



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118043199 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 14

(21) 申请号 202280066005.7

(22) 申请日 2022.10.06

(30) 优先权数据

2021-165285 2021.10.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/037368 2022.10.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/058702 JA 2023.04.13

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 久诘修平 尾下龙也

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 马倩 林毅斌

(51) Int.Cl.

B32B 9/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

多层结构体及其制造方法、以及使用其得到的电子设备的保护片和电子设备

(57) 摘要

提供具有高阻隔性和清晰度的多层结构体及其制造方法、以及使用其得到的电子设备的保护片和电子设备。多层结构体,其为具备基材(X)和层(Y)的多层结构体,层(Y)包含含有铝原子的金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)的反应产物(D),基材(X)与层(Y)邻接,按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的前述多层结构体的图像清晰度为90%以上。

1. 多层结构体,其为具备基材(X)和层(Y)的多层结构体,
层(Y)包含含有铝原子的金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)的反应产物(D),
基材(X)与层(Y)邻接,
按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的所述多层结构体的图像清晰度为90%以上。
2. 根据权利要求1所述的多层结构体,其中,按照JIS K7105:1981而测得的雾度值为3%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,按照ISO15106-5:2015而测得的40℃、90%RH下的水蒸气透过率为 $1 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多层结构体,其中,基材(X)在210℃下加热1分钟时的MD方向的热收缩率为2.90%以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的基材(X)的图像清晰度为90%以上。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的多层结构体,其中,基材(X)具有表面层。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的多层结构体,其具有直接层叠有基材(X)和层(Y)的构成。
8. 根据权利要求1~6中任一项所述的多层结构体,其具有基材(X)与层(Y)经由粘接层(I)层叠而成的构成。
9. 根据权利要求1~8所述的多层结构体,其具备在基材(X)的两面分别配置的层(Y)。
10. 多层结构体的制造方法,其包括如下工序:
工序(I),其通过在基材(X)的至少一面侧涂布包含含有铝原子的金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和溶剂的涂布液(S),并去除所述溶剂,从而形成层(Y)的前体层;以及
工序(II),其通过对层(Y)的前体层进行热处理而形成层(Y),
工序(I)的涂布液(S)的涂布速度相对于涂布宽度1cm为0.03cm/s以上且2.5cm/s以下,
按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的所得多层结构体的图像清晰度为90%以上。
11. 电子设备的保护片,其包含权利要求1~9中任一项所述的多层结构体。
12. 根据权利要求11所述的保护片,其为对光电转换装置、信息显示装置、或照明装置的表面加以保护的保护片。
13. 电子设备,其具有权利要求11或12所述的保护片。

多层结构体及其制造方法、以及使用其得到的电子设备的保护片和电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及气体阻隔性和水蒸气阻隔性高且清晰度高的多层结构体及其制造方法、以及使用其得到的电子设备的保护片和电子设备。

背景技术

[0002] 具备太阳能电池、显示装置的电子设备等电子设备需要对表面加以保护的透光性保护构件。作为该保护构件,有时使用例如在厚玻璃板、树脂基材上具备阻隔层的阻隔性(氧气阻隔性和水蒸气阻隔性)优异的保护片等。

[0003] 作为前述阻隔性优异的保护片,专利文献1中记载了具备包含多层结构体的保护片的电子设备,所述多层结构体通过在基材(X)上涂布含有包含铝的化合物和磷化合物的涂布液,接着进行干燥和热处理而设置有包含反应产物的层(Y),前述反应产物的平均粒径为5~70nm,并记载了:该保护片的气体阻隔性和水蒸气阻隔性优异,在温热试验后也能够维持其性能。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2016/103720号

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 近年来,对于电子设备等的保护片(多层结构体),有时要求更高水平的清晰度,前述现有电子设备中使用的多层结构体有时清晰度不充分。前述现有电子设备中使用的多层结构体的高阻隔性作为电子设备等的保护片是有用的,寻求在维持这种性能的同时还具有高清晰度的多层结构体。本发明人等为了实现清晰度高的多层结构体,使用图像清晰度(写像性)高的基材作为基材(X)并进行了多次研究,但难以实现高清晰度。本发明人等进行了深入研究,结果发现:在形成层(Y)时涂布的涂布液的涂布速度与所得多层结构体的清晰度有关,从而实现了本发明。

[0009] 本发明是基于上述那样的情况而进行的,其目的是提供具有高阻隔性和清晰度的多层结构体及其制造方法、以及使用其得到的电子设备的保护片和电子设备。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 根据本发明,前述目的通过提供下述技术方案而得以实现。

[0012] [1]多层结构体,其为具备基材(X)和层(Y)的多层结构体,层(Y)包含含有铝原子的金属氧化物(A)(以下有时简称为“金属氧化物(A)”)与无机磷化合物(BI)的反应产物(D),基材(X)与层(Y)邻接,按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的前述多层结构体的图像清晰度为90%以上;

[0013] [2]根据[1]的多层结构体,其中,按照JIS K7105:1981而测得的雾度值为3%以

下;

[0014] [3]根据[1]或[2]的多层结构体,其中,按照ISO15106-5:2015而测得的40℃、90% RH下的水蒸气透过率为 $1 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下;

[0015] [4]根据[1]~[3]中任一项的多层结构体,其中,在210℃下加热1分钟时的基材(X)的MD方向的热收缩率为2.90%以下;

[0016] [5]根据[1]~[4]中任一项的多层结构体,其中,按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的基材(X)的图像清晰度为90%以上;

[0017] [6]根据[1]~[5]中任一项的多层结构体,其中,基材(X)具有表面层;

[0018] [7]根据[1]~[6]中任一项的多层结构体,其具有直接层叠有基材(X)和层(Y)的构成;

[0019] [8]根据[1]~[6]中任一项的多层结构体,其具有基材(X)与层(Y)经由粘接层(I)层叠而成的构成;

[0020] [9]根据[1]~[8]的多层结构体,其具备在基材(X)的两面分别配置的层(Y);

[0021] [10]多层结构体的制造方法,其包括如下工序:

[0022] 工序(I),其通过在基材(X)的至少一面侧涂布包含含有铝原子的金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和溶剂的涂布液(S),并去除前述溶剂,从而形成层(Y)的前体层;以及

[0023] 工序(II),其通过对层(Y)的前体层进行热处理而形成层(Y),

[0024] 工序(I)的涂布液(S)的涂布速度相对于涂布宽度1cm为0.03cm/s以上且2.5cm/s以下,按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的所得多层结构体的图像清晰度为90%以上;

[0025] [11]电子设备的保护片,其包含[1]~[9]中任一项的多层结构体;

[0026] [12]根据[11]的保护片,其为对光电转换装置、信息显示装置或照明装置的表面加以保护的保護片;

[0027] [13]电子设备,其具有[11]或[12]的保护片。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,可提供具有高阻隔性和清晰度的多层结构体及其制造方法、以及使用其得到的电子设备的保护片和电子设备。

具体实施方式

[0030] 本说明书中,“阻隔性”主要是指氧气阻隔性和水蒸气阻隔性这两者,“气体阻隔性”主要是指氧气阻隔性。另外,“清晰度”是透过本发明的多层结构体而观察到的图像的清晰度的评价,如实施例中记载的那样,根据对透过本发明的多层结构体而观察到的图像进行目视确认时的辨识性来判断。

[0031] [多层结构体]

[0032] 本发明的多层结构体为具备基材(X)和层(Y)的多层结构体,层(Y)包含金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)的反应产物(D),基材(X)与层(Y)邻接,按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为0.25mm时的该多层结构体的图像清晰度为90%以上。

[0033] 本说明书中,“邻接”是指以非常近的状态进行了层叠,具体而言,是指直接层叠或者经由粘接层等其它层(例如厚度为10μm以下的粘接层)进行了层叠。在基材(X)与层(Y)邻

接的构成中,基材(X)与层(Y)的距离可以为 $0\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,可以为 $0\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下,可以为 $0\mu\text{m}$ 以上且 $0.1\mu\text{m}$ 以下,可以为 $0\mu\text{m}$ 以上且 $0.03\mu\text{m}$ 以下。另外,例如具有多个基材(X)时,只要其中的1层基材(X)与层(Y)邻接即可,其它基材(X)与层(Y)可以邻接也可以不邻接。同样地,具有多个层(Y)时,只要其中的1层层(Y)与基材(X)邻接即可,其它层(Y)与基材(X)可以邻接也可以不邻接。即,只要至少1组基材(X)与层(Y)邻接即可。

[0034] 通过使本发明的多层结构体的图像清晰度为90%以上,从而在用作例如电子设备的保护片时,清晰度优异。本发明的多层结构体的图像清晰度有时也优选为91%以上,更优选为92%以上,进一步优选为93%以上,更进一步优选为94%以上或95%以上。本发明的多层结构体的图像清晰度可以为100%以下,可以为99%、98%、97%或96%以下。

[0035] 将本发明的多层结构体的图像清晰度设为90%以上的详细方法如后所述,特别重要的是:使用图像清晰度高的基材(X);以及在后述涂布液(S)的涂布速度相对于涂布宽度1cm为 0.03cm/s 以上且 2.5cm/s 以下的条件下进行涂布。此处,“相对于涂布宽度1cm为 0.03cm/s 以上且 2.5cm/s 以下”是指涂布速度的条件根据涂布宽度的长度而发生变化,例如,涂布宽度为10cm时(以10cm的宽度进行涂布时),是指涂布速度为 0.3cm/s 以上且 25cm/s 以下。对于基材(X)的一面整面,沿着与基材(X)的宽度垂直的方向一次性涂布时,涂布宽度等于基材(X)的宽度。需要说明的是,根据通过涂布等而设置的层(Y)的平滑性等,与基材(X)的图像清晰度相比,多层结构体的图像清晰度有时也成为高数值。

[0036] 本说明书中,“厚度”是指任意5处的测定值的平均值(平均厚度)。

[0037] [基材(X)]

[0038] 基材(X)的材质没有特别限定,从具有高图像清晰度的观点出发,优选包含热塑性树脂。基材(X)的形态没有特别限定,优选为膜或片等层状。作为基材(X),优选包含热塑性树脂膜或层叠有无机蒸镀层(X')的热塑性树脂膜,更优选包含热塑性树脂膜,进一步优选为热塑性树脂膜。

