(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
2018年2月8日(08.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/025818 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 1/118 (2015.01)　*B32B 27/18* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)　*C03C 17/32* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)　*C03C 17/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/027752

(22) 国際出願日：　2017年7月31日(31.07.2017)

(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 2016-152256　2016年8月2日(02.08.2016)　JP

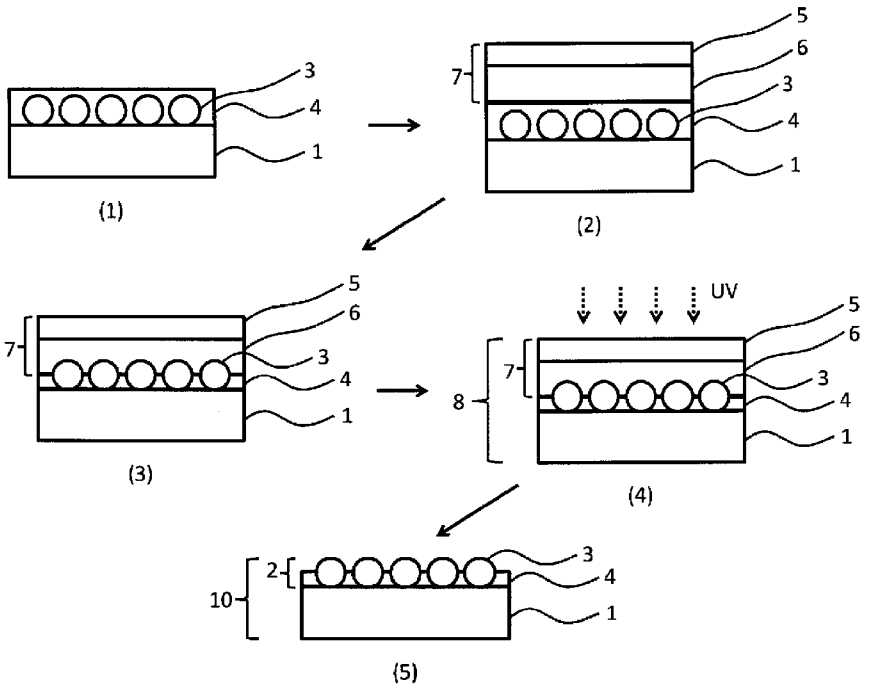
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福島　悠太 (**FUKUSHIMA Yuta**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
伊吹　俊太郎 (**IBUKI Shuntaro**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所，外 (**KOH-EI PATENT FIRM, P.C.** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** LAYERED BODY, ANTIREFLECTIVE ARTICLE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 積層体、反射防止物品、及びそれらの製造方法



(57) **Abstract:** The present invention is: a layered body having a glass substrate, a layer (ca) including a binder, particles (a2) having an average primary particle diameter of 100 nm to 380 nm, and a layer (b) including an adhesive, the layer (ca) being closer to the substrate than the layer (b), the particles (a2) being embedded in a layer in which the layer (ca) and the layer (b) are combined, and the particles (a2) protruding from a boundary of the layer (ca) on the reverse side thereof from the boundary thereof on the glass substrate side; an antireflective article which uses the layered body; and a method

WO 2018/025818 A1

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

for manufacturing the layered body and the antireflective article.

(57) 要約：ガラス基材、バインダーを含む層（ｃａ）、平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）、粘着剤を含む層（ｂ）を有する積層体であって、上記層（ｃａ）は上記層（ｂ）よりも上記基材に近い側に存在し、上記粒子（ａ２）は、上記層（ｃａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ上記層（ｃａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出している積層体、上記積層体を用いた反射防止物品、及び、上記積層体と反射防止物品の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体、反射防止物品、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、反射防止物品、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 陰極線管（ＣＲＴ）を利用した表示装置、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）、蛍光表示ディスプレイ（ＶＦＤ）、フィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）、及び液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）のような画像表示装置では、表示面での外光の反射によるコントラスト低下及び像の映り込みを防止するために反射防止機能が付与されるのが一般的である。また、安全確保を目的とした、運転中の自動車のフロントガラスへのダッシュボードの映り込み防止や、近年装着率が増加している死角を映し出す車載カメラレンズ表面の反射防止や、ショールームでの商品、美術館での展示物等を保護するために囲うガラスケース表面などへの照明の映り込み防止など、画像表示装置以外でもガラスの透過率を高め、視認性を向上させる目的で反射防止機能を付与する場合がある。

[0003] 反射防止機能の付与方法としては、基材表面に周期が可視光の波長以下の微細な凹凸形状を有する反射防止層、いわゆるモスアイ（ｍｏｔｈ　ｅｙｅ）構造を有する反射防止層を設ける方法が知られている。モスアイ構造により、擬似的に空気から基材の内部のバルク材料に向かって屈折率が連続的に変化する屈折率傾斜層を作り出し、光の反射を防止することができる。

[0004] 特許文献１には、テトラエトキシシランと超微粒子を含む塗布液をガラス基材上に塗布し、焼成することでテトラエトキシシランが分解してできたＳｉＯ$_2$の薄膜により超微粒子を固着させた反射防止体を製造することが記載されている。

特許文献２には、ゾルゲル法による機能性薄膜が被覆されたガラス物品が

記載されている。

[0005] モスアイ構造を有する反射防止層として、特許文献３には、透明樹脂モノマーと微粒子を含有する塗布液を透明基材上に塗布し、硬化して微粒子が分散した透明樹脂を形成し、その後、透明樹脂をエッチングすることにより製造されたモスアイ構造を有する反射防止層が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平５－１３０２１号公報

特許文献2：日本国特開２００２－２３４７５４号公報

特許文献3：日本国特開２００９－１３９７９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１及び２の技術では、超微粒子が空気界面に露出するために、凝集しやすく、反射率の低下及びヘイズの上昇が生じる。近年スマートフォンやタブレットＰＣ、ショールームのガラスケース表面及び、自動車のフロントガラス等の用途を想定した場合、屋外又は非常に明るい環境下での視認性を得るために、反射防止層の反射率及びヘイズの更なる低下が求められている。

また、特許文献３の技術では、透明樹脂を高周波プラズマ装置などを用いてエッチングする必要があるため、反射防止層の製造工程が複雑になる。特に自動車のフロントガラスのように面積の大きなガラスをプラズマ処理することは、装置も高額であり、生産コストが高くなる。

[0008] 本発明の課題は、良好な反射防止性能を有し、ヘイズが低く、白濁感が少ない、反射防止層を簡便に製造するために用いることができる積層体、反射防止物品、積層体の製造方法、及び反射防止物品の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために、ガラス基材上に、粒子とバインダー用化合物を含有する組成物を塗布し、その後バインダー用化合物を反応させて硬化することにより、モスアイ構造を形成することを検討した。塗布から硬化までの間に粒子が空気界面に露出すると凝集しやすく、白濁が発生する場合が生じた。一方で、バインダーを含む層からの粒子の突出量が小さいと、十分な反射防止能が得られない場合も生じた。

粒子を突出させる方法としては、バインダー用化合物を基材に浸透させることで、バインダー用化合物を含む層の界面の位置を調整することが挙げられるが、基材として、ガラス基材を使用する場合には、基材へのバインダー用化合物の浸透を利用することができないため、粒子とバインダー用化合物とを含有する組成物からなる塗布層上に別の層を積層して、この別の層にバインダー用化合物を浸透させることを検討した。本発明者らは鋭意検討した結果、粘着剤を含む層を塗布層上に積層することで、粘着剤を含む層が粒子を固定化した状態を保ち、かつ、バインダー用化合物が粘着剤を含む層に浸透されることを見出した。また、塗布層上に粘着剤を含む層を積層し、塗布層と粘着剤を含む層の界面をガラス基材側に近づけてからバインダー用化合物を反応させて硬化した後、粘着剤を含む層を取り除くことで、バインダー用化合物が浸透しないガラス基材上でも粒子によって形成された良好な凹凸形状を簡便に作製できることを見出した。すなわち、下記手段により上記課題を解決できることを見出した。

[0010] ［１］

ガラス基材、バインダーを含む層（ｃａ）、平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）、及び粘着剤を含む層（ｂ）を有する積層体であって、

上記層（ｃａ）は上記層（ｂ）よりも上記ガラス基材に近い側に存在し、

上記粒子（ａ２）は、上記層（ｃａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ上記層（ｃａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出している積層体。

［２］

上記層（ｂ）の上記層（ｃａ）側の界面とは反対側の界面側に、更に支持体を有する、［１］に記載の積層体。

［３］

上記層（ｃａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面の高さが、上記粒子（ａ２）の平均一次粒径の半分以下である、［１］又は［２］に記載の積層体。

［４］

上記ガラス基材の表面に直交する方向には上記粒子（ａ２）が複数存在しない、［１］～［３］のいずれか１項に記載の積層体。

［５］

上記粒子（ａ２）が金属酸化物粒子である、［１］～［４］のいずれか１項に記載の積層体。

［６］

［１］～［５］のいずれか１項に記載の積層体から上記粘着剤を含む層（ｂ）を取り除くことによって形成される反射防止物品。

［７］

上記粒子（ａ２）が、上記層（ｃａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出して形成される凹凸形状を有し、

上記凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離Ａと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Ｂとの比であるＢ／Ａが０．５以上である［６］に記載の反射防止物品。

［８］

ガラス基材上に、バインダー用化合物と平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを、上記バインダー用化合物を含む層（ａ）中に上記粒子（ａ２）が埋没する厚みで設ける工程（１）、

支持体及び上記支持体上に粘着剤を含む層（ｂ）を有する粘着フィルムの上記層（ｂ）を、上記層（ａ）と貼り合わせる工程（２）、

上記粒子（ａ２）が、上記層（ａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、上記層（ａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出するように、上記層（ａ）と上記層（ｂ）の界面の位置を上記ガラス基材側に近づける工程（３）、

上記粒子（ａ２）が、上記層（ａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態で上記層（ａ）を硬化する工程（４）、をこの順に有する積層体の製造方法。

［９］

上記工程（３）を、上記バインダー用化合物の一部を上記粘着剤を含む層（ｂ）に浸透させることにより行う、［８］に記載の積層体の製造方法。

［１０］

［８］又は［９］に記載の積層体の製造方法によって得られた積層体の上記粘着フィルムを剥離する工程（５）を有する、反射防止物品の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、良好な反射防止性能を有し、ヘイズが低く、白濁感が少ない、反射防止物品を簡便に製造するために用いることができる積層体、反射防止物品、積層体の製造方法、及び反射防止物品の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の積層体の製造方法及び反射防止物品の製造方法の一例を説明するための模式図である。

[図2]本発明の反射防止物品の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書中、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの少なくとも一種を表し、「（メタ）アクリル」はアクリル及びメタクリルの少なくとも一種を表し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの少なくとも一種を表す。

[0014] ［積層体の製造方法］

本発明の積層体の製造方法は、

ガラス基材上に、バインダー用化合物と平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを、上記バインダー用化合物を含む層（ａ）中に上記粒子（ａ２）が埋没する厚みで設ける工程（１）、

支持体及び上記支持体上に粘着剤を含む層（ｂ）を有する粘着フィルムの上記層（ｂ）を、上記層（ａ）と貼り合わせる工程（２）、

上記粒子（ａ２）が、上記層（ａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、上記層（ａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出するように、上記層（ａ）と上記層（ｂ）の界面の位置を上記ガラス基材側に近づける工程（３）、

上記粒子（ａ２）が、上記層（ａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態で上記層（ａ）を硬化する工程（４）、をこの順に有する積層体の製造方法である。

[0015] 本発明の反射防止物品の製造方法は、前述の本発明の積層体の製造方法によって得られた積層体の上記粘着フィルムを剥離する工程（５）を有する。

[0016] 本発明の積層体の製造方法及び反射防止物品の製造方法の好ましい実施形態の一例を図１に示す。

図１の（１）は、工程（１）において、ガラス基材１上に、バインダー用化合物を含む層（ａ）（図１中の符号４）中に平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）（図１中の符号３）が埋没する厚みで層（ａ）を設けた状態を模式的に表している。

[0017] 図１の（２）は、工程（２）において、支持体５及び上記支持体５上に粘着剤を含む層（ｂ）（図１中の符号６）を有する粘着フィルム７の層（ｂ）を、層（ａ）（図１中の符号４）と貼り合わせた状態を模式的に表している。

[0018] 図１の（３）は、工程（３）において、粒子（ａ２）が、層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出するように、層（ａ）と層（ｂ）の界面の位置をガラ

ス基材側に近づけた（下げた）状態を模式的に表している。なお、後述するように、層（ａ）と層（ｂ）の界面の位置をガラス基材側に近づける方法としては、バインダー用化合物の一部を層（ｂ）に浸透させる方法が好ましい。

[0019] 図１の（４）は、工程（４）において、粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態で層（ａ）を硬化しているところを模式的に表している。

なお工程（４）が完了して得られる積層体８は、本発明の積層体である。積層体８中の層（ａ）（符号４）はバインダー用化合物から形成されたバインダーを含む層（ｃａ）に相当する。

[0020] 図１の（５）は、後述する得られた積層体８の粘着フィルム７を剥離する工程（５）において、粘着フィルム７を剥離した後の状態（反射防止物品１０）を表している。

[0021] ［工程（１）］

工程（１）は、ガラス基材上に、バインダー用化合物と平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを、バインダー用化合物を含む層（ａ）中に粒子（ａ２）が埋没する厚みで設ける工程である。

本発明において、「層（ａ）中に粒子（ａ２）が埋没する厚み」とは、粒子（ａ２）の平均一次粒径の０．８倍以上の厚みを表すものとする。

[0022] 工程（１）において、ガラス基材上に層（ａ）を設ける方法は特に限定されないが、ガラス基材上に層（ａ）を塗布することにより設けることが好ましい。この場合、層（ａ）は、バインダー用化合物と、平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを含む組成物（Ａ）を塗布してなる層である。塗布方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、ディップコート法、スピンコート法、エアーナイフコート法、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、ダイコート法等が挙げられる。

[0023] 工程（１）において、ガラス基材の表面に直交する方向には粒子（ａ２）

が複数存在しないことが好ましい。ここで、ガラス基材の表面に直交する方向には粒子（ａ２）が複数存在しないとは、ガラス基材の面内の１０μｍ×１０μｍを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で３視野観察した際に、表面に直交する方向に複数重なって存在していない状態の粒子（ａ２）の個数の割合が、８０％以上であることを表し、好ましくは９５％以上である。

[0024]（ガラス基材）

ガラス基材の種類としては、特に制限されず、たとえばソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノシリケートガラス、無アルカリガラス、サファイアガラス等無機質の透明性があるガラス板を使用できる。ガラス板には、クリアガラス高透過ガラス等の無色のもの、熱線吸収ガラス等の緑等に着色されたものともに使用できる。さらには、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス等の各種ガラスを用いることができる。

[0025] ガラス基材の形態としては、たとえば板、フィルム等が挙げられる。

ガラス基材の形状は、フロート法、フュージョン法、ダウンドロー法等により成形された平滑な形状であってもよく、ロールアウト法等で形成された表面に凹凸を有する形状であってもよい。さらに、平坦な形状のみでなく、曲面を有する形状であってもよい。ガラス基材が曲面を有する場合、ガラス基材の表面は、全体が曲面で構成されてもよく、曲面である部分と平坦である部分とから構成されてもよい。表面全体が曲面で構成される場合の例として、たとえば、ガラス基材の断面が円弧状である場合が挙げられる。

[0026] ガラス基材の厚みは特に限定されない。たとえば厚み２０ｍｍ以下のガラス基材を使用することができる。厚みが薄いほど光の吸収を低く抑えられるため、透過率向上を目的とする用途にとって好ましい。

[0027] ガラス基材は、強化ガラスであってもよい。強化ガラスは、強化処理が施されたガラスである。強化処理により、ガラスの強度が向上し、たとえば強度を維持しながら厚みを削減することが可能となる。

ただし本発明においては、強化ガラス以外のガラスも使用でき、用途等に

応じて適宜設定できる。

[0028] 強化処理としては、ガラス表面に圧縮応力層を形成させる処理が一般的に知られている。ガラス表面の圧縮応力層が、傷や衝撃に対するガラスの強度を向上させる。ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法としては、風冷強化法（物理強化法）と、化学強化法とが代表的である。

