



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202513293 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：113109532

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl.：

**B32B7/023 (2019.01)****B32B3/26 (2006.01)****B32B3/30 (2006.01)****G02B5/00 (2006.01)****G02B1/10 (2015.01)**

(30)優先權：2023/03/31

日本

2023-058427

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司(日本)NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：谷上高明 YAGAMI, TAKAAKI (JP)；服部大輔 HATTORI, DAISUKE (JP)；佐藤

啓介 SATO, KEISUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 28 頁

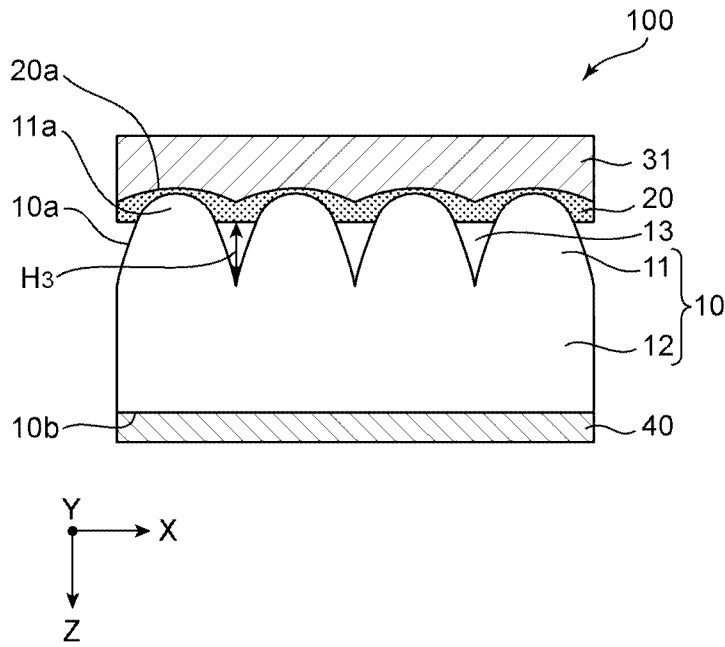
(54)名稱

積層體及積層體之製造方法

(57)摘要

本發明兼顧了具有凸面之光學功能層之保護及光學功能層之功能降低之抑制。本發明之實施方式之積層體具有：光學功能層，其具有彼此對向之第一主面及第二主面，且於上述第一主面形成有凸部；以及低折射率層，其設於上述光學功能層之上述第一主面側，折射率為 1.30 以下；且於上述光學功能層與上述低折射率層之間形成有空隙。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

10:光學功能層

10a:第一主面(凸面)

10b:第二主面

11:凸部

11a:凸部之上端部

12:基體

13:空隙

20:低折射率層

20a:低折射率層之上表面

31:第一黏著劑層

40:加飾部

100:積層體

H<sub>3</sub>:空隙之高度

X:方向

Y:方向

Z:方向

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

積層體及積層體之製造方法

### 【中文】

本發明兼顧了具有凸面之光學功能層之保護及光學功能層之功能降低之抑制。本發明之實施方式之積層體具有：光學功能層，其具有彼此對向之第一主面及第二主面，且於上述第一主面形成有凸部；以及低折射率層，其設於上述光學功能層之上述第一主面側，折射率為1.30以下；且於上述光學功能層與上述低折射率層之間形成有空隙。

### 【指定代表圖】

圖1

### 【代表圖之符號簡單說明】

- 10:光學功能層
- 10a:第一主面(凸面)
- 10b:第二主面
- 11:凸部
- 11a:凸部之上端部
- 12:基體
- 13:空隙
- 20:低折射率層
- 20a:低折射率層之上表面
- 31:第一黏著劑層
- 40:加飾部

100:積層體

H<sub>3</sub>:空隙之高度

X:方向

Y:方向

Z:方向

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

積層體及積層體之製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種積層體及積層體之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 作為提昇各種製品之設計性之手段，使用加飾膜。例如，如專利文獻1及2所公開那般，根據用途，加飾膜有時會具有光學功能層，該光學功能層具有光之方向轉換功能。關於具有光之方向轉換功能之光學功能層，代表性地將表面設為凸面。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開2020-028981號公報

專利文獻2：日本專利特開2020-104467號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 若欲利用例如黏著劑來保護上述光學功能層之凸面，則存在光學功能層之功能降低或消失之情況。

【0005】 本發明係為解決上述問題而成者，其主要目的在於提供一種可兼顧具有凸面之光學功能層之保護及光學功能層之功能降低之抑制的積層體。

[解決問題之技術手段]

【0006】 1.本發明之實施方式之積層體具有：光學功能層，其具有

彼此對向之第一主面及第二主面，且於上述第一主面形成有凸部；以及低折射率層，其設於上述光學功能層之上述第一主面側，折射率為1.30以下；且於上述光學功能層與上述低折射率層之間形成有空隙。

2.於上述1所記載之積層體中，上述凸部可具有頂點。

3.於上述1或2所記載之積層體中，上述空隙之高度相對於上述凸部之高度之比率可為10%以上。

4.於上述1至3中任一項所記載之積層體中，上述低折射率層可與上述光學功能層之上述第一主面直接相接。

5.於上述1至4中任一項所記載之積層體中，上述凸部之高度可為10 nm～100 μm。

6.於上述1至5中任一項所記載之積層體中，上述凸部之間距可為1 μm～1000 μm。

7.於上述1至6中任一項所記載之積層體中，上述低折射率層可為包含多孔質體之多孔質層。

8.上述1至7中任一項所記載之積層體可依序具有上述光學功能層、上述低折射率層及第一黏著劑層。

9.上述1至8中任一項所記載之積層體可依序具有第二黏著劑層、上述光學功能層及上述低折射率層。

10.本發明之實施方式之積層體之製造方法包括如下步驟：準備光學功能層，該光學功能層具有彼此對向之第一主面及第二主面，且於上述第一主面形成有凸部；於上述光學功能層之上述第一主面形成用於形成低折射率層之材料之塗佈膜；以及加熱上述塗佈膜，以形成折射率為1.30以下之低折射率層；且藉由上述加熱，於上述光學功能層與上述低折射率層之

間形成空隙。

[發明之效果]

