

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199872 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G02B 5/26* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *G02B 5/28* (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064782
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 3 日(03.06.2014)
- (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 2013-125802 2013 年 6 月 14 日(14.06.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 増田 治加(MASUDA, Haruka); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 文範(KUMAGAI, Takenori); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 小沼 太郎(KONUMA, Taro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INFRARED SHIELDING FILM, INFRARED SHIELDING BODY USING THE SAME, AND HEAT-RAY REFLECTING LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 赤外遮蔽フィルムおよびこれを用いた赤外遮蔽体および熱線反射合わせガラス

(57) Abstract: [Problem] To provide an infrared shielding film that exhibits superior heat shielding performance and in which the color-tone angular dependence is reduced. [Solution] An infrared shielding film containing a hard coat layer and a dielectric multilayer film that includes a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, and exhibiting $L^*a^*b^*$ color coordinates such that a^* is $a^* \leq -3.5$ and b^* is $-12 \leq b^* \leq 5$.

(57) 要約: 【課題】色調の角度依存性を低減しつつ、遮熱性能に優れる赤外遮蔽フィルムを提供する。
【解決手段】高屈折率層および低屈折率層を含む誘電多層膜と、ハードコート層と、を含み、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* が $a^* \leq -3.5$ であり、かつ、 b^* が $-12 \leq b^* \leq 5$ である、赤外遮蔽フィルム。



WO 2014/199872 A1

明 細 書

発明の名称：

赤外遮蔽フィルムおよびこれを用いた赤外遮蔽体および熱線反射合わせガラス

技術分野

[0001] 本発明は、赤外遮蔽フィルムおよびこれを用いた赤外遮蔽体および熱線反射合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 太陽から放射される光は、紫外領域から赤外光領域まで幅広いスペクトルを有している。このうち、赤外光は太陽光の約50%を占めており、当該赤外光は、主として、波長が可視光に近い近赤外線（波長約750～2500nm）、それ以上の波長を有する中赤外線（約2500～4000nm）および遠赤外線（波長約4000nm以上）に分類される。このような赤外光は、紫外光と比較すると波長が長波長であることからエネルギーは小さいが、一方で熱的作用は大きく、物質に吸収されると熱として放出されて温度上昇をもたらす。このことから赤外光は熱線とも呼ばれており、赤外光を反射することにより、例えば、室内の温度上昇を抑制することができる。

[0003] 近年、省エネルギー対策への関心の高まりから、上記赤外光を反射させるフィルムを建物や車両の窓ガラスに装着し、太陽光の熱線の透過を反射させて冷房設備にかかる負荷を減らそうとする試みが行われている。一方で、このような赤外遮蔽フィルムが赤外光に波長に近い可視光をも反射させてしまうと、フィルムの透明性が確保できず、フィルムが着色してしまう。したがって、赤外光を選択的に反射させ、可視光は透過させる赤外遮蔽フィルムが好ましいといえる。

[0004] このような、赤外光を選択的に反射させ、可視光を透過させることができる赤外遮蔽フィルムは、通常、相対的に低い屈折率を有する低屈折率層と、相対的に高い屈折率を有する高屈折率層と、が積層された誘電多層膜を有す

る。この際、高屈折率層および低屈折率層について、屈折率および膜厚の積である光学膜厚を制御し、干渉を生じさせることで、赤外光を選択的に反射させることができる。

[0005] ところで、赤外遮蔽フィルムは、上述のように、建物や車両の窓ガラスに装着するものであることから、清掃などの際に表面に傷等がつくことを防止する目的として、ハードコート層が形成されることがある。

[0006] 上記ハードコート層に関連する技術として、例えば、特開 2010-191969 号公報には、電離放射線硬化型樹脂と青色無機顔料を含む塗布液の硬化物で構成される透明ハードコート膜を有する透明ハードコートフィルムに係る発明が記載されている。特開 2010-191969 号公報によれば、透明ハードコートフィルムを構成する材質の膜厚および $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* の値、 a^* の値、および b^* の値を制御することで、所望の色相が得られることが記載されている。

発明の概要

[0007] 上述の赤外遮蔽フィルムは、赤外線を選択的に反射できるように光学膜厚が制御されている。しかしながら、光学膜厚の制御が制御された赤外遮蔽フィルムは、観察する角度によって色調が異なる場合があることが判明した。

[0008] なお、このような色調の角度依存性に対しては、赤外遮蔽フィルムに特開 2010-191969 号公報のハードコート層を設けて色調を調整することが考えられる。しかしながら、特開 2010-191969 号公報の技術は、ハードコート層の厚みムラに起因する干渉縞を防止するものであり、誘電多層膜に基づく色調の角度依存性の低減に対しては効果的とはいえない。

[0009] また、色調の角度依存性を防止する観点から、誘電多層膜を使用しない赤外遮蔽フィルムを用いることも考えられる。しかしながら、このような赤外遮蔽フィルムでは、十分な遮熱性能を得ることができない。

[0010] そこで本発明は、色調の角度依存性を低減しつつ、遮熱性能に優れる赤外遮蔽フィルムを提供することを目的とする。

[0011] 本発明者は鋭意研究を行った結果、ハードコート層を設けた赤外遮蔽フィ

ルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を制御することで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明の上記課題は以下の手段により達成される。

[0013] (1) 高屈折率層および低屈折率層を含む誘電多層膜と、ハードコート層と、を含み、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* が $a^* \leq -3.5$ であり、かつ、 b^* が $-1.2 \leq b^* \leq 5$ である、赤外遮蔽フィルム；

(2) 前記 b^* が、 $-1.2 \leq b^* \leq 2$ である、(1)に記載の赤外遮蔽フィルム；

(3) 前記高屈折率層および前記低屈折率層の少なくとも一方が、金属酸化粒子を含む、(1)または(2)に記載の赤外遮蔽フィルム；

(4) 前記ハードコート層が、赤外線吸収剤を含む、(1)～(3)のいずれか1つに記載の赤外遮蔽フィルム；

(5) 前記ハードコート層が、顔料および染料の少なくとも一方を含む、(1)～(4)のいずれか1つに記載の赤外遮蔽フィルム；

(6) 基体と、前記基体の少なくとも一方の面に配置された(1)～(5)のいずれか1つに記載の赤外遮蔽フィルムと、を含む、赤外遮蔽体；

(7) (1)～(5)のいずれか1つに記載の赤外遮蔽フィルムと、前記赤外遮蔽フィルムを挟持する一対の中間膜と、前記赤外遮蔽フィルムおよび前記中間膜を挟持する一対の板ガラスと、を含む、熱線反射合わせガラス。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0015] 本発明の一形態によれば、高屈折率層および低屈折率層を含む誘電多層膜と、ハードコート層と、を含む、赤外遮蔽フィルムが提供される。この際、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* が $a^* \leq -3.5$ であり、かつ、 b^* が $-1.2 \leq b^* \leq 5$ であることを特徴とする。本形態に係る赤外遮蔽フィルムによれば、色調の角度依存性を低減しつつ、遮熱性能に優れる赤外遮蔽フィルムが提供できる。

[0016] <赤外遮蔽フィルム>

赤外遮蔽フィルムは、誘電多層膜およびハードコート層を含む。その他必要に応じて、基材、中間層、他の機能層等を有していてもよい。

[0017] 上記赤外遮蔽フィルムにおいては、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値が制御される。ここで、「 $L^*a^*b^*$ 表色系」とは、国際照明委員会（CIE）が策定したものである。「 L^* 」は「明度指数」と呼ばれ、明度を示すものであり、「 a^* 」および「 b^* 」は、「クロマティックネス指数」と呼ばれ、色相と彩度に相当する位置を示すものである。前記色相と彩度については、 a^* の値が負であれば緑色系の色となり、 a^* の値が正であれば赤色系の色となる。また、 b^* の値が負であれば青色系の色となり、 b^* の値が正であれば黄色系の色となる。

[0018] 本形態において、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値は、 -3.5 以下（ $a^* \leq -3.5$ ）であり、好ましくは $-10 \sim -3.5$ （ $-10 \leq a^* \leq -3.5$ ）であり、より好ましくは $-5.0 \sim -3.5$ （ $-5.0 \leq a^* \leq -3.5$ ）である。

[0019] また、 $L^*a^*b^*$ 表色系における b^* の値は、 $-12 \sim 5$ （ $-12 \leq b^* \leq 5$ ）であり、好ましくは $-12 \sim 2$ （ $-12 \leq b^* \leq 2$ ）であり、より好ましくは $-10 \sim -1.0$ （ $-10 \leq b^* \leq -1.0$ ）である。

[0020] $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値の組み合わせとしては、 $a^* \leq -3.5$ 、かつ、 $-12 \leq b^* \leq 5$ であり、好ましくは $a^* \leq -3.5$ 、かつ、 $-12 \leq b^* \leq 2$ であり、より好ましくは $-5.0 \leq a^* \leq -3.5$ 、かつ、 $-10 \leq b^* \leq -1.0$ である。

[0021] なお、 L^* の値については、特に制限されないが、 80 以上であることが好ましく、 $80 \sim 90$ であることがより好ましい。 L^* の値が 80 以上であると、透過率を上げることができることから好ましい。

[0022] 本明細書において、 $L^*a^*b^*$ 表色系における「 a^* の値」「 b^* の値」および「 L^* の値」は、分光光度計U-4100（株式会社島津製作所製）を用いて、可視光域（ $360 \sim 740 \text{ nm}$ ）の透過率を測定して求めた値を採用するものとする。

- [0023] 上述のように、高屈折率層および低屈折率層が積層された誘電多層膜を有する赤外遮蔽フィルムは、赤外線を選択的に反射できるように光学膜厚が制御されている。具体的には、光学膜厚は所望の波長の $1/4$ となるように調整されている。このため、光学膜厚が大きいほど、長波長の光が反射することとなる。そして、誘電多層膜に対して、斜め方向から光が入射する場合には、垂直に入射する場合と比べて、相対的に光学膜厚が大きくなる。その結果、赤外遮蔽フィルムを正面から見た場合と比べて、斜め方向から見た場合には、長波長の光に基づく赤色系の色が観察されうる。
- [0024] 本形態においては、誘電多層膜にハードコート層を設けた赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* を上記値に制御することにより、観察角度による色調変化を防止することができる。なお、誘電多層膜の光学膜厚を小さくすることにより、 a^* の値および b^* の値が小さくなる傾向がある。また、ハードコート層に緑色系の顔料・染料を添加することにより、 a^* の値が小さくなる傾向がある。さらに、ハードコート層に青色系の顔料・染料を添加することにより、 b^* の値が小さくなる傾向がある。
- [0025] この際、観察角度による色調変化の程度については、反射率を用いて評価することができる。具体的には、誘電多層膜の法線に対して、入射角が 5 度となる正反射率と、入射角が 60 度となる正反射率とを対比することにより観察角度による色調変化を評価することができる。この際、照射する光の波長は、730nm である。なお、本明細書において、「正反射率」の値は、分光光度計 U-4100（株式会社島津製作所製）を用いて測定された値を採用するものとする。
- [0026] なお、このような色調の角度依存性の低減については、あくまで推測のものであり、その他の機構によって色調の角度依存性の低減が実現される場合であっても本発明の技術的範囲に含まれる。
- [0027] [誘電多層膜]
- 誘電多層膜は、高屈折率層および低屈折率層を含む。誘電多層膜が、異なる屈折率を有する屈折率層を含む構成であることにより、赤外光を照射した

場合に、少なくとも赤外光の一部を反射して赤外遮蔽効果を発揮することができる。

[0028] 本形態において、誘電多層膜を構成する屈折率層が、高屈折率層であるか低屈折率層であるかは、隣接する屈折率層との屈折率の対比によって判断される。具体的には、ある屈折率層を基準層としたとき、当該基準層に隣接する屈折率層が基準層より屈折率が低ければ、基準層は高屈折率層である（隣接層は低屈折率層である）と判断される。一方、基準層より隣接層の屈折率が高ければ、基準層は低屈折率層である（隣接層は高屈折率層である）と判断される。したがって、屈折率層が高屈折率層であるか低屈折率層であるかは、隣接層が有する屈折率との関係で定まる相対的なものであり、ある屈折率層は、隣接層との関係によって高屈折率層にも低屈折率層にもなりうる。

[0029] 屈折率層としては、特に制限はないが、好ましくは当該技術分野において用いられる公知の屈折率層を用いることが好ましい。公知の屈折率層としては、例えば、乾式製膜法を用いて形成する屈折率層と、樹脂の押出成形によって形成される屈折率層と、湿式製膜法を用いて形成する屈折率層とが挙げられる。

[0030] 上述のように、低屈折率層であるか高屈折率層であるかは、隣接する屈折率層との関係で定まる相対的なものであり、ある屈折率層は低屈折率層にも高屈折率層にもなりうるが、以下、それぞれの方法で形成されうる屈折率層のうち、代表的な高屈折率層および低屈折率層の構成について説明する。

[0031] （乾式成膜法を用いて形成される屈折率層）

乾式成膜法では、誘電体材料を蒸着等することによって屈折率層が形成されうる。

[0032] 高屈折率層

本形態における高屈折率層の材料としては、特に制限されないが、透明な誘電体材料であることが好ましい。具体例としては、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）等が挙げられる。これらのうち、高屈

折率層の材料は、酸化チタン、酸化亜鉛であることが好ましい。なお、上記の高屈折率層の材料は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 低屈折率層