風冷強化法では、ガラスの軟化点温度付近（例えば６００～７００℃）まで加熱したガラス表面を風冷等により急冷する。これにより、ガラスの表面と内部との間に温度差が生じ、ガラス表層に圧縮応力が生じる。

化学強化法では、ガラスの歪点温度以下の温度でガラスを溶融塩に浸漬して、ガラス表層のイオン（例えばナトリウムイオン）を、より大きなイオン半径のイオン（例えばカリウムイオン）へと交換する。これにより、ガラス表層に圧縮応力が生じる。

[0029] ガラス基材の厚みが薄く（たとえば２．５ｍｍ以下、特に２ｍｍ未満）なると、風冷強化法では、ガラス内部と表層との間に温度差が生じにくいことから、ガラスを充分に強化することができないため、化学強化法が好ましく用いられる。

化学強化処理が施されるガラスは、化学強化可能な組成を有するものである限り特に限定されず、種々の組成のものを使用することができ、例えばソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、その他の各種ガラスが挙げられる。

化学強化処理が施されるガラス板の板厚みは、０．１～２．５ｍｍが好ましく、０．１～２．０ｍｍが特に好ましい。板厚みが上記範囲の上限値以下であれば、反射防止物品が軽量で、上記範囲の下限値以上であれば、反射防止物品の強度に優れる。

尚、化学強化される前後で板厚みに変化は無い。すなわち、化学強化処理が施されるガラスの厚みは、化学強化ガラス（化学強化処理が施された後のガラス板）の厚みである。

[0030] なお、本発明においては、工程（１）の前に、ガラス基材上に機能層を設けてもよい。ガラス基材上に機能層を有する場合は、その機能層とガラス基材との積層体を「機能層付きガラス基材」と呼ぶ。ガラス基材上に機能層を設けた場合には、工程（１）においては機能層上に層（ａ）を設け、以降の工程を行うものとする。

[0031]（層（ａ））

層（ａ）は、バインダー用化合物と、平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを含む。

バインダー用化合物としては、バインダーを形成できる化合物であれば特に限定されないが、本発明においては、バインダー用化合物として、硬化性化合物（ａ１）、及び、加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物の少なくとも１種を含むことが好ましい。

層（ａ）は本発明の製造方法によって製造された反射防止物品（「出来上がりの反射防止物品」ともいう）において、反射防止層を形成するための層である。

層（ａ）に含まれるバインダー用化合物は、出来上がりの反射防止物品において、反射防止層のバインダーとなり得るものである。たとえば、バインダー用化合物として硬化性化合物（ａ１）を用いる場合は、硬化性化合物（ａ１）は硬化されることで樹脂となり、この樹脂がバインダー樹脂となる。

層（ａ）に含まれる平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）は、出来上がりの反射防止物品において、バインダーからなる膜の表面から突出し、凹凸形状（モスアイ構造）を形成する粒子である。

なお、層（ａ）は工程（４）で硬化されるため、硬化前と硬化後で含有する成分が異なるが、本発明では便宜的にいずれの段階においても層（ａ）と呼ぶことがある。

また、バインダー用化合物が加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物である場合、この化合物が加水分解及び／又は縮重合して金属酸化物（バインダー）を形成することを本発明では便宜的に「硬化する

」とも言う。

工程（１）における層（ａ）の膜厚は、粒子（ａ２）の平均一次粒径の０．８倍以上２．０倍以下であることが好ましく、０．８倍以上１．５倍以下であることがより好ましく、０．９倍以上１．２倍以下であることが更に好ましい。

[0032] ＜バインダー用化合物＞

（硬化性化合物（ａ１））

バインダー用化合物として、硬化性化合物（ａ１）を用いることができる。

硬化性化合物（ａ１）としては、重合性官能基（「重合性基」とも呼ぶ。）を有する化合物を用いることが好ましい。

重合性官能基を有する化合物としては各種モノマー、オリゴマー又はポリマーを用いる事ができ、ラジカル又はイオン重合性基を有する化合物を使用することが好ましい。重合性基を有する化合物としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性不飽和基（炭素－炭素不飽和二重結合性基）等の光重合性官能基を有する化合物が好ましく、中でも、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

[0033] 重合性不飽和基を有する化合物の具体例としては、ネオペンチルグリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

２，２－ビス｛４－（アクリロキシジエトキシ）フェニル｝プロパン、２

，２－ビス｛４－（アクリロキシポリプロポキシ）フェニル｝プロパン等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類；等を挙げることができる。

[0034] さらにはエポキシ（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類も、重合性官能基を有する化合物として、好ましく用いられる。

[0035] 中でも、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類が好ましい。さらに好ましくは、１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能モノマーを少なくとも１種含有することが好ましい。

例えば、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＥＯ（エチレンオキサイド）変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＰＯ（プロピレンオキサイド）変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性リン酸トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、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、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、１，２，３－シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0036] （メタ）アクリロイル基を有する多官能アクリレート系化合物類の具体化合物としては、日本化薬（株）製ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ、同ＤＰＨＡ－２Ｃ、同ＰＥＴ－３０、同ＴＭＰＴＡ、同ＴＰＡ－３２０、同ＴＰＡ－３３０、同ＲＰ－１０４０、同Ｔ－１４２０、同Ｄ－３１０、同ＤＰＣＡ－２０、同ＤＰＣＡ－３０、同ＤＰＣＡ－６０、同ＧＰＯ－３０３、大阪有機化学工業（株）製Ｖ＃３ＰＡ、Ｖ＃４００、Ｖ＃３６０９５Ｄ、Ｖ＃１０００、

Ｖ＃１０８０等のポリオールと（メタ）アクリル酸のエステル化物を挙げることができる。また紫光ＵＶ－１４００Ｂ、同ＵＶ－１７００Ｂ、同ＵＶ－６３００Ｂ、同ＵＶ－７５５０Ｂ、同ＵＶ－７６００Ｂ、同ＵＶ－７６０５Ｂ、同ＵＶ－７６１０Ｂ、同ＵＶ－７６２０ＥＡ、同ＵＶ－７６３０Ｂ、同ＵＶ－７６４０Ｂ、同ＵＶ－６６３０Ｂ、同ＵＶ－７０００Ｂ、同ＵＶ－７５１０Ｂ、同ＵＶ－７４６１ＴＥ、同ＵＶ－３０００Ｂ、同ＵＶ－３２００Ｂ、同ＵＶ－３２１０ＥＡ、同ＵＶ－３３１０ＥＡ、同ＵＶ－３３１０Ｂ、同ＵＶ－３５００ＢＡ、同ＵＶ－３５２０ＴＬ、同ＵＶ－３７００Ｂ、同ＵＶ－６１００Ｂ、同ＵＶ－６６４０Ｂ、同ＵＶ－２０００Ｂ、同ＵＶ－２０１０Ｂ、同ＵＶ－２２５０ＥＡ、同ＵＶ－２７５０Ｂ（日本合成化学（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＬ－５０３ＬＮ（共栄社化学（株）製）、ユニディック１７－８０６、同１７－８１３、同Ｖ－４０３０、同Ｖ－４０００ＢＡ（大日本インキ化学工業（株）製）、ＥＢ－１２９０Ｋ、ＥＢ－２２０、ＥＢ－５１２９、ＥＢ－１８３０，ＥＢ－４８５８（ダイセルＵＣＢ（株）製）、Ｕ－４ＨＡ、Ｕ－６ＨＡ、Ｕ－１０ＨＡ、Ｕ－１５ＨＡ（新中村化学工業（株）製）、ハイコープＡＵ－２０１０、同ＡＵ－２０２０（（株）トクシキ製）、アロニックスＭ－１９６０（東亜合成（株）製）、アートレジンＵＮ－３３２０ＨＡ，ＵＮ－３３２０ＨＣ，ＵＮ－３３２０ＨＳ、ＵＮ－９０４，ＨＤＰ－４Ｔなどの３官能以上のウレタンアクリレート化合物、アロニックスＭ－８１００，Ｍ－８０３０，Ｍ－９０５０（東亞合成（株）製、ＫＲＭ－８３０７（ダイセルサイテック（株）製）などの３官能以上のポリエステル化合物なども好適に使用することができる。特にＤＰＨＡ又はＰＥＴ－３０が好ましく用いられる。

[0037] さらに、３個以上の重合性官能基を有する樹脂、例えば比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物などのオリゴマー又はプレポリマー等も挙げられる。

[0038] また、特開２００５－７６００５号、同２００５－３６１０５号公報に記載された化合物、ＳＩＲＩＵＳ－５０１、ＳＵＢＡＲＵ－５０１（大阪有機化学工業（株）製）のようなデンドリマー、特開２００５－６０４２５号公報に記載のようなノルボルネン環含有モノマーを用いることもできる。

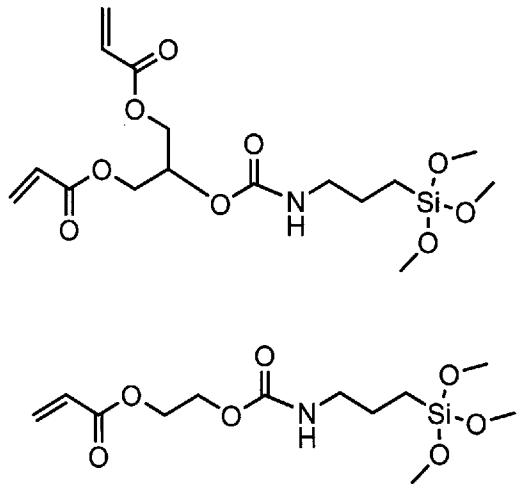
[0039] さらに、硬化性化合物（ａ１）として重合性官能基を有する化合物を使用する場合、粒子（ａ２）と硬化性化合物（ａ１）を結合させて強固な膜にするために、硬化性化合物（ａ１）として、重合性官能基を有するシランカップリング剤を用いてもよい。

重合性官能基を有するシランカップリング剤の具体例としては、例えば、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、２－（メタ）アクリロキシエチルトリメトキシシラン、２－（メタ）アクリロキシエチルトリエトキシシラン、４－（メタ）アクリロキシブチルトリメトキシシラン、４－（メタ）アクリロキシブチルトリエトキシシラン等が挙げられる。具体的には、ＫＢＭ－５０３、ＫＢＭ－５１０３（信越化学工業（株）製）、特開２０１４－１２３０９１号記載のシランカップリング剤Ｘ－１２－１０４８、Ｘ－１２－１０４９、Ｘ－１２－１０５０（信越化学工業（株）製）、及び下記構造式で表される化合物Ｃ３等が挙げられる。

[0040]

[化1]

C３



[0041] （加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物）

バインダー用化合物として、加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物（以下、「金属酸化物形成用化合物」とも呼ぶ。）を用いることができる。

加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物としては、加水分解可能な基又は水酸基を有することが好ましく、いわゆるゾルゲル法に用いる化合物であれば特に限定されない。具体的には各種金属アルコキシド、アルコキシシルセスキオキサン等を好ましく用いることができる。加水分解及び／又は縮重合を経て形成された金属酸化物もバインダーになり得るものである。

加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物としては、下記一般式（１）で表される単量体、下記一般式（２）で表される単量体、及び上記２種の単量体のうち少なくとも１種の単量体が縮合反応したものから選ばれる少なくとも１種である化合物等が好ましく用いられる。

一般式（１）：　　$R^{1}{}_{n1}-Si-X^{1}{}_{4-n1}$

一般式（２）：　　$R^{2}{}_{n2}-Ti-X^{2}{}_{4-n2}$

[0042] 一般式（１）～（２）中、R^{1}及びR^{2}はそれぞれ独立に、炭素数１～１０のアルキル基又は水酸基を表し、更に置換基を有していてもよい。X^{1}及びX

[2]はそれぞれ独立に加水分解可能な基又は水酸基を表す。ｎ１及びｎ２はそれぞれ独立に０又は１を表す。複数のＸ[1]及び複数のＸ[2]はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。Ｒ[1]及びＲ[2]が複数存在する場合は、複数のＲ[1]及びＲ[2]はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。

[0043] Ｘ[1]、Ｘ[2]が加水分解可能な基を表す場合の加水分解可能な基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。

Ｒ[1]、Ｒ[2]は炭素数１～１０のアルキル基を表すことが好ましく、炭素数１～５のアルキル基を表すことがより好ましく、反応性の観点から炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。これらは更に置換基を有していてもよく、炭素原子以外の原子（例えば、ハロゲン原子、Ｓ、Ｎ、Ｏ、Ｓｉなど）を置換基中に有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、オキシラン環含有基等の官能基を例示することができる。

ｎ１及びｎ２は０であることが好ましい。

[0044] 一般式（１）で表される単量体の具体例としては、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシオクチルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0045] また、一般式（２）で表される単量体の具体例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、ターシャリーアミルチタネート、テトラターシャリーブチルチタネート、テトラステアリルチタネート等が挙げられる。市販品としては、オルガチックスＴＡ－１０、ＴＡ－２１、ＴＡ－２３、ＴＡ－３０、ＴＡ－１２、ＴＡ－６０、ＴＡ－８０、ＴＡ－９０(以上、マツモトファインケミカル（株）製)などが好ましく用いることができる。

[0046] 一般式（２）で表されるＴｉを含む化合物は、光励起によるいわゆる光触媒反応（酸化反応）と超親水化反応を示す。光触媒反応はＴｉ化合物の光励起によって生成した電子・正孔対の化合物表面における酸化還元反応に由来する。一方で、光励起によって、水接触角がほとんど０度まで低下する超親水化現象を示す。これは光励起による電荷分離に引き続いて起きる表面構造変化に由来すると考えられている。バインダーが一般式（２）で表される単量体が縮合反応したアナターゼ型酸化チタン化合物を含有すると、優れた防汚性を得ることができ、たとえば紫外光が照射される屋外用途に特に好適になると考えられる。

[0047] 重合性官能基を有する化合物は、二種類以上を併用してもよい。これら重合性官能基を有する化合物の重合は、加熱または光ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射により行うことが好ましい。

[0048] バインダー用化合物は、粒子（ａ２）の分散の観点から、ＳＰ値２０～２５の化合物を少なくとも１種含むことが好ましい。上記化合物のＳＰ値は、ガラス基材表面のＳＰ値に対して±４以内であることが好ましく、±２以内が更に好ましい。

ガラス基材表面のＳＰ値は、ガラス基材表面の親水化処理（アルカリ処理等）又は疎水化処理（シランカップリング剤によるシランカップリング反応等）により適宜調整することができる。

なお、本発明におけるＳＰ値（溶解性パラメーター）は、Ｈｏｙ法によって算出した値であり、Ｈｏｙ法は、ＰＯＬＹＭＥＲＨＡＮＤＢＯＯＫＦＯＵ

ＲＴＨＥＤＩＴＩＯＮに記載がある。

[0049] 層（ａ）は、バインダー用化合物として、硬化性化合物（ａ１）及び金属酸化物形成用化合物のうち少なくともいずれか１種を含むことが好ましい。

層（ａ）は、バインダー用化合物として、硬化性化合物（ａ１）及び金属酸化物形成用化合物以外のバインダー用化合物を更に含むことができる。硬化性化合物（ａ１）及び金属酸化物形成用化合物以外のバインダー用化合物としては、重合性官能基を有さない化合物を挙げることができる。

粘着剤を含む層への浸透性の観点から、上記硬化性化合物（ａ１）として１分子中に２個以下の重合性官能基を有する化合物を用いてもよいが、特に、１分子中に３個以上の重合性官能基を有する化合物と、１分子中に２個以下の重合性官能基を有する化合物、または重合性官能基を有さない化合物を併用することが好ましい。

１分子中に２個以下の重合性官能基を有する化合物、または重合性官能基を有さない化合物としては、重量平均分子量Ｍｗａが４０＜Ｍｗａ＜５００であることが好ましい。上記化合物は、重合性官能基数が２個以下である、あるいは重合性官能基を含有しないため硬化時の収縮が小さく、ガラス基材への応力集中を回避できる。

