 1 - 2】

【表 2 - 1 - 2】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率 (質量部)									
	粒子a およびフッ素ポリマーAを含む混合液		フッ素ポリマーA(3.5質量% MEK溶液)		フッ素化合物A		粒子b		粒子b全体のゼータ電位	
	処方名	質量部	処方名	質量部	示性式	質量部	処方名	質量部		
29	6-2	50.0	—	—	$\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2$ -OCO-CH=CH ₂	3	2	27	-80	
30	6-3	40	—	—	—	—	1	4.4	-20	
31	2-8	50.3	1	2.7	同上	同上	同上	7.8	-20	
32	2-9	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
33	2-10	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
34	2-11	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
35	6-4	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
36	8-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
37	8-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
38	8-3	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
39	8-4	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
40	8-5	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
41	8-6	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
42	8-7	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
43	8-8	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
44	8-9	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
45	8-10	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
46	8-11	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
47	8-12	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
48	8-13	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
49	8-14	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
50	8-15	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
51	9-1	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
52	9-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
53	9-3	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	-20	
54	2-1	同上	同上	同上	同上	同上	3	同上	-50	
55	2-1	同上	同上	同上	同上	同上	4	同上	-62	

【 0 3 5 9 】

10

20

30

40

【表 2 - 2 - 1】

【表2-2-1】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率							
	(質量部)							
	バインダー原料		光重合開始剤		有機溶媒			
	材料名	質量部	材料名	質量部	材料名	質量部	材料	質量部
1	PETA	1.56	Irg127	0.26	メチルエチルケトン	26.4	エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	11
2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
3	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
4	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
5	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
6	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
7	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
8	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
9	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
10	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
11	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
12	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
13	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
14	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
15	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
16	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
17	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
18	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
19	同上	1.2	同上	同上	同上	同上	同上	同上
20	同上	1.56	同上	同上	同上	同上	同上	10
21	同上	0.96	同上	0.16	同上	48	同上	同上
22	同上	2.1	同上	0.36	同上	41.6	同上	同上
23	同上	0.95	同上	0.16	同上	13.3	同上	同上
24	同上	2	同上	0.34	—	—	同上	同上
25	同上	1.56	同上	0.26	メチルエチルケトン	26.4	同上	11
26	DPPA	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
27	UA-306T	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
28	PETA	同上	同上	0.26	同上	同上	同上	同上
29	同上	6.74	同上	0.34	同上	7.63	同上	8.32
30	同上	0.84	同上	0.16	同上	49.1	同上	5.5
31	同上	1.56	同上	0.26	同上	26.4	同上	11
32	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
33	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
34	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
35	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
36	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
37	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
38	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
39	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
40	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
41	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
42	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
43	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
44	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
45	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
46	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
47	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
48	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

【表 2 - 2 - 2】

【表2-2-2】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率							
	(質量部)							
	バインダー原料		光重合開始剤		有機溶媒			
	材料名	質量部	材料名	質量部	材料名	質量部	材料	質量部
49	PETA	1.56	Irg127	0.26	メチルエチルケトン	26.4	エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	11
50	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
51	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
52	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
53	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
54	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
55	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

