



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107428140 A

(43)申请公布日 2017. 12. 01

(21)申请号 201680016588.7

(22)申请日 2016.03.10

(30)优先权数据

2015-071735 2015.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/057485 2016.03.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/158277 JA 2016.10.06

(71)申请人 住友理工株式会社

地址 日本爱知县

(72)发明人 犬塚正隆 池野翔一 高尾裕三

山崎裕一郎 后藤修 桧崎徹司

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

B32B 27/20(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

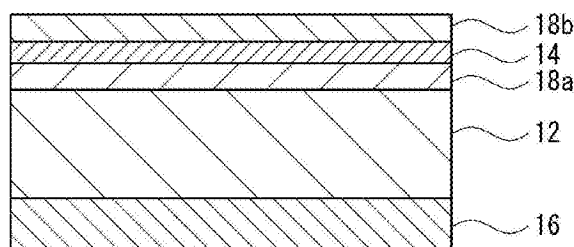
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

光学用透光性层叠体

(57)摘要

提供密合性、加工性优异的光学用透光性层叠体。形成如下光学用透光性层叠体(10):其具备:聚烯烃层(12);和,由金属薄膜或金属氧化物薄膜形成的薄膜层(14),金属薄膜由银、银合金、铝、铝合金、铁、铁合金中的至少1种金属形成,金属氧化物薄膜由氧化铟锡、氧化铟锌、氧化锌、氧化锡、氧化铝锌、氧化镓锌、氧化铟镓锌中的至少1种金属氧化物形成,薄膜层(14)是通过溅射法形成的,在聚烯烃层(12)的两表面存在有二氧化硅颗粒(22)。



10

1. 一种光学用透光性层叠体,其特征在于,其具备:聚烯烃层;和,由金属薄膜或金属氧化物薄膜形成的薄膜层,

所述金属薄膜由银、银合金、铝、铝合金、铁、铁合金中的至少1种金属形成,

所述金属氧化物薄膜由氧化铟锡、氧化铟锌、氧化锌、氧化锡、氧化铝锌、氧化镓锌、氧化铟镓锌中的至少1种金属氧化物形成,

所述薄膜层是通过溅射法形成的,

在所述聚烯烃层的两表面存在有二氧化硅颗粒。

2. 根据权利要求1所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述金属薄膜由银或银合金形成。

3. 根据权利要求1或2所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述聚烯烃层由双轴拉伸聚丙烯薄膜构成。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述二氧化硅颗粒为球状颗粒。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述二氧化硅颗粒的最大粒径为6~11 μm 的范围内。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述聚烯烃层表面的所述二氧化硅颗粒的含量为10~40个/100 μm^2 的范围内。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,还具备表面保护层作为最外层,所述表面保护层与所述聚烯烃层相接触且保护所述聚烯烃层表面,该表面保护层由有机无机混合材料构成。

8. 根据权利要求7所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述有机无机混合材料中所含的金属成分的含量为2.1~5.2质量%的范围内。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述聚烯烃层的雾度为3.0%以下。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述薄膜层由金属薄膜形成,与该金属薄膜一起具备折射率高于该金属薄膜的有机薄膜。

11. 根据权利要求10所述的光学用透光性层叠体,其特征在于,所述有机薄膜由具有三嗪环的聚合物形成。

光学用透光性层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及光学用透光性层叠体,更详细而言,涉及隔热性、导电性优异的光学用透光性层叠体。

背景技术

[0002] 大厦・住宅等建筑物的窗户玻璃、汽车等车辆的窗户玻璃等中,出于遮蔽日照的目的,有时实行具有隔热性的透光性层叠薄膜。该透光性层叠薄膜的基材薄膜有时使用红外线吸收小的聚丙烯薄膜。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特公昭62-54955号公报

[0006] 专利文献2:国际公开2014/208745号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 由聚丙烯等聚烯烃形成的塑料薄膜与成为隔热层的金属薄膜、金属氧化物薄膜的密合性低。另外,柔软且表面的滑动差,因此存在操作时容易产生褶皱、加工性差的问题。

[0009] 本发明要解决的课题在于,提供密合性、加工性优异的光学用透光性层叠体。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 为了解决上述课题,本发明的光学用透光性层叠体的主旨在于,具备:聚烯烃层;和,由金属薄膜或金属氧化物薄膜形成的薄膜层,前述金属薄膜由银、银合金、铝、铝合金、铁、铁合金中的至少1种金属形成,前述金属氧化物薄膜由氧化铟锡、氧化铟锌、氧化锌、氧化锡、氧化铝锌、氧化镓锌、氧化铟镓锌中的至少1种金属氧化物形成,前述薄膜层是通过溅射法形成的,在前述聚烯烃层的两表面存在有二氧化硅颗粒。

[0012] 前述金属薄膜优选由银或银合金形成。前述聚烯烃层优选由双轴拉伸聚丙烯薄膜构成。前述二氧化硅颗粒优选为球状颗粒。前述二氧化硅颗粒的最大粒径优选为6~11 μm 的范围内。前述聚烯烃层表面的前述二氧化硅颗粒的含量优选为10~40个/100 μm^2 的范围内。优选的是,还具备表面保护层作为最外层,所述表面保护层与前述聚烯烃层相接触且保护前述聚烯烃层表面,该表面保护层由有机无机混合材料构成。前述有机无机混合材料中所含的金属成分的含量优选为2.1~5.2质量%的范围内。前述聚烯烃层的雾度优选为3.0%以下。前述薄膜层优选的是,由金属薄膜形成,与该金属薄膜一起具备折射率高于该金属薄膜的有机薄膜。前述有机薄膜优选由具有三嗪环的聚合物形成。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据本发明的光学用透光性层叠体,在聚烯烃层的两表面存在有二氧化硅颗粒,因此,表面的滑动良好,操作时不易产生褶皱,加工性优异。另外,与金属薄膜、金属氧化物薄膜的密合性也优异。

[0015] 金属薄膜由银或银合金形成时,透光性、日照遮蔽性、热射线反射性、导电性优异。聚烯烃层由双轴拉伸聚丙烯薄膜构成时,透光性、耐久性、加工性更优异。二氧化硅颗粒为球状颗粒时,二氧化硅颗粒产生的雾度的恶化所导致的外观恶化被抑制。二氧化硅颗粒的最大粒径为 $6\mu\text{m}$ 以上时,可以确保优异的加工性。二氧化硅颗粒的最大粒径为 $11\mu\text{m}$ 以下时,二氧化硅颗粒产生的雾度的恶化所导致的外观恶化被抑制。聚烯烃层表面的二氧化硅颗粒的含量为 $10\text{个}/100\mu\text{m}^2$ 以上时,可以确保优异的加工性。该含量为 $40\text{个}/100\mu\text{m}^2$ 以下时,二氧化硅颗粒产生的雾度的恶化所导致的外观恶化被抑制。