１分子中に２個以下の重合性官能基を有する化合物、または重合性官能基を有さない化合物の１分子中の重合性官能基の数は０～２が好ましく、０～１がより好ましい。

[0050] さらに、１分子中に２個以下の重合性官能基を有する化合物、または重合性官能基を有さない化合物は、粘度が１００ｍＰａｓ以下であることが好ましく、１～５０ｍＰａｓがより好ましい。このような粘度範囲にある化合物は、粘着剤を含む層へ浸透しやすい上に、粒子（ａ２）の凝集を抑制するように働き、ヘイズ、白濁感を抑制できるため好ましい。

[0051] １分子中に２個以下の重合性官能基を有する化合物は、重合性官能基として、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、アルコキシ基、ビニル基、スチリル基、アリル基等を持つものが好ましい。

[0052] 重合性官能基を有さない化合物としては、エステル系化合物、アミン系化合物、エーテル系化合物、脂肪族アルコール系化合物、炭化水素系化合物などを好ましく用いることができ、エステル系化合物が特に好ましい。より具体的には、コハク酸ジメチル（ＳＰ値２０．２、粘度２．６ｍＰａｓ）、コハク酸ジエチル（ＳＰ値１９．７、粘度２．６ｍＰａｓ）、アジピン酸ジメチル（ＳＰ値１９．７、粘度２．８ｍＰａｓ）、コハク酸ジブチル（ＳＰ値１９．１、粘度３．９ｍＰａｓ）、アジピン酸ビス（２－ブトキシエチル）（ＳＰ値１９．０、粘度１０．８ｍＰａｓ）、スベリン酸ジメチル（ＳＰ値１９．４、粘度３．７ｍＰａｓ）、フタル酸ジエチル（ＳＰ値２２．３、粘度９．８ｍＰａｓ）、フタル酸ジブチル（ＳＰ値２１．４、粘度１３．７ｍＰａｓ）、クエン酸トリエチル（ＳＰ値２２．５、粘度２２．６ｍＰａｓ）、クエン酸アセチルトリエチル（ＳＰ値２１．１、粘度２９．７ｍＰａｓ）、ジフェニルエーテル（ＳＰ値２１．４、粘度３．８ｍＰａｓ）などが挙げられる。

[0053] 本発明における重量平均分子量および数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により下記の条件で測定された値である。

［溶媒］ テトラヒドロフラン

［装置名］ ＴＯＳＯＨ ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ

［カラム］ ＴＯＳＯＨ ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺＭ－Ｈ
（４．６ｍｍ×１５ｃｍ）を３本接続して使用。

［カラム温度］ ２５℃

［試料濃度］ ０．１質量％

［流速］ ０．３５ｍｌ／ｍｉｎ

［校正曲線］ ＴＯＳＯＨ製ＴＳＫ標準ポリスチレン Ｍｗ＝２８００００～１０５０までの７サンプルによる校正曲線を使用。

[0054] 層（ａ）に含まれるバインダー用化合物の塗設量は、１００ｍｇ／ｍ^2～８００ｍｇ／ｍ^{2}が好ましく、１００ｍｇ／ｍ^2～６００ｍｇ／ｍ^{2}がさらに好ましく、１００ｍｇ／ｍ^2～４００ｍｇ／ｍ^{2}が最も好ましい。

[0055] ＜平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）＞

平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）を、「粒子（ａ２）」ともいう。

粒子（ａ２）としては、金属酸化物粒子、樹脂粒子、金属酸化物粒子のコアと樹脂のシェルを有する有機無機ハイブリッド粒子などが挙げられるが、膜強度に優れる観点から金属酸化物粒子が好ましい。

金属酸化物粒子としては、シリカ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、五酸化アンチモン粒子などが挙げられるが、多くのバインダーと屈折率が近いためヘイズを発生しにくく、かつモスアイ構造が形成し易い観点からシリカ粒子が好ましい。

樹脂粒子としては、ポリメタクリル酸メチル粒子、ポリスチレン粒子、メラミン粒子などが挙げられる。

[0056] 粒子（ａ２）の平均一次粒径は、粒子が並んでモスアイ構造を形成できる観点から１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下であり、１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることが好ましく、１５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることがより好ましく、１５０ｎｍ以上２２０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

粒子（ａ２）として、１種のみ使用してもよいし、平均一次粒径の異なる２種以上の粒子を用いてもよい。

[0057] 粒子（ａ２）の平均一次粒径は、体積平均粒径の累積の５０％粒径を指す。粒径の測定には走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いる事ができる。粉体粒子（分散液の場合は乾燥させて溶剤を揮発させたもの）をＳＥＭ観察により適切な倍率（５０００倍程度）で観察し、一次粒子１００個のそれぞれの直径を測長してその体積を算出し、累積の５０％粒径を平均一次粒径とすることができる。粒子が球形でない場合には、長径と短径の平均値をその一次粒子の直径とみなす。反射防止物品中に含まれる粒子を測定する場合は、反射防止物品表面側から上記同様ＳＥＭで観察して算出する。この際、観察し易いように、試料にはカーボン蒸着、エッチング処理などを適宜施してよい。

[0058] 粒子（ａ２）の形状は、球形が最も好ましいが、不定形等の球形以外であ

っても問題無い。

また、シリカ粒子については、粒子の硬度の観点で結晶質であることが好ましい。

[0059] 粒子（ａ２）は塗布液中での分散性向上、膜強度向上、凝集防止のために表面処理された無機微粒子を使用することが好ましい。表面処理方法の具体例及びその好ましい例は、特開２００７－２９８９７４号公報の［０１１９］～［０１４７］に記載のものと同様である。

特に、バインダー用化合物である硬化性化合物（ａ１）との結着性を付与し、膜強度を向上させる観点から、粒子表面を不飽和二重結合および粒子表面と反応性を有する官能基を有する化合物で表面修飾し、粒子表面に不飽和二重結合を付与することが好ましい。表面修飾に用いる化合物としては、硬化性化合物（ａ１）として上述した、重合性官能基を有するシランカップリング剤を好適に用いることができる。

[0060] 平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子の具体的な例としては、シーホスターＫＥ－Ｐ１０（平均一次粒径１００ｎｍ、日本触媒（株）製アモルファスシリカ）、シーホスターＫＥ－Ｐ３０（平均一次粒径３００ｎｍ、日本触媒（株）製アモルファスシリカ）、シーホスターＫＥ－Ｓ３０（平均一次粒径３００ｎｍ、耐熱性１０００℃、日本触媒（株）製焼成シリカ）、エポスターＳ（平均一次粒径２００ｎｍ、日本触媒（株）製メラミン・ホルムアルデヒド縮合物）、エポスターＭＡ－ＭＸ１００Ｗ（平均一次粒径１７５ｎｍ、日本触媒（株）製ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）系架橋物）、エポスターＭＡ－ＭＸ２００Ｗ（平均一次粒径３５０ｎｍ、日本触媒（株）製ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）系架橋物）、スタフィロイド（アイカ工業（株）製多層構造有機微粒子）、ガンツパール（アイカ工業（株）製ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン粒子）などを好ましく用いることができる。

[0061] 粒子（ａ２）としては、表面のヒドロキシル基量が適度に多く、かつ硬い粒子であるという理由から、焼成シリカ粒子であることが特に好ましい。

焼成シリカ粒子は、加水分解が可能なシリコン化合物を水と触媒とを含む有機溶媒中で加水分解、縮合させることによってシリカ粒子を得た後、シリカ粒子を焼成するという公知の技術により製造することができ、たとえば特開２００３－１７６１２１号公報、特開２００８－１３７８５４号公報などを参照することができる。

焼成シリカ粒子を製造する原料のシリコン化合物としては特に限定されないが、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン等のクロロシラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン等のアシロキシシラン化合物；ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、トリメチルシラノール等のシラノール化合物；等が挙げられる。上記例示のシラン化合物のうち、アルコキシシラン化合物が、より入手し易く、かつ、得られる焼成シリカ粒子に不純物としてハロゲン原子が含まれることが無いので特に好ましい。本発明にかか

る焼成シリカ粒子の好ましい形態としては、ハロゲン原子の含有量が実質的に０％であり、ハロゲン原子が検出されないことが好ましい。

焼成温度は特に限定されないが、８００～１３００℃が好ましく、１０００℃～１２００℃がより好ましい。

[0062] 粒子（ａ２）の塗設量は、５０ｍｇ／ｍ^2～２００ｍｇ／ｍ^{2}が好ましく、１００ｍｇ／ｍ^2～１８０ｍｇ／ｍ^{2}がさらに好ましく、１３０ｍｇ／ｍ^2～１７０ｍｇ／ｍ^{2}が最も好ましい。下限以上では、モスアイ構造の凸部が数多く形成できるため反射防止性がより向上しやすく、上限以下であると、液中での凝集が生じにくく、良好なモスアイ構造を形成しやすい。

[0063] 粒子の平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下で、かつ分散度（ＣＶ値）が９％未満の単分散シリカ微粒子を一種類のみ含有することがモスアイ構造の凹凸の高さが均一になり、反射率がより低下するため好ましい。ＣＶ値は通常レーザー回折型粒径測定装置を用いて測定されるが、他の粒径測定方式でも良いし、本発明の反射防止物品における反射防止層の表面ＳＥＭ像から、画像解析によって粒径分布を求め算出することもできる。ＣＶ値は８％未満であることがより好ましい。

[0064] 層（ａ）は、バインダー用化合物及び粒子（ａ２）以外の成分を含有していてもよく、たとえば、溶剤、重合開始剤、粒子（ａ２）の分散剤、レベリング剤、防汚剤等を含有していてもよい。

[0065] ＜溶剤＞

溶媒としては、粒子（ａ２）と極性が近いものを選ぶのが分散性を向上させる観点で好ましい。具体的には、例えば粒子（ａ２）が金属酸化物粒子の場合にはアルコール系の溶剤が好ましく、メタノール、エタノール、２－プロパノール、１－プロパノール、ブタノールなどが挙げられる。また、例えば粒子（ａ２）が疎水化表面修飾された金属樹脂粒子の場合には、ケトン系、エステル系、カーボネート系、アルカン、芳香族系、ハロゲン系等の溶剤が好ましく、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、炭酸ジメチル、酢酸メチル、アセトン、メチレンクロライド、シクロヘキサノンなどが挙げられる。これ

らの溶剤は、分散性を著しく悪化させない範囲で複数種混ぜて用いてもかまわない。

[0066] ＜粒子（ａ２）の分散剤＞

粒子（ａ２）の分散剤は、粒子同士の凝集力を低下させることにより、粒子（ａ２）を均一に配置させ易くすることができる。分散剤としては、特に限定されないが、硫酸塩、リン酸塩などのアニオン性化合物、脂肪族アミン塩、四級アンモニウム塩などのカチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が好ましく、吸着基と立体反発基それぞれの選択の自由度が高いため高分子化合物がより好ましい。分散剤としては市販品を用いることもできる。例えば、ビックケミー・ジャパン（株）製のＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６６、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１６７、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１７１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１８０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１８２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ２０００、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ２００１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ２１６４、Ｂｙｋｕｍｅｎ、ＢＹＫ－２００９、ＢＹＫ－Ｐ１０４、ＢＹＫ－Ｐ１０４Ｓ、ＢＹＫ－２２０Ｓ、Ａｎｔｉ－Ｔｅｒｒａ２０３、Ａｎｔｉ－Ｔｅｒｒａ２０４、Ａｎｔｉ－Ｔｅｒｒａ２０５（以上商品名）などが挙げられる。

[0067] ＜レベリング剤＞

レベリング剤は、層（ａ）の表面張力を低下させることにより、塗布後の液を安定化させバインダー用化合物及び粒子（ａ２）を均一に配置させ易くすることができる。

本発明において用いられる層（ａ）形成用組成物は、少なくとも１種のレベリング剤を含有することができる。

これにより、乾燥風の局所的な分布による乾燥バラツキに起因する膜厚ムラ等を抑制したり、塗布物のハジキを改良したり、バインダー用化合物及び粒子（ａ２）を均一に配置させ易くすることができる。

[0068] レベリング剤として、具体的には、シリコーン系レベリング剤及びフッ素

系レベリング剤から選択される少なくとも１種のレベリング剤を用いることができる。なお、レベリング剤は、低分子化合物よりもオリゴマー又はポリマーであることが好ましい。

[0069] レベリング剤を添加すると、塗布された塗膜の表面にレベリング剤が速やかに移動して偏在化し、塗膜の乾燥後もレベリング剤がそのまま表面に偏在することになるため、レベリング剤を添加した膜の表面エネルギーは、レベリング剤によって低下する。膜厚不均一性、ハジキ、及びムラを防止するという観点からは、膜の表面エネルギーが低いことが好ましい。

[0070] シリコーン系レベリング剤の好ましい例としては、ジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含み、末端及び／又は側鎖に置換基を有するポリマーあるいはオリゴマーが挙げられる。ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含むポリマーあるいはオリゴマー中にはジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なっていてもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはポリエーテル基、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、シンナモイル基、オキセタニル基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、などを含む基が挙げられる。

[0071] シリコーン系レベリング剤の数平均分子量に特に制限はないが、１０万以下であることが好ましく、５万以下であることがより好ましく、１０００～３００００であることが特に好ましく、１０００～２００００であることが最も好ましい。

[0072] 好ましいシリコーン系レベリング剤の具体例としては、電離放射線硬化基を有しない市販のシリコーン系レベリング剤として、信越化学工業（株）製のＸ２２－３７１０、Ｘ２２－１６２Ｃ、Ｘ２２－３７０１Ｅ、Ｘ２２１６０ＡＳ、Ｘ２２１７０ＤＸ、Ｘ２２４０１５、Ｘ２２１７６ＤＸ、Ｘ２２－１７６Ｆ、Ｘ２２４２７２、ＫＦ８００１、Ｘ２２－２０００等；チッソ（株）製のＦＭ４４２１、ＦＭ０４２５、ＦＭＤＡ２６、ＦＳ１２６５等；東レ・ダウコーニング（株）製のＢＹ１６－７５０、ＢＹ１６８８０、ＢＹ１

６８４８、ＳＦ８４２７、ＳＦ８４２１、ＳＨ３７４６、ＳＨ８４００、ＳＦ３７７１、ＳＨ３７４９、ＳＨ３７４８、ＳＨ８４１０等；モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製のＴＳＦシリーズ（ＴＳＦ４４６０、ＴＳＦ４４４０、ＴＳＦ４４４５、ＴＳＦ４４５０、ＴＳＦ４４４６、ＴＳＦ４４５３、ＴＳＦ４４５２、ＴＳＦ４７３０、ＴＳＦ４７７０等）、ＦＧＦ５０２、ＳＩＬＷＥＴシリーズ（ＳＩＬＷＥＴＬ７７、ＳＩＬＷＥＴＬ２７８０、ＳＩＬＷＥＴＬ７６０８、ＳＩＬＷＥＴＬ７００１、ＳＩＬＷＥＴＬ７００２、ＳＩＬＷＥＴＬ７０８７、ＳＩＬＷＥＴＬ７２００、ＳＩＬＷＥＴＬ７２１０、ＳＩＬＷＥＴＬ７２２０、ＳＩＬＷＥＴＬ７２３０、ＳＩＬＷＥＴＬ７５００、ＳＩＬＷＥＴＬ７５１０、ＳＩＬＷＥＴＬ７６００、ＳＩＬＷＥＴＬ７６０２、ＳＩＬＷＥＴＬ７６０４、ＳＩＬＷＥＴＬ７６０４、ＳＩＬＷＥＴＬ７６０５、ＳＩＬＷＥＴＬ７６０７、ＳＩＬＷＥＴＬ７６２２、ＳＩＬＷＥＴＬ７６４４、ＳＩＬＷＥＴＬ７６５０、ＳＩＬＷＥＴＬ７６５７、ＳＩＬＷＥＴＬ８５００、ＳＩＬＷＥＴＬ８６００、ＳＩＬＷＥＴＬ８６１０、ＳＩＬＷＥＴＬ８６２０、ＳＩＬＷＥＴＬ７２０）等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

