

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 8 月 28 日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/102418 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) G02B 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000924
- (22) 国際出願日: 2007 年 8 月 28 日 (28.08.2007)
- (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2007-038043 2007 年 2 月 19 日 (19.02.2007) JP
特願2007-064418 2007 年 3 月 14 日 (14.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 皆木正司 (MINAKI, Masashi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 櫻井健一 (SAKURAI, Ken-ichi); 〒5200044 滋賀県大津市京町 4 丁目 5 - 1 3 澤基第一ビルさくらい特許事務所 Shiga (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PARTICLE HAVING MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多層構造粒子

(57) Abstract: This invention provides a particle having a multilayer structure which can realize selective transmission or reflection of light in a specific wide wavelength range, and a simple method for manufacturing the particle. The particle having a multilayer structure comprises a center layer (LO) as a core and two or more layers (Ln) stacked on the core concentrically with respect to the center of the core and is characterized in that all the differences in refractive index between adjacent layers is 0.01 to 1.5, and at least one layer of the center layer (LO) and the layer (Ln) is a metal oxide layer (M). The method for manufacturing a particles having a multilayer structure is characterized by comprising utilizing at least two manufacturing processes selected from a manufacturing process (10) using pulse laser irradiation, a manufacturing process (20) using a gaseous metal compound, a manufacturing process (30) using a sol-gel method and a double micelle layer and a manufacturing process (40) using the sol-gel method, or comprising repeating at least two of the above manufacturing processes or at least one of the above manufacturing processes, or comprising utilizing a manufacturing process (50) using a double micelle layer or a manufacturing process (60) using an opposite electric charge.

(57) 要約: 本発明の目的は広範囲の特定波長の光を選択的に透過又は反射できる多層構造粒子、及び簡便な製造方法の提供である。本発明の多層構造粒子は中心層 (LO) をコアとし、コアの中心に対して同心状に 2 層以上の層 (Ln) を積層した構造を有し、隣合う層の屈折率差のすべてが 0.01 ~ 1.5 であり、中心層 (LO) 及び層 (Ln) のうち少なくとも 1 層が金属酸化物層 (M) であることを特徴とする。本発明の多層構造粒子の製造方法はパルスレーザー照射を利用する製造工程 (10)、気体状金属化合物を利用する製造工程 (20)、ゾルーゲル法や 2 重ミセル層を利用する製造工程 (30) 及びゾルーゲル法を利用する (40) からなる群より選ばれた少なくとも 2 種、少なくとも 2 種の繰り返し又は少なくとも 1 種の繰り返しを含むこと、又は 2 重ミセル層を利用する製造工程 (50) 又は相反する電荷を利用する製造工程 (60) を利用する含むことを特徴とする。

WO 2008/102418 A1

明 細 書

多層構造粒子

技術分野

[0001] 本発明は多層構造粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来、多層構造を有する粒子としては、例えば、水に対する界面張力の差が 0.1 (mN/m) を超える関係を満たす 2 種のポリマー層が同心状に交互に 4 層以上積層した多層高分子微粒子（例えば、特許文献 1 参照）、架橋メチルメタクリレート層、架橋弾性アルキルアクリレート層及び硬質熱可塑性メチルメタクリレート層からなる多層構造重合体粒子（例えば、特許文献 2 参照）等が開示されている。

特許文献 1：特開 2004-35785 号公報

特許文献 2：特開 2004-352837 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかし、従来の粒子では、広範囲にわたって、特定波長の光を選択的に透過又は反射させることができないという問題がある。

本発明の課題は、広範囲の特定波長の光を選択的に透過又は反射させることができる多層構造粒子を提供することである。また、この多層構造粒子を簡便に製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の多層構造粒子の特徴は、中心層（ L_0 ）をコアとし、コアの中心に対して同心状に 2 層以上の層（ L_n ）を積層した構造を有し、隣合う層の屈折率差（ 25°C ）のすべてが $0.01 \sim 1.5$ であり、中心層（ L_0 ）及び層（ L_n ）のうち少なくとも 1 層が金属酸化物層（ M ）である点を要旨とする。

[0005] 本発明の多層構造粒子の製造方法の特徴は、製造工程（10）、（20）

、（３０）及び（４０）からなる群より選ばれる少なくとも２種、少なくとも２種の繰り返し又は少なくとも１種の繰り返しを含む点を要旨とする。

[0006] 中心層（Ｌ０）を分散させた分散液（Ｄ０）又は多層粒子を分散させた分散液（Ｄ_n）中に、樹脂又は金属酸化物の塊を置き、この塊にパルスレーザーを照射し微小粒子を発生させることにより中心層（Ｌ０）又は多層粒子の表面に樹脂層（Ｒ）又は金属酸化物層（Ｍ）を形成して多層粒子分散液を得ることにより多層構造粒子を得る製造工程（１０）；

[0007] 反応性基（a）を有する中心層（Ｌ０）又は反応性基（a）を表面に有する多層粒子と、気体状の金属化合物とを加熱することにより反応させて中心層（Ｌ０）又は多層粒子の表面に金属化合物層を形成させ金属化合物層粒子を得た後、未反応の気体状の金属化合物を取り除き、金属化合物層粒子と水蒸気とを反応させて金属化合物層を金属酸化物層（Ｍ）へ変化させることにより多層粒子を得ることにより多層構造粒子を得る製造工程（２０）；

[0008] 活性水素を有する樹脂から構成される中心層（Ｌ０）を、炭素数１～４のアルコール又は非プロトン性溶媒（Ｅ３１）中に分散させた分散液（Ｄ０）又は活性水素を有する樹脂層で表面が構成される多層粒子を炭素数１～４のアルコール又は非プロトン性溶媒（Ｅ３１）中に分散させた分散液（Ｄ_n）に、金属アルコキシドを添加して、ゾルーゲル法により中心層（Ｌ０）又は多層粒子の表面に金属酸化物層を形成させ多層粒子分散液を得る工程（３１）；

[0009] 樹脂の前駆体（m）と共重合可能なカチオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤（Ｓ１）と、表面に金属酸化物層を有する多層粒子又は金属酸化物で構成される中心層（Ｌ０）とを含有する分散液に、
樹脂の前駆体（m）と共重合可能であり反応性界面活性剤（Ｓ１）と反対のイオン性を有する反応性界面活性剤（Ｓ２）と、樹脂の前駆体（m）とを加えた後、
反応性界面活性剤（Ｓ１）、反応性界面活性剤（Ｓ２）及び樹脂の前駆体（m）を共重合させて、多層粒子又は中心層（Ｌ０）の表面に樹脂層を形成さ

せ多層粒子分散液を得た後、多層粒子を単離する工程（32）；

[0010] 樹脂の前駆体（m）と共重合可能なカチオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤（S1）と、表面に樹脂層を有する多層粒子又は樹脂で構成される中心層（L0）とを含有する分散液に、

樹脂の前駆体（m）と共重合可能であり反応性界面活性剤（S1）と反対のイオン性を有する反応性界面活性剤（S2）と、樹脂の前駆体（m）とを加えた後、

反応性界面活性剤（S1）、反応性界面活性剤（S2）及び樹脂の前駆体（m）を共重合させて、多層粒子又は中心層（L0）の表面に樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、多層粒子を単離する工程（33）；並びに

[0011] 活性水素を有する金属酸化物から構成される中心層（L0）を、炭素数1～4のアルコール又は非プロトン性溶媒（E31）中に分散させた分散液（D0）又は活性水素を有する金属酸化物で表面が構成される多層粒子を、炭素数1～4のアルコール又は非プロトン性溶媒（E31）中に分散させた分散液（Dn）に、金属アルコキシドを添加して、ゾルーゲル法により中心層（L0）又は多層粒子の表面に金属酸化物層を形成させ多層粒子分散液を得る工程（34）

から選ばれる少なくとも1種を含むことにより多層構造粒子を得る製造工程（30）；

[0012] 活性水素を有する樹脂又は金属酸化物から構成される中心層（L0）を、炭素数1～4のアルコール又は非プロトン性溶媒（E31）中に分散させた分散液（D0）又は活性水素を有する樹脂層又は金属酸化物層で表面が構成される多層粒子を、炭素数1～4のアルコール又は非プロトン性溶媒（E31）中に分散させた分散液（Dn）に、金属アルコキシドを添加して、ゾルーゲル法により中心層（L0）又は多層粒子の表面に金属酸化物層を形成させ多層粒子分散液を得る製造工程（40）；

[0013] 本発明の多層構造粒子の製造方法の特徴は、樹脂の前駆体（m）と共重合可能なカチオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤（S1）と、樹脂で構

成された中心層（L 0）又は樹脂層で表面が構成される多層粒子とを含有する分散液に、

樹脂の前駆体（m）と共重合可能であり反応性界面活性剤（S 1）と反対のイオン性を有する反応性界面活性剤（S 2）と、樹脂の前駆体（m）とを加えた後、

反応性界面活性剤（S 1）、反応性界面活性剤（S 2）及び樹脂の前駆体（m）を共重合させて、中心層（L 0）又は多層粒子の表面に樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、

多層粒子を単離し、上記操作を繰り返して多層構造粒子を得る製造工程（5 0）；又は

- [0014] 樹脂で構成され、表面に電荷（q）を有する中心層（L 0）を分散させた分散液（D 0）又は樹脂層で表面が構成され、表面に電荷（q）を有する多層粒子を分散させた分散液（D n）に、粒径が中心層（L 0）又は多層粒子の粒径の1 0分の1以下であり、電荷（q）と反対の電荷（r）を有する樹脂粒子（P 0）を添加することにより、中心層（L 0）又は多層粒子の表面に樹脂粒子（P 0）からなる樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、上記操作を繰り返して多層構造粒子を得る製造工程（6 0）を含む点を要旨とする。

発明の効果

- [0015] 本発明の多層構造粒子は、広範囲にわたって、特定波長の光を選択的に透過又は反射させることができる〔光の干渉により特定波長の光を取り出したり、効率的に光を散乱させる機能に優れる。〕。したがって、本発明の多層構造粒子は、長期間の使用においても退色が起こりにくく、高色純度である着色剤等として使用できる。

また、本発明の製造方法をもちいれば、この多層構造粒子を簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]実施例2（CF-2）、4（CF-4）、6（CF-6）で得た多層構

造球状粒子を用いた処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図2]実施例8（CF-8）、10（CF-10）、12（CF-12）で得た多層構造球状粒子を用いた処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図3]比較用の粒子1（RF-1）、2（RF-2）、3（RF-3）を用いた処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図4]比較用の粒子4（RF-4）、5（RF-5）、6（RF-6）を用いた処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図5]実施例2（CF-2）、4（CF-4）、6（CF-6）で得た多層構造球状粒子を用いた処理基板に紫外線を1000時間照射した後の処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図6]実施例8（CF-8）、10（CF-10）、12（CF-12）で得た多層構造球状粒子を用いた処理基板に紫外線を1000時間照射した後の処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図7]比較用の粒子1（RF-1）、2（RF-2）、3（RF-3）を用いた処理基板に紫外線を1000時間照射した後の処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

[図8]比較用の粒子4（RF-4）、5（RF-5）、6（RF-6）を用いた処理基板に紫外線を1000時間照射した後の処理基板について、透過波長と透過率との関係を表すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0017] <多層構造粒子>

中心層（L0）は、コアを構成していれば外形状に制限はないが、平均円形度0.96～1の球状粒子又は平均円形度0.7以上0.96未満の非球状粒子であることが好ましく、さらに好ましくは平均円形度0.97～1の球状粒子及び平均円形度0.80～0.95の非球状粒子、特に好ましくは平均円形度0.98～1の球状粒子及び平均円形度0.85～0.93の非

球状粒子である。

平均円形度は、粒子の断面積のうち「最大の断面積」を、真円に換算したときの円周距離（ r_1 ）を算出し、この円周距離（ r_1 ）を最大の断面積の「実測円周距離（ r_2 ）」で割った値を、少なくとも1000個の粒子について求め、これらの値の算術平均値である。

「最大の断面積」は、試料の分散液を狭い間隙に流して流れ方向に対し垂直方向から光を照射して、得られる影を画像処理することにより得られる。

「実測円周距離（ r_2 ）」は、「最大の断面積」を得る際に得た画像処理データを細分割し、円周上の分割点をカウントすることにより得られる。

[0018] すべての層（ L_n ）は、コアの中心に対して同心状に積層されている。また、層（ L_n ）は2層以上であり、広範囲の特定波長の光の選択的な透過又は反射の観点等から、3層以上が好ましく、さらに好ましくは4層以上、特に好ましくは5層以上、最も好ましくは6層以上である。一方、製造の観点等から、30層以下が好ましい。

[0019] 層（ L_n ）の n は、各層に対応し、1以上の整数であって、中心層（ L_0 ）に隣接する層の n は1であり、外側に向かい n は増加する。すなわち、中心層（ L_0 ）の表面に層（ L_1 ）が積層され、層（ L_1 ）の表面に層（ L_2 ）が積層され、順に外側に層（ L_3 ）、（ L_4 ）・・・が積層される。

[0020] 中心層（ L_0 ）及び層（ L_n ）のすべての層において、隣合う層の屈折率差（ 25°C ）のすべては、0.01～1.5であり、好ましくは0.05～1.5、さらに好ましくは0.1～1.5、特に好ましくは0.2～1.5、次に好ましくは0.5～1.5、最も好ましくは1～1.5である。この範囲であると、広範囲の特定波長の光の選択的な透過又は反射がさらに良好となる。下限の値未満であると、光を十分に反射又は干渉しにくくなり、一方、上限の値を超えると、多層構造粒子を製造するための原材料が入手しにくくなる。

