

(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10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/146355 A1

- (51) 国際特許分類:  
G02B 5/26 (2006.01) C03C 17/36 (2006.01)  
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057425
- (22) 国際出願日: 2013年3月15日(15.03.2013)
- (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 2012-075550 2012年3月29日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松野 亮(MATSUNO Ryou); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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, 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).

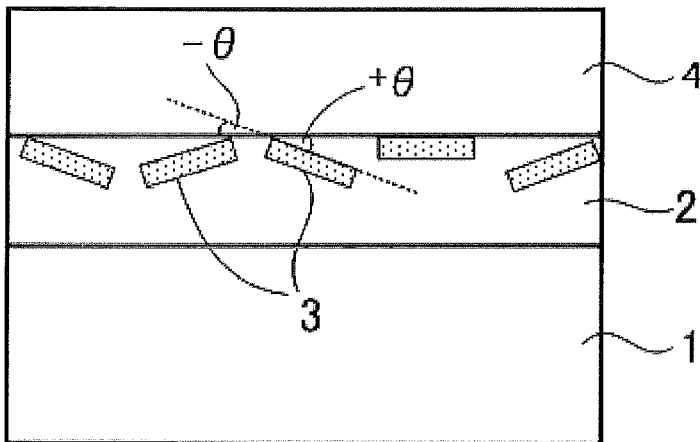
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT-RAY-SHIELDING MATERIAL AND LAMINATED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 熱線遮蔽材および貼合せ構造体

[図5B]



(57) Abstract: A heat-ray-shielding material which includes a metal-particle-containing layer that contains metal particles of at least one kind and which further includes an overcoat layer disposed in close contact with at least one surface of the metal-particle-containing layer, wherein at least 60% by number of the metal particles are accounted for by hexagonal to circular, platy metal particles and the main planes of the hexagonal to circular, platy metal particles have been oriented so that the angle between each main plane and one surface of the metal-particle-containing layer is in the range of  $-30^\circ$  to  $+30^\circ$  on average. The heat-ray-shielding material in which the overcoat layer contains fine particles is less apt to arouse sticking troubles and has satisfactory scratch resistance and low haze.

(57) 要約: 少なくとも1種の金属粒子を含有する金属粒子含有層と、前記金属粒子含有層の少なくとも一方の表面に密接して配置されたオーバーコート層を有し、前記金属粒子が、六角形状乃至円形状の

平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して平均 $0^\circ \sim 30^\circ$ の範囲で面配向しており、前記オーバーコート層が微粒子を含有する熱線遮蔽材は、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低い。

WO 2013/146355 A1

## 明 細 書

発明の名称：熱線遮蔽材および貼合せ構造体

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱線遮蔽材および該熱線遮蔽材を用いた貼合せ構造体に関する。詳しくは、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低い熱線遮蔽材および該熱線遮蔽材を用いた貼合せ構造体に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素削減のための省エネルギー施策の一つとして、自動車や建物の窓に対する熱線遮蔽性付与材料が開発されている。熱線遮蔽性（日射熱取得率）の観点からは、吸収した光の室内への再放射（吸収した日射エネルギーの約1/3量）がある熱線吸収型より、再放射がない熱線反射型が望ましく、様々な提案がなされている。

[0003] 例えば、金属Ag薄膜は、その反射率の高さから、熱線反射材として一般に使用されているが、可視光や熱線だけでなく電波も反射してしまうため、可視光透過性及び電波透過性が低いことが問題となっていた。可視光透過性を上げるために、Ag及びZnO多層膜を利用したLow-Eガラス（例えば旭硝子株式会社製）は、広く建物に採用されているが、Low-Eガラスは、ガラス表面に金属Ag薄膜が形成されているため、電波透過性が低いという課題があった。

[0004] この課題を解決する方法として、特許文献1には、少なくとも1種の金属粒子を含有する金属粒子含有層を有してなり、前記金属粒子が、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して $0^{\circ}$ ～ $\pm 30^{\circ}$ の範囲で面配向していることを特徴とする熱線遮蔽材により、反射波長選択性及び反射帯域選択性が高く、可視光線透過性及び電波透過性に優れた熱線遮蔽材の提供ができることが記載されている。特許文献1の実施例には、Ag六角平板粒子固定ガラス基板の表面に、ポリビニルブチラール溶液を塗布し、乾燥

させて、厚み  $1 \mu\text{m}$  の保護層を設けた熱線遮蔽材が開示されている。

[0005] 熱線遮蔽材以外の技術分野ではこのような保護層を設けるときに、保護層に微粒子を添加した例が知られている。例えば、ハロゲン化銀写真感光材料分野では、感光層に使用しているのが金属銀ではなく銀塩であるという違いがあるものの、ハロゲン化銀を含む感光層上に、保護層として平均粒径が  $0.005 \mu\text{m}$  以上  $0.4 \mu\text{m}$  以下のコロイド状シリカなどの微粒子を添加した層を設けることで、ハロゲン化銀写真感光材料を直径  $10 \text{mm}$  以下  $3 \text{mm}$  以上のスプールに巻き取った場合に、接着故障（ブロッキング）の発生などを低減できることが記載されている。

[0006] 一方、自動車や建物の窓に対する熱線遮蔽材は、視認性や安全性などの観点から、透明度も高いことが求められており、具体的には透過ヘイズが低いことが求められている。なお、上記の特許文献 1 の保護層を設けた実施例ではヘイズが  $2.5\%$  であったと記載されているものの、特許文献 2 ではほとんどヘイズに言及されていなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献 1：特開 2011-118347 号公報