[0073] 電離放射線硬化基を有するものとして、信越化学工業（株）製のＸ２２－１６３Ａ、Ｘ２２－１７３ＤＸ、Ｘ２２－１６３Ｃ、ＫＦ１０１、Ｘ２２１６４Ａ、Ｘ２４－８２０１、Ｘ２２１７４ＤＸ、Ｘ２２１６４Ｃ、Ｘ２２２４２６、Ｘ２２２４４５、Ｘ２２２４５７、Ｘ２２２４５９、Ｘ２２２４５、Ｘ２２１６０２、Ｘ２２１６０３、Ｘ２２１６４Ｅ、Ｘ２２１６４Ｂ、Ｘ２２１６４Ｃ、Ｘ２２１６４Ｄ、ＴＭ０７０１等；チッソ（株）製のサイラプレーンシリーズ（ＦＭ０７２５、ＦＭ０７２１、ＦＭ７７２５、ＦＭ７７２１、ＦＭ７７２６、ＦＭ７７２７等）；東レ・ダウコーニング（株）製のＳＦ８４１１、ＳＦ８４１３、ＢＹ１６－１５２Ｄ、ＢＹ１６－１５２、ＢＹ１６－１５２Ｃ、８３８８Ａ等；エボニックデグサ ジャパン（株）製のＴＥＧＯＲａｄ２０１０、２０１１、２１００、２２００Ｎ、２３００、２５００、２６００，２７００等；ビックケミー・ジャパン（株）製のＢＹＫ３

５００；信越シリコーン社製のＫＮＳ５３００；モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製のＵＶＨＣ１１０５、ＵＶＨＣ８５５０等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

[0074] 上記レベリング剤は、層（ａ）形成用組成物の全固形分中に０．０１～５．０質量％含有されることが好ましく、０．０１～２．０質量％含有されることがより好ましく、０．０１～１．０質量％含有されることが最も好ましい。

[0075] フッ素系レベリング剤は、フルオロ脂肪族基と、例えばこのレベリング剤を添加剤として使用したときに、コーティング用、成形材料用等の各種組成物に対する親和性に寄与する親媒性基とを同一分子内に有する化合物であり、このような化合物は、一般に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと親媒性基を有するモノマーとを共重合させて得ることができる。

フルオロ脂肪族基を有するモノマーと共重合される、親媒性基を有するモノマーの代表的な例としては、ポリ（オキシアルキレン）アクリレート、ポリ（オキシアルキレン）メタクリレート等が挙げられる。

[0076] 好ましい市販のフッ素系レベリング剤としては、電離放射線硬化基を有しないものとしてＤＩＣ（株）製のメガファックシリーズ（ＭＣＦ３５０－５、Ｆ４７２、Ｆ４７６、Ｆ４４５、Ｆ４４４、Ｆ４４３、Ｆ１７８、Ｆ４７０、Ｆ４７５、Ｆ４７９、Ｆ４７７、Ｆ４８２、Ｆ４８６、ＴＦ１０２５、Ｆ４７８、Ｆ１７８Ｋ、Ｆ－７８４－Ｆ等）；ネオス（株）製のフタージェントシリーズ（ＦＴＸ２１８、２５０、２４５Ｍ、２０９Ｆ、２２２Ｆ、２４５Ｆ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２４０Ｇ、２０６Ｄ、２４０Ｄ等）が挙げられ、電離放射線硬化基を有するものとして、ダイキン工業（株）製のオプツールＤＡＣ；ＤＩＣ（株）製のデイフェンサシリーズ（ＴＦ３００１、ＴＦ３０００、ＴＦ３００４、ＴＦ３０２８、ＴＦ３０２７、ＴＦ３０２６、ＴＦ３０２５等）、ＲＳシリーズ（ＲＳ７１、ＲＳ１０１、ＲＳ１０２、ＲＳ１０３、ＲＳ１０４、ＲＳ１０５等）が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0077] また、特開２００４－３３１８１２号公報、特開２００４－１６３６１０号公報に記載の化合物等を用いることもできる。

[0078] ＜防汚剤＞

層（ａ）には、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコーン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することができる。

[0079] シリコーン系あるいはフッ素系の防汚剤の具体例としては、前述のシリコーン系あるいはフッ素系のレベリング剤の中で電離放射線硬化基を有するものを好適に使用することができるがこれらに限定されるものではない。

[0080] 防汚剤は層（ａ）中の全固形分に対して０．０１～５．０質量％含有されることが好ましく、０．０１～２．０質量％含有されることがより好ましく、０．０１～１．０質量％含有されることが最も好ましい。

[0081] ＜重合開始剤＞

層（ａ）には、重合開始剤を含んでいてもよい。

バインダー用化合物が光重合性化合物である場合は、光重合開始剤を含むことが好ましい。

光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、２，３－ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類などが挙げられる。光重合開始剤の具体例、及び好ましい態様、市販品などは、特開２００９－０９８６５８号公報の段落［０１３３］～［０１５１］に記載されており、本発明においても同様に好適に用いることができる。

[0082] 「最新ＵＶ硬化技術」｛（株）技術情報協会｝（１９９１年）、ｐ．１５９、及び、「紫外線硬化システム」加藤清視著（平成元年、総合技術センター発行）、ｐ．６５～１４８にも種々の例が記載されており本発明に有用で

ある。

[0083] 層（ａ）中の重合開始剤の含有量は、層（ａ）に含まれる重合可能な化合物を重合させるのに十分な量であり、かつ開始点が増えすぎないように設定するという理由から、層（ａ）中の全固形分に対して、０．１～８質量％が好ましく、０．５～５質量％がより好ましい。

[0084] 層（ａ）には、上述した重合性官能基を有するシランカップリング剤を反応させるために光あるいは熱により酸又は塩基を発生する化合物（以下、光酸発生剤、光塩基発生剤、熱酸発生剤、熱塩基発生剤と称する場合がある。）を含んでいてもよい。

[0085] ＜光酸発生剤＞

光酸発生剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、ｏ－ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、トリアジン類（例えば、２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジンなど）、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物を挙げることもできる。

また、光により酸を発生する基、または化合物をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物を用いることができる。

さらに、Ｖ．Ｎ．Ｒ．Ｐｉｌｌａｉ，Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，（１），１（１９８０）、Ａ．Ａｂａｄ ｅｔ ａｌ．，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．，（４７）４５５５（１９７１）、Ｄ．Ｈ．Ｒ．Ｂａｒｔｏｎ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，（Ｃ），３２９（１９７０）、米国特許第３，７７９，７７８号、欧州特許第１２６，７１２号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

[0086] ＜熱酸発生剤＞

熱酸発生剤としては、酸と有機塩基からなる塩を挙げることができる。

上記の酸としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸など有機酸や硫酸、リン酸のような無機酸が挙げられる。バインダー用化合物に対する相溶性の観点からは、有機酸がより好ましく、スルホン酸、ホスホン酸が更に好ましく、スルホン酸が最も好ましい。好ましいスルホン酸としては、ｐ－トルエンスルホン酸（ＰＴＳ）、ベンゼンスルホン酸（ＢＳ）、ｐ－ドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＢＳ）、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸（ＣＢＳ）、１，４－ナフタレンジスルホン酸（ＮＤＳ）、メタンスルホン酸（ＭｓＯＨ）、ノナフルオロブタン－１－スルホン酸（ＮＦＢＳ）などが挙げられる。

[0087] 酸発生剤の具体例としては特開２０１６－８０３号公報に記載のものを好適に用いることができる。

[0088] ＜光塩基発生剤＞

光塩基発生剤としては、活性エネルギー線の作用により塩基を発生する物質を挙げることができる。より具体的には、（１）紫外線、可視光、又は赤外線の照射により脱炭酸して分解する有機酸と塩基の塩、（２）分子内求核置換反応や転位反応などにより分解してアミン類を放出する化合物、あるいは（３）紫外線、可視光、又は赤外線の照射により何らかの化学反応を起こして塩基を放出するものを使用できる。

本発明に用いられる光塩基発生剤は、紫外線、電子線、Ｘ線、赤外線および可視光線などの活性エネルギー線の作用により塩基を発生する物質であれば特に限定されない。

具体的には特開２０１０－２４３７７３号公報に記載のものを好適に用いる事ができる。

[0089] 層（ａ）中の、光あるいは熱により酸や塩基を発生する化合物の含有量は、層（ａ）に含まれる重合可能な化合物を重合させるのに十分な量であり、かつ開始点が増えすぎないように設定するという理由から、層（ａ）中の全

固形分に対して、０．１～８質量％が好ましく、０．１～５質量％がより好ましい。

[0090] ＜触媒＞

層（ａ）には、上述した加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成させるために、触媒を含んでもよい。触媒としては、酸性や塩基性の化合物等が挙げられ、特に限定されない。

[0091] ＜金属キレート触媒＞

上述した加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成させるための触媒としては、金属キレート触媒を含有することが好ましい。

金属キレート触媒は、粒子（ａ２）とバインダー用化合物との結合力を高める作用も有する。

[0092] 金属キレート触媒としては、周期表の第２族、第４族、第５族、及び第１３族から選ばれる金属元素と、β－ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル、アミノアルコール、及びエノール性活性水素化合物の中から選ばれるオキソ又はヒドロキシ酸素含有化合物とから構成される金属錯体であることが好ましい。

構成金属元素の中では、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａなどの第２族元素、Ｔｉ、Ｚｒなどの第４族元素、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａなどの第５族元素、Ａｌ、Ｇａなどの第１３族元素が好ましく、それぞれ触媒効果の優れた錯体を形成する。その中でもＺｒ、Ａｌ及びＴｉから得られる金属錯体が好ましい。

[0093] 金属錯体の配位子を構成するオキソ又はヒドロキシ酸素含有化合物は、アセチルアセトン（２，４－ペンタンジオン）、２，４－ヘプタンジオンなどのβジケトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどのケトエステル類、乳酸、乳酸メチル、サリチル酸、サリチル酸エチル、サリチル酸フェニル、リンゴ酸，酒石酸、酒石酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸及びそのエステル、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ヘプタノン、４－ヒドロキシ－２－ヘプタノンなどのケトアルコール類、モノ

エタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－メチル－モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール類、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロールアクリルアミド、マロン酸ジエチルエステルなどのエノール性活性化合物、アセチルアセトン（２，４－ペンタンジオン）のメチル基、メチレン基またはカルボニル炭素に置換基を有する化合物が挙げられる。

[0094] 好ましい配位子はアセチルアセトン誘導体であり、アセチルアセトン誘導体は、アセチルアセトンのメチル基、メチレン基またはカルボニル炭素に置換基を有する化合物を指す。アセチルアセトンのメチル基に置換する置換基としては、いずれも炭素数が１～３の直鎖又は分岐のアルキル基、アシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基であり、アセチルアセトンのメチレン基に置換する置換基としてはカルボキシル基、いずれも炭素数が１～３の直鎖又は分岐のカルボキシアルキル基及びヒドロキシアルキル基であり、アセチルアセトンのカルボニル炭素に置換する置換基としては炭素数が１～３のアルキル基であってこの場合はカルボニル酸素には水素原子が付加して水酸基となる。

[0095] 好ましいアセチルアセトン誘導体の具体例としては、エチルカルボニルアセトン、ｎ－プロピルカルボニルアセトン、ｉ－プロピルカルボニルアセトン、ジアセチルアセトン、１－アセチル－１－プロピオニル－アセチルアセトン、ヒドロキシエチルカルボニルアセトン、ヒドロキシプロピルカルボニルアセトン、アセト酢酸、アセトプロピオン酸、ジアセト酢酸、３，３－ジアセトプロピオン酸、４，４－ジアセト酪酸、カルボキシエチルカルボニルアセトン、カルボキシプロピルカルボニルアセトン、ジアセトンアルコールが挙げられる。中でも、アセチルアセトン及びジアセチルアセトンがとくに好ましい。上記のアセチルアセトン誘導体と上記金属元素の錯体は、金属元素１個当たりにアセチルアセトン誘導体が１～４分子配位する単核錯体であり、金属元素の配位可能の手がアセチルアセトン誘導体の配位可能結合手の数の総和よりも多い場合には、水分子、ハロゲンイオン、ニトロ基、アンモ

ニオ基など通常の錯体に汎用される配位子が配位してもよい。

[0096] 好ましい金属錯体の例としては、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム錯塩、ジ（アセチルアセトナト）アルミニウム・アコ錯塩、モノ（アセチルアセトナト）アルミニウム・クロロ錯塩、ジ（ジアセチルアセトナト）アルミニウム錯塩、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート、トリス（アセチルアセトナト）バリウム錯塩、ジ（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、トリス（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジ－ｉ－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムトリス（安息香酸）錯塩、等が挙げられる。これらは水系塗布液での安定性及び、加熱乾燥時のゾルゲル反応でのゲル化促進効果に優れているが、中でも、特にエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ジ（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）が好ましい。

[0097] 上記した金属錯体の対塩の記載を本明細書においては省略しているが、対塩の種類は、錯体化合物としての電荷の中性を保つ水溶性塩である限り任意であり、例えば硝酸塩、ハロゲン酸塩、硫酸塩、燐酸塩などの化学量論的中性が確保される塩の形が用いられる。

金属錯体のシリカゾルゲル反応での挙動については、Ｊ．Ｓｏｌ－Ｇｅｌ．Ｓｃｉ．ａｎｄ　Ｔｅｃ．１６．２０９（１９９９）に詳細な記載がある。

[0098] 上記の金属キレート触媒は、市販品として容易に入手でき、また公知の合成方法、例えば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

[0099] 反射防止層における金属キレート触媒の含有量は、層（ａ）中の加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物に対して、０．１質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．５質量％以上５質量％以下がより好ましく、１質量％以上３質量％以下が更に好ましい。０．１質量％以上であ

れば膜の硬度が十分であり、１０質量％以下であればバインダーの縮合が進行しすぎないため、粒子（ａ２）とバインダーの結合が十分であり、粒子（ａ２）が脱落しにくくなる。

[0100] ＜水＞

層（ａ）には、上述した加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を層（ａ）中の加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物させるために、水を含んでも良い。

[0101] ［工程（２）］

工程（２）は、支持体及び上記支持体上に粘着剤を含む層（ｂ）を有する粘着フィルムの層（ｂ）を、層（ａ）と貼り合わせる工程である。

層（ａ）と粘着フィルムの層（ｂ）とを貼り合わせる方法としては特に限定されず公知の方法を用いることができ、たとえばラミネート法が挙げられる。

層（ａ）と層（ｂ）とが接するように粘着フィルムを貼り合わせることが好ましい。

工程（２）の前に、層（ａ）を乾燥する工程を有していてもよい。層（ａ）の乾燥温度は２０～６０℃が好ましく、２０～４０℃がより好ましい。乾燥時間は０．１～１２０秒が好ましく、１～３０秒がより好ましい。

本発明では、工程（２）において粘着フィルムの層（ｂ）と層（ａ）とを貼り合わせ、後述する工程（３）において粒子（ａ２）を層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出させ、後述する工程（４）において粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態で層（ａ）を硬化することで、粒子（ａ２）が層（ａ）の硬化前に空気界面に露出しないようにして、凝集を抑制し、粒子（ａ２）によって形成された良好な凹凸形状を作製できることを見出した。

なお、本発明において、粒子（ａ２）が「層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面か

ら突出」するとは、各粒子（ａ２）が層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面（層（ａ）と層（ｂ）の界面）をまたいで存在する状態を表す。

なお、本発明の積層体を作製した後に、粘着フィルムを剥離することで、反射防止物品を作製することができる。

[0102]（粘着フィルム）

粘着フィルムは、支持体と粘着剤を含む層（ｂ）とを有する。

[0103]＜層（ｂ）＞

層（ｂ）は、粘着剤を含む。

粘着剤のゲル分率は９５．０％以上であることが好ましい。ゲル分率が９５％以上であれば本発明の積層体から粘着フィルムを剥離して反射防止物品を製造する際に、粘着剤成分が反射防止物品表面に残りにくく、洗浄を行わなくても、十分に反射率が低い反射防止物品を得ることができる。

粘着剤のゲル分率は、９５．０％以上９９．９％以下であることが好ましく、９７．０％以上９９．９％以下であることがより好ましく、９８．０％以上９９．９％以下であることが更に好ましい。

粘着剤のゲル分率は、粘着剤を、２５℃で、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に１２時間浸漬した後の不溶解分の比率であり、下記式から求められる。

