

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-201450

(P2014-201450A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 27/12 (2006.01)	C03C 27/12	L 4F100
B32B 17/04 (2006.01)	B32B 17/04	Z 4G061
B60J 1/00 (2006.01)	C03C 27/12	D
	B60J 1/00	H

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2013-76079 (P2013-76079)
 (22) 出願日 平成25年4月1日(2013.4.1)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 高 友香子
 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
 Fターム(参考) 4F100 AA17C AA20 AA21 AG00D AG00E
 AK01A AK21C AK23C AK25C AK42
 AK51C AT00B BA05 CA07A CA07B
 CA07C DE01C EH46 EJ17 GB07
 GB32 JD10B JN01A JN18B YY00C
 4G061 AA04 AA21 BA02 CB03 CB12
 CB18 CD02 CD18

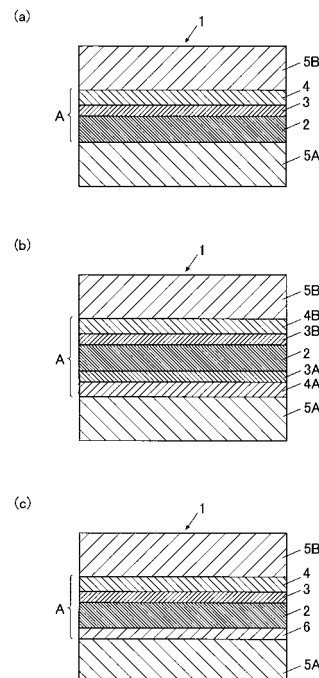
(54) 【発明の名称】 熱線遮断性合わせガラス及び熱線遮断性合わせガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、高い可視光線透過性と赤外線遮断性を有し、ガラス基板と熱線遮断フィルムユニットとの密着性、熱線遮断フィルムユニットのひび割れ耐性に優れ、外部衝撃によるガラス基板の破損に対するガラス飛散率を低減した熱線遮断性合わせガラスと、その製造方法を提供することである。

【解決手段】本発明の熱線遮断性合わせガラスは、透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと少なくとも一層の樹脂接着層とで構成される熱線遮断フィルムユニットAの両面を、一对のガラス基板で挟持して構成され、前記熱線遮断層が、屈折率の異なる複数の屈折率層で構成され、前記樹脂接着層が前記ガラス基板の少なくとも一つと接しており、かつ前記樹脂接着層が、ポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと少なくとも一層の樹脂接着層とで構成される熱線遮断フィルムユニット A の両面を、一対のガラス基板で挟持して構成される合わせガラスであって、

前記熱線遮断層が、屈折率の異なる複数の屈折率層で構成され、前記樹脂接着層が前記ガラス基板の少なくとも一つと接しており、かつ前記樹脂接着層が、ポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする熱線遮断性合わせガラス。

【請求項 2】

前記樹脂接着層の層厚が、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱線遮断性合わせガラス。

10

【請求項 3】

前記樹脂接着層が、平均一次粒子径が 50 nm 以下の金属酸化物粒子を含有し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂 (B) と当該金属酸化物粒子 (F) との質量比 (B : F) が、 $4.0 : 1.0 \sim 1.0 : 5.0$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱線遮断性合わせガラス。

【請求項 4】

前記樹脂接着層が、更に、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の熱線遮断性合わせガラス。

20

【請求項 5】

前記熱線遮断フィルムユニット A が、赤外吸収剤を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の熱線遮断性合わせガラス。

【請求項 6】

透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと少なくとも一層の樹脂接着層とで構成する熱線遮断フィルムユニット A を製造する工程、前記熱線遮断フィルムユニット A の両面にガラス基板を配置して加熱した後、加圧処理を施して圧着する工程を経て、熱線遮断性ガラスを製造する熱線遮断性合わせガラスの製造方法であって、

前記熱線遮断フィルムユニット A を構成する熱線遮断層は、屈折率の異なる複数の屈折率層を積層して形成し、前記樹脂接着層が前記ガラス基板の少なくとも一つと接するように配置し、かつ前記樹脂接着層には、ポリビニルアルコール系樹脂を含有させることを特徴とする熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

30

【請求項 7】

前記樹脂接着層が、平均一次粒子径が 50 nm 以下の金属酸化物粒子を含有し、前記ポリビニルアルコール系樹脂 (B) と、当該金属酸化物粒子 (F) との質量比 (B : F) を、 $4.0 : 1.0 \sim 1.0 : 5.0$ の範囲内とすることを特徴とする請求項 6 に記載の熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

【請求項 8】

前記樹脂接着層に、更に、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を用いることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

40

【請求項 9】

前記熱線遮断フィルムユニットに、赤外吸収剤を含有させることを特徴とする請求項 6 から請求項 8 までのいずれか一項に記載の熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱線遮断性合わせガラス及び熱線遮断性合わせガラスの製造方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

近年、自動車用のフロントガラスあるいは窓ガラスとしては、強度や破損した際のガラス片の飛散を防止する観点から、2枚のガラス基板の間に、樹脂フィルムを挟みこんだ合わせガラスが使用されている。しかしながら、このような合わせガラスを通して、太陽光が自動車内に入り込み、その熱エネルギーにより、車内温度が上昇する。このような太陽光による車内温度の上昇を抑えるためには、エアコンディショナー稼働させることになるが、車窓から入り込む太陽光の影響によって人肌で感じる熱さを遮り、車内のエアコンディショナー稼働を抑えて、省エネルギー化することを目的として、高い断熱又は熱線遮断性を有する熱線遮断性合わせガラスが市場に流通している。このような目的で使用される合わせガラスは、一般には、一对のガラス基板間に熱線遮断フィルムユニットを配置し、太陽光線中の熱線（赤外線）の透過を遮断し、室内の温度上昇や冷房負荷を抑制する方法が知られている。

10

【 0 0 0 3 】

例えば、2枚の単板ガラスの間に、一次粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲内にあるスズ含有酸化インジウム微粒子と樹脂組成物を含有する塗布液を塗布して、熱線吸収層を形成した合わせガラスが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

【 0 0 0 4 】

また、赤外線反射層と赤外線吸収層を有する機能性プラスチックフィルムを、2枚のガラス基板間に熱可塑性樹脂接着剤を介して挟持した合わせガラスが開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

20

【 0 0 0 5 】

また、高分子樹脂シート上に、低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜との交互に積層して近赤外反射膜を形成した近赤外反射基板を、中間膜を介して、2枚の板ガラス間に挟持した構成の近赤外線反射合わせガラスが開示されている（例えば、特許文献3参照。）。

【 0 0 0 6 】

上記提案されている方法は、熱線吸収層あるいは熱線反射層とは別に樹脂接着層を設けて、一对のガラス基板で挟持する構成であるが、いずれの方法においても、樹脂接着層とガラス基板間の接着性が不十分であり、例えば、自動車用のフロントガラスのように、曲面を有する合わせガラスとした場合、その応力により、樹脂接着層とガラス基板間で膜はがれや膜の破断が生じる。また、樹脂接着層とガラス基板間での接着性の劣化により、合わせガラスが外部より強い衝撃を受け、粉々に破損した際に、多量のガラス破片が飛散することになる。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 2 0 5 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 2 2 2 2 3 3 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 1 4 8 3 3 0 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、高い可視光線透過性と赤外遮断性を有し、ガラス基板と熱線遮断フィルムユニットとの密着性、熱線遮断フィルムユニットのひび割れ耐性に優れ、外部衝撃によるガラス基板の破損に対するガラス飛散率を低減した熱線遮断性合わせガラスと、その製造方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、透明樹脂フィルム上に熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと樹脂接着層で構成される熱線遮断フィルムユニットの両面を、一对のガラス基板で挟持して構成され、前記熱線遮断層が屈折率の異なる複数の屈折率

50

層で構成され、前記樹脂接着層が前記ガラス基板の少なくとも一つと接し、かつ前記樹脂接着層がポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする熱線遮断性合わせガラスにより、高い可視光線透過性と赤外遮断性を有し、ガラス基板と熱線遮断フィルムユニットとの密着性、熱線遮断フィルムユニットのひび割れ耐性に優れ、外部衝撃によるガラス基板の破損に対するガラス飛散率を低減した熱線遮断性合わせガラスを提供することができるを見出し、本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

【0011】

1. 透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと少なくとも一層の樹脂接着層とで構成される熱線遮断フィルムユニットの両面を、一对のガラス基板で挟持して構成される合わせガラスであって、

10

前記熱線遮断層が、屈折率の異なる複数の屈折率層で構成され、前記樹脂接着層が前記ガラス基板の少なくとも一つと接し、かつ前記樹脂接着層がポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする熱線遮断性合わせガラス。

【0012】

2. 前記樹脂接着層の層厚が、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする第1項に記載の熱線遮断性合わせガラス。

【0013】

3. 前記樹脂接着層が、平均一次粒子径が 50nm 以下の金属酸化物粒子を含有し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂(B)と当該金属酸化物粒子(F)との質量比(B:F)が、 $4.0 : 1.0 \sim 1.0 : 5.0$ の範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の熱線遮断性合わせガラス。

20

【0014】

4. 前記樹脂接着層が、更に、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の熱線遮断性合わせガラス。

【0015】

5. 前記熱線遮断フィルムユニットが、赤外吸収剤を含有することを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の熱線遮断性合わせガラス。

30

【0016】

6. 透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと少なくとも一層の樹脂接着層とで構成する熱線遮断フィルムユニットAを製造する工程、前記熱線遮断フィルムユニットAの両面にガラス基板を配置して加熱した後、加圧処理を施して圧着する工程を経て、熱線遮断性ガラスを製造する熱線遮断性合わせガラスの製造方法であって、

前記熱線遮断フィルムユニットAを構成する熱線遮断層を、屈折率の異なる複数の屈折率層を積層して形成し、前記樹脂接着層を前記ガラス基板の少なくとも一つと接するように配置し、かつ前記樹脂接着層が、ポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

