



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104097362 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201410146172.X

B32B 15/04(2006.01)

(22)申请日 2014.04.11

B32B 33/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104097362 A

(43)申请公布日 2014.10.15

(30)优先权数据

2013-083371 2013.04.11 JP

(73)专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 藤泽润一 大森裕 渡边圣彦

(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 9/04(2006.01)

(56)对比文件

US 6030671 A, 2000.02.29, 说明书第5栏第9-15, 37-60行, 第6栏第5-38行, 第7栏第1-40行和图5.

W0 2012120725 A1, 2012.09.13, 说明书第12-18, 24段和图1.

JP 特开2011-37255 A, 2011.02.24, 说明书第9-13段.

CN 102667545 A, 2012.09.12, 说明书全文.

JP 特开2007-250430 A, 2007.09.27, 说明书第7, 13-15, 22, 29-32段和图1.

US 5956175 A, 1999.09.21, 说明书全文.

审查员 崔海星

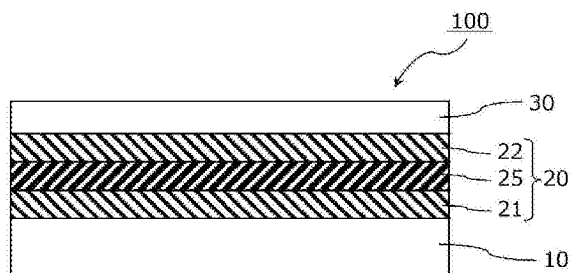
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

红外线反射薄膜

(57)摘要

本发明涉及红外线反射薄膜。红外线反射薄膜(100)在透明薄膜基材(10)上依次具备红外线反射层(20)和透明保护层(30)。红外线反射层(20)从透明薄膜基材(10)侧起具备第一金属氧化物层(21)、由含有96~99.9重量%的银的银合金形成的金属层(25)和第二金属氧化物层(22), 第一金属氧化物层(21)和第二金属氧化物层(22)分别与金属层(25)直接接触。在透明薄膜基材(10)与红外线反射层(20)之间以及红外线反射层(20)与透明保护层(30)之间均不具有金属层。本发明的红外线反射薄膜优选可见光透射率为65%以上, 遮蔽系数小于0.60, 自透明保护层侧测得的修正放射率为0.20以下。



1. 一种红外线反射薄膜,其在透明薄膜基材上依次具备红外线反射层和透明保护层,可见光透射率为65%以上,遮蔽系数小于0.60,自所述透明保护层侧测得的修正放射率为0.20以下,

所述红外线反射层从所述透明薄膜基材侧起具备第一金属氧化物层、由含有96重量%~99.9重量%的银的银合金形成的金属层和第二金属氧化物层,

所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层分别与所述金属层直接接触,

所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层分别为含有氧化锌的非晶质的复合金属氧化物层,

所述透明保护层由有机物形成,具有300nm以下的厚度,

在所述透明薄膜基材与所述红外线反射层之间以及所述红外线反射层与所述透明保护层之间均不具有金属层。

2. 根据权利要求1所述的红外线反射薄膜,其中,所述金属层含有0.1重量%以上的钯。

3. 根据权利要求1或2所述的红外线反射薄膜,其中,所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层分别为选自由铟-锌复合氧化物、锌-锡复合氧化物、和铟-锡-锌复合氧化物组成的组中的复合金属氧化物的层。

4. 根据权利要求1或2所述的红外线反射薄膜,其在50℃的5重量%氯化钠水溶液中浸渍5天后的放射率的变化为0.05以下。

5. 根据权利要求1或2所述的红外线反射薄膜,其中,所述透明保护层是通过湿法涂布所形成的有机物层。

红外线反射薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及主要在玻璃窗等的室内侧配置使用的红外线反射薄膜。尤其,本发明涉及兼具遮热性和绝热性、且可见光的透射性优异、还兼具实用时的耐久性的红外线反射薄膜。

背景技术

[0002] 迄今,已知在玻璃、薄膜等基材上具备红外线反射层的红外线反射基板。作为红外线反射层,广泛使用金属层与金属氧化物层交替层叠而得到的红外线反射层,其能够通过反射太阳光等近红外线而赋予遮热性。作为金属层,从提高红外线的选择反射性的角度出发,广泛使用银等,作为金属氧化物层,广泛使用铟锡复合氧化物(ITO)等。一般,在使用薄膜基材的红外线反射薄膜中,为了保护红外线反射层会在红外线反射层的与基材相反的一侧设置保护层。

[0003] 要想减小红外线反射薄膜的放射率,重要的是通过红外线反射层中的金属层将远红外线反射至室内。然而,作为红外线反射薄膜的保护层使用的有机物通常含有C=C键、C=O键、C-O键、芳香族环等,波长 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 的远红外线区域的红外振动吸收大。由保护层吸收的远红外线不会被金属层反射,而是以热的形式通过热传导向室外扩散。因此,保护层造成的远红外线的吸收量大时,放射率会上升,因此变得无法获得绝热效果。如此,对于红外线反射薄膜而言,减小放射率与提高红外线反射层的耐久性之间存在权衡关系。

[0004] 为了减小红外线反射薄膜的放射率,专利文献1中提出了减小保护层的厚度来减少保护层造成的远红外线的吸收的量的方法。另一方面,减小保护层的厚度时,存在对红外线反射层的保护效果降低、红外线反射层、特别是金属层的耐久性降低的倾向。通常金属层劣化时,存在产生由远红外线的吸收率的上升导致的红外线反射基板的绝热性的降低、可见光透射率的降低的倾向。鉴于这种问题,在专利文献1中邻接红外线反射层中的银层等金属层配置Ni-Cr合金等耐久性高的金属层来赋予耐久性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:W02011/109306号国际公开文本

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 如专利文献1这样使用远红外线的吸收量小的保护层并进一步附加Ni-Cr合金层等金属层时,可得到在由近红外线的反射带来的遮热性、和由远红外线的反射带来的绝热性的基础上兼具耐久性的红外线反射薄膜。然而,由于Ni-Cr合金等的可见光的透射率低,因此会产生红外线反射薄膜的可见光透射率降低至50%左右的问题。

