

(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
2013年9月6日(06.09.2013)



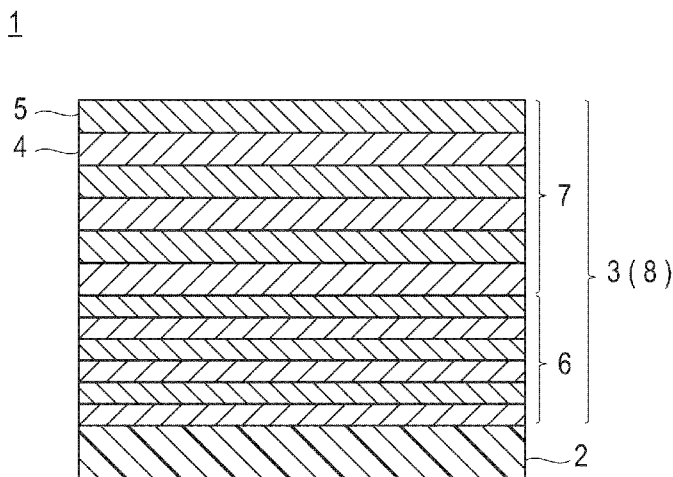
(10) 国際公開番号
WO 2013/129335 A1

- (51) 国際特許分類: *G02B 5/28* (2006.01) *G02B 5/26* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054809
- (22) 国際出願日: 2013年2月25日(25.02.2013)
- (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 2012-044293 2012年2月29日(29.02.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 中島 彰久 (NAKAJIMA, Akihisa) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NEAR-INFRARED REFLECTIVE FILM AND NEAR-INFRARED REFLECTIVE GLASS USING SAME

(54) 発明の名称: 近赤外反射フィルムおよびこれを用いた近赤外反射ガラス



(57) Abstract: [Problem] To provide a near-infrared reflective film having a superior reflection peak in the near-infrared region, in which reflection peaks such as ripples that can occur in the visible region are suppressed. [Solution] A near-infrared reflective film having a support, and a dielectric multilayer film disposed on the support, in which high-refractive-index layers and low-refractive-index layers are alternately layered, wherein an arbitrary high-refractive-index layer and the low-refractive-index layer that is adjacent thereto satisfy the relation $1.1 \geq (dH \times nH)/(dL \times nL) > 1$ or $1 > (dH \times nH)/(dL \times nL) \geq 0.9$ (where dH represents the thickness of the high-refractive-index layer, nH represents the refractive index of the high-refractive-index layer, dL represents the thickness of the low-refractive-index layer, nL represents the refractive index of the low-refractive-index layer, $dH \times nH$ represents the optical film thickness of the high-refractive-index layer, and $dL \times nL$ represents the optical film thickness of the low-refractive-index layer), the dielectric multilayer film has a dielectric film group set comprising a first dielectric film group comprising at least three each of the high-refractive-index layer (refractive index n_1H , thickness d_1H) and the low-refractive-index layer (refractive index n_1L , thickness d_1L), and a second dielectric film group comprising at least three each of the high-refractive-index layer (refractive index n_2H ,

[続葉有]



WO 2013/129335 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

thickness d_2H) and the low-refractive-index layer (refractive index n_2L , thickness d_2L) adjacent to the reverse side of the first dielectric film group from the support, the dielectric film group set satisfying the relations $1.10 \geq d_2H/d_1H > 1$ and $1.10 \geq d_2L/d_1L > 1$.

(57) 要約: 【課題】可視領域に生じうるリップル等の反射ピークを抑制し、優れた近赤外領域の反射ピークを示す近赤外反射フィルムを提供する。【解決手段】支持体と、前記支持体上に配置された、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された誘電多層膜と、を有する、近赤外反射フィルムであって、任意の前記高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する前記低屈折率層が、 $1.1 \geq (dH \times nH) / (dL \times nL) > 1$ または $1 > (dH \times nH) / (dL \times nL) \geq 0.9$ (式中、 dH は高屈折率層の厚さを表し、 nH は高屈折率層の屈折率を表し、 dL は低屈折率層の厚さを表し、 nL は低屈折率層の屈折率を表し、 $dH \times nH$ は高屈折率層の光学膜厚を表し、 $dL \times nL$ は低屈折率層の光学膜厚を表す。) を満たし、前記誘電多層膜が、高屈折率層 (屈折率 n_1H 、厚さ d_1H) および低屈折率層 (屈折率 n_1L 、厚さ d_1L) のそれぞれ少なくとも 3 つからなる第 1 の誘電膜群と、前記第 1 の誘電膜群の支持体とは反対の面に接する高屈折率層 (屈折率 n_2H 、厚さ d_2H) および低屈折率層 (屈折率 n_2L 、厚さ d_2L) のそれぞれ少なくとも 3 つからなる第 2 の誘電膜群と、からなる誘電膜群セットを有し、この際、前記誘電膜群セットが、 $1.10 \geq d_2H/d_1H > 1$ および $1.10 \geq d_2L/d_1L > 1$ を満たす、近赤外反射フィルム。

明 細 書

発明の名称：

近赤外反射フィルムおよびこれを用いた近赤外反射ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、赤外反射フィルムおよびこれを用いた近赤外反射ガラスに関する。

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（特に、近赤外光）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（特に、近赤外光）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、上記近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、このような近赤外反射フィルムが近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、近赤外光を選択的に反射させ、可視光は透過させる近赤外反射フィルムが好ましいといえる。

[0004] このような、近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近赤外反射フィルムとして、例えば、特許文献1には、低屈折率の誘電体膜と高屈折率の誘電体膜とが交互に積層されてなる近赤外線反射膜が透明

な板ガラスに形成されてなる近赤外線反射基板が開示されている。前記近赤外線反射膜は、少なくとも1つの面に、誘電体膜が4層以上、11層以下で積層してなり、該近赤外線反射膜が形成された板ガラスの、JIS R3106-1998に規定される可視光透過率が、70%以上で、波長900nmから1400nmの波長領域で50%を越える反射の極大値を有することを特徴としている。また、当該近赤外線反射膜は、(1)誘電体膜を板ガラス面から順に数え、偶数番目層の屈折率の最大値を $n_{e\max}$ 、最小値を $n_{e\min}$ とし、奇数番目層の屈折率の最大値を $n_{o\max}$ 、最小値を $n_{o\min}$ としたとき、 $n_{e\max} < n_{o\min}$ あるいは $n_{o\max} < n_{e\min}$ の条件、および(2) i 番目の層の屈折率を n_i と厚みを d_i としたとき、波長 λ が900~1400nmの範囲の赤外線に対して、 $225\text{nm} \leq n_i \cdot d_i \leq 350\text{nm}$ の条件を満たす。

[0005] 上記特許文献1の段落「0029」~「0030」にも記載のように、低屈折率の誘電体膜と高屈折率の誘電体膜とが交互に積層された構造とし、誘電体膜の干渉を生じさせることで、近赤外線を反射させることができる(上記条件(1))。また、所望の波長の近赤外光(900~1400nm)を反射させるためには、光路差(光学膜厚) $n_i \cdot d_i$ を前記所望の波長の $1/4$ とすることが重要である(上記条件(2))。

[0006] 特許文献1に記載の近赤外反射フィルム(近赤外反射膜)では、近赤外領域に鋭い反射ピークが現れるが、可視領域にも反射ピーク(特に、波長によって高反射および低反射が繰り返される、いわゆるリップルと呼ばれるピーク)が現れることがある。そのため近赤外光だけでなく、可視光についても反射が生じ、赤外反射フィルムの透明性を十分に確保することができない場合がある。

[0007] そこで、近赤外領域の反射ピークを保持しつつ、可視領域に生じうる反射ピークの発生を防止する方法が検討されている。例えば、特許文献2には、高屈折率材料から成る高屈折率薄膜と、低屈折率材料から成る低屈折率薄膜とが交互に複数積層された多層膜を、透明基板上に成膜した赤外線カットフィルタが開示されている。この際、前記多層膜は、16以上32以下の前記

薄膜の層から構成され、前記多層膜の前記透明基板側から第1層は、前記高屈折率薄膜であり、前記多層膜の最終層は、前記低屈折率薄膜である。そして、設計波長を λ とすると、前記多層膜の前記透明基板側から第1層および第2層は、 $(\lambda/4)$ 以上の光学膜厚で成膜され、前記多層膜の前記透明基板側から第3層ないし所定の層は、 $(\lambda/4)$ 以下の光学膜厚で成膜され、前記所定の層と前記最終層との間の層は、 $(\lambda/4)$ 以上の光学膜厚で成膜され、前記最終層は、 $(\lambda/4)$ 以下の光学膜厚で成膜されたことを特徴とする。すなわち、赤外線カットフィルタを構成する多層膜を4つの層群に分類し、当該4つの層群それぞれについて光学膜厚の値を $\lambda/4$ からずらすというものである。特許文献2の赤外線カットフィルタによれば、波長550nmから750nmにかけて透過率が漸減する透過率特性を得ることができ、可視領域に生じうるリップルが抑制されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平06-194517号公報
特許文献2：特開2004-309934号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上記特許文献1に記載の近赤外線反射基板によれば、鋭い近赤外反射ピークが得られうるものの、リップルが発生しうる。また、上記特許文献2に記載の赤外線カットフィルタによれば、リップルが抑制されうるものの、波長550nmから750nmにかけて透過率が漸減する透過率特性を有することから、赤みを帯びたフィルムとなり、また、リップル抑制効果についても必ずしも十分とはいえない場合がある。
- [0010] そこで本発明は、可視領域に生じうるリップル等の反射ピークを抑制し、優れた近赤外領域の反射ピークを示す近赤外反射フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は鋭意研究を行った結果、近赤外反射フィルムを構成する高屈折率層および低屈折率層の光学膜厚をずらし、かつ、高屈折率層および低屈折率層の厚さを制御することによって、好適な反射ピークを示す近赤外反射フィルムが得られることを見出し、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) 支持体と、

前記支持体上に配置された、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された誘電多層膜と、

を有する、近赤外反射フィルムであって、

任意の前記高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する前記低屈折率層が、

[0014] [数1]

$$1. \quad 1 \geq (dH \times nH) / (dL \times nL) > 1 \quad \text{または} \\ 1 > (dH \times nH) / (dL \times nL) \geq 0.9$$

[0015] (式中、 dH は高屈折率層の厚さを表し、 nH は高屈折率層の屈折率を表し、 dL は低屈折率層の厚さを表し、 nL は低屈折率層の屈折率を表し、 $dH \times nH$ は高屈折率層の光学膜厚を表し、 $dL \times nL$ は低屈折率層の光学膜厚を表す。)

を満たし、

前記誘電多層膜が、高屈折率層（屈折率 n_1H 、厚さ d_1H ）および低屈折率層（屈折率 n_1L 、厚さ d_1L ）のそれぞれ少なくとも3つからなる第1の誘電膜群と、前記第1の誘電膜群の支持体とは反対の面に接する高屈折率層（屈折率 n_2H 、厚さ d_2H ）および低屈折率層（屈折率 n_2L 、厚さ d_2L ）のそれぞれ少なくとも3つからなる第2の誘電膜群と、からなる誘電膜群セットを有し、この際、前記誘電膜群セットが、

[0016] [数2]

$$1. \quad 10 \geq d_2H / d_1H > 1 \quad \text{および} \\ 1. \quad 10 \geq d_2L / d_1L > 1$$

[0017] を満たす、近赤外反射フィルム；

(2) 前記第1の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_1H \times n_1H$) および低屈折率層の光学膜厚 ($d_1L \times n_1L$) が、

[0018] [数3]

$$1.06 \geq (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) > 1 \quad \text{もしくは} \\ 1 > (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) \geq 0.94$$

[0019] を満たし、および／または

前記第2の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_2H \times n_2H$) および低屈折率層の光学膜厚 ($d_2L \times n_2L$) が、

[0020] [数4]

$$1.06 \geq (d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) > 1 \quad \text{もしくは} \\ 1 > (d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) \geq 0.94$$

[0021] を満たす、(1)に記載の近赤外反射フィルム；

(3) 前記第1の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_1H \times n_1H$) および前記第2の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_2H \times n_2H$) が、

[0022] [数5]

$$1.10 \geq (d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) > 1.06$$

[0023] を満たし、および／または

前記第1の誘電膜群の低屈折率層の光学膜厚 ($d_1L \times n_1L$) および前記第2の誘電膜群の低屈折率層の光学膜厚 ($d_2L \times n_2L$) が、

[0024] [数6]

$$1.10 \geq (d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) > 1.06$$

[0025] を満たす、(1)または(2)に記載の近赤外反射フィルム；

(4) 前記誘電膜群セットを2以上有する、(1)～(3)のいずれか1つに記載の近赤外反射フィルム；

(5) 任意の前記高屈折率層の屈折率 n_H および当該高屈折率層に隣接する少なくとも1つの前記低屈折率層の屈折率 n_L の比が、

[0026] [数7]

$$2 > n_H / n_L \geq 1.1$$

[0027] を満たす、(1)～(4)のいずれか1つに記載の近赤外反射フィルム；

(6) 前記誘電多層膜が、樹脂を含む、(1)～(5)のいずれか1つに記載の近赤外反射フィルム；

(7) 前記誘電多層膜が、金属酸化物粒子をさらに含む、(6)に記載の近赤外反射フィルム；

(8) (1)～(7)のいずれか1つに記載の近赤外反射フィルムが、ガラス板表面に貼り合されてなる、近赤外反射ガラス。

発明の効果

[0028] 本発明により、可視領域に生じうるリップル等の反射ピークを抑制し、優れた近赤外領域の反射ピークを示す近赤外反射フィルムが提供できる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]一実施形態に係る近赤外反射フィルムを模式的に表した断面概略図である。

[図2]実施例1で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図3]比較例1で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図4]比較例3で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図5]実施例2で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図6]比較例5で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図7]実施例6で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図8]実施例7で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図9]実施例8で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである

。

[図10]比較例8で製造した赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の一実施形態は、支持体と、前記支持体上に配置された、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された誘電多層膜とを有する、近赤外反射フィルムに関する。この際、近赤外反射フィルムは、任意の前記高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する前記低屈折率層が下記式を満たすことを特徴とする。

[0031] [数8]

$$1. \quad 1 \geq (dH \times nH) / (dL \times nL) > 1 \quad \text{または} \\ 1 > (dH \times nH) / (dL \times nL) \geq 0.9$$

[0032] この際、上記式において、 dH は高屈折率層の厚さを表し、 nH は高屈折率層の屈折率を表し、 dL は低屈折率層の厚さを表し、 nL は低屈折率層の屈折率を表し、 $dH \times nH$ は高屈折率層の光学膜厚を表し、 $dL \times nL$ は低屈折率層の光学膜厚を表す。

[0033] また、前記誘電多層膜は、高屈折率層（屈折率 n_1H 、厚さ d_1H ）および低屈折率層（屈折率 n_1L 、厚さ d_1L ）のそれぞれ少なくとも3つからなる第1の誘電膜群と、前記第1の誘電膜群の支持体とは反対の面に接する高屈折率層（屈折率 n_2H 、厚さ d_2H ）および低屈折率層（屈折率 n_2L 、厚さ d_2L ）のそれぞれ少なくとも3つからなる第2の誘電膜群と、からなる誘電膜群セットを有し、この際、前記誘電膜群セットが下記式を満たすことを特徴とする。

[0034] [数9]

$$1. \quad 10 \geq d_2H / d_1H > 1 \quad \text{および} \\ 1. \quad 10 \geq d_2L / d_1L > 1$$

[0035] 以下、図面を参照しながら、本実施形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみに制限されない。なお、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており

、実際の比率とは異なる場合がある。

[0036] <近赤外反射フィルム>

図1は、一実施形態に係る近赤外反射フィルムを模式的に表した断面概略図である。図1によれば、近赤外反射フィルム1は、ポリカーボネートからなる支持体2上に誘電多層膜3が配置されている。この際、前記誘電多層膜3は、フッ化マグネシウム (MgF_2) がスパッタリングされてなる低屈折率層4と、酸化チタン (TiO_2) がスパッタリングされてなる高屈折率層5とが交互に合計12層積層された構成をとっている。したがって、支持体2から数えて奇数番目の層が低屈折率層4となり、偶数番目の層が高屈折率層5となる。前記低屈折率層の屈折率 (n_L) は1.33であり、前記高屈折率層の屈折率 (n_H) は2.70であり、また、前記低屈折率層の厚さ (d_L) は、支持体2から数えて1、3、5番目の層が197nmであり、7、9、11番目の層が211nmである。一方、前記高屈折率層の厚さ (d_H) は、支持体2から数えて2、4、6番目の層が102nmであり、8、10、12番目の層が109nmである。この際、任意の高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する低屈折率層、例えば、支持体から数えて2層目の高屈折率層および3層目の低屈折率層の光学膜厚 (屈折率×厚さ) について、高屈折率層の光学膜厚 ($n_H \times d_H$) が275であり、低屈折率層の光学膜厚 ($n_L \times d_L$) が262であることから、その比 ($n_H \times d_H$) / ($n_L \times d_L$) は、1.05である。また、支持体から数えて8層目の高屈折率層および9層目の低屈折率層の光学膜厚 (屈折率×厚さ) について、高屈折率層の光学膜厚 ($n_H \times d_H$) が294であり、低屈折率層の光学膜厚 ($n_L \times d_L$) が281であることから、その比 ($n_H \times d_H$) / ($n_L \times d_L$) は、1.05である。

