

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128136 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/04 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01) *G02B 5/02* (2006.01)
B32B 27/14 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056501
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012)
- (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 2011-060298 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
特願 2011-210279 2011 年 9 月 27 日(27.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (Toray Industries, Inc.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川茂俊 (MAEKAWA Shigetoshi) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大平貴之 (OHIRA Takayuki) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番

1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 緒方一正 (OGATA Kazumasa) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 高橋弘造 (TAKAHASHI Kozo) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 伴俊光, 外 (BAN Toshimitsu et al.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 8 丁目 1 番 9 号 シンコービル オネスト国際特許事務所 Tokyo (JP).

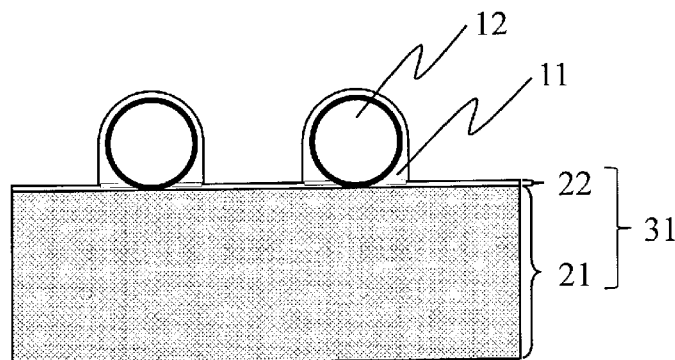
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 積層フィルムおよびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a laminate film where a coated layer containing organic particles is provided on the surface of a base material film and the ratio (SRz/d) of the surface roughness (SRz) of the coated layer surface and the coating thickness (d) is 12.5 or higher, wherein the organic particles are made from a thermoplastic resin containing ether bonds, and the coating layer is made from a binder resin containing at least one type of a sulfonic acid group, carboxylic acid group, or hydroxyl group, or a salt thereof, and also provides a method for manufacturing the same. The present invention can provide at low cost a laminate film that does not shed organic particles and that has a coating layer containing beads or particles having a large uneven surface.

(57) 要約: 基材フィルムの表面に有機粒子を含む塗布層が設けられており、塗布層表面の表面粗さ (SRz) と塗布厚み (d) との比 (SRz/d) が 12.5 以上である積層フィルムであって、有機粒子がエーテル結合を含む熱可塑性樹脂からなり、塗布層が、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種を含有するバインダー樹脂からなることを特徴とする積層フィルムおよびその製造方法。本発明によれば、表面凹凸の大きなビーズまたは粒子を含む塗布層を有する積層フィルムを、有機粒子の脱落無く低コストで提供することができる。

WO 2012/128136 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層フィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面に塗布層が積層されている積層フィルムおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、表面に有機粒子を含有する塗布層が積層されている積層フィルムおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、パソコン、テレビ、携帯電話などに用いられる表示装置として、液晶を利用したディスプレイが数多く用いられている。これらの液晶ディスプレイ自体は発光体でないために、裏側からバックライトと呼ばれる面光源を設置して光を照射することにより表示を可能としている。また、バックライトは、単に光を照射するだけでなく画面全体を均一に照射するために、サイドライト型もしくは直下型と呼ばれる面光源の構造をとっている。なかでも、薄型化や省エネルギー化が望まれるテレビ用途、モニター用途、ノート型パソコン等に使用される薄型液晶ディスプレイ用途には、光源にＣＣＦＬまたはＬＥＤを用いたサイドライト型のバックライトが適用されている。

[0003] 一般的に、このＣＣＦＬまたはＬＥＤを用いたサイドライト型バックライトでは、ＣＣＦＬまたはＬＥＤを照明光源とし、光を均一に伝播・拡散する導光板のエッジから液晶ディスプレイ全体を均一に照射する導光板方式が採用されている。この照明方法において、光をより効率的に活用するため、導光板の背面には反射板を設けて導光板から拡散された光を液晶画面側に効率的に反射させている。

[0004] しかし、筐体の凹凸によって導光板と反射板の間に押圧力がかかる場合や静電気が生じる場合に、導光板と反射板との間に貼り付きが生じる事がある。このような貼り付きが生じると、導光板表面に印刷された凹凸が削られたり点灯時の液晶ディスプレイに部分的に白点が生じる不具合を生じる恐れがある。これを防止するために反射板には表面に有機粒子（プラスチックビー

ズ)や無機粒子などを含む塗液を塗布することで表面粗さが数ミクロン以上の凹凸をつける技術が提供されている(特許文献1~4参照)。

[0005] 一方、省コスト化のためにフィルムの製膜中に粒子を塗布する方法(インラインコーティング法)が提供されている(特許文献5~7参照)。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1: 特開2002-162511号公報

特許文献2: 特開2003-92018号公報

特許文献3: 特開2003-107216号公報

特許文献4: 特開2004-85633号公報

特許文献5: 特開2011-13402号公報

特許文献6: 特開2004-195673号公報

特許文献7: 特開平4-288217号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1~4に記載される積層フィルムを得るためには、粒径が大きい粒子が脱落しないように、粒子を保持するのに十分な塗布厚みが必要である。そのため使用する塗液の量も多くなり、高コストの原因となっていた。

[0008] また、十分な塗布厚みを得るために揮発しやすい有機溶剤を用いると、長い乾燥時間が必要となるために、防爆仕様のオーブンが用いられる場合がある。ところが、一旦製膜したフィルムに塗液を塗布し、このオーブンを用いて乾燥する方法(オフラインコート法)を採用すると、さらに高コストとなる。

[0009] 低コスト化のために、特許文献5~7に記載される未延伸もしくは1軸に延伸したフィルムに塗液を塗布し、その後さらに延伸して熱処理する方法(インラインコーティング法)を採用することは可能であるが、この方法で

は乾燥時間が短いために、塗膜の厚膜化には限界があった。そのため大きな粒子を含有させると、塗膜と粒子との接着性が弱く脱落しやすいという課題があった。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために、本発明に係る積層フィルムおよびその製造方法は以下の構成を有する。

[0011] (1) 基材フィルムの表面に有機粒子を含む塗布層が設けられており、該塗布層表面の表面粗さ (SR_z) と塗布厚み (d) との比 (SR_z/d) が 12.5 以上である積層フィルムであって、前記有機粒子がエーテル結合を含む熱可塑性樹脂からなり、前記塗布層が、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種を含有するバインダー樹脂からなることを特徴とする積層フィルム。

[0012] (2) 基材フィルムの表面に有機粒子を含む塗布層が設けられており、該塗布層表面の粒子の数平均粒子径 (R) と塗布厚み (d) との比 (R/d) が 10.5 以上である積層フィルムであって、前記有機粒子がエーテル結合を含む熱可塑性樹脂からなり、前記塗布層が、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種を含有するバインダー樹脂からなることを特徴とする積層フィルム。

[0013] (3) 前記有機粒子が前記バインダー樹脂によって被覆されている、(1) または (2) の積層フィルム。

[0014] (4) 前記表面粗さ (SR_z) が $5\mu m$ 以上である、(1) ~ (3) のいずれかの積層フィルム。

[0015] (5) 前記塗布厚み (d) が $1100nm$ 以下である、(1) ~ (4) のいずれかの積層フィルム。

[0016] (6) 前記有機粒子の曲げ弾性率が $500MPa \sim 3000MPa$ である、(1) ~ (5) のいずれかの積層フィルム。

[0017] (7) 前記有機粒子の粒子径分布指数が 1 ~ 3 である、(1) ~ (6) のいずれかの積層フィルム。

- [0018] (8) 前記有機粒子の粒子密度が5個/mm²～100000個/mm²である、(1)～(7)のいずれかの積層フィルム。
- [0019] (9) 前記基材フィルムが白色フィルムからなる、(1)～(8)のいずれかの積層フィルム。
- [0020] (10) (1)～(9)のいずれかに記載の積層フィルムを製造する方法であって、一軸延伸フィルムからなる基材フィルムの表面に、有機粒子と、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも1種を含有するバインダー樹脂とを含む塗液を塗布した後に、該塗液が塗布された基材フィルムを、前記基材フィルムの一軸延伸方向と交差する方向にさらに延伸し、熱処理することを特徴とする積層フィルムの製造方法。
- [0021] (11) 塗液に含まれる有機粒子の数平均粒子径R'が5μm以上である、(10)の積層フィルムの製造方法。
- [0022] (12) 塗液に含まれる有機粒子の粒子径分布指数が1～3である、(10)または(11)の積層フィルム。
- [0023] (13) 塗液に含まれる有機粒子の曲げ弾性率が500MPa～3000MPaである、(10)～(12)のいずれかの積層フィルム。

発明の効果

- [0024] 本発明の積層フィルムおよびその製造方法によれば、基材フィルム表面に有機粒子を含む塗布層が設けられた積層フィルムを、有機粒子を脱落させることなく低コストで提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]本発明の一実施態様に係る積層フィルムの概略断面図である。
- [図2]本発明の一実施態様に係る積層フィルムの塗布層に含まれる有機粒子付近の断面をSEMによって観察した図である。
- [図3]バックライトユニットにおいて発生した白点を観察した図であり、(A)は白点が発生していない場合、(B)は白点が発生した場合を、それぞれ示している。

