

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014575 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01) G02B 1/18 (2015.01)
B32B 27/00 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01) C23C 14/08 (2006.01)
G02B 1/113 (2015.01) C23C 14/34 (2006.01)
G02B 1/115 (2015.01) B32B 7/023 (2019.01)
G02B 1/14 (2015.01)

特願 2020-190466 2020年11月16日(16.11.2020) JP
特願 2020-191680 2020年11月18日(18.11.2020) JP
特願 2021-015315 2021年2月2日(02.02.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026253

(22) 国際出願日: 2021年7月13日(13.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-120131 2020年7月13日(13.07.2020) JP
特願 2020-146144 2020年8月31日(31.08.2020) JP
特願 2020-166844 2020年10月1日(01.10.2020) JP
特願 2020-166847 2020年10月1日(01.10.2020) JP
特願 2020-190465 2020年11月16日(16.11.2020) JP
特願 2020-190468 2020年11月16日(16.11.2020) JP

(72) 発明者: 宮本 幸大 (MIYAMOTO, Kodai); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 梨木 智剛 (NASHIKI, Tomotake); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

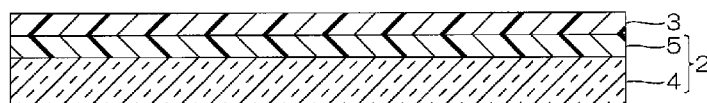
(74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 ONE ST 新大阪スクエア3階 いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体

図1



1

AA One side
BB Other side
CC Thickness direction

(57) Abstract: This laminate comprises a base material layer and a stain-resistant layer in sequence towards one side in the thickness direction. The stain-resistant layer contains an alkoxysilane compound having a perfluoropolyether group. As measured by a predetermined first test, a first integrated intensity ratio of the stain-proof layer is 0.78 or less.

(57) 要約: 積層体は、基材層と、防汚層とを厚み方向一方側に向かって順に備える。防汚層が、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含む。所定の第1試験により測定される防汚層の第1積分強度比が、0.78以下である。

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：積層体

技術分野

[0001] 本発明は、積層体に関し、詳しくは、防汚層を備える積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、フィルム基材の表面や光学フィルムなどの光学部品の表面に、手垢、指紋などの汚れの付着を防止する観点から、防汚層を形成することが知られている。

[0003] このような防汚層を備える光学フィルムとして、例えば、フィルム基材と、反射防止層と、防汚層とを順に備える反射防止フィルムが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-52221号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、防汚層に付着した汚れを拭き取ると、防汚層の防汚性が低下するという不具合がある。

[0006] 本発明は、防汚層に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層の防汚性の低下を抑制できる積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明〔1〕は、基材層と、防汚層とを厚み方向一方側に向かって順に備え、前記防汚層が、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、下記第1試験により測定される前記防汚層の第1積分強度比が、0.78以下である、積層体である。

第1試験：防汚層について、微小角入射X線回折法における面内回折（インプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（第1イ

ンプレーン回折積分強度)を測定する。別途、防汚層について、微小角入射X線回折法における面内回折測定により、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピークの積分強度(第2インプレーン回折積分強度)を測定する。得られた第1インプレーン回折積分強度および第2インプレーン回折積分強度に基づいて、第1インプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第1積分強度比(第1インプレーン回折積分強度/第2インプレーン回折積分強度)を算出する。

[0008] 本発明[2]は、下記第2試験により測定される前記防汚層の第2積分強度比が、50以下である、上記[1]に記載の積層体を含んでいる。

第2試験：防汚層について、微小角入射X線回折法における面外回折(アウトオブプレーン)測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度(アウトオブプレーン回折積分強度)を測定する。アウトオブプレーン回折積分強度および第2インプレーン回折積分強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第2積分強度比(アウトオブプレーン回折積分強度/第2インプレーン回折積分強度)を算出する。

[0009] 本発明[3]は、前記アウトオブプレーン回折積分強度の、前記第1インプレーン回折積分強度に対する第3積分強度比(アウトオブプレーン回折積分強度/第1インプレーン回折積分強度)が、220を超過する、上記[1]または[2]に記載の積層体を含んでいる。

[0010] 本発明[4]は、前記防汚層の厚み方向他方面に、プライマー層を備える、上記[1]～[3]のいずれか一つに記載の積層体を含んでいる。

[0011] 本発明[5]は、前記プライマー層は、二酸化ケイ素を含む層である、上記[4]に記載の積層体を含んでいる。

[0012] 本発明[6]は、前記防汚層は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物が、シロキサン結合を介して、前記プライマー層に形成されている、上記[5]に記載の積層体を含んでいる。

[0013] 本発明[7]は、前記基材層および前記防汚層の間に、さらに、密着層お

よび反射防止層を備える、上記〔１〕～〔３〕のいずれか一つに記載の積層体を含んでいる。

[0014] 本発明〔８〕は、前記反射防止層は、互いに異なる屈折率を有する２以上の層からなる、上記〔７〕に記載の積層体を含んでいる。

[0015] 本発明〔９〕は、前記反射防止層は、金属、金属酸化物、金属窒化物からなる群から選択される１種を含む、上記〔８〕に記載の積層体を含んでいる。

[0016] 本発明〔１０〕は、前記反射防止層の厚み方向一方向は、二酸化ケイ素を含む層である、上記〔８〕または〔９〕に記載の積層体を含んでいる。

発明の効果

[0017] 本発明の積層体における防汚層は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含む。また、防汚層において、所定の第１試験により測定される第１積分強度比が、所定値以下である。そのため、防汚層に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層の防汚性の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図１]図１は、本発明の積層体の第１実施形態の断面図を示す。

[図２]図２Ａ～図２Ｃは、本発明の積層体の第１実施形態の製造方法の一実施形態を示す。図２Ａは、第１工程において、基材を準備する工程を示す。図２Ｂは、第１工程において、基材に、ハードコート層（機能層）を配置する工程を示す。図２Ｃは、基材層に、防汚層を配置する第２工程を示す。

[図３]図３は、本発明の積層体の第２実施形態の断面図を示す。

[図４]図４Ａ～図４Ｄは、本発明の積層体の第２実施形態の製造方法の一実施形態を示す。図４Ａは、第３工程において、基材を準備する工程を示す。図４Ｂは、第３工程において、基材に、ハードコート層（機能層）を配置する工程を示す。図４Ｃは、基材層に、密着層および光学機能層（反射防止層）を順に配置する第４工程を示す。図４Ｄは、光学機能層（反射防止層）に、防汚層を配置する第５工程を示す。

[図５]図５は、本発明の積層体の第１実施形態の変形例（基材層および防汚層

の間に、さらに、プライマー層およびプライマー密着層を備える積層体)の断面図を示す。

[図6]図6は、実施例2の面内回折(インプレーン)測定の結果を示す

[図7]図7は、実施例2の面外回折(アウトオブプレーン)測定の結果を示す。

[図8]図8は、実施例2の面内回折(インプレーン)測定におけるフィッティングの結果を示す。

[図9]図9は、実施例2の面外回折(アウトオブプレーン)測定におけるフィッティングの結果を示す。

発明を実施するための形態

[0019] 1. 第1実施形態

図1を参照して、本発明の積層体の第1実施形態を説明する。

[0020] 図1において、紙面上下方向は、上下方向(厚み方向)であって、紙面上側が、上側(厚み方向一方側)、紙面下側が、下側(厚み方向他方側)である。また、紙面左右方向および奥行き方向は、上下方向に直交する面方向である。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。

[0021] <積層体>

積層体1は、所定の厚みを有するフィルム形状(シート形状を含む)を有する。積層体1は、厚み方向と直交する面方向に延びる。積層体1は、平坦な上面および平坦な下面を有する。

[0022] 図1に示すように、積層体1は、基材層2と、防汚層3とを厚み方向一方側に向かって順に備える。積層体1は、より具体的には、基材層2と、基材層2の上面(厚み方向一方面)に直接配置される防汚層3とを備える。

[0023] 積層体1の全光線透過率(JIS K 7375-2008)は、例えば、80%以上、好ましくは、85%以上である。

[0024] 積層体1の厚みは、例えば、300 μ m以下、好ましくは、200 μ m以下、また、例えば、10 μ m以上、好ましくは、30 μ m以上である。

[0025] <基材層>

基材層 2 は、積層体 1 の機械強度を確保するための基材である。

[0026] 基材層 2 は、フィルム形状を有する。基材層 2 は、防汚層 3 の下面に接触するように、防汚層 3 の下面全面に、配置されている。

[0027] 基材層 2 は、基材 4 および機能層 5 を備えている。具体的には、基材層 2 は、基材 4 と、機能層 5 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

[0028] 基材層 2 の全光線透過率（J I S K 7375-2008）は、例えば、80%以上、好ましくは、85%以上である。

[0029] <基材>

基材 4 は、防汚層 3 によって、防汚性を付与される被処理体である。

[0030] 基材 4 は、フィルム形状を有する。基材 4 は、好ましくは、可撓性を有する。基材 4 は、機能層 5 の下面に接触するように、機能層 5 の下面全面に、配置されている。

[0031] 基材 4 としては、例えば、高分子フィルムが挙げられる。高分子フィルムの材料としては、例えば、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、オレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、および、ポリスチレン樹脂が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブ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挙げられる。（メタ）アクリル樹脂としては、例えば、ポリメタクリレートが挙げられる。オレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、および、シクロオレフィンポリマーが挙げられる。セルロース樹脂としては、例えば、トリアセチルセルロースが挙げられる。高分子フィルムの材料として、好ましくは、セルロース樹脂、より好ましくは、トリアセチルセルロースが挙げられる。

[0032] 基材 4 の厚みは、例えば、1 μm 以上、好ましくは、5 μm 以上、より好ましくは、10 μm 以上、また、例えば、200 μm 以下、好ましくは、150 μm 以下、より好ましくは、100 μm 以下である。

[0033] 基材 4 の厚みは、ダイヤルゲージ（PEACOCK 社製、「DG-205

」)を用いて測定することができる。

[0034] <機能層>

機能層5は、フィルム形状を有する。機能層5は、基材4の厚み方向一方向に配置されている。

[0035] 機能層5としては、例えば、ハードコート層が挙げられる。

[0036] このような場合には、基材層2は、基材4と、ハードコート層とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。

[0037] 以下の説明では、機能層5がハードコート層である場合について、説明する。

[0038] ハードコート層は、基材4に傷が発生することを抑制するための保護層である。

[0039] ハードコート層は、例えば、ハードコート組成物から形成される。

[0040] ハードコート組成物は、樹脂、および、必要により、粒子を含む。つまり、ハードコート層は、樹脂、および、必要により、粒子を含む。

[0041] 樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、および、硬化性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂が挙げられる。