[0021] 屈折率（ 25°C ）は、 a_1 の屈折率を持つベースフィルム（厚み v_1 ）に、膜厚 v_2 の層（ L_n ）を形成し、積層フィルムを得た後、積層フィルムの

屈折率（ W ）を測定し、次式から層（ L_n ）の屈折率（ a_2 ）を求める。

$$a_2 = \{W - (a_1 v_1 / (v_1 + v_2))\} \times \{(v_1 + v_2) / v_2\}$$

[0022] 層（ L_n ）のそれぞれの厚さ（ μm ）は、0.01～3が好ましい。広範囲の特定波長の光の選択的な透過の観点等から、さらに好ましくは0.01～0.2、特に好ましくは0.02～0.1である。一方、広範囲の特定波長の光の選択的な反射（拡散）の観点等から、さらに好ましくは0.1～3、特に好ましくは0.5～2である。

[0023] 中心層（ L_0 ）の厚さ（ μm ）は、0.05～3が好ましく、さらに好ましくは0.1～2.5である。

中心層（ L_0 ）の厚さは、中心層（ L_0 ）を形成するコアの中心から中心層表面までの平均距離を意味する。

[0024] 中心層（ L_0 ）及び層（ L_n ）の厚さは、多層構造粒子を樹脂で固め、ダイヤモンドカッター等で切断し、多層構造粒子の断面を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）を用いて測定することができる。

[0025] 層（ L_n ）のうち少なくとも1層の厚さの標準偏差は、光の均一干渉の観点から、30%以下が好ましく、さらに好ましくは25%以下である。

[0026] 本発明の多層構造粒子の体積平均粒子径（ μm ）は、色純度又は光の散乱性の観点から、0.1～20が好ましく、さらに好ましくは0.5～15、特に好ましくは1～10である。

体積平均粒子径は、測定試料を水に分散させ、光散乱方式の粒度分布測定器〔たとえば、堀場製作所社製LA-950〕を用いて測定できる。

[0027] 中心層（ L_0 ）の体積（体積%）は、光の透過性の観点から、多層構造粒子の体積に基づいて、5～98が好ましく、さらに好ましくは10～90である。

中心層（ L_0 ）の体積は、多層構造粒子を樹脂で固め、ダイヤモンドカッター等で切断し、多層構造粒子の断面を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）を用いて

測定することができる。

- [0028] 中心層（L₀）及び層（L_n）は、これらのうち少なくとも1層が金属酸化物層（M）であればよく、すべての層が金属酸化物層（M）でもよく、金属酸化物層（M）と他の層【たとえば、樹脂層（R）】とが混在していてもよい。

他の層【たとえば、樹脂層（R）】と金属酸化物層（M）とが混在している場合、他の層【たとえば、樹脂層（R）】と金属酸化物層（M）とを交互に積層した構造を有することが好ましい。

- [0029] 中心層（L₀）は、金属酸化物層（M）、他の層【たとえば、樹脂層（R）】のいずれでもよいが、金属酸化物層（M）が好ましい。

- [0030] 金属酸化物層（M）を構成することができる金属酸化物としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン及びこれらの金属酸化物を含有する天然物等が挙げられる。天然物としては、タルク、カオリンクレー、モンモリロナイト、マイカ、ベントナイト、ロー石クレー及びクリソタイル等が挙げられる。

これらのうち、製造し易さと屈折率の観点から、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛及び酸化チタンからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、さらに好ましくはシリカ、アルミナ及び酸化チタンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

- [0031] 他の層としては、樹脂層（R）及び金属窒化物層等が含まれる。これらのうち、製造しやすさの観点から、樹脂層（R）が好ましい。

- [0032] 樹脂層（R）を構成できる樹脂としては、着色がなく、造膜性のあるものが含まれ、透明性及び屈折率の観点から、ポリウレタン、ポリエステル、ビニル樹脂、フッ素樹脂及びポリアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、さらに好ましくはビニル樹脂、フッ素樹脂及びポリアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

- [0033] 樹脂層（R）には架橋樹脂を含有することが好ましい。

架橋樹脂としては、1分子内にビニル基を2つ以上有するモノマーを共重

合した架橋ビニル樹脂、1分子内に3つ以上のイソシアナト基を有するモノマー又はプレポリマーを共重合した架橋ウレタン樹脂、グリシジル基、アミノ基若しくはカルボキシ基を1分子中に3つ以上有するモノマー又はプレポリマーを共重合した架橋エポキシ樹脂、アミノ基、カルボキシ基若しくは無水カルボキシ基〔1, 3-オキソ-2-オキサプロピレン基〕を1分子中に3つ以上有するモノマー又はプレポリマーを共重合した架橋ポリアミド等が挙げられる。

架橋樹脂を含む場合、架橋樹脂の含有量（重量%）は、樹脂層（R）の重量に基づいて、30～100が好ましく、さらに好ましくは50～100である。

[0034] 本発明の多層構造粒子は外形状に制限はないが、平均円形度0.96～1の球状粒子又は平均円形度0.7以上0.96未満の非球状粒子であることが好ましく、さらに好ましくは平均円形度0.97～1の球状粒子及び平均円形度0.80～0.95の非球状粒子、特に好ましくは平均円形度0.98～1の球状粒子及び平均円形度0.85～0.93の非球状粒子である。本発明の多層構造粒子の外形状は、中心層（L0）の外形状に大きく左右される。

[0035] 層の厚さが0.01～0.2 μm の多層構造では、ある層で反射する光と、その内側の層又は外側の層で反射する光とが干渉するため、層の厚さ及び屈折率に対応した波長光が色づいて見える（構造色を呈する。）。そして、構造色は見る角度によって様々な色彩が見られるが、多層構造粒子が球状粒子である場合、見る角度が一定となり、一つの色彩（単一光）が見られることとなる。また、隣り合う層の屈折率差が大きくなる程、また、層の数が多くなる程、反射効率が大きくなり〔入射光に対して反射光の量が多くなり〕、強い構造色が得られる。

一方、層の厚さが0.1～3 μm の多層構造では、光の干渉は起こらず、各層において反射が生じる。そして、層の数が多くなる程、効率的な光散乱を生じる。また、球状粒子に比較して、非球状粒子の方が光拡散が効率的に

生じる。

- [0036] 中心層（L₀）及び層（L_n）のうち、少なくとも1層に、着色剤（D）を含有することが好ましい。着色剤（D）としては、発色光の純度及び色再現性の観点から、染料、顔料及び蛍光体からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。
- [0037] 染料としては、acid alizarin violet N、acid black、acid blue、acid chrome violet K、acid Fuchsin、acid green、acid orange、acid red、acid violet 6B、Direct yellow、Direct Orange、Direct Violet、Direct Blue、Direct Green、Mordant Yellow、Mordant Orange、Mordant Violet、Mordant Green、Food Yellow 3及びこれらの染料の誘導体が挙げられる。また、これら以外の染料〔アゾ系、キサンテン系又はフタロシアニン系の酸性染料〕も使用でき、C. I. Solvent Blue 44, 38、C. I. Solvent Orange 45、Rhodamine B、Rhodamine 110、2,7-Naphthalenedisulfonic acid及びこれらの染料の誘導体も使用できる。
- [0038] 顔料としては、赤色着色剤〔C. I. ピグメントレッド 254と、C. I. ピグメントレッド 177の混合物等〕、緑色着色剤〔C. I. ピグメントグリーン36と、C. I. ピグメントイエロー150又はC. I. ピグメントイエロー138との混合物等〕及び青色着色剤〔C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー22、C. I. ピグメントブルー60及びC. I. ピグメントブルー64等〕等が挙げられる。
- [0039] 蛍光体としては、無機蛍光体〔希土類元素（亜鉛、カドミニウム、マグネシウム、シリコン及びイットリウム等）等の酸化物、硫化物、珪酸塩、バナジン酸塩等〕及び有機蛍光体〔フルオレセイン、エオシン及び油類（鉱物油）等〕等から選択される。付活体は、銀、銅、マンガン、クロム、ユウロピウム、亜鉛、アルミニウム、鉛、リン、砒素及び金等から選択される。溶剤は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、炭酸マグネシウム及び塩化バリウム等から選択される。
- [0040] 着色剤（D）を含有する場合、着色剤（D）の含有量（重量%）は、多層

構造粒子の重量に基づいて、0.1～10が好ましく、さらに好ましくは0.5～5である。

[0041] <多層構造粒子の製造方法>

中心層（L0）が球状樹脂層の場合、中心層（L0）は、一般的な乳化重合法、懸濁重合法、ミニエマルジョン法又は分散重合法等により得られる。また、中心層（L0）が球状金属酸化物層（M）の場合、ゾルーゲル法等により得られる。

[0042] 中心層（L0）が非球状樹脂層の場合、中心層（L0）は、次の公知の方法〔（１）～（５）の〕等で製造される。

（１）乳化重合法及び懸濁重合法等において、連続相に増粘剤〔水溶性高分子ポリマー（ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース及びポリビニルピロリドン等）〕を添加して、攪拌下で重合反応させる方法。

[0043] （２）熱可塑性樹脂を溶媒に分散し、熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上に加熱して、高シェア下で攪拌・冷却することにより製造する方法。

[0044] （３）樹脂粒子を溶媒で膨潤させ、高シェア下で溶媒を除去することにより製造する方法。

[0045] （４）乳化重合法及び懸濁重合法等において、モノマーを架橋剤と共に共重合させて、架橋反応による体積収縮を利用して、製造する方法。

[0046] （５）樹脂粒子又は金属酸化物粒子を粉砕して製造する方法。

[0047] これらのうち、光散乱性及び表面平滑性の観点から、（１）、（２）又は（３）の方法が好ましい。

中心層（L0）が非球状金属層の場合、中心層（L0）は、粉砕法及びゾルーゲル法に、上記の（１）の方法を適用する方法等で製造される。

[0048] 本発明の多層構造粒子は、中心層（L0）をコアとし、コアの中心に対して同心状に２層以上の層（Ln）を積層することにより製造できる。

中心層（L0）をコアとし、コアの中心に対して同心状に２層以上の層（Ln）を積層して多層構造粒子を製造する方法としては、製造工程（10）、（20）、（30）及び（40）からなる群より選ばれる少なくとも２種

、少なくとも２種の繰り返し又は１種の繰り返しを含む製造方法（１）；製造工程（５０）若しくは製造工程（６０）を含む製造方法（２）；及びその他の製造方法（３）が含まれる。

[0049] １．製造方法（１）

１－１．製造工程（１０）

製造工程（１０）は、中心層（Ｌ０）を分散させた分散液（Ｄ０）中に、層（Ｌ１）を形成する樹脂又金属酸化物の塊を置き、この塊に向けてパルスレーザーを照射し微小粒子を発生させて中心層（Ｌ０）の表面を樹脂層（Ｒ１）又金属酸化物層（Ｍ１）を形成して２層粒子分散液を得ること〔この後、２層粒子を単離することが好ましい。〕を含む。

ついで、製造工程（２０）、（３０）及び／又は（４０）を組み合わせると多層構造粒子を得ることができる。一方、２層構造粒子分散液〔単離した２層粒子を分散させた分散液が好ましい〕（Ｄ１）を、上記操作と同様にして、３層粒子を得ることができる。さらにこの操作を繰り返すことにより、多層構造粒子を得ることができる。また、製造工程（２０）、（３０）及び／又は（４０）で得た多層粒子を分散させた分散液（Ｄ_n）を調整し、上記と同様にして、多層構造粒子を得ることができる。

[0050] 中心層（Ｌ０）又は多層粒子の溶媒（Ｅ１）への分散は、均一分散させることが好ましい。

分散方法としては特に限定されないが、公知のホモジナイザーを用いる方法、超音波により分散する方法等が好ましい。

溶媒（Ｅ１）としてはパルスレーザーを吸収しないものであれば特に制限されず、たとえば、水及び一般に市販されている有機溶剤〔アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、トルエン、キシレン、ヘキサン、ジオキサン、ＴＨＦ、ＤＭＦ及びＤＭＳＯ等〕が使用できる。

[0051] 中心層（Ｌ０）又は多層粒子の含有量（重量％）は、分散液（Ｄ０）又は分散液（Ｄ_n）の重量に基づいて、０．００１～１０が好ましく、さらに好ましくは０．００５～５である。

[0052] 樹脂又金属酸化物の塊は、分散液（D O）又は分散液（D n）が入っている容器の底面又は側面に設置することが好ましい。

パルスレーザーの波長（nm）は、200～700が好ましく、さらに好ましくは溶媒に吸収されない波長である。

パルスレーザーの出力（mJ/pulse）は、30～100が好ましい。

パルスレーザーを発振する装置としては特に限定はないが、YAGレーザー発振装置が好ましい。

[0053] パルスレーザーを照射する際、分散液（D O）又は分散液（D n）の温度（℃）は、5～80が好ましい。

分散液（D O）又は分散液（D n）の体積は、パルスレーザー発振装置1機に対して10～100mlが好ましい。

樹脂又は金属酸化物の塊の使用量（体積%）は、分散液（D O）又は分散液（D n）の体積に基づいて、1～10が好ましい。

[0054] パルスレーザーを照射された塊から微小粒子が発生し、この微小粒子が中心層（L O）又は多層粒子の表面に付着して、樹脂層（R）又は金属酸化物層（M）が形成される。

