

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月13日(13.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/058702 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037368

(22) 国際出願日: 2022年10月6日(06.10.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-165285 2021年10月7日(07.10.2021) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:久詰 修平(**KUZUME Shuhei**); 〒7138550
岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会
社クラレ内 Okayama (JP). 尾下 竜也(**OSHITA**
Tatsuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7
4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 池田 義典 (**IKEDA Yoshinori**);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1
丁目 1 番 1 8 号 富士興業ビル 6 階 天
野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** MULTILAYER STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, PROTECTIVE SHEET FOR ELECTRONIC DEVICE USING SAID MULTILAYER STRUCTURE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 多層構造体及びその製造方法、並びにそれを用いた電子デバイスの保護シート及び電子デバイス

(57) **Abstract:** Provided are: a multilayer structure having high barrier properties and clarity and a method for producing the same; a protective sheet for an electronic device using the multilayer structure; and an electronic device. This multilayer structure includes a substrate (X) and a layer (Y). The layer (Y) contains a reaction product (D) of a metal oxide (A) that includes aluminum atoms, and an inorganic phosphorous compound (BI). The substrate (X) and the layer (Y) are contiguous. The image clarity of the multilayer structure with an optical comb width of 0.25 mm when measured according to ISO17221:2014 is 90% or more.

(57) 要約: 高いバリア性及び鮮明度を有する多層構造体及びその製造方法、並びにそれを用いた電子デバイスの保護シート及び電子デバイスの提供。基材(X)及び層(Y)を備える多層構造体であって、層(Y)はアルミニウム原子を含む金属酸化物(A)と無機リン化合物(BI)との反応生成物(D)を含み、基材(X)と層(Y)とは隣接しており、ISO17221:2014に準拠して測定される、光学くし目幅0.25mmでの前記多層構造体の写像性が90%以上である、多層構造体。



WO 2023/058702 A1

明 細 書

発明の名称：

多層構造体及びその製造方法、並びにそれを用いた電子デバイスの保護シート及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性及び水蒸気バリア性が高く、かつ、鮮明度の高い多層構造体及びその製造方法、並びにそれを用いた電子デバイスの保護シート及び電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池や表示装置を備える電子機器などの電子デバイスは、表面を保護する透光性の保護部材を必要とする。かかる保護部材としては、例えば、厚いガラス板、樹脂基材上にバリア層を備えたバリア性（酸素バリア性及び水蒸気バリア性）に優れる保護シート等が用いられる場合がある。

[0003] 前記バリア性に優れる保護シートとして、特許文献1には、基材（X）上にアルミニウムを含む化合物とリン化合物とを含むコーティング液を塗工し、次いで乾燥及び熱処理を行うことで反応生成物を含む層（Y）が設けられた、前記反応生成物の平均粒子径が5～70nmである多層構造体を含む保護シートを備える電子デバイスが記載されており、かかる保護シートがガスバリア性及び水蒸気バリア性に優れ、ダンプヒート試験後においてもその性能を維持できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／103720号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、電子デバイス等の保護シート（多層構造体）には、より高いレベル

の鮮明度が求められる場合があり、前記従来の電子デバイスに用いられる多層構造体では、鮮明度が十分でない場合がある。前記従来の電子デバイスに用いられる多層構造体の高いバリア性は、電子デバイス等の保護シートとして有用であり、そのような性能を維持したまま高い鮮明度を有する多層構造体が求められている。本発明者らは、鮮明度の高い多層構造体を実現すべく、基材（X）として写像性の高い基材を用いて度重なる検討を行ったが、高い鮮明度の実現が困難であった。本発明者らが鋭意検討した結果、層（Y）を形成する際に塗工するコーティング液の塗工速度と得られる多層構造体の鮮明度とに関連があることを見出し、本発明の実現に至った。

[0006] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、高いバリア性及び鮮明度を有する多層構造体及びその製造方法、並びにそれを用いた電子デバイスの保護シート及び電子デバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、前記目的は

[1] 基材（X）及び層（Y）を備える多層構造体であって、層（Y）はアルミニウム原子を含む金属酸化物（A）（以下、単に「金属酸化物（A）」と略記する場合がある）と無機リン化合物（B1）との反応生成物（D）を含み、基材（X）と層（Y）とは隣接しており、ISO17221:2014に準拠して測定される、光学くし目幅0.25mmでの前記多層構造体の写像性が90%以上である、多層構造体；

[2] JIS K7105:1981に準拠して測定されるヘイズ値が3%以下である、[1]の多層構造体；

[3] ISO15106-5:2015に準拠して測定される、40℃、90%RHにおける水蒸気透過率が $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である、[1]又は[2]の多層構造体；

[4] 210℃で1分間加熱した際の基材（X）のMD方向における熱収縮率が2.90%以下である、[1]～[3]のいずれかの多層構造体；

[5] ISO 17221 : 2014 に準拠して測定される、光学くし目幅 0.25 mm での基材 (X) の写像性が 90% 以上である、[1] ~ [4] のいずれかの多層構造体；

[6] 基材 (X) が表面層を有する、[1] ~ [5] のいずれかの多層構造体；

[7] 基材 (X) と層 (Y) とが直接積層した構成を有する、[1] ~ [6] のいずれかの多層構造体；

[8] 基材 (X) と層 (Y) とが接着層 (I) を介して積層した構成を有する、[1] ~ [6] のいずれかの多層構造体；

[9] 基材 (X) の両面にそれぞれ配置された層 (Y) を備える、[1] ~ [8] の多層構造体；

[10] 基材 (X) の少なくとも一方の面側に、アルミニウム原子を含む金属酸化物 (A)、無機リン化合物 (B1) 及び溶媒を含むコーティング液 (S) を塗工し、前記溶媒を除去することで層 (Y) の前駆体層を形成する工程 (I)、及び、層 (Y) の前駆体層を熱処理することで層 (Y) を形成する工程 (I1) を含み、工程 (I) のコーティング液 (S) の塗工速度が塗工幅 1 cm 当たり 0.03 cm/s 以上 2.5 cm/s 以下であり、ISO 17221 : 2014 に準拠して測定される、光学くし目幅 0.25 mm での得られる多層構造体の写像性が 90% 以上である、多層構造体の製造方法；

[11] [1] ~ [9] のいずれかの多層構造体を含む、電子デバイスの保護シート；

[12] 光電変換装置、情報表示装置、又は照明装置の表面を保護する保護シートである、[11] の保護シート；

[13] [11] 又は [12] の保護シートを有する電子デバイス；
を提供することで達成される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高いバリア性及び鮮明度を有する多層構造体及びその製

造方法、並びにそれを用いた電子デバイスの保護シート及び電子デバイスを提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において、「バリア性」とは主に酸素バリア性及び水蒸気バリア性の両方を意味し、「ガスバリア性」とは主に酸素バリア性を意味する。また、「鮮明度」は本発明の多層構造体を透過して見られる像の鮮明度の評価であり、実施例記載の通り、本発明の多層構造体を透過して見られる像を目視で確認した際の視認性により判断される。

[0010] [多層構造体]

本発明の多層構造体は、基材（X）及び層（Y）を備える多層構造体であって、層（Y）は金属酸化物（A）と無機リン化合物（B 1）との反応生成物（D）を含み、基材（X）と層（Y）とは隣接しており、ISO 17221：2014に準拠して測定される、光学くし目幅0.25mmでの該多層構造体の写像性が90%以上である。

[0011] 本明細書において「隣接している」とは、非常に近い状態で積層されていることを意味し、具体的には直接積層されているか又は接着層等他の層（例えば、厚みが10 μ m以下の接着層）を介して積層されていることを意味する。基材（X）と層（Y）とが隣接している構成においては、基材（X）と層（Y）との距離が0 μ m以上10 μ m以下であってもよく、0 μ m以上1 μ m以下であってもよく、0 μ m以上0.1 μ m以下であってもよく、0 μ m以上0.03 μ m以下であってもよい。また、例えば、複数の基材（X）を有する場合にはその内の1層の基材（X）が層（Y）と隣接していればよく、他の基材（X）は層（Y）と隣接していてもしていなくてもよい。同様に、複数の層（Y）を有する場合にはその内の1層の層（Y）が基材（X）と隣接していればよく、他の層（Y）は基材（X）と隣接していてもしていなくてもよい。すなわち、少なくとも1組の基材（X）と層（Y）とが隣接していればよい。

[0012] 本発明の多層構造体は写像性が90%以上であることで、例えば、電子デ

バイスの保護シートとして用いた場合、鮮明度に優れる。本発明の多層構造体の写像性は、91%以上が好ましく、92%以上がより好ましく、93%以上がさらに好ましく、94%以上又は95%以上がよりさらに好ましい場合もある。本発明の多層構造体の写像性は、100%以下であってもよく、99%、98%、97%又は96%以下であってもよい。

[0013] 本発明の多層構造体の写像性を90%以上とする手法の詳細は後述するが、写像性が高い基材(X)を使用すること、及び後述するコーティング液(S)の塗工速度を塗工幅1cm当り0.03cm/s以上2.5cm/s以下で塗工することが特に重要である。ここで、「塗工幅1cm当り0.03cm/s以上2.5cm/s以下」とは、塗工幅の長さに応じて塗工速度の条件が変化することを意味し、例えば、塗工幅が10cmであった場合(10cmの幅で塗工した場合)には塗工速度が0.3cm/s以上25cm/s以下であることを意味する。基材(X)の一方の面全面に対して、基材(X)の幅に垂直な方向に一度に塗工する場合、塗工幅は基材(X)の幅に等しい。なお、塗工等により設けられる層(Y)の平滑性等によっては、基材(X)の写像性よりも、多層構造体の写像性が高い値となる場合もある。

[0014] 本明細書において、「厚み」とは、任意の5カ所における測定値の平均値(平均厚み)を意味する。

[0015] [基材(X)]

基材(X)の材質は、特に限定されないが、高い写像性を有している観点から熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。基材(X)の形態は、特に制限されないが、フィルム又はシート等の層状であることが好ましい。基材(X)としては、熱可塑性樹脂フィルム又は無機蒸着層(X')を積層した熱可塑性樹脂フィルムを含むことが好ましく、熱可塑性樹脂フィルムを含むものがより好ましく、熱可塑性樹脂フィルムであることがさらに好ましい。

[0016] 基材(X)に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレ

ート又はこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂；ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー12等のポリアミド系樹脂；ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等の水酸基含有ポリマー；ポリスチレン；ポリ（メタ）アクリル酸エステル；ポリアクリロニトリル；ポリ酢酸ビニル；ポリカーボネート；ポリアリレート；再生セルロース；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；アイオノマー樹脂等が挙げられる。基材（X）に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンー6、及びナイロンー66からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、写像性に優れる観点からポリエチレンテレフタレートがより好ましい。

[0017] 基材（X）は、易滑性や耐ブロッキング性の付与のために、無機微粒子又は有機微粒子を含んでいてもよい。基材（X）の写像性を高める観点からは、無機微粒子又は有機微粒子を含む場合は、後述する表面層にこれらを含んでいることが好ましい。すなわち、写像性の観点からは、基材（X）の表面層以外の部分には、無機微粒子又は有機微粒子を含まないことが好ましい場合がある。無機微粒子としては、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、レニウム、バナジウム、オスミウム、コバルト、鉄、亜鉛、ルテニウム、プラセオジウム、クロム、ニッケル、アルミニウム、スズ、亜鉛、チタン、タンタル、ジルコニウム、アンチモン、インジウム、イットリウム、ランタニウム等の金属、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セシウム、酸化アンチモン、酸化スズ、インジウム・スズ酸化物、酸化イットリウム、酸化ランタニウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素等の金属酸化物、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、氷晶石等の金属フッ化物、リン酸カルシウム等の金属リン酸塩、炭酸カルシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、その他タルク及びカオリンなどを用いることができる。有機微粒子としては、シリコン系化合物、架橋スチレンや架橋アクリル、架橋メラミンなどの架橋微粒子の他、基材（X）を構成する熱可塑性樹