[0042] 硬化性樹脂としては、例えば、活性エネルギー線（例えば、紫外線、および、電子線）の照射により硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂、および、加熱により硬化する熱硬化性樹脂が挙げられる。硬化性樹脂としては、好ましくは、活性エネルギー線硬化性樹脂が挙げられる。

[0043] 活性エネルギー線硬化性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル系紫外線硬化性樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、シロキサン系ポリマー、および、有機シラン縮合物が挙げられる。活性エネルギー線硬化性樹脂としては、好ましくは、（メタ）アクリル系紫外線硬化性樹脂が挙げられる。

[0044] また、樹脂は、例えば、特開2008-88309号公報に記載の反応性希釈剤を含むことができる。具体的には、樹脂は、多官能（メタ）アクリレートを含むことができる。

[0045] 樹脂は、単独使用または２種以上併用できる。

[0046] 粒子としては、例えば、金属酸化物微粒子および有機系微粒子が挙げられる。金属酸化物微粒子の材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、および、酸化アンチモンが挙げられる。有機系微粒子の材料としては、ポリメチルメタクリレート、シリコーン、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリルースチレン共重合体、ベンゾグアナミン、メラミン、および、ポリカーボネートが挙げられる。有機系微粒子としては、好ましくは、ポリメチルメタクリレートが挙げられる。

[0047] 粒子をハードコート層に含ませる目的は、例えば、防眩性付与、密着性向上、硬度向上、屈折率調整などである。

[0048] 粒子は、単独使用または２種以上併用できる。

[0049] また、ハードコート組成物には、必要により、チキソトロピー付与剤（例えば、有機粘土）、光重合開始剤、充填剤、および、レベリング剤を適宜の割合で配合することができる。また、ハードコート組成物は、公知の溶剤で希釈することができる。

[0050] また、ハードコート層を形成するには、詳しくは後述するが、ハードコート組成物の希釈液を基材４の厚み方向一方面に塗布し、必要により加熱して、乾燥させる。乾燥後、例えば、活性エネルギー線照射、または、加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。

[0051] これにより、ハードコート層を形成する。

[0052] ハードコート層の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、また、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

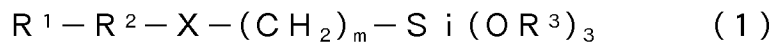
[0053] <防汚層>

防汚層３は、基材層２の厚み方向一方側に対して、垢、指紋などの汚れの付着を防止するための層である。

[0054] 防汚層３は、フィルム形状を有する。防汚層３は、基材層２の上面全面に、基材層２の上面に接触するように、配置されている。

[0055] 防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物から形成されている。換言すれば、防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、好ましくは、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物からなる。

[0056] パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、下記の一般式 (1) で表される化合物が挙げられる。



[0057] 一般式 (1) において、 R^1 は、アルキル基における一つ以上の水素原子がフッ素原子に置換された、直鎖状または分岐状のフッ化アルキル基（炭素数は例えば 1 以上 20 以下）を表し、好ましくは、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたパーフルオロアルキル基を表す。

[0058] R^2 は、パーフルオロポリエーテル (PFPE) 基の繰り返し構造を少なくとも一つ含む構造を表し、好ましくは、PFPE 基の繰り返し構造を二つ含む構造を表す。PFPE 基の繰り返し構造としては、例えば、直鎖状 PFPE 基の繰り返し構造、および、分岐状 PFPE 基の繰り返し構造が挙げられる。直鎖状 PFPE 基の繰り返し構造としては、例えば、 $-(OC_nF_{2n})_p-$ で表される構造 (n は、1 以上 20 以下の整数を表し、 p は、1 以上 50 以下の整数を表す。以下同じ) が挙げられる。分岐状 PFPE 基の繰り返し構造としては、例えば、 $-(OC(CF_3)_2)_p-$ で表される構造、および、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)_p-$ で表される構造が挙げられる。PFPE 基の繰り返し構造としては、好ましくは、直鎖状 PFPE 基の繰り返し構造が挙げられ、より好ましくは、 $-(OCF_2)_p-$ および $-(OC_2F_4)_p-$ が挙げられる。

[0059] R^3 は、炭素数 1 以上 4 以下アルキル基を表し、好ましくはメチル基を表す。

[0060] X は、エーテル基、カルボニル基、アミノ基、またはアミド基を表し、好ましくはエーテル基を表す。

[0061] m は、1 以上の整数を表す。また、 m は、好ましくは 20 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 5 以下の整数を表す。

[0062] このようなパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物のうち、好ましくは、下記の一般式（２）に示される化合物が用いられる。

[0063] $\text{CF}_3-(\text{OCF}_2)_q-(\text{OC}_2\text{F}_4)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （２）

[0064] 一般式（２）において、 q は、１以上５０以下の整数を表し、 r は、１以上５０以下の整数を表す。

[0065] パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物は、市販品を用いることもでき、具体的には、オブツールUD509（上記一般式（２）で示されるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物、ダイキン工業社製）、オブツールUD120（ダイキン工業株式会社製）、および、KY1903-1（信越化学製）が挙げられる。

[0066] パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物は、単独使用または２種以上併用することができる

[0067] 防汚層３は、後述する方法により形成される。

[0068] 防汚層３の厚みは、例えば、１nm以上、好ましくは、５nm以上、また、例えば、３０nm以下、好ましくは、２０nm以下、より好ましくは、１５nm以下、さらに好ましくは、１０nm以下である。

[0069] 防汚層３の厚みは、蛍光X線（リガク製 ZXS Primus II）で測定する事ができる。

[0070] そして、防汚層３は、後述する第１試験により測定される第１積分強度比が、０．７８以下、好ましくは、０．６０以下、より好ましくは、０．５０以下、さらに好ましくは、０．４０以下、とりわけ好ましくは、０．３５以下、最も好ましくは、０．３０以下である。

[0071] また、好ましくは、防汚層３は、後述する第２試験により測定される防汚層３の第２積分強度比が、５０以下、好ましくは、３０以下、より好ましくは、２８以下である。

[0072] 第１積分強度比および第２積分強度比は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物の種類、後述する第２工程における基材層２

に対する表面処理方法（その表面処理方法がプラズマ処理である場合には、プラズマ処理に用いるガスの種類）、および、その表面処理方法がプラズマ処理である場合におけるプラズマ処理の出力電力を調整することで、上記の所定値以下に調整することができる。

[0073] なお、面内回折（インプレーン）測定（インプレーン回折積分強度）および面外回折（アウトオブプレーン）測定（アウトオブプレーン回折積分強度）の測定方法については、後述する実施例において詳述する。

[0074] また、防汚層 3 の水接触角は、例えば、 100° 以上、好ましくは、 105° 以上、また、例えば、 120° 以下である。

[0075] 防汚層 3 の水接触角が、上記下限以上であれば、防汚層 5 の防汚性を向上できる。

[0076] なお、防汚層 3 の水接触角の測定方法については、後述する実施例で詳述する。

[0077] <積層体の製造方法>

図 2 を参照して、積層体 1 の製造方法を説明する。

[0078] 積層体 1 の製造方法の製造方法は、基材層 2 を準備する第 1 工程と、基材層 2 に、防汚層 3 を配置する第 2 工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、ロールトゥロール方式で、順に配置する。

[0079] <第 1 工程>

第 1 工程では、図 2 A に示すように、まず、基材 4 を準備する。

[0080] 次に、図 2 B に示すように、基材 4 の厚み方向一方向に、ハードコート組成物の希釈液を塗布し、乾燥後、紫外線照射または加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。

これにより、基材 4 の厚み方向一方向に、ハードコート層（機能層 5）を配置（形成）する。これにより、基材層 2 を準備する。

[0081] <第 2 工程>

第 2 工程では、図 2 C に示すように、基材層 2 に、防汚層 3 を配置する。具体的には、基材層 2 の厚み方向一方向に、防汚層 3 を配置する。

[0082] 基材層 2 に防汚層 3 を配置するには、まず、基材層 2 の表面に、基材層 2 および防汚層 3 の密着性の向上の観点から、例えば、表面処理を施す。表面処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、および、ケン化処理が挙げられ、好ましくは、プラズマ処理が挙げられる。

[0083] プラズマ処理としては、例えば、アルゴンガスによるプラズマ処理、および、酸素ガスによるプラズマ処理が挙げられ、好ましくは、酸素ガスによるプラズマ処理が挙げられる。また、プラズマ処理の出力電力は、例えば、80W以上、また、例えば、150W以下である。

[0084] そして、基材層 2 に防汚層 3 を配置する方法としては、例えば、ドライコーティング法、および、ウェットコーティング法が挙げられ、好ましくは、上記第 1 積分強度比を所定値以下に調整する観点から、ドライコーティング法が挙げられる。ドライコーティング法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、および、CVD が挙げられ、好ましくは、真空蒸着法が挙げられる。

[0085] 真空蒸着法は、真空チャンバー内に蒸着源（パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物）および基材層 2（機能層 5）を対向配置し、蒸着源を加熱し、蒸発または昇華させて、蒸発または昇華した蒸着源を基材層 2（機能層 5）の表面に堆積させる。

[0086] 真空蒸着法において、蒸着源（るつぼ）の温度は、例えば、200℃以上、好ましくは、250℃以上、また、例えば、300℃以下である。

これにより、基材層 2 の厚み方向一方面に防汚層 3 を配置し、基材層 2 と、防汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える積層体 1 が製造される。

[0087] <作用効果>

この積層体 1 において、防汚層 3 は、後述する第 1 試験により測定される第 1 積分強度比が、0.78 以下である。

[0088] 詳しくは、第 1 試験では、防汚層 3 について、微小角入射 X 線回折法にお

ける面内回折（インプレーン）測定により、ラメラ構造（ラメラが基材層2に対して平行に配向した構造）に帰属されるピークの積分強度（第1インプレーン回折積分強度）を測定する。別途、防汚層について、微小角入射X線回折法における面内回折測定により、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピークの積分強度（第2インプレーン回折積分強度）を測定する。得られた第1インプレーン回折積分強度および第2インプレーン回折積分強度に基づいて、第1インプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第1積分強度比（第1インプレーン回折積分強度／第2インプレーン回折積分強度）を算出する。

[0089] 第1積分強度比は、防汚層3において、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物のフルオロアルキル基が、周期的に面内方向に整列している量（以下、整列量と称する場合がある。）の指標である。第1積分強度比が小さくなると、整列量が多くなることを意味する。

[0090] そして、上記したように、このような第1積分強度比は、第1インプレーン回折積分強度を、第2インプレーン回折積分強度で除することにより算出される。

[0091] 第2インプレーン回折積分強度は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物のパーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピークの積分強度である。第2インプレーン回折積分強度が大きくなると、整列量が多くなることを意味する。そうすると、このような第2インプレーン回折積分強度を、整列量の指標として、そのまま用いることも検討される。