発明を実施するための形態

[0026] (1) 積層フィルムの構成

積層フィルムは、基材フィルムと少なくともその一方の表面に設けられたバインダー樹脂および有機粒子を含有する塗布層とからなる。

[0027] 塗布層の塗布厚み（ d ；有機粒子を含まない部分の基材フィルム表面から塗布層表面までの距離）は 1100 nm 以下であることが好ましい。より好ましくは 800 nm 以下であり、さらに好ましくは 400 nm 以下である。塗布厚みを上記の範囲内とすることによって、バインダー樹脂の使用量を少なく出来るばかりでなく、インラインコーティング法での塗布が可能となり大幅にコストを削減することができる。また、塗布厚みが 1100 nm より厚い場合、塗布ムラ等の塗布外観が著しく低下する場合があります好ましくない。塗布厚みの下限は 50 nm であることが好ましい。塗布厚みが 50 nm 未満であると有機粒子が脱落する場合がある。塗布層の塗布厚みの測定方法としては、粒子を含んだ断面を切削し、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察しその塗布層の塗布厚みを求めることができる。塗布層の塗布厚みを上記範囲にする方法としては、例えば、塗液のバインダー樹脂濃度と塗液の塗り厚みを調整することによって達成する方法などを挙げることができる。

[0028] 塗布層表面の表面粗さ（ SR_z ；三次元十点平均粗さ）は $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である。 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満であると、白色フィルム上に塗布した積層フィルムを液晶ディスプレイに反射板として組み込んだ時に白点が生じる場合があります、また $60\text{ }\mu\text{ m}$ より大きいと粒子が脱落する場合がある。上記範囲に含まれるように表面粗さを調整する方法としては、例えば、有機粒子の粒径および塗液のバインダー樹脂濃度と塗液の塗り厚みを調整する方法などが挙げられる。

[0029] 塗布層表面の表面粗さ（ SR_z ）と塗布厚み（ d ）との比（ SR_z/d ）は 12.5 以上であり、より好ましくは 25 以上であり、さらに好ましくは 50 以上である。この比（ SR_z/d ）が上記範囲内であることによって、

塗液のバインダー樹脂の使用量を少なくできる。この比 (SR_z/d) は 300 以下であることが好ましく、より好ましくは 300 未満であり、さらに好ましくは 250 以下であり、特に好ましくは 250 未満である。この比 (SR_z/d) が上記の範囲外であると、バインダー樹脂による有機粒子の被覆が十分でない場合があり、有機粒子が脱落する場合があり、また脱落することによって脱落部分が塗布抜けになることから塗布外観の観点からも好ましくない場合がある。また、(SR_z/d) が 12.5 未満の場合、塗布厚みが厚くなる傾向にあり、塗布ムラ等の塗布外観が悪くなる場合があり好ましくない。比 (SR_z/d) を上記範囲内に調整する方法としては、例えば、有機粒子の粒径および塗液のバインダー樹脂濃度と塗液の塗り厚みを調整する方法などが挙げられる。なお、塗布層表面の表面粗さ (SR_z) と塗布厚み (d) との比 (SR_z/d) は、後述する方法によって求める。

[0030] また、本発明では、塗布層表面の粒子の数平均粒子径 (R) と塗布層厚み (d) との比 (R/d) が 10.5 以上であることが好ましい。より好ましくは 20 以上であり、さらに好ましくは 45 以上である。比 (R/d) を上記の数値範囲内とすることによって、塗液のバインダー樹脂の使用量を少なくできる。また、比 (R/d) は 250 以下であることが好ましく、より好ましくは 200 以下である。比 (R/d) が上記の数値範囲外であると、バインダー樹脂による有機粒子の被覆が十分でない場合があり、有機粒子が脱落する場合があり、また脱落することによって脱落部分が塗布抜けになることから塗布外観の観点からも好ましくない場合がある。また、(R/d) が 10.5 未満の場合、塗布厚みが厚くなる傾向にあり、塗布ムラ等の塗布外観が悪くなる場合があり好ましくない。比 (R/d) を上記範囲内に調整する方法としては、有機粒子の粒径および塗液のバインダー樹脂濃度と塗液の塗り厚みを調整することなどが挙げられる。なお、粒子の数平均粒子径 (R) と塗布厚み (d) との比 (R/d) は、後述する方法によって求める。

[0031] (2) 塗布層の構成

(2.1) バインダー樹脂

バインダー樹脂は水溶性樹脂からなる。ここでいう水溶性樹脂とは、スルホン酸基、カルボン酸基、水酸基およびそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有する樹脂を示す。水溶性樹脂は、好ましくはスルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の官能基を有するモノマーが共重合された樹脂であり、さらに好ましくはカルボン酸基および／またはカルボン酸塩基を有するモノマーが共重合された樹脂である。水溶性であることによって、基材フィルムおよび有機粒子との親和性がよく、表面粗さ（SRz）と塗布厚み（d）との比（SRz／d）が12.5以上であっても有機粒子の脱落が少ない塗布層を形成することができる。また、バインダー樹脂が水溶性樹脂であることにより、バインダー樹脂および有機粒子を水に溶解および分散させた塗液状態にして使用することができる。もちろん、バインダー樹脂と有機粒子を予め別々に水に溶解または分散させたものを任意に混合して使用してもよい。水を用いた塗液を用いることによって、インラインコーティング法において塗布が可能となるため省コストの観点からも好ましい。バインダー樹脂に上記の官能基を有するモノマーを共重合する方法は公知の方法をとることができる。水溶性樹脂はポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種から形成されることが好ましく、ポリエステル樹脂またはアクリル樹脂であることがより好ましい。バインダー樹脂は、基材フィルムとの密着性がよく、また透明であることが好ましく、上記樹脂はこれらの特性を満たすことができる。これら水溶性樹脂としては、DIC（株）製の製品名ウォーターゾール（登録商標）や高松油脂（株）のペスレジン等が入手可能である。

[0032] また塗布層を形成するバインダー樹脂には、発明の効果を阻害しない範囲内で各種の添加剤を添加することが出来る。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、架橋剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、カップリング剤などを用いることができる。

[0033] 例えば、塗布層中に架橋剤を添加することにより、基材フィルムへの密着性をさらに向上させることができるのと同時に有機粒子の脱落をもさらに少

なくすることができる。架橋剤としては、例えば、イソシアネート架橋剤、シリコーン架橋剤、ポリオレフィン架橋剤などが挙げられるが、水酸基を持つ化合物と付加重合し、ウレタン結合を形成するイソシアネート架橋剤が好適に用いられる。イソシアネート架橋剤としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。また、塗布層中の架橋剤の含有量は、5重量%以下であることが好ましく、0.1~4重量%であることがより好ましく、さらには0.5~3重量%の範囲内であることが最も好ましい。架橋剤の含有量がかかる好ましい範囲内にあれば、その効果が十分得られ、また、塗布層を設けた後にフィルムがカールすることも防止可能である。

[0034] また、帯電防止剤を添加することにより、フィルムへゴミなどの異物が付着するのを防止することができる。帯電防止剤としては、例えば界面活性剤、イオン系導電性ポリマー、電子伝導性ポリマー、導電性金属酸化物、金属類などが挙げられるが、これに限られることはない。また界面活性剤、イオン系導電性ポリマーとしては、具体的には下記の様なものが挙げられる。

[0035] 界面活性剤としては、スルホン酸塩化合物、N-アシルアミノ酸またはその塩、アルキルエーテルカルボン酸塩などの陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩などの陽イオン界面活性剤、カルボキシベタイン、イミダゾリニウムベタイン、アミノカルボン酸塩などの両性界面活性剤などが挙げられる。中でもスルホン酸塩化合物は好ましく適用され、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、オクチルナフタレンスルホン酸リチウム、オキシナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸カリウム、ブチルスルホン酸ナトリウム、ペンチルスルホン酸ナトリウム、ヘキシルスルホン酸ナトリウム、ヘプチルスルホン酸ナトリウム、

オクチルスルホン酸ナトリウム、ノニルスルホン酸ナトリウム、デシルスルホン酸ナトリウム、ウンデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、トリデシルスルホン酸ナトリウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウム、ペンタデシルスルホン酸ナトリウム、ヘキサデシルスルホン酸ナトリウム、ヘプタデシルスルホン酸ナトリウム、オクタデシルスルホン酸ナトリウム、デシルスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸カリウム、オクタデシルスルホン酸カリウムなどが適用可能である。

[0036] イオン系導電性ポリマーとしては、ポリスチレンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などのポリスチレンスルホン酸塩類、アルキルリン酸エステル塩やアルキルエーテルリン酸エステル塩に代表されるリン酸塩系低分子化合物をモノマーとして共重合したリン酸高分子化合物、イオン性官能基を有するポリアクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0037] (2. 2) 有機粒子