[0016] 还具备表面保护层作为最外层时耐外伤性优异,所述表面保护层与聚烯烃层相接触且保护聚烯烃层表面。该表面保护层由有机无机混合材料构成时,固化收缩小,与聚烯烃层的密合性优异。该有机无机混合材料中所含的金属成分的含量为 $2.1\text{质量}\%$ 以上时,与聚烯烃层的密合性更优异。该有机无机混合材料中所含的金属成分的含量为 $5.2\text{质量}\%$ 以下时,传热系数的上升被抑制,绝热性优异。聚烯烃层的雾度为 3.0% 以下时,雾度的恶化所导致的外观恶化被抑制。薄膜层由金属薄膜形成,与金属薄膜一起具备折射率高于金属薄膜的有机薄膜时,层叠体的透光性优异。有机薄膜由具有三嗪环的聚合物形成时,折射率高,层叠体的透光性优异。

附图说明

[0017] 图1为本发明的一个实施方式的光学用透光性层叠体的剖视图。

[0018] 图2为聚烯烃层的截面放大图,图2的(a)示出球状的二氧化硅颗粒存在于表面的状态,图2的(b)示出针状的二氧化硅颗粒存在于表面的状态。

[0019] 图3为本发明的一个实施方式的光学用透光性层叠体的部分放大剖视图。

[0020] 图4为本发明的其他实施方式的光学用透光性层叠体的剖视图。

具体实施方式

[0021] 对本发明的光学用透光性层叠体进行详细说明。

[0022] 本发明的光学用透光性层叠体具备:聚烯烃层;和,由金属薄膜或金属氧化物薄膜形成的薄膜层。

[0023] 图1中示出本发明的光学用透光性层叠体的一个实施方式。如图1所示那样,一个实施方式的光学用透光性层叠体10具备:聚烯烃层12、薄膜层14和表面保护层16。薄膜层14由金属薄膜形成。在薄膜层14的两面配置有折射率高于薄膜层14(金属薄膜)的高折射率薄膜18a、18b。高折射率薄膜18a、18b中的一个(18a)在聚烯烃层12的一个面上与聚烯烃层12相接触地配置。表面保护层16在聚烯烃层12的另一个面上与聚烯烃层12相接触地配置。表面保护层16是保护聚烯烃层12的表面的层,作为光学用透光性层叠体10的最外层而具备。其中,表面保护层16根据需要配置即可。在聚烯烃层12的一个面侧,在薄膜层14的面上还可以配置粘合层。通过该粘合层,光学用透光性层叠体10可以粘附于窗户、显示器等被粘物。粘合层表面根据需要用分隔件覆盖。

[0024] 光学用透光性层叠体10中,聚烯烃层12可以由聚烯烃薄膜构成。薄膜是薄的膜状,一般是 $200\mu\text{m}$ 以下或者 $250\mu\text{m}$ 以下的厚度的薄膜。只要具有卷为卷状那样的柔软性即可,如果为这样的薄膜,则也可以为 $200\mu\text{m}$ 以上或者 $250\mu\text{m}$ 以上的厚的薄膜。薄膜一般以卷状物的

形式出售。

[0025] 聚烯烃薄膜具有透光性。透光性是指，波长区域360~830nm中的透射率的值为50%以上的性质。作为聚烯烃薄膜的聚烯烃，可以举出链状聚烯烃、环状聚烯烃。作为链状聚烯烃，可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯- α 烯烃共聚物等。作为环状聚烯烃，可以举出环烯烃聚合物等。作为聚烯烃，从透光性、耐久性、加工性等观点出发，优选聚丙烯。从透光性等观点出发，特别优选双轴拉伸聚丙烯(OPP)。

[0026] 如图2所示那样，在聚烯烃层12的两表面存在有二氧化硅颗粒22。构成聚烯烃层12的聚烯烃薄膜由于柔软且表面的滑动差，因此，操作时容易产生褶皱，加工性差。在聚烯烃层12的两表面存在有二氧化硅颗粒22时，表面的滑动良好，操作时不易产生褶皱，加工性优异。另外，与金属薄膜、金属氧化物薄膜的密合性也优异。二氧化硅与聚烯烃的折射率接近，因此，二氧化硅与聚烯烃的界面处的反射小。通过形成二氧化硅颗粒22，维持聚烯烃层12的光学特性并改善表面的滑动。

[0027] 为了改善表面的滑动、与其他层的密合性，二氧化硅颗粒22只要存在于聚烯烃层12的两表面即可，可以存在于聚烯烃层12的内部也可以不存在于聚烯烃层12的内部。但是，光学用透光性层叠体10为光学用，因此，可视性是重要的，优选具有期望的外观特性。因此，从抑制雾度的恶化所导致的外观恶化等观点出发，二氧化硅颗粒22优选的是不存在于聚烯烃层12的内部，或者优选内部的二氧化硅颗粒22比表面的二氧化硅颗粒22少。

[0028] 聚烯烃层12中，存在有二氧化硅颗粒22的表面部分在其与不存在二氧化硅颗粒22或存在量少的内部之间可以存在明确的边界，或者也可以不存在明确的边界。例如如图2所示那样，由存在有二氧化硅颗粒22的表面部分构成的层12a与由内部构成的层12b之间可以存在明确的边界。为了形成这样的层构成，例如可以在不含有二氧化硅颗粒22的聚烯烃薄膜的表面上涂布·干燥含有二氧化硅颗粒22的聚烯烃涂料等。