[0092] しかし、微小角入射X線回折測定において、試料の僅かな差によって、バックグラウンド値が測定毎に変化するため、第2インプレーン回折積分強度も、測定毎に変化する。そのため、第2インプレーン回折積分強度の絶対値を、そのまま指標とすると、整列量を画一的に求めることができない。

[0093] そこで、第1インプレーン回折積分強度を、第2インプレーン回折積分強度で除することにより、第2インプレーン回折積分強度を、第1インプレーン

ン回折積分強度に対する相対値である第1積分強度比として示す。これにより、整列量を画一的に求めることができる。

[0094] 第1積分強度比が、上記上限以下であれば、整列量が多くなる。そうすると、防汚層3に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層3の防汚性の低下を抑制できる（防汚耐久性に優れる。）。

[0095] また、この積層体1において、好ましくは、防汚層3は、後述する第2試験により測定される防汚層3の第2積分強度比が、50以下である。

[0096] 詳しくは、第2試験では、防汚層3について、微小角入射X線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定により、ラメラ構造（ラメラが基材層2に対して垂直に配向した構造）に帰属されるピークの積分強度（アウトオブプレーン回折積分強度）を測定する。アウトオブプレーン回折積分強度および上記第2インプレーン回折積分強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第2積分強度比（アウトオブプレーン回折積分強度／第2インプレーン回折積分強度）を算出する。

[0097] 第2積分強度比は、防汚層3における、整列量の指標である。第2積分強度比が、小さくなると、防汚層3における、整列量が多くなることを意味する。

[0098] 第2積分強度比は、上記第1積分強度比と同様に、絶対値ではなく、相対値である。詳しくは、第2積分強度比は、第2インプレーン回折積分強度を、アウトオブプレーン回折積分強度に対する相対値である。これにより、整列量を画一的に求めることができる。

[0099] 第2積分強度比が、上記上限以下であれば、整列量が多くなる。そうすると、防汚層3に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層3の防汚性の低下をより一層抑制できる（より一層防汚耐久性に優れる。）。

[0100] また、この積層体1において、好ましくは、防汚層3の第3積分強度比が、220を超過する。

[0101] 第3積分強度比は、アウトオブプレーン回折積分強度の、第1インプレーン回折積分強度に対する相対値である。これにより、整列量を画一的に求めることができる。

ン回折積分強度に対する比（アウトオブプレーン回折積分強度／第１インプレーン回折積分強度）である。

[0102] 上記したように、アウトオブプレーン回折積分強度は、ラメラが基材層２に対して垂直に配向した構造に起因する回折ピークの積分強度である。ラメラが基材層２に対して垂直に配向すると、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物も基材層２に対して、垂直に配向するため、その末端に位置するアルコキシシランが、基材層２に接触しやすくなる。

[0103] また、インプレーン回折積分強度は、ラメラが基材層２に対して平行に配向した構造に起因する回折ピークの積分強度である。ラメラが基材層２に対して平行に配向すると、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物も基材層２に対して、平行に配向するため、その末端に位置するアルコキシシランが、基材層２に接触しにくくなる。

[0104] そのため、第３積分強度比が、大きくなるほど、ラメラが基材層２に対して垂直に配向した構造が、ラメラが基材層２に対して平行に配向した構造に対して、相対的に大きくなるので、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物の末端に位置するアルコキシシランが基材層２に接触する割合が増加する。

[0105] そして、具体的には、第３積分強度比が、２２０を超過すれば、防汚層３に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層３の防汚性の低下をより一層抑制できる（より一層防汚耐久性に優れる。）。

[0106] また、上記したラメラ構造に帰属されるピーク（ピークＡ１、ピークＢ１（後述する実施例で詳述））は、波数０．２～１．０ Å⁻¹の間に、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピーク（ピークＡ４（後述する実施例で詳述））は、波数１．５～２．０ Å⁻¹の間に観測される。

[0107] また、防汚耐久性は、後述する実施例で詳述する防汚耐久性試験によって評価することができる。具体的には、防汚耐久性試験によって得られる接触角の変化量が、例えば、３０°以下、好ましくは、２３°以下、より好まし

くは、 15° 以下であれば、防汚層 3 は、防汚耐久性に優れる。

[0108] 2. 第 2 実施形態

図 3 を参照して、本発明の積層体の第 2 実施形態を説明する。

[0109] なお、第 2 実施形態において、第 1 実施形態と同様の部材および工程については、同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、第 2 実施形態は、特記する以外、第 1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、第 1 実施形態および第 2 実施形態を適宜組み合わせることができる。

[0110] <積層体>

図 3 に示すように、積層体 1 は、基材層 2 と、密着層 6 と、光学機能層 7 と、防汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。積層体 1 は、より具体的には、基材層 2 と、基材層 2 の上面（厚み方向一方向）に直接配置される密着層 6 と、密着層 6 の上面（厚み方向一方向）に直接配置される光学機能層 7 と、光学機能層 7 の上面（厚み方向一方向）に直接配置される防汚層 3 とを備える。

[0111] 積層体 1 の全光線透過率（J I S K 7375-2008）は、例えば、80%以上、好ましくは、85%以上である。

[0112] 積層体 1 の厚みは、例えば、 $250\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $200\mu\text{m}$ 以下、また、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以上である。

[0113] <基材層>

基材層 2 は、積層体 1 の機械強度を確保するための基材である。

[0114] 基材層 2 は、フィルム形状を有する。基材層 2 は、光学機能層 7 の下面に接触するように、光学機能層 7 の下面全面に、配置されている。

[0115] 基材層 2 は、第 1 実施形態における基材層 2 と同様に、基材 4 および機能層 5 を備えている。

[0116] 基材層 2 の全光線透過率（J I S K 7375-2008）は、例えば、80%以上、好ましくは、85%以上である。

[0117] <基材>

基材4は、フィルム形状を有する。基材4は、好ましくは、可撓性を有する。基材4は、機能層5の下面に接触するように、機能層5の下面全面に、配置されている。

[0118] 基材4としては、第1実施形態における基材4と同様の基材が挙げられ、好ましくは、セルロース樹脂、より好ましくは、トリアセチルセルロースが挙げられる。

[0119] 基材4の厚みは、第1実施形態における基材4の厚みと同様である。

[0120] <機能層>

機能層5は、フィルム形状を有する。機能層5は、基材4の厚み方向一方向面に配置されている。

[0121] 機能層5としては、例えば、第1実施形態と同様のハードコート層が挙げられる。

[0122] このような場合には、基材層2は、基材4と、ハードコート層とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。

[0123] ハードコート層の厚みは、第1実施形態におけるハードコート層の厚みと同様である。

[0124] <密着層>

密着層6は、基材層2と、光学機能層7との間の密着力を確保するための層である。

[0125] 密着層6は、フィルム形状を有する。密着層6は、基材層2（機能層5）の上面全面に、基材層2（機能層5）の上面に接触するように、配置されている。

[0126] 密着層6の材料としては、例えば、金属が挙げられる。金属としては、例えば、インジウム、シリコン、ニッケル、クロム、アルミニウム、錫、金、銀、白金、亜鉛、チタン、タングステン、ジルコニウム、および、パラジウムが挙げられる。また、密着層6の材料としては、上記金属の2種類以上の合金、および、上記金属の酸化物も挙げられる。

[0127] 密着層6の材料として、密着性および透明性の観点から、好ましくは、酸

化シリコン (SiO_x)、および、インジウムスズ酸化物 (ITO) が挙げられる。密着層 6 の材料として酸化シリコンが用いられる場合、好ましくは、化学量論組成よりも酸素量の少ない SiO_x が用いられ、より好ましくは、 x が 1.2 以上 1.9 以下の SiO_x が用いられる。密着層 6 の材料として、より好ましくは、インジウムスズ酸化物 (ITO) が挙げられる。

[0128] 密着層 6 の厚みは、基材層 2 と、光学機能層 7 との間の密着力の確保、および、密着層 6 の透明性の両立の観点から、例えば、1 nm 以上、また、例えば、10 nm 以下である。

[0129] <光学機能層>

第 2 実施形態では、光学機能層 7 は、外光の反射強度を抑制するための反射防止層である。

[0130] 以下の説明では、光学機能層 7 が、反射防止層である場合について詳述する。

[0131] 反射防止層は、互いに異なる屈折率を有する 2 以上の層を有する。具体的には、反射防止層は、相対的に屈折率が大きな高屈折率層と、相対的に屈折率が小さな低屈折率層とを、厚み方向に交互に有する。反射防止層では、それに含まれる複数の薄層（高屈折率層、低屈折率層）における複数の界面での反射光間の干渉作用により、正味の反射光強度が減衰される。また、反射防止層では、各薄層の光学膜厚（屈折率と厚みとの積）の調整により、反射光強度を減衰させる干渉作用を発現させることができる。このような反射防止層は、第 1 高屈折率層 11 と、第 1 低屈折率層 12 と、第 2 高屈折率層 13 と、第 2 低屈折率層 14 とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。

[0132] 反射防止層（具体的には、高屈折率層および低屈折率層）は、好ましくは、金属、合金、金属酸化物、金属窒化物、および、金属フッ化物からなる群から選択される 1 種を含み、より好ましくは、金属、金属酸化物、および、金属窒化物からなる群から選択される 1 種を含む。これにより、反射防止層は、外光の反射強度を抑制できる。

[0133] 金属としては、例えば、ケイ素、ニッケル、クロム、アルミニウム、錫、

金、銀、白金、亜鉛、チタン、タングステン、ジルコニウム、ニオブ、および、パラジウムが挙げられる。合金としては、例えば、上記金属の合金が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、上記金属の金属酸化物が挙げられる。金属窒化物としては、例えば、上記金属の金属窒化物が挙げられる。金属フッ化物としては、例えば、上記金属の金属フッ化物の金属窒化物が挙げられる。

[0134] とりわけ、反射防止層に用いられる材料は、所望する屈折率に応じて選択される。

[0135] 具体的には、第1高屈折率層11および第2高屈折率層13は、それぞれ、波長550nmにおける屈折率が好ましくは1.9以上の高屈折率材料となる。高屈折率と可視光の低吸収性との両立の観点から、高屈折率材料としては、例えば、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化チタン、酸化ジルコニウム、インジウムスズ酸化物 (ITO)、および、アンチモンドープ酸化スズ (ATO) が挙げられ、好ましくは、酸化ニオブが挙げられる。つまり、好ましくは、第1低屈折率層12の材料および第2低屈折率層14の材料が、ともに酸化ニオブである。

[0136] 第1低屈折率層12および第2低屈折率層14は、それぞれ、波長550nmにおける屈折率が好ましくは1.6以下の低屈折率材料からなる。低屈折率と可視光の低吸収性との両立の観点から、低屈折率材料としては、例えば、二酸化ケイ素 (SiO_2)、および、フッ化マグネシウム、好ましくは、二酸化ケイ素が挙げられる。つまり、好ましくは、第1低屈折率層12の材料および第2低屈折率層14の材料が、ともに二酸化ケイ素である。

