202327868

(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 202327868 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：111138188 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl.： *B32B9/00 (2006.01)* *B32B27/00 (2006.01)*
H01L31/048 (2014.01)

(30)優先權：2021/10/07 日本 2021-165285

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：久詰修平 KUZUME, SHUHEI (JP) ；尾下竜也 OSHITA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

多層構造體及其製造方法，以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置

(57)摘要

本發明提供一種具有高的阻隔性及鮮明度之多層構造體及其製造方法，以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置。該多層構造體為具備基材(X)及層(Y)之多層構造體，層(Y)包含含有鋁原子的金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之反應生成物(D)，基材(X)與層(Y)係鄰接，依據ISO17221：2014 測定的光梳寬度 0.25mm 之前述多層構造體的圖像清晰度為 90%以上。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

多層構造體及其製造方法，以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置

【中文】

本發明提供一種具有高的阻隔性及鮮明度之多層構造體及其製造方法，以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置。該多層構造體為具備基材(X)及層(Y)之多層構造體，層(Y)包含含有鋁原子的金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之反應生成物(D)，基材(X)與層(Y)係鄰接，依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之前述多層構造體的圖像清晰度為90%以上。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

多層構造體及其製造方法，以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置

【技術領域】

【0001】本發明關於一種阻氣性及水蒸氣阻隔性高，且鮮明度高的多層構造體及其製造方法、以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置。

【先前技術】

【0002】具備太陽電池或顯示裝置之電子機器等之電子裝置，係需要保護表面的透光性保護構件。作為該保護構件，例如有使用一種在厚玻璃板、樹脂基材上具備阻隔層的阻隔性(氧阻隔性及水蒸氣阻隔性)優異之保護薄片等的情況。

【0003】作為前述阻隔性優異的保護薄片，專利文獻中1中記載一種具備保護薄片之電子裝置，該保護薄片包含多層構造體，其為在基材(X)上塗佈含有鋁的化合物與磷化合物之塗佈液，接著進行乾燥及熱處理而設置含有反應生成物之層(Y)，前述反應生成物之平均粒徑為5~70nm，該保護薄片係阻氣性及水蒸氣阻隔性優異，即使於溫濕試驗後也能維持性能。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開第2016/103720號

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】近年來，於電子裝置等之保護薄片(多層構造體)，有要求更高水準的鮮明度之情況，於前述以往的電子裝置所用的多層構造體中，有鮮明度不充分之情況。前述以往的電子裝置所用的多層構造體之高阻隔性係有用作為電子裝置等的保護薄片，要求維持著那樣的性能之具有高鮮明度的多層構造體。本發明者們為了實現鮮明度高的多層構造體，使用圖像清晰度高的基材作為基材(X)，進行反覆的檢討，但高鮮明度之實現為困難。本發明者們專心致力地檢討，結果發現在形成層(Y)時塗佈的塗佈液之塗佈速度與所得的多層構造體之鮮明度係有關聯，終於實現本發明。

【0006】本發明是基於如以下的情事而完成者，其目的在於提供一種具有高的阻隔性及鮮明度之多層構造體及其製造方法、以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置。

[解決課題的手段]

【0007】依據本發明，前述目的可藉由提供以下各項來達成：

[1]一種多層構造體，其係具備基材(X)及層(Y)之多層構造體，層(Y)包含含有鋁原子的金屬氧化物(A)(以下，亦僅簡稱「金屬氧化物(A)」)與無機磷化合物(BI)之反應生成物(D)，基材(X)與層(Y)係鄰接，依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之前述多層構造體的圖像清晰度為90%以上。

[2]如[1]之多層構造體，其依據JIS K7105：1981測定的霧度值為3%以下。

[3]如[1]或[2]之多層構造體，其依據ISO15106-5：2015測定的40℃、90%RH下之水蒸氣透過率為$1\times10^{-2}g/m^2$・day以下。

[4]如[1]~[3]中任一項之多層構造體，其中基材(X)在210℃下加熱1分鐘時的MD方向之熱收縮率為2.90%以下。

[5]如[1]~[4]中任一項之多層構造體，其中依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之基材(X)的圖像清晰度為90%以上。

[6]如[1]~[5]中任一項之多層構造體，其中基材(X)具有表面層。

[7]如[1]~[6]中任一項之多層構造體，其具有基材(X)與層(Y)直接積層之構成。

[8]如[1]~[6]中任一項之多層構造體，其具有基材(X)與層(Y)隔著接著層(I)積層之構成。

[9]如[1]~[8]之多層構造體，其中具備在基材(X)之兩面分別配置的層(Y)。

[10]一種多層構造體之製造方法，其包含：在基材(X)的至少一面側，塗佈包含含有鋁原子的金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)及溶劑之塗佈液(S)，去除前述溶劑而形成層(Y)的前驅物層之步驟(I)；及，熱處理層(Y)的前驅物層而形成層(Y)之步驟(II)；步驟(I)的塗佈液(S)之塗佈速度係塗佈寬度每1cm為0.03cm/s以上2.5cm/s以下，依據ISO17221：2014測定的在光梳寬度0.25mm所得之多層構造體的圖像清晰度為90%以上。

[11]一種電子裝置的保護薄片，其包含如[1]~[9]中任一項之多層構造體。

[12]如[11]的保護薄片，其係保護光電轉換裝置、資訊顯示裝置或照明裝置的表面之保護薄片。

[13]一種電子裝置，其具有如[11]或[12]之保護薄片。

[發明的效果]

【0008】依據本發明，可提供一種具有高的阻隔性及鮮明度之多層構造體及其製造方法、以及使用其之電子裝置的保護薄片及電子裝置。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0009】本說明書中，「阻隔性」主要意指氧阻隔性及水蒸氣阻隔性之兩者，「阻氣性」主要意指氧阻隔性。又，「鮮明度」係透過本發明之多層構造體所觀看的影像之鮮明度的評價，如實施例記載，藉由以目視確認透過本發明之多層構造體所觀看的影像時之視覺辨認性來判斷。

【0010】

[多層構造體]

本發明之多層構造體係具備基材(X)及層(Y)之多層構造體，層(Y)包含金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之反應生成物(D)，基材(X)與層(Y)係鄰接，依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之該多層構造體的圖像清晰度為90%以上。

【0011】本說明書中所謂「鄰接」，就是意指以非常接近狀態被積層，具體而言意指直接積層或隔著接著層等其他層(例如厚度為10μm以下的接著層)被積層。於基材(X)與層(Y)鄰接之構成中，基材(X)與層(Y)之距離可為0μm以上10μm以下，也可為0μm以上1μm以下，也可為0μm以上0.1μm以下，也可為0μm以上0.03μm以下。又，例如具有數個基材(X)時，只要其內之1層的基材(X)與層(Y)鄰接即可，其他基材(X)可與層(Y)不鄰接。同樣地，具有數個層(Y)時，只要其內之1層的層(Y)與基材(X)鄰接即可，其他層(Y)可與基材(X)不鄰接。亦即，只要至少1組的基材(X)與層(Y)鄰接即可。

【0012】本發明之多層構造體由於圖像清晰度為90%

以上，故例如作為電子裝置的保護薄片使用時，鮮明度優異。本發明之多層構造體的圖像清晰度較佳為91%以上，更佳為92%以上，尤佳為93%以上，亦有尤更佳為94%以上或95%以上之情況。本發明之多層構造體的圖像清晰度可為100%以下，也可為99%、98%、97%或96%以下。

【0013】使本發明之多層構造體的圖像清晰度成為90%以上之手法的詳細係如後述，但特別重要的是使用圖像清晰度高的基材(X)，及以後述塗佈液(S)之塗佈速度係塗佈寬度每1cm為0.03cm/s以上2.5cm/s以下進行塗佈。此處，所謂「塗佈寬度每1cm為0.03cm/s以上2.5cm/s以下」，就是按照塗佈寬度的長度，改變塗佈速度之條件，例如塗佈寬度為10cm時(以10cm的寬度進行塗佈時)，意指塗佈速度為0.3cm/s以上25cm/s以下。對基材(X)的一面全面，在與基材(X)的寬度呈垂直的方向中一次塗佈時，塗佈寬度等於基材(X)的寬度。尚且，取決於藉由塗佈等所設置的層(Y)之平滑性等，亦有相較於基材(X)的圖像清晰度，多層構造體的圖像清晰度成為更高值之情況。

【0014】本說明書中，所謂「厚度」，就是意指任意5處的測定值之平均值(平均厚度)。

【0015】

[基材(X)]

基材(X)之材質係沒有特別的限定，但從具有高圖像清晰度之觀點來看，較佳為包含熱塑性樹脂。基材(X)之形態係沒有特別的限制，但較佳為薄膜或薄片等之層狀。

作為基材(X)，較佳為包含熱塑性樹脂薄膜或積層有無機蒸鍍層(X')之熱塑性樹脂薄膜，更佳為包含熱塑性樹脂薄膜，尤佳為熱塑性樹脂薄膜。

【0016】作為基材(X)所用的熱塑性樹脂，例如可舉出聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴系樹脂；聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚2,6-萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯或此等的共聚物等之聚酯系樹脂；尼龍-6、尼龍-66、尼龍-12等之聚醯胺系樹脂；聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物等之含羥基的聚合物；聚苯乙烯；聚(甲基)丙烯酸酯；聚丙烯腈；聚乙酸乙烯酯；聚碳酸酯；聚芳酯；再生纖維素；聚醯亞胺；聚醚醯亞胺；聚碸；聚醚碸；聚醚醚酮；離子聚合物樹脂等。作為基材(X)所用的熱塑性樹脂，較佳為選自由聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、尼龍-6及尼龍-66所成之群組的至少1種，從圖像清晰度優異之觀點來看，更佳為聚對苯二甲酸乙二酯。

【0017】基材(X)係為了賦予易滑性或防黏連性，較佳為包含無機微粒子或有機微粒子。從提高基材(X)的圖像清晰度之觀點來看，包含無機微粒子或有機微粒子時，較佳為在後述表面層中包含該等。亦即，從圖像清晰度之觀點來看，於基材(X)之表面層以外的部分，有較佳的情況為不含無機微粒子或有機微粒子。作為無機微粒子，例如可使用金、銀、銅、鉑、鈀、銠、釩、鐵、鈷、鐵、鋅、釕、鐠、鉻、鎳、鋁、錫、鋅、鈦、鉭、鋯、銻、銦、鈀、鑭等之金屬、氧化鋅、氧化鈦、氧化鋯、氧化

銻、氧化錫、銦・錫氧化物、氧化釔、氧化鑭、氧化鋯、氧化鋁、氧化矽等之金屬氧化物、氟化鋰、氟化鎂、氟化鋁、冰晶石等之金屬氟化物、磷酸鈣等之金屬磷酸鹽、碳酸鈣等之碳酸鹽、硫酸鋇等之硫酸鹽、其他滑石及高嶺土等。作為有機微粒子，除了聚矽氧系化合物、交聯苯乙烯或交聯丙烯酸、交聯三聚氰胺等之交聯微粒子之外，還可使用對於構成基材(X)的熱塑性樹脂不相溶，但微分散而形成海島構造的熱塑性樹脂作為微粒子。所用的微粒子(無機微粒子及有機微粒子)之平均粒徑較佳為0.001~5μm。