[0010] 作为在抑制可见光的透射率的降低的同时提高遮热性的方法,例如可以想到使红外线反射层采用金属氧化物层/金属层/金属氧化物层/金属层/金属氧化物层的5层构成来

提高反射率的波长选择性的方法。越使层叠数5层、7层、9层…这样增加,越可提高反射率的波长选择性,因此可以在提高近红外线的反射率来赋予遮热性的同时提高可见光的透射率。然而,增大红外线反射层的层叠数会产生生产率降低、成本增加的问题。此外,增加了层叠数时,虽然能提高遮热性,但难以解决耐久性降低的问题。

[0011] 如此,绝热性、可见光透射性和耐久性分别存在权衡关系。因此,尚未得到满足所有这些要求特性且生产率优异的红外线反射薄膜。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等经研究发现,通过采用规定的层叠构成,即使金属层是单层,也可得到兼具遮热性和绝热性、且兼具可见光的透射性和耐久性的红外线反射薄膜,从而完成了本发明。

[0014] 本发明的红外线反射薄膜在透明薄膜基材上依次具有由第一金属氧化物层、金属层和第二金属氧化物层形成的红外线反射层,以及由有机物形成的透明保护层。在透明薄膜基材与第一金属氧化物层之间以及第二金属氧化物层与透明保护层之间均不具有金属层。此外,在红外线反射层中,第一氧化物层和第二金属氧化物层分别与金属层直接接触。金属层优选由含有96~99.9重量%的银的银合金形成。此外,金属层优选含有0.1重量%以上的钯。

[0015] 本发明的红外线反射薄膜的可见光透射率优选为65%以上,遮蔽系数优选小于0.60。此外,自透明保护层侧测得的修正放射率优选为0.20以下。

[0016] 本发明的红外线反射薄膜优选第一金属氧化物层和第二金属氧化物层分别为铟-锌复合氧化物、锡-锌复合氧化物、铟-锡-锌复合氧化物等含有氧化锌的非晶质的复合金属氧化物的层。此外,透明保护层优选通过湿法涂布形成。

[0017] 本发明的红外线反射薄膜优选在50℃的5重量%氯化钠水溶液中浸渍5天后的放射率的变化为0.05以下。

[0018] 发明的效果

[0019] 本发明的红外线反射薄膜由于兼具遮热性和绝热性,因此能整年发挥节能效果。进而,本发明的红外线反射薄膜由于兼具可见光的透射性和耐久性,因此可以适宜地用作建筑物、汽车的窗玻璃的遮热・绝热用薄膜。

附图说明

[0020] 图1为示意性地示出红外线反射薄膜的使用例的剖视图。

[0021] 图2为示意性地示出一个实施方式的红外线反射薄膜的层叠构成的剖视图。

[0022] 附图标记说明

[0023] 100: 红外线反射薄膜

[0024] 10: 透明薄膜基材

[0025] 20: 红外线反射层

[0026] 21、22: 金属氧化物层

[0027] 25: 金属层

[0028] 30: 保护层

[0029] 60: 粘接剂层

具体实施方式

[0030] 以下,适当地参照附图对本发明的红外线反射薄膜进行说明。图1为示意性地示出红外线反射薄膜的使用方式的剖视图。本发明的红外线反射薄膜100在透明薄膜基材10上具备红外线反射层20和透明保护层30。红外线反射薄膜100的透明薄膜基材10侧借助适当的粘接层60等粘贴于窗50,配置在建筑物、汽车的窗50的室内侧使用。在该使用方式下,在室内侧配置透明保护层30。

[0031] 如图1示意性地示出的那样,本发明的红外线反射薄膜100将来自室外的可见光(VIS)透射而导入至室内,并且将来自室外的近红外线(NIR)通过红外线反射层20反射。通过近红外线反射,可以抑制由太阳光等引起的来自室外的热量向室内流入(发挥遮热效果),因此能够提高夏季的冷气效率。进而,由于红外线反射层20会反射由取暖设备80等放射的室内的远红外线(FIR),因此能够发挥绝热效果、提高冬季的取暖效率。

[0032] 红外线反射薄膜

[0033] 如图2所示,红外线反射薄膜100在透明薄膜基材10的一个主面上依次具备红外线反射层20和透明保护层30。红外线反射薄膜100在透明薄膜基材10与红外线反射层20之间以及红外线反射层20与透明保护层30之间均不具有金属层。红外线反射层20从透明薄膜基材10侧起依次具备第一金属氧化物层21、金属层25和第二金属氧化物层22,第一金属氧化物层21和第二金属氧化物层22分别与金属层25直接接触。

[0034] 要想通过红外线反射层20反射室内的远红外线,重要的是透明保护层30造成的远红外线的吸收的量小。另一方面,为了防止红外线反射层20的擦伤、劣化,要求透明保护层30具有机械强度、化学强度。本发明的红外线反射薄膜通过具有规定的层叠构成而能够兼具透明性(可见光透射性)、由近红外线反射带来的遮热性、由远红外线反射带来的绝热性和耐久性这所有特性。以下,依次对构成红外线反射薄膜的各层进行说明。

[0035] 透明薄膜基材

[0036] 作为透明薄膜基材10,可适宜使用可见光透射率为80%以上的挠性的树脂薄膜。需要说明的是,在本说明书中,可见光透射率依据JIS A5759:2008(建筑窗户玻璃薄膜)测定。

[0037] 对透明薄膜基材10的厚度没有特别限定,例如为10 μ m~300 μ m左右。由于在透明薄膜基材10上形成红外线反射层20时存在会在高温下进行加工的情况,因此构成透明薄膜基材的树脂材料优选耐热性优异的材料。作为构成透明薄膜基材的树脂材料,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚碳酸酯(PC)等。