[0137] とりわけ、第2低屈折率層14の材料が、二酸化ケイ素であれば（換言すれば、反射防止層の厚み方向一方向が、二酸化ケイ素を含む層であれば）、第2低屈折率層14と、防汚層3との間の密着性に優れる。

[0138] また、反射防止層において、第1高屈折率層11の厚みは、例えば、1nm以上、好ましくは、5nm以上、また、例えば、30nm以下、好ましくは、20nm以下である。第1低屈折率層12の厚みは、例えば、10nm

以上、好ましくは20 nm以上、また、例えば、50 nm以下、好ましくは、30 nm以下である。第2高屈折率層13の厚みは、例えば、50 nm以上、好ましくは、80 nm以上、また、例えば、200 nm以下、好ましくは、150 nm以下である。第2低屈折率層14の厚みは、例えば、60 nm以上、好ましくは、80 nm以上、また、例えば、150 nm以下、好ましくは、100 nm以下である。

[0139] 第2高屈折率層13の厚みに対する第2低屈折率層14の厚みの比（第2低屈折率層14の厚み／第2高屈折率層13の厚み）は、例えば、0.5以上、好ましくは、0.7以上、また、例えば、0.9以下である。

[0140] 第1高屈折率層11の厚みに対する第2高屈折率層13の厚みの比（第2高屈折率層13の厚み／第1高屈折率層11の厚み）は、例えば、5以上、好ましくは、7以上、また、例えば、15以下、好ましくは、10以下である。

[0141] 第1低屈折率層12の厚みに対する第2低屈折率層14の厚みの比（第2低屈折率層14の厚み／第1低屈折率層12の厚み）は、例えば、1以上、好ましくは、3以上、また、例えば、10以下、好ましくは、8以下である。

[0142] 反射防止層は、後述する方法により形成される。

[0143] 反射防止層の厚みは、例えば、100 nm以上、好ましくは、150 nm以上、また、例えば、300 nm以下、好ましくは、250 nm以下である。

[0144] 反射防止層の厚みは、断面TEM観察により測定できる。

[0145] <防汚層>

防汚層3は、フィルム形状を有する。防汚層3は、光学機能層7（反射防止層）の上面全面に、光学機能層7（反射防止層）の上面に接触するように、配置されている。

[0146] 防汚層3は、上記したパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物（好ましくは、上記一般式（2）で示されるパーフルオロポリエ

ーテル基を有するアルコキシシラン化合物) から形成されている。換言すれば、防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、好ましくは、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物からなる。

[0147] 防汚層 3 は、後述する方法により形成される。

[0148] 防汚層 3 の厚み、第 1 積分強度比、第 2 積分強度比、および、水接触角は、第 1 実施形態における防汚層 3 の厚み、第 1 積分強度比、第 2 積分強度比、および、水接触角と同様である。

[0149] 第 1 積分強度比および第 2 積分強度比は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物の種類、後述する第 5 工程における光学機能層 7 (反射防止層) に対する表面処理方法 (その表面処理方法がプラズマ処理である場合には、プラズマ処理に用いるガスの種類)、および、その表面処理方法がプラズマ処理である場合におけるプラズマ処理の出力電力を調整することで、上記の所定値以下に調整することができる。

[0150] <積層体の製造方法>

図 4 を参照して、積層体 1 の製造方法を説明する。

[0151] 積層体 1 の製造方法の製造方法は、基材層 2 を準備する第 3 工程と、基材層 2 に、密着層 6 および光学機能層 7 (反射防止層) を順に配置する第 4 工程と、光学機能層 7 (反射防止層) に、防汚層 3 を配置する第 5 工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、ロールトゥロール方式で、順に配置する。

[0152] <第 3 工程>

第 3 工程では、図 4 A に示すように、まず、基材 4 を準備する。

[0153] 次いで、図 4 B に示すように、基材 4 の厚み方向一方向に、ハードコート組成物の希釈液を塗布し、乾燥後、紫外線照射または加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。

これにより、基材 4 の厚み方向一方向に、ハードコート層 (機能層 5) を配置 (形成) する。これにより、基材層 2 を準備する。

[0154] <第4工程>

第4工程では、図4Cに示すように、基材層2に、密着層6および光学機能層7（反射防止層）を順に配置する。具体的には、基材層2の厚み方向一方向に、密着層6および光学機能層7（反射防止層）を順に配置する。

[0155] より具体的には、基材層2に、密着層6と、第1高屈折率層11と、第1低屈折率層12と、第2高屈折率層13と、第2低屈折率層14とを厚み方向一方側に向かって順に配置する。

[0156] つまり、この方法では、第4工程は、基材層2に密着層6を配置する密着層配置工程と、密着層6に第1高屈折率層11を配置する第1高屈折率層配置工程と、第1高屈折率層11に第1低屈折率層12を配置する第1低屈折率層配置工程と、第1低屈折率層12に第2高屈折率層13を配置する第2高屈折率層配置工程と、第2高屈折率層13に第2低屈折率層14を配置する第2低屈折率層配置工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、ラミネート法、めっき法、イオンプレーティング法、好ましくは、スパッタリング法で、順に配置する。

[0157] 以下、スパッタリング法で各層を順に配置する方法について詳述する。

[0158] この方法では、まず、基材層2の表面に、基材層2および密着層6の密着性の向上の観点から、例えば、表面処理を施す。表面処理としては、上記第2工程で挙げた表面処理が挙げられ、好ましくは、プラズマ処理が挙げられる。

[0159] そして、スパッタリング法では、真空チャンバー内にターゲット（各層（密着層6、第1高屈折率層11、第1低屈折率層12、第2高屈折率層13、および、第2低屈折率層14）の材料）および基材層2を対向配置し、ガスを供給するとともに電源から電圧を印加することによりガスイオンを加速しターゲットに照射させて、ターゲット表面からターゲット材料をはじき出して、そのターゲット材料を基材層2の表面に各層を順に堆積させる。

[0160] ガスとしては、例えば、不活性ガス（例えば、アルゴン）が挙げられる。また、必要に応じて、酸素ガスなどの反応性ガスを併用することができる。

反応性ガスを併用する場合において、反応性ガスの流量比（s c c m）は特に限定しないが、スパッタガスおよび反応性ガスの合計流量比に対して、例えば、0.1流量%以上100流量%以下である。

[0161] スパッタリング時の気圧は、例えば、0.1 Pa以上、また、例えば、1.0 Pa以下、好ましくは、0.7 Pa以下である。

[0162] 電源は、例えば、DC電源、AC電源、MF電源およびRF電源のいずれであってもよく、また、これらの組み合わせであってもよい。

[0163] これにより、基材層2の厚み方向一方向に、密着層6および光学機能層7（反射防止層）を順に配置する。

[0164] <第5工程>

第5工程では、図4Dに示すように、光学機能層7（反射防止層）に、防汚層3を配置する。具体的には、光学機能層7（反射防止層）の厚み方向一方向に、防汚層3を配置する。

[0165] この方法では、まず、光学機能層7（反射防止層）の表面に、光学機能層7（反射防止層）および防汚層3の密着性の向上の観点から、例えば、表面処理を施す。表面処理としては、上記第2工程で挙げた表面処理が挙げられ、好ましくは、プラズマ処理、より好ましくは、酸素ガスによるプラズマ処理が挙げられる。

[0166] 光学機能層7（反射防止層）に防汚層3を配置する方法としては、上記第2工程の基材層2に防汚層3を配置する方法として挙げた方法と同様の方法が挙げられ、好ましくは、上記積分強度比を所定値以下に調整する観点から、ドライコーティング法、より好ましくは、真空蒸着法が挙げられる。

[0167] 真空蒸着法は、真空チャンバー内に蒸着源（パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物）および光学機能層7（反射防止層）を対向配置し、蒸着源を加熱し、蒸発または昇華させて、蒸発または昇華した蒸着源を光学機能層7（反射防止層）の表面に堆積させる。

[0168] 真空蒸着法において、蒸着源（るつぼ）の温度は、例えば、200℃以上、好ましくは、250℃以上、また、例えば、300℃以下である。

[0169] これにより、光学機能層 7（反射防止層）の厚み方向一方向に防汚層 3 を配置し、基材層 2 と、密着層 6 と、光学機能層 7（反射防止層）と、防汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える積層体 1 が製造される。

[0170] <作用効果>

積層体 1 は、基材層 2 および防汚層 3 の間に、光学機能層 7（反射防止層）を備える。

そのため、外光の反射を抑制することができる。

[0171] また、光学機能層 7（反射防止層）の厚み方向一方向が、二酸化ケイ素を含む層である場合には、換言すれば、防汚層 3 の下面に、二酸化ケイ素を含む層（例えば、二酸化ケイ素からなる第 2 低屈折率層 14）が直接配置されている場合には、防汚層 3 のパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物における加水分解基（上記式（1）における $-(OR_3)$ ）の加水分解の過程で生ずるシラノール基と、二酸化ケイ素におけるケイ素とが、脱水縮合反応する。換言すれば、防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物が、シロキサン結合を介して、光学機能層 7（反射防止層）に形成される。これにより、防汚耐久性をより一層向上させることができる。

[0172] 3. 変形例

変形例において、第 1 実施形態および第 2 実施形態と同様の部材および工程については、同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、変形例は、特記する以外、第 1 実施形態および第 2 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、第 1 実施形態、第 2 実施形態およびその変形例を適宜組み合わせることができる。

[0173] 第 1 実施形態では、積層体 1 は、基材層 2 と防汚層 3 とを備えたが、図 5 に示すように、基材層 2 および防汚層 3 の間に、さらに、プライマー層 15 を備えることもできる。詳しくは、積層体 1 は、防汚層 3 の厚み方向他方面に、プライマー層 15 を備えることもできる。

[0174] つまり、このような場合には、積層体 1 は、基材層 2 とプライマー層 15

と防汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

[0175] プライマー層 15 は、防汚層 3 と密着する層である。

[0176] プライマー層 15 の材料としては、好ましくは、二酸化ケイ素 (SiO_2) が挙げられる。より好ましくは、プライマー層 15 は、二酸化ケイ素 (SiO_2) からなる。

[0177] プライマー層 15 の材料が、二酸化ケイ素 (SiO_2) であれば、防汚層 3 のパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物における加水分解基 (上記式 (1) における $-(\text{OR}_3)$) の加水分解の過程で生ずるシラノール基と、二酸化ケイ素におけるケイ素とが、脱水縮合反応する。換言すれば、防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物が、シロキサン結合を介して、プライマー層 15 に形成される。これにより、防汚耐久性をより一層向上させることができる。

