

(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
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

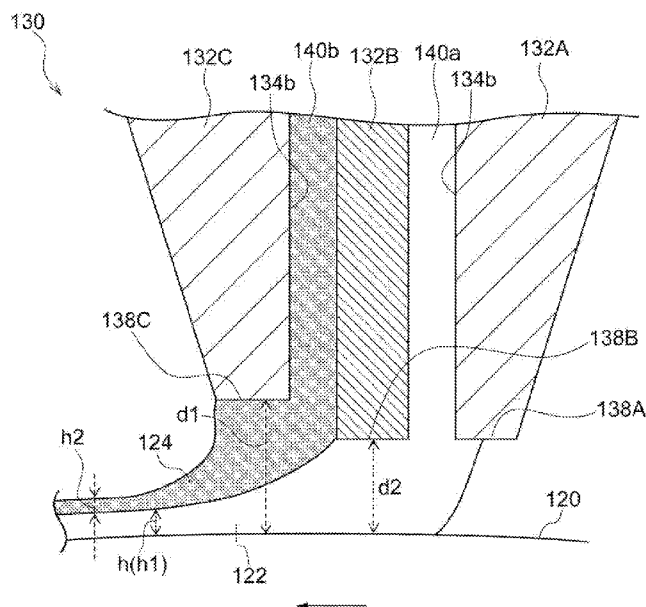
WO 2020/039990 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/34 (2006.01) *B05C 5/02* (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01) *B05C 9/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031748
- (22) 国際出願日: 2019年8月9日(09.08.2019)
- (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 2018-154088 2018年8月20日(20.08.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 國安 諭 司 (**KUNIYASU, Satoshi**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: LAMINATE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法

[図2]



(57) **Abstract:** Provided is a laminate manufacturing method comprising at least a step of using a slot die to simultaneously apply a plurality of coating liquids, including a first coating liquid and a second coating liquid, onto a continuously conveyed substrate, wherein: the first coating liquid is applied in a contacting manner on the substrate; the second coating liquid is applied adjacent to the first coating liquid; a ratio A/B of a solid content A of the first coating liquid and a solid content B of the second coating liquid is 0.1 or less; a difference (d1 - d2), in a slot that applies the second coating

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

liquid, between a minimum distance d_1 between the substrate and a downstream lip surface with respect to the substrate conveyance direction and a minimum distance d_2 between the substrate and an upstream lip surface with respect to the substrate conveyance direction is $10\ \mu\text{m}$ or greater; and the relationship between the minimum distance d_2 and a thickness h of the coating formed by the second coating liquid is such that $d_2 > 3 \times h$.

(57) 要約: 連続搬送される基材上に、第1塗布液と第2塗布液とを含む複数の塗布液をスロットダイを用いて同時に塗布する工程を少なくとも有し、第1塗布液が、基材上に接触して塗布される塗布液であり、第2塗布液が、第1塗布液に隣接して塗布される塗布液であり、第1塗布液の固形分含有率 A と第2塗布液の固形分含有率 B との比 A/B が 0.1 以下であり、第2塗布液を塗布するスロットにおける、基材搬送方向の下流側リップ面と基材との最短距離 d_1 と、基材搬送方向の上流側リップ面と基材との最短距離 d_2 と、の差 $(d_1 - d_2)$ が $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、最短距離 d_2 と第1塗布液から形成された塗膜の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たす、積層体の製造方法。

明 細 書

発明の名称： 積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ロールトゥロール方式での連続プロセスによって、連続搬送する基材上に、固形分を含む塗布液をスロットダイを用いて塗布し、目的とする薄い塗工層（例えば、乾膜厚み $5\mu\text{m}$ 以下の塗工層）を形成して積層体を製造する方法が知られている。

[0003] 積層体を製造する方法の例として、特開2002-059062号公報には、バックロールで塗布反対面が保持され、上流から下流に向かって連続搬送される帯状支持体へ、2層以上の塗布層を同時に塗布するエクストルージョン塗布方法において、最下層粘度をその隣接する層よりも低くすることを特徴とするエクストルージョン塗布方法が開示されている。

[0004] また、特開2013-220385号公報には、搬送されるウェブを支持するバックアップロールと、バックアップロールに対向配置され、複数のスロット先端から塗布液をそれぞれ吐出してダイ先端面であるリップ面とウェブとの間のクリアランスに塗布液のビードを形成することにより搬送されるウェブに複数の塗布液を同時重層塗布するスロットダイと、塗布液ビードのウェブ搬送方向上流側を減圧する減圧装置と、を備え、複数のスロットを挟んだ両側のリップ面のうち、複数の塗布液同士の界面が接触するリップ面のウェブ搬送方向からみて下流側のリップ面端部が断面凸状の湾曲形状に形成されていることを特徴とする塗布装置、及びこの塗布装置を用いた塗膜付きフィルムの製造方法が開示されている。

[0005] 更に、特開2013-052329号公報には、バックアップロールに支持されて連続走行するウェブの表面に粘度が $40\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の塗布液を同時重層塗布することにより、多層膜付きフィルムを製造する多層膜付きフ

ィルムの製造方法であって、複数のブロックで構成されたダイと、空気を吸引する吸引装置とを準備する準備工程と、ダイの、ウェブの走行方向に対して上流側から吸引装置により空気を吸引することにより、ダイ先端部とウェブとの間の空間を減圧する減圧工程と、減圧工程で減圧しながらウェブにダイの先端部から塗布液を吐出してウェブに多層膜を製膜する製膜工程と、を備え、ダイは、複数のブロックを組み合わせることにより形成された塗布液を貯留するためのポケットを有し、ポケットは、ポケットから供給された塗布液がウェブに吐出されて、ウェブまたはウェブ上に形成された塗布膜に接触した位置である塗布点よりも下の位置に配置され、ブロックのうち走行方向に対して最下流のブロックの先端面である下流リップと、ウェブと、の最短距離を d_1 とし、最下流のブロックの一つ上流側にあるブロックの先端面であり、下流リップの隣に位置する隣接リップと、ウェブと、の最短距離を d_2 とし、隣接リップの走行方向の幅を L_2 とし、最上層の膜厚を h_1 とし、最上層を除く全ての膜の総膜厚を h_2 としたとき、式1～式4の全てを満たすようにブロックが設置されてダイが構成された多層膜付きフィルムの製造方法が開示されている。

$$10\mu\text{m} \leq (d_1 - d_2) \leq 200\mu\text{m} \quad \text{式1}$$

$$d_2 \leq 3 \times h_2 \quad \text{式2}$$

$$50\mu\text{m} \leq L_2 \leq 200\mu\text{m} \quad \text{式3}$$

$$d_P / d_X > 0 \quad \text{式4}$$

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] スロットダイを用いて、基材上に薄い塗工層（以下、「薄層」ともいう）を有する積層体を製造する場合、例えば、ダイと基材との距離の変化に起因した段ムラが生じたり、また、例えば、ダイの基材搬送方向の上流側に形成される塗布液のメニスカス（即ち、気液界面における曲面）の動き等の影響で塗布スジが生じたりする。

ここで、「段ムラ」とは、基材の幅方向（即ち、基材の搬送方向に垂直な

方向)にのびる帯状の膜厚ムラが、基材の搬送方向に膜厚の大小の繰り返しとして現れるものであって、その膜厚の大小の繰り返し間隔は、等間隔の場合又はランダムな場合がある。

また、「塗布スジ」とは、基材の搬送方向にのびる線状の膜厚ムラが、単独で又は複数で現れるものであって、3本以上で現れる場合の隣接する膜厚ムラとの間隔は、等間隔の場合又はランダムな場合がある。

なお、膜厚ムラは、ライトテーブル上に積層体を載置し、積層体に透過光を当てて観察した際に、濃淡又は濃淡の繰り返しとして目視で認識することができる場合もある。また、積層体の膜厚を、例えば、接触式連続膜厚測定器にて測定することで膜厚ムラを検出してもよい。

[0007] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、基材上に塗布スジ及び段ムラの発生が抑制された塗工層を形成しうる、積層体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

[0009] <1> 連続搬送される基材上に、第1塗布液と第2塗布液とを含む複数の塗布液をスロットダイを用いて同時に塗布する工程を少なくとも有し、
第1塗布液が、基材上に接触して塗布される塗布液であり、
第2塗布液が、第1塗布液に隣接して塗布される塗布液であり、
第1塗布液の固形分含有率Aと第2塗布液の固形分含有率Bとの比 A/B が0.1以下であり、