[0038] 为了提高红外线反射薄膜的机械强度等,可以在透明薄膜基材10的表面设置硬涂层等。此外,为了提高与设置于透明薄膜基材10的表面的粘接层60、红外线反射层20的密合性等,可以进行电晕处理、等离子体处理、火焰处理、臭氧处理、底涂处理、辉光处理、皂化处理、基于偶联剂的处理等表面改性处理。

[0039] 红外线反射层

[0040] 红外线反射层20是透射可见光并反射近红外线和远红外线的层,其从透明薄膜基材10侧起依次具备第一金属氧化物层21、金属层25和第二金属氧化物层22。此外,第一金属氧化物层21和第二金属氧化物层22分别与金属层25直接接触,红外线反射层20由这3层构成。

[0041] 金属层

[0042] 金属层25具有红外线反射的核心作用。在本发明中,从提高可见光透射率和近红外线反射率而不增加层叠数的角度出发,适宜使用以银为主要成分的银合金层作为夹在金属氧化物层之间的金属层。由于银具有高的自由电子密度,因此能够实现近红外线·远红外线的高反射率,即使在构成红外线反射层20的层的层叠数少的情况下,也可得到遮热效果和绝热效果优异的红外线反射薄膜。

[0043] 金属层25优选含有96~99.9重量%的银。通过使银的含量为96重量%以上,能够提高透射率和反射率的波长选择性,提高可见光透射率。从提高红外线反射薄膜的可见光透射率的角度出发,银的含量更优选为97重量%以上,进一步优选为98重量%以上,特别优选为99重量%以上。存在随着金属层25中的银的含量增加,红外线反射薄膜的可见光透射率提高的倾向。

[0044] 另一方面,银在暴露于存在水分、氧气、氯等的环境下时,在受紫外光、可见光照射时,有时会发生氧化、腐蚀等劣化。因此,为了提高耐久性,金属层25优选为含有银以外的金属的银合金层。从提高耐久性的角度出发,金属层25中的银的含量优选为99.9重量%以下,更优选为99.8重量%以下,进一步优选为99.7%以下。

[0045] 从提高耐久性的角度出发,金属层25优选含有0.1重量%以上的银以外的金属,更优选含有0.2重量%以上,进一步优选含有0.3重量%以上。作为为了提高金属层的耐久性而添加的金属,优选钯(Pd)、金(Au)、铜(Cu)、铋(Bi)、锗(Ge)、镓(Ga)等。当中,从赋予银高耐久性的角度出发,最适宜使用Pd。增加Pd等的添加量时,存在金属层的耐久性提高的倾向。而Pd等的添加量过多时,存在红外线反射薄膜的可见光透射率降低的倾向。因此,金属层25中的银以外的金属的含量优选为4重量%以下,更优选为3重量%以下,进一步优选为2重量%以下,特别优选为1重量%以下。

[0046] 金属氧化物层

[0047] 金属氧化物层21、22是出于控制与金属层25的界面处的可见光的反射量、兼顾高的可见光透射率和红外线反射率等目的设置的。另外,金属氧化物层还可作为用于防止金属层25的劣化的保护层发挥作用。从提高红外线反射层处的反射和透射的波长选择性的角度出发,金属氧化物层21、22对于可见光的折射率优选为1.5以上,更优选为1.6以上,进一步优选为1.7以上。

[0048] 作为具有上述折射率的材料,可列举出Ti、Zr、Hf、Nb、Zn、Al、Ga、In、Tl、Sn等金属的氧化物、或者这些金属的复合氧化物。尤其,在本发明中,作为第一金属氧化物层21和第二金属氧化物层22的材料,适宜使用含有氧化锌的复合金属氧化物。此外,这些金属氧化物层优选为非晶质。金属氧化物层为含有氧化锌的非晶质的层时,由于金属氧化物层自身的耐久性提高,并且作为针对金属层的保护层的作用增大,因此可抑制由银合金形成的金属层25的劣化。

[0049] 相对于金属氧化物的总量100重量份,金属氧化物层21、22中的氧化锌的含量优选为3重量份以上,更优选为5重量份以上,进一步优选为7重量份以上。如果氧化锌的含量在上述范围,则存在金属氧化物层容易变成非晶质的层、耐久性提高的倾向。而氧化锌的含量过大时,存在耐久性反而降低或可见光透射率降低的倾向。因此,相对于金属氧化物的总量100重量份,金属氧化物层21、22中的氧化锌的含量优选为60重量份以下,更优选为50重量

份以下,进一步优选为40重量份以下。

[0050] 作为含有氧化锌的复合金属氧化物,从满足可见光透射率、折射率、耐久性这所有特性的角度出发,优选铟-锌复合氧化物(IZO)、锌-锡复合氧化物(ZTO)、铟-锡-锌复合氧化物(ITZO)等。这些复合氧化物可以进一步含有Al、Ga等金属、这些金属的氧化物。

[0051] 上述金属层25和金属氧化物层21、22的厚度可以考虑材料的折射率等来适当设定,以使红外线反射层透射可见光并选择性地反射近红外线。金属层25的厚度例如可在5nm~50nm、优选为5nm~25nm、更优选为10~18nm的范围调整。另外,金属氧化物层21、22的厚度例如可在3nm~80nm、优选为3nm~50nm、更优选为3~35nm的范围调整。对金属层和金属氧化物层的成膜方法没有特别限定,优选溅射法、真空沉积法、CVD法、电子射线沉积法等基于干法的成膜。

[0052] 透明保护层

[0053] 在红外线反射层20的第二金属氧化物层22上,为了防止金属氧化物层21、22、金属层25的擦伤、劣化而设置透明保护层30。从在薄膜基材的耐热温度的范围内形成透明保护层30的角度出发,可使用有机物作为透明保护层30的材料。另外,透明保护层30只要是主要由有机物形成的层即可,可添加有无机填料等。