40

【0017】

7. 前記樹脂接着層が、平均一次粒子径が 50nm 以下の金属酸化物粒子を含有し、前記ポリビニルアルコール系樹脂(B)と、当該金属酸化物粒子(F)との質量比(B:F)を、 $4.0 : 1.0 \sim 1.0 : 5.0$ の範囲内とすることを特徴とする第6項に記載の熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

【0018】

8. 前記樹脂接着層に、更に、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を用いることを特徴とする第6項又は第7項に記載の熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

【0019】

50

9. 前記熱線遮断フィルムユニットに、赤外吸収剤を含有させることを特徴とする第6項から第8項までのいずれか一項に記載の熱線遮断性合わせガラスの製造方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明の上記手段により、高い可視光線透過性と赤外遮断性を有し、ガラス基板と熱線遮断フィルムユニットとの密着性、熱線遮断フィルムユニットのひび割れ耐性に優れ、外部衝撃によるガラス基板の破損に対するガラス飛散率を低減した熱線遮断性合わせガラスと、その製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の熱線遮断性合わせガラスの構成の一例を示す概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の熱線遮断性合わせガラスは、透明樹脂フィルム上に熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと樹脂接着層とで構成される熱線遮断フィルムユニットの両面を、一对のガラス基板で挟持して構成され、前記熱線遮断層が、屈折率の異なる複数の屈折率層で構成され、前記樹脂接着層が前記ガラス基板の少なくとも一つと接し、かつ前記樹脂接着層がポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項9に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0023】

本発明の実施態様としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、前記樹脂接着層の膜厚が0.1～30 μ mの範囲内であることが好ましい。また、前記樹脂接着層の構成として、平均一次粒子径が50nm以下の金属酸化物粒子を含有し、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂(B)と当該金属酸化物粒子(F)との質量比(B:F)が、4.0:1.0～1.0:5.0の範囲内とすることが、より赤外反射性と接着性を高めることができる観点から好ましい。

【0024】

また、前記樹脂接着層が、ポリビニルアルコール系樹脂と共に、更にポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を併用することが、より優れた接着性を得ることができる観点から好ましい。

【0025】

また、熱線遮断フィルムと樹脂接着層で構成される熱線遮断フィルムユニットが、赤外吸収剤を含有することが、より優れた赤外遮断性を得ることができる観点から好ましい。当該赤外吸収剤は、熱線遮断フィルムユニットを構成している任意の既存層に添加しても、あるいは新たに赤外吸収剤を含む赤外吸収層を設けた構成であってもよい。

【0026】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、以下の説明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0027】

《1：熱線遮断性合わせガラスの構成》

はじめに、図を用いて、本発明の熱線遮断性合わせガラス(以下、単に本発明の合わせガラスともいう)の基本的な構成について説明する。

【0028】

図1は、本発明の熱線遮断性合わせガラスの構成の一例を示す概略断面図である。

【0029】

図1の(a)において、熱線遮断性合わせガラス1は、熱線遮断フィルムユニットAと、それを挟持する一对のガラス基板5A及び5Bから構成されている。更に、熱線遮断フィルムユニットAは、透明樹脂フィルム2上に、屈折率の異なる複数の屈折率層で構成される熱線遮断層3を有し、更にその両面に樹脂接着層4を有し、それぞれの樹脂接着層に

10

20

30

40

50

接する状態でガラス基板 5 A 及び 5 B が配置されている。

【0030】

図 1 の (b) では、熱線遮断フィルムユニット A は、透明樹脂フィルム 2 の両面に、それぞれ熱線遮断層 3 A 及び 3 B を有し、更にそれぞれの熱線遮断層上に樹脂接着層 4 A 及び 4 B が、ガラス基板 5 A 及び 5 B と接する状態で接着されている。

【0031】

本発明においては、本発明に係る樹脂接着層は、少なくともポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする。

【0032】

《 2 : 熱線遮断性合わせガラスの製造方法》

本発明の熱線遮断性合わせガラスの製造方法は、透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する熱線遮断フィルムと少なくとも一層の樹脂接着層とで構成する熱線遮断フィルムユニット A を製造する工程、前記熱線遮断フィルムユニット A の両面にガラス基板を配置して加熱した後、加圧処理を施して圧着する工程を経て、熱線遮断性ガラスを製造する熱線遮断性合わせガラスの製造方法である。

【0033】

本発明の熱線遮断性合わせガラスの製造方法は、主に、下記の示す工程に従って製造される。

【0034】

工程 1 : 透明樹脂フィルム上に熱線遮断層を形成して熱線遮断フィルム B を作製する工程。

【0035】

工程 2 : 作製した熱線遮断フィルムの両面に、接着層を配置して熱線遮断フィルムユニットを配置し、更にその両面に、図 1 の (b) に示すようにガラス基板 5 A 、 5 B を配置、貼合して合わせガラスユニットを形成する。

【0036】

工程 3 : 作製した合わせガラスユニットに対し、加熱処理を施した後、オートクレープ等を用いて加圧処理を施して、合わせガラスを作製する。オートクレープ中では、100 ~ 150 で、10 ~ 60 分間加熱し、加圧脱気処理して合わせガラスが作製される。

【0037】

《 3 : 熱線遮断フィルム》

本発明に係る熱線遮断フィルムは、少なくとも透明樹脂フィルム上に少なくとも一層の熱線遮断層を有する構成であり、さらに好ましくは、図 1 の (b) で示すように、熱線遮断フィルム B は、透明樹脂フィルム 2 の両面に熱線遮断層 3 A 及び 3 B を有する構成である。

【0038】

本発明に係る熱線遮断フィルムは、透明樹脂フィルムと熱線遮断層を有するものであればよく、必要に応じてその他の構成層、例えば、赤外吸収層、断熱層、ハードコート層を含むことができる。

【0039】

本発明に係る熱線遮断フィルム全体の厚さは、好ましくは 30 ~ 200 μm の範囲内であり、より好ましくは 40 ~ 100 μm の範囲内であり、さらに好ましくは 45 μm ~ 75 μm である。

【0040】

本発明に係る熱線遮断フィルムの光学特性として、JIS R 3106 (1998) で測定される可視光透過率は好ましくは 60 % 以上であり、より好ましくは 70 % 以上であり、さらに好ましくは 80 % 以上である。また、波長 900 ~ 1400 nm の領域に反射率 50 % を超える領域を有することが好ましい。

【0041】

[3 . 1] 透明樹脂フィルム

10

20

30

40

50

本発明に係る透明樹脂フィルムは、熱線遮断フィルムの支持体としての役割を果たす。

【0042】

本発明に係る透明樹脂フィルムの厚さは、30～200 μm の範囲内であることが好ましく、より好ましくは30～70 μm の範囲内であり、最も好ましくは35～70 μm の範囲内である。厚さが30 μm 以上であれば、取扱い中のシワが発生しにくくなり、また厚さが200 μm 以下であれば、ガラスと貼り合わせる際にガラス曲面への追従性がよくなり、シワが発生しにくくなる。

【0043】

本発明に係る透明樹脂フィルムは、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、得られたフィルムが本発明の要旨を逸脱しない限り、未延伸又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、熱膨張抑制の点から延伸フィルムが好ましい。特に自動車のフロントガラスとして用いられる際に、延伸フィルムがより好ましい。

【0044】

本発明に係る透明樹脂フィルムは、合わせガラスを製造する際の光学フィルムのシワの生成や反射層の割れを防止する観点から、温度150において、熱収縮率が0.1～3%の範囲内であることが好ましく、1.5～3%の範囲内であることがより好ましく、1.9～2.7%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0045】

本発明の合わせガラスに適用する透明樹脂フィルムとしては、透明であれば特に制限されることはなく、種々の樹脂フィルムを用いることができ、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酢酸セルロース等を用いることができ、好ましくはポリエステルフィルムである。ポリエステルフィルム（以降ポリエステルと称す）としては、特に限定されるものではないが、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。主要な構成成分の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などを挙げることができる。また、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、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などを挙げることができる。これらを主要な構成成分とするポリエステルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジオール成分として、エチレングリコールや1,4-シクロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。中でも、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、及びこれらのポリエステルの二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。

【0046】

本発明に係る透明樹脂フィルムは、取り扱いを容易にするために透明性を損なわない条件で粒子を含有させてもよい。本発明で用いる粒子の例としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子や、架橋高分子粒子、シュウ酸カルシウム等の有機粒子を挙げることができる。また粒子を添加する

10

20

30

40

50

方法としては、原料とするポリエステル中に粒子を含有させて添加する方法、押出機に直接添加する方法等を挙げることができ、このうちいずれか一方の方法を採用してもよく、2つの方法を併用してもよい。本発明では必要に応じて上記粒子の他にも添加剤を加えてもよい。このような添加剤としては、例えば、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、染料、顔料、紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0047】

透明樹脂フィルムは、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、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の透明樹脂フィルムを製造することができる。また、未延伸の透明樹脂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、透明樹脂フィルムの流れ（縦軸）方向、又は透明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透明樹脂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、透明樹脂フィルム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、縦軸方向及び横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

10

【0048】

また、透明樹脂フィルムは、寸法安定性の点で弛緩処理、オフライン熱処理を行ってもよい。弛緩処理は前記ポリエステル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、又はテンターを出た後の巻き取りまでの工程で行われるのが好ましい。弛緩処理は処理温度が80～200の範囲内で行われることが好ましく、より好ましくは処理温度が100～180の範囲内である。また長手方向、幅手方向ともに、弛緩率が0.1～10%の範囲内で行われることが好ましく、より好ましくは弛緩率が2～6%の範囲内で処理されることである。弛緩処理された基材は、下記のオフライン熱処理を施すことにより耐熱性が向上し、さらに、寸法安定性が良好になる。