**【0007】** 根據本發明之實施方式，可兼顧具有凸面之光學功能層之保護及光學功能層之功能降低之抑制。

**【圖式簡單說明】**

**【0008】**

圖1係表示本發明之一實施方式之積層體之概略性構成之模式性剖視圖。

圖2係說明圖1所示之積層體中所包含之光學功能層之圖。

**【實施方式】**

**【0009】** 以下，參照圖式對本發明之實施方式進行說明，但本發明並不限定於該等實施方式。圖式中，為了使說明更明確，有時相比於實施方式而模式性地示出各部之寬度、厚度、形狀等，但僅為一例，並不限定本發明之解釋。又，關於圖式，對相同或同等之要素標註相同之符號，有時會省略重複之說明。

**【0010】** 圖1係表示本發明之一實施方式之積層體之概略性構成之模式性剖視圖，圖2係說明圖1所示之積層體中所包含之光學功能層之圖。再者，為方便看圖，於圖1及圖2中省略了光學功能層之影線。

**【0011】** 積層體100具有光學功能層10及低折射率層20。光學功能層10具有彼此對向之第一主面10a及第二主面10b。第一主面10a被設為凸面，第二主面10b被設為平坦面。光學功能層10例如係於基體12上直線狀延伸之複數個凸部(例如，柱面透鏡)11並列而構成之雙凸透鏡。該凸部11以其稜線方向作為圖1之Y方向，沿圖1之X方向(左右方向)排列。低折射

率層20設於光學功能層10之第一主面(凸面)10a側。

【0012】 光學功能層10之凸部11之高度 $H_1$ 可設定為任意適當之值。凸部11之高度 $H_1$ 例如為10 nm~100  $\mu\text{m}$ ，較佳為1  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ ，更佳為5  $\mu\text{m}$ ~30  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為10  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ 。於本說明書中，「凸部之高度」意指自凸形狀之底面至最高部分(例如，頂點t)之高度。

【0013】 光學功能層10之凸部11之間距P可設定為任意適當之值。凸部11之間距P例如為1  $\mu\text{m}$ ~1000  $\mu\text{m}$ ，較佳為5  $\mu\text{m}$ ~500  $\mu\text{m}$ ，更佳為10  $\mu\text{m}$ ~250  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為40  $\mu\text{m}$ ~120  $\mu\text{m}$ 。於本說明書中，「凸部之間距」係相鄰凸部之俯視中央部之間之距離。於圖示例中，凸部之間距P係相鄰凸部11之最高部分(例如，頂點t)之間之距離。於一實施方式中，凸部11之間距P實質上對應於凸部11之寬度D。

【0014】 光學功能層10之基體12之高度 $H_2$ 可設定為任意適當之值。基體12之高度 $H_2$ 例如為15  $\mu\text{m}$ ~360  $\mu\text{m}$ ，較佳為30  $\mu\text{m}$ ~180  $\mu\text{m}$ ，更佳為60  $\mu\text{m}$ ~120  $\mu\text{m}$ 。

【0015】 低折射率層20與光學功能層10之第一主面10a直接相接。低折射率層20例如可經由未圖示之接著層而設於第一主面10a，但藉由將低折射率層20直接設於第一主面10a，例如可避免由接著層之折射率所造成之不良影響。低折射率層20於光學功能層10之直接形成例如可藉由塗佈或印刷用於形成低折射率層之材料來實現。於將低折射率層20直接設於光學功能層10之第一主面10a之情形時，低折射率層20對於光學功能層10之接著力(例如，180°剝離接著力)較佳為1 N/25 mm以上，更佳為3 N/25 mm以上，進而較佳為5 N/25 mm以上。低折射率層20之上表面20a可追隨光學功能層10之凸面10a之凹凸而具有凹凸形狀，亦可不同於圖示例，為

平坦面。

【0016】於積層體100中，光學功能層10與低折射率層20之間形成有空隙13。關於光學功能層10之凸部11，其上端部11a被低折射率層20覆蓋，空隙13係由光學功能層10之凸部11及低折射率層20包圍而形成。如此，藉由於光學功能層10之凸面10a側設置低折射率層20而形成空隙13，可維持光學功能層10之功能。例如，於光學功能層10為雙凸透鏡之情形時，可減小對光學功能層10入射平行光線時之聚光面積。而且，藉由於光學功能層10之凸面10a側設置低折射率層20，可形成光學功能層10之保護構造，例如，可確保機械強度。

【0017】空隙13之高度 $H_3$ 相對於凸部11之高度 $H_1$ 之比率( $H_3 \div H_1 \times 100$ ，以下稱為空隙率)例如超過0%，較佳為10%以上，更佳為30%以上，進而較佳為40%以上，尤佳為50%以上。根據此種空隙率，可良好地維持光學功能層10之功能。另一方面，空隙率例如未達100%，較佳為90%以下，更佳為80%以下，進而較佳為70%以下，尤佳為60%以下。根據此種空隙率，可良好地保護光學功能層10，例如，可獲得優異之機械強度。

【0018】積層體100可具有設於光學功能層10之第一主面10a側之第一黏著劑層31。於圖示例中，第一黏著劑層31直接設於低折射率層20。藉由設置低折射率層20，可抑制由第一黏著劑層31所導致之光學功能層10之功能降低，同時形成由第一黏著劑層31產生之保護構造，例如，可確保機械強度。積層體100亦可具有設於光學功能層10之第二主面10b側之第二黏著劑層，但未圖示。就實用性而言，較佳為於黏著劑層之表面暫時黏附剝離襯墊(未圖示)，直至積層體供使用為止。藉由暫時黏附剝離襯

墊，可保護黏著劑層，並且形成積層體捲筒。

**【0019】** 上述光學功能層代表性地具有光之方向轉換功能。包含此種光學功能層之積層體可根據光學功能層之種類而實現如下效果。例如，可對各種製品進行表面加飾，提昇其等之設計性或構思性。具體而言，(1)可根據視認角度來改變顯示圖像之顏色；及/或(2)可根據視認角度來顯示不同圖像。因此，本發明之實施方式之積層體亦可稱為加飾膜、光學積層體等。於圖1所示之例中，於光學功能層10之第二主面10b側設有加飾部40，例如，於加飾部40描繪有與凸部(例如，柱面透鏡)11之尺寸對應之圖樣。