[0029] 聚烯烃层12中，二氧化硅颗粒22的形状可以为图2的(b)所示那样为针状，与针状相比，优选为图2的(a)所示的球状。球状颗粒是一个颗粒中的最大直径与最小直径之差较小的颗粒，例如是指最大直径(长轴)与最小直径(短轴)的比(长径比)为1.1以下的颗粒等。与此相对，针状颗粒是指长径比超过1.1、或为2.0以上的颗粒等。二氧化硅颗粒22为球状颗粒时，二氧化硅颗粒22产生的雾度的恶化所导致的外观恶化与针状颗粒相比被抑制。推测这是由于，比表面积小。如上述那样，二氧化硅与聚烯烃的折射率接近，二氧化硅与聚烯烃的界面处的反射小，因此，二氧化硅颗粒22产生的表面凹凸所导致的漫反射对雾度有较大影响。另外，如图3所示那样，层叠的薄膜层14的厚度为纳米级且非常薄，通过溅射法形成，因此，薄膜层14的表面状态受到二氧化硅颗粒22产生的表面凹凸的影响较大。即，受到了二氧化硅颗粒22产生的表面凹凸的影响的薄膜层14的表面的漫反射也对雾度有较大影响。需要说明的是，二氧化硅颗粒22的形状根据对雾度的影响的大小，针对一定粒径以上的二氧化硅颗粒22进行判断即可。例如，针对粒径0.5 μm 以上的二氧化硅颗粒22，判断二氧化硅颗粒22的形状即可。

[0030] 从使表面的滑动良好、操作时不易产生褶皱、加工性优异等观点出发，二氧化硅颗粒22的粒径优选为5 μm 以上。更优选为6 μm 以上。另外，从抑制雾度的恶化所导致的外观恶化等观点出发，优选为15 μm 以下。更优选为11 μm 以下、进一步优选为9 μm 以下。二氧化硅颗粒22的粒径以最大粒径进行评价。最大粒径是指，在规定的观察范围内观察到的多个颗粒中的

最大颗粒的直径,在球状颗粒、针状颗粒的情况下,均以一個颗粒中的最大直径(长轴)表示。

[0031] 从使表面的滑动良好、操作时不易产生褶皱、加工性优异等观点出发,二氧化硅颗粒22的含量优选为10个/ $100\mu\text{m}^2$ 以上。更优选为15个/ $100\mu\text{m}^2$ 以上。另外,从抑制雾度的恶化所导致的外观恶化等观点出发,优选为100个/ $100\mu\text{m}^2$ 以下。更优选为80个/ $100\mu\text{m}^2$ 以下、进一步优选为40个/ $100\mu\text{m}^2$ 以下。二氧化硅颗粒22的含量可以通过测定在聚烯烃层12的表面出现的二氧化硅颗粒22的数量而算出。需要说明的是,二氧化硅颗粒22的含量可以根据表面的滑动、对雾度的影响的大小,针对一定粒径以上的二氧化硅颗粒22进行测量即可。例如,针对粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上的二氧化硅颗粒22,测量二氧化硅颗粒22的含量即可。

[0032] 二氧化硅颗粒22的形状、粒径、含量等可以通过使用激光显微镜对聚烯烃层12的表面、厚度方向的截面进行观察来考察。激光显微镜可以使用OLYMPUS LEXT OLS4000。观察范围设为 $242.3\mu\text{m}^2$ 的范围内,任意观察15处。最大粒径用在15处的观察范围中观察到的多个颗粒中的最大颗粒的直径表示。二氧化硅颗粒22的含量同时记录15处的观察范围中二氧化硅颗粒22的含量最少的范围的个数与最多的范围的个数来表示。

[0033] 聚烯烃层12的雾度优选为3.0%以下。更优选为2.0%以下、进一步优选为1.0%以下、特别优选为0.8%以下。通过含有二氧化硅颗粒22,聚烯烃层12的雾度降低,例如优选的是,通过使用较平滑的聚烯烃薄膜等,尽量减小除二氧化硅颗粒22以外的影响。从该观点出发,优选的是,在聚烯烃层12的表面不形成人为的槽等。

[0034] 聚烯烃层12的表面上,从提高跟与其相接触的高折射率薄膜18a、表面保护层16等的密合性等观点出发,可以对其一个或者两个表面实施表面处理。作为表面处理,可以举出电晕处理、等离子体处理等。由此,在聚烯烃层12的表面上形成羟基、氧基,密合性提高。

[0035] 金属薄膜由容易反射远红外线的金属构成,可以作为日照遮蔽层发挥功能。金属薄膜可以通过溅射法形成。高折射率薄膜18a、18b与金属薄膜一起层叠,从而可以发挥提高透光性等功能。高折射率薄膜18a、18b具有比金属薄膜高的折射率。折射率是指,对633nm的光的折射率。作为高折射率薄膜18a、18b,可以举出有机薄膜、金属氧化物薄膜等。高折射率薄膜18a、18b的折射率优选为1.7以上。

[0036] 作为金属薄膜的金属,可以举出银、银合金、铝、铝合金、铁、铁合金等。它们作为金属薄膜的金属可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。其中,从层叠时的透光性、日照遮蔽性、热射线反射性、导电性优异等观点出发,更优选银、银合金。而且,从对热、光、水蒸气等环境的耐久性提高等观点出发,进一步优选银合金。作为银合金,可以为以银为主成分、且包含至少1种以上的铜、铋、金、钯、铂、钛等金属元素的银合金。进一步优选可以为包含铜的银合金(Ag-Cu系合金)、包含铋的银合金(Ag-Bi系合金)、包含钛的银合金(Ag-Ti系合金)等。

[0037] 从稳定性、日照遮蔽性等观点出发,金属薄膜的膜厚优选为3nm以上、更优选为5nm以上、进一步优选为7nm以上。另外,从透光性、经济性等观点出发,优选为30nm以下、更优选为20nm以下、进一步优选为15nm以下。

[0038] 作为高折射率薄膜18a、18b的有机薄膜由有机聚合物形成。作为有机聚合物,从密合性优异等观点出发,优选具有包含选自N、S、O中的至少一种元素的官能团。这些元素是与金属薄膜的金属结合强的元素,利用包含这些元素的官能团,构成有机薄膜的聚合物跟与

有机薄膜相接触的金属薄膜较强地密合,与金属薄膜的密合性变良好。N、S、O中,特别是N、S是与金属中的Ag结合强的元素,如果为由具有包含N、S的官能团的聚合物形成的有机薄膜,则与包含Ag的金属薄膜的密合性变得特别良好。另外,N、S、O中,特别是包含N、S的聚合物有折射率较高的倾向,在这一点是优选的。

[0039] 作为包含N的官能团,可以举出咪唑基、酰亚胺基、腈基等。其中,从与金属薄膜的密合性更优异等观点出发,更优选咪唑基、酰亚胺基等。而且,作为具有包含N的官能团的聚合物,可以举出聚乙烯咪唑(PVK)、聚酰亚胺等。另外,可以举出具有三嗪环的聚合物。具有三嗪环的聚合物从其结构出发,折射率较高(为1.70以上),故特别优选。