樹脂層（R）又は金属酸化物層（M）が形成された多層粒子は、遠心分離、減圧濾過、加圧ろ過又は凍結乾燥等により単離される。

[0055] 1-2. 製造工程（20）

製造工程（20）は、反応性基（a）を有する中心層（L O）と、気体状の金属化合物とを加熱することにより反応させて中心層（L O）の表面に金属化合物層を形成させ金属化合物層粒子を得た後、未反応の気体状の金属化合物を取り除き、金属化合物層粒子と水蒸気とを反応させて金属化合物層を金属酸化物層（M）へ変化させることにより2層粒子を得ることを含む。

ついで、製造工程（10）、（30）及び／又は（40）を組み合わせると多層構造粒子を得ることができる。一方、2層粒子と気体状の金属化合物とを反応させて、上記操作と同様にして、3層粒子を得ることができる。さら

にこの操作を繰り返すことにより、多層構造粒子を得ることができる。また、製造工程（１０）、（３０）及び／又は（４０）で得た多層粒子と気体状金属化合物とを反応させて、上記と同様にして、多層構造粒子を得ることができる。なお、上記操作を繰り返す場合、気体状の金属化合物は最初の種類と同種類を用いてもよいし、異種類を用いてもよい。

[0056] 反応性基（a）としては、気体状の金属化合物と反応し得るものであれば制限がないが、活性水素を有する基が好ましく、さらに好ましくは水酸基、カルボキシ基及びアミノ基である。

[0057] 気体状の金属化合物としては反応性基（a）と反応するものであれば特に限定されないが、ハロゲン化チタン〔塩化チタン等〕、アルキルアルミニウム〔トリメチルアルミニウム等〕及びハロゲン化ケイ素〔塩化ケイ素等〕が好ましい。

[0058] 反応容器としては、耐熱・耐圧容器が好ましく、さらに好ましくは加熱装置、気体導入口及び減圧装置が設置され、気体状の金属化合物と反応しない材質のものである。

反応容器内の水分は、金属化合物の安定性の観点から、少ないことが好ましく、さらに好ましくは１００ppm以下、特に好ましくは１０ppm以下である。

反応温度（℃）としては、３０～５００が好ましい。

[0059] 未反応の金属化合物を取り除くには、容器内を減圧にする方法、及び容器内を不活性ガス（窒素ガス及びヘリウムガス等）置換する方法等が適用できる。

金属化合物層と水蒸気との反応温度（℃）は、３０～５００が好ましい。

[0060] 製造工程（２０）は、１回あたり、約０．２nmの層が形成され、同種の金属化合物を用いて製造工程（２０）を繰り返すことにより、目的の厚とすることができる。

したがって、製造工程（２０）を適用する際、所定の厚みになるまで、同様の製造工程（２０）を複数回繰り返すことが好ましい。

[0061] 1-3. 製造工程 (30)

製造工程 (30) は、工程 (31) ; 工程 (32) ; 工程 (33) ; 並びに工程 (34) から選ばれる少なくとも 1 種を含む。

すなわち、製造工程 (30) を含む製造方法は、工程 (31) ; 工程 (32) ; 工程 (33) ; 並びに工程 (34) から選ばれる少なくとも 2 種、少なくとも 2 種の繰り返し若しくは少なくとも 1 種の繰り返し、又はこれらと、製造工程 (10) 、 (20) 及び／若しくは (40) の組み合わせが含まれる。なお、工程 (32) 及び／又は工程 (33) を繰り返す場合、反対のイオン性を有する反応性界面活性剤を交互に使用することとなるため、多層粒子分散液を得た後、多層粒子を単離〔遠心分離、減圧濾過、加圧濾過及び凍結乾燥等〕してから、次の工程に進む必要がある。一方、工程 (31) 及び／又は工程 (34) を繰り返す場合、多層粒子分散液を得た後、必ずしも多層粒子を単離する必要はないが、単離〔遠心分離、減圧濾過、加圧濾過及び凍結乾燥等〕してから、次の工程に進むことが好ましい。

[0062] 1-3-1. 工程 (31)

活性水素としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基又はメルカプト基に含まれる水素原子が含まれる。

[0063] 炭素数 1～4 のアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール及びブタノールが含まれる。これらのうち、エタノール、エタノール及びイソプロパノールが好ましい。

非プロトン性溶媒としては、ケトン〔アセトン及びメチルエチルケトン等〕、エステル〔酢酸エチル及び酢酸ブチル等〕が含まれる。これらのうち、メチルエチルケトン、酢酸エチル及び酢酸ブチルが好ましい。

[0064] 中心層 (L0) 又は多層粒子の濃度 (体積%) は、分散液 (D0) 又は分散液 (Dn) の体積に基づいて、0.01～10 が好ましく、さらに好ましくは 0.02～8 である。この範囲であると、層の厚さの標準偏差がさらに良好となる。

[0065] 中心層 (L0) 又は多層粒子のアルコール又は非プロトン性溶媒 (E31

）への分散は、均一分散させることが好ましい。

分散方法としては特に限定されないが、公知のホモジナイザーを用いる方法、超音波により分散する方法等が好ましい。

[0066] 金属アルコキシドとしては、アルカリ金属〔リチウム、ナトリウム及びカリウム等〕、アルカリ土類金属〔マグネシウム及びカルシウム等〕、重金属〔チタン、ジルコニウム、鉄、銅等〕、アルミニウム又はケイ素のアルコキシド〔炭素数1～4；メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド又はn-ブトキシド等〕等が含まれる。これらのうち、重金属、アルミニウム又はケイ素のアルコキシドが好ましい。

[0067] ゴルーゲル法は、公知の方法〔たとえば、分散液（D O）又は分散液（D n）に塩酸を少量加えた後、金属アルコキシドを加えて反応させる方法〕が適用できる。

反応温度（℃）としては、5～150が好ましく、さらに好ましくは10～80である。

反応には触媒を用いることが好ましい。

触媒としては、金属触媒〔スズ触媒（ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、塩化第一スズ及びテトラブチルジルコネート等）、鉛触媒（オレイン酸鉛、ナフテン酸鉛及びオクテン酸鉛等）等〕、アミン触媒〔トリエチレンジアミン及びジメチルエタノールアミン等〕、酸触媒〔三フッ化ホウ素、塩酸、パラトルエンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸等〕、塩基触媒〔アミン及びアルカリ土類金属水酸化物等〕及び塩〔第4級オニウム塩等〕等が挙げられる。

[0068] 工程（31）により形成した金属酸化物層には、活性水素が存在する。したがって、工程（31）に引き続き、工程（31）又は工程（34）を適用することができる。

[0069] 1-3-2. 工程（32）

反応性界面活性剤（S1）は、樹脂の前駆体（m）と共重合可能な基を有し、カチオン性又はアニオン性の界面活性剤であれば特に限定されない。

前駆体 (m) と共重合する基としては、ビニル基、イソシアナト基、ブロックイソシアナト基、グリシジル基、アミノ基、水酸基及びカルボキシ基等が挙げられる。

[0070] アニオン性の反応性界面活性剤としては、スルホコハク酸のアルキル（炭素数 12 ～ 13）アリルジエステルのナトリウム塩〔たとえば、エレミノール S-2：三洋化成工業社製（「エレミノール」は同社の登録商標である。）〕、ポリオキシアルキレンメタクリレートのスルホン酸エステルナトリウム塩〔たとえば、エレミノール RS-30：三洋化成工業社製〕、及びアリルオキシメチルポリオキシエチレンヒドロキシアルキルエーテルの硫酸エステルアンモニウム塩〔アクアロン KH-10：第一工業製薬社製（「アクアロン」は同社の登録商標である。）〕等が好ましく例示できる。

[0071] カチオン性の反応性界面活性剤としては、同一分子内にメタアクリロキシ基とトリアルキルアンモニオ基を有する化合物〔メタアクリロキシエチルアミノカルボニルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート塩〕、及びメタクリル酸トリメチルアンモニオエチルクロライド塩（文献；第13回高分子ミクロスフェア討論会 2B10 セイコーエプソン）等が好ましく例示できる。

[0072] 反応性界面活性剤 (S1) の使用量（重量%）は、樹脂の前駆体 (m) の重量に基づいて、1 ～ 100 が好ましく、さらに好ましくは 1.5 ～ 80 である。この範囲であると、層の厚さの標準偏差がさらに良好となる。

[0073] 多層粒子又は中心層 (L0) の表面には、電荷 (q) を有することが好ましく、さらに好ましくは 0.1 mV 以上の ζ （ゼータ）電位、又は -0.1 mV 以下の ζ （ゼータ）電位を有することである。

そして、この電荷 (q) と反応性界面活性剤 (S1) のイオン性が、反対であることが好ましい。たとえば、電荷 (q) がマイナスの場合、反応性界面活性剤はカチオン性であることが好ましい。一方、たとえば、電荷 (q) がプラスの場合、反応性界面活性剤はアニオン性であることが好ましい。

[0074] 電荷 (q) を有する多層粒子又は中心層 (L0) としては、表面にイオン

性基を有することが好ましい。イオン性基としては、アニオン基〔カルボキシレート基 ($-\text{CO}_2^-$)、ホスホナート基 ($-\text{PO}(\text{O}^-)_2$ 又は $-\text{PO}(\text{OH})(\text{O}^-)$) 及びスルホナート基 ($-\text{SO}_3^-$) 基等〕、及びカチオン基〔アンモニオ基 ($-\text{NH}_3^+$)、4級アンモニオ基 ($-\text{NR}_3^+$; Rは炭素数1～3の炭化水素基)、スルホニオ基 ($-\text{SH}_2^+$) 及びホスホニオ基 ($-\text{PH}_3^+$) 等〕が挙げられる。

[0075] 反応性界面活性剤 (S 1) と、多層粒子又は中心層 (L O) とを含有する分散液は、分散溶媒として、水、炭素数4以下のアルコール等が用いられる。

[0076] 中心層 (L O) 又は多層粒子の分散溶媒への分散は、均一分散させることが好ましい。

分散方法としては特に限定されないが、公知のホモジナイザーを用いる方法、超音波により分散する方法等が好ましい。

分散液中の中心層 (L O) 又は多層粒子の含有量 (体積%) は、分散液の体積に基づいて、0.01～50が好ましい。

[0077] 反応性界面活性剤 (S 2) は、樹脂の前駆体 (m) と共重合可能な基を有し、反応性界面活性剤 (S 1) と反対のイオン性を有する界面活性剤であれば特に限定されない。

反応性界面活性剤 (S 1) がアニオン性であれば、反応性界面活性剤 (S 2) はカチオン性、一方、反応性界面活性剤 (S 1) がカチオン性であれば、反応性界面活性剤 (S 2) はアニオン性である。

[0078] 前駆体 (m) と共重合する基としては、ビニル基、イソシアナト基、ブロックダイソシアナト基、グリシジル基、アミノ基、水酸基及びカルボキシ基等が挙げられる。

反応性界面活性剤 (S 2) としては、反応性界面活性剤 (S 1) と同じものが含まれる。

[0079] 反応性界面活性剤 (S 1) 及び反応性界面活性剤 (S 2) の使用重量比 { (S 1) / (S 2) } は、1/2～2/1が好ましい。

[0080] 樹脂の前駆体（m）としては反応して樹脂となるものであればいかなる前駆体であってもよく、ビニルモノマー、グリシジル基含有化合物等が含まれる。

[0081] 樹脂の前駆体（m）の使用量（体積％）は、樹脂層の膜厚の直接関係するため、多層粒子の体積又は中心層（L0）の体積に基づいて、0.1～100が好ましい。この範囲であると、層の厚さの標準偏差がさらに良好となる。

[0082] 反応性界面活性剤（S1）、反応性界面活性剤（S2）及び樹脂の前駆体（m）を共重合させる方法としては公知の方法が適用できるが、熱、紫外線照射（UV）又は電子線照射（EB）による方法が好ましく、さらに好ましくは熱による方法である。

熱による場合、反応温度（℃）としては、30～160が好ましい。

[0083] 工程（32）は、多層粒子又は中心層（L0）の表面に2重ミセル層を形成し、この中に前駆体（m）を閉じ込め、反応性界面活性剤（S1）、反応性界面活性剤（S2）及び前駆体（m）を共重合させることにより、樹脂層を形成させるものである。

[0084] 1-3-3. 工程（33）

工程（33）は、「表面に金属酸化物層を有する多層粒子又は金属酸化物で構成される中心層（L0）」を、「表面に樹脂層を有する多層粒子又は樹脂で構成される中心層（L0）」に変更すること以外、工程（32）と同じである。

[0085] 1-3-4. 工程（34）

工程（34）は、「活性水素を有する樹脂から構成される中心層（L0）」又は「活性水素を有する樹脂層で表面が構成される多層粒子」を、「活性水素を有する金属酸化物から構成される中心層（L0）」又は「活性水素を有する金属酸化物層で表面が構成される多層粒子」に変更すること以外、工程（31）と同じである。

[0086] 1-4. 製造工程（40）

工程（４０）は、工程（３１）又は工程（３４）の後、好ましくは多層粒子を単離することにより多層構造粒子を得るものである。

ついで、製造工程（１０）、（２０）及び／又は（３０）を組み合わせることで多層構造粒子を得ることができる。また、製造工程（１０）、（２０）及び／又は（３０）で得た多層粒子を用いて、上記と同様にして、多層構造粒子を得ることができる。なお、上記操作を繰り返す場合、金属アルコキシドは最初の種類と同種類を用いてもよいし、異種類を用いてもよい。