第2塗布液を塗布するスロットにおける、基材搬送方向の下流側リップ面と基材との最短距離 d_1 と、基材搬送方向の上流側リップ面と基材との最短距離 d_2 と、の差 $(d_1 - d_2)$ が $10\mu\text{m}$ 以上であり、

最短距離 d_2 と第1塗布液から形成された塗膜の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たす、積層体の製造方法。

[0010] <2> 第1塗布液は、粘度が $2\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下である塗布液である、<1>に記載の積層体の製造方法。

＜3＞ 第1塗布液は、粘度が1 m P a ・ s 以上である塗布液である、＜1＞又は＜2＞に記載の積層体の製造方法。

[0011] ＜4＞ 第1塗布液が、溶媒を第1塗布液の質量に対して90質量%以上含む塗布液である、＜1＞～＜3＞のいずれか1に記載の積層体の製造方法。

＜5＞ 溶媒が単一の有機溶剤である、＜4＞に記載の積層体の製造方法。

＜6＞ 第1塗布液に含まれる溶媒の少なくとも一部が、第2塗布液に含まれる溶媒と同じである、＜1＞～＜5＞のいずれか1に記載の積層体の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の一実施形態によれば、基材上に塗布スジ及び段ムラの発生が抑制された塗工層を形成しうる、積層体の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]重層塗布工程に適用される塗布装置の一例を示す概略断面図である。

[図2]スロットダイの一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の積層体の製造方法について詳細に説明する。

本開示において、「工程」の語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0015] 本開示において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

なお、複数の図面に記載されている符号が同一である場合、同一の対象を指す。また、各図面において重複する構成及び符号については、説明を省略する場合がある。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0016] 本開示において、「固形分」とは、塗布液に含まれる溶媒以外の成分をいう。また、溶媒とは、水、有機溶剤、又はこれらの混合物をいう。

本開示において、「粘度」とは、液温25℃における粘度をいう。

[0017] 従来、スロットダイを用いて、基材上に薄層を有する積層体を製造する方法が知られている。この方法の場合、例えば、スロットダイと基材との距離の変化に起因した段ムラが生じたり、また、例えば、ダイの基材搬送方向の上流側に形成される塗布液のメニスカス（即ち、気液界面における曲面）の動き等の影響で塗布スジが生じたりする。

特に、薄層に生じた段ムラ及び塗布スジが製造された積層体へと及ぼす影響は大きく、積層体に求められる機能、性能等の低下を抑制する観点から、段ムラ及び塗布スジの低減が望まれているのが現状である。

そこで、本発明者は、上記の段ムラ及び塗布スジの発生を抑制するための手法について検討を行ったところ、塗布工程において、固形分のない又は少ない塗布液を、目的とする薄層を形成する塗布液の下層として塗布する重層塗布を行う方法を見出した。

そして、本発明者は、この重層塗布において、アンダーバイト量（即ち、後述する差（ $d_1 - d_2$ ））を特定の範囲とし、後述する関係 $d_2 > 3 \times h$ を満たすことで、薄く、且つ、段ムラ及び塗布スジの発生が抑制された塗工層が得られる、といった知見を得た。

[0018] 上記の知見に基づく、本開示の積層体の製造方法は、以下の通りである。

即ち、本開示の積層体の製造方法は、連続搬送される基材上に、第1塗布液と第2塗布液とを含む複数の塗布液をスロットダイを用いて同時に塗布する工程（以下、「重層塗布工程」ともいう）を少なくとも有し、第1塗布液

が、基材上に接触して塗布される塗布液であり、第2塗布液が、第1塗布液に隣接して塗布される塗布液であり、第1塗布液の固形分含有率Aと第2塗布液の固形分含有率Bとの比 A/B が0.1以下であり、第2塗布液を塗布するスロットにおける、基材搬送方向の下流側リップ面と基材との最短距離 d_1 と、基材搬送方向の上流側リップ面と基材との最短距離 d_2 と、の差($d_1 - d_2$)が $10\mu\text{m}$ 以上であり、最短距離 d_2 と第1塗布液から形成された塗膜の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たす。

[0019] ここで、「同時に塗布する」とは、第1塗布液と第2塗布液とを含む複数の塗布液を1つのスロットダイにて塗布することを指す。つまり、1つのスロットダイにて同時に塗布される複数の塗布液がある場合、この複数の塗布液に第1塗布液及び第2塗布液が含まれる。複数の塗布液は、第1塗布液及び第2塗布液のみであってもよいし、第1塗布液及び第2塗布液を含む3つ以上の塗布液であってもよい。

例えば、基材上に、第1塗布液、第2塗布液、及び第3塗布液を第1のスロットダイにて塗布し、第4塗布液を第2のスロットダイにて塗布する場合、本開示における重層塗布工程における「同時に塗布する」ことの対象となる複数の塗布液は、第1塗布液、第2塗布液、及び第3塗布液となる。

[0020] 本開示の積層体の製造方法によれば、基材上に塗布スジ及び段ムラの発生が抑制された薄層を有する積層体を得ることができる。

[0021] 本開示の積層体の製造方法では、第1塗布液の固形分含有率は第2塗布液に比べて非常に小さく、第1塗布液から形成された塗工層（即ち、乾燥後の塗膜）も第2塗布液から形成された塗工層（即ち、乾燥後の塗膜）に比べて厚みが小さいものとなる。そのため、第1塗布液から形成された塗工層は実質的な層としては機能し難く、基材上には、ほぼ第2塗布液から形成された塗工層が形成されることとなる。

つまり、本開示の積層体の製造方法は、第1塗布液及び第2塗布液を用いる重層塗布工程を行っているものの、実質的には、基材上に、目的とする第2塗布液から形成された塗工層を単層で形成する方法といえる。

本開示の積層体の製造方法では、第1塗布液と第2塗布液との両塗布液が塗布されることから、例えば、第2塗布液（即ち、目的とする塗工層を形成するための塗布液）のみが塗布される場合と比べ、第2塗布液の塗布ビードのサイズが小さくなる。そのため、スロットダイと基材との距離の変化の影響を受けにくく、その結果として、第2塗布液から形成された塗工層における段ムラの発生を抑制しうると考えられる。

また、第1塗布液が基材に接触して塗布されることから、スロットダイの基材搬送方向の上流側に形成される塗布液のメニスカス（気液界面における曲面）の動き等の影響は、第1塗布液までで留まり、第1塗布液に隣接して塗布される第2塗布液まで到達しにくい。その結果、上記のメニスカスの動き等の影響が第1塗布液にて遮られることで、第2塗布液から形成された塗工層における段ムラ及び塗布スジの発生も抑制しうるものと考えられる。

[0022] 加えて、本開示の積層体の製造方法では、第2塗布液を塗布するスロットにおける、基材搬送方向の下流側リップ面と基材との最短距離 d_1 （単に距離 d_1 ともいう）と、基材搬送方向の上流側リップ面と基材との最短距離 d_2 （単に距離 d_2 ともいう）と、の差（ $d_1 - d_2$ ）が $10\ \mu\text{m}$ 以上である。

差（ $d_1 - d_2$ ）は、アンダーバイト量ともいい、この値が $10\ \mu\text{m}$ 以上であることで、第2塗布液の塗布のし易さと、第2塗布液による塗膜の薄層化を達成しうる。

また、本開示の積層体の製造方法では、距離 d_2 と第1塗布液から形成された塗膜の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たす。

この関係 $d_2 > 3 \times h$ を満たすことで、第1塗布液の圧力が抑えられて、第2塗布液への外乱の伝播が弱くなり、第2塗布液から形成された塗膜に生じる段ムラを軽減することができる。

[0023] なお、上記した、特開2002-059062号公報、特開2013-220385号公報、及び特開2013-052329号公報に記載の方法は、（1）基材上に塗布される第1塗布液の固形分含有率が第1塗布液の固形

分含有率の10質量%以下であること、(2) アンダーバイト量ともいう差 $(d_1 - d_2)$ が $10\mu\text{m}$ 以上であること、及び、(3) 距離 d_2 と塗膜の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たすこと、の全てを満たすものではない。