低屈折率層の材料としては特に制限されないが、透明な誘電体材料であることが好ましい。具体例としては、酸化ケイ素 (SiO_2)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化アンチモンズ (ATO) 等が挙げられる。これらのうち、低屈折率層の材料は、酸化ケイ素、フッ化マグネシウムであることが好ましい。なお、上記の低屈折率層の材料は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] (樹脂の押出成形によって形成される屈折率層)

樹脂の押出成形によって形成される屈折率層の形成方法としては、例えば、樹脂を溶融して得られた溶融樹脂を、多層押し出しダイよりキャスティングドラム上に押し出した後、急冷する方法が挙げられる。この際、溶融樹脂の押し出し冷却後、樹脂シートを延伸させてもよい。樹脂の延伸倍率としては、樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍であることが好ましい。

[0035] 屈折率層

本形態においては、高屈折率層および低屈折率層を屈折率層として併せて説明する。

[0036] 屈折率層を構成する樹脂としては、熱可塑性樹脂であれば特に制限されないが、例えば、ポリアルキレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、アミド系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

[0037] 前記ポリアルキレン系樹脂としては、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) 等が挙げられる。

[0038] 前記ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分とジオール成分を主

要な構成成分とするポリエステル樹脂が挙げられる。この際、前記ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸等が挙げられる。また、前記ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、シクロヘキサンジオール等が挙げられる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)であることが好ましい。

[0039] 前記ポリカーボネート系樹脂としては、ビスフェノールAやその誘導体であるビスフェノール類と、ホスゲンまたはフェニルジカーボネートとの反応物等が挙げられる。

[0040] 前記(メタ)アクリル系樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ブトキシエチル、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル

ル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N－tert－オクチル（メタ）アクリルアミド等の単独重合体または共重合体が挙げられる。

[0041] 前記アミド系樹脂としては、6，6－ナイロン、6－ナイロン、11－ナイロン、12－ナイロン、4，6－ナイロン、6，10－ナイロン、6，12－ナイロン等の脂肪族アミド系樹脂；フェニレンジアミン等の芳香族ジアミンと塩化テレフタロイルや塩化イソフタロイル等の芳香族ジカルボン酸またはその誘導体からなる芳香族ポリアミド等が挙げられる。

[0042] 前記シリコン系樹脂としては、構成単位としてアルキル基、芳香族基等の有機基を有するシロキサン結合を含む樹脂が挙げられる。前記アルキル基としては、特に制限されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イオブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。また、前記芳香族基としては、特に制限されないが、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基等が挙げられる。これらのうち、メチル基および／またはフェニル基を有するものが好ましく、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、およびこれらの変性体がより好ましい。

[0043] 前記フッ素系樹脂としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビリニデン、フッ化ビニル、ペルフルオロアルキルビニルエーテル等の単独重合体または共重合体等が挙げられる。

[0044] 上述した樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0045] 熔融樹脂の押出し成形を用いた屈折率層の形成において、好ましい高屈折率層－低屈折率層の材料の組み合わせとしては、PET－PEN等が挙げられる。

[0046] （湿式製膜法を用いて形成する屈折率層）

湿式成膜法では、塗布液を順次塗布、乾燥する方法、塗布液を重層塗布、乾燥する方法等によって屈折率層が形成されうる。

[0047] 高屈折率層

高屈折率層は、第1の水溶性樹脂を含む。その他必要に応じて、第1の金属酸化物粒子、硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤を含んでいてもよい。

[0048] (1) 第1の水溶性樹脂

第1の水溶性樹脂としては、特に制限されないが、ポリビニルアルコール系樹脂、ゼラチン、セルロース類、増粘多糖類、および反応性官能基を有するポリマーが用いられうる。これらのうち、ポリビニルアルコール系樹脂を用いることが好ましい。なお、本明細書において、「水溶性」とは、高分子が最も溶解する温度で、0.5質量%の濃度となるように水に溶解させた際、G2ガラスフィルタ（最大細孔40～50 μ m）で濾過した場合に、濾別される不溶物の質量が加えた高分子の50質量%以内であることを意味する。

[0049] ポリビニルアルコール系樹脂

前記ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコール（未変性ポリビニルアルコール）、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、ノニオン変性ポリビニルアルコール、ビニルアルコール系ポリマー等の変性ポリビニルアルコールが挙げられる。なお、変性ポリビニルアルコールにより、膜の密着性、耐水性、柔軟性が改良される場合がある。

[0050] 前記ポリビニルアルコール（未変性ポリビニルアルコール）は、合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品としては、PVA-102、PVA-103、PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-120、PVA-124、PVA-203、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-235（株式会社クラレ製）、JC-25、JC-33、JF-03、JF-04、JF-05、JP-03、JP-04 JP-05、JP-45（日本酢ビ・ポバール株式会社製）等が挙げられる。

[0051] カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10

483号公報に記載されているような第1級～第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールが挙げられる。カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得ることができる。

[0052] なお、当該カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2，2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3，3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%であることが好ましく、0.2～5モル%であることがより好ましい。

[0053] また、アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報および特開昭63-307979号公報に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0054] さらに、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体、シラノール基を有するシラノール変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基、カルボニル基、カルボキシ基など

の反応性基を有する反応性基変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。

- [0055] また、ポリビニルアルコール系水溶性ポリマーを用いることも好ましい。
前記ポリビニルアルコール系水溶性ポリマーとしては、例えば、エクセバー
ル（登録商標、株式会社クラレ製）やニチゴーGポリマー（登録商標、日本
合成化学工業株式会社製）などが挙げられる。

[0056] ゼラチン

前記ゼラチンとしては、従来、ハロゲン化銀写真感光材料分野で広く用い
られてきた各種ゼラチンを適用することができる。例えば、酸処理ゼラチン
、アルカリ処理ゼラチン、ゼラチンの製造過程で酵素処理をする酵素処理ゼ
ラチン、分子中に官能基としてのアミノ基、イミノ基、ヒドロキシル基、カ
ルボキシル基を有し、それと反応し得る基を持った試薬で処理し改質したゼ
ラチン誘導体等が挙げられる。

- [0057] ゼラチンの一般的製造法に関しては良く知られており、例えば、T. H.
James: The Theory of Photographic P
rocess 4th. ed. 1977 (Macmillan) 55項
、科学写真便覧（上）72～75項（丸善）、写真工学の基礎—銀塩写真編
119～124頁（コロナ社）等の記載を参考にすることができる。また、
リサーチ・ディスクロージャー誌第176巻、No. 17643（1978
年12月）の1X項に記載されているゼラチンを挙げることもできる。

- [0058] なお、ゼラチンを用いる場合、必要に応じてゼラチンの硬膜剤を添加する
こともできる。

[0059] セルロース類

前記セルロース類としては、水溶性のセルロース誘導体を好ましく用いる
ことができる。例えば、カルボキシメチルセルロース（セルロースカルボキ
シメチルエーテル）、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒ
ドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セル
ロース誘導体；カルボキシメチルセルロース（セルロースカルボキシメチル
エーテル）、カルボキシエチルセルロース等のカルボン酸基含有セルロース

類；ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、酢酸セルロース、セルロース硫酸エステル等のセルロース誘導体が挙げられる。

[0060] 増粘多糖類

前記増粘多糖類は、糖類の重合体であり、分子内に水素結合基を多数有するものである。当該増粘多糖類は、温度による分子間の水素結合力の違いにより、低温時の粘度と高温時の粘度差が大きいという特性を有する。また、増粘多糖類に金属酸化物微粒子を添加すると、低温時にその金属酸化物微粒子との水素結合によると思われる粘度上昇を起こす。その粘度上昇幅は、15℃における粘度が、通常、1.0 mPa・s以上であり、好ましくは5.0 mPa・s以上であり、よりに好ましくは10.0 mPa・s以上である。

[0061] 用いられうる増粘多糖類としては、特に制限はなく、一般に知られている天然単純多糖類、天然複合多糖類、合成単純多糖類、合成複合多糖類が挙げられる。これら多糖類の詳細については、「生化学事典（第2版），東京化学同人出版」、「食品工業」第31巻（1988）21頁等を参照することができる。

[0062] 具体的な増粘多糖類としては、例えば、ガラクトン（例えば、アガロース、アガロペクチン等）、ガラクトマンノグリカン（例えば、ローカストビーングム、グアラン等）、キシログルカン（例えば、タマリンドガム等）、グルコマンノグリカン（例えば、蒟蒻マンナン、木材由来グルコマンナン、キサンタンガム等）、ガラクトグルコマンノグリカン（例えば、針葉樹材由来グリカン）、アラビノガラクトグリカン（例えば、大豆由来グリカン、微生物由来グリカン等）、グルコラムノグリカン（例えば、ジェランガム等）、グリコサミノグリカン（例えば、ヒアルロン酸、ケラタン硫酸等）、アルギン酸およびアルギン酸塩、寒天、 κ -カラギーナン、 λ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、ファーセララン等の紅藻類に由来する天然高分子多糖類等が挙げられる。これらのうち、高屈折率層が後述の金属酸化微粒子を含む場合に、高屈折率層を形成するための塗布液の分散安定性を低下させない観点

から、その構成単位としてカルボン酸基やスルホン酸基を有しないものであることが好ましい。このような増粘多糖類としては、例えば、L-アラビトース、D-リボース、2-デオキシリボース、D-キシロースなどのペントース、D-グルコース、D-フルクトース、D-マンノース、D-ガラクトースなどのヘキソースのみからなる多糖類が挙げられる。具体的には、主鎖がグルコースであり、側鎖もグルコースであるキシログルカンとして知られるタマリンドシードガム；主鎖がマンノースであり、側鎖がグルコースであるガラクトマンナンとして知られるグアーガム、カチオン化グアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、ローカストビーンガム、タラガム；主鎖がガラクトースであり、側鎖がアラビノースであるアラビノガラクトンを用いることが好ましい。これらのうち、タマリンド、グアーガム、カチオン化グアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガムを用いることが特に好ましい。

[0063] 反応性官能基を有するポリマー

前記反応性官能基を有するポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂；スチレン-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、スチレン-2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、スチレン-2-ヒドロキシエチルアクリレート-スチレンスルホン酸カリウム共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体；およびこれらの塩が挙げられる。こ

れらのうち、ポリビニルピロリドン類およびこれを含有する共重合体を用いることが好ましい。

[0064] 上述の水溶性樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0065] 第1の水溶性高分子の好ましい一例としては、ポリビニルアルコール系樹脂が挙げられる。

[0066] ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、1000以上であることが好ましく、1500～5000であることがより好ましく、2000～5000であることがさらに好ましい。重合度が1000以上であると、屈折率層の形成時における塗布膜のひび割れ耐性が良くなることから好ましい。なお、本明細書において、「重合度」とは、粘度平均重合度を指し、JIS-K6726(1994)に準じて測定された値を採用するものとする。具体的には、ポリビニルアルコール系樹脂を完全に再ケン化して精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)から下記式により求めることができる。

[0067] [数1]

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{1/0.62}$$

[0068] 上記式において、上記式中、Pは重合度を表し、 η は極限粘度を表す。

[0069] 第1の水溶性樹脂の他の好ましい一例としては、質量平均分子量が1000～200000であるポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂が挙げられ、質量平均分子量が3000～40000であることがより好ましい。なお、本明細書において、「質量平均分子量」の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定した値を採用するものとする。

[0070] 第1の水溶性樹脂の含有量は、高屈折率層の固形分100質量%に対して、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。

[0071] (2) 第1の金属酸化物粒子

第1の金属酸化物粒子とは、高屈折率層に含有されうる金属酸化物粒子を意味する。

[0072] 第1の金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、屈折率が2.0～3.0である金属酸化物粒子であることが好ましい。具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、アルミナ、コロイダルアルミナ、チタン酸鉛、鉛丹、黄鉛、亜鉛黄、酸化クロム、酸化第二鉄、鉄黒、酸化銅、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化ユーロピウム、酸化ランタン、ジルコン、酸化スズなどが挙げられる。これらのうち、第1の金属酸化物粒子は、透明で屈折率の高い高屈折率層を形成する観点から酸化チタン、酸化ジルコニウムであることが好ましく、耐候性向上の観点からルチル型（正方晶形）酸化チタンであることがより好ましい。

[0073] また、前記酸化チタンは、含ケイ素の水和酸化物で被覆されたコア・シェル粒子の形態であってもよい。当該コア・シェル粒子は、酸化チタン粒子の表面を、コアとなる酸化チタンに含ケイ素の水和酸化物からなるシェルが被覆してなる構造を有する。この際のコアの部分となる酸化チタン粒子の体積平均粒径は、1nm超30nm未満であることが好ましく、4nm以上30nm未満であることがより好ましい。かようなコア・シェル粒子を含有させることで、シェル層の含ケイ素の水和酸化物と水溶性樹脂との相互作用により、高屈折率層と低屈折率層との層間混合が抑制されうる。

[0074] 上述の第1の金属酸化物粒子は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0075] 第1の金属酸化物粒子の含有量は、低屈折率層との屈折率差が大きくなる観点から、高屈折率層の固形分100質量%に対して、15～80質量%であることが好ましく、20～77質量%であることがより好ましく、30～75質量%であることがさらに好ましい。