20

【0049】

透明樹脂フィルムは、製膜過程で片面又は両面にインラインで下引層塗布液を塗布することが好ましい。本発明においては、製膜工程中での下引塗布をインライン下引という。本発明に有用な下引層塗布液に使用する樹脂としては、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、ポリエチレンイミン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、変性ポリビニルアルコール樹脂及びゼラチン等が挙げられ、いずれも好ましく用いることができる。これらの下引層には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記の下引層は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法によりコーティングすることができる。上記の下引層の塗布量としては、0.01～2g/m²（乾燥状態）の範囲内が好ましい。

30

【0050】

[3.2] 熱線遮断層

本発明に係る熱線遮断層は、太陽光線、特に赤外線成分を遮断する機能を発現するもので、屈折率の異なる複数の屈折率層で構成されている。具体的には、高屈折率層及び低屈折率層を積層して構成される。本発明に係る熱線遮断層は、高屈折率層と低屈折率層とから構成される積層体（ユニット）を少なくとも1つ含む構成を有するものであればよいが、高屈折率層及び低屈折率層が交互に複数積層された構成を有することが好ましい。この場合、熱線遮断層の最上層及び最下層は高屈折率層及び低屈折率層のいずれであってもよいが、最上層及び最下層の両者が低屈折率層であることが好ましい。最上層が低屈折率層であると塗布性が良くなり、最下層が低屈折率層であると密着性が良くなる観点から好ましい。

40

【0051】

ここで、熱線遮断層の任意の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

50

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。

【0052】

ここで、高屈折率層を構成する成分（以下、「高屈折率層成分」とも称する。）と低屈折率層を構成する成分（以下、「低屈折率層成分」とも称する。）がふたつの層の界面で混合され、高屈折率層成分と低屈折率層成分を含む層（混合層）が形成される場合がある。この場合、混合層において、高屈折率層成分が50質量%以上である部位の集合を高屈折率層とし、低屈折率層成分が50質量%を超える部位の集合を低屈折率層とする。具体的には、低屈折率層が、例えば、低屈折率層及び高屈折率層がそれぞれ異なる金属酸化物粒子を含む場合、これらの積層膜における膜厚方向での金属酸化物粒子の濃度プロファイルを測定し、その組成によって、形成されうる混合層が、高屈折率層であるか低屈折率層であるかを決定することができる。積層膜の金属酸化物粒子の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0nmとして、0.5nm/minの速度でスパッタし、原子組成比を測定することで観測することができる。また、低屈折率成分又は高屈折率成分に金属酸化物粒子が含有されておらず、水溶性樹脂のみから形成されている場合においても、同様にして、水溶性樹脂の濃度プロファイルにて、例えば、膜厚方向での炭素濃度を測定することにより混合領域が存在していることを確認し、さらにその組成をEDX（エネルギー分散型X線分光法）より測定することで、スパッタでエッチングされた各層が、高屈折率層又は低屈折率層とみなすことができる。

10

20

【0053】

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

【0054】

一般に、熱線遮断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、低屈折率層及び高屈折率層から構成される積層体（ユニット）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超であることが特に好ましい。熱線遮断フィルムが高屈折率層及び低屈折率層の積層体（ユニット）を複数有する場合には、全ての積層体（ユニット）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、この場合でも熱線遮断層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。

30

【0055】

熱線遮断層の屈折率層の層数（高屈折率層及び低屈折率層のユニット）としては、上記の観点から、100層以下、すなわち50ユニット以下であることが好ましく、40層（20ユニット）以下であることがより好ましく、20層（10ユニット）以下であることがさらに好ましい。

40

【0056】

〔屈折率層：高屈折率層及び低屈折率層〕

少なくとも樹脂接着層に接触する高屈折率層又は低屈折率層は、水溶性樹脂を含有することが好ましい。高屈折率層及び低屈折率層は、必要に応じて、金属酸化物粒子、保護剤、硬化剤、及びその他の添加剤をさらに含んでもよい。

【0057】

50

(水溶性樹脂)

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、及び反応性官能基を有する樹脂が用いられる。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、本発明でいう水溶性とは、水媒体に対し、1質量%以上、好ましくは3質量%以上が溶解する化合物を意味する。

【0058】

本発明で好ましく用いられる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)の他に、末端をカチオン変性したカチオン変性ポリビニルアルコール、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、アクリル等で変性した変性ポリビニルアルコール、反応型ポリビニルアルコール(例えば、日本合成製「ゴーセファイマーZ」)、酢酸ビニル系樹脂(例えば、クラレ製「エクセパール」)も含まれる。これらのポリビニルアルコール系樹脂は、重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。また、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(例えば、クラレ製「R-1130」)等を併用することもできる。

10

【0059】

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61-10483号公報に記載されているような、第一~三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、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られる。

20

【0060】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、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号公報及び同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及び特開平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。

【0061】

また、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等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。

30

【0062】

また、酢酸ビニル系樹脂として、エクセパール(商品名:(株)クラレ製)やニチゴーGポリマー(商品名:日本合成化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0063】

上記ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、1500~7000の範囲内であることが好ましく、2000~5000の範囲内であることがより好ましい。重合度が1500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。一方、重合度が7000以下であると、屈折率層の形成時における塗布液が安定することから好ましい。

40

【0064】

なお、本発明において、「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[]($d1/g$)から、下記式(1)により求めることができる。

【0065】

式(1)

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

50

なお、上記式中、Pは重合度を表し、 η_{sp}/c は極限粘度を表す。

【0066】

熱線遮断層を構成する高屈折率層及び低屈折率層には、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含有することが好ましい。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、ヘイズが低くなることから好ましい。この際、高屈折率層及び低屈折率層のどちらのポリビニルアルコール系樹脂のケン化度の値が高くてもよいが、高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がより高いことが好ましい。高屈折率層に金属酸化物粒子を含む場合において、ケン化度の高いポリビニルアルコール系樹脂は金属酸化物粒子を保護することができる。高屈折率層及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、3 mol %以上であることが好ましく、5 mol %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3 mol %以上であると、高屈折率層及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から好ましい。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20 mol %以下であることが好ましい。

10

【0067】

高屈折率層及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、75 mol %以上であることが好ましい。また、高屈折率層及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度が90 mol %以上、もう一方の屈折率層のケン化度が90 mol %以下であることが好ましく、一方の屈折率層のケン化度が90 mol %以下、もう一方が屈折率層のケン化度が95 mol %以上であることがより好ましい。特に、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が90 mol %以下、高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が95 mol %以上であることがより好ましい。低屈折率層及び高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、通常、100 mol %未満であり、好ましくは99.9 mol %以下である。

20

【0068】

本発明においては、ポリビニルアルコール系樹脂（全ポリビニルアルコール系樹脂）の含有量は、各屈折率層の全質量（固形分）100質量%に対し、5～50質量%の範囲内であることが好ましく、10～40質量%の範囲内であることがより好ましく、14～30質量%の範囲内であることがさらに好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂の含有量が5質量%以上であると、屈折率層の形成時に形成される塗膜の乾燥時に、膜面が均一になり、透明性が向上しうることから好ましい。一方、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量が50質量%以下であると、屈折率層中に金属酸化物粒子を含む場合、その含有量が適切となり、高屈折率層と低屈折率層の屈折率差を大きくすることが可能となることから好ましい。なお、本明細書において、「膜面」（「表面」とも称する）とは屈折率層の形成時に得られる塗膜の表面を意味する。また、「全ポリビニルアルコール系樹脂」とは、各屈折率層中に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の合計量を意味する。

30

40

【0069】

（ゼラチン）

用いられるゼラチンとしては、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、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0070】

（セルロース類）

用いられるセルロース類としては、特に制限されないが、水溶性のセルロース誘導体が好ましく用いられうる。当該水溶性のセルロース誘導体としては、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

50

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；カルボン酸基含有セルロース類である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を挙げる事ができる。

【0071】

（増粘多糖類）

用いられ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、合成単純多糖類及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、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）、アルギン酸及びアルギン酸塩、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。

10

【0072】

（反応性官能基を有する樹脂）

用いられる反応性官能基を有する樹脂としては、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及びそれらの塩が挙げられる。

20

30

【0073】

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。

【0074】

〔金属酸化物粒子〕

金属酸化物粒子は、屈折率層に含有されうる任意の構成要素である。金属酸化物粒子を含むことによって、低屈折率層及び高屈折率層の屈折率差を大きくすることができる。

【0075】

上述のように、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関係で定まる相対的なものであるが、低屈折率層中に含有されうる代表的な金属酸化物粒子を「第1の金属酸化物粒子」として、高屈折率層として含有されうる代表的な金属酸化物粒子を「第2の金属酸化物粒子」として、それぞれ以下に説明する。

40

【0076】

（第1の金属酸化物粒子）

第1の金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、酸化亜鉛、合成非晶質シリカ、及びコロイダルシリカ等の二酸化ケイ素、アルミナ、コロイダルアルミナを挙げる事ができる。これらのうち、二酸化ケイ素を用いることが好ましく、コロイダルシリカを用いることが特に好ましい。なお、前記第1の金属酸化物は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

50

【0077】

コロイダルシリカとは、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。

【0078】

このようなコロイダルシリカとしては、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、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、日産化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0079】

コロイダルシリカは、その表面がカチオン変性されたものであってもよく、また、Al、Ca、Mg又はBa等で処理された物であってもよい。

10

【0080】

第1の金属酸化物粒子（好ましくは二酸化ケイ素）は、その平均粒径が3～100nmの範囲内であることが好ましく、3～50nmの範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書中、金属酸化物粒子の「平均粒径（個数平均）」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任意の1,000個の粒子を電子顕微鏡で観察して粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求めた値を採用するものとする。この際、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。

【0081】

低屈折率層中の第1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、20～75質量%の範囲内であることが好ましく、30～70質量%の範囲内であることがより好ましく、35～69質量%の範囲内であることがさらに好ましく、40～68質量%の範囲内であることが特に好ましい。第1の金属酸化物粒子の含有量が20質量%以上であると、所望の屈折率が得られうることから好ましい。一方、第1の金属酸化物粒子の含有量が75質量%以下であると、低屈折率層を形成する際に使用されうる塗布液の塗布性が良好となりうることから好ましい。