また、特開2002-059062号公報、特開2013-220385号公報、及び特開2013-052329号公報には、目的とする単層の形成に重層塗布を行うといった技術思想はなく、更に、この技術にて塗布スジ及び段ムラの発生が抑制された薄層（単層）を得ることも勿論検討されていない。

[0024] [重層塗布工程]

(塗布装置)

本開示の積層体の製造方法では、スロットダイによる重層塗布工程が実施される。重層塗布工程に適用する塗布装置について、図面を参照して説明する。

ここで、図1は、スロットダイを有する塗布装置の一例を示す概略断面図である。

[0025] 図1に示すように、塗布装置100は、基材120を支持して回転するバックアップロール110と、基材120に第1塗布液140a及び第2塗布液140bを塗布するスロットダイ130と、を備える。

基材120としては、例えば、後述のポリマーフィルム等の基材が適用される。

[0026] バックアップロール110は、回転自在に構成されており、基材を巻き掛けて連続搬送することができる部材であって、基材120の搬送速度と同速度で回転駆動する。

バックアップロール110は、特に制限無く、公知のものをを用いることができる。

バックアップロール110としては、例えば、表面が、ハードクロムメッキされたものを好ましく用いることができる。

メッキの厚みは、導電性と強度とを確保する観点から $40\mu\text{m}\sim60\mu\text{m}$ が好ましい。

また、バックアップロールの表面粗さは、基材120とバックアップロール110との摩擦力のバラツキを低減させる点から、表面粗さ R_a にて $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0027] バックアップロール110は、塗膜の乾燥促進を高める観点から、また、膜面温度低下による塗膜のブラッシング（即ち、微細な結露が生じることによる塗膜の白化）の抑制など観点から、加温されていてもよい。

バックアップロール110の表面温度は、塗膜の組成、塗膜の硬化性能、基材120の耐熱性等に応じて決定されればよく、例えば、 $30^{\circ}\text{C}\sim130^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $40^{\circ}\text{C}\sim100^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0028] バックアップロール110は、表面温度を検知し、その温度に基づいて温度制御手段によってバックアップロール110の表面温度が維持されることが好ましい。

バックアップロール110の温度制御手段には、加熱手段及び冷却手段がある。加熱手段としては、誘導加熱、水加熱、油加熱等が用いられ、冷却手段としては、冷却水による冷却が用いられる。

[0029] バックアップロール110の直径としては、基材120が巻き掛け易い観点、スロットダイによる重層塗布が容易な観点、及び、バックアップロール110の製造コストの観点から、 $100\text{mm}\sim1000\text{mm}$ が好ましく、 $100\text{mm}\sim800\text{mm}$ がより好ましく、 $200\text{mm}\sim700\text{mm}$ が更に好ましい。

[0030] バックアップロール110での基材120の搬送速度は、生産性の確保の観点、及び、塗布性の観点から、 $10\text{m}/\text{min}\sim100\text{m}/\text{min}$ であることが好ましい。

[0031] バックアップロール110に対する基材120のラップ角は、塗布時ににおける基材120の搬送が安定化され、塗膜の厚みムラの発生を抑制する観点から、 60° 以上が好ましく、 90° 以上がより好ましい。また、ラップ角

の上限は、 360° 未満であればよく、例えば、 180° に設定することができる。

なお、ラップ角とは、基材120がバックアップロール110に接触する際の基材120の搬送方向と、バックアップロール110から基材120が離間する際の120の搬送方向と、からなる角度をいう。

[0032] スロットダイ130は、複数のブロック132A、132B、132Cで構成される。スロットダイ130の内部には、複数のブロック132A、132B、132Cを組み合わせることにより、塗布液の流路であるスロット134a及び134bと、塗布液を貯留するポケット136a及び136bと、が形成されている。

具体的には、ブロック132A及び132Bにより、第1塗布液140aを貯留するポケット136aと、ポケット136aからスロットダイ130の先端部に延在する、第1塗布液140aの流路であるスロット134aと、が形成されている。同様に、ブロック132B及び132Cにより、第2塗布液140bを貯留するポケット136bと、ポケット136bからスロットダイ130の先端部に延在する、第2塗布液140bの流路であるスロット134bと、が形成されている。

つまり、塗布装置100には、第1塗布液140aを塗布するスロットとしてスロット134aがあり、第2塗布液140bを塗布するスロットとしてスロット134bがある。

[0033] ポケット136a、136bは、スロットダイ130の幅方向（即ち、基材120の搬送方向に対して垂直方向）にその断面形状を延長された塗布液の貯留空間である。ポケット136a、136bは、塗布液の貯留ができればその形状は問われず、図1に示すように、断面形状が略円形であってもよいし、半円形であってもよい。

[0034] スロットダイ130の先端面であるリップ面は、基材120に対向する面である。

図2に示されるように、リップ面は、3つのブロック132A、132B

、132C毎に存在し、基材120の搬送方向の最上流（これ以後、特に断らない限り、上流、下流、上流側、下流側との記載は、全て基材120の搬送方向に対して上流（側）、下流（側）を意味する。）から、リップ面138A、138B、138Cとなる。

塗布装置100では、リップ面138Cが第2塗布液140bを塗布するスロット134bにおける下流側リップ面となり、リップ面138Bが第2塗布液140bを塗布するスロット134bにおける上流側リップ面となる。そして、リップ面138Bは、第1塗布液140aを塗布するスロット134aにおける下流側リップ面となり、リップ面138Aが第1塗布液140aを塗布するスロット134aにおける上流側リップ面となる。

[0035] 塗布装置100は、第2塗布液140bを塗布するスロット134bにおける、下流側リップ面138Cと基材120との距離 d_1 と、上流側リップ面138Bと基材120との距離 d_2 と、の差（ $d_1 - d_2$ ）が $10\mu\text{m}$ 以上であり、また、距離 d_2 と第1塗布液140aから形成された塗膜122の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たす、ように設計されたスロットダイ130を用いる。

[0036] 上記の差（ $d_1 - d_2$ ）及び $d_2 > 3 \times h$ について、図2を参照して説明する。なお、図2では、第1塗布液140aから形成された塗膜122の厚さ「 h 」には、第2塗布液140bから形成された塗膜124の厚さ「 h_2 」と区別するために、「 h_1 」を併記している。

図2のように、差（ $d_1 - d_2$ ）は、第2塗布液140bを塗布するスロット134bにおける、下流側リップ面138Cと基材120の表面との距離 d_1 と、上流側リップ面138Bと基材120の表面との距離 d_2 と、の差である。

アンダーバイト量とも呼ばれる差（ $d_1 - d_2$ ）は、 $10\mu\text{m}$ 以上であり、 $15\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

差（ $d_1 - d_2$ ）を $10\mu\text{m}$ 以上とすることで、例えば、厚みが $5\mu\text{m}$ 以下の塗膜を形成し易い。

また、差 ($d_1 - d_2$) の上限としては、第2塗布液の粘度、塗布量、基材120の搬送速度等により決定されればよく、例えば、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、塗布スジの発生を抑制しやすくなる観点から、 $200\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0037] また、図2のように、距離 d_2 と第1塗布液140aから形成された塗膜122の厚み $h(h_1)$ との関係が $d_2 > 3 \times h(h_1)$ を満たす。

距離 d_2 と塗膜122の厚み $h(h_1)$ との関係は、 $d_2 > 3 \times h(h_1)$ とすることで、上層である第2塗布液140bから形成される塗膜122の段ムラを軽減できる。

距離 d_2 と塗膜122の厚み $h(h_1)$ との関係は、 $d_2 > 4 \times h(h_1)$ が好ましく、 $d_2 > 5 \times h(h_1)$ がより好ましい。

ここで、距離 d_2 の値は、第1塗布液の塗布量に応じて定められるが、第1塗布液を薄く塗りたい場合（つまり、第1塗布液の塗布量が少ない場合）は、例えば、距離 d_2 を 1mm 以下、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下に設定することができる。距離 d_2 の値を小さくすることで、第1塗布液140aから形成された塗膜122の厚み $h(h_1)$ を、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下とし易くなる。

[0038] ここで、距離 d_1 及び距離 d_2 は、それぞれ、以下のようにして測定する。

即ち、距離 d_2 はテーパーゲージにて測定することができる。

また、距離 d_1 は、距離 d_1 と距離 d_2 との差（即ち、差 ($d_1 - d_2$)）を測定顕微鏡の段差測定機能を用いて測定し、得られた測定値を上記方法で測定した距離 d_2 の測定値と足すことで求められる。