[0040] 作为包含S的官能团,可以举出磺酰基($-SO_2-$)、巯基、硫酯基等。其中,从与金属薄膜的密合性更优异等观点出发,更优选磺酰基、巯基等。而且,作为具有包含S的官能团的聚合物,可以举出聚醚砜(PES)、聚砜、聚苯基砜等。

[0041] 作为包含O的官能团,可以举出羧基、酯基、酮基、羟基等。其中,从与金属薄膜的密合性更优异等观点出发,更优选羧基、酯基等。而且,作为具有包含O的官能团的聚合物,可以举出环氧树脂等。

[0042] 有机薄膜的膜厚可以考虑日照遮蔽性、可视性、反射色等而调节。从容易抑制反射色的红色、黄色的着色、容易得到高透光性等观点出发,有机薄膜的膜厚优选为10nm以上、更优选为15nm以上、进一步优选为20nm以上。另外,从容易抑制反射色的绿色的着色、容易得到高透光性等观点出发,有机薄膜的膜厚优选为90nm以下、更优选为85nm以下、进一步优选为80nm以下。

[0043] 有机薄膜可以调制包含有机聚合物的涂覆液,将其涂覆后使其干燥,形成涂覆膜,从而形成。涂覆液的调制中,可以根据需要使用使有机聚合物溶解的溶剂。作为这样的溶剂,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、庚醇、异丙醇等醇类、乙酸乙酯等有机酸酯、乙腈、丙酮、甲乙酮等酮类、四氢呋喃、二氧杂环己烷等环醚类、甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类、己烷等烃类、甲苯、二甲苯等芳香族类等。它们可以为1种或混合2种以上。

[0044] 通过涂覆形成有机薄膜的情况下,优选的是,聚烯烃层12不含有有机酸。聚烯烃层12含有有机酸时,排斥涂覆液,难以通过涂覆在聚烯烃层12上形成有机薄膜。此时的有机酸可以举出脂肪酸、芳香族羧酸等。脂肪酸有时在聚烯烃薄膜中作为抗静电剂而包含。

[0045] 作为高折射率薄膜18a、18b的金属氧化物薄膜可以通过溅射法形成。此时,可以自当初以金属氧化物薄膜的形式形成,也可以将形成的金属薄膜之后氧化从而以金属氧化物薄膜的形式形成。作为金属氧化物薄膜的金属氧化物,可以举出钛的氧化物、锌的氧化物、铟的氧化物、锡的氧化物、铟与锡的氧化物、镁的氧化物、铝的氧化物、锆的氧化物、铌的氧化物、铈的氧化物等。它们可以包含1种或包含2种以上。另外,这些金属氧化物可以为2种以上的金属氧化物复合而成的复合氧化物。其中,从折射率较大等观点出发,优选钛的氧化物、铟与锡的氧化物、锌的氧化物、锡的氧化物等。

[0046] 金属氧化物薄膜的膜厚可以考虑日照遮蔽性、可视性、反射色等而调节。从容易抑制反射色的红色、黄色的着色、容易得到透光性等观点出发,优选为10nm以上、更优选为15nm以上、进一步优选为20nm以上。另外,从容易抑制反射色的绿色的着色、容易得到透光性等观点出发,优选为90nm以下、更优选为85nm以下、进一步优选为80nm以下。

[0047] 高折射率薄膜18a、18b为金属氧化物薄膜的情况下,可以在金属薄膜的一个面或

两面上形成阻隔薄膜。阻隔薄膜抑制构成金属薄膜的元素在金属氧化物薄膜中扩散。另外,高折射率薄膜18a、18b为有机薄膜的情况下,为了防止金属薄膜的腐蚀、氧化劣化等,也可以在金属薄膜的一个面或两面上形成阻隔薄膜。阻隔薄膜由金属或金属氧化物构成。

[0048] 作为构成阻隔薄膜的金属,具体而言,可以举出Si、Ti、Zr、Al、Cr、Ni、Fe等。作为构成阻隔薄膜的金属氧化物,具体而言,例如可以举出钛的氧化物、锌的氧化物、铟的氧化物、锡的氧化物、铟与锡的氧化物、镁的氧化物、铝的氧化物、锆的氧化物、铌的氧化物、钽的氧化物等。

[0049] 从容易确保阻隔性等观点出发,阻隔薄膜的膜厚优选为1nm以上、更优选为1.5nm以上、进一步优选为2nm以上。另外,从经济性等观点出发,优选为15nm以下、更优选为10nm以下、进一步优选为8nm以下。

[0050] 阻隔薄膜可以自当初以金属氧化物薄膜的形式成膜,也可以将金属薄膜事后氧化而形成。作为后氧化方法,可以举出加热处理、加压处理、化学处理、自然氧化等。

[0051] 从可以得到致密的膜质、膜厚控制较容易等观点出发,金属薄膜、作为高折射率薄膜18a、18b的金属氧化物薄膜、作为阻隔薄膜的金属氧化物薄膜可以通过溅射法形成。这些薄膜由于为纳米级的薄膜且通过溅射法形成,因此,追随聚烯烃层12的二氧化硅颗粒22产生的表面凹凸而形成。如此,如图3所示那样,在这些薄膜的表面上形成有追随二氧化硅颗粒22产生的表面凹凸的凹凸。由于该表面凹凸,使得在这些薄膜的表面上产生光的分散,雾度恶化。因此,也考虑基于溅射法的这些薄膜的层叠,调整二氧化硅颗粒22的形状、粒径、含量。

[0052] 表面保护层16是作为最外层配置的层,例如抑制对聚烯烃层12的表面带来划痕。表面保护层16由包含固化性树脂的材料形成。作为固化性树脂,可以举出硅酮树脂、丙烯酸类树脂等。硅酮树脂、丙烯酸类树脂可以为热固化性,也可以为光固化性,还可以为水固化性。作为丙烯酸类树脂,可以举出丙烯酸类·聚氨酯树脂、硅酮丙烯酸类树脂、丙烯酸类·三聚氰胺树脂等。

[0053] 表面保护层16可以由有机无机混合材料构成。有机无机混合材料由有机材料(有机成分的原料)与无机材料(无机成分的原料)形成,有机材料与无机材料以纳米水平或者分子水平复合化。有机无机混合材料例如如下:分散于有机材料中的无机材料与有机材料引起聚合反应等反应,借助化学键,具有有机成分中高分散有无机成分的网状的交联结构。

[0054] 表面保护层16由有机无机混合材料构成时,密合性变良好。推测这是由于,形成表面保护层16的材料中添加无机成分,由此表面保护层16的固化收缩被抑制。即,推测这是由于,通过表面保护层16的固化收缩被抑制,由此应变变小,在聚烯烃层12与表面保护层16的层间使其剥离的应力变小。