【0018】使用前述熱塑性樹脂薄膜作為基材(X)時，基材(X)可為延伸薄膜，也可為無延伸薄膜。從所得之多層構造體的加工適應性(印刷或層合等)優異來看，較佳為延伸薄膜，尤其雙軸延伸薄膜。雙軸延伸薄膜可為以同時雙軸延伸法、逐次雙軸延伸法及管狀延伸法之任一方法所製造的雙軸延伸薄膜。

【0019】基材(X)之每1層的厚度較佳為5μm以上200μm以下，更佳為7μm以上150μm以下，尤佳為10μm以上100μm以下。若基材(X)之每1層的厚度為5μm以上，則有機械強度及加工性優異之傾向。又，若基材(X)之每1層的厚度為200μm以下，則有所得之多層構造體的柔軟性優異之傾向。

【0020】基材(X)較佳為具有高的圖像清晰度。依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之基材(X)的圖像清晰度較佳為90%以上，更佳為91%以上，尤佳為92%以

上。基材(X)的圖像清晰度，從製造成本之觀點來看，可為99%以下，也可為97%以下，也可為96%以下，也可為95%以下。若基材(X)的圖像清晰度為90%以上，則容易將所得之多層構造體的圖像清晰度調整至90%以上。

【0021】作為將基材(X)的圖像清晰度調整至90%以上之手段，可舉出在後述表面層以外之層中不含添加劑(熱塑性樹脂以外的成分)或即使含有也為少量，設置後述之表面層。

【0022】從為了賦予各種功能且提高基材(X)的圖像清晰度之觀點來看，基材(X)較佳為具備表面層。表面層為設於基材(X)之表面的層，可設於基材(X)之單面，也可設於兩面。基材(X)可具有樹脂基材層與在此樹脂基材層之一面或兩面上所積層的表面層。樹脂基材層係在作為基材(X)所用的熱塑性樹脂，可為前述熱塑性樹脂之層。樹脂基材層可為PET層。於樹脂基材層與表面層之間，亦可存在無機蒸鍍層(X')等之其他層。樹脂基材層與表面層較佳為直接積層。表面層為以樹脂作為主成分時，亦樹脂基材層與表面層可藉由構成各層的組成之差異等而區別。

【0023】表面層只要對樹脂基材層等具有接著性即可，並沒有特別的限定，較佳為以熱塑性樹脂作為主成分。此處，所謂「作為主成分」，就是意指含量超過50質量%。作為前述熱塑性樹脂，可適宜使用聚酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、環氧系樹脂、醇酸系樹脂、丙烯酸系樹脂、尿素系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等。又，亦可組合不

同2種以上的熱塑性樹脂例如聚酯系樹脂與胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂與丙烯酸系樹脂、或胺基甲酸酯系樹脂與丙烯酸系樹脂等而使用。其中，較佳為選自由聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂及胺基甲酸酯系樹脂所成之群組的至少1種，更佳為聚酯系樹脂。

【0024】表面層包含各種的交聯劑者，從耐熱接著性之提升，同時能顯著提高耐濕接著性之觀點來看為較佳的情況。特別地，作為表面層之主成分，使用聚酯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂或丙烯酸系樹脂，將交聯性官能基共聚合於前述樹脂時，較佳為進一步包含交聯劑。構成表面層的熱塑性樹脂與交聯劑可以任意之比率混合而使用，相對於熱塑性樹脂100質量份，交聯劑為0.2~20質量份者係在接著性提升之點上較宜，更佳為0.5~15質量份，尤佳為1~10質量份。

【0025】表面層係為了賦予易滑性或防黏連性，可包含前述無機微粒子或有機微粒子。

【0026】基材(X)在210℃下加熱1分鐘時的MD方向之熱收縮率，從更提高水蒸氣阻隔性及圖像清晰度之觀點來看，較佳為2.90%以下，更佳為2.80%以下。基材(X)的前述MD方向之熱收縮率可為0.5%以上，但從更提高水蒸氣阻隔性之觀點來看，2.10%以上為較佳的情況。此基材(X)之熱收縮率可為作為多層構造體的原料使用的基材(X)(形成後述層(Y)之前的基材(X))之熱收縮率。

【0027】作為基材(X)，可使用市售品。作為圖像清

晰度高的市售品，例如可舉出東麗股份有限公司製Lumirror(註冊商標)U403、U483、A48、XW731C、HYOSUNG公司製RH210、三菱化學股份有限公司製Diafoil(註冊商標)T600、東洋紡股份有限公司製Cosmoshine(註冊商標)A4160、SRF、東洋紡酯(註冊商標)薄膜HPE等。此等可在兩面或單面具有表面層。

【0028】基材(X)係從後述塗佈液(S)的塗佈性之觀點及所得之多層構造體的阻隔性之觀點來看，較佳為被施予表面處理。表面處理可以眾所周知之方法進行，例如可舉出UV臭氧處理、高濃度臭氧水處理、準分子臭氧處理、電暈處理、氧電漿處理或AP電漿處理等。

【0029】積層有作為基材(X)使用的無機蒸鍍層(X')之熱塑性樹脂薄膜，通常為具有對氧或水蒸氣的阻隔性之薄膜，為具有透明性之薄膜。作為基材(X)，使用在一面上積層有無機蒸鍍層(X')之熱塑性樹脂薄膜時，後述的層(Y)係積層於無機蒸鍍層(X')側。作為積層有無機蒸鍍層(X')的熱塑性樹脂薄膜所用的熱塑性樹脂薄膜，可使用作為上述基材(X)所例示的熱塑性樹脂薄膜。無機蒸鍍層(X')可藉由蒸鍍無機物而形成。作為無機物，可舉出金屬氧化物(例如氧化矽、氧化鋁)、金屬氮化物(例如氮化矽)或金屬氮氧化物(例如氧氮化矽)等。其中，以氧化鋁、氧化矽、氧化鎂或氮化矽形成的無機蒸鍍層(X')，從透明性優異之觀點來看較宜。尚且，基材(X)從圖像清晰度之觀點來看，不含無機蒸鍍層(X')者亦為較佳的情況。

【0030】無機蒸鍍層(X')之形成方法係沒有特別的限定，可舉出真空蒸鍍法(例如電阻加熱蒸鍍、電子束蒸鍍、分子線磊晶法等)、濺鍍法或離子鍍法等之物理氣相成長法；熱化學氣相成長法(例如觸媒化學氣相成長法)、光化學氣相成長法、電漿化學氣相成長法(例如電容耦合電漿、感應耦合電漿、表面波電漿、電子迴旋共振、雙靶磁控、原子層沉積法等)、有機金屬氣相成長法等之化學氣相成長法。

【0031】無機蒸鍍層(X')之厚度係隨著構成無機蒸鍍層的成分之種類而不同，但較佳為0.002~0.5μm，更佳為0.005~0.2μm，尤佳為0.01~0.1μm。只要在此範圍內選擇多層構造體的阻隔性或機械物性變良好之厚度即可。若無機蒸鍍層(X')之厚度為0.002μm以上，則有無機蒸鍍層(X')對氧或水蒸氣的阻隔性變良好之傾向。又，若無機蒸鍍層(X')之厚度為0.5μm以下，則有維持無機蒸鍍層(X')的彎曲後之阻隔性的傾向。

【0032】作為基材(X)，可單獨使用1種的基材，也可組合2種以上的基材而使用。具有複數層的基材(X)時，各自的基材(X)可相同或相異。基材(X)之層數可為1層，也可為2層以上。基材(X)之層數例如為1層以上3層以下，較佳為1層以上2層以下，更佳為1層。

【0033】

[層(Y)]

層(Y)包含金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之反應

生成物(D)。於本發明之多層構造體中，層(Y)由於作為阻隔層發揮功能，故本發明之多層構造體藉由具備層(Y)，而有阻隔性變良好之傾向。又，以適當的手法形成層(Y)，可使多層構造體的圖像清晰度成為90%以上。

【0034】

(含有鋁原子的金屬氧化物(A))

構成金屬氧化物(A)的金屬原子(亦將彼等總稱為「金屬原子(M)」)，通常為選自屬於週期表的第2~14族之金屬原子的至少1種金屬原子，至少包含鋁原子。金屬原子(M)較佳為鋁原子，但亦可包含鋁原子與其以外的金屬原子。尚且，作為金屬氧化物(A)，可混合2種以上的金屬氧化物(A)而使用。作為鋁原子以外的金屬原子，例如可舉出鎂、鈣等之週期表第2族的金屬；鋅等之週期表第12族的金屬；週期表第13屬的金屬；矽等之週期表第14族的金屬；鈦、鋯等之過渡金屬等。尚且，矽會有被分類於半金屬之情況，但本說明書中將矽視為包含於金屬者。作為與鋁可併用的金屬原子(M)，從操作性或所得之多層構造體的阻氣性優異之觀點來看，較佳為選自由鈦及鋯所成之群組的至少1種。

【0035】鋁原子佔金屬原子(M)之比例較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，尤佳為90莫耳%以上，也可為95莫耳%以上或實質上僅由鋁原子所構成。於金屬氧化物(A)之例中，包含藉由液相合成法、氣相合成法、固體粉碎法等之方法所製造的金屬氧化物。

【0036】

(含有能水解的特性基鍵結了的金屬原子(M)之化合物(E))

金屬氧化物(A)可為含有能水解的特性基鍵結了的金屬原子(M)之化合物(E)(以下亦簡稱「化合物(E)」)的水解縮合物。作為該特性基，例如可舉出鹵素原子、NO_3、可具有取代基之碳數1~9的烷氧基、可具有取代基之碳數6~9的芳氧基、可具有取代基之碳數2~9的醯氧基、可具有取代基之碳數3~9的烯氧基、可具有取代基之碳數5~15的β-二酮基或可具有取代基之具有碳數1~9的醯基的二醯基甲基等。可將化合物(E)的水解縮合物實質上視為金屬氧化物(A)。因此，本說明書中，有將化合物(E)的水解縮合物稱為「金屬氧化物(A)」之情況。亦即，本說明書中，「金屬氧化物(A)」可改稱為「化合物(E)的水解縮合物」，另外可將「化合物(E)的水解縮合物」改稱為「金屬氧化物(A)」。

【0037】從與無機磷化合物(BI)之反應的控制變容易，所得之多層構造體的阻氣性來看，化合物(E)較佳為包含後述含有鋁原子的化合物(Ea)。

【0038】作為化合物(Ea)，例如可舉出氯化鋁、硝酸鋁、乙酸鋁、參(2,4-戊二酮根)鋁、三甲氧基鋁、三乙氧基鋁、三正丙氧基鋁、三異丙氧基鋁、三正丁氧基鋁、三第二丁氧基鋁、三第三丁氧基鋁等，其中較佳為三異丙氧基鋁及三第二丁氧基鋁。作為化合物(E)，亦可併用2種以上的化合物(Ea)。