【0 3 6 1】

【表 3 - 1 - 1】

【表3-1-1】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率				
	(質量部)				
	①	②	③	④	⑤
	フッ素ポリマーA	粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分	フッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分	フッ素化合物A	バインダー原料
1	19.5	19.5	17.5	0	61
2	25.4	13.6	25.4	0	61
3	10	29	18.7	0	61
4	6.3	35.7	29.4	0	58
5	24	6	4.5	0	70
6	27.3	11.7	11.7	0	61
7	21.4	17.6	15.6	0	61
8	11.7	27.3	23.4	0	61
9	6	49	44.0	0	45
10	23	4.0	2.7	0	73
11	19.5	19.5	17.5	0	61
12	19.5	19.5	7.8	0	61
13	19.5	19.5	13.6	0	61
14	15.6	23.4	19.5	0	61
15	15.6	23.4	19.5	0	61
16	23.4	15.6	14.8	0	61
17	23.4	15.6	14.8	0	61
18	25.4	13.6	25.4	3	58
19	29	5	3.4	0	66
20	10	29	18.7	0	61
21	26.6	14.4	26.7	0	59
22	6	19	5.0	0	75
23	36	19	36.0	0	45
24	19.5	19.5	17.5	0	61
25	19.5	19.5	17.5	0	61
26	19.5	19.5	17.5	0	61
27	19.5	19.5	17.5	0	61
28	39	—	17.5	0	61
29	2.00	2.00	1.6	58	38
30	33.60	22.40	19.6	0	44
31	2.3	44.7	42.3	0	53
32	16.7	2.3	1.3	0	81
33	32.3	5.7	32.3	0	62
34	4.70	34.30	2.7	0	61
35	2.3	44.7	42.3	0	53
36	19.5	19.5	17.5	0	61
37	19.5	19.5	17.5	0	61
38	19.5	19.5	17.5	0	61
39	19.5	19.5	17.5	0	61
40	19.5	19.5	17.5	0	61

【表 3 - 1 - 2】

【表3-1-2】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率				
	(質量部)				
	①	②	③	④	⑤
	フッ素ポリマーA	粒子a中のフッ素ポリマーAに起因する部分	フッ素ポリマーA中のフッ素化合物Aに起因する部分	フッ素化合物A	バインダー原料
41	19.5	19.5	17.5	0	61
42	19.5	19.5	17.5	0	61
43	19.5	19.5	17.5	0	61
44	19.5	19.5	17.5	0	61
45	19.5	19.5	17.5	0	61
46	19.5	19.5	17.5	0	61
47	19.5	19.5	17.5	0	61
48	19.5	19.5	17.5	0	61
49	19.5	19.5	17.5	0	61
50	19.5	19.5	17.5	0	61
51	19.5	19.5	17.5	0	61
52	19.5	19.5	17.5	0	61
53	19.5	19.5	17.5	0	61
54	19.5	19.5	17.5	0	61
55	19.5	19.5	17.5	0	61

【 0 3 6 3】

10

20

【表 3 - 2 - 1】

【表3-2-1】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率		
	(質量部)		
	条件1	条件2	条件3
	(①+②+④):⑤	(①+②):②	(①+②):③
1	39:61	39:19.5	39:17.5
2	39:61	39:13.6	39:25.4
3	39:61	39:29	39:18.7
4	42:58	42:35.7	42:29.4
5	30:70	30:6	30:4.5
6	39:61	39:11.7	39:11.7
7	39:61	39:17.6	39:15.6
8	39:61	39:27.3	39:23.4
9	55:45	55:49	55:44
10	27:73	27:4	27:2.7
11	39:61	39:19.5	39:17.5
12	39:61	39:19.5	39:7.8
13	39:61	39:19.5	39:13.6
14	39:61	39:23.4	39:19.5
15	39:61	39:23.4	39:19.5
16	39:61	39:15.6	39:14.8
17	39:61	39:15.6	39:14.8
18	42:58	39:13.6	39:25.4
19	34:66	34:5	34:3.4
20	39:61	39:29	39:18.7
21	41:59	41:14.4	41:26.7
22	25:75	25:19	25:5
23	55:45	55:19	55:36
24	39:61	39:19.5	39:17.5
25	39:61	39:19.5	39:17.5
26	39:61	39:19.5	39:17.5
27	39:61	39:19.5	39:17.5
28	39:61	—	39:17.5
29	62:38	4:2	4:1.6
30	56:44	56:22.4	56:19.6
31	47:53	47:44.7	47:42.3
32	19:81	19:2.3	19:1.3
33	38:62	38:5.7	38:32.3
34	39:61	39:34.3	39:2.73
35	47:53	47:44.7	47:42.3
36	39:61	39:19.5	39:17.5
37	39:61	39:19.5	39:17.5
38	39:61	39:19.5	39:17.5
39	39:61	39:19.5	39:17.5
40	39:61	39:19.5	39:17.5

