

(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
2012年6月28日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/086748 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/11 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
B32B 5/14 (2006.01) C08G 65/333 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079796
- (22) 国際出願日: 2011年12月22日(22.12.2011)
- (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 2010-285372 2010年12月22日(22.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6
番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡藤 宏
(OKAFUJI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹
市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
Hiroshima (JP). 川合 治(KAWAI,
Osamu) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町2
0番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究
所内 Hiroshima (JP). 沢野 哲哉(SAWANO, Tet-

suya) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大
黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜先
端技術研究所内 Kanagawa (JP). 山澤 英人
(YAMAZAWA, Hideto) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大
竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会
社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

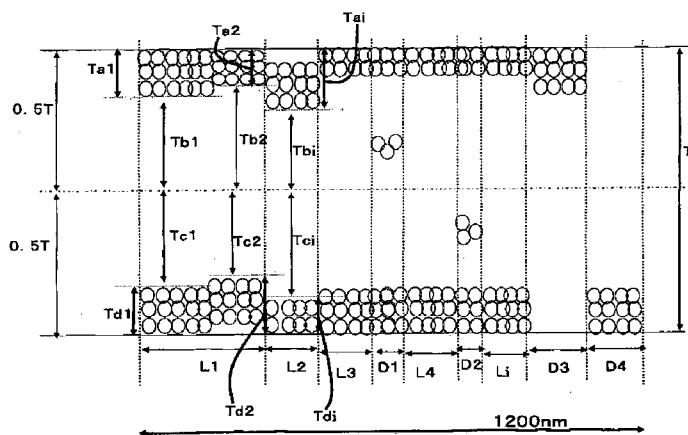
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.);
〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号
第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: FILM CONTAINING METAL OXIDE PARTICLES, TRANSFER FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, LAM-
INATE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 金属酸化物微粒子含有膜、転写フィルムおよびその製造方法並びに積層体およびその製造
方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a transfer film that includes, as a medium-refractive-index film, a film containing metal oxide particles that has a central region in which there are no metal oxide particles, a surface-layer region (a1) formed on one side of the central region and including metal oxide particles, and a surface-layer region (a2) formed on the opposite side of the central region and including metal oxide particles, the transfer film being capable of providing a laminate that has excellent stain resistance, anti-reflection characteristics, transparency, sweat resistance, and scratch resistance, and in which interference patterns are reduced. By using said transfer film, it is possible to obtain a laminate that has excellent stain resistance, anti-reflection characteristics, transparency, sweat resistance, and scratch resistance, and in which interference patterns are reduced.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/086748 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

金属酸化物微粒子が存在しない膜中央領域と、膜中央領域の片側に金属酸化物微粒子が存在する膜表層領域 (a 1) が形成され、膜中央領域の反対側に金属酸化物微粒子が存在する膜表層領域 (a 2) が形成されている金属酸化物微粒子含有膜を中屈折率膜とした、防汚性、反射防止性、透明性および耐汗性に優れ、かつ耐擦傷性に優れ、干渉模様が抑制された積層体を得ることが可能な転写フィルム。該転写フィルムを用いて防汚性、反射防止性、透明性および耐汗性に優れ、かつ耐擦傷性に優れ、干渉模様が抑制された積層体が得られる。

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物微粒子含有膜、転写フィルムおよびその製造方法並びに積層体
およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は金属酸化物微粒子含有膜、転写フィルムおよびその製造方法並びに積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明樹脂は、工業用資材、建築用資材等の資材として広く使用されている。特に、近年では、その透明性と耐衝撃性から、CRT、液晶テレビ、プラズマディスプレイ等のディスプレイの前面板として使用されている。

[0003] 近年、前面板は各種機能が求められている。その要求機能の一つとして反射防止機能が挙げられる。

[0004] 反射防止機能とは、前面板に写る室内の蛍光灯等の反射光を低減し、画像をより鮮明に表示するための機能である。

[0005] 反射防止機能を付与する方法としては、例えば、工程紙上に低屈折率層、高屈折率層および接着層を順次積層した転写フィルムを、剥離用フィルムの表面に、接着層の面が接するように積層した後に工程紙を剥離することにより、表面に反射防止機能を有する層を積層させた剥離用フィルムが提案されている（特許文献1参照）。

[0006] しかし、反射防止層の表面に汚れが付着すると、その箇所の変色が際立ち、画像表示部材の視認性低下につながる。そこで、最近では、反射防止層の表面に汚れ防止（防汚）機能が求められている。

[0007] このような状況において、例えば、プラスチックフィルムの片面に離型層、防汚性を有する機能性層、反射防止層および接着層が順次積層された反射防止用転写フィルムが提案されており、この転写フィルムを基材等の被転写

物に積層した後に離型層とプラスチックフィルムを剥離して、被転写物の表面に反射防止層と防汚層が順次積層された積層体を得られている（特許文献2参照）。しかしながら、この積層体においては、高屈折率層と接着層との屈折率差が大きいと高屈折率層と接着層の界面で反射が起こり、干渉模様が観察され外観品位が損なわれる問題があった。

[0008] この積層体における問題を解決するために、例えば、界面反射が発生してしまう界面に、中間的な屈折率を有するプライマー層を設けることにより界面反射を抑制して、干渉模様の発生を抑制する技術が開示されている（特許文献3参照）。しかし、この技術を、例えば、上記反射防止用転写フィルムに適用するための具体的な方法については何ら開示されていない。さらに、ここで記載されているプライマー層では、干渉模様の発生を十分に抑制することができないという課題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2004-310135号公報
特許文献2：特開2003-103680号公報
特許文献3：特開2004-345333号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、防汚性、反射防止性、透明性および耐汗性に優れ、かつ耐擦傷性にも優れ、干渉模様が抑制された積層体を得ることが可能な転写フィルム並びに防汚性、反射防止性、透明性および耐汗性に優れ、かつ耐擦傷性に優れ、干渉模様が抑制された積層体を提供することである。

[0011] また、本発明の目的は、上記転写フィルムおよび積層体を得るために好適な金属酸化物微粒子含有膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、金属酸化物微粒子が存在しない膜中央領域と、膜中央領域の片

側に金属酸化物微粒子が存在する膜表層領域（a 1）が形成され、膜中央領域の他方側に金属酸化物微粒子が存在する膜表層領域（a 2）が形成されている金属酸化物微粒子含有膜である（第1発明）。

[0013] また、本発明は、剥離用フィルムの片面に屈折率（ N_x ）を有する低屈折率膜、屈折率（ N_y ）を有する高屈折率膜および屈折率（ N_z ）を有する中屈折率膜がこの順に積層された転写フィルムであって、これらの屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、下記式（5）を満足し、中屈折率膜が上記金属酸化物微粒子含有膜である転写フィルムである（第2発明）。

[0014]
$$N_x < N_z < N_y \quad (5)$$

[0015] 更に、本発明は、剥離用フィルムの片面に屈折率（ N_x ）を有する低屈折率膜、屈折率（ N_y ）を有する高屈折率膜および屈折率（ N_z ）を有する中屈折率膜として金属酸化物微粒子含有膜がこの順で積層され、これら屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、上記式（5）を満足する転写フィルムの製造方法であって、剥離用フィルムの片面に低屈折率膜を積層した後に高屈折率膜を積層し、次いで高屈折率膜の表面に、金属酸化物微粒子および揮発速度が100以下の溶剤を20質量%以上含む希釈溶剤を含有する、金属酸化物微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で希釈溶剤を乾燥させて、中屈折率膜を積層する転写フィルムの製造方法である（第3発明）。

[0016] また、本発明は、基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、上記金属酸化物微粒子含有膜が積層された積層体（A）である（第4発明）。

[0017] 更に、本発明は、基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、屈折率（ N_z ）を有する中屈折率膜、屈折率（ N_y ）を有する高屈折率膜および屈折率（ N_x ）を有する低屈折率膜がこの順に積層され、これら屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、上記式（5）を満足する積層体（B）であって、中屈折率膜が上記金属酸化物微粒子含有膜である積層

体（B）である（第5発明）。

[0018] また、本発明は、基材の表面に、金属酸化物微粒子および揮発速度が100以下の希釈溶剤を20質量%以上含む希釈溶剤を含有する金属酸化物微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で該希釈溶剤を乾燥させて、金属酸化物微粒子含有膜を積層する上記積層体（A）の製造方法である（第6発明）。

[0019] 更に、本発明は、基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、屈折率（ N_z ）を有する中屈折率膜、屈折率（ N_y ）を有する高屈折率膜および屈折率（ N_x ）を有する低屈折率膜がこの順に積層され、これら屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、上記式（5）を満足する積層体（B）であって、基材と転写フィルムの中屈折率膜の面とを、接着層を形成するための塗膜を介して貼り合わせて転写フィルムラミネート物を形成する工程、接着層を形成するための塗膜から接着層を得て転写フィルム積層体を形成する工程、および転写フィルム積層体から剥離用フィルムを剥がして積層体（B）を形成する工程を有する積層体（B）の製造方法である（第7発明）。

発明の効果

[0020] 本発明により、種々の屈折率に調整ができる金属酸化物微粒子含有膜を表面に有し、かつ耐擦傷性に優れた積層体（A）が得られる。該積層体（A）は反射防止性が要求される機器の前面板等の用途に好適である。

[0021] また、本発明により、防汚性、反射防止性、透明性および耐汗性に優れ、かつ耐擦傷性に優れ、干渉模様が抑制された積層体（B）が得られる。該積層体（B）は屋外で使用される画像表示部材や、指紋、皮脂、ファンデーション等が付着し易い、携帯電話、携帯情報端末、ノートブック型パソコン等の前面板として好適である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の金属酸化物微粒子含有膜の一例の厚み方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明を以下詳細に説明する。

[0024] 金属酸化物微粒子

本発明で使用される金属酸化物微粒子（以下、「MO微粒子」という）は、後述するMO微粒子含有膜中に含有されるものである。

[0025] MO微粒子としては、例えば、酸化錫、アンチモンをドーブした酸化錫（ATO）、酸化インジウム、スズをドーブした酸化インジウム（ITO）、酸化亜鉛、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛および五酸化アンチモンが挙げられる。

[0026] また、MO微粒子については、目的に応じて粒子表面を加水分解性シラン化合物等の表面処理剤で個別に処理したものを使用することができる。個別に処理とは、MO微粒子を加水分解性シラン化合物などの表面処理剤のみで反応させることを意味し、酸、塩基などの加水分解、縮合反応に寄与する触媒以外の化合物を含んでいない状態でMO微粒子の表面を処理することを意味する。

[0027] MO微粒子の表面に、加水分解性シラン化合物を反応させる際のこれらの混合比率としては、積層体の表面の耐擦傷性や反射防止性能の点で、加水分解性シラン化合物とMO微粒子の合計に対しMO微粒子20～80質量%が好ましい。

[0028] 膜中央領域

本発明において、膜中央領域は、図1に示すように、MO微粒子含有膜の中央領域であるTb1とTc1を併せた領域、Tb2とTc2を併せた領域およびTbiとTciを併せた領域で、MO微粒子が存在しない領域である。

[0029] なお、Tb1、Tb2、Tbi、Tc1、Tc2およびTciは、MO微粒子含有膜の中心から膜表層領域と膜中央領域との界面までの膜中央領域の厚みを示す。また、TbiおよびTciはそれぞれi番目の膜中央領域を構成する一領域を示す。

[0030] 膜表層領域(a1)および膜表層領域(a2)

本発明において、膜表層領域（a 1）および膜表層領域（a 2）は膜中央領域のそれぞれの面に形成されている領域で、MO微粒子が存在する領域である。

[0031] 膜表層領域（a 1）または膜表層領域（a 2）においては、MO微粒子の充填状態としては、図1におけるT a 1、T a 2、T d 1またはT d iの領域のように粒子が密に充填されている状態および図1におけるT a iまたはT d 2の領域のように膜表層領域（a 1）または膜表層領域（a 2）中に粒子が充填されていない空間を有する状態がある。

[0032] なお、T a 1、T a 2、T a i、T d 1、T d 2およびT d iは膜表層領域（a 1）および膜表層領域（a 2）の厚みを示す。また、T a iおよびT d iはそれぞれi番目の膜表層領域（a 1）および膜表層領域（a 2）を構成する一領域を示す。

[0033] 金属酸化物微粒子含有膜（MO微粒子含有膜）

MO微粒子含有膜は膜中央領域と、膜中央領域の片面に膜表層領域（a 1）が形成され、膜中央領域の別の面に膜表層領域（a 2）が形成されているMO微粒子含有膜である。

[0034] 本発明においては、MO微粒子含有膜としては、積層体（B）の干渉模様を抑制する点で、図1に示すように、膜中央領域の厚み（T b iおよびT c i）並びに膜表層領域（a 1）の厚み（T a i）および膜表層領域（a 2）の厚み（T d i）が下記式（1）～（4）を満足し、かつ、MO微粒子含有膜の厚み方向断面において、厚み方向断面内でMO微粒子含有膜の膜厚に対して、垂直方向の1200nmの長さにおける膜中央領域の長さ（L i）の合計の長さ（L）が240nm以上であることが好ましい。

$$[0035] \quad 0.1T \leq T b i \leq 0.4T \quad (1)$$

$$T a i = 0.5T - T b i \quad (2)$$

$$0.1T \leq T c i \leq 0.4T \quad (3)$$

$$T d i = 0.5T - T c i \quad (4)$$

ただし、TはMO微粒子含有膜の厚みである。

[0036] なお、MO微粒子含有膜の厚み方向断面の構造は積層体（A）または積層体（B）の厚み方向断面を無作為に切り出して得られる断面について透過型電子顕微鏡を用いて観察することができる。

[0037] 本発明においては、積層体（B）の厚み方向断面を無作為に切り出して得られる断面の透過型電子顕微鏡写真に写っている中屈折率膜の部位において、厚み方向断面内でMO微粒子含有膜の膜厚に対して、任意の垂直方向の長さ1200nmの箇所におけるMO微粒子が存在しない膜中央領域の合計の長さを算出することができる。また、MO微粒子含有膜の中心から膜表層領域（a1）および膜表層領域（a2）と膜中央領域との界面までの膜中央領域の厚み（TbiおよびTci）並びに膜表層領域（a1）の厚み（Tai）および膜表層領域（a2）の厚み（Tdi）の範囲を測定することができる。

[0038] 剥離用フィルム

本発明で使用される剥離用フィルムは転写フィルムを後述する基材の表面に積層した後に剥離して除去されるもので、例えば、活性エネルギー線透過性フィルムを使用することができる。また、剥離用フィルムは、MO微粒子含有膜を直接形成し、積層体（A）を形成するための基材としても使用することができる。

[0039] 本発明においては、剥離用フィルムとして、表面に剥離層を有する積層フィルムを使用することができる。

[0040] 剥離用フィルムとしては、その表面にMO微粒子含有膜組成物を塗布して、MO微粒子含有膜組成物の塗膜を形成する際に、ハジキ（塗膜の一部に下地が露出する現象）等の欠陥がない良好な製膜性を得る点でも、剥離用フィルムまたは剥離層の表面の臨界表面張力が40mN/m以上である活性エネルギー線透過性フィルムが好ましい。