【0039】又，化合物(E)可包含含有鋁以外的金屬原子(M)之化合物(Eb)。作為化合物(Eb)，例如可舉出四(2,4-戊二酮根)鈦、四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四(2-乙基己氧基)鈦等之鈦化合物；四(2,4-戊二酮根)鋯、四正丙氧基鋯、四正丁氧基鋯等之鋯化合物等。此等可單獨1種使用，也可併用2種以上的化合物(Eb)。

【0040】化合物(Ea)佔化合物(E)之比例係沒有特別的限定，例如較佳為80莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上，尤佳為95莫耳%以上，亦可為100莫耳%。

【0041】藉由化合物(E)被水解，化合物(E)所具有之能水解的特性基之至少一部分被轉換成羥基。再者，藉由其水解物縮合，可形成金屬原子(M)透過氧原子(O)鍵結的化合物。若重複該縮合，則形成實質上可被視為金屬氧化物的化合物。尚且，在以這樣的方式形成的金屬氧化物(A)之表面，通常存在羥基。

【0042】本說明書中，將[僅鍵結於金屬原子(M)的氧原子(O)之莫耳數]/[金屬原子(M)之莫耳數]之比為0.8以上的化合物視為包含於金屬氧化物(A)中者。此處，僅鍵結於金屬原子(M)的氧原子(O)為以M-O-M表示的結構中之氧原子(O)，如以M-O-H表示的結構中之氧原子(O)般，鍵結於金屬原子(M)與氫原子(H)的氧原子係被排除在外。金屬氧化物(A)中的前述比較佳為0.9以上，更佳為1.0以上，尤佳為1.1以上。該比之上限係沒有特別的限定，但將金屬

原子(M)的原子價設為n時，通常以n/2表示。

【0043】為了發生前述水解縮合，重要的是化合物(E)具有能水解的特性基。彼等之基未鍵結時，由於水解縮合反應不發生或極緩慢，故目的之金屬氧化物(A)的調製會變困難。

【0044】化合物(E)之水解縮合物，例如可藉由眾所周知的溶膠凝膠法所用之手段，由特定原料來製造。於該原料中，可使用選自由化合物(E)、化合物(E)的部分水解物、化合物(E)的完全水解物、化合物(E)部分水解縮合而成的化合物及化合物(E)的完全水解物的一部分縮合而成的化合物所成之群組的至少1種。

【0045】尚且，於與後述無機磷化合物(BI)含有物(包含無機磷化合物(BI)或無機磷化合物(BI)之組成物)之混合中所供應的金屬氧化物(A)，較佳為實質上不含磷原子。

【0046】

(無機磷化合物(BI))

無機磷化合物(BI)含有與金屬氧化物(A)能反應的部位，典型上含有數個該部位，宜含有2~20個。於該部位中，包含與在金屬氧化物(A)之表面上存在的官能基(例如羥基)能縮合反應的部位，例如可舉出直接鍵結於磷原子的鹵素原子、直接鍵結於磷原子的氧原子等。金屬氧化物(A)之表面上存在的官能基(例如羥基)通常鍵結於構成金屬氧化物(A)的金屬原子(M)。

【0047】作為無機磷化合物(BI)，例如可舉出磷酸、

二磷酸、三磷酸、4分子以上的磷酸縮合而成的聚磷酸、亞磷酸、膦酸、亞膦酸、次膦酸、次亞膦酸等之磷的含氧酸及此等之鹽(例如磷酸鈉)、以及此等之衍生物(例如鹵化物(例如磷醯氯)、脫水物(例如五氧化二磷))等。無機磷化合物(BI)可單獨使用1種，也可併用2種以上。其中，從後述塗佈液(S)的安定性及所得之多層構造體的阻氣性提升之觀點來看，較佳為單獨使用磷酸，或併用磷酸與其以外的無機磷化合物。併用磷酸與其以外的無機磷化合物時，無機磷化合物(BI)的50莫耳%以上較佳為磷酸。

【0048】

(反應生成物(D))

反應生成物(D)可藉由金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之反應來獲得。金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)進一步與其他化合物反應而生成的化合物亦被包含反應生成物(D)中。

【0049】於層(Y)的紅外線吸收光譜中，800~1400cm^{-1}的區域之最大吸收波數較佳在1080~1130cm^{-1}之範圍。例如，於金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)反應而成為反應生成物(D)之過程中，源自金屬氧化物(A)的金屬原子(M)與源自無機磷化合物(BI)的磷原子(P)係透過氧原子(O)形成以M-O-P表示的鍵結。結果，於反應生成物(D)的紅外線吸收光譜之中，出現了源自該鍵結的特性吸收帶。在1080~1130cm^{-1}的區域看到基於M-O-P的鍵結之特性吸收帶時，所得之多層構造體係展現優異的阻氣性。特別地，該特性

吸收帶係在一般看到源自各種原子與氧原子的鍵結之吸收的800~1400cm^{-1}的區域中為最強吸收時，所得之多層構造體係展現更加優異的阻氣性。

【0050】相對於其，將化合物(E)或金屬鹽等之金屬化合物與無機磷化合物(BI)預先混合後使其水解縮合時，可得到源自金屬化合物的金屬原子與源自無機磷化合物(BI)的磷原子大致均勻混合反應而成的複合體。於該情況下，在紅外線吸收光譜中，800~1400cm^{-1}的區域中之最大吸收波數會脫離1080~1130cm^{-1}之範圍。

【0051】於層(Y)的紅外線吸收光譜中，800~1400cm^{-1}的區域之最大吸收帶的半高寬，從所得之多層構造體的阻氣性之觀點來看，較佳為200cm^{-1}以下，更佳為150cm^{-1}以下，尤佳為100cm^{-1}以下，特佳為50cm^{-1}以下。

【0052】層(Y)的紅外線吸收光譜，可藉由使用傅立葉轉換紅外線分光光度計(PerkinElmer股份有限公司製的Spectrum One)，以800~1400cm^{-1}作為測定區域，以衰減全反射法進行測定。惟，以前述方法無法測定時，可藉由反射吸收法、外部反射法、衰減全反射法等之反射測定，將層(Y)由多層構造體刮下，以石蠟糊法、錠劑法等之穿透測定的方法進行測定，但不受該等所限定。

【0053】又，層(Y)亦可部分地包含未參與反應的金屬氧化物(A)及/或無機磷化合物(BI)。

【0054】層(Y)中，源自金屬氧化物(A)的金屬原子與源自無機磷化合物(BI)的磷原子之莫耳比，較佳在[源自金

屬氧化物(A)的金屬原子]：[源自無機磷化合物(BI)的磷原子]=1.0：1.0~3.6：1.0之範圍，更佳在1.1：1.0~3.0：1.0之範圍。於此範圍內時，得到優異的阻氣性能。層(Y)中的該莫耳比可藉由用於形成層(Y)的塗佈液(S)中之金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之混合比率來調整。層(Y)中的該莫耳比通常與塗佈液(S)中的比相同。

【0055】層(Y)之厚度(多層構造體具有2層以上的層(Y)時，為各層(Y)之厚度的合計)較佳為0.05~4.0μm，更佳為0.1~2.0μm。藉由減薄層(Y)，可壓低印刷、層合等之加工時的多層構造體之尺寸變化。又，由於多層構造體的柔軟性增加，故亦可使其力學特性接近基材本身的力學特性。從阻氣性之觀點來看，層(Y)每1層的厚度較佳為0.05μm以上，更佳為0.1μm以上。層(Y)每1層的厚度較佳為2.0μm以下，更佳為1.0μm以下。層(Y)之厚度可藉由層(Y)之形成時所用的後述塗佈液(S)之濃度或其塗佈方法來控制。層(Y)之厚度可藉由以掃描式電子顯微鏡或穿透型電子顯微鏡觀察多層構造體剖面而測定。

【0056】層(Y)之層數可為1層，也可為2層以上。藉由具有2層以上的層(Y)，有阻隔性提升之傾向。層(Y)之層數亦可為2層。具有2層以上的層(Y)時，較佳為在各基材(X)之兩面上分別配置層(Y)。具有2層以上的層(Y)時，其積層方法係沒有特別的限定，可直接配置於基材(X)之單面或兩面，也可使用後述接著層(I)來貼合含有層(Y)的多層構造體。

【0057】層(Y)係除了上述成分(金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)及此等的反應生成物(D))之外，還可進一步包含其他成分。作為層(Y)可含有的其他成分，例如可舉出具有選自由羰基、羥基、羧基、羧酸酐基及羧基的鹽所成之群組的至少一種官能基之聚合物(F)(以下亦簡稱「聚合物(F)」)、有機磷化合物(BO)、含交聯劑的樹脂組成物(V)、碳酸鹽、鹽酸鹽、硝酸鹽、碳酸氫鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硼酸鹽等之無機酸金屬鹽、草酸鹽、乙酸鹽、酒石酸鹽、硬脂酸鹽等之有機酸金屬鹽、環戊二烯基金屬錯合物(例如二茂鈦)、氰基金屬錯合物(例如普魯士藍)等之金屬錯合物、層狀黏土化合物、交聯劑、聚合物(F)以外的高分子化合物、可塑劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、難燃劑等。多層構造體中之層(Y)中的前述其他成分之含有率較佳為50質量%以下，更佳為20質量%以下，尤佳為10質量%以下，特佳為5質量%以下，亦可為4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下或0質量%(不含其他成分)。本發明之多層構造體，從具有更高的鮮明度之觀點來看，其他成分之含量宜少。

【0058】

(聚合物(F))

聚合物(F)具有選自由羰基、羥基、羧基、羧酸酐基及羧基的鹽所成之群組的至少一種官能基。聚合物(F)較佳為具有選自由羥基及羧基所成之群組的至少1種官能基之聚合物。

【0059】作為聚合物(F)，可舉出聚乙二醇；聚乙烯醇、含有1~50莫耳%的碳數4以下的α-烯烴單元之改質聚乙烯醇、聚乙烯縮醛(聚乙烯縮丁醛等)等之聚乙烯醇系聚合物；纖維素、澱粉等之多糖類；聚(甲基)丙烯酸羥乙酯、聚(甲基)丙烯酸、乙烯-丙烯酸共聚物等之(甲基)丙烯酸系聚合物；乙烯-馬來酸酐共聚物的水解物、苯乙烯-馬來酸酐共聚物的水解物、異丁烯-馬來酸酐交替共聚物的水解物等之馬來酸系聚合物等。其中，較佳為聚乙二醇或聚乙烯醇系聚合物。

【0060】聚合物(F)可為具有聚合性基的單體之均聚物，也可為2種以上的單體之共聚物，亦可為具有選自由羰基、羥基、羧基、羧酸酐基及羧基的鹽所成之群組的至少一種官能基的單體與不具有該基的單體之共聚物。尚且，作為聚合物(F)，亦可混合2種以上的聚合物(F)而使用。