20

【0082】

（第2の金属酸化物粒子）

第2の金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、第1の金属酸化物粒子と異なるものであることが好ましい。具体例としては、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、酸化ニオブ、酸化ユーロピウム等が挙げられる。これらのうち、透明でより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、酸化ジルコニウムを用いることが好ましく、ルチル型（正方晶形）酸化チタン粒子を含有することがより好ましい。なお、第2の金属酸化物は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0083】

前記酸化チタンは、酸化チタンゾルの表面を変性して水又は有機溶剤等に分散可能な状態にしたものを用いることが好ましい。水系の酸化チタンゾルの調製方法としては、例えば、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号公報等に記載された事項を参照にすることができる。

40

【0084】

第2の金属酸化物粒子として酸化チタン粒子を用いる場合、酸化チタン粒子のその他の製造方法については、例えば、「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、又は国際公開第2007/039953号の段落「0011」～「0023」に記載の工程（2）の方法を参考にすることができる。上記工程（2）による製造方法とは、酸化チタン水和物をアルカリ金属の水酸化物又は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）の後に、得られた酸化チタン分散物を、カルボン酸基含有化合物及び無機酸で処理する工程（2）からなる。

【0085】

50

また、前記酸化チタン粒子は、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、1～30nmの範囲内であることが好ましく、4～30nmの範囲内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。

【0086】

前記含ケイ素の水和酸化物としては、無機ケイ素化合物の水和物、有機ケイ素化合物の加水分解物及び/又は縮合物のいずれであってもよいが、シラノール基を有することが好ましい。よって、前記コアシェル粒子としては、酸化チタン粒子がシリカ変性されたシリカ変性(シラノール変性)酸化チタン粒子であることが好ましい。

10

【0087】

酸化チタンの含ケイ素の水和化合物の被覆量は、酸化チタン100質量%に対して、3～30質量%の範囲内であることが好ましく、3～10質量%の範囲内であることがより好ましく、3～8質量%の範囲内であることがさらに好ましい。被覆量が3%以上であると、コアシェル粒子を安定に形成できることから好ましい。一方、被覆量が30質量%以下であると、高屈折率層が所望の屈折率化の値となることから好ましい。

【0088】

第2の金属酸化物粒子は、その平均粒径(個数平均)が3～100nmの範囲内であることが好ましく、3～50nmの範囲内であることがより好ましい。

20

【0089】

また、第2の金属酸化物粒子は、体積平均粒径が50nm以下であることが好ましく、1～45nmの範囲内であることがより好ましく、5～40nmの範囲内であることがさらに好ましい。体積平均粒径が50nm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、本発明でいう体積平均粒径とは、媒体中に分散された一次粒子又は二次粒子の体積平均粒径を意味する。体積平均粒径は、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 、 \dots 、 d_i 、 \dots 、 d_k の粒径を持つ粒子がそれぞれ n_1 、 n_2 、 \dots 、 n_i 、 \dots 、 n_k 個存在する金属酸化物

30

【0090】

式(2)

$$mv = \{ (v_i \cdot d_i) \} / \{ (v_i) \}$$

第2の金属酸化物粒子の含有量としては、高屈折率層の全固形分100質量%に対して、15～85質量%の範囲内であることが好ましく、20～80質量%の範囲内であることがより好ましく、30～75質量%の範囲内であることがさらに好ましい。上記範囲とすることで、赤外遮蔽性の良好なものとできる。

【0091】

第1の金属酸化物粒子及び第2の金属酸化物粒子は、単分散であることが好ましい。なお、本発明でいう単分散とは、下記式(3)で求められる単分散度が40%以下であることをいい、より好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1～20%である。

40

【0092】

式(3)

$$\text{単分散度}(\%) = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

第1の金属酸化物粒子と第2の金属酸化物粒子とは、イオン性をそろえた状態(すなわち、電荷が同符号)にすることが好ましい。例えば、屈折率層を形成する際において、同時重層塗布する場合には、イオン性が同じであると界面において凝集物の生成を防止し、良好なヘイズが得られうる。イオン性をそろえる手段としては、例えば、低屈折率層に二

50

酸化ケイ素（アニオン）、高屈折率層に酸化チタン（カチオン）を用いた場合に、二酸化ケイ素をアルミニウム等で処理してカチオン化する方法、あるいは、上述したように、酸化チタンを含ケイ素の水和酸化物で処理してアニオン化する方法が挙げられる。

【0093】

（保護剤）

本発明において、屈折率層中に金属酸化物粒子を被覆（保護）する水溶性樹脂を含有することが好ましい。以下に、金属酸化物粒子を被覆（保護）する水溶性樹脂（以下、「保護剤」とも称する）について説明する。なお、当該保護剤は、金属酸化物粒子を溶媒に分散させやすくするための役割を有する。

【0094】

保護剤としては、吸着性の観点から、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、透明性及び安定化の観点から、変性ポリビニルアルコールであることがさらに好ましい。この際、保護剤重合度は、100～700の範囲内であることが好ましく、200～500の範囲内であることがより好ましい。重合度が上記範囲にあると、金属酸化物粒子を安定化できることから好ましい。また、保護剤としてポリビニルアルコールを用いる場合には、そのケン化度は、金属酸化物粒子への吸着性の観点から、95%mol以上であることが好ましく、98～99.5mol%の範囲内であることがより好ましい。

【0095】

本発明において、屈折率層中の保護剤の含有量は、金属酸化物粒子100質量%に対して、0.1～30質量%の範囲内であることが好ましく、0.5～20質量%の範囲内であることがより好ましく、1～10質量%の範囲内であることがさらに好ましい。保護剤の含有量が上記範囲内であると、屈折率層を形成する際に使用されうる塗布液の液安定性が優れ、塗布性が安定することから好ましい。

【0096】

（硬化剤）

屈折率層は、さらに硬化剤を含んでいてもよい。硬化剤は、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ことができる。

【0097】

ポリビニルアルコール系樹脂とともに用いることのできる硬化剤としては、ポリビニルアルコール系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、ホウ酸、ホウ酸塩、及びホウ砂が挙げられる。

【0098】

ホウ酸又はホウ酸塩とは、ホウ素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩のことをいい、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、及びこれらの塩が挙げられる。また、ホウ砂とは、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （四ホウ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）の十水和物）で表される鉱物である。

【0099】

ホウ酸、ホウ酸塩、及びホウ砂は、通常、屈折率層を形成する際に使用されうる塗布液に水溶液の形態で添加することで使用されうる。

【0100】

また、前記硬化剤以外にも公知のものが使用できる。例えば、ポリビニルアルコール系樹脂と反応しうる官能基を有する化合物、ポリビニルアルコール系樹脂が有する官能基どうしの反応を促進するような化合物が挙げられる。具体例としては、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-1,3,5-s-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-s-トリアジン、

10

20

30

40

50

ビスビニルスルホ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、チタン系架橋剤（TC-300；マツモトファインケミカル製等）、ジルコニウム系架橋剤（ジルコゾールAC-20、ジルコゾールZA-30；第一稀元素製等）等が挙げられる。

【0101】

上述の硬化剤のうち、本発明では、ホウ酸及びその塩並びに／又はホウ砂を用いることが好ましい。ホウ酸及びその塩並びに／又はホウ砂を用いた場合には、金属酸化物粒子とポリビニルアルコール系樹脂のヒドロキシ基とが、水素結合ネットワークを形成しうる。その結果、高屈折率層と低屈折率層との層間混合が抑制され、好ましい赤外遮蔽特性が達成されうる。特に、高屈折率層及び低屈折率層の多層重層を、コーターで塗布した後、一度塗膜の膜面温度を15程度に冷やし、次いで膜面を乾燥させる、いわゆるセット系塗布プロセスにより形成する場合には、より好ましく上記効果を発現することができる。

10

【0102】

上記硬化剤の含有量は、水溶性樹脂（好ましくは、ポリビニアルコール樹脂）1g当たり、1～600mgの範囲内であることが好ましく、100～600mgの範囲内であることがより好ましい。

【0103】

（その他の添加剤）

屈折率層は、必要に応じてさらに各種の添加剤を含んでいてもよい。

【0104】

本発明において、高屈折率層及び低屈折率層に適用可能な各種の添加剤を、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、及び特開昭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、及び特開平3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオン又はノニオンの各種界面活性剤、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、及び特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、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などが挙げられる。

20

30

【0105】

上述のように、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関係で定まる相対的なものであるが、低屈折率層の屈折率（ n_L ）は、1.10～1.60の範囲内であることが好ましく、1.30～1.50の範囲内であることがより好ましい。一方、高屈折率層の屈折率（ n_H ）は、1.80～2.50の範囲内であることが好ましく、1.90～2.20の範囲内であることがより好ましい。なお、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）を粗面化処理し、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。

40

【0106】

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となる。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、透明性が低下、及び製造時の

50

故障が生じうる。反射率の向上と層数を少なくするという観点からは、屈折率差に上限はない。

【0107】

熱線遮断層を構成する低屈折率層の1層あたりの厚さは、20～800nmの範囲内であることが好ましく、50～350nmの範囲内であることがより好ましい。一方、高屈折率層の1層あたりの厚さは、20～800nmの範囲内であることが好ましく、50～350nmの範囲内であることがより好ましい。

【0108】

熱線遮断層は、基材の片面のみに設けても、基材の両面に設けてもよいが、基材の両面に設けることが好ましい。上述のように、熱線遮断層は、場合によっては屈折率層の積層数が多くなることもある。このような多数の積層数を片面に設けると、熱線遮断層にカールが生じることがある。しかし、基材の両面に熱線遮断層を設けることによって、カールバランスが良くなり、その結果として、カールが抑制することができる。