[0041] また、剥離用フィルムとしては、剥離用フィルムの表面に低屈折率膜を形成するための低屈折率膜用組成物（以下、「LRM組成物」という）を塗付して低屈折率膜を形成する際にハジキ（塗膜の一部に下地が露出する現象）

等の欠陥がない良好な製膜性を得る点で、剥離用フィルムまたは剥離層の表面の臨界表面張力が 40 mN/m 以上である活性エネルギー線透過性フィルムが好ましい。

[0042] なお、本発明において、臨界表面張力はZismanプロットにより算出することができる。すなわち、表面張力が異なる数種の標準液標準液をフィルムの表面に滴下して標準液とフィルム表面との接触角(θ)を測定する。得られた接触角(θ)から算出した $\cos\theta$ 値と表面張力の値をXY座標とするグラフ上にプロットし、得られたプロット(Zismanプロット)を結ぶ直線と $\cos\theta = 1$ で示される直線との交点における表面張力の値を臨界表面張力とする。

[0043] 剥離用フィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、「PETフィルム」という。）、ポリカーボネートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム等の合成樹脂フィルム、これらの複合フィルム状物または複合シート状物およびそれらに剥離層を積層したものが挙げられる。

[0044] これらの中で、PETフィルム、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム（、ポリブチレンテレフタレート(PBT)フィルム、ポリブチレンナフタレート(PBN)フィルム、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)フィルム等で代表される芳香族ポリエステルフィルムが好ましく、中では、PETフィルムおよびPENフィルムがより好ましい。

[0045] これらのフィルムの表面に直接低屈折率膜を形成することにより、後述するLRM組成物としてパーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー(A)（以下、「モノマー(A)」という。）の含有量が少ないものを使用しても、転写後の露出している積層体表面の水接触角やトリオレイン接触角を高くすることが可能である。その結果、LRM組成物中に耐擦傷性を向上させる成分を多量に添加でき、積層体表面の耐擦傷性を良好とすることができる。

[0046] 剥離用フィルムの厚さとしては特に制限はないが、しわ、亀裂等のないM

0微粒子含有膜の形成や転写フィルムの製造の容易性の点で4 μm 以上が好ましく、12 μm 以上がより好ましく、30 μm 以上が更に好ましい。また、剥離用フィルムの厚さとしてはコストや紫外線透過率の点で500 μm 以下が好ましく、150 μm 以下がより好ましく、120 μm 以下が更に好ましい。

[0047] 剥離用フィルムの表面からの低屈折率膜の剥離性が低い場合には、剥離用フィルムの表面に剥離層を設けても良い。

[0048] 剥離用フィルムの表面に剥離層を形成させる場合の剥離層形成材としては、公知の剥離層を形成するポリマーやワックス等を適宜選択使用できる。

[0049] 剥離層の形成方法としては、例えば、メラミン系、尿素系、尿素-メラミン系、ベンゾグアナミン系等の樹脂および界面活性剤を有機希釈剤または水に溶解させた塗料を、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等の公知の印刷法で剥離用フィルムの表面に塗付、乾燥または硬化させて形成する方法が挙げられる。

[0050] 剥離層の厚さは、通常0.1~3 μm 程度である。剥離層が適度の厚みを有すると低屈折率膜から剥離し易くなる傾向にある。逆に剥離層が厚すぎなければ、転写前に剥離用フィルムから低屈折率膜が脱離しにくい傾向にある。

[0051] 低屈折率膜

本発明において、低屈折率膜は後述する転写フィルムの剥離用フィルムの表面または積層体の表面に形成されている層であり、反射防止機能を発現させるためのものである。

[0052] 低屈折率膜の膜厚としては、積層体表面の耐擦傷性および反射防止性能の観点から、10 nm以上が好ましく、60 nm以上がより好ましい。また、光学特性の観点から、300 nm以下が好ましく、110 nm以下がより好ましい。

[0053] 低屈折率膜の屈折率は、積層体における低屈折膜の下方に接する膜より低い屈折率であればよい。なお、本発明で、屈折率は、波長594 nmレーザ

一で測定された屈折率である。

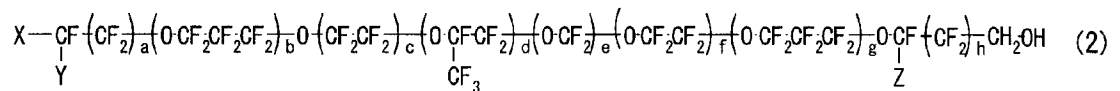
- [0054] 低屈折率膜の屈折率としては、反射防止性能の観点から1.5以下が好ましく、1.45以下がより好ましく、1.4以下がさらに好ましい。
- [0055] 本発明においては、低屈折率膜としては、例えば、パーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー（A）単位を有するポリマーと無機微粒子を含有するものが挙げられる。
- [0056] 転写フィルムを得る際の低屈折率膜の形成方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。
- [0057] まず、LRM組成物を剥離用フィルムの表面に塗付した後に乾燥してLRM組成物の塗膜を形成する。次いで、得られたLRM組成物の塗膜を硬化させて低屈折率膜を得る。
- [0058] LRM組成物を剥離用フィルムの表面に塗付する方法としては、例えば、流延法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、バキュームスロットダイコート法、ローラーコート法、バーコート法、噴霧コート法、エアナイフコート法、スピコート法、フローコート法、カーテンコート法、フィルムカバー法およびディッピング法が挙げられる。
- [0059] LRM組成物の塗膜を硬化させる方法としては、例えば、LRM組成物が熱硬化性組成物の場合には加熱硬化法が挙げられ、LRM組成物が活性エネルギー線硬化性組成物の場合には活性エネルギー線硬化法が挙げられる。
- [0060] LRM組成物が活性エネルギー線硬化性組成物である場合、LRM組成物を硬化するために使用される活性エネルギー線としては、例えば、電子線、放射線および紫外線が挙げられる。
- [0061] 活性エネルギー線として紫外線を照射する場合の光源としては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプおよび蛍光紫外線ランプが挙げられる。窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で紫外線照射することが、表面硬化性が向上し工程通過性が向上することから好ましい。LRM組成物の塗膜表面の雰囲気の酸素濃度としては1,000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましく、300ppm以下がさらに好ましい。

- [0062] また、LRM組成物を硬化するための活性エネルギー線硬化条件としては、例えば、ピーク照度100～1,200mW/cm²および積算光量100～1,200mJ/cm²の硬化条件が挙げられる。この範囲であれば、反射防止性能と耐擦傷性のバランスが良好となる。
- [0063] 本発明においては、剥離用フィルムの表面に低屈折率膜を形成した後に後述する高屈折率膜が形成されるが、高屈折率膜が形成される前の低屈折率膜はLRM組成物を完全硬化させたものだけでなく、必要に応じてLRM組成物の一部が反応して硬化した部分硬化物であってもよい。
- [0064] LRM組成物としては、例えば、熱硬化性LRM組成物および活性エネルギー線硬化性LRM組成物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。また、LRM組成物としては、低屈折率膜の屈折率を1.5以下とするために、フッ素原子含有硬化性モノマーを含有することが好ましい。
- [0065] LRM組成物の具体例としては、下記のモノマー(A)が挙げられる。
- [0066] モノマー(A)としては、例えば、ジイソシアネートを3量体化させたトリイソシアネート(C)（以下、「トリイソシアネート(C)」という。）と活性水素含有化合物(D)とを反応させることにより得られるパーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー(A-1)（以下、「モノマー(A-1)」という。）が挙げられる。
- [0067] トリイソシアネート(C)を得るために使用されるジイソシアネートとしては、例えば、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、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のイソシアネート基が脂肪族骨格に結合したジイソシアネートおよびトリレ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、ナフタレンジイソシアネート等のイソシアネート基が芳香族骨格に結合したジイソシアネートが挙げられる。
- [0068] 活性水素含有化合物(D)としては、例えば、水酸基等の活性水素を含む化合物が挙げられる。活性水素含有化合物(D)の具体例としては、1つの活性水素を有するパーフルオロポリエーテル(D-1)（以下、「ポリエー

テル (D-1) 」という。) および活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマー (D-2) (以下、「モノマー (D-2) 」という。) が挙げられる。

[0069] ポリエーテル (D-1) としては、例えば、パーフルオロポリエーテル基および1つの分子末端に1つの水酸基を有する化合物が挙げられる。ポリエーテル (D-1) の具体例としては、下記構造式 (2) に示される化合物が挙げられる。

[0070] [化1]



(式中、Xはフッ素原子、YおよびZはそれぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。aは1~16の整数、cは1~5の整数、b、d、e、fおよびgは0~200の整数、並びにhは0~16の整数である。)

[0071] 構造式 (2) において、a~hの数値が大きすぎなければ分子量が大きくなり過ぎず、希釈溶剤等への溶解性が良好となる傾向がある。一方、前記数値が小さすぎなければ積層体の防汚性が良好となる傾向がある。

[0072] モノマー (D-2) としては、例えば、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) アクリレートおよび2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0073] なお、本発明において、「(メタ) アクリレート」は「アクリレート」または「メタクリレート」を意味する。また、「(メタ) アクリロイル」や「(メタ) アクリル」も同様の意味を有する。

[0074] モノマー (A) の合成法としては、例えば、トリイソシアネート (C) の一つのイソシアネート基にポリエーテル (D-1) を反応させ、残りの二つのイソシアネート基にモノマー (D-2) を反応させることにより得ることができる。

[0075] 前記の反応はトリイソシアネート (C) にポリエーテル (D-1) および

- [0082] 化合物（A-2）としては、例えば、化合物（E）のイソシアネート基と化合物（F）の水酸基とが結合して得られる、分子内に一個のパーフルオロポリエーテル基と一個または二個の（好ましくは二個の）ビニル基または（メタ）アクリロイルオキシ基を独立に有する化合物が挙げられる。ここで「独立に」とは、パーフルオロポリエーテル基と（メタ）アクリロイルオキシ基が直接結合していないことを意味する。
- [0083] LRM組成物中に含まれるモノマー（A）の含有量としては、LRM組成物中の固形分100質量部中に10質量部以上が好ましく、12質量部以上がより好ましい。また、モノマー（A）の含有量としては50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。上記の範囲内であれば、積層体の表面の撥水性、撥油性および硬度が良好となる傾向にある。すなわち、積層体の露出している低屈折率膜表面の水接触角が90度以上でトリオレイン接触角が55度以上となる傾向にある。ここでLRM組成物中の固形分とはLRM組成物中の希釈溶剤を除く成分のことをいう。
- [0084] 本発明においては、LRM組成物中には、積層体の表面の撥水性、撥油性および硬度が良好となる点並びに良好な反射防止性能を得る点で、無機微粒子（B）を含有することが好ましい。LRM組成物中の無機微粒子（B）の含有量としては、25～90質量部が好ましい。
- [0085] 本発明において、無機微粒子（B）の「微粒子」とは、平均粒子径が1～200nmの粒子を示す。なお、平均粒子径は粒度分布測定装置SALD-7100（商品名、島津製作所（株）製）で測定した値をいう。
- [0086] 無機微粒子（B）の具体例としては、コロイダルシリカ、多孔質シリカ、中空シリカ、フッ化マグネシウム、氷晶石等の低屈折率微粒子が挙げられる。これらの中で、無機微粒子（B）のうち、屈折率1.5以下の低屈折率微粒子を用いることが好ましい。また、後述するように、無機微粒子（B）の表面の加水分解処理が容易に行える点でシリカ微粒子が好ましく、屈折率が低く、反射率を低下させやすい点、さらには、積層体の表面の撥水性、撥油性が良好となる観点から、中空シリカがより好ましい。

- [0087] 中空シリカの屈折率は1.20～1.40であり、通常のスリカの屈折率1.45～1.47に比較して低い。従って、本発明において低屈折率膜の屈折率を低下させるためには、中空シリカを使用することが好ましい。
- [0088] 無機微粒子（B）としては、積層体の表面の撥水性および撥油性が良好となる点、並びに低屈折率膜の強度を向上できる点で、粒子表面を加水分解性シラン化合物等の表面処理剤で個別に処理したものが好ましい。個別に処理とは、無機微粒子（B）と、加水分解性シラン化合物などの表面処理剤のみと反応させることを意味し、酸、塩基などの加水分解、縮合反応に寄与する触媒以外の化合物を含んでいない状態で無機微粒子（B）の表面を処理することを意味する。
- [0089] 無機微粒子（B）の表面に加水分解性シラン化合物で処理する際のこれらの混合比率としては、積層体の表面の撥水性、撥油性、耐擦傷性および耐汗性の点で、加水分解性シラン化合物と無機微粒子の合計量中に無機微粒子が30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。また、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。
- [0090] 加水分解性シラン化合物としては、例えば、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよび3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランが挙げられる。
- [0091] 表面処理剤としては、加水分解性シラン化合物以外の化合物も併用添加できる。例えば、加水分解性シラン化合物以外の化合物としては、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等の公知の界面活性剤が挙げられる。

- [0092] L R M組成物としてモノマー（A）を含有するものである場合、モノマー（A）が不飽和結合を有していることから、加水分解性シラン化合物としては、積層体の表面の低屈折率膜の撥水性および撥油性が良好となる点で、不飽和結合を有しているものが好ましい。
- [0093] 本発明においては、L R M組成物中に、必要に応じて分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「L R M架橋成分」という）を添加してもよい。
- [0094] L R M組成物中のL R M架橋成分の含有量としては、積層体の表面の耐擦傷性の点で、L R M組成物の固形分100質量部中に0～30質量部が好ましい。
- [0095] L R M架橋成分としては、例えば、1モルの多価アルコールと2モル以上の（メタ）アクリル酸またはその誘導体とから得られるエステル化物および多価カルボン酸またはその無水物と多価アルコールと（メタ）アクリル酸またはその誘導体とから得られるエステル化物が挙げられる。
- [0096] 1モルの多価アルコールと2モル以上の（メタ）アクリル酸またはその誘導体とから得られるエステル化物の具体例としては、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート；1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルキルジオールジ（メタ）アクリレート；およびトリメチロールプロパントリ（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、ペンタグリセリントリ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート

、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート等の3官能以上のポリオールポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0097] 多価カルボン酸またはその無水物と多価アルコールと（メタ）アクリル酸またはその誘導体とから得られるエステル化物において、多価カルボン酸またはその無水物と多価アルコールと（メタ）アクリル酸の組合せ（多価カルボン酸またはその無水物／多価アルコール／（メタ）アクリル酸）としては、例えば、マロン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／グリ

セリン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸および無水マレイン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸が挙げられる。

[0098] L R M架橋成分のその他の例としては、トリメチロールプロパントルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレ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、キシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートの3量化により得られるポリイソシアネート1モルに対して2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、1,5,3-プロパントリオール-1,3-ジ（メタ）アクリレート、3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の活性水素を有するアクリル系モノマー3モル以上を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のジ（メタ）アクリレートまたはトリ（メタ）アクリレート等のポリ〔（メタ）アクリロイルオキシエチレン〕イソシアヌレート；エポキシポリ（メタ）アクリレート；およびウレタンポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0099] L R M架橋成分は単独で、または2種以上を組み合わせて使用できる。