**【0020】** 作為光學功能層，除雙凸透鏡以外，亦可採用表面具有凹凸形狀之任意適當之膜。作為光學功能層10之代表例，可例舉：反射型全像膜、微透鏡陣列膜、稜鏡膜等。光學功能層之凹凸形狀可根據目的適當設計。例如，作為反射型全像膜之凹凸形狀，可採用可表現出光擴散、光散射、光反射、光繞射等功能之任意適當之凹凸形狀。作為代表例，除圖示例之雙凸透鏡外，還可例舉：傅立葉變換構造、光繞射圖案、蛾眼構造。又，亦可為無光繞射功能，但可表現出特異之光亮性之凹凸形狀，譬如細線條圖案、糙面圖案、平行線條圖案、干涉圖案。可根據凹凸形狀，而適當設定凸部之高度、凸部之間距等尺寸。

**【0021】** 低折射率層20之折射率代表性的是1.30以下，其下限超過1.00。低折射率層20之折射率較佳為1.15~1.30，更佳為1.17~1.28，進而較佳為1.18~1.26，尤佳為1.19~1.24。根據此種折射率，可極好地抑制因於光學功能層之第一主面(凸面)側設置層而導致之光學功能層之功能降低。只要沒有特別說明，則折射率係指於波長550 nm下所測得之折射

率。折射率例如係藉由後述實施例中記載之方法而測定之值。

【0022】 低折射率層20之全光線透過率較佳為85%~99%，更佳為87%~98%，進而較佳為89%~97%。藉由將此種低折射率層設於光學功能層之第一主面(凸面)側，例如，積層體整體可實現優異之透明性。其結果為，例如，於將積層體應用於各種製品中之情形時，可確保與光學功能層之視認側相反之側之製品構造、圖像等之視認性。全光線透過率例如可藉由後述之霧度計來測定。

【0023】 低折射率層20之霧度較佳為未達5%，更佳為未達3%。另一方面，霧度例如為0.1%以上，亦可為0.2%以上。藉由將此種低折射率層設於光學功能層之第一主面(凸面)側，例如，積層體整體可實現優異之透明性。其結果為，例如，於將積層體應用於各種製品中之情形時，可確保與光學功能層之視認側相反之側之製品構造、圖像等之視認性。霧度例如可使用由霧度計(例如，村上色彩技術研究所公司製造之「HM-150」)所測得之值，根據下述式算出。

$$\text{霧度(\%)} = [\text{擴散透過率(\%)} / \text{全光線透過率(\%)}] \times 100(\%)$$

【0024】 低折射率層20之厚度較佳為20 μm以下，更佳為10 μm以下，進而較佳為8 μm以下，亦可為5 μm以下。根據此種厚度，可良好地維持光學功能層10之功能。另一方面，低折射率層20之厚度較佳為0.5 μm以上，更佳為1 μm以上，進而較佳為1.5 μm以上，尤佳為2 μm以上，最佳為3 μm以上。根據此種厚度，可良好地保護光學功能層10，例如，可獲得優異之機械強度。

【0025】 上述低折射率層可採用可達成上述期望之特性之任意適當之構成。作為構成低折射率層之材料，例如可採用國際公開第

2004/113966號、日本專利特開2013-254183號公報、及日本專利特開2012-189802號公報中記載之材料。作為構成低折射率層之材料之代表例，可例舉矽化合物。作為矽化合物，例如可例舉：氧化矽系化合物；水解性矽烷類、及其部分水解物及脫水縮合物；含有矽烷醇基之矽化合物；藉由使矽酸鹽與酸或離子交換樹脂接觸而獲得之活性氧化矽。又，作為構成低折射率層之材料，亦可例舉：有機聚合物；聚合性單體(例如，(甲基)丙烯酸系單體、及苯乙烯系單體)；硬化性樹脂(例如，(甲基)丙烯酸系樹脂、含氟樹脂、及聚胺酯樹脂)等。該等材料可單獨使用，亦可組合使用兩種以上。

**【0026】** 於一實施方式中，上述低折射率層可於其內部包含空孔、間隙等空間。於此情形時，低折射率層之孔隙率較佳為20體積%~60體積%，更佳為25體積%~55體積%，進而較佳為30體積%~50體積%，尤佳為35體積%~45體積%。根據此種孔隙率，可使低折射率層之折射率處於適當之範圍，同時可確保強度。此處，孔隙率係根據由橢圓偏光計所測得之折射率之值，藉由Lorentz-Lorenz's formula(勞洛公式)算出之值。

**【0027】** 低折射率層中可包含之空孔之尺寸可根據目的及用途等而調整至期望之尺寸。低折射率層中可包含之空孔之尺寸例如為2 nm以上，較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為20 nm以上。另一方面，低折射率層中可包含之空孔之尺寸例如為500 nm以下，較佳為200 nm以下，更佳為100 nm以下。再者，空孔之尺寸係指空孔之長軸之直徑及短軸之直徑中之長軸之直徑。

**【0028】** 上述空孔之尺寸可藉由BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)試驗法來進行定量化。於一實施方式中，向比表面積測定裝置(例

如，Micromeritics公司製造之「ASAP2020」)之毛細管中投入測定樣品(例如，所形成之低折射率層)0.1 g後，於室溫下減壓乾燥24小時，對測定樣品中所含之氣體進行脫氣。然後，藉由使測定樣品吸附氮氣來繪製吸附等溫線，求出細孔分佈。藉此，可評估空孔之尺寸。

**【0029】** 作為上述內部具有空間之低折射率層，例如可例舉包含多孔質體之多孔質層及/或至少一部分中包含空氣層之層。低折射率層代表性地包含氣凝膠及/或粒子(例如，可為中空微粒子及/或多孔質粒子)。低折射率層較佳地可為奈米孔洞層(具體而言，係90%以上之空孔之直徑處於 $10^{-1}$  nm~ $10^3$  nm之範圍內之多孔質層)。

**【0030】** 作為上述粒子，可採用任意適當之粒子。粒子代表性地包含氧化矽系化合物。作為粒子之形狀，例如可例舉：球狀、板狀、針狀、串繩狀、及葡萄串狀。作為串繩狀粒子，例如可例舉：具有球狀、板狀、或針狀形狀之複數個粒子以念珠狀相連所得之粒子、短纖維狀粒子(例如，日本專利特開2001-188104號公報中記載之短纖維狀粒子)、及其等之組合。串繩狀粒子可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。作為葡萄串狀粒子，例如可例舉複數個球狀、板狀、及針狀之粒子凝聚成葡萄串狀者。粒子之形狀例如可藉由穿透式電子顯微鏡觀察來確認。