【0061】聚合物(F)之分子量係沒有特別的限制，但為了得到具有更優異的阻氣性及機械強度之多層構造體，聚合物(F)之重量平均分子量較佳為5000以上，更佳為8000以上，尤佳為10000以上。聚合物(F)之重量平均分子量之上限係沒有特別的限定，例如為1500000以下。

【0062】從保持多層構造體的外觀良好之觀點來看，層(Y)中的聚合物(F)之含量，以層(Y)的質量為基準，較佳為未達50質量%，更佳為20質量%以下，尤佳為10質量%以下，亦可為0質量%。聚合物(F)可與層(Y)中的成分反

應，也可不反應。

【0063】

(有機磷化合物(BO))

有機磷化合物(BO)較佳為具有數個磷原子的聚合物(BOa)或後述有機磷化合物(BOb)。

【0064】

(具有數個磷原子的聚合物(BOa))

作為聚合物(BOa)所具有之含磷原子的官能基，例如可舉出磷酸基、亞磷酸基、膦酸基、亞膦酸基、次膦酸基、次亞膦酸基及由此等所衍生的官能基(例如鹽、(部分)酯化合物、鹵化物(例如氯化物)、脫水物)等，其中較佳為磷酸基及膦酸基，更佳為膦酸基。

【0065】作為聚合物(BOa)，例如可舉出丙烯酸6-[(2-膦醯基乙醯基)氧基]己酯、甲基丙烯酸2-膦醯氧基乙酯、甲基丙烯酸膦醯基甲酯、甲基丙烯酸11-膦醯基十一烷基酯、甲基丙烯酸1,1-二膦醯基乙酯等之(甲基)丙烯酸膦醯基酯類的聚合物；乙烯基膦酸、2-丙烯-1-膦酸、4-乙烯基苄基膦酸、4-乙烯基苯膦酸等之乙烯基膦酸類的聚合物；乙烯基次膦酸、4-乙烯基苄基次膦酸等之乙烯基次膦酸類的聚合物；磷酸化澱粉等。聚合物(BOa)可為具有至少1種含磷原子的官能基之單體的均聚物，也可為2種以上的單體的共聚物。又，作為聚合物(BOa)，亦可併用2種以上的由單一單體所形成的聚合物。其中，較佳為(甲基)丙烯酸膦醯酯類的聚合物及乙烯基膦酸類的聚合物，更佳為乙烯

基膦酸類的聚合物，尤佳為聚乙烯基膦酸。另外，聚合物(BOa)亦可藉由將乙烯基膦酸鹵化物或乙烯基膦酸酯等之乙烯基膦酸衍生物單獨或共聚合後，進行水解而得。

【0066】又，聚合物(BOa)可為具有至少1種含磷原子的官能基的單體與其他乙烯基單體之共聚物。作為可與具有含磷原子的官能基的單體進行共聚合之其他乙烯基單體，例如可舉出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯類、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、核取代苯乙烯類、烷基乙烯醚類、烷基乙烯酯類、全氟烷基乙烯醚類、全氟烷基乙烯酯類、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、伊康酸、馬來醯亞胺、苯基馬來醯亞胺等，其中較佳為(甲基)丙烯酸酯類、丙烯腈、苯乙烯、馬來醯亞胺及苯基馬來醯亞胺。

【0067】為了得到具有優異的耐彎曲性之多層構造體，源自具有含磷原子的官能基的單體之構成單元佔聚合物(BOa)的全部結構單元之比例較佳為10莫耳%以上，更佳為40莫耳%以上，尤佳為70莫耳%以上，特佳為90莫耳%以上，亦可為100莫耳%。

【0068】聚合物(BOa)的分子量係沒有特別的限制，但數量平均分子量較佳在1000~100000之範圍。若數量平均分子量在該範圍，則可以高水準兼顧本發明之多層構造體的耐彎曲性之改善效果及使用後述塗佈液(S)時塗佈液(S)的黏度安定性。

【0069】於多層構造體的層(Y)中，包含聚合物(BOa)時，層(Y)中的聚合物(BOa)的質量WBOa相對於無機磷化

合物(BI)的質量WBI之比WBOa/WBI，較佳為滿足0.01/99.99≦WBOa/WBI<6.00/94.00之關係，從阻隔性能優異之點來看，較佳為滿足0.10/99.90≦WBOa/WBI<4.50/95.50之關係，更佳為滿足0.20/99.80≦WBOa/WBI<4.00/ 96.00之關係，特佳為滿足0.50/99.50≦WBOa/WBI<3.50/96.50之關係。亦即，相對於WBOa為0.01以上且未達6.00的微量，WBI以多於94.00且在99.99以下的大量使用為佳。尚且，即使為在層(Y)中無機磷化合物(BI)及/或有機磷化合物(BOa)進行反應之情況，也將構成反應生成物(D)的無機磷化合物(BI)及/或有機磷化合物(BOa)的部分視為無機磷化合物(BI)及/或有機磷化合物(BOa)。於此情況下，將反應生成物(D)之形成時所用的無機磷化合物(BI)及/或有機磷化合物(BOa)的質量(反應前的無機磷化合物(BI)及/或有機磷化合物(BOa)的質量)包含於層(Y)中的無機磷化合物(BI)及/或有機磷化合物(BOa)的質量中。

【0070】

(有機磷化合物(BOb))

有機磷化合物(BOb)中，透過碳數3以上20以下的伸烷基鏈或聚氧伸烷基鏈，至少1個羥基鍵結了的磷原子與極性基係鍵結。與金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)及彼等的反應生成物(D)比較下，有機磷化合物(BOb)係表面自由能低，在層(Y)之前驅物形成過程中偏析於表面側。結果，有本發明之多層構造體的耐彎曲性或與層(Y)直接積層的層之接著性提升之情況。

【0071】作為有機磷化合物(BOb)，例如可舉出3-羥丙基膦酸、4-羥丁基膦酸、5-羥戊基膦酸、6-羥己基膦酸、7-羥庚基膦酸、8-羥辛基膦酸、9-羥壬基膦酸、10-羥癸基膦酸、11-羥基十一基膦酸、12-羥基十二基膦酸、13-羥基十三基膦酸、14-羥基十四基膦酸、15-羥基十五基膦酸、16-羥基十六基膦酸、17-羥基十七基膦酸、18-羥基十八基膦酸、19-羥基十九基膦酸、20-羥基二十基膦酸、3-羥丙基二氫磷酸酯、4-羥丁基二氫磷酸酯、5-羥戊基二氫磷酸酯、6-羥己基二氫磷酸酯、7-羥庚基二氫磷酸酯、8-羥辛基二氫磷酸酯、9-羥壬基二氫磷酸酯、10-羥癸基二氫磷酸酯、11-羥基十一基二氫磷酸酯、12-羥癸基二氫磷酸酯、13-羥基十三基二氫磷酸酯、14-羥基十四基二氫磷酸酯、15-羥基十五基二氫磷酸酯、16-羥基十六基二氫磷酸酯、17-羥基十七基二氫磷酸酯、18-羥基十八基二氫磷酸酯、19-羥基十九基二氫磷酸酯、20-羥基二十基二氫磷酸酯、3-羧丙基膦酸、4-羧丁基膦酸、5-羧戊基膦酸、6-羧己基膦酸、7-羧庚基膦酸、8-羧辛基膦酸、9-羧壬基膦酸、10-羧癸基膦酸、11-羧基十一基膦酸、12-羧基十二基膦酸、13-羧基十三基膦酸、14-羧基十四基膦酸、15-羧基十五基膦酸、16-羧基十六基膦酸、17-羧基十七基膦酸、18-羧基十八基膦酸、19-羧基十九基膦酸、20-羧基二十基膦酸等。此等可單獨使用1種，也可併用2種以上。

【0072】於多層構造體之層(Y)中，包含有機磷化合物(BOb)時，層(Y)中的有機磷化合物(BOb)的莫耳數MBob

與無機磷化合物(BI)的莫耳數MBI之比MBob/MBI，較佳為滿足$1.0\times10^{-4}\leqq MBOb/MBI\leqq 2.0\times10^{-2}$之關係，更佳為滿足$3.5\times10^{-4}\leqq MBOb/MBI\leqq 1.0\times10^{-2}$之關係，尤佳為滿足$5.0\times10^{-4}\leqq MBOb/MBI\leqq 6.0\times10^{-3}$之關係。

【0073】層(Y)包含有機磷化合物(BOb)時，藉由X射線光電子分光分析法(XPS法)測定的多層構造體之層(Y)之與基材(X)未相接之側的表面起到5nm為止的範圍中的碳原子相對於鋁原子之原子數比(C/Al比)較佳在0.1~15.0之範圍，更佳在0.3~10.0之範圍，特佳在0.5~5.0之範圍。由於層(Y)表面的C/Al比在前述範圍，有層(Y)與鄰接的層之接著性提升之情況。

【0074】

(含交聯劑的樹脂組成物(V))

層(Y)由於包含含交聯劑的樹脂組成物(V)，有耐彎曲性變良好之情況。含交聯劑的樹脂組成物(V)係由含羥基的樹脂及交聯劑所構成。作為前述含羥基的樹脂，可舉出含羥基的環氧樹脂、含羥基的聚酯樹脂、含羥基的(甲基)丙烯酸樹脂、含羥基的聚胺基甲酸酯樹脂、乙烯醇系樹脂、多糖類等，其中較佳為包含乙烯醇系樹脂或多糖類，更佳為包含乙烯醇系樹脂，尤佳為包含聚乙烯醇樹脂。作為前述交聯劑，宜使用具有環氧丙基的矽化合物、有機鈦化合物或有機鋯化合物。前述含羥基的樹脂與前述交聯劑之質量比(含羥基的樹脂/交聯劑)較佳為2.0以上200以下，更佳為9.0以上60以下。

【0075】

[層(W)]

本發明之多層構造體中，包含選自由聚合物(F)、有機磷化合物(BO)及含交聯劑的樹脂組成物(V)所成之群組的至少1種之層(W)，係可直接積層於層(Y)之與基材(X)相反側的面上。由於多層構造體具備層(W)，有耐彎曲性提升，或與後述接著層(I')的密著性提升之情況。從多層構造體的鮮明度之觀點來看，有不含層(W)者為較佳的情況。

【0076】本發明之多層構造體具備層(W)時，層(W)較佳為與層(Y)直接積層。層(W)可含有的聚合物(F)、有機磷化合物(BO)及含交聯劑的樹脂組成物(V)之合適的態樣係如上述。

【0077】層(W)可進一步包含其他成分，例如可舉出碳酸鹽、鹽酸鹽、硝酸鹽、碳酸氫鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硼酸鹽等之無機酸金屬鹽、草酸鹽、乙酸鹽、酒石酸鹽、硬脂酸鹽等之有機酸金屬鹽、環戊二烯基金屬錯合物(例如二茂鈦)、氰基金屬錯合物(例如普魯士藍)等之金屬錯合物、層狀黏土化合物、交聯劑、聚合物(BOa)及聚合物(F)以外的高分子化合物、可塑劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、難燃劑等。層(W)中的前述其他成分之含有率較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下，尤佳為5質量%以下，亦可為2質量%以下，也可為1質量%以下，也可為0質量%(不含其他成分)。