[0055] 另外,表面保护层16的固化收缩对应变有影响,因此,表面保护层16的固化收缩对聚烯烃层12与金属薄膜的密合性也有影响。表面保护层16由有机无机混合材料构成,由此,抑制聚烯烃层12与金属薄膜的密合性恶化,使其良好。

[0056] 作为形成有机无机混合材料的有机成分的原料,可以举出固化性树脂。作为固化性树脂,可以举出丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等。它们可以单独使用,也可以组合2种以上。另外,作为无机成分的原料,可以举出金属化合物等。作为金属化合物,可以举出Si化合物、Ti化合物、Zr化合物等。它们可以单独使用,也可以组合2种以上。其中,从耐划痕

性、耐摩耗性、通用性等观点出发,更优选Si化合物。金属化合物为含有Si、Ti、Zr等无机成分的化合物,由与有机成分的原料引起聚合反应等反应等从而可以复合化的物质构成。作为金属化合物,更具体而言,可以举出有机金属化合物等。作为有机金属化合物,可以举出硅烷偶联剂、金属醇盐、金属酰化物、金属螯合物、硅氮烷等。

[0057] 形成有机无机混合材料的无机成分的原料的配混比率优选5.0质量%以上。更优选为5.5质量%以上。无机成分的原料的配混比率为5.0质量%以上时,聚烯烃薄膜12与表面保护层16的密合性格外提高。另外,无机成分的原料的配混比率为5.5质量%以上时,聚烯烃薄膜12与表面保护层16的密合性变得特别良好。聚烯烃薄膜12与表面保护层16的密合性可以通过依据JIS K5600-5-6的划格法附着力试验来评价。

[0058] 另外,形成有机无机混合材料的无机成分的原料的配混比率优选12.3质量%以下。更优选为10.0质量%以下。无机成分的原料的配混比率为12.3质量%以下时,涂液的稳定性优异,表面保护层16的远红外线的吸收被抑制。无机成分的原料的配混比率为10.0质量%以下时,该效果更优异。

[0059] 由有机无机混合材料形成的表面保护层16中所含的金属成分的含有比率优选2.1质量%以上。更优选为2.3质量%以上。金属成分的含有比率为2.1质量%以上时,聚烯烃薄膜12与表面保护层16的密合性格外提高。另外,由有机无机混合材料形成的表面保护层16中所含的金属成分的含有比率优选5.2质量%以下。更优选为4.2质量%以下。金属成分的含有比率为5.2质量%以下时,涂液的稳定性优异,表面保护层16的远红外线的吸收被抑制,从而绝热性(传热系数)的恶化被抑制。

[0060] 由有机无机混合材料形成的表面保护层16的膜厚1 μ m中所含的金属成分的含量可以通过使用荧光X射线元素分析(XRF)、测定金属强度(kcps)来考察。使用XRF(Rigaku Corporation Supermini 200),测定范围设为 Φ 30mm的范围。

[0061] 例如,金属成分为Si的情况下,由有机无机混合材料形成的表面保护层16中所含的Si强度优选为0.98kcps以上。更优选为1.07kcps以上。Si强度为0.98kcps以上时,聚烯烃薄膜12与表面保护层16的密合性格外提高。另外,由有机无机混合材料形成的表面保护层16中所含的Si强度优选为2.44kcps以下。更优选为1.96kcps以下。Si强度为2.44kcps以下时,涂液的稳定性优异,表面保护层16的远红外线的吸收被抑制,从而绝热性(传热系数)的恶化被抑制。

[0062] 从绝热性优异(较低地抑制传热系数)等观点出发,表面保护层16的厚度优选为2.0 μ m以下。更优选为1.6 μ m以下、进一步优选为1.0 μ m以下。另外,从耐划痕性优异等观点出发,优选为0.4 μ m以上。更优选为0.6 μ m以上、进一步优选为0.8 μ m以上。

[0063] 图1的光学用透光性层叠体10中,示出:金属薄膜由1层构成,在其两面配置有高折射率薄膜18a、18b的3层构成,金属薄膜与高折射率薄膜18a、18b的层叠结构不限于该构成。可以从聚烯烃层12侧起如金属薄膜/高折射率薄膜/金属薄膜/高折射率薄膜……那样依次层叠2层以上,或者也可以从聚烯烃层12侧起如高折射率薄膜/金属薄膜/高折射率薄膜/金属薄膜/高折射率薄膜……那样依次层叠2层以上。

[0064] 出于对大厦·住宅等建筑物的窗户玻璃、汽车等车辆的窗户玻璃等遮蔽日照的目的,光学用透光性层叠体10可以适合作为具有隔热性的透光性层叠薄膜使用。另外,可以适合作为透明导电性薄膜使用。

[0065] 接着,对本发明的光学用透光性层叠体的另一个实施方式进行说明。图4中示出本发明的光学用透光性层叠体的另一个实施方式。

[0066] 如图4所示那样,另一个实施方式的光学用透光性层叠体30具备聚烯烃层12、薄膜层14和表面保护层16。薄膜层14由金属薄膜或金属氧化物薄膜形成。薄膜层14在聚烯烃层12的一个面上与聚烯烃层12相接触地配置。表面保护层16在聚烯烃层12的另一个面上与聚烯烃层12相接触地配置。表面保护层16是保护聚烯烃层12的表面的层,作为光学用透光性层叠体30的最外层而具备。其中,表面保护层16可以根据需要配置。在聚烯烃层12的一个面侧,在薄膜层14的面上可以进一步配置粘合层。利用该粘合层,光学用透光性层叠体30可以粘附于窗户。粘合层表面根据需要用分隔件覆盖。

[0067] 光学用透光性层叠体30中,聚烯烃层12、表面保护层16与上述一个实施方式的光学用透光性层叠体10中的聚烯烃层12、表面保护层16为相同构成,省略其说明。