[0039] 作为基材(X)中使用的热塑性树脂,可列举出例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的共聚物等聚酯系树脂;尼龙-6、尼龙-66、尼龙-12等聚酰胺系树脂;聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物等含有羟基的聚合物;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;再生纤维素;聚酰亚胺;聚醚酰亚胺;聚砜;聚醚砜;聚醚醚酮;离聚物树脂等。作为基材(X)中使用的热塑性树脂,优选为选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙-6和尼龙-66中的至少1种,从图像清晰度优异的观点出发,更优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0040] 为了赋予易滑性、耐粘连性,基材(X)可以包含无机微粒或有机微粒。从提高基材(X)的图像清晰度的观点出发,包含无机微粒或有机微粒时,后述表面层优选包含它们。即,从图像清晰度的观点出发,有时优选在除基材(X)的表面层之外的部分不含无机微粒或有机微粒。作为无机微粒,可以使用例如金、银、铜、铂、钯、铈、钒、钨、钴、铁、锌、钆、镨、铬、镍、铝、锡、铟、铊、铋、镉、铟、铪、镧等金属;氧化锌、氧化钛、氧化铈、氧化锑、氧化锡、氧化钨、氧化钼、氧化镧、氧化锆、氧化铝、氧化硅等金属氧化物;氟化锂、氟化镁、氟化铝、冰晶石等金属氟化物;磷酸钙等金属磷酸盐;碳酸钙等碳酸盐;硫酸钡等硫酸盐;其它滑石和高岭土等。作为有机微粒,除有机硅系化合物、交联苯乙烯、交联丙烯酸类、交联三聚氰胺等交联

微粒之外,也可以使用相对于构成基材(X)的热塑性树脂而言不相容但发生微分散而形成海岛结构的热塑性树脂来作为微粒。所使用的微粒(无机微粒和有机微粒)的平均粒径优选为 $0.001 \sim 5\mu\text{m}$ 。

[0041] 将前述热塑性树脂膜用作基材(X)时,基材(X)可以为拉伸膜,也可以为未拉伸膜。从所得多层结构体的加工适应性(印刷、层压等)优异的方面出发,优选为拉伸膜,特别优选为双轴拉伸膜。双轴拉伸膜可以为通过同时双轴拉伸法、逐次双轴拉伸法和管式拉伸法中的任意方法而制造的双轴拉伸膜。

[0042] 基材(X)的每1层的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $7\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。若基材(X)的每1层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,则呈现机械强度和加工性优异的倾向。另外,若基材(X)的每1层的厚度为 $200\mu\text{m}$ 以下,则呈现所得多层结构体的柔软性优异的倾向。

[0043] 基材(X)优选具有高图像清晰度。按照ISO17221:2014而测得的光梳宽度为 0.25mm 时的基材(X)的图像清晰度优选为90%以上,更优选为91%以上,进一步优选为92%以上。从制造成本的观点出发,基材(X)的图像清晰度可以为99%以下,可以为97%以下,可以为96%以下,可以为95%以下。若基材(X)的图像清晰度为90%以上,则容易将所得多层结构体的图像清晰度调整至90%以上。

[0044] 作为将基材(X)的图像清晰度调整至90%以上的手段,可列举出:在除后述表面层之外的层中不含添加剂(除热塑性树脂之外的成分)或者即便包含也设为少量;设置后述表面层等。

[0045] 为了赋予各种功能且从提高基材(X)的图像清晰度的观点出发,基材(X)优选具备表面层。表面层是设置于基材(X)表面的层,可以设置于基材(X)的单面,也可以设置于两面。基材(X)可以具有树脂基材层和层叠于该树脂基材层的一面或两面的表面层。树脂基材层可以是作为基材(X)中使用的热塑性树脂而在上文中记载的热塑性树脂的层。树脂基材层可以为PET层。可以在树脂基材层与表面层之间存在有无机蒸镀层(X')等其它层。树脂基材层与表面层优选直接层叠。表面层以树脂作为主成分时,树脂基材层与表面层也可以根据构成各层的组成的差异等来加以区分。

[0046] 只要表面层相对于树脂基材层等具有粘接性就没有特别限定,优选以热塑性树脂作为主成分。此处,“以…作为主成分”是指含量超过50质量%。作为前述热塑性树脂,可适合地使用聚酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、环氧系树脂、醇酸系树脂、丙烯酸系树脂、脲系树脂、氨基甲酸酯系树脂等。另外,可以组合使用不同的2种以上的热塑性树脂、例如聚酯系树脂与氨基甲酸酯系树脂、聚酯系树脂与丙烯酸系树脂、或者氨基甲酸酯系树脂与丙烯酸系树脂等。其中,优选为选自聚酯系树脂、丙烯酸系树脂和氨基甲酸酯系树脂中的至少1种,更优选为聚酯系树脂。

[0047] 从在提高耐热粘接性的同时还能够飞跃性地提高耐湿粘接性的观点出发,有时优选表面层包含各种交联剂。尤其是,作为表面层的主成分而使用聚酯系树脂、氨基甲酸酯系树脂或丙烯酸系树脂,前述树脂共聚有交联性官能团时,优选还包含交联剂。构成表面层的热塑性树脂与交联剂可以以任意比率混合使用,从提高粘接性的观点出发,交联剂相对于热塑性树脂100质量份优选为 $0.2 \sim 20$ 质量份、更优选为 $0.5 \sim 15$ 质量份、进一步优选为 $1 \sim 10$ 质量份。

[0048] 为了赋予易滑性、耐粘连性,表面层可以包含前述无机微粒或有机微粒。

[0049] 从进一步提高水蒸气阻隔性和图像清晰度的观点出发,基材(X)在210℃下加热1分钟时的MD方向的热收缩率优选为2.90%以下,更优选为2.80%以下。基材(X)的前述MD方向的热收缩率可以为0.5%以上,从进一步提高水蒸气阻隔性的观点出发,有时优选为2.10%以上。该基材(X)的热收缩率可以是作为多层结构体的原料而使用的基材(X)(形成后述层(Y)之前的基材(X))的热收缩率。

[0050] 作为基材(X),可以使用市售品。作为图像清晰度高的市售品,可列举出例如东丽公司制的ルミラー(注册商标)U403、U483、A48、XW731C;HYOSUNG公司制的RH210;三菱化学公司制的ダイアホイル(注册商标)T600;东洋纺公司制的コスモシャイン(注册商标)A4160、SRF;东洋纺エステル(注册商标)膜HPE等。它们在两面或单面具有表面层。

[0051] 从后述涂布液(S)的涂布性的观点和所得多层结构体的阻隔性的观点出发,基材(X)优选进行了表面处理。表面处理可利用公知方法来进行,可列举出例如UV臭氧处理、高浓度臭氧水处理、准分子臭氧处理、电晕处理、氧等离子体处理或AP等离子体处理等。

[0052] 用作基材(X)的层叠有无机蒸镀层(X')的热塑性树脂膜通常为对于氧气、水蒸气具有阻隔性的膜,其是具有透明性的膜。作为基材(X)而使用在一面层叠有无机蒸镀层(X')的热塑性树脂膜时,后述层(Y)层叠于无机蒸镀层(X')侧。作为层叠有无机蒸镀层(X')的热塑性树脂膜中使用的热塑性树脂膜,可以使用作为上述基材(X)而例示出的热塑性树脂膜。无机蒸镀层(X')可通过蒸镀无机物来形成。作为无机物,可列举出金属氧化物(例如氧化硅、氧化铝)、金属氮化物(例如氮化硅)或金属氮氧化物(例如氮氧化硅)等。其中,从透明性优异的观点出发,优选由氧化铝、氧化硅、氧化镁或氮化硅形成的无机蒸镀层(X')。需要说明的是,从图像清晰度的观点出发,基材(X)有时也优选不含无机蒸镀层(X')。

[0053] 无机蒸镀层(X')的形成方法没有特别限定,可列举出真空蒸镀法(例如电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延法等)、溅射法、离子镀法等物理气相生长法;热化学气相生长法(例如催化剂化学气相生长法)、光化学气相生长法、等离子体化学气相生长法(例如电容耦合等离子体、电感耦合等离子体、表面波等离子体、电子回旋共振、双磁控、原子层堆积法等)、有机金属气相生长法等化学气相生长法。

[0054] 无机蒸镀层(X')的厚度因构成无机蒸镀层的成分的种类而异,优选为0.002~0.5 μm,更优选为0.005~0.2 μm,进一步优选为0.01~0.1 μm。在该范围内选择多层结构体的阻隔性、机械物性变得良好的厚度即可。若无机蒸镀层(X')的厚度为0.002 μm以上,则呈现无机蒸镀层(X')对于氧气、水蒸气的阻隔性变得良好的倾向。另外,若无机蒸镀层(X')的厚度为0.5 μm以下,则呈现无机蒸镀层(X')在弯曲后可维持阻隔性的倾向。

[0055] 作为基材(X),可以单独使用1种基材,也可以组合使用2种以上的基材。具有多层基材(X)时,各个基材(X)可以相同也可以不同。基材(X)的层数可以为1层,也可以为2层以上。基材(X)的层数例如为1层以上且3层以下,优选为1层以上且2层以下,更优选为1层。

[0056] [层(Y)]

[0057] 层(Y)包含金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)的反应产物(D)。本发明的多层结构体中,层(Y)作为阻隔层而发挥功能,因此,通过使本发明的多层结构体具备层(Y),从而呈现阻隔性变得良好的倾向。另外,通过利用适当方法来形成层(Y),从而能够使多层结构体的图像清晰度为90%以上。

[0058] (含有铝原子的金属氧化物(A))

[0059] 构成金属氧化物(A)的金属原子(有时将它们统称为“金属原子(M)”)通常为选自属于元素周期表第2~14族的金属原子中的至少1种金属原子,至少包含铝原子。金属原子(M)优选单独为铝原子,可以包含铝原子和除此之外的金属原子。需要说明的是,作为金属氧化物(A),可以混合使用2种以上的金属氧化物(A)。作为除铝原子之外的金属原子,可列举出例如镁、钙等元素周期表第2族的金属;锌等元素周期表第12族的金属;元素周期表第13族的金属;硅等元素周期表第14族的金属;钛、锆等过渡金属等。需要说明的是,硅有时被分类为半金属,但在本说明书中,将硅设为包括在金属中。作为能够与铝组合使用的金属原子(M),从处理性、所得多层结构体的气体阻隔性优异的观点出发,优选为选自钛和锆中的至少1种。

[0060] 铝原子在金属原子(M)中所占的比例优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,可以为95摩尔%以上,也可以实质仅由铝原子组成。金属氧化物(A)的例子中包括通过液相合成法、气相合成法、固体粉碎法等方法而制造的金属氧化物。

[0061] (含有与能够水解的特性基团加以键合的金属原子(M)的化合物(E))