**【0031】** 作為低折射率層之一例，可例舉如下結構體，該結構體包含形成微細空隙結構之一種或複數種結構單元，且由該結構單元彼此鍵結(例如，經由催化作用而化學鍵結)而成。作為結構單元之形狀，例如可例舉：粒子狀、纖維狀、棒狀、平板狀。結構單元可僅具有1種形狀，亦可組合具有2種以上之形狀。

**【0032】** 作為低折射率層之具體一例，可例舉包含多孔質體之多孔

質層，且該多孔質體係由具有微細孔之粒子(以下稱為微細孔粒子)彼此化學鍵結而成。此種多孔質層例如可藉由使微細孔粒子彼此化學鍵結而獲得。微細孔粒子之形狀無特別限定，例如，可為球狀，亦可為其他形狀。又，微細孔粒子例如可為溶膠凝膠念珠狀粒子、奈米粒子(例如，中空奈米氧化矽-奈米球粒子)、奈米纖維等。微細孔粒子代表性的是無機物。作為無機物之具體例，可例舉：矽(Si)、鎂(Mg)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鋅(Zn)、鋯(Zr)。其等可單獨使用，亦可併用兩種以上。於一實施方式中，上述微細孔粒子例如為矽化合物之微細孔粒子，上述多孔質體例如為矽酮多孔質體。矽化合物之微細孔粒子例如包括凝膠狀氧化矽化合物之粉碎物。

**【0033】** 作為低折射率層之另一例，例如可例舉包含奈米纖維等纖維狀物質，且藉由該纖維狀物質之相互纏繞而形成有空間之層。作為低折射率層之又一例，可例舉：使用中空奈米粒子或奈米黏土而形成之層、使用中空奈米球或氟化鎂而形成之層。低折射率層可包含單一之構成物質，亦可包含複數種構成物質。低折射率層可包含上述例之單一形態，亦可包含上述例之複數種形態。

**【0034】** 上述多孔質層例如可為孔結構連續之連泡結構體。連泡結構意指於多孔質體(例如，矽酮多孔質體)中孔結構三維相連，亦可謂孔結構之空間連續之狀態。藉由使多孔質層具有連泡結構，可提高孔隙率。連泡結構難以使用例如中空粒子(例如，中空氧化矽)之類的各自具有孔結構之獨泡粒子來形成，但於使用例如矽溶膠粒子(形成溶膠之凝膠狀矽化合物之粉碎物)之情形時，由於矽溶膠粒子可具有三維之樹狀結構，故而該樹狀粒子會於塗佈膜(包含凝膠狀矽化合物之粉碎物的溶膠之塗佈膜)中沉

降及沉積，藉此可容易地形成連泡結構。多孔質層較佳為具有連泡結構包含複數個細孔分佈之獨塊體結構。獨塊體結構意指例如包含存在奈米尺寸之微細空孔之結構、及奈米尺寸之微細空孔集合而成之連泡結構的階層結構。根據獨塊體結構，例如可利用微細空孔賦予膜強度，同時利用粗大之連泡結構賦予高孔隙率，兼顧了膜強度與高孔隙率。

【0035】 例如，上述獨塊體結構可藉由於粉碎成矽溶膠粒子之前一階段之凝膠(凝膠狀矽化合物)中，控制所生成之空隙結構之細孔分佈而形成。又，例如，於粉碎凝膠狀矽化合物時，可藉由將粉碎後之矽溶膠粒子之粒度分佈控制為特定尺寸，而形成獨塊體結構。再者，粒度分佈例如可藉由動態光散射法、雷射繞射法等之粒度分佈評估裝置、及掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)等電子顯微鏡等來測定。

【0036】 如上所述，多孔質層可包含凝膠狀矽化合物等凝膠狀化合物之粉碎物，該粉碎物彼此例如進行化學鍵結(chemical bond)。化學鍵結無特別限制，例如可例舉：交聯鍵結、共價鍵結、氫鍵結。多孔質層中之粉碎物之體積平均粒徑例如為0.10  $\mu\text{m}$ 以上，較佳為0.20  $\mu\text{m}$ 以上，更佳為0.40  $\mu\text{m}$ 以上。另一方面，多孔質層中之粉碎物之體積平均粒徑例如為2.00  $\mu\text{m}$ 以下，較佳為1.50  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為1.00  $\mu\text{m}$ 以下。再者，體積平均粒徑係粉碎物之粒度之不均之指標，藉由粒度分佈測定而求出。

【0037】 低折射率層可包含矽原子。例如，低折射率層中所含之矽原子較佳為進行矽氧烷鍵結。低折射率層中所含之全部矽原子中未鍵結之矽原子(具體而言為殘留矽烷醇)之比率例如未達50%，較佳為30%以下，更佳為15%以下。

【0038】 本發明之實施方式之積層體例如可藉由如下方式製造：準

備具有彼此對向之第一主面及第二主面且於第一主面形成有凸部的光學功能層，於該光學功能層之第一主面(凸面)形成用於形成低折射率層之材料之塗佈膜，加熱所獲得之塗佈膜以形成低折射率層。藉由加熱，塗佈膜可偏靠光學功能層之凸面之上端側，如圖1所示，可於所獲得之低折射率層與光學功能層之間形成空隙。