[0178] プライマー層 15 は、例えば、スパッタリング法、プラズマ CVD 法、真空蒸着法などによって形成される。

[0179] 第 1 実施形態および第 2 実施形態では、基材層 2 は、基材 4 と、機能層 5 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。しかし、基材層 2 は、機能層 5 を備えず、基材 4 からなることもできる。

[0180] 第 2 実施形態では、反射防止層は、相対的に屈折率の高い高屈折率層を 2 層備えるとともに、相対的に屈折率の低い低屈折率層を 2 層備える。しかし、高屈折率層および低屈折率層の数は、特に限定されない。

実施例

[0181] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載において用いられる配合割合 (含有割合)、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合 (含有割合)、物性値、パラメータなど該当記載の上限値 (「以下」、「未満」として定義されている数値) または下限値 (「以上」、「超過」として定義されている数値) に代替することができる。

[0182] 1. 積層体の製造

実施例 1

<第3工程>

基材として、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム（厚さ80 μm ）を準備した。

[0183] 次いで、基材（TACフィルム）の厚み方向一方面に、ハードコート層を配置した。具体的には、まず、紫外線硬化性アクリル系樹脂組成物（DIC製、商品名「GRANDIC PC-1070」、波長405 nmにおける屈折率：1.55）に、樹脂成分100質量部に対するシリカ粒子の量が25質量部となるように、オルガノシリカゾル（日産化学社製「MEK-ST-1」、シリカ粒子（無機フィラー）の平均一次粒子径：50 nm、シリカ粒子の粒子径分布：30 nm～130 nm、固形分30重量%）を添加して混合し、ハードコート組成物を調製した。基材（TACフィルム）の厚み方向一方面に、ハードコート組成物を、乾燥後の厚みが6 μm となるように塗布し、80℃で3分間乾燥した。その後、高圧水銀ランプを用いて、積算光量200 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、塗布層を硬化させハードコート層を形成した。これにより、基材層を準備した。

[0184] <第4工程>

ロールトゥロール方式のプラズマ処理装置により、基材層（ハードコート層）の厚み方向一方面を、1.0 Paの真空雰囲気下でプラズマ処理した。このプラズマ処理では、不活性ガスとしてアルゴンガスを用い、放電電力を100 Wとした。

[0185] 次いで、基材層の厚み方向一方面に、密着層および反射防止層（光学機能層）を順に配置（形成）した。

[0186] 具体的には、ロールトゥロール方式のスパッタ成膜装置により、プラズマ処理後のHC層付きTACフィルムのHC層上に、密着層としての厚さ2.0 nmのインジウムスズ酸化物（ITO）層と、第1高屈折率層としての厚さ12 nmの Nb_2O_5 層と、第1低屈折率層としての厚さ28 nmの SiO_2 層

と、第2高屈折率層としての厚さ100nmのNb₂O₅層と、第2低屈折率層としての厚さ85nmのSiO₂層とを順に配置（形成）した。

[0187] 密着層の形成では、ITOターゲットを用い、不活性ガスとしてのアルゴンガスと、アルゴンガス100体積部に対して10体積部の反応性ガスとしての酸素ガスとを用い、放電電圧を350Vとし、成膜室内の気圧（成膜気圧）を0.4Paとし、MFACスパッタリングによってITO層を成膜した。

[0188] 第1高屈折率層の形成では、Nbターゲットを用いた。また、100体積部のアルゴンガスおよび5体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を415Vとし、成膜気圧を0.42Paとし、MFACスパッタリングによってNb₂O₅層を成膜した。

[0189] 第1低屈折率層の形成では、Siターゲットを用いた。また、100体積部のアルゴンガスおよび30体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を350Vとし、成膜気圧を0.3Paとし、MFACスパッタリングによってSiO₂層を成膜した。

[0190] 第2高屈折率層の形成では、Nbターゲットを用いた。また、100体積部のアルゴンガスおよび13体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を460Vとし、成膜気圧を0.5Paとし、MFACスパッタリングによってNb₂O₅層を成膜した。

[0191] 第2低屈折率層の形成では、Siターゲットを用いた。また、100体積部のアルゴンガスおよび30体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を340Vとし、成膜気圧を0.25Paとし、MFACスパッタリングによってSiO₂層を成膜した。

[0192] 以上のようにして、基材層の厚み方向一方面に、密着層および反射防止層を順に配置（形成）した。

[0193] <第5工程>

反射防止層の厚み方向一方面に、防汚層を配置した。

[0194] 具体的には、まず、反射防止層の厚み方向一方面に対して、表面処理とし

て、酸素ガスによるプラズマ処理を実施した。プラズマ処理の出力電力は100Wであった。次いで、パーフルオロポリエーテル基含有のアルコキシシラン化合物を蒸着源として用いた真空蒸着法により、厚さ7nmの防汚層を反射防止層の厚み方向一方向に配置した。

[0195] 蒸着源は、オプツールUD509（上記一般式（2）で表されるパーフルオロポリエーテル基含有アルコキシシラン化合物、固形分濃度20質量%、ダイキン工業社製）を乾燥して得た固形分である。また、真空蒸着法における蒸着源（るつぼ）の加熱温度は260℃とした。これにより、積層体を得た。

[0196] 実施例2

実施例1と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

[0197] 但し、第5工程において、反射防止層の厚み方向一方向に対して、表面処理として、酸素ガスによるプラズマ処理に代えて、アルゴンガスによるプラズマ処理に変更した。

[0198] また、第5工程において、蒸着源を、オプツールUD120（ダイキン工業株式会社製）に変更した。

[0199] 実施例3

実施例1と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

[0200] 但し、第5工程において、蒸着源を、KY1903-1（信越化学製）に変更した。

[0201] 比較例1

実施例1と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

[0202] 但し、第5工程を以下の通りに変更した。

<第5工程>

反射防止層の厚み方向一方向に、オプツールUD509を、グラビアコーターで塗工厚み8μmになるように塗工した。その後、乾燥温度60℃で60秒加熱処理した。これにより、反射防止層の厚み方向一方向に厚み7nmの防汚層を配置した。

[0203] 比較例 2

実施例 2 と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

但し、第 5 工程において、プラズマ処理の出力電力を 4 5 0 0 W に変更した。

[0204] 2. 評価

(微小角入射 X 線回折測定)

各実施例および各比較例の積層体の防汚層について、以下の条件に基づき、微小角入射 X 線回折法により、面内回折（インプレーン）測定、および、面外回折（アウトオブプレーン）測定を実施した。

[0205] 実施例 2 の面内回折（インプレーン）測定の結果を、図 6 に示す。実施例 2 の面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果を、図 7 に示す。

[0206] <測定条件>

実験施設：あいちシンクロトロン光センター

実験ステーション：B L 8 S 1

入射エネルギー：1 4 . 4 k e V

ビームサイズ：5 0 0 μ m（横幅）× 4 0 μ m（縦）

試料角：入射光に対して 0 . 1 度

検出器：2 次元検出器 P I L A T A S

試料設置方法：薄く塗布したグリスにて平面試料台上に固定

[0207] 以下、得られた面内回折（インプレーン）測定および面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果から、インプレーン回折積分強度（第 1 インプレーン回折積分強度および第 2 インプレーン回折積分強度）およびアウトオブプレーン回折積分強度を算出した。算出方法は、インプレーン回折積分強度およびアウトオブプレーン回折積分強度を画一的に算出する観点から、フィッティング法を用いた。その方法について、実施例 2 を例に挙げて、詳述する。

[0208] まず、面内回折（インプレーン）測定において得られた結果（以下、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）とする。）に対し、下記式（3）

に基づき、フィッティングを実施した。詳しくは、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）が、バックグラウンドと、ピークA 1～A 4（図8参照）との総和であると仮定して、フィッティングを実施した。なお、全試料間で高波長 24 nm^{-1} のバックグラウンドが一致するよう規格化した。

式 1

[0209]

式 1

$$f(q) = \text{background} + \sum_{n=1}^4 A_n \exp\left(-\ln(2) \frac{(q - q_{A_n})^2}{(\Delta q_{A_n}/2)^2}\right) \dots (3)$$

[0210]（式（3）において、 q は、散乱ベクトル（波数）（ $=4\pi \sin \Theta / \lambda$ ） $/\text{nm}^{-1}$ （ Θ は、ブラッグ角を示す。 λ は、X線の波長を示す。）を示す。 A_n は、ピーク強度（ n は、1～4の整数である。 A_1 は、ピークA 1のピーク強度を示す。 A_2 は、ピークA 2のピーク強度を示す。 A_3 は、ピークA 3のピーク強度を示す。 A_4 は、ピークA 4のピーク強度を示す。）を示す。 q_{A_n} は、重心位置（ q_{A_1} は、ピークA 1の重心位置を示す。 q_{A_2} は、ピークA 2の重心位置を示す。 q_{A_3} は、ピークA 3の重心位置を示す。 q_{A_4} は、ピークA 4の重心位置を示す。）を示す。 Δq_{A_n} は、半値全幅（ Δq_{A_1} は、ピークA 1の半値全幅を示す。 Δq_{A_2} は、ピークA 2の半値全幅を示す。 Δq_{A_3} は、ピークA 3の半値全幅を示す。 Δq_{A_4} は、ピークA 4の半値全幅を示す。）を示す。

[0211] また、ピークA 1およびピークB 1は、ラメラ積層構造を示すピークであり、重心位置は、 $0.2\text{ \AA}^{-1}$ 以上 $1.0\text{ \AA}^{-1}$ 以下である。また、ピークA 4は、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピークであり、重心位置は、 $1.5\text{ \AA}^{-1}$ 以上 $2.0\text{ \AA}^{-1}$ 以下である。

[0212] フィッティングの結果を、図8（実施例2）に示す。

[0213] また、フィッティングの結果を、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）とともに、図6に併記する。

[0214] 図6によれば、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）とフィッティング結果とがよく一致していることがわかる。

[0215] このことから、仮定通り、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）を、バックグラウンドと、ピークA1～A4との総和として示すことができる。とわかる。

[0216] そして、ラメラが基材層に対して平行に配向した構造に帰属される回折ピークA1の積分強度（第1インプレーン回折積分強度）を、下記式（4）に基づき算出した。その結果を表1に示す。

$$\text{第1インプレーン回折積分強度} = \text{ピーク強度} (A_1) \times \text{半値全幅} (\Delta q_{A1}) \quad (4)$$

[0217] また、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来するピークA4の積分強度（第2インプレーン回折積分強度）を、下記式（5）に基づき算出した。その結果を表1に示す。

$$\text{第2インプレーン回折積分強度} = \text{ピーク強度} (A_4) \times \text{半値全幅} (\Delta q_{A4}) \quad (5)$$