ゲル分率＝（粘着剤のＴＨＦへの不溶解分の質量）／（粘着剤の総質量）×１００（％）

[0104] 粘着剤におけるゾル成分の重量平均分子量が１００００以下であることが好ましく、７０００以下であることがより好ましく、５０００以下であることが最も好ましい。ゾル成分の重量平均分子量を上記範囲にすることによって本発明の積層体から粘着フィルムを剥離して反射防止物品を製造する際に、粘着剤成分が反射防止物品表面に残りにくくすることができる。

粘着剤のゾル成分は、粘着剤を、２５℃で、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に１２時間浸漬した後のＴＨＦへの溶解分を表す。重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で分析することができる。

[0105] 層（ｂ）の膜厚は０．１μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましく、１

μｍ以上３０μｍ以下であることがより好ましく、１μｍ以上２０μｍ以下であることが更に好ましい。

[0106] 層（ｂ）は、剥離速度０．３ｍ／ｍｉｎでの被着体の表面に対する剥離強度（粘着力）が、０．０３～０．３Ｎ／２５ｍｍ程度の、微粘着力を有する粘着剤層であることが、被着体である層（ａ）から粘着フィルムを剥がす時の操作性に優れることから好ましい。

[0107] 粘着剤としては、重合体を含むことが好ましく、（メタ）アクリル系重合体を含むことがより好ましい。特に、アルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーの少なくとも１種のモノマーの重合体（２種以上のモノマーの場合は共重合体）が好ましい。（メタ）アクリル系重合体の重量平均分子量は、２０万～２００万であることが好ましい。

[0108] アルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソセチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートモノマーのアルキル基は、直鎖、分枝状、環状のいずれでもよい。上記モノマーは２種以上併用されてもよい。

[0109] 脂肪族環を有する（メタ）アクリレートモノマーの好適な例としては、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘプチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でもシクロヘキシル（メタ）アクリレートであることが特に好ましい。

[0110] （メタ）アクリル系重合体は、アルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーの少なくとも１種と、他の共重合性モノマーの少なくとも１種とからなる共重体であってもよい。この場合、他の共重合性モノマーとしては、水酸基、カルボキシル基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の基を含有する共重合性ビニルモノマー、ビニル基を有する共重合性ビニルモノマー、芳香族系モノマー等が挙げられる。

[0111] 水酸基を含有する共重合性ビニルモノマーとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類、及び、Ｎ－ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の水酸基含有（メタ）アクリルアミド類などが挙げられ、これらの化合物群の中から選択された、少なくとも１種であることが好ましい。

[0112] （メタ）アクリル系重合体の１００質量部に対して、水酸基を含有する共重合性ビニルモノマーを０．１～１５質量部含有することが好ましい。

[0113] カルボキシル基を含有する共重合性ビニルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレートからなどが挙げられ、これらの化合物群の中から選択された、少なくとも１種であることが好ましい。

[0114] （メタ）アクリル共重合体の１００質量部に対して、カルボキシル基を含

有する共重合性ビニルモノマーを０．１～２質量部含有することが好ましい。

[0115] アミノ基を含有する共重合性ビニルモノマーとしては、モノメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モノエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モノメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、モノエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のモノアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0116] 芳香族系モノマーとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族基含有（メタ）アクリル酸エステル類のほか、スチレン等が挙げられる。

[0117] 上記以外の共重合性ビニルモノマーとしては、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの各種ビニルモノマーが挙げられる。

[0118] 粘着剤は、粘着剤を形成するための組成物（粘着剤組成物ともいう）の硬化物を含むものであってもよい。

粘着剤組成物は、上記重合体と架橋剤とを含むことが好ましく、熱又は紫外線（ＵＶ）などを用いて架橋しても良い。架橋剤としては、２官能以上のイソシアネート系架橋剤、２官能以上のエポキシ系架橋剤、アルミニウムキレート系架橋剤からなる化合物群のうちから選択される１種以上の架橋剤が好ましい。架橋剤を用いる場合は、本発明の積層体から粘着フィルムを剥離して反射防止物品を製造する際に、粘着剤成分を反射防止物品表面に残りにくくする観点から、上記重合体の１００質量部に対して、０．１～１５質量部含有することが好ましく、３．５～１５質量部含有することがより好ましく、５．１～１０質量部含有することが更に好ましい。

[0119] ２官能以上のイソシアネート系化合物としては、１分子中に少なくとも２個以上のイソシアネート（ＮＣＯ）基を有するポリイソシアネート化合物であればよく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシ

リレンジイソシアネート等のジイソシアネート類（１分子中に２個のＮＣＯ基を有する化合物）のビュレット変性体、及びイソシアヌレート変性体、トリメチロールプロパン又はグリセリン等の３価以上のポリオール（１分子中に少なくとも３個以上のＯＨ基を有する化合物）とのアダクト体（ポリオール変性体）などが挙げられる。

また、３官能以上のイソシアネート化合物が、１分子中に少なくとも３個以上のイソシアネート（ＮＣＯ）基を有するポリイソシアネート化合物であり、特にヘキサメチレンジイソシアネート化合物のイソシアヌレート体、イソホロンジイソシアネート化合物のイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネート化合物のアダクト体、イソホロンジイソシアネート化合物のアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネート化合物のビュレット体、イソホロンジイソシアネート化合物のビュレット体からなる化合物群の中から選択された、少なくとも一種以上であることが好ましい。

２官能以上のイソシアネート系架橋剤は、重合体１００質量部に対して、０．０１～５．０質量部含まれることが好ましく、０．０２～３．０質量部含まれることがより好ましい。

[0120] 粘着剤組成物は、帯電防止性能を付与するため、帯電防止剤を含有してもよい。帯電防止剤はイオン化合物であることが好ましく４級オニウム塩であることがさらに好ましい。

[0121] ４級オニウム塩である帯電防止剤としては、例えば、炭素数８～１８のアルキル基を有するアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するジアルキルメチルベンジルアンモニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するトリアルキルベンジルアンモニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するテトラアルキルアンモニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するアルキルジメチルベンジルホスホニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するジアルキルメチルベンジルホスホニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するトリアルキルベンジルホスホニウム塩、炭素数８～１８のアルキル基を有するテトラアルキルホスホニウム塩

、炭素数１４～２０のアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウム塩、炭素数１４～２０のアルキル基を有するアルキルジメチルエチルアンモニウム塩などを用いることができる。これらのアルキル基は、不飽和結合を有するアルケニル基であってもよい。

[0122] 炭素数８～１８のアルキル基としては、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。天然油脂に由来する混合アルキル基であってもよい。炭素数８～１８のアルケニル基としては、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、オレイル基、リノレイル基などが挙げられる。

炭素数１４～２０のアルキル基としては、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基などが挙げられる。天然油脂に由来する混合アルキル基であってもよい。炭素数１４～２０のアルケニル基としては、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、オレイル基、リノレイル基、ノナデセニル基、イコセニル基などが挙げられる。

[0123] ４級オニウム塩のカウンターアニオンとしては、クロリド（Cl^-）、ブロミド（Br^-）、メチルサルフェート（$CH_3OSO_3^-$）、エチルサルフェート（$C_2H_5OSO_3^-$）、パラトルエンスルホネート（$p-CH_3C_6H_4SO_3^-$）等が挙げられる。

[0124] ４級オニウム塩の具体例としては、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムブロミド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムブロミド、オクタデシルジ

メチルベンジルアンモニウムクロリド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムブロミド、トリオクチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルベンジルアンモニウムブロミド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロリド、トリオクチルベンジルホスホニウムブロミド、トリス（デシル）ベンジルアンモニウムクロリド、トリス（デシル）ベンジルアンモニウムブロミド、トリス（デシル）ベンジルホスホニウムクロリド、トリス（デシル）ベンジルホスホニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムクロリド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトラオクチルホスホニウムクロリド、テトラオクチルホスホニウムブロミド、テトラノニルアンモニウムクロリド、テトラノニルアンモニウムブロミド、テトラノニルホスホニウムクロリド、テトラノニルホスホニウムブロミド、テトラキス（デシル）アンモニウムクロリド、テトラキス（デシル）アンモニウムブロミド、テトラキス（デシル）ホスホニウムクロリド、テトラキス（デシル）ホスホニウムブロミド、等が挙げられる。

[0125] なお、「トリス（デシル）」、「テトラキス（デシル）」は、炭素数１０のアルキル基であるデシル基を３個又は４個有することを意味し、炭素数１３のアルキル基であるトリデシル基、及び炭素数１４のアルキル基であるテトラデシル基とは区別される。

[0126] 帯電防止剤としては、他にノニオン系、カチオン系、アニオン系、両性系の界面活性剤、イオン性液体、アルカリ金属塩、金属酸化物、金属微粒子、導電性ポリマー、カーボン、カーボンナノチューブなども用いることができる。

[0127] ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレン変性シリコーン類などが挙げられる。

[0128] アニオン界面活性剤としては、モノアルキル硫酸塩類、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、モノアルキルリン酸塩類などが挙げられる。

[0129] また、両性界面活性剤としては、アルキルジメチルアミンオキシド、アルキルカルボキシベタインなどが挙げられる。

イオン性液体としては、陰イオンと陽イオンとから成り、常温（例えば２５℃）で液体である非高分子物質である。陽イオン部分としては、イミダゾリウムイオンなどの環状アミジンイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン等が挙げられる。また、陰イオン部分としては、$C_nH_{2n+1}COO^-$、$C_nF_{2n+1}COO^-$、NO_3^-、$C_nF_{2n+1}SO_3^-$、$(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$、$(C_nF_{2n+1}SO_2)_3C^-$、PO_4^{2-}、$AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$、ClO_4^-、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-等が挙げられる。

[0130] アルカリ金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウムからなる金属塩などが挙げられ、イオン性物質の安定化のため、ポリオキシアルキレン構造を含有する化合物を添加しても良い。

[0131] 帯電防止剤は、重合体１００質量部に対して、０．１～１０質量部含有することが好ましい。

[0132] 粘着剤組成物は、さらに帯電防止補助剤としてＨＬＢが７～１５のポリエーテル変性シロキサン化合物を含有することもできる。

ＨＬＢとは、例えば日本工業規格（ＪＩＳ） Ｋ３２１１（界面活性剤用語）等で規定する親水親油バランス（親水性親油性比）である。

[0133] 粘着剤組成物は、さらに架橋促進剤を含有することもできる。架橋促進剤は、ポリイソシアネート化合物を架橋剤とする場合に、重合体と架橋剤との反応（架橋反応）に対して触媒として機能する物質であればよく、第三級アミン等のアミン系化合物、金属キレート化合物、有機錫化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛化合物等の有機金属化合物等が挙げられる。本発明では、架橋促進剤として、金属キレート化合物又は有機錫化合物が好ましい。

[0134] 金属キレート化合物としては、上記金属キレート触媒が挙げられる。

有機錫化合物としては、ジアルキル錫オキシド、ジアルキル錫の脂肪酸塩、第１錫の脂肪酸塩等が挙げられる。ジオクチル錫化合物等の長鎖アルキル錫化合物が好ましい。具体的な有機錫化合物としては、ジオクチル錫オキシド、ジオクチル錫ジラウレート等が挙げられる。

[0135] 架橋促進剤は、重合体の１００質量部に対して、０．００１～０．５質量部含まれることが好ましい。

[0136] ＜支持体＞

粘着フィルムにおける支持体について説明する。支持体としては、透明性及び可撓性を有する樹脂からなるプラスチックフィルムが好ましく用いられる。支持体用のプラスチックフィルムとしては、好適には、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、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートのようなポリエステルフィルム、（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、セルロースアシレート等のセルロース系樹脂等からなるフィルムが挙げられる。ただし、上記（メタ）アクリル系樹脂は、ラクトン環構造を有する重合体、無水グルタル酸環構造を有する重合体、グルタルイミド環構造を有する重合体を含む。

このほか、必要な強度を有しかつ光学適性を有するものであれば、他のプラスチックフィルムも使用可能である。支持体は、無延伸フィルムであっても、一軸または二軸延伸されていてもよく、また、延伸倍率又は延伸の結晶化に伴い形成される軸方法の角度を制御したプラスチックフィルムでもよい。

[0137] 支持体としては、紫外線透過性を有するものが好ましいが、支持体の紫外線透過性は特に限定されない。紫外線透過性を有することで、工程（４）において層（ａ）を硬化する際、塗工層側から紫外線照射が可能になるため、製造適性上好ましい。

具体的には、支持体の波長２５０ｎｍ～３００ｎｍにおける最大透過率が

２０％以上であることが好ましく、４０％以上であることがさらに好ましく、６０％以上であることが最も好ましい。波長２５０ｎｍ～３００ｎｍにおける最大透過率が２０％以上であると塗工層側から紫外線を照射して層（ａ）を硬化させやすく好ましい。

また、支持体上に層（ｂ）を形成した粘着フィルムの波長２５０ｎｍ～３００ｎｍにおける最大透過率が２０％以上であることが好ましく、４０％以上であることがさらに好ましく、６０％以上であることが最も好ましい。

[0138] 支持体の膜厚は特に限定されないが、１０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上５０μｍ以下であることがより好ましく、１０μｍ以上４０μｍ以下であることが更に好ましい。

[0139] 支持体上に層（ｂ）を形成した粘着フィルムとしては、市販の保護フィルムを好適に用いることができる。具体的には、藤森工業（株）製のＡＳ３－３０４、ＡＳ３－３０５、ＡＳ３－３０６、ＡＳ３－３０７、ＡＳ３－３１０、ＡＳ３－０４２１、ＡＳ３－０５２０、ＡＳ３－０６２０、ＬＢＯ－３０７、ＮＢＯ－０４２４、ＺＢＯ－０４２１、Ｓ－３６２、ＴＦＢ－４Ｔ３－３６７ＡＳ等が挙げられる。

[0140] 本発明においては、工程（４）で、粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態を維持しながら層（ａ）を硬化するが、工程（４）の前の段階で、粒子（ａ２）が層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出していることが好ましい。こうすることで、工程（４）で層（ａ）を硬化した後、工程（５）で層（ｂ）を剥離すると、層（ａ）の表面（ガラス基材側の界面とは反対側の界面）から粒子（ａ２）が突出して形成される凹凸形状を有する反射防止物品を得ることができる。

工程（４）の前の段階で、粒子（ａ２）が層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出しているようにするためには、後述する工程（３）で、バインダー用化合物の一部を粘着剤を含む層（ｂ）に浸透させることが好ましい。

[0141] 本発明では、工程（１）と工程（２）の間に層（ａ）中のバインダー用化

合物の一部を硬化させ、硬化された化合物（ａ１ｃ）を得る工程（１－２）を含んでもよい。

工程（１－２）でバインダー用化合物の一部を硬化させることにより、粒子（ａ２）を動きにくくして、粒子（ａ２）が凝集することを抑制することができる。

バインダー用化合物の一部を硬化させるとは、バインダー用化合物のすべてではなく、一部のみを硬化させることを表す。工程（１－２）でバインダー用化合物の一部のみを硬化させることで、工程（３）で粒子（ａ２）が層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出するように層（ａ）と層（ｂ）の界面の位置をガラス基材側に近づけた（下げた）際に良好な凹凸形状（モスアイ構造）を形成することができる。

[0142] ［工程（３）］

工程（３）は、粒子（ａ２）が、層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、層（ａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出するように、層（ａ）と層（ｂ）の界面の位置をガラス基材側に近づける（下げる）工程である。

本発明では、「粒子（ａ２）が、層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没」するということは、層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層の厚みが粒子（ａ２）の平均一次粒径の０．８倍以上であることを表すものとする。

工程（３）は、バインダー用化合物の一部を層（ｂ）（粘着剤層）に浸透させることにより行われることが好ましい。バインダー用化合物を粘着剤層に吸い取らせることで、バインダー用化合物の浸透性を有さないガラス基材を使用しても粒子（ａ２）によって形成された凹凸形状を形成することができる。

工程（３）において、バインダー用化合物の一部を粘着剤を含む層（ｂ）に浸透させる場合、ガラス基材、層（ａ）、及び層（ｂ）を有する積層体を６０℃未満に保つことが好ましく、４０℃以下に保つことがより好ましい。温度を４０℃以下に保つことで、バインダー用化合物又は粘着剤の粘度を高