[0076] また、第1の金属酸化物粒子は、体積平均粒径が30nm以下であることが好ましく、1～30nmであることがより好ましく、5～15nmである

ことがさらに好ましい。体積平均粒径が30nm以下であると、ヘイズが少なく可視光透過性に優れることから好ましい。なお、本明細書において、「体積平均粒径」の値は、以下の方法によって測定した値を採用するものとする。具体的には、屈折率層の断面や表面に現れた任意の1000個の粒子を電子顕微鏡で観察して粒径を測定し、それぞれ d_1 、 d_2 …… d_i …… d_k の粒径を持つ粒子がそれぞれ n_1 、 n_2 …… n_i …… n_k 個存在する金属酸化物粒子の集団において、粒子1個当りの体積を v_i とした場合に、下記式により体積平均粒径(m_v)を算出する。

[0077] [数2]

$$m_v = \{ \sum (v_i \cdot d_i) \} / \{ \sum (v_i) \}$$

[0078] (3) 硬化剤

硬化剤は、高屈折率層に含有される水溶性樹脂（好ましくは、ポリビニルアルコール系樹脂）と反応して、水素結合のネットワークを形成する機能を有する。

[0079] 硬化剤としては、第1の水溶性樹脂と硬化反応を起こすものであれば特に制限はないが、一般的には、水溶性樹脂と反応しうる基を有する化合物または水溶性樹脂が有する異なる基同士との反応を促進するような化合物が挙げられる。

[0080] 具体例として、第1の水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを用いる場合には、硬化剤としてホウ酸およびその塩を用いることが好ましい。また、ホウ酸およびその塩以外の公知の硬化剤を使用してもよい。当該公知の硬化剤としては、例えば、エポキシ系硬化剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬化剤（例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬化剤（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシー-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビ

ニル系化合物（１，３，５－トリシアクリロイル－ヘキサヒドロ－s－トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、アルミニウム明礬等が挙げられる。

[0081] なお、ホウ酸およびその塩とは、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことを意味する。具体的には、オルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸、八ホウ酸、およびこれらの塩が挙げられる。

[0082] 硬化剤の含有量は、高屈折率層の固形分１００質量％に対して、１～１０質量％であることが好ましく、２～６質量％であることがより好ましい。

[0083] 特に、第１の水溶性バインダー樹脂としてポリビニルアルコールを使用する場合の硬化剤の総使用量は、ポリビニルアルコール１ｇ当たり１～６００ｍｇであることが好ましく、ポリビニルアルコール１ｇ当たり１００～６００ｍｇであることがより好ましい。

[0084] （４）界面活性剤

界面活性剤としては、特に制限されないが、両性イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。これらのうち、ベタイン系両性イオン性界面活性剤、第４級アンモニウム塩系カチオン性界面活性剤、フッ素系カチオン性界面活性剤、ジアルキルスルホコハク酸塩系アニオン性界面活性剤、アセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

[0085] （５）その他の添加剤

その他の添加剤としては、アミノ酸、エマルジョン樹脂、リチウム化合物等が挙げられる。また、特開昭５７－７４１９３号公報、特開昭５７－８７９８８号公報、特開昭６２－２６１４７６号公報に記載の紫外線吸収剤；特開昭５７－７４１９２号、特開昭５７－８７９８９号公報、特開昭６０－７２７８５号公報、特開昭６１－１４６５９１号公報、特開平１－９５０９１号公報、特開平３－１３３７６号公報等に記載の退色防止剤；特開昭５９－４２９９３号公報、特開昭５９－５２６８９号公報、特開昭６２－２８００６９号公報、特開昭６１－２４２８７１号公報、特開平４－２１９２６６号

公報等に記載の蛍光増白剤；硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤；消泡剤；ジエチレングリコール等の潤滑剤；防腐剤；防黴剤；帯電防止剤；マット剤；熱安定剤；酸化防止剤；難燃剤；結晶核剤；無機粒子；有機粒子；減粘剤；滑剤；赤外線吸収剤；色素；顔料等の公知の各種添加剤等がその他の添加剤として使用されてもよい。

[0086] 低屈折率層

低屈折率層は、第2の水溶性樹脂を含む。その他必要に応じて、第2の金属酸化物粒子、硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤等を含んでいてもよい。

[0087] (1) 第2の水溶性樹脂

第2の水溶性樹脂は、第1の水溶性樹脂と同様のものが用いられうる。

[0088] この際、高屈折率層および低屈折率層が、第1の水溶性樹脂および第2の水溶性樹脂として、ともにポリビニルアルコール系樹脂を使用する場合には、それぞれケン化度の異なるポリビニルアルコール系樹脂を用いることが好ましい。これにより、界面の混合が抑制され、赤外反射率（赤外遮蔽率）がより良好となり、ヘイズが低くなりうる。なお、本明細書において「ケン化度」とは、ポリビニルアルコール中のアセチルオキシ基（原料の酢酸ビニル由来のもの）とヒドロキシ基との合計数に対するヒドロキシ基の割合を意味する。

[0089] 高屈折率層および低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度の絶対値の差は、3m o l %以上であることが好ましく、5m o l %以上であることがより好ましい。ケン化度の絶対値の差が3m o l %以上であると、高屈折率層および低屈折率層の層間混合状態を好ましいレベルにすることができる。なお、ケン化度の絶対値の差は可能な限り大きいことが好ましいが、ポリビニルアルコールの水への溶解性の観点から、前記ケン化度の絶対値の差は20m o l %以下であることが好ましい。

[0090] 高屈折率層および低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のケ

ン化度は、水への溶解性の観点から、75m o l %以上であることが好ましい。また、高屈折率層および低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、一方の屈折率層のケン化が90m o l %以上、もう一方の屈折率層のケン化度が90m o l %以下であることが好ましく、一方の屈折率層のケン化が90m o l %以下、もう一方が屈折率層のケン化度が95m o l %以上であることがより好ましい。高屈折率層および低屈折率層のポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が上記関係にあると、高屈折率層と低屈折率層との層間混合状態を好ましいレベルにできることから好ましい。なお、ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度の上限は特に限定されるものではないが、100m o l %未満であることが好ましく、99.9m o l %以下であることがより好ましい。

[0091] なお、高屈折率層および／または低屈折率層がケン化度や重合度が異なる2種以上のポリビニルアルコール系樹脂を含有する場合には、当該ケン化度、重合度は、屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂のケン化度、重合度を意味するものとする。

[0092] ここで、「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」を決定する場合、ケン化度の差が3m o l %以内のポリビニルアルコール系樹脂は同一のポリビニルアルコール系樹脂であるとみなして判断する。ただし、重合度1000以下の低重合度ポリビニルアルコールについては、異なるポリビニルアルコールとして取り扱う。すなわち、仮にケン化度の差が3m o l %以内の低重合度ポリビニルアルコールがあったとしても、当該低重合度ポリビニルアルコールは同一のポリビニルアルコールとは扱わない。具体例を挙げると、ケン化度が90m o l %、ケン化度が91m o l %、ケン化度が93m o l %のポリビニルアルコールが同一層内にそれぞれ10質量%、40質量%、50質量%含まれる場合には、これら3つのポリビニルアルコールは同一のポリビニルアルコールとし、これら3つの混合物を「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」とする。

[0093] なお、「ケン化度の差が3m o l %以内のポリビニルアルコール」とは、

いずれかのポリビニルアルコールに着目した場合に 3 mol % 以内であればよく、例えば、90 mol %、91 mol %、92 mol %、94 mol % のポリビニルアルコールを含む場合には、91 mol % のポリビニルアルコールに着目した場合に、いずれのポリビニルアルコールのケン化度の差も 3 mol % 以内であることから、これらはすべて同一のポリビニルアルコールとなる。

[0094] 同一層内にケン化度が 3 mol % 以上異なるポリビニルアルコールが含まれる場合には、異なるポリビニルアルコールの混合物とみなし、それぞれについて重合度およびケン化度を算出する。例えば、PVA 203 : 5 質量%、PVA 117 : 25 質量%、PVA 217 : 10 質量%、PVA 220 : 10 質量%、PVA 224 : 10 質量%、PVA 235 : 20 質量%、PVA 245 : 20 質量% が含まれる場合、最も含有量の多い PVA (ポリビニルアルコール) は、PVA 217 ~ 245 の混合物であり (PVA 217 ~ 245 のケン化度の差は 3 mol % 以内なので同一のポリビニルアルコールである)、この混合物が「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」となる。そして、PVA 217 ~ 245 の混合物における重合度は $(1700 \times 0.1 + 2000 \times 0.1 + 2400 \times 0.1 + 3500 \times 0.2 + 4500 \times 0.7) / 0.7 = 3200$ となり、ケン化度は 88 mol % となる。

[0095] 水溶性樹脂として、高屈折率層に低ケン化度のポリビニルアルコールを用い、低屈折率層に高ケン化度のポリビニルアルコールを用いる場合には、高屈折率層における「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」が高屈折率層中の全ポリビニルアルコール系樹脂の全質量に対し、40 ~ 100 質量%であることが好ましく、60 ~ 95 質量%であることがより好ましい。また、低屈折率層における「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」が低屈折率層中の全ポリビニルアルコール系樹脂の全質量に対し、40 ~ 100 質量%であることが好ましく、60 ~ 95 質量%であることがより好ましい。

[0096] 他方、水溶性樹脂として、高屈折率層に高ケン化度のポリビニルアルコールを用い、低屈折率層に低ケン化度のポリビニルアルコールを用いる場合には、高屈折率層における「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」が高屈折率層中の全ポリビニルアルコール系樹脂の全質量に対し、40～100質量%であることが好ましく、60～95質量%であることがより好ましい。また、低屈折率層における「屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂」が低屈折率層中の全ポリビニルアルコール系樹脂の全質量に対し、40～100質量%であることが好ましく、60～95質量%であることがより好ましい。

[0097] (2) 第2の金属酸化物粒子

第2の金属酸化物粒子とは、低屈折率層に含有されうる代表的な金属酸化物粒子を意味する。

[0098] 当該第2の金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ等のシリカ（二酸化ケイ素）を用いることが好ましく、酸性のコロイダルシリカゾルを用いることがより好ましい。また、屈折率をより低減させる観点から、第2の金属酸化物粒子として、粒子の内部に空孔を有する中空微粒子を用いることができ、特にシリカ（二酸化ケイ素）の中空微粒子を用いることが好ましい。

[0099] 本発明で用いられるコロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムの酸等による複分解やイオン交換樹脂層を通過させて得られるシリカゾルを加熱熟成して得られるものであり、例えば、特開昭57-14091号公報、特開昭60-219083号公報、特開昭60-219084号公報、特開昭61-20792号公報、特開昭61-188183号公報、特開昭63-17807号公報、特開平4-93284号公報、特開平5-278324号公報、特開平6-92011号公報、特開平6-183134号公報、特開平6-297830号公報、特開平7-81214号公報、特開平7-101142号公報、特開平7-179029号公報、特開平7-137431号公報、および国際公開第94/26530号などに記載されているものである。

- [0100] このようなコロイダルシリカは合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品としては、日産化学工業株式会社から販売されているスノーテックスシリーズ（スノーテックスOS、OX S、S、OS、20、30、40、O、N、C等）が挙げられる。
- [0101] コロイダルシリカは、その表面をカチオン変性されたものであってもよく、また、Al、Ca、MgまたはBa等で処理されたものであってもよい。
- [0102] また、第2の金属酸化物粒子は、表面被覆成分により表面コーティングされていてもよい。
- [0103] 本発明の低屈折率層に含まれる第1の金属酸化物粒子（好ましくは二酸化ケイ素）は、その平均粒径（個数平均；直径）が3～100nmであることが好ましく、3～50nmであることがより好ましい。なお、本明細書中、金属酸化物微粒子の「平均粒径（個数平均；直径）」は、粒子そのものあるいは屈折率層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。
- [0104] 第2の金属酸化物粒子として中空粒子を用いる場合には、平均粒子空孔径が、3～70nmであることが好ましく、5～50nmであることがより好ましく、5～45nmであることがさらに好ましい。中空粒子の平均粒子空孔径が上記範囲であれば、十分に低屈折率層の屈折率が低屈折率化される。なお、本明細書において、「中空粒子の平均粒子空孔径」とは、中空粒子の内径の平均値である。また、「平均粒子空孔径」の値は、電子顕微鏡観察で、円形、楕円形、または実質的に円形もしくは楕円形として観察できる空孔径を、ランダムに50個以上観察し、各粒子の空孔径を求め、その数平均値を求めることにより得られた値を採用するものとする。この際、「平均粒子空孔径」は、円形、楕円形、または実質的に円形もしくは楕円形として観察できる空孔径の外縁を、2本の平行線で挟んだ距離のうち、最小の距離を意味する。

[0105] 低屈折率層における第2の金属酸化物粒子の含有量は、低屈折率層の全固形分100質量%に対して、0.1～75質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、45～65質量%であることがさらに好ましい。

[0106] 上述の第2の金属酸化物は、屈折率を調整する等の観点から、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] (3) 硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤

硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤としては、高屈折率層と同様のものが用いられうることからここでは説明を省略する。

[0108] 以上のような構成を有しうる高屈折率層および低屈折率層を含む誘電多層膜において、高屈折率層および低屈折率層の少なくとも一方が、湿式製膜法を用いて形成された屈折率層であることが好ましく、高屈折率層および低屈折率層の両方が、湿式製膜法を用いて形成された屈折率層であることがより好ましい。さらに、高屈折率層および低屈折率層の少なくとも一方が、金属酸化物粒子を含むことが好ましく、高屈折率層および低屈折率層の両方が金属酸化物粒子を含むことがより好ましい。