脂に対して非相溶だが、微分散して海島構造を形成する熱可塑性樹脂も微粒子として用いることもできる。用いられる微粒子（無機微粒子及び有機微粒子）の平均粒径は $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0018] 前記熱可塑性樹脂フィルムを基材（X）として用いる場合、基材（X）は延伸フィルムであってもよいし無延伸フィルムであってもよい。得られる多層構造体の加工適性（印刷やラミネート等）が優れることから、延伸フィルム、特に二軸延伸フィルムが好ましい。二軸延伸フィルムは、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、及びチューブラ延伸法のいずれかの方法で製造された二軸延伸フィルムであってもよい。

[0019] 基材（X）の1層当たりの厚みは、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。基材（X）の1層当たりの厚みが $5 \mu\text{m}$ 以上であると機械的強度及び加工性に優れる傾向となる。また、基材（X）の1層当たりの厚みが $200 \mu\text{m}$ 以下であると、得られる多層構造体の柔軟性に優れる傾向となる。

[0020] 基材（X）は高い写像性を有していることが好ましい。ISO 17221：2014に準拠して測定される、光学くし目幅 0.25mm での基材（X）の写像性は90%以上が好ましく、91%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましい。基材（X）の写像性は、製造コストの観点から99%以下であっても、97%以下であっても、96%以下であっても、95%以下であってもよい。基材（X）の写像性が90%以上であると、得られる多層構造体の写像性を90%以上に調整しやすくなる。

[0021] 基材（X）の写像性を90%以上に調整する手段としては、後述する表面層以外の層に添加剤（熱可塑性樹脂以外の成分）を含まない又は含むとしても少量とすること、後述する表面層を設けること等が挙げられる。

[0022] 基材（X）は、各種機能を付与するため及び基材（X）の写像性を向上させる観点から表面層を備えることが好ましい。表面層は、基材（X）の表面に設けられた層であり、基材（X）の片面に設けられていても両面に設けら

れていてもよい。基材（X）は、樹脂基材層と、この樹脂基材層の一方の面又は両面に積層された表面層とを有するものであってよい。樹脂基材層は、基材（X）に用いられる熱可塑性樹脂として前記した熱可塑性樹脂の層であってよい。樹脂基材層は、PET層であってもよい。樹脂基材層と表面層との間には、無機蒸着層（X'）等の他の層が存在していてもよい。樹脂基材層と表面層とは直接積層していることが好ましい。表面層が樹脂を主成分とする場合も、樹脂基材層と表面層とは、各層を構成する組成の差異等によって区別でき得る。

[0023] 表面層は、樹脂基材層等に対し接着性を有するものであれば、特に限定されないが、熱可塑性樹脂を主成分とすることが好ましい。ここで、「主成分とする」とは含有量が50質量%超であることを意味する。前記熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、アルキッド系樹脂、アクリル系樹脂、尿素系樹脂、ウレタン系樹脂などを好適に用いることができる。また、異なる2種以上の熱可塑性樹脂、例えば、ポリエステル系樹脂とウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂とアクリル系樹脂、あるいはウレタン系樹脂とアクリル系樹脂等を組み合わせて用いてもよい。中でも、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ポリエステル系樹脂がより好ましい。

[0024] 表面層が各種の架橋剤を含むことが、耐熱接着性の向上と同時に、耐湿接着性を飛躍的に向上させることができる観点から好ましい場合がある。特に表面層の主成分としてポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂又はアクリル系樹脂が用いられており、前記樹脂に架橋性官能基が共重合されている場合においては、さらに架橋剤を含むことが好ましい。表面層を構成する熱可塑性樹脂と架橋剤は任意の比率で混合して用いることができるが、架橋剤は、熱可塑性樹脂100質量部に対し0.2～20質量部が接着性向上の点で好ましく、より好ましくは0.5～15質量部、さらに好ましくは1～10質量部である。

- [0025] 表面層は、易滑性や耐ブロッキング性の付与のために、前述した無機微粒子又は有機微粒子を含んでいてもよい。
- [0026] 基材（X）の、210℃で1分間加熱した際のMD方向の熱収縮率は、水蒸気バリア性及び写像性をより高める観点から、2.90%以下が好ましく、2.80%以下がより好ましい。基材（X）の前記MD方向における熱収縮率は0.5%以上であってもよいが、より水蒸気バリア性を高める観点からは2.10%以上が好ましい場合がある。この基材（X）の熱収縮率は、多層構造体の原料として用いられる基材（X）（後述する層（Y）を形成する前の基材（X））における熱収縮率であってよい。
- [0027] 基材（X）としては市販品を用いることができる。写像性が高い市販品としては、例えば、東レ株式会社製ルミラー（登録商標）U403、U483、A48、XW731C、HYOSUNG社製RH210、三菱ケミカル株式会社製ダイアホイル（登録商標）T600、東洋紡株式会社製コスモシャイン（登録商標）A4160、SRF、東洋紡エステル（登録商標）フィルムHPE等が挙げられる。これらは両面又は片面に表面層を有している。
- [0028] 基材（X）は後述するコーティング液（S）の塗工性の観点及び得られる多層構造体のバリア性の観点から表面処理がなされていることが好ましい。表面処理は、公知の方法で行うことができ、例えば、UVオゾン処理、高濃度オゾン水処理、エキシマオゾン処理、コロナ処理、酸素プラズマ処理、又はAPプラズマ処理等が挙げられる。
- [0029] 基材（X）として用いられる無機蒸着層（X'）を積層した熱可塑性樹脂フィルムは、通常、酸素や水蒸気に対するバリア性を有するフィルムであり、透明性を有するフィルムである。基材（X）として、無機蒸着層（X'）を一方の面に積層した熱可塑性樹脂フィルムを用いる場合、後述する層（Y）は無機蒸着層（X'）側に積層される。無機蒸着層（X'）を積層した熱可塑性樹脂フィルムに用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、上述した基材（X）として例示された熱可塑性樹脂フィルムを用いることができる。無機蒸着層（X'）は無機物を蒸着することで形成できる。無機物としては

、金属酸化物（例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム）、金属窒化物（例えば、窒化ケイ素）、又は金属窒化酸化物（例えば、酸窒化ケイ素）等が挙げられる。中でも、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、又は窒化ケイ素で形成される無機蒸着層（X'）が、透明性に優れる観点から好ましい。なお、基材（X）は、写像性の観点から無機蒸着層（X'）を含まないことが好ましい場合もある。

[0030] 無機蒸着層（X'）の形成方法は、特に限定されず、真空蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法等）、スパッタリング法やイオンプレーティング法等の物理気相成長法；熱化学気相成長法（例えば、触媒化学気相成長法）、光化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法（例えば、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、表面波プラズマ、電子サイクロトロン共鳴、デュアルマグネトロン、原子層堆積法等）、有機金属気相成長法等の化学気相成長法が挙げられる。

[0031] 無機蒸着層（X'）の厚みは、無機蒸着層を構成する成分の種類によって異なるが、0.002～0.5 μm が好ましく、0.005～0.2 μm がより好ましく、0.01～0.1 μm がさらに好ましい。この範囲で、多層構造体のバリア性や機械的物性が良好になる厚みを選択すればよい。無機蒸着層（X'）の厚みが0.002 μm 以上であると、酸素や水蒸気に対する無機蒸着層（X'）のバリア性が良好になる傾向となる。また、無機蒸着層（X'）の厚みが0.5 μm 以下であると、無機蒸着層（X'）の屈曲後のバリア性が維持される傾向となる。

[0032] 基材（X）としては、1種の基材を単独で用いてもよく、2種以上の基材を組み合わせたものを用いてもよい。基材（X）を複数層有する場合は、それぞれの基材（X）は同一であっても異なってもよい。基材（X）の層数は、1層であってもよく、2層以上であってもよい。基材（X）の層数は、例えば1層以上3層以下であり、1層以上2層以下が好ましく、1層がより好ましい。

[0033] [層（Y）]

層（Y）は、金属酸化物（A）と無機リン化合物（B1）との反応生成物（D）を含む。本発明の多層構造体において、層（Y）はバリア層として機能するため、本発明の多層構造体が層（Y）を備えることで、バリア性が良好となる傾向となる。また、層（Y）を適切な手法で形成することで、多層構造体の写像性を90%以上とすることができる。

[0034] （アルミニウム原子を含む金属酸化物（A））

金属酸化物（A）を構成する金属原子（それらを総称して「金属原子（M）」という場合がある）は、通常、周期表の第2～14族に属する金属原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子であり、少なくともアルミニウム原子を含む。金属原子（M）は、アルミニウム原子単独であることが好ましいが、アルミニウム原子とそれ以外の金属原子とを含んでもよい。なお、金属酸化物（A）として、2種以上の金属酸化物（A）を混合して用いてもよい。アルミニウム原子以外の金属原子としては、例えば、マグネシウム、カルシウムなどの周期表第2族の金属；亜鉛などの周期表第12族の金属；周期表第13属の金属；ケイ素などの周期表第14族の金属；チタン、ジルコニウムなどの遷移金属などを挙げることができる。なお、ケイ素は半金属に分類される場合があるが、本明細書ではケイ素を金属に含めるものとする。アルミニウムと併用され得る金属原子（M）としては、取扱性や得られる多層構造体のガスバリア性が優れる観点から、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0035] 金属原子（M）に占めるアルミニウム原子の割合は50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましく、95モル%以上であっても、実質的にアルミニウム原子のみからなってもよい。金属酸化物（A）の例には、液相合成法、気相合成法、固体粉碎法等の方法によって製造された金属酸化物が含まれる。

[0036] （加水分解可能な特性基が結合した金属原子（M）を含有する化合物（E））

金属酸化物（A）は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子（M）を

含有する化合物（E）（以下「化合物（E）」と略記する場合がある）の加水分解縮合物であってもよい。該特性基としては、例えば、ハロゲン原子、 NO_3 、置換基を有していてもよい炭素数1～9のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～9のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2～9のアシロキシ基、置換基を有していてもよい炭素数3～9のアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数5～15の β -ジケトナト基、又は置換基を有していてもよい炭素数1～9のアシル基を有するジアシルメチル基等が挙げられる。化合物（E）の加水分解縮合物は、実質的に金属酸化物（A）とみなすことが可能である。そのため、本明細書では、化合物（E）の加水分解縮合物を「金属酸化物（A）」という場合がある。すなわち、本明細書において、「金属酸化物（A）」は「化合物（E）の加水分解縮合物」と読み替えることができ、また、「化合物（E）の加水分解縮合物」を「金属酸化物（A）」と読み替えることもできる。

[0037] 無機リン化合物（B1）との反応の制御が容易になり、得られる多層構造体のガスバリア性が優れることから、化合物（E）は後述するアルミニウム原子を含む化合物（Ea）を含むことが好ましい。

[0038] 化合物（Ea）としては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、トリス（2，4-ペンタンジオナト）アルミニウム、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリーn-プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリーn-ブトキシアルミニウム、トリーsec-ブトキシアルミニウム、トリーtert-ブトキシアルミニウム等が挙げられ、中でも、トリイソプロポキシアルミニウム及びトリーsec-ブトキシアルミニウムが好ましい。化合物（E）として、2種以上の化合物（Ea）を併用してもよい。

[0039] また、化合物（E）はアルミニウム以外の金属原子（M）を含む化合物（Eb）を含んでいてもよい。化合物（Eb）としては、例えば、テトラキス（2，4-ペンタンジオナト）チタン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、

テトラキス（２－エチルヘキソキシ）チタン等のチタン化合物；テトラキス（２，４－ペンタンジオナト）ジルコニウム、テトラ－*n*－プロポキシジルコニウム、テトラ－*n*－ブトキシジルコニウム等のジルコニウム化合物等が挙げられる。これらは、１種単独で使用しても、２種以上の化合物（Ｅｂ）を併用してもよい。