【0078】本發明之多層構造體具備層(W)時，從本發明之多層構造體的耐彎曲性變更良好之觀點來看，其厚度較佳為0.005μm以上。層(W)之厚度的上限係沒有特別的限定，但1.0μm以上時耐彎曲性的改善效果達到飽和，因此將層(W)之厚度的上限定設為1.0μm，此係在經濟上較宜。

【0079】

[接著層(I)]

本發明之多層構造體可在基材(X)與層(Y)之間具備接著層(I)。由於具備接著層(I)，有能提高基材(X)與層(Y)之間的接著性之情況。特別地，於基材(X)具有表面層之情況中，較佳為在表面層與層(Y)之間設置接著層(I)，更佳為在將表面層進行表面處理後，設置接著層(I)。

【0080】作為構成接著層(I)的接著劑，只要具有基材(X)與層(Y)的接著性，則沒有特別的限定，但可舉出聚胺基甲酸酯系接著劑、聚酯系接著劑等。藉由在此等接著劑中添加眾所周知的矽烷偶合劑等之少量的添加劑，有能進一步提高接著性之情況。作為矽烷偶合劑，例如可舉出具有異氰酸酯基、環氧基、胺基、脲基、巰基等反應性基的矽烷偶合劑。

【0081】作為聚胺基甲酸酯系接著劑，可使用眾所周知者，但較佳為使用將聚異氰酸酯成分與多元醇成分混合並使其反應的2液型聚胺基甲酸酯系接著劑。作為2液型聚胺基甲酸酯系接著劑，可使用市售品，例如可舉出三井化學股份有限公司製的Takelac(註冊商標)、Takenate(註冊商

標)等。

【0082】作為聚酯系接著劑，可使用眾所周知者，作為市售品，例如可舉出Elitel(註冊商標)KT-0507、KT-8701、KT-8803、KT-9204、KA-5034、KA-3556、KA-1449、KA-5071S、KZA-1449S(以上為UNITIKA股份有限公司製)、Vylonal(註冊商標)MD-1200、Vylonal MD-1480(以上為東洋紡績股份有限公司製)、Pesresin A124GP、Pesresin A684G(高松油脂股份有限公司製)等。藉由對聚酯系接著劑添加乙烯醇系樹脂，尤其是聚乙烯醇，有更提高接著性之情況。同時使用乙烯醇系樹脂與聚酯系樹脂時，其質量比(乙烯醇系樹脂/聚酯系樹脂)為1/99以上50/50以下者，從一邊維持良好的接著性，一邊顯示更高的剝離強度之觀點來看較宜。聚酯系樹脂，從與乙烯醇系樹脂的親和性之觀點來看，較佳為具有羧基的聚酯系樹脂。又，作為接著劑使用時，聚酯系樹脂較佳為水性分散體。由於聚酯系樹脂為水性分散體，有與聚乙烯醇系樹脂的親和性變更良好之傾向。

【0083】接著層(I)之每1層的厚度較佳為0.001~10.0μm，更佳為0.003~5.0μm，尤佳為0.005~1.0μm，尤更佳為0.007~0.1μm，特佳為0.01~0.03μm。

【0084】

[其他層(J)]

本發明之多層構造體係為了提高各式各樣的特性(例如熱封性、阻隔性、力學物性)，可包含基材(X)、層(Y)、

層(W)及接著層(I)以外的其他層(J)。如此的本發明之多層構造體例如可藉由在基材(X)上將層(Y)(視需要隔著接著層(I))積層，進一步將該其他層(J)直接或隔著後述接著層(I')進行接著或形成而製造。作為其他層(J)，例如可舉出油墨層、聚烯烴層、乙烯-乙烯醇共聚物樹脂層等之熱塑性樹脂層等，但不受該等所限定。

【0085】本發明之多層構造體包含油墨層時，作為油墨層，例如可舉出將在溶劑中分散有含有顏料(例如二氧化鈦)的聚胺基甲酸酯樹脂之液體進行乾燥而得之皮膜，但亦可為將不含顏料的聚胺基甲酸酯樹脂、以其他樹脂作為主劑的油墨或電子電路配線形成用阻劑進行乾燥而得之皮膜。作為油墨層的塗佈方法，除了凹版印刷法之外，還可舉出線棒、旋塗、模塗等各種的塗佈方法。油墨層之厚度較佳為0.5~10.0μm，更佳為1.0~4.0μm。

【0086】藉由將本發明之多層構造體的最表面層設為聚烯烴層，可將熱封性賦予至多層構造體，或提高多層構造體的力學特性。從熱封性或力學特性的提升等之觀點來看，聚烯烴較佳為聚丙烯或聚乙烯。又，為了提高多層構造體的力學特性，較佳為積層選自由聚酯所成的薄膜、聚醯胺所成的薄膜及含羥基的聚合物所成的薄膜所成之群組的至少1個薄膜。從力學特性的提升之觀點來看，聚酯較佳為聚對苯二甲酸乙二酯，聚醯胺較佳為尼龍-6，含羥基的聚合物較佳為乙烯-乙烯醇共聚物。

【0087】其他層(J)可為藉由擠出塗佈層合而形成的

層。本發明可使用的擠出塗佈層合法係沒有特別的限定，可使用眾所周知的方法。於典型的擠出塗佈層合法中，藉由將經熔融熱塑性樹脂送到T字模，將從T字模的扁平狹縫所取出的熱塑性樹脂進行冷卻，而製造層合薄膜。

【0088】作為其他的擠出塗佈層合法，可舉出三明治層合法、串聯層合法等。三明治層合法係將經熔融的熱塑性樹脂擠出至一方的基材，從另一個解捲機(捲出機)供給第2基材，使其貼合而製作積層體之方法。串聯層合法為連接2台的單層合機，一次製作5層構成的積層體之方法。

【0089】

[接著層(I')]

於本發明之多層構造體中，有使用接著層(I')而能提高與其他構件(例如其他層(J)等)的接著性之情況。接著層(I)可由接著性樹脂構成。構成接著層(I')的接著劑係可使用作為構成接著層(I)的接著劑所例示者。作為提高與前述其他構件的接著性之接著性樹脂，較佳為將聚異氰酸酯成分與多元醇成分混合並使其反應的2液反應型聚胺基甲酸酯系接著劑。又，藉由在錨塗劑或接著劑中，添加眾所周知的矽烷偶合劑等少量的添加劑，有能進一步提高接著性之情況。作為矽烷偶合劑，例如可舉出具有異氰酸酯基、環氧基、胺基、脲基、巰基等反應性基之矽烷偶合劑，但不受該等所限定。藉由與其他構件之接著，於對本發明之多層構造體施予印刷或層合等加工時，更有效地抑制阻氣性或外觀的變差，再者，有能提高使用本發明之多層構造

體的保護薄片及電子裝置等之落下強度的情況。

【0090】

[多層構造體之構成等]

於本發明之多層構造體中，至少一組的基材(X)及層(Y)係鄰接而被積層。基材(X)與層(Y)可直接積層，也可隔著接著層(I)積層，但於基材(X)具有表面層，且具備與表面層對向的層(Y)之情況，基材(X)與層(Y)較佳為隔著接著層(I)積層，於基材(X)不具有表面層之情況，基材(X)與層(Y)較佳為被直接積層。

【0091】以下顯示本發明之多層構造體的構成例，但本發明之多層構造體不受此等所限定。各自的具體例亦可為複數組合之構成。此處，所謂「/」，就是意指隔著接著層或直接積層。

(1)層(Y)/基材(X)

(2)層(Y)/基材(X)/層(Y)

(3)基材(X)/層(Y)/層(Y)/基材(X)

(4)層(Y)/基材(X)/基材(X)/層(Y)

(5)層(Y)/基材(X)/層(Y)/基材(X)

(6)層(Y)/基材(X)/層(Y)/基材(X)/層(Y)

於上述例示中，基材(X)較佳為包含PET層。又，亦可進一步具有其他層(J)，具有其他層(J)時，其他層(J)可隔著接著層(I')積層於層(Y)或基材(X)等。多層構造體可僅由基材層(X)及層(Y)所構成，也可僅由基材層(X)、層(Y)及接著層(I)所構成。

【0092】依據JIS K7105：1981測定的本發明之多層構造體的霧度值較佳為3%以下，更佳為2.5%以下，尤佳為2.0%以下。藉由霧度值為前述上限以下，多層構造體的鮮明度更提高。本發明之多層構造體的霧度值可為0.1%以上，也可為0.5%以上。多層構造體的霧度值係可藉由基材(X)之種類及厚度、層(Y)之厚度等來調整。

【0093】依據ISO15106-5：2015測定的40℃、90%RH下的本發明之多層構造體的水蒸氣透過率較佳為1×10^{-2} g/m^2・day以下，更佳為5.0×10^{-3}g/m^2・day以下，尤佳3.0×10^{-3}g/m^2・day以下。本發明之多層構造體的水蒸氣透過率可為1.0×10^{-5}g/m^2・day以上，也可為1.0×10^{-4}g/m^2・day以上。多層構造體的水蒸氣透過率係可藉由基材(X)之種類及厚度、層(Y)之厚度等來調整。

【0094】

[多層構造體之製造方法]

針對本發明之多層構造體說明的事項由於可適用於本發明之製造方法，因此有將重複的說明省略之情況。又，針對本發明之製造方法說明的事項係可適用於本發明之多層構造體。

【0095】作為本發明之多層構造體之製造方法，例如可舉出一種製造方法，其包含：將包含金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)與溶劑之塗佈液(S)塗佈於基材(X)的至少一面側，去除前述溶劑而形成層(Y)的前驅物層之步驟(I)；及，熱處理層(Y)的前驅物層而形成層(Y)之步驟

(II)；步驟(I)的塗佈液(S)之塗佈速度係塗佈寬度每1cm為0.03cm/s以上2.5cm/s以下。製造包含有機磷化合物(BO)或聚合物(F)之多層構造體時，在用於步驟(I)的塗佈液(S)中可含有有機磷化合物(BO)或聚合物(F)，形成包含有機磷化合物(BO)或聚合物(F)之層(Y)，藉由準備包含有機磷化合物(BO)或聚合物(F)之塗佈液(T)，在步驟(I)所得的層(Y)之前驅物層表面或在步驟(II)所得的層(Y)表面塗佈塗佈液(T)之步驟(III)，可使有機磷化合物(BO)或聚合物(F)含浸至層(Y)，亦可在層(Y)上設置層(W)。尚且，於基材(X)與層(Y)之間設置接著層(I)時，該製造方法可在步驟(I)之前包含在基材(X)上設置接著層(I)之步驟。

【0096】

[步驟(I)]