く保つことができるとともに、粒子（ａ２）の熱運動を抑制することができるため、粒子（ａ２）の凝集による反射防止能の低下やヘイズ及び白濁感の上昇を防ぐ効果が大きい。ガラス基材、層（ａ）、及び層（ｂ）を有する積層体を保つ温度の下限は特に限定されるものではなく、室温（２５℃）であっても、室温より低い温度であってもよい。

[0143] ［工程（４）］

工程（４）は、粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態で層（ａ）を硬化する工程である。

本発明では、「粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態」とは、層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層の厚みが粒子（ａ２）の平均一次粒径の０．８倍以上であることを表すものとする。

層（ａ）を硬化するとは、バインダー用化合物として硬化性化合物（ａ１）を用いる場合は、層（ａ）に含まれる硬化性化合物（ａ１）を重合させることを表し、これにより、出来上がりの反射防止物品の反射防止層におけるバインダーを形成することができる。また、バインダー用化合物として加水分解及び／又は縮重合を経て金属酸化物を形成する化合物を用いる場合は、この化合物が加水分解及び／又は縮重合して金属酸化物（バインダー）を形成することを表す。工程（４）で粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態を維持することで、粒子（ａ２）の凝集を抑制し、モスアイ構造を形成することができる。

なお、層（ｂ）を設けた後に層（ｂ）又は層（ａ）の成分の揮発あるいは、粘着剤を含む層（ｂ）への浸透などにより、粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態を維持できないと考えられる場合は、層（ｂ）をあらかじめ厚くしておく等の操作を行うことができる。

粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態を維持することで粒子凝集が抑制されるメカニズムとしては、層（ａ）が硬化するまでに粒子（ａ２）が空気界面に露出すると、横毛管力と言われる表面張力由来の大きな引力が働く事が知られており、層（ａ）及び層（ｂ）を合わ

せた層中に粒子（ａ２）を埋没させておくことで上記引力を小さくできるためと推定している。

[0144] 硬化は電離放射線照射または加熱により行うことができる。

[0145] 電離放射線の種類については、特に制限はなく、Ｘ線、電子線、紫外線、可視光、赤外線などが挙げられるが、紫外線が広く用いられる。例えば塗膜が紫外線硬化性であれば、紫外線ランプにより１０ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量の紫外線を照射して層（ａ）のバインダー用化合物を硬化するのが好ましい。５０ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、１００ｍＪ／ｃｍ^2～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることがさらに好ましい。照射の際には、上記エネルギーを一度に当ててもよいし、分割して照射することもできる。紫外線ランプ種としては、メタルハライドランプ又は高圧水銀ランプ等が好適に用いられる。

[0146] 電離放射線照射時の酸素濃度は０～１．０体積％であることが好ましく、０～０．１体積％であることがさらに好ましく、０～０．０５体積％であることが最も好ましい。電離放射線照射時の酸素濃度を１．０体積％よりも小さくすることで、酸素による硬化阻害の影響を受けにくくなり、強固な膜となる。

[0147] 加熱温度は、使用するガラス基材または使用する材料等に応じて適宜決定すればよいが３０℃以上が好ましく、８０℃以上が好ましく、１００℃以上がより好ましい。加熱温度が８０℃以上であれば、膜が緻密化して機械的強度等の耐久性が向上する。さらに、加熱温度は使用するガラス基材の軟化点温度以下が好ましい。

ガラス基材が化学強化ガラス板である場合、加熱温度は、８０～４５０℃が好ましい。ガラス基材が化学強化されていないガラス板である場合、加熱工程が、ガラス板の物理強化（風冷強化）工程を兼ねることもできる。物理強化工程では、ガラス板は、ガラスの軟化温度付近まで加熱される。この場合、加熱温度は、典型的には約６００～７００℃前後に設定される。

[0148] また、ガラス基材と層（ａ）との密着性を確保するため、工程（４）の後

に後加熱工程を設けても良い。後加熱工程は、温度が高い方がガラス基材とバインダー用化合物との密着性を向上させやすい。密着性は使用するバインダー用化合物の材料とガラス基材との関係により決定するため、適宜変更することができる。

後加熱工程の温度は使用するガラス基材または使用する材料等に応じて適宜決定すればよいが、８０℃以上であることが好ましく、８０℃以上１００℃以下であることがより好ましい。８０℃以上であると、ガラス基材と層（ａ）との密着性を向上させる効果が十分に得られ、１００℃以下であると粒子（ａ２）の運動性が高くなりすぎず、かつ層（ｂ）が柔らかくなりにくいため、粒子（ａ２）が凝集しにくく、ヘイズの上昇が抑えられるため好ましい。

さらに、後加熱工程の温度は使用するガラス基材の軟化点温度以下であることが好ましい。

[0149] 工程（４）で層（ａ）を部分硬化（ハーフキュア）させて、工程（５）の後で完全硬化（フルキュア）させてもよい。

[0150] 工程（２）～（４）において、ガラス基材の表面に直交する方向には粒子（ａ２）が複数存在しないことが好ましい。

[0151] 工程（２）～（４）において、層（ａ）の膜厚と層（ｂ）の膜厚の合計の膜厚が、粒子（ａ２）の平均一次粒径よりも大きいことが好ましい。

層（ａ）の膜厚と層（ｂ）の膜厚の合計の膜厚が、粒子（ａ２）の平均一次粒径よりも大きいと粒子（ａ２）が層（ａ）及び層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態にすることができ、好ましい。

ただし、後述する工程（５）で層（ｂ）を含む粘着フィルムを剥離した場合に層（ａ）の表面から粒子（ａ２）が突出した形状（モスアイ構造）を得るという理由から、工程（４）において、層（ａ）の膜厚は粒子（ａ２）の平均一次粒径よりも小さいことが好ましく、粒子（ａ２）の平均一次粒径の半分以下であることがより好ましい。

工程（４）における層（ａ）の膜厚は、これを硬化して得られた層（ｃａ

）のガラス基材側の界面とは反対側の界面の高さが、粒子（ａ２）の平均一次粒径の半分以下となるように調整するのが好ましく、より好ましくは層（ｃａ）の膜断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、任意に１００箇所の膜厚を計測してその平均値を求めた場合に、１０ｎｍ～１００ｎｍ（より好ましくは２０ｎｍ～９０ｎｍ、さらに好ましくは３０ｎｍ～７０ｎｍ）となるように調整するのが好ましい。

なお、本発明において「層（ｃａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面の高さが、粒子（ａ２）の平均一次粒径の半分以下」とは、層（ｃａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面の位置が、ガラス基材表面に水平、かつ、粒子（ａ２）の中心を通る面の位置と同じであるか、又は上記面よりガラス基材側であり、ガラス基材表面に水平、かつ、粒子（ａ２）のガラス基材側の頂点を通る面よりも層（ｂ）側であることを意味する。

[0152] また、本発明の積層体の製造方法は、バインダー用化合物と平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを、バインダー用化合物を含む層（ａ）中に粒子（ａ２）が埋没する厚みで、支持体及び上記支持体上に粘着剤を含む層（ｂ）を有する粘着フィルムの粘着剤を含む層（ｂ）上に形成し、層（ａ）をガラス基材上に貼り合わせた後、工程（３）～（４）を経て積層体を製造することも可能である。

[0153] ［反射防止物品の製造方法］

本発明の反射防止物品の製造方法は、上記本発明の積層体の製造方法によって得られた積層体の粘着フィルムを剥離する工程（５）を有する。

本発明の積層体では、層（ｂ）を剥離した際にも層（ａ）側に粘着剤が残りにくいが、ガラス基材及び硬化後の層（ａ）は溶解せずに、粘着剤を溶解する溶剤を用いて洗浄してもよい。

[0154] 工程（５）により層（ｂ）を含む粘着フィルムを剥離した後には、層（ａ）の表面に粒子（ａ２）によって形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する反射防止物品が得られる。

[0155] ［積層体］

本発明の積層体は、

ガラス基材、バインダーを含む層（ｃａ）、平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）、及び粘着剤を含む層（ｂ）を有する積層体であって、

上記層（ｃａ）は上記層（ｂ）よりも上記ガラス基材に近い側に存在し、

上記粒子（ａ２）は、上記層（ｃａ）及び上記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ上記層（ｃａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出している積層体である。

[0156] バインダーを含む層（ｃａ）は、前述の本発明の積層体の製造方法において、工程（４）の硬化後の層（ａ）に相当する。

本発明の積層体は、層（ｂ）の層（ｃａ）側の界面とは反対側の界面側に、更に支持体を有することが好ましい。

本発明の積層体において、層（ｃａ）のガラス基材側の界面とは反対側の界面の高さが、粒子（ａ２）の平均一次粒径の半分以下であることが好ましい。

本発明の積層体において、ガラス基材の表面に直交する方向には粒子（ａ２）が複数存在しないことが好ましい。

その他、本発明の積層体における各層及び各成分についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の本発明の積層体の製造方法において記載したものと同様である。

[0157] ［反射防止物品］

本発明の反射防止物品は、本発明の積層体から粘着剤を含む層（ｂ）を取り除くことによって形成される反射防止物品である。なお、本発明の積層体として、層（ｂ）の層（ｃａ）側の界面とは反対側の界面側に、更に支持体を有する場合においては、層（ｂ）とともに支持体も取り除くものとする。

すなわち、本発明の反射防止物品は、

ガラス基材、バインダーを含む層（ｃａ）、及び平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）を有する反射防止物品であって、

上記粒子（ａ２）は、上記層（ｃａ）の上記ガラス基材側の界面とは反対側の表面から突出している反射防止物品である。

本発明の製造方法により得られる反射防止物品の好ましい実施形態の一例を図２に示す。

図２の反射防止物品１０は、ガラス基材１と反射防止層２とを有する。反射防止層２は、粒子（ａ２）（符号３）と硬化後の層（ａ）（層（ｃａ））であるバインダーの膜（符号４）を含む。粒子３はバインダーの膜４から突出し、モスアイ構造を形成している。

[0158] （モスアイ構造）

モスアイ構造とは、光の反射を抑制するための物質（材料）の加工された表面であって、周期的な微細構造パターンをもった構造のことを指す。特に、可視光の反射を抑制する目的の場合には、７８０ｎｍ未満の周期の微細構造パターンをもった構造のことを指す。微細構造パターンの周期が３８０ｎｍ未満であると、反射光の色味が小さくなり好ましい。また、モスアイ構造の凹凸形状の周期が１００ｎｍ以上であると波長３８０ｎｍの光が微細構造パターンを認識でき、反射防止性に優れるため好ましい。モスアイ構造の有無は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）等により表面形状を観察し、上記微細構造パターンが出来ているかどうか調べることによって確認することができる。

[0159] 本発明の反射防止物品の反射防止層の凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離Ａと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Ｂとの比であるＢ／Ａが０．４以上であることが好ましい。Ｂ／Ａが０．４以上であると、凸部同士の距離に対して凹部の深さが大きくなり、空気から反射防止層内部にかけてより緩やかに屈折率が変化する屈折率傾斜層を作ることができるため、反射率をより低減できる。

Ｂ／Ａは０．５以上であることが更に好ましい。Ｂ／Ａが０．５以上であれば、隣り合う凸部（粒子（ａ２）により形成される凸部）の頂点間の距離Ａが粒径よりも大きいことになり、粒子間に凹部が形成されることになる。

その結果、凸部上側の曲率に依存する屈折率変化の急峻な部位による界面反射と、粒子間凹部の曲率に依存する屈折率変化の急峻な部位による界面反射の両者が存在することで、モスアイ構造による屈折率傾斜層効果に加えて、より効果的に反射率が低減されるものと推測される。Ｂ／Ａは、硬化後の反射防止層におけるバインダーと粒子の体積比により制御することができる。そのため、バインダーと粒子（ａ２）の配合比を適切に設計することが重要である。また、バインダーがモスアイ構造を作製する工程の中で機能層付きガラス基材の機能層に浸透することにより反射防止層におけるバインダーと粒子（ａ２）の体積比が反射防止層形成用組成物中の配合比と異なる場合もあるため、機能層とのマッチングを適切に設定することも重要である。

[0160] 更に、低反射率を実現し、ヘイズの発生を抑制するには凸部を形成する粒子（ａ２）は均一に、適度な充填率で敷き詰められていることが好ましい。上記観点から、凸部を形成する粒子（ａ２）の含有量は、反射防止層全体で均一になるように調整されるのが好ましい。充填率は、ＳＥＭなどにより表面から凸部を形成する粒子（ａ２）を観察したときの最もガラス表面側に位置した粒子（ａ２）の面積占有率（粒子占有率）として測定することができ、２５％～６４％であり、２５～５０％が好ましく、３０～４５％がより好ましい。

[0161] 反射防止物品の積分反射率としては、１．５％以下であることが好ましく、１．２％以下であることがより好ましく、０．９％以下であることが更に好ましい。反射防止物品の積分反射率を１．５％以下とすることで、写り込み防止の効果が十分に得られ、０．９％以下とすることで光源が直接写り込んでも視認性を良好に保つことができる。

本発明において、反射防止物品の積分反射率とは、反射防止物品の裏面（ガラス基材側）を黒色インクで処理し、裏面反射をなくした状態で、分光光度計Ｖ－５５０（日本分光（株）製）にアダプターＡＲＶ－４７４を装着して、３８０～７８０ｎｍの波長領域において、入射角５°における積分反射率を測定し、平均反射率を算出したものである。

[0162] 反射防止物品の透明性をヘイズで評価することができる。測定は、試料４０ｍｍ×８０ｍｍを、２５℃、相対湿度６０％で、日本電色工業（株）製ヘーズメーターＮＤＨ４０００で、ＪＩＳ－Ｋ７１３６（２０００年）に従って測定することができる。粒子同士が凝集しているものは、ヘイズが高くなる。ヘイズが低い方が好ましい。反射防止物品のヘイズの値は３．０％以下が好ましく、１．２％が以下より好ましい。反射防止物品のヘイズの値を３．０％以下とすることで白濁感がなく透明性を良好に保つことができ、１．２％以下とすることで反射防止物品を凝視した際にも白濁感がなく透明性を良好に保つことができる。

[0163] ［カバーガラス］

本発明の反射防止物品をカバーガラスに適用することもできる。

[0164] ［画像表示装置］

本発明の反射防止物品を画像表示装置に適用することもできる。

画像表示装置としては、陰極線管（ＣＲＴ）を利用した表示装置、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）、蛍光表示ディスプレイ（ＶＦＤ）、フィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）、及び液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）を挙げることができ、特に液晶表示装置が好ましい。

一般的に、液晶表示装置は、液晶セル及びその両側に配置された２枚の偏光板を有し、液晶セルは、２枚の電極基板の間に液晶を担持している。更に、光学異方性層が、液晶セルと一方の偏光板との間に一枚配置されるか、又は液晶セルと双方の偏光板との間に２枚配置されることもある。液晶セルは、ＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）モード、ＶＡ（Ｖｅｒｔｉｃａｌｌｙ Ａｌｉｇｎｅｄ）モード、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｏｒｙ Ｂｅｎｄ）モード、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）モードなど様々な駆動方式の液晶セルが適用できる。

[0165] ［その他の用途］

本発明の反射防止物品は必ずしも画像表示装置に限られず、自動車用フロ

ントガラスまたはサイドガラスまたはリアガラスであってもよいし、鉄道車両用、さらには、航空機用、建築用であってもよい。

実施例

[0166] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

[0167] ［シリカ粒子Ｐ１の合成］

撹拌機、滴下装置および温度計を備えた容量２００Ｌの反応器に、メチルアルコール６７．５４ｋｇと、２８質量％アンモニア水（水および触媒）２６．３３ｋｇとを仕込み、撹拌しながら液温を３３℃に調節した。一方、滴下装置に、テトラメトキシシラン１２．７０ｋｇをメチルアルコール５．５９ｋｇに溶解させた溶液を仕込んだ。反応器中の液温を３３℃に保持しながら、滴下装置から上記溶液を４４分間かけて滴下し、滴下終了後、さらに４４分間、液温を上記温度に保持しながら撹拌することにより、テトラメトキシシランの加水分解および縮合を行い、シリカ粒子前駆体を含有する分散液を得た。この分散液を、瞬間真空蒸発装置（（ホソカワミクロン（株）社製クラックス・システムＣＶＸ－８Ｂ型）を用いて加熱管温度１７５℃、減圧度２００ｔｏｒｒ（２７ｋＰａ）の条件で気流乾燥させることにより、シリカ粒子Ｐ１を得た。