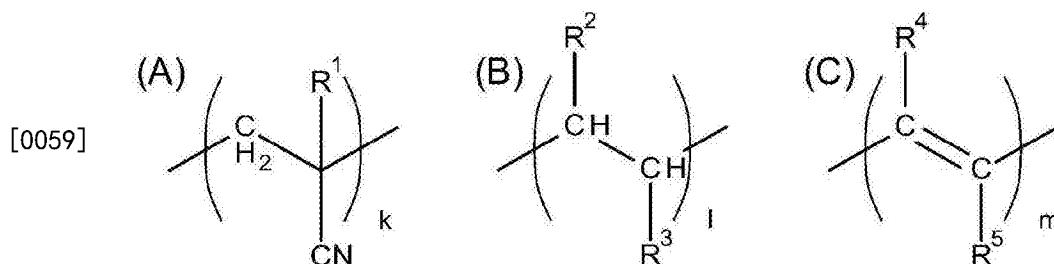
[0054] 透明保护层30优选在具有高的可见光的透射率的基础上远红外线的吸收小。远红外线的吸收率大时,室内的远红外线会被透明保护层30吸收,通过热传导而散热至外部,因此存在红外线反射薄膜的绝热性降低的倾向。而透明保护层30造成的远红外线的吸收少时,由于远红外线会被红外线反射层20的金属层25反射至室内,因此红外线反射薄膜的绝热效果提高。作为减小透明保护层30造成的远红外线吸收的量的方法,可列举出减小透明保护层30的厚度的方法、使用远红外线的吸收率小的物质作为透明保护层30的材料的方法。

[0055] 调整透明保护层30的厚度来减小远红外线吸收时,透明保护层30的厚度优选为300nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为100nm以下。透明保护层30的厚度小时,虽然会因远红外线吸收量的减小而提高绝热效果,但有时作为用于提高红外线反射层的耐久性的保护层的功能降低。因此,透明保护层30的厚度为200nm以下时,优选使用强度优异的材料作为透明保护层30,并且还可提高红外线反射层自身的耐久性。作为提高红外线反射层自身的耐久性的方法,可举出减少金属层25中的银的含量并增加钯等成分的含量。例如,金属层25为银与钯的合金时,优选将银:钯的含量按重量比计调整至96:4~98:2左右。

[0056] 另一方面,如果使用远红外线的吸收率小的物质作为透明保护层30的材料,则即使增加保护层30的厚度,也能够保持远红外线吸收量较小,因此能够提高对红外线反射层的保护效果。根据该构成,可提高红外线反射薄膜的耐久性而不会过度增加金属层25中的钯等的含量,因此对于提高可见光透射率和耐久性这两者而言是优选的。作为透明保护层30的材料,从减少远红外线的吸收的角度出发,适宜使用C=C键、C=O键、C-O键、芳香族环等的含量小的化合物。作为构成透明保护层30的材料,例如适宜使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、环烯烃类聚合物等脂环式聚合物、橡胶类聚合物等。

[0057] 构成透明保护层30的材料适宜使用在远红外线的吸收率小的基础上可见光透射率高、与红外线反射层的密合性优异、且耐擦伤性优异的物质。从该角度出发,特别优选橡胶类的材料,当中适宜使用丁腈橡胶(nitrile rubber)类的材料。丁腈橡胶类材料在分子中具有下述的式(A)、(B)和(C)所示的结构。

[0058] 化学式1



[0060] 在上述式(A)~(C)中, R^1 为氢或甲基, $R^2\sim R^5$ 各自独立地为氢、碳数1~4的直链或支链烷基、或碳数1~4的直链或支链的烯基。当中,在上述式(A)~(C)中, $R^1\sim R^5$ 全部为氢的丁腈橡胶的透明性和耐久性优异,适宜作为透明保护层材料。

[0061] 丁腈橡胶例如通过使丙烯腈和/或其衍生物与1,3-丁二烯共聚而得到。尤其,作为透明保护层材料,适宜使用丁腈橡胶中含有的双键的一部分或全部被氢化(hydrogenated)的氢化丁腈橡胶(HNBR)。因双键被氢化,远红外线的吸收率降低,因而透明保护层的远红外线吸收量降低,能够提高红外线反射薄膜的绝热性。

[0062] 使用氢化丁腈橡胶作为透明保护层材料时,上述式(A)、(B)、(C)所示的结构单元的含量的比率按摩尔比计优选为 $k:l:m=3\sim 30:20\sim 95:0\sim 60$ 的范围(其中, k,l 与 m 的总和为100)。 $k:l:m$ 的比(摩尔比)更优选为 $5\sim 25:60\sim 90:0\sim 20$ 的范围,进一步优选为 $15\sim 25:65\sim 85:0\sim 10$ 的范围。通过将 k,l,m 的比调整至上述范围,能够形成可见光透射率优异、并且远红外线吸收小、且硬度和密合性优异的透明保护层。

[0063] 使用氢化丁腈橡胶作为透明保护层材料时,从提高红外线反射薄膜的耐擦伤性、确保对红外线反射层的保护功能的角度出发,透明保护层30的抗压入硬度优选为1.2MPa以上,更优选为1.5MPa以上,进一步优选为2MPa以上。可以通过例如在聚合物中导入交联结构等而使抗压入硬度在上述范围。此外,通过导入交联结构,在提高抗压入硬度等机械强度的基础上,还能够提高透明保护层的耐溶剂性。透明保护层的抗压入硬度通过使用微小硬度试验机的纳米压痕试验测定。在纳米压痕测定中,在将压头压入保护层至达到规定的压入深度的状态下,测定压头的压入载荷 P 和压头与保护层的接触区域的投影面积(投影接触面积) A 。抗压入硬度 H 基于(式) $H=P/A$ 算出。投影接触面积 A 可以通过日本特开2005-195357号公报中公开的方法测定。

[0064] 交联结构例如通过将氢化丁腈橡胶等聚合物溶液涂布在基材上、在干燥后照射电子射线而导入。用于导入交联结构的电子射线的累积照射量优选为50kGy~1000kGy左右,更优选为100kGy~600kGy左右,进一步优选为200kGy~400kGy左右。只要电子射线的累积照射量在上述范围内,就可在聚合物链间导入足够的交联结构,并且可抑制透明保护层30、透明薄膜基材10的黄变,容易得到耐久性和可见光透射率优异的红外线反射薄膜。作为交联剂,使用多官能(甲基)丙烯酸类单体等自由基聚合性的多官能单体时,即使以50kGy左右的低累积照射量,也能够于聚合物链间导入足够的交联结构。