[0100] L R M組成物が活性エネルギー線硬化性低屈折率膜用組成物である場合、L R M組成物中には光開始剤を配合することができる。

[0101] 光開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベン

ゾフェノン、*p*-メトキシベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；および2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ベンゾイルジエトキシフォスフィンオキサイド等のリン化合物が挙げられる。

[0102] 光開始剤の添加量としては、LRM組成物の紫外線照射による硬化性の点で、LRM組成物の固形分100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上が更に好ましい。また、光開始剤の添加量としては、低屈折率膜の色調を良好とする点で、10質量部以下が好ましく、7質量部以下がより好ましい。

[0103] LRM組成物が熱硬化性低屈折率膜用組成物である場合、LRM組成物中には熱硬化剤を配合することができる。

[0104] 熱硬化剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；およびラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート等の有機過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用できる。

[0105] 本発明においては、LRM組成物には、必要に応じて、スリップ性向上剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、HALS等の光安定剤等の各種添加剤を配合することができる。添加剤の配合量としては、低屈折率膜の透明性の点で

、LRM組成物の固形分100質量部に対して10質量部以下が好ましい。

[0106] 本発明においては、LRM組成物の固形分濃度を調整するために、LRM組成物中に希釈溶剤を添加することができる。希釈溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノールおよび2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールが挙げられる。

[0107] LRM組成物の固形分濃度としては0.1~20質量%が好ましい。LRM組成物の固形分濃度を前記範囲とすることにより、LRM組成物の貯蔵安定性を良好とすることができ、所望の膜厚にコントロールし易くなる傾向にある。

[0108] 本発明においては、剥離用フィルムの表面に低屈折率膜を形成した後に後述する高屈折率膜が形成されるが、高屈折率膜が形成される前の低屈折率膜はLRM組成物を完全硬化させたものだけでなく、必要に応じてLRM組成物の一部が反応して硬化した部分硬化物であってもよい。

[0109] 高屈折率膜

本発明において、高屈折率膜は転写フィルムにおける低屈折率膜と中屈折率膜との間または積層体(B)における低屈折率膜と中屈折率膜との間に形成されている層であり、反射防止機能を発現させるためのものである。

[0110] 高屈折率膜の膜厚(d_y)としては、積層体(B)の表面の耐擦傷性および反射防止性能の観点から、0.5~10 μ mが好ましい。

[0111] 高屈折率膜の屈折率(n_y)としては、積層体における低屈折率膜、中屈折率膜および接着層より高く、かつ下記式(8)を満たすことが干渉模様を抑制する観点から好ましい。

$$[0112] \quad d_y \geq 500 \text{ nm} \quad (6)$$

(式(6)において、 d_y は高屈折率膜の厚みを表す。)

$$90 \text{ nm} \geq d_z \geq 30 \text{ nm} \quad (7)$$

(式(7)において、 d_z は中屈折率膜の厚みを表す。)

$$(n_{\text{HC}} \times n_y)^{1/2} - (n_y - n_{\text{HC}}) / 8 \leq n_z \leq (n_{\text{HC}} \times n_y)^{1/2} + (n_y - n_{\text{HC}}) / 8 \quad (8)$$

(式(8)において、 n_{HC} は形成された接着層の屈折率を、 n_y は高屈折率膜の屈折率を、 n_z は中屈折率膜の屈折率をそれぞれ表す。)

- [0113] 高屈折率膜の屈折率(n_y)としては、1.6以上が好ましく、1.7以上がより好ましい。
- [0114] 高屈折率膜の形成方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。
- [0115] まず、高屈折率膜を形成するための高屈折率膜用組成物(以下、「HRM組成物」という)を、剥離用フィルムの表面に積層された低屈折率膜の表面に塗付してHRM組成物の塗膜を形成する。また、HRM組成物中に希釈溶剤が含有されている場合には希釈溶剤を揮発させてHRM組成物の塗膜を形成することができる。次いで、得られたHRM組成物の塗膜を硬化させて高屈折率膜を得る。
- [0116] HRM組成物を低屈折率膜の表面に塗付する方法としては、剥離用フィルムの表面にLRM組成物を塗付する方法と同様の方法が挙げられる。
- [0117] HRM組成物の塗膜を硬化させる方法としては、例えば、HRM組成物が熱硬化性組成物の場合には加熱硬化法が挙げられ、HRM組成物が活性エネルギー線硬化性組成物の場合には活性エネルギー線硬化法が挙げられる。
- [0118] HRM組成物が活性エネルギー線硬化性組成物の場合の活性エネルギー線硬化の方法および硬化条件としては、活性エネルギー線として紫外線を照射する場合の光源としては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプおよび蛍光紫外線ランプが挙げられる。
- [0119] また、HRM組成物を硬化するための活性エネルギー線硬化条件としては、例えば、空気存在下で、ピーク照度200~1,000 mW/cm²および積算光量400~1,200 mJ/cm²の硬化条件が挙げられる。この範囲であれば、密着性、耐擦傷性および耐湿試験後の外観のバランスが良好となる。HRM組成物を硬化する際の活性エネルギー線のエネルギーが低すぎると、高温多湿な環境、例えば、80℃85%の環境下で24時間以上放置するような耐湿試験を実施すると、積層体(B)の表面に粉噴きのような白いブリード物が発生し、外観が悪化することがある。

- [0120] 本発明においては、HRM組成物の塗膜を硬化させる際には、必要に応じて、LRM組成物の部分硬化物を併せて硬化させることができる。
- [0121] 本発明においては、低屈折率膜の表面に高屈折率膜を形成した後に後述する中屈折率膜が形成されるが、中屈折率膜が形成される前の高屈折率膜はHRM組成物を完全硬化させたものだけでなく、必要に応じてHRM組成物の一部が反応して硬化した部分硬化物であってもよい。
- [0122] 本発明においては、低屈折率膜の表面にHRM組成物の塗膜を形成する際に、低屈折率膜と高屈折率膜との界面強度を向上させ、積層体の耐擦傷性を良好とするために、低屈折率膜の表面を紫外線照射、電子線照射、加熱処理、酸化材塗布、コロナ処理、プラズマ処理などの親水化処理を行ってからHRM組成物を塗布した後に高屈折率膜を得ることが好ましい。親水化処理としては、積層体(B)の耐擦傷性が良好となる観点から、コロナ処理や、プラズマ処理がより好ましい。
- [0123] コロナ処理の方法としては、例えば、通常のコロナ処理装置を使用して処理する方法が挙げられる。コロナ処理の一例を以下に示す。
- [0124] 電気絶縁されたベルトとベルト上方に近接させて配置した電極からなるコロナ処理装置を用いて、該電極に高エネルギーを作用させてコロナ放電させ、ベルト上に低屈折率膜面を上面として配置した低屈折率膜が形成された剥離用フィルムを電極下に通すことにより低屈折率膜面にコロナ処理を施す。
- [0125] この時の低屈折率膜が形成された剥離用フィルムに対する照射エネルギーは10~200W・分/mが好ましい。照射エネルギーを10W・分/m以上とすることにより低屈折率膜と高屈折率膜の接着性を良好とすることができる傾向にある。また、照射エネルギーを200W・分/m以下とすることにより低屈折率膜の外観を良好とすることができる傾向にある。また、低屈折率膜が形成された剥離用フィルムと電極とのクリアランスはコロナ放電を安定に発生させるために5mm以下が好ましい。
- [0126] プラズマ処理には通常プラズマ処理装置を使用して処理することができるが、大気圧プラズマ処理装置が操作上、簡便であることから好ましい。

- [0127] プラズマ処理法としては、例えば、リモート法およびダイレクト法が挙げられるが、均一な処理が得られる点でダイレクト法が好ましい。
- [0128] 大気圧プラズマ処理装置の一例としては、処理用のチャンバー内に上部電極と下部電極からなる一对の対向電極を備え、少なくとも一方の電極の対向面が誘電体で被覆されたものが挙げられる。
- [0129] 上記の装置において、プラズマが発生する部位は、対向電極のいずれか一方のみに誘電体が被覆された場合には誘電体と電極の間であり、対向電極のいずれにも誘電体が被覆された場合には誘電体間である。このようなプラズマ処理装置の対向電極間に低屈折率膜が形成されたフィルムを配置し、電源部に高周波電力を印加して対向電極間にプラズマを発生させ、低屈折率膜の表面をプラズマ処理する。
- [0130] 対向電極の対向面間の距離（最短距離）は、処理される低屈折率膜が積層された剥離用フィルムの厚さ、被覆された誘電体の厚さ、印加される電圧の大きさ等を考慮して決定されるが、対向電極の一方のみに誘電体が被覆された場合または対向電極の両方に誘電体が被覆された場合のいずれにおいても、50 mm以下であることが好ましい。最短距離が50 mm以下であると、均一な放電プラズマを発生させることができる傾向にある。
- [0131] 対向電極間に印加する高周波電力の周波数としては、1 kHz以上が好ましい。また対向電極間に印加する高周波電力の周波数としては、10 MHz以下が好ましく、500 kHz以下がより好ましい。
- [0132] 電力面密度としては2.0～30.0 W/cm²が好ましい。周波数としては、1～500 kHzで、低屈折率膜が積層された剥離用フィルムの処理時の変形や劣化が抑制される傾向にある。
- [0133] また、電力面密度が30.0 W/cm²以下で、プラズマ照射熱による低屈折膜が積層された剥離用フィルムの変形を抑制することができる傾向にある。
- [0134] なお、本発明において、電力面密度とは、一对の対向電極間に投入する電力をプラズマと接している一方の電極の表面積で割った値をいう。

- [0135] HRM組成物としては、例えば、熱硬化性高屈折率組成物、活性エネルギー線硬化性高屈折率組成物が挙げられる。
- [0136] HRM組成物の具体例としては、少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(以下、「HRM架橋成分」という。)を含有する組成物が挙げられる。
- [0137] HRM架橋成分としてはLRM架橋成分と同様のものが挙げられる。
- [0138] HRM組成物中には、耐擦傷性に優れた積層体を得るために、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシランを含有することが好ましい。
- [0139] HRM組成物中の上記のアミノシランの含有量としては、積層体の良好な耐擦傷性を得るために、HRM組成物中の固形分100質量部に対して1質量部以上が好ましく、良好な反射防止機能を得るために30質量部以下が好ましい。
- [0140] HRM組成物中には、高屈折率膜の強度を向上させるためおよび高屈折率膜の屈折率を高めるために高屈折率MO微粒子を添加することができる。
- [0141] 高屈折率MO微粒子としては、屈折率が1.55~2.0程度のものが好ましく、酸化錫、アンチモンをドーピングした酸化錫(ATO)、酸化インジウム、スズをドーピングした酸化インジウム(ITO)、酸化亜鉛、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、五酸化アンチモン等が好ましく、屈折率が高く透明性が良好な観点から、酸化ジルコニウムがより好ましい。
- [0142] HRM組成物中の高屈折率MO微粒子の含有量としては、積層体(B)に良好な耐擦傷性や反射防止機能を得るために、HRM組成物中の固形分100質量部に対して20質量部以上が好ましく、良好な反射防止機能を得るために80質量部以下が好ましい。
- [0143] また、高屈折率MO微粒子については、無機微粒子(B)の表面を処理す

る場合に使用される加水分解性シラン化合物と同様の化合物で表面処理することが好ましい。

[0144] 高屈折率MO微粒子の表面に、加水分解性シラン化合物を反応させる際のこれらの混合比率としては、積層体の表面の耐擦傷性や反射防止性能の点で、加水分解性シラン化合物と高屈折率MO微粒子の合計に対して高屈折率MO微粒子20～80質量%が好ましい。

[0145] 高屈折率膜の屈折率を調整する手法としては、例えば、HRM架橋成分と高屈折率MO微粒子の配合比率を変化させる方法が挙げられる。すなわち、高屈折率MO微粒子の含有量が多くなれば、高屈折率膜の屈折率が上昇し、一方で、高屈折率MO微粒子の含有量が少なくなれば、高屈折率膜の屈折率が減少する。

[0146] また、高屈折率MO微粒子の代わりに、高屈折率有機化合物を添加して高屈折率膜の屈折率を所望の値に調節しても良い。

[0147] 高屈折率有機化合物としては、例えば、分子中に硫黄原子、臭素原子、芳香族骨格またはフルオレン骨格を有する化合物が挙げられる。

[0148] フルオレン骨格等を有する化合物としては、例えば、大阪ガスケミカル（株）製のオグソールEA200、EA1000、EA-F5003、EA-F5503およびEA-F5510（いずれも商品名）が挙げられる。

[0149] 芳香族骨格等を有する化合物としては、例えば、新中村化学工業（株）製のNKエステルA-L E N-10およびNKエステルA B E-300（いずれも商品名）が挙げられる。

[0150] 本発明においては、耐擦傷性に優れた積層体（B）を得るため、HRM組成物として、分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマー、アミノシラン、高屈折率MO微粒子、光開始剤および希釈剤を含有する組成物が好ましい。

[0151] 本発明においては、必要に応じてHRM組成物に帯電防止成分を添加して高屈折率膜に帯電防止機能を付与することができる。

[0152] 高屈折率膜に帯電防止機能を付与する場合、積層体（B）の表層の表面抵

抗値は $10^{10} \Omega / \square$ 以下が好ましく、 $10^8 \Omega / \square$ 以下がより好ましい。

- [0153] HRM組成物が活性エネルギー線硬化性高屈折率膜用組成物である場合、HRM組成物中にはHRM組成物用光開始剤を配合することができる。
- [0154] HRM組成物用光開始剤の種類および添加量についてはLRM組成物中に添加する光開始剤と同様の化合物および添加量とすることができる。
- [0155] また、HRM組成物が熱硬化性高屈折率膜用組成物である場合、HRM組成物中にはHRM組成物用熱硬化剤を配合することができる。
- [0156] HRM組成物用熱硬化剤の種類および添加量についてはLRM組成物中に添加する熱硬化剤と同様の化合物および添加量とすることができる。
- [0157] 本発明においては、HRM組成物には、必要に応じて、スリップ性向上剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、HALS等の光安定剤等の各種添加剤を配合することができる。添加剤の配合量としては、高屈折率膜の透明性の点で、HRM組成物中の固形分100質量部に対して10質量部以下が好ましい。
- [0158] 本発明においては、HRM組成物の固形分濃度を調整するために、HRM組成物中に希釈溶剤を添加することができる。希釈溶剤は単独でも良いし、複数組み合わせても良い。
- [0159] 希釈溶剤としては、25℃における誘電率が10.0以下であることがHRM組成物の貯蔵安定性が良好である点で好ましい。誘電率を10.0以下とすることで、室温で長時間放置（例えば24時間以上）したHRM組成物を用いても、耐擦傷性に優れた積層体（B）を得ることが可能となる。
- [0160] 希釈溶剤の誘電率を10.0以下とするためには、単独の希釈溶剤で誘電率10.0以下としても良いし、複数の希釈溶剤を混合して誘電率10.0以下としても良い。単独で誘電率が10.0以下の希釈溶剤としては、例えば、トルエン（2.38）、キシレン（2.41）、酢酸ブチル（5.02）およびクロロフォルム（4.9）が挙げられる。また、誘電率が10.0以下の希釈溶剤と10.0以上の希釈溶剤を組み合わせる混合希釈溶剤としたときの希釈溶剤の誘電率を10.0以下とする例として、トルエンとイソ