[0068] 作为薄膜层14的金属薄膜可以对光学用透光性层叠体30赋予隔热性、导电性。作为薄膜层14的金属氧化物薄膜可以对光学用透光性层叠体30赋予导电性。作为金属薄膜的金属,可以举出银、银合金、铝、铝合金、铁、铁合金等。它们作为金属薄膜的金属可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。作为金属氧化物薄膜的金属氧化物,可以举出氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO₂)、氧化铝锌(AZO)、氧化镓锌(GZO)、氧化铟镓锌(IGZO)等。它们作为金属氧化物薄膜的金属氧化物可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0069] 作为金属薄膜的金属,从透光性、日照遮蔽性、导电性等优异等观点出发,优选银、银合金。从对热、光、水蒸气等环境的耐久性提高等观点出发,更优选可以为银合金。作为银合金,可以为以银为主成分、且包含至少1种以上的铜、铋、金、钯、铂、钛等金属元素的银合金。进一步优选可以为包含铜的银合金(Ag-Cu系合金)、包含铋的银合金(Ag-Bi系合金)、包含钛的银合金(Ag-Ti系合金)等。

[0070] 从稳定性、日照遮蔽性、导电性等观点出发,金属薄膜、金属氧化物薄膜的膜厚优选为3nm以上、更优选为5nm以上、进一步优选为7nm以上。另外,从透光性、经济性等观点出发,优选为30nm以下、更优选为20nm以下、进一步优选为15nm以下。

[0071] 在金属薄膜的表面上可以形成阻隔薄膜。阻隔薄膜形成于金属薄膜的一个面或两面。阻隔薄膜抑制金属薄膜的腐蚀、氧化劣化、构成金属薄膜的元素向其他层扩散。

[0072] 作为构成阻隔薄膜的金属,具体而言,可以举出Si、Ti、Zr、Al、Cr、Ni、Fe等。作为构成阻隔薄膜的金属氧化物,具体而言,例如可以举出钛的氧化物、锌的氧化物、铟的氧化物、锡的氧化物、铟与锡的氧化物、镁的氧化物、铝的氧化物、锆的氧化物、铌的氧化物、铈的氧化物等。

[0073] 从容易确保阻隔性等观点出发,阻隔薄膜的膜厚优选为1nm以上、更优选为1.5nm以上、进一步优选为2nm以上。另外,从经济性等观点出发,优选为15nm以下、更优选为10nm以下、进一步优选为8nm以下。

[0074] 出于对大厦・住宅等建筑物的窗户玻璃、汽车等车辆的窗户玻璃等遮蔽日照的目的,光学用透光性层叠体30可以适合作为具有隔热性的透光性层叠薄膜使用。另外,可以适合作为透明导电性薄膜使用。

[0075] 实施例

[0076] 以下,利用实施例和比较例对本发明进行详细说明。

[0077] (实施例1、比较例1)

[0078] 制作如下透光性层叠体:其具有在OPP薄膜的一个面上依次层叠了有机薄膜/金属氧化物薄膜/金属薄膜/金属氧化物薄膜/有机薄膜的多层结构。概要如以下所述。

[0079] <有机薄膜用涂覆液的调制>

[0080] 将含三嗪环聚合物(日产化学工业株式会社制“UR-108NT3”)稀释(溶剂:PGMEA)成能够用凹版涂布机涂覆的粘度(0.1~3.0mPa·s),从而调制有机薄膜用涂覆液。

[0081] <透光性层叠体的制作>

[0082] 使用微凹版涂布机,将上述有机薄膜用涂覆液涂覆于预先实施了电晕处理的OPP薄膜的一个面上,使其干燥,从而形成有机薄膜。接着,使用DC磁控溅射装置,通过溅射,将金属Ti薄膜成膜于该第1层的有机薄膜上。接着,通过溅射,将Ag-Cu合金薄膜成膜于该金属Ti薄膜上。接着,通过溅射,将金属Ti薄膜成膜于该Ag-Cu合金薄膜上。接着,与第1层的有机薄膜的形成同样地,在该金属Ti薄膜上形成有机薄膜。接着,在加热炉内,在大气中、以40℃进行300小时加热处理,从而使金属Ti薄膜热氧化,形成钛氧化物薄膜。由以上制作实施例1的透光性层叠体。

[0083] (实施例2、3)

[0084] 在OPP薄膜的一个面上不形成有机薄膜,除此之外,与实施例1同样地操作。即,制作具有在OPP薄膜的一个面上依次层叠了金属氧化物薄膜/金属薄膜/金属氧化物薄膜的多层结构的透光性层叠体。

[0085] (实施例4~10)

[0086] 进而在OPP薄膜的另一个面上形成表面保护层,除此之外,与实施例1同样地操作。即,制作如下透光性层叠体:其具有在OPP薄膜的一个面上依次层叠了有机薄膜/金属氧化物薄膜/金属薄膜/金属氧化物薄膜/有机薄膜的多层结构,且在另一个面上具有表面保护层。表面保护层材料如以下所示。

[0087] • 丙烯酸类树脂:DIC株式会社制“UVT clear-TEF046”、UV固化型

[0088] • 有机无机混合材:大日精化工业株式会社制TG系列、UV固化型

[0089] (OPP薄膜)

[0090] • 2502:东丽制

[0091] • P2108:东洋纺织制

[0092] • EM-201:Oji F-Text Co.,Ltd.制

[0093] (OPP薄膜的表面测定)

[0094] 使用激光显微镜(OLYMPUS LEXT OLS4000),观察聚烯烃层表面的 $242.3\mu\text{m}^2$ 的范围任意15处,测量各处存在的颗粒的个数,从而求出二氧化硅颗粒的含量。此时,将二氧化硅颗粒的形状认定为球状或者针状,并且求出最大粒径。二氧化硅颗粒的含量同时记录15处的观察范围中二氧化硅颗粒的含量最少的范围的个数与最多的范围的个数而表示。最大粒径是在规定的观察范围内观察到的多个颗粒中的最大颗粒的直径,用一个颗粒中的最大直径(长轴)表示。

[0095] (Cu含量的测定)

[0096] Ag-Cu合金薄膜中的副元素(Cu)含量如下求出。即,在各成膜条件下,另行制作玻

璃基板上形成有Ag-Cu合金薄膜的试验片,将该试验片浸渍于6% HNO_3 溶液,利用20分钟超声波进行溶出,然后使用所得试样液,通过ICP分析法的浓缩法进行测定。Cu含量为4原子%。

[0097] (薄膜的膜厚的测定)

[0098] 各薄膜的膜厚由利用上述场发射型电子显微镜(HRTEM)(日本电子株式会社制、“JEM2001F”)的试验片的截面观察测定。

[0099] 对于各透光性层叠体,对薄膜密合性、加工性进行评价。一并对外观(雾度)、绝热性(传热系数)进行评价。另外,对于实施例4~10的透光性层叠体,进一步对表面保护层的密合性、耐划痕性进行评价。

[0100] (薄膜密合性)