[0109] 一般に、赤外遮蔽フィルムにおいては、低屈折率層と高屈折率層との屈折率の差を大きく設計することが、少ない層数で赤外反射率を高くすることができるという観点から好ましい。本形態では、低屈折率層および高屈折率層から構成される積層体の少なくとも1つにおいて、隣接する低屈折率層と高屈折率層との屈折率差が0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.35以上であることがさらに好ましく、0.4以上であることが特に好ましい。高屈折率層および低屈折率層の積層体を複数有する場合には、全ての積層体における高屈折率層と低屈折率層との屈折率差が上記好適な範囲内にあることが好ましい。ただし、この場合でも誘電多層膜の最上層や最下層を構成する屈折率層に関しては、上記好適な範囲外の構成であってもよい。

[0110] 特定波長領域の反射率は、隣接する2層の屈折率差と積層数で決まり、屈

折率の差が大きいほど、少ない層数で同じ反射率を得られる。この屈折率差と必要な層数については、市販の光学設計ソフトを用いて計算することができる。例えば、赤外反射率90%以上を得るためには、屈折率差が0.1より小さいと、200層以上の積層が必要になる。このような場合、生産性の低下、積層界面における散乱の増大、透明性の低下、および製造時の故障が生じうる。

[0111] 高屈折率層の屈折率は、1.80～2.50であることが好ましく、1.90～2.20であることがより好ましい。

[0112] また、低屈折率層の屈折率は、1.10～1.60であることが好ましく、1.30～1.50であることがより好ましい。

[0113] 誘電多層膜の屈折率層の層数（高屈折率層および低屈折率層の総層数）としては、上記の観点から、6～50層であることが好ましく、8～40層であることがより好ましく、9～30層であることがさらに好ましく、11～31層であることが特に好ましい。誘電多層膜の屈折率層の層数が上記範囲にあると、優れた遮熱性能および透明性、膜剥がれやひび割れの抑制等が実現されうることから好ましい。なお、誘電多層膜が、複数の高屈折率層および／または低屈折率層を有する場合には、各高屈折率層および／または各低屈折率層はそれぞれ同じものであっても、異なるものであってもよい。

[0114] 誘電体多層膜は、本発明の効果が得られる限りは、基材の片面のみに設けてもよいし、基材の両面に設けてもよい。誘電体多層膜を片面に設けるか、または両面に設けるかは、フィルム物性などの観点より、適宜決定することができる。たとえば、基材の片面に他の層を設けると、他の層の物性にもよるが、反対側の面に誘電多層膜を設けることでカールなどの問題を解決できる場合もあり得る。また、誘電多層膜を両面に設けることで、これらの問題を解決できる場合もあり得る。

[0115] 高屈折率層の1層当たりの厚さは、20～800nmであることが好ましく、50～500nmであることがより好ましい。

[0116] また、低屈折率層の1層当たりの厚さは、20～800nmであることが

好ましく、50～500 nmであることがより好ましい。

[0117] ここで、1層あたりの厚さを測定する場合、高屈折率層および低屈折率層の境界において明確な界面を持たず、連続的に組成が変化する場合がある。このような組成が連続的に変化するような界面領域においては、最大屈折率－最小屈折率＝ Δn とした場合、2層間の最小屈折率＋ $\Delta n / 2$ の地点を層界面とみなすものとする。

[0118] なお、高屈折率層および低屈折率層が金属酸化物粒子を含む場合には、当該金属酸化物粒子の濃度プロファイルにより上記組成を観察することができる。当該金属酸化物濃度プロファイルは、スパッタ法を用いて表面から深さ方向へエッチングを行い、XPS表面分析装置を用いて、最表面を0 nmとして、0.5 nm/minの速度でスパッタし、原子組成比を測定することで見ることができる。また、積層膜を切断して、切断面をXPS表面分析装置で原子組成比を測定することで確認してもよい。

[0119] XPS表面分析装置は、特に制限されず、いかなる機種も使用することができる。当該XPS表面分析装置としては、例えば、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いることができる。X線アノードにはMgを用い、出力600 W（加速電圧15 kV、エミッション電流40 mA）で測定する。

[0120] [ハードコート層]

ハードコート層は、赤外遮蔽フィルムの傷を防止する機能を有する。

[0121] 当該ハードコート層は、ハードコート材料を含む。その他必要に応じて赤外線吸収剤、顔料および染料、界面活性剤、無機粒子等を含んでいてもよい。

[0122] ハードコート層の膜厚は、0.1～50 μm であることが好ましく、1～20 μm であることがより好ましい。膜厚が0.1 μm 以上であると、ハードコート性が向上しうることから好ましい。一方、膜厚が50 μm 以下であると、赤外線遮蔽フィルムの透明性が向上しうることから好ましい。

[0123] また、ハードコート層の硬度としては、成形性が容易であることから、鉛

筆硬度が少なくとも 2 H であることが好ましい。

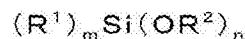
[0124] (ハードコート材料)

ハードコート材料としては、特に制限されないが、硬化樹脂等が挙げられる。

[0125] 前記硬化樹脂としては、特に制限されないが、熱硬化樹脂および活性エネルギー線硬化樹脂が挙げられる。なお、本明細書において、「活性エネルギー線」とは、紫外線や電子線等の活性線を表し、好ましくは紫外線を意味する。

[0126] 前記熱硬化樹脂としては、特に制限されないが、下記式で表されるポリシロキサン前駆体から得られる硬化樹脂が挙げられる。

[0127] [化1]



[0128] 上記式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。また、 m および n は、 $m + n = 4$ の関係を満たす整数である。

[0129] 具体的なポリシロキサン前駆体としては、特に制限されないが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンター-*i*-プロポキシシラン、テトラペンター-*n*-プロポキシシラン、テトラペンター-*n*-ブトキシシラン、テトラペンター-*sec*-ブトキシシラン、テトラペンター-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0130] その他のポリシロキサン前駆体としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル

メチルジメトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N - β - (N - アミノベンジルアミノエチル) - γ - アミノプロピルメトキシシラン・塩酸塩、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、メチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ - クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリス (β - メトキシエトキシ) シラン、オクタデシルジメチル [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0131] なお、ポリシロキサン前駆体として、サーコートシリーズ（動研製）、SR2441（東レ・ダウコーニング社）、Perma - New 6000（California Hardcoating Company）等の市販品を使用してもよい。

[0132] 前記活性エネルギー線硬化樹脂としては、特に制限されないが、紫外線硬化ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、紫外線硬化ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、紫外線硬化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、紫外線硬化ポリオール（メタ）アクリレート樹脂等が挙げられる。これらのうち、紫外線硬化（メタ）アクリレート系樹脂を用いることが好ましい。

[0133] 上記活性エネルギー線硬化樹脂は、通常、樹脂前駆体を活性エネルギー線で硬化することで得ることができる。

[0134] 紫外線硬化ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の樹脂前駆体は、ポリエステルポリオールにイソシアネートモノマーまたはプレポリマーを反応させて得られた生成物に、さらに2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば、特開昭59 - 151110号公報に記載のユニディック17 - 806（DIC株式会社製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン工業株式会社製）1部との混合物等が好ましく用いられる。

- [0135] 紫外線硬化ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂の樹脂前駆体は、ポリエステル末端の水酸基やカルボキシ基に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる（例えば、特開昭59-151112号公報）。
- [0136] 紫外線硬化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の樹脂前駆体は、エポキシ樹脂の末端の水酸基に、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸クロライド、グリシジル（メタ）アクリレート等のモノマーを反応させることによって得ることができる。例えばユニディックV-5500（DIC株式会社製）等が挙げられる。
- [0137] 紫外線硬化型ポリオール（メタ）アクリレート樹脂の樹脂前駆体としては、特に制限されないが、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0138] 上述の樹脂前駆体は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。
- [0139] ハードコート材料は、通常、上記ポリシロキサン前駆体、樹脂前駆体等を硬化させて得ることができる。例えば、活性エネルギー線硬化樹脂の樹脂前駆体に、活性エネルギー線を照射することで、架橋反応等を経て当該樹脂前駆体が硬化し、ハードコート材料としての活性エネルギー線硬化樹脂となる。硬化方法としては、加熱、活性エネルギー線照射等が挙げられるが、硬化温度、硬化時間、コスト等の観点から活性エネルギー線照射であることが好ましい。
- [0140] （赤外線吸収剤）

赤外線吸収剤は、ハードコート層に一定の赤外線吸収能を付与する機能を有する。本発明の一実施形態において、ハードコート層が赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

[0141] 赤外線吸収剤としては、特に制限されないが、無機赤外線吸収剤および有機赤外線吸収剤が挙げられる。

[0142] 無機赤外線吸収剤としては、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）、インジウムドープ酸化亜鉛（IZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、インジウムドープ酸化スズ（ITO）、ホウ素化ランタン、ニッケル錯体系化合物が上げられる。これらのうち、赤外線吸収剤は、可視光線透過率、赤外線吸収性、樹脂中への分散適性等の観点から、酸化亜鉛系赤外線吸収剤であることが好ましく、AZO、ATO、ITO、アンチモン酸亜鉛であることがより好ましい。

[0143] また、有機赤外線吸収剤としては、イモニウム系化合物、フタロシアニン系化合物、アミニウム系化合物等が挙げられる。

[0144] 赤外線吸収剤としては市販品を用いてもよい。無機赤外線吸収剤の市販品としては、特に制限されないが、セルナックスシリーズ（日産化学工業社製）、パゼットシリーズ（ハクスイテック社製）、ATO分散液、ITO分散液（三菱マテリアル製）、KHシリーズ（住友金属鉱山社製）等が挙げられる。また、有機赤外線吸収剤の市販品としては、NIR-IM1、NIR-AM1（ナガセケミテックス社製）、Lumogenシリーズ（BASF社製）等が挙げられる。

[0145] 上述の赤外線吸収剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0146] 赤外線吸収剤の含有量としては、使用する赤外線吸収剤の種類によっても異なるが、ハードコート層の全質量に対して、25質量%以上であることが好ましく、25～65質量%であることが好ましく、45～65質量%であることがより好ましい。赤外線吸収剤の含有量が25質量%以上であると、

ハードコート層が好適に赤外線を吸収できることから好ましい。

[0147] (顔料および染料)

顔料および染料は、赤外遮蔽フィルムの色調を調整する機能を有する。本発明の一実施形態において、ハードコート層が顔料および染料の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0148] 顔料および染料としては、特に制限されないが、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムパーミリオン、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、ビクトリアグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、ベルリンブルー、ミロリブルー、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛ブルー、マンガンバイオレット、ミネラルバイオレッド、コバルトバイオレット等の有色無機顔料や、アゾ系、縮合アゾ系、フタロシアニン系、アンスラキノ系、インディゴ系、ペリノン系、ペリレン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、メチン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、ピロール系、チオインジゴ系、金属錯体系の有機顔料および有機染料等が挙げられる。これらのうち、顔料および染料としては、赤外遮蔽フィルムを斜め方向から見た場合に観察される赤色系の色を制御する観点から、アントラキノ系を用いることが好ましい。

[0149] 顔料および染料は市販品を使用してもよい。当該市販品としては、Ceres Blue RR-J Gran. (Bayer Chemicals AG社製) Savinyl Blue RS (CLARIANT社製) 等が挙げられる。

[0150] これらの顔料および染料は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよいが、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ の a^* の値および b^* の値を制御する観点から、2種以上の顔料および／または染料を混合して色調を調整することが好ましい。

[0151] 顔料および染料の少なくとも一方の含有量は、使用する顔料・染料によっても異なるが、ハードコート層の全質量に対して、0.002質量%以上で

あることが好ましく、0.002～0.02質量%であることがより好ましく、0.002～0.01質量%であることがさらに好ましい。顔料および染料の少なくとも一方の含有量が0.002質量%以上であると、ハードコート層の色相を変化させることができることから好ましい。また、ハードコート層が赤外線吸収剤を含む場合には、顔料および染料の少なくとも一方の含有量は、使用する顔料・染料によっても異なるが、赤外線吸収剤の質量に対して0.001～0.01質量%であることが好ましく、0.001～0.005質量%であることがより好ましい。

[0152] (界面活性剤)

界面活性剤は、レベリング性、撥水性、滑り性等を付与する機能を有する。

[0153] 界面活性剤としては、特に制限されないが、アクリル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。これらのうち、フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。

[0154] 当該界面活性剤としては、市販品を用いてもよい。当該市販品としては、Fシリーズ（メガファックスF-430、F-477、F-552～F-559、F-561、F-562等、DIC株式会社製）、RS-76-E（DIC株式会社製）、サーフロンシリーズ（AGCセイミケミカル社製）、POLYFOXシリーズ（OMNOVA SOLUTIONS社製）、ZXシリーズ（T&K TOKA社製）、オブツールシリーズ（ダイキン社製）等が挙げられる。

[0155] (無機粒子)

無機粒子としては、特に制限されないが、チタン、シリカ、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、亜鉛、スズ等の金属を含む無機化合物の微粒子が挙げられる。

[0156] 無機粒子の平均粒径は、可視光線の透過性を確保する観点から、1000nm以下であることが好ましく、10～500nmであることがより好ましい。

[0157] また、無機粒子は、ハードコート材料との結合力が高い方がハードコート層からの脱落を抑制できることから、単官能または多官能のアクリレートなどの光重合反応性を有する感光性基を表面に導入しているものが好ましい。