[0040] 化合物（Ｅ）に占める化合物（Ｅａ）の割合は特に限定されず、例えば８０モル％以上が好ましく、９０モル％以上がより好ましく、９５モル％以上がさらに好ましく、１００モル％であってもよい。

[0041] 化合物（Ｅ）が加水分解されることで、化合物（Ｅ）が有する加水分解可能な特性基の少なくとも一部が水酸基に変換される。さらに、その加水分解物が縮合することで、金属原子（Ｍ）が酸素原子（Ｏ）を介して結合された化合物が形成される。この縮合が繰り返されると、実質的に金属酸化物とみなしうる化合物が形成される。なお、このようにして形成された金属酸化物（Ａ）の表面には、通常、水酸基が存在する。

[0042] 本明細書においては、〔金属原子（Ｍ）のみに結合している酸素原子（Ｏ）のモル数〕／〔金属原子（Ｍ）のモル数〕の比が０．８以上である化合物を金属酸化物（Ａ）に含めるものとする。ここで、金属原子（Ｍ）のみに結合している酸素原子（Ｏ）は、 $M-O-M$ で表される構造における酸素原子（Ｏ）であり、 $M-O-H$ で表される構造における酸素原子（Ｏ）のように金属原子（Ｍ）と水素原子（Ｈ）に結合している酸素原子は除外される。金属酸化物（Ａ）における前記比は、０．９以上が好ましく、１．０以上がより好ましく、１．１以上がさらに好ましい。この比の上限は特に限定されないが、金属原子（Ｍ）の原子価を n とすると、通常、 $n/2$ で表される。

[0043] 前記加水分解縮合が起こるためには、化合物（Ｅ）が加水分解可能な特性基を有していることが重要である。それらの基が結合していない場合、加水分解縮合反応が起こらないもしくは極めて緩慢となるため、目的とする金属酸化物（Ａ）の調製が困難になる。

[0044] 化合物（Ｅ）の加水分解縮合物は、例えば、公知のゾルゲル法で採用され

る手法によって特定の原料から製造してもよい。該原料には、化合物（E）、化合物（E）の部分加水分解物、化合物（E）の完全加水分解物、化合物（E）が部分的に加水分解縮合してなる化合物、及び化合物（E）の完全加水分解物の一部が縮合してなる化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用できる。

[0045] なお、後述の無機リン化合物（B1）含有物（無機リン化合物（B1）又は無機リン化合物（B1）を含む組成物）との混合に供される金属酸化物（A）は、リン原子を実質的に含有しないことが好ましい。

[0046] （無機リン化合物（B1））

無機リン化合物（B1）は、金属酸化物（A）と反応可能な部位を含有し、典型的には、かかる部位を複数含有し、好適には2～20個含有する。かかる部位には、金属酸化物（A）の表面に存在する官能基（例えば、水酸基）と縮合反応可能な部位が含まれ、例えば、リン原子に直接結合したハロゲン原子、リン原子に直接結合した酸素原子等が挙げられる。金属酸化物（A）の表面に存在する官能基（例えば、水酸基）は、通常、金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）に結合している。

[0047] 無機リン化合物（B1）としては、例えば、リン酸、二リン酸、三リン酸、4分子以上のリン酸が縮合したポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスフィン酸等のリンのオキソ酸、及びこれらの塩（例えば、リン酸ナトリウム）、ならびにこれらの誘導体（例えば、ハロゲン化物（例えば、塩化ホスホリル）、脱水物（例えば、五酸化二リン））等が挙げられる。無機リン化合物（B1）は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。中でも、後述するコーティング液（S）の安定性及び得られる多層構造体のガスバリア性が向上する観点から、リン酸を単独で使用するか、リン酸とそれ以外の無機リン化合物を併用することが好ましい。リン酸とそれ以外の無機リン化合物とを併用する場合、無機リン化合物（B1）の50モル%以上がリン酸であることが好ましい。

[0048] （反応生成物（D））

反応生成物（D）は、金属酸化物（A）と無機リン化合物（B I）との反応で得られる。金属酸化物（A）と無機リン化合物（B I）とさらに他の化合物とが反応することで生成する化合物も反応生成物（D）に含まれる。

[0049] 層（Y）の赤外吸収スペクトルにおいて、 $800\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の領域における最大吸収波数は $1080\sim1130\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることが好ましい。例えば、金属酸化物（A）と無機リン化合物（B I）とが反応して反応生成物（D）となる過程において、金属酸化物（A）に由来する金属原子（M）と無機リン化合物（B I）に由来するリン原子（P）とが酸素原子（O）を介してM-O-Pで表される結合を形成する。その結果、反応生成物（D）の赤外吸収スペクトルにおいて該結合由来の特性吸収帯が生じる。M-O-Pの結合に基づく特性吸収帯が $1080\sim1130\text{ cm}^{-1}$ の領域に見られる場合には、得られた多層構造体が優れたガスバリア性を発現する。特に、該特性吸収帯が、一般に各種の原子と酸素原子との結合に由来する吸収が見られる $800\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の領域において最も強い吸収である場合には、得られた多層構造体がさらに優れたガスバリア性を発現する。

[0050] これに対し、化合物（E）又は金属塩等の金属化合物と無機リン化合物（B I）とを予め混合した後に加水分解縮合させた場合には、金属化合物に由来する金属原子と無機リン化合物（B I）に由来するリン原子とがほぼ均一に混ざり合い反応した複合体が得られる。その場合、赤外吸収スペクトルにおいて、 $800\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の領域における最大吸収波数が $1080\sim1130\text{ cm}^{-1}$ の範囲から外れるようになる。

[0051] 層（Y）の赤外吸収スペクトルにおいて、 $800\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の領域における最大吸収帯の半値幅は、得られる多層構造体のガスバリア性の観点から 200 cm^{-1} 以下が好ましく、 150 cm^{-1} 以下がより好ましく、 100 cm^{-1} 以下がさらに好ましく、 50 cm^{-1} 以下が特に好ましい。

[0052] 層（Y）の赤外吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計（パーキンエルマー株式会社製Spectrum One）を用い、 $800\sim1400\text{ cm}^{-1}$ を測定領域として、減衰全反射法で測定できる。ただし、前記方法

で測定できない場合には、反射吸収法、外部反射法、減衰全反射法等の反射測定、多層構造体から層（Y）をかきとり、ヌジョール法、錠剤法等の透過測定という方法で測定してもよいが、これらに限定されるものではない。

[0053] また、層（Y）は、反応に関与していない金属酸化物（A）及び／又は無機リン化合物（B I）を部分的に含んでいてもよい。

[0054] 層（Y）において、金属酸化物（A）に由来する金属原子と無機リン化合物（B I）に由来するリン原子とのモル比は、[金属酸化物（A）に由来する金属原子]：[無機リン化合物（B I）に由来するリン原子] = 1.0 : 1.0 ~ 3.6 : 1.0 の範囲にあることが好ましく、1.1 : 1.0 ~ 3.0 : 1.0 の範囲にあることがより好ましい。この範囲内では優れたガスバリア性能が得られる。層（Y）における該モル比は、層（Y）を形成するためのコーティング液（S）における金属酸化物（A）と無機リン化合物（B I）との混合比率によって調整できる。層（Y）における該モル比は、通常、コーティング液（S）における比と同じである。

[0055] 層（Y）の厚み（多層構造体が2層以上の層（Y）を有する場合には各層（Y）の厚みの合計）は、0.05 ~ 4.0 μm が好ましく、0.1 ~ 2.0 μm がより好ましい。層（Y）を薄くすることで、印刷、ラミネート等の加工時における多層構造体の寸法変化を低く抑えることができる。また、多層構造体の柔軟性が増すため、その力学的特性を基材自体の力学的特性に近づけることもできる。ガスバリア性の観点から、層（Y）1層当たりの厚みは0.05 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がより好ましい。層（Y）1層当たりの厚みは2.0 μm 以下が好ましく、1.0 μm 以下がより好ましい。層（Y）の厚みは、層（Y）の形成に用いられる後述するコーティング液（S）の濃度又はその塗工方法によって制御できる。層（Y）の厚みは、多層構造体の断面を走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡で観察することで測定できる。

[0056] 層（Y）の層数は1層であってもよく2層以上であってもよい。2層以上の層（Y）を有することにより、バリア性が向上する傾向がある。層（Y）

の層数は2層であってもよい。2層以上の層（Y）を有する場合、各基材（X）の両面にそれぞれ層（Y）が配置されていることが好ましい。2層以上の層（Y）を有する場合、その積層方法は特に限定されず、基材（X）の片面又は両面に直接配置させてもよいし、層（Y）を含む多層構造体を、後述する接着層（I）を用いて貼り合わせてもよい。

[0057] 層（Y）は、上述した成分（金属酸化物（A）、無機リン化合物（B I）及びこれらの反応生成物（D））の他に、他の成分をさらに含んでもよい。層（Y）に含まれ得る他の成分としては、例えば、カルボニル基、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、及びカルボキシ基の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する重合体（F）（以下「重合体（F）」と略記する場合がある）、有機リン化合物（B O）、架橋剤含有樹脂組成物（V）、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、ホウ酸塩等の無機酸金属塩、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩等の有機酸金属塩、シクロペンタジエニル金属錯体（例えば、チタノセン）、シアノ金属錯体（例えば、プルシアンブルー）等の金属錯体、層状粘土化合物、架橋剤、重合体（F）以外的高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等が挙げられる。多層構造体中の層（Y）における前記の他の成分の含有率は50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましく、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、又は0質量%（他の成分を含まない）であってもよい。本発明の多層構造体が、より高い鮮明度を有する観点からは、その他成分の含有量が少ないことが好ましい。

[0058] （重合体（F））

重合体（F）は、カルボニル基、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、及びカルボキシ基の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する。重合体（F）は、水酸基及びカルボキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する重合体であることが好ましい。

[0059] 重合体（F）としては、ポリエチレングリコール；ポリビニルアルコール、炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～50モル%含有する変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール（ポリビニルブチラールなど）などのポリビニルアルコール系重合体；セルロース、デンプンなどの多糖類；ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリル酸、エチレン-アクリル酸共重合体などの（メタ）アクリル酸系重合体；エチレン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物、スチレン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸交互共重合体の加水分解物などのマレイン酸系重合体などが挙げられる。中でも、ポリエチレングリコール又はポリビニルアルコール系重合体が好ましい。

[0060] 重合体（F）は、重合性基を有する単量体の単独重合体であってもよいし、2種以上の単量体の共重合体であってもよいし、カルボニル基、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、及びカルボキシル基の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する単量体と該基を有しない単量体との共重合体であってもよい。なお、重合体（F）として、2種以上の重合体（F）を混合して用いてもよい。

[0061] 重合体（F）の分子量は特に制限されないが、より優れたガスバリア性及び機械的強度を有する多層構造体を得るために、重合体（F）の重量平均分子量は5000以上が好ましく、8000以上がより好ましく、10000以上がさらに好ましい。重合体（F）の重量平均分子量の上限は特に限定されず、例えば、1500000以下である。

[0062] 多層構造体の外観を良好に保つ観点から、層（Y）における重合体（F）の含有量は、層（Y）の質量を基準として、50質量%未満が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、0質量%であってもよい。重合体（F）は、層（Y）中の成分と反応していても、反応していなくてもよい。

[0063] （有機リン化合物（BO））

有機リン化合物（BO）は、複数のリン原子を有する重合体（BOa）又

は後述する有機リン化合物（B O b）であることが好ましい。

[0064] （複数のリン原子を有する重合体（B O a））

重合体（B O a）が有するリン原子を含む官能基としては、例えば、リン酸基、亜リン酸基、ホスホン酸基、亜ホスホン酸基、ホスフィン酸基、亜ホスフィン酸基、及びこれらから誘導される官能基（例えば、塩、（部分）エステル化合物、ハロゲン化物（例えば、塩化物）、脱水物）等が挙げられ、中でもリン酸基及びホスホン酸基が好ましく、ホスホン酸基がより好ましい。