[0037] また、前記誘電多層膜は、2つの誘電膜群、すなわち、(1) いずれも同じ屈折率 (n_1H : 2.70)、厚さ (d_1H : 102nm) を有する高屈折率層、およびいずれも同じ屈折率 (n_1L : 1.33)、厚さ (d_1L : 197nm) を有する低屈折率層が、それぞれ3層積層された第1の誘電膜群6、並

びに(2)前記第1の誘電膜群の支持体とは反対の面に接する、いずれも同じ屈折率(n_{2H} :2.70)、厚さ(d_{2H} :109nm)を有する高屈折率層、およびいずれも同じ屈折率(n_{2L} :1.33)、厚さ(d_{2L} :211nm)を有する低屈折率層が、それぞれ3層積層された第2の誘電膜群7からなる誘電膜群セット8を有する。この際、前記誘電膜群セット8において、第1の誘電膜群6および第2の誘電膜群7間の高屈折率層間の厚さの比(d_{2H}/d_{1H})は1.07であり、低屈折率層間の厚さの比(d_{2L}/d_{1L})は1.07である。

[0038] さらに、誘電膜群セット8を構成する第1の誘電膜群と第2の誘電膜群との関係についてみると、第1の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚に対する第2の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚の比($d_{2H} \times n_{2H} / d_{1H} \times n_{1H}$)は1.07であり、第1の誘電膜群の低屈折率層の光学膜厚に対する第2の誘電膜群の低屈折率層の光学膜厚の比($d_{2L} \times n_{2L} / d_{1L} \times n_{1L}$)は1.07である。

[0039] 図1の近赤外反射フィルム1によれば、可視領域に生じうるリップル等の反射ピークを抑制し、優れた近赤外領域の反射ピークを示すことができる。

[0040] 以下、本実施形態の近赤外反射フィルムの各構成について、詳細に説明する。

[0041] <支持体>

本発明の赤外反射フィルムに適用する支持体としては、透明であれば特に制限されることはなく、公知の樹脂フィルムを用いることができる。具体的には、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリアリレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミド、ポリカーボネート(PC)、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)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、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、ポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリエーテルイミド等が挙げられる。これらのうち、コストや入手の容易性の観点から、ポリエチレンテレフタレート(PET)、

ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）等を用いることが好ましい。

[0042] また、支持体は、JIS R3106-1998で示される可視領域の透過率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。支持体の可視光透過率が85%以上であると、近赤外反射フィルムとしたときのJIS R3106-1998で示される可視領域の透過率が50%以上となりうることから好ましい。

[0043] また、上記樹脂フィルムを用いた支持体は、未延伸フィルムであっても、延伸フィルムであってもよいが、PETやPENのような結晶性を有する樹脂フィルムの場合には、強度の向上、熱膨張抑制の観点から延伸後、熱固定化されるフィルムであることが好ましい。

[0044] 上記樹脂フィルムを用いた支持体は、従来公知の一般的な方法により製造することができる。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により熔融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。また、前記未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、樹脂フィルムの流れ（縦軸）方向、および／または樹脂フィルムの流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸フィルムを製造することができる。この場合の延伸倍率は、支持体の原料となる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。

[0045] 本発明に係る支持体の厚みは、5～300 μ mであることが好ましく、15～150 μ mであることがより好ましい。また、支持体は、2枚以上を重ねたものであってもよく、この際、支持体の種類は同じであっても、異なってもよい。

[0046] また、支持体は、寸法安定性の観点から、弛緩処理およびオフライン熱処理を行ってもよい。弛緩処理は前記樹脂フィルムの延伸製膜工程中の熱固定した後、横延伸のテンター内、またはテンターを出た後の巻き取りまでの工

程で行われることが好ましい。弛緩処理は処理温度が80～200℃で行われることが好ましく、100～180℃で行われることがより好ましい。また長手方向、幅手方向ともに、弛緩率が0.1～10%に処理されることが好ましく、2～6%に処理されることがより好ましい。弛緩処理された支持体は、さらにオフライン熱処理を施すことにより耐熱性が向上し、より寸法安定性が向上する。

[0047] 前記支持体は、製膜過程で片面または両面に、下引層を設けることが好ましい。当該下引層は、インラインでまたは製膜後に形成されうる。下引層の形成方法としては、例えば、下引層塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥する方法が挙げられる。下引層塗布液は、通常、樹脂を含む。当該樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンイミンビニリデン樹脂、ポリスチレンブタジエン樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリビニルアルコール、およびゼラチン等が挙げられる。前記下引層塗布液には、さらに公知の添加剤を加えてもよい。下引層塗布液の塗布量は、乾燥状態で約0.01～2 g/m²となるように塗布することが好ましい。下引層塗布液の塗布方法としては、特に制限されないが、ロールコート法、グラビアコート法、ナイフコート法、ディップコート法、スプレーコート法等の公知の方法が用いられうる。得られた塗膜は延伸させてもよく、通常、塗布液を塗布した後にテンター内で横延伸を行いながら80～120℃で乾燥させることで、下引層が形成されうる。なお、下引層は、単層構造であっても、積層構造であってもよい。

[0048] 本発明に係る支持体は、さらに導電性層、帯電防止層、ガスバリア層、易接着層（接着層）、防汚層、消臭層、流滴層、易滑層、ハードコート層、耐摩耗性層、反射防止層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、印刷層、蛍光発光層、ホログラム層、剥離層、粘着層、着色層（可視光線吸収層）、合わせガラスに利用される中間膜層等の公知の機能層を有してもよい。

[0049] 支持体が、上述の下引層や機能層等の中間層を有する場合には、支持体および中間層の総膜厚は、5～500 μm であることが好ましく、25～250 μm であることがより好ましい。

[0050] <誘電多層膜>

誘電多層膜は、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された構成を有する。異なる屈折率を有する屈折率層が交互に積層された構成とすることにより、基板の側から、または誘電多層膜の側から近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反射効果を発揮することができる。

[0051] [屈折率層：高屈折率層および低屈折率層]

本形態において、誘電多層膜は、異なる屈折率を有する高屈折率層および低屈折率層が交互に積層されてなる。誘電多層膜を構成する高屈折率層および低屈折率層は、それぞれ同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。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。よって、両者を含みうる屈折率層の構成について以下詳細に説明する。

[0052] 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。

[0053] （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。

- [0054] 乾式成膜法に用いられうる材料は、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。透明な誘電体材料の例としては、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)、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)、酸化アンチモンズズ (ATO) 等が挙げられる。これらのうち、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、およびフッ化マグネシウムを用いることが好ましい。
- [0055] 乾式成膜法において、好ましい高屈折率層—低屈折率層の材料の組み合わせは、酸化チタン—酸化ケイ素、酸化チタン—フッ化マグネシウム、および酸化亜鉛—酸化ケイ素である。
- [0056] (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トイングドラム上に押し出した後、急冷する方法があげられる。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。
- [0057] 前記樹脂としては、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、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。
- [0058] 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。
- [0059] 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、シクロヘキサレンジカルボン酸、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、ヒドロキノン、シクロヘキサ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。

[0060] 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。

[0061] 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(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

ーイソプロピル（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。

[0062] 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。

[0063] 前記シリコーン系樹脂としては、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。

[0064] 前記フッ素系樹脂としては、テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、クロロトリフロロエチレン、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。

[0065] 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。

[0066] 溶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。

[0067] （湿式成膜法を用いて形成される屈折率層）

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。

[0068] 前記塗布液に含まれる材料としては、樹脂が挙げられる。

- [0069] 前記樹脂としては、溶媒に溶解するものであれば特に制限されないが、例えば、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、シリコン含有ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、セルロース系樹脂、ゼラチン類、増粘多糖類等が挙げられる。
- [0070] 前記樹脂のうち、好ましく用いられる樹脂の具体例は以下の通りである。
- [0071] 前記シリコン含有ポリマーとしては、例えば、ポリカルボシラン、ポリオルガノボロシラザン、ポリメタロキサラン、ポリボロシロキサラン、ポリカルボシラザン等が挙げられる。
- [0072] 前記ポリビニルアルコールとしては、未変性ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが挙げられる。
- [0073] 未変性ポリビニルアルコールの平均重合度は、柔軟性および耐久性の観点から、200~4000であることが好ましく、500~3000であることがより好ましく、1000~2500であることがさらに好ましい。また、未変性ポリビニルアルコールのケン化度は、好ましくは約60~100モル%、より好ましくは78~99.8モル%、さらに好ましくは80~96モル%である。このようなケン化ポリビニルアルコールは、酢酸ビニルをラジカル重合し、得られたポリ酢酸ビニルを適宜ケン化することによって製造することができる。この際、所望の未変性ポリビニルアルコールは、適宜、重合度、ケン化度をそれ自体公知の方法で制御することによって製造される。前記部分ケン化ポリビニルアルコールは、市販品を使用してもよい。市販の未変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、ゴーセノールEG05、EG25(日本合成化学工業株式会社製)、PVA203(株式会社クラレ製)、PVA204(株式会社クラレ製)、PVA205(株式会社クラレ製)、JP-04(日本酢ビ・ポパール株式会社製)、JP-05(日本酢ビ・ポパール株式会社製)等が挙げられる。
- [0074] 変性ポリビニルアルコールは、上述した未変性ポリビニルアルコールに任意の変性処理の1または2以上を施したものである。例えば、アミン変性ポ

リビニルアルコール、エチレン変性ポリビニルアルコール、カルボン酸変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコール、チオール変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。また、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール、およびノニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも用いてもよい。これらのうち、アセタール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

[0075] アセタール変性ポリビニルアルコールとしては、ポリビニルホルマール、ポリビニルエタナール、ポリビニルプロパナール、ポリビニルブチラール（ポリビニルブタナール）、ポリビニルバレラール、ポリビニルヘキサール、ポリビニルヘプタナール、ポリビニル2-エチルヘキサール、ポリビニルシクロヘキサール、ポリビニルグルタール、ポリビニルベンザール、ポリビニル2-メチルベンザール、ポリビニル3-メチルベンザール、ポリビニル4-メチルベンザール、ポリビニルp-ヒドロキシベンザール、ポリビニルm-ヒドロキシベンザール、ポリビニルフェニルアセタール、ポリビニルβ-フェニルプロパナール等が挙げられる。これらのうち、C1~C5アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド等）でアセタール化されたポリビニルアルコール、すなわち、ポリビニルホルマール、ポリビニルエタナール、ポリビニルプロパナール、ポリビニルブチラール、ポリビニルバレラールを用いることが好ましく、C2~C4アルデヒドでアセタール化されたポリビニルアルコール、すなわち、ポリビニルホルマール、ポリビニルエタナール、ポリビニルプロパナール、ポリビニルブチラールを用いることがより好ましい。

[0076] アセタール変性ポリビニルアルコールのアセタール化度は、40~85モル%であることが好ましく、55~80モル%であることがより好ましく、60~75モル%であることがさらに好ましい。当該アセタール化度は、FT-IR（堀場製作所社製、FREEEXACT-11、FT-720）を

用いた赤外吸収スペクトル（IR）法により測定することができる。また、水酸基量は、接着性や柔軟性等の観点から、15～35モル%であることが好ましい。

[0077] アセタール変性ポリビニルアセタールの質量平均分子量は、90000～400000であることが好ましく、90000～370000であることがより好ましく、90000～340000であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、質量平均分子量とは、TSKg e l GMH x L、TSKg e l G4000H x LまたはTSKg e l G2000H x L（東ソー株式会社製）のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析装置（溶媒：テトラヒドロフラン（THF））により、示差屈折計検出によるポリスチレン換算で表した分子量を意味する。

[0078] アセタール変性ポリビニルアルコールは、未変性ポリビニルアルコールをC1～C10のアルデヒドでアセタール化して得ることができる。前記C1～C10のアルデヒドとしては、特に限定されないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、β-フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。これらのうち、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド等のC1～C5のアルデヒドであることが好ましく、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のC2～C4のアルデヒドであることがより好ましい。当該アルデヒドは、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0079] これらの変性ポリビニルアルコールは、市販品を使用してもよく、あるいは当該分野で公知の方法で製造したものを使用してもよい。例えば、市販の

アセタール変性ポリビニルアルコールとしては、デンカブチラール3000-1、5000-A、6000-C、6000-CS（電気化学工業株式会社製）、エスレックBX-1、BX-5、KS-5（積水化学工業株式会社製）等が用いられうる。

[0080] 前記ポリビニルピロリドンは、N-ビニル-2-ピロリドンの重合体である。前記ポリビニルピロリドンの粘度平均分子量は、5000~800000であることが好ましく、10000~630000であることがより好ましく、15000~340000であることがさらに好ましい。

[0081] 前記ポリエチレンオキシドは、エチレンオキシドの重合体である。ポリエチレンオキシドの質量平均分子量は、1000~800000であることが好ましく、5000~630000であることがより好ましく、10000~340000であることがさらに好ましい。

[0082] 前記セルロース系樹脂としては、内部可塑化セルロース樹脂、および外部可塑化セルロース樹脂が挙げられ、内部可塑化セルロース樹脂を用いることが好ましい。

[0083] 内部可塑化セルロース樹脂としては、セルロースエステル、セルロースカルバメート、セルロースエーテル等が挙げられる。

[0084] セルロースエステルとしては、有機酸エステルおよび無機酸エステルが挙げられる。当該セルロースエステルは、前記有機酸と無機酸との混合酸エステルであってもよい。

[0085] 有機酸エステルとしては、セルロースアルキルカルボン酸エステル、およびセルロース芳香族カルボン酸エステルが挙げられる。前記セルロースアルキルカルボン酸エステルとしては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースペンタノエート、セルロースヘキサノエート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートペンタノエート、セルロースアセテートヘキサノエート等のセルロースC2~C6アルキルエステル；メチルセルロースアセテート、エチルセルロースアセテート等のC1~C6アルキ

ルセルロースC 2～C 6アルキルエステル；ジクロロメチルセルロースアセテート、トリクロロメチルセルロースプロピオネート、トリフルオロメチルセルロースアセテート等のC 1～C 6ハロアルキルセルロースC 1～C 6アルキルエステル等が挙げられる。また、前記セルロース芳香族カルボン酸エステルとしては、セルロースフタレート、セルロースベンゾエート、セルロース-4-メチルベンゾエート等のセルロースC 7～C 12芳香族エステル等が挙げられる。一方、無機酸エステルとしては、リン酸セルロース、硫酸セルロース等が挙げられる。これらのうち、透明性の観点から、セルロースC 2～C 6アルキルエステルであることが好ましく、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートペンタノエート、セルロースアセテートヘキサノエート等のアセチルC 3～C 6アシルセルロースであることがより好ましい。

[0086] セルロースカーバメートとしては、セルロースエチルカーバメート等のセルロースC 1～C 6アルキルカーバメート；セルロースフェニルカーバメート等のセルロースC 6～C 12アリアルカーバメート；エチルセルロースプロピルカーバメート等のC 1～C 6アルキルセルロースC 1～C 6アルキルカーバメート（セルロースエーテルカーバメート）；エチルセルロースフェニルカーバメート等のC 1～C 6アルキルセルロースC 6～C 12アリアルカーバメート（セルロースエーテルカーバメート）等が挙げられる。これらのうち、エチルセルロースフェニルカーバメート等のC 1～C 6アルキルセルロースC 6～C 12アリアルカーバメート（セルロースエーテルカーバメート）を用いることが好ましい。

[0087] セルロースエーテルとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ペンチルセルロース等のC 1～C 10アルキルセルロース；シアノエチルセルロース、シアノプロピルセルロース等のシアノC 1～C 10アルキルセルロース；ベンジルセルロース等のC 6～C 12アリアル-C 1～C 4アルキルセルロース（アラルキルセルロース）等が挙げられる。これらのうち、シアノエチルセルロース、シアノプロピルセルロース等の

シアノC1～C10アルキルアルコールが好ましい。

[0088] 上記セルロース系樹脂のうち、セルロースエステル、セルロースエーテルを用いることが好ましく、セルロースエステルを用いることがより好ましい。

[0089] セルロース系樹脂の平均重合度としては、特に制限されないが、50～8000であることが好ましく、100～7000であることがより好ましく、200～6000であることがさらに好ましい。また、セルロース系樹脂の平均置換度は、1～3であることが好ましく、1.3～3であることがより好ましく、1.5～3であることがさらに好ましく、2～3であることが特に好ましい。なお、アセチルC3～C6アシルセルロースにおけるアセチル基とC3～C6アシル基との割合は、アセチル/C3～C6アシル（モル比）＝90/10～5/95であることが好ましく、70/30～10/90であることがより好ましく、50/50～15/85であることがさらに好ましい。

[0090] セルロース系樹脂は公知の方法で合成したものを用いても、市販されているものを用いてもよい。セルロース系樹脂を合成する方法としては、(a)セルロースを、カルボン酸、アルコール、イソシアネート等と反応させて、内部可塑化する方法、(b)セルロースに、可塑剤を添加して外部可塑化する方法、(c)前記(a)および前記(b)を組み合わせる方法が挙げられる。

[0091] 前記ゼラチン類としては、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が挙げられる。より詳細には、酸処理ゼラチン、アルカリ処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、およびこれらの誘導体が挙げられる。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 Process 4th. ed. 1977 (Macmillan) 55頁、科学写真便覧(上)72～75頁(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ページに記載されているゼラチンを挙げることができる。