[0039] また、第1塗布液による塗膜の厚み（図2における $h(h_1)$ ）及び第2塗布液による塗膜の厚み（図2における h_2 ）は、それぞれ、以下のようにして測定する。

ここで、厚み $h(h_1)$ 及び厚み h_2 は、基材上に、第2塗布液及び第1塗布液のそれぞれによる単独の塗膜を重層塗布の際と同様の条件で形成し、

形成された塗膜の厚みを光干渉式膜厚計により測定することで求められる。

光干渉式膜厚計としては、例えば、キーエンス社製の赤外分光干渉式膜厚計 S I - T 8 0 を用いることができる。

なお、測定位置は、第 1 塗布液による塗膜は、第 1 塗布液を塗布するスロットを構成するブロック（図 1 及び図 2 におけるブロック 1 3 2 B）の基材搬送方向の下流側端部から 1 0 0 m m 離間した位置とし、第 1 塗布液による塗膜は、第 1 塗布液を塗布するスロットを構成するブロック（図 1 及び図 2 におけるブロック 1 3 2 B）の基材搬送方向の下流側端部から 1 0 0 m m 離間した位置とする。

[0040] 本開示において、距離 d_1 としては、塗布のし易さ、装置設計の容易性等の観点から、 $100\mu\text{m}\sim500\mu\text{m}$ が好ましい。

また、距離 d_2 としては、塗布のし易さ、装置設計の容易性等の観点から、 $50\mu\text{m}\sim1\text{mm}$ が好ましく、 $50\mu\text{m}\sim500\mu\text{m}$ が好ましい。

[0041] 本開示において、第 1 塗布液による塗膜の厚み h (h_1) としては、段ムラ及び塗布スジの発生が抑制された塗膜を形成しやすい観点、並びに、溶媒の除去性等の観点から、例えば、 $1\mu\text{m}\sim15\mu\text{m}$ が好ましい。

また、第 2 塗布液による塗膜の厚み h_2 としては、目的とする塗工層の膜厚に応じて決定されればよく、例えば、 $1\mu\text{m}\sim15\mu\text{m}$ の範囲が設定される。

[0042] ここで、図 1 に示す塗布装置 1 0 0 は、3つのブロック 1 3 2 A, 1 3 2 B, 1 3 2 C と、2つのポケット 1 3 6 a, 1 3 6 b と、2つのスロット 1 3 4 a, 1 3 4 b と、を有する構成であるが、ブロックの個数は3つに限定されるものではなく、ブロックを組み合わせで形成されるポケット及びスロットの個数も2つに限定されるものではない。

つまり、本開示の積層体の製造方法に適用しうる塗布装置としては、必要とされる塗布膜の種類及び数に応じて、4つ以上のブロックで、必要な数量のポケット及びスロットを形成する態様であってもよい。

[0043] 本開示の積層体の製造方法に適用しうる塗布装置が、4つのブロックを有

し、4つのブロックを組み合わせて形成されるポケット及びスロットの個数が3つである場合、第1塗布液及び第2塗布液の他に、第3塗布液が用いられる。

この塗布装置では、第1塗布液及び第2塗布液とこれらの塗布液を塗布する際の「差（ $d_1 - d_2$ ）」及び「距離 d_2 と第1塗布液から形成された塗膜の厚み h との関係」は、前述の通りである。このように構成することによって、第1塗布液の圧力が抑えられて第2塗布液及び第3塗布液への外乱の伝播が弱くなり、第2塗布液から形成される塗膜及び第3塗布液から形成される塗膜に生じる段ムラを軽減することができる。

また、第3塗布液は、第2塗布液に隣接して塗布される塗布液である。第3塗布液を塗布するスロット及び第3から形成された塗膜の厚みについては特に制限はないが、以下のような態様とすることが好ましい。

即ち、第3塗布液を塗布するスロットにおける、基材搬送方向の下流側リップ面と基材との最短距離 d_0 と、基材搬送方向の上流側リップ面と基材との最短距離 d_1 と、の差（ $d_0 - d_1$ ）は $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。このように構成することによって、第3塗布液の塗布のし易さと、第3塗布液による塗膜の薄層化を達成しうる。

なお、上記の態様は、ブロックの個数並びにポケット及びスロットの個数が更に多くなり、塗布液の種類が増えた場合であっても好ましい態様である。

[0044] [第1塗布液及び第2塗布液]

本開示における重層塗布工程では、第1塗布液及び第2塗布液が用いられる。

第1塗布液は、基材上に接触して塗布される塗布液である。

第2塗布液は、第1塗布液に隣接して塗布される塗布液であり、目的とする塗工層を形成するために用いる塗布液である。

そして、第1塗布液の固形分含有率 A と第2塗布液の固形分含有率 B との比 A/B が 0.1 以下である。

第2塗布液としては、本開示の積層体の製造方法により薄層が形成できる観点から、例えば、光学フィルムにおける、ハードコート層、液晶層、屈折率調整層等を形成するための塗布液が挙げられる。

[0045] (第2塗布液)

第2塗布液における固形分含有率Bは、目的とする塗工層の種類、粘度等に応じて決定されればよい。

中でも、例えば、段ムラ及び塗布スジの発生が抑制された塗工層の形成の観点からは、固形分含有率Bは、例えば、第2塗布液の全質量に対して5質量%～50質量%の範囲とすることが好ましい。

[0046] 第2塗布液の粘度としては、例えば、段ムラ及び塗布スジの発生が抑制された塗工層の形成の観点から、例えば、 $0.4 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲とすることが好ましい。

ここで、第2塗布液の粘度は、B型粘度計、振動型粘度計等によって測定されるが、本開示においては、B型粘度計にて測定された値を採用している。

[0047] ここで、第2塗布液の一例として、ハードコート層を形成するための塗布液（以下、ハードコート層形成用塗布液ともいう）について説明するが、本開示はこの態様に限定されるものではない。

ハードコート層は、電離放射線硬化性化合物の架橋反応又は重合反応により形成されることが好ましい。つまり、ハードコート層形成用塗布液としては、例えば、モノマー、オリゴマー等の重合性化合物、重合開始剤、及び溶媒を含むことが好ましい。

重合性化合物としては、光、電子線、放射線等の活性エネルギー線にて重合性を示す化合物が好ましく、中でも、光重合性を示す化合物が好ましい。

光重合性を示す重合性化合物としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和二重結合を有する化合物が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

[0048] ー不飽和二重結合を有する化合物ー

不飽和二重結合を有する化合物としては、モノマー、オリゴマー、ポリマー等が挙げられ、中でも、不飽和二重結合を2つ以上（好ましくは3つ以上）有する多官能モノマーであることが好ましい。

[0049] 不飽和二重結合を2つ以上有する多官能モノマーとしては、アルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類、ポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類、多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類、エチレンオキシド或いはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類、エポキシ（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類等を挙げることができ、中でも、多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類が好ましい。

[0050] 不飽和二重結合を2つ以上有する多官能モノマーとしては、具体的には、例えば、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性リン酸トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0051] 不飽和二重結合を有する化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ

て用いることができる。

ハードコート層形成用塗布液中の不飽和二重結合を有する化合物の含有率は、十分な重合率を与えて硬度などを付与する観点から、ハードコート層形成用塗布液中の全固形分に対して、40質量%～98質量%が好ましく、60質量%～95質量%がより好ましい。

[0052] ー重合開始剤ー

ハードコート層形成用塗布液は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類などが挙げられる。

光重合開始剤の具体例、及び好ましい態様、市販品などは、特開2009-098658号公報の段落[0133]～[0151]に記載されており、本開示においても同様に好適に用いることができる。

また、重合開始剤としては、「最新UV硬化技術」{(株)技術情報協会}(1991年)、p. 159、及び、「紫外線硬化システム」加藤清視著(平成元年、総合技術センター発行)、p. 65～148にも種々の例が記載されており、これらを用いることもできる。

[0053] 重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

ハードコート層用組成物中の重合開始剤の含有率は、ハードコート層用組成物に含まれる重合性化合物を重合させるのに十分多く、かつ、開始点が増えすぎないように十分少ない量に設定するという観点から、ハードコート層用組成物中の全固形分に対して、0.5質量%～8質量%が好ましく、1質量%～5質量%がより好ましい。