[0158] ハードコート層を基材上に形成する場合には、干渉ムラの観点から基材とハードコート層の屈折率が近い値であることが好ましい。例えば基材として屈折率が1.65のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いる場合、ハードコート層の屈折率は1.50～1.65であることが好ましい。

[0159] [基材]

基材は、誘電多層膜を支持する機能を有する。

[0160] 基材は、透明であることが好ましく、種々の樹脂フィルムを用いることができる。例えば、ポリオレフィンフィルム（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステルフィルム（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等）、ポリ塩化ビニル、3酢酸セルロース、ポリイミド、ポリブチラールフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、透明なセルロースナノファイバーフィルム等を用いることができる。これらのうち、ポリエステルフィルムを用いることが好ましい。

[0161] 当該ポリエステルフィルムの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの観点から、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸成分と、エチレングリコールや1,4-シクロヘキサジメタノール等のジオール成分と、を主要な構成成分とするフィルム形成性を有するポリエステルであることが好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートを主要な構成成分とするポリエステルや、テレフタル酸と2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールからなる共重合ポリエステル、およびこれらのポリエステルの2種以上の混合物を主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。

[0162] 基材の材料および膜厚は、赤外線遮蔽フィルムの熱収縮率を基材の熱収縮率で除した値が1～3の範囲内となるように設定されたものであることが好ましい。

[0163] なかでも基材の膜厚は、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $35 \sim 125 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。基材の膜厚が $30 \mu\text{m}$ 以上であると、取扱い中のシワが発生しにくくなることから好ましい。一方、基材の膜厚が $200 \mu\text{m}$ 以下であると、透明基材と貼り合わせる際に、例えば、曲面の透明基材への追従性が良くなり、シワが発生しにくくなることから好ましい。

[0164] 基材は、二軸配向ポリエステルフィルムであることが好ましいが、未延伸または少なくとも一方に延伸されたポリエステルフィルムを用いることもできる。強度向上、熱膨張抑制の観点から延伸フィルムであることが好ましい。特に自動車のフロントガラスとして用いられる際には、延伸フィルムであることがより好ましい。

[0165] 基材の屈折率は、基材と隣接する層の屈折率と近い値であることが好ましい。たとえば隣接する層に用いられる材料は一般的な樹脂である可能性が高いことより、一般的な樹脂の屈折率との関係から、基材の屈折率は $1.50 \sim 1.70$ であることが好ましい。

[0166] [中間層]

中間層は、隣接する層の密着性を向上させる機能を有する。中間層は、通常、誘電多層膜およびハードコート層の間に配置される。

[0167] また、一実施形態において、中間層上にハードコート層を配置した積層形態とすることで、当該中間層－ハードコート層の積層体として大きい膜厚を実現することができる。具体的には、中間層－ハードコート層の積層体の膜厚は、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $16 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上記積層体の膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上であると、光学干渉による虹ムラを防止できることから好ましい。

[0168] 中間層の材料としては、特に制限されないが、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂が挙げられる。

[0169] 前記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールを、少なくとも1種のアルデヒドと反応させてアセタール化した樹脂である。当該ポリビニ

ルアセタールの具体例としては、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールや部分的にホルマール化した部分を含むポリビニルブチラール、ポリビニルブチラールアセタール等の共重合アセタール等が挙げられる。なお、上記ポリビニルアセタール樹脂は、その他の繰り返し単位を有していてもよい。

[0170] これらのポリビニルアセタール樹脂は、市販品を使用してもよい。当該市販品としては、例えば、デнкаブチラール#2000L、#3000-1、#3000-K、#4000-1、#5000-A、#6000-C、デнкаホルマール#20、#100、#200（電気化学工業株式会社製）、エスレックBシリーズBL-1、BL-2、BL-S、BM-1、BM-2、BH-1、BX-1、BX-10、BL-1、BL-SH、BX-L、エスレックKシリーズKS-10、エスレックKWシリーズKW-1、KW-3、KW-10、エスレックKXシリーズKX-1、KX-5（積水化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0171] ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は、5～65mol%であることが好ましく、水への溶解性と密着性の効果の観点から、15～50mol%であることがより好ましい。アセタール化度が5mol%以上であると、ハードコート層との密着性が好適となることから好ましい。一方、アセタール化度が65mol%以下であると、誘電多層膜との密着性が好適となることから好ましい。

[0172] 前記アクリル樹脂としては、特に制限されないが、メタクリル酸、アクリル酸、これらのエステルまたは塩、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル系モノマーをポリマー構成成分とする樹脂が挙げられる。具体的には、アクリル酸；メタクリル酸；アルキルアクリレート（メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチルアクリ

レート等)、ヒドロキシ含有アルキルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等)等のアクリル酸エステル、;アルキルメタクリレート(メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルエチルメタクリレート等)、ヒドロキシ含有アルキルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等)等のメタクリル酸エステル;アクリルアミド;N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド等の置換アクリルアミド;メタクリルアミド;N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド等の置換メタクリルアミド;N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート等のアミノ基置換アルキルアクリレート;N,N-ジエチルアミメタクリレート等のアミノ基置換アルキルメタクリレート;グリシジルアクリレート等のエポキシ基含有アクリレート;グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有メタクリレート;アクリル酸のナトリウム塩、アクリル酸のカリウム塩、アクリル酸のアンモニウム塩等のアクリル酸の塩;メタクリル酸のナトリウム塩、メタクリル酸のカリウム塩、メタクリル酸のアンモニウム塩等のメタクリル酸の塩が挙げられる。

[0173] 上記モノマーは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0174] 上述のアクリル樹脂のうち、メタクリル酸メチルーアクリル酸エチルーアクリル酸アンモニウムーアクリルアミド共重合体、メタクリルアミドーアクリル酸ブチルーアクリル酸ソーダーメタクリル酸メチルーN-メチロールアクリルアミド系共重合体等を用いることが好ましい。

[0175] 上記アクリル樹脂は、架橋剤としてイソシアネートを含んでいてもよい。

当該イソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等や脂環式ジイソシアネート類等の環状ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネート化合物が挙げられる。アクリル樹脂を水系で用いる場合には、ブロックイソシアネート、例えば、Baxenden社の品番214を用いることができる。

[0176] 前記ウレタン樹脂とは、主鎖にウレタン結合を有するポリマーの総称であり、通常ポリイソシアネートとポリオールとの反応によって得られる。

[0177] 前記ポリイソシアネートとしては、特に制限されないが、TDI（トリレンジイソシアネート）、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、NDI（ナフチレンジイソシアネート）、TODI（トリイジンジイソシアネート）、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、IPDI（イソホロンジイソシアネート）等が挙げられる。

[0178] 一方、前記ポリオールとしては、特に制限されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール等が挙げられる。

[0179] なお、上記ウレタン樹脂は、ポリイソシアネートおよびポリオールとの反応によって得られたポリウレタンポリマーに鎖延長処理をして分子量を増大させたウレタン樹脂であってもよい。

[0180] ポリウレタン樹脂は市販品を用いてもよい。当該市販品としては、特に制限されないが、スーパーフレックス150HS、スーパーフレックス470等（第一工業製薬株式会社製）、ハイドランAP-20、ハイドランWLS-210、ハイドランHW-161等（DIC株式会社製）、8UAシリーズ（大成ファインケミカル）が挙げられる。

[0181] 上述のポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0182] 上記樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-30\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが好ま

しく、 $-20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。ガラス転移温度 (T_g) が -30°C 以上であると、安定性が向上することから好ましい。一方、ガラス転移温度 (T_g) が 60°C 以下であると、良好な密着性が得られることから好ましい。

[0183] 中間層の膜厚は、 $4.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $6.0 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $6.0 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0184] また、誘電多層膜を中間層上に配置した場合における中間層－誘電多層膜積層体の総膜厚は、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0185] 中間層の屈折率は、隣接する誘電多層膜およびハードコート層との屈折率の関係から、誘電多層膜の屈折率とハードコート層の屈折率の間の値であることが好ましい。たとえば、誘電多層膜の最上層が SiO_2 膜で屈折率 1.48 であり、ハードコート層の屈折率が 1.58 である場合には、中間層の屈折率は $1.48 \sim 1.58$ であることが好ましい。

[0186] [他の機能層]

他の機能層としては、本発明の目的効果を損なわない範囲で赤外線吸収層、断熱層、粘着層、透明樹脂層等を設けてもよい。これらのうち、赤外遮蔽フィルムを建築部材、窓ガラス等に装着させる場合には、粘着層を設けることが好ましい。

[0187] 前記粘着層の材料としては、特に制限されないが、ドライラミネート剤、ウエットラミネート剤、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ニトリルゴム等の粘着剤、ヒートシール剤、ホットメルト剤等が挙げられる。

[0188] なお、粘着層の厚さは、粘着効果、乾燥速度等の観点から、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0189] <赤外遮蔽フィルムの製造方法>

赤外遮蔽フィルムの製造方法は、誘電多層膜を形成する工程と、ハードコート層を形成する工程と、を含む。その他、必要に応じて、中間層を形成す

る工程等を含んでいてもよい。

[0190] [誘電多層膜を形成する工程]

誘電多層膜を形成する方法は、上述の屈折率層の形成方法によって乾式成膜法および湿式成膜法に大別することができる。

[0191] (乾式成膜法)

乾式成膜法では、例えば、基材上に2以上の誘電体材料を蒸着等させて、屈折率層を順次形成することで、赤外遮蔽フィルムが製造されうる。

[0192] 前記蒸着法としては、物理蒸着法および化学蒸着法が挙げられる。これらのうち、物理蒸着法を用いることが好ましく、なかでも真空蒸着法またはスパッタリング法を用いることがより好ましい。なお、真空蒸着法とは、抵抗加熱や電子銃照射により誘電体材料を加熱蒸発させ、基材上に薄膜を形成する方法である。一方、スパッタリング法とは、プラズマ発生装置により基材とターゲットの間にプラズマを発生させ、電位勾配を利用して誘電体材料にイオンを照射衝突させて、誘電体材料を叩き出して基材上に成膜する方法である。これらの方法は、適宜公知の手法が参照されうる。

[0193] (湿式成膜法)

湿式成膜法では、例えば、基材上に塗布液を塗布、乾燥して屈折率層を順次形成する方法、塗布液を重層塗布、乾燥する方法、またはこれらの組み合わせ等によって屈折率層を形成することで、赤外遮蔽フィルムが製造されうる。

[0194] 前記塗布液には、通常、水溶性樹脂および／または金属酸化物粒子、並びにその他の添加物のほか、溶媒が含有されうる。前記溶媒は、水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒でありうる。

[0195] なお、塗布液に含有されうる成分は、当該塗布液が、高屈折率層用塗布液であるか、低屈折率層用塗布液であるかによって適宜選択されうる。この際、塗布液に用いられうる水溶性樹脂（第1の水溶性樹脂および第2の水溶性樹脂）や金属酸化物粒子（第1の金属酸化物粒子および第2の金属酸化物粒子）、その他の添加剤の成分については、上述したものと同様のものが用い

られうる。

- [0196] 前記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。これら有機溶媒は、単独でもまたは2種以上を混合して用いてもよい。
- [0197] 環境面、操作の簡便性などから、塗布液の溶媒としては、水、または水とメタノール、エタノール、もしくは酢酸エチルとの混合溶媒を用いることが好ましく、水を用いることがより好ましい。
- [0198] 塗布液中の水溶性樹脂の濃度は1～10質量%であることが好ましい。また、塗布液が金属酸化物粒子を含む場合には、金属酸化物粒子の濃度は1～50質量%であることが好ましい。これら各材料の濃度を変更することで、光学フィルムの熱収縮率を変化させることができ、光学フィルムの熱収縮率を透明樹脂フィルムの熱収縮率で除した値を1～3の範囲内に調整することができる。
- [0199] 塗布液の調製方法は、特に制限されず、例えば、水溶性樹脂、および必要に応じて添加される金属酸化物粒子やその他の添加剤を添加し、攪拌混合する方法が挙げられる。この際、各成分の添加順も特に制限されず、攪拌しながら各成分を順次添加して混合してもよいし、攪拌しながら一度に添加し混合してもよい。必要に応じて、さらに溶媒を用いて、適当な粘度に調整してもよい。
- [0200] なお、コア・シェル粒子の形態の金属酸化物粒子（例えば、含ケイ素の水和酸化物で被覆された酸化チタン）を含む塗布液を調製する場合には、pHが5.0～7.0であり、かつ、粒子のゼータ電位が負である金属酸化物粒

子のゾルを溶媒に添加して塗布液を調製することが好ましい。

[0201] 塗布液の塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、スライドカーテン塗布方法、スライドホッパー塗布法等が好ましく用いられる。

[0202] 前記塗布方式がスライドホッパー塗布法を用いた同時重層塗布である場合には、塗布液の40～45℃における粘度は、5～300 mPa・sであることが好ましく、10～250 mPa・sであることがより好ましい。また、スライドカーテン塗布法を用いた同時重層塗布である場合には、塗布液の40～45℃における粘度は、5～1200 mPa・sであることが好ましく、25～500 mPa・sであることがより好ましい。

[0203] なお、塗布液の15℃における粘度は、10 mPa・s以上であることが好ましく、15～30000 mPa・sであることがより好ましく、20～20000 mPa・sであることがさらに好ましく、20～18000 mPa・sであることが特に好ましい。

[0204] 塗布液の塗布によって得られた塗膜は、用いる塗布液の成分によっても異なるが、好ましくは60～120℃、好ましくは80～95℃で乾燥させることで、屈折率層が形成されうる。