**【0039】** 於一實施方式中，上述塗佈膜可使用包含微細孔粒子之塗佈液來形成，可藉由加熱(包括乾燥)該塗佈液而使微細孔粒子彼此化學鍵結。包含微細孔粒子之塗佈液例如為懸濁液。於塗佈液中，例如可添加促進微細孔粒子彼此之交聯鍵結(例如，微細孔粒子中可包含之殘留矽烷醇基之脫水縮合反應)之觸媒(交聯反應促進劑)、及/或產生觸媒(交聯反應促進劑)之物質(觸媒產生劑)。作為觸媒，例如可例舉光活性觸媒及熱活性觸媒。作為產生觸媒之物質(觸媒產生劑)，例如可例舉光觸媒產生劑及熱觸媒產生劑。作為光觸媒產生劑，例如可例舉光鹼產生劑(藉由光照射而產生鹼性觸媒之觸媒)及光酸產生劑(藉由光照射而產生酸性觸媒之物質)。例如，微細孔粒子係凝膠狀化合物(較佳為凝膠狀矽化合物)之粉碎物，低折射率層係包含多孔質體(較佳為矽酮多孔質體)之多孔質層，且該多孔質體包含凝膠狀化合物之粉碎物。此種微細孔粒子可具有粉碎前之凝膠狀化合物之三維結構分散成三維基本結構之狀態，藉由使用此種微細孔粒子，可形成基於三維基本結構之結構。具體而言，可形成與凝膠狀化合物之三維結構不同之新結構。如此，最終所獲得之低折射率層(多孔質層)例如可具有與空氣層相同程度之低折射率。又，藉由使微細孔粒子彼此化學鍵結，上述三維基本結構可固定化，於最終所獲得之低折射率層(多孔質層)中，可確保足夠之強度。低折射率層(多孔質層)之具體構成及形成

方法之詳情例如記載於國際公開第2019/151073號中。該公報之記載作為參考引用於本說明書中。

**【0040】** 上述塗佈液之塗佈厚度例如可設定為可於所獲得之低折射率層與光學功能層之間形成空隙之厚度，例如可根據光學功能層之凸部之尺寸而適當設定。例如，塗佈厚度可為凸部之高度之2倍以上，亦可為2.5倍以上，還可為3倍以上。另一方面，塗佈厚度可為凸部之高度之10倍以下。例如，塗佈厚度可為30  $\mu\text{m}$ 以上，亦可為40  $\mu\text{m}$ 以上。另一方面，塗佈厚度可為200  $\mu\text{m}$ 以下。塗佈膜(塗佈液)之加熱溫度例如為20°C以上，較佳為50°C以上。另一方面，塗佈膜(塗佈液)之加熱溫度例如為200°C以下，較佳為150°C以下。塗佈膜(塗佈液)之加熱時間例如為10秒以上。另一方面，塗佈膜(塗佈液)之加熱時間例如為24小時以下，較佳為1小時以下，更佳為30分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下。

**【0041】** 上述黏著劑層可包含任意適當之黏著劑。於一實施方式中，第一黏著劑層31包含具有不會向低折射率層20可包含之空孔、間隙等空間中滲透之程度之硬度的黏著劑。第一黏著劑層31於23°C下之儲存彈性模數代表性的是 $1.0 \times 10^5(\text{Pa}) \sim 1.0 \times 10^7(\text{Pa})$ 。第一黏著劑層31於23°C下之儲存彈性模數例如為 $1.1 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.2 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.3 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.4 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.5 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.6 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.7 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.8 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上、 $1.9 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上或 $2.0 \times 10^5(\text{Pa})$ 以上，且為 $1.0 \times 10^7(\text{Pa})$ 以下、 $5.0 \times 10^6(\text{Pa})$ 以下、 $1.0 \times 10^6(\text{Pa})$ 以下或 $5.0 \times 10^5(\text{Pa})$ 以下。第一黏著劑層31於23°C下之儲存彈性模數較佳為 $1.3 \times 10^5(\text{Pa}) \sim 1.0 \times 10^6(\text{Pa})$ ，更佳為 $1.5 \times 10^5(\text{Pa}) \sim 5.0 \times 10^5(\text{Pa})$ 。再者，儲存彈性模數係藉由如下方式求出：依據JIS K 7244-1「塑膠-動態機械特性

之試驗方法」中記載之方法，讀取於頻率1 Hz之條件下，於-50°C ~ 150°C之範圍內以升溫速度5°C/分鐘進行測定時之23°C下之值。

**【0042】** 作為構成第一黏著劑層31之黏著劑，代表性地可例舉丙烯酸系黏著劑(丙烯酸系黏著劑組合物)。丙烯酸系黏著劑組合物代表性地包含(甲基)丙烯酸系聚合物作為主成分(基礎聚合物)。(甲基)丙烯酸系聚合物可以於黏著劑組合物之固形物成分中例如為50重量%以上、較佳為70重量%以上、更佳為90重量%以上之比率包含於黏著劑組合物中。(甲基)丙烯酸系聚合物以單體單元之形式含有(甲基)丙烯酸烷基酯作為主成分。再者，(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。作為(甲基)丙烯酸烷基酯之烷基，例如可例舉具有1個~20個碳原子之直鏈狀、支鏈狀等鏈狀或環狀之烷基。作為構成(甲基)丙烯酸系聚合物之單體，除(甲基)丙烯酸烷基酯以外，還可例舉：含羧基單體、含羥基單體、含醯胺基單體、含芳香環(甲基)丙烯酸酯、含雜環(甲基)丙烯酸酯等共聚單體。

**【0043】** 丙烯酸系黏著劑組合物除上述基礎聚合物(或作為其部分聚合物之預聚物)以外，亦可包含丙烯酸系低聚物。丙烯酸系低聚物代表性的是其重量平均分子量可為1000~30000左右。丙烯酸系低聚物以單體單元之形式含有(甲基)丙烯酸烷基酯作為主成分。例如，根據需要，向基礎聚合物(預聚物)中混合丙烯酸系低聚物、矽烷偶合劑及/或交聯劑、其他添加劑等以製備丙烯酸系黏著劑組合物。於丙烯酸系黏著劑組合物中，可根據需要添加可構成基礎聚合物之單體之剩餘部分。作為矽烷偶合劑，例如可例舉含有環氧基之矽烷偶合劑。作為交聯劑，例如可例舉異氰酸酯系交聯劑、過氧化物系交聯劑。

**【0044】** 第一黏著劑層31之厚度例如為3 μm ~ 60 μm，較佳為3 μm

~30  $\mu\text{m}$ ，更佳為5  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ 。若第一黏著劑層31之厚度處於此種範圍內，則具有以下優點：具有充分之密接力，同時對光學功能層之影響較小。

#### [實施例]

**【0045】** 以下利用實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不受該等實施例限定。再者，折射率及儲存彈性模數之測定方法如下。又，只要沒有特別說明，則實施例中之「%」及「份」為重量基準。