【 0 3 6 4】

10

20

30

40

【表 3－2－2】

【表3－2－2】

塗料組成物	塗料組成物中の成分比率		
	(質量部)		
	条件1	条件2	条件3
	(①+②+④):⑤	(①+②):②	(①+②):③
41	39:61	39:19.5	39:17.5
42	39:61	39:19.5	39:17.5
43	39:61	39:19.5	39:17.5
44	39:61	39:19.5	39:17.5
45	39:61	39:19.5	39:17.5
46	39:61	39:19.5	39:17.5
47	39:61	39:19.5	39:17.5
48	39:61	39:19.5	39:17.5
49	39:61	39:19.5	39:17.5
50	39:61	39:19.5	39:17.5
51	39:61	39:19.5	39:17.5
52	39:61	39:19.5	39:17.5
53	39:61	39:19.5	39:17.5
54	39:61	39:19.5	39:17.5
55	39:61	39:19.5	39:17.5

【0 3 6 5】

10

20

30

【表 4 - 1 - 1】

【表4-1-1】

	支持基材					
	No.	フィルム	ハードコート 塗料組成物	アンチブロッキング 塗料組成物	ゼータ電位	表面自由 エネルギー
					(mV)	(mN/m)
実施例1	7	U48	1	有り	-22	45
実施例2	7	U48	1	有り	-22	45
実施例3	8	U48	2	有り	-25	47
実施例4	7	U48	1	有り	-22	45
実施例5	7	U48	1	有り	-22	45
実施例6	7	U48	1	有り	-22	45
実施例7	7	U48	1	有り	-22	45
実施例8	7	U48	1	有り	-22	45
実施例9	7	U48	1	有り	-22	45
実施例10	7	U48	1	有り	-22	45
実施例11	7	U48	1	有り	-22	45
実施例12	7	U48	1	有り	-22	45
実施例13	7	U48	1	有り	-22	45
実施例14	7	U48	1	有り	-22	45
実施例15	7	U48	1	有り	-22	45
実施例16	7	U48	1	有り	-22	45
実施例17	7	U48	1	有り	-22	45
実施例18	7	U48	1	有り	-22	45
実施例19	7	U48	1	有り	-22	45
実施例20	7	U48	1	有り	-22	45
実施例21	7	U48	1	有り	-22	45
実施例22	7	U48	1	有り	-22	45
実施例23	7	U48	1	有り	-22	45
実施例24	7	U48	1	有り	-22	45
実施例25	7	U48	1	有り	-22	45
実施例26	7	U48	1	有り	-22	45
実施例27	7	U48	1	有り	-22	45
実施例28	1	U48	—	—	-16	48
実施例29	2	U46	—	—	-27	50
実施例30	3	U34	—	—	-11	41
実施例31	9	U48	3	有り	-53	59
実施例32	4	U48	1	—	-22	45
実施例33	7	U48	1	有り	-22	45
実施例34	7	U48	1	有り	-22	45
実施例35	7	U48	1	有り	-22	45
実施例36	7	U48	1	有り	-22	45
実施例37	7	U48	1	有り	-22	45
実施例38	7	U48	1	有り	-22	45
実施例39	7	U48	1	有り	-22	45
実施例40	7	U48	1	有り	-22	45

【0 3 6 6】

【表 4 - 1 - 2】

【表4-1-2】

	支持基材					
	No.	フィルム	ハードコート 塗料組成物	アンチブロッキング 塗料組成物	ゼータ電位	表面自由 エネルギー
					(mV)	(mN/m)
実施例41	7	U48	1	有り	-22	45
実施例42	7	U48	1	有り	-22	45
実施例43	7	U48	1	有り	-22	45
実施例44	7	U48	1	有り	-22	45
実施例45	7	U48	1	有り	-22	45
実施例46	7	U48	1	有り	-22	45
実施例47	7	U48	1	有り	-22	45
実施例48	7	U48	1	有り	-22	45
実施例49	7	U48	1	有り	-22	45
実施例50	7	U48	1	有り	-22	45
実施例51	7	U48	1	有り	-22	45
実施例52	7	U48	1	有り	-22	45
比較例1	7	U48	1	有り	-22	45
比較例2	2	U46	—	—	-27	50
比較例3	4	U48	1	—	-16	48
比較例4	7	U48	1	有り	-22	45
比較例5	7	U48	1	有り	-22	45
比較例6	7	U48	1	有り	-22	45
比較例7	7	U48	1	有り	-22	45
比較例8	7	U48	1	有り	-22	45