[0205] 乾燥温度は、30℃以上であることが好ましい。例えば、湿球温度5～50℃、膜面温度30～100℃（好ましくは10～50℃）で乾燥することが好ましい。乾燥方法としては、温風乾燥、赤外乾燥、マイクロ波乾燥が用いられる。具体的な乾燥方法としては、40～60℃の温風を1～5秒吹き付ける方法が挙げられる。また乾燥は、単一プロセスで行っても、多段プロセスで行ってもよいが、乾燥は好ましくは多段プロセスで行われる。この場合には、恒率乾燥部の温度<減率乾燥部の温度とすることがより好ましい。前記恒率乾燥部の温度範囲は30～60℃、前記減率乾燥部の温度範囲は50～100℃とすることが好ましい。

[0206] なお、塗布後、乾燥前にセット工程を行ってもよい。セット工程とは、塗

布によって得られた塗膜を乾燥前に1度冷却する工程をいう。セット工程を行うことで、塗膜の粘度が向上し、またはゲル化することで、各層間および各層内の物質の流動性が低下しうる。これにより、層間の混合を防止し、塗膜均一性が向上しうる。

[0207] セット工程における冷風の温度は、1～15℃であることが好ましく、5～10℃であることがより好ましい。

[0208] また、塗膜が冷風に晒される時間は、塗膜の搬送速度にもよるが、好ましくは10～360秒、より好ましくは10～300秒、さらに好ましくは10～120秒である。

[0209] セット工程が完了するまでの時間（セット時間）は、5分以内であることが好ましく、2分以内であることがより好ましい。セット時間が5分以内であると、屈折率層の成分（金属酸化物粒子等）の層間拡散を抑制し、高屈折率層および低屈折率層の屈折率差の値が大きくなりうることから好ましい。なお、セット時間の下限については特に制限はないが、層中の成分を好適に混合する観点から、45秒以上であることが好ましい。セット時間は、塗布液中の水溶性樹脂や金属酸化物粒子等の濃度の調整や、ゼラチンペクチン、寒天、カラギーナン、ゲランガム等の添加剤の添加によって制御することができる。なお、セット時間は、水溶性樹脂や、必要に応じて添加される金属酸化物粒子等の種類および濃度等を適宜調節することで制御することができる。なお、「セット工程の完了」とは、塗膜の表面に指を押し付けたときに指に塗膜成分が付着しない状態をいう。

[0210] [ハードコート層を形成する工程]

ハードコート層は、通常、ハードコート層用塗布液を塗布、乾燥し、さらに加熱および／または活性エネルギー線を照射する湿式製膜法、蒸着を行う乾式製膜法等により形成することができる。これらのうち、ハードコート層湿式製膜法で行うことが好ましい。

[0211] (ハードコート層用塗布液)

ハードコート層用塗布液は、ハードコート材料および溶媒を含む。必要に

応じて、赤外線吸収剤、顔料および染料、界面活性剤、無機粒子等を含んでもよい。

[0212] ハードコート材料、赤外線吸収剤、顔料および染料、界面活性剤、無機粒子等は上述したものと同様のものが用いられうることから、ここでは説明を省略する。

[0213] 溶媒は、特に制限されないが、酢酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が用いられうる。

[0214] ハードコート層用塗布液中の含まれうるハードコート材料の濃度は、10～50質量%であることが好ましく、10～20質量%であることがより好ましい。

[0215] (塗布、乾燥)

塗布は、特に制限されないが、ワイヤーバーによるコーティング、スピンコーティング、ディップコーティングによる塗布の他、ダイコーター、グラビアコーター、コンマコーターなどを用いた連続塗布により行うことができる。

[0216] 乾燥方法としては、特に制限されないが、加熱、温風の送風等が挙げられる。

[0217] 乾燥温度としては、特に制限されないが、30～150℃であることが好ましい。

[0218] (加熱、活性エネルギー線の照射)

ハードコート層用塗布液中の熱硬化性樹脂は、加熱することにより熱硬化性樹脂が架橋等を起こし、ハードコート剤となりうる。また、ハードコート層用塗布液中の活性エネルギー線硬化性樹脂は、活性エネルギー線（例えば紫外線ランプ等）を照射することにより、活性エネルギー線硬化性樹脂が架橋等を起こし、ハードコート剤となりうる。

[0219] 具体例を挙げると、ハードコート層用塗布液がポリシロキサン前駆体を含む場合には、50～150℃で30分～数日間の熱処理を行うことが好ましく、基材の耐熱性や積層ロール状にした際の基材の安定性等の観点から、4

0～80℃で2日間以上熱処理することがより好ましい。

[0220] なお、場合によっては、上記乾燥段階での温度を調節し、乾燥と加熱を同時に行ってもよい。

[0221] [中間層を形成する工程]

中間層は、通常、中間層用塗布液を塗布、乾燥により形成することができる。

[0222] (中間層用塗布液)

中間層用塗布液は、中間層形成用モノマーおよび溶媒を含む。必要に応じて、その他の添加剤を含んでもよい。

[0223] 前記中間層形成用モノマーとしては、上述したものが用いられうることからここでは説明を省略する。

[0224] また、溶媒としては、モノマーと相互作用等を起こさないものであれば特に制限されない。

[0225] (塗布、乾燥)

塗布、乾燥方法についても特に制限されず、公知の技術を適宜参酌することで、中間層を形成することができる。

[0226] <赤外遮蔽体および合わせガラス>

上述の赤外遮蔽フィルムは、幅広い分野に応用することができる。例えば、建物の屋外の窓や自動車窓等の長期間太陽光に晒られる設備に貼り合せ、熱線反射効果を付与する熱線反射フィルム等の窓貼用フィルムや、農業用ビニールハウス用フィルム等として、主として耐候性を高める目的で用いられる。

[0227] 特に、本発明に係る赤外遮蔽フィルムは、直接または接着剤を介して、ガラスまたはガラス代替の樹脂などの基体に貼合される部材に好適に用いられる。例えば、建物の屋外の窓や自動車窓等太陽光に晒られる窓ガラスに貼り合せ、室内温度の過上昇を抑える赤外反射効果を付与する窓貼用フィルム、農業用ビニールハウス用フィルム等として、主としてハウス内温度の過上昇を抑える赤外遮蔽効果を付与した農業用フィルムの目的で用いられる。

- [0228] また自動車用の合わせガラスのように、本発明の赤外遮蔽フィルムをガラスとガラスの間に挟み、自動車用赤外遮蔽フィルムとして用いられ、この場合外気ガスから赤外遮蔽フィルムを封止できるため、耐久性の観点から好ましい。
- [0229] すなわち、本発明の一形態によれば、基体と、前記基体の少なくとも一方の面に配置された上述の赤外遮蔽フィルムと、を含む、赤外遮蔽体が提供される。
- [0230] また、本発明の別の形態によれば、上述の赤外遮蔽フィルムと、前記赤外遮蔽フィルムを挟持する一对の中間膜と、前記赤外遮蔽フィルムおよび前記中間膜を挟持する一对の板ガラスと、を含む、熱線反射合わせガラスが提供される。
- [0231] 本発明の赤外遮蔽体とは、本発明の赤外遮蔽フィルムを基体の少なくとも一方の面に設けられた態様を意味するが、基体の複数面に設けた状態、本発明の赤外遮蔽フィルムに複数の基体を設けた状態でもよい。
- [0232] このうち、特に、合わせガラスについては、2枚の板ガラスの間に、2枚の中間膜を用いて赤外遮蔽フィルムが挟持されてなる構造をとる。
- [0233] 赤外遮蔽体において、基体の具体的な例としては、例えば、ガラス、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、金属板、セラミック、布等が挙げられる。樹脂の種類は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂のいずれでもあってもよく、これらを2種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0234] また、基体は、フィルム状、板状、球状、立方体状、直方体状等様々な形態であってよい。
- [0235] これらのうち、板状のセラミック基体またはガラス基体に本発明の赤外遮

蔽フィルムを設けた、赤外遮蔽体が好ましい。

[0236] 基体の膜厚は、特に制限されないが、0.1 mm～5 cmであることが好ましい。

[0237] ガラス基体の例としては、例えば、JIS R 3202:2011に記されたフロート板ガラス、および磨き板ガラスであることが好ましい。また、ガラス厚みとしては0.01 mm～20 mmであることが好ましい。

[0238] 基体に、本発明の赤外遮蔽フィルムを設ける方法としては、上述のように赤外遮蔽フィルムに接着剤（粘着剤）などの接着層（粘着層）を塗設し、粘着層を介して基体に貼り付ける方法が好適に用いられる。

[0239] 本発明に適用可能な接着剤としては、光硬化性または熱硬化性の樹脂を主成分とする接着剤が挙げられる。接着剤は紫外線に対して耐久性を有するものが好ましく、アクリル接着剤またはシリコン接着剤が好ましい。さらに粘着特性やコストの観点から、アクリル接着剤が好ましい。特に剥離強さの制御が容易なことから、溶剤系およびエマルジョン系アクリル接着剤が好ましく、溶剤系アクリル接着剤がより好ましい。溶剤系アクリル接着剤として溶液重合ポリマーを使用する場合、そのモノマーとしては公知のものを使用できる。

[0240] 本発明の赤外遮蔽フィルムと基体とを貼り合わせる接着層は、赤外遮蔽フィルムが日光（熱線）入射面側にあるように設置することが好ましい。また、本発明の赤外遮蔽フィルムを、窓ガラスと基体との間に挟持すると、水分等の周囲のガスから封止でき耐久性に優れるため好ましい。本発明の赤外遮蔽フィルムを、屋外や車の外側（外貼り用）に設置しても環境耐久性があって好ましい。

[0241] また、ポリビニルブチラル系樹脂、あるいはエチレンー酢酸ビニル共重合体系樹脂を上記の接着剤として用いてもよい。その具体例としては、たとえば、可塑性ポリビニルブチラル（積水化学工業社製、三菱モンサント社製等）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（デュポン社製、武田薬品工業社製、デュラミン）、変性エチレンー酢酸ビニル共重合体（東ソー社製、メルセ

ンG) 等である。

- [0242] なお、接着層または粘着層には、紫外線吸収剤、抗酸化剤、帯電防止剤、熱安定剤、滑剤、充填剤、着色、接着（粘着）調整剤等を適宜添加配合してもよい。
- [0243] 合わせガラスについても、上記と同様のものが用いられうる。
- [0244] なお、板ガラスについては、上述のガラス基体等の無機ガラスおよび有機ガラスが挙げられる。
- [0245] 無機ガラスとしては、特に限定されないが、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、線入り板ガラス、熱線吸収板ガラス、着色板ガラスなどの各種無機ガラスなどが挙げられる。
- [0246] また、有機ガラスとしては、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリメチルメタクリレート類等の樹脂からなるガラス板などが挙げられる。これらの有機ガラス板は、上記樹脂からなるシート形状のものを複数積層してなる積層体であってもよい。色についても、透明ガラス板に限らず車両等に用いられる汎用の緑色、茶色、青色等の様々な色のガラス板を用いることができる。
- [0247] 板ガラスは同一の種類であってもよく、2種以上併用してもよい。
- [0248] 板ガラスの厚さは、強度および可視光域の赤外光の透過性を考慮して、1～10mm程度であることが好ましい。
- [0249] 曲面形状の板ガラスは、板ガラスの曲率半径が0.5～2.0mであることが好ましい。板ガラスの曲率半径がこの範囲であれば、赤外遮蔽フィルムがガラスの曲面形状に沿うことができる。
- [0250] また、合わせガラスを構成する中間層については、赤外遮蔽フィルムとガラスとを張り合わせる接着性能を有する膜であればいずれの膜も用いることができる。
- [0251] 好ましい中間膜としては、接着剤としても使用されうるポリビニルブチラル系樹脂、あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂などが挙げられる。

- [0252] 中間膜は上記樹脂膜の単層で構成されてもよいし、2層以上を積層された状態で用いられてもよい。また、2枚の中間膜とは同一種類の樹脂から構成されていてもよいし、異なる種類の樹脂から構成されていてもよい。
- [0253] また、中間膜は、熱線遮蔽効果の点から、熱線遮蔽吸収能を有する平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の熱線遮蔽性微粒子を含有することが好ましい。熱線遮蔽性微粒子を含有した中間膜を用いると、フィルムを曲面形状のガラスに適用した場合の可視光の反射による色ムラが低減される効果もある。これは熱線遮蔽性微粒子による散乱および吸収により可視光の反射が目立たなくなるためであると考えられる。
- [0254] 前記機能性微粒子としては、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moの金属、酸化物、窒化物、硫化物あるいはSbやFのドーパ物の各単独物もしくはこれらの中から少なくとも2種以上を選択してなる複合物が挙げられ、熱線遮蔽効果の点からはアンチモンドープ酸化スズ（ATO）または酸化インジウムスズ（ITO）であることが好ましい。
- [0255] 熱線遮蔽性微粒子の平均粒径は、可視光の反射を抑制しつつ、熱線遮蔽効果を確保できること、また散乱によるヘイズの劣化が生じず、透明性を確保できることから、 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、平均粒径の下限は特に限定されるものではないが、 $0.10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。上記平均粒径は、粒子そのものあるいは屈折率層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。
- [0256] 熱線遮蔽性微粒子の含有量は、特に限定されるものではないが、熱線遮蔽効果の点から、中間膜の全質量に対し、 $0.5\sim 10$ 質量%であることが好ましく、 $0.5\sim 5$ 質量%であることがより好ましい。
- [0257] なお、中間層には紫外線吸収剤、抗酸化剤、帯電防止剤、熱安定剤、滑剤