[0054] ー有機溶剤ー

ハードコート層形成用塗布液は、溶媒として種々の有機溶剤を含有してもよい。

有機溶剤としては、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒等を用いることができる。

具体的には、例えば、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、メチルエチルケトン（MEKともいう）、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン（アノンともいう）、メチルシクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0055] また、上記以外の、例えば、親水性溶媒を含むことが好ましい。親水性溶媒としては、アルコール系溶媒、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒を用いてもよい。

具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジアセトンアルコール、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルn-プロピルカーボネート、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチ

ル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、アセトン、1,2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEAともいう）、ジエチレングリコールアセテート等が挙げられる。

[0056] 有機溶剤としては、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

ハードコート層形成用塗布液中の溶剤は、ハードコート層形成用塗布液の固形分含有率が20質量%～80質量%の範囲となるように用いるのが好ましい。即ち、ハードコート層形成用塗布液中の溶剤の含有率は、ハードコート層形成用塗布液の全質量に対して、20質量%～80質量%が好ましく、25質量%～70質量%がより好ましく、30質量%～60質量%が更に好ましい。

[0057] ー界面活性剤ー

ハードコート層形成用塗布液は、界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤としては、特に制限はないが、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。また、界面活性剤は、低分子化合物よりも高分子化合物であることが好ましい。

[0058] 界面活性剤としては、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

界面活性剤の含有率は、ハードコート層形成用塗布液の全固形分に対し、0.01質量%～0.5質量%であることが好ましく、0.01質量%～0.3質量%であることがより好ましい。

[0059] ーその他の成分ー

ハードコート層形成用塗布液は、無機粒子、樹脂粒子、屈折率調整用のモノマー、導電性化合物等のその他の成分を含んでいてもよい。

[0060] ハードコート層形成用塗布液は、上記の組成に限定されず、例えば、特許5933353号公報、特許5331919号公報等に記載の塗布液を適用

してもよい。

[0061] (第1塗布液)

第1塗布液は、固形分含有率Aを有する塗布液である。本開示において、第1塗布液の固形分含有率Aと第2塗布液の固形分含有率Bとの比 A/B は、0.1以下である。

つまり、第1塗布液の固形分含有率Aは、第2塗布液の固形分含有率Bの $1/10$ 以下である。

特に、第2塗布液から形成される塗工層への影響を考慮する観点からは、固形分含有率は少なければ少ないほどよい。具体的には、第1塗布液の固形分含有率Aは、第2塗布液の固形分含有率Bの $1/20$ 以下が好ましく、第2塗布液の固形分含有率Bの $1/100$ 以下がより好ましく、第1塗布液の固形分含有率が0質量%（即ち、第2塗布液が溶媒のみからなる）であることが特に好ましい。

[0062] 第1塗布液は、第2塗布液から形成される塗工層への影響を考慮する観点から、溶媒を第1の塗布液の全質量に対して、90質量%以上含む塗布液であることが好ましい。第1塗布液中の溶媒の含有率は、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましく、100質量%が特に好ましい。

ここで、第1塗布液に含まれる溶媒としては、特に制限はなく、水その他、公知の有機溶剤が適用できる。有機溶剤としては、具体的には、例えば、前述のハードコート層形成用塗布液に適用される有機溶剤が挙げられる。

第1塗布液に含まれる有機溶剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0063] 第1塗布液に含まれる有機溶剤としては、第1塗布液から形成される塗膜の除去性の点から、その少なくとも一部として、沸点が80℃以下の有機溶剤を用いることが好ましい。沸点が80℃以下の有機溶剤としては、テトラヒドロフラン（沸点：66℃）、アセトン（沸点：56℃）、メチルエチルケトン（沸点：80℃）、*n*-ヘキサン（沸点：69℃）、ベンゼン（沸点

： 80℃）、酢酸メチル（沸点： 57℃）、酢酸エチル（沸点： 77℃）、エタノール（沸点： 78℃）等が挙げられる。

なお、第1塗布液に含まれる有機溶剤としては、沸点が80℃以下の有機溶剤と、他の有機溶剤とを組み合わせ、後述する第1塗布液の粘度の好ましい範囲を満たすようにすることが好ましい。

[0064] 第1塗布液に含まれる固形分としては、第2塗布液から形成される塗工層への影響を低減させる観点から、第2塗布液に含まれる固形分と同様であることが好ましく、同種であることがより好ましい。

例えば、第2塗布液が、前述のようなハードコート層形成用塗布液である場合、第1塗布液に含まれる固形分として好ましくは、重合性化合物、重合開始剤、及び必要に応じて用いられるその他の成分が挙げられ、そのうち1つ以上を含むことが好ましい。

[0065] また、第1塗布液は、塗布性の向上の観点から、溶媒が単一の有機溶剤であることが好ましい。

単一の有機溶剤としては、後述する第1塗布液の粘度の好ましい範囲を満たす有機溶剤を用いることが好ましく、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（粘度1.1 mPa・s）等が挙げられる。

[0066] 第2塗布液から形成される塗工層への影響を低減させる観点から、第1塗布液に含まれる溶媒の少なくとも一部が、第2塗布液に含まれる溶媒と同じであることが好ましい。

例えば、第2塗布液に溶媒としてメチルエチルケトンが含まれている場合、第1塗布液に含まれる溶媒の少なくとも一部としてメチルエチルケトンを含むことが好ましい。

[0067] 第1塗布液の粘度としては、その値が小さいほど（即ち、第2塗布液との粘度の差が大きいほど）、第1塗布液から形成される塗膜の薄膜化に有利である傾向がある。

そのため、第1塗布液の粘度としては、塗布性に優れ、除去性に優れた薄膜の塗膜形成が容易になる観点から、2 mPa・s以下であることが好まし

く、 $1.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが更に好ましい。

また、第1塗布液の粘度としては、塗布ビードの外乱耐性の観点から、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $0.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましい。

ここで、第1塗布液の粘度も、第2塗布液の粘度と同じ方法で測定される。

[0068] [塗布条件]

本開示における重層塗布工程は、以下の塗布条件で行うことができる。

例えば、第1塗布液及び第2塗布液を含む複数の塗布液における、スロットダイから吐出される際の温度としては、塗布液の組成及び塗布のしやすさ等に応じて適宜決定されればよく、例えば、 $15^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲で設定される。

また、第1塗布液及び第2塗布液を含む複数の塗布液における、スロットダイから吐出される際の塗布量としては、設定された塗膜の厚みに応じて決定されればよく、例えば、 $5 \text{ ml} / \text{m}^2 \sim 50 \text{ ml} / \text{m}^2$ の範囲で設定される。

[0069] 以上のような重層塗布工程を経ることで、塗布スジ及び段ムラの発生が抑制された塗膜（即ち、第2塗布液から形成された塗膜）が形成される。

[0070] 本開示の積層体の製造方法は、前述の重層塗布工程以外に、重層塗布工程で形成された塗膜から溶媒を減少させる乾燥工程、乾燥工程後の塗膜に対して活性エネルギー線を照射して塗膜を硬化させる硬化工程等を有していてもよい。

[0071] [乾燥工程]

乾燥工程では、重層塗布工程で形成された塗膜から溶媒を減少させる。

乾燥工程で用いる乾燥手段としては、特に制限はなく、例えば、オーブン、温風機、赤外線（IR）ヒーター等を用いる方法が挙げられる。

温風機による乾燥においては、基材の塗膜形成面とは反対の面から温風を

当てる構成でもよく、塗膜が温風にて流動しないよう、拡散板を設置した構成としてもよい。

乾燥条件は、形成された塗膜の種類、塗布量、搬送速度等に応じて決定されればよく、例えば、 $30^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲で、 $10\text{秒}\sim 10\text{分間}$ 行うことが好ましい。

[0072] [硬化工程]

硬化工程は、乾燥工程後の塗膜に対して活性エネルギー線を照射して塗膜を硬化させる。

硬化工程で用いる活性エネルギー線の照射手段としては、照射する塗膜中に活性種を発生させるエネルギーを付与する手段であれば、特に制限はない。

活性エネルギー線として、具体的には、例えば、 α 線、 γ 線、X線、紫外線、赤外線、可視光線、電子線等が挙げられる。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、活性エネルギー線としては、紫外線が好ましく用いられる。