[0218] 次いで、面外回折（アウトオブプレーン）測定において得られた結果（以下、実測データ（面外回折（アウトオブプレーン）測定）とする。）に対し、下記式（6）に基づき、フィッティングを実施した。詳しくは、実測データ（面外回折（アウトオブプレーン）測定）が、バックグラウンドと、ピークB1～B3（図9参照）との総和であると仮定して、フィッティングを実施した。なお、全試料間で高波長 24 nm^{-1} のバックグラウンドが一致するよう規格化した。

式2

[0219] 式2

$$f(q) = \text{background} + \sum_{n=1}^3 B_n \exp \left(-\ln(2) \frac{(q - q_{B_n})^2}{(\Delta q_{B_n}/2)^2} \right) \quad \dots (6)$$

[0220] (式(6)において、 q は、散乱ベクトル($=4\pi \sin \Theta / \lambda$) $/ nm^{-1}$ (Θ は、ブラッグ角を示す。 λ は、X線の波長を示す。)を示し、 B_n は、ピーク強度(n は、1～3の整数である。 B_1 は、ピークB1のピーク強度を示す。 B_2 は、ピークB2のピーク強度を示す。 B_3 は、ピークB3のピーク強度を示す。)を示す。 q_{B_n} は、重心位置(q_{B_1} は、ピークB1の重心位置を示す。 q_{B_2} は、ピークB2の重心位置を示す。 q_{B_3} は、ピークB3の重心位置を示す。)を示す。 Δq_{B_n} は、半値全幅(Δq_{B_1} は、ピークB1の半値全幅を示す。 Δq_{B_2} は、ピークB2の半値全幅を示す。 Δq_{B_3} は、ピークB3の半値全幅を示す。)を示す。

[0221] フィッティングの結果を、図9(実施例2)に示す。

[0222] また、フィッティングの結果を、実測データ(面外回折(アウトオブプレーン)測定)とともに、図7に併記する。

[0223] 図7によれば、実測データ(面外回折(アウトオブプレーン)測定)とフィッティング結果とがよく一致していることがわかる。

[0224] このことから、仮定通り、実測データ(面外回折(アウトオブプレーン)測定)を、バックグラウンドと、ピークB1～B3との総和として示すことができる。とわかる。

[0225] そして、ラメラが基材層に対して垂直に配向した構造に起因する回折ピークB1の積分強度(アウトオブプレーン回折積分強度)を、下記式(7)に基づき算出した。その結果を表1に示す。

$$\text{アウトオブプレーン回折積分強度} = \text{ピーク強度}(B_1) \times \text{半値全幅}(\Delta q_{B_1}) \quad (7)$$

[0226] 以上より、第1インプレーン回折積分強度、第2インプレーン回折積分強度およびアウトオブプレーン回折積分強度に基づき、第1インプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第1積分強度比(第1インプレーン回折積分強度/第2インプレーン回折積分強度)、アウトオブプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第2積分強度比(アウトオブプレーン回折積分強度/第2インプレーン回折積分強度)

）、および、第1インプレーン回折積分強度の、アウトオブプレーン回折積分強度に対する第3積分強度比（第1インプレーン回折積分強度／アウトオブプレーン回折積分強度）を算出した。その結果を表1に示す。

[0227] （防汚耐久性）

各実施例および各比較例の積層体の防汚層について、協和界面科学社製DMo-501を用いて、以下の条件に基づき、防汚層の純水に対する接触角（初期接触角と称する場合がある。）を測定した。その結果を表1に示す。

＜測定条件＞

液滴量：2 μ l

温度：25℃

湿度：40%

[0228] 次いで、各実施例および各比較例の積層体の防汚層について、以下の条件に基づき、消しゴム摺動試験を実施した後、上記した方法と同様の手順で、水接触角（消しゴム摺動試験後の接触角と称する場合がある。）を測定した。その結果を表1に示す。

[0229] そして、下記式（8）に基づき、接触角の変化量を算出した。その結果を表1に示す。

接触角の変化量が小さいほど、防汚耐久性に優れると評価した。

接触角の変化量＝初期接触角－消しゴム摺動試験後の接触角 （8）

[0230] （消しゴム摺動試験）

Minoan社製の消しゴム（ Φ 6mm）

摺動距離：片道100mm

摺動速度：100mm／秒

荷重：1kg／6mm Φ

摺動回数：3000回

[0231]

[表1]

表1	実施例・比較例No.		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
	第5工程	蒸着源	オプツール UD509	オプツール UD120	KY1903-1	オプツール UD509	オプツール UD120
		表面処理	酸素ガスによる プラズマ処理	アルゴンガスによる プラズマ処理	酸素ガスによる プラズマ処理	—	アルゴンガスによる プラズマ処理
		プラズマ処理の 出力電力 (W)	100	100	100	—	4500
		第1インプレーン 回折積分強度	7	19.1	7.9	16.2	16.9
		第2インプレーン 回折積分強度	17.9	55.5	84.4	20.6	19.6
		アウトオブプレーン 回折積分強度	3558.6	1894.8	1918.7	3432.9	1754
		第1積分強度比 (第1インプレーン 回折積分強度/ 第2インプレーン 回折積分強度)	0.39	0.34	0.12	0.79	0.86
		第2積分強度比 (アウトオブプレーン 回折積分強度/ 第2インプレーン 回折積分強度)	198.8	34.1	29.8	166.6	89.5
		第3積分強度比 (アウトオブプレーン回折 積分強度/第1インプ レーン回折積分強度)	508.4	99.2	242.9	211.9	103.8
		初期接触角 (°)	116	115	116	110	117
		消しゴム擦動試験後の 接触角 (°)	92	95	91	70	70
		接触角の変化量 (°)	24	20	25	40	47
	評価	微小角入射 X線回折測定					
	防汚耐久性						

[0232] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0233] 本発明の積層体は、例えば、例えば、防汚層付き反射防止フィルム、防汚層付き透明導電性フィルム、および、防汚層付き電磁波遮蔽フィルムにおいて、好適に用いられる。

符号の説明

[0234]	1	積層体
	2	基材層
	3	防汚層
	6	密着層
	1 5	プライマー層

請求の範囲

- [請求項1] 基材層と、防汚層とを厚み方向一方側に向かって順に備え、
前記防汚層が、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、
下記第1試験により測定される前記防汚層の第1積分強度比が、0.78以下である、
積層体。
第1試験：防汚層について、微小角入射X線回折法における面内回折（インプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（第1インプレーン回折積分強度）を測定する。別途、防汚層について、微小角入射X線回折法における面内回折測定により、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピークの積分強度（第2インプレーン回折積分強度）を測定する。得られた第1インプレーン回折積分強度および第2インプレーン回折積分強度に基づいて、第1インプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第1積分強度比（第1インプレーン回折積分強度／第2インプレーン回折積分強度）を算出する。
- [請求項2] 下記第2試験により測定される前記防汚層の第2積分強度比が、50以下である、請求項1に記載の積層体。
第2試験：防汚層について、微小角入射X線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（アウトオブプレーン回折積分強度）を測定する。アウトオブプレーン回折積分強度および第2インプレーン回折積分強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度の、第2インプレーン回折積分強度に対する第2積分強度比（アウトオブプレーン回折積分強度／第2インプレーン回折積分強度）を算出する。
- [請求項3] 前記アウトオブプレーン回折積分強度の、前記第1インプレーン回折積分強度に対する第3積分強度比（アウトオブプレーン回折積分強

度／第1インプレーン回折積分強度)が、220を超過する、請求項1または2に記載の積層体。

[請求項4] 前記防汚層の厚み方向他方面に、プライマー層を備える、請求項1～3のいずれか一つに記載の積層体。

[請求項5] 前記プライマー層は、二酸化ケイ素を含む層である、請求項4に記載の積層体。

[請求項6] 前記防汚層は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物が、シロキサン結合を介して、前記プライマー層に形成されている、請求項5に記載の積層体。

[請求項7] 前記基材層および前記防汚層の間に、さらに、密着層および反射防止層を備える、請求項1～3のいずれか一つに記載の積層体。

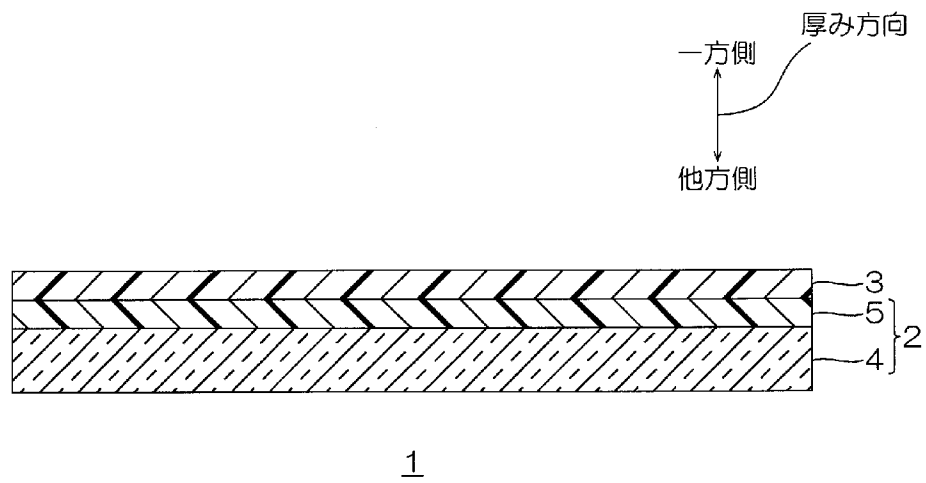
[請求項8] 前記反射防止層は、互いに異なる屈折率を有する2以上の層からなる、請求項7に記載の積層体。

[請求項9] 前記反射防止層は、金属、金属酸化物、金属窒化物からなる群から選択される1種を含む、請求項8に記載の積層体。

[請求項10] 前記反射防止層の厚み方向一方向は、二酸化ケイ素を含む層である、請求項8または9に記載の積層体。

[図1]

図1



[図2]

図2A

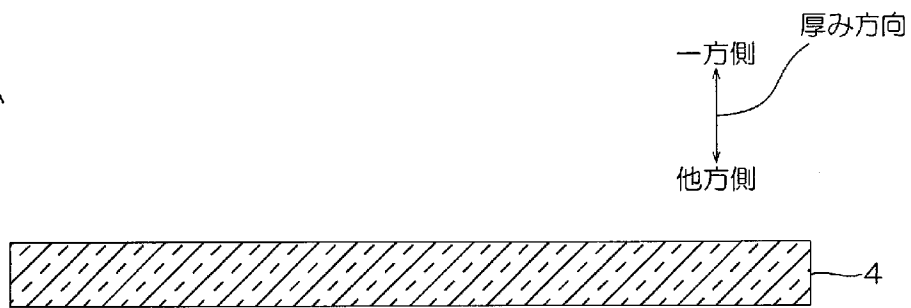
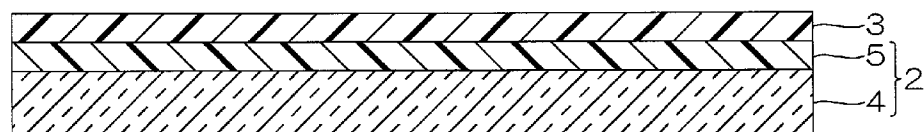