[0065] 重合体（B O a）としては、例えば、アクリル酸6-[(2-ホスホノアセチル)オキシ]ヘキシル、メタクリル酸2-ホスホノオキシエチル、メタクリル酸ホスホノメチル、メタクリル酸1,1-ホスホノウデシル、メタクリル酸1,1-ジホスホノエチル等のホスホノ（メタ）アクリル酸エステル類の重合体；ビニルホスホン酸、2-プロペン-1-ホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、4-ビニルフェニルホスホン酸等のビニルホスホン酸類の重合体；ビニルホスフィン酸、4-ビニルベンジルホスフィン酸等のビニルホスフィン酸類の重合体；リン酸化デンプン等が挙げられる。重合体（B O a）は、少なくとも1種のリン原子を含む官能基を有する単量体の単独重合体であってもよいし、2種以上の単量体の共重合体であってもよい。また、重合体（B O a）として、単一の単量体からなる重合体を2種以上併用してもよい。中でも、ホスホノ（メタ）アクリル酸エステル類の重合体及びビニルホスホン酸類の重合体が好ましく、ビニルホスホン酸類の重合体により好ましく、ポリビニルホスホン酸がさらに好ましい。また、重合体（B O a）は、ビニルホスホン酸ハロゲン化物又はビニルホスホン酸エステル等のビニルホスホン酸誘導体を単独又は共重合した後、加水分解することでも得ることができる。

[0066] また、重合体（B O a）は、少なくとも1種のリン原子を含む官能基を有する単量体と他のビニル単量体との共重合体であってもよい。リン原子を含む官能基を有する単量体と共重合できる他のビニル単量体としては、例えば

、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、核置換スチレン類、アルキルビニルエーテル類、アルキルビニルエステル類、パーフルオロアルキルビニルエーテル類、パーフルオロアルキルビニルエステル類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイミド、フェニルマレイミド等が挙げられ、中でも（メタ）アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレン、マレイミド、及びフェニルマレイミドが好ましい。

[0067] 優れた耐屈曲性を有する多層構造体を得るために、リン原子を含む官能基を有する単量体に由来する構成単位が重合体（B O a）の全構成単位に占める割合は、10モル%以上が好ましく、40モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、90モル%以上が特に好ましく、100モル%であってもよい。

[0068] 重合体（B O a）の分子量に特に制限はないが、数平均分子量が1000～100000の範囲にあることが好ましい。数平均分子量がこの範囲にあると、本発明の多層構造体の耐屈曲性の改善効果と、後述するコーティング液（S）を使用する場合にコーティング液（S）の粘度安定性を、高いレベルで両立できる。

[0069] 多層構造体の層（Y）において、重合体（B O a）を含む場合、層（Y）における無機リン化合物（B I）の質量W B Iに対する重合体（B O a）の質量W B O aの比 $W B O a / W B I$ が $0.01 / 99.99 \leq W B O a / W B I < 6.00 / 94.00$ の関係を満たすものが好ましく、バリア性能に優れる点から、 $0.10 / 99.90 \leq W B O a / W B I < 4.50 / 95.50$ の関係を満たすものがより好ましく、 $0.20 / 99.80 \leq W B O a / W B I < 4.00 / 96.00$ の関係を満たすものがさらに好ましく、 $0.50 / 99.50 \leq W B O a / W B I < 3.50 / 96.50$ の関係を満たすものが特に好ましい。すなわち、W B O aは0.01以上6.00未満の微量であるのに対して、W B Iは94.00より多く99.99以下という多量に用いるのが好ましい。なお、層（Y）において無機リン化合物（

B 1) 及び／又は有機リン化合物 (B O a) が反応している場合でも、反応生成物 (D) を構成する無機リン化合物 (B 1) 及び／又は有機リン化合物 (B O a) の部分を無機リン化合物 (B 1) 及び／又は有機リン化合物 (B O a) とみなす。この場合、反応生成物 (D) の形成に用いられた無機リン化合物 (B 1) 及び／又は有機リン化合物 (B O a) の質量 (反応前の無機リン化合物 (B 1) 及び／又は有機リン化合物 (B O a) の質量) を、層 (Y) 中の無機リン化合物 (B 1) 及び／又は有機リン化合物 (B O a) の質量に含める。

[0070] (有機リン化合物 (B O b))

有機リン化合物 (B O b) は、炭素数 3 以上 20 以下のアルキレン鎖又はポリオキシアルキレン鎖を介して、少なくとも 1 つの水酸基が結合したリン原子と、極性基とが結合されている。有機リン化合物 (B O b) は金属酸化物 (A)、無機リン化合物 (B 1)、及びそれらの反応生成物 (D) と比較して表面自由エネルギーが低く、層 (Y) の前駆体形成過程において表面側に偏析する。その結果、本発明の多層構造体の耐屈曲性や、層 (Y) と直接積層される層との接着性が向上する場合がある。

[0071] 有機リン化合物 (B O b) のとしては、例えば 3-ヒドロキシプロピルホスホン酸、4-ヒドロキシブチルホスホン酸、5-ヒドロキシペンチルホスホン酸、6-ヒドロキシヘキシルホスホン酸、7-ヒドロキシヘプシルホスホン酸、8-ヒドロキシオクチルホスホン酸、9-ヒドロキシノニルホスホン酸、10-ヒドロキシデシルホスホン酸、11-ヒドロキシウンデシルホスホン酸、12-ヒドロキシドデシルホスホン酸、13-ヒドロキシトリデシルホスホン酸、14-ヒドロキシテトラデシルホスホン酸、15-ヒドロキシペンタデシルホスホン酸、16-ヒドロキシヘキサデシルホスホン酸、17-ヒドロキシヘプタデシルホスホン酸、18-ヒドロキシオクタデシルホスホン酸、19-ヒドロキシノナデシルホスホン酸、20-ヒドロキシイコシルホスホン酸、3-ヒドロキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-ヒドロキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-ヒドロキシ

ペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-ヒドロキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-ヒドロキシヘプシルジハイドロジェンホスフェート、8-ヒドロキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-ヒドロキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-ヒドロキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-ヒドロキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12-ヒドロキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、13-ヒドロキシトリデシルジハイドロジェンホスフェート、14-ヒドロキシテトラデシルジハイドロジェンホスフェート、15-ヒドロキシペンタデシルジハイドロジェンホスフェート、16-ヒドロキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、17-ヒドロキシヘプタデシルジハイドロジェンホスフェート、18-ヒドロキシオクタデシルジハイドロジェンホスフェート、19-ヒドロキシノナデシルジハイドロジェンホスフェート、20-ヒドロキシイコシルジハイドロジェンホスフェート、3-カルボキシプロピルホスホン酸、4-カルボキシブチルホスホン酸、5-カルボキシペンチルホスホン酸、6-カルボキシヘキシルホスホン酸、7-カルボキシヘプシルホスホン酸、8-カルボキシオクチルホスホン酸、9-カルボキシノニルホスホン酸、10-カルボキシデシルホスホン酸、11-カルボキシウンデシルホスホン酸、12-カルボキシドデシルホスホン酸、13-カルボキシトリデシルホスホン酸、14-カルボキシテトラデシルホスホン酸、15-カルボキシペンタデシルホスホン酸、16-カルボキシヘキサデシルホスホン酸、17-カルボキシヘプタデシルホスホン酸、18-カルボキシオクタデシルホスホン酸、19-カルボキシノナデシルホスホン酸、20-カルボキシイコシルホスホン酸等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0072] 多層構造体の層（Y）において、有機リン化合物（BOb）を含む場合、層（Y）における有機リン化合物（BOb）のモル数 $MBOb$ と無機リン化合物（BI）のモル数 MBI との比 $MBOb/MBI$ が $1.0 \times 10^{-4} \leq MBOb/MBI \leq 2.0 \times 10^{-2}$ の関係を満たすものが好ましく、 $3.5 \times$

$1.0 \times 10^{-4} \leq \text{BOB} / \text{MBI} \leq 1.0 \times 10^{-2}$ の関係を満たすものがより好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \leq \text{BOB} / \text{MBI} \leq 6.0 \times 10^{-3}$ の関係を満たすものがさらに好ましい。

[0073] 層 (Y) が有機リン化合物 (BOB) を含む場合、X線光電子分光分析法 (XPS法) により測定される多層構造体の層 (Y) の、基材 (X) と接していない側の表面から 5 nm までの範囲におけるアルミニウム原子に対する炭素原子の原子数比 (C/AI 比) は 0.1 ~ 15.0 の範囲にあることが好ましく、0.3 ~ 10.0 の範囲にあることがより好ましく、0.5 ~ 5.0 の範囲にあることが特に好ましい。層 (Y) 表面の C/AI 比が前記範囲にあることで、層 (Y) と隣接する層との接着性が向上する場合がある。

[0074] (架橋剤含有樹脂組成物 (V))

層 (Y) は架橋剤含有樹脂組成物 (V) を含むことで、耐屈曲性が良好となる場合がある。架橋剤含有樹脂組成物 (V) は、水酸基含有樹脂及び架橋剤から構成される。前記水酸基含有樹脂としては、水酸基含有エポキシ樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有 (メタ) アクリル樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂、ビニルアルコール系樹脂、多糖類等が挙げられ、中でも、ビニルアルコール系樹脂又は多糖類を含むことが好ましく、ビニルアルコール系樹脂を含むことがより好ましく、ポリビニルアルコール樹脂を含むことがさらに好ましい。前記架橋剤としては、グリシジル基を有するケイ素化合物、有機チタン化合物又は有機ジルコニウム化合物が好適に用いられる。前記水酸基含有樹脂と前記架橋剤との質量比 (水酸基含有樹脂/架橋剤) は 2.0 以上 200 以下が好ましく、9.0 以上 60 以下がより好ましい。

[0075] [層 (W)]

本発明の多層構造体においては、重合体 (F)、有機リン化合物 (BO) 及び架橋剤含有樹脂組成物 (V) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む層 (W) が、層 (Y) の基材 (X) とは反対側の面上に直接積層されていてもよい。多層構造体が層 (W) を備えることで、耐屈曲性が向上したり

、後述する接着層（I'）との密着性が向上する場合がある。多層構造体の鮮明度の観点からは、層（W）を含まないことが好ましい場合がある。

[0076] 本発明の多層構造体が層（W）を備える場合、層（W）は層（Y）と直接積層していることが好ましい。層（W）に含まれ得る重合体（F）、有機リン化合物（BO）及び架橋剤含有樹脂組成物（V）の好適な態様は、上述した通りである。

[0077] 層（W）は、他の成分をさらに含んでいてもよく、例えば、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、ホウ酸塩等の無機酸金属塩、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩等の有機酸金属塩、シクロペンタジエニル金属錯体（例えば、チタノセン）、シアノ金属錯体（例えば、プルシアンブルー）等の金属錯体、層状粘土化合物、架橋剤、重合体（BOa）及び重合体（F）以外的高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等が挙げられる。層（W）における前記他の成分の含有率は20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、2質量%以下であっても、1質量%以下であっても、0質量%（他の成分を含まない）であってもよい。

[0078] 本発明の多層構造体が層（W）を備える場合、その厚みは、本発明の多層構造体の耐屈曲性がより良好になる観点から、0.005 μm 以上であることが好ましい。層（W）の厚みの上限は特に限定されないが、1.0 μm 以上では耐屈曲性の改善効果は飽和に達するため、層（W）の厚みの上限を1.0 μm とすることが経済的に好ましい。

[0079] [接着層（I）]