有機粒子は、エーテル結合を含む熱可塑性樹脂からなる。エーテル結合を含む熱可塑性樹脂であることによって、有機粒子とバインダー樹脂との親和性を増し脱落を防ぐことができる。熱硬化性樹脂で有機粒子を形成した場合には粒子が脱落する恐れがある。脱落防止機構の詳細は不明であるが、エーテル結合と、バインダー樹脂が有するスルホン酸基、カルボン酸基および水酸基などの親水性の置換基との化学的親和性が良く、強い結合を形成しているためと考えられる。また、有機粒子が熱可塑性樹脂からなることによってバインダー樹脂との界面に中間層を形成し、さらに強固な結合を形成しているためであると考えられる。

[0038] エーテル結合を含む熱可塑性樹脂としては、ポリエーテル樹脂やポリエーテルと他の樹脂との共重合により形成される樹脂などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレン、ホルマール樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド

、ポリエーテルエステル、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミド、スピログリコールを含有するポリエステル等が挙げられるが、透明性、再生性の観点から、ポリエーテルエステル、スピログリコールを含有するポリエステルが好ましく用いられる。特に好ましくは、弾性率を共重合比率で調整可能なポリエーテルエステルである。ポリエーテルエステルの具体例としては、種々の商品名、例えば、デュポン社製の「ハイトレル (HYTREL)」(登録商標)、チコナ (Ticona) 社製の「リテフレックス (RITEFLEX)」(登録商標) およびDSM社製の「アーニテル (ARNITEL)」(登録商標) などがあり、多くの会社から販売されている。

[0039] 有機粒子を構成する熱可塑性樹脂はその曲げ弾性率が500MPa以上3000MPa以下であることが好ましい。より好ましくは1000MPa以上2000MPa以下である。本発明での曲げ弾性率とは、ASTM-D790-98に準じて測定された値をいう。このときの測定には、有機粒子を構成する熱可塑性樹脂(ペレット)を90℃で3時間以上熱風乾燥し、乾燥後のペレットを射出成形機(日精樹脂工業製NEX-1000)を用いて、シリンダー温度240℃、金型温度50℃の成形条件で成形して得られる、127×12.7×6.4mmの曲げ試験片を測定サンプルとして使用するものとする。曲げ弾性率が上記範囲より小さいと、白色フィルム上に塗布し反射板として液晶ディスプレイに組み込んだ時に白点が生じる場合がある。曲げ弾性率が上記範囲より大きいと、導光板と反射板がこすれ合った時に導光板に傷が生じる場合がある。熱可塑性樹脂の曲げ弾性率を上記範囲内に調整するためには、例えば、上記樹脂に長鎖のポリアルキレングリコールを共重合させることができる。また、デュポン社製の「ハイトレル (HYTREL)」ではハイトレル7247やハイトレル8238がエーテル結合を含有する熱可塑性樹脂として上記範囲内の曲げ弾性率を達成する。

[0040] 有機粒子を製造する方法としては、加熱溶融させた後に、ノズルからスプレー噴霧して球状粒子を得る方法(特公平2-12975号公報)、加熱溶

媒に溶解させた後に冷却して析出させ球状粒子を得る方法（特開昭51-79158号公報）、加熱溶融させた樹脂を非相溶の加熱したポリシロキサン中に強制分散させることにより球状粒子を得る方法（特開2001-213970号公報）、高分子溶液を相分離させ、エマルションを形成させ、貧溶媒を添加することで微粒子を得る方法（国際公開第2009/142231号公報、特願2010-217158号）などが、適用可能な方法として挙げられる。粒径を制御しやすく、粒子径分布指数を小さくすることが容易であり、溶融による熱劣化による粒子の黄変が生じにくい観点から、高分子溶液を相分離させ、エマルションを形成させ、貧溶媒を添加することで微粒子を得る手法が好ましく用いられる。

[0041] 特に高分子を相分離させエマルションを形成させる方法においては、エマルション形成および微粒子化工程を実施する温度が100℃以上であることが好ましい。上限としては溶解し、相分離する温度であって、所望の微粒子が得られるならば特に制限はないが、通常100℃～300℃の範囲であり、好ましくは、100℃～280℃であり、より好ましくは、120℃～260℃であり、さらに好ましくは、120℃～240℃であり、特に好ましくは、120℃～220℃であり、最も好ましくは、120℃～200℃の範囲である。上記温度にすることによって、粒度分布の小さい微粒子を得ることが容易になる場合がある。

[0042] さらにエマルション化および微粒子化をする温度が低い場合、粒子の形状が多孔質となる場合があるが、以下のように制御することで粒度分布をさらに小さくし、粒子形状を真球にすることが好ましい。即ち、エーテル結合を有する熱可塑性樹脂の熱特性である降温結晶化温度よりも高い温度でエマルション化および微粒子化を行うことで、粒度分布が小さく、真球形状の微粒子を得ることができる。

[0043] ここで、降温結晶化温度とは、示差走査熱量測定法（DSC法）により測定される結晶化温度のことを指し、30℃から、当該ポリマーの融点よりも30℃超える温度までの温度範囲を、20℃/分の昇温速度で1回昇温させ

た後に、1分間保持した後、20℃/分で0℃まで降温させたときに、観測させる発熱ピークのピークトップのことを指す。

[0044] 本発明のエーテル結合を有する熱可塑性樹脂からなる微粒子はその粒子径分布指数が1～3であることが好ましい。より好ましくは1～2であり、最も好ましくは1～1.5である。粒子径分布指数が上記範囲にあることによって、導光板に反射板が押し付けられる状況下において、一部の粒径が大きな粒子のみが導光板に密着および粒子が変形することによって、白点が生じやすくなることを防ぐことができる。また、粒子分布指数が上記範囲より大きい場合（つまり、粗大粒子を含む場合）、塗布工程においてメイヤーバーの粒子詰まりが起こり、塗布スジが発生する場合があります、塗布外観の観点から好ましくない場合がある。粒子径分布指数を上記範囲にする方法としては、前記したエマルションを形成させ、貧溶媒を添加することで微粒子を得る方法において、エマルション形成および微粒子化工程を実施する温度が100℃以上であることが好ましく用いることができる。

[0045] 有機粒子の数平均粒子径は3μm以上60μm以下であることが好ましく、4μm以上20μm以下であることがより好ましく、5μm以上15μm以下であることがさらに好ましい。3μm未満であると、反射フィルム上に塗布し液晶ディスプレイに組み込んだ時に白点が生じる場合があります、また60μmより大きいと粒子が脱落する場合があります。上記範囲に粒径を調整する方法としては、公知の方法を用いることができる。具体的には特開2001-213970号公報や国際公開第2009/142231号公報に記載の方法が挙げられる。

[0046] 有機粒子はバインダー樹脂によって被覆されていることが好ましい。有機粒子がバインダー樹脂によって被覆されることで、脱落しにくくすることができる。有機粒子をバインダー樹脂によって被覆させるためには、有機粒子がエーテル結合を含む熱可塑性樹脂であり、塗液に含まれるバインダー樹脂が水溶性樹脂であることが好ましい。また、SRz/dを300未満にすることも有効な方法であり、より好ましくは250以下である。また、被覆状

態については、粒子断面のSEMもしくはTEMにより確認することができる。このときルテニウム染色などを用いることによってより明確に確認することができる。

[0047] 本発明の積層フィルムは、塗布層表面における有機粒子の粒子密度が5個/ mm^2 以上100000個/ mm^2 以下である事が好ましい。より好ましくは400個/ mm^2 以上100000個/ mm^2 以下であり、更に好ましくは1000個/ mm^2 以上100000個/ mm^2 以下である。粒子密度が上記数値範囲内である積層フィルムを、液晶ディスプレイの反射板もしくは光拡散フィルムとして用いると、適度な光拡散性を得ることが出来る。塗布層表面の粒子密度を上記の数値範囲内にする方法としては、塗液中の粒子量、塗布膜厚み、製膜中に塗布する場合は塗布後の延伸工程における延伸倍率を調整することによって達成できる。

[0048] (3) 基材フィルムの構成

積層フィルムの基材フィルムは特に限定されず、透明であっても不透明であっても良い。透明なフィルムとしてはポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルムなどが挙げられるが、成形のしやすさの観点からポリエステルフィルムが好ましく用いられる。また、不透明なフィルムとしては特開平4-239540号公報、特開2004-330727号公報などに例示される白色フィルムや、特開平6-305019号公報などに例示されるポリフェニレンスルフィドフィルムなどが挙げられる。積層フィルムを液晶ディスプレイの反射板として用いる場合は基材フィルムを白色フィルムとすることが好ましい。特にポリエステル樹脂からなる白色フィルムは、成形性およびコストの観点から好ましく用いられる。

[0049] (4) 製造方法

塗布層の形成方法としては、二軸延伸後の基材フィルムに塗液を塗布する方法（オフラインコーティング法）のほか、塗液の塗布後にフィルムを延伸して熱処理する方法（インラインコーティング法）がある。塗布層と基材フ

ィルムとの密着性および省コストの観点からは、インラインコーティング法が好ましい。インラインコーティング法としては、未延伸フィルム表面に塗液を塗布した後に二軸方向に延伸する方法、または、一軸延伸フィルム表面に塗液を塗布した後に先の一軸延伸方向と交差する方向（例えば一軸延伸方向と直交する方向）にさらに延伸する方法などが挙げられるが、後者が好ましい。