[0087] ２．製造方法（２）

２－１．製造工程（５０）

製造工程（５０）は、工程（３３）の後、多層粒子を単離し、さらに工程（３３）を繰り返して多層構造粒子を得るものである。

[0088] ２－２．製造工程（６０）

樹脂で構成され、表面に電荷（ q ）を有する中心層（Ｌ０）としては、表面にイオン性基〔工程（３２）におけるイオン性基と同じ。〕を有することが好ましい。

電荷（ q ）としては、 0.1 mV 以上の ζ （ゼータ）電位又は -0.1 mV 以下の ζ （ゼータ）電位が好ましい。

[0089] 分散液の分散溶媒としては、水、炭素数４以下のアルコール等が用いられる。

[0090] 中心層（Ｌ０）又は多層粒子の分散溶媒への分散は、均一分散させることが好ましい。

分散方法としては特に限定されないが、公知のホモジナイザーを用いる方法、超音波により分散する方法等が好ましい。

分散液中の中心層（Ｌ０）又は多層粒子の含有量（体積％）は、分散液の体積に基づいて、 $0.01\sim 50$ が好ましく、さらに好ましくは $0.02\sim 40$ である。

[0091] 樹脂粒子（Ｐ０）としては、電荷（ q ）と反対の電荷（ r ）を有し、粒径が中心層（Ｌ０）又は多層粒子の粒径の 10 分の 1 であれば特に限定されな

い。

樹脂粒子（P O）は、一般的な乳化重合、懸濁重合、ミニエマルジョン法又は分散重合等により得られる。これらのうち、粒径制御の観点から、乳化重合が好ましい。

中心層（L O）又は多層粒子の体積平均粒径（ μm ）は、0.1～20が好ましい。

樹脂粒子（P O）の体積平均粒径（ μm ）は、0.01～2が好ましく、さらに好ましくは0.02～1である。

[0092] 中心層（L O）又は多層粒子の含有量（体積%）は、分散液の体積に基づいて、0.01～50が好ましい。

樹脂粒子（P O）の含有量（重量%）は、中心層（L O）又は多層粒子の重量に基づいて、0.1～100が好ましく、さらに好ましくは5～100である。

[0093] 分散液（D n）に樹脂粒子（P O）を添加する際、分散液（D n）及び樹脂粒子（P O）の温度は、5～40℃が好ましい。

樹脂層を形成した多層粒子は、遠心分離、減圧濾過、加圧ろ過又は凍結乾燥等により単離することが好ましく、この分散液（好ましくは単離した多層粒子）を用いて同様な操作が繰り返され、多層構造粒子が製造される。

[0094] 3. その他の製造方法（3）

本発明の多層構造粒子は、中心層（L O）をコアとし、コアの中心に対して同心状に2層以上の層（L n）を積層するできれば、上記の製造方法の他に、以下の公知の方法により製造することもできる。

3-1. 製造工程（70）

溶解度パラメーターの異なるブロックポリマーを有機溶剤に溶解し、その溶液を界面活性剤を用いて水中に分散し、脱溶剤することにより、多層構造粒子を得る製造方法。

3-2. 製造工程（80）

中心層（L O）又は多層粒子の表面の反応性基に、カップリング剤等を利

用して、ビニル基を導入し、ビニルモノマーをグラフトさせ、この操作を繰り返すことにより、多層構造粒子を得る製造方法。

３－３．製造工程（９０）

乾式で、大粒子と小粒子を高速で衝突させることにより、大粒子表面に小粒子の層を形成させ、この操作を繰り返すことにより、多層構造粒子を得る製造方法。

３－４．製造工程（１００）

溶媒中に大粒子と小粒子を分散させておき、その溶液を高速で攪拌することにより、大粒子表面に小粒子の層を形成させ、この操作を繰り返すことにより、多層構造粒子を得る製造方法。

[0095] これらの製造方法のうち、製造工程（１０）～（６０）を含むことが好ましい。

なお、製造工程（１０）～（１００）を組み合わせてもよい。

組み合わせの例としては、工程（１０）と（３０）、工程（２０）と（３０）、工程（３０）と（５０）、工程（３０）と（６０）、及び工程（２０）と（５０）等が挙げられる。これらのうち、屈折率差のコントロール性の観点から、工程（１０）と（３０）、工程（２０）と（３０）が好ましい。

[0096] 本発明の多層構造粒子は、ディスプレイ用カラーフィルター、樹脂フィルム、コーティング材料〔着色塗料、艶消し塗料、反射板・反射フィルム用塗料等〕及び光拡散フィルム等に適用できる。この他に、顔料や染料としても使用できる。

[0097] 本発明の多層構造粒子が、球状の場合、ディスプレイ用カラーフィルターに適しており、非球状の場合、光拡散フィルムに適している。樹脂フィルムやコーティング材料には、球状粒子及び非球状粒子のいずれの場合も適している。

カラーフィルターは、たとえば、球状の多層構造粒子〔５～２０重量％〕及びバインダー等を分散した分散液をインクジェットノズルでガラス基板上に吐出し、配置させた後、乾燥することにより製造できる。

[0098] 光拡散フィルム及び樹脂フィルムは、（１）フィルム用樹脂及び多層構造粒子を熔融混練し、押し出し延伸成形する方法、（２）多層構造粒子を樹脂溶液に分散して、これをキャストして製膜する方法、及び（３）多層構造粒子をモノマーに分散した後、重合する方法等により製造できる。

多層構造粒子の含有量（重量％）は、フィルム用樹脂及び多層構造粒子の合計重量に基づいて、１～８０が好ましく、さらに好ましくは５～５０である。

フィルム用樹脂としては、光学用樹脂〔たとえば、ポリメチルメタアクリレート（PMMA）、ポリカーボネート及びポリエステル〕、及びバインダー樹脂〔たとえば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂及びポリエステル〕等が挙げられる。

[0099] コーティング材料は、公知の塗料やインクに使用される原材料〔バインダー及び溶剤等〕と、本発明の多層構造粒子とを混合することにより得られる〔多層構造粒子が混合による剪断応力によって破壊されないように注意が必要である。〕。

実施例

[0100] 実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下、部は重量部、％は重量％を示すものとする。

[0101] ＜製造例１＞：カチオン性の反応性界面活性剤の製造

２－（メタアクリロイロキシ）エチルイソシアネート〔商品名：カレンズ MOI：昭和電工社製；「カレンズ」は同社の登録商標である。〕を１００部、ジメチルアミノエタノールを５７部、ジブチル錫ジラウレート１部を、８０℃で８時間反応させた後、この溶液にさらにジメチル硫酸を８１部加え、さらに６０℃で４時間反応させて、カチオン性の反応性界面活性剤（Ｓ－１）〔メタアクリロキシエチルアミノカルボニルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート塩〕を得た。

[0102] ＜製造例２＞：チタニア球状粒子（中心層）の製造

チタニウムテトライソプロポキシド 200 部、メチルエチルケトン 750 部、ポリビニルピロリドン（数平均分子量 40000）7 部を均一混合した後、50℃まで加熱し、1%アンモニア水溶液 2 部を 1 時間かけて滴下した。滴下後、80℃まで加熱し、8 時間反応させ、球状チタニア粒子（LB-1）を含む分散液を得た。球状チタニア粒子（LB-1）は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥〔50℃×48 時間、順風乾燥機；以下同様である。〕させることにより得た〔体積平均粒径 2.7 μm、平均円形度 0.98〕。

[0103] <製造例 3>

イオン交換水 800 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部を均一混合して、水相を得た。一方、スチレン 100 部、ジビニルベンゼン 60 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 20 部、アゾビスブチロニトリル 5 部、アニオン性の反応性界面活性剤〔エレミノール JS-2：三洋化成工業社製：「エレミノール」は同社の登録商標である。〕15 部を均一混合して油層を得た。ついで、水相に、油層を全量加え、ローターステーター型分散機〔TK ホモミキサー：特殊機化工業社製〕を用いて 4000 rpm、1 分間攪拌した後、攪拌装置を有する耐圧容器に移し、85℃、12 時間反応させ、球状樹脂粒子（LB-2）〔表面に活性水素（水酸基）を有する。〕を含む分散液を得た。球状樹脂粒子（LB-2）は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔体積平均粒径 5.3 μm、平均円形度 0.98〕。

[0104] <製造例 4>

メチルエチルケトン 750 部、ポリビニルピロリドン（数平均分子量 40000）7 部、球状樹脂粒子（LB-2）50 部を均一混合した後、50℃まで加熱し、1%アンモニア水溶液 2 部を 1 時間かけて滴下した。ついで、テトラエトキシシラン 0.47 部を 1 時間かけて滴下した後、80℃まで加熱し、8 時間反応させ、2 層構造球状粒子（LB-3）を含む分散液を得た。2 層構造球状粒子（LB-3）は、遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させ

ることにより得た〔中心層（L0）：架橋ポリスチレン、シリカ層（L1）、体積平均粒径 $5.3\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕。

[0105] <製造例5>

テトラエトキシシランを「0.47部」から「0.55部」に変更したこと以外、製造例4と同様にして、2層構造球状粒子（LB-6）〔体積平均粒径 $5.3\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕を得た。

[0106] <製造例6>

テトラエトキシシランを「0.47部」から「0.68部」に変更したこと以外、製造例4と同様にして、2層構造球状粒子（LB-9）〔体積平均粒径 $5.4\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕を得た。

[0107] <製造例7>

イオン交換水950部、球状チタニア粒子（LB-1）45部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部の混合物に、超音波を30分間照射して分散液を得た。この分散液70mlを、液中型レーザーアブレーションシステム〔奈良機械製作所社製〕のチャンバー（容積100ml）内に充填し、分散液中にポリテトラフルオロエチレンの塊2gをセットし、この塊にレーザー（条件波長： 270nm 、出力： 60mJ/pulse ）を15分間照射し、球状チタニア粒子（LB-1）の表面にポリテトラフルオロエチレンを蒸着させた。2層構造球状粒子（LB-12）は、チャンバー内の分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔体積平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕。

[0108] <製造例8>

レーザー照射時間を「15分間」から「20分間」に変更したこと以外、製造例7と同様にして、2層構造球状粒子（LB-15）〔体積平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕を得た。

[0109] <製造例9>

レーザー照射時間を「15分間」から「30分間」に変更したこと以外、製造例7と同様にして、2層構造球状粒子（LB-18）〔体積平均粒径 $2.$

7 μm 、平均円形度0.98}を得た。

[0110] <製造例10>

(1) 減圧可能な容器に球状チタニア粒子(LB-1)50部入れ、この容器を100℃まで加熱し、-0.2MPaまで減圧し、20間保持した。

(2) 容器内圧力を窒素ガス(99.999%)により-0.05MPaにし、トリメチルアルミニウムを容器内に0MPaになるまで充たした。100℃で1分間保持した後、再び-0.2MPaまで減圧した。窒素ガスで0MPaにした後、-0.2MPaまで減圧し、窒素ガスにより-0.05MPaにし、水蒸気を容器内に0MPaになるまで充たした。100℃で5分間保持した後、再び-0.2MPaまで減圧した。

(3) (2)の操作を135回繰り返し、冷却して、チタニア-アルミナ2層構造球状粒子(LB-21){体積平均粒径2.7 μm 、平均円形度0.98}を得た。

[0111] <製造例11>

「(2)の操作を135回繰り返し」を、「(2)の操作を165回繰り返し」に変更したこと以外、製造例10と同様にして、2層構造球状粒子(LB-24){体積平均粒径2.7 μm 、平均円形度0.98}を得た。

[0112] <製造例12>

「(2)の操作を135回繰り返し」を、「(2)の操作を190回繰り返し」に変更したこと以外、製造例10と同様にして、2層構造球状粒子(LB-27){体積平均粒径2.7 μm 、平均円形度0.98}を得た。

[0113] <製造例13>

イオン交換水800部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部を均一混合して水相を得た。一方、スチレン180部、アゾビスブチロニトリル5部、アニオン性の反応性界面活性剤[エレミノールJS-2:三洋化成工業社製]15部を均一混合して油層を得た。ついで、水相に、油層を全量加え、ローターステーター型分散機[TKホモミキサー:特殊機化工業社製]を用いて4000rpm、1分間攪拌した後、攪拌装置を有する耐圧容

器に移し、85℃、12時間反応させ、球状樹脂粒子（LB-30）を含む分散液を得た。球状樹脂粒子（LB-30）は、分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔体積平均粒径5.3μm、平均円形度0.98〕。

[0114] <製造例14>

イオン交換水900部、球状樹脂粒子（LB-30）50部の混合液に超音波を30分間照射した後、カチオン性の反応性界面活性剤（S-1）3部を加え、4時間攪拌して、分散液を得た。一方、メタクリル酸メチル0.47部、アニオン性の反応性界面活性剤〔エレミノールJS-2：三洋化成工業社製〕0.03部及びアゾビスブチロニトリル0.01部を均一混合した後、この混合液を分散液に加え、30分間攪拌し、混合分散液を得た。混合分散液を攪拌装置を有する耐圧容器に移し、85℃、12時間反応させ、2層構造球状粒子（LB-31）を含む分散液を得た。2層構造球状粒子（LB-31）は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔体積平均粒径5.3μm、平均円形度0.98〕。

[0115] <製造例15>

メタクリル酸メチルを「0.47部」から「0.55部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、2層構造球状粒子（LB-34）〔体積平均粒径5.3μm、平均円形度0.98〕を得た。

[0116] <製造例16>

メタクリル酸メチルを「0.47部」から「0.68部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、2層構造球状粒子（LB-37）〔体積平均粒径5.4μm、平均円形度0.98〕を得た。

[0117] <実施例1>

イオン交換水800部、カチオン性の反応性界面活性剤（S-1）0.2部、2層構造球状粒子（LB-3）50部を均一混合して、分散液を得た。一方、スチレン0.2部、ジビニルベンゼン0.17部、ヒドロキシエチルメタクリレート0.1部、アゾビスブチロニトリル0.03部及びアニオン