#### < 折射率 >

將丙烯酸膜上形成有測定對象(例如，多孔質層)之積層膜切成25 mm×50 mm之尺寸而獲得樣品片，將該樣品片經由黏著劑貼合於玻璃板(厚度：3 mm)之表面。

將上述玻璃板之背面中央部(直徑20 mm左右)用黑色標記油墨塗滿，製作不會於玻璃板之背面進行反射之樣品。

將所獲得之樣品置於橢圓偏光計(J.A.Woollam Japan公司製造：VASE)，使波長550 nm之光於入射角50度~80度之條件下入射至樣品，測定折射率。

#### < 儲存彈性模數 >

藉由積層等使測定對象(例如，黏著劑層)成形為厚度約1.5 mm。將該成形物沖裁成直徑7.9 mm之圓盤狀，製作試驗片。將該試驗片挾入平行板間，使用動態黏彈性測定裝置(Rheometric Scientific公司製造之「Advanced Rheometric Expansion System(ARES，先進流變膨脹系統)」)，於下述條件下測定黏彈性，求出23°C下之儲存彈性模數。

(測定條件)

- 變形模式：扭轉
- 測定頻率：1 Hz
- 測定溫度：-50°C ~ +150°C
- 升溫速度：5°C/分鐘

#### 【0046】 [製造例1]多孔質層形成用塗佈液之製備

##### (1)矽化合物之凝膠化

使作為矽化合物之前驅物之甲基三甲氧基矽烷(MTMS)0.95 g溶解於2.2 g之二甲基亞砜(DMSO)中，製備混合液A。向該混合液A中添加0.01 mol/L之草酸水溶液0.5 g，於室溫下攪拌30分鐘以使MTMS水解，生成包含三(羥基)甲基矽烷之混合液B。

向5.5 g之DMSO中添加28重量%之氨水0.38 g、及純水0.2 g後，進而追加上述混合液B，於室溫下攪拌15分鐘，藉此進行三(羥基)甲基矽烷之凝膠化，獲得包含凝膠狀矽化合物之混合液C。

##### (2)熟化處理

將如上所述製備之包含凝膠狀矽化合物之混合液C直接於40°C下保溫20小時，進行熟化處理。

##### (3)粉碎處理

其次，使用刮勺將如上所述經熟化處理之凝膠狀矽化合物碎成數mm～數cm尺寸之顆粒狀。繼而，向混合液C中添加異丙醇(IPA)40 g，輕輕攪拌後，於室溫下靜置6小時，使凝膠中之溶劑及觸媒傾析。藉由進行3次同樣之傾析處理，而進行溶劑置換，獲得混合液D。繼而，對混合液D中之凝膠狀矽化合物進行粉碎處理(高壓無介質粉碎)。粉碎處理(高壓無介質粉碎)係使用均質機(SMT公司製造，商品名「UH-50」)，在5 cc之螺旋

口瓶中稱量混合液D中之凝膠狀化合物1.85 g及IPA 1.15 g後，於50 W、20 kHz之條件下粉碎2分鐘。

藉由該粉碎處理，上述混合液D中之凝膠狀矽化合物被粉碎，由此混合液D變成粉碎物之溶膠液E。利用動態光散射式Nanotracs粒度分析儀(日機裝公司製造，UPA-EX150型號)確認表示溶膠液E中所含之粉碎物之粒度不均之體積平均粒徑，結果為0.50~0.70  $\mu\text{m}$ 。進而，對於0.75 g之溶膠液E，以0.062 g之比率添加光鹼產生劑(和光純藥工業股份有限公司，商品名：WPBG266)之1.5重量%濃度MEK(甲基乙基酮)溶液，以0.036 g之比率添加雙(三甲氧基矽烷基)乙烷之5%濃度MEK溶液，獲得多孔質層形成用塗佈液。

#### 【0047】 [製造例2-1]黏著劑之製備1

(丙烯酸低聚物之製備)

將作為單體成分之甲基丙烯酸雙環戊酯(DCPMA)60重量份及甲基丙烯酸甲酯(MMA)40重量份、作為鏈轉移劑之 $\alpha$ -硫代甘油3.5重量份、以及作為聚合溶劑之甲苯100重量份混合，於氮氣氛圍下以70 $^{\circ}\text{C}$ 攪拌1小時。其次，投入2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)0.2重量份作為熱聚合起始劑，於70 $^{\circ}\text{C}$ 下反應2小時後，升溫至80 $^{\circ}\text{C}$ 反應2小時。其後，將反應液加熱至130 $^{\circ}\text{C}$ ，乾燥去除甲苯、鏈轉移劑及未反應單體，獲得固體狀之丙烯酸低聚物。所獲得之丙烯酸低聚物之重量平均分子量為5100，玻璃轉移溫度為130 $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 【0048】 (預聚物之製備)

調配作為預聚物形成用單體成分之丙烯酸月桂酯(LA)43重量份、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)44重量份、丙烯酸4-羥基丁酯(4HBA)6重量份、

及N-乙烯基-2-吡咯啉酮(NVP)7重量份、以及作為光聚合起始劑之IGM Resins製造之「Omnirad 184」0.015重量份，照射紫外線進行聚合，獲得預聚物(聚合率：約10%)。

**【0049】** (黏著劑組合物之製備)

向上述預聚物100重量份中添加1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)0.07重量份、上述丙烯酸低聚物3重量份、及矽烷偶合劑(信越化學工業製造之「KBM403」)0.3重量份作為後添加成分後，將其等均勻混合，製備黏著劑組合物。

**【0050】** (黏著劑層之形成)

將表面設有矽酮系離型層之厚度75  $\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(三菱化學製造之「DIAFOIL MRF75」)作為基材(兼作重剝離膜)，於基材上塗佈上述光硬化性之黏著劑組合物使其厚度為50  $\mu\text{m}$ 以形成塗佈層。於該塗佈層上貼合單面經過矽酮剝離處理之厚度75  $\mu\text{m}$ 之PET膜(三菱化學製造之「DIAFOIL MRE75」)作為覆蓋片(兼作輕剝離膜)。對於該積層體，利用位置調節成燈正下方之照射面上之照射強度為5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之黑光燈，自覆蓋片側照射紫外線進行光硬化，形成厚度50  $\mu\text{m}$ 之黏著劑層。

**【0051】** [製造例2-2]黏著劑之製備2

(丙烯酸系黏著劑溶液之製備)