[0050] 後者の、一軸延伸フィルム表面に塗布剤を塗布した後に先の一軸延伸方向と交差する方向にさらに延伸する方法は、具体的には次のように行うのが好ましい。まず、押出装置に熱可塑性樹脂原料を供給し、熱可塑性樹脂の融点以上の温度で熔融押出を行ってスリット状のダイから回転冷却ドラム上に熔融シートとして押し出し、回転冷却ドラム表面上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、非晶状態の未延伸シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、静電印加密着法が好ましく採用される。

[0051] また、有機粒子の粒径および塗液のバインダー樹脂濃度と塗液の塗り厚みを調整し、乾燥後の塗布層表面の表面粗さ（ SR_z ）と塗布厚み（ d ）との比（ SR_z/d ）は12.5以上とする。塗液の固形分濃度を低く、また塗液の塗り厚みを薄く、有機粒子の粒径を大きくすることによって比（ SR_z/d ）を増加させることができる。

[0052] また、塗液に含まれる有機粒子の数平均粒子径 R' は $5\mu m$ 以上であることが好ましい。これにより、塗布層の表面粗さ（ SR_z ）や、塗布層に含まれる有機粒子の数平均粒子径 R を効率よく $5\mu m$ 以上とせしめることができる。また、塗液に含まれる有機粒子の粒子径分布指数は1～3であることが好ましい。これにより、塗布層に含まれる有機粒子の粒子径分布指数を効率よく1～3とせしめることができる。また、塗液に含まれる有機粒子の曲げ弾性率は $500MPa\sim 3000MPa$ であることが好ましい。これにより、塗布層に含まれる有機粒子の曲げ弾性率を効率よく $500MPa\sim 3000MPa$ とせしめることができる。

[0053] 次いで、上記の未延伸シートを長手方向に延伸する。延伸温度は通常（基材フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 -5°C ）～（基材フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $+25^{\circ}\text{C}$ ）の範囲、延伸倍率は通常3～6倍の範囲である。延伸は一段階または二段階以上で行うことができる。次いで、フィルムの少なくとも一方の表面に塗液を塗布する。塗液の塗布方法としては、例えば、ワイヤーバーコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクターコーターまたはこれら以外の塗布装置を使用することができる。塗布層は、フィルムの片面だけに形成してもよいし、両面に形成してもよい。片面にのみ形成した場合、その反対面には必要に応じて上記の塗布層と異なる塗布層を形成して他の特性を付与することもできる。なお、塗液のフィルムへの塗布性や接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理や放電処理を施してもよい。

[0054] 塗布したフィルムはテンターの予熱ゾーンにおいて $90\sim150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に予熱し適度な乾燥を行った後に、幅方向（長手方向と直交する方向）に延伸する。延伸温度は通常（基材フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 -5°C ）～（基材フィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $+40^{\circ}\text{C}$ ）の範囲であり、延伸倍率は、通常3～6倍、好ましくは3.2～4.5倍の範囲である。なお、上記の予熱に先立ち一旦ガラス転移点以下にフィルムを冷却してもよい。

[0055] 次いで、20%以内の伸長、収縮または定長下で1秒～5分間の熱処理を行う。この際、特に長手方向および／または幅方向の熱収縮率を好適な範囲とするため、熱処理工程内または熱処理後に長手方向および／または幅方向に通常10%以内、好ましくは5%以内の弛緩処理をしてもよい。熱処理温度は、延伸条件によって異なるが、通常 $180\sim250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $190\sim230^{\circ}\text{C}$ の範囲である。熱処理温度が 250°C を超える場合には、フィルムの配向が低下する傾向があり、また、塗布層の一部が熱分解を生ずる場合もある。一方、熱処理温度が 180°C 未満の場合には、フィルムの熱収縮率が大きくなり過ぎる場合がある。

[0056] また、本発明のフィルムは、光反射板として好適に用いることができる。特に、バックライト用の光反射板として好適に用いることができる。中でも、サイドライト型のバックライト用の光反射板として好適に用いることができる。ここで、サイドライト型のバックライトとは、光源と導光板と反射板を少なくとも有するものであるが、筐体などを含んでいてもよい。なお、光源の種類は特に問われないが、光源としてCCFLやLEDを用いた場合に、特に大きな効果が得られる。なお、光源は導光板のエッジ部に位置することが一般的である。

[0057] (5) 測定・評価方法

(5. 1) 表面粗さ (SRz) および表面粗さと塗布厚み (d) との比 (SRz / d) の測定方法

JIS-B-0601 (2001) に準じて測定を実施した。測定器としては、小坂研究所製、表面粗さ計 (型番: SE3500) を用いた。測定条件は下記の通りである。

- ・送り速度: 0. 1 mm / s
- ・Xピッチ: 1. 00 μ m
- ・Yピッチ: 5. 0 μ m
- ・Z測定倍率: 20000
- ・低域カット: 0. 25 mm

また、上記により求めたSRz (単位: μ m) および (5. 2) により求めたd (単位: nm) から、下記式によりSRz / dを求めた。

$$(SRz / d) = (SRz \text{ (単位: } \mu\text{m)}) \div (d \text{ (単位: nm)}) \times 1000$$

[0058] (5. 2) 塗布層の厚み (d) の測定方法および有機粒子の塗膜内被覆状態の評価方法

積層フィルムを断面方向にミクロトームにて70~100nmの厚みの切片を切り出し、四酸化ルテニウムで染色した。染色した切片を透過型電子顕微鏡”TEM2010” (日本電子 (株) 製) を用いて500~10, 000

0 倍に拡大観察して撮影した断面写真より、有機粒子の無い部分の塗布層の厚みを計測して求めた。無作為に選んだ 10ヶ所で計測を行い、その平均値を塗布層の厚みとした。

[0059] また、得られた断面写真により有機粒子の塗膜内被覆状態を確認し、以下のように判定した。

粒子の全部を塗膜が被覆している場合：A

粒子の8割以上塗膜が被覆している場合：B

粒子の塗膜による被覆が4割以上の場合：C

粒子の塗膜による被覆が4割未満の場合：D

[0060] (5. 3) 粒子の密着性の評価方法

底面 4 cm × 4 cm の SUS ブロック (重さ 300 g) の底面に市販のトレシーMKクロス (登録商標、東レ (株) 製) を両面テープで貼り付けた。積層フィルムの塗布面上を、上記 SUS ブロックを 10 回滑らせ、削れテストとした。

[0061] 削れテスト前後の光沢度を比較した。光沢度はデジタル変角光沢度計 UG V-5 B (スガ試験機 (株) 製) を用いて、積層フィルムのコーティング層側より J I S Z-8741 (1997) に準じて測定した。なお、測定条件は入射角 = 60°、受光角 = 60° とした。サンプル数は n = 5 とし、それぞれの光沢度を測定して、その平均値を算出した。また、表面 SEM 写真を撮影し脱落痕を観察し、(粒子数 + 脱落痕) の合計で 100 点観察し、下記の基準に基づいて評価した。

脱落痕のない場合：A

5 点以下の脱落痕がある場合：B

10 点以下の脱落痕がある場合：C

30 以下の脱落痕がある場合：D

30 点より多い脱落痕がある場合：E

[0062] (5. 4. 1) 塗布層における有機粒子の数平均粒子径 R、体積平均粒子径、粒子径分布指数の測定方法

走査型電子顕微鏡（日本電子社製走査型電子顕微鏡 J S M - 6 3 0 1 N F）にて、積層フィルムの表面に設けられた塗布層の粒子を観察し、粒子径を測定した。なお、粒子が真円でない場合には、長径をその粒子径として測定した。また、数平均粒子径 $R(D_n)$ および体積平均粒子径 (D_v) は、無作為に選んだ 100 個の粒子について測定した上記粒子径の値から求めた。

粒子径分布指数 (PDI) は、下記数式 (1) に従い、算出した。

$$PDI = D_v / D_n \quad \dots (1)$$

尚、 D_n : 数平均粒子径、 D_v : 体積平均粒子径、 PDI : 粒子径分布指数とする。

[0063] (5. 4. 2) 塗布液に含有される有機粒子の数平均粒子径 R' 、体積平均粒子径、粒子径分布指数の測定方法

走査型電子顕微鏡（日本電子社製走査型電子顕微鏡 J S M - 6 3 0 1 N F）にて、粒子を観察し、粒子径を測定した。なお、粒子が真円でない場合には、長径をその粒子径として測定した。また、数平均粒子径 $R'(D_n)$ および体積平均粒子径 (D_v) は、無作為に選んだ 100 個の粒子について測定した上記粒子径の値から求めた。

粒子径分布指数 (PDI) は、下記数式 (1) に従い、算出した。

$$PDI = D_v / D_n \quad \dots (1)$$

尚、 D_n : 数平均粒子径、 D_v : 体積平均粒子径、 PDI : 粒子径分布指数とする。

[0064] (5. 5) 塗布外観の評価方法

実施例あるいは比較例にて得られた積層フィルムについて、蛍光灯反射光にて外観観察を行った。評価基準は以下の通りである。

A : 塗布ムラ、塗布抜けが観察されない。

B : 塗布ムラ、塗布抜けが一部観察されるが、A U O 社製 L E D ディスプレイ (T 2 4 0 H W O 1) のバックライトユニットに積層フィルムを組み込み画面が水平になるように設置し点灯したときに、ムラが観察されない。