[0065] 在聚合物中导入交联结构时,可以使用交联剂。作为交联剂,适宜使用自由基聚合性的多官能单体,特别优选使用多官能(甲基)丙烯酸类单体。对于作为交联剂使用的多官能(甲基)丙烯酸类单体,例如可列举出:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二

季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0066] 使用交联剂时,相对于100重量份聚合物,其添加量优选为1~35重量份左右,更优选为2~25重量份左右。交联剂的含量过小时,有时耐久性不会充分提高。此外,交联剂的含量过大时,远红外线的吸收量增大,透明保护层造成的远红外线吸收的量增大,因此有时红外线反射薄膜的绝热性会降低。

[0067] 对透明保护层的形成方法没有特别限定,例如可将氢化丁腈橡胶等高分子根据需要而与交联剂一起溶解在溶剂中来制备溶液,将该溶液涂布在红外线反射层20上之后,使溶剂干燥,由此形成。溶剂只要可以溶解上述高分子就没有特别限定,适宜使用甲乙酮(MEK)、氯甲烷等低沸点溶剂。使用了甲乙酮(沸点:79.5℃)、氯甲烷(沸点:40℃)等低沸点溶剂作为溶剂时,能够以低温进行在红外线反射层20上涂布溶液后的干燥,因此可抑制对红外线反射层20、透明薄膜基材10的热损伤。

[0068] 另外,作为透明保护层30的材料,除聚合物以外还可以含有硅烷偶联剂、钛偶联剂等偶联剂、流平剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、增塑剂、防着色剂、阻燃剂、抗静电剂等添加剂。这些添加剂的含量可在不损害本发明的目的的范围内适当调整,透明保护层中的聚合物的含量优选为80重量%以上。例如,使用氢化丁腈橡胶作为透明保护层的材料时,透明保护层中的氢化丁腈橡胶的含量优选为90重量%以上,更优选为95重量%以上,进一步优选为99重量%以上。

[0069] 使用氢化丁腈橡胶等远红外线的吸收率小的物质作为透明保护层的材料时,透明保护层的厚度优选为1 μ m~20 μ m,更优选为2 μ m~15 μ m,进一步优选为3 μ m~10 μ m。只要透明保护层的厚度在上述范围,保护层自身就会具有充分的物理的强度,且能够提高红外线反射层的保护功能并减小远红外线的吸收量。

[0070] 红外线反射薄膜的层叠构成

[0071] 如上所述,本发明的红外线反射薄膜100在透明薄膜基材10的一个主面上具有由第一金属氧化物层21、金属层25和第二金属氧化物层22构成的红外线反射层20以及透明保护层30。在透明薄膜基材10与红外线反射层20之间以及红外线反射层20与透明保护层30之间,出于提高各层的密合性的目的、提高红外线反射薄膜的强度等目的,可以设置硬涂层、易粘接层等。对易粘接层、硬涂层等的材料、形成方法没有特别限定,适宜使用可见光透射率高的透明的材料。

[0072] 本发明的红外线反射薄膜的红外线反射层20为第一金属氧化物层21/金属层25/第二金属氧化物层22的3层构成,在透明薄膜基材10与红外线反射层20之间以及红外线反射层20与透明保护层30之间均不具有金属层。通过该构成,能够实现提高生产率和减少制造成本。此外,在本发明中,通过使金属氧化物层、金属层和透明保护层的材料等为规定的组合,即使红外线反射层为3层构成,也能够制成具有高可见光透射率(高透明性)、低遮蔽系数(高遮热性)、低放射率(高绝热性)和高耐久性的红外线反射薄膜。

[0073] 在透明薄膜基材10的与红外线反射层20相反一侧的面,可以附设用于红外线反射薄膜与窗玻璃等的贴合的粘接剂层等。作为粘接剂层,适宜使用可见光透射率高、与透明薄膜基材10的折射率差小的材料,例如,丙烯酸类的粘合剂(压敏粘接剂)由于光学透明性优异、显示适度的润湿性和内聚性与粘接性、耐候性、耐热性等优异而适宜作为附设于透明薄膜基材的粘接剂层的材料。

[0074] 粘接剂层优选可见光的透射率高、且紫外线透射率小。通过减小粘接剂层的紫外线透射率,能够抑制由太阳光等的紫外线引起的红外线反射层的劣化。从减小粘接剂层的紫外线透射率的角度出发,粘接剂层优选含有紫外线吸收剂。此外,通过使用含有紫外线吸收剂的透明薄膜基材等,也能够抑制由来自室外的紫外线引起的红外线反射层的劣化。对于粘接剂层的露出面,在直到红外线反射薄膜供于实际使用为止的期间,为了防止露出面污染等,优选临时贴上隔离膜来覆盖。由此,在通常的处理状态下,能够防止由粘接剂层的露出面与外部的接触导致的污染。

[0075] 红外线反射薄膜的特性

[0076] 本发明的红外线反射薄膜的可见光透射率优选为65%以上,更优选为68%以上,进一步优选为70%以上。红外线反射薄膜的遮蔽系数优选小于0.60,更优选为0.59以下,进一步优选为0.58以下,特别优选为0.57以下。自红外线反射薄膜的透明保护层30侧测得的修正放射率优选为0.20以下,更优选为0.18以下,进一步优选为0.16以下。需要说明的是,在本说明书中,修正放射率依据JIS R3107:1998(板玻璃类的热阻和建筑中的传热系数的计算方法)测定。红外线反射薄膜在50℃的5重量%氯化钠水溶液中浸渍5天后的修正放射率的变化优选为0.05以下,更优选为0.03以下,进一步优选为0.02以下。如上所述,这些特性可通过合适地选择构成红外线反射薄膜的各层的材料等而实现。