[0062] 金属氧化物(A)可以为含有与能够水解的特性基团加以键合的金属原子(M)的化合物(E)(以下有时简写为“化合物(E)”)的水解缩合物。作为该特性基团,可列举出例如卤素原子、 NO_3 、任选具有取代基的碳原子数1~9的烷氧基、任选具有取代基的碳原子数6~9的芳氧基、任选具有取代基的碳原子数2~9的酰氧基、任选具有取代基的碳原子数3~9的烯氧基、任选具有取代基的碳原子数5~15的 β -二酮合基、或者任选具有取代基的具有碳原子数1~9的酰基的二酰基甲基等。化合物(E)的水解缩合物实质上可以视为金属氧化物(A)。因此,在本说明书中,有时将化合物(E)的水解缩合物称为“金属氧化物(A)”。即,在本说明书中,可以将“金属氧化物(A)”视作“化合物(E)的水解缩合物”,另外,也可以将“化合物(E)的水解缩合物”视作“金属氧化物(A)”。

[0063] 从容易控制与无机磷化合物(BI)的反应、所得多层结构体的气体阻隔性优异的方面出发,化合物(E)优选包含后述含有铝原子的化合物(Ea)。

[0064] 作为化合物(Ea),可列举出例如氯化铝、硝酸铝、乙酸铝、三(2,4-戊二酮合)铝、三甲醇铝、三乙醇铝、三正丙醇铝、三异丙醇铝、三正丁醇铝、三仲丁醇铝、三叔丁醇铝等,其中,优选为三异丙醇铝和三仲丁醇铝。作为化合物(E),可以组合使用2种以上的化合物(Ea)。

[0065] 另外,化合物(E)可以包含含有除铝之外的金属原子(M)的化合物(Eb)。作为化合物(Eb),可列举出例如四(2,4-戊二酮合)钛、四甲醇钛、四乙醇钛、四异丙醇钛、四正丁醇钛、四(2-乙基己醇)钛等钛化合物;四(2,4-戊二酮合)锆、四正丙醇锆、四正丁醇锆等锆化合物等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上的化合物(Eb)。

[0066] 化合物(Ea)在化合物(E)中所占的比例没有特别限定,例如优选为80摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0067] 通过使化合物(E)发生水解,从而化合物(E)所具有的能够水解的特性基团的至少一部分被转化成羟基。进而,通过使其水解物发生缩合,从而金属原子(M)经由氧原子(O)进行键合而形成化合物。若反复进行该缩合,则形成实质上可视为金属氧化物的化合物。需要

说明的是,在如此操作而形成的金属氧化物(A)的表面通常存在羟基。

[0068] 本说明书中,将[仅与金属原子(M)键合的氧原子(O)的摩尔数]/[金属原子(M)的摩尔数]之比为0.8以上的化合物设为包括在金属氧化物(A)中。此处,仅与金属原子(M)键合的氧原子(O)是用M-O-M表示的结构中的氧原子(O),不包括如M-O-H所示结构中的氧原子(O)那样地与金属原子(M)和氢原子(H)键合的氧原子。金属氧化物(A)的前述比值优选为0.9以上,更优选为1.0以上,进一步优选为1.1以上。该比值的上限没有特别限定,若将金属原子(M)的原子价记作n,则通常用 $n/2$ 表示。

[0069] 为了发生前述水解缩合,重要的是:化合物(E)具有能够水解的特性基团。在这些基团并未键合的情况下,不会发生水解缩合反应或者极其缓慢,因此,难以制备作为目标的金属氧化物(A)。

[0070] 化合物(E)的水解缩合物可通过例如在公知的溶胶凝胶法中采用的方法,并由特定的原料来制造。该原料可以使用选自化合物(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)经部分水解缩合而成的化合物、以及化合物(E)的完全水解物中的一部分经缩合而成的化合物中的至少1种。

[0071] 需要说明的是,被供于与后述无机磷化合物(BI)含有物(无机磷化合物(BI)或包含无机磷化合物(BI)的组合物)进行混合的金属氧化物(A)优选实质不含磷原子。

[0072] (无机磷化合物(BI))

[0073] 无机磷化合物(BI)含有能够与金属氧化物(A)发生反应的部位,典型而言,含有多个该部位,适合含有2~20个。该部位包括能够与存在于金属氧化物(A)表面的官能团(例如羟基)发生缩合反应的部位,可列举出例如与磷原子直接键合的卤素原子、与磷原子直接键合的氧原子等。存在于金属氧化物(A)表面的官能团(例如羟基)通常键合于构成金属氧化物(A)的金属原子(M)。

[0074] 作为无机磷化合物(BI),可列举出例如磷酸、二磷酸、三磷酸、4分子以上的磷酸经缩合而得到的多聚磷酸、亚磷酸、麟酸、亚麟酸、次麟酸、三价麟酸等磷的含氧酸、以及它们的盐(例如磷酸钠)、以及它们的衍生物(例如卤化物(例如磷酰氯)、脱水物(例如五氧化二磷))等。无机磷化合物(BI)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,从后述涂布液(S)的稳定性和所得多层结构体的气体阻隔性提高的观点出发,优选单独使用磷酸或者组合使用磷酸和除此之外的无机磷化合物。在组合使用磷酸和除此之外的无机磷化合物的情况下,优选无机磷化合物(BI)的50摩尔%以上为磷酸。

[0075] (反应产物(D))

[0076] 反应产物(D)通过金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)的反应来获得。通过使金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)与进一步的其它化合物发生反应而生成的化合物也包括在反应产物(D)中。

[0077] 在层(Y)的红外吸收光谱中, $800 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的区域内的最大吸收波数优选处于 $1080 \sim 1130\text{cm}^{-1}$ 的范围。例如,在金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)发生反应而形成反应产物(D)的过程中,源自金属氧化物(A)的金属原子(M)与源自无机磷化合物(BI)的磷原子(P)经由氧原子(O)而形成用M-O-P表示的键。其结果,在反应产物(D)的红外吸收光谱中生成源自该键的特性吸收带。在 $1080 \sim 1130\text{cm}^{-1}$ 的区域内观察到基于M-O-P键的特性吸收带的情况下,所得多层结构体表现出优异的气体阻隔性。尤其是,该特性吸收带在通常观察到源

自各种原子与氧原子的键的吸收的 $800 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的区域内为最强吸收时,所得多层结构体表现出更优异的气体阻隔性。

[0078] 与此相对,在将化合物(E)或金属盐等金属化合物与无机磷化合物(BI)预先混合后使其发生水解缩合的情况下,源自金属化合物的金属原子与源自无机磷化合物(BI)的磷原子大致均匀地混合并反应而得到复合体。在该情况下,在红外吸收光谱中, $800 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的区域内最大吸收波数会偏离 $1080 \sim 1130\text{cm}^{-1}$ 的范围。

[0079] 在层(Y)的红外吸收光谱中,从所得多层结构体的气体阻隔性的观点出发, $800 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的区域内最大吸收带的半值宽度优选为 200cm^{-1} 以下,更优选为 150cm^{-1} 以下,进一步优选为 100cm^{-1} 以下,特别优选为 50cm^{-1} 以下。

[0080] 层(Y)的红外吸收光谱可使用傅立叶变换红外光谱光度计(パーキンエルマー公司制的Spectrum One),以 $800 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 作为测定区域,并利用衰减全反射法来进行测定。其中,在无法利用前述方法进行测定的情况下,可通过反射吸收法、外部反射法、衰减全反射法等反射测定、从多层结构体上刮取层(Y)、纽久尔法、片剂法等透射测定的方法来进行测定,但不限于它们。

[0081] 另外,层(Y)可以在局部包含不参与反应的金属氧化物(A)和/或无机磷化合物(BI)。

[0082] 在层(Y)中,源自金属氧化物(A)的金属原子与源自无机磷化合物(BI)的磷原子的摩尔比优选处于[源自金属氧化物(A)的金属原子]:[源自无机磷化合物(BI)的磷原子] $=1.0:1.0 \sim 3.6:1.0$ 的范围,更优选处于 $1.1:1.0 \sim 3.0:1.0$ 的范围。在该范围内能够得到优异的气体阻隔性能。层(Y)的该摩尔比可通过用于形成层(Y)的涂布液(S)中的金属氧化物(A)与无机磷化合物(BI)的混合比率来调整。层(Y)的该摩尔比通常与涂布液(S)的比值相同。

[0083] 层(Y)的厚度(多层结构体具有2层以上的层(Y)时是各层(Y)的总厚度)优选为 $0.05 \sim 4.0\mu\text{m}$,更优选为 $0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$ 。通过减薄层(Y),从而能够将印刷、层压等加工时的多层结构体的尺寸变化抑制得低。另外,由于多层结构体的柔软性增加,因此,也能够使其力学特性接近于基材自身的力学特性。从气体阻隔性的观点出发,层(Y)的每1层的厚度优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。层(Y)的每1层的厚度优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下。层(Y)的厚度可根据用于形成层(Y)的后述涂布液(S)的浓度或其涂布方法来控制。层(Y)的厚度可通过利用扫描型电子显微镜或透射型电子显微镜观察多层结构体的截面来测定。

[0084] 层(Y)的层数可以为1层,也可以为2层以上。通过具有2层以上的层(Y),从而存在阻隔性提高的倾向。层(Y)的层数可以为2层。具有2层以上的层(Y)时,优选在各基材(X)的两面分别配置有层(Y)。具有2层以上的层(Y)时,其层叠方法没有特别限定,可以直接配置于基材(X)的单面或两面,也可以使用后述粘接层(I)来粘贴包含层(Y)的多层结构体。

[0085] 层(Y)除包含上述成分(金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和它们的反应产物(D))之外,可以还包含其它成分。作为层(Y)中可包含的其它成分,可列举出例如具有选自羰基、羟基、羧基、羧酸酐基和羧基的盐中的至少一种官能团的聚合物(F)(以下有时简写为“聚合物(F)”)、有机磷化合物(B0)、含有交联剂的树脂组合物(V)、碳酸盐、盐酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硼酸盐等无机酸金属盐;草酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硬脂酸盐

等有机酸金属盐;环戊二烯基金属络合物(例如二茂钛)、氰基金属络合物(例如普鲁士蓝)等金属络合物;层状粘土化合物、交联剂、除聚合物(F)之外的高分子化合物、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂等。多层结构体中的层(Y)中的前述其它成分的含有率优选为50质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、特别优选为5质量%以下,可以为4质量%以下、3质量%以下、2质量%以下、1质量%以下或0质量%(不含其它成分)。从具有更高清晰度的观点出发,本发明的多层结构体优选其它成分的含量少。