C : 塗布ムラ、塗布抜けが観察され、A U O 社製 L E D ディスプレイ (T 2

40HW01)のバックライトユニットに積層フィルムを組み込み画面が水平になるように設置し点灯したときに、ムラがわずかに観察される。

D：塗布ムラ、塗布抜けにより外観が著しく損なわれている。

なお、塗布外観の評価としては、A～Bを良好、Dを不可とした。

[0065] (5. 6) ディスプレイ白点の評価方法

AUO社製LEDディスプレイ(T240HW01)のバックライトユニットに積層フィルムを組み込み画面が水平になるように設置し点灯する。所定の重さの重りで画面中央を押さえた時の状態について、以下の基準で評価を行った。

重りなしで白点が発生する場合：F

0.5kgの重りで白点が発生する場合：E

1.0kgの重りで白点が発生する場合：D

1.5kgの重りで白点が発生する場合：C

2.0kgの重りで白点が発生する場合：B

2.0kgの重りで白点が発生しない場合：A

なお、用いたバックライトは、サイドライト型バックライトであり、導光板および光源(LED)を有し、光源が導光板のエッジ部に位置するものである。この白点評価方法においては、例えば図3に白点の評価例を示すように、白点が発生しない場合(図3(A))と白点が発生する場合(図3(B))とを明確に区別できる。

[0066] (5. 7) R/dの測定方法

(5. 4. 1)の数平均粒子径(Dn)(μm)と(5. 2)の厚み(d)(nm)から次式により求めた。

$$R/d = Dn(\mu\text{m}) / d(\text{nm}) \times 1000$$

[0067] (5. 8) 有機粒子の粒子密度の測定方法

積層フィルムの表面を走査型電子顕微鏡(日本電子社製走査型電子顕微鏡JSM-6301NF)にて観察し、 $250\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の10視野において粒子の個数を数えその数Nを有機粒子の粒子密度(個/ mm^2)とした。

[0068] (5. 9. 1) 塗布層に含まれる有機粒子の曲げ弾性率の測定方法

積層フィルムから有機粒子を抽出し、127mm×12.7mm×3.2mmのサイズに成形(Molding)し、ASTM-D790-98に準拠して、曲げ弾性率を測定した。

積層フィルムから抽出する方法は、下記のいずれかの方法を用い、有機粒子以外の成分が5重量%以下になるように採取した。

(1) 積層フィルム表面の塗布層からエタノール等の溶剤を用いて有機粒子を抽出し、溶媒を乾燥した。

(2) 積層フィルム表面から片刃等を用いて有機粒子を削り取り、有機粒子を採取した。

[0069] (5. 9. 2) 塗液に含有される有機粒子の曲げ弾性率の測定方法

有機粒子を、127mm×12.7mm×3.2mmのサイズに成形(Molding)し、ASTM-D790-98に準拠して、曲げ弾性率を測定した。

[0070] (5. 10) 拡散性の評価方法

積層フィルムの光沢度をデジタル変角光沢度計UGV-5B(スガ試験機(株)製)を用いて、積層フィルムのコーティング層側よりJIS Z-8741(1997)に準じて測定した。なお、測定条件は入射角=85°、受光角=85°とした。サンプル数はn=5とし、それぞれの光沢度を測定して、その平均値を算出した。特にサイドライト型のバックライトシステムでは反射フィルムおよび拡散フィルム共に入射角85°の光沢度が低い方が好ましい場合があることから、以下のように、光沢度に基づいて拡散性の評価を行った。

光沢度(85°)が30未満の場合：A

光沢度(85°)が30以上80未満の場合：B

光沢度(85°)が80以上100未満の場合：C

光沢度(85°)が100以上の場合：D

実施例

[0071] 以下、実施例等によって発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0072] [原料]

(1) 基材フィルムとしての白色フィルム

・PET (ポリエチレンテレフタレート)

酸成分としてテレフタル酸を、グリコール成分としてエチレングリコールを用い、三酸化アンチモン (重合触媒) を得られるポリエステルペレットに対してアンチモン原子換算で300ppmとなるように添加し、重縮合反応を行い、極限粘度0.63dl/gのポリエチレンテレフタレートペレット (PET) を得た。得られたPETのガラス転移温度は80℃であった。

[0073] ・環状オレフィン共重合体樹脂

非相溶性成分として、ガラス転移温度が178℃、MVR (260℃/2.16kg) が4.5ml/10minである環状オレフィン樹脂「TOPAS」 (登録商標、ポリプラスチックス社製) を用いた。

[0074] (2) 塗布層を形成するための塗液

・ポリエステル系バインダー樹脂 (材料A-1)

ペスレジン A-215E (高松油脂 (株) 製、30重量%溶液: カルボン酸基および水酸基を含有する。) を精製水で希釈し、25重量%溶液を調製した。

[0075] ・ポリエステル系バインダー樹脂 (材料A-2)

テレフタル酸ジメチル28.3重量部、イソフタル酸ジメチル23.3重量部、アジピン酸ジメチル12.7重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル7.5重量部、エチレングリコール37.3重量部、ジエチレングリコール17.5重量部および酢酸マグネシウム0.035重量部、酢酸リチウム0.3重量部を加え、常法に従いエステル交換反応せしめたのち、チタン化合物 (触媒A) をTi元素としてポリマーに対し10ppm、ジエチルホスホ酢酸エチル0.035重量部を添加した。次いで徐々に昇温、

減圧にし、最終的に280℃、1mmHg以下で重縮合反応を行い、共重合ポリエステル（スルホン酸基塩（スルホン酸ナトリウム）および水酸基を含有する。）を得た。得られた共重合ポリエステルを蒸留水に溶かし、25重量％溶液とした。

[0076] ・界面活性剤（材料B）

「ノベック」（登録商標）FC-4430（菱江化学（株）製、5重量％溶液）を用いた。

[0077] ・有機粒子（材料C）

1000mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（“ハイトレル”（登録商標）7247、東レ・デュポン株式会社製、重量平均分子量29,000、曲げ弾性率600MPa）28g、N-メチル-2-ピロリドン（関東化学株式会社製）304.5g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000：メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量％に低減したもの）17.5gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g／分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体26.5gを得た。この白色固体をレーザー粒度分布計（島津製作所社製、SALD-2100）にて分析した結果、数平均粒子径が4.9μm、体積平均粒子径が5.5μm、粒子径分布指数が1.12のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量％の水分散液を作成しこれを材料Cとした。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。このポリエーテルエステルの融点は、218℃であり、このポリエーテルエステルの降温結晶化温度は、157℃であった。

[0078] ・有機粒子（材料D）

1000mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（“ハイトレル”（登録商標）7247、東レ・デュポン株式会社製、重量平均分子量29,000、曲げ弾性率600MPa）28g、N-メチル-2-ピロリドン（関東化学株式会社製）308g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製 PVA-1500、重量平均分子量29,000：メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量%に低減したもの）14gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700gを加えてリスラー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体25.5gを得た。レーザー粒度分布計（島津製作所社製、SALD-2100）にて分析した結果、数平均粒子径7.0μm、体積平均粒子径8.6μm、粒子径分布指数1.23のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Dとした。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。このポリエーテルエステルの融点は、218℃であり、このポリエーテルエステルの降温結晶化温度は、157℃であった。

[0079] ・有機粒子（材料E）

1000mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（“ハイトレル”（登録商標）7247、東レ・デュポン株式会社製、重量平均分子量29,000、曲げ弾性率600MPa）28g、N-メチル-2-ピロリドン（関東化学株式会社製）301g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000：メ

タノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量%に低減したもの) 10.5 gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350 gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92 g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700 gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体26.0 gを得た。レーザー粒度分布計(島津製作所社製、SALD-2100)にて分析した結果、数平均分子径が9.8 μm 、体積平均粒子径12.5 μm 、粒子径分布指数1.28のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Eとした。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。このポリエーテルエステルの融点は、218℃であり、このポリエーテルエステルの降温結晶化温度は、157℃であった。

[0080] ・有機粒子(材料F)

テクポリマーMBX-8(架橋PMMA粒子、数平均粒子径8 μm 、体積平均粒子径11.7 μm 、粒子径分布指数1.46)(積水化成工業(株)社製)を精製水に混合した40重量%溶液の水分散体を作成しこれを材料Fとした。なお、この材料Fは、粒子内にエーテル結合を含まない。

[0081] ・有機粒子(材料G)

1000 mlの耐圧ガラスオートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製、ハイパーグラスターTEM-V1000N)の中に、ポリエーテルエステル(“ハイトレル”(登録商標)8238、デュポン株式会社製、重量平均分子量27,000、曲げ弾性率1100 MPa)33.25 g、N-メチルー2-ピロリドン299.25 g、ポリビニルアルコール(和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000:メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量%に低減したもの)17.5 gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで

4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体28.3gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径12.0 μm 、体積平均粒子径14.7 μm 、粒子径分布指数1.23のポリエーテルエステル微粒子であった。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。このポリエーテルエステルの融点は、224℃であり、このポリエーテルエステルの降温結晶化温度は、161℃であった。得られた粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Gとした。