於步驟(I)中，以塗佈寬度每1cm為0.03cm/s以上2.5cm/s以下之速度，將包含金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)與溶劑之塗佈液(S)塗佈於基材(X)的至少一面側後，去除溶劑，形成層(Y)的前驅物層。塗佈液(S)之塗佈通常係藉由在基材(X)的至少一面上，直接或隔著接著層(I)，塗佈塗佈液(S)而進行。亦即，對設有接著層(I)的基材(X)，可在接著層(I)上塗佈塗佈液(S)。塗佈液(S)之塗佈速度，從所得之多層構造體的圖像清晰度變良好之觀點來看，較佳塗佈寬度每1cm為2.4cm/s以下，更佳為2.0cm/s以下。又，塗佈液(S)之塗佈速度，從所得之多層構造體的圖像清晰度、生產性及塗佈的安定性之觀點來看，較佳塗

佈寬度每1cm為0.05cm/s以上，更佳為0.2cm/s以上。

【0097】藉由塗佈液(S)之塗佈速度，所得之多層構造體的圖像清晰度升高的理由雖然未明，但推測塗佈速度為基材(X)的寬度每1cm超過2.5cm/s時，形成用目視難以確認之程度的塗佈條紋。另一方面，若塗佈速度係寬度每1cm未達0.03cm/s，則塗佈於基材的塗佈液(S)係有被基材排斥之傾向，推測變無法適當地構築層(Y)。又，於塗佈液(S)之塗佈中，為了達成本發明之效果，重要的是將相對於塗佈寬度而言的塗佈速度控制在前述範圍。其理由雖然未明，但認為與塗佈寬度成比例，在基材(X)上所塗佈的塗佈液(S)之對寬度方向的均平範圍變廣，故塗佈後的均平性係變化。

【0098】塗佈液(S)係可藉由混合金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)及溶劑而獲得。作為調整塗佈液(S)之具體手段，可舉出混合金屬氧化物(A)的分散液與含有無機磷化合物(BI)的溶液之方法；於金屬氧化物(A)的分散液中添加無機磷化合物(BI)，進行混合之方法等。此等混合時之溫度較佳為50℃以下，更佳為30℃以下，尤佳為20℃以下。塗佈液(S)可包含其他化合物(例如有機磷化合物(BO)或聚合物(F))，視需要可包含選自由乙酸、鹽酸、硝酸、三氟乙酸及三氯乙酸所成之群組的至少1種酸化合物(Q)。

【0099】金屬氧化物(A)之分散液可藉由例如依照眾所周知的溶膠凝膠法所採用之手法，例如混合化合物(E)、水及視需要的酸觸媒或有機溶劑，將化合物(E)縮合

或水解縮合而調製。藉由將化合物(E)縮合或水解縮合而得到金屬氧化物(A)的分散液時，視需要亦可對於所得之分散液，進行特定的處理(前述酸化合物(Q)之存在下的解膠等)。金屬氧化物(A)的分散液之調製時所使用的溶劑係沒有特別的限定，但較佳為甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；水；或此等的混合溶劑。

【0100】作為含有無機磷化合物(BI)之溶液中使用的溶劑，只要按照無機磷化合物(BI)之種類來適宜選擇即可，較佳為包含水。只要不妨礙無機磷化合物(BI)之溶解，則溶劑亦可包含有機溶劑(例如甲醇等之醇類)。

【0101】塗佈液(S)的固體成分濃度，從該塗佈液的保存安定性及對基材(X)的塗佈性之觀點來看，較佳為1~20質量%，更佳為2~15質量%，尤佳為3~10質量%。前述固體成分濃度例如可將塗佈液(S)之溶劑餾去後殘存的固體成分之質量除以供處理的塗佈液(S)之質量而算出。

【0102】塗佈液(S)為以布魯克菲爾德(Brookfield)型旋轉黏度計(SB型黏度計：轉子No.3、轉速60rpm)測定之黏度，在塗佈時的溫度下，較佳為3000mPa・s以下，更佳為2500mPa・s以下，尤佳為2000mPa・s以下。藉由該黏度為3000mPa・s以下，塗佈液(S)的均平性提升，可得到外觀更優異的多層構造體。又，塗佈液(S)的黏度較佳為50mPa・s以上，更佳為100mPa・s以上，尤佳為200mPa・s以上。

【0103】於塗佈液(S)中，鋁原子與磷原子之莫耳

比，較佳為鋁原子：磷原子=1.0：1.0~3.6：1.0之範圍，更佳在1.1：1.0~3.0：1.0之範圍，特佳在1.11：1.00~1.50：1.00之範圍。鋁原子與磷原子之莫耳比係可進行塗佈液(S)的乾固物之螢光X射線分析而算出。

【0104】塗佈液(S)之塗佈方法係沒有特別的限定，可採用眾所周知的方法。作為塗佈方法，例如可舉出輥塗法、凹版塗佈法、網版印刷法、反向塗佈法、吻塗法、模塗法、計量棒塗法、箱式刮刀併用塗佈法、棒塗法等。

【0105】塗佈塗佈液(S)後的溶劑之去除方法(乾燥處理)係沒有特別的限制，可採用眾所周知的乾燥方法。作為乾燥方法，例如可舉出熱風乾燥法、熱輥接觸法、紅外線加熱法、微波加熱法等。

【0106】乾燥溫度較佳為低於基材(X)的流動起始溫度。塗佈液(S)之塗佈後的乾燥溫度例如可為60℃以上180℃以下左右，較佳為60℃以上且未達140℃，更佳為70℃以上且未達130℃，特佳為80℃以上且未達120℃。乾燥時間係沒有特別的限定，但較佳為1秒以上且未達1小時，更佳為5秒以上且未達15分鐘，尤佳為5秒以上且未達300秒。特別地，乾燥溫度為100℃以上時(例如100~140℃)，乾燥時間較佳為1秒以上且未達4分鐘，更佳為5秒以上且未達4分鐘，尤佳為5秒以上且未達3分鐘。乾燥溫度低於100℃時(例如60~99℃)，乾燥時間較佳為3分鐘以上且未達1小時，更佳為6分鐘以上且未達30分鐘，尤佳為8分鐘以上且未達25分鐘。若塗佈液(S)的乾燥處理條件在前述

範圍，則有得到具有更良好的阻氣性之多層構造體之傾向。經過上述乾燥，溶劑被去除，而形成層(Y)的前驅物層。

【0107】在基材(X)兩面積層層(Y)時，例如將塗佈液(S)塗佈於基材(X)的一面側後，藉由去除溶劑，而形成第1層(第1層(Y)的前驅物層)，接著將塗佈液(S)塗佈於基材(X)的另一面側後，藉由去除溶劑，而形成第2層(第2層(Y)的前驅物層)。塗佈於各面的塗佈液(S)之組成可相同或相異。

【0108】

[步驟(II)]

於步驟(II)中，熱處理步驟(I)所形成的層(Y)的前驅物層而形成層(Y)。於步驟(II)中，進行反應生成物(D)生成的反應。為了使該反應充分地進行，熱處理的溫度較佳為140℃以上，更佳為170℃以上，尤佳為180℃以上，特佳為190℃以上。若熱處理溫度低，則得到充分的反應率所花費的時間變長，成為生產性降低之原因。熱處理的溫度係隨著基材(X)的種類等而不同，例如將由聚醯胺系樹脂所成的熱塑性樹脂薄膜使用作為基材(X)時，熱處理的溫度較佳為270℃以下。又，將由聚酯系樹脂所成的熱塑性樹脂薄膜使用作為基材(X)時，熱處理的溫度較佳為240℃以下。熱處理可在空氣環境下、氮氣環境下、氬氣環境下等實施。熱處理時間較佳為1秒~1小時，更佳為1秒~15分鐘，尤佳為5~300秒。

【0109】步驟(II)較佳為包含第1熱處理步驟(II-1)與第2熱處理步驟(II-2)。以2階段以上進行熱處理時，第2階段熱處理(以下，第2熱處理)的溫度較佳為高於第1階段熱處理(以下，第1熱處理)的溫度，更佳為比第1熱處理的溫度高15℃以上，尤佳為高20℃以上，特佳為高30℃以上。

【0110】又，步驟(II)的熱處理溫度(2階段以上的熱處理時為第1熱處理溫度)，從得到具有良好特性的多層構造體之點來看，較佳為高於步驟(I)的乾燥溫度，更佳為高30℃以上，尤佳為高50℃以上，尤更佳為高55℃以上，特佳為高60℃以上。

【0111】以2階段以上進行步驟(II)的熱處理時，第1熱處理的溫度較佳為140℃以上且未達200℃，而且第2熱處理的溫度較佳為180℃以上270℃以下，第2熱處理的溫度較佳為高於第1熱處理溫度，更佳為高15℃以上，尤佳為高25℃以上。特別地，熱處理溫度為200℃以上時，熱處理時間較佳為0.1秒~10分鐘，更佳為0.5秒~15分鐘，尤佳為1秒~3分鐘。熱處理溫度低於200℃時，熱處理時間較佳為1秒~15分鐘，更佳為5秒~10分鐘，尤佳為10秒~5分鐘。

【0112】

[步驟(III)]

於本發明之多層構造體之製造方法中，使用有機磷化合物(BO)、聚合物(F)及/或其他成分時，可具有：將藉由混合有機磷化合物(BO)、聚合物(F)及/或其他成分以及溶

劑而得之塗佈液(T)，塗佈於步驟(I)所得之層(Y)的前驅物層、步驟(II)所得之層(Y)或步驟(II-1)後之層(Y)的前驅物層上，經過乾燥處理之步驟(III)。於步驟(II-1)之後進行步驟(III)時，較佳為在步驟(III)的乾燥處理後進行步驟(II-2)。於步驟(III)中，可增加塗佈液(T)的塗佈量，在層(Y)上形成層(W)。

【0113】塗佈液(T)所用的溶劑，只要按照有機磷化合物(BO)、聚合物(F)及/或其他成分之種類來適宜選擇即可，但較佳為甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；水；或彼等的混合溶劑。

【0114】塗佈液(T)中的固體成分濃度，從溶液的保存安定性或塗佈性之觀點來看，較佳為0.01~60質量%，更佳為0.1~50質量%，尤佳為0.2~40質量%。固體成分濃度係可藉由與塗佈液(S)有關的記載之方法同樣之方法來求出。

【0115】與塗佈液(S)之塗佈同樣地，塗佈塗佈液(T)之方法係沒有特別的限定，可採用眾所周知的方法。

【0116】步驟(III)中的塗佈液(T)塗佈後之溶劑的去除方法(乾燥處理)之條件，可採用與步驟(I)中的塗佈液(S)塗佈後的乾燥處理條件同樣之方法。

【0117】

[步驟(IV)]

本發明之多層構造體之製造方法係在進行步驟(I)之前，可包含在基材(X)上視需要地施予表面處理後，設置

接著層(I)之步驟。更適宜地，該製造方法可包含將包含PVA系樹脂、聚酯系樹脂及溶劑之塗佈液(R)塗佈於基材(X)上後，去除溶劑而形成接著層(I)之步驟(IV)。

【0118】作為得到塗佈液(R)之手段，例如可直接混合PVA系樹脂、聚酯系樹脂及溶劑，也可混合包含PVA系樹脂的溶液或分散液與包含聚酯系樹脂的溶液或分散液。其中，從溶液的均勻性之觀點來看，較佳為混合PVA系樹脂的水溶液與聚酯系樹脂的分散液，得到塗佈液(R)。