[0092] 前記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、合成単純多糖類および合成複合多糖類等が挙げられる。具体的には、ペクチン、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、ローカストビーンガム、グアラン等）、キシログルカン（例えば、タマリンドガム、タマリンドシードガム等）、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、キサントガム等）、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、ゲランガム等）、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、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース類が挙げられる。

[0093] 上記樹脂のうち、変性ポリビニルアルコール（特に、アセタール変性ポリビニルアルコール）、セルロース樹脂を用いることが好ましい。

[0094] 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。

[0095] 前記塗布液には、上述した樹脂とともに、金属酸化物粒子をさらに含んでもよい。

[0096] 用いられうる金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、乾式成膜法で用いられうる誘電体材料等が挙げられる。これらのうち、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）を用いることが好ましい。

[0097] 前記酸化チタン（ TiO_2 ）としては、特に屈折率が高く、触媒活性が低いルチル型の酸化チタンを用いることが好ましい。なお、触媒活性が低いと、屈折率層や隣接する層で生じる副反応（光触媒反応）が抑制されて耐候性が

高くなりうる。

[0098] また、前記酸化チタンは、pHが1.0～3.0かつチタン粒子のゼータ電位が正である水系の酸化チタンゾルの表面を疎水化して有機溶剤に分散可能な状態にしたものを用いることが好ましい。前記水系の酸化チタンゾルの調製方法としては、たとえば、特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報、特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報等に記載された事項を参照することができる。

[0099] また、酸化チタン粒子のその他の製造方法については、たとえば、「酸化チタン—物性と応用技術」（清野学 p255～258（2000年）技報堂出版株式会社）に記載の方法、またはWO2007/039953号明細書の段落「0011」～「0023」に記載の工程（2）の方法を参考にすることができる。前記工程（2）による製造方法とは、二酸化チタン水和物をアルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物からなる群から選択される少なくとも1種の塩基性化合物で処理する工程（1）で得られた二酸化チタン分散物を、カルボン酸基含有化合物および無機酸で処理するものである。本発明では、工程（2）における無機酸によりpHが1.0～3.0に調整された酸化チタンの水系ゾルを用いることができる。

[0100] 前記酸化ケイ素（SiO₂）としては、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらのうち、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く、水および/または有機溶媒に分散させたコロイダルシリカゾルを用いることがさらに好ましい。上記の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うる。かようなコロイダルシリカは、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4-9328

4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号パンフレット等に記載されている。また、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。

[0101] 上記金属酸化物粒子は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0102] 金属酸化物粒子の平均粒径は、2~100nmであることが好ましく、3~50nmであることがより好ましく、4~30nmであることがさらに好ましい。当該金属酸化物粒子の平均粒径は、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。

[0103] 金属酸化物粒子の含有量は、形成された屈折率層の全質量に対して30~90質量%であることが好ましく、40~80質量%であることがより好ましい。金属酸化物粒子の含有量が30質量%以上であると、所望の屈折率が得られることから好ましい。また、金属酸化物粒子の含有量が90質量%以下であると、膜の柔軟性を得ることができ、製膜が容易となることから好ましい。

[0104] また、高屈折率層および低屈折率層の両者に金属酸化物粒子を含む場合には、アニオン化処理またはカチオン化処理を行い、金属酸化物粒子が同一のイオン性（電荷）を有することが好ましい。アニオン化処理またはカチオン化処理を行うことによって、2種の金属酸化物粒子との間に斥力が生じ、これによって、例えば、低屈折率層および高屈折率層の重層塗布の際に層界面での凝集等が起こりにくくなりうる。

[0105] 金属酸化物粒子のアニオン化処理として、例えば、酸化チタンのアニオン

処理を例示すると、当該酸化チタン粒子は、含ケイ素の水和酸化物で被覆することによりアニオン化することができる。含ケイ素の水和化合物の被覆量は、通常、3～30質量%であり、好ましくは3～10質量%であり、より好ましくは3～8質量%である。被覆量が30質量%以下であると高屈折率層の所望の屈折率化が得られることから好ましく、被覆量が3%以上であると粒子を安定に形成することができることから好ましい。

[0106] 金属酸化物粒子のカチオン化処理は、例えば、カチオン性化合物を用いることにより行うことができる。前記カチオン性化合物の例としては、カチオン性ポリマー、多価金属塩等が挙げられるが、吸着力・透明性の観点から多価金属塩が好ましい。多価金属塩としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、ストロンチウム、バリウム、ニッケル、銅、スカンジウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スズ、鉛等の金属の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、コハク酸塩、マロン酸塩、クロロ酢酸塩等が挙げられる。これらのうち、水溶性アルミニウム化合物、水溶性カルシウム化合物、水溶性マグネシウム化合物、水溶性亜鉛化合物、水溶性ジルコニウム化合物を用いることが好ましく、水溶性アルミニウム化合物、水溶性ジルコニウム化合物を用いることがより好ましい。前記水溶性アルミニウム化合物の具体例としては、ポリ塩化アルミニウム（塩基性塩化アルミニウム）、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、硝酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸ケイ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム等が挙げられる。ここで、水溶性多価金属化合物における水溶性とは、20℃の水に1質量%以上、より好ましくは3質量%以上溶解することを意味する。当該カチオン性化合物の被覆量は、金属酸化物粒子の形状や粒径等によって異なるが、金属酸化物粒子に対しては1質量%～15質量%であることが好ましい。

[0107] 湿式成膜法において、好ましい高屈折率層－低屈折率層の材料の組み合わせ

せとしては、ポリビニルアルコールおよび酸化チタン-ポリビニルアルコールおよび酸化ケイ素-ポリビニルアルコール、並びに酸化ジルコウム-ゼラチンおよび酸化ケイ素-ポリビニルアルコール等が挙げられる。

[0108] 上述の屈折率層は、さらに公知の添加剤を含んでいてもよい。当該添加剤としては、硬化剤、アミノ酸、エマルジョン樹脂等が挙げられる。

[0109] 硬化剤

前記硬化剤は、屈折率層に樹脂を含む場合、当該樹脂を硬化させる機能を有する。硬化によって、屈折率層に耐水性が付与されうる。

[0110] 用いられうる硬化剤としては、樹脂と硬化反応を起こすものであれば特に制限されないが、樹脂が未変性ポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールである場合には、ホウ酸およびその塩（ホウ素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩）、具体的には、オルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸および八ホウ酸またはそれらの塩を用いることが好ましい。ホウ酸およびその塩は、単独の水溶液でも、また、2種以上を混合して使用しても良く、ホウ酸およびホウ砂の混合水溶液を用いることが特に好ましい。他にも公知の化合物を使用することができ、一般的には樹脂と反応しうる基を有する化合物、または樹脂が有する異なる基同士の間を促進するような化合物であり、樹脂の種類に応じて適宜選択して用いられる。硬化剤の具体例としては、例えば、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のエポキシ系硬化剤；ホルムアルデヒド、グリオキサール等のアルデヒド系硬化剤；2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシー-1,3,5-スートリアジン等の活性ハロゲン系硬化剤；1,3,5-トリス-アクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホンニルメチルエーテル等の活性ビニル系化合物；アルミニウム明礬等が挙げられる。

[0111] また、樹脂としてゼラチンを用いる場合は、硬化剤として、例えば、ビニルスルホン化合物、尿素-ホルマリン縮合物、メラニン-ホルマリン縮合物、エポキシ系化合物、アジリジン系化合物、活性オレフィン類、イソシアネート系化合物などの有機硬膜剤、クロム、アルミニウム、ジルコニウムなどの無機多価金属塩類などを用いるとよい。

[0112] 硬化剤の総使用量は、好ましくは樹脂 1 g 当たり 1 ~ 600 mg である。

[0113] エマルジョン樹脂

エマルジョン樹脂は、通常、塗布液に分散されたポリマーが製膜時に融着して形成されてなる樹脂である。エマルジョン樹脂の原料となるエマルジョンは、油溶性のモノマーを、高分子分散剤等を用いてエマルジョン重合して得られる。

[0114] 用いられうる油溶性のモノマーは、特に制限されないが、エチレン、プロピレン、ブタジエン、酢酸ビニルおよびその部分加水分解物、ビニルエーテル、アクリル酸およびそのエステル類、メタクリル酸およびそのエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、メタクリルアミドおよびその誘導体、スチレン、ジビニルベンゼン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、マレイン酸、ビニルピロリドンなどが挙げられる。これらのうち、透明性と粒径の観点から、アクリル酸およびそのエステル類、酢酸ビニル系を用いることが好ましい。

[0115] アクリル酸および／またはそのエステル類、酢酸ビニル系エマルジョンとしては、市販されているものを用いてもよく、例えば、アクリット UW-309、UW-319SX、UW-520（大成ファインケミカル株式会社製）、およびモビニール（日本合成化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0116] また、用いられうる分散剤は、特に制限されないが、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジエチルアミン、エチレンジアミン、4級アンモニウム塩のような低分子の分散剤の他に、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエキシエチレンラウリル酸エーテル、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドンのような高分子分散剤が挙げら

れる。

[0117] 上述したエマルジョンは、柔軟性を高める観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が 20°C 以下であることが好ましく、 $-30\sim 10^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

[0118] その他の添加剤

本発明に係る屈折率層に適用可能なその他の添加剤を、以下に列挙する。例えば、特開昭57-74193号公報、特開昭57-87988号公報、および特開昭62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、アニオン、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、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、マツト剤、酸化防止剤、難燃剤、赤外線吸収剤、色素、顔料等の公知の各種添加剤などが挙げられる。

[0119] なお、誘電多層膜中には、低屈折率層の成分および高屈折率層の成分の両方が含まれている結果、界面が明らかではない部分が存在する場合がある。このような場合、当該層間に含まれる高屈折率層の成分、例えば、金属酸化物粒子を基準として判断する。すなわち、高屈折率層の金属酸化物粒子の厚さ方向のEDXプロファイルについて、ピークトップに対する高屈折率層の金属酸化物粒子のカウント数が $1/2$ となる位置を2つの層間の界面とする。

[0120] 高屈折率層であるか低屈折率層であるかは、上述のように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が、高屈折率層の屈折率（ n_H ）は $1.60\sim 2.50$ であることが好ましく、 $1.70\sim 2.50$ であることがより好ましく、 $1.80\sim 2.20$ であることがさらに好ましく、 $1.90\sim 2.20$ であることが特に好ましい。一方、低屈折率層の屈折率（ n_L ）は、 $1.10\sim 1.60$ であることが好ましく、 $1.30\sim 1.55$ であることがより好ましく、 $1.30\sim 1.50$ であることがさらに好ましい。この際、各屈折率層の屈折率の値は、以下のように測定した値を採用するも

のとする。具体的には、支持体上に測定対象となる屈折率層を単層で塗布して得られた塗膜を10cm×10cmに断裁してサンプルを作製する。当該サンプルは、裏面での光の反射を防止するため、測定面とは反対側の面（裏面）を粗面化处理し、黒色スプレーで光吸収処理を行う。このように作製したサンプルを、分光光度計U-4000型（株式会社日立製作所製）を用いて、5度正反射の条件にて可視領域（400nm～700nm）の反射率を25点測定して平均値を求め、その測定結果より平均屈折率を求める。

[0121] 本形態に係る近赤外反射フィルムは、誘電体多層膜を構成する任意の高屈折率層の屈折率（ n_H ）と当該高屈折率層に隣接する少なくとも1つの低屈折率層の屈折率（ n_L ）の比（ n_H/n_L ）が、

[0122] [数10]

$$2 > n_H/n_L \geq 1.1$$

[0123] を満たすことが好ましい。上記屈折率の比（ n_H/n_L ）が上記範囲にあることにより、少ない層数で所望の波長の光の反射率を高くすることができる。一方で、リップル等の可視領域に反射ピークが生じる場合があるが、本形態に係る近赤外反射フィルムによれば、このような可視領域の反射ピークを抑制することができる。

[0124] 前記高屈折率層および前記低屈折率層の屈折率の差としては、0.05以上であることが好ましく、0.06以上であることがより好ましく、0.1以上であることがさらに好ましく、0.3以上であることが特に好ましく、0.4以上であることが最も好ましい。この際、誘電多層膜を構成する屈折率層間のすべての屈折率の比、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、反射層を構成する屈折率層のうち、最表層や最下層に関しては、上記好適な範囲外の構成であってもよい。

[0125] 屈折率層の厚さは、特に制限されないが、20～800nmであることが好ましく、50～350nmであることがより好ましい。この際、誘電多層膜の支持体側に最も近い屈折率層については、上記範囲外であってもよく、誘電多層膜を構成するその他の屈折率層よりも厚いことが好ましい。前記最

下層の厚さとしては、誘電多層膜を構成するその他の屈折率層の平均厚さの1.2～8倍となることが好ましく、2～6倍の厚さとなることがより好ましい。

[0126] 誘電多層膜を構成する屈折率層の総層数の範囲としては、好ましくは100層以下、より好ましくは40層以下であり、さらに好ましくは20層以下である。

[0127] 本形態に係る近赤外反射フィルムにおいて、誘電多層膜を構成する任意の高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する低屈折率層は、

[0128] [数11]

$$1. 1 \geq (dH \times nH) / (dL \times nL) > 1 \quad \text{または} \\ 1 > (dH \times nH) / (dL \times nL) \geq 0.9$$

[0129] を満たす。この際、dHは高屈折率層の厚さを表し、nHは高屈折率層の屈折率を表し、dLは低屈折率層の厚さを表し、nLは低屈折率層の屈折率を表し、dH×nHは高屈折率層の光学膜厚を表し、dL×nLは低屈折率層の光学膜厚を表す。

[0130] なお、上述の「任意の」とは、誘電多層膜を構成するすべての高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する低屈折率層の間の光学膜厚が上記範囲を満たすことを意味する。

[0131] 近赤外反射フィルムは、通常、所望の波長の光を反射するために、光学膜厚を適宜考慮して設計されうる。例えば、所望の波長（近赤外光の波長）をλと仮定すると、高屈折率層および低屈折率層は、それぞれ

[0132] [数12]

$$nH \times dH = \lambda / 4 \quad \text{および} \\ nL \times dL = \lambda / 4$$

[0133] を満たすように設計されうる。このように設計することで、近赤外光の反射光が干渉によって強めあうことで、近赤外領域に高い反射率を有する近赤外反射フィルムが得られうる。しかしながら、近赤外光の反射光（主反射）とともに、可視光の反射光（副反射）も干渉によって強め合うことによって、例えばリップルのような可視領域の反射ピークも発生しうる。本形態では、

高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する低屈折率層間の光学膜厚をずらして設計されている。これにより、可視領域の反射ピークを抑制しうる。この理由としては、光学膜厚をずらすことで干渉によって強め合っていた反射光による反射ピークが減弱し、相対的に弱い副反射の反射光による反射ピークが消失しうるためである。

[0134] [誘電膜群セット]

本形態に係る近赤外反射フィルムを構成する誘電多層膜は、誘電膜群セットを有する。前記誘電膜群セットは、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群を含む。この際、前記誘電多層膜は、図1に示すような誘電膜群セットのみからなる構成であってもよいし、さらに別の屈折率層を含んでいてもよい。

[0135] (第1の誘電膜群)

第1の誘電膜群は、高屈折率層（屈折率 n_{1H} 、厚さ d_{1H} ）および低屈折率層（屈折率 n_{1L} 、厚さ d_{1L} ）のそれぞれ少なくとも3つからなる。すなわち、前記第1の誘電膜群は、同じ屈折率および厚さを有する高屈折率層と、同じ屈折率および厚さを有する低屈折率層とが、交互にそれぞれ3層以上積層されてなる。したがって、前記第1の誘電膜群は、少なくとも6層の屈折率層からなる。

[0136] (第2の誘電膜群)

第2の誘電膜群についても、第1の誘電膜群と同様に、高屈折率層（屈折率 n_{2H} 、厚さ d_{2H} ）および低屈折率層（屈折率 n_{2L} 、厚さ d_{2L} ）のそれぞれ少なくとも3つからなる。すなわち、前記第2の誘電膜群は、同じ屈折率および厚さを有する高屈折率層と、同じ屈折率および厚さを有する低屈折率層とが、交互にそれぞれ3層以上積層されてなる。したがって、前記第2の誘電膜群についても第1の誘電膜群と同様に、少なくとも6層の屈折率層からなる。前記第2の誘電膜群は、第1の誘電膜群の支持体とは反対の面に接した状態で配置される。

[0137] なお、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群を構成する、それぞれの高屈折率層および低屈折率層についても、誘電多層膜を構成する高屈折率層およ

び低屈折率層であることに変わりなく、高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する低屈折率層との間で、

[0138] [数13]

$$1. \quad 1 \geq (d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) > 1 \quad \text{または} \\ 1 > (d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) \geq 0.9$$

[0139] を満たす。この際、特に、第1の誘電膜群内の高屈折率層の光学膜厚 ($d_1H \times n_1H$) と、当該高屈折率層に隣接する低屈折率層の光学膜厚 ($d_1L \times n_1L$) とが、

[0140] [数14]

$$1. \quad 0.6 \geq (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) > 1 \quad \text{もしくは} \\ 1 > (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) \geq 0.94$$

[0141] を満たし、および/または前記第2の誘電膜群内の高屈折率層の光学膜厚 ($d_2H \times n_2H$) と、当該高屈折率層に隣接する低屈折率層の光学膜厚 ($d_2L \times n_2L$) とが、