[0082] ・有機粒子（材料H）

ラボプラスミルを用いて、（A1）水溶性多糖類（日本食品化工株式会社製、クラスターデキストリン）、（A2）水溶性可塑化成分糖アルコール ソルビトール（東和化成工業株式会社製、ソルビット、融点103℃）および（B1）ポリエーテルエステル（“ハイトレル”（登録商標）8238、デュポン株式会社製、重量平均分子量27,000、曲げ弾性率1100MPa）を（A1）：（A2）：（B1）=55：15：30の比率で混合し、240℃、50rpmで10分間混練し、混練物を得た。さらに得られた混練物を取り出し後、冷却し、10倍（重量）の純水に浸漬することにより、マトリックス成分を溶解した。生成した粒子分散水溶液を、孔径0.45 μm の酢酸セルロース製メンブレンフィルターにてろ過し、メンブレンフィルターにより回収された粒子を、再度10倍量の純水に分散させ、30分程度攪拌下で洗浄後、再びろ過した。このような洗浄操作は二回繰り返した。2回洗浄した試料を45℃のオーブン中で一昼夜乾燥させ、微粒子（C1）を得た。

得られた粒子（C1）の数平均粒径は70 μm であった。得られた粒子（C

1) および前記粒子(材料G)を(C1):(材料G)=2:98の重量比で混ぜ合わせ材料Hを得た。材料Hの粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径14.2 μ m、体積平均粒子径64.5 μ m、粒子径分布指数4.54のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Hとした。

[0083] ・有機粒子(材料I)

100mlの4口フラスコの中に、ポリエーテルエステル(“ハイトレル”(登録商標)3046、東レ・デュポン株式会社製、重量平均分子量23,000、曲げ弾性率20MPa)3.5g、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン43g、ポリビニルアルコール(日本合成化学工業株式会社製、‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)3.5gを加え、90℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を80℃に戻した後に、450rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、0.41g/分のスピードで滴下を行った。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水100gで洗浄し、80℃10時間真空乾燥を行い、白色固体3.1gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径13.2 μ m、体積平均粒子径15.4 μ m、粒子径分布指数1.17のポリエーテルエステル微粒子であった。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Iとした。

[0084] ・有機粒子(材料J)

ラボプラスミルを用いて、(A1)水溶性多糖類(日本食品化工株式会社製、クラスターデキストリン)、(A2)水溶性可塑化成分糖アルコール ソルビトール(東和化成工業株式会社製、ソルビット、融点103℃)および(B1)ポリエーテルエステル(“ハイトレル”(登録商標

） 8 2 3 8、デュポン株式会社製、重量平均分子量 2 7, 0 0 0、曲げ弾性率 1 1 0 0 M P a）を（A 1）：（A 2）：（B 1）= 5 5：1 5：3 0 の比率で混合し、2 4 0℃、5 0 r p m で 1 0 分間混練し、混練物を得た。さらに得られた混練物を取り出し後、冷却し、1 0 倍（重量）の純水に浸漬することにより、マトリックス成分を溶解した。生成した粒子分散水溶液を、孔径 0. 4 5 μ m の酢酸セルロース製メンブレンフィルターにてろ過し、メンブレンフィルターにより回収された粒子を、再度 1 0 倍量の純水に分散させ、3 0 分程度攪拌下で洗浄後、再びろ過した。このような洗浄操作は二回繰り返した。2 回洗浄した試料を 4 5℃のオーブン中で一昼夜乾燥させ、微粒子（C 1）を得た。

得られた粒子（C 1）の数平均粒径は 7 0 μ m であった。得られた粒子（C 1）および前記粒子（材料 G）を（C 1）：（材料 G）= 0. 3：9 9. 7 の重量比で混ぜ合わせ材料 H を得た。材料 H の粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径 1 1. 4 μ m、体積平均粒子径 3 4. 2 μ m、粒子径分布指数 3. 0 0 のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、4 0 質量%の水分散液を作成しこれを材料 J とした。

[0085] ・有機粒子（材料 K） 脂肪族ポリエーテルエステル（D 1）の合成

テレフタル酸 4 8. 0 部、1, 4-ブタンジオール 4 2. 0 部および重量平均分子量約 3 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 1 0. 0 部を、チタンテトラブトキシド 0. 0 1 部とモノ-*n*-ブチルモノヒドロキシスズオキサイド 0. 0 0 5 部をヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、1 9 0～2 2 5℃で 3 時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物にテトラ-*n*-ブチルチタネート 0. 0 6 部を追添加し、“イルガノックス” 1 0 9 8（チバ・ジャパン(株)製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）0. 0 2 部を添加した後、2 4 5℃に昇温し、次いで 5 0 分かけて系内の圧力を 3 0 P a の減圧とし、その条件下で 2 時間 5 0 分重合を行わせて、脂肪族ポリエーテルエステル（D 1）を得た。融

点は、226℃であり、重量平均分子量は、28,000、曲げ弾性率は1800MPaであった。

[0086] 1000mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（D1）33.25g、N-メチルー2-ピロリドン299.25g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000：メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量％に低減したもの）17.5gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g／分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体28.3gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径12.0μm、体積平均粒子径14.7μm、粒子径分布指数1.23のポリエーテルエステル微粒子であった。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量％の水分散液を作成しこれを材料Kとした。

[0087] ・有機粒子（材料L）

1000mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（“ハイトレル”（登録商標）8238、デュポン株式会社製、重量平均分子量27,000、曲げ弾性率1100MPa）14.6g、N-メチルー2-ピロリドン300g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000：メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量％に低減したもの）17.5gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプ

を經由して、2.92 g／分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700 gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体12.4 gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径1.5 μm 、体積平均粒子径1.8 μm 、粒子径分布指数1.20のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Lとした。

[0088] ・有機粒子（材料M）

1000 mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（“ハイトレル”（登録商標）8238、デュポン株式会社製、重量平均分子量27,000、曲げ弾性率1100 MPa）15.2 g、N-メチルー2-ピロリドン300 g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000：メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量%に低減したもの）17.5 gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350 gのイオン交換水を、送液ポンプを經由して、2.92 g／分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700 gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体12.9 gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径2.2 μm 、体積平均粒子径2.7 μm 、粒子径分布指数1.23のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Mとした。

[0089] ・有機粒子（材料N）

1000 mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイ

パーグラスターTEM-V1000N)の中に、ポリエーテルエステル(“ハイトレル”(登録商標)8238、デュポン株式会社製、重量平均分子量27,000、曲げ弾性率1100MPa)17.5g、N-メチルー2-ピロリドン315g、ポリビニルアルコール(和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000:メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量%に低減したもの)17.5gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体14.9gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径4.3 μ m、体積平均粒子径5.4 μ m、粒子径分布指数1.26のポリエーテルエステル微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量%の水分散液を作成しこれを材料Nとした。

[0090] ・有機粒子(材料O)

テレフタル酸26.7部、1,4-ブタンジオール23.3部および重量平均分子量約3000のポリテトラメチレングリコール50.0部を、チタンテトラブトキシド0.01部とモノ-n-ブチルーモノヒドロキシスズオキサイド0.005部をヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190~225℃で3時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物にテトラ-n-ブチルチタネート0.06部を追添加し、“イルガノックス”1098(チバ・ジャパン(株)製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.02部を添加した後、245℃に昇温し、次いで50分かけて系内の圧力を30Paの減圧とし、その条件下で2時間50分重合を行わせて、脂肪族ポリエーテルエステル(D2)を得た。融点は、210℃であり、重量平均分子量は、28,000、曲げ弾性率は4

50 MPaであった。

[0091] 次いで、1000 mlの耐圧ガラスオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、ハイパーグラスターTEM-V1000N）の中に、ポリエーテルエステル（D2）33.25 g、N-メチル-2-ピロリドン299.25 g、ポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製、PVA-1500、重量平均分子量29,000：メタノールでの洗浄により、酢酸ナトリウム含量を0.05質量％に低減したもの）17.5 gを加え、窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350 gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92 g／分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、イオン交換水700 gを加えてリッシャー洗浄し、濾別したものを、80℃で10時間真空乾燥させ、白色固体28.3 gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ真球状の微粒子であり、数平均粒子径12.0 μm、体積平均粒子径14.7 μm、粒子径分布指数1.23のポリエーテルエステル微粒子であった。走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、真球状微粒子であった。得られた微粒子を精製水に混合し、40質量％の水分散液を作成しこれを材料Oとした。

[0092] [実施例1]

（1）塗液の調製

下記材料を、1）から4）の順番にて塗液の原料を調合し、万能攪拌機にて10分間攪拌して塗液を調製した。

1）精製水：67.3重量部

2）材料A-1：17.1重量部

3）材料B：0.6重量部

4）材料D：15.0重量部

[0093] （2）製膜

PET80重量部と環状オレフィン共重合体樹脂20重量部との混合物を

180℃の温度で3時間真空乾燥した後に押出機Aに供給し、280℃の温度で熔融押出した。また、PET100重量部を180℃の温度で3時間真空乾燥した後に押出機Bに供給し280℃の温度で熔融押出した。それぞれの押出機A、Bからの樹脂を厚み方向にB/A/Bの順に積層するように合流させた後、Tダイ口金に導入した。