プロパノールの混合溶剤でトルエンを45質量%以上添加したものが挙げられる。

[0161] HRM組成物の固形分濃度としては5～50質量%が好ましい。HRM組成物の固形分濃度をこの範囲とすることにより、HRM組成物の貯蔵安定性を良好とすることができ、所望の膜厚にコントロールし易くなる傾向にある。

[0162] 中屈折率膜

本発明において、中屈折率膜は転写フィルムにおける高屈折率膜の表面若しくは高屈折率膜と接着層との間または積層体(B)における基材と高屈折率膜との間または接着層等の他の層を有する基材の他の層と高屈折率膜との間に形成されている層であり、積層体(B)の使用に際して干渉模様の発生を抑制させるためのものである。

[0163] 中屈折率膜の膜厚(d_z)としては、積層体(B)の表面の干渉模様の抑制する点で、30nm以上が好ましく、40nm以上がより好ましい。また、90nm以下が好ましく、80nm以下がより好ましい。

[0164] 中屈折率膜の屈折率(n_z)は前式(8)を満たすことが、積層体(B)の表面の干渉模様の抑制する点で好ましい。

[0165] 中屈折率膜の屈折率(n_z)としては、好ましくは1.5～1.65である。

[0166] 積層体(B)における中屈折率膜としては、例えば、上記MO微粒子含有膜が挙げられる。

[0167] 上記MO微粒子含有膜を中屈折率膜とする場合には、MO微粒子含有膜の屈折率としては1.5～1.65が好ましい。

[0168] 本発明においては、積層体(B)の干渉模様の発生を抑制させる観点から、中屈折率膜として、図1に示すように、膜中央領域の厚み(T_{bi} および T_{ci})並びに膜表層領域(a1)の厚み(T_{ai})および膜表層領域(a2)の厚み(T_{di})が上記式(1)～(4)を満足し、かつ、MO微粒子含有膜の厚み方向断面において、厚み方向断面内でMO微粒子含有膜の膜厚

に対して、垂直方向の1200nmの長さにおける膜中央領域の長さ（ L_i ）の合計の長さ（ L ）が240nm以上、好ましくは480nm以上であるものが好ましい。

[0169] 中屈折率膜用組成物（以下、「MRM組成物」という）としては、例えば、熱硬化性中屈折率膜用組成物および活性エネルギー線硬化性中屈折率膜用組成物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0170] MRM組成物の具体例としては、少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物（以下、「MRM架橋成分」という。）を含有する組成物が挙げられる。

[0171] MRM架橋成分としてはLRM架橋成分と同様のものが挙げられる。

[0172] MRM組成物中には、中屈折率膜の強度を向上させるためおよび中屈折率膜の屈折率を調整するために中屈折率用MO微粒子を添加することができる。中屈折率用MO微粒子としては、HRM組成物中に配合されるMO微粒子と同様のものが挙げられる。

[0173] MRM組成物中の中屈折率用MO微粒子の含有量としては、中屈折率膜の屈折率が上記式（8）を満たす範囲において、MRM組成物中の固形分100質量部に対して15質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましい。また、MRM組成物中の中屈折率用MO微粒子の含有量としては、良好な透明性を有する積層体（B）を得る点で、60質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましい。

[0174] また、中屈折率用MO微粒子については、無機微粒子（B）の表面を処理する場合に使用される加水分解性シラン化合物と同様の化合物で表面処理することが好ましい。

[0175] 中屈折率用MO微粒子の表面に、加水分解性シラン化合物を反応させる際の表面処理用の化合物の混合比率としては、積層体（B）の表面の耐擦傷性や反射防止性能の点で、さらには、中屈折率膜中に膜表層領域（a1）、膜中央領域および膜表層領域（a2）を有する偏在層構造を形成する点で、加水分解性シラン化合物と中屈折率用MO微粒子の合計量中の中屈折率用MO

微粒子の含有量としては50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。また、加水分解性シラン化合物と中屈折率用MO微粒子の合計量の中屈折率用MO微粒子の含有量としては、良好な透明性を有する積層体(B)を得る点で、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。

[0176] 中屈折率膜の屈折率を調整する手法としては、前述の高屈折率膜の屈折率を調整する手法と同様の方法が挙げられる。

[0177] 本発明においては、必要に応じてMRM組成物中に高屈折率有機化合物を添加して中屈折率膜の屈折率を所望の値に調節することができる。

[0178] 高屈折率有機化合物としては、例えば、分子中に硫黄原子、臭素原子、芳香族骨格またはフルオレン骨格を有する化合物が挙げられ、MRM組成物の製膜性が良好である観点から好ましい。

[0179] フルオレン骨格等を有する化合物としては、例えば、大阪ガスケミカル(株)製のオグソールEA200、EA1000、EA-F5003、EA-F5503およびEA-F5510(いずれも商品名)があげられる。

[0180] MRM組成物中の高屈折率有機化合物の含有量としては、中屈折率膜の屈折率が上記式(8)を満たす範囲において、MRM組成物中の固形分100質量部に対して30質量部以上が好ましく、40質量部以上がより好ましい。また、MRM組成物中の高屈折率有機化合物の含有量としては、良好な透明性を有する積層体(B)を得る点で、80質量部以下が好ましく、70質量部以下がより好ましい。

[0181] MRM組成物として、高屈折率有機化合物を用いて屈折率を調整する場合、ハジキ等の欠陥を抑制する観点から、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、シリコン系、フッ素系、アクリル系のレベリング剤が挙げられるが、接着層をハジキなく製膜できる観点から、アクリル系のレベリング剤が好ましい。アクリル系のレベリング剤としては、例えば、ビックケミー・ジャパン(株)製のBYK361N、BYK350、BYK352、BYK354、BYK355、BYK356、BYK358N

、BYK380N、BYK381、BYK392およびBYK394（いずれも商品名）が挙げられる。

[0182] 本発明においては、必要に応じてMRM組成物に帯電防止成分を添加して中屈折率膜に帯電防止機能を付与することができる。

[0183] 中屈折率膜に帯電防止機能を付与する場合、積層体（B）の表層の表面抵抗値は $10^{10}\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^8\Omega/\square$ 以下がより好ましい。

[0184] MRM組成物が活性エネルギー線硬化性中屈折率膜用組成物である場合、MRM組成物中にはMRM組成物用光開始剤を配合することができる。MRM組成物用光開始剤の種類および添加量についてはLRM組成物中に添加する光開始剤と同様の化合物および添加量とすることができる。

[0185] また、MRM組成物が熱硬化性中屈折率膜用組成物である場合、MRM組成物中にはMRM組成物用熱硬化剤を配合することができる。MRM組成物用熱硬化剤の種類および添加量についてはLRM組成物中に添加する熱硬化剤と同様の化合物および添加量とすることができる。

[0186] 本発明においては、MRM組成物には、必要に応じて、スリップ性向上剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、HALS等の光安定剤等の添加剤を配合することができる。添加剤の配合量としては、中屈折率膜の透明性の点で、中屈折率組成物中の固形分100質量部に対して10質量部以下が好ましい。

[0187] 本発明においては、MRM組成物には、耐擦傷性に優れた積層体（B）を得る点で、必要に応じてHRM組成物に添加することができるアミノシランと同様の化合物を添加しても良い。

[0188] 本発明においては、MRM組成物の固形分濃度を調整するために、MRM組成物中に希釈溶剤を添加することができる。

[0189] 希釈溶剤としては、MRM組成物に中屈折率用MO微粒子を用いた場合、例えば、トルエン（揮発速度：240）、酢酸ブチル（揮発速度：100）、メチルイソブチルケトン（揮発速度：165）、1-メトキシ-2-プロパノール（揮発速度：66）およびイソプロパノール（揮発速度：150）が挙げられるが、中屈折率膜中に膜表層領域（a1）、膜中央領域および膜

表層領域（a2）を有する偏在層構造を形成する点で、揮発速度100以下の希釈剤の含有量としては、希釈剤全体中に20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、揮発速度100以下の希釈剤の含有量としては、短時間で乾燥するために、すなわち生産効率を上げる点で、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0190] MRM組成物の固形分濃度としては0.4～2質量%が好ましい。MRM組成物の固形分濃度をこの範囲とすることにより、MRM組成物の貯蔵安定性を良好とすることができ、所望の膜厚にコントロールし易くなる傾向にある。

[0191] 中屈折率膜の形成方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0192] まず、上記MO微粒子含有膜用組成物を剥離用フィルムの表面に積層された高屈折率膜の表面に塗付してMRM組成物としてMO微粒子含有膜用組成物の塗膜を形成する。

[0193] また、MRM組成物中に希釈剤が含有されている場合には希釈剤を揮発させてMRM組成物の塗膜を形成することができる。希釈剤を乾燥させる温度としては、中屈折率膜中に膜表層領域（a1）、膜中央領域および膜表層領域（a2）を有する偏在層構造を形成させる観点から、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。また、希釈剤を乾燥させる温度としては140℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。希釈剤を乾燥させる時間としては、中屈折率膜中に偏在層構造を形成し、残存希釈剤を除去する観点から、30秒以上が好ましく、1分以上がより好ましく、1分30秒以上がさらに好ましい。また、希釈剤を乾燥させる時間としては、転写フィルムの生産性の観点から、5分以下が好ましく、3分以下がより好ましい。

[0194] 次に、MRM組成物の塗膜を硬化させて中屈折率膜を得る。

[0195] MRM組成物を高屈折率膜の表面に塗付する方法としては、剥離用フィルムの表面にLRM組成物を塗付する方法と同様の方法が挙げられる。

[0196] MRM組成物の塗膜を硬化させる方法としては、例えば、MRM組成物が

熱硬化性組成物の場合には加熱硬化法が挙げられ、MRM組成物が活性エネルギー線硬化性組成物の場合には活性エネルギー線硬化法が挙げられる。

[0197] MRM組成物が活性エネルギー線硬化性組成物の場合の活性エネルギー線硬化の方法および硬化条件としてはHRM組成物の活性エネルギー線による硬化の方法および硬化条件と同様の方法および条件が挙げられる。

[0198] 本発明においては、MRM組成物の塗膜を硬化させる際には、必要に応じて、LRM組成物の部分硬化物やHRM組成物の部分硬化物を併せて硬化させることができる。

[0199] 本発明においては、転写フィルムの高屈折率膜の表面に中屈折率膜を形成した後に、必要に応じて、後述する接着層が形成されるが、中屈折率膜の表面に接着層が形成される前の中屈折率膜はMRM組成物を完全硬化させたものだけでなく、必要に応じてMRM組成物の一部が反応して硬化した部分硬化物であってもよい。

[0200] 本発明においては、高屈折率膜の表面にMRM組成物の塗膜を形成する際に、高屈折率膜と中屈折率膜との界面強度を向上させ、積層体の耐擦傷性を良好とするために、高屈折率膜の表面をコロナ処理、プラズマ処理等の放電処理を実施することができる。

[0201] 上記の放電処理の方法および条件としては高屈折率膜形成時の放電処理方法および条件と同様の方法および条件が挙げられる。

[0202] 転写フィルム

転写フィルムは、剥離用フィルムの片面に低屈折率膜、高屈折率膜、中屈折率膜としてのMO微粒子含有膜および必要に応じて接着層がこの順に積層された積層フィルムである。

[0203] 本発明においては、転写フィルム中の高屈折率膜の厚み (d_y)、中屈折率膜の厚み (d_z) および接着層の屈折率 (n_{HC}) は上記式 (6) ~ (8) を満たすことが好ましい。この条件を満たしていることにより、干渉模様が抑制され、表面が耐擦傷性に優れた積層体 (B) とすることができる傾向にある。

- [0204] 本発明においては、転写フィルムの剥離用フィルムと接していない面に、必要に応じて公知の保護フィルムを積層することができる。
- [0205] 転写フィルムの製造方法としては、例えば、剥離用フィルムの片面に低屈折率膜、高屈折率膜および中屈折率膜としてMO微粒子含有膜がこの順で積層された転写フィルムの製造方法が挙げられる。
- [0206] すなわち、剥離用フィルムの片面に低屈折率膜を積層した後に高屈折率膜を積層し、次いで高屈折率膜の表面にMO微粒子および揮発速度が100以下の希釈溶剤を20質量%以上含む希釈溶剤を含有する、MO微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で希釈溶剤を乾燥させることにより、中屈折率膜を積層して転写フィルムを得る。
- [0207] 基材
- 本発明で使用される基材としては、例えば、樹脂基材および無機基材が挙げられる。
- [0208] 樹脂基材の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸メチル単位を主構成成分とする共重合体、メタクリル酸アルキル単位を主構成成分とする共重合体等のメタクリル樹脂、ポリスチレン、スチレン-メチルメタクリレート共重合体等の芳香族ビニル単量体単位含有樹脂、環状ポリオレフィン等のオレフィン樹脂、ポリカーボネート等のポリカーボネート樹脂（以下、「PC樹脂」という）およびポリカーボネートと異種材料との複層材が挙げられる。
- [0209] 無機基材の具体例としては、ガラスが挙げられる。
- [0210] 基材には、必要に応じて着色剤、光拡散剤等の添加剤を含有することができる。また、基材は透明でも不透明でも良いが、基材側から紫外線照射を行える観点で透明であることが好ましい。
- [0211] 本発明においては、基材の厚みとしては特に限定されず、目的に応じた厚みのフィルム状物またはシート状物を選択することができる。

[0212] 積層体 (A)

積層体 (A) は基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、M

O微粒子含有膜が積層された積層体である。

[0213] 積層体 (A) の製造方法としては、例えば、基材の表面に、MO微粒子および揮発速度が100以下の希釈溶剤を20質量%以上含む溶剤を含有するMO微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で希釈溶剤を乾燥させることによりMO微粒子含有膜を積層して積層体 (A) を得る方法が挙げられる。

[0214] また、積層体 (A) の別の製造方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0215] 剥離用フィルムの表面に、MO微粒子および揮発速度が100以下の希釈溶剤を20質量%以上含む希釈溶剤を含有するMO微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で希釈溶剤を乾燥させることによりMO微粒子含有膜を積層して積層フィルムを得る。次いで、得られた積層フィルムの表面に接着層形成材料を形成させた後に接着層形成材料と基材とを積層する。更に、接着層形成材料を硬化させた後に剥離用フィルムを剥離して積層体 (A) を得る。

[0216] 積層体 (B)

積層体 (B) は、基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、屈折率 (N_z) を有する中屈折率膜、屈折率 (N_y) を有する高屈折率膜および屈折率 (N_x) を有する低屈折率膜がこの順に積層され、屈折率 (N_x)、屈折率 (N_y) および屈折率 (N_z) が前式 (5) を満足する積層体であって、中屈折率膜がMO微粒子含有膜である積層体である。

[0217] 積層体の厚みとしては、積層体の機械的強度の点で、0.2mm以上が好ましく、積層体の生産性の点で、10mm以下が好ましい。

[0218] 本発明においては、積層体としては、積層体の低屈折率膜の表面の水接触角を90度以上とし、トリオレイン接触角を55度以上とする低屈折率膜で積層されたものが好ましい。上記の低屈折率膜とすることにより、指紋、皮脂、ファンデーション等の汚れが目立たない積層体を得ることができる傾向にある。