[0073] 紫外線の光源としては、例えば、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプ、カーボンアークランプ等のランプ、各種のレーザー（例、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAG (Yttrium Aluminum Garnet) レーザー）、発光ダイオード、陰極線管等を挙げることができる。

紫外線の光源から発せられる紫外線のピーク波長は、 $200\text{nm}\sim 400\text{nm}$ が好ましい。

また、紫外線の露光エネルギー量としては、例えば、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。

[0074] 以上により、基材上に第2塗布液から形成された塗工層が設けられた積層体を製造することができる。

[0075] [積層体]

本開示の積層体の製造方法で得られた積層体は、基材と、第2塗布液から形成された塗工層と、を有する。

[0076] (基材)

基材としては、積層体の用途に応じて、適宜選択することができ、例えば、ポリマーフィルムが挙げられる。

光学フィルム用途であれば、基材の光透過率は、80%以上であることが好ましい。

光学フィルム用途であれば、基材としてポリマーフィルムを用いる場合には、光学的等方性のポリマーフィルムを用いるのが好ましい。

基材としては、例えば、ポリエステル系基材（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム若しくはシート）、セルロース系基材（ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）等のフィルム若しくはシート）、ポリカーボネート系基材、ポリ（メタ）アクリル系基材（ポリメチルメタクリレート等のフィルム若しくはシート）、ポリスチレン系基材（ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体等のフィルム若しくはシート）、オレフィン系基材（ポリエチレン、ポリプロピレン、環状若しくはノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレンプロピレン共重合体等のフィルム若しくはシート）、ポリアミド系基材（ポリ塩化ビニル、ナイロン、芳香族ポリアミド等のフィルム若しくはシート）、ポリイミド系基材、ポリスルホン系基材、ポリエーテルスルホン系基材、ポリエーテルエーテルケトン系基材、ポリフェニレンスルフィド系基材、ビニルアルコール系基材、ポリ塩化ビニリデン系基材、ポリビニルブチラール系基材、ポリ（メタ）アクリレート系基材、ポリオキシメチレン系基材、エポキシ樹脂系基材等の透明基材、又は上記のポリマー材料をブレンドしたブレンドポリマーからなる基材等が挙げられる。

[0077] 基材としては、上記のポリマーフィルム上に予め層が形成されたものであってもよい。

予め形成される層としては、接着層、水、酸素等に対するバリア層、屈折

率調整層等が挙げられる。

[0078] (第2塗布液から形成される層)

第2塗布液から形成される塗工層としては、特に制限はなく、光学フィルム用途であれば、ハードコート層、液晶層、屈折率調整層等が挙げられる。

第2塗布液から形成される層の厚さとしては、用途に応じて異なるが、本開示の積層体の製造方法を採用することで、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲とすることができる。

[0079] (その他の層)

第2塗布液から形成される塗工層上には、更に、用途に応じて、その他の層を有していてもよい。

その他の層は、第2塗布液を塗布するスロットダイと同じスロットダイにて塗布して形成した層（即ち、重層塗布工程で第2塗布液と同時に塗布して形成した塗工層）であってもよいし、第2塗布液を塗布するスロットダイとは別のスロットダイにて塗布して形成した塗工層であってもよい。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0081] (基材の準備)

基材として、厚み $60\mu\text{m}$ 、幅 1490mm の長尺状のトリアセチルセルロース（TAC）フィルム（TD40UL、富士フィルム（株）、屈折率 1.48 ）を用意した。

[0082] (ハードコート層形成用塗布液1：第2塗布液1の調製)

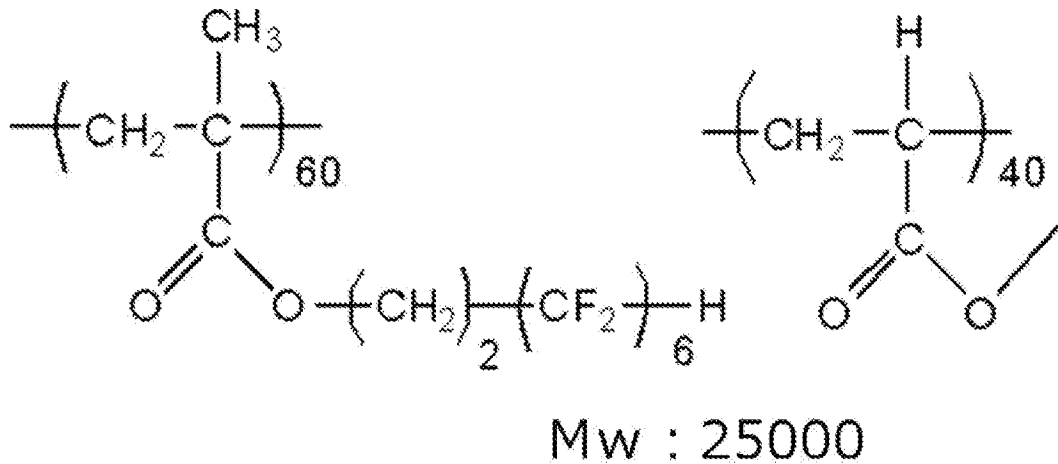
以下に記載の各成分の混合物をミキシングタンクに投入し、攪拌し、孔径 $0.4\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターで濾過して、ハードコート層形成用塗布液（固形分含有率 $50\text{質量}\%$ 、粘度 $2.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を調製した。

[0083] ーハードコート層形成用塗布液1ー

・重合性化合物：ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業（株）NKエステル）： $48.4\text{質量}\%$

- ・光重合開始剤：Omni rad 184 (IGM Resins B. V. 社) : 1.5質量%
- ・界面活性剤：以下に示されるフッ素系界面活性剤 : 0.1質量%
- ・有機溶剤：メチルエチルケトン : 50質量%

[0084] [化1]



[0085] (ハードコート層形成用塗布液2：第2塗布液2の調製)

以下に記載の各成分の混合物をミキシングタンクに投入し、攪拌し、孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して、ハードコート層形成用塗布液（固形分含有率50質量%、粘度3.6 mPa・s）を調製した。

[0086] -ハードコート層形成用塗布液2-

- ・重合性化合物：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）） : 48.5質量%
- ・光重合開始剤：Omni rad 907 (IGM Resins B. V. 社) : 1.5質量%
- ・有機溶剤：メチルエチルケトン : 35質量%
- ・有機溶剤：シクロヘキサノン : 15質量%

[0087] (第1塗布液1～9の調製)

下記表1に記載の成分を用いて（複数の成分を用いる場合は混合して）、第1塗布液1～9を調製した。

なお、第1塗布液6～9は、前述の第2塗布液1に含まれる固形分を同じ組成比で含み、その固形分含有率Aのみを変えた塗布液（即ち、前述の第2塗布液1を、下記表1に記載の有機溶剤で下記表1に記載の固形分含有率Aとなるように希釈した塗布液）である。

固形分含有率及び粘度も表1に併記した。

なお、粘度は、前述の方法で測定した値である。

[0088] [表1]

No.	第1塗布液に含まれる成分		固形分 含有率A [質量%]	粘度 [mPa・s]
	有機溶剤の組成 [質量%]	その他		
1	MEK/アノン =80/20	—	0	0.8
2	MEK/アノン =60/40	—	0	1.1
3	MEK/アノン =20/80	—	0	1.9
4	MEK/アノン =0/100	—	0	2.2
5	PGMEA=100	—	0	1.1
6	MEK/アノン =60/40	第2塗布液1に 含まれる固形分	1	1.1
7	MEK/アノン =60/40	第2塗布液1に 含まれる固形分	3	1.1
8	MEK/アノン =60/40	第2塗布液1に 含まれる固形分	5	1.1
9	MEK/アノン =60/40	第2塗布液1に 含まれる固形分	6	1.1

[0089] 表1に記載の成分の詳細は以下の通りである。

- ・MEK：メチルエチルケトン
- ・アノン：シクロヘキサノン
- ・PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0090] （実施例1～13及び比較例1～4）

(重層塗布工程)

図1に示す塗布装置を用いて、TACフィルム上に重層塗布を行った。

具体的には、外径300mmのバックアップロール上に、基材を搬送し、バックアップロール上の基材に対し、図1に示すスロットダイを用い、表2に記載の第1塗布液及び第2塗布液の塗布を行った。このとき、基材のラップ角は150°であった。