[0142] [数15]

$$1. \quad 0.6 \geq (d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) > 1 \quad \text{もしくは} \\ 1 > (d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) \geq 0.94$$

[0143] を満たすことが好ましく、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚と、当該高屈折率層に隣接する低屈折率層の光学膜厚とが、ともに上記式を満たすことがより好ましい。

[0144] また、本形態に係る近赤外反射フィルムは、前記誘電膜群セットが、

[0145] [数16]

$$1. \quad 1.0 \geq d_2H / d_1H > 1 \quad \text{および} \\ 1. \quad 1.0 \geq d_2L / d_1L > 1$$

[0146] を満たす。すなわち、第2の誘電膜群を構成する高屈折率層および低屈折率層が、第1の誘電膜群を構成する高屈折率層および低屈折率層よりも厚さが厚いのである。

[0147] さらに、本形態に係る近赤外反射フィルムは、前記誘電膜群セットが、

[0148] [数17]

$$1. \quad 1.0 \geq (d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) > 1.06$$

[0149] を満たし、および／または

[0150] [数18]

$$1. 10 \geq (d_2 L \times n_2 L) / (d_1 L \times n_1 L) > 1.06$$

[0151] を満たすことが好ましく、前記誘電膜群セットが、ともに上記式を満たすことがより好ましい。すなわち、第1の誘電膜群と第2の誘電膜群との関係において、第2の誘電膜群を構成する高屈折率層の光学膜厚が、第1の誘電膜群を構成する高屈折率層の光学膜厚よりも所定の範囲で大きく、および／または第2の誘電膜群を構成する低屈折率層の光学膜厚が、第1の誘電膜群を構成する低屈折率層の光学膜厚よりも所定の範囲で大きいことが好ましい。

[0152] 前記誘電多層膜は、複数の誘電膜群セットを有していてもよい。すなわち、一実施形態において、近赤外反射フィルムを構成する誘電多層膜は、2以上の誘電多層膜群セットを有しうる。

[0153] 近赤外反射フィルムが上述のような構成を有することにより、従来の単に光学膜厚のみをずらすことによって可視領域に生じうる反射ピークを抑制しようとする赤外反射フィルムと対比して、可視領域に生じうるリップル等の反射ピークを抑制し、また、優れた近赤外領域の反射ピークを示しうる。

[0154] [近赤外反射フィルムの製造方法]

近赤外反射フィルムの製造方法は、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。

[0155] (乾式成膜法)

乾式成膜法では、例えば、支持体上に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し、近赤外反射フィルムが製造されうる。

[0156] 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。

[0157] (湿式成膜法)

湿式成膜法では、例えば、支持体上に塗布液を塗布、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し、近赤外反射フィルムが製造されうる。

[0158] 前記塗布液には、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他、通常、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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 塗布液中の樹脂の濃度は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。

[0162] 塗布液の調製方法は、特に制限されず、例えば、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。

[0163] 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、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2,761,419号、同第2,761,791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

[0164] 前記塗布方式がスライドビード塗布方式を用いた同時重層塗布である場合には、塗布液の粘度は5~100 mPa·sであることが好ましく、10~50 mPa·sであることがより好ましい。また、カーテン塗布方式を用いた同時重層塗布である場合には、塗布液の粘度は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。

[0165] 塗布液の塗布によって得られた塗膜は、用いる樹脂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。

[0166] [近赤外反射ガラス]

本発明によれば、上述の近赤外反射フィルムが、ガラス板表面に貼り合されてなる近赤外反射ガラスが提供される。

[0167] 前記ガラス板としては、特に制限はなく、公知のガラスが用いられうる。また、ガラス代替樹脂を用いてもよい。前記ガラス代替樹脂としては、特に制限されないが、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、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。前記ガラス代替の樹脂は、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あってもよい。上述のガラスおよびガラス代替樹脂は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ

用いてもよい。

- [0168] 前記ガラス板は、例えば、ガラスやガラス代替樹脂を用いて、押出成形、カレンダー成形、射出成形、中空成形、圧縮成形等、公知の方法で製造することができる。前記ガラス板の厚さは、特に制限されないが、通常、0.1 mm～5 cmである。
- [0169] 前記近赤外反射フィルムは、通常、接着層を介してガラス板表面に貼合される。前記接着層を構成する接着剤としては、特に制限されないが、光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を主成分とする接着剤であることが好ましく、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂であることがより好ましく、アクリル系樹脂であることがさらに好ましい。前記樹脂は、剥離強度等の制御の観点から、溶剤系接着剤として用いることが好ましい。この際、例えば、アクリル溶剤系接着剤として、溶液重合ポリマーを用いる場合には、原料となるモノマーは特に制限されず公知のものが用いられうる。なお、接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、接着調整剤等を適宜配合してもよい。
- [0170] 近赤外反射ガラスとしては、近赤外反射フィルム、接着剤層、およびガラス板がこの順で貼り合されてなる形態、並びにガラス板、接着剤層、近赤外反射フィルム、接着剤層、およびガラス板がこの順で貼り合されてなる形態（合わせガラスの形態）が挙げられる。
- [0171] 近赤外反射フィルム、接着剤層、およびガラス板がこの順で貼り合されてなる形態の場合には、誘電多層膜が接着層を介してガラス板表面に貼合される、すなわち、支持体－誘電多層膜－接着層－ガラス板の順で貼合されることが好ましい。
- [0172] また、合わせガラスの形態の場合には、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体系樹脂を中間層として用いてもよい。具体的には可塑性ポリビニルブチラール（積水化学工業株式会社製、三菱樹脂株式会社製等）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（デュポン株式会社製、デュミロン；武田薬品工業株式会社製）、変性エチレン－酢酸ビニル共重合体（メル

センG；東ソー株式会社製）等が挙げられる。

[0173] 赤外反射フィルムまたは赤外反射ガラスの断熱性能、日射熱遮蔽性能は、JIS R 3209：1998（複層ガラス）、JIS R 3106：1998（板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法）、JIS R 3107：1998（板ガラス類の熱抵抗および建築における熱貫流率の算定方法）に準拠した方法で求めることができる。

[0174] 日射透過率、日射反射率、放射率、可視光透過率の測定は、（1）波長（300～2500 nm）の分光測光器を用い、各種単板ガラスの分光透過率、分光反射率を測定する。また、波長5.5～50 μmの分光測定器を用いて放射率を測定する。なお、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、熱線吸収板ガラスの放射率は既定値を用いる。（2）日射透過率、日射反射率、日射吸収率、修正放射率の算出は、JIS R 3106：1998に従い、日射透過率、日射反射率、日射吸収率、垂直放射率を算出する。修正放射率に関しては、JIS R 3107：1998に示されている係数を、垂直放射率に乗ずることにより求める。断熱性、日射熱遮蔽性の算出は、（1）厚さの測定値、修正放射率を用いJIS R 3209：1998に従って複層ガラスの熱抵抗を算出する。ただし中空層が2 mmを超える場合はJIS R 3107：1998に従って中空層の気体熱コンダクタンスを求める。（2）断熱性は、複層ガラスの熱抵抗に熱伝達抵抗を加えて熱貫流抵抗で求める。（3）日射熱遮蔽性はJIS R 3106：1998により日射熱取得率を求め、1から差し引いて算出する。

実施例

[0175] 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。

[0176] （実施例1）

ポリカーボネートであるユーピロンシート NF-2000（三菱瓦斯化学株式会社製）上にスパッタ装置を用いて、フッ化マグネシウム（MgF）

および酸化チタン (TiO_2) をこの順に交互にスパッタリングして、12層の近赤外反射フィルムを製造した。なお、屈折率の値の関係から、フッ化マグネシウムからなる層が低屈折率層 (屈折率: 1.33) であり、酸化チタンからなる層が高屈折率層である (屈折率: 2.70)。また、基材に接する最下層は低屈折率層である。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0177] ・第1層～第6層は第1の誘電膜群である
 ・第7層～第12層は第2の誘電膜群である
 ・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_1H) = 2.70、厚さ (d_1H) = 102 nm であり、光学膜厚 ($n_1H \times d_1H$) = 275 である
 ・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_1L) = 1.33、厚さ (d_1L) = 197 nm であり、光学膜厚 ($n_1L \times d_1L$) = 262 である
 ・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_2H) = 2.70、厚さ (d_2H) = 109 nm であり、光学膜厚 ($n_2H \times d_2H$) = 294 である
 ・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_2L) = 1.33、厚さ (d_2L) = 211 nm であり、光学膜厚 ($n_2L \times d_2L$) = 281 である。

[0178] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

- [0179] $(d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) = 1.05$
 $(d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) = 1.05$
 $d_2H / d_1H = 1.07$
 $d_2L / d_1L = 1.07$
 $(d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) = 1.07$
 $(d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) = 1.07$
 $n_H / n_L = 2.03$ 。

[0180] (比較例1)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0181] ・高屈折率層は、屈折率 (n_H) = 2.70、厚さ (d_H) = 90 nm であり、光学膜厚 ($n_H \times d_H$) = 243 である

・低屈折率層は、屈折率 (n_L) = 1.33、厚さ (d_L) = 182 nm であり、光学膜厚 ($n_L \times d_L$) = 242 である。

[0182] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0183] $(d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) = 1.00$

$n_H / n_L = 2.03$ 。

[0184] (比較例 2)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0185] ・高屈折率層は、屈折率 (n_H) = 2.70、厚さ (d_H) = 82 nm であり、光学膜厚 ($n_H \times d_H$) = 221 である

・低屈折率層は、屈折率 (n_L) = 1.33、厚さ (d_L) = 201 nm であり、光学膜厚 ($n_L \times d_L$) = 267 である。

[0186] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0187] $(d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) = 0.83$

$n_H / n_L = 2.03$ 。

[0188] (比較例 3)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0189] ・第 1 層～第 6 層は第 1 の誘電膜群である

・第 7 層～第 12 層は第 2 の誘電膜群である

・第 1 の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{1H}) = 2.70、厚さ (d_{1H}) = 94 nm であり、光学膜厚 ($n_{1H} \times d_{1H}$) = 254 である

・第 1 の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{1L}) = 1.33、厚さ (d_{1L}) = 178 nm であり、光学膜厚 ($n_{1L} \times d_{1L}$) = 237 である

・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_2H) = 2.70、厚さ (d_2H) = 92 nm であり、光学膜厚 ($n_2H \times d_2H$) = 248 である

・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_2L) = 1.33、厚さ (d_2L) = 173 nm であり、光学膜厚 ($n_2L \times d_2L$) = 230 である。

[0190] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0191] $(d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) = 1.07$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) = 1.08$$

$$d_2H / d_1H = 0.98$$

$$d_2L / d_1L = 0.97$$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) = 0.98$$

$$(d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) = 0.97$$

$$n_H / n_L = 2.03。$$

[0192] (比較例4)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0193] ・第1層～第6層は第1の誘電膜群である

・第7層～第12層は第2の誘電膜群である

・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_1H) = 2.70、厚さ (d_1H) = 90 nm であり、光学膜厚 ($n_1H \times d_1H$) = 243 である

・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_1L) = 1.33、厚さ (d_1L) = 197 nm であり、光学膜厚 ($n_1L \times d_1L$) = 262 である

・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_2H) = 2.70、厚さ (d_2H) = 88 nm であり、光学膜厚 ($n_2H \times d_2H$) = 238 である

・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_2L) = 1.33、厚さ (d_2L) = 192 nm であり、光学膜厚 ($n_2L \times d_2L$) = 255 である。

[0194] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0195] $(d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) = 0.93$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) = 0.93$$

$$d_2H / d_1H = 0.98$$

$$d_2L / d_1L = 0.97$$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) = 0.98$$

$$(d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) = 0.97$$

$$nH / nL = 2.03。$$

[0196] (実施例2)

シェルとしてポリエチレン、コアとしてポリエチレンテレフタレート (PET) の溶融物 (固有粘度: 0.65) およびポリエチレンナフタレート (PEN) の溶融物 (固有粘度: 0.63) の128層の交互積層体を、自社製多層押し出しダイスを用いてキャストイングドラム上に押し出した。次に、押し出された積層膜を冷却ドラムに密着しながら搬送し冷却固化し、多層積層未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを110℃まで加熱し、ロールにより縦方向に3.3倍延伸し、次いで、テンター内でクリップにより横方向に3.3倍延伸した。クリップで固定しながら230℃で熱固定した後、室温まで急冷し、両面にポリエチレンのシェルを有する128層の近赤外反射フィルムを製造した。なお、屈折率の値の関係から、PETからなる層が低屈折率層 (屈折率: 1.57) であり、PENからなる層が高屈折率層である (屈折率: 1.64)。また、基材に接する最下層は低屈折率層である。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0197]
- ・第1層～第32層は第1の誘電膜群である
 - ・第33層～第64層は第2の誘電膜群である
 - ・第65層～第96層は第3の誘電膜群である
 - ・第97層～第128層は第4の誘電膜群である
 - ・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_1H) = 1.64、厚さ (d_1H) = 122 nm であり、光学膜厚 ($n_1H \times d_1H$) = 200 である
 - ・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_1L) = 1.57、厚さ (d_1L) = 134 nm であり、光学膜厚 ($n_1L \times d_1L$) = 210 である

- ・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_2H) = 1.64、厚さ (d_2H) = 132 nm であり、光学膜厚 ($n_2H \times d_2H$) = 216 である
- ・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_2L) = 1.57、厚さ (d_2L) = 144 nm であり、光学膜厚 ($n_2L \times d_2L$) = 226 である
- ・第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_3H) = 1.64、厚さ (d_3H) = 142 nm であり、光学膜厚 ($n_3H \times d_3H$) = 233 である
- ・第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_3L) = 1.57、厚さ (d_3L) = 156 nm であり、光学膜厚 ($n_3L \times d_3L$) = 245 である
- ・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_4H) = 1.64、厚さ (d_4H) = 154 nm であり、光学膜厚 ($n_4H \times d_4H$) = 253 である
- ・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_4L) = 1.57、厚さ (d_4L) = 169 nm であり、光学膜厚 ($n_4L \times d_4L$) = 265 である。

[0198] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

$$[0199] \quad (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) = 0.95$$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) = 0.96$$

$$d_2H / d_1H = 1.08$$

$$d_2L / d_1L = 1.07$$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) = 1.08$$

$$(d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) = 1.08$$

$$(d_3H \times n_3H) / (d_3L \times n_3L) = 0.95$$

$$(d_4H \times n_4H) / (d_4L \times n_4L) = 0.95$$

$$d_4H / d_3H = 1.08$$

$$d_4L / d_3L = 1.08$$

$$(d_4H \times n_4H) / (d_3H \times n_3H) = 1.09$$

$$(d_4L \times n_4L) / (d_3L \times n_3L) = 1.08$$

$$nH / nL = 1.04。$$

[0200] (実施例3)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例2

と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0201] ・第1層～第32層は第1の誘電膜群である
 ・第33層～第64層は第2の誘電膜群である
 ・第65層～第96層は第3の誘電膜群である
 ・第97層～第128層は第4の誘電膜群である
 ・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{1H}) = 1.64、厚さ (d_{1H}) = 122 nm であり、光学膜厚 ($n_{1H} \times d_{1H}$) = 200 である
 ・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{1L}) = 1.57、厚さ (d_{1L}) = 134 nm であり、光学膜厚 ($n_{1L} \times d_{1L}$) = 210 である
 ・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{2H}) = 1.64、厚さ (d_{2H}) = 126 nm であり、光学膜厚 ($n_{2H} \times d_{2H}$) = 207 である
 ・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{2L}) = 1.57、厚さ (d_{2L}) = 138 nm であり、光学膜厚 ($n_{2L} \times d_{2L}$) = 217 である
 ・第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{3H}) = 1.64、厚さ (d_{3H}) = 129 nm であり、光学膜厚 ($n_{3H} \times d_{3H}$) = 212 である
 ・第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{3L}) = 1.57、厚さ (d_{3L}) = 142 nm であり、光学膜厚 ($n_{3L} \times d_{3L}$) = 223 である
 ・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.64、厚さ (d_{4H}) = 133 nm であり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 218 である
 ・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.57、厚さ (d_{4L}) = 146 nm であり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 229 である。

[0202] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

- [0203] $(d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 0.95$
 $(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 0.95$
 $d_{2H} / d_{1H} = 1.03$
 $d_{2L} / d_{1L} = 1.03$
 $(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{1H} \times n_{1H}) = 1.04$

$$(d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) = 1.03$$

$$(d_3H \times n_3H) / (d_3L \times n_3L) = 0.95$$

$$(d_4H \times n_4H) / (d_4L \times n_4L) = 0.95$$

$$d_4H / d_3H = 1.03$$

$$d_4L / d_3L = 1.03$$

$$(d_4H \times n_4H) / (d_3H \times n_3H) = 1.03$$

$$(d_4L \times n_4L) / (d_3L \times n_3L) = 1.03$$

$$nH / nL = 1.04。$$

[0204] (実施例4)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例2と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0205]
- ・ 第1層～第32層は第1の誘電膜群である
 - ・ 第33層～第64層は第2の誘電膜群である
 - ・ 第65層～第96層は第3の誘電膜群である
 - ・ 第97層～第128層は第4の誘電膜群である
 - ・ 第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_1H) = 1.64、厚さ (d_1H) = 119 nm であり、光学膜厚 ($n_1H \times d_1H$) = 195 である
 - ・ 第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_1L) = 1.57、厚さ (d_1L) = 134 nm であり、光学膜厚 ($n_1L \times d_1L$) = 210 である
 - ・ 第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_2H) = 1.64、厚さ (d_2H) = 122 nm であり、光学膜厚 ($n_2H \times d_2H$) = 200 である
 - ・ 第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_2L) = 1.57、厚さ (d_2L) = 138 nm であり、光学膜厚 ($n_2L \times d_2L$) = 217 である
 - ・ 第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_3H) = 1.64、厚さ (d_3H) = 126 nm であり、光学膜厚 ($n_3H \times d_3H$) = 207 である
 - ・ 第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_3L) = 1.57、厚さ (d_3L) = 142 nm であり、光学膜厚 ($n_3L \times d_3L$) = 223 である