將丙烯酸丁酯90.7份、N-丙烯醯味啉6份、丙烯酸3份、丙烯酸2-羥基丁酯0.3份、作為聚合起始劑之2,2'-偶氮二異丁腈0.1重量份與乙酸乙酯100 g一起加入到具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷凝器之四口燒瓶中，在緩慢攪拌之同時導入氮氣進行氮氣置換後，將燒瓶內之液溫保持於55 $^{\circ}\text{C}$ 附近進行8小時聚合反應，製備丙烯酸系聚合物溶液。相對於所獲

得之丙烯酸系聚合物溶液之固形物成分100份，調配異氰酸酯交聯劑(日本聚胺酯工業公司製造之Coronate L，三羥甲基丙烷之甲苯二異氰酸酯之加成物)0.2份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製造之Nyper BMT)0.3份、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造之KBM-403)0.2份，而製備丙烯酸系黏著劑溶液。

#### 【0052】(黏著劑層之形成)

繼而，將上述丙烯酸系黏著劑溶液塗佈於經矽酮處理之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(三菱化學聚酯膜公司製造，厚度：38  $\mu\text{m}$ )之單面以使乾燥後之厚度(所形成之黏著劑層之厚度)為10  $\mu\text{m}$ ，於150 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥3分鐘，形成黏著劑層。所獲得之黏著劑之儲存彈性模數為 $1.3 \times 10^5$  (Pa)。

#### 【0053】[實施例1]

作為光學功能層，使用具有如圖2所示之形狀之雙凸透鏡膜(日本特殊光學樹脂公司製造，「雙凸透鏡」)。雙凸透鏡膜之凸部之高度 $H_1$ 為17  $\mu\text{m}$ ，凸部之寬度 $D$ (凸部之間距 $P$ )為80  $\mu\text{m}$ ，基體之高度 $H_2$ 為95  $\mu\text{m}$ 。於該雙凸透鏡膜之凸面上塗佈製造例1中所製備之多孔質層形成用塗佈液以使塗佈厚度為50  $\mu\text{m}$ ~60  $\mu\text{m}$ 而獲得塗佈膜。其後，將塗佈膜於100 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱1分鐘以進行乾燥，製成多孔質體。對乾燥後之多孔質體照射紫外線。具體而言，對乾燥後之多孔質體於光照射量(能量)500 mJ之條件下照射波長360 nm之光。其後，於多孔質體表面貼合包含製造例2-1中所製備之黏著劑之黏著劑層(厚度50  $\mu\text{m}$ )，於60 $^{\circ}\text{C}$ 、22小時之條件下進行加熱老化，於雙凸透鏡膜上形成多孔質層。以此方式製作具有雙凸透鏡膜/多孔質層/第一黏著劑層之構成之積層體。

所獲得之多孔質層之折射率為1.15，孔隙率為60%。再者，藉由加熱

(乾燥)，塗佈膜偏靠雙凸透鏡膜之凸部之上端側，如圖1所示，於雙凸透鏡膜之凸面與多孔質體之間形成有空隙。所獲得之多孔質層之最大厚度為 $6\ \mu\text{m}$ ，空隙之高度 $H_3$ 為 $10\ \mu\text{m}$ ，空隙率為59%。

#### 【0054】 [比較例1]

除了於多孔質層形成用塗佈液之塗佈中，將塗佈厚度變更為未達 $30\ \mu\text{m}$ 以外，與實施例1同樣地製作積層體。再者，藉由塗佈膜之加熱(乾燥)，如圖1所示，於雙凸透鏡膜之凸面與多孔質體之間未形成空隙(最終所獲得之多孔質層形成為將雙凸透鏡膜之凸部與凸部之間填補)，所獲得之多孔質層之最大厚度為 $1.4\ \mu\text{m}$ ，空隙率為0%。

#### 【0055】 [比較例2]

除了於光學功能層之凸面直接形成第一黏著劑層(塗佈多孔質層形成用塗佈液後不進行加熱及紫外線照射，未形成多孔質層)，及未進行加熱老化以外，與實施例1同樣地製作積層體。再者，於所獲得之積層體中，第一黏著劑層嵌埋至雙凸透鏡膜之凸部與凸部之間，雙凸透鏡膜之凸面與第一黏著劑層之間未形成空隙。

#### 【0056】 [比較例3]

除了於光學功能層之凸面直接形成第一黏著劑層(塗佈多孔質層形成用塗佈液後不進行加熱及紫外線照射，未形成多孔質層)，及使用製造例2-2中所製備之黏著劑作為構成第一黏著劑層之黏著劑，未進行加熱老化以外，與實施例1同樣地製作積層體。再者，於所獲得之積層體中，第一黏著劑層未進入雙凸透鏡膜之凸部與凸部之間，雙凸透鏡膜之凸面與第一黏著劑層之間形成有空隙。

#### 【0057】 [評估]

對實施例及各比較例中所獲得之積層體進行下述評估。評估結果彙總於表1。

### (1)光學特性

對應於雙凸透鏡膜之凸部之尺寸而準備印刷有如下花樣之圖案，該花樣係由以不同顏色(雙色)表示之40  $\mu\text{m}$ 寬度之細線不留間隙交替排列而成。於將所獲得之積層體載置於該圖案上之狀態下，自積層體表面觀察圖案。具體而言，評估對積層體表面進行觀察之角度變更時所視認到之花樣之變化。評估基準如下。

#### (評估基準)

○(良好)：改變角度觀察時花樣變化，無論從哪一個角度均能觀察到花樣

×(不良)：即便改變角度觀察，花樣亦無變化

### (2)機械強度

藉由剝離試驗評估機械強度。

將各實施例及比較例之積層體之製作中之黏著劑層積層中於寬度25 mm×長度300 mm之PET膜上積層黏著劑層而成的黏著片用於剝離試驗，獲得寬度25 mm×長度300 mm之尺寸之試驗樣品(積層體)。

對於所獲得之試驗樣品，使用拉伸試驗機(Minebea公司製造，商品名：TCM-1kNB)，進行180°剝離試驗，即，自積層體之雙凸透鏡膜(光學功能層)將多孔質層或第一黏著劑層沿長度方向剝離，測定光學功能層與其相鄰層之層間接著力(180°剝離接著力)(單位：N/25 mm)。測定係於23°C、50%RH之氛圍下、剝離角度180°、拉伸速度300 mm/分鐘之條件下進行。評估基準如下。

(評估基準)