10

【0109】

〔3.2.4：熱線遮断層の形成方法〕

本発明に係る熱線遮断層の形成方法は、特に制限されないが、基材上に、水溶性バインダー樹脂及び金属酸化物粒子を含む高屈折率層用塗布液と、水溶性バインダー樹脂及び金属酸化物粒子を含む低屈折率層用塗布液と、を塗布する工程を含む製造方法が好ましい。

【0110】

塗布方法は、特に制限されず、例えば、ローラーコーティング法、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、スライド型カーテン塗布法、又は米国特許第2,761,419号明細書、米国特許第2,761,791号明細書などに記載のスライドホッパー塗布法、エクストルージョンコート法などが挙げられる。また、複数の層を重層塗布する方式としては、逐次重層塗布でもよいし同時重層塗布でもよい。

20

【0111】

〔3.2.4：熱線遮断フィルムその他の構成層〕

本発明に係る熱線遮断フィルムにおいては、透明樹脂フィルム上に、さらなる機能の付加を目的として、導電性層、帯電防止層、ガスバリアー層、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、電磁波シールド層、紫外線吸収層、赤外吸収層、印刷層、蛍光発光層、ホログラム層、着色層（可視光線吸収層）などの機能層を有していてもよい。

30

【0112】

以下に、代表例として、ハードコート層について説明する。

【0113】

（ハードコート層）

ハードコート層は、熱線遮蔽フィルムの傷を防止する機能を有する。ハードコート層は、ハードコート剤を含み、更に必要に応じてその他の添加剤をさらに含んでもよい。

【0114】

ハードコート剤としては、活性エネルギー線硬化樹脂が用いられる。その他、必要に応じて前記活性エネルギー線硬化樹脂とともに熱硬化樹脂等を用いてもよい。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。

40

【0115】

活性エネルギー線硬化性樹脂としては、特に制限されないが、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含むものであることが好ましく、紫外線硬化性樹脂であることがより好ましい。当該紫外線硬化樹脂としては、特に制限されないが、紫外線硬化型ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、紫外線硬化型ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、紫外線硬化型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、紫外線硬化型ポリオール（メタ）アクリレート樹脂等が挙げられる。これらのうち、紫外線硬化型（メタ）アクリレート系樹脂を用

50

いることが好ましい。

【0116】

紫外線硬化型ウレタン(メタ)アクリレート樹脂は、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)アクリレート等のヒドロキシ基を有する(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。

10

【0117】

紫外線硬化型ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂は、ポリエステル末端のヒドロキシ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)。

【0118】

紫外線硬化型エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、エポキシ樹脂の末端のヒドロキシ基に、(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。

20

【0119】

紫外線硬化型ポリオール(メタ)アクリレート樹脂としては、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。

【0120】

熱硬化性樹脂としては、特に制限されないが、ポリシロキサン等の無機系材料が挙げられる。

30

【0121】

上述の樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0122】

ハードコート剤は、上記樹脂を硬化させて得ることができる。硬化方法としては、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。

【0123】

活性エネルギー線硬化性樹脂に、活性エネルギー線を照射することで、架橋反応等を経て活性エネルギー線硬化性樹脂が硬化し、ハードコート剤となる。

40

【0124】

ハードコート層には、必要に応じて公知の添加剤を使用することができる。好ましい添加剤としては、赤外線を吸収または反射できる色素または顔料が挙げられる。

【0125】

ハードコートの厚さは、1~10 μ mであることが好ましく、2~5 μ mであることがより好ましい。

【0126】

《4：熱線遮断フィルムユニット》

本発明に係る熱線遮断フィルムユニットは、図1に示すように、上記方法に従って作製した熱線遮断フィルムの少なくとも一方の面側に、樹脂接着層を形成して作製される。

50

【0127】

以下、樹脂接着層について説明する。

【0128】

〔4.1：樹脂接着層〕

本発明に係る樹脂接着層は、熱線遮断層及び後述するガラス基板との密着性を高める機能を有する。

【0129】

本発明に係る樹脂接着層は、ガラス基板の少なくとも一つと接し、かつポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする。

【0130】

樹脂接着層の厚さとしては、0.1～30 μ mの範囲内であることが好ましく、0.5～20 μ mの範囲内であることがより好ましい。樹脂接着層の厚さが0.1 μ m以上であれば、十分な密着性を確保することができ、30 μ m以下であれば折り曲げ等に対する膜面のひび割れ等を防止することができる。

【0131】

(ポリビニルアルコール系樹脂)

本発明に係る樹脂接着層に適用可能なポリビニルアルコール系樹脂としては、前述の熱線遮断層の構成に用いると同様のポリビニルアルコール系樹脂を挙げることができる。

【0132】

すなわち、本発明で好ましく用いられる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)の他に、末端をカチオン変性したカチオン変性ポリビニルアルコール、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、アクリル等で変性した変性ポリビニルアルコール、反応型ポリビニルアルコール(例えば、日本合成製「ゴーセファイマーZ」)、酢酸ビニル系樹脂(例えば、クラレ製「エクセパール」)も含まれる。これらのポリビニルアルコール系樹脂は、重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。また、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(例えば、クラレ製「R-1130」)等を併用することもできる。

【0133】

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61-10483号公報に記載されているような、第一～三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、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られる。

【0134】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、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号公報及び同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及び特開平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。

【0135】

また、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等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。

【0136】

また、酢酸ビニル系樹脂として、エクセパール(商品名：(株)クラレ製)やニチゴーGポリマー(商品名：日本合成化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0137】

上記ポリビニルアルコール樹脂の重合度は、1500～7000の範囲内であること

10

20

30

40

50

が好ましく、2000～5000の範囲内であることがより好ましい。重合度が1500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。一方、重合度が7000以下であると、屈折率層の形成時における塗布液が安定することから好ましい。なお、重合度の定義は、前述の通りである。

【0138】

(金属酸化物粒子)

本発明では、ヘイズと接着性の観点から金属酸化物粒子を含むことが好ましい。

【0139】

本発明に係る樹脂接着層に適用可能な金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、熱線遮断層を構成する各反射層に適用する第1の金属酸化物粒子及び第2の金属酸化物粒子を用いることができ、これらのうち、密着性、透明性の観点から、二酸化ケイ素、アルミナを用いることが好ましい。

10

【0140】

樹脂接着層に含有される金属酸化物粒子の粒径は、50nm以下であることが好ましく、3～30nmの範囲内であることがより好ましい。当該粒径が50nm以下であると、透明性に優れることから好ましい。

【0141】

樹脂接着層中の金属酸化物粒子の含有量は、樹脂接着層の全固形分100質量%に対して、3～30質量%の範囲内であることが好ましく、5～25質量%であることがより好ましい。

20

【0142】

本発明に係る樹脂接着層においては、平均一次粒子径が50nm以下の金属酸化物粒子を含有する場合には、ポリビニルアルコール系樹脂(B)と、当該金属酸化物粒子(F)との質量比(B:F)が、4.0:1.0～1.0:5.0の範囲内であることが好ましい態様である。B/Fが4以下であれば、ヘイズを抑制することができ、0.2以上であれば、十分な密着性を維持することができる。

【0143】

樹脂接着層は親水性基を有することから、製造工程や保存環境等において、赤外反射層内に溶出する場合がある。その結果、赤外反射率に影響を与える可能性がある。樹脂接着層に金属酸化物粒子を含むことで当該溶出が抑制されうる。また、樹脂接着層に金属酸化物粒子を含ませることで、樹脂の膨潤を抑えることができ、耐久性が向上しうる。特に、日中の車内等の過酷な環境下に曝される熱線遮断フィルムでは、高い耐久性が求められており、金属酸化物粒子を樹脂接着層中に含有させることによる耐久性の向上は非常に効果的である。

30

【0144】

(その他の樹脂成分)

本発明に係る樹脂接着層においては、樹脂成分として、必須構成要件であるポリビニルアルコール系樹脂とともに、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を含むことが好ましい。これらの樹脂を含むことで、シワや割れ等を防ぐことができる。

40

【0145】

ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアセタール系樹脂とは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基の少なくとも1つをアルデヒドと反応させてアセタール化した樹脂である。ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール；部分的にホルマル化したポリビニルブチラール等の部分ホルマル化ポリビニルアルコール；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。これらのポリビニルアセタール系樹脂は、その他の繰り返し単位を含有していてもよい。

【0146】

これらのポリビニルアセタール系樹脂は、自ら調製しても、市販品を用いてもよい。自

50

ら調製する場合には、公知の手法が用いられる。当該公知の手法としては、例えば、ポリビニルアルコールを、塩酸や硫酸のような酸触媒の存在下でアルデヒドと反応させる方法等が挙げられる。また、市販品としては、例えば、デンカブチラール#2000L、#3000-1、#3000-K、#4000-1、#5000-A、#6000-C、デンカホルマール#20、#100、#200（以上、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（以上、積水化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0147】

ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化率は5～65mol%の範囲内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%の範囲内であることがより好ましい。アセタール化率が5mol%以上であると、ガラス基板との密着性が向上しうることから好ましい。一方、アセタール化率が65mol%以下であると、熱線遮断層との密着性の効果が向上しうることから好ましい。アセタール化率は、ポリビニルアルコール、アルデヒド、触媒等の種類、添加量、反応温度等を適宜調節することで制御することができる。なお、一般に、アセタール化率はその値が高いほど水に溶解する傾向にある。

【0148】

アクリル系樹脂

アクリル系樹脂とは、アクリル系モノマーをポリマーの構成成分とする樹脂である。当該アクリル系モノマーとしては、特に制限されないが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アミノ基置換アルキルアクリレート、アミノ基置換アルキルメタクリレート、エポキシ基含有アクリレート、置換アクリルアミド、置換メタクリルアミド、アクリル酸の塩、メタクリル酸の塩等が挙げられる。

【0149】

前記アクリル酸エステルとしては、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の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のヒドロキシ含有アルキルアクリレート等が挙げられる。