[0094] 次いで、Tダイ口金内より、シート状に押出して熔融積層シートを形成し、該熔融積層シートを、表面温度25℃に保たれたドラム上に静電印加法で密着冷却固化させて未延伸積層フィルムを得た。このとき、ドラムに接しているフィルム面を裏面、空気に接している面を「おもて」面とした。続いて、該未延伸積層フィルムを80℃の温度に加熱したロール（予熱ロール）群で予熱した後、長手方向にロールの周速差を利用して、3.5倍延伸を行い、25℃の温度のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得た。

[0095] さらに続いて一軸延伸フィルムの「おもて」面に空気中でコロナ放電処理を施し、その処理面に上記塗布層形成塗液をワイヤーバーを用いたバーコート方式にて塗布した。

[0096] 上記の塗布層形成塗液が塗布された一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンター内の100℃の予熱ゾーンに導き乾燥後、引き続き連続的に100℃の加熱ゾーンで長手方向に垂直な方向（横方向）に3.5倍延伸した。さらに引き続いて、テンター内の熱処理ゾーンで190℃の熱処理を施し、さらに190℃で6%横方向に弛緩処理を行った後、次いで均一に徐冷後に巻き取って、厚み188μmのフィルム上に、厚み200nmの塗布層が設けられた白色の積層フィルムを得た。B層の膜厚は10μmであった。上記の塗布層形成塗液の組成を表1に、得られた積層フィルムの物性の評価結果を表2に示す。

[0097]

[表1]

	塗液組成(重量部)														
	水	A-1	A-2	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
実施例1	67.3	17.1	-	0.6	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例2	80.5	4.3	-	0.2	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例3	49.6	34.2	-	1.2	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例4	67.3	17.1	-	0.6	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-
実施例5	67.3	17.1	-	0.6	-	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-
実施例6	67.3	17.1	-	0.6	-	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-
実施例7	67.3	-	17.1	0.6	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-
実施例8	40.7	42.8	-	1.5	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-
実施例9	79.8	5.0	-	0.2	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-
実施例10	76.1	8.6	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-
実施例11	49.6	34.2	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
実施例12	70.8	13.7	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
実施例13	67.3	17.1	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-	-	-
実施例14	67.3	17.1	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-	-
実施例15	81.5	3.4	-	0.1	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例16	81.5	3.4	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
実施例17	49.6	34.2	-	1.2	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1	67.3	17.1	-	0.6	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	31.9	51.3	-	1.8	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	31.9	51.3	-	1.8	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-

[表2]

	塗液に含まれる 粒子の特性			積層フィルムの特性評価													
				粒子特性			有機粒子 の破砕状 態	表面粗さ SRz (μm)	塗布層厚 み d(nm)	SRz/d	R/d	有機粒子の 粒子密度 (個/ mm^2)	ディスプレイ 白点評価	塗布 外観	光拡散性	粒子の密着性評価	
	曲げ弾 性率 (MPa)	数平均 粒子径 (μm)	粒子径分 布指数	数平均粒 子径(μm)	粒子径分 布指数									削れテスト 前の光沢 度	削れテスト 後の光沢 度	剥離痕の 観察結果	
実施例1	600	7.0	1.23	600	7.0	1.23	A	8	200	40	35.0	3659	D	A	74	74	A
実施例2	600	9.8	1.28	600	9.8	1.28	B	12	50	240	196.0	316	C	A	74	79	B
実施例3	600	4.9	1.12	600	4.9	1.12	A	5	400	12.5	12.3	19435	D	A	74	74	A
実施例4	1100	12.0	1.23	1100	12.0	1.23	A	14	200	70	60.0	697	A	A	74	79	A
実施例5	20	13.2	1.17	20	13.2	1.17	A	15	200	75	66.0	461	E	A	76	87	A
実施例6	600	14.2	4.54	600	14.2	4.54	A	16	200	80	71.0	429	E	B	85	92	A
実施例7	1100	12.0	1.23	1100	12.0	1.23	A	14	200	70	60.0	705	A	A	72	78	B
実施例8	1100	12.0	1.23	1100	12.0	1.23	A	12.5	1000	12.5	12.0	3273	A	B	63	63	A
実施例9	1100	12.0	1.23	1100	12.0	1.23	B	14.5	58	250	206.9	191	A	C	74	95	C
実施例10	1100	1.5	1.20	1100	1.5	1.20	A	1.25	100	12.5	15.0	95592	E	A	70	73	A
実施例11	1100	4.3	1.26	1100	4.3	1.26	A	5	400	12.5	10.8	29216	B	A	75	76	A
実施例12	1100	2.2	1.23	1100	2.2	1.23	A	2	160	12.5	13.8	86065	E	A	72	75	A
実施例13	1100	11.4	3.00	1100	11.4	3.00	A	14	200	70	57.0	831	B	B	74	77	B
実施例14	1800	12.0	1.23	1800	12.0	1.23	A	14	200	70	60.0	573	A	A	74	76	A
実施例15	600	9.8	1.28	600	9.8	1.28	C	12	40	300	245.0	236	C	C	74	115	D
実施例16	450	12.0	1.23	450	12.0	1.23	A	14	200	70	60.0	643	E	A	74	77	A
実施例17	600	4.9	1.12	600	4.9	1.12	A	5	400	12.5	12.3	21146	—	A	74	74	A
比較例1	3100	8.0	1.46	3100	8.0	1.46	D	8	200	40	40.0	2557	D	D	71	120	E
比較例2	600	4.9	1.12	600	4.9	1.12	A	4	1200	3.3	4.1	50095	E	D	55	65	B
比較例3	1100	12.0	1.23	1100	12.0	1.23	A	12	1200	10	10.0	4153	A	D	30	45	B

[0099] 図1は、本実施例において得られた積層フィルム31の概略断面を示している。図2は、その積層フィルム31の塗布層22に含まれる有機粒子12

付近の断面をSEMで観察した結果を示している。積層フィルム31は、基材フィルム21と、その表面に形成された塗布層22とで構成されており、塗布層22にはバインダー樹脂11および有機粒子12が含まれている。有機粒子12はバインダー樹脂11によって被覆されているため、塗布層22の表面上に有機粒子12は露出しておらずバインダー樹脂11の内部に埋没した状態にある。

[0100] [実施例2～16]

塗布層形成塗液の組成を表1に示した条件とし、塗布層の厚みを表2に示した条件とした以外は、実施例1と同様の条件にて製膜を行い、厚さ188 μ mの積層の白色フィルムを得た。フィルムの各種特性を表2に示す。いずれも塗布外観よく、また粒子の脱落も少なかった。

[0101] [実施例17] PETを180℃の温度で3時間真空乾燥した後に押出機Aに供給し、280℃の温度で熔融押出し、Tダイ口金に導入した。

次いで、Tダイ口金内より、シート状に押出して熔融積層シートを形成し、該熔融積層シートを、表面温度25℃に保たれたドラム上に静電印加法で密着冷却固化させて未延伸積層フィルムを得た。このとき、ドラムに接しているフィルム面を裏面、空気に接している面を「おもて」面とした。続いて、該未延伸積層フィルムを80℃の温度に加熱したロール（予熱ロール）群で予熱した後、長手方向にロールの周速差を利用して、3.0倍延伸を行い、25℃の温度のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得た。

さらに続いて一軸延伸フィルムの「おもて」面に空気中でコロナ放電処理を施し、その処理面に上記塗布層形成塗液をワイヤーバーを用いたバーコート方式にて塗布した。

上記の塗布層形成塗液が塗布された一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンター内の100℃の予熱ゾーンに導き乾燥後、引き続き連続的に100℃の加熱ゾーンで長手方向に垂直な方向（横方向）に3.5倍延伸した。さらに引き続いて、テンター内の熱処理ゾーンで190℃の熱処理を施し、さらに190℃で2%横方向に弛緩処理を行った後、次いで均一

に徐冷後に巻き取って、厚み $188\ \mu\text{m}$ の透明フィルム上に、厚み $300\ \text{nm}$ の塗布層が設けられた積層フィルムを得た。上記の塗布層形成塗液の組成は実施例 3 と同様に調合した。得られた積層フィルムの数平均粒子径は $4.9\ \mu\text{m}$ 、粒子分布指数は 1.10 、粒子の被覆状態は A、表面粗さ SRz は $5\ \mu\text{m}$ 、塗布層の厚み d は $400\ \text{nm}$ 、 SRz/d は 12.5 、 R/d は 12.3 であり、塗布外観は A であった。また、積層フィルムは光拡散性に優れていた。

[0102] [比較例 1]

塗布層形成塗液の組成を表 1 に示した条件とし、塗布層の厚みを表 2 に示した条件とした以外は、実施例 1 と同様の条件にて製膜を行い、厚さ $188\ \mu\text{m}$ の積層白色フィルムを得た。フィルムの各種特性を表 2 に示す。比較例 1 のフィルムからは粒子が脱落した。

[0103] [比較例 2～3]