[0219] また、汚れ付着時の、反射色の際立った変色および画像表示部材の視認性低下が抑制された積層体を得る点で、積層体の表面の水接触角を95度以上とし、トリオレイン接触角を60度以上とすることが好ましい。

[0220] 積層体(B)の製造方法としては、例えば、基材と転写フィルムの中屈折率膜の面とを、接着層を形成するための塗膜を介して貼り合わせて転写フィルムラミネート物を形成する工程(転写フィルムラミネート物形成工程)、接着層を形成するための塗膜から接着層を得て転写フィルム積層体を形成する工程(転写フィルム積層体形成工程)、および転写フィルム積層体から剥離用フィルムを剥がして積層体(B)を形成する工程(積層体(B)形成工程)とを有する方法が挙げられる。

[0221] 接着層を形成するための塗膜

接着層を形成するための塗膜は後述する接着層を形成するための塗膜である。

[0222] 接着層を形成するための塗膜としては、例えば、熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂塗膜および活性エネルギー線硬化性組成物を含有する硬化性塗膜が挙げられる。

[0223] 接着層を形成するための塗膜が熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂塗膜の場合には、使用される接着層形成材料として、例えば、熱可塑性樹脂を希釈溶剤に溶解させた熱可塑性樹脂溶液を使用することができる。

[0224] 熱可塑性樹脂を溶解する希釈溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノールおよびトルエンが挙げられる。

[0225] 熱可塑性樹脂塗膜を形成するための熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、塩素化オレフィン系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系樹脂、塩化ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、ポリアミド系樹脂、クマロンインデン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレン系樹脂、ブチラール樹脂、ロジン系樹脂およびエポキシ系樹脂が挙げられる。

[0226] 接着層を形成するための塗膜が活性エネルギー線硬化性組成物を含有する硬化性塗膜の場合には、使用される接着層形成材料として、例えば、LRM架橋成分と同様の組成物を使用することができる。

[0227] 上記の硬化性塗膜用の活性エネルギー線硬化性化合物は単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0228] 上記の硬化性塗膜用の活性エネルギー線硬化性化合物に添加される光重合開始剤としては、例えば、LRM組成物中に配合する場合に使用される光開始剤と同様のものが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0229] 熱可塑性樹脂塗膜または活性エネルギー線硬化性組成物を含有する硬化性塗膜の形成方法としては、例えば、転写フィルムにおける中屈折率膜の表面または、転写フィルムと基材とを積層する際に転写フィルムにおける中屈折率膜の表面若しくは基材の表面に上記の熱可塑性樹脂溶液または活性エネルギー線硬化性組成物を塗付した後に希釈溶剤を除去することにより熱可塑性樹脂塗膜または活性エネルギー線硬化性組成物を含有する硬化性塗膜を形成する方法が挙げられる。

[0230] 転写フィルムラミネート物形成工程

転写フィルムラミネート物形成工程は、基材と転写フィルムの中屈折率膜の面とを、接着層を形成するための塗膜を介して貼り合わせて転写フィルムラミネート物を形成する工程である。

[0231] 以下に、接着層として接着層用熱可塑性樹脂塗膜を使用する場合と接着層用硬化性塗膜を使用する場合のそれぞれの転写フィルムラミネート物を形成する方法の一例を示す。

[0232] (1) 接着層用熱可塑性樹脂塗膜

接着層を形成する塗膜として接着層用熱可塑性樹脂塗膜を使用する場合には、転写フィルムラミネート物形成工程で基材と転写フィルムとを接着層用熱可塑性樹脂塗膜を介して貼り合せることにより転写フィルムラミネート物を得ることができる。接着層用熱可塑性樹脂塗膜は転写フィルムへ予め設け

てもよいし、基材へ予め設けても良い。

[0233] 接着層用熱可塑性樹脂塗膜の形成方法としては、例えば、転写フィルムの中屈折率膜の面又は基材の表面に上記の熱可塑性樹脂溶液を塗布した後に溶剤を除去することにより接着層用熱可塑性樹脂塗膜を形成する方法が挙げられる。

[0234] 熱可塑性樹脂溶液を使用する場合の熱可塑性樹脂溶液の塗布方法としては、例えば、LRM用組成物を塗布する方法と同様の方法が挙げられる。

[0235] (2) 活性エネルギー線硬化性組成物を含有する硬化性塗膜

接着層を形成する塗膜として接着層用硬化性塗膜を使用する場合には、転写フィルムラミネート物形成工程で、基材と転写フィルムとを接着層用硬化性塗膜を介して貼り合わせるにより転写フィルムラミネート物を得る。接着層用硬化性塗膜は転写フィルムへ予め設けてもよいし、基材へ予め設けても良い。

[0236] 基材と転写フィルムとを積層する際のエアの巻き込みを防ぐためには、過剰量の接着層用硬化性塗膜を形成するための材料を使用して接着層用硬化性塗膜を形成した状態とすることが好ましい。

[0237] 接着層用硬化性塗膜を形成するための活性エネルギー線硬化性組成物の塗布方法としては、例えば、LRM組成物を塗布する方法と同様の方法が挙げられる。

[0238] 基材と転写フィルムとを積層する方法としては、例えば、ゴムロールで圧着する方法が挙げられる。圧着に際しては、例えば、5～15MPaの条件で圧着することができる。また、転写フィルムとの密着性の点で、積層する基材の表面を40～125℃に加熱しておくことが好ましい。

[0239] 接着層

本発明において、接着層は転写フィルムと基材とを接着するためのものである。

[0240] 本発明においては、接着層を形成させる時期としては、転写フィルムとして中屈折率膜の表面に積層された状態で組み込まれている場合、および転写

フィルムと基材とを積層する際に転写フィルムと基材との間に接着層を形成させる場合のいずれの場合でもよい。

[0241] 上記のいずれの場合においても、接着層の屈折率としては前式(8)を満たすことが積層体(B)の干渉模様を抑制する観点から好ましい。接着層の屈折率(n_{HC})としては、好ましくは1.45~1.56である。

[0242] また、基材と接着層との屈折率差が大きくなり、かつ屈折界面が明確に存在すると、基材と接着層との界面で光の反射が発生し、これが新たな干渉模様を引き起こす。従って、基材と接着層の屈折界面を消失させるために、接着層を基材へ十分浸透させるか、基材と接着層との屈折率差を0.03以下に抑制することが好ましい。

[0243] 本発明において、接着層の形成方法としては、接着層形成材料として、例えば、熱可塑性樹脂を希釈溶剤に溶解させた熱可塑性樹脂溶液を使用した場合には、公知の方法により希釈溶剤を揮発させて接着層を得る方法が挙げられる。また、接着層形成材料として、例えば、希釈溶剤で希釈した活性エネルギー線硬化性組成物を使用した場合には、公知の方法により希釈溶剤を揮発させた後に、HRM組成物を硬化させる際の活性エネルギー線硬化条件と同様の条件で硬化させる方法が挙げられる。

[0244] また、本発明においては、活性エネルギー線硬化性組成物を使用して接着層を形成する場合には、必要に応じて、LRM組成物の部分硬化物、HRM組成物の部分硬化物およびMRM組成物の部分硬化物の少なくとも1種を、接着層を形成するための塗膜の硬化と併せて硬化させることができる。

[0245] 転写フィルム積層体形成工程

本発明においては、転写フィルム積層体形成工程は接着層を形成するための塗膜から接着層を得るための工程である。

[0246] 以下に接着層を形成するための塗膜として熱可塑性樹脂塗膜を使用する場合と接着層用硬化性塗膜を使用する場合のそれぞれの転写フィルム積層体を形成する方法の一例を示す。

[0247] (1) 接着層用熱可塑性樹脂塗膜を使用して転写フィルム積層体を得る場合

転写フィルム積層体形成工程において、転写フィルムラミネート物形成工程で得られた転写フィルムラミネート物を、加圧処理及び加温処理の内の少なくとも一つの処理により接着層を得ることにより基材と中屈折率膜とを接着させることができる。

[0248] 加圧処理方法としては、例えば、ゴムロールで圧着する方法が挙げられる。加圧条件としては、例えば、5～15 MPaが挙げられる。

[0249] 加温処理方法としては、例えば、基材を加温する方法が挙げられる。加温条件としては、例えば、40～125℃が挙げられる。加温条件をこの条件とすることにより、転写フィルムと基材との密着性を良好とすることができ、基材の過度の溶解による硬度低下もなく、接着層の黄変も少ない。

[0250] 基材を加温する際の基材の表面温度は加熱部の設定温度、加熱時間等により調整することができる。また、基材の温度の測定方法としては、例えば、非接触型表面温度計による方法が挙げられる。

[0251] なお、本発明においては、転写フィルム積層体の形成を転写フィルムラミネート物の形成と同時に実施してもよい。

[0252] 本発明においては、必要に応じて、上記の加温処理の際に低屈折率膜の硬化を促進させて十分に硬化した低屈折率膜を得ることができる。

[0253] また、本発明においては、必要に応じて、上記の処理に加えて活性エネルギー線を照射して低屈折率膜の硬化を促進させて十分に硬化した低屈折率膜を得ることができる。

[0254] (2) 接着層用硬化性塗膜を使用して転写フィルム積層体を得る場合

転写フィルム積層体形成工程において、転写フィルムラミネート物形成工程で得られた転写フィルムラミネート物に活性エネルギー線を照射して接着層用硬化性塗膜を硬化させて接着層を形成することができる。

[0255] 転写フィルムラミネート物への活性エネルギー線の照射は転写フィルムを介して実施することができる。また、基材の形状に応じて、必要に応じて基材側から活性エネルギー線を照射してもよい。

[0256] 上記の活性エネルギー線としては、例えば、紫外線が挙げられる。紫外線

を照射する場合の光源としては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ及び蛍光紫外線ランプが挙げられる。

[0257] 前記の活性エネルギー線照射条件としては、例えば、ピーク照度 100 mW/cm^2 以上及び積算光量 10 mJ/cm^2 以上の条件が挙げられる。

[0258] 本発明においては、接着層用硬化性塗膜を硬化する際に、必要に応じて、低屈折率膜の硬化を促進させて十分に硬化した低屈折率膜を得ることができる。

[0259] 転写フィルム積層体

転写フィルム積層体は転写フィルムの中屈折率膜の面と基材とが接着層を介して積層された積層体である。

[0260] 転写フィルム積層体の製造方法としては、転写フィルムの中屈折率層の表面に接着層を形成するための塗膜を形成したものを、転写フィルムの接着層を形成するための塗膜を形成した面が基材と接するように、基材と積層した後に接着層を得る方法、または基材の表面に接着層を形成するための塗膜を形成したものを、転写フィルムの中屈折率膜の面と積層する方法のいずれの方法でもよい。

[0261] 基材と転写フィルムとを積層する方法としては、例えば、ゴムロールで圧着する方法が挙げられる。圧着に際しては、例えば、 $5 \sim 15 \text{ MPa}$ の条件で圧着することができる。また、積層する基材の表面を $40 \sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱しておくことが好ましい。加熱条件をこの条件とすることにより、転写フィルムと基材との密着性を良好とすることができ、基材の過度の溶解による硬度低下を抑制し、接着層の黄変も抑制できる傾向にある。

[0262] 基材を加熱する際の基材の表面温度は加熱部の設定温度、加熱時間等により調整することができる。また、基材の温度の測定方法としては、例えば、非接触型表面温度計による方法が挙げられる。

[0263] 本発明においては、必要に応じて、上記の加熱処理の際に低屈折率膜、高屈折率膜および中屈折率膜の硬化を促進させて十分に硬化した低屈折率膜を得ることができる。

[0264] また、本発明においては、必要に応じて、上記の処理に加えて活性エネルギー線を照射して低屈折率膜、高屈折率膜および中屈折率膜の硬化を促進させて十分に硬化した低屈折率膜を得ることができる。

[0265] 本発明においては、基材と転写フィルムとを積層する際のエアの巻き込みを防ぐために、過剰量の接着層形成材料を使用して接着層を形成するための塗膜を得ることが好ましい。

[0266] 積層体（B）形成工程

積層体（B）形成工程は、転写フィルム積層体から剥離用フィルムを剥がして積層体（B）を得る工程である。転写フィルム積層体から剥離用フィルムを剥離するに際しては、例えば、室温にて剥離用フィルムを転写フィルム積層体から公知の方法により剥離することができる。

実施例

[0267] 以下、実施例により本発明を説明する。なお、実施例および比較例で使用した化合物の略称は以下の通りである。また、以下において、「部」および「%」はそれぞれ「質量部」および「質量%」を示す。

「TAS」：コハク酸／トリメチロールエタン／アクリル酸（モル比1／2／4）縮合混合物

「C6DA」：1，6-ヘキサジオールジアクリレート（大阪有機化学工業（株）製、商品名；ビスコート#230）

「M305」：ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成（株）製、商品名；アロニックスM305）

「M400」：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（東亜合成（株）製、商品名；アロニックスM400）

「U6HA」：ウレタンアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名；NKオリゴU6-HA）

「DAC」：パーフルオロポリエーテル基および活性エネルギー線反応性基を有するフッ素基含有ポリエーテル化合物の溶液（ダイキン工業（株）製、固形分濃度20%、2，2，3，3-テトラフルオロ-1-プロパノール溶

液、商品名；オブツールDAC)

「DAROCUR」：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (BASFジャパン (株) 製、商品名；DAROCUR TPO)

「IRGACURE」：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASFジャパン (株) 製、商品名；IRGACURE 184)

「KBM503」：3-メタ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) 製、商品名；信越シリコーン KBM503)

「スルーリアS」：中空シリカゾルのイソプロピルアルコール (IPA) 分散体 (固形分濃度20%) (日揮触媒化成 (株) 製、商品名；スルーリアS)

「PGM」：1-メトキシ-2-プロパノール (和光純薬工業 (株) 製、試薬1級)

「IPA」：イソプロパノール (和光純薬工業 (株) 製、試薬1級)

「トルエン」：トルエン (和光純薬工業 (株) 製、試薬1級)

「ZRT-E28」：ジルコニアのトルエン分散体 (固形分濃度15%)、KBM503とジルコニア微粒子の合計量中のジルコニア微粒子の割合77質量%、(CIKナノテック (株) 製、商品名；ZRT15WT%-E28)

「ZRT-E30」：ジルコニアのトルエン分散体 (固形分濃度15%)、KBM503とジルコニア微粒子の合計量中のジルコニア微粒子の割合67質量%、(CIKナノテック (株) 製、商品名；ZRT15WT%-E30)

「MR-1009SBV」：五酸化アンチモンのIPA分散体 (固形分濃度30%)、(日揮触媒化成 (株) 製、商品名；MR-1009SBV)

「KBM602」：N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、商品名；信越シリコーン KBM602)