[0077] 用途

[0078] 本发明的红外线反射薄膜优选粘贴于建筑物、交通工具等的窗、用于装入植物等的透明盒、冷冻或冷藏的玻璃柜等处,用于提高冷暖气效果、防止急剧的温度变化。

[0079] 实施例

[0080] 以下给出实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不受以下的实施例限定。

[0081] 实施例、比较例中使用的测定方法

[0082] 各层的厚度

[0083] 构成红外线反射层的各层的厚度使用聚焦离子束加工观察装置(株式会社日立制作所制造,产品名“FB-2100”),利用聚焦离子束(FIB)法加工试样,利用场致发射型透射电子显微镜(株式会社日立制作所制造,产品名“HF-2000”)观察其截面,从而求出。在基材上形成的硬涂层和透明保护层的厚度使用瞬间多通道测光系统(大冢电子株式会社制造,产品名“MCPD3000”),根据从测定对象侧使光入射时可见光的反射光的干涉图案,通过计算求出。

[0084] 可见光透射率

[0085] 可见光透射率使用分光光度计(Hitachi High-Technologies Corporation制造产品名“U-4100”)依据JIS A5759-2008(建筑窗户玻璃薄膜)求出。

[0086] 遮蔽系数

[0087] 使用分光光度计(Hitachi High-Technologies Corporation制造产品名“U-4100”)测定日光透射率 τ_e 和日光反射率 ρ_e ,根据JIS A5759-2008(建筑窗户玻璃薄膜)A法算出遮蔽系数。

[0088] 修正放射率

[0089] 修正放射率使用具备角度可变反射零件的傅里叶变换型红外分光(FT-IR)装置(Varian公司制造)测定从保护层侧照射红外线时的波长 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 的红外光的正反射率,

依据JIS R3107:1998(板玻璃类的热阻和建筑中的传热系数的计算方法)求出。

[0090] 耐擦伤性试验

[0091] 将借助厚度25 μm 的粘合剂层将红外线反射薄膜的透明薄膜基材侧的面贴合于铝板所得的贴合体用作试样。使用学振摩耗试验机,在用试验用棉布(平纹细棉布3号)施加500g的载荷的同时对铝板上的红外线反射薄膜的透明保护层侧的面进行1000次来回摩擦。以目视评价试验后的试样的保护层有无伤痕、剥离,按照以下评价标准进行评价。

[0092] ○:在表面未确认到伤痕的试样和在表面确认到细小伤痕但未产生剥离的试样

[0093] ×:在表面确认到大量伤痕、剥离的试样

[0094] 耐盐水性试验

[0095] 将借助厚度25 μm 的粘合剂层将红外线反射薄膜的透明薄膜基材侧的面贴合于3cm×3cm的玻璃板所得的贴合体用作试样。将该试样浸渍在5重量%的氯化钠水溶液中,将装有试样和氯化钠水溶液的容器放入50℃的干燥机,在5天后确认放射率的变化和外观的变化,按照以下评价标准进行评价。

[0096] ○:浸渍5天后也没有外观变化,且放射率的变化为0.05以下的试样

[0097] ×:在浸渍5天后确认到外观的变化,放射率的变化为0.05以上的试样

[0098] 实施例1

[0099] 红外线反射层的形成

[0100] 使用厚度50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(TORAY INDUSTRIES, INC.制造商品名“Lumirror U48”、可见光透射率93%)作为透明薄膜基材。在该基材的一面,使用卷取式溅射装置形成红外线反射层。详细而言,利用DC磁控溅射法依次形成由铟-锌复合氧化物(IZO)形成的膜厚30nm的第一金属氧化物层、由Ag-Pd合金形成的膜厚15nm的金属层、由IZO形成的膜厚30nm的第二金属氧化物层。在金属氧化物层的形成中使用将氧化铟和氧化锌以90:10的重量比进行烧结而得到的氧化物靶,在电力密度:4W/cm²、Ar气/O₂气导入量:300sccm/3sccm、工艺压力:0.4Pa的条件下进行溅射。在金属层的形成中使用以99.5:0.5的重量比含有银:钯的金属靶。

[0101] 保护层的形成

[0102] 在红外线反射层上以4 μm 的厚度形成由氢化丁腈橡胶(HNBR)形成的保护层。详细而言,以将丙烯腈与1,3-丁二烯的共聚物被氢化所得的氢化丁二烯橡胶(k:l:m=20.8:74.5:4.7)10重量份溶解于90重量份的甲乙酮而得到的溶液作为涂布液。使用涂膜器将该涂布液涂布在红外线反射层上,在120℃下干燥4分钟后,在氮气气氛下照射加速电压125kV、累积照射量100kGy的电子射线,进行交联。

[0103] 抗压入硬度的测定

[0104] 借助粘接剂层将红外线反射薄膜的透明薄膜基材侧的面贴合于1.5cm×1.5cm的载玻片,制作纳米压痕试验用试样。以该试验用试样的透明保护层侧成为表面侧的方式,将其固定在观察式微小材料评价系统(株式会社三弘制造、产品名“Micro-indent scope(マイクロインデントスコープ)MIS-2000”)的工作台上。从透明保护层表面侧以压入速度0.1 μm /秒将伯克维其型的金刚石制压头压入直至压入深度达到3 μm ,求出该状态下的压入载荷和压头的接触投影面积。根据通过该测定所求得的压入载荷P和接触投影面积A、基于式:H=P/A算出的透明保护层表面的抗压入硬度H为3.5MPa。另外,通过同样的试验法测定电子射

线照射前的透明保护层的抗压入硬度H,结果为1.2MPa。

[0105] 实施例2

[0106] 作为第一金属氧化物层和第二金属氧化物层,代替IZO,形成由锌-锡复合氧化物(ZTO)形成的膜厚30nm的金属氧化物层,除此之外,与实施例1同样地进行来制作红外线反射薄膜。ZTO金属氧化物层的形成使用将氧化锌、氧化锡和金属锌粉末以10:82.5:7.5的重量比进行烧结而得到的含金属的氧化物靶,在电力密度:4W/cm²、Ar气/O₂气导入量:300sccm/3sccm、工艺压力:0.4Pa的条件下进行溅射。