【0150】

前記メタクリル酸エステルとしては、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の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のヒドロキシ含有アルキルメタクリレート等が挙げられる。

【0151】

上述のアクリル系モノマーは、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0152】

本発明において、アクリル系樹脂としては、塗布性の観点から、水系のものを用いることが好ましく、アクリル水溶液又はアクリルエマルジョンを用いることが好ましく、透明性の観点からアクリル水溶液を用いることがより好ましい。アクリル水溶液の場合には、水溶性の観点から、アクリル系樹脂が変性されていることが好ましい。また、アクリルエマルジョンについては様々なものが市販されているが、造膜性の観点から、Tgが20以下、透明性の観点からは粒径が100nm以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0153】

ウレタン系樹脂

ウレタン系樹脂とは、ウレタン結合を介して形成される樹脂である。ウレタン系樹脂としては、スルホン酸アルカリ塩基やカルボン酸アミン塩基を有する親水性ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。当該親水性ポリウレタン樹脂としては、ポリエチレングリコール-ジフェニルメタンジイソシアネート-エチレンジアミン、ジメチロールプロピオン酸アミン塩基ポリウレタン等が挙げられる。

【0154】

本発明において、ウレタン系樹脂としては、塗布性の観点から、水系のものを用いることが好ましく、ウレタンエマルジョンを用いることが好ましい。ウレタンエマルジョンについては様々なものが市販されているが、造膜性の観点からTgが20以下、透明性の観点からは粒径が100nm以下であることが好ましい。

10

【0155】

上述のポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、及びウレタン系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。

【0156】

樹脂接着層が、上記ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、及びウレタン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む場合、上述の熱線遮断層及び後述するガラス基板との密着性が向上する。このような密着性が向上する理由は明らかではないが、以下の機序で密着性が向上するものであると推定される。

20

【0157】

熱線遮断層との関係については、上記樹脂が有する親水性基が密着性の向上に寄与すると考えられる。具体的には、当該親水性基は、熱線遮断層を構成する屈折率層に含まれる水溶性樹脂の有する親水性基と水素結合、共有結合、配位結合等により相互作用し、これが、熱線遮断層との密着性の向上に寄与していると考えられる。このような機序は、親水性基を含まない樹脂を使用した場合には、熱線遮断層とガラス基板との密着性の向上がほとんど得られないという事実からも支持される。なお、親水性基とは、特に制限されないが、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、チオ基、スルホ基、リン酸基等が挙げられる。

【0158】

(ジルコニウム化合物)

樹脂接着層は、必要に応じて、ジルコニウム化合物をさらに含んでもよい。ジルコニウム化合物を含有することで、密着性が向上することができる。

30

【0159】

樹脂接着層に敵與可能なジルコニウム化合物としては、特に制限されないが、水系であることが好ましい。具体的なジルコニウム化合物としては、酸塩化ジルコニウム $ZrOCl_2$ 、 $ZrO(OH)Cl$ 、オキシ硝酸ジルコニウム $ZrO(NO_3)_2$ 、炭酸ジルコニウムアンモニウム： $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ 、酢酸ジルコニウム $ZrO(C_2H_3O_2)_2$ 等が挙げられる。当該ジルコニウム化合物は市販品を使用してもよい。市販品としては、ジルコゾールZC-20、ジルコゾールZC-2、ジルコゾールZN、ジルコゾールAC-7、ジルコゾールZA-30(第一稀元素製)、オルガチックスZB-216(マツモトファインケミカル社製)、AZコート5800MT(サンプロコ社製)、ベイコート20(日本軽金属社製)等が挙げられる。これらのうち25で測定したpHが5以上であるものが好ましい。当該pHは、酸やアルカリで調整することもできる。

40

【0160】

(赤外吸収剤)

樹脂接着層は、赤外吸収剤を含有することが好ましく、具体的な赤外吸収剤としては、熱線吸収粒子であることが好ましい。

【0161】

50

熱線吸収粒子としては、金属酸化物粒子であることが好ましく、例えば、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化タングステン及び酸化インジウム等が挙げられる。熱線吸収粒子の具体例としては、アルミニウムドーパ酸化錫粒子、インジウムドーパ酸化錫粒子、アンチモンドーパ酸化錫（ATO）粒子、ガリウムドーパ酸化亜鉛（GZO）粒子、インジウムドーパ酸化亜鉛（IZO）粒子、アルミニウムドーパ酸化亜鉛（AZO）粒子、ニオブドーパ酸化チタン粒子、ナトリウムドーパ酸化タングステン粒子、セシウムドーパ酸化タングステン粒子、タリウムドーパ酸化タングステン粒子、ルビジウムドーパ酸化タングステン粒子、錫ドーパ酸化インジウム（ITO）粒子、錫ドーパ酸化亜鉛粒子、及び珪素ドーパ酸化亜鉛粒子等が挙げられる。

【0162】

熱線遮蔽性をより一層高める観点からは、熱線吸収粒子は、錫ドーパ酸化インジウム粒子（ITO）、アンチモンドーパ酸化錫粒子（ATO）、及びアルミニウムドーパ酸化亜鉛粒子（AZO）からなる群から選択された少なくとも一種であることが好ましく、アルミニウムドーパ酸化亜鉛粒子であることがさらに好ましい。

【0163】

上記熱線吸収粒子の体積平均粒子径は特に限定されないが、1～50nmの範囲内が好ましく、2～40nmの範囲内がさらに好ましく、3～30nmの範囲内が特に好ましい。

【0164】

なお、本発明においては、上記説明した赤外吸収剤は、樹脂接着層の他に、本発明に係る熱線遮断フィルムあるいは熱線遮断フィルムユニットを構成する他の層に添加してもよく、また、熱線遮断フィルムユニット中に、赤外吸収剤を含む赤外吸収層を新たに設けても良い。

【0165】

（その他の添加剤）

また、樹脂接着層は各種の添加剤を含んでいてもよい。

【0166】

当該添加剤としては、特に制限されないが、紫外線吸収剤、退色防止剤、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、帯電防止剤、マット剤等が挙げられる。

【0167】

《5：ガラス基板》

次いで、本発明の合わせガラスに適用されるガラス基板について説明する。

【0168】

本発明に係るガラス基板としては、市販のガラスを用いることができる。ガラスの種類は特に限定されないが、通常、ソーダライムシリカガラスが好適に用いられる。この場合、無色透明ガラスであってよく、有色透明ガラスであってよい。

【0169】

また、2枚のガラス基板のうち、入射光に近い室外側のガラス基板は、無色透明ガラスであることが好ましい。また、入射光側から遠い室内側のガラス基板は、グリーン系有色透明ガラス又は濃色透明ガラスであることが好ましい。グリーン系有色透明ガラスは、紫外線吸収性能及び赤外線吸収性能を有することが好ましい。これらを用いることにより、室外側でできるだけ日射エネルギーを反射することができ、さらに合わせガラスの日射透過率を小さくすることができるからである。

【0170】

グリーン系有色透明ガラスは、特に限定されないが、例えば、鉄を含有するソーダライムシリカガラスが好適に挙げられる。例えば、ソーダライムシリカ系の母ガラスに、 Fe_2O_3 換算で、全鉄0.3～1質量%を含有するソーダライムシリカガラスである。さらに、近赤外領域の波長の光の吸収は全鉄のうちの2価の鉄による吸収が支配的であるため、 FeO （2価の鉄）の質量が、 Fe_2O_3 換算で、全鉄の20～40質量%の範囲内であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0171】

紫外線吸収性能を付与するためには、ソーダライムシリカ系の母ガラスにセリウム等を加える方法が挙げられる。具体的には、実質的に以下の組成のソーダライムシリカガラスを用いるのが好ましい。SiO₂：65～75質量%、Al₂O₃：0.1～5質量%、Na₂O+K₂O：10～18質量%、CaO：5～15質量%、MgO：1～6質量%、Fe₂O₃換算した全鉄：0.3～1質量%、CeO₂換算した全セリウム及び/又はTiO₂：0.5～2質量%。

【0172】

また、濃色透明ガラスは、特に限定されないが、例えば、鉄を高濃度で含有するソーダライムシリカガラスが好適に挙げられる。

10

【0173】

本発明の合わせガラスを車両等の窓に用いるにあたって、室内側ガラス基板及び室外側ガラス基板の厚さは、ともに1.5～3.0mmの範囲内であることが好ましい。この場合、室内側ガラス基板及び室外側ガラス基板を等しい厚さにすることも、異なる厚さにすることもできる。合わせガラスを自動車窓に用いるにあたっては、例えば、室内側ガラス基板及び室外側ガラス基板を、ともに2.0mmの厚さにしたり、2.1mmの厚さにしたりすることが挙げられる。また、合わせガラスを自動車窓に用いるにあたっては、例えば、室内側ガラス基板の厚さを2mm未満、室外側ガラス基板の厚さを2mm強とすることで、合わせガラスの総厚さを小さくし、かつ車外側からの外力に抗することができる。室内側ガラス基板及び室外側ガラス基板は、平板状でも湾曲状でもよい。車両、特に自動車窓は湾曲していることが多いため、室内側ガラス基板及び室外側ガラス基板の形状は湾曲形状であることが多い。この場合、熱線遮断フィルムは、室外側ガラス基板の凹面側に設けられる。さらに、必要に応じて3枚以上のガラス基板を用いることもできる。

20

【実施例】

【0174】

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「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

【0175】

実施例1

30

《合わせガラスの作製》

[合わせガラス1の作製]

[透明樹脂フィルムの準備]

透明樹脂フィルムとして、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：50μm、長さ200mm×幅210mm、東洋紡績株式会社製、以下、PETフィルムと略記する。)を準備した。

【0176】

[熱線遮断層フィルムの作製]

(低屈折率層用塗布液1の調製)