、充填剤、着色、接着調整剤等を適宜添加配合してもよい。

[0258] 中間層の膜厚は、通常0.1～2mm程度である。

実施例

[0259] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」または「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」または「質量%」を表す。

[0260] <実施例1>

[誘電多層膜]

(低屈折率層用塗布液)

はじめに低屈折率層用塗布液を調製した。具体的には、430部のコロイダルシリカ(10質量%) (スノーテックスOX S; 日産化学工業株式会社製)、150部のホウ酸水溶液(3質量%)、85部の水、300部のポリビニルアルコール(4質量%) (JP-45; 重合度: 4500; ケン化度: 88mol%; 日本酢ビ・ポバール株式会社製)、3部の界面活性剤(5質量%) (ソフタゾリンLSB-R; 川研ファインケミカル株式会社製)、を45℃でこの順に添加した。そして、純水で1000部に仕上げ、低屈折率層用塗布液を調製した。

[0261] (高屈折率層用塗布液)

次に、高屈折率層用塗布液を調製した。具体的には、あらかじめシリカ変性酸化チタン粒子の分散液を調製し、これに溶媒等を添加した。

[0262] シリカ変性酸化チタン粒子の分散液は以下のように調製した。

[0263] 硫酸チタン水溶液を公知の手法により熱加水分解して酸化チタン水和物を得た。得られた酸化チタン水和物を水に懸濁させて、水性懸濁液(TiO_2 濃度: 100g/L) 10Lを得た。これに水酸化ナトリウム水溶液(濃度10mol/L) 30Lを攪拌下で添加し、90℃に昇温して、5時間熟成した。得られた溶液を塩酸で中和し、ろ過、水洗することで、塩基処理チタン化合物を得た。

[0264] 次に、塩基処理チタン化合物を TiO_2 濃度20g/Lになるよう純水に懸

濁させて攪拌した。攪拌下、 TiO_2 量に対し0.4mol%の量のクエン酸を添加した。95℃まで昇温し、濃塩酸を塩酸濃度30g/Lとなるように加え、液温を維持して3時間攪拌した。ここで、得られた混合液のpHおよびゼータ電位を測定したところ、pHは1.4、ゼータ電位は+40mVであった。また、ゼータサイザーナノ（マルバーン社製）により粒径測定を行ったところ、体積平均粒径は35nm、単分散度は16%であった。

[0265] ルチル型酸化チタン粒子を含む20.0質量%酸化チタンゾル水系分散液1kgに純水1kgを添加して、10.0質量%酸化チタンゾル水系分散液を調製した。

[0266] 上記の10.0質量%酸化チタンゾル水系分散液0.5kgに、純水2kgを加えた後、90℃に加熱した。その後、 SiO_2 濃度が2.0質量%のケイ酸水溶液1.3kgを徐々に添加した。得られた分散液をオートクレーブ中、175℃で18時間加熱処理を行い、さらに濃縮することで、 SiO_2 で被覆されたルチル型構造を有する酸化チタンを含む、20質量%のシリカ変性酸化チタン粒子の分散液（ゾル水分散液）を得た。

[0267] このように調製したシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液に溶媒等を添加して高屈折率層用塗布液を調製した。具体的には、320部のシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液（20.0質量%）、120部のクエン酸水溶液（1.92質量%）、20部のポリビニルアルコール（10質量%）（PVA-103、重合度：300、ケン化度：99mol%、株式会社クラレ製）、100部のホウ酸水溶液（3質量%）、350部のポリビニルアルコール（4質量%）（PVA-124、重合度：2400、ケン化度：99mol%、株式会社クラレ製）、1部の界面活性剤（5質量%）（ソフタゾリンLSB-R、川研ファインケミカル株式会社製）を45℃でこの順に添加した。そして、純水で1000部に仕上げ、高屈折率層用塗布液を調製した。

[0268] （塗布、乾燥）

基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（A4300、両面易

接着層、厚さ：50 μ m、長さ：200m×幅210mm、屈折率：1.58、東洋紡績株式会社製）を準備した。

[0269] 9層重層塗布可能なスライドホッパー塗布装置を用い、低屈折率層用塗布液および高屈折率層用塗布液を45℃に保温しながら、45℃に加温した基材上に、9層重層塗布を行った。この際、最下層および最上層は低屈折率層とし、それ以外は低屈折率層および高屈折率層がそれぞれ交互に積層されるように設定した。塗布量については、乾燥時の膜厚が低屈折率層は各層150nm、高屈折率層は各層130nmになるように調節した。なお、前記膜厚は、製造した赤外遮蔽フィルムを切断し、その切断面を電子顕微鏡により観察することで確認した。この際、2つの層間の界面を明確に観測することができない場合には、XPS表面分析装置により得た層中に含まれるTiO₂の厚さ方向のXPSプロファイルにより界面を決定した。

[0270] 塗布直後、5℃の冷風を吹き付けてセットした。このとき、表面を指で触れても指に何もつかなくなるまでの時間（セット時間）は5分であった。

[0271] セット完了後、80℃の温風を吹き付けて乾燥させて、9層からなる重層塗布品を作製した。

[0272] 上記9層重層塗布品の裏面（9層重層塗布された基材面とは反対側の基材面（裏面））に、さらに9層重層塗布を行った。

[0273] これにより誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）からなる第1のフィルムを得た。

[0274] なお、形成した高屈折率層の屈折率は1.95であり、低屈折率層の屈折率は1.45であった。

[0275] [中間層]

（中間層用塗布液）

EMB498（高酸価アクリル樹脂の高分子量タイプ、T_g：60℃、三菱レイヨン株式会社製）を、濃度が20質量%となるようにエタノールで溶解して、中間層用塗布液を調製した。

[0276] （塗布、乾燥）

上記で作製した第1のフィルムの一方向の誘電多層膜上に、中間層用塗布液を、乾燥膜厚が $6.0\mu\text{m}$ となるように、ワイヤーバーを用いて、塗布、乾燥を行い、中間層を形成した。

[0277] これにより、誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層からなる第2のフィルムを得た。

[0278] なお、中間層の屈折率は、 1.49 であった。

[0279] [ハードコート層]

(ハードコート層用塗布液1)

赤外線吸収剤であるセルナックスC X-Z 410K（アルミニウムドーブ酸化亜鉛（AZO）のメチルイソブチルケトン分散ゾル、日産化学工業株式会社製）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ダイセル・サイテック社製）、溶媒であるメチルエチルケトンを混合し、ついで、フッ素系界面活性剤（メガファックスF-552、DIC株式会社製）を 0.1 質量%添加して、ハードコート層用塗布液1を調製した。この際、ハードコート層用塗布液1の全固形分が 37 質量%となるように調整した。また、AZOの濃度が固形分に対して 65 質量%となるように調整した。

[0280] (塗布、乾燥)

上記で作製した第2のフィルムの中間膜上に、ハードコート層用塗布液1を、乾燥膜厚が $6.0\mu\text{m}$ となるように、ワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥区間温度 90°C で乾燥することで塗膜を形成した。

[0281] (活性エネルギー線の照射)

上記で得られた塗膜に、活性エネルギー線として紫外線ランプを用いて塗膜に紫外線を照射して、ハードコート層を形成した。この際、紫外線ランプの照射部の照度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ とし、照射量は $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ とした。

[0282] これにより、誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを得た。

[0283] なお、ハードコート層の屈折率は、 1.59 であった。

[0284] また、製造した赤外遮蔽フィルムにおいて、分光光度計U-4100（株式会社島津製作所製）を用いて、可視光域（360～740nm）の透過率を測定することで、赤外遮蔽フィルムのL*a*b*表色系におけるa*の値およびb*の値を測定したところ、a*の値は-4.1であり、b*の値は3.3であった。

[0285] <実施例2>

実施例1と同様の方法で、誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層からなる第2のフィルムを得た。

[0286] [ハードコート層]

（ハードコート層用塗布液2）

赤外線吸収剤（アンチモンドープ酸化スズ（ATO）のメチルイソブチルケトン分散ゾル、ANP社製）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ダイセル・サイテック社製）、溶媒であるメチルエチルケトンを混合し、次いで、フッ素系界面活性剤（メガファックスF-552、DIC株式会社製）を0.1質量%添加して、ハードコート層用塗布液2を調製した。この際、ハードコート層用塗布液2の全固形分が30質量%となるように調整した。また、ATOの濃度が固形分に対して50質量%となるように調整した。

[0287] （塗布、乾燥）

上記で作製した第2のフィルムの間膜上に、ハードコート層用塗布液2を、乾燥膜厚が4.0μmとなるように、ワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥区間温度90℃で乾燥することで塗膜を形成した。

[0288] （活性エネルギー線の照射）

上記で得られた塗膜に、活性エネルギー線として紫外線ランプを用いて塗膜に紫外線を照射して、ハードコート層を形成した。この際、紫外線ランプの照射部の照度は100mW/cm²とし、照射量は0.5J/cm²とした。

[0289] これにより、誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを得た。

[0290] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0291] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-3.5であり、 b^* の値は0.4であった。

[0292] <実施例3>

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.001質量%のSavinyl Blue RS (CLARIANT社製)を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で誘電多層膜(9層積層)－基材－誘電多層膜(9層積層)－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0293] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0294] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-4.4であり、 b^* の値は1.5であった。

[0295] <実施例4>

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.008質量%のSavinyl Blue RS (CLARIANT社製)を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で誘電多層膜(9層積層)－基材－誘電多層膜(9層積層)－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0296] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0297] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-5.0であり、 b^* の値は-6.4であった。

[0298] <実施例5>

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.01質量%のSavinyl Blue RS (CLARIANT社製)を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方

法で誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0299] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0300] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-6.3であり、 b^* の値は-10.0であった。

[0301] <実施例6>

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.002質量%のCeres Blue RR-J Gran. (Bayer Chemicals AG社製)を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0302] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0303] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-7.5であり、 b^* の値は-5.2であった。

[0304] <実施例7>

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.005質量%のCeres Blue RR-J Gran. (Bayer Chemicals AG社製)を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0305] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0306] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-9.0であり、 b^* の値は-10.0であった。

[0307] <実施例 8>

実施例 1 のハードコート層用塗布液 1 に、AZO の質量に対して 0.007 質量%の Ceres Blue RR-J Gran. (Bayer Chemicals AG 社製) を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法で誘電多層膜 (9 層積層) - 基材 - 誘電多層膜 (9 層積層) - 中間層 - ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0308] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59 であった。

[0309] また、実施例 1 と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は -9.3 であり、 b^* の値は -11.3 であった。

[0310] <実施例 9>

実施例 1 と同様の方法で、誘電多層膜 (9 層積層) - 基材 - 誘電多層膜 (9 層積層) - 中間層からなる第 2 のフィルムを得た。

[0311] [ハードコート層]

(ハードコート層用塗布液 3)

赤外線吸収剤 (ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO) のメチルエチルケトン分散ゾル、ハクスイテック社製)、ペンタエリスリトールトリアクリレート (ダイセル・サイテック社製)、溶媒であるメチルエチルケトンを混合し、次いで、フッ素系界面活性剤 (メガファックス F-552、DIC 株式会社製) を 0.1 質量% 添加して、ハードコート層用塗布液 3 を調製した。この際、ハードコート層用塗布液 3 の全固形分が 37 質量% となるように調整した。また、GZO の濃度が固形分に対して 65 質量% となるように調整した。

[0312] (塗布、乾燥)

上記で作製した第 2 のフィルムの間膜上に、ハードコート層用塗布液 3 を、乾燥膜厚が $7\mu\text{m}$ となるように、ワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥区間温度 90°C で乾燥することで塗膜を形成した。

[0313] (活性エネルギー線の照射)

上記で得られた塗膜に、活性エネルギー線として紫外線ランプを用いて塗膜に紫外線を照射して、ハードコート層を形成した。この際、紫外線ランプの照射部の照度は $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ とし、照射量は $0.5\text{ J}/\text{cm}^2$ とした。

[0314] これにより、誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを得た。

[0315] なお、ハードコート層の屈折率は、 1.58 であった。

[0316] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は -3.7 であり、 b^* の値は 3.1 であった。

[0317] <実施例10>

[誘電多層膜]

特表2008-528313号公報の段落「0046」～「0049」の記載に基づき、実施例1で使用した基材上に、樹脂の押出成形（共押出法）により $\text{c o P E N}/\text{P E T G}$ が交互に積層された誘電多層膜を形成した。この際、 c o P E N 層および P E T G 層をあわせた屈折率層の総数は50層である。

[0318] これにより基材－誘電多層膜（50層積層）からなる第3のフィルムを得た。

[0319] なお、形成した低屈折率層（ P E T G 層）の膜厚は各層 170 nm であり、高屈折率層（ c o P E N 層）の膜厚は各層 170 nm であった。また、高屈折率層の屈折率は 1.64 であり、低屈折率層の屈折率は 1.57 であった。

[0320] [中間層]

実施例1と同様の方法で、第3のフィルムの誘電多層膜上に中間層を形成した。

[0321] これにより、基材－誘電多層膜（50層積層）－中間層からなる第4のフ

ィルムを得た。

[0322] なお、中間層の屈折率は、1.49であった。

[0323] [ハードコート層]

上記で作製した第4のフィルムの中間層上に、実施例1と同様の方法でハードコート層を形成して、基材－誘電多層膜（50層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0324] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0325] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-4.5であり、 b^* の値は2.5であった。