「KBM603」：N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名；信越シリコーン KBM603）

「アクリライト」：メタクリル樹脂板（三菱レイヨン（株）製、商品名；アクリライトEX001）

[0268] 本発明で実施した評価方法を以下に示す。

[0269] (1) 基材の温度

基材の表面温度の測定には非接触型表面温度計（（株）チノー製、ハンディ型放射温度計IR-TA（商品名））を使用した。

[0270] (2) 全光線透過率およびヘーズ値

日本電色工業（株）製HAZE METER NDH2000（商品名）を用いてJIS K7361-1に示される測定法に準拠して、積層体の全光線透過率を測定し、JIS K7136に示される測定法に準拠してヘーズ値を測定した。

[0271] (3) 耐擦傷性

#0000のスチールウールを装着した直径25.4mmの円形パッドを積層体の低屈折率膜の表面に置き、2.0kgの荷重下で、20mmの距離を20回往復擦傷し、擦傷前と擦傷後のヘーズ値の差（ Δ ヘーズ）を下式より求め、試験後のサンプル表面の傷の本数を数えて耐擦傷性を評価した。

$[\Delta \text{ヘーズ} (\%)] = [\text{擦傷後のヘーズ値} (\%)] - [\text{擦傷前のヘーズ値} (\%)]$

[0272] (4) 反射防止性

積層体の低屈折率膜が積層されていない面をサンドペーパーで粗面化した後に艶消し黒色スプレーで塗ったものを評価用サンプルとし、分光光度計（（株）日立製作所製、商品名：U-4000）を用いて、入射角 5° および波長380~780nmの範囲でJIS R3106に示される測定法に準拠してサンプルの低屈折率膜の表面の反射率を測定し、得られる反射率曲線の最も反射率の低い波長（ボトム波長）およびボトム波長における反射

率（ボトムの前波長反射率）を求めた。

[0273] また、積層体の低屈折率膜の表面に指紋を付着させたときの反射色の変化の有無を以下の基準で評価した。

◎：反射色の変化は認められなかった。

○：反射色の変化がわずかに認められる。

×：反射色の変化が認められた。

[0274] (5) 防汚性

積層体表面の低屈折率膜の防汚性を下記の水接触角、トリオレイン接触角および油性インキ拭き取り性により評価した。

(a) 水接触角

23℃および相対湿度50%の環境下において、低屈折率膜の表面にイオン交換水0.2μLの1滴を滴下し、携帯型接触角計（Fibrosytemab社製、商品名：PG-X）を用いて水と低屈折率膜の接触角を測定し、水接触角を求めた。

(b) トリオレイン接触角

イオン交換水の代わりにトリオレインを使用したこと以外は水接触角の測定の場合と同様にして、トリオレイン接触角を求めた。

(c) 油性インキ拭き取り性

積層体の低屈折率膜の表面に、油性インキ（黒色）（（株）サクラクレパス製、商品名；マイネーム（黒））で線を書き、3分後にペーパータオル（日本製紙クレシア（株）製、商品名；キムタオル）で拭き取り、その際の油性インキの拭き取れ具合を目視により以下の基準で評価した。

◎：5回の拭き取りで油性インキが完全に拭き取れる。

○：5回の拭き取りでわずかに油性インキの線の跡が残る。

×：5回の拭き取りで油性インキが1部でも付着したままである。

[0275] (6) 密着性

JIS K5600-5-6に準拠して、25マスの碁盤目の剥離評価を4箇所を実施し、100マスの中で剥離せずに残ったマスの数で積層体の低

屈折率膜の密着性を評価した。

[0276] (7) 各層の膜厚

積層体の厚み方向にミクロトームで幅100nmのサンプルを切り出し、透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製JEM-1010（商品名））で積層体の断面を観察し、各層の膜厚を測定した。

[0277] (8) 耐汗性

JIS L0848の汗に対する染色堅ろう度試験のA法に準じて人工汗液を調整した。

[0278] 積層体を50×50mmの大きさにカットして評価用サンプルとした。次いで、脱脂綿を30×30mmの大きさにカットし、評価用サンプルの上に乗せ、注射器を使用し、人工汗液を脱脂綿に垂らして脱脂綿を湿らせた。そのサンプルを温度45℃および相対湿度95%の恒温恒湿機に96時間放置した後に取り出し、積層体の表面を水洗浄した後に目視評価により以下の基準で耐汗性を評価した。

○：変色は認められなかった。

×：変色が認められた。

[0279] (9) 屈折率測定

プリズムカップラー（メトリコン社製、モデル2010）を用いて594nmレーザーにおける低屈折率膜、高屈折率膜、中屈折率膜および接着層の屈折率を測定した。

[0280] (10) 干渉模様

積層体の表面を3波長蛍光管（（株）東芝製、商品名：メロウ540W）の下で5名による目視により干渉模様の有無を下記基準で評価した。

◎：角度を変えても干渉模様は見えない。

○：角度を変えると干渉模様が薄く見える。

△：角度を変えると干渉模様が顕著に見える

×：角度を変えなくとも干渉模様が顕著に見える。

[0281] (11) 中屈折率膜中の膜中央領域厚み（T_{bi}およびT_{ci}）、膜表層領

域 (a 1) の厚み (T a i)、膜表層領域 (a 2) の厚み (T d i) 並びに膜中央領域の長さ

積層体 (厚み T n m) の厚み方向にマイクロームで幅 100 nm のサンプルを切り出した。このサンプルの厚み方向断面を透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 J E M - 1010 (商品名)) を使用して、MO 微粒子含有膜中または中屈折率層中の MO 微粒子の分布の状態を写真撮影した。

[0282] 得られたサンプルの厚み方向断面の写真の MO 微粒子の分布の状態の模式図を図 1 に示す。

[0283] 写真の中で、厚み方向断面内で MO 微粒子含有膜または中屈折率膜の膜厚に対して、垂直方向の 1200 nm の長さにおける MO 微粒子が存在しない膜中央領域の長さ (L i) の合計の長さ (L) を算出した。例えば、図 1 においては、1200 nm のサンプル断面長さの中で、式 (1) および式 (3) を満足する、膜中央領域厚み (T b i および T c i) 並びに膜表層領域 (a 1) の厚み (T a i) および膜表層領域 (a 2) の厚み (T d i) を測定すると共に、それらの測定した場所における L 1、L 2、L 3 および L 4 の長さの合計 (本発明の範囲外である D 1、D 2、D 3 および D 4 の部分を除外した長さ) を MO 微粒子が存在しない膜中央領域の長さ (L i) の合計の長さ (L) とした。

[0284] [製造例 1] シリカゾル (1) の製造

以下のように、中空シリカを個別処理した。

[0285] 攪拌機および冷却管を備えた 4 ツロフラスコ反応容器にスルーリア S を 63 g 仕込み、次いで K B M 503 を 12 g 添加した。その後、攪拌しながら水 4.4 g および 0.01 mol/l 塩酸水溶液 0.1 g を順次添加し、80°C で 2 時間加熱を行った。次いで、反応系を減圧状態にして固形分濃度が 40% となるまで揮発分を留出させた後、トルエン 38 g を添加して 80°C で 2 時間加熱した。その後、反応系を減圧状態にして固形分濃度が 60% となるまで揮発分を留出させ、更に 80°C で 2 時間加熱し、加水分解処理および縮合反応処理された、シリカゾル (1) を製造した。シリカゾル (1) は

白濁した液体であり、固形分濃度は60%であった。

[0286] なお、固形分濃度は、シリカゾル(1)を3日間80℃の環境にて加熱乾燥し、乾燥前後の質量差から計算により求めた。また、シリカゾル(1)中の無機微粒子の割合(%)は、使用した加水分解性シラン化合物と無機微粒子との合計100部に対する無機微粒子の質量割合から求めた。

[0287] [調合例1] LRM組成物(1)の調合

LRM組成物として、表1に示すLRM組成物(1)を調合した。

[0288] なお、特に断りがない場合はLRM組成物を25℃の環境で調合して、25℃の環境で30分放置した後に、剥離用フィルムの表面にバーコーダーを用いて表1に示すLRM組成物を塗付した。

[0289] [表1]

【表1】

			調合例1	
LRM組成物	種類		(1)	
	モノマー(A)	DAC	固形分(部)	0.2
			溶液(部)	1
	無機微粒子(B)	シリカゾル(1)	固形分(部)	0.65
			無機微粒子の割合(%)	51
			溶液(部)	1.08
	LRM架橋成分	M400	固形分(部)	0.15
			溶液(部)	0.15
	光開始剤	IRGACURE	固形分(部)	0.05
	希釈溶剤	IPA	(部)	98.5
固形分中のモノマー(A)の含有量		(%)	19.08	
固形分濃度		(%)	1.040	
紫外線硬化条件	ピーク照度	(mW/cm ²)	260	
	積算光量	(mJ/cm ²)	400	
低屈折率膜の屈折率(n _x)			1.4	

[0290] [調合例2~4] HRM組成物(1)~(3)の調合

HRM組成物として、表2に示すHRM組成物(1)~(3)を調合した。

。

[0291] なお、特に断りがない場合はHRM組成物を25℃の環境で調合して、25℃の環境で30分放置した後に、LRM組成物の塗膜の表面にバーコーダーを用いてHRM組成物を塗付した。

[0292] [表2]

【表2】

			調合例 2	調合例 3	調合例 4	
種類			(1)	(2)	(3)	
H R M 組 成 物	高屈折率 MO微粒子	Z R T - E 2 8	固形分(部)	60	60	60
			トルエン分(部)	340	340	340
			溶液(部)	400	400	400
	アミノシラン	K B M 6 0 2	固形分(部)	10	1	0
			溶液(部)	10	1	0
		K B M 6 0 3	固形分(部)	0	0	10
			溶液(部)	0	0	10
	HRM架橋成分	M 4 0 0	固形分(部)	30	39	30
			溶液(部)	30	39	30
	光開始剤	D A R O C U R	固形分(部)	2	2	2
	希釈溶剤	トルエン	(部)	0	0	0
		I P A	(部)	200	200	200
固形分濃度			(%)	15.9	15.9	15.9
紫外線硬化条件	ピーク照度	(mW/cm ²)	260	260	260	
	積算光量	(mJ/cm ²)	800	800	800	
高屈折率膜の屈折率 (n _y)			1.600	1.620	1.600	

[0293] [調合例5～12] MRM組成物(1)～(8)の調合

中屈折率組成物として、表3に示す中屈折率組成物(1)～(8)を調合した。

[0294] なお、特に断りがない場合はMRM組成物を25℃の環境で調合して、25℃の環境で30分放置した後に、HRM組成物の塗膜の表面にバーコーダーを用いてMRM組成物を塗付した。

[0295]

[表3]

【表3】

種類		調合例 5 (1)	調合例 6 (2)	調合例 7 (3)	調合例 8 (4)	調合例 9 (5)	調合例 10 (6)	調合例 11 (7)	調合例 12 (8)
M R M 組 成 物	種類*	A	A	A	A	A	A	A	A
	固形分	25	30	36	37	40	45	37	40
	溶媒分	113	141	175	181	198	226	86	198
	溶液	166	200	240	246	266	300	123	266
	架橋成分	75	70	64	63	60	55	63	60
	光開始剤	5	5	5	5	5	5	5	5
	トルエン	4,333	4,333	4,333	4,333	4,333	4,333	0	0
	P G M	4,333	4,333	4,333	4,333	4,333	4,333	6,499	9,099
	I P A	4,333	4,333	4,333	4,333	4,333	4,333	6,499	3,899
	希釈溶液中の揮発速度 100 以下の希釈溶剤の割合	33	33	33	33	33	33	33	50
固形分濃度	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79
紫外線硬化条件	ビーク照度	260	260	260	260	260	260	260	260
	積算光量	400	400	400	400	400	400	400	400
中屈折率膜の屈折率 (n _z)	1.550	1.560	1.568	1.570	1.575	1.575	1.580	1.575	1.575

*) A : Z R T - E 3 0 ジルコニア微粒子 固形分濃度 1 5 質量% 溶剤トルエン。
 B : M R - 1 0 0 9 S B V 五酸化アンチモン微粒子 固形分濃度 3 0 質量% 溶剤 I P A。

[0296] [実施例1]

厚さ100 μ mのPETフィルム（（株）東洋紡、商品名：A4100）のPET表面に、LRM組成物（1）を、10号バーコーターを用いて塗付し、100℃で1.5分間および150℃で1分間乾燥させてLRM組成物塗膜を形成した。なお、PET表面の臨界表面張力は44mN/mであった。

[0297] 次いで、LRM組成物塗膜が積層されたPETフィルムを、窒素気流下にて、9.6kWの高圧水銀ランプ（出力設定100%）の下20cmの位置のところを、4.5m/分の速度で通過させてLRM組成物の塗膜を硬化させて低屈折率膜が積層された剥離用フィルムを得た。このときの積算光量は400mJ/cm²で、ピーク照度は260mW/cm²であった。

[0298] 次いで、搬送ベルト上に配置した、厚さ1mmおよび長さ260mmのSUS製電極に対してナビタス（株）製コロナ処理装置POLYDYNE（商品名）を用いて印加電圧11.6kVをかけ、コロナ放電させて、低屈折率膜面を上面にして搬送ベルト上に配置した低屈折率膜が積層された剥離用フィルムを、フィルム-電極間ギャップ3mmおよび搬送速度2.0m/分で電極下部を通すことでコロナ処理を実施した。この条件における上記フィルムに対する照射エネルギーは100W・分/mであった。

[0299] 更に、コロナ処理を行った低屈折率膜の表面にHRM組成物（1）を、10号バーコーターを用いて塗付し、100℃で1.5分間および150℃で1分間乾燥させてHRM組成物の塗膜を形成し、空気下で9.6kWの高圧水銀ランプ（出力設定100%）の下20cmの位置のところを、4.5m/分の速度で通過させてHRM組成物の塗膜を硬化させて高屈折率膜が積層された剥離用フィルムを得た。なお、高圧水銀ランプは2灯点灯させた。このときの積算光量は800mJ/cm²で、ピーク照度は260mW/cm²であった。

[0300] 次いで、高屈折率膜の表面にMRM組成物（1）を、10号バーコーターを用いて塗付し、80℃で1.5分間および120℃で1分間乾燥させて中

屈折率組成物塗膜を形成し、9.6 kWの高圧水銀ランプ（出力設定100%）の下20 cmの位置のところを、4.5 m/分の速度で通過させてMRM組成物の塗膜を硬化させて中屈折率膜が積層された積層フィルムを得た。このときの積算光量は400 mJ/cm²で、ピーク照度は260 mW/cm²であった。