・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.64、厚さ (d_{4H}) = 130 nm であり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 213 である

・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.57、厚さ (d_{4L}) = 147 nm であり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 231 である。

[0206] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

$$[0207] \quad (d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 0.93$$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 0.92$$

$$d_{2H} / d_{1H} = 1.03$$

$$d_{2L} / d_{1L} = 1.03$$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{1H} \times n_{1H}) = 1.03$$

$$(d_{2L} \times n_{2L}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.03$$

$$(d_{3H} \times n_{3H}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 0.93$$

$$(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{4L} \times n_{4L}) = 0.92$$

$$d_{4H} / d_{3H} = 1.03$$

$$d_{4L} / d_{3L} = 1.04$$

$$(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{3H} \times n_{3H}) = 1.03$$

$$(d_{4L} \times n_{4L}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.04$$

$$n_H / n_L = 1.04。$$

[0208] (実施例5)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例2と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0209] ・第1層～第32層は第1の誘電膜群である

・第33層～第64層は第2の誘電膜群である

・第65層～第96層は第3の誘電膜群である

・第97層～第128層は第4の誘電膜群である

・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{1H}) = 1.64、厚さ (d_{1H}) = 127 nm であり、光学膜厚 ($n_{1H} \times d_{1H}$) = 208 である

- ・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{1L}) = 1.57、厚さ (d_{1L}) = 123 nmであり、光学膜厚 ($n_{1L} \times d_{1L}$) = 193である
- ・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{2H}) = 1.64、厚さ (d_{2H}) = 130 nmであり、光学膜厚 ($n_{2H} \times d_{2H}$) = 213である
- ・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{2L}) = 1.57、厚さ (d_{2L}) = 127 nmであり、光学膜厚 ($n_{2L} \times d_{2L}$) = 199である
- ・第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{3H}) = 1.64、厚さ (d_{3H}) = 134 nmであり、光学膜厚 ($n_{3H} \times d_{3H}$) = 220である
- ・第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{3L}) = 1.57、厚さ (d_{3L}) = 130 nmであり、光学膜厚 ($n_{3L} \times d_{3L}$) = 204である
- ・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.64、厚さ (d_{4H}) = 138 nmであり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 226である
- ・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.57、厚さ (d_{4L}) = 134 nmであり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 210である。

[0210] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

$$[0211] \quad (d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.08$$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 1.07$$

$$d_{2H} / d_{1H} = 1.02$$

$$d_{2L} / d_{1L} = 1.03$$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{1H} \times n_{1H}) = 1.02$$

$$(d_{2L} \times n_{2L}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.03$$

$$(d_{3H} \times n_{3H}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.08$$

$$(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{4L} \times n_{4L}) = 1.08$$

$$d_{4H} / d_{3H} = 1.03$$

$$d_{4L} / d_{3L} = 1.03$$

$$(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{3H} \times n_{3H}) = 1.03$$

$$(d_{4L} \times n_{4L}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.03$$

$$n_H / n_L = 1.04。$$

[0212] (比較例5)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例2と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0213] ・高屈折率層は、屈折率 (n_H) = 1.64、厚さ (d_H) = 119 nm であり、光学膜厚 ($n_H \times d_H$) = 195 である

・低屈折率層は、屈折率 (n_L) = 1.57、厚さ (d_L) = 124 nm であり、光学膜厚 ($n_L \times d_L$) = 195 である。

[0214] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0215] $(d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) = 1.00$

$n_H / n_L = 1.04$ 。

[0216] (比較例6)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例2と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0217] ・高屈折率層は、屈折率 (n_H) = 1.64、厚さ (d_H) = 133 nm であり、光学膜厚 ($n_H \times d_H$) = 218 である

・低屈折率層は、屈折率 (n_L) = 1.57、厚さ (d_L) = 111 nm であり、光学膜厚 ($n_L \times d_L$) = 174 である。

[0218] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0219] $(d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) = 1.25$

$n_H / n_L = 1.04$ 。

[0220] (比較例7)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例2と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0221] ・高屈折率層は、屈折率 (n_H) = 1.64、厚さ (d_H) = 110 nm であり、光学膜厚 ($n_H \times d_H$) = 180 である

・低屈折率層は、屈折率 (n_L) = 1.57、厚さ (d_L) = 138 nm であり、光学膜厚 ($n_L \times d_L$) = 217 である。

[0222] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0223] $(d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) = 0.83$
 $n_H / n_L = 1.04$ 。

[0224] (実施例6)

70質量部のコロイダルシリカ(スノーテックスOX S、平均粒径: 5 nm、日産化学工業株式会社製)を含む、未変性ポリビニルアルコール(PVA 217、重合度: 1700、ケン化度: 88%、株式会社クラレ製)の3質量%の水溶液を第1の塗布液として調製した。また、85質量部の酸化チタン(sws、平均粒子径: 8 nm、堺化学工業株式会社製)を含む、未変性ポリビニルアルコール(PVA 124、重合度: 2400、ケン化度: 99%、株式会社クラレ製)の4質量%の水溶液を第2の塗布液として調製した。

[0225] 易接着加工したポリエステルフィルム上に、上記第1の塗布液および上記第2の塗布液を、スライドコーターを用いて交互に塗布、乾燥して、24層の近赤外反射フィルムを製造した。なお、屈折率の値の関係から、第1の塗布液(コロイダルシリカを含む)によって形成された層が低屈折率層(屈折率: 1.45)であり、第2の塗布液(酸化チタンを含む)によって形成された層が高屈折率層である(屈折率: 1.95)。また、基材に接する最下層は高屈折率層である。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0226] ・第1層~第6層は第1の誘電膜群である
・第7層~第12層は第2の誘電膜群である
・第13層~第18層は第3の誘電膜群である
・第19層~第24層は第4の誘電膜群である
・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率(n_{1H}) = 1.95、厚さ(d_{1H}) = 118 nmであり、光学膜厚($n_{1H} \times d_{1H}$) = 230である

- ・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{1L}) = 1.45、厚さ (d_{1L}) = 152 nmであり、光学膜厚 ($n_{1L} \times d_{1L}$) = 220である
- ・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{2H}) = 1.95、厚さ (d_{2H}) = 128 nmであり、光学膜厚 ($n_{2H} \times d_{2H}$) = 250である
- ・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{2L}) = 1.45、厚さ (d_{2L}) = 164 nmであり、光学膜厚 ($n_{2L} \times d_{2L}$) = 238である
- ・第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{3H}) = 1.95、厚さ (d_{3H}) = 138 nmであり、光学膜厚 ($n_{3H} \times d_{3H}$) = 269である
- ・第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{3L}) = 1.45、厚さ (d_{3L}) = 177 nmであり、光学膜厚 ($n_{3L} \times d_{3L}$) = 257である
- ・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.95、厚さ (d_{4H}) = 149 nmであり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 291である
- ・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.45、厚さ (d_{4L}) = 191 nmであり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 277である。

[0227] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0228] $(d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.05$
 $(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 1.05$
 $d_{2H} / d_{1H} = 1.08$
 $d_{2L} / d_{1L} = 1.08$
 $(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{1H} \times n_{1H}) = 1.09$
 $(d_{2L} \times n_{2L}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.08$
 $(d_{3H} \times n_{3H}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.05$
 $(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{4L} \times n_{4L}) = 1.05$
 $d_{4H} / d_{3H} = 1.08$
 $d_{4L} / d_{3L} = 1.08$
 $(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{3H} \times n_{3H}) = 1.08$
 $(d_{4L} \times n_{4L}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.08$
 $n_H / n_L = 1.34。$

[0229] (実施例7)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例6と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0230]
- ・ 第1層～第6層は第1の誘電膜群である
 - ・ 第7層～第12層は第2の誘電膜群である
 - ・ 第13層～第18層は第3の誘電膜群である
 - ・ 第19層～第24層は第4の誘電膜群である
 - ・ 第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{1H}) = 1.95、厚さ (d_{1H}) = 118 nm であり、光学膜厚 ($n_{1H} \times d_{1H}$) = 230 である
 - ・ 第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{1L}) = 1.45、厚さ (d_{1L}) = 152 nm であり、光学膜厚 ($n_{1L} \times d_{1L}$) = 220 である
 - ・ 第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{2H}) = 1.95、厚さ (d_{2H}) = 122 nm であり、光学膜厚 ($n_{2H} \times d_{2H}$) = 238 である
 - ・ 第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{2L}) = 1.45、厚さ (d_{2L}) = 156 nm であり、光学膜厚 ($n_{2L} \times d_{2L}$) = 226 である
 - ・ 第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{3H}) = 1.95、厚さ (d_{3H}) = 126 nm であり、光学膜厚 ($n_{3H} \times d_{3H}$) = 246 である
 - ・ 第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{3L}) = 1.45、厚さ (d_{3L}) = 161 nm であり、光学膜厚 ($n_{3L} \times d_{3L}$) = 233 である
 - ・ 第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.95、厚さ (d_{4H}) = 129 nm であり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 252 である
 - ・ 第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.45、厚さ (d_{4L}) = 166 nm であり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 241 である。

[0231] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0232] $(d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.05$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 1.05$$

$$d_{2H} / d_{1H} = 1.03$$

$$d_2L / d_1L = 1.03$$

$$(d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) = 1.03$$

$$(d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) = 1.03$$

$$(d_3H \times n_3H) / (d_3L \times n_3L) = 1.06$$

$$(d_4H \times n_4H) / (d_4L \times n_4L) = 1.05$$

$$d_4H / d_3H = 1.02$$

$$d_4L / d_3L = 1.03$$

$$(d_4H \times n_4H) / (d_3H \times n_3H) = 1.02$$

$$(d_4L \times n_4L) / (d_3L \times n_3L) = 1.03$$

$$nH / nL = 1.34。$$

[0233] (実施例8)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例6と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0234]
- ・ 第1層～第6層は第1の誘電膜群である
 - ・ 第7層～第12層は第2の誘電膜群である
 - ・ 第13層～第18層は第3の誘電膜群である
 - ・ 第19層～第24層は第4の誘電膜群である
 - ・ 第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_1H) = 1.95、厚さ (d_1H) = 122 nm であり、光学膜厚 ($n_1H \times d_1H$) = 238 である
 - ・ 第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_1L) = 1.45、厚さ (d_1L) = 152 nm であり、光学膜厚 ($n_1L \times d_1L$) = 220 である
 - ・ 第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_2H) = 1.95、厚さ (d_2H) = 126 nm であり、光学膜厚 ($n_2H \times d_2H$) = 246 である
 - ・ 第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_2L) = 1.45、厚さ (d_2L) = 156 nm であり、光学膜厚 ($n_2L \times d_2L$) = 226 である
 - ・ 第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_3H) = 1.95、厚さ (d_3H) = 129 nm であり、光学膜厚 ($n_3H \times d_3H$) = 252 である

- ・第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{3L}) = 1.45、厚さ (d_{3L}) = 161 nm であり、光学膜厚 ($n_{3L} \times d_{3L}$) = 233 である
- ・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.95、厚さ (d_{4H}) = 133 nm であり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 259 である
- ・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.45、厚さ (d_{4L}) = 166 nm であり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 241 である。

[0235] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

- [0236] $(d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.08$
 $(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 1.09$
 $d_{2H} / d_{1H} = 1.03$
 $d_{2L} / d_{1L} = 1.03$
 $(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{1H} \times n_{1H}) = 1.03$
 $(d_{2L} \times n_{2L}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.03$
 $(d_{3H} \times n_{3H}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.08$
 $(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{4L} \times n_{4L}) = 1.07$
 $d_{4H} / d_{3H} = 1.02$
 $d_{4L} / d_{3L} = 1.03$
 $(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{3H} \times n_{3H}) = 1.03$
 $(d_{4L} \times n_{4L}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 1.03$
 $n_H / n_L = 1.34$ 。

[0237] (実施例9)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例6と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

- [0238] ・第1層～第6層は第1の誘電膜群である
 ・第7層～第12層は第2の誘電膜群である
 ・第13層～第18層は第3の誘電膜群である
 ・第19層～第24層は第4の誘電膜群である

- ・第1の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{1H}) = 1.95、厚さ (d_{1H}) = 110 nm であり、光学膜厚 ($n_{1H} \times d_{1H}$) = 215 である
- ・第1の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{1L}) = 1.45、厚さ (d_{1L}) = 159 nm であり、光学膜厚 ($n_{1L} \times d_{1L}$) = 231 である
- ・第2の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{2H}) = 1.95、厚さ (d_{2H}) = 113 nm であり、光学膜厚 ($n_{2H} \times d_{2H}$) = 220 である
- ・第2の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{2L}) = 1.45、厚さ (d_{2L}) = 163 nm であり、光学膜厚 ($n_{2L} \times d_{2L}$) = 236 である
- ・第3の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{3H}) = 1.95、厚さ (d_{3H}) = 116 nm であり、光学膜厚 ($n_{3H} \times d_{3H}$) = 226 である
- ・第3の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{3L}) = 1.45、厚さ (d_{3L}) = 168 nm であり、光学膜厚 ($n_{3L} \times d_{3L}$) = 243 である
- ・第4の誘電膜群の高屈折率層は、屈折率 (n_{4H}) = 1.95、厚さ (d_{4H}) = 120 nm であり、光学膜厚 ($n_{4H} \times d_{4H}$) = 234 である
- ・第4の誘電膜群の低屈折率層は、屈折率 (n_{4L}) = 1.45、厚さ (d_{4L}) = 173 nm であり、光学膜厚 ($n_{4L} \times d_{4L}$) = 251 である。

[0239] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

$$[0240] \quad (d_{1H} \times n_{1H}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 0.93$$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{2L} \times n_{2L}) = 0.93$$

$$d_{2H} / d_{1H} = 1.03$$

$$d_{2L} / d_{1L} = 1.03$$

$$(d_{2H} \times n_{2H}) / (d_{1H} \times n_{1H}) = 1.03$$

$$(d_{2L} \times n_{2L}) / (d_{1L} \times n_{1L}) = 1.03$$

$$(d_{3H} \times n_{3H}) / (d_{3L} \times n_{3L}) = 0.93$$

$$(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{4L} \times n_{4L}) = 0.93$$

$$d_{4H} / d_{3H} = 1.03$$

$$d_{4L} / d_{3L} = 1.03$$

$$(d_{4H} \times n_{4H}) / (d_{3H} \times n_{3H}) = 1.04$$

$$(d_4L \times n_4L) / (d_3L \times n_3L) = 1.03$$

$$nH / nL = 1.34。$$

[0241] (比較例 8)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例 6 と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0242] ・高屈折率層は、屈折率 (nH) = 1.95、厚さ (dH) = 112 nm であり、光学膜厚 (nH × dH) = 218 である

・低屈折率層は、屈折率 (nL) = 1.45、厚さ (dL) = 150 nm であり、光学膜厚 (nL × dL) = 218 である。

[0243] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

$$[0244] (dH \times nH) / (dL \times nL) = 1.00$$

$$nH / nL = 1.34。$$

[0245] (比較例 9)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例 6 と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0246] ・高屈折率層は、屈折率 (nH) = 1.95、厚さ (dH) = 98 nm であり、光学膜厚 (nH × dH) = 191 である

・低屈折率層は、屈折率 (nL) = 1.45、厚さ (dL) = 166 nm であり、光学膜厚 (nL × dL) = 241 である。

[0247] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

$$[0248] (dH \times nH) / (dL \times nL) = 0.79$$

$$nH / nL = 1.34。$$

[0249] (比較例 10)

高屈折率層および低屈折率層の厚さを変更したことを除いては、実施例 6 と同様の方法で近赤外反射フィルムを製造した。得られた近赤外反射フィルムの構成は下記の通りである。

[0250] ・高屈折率層は、屈折率 (n_H) = 1.95、厚さ (d_H) = 135 nm であり、光学膜厚 ($n_H \times d_H$) = 263 である

・低屈折率層は、屈折率 (n_L) = 1.45、厚さ (d_L) = 152 nm であり、光学膜厚 ($n_L \times d_L$) = 220 である。

[0251] よって、光学膜厚等の関係は下記の通りとなる。

[0252] $(d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) = 1.20$

$n_H / n_L = 1.34$ 。

[0253] (可視光反射率および近赤外光反射率の測定)

実施例および比較例で得られたそれぞれの近赤外反射フィルムについて、分光光度計 U-4100 (株式会社日立製作所製) を用いて 5 度正反射の条件で、可視光反射率 (400~740 nm) および近赤外光反射率 (800~1300 nm) を求めた。また、近赤外光反射率に対する可視光反射率の比 (反射率比 = 可視光反射率 / 近赤外光反射率) を算出した。この際、反射率比は小さいほど好ましく、可視領域の反射ピークを抑制しつつ、近赤外領域の反射ピークは減弱しないという、近赤外反射フィルムとして優れた反射ピークを有するか否かの指標となりうる。