このときの距離d1、距離d2、厚さh(h1)、及び厚さh2は、表2に記載の通りであった。

また、重層塗布工程において、塗布液の吐出時の温度は23℃、塗布幅は1300mm、塗布速度(即ち、搬送速度)は10m/minであった。

[0091] (乾燥工程及び硬化工程)

続いて、塗膜を60℃1分間で乾燥した後、紫外線を露光エネルギー200mJ/cm²にて照射して塗膜の硬化を行った。

その結果、厚み5μmのハードコート層が形成された。

ハードコート層が形成されたTACフィルムはロール状に巻き取られた。

[0092] 以上のようにして、各例の積層体を製造した。

[0093] (評価：塗布スジ及び段ムラの評価)

上記で製造した積層体の、末端(巻き終わり側の端部)から1m~10mまで間を観察対象とした。観察対象の積層体について、ライトテーブル上に載置し、積層体に透過光を当てて、濃淡又は濃淡の繰り返しの有無を目視にて観察し、塗布スジ及び段ムラを評価した。

評価指標は以下の通りである。

[0094] ー塗布スジの評価指標ー

- 1：塗布スジがみられない。
- 2：塗布スジが極弱く観察された。
- 3：塗布スジが1本以上5本未満で観察された。
- 4：塗布スジが全面に観察された。

[0095] ー段ムラの評価指標ー

- 1 : 段ムラがみられない。
- 2 : 段ムラが極弱く観察された。
- 3 : 段ムラが観察された。
- 4 : 段ムラが強く観察された。

[0096]

[表2]

	第1塗布液				第2塗布液			比 A/B	塗布装置の条件						評価	
	No.	有機溶剤の組成 [質量%]	固形分 含有率A [質量%]	粘度 [mPa・s]	No.	固形分 含有率B [質量%]	粘度 [mPa・s]		距離d1 [μm]	距離d2 [μm]	差 (d1-d2) [μm]	h1 [μm]	h2 [μm]	d2とh1 との関係		
実施例	1	1	MEK/アノ=80/20	0	0.8	1	50	2.9	0	115	100	15	10	d2>3×h	1	2
	2	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	115	100	15	10	d2>3×h	1	2
	3	3	MEK/アノ=20/80	0	1.9	1	50	2.9	0	115	100	15	10	d2>3×h	1	1
	4	4	MEK/アノ=0/100	0	2.2	1	50	2.9	0	115	100	15	10	d2>3×h	1	1
	5	5	PGMEA=100	0	1.1	1	50	2.9	0	115	100	15	10	d2>3×h	1	2
	6	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	150	100	50	10	d2>3×h	1	1
	7	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	200	100	100	10	d2>3×h	1	1
	8	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	295	100	195	10	d2>3×h	1	1
	9	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	350	100	250	10	d2>3×h	2	1
	10	6	MEK/アノ=60/40	1	1.1	1	50	2.9	0.02	115	100	15	10	d2>3×h	1	1
	11	7	MEK/アノ=60/40	3	1.1	1	50	2.9	0.06	115	100	15	10	d2>3×h	1	1
	12	8	MEK/アノ=60/40	5	1.1	1	50	2.9	0.1	115	100	15	10	d2>3×h	1	2
	13	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	2	50	3.6	0	115	100	15	10	d2>3×h	1	1
比較例	1	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	44	29	15	10	d2<3×h	1	4
	2	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	108	100	8	10	d2>3×h	3	3
	3	9	MEK/アノ=60/40	6	1.1	1	50	2.9	0.12	115	100	15	10	d2>3×h	1	3
	4	2	MEK/アノ=60/40	0	1.1	1	50	2.9	0	103	100	3	10	d2>3×h	4	3

[0097] 表2に示すように、実施例の製造方法によれば、いずれも、段ムラ及び塗

布スジの発生が抑制された塗工層を有する積層体が得られることが分かる。

[0098] [符号の説明]

100 塗布装置

110 バックアップロール

120 基材

122 第1塗布液から形成された塗膜

124 第2塗布液から形成された塗膜

130 スロットダイ

132A、132B、132C ブロック

134a、134b スロット

136a、136b ポケット

138A、138B、138C リップ面

140a 第1塗布液

140b 第2塗布液

d1 第2塗布液を塗布するスロットにおける、下流側リップ面と基材の表面との最短距離

d2 第2塗布液を塗布するスロットにおける、上流側リップ面と基材の表面との最短距離

h(h1) 第1塗布液から形成された塗膜の厚み

h2 第2塗布液から形成された塗膜の厚み

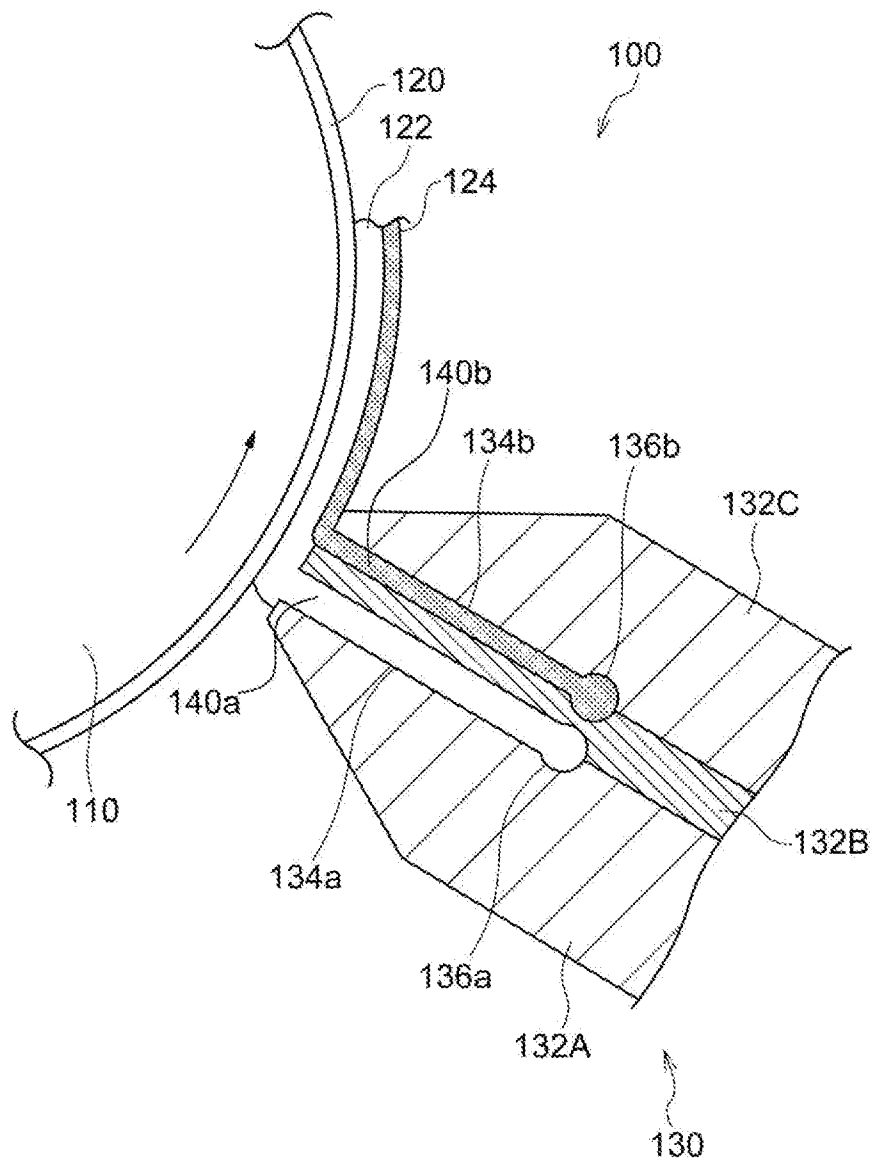
[0099] 2018年8月20日に出願された日本出願2018-154088の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