[0086] (聚合物(F))

[0087] 聚合物(F)具有选自羰基、羟基、羧基、羧酸酐基和羧基的盐中的至少一种官能团。聚合物(F)优选为具有选自羟基和羧基中的至少1种官能团的聚合物。

[0088] 作为聚合物(F),可列举出聚乙二醇;聚乙烯醇、含有1~50摩尔%碳原子数4以下的 α -烯烃单元的改性聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛(聚乙烯醇缩丁醛等)等聚乙烯醇系聚合物;纤维素、淀粉等多糖类;聚(甲基)丙烯酸羟基乙酯、聚(甲基)丙烯酸、乙烯-丙烯酸共聚物等(甲基)丙烯酸系聚合物;乙烯-马来酸酐共聚物的水解物、苯乙烯-马来酸酐共聚物的水解物、异丁烯-马来酸酐交替共聚物的水解物等马来酸系聚合物等。其中,优选为聚乙二醇或聚乙烯醇系聚合物。

[0089] 聚合物(F)可以为具有聚合性基团的单体的均聚物,可以为2种以上单体的共聚物,可以为具有选自羰基、羟基、羧基、羧酸酐基和羧基的盐中的至少一种官能团的单体与不具有该基团的单体的共聚物。需要说明的是,作为聚合物(F),可以混合使用2种以上的聚合物(F)。

[0090] 聚合物(F)的分子量没有特别限定,为了获得具有更优异的气体阻隔性和机械强度的多层结构体,聚合物(F)的重均分子量优选为5000以上,更优选为8000以上,进一步优选为10000以上。聚合物(F)的重均分子量的上限没有特别限定,例如为1500000以下。

[0091] 从良好保持多层结构体的外观的观点出发,层(Y)中的聚合物(F)的含量以层(Y)的质量为基准计优选小于50质量%,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,可以为0质量%。聚合物(F)可以与层(Y)中的成分发生反应,也可以不反应。

[0092] (有机磷化合物(B0))

[0093] 有机磷化合物(B0)优选为具有多个磷原子的聚合物(B0a)或后述有机磷化合物(B0b)。

[0094] (具有多个磷原子的聚合物(B0a))

[0095] 作为聚合物(B0a)所具有的包含磷原子的官能团,可列举出例如磷酸基、亚磷酸基、膦酸基、亚膦酸基、次膦酸基、三价膦酸基、以及由它们衍生的官能团(例如盐、(部分)酯化合物、卤化物(例如氯化物)、脱水物)等,其中,优选为磷酸基和膦酸基,更优选为膦酸基。

[0096] 作为聚合物(B0a),可列举出例如丙烯酸6-[(2-磷酰基乙酰基)氧基]己酯、甲基丙烯酸2-磷酰氧基乙酯、甲基丙烯酸磷酰基甲酯、甲基丙烯酸11-磷酰基十一烷基酯、甲基丙烯酸1,1-二磷酰基乙酯等磷酰基(甲基)丙烯酸酯类的聚合物;乙烯基膦酸、2-丙烯-1-膦酸、4-乙烯基苄基膦酸、4-乙烯基苯基膦酸等乙烯基膦酸类的聚合物;乙烯基次膦酸、4-乙烯基苄基次膦酸等乙烯基次膦酸类的聚合物;磷酸化淀粉等。聚合物(B0a)可以为具有至少1种包含磷原子的官能团的单体的均聚物,也可以为2种以上的单体的共聚物。另外,作为聚合物(B0a),可以将由单一单体形成的聚合物组合使用2种以上。其中,优选为磷酰基(甲基)

丙烯酸酯类的聚合物和乙烯基膦酸类的聚合物,更优选为乙烯基膦酸类的聚合物,进一步优选为聚乙烯基膦酸。另外,聚合物(B0a)也可通过在将乙烯基膦酸卤化物或乙烯基膦酸酯等乙烯基膦酸衍生物均聚或共聚后,进行水解来获得。

[0097] 另外,聚合物(B0a)可以为具有至少1种包含磷原子的官能团的单体与其它乙烯基单体的共聚物。作为能够与具有包含磷原子的官能团的单体进行共聚的其它乙烯基单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯类、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、核取代苯乙烯类、烷基乙烯基醚类、烷基乙烯基酯类、全氟烷基乙烯基醚类、全氟烷基乙烯基酯类、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺等,其中,优选为(甲基)丙烯酸酯类、丙烯腈、苯乙烯、马来酰亚胺和苯基马来酰亚胺。

[0098] 为了获得具有优异耐弯曲性的多层结构体,源自具有包含磷原子的官能团的单体的结构单元在聚合物(B0a)的全部结构单元中所占的比例优选为10摩尔%以上,更优选为40摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为90摩尔%以上,可以为100摩尔%。

[0099] 聚合物(B0a)的分子量没有特别限定,数均分子量优选处于1000~100000的范围。若数均分子量处于该范围,则能够以高水准兼顾本发明的多层结构体的耐弯曲性的改善效果和使用后涂布液(S)时的涂布液(S)的粘度稳定性。

[0100] 在多层结构体的层(Y)中包含聚合物(B0a)的情况下,层(Y)中的聚合物(B0a)的质量WB0a相对于无机磷化合物(BI)的质量WBI之比 $WB0a/WBI$ 优选满足 $0.01/99.99 \leq WB0a/WBI < 6.00/94.00$ 的关系,从阻隔性能优异的观点出发,更优选满足 $0.10/99.90 \leq WB0a/WBI < 4.50/95.50$ 的关系,进一步优选满足 $0.20/99.80 \leq WB0a/WBI < 4.00/96.00$ 的关系,特别优选满足 $0.50/99.50 \leq WB0a/WBI < 3.50/96.50$ 的关系。即,与WB0a为0.01以上且小于6.00的微量相比,优选以WBI大于94.00且为99.99以下的大量来使用。需要说明的是,即便在层(Y)中的无机磷化合物(BI)和/或有机磷化合物(B0a)发生了反应的情况下,也将构成反应产物(D)的无机磷化合物(BI)和/或有机磷化合物(B0a)的部分视作无机磷化合物(BI)和/或有机磷化合物(B0a)。在该情况下,将用于形成反应产物(D)的无机磷化合物(BI)和/或有机磷化合物(B0a)的质量(反应前的无机磷化合物(BI)和/或有机磷化合物(B0a)的质量)包括在层(Y)中的无机磷化合物(BI)和/或有机磷化合物(B0a)的质量中。

[0101] (有机磷化合物(B0b))

[0102] 有机磷化合物(B0b)中,键合有至少1个羟基的磷原子与极性基团经由碳原子数3以上且20以下的亚烷基链或聚氧亚烷基链进行键合。有机磷化合物(B0b)与金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和它们的反应产物(D)相比表面自由能低,在层(Y)的前体形成过程中向表面侧发生偏析。其结果,本发明的多层结构体的耐弯曲性、层(Y)与要直接层叠的层的粘接性有时提高。

[0103] 作为有机磷化合物(B0b),可列举出例如3-羟基丙基膦酸、4-羟基丁基膦酸、5-羟基戊基膦酸、6-羟基己基膦酸、7-羟基庚基膦酸、8-羟基辛基膦酸、9-羟基壬基膦酸、10-羟基癸基膦酸、11-羟基十一烷基膦酸、12-羟基十二烷基膦酸、13-羟基十三烷基膦酸、14-羟基十四烷基膦酸、15-羟基十五烷基膦酸、16-羟基十六烷基膦酸、17-羟基十七烷基膦酸、18-羟基十八烷基膦酸、19-羟基十九烷基膦酸、20-羟基二十烷基膦酸、磷酸二氢3-羟基丙酯、磷酸二氢4-羟基丁酯、磷酸二氢5-羟基戊酯、磷酸二氢6-羟基己酯、磷酸二氢7-羟基庚酯、磷酸二氢8-羟基辛酯、磷酸二氢9-羟基壬酯、磷酸二氢10-羟基癸酯、磷酸二氢11-羟基

十一烷基酯、磷酸二氢12-羟基十二烷基酯、磷酸二氢13-羟基十三烷基酯、磷酸二氢14-羟基十四烷基酯、磷酸二氢15-羟基十五烷基酯、磷酸二氢16-羟基十六烷基酯、磷酸二氢17-羟基十七烷基酯、磷酸二氢18-羟基十八烷基酯、磷酸二氢19-羟基十九烷基酯、磷酸二氢20-羟基二十烷基酯、3-羧基丙基膦酸、4-羧基丁基膦酸、5-羧基戊基膦酸、6-羧基己基膦酸、7-羧基庚基膦酸、8-羧基辛基膦酸、9-羧基壬基膦酸、10-羧基癸基膦酸、11-羧基十一烷基膦酸、12-羧基十二烷基膦酸、13-羧基十三烷基膦酸、14-羧基十四烷基膦酸、15-羧基十五烷基膦酸、16-羧基十六烷基膦酸、17-羧基十七烷基膦酸、18-羧基十八烷基膦酸、19-羧基十九烷基膦酸、20-羧基二十烷基膦酸等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0104] 在多层结构体的层(Y)中包含有机磷化合物(B0b)的情况下,层(Y)中的有机磷化合物(B0b)的摩尔数MB0b与无机磷化合物(BI)的摩尔数MBI之比MB0b/MBI优选满足 $1.0 \times 10^{-4} \leq \text{MB0b/MBI} \leq 2.0 \times 10^{-2}$ 的关系,更优选满足 $3.5 \times 10^{-4} \leq \text{MB0b/MBI} \leq 1.0 \times 10^{-2}$ 的关系,进一步优选满足 $5.0 \times 10^{-4} \leq \text{MB0b/MBI} \leq 6.0 \times 10^{-3}$ 的关系。

[0105] 在层(Y)包含有机磷化合物(B0b)的情况下,通过X射线光电子能谱分析法(XPS法)而测得的多层结构体的层(Y)的不与基材(X)接触一侧的表面~5nm这一范围内的碳原子相对于铝原子的原子数比(C/Al比)优选处于0.1~15.0的范围,更优选处于0.3~10.0的范围,特别优选处于0.5~5.0的范围。通过使层(Y)表面的C/Al比处于前述范围,从而层(Y)与邻接层的粘接性有时提高。

[0106] (含有交联剂的树脂组合物(V))