【0119】作為用於塗佈液(R)的溶劑，並沒有特別的限定，較佳為以水作為主成分，也可只有水。又，作為以水作為主成分之情況中使用他溶劑，較宜使用、甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類。

【0120】塗佈液(R)的固體成分濃度，從該塗佈液的保存安定性及對基材(X)的塗佈性之觀點來看，較佳為0.01~10質量%。前述固體成分濃度例如可將塗佈液(R)之溶劑餾去後殘存的固體成分之質量除以供處理的塗佈液(R)之質量而算出。

【0121】塗佈液(R)之塗佈係沒有特別的限定，可採用眾所周知的方法。作為塗佈方法，例如可舉出澆鑄法、浸漬法、輥塗法、凹版塗佈法、網版印刷法、反向塗佈法、噴霧塗佈法、吻塗法、模塗法、計量棒塗法、箱式刮刀併用塗佈法、簾幕塗佈法、棒塗法等。

【0122】在基材(X)上塗佈後的塗佈液(R)之溶劑的去除方法係沒有特別的限制，可採用眾所周知的乾燥方法。

作為乾燥方法，例如可舉出熱風乾燥法、熱輥接觸法、紅外線加熱法、微波加熱法等。

【0123】

[電子裝置的保護薄片及電子裝置]

使用本發明之多層構造體的電子裝置，係具備電子裝置本體與保護電子裝置本體之表面的保護薄片。本發明之電子裝置的保護薄片包含本發明之多層構造體。本發明之電子裝置的保護薄片可僅由本發明之多層構造體所構成，也可藉由本發明之多層構造體與其他構件而構成。本發明之電子裝置的保護薄片具有高的阻隔性及鮮明度。因此，藉由使用本發明的保護薄片，可得到即使在嚴酷的環境下也劣化少，穿透的影像之鮮明度高的電子裝置。例如，使用於電子紙用基板薄膜時，可適用作為容易受到水分影響之電子紙的油墨之保護材。

【0124】本發明之電子裝置可為光電轉換裝置、資訊顯示裝置或照明裝置。於光電轉換裝置之例中，包含各種的太陽能電池及其他光電轉換裝置。於資訊顯示裝置之例中，包含液晶顯示器、有機EL顯示器、電漿顯示器、電子紙及其他資訊顯示裝置。於照明裝置之例中，包含LED照明、有機EL照明及其他照明裝置。

【0125】本發明之電子裝置可特佳地使用作為包含光學元件的裝置。作為光學元件，可按照本發明之電子裝置的用途來適宜選擇。此處，本發明中的光學元件為具有光學功能者，該光學功能例如可舉出資訊顯示功能、發光功

能等。使用具有資訊顯示功能者作為前述光學元件時，本發明之電子裝置可作為資訊顯示裝置使用，使用具有發光功能者作為光學元件時，本發明之電子裝置可作為發光裝置(照明裝置)使用。

【0126】作為具有前述資訊顯示功能的光學元件，例如可舉出液晶顯示裝置所用的液晶胞、有機EL顯示裝置所用的有機EL元件及電子紙裝置所用的電子紙用元件(粒子移動型、液晶型、電化學型等)等。此處，藉由使用液晶胞作為前述光學元件，本發明之光學裝置成為液晶顯示裝置，藉由使用有機EL元件而成為有機EL顯示裝置，更藉由使用電子紙用元件而成為電子紙裝置。

【0127】作為前述液晶胞、有機EL元件及電子紙用元件，並沒別有特別的限定，但一般可使用眾所周知的元件。

【0128】本發明之多層構造體亦可作為LCD用基板薄膜、有機EL用基板薄膜、電子紙用基板薄膜等被稱為基板薄膜的薄膜使用。於該情況下，多層構造體兼任基板與保護薄片。又，保護薄片的保護對象之電子裝置係不限定於前述例示，例如亦可為IC標籤、光通訊用裝置、燃料電池等。

【0129】本發明之電子裝置的保護薄片可包含配置於多層構造體之一表面的表面保護層。作為表面保護層，較佳為由透明性高、不易損傷的樹脂所構成之層。又，如太陽電池般會在室外利用的裝置之保護薄片中的表面保護

層，較佳為由耐候性(例如耐光性)高的樹脂所構成。又，於保護必須透光的面之情況中，較佳為透光性高的表面保護層。作為表面保護層(表面保護薄膜)之材料，例如可舉出丙烯酸樹脂、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、三乙醯纖維素、環烯烴聚合物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氫烷氧基共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、2-乙烯-四氟乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯等。

【0130】為了提高表面保護層的耐久性，亦可在表面保護層中添加各種的添加劑(例如紫外線吸收劑)。耐候性高的表面保護層之較佳一例為添加有紫外線吸收劑的丙烯酸樹脂層。作為紫外線吸收劑，例如可舉出苯并三唑系、二苯甲酮系、水楊酸酯系、氰基丙烯酸酯系、鎳系、三吡系的紫外線吸收劑，但不受該等所限定。又，亦可併用其他安定劑、光安定劑、抗氧化劑等。

【0131】再者，為了提高表面保護層的耐久性，較佳為在表面上施予硬塗層等之耐候性的塗層。塗層的種類沒有特別的限定，可使用眾所周知的材料。

【0132】保護薄片之構成係沒有特別的限定，例如可適宜使用如下述的構成。

(1)多層構造體

(2)多層構造體/接著層/聚對苯二甲酸乙二酯

(3)多層構造體/接著層/三乙醯纖維素

(4)多層構造體/接著層/丙烯酸樹脂

(5)多層構造體/接著層/聚碳酸酯

(6)多層構造體/接著層/環烯烴聚合物

(7)多層構造體/接著層/ETFE

尚且，使本發明之多層構造體與其他材料積層時，為了保護多層構造體，較佳為以其他材料成為外側之方式配置。

[實施例]

【0133】接著，舉出實施例來更具體地說明本發明，惟本發明完全不受此等實施例所限定，在本發明技術思想之範圍內，由具有該領域中通常知識的人可作出許多的變形。以下的實施例及比較例中的分析及評估係如以下地進行。

【0134】

<實施例及比較例所使用的材料>

・PET23-A：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)U403」(商品名)，在兩面具備表面層，厚度23μm、圖像清晰度94%、MD方向熱收縮率2.16%

・PET23-B：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)XW731C」(商品名)，在單面具備表面層，厚度23μm、圖像清晰度93%、MD方向熱收縮率2.79%

・PET23-C：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；

HYOSUNG公司製，「RH210」(商品名)，在兩面具備表面層，厚度23μm、圖像清晰度94%、MD方向熱收縮率2.70%

・PET23-D：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)S105」(商品名)，厚度23μm、圖像清晰度83%、MD方向熱收縮率3.00%

・PET38：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)U483」(商品名)，在兩面具備表面層，厚度38μm、圖像清晰度94%、MD方向熱收縮率2.05%

・PET50：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)U403」(商品名)，在兩面具備表面層，厚度50μm、圖像清晰度94%、MD方向熱收縮率2.04%

・PET75：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)U483」(商品名)，在兩面具備表面層，厚度75μm、圖像清晰度93%、MD方向熱收縮率2.08%

・PET12：雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；東麗股份有限公司製，「Lumirror(商標)P60」(商品名)，厚度12μm、圖像清晰度82%、MD方向熱收縮率3.12%

前述材料的圖像清晰度及MD方向熱收縮率係依照後述評價方法(5)圖像清晰度及(2)MD方向熱收縮率中記載之方法進行測定。

【0135】

<評價方法>

(1)紅外線吸收光譜的最大吸收波數(Imax)之測定

對於實施例及比較例所得之多層構造體的層(Y)，使用傅立葉轉換紅外線分光光度計，以衰減全反射法進行測定，算出800~1400cm^{-1}的區域中之最大吸收波數(Imax)。測定條件係如以下。

裝置：PerkinElmer股份有限公司製Spectrum One

測定模式：衰減全反射法

測定區域：800~1400cm^{-1}

【0136】

(2)MD方向收縮率

從實施例及比較例所用的基材(X)切出12cm×12cm，在其中央部以1方格為約1cm(MD方向)×1cm(TD方向)之方式畫出6cm×6cm(36方格)的格子，製作測定樣品，以游標卡尺測定平行於MD方向的各方格之長度。接著，將前述測定樣品在210℃的乾燥機內靜置3分鐘，取出後再度以游標卡尺測定平行於MD方向的各方格之長度。算出在乾燥機內靜置前後的平行於MD方向的各方格之長度的收縮率，將此等平均值當作MD方向的收縮率。

【0137】

(3)厚度

使用聚焦離子束(FIB)切削實施例及比較例所得到之多層構造體，製作剖面觀察用的切片。以碳膠帶將所製作的切片固定於試樣台座，以加速電壓30kV進行鉑離子濺鍍

30秒。使用電場發射型穿透式電子顯微鏡觀察多層構造體的剖面，算出各層之厚度及多層構造體之厚度。測定條件係如以下。又，厚度為5處的測定值之平均。

裝置：日本電子股份有限公司製JEM-2100F

加速電壓：200kV

倍率：250,000倍

【0138】

(4)水蒸氣透過度

將實施例及比較例所得之多層構造體安裝於水蒸氣透過量測定裝置，依據ISO15106-5：2015，藉由差壓法測定水蒸氣透過度。測定條件係如以下。水蒸氣透過度愈低，判定為水蒸氣阻隔性愈良好。

裝置：TECHNOLOX公司製DELTAPERM

溫度：40℃

水蒸氣供給側的濕度：90%RH

【0139】

(5)圖像清晰度

將實施例及比較例所用之基材(X)或實施例及比較例所得之多層構造體安裝於圖像清晰度測定裝置，依據ISO17221：2014測定圖像清晰度。測定條件係如下述，將5次測定的平均值當作測定值。

裝置：SUGA試驗機股份有限公司製圖像清晰度測定器IC-T

光梳寬度：0.25mm

【0140】

(6)霧度

將實施例及比較例所得之多層構造體安裝於霧度計HR-100(股份有限公司村上色彩技術研究所製)，依據JIS K7105：1981測定霧度。測定係進行5次，將平均值當作測定值。

【0141】

(7)鮮明度

在任意的影像顯示裝置之表面上，將實施例及比較例所得之電子裝置用保護薄片以層合的材料側成為表面之方式載置，評價是否鮮明地看到影像顯示裝置所顯示的文字。將文字被鮮明地顯示者當作A，將文字的端部稍微暈開者當作B，將全體看起來朦朧者當作C，以10人的評審員分別進行評價，將佔多數的評價當作鮮明度的評價。尚且，佔最多數的評價為數個時，一併記載數個評價。