塗布層形成塗液の組成を表 1 に示した条件とし、塗布層の厚みを表 2 に示した条件とした以外は、実施例 1 と同様の条件で製膜を行い、厚さ $188\ \mu\text{m}$ の積層白色フィルムを得た。フィルムの各種特性を表 2 に示す。塗布性が悪く部分的に塗布されていない箇所が存在した。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の積層フィルムは、白色の基材フィルム上に塗布層を設けることで反射板として好適に用いることができ、また透明の基材フィルム上に塗布層を設けることにより拡散板として好適に用いることができる。

符号の説明

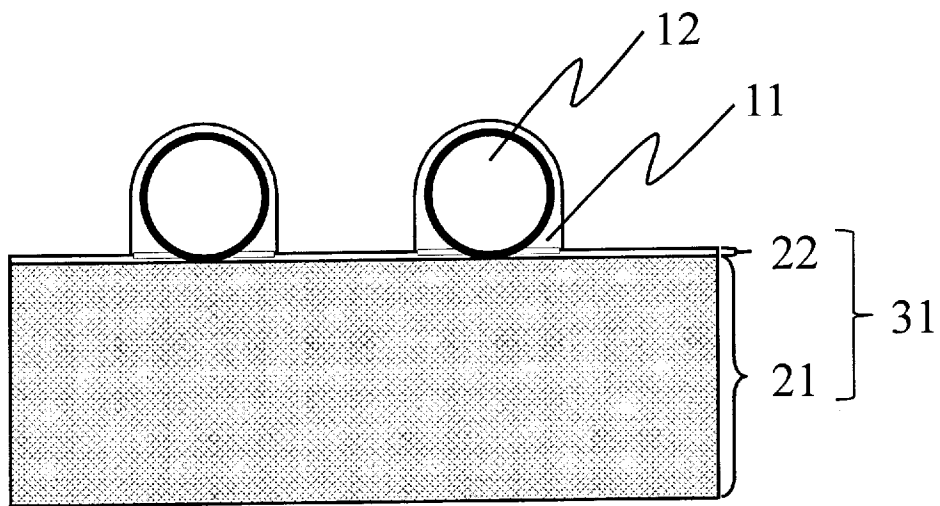
- [0105] 1 1 バインダー樹脂
1 2 有機粒子
2 1 基材フィルム
2 2 塗布層
3 1 積層フィルム

請求の範囲

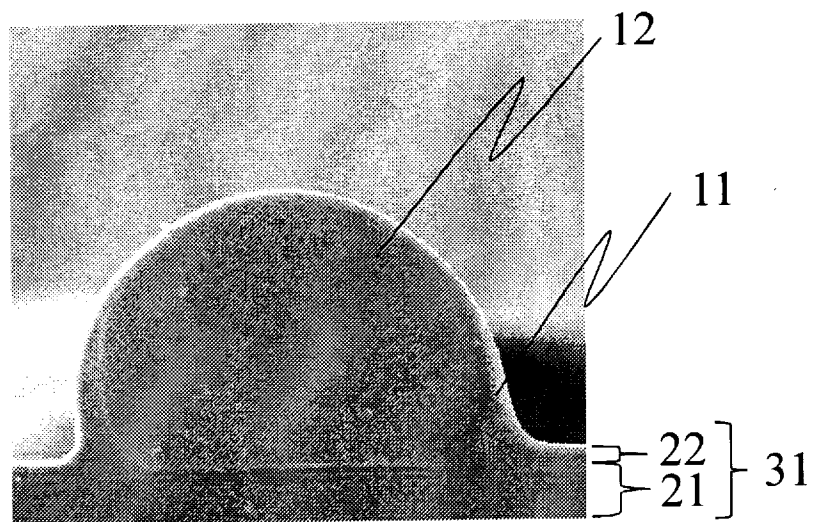
- [請求項1] 基材フィルムの表面に有機粒子を含む塗布層が設けられており、該塗布層表面の表面粗さ（ SR_z ）と塗布厚み（ d ）との比（ SR_z/d ）が12.5以上である積層フィルムであって、前記有機粒子がエーテル結合を含む熱可塑性樹脂からなり、前記塗布層が、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも1種を含有するバインダー樹脂からなることを特徴とする積層フィルム。
- [請求項2] 基材フィルムの表面に有機粒子を含む塗布層が設けられており、該塗布層表面の粒子の数平均粒子径（ R ）と塗布厚み（ d ）との比（ R/d ）が10.5以上である積層フィルムであって、前記有機粒子がエーテル結合を含む熱可塑性樹脂からなり、前記塗布層が、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも1種を含有するバインダー樹脂からなることを特徴とする積層フィルム。
- [請求項3] 前記有機粒子が前記バインダー樹脂によって被覆されている、請求項1または2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記表面粗さ（ SR_z ）が $5\mu m$ 以上である、請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項5] 前記塗布厚み（ d ）が $1100nm$ 以下である、請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項6] 前記有機粒子の曲げ弾性率が $500MPa\sim 3000MPa$ である、請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項7] 前記有機粒子の粒子径分布指数が1～3である、請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項8] 前記塗布層表面における、前記有機粒子の粒子密度が $5個/mm^2\sim 100000個/mm^2$ である、請求項1～7のいずれかに記載の積層フィルム。

- [請求項9] 前記基材フィルムが白色フィルムからなる、請求項1～8のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の積層フィルムを製造する方法であって、一軸延伸フィルムからなる基材フィルムの表面に、有機粒子と、スルホン酸基、カルボン酸基および水酸基、ならびにそれらの塩から選ばれた少なくとも1種を含有するバインダー樹脂とを含む塗液を塗布した後に、該塗液が塗布された基材フィルムを、前記基材フィルムの一軸延伸方向と交差する方向にさらに延伸し、熱処理することを特徴とする積層フィルムの製造方法。
- [請求項11] 前記塗液に含まれる有機粒子の平均粒径 R' が $5\mu\text{m}$ 以上である、請求項10に記載の積層フィルムの製造方法。
- [請求項12] 前記塗液に含まれる有機粒子の粒子径分布指数が1～3である、請求項10または11に記載の積層フィルム。
- [請求項13] 前記塗液に含まれる有機粒子の曲げ弾性率が $500\text{MPa} \sim 3000\text{MPa}$ である、請求項10～12のいずれかに記載の積層フィルム。

[図1]



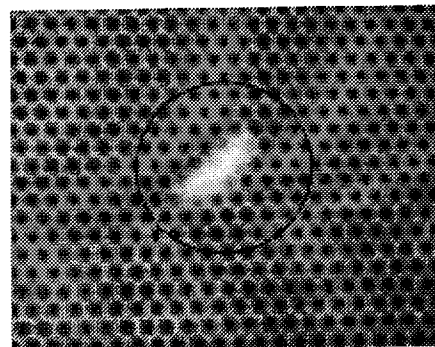
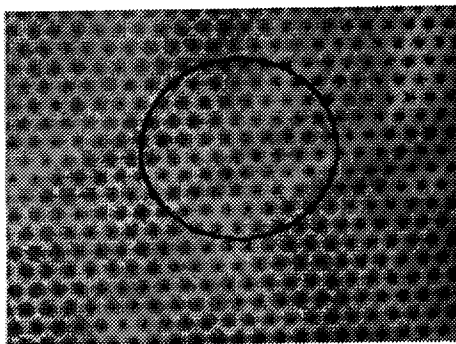
[図2]



[図3]

(A)

(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/04(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, B32B27/14(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, B29L9/00(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)

C08J7/04-7/06, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, B32B1/00-43/00, G02B5/00-5/08, G05B5/10-5/136, B29L9/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 09-057921 A (Teijin Ltd.), 04 March 1997 (04.03.1997), claim 1; paragraphs [0001], [0021], [0022], [0035], [0038]; example 5 (Family: none)	1-10, 12, 13 11
Y A	WO 2009/142231 A1 (Toray Industries, Inc.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims 1 to 34; paragraphs [0203] to [0240] & US 2011/0070442 A1 claims 1 to 32; paragraphs [0198] to [0241]	1-10, 12, 13 11
A	JP 2006-095954 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraph [0041] (Family: none)	1



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 June, 2012 (11.06.12)

Date of mailing of the international search report

19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08J7/04(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, B32B27/14(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, B29L9/00(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. C08J7/04-7/06, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, B32B1/00-43/00, G02B5/00-5/08, G05B5/10-5/136, B29L9/00			
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 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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） WPI			
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	
Y A	JP 09-057921 A（帝人株式会社）1997.03.04, 【請求項1】、【0001】、【0021】、【0022】、【0035】、 【0038】、実施例5 （ファミリーなし）	1 - 1 0 , 1 2 , 1 3 1 1	
Y A	W0 2009/142231 A1（東レ株式会社）2009.11.26, [請求項1] - [請求項34], [0203] - [0240] & US 2011/0070442 A1, claims 1-32, [0198]-[0241]	1 - 1 0 , 1 2 , 1 3 1 1	
☒ 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 6 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 6 . 2 0 1 2	
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） 長谷川 大輔 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 4 7 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-095954 A (住友化学株式会社) 2006. 04. 13, 【0041】 (ファミリーなし)	1