[0107] 通过使层(Y)包含含有交联剂的树脂组合物(V),从而耐弯曲性有时变得良好。含有交联剂的树脂组合物(V)由含有羟基的树脂和交联剂构成。作为前述含有羟基的树脂,可列举出含有羟基的环氧树脂、含有羟基的聚酯树脂、含有羟基的(甲基)丙烯酸类树脂、含有羟基的聚氨酯树脂、乙烯醇系树脂、多糖类等,其中,优选包含乙烯醇系树脂或多糖类,更优选包含乙烯醇系树脂,进一步优选包含聚乙烯醇树脂。作为前述交联剂,可适合地使用具有缩水甘油基的硅化合物、有机钛化合物或有机锆化合物。前述含有羟基的树脂与前述交联剂的质量比(含有羟基的树脂/交联剂)优选为2.0以上且200以下,更优选为9.0以上且60以下。

[0108] [层(W)]

[0109] 本发明的多层结构体中,包含选自聚合物(F)、有机磷化合物(B0)和含有交联剂的树脂组合物(V)中的至少1种的层(W)可以直接层叠在层(Y)的与基材(X)相反一侧的面上。通过使多层结构体具备层(W),从而有时耐弯曲性提高或者与后述粘接层(I')的密合性提高。从多层结构体的清晰度的观点出发,有时优选不含层(W)。

[0110] 本发明的多层结构体具备层(W)时,优选层(W)与层(Y)直接层叠。层(W)中可包含的聚合物(F)、有机磷化合物(B0)和含有交联剂的树脂组合物(V)的适合方式如上所述。

[0111] 层(W)可以还包含其它成分,可列举出例如碳酸盐、盐酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硼酸盐等无机酸金属盐;草酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硬脂酸盐等有机酸金属盐;环戊二烯基金属络合物(例如二茂钛)、氰基金属络合物(例如普鲁士蓝)等金属络合物、层状粘土化合物、交联剂、除聚合物(B0a)和聚合物(F)之外的高分子化合物、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂等。层(W)中的前述其它成分的含有率优选为20质量%以下,

更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,可以为2质量%以下,可以为1质量%以下,可以为0质量%(不含其它成分)。

[0112] 在本发明的多层结构体具备层(W)的情况下,从本发明的多层结构体的耐弯曲性变得更良好的观点出发,其厚度优选为0.005 μm 以上。层(W)的厚度上限没有特别限定,为1.0 μm 以上时耐弯曲性的改善效果达到饱和,因此,将层(W)的厚度上限设为1.0 μm 在经济方面是优选的。

[0113] [粘接层(I)]

[0114] 本发明的多层结构体可以在基材(X)与层(Y)之间具备粘接层(I)。通过具备粘接层(I),从而有时能够提高基材(X)与层(Y)之间的粘接性。尤其在基材(X)具有表面层的情况下,优选在表面层与层(Y)之间设置粘接层(I),更优选在对表面层进行表面处理的基础上再设置粘接层(I)。

[0115] 作为构成粘接层(I)的粘接剂,只要具有基材(X)与层(Y)的粘接性就没有特别限定,可列举出聚氨酯系粘接剂、聚酯系粘接剂等。通过向这些粘接剂中添加公知的硅烷偶联剂等少量添加剂,从而有时能够进一步提高粘接性。作为硅烷偶联剂,可列举出例如具有异氰酸酯基、环氧基、氨基、脲基、巯基等反应性基团的硅烷偶联剂。

[0116] 作为聚氨酯系粘接剂,可以使用公知的粘接剂,优选使用将多异氰酸酯成分与多元醇成分混合并使其反应的双组分型聚氨酯系粘接剂。作为双组分型聚氨酯系粘接剂,可以使用市售品,可列举出例如三井化学公司制的タケラック(注册商标)、タケネート(注册商标)等。

[0117] 作为聚酯系粘接剂,可以使用公知的粘接剂,作为市售品,可列举出例如エリーテル(注册商标)KT-0507、KT-8701、KT-8803、KT-9204、KA-5034、KA-3556、KA-1449、KA-5071S、KZA-1449S、(以上为ユニチカ公司制);バイロナル(注册商标)MD-1200、バイロナルMD-1480(以上为东洋纺绩公司制);ペスレジンA124GP、ペスレジンA684G(高松油脂公司制)等。通过对聚酯系粘接剂添加乙烯醇系树脂、尤其是添加聚乙烯醇,从而有时能够进一步提高粘接性。在同时使用乙烯醇系树脂和聚酯系树脂的情况下,从维持良好的粘接性且显示更高的剥离强度的观点出发,其质量比(乙烯醇系树脂/聚酯系树脂)优选为1/99以上且50/50以下。从与乙烯醇系树脂的亲和性的观点出发,聚酯系树脂优选为具有羧基的聚酯系树脂。另外,在用作粘接剂时,聚酯系树脂优选为水性分散体。通过使聚酯系树脂为水性分散体,从而呈现与聚乙烯醇系树脂的亲和性变得更良好的倾向。

[0118] 粘接层(I)的每1层的厚度优选为0.001~10.0 μm ,更优选为0.003~5.0 μm ,进一步优选为0.005~1.0 μm ,更进一步优选为0.007~0.1 μm ,特别优选为0.01~0.03 μm 。

[0119] [其它层(J)]

[0120] 本发明的多层结构体中,为了提高各种特性(例如热封性、阻隔性、力学物性),可以包含除基材(X)、层(Y)、层(W)和粘接层(I)之外的其它层(J)。这种本发明的多层结构体可通过例如使层(Y)(根据需要经由粘接层(I)而)层叠于基材(X),进而直接或经由后述粘接层(I')而粘接或形成该其它层(J)来制造。作为其它层(J),可列举出例如墨层、聚烯烃层、乙烯-乙烯醇共聚物树脂层等热塑性树脂层等,不限于它们。

[0121] 在本发明的多层结构体包含墨层的情况下,作为墨层,可列举出例如将在溶剂中分散有包含颜料(例如二氧化钛)的聚氨酯树脂的液体进行干燥而得到的覆膜,可以是将以

不含颜料的聚氨酯树脂、其它树脂作为主剂的墨或者电子电路布线形成用抗蚀剂进行干燥而得到的覆膜。作为墨层的涂布方法,除凹版印刷法之外,可列举出线棒、旋涂机、模涂机等各种涂布方法。墨层的厚度优选为 $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$,更优选为 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 。

[0122] 通过将本发明的多层结构体的最表面层设为聚烯烃层,从而能够对多层结构体赋予热封性或者提高多层结构体的力学特性。从提高热封性、力学特性等观点出发,聚烯烃优选为聚丙烯或聚乙烯。另外,为了提高多层结构体的力学特性,优选层叠选自包含聚酯的膜、包含聚酰胺的膜和包含含有羟基的聚合物的膜中的至少1种膜。从提高力学特性的观点出发,作为聚酯,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯,作为聚酰胺,优选为尼龙-6,作为含有羟基的聚合物,优选为乙烯-乙醇共聚物。

[0123] 其它层(J)可以为通过挤出涂布层压而形成的层。本发明中可使用的挤出涂布层压法没有特别限定,可以使用公知方法。在典型的挤出涂布层压法中,通过将熔融的热塑性树脂送至T模中,并将从T模的平坦狭缝中取出的热塑性树脂冷却,从而制造层压膜。

[0124] 作为其它挤出涂布层压法,可列举出夹心层压法、串联层压法等。夹心层压法是将熔融的热塑性树脂挤出至一个基材,并从另一退绕机(卷出机)供给第二基材,进行粘贴来制作层叠体的方法。串联层压法是将2台单式层压机连接而一次制作5层构成的层叠体的方法。

[0125] [粘接层(I')]

[0126] 本发明的多层结构体中,有时能够使用粘接层(I')来提高与其它构件(例如其它层(J)等)的粘接性。粘接层(I)可以由粘接性树脂构成。构成粘接层(I')的粘接剂也可以使用作为构成粘接层(I)的粘接剂而例示出的粘接剂。作为提高与前述其它构件的粘接性的粘接性树脂,优选为将多异氰酸酯成分与多元醇成分混合并使其反应的二组分反应型聚氨酯系粘接剂。另外,通过向锚涂剂或粘接剂中添加公知的硅烷偶联剂等少量添加剂,从而有时能够进一步提高粘接性。作为硅烷偶联剂,可列举出例如具有异氰酸酯基、环氧基、氨基、脲基、巯基等反应性基团的硅烷偶联剂,但不限于于它们。通过与其它构件粘接,从而在对本发明的多层结构体实施印刷或层压等加工时,有时能够更有效地抑制气体阻隔性或外观的恶化,进而能够提高使用本发明的多层结构体得到的保护片和电子设备等的下落强度。

[0127] [多层结构体的构成等]

[0128] 本发明的多层结构体中,至少一组基材(X)和层(Y)邻接层叠。基材(X)与层(Y)可以直接层叠也可以经由粘接层(I)进行层叠,在基材(X)具有表面层且具备与表面层相对的层(Y)的情况下,基材(X)与层(Y)优选经由粘接层(I)进行层叠,在基材(X)不具有表面层的情况下,基材(X)与层(Y)优选直接层叠。

[0129] 以下示出本发明的多层结构体的构成例,但本发明的多层结构体不限于于它们。可以为各个具体例组合多个而成的构成。此处,“/”是指经由粘接层进行层叠或直接层叠。

[0130] (1) 层(Y)/基材(X)

[0131] (2) 层(Y)/基材(X)/层(Y)

[0132] (3) 基材(X)/层(Y)/层(Y)/基材(X)

[0133] (4) 层(Y)/基材(X)/基材(X)/层(Y)

[0134] (5) 层(Y)/基材(X)/层(Y)/基材(X)

[0135] (6) 层(Y)/基材(X)/层(Y)/基材(X)/层(Y)

[0136] 在上述例示中,基材(X)优选包含PET层。另外,可以进一步具有其它层(J),在具有其它层(J)的情况下,其它层(J)可以经由粘接层(I')而层叠于层(Y)或基材(X)等。多层结构体可以仅由基材层(X)和层(Y)组成,也可以仅由基材层(X)、层(Y)和粘接层(I)组成。

[0137] 按照JIS K7105:1981而测得的本发明的多层结构体的雾度值优选为3%以下,更优选为2.5%以下,进一步优选为2.0%以下。通过使雾度值为前述上限以下,从而多层结构体的清晰度进一步提高。本发明的多层结构体的雾度值可以为0.1%以上,也可以为0.5%以上。多层结构体的雾度值可根据基材(X)的种类和厚度、层(Y)的厚度等来调整。