性の反応性界面活性剤〔エレミノールＪＳ－２：三洋化成工業社製〕０．２部を均一混合して油層を得た。ついで、分散液を８５℃まで加熱し、これに、油層を１時間かけて攪拌下滴下したた後、１２時間反応させ、３層構造球状樹脂粒子（ＬＢ－４）を含む分散液を得た。３層構造球状粒子（ＬＢ－４）は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔架橋ポリスチレン－シリカー架橋ポリスチレンの３層構造、体積平均粒径５．４μm、平均円形度０．９８〕。

[0118] ＜実施例２＞

「球状樹脂粒子（ＬＢ－２）」を「３層構造球状粒子（ＬＢ－４）」に変更したこと以外、製造例４と同様にして、４層構造球状粒子を得た後、「２層構造球状粒子（ＬＢ－３）」を「４層構造球状粒子」に変更したこと以外、実施例１と同様にして、５層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと以外、製造例４及び実施例１と同様にして、交互に繰り返すことにより、架橋ポリスチレン層－シリカ層を有する２３層構造球状粒子（ＬＢ－５）を得た〔体積平均粒径１０．２μm、平均円形度０．９９〕。

[0119] ＜実施例３＞

「２層構造球状粒子（ＬＢ－３）」を「２層構造球状粒子（ＬＢ－６）」に変更したこと、スチレンを「０．２部」から「０．２４部」に変更したこと、ジビニルベンゼンを「０．１７部」から「０．２０部」に変更したこと、ヒドロキシエチルメタクリレート「０．１部」から「０．１１部」に変更したこと以外、実施例１と同様にして、３層構造球状粒子（ＬＢ－７）を得た〔体積平均粒径５．４μm、平均円形度０．９８〕。

[0120] ＜実施例４＞

「２層構造球状粒子（ＬＢ－３）」を「３層構造球状粒子（ＬＢ－７）」に変更したこと以外、製造例５と同様にして、４層構造球状粒子を得た後、「２層構造球状粒子（ＬＢ－３）」を「４層構造球状粒子」に変更したこと、スチレンを「０．２部」から「０．２４部」に変更したこと、ジビニルベン

ゼンを「0. 17部」から「0. 20部」に変更したこと、ヒドロキシエチルメタクリレートを「0. 1部」から「0. 11部」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、5層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、スチレン、ジビニルベンゼン及びヒドロキシエチルメタクリレートを上記と同様に変更したこと以外、製造例5及び実施例1と同様にして、交互に繰り返すことにより、23層構造球状粒子（LB-8）を得た〔体積平均粒径11. 2 μm 、平均円形度0. 99〕。

[0121] <実施例5>

「2層構造球状粒子（LB-3）」を「2層構造球状粒子（LB-9）」に変更したこと、スチレンを「0. 2部」から「0. 29部」に変更したこと、ジビニルベンゼンを「0. 17部」から「0. 24部」に変更したこと、ヒドロキシエチルメタクリレートを「0. 1部」から「0. 15部」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、3層構造球状粒子（LB-10）を得た〔体積平均粒径5. 6 μm 、平均円形度0. 98〕。

[0122] <実施例6>

「2層構造球状粒子（LB-3）」を「3層構造球状粒子（LB-10）」に変更したこと以外、製造例6と同様にして、4層構造球状粒子を得た後、
「2層構造球状粒子（LB-3）」を「4層構造球状粒子」に変更したこと、スチレンを「0. 2部」から「0. 29部」に変更したこと、ジビニルベンゼンを「0. 17部」から「0. 24部」に変更したこと、ヒドロキシエチルメタクリレートを「0. 1部」から「0. 15部」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、5層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、スチレン、ジビニルベンゼン及びヒドロキシエチルメタクリレートを上記と同様に変更したこと以外、製造例6及び実施例1と同様にして、交互に繰り返すことにより、23層構造球状粒子（LB-11）を得た〔体積平均粒径12. 2 μm 、平均円形度0. 99〕。

[0123] <実施例7>

「球状チタニア粒子（LB-1）」を「2層構造球状粒子（LB-12）」

」に変更したこと、「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと以外、製造例 7 と同様にして、3 層構造球状粒子（LB-13）を得た〔体積平均粒径 $2.7\ \mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98〕。

[0124] <実施例 8>

「球状チタニア粒子（LB-1）」を「3 層構造球状粒子（LB-13）」に変更したこと以外、製造例 7 と同様にして、4 層構造球状粒子を得た後、「球状チタニア粒子（LB-1）」を「4 層構造球状粒子」に変更したこと、及び「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと以外、製造例 7 と同様にして、5 層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、及び「ポリテトラフルオロエチレン」と「チタニア」とを交互に変更したこと以外、製造例 7 と同様の操作を繰り返すことにより、チタニア層-ポリテトラフルオロエチレン層を交互に積層した 10 層構造球状粒子（LB-14）を得た〔体積平均粒径 $3.1\ \mu\text{m}$ 、平均円形度 0.99〕。

[0125] <実施例 9>

「球状チタニア粒子（LB-1）」を「2 層構造球状粒子（LB-15）」に変更したこと、「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと、及びレーザー照射時間を「15 分間」から「20 分間」に変更したこと以外、製造例 7 と同様にして、3 層構造球状粒子（LB-16）を得た〔体積平均粒径 $2.8\ \mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98〕。

[0126] <実施例 10>

「球状チタニア粒子（LB-1）」を「3 層構造球状粒子（LB-16）」に変更したこと、及びレーザー照射時間を「15 分間」から「20 分間」に変更したこと以外、製造例 7 と同様にして、4 層構造球状粒子を得た後、「球状チタニア粒子（LB-1）」を「4 層構造球状粒子」に変更したこと、「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと、及びレーザー照射時間を「15 分間」から「20 分間」に変更したこと以外、製造例 7 と同様にして、5 層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状

粒子」を変更したこと、レーザー照射時間を「１５分間」から「２０分間」に変更したこと、及び「ポリテトラフルオロエチレン」と「チタニア」とを交互に変更したこと以外、製造例７と同様の操作を繰り返すことにより、１０層構造球状粒子（ＬＢ－１７）を得た〔体積平均粒径３．５μm、平均円形度０．９９〕。

[0127] ＜実施例１１＞

「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「２層構造球状粒子（ＬＢ－１８）」に変更したこと、「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと、及びレーザー照射時間を「１５分間」から「３０分間」に変更したこと以外、製造例７と同様にして、３層構造球状粒子（ＬＢ－１９）を得た〔体積平均粒径２．９μm、平均円形度０．９８〕。

[0128] ＜実施例１２＞

「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「３層構造球状粒子（ＬＢ－１９）」に変更したこと、及びレーザー照射時間を「１５分間」から「３０分間」に変更したこと以外、製造例７と同様にして、４層構造球状粒子を得た後、「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「４層構造球状粒子」に変更したこと、「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと、及びレーザー照射時間を「１５分間」から「３０分間」に変更したこと以外、製造例７と同様にして、５層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、レーザー照射時間を「１５分間」から「３０分間」に変更したこと、及び「ポリテトラフルオロエチレン」と「チタニア」とを交互に変更したこと以外、製造例７と同様の操作を繰り返すことにより、１０層構造球状粒子（ＬＢ－２０）を得た〔体積平均粒径４．０μm、平均円形度０．９９〕。

[0129] ＜実施例１３＞

「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「２層構造球状粒子（ＬＢ－２１）」に変更したこと、「トリメチルアルミニウム」を「塩化チタニア」に変更したこと以外、製造例１０と同様にして、チタニア層－アルミナ層－チタニ

ア層を有する３層構造球状粒子（ＬＢ－２２）を得た〔体積平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕。

[0130] ＜実施例１４＞

「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「３層構造球状粒子（ＬＢ－２２）」に変更したこと以外、製造例１０と同様にして、４層構造球状粒子を得た後、「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「４層構造球状粒子」に変更したこと、及び「トリメチルアルミニウム」を「塩化チタニア」に変更したこと以外、製造例１０と同様にして、５層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、及び「トリメチルアルミニウム」と「塩化チタニア」とを交互に変更したこと以外、製造例１０と同様の操作を繰り返すことにより、１０層構造球状粒子（ＬＢ－２３）を得た〔体積平均粒径 $3.1\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕。

[0131] ＜実施例１５＞

「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「２層構造球状粒子（ＬＢ－２４）」に変更したこと、「トリメチルアルミニウム」を「塩化チタニア」に変更したこと、及び「（２）の操作を１３５回繰り返し」を「（２）の操作を１６５回繰り返し」に変更したこと以外、製造例１０と同様にして、３層構造球状粒子（ＬＢ－２５）を得た〔体積平均粒径 $2.8\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.98 〕。

[0132] ＜実施例１６＞

「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「３層構造球状粒子（ＬＢ－２５）」に変更したこと、及び「（２）の操作を１３５回繰り返し」を「（２）の操作を１６５回繰り返し」に変更したこと以外、製造例１０と同様にして、４層構造球状粒子を得た後、「球状チタニア粒子（ＬＢ－１）」を「４層構造球状粒子」に変更したこと、「トリメチルアルミニウム」を「塩化チタニア」に変更したこと、及び「（２）の操作を１３５回繰り返し」を「（２）の操作を１６５回繰り返し」に変更したこと以外、製造例１０と同様にして、５層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更した

こと、及び「トリメチルアルミニウム」と「塩化チタニア」とを交互に変更したこと以外、製造例 10 と同様の操作を繰り返すことにより、10 層構造球状粒子（LB-26）を得た〔体積平均粒径 3.5 μm 、平均円形度 0.99〕。

[0133] <実施例 17>

「球状チタニア粒子（LB-1）」を「2 層構造球状粒子（LB-27）」に変更したこと、「トリメチルアルミニウム」を「塩化チタニア」に変更したこと、及び「（2）の操作を 135 回繰り返し」を「（2）の操作を 190 回繰り返し」に変更したこと以外、製造例 10 と同様にして、3 層構造球状粒子（LB-28）を得た〔体積平均粒径 2.9 μm 、平均円形度 0.98〕。

[0134] <実施例 18>

「球状チタニア粒子（LB-1）」を「3 層構造球状粒子（LB-28）」に変更したこと、及び「（2）の操作を 135 回繰り返し」を「（2）の操作を 190 回繰り返し」に変更したこと以外、製造例 10 と同様にして、4 層構造球状粒子を得た後、「球状チタニア粒子（LB-1）」を「4 層構造球状粒子」に変更したこと、「トリメチルアルミニウム」を「塩化チタニア」に変更したこと、及び「（2）の操作を 135 回繰り返し」を「（2）の操作を 190 回繰り返し」に変更したこと以外、製造例 10 と同様にして、5 層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、及び「トリメチルアルミニウム」と「塩化チタニア」とを交互に変更したこと以外、製造例 10 と同様の操作を繰り返すことにより、10 層構造球状粒子（LB-29）を得た〔体積平均粒径 4.0 μm 、平均円形度 0.99〕。

[0135] <実施例 19>

「球状樹脂粒子（LB-30）」を「2 層構造球状粒子（LB-31）」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル」を「スチレン」に変更したこと以外、製造例 14 と同様にして、ポリスチレン層-ポリメタクリル酸メチ

ル層ーポリスチレン層を有する3層構造球状粒子（LB-32）を得た〔体積平均粒径5.4 μ m、平均円形度0.98〕。

[0136] <実施例20>

「球状樹脂粒子（LB-30）」を「3層構造球状粒子（LB-32）」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、4層構造球状粒子を得た後、「球状樹脂粒子（LB-30）」を「4層構造球状粒子」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル」を「スチレン」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、5層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、及び「メタクリル酸メチル」と「スチレン」とを交互に変更したこと以外、製造例14と同様の操作を繰り返すことにより、23層構造球状粒子（LB-33）を得た〔体積平均粒径10.2 μ m、平均円形度0.99〕。

[0137] <実施例21>

「球状樹脂粒子（LB-30）」を「2層構造球状粒子（LB-34）」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル0.47部」を「スチレン0.55部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、3層構造球状粒子（LB-35）を得た〔体積平均粒径5.4 μ m、平均円形度0.98〕。

[0138] <実施例22>

「球状樹脂粒子（LB-30）」を「3層構造球状粒子（LB-35）」に変更したこと、及びメタクリル酸メチルを「0.47部」から「0.55部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、4層構造球状粒子を得た後、「球状樹脂粒子（LB-30）」を「4層構造球状粒子」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル0.47部」を「スチレン0.55部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、5層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、メタクリル酸メチル及びスチレンを上記と同様に変更したこと以外、製造例14と同様にして、交互に繰り返すことにより、23層構造球状粒子（LB-36）を得た〔体積平均粒径11.2 μ m、平均円形度0.99〕。

[0139]＜実施例 2 3＞

「球状樹脂粒子（LB-30）」を「2層構造球状粒子（LB-37）」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル0.47部」を「スチレン0.68部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、3層構造球状粒子（LB-38）を得た〔体積平均粒径5.6 μ m、平均円形度0.98〕。

[0140]＜実施例 2 4＞

「球状樹脂粒子（LB-30）」を「3層構造球状粒子（LB-38）」に変更したこと、及びメタクリル酸メチルを「0.47部」から「0.55部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、4層構造球状粒子を得た後、「球状樹脂粒子（LB-30）」を「4層構造球状粒子」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル0.47部」を「スチレン0.68部」に変更したこと以外、製造例14と同様にして、5層構造球状粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、メタクリル酸メチル及びスチレンを上記と同様に変更したこと以外、製造例14と同様にして、交互に繰り返すことにより、23層構造球状粒子（LB-39）を得た〔体積平均粒径12.2 μ m、平均円形度0.99〕。