[0107] 实施例3

[0108] 在基材上形成硬涂层

[0109] 在厚度为50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(TORAY INDUSTRIES, INC. 制造,商品名“Lumirror U48”,可见光透射率93%)的一面,以2μm的厚度形成丙烯酸类的紫外线固化型硬涂层(日本曹达株式会社制造,NH2000G)。详细而言,通过凹版涂布机涂布硬涂溶液,在80℃下干燥后,通过超高压汞灯照射累积光量300mJ/cm²的紫外线,进行固化。

[0110] 红外线反射层的形成

[0111] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜基材的硬涂层上,使用卷取式溅射装置形成红外线反射层。详细而言,通过DC磁控溅射法依次形成由锌-锡复合氧化物(ZTO)形成的膜厚30nm的第一金属氧化物层、由Ag-Pd合金形成的膜厚15nm的金属层、由ZTO形成的膜厚30nm的第二金属氧化物层。ZTO金属氧化物层的形成在与实施例2同样的条件下进行。金属层的形成使用以97:3的重量比含有银:钯的金属靶。

[0112] 保护层的形成

[0113] 在红外线反射层上,以30nm的厚度形成由氟系的紫外线固化型树脂形成的保护层。详细而言,使用涂膜器对相对于氟系硬涂树脂溶液(JSR株式会社制造,JUA204)的固体成分100重量份添加了5重量份磷酸酯化合物(日本化药株式会社制造,商品名“KAYAMER PM-21”)而得到的溶液进行涂布,在60℃下干燥1分钟后,在氮气气氛下通过超高压汞灯照射累积光量400mJ/cm²的紫外线,进行固化。

[0114] 比较例1

[0115] 金属层的形成使用以95:5的重量比含有银:钯的金属靶,除此之外,与实施例1同样地进行来制作红外线反射薄膜。

[0116] 比较例2

[0117] 金属层的形成使用由银形成的金属靶,除此之外,与实施例1同样地进行来制作红外线反射薄膜。

[0118] 比较例3

[0119] 作为透明保护层,形成厚度4μm的丙烯酸类硬涂层,除此之外,与实施例1同样地进行来制作红外线反射薄膜。丙烯酸类硬涂层如下形成:通过凹版涂布机在红外线反射层上涂布丙烯酸类的硬涂溶液(DIC株式会社制造商品名“PC1097”),在80℃下干燥2分钟后,通过超高压汞灯照射累积光量400mJ/cm²的紫外线。

[0120] 比较例4

[0121] 金属层的形成使用以90:10的重量比含有银:铜的金属靶,除此之外,与实施例1同样地进行来形成红外线反射薄膜。

[0122] 比较例5

[0123] 未在红外线反射层上形成透明保护层,除此之外,与实施例1同样地进行来形成红外线反射薄膜。

[0124] 比较例6

[0125] 第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的形成使用氧化锌靶,除此之外,与实施例3同样地进行来制作红外线反射薄膜。

[0126] 比较例7

[0127] 第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的形成使用将氧化铟和氧化锡以90:10的重量比进行烧结而得到的含金属的氧化物靶,将这些金属氧化物层的成膜厚度变更为40nm,除此之外,与实施例3同样地进行来制作红外线反射薄膜。

[0128] 比较例8

[0129] 在红外线反射层的形成中,在第一金属氧化物层与金属层之间以及金属层与第二金属氧化物层之间,通过使用了以80:20的重量比含有镍:铬的金属靶的溅射法,将Ni-Cr合金层分别以3nm的膜厚成膜,将红外线反射层制成ITO/Ni-Cr/Ag-Pd/Ni-Cr/ITO的5层构成。除此以外,与比较例7同样地进行来制作红外线反射薄膜。

[0130] 比较例9

[0131] 将透明保护层的厚度变更为20 μ m,除此之外,与实施例2同样地进行来制作红外线反射薄膜。

[0132] 上述各实施例和比较例的红外线反射薄膜的评价结果示于表1。需要说明的是,表1中的金属层和金属氧化物层的组成均为重量比。

[0133] 表1

[0134]

	金属层	金属氧化物层	保护层		可见光透射率 (%)	遮蔽系数	修正放射率	耐擦伤性	耐盐水性
			材质	厚度					
实施例1	Ag: Pd=99.5:0.5	In ₂ O ₃ : ZnO=90:10	HNBR	4mm	71	0.56	0.15	○	○
实施例2	Ag: Pd=99.5:0.5	SnO ₂ : ZnO=81:19	HNBR	4mm	71	0.56	0.15	○	○
实施例3	Ag: Pd=97:3	SnO ₂ : ZnO=81:19	氟聚合物	60nm	69	0.59	0.08	○	○
比较例1	Ag: Pd=95:5	In ₂ O ₃ : ZnO=90:10	HNBR	4mm	66	0.58	0.07	○	○
比较例2	Ag	In ₂ O ₃ : ZnO=90:10	HNBR	4mm	72	0.56	0.17	○	×
比较例3	Ag: Pd=99.5:0.5	In ₂ O ₃ : ZnO=90:10	丙烯酸类 聚合物	4mm	71	0.56	0.5	○	○
比较例4	Ag: Cu=90:10	In ₂ O ₃ : ZnO=90:10	HNBR	4mm	70	0.62	0.16	○	○
比较例5	Ag: Pd=99.5:0.5	In ₂ O ₃ : ZnO=90:10	-	-	79	0.57	0.06	×	×
比较例6	Ag: Pd=97:3	ZnO	氟聚合物	60nm	62	0.52	0.08	○	×
比较例7	Ag: Pd=97:3	In ₂ O ₃ : SnO ₂ =90:10	氟聚合物	60nm	69	0.56	0.15	○	×
比较例8	Ag: Pd=97:3 Ni: Cr=80:20	In ₂ O ₃ : SnO ₂ =90:10	氟聚合物	60nm	54	0.57	0.08	○	○
比较例9	Ag: Pd=99.5:0.5	SnO ₂ : ZnO=81:19	HNBR	20mm	68	0.56	0.24	○	○