◎(非常良好)：接著力為5 N/25 mm以上

○(良好)：接著力為1 N/25 mm以上且未達5 N/25 mm

×(不良)：接著力未達1 N/25 mm

**【0058】 [表1]**

	光學特性	機械強度
實施例1	○	◎
比較例1	×	◎
比較例2	×	◎
比較例3	○	×

**【0059】** 由表1明確可知，根據本發明之實施例，可維持光學功能層之功能，同時確保機械強度。

[產業上之可利用性]

**【0060】** 本發明之實施方式之積層體例如可適宜地用作加飾膜。

**【符號說明】**

**【0061】**

10:光學功能層

10a:第一主面(凸面)

10b:第二主面

11:凸部

11a:凸部之上端部

12:基體

13:空隙

20:低折射率層

20a:低折射率層之上表面

31:第一黏著劑層

40:加飾部

100:積層體

D:凸部之寬度

H<sub>1</sub>:凸部之高度

H<sub>2</sub>:基體之高度

H<sub>3</sub>:空隙之高度

P:凸部之間距

t:頂點

X:方向

Y:方向

Z:方向

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種積層體，其具有：

光學功能層，其具有彼此對向之第一主面及第二主面，且於上述第一主面形成有凸部；以及

低折射率層，其設於上述光學功能層之上述第一主面側，折射率為1.30以下；且

於上述光學功能層與上述低折射率層之間形成有空隙。

### 【請求項2】

如請求項1之積層體，其中上述凸部具有頂點。

### 【請求項3】

如請求項1之積層體，其中上述空隙之高度相對於上述凸部之高度之比率為10%以上。

### 【請求項4】

如請求項1之積層體，其中上述低折射率層與上述光學功能層之第一主面直接相接。

### 【請求項5】

如請求項1之積層體，其中上述凸部之高度為10 nm～100 μm。

### 【請求項6】

如請求項1之積層體，其中上述凸部之間距為1 μm～1000 μm。

### 【請求項7】

如請求項1之積層體，其中上述低折射率層係包含多孔質體之多孔質層。

**【請求項8】**

如請求項1之積層體，其依序具有上述光學功能層、上述低折射率層及第一黏著劑層。

**【請求項9】**

如請求項1之積層體，其依序具有第二黏著劑層、上述光學功能層及上述低折射率層。

**【請求項10】**

一種積層體之製造方法，其包括如下步驟：

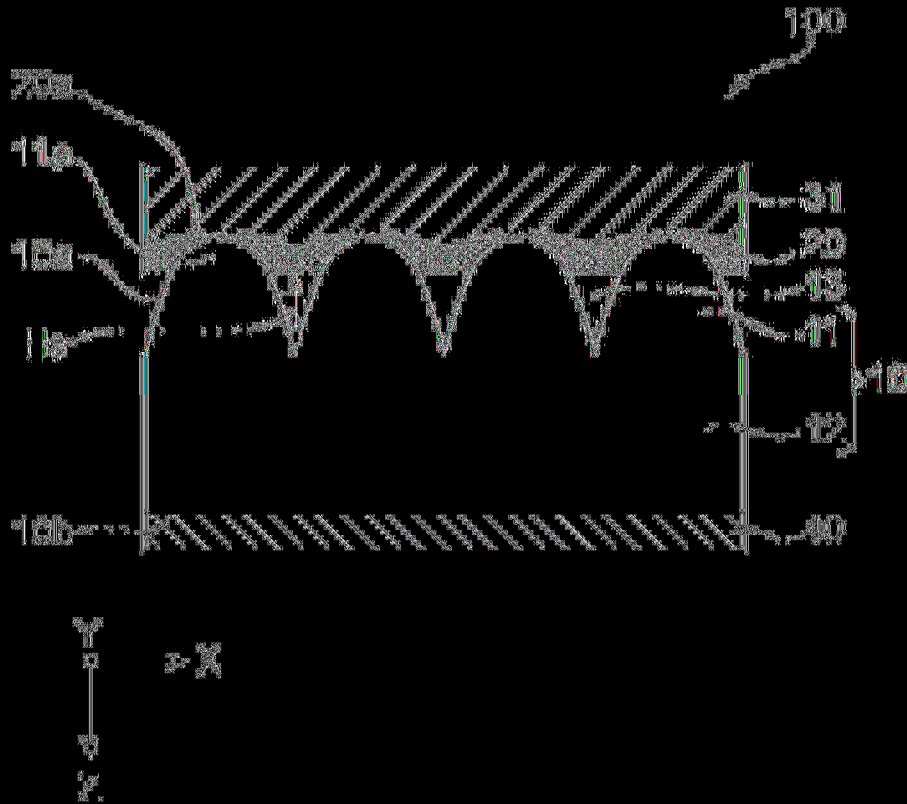
準備光學功能層，該光學功能層具有彼此對向之第一主面及第二主面，且於上述第一主面形成有凸部；

於上述光學功能層之上述第一主面形成用於形成低折射率層之材料之塗佈膜；以及

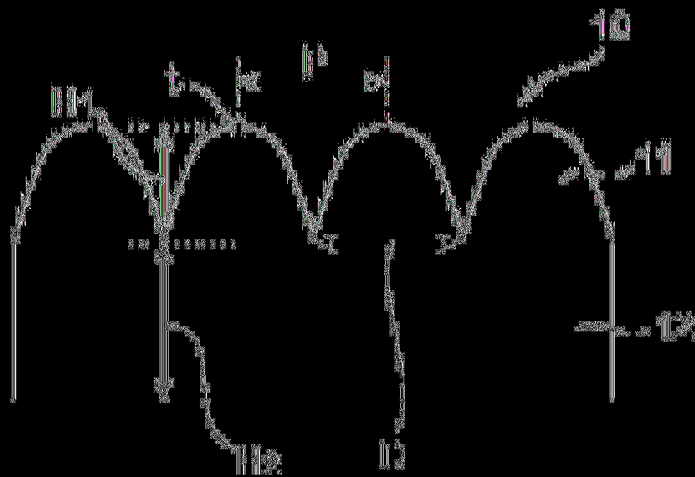
加熱上述塗佈膜，以形成折射率為1.30以下之低折射率層；且

藉由上述加熱，於上述光學功能層與上述低折射率層之間形成空隙。

(發明圖式)



(圖1)



(圖2)