【0142】

(8)透氧度

從實施例及比較例所得之多層構造體切出10mm×10mm。將所切出的多層構造體安裝於透氧量測定裝置，藉由等壓法測定透氧度。測定條件係如以下。

裝置：MOCON公司製OX-TRAN2/21

溫度：20℃

氧供給側之濕度：85%RH

載體氣體側之濕度：85%RH

載體氣體流量：10mL/分鐘

氧壓：1.0atm

載體氣體壓力：1.0atm

【0143】

<塗佈液(S-1)之製造例>

將蒸餾水230質量份邊攪拌邊升溫至70℃。在該蒸餾水中費1小時滴下三異丙氧基鋁88質量份，使液溫徐徐上升至95℃，藉由使所產生的異丙醇餾出而進行水解縮合。於所得之液體中添加60質量%的硝酸水溶液4.0質量份，在95℃下攪拌3小時，而使水解縮合物的粒子之凝聚體解膠。然後，將該液體濃縮至固體成分濃度以氧化鋁換算成為10質量%，得到溶液。對於如此所得之溶液22.50質量份，添加蒸餾水54.29質量份及甲醇18.80質量份，攪拌至均勻，而得到分散液。接著，於將液溫維持在15℃的狀態下，邊攪拌分散液邊滴下85質量%的磷酸水溶液4.41質量份。再者，滴加甲醇溶液18.80質量份，在15℃下繼續攪拌直到黏度成為1,500mPa・s為止，得到目的之塗佈液(S-1)。該塗佈液(S-1)中，鋁原子與磷原子之莫耳比為鋁原子：磷原子=1.15：1.00。

【0144】

<塗佈液(R-1)之製造例>

混合PVA「Kuraray Poval(註冊商標)48-80」4.8質量份與水95.2質量份，在室溫下攪拌5小時而溶解「Kuraray Poval(註冊商標)48-80」，得到PVA水溶液。接著，混合聚酯系水分散體「Elitel(註冊商標)KA-5071S」(UNITIKA股份

有限公司製)0.8質量份、前述PVA水溶液1.2質量份、水68.1質量份、甲醇29.9質量份，攪拌1小時而得到塗佈液(R-1)。

【0145】

<實施例1>

使用PET23-A(寬度21cm)作為基材(X-1)。使用春日電機股份有限公司製電暈處理裝置TEC-4AC，以130W・min/m^2的強度，對基材的一面進行表面處理。在表面處理後的基材之一面上，以乾燥後的厚度成為10nm之方式，使用棒塗機塗佈塗佈液(R-1)。使塗佈後的基材在140℃下乾燥1分鐘，在基材的一面上形成接著層(I-1)。在形成有接著層(I-1)的基材之一面上，以乾燥後的厚度成為0.4μm之方式，使用棒塗機，於塗佈速度為12.6cm/s(塗佈寬度每1cm的塗佈速度為0.6cm/s)之條件下塗佈塗佈液(S-1)。將塗佈後的基材在120℃下乾燥3分鐘後，在180℃下熱處理1分鐘，而在基材上形成層(Y-1)的前驅物層。接著，在另一面上亦藉由同樣的方法進行表面處理後，形成接著層(I-1)及層(Y-1)的前驅物層。將所得之形成有層(Y-1)的前驅物層之薄膜在210℃下進行1分鐘的熱處理，得到層(Y-1)(0.4μm)/接著層(I-1)(10nm)/基材(X-1)(23μm)/接著層(I-1)(10nm)/層(Y-1)(0.4μm)之多層構造體。對於所得之多層構造體的層(Y-1)及多層構造體，依照前述評價方法(1)、(3)、(4)、(5)、(6)及(8)中記載之方法進行評價。表1中顯示結果。

【0146】準備6片所得之多層構造體，在各自的一面上藉由2液型聚胺基甲酸酯系接著劑(三井化學股份有限公司

製的「Takelac(註冊商標)A-1102」與三井化學股份有限公司製的「Takenate(註冊商標)A-3070」)形成接著層，藉由在該接著層上分別層合下述所示的材料而製作6種類的電子裝置的保護薄片。對於所得之各電子裝置的保護薄片，依照前述評價方法(7)中記載之方法，進行鮮明度的評價。表1中顯示結果。尚且，表1之鮮明度1至鮮明度6各自意指與下述1.至6.的材料進行層合了的電子裝置的保護薄片之評價。

1.Lumirror(商標)U403(東麗股份有限公司製，厚度50μm)

2.CosmoshineSRF(商標)(東洋紡股份有限公司製，厚度80μm)

3.三乙醯纖維素(TAC)薄膜(KONICA MINOLTA公司製，厚度80μm)

4.OXIS(商標)PMMA(大倉工業股份有限公司製，厚度40μm)

5.聚碳酸酯薄膜Pureace(商標)(帝人股份有限公司製，厚度70μm)

6.Zeonor薄膜(商標)(日本ZEON股份有限公司製，厚度70μm)

【0147】

<實施例2>

除了使用PET23-B代替實施例1所用的PET23-A，在不具備表面層的面上不設置接著層(I-1)以外，以與實施例1同樣之方法製作多層構造體及電子裝置的保護薄片並評價。表1中顯示結果。

【0148】

<實施例3~6、比較例1>

除了使用表1中記載的基材(X)代替實施例1所用的

PET23-A以外，以與實施例1同樣之方法製作多層構造體及電子裝置的保護薄片並評價。表1中顯示結果。

【0149】

<實施例7>

除了對實施例1所用的PET23-A之一面不施予表面處理，且不設置接著層(I-1)及層(Y-1)，製作層(Y-1)(0.4μm)/接著層(I-1)(10nm)/(表面處理面)基材(X-1)(23μm)(非表面處理面)的多層構造體以外，與實施例1同樣地製作多層構造體及電子裝置的保護薄片並評價。表1中顯示結果。

【0150】

<實施例8~10、比較例2、比較例3>

除了將實施例1的塗佈液(S)之塗佈速度變更為表1中記載以外，以與實施例1同樣之方法製作多層構造體及電子裝置的保護薄片並評價。表1中顯示結果。尚且，於比較例3之多層構造體中，在基材所塗佈的塗佈液(S)係被基材排斥，由於無法均勻地構築層(Y)，故不進行前述評價方法(4)、(5)、(6)及(8)之各評價。

【0151】

<比較例4>

除了使用PET12代替實施例1所用之PET23-A，將塗佈液(S)之塗佈速度變更為表1中記載以外，以與實施例1同樣之方法製作多層構造體及電子裝置的保護薄片並評價。表1中顯示結果。

【0152】

[表1]

	基材(X)			層(Y)				多層構造體	評價									
	種類	圖像清晰度	MD方向熱收縮率	厚度	Imax	塗佈速度	層構成	圖像清晰度	霧度	水蒸氣透過度	透氧度	鮮明度1	鮮明度2	鮮明度3	鮮明度4	鮮明度5	鮮明度6
		%	%	μm	cm^{-1}	寬度每1cm cm/s		%	%	$g/(m^2 \cdot day)$	$cc/(m^2 \cdot day \cdot atm)$						
實施例1	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	95	1.1	1.9×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例2	PET23-B	93	2.79	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	94	1.4	2.3×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例3	PET23-C	94	2.70	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	94	1.4	2.3×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例4	PET38	94	2.05	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	95	1.1	2.0×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例5	PET50	94	2.04	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	95	1.1	2.0×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例6	PET75	93	2.08	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	93	2.5	2.5×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例7	PET23 -A	94	2.16	0.4	1108	0.60	(X)/(Y)	95	1.3	9.5×10^{-3}	0.05	A	A	A	A	A	A
實施例8	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	0.95	(Y)/(X)/(Y)	93	1.2	2.0×10^{-3}	<0.01	A	A	A	A	A	A
實施例9	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	2.14	(Y)/(X)/(Y)	91	1.3	2.4×10^{-3}	<0.01	B	B	B	B	B	B
實施例10	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	0.10	(Y)/(X)/(Y)	91	1.3	3.1×10^{-3}	<0.01	B	B	B	B	B	B
比較例1	PET23-D	83	3.00	0.4	1108	0.60	(Y)/(X)/(Y)	83	3.5	3.0×10^{-3}	<0.01	C	C	C	C	C	C
比較例2	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	2.62	(Y)/(X)/(Y)	89	1.4	2.8×10^{-3}	<0.01	C	C	C	C	C	C
比較例3	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	0.02	(Y)/(X)/(Y)	-	-	-	-	C	C	C	C	C	C
比較例4	PET12	82	3.12	0.4	1108	2.62	(X)/(Y)	78	2.1	2.0×10^{-1}	0.1	C	C	C	C	C	C

【0153】如表1所示，可知實施例1~10之多層構造體

具有高的阻隔性及鮮明度。又，由實施例1、8~10及比較例2、3之比較等可知，用於形成層(Y)的塗佈液(S)之塗佈速度係大幅影響所得之多層構造體的圖像清晰度。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種多層構造體，其係具備基材(X)及層(Y)之多層構造體，

層(Y)包含含有鋁原子的金屬氧化物(A)與無機磷化合物(BI)之反應生成物(D)，

基材(X)與層(Y)係鄰接，

依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之前述多層構造體的圖像清晰度為90%以上。

【請求項2】如請求項1之多層構造體，其依據JIS K7105：1981測定的霧度值為3%以下。

【請求項3】如請求項1或2之多層構造體，其依據ISO15106-5：2015測定的40℃、90%RH下之水蒸氣透過率為$1\times10^{-2}g/m^2\cdot day$以下。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之多層構造體，其中基材(X)在210℃下加熱1分鐘時的MD方向之熱收縮率為2.90%以下。

【請求項5】如請求項1~4中任一項之多層構造體，其中依據ISO17221：2014測定的光梳寬度0.25mm之基材(X)的圖像清晰度為90%以上。

【請求項6】如請求項1~5中任一項之多層構造體，其中基材(X)具有表面層。

【請求項7】如請求項1~6中任一項之多層構造體，其具有基材(X)與層(Y)直接積層之構成。

【請求項8】如請求項1~6中任一項之多層構造體，其

具有基材(X)與層(Y)隔著接著層(I)積層之構成。

【請求項9】如請求項1~8之多層構造體，其中具備在基材(X)之兩面分別配置的層(Y)。

【請求項10】一種多層構造體之製造方法，其包含：

在基材(X)的至少一面側，塗佈包含含有鋁原子的金屬氧化物(A)、無機磷化合物(BI)及溶劑之塗佈液(S)，去除前述溶劑而形成層(Y)的前驅物層之步驟(I)；及

熱處理層(Y)的前驅物層而形成層(Y)之步驟(II)；

步驟(I)的塗佈液(S)之塗佈速度係塗佈寬度每1cm為0.03cm/s以上2.5cm/s以下，

依據ISO17221：2014測定的在光梳寬度0.25mm所得之多層構造體的圖像清晰度為90%以上。

【請求項11】一種電子裝置的保護薄片，其包含如請求項1~9中任一項之多層構造體。

【請求項12】如請求項11之保護薄片，其係保護光電轉換裝置、資訊顯示裝置或照明裝置的表面之保護薄片。

【請求項13】一種電子裝置，其具有如請求項11或12之保護薄片。