本発明の多層構造体は、基材（X）と層（Y）の間に接着層（I）を備えていてもよい。接着層（I）を備えることで、基材（X）と層（Y）間の接着性を高めることができる場合がある。特に、基材（X）が表面層を有する場合には、表面層と層（Y）との間に接着層（I）を設けることが好ましく、表面層を表面処理した上で接着層（I）を設けることがより好ましい。

[0080] 接着層（I）を構成する接着剤としては、基材（X）と層（Y）との接着

性を有していれば特に限定されないが、ポリウレタン系接着剤、ポリエステル系接着剤等が挙げられる。これらの接着剤に、公知のシランカップリング剤等の少量の添加剤を加えることによって、さらに接着性を高めることができる場合がある。シランカップリング剤としては、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基等の反応性基を有するシランカップリング剤が挙げられる。

[0081] ポリウレタン系接着剤としては、公知のものを使用することができるが、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる2液型ポリウレタン系接着剤を用いることが好ましい。2液型ポリウレタン系接着剤としては、市販品を用いることができ、例えば、三井化学株式会社製のタケラック（登録商標）、タケネート（登録商標）等が挙げられる。

[0082] ポリエステル系接着剤としては、公知のものを使用することができ、市販品としては、例えば、エリーテル（登録商標）KT-0507、KT-8701、KT-8803、KT-9204、KA-5034、KA-3556、KA-1449、KA-5071S、KZA-1449S、（以上、ユニチカ株式会社製）、バイロナール（登録商標）MD-1200、バイロナールMD-1480（以上、東洋紡績株式会社製）、ペスレジンA124GP、ペスレジンA684G（高松油脂株式会社製）等が挙げられる。ポリエステル系接着剤に対し、ビニルアルコール系樹脂、特にポリビニルアルコールを添加することで、より接着性を高められる場合がある。ビニルアルコール系樹脂とポリエステル系樹脂を同時に用いる場合、その質量比（ビニルアルコール系樹脂／ポリエステル系樹脂）は1／99以上50／50以下であることが、良好な接着性を維持しつつ、より高い剥離強度を示す観点から好ましい。ポリエステル系樹脂は、ビニルアルコール系樹脂との親和性の観点からカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂であることが好ましい。また、接着剤として使用する際は、ポリエステル系樹脂が水性分散体であることが好ましい。ポリエステル系樹脂が水性分散体であることで、ポリビニルアルコール系樹脂との親和性が、より良好になる傾向となる。

[0083] 接着層（I）の1層当たりの厚みは0.001～10.0 μm が好ましく、0.003～5.0 μm がより好ましく、0.005～1.0 μm がさらに好ましく、0.007～0.1 μm がよりさらに好ましく、0.01～0.03 μm が特に好ましい。

[0084] [他の層（J）]

本発明の多層構造体は、様々な特性（例えば、ヒートシール性、バリア性、力学物性）を向上させるために、基材（X）、層（Y）、層（W）及び接着層（I）以外の他の層（J）を含んでもよい。このような本発明の多層構造体は、例えば、基材（X）に層（Y）を（必要に応じて接着層（I）を介して）積層させ、さらに該他の層（J）を直接又は後述する接着層（I'）を介して接着又は形成することによって製造できる。他の層（J）としては、例えば、インク層、ポリオレフィン層、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂層等の熱可塑性樹脂層等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0085] 本発明の多層構造体がインク層を含む場合、インク層としては、例えば、溶剤に顔料（例えば、二酸化チタン）を包含したポリウレタン樹脂を分散した液体を乾燥した皮膜が挙げられるが、顔料を含まないポリウレタン樹脂、その他の樹脂を主剤とするインクや電子回路配線形成用レジストを乾燥した皮膜でもよい。インク層の塗工方法としては、グラビア印刷法のほか、ワイヤーバー、スピンコーター、ダイコーター等各種の塗工方法が挙げられる。インク層の厚みは0.5～10.0 μm が好ましく、1.0～4.0 μm がより好ましい。

[0086] 本発明の多層構造体の最表面層をポリオレフィン層とすることによって、多層構造体にヒートシール性を付与したり、多層構造体の力学的特性を向上させたりできる。ヒートシール性や力学的特性の向上等の観点から、ポリオレフィンとはポリプロピレン又はポリエチレンであることが好ましい。また、多層構造体の力学的特性を向上させるために、ポリエステルからなるフィルム、ポリアミドからなるフィルム、及び水酸基含有ポリマーからなるフィルムからなる群より選ばれる少なくとも1つのフィルムを積層することが好ま

しい。力学的特性の向上の観点から、ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレートが好ましく、ポリアミドとしてはナイロンー6が好ましく、水酸基含有ポリマーとしてはエチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。

[0087] 他の層（J）は押出しコートラミネートにより形成された層であってもよい。本発明で利用できる押出しコートラミネート法に特に限定はなく、公知の方法を用いてもよい。典型的な押出しコートラミネート法では、熔融した熱可塑性樹脂をTダイに送り、Tダイのフラットスリットから取り出した熱可塑性樹脂を冷却することによって、ラミネートフィルムが製造される。

[0088] 他の押出しコートラミネート法としては、サンドイッチラミネート法、タンデムラミネート法等が挙げられる。サンドイッチラミネート法は、熔融した熱可塑性樹脂を一方の基材に押出し、別のアンワインダー（巻出し機）から第2基材を供給して貼り合わせて積層体を作製する方法である。タンデムラミネート法は、シングルラミネート機を2台つないで一度に5層構成の積層体を作製する方法である。

[0089] [接着層（I'）]

本発明の多層構造体において、接着層（I'）を用いて他の部材（例えば、他の層（J）等）との接着性を高めることができる場合がある。接着層（I'）は、接着性樹脂から構成されていてもよい。接着層（I'）を構成する接着剤は、接着層（I）を構成する接着剤として例示したものも用いることができる。前記他の部材との接着性を高める接着性樹脂としては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる2液反応型ポリウレタン系接着剤が好ましい。また、アンカーコーティング剤又は接着剤に、公知のシランカップリング剤等の少量の添加剤を加えることによって、さらに接着性を高めることができる場合がある。シランカップリング剤としては、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基等の反応性基を有するシランカップリング剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。他の部材との接着により、本発明の多層構造体に

対して印刷又はラミネート等の加工を施す際に、ガスバリア性又は外観の悪化をより効果的に抑制でき、さらに、本発明の多層構造体を用いた保護シート及び電子デバイス等の落下強度を高めることができる場合がある。

[0090] [多層構造体の構成等]

本発明の多層構造体においては、少なくとも一組の基材（X）及び層（Y）が隣接して積層されている。基材（X）と層（Y）とは、直接積層されていても接着層（I）を介して積層されていてもよいが、基材（X）が表面層を有し、かつ、表面層に対向する層（Y）を備える場合は、基材（X）と層（Y）とは接着層（I）を介して積層されていることが好ましく、基材（X）が表面層を有さない場合は基材（X）と層（Y）とは直接積層されていることが好ましい。

[0091] 本発明の多層構造体の構成例を以下に示すが、本発明の多層構造体はこれらに限定されない。それぞれの具体例は複数組み合わせられた構成であってもよい。ここで、「／」とは、接着層を介して又は直接積層していることを意味する。

- (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）

上述した例示において、基材（X）はPET層を含むことが好ましい。また、さらに他の層（J）を有していてもよく、他の層（J）を有する場合、他の層（J）は接着層（I'）を介して層（Y）又は基材（X）等に積層されていてもよい。多層構造体は、基材層（X）及び層（Y）のみからなってもよく、基材層（X）、層（Y）及び接着層（I）のみからなってもよい。

[0092] J I S K 7 1 0 5 : 1 9 8 1 に準拠して測定される、本発明の多層構造

体のヘイズ値は、３％以下が好ましく、２．５％以下がより好ましく、２．０％以下がさらに好ましい。ヘイズ値が前記上限以下であることにより、多層構造体の鮮明度がより高まる。本発明の多層構造体のヘイズ値は、０．１％以上であってもよく、０．５％以上であってもよい。多層構造体のヘイズ値は、基材（Ｘ）の種類及び厚み、層（Ｙ）の厚み等によって調整できる。

[0093] ISO 15106-5:2015に準拠して測定される、４０℃、９０％RHにおける本発明の多層構造体の水蒸気透過率は、 $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が好ましく、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下がより好ましく、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下がさらに好ましい。本発明の多層構造体の水蒸気透過率は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であってもよく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上であってもよい。多層構造体の水蒸気透過率は、基材（Ｘ）の種類及び厚み、層（Ｙ）の厚み等によって調整できる。

[0094] [多層構造体の製造方法]

本発明の多層構造体について説明した事項は本発明の製造方法に適用できるため、重複する説明を省略する場合がある。また、本発明の製造方法について説明した事項は、本発明の多層構造体に適用できる。

[0095] 本発明の多層構造体の製造方法としては、例えば、金属酸化物（Ａ）と無機リン化合物（Ｂ１）と溶媒とを含むコーティング液（Ｓ）を基材（Ｘ）の少なくとも一方の面側に塗工し、前記溶媒を除去することで層（Ｙ）の前駆体層を形成する工程（Ｉ）、及び層（Ｙ）の前駆体層を熱処理することで層（Ｙ）を形成する工程（Ｉ１）を含み、工程（Ｉ）のコーティング液（Ｓ）の塗工速度が塗工幅１ｃｍ当たり 0.03 cm/s 以上 2.5 cm/s 以下である製造方法が挙げられる。有機リン化合物（ＢＯ）又は重合体（Ｆ）を含む多層構造体を製造する場合、工程（Ｉ）に用いるコーティング液（Ｓ）に有機リン化合物（ＢＯ）又は重合体（Ｆ）を含ませて有機リン化合物（ＢＯ）又は重合体（Ｆ）を含む層（Ｙ）を形成してもよく、有機リン化合物（ＢＯ）又は重合体（Ｆ）を含むコーティング液（Ｔ）を用意し、工程（Ｉ）で得られた層（Ｙ）の前駆体層表面又は工程（Ｉ１）で得られた層（Ｙ）表

面にコーティング液（Ｔ）を塗工する工程（１１１）により、有機リン化合物（ＢＯ）又は重合体（Ｆ）を層（Ｙ）に含浸させてもよいし、層（Ｙ）上に層（Ｗ）を設けてもよい。なお、基材（Ｘ）と層（Ｙ）との間に接着層（１）を設ける場合、当該製造方法は、工程（１）の前に基材（Ｘ）上に接着層（１）を設ける工程を含んでいてもよい。

[0096] [工程（１）]

工程（１）では、金属酸化物（Ａ）と無機リン化合物（Ｂ１）と溶媒とを含むコーティング液（Ｓ）を基材（Ｘ）の少なくとも一方の面側に塗工幅１ｃｍ当たり０．０３ｃｍ／ｓ以上２．５ｃｍ／ｓ以下の速度で塗工した後、溶媒を除去し、層（Ｙ）の前駆体層を形成する。コーティング液（Ｓ）の塗工は、通常、基材（Ｘ）の少なくとも一方の面上に、直接又は接着層（１）を介して、コーティング液（Ｓ）を塗工することにより行われる。すなわち、接着層（１）が設けられた基材（Ｘ）に対して、接着層（１）上にコーティング液（Ｓ）を塗工してもよい。コーティング液（Ｓ）の塗工速度は、得られる多層構造体の写像性が良好となる観点から塗工幅１ｃｍ当り２．４ｃｍ／ｓ以下が好ましく、２．０ｃｍ／ｓ以下がより好ましい。また、コーティング液（Ｓ）の塗工速度は、得られる多層構造体の写像性、生産性及び塗工の安定性の観点から塗工幅１ｃｍ当り０．０５ｃｍ／ｓ以上が好ましく、０．２ｃｍ／ｓ以上がより好ましい。