下記の各構成材料を、それぞれ45でこの順に添加、混合した後、純水で1000部に仕上げて、低屈折率層用塗布液1を調製した。

40

【0177】

10質量%のコロイダルシリカ(スノーテックスOX5、平均一次粒子径：10nm、日産化学工業株式会社製)

430部

3質量%のホウ酸水溶液

150部

純水

85部

4質量%のポリビニルアルコール(4質量%水溶液、PVA-235；重合度：3500；ケン化度：88mol%；クラレ株式会社製)

300部

5質量%の界面活性剤(5質量%水溶液、アンヒトール20HD；花王株式会社製)

3.0部

50

(高屈折率層用塗布液1の調製)

下記の手順に従って、高屈折率層用塗布液1を調製した。

【0178】

シリカ変性酸化チタン粒子の分散液の調製

はじめに、下記の方法に従って、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。

【0179】

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。

【0180】

硫酸チタン水溶液を公知の方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、酸化チタン水和物の水性懸濁液(TiO₂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、濾過、水洗することで、塩基処理チタン化合物を得た。

10

【0181】

次に、塩基処理チタン化合物をTiO₂濃度20g/Lになるよう純水に懸濁させて攪拌した。攪拌下、TiO₂量に対し0.4mol%の量のクエン酸を添加した。95まで昇温し、濃塩酸を塩酸濃度が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及びゼータ電位を測定したところ、25における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。

20

【0182】

ルチル型酸化チタン粒子を含む20.0質量%の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%の酸化チタンゾル水系分散液を調製した。

【0183】

上記10.0質量%の酸化チタンゾル水系分散液の0.5kgに、純水2kgを加えた後、90に加熱した。その後、SiO₂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、SiO₂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。

30

【0184】

塗布液の調製

上記調製したシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液に、下記構成材料を45で順次添加し、最後に純水で1000部に仕上げ、高屈折率層用塗布液1を調製した。

【0185】

20.0質量%のシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液	320部
1.92質量%のクエン酸水溶液	120部
10質量%のポリビニルアルコール(PVA-103、重合度:300、ケン化度:99mol%、株式会社クラレ製)	20部
3質量%のホウ酸水溶液	100部
4質量%のポリビニルアルコール(PVA-124、重合度:2400、ケン化度:99mol%、株式会社クラレ製)	350部
5質量%の界面活性剤水溶液(アンヒトールHD、花王株式会社製)	1.0部

(熱線遮断フィルム1の作製)

40

9層重層塗布可能なスライドホッパー型湿式塗布装置を用い、上記調製した低屈折率層用塗布液1及び高屈折率層用塗布液1を45に保温しながら、45に加温した透明樹脂フィルムであるPETフィルム上に、9層の重層塗布を行った。各屈折率層用塗布液を塗布した直後、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。セット完了後、80の温

50

風を吹き付けて乾燥させて、9層からなる屈折率層積層体を作製した。

【0186】

この際、9層からなる屈折率層積層体においては、最下層及び最上層は低屈折率層とし、最上層の低屈折率層を本発明に係る樹脂接着層とした。熱線遮断フィルム1の構成においては、低屈折率層と樹脂接着層とは、同一組成で構成されている。それ以外は低屈折率層及び高屈折率層がそれぞれ交互に積層される構成とした。即ち、熱線遮断フィルム1（熱線遮断フィルムユニット1）の構成としては、下記の通りである。

【0187】

樹脂フィルム（PET）/低屈折率層1/高屈折率層1/低屈折率層2/高屈折率層2/低屈折率層3/高屈折率層3/低屈折率層4/高屈折率層4/樹脂接着層（低屈折率層5）

塗布量については、乾燥時の膜厚が低屈折率層及び樹脂接着層は各層150nm、高屈折率層は各層130nmになるように調節した。なお、各膜厚は、作製した熱線遮断フィルム1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デプスプロファイルにより界面を決定した。

【0188】

次いで、上記9層からなる屈折率層及び樹脂接着層積層体を形成した面とは反対側のPETフィルム上に、同様にして、9層からなる屈折率層及び樹脂接着層積層体を形成した。

【0189】

以上の様にして、樹脂接着層/熱線遮断層（8層積層）/透明樹脂フィルム/熱線遮断層（8層積層）/樹脂接着層から構成される熱線遮断フィルムユニット1を作製した。

【0190】

〔合わせガラスの作製〕

次いで、図1の(b)に示すように、室外側のガラス基板5B（厚さ3mmのクリアガラス、可視光透過率Tv：91%、日射透過率Te：86%）、上記作製した熱線遮断フィルムユニットA（1）、室内側のガラス基板5A（厚さ3mmのグリーンガラス、可視光透過率Tv：81%、日射透過率Te：63%）を、この順に積層し、得られた積層体を真空ラミネータにて90の温度で30分間仮圧着した後、オートクレーブに入れ、温度135の条件で45分加圧圧着処理を行って合わせガラス1を作製した。

【0191】

〔合わせガラス2の作製〕

上記合わせガラス1の作製において、両面に設ける樹脂接着層（最上層）の形成のみ、下記樹脂接着層形成用塗布液2を用いて乾燥後の膜厚が2.0μmとなる条件で樹脂接着層を形成して熱線遮断フィルムユニット2を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス2を作製した。

【0192】

（樹脂接着層形成用塗布液2の調製）

下記の各構成材料を、それぞれ45でこの順に添加、混合した後、純水で1000部

3質量%のホウ酸水溶液	150部
純水	85部
4質量%のポリビニルアルコール（4質量%水溶液、PVA-235；重合度：3500；ケン化度：88mol%；クラレ株式会社製）	300部
5質量%の界面活性剤（5質量%水溶液、アンヒトール20HD；花王株式会社製）	3.0部

〔合わせガラス3の作製〕

上記合わせガラス2の作製において、上記樹脂接着層形成用塗布液2に10質量%のコロイダルシリカ（スノーテックスOX5）を24部加えて調製した樹脂接着層形成用塗布液3を用いた以外は同様にして、合わせガラス3を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 3 】

[合わせガラス 4 の作製]

上記合わせガラス 2 の作製において、上記樹脂接着層形成用塗布液 2 に 1 0 質量 % のコロイダルシリカ (スノーテックス O X S) を 4 3 2 部加えて調製した樹脂接着層形成用塗布液 4 を用いた以外は同様にして、合わせガラス 4 を作製した。

【 0 1 9 4 】

[合わせガラス 5 の作製]

上記合わせガラス 4 の作製において、上記樹脂接着層形成用塗布液 4 に、更に水溶性アクリル樹脂 (ジュリマー A T - 5 1 0 ; 東亜合成 (株) 製) を、上記ポリビニルアルコールに対して、5 . 0 質量 % 相当添加して調製した樹脂接着層形成用塗布液 5 を用いた以外は同様にして、合わせガラス 5 を作製した。

10

【 0 1 9 5 】

[合わせガラス 6 の作製]

上記合わせガラス 5 の作製において、上記樹脂接着層形成用塗布液 5 のコロイダルシリカを、水系アンチモンドープ酸化スズ (A T O) 粒子 (平均粒子径 : 2 0 n m) に変更した以外は同様にして調製した樹脂接着層形成用塗布液 6 を用いて、合わせガラス 6 を作製した。

【 0 1 9 6 】

[合わせガラス 7 の作製]

上記合わせガラス 5 の作製において、樹脂接着層形成用塗布液 5 で用いた水溶性アクリル樹脂を、ウレタン樹脂エマルジョン水溶液 (ハイドラン A P - 4 0 F、D I C 株式会社製) に変更した以外は同様にして樹脂接着層形成用塗布液 7 を調製し、乾燥後の膜厚が 2 . 0 μ m となる条件で樹脂接着層を形成して熱線遮断フィルムユニット 7 を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス 7 を作製した。

20

【 0 1 9 7 】

[合わせガラス 8 の作製]

上記合わせガラス 5 の作製において、樹脂接着層形成用塗布液 5 で用いた水溶性アクリル樹脂を、ポリビニルアセタール樹脂水溶液 (K W - 3、アセタール化率 : 3 0 m o l %、積水化学工業株式会社製) に変更した以外は同様にして樹脂接着層形成用塗布液 8 を調製し、乾燥後の膜厚が 2 . 0 μ m となる条件で樹脂接着層を形成して熱線遮断フィルムユニット 8 を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス 8 を作製した。

30

【 0 1 9 8 】

[合わせガラス 9 の作製]

上記合わせガラス 5 の作製において、樹脂接着層形成用塗布液 5 に、更にウレタン樹脂エマルジョン水溶液 (ハイドラン A P - 4 0 F、D I C 株式会社製) を 5 % 相当添加した以外は同様にして樹脂接着層形成用塗布液 9 を調製し、乾燥後の膜厚が 2 . 0 μ m となる条件で樹脂接着層を形成して熱線遮断フィルムユニット 9 を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス 9 を作製した。

【 0 1 9 9 】

[合わせガラス 1 0 の作製]

上記合わせガラス 5 の作製において、樹脂接着層形成用塗布液 5 におけるポリビニルアルコールの添加量を、3 0 0 部から 1 8 0 部に変更した以外は同様にして樹脂接着層形成用塗布液 1 0 を調製し、乾燥後の膜厚が 2 . 0 μ m となる条件で樹脂接着層を形成して熱線遮断フィルムユニット 1 0 を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス 1 0 を作製した。

40

【 0 2 0 0 】

[合わせガラス 1 1 の作製]

上記合わせガラス 5 の作製において、樹脂接着層形成用塗布液 5 における 1 0 質量 % のコロイダルシリカの添加量を、4 3 2 部から 2 4 部に変更した以外は同様にして樹脂接着層形成用塗布液 1 1 を調製し、乾燥後の膜厚が 2 . 0 μ m となる条件で樹脂接着層を形成

50

して熱線遮断フィルムユニット11を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス11を作製した。

【0201】

[合わせガラス12の作製]