【 0 3 6 7】

【表 4 - 2 - 1】

【 0 3 6 8 】

	塗料組成物 処方	積層体								耐アルカリ性
		第1層と第2層の平均膜厚		第1層と第2層の屈折率		透明性 ヘイズ値	第1層表面の ゼータ電位			
		第1層 (nm)	第2層 (nm)	第1層	第2層					
								(%)	(mV)	
実施例1	1	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	B		
実施例2	2	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	B		
実施例3	3	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	B		
実施例4	4	30	50	1.42	1.68	0.8	-25	B		
実施例5	5	30	50	1.41	1.68	0.7	-25	B		
実施例6	6	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	B		
実施例7	7	30	50	1.42	1.68	0.7	-25	B		
実施例8	8	30	50	1.42	1.68	0.7	-25	B		
実施例9	9	30	50	1.41	1.68	0.7	-25	B		
実施例10	10	30	50	1.41	1.68	0.7	-25	B		
実施例11	11	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B		
実施例12	12	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B		
実施例13	13	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B		
実施例14	14	30	50	1.4	1.68	0.9	-25	B		
実施例15	15	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B		
実施例16	16	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B		
実施例17	17	30	50	1.4	1.68	0.9	-25	B		
実施例18	18	30	50	1.43	1.68	0.8	-25	B		
実施例19	19	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B		
実施例20	20	30	50	1.4	1.68	0.7	-75	A		
実施例21	21	20	30	1.4	1.68	0.7	-75	A		
実施例22	22	20	65	1.4	1.68	0.7	-75	A		
実施例23	23	40	30	1.4	1.68	0.7	-75	A		
実施例24	24	40	65	1.4	1.68	0.7	-75	A		
実施例25	25	30	50	1.43	1.69	0.7	-75	A		
実施例26	26	30	50	1.4	1.67	0.7	-75	A		
実施例27	27	30	50	1.4	1.68	0.7	-75	A		
実施例28	1	30	50	1.4	1.68	0.9	-25	B		
実施例29	1	30	50	1.4	1.68	0.9	-25	B		
実施例30	1	30	50	1.4	1.68	1.2	-25	B		
実施例31	1	30	50	1.4	1.68	1.2	-25	B		
実施例32	1	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	B		
実施例33	36	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A		

10

20

30

40

【表 4 - 2 - 2】

【表 4 - 2 - 2】

【 0 3 6 9 】

	塗料組成物 処方	積層体						耐アルカリ性
		第1層と第2層の平均膜厚		第1層と第2層の屈折率		透明性 ヘイズ値	第1層表面の ゼータ電位 (mV)	
		第1層 (nm)	第2層 (nm)	第1層	第2層			
実施例34	37	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例35	38	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例36	39	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例37	40	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例38	41	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例39	42	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例40	43	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例41	44	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例42	45	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例43	46	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例44	47	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例45	48	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例46	49	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例47	50	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例48	51	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例49	52	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	A
実施例50	53	30	50	1.4	1.68	0.7	-25	B
実施例51	54	30	50	1.4	1.68	0.7	-55	B
実施例52	55	30	50	1.4	1.68	0.7	-65	A
比較例1	28	30	50	1.45	1.68	0.5	-75	B
比較例2	29	100	600	1.36	1.68	1.4	-75	B
比較例3	30	100	100	1.38	1.69	1.4	-25	B
比較例4	31	30	50	1.43	1.68	0.9	-25	B
比較例5	32	30	50	1.4	1.68	0.8	-25	B
比較例6	33	30	50	1.4	1.68	1.4	-25	B
比較例7	34	30	50	1.4	1.68	1.2	-25	B
比較例8	35	30	50	1.42	1.68	1.2	-15	C