[0097] コーティング液（Ｓ）の塗工速度により、得られる多層構造体の写像性が高まる理由は定かではないが、塗工速度が基材（Ｘ）の幅１ｃｍ当り２．５ｃｍ／ｓ超である場合、目視では確認が困難な程度の塗工スジが形成されていると推測される。一方、塗工速度が幅１ｃｍ当り０．０３ｃｍ／ｓ未満であると、基材に塗工されたコーティング液（Ｓ）が、基材から弾かれる傾向となり、適切に層（Ｙ）を構築できなくなるものと推測される。また、コーティング液（Ｓ）の塗工において、本発明の効果を奏するためには、塗工幅に対する塗工速度を前述の範囲に制御することが肝要である。この理由は定かではないが、塗工幅に比例して基材（Ｘ）上に塗工されるコーティング液

(S) の幅方向へのレベリングの範囲が広がることから、塗工後のレベリング性が変化すると考えられる。

[0098] コーティング液 (S) は、金属酸化物 (A)、無機リン化合物 (B I) 及び溶媒を混合することで得られる。コーティング液 (S) を調整する具体的手段としては、金属酸化物 (A) の分散液と、無機リン化合物 (B I) を含む溶液とを混合する方法；金属酸化物 (A) の分散液に無機リン化合物 (B I) を添加し、混合する方法等が挙げられる。これらの混合時の温度は、50℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、20℃以下がさらに好ましい。コーティング液 (S) は、他の化合物（例えば、有機リン化合物 (B O) や重合体 (F)）を含んでいてもよく、必要に応じて、酢酸、塩酸、硝酸、トリフルオロ酢酸、及びトリクロロ酢酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化合物 (Q) を含んでいてもよい。

[0099] 金属酸化物 (A) の分散液は、例えば、公知のゾルゲル法で採用されている手法に従い、例えば、化合物 (E)、水、及び必要に応じて酸触媒や有機溶媒を混合し、化合物 (E) を縮合又は加水分解縮合することによって調製できる。化合物 (E) を縮合又は加水分解縮合することによって金属酸化物 (A) の分散液を得た場合、必要に応じて、得られた分散液に対して特定の処理（前記酸化合物 (Q) の存在下の解膠等）を行ってもよい。金属酸化物 (A) の分散液の調製に使用する溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；水；又はこれらの混合溶媒が好ましい。

[0100] 無機リン化合物 (B I) を含む溶液に用いる溶媒としては、無機リン化合物 (B I) の種類に応じて適宜選択すればよく、水を含むことが好ましい。無機リン化合物 (B I) の溶解の妨げにならない限り、溶媒は有機溶媒（例えば、メタノール等のアルコール類）を含んでいてもよい。

[0101] コーティング液 (S) の固形分濃度は、該コーティング液の保存安定性及び基材 (X) に対する塗工性の観点から1～20質量%が好ましく、2～15質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。前記固形分濃

度は、例えば、コーティング液（S）の溶媒留去後に残存した固形分の質量を、処理に供したコーティング液（S）の質量で除して算出できる。

[0102] コーティング液（S）は、ブルックフィールド型回転粘度計（S B型粘度計：ローターNo. 3、回転速度60rpm）で測定された粘度が、塗工時の温度において3000mPa・s以下であることが好ましく、2500mPa・s以下であることがより好ましく、2000mPa・s以下であることがさらに好ましい。当該粘度が3000mPa・s以下であることによって、コーティング液（S）のレベリング性が向上し、外観により優れる多層構造体を得ることができる。また、コーティング液（S）の粘度としては、50mPa・s以上が好ましく、100mPa・s以上がより好ましく、200mPa・s以上がさらに好ましい。

[0103] コーティング液（S）において、アルミニウム原子とリン原子とのモル比は、アルミニウム原子：リン原子=1.0：1.0～3.6：1.0の範囲にあることが好ましく、1.1：1.0～3.0：1.0の範囲にあることがより好ましく、1.11：1.00～1.50：1.00の範囲にあることが特に好ましい。アルミニウム原子とリン原子とのモル比は、コーティング液（S）の乾固物の蛍光X線分析を行い、算出できる。

[0104] コーティング液（S）の塗工は、特に限定されず、公知の方法を採用できる。塗工方法としては、例えば、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、キスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、バーコート法等が挙げられる。

[0105] コーティング液（S）を塗工後の溶媒の除去方法（乾燥処理）に特に制限はなく、公知の乾燥方法を適用できる。乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等が挙げられる。

[0106] 乾燥温度は、基材（X）の流動開始温度より低いことが好ましい。コーティング液（S）の塗工後の乾燥温度は、例えば、60℃以上180℃以下程度であってもよく、60℃以上140℃未満がより好ましく、70℃以上1

30℃未満がさらに好ましく、80℃以上120℃未満が特に好ましい。乾燥時間は、特に限定されないが、1秒以上1時間未満が好ましく、5秒以上15分未満がより好ましく、5秒以上300秒未満がさらに好ましい。特に、乾燥温度が100℃以上の場合（例えば、100～140℃）は、乾燥時間は1秒以上4分未満が好ましく、5秒以上4分未満がより好ましく、5秒以上3分未満がさらに好ましい。乾燥温度が100℃を下回る場合は（例えば、60～99℃）、乾燥時間は3分以上1時間未満が好ましく、6分以上30分未満がより好ましく、8分以上25分未満がさらに好ましい。コーティング液（S）の乾燥処理条件が前記範囲にあると、より良好なガスバリア性を有する多層構造体を得られる傾向となる。前記乾燥を経て溶媒が除去されることで、層（Y）の前駆体層が形成される。

[0107] 基材（X）の両面に層（Y）を積層する場合、例えば、コーティング液（S）を基材（X）の一方の面側に塗布した後、溶媒を除去することによって第1の層（第1の層（Y）の前駆体層）を形成し、次いで、コーティング液（S）を基材（X）の他方の面側に塗布した後、溶媒を除去することによって第2の層（第2の層（Y）の前駆体層）を形成する。それぞれの面に塗布するコーティング液（S）の組成は同一であってもよいし、異なってもよい。

[0108] [工程（I1）]

工程（I1）では、工程（I）で形成された層（Y）の前駆体層を熱処理して層（Y）を形成する。工程（I1）では、反応生成物（D）が生成する反応が進行する。該反応を十分に進行させるため、熱処理の温度は140℃以上が好ましく、170℃以上がより好ましく、180℃以上がさらに好ましく、190℃以上が特に好ましい。熱処理温度が低いと、十分な反応率を得るのにかかる時間が長くなり、生産性が低下する原因となる。熱処理の温度は、基材（X）の種類等によって異なるが、例えば、ポリアミド系樹脂からなる熱可塑性樹脂フィルムを基材（X）として用いる場合には、熱処理の温度は270℃以下が好ましい。また、ポリエステル系樹脂からなる熱可塑

性樹脂フィルムを基材（X）として用いる場合には、熱処理の温度は240℃以下が好ましい。熱処理は、空気雰囲気下、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下等で実施してもよい。熱処理時間は、1秒～1時間が好ましく、1秒～15分がより好ましく、5～300秒がさらに好ましい。

[0109] 工程（11）は、第1熱処理工程（11-1）と第2熱処理工程（11-2）を含むことが好ましい。熱処理を2段階以上で行う場合、2段階目の熱処理（以下、第2熱処理）の温度は、1段階目の熱処理（以下、第1熱処理）の温度より高いことが好ましく、第1熱処理の温度より15℃以上高いことがより好ましく、20℃以上高いことがさらに好ましく、30℃以上高いことが特に好ましい。

[0110] また、工程（11）の熱処理温度（2段階以上の熱処理の場合は、第1熱処理温度）は、良好な特性を有する多層構造体を得られる点から、工程（1）の乾燥温度より高いことが好ましく、30℃以上高いことが好ましく、50℃以上高いことがより好ましく、55℃以上高いことがさらに好ましく、60℃以上高いことが特に好ましい。

[0111] 工程（11）の熱処理を2段階以上で行う場合、第1熱処理の温度が140℃以上200℃未満であることが好ましく、かつ第2熱処理の温度が180℃以上270℃以下であることがより好ましく、第2熱処理の温度は第1熱処理温度よりも高いことが好ましく、15℃以上高いことがより好ましく、25℃以上高いことがさらに好ましい。特に、熱処理温度が200℃以上の場合、熱処理時間は0.1秒～10分が好ましく、0.5秒～15分がより好ましく、1秒～3分がさらに好ましい。熱処理温度が200℃を下回る場合は、熱処理時間は1秒～15分が好ましく、5秒～10分がより好ましく、10秒～5分がさらに好ましい。

[0112] [工程（111）]

本発明の多層構造体の製造方法においては、有機リン化合物（BO）、重合体（F）及び／又はその他成分を用いる場合、有機リン化合物（BO）、重合体（F）及び／又はその他成分並びに溶媒を混合することによって得た

コーティング液（Ｔ）を、工程（Ｉ）で得た層（Ｙ）の前駆体層、工程（ＩＩ）で得た層（Ｙ）又は工程（ＩＩ－１）後の層（Ｙ）の前駆体層上に塗工し、乾燥処理を経る工程（ＩＩＩ）を有してもよい。工程（ＩＩＩ）を工程（ＩＩ－１）の後に行う場合は、工程（ＩＩＩ）の乾燥処理後に工程（ＩＩ－２）を行うことが好ましい。工程（ＩＩＩ）においては、コーティング液（Ｔ）の塗工量を増やして層（Ｙ）上に層（Ｗ）を形成してもよい。

[0113] コーティング液（Ｔ）に用いられる溶媒は、有機リン化合物（ＢＯ）、重合体（Ｆ）及び／又はその他成分の種類に応じて適宜選択すればよいが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；水；又はそれらの混合溶媒であることが好ましい。

[0114] コーティング液（Ｔ）における固形分濃度は、溶液の保存安定性や塗工性の観点から、０．０１～６０質量％が好ましく、０．１～５０質量％がより好ましく、０．２～４０質量％がさらに好ましい。固形分濃度は、コーティング液（Ｓ）に関して記載した方法と同様の方法によって求めることができる。

[0115] コーティング液（Ｓ）の塗工と同様に、コーティング液（Ｔ）を塗工する方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。

[0116] 工程（ＩＩＩ）におけるコーティング液（Ｔ）塗工後の溶媒の除去方法（乾燥処理）の条件は、工程（Ｉ）におけるコーティング液（Ｓ）塗工後の乾燥処理条件と同様の方法を適用できる。

[0117] [工程（ＩＶ）]

本発明の多層構造体の製造方法は、工程（Ｉ）を行う前に、基材（Ｘ）に必要なに応じて表面処理を施した上で接着層（Ｉ）を設ける工程を含んでもよい。より好適には、当該製造方法は、ＰＶＡ系樹脂、ポリエステル系樹脂及び溶媒を含むコーティング液（Ｒ）を基材（Ｘ）上に塗工後、溶媒を除去し接着層（Ｉ）を形成する工程（ＩＶ）を含んでもよい。

[0118] コーティング液（Ｒ）を得る手段としては、例えば、ＰＶＡ系樹脂、ポリエステル系樹脂及び溶媒をそのまま混合してもよいし、ＰＶＡ系樹脂を含む

溶液又は分散液とポリエステル系樹脂を含む溶液又は分散液とを混合してもよい。中でも溶液の均一性の観点から、PVA系樹脂の水溶液とポリエステル系樹脂の分散液とを混合してコーティング液（R）を得ることが好ましい。

[0119] コーティング液（R）に用いる溶媒としては、特に限定されないが、水を主成分とすることが好ましく、水のみであってもよい。また水を主成分とした場合に用いる他の溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましく用いられる。