- [0301] 更に、接着層形成材料としてTAS 35部、C6DA 30部、M305 10部、M400 25部およびDAROCUR 2部を混合して得られる活性エネルギー線硬化性組成物を、10号バーコーターを用いて中屈折率膜が積層された積層フィルムの中屈折率膜の表面に塗付して接着層を形成するための塗膜を積層し、転写フィルムを得た。
- [0302] 基材として板厚が2 mmのメタクリル樹脂板（アクリライト）を使用し、60℃に加温した基材の表面に上記の転写フィルムを、接着層を形成するための塗膜を介して積層した。
- [0303] 上記の積層体を、60℃に加温した状態で60秒間経過させた後に、PETフィルムを介して出力9.6 kWのメタルハライドランプの下20 cmの位置のところを2.5 m/分の速度で通過させて、接着層を形成するための塗膜を硬化させて接着層を形成し、接着層が形成された積層体を得た。接着層が形成されたフィルム積層体を得るための硬化条件としては、積算光量は570 mJ/cm²で、ピーク照度は220 mW/cm²であった。
- [0304] その後、接着層が形成された積層体からPETフィルムを剥離して積層体を得た。
- [0305] 得られた積層体中の接着層の膜厚は13 μmであった。評価結果を表4に示す。
- [0306] 上記の積層体の低屈折率膜、高屈折率膜および中屈折率膜の膜厚をそれぞれ測定した結果、低屈折率膜の膜厚は100 nm、高屈折率膜の膜厚は1,400 nmおよび中屈折率膜の膜厚は60 nmであった。
- [0307] 上記の積層体の全光線透過率は94.8%、ヘーズ値は0.15%であり、透明性に優れていた。

[0308] 積層体の低屈折率膜の表面の擦傷性試験後の Δ ヘーズは0.05%であり、傷の本数は1本であった。また、積層体の密着性は良好であった。

[0309] 積層体の低屈折率膜の表面の耐汗性については、変色は認められなかった。また、積層体の低屈折率膜の表面のボトム波長の波長は620nmであり、ボトム波長の波長反射率は1.0%であった。更に、積層体の低屈折率膜の表面に指紋を付着しても反射色の変化は見られなかった。また、干渉模様の評価では角度を変えても干渉模様は確認されなかった。

[0310] 積層体の低屈折率膜の表面の水接触角は105度であり、トリオレイン接触角は65度であった。また、積層体の低屈折率膜の表面の油性インキ拭き取り性も5回の拭き取りで油性インキが完全に拭き取れるレベルであった。

[0311] また、中屈折率膜中のMO微粒子の存在状態を観察したところ、中屈折率膜中の膜中央領域の割合は864nm(1200nmの72%)であった。

[0312] [実施例2および3]

表4に示すようにMRM組成物を変更したこと以外は実施例1と同様に積層体を作製した。評価結果を表4に示す。

[0313] [実施例4および5]

表4に示すようにMRM組成物を変更し、接着層形成材料としてU6HA 10部、C6DA 30部、M305 30部、M400 30部およびDAROCUR 2部を混合して得られる活性エネルギー線硬化性組成物に変更したこと以外は実施例1と同様に積層体を作製した。評価結果を表4に示す。

[0314] [実施例6~8]

表5に示すようにHRM組成物およびMRM組成物を変更したこと以外は実施例1と同様に積層体を作製した。評価結果を表5に示す。

[0315] [実施例9および10]

表5に示すようにHRM組成物およびMRM組成物を変更し、接着層形成材料としてU6HA 10部、C6DA 30部、M305 30部、M400 30部およびDAROCUR 2部を混合して得られる活性エネルギー

一線硬化性組成物に変更したこと以外は実施例 1 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 6 に示す。

[0316] [実施例 1 1]

表 6 に示すように HRM 組成物を変更したこと以外は実施例 2 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 6 に示す。

[0317] [実施例 1 2 および 1 3]

表 6 に示すように高屈折率膜の膜厚を変更したこと以外は実施例 2 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 6 に示す。

[0318] [実施例 1 4 および 1 5]

表 6 に示すように中屈折率膜の膜厚を変更したこと以外は実施例 2 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 6 に示す。

[0319] [実施例 1 6 および 1 7]

表 7 に示すように MRM 組成物を変更し、接着層形成材料として U 6 H A 1 0 部、C 6 D A 3 0 部、M 3 0 5 3 0 部、M 4 0 0 3 0 部および D A R O C U R 2 部を混合して得られる活性エネルギー線硬化性組成物に変更したこと以外は実施例 1 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 7 に示す。

[0320] [比較例 1]

実施例 2 において、MRM 組成物の製膜条件を下記に示すように変更したこと以外は実施例 2 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 7 に示す。中屈折率膜中に膜中央領域が形成されていないため干渉模様が顕著であった。

[0321] <MRM 組成物の製膜条件>

MRM 組成物 (2) を、10 号バーコーターを用いて塗付し、150℃で 10 分間乾燥させて MRM 組成物の塗膜を形成し、9.6 kW の高圧水銀ランプ (出力設定 100%) の下 20 cm の位置のところを、4.5 m/分の速度で通過させて MRM 組成物の塗膜を硬化させて中屈折率膜が積層された積層フィルムを得た。このときの積算光量は 400 mJ/cm² で、ピーク照度は 260 mW/cm² であった。

[0322] [比較例 2]

実施例 2 において、中屈折率膜を形成しなかったこと以外は実施例 2 と同様に積層体を作製した。評価結果を表 7 に示す。中屈折率膜が存在しないため干渉模様が顕著に見えた。

[0323]

[表4]

【表 4】

				実施例					
				1	2	3	4	5	
低屈折率膜	LRM組成物		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み (d _z)		nm	100	100	100	100	100	
	屈折率 (n _x)			1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	
高屈折率膜	HRM組成物		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み (d _y)		nm	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	
	屈折率 (n _y)			1.600	1.600	1.600	1.600	1.600	
中屈折率膜	MRM組成物		種類	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
	厚み (d _z)		nm	60	60	60	60	60	
	屈折率 (n _z)			1.550	1.560	1.568	1.570	1.575	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} - (n_y - n_{HC}) / 8$			1.549	1.549	1.549	1.562	1.562	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} + (n_y - n_{HC}) / 8$			1.569	1.569	1.569	1.577	1.577	
MRM組成物の乾燥条件	時間	第1	分	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		第2	分	1	1	1	1	1	
	温度	第1	°C	80	80	80	80	80	
		第2	°C	120	120	120	120	120	
転写フィルム積層体の製造条件	接着層		種類	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	
	温度		°C	60	60	60	60	60	
	時間		秒	60	60	60	60	60	
	硬化条件	ピーク照度	mW/cm ²	220	220	220	220	220	
		積算光量	mJ/cm ²	570	570	570	570	570	
	接着層の屈折率 (n _{HC})			1.520	1.520	1.520	1.540	1.540	
	基材の種類			メタクリル樹脂					
積層体の評価結果	全透光透過率		%	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8	
	ヘーズ		%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	耐擦傷性	Δヘーズ	%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		傷の本数	本	1	1	1	1	1	
	反射防止性	ボトムの波長		nm	620	620	620	620	620
		ボトムの波長反射率		%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		反射色の変化の有無			◎	◎	◎	◎	◎
	干渉模様 (目視評価)			◎	◎	◎	◎	○	
	防汚性	水接触角	度	105	105	104	110	105	
		トリオレイン接触角	度	65	66	68	66	62	
		油性インキ拭き取り性			◎	◎	◎	◎	◎
	密着性			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	耐汗性			○	○	○	○	○	
	膜表面領域 (a1)の厚み	T a 1 (nm)	最大値	18	20	21	22	23	
			最小値	6	7	7	8	8	
	膜表面領域 (a2)の厚み	T d 1 (nm)	最大値	20	21	21	21	22	
			最小値	7	8	8	10	10	
膜中央領域の厚み	T b 1 (nm)	最大値	12	10	9	8	7		
		最小値	24	23	23	22	22		
	T c 1 (nm)	最大値	10	9	9	9	8		
		最小値	23	22	22	20	20		
膜中央領域の合計の長さ (L)		nm	864	840	600	540	360		
膜中央領域の形成割合		%	72	70	50	45	30		

[表5]

【表 5】

				実施例					
				6	7	8	9	10	
低屈折率膜	LRM組成物		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み (d ₁)		nm	100	100	100	100	100	
	屈折率 (n _y)			1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	
高屈折率膜	HRM組成物		種類	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	
	厚み (d ₁)		nm	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	
	屈折率 (n _y)			1.620	1.620	1.620	1.620	1.620	
中屈折率膜	MRM組成物		種類	(2)	(4)	(6)	(4)	(6)	
	厚み (d ₂)		nm	60	60	60	60	60	
	屈折率 (n _z)			1.560	1.570	1.580	1.570	1.580	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} - (n_y - n_{HC}) / 8$			1.577	1.557	1.557	1.569	1.569	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} + (n_y - n_{HC}) / 8$			1.582	1.582	1.582	1.589	1.589	
MRM組成物の乾燥条件	時間	第1	分	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		第2	分	1	1	1	1	1	
	温度	第1	°C	80	80	80	80	80	
		第2	°C	120	120	120	120	120	
転写フィルム積層体の製造条件	接着層		種類	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	
	温度		°C	60	60	60	60	60	
	時間		秒	60	60	60	60	60	
	硬化条件	ピーク照度	mW/cm ²	220	220	220	220	220	
		積算光量	mJ/cm ²	570	570	570	570	570	
	接着層の屈折率 (n _{HC})			1.520	1.520	1.520	1.540	1.540	
	基材の種類			メタクリル樹脂					
積層体の評価結果	全透光透過率		%	95.2	95.2	95.2	95.2	95.2	
	ヘーズ		%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	耐擦傷性	Δヘーズ		%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		傷の本数		本	1	1	1	1	1
	反射防止性	ボトム波長の波長		nm	620	620	620	620	620
		ボトム波長の波長反射率		%	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		反射色の変化の有無			◎	◎	◎	◎	◎
	干渉模様 (目視評価)			◎	◎	○	◎	○	
	防汚性	水接触角		度	110	108	104	110	106
		トリレイン接触角		度	66	62	59	66	66
		油性インキ拭き取り性			◎	◎	◎	◎	◎
	密着性			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	耐汗性			○	○	○	○	○	
	膜表層領域 (a1)の厚み	T a 1 (nm)	最大値	20	22	23	22	23	
			最小値	7	8	10	8	10	
	膜表層領域 (a2)の厚み	T d 1 (nm)	最大値	21	21	22	21	22	
			最小値	8	10	11	10	11	
膜中央領域の厚み	T b 1 (nm)	最大値	10	8	7	8	7		
		最小値	23	22	20	22	20		
	T c 1 (nm)	最大値	9	9	8	9	8		
		最小値	22	20	19	20	19		
膜中央領域の合計の長さ (L)		nm	840	540	264	540	264		
膜中央領域の形成割合		%	70	45	22	45	22		

[0325]

[表6]

【表 6】

				実施例					
				1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	
低屈折率膜	LRM組成物		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み (d _z)		nm	100	100	100	100	100	
	屈折率 (n _z)			1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	
高屈折率膜	HRM組成物		種類	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み (d _y)		nm	1,400	600	1,000	1,400	1,400	
	屈折率 (n _y)			1.600	1.600	1.600	1.600	1.600	
中屈折率膜	MRM組成物		種類	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	
	厚み (d _z)		nm	60	60	60	40	80	
	屈折率 (n _z)			1.560	1.560	1.560	1.560	1.560	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} - (n_y - n_{HC}) / 8$			1.549	1.549	1.549	1.549	1.549	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} + (n_y - n_{HC}) / 8$			1.569	1.569	1.569	1.569	1.569	
MRM組成物の乾燥条件	時間	第1	分	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		第2	分	1	1	1	1	1	
	温度	第1	°C	80	80	80	80	80	
		第2	°C	120	120	120	120	120	
転写フィルム積層体の製造条件	接着層		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	温度		°C	60	60	60	60	60	
	時間		秒	60	60	60	60	60	
	硬化条件	ピーク照度	mW/cm ²	220	220	220	220	220	
		積算光量	mJ/cm ²	570	570	570	570	570	
	接着層の屈折率 (n _{HC})			1.520	1.520	1.520	1.520	1.520	
	基材の種類			メタクリル樹脂					
積層体の評価結果	全透光透過率		%	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8	
	ヘーズ		%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	耐擦傷性	Δヘーズ	%	0.05	0.2	0.1	0.05	0.05	
		傷の本数	本	1	3	2	1	1	
	反射防止性	ボトム波長		nm	620	620	620	620	620
		ボトム波長反射率		%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		反射色の変化の有無			◎	◎	◎	◎	◎
	干渉模様 (目視評価)			◎	◎	◎	◎	◎	
	防汚性	水接触角	度	110	110	110	110	110	
		トリレイン接触角	度	66	66	66	66	66	
		油性インキ拭き取り性			◎	◎	◎	◎	◎
	密着性			100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	耐汗性			○	○	○	○	○	
	膜表面領域 (a1)の厚み	T a 1 (nm)	最大値	20	20	20	14	30	
			最小値	7	7	7	5	11	
	膜表面領域 (a2)の厚み	T d 1 (nm)	最大値	21	21	21	15	28	
			最小値	8	8	8	6	12	
	膜中央領域の厚み	T b 1 (nm)	最大値	10	10	10	6	10	
			最小値	23	23	23	15	29	
		T c 1 (nm)	最大値	9	9	9	5	12	
最小値			22	22	22	14	28		
膜中央領域の合計の長さ (L)		nm	840	840	840	780	780		
膜中央領域の形成割合		%	70	70	70	65	65		

[0326]

[表7]

【表7】

				実施例		比較例		
				16	17	1	2	
低屈折率膜	LRM組成物		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み(d _x)		nm	100	100	100	100	
	屈折率(n _x)			1.40	1.40	1.40	1.40	
高屈折率膜	HRM組成物		種類	(1)	(1)	(1)	(1)	
	厚み(d _y)		nm	1,400	1,400	1,400	1,400	
	屈折率(n _y)			1.600	1.600	1.600	1.600	
中屈折率膜	MRM組成物		種類	(7)	(8)	(2)	—	
	厚み(d _z)		nm	60	60	60	—	
	屈折率(n _z)			1.575	1.575	1.560	—	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} - (n_y - n_{HC}) / 8$			1.562	1.562	1.549	—	
	$(n_{HC} \times n_y)^{1/2} + (n_y - n_{HC}) / 8$			1.577	1.577	1.569	—	
MRM組成物の乾燥条件	時間	第1	分	1.5	1.5	10	—	
		第2	分	1	1	—	—	
	温度	第1	°C	80	80	150	—	
		第2	°C	120	120	—	—	
転写フィルム積層体の製造条件	接着層		種類	(2)	(2)	(1)	(1)	
	温度		°C	60	60	60	60	
	時間		秒	60	60	60	60	
	硬化条件	ピーク照度	mW/cm ²	220	220	220	220	
		積算光量	mJ/cm ²	570	570	570	570	
	接着層の屈折率(n _{HC})			1.540	1.540	1.520	1.520	
	基材の種類			メタクリル樹脂				
積層体の評価結果	全透光透過率		%	94.8	94.8	94.8	94.8	
	ヘーズ		%	0.15	0.15	0.15	0.15	
	耐擦傷性	Δヘーズ	%	0.05	0.05	0.05	0.2	
		傷の本数	本	1	1	1	5	
	反射防止性	ボトム波長		nm	620	620	620	620
		ボトム波長反射率		%	1.0	1.0	1.0	1.0
		反射色の変化の有無			◎	◎	◎	◎
	干渉模様(目視評価)			○	○	×	×	
	防汚性	水接触角		度	105	105	105	105
		トリオレイン接触角		度	62	62	66	66
		油性インキ拭き取り性			◎	◎	◎	◎
	密着性			100/100	100/100	100/100	100/100	
	耐汗性			○	○	○	○	
	膜表面領域(a1)の厚み	T a 1 (nm)	最大値	22	22	—	—	
			最小値	11	9	—	—	
	膜表面領域(a2)の厚み	T d 1 (nm)	最大値	22	21	—	—	
			最小値	11	10	—	—	
	膜中央領域の厚み	T b 1 (nm)	最大値	8	8	—	—	
			最小値	19	21	—	—	
T c 1 (nm)		最大値	8	9	—	—		
		最小値	19	20	—	—		
膜中央領域の合計の長さ(L)		nm	288	444	0	—		
膜中央領域の形成割合		%	24	37	0	—		