10

20

30

40

【表 4 - 3 - 1】

【表4-3-1】

	積層体							
	数平均 粒子径		第1層の開 口部の数	表面形状		界面形状		
	D _X	D _Y		L _X /D _X	S _{LX}	界面 状態	A ₁₂ /D _X	F ₁₂ /D _X
	(nm)	(nm)						
実施例1	12	8	5	2	3	A	0.5	8
実施例2	12	8	5	2.2	2	A	0.6	6
実施例3	12	8	5	1.8	3	A	0.7	9
実施例4	12	8	5	2.2	2	A	0.8	10
実施例5	12	8	5	2.1	3	A	0.6	7
実施例6	12	8	5	2.6	4	A	0.5	5
実施例7	20	8	3	1.4	6	A	0.3	3
実施例8	23	15	3	1.4	5	A	0.3	3
実施例9	12	8	3	3	7	A	0.8	11
実施例10	12	8	3	1.4	6	A	0.5	5
実施例11	12	8	5	2.2	4	A	0.5	8
実施例12	12	8	4	2.9	6	A	0.9	13
実施例13	12	8	4	2.8	5	A	0.4	4
実施例14	12	8	4	2.8	6	B	1.2	16
実施例15	12	8	5	2.7	5	A	0.9	13
実施例16	12	8	4	3	7	A	1.1	15
実施例17	12	8	2	2.9	6	A	0.4	4
実施例18	12	8	5	2.6	4	A	0.5	5
実施例19	12	8	5	2.6	5	A	1.1	15
実施例20	12	8	5	2.4	4	A	0.8	11
実施例21	12	8	5	2.2	4	A	0.7	10
実施例22	12	8	5	2.6	4	A	0.5	6
実施例23	12	8	5	2.2	4	A	0.6	9
実施例24	12	8	5	2.7	5	A	0.8	11
実施例25	12	8	5	2.6	4	A	0.5	5
実施例26	12	10	5	2.6	4	A	0.9	12
実施例27	12	8	5	2.6	4	A	0.9	12
実施例28	12	8	5	2.2	2	A	0.8	10
実施例29	12	8	5	2.5	3	A	0.6	6
実施例30	12	8	5	2.9	6	B	1.2	16
実施例31	12	8	5	2.8	6	B	1.4	18
実施例32	12	8	5	2.4	3	A	0.7	9
実施例33	12	8	5	2	3	A	0.5	8
実施例34	12	8	5	2	3	A	0.6	7
実施例35	12	8	5	1.8	3	A	0.5	8
実施例36	12	8	5	2.2	2	A	0.5	8
実施例37	12	8	5	2	3	A	0.7	6
実施例38	12	8	5	2.2	2	A	0.6	8
実施例39	12	8	5	1.8	2	A	0.5	7
実施例40	12	8	5	1.8	3	A	0.5	7

【0 3 7 0】

10

20

30

40

【表 4 - 3 - 2】

【表4-3-2】

	積層体							
	数平均 粒子径		第1層の開 口部の数	表面形状		界面形状		
	D_x	D_y		L_x/D_x	S_{Lx}	界面 状態	A_{12}/D_x	F_{12}/D_x
	(nm)	(nm)						
実施例41	12	8	5	2	3	A	0.7	9
実施例42	12	8	5	2	3	A	0.5	8
実施例43	12	8	5	2	3	A	0.6	7
実施例44	12	8	5	1.8	3	A	0.5	8
実施例45	12	8	5	2.2	2	A	0.5	8
実施例46	12	8	5	2	3	A	0.7	6
実施例47	12	8	5	2.2	2	A	0.6	8
実施例48	12	8	5	1.8	2	A	0.5	7
実施例49	12	8	5	1.8	3	A	0.5	7
実施例50	12	8	5	2	3	A	0.7	9
実施例51	12	8	5	2	3	A	0.5	8
実施例52	12	8	5	2	3	A	0.5	8
比較例1	—	8	—	—	—	C	—	—
比較例2	60	10	2	1.1	8	A	0.1	2
比較例3	40	8	2	1.2	8	A	0.1	2
比較例4	12	8	2	5	9	A	0.5	14
比較例5	12	8	2	4.8	9	A	0.5	13
比較例6	12	8	1	1.1	9	B	1.4	17
比較例7	12	8	1	1.2	9	B	1.3	18
比較例8	3	8	1	4	10	B	1.2	16