上記合わせガラス5の作製において、樹脂接着層形成用塗布液5に、更に水系アンチモンドープ酸化スズ(ATO)粒子(平均粒子径:20nm)を、ポリビニルアルコールに対して、2.0質量%相当分散添加した樹脂接着層形成用塗布液12を調製し、乾燥後の膜厚が2.0 μ mとなる条件で樹脂接着層を形成して熱線遮断フィルムユニット12を作製し、これを用いた以外は同様にして、合わせガラス12を作製した。

【0202】

[合わせガラス13の作製]

上記合わせガラス12の作製において、樹脂接着層形成用塗布液12を用いて形成する樹脂接着層の膜厚を20 μ mに変更した以外は同様にして、合わせガラス13を作製した。

【0203】

[合わせガラス14の作製]

上記合わせガラス12の作製において、樹脂接着層形成用塗布液12を用いて形成する樹脂接着層の膜厚を40 μ mに変更した以外は同様にして、合わせガラス14を作製した。

【0204】

[合わせガラス15の作製]

上記合わせガラス1の作製において、両面に設ける樹脂接着層(最上層:低屈折率層)のみ膜厚を70nmに変更した以外は同様にして、合わせガラス15を作製した。

【0205】

[合わせガラス16の作製]

上記合わせガラス1の作製において、両面に設ける樹脂接着層(最上層)のみ、ポリビニルアセタール樹脂(KW-1、アセタール化率:9mol%、積水化学工業株式会社製)を用いて塗布して、膜厚が2.0 μ mの樹脂接着層を形成した以外は同様にして作製した熱線遮断フィルムユニット16を用いた以外は同様にして、合わせガラス16を作製した。

【0206】

[合わせガラス17の作製]

上記合わせガラス1の作製において、両面に設ける樹脂接着層(最上層)の形成のみ、特開2004-2055号公報に記載の下記構成からなる樹脂接着層形成用塗布液17を用い、膜厚が500 μ mの樹脂接着層を設けて作製した熱線遮断フィルムユニット17を用いた以外は同様にして、合わせガラス17を作製した。

【0207】

(樹脂接着層形成用塗布液17の調製)

ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂100質量部、MKCメチルシリケートMS-56(三菱化学社製テトラメチルシリケート部分加水分解物縮合物、nの平均値=10)50質量部、ジブチルスズラウレート1質量部、キシレン700質量部、イソプロピルアルコール150質量部を混合、攪拌して、固形分10質量%の樹脂混合物を調製し、得られた樹脂混合物にスズ含有酸化インジウム(ITO、シーアイ化成社製、キシロール分散体、固形分濃度10質量%、一次粒子径10~50nm)、チヌピン(BASFジャパン社製の紫外線吸収剤)2.0質量部、イルガノックス(BASFジャパン社製の酸化防止剤)0.5質量部、サノール(三共社製光安定剤)1.0質量部を混合して、樹脂接着層形成用塗布液13を調製した。

【0208】

《熱線遮断フィルムユニットの評価》

[赤外透過率及び可視光透過率の測定]

10

20

30

40

50

分光光度計（積分球使用、株式会社日立製作所製、U-4000型）を用い、各熱線遮断フィルムユニットの300nm～2000nmの領域における透過率を測定した。可視光透過率は550nmにおける透過率の値を、赤外透過率は1200nmにおける透過率の値を、それぞれ用いた。

【0209】

〔透明性（ヘイズ値）の評価〕

上記作製した各熱線遮断フィルムユニットについて、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製、NDH2000）を用いて、ヘイズ値を測定した。次いで、測定したヘイズ値を基に、下記の基準に従って透明性を評価した。評価ランクとしては、以上であれば、実用上許容範囲内であると判定した。

10

【0210】

- ：ヘイズ値が、1.0%未満である
- ：ヘイズ値が、1.0%以上、1.7%未満である
- ：ヘイズ値が、1.7%以上、2.5%未満である
- ×：ヘイズ値が、2.5%以上である

《合わせガラスの評価》

〔密着性の評価〕

上記作製した各合わせガラスフィルムについて、密着性を180°ピール試験（JISK 6584、1994年）により評価した。

【0211】

20

上記密着性の評価に対して、評価用の合わせガラスとして、室外側のガラス基板5B（厚さ3mmのクリアガラス、可視光透過率 T_v ：91%、日射透過率 T_e ：86%）と、作製した熱線遮断フィルムユニットAを、この順に積層し、得られた積層体を真空ラミネータにて90の温度で30分間仮圧着した後、オートクレーブに入れ、温度135の条件で45分加圧圧着処理を行って、密着性評価用の各合わせガラスを作製した。

【0212】

次いで、圧着処理を施した上記評価用の合わせガラスについて、ガラス基板5Bと熱線遮断フィルムユニットAとの間の一部を剥離して、熱線遮断フィルムユニットAを180°折り返した状態にし、引張試験機（島津製作所社製、オートグラフ）を用いて引っ張り速度100mm/分時の引き剥がし力を測定し、これをガラス接着力（N/cm）として測定した。次いで、測定により得られたガラス接着力を基に、下記の基準に従って、密着性の評価を行った。評価ランクとしては、以上であれば、実用上許容範囲内であると判定した。

30

【0213】

- ：ガラス接着力が、15N/cm以上である
- ：ガラス接着力が、10N/cm以上、15N/cm未満である
- ×：ガラス接着力が、10N/cm未満である

〔面状均一性の評価：シワ耐性及び膜割れ耐性〕

上記圧着処理して作製し合わせガラスについて、2枚のガラス基板で挟持されている熱線遮断フィルムユニットにおけるシワ及び膜割れの発生の有無を目視観察し、下記の基準に従って、面状均一性の評価を行った。評価ランクとしては、以上であれば、実用上許容範囲内であると判定した。

40

【0214】

- ：熱線遮断フィルムユニットに、シワや膜割れの発生は認められない
 - ：熱線遮断フィルムユニットの周辺部の一部に、シワや膜割れの発生は認められるが、実用上は問題のない品質である
 - ×：熱線遮断フィルムユニットの全面に、明らかなシワや膜割れが発生しており、実用上問題となる品質である
- 以上により得られた結果を、表1に示す。

【0215】

50

【表 1】

合わせガラス 番号	熱線遮断フィルムユニット										各評価結果				備考	
	樹脂構成(B)		金属酸化物 (F)	比率 (B:F)	赤外 吸収剤	膜厚 (μm)	熱線遮断フィルムユニット		合わせガラス		ヘイズ	赤外透過率 (%)	可視光透過率 (%)	密着性		面状 均一性
	PVA	その他					透過率	反射率	密着性	面状 均一性						
1	有	—	SiO ₂	1.0:3.6	—	0.15	◎	10	◎	○	72	10	◎	△	本発明	
2	有	—	—	—	—	2.0	○	13	○	△	75	13	○	○	本発明	
3	有	—	SiO ₂	5.0:1.0	—	2.0	○	13	○	○	70	13	○	△	本発明	
4	有	—	SiO ₂	1.0:3.6	—	2.0	◎	10	◎	○	70	10	◎	△	本発明	
5	有	アクリル樹脂	SiO ₂	1.0:3.6	—	2.0	◎	10	◎	○	70	10	◎	○	本発明	
6	有	アクリル樹脂	ATO	1.0:3.6	—	2.0	○	10	○	○	70	10	○	○	本発明	
7	有	ウレタン樹脂	SiO ₂	1.0:3.6	—	2.0	◎	10	◎	○	72	10	◎	○	本発明	
8	有	PVAc	SiO ₂	1.0:3.6	—	2.0	◎	11	◎	○	71	11	◎	○	本発明	
9	有	*1	SiO ₂	1.0:3.6	—	2.0	◎	12	◎	○	70	12	◎	○	本発明	
10	有	アクリル樹脂	SiO ₂	1.0:6.0	—	2.0	○	15	○	○	72	15	○	○	本発明	
11	有	アクリル樹脂	SiO ₂	5.0:1.0	—	2.0	○	12	○	○	73	12	○	○	本発明	
12	有	アクリル樹脂	SiO ₂	1.0:3.6	ATO	2.0	◎	8	◎	○	70	8	◎	○	本発明	
13	有	アクリル樹脂	SiO ₂	1.0:3.6	ATO	20.0	◎	13	◎	○	72	13	◎	○	本発明	
14	有	アクリル樹脂	SiO ₂	1.0:3.6	ATO	40.0	○	15	○	○	70	15	○	△	本発明	
15	有	—	SiO ₂	1.0:3.6	—	0.07	○	11	○	△	72	11	○	△	本発明	
16	PVAc	—	—	—	—	2.0	×	18	×	△	71	18	×	×	比較例	
17	アクリル樹脂	—	—	—	ITO	500	×	13	×	×	69	13	×	△	比較例	

PVA : ポリビニルアルコール

PVAc : ポリビニルアセタール

ATO : アンチモンドープ酸化スズ

ITO : スズ含有酸化インジウム

*1 : アクリル樹脂+ウレタン樹脂

表 1 に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する条件を満たす熱線遮断性フィルムユニットは、比較例に対し、赤外透過率、可視光透過率及び透明性（ヘイズ耐性）に優れ、この熱線遮断性フィルムユニットを具備した合わせガラスは、密着性及び面状均一性に優れていることがわかる。

【 0 2 1 7 】

上記効果は、更に、樹脂接着層を構成するポリビニルアルコールと、金属酸化物粒子との質量比を、4.0 : 1.0 ~ 1.0 : 5.0 の範囲内とすること、ポリビニルアルコールとともに、更に、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を含むこと、あるいは熱線遮断性フィルムユニットが更に赤外吸収剤を含有することにより、上記効果がより発現していることが分かる。

【 符号の説明 】

【 0 2 1 8 】

- 1 熱線遮断性合わせガラス
- 2 透明樹脂フィルム
- 3、3 A、3 B 熱線遮断層
- 4 A、4 B 接着層
- 5 A、5 B ガラス基板
- A 熱線遮断フィルムユニット

【 図 1 】