[0327] [実施例18]

厚さ100 μ mのPETフィルム（（株）東洋紡、商品名：A4100）のPET表面に、MRM組成物（1）を、10号バーコーターを用いて塗付し、80℃で1.5分間および120℃で1分間乾燥させてMRM組成物塗膜を形成し、9.6kWの高圧水銀ランプ（出力設定100%）の下20cmの位置のところを、4.5m/分の速度で通過させてMRM組成物の塗膜を硬化させて膜厚60nmの中屈折率膜が積層された積層フィルムを得た。このときの積算光量は400mJ/cm²で、ピーク照度は260mW/cm²であった。

[0328] 得られた積層フィルム表層の中屈折率膜中の膜中央領域の厚み（T_{b i}）の最小値は12nmであり、最大値は24nmであった。また、膜中央領域の厚み（T_{c i}）の最小値は10nmであり、最大値は23nmであった。更に、MO微粒子が存在しない膜中央領域の長さ（L_i）の合計の長さ（L）は864nm（1200nmの72%）であった。

請求の範囲

[請求項1] 金属酸化物微粒子が存在しない膜中央領域と、膜中央領域の片側に金属酸化物微粒子が存在する膜表層領域（a1）が形成され、膜中央領域の他方側に金属酸化物微粒子が存在する膜表層領域（a2）が形成されている金属酸化物微粒子含有膜。

[請求項2] 金属酸化物微粒子含有膜の厚み方向断面において、金属酸化物微粒子含有膜の中心から膜表層領域（a1）および膜表層領域（a2）と膜中央領域との界面までの膜中央領域の厚み（ T_{bi} および T_{ci} ）並びに膜表層領域（a1）の厚み（ T_{ai} ）および膜表層領域（a2）の厚み（ T_{di} ）が下記式（1）～（4）を満足し、かつ、金属酸化物微粒子含有膜の厚み方向断面において、厚み方向断面内で金属酸化物微粒子含有膜の膜厚に対して、垂直方向の1200nmの長さにおける金属酸化物微粒子が存在しない膜中央領域の長さ（ L_i ）の合計の長さ（L）が240nm以上である請求項1に記載の金属酸化物微粒子含有膜。

$$0.1T \leq T_{bi} \leq 0.4T \quad (1)$$

$$T_{ai} = 0.5T - T_{bi} \quad (2)$$

$$0.1T \leq T_{ci} \leq 0.4T \quad (3)$$

$$T_{di} = 0.5T - T_{ci} \quad (4)$$

但し、 T_{bi} 、 T_{ci} 、 T_{ai} 、 T_{di} および L_i はそれぞれ i 番目における膜中央領域または膜表層領域（a1）および膜表層領域（a2）の厚み並びに金属酸化物微粒子が存在しない膜中央領域の長さを示す。また、 T は金属酸化物微粒子含有膜の厚みを示す。

[請求項3] 金属酸化物微粒子含有膜の屈折率が1.5～1.65である請求項1または2に記載の金属酸化物微粒子含有膜。

[請求項4] 剥離用フィルムの片面に屈折率（ N_x ）を有する低屈折率膜、屈折率（ N_y ）を有する高屈折率膜および屈折率（ N_z ）を有する中屈折率膜がこの順に積層された転写フィルムであって、これらの屈折率は

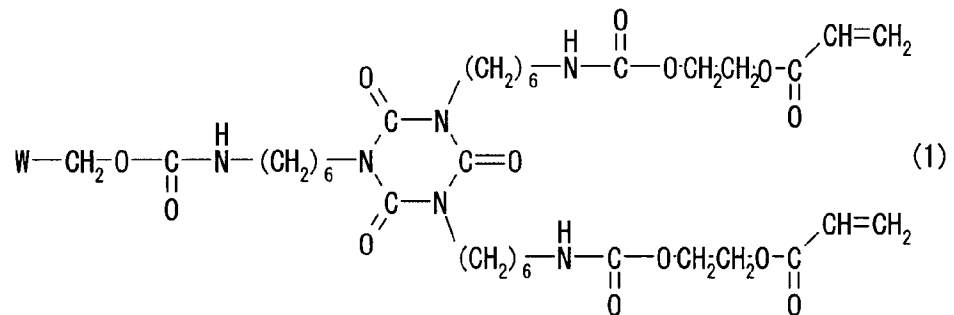
、波長594nmレーザーで測定され、かつ、下記式(5)を満足し、中屈折率膜が請求項1または2に記載の金属酸化物微粒子含有膜である転写フィルム。

$$N_x < N_z < N_y \quad (5)$$

[請求項5] 低屈折率膜がパーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー(A)単位を有するポリマーと無機微粒子を含有する請求項4に記載の転写フィルム。

[請求項6] パーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー(A)が下記構造式(1)で示されるモノマーである請求項5に記載の転写フィルム。

[化1]



(式中、Wはパーフルオロポリエーテル基を表す。)

[請求項7] 剥離用フィルムの片面に屈折率(Nx)を有する低屈折率膜、屈折率(Ny)を有する高屈折率膜および屈折率(Nz)を有する中屈折率膜として請求項1または2に記載の金属酸化物微粒子含有膜がこの順で積層され、これら屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、下記式(5)を満足する転写フィルムの製造方法であって、剥離用フィルムの片面に低屈折率膜を積層した後に高屈折率膜を積層し、次いで高屈折率膜の表面に、金属酸化物微粒子および揮発速度が100以下の溶剤を20質量%以上含む希釈溶剤を含有する、金属酸化物微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で希釈溶剤を乾燥させて、中屈折率膜を積層する転写フィルムの製造方法。

$$N_x < N_z < N_y \quad (5)$$

[請求項8] 基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、請求項1または2に記載の金属酸化物微粒子含有膜が積層された積層体(A)。

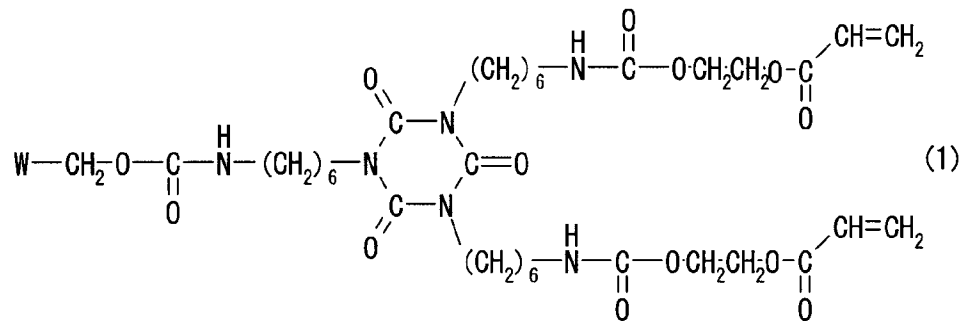
[請求項9] 基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、屈折率(N_z)を有する中屈折率膜、屈折率(N_y)を有する高屈折率膜および屈折率(N_x)を有する低屈折率膜がこの順に積層され、これら屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、下記式(5)を満足する積層体(B)であって、中屈折率膜が請求項1または2に記載の金属酸化物微粒子含有膜である積層体(B)。

$$N_x < N_z < N_y \quad (5)$$

[請求項10] 低屈折率膜がパーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー(A)単位を有するポリマーと無機微粒子を含有する請求項9に記載の積層体。

[請求項11] パーフルオロポリエーテル基と窒素原子を含有するモノマー(A)が下記構造式(1)で示されるモノマーである請求項10に記載の積層体。

[化2]



(式中、Wはパーフルオロポリエーテル基を表す。)

[請求項12] 基材の表面に、金属酸化物微粒子および揮発速度が100以下の溶剤を20質量%以上含む溶剤を含有する金属酸化物微粒子含有膜を形成するための金属酸化物微粒子含有膜用組成物を塗布した後に140℃以下の温度で希釈溶剤を乾燥させることにより中屈折率膜を積層す

る請求項8に記載の積層体（A）の製造方法。

[請求項13]

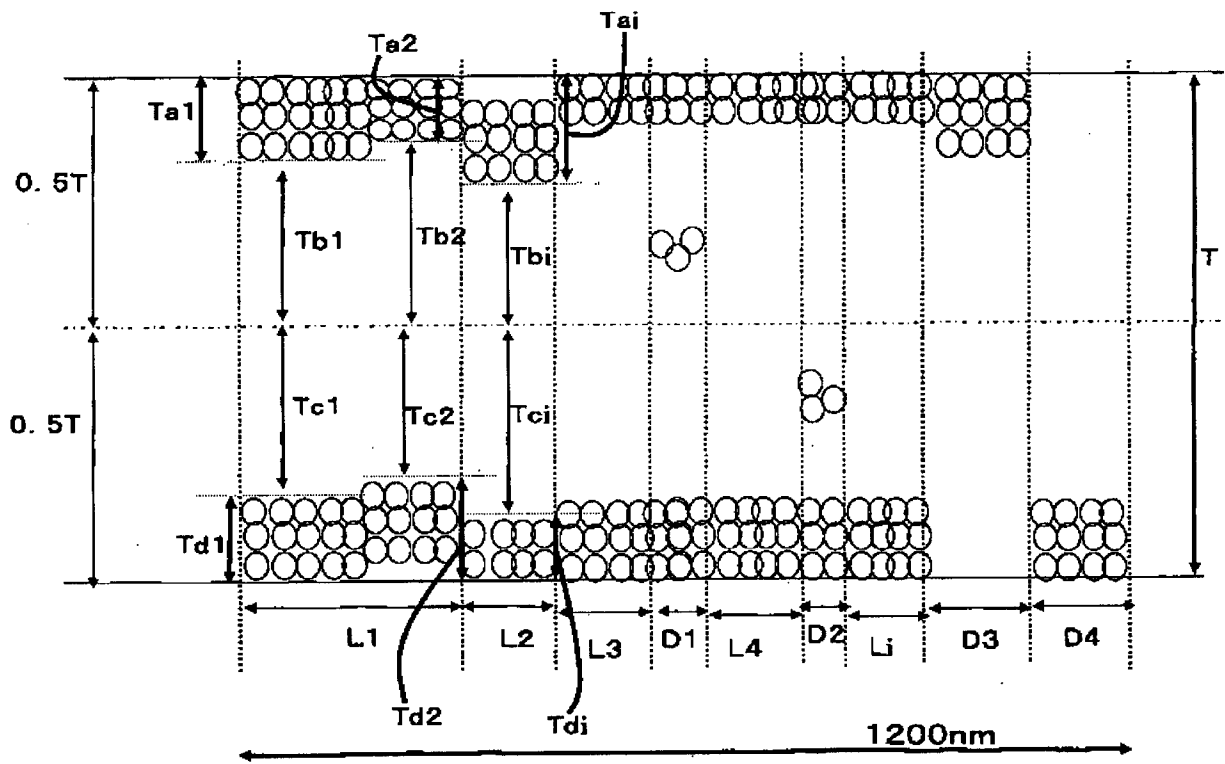
基材の少なくとも片面に、直接または他の層を介して、屈折率（ N_z ）を有する中屈折率膜、屈折率（ N_y ）を有する高屈折率膜および屈折率（ N_x ）を有する低屈折率膜がこの順に積層され、これら屈折率は、波長594nmレーザーで測定され、かつ、下記式（5）を満足する積層体（B）の製造方法であって、基材と請求項4～6のいずれか1項に記載の転写フィルムの中屈折率膜の面とを、接着層を形成するための塗膜を介して貼り合わせて転写フィルムラミネート物を形成する工程、接着層を形成するための塗膜から接着層を得て転写フィルム積層体を形成する工程、および転写フィルム積層体から剥離用フィルムを剥がして積層体を形成する工程を有する請求項9に記載の積層体（B）の製造方法。

$$N_x < N_z < N_y \quad (5)$$

[請求項14]

接着層を形成するための塗膜が活性エネルギー線硬化性混合物を含み、転写フィルム積層体形成工程において、接着層を形成するための塗膜に活性エネルギー線を照射し、前記活性エネルギー線硬化性混合物を硬化させて接着層を得て転写フィルム積層体を形成する請求項13に記載の積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2011/079796
--

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G02B1/11</i> (2006.01) i, <i>B32B5/14</i> (2006.01) i, <i>B32B7/02</i> (2006.01) i, <i>C08G65/333</i> (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>												
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>G02B1/11</i>, <i>B32B5/14</i>, <i>B32B7/02</i>, <i>C08G65/333</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td>1922-1996</td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td>1996-2012</td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td>1971-2012</td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td>1994-2012</td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2012	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2012	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	1994-2012		
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2012									
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2012	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	1994-2012									
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2007-038199 A (JSR Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; paragraphs [0010], [0025] to [0028]; fig. 1C & WO 2006/051833 A1</td> <td>1-3, 8 4-7, 9-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-322703 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 November 2003 (14.11.2003), paragraphs [0011] to [0015] (Family: none)</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 2007-038199 A (JSR Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; paragraphs [0010], [0025] to [0028]; fig. 1C & WO 2006/051833 A1	1-3, 8 4-7, 9-14	A	JP 2003-322703 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 November 2003 (14.11.2003), paragraphs [0011] to [0015] (Family: none)	1-14	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X A	JP 2007-038199 A (JSR Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; paragraphs [0010], [0025] to [0028]; fig. 1C & WO 2006/051833 A1	1-3, 8 4-7, 9-14										
A	JP 2003-322703 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 November 2003 (14.11.2003), paragraphs [0011] to [0015] (Family: none)	1-14										
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
<p>Date of the actual completion of the international search 15 February, 2012 (15.02.12)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 28 February, 2012 (28.02.12)</p>										
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>										
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079796

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
The inventions of claims 1, 3 and 8 is not considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document (JP 2007-038199 A (JSR Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), [claims], [0010], [0025]-[0028], fig. 1C), and does not have a special technical feature. Consequently, the inventions of claims 1-14 are lack in unity.

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B1/11(2006.01)i, B32B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C08G65/333(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. G02B1/11, B32B5/14, B32B7/02, C08G65/333

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 2007-038199 A (JSR株式会社) 2007.02.15, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0025】 - 【0028】 , 図 1C & WO 2006/051833 A1	1-3, 8 4-7, 9-14
A	JP 2003-322703 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.11.14, 【0011】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-14

☐ 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

15.02.2012

国際調査報告の発送日

28.02.2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)	20	4638
本田 博幸		
電話番号 03-3581-1101 内線 3271		

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1, 3, 8に係る発明は、文献(JP 2007-038199 A (J S R株式会社) 2007.02.15, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0025】 - 【0028】, 図1C)に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。よって、請求項1-14に係る発明は単一性が欠如している。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。