【 0 3 7 1 】

【表 5 - 1】

【表5-1】

導電性 積層体	導電層の 透明性	導電層の表面抵抗値		導電層 の密着 性	導電層のパターン視 認性		面内ばら つき
	ヘイズ値	導電層の形成1 (160℃ アニール)	導電層の形成2 (130℃ アニール)		正面観察	傾斜観察	
	(%)	($\Omega/\square$)	($\Omega/\square$)		1~5	1~5	
実施例1	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例2	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例3	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例4	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例5	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例6	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例7	0.8	160	190	5	5	4	4
実施例8	1.0	160	190	5	5	4	4
実施例9	1.3	170	200	3	5	4	5
実施例10	0.8	170	200	5	5	5	5
実施例11	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例12	1.2	180	210	4	4	4	4
実施例13	1.2	180	210	4	4	4	4
実施例14	1.5	180	210	4	3	3	5
実施例15	0.8	180	210	4	4	4	4
実施例16	1.5	180	210	3	4	4	5
実施例17	1.2	180	210	4	3	3	4
実施例18	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例19	1.2	150	165	5	5	5	5
実施例20	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例21	0.8	150	165	5	4	4	5
実施例22	0.8	150	165	5	4	4	5
実施例23	0.8	150	165	5	4	4	5
実施例24	0.8	150	165	5	4	4	5
実施例25	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例26	1	150	165	5	4	4	5
実施例27	1	150	165	5	4	4	5
実施例28	1.2	150	165	5	5	5	5
実施例29	1.2	150	165	5	5	5	5
実施例30	1.5	170	200	4	4	4	5
実施例31	1.5	170	200	4	4	4	5
実施例32	1.2	150	165	5	5	5	5
実施例33	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例34	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例35	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例36	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例37	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例38	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例39	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例40	0.8	150	165	5	5	5	5

【0 3 7 2】

【表 5 - 2】

【表5-2】

導電性積層体	導電層の透明性	導電層の表面抵抗値		導電層の密着性	導電層のパターン視認性		面内ばらつき
	ヘイズ値	導電層の形成1 (160°C アニール)	導電層の形成2 (130°C アニール)		正面観察	傾斜観察	
	(%)	($\Omega/\square$)	($\Omega/\square$)		1~5	1~5	
実施例41	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例42	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例43	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例44	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例45	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例46	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例47	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例48	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例49	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例50	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例51	0.8	150	165	5	5	5	5
実施例52	0.8	150	165	5	5	5	5
比較例1	0.8	180	280	1	4	1	1
比較例2	1.8	300	350	2	1	1	1
比較例3	1.8	300	350	2	1	1	1
比較例4	0.9	150	250	1	3	3	3
比較例5	0.8	180	280	1	3	3	3
比較例6	1.5	250	350	1	3	3	3
比較例7	1.5	250	350	2	3	3	3
比較例8	1.6	180	280	2	3	3	3