[0326] <実施例11>

実施例10と同様の方法で、基材－誘電多層膜（50層積層）－中間層からなる第4のフィルムを得た。

[0327] [ハードコート層]

(ハードコート層用塗布液4)

赤外線吸収剤（アンチモンドープ酸化スズ（ATO）のメチルイソブチルケトン分散ゾル、ANP社製）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ダイセル・サイテック社製）、溶媒であるメチルエチルケトンを混合し、次いで、フッ素系界面活性剤（メガファックスF-552、DIC株式会社製）を0.1質量%添加した。そして、AZOの質量に対して0.004質量%のSavinyl Blue RS（CLARIANT社製）を添加することで、ハードコート層用塗布液4を調製した。この際、ハードコート層用塗布液4の全固形分が30質量%となるように調整した。また、ATOの濃度が固形分に対して50質量%となるように調整した。

[0328] (塗布、乾燥、活性エネルギー線の照射)

第4のフィルムの中間層上に、ハードコート層用塗布液4を用いて実施例2と同様の方法で、ハードコート層を形成した。

[0329] これにより、基材－誘電多層膜（50層積層）－中間層－ハードコート層

からなる赤外遮蔽フィルムを得た。

[0330] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0331] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-4.5であり、 b^* の値は-2.3であった。

[0332] <比較例1>

実施例11のハードコート層用塗布液4に、Savinyl Blue RS (CLARIANT社製)を添加しなかったことを除いては、実施例1と同様の方法で、基材-誘電多層膜(50層積層)-中間層-ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0333] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0334] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-2.3であり、 b^* の値は-1.0であった。

[0335] <比較例2>

実施例1で使用した基材上に、比較例1で用いたハードコート層用塗布液を用いて実施例1と同様の方法で、基材-ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0336] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0337] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は-2.6であり、 b^* の値は4.3であった。

[0338] <比較例3>

[ハードコート層]

(ハードコート層用塗布液5)

赤外線吸収剤(ガリウムドープ酸化亜鉛(GZO)のメチルエチルケトン分散ゾル、ハクスイテック社製)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(ダイセル・サイテック社製)、溶媒であるメチルエチルケトンを混合し、

次いで、フッ素系界面活性剤（メガファックスF-552、DIC株式会社製）を0.1質量%添加した。そして、GZOの質量に対して0.004質量%のカドミウムレッドを添加することで、ハードコート層用塗布液5を調製した。この際、ハードコート層用塗布液5の全固形分が37質量%となるように調整した。また、GZOの濃度が固形分に対して65質量%となるように調整した。

[0339] （塗布、乾燥、活性エネルギー線の照射）

実施例1で使用した基材上に、ハードコート層用塗布液5を用いて実施例9と同様の方法でハードコート層を形成し、基材－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0340] なお、ハードコート層の屈折率は、1.58であった。

[0341] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムのL*a*b*表色系におけるa*の値およびb*の値を測定したところ、a*の値は6.0であり、b*の値は3.3であった。

[0342] ＜比較例4＞

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.004質量%のカドミウムレッドを添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で誘電多層膜（9層積層）－基材－誘電多層膜（9層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0343] なお、ハードコート層の屈折率は、1.59であった。

[0344] また、実施例1と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムのL*a*b*表色系におけるa*の値およびb*の値を測定したところ、a*の値は3.9であり、b*の値は5.9であった。

[0345] ＜比較例5＞

実施例1のハードコート層用塗布液1に、AZOの質量に対して0.001質量%のカドミウムレッドを添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で誘電多層膜（9層積層）－基材－誘

電多層膜（９層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0346] なお、ハードコート層の屈折率は、１．５９であった。

[0347] また、実施例１と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は０．５であり、 b^* の値は４．９であった。

[0348] ＜比較例６＞

実施例１のハードコート層用塗布液１に、ＡＺＯの質量に対して０．０１質量％のフタロシアニン系顔料を添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法で誘電多層膜（９層積層）－基材－誘電多層膜（９層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0349] なお、ハードコート層の屈折率は、１．５９であった。

[0350] また、実施例１と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は－３．５であり、 b^* の値は－１３．０であった。

[0351] ＜比較例７＞

実施例１のハードコート層用塗布液１に、ＡＺＯの質量に対して０．０１質量％のコバルトグリーンを添加したハードコート層用塗布液を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法で誘電多層膜（９層積層）－基材－誘電多層膜（９層積層）－中間層－ハードコート層からなる赤外遮蔽フィルムを製造した。

[0352] なお、ハードコート層の屈折率は、１．５９であった。

[0353] また、実施例１と同様の方法で、赤外遮蔽フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* の値および b^* の値を測定したところ、 a^* の値は－３．５であり、 b^* の値は５．９であった。

[0354] ＜性能評価＞

実施例１～１１および比較例１～７で製造した赤外遮蔽フィルムについて

各種性能評価を行った。

[0355] [遮熱性能]

赤外線遮蔽フィルムのハードコート層が形成された面とは逆の方向から波長250nm～2500nmの光を照射して、透過率および反射率を測定した。これらの値を用いて日射反射重係数との演算処理を行うことにより、日射取得率(Tts)を求めた。この際、透過率および反射率の測定には、分光光度計U-4100(株式会社島津製作所製)を使用した。

[0356] 遮熱性能は下記の基準に従って評価を行った。

[0357] ◎：日射取得率(Tts)の値が55%未満である

○：日射取得率(Tts)の値が55%以上57%未満である

△：日射取得率(Tts)の値が57%以上59%未満である

×：日射取得率(Tts)の値が59%以上である。

[0358] [色調変化]

赤外線遮蔽フィルムを、25℃、55%RHの環境下で、ハードコート層が形成された面から、三波長型蛍光灯(白色光、FHF32EXNH-10P メロウライン 32W形、株式会社東芝製)を点灯照射した。この際、赤外線遮蔽フィルムの色調を、赤外線遮蔽フィルムを、観察角度を順次変更しながら目視で観察し、以下の基準に従って、色調変化の評価を行った。

[0359] 5：色調の角度依存性の発生がほとんど認められず、外観が良好である

4：色調の角度依存性が若干認められるが、非常に弱い角度依存性であり、ほぼ良好な外観である

3：色調の角度依存性が認められ、実用上やや懸念される外観である

2：色調の角度依存性が比較的強く認められ、実用上懸念される外観である

1：色調の角度依存性が強く認められ、実用に耐えない外観である。

[0360] [反射強度比]

赤外線遮蔽フィルムのハードコート層が形成された面とは逆の方向から、波長730nmの光照射し、誘電多層膜の法線に対して、入射角が5度とな

る正反射率と、入射角が60度となる正反射率と、を測定した。この際、正反射率の測定には、分光光度計U-4100（株式会社島津製作所製）を用いた。そして、5度正反射率の反射強度を1とした場合における、60度正反射率の反射強度（反射強度比）を算出した。

[0361] 得られた結果を下記表1に示す。

[0362]

[表1]

表 1

	a*の値	b*の値	金属酸化物 粒子	赤外線 吸収剤	顔料・染料		遮熱性能	色調変化	反射強度比
					種類	含有量 (質量%)			
実施例 1	-4.1	3.3	あり	AZO	なし	—	◎	4	2
実施例 2	-3.5	0.4	あり	ATO	なし	—	◎	5	1
実施例 3	-4.4	1.5	あり	AZO	Savinyl Blue RS	0.001	◎	5	1
実施例 4	-5.0	-6.4	あり	AZO	Savinyl Blue RS	0.008	◎	5	1
実施例 5	-6.3	-10.0	あり	AZO	Savinyl Blue RS	0.01	◎	5	1
実施例 6	-7.5	-5.2	あり	AZO	Ceres Blue RR-J Gran.	0.002	◎	5	1
実施例 7	-9.0	-10.0	あり	AZO	Ceres Blue RR-J Gran.	0.005	◎	5	1
実施例 8	-9.3	-11.3	あり	AZO	Ceres Blue RR-J Gran.	0.007	◎	5	1
実施例 9	-3.7	3.1	あり	GZO	なし	—	◎	4	2
実施例 10	-4.5	2.5	なし	AZO	なし	—	○	4	2
実施例 11	-4.5	-2.3	なし	ATO	Savinyl Blue RS	0.004	○	5	1
比較例 1	-2.3	-1.0	なし	ATO	なし	—	○	3	3
比較例 2	-2.6	4.3	—	ATO	Savinyl Blue RS	0.004	△	5	1
比較例 3	6.0	3.3	—	GZO	カドミウムレッド	0.004	△	5	1
比較例 4	3.9	5.9	あり	AZO	カドミウムレッド	0.004	◎	1	5
比較例 5	0.5	4.9	あり	AZO	カドミウムレッド	0.001	◎	2	4
比較例 6	-3.5	-13.0	あり	AZO	フタロシアニン系顔料	0.01	◎	2	4
比較例 7	-3.5	5.9	あり	AZO	コバルトグリーン	0.01	◎	2	4

[0363] 表 1 の結果からも明らかなように、実施例に係る赤外遮蔽フィルムは優れ

た遮熱性能を有していることが分かる。また、実施例に係る赤外遮蔽フィルムは、観察角度による色調変化において良好な結果を示し、反射強度比が1に近いことからフィルム面の法線に対して5度および60度の正反射率に差がなかった。すなわち、実施例に係る赤外遮蔽フィルムは、色調の角度依存性が低いことが分かる。

[0364] 一方、比較例に係る赤外遮蔽フィルムは、遮熱性能および色調の角度依存性の低減の両者を実現できていないことが分かる。例えば、比較例2および3では、誘電多層膜がないため色調の角度依存性は低いが、遮熱性能は不十分であることが分かる。また、例えば、比較例4～7では、誘電多層膜により良好な遮熱性能が得られているものの、色調の角度依存性が高いことが分かる。

[0365] 本出願は、2013年6月14日に出願された日本特許出願第2013-125802号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] 高屈折率層および低屈折率層を含む誘電多層膜と、ハードコート層と、を含み、 $L^* a^* b^*$ 表色系における a^* が $a^* \leq -3.5$ であり、かつ、 b^* が $-1.2 \leq b^* \leq 5$ である、赤外遮蔽フィルム。
- [請求項2] 前記 b^* が、 $-1.2 \leq b^* \leq 2$ である、請求項1に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項3] 前記高屈折率層および前記低屈折率層の少なくとも一方が、金属酸化物粒子を含む、請求項1または2に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項4] 前記ハードコート層が、赤外線吸収剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項5] 前記ハードコート層が、顔料および染料の少なくとも一方を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項6] 基体と、前記基体の少なくとも一方の面に配置された請求項1～5のいずれか1項に記載の赤外遮蔽フィルムと、を含む、赤外遮蔽体。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の赤外遮蔽フィルムと、前記赤外遮蔽フィルムを挟持する一対の中間膜と、前記赤外遮蔽フィルムおよび前記中間膜を挟持する一対の板ガラスと、を含む、熱線反射合わせガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

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)

G02B5/22, B32B7/02, B32B9/00, C03C27/12, G02B1/10, G02B5/26, G02B5/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 2012-519648 A (Saint-Gobain Glass France), 30 August 2012 (30.08.2012), paragraphs [0061] to [0122]; all drawings & US 2012/0028009 A1 & EP 2406197 A & WO 2010/103224 A1 & FR 2942794 A1 & CA 2753842 A & KR 10-2011-0128285 A & CN 102421720 A & EA 201171111 A	1, 6 2-5, 7
Y	WO 2012/128109 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraphs [0004], [0008], [0009], [0163], [0164] & US 2014/0002895 A1 & EP 2687878 A1 & CN 103443667 A	3

☒ 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
05 August, 2014 (05.08.14)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2014 (22.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/065679 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 10 May 2013 (10.05.2013), paragraphs [0001], [0065], [0136] & CN 103917900 A	3,7
Y	JP 2004-525403 A (3M Innovative Properties Co.), 19 August 2004 (19.08.2004), paragraphs [0064], [0065], [0095], [0096], [0098] & US 2004/0004778 A1 & US 2005/0207002 A1 & EP 1352269 A & WO 2002/061469 A2 & CN 1486436 A & KR 10-2003-0072378 A	2,4-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i,
G02B1/10(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G02B5/22, B32B7/02, B32B9/00, C03C27/12, G02B1/10, G02B5/26, G02B5/28

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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）

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
X Y	JP 2012-519648 A（サンーゴハン グラス フランス）2012.08.30, 段落【0061】－【0122】、全図 & US 2012/0028009 A1 & EP 2406197 A & WO 2010/103224 A1 & FR 2942794 A1 & CA 2753842 A & KR 10-2011-0128285 A & CN 102421720 A & EA 201171111 A	1, 6 2－5, 7
Y	WO 2012/128109 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.09.27, 段落【0004】、【0008】、【0009】、【016 3】、【0164】 & US 2014/0002895 A1 & EP 2687878 A1 & CN 103443667 A	3

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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）
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

池田 博一

20

3491

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 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	WO 2013/065679 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2013.05.10, 段落【0001】、【0065】、【0136】 & CN 103917900 A	3, 7
Y	JP 2004-525403 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2004.08.19, 段落【0064】、【0065】、【0095】、 【0096】、【0098】 & US 2004/0004778 A1 & US 2005/0207002 A1 & EP 1352269 A & WO 2002/061469 A2 & CN 1486436 A & KR 10-2003-0072378 A	2, 4-5