シリカ粒子Ｐ１の平均一次粒径は１７０ｎｍ、粒径の分散度（ＣＶ値）は７．０％、押し込み硬度は３４０ＭＰａであった。

[0168] ［焼成シリカ粒子Ｐ２の作製］

５ｋｇのシリカ粒子Ｐ１をルツボに入れ、電気炉を用いて９００℃で２時間焼成した後、冷却して、次いで粉砕機を用いて粉砕し、分級前焼成シリカ粒子を得た。分級前焼成シリカ粒子に対して、さらにジェット粉砕分級機（日本ニューマ社製ＩＤＳ－２型）を用いて解砕および分級を行うことにより焼成シリカ粒子Ｐ２を得た。

[0169] ［シランカップリング剤処理シリカ粒子Ｐ３の作製］

５ｋｇの焼成シリカ粒子Ｐ２を、加熱ジャケットを備えた容量２０Ｌのヘンシェルミキサ（三井鉱山株式会社製ＦＭ２０Ｊ型）に仕込んだ。焼成シリカ粒子Ｐ２を撹拌しているところに、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製ＫＢＭ－５１０３）４５ｇを、メチルアルコール９０ｇに溶解させた溶液を滴下して混合した。その後、混合撹拌しながら１５０℃まで約１時間かけて昇温し、１５０℃で１２時間保持して加熱処理を行った。加熱処理では、掻き落とし装置を撹拌羽根とは逆方向に常時回転させながら、壁面付着物の掻き落としを行った。また、適宜、へらを用いて壁面付着物を掻き落とすことも行った。加熱後、冷却し、ジェット粉砕分級機を用いて解砕および分級を行い、シランカップリング剤処理シリカ粒子Ｐ３を得た。

シランカップリング剤処理シリカ粒子Ｐ３の平均一次粒径は１７１ｎｍ、粒径の分散度（ＣＶ値）は３．３％、押し込み硬度は４７０ＭＰａであった。

[0170] ［シリカ粒子分散液ＰＡ－１の作製］

シランカップリング剤処理シリカ粒子Ｐ３を５０ｇ、ＭＥＫ２００ｇ、直径０．０５ｍｍジルコニアビーズ６００ｇを直径１２ｃｍの１Ｌ瓶容器に入れ、ボールミルＶ－２Ｍ（入江商会）にセットし、２５０回転／分で１０時間分散した。このようにして、シリカ粒子分散液ＰＡ－１（固形分濃度２０質量％）を作製した。

なお、シリカ粒子分散液ＰＡ－１に含まれるシリカ粒子の平均一次粒径、ＣＶ値、及び押し込み硬度は、シランカップリング剤処理シリカ粒子Ｐ３におけるものと同じである。

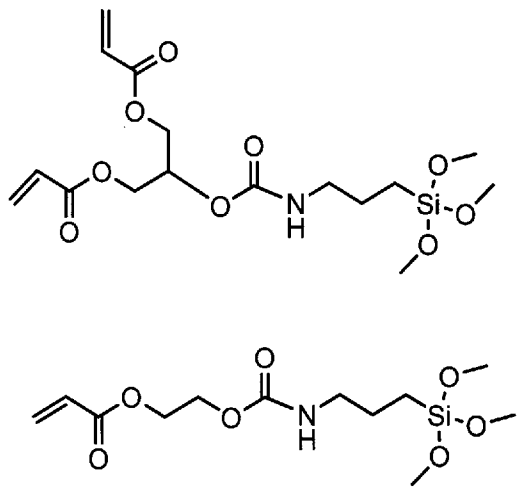
[0171] ［化合物Ｃ３の合成］

還流冷却器、温度計を付けたフラスコに３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン１９．３ｇとグリセリン１，３－ビスアクリラート３．９ｇ、２－ヒドロキシエチルアクリレート６．８ｇ、ジラウリン酸ジブチル錫０

．１ｇ、トルエン７０．０ｇを添加し、室温で１２時間撹拌した。撹拌後、メチルハイドロキノン５００ｐｐｍを加え、減圧留去を行い化合物Ｃ３を得た。

[0172] [化2]

C３



[0173] ［層（ａ）形成用組成物の調製］

下記の組成となるように各成分をミキシングタンクに投入し、６０分間攪拌し、３０分間超音波分散機により分散し、塗布液とした。

[0174] 組成物（Ａ－１）

Ｕ－１５ＨＡ	１．４質量部
化合物Ｃ３	１．５質量部
クエン酸アセチルトリエチル	５．８質量部
イルガキュア１２７	０．２質量部
化合物Ｐ	０．１質量部
シリカ粒子分散液ＰＡ－１	３２．３質量部
化合物Ａ	０．１質量部
エタノール	１２．７質量部
メチルエチルケトン	３３．３質量部
アセトン	１２．７質量部

[0175] 組成物（Ａ－２）

Ｕ－１５ＨＡ	０．４７質量部
化合物Ｃ３	０．５０質量部
クエン酸アセチルトリエチル	１．９０質量部
イルガキュア１２７	０．０７質量部
化合物Ｐ	０．０３質量部
シリカ粒子分散液ＰＡ－１	３２．３質量部
化合物Ａ	０．０３質量部
エタノール	１４．０質量部
メチルエチルケトン	３６．７質量部
アセトン	１４．０質量部

[0176] Ｕ－１５ＨＡ、化合物Ｃ３、及びクエン酸アセチルトリエチルがバインダー用化合物であり、Ｕ－１５ＨＡ及び化合物Ｃ３が硬化性化合物（ａ１）である。そのうち、クエン酸アセチルトリエチルは、重合性官能基を持たない化合物である。

[0177] それぞれ使用した化合物を以下に示す。

Ｕ－１５ＨＡ（新中村化学工業（株）製）：ウレタンアクリレート

イルガキュア１２７：光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン（株）製）

化合物Ｐ：２－（４－Ｍｅｔｈｏｘｙｐｈｅｎｙｌ）－４，６－ｂｉｓ（ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｍｅｔｈｙｌ）－１，３，５－ｔｒｉａｚｉｎｅ（光酸発生剤、東京化成工業（株）製）

化合物Ａ：Ｆ－７８４－Ｆ（ＤＩＣ（株）製）

[0178] [ガラス基材]

ガラス基材として下記ガラス基材を使用した。

化学強化ガラス基材：松浪硝子（株）製化学強化硝子、厚さ０．７ｍｍ、化学強化層の厚み４０μｍ

サファイアガラス：信光社（株）サファイア単結晶基板、厚さ０．７ｍｍ、

無アルカリガラス：コーニング社製イーグルＸＧ、厚さ１．１ｍｍ

[0179] 〔実施例１〕

＜反射防止物品１の作成＞

[0180] （工程（１）　層（ａ）の塗工）

上記化学強化ガラス基材上に、組成物（Ａ－１）をグラビアコーターを用いて２．８ｍｌ／ｍ^{2}塗布し、３０℃で９０秒乾燥させた。工程（１）における層（ａ）の膜厚は下記表１に示したとおりである。

[0181] （工程（１－２）　層（ａ）中の硬化性化合物（ａ１）の一部を硬化させ、硬化された化合物（ａ１ｃ）を得る工程）

酸素濃度が１．５体積％の雰囲気になるように窒素パージしながら、高圧水銀ランプ（Ｄｒ．ｈｏｎｌｅ　ＡＧ社製　型式：３３３５１Ｎ　部品番号：ＬＡＭＰ－ＨＯＺ　２００　Ｄ２４　Ｕ　４５０　Ｅ）を用いてガラス基材の層（ａ）が塗布された面から照射量５．０ｍＪで光照射し、硬化性化合物（ａ１）の一部を硬化させた。なお、照射量の測定は、アイグラフィック社製　アイ紫外線積算照度計　ＵＶ　ＭＥＴＥＲ　ＵＶＰＦ－Ａ１にＨＥＡＤ　ＳＥＮＳＥＲ　ＰＤ－３６５を取り付け、測定レンジ０．００にて測定した。

[0182] （工程（２）　粘着フィルムの貼り合わせ）

次いで、層（ａ）上に、藤森工業（株）製の保護フィルム（マスタックＴＦＢ　ＡＳ３－３０４）から剥離フィルムを剥離して得られる粘着フィルムを、粘着剤層（層（ｂ））が層（ａ）側になるようにニップローラーで貼り合わせた。

なお、ここでの保護フィルムとは、支持体／粘着剤層／剥離フィルムから構成される積層体を指し、保護フィルムから剥離フィルムを剥がした、支持体／粘着剤層から構成される積層体が粘着フィルムである。

[0183] 使用した保護フィルムを以下に示す。

・マスタックＴＦＢ　ＡＳ３－３０４（藤森工業（株）製　帯電防止機能付き光学用保護フィルム）（以下、「ＡＳ３－３０４」ともいう）

支持体：ポリエステルフィルム（厚み３８μｍ）

粘着剤層厚み：２０μｍ

剥離フィルムを剥がした状態での波長２５０ｎｍ～３００ｎｍにおける最大透過率：０．１％未満

[0184] 透過率の測定は、島津製作所（株）製の紫外可視近赤外分光光度計ＵＶ３１５０を用いて行った。

[0185] （工程（３） 硬化性化合物（ａ１）の粘着剤層への浸透）

粘着フィルムを貼り合わせたまま、４０℃で１５分間静置し、硬化性化合物（ａ１）の一部を粘着フィルムへ浸透させた。

[0186] （工程（４） 層（ａ）の硬化）

上記の静置に続いて、酸素濃度が０．０１体積％以下の雰囲気になるように窒素パージしながら１６０Ｗ／ｃｍの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、ガラス基材の層（ａ）が塗布された面から粘着フィルム越しに照度２００ｍＷ／ｃｍ^2、照射量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して層（ａ）を硬化させた。

このようにして実施例１の積層体を作製した。その後、ガラス基材と硬化性化合物の密着性を向上させるため、８０℃で１５分間静置し後加熱を行った。

工程（４）の後加熱工程の後であって、工程（５）を行う前の層（ａ）と粘着剤層（層（ｂ））の膜厚は下記表１の「工程（４）」の欄に示したとおりである。

[0187] （工程（５） 粘着フィルムの剥離）

上記作製した実施例１の積層体から粘着フィルム（マスタックＴＦＢ ＡＳ３－３０４から剥離フィルムを剥がしたもの）を剥離した。剥離後の層（ａ）は、粘着剤の剥離によって壊れない程度に硬化していた。粘着剤の剥離後、酸素濃度が０．０１体積％以下の雰囲気になるように窒素パージしながら１６０Ｗ／ｃｍの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、ガラス基材の層（ａ）が塗布された面から照度２００ｍＷ／ｃｍ^2、照射量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して層（ａ）を硬化させた

。その後、粘着フィルムが貼り合わせてあった面にメチルイソブチルケトンを掛け流して粘着フィルムの残渣を洗い流し、２５℃で１０分乾燥して反射防止物品１を得た。

[0188] （保護フィルムＡの作製）

＜アクリル系共重合体１の合成＞

撹拌機、温度計、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応装置に、窒素ガスを導入して、反応装置内の空気を窒素ガスで置換した。その後、反応装置にイソオクチルアクリレート７０質量部、イソセチルアクリレート２０質量部、４－ヒドロキシブチルアクリレート１０質量部、溶剤（酢酸エチル）を１００質量部加えた。その後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．１質量部を２時間かけて滴下させ、６５℃で８時間反応させ、重量平均分子量７０万のアクリル系共重合体１が溶解したアクリル系共重合体１溶液を得た。

[0189] ＜粘着剤組成物及び保護フィルムＡの作製＞

上記で合成したアクリル系共重合体１溶液（そのうちアクリル系共重合体１が１００質量部）に対して、コロネートＨＬ５．５質量部、ジオクチル錫ジラウレート０．１質量部を加えて撹拌混合して粘着剤組成物を得た。

この粘着剤組成物をシリコーン樹脂コートされたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムからなる剥離フィルムの上に塗布後、９０℃で乾燥することによって溶剤を除去し、粘着剤層の厚さが２０μｍである積層体を得た。

その後、一方の面に帯電防止及び防汚処理されたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（支持体）の帯電防止及び防汚処理された面とは反対の面に上記積層体の粘着剤層側を積層させ保護フィルムＡを得た。

[0190] 〔実施例２～６及び比較例１、２〕

層（ａ）形成用組成物の種類、ガラス基材及び粘着フィルム、工程（４）後加熱条件を表１のように変更した以外は反射防止物品１の作製と同様にして反射防止物品２～６を作製した。

また、比較例として表１に記載した層（ａ）形成用組成物を用い、工程（２）において粘着フィルムを使用せず、工程（３）は粘着フィルムを貼らない状態で加熱、後加熱を行い、工程（５）の粘着フィルムの剥離を行わない以外は反射防止物品１の作製と同様にして反射防止物品７～８を作製した。

[0191] ＜粘着剤のゲル分率＞

各粘着フィルムから粘着剤層を剥がし取り、０．２ｇを量り取った（計量値Ａとする）。これにテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を３０ｇ添加し、５分間撹拌した後、１２時間静置した。穴径１０μｍのＰＴＦＥ（ポリテトラフロオロエチレン）メンブレンフィルター（日本ミリポア製）を準備し、フィルターの質量を測定した（計量値Ｂとする）。このフィルターを用いて上記ＴＨＦ溶液をろ過した。ろ過後のフィルターを１００℃で２時間乾燥させ、２５℃で３０分置いた後、質量を測定した（計量値Ｃとする）。各計量値を用いて下記式からゲル分率（ＴＨＦへの不溶解分）を算出した。

ゲル分率＝１００×（Ｃ－Ｂ）／Ａ

測定は３回行い、その平均値を用いるものとする。

[0192] （反射防止物品の評価）

以下の方法により反射防止物品の諸特性の評価を行った。結果を表１および表２に示す。

[0193] ＜積分反射率＞

反射防止物品の裏面（ガラス基材側）を黒色インクで処理し、裏面反射をなくした状態で、分光光度計Ｖ－５５０（日本分光（株）製）にアダプターＡＲＶ－４７４を装着して、３８０～７８０ｎｍの波長領域において、入射角５°における積分反射率を測定し、平均反射率を算出して反射防止性を評価した。面内に反射率のムラがある場合には、目視で黒く見える部分を測定した。

[0194] ＜ヘイズ＞

透明性をヘイズ値で評価した。粒子同士が凝集しているものは、ヘイズが高くなる。ＪＩＳ－Ｋ７１３６に準じて、得られた反射防止物品の全ヘイズ

値（％）を測定した。装置には日本電色工業（株）製ヘーズメーターＮＤＨ４０００を用いた。

ヘイズ値が１．２％以下・・・白濁感が無く、透明性に優れている。

ヘイズ値が１．２％より大きく、３％以下・・・やや白濁感があるが、外観に問題はない。

ヘイズ値が３％より大きい・・・白濁感が強く、外観を損ねている。

[0195] ＜白濁感の評価＞

ガラス基材の塗布層（層（ａ））を設けた側とは反対の面に粘着剤付き黒色ポリエチレンテレフタレートシート（巴川製紙所製；「くっきりみえーる」）をラミネートし、裏面の光反射を防止した３０ｃｍ×３０ｃｍのサンプルを作製した。このサンプルを斜めから三波長蛍光灯（ＦＬ２０ＳＳ・ＥＸ－Ｎ／１８（松下電器産業（株）製）の付いた電気スタンドでサンプルの表面を照射し、その時に観察される白濁を目視にて評価した。