図2B

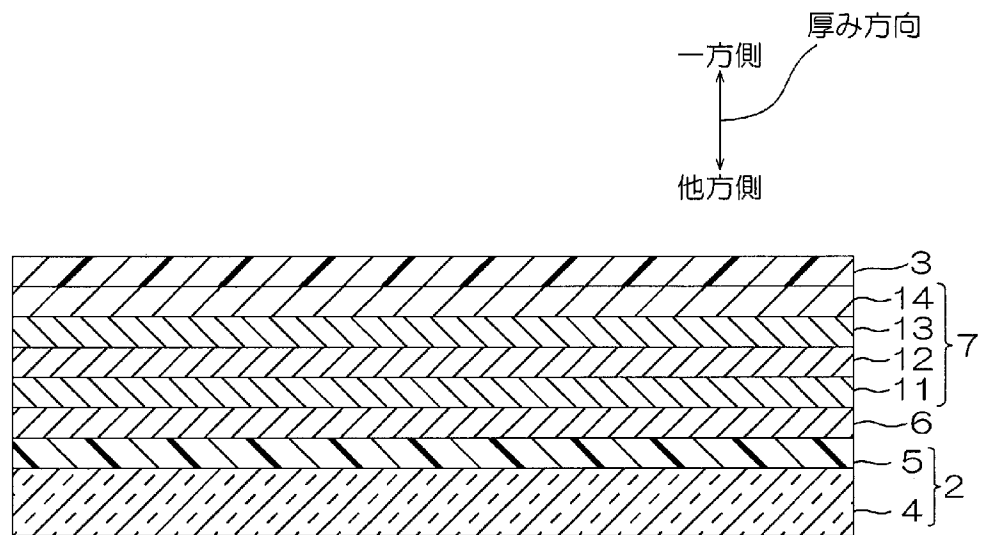


図2C

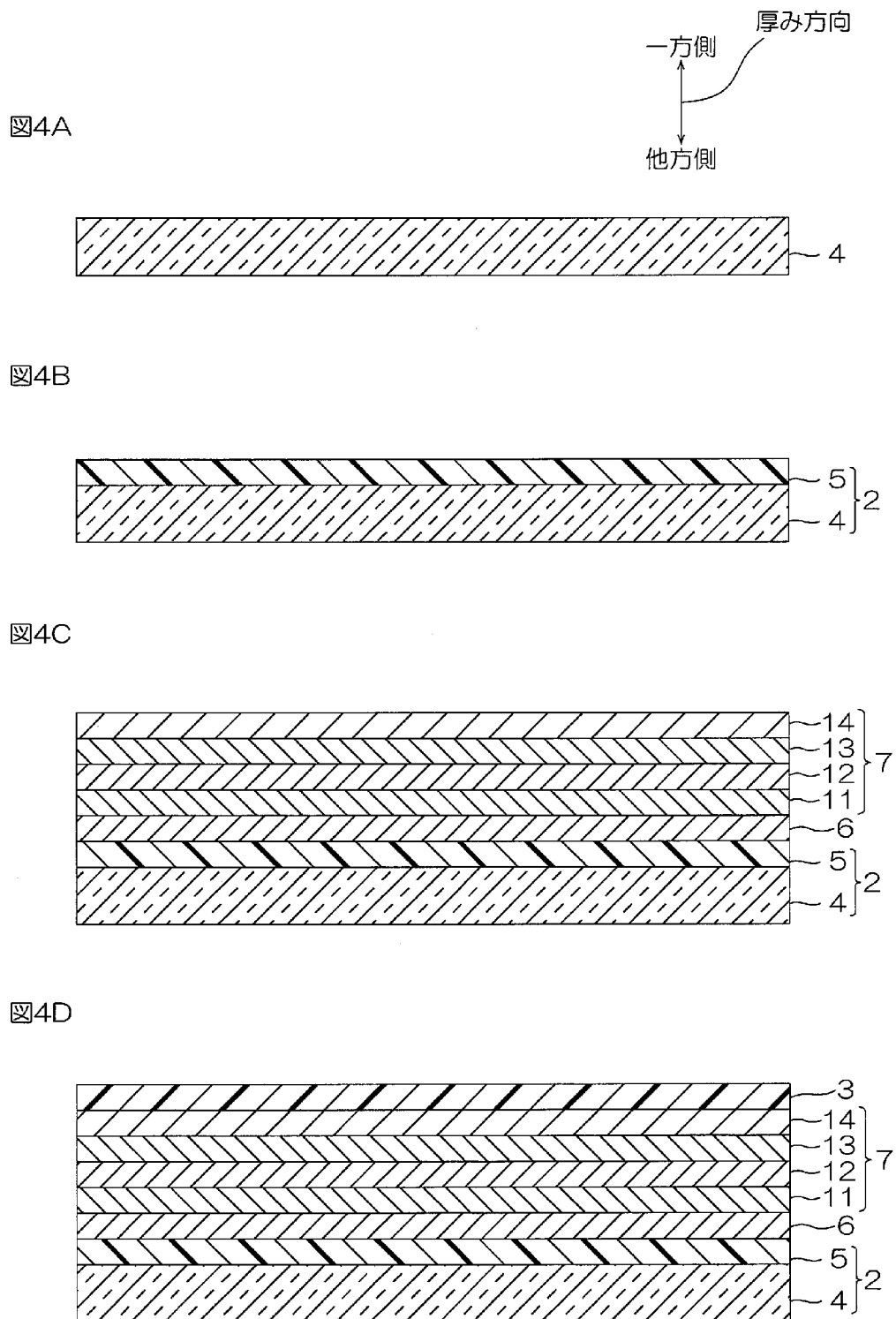


[図3]

図3

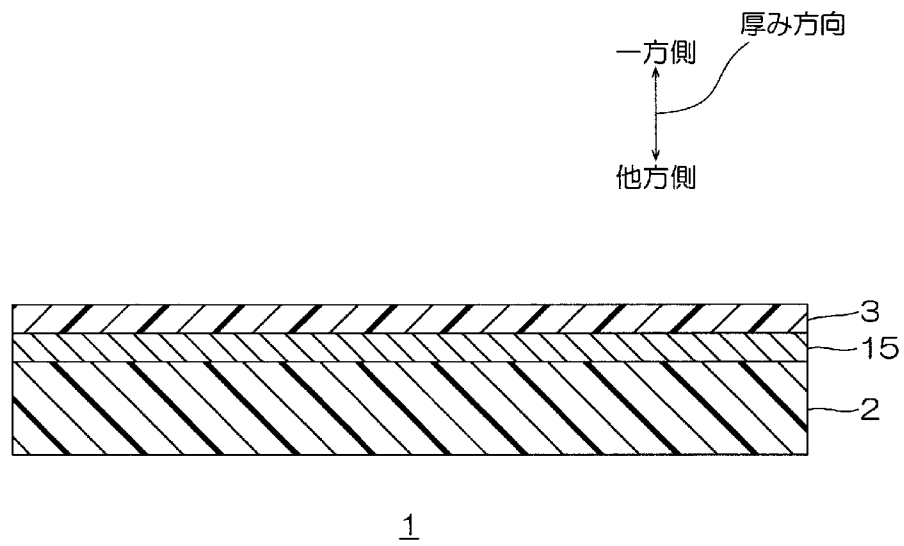


[図4]



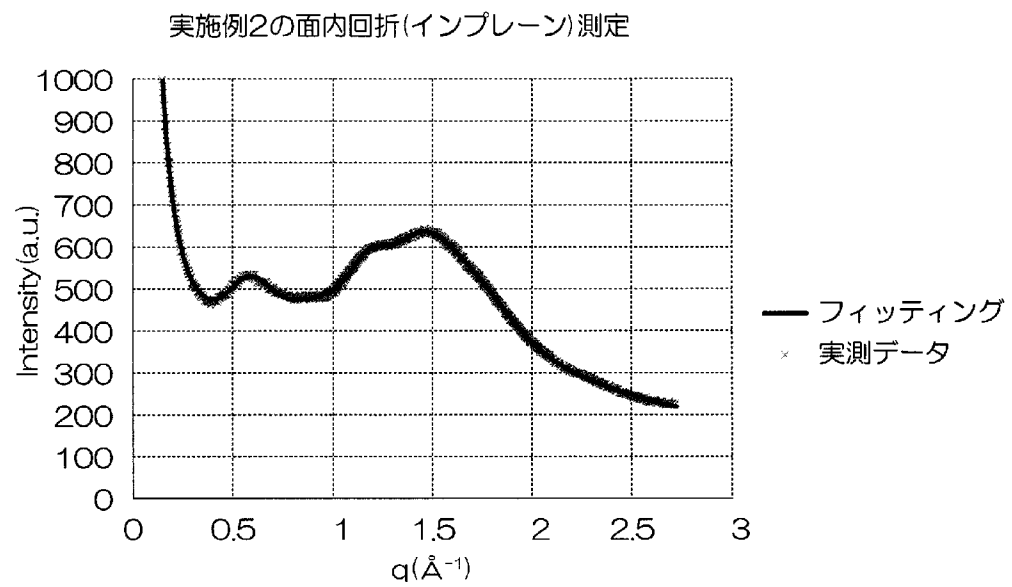
[図5]

図5



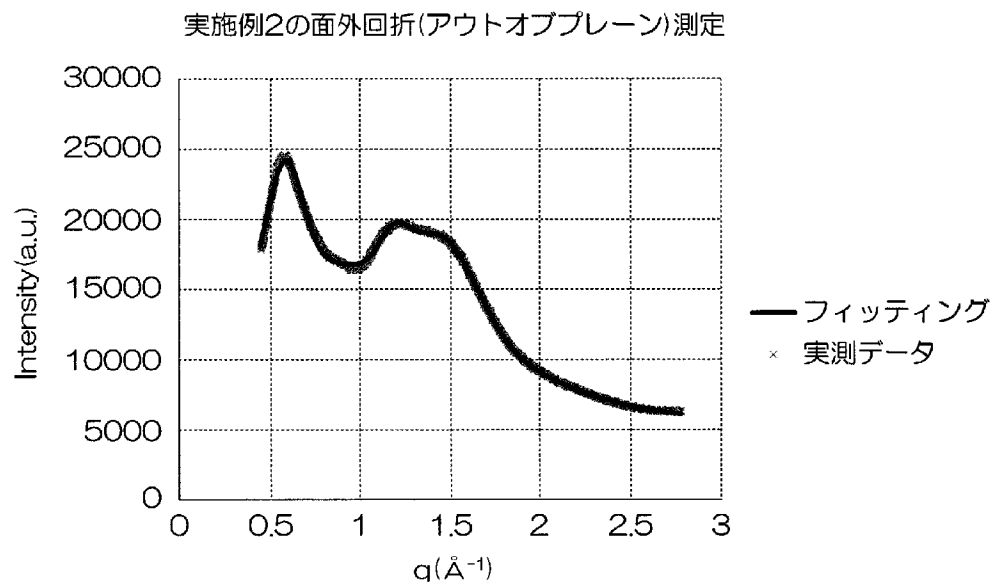
[図6]