[0141] 実施例1～24で得た多層構造粒子について、層の数（n）、体積平均粒子径、平均円形度、各層の屈折率、中心層（L0）の体積を表1～4にまとめた。

[0142][表 1]

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
多層構造粒子		LB-4	LB-5	LB-7	LB-8	LB-10	LB-11
層の数		3	23	3	23	3	23
体積平均粒子径（ μ m）		5.4	10.2	5.4	11.2	5.6	12.2
平均円形度		0.98	0.98	0.98	0.99	0.98	0.99
平均層厚さ（ μ m）		0.048	0.049	0.059	0.058	0.069	0.067
中心層（L0）の体積%		95	14	95	11	85	8
屈折率差		0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
シリカ層	屈折率	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
	平均厚さ（ μ m）	0.045	0.048	0.058	0.056	0.068	0.068
	厚さの標準偏差（%）	8	7	4	4	7	8
架橋ポリスチレン層	屈折率	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
	平均厚さ（ μ m）	0.051	0.051	0.061	0.060	0.070	0.065
	厚さの標準偏差（%）	22	17	28	20	23	18

[0143]注）1. すべてのシリカ層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

2. すべての架橋ポリスチレン層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

3. 平均層厚さ；全ての層の平均値である。

[0144][表 2]

		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
多層構造粒子		LB-13	LB-14	LB-16	LB-17	LB-19	LB-20
層の数		3	10	3	10	3	10
体積平均粒子径 (μm)		2.7	3.1	2.8	3.5	2.9	4
平均円形度		0.98	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99
平均層厚さ (μm)		0.027	0.027	0.033	0.033	0.038	0.038
中心層 (L O) の体積%		97	88	90	48	81	31
屈折率差		1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
ポリテトラフルオロエチレン層	屈折率	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
	平均厚さ (μm)	0.027	0.027	0.033	0.033	0.038	0.038
	厚さの標準偏差 (%)	8	9	8	8	7	11
チタニア層	屈折率	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
	平均厚さ (μm)	0.027	0.027	0.033	0.033	0.038	0.038
	厚さの標準偏差 (%)	8	9	8	8	7	7

[0145]注) 1. すべてのポリテトラフルオロエチレン層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

2. すべてのチタニア層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

3. 平均層厚さ；全ての層の平均値である。

[0146][表 3]

		実 施 例					
		13	14	15	16	17	18
多層構造粒子		LB-22	LB-23	LB-25	LB-26	LB-28	LB-29
層の数		3	10	3	10	3	10
体積平均粒子径 (μm)		2.7	3.1	2.8	3.5	2.9	4
平均円形度		0.98	0.98	0.98	0.99	0.98	0.99
平均層厚さ (μm)		0.030	0.031	0.045	0.043	0.062	0.061
中心層 (L O) の体積%		97	88	90	48	81	31
屈折率差		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
アルミナ層	屈折率	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
	平均厚さ (μm)	0.030	0.031	0.045	0.043	0.062	0.061
	厚さの標準偏差 (%)	5	3	4	3	6	2
チタニア層	屈折率	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
	平均厚さ (μm)	0.030	0.031	0.045	0.043	0.062	0.061
	厚さの標準偏差 (%)	5	3	4	3	6	2

[0147]注) 1. すべてのアルミナ層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

2. すべてのチタニア層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

。

3. 平均層厚さ；全ての層の平均値である。

[0148][表 4]

		実 施 例					
		19	20	21	22	23	24
多層構造粒子		LB-32	LB-33	LB-35	LB-38	LB-38	LB-38
層の数		3	23	3	23	3	23
体積平均粒子径 (μm)		5.4	10.2	5.4	11.2	5.6	12.2
平均円形度		0.98	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99
平均層厚さ (μm)		0.050	0.049	0.058	0.057	0.070	0.067
中心層 (LO) の体積%		95	14	95	11	85	8
屈折率差		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ポリメタクリル酸メチル層	屈折率	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49
	平均厚さ (μm)	0.051	0.049	0.059	0.057	0.072	0.067
	厚さの標準偏差 (%)	12	18	18	19	22	22
ポリスチレン層	屈折率	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59
	平均厚さ (μm)	0.049	0.049	0.057	0.057	0.068	0.067
	厚さの標準偏差 (%)	10	7	10	11	28	27

[0149]注) 1. すべてのポリメタクリル酸メチル層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

2. すべてのポリスチレン層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

3. 平均層厚さ；全ての層の平均値である。

[0150] 体積平均粒径、平均円形度、平均層厚さ、層の数 (n) 及び屈折率は以下の方法で測定した。

(1) 体積平均粒径及び平均円形度の評価

多層構造球状粒子 1 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部及びイオン交換水 98 部を混合し、超音波を 30 分間照射して分散液を調製した。この分散液の体積平均粒子径及び平均円形度を、フロー式粒子画像解析装置 [シスメックス社製: FPIA-3000] で測定した。

[0151] (2) 平均層厚さ、層の数 (n) の測定

多層構造球状粒子をエポキシ樹脂 [エピコート 828、ジャパンエポキシレジン株式会社、「エピコート」は、リソリューション リサーチ ネーデルランド ベスローテン フェンノートシャップの登録商標である。] に均一分散し、加熱硬化した後、硬化体をマイクロカッターで切断し、その断面

を透過電子顕微鏡（TEM）で観察し、一層につき10点の厚みを測定し、この平均値を算出した。

層の数（n）は断面を観察することにより確認した。

[0152] （3）各層の屈折率の測定

樹脂層の場合、樹脂溶液をアプリケーターで、塗布して測定試料を調製した。一方、金属酸化物層の場合、ゾルゲル法で、測定試料を調製した。

屈折率は、この薄膜をアッペ屈折計〔株式会社アタゴ社製：NAR-4T〕を用いて、25℃で測定した。

[0153] ＜比較例1～6＞

以下の顔料＜1～3＞又は染料＜4～6＞を比較用の粒子1～6とした。

＜1＞C. I. ピグメントブルー15

＜2＞C. I. ピグメントグリーン36の12部と、C. I. ピグメントイエロー150の3部とを均一混合した混合顔料

＜3＞C. I. ピグメントレッド254の10部と、C. I. ピグメントレッド177の5部とを均一混合した混合顔料

＜4＞染料 {acid blue}

＜5＞染料 {Mordant Green}

＜6＞染料 {acid red}

[0154] 実施例1～24で得た多層構造球状粒子について、発色性及び透過光の波長を以下の方法で評価し、この結果を表5に示した。また、製造例2～16で得た球状粒子について、同様に評価したところ、すべて、発色せず、ピークトップがなかった。

[0155] ＜発色性＞

ポリビニルアルコール〔PVA205：クラレ社製〕13部、ポリビニルピロリドン〔PVP-K30：五協産業社製〕6部、メタノール173部、水211.4部、評価試料〔多層構造球状樹脂粒子又は比較用の粒子〕15部〔染料は5部とした〕を混合し、超音波を1時間照射して、分散液を調製した。この分散液を、50mm×50mmのガラス基板上に、液膜厚さが2

0 μm になるようアプリケーションで塗布し、80℃で4時間乾燥させて、処理基板を得た。

処理基板の背面から、白色LEDからの光を照射し、処理基板を透過してくる光を目視により確認した。

[0156] <透過光の波長>

紫外可視分光光度計〔島津製作所社製：UV-2400PC〕用いて、処理基板を透過する波長を測定し、そのうち、ピークトップを有する波長を透過光の波長とした。

実施例2（CF-2）、4（CF-4）、6（CF-6）、8（CF-8）、10（CF-10）及び12（CF-12）で得た多層球状粒子及び比較例の粒子を用いて調製した処理基板について、処理基板を透過する波長と透過率とのグラフを図1～4に示した。

[0157] [表5]

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
多層構造粒子	LB-4	LB-5	LB-7	LB-8	LB-10	LB-11	LB-13	LB-14
発色性	青色	青色	緑色	緑色	赤色	赤色	青色	青色
透過光の波長（nm）	485	482	530	525	633	657	479	476
	実 施 例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
多層構造粒子	LB-16	LB-17	LB-19	LB-20	LB-22	LB-23	LB-25	LB-26
発色性	緑色	緑色	赤色	赤色	青色	青色	緑色	緑色
透過光の波長（nm）	522	515	647	640	480	483	532	529
	実 施 例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
多層構造粒子	LB-28	LB-29	LB-32	LB-33	LB-35	LB-36	LB-38	LB-39
発色性	赤色	赤色	青色	青色	緑色	緑色	赤色	赤色
透過光の波長（nm）	630	638	477	477	521	520	648	643

[0158] <耐光性>

実施例2（CF-2）、4（CF-4）、6（CF-6）、8（CF-8）、10（CF-10）及び12（CF-12）で得た多層球状粒子及び比較例の粒子を用いて調製した処理基板に、紫外線ランプから紫外線を1000時間照射した後、上記と同様に透過光を測定し、処理基板を透過する波長と透過率とのグラフを図5～8に示した。

[0159] 図1、図2と、図3とを比較すると、本発明の多層構造粒子を用いた場合

(図 1、2)、透過する波長範囲が狭く、色純度が高いことが分かる。

図 1、図 2 と、図 4 とを比較すると、本発明の多層構造粒子を用いた場合 (図 1、2)、透過する波長範囲が少し狭く、色純度が高いことがわかる。

[0160] 図 5、図 6 と、図 7 と比較すると、耐光性に差は認められなかった。

図 5、図 6 と、図 8 と比較すると、本発明の多層構造粒子を用いた場合 (図 5、6)、耐光性に優れていることがわかる。

以上の通り、本発明の多層構造球状粒子は、従来の着色材 (顔料、染料) に比較して、色純度及び耐光性に著しく優れている。

[0161] <製造例 17> : チタニア非球状粒子 (中心層) の製造

チタニウムテトライソプロポキシド 200 部、メチルエチルケトン 750 部、ポリビニルピロリドン (数平均分子量 40000) 20 部を均一混合した後、50℃まで加熱し、1%アンモニア水溶液 2 部を 30 分かけて滴下した。滴下後、80℃まで加熱し、8 時間反応させ、非球状チタニア粒子 (LB-40) を含む分散液を得た。非球状チタニア粒子 (LB-40) は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た [体積平均粒径 2.7 μm 、平均円形度 0.91]。

[0162] <製造例 18>

イオン交換水 800 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部を均一混合して水相を得た。一方、スチレン 100 部、ジビニルベンゼン 80 部、アゾビスブチロニトリル 5 部及びアニオン性の反応性界面活性剤 [エレミノール JS-2 : 三洋化成工業社製] 15 部を均一混合して油層を得た。ついで、水相に、油層を全量加え、ローターステーター型分散機 [TK ホモミキサー : 特殊機化工業社製] を用いて 4000 rpm、1 分間攪拌した後、攪拌装置を有する耐圧容器に移し、85℃、12 時間反応させ、非球状樹脂粒子 (LB-41) を含む分散液を得た。非球状樹脂粒子 (LB-41) は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た [体積平均粒径 5.3 μm 、平均円形度 0.92]。

[0163] <製造例 19>

イオン交換水 900 部及び非球状樹脂粒子 (LB-41) 50 部を混合し、超音波を 30 分間照射した後、カチオン性の反応性界面活性剤 (S-1) 3 部を加え、4 時間攪拌して分散液を得た。一方、メタクリル酸メチル 3 部、ジビニルベンゼン 1.7 部、アニオン性の反応性界面活性剤 [エレミノール JS-2 : 三洋化成工業社製] 0.03 部及びアゾビスブチロニトリル 0.2 部を均一混合し、これを上記分散液に加え、30 分間攪拌して混合分散液を得た。この混合分散液を、攪拌装置を有する耐圧容器に移し、85℃、12 時間反応させ、2 層構造非球状粒子 (LB-42) を含む分散液を得た。2 層構造非球状粒子 (LB-42) は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た [体積平均粒径 6.3 μm 、平均円形度 0.92]。

[0164] <製造例 20>

イオン交換水 950 部、非球状チタニア粒子 (LB-40) 45 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを混合し、超音波を 30 分間照射して、分散液を得た。この分散液を液中型レーザーアブレーションシステム [奈良機械製作所社製] のチャンバー内に充填し、ポリテトラフルオロエチレンの塊をセットし、レーザーを 3 時間照射し、非球状チタニア粒子 (LB-40) の表面にポリテトラフルオロエチレンを蒸着させて、2 層構造非球状粒子 (LB-45) を含む分散液を得た。2 層構造非球状粒子 (LB-45) は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た [体積平均粒径 3.2 μm 、平均円形度 0.91]。

[0165] <製造例 21>

アセトン 550 部、ジエタノールアミン 132 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 268 部及びジブチル錫ジラウレート 10 部を均一混合しながら、80℃ 12 時間反応させた後、ジメチル硫酸 40 部を加えさらに 50℃ で 8 時間反応させ、カチオン性樹脂溶液を得た。

ついで、ローターステーター型分散機 [TK ホモミキサー : 特殊機化工業社製] を用いて、イオン交換水 500 部を 8000 rpm の攪拌しながら

、この中にカチオン性樹脂溶液 500 部を入れ、1 分間攪拌した後、アセトン減圧留去〔35℃、12 時間〕して、カチオン性樹脂粒子（EB-1）を含む分散液〔体積平均粒径 0.03 μm 〕を得た。