[0138] 按照ISO15106-5:2015而测得的40℃、90%RH下的本发明的多层结构体的水蒸气透过率优选为 $1 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,更优选为 $5.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,进一步优选为 $3.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下。本发明的多层结构体的水蒸气透过率可以为 $1.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上,也可以为 $1.0 \times 10^{-4} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上。多层结构体的水蒸气透过率可根据基材(X)的种类和厚度、层(Y)的厚度等来调整。

[0139] [多层结构体的制造方法]

[0140] 针对本发明的多层结构体进行了说明的事项可应用于本发明的制造方法,因此有时省略重复说明。另外,针对本发明的制造方法进行了说明的事项可应用于本发明的多层结构体。

[0141] 作为本发明的多层结构体的制造方法,可列举出例如下述制造方法,其包括如下工序:工序(I),其通过将包含金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和溶剂的涂布液(S)涂布于基材(X)的至少一面侧,并去除前述溶剂,从而形成层(Y)的前体层;以及工序(II),其通过对层(Y)的前体层进行热处理而形成层(Y),工序(I)的涂布液(S)的涂布速度相对于涂布宽度1cm为0.03cm/s以上且2.5cm/s以下。在制造包含有机磷化合物(BO)或聚合物(F)的多层结构体的情况下,可以使工序(I)中使用的涂布液(S)包含有机磷化合物(BO)或聚合物(F)来形成包含有机磷化合物(BO)或聚合物(F)的层(Y),通过准备包含有机磷化合物(BO)或聚合物(F)的涂布液(T),并在工序(I)中得到的层(Y)的前体层表面或工序(II)中得到的层(Y)表面涂覆涂布液(T)的工序(III),也可以使有机磷化合物(BO)或聚合物(F)浸渗至层(Y),还可以在层(Y)上设置层(W)。需要说明的是,在基材(X)与层(Y)之间设置粘接层(I)的情况下,该制造方法可以包括在工序(I)之前在基材(X)上设置粘接层(I)的工序。

[0142] [工序(I)]

[0143] 在工序(I)中,将包含金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和溶剂的涂布液(S)以相对于涂布宽度1cm为0.03cm/s以上且2.5cm/s以下的速度涂布于基材(X)的至少一面侧后,将溶剂去除而形成层(Y)的前体层。涂布液(S)的涂布通常通过在基材(X)的至少一面上直接涂布或隔着粘接层(I)涂覆涂布液(S)来进行。即,对于设置有粘接层(I)的基材(X),可以在粘接层(I)上涂覆涂布液(S)。从所得多层结构体的图像清晰度变得良好的观点出发,涂布液(S)的涂布速度相对于涂布宽度1cm优选为2.4cm/s以下,更优选为2.0cm/s以下。另外,从所得多层结构体的图像清晰度、生产率和涂布稳定性的观点出发,涂布液(S)的涂布速度相对于涂布宽度1cm优选为0.05cm/s以上,更优选为0.2cm/s以上。

[0144] 根据涂布液(S)的涂布速度,所得多层结构体的图像清晰度提高的理由尚不确定,可推测:在涂布速度相对于基材(X)的宽度1cm超过2.5cm/s的情况下,形成了难以通过目视来确认这一程度的涂布条纹。另一方面可推测:若涂布速度相对于宽度1cm小于0.03cm/s,

则涂布于基材的涂布液(S)呈现自基材弹开的倾向,无法适当构筑层(Y)。另外,在涂布液(S)的涂布中,为了发挥出本发明的效果,重要的是将相对于涂布宽度而言的涂布速度控制至前述范围。其理由尚不确定,可以认为:涂布在基材(X)上的涂布液(S)的朝着宽度方向流平的范围与涂布宽度成比例地拓宽,因此,涂布后的流平性发生变化。

[0145] 涂布液(S)通过将金属氧化物(A)、无机磷化合物(BI)和溶剂混合来获得。作为调整涂布液(S)的具体手段,可列举出:将金属氧化物(A)的分散液与包含无机磷化合物(BI)的溶液进行混合的方法;向金属氧化物(A)的分散液中添加无机磷化合物(BI)并进行混合的方法等。它们在混合时的温度优选为50℃以下,更优选为30℃以下,进一步优选为20℃以下。涂布液(S)可以包含其它化合物(例如有机磷化合物(BO)、聚合物(F)),根据需要也可以包含选自乙酸、盐酸、硝酸、三氟乙酸和三氯乙酸中的至少1种酸化合物(Q)。

[0146] 金属氧化物(A)的分散液可通过例如按照公知的溶胶凝胶法中采用的方法,将例如化合物(E)、水和根据需要的酸催化剂、有机溶剂进行混合,使化合物(E)发生缩合或水解缩合来制备。在通过使化合物(E)发生缩合或水解缩合而得到金属氧化物(A)的分散液的情况下,根据需要可以对所得分散液进行特定处理(在前述酸化合物(Q)的存在下的解胶等)。在制备金属氧化物(A)的分散液时使用的溶剂没有特别限定,优选为甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;水;或者它们的混合溶剂。

[0147] 作为在包含无机磷化合物(BI)的溶液中使用的溶剂,根据无机磷化合物(BI)的种类进行适当选择即可,优选包含水。只要不妨碍无机磷化合物(BI)的溶解,溶剂就可以包含有机溶剂(例如甲醇等醇类)。

[0148] 从该涂布液的保存稳定性和对于基材(X)的涂布性的观点出发,涂布液(S)的固体成分浓度优选为1~20质量%,更优选为2~15质量%,进一步优选为3~10质量%。前述固体成分浓度可通过例如在馏去涂布液(S)的溶剂后残留的固体成分的质量除以供于处理的涂布液(S)的质量来计算。

[0149] 涂布液(S)的利用Brookfield型旋转粘度计(SB型粘度计:转子No.3、旋转速度:60rpm)而测得的粘度在涂布时的温度下优选为3000mPa·s以下,更优选为2500mPa·s以下,进一步优选为2000mPa·s以下。通过使该粘度为3000mPa·s以下,从而涂布液(S)的流平性提高,能够得到外观更优异的多层结构体。另外,作为涂布液(S)的粘度,优选为50mPa·s以上,更优选为100mPa·s以上,进一步优选为200mPa·s以上。

[0150] 在涂布液(S)中,铝原子与磷原子的摩尔比优选处于铝原子:磷原子=1.0:1.0~3.6:1.0的范围,更优选处于1.1:1.0~3.0:1.0的范围,特别优选处于1.11:1.00~1.50:1.00的范围。铝原子与磷原子的摩尔比可通过进行涂布液(S)的干固物的荧光X射线分析来计算。

[0151] 涂布液(S)的涂布没有特别限定,可以采用公知方法。作为涂布方法,可列举出例如辊涂法、凹版涂布法、丝网印刷法、反向涂布法、吻涂法、模涂法、计量棒涂法、密封刮刀并用涂布法、棒涂法等。

[0152] 在涂覆涂布液(S)后去除溶剂的方法(干燥处理)没有特别限定,可以应用公知的干燥方法。作为干燥方法,可列举出例如热风干燥法、热辊接触法、红外线加热法、微波加热法等。

[0153] 干燥温度优选低于基材(X)的流动开始温度。涂覆涂布液(S)后的干燥温度可以为

例如60℃以上且180℃以下左右,更优选为60℃以上且小于140℃,进一步优选为70℃以上且小于130℃,特别优选为80℃以上且小于120℃。干燥时间没有特别限定,优选为1秒以上且小于1小时,更优选为5秒以上且小于15分钟,进一步优选为5秒以上且小于300秒。尤其是,在干燥温度为100℃以上的情况下(例如100~140℃),干燥时间优选为1秒以上且小于4分钟,更优选为5秒以上且小于4分钟,进一步优选为5秒以上且小于3分钟。在干燥温度低于100℃的情况下(例如60~99℃),干燥时间优选为3分钟以上且小于1小时,更优选为6分钟以上且小于30分钟,进一步优选为8分钟以上且小于25分钟。若涂布液(S)的干燥处理条件处于前述范围,则呈现能够得到具有更良好的气体阻隔性的多层结构体的倾向。通过历经前述干燥来去除溶剂,从而形成层(Y)的前体层。

[0154] 在基材(X)的两面层叠层(Y)的情况下,通过例如将涂布液(S)涂布于基材(X)的一面侧后,将溶剂去除,从而形成第一层(第一层(Y)的前体层),接着,通过将涂布液(S)涂布于基材(X)的另一面侧后,将溶剂去除,从而形成第二层(第二层(Y)的前体层)。向各个面涂布的涂布液(S)的组成可以相同也可以不同。

[0155] [工序(II)]

[0156] 在工序(II)中,对工序(I)中形成的层(Y)的前体层进行热处理而形成层(Y)。在工序(II)中,进行生成反应产物(D)的反应。为了充分进行该反应,热处理温度优选为140℃以上,更优选为170℃以上,进一步优选为180℃以上,特别优选为190℃以上。若热处理温度低,则获得充分的反应率所耗费的时间变长,成为生产率降低的原因。热处理温度因基材(X)的种类等而异,例如,在将由聚酰胺系树脂形成的热塑性树脂膜用作基材(X)的情况下,热处理温度优选为270℃以下。另外,在将由聚酯系树脂形成的热塑性树脂膜用作基材(X)的情况下,热处理温度优选为240℃以下。热处理可以在空气气氛下、氮气气氛下、氩气气氛下等实施。热处理时间优选为1秒~1小时,更优选为1秒~15分钟,进一步优选为5~300秒。

[0157] 工序(II)优选包括第一热处理工序(II-1)和第二热处理工序(II-2)。在通过两个阶段以上来进行热处理的情况下,第二阶段的热处理(以下称为第二热处理)的温度优选高于第一阶段的热处理(以下称为第一热处理)的温度,更优选比第一热处理的温度高15℃以上,进一步优选高20℃以上,特别优选高30℃以上。

[0158] 另外,从获得具有良好特性的多层结构体的观点出发,工序(II)的热处理温度(在两阶段以上的热处理的情况下是第一热处理温度)优选高于工序(I)的干燥温度,优选高30℃以上,更优选高50℃以上,进一步优选高55℃以上,特别优选高60℃以上。

[0159] 在通过两个阶段以上来进行工序(II)的热处理的情况下,第一热处理的温度优选为140℃以上且小于200℃,并且,第二热处理的温度更优选为180℃以上且270℃以下,第二热处理的温度优选高于第一热处理温度,更优选高15℃以上,进一步优选高25℃以上。尤其在热处理温度为200℃以上的情况下,热处理时间优选为0.1秒~10分钟,更优选为0.5秒~15分钟,进一步优选为1秒~3分钟。在热处理温度低于200℃的情况下,热处理时间优选为1秒~15分钟,更优选为5秒~10分钟,进一步优选为10秒~5分钟。