[0254] 得られた結果を、下記式 (1) ~ (7) を満たすかどうかとともに下記表 1 に示す。なお、式 (1) ~ (7) のそれぞれを満たす場合には ○ を、満たさない場合には × を記載する。

[0255] [数19]

- (1) $1.1 \geq (d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) > 1$ または $1 > (d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) \geq 0.9$
- (2) $1.10 \geq d_2H / d_1H > 1$ および $1.10 \geq d_2L / d_1L > 1$
- (3) $1.06 \geq (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) > 1$ または $1 > (d_1H \times n_1H) / (d_1L \times n_1L) \geq 0.94$
- (4) $1.06 \geq (d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) > 1$ または $1 > (d_2H \times n_2H) / (d_2L \times n_2L) \geq 0.94$
- (5) $1.10 \geq (d_2H \times n_2H) / (d_1H \times n_1H) > 1.06$
- (6) $1.10 \geq (d_2L \times n_2L) / (d_1L \times n_1L) > 1.06$
- (7) $2 > n_H / n_L \geq 1.1$

[0256] また、代表的な実施例および比較例 (実施例 1、比較例 1 および 3、実施例 2、比較例 5、実施例 6~8、比較例 8) の反射ピークのグラフを図 2~

図10に示す。

[0257] [表1]

表1

	式(1)	式(2)	式(3)	式(4)	式(5)	式(6)	式(7)	可視光 反射率	近赤外光 反射率	反射率比
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	14.6	96.4	15.1
比較例1	×	×	×	×	×	×	○	16.7	97.6	17.1
比較例2	×	×	×	×	×	×	○	27.9	97.6	28.6
比較例3	○	×	×	×	×	×	○	16.8	97.5	17.2
比較例4	○	×	×	×	×	×	○	16.1	98.8	16.3
実施例2	○	○	○	○	○	○	×	5.57	22.6	24.6
実施例3	○	○	○	○	×	×	×	5.62	18.2	30.9
実施例4	○	○	×	×	×	×	×	5.74	17.6	32.6
実施例5	○	○	×	×	×	×	×	5.55	17.0	32.6
比較例5	×	×	×	×	×	×	×	6.19	6.06	102
比較例6	×	×	×	×	×	×	×	5.46	6.49	84.1
比較例7	×	×	×	×	×	×	×	6.23	6.91	90.2
実施例6	○	○	○	○	○	○	○	9.60	60.1	15.9
実施例7	○	○	○	○	×	×	○	9.20	52.0	17.7
実施例8	○	○	×	×	×	×	○	9.60	53.0	18.1
実施例9	○	○	×	×	×	×	○	9.80	50.8	19.3
比較例8	×	×	×	×	×	×	○	10.5	45.6	23.0
比較例9	×	×	×	×	×	×	○	15.0	43.5	34.5
比較例10	×	×	×	×	×	×	○	11.4	53.0	21.5

[0258] (実施例1および比較例1~4について)

実施例1および比較例1~4の近赤外反射フィルムは、スパッタリング法

により製造されたものである。これらの近赤外反射フィルムは、全体的に高い近赤外光反射率を有するが、可視光反射率についても高い値を示している。

[0259] 実施例1では、式(1)～(7)をすべて満たし、比較例1～4と対比すると、相対的に近赤外光反射率の値がやや低下したものの、可視光反射率が低い値を示し、結果として反射率比は最も優れた値を示した。

[0260] 比較例1では、式(1)～(6)を満たさず、高屈折率層－低屈折率層で同じ光学膜厚比を有するものである。また、比較例2についても、式(1)～(6)を満たさず、高屈折率層－低屈折率層で異なる光学膜厚を有するが、その値が大きく異なるものである。比較例1および比較例2の近赤外反射フィルムは、可視光反射率が比較的高い値を示したことから、反射率比は実施例1の近赤外反射フィルムよりも高い値を示した。

[0261] 比較例3および比較例4は、式(1)および(7)を満たすが、式(2)～(6)を満たさない。比較例3および比較例4の近赤外反射フィルムは、可視光反射率が比較的高い値を示したことから、反射率比は実施例1の近赤外反射フィルムよりも高い値を示した。

[0262] (実施例2～5および比較例5～7について)

実施例2～5および比較例5～7では、屈折率層が樹脂を含む。これらの近赤外反射フィルムは、上記スパッタリング法により製造された近赤外反射フィルムと対比すると、可視光反射率は低くなるが、近赤外光反射率についても低くなっている。なお、実施例2～5および比較例5～7では、誘電多層膜は、誘電膜群セットを2つ有しており、各誘電膜群セットを構成する誘電膜群(第1～第4の誘電膜群)は、それぞれ、高屈折率層および低屈折率層がそれぞれ16層交互に積層されて構成されている。なお、第3の誘電膜群および第4の誘電膜群からなる誘電膜群セットは、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群からなる誘電膜群セットと同様の光学膜厚等を有している。よって、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群からなる誘電膜群セットが式(1)～(7)をそれぞれ満たす／満たさない場合には、第3の誘電膜群お

よび第4の誘電膜群からなる誘電膜群セットも同様に式(1)～(7)をそれぞれ満たす／満たさない。

[0263] 実施例2は、式(1)～(6)を満たし、実施例3～5および比較例5～7と対比すると、相対的に低い値の可視光反射率および高い値の近赤外反射率を示している。その結果、反射率比としては最も優れた値を示した。

[0264] 実施例3は、式(1)～(4)を満たし、反射率比は実施例2の近赤外反射フィルムに次いで2番目に優れた値を示した。

[0265] 実施例4および実施例5は、いずれも式(1)および(2)を満たしており、反射率比は実施例3の近赤外反射フィルムに次いで良好な値を示した。

[0266] 比較例5は、式(1)～(7)を満たさず、高屈折率層－低屈折率層で同じ光学膜厚比を有するものである。また、比較例6および7についても、式(1)～(7)を満たさず、高屈折率層－低屈折率層で異なる光学膜厚を有するが、その値が大きく異なるものである。比較例5～7の近赤外反射フィルムは、近赤外反射率の低下が著しく、反射率比の値は非常に高いものであった。

[0267] (実施例6～9および比較例8～10について)

実施例6～9および比較例8～10は、屈折率層が樹脂とともに金属酸化物粒子を含む。これらの近赤外反射フィルムは、上記スパッタリング法により製造された近赤外反射フィルムと、上記屈折率層が樹脂を含み金属酸化物粒子を含まない近赤外反射フィルムとの間で、中間的な可視光反射率および近赤外光反射率を示している。なお、実施例6～9および比較例8～10では、誘電多層膜は、誘電膜群セットを2つ有しており、各誘電膜群セットを構成する誘電膜群(第1～第4の誘電膜群)は、それぞれ、高屈折率層および低屈折率層がそれぞれ3層交互に積層されて構成されている。また、第3の誘電膜群および第4の誘電膜群からなる誘電膜群セットは、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群からなる誘電膜群セットと同様の光学膜厚等を有している。よって、第1の誘電膜群および第2の誘電膜群からなる誘電膜群セットが式(1)～(7)をそれぞれ満たす／満たさない場合には、第3の誘

電膜群および第4の誘電膜群からなる誘電膜群セットも同様に式(1)～(7)をそれぞれ満たす／満たさない。

[0268] 実施例6は、式(1)～(7)をすべて満たし、実施例7～9および比較例8～10と対比すると、低い可視光反射率および高い近赤外光反射率を示し、結果として反射率比は最も優れた値を示した。

[0269] 実施例7は、式(1)～(4)および(7)を満たし、反射率比は実施例6の近赤外反射フィルムに次いで2番目に優れた値を示した。

[0270] 実施例8および実施例9は、いずれも式(1)、(2)、および(7)を満たし、反射率比は実施例3の近赤外反射フィルムに次いで良好な値を示した。

[0271] 比較例8は、式(1)～(6)を満たさず、高屈折率層－低屈折率層で同じ光学膜厚比を有するものである。また、比較例9および10についても、式(1)～(6)を満たさず、高屈折率層－低屈折率層で異なる光学膜厚を有するが、その値が大きく異なるものである。比較例8～10の近赤外反射フィルムは、可視光反射率が高くなり、近赤外反射率が低くなったことから、反射率比の値は高い値を示した。

[0272] (反射ピークのグラフについて)

図2～4は、それぞれ実施例1、比較例1、および比較例3で製造した近赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである。図3(比較例1)では、屈折率層の光学膜厚がすべて同じであることから、一定のリップルの発生が見られる。一方、図2(実施例1)では、リップルの発生が抑制されている。なお、図4(比較例3)では、リップルの発生が多少抑制されているが、表1の結果からも明らかなように、リップルが十分に抑制されているとはいえない。

[0273] 図5および6は、それぞれ実施例2および比較例5で製造した近赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである。図6(比較例6)では、屈折率層の光学膜厚がすべて同じであることから、リップルの発生が見られる。また、近赤外領域の反射ピークの立ち上がりもシャープである。この結果から

、反射光が干渉によって強め合っていることが考えられる。一方、図5（実施例2）では、リップルの発生が抑制されている。このことは、表1の結果からも明らかである。また、光学膜厚をずらしたことにより、近赤外領域の反射ピークのピーク幅が大きくなっている。この結果から、反射光の干渉が弱くなっていることが考えられる。

[0274] 図7～図10は、それぞれ実施例6～8、および比較例8で製造した近赤外反射フィルムの反射ピークを示すグラフである。図10（比較例8）では、屈折率層の光学膜厚がすべて同じであることから、リップルの発生が見られる。また、近赤外領域の反射ピークの立ち上がりもシャープである。一方、図7～9（実施例6～8）では、ピークの相違はあるものの、リップルの発生は抑制され、また、近赤外領域の反射ピークのピーク幅は大きくなっている。

符号の説明

- [0275]
- 1 近赤外反射フィルム、
 - 2 支持体、
 - 3 誘電多層膜、
 - 4 低屈折率層、
 - 5 高屈折率層、
 - 6 第1の誘電膜群、
 - 7 第2の誘電膜群、
 - 8 誘電膜群セット。

請求の範囲

[請求項1]

支持体と、

前記支持体上に配置された、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された誘電多層膜と、

を有する、近赤外反射フィルムであって、

任意の前記高屈折率層および当該高屈折率層に隣接する前記低屈折率層が、

[数1]

$$1. \quad 1 \geq (d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) > 1 \quad \text{または} \\ 1 > (d_H \times n_H) / (d_L \times n_L) \geq 0.9$$

(式中、 d_H は高屈折率層の厚さを表し、 n_H は高屈折率層の屈折率を表し、 d_L は低屈折率層の厚さを表し、 n_L は低屈折率層の屈折率を表し、 $d_H \times n_H$ は高屈折率層の光学膜厚を表し、 $d_L \times n_L$ は低屈折率層の光学膜厚を表す。)

を満たし、

前記誘電多層膜が、高屈折率層(屈折率 n_{1H} 、厚さ d_{1H})および低屈折率層(屈折率 n_{1L} 、厚さ d_{1L})のそれぞれ少なくとも3つからなる第1の誘電膜群と、前記第1の誘電膜群の支持体とは反対の面に接する高屈折率層(屈折率 n_{2H} 、厚さ d_{2H})および低屈折率層(屈折率 n_{2L} 、厚さ d_{2L})のそれぞれ少なくとも3つからなる第2の誘電膜群と、からなる誘電膜群セットを有し、この際、前記誘電膜群セットが、

[数2]

$$1. \quad 10 \geq d_{2H} / d_{1H} > 1 \quad \text{および} \\ 1. \quad 10 \geq d_{2L} / d_{1L} > 1$$

を満たす、近赤外反射フィルム。

[請求項2]

前記第1の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚($d_{1H} \times n_{1H}$)および低屈折率層の光学膜厚($d_{1L} \times n_{1L}$)が、

[数3]

$$1.06 \geq (d_1 H \times n_1 H) / (d_1 L \times n_1 L) > 1 \quad \text{もしくは}$$

$$1 > (d_1 H \times n_1 H) / (d_1 L \times n_1 L) \geq 0.94$$

を満たし、および／または

前記第2の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_2 H \times n_2 H$) および低屈折率層の光学膜厚 ($d_2 L \times n_2 L$) が、

[数4]

$$1.06 \geq (d_2 H \times n_2 H) / (d_2 L \times n_2 L) > 1 \quad \text{もしくは}$$

$$1 > (d_2 H \times n_2 H) / (d_2 L \times n_2 L) \geq 0.94$$

を満たす、請求項1に記載の近赤外反射フィルム。

[請求項3]

前記第1の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_1 H \times n_1 H$) および前記第2の誘電膜群の高屈折率層の光学膜厚 ($d_2 H \times n_2 H$) が、

[数5]

$$1.10 \geq (d_2 H \times n_2 H) / (d_1 H \times n_1 H) > 1.06$$

を満たし、および／または

前記第1の誘電膜群の低屈折率層の光学膜厚 ($d_1 L \times n_1 L$) および前記第2の誘電膜群の低屈折率層の光学膜厚 ($d_2 L \times n_2 L$) が、

[数6]

$$1.10 \geq (d_2 L \times n_2 L) / (d_1 L \times n_1 L) > 1.06$$

を満たす、請求項1または2に記載の近赤外反射フィルム。

[請求項4]

前記誘電膜群セットを2以上有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の近赤外反射フィルム。

[請求項5]

任意の前記高屈折率層の屈折率 n_H および当該高屈折率層に隣接する少なくとも1つの前記低屈折率層の屈折率 n_L の比が、

[数7]

$$2 > n_H / n_L \geq 1.1$$

を満たす、請求項1～4のいずれか1項に記載の近赤外反射フィルム。

[請求項6]

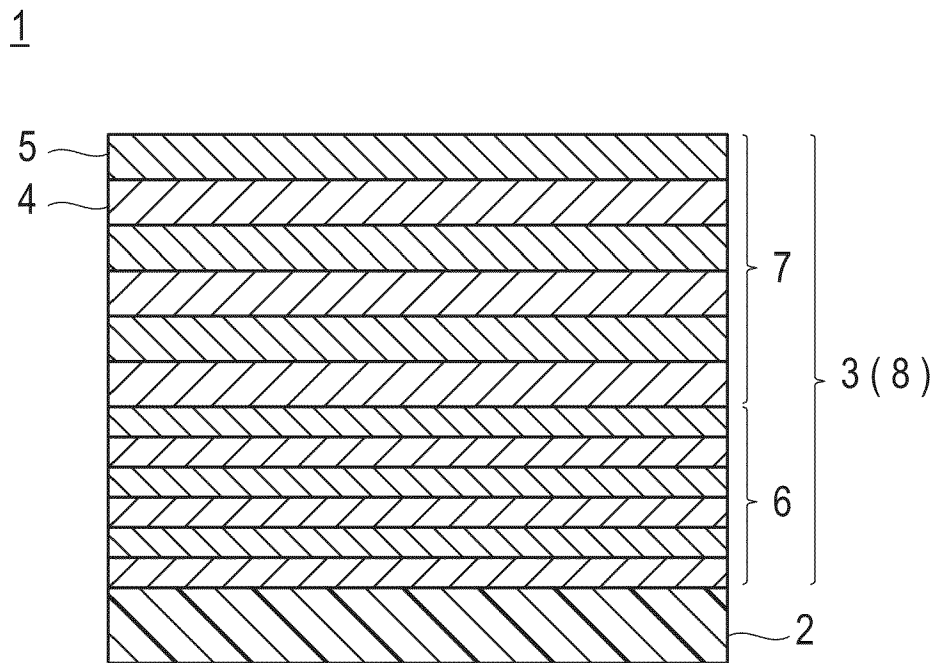
前記誘電多層膜が、樹脂を含む、請求項1～5のいずれか1項に記

載の近赤外反射フィルム。

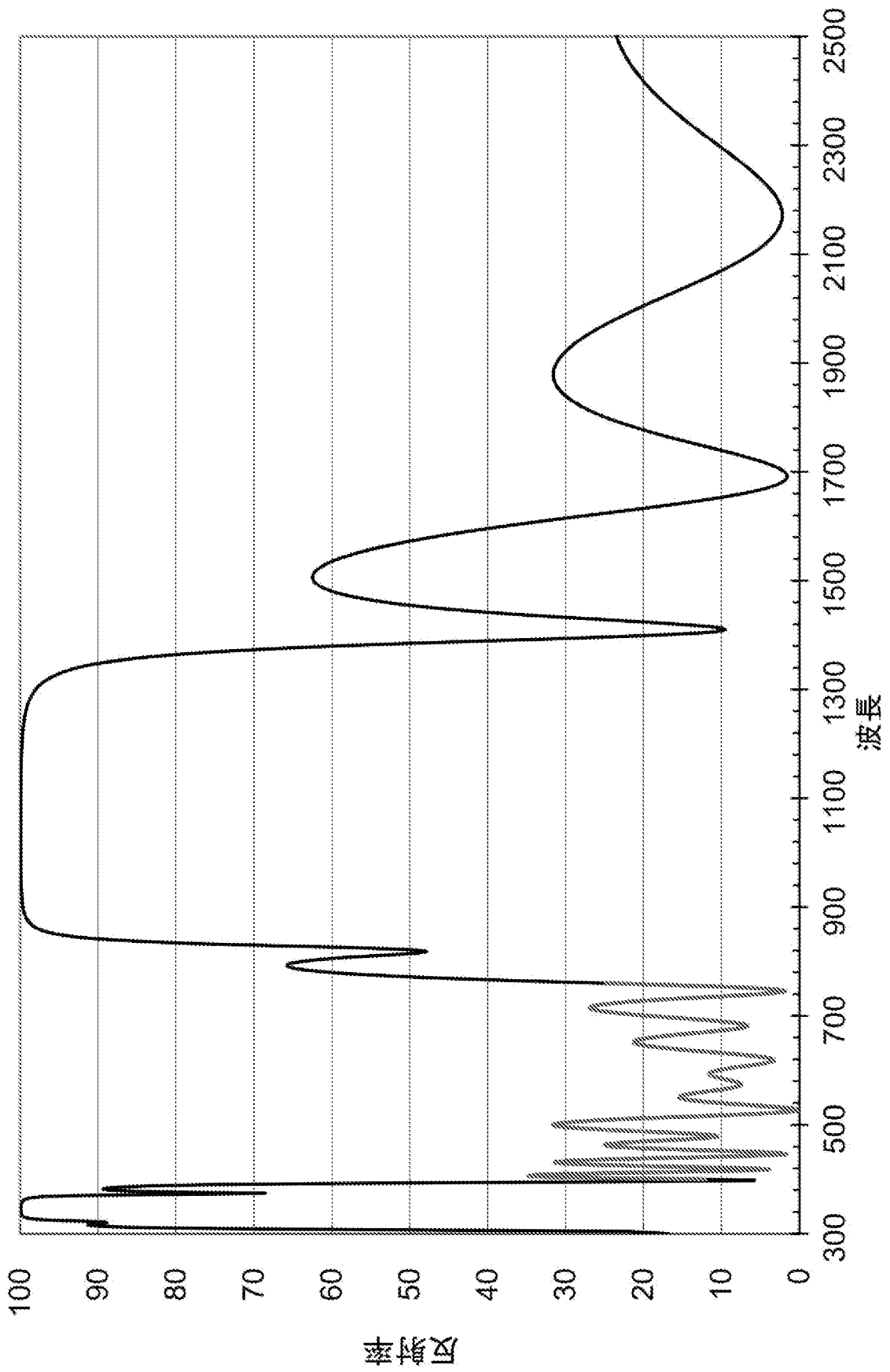
[請求項7] 前記誘電多層膜が、金属酸化物粒子をさらに含む、請求項6に記載の近赤外反射フィルム。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の近赤外反射フィルムが、ガラス板表面に貼り合されてなる、近赤外反射ガラス。