[0120] コーティング液（R）の固形分濃度は、該コーティング液の保存安定性及び基材（X）に対する塗工性の観点から、0.01～10質量%が好ましい。前記固形分濃度は、例えば、コーティング液（R）の溶媒留去後に残存した固形分の質量を、処理に供したコーティング液（R）の質量で除して算出できる。

[0121] コーティング液（R）の塗工は、特に限定されず、公知の方法を採用できる。塗工方法としては、例えば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法、バーコート法等が挙げられる。

[0122] 基材（X）上に塗工後のコーティング液（R）の溶媒の除去方法に特に制限はなく、公知の乾燥方法を適用できる。乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等が挙げられる。

[0123] [電子デバイスの保護シート及び電子デバイス]

本発明の多層構造体を用いた電子デバイスは、電子デバイス本体と、電子デバイス本体の表面を保護する保護シートとを備える。本発明の電子デバイスの保護シートは、本発明の多層構造体を含む。本発明の電子デバイスの保護シートは、本発明の多層構造体のみによって構成されていてもよいし、本

発明の多層構造体と他の部材とによって構成されてもよい。本発明の電子デバイスの保護シートは、高いバリア性及び鮮明度を有する。そのため、本発明の保護シートを用いることによって、過酷な環境下でも劣化が少なく透過する像の鮮明度が高い電子デバイスが得られる。例えば、電子ペーパー用基板フィルムに用いた場合、水分の影響を受けやすい電子ペーパーのインクの保護材として好適に使用することができる。

[0124] 本発明の電子デバイスは、光電変換装置、情報表示装置、又は照明装置であってもよい。光電変換装置の例には、各種の太陽電池、及びその他の光電変換装置が含まれる。情報表示装置の例には、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、プラズマディスプレイ、電子ペーパー、及びその他の情報表示装置が含まれる。照明装置の例には、ＬＥＤ照明、有機ＥＬ照明、及びその他の照明装置が含まれる。

[0125] 本発明の電子デバイスは、光学素子を含むデバイスとして特に好ましく用いることができる。光学素子としては、本発明の電子デバイスの用途に応じて適宜選択されるものである。ここで、本発明における光学素子とは、光学的機能を有するものであり、当該光学的機能とは、例えば、情報表示機能、発光機能等を挙げることができる。前記光学素子として情報表示機能を有するものを使用した場合、本発明の電子デバイスは情報表示装置として使用することができる。光学素子として発光機能を有するものを使用した場合、本発明の電子デバイスを発光装置（照明装置）として使用することができる。

[0126] 前記情報表示機能を有する光学素子としては、例えば、液晶表示装置に用いられる液晶セル、有機ＥＬ表示装置に用いられる有機ＥＬ素子、及び電子ペーパー装置に用いられる電子ペーパー用素子（粒子移動タイプ、液晶タイプ、電気化学タイプ等）等を挙げることができる。ここで、前記光学素子として液晶セルを用いることにより本発明の光学装置は液晶表示装置となり、有機ＥＬ素子を用いることにより有機ＥＬ表示装置となり、さらに電子ペーパー用素子を用いることにより電子ペーパー装置となる。

[0127] 前記液晶セル、有機ＥＬ素子、及び電子ペーパー用素子としては特に限定

されるものではなく、一般的に公知の素子を用いることができる。

[0128] 本発明の多層構造体は、LCD用基板フィルム、有機EL用基板フィルム、電子ペーパー用基板フィルム等、基板フィルムと称されるフィルムとしても使用できる。その場合、多層構造体は、基板と保護シートとを兼ねてもよい。また、保護シートの保護対象となる電子デバイスは、前記した例示に限定されず、例えば、ICタグ、光通信用デバイス、燃料電池等であってもよい。

[0129] 本発明の電子デバイスの保護シートは、多層構造体の一方の表面に配置された表面保護層を含んでもよい。表面保護層としては、透明性が高く、傷がつきにくい樹脂からなる層が好ましい。また、太陽電池のように室外で利用されることがあるデバイスの保護シートにおける表面保護層は、耐候性（例えば、耐光性）が高い樹脂からなることが好ましい。また、光を透過させる必要がある面を保護する場合には、透光性が高い表面保護層が好ましい。表面保護層（表面保護フィルム）の材料としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、シクロオレフィンポリマー、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリテトラフルオロエチレン、4-フッ化エチレンーパークロロアルコキシ共重合体、4-フッ化エチレンー6-フッ化プロピレン共重合体、2-エチレンー4-フッ化エチレン共重合体、ポリ3-フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等が挙げられる。

[0130] 表面保護層の耐久性を高めるために、表面保護層に各種の添加剤（例えば、紫外線吸収剤）を添加してもよい。耐候性が高い表面保護層の好ましい一例は、紫外線吸収剤が添加されたアクリル樹脂層である。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ニッケル系、トリアジン系の紫外線吸収剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、他の安定剤、光安定剤、酸化防止剤等を併用してもよい。

[0131] さらに、表面保護層の耐久性を高めるために、表面にハードコートなどの耐候性のコーティングを施してもよい。コーティングの種類は特に限定されず、公知の材料を用いることができる。

[0132] 保護シートの構成は特に限定されないが、例えば、下記のような構成が好適に用いられる場合がある。

- (1) 多層構造体
- (2) 多層構造体／接着層／ポリエチレンテレフタレート
- (3) 多層構造体／接着層／トリアセチルセルロース
- (4) 多層構造体／接着層／アクリル樹脂
- (5) 多層構造体／接着層／ポリカーボネート
- (6) 多層構造体／接着層／シクロオレフィンポリマー
- (7) 多層構造体／接着層／E T F E

なお、本発明の多層構造体を他の材料と積層させる際には、多層構造体の保護のために、他の材料を外側となるように配置することが好ましい場合がある。

実施例

[0133] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されず、多くの変形が本発明の技術的思想の範囲内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。以下の実施例及び比較例における分析及び評価は以下のとおり行った。

[0134] <実施例及び比較例で使用了材料>

- ・ P E T 2 3 - A : 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム ; 東レ株式会社製、「ルミラー (商標) U 4 0 3」 (商品名)、両面に表面層を備える、厚み $23\ \mu\text{m}$ 、写像性 94%、MD 方向熱収縮率 2.16%
- ・ P E T 2 3 - B : 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム ; 東レ株式会社製、「ルミラー (商標) X W 7 3 1 C」 (商品名)、片面に表面層を備える、厚み $23\ \mu\text{m}$ 、写像性 93%、MD 方向熱収縮率 2.79%
- ・ P E T 2 3 - C : 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム ; H Y O

SUNG社製、「RH210」（商品名）、両面に表面層を備える、厚み $23\mu\text{m}$ 、写像性94%、MD方向熱収縮率2.70%

・PET23-D：二軸延伸ポリエチレンテフタレートフィルム；東レ株式会社製、「ルミラー（商標）S105」（商品名）、厚み $23\mu\text{m}$ 、写像性83%、MD方向熱収縮率3.00%

・PET38：二軸延伸ポリエチレンテフタレートフィルム；東レ株式会社製、「ルミラー（商標）U483」（商品名）、両面に表面層を備える、厚み $38\mu\text{m}$ 、写像性94%、MD方向熱収縮率2.05%

・PET50：二軸延伸ポリエチレンテフタレートフィルム；東レ株式会社製、「ルミラー（商標）U403」（商品名）、両面に表面層を備える、厚み $50\mu\text{m}$ 、写像性94%、MD方向熱収縮率2.04%

・PET75：二軸延伸ポリエチレンテフタレートフィルム；東レ株式会社製、「ルミラー（商標）U483」（商品名）、両面に表面層を備える、厚み $75\mu\text{m}$ 、写像性93%、MD方向熱収縮率2.08%

・PET12：二軸延伸ポリエチレンテフタレートフィルム；東レ株式会社製、「ルミラー（商標）P60」（商品名）、厚み $12\mu\text{m}$ 、写像性82%、MD方向熱収縮率3.12%

前記材料の写像性及びMD方向熱収縮率は、後述する評価方法（5）写像性及び（2）MD方向熱収縮率に記載の方法に従って測定した。

[0135] <評価方法>

（1）赤外吸収スペクトルの最大吸収波数（ Imax ）の測定

実施例及び比較例で得られた多層構造体の層（Y）について、フーリエ変換赤外分光光度計を用い、減衰全反射法で測定し、 $800\sim 1400\text{cm}^{-1}$ の領域における最大吸収波数（ Imax ）を算出した。測定条件は以下の通りとした。

装置：パーキンエルマー株式会社製 *Spectrum One*

測定モード：減衰全反射法

測定領域： $800\sim 1400\text{cm}^{-1}$

[0136] (2) MD方向収縮率

実施例及び比較例で用いる基材(X)を12cm×12cmに切り出し、その中央部に1マスが約1cm(MD方向)×1cm(TD方向)となるように6cm×6cm(36マス)の格子を書き測定サンプルを作製し、MD方向に平行なそれぞれのマスの長さをノギスにて測定した。続いて、前記測定サンプルを210℃の乾燥機内に3分間静置し、取り出した後に再度MD方向に平行なそれぞれのマスの長さをノギスにて測定した。乾燥機内に静置前後のMD方向に平行なそれぞれのマスの長さの収縮率を算出し、これらの平均値をMD方向の収縮率とした。

[0137] (3) 厚み

収束イオンビーム(FIB)を用いて実施例及び比較例で得られた多層構造体を切削し、断面観察用の切片を作製した。作製した切片を試料台座にカーボンテープで固定し、加速電圧30kVで30秒間白金イオンスパッタを行った。電界放出形透過型電子顕微鏡を用いて多層構造体の断面を観察し、各層の厚み及び多層構造体の厚みを算出した。測定条件は以下の通りとした。また、厚みは5カ所における測定値の平均とした。

装置：日本電子株式会社製JEM-2100F

加速電圧：200kV

倍率：250,000倍

[0138] (4) 水蒸気透過度

実施例及び比較例で得られた多層構造体を、水蒸気透過量測定装置に取り付け、ISO15106-5:2015に準拠して、差圧法により水蒸気透過度を測定した。測定条件は以下の通りとした。水蒸気透過度が低いほど水蒸気バリア性が良好であると判定した。

装置：TECHNOLOX社製DELTA PERM

温度：40℃

水蒸気供給側の湿度：90%RH

[0139] (5) 写像性

実施例及び比較例で用いる基材（X）又は実施例及び比較例で得られた多層構造体を写像性測定装置に取り付け、ISO 17221：2014に準拠して写像性を測定した。測定条件は下記のとおりとし、5回測定の平均値を測定値とした。

装置：スガ試験機株式会社製写像性測定器 I C-T

光学くし目幅：0.25 mm

[0140] （6）ヘイズ

実施例及び比較例で得られた多層構造体をヘイズメーターHR-100（株式会社村上色彩技術研究所製）に取り付け、JIS K 7105：1981に準拠してヘイズを測定した。測定は5回行い、平均値を測定値とした。

[0141] （7）鮮明度

任意の画像表示装置の表面に、実施例及び比較例で得られた電子デバイス用保護シートをラミネートした材料側が表面となるように乗せ、画像表示装置で表示させた文字が鮮明に見えるかを評価した。文字が鮮明に表示されたものをA、文字の端部がやや滲んでみえたものをB、全体的に霞んでみえるものをCとして、10人のパネラーがそれぞれ評価し、最も多数を占めた評価を鮮明度の評価とした。なお、最も多数を占めた評価が複数あった場合は、複数の評価を併記するものとする。

[0142] （8）酸素透過度

実施例及び比較例で得られた多層構造体を10 mm×10 mmに切り出した。酸素透過量測定装置に切り出した多層構造体を取り付け、等圧法により酸素透過度を測定した。測定条件は以下の通りとした。