[0135] 金属层中的Ag含量小的比较例1出现了可见光透射率的降低。而金属层由纯银形成的比较例2出现了耐久性的降低。

[0136] 使用了丙烯酸类的硬涂层作为透明保护层的材料的比较例3出现了放射率的上升。推定这是由于丙烯酸类树脂在分子中具有多个C=O键,远红外线的吸收量多。此外,比较例9虽然使用了氢化丁腈橡胶作为透明保护层材料,但厚度为20 μ m,较大,因此远红外线的吸收量增大,出现了放射率的上升。而未形成透明保护层的比较例5由于未发生保护层造成的远红外线吸收,因此放射率小,但耐久性差。

[0137] 使用了银和铜的合金层作为金属层的比较例4虽然可见光透射率高,但出现了遮蔽系数的降低。推定这是由于银的含量少,因此未能赋予红外线反射层的反射率以合适的波长选择性,因而可见光和近红外线这两者的透射率高。而使用了Ag-Pd合金层被Ni-Cr合金层所夹持的3层构成的金属层的比较例8出现了可见光透射率的降低。

[0138] 在使用了ITO作为金属氧化物层的比较例7中,可见光透射率低,红外线吸收层的耐久性也不充分。而使用了氧化锌作为金属氧化物层的比较例7也出现了可见光透射率和耐久性的降低。根据这些结果可知,要想形成可见光透射率高且耐久性优异的红外线反射层,优选使用含有氧化锌的复合氧化物作为金属氧化物的材料。

[0139] 实施例1~4的红外线反射薄膜均为可见光透射率和遮蔽系数高、放射率小且耐久性优异的薄膜。当中,透明保护层中使用了氢化丁腈橡胶的实施例1、2显示出超过70%的高可见光透射率。

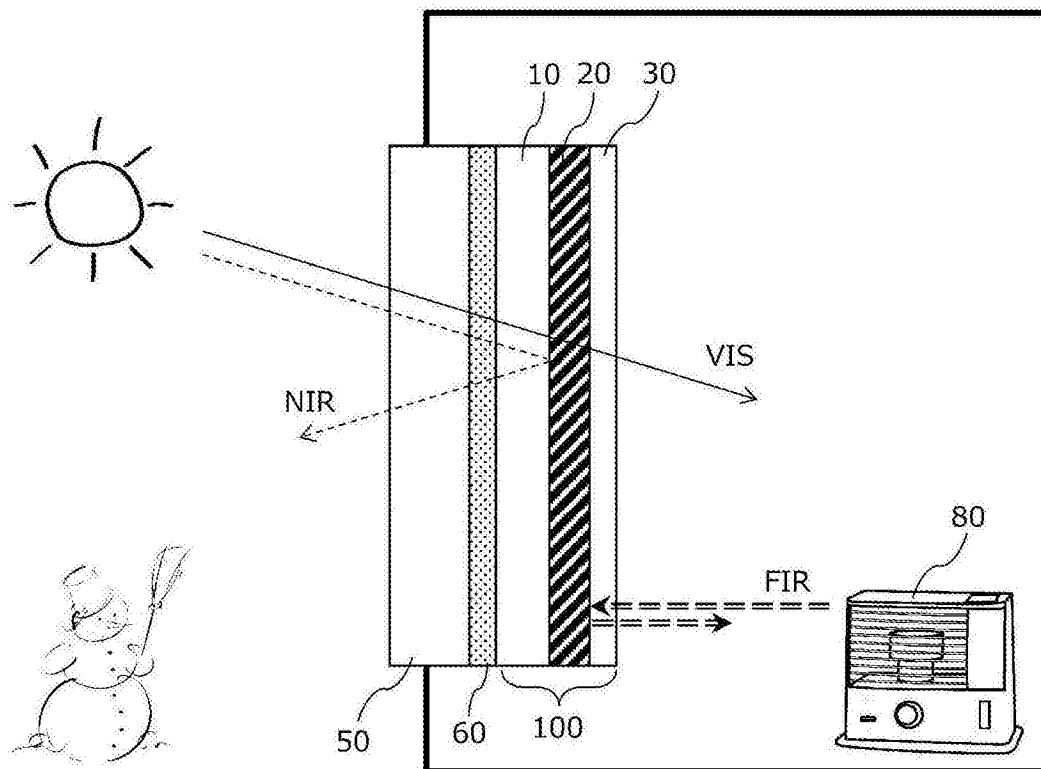


图1

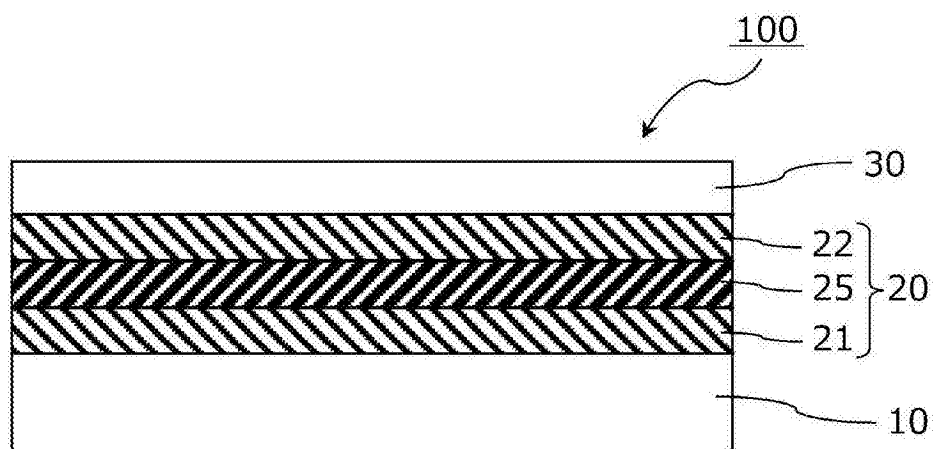


图2