[0160] [工序(III)]

[0161] 本发明的多层结构体的制造方法中,在使用有机磷化合物(B0)、聚合物(F)和/或其它成分的情况下,可以具有下述工序(III):将通过将有机磷化合物(B0)、聚合物(F)和/或其它成分、以及溶剂混合而得到的涂布液(T)涂布在工序(I)中得到的层(Y)的前体层、工

序(II)中得到的层(Y)或工序(II-1)后的层(Y)的前体层上,并历经干燥处理。在工序(II-1)之后进行工序(III)的情况下,优选在工序(III)的干燥处理后再进行工序(II-2)。在工序(III)中,可以增加涂布液(T)的涂布量,在层(Y)上形成层(W)。

[0162] 涂布液(T)中使用的溶剂只要根据有机磷化合物(B0)、聚合物(F)和/或其它成分的种类进行适当选择即可,优选为甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;水;或者它们的混合溶剂。

[0163] 从溶液的保存稳定性、涂布性的观点出发,涂布液(T)中的固体成分浓度优选为0.01~60质量%,更优选为0.1~50质量%,进一步优选为0.2~40质量%。固体成分浓度可通过与针对涂布液(S)而记载的方法相同的方法来求出。

[0164] 与涂布液(S)的涂布同样地涂覆涂布液(T)的方法没有特别限定,可以采用公知方法。

[0165] 工序(III)中的涂覆涂布液(T)后的溶剂去除方法(干燥处理)的条件可以应用与工序(I)中的涂覆涂布液(S)后的干燥处理条件相同的方法。

[0166] [工序(IV)]

[0167] 本发明的多层结构体的制造方法中,可以包括下述工序:在进行工序(I)之前,在根据需要对基材(X)实施了表面处理的基础上,再设置粘接层(I)。更适合的是:该制造方法可以包括下述工序(IV):将包含PVA系树脂、聚酯系树脂和溶剂的涂布液(R)涂布在基材(X)上后,将溶剂去除而形成粘接层(I)。

[0168] 作为获得涂布液(R)的手段,可以将例如PVA系树脂、聚酯系树脂和溶剂直接混合,也可以将包含PVA系树脂的溶液或分散液与包含聚酯系树脂的溶液或分散液进行混合。其中,从溶液均匀性的观点出发,优选将PVA系树脂的水溶液与聚酯系树脂的分散液进行混合而得到涂布液(R)。

[0169] 作为涂布液(R)中使用的溶剂,没有特别限定,优选以水作为主成分,可以仅为水。另外,作为以水为主成分时使用的其它溶剂,优选使用甲醇、乙醇、异丙醇等醇类。

[0170] 从该涂布液的保存稳定性和对于基材(X)的涂布性的观点出发,涂布液(R)的固体成分浓度优选为0.01~10质量%。前述固体成分浓度可通过例如在馏去涂布液(R)的溶剂后残留的固体成分的质量除以供于处理的涂布液(R)的质量来计算。

[0171] 涂布液(R)的涂布没有特别限定,可以采用公知方法。作为涂布方法,可列举出例如流延法、浸渍法、辊涂法、凹版涂布法、丝网印刷法、反向涂布法、喷涂法、吻涂法、模涂法、计量棒涂法、密封刮刀并用涂布法、帘涂法、棒涂法等。

[0172] 涂布在基材(X)上后的涂布液(R)的溶剂去除方法没有特别限定,可以应用公知的干燥方法。作为干燥方法,可列举出例如热风干燥法、热辊接触法、红外线加热法、微波加热法等。

[0173] [电子设备的保护片和电子设备]

[0174] 使用本发明的多层结构体得到的电子设备具备电子设备主体和对电子设备主体的表面加以保护的保护片。本发明的电子设备的保护片包含本发明的多层结构体。本发明的电子设备的保护片可以仅由本发明的多层结构体构成,也可以由本发明的多层结构体和其它构件构成。本发明的电子设备的保护片具有高阻隔性和清晰度。因此,通过使用本发明的保护片,从而能够得到在严苛环境下的劣化也少、透过图像的清晰度高的电子设备。例如,在用于电子纸用基板膜的情况下,可适合地用作容易受到水分影响的电子纸的墨的保

护材料。

[0175] 本发明的电子设备可以为光电转换装置、信息显示装置或照明装置。光电转换装置的例子包括各种太阳能电池和其它光电转换装置。信息显示装置的例子包括液晶显示器、有机EL显示器、等离子体显示器、电子纸和其它信息显示装置。照明装置的例子包括LED照明、有机EL照明和其它照明装置。

[0176] 本发明的电子设备可特别优选地用作包含光学元件的设备。作为光学元件,根据本发明的电子设备的用途进行适当选择。此处,本发明中的光学元件是指具有光学功能的元件,该光学功能可列举出例如信息显示功能、发光功能等。在使用具有信息显示功能的元件作为前述光学元件的情况下,可以将本发明的电子设备用作信息显示装置,在使用具有发光功能的元件作为光学元件的情况下,可以将本发明的电子设备用作发光装置(照明装置)。

[0177] 作为前述具有信息显示功能的光学元件,可列举出例如液晶显示装置中使用的液晶单元、有机EL显示装置中使用的有机EL元件和电子纸装置中使用的电子纸用元件(颗粒移动类型、液晶类型、电化学类型等)等。此处,作为前述光学元件,通过使用液晶单元,从而本发明的光学装置形成液晶显示装置,通过使用有机EL元件,从而形成有机EL显示装置,进而,通过使用电子纸用元件,从而形成电子纸装置。

[0178] 作为前述液晶单元、有机EL元件和电子纸用元件,没有特别限定,通常可以使用公知元件。

[0179] 本发明的多层结构体也可用作LCD用基板膜、有机EL用基板膜、电子纸用基板膜等被称为基板膜的膜。在该情况下,多层结构体可以兼作基板和保护片。另外,成为保护片的保护对象的电子设备不限于前述例示,可以为例如IC标签、光通信用设备、燃料电池等。

[0180] 本发明的电子设备的保护片可以包含配置在多层结构体的一个表面上的表面保护层。作为表面保护层,优选为透明性高且不易损伤的由树脂形成的层。另外,像太阳能电池那样地有时在室外利用的设备的保护片中的表面保护层优选由耐候性(例如耐光性)高的树脂形成。另外,在对需要使光透射的面加以保护的情况下,优选为透光性高的表面保护层。作为表面保护层(表面保护膜)的材料,可列举出例如丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、三乙酸纤维素、环烯烃聚合物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚四氟乙烯、4-氟乙烯-全氯烷氧基共聚物、4-氟乙烯-6-氟丙烯共聚物、2-乙烯-4-氟乙烯共聚物、聚3-氟氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯等。

[0181] 为了提高表面保护层的耐久性,可以向表面保护层中添加各种添加剂(例如紫外线吸收剂)。耐候性高的表面保护层的一个优选例为添加有紫外线吸收剂的丙烯酸类树脂层。作为紫外线吸收剂,可列举出例如苯并三唑系、二苯甲酮系、水杨酸盐系、氰基丙烯酸酯系、镍系、三嗪系的紫外线吸收剂,但不限于它们。另外,可以组合使用其它稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂等。

[0182] 进而,为了提高表面保护层的耐久性,可以对表面实施硬涂等耐候性的涂布。涂布的种类没有特别限定,可以使用公知材料。

[0183] 保护片的构成没有特别限定,有时例如适合使用下述那样的构成。

[0184] (1) 多层结构体

[0185] (2) 多层结构体/粘接层/聚对苯二甲酸乙二醇酯

[0186] (3) 多层结构体/粘接层/三乙酸纤维素

[0187] (4) 多层结构体/粘接层/丙烯酸类树脂

[0188] (5) 多层结构体/粘接层/聚碳酸酯

[0189] (6) 多层结构体/粘接层/环烯烃聚合物

[0190] (7) 多层结构体/粘接层/ETFE

[0191] 需要说明的是,在使本发明的多层结构体与其它材料层叠时,为了保护多层结构体,有时优选以成为外侧的方式配置其它材料。

[0192] 实施例

[0193] 接着,列举出实施例,更具体地说明本发明,但本发明完全不限于这些实施例,具有本领域公知常识的人员可以在本发明的技术思想范围内进行多种变形。以下的实施例和比较例中的分析和评价如下那样地进行。

[0194] <实施例和比较例中使用的材料>

[0195] • PET23-A:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) U403” (商品名)、在两面具有表面层、厚度为23 μm 、图像清晰度为94%、MD方向热收缩率为2.16%

[0196] • PET23-B:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) XW731C” (商品名)、在单面具备表面层、厚度为23 μm 、图像清晰度为93%、MD方向热收缩率为2.79%

[0197] • PET23-C:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;HYOSUNG公司制、“RH210” (商品名)、在两面具备表面层、厚度为23 μm 、图像清晰度为94%、MD方向热收缩率为2.70%

[0198] • PET23-D:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) S105” (商品名)、厚度为23 μm 、图像清晰度为83%、MD方向热收缩率为3.00%

[0199] • PET38:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) U483” (商品名)、在两面具备表面层、厚度为38 μm 、图像清晰度为94%、MD方向热收缩率为2.05%

[0200] • PET50:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) U403” (商品名)、在两面具备表面层、厚度为50 μm 、图像清晰度为94%、MD方向热收缩率为2.04%

[0201] • PET75:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) U483” (商品名)、在两面具备表面层、厚度为75 μm 、图像清晰度为93%、MD方向热收缩率为2.08%

[0202] • PET12:双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;东丽公司制、“ルミラー (商标) P60” (商品名)、厚度为12 μm 、图像清晰度为82%、MD方向热收缩率为3.12%

[0203] 前述材料的图像清晰度和MD方向热收缩率按照后述评价方法 (5) 图像清晰度和 (2) MD方向热收缩率中记载的方法进行测定。

[0204] <评价方法>

[0205] (1) 红外吸收光谱的最大吸收波数 (I_{max}) 的测定

[0206] 针对实施例和比较例中得到的多层结构体的层 (Y), 使用傅立叶变换红外光谱光度计, 利用衰减全反射法进行测定, 计算800~1400 cm^{-1} 的区域内的最大吸收波数 (I_{max})。测定条件如下所示。