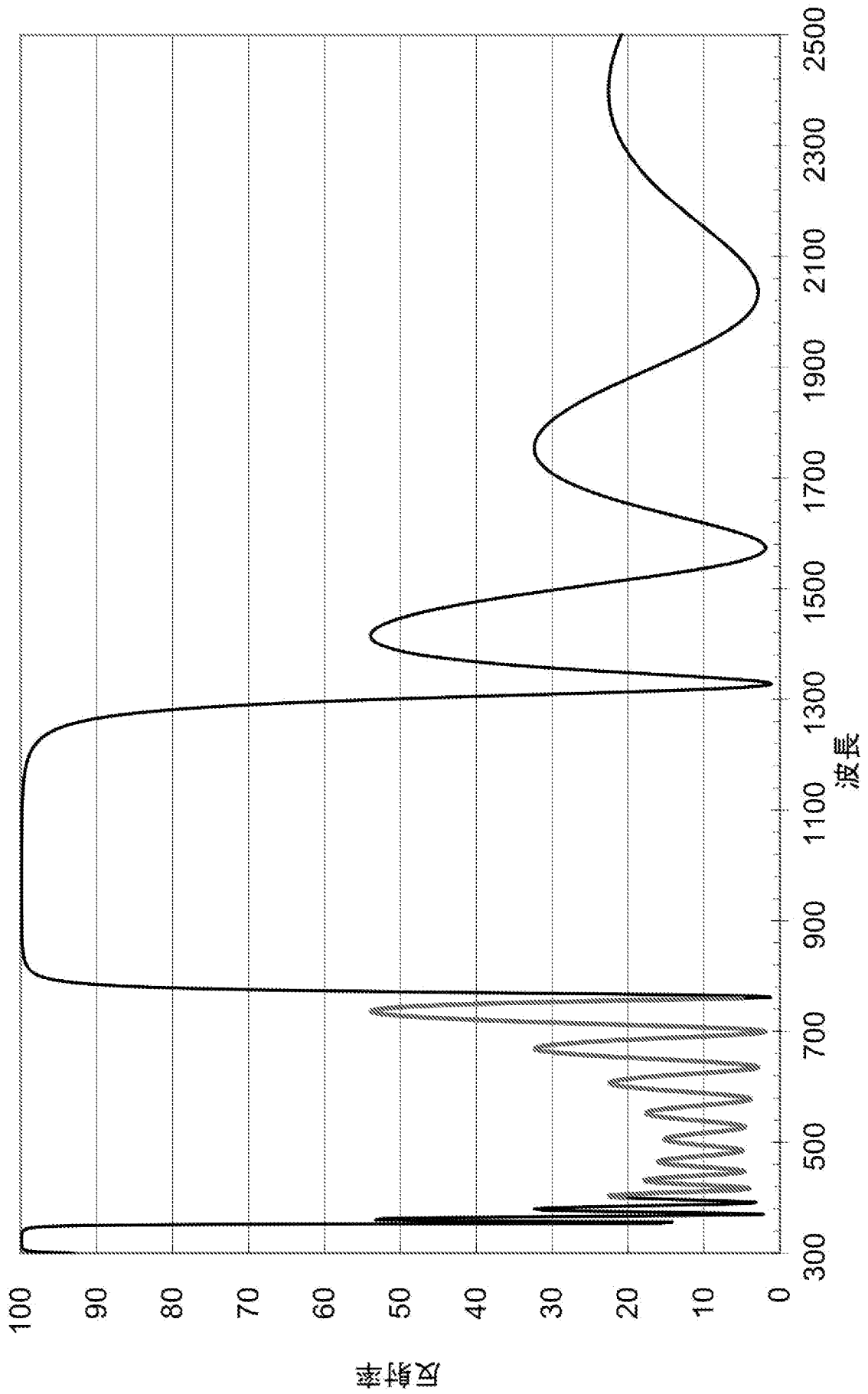
[図1]



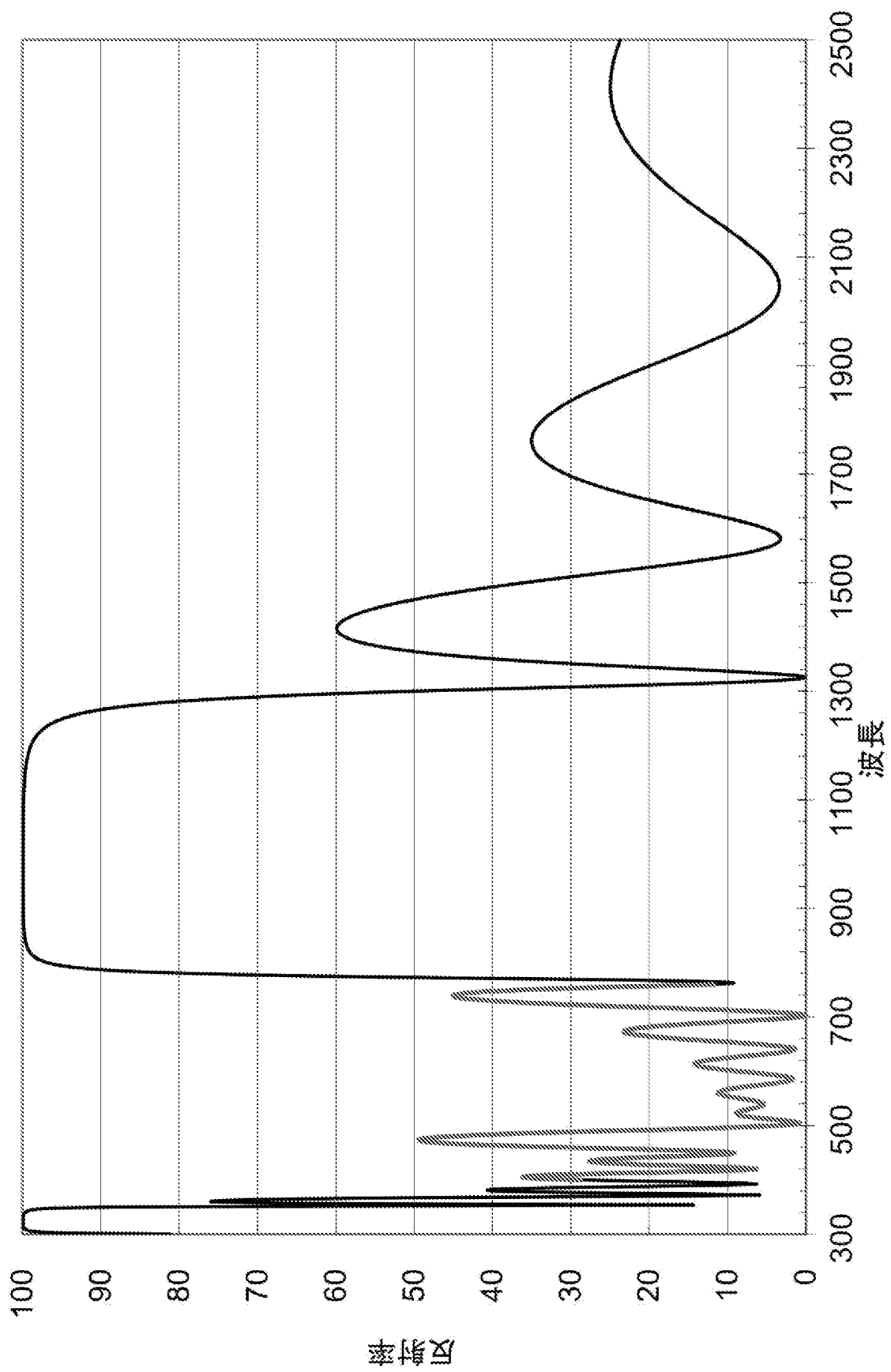
[図2]



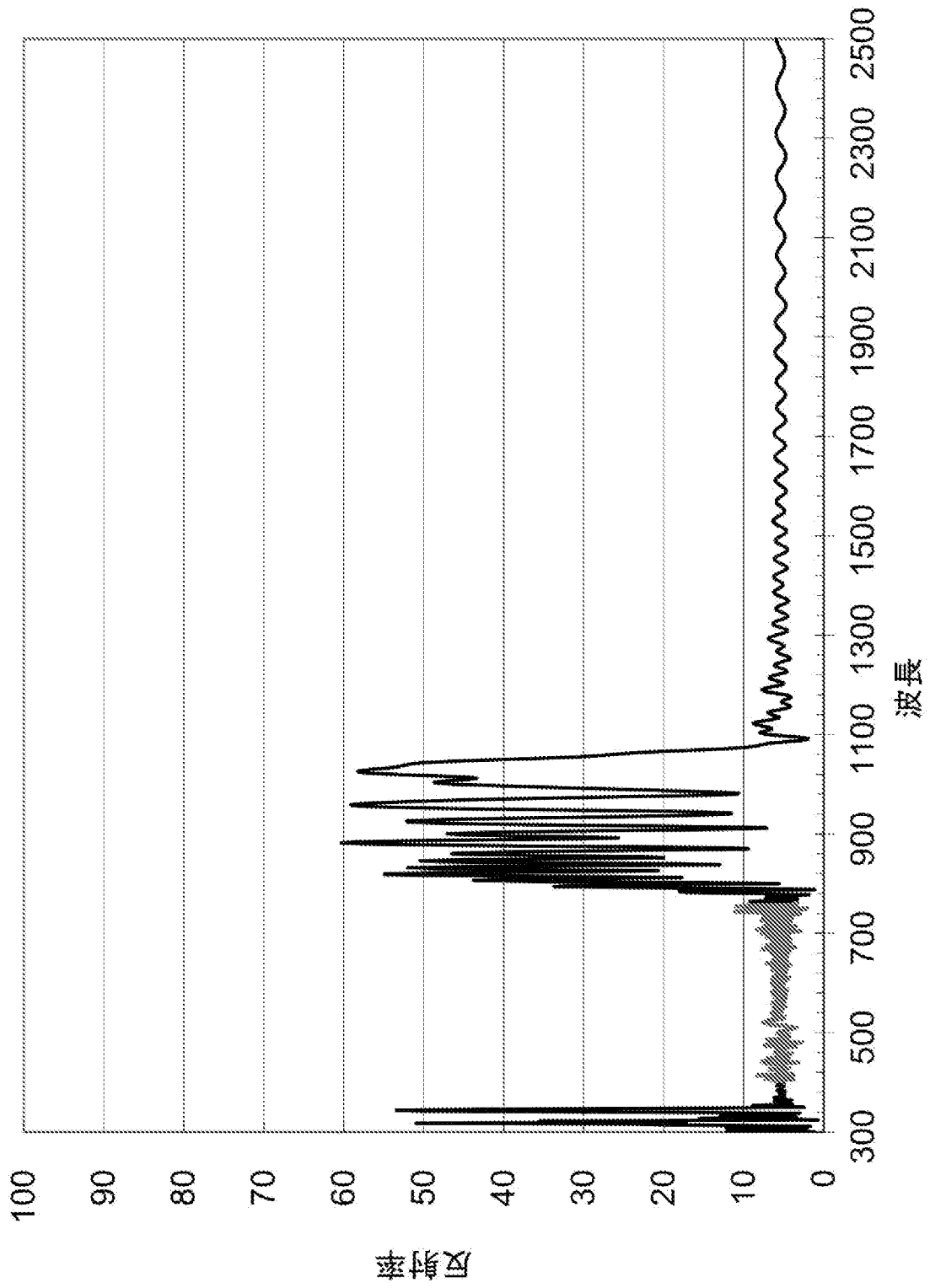
[図3]



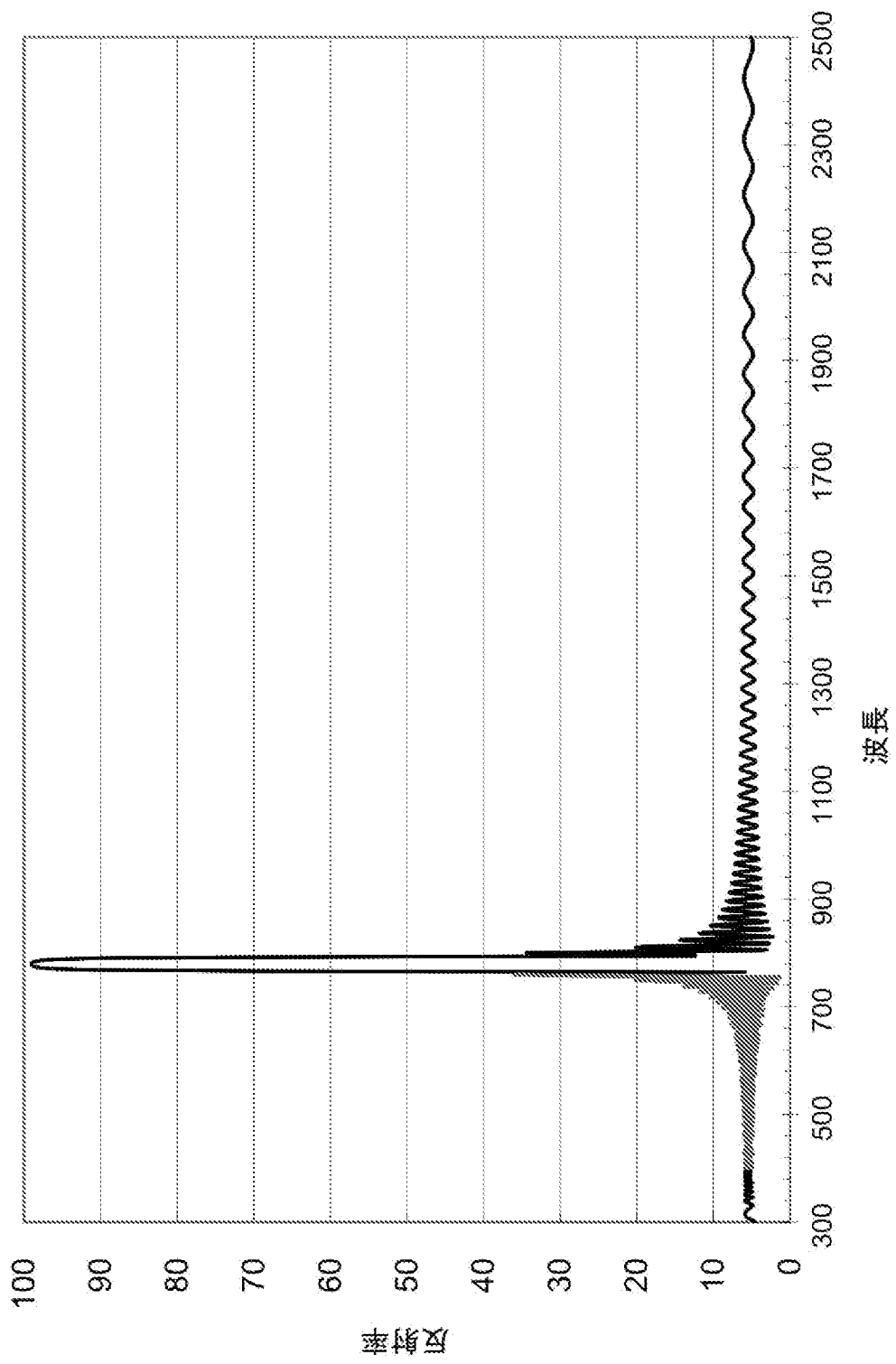
[図4]