装置：MOCON社製 OX-TRAN 2/21

温度：20℃

酸素供給側の湿度：85%RH

キャリアガス側の湿度：85%RH

キャリアガス流量：10 mL/分

酸素圧：1.0 atm

キャリアガス圧力：1.0 atm

[0143] <コーティング液（S-1）の製造例>

蒸留水230質量部を攪拌しながら70℃に昇温した。その蒸留水に、トリイソプロポキシアルミニウム88質量部を1時間かけて滴下し、液温を徐々に95℃まで上昇させ、発生するイソプロパノールを留出させることによって加水分解縮合を行った。得られた液体に、60質量%の硝酸水溶液4.0質量部を添加し、95℃で3時間攪拌することによって加水分解縮合物の粒子の凝集体を解膠させた。その後、その液体を、固形分濃度が酸化アルミニウム換算で10質量%になるように濃縮し、溶液を得た。こうして得られた溶液22.50質量部に対して、蒸留水54.29質量部及びメタノール18.80質量部を加え、均一になるように攪拌することによって、分散液を得た。続いて、液温を15℃に維持した状態で分散液を攪拌しながら85質量%のリン酸水溶液4.41質量部を滴下して加えた。さらに、メタノール溶液18.80質量部を滴下して加え、粘度が1,500 mPa・sになるまで15℃で攪拌を続け、目的のコーティング液（S-1）を得た。該コーティング液（S-1）における、アルミニウム原子とリン原子とのモル比は、アルミニウム原子：リン原子=1.15：1.00であった。

[0144] <コーティング液（R-1）の製造例>

PVA「クラレポバール（登録商標）48-80」4.8質量部と水95.2質量部を混合し、室温で5時間攪拌することで「クラレポバール（登録商標）48-80」を溶解しPVA水溶液を得た。次に、ポリエステル系水分散体「エリーテル（登録商標）KA-5071S」（ユニチカ株式会社製）0.8質量部、前記PVA水溶液1.2質量部、水68.1質量部、メタノール29.9質量部を混合し、1時間攪拌することでコーティング液（R-1）を得た。

[0145] <実施例1>

基材（X-1）として、PET23-A（幅21cm）を用いた。春日電機株式会社製コロナ処理装置TEC-4ACを用いて130W・min/m²

の強度で、基材の一方の面に表面処理を行った。表面処理後の基材の一方の面上に、乾燥後の厚みが10nmとなるようにバーコーターを用いてコーティング液(R-1)を塗工した。塗工後の基材を140℃で1分間乾燥させて、基材の一方の面上に接着層(I-1)を形成した。接着層(I-1)を形成した基材の一方の面上に、乾燥後の厚みが0.4μmとなるようにバーコーターを用いて、塗工速度が12.6cm/s(塗工幅1cm当りの塗工速度は0.6cm/s)の条件でコーティング液(S-1)を塗工した。塗工後の基材を、120℃で3分間乾燥後、180℃で1分間熱処理して、基材上に層(Y-1)の前駆体層を形成した。次に、もう一方の面上にも同様の方法により、表面処理を行った後、接着層(I-1)、及び層(Y-1)の前駆体層を形成した。得られた層(Y-1)の前駆体層を形成したフィルムを、210℃で1分間の熱処理し、層(Y-1)(0.4μm)/接着層(I-1)(10nm)/基材(X-1)(23μm)/接着層(I-1)(10nm)/層(Y-1)(0.4μm)の多層構造体を得た。得られた多層構造体の層(Y-1)及び多層構造体について、前記評価方法(1)、(3)、(4)、(5)、(6)及び(8)に記載の方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0146] 得られた多層構造体を6枚用意し、それぞれの一方の面に2液型ポリウレタン系接着剤(三井化学株式会社製の「タケラック(登録商標)A-1102」と三井化学株式会社製の「タケネート(登録商標)A-3070」)により接着層を形成し、該接着層上に下記に示す材料をそれぞれラミネートすることによって電子デバイスの保護シートを6種類作製した。得られたそれぞれの電子デバイスの保護シートについて、前記評価方法(7)に記載の方法に従って、鮮明度の評価を行った。結果を表1に示す。なお表1の鮮明度1から鮮明度6とは、それぞれ下記1.から6.の材料とラミネートした電子デバイスの保護シートの評価を意味する。

1. ルミラー(商標)U403(東レ株式会社製、厚み50μm)
2. コスモシャインSRF(商標)(東洋紡株式会社製、厚み80μm)

3. トリアセチルセルロース（TAC）フィルム（コニカミノルタ社製、厚み $80\mu\text{m}$ ）
4. OXIS（商標）PMMA（大倉工業株式会社製、厚み $40\mu\text{m}$ ）
5. ポリカーボネートフィルムピュアエース（商標）（帝人株式会社製、厚み $70\mu\text{m}$ ）
6. ゼオノアフィルム（商標）（日本ゼオン株式会社製、厚み $70\mu\text{m}$ ）

[0147] ＜実施例2＞

実施例1で用いたPET23-Aの代わりにPET23-Bを用いて、表面層を備えない方の面に接着層（I-1）を設けなかった以外は、実施例1と同様の方法で多層構造体及び電子デバイスの保護シートを作製し評価した。結果を表1に示す。

[0148] ＜実施例3～6、比較例1＞

実施例1で用いたPET23-Aの代わりに表1に記載の基材（X）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で多層構造体及び電子デバイスの保護シートを作製し評した。結果を表1に示す。

[0149] ＜実施例7＞

実施例1で用いたPET23-Aの一方の面に表面処理を施さず、且つ接着層（I-1）及び層（Y-1）を設けずに、層（Y-1）（ $0.4\mu\text{m}$ ）／接着層（I-1）（ 10nm ）／（表面処理面）基材（X-1）（ $23\mu\text{m}$ ）（非表面処理面）である多層構造体を作製した以外は、実施例1と同様に多層構造体及び電子デバイスの保護シートを作製し評価した。結果を表1に示す。

[0150] ＜実施例8～10、比較例2、比較例3＞

実施例1のコーティング液（S）の塗工速度を、表1に記載の通り変更した以外は実施例1と同様の方法で多層構造体及び電子デバイスの保護シートを作製し評価した。結果を表1に示す。なお、比較例3の多層構造体においては、基材に塗工されたコーティング液（S）が基材から弾かれ、層（Y）を均一に構築することができなかったため、前記評価方法（4）、（5）、

(6) 及び (8) の各評価を行わなかった。

[0151] <比較例 4>

実施例 1 で用いた P E T 2 3 - A の代わりに P E T 1 2 を用い、コーティング液 (S) の塗工速度を、表 1 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様の方法で多層構造体及び電子デバイスの保護シートを作製し評価した。結果を表 1 に示す。

[0152]

[表1]

	基材 (X)			層 (Y)		多層構造体	評価												
	種類	写像性	MD方向熱収縮率	厚み	I _{max}		塗工速度	層構成	写像性	ヘイズ	水蒸気透過度	酸素透過度		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					幅1cm当たり cm/s	g/(m ² ·day)						
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	A	
実施例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	B	
実施例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	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	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	C	
比較例3	PET23-A	94	2.16	0.4	1108	0.02	(Y)/(X)/(Y)	-	-	-	-	C	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	C	

[0153] 表1に示されるように、実施例1～10の多層構造体は、高いバリア性及

び鮮明度を有することがわかる。また、実施例 1、8～10 及び比較例 2、3 の比較などから、層（Y）を形成するためのコーティング液（S）の塗工速度が、得られる多層構造体の写像性に大きく影響することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材（X）及び層（Y）を備える多層構造体であって、
層（Y）はアルミニウム原子を含む金属酸化物（A）と無機リン化合物（B1）との反応生成物（D）を含み、
基材（X）と層（Y）とは隣接しており、
ISO17221：2014に準拠して測定される、光学くし目幅0.25mmでの前記多層構造体の写像性が90%以上である、多層構造体。
- [請求項2] JIS K7105：1981に準拠して測定されるヘイズ値が3%以下である、請求項1に記載の多層構造体。
- [請求項3] ISO15106-5：2015に準拠して測定される、40℃、90%RHにおける水蒸気透過率が $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である、請求項1又は2に記載の多層構造体。
- [請求項4] 基材（X）の210℃で1分間加熱した際のMD方向における熱収縮率が2.90%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項5] ISO17221：2014に準拠して測定される、光学くし目幅0.25mmでの基材（X）の写像性が90%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項6] 基材（X）が表面層を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項7] 基材（X）と層（Y）とが直接積層した構成を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項8] 基材（X）と層（Y）とが接着層（I）を介して積層した構成を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の多層構造体。
- [請求項9] 基材（X）の両面にそれぞれ配置された層（Y）を備える、請求項1～8に記載の多層構造体。
- [請求項10] 基材（X）の少なくとも一方の面側に、アルミニウム原子を含む金

属酸化物（A）、無機リン化合物（B I）及び溶媒を含むコーティング液（S）を塗工し、前記溶媒を除去することで層（Y）の前駆体層を形成する工程（I）、及び、

層（Y）の前駆体層を熱処理することで層（Y）を形成する工程（I I）

を含み、

工程（I）のコーティング液（S）の塗工速度が塗工幅1 cm当たり0.03 cm/s以上2.5 cm/s以下であり、

ISO 17221：2014に準拠して測定される、光学くし目幅0.25 mmでの得られる多層構造体の写像性が90%以上である、多層構造体の製造方法。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の多層構造体を含む、電子デバイスの保護シート。

[請求項12] 光電変換装置、情報表示装置、又は照明装置の表面を保護する保護シートである、請求項11に記載の保護シート。

[請求項13] 請求項11又は12に記載の保護シートを有する電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 9/00**(2006.01)i

FI: B32B9/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/187064 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 December 2013 (2013-12-19)	1-3, 5-9, 11-13
A	paragraphs [0068], [0086], claims 1, 5, 8, 10-11	4, 10
Y	WO 2019/146553 A1 (NITTO DENKO CORP) 01 August 2019 (2019-08-01)	1-3, 5-9, 11-13
A	paragraphs [0002], [0018], [0022]	4, 10
A	JP 2004-59860 A (NITTO DENKO CORP) 26 February 2004 (2004-02-26)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 December 2022

Date of mailing of the international search report

20 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037368

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2013/187064	A1	19 December 2013	US 2015/0155409 A1	
				paragraphs [0078], [0098],	
				claims 1, 5, 8, 10-11	
				EP 2862711 A1	
				CN 104349895 A	
				KR 10-2015-0022001 A	
				TW 201402341 A	
WO	2019/146553	A1	01 August 2019	CN 111601863 A	
				KR 10-2020-0110303 A	
				TW 201936835 A	
JP	2004-59860	A	26 February 2004	US 2004/0033735 A1	
				CN 1477488 A	
				KR 10-2004-0012552 A	
				TW 200403760 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i FI: B32B9/00 A														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B9/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y A	WO 2013/187064 A1（株式会社クラレ）19.12.2013（2013 - 12 - 19） 段落0068, 0086, 請求項1, 5, 8, 10-11	1-3, 5-9, 11-13 4, 10												
Y A	WO 2019/146553 A1（日東電工株式会社）01.08.2019（2019 - 08 - 01） 段落0002, 0018, 0022	1-3, 5-9, 11-13 4, 10												
A	JP 2004-59860 A（日東電工株式会社）26.02.2004（2004 - 02 - 26）	1-13												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 06.12.2022	国際調査報告の発送日 20.12.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤原 敬士 4S 5079 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037368

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/187064	A1	19.12.2013	US	2015/0155409	A1	
				段落0078, 0098, 請求項1, 5, 8, 10-11			
				EP	2862711	A1	
				CN	104349895	A	
				KR	10-2015-0022001	A	
				TW	201402341	A	
WO	2019/146553	A1	01.08.2019	CN	111601863	A	
				KR	10-2020-0110303	A	
				TW	201936835	A	
JP	2004-59860	A	26.02.2004	US	2004/0033735	A1	
				CN	1477488	A	
				KR	10-2004-0012552	A	
				TW	200403760	A	