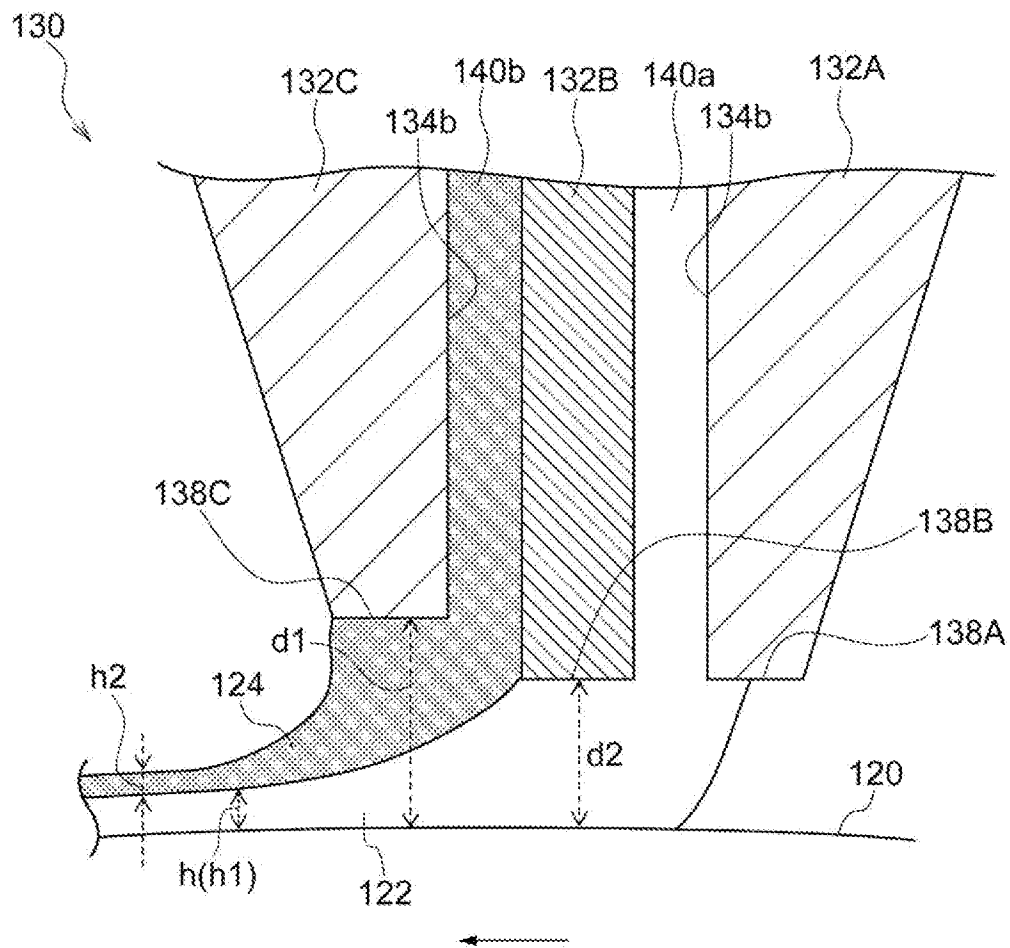
請求の範囲

- [請求項1] 連続搬送される基材上に、第1塗布液と第2塗布液とを含む複数の塗布液をスロットダイを用いて同時に塗布する工程を少なくとも有し、
- 前記第1塗布液が、基材上に接触して塗布される塗布液であり、
- 前記第2塗布液が、前記第1塗布液に隣接して塗布される塗布液であり、
- 前記第1塗布液の固形分含有率Aと前記第2塗布液の固形分含有率Bとの比 A/B が0.1以下であり、
- 前記第2塗布液を塗布するスロットにおける、基材搬送方向の下流側リップ面と基材との最短距離 d_1 と、基材搬送方向の上流側リップ面と基材との最短距離 d_2 と、の差 $(d_1 - d_2)$ が $10\mu\text{m}$ 以上であり、
- 前記最短距離 d_2 と前記第1塗布液から形成された塗膜の厚み h との関係が $d_2 > 3 \times h$ を満たす、積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記第1塗布液は、粘度が $2\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である塗布液である、請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記第1塗布液は、粘度が $1\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上である塗布液である、請求項1又は請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記第1塗布液が、溶媒を第1塗布液の質量に対して90質量%以上含む塗布液である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記溶媒が単一の有機溶剤である、請求項4に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記第1塗布液に含まれる溶媒の少なくとも一部が、第2塗布液に含まれる溶媒と同じである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B05D1/34 (2006.01) i, B05D1/26 (2006.01) i, B05C5/02 (2006.01) n,
B05C9/06 (2006.01) n

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)

Int.Cl. B05D1/34, B05D1/26, B05C5/02, B05C9/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2002-59062 A (KONICA CORP.) 26 February 2002, claims, paragraphs [0001], [0012], [0028]-[0030], [0032]-[0038], examples 1-2, 4-6, fig. 5-6 & US 2002/0050662 A1, claims, paragraphs [0001], [0012], [0038]-[0039], [0045]-[0051], examples, fig. 5-6	1-6



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
11 September 2019 (11.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-220385 A (FUJIFILM CORP.) 28 October 2013, claims 1-5, paragraphs [0007], [0010], [0034], [0070]-[0073], fig. 6, 8 & US 2013/0273253 A1, claims 1-16, paragraphs [0008], [0011], [0035], [0082]-[0086], fig. 6, 8 & CN 103372520 A	1-6
Y	JP 7-116585 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 09 May 1995, claims, paragraphs [0001], [0006], [0011], [0013], [0016], [0019], examples, fig. 1, 4 & US 5569494 A, claims, column 1, lines 7-10, column 2, lines 4-20, column 3, lines 43-56, column 3, line 69 to column 4, lines 18, 54-59, column 5, lines 19-23, examples, fig. 1, 4 & EP 652052 A1	1-6
A	JP 2013-52329 A (FUJIFILM CORP.) 21 March 2013, entire text & CN 103056066 A	1-6
A	JP 2002-153797 A (KONICA CORP.) 28 May 2002, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-206096 A (FUJIFILM CORP.) 25 October 2012, entire text & US 2012/0251726 A1, entire text & CN 102728518 A	1-6
A	JP 2012-206097 A (FUJIFILM CORP.) 25 October 2012, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 9-276770 A (KAO CORP.) 28 October 1997, entire text & US 5922408 A, entire text	1-6
A	US 5728430 A (SARTOR, Luigi) 17 March 1998, entire text & WO 1996/008319 A2 & CN 1166144 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05D1/34(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05C5/02(2006.01)n, B05C9/06(2006.01)n

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. B05D1/34, B05D1/26, B05C5/02, B05C9/06

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 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 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	JP 2002-59062 A（コニカ株式会社）2002.02.26, 特許請求の範囲, 段落 0001, 0012, 0028-0030, 0032-0038, 実施例 1-2, 4-6, 図 5-6 & US 2002/0050662 A1, 特許請求の範囲, 段落 0001, 0012, 0038-0039, 0045-0051, 実施例, 図 5-6	1-6

☒ 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

1 1 . 0 9 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 9

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

増永 淳司

4 S

1 7 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-220385 A (富士フイルム株式会社) 2013. 10. 28, 請求項 1-5, 段落 0007, 0010, 0034, 0070-0073, 図 6, 8 & US 2013/0273253 A1, 請求項 1-16, 段落 0008, 0011, 0035, 0082-0086, 図 6, 8 & CN 103372520 A	1-6
Y	JP 7-116585 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 05. 09, 特許請求の範囲, 段落 0001, 0006, 0011, 0013, 0016, 0019, 実施例, 図 1, 4 & US 5569494 A, 特許請求の範囲, 第 1 欄第 7-10 行, 第 2 欄第 4-20 行, 第 3 欄第 43-56 行, 第 3 欄第 69 行-第 4 欄第 18 行, 第 54-59 行, 第 5 欄第 19-23 行, 実施例, 図 1, 4 & EP 652052 A1	1-6
A	JP 2013-52329 A (富士フイルム株式会社) 2013. 03. 21, 全文 & CN 103056066 A	1-6
A	JP 2002-153797 A (コニカ株式会社) 2002. 05. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-206096 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 25, 全文 & US 2012/0251726 A1, 全文 & CN 102728518 A	1-6
A	JP 2012-206097 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-276770 A (花王株式会社) 1997. 10. 28, 全文 & US 5922408 A, 全文	1-6
A	US 5728430 A (SARTOR, Luigi) 1998. 03. 17, 全文 & WO 1996/008319 A2 & CN 1166144 A	1-6