Ａ：注意深く見ても白濁が見えない

Ｂ：注意深く見ると弱く白味がかっているのがわかる

Ｃ：膜全体が弱く白濁している。

Ｄ：一目見ただけで膜全体が強く白濁しているのがわかる

[0196] ＜Ｂ／Ａ、粒子段数、塗布層剥がれ＞

反射防止物品をダイヤモンドカッターで傷をつけた後に、傷に沿って割ることで断面を出し、断面にカーボン蒸着後１０分間エッチング処理した。走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて５０００倍で２０視野観察、撮影した。得られた画像で、空気と試料が作る界面において、隣り合う凸部の頂点間の距離Ａ、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Ｂを１００点測長し、Ｂ／Ａの平均値として算出した。また、上記得られた画像のうちランダムに抽出した５視野の画像に基づき、膜厚方向の粒子の段数（ガラス基材表面に直交する方向の粒子の数）を観察した。また、上記ランダムに抽出した５視野のうち１視野でも粒子の欠落が観察された場合には、塗布層剥がれありと判断した。塗布層剥がれは、ガラス基材と層（ａ）との密着性を評価するた

めのものであり、塗布層剥がれがないものはガラス基材と層（ａ）との密着性が優れている。

[0197]

[表1]

反射防止物品	ガラス基材	工程(1)		工程(2)			工程(3)		工程(4)				工程(5)	備考
		層(a)形成用組成物	層(a)膜厚	粘着フィルム			粘着剤層への浸透		層(a)膜厚	粘着剤層膜厚	後加熱工程		粘着剤層の剥離	
				保護フィルム種類	粘着剤層膜厚	粘着剤ゲル分率	加熱温度	加熱時間			加熱温度	加熱時間		
1	化学強化ガラス	A-1	190nm	AS3-304	20μm	97.9%	40℃	15分	50nm	20μm	80℃	15分	あり	実施例1
2	サファイアガラス	A-1	190nm	AS3-304	20μm	97.9%	40℃	15分	50nm	20μm	80℃	15分	あり	実施例2
3	無アルカリガラス	A-1	190nm	AS3-304	20μm	97.9%	40℃	15分	50nm	20μm	80℃	15分	あり	実施例3
4	化学強化ガラス	A-1	190nm	A	20μm	98.4%	40℃	15分	50nm	20μm	80℃	15分	あり	実施例4
5	化学強化ガラス	A-1	190nm	AS3-304	20μm	97.9%	40℃	15分	60nm	20μm	60℃	15分	あり	実施例5
6	化学強化ガラス	A-1	190nm	AS3-304	20μm	97.9%	40℃	15分	40nm	20μm	120℃	15分	あり	実施例6
7	化学強化ガラス	A-1	190nm	-	-	-	40℃	15分	170nm	-	80℃	15分	なし	比較例1
8	化学強化ガラス	A-2	60nm	-	-	-	40℃	15分	50nm	-	80℃	15分	なし	比較例2

[0198] [表2]

反射防止物品	積分反射率	ヘイズ	白濁感	B/A	粒子段数	塗布層剥がれ	備考
1	0.7%	1.1%	A	0.60	1段	なし	実施例1
2	0.7%	1.1%	A	0.60	1段	なし	実施例2
3	0.7%	1.1%	A	0.60	1段	なし	実施例3
4	0.8%	1.2%	A	0.60	1段	なし	実施例4
5	0.6%	0.9%	A	0.55	1段	あり	実施例5
6	1.0%	1.3%	B	0.65	1段	なし	実施例6
7	3.2%	1.2%	A	0.05	1段	なし	比較例1
8	2.7%	3.4%	D	0.40	1段	なし	比較例2

[0199] これより、本発明の製造方法により作製した反射防止物品は、積分反射率が１．５％以下で、ヘイズが３％以下で白濁感に優れている。

符号の説明

[0200] １　ガラス基材

２　反射防止層

３　粒子（ａ２）

４　層（ａ）

５　支持体

６　層（ｂ）

７　粘着フィルム

８　積層体

１０　反射防止物品

Ａ　隣り合う凸部の頂点間の距離

Ｂ　隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離

ＵＶ　紫外線

産業上の利用可能性

[0201] 本発明によれば、良好な反射防止性能を有し、ヘイズが低く、白濁感が少ない、反射防止物品を簡便に製造するために用いることができる積層体、上記積層体を用いた反射防止物品、上記積層体の製造方法、及び上記積層体の製造方法を用いた反射防止物品の製造方法を提供することができる。

[0202] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１６年８月２日出願の日本特許出願（特願２０１６－１５２２５６）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] ガラス基材、バインダーを含む層（ｃａ）、平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）、及び粘着剤を含む層（ｂ）を有する積層体であって、

前記層（ｃａ）は前記層（ｂ）よりも前記ガラス基材に近い側に存在し、

前記粒子（ａ２）は、前記層（ｃａ）及び前記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ前記層（ｃａ）の前記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出している積層体。

[請求項2] 前記層（ｂ）の前記層（ｃａ）側の界面とは反対側の界面側に、更に支持体を有する、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記層（ｃａ）の前記ガラス基材側の界面とは反対側の界面の高さが、前記粒子（ａ２）の平均一次粒径の半分以下である、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項4] 前記ガラス基材の表面に直交する方向には前記粒子（ａ２）が複数存在しない、請求項１～３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項5] 前記粒子（ａ２）が金属酸化物粒子である、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の積層体から前記粘着剤を含む層（ｂ）を取り除くことによって形成される反射防止物品。

[請求項7] 前記粒子（ａ２）が、前記層（ｃａ）の前記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出して形成される凹凸形状を有し、

前記凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離Ａと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Ｂとの比であるＢ／Ａが０．５以上である請求項６に記載の反射防止物品。

[請求項8] ガラス基材上に、バインダー用化合物と平均一次粒径が１００ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の粒子（ａ２）とを、前記バインダー用化合物を含む層（ａ）中に前記粒子（ａ２）が埋没する厚みで設ける工程（１

）、

支持体及び前記支持体上に粘着剤を含む層（ｂ）を有する粘着フィルムの前記層（ｂ）を、前記層（ａ）と貼り合わせる工程（２）、

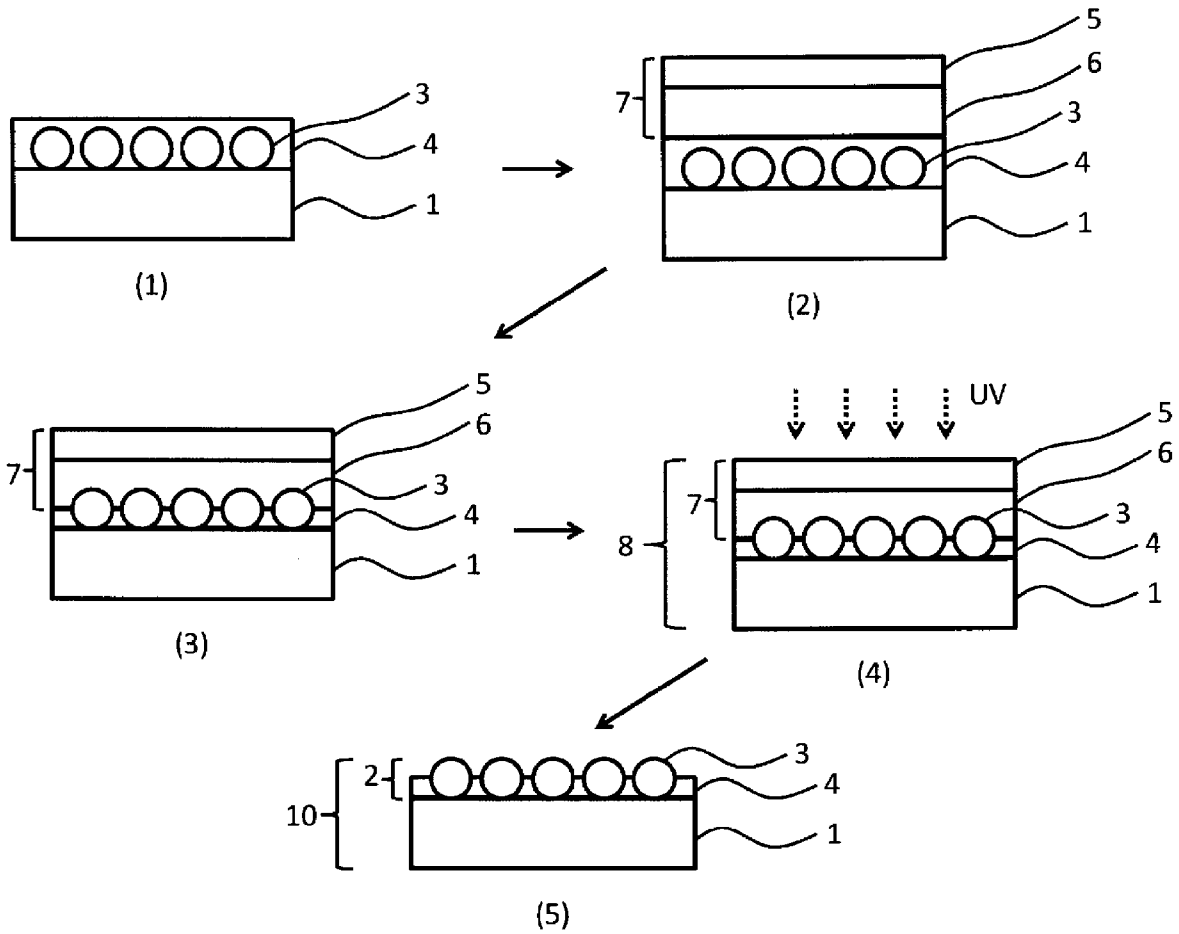
前記粒子（ａ２）が、前記層（ａ）及び前記層（ｂ）を合わせた層中に埋没し、かつ、前記層（ａ）の前記ガラス基材側の界面とは反対側の界面から突出するように、前記層（ａ）と前記層（ｂ）の界面の位置を前記ガラス基材側に近づける工程（３）、

前記粒子（ａ２）が、前記層（ａ）及び前記層（ｂ）を合わせた層中に埋没した状態で前記層（ａ）を硬化する工程（４）、をこの順に有する積層体の製造方法。

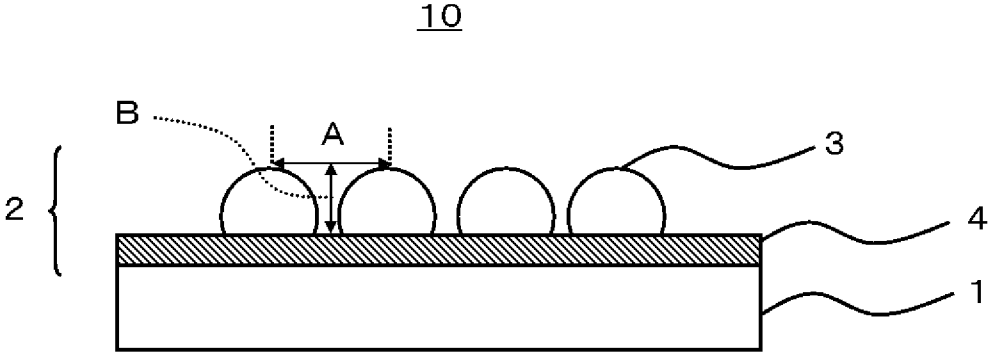
[請求項9] 前記工程（３）を、前記バインダー用化合物の一部を前記粘着剤を含む層（ｂ）に浸透させることにより行う、請求項８に記載の積層体の製造方法。

[請求項10] 請求項８又は９に記載の積層体の製造方法によって得られた積層体の前記粘着フィルムを剥離する工程（５）を有する、反射防止物品の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/027752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B1/118(2015.01)i, *B32B17/10*(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *B32B27/18*(2006.01)i, *C03C17/32*(2006.01)i, *C03C17/34*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B1/118, B32B17/10, B32B27/00, B32B27/18, C03C17/32, C03C17/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-197540 A (Fujifilm Corp.), 09 November 2015 (09.11.2015), paragraphs [0021] to [0028]; fig. 1 to 2 & US 2015/0276991 A1 paragraphs [0042] to [0064]; fig. 1 to 2 & JP 6186301 B2	6-7 1-5,8-10
X A	JP 2016-71133 A (Fujifilm Corp.), 09 May 2016 (09.05.2016), paragraphs [0013] to [0020], [0024], [0051]; fig. 1 & US 2016/0077239 A1 paragraphs [0103] to [0210], [0217] to [0219], [0250] to [0252]; fig. 2 & KR 10-2016-0031448 A	6-7 1-5,8-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 October 2017 (05.10.17)	24 October 2017 (24.10.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/027752

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-200880 A (Fujifilm Corp.), 12 November 2015 (12.11.2015), paragraphs [0012] to [0021], [0060]; fig. 1 & US 2017/0015087 A1 paragraphs [0076] to [0106], [0161] to [0163]; fig. 1 & WO 2015/152308 A1 & CN 106164713 A & JP 6131284 B2	6-7 1-5,8-10
X A	JP 2014-520056 A (Corning Inc.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraphs [0002], [0024] to [0073]; fig. 1(a) to 7 & WO 2012/151097 A1 paragraphs [0002], [0034] to [0081]; fig. 1 to 7 & US 2012/0281292 A1 & US 9272947 B2 & EP 2705006 A1 & TW 201249768 A & TW I540109 B & CN 103534220 A & KR 10-2014-0026535 A	6-7 1-5,8-10
A	WO 2013/081145 A1 (Sharp Corp. et al.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0046] to [0053]; fig. 1 & US 2014/0342121 A1 paragraphs [0083] to [0090]; fig. 1 & EP 2821817 A1 & CN 103959106 A & CN 103959106 B & CN 104483721 A & CN 104483721 B & KR 10-2014-0097489 A & KR 10-1648280 B1 & JP 2014-139678 A & JP 2014-221554 A & JP 5540156 B2 & JP 5596240 B2	1-10
A	JP 2010-107858 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0013] to [0044], [0072] to [0081]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-91604 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0013] to [0042], [0070] to [0085]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２７７５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B1/118(2015.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G02B1/118, B32B17/10, B32B27/00, B32B27/18, C03C17/32, C03C17/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2015-197540 A（富士フイルム株式会社）2015.11.09, 段落[0021]-[0028]、図１－図２＆US 2015/0276991 A1、段落[0042]-[0064]、図１－図２ & JP 6186301 B2	6-7 1-5,8-10
X A	JP 2016-71133 A（富士フイルム株式会社）2016.05.09, 段落[0013]-[0020]、[0024]、[0051]、図１& US 2016/0077239 A1、段落[0103]-[0210]、[0217]-[0219]、[0250]-[0252]、図２ & KR 10-2016-0031448 A	6-7 1-5,8-10

☑　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。

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

国際調査を完了した日 ０５．１０．２０１７	国際調査報告の発送日 ２４．１０．２０１７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９２２２ 森内　正明 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2015-200880 A（富士フイルム株式会社）2015.11.12, 段落[0012]-[0021]、[0060]、図１ & US 2017/0015087 A1、段落[0076]-[0106]、[0161]-[0163]、図１ & WO 2015/152308 A1 & CN 106164713 A & JP 6131284 B2	6-7 1-5,8-10
X A	JP 2014-520056 A（コーニング　インコーポレイテッド）2014.08.21, 段落[0002]、[0024]-[0073]、図1(a)-図７ & WO 2012/151097 A1、段落[0002]、[0034]-[0081]、図1-図７ & US 2012/0281292 A1 & US 9272947 B2 & EP 2705006 A1 & TW 201249768 A & TW I540109 B & CN 103534220 A & KR 10-2014-0026535 A	6-7 1-5,8-10
A	WO 2013/081145 A1（シャープ株式会社　外１名）2013.06.06, 段落[0046]-[0053]、図１ & US 2014/0342121 A1、段落[0083]-[0090]、図１ & EP 2821817 A1 & CN 103959106 A & CN 103959106 B & CN 104483721 A& CN 104483721 B & KR 10-2014-0097489 A & KR 10-1648280 B1 & JP 2014-139678 A & JP 2014-221554 A & JP 5540156 B2 & JP 5596240 B2	1-10
A	JP 2010-107858 A（三菱レイヨン株式会社）2010.05.13, 段落[0013]-[0044]、[0072]-[0081]、図1-図４（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-91604 A（三菱レイヨン株式会社）2010.04.22, 段落[0013]-[0042]、[0070]-[0085]、図1-図４（ファミリーなし）	1-10