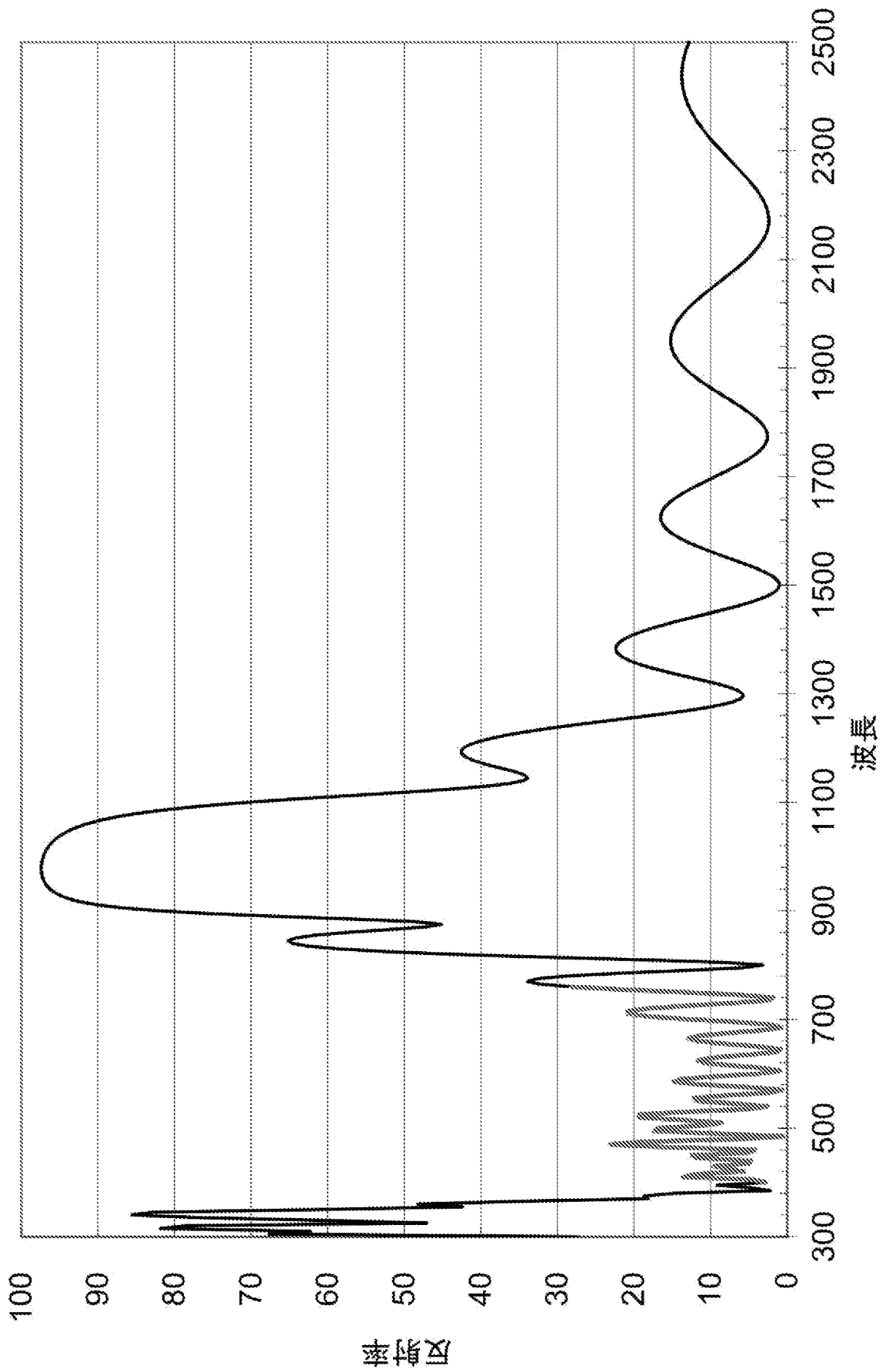
[図5]



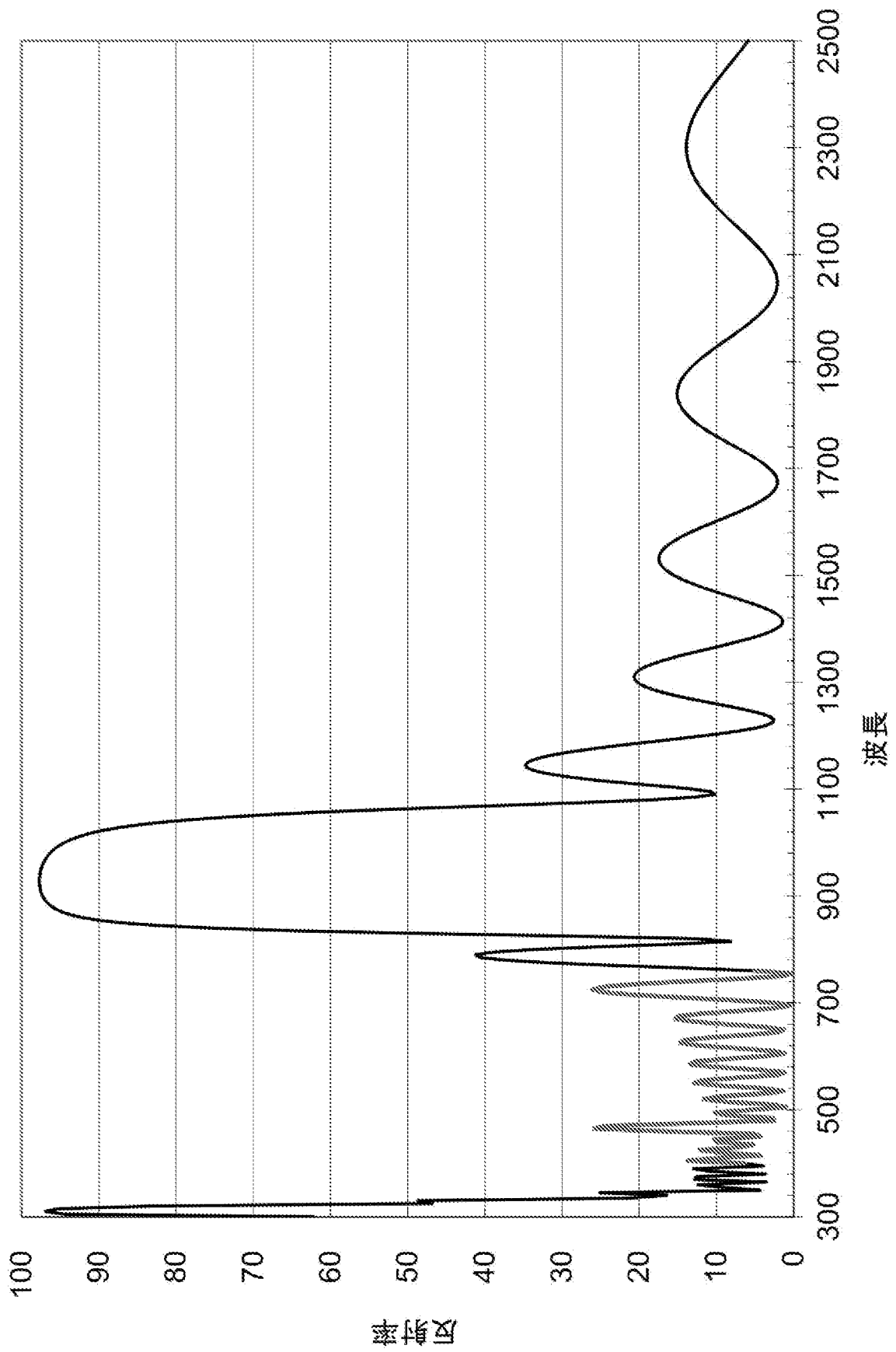
[図6]



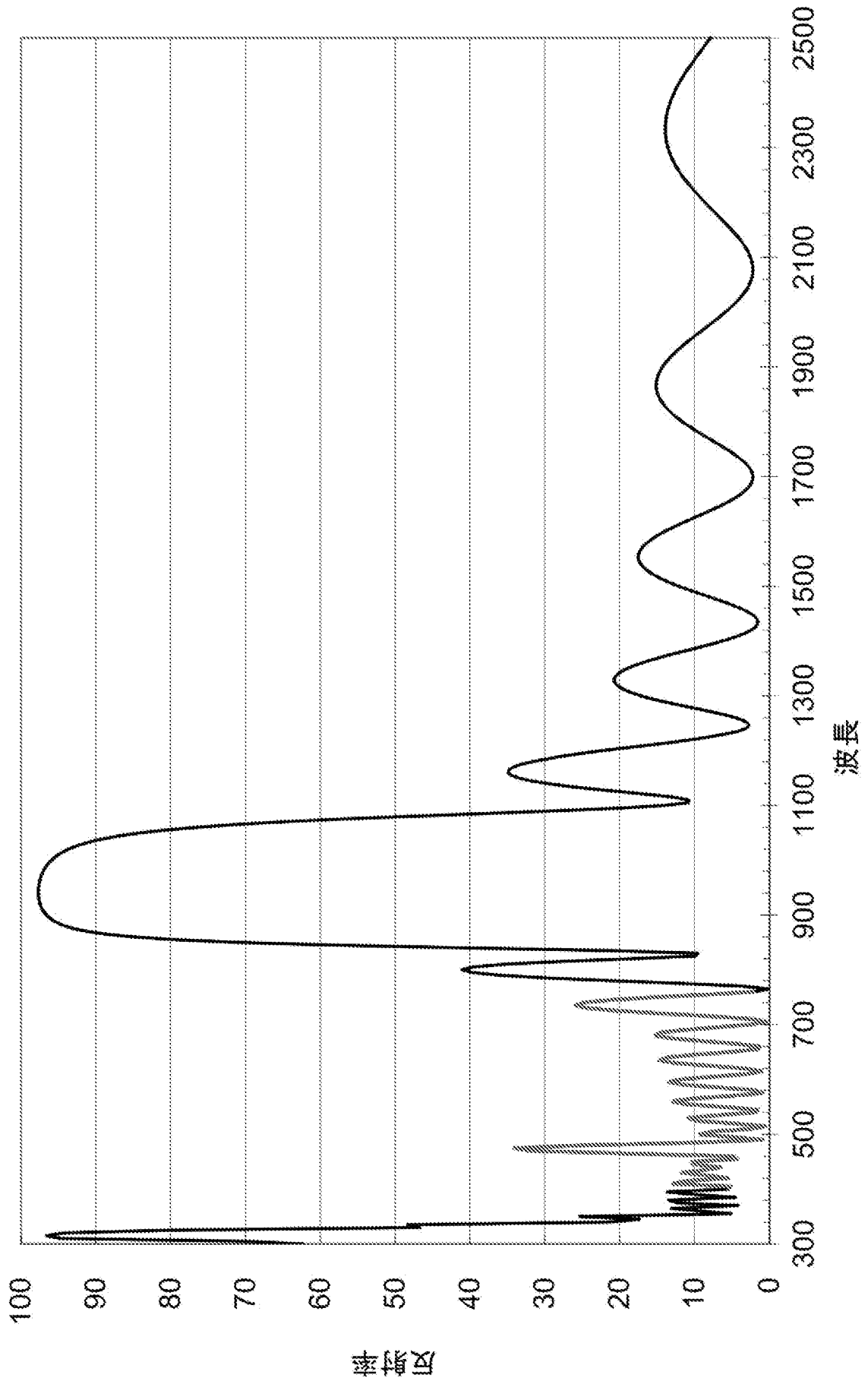
[図7]



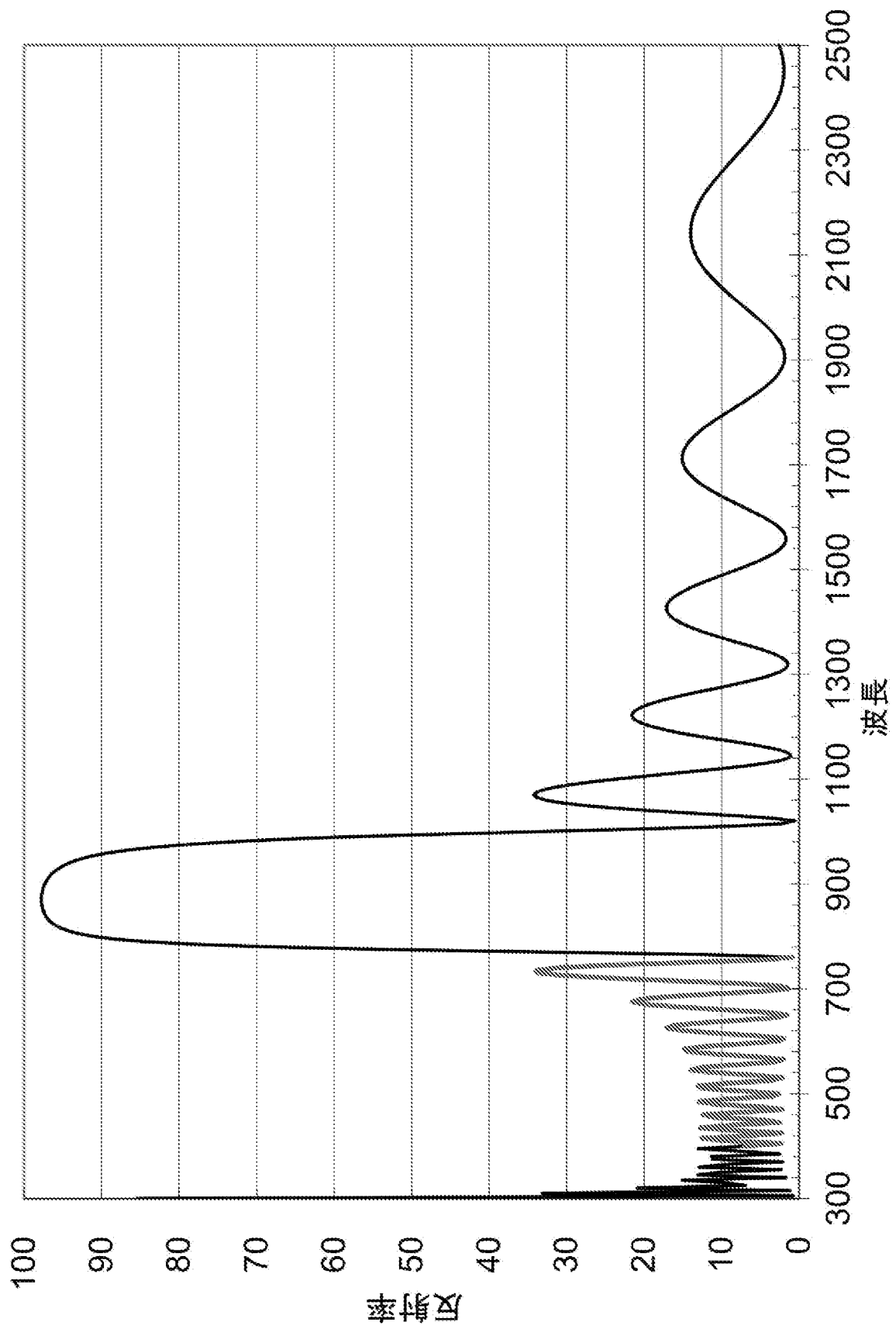
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/28(2006.01) i, B32B7/02(2006.01) i, G02B5/26(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)

G02B5/28, B32B7/02, G02B5/26

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2010-175838 A (Daishinku Corp.), 12 August 2010 (12.08.2010), paragraphs [0034] to [0050] (Family: none)	1-8
Y	JP 2003-267754 A (Toto Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), claim 1; paragraph [0022] (Family: none)	1-8
Y	WO 2012/014644 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claim 1; paragraphs [0088] to [0089], [0034] to [0047] (Family: none)	1-8

 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
15 May, 2013 (15.05.13)Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054809

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-3023 A (Ushio Inc.), 08 January 1993 (08.01.1993), paragraphs [0004] to [0007], [0013] (Family: none)	1-8
Y	JP 56-165105 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 December 1981 (18.12.1981), page 2, upper right column, line 3 to page 3, upper left column, line 4; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G02B5/28(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G02B5/26(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 (IPC))
 Int.Cl. G02B5/28, B32B7/02, G02B5/26

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y	JP 2010-175838 A (株式会社大真空) 2010.08.12, 段落【0034】 - 【0050】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2003-267754 A (東陶機器株式会社) 2003.09.25, 請求項1、段 落【0022】 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 2012/014644 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.02.02, 請求項1、段落 [0088] - [0089]、[003 4] - [0047] (ファミリーなし)	1-8

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 15.05.2013	国際調査報告の発送日 28.05.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 井 亀 諭	20	3613
	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	JP 5-3023 A (ウシオ電機株式会社) 1993.01.08, 段落【0004】 －【0007】、【0013】 (ファミリーなし)	1－8
Y	JP 56-165105 A (株式会社リコー) 1981.12.18, 第2頁右上欄第3 行－第3頁左上欄第4行、第1－2図 (ファミリーなし)	1－8