[0101] 使用在OPP薄膜的一个面上形成有有机薄膜或者金属氧化物薄膜的试验片。使厚度25 μm 的丙烯酸类粘合片(积水化学工业株式会社制“5402”)粘附于该有机薄膜或者金属氧化物薄膜的面,使该粘合片的粘合面粘附于板玻璃的单面。使用台式拉伸试验机(Minebea Co.,Ltd.制“AGS-1kNG”),在板玻璃的粘合面与有机薄膜或者金属氧化物薄膜的界面处进行180°剥离试验(依据JIS A5759,拉伸速度300mm/分钟),测定剥离力,将其作为层间的密合力。此时,将拉伸载荷为8N/25mm以上的情况作为密合性良好“○”,将拉伸载荷为4~7N/25mm的情况作为密合性“△”,将拉伸载荷低于4N/25mm的情况作为密合性差“×”。

[0102] (加工性)

[0103] 使用实施了电晕处理的OPP薄膜,进行溅射连续成膜,以目视观察卷取薄膜的形状。将未发生褶皱、突起的情况作为“○”,将发生了褶皱、突起的情况作为“×”。

[0104] (外观)

[0105] 依据JIS K7361,测定OPP薄膜的雾度。

[0106] (传热系数)

[0107] 使厚度25 μm 的丙烯酸类粘合片(积水化学工业株式会社制“5402”)粘附于透光性层叠体的有机薄膜或者金属氧化物薄膜的面上,使该粘合片的粘合面粘附于板玻璃的单面。从OPP薄膜侧入射测定光,依据JIS R3106,求出玻璃面和薄膜面的垂直放射率,依据JIS A5759求出传热系数($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)。

[0108] (耐划痕性)

[0109] 使用钢丝棉(Nihon Steel.,Ltd.制“Bon Star No.0000”),边对透光性层叠体的表面保护层表面施加一定载荷(20g/ cm^2)边使钢丝棉往复擦拭10次。此时,以目视完全观测不到划痕的情况作为良好“○”、将观测到划痕的情况作为不良“×”。

[0110] (表面保护层的密合性)

[0111] 依据JIS K5600-5-6进行测定。以与形成有表面保护层的OPP薄膜的面成垂直的方式,放上刀,以2mm间隔引入6条切口后,改变90度方向,以2mm间隔引入与上述切口正交的6条切口,制作25个网格。之后,在薄膜的切割成格子的部分粘贴带,摩擦带。之后,将带以接近60度的角度确实地剥离,并且以目视确认残留网格数。将残留网格数为25的情况作为密合性特别良好“○”、将发生了剥离的情况作为密合性不良“×”。

[0112] [表1]

[0113]

				实施例		比较例		实施例					
				1	2	3	1	4	5	7	8	9	10
OPP 薄膜	品种			2502	P2108	2502	EM-201	2502	2502	2502	2502	2502	2502
	膜厚 (μm)			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	有机酸			无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
	二氧化硅颗粒			有	有	有	无	有	有	有	有	有	有
	形状			球状	针状	球状	-	球状	球状	球状	球状	球状	球状
	最大粒径 (μm)			6	11	6	-	6	6	6	6	6	6
	含量 (个/100μm ²)	最小		16	47	16	-	16	16	16	16	16	16
		最大	35	80	35	-	35	35	35	35	35	35	
薄膜	有机薄膜 (nm)			20	-	-	20	20	20	20	20	20	20
	金属氧化物薄膜 (nm)	Ti		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	金属薄膜 (nm)	Ag-Cu		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	金属氧化物薄膜 (nm)	Ti		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	有机薄膜 (nm)			20	-	-	20	20	20	20	20	20	20
表面保护层			-	-	-	-	-	丙烯酸类	有机无机混舍材				
	二氧化硅量 (质量%)		-	-	-	-	-	0	2.1	2.3	3.0	4.2	5.2
	二氧化硅量 (kcps)		-	-	-	-	-	0	0.98	1.07	1.39	1.96	2.44
薄膜密合性			○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
加工性			○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○
外观 (雾度 %)			0.8	2.2	1.0	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
表面保护层密合性			-	-	-	○	○	×	○	○	○	○	○
耐划痕性			-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○
传热系数 (W/m ² ·K)			4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6

[0114] 比较例1中,使用表面不存在二氧化硅颗粒的OPP薄膜,因此,加工性、薄膜密合性差。与此相对,实施例中,使用表面存在有二氧化硅颗粒的OPP薄膜,因此,加工性、薄膜密合性优异。而且,二氧化硅颗粒为球状时,雾度的恶化被抑制,外观更优异。

[0115] 根据实施例4~10,利用表面保护层,耐划痕性提高。表面保护层由有机无机混合材形成时,表面保护层的密合性优异。另外,有机无机混合材的二氧化硅量被抑制时,可以抑制传热系数的上升。