[0207] 装置: パーキンエルマー公司制的Spectrum One

[0208] 测定模式: 衰减全反射法

[0209] 测定区域: $800 \sim 1400\text{cm}^{-1}$

[0210] (2) MD方向收缩率

[0211] 将实施例和比较例中使用的基材(X)切成 $12\text{cm} \times 12\text{cm}$,在其中央部以1格成为约 1cm (MD方向) $\times 1\text{cm}$ (TD方向)的方式画出 $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ (36格)的格子,制作测定样品,用游标卡尺测定与MD方向平行的各个格子的长度。接着,将前述测定样品在 210°C 的干燥机内静置3分钟并取出后,再次用游标卡尺测定与MD方向平行的各个格子的长度。计算在干燥机内进行静置前后的与MD方向平行的各个格子的长度的收缩率,将它们的平均值设为MD方向的收缩率。

[0212] (3) 厚度

[0213] 使用聚焦离子束(FIB)对实施例和比较例中得到的多层结构体进行切削,制作截面观察用切片。利用碳胶带将所制作的切片固定于试样底座,在 30kV 的加速电压下进行30秒钟的铂离子溅射。使用电场释放式透射型电子显微镜来观察多层结构体的截面,计算各层的厚度和多层结构体的厚度。测定条件如下所示。另外,厚度设为5处的测定值的平均。

[0214] 装置:日本电子公司制的JEM-2100F

[0215] 加速电压: 200kV

[0216] 倍率: $250,000$ 倍

[0217] (4) 水蒸气透过度

[0218] 将实施例和比较例中得到的多层结构体安装于水蒸气透过量测定装置,按照ISO15106-5:2015,利用压差法来测定水蒸气透过度。测定条件如下所示。水蒸气透过度越低,则判定为水蒸气阻隔性越良好。

[0219] 装置:TECHNOLOX公司制的DELTAPERM

[0220] 温度: 40°C

[0221] 水蒸气供给侧的湿度: $90\% \text{RH}$

[0222] (5) 图像清晰度

[0223] 将实施例和比较例中使用的基材(X)或者实施例和比较例中得到的多层结构体安装于图像清晰度测定装置,按照ISO17221:2014来测定图像清晰度。测定条件如下所示,将5次测定的平均值设为测定值。

[0224] 装置:Suga试验机株式会社制的图像清晰度测定器IC-T

[0225] 光梳宽度: 0.25mm

[0226] (6) 雾度

[0227] 将实施例和比较例中得到的多层结构体安装于雾度计HR-100(株式会社村上色彩技术研究所制),按照JIS K7105:1981来测定雾度。测定进行5次,将平均值设为测定值。

[0228] (7) 清晰度

[0229] 在任意的图像显示装置的表面上,以层压有实施例和比较例中得到的电子设备用保护片的材料侧成为表面的方式进行承载,评价能否清晰观察到用图像显示装置显示的文字。将清晰显示出文字的情况设为A,将观察到文字端部稍有模糊的情况设为B,将观察到整体不清楚的情况设为C,令10名小组成员分别评价,将占最多数的评价设为清晰度的评价。需要说明的是,存在多个占最多数的评价时,一并记载多个评价。

[0230] (8) 透氧度

[0231] 将实施例和比较例中得到的多层结构体切成 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。对透氧量测定装置安装所切出的多层结构体,利用等压法来测定透氧度。测定条件如下所示。

[0232] 装置:MOCON公司制的OX-TRAN2/21

[0233] 温度: 20°C

[0234] 供氧侧的湿度:85%RH

[0235] 载气侧的湿度:85%RH

[0236] 载气流量:10mL/分钟

[0237] 氧气压力:1.0atm

[0238] 载气压力:1.0atm

[0239] <涂布液(S-1)的制造例>

[0240] 将蒸馏水230质量份边搅拌边升温至 70°C 。耗费1小时向该蒸馏水中滴加三异丙醇铝88质量份,使液体温度缓缓上升至 95°C ,馏出所产生的异丙醇,由此进行水解缩合。向所得液体中添加60质量%的硝酸水溶液4.0质量份,在 95°C 下搅拌3小时,由此使水解缩合物的颗粒聚集体发生解胶。其后,将该液体以固体成分浓度按照氧化铝换算成为10质量%的方式进行浓缩而得到溶液。相对于如此操作而得到的溶液22.50质量份,添加蒸馏水54.29质量份和甲醇18.80质量份,并搅拌至均匀,由此得到分散液。接着,在将液体温度维持至 15°C 的状态下边搅拌分散液边滴加85质量%的磷酸水溶液4.41质量份。进而,滴加甲醇溶液18.80质量份,在 15°C 下持续搅拌至粘度达到 $1,500\text{mPa} \cdot \text{s}$ 为止,得到目标涂布液(S-1)。该涂布液(S-1)中的铝原子与磷原子的摩尔比为铝原子:磷原子=1.15:1.00。

[0241] <涂布液(R-1)的制造例>

[0242] 通过将PVA“クラレポバール(注册商标)48-80”4.8质量份与水95.2质量份进行混合,在室温下搅拌5小时,从而将“クラレポバール(注册商标)48-80”溶解,得到PVA水溶液。接着,通过将聚酯系水分散体“エリーテル(注册商标)KA-5071S”(ユニチカ公司制)0.8质量份、前述PVA水溶液1.2质量份、水68.1质量份、甲醇29.9质量份进行混合并搅拌1小时,从而得到涂布液(R-1)。

[0243] <实施例1>

[0244] 作为基材(X-1),使用PET23-A(宽度为21cm)。使用春日电机公司制的电晕处理装置TEC-4AC,以 $130\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 的强度对基材的一面进行表面处理。使用棒涂机,将涂布液(R-1)以干燥后的厚度成为10nm的方式涂布在表面处理后的基材的一面上。使涂布后的基材在 140°C 下干燥1分钟,在基材的一面上形成粘接层(I-1)。在形成有粘接层(I-1)的基材的一面上,以干燥后的厚度成为 $0.4\mu\text{m}$ 的方式,使用棒涂机在涂布速度为 $12.6\text{cm}/\text{s}$ (相对于涂布宽度1cm的涂布速度为 $0.6\text{cm}/\text{s}$)的条件下涂覆涂布液(S-1)。使涂布后的基材在 120°C 下干燥3分钟后,在 180°C 下热处理1分钟,在基材上形成层(Y-1)的前体层。接着,通过相同的方法,也在另一面上进行表面处理,形成粘接层(I-1)和层(Y-1)的前体层。将形成有所得层(Y-1)的前体层的膜在 210°C 下热处理1分钟,得到层(Y-1)($0.4\mu\text{m}$)/粘接层(I-1)(10nm)/基材(X-1)($23\mu\text{m}$)/粘接层(I-1)(10nm)/层(Y-1)($0.4\mu\text{m}$)的多层结构体。针对所得多层结构体的层(Y-1)和多层结构体,按照前述评价方法(1)、(3)、(4)、(5)、(6)和(8)中记载的方法进行评价。将结果示于表1。

[0245] 准备6片所得多层结构体,利用二组分型聚氨酯系粘接剂(三井化学公司制的“タ

ケラック(注册商标)A-1102”和三井化学公司制的“タケネート(注册商标)A-3070”),在各自的一面上形成粘接层,并在该粘接层上分别层压下述所示的材料,由此制作6种电子设备的保护片。针对所得的各个电子设备的保护片,按照前述评价方法(7)中记载的方法,进行清晰度的评价。将结果示于表1。需要说明的是,表1的清晰度1~清晰度6分别是指与下述1.~6.的材料进行层压而得到的电子设备的保护片的评价。

[0246] 1.ルミラー(商标)U403(东丽公司制、厚度50 μm)

[0247] 2.コスモシャインSRF(商标)(东洋纺公司制、厚度80 μm)

[0248] 3.三乙酸纤维素(TAC)膜(コニカミノルタ公司制、厚度80 μm)

[0249] 4.OXIS(商标)PMMA(大仓工业公司制、厚度40 μm)

[0250] 5.聚碳酸酯膜ピュアエース(商标)(帝人公司制、厚度70 μm)

[0251] 6.ゼオノアフィルム(商标)(日本ゼオン公司制、厚度70 μm)

[0252] <实施例2>

[0253] 使用PET23-B来代替实施例1中使用的PET23-A,在不具备表面层的一面不设置粘接层(I-1),除此之外,利用与实施例1相同的方法,制作多层结构体和电子设备的保护片并进行评价。将结果示于表1。

[0254] <实施例3~6、比较例1>

[0255] 使用表1中记载的基材(X)来代替实施例1中使用的PET23-A,除此之外,利用与实施例1相同的方法,制作多层结构体和电子设备的保护片并进行评价。将结果示于表1。

[0256] <实施例7>

[0257] 未对实施例1中使用的PET23-A的一面实施表面处理,并且,未设置粘接层(I-1)和层(Y-1),制作层(Y-1)(0.4 μm)/粘接层(I-1)(10nm)/(表面处理面)基材(X-1)(23 μm)(非表面处理面)的多层结构体,除此之外,与实施例1同样地制作多层结构体和电子设备的保护片并进行评价。将结果示于表1。

[0258] <实施例8~10、比较例2、比较例3>

[0259] 如表1中记载那样地变更实施例1的涂布液(S)的涂布速度,除此之外,利用与实施例1相同的方法,制作多层结构体和电子设备的保护片并进行评价。将结果示于表1。需要说明的是,比较例3的多层结构体中,涂布于基材的涂布液(S)被基材弹开,无法均匀构筑层(Y),因此,未进行前述评价方法(4)、(5)、(6)和(8)的各评价。

[0260] <比较例4>

[0261] 使用PET12来代替实施例1中使用的PET23-A,如表1中记载那样地变更涂布液(S)的涂布速度,除此之外,利用与实施例1相同的方法,制作多层结构体和电子设备的保护片并进行评价。将结果示于表1。

[0262]

	基材(X)			层(Y)			多层结构体	评价										
	种类	图像清晰度	MD方向 热收缩率	厚度 μm	Imax cm^{-1}	涂布速度 相对于宽度 1cm		层构成	图像 清晰度 %	雾度 %	水蒸气透过度 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$	透氧度 $\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$	清晰度 1	清晰度 2	清晰度 3	清晰度 4	清晰度 5	清晰度 6
		%	%															
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
实施例 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	
比较例 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	
比较例 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	
比较例 3	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	0.02	(Y)/(X)/(Y)	-	-	-	-	C	C	C	C	C	C	
比较例 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	

[表1]

[0263] 如表1所示可知:实施例1~10的多层结构体具有高阻隔性和清晰度。另外,根据实施例1、8~10和比较例2、3的对比等可知:用于形成层(Y)的涂布液(S)的涂布速度明显影响所得多层结构体的图像清晰度。