[0166] <製造例 22>

イオン交換水 700 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20 部及び過硫酸アンモニウム 5 部を均一混合して水相とした。一方、スチレン 80 部、メタクリル酸 60 部及びメタクリル酸メチル 60 部を均一混合して油相を得た。ついで、水相を 80℃まで加熱し、これに油相を 2 時間かけて滴下し、4 時間反応させた後、過硫酸アンモニウム 2 部を加え、さらに 4 時間反応させて、アニオン性樹脂粒子（EB-2）を含む分散液〔体積平均粒径 0.04 μm 〕を得た。

[0167] <製造例 23>

イオン交換水 800 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部を均一混合して水相を得た。一方、スチレン 80 部、メタクリル酸 60 部、メタクリル酸メチル 60 部、ジビニルベンゼン 20 部、アゾビスブチロニトリル 5 部及びアニオン性の反応性界面活性剤〔エレミノール JS-2：三洋化成工業社製〕15 部を均一混合して油層を得た。ついで、水相に、油層を全量加え、ローターステーター型分散機〔TK ホモミキサー：特殊機化工業社製〕を用いて 4000 rpm、1 分間攪拌した後、攪拌装置を有する耐圧容器に移し、85℃、12 時間反応させ、非球状樹脂粒子（LB-48）を含む分散液を得た。非球状樹脂粒子（LB-48）は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔体積平均粒径 4.1 μm 、平均円形度 0.91〕。

[0168] <製造例 24>

イオン交換水 700 部、非球状樹脂粒子（LB-48）50 部、ナローアクティー N40（アルキルアルコールエチレンオキサイド付加物：三洋化成工業社製）5 部、塩酸 1 部を均一混合した後、これにカチオン性樹脂粒子（EB-1）を含む分散液 50 部を加え、1 時間攪拌して、2 層構造非球状樹

脂粒子（LB-49）を含む分散液を得た。2層構造非球状樹脂粒子（LB-49）は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た〔体積平均粒径 $4.2\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.91 〕。

[0169] <実施例25>

「非球状樹脂粒子（LB-41）」を「2層構造非球状粒子（LB-42）」に変更したこと、及び「メタクリル酸メチル」を「スチレン」に変更したこと以外、製造例19と同様にして、架橋ポリスチレン層—架橋ポリメタクリル酸メチル層—架橋ポリスチレン層を有する3層構造非球状粒子（LB-43）を得た〔体積平均粒径 $7.4\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.92 〕。

[0170] <実施例26>

「非球状樹脂粒子（LB-41）」を「3層構造非球状粒子（LB-43）」に変更したこと以外、製造例19と同様にして、ポリスチレン層—ポリメタクリル酸メチル層—ポリスチレン層—メタクリル酸メチル層を有する4層構造非球状粒子（LB-44）を得た〔体積平均粒径 $8.4\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.93 〕。

[0171] <実施例27>

「非球状チタニア粒子（LB-40）」を「2層構造非球状粒子（LB-45）」に変更したこと、及び「ポリテトラフルオロエチレン」を「チタニア」に変更したこと以外、製造例20と同様にして、チタニア層—ポリテトラフルオロエチレン層—チタニア層を有する3層構造非球状粒子（LB-46）を得た〔体積平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.92 〕。

[0172] <実施例28>

「非球状チタニア粒子（LB-40）」を「3層構造非球状粒子（LB-46）」に変更したこと以外、製造例20と同様にして、チタニア層—ポリテトラフルオロエチレン層—チタニア層—ポリテトラフルオロエチレン層を有する4層構造非球状粒子（LB-47）を得た〔体積平均粒径 $4.7\mu\text{m}$ 、平均円形度 0.93 〕。

[0173] <実施例29>

イオン交換水 700 部、2 層構造非球状粒子 (LB-49) 50 部、ナローアクティー N40 (アルキルアルコールエチレンオキサイド付加物: 三洋化成工業社製) 5 部を均一混合した後、これにアニオン性樹脂粒子 (EB-2) を含む分散液 50 部を加え、1 時間攪拌して、3 層構造非球状樹脂粒子 (LB-50) を含む分散液を得た。3 層構造非球状樹脂粒子 (LB-50) は、この分散液を遠心分離し、水洗浄した後、乾燥させることにより得た [体積平均粒径 $4.3 \mu\text{m}$ 、平均円形度 0.92]。

[0174] <実施例 30>

「非球状樹脂粒子 (LB-48)」を「3 層構造非球状樹脂粒子 (LB-50)」に変更したこと以外、製造例 24 と同様にして、4 層構造非球状樹脂粒子を得た後、「非球状樹脂粒子 (LB-48)」を「4 層構造非球状樹脂粒子」に変更したこと、及び「カチオン性樹脂粒子 (EB-1) を含む分散液」を「アニオン性樹脂粒子 (EB-2) を含む分散液」に変更したこと以外、製造例 24 と同様にして、5 層構造非球状樹脂粒子を得た。引き続いて、「多層構造球状粒子」を変更したこと、及び「カチオン性樹脂粒子 (EB-1) を含む分散液」と「アニオン性樹脂粒子 (EB-2) を含む分散液」とを交互に変更したこと以外、製造例 24 と同様の操作を繰り返すことにより、10 層構造非球状粒子 (LB-51) を得た [体積平均粒径 $4.1 \mu\text{m}$ 、平均円形度 0.93]。

[0175] 実施例 25～30 で得た多層構造粒子について、層の数 (n)、体積平均粒子径、平均円形度、各層の屈折率、中心層 (L0) の体積を表 6 にまとめた。なお、層の数 (n)、体積平均粒径、平均円形度及び各層の屈折率は上記と同様にして得た。

[0176]

[表 6]

	実 施 例					
	25	26	27	28	29	30
多層構造粒子	LB-43	LB-44	LB-46	LB-47	LB-50	LB-51
層の数	3	4	3	4	3	10
体積平均粒子径 (μm)	7.4	8.4	4	4.7	4.3	5.1
平均円形度	0.92	0.93	0.92	0.93	0.92	0.93
平均層厚さ (μm)	0.6	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
ポリメタクリル酸メチル層	屈折率	1.49	1.49	—	—	—
	平均厚さ (μm)	0.6	0.5	—	—	—
	厚さの標準偏差 (%)	25	24	—	—	—
ポリスチレン層	屈折率	1.59	1.59	—	—	—
	平均厚さ (μm)	0.6	0.5	—	—	—
	厚さの標準偏差 (%)	27	22	—	—	—
ポリフルオロエチレン層	屈折率	—	—	1.42	1.42	—
	平均厚さ (μm)	—	—	0.4	0.4	—
	厚さの標準偏差 (%)	—	—	8	9	—
チタニア層	屈折率	—	—	2.76	2.76	—
	平均厚さ (μm)	—	—	0.4	0.4	—
	厚さの標準偏差 (%)	—	—	7	7	—
カチオン性樹脂層	屈折率	—	—	—	1.55	1.55
	平均厚さ (μm)	—	—	—	0.4	0.5
	厚さの標準偏差 (%)	—	—	—	27	28
アニオン性樹脂層	屈折率	—	—	—	1.5	1.5
	平均厚さ (μm)	—	—	—	0.6	0.5
	厚さの標準偏差 (%)	—	—	—	28	29

[0177]注) 1. すべてのポリメタクリル酸メチル層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

2. すべてのポリスチレン層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

3. すべてのポリフルオロエチレン層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

4. すべてのチタニア層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

5. すべてのカチオン性樹脂層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

6. すべてのアニオン性層について、平均厚さ、標準偏差は同じであった。

7. 平均層厚さ；全ての層の平均値である。

[0178] 実施例 25～30 で得た多層構造非球状粒子について、全光線透過率及びヘイズを以下の方法で評価し、この結果を表 7 に示した。製造例 17、18 及び 23 で得た非球状粒子について、同様に評価した。

[0179] <全光線透過率及びヘイズ>

メタクリル酸メチル 189 部、光重合開始剤 [IRGNOX 1010 : チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製] 1 部、評価試料 {多層構造非球状粒子又は非球状粒子} 10 部を混合し、超音波を 5 分間照射して、分散液を得た。この分散液を 50 mm × 50 mm のガラス基板上に、液膜厚さが 200 μ m になるようアプリーケーターで塗布し、紫外線ランプから紫外線を 10 秒間照射することにより樹脂フィルム (A) を形成した。

[0180] メタクリル酸メチルを「189 部」から「169 部」に変更したこと、及び評価試料を「10 部」から「30 部」に変更したこと以外、上記と同様にして、樹脂フィルム (B) を形成した。

[0181] ヘイズメーター NDH 2000 (日本電色社製) を使用し、樹脂フィルム (A) 又は (B) {ガラス基板を含む} の全光線透過率及びヘイズを測定した。樹脂フィルム (A) の評価結果を表 7 に、樹脂フィルム (B) の評価結果を表 8 に示した。

なお、ヘイズが高いほど、光の拡散性が高く、全光線透過率が高いほど、光の損失が小さいことを示す。

[0182] [表 7]

	実 施 例					
	25	26	27	28	29	30
多層構造粒子	LB-43	LB-44	LB-46	LB-47	LB-50	LB-51
添加量 (重量%)	5	5	5	5	5	5
全光線透過率 (%)	99	98	99	98	98	99
ヘイズ (%)	95	96	97	97	97	99
	製 造 例					
	17	18	23			
多層構造粒子	LB-40	LB-41	LB-48			
添加量 (重量%)	5	5	5			
全光線透過率 (%)	90	88	87			
ヘイズ (%)	88	79	87			

[0183]

[表 8]

	実 施 例					
	25	26	27	28	29	30
多層構造粒子	LB-43	LB-44	LB-46	LB-47	LB-50	LB-51
添加量（重量％）	15	15	15	15	15	15
全光線透過率（％）	98	98	98	97	97	99
ヘイズ（％）	97	98	98	98	96	98
	製 造 例					
	17	18	23			
多層構造粒子	LB-40	LB-41	LB-48			
添加量（重量％）	15	15	15			
全光線透過率（％）	83	76	85			
ヘイズ（％）	90	92	75			

[0184] 実施例 25～30 で得た多層構造非球状粒子を用いた樹脂フィルムは、本来、相反関係にあるヘイズと全光線透過率との両方に優れていた。一方、製造例 17、18、23 で得た非球状粒子は、ヘイズ及び全光線透過率の両方に劣った。

産業上の利用可能性

[0185] 本発明の多層構造粒子は、ディスプレイ用カラーフィルターに用いる着色剤やディスプレイ用の光拡散フィルム、光拡散板、導光板又はアンチグレアフィルムとして、極めて有用である。

請求の範囲

- [1] 中心層（ L_0 ）をコアとし、コアの中心に対して同心状に2層以上の層（ L_n ）を積層した構造を有し、隣合う層の屈折率差（25℃）のすべてが0.01～1.5であり、中心層（ L_0 ）及び層（ L_n ）のうち少なくとも1層が金属酸化物層（M）であることを特徴とする多層構造粒子。
- [2] 層（ L_n ）のうち少なくとも1層の平均厚さが0.01～3 μm である請求の範囲第1項に記載の多層構造粒子。
- [3] 層（ L_n ）のうち少なくとも1層の厚さの標準偏差が30%以下である請求の範囲第1項又は第2項に記載の多層構造粒子。
- [4] 体積平均粒子径が0.1～20 μm である請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [5] 多層構造粒子の体積に基づいて、中心層（ L_0 ）の体積が5～98体積%である請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [6] 中心層（ L_0 ）及び層（ L_n ）のうち少なくとも1層が樹脂層（R）、同じく少なくとも1層が金属酸化物層（M）である請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [7] 樹脂層（R）が架橋樹脂を含有する請求の範囲第6項に記載の多層構造粒子。
- [8] 樹脂層（R）と金属酸化物層（M）とを交互に積層した構造を有する請求の範囲第6項又は第7項に記載の多層構造粒子。
- [9] 樹脂層（R）が、ポリウレタン、ポリエステル、ビニル樹脂、フッ素樹脂、及びポリアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第6項～第8項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [10] 金属酸化物層（M）が、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛及び酸化チタンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [11] 中心層（ L_0 ）が金属酸化物層（M）である請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。

- [12] 中心層（L 0）及び層（L n）のうち少なくとも1層に、染料、顔料及び蛍光体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する請求の範囲第1項～第11項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [13] 平均円形度が0.96～1である球状粒子である請求の範囲第1項～第12項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [14] 平均円形度が0.7以上0.96未満である非球状粒子である請求の範囲第1項～第12項のいずれか1項に記載の多層構造粒子。
- [15] 請求の範囲第13項に記載の多層構造粒子を用いたディスプレイ用カラーフィルター。
- [16] 請求の範囲第13項に記載の多層構造粒子を含有する樹脂フィルム。
- [17] 請求の範囲第13項に記載の多層構造粒子を含有するコーティング材料。
- [18] 請求の範囲第14項に記載の多層構造粒子を用いた光拡散フィルム。
- [19] 製造工程（10）、（20）、（30）及び（40）からなる群より選ばれる少なくとも2種、少なくとも2種の繰り返し又は少なくとも1種の繰り返しを含むことを特徴とする多層構造粒子の製造方法。

中心層（L 0）を分散させた分散液（D 0）又は多層粒子を分散させた分散液（D n）中に、樹脂又は金属酸化物の塊を置き、この塊にパルスレーザーを照射し微小粒子を発生させることにより中心層（L 0）又は多層粒子の表面に樹脂層（R）又は金属酸化物層（M）を形成して多層粒子分散液を得ることにより多層構造粒子を得る製造工程（10）；