[0116] 以上,对本发明的实施方式・实施例进行了说明,但本发明不受上述实施方式・实施例的任何限定,在不脱离本发明的主旨的范围内可以进行各种改变。

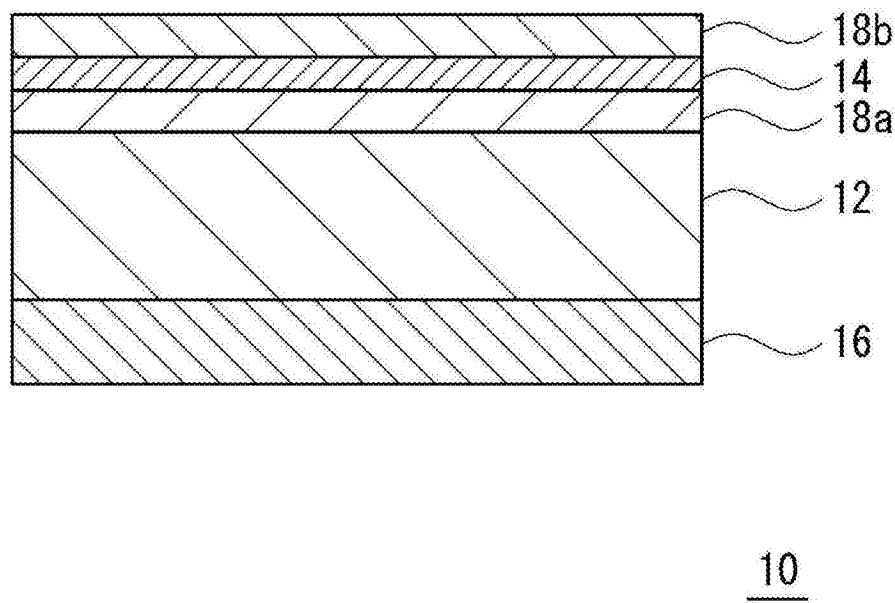
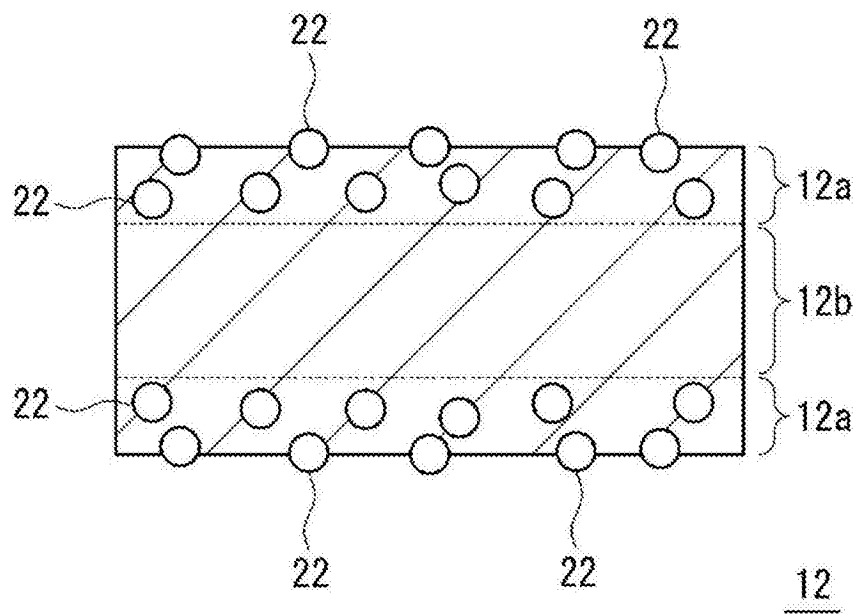


图1

(a)



(b)

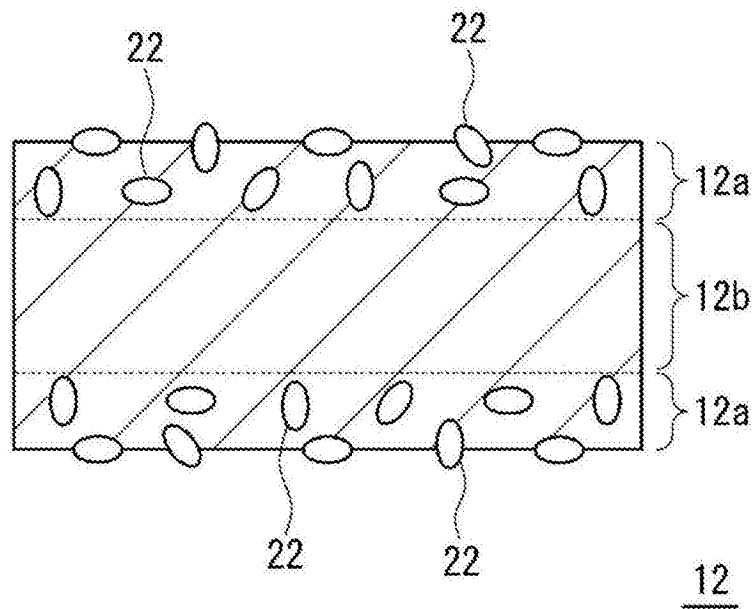


图2

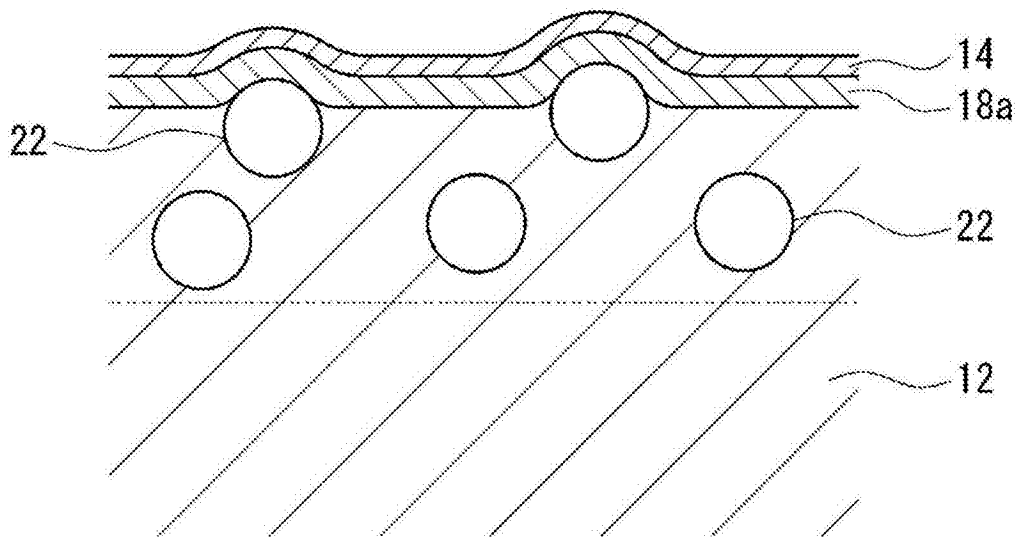
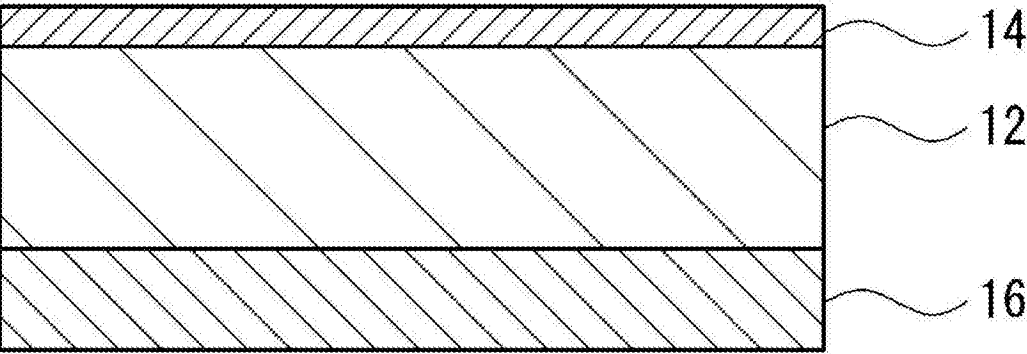


图3



30

图4