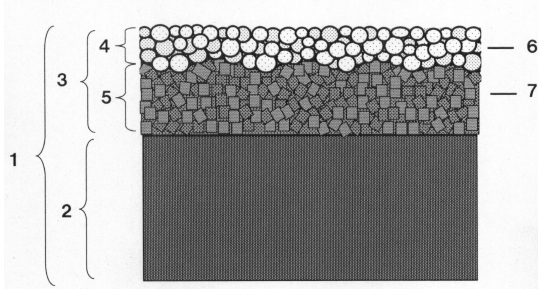
【符号の説明】

【0 3 7 3】

- 1、8、15、32、40、48、57、64、72・・・積層体
 2、9、16、33、41、49、58、65、73・・・支持基材
 3、10、17、34、42、50、59、66、74・・・積層膜
 4、11、18、35、43、51、61、68、76・・・第1層
 5、12、19、36、44、52、62、69、77・・・第2層
 6、13、21、23、26、27、37、45、53、85、86、87、88、89
 ・・・・粒子Xの無機粒子部分
 7、14、20、39、47、55・・・粒子Yの無機粒子部分
 22・・・開口部
 24・・・外接円
 25・・・外接円の中心（粒子Xの無機粒子部分の中心点）
 28、84・・・粒子Xの無機粒子部分の中心間距離
 29、38、46、54・・・界面の輪郭曲線
 30・・・界面の輪郭曲線の振幅
 31・・・界面の輪郭曲線の波長
 56、63、71・・・導電性積層体
 60、67、75・・・導電層
 70・・・第1層が最表面に露出する部分
 78・・・ハードコート層およびまたは易接着層
 79・・・ハードコート層およびまたは易接着層、アンチブロッキング層
 80・・・開口部の内接円