図6



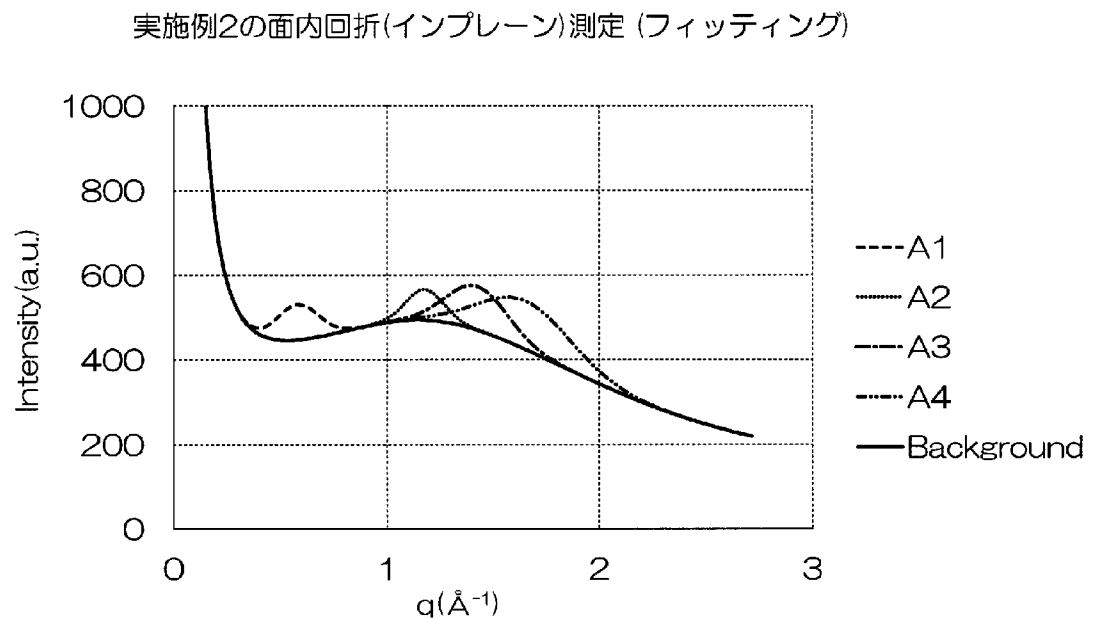
[図7]

図7



[図8]

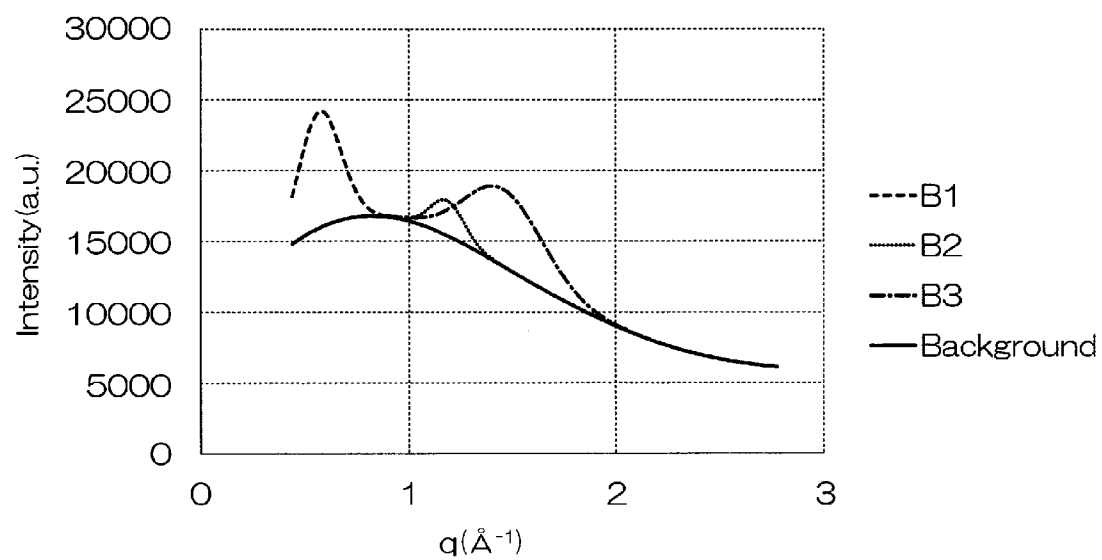
図8



[図9]

図9

実施例2の面外回折(アウトオブプレーン)測定 (フィッティング)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 9/00(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **G02B 1/10**(2015.01)i; **G02B 1/113**(2015.01)i; **G02B 1/115**(2015.01)i; **G02B 1/14**(2015.01)i; **G02B 1/18**(2015.01)i; **C23C 14/06**(2006.01)i; **C23C 14/08**(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i; **B32B 7/023**(2019.01)i

FI: B32B9/00 Z; B32B27/00 103; G02B1/113; C23C14/06 Q; B32B7/023; G02B1/115; G02B1/14; C23C14/08; C23C14/34 N; C23C14/06 E; G02B1/10; G02B1/18

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B9/00; B32B27/00; G02B1/10; G02B1/113; G02B1/115; G02B1/14; G02B1/18; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/34; B32B7/023

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-301208 A (SEIKO EPSON CORP.) 27 October 2005 (2005-10-27) claims, examples, fig. 2	1-10
X	US 2007/0104891 A1 (ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) 10 May 2007 (2007-05-10) claims, examples	1-10
A	JP 2018-004921 A (HOYA LENS THAILAND LTD.) 11 January 2018 (2018-01-11) abstract	1-10
A	JP 2005-007320 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 13 January 2005 (2005-01-13) abstract	1-10
A	JP 2009-251008 A (SEIKO EPSON CORP.) 29 October 2009 (2009-10-29) abstract	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026253**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-076422 A (RICOH CO., LTD.) 08 April 2010 (2010-04-08) abstract	1-10
A	JP 2009-139530 A (SEIKO EPSON CORP.) 25 June 2009 (2009-06-25) abstract	1-10
A	JP 2011-021091 A (T&K CORP.) 03 February 2011 (2011-02-03) abstract	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026253

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-301208	A	27 October 2005	(Family: none)	
US	2007/0104891	A1	10 May 2007	WO 2007/051841 A1 claims, examples EP 1952183 A1 AT 469364 T PL 1952183 T	
JP	2018-004921	A	11 January 2018	(Family: none)	
JP	2005-007320	A	13 January 2005	(Family: none)	
JP	2009-251008	A	29 October 2009	(Family: none)	
JP	2010-076422	A	08 April 2010	US 2010/0053269 A1 Abstract	
JP	2009-139530	A	25 June 2009	(Family: none)	
JP	2011-021091	A	03 February 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; G02B 1/10(2015.01)i; G02B 1/113(2015.01)i; G02B 1/115(2015.01)i; G02B 1/14(2015.01)i; G02B 1/18(2015.01)i; C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i FI: B32B9/00 Z; B32B27/00 103; G02B1/113; C23C14/06 Q; B32B7/023; G02B1/115; G02B1/14; C23C14/08; C23C14/34 N; C23C14/06 E; G02B1/10; G02B1/18																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B9/00; B32B27/00; G02B1/10; G02B1/113; G02B1/115; G02B1/14; G02B1/18; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/34; B32B7/023 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-301208 A（セイコーエプソン株式会社）27.10.2005（2005-10-27） [特許請求の範囲] [実施例] [図2]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2007/0104891 A1（ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE） 10.05.2007（2007-05-10） Claims, Examples</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-004921 A（ホヤ レンズ タイランド リミテッド）11.01.2018（2018-01-11） [要約]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-007320 A（三井化学株式会社）13.01.2005（2005-01-13） [要約]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-251008 A（セイコーエプソン株式会社）29.10.2009（2009-10-29） [要約]</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2005-301208 A（セイコーエプソン株式会社）27.10.2005（2005-10-27） [特許請求の範囲] [実施例] [図2]	1-10	X	US 2007/0104891 A1（ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE） 10.05.2007（2007-05-10） Claims, Examples	1-10	A	JP 2018-004921 A（ホヤ レンズ タイランド リミテッド）11.01.2018（2018-01-11） [要約]	1-10	A	JP 2005-007320 A（三井化学株式会社）13.01.2005（2005-01-13） [要約]	1-10	A	JP 2009-251008 A（セイコーエプソン株式会社）29.10.2009（2009-10-29） [要約]	1-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	JP 2005-301208 A（セイコーエプソン株式会社）27.10.2005（2005-10-27） [特許請求の範囲] [実施例] [図2]	1-10																		
X	US 2007/0104891 A1（ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE） 10.05.2007（2007-05-10） Claims, Examples	1-10																		
A	JP 2018-004921 A（ホヤ レンズ タイランド リミテッド）11.01.2018（2018-01-11） [要約]	1-10																		
A	JP 2005-007320 A（三井化学株式会社）13.01.2005（2005-01-13） [要約]	1-10																		
A	JP 2009-251008 A（セイコーエプソン株式会社）29.10.2009（2009-10-29） [要約]	1-10																		
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献							
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																			
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																			
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																			
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献																			
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																				
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																				
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																			
16.09.2021	28.09.2021																			
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																			
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	小石 真弓 4S 9727 電話番号 03-3581-1101 内線 3474																			

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-076422 A (株式会社リコー) 08.04.2010 (2010 - 04 - 08) [要約]	1-10
A	JP 2009-139530 A (セイコーエプソン株式会社) 25.06.2009 (2009 - 06 - 25) [要約]	1-10
A	JP 2011-021091 A (株式会社ティー アンド ケー) 03.02.2011 (2011 - 02 - 03) [要約]	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026253

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-301208	A	27.10.2005	(ファミリーなし)	
US	2007/0104891	A1	10.05.2007	WO 2007/051841	A1
				Claims, Examples	
				EP 1952183	A1
				AT 469364	T
				PL 1952183	T
JP	2018-004921	A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2005-007320	A	13.01.2005	(ファミリーなし)	
JP	2009-251008	A	29.10.2009	(ファミリーなし)	
JP	2010-076422	A	08.04.2010	US 2010/0053269	A1
				Abstract	
JP	2009-139530	A	25.06.2009	(ファミリーなし)	
JP	2011-021091	A	03.02.2011	(ファミリーなし)	