反応性基（a）を有する中心層（L 0）又は反応性基（a）を表面に有する多層粒子と、気体状の金属化合物とを加熱することにより反応させて中心層（L 0）又は多層粒子の表面に金属化合物層を形成させ金属化合物層粒子を得た後、未反応の気体状の金属化合物を取り除き、金属化合物層粒子と水蒸気とを反応させて金属化合物層を金属酸化物層（M）へ変化させることにより多層粒子を得ることにより多層構造粒子を得る製造工程（20）；

活性水素を有する樹脂から構成される中心層（L 0）を、炭素数1～4のアルコール又は非プロトン性溶媒（E 3 1）中に分散させた分散液（D 0）又

は活性水素を有する樹脂層で表面が構成される多層粒子を炭素数 1 ～ 4 のアルコール又は非プロトン性溶媒（E 3 1）中に分散させた分散液（D n）に、金属アルコキシドを添加して、ゾルーゲル法により中心層（L 0）又は多層粒子の表面に金属酸化物層を形成させ多層粒子分散液を得る工程（3 1）；

樹脂の前駆体（m）と共重合可能なカチオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤（S 1）と、表面に金属酸化物層を有する多層粒子又は金属酸化物で構成される中心層（L 0）とを含有する分散液に、

樹脂の前駆体（m）と共重合可能であり反応性界面活性剤（S 1）と反対のイオン性を有する反応性界面活性剤（S 2）と、樹脂の前駆体（m）とを加えた後、

反応性界面活性剤（S 1）、反応性界面活性剤（S 2）及び樹脂の前駆体（m）を共重合させて、多層粒子又は中心層（L 0）の表面に樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、多層粒子を単離する工程（3 2）；

樹脂の前駆体（m）と共重合可能なカチオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤（S 1）と、表面に樹脂層を有する多層粒子又は樹脂で構成される中心層（L 0）とを含有する分散液に、

樹脂の前駆体（m）と共重合可能であり反応性界面活性剤（S 1）と反対のイオン性を有する反応性界面活性剤（S 2）と、樹脂の前駆体（m）とを加えた後、

反応性界面活性剤（S 1）、反応性界面活性剤（S 2）及び樹脂の前駆体（m）を共重合させて、多層粒子又は中心層（L 0）の表面に樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、多層粒子を単離する工程（3 3）；並びに

活性水素を有する金属酸化物から構成される中心層（L 0）を、炭素数 1 ～ 4 のアルコール又は非プロトン性溶媒（E 3 1）中に分散させた分散液（D 0）又は活性水素を有する金属酸化物層で表面が構成される多層粒子を、炭素数 1 ～ 4 のアルコール又は非プロトン性溶媒（E 3 1）中に分散させた分散液（D n）に、金属アルコキシドを添加して、ゾルーゲル法により中心層

(L 0) 又は多層粒子の表面に金属酸化物層を形成させ多層粒子分散液を得る工程 (3 4)

から選ばれる少なくとも 1 種を含むことにより多層構造粒子を得る製造工程 (3 0) ;

活性水素を有する樹脂又は金属酸化物から構成される中心層 (L 0) を、炭素数 1 ~ 4 のアルコール又は非プロトン性溶媒 (E 3 1) 中に分散させた分散液 (D 0) 又は活性水素を有する樹脂層又は金属酸化物層で表面が構成される多層粒子を、炭素数 1 ~ 4 のアルコール又は非プロトン性溶媒 (E 3 1) 中に分散させた分散液 (D n) に、金属アルコキシドを添加して、ゾルゲル法により中心層 (L 0) 又は多層粒子の表面に金属酸化物層を形成させ多層粒子分散液を得ることにより多層構造粒子を得る製造工程 (4 0) ;

[20] 樹脂の前駆体 (m) と共重合可能なカチオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤 (S 1) と、樹脂で構成された中心層 (L 0) 又は樹脂層で表面が構成される多層粒子とを含有する分散液に、

樹脂の前駆体 (m) と共重合可能であり反応性界面活性剤 (S 1) と反対のイオン性を有する反応性界面活性剤 (S 2) と、樹脂の前駆体 (m) とを加えた後、

反応性界面活性剤 (S 1) 、反応性界面活性剤 (S 2) 及び樹脂の前駆体 (m) を共重合させて、中心層 (L 0) 又は多層粒子の表面に樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、

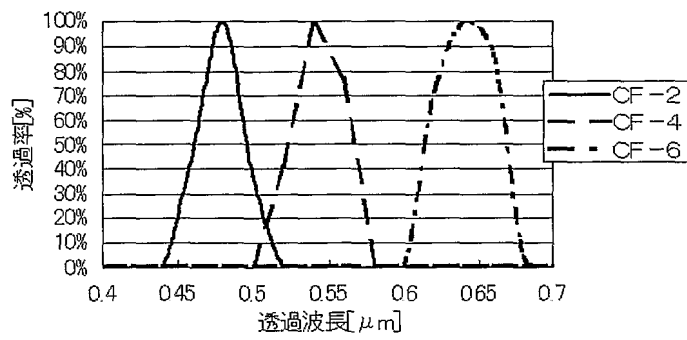
多層粒子を単離し、上記操作を繰り返して多層構造粒子を得る製造工程 (5 0) ; 又は

樹脂で構成され、表面に電荷 (q) を有する中心層 (L 0) を分散させた分散液 (D 0) 又は樹脂層で表面が構成され、表面に電荷 (q) を有する多層粒子を分散させた分散液 (D n) に、粒径が中心層 (L 0) 又は多層粒子の粒径の 1/10 以下であり、電荷 (q) と反対の電荷 (r) を有する樹脂粒子 (P 0) を添加することにより、中心層 (L 0) 又は多層粒子の表面に樹脂粒子 (P 0) からなる樹脂層を形成させ多層粒子分散液を得た後、

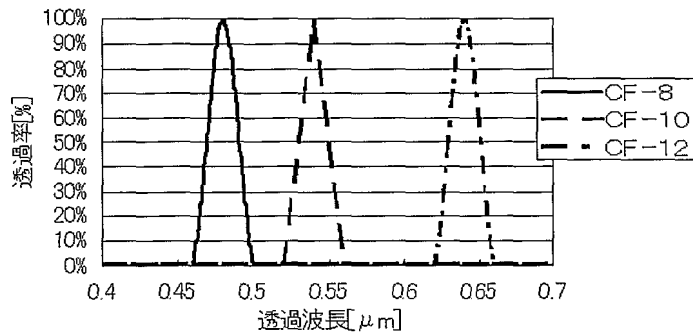
上記操作を繰り返して多層構造粒子を得る製造工程（60）を含むことを特徴とする多層構造粒子の製造方法。

- [21] 製造工程（50）において、中心層（L0）の表面に電荷（q）を有し、電荷（q）が反応性界面活性剤（S1）のイオン性と反対の電荷である請求の範囲第20項に記載の製造方法。
- [22] 中心層（L0）及び形成された樹脂層の隣合う層間の屈折率差（25℃）のすべてが0.01～0.5である請求の範囲第20項又は第21項に記載の多層構造粒子の製造方法。

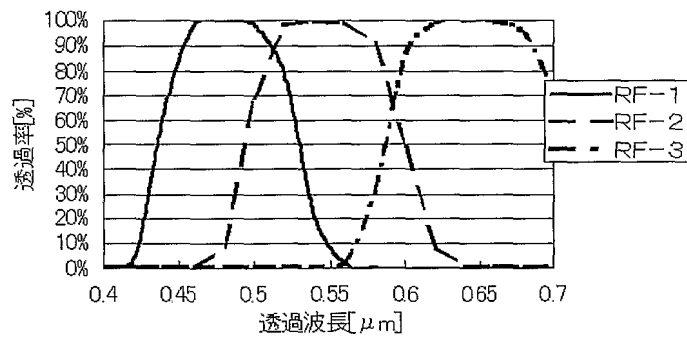
[図 1]



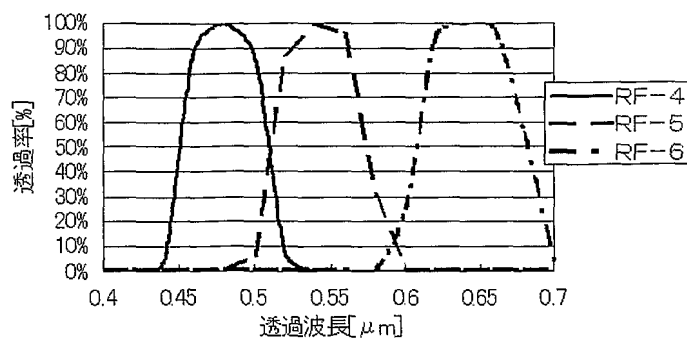
[図 2]



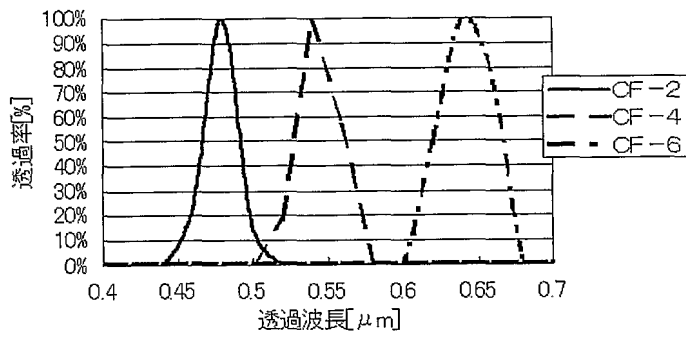
[図 3]



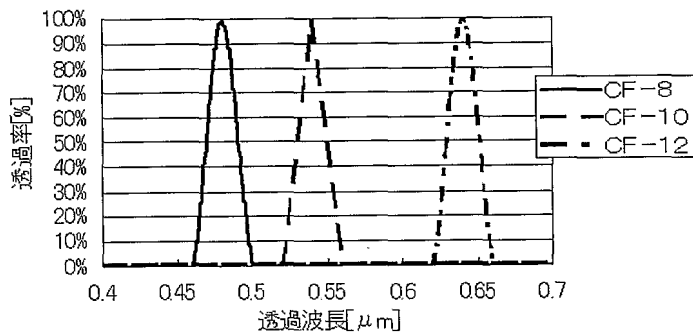
[図 4]



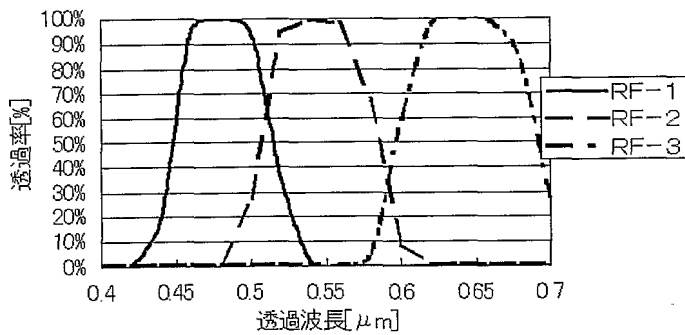
[図 5]



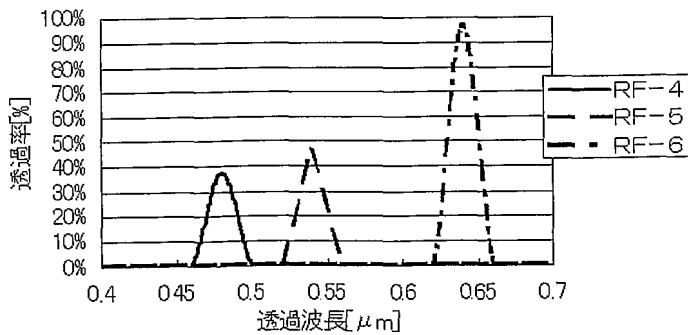
[図 6]



[図 7]



[図 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01) i, G02B5/02(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)

G02B5/20, G02B5/02

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-120702 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 May, 1990 (08.05.90), Page 2, upper left column, line 7 to upper right column, line 18; page 3, upper left column, line 4 to lower right column, line 8; page 4, upper right column, line 8 to lower left column, line 10; Fig. 1(b) (Family: none)	1-7, 9-11, 13, 14, 16-18 19-21
A	JP 63-64003 A (Teijin Ltd.), 22 March, 1988 (22.03.88), Claim 1; page 1, left column, line 15 to right column, line 3; page 2, lower left column, lines 6 to 14 (Family: none)	1-13, 15

☒ 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
09 October, 2007 (09.10.07)

Date of mailing of the international search report
16 October, 2007 (16.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-221957 A (Seiko Epson Corp.), 18 August, 2005 (18.08.05), Par. Nos. [0002], [0024], [0028]; Fig. 1 (Family: none)	1-13, 15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, G02B5/02(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（I P C））

Int.Cl. G02B5/20, G02B5/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	J P 2 - 1 2 0 7 0 2 A （大日本印刷株式会社） 1 9 9 0 . 0 5 . 0 8、第2頁左上欄第7行目乃至右上欄第18行目、第 3頁左上欄第4行目乃至右下欄第8行目、第4頁右上欄第8行目乃至左下欄 第10行目、第1図（b）	1 - 7、9 - 1 1、13、14、 16 - 18
A	（ファミリーなし）	19 - 21

☒ 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

0 9 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

笹野 秀生

20

3911

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 請求の範囲の番号
A	JP 63-64003 A (帝人株式会社) 1988. 03. 22、 請求項1、第1頁左欄15行目乃至右欄3行目、第2頁左下欄6行目乃至14 行目 (ファミリーなし)	1-13、15
A	JP 2005-221957 A (セイコーエプソン株式会社) 2005. 08. 18、段落【0002】、【0024】、【0028】、図1 (ファミリーなし)	1-13、15