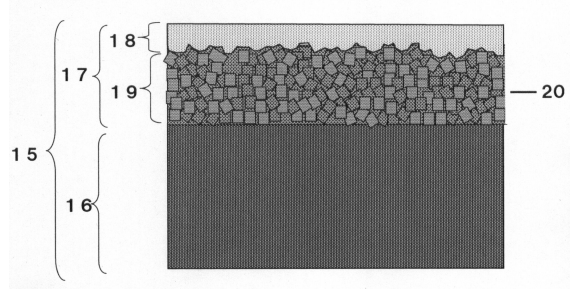
【図 1】

【図1】



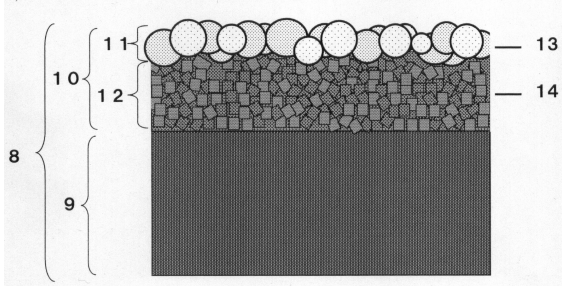
【図 3】

【図3】



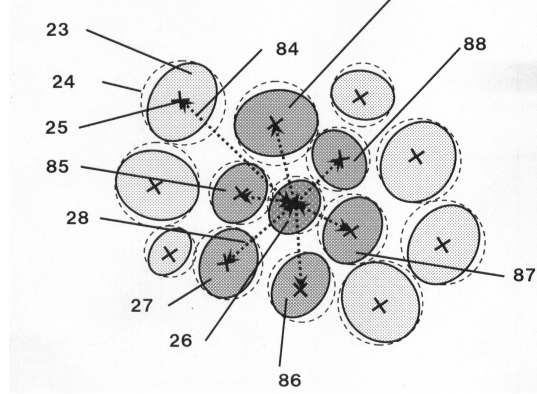
【図 2】

【図2】



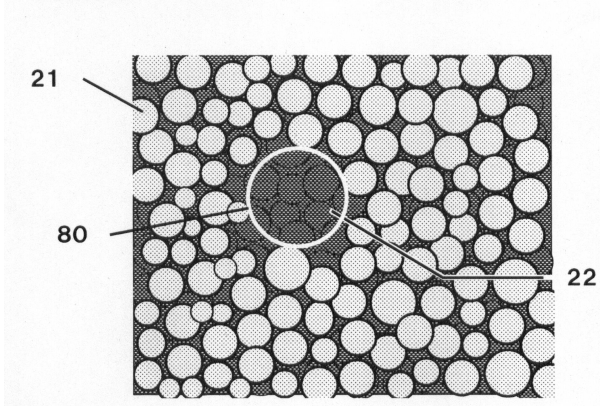
【図 4】

【図4】



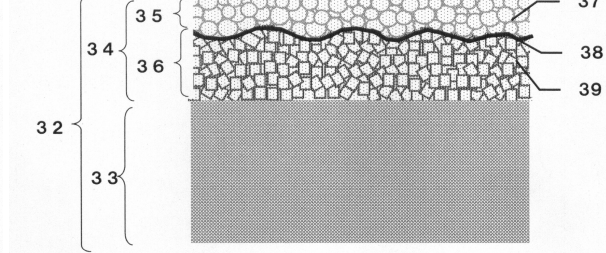
【図 5】

【図5】



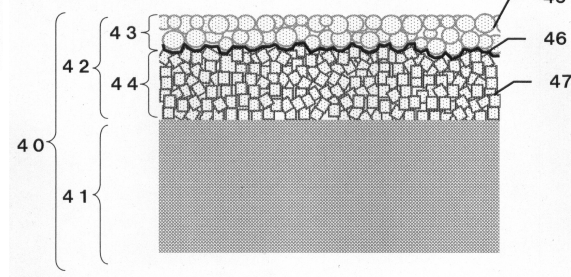
【図 7】

【図7】



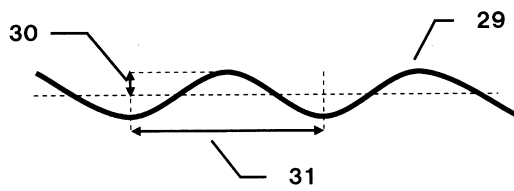
【図 8】

【図8】



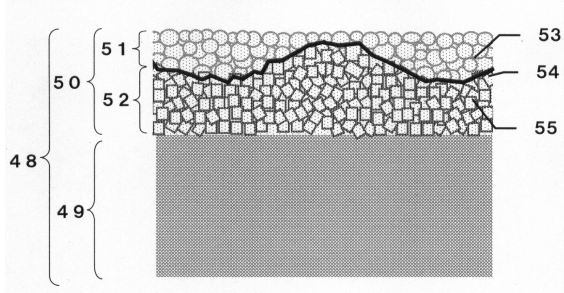
【図 6】

【図6】



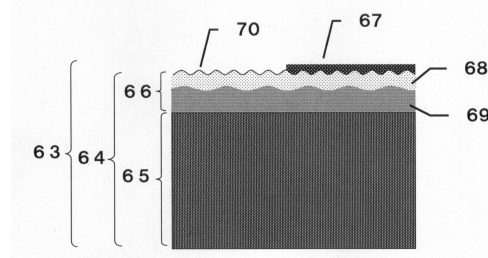
【図 9】

【図 9】



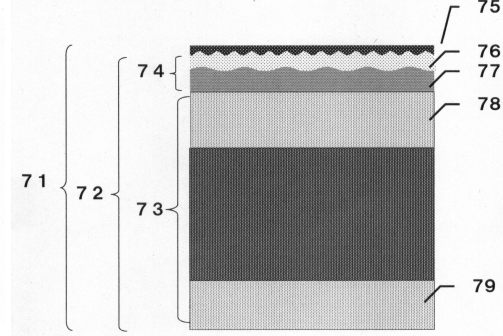
【図 11】

【図 11】



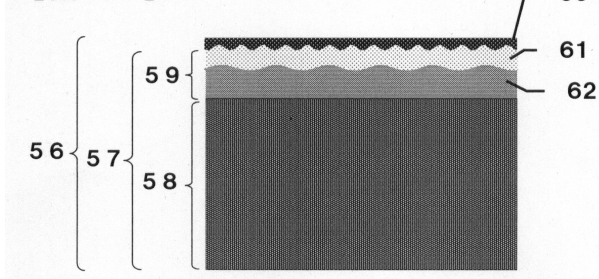
【図 12】

【図 12】



【図 10】

【図 10】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2013-21162(P2013-21162)

(32)優先日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開2012-008158(JP, A)

特開2009-217258(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

B05D 1/00- 7/26

C09D 1/00-10/00, 101/00-201/10

G06F 3/041