特許文献 2：特開平 7-219120 号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者が特許文献 1 に記載の熱線遮蔽材について、金属粒子含有層における平板状金属粒子の存在状態を検討したところ、面配向があまりにランダムであると熱線遮蔽に劣ることがわかった。さらに、本発明者が熱線遮蔽材として窓ガラス等に貼り合わせてみたところ、製膜時に平板状金属粒子の面配向が揃っていても、熱線遮蔽材として窓ガラス等に貼り合わせた場合に平板状金属粒子の配列が維持されていない場合があり、そのときは、熱線遮蔽機能が劣ることがわかった。また、特許文献 1 に記載の態様の熱線遮蔽材で

は、接着故障（ブロッキング）の問題が生じることがわかった。

[0009] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低い熱線遮蔽材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

[0010] 本発明者は、前記目的を解決すべく、鋭意検討した結果、少なくとも1種の金属粒子を含有し、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して平均して $0^{\circ}$  ~  $\pm 30^{\circ}$  の範囲で面配向している金属粒子含有層の少なくとも一方の表面に密接してオーバーコート層を配置し、前記オーバーコート層が微粒子を含有することにより、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低い熱線遮蔽材が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

[0011] 前記課題を解決するための具体的な手段である本発明は、以下の通りである。

[1] 少なくとも1種の金属粒子を含有する金属粒子含有層と、前記金属粒子含有層の少なくとも一方の表面に密接して配置されたオーバーコート層を有し、前記金属粒子が、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して平均 $0^{\circ}$  ~  $\pm 30^{\circ}$  の範囲で面配向しており、前記オーバーコート層が微粒子を含有することを特徴とする熱線遮蔽材。

[2] [1]に記載の熱線遮蔽材は、前記微粒子がコロイド状シリカであることが好ましい。

[3] [1]または[2]に記載の熱線遮蔽材は、前記微粒子の平均粒子径が5~1500nmであることが好ましい。

[4] [1]~[3]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記微粒子の平均粒子径が5~300nmであることが好ましい。

[5] [1]～[4]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、透過ヘイズが3%以下であることが好ましい。

[6] [1]～[5]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記オーバーコート層がさらにバインダーを含み、前記オーバーコート層中における前記微粒子の前記バインダーに対する質量比が、0.02～0.4であることが好ましい。

[7] [1]～[6]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記オーバーコート層の厚みが100～2000nmであることが好ましい。

[8] [1]～[7]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記金属粒子含有層の厚みを $d$ としたとき、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80%以上が、前記金属粒子含有層の表面から $d/2$ の範囲に存在することが好ましい。

[9] [8]に記載の熱線遮蔽材は、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80%以上が偏在している方の前記金属粒子含有層の表面に密接して、前記オーバーコート層が配置されたことが好ましい。

[10] [1]～[9]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の粒度分布における変動係数が30%以下であることが好ましい。

[11] [1]～[10]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の平均粒子径が70nm～500nmであり、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子のアスペクト比（平均粒子径／平均粒子厚み）が8～40であることが好ましい。

[12] [1]～[11]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記平板状金属粒子が、少なくとも銀を含むことが好ましい。

[13] [1]～[12]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、可視光線透過率が、65%以上であることが好ましい。

[14] [1]～[13]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記金属粒子含有層の前記オーバーコート層が配置された表面とは反対側の表面に

、基材をさらに有することが好ましい。

[15] [1]～[14]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記基材の厚みが10～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[16] [1]～[15]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、少なくとも1種の金属酸化物粒子を含有する金属酸化物粒子含有層をさらに有することが好ましい。

[17] [16]に記載の熱線遮蔽材は、前記金属酸化物粒子が、錫ドーパ酸化インジウム粒子であることが好ましい。

[18] [1]～[17]のいずれか一項に記載の熱線遮蔽材は、ロール状に巻き取られたことが好ましい。

[19] [1]～[18]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材は、前記オーバーコート層が粘着層であることが好ましい。

[20] [1]～[19]のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材と、ガラス及びプラスチックのいずれかとを貼り合わせたことを特徴とする貼合せ構造体。

## 発明の効果

[0012] 本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低い熱線遮蔽材を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の熱線遮蔽材の一例を示す概略図である。

[図2]図2は、本発明の熱線遮蔽材の他の一例を示す概略図である。

[図3]図3は、本発明の熱線遮蔽材の他の一例を示す概略図である。

[図4]図4は、本発明の熱線遮蔽材の他の一例を示す概略図である。

[図5A]図5Aは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の一例を示した概略断面図である。

[図5B]図5Bは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板

状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態を示した概略断面図であって、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層（基材の平面とも平行）と六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面（円相当径Dを決める面）とのなす角度（ $\theta$ ）を説明する図を示す。

[図5C]図5Cは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態を示した概略断面図であって、金属粒子含有層の熱線遮蔽材の深さ方向における平板状金属粒子の存在領域を示す図である。

[図5D]図5Dは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の他の一例を示した概略断面図である。

[図5E]図5Eは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の他の一例を示した概略断面図である。

[図5F]図5Fは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の他の一例を示した概略断面図である。

[図5G]図5Gは、本発明の熱線遮蔽材において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の他の一例を示した概略断面図である。

[図6A]図6Aは、本発明の熱線遮蔽材に含まれる平板状金属粒子の形状の一例を示した概略斜視図であって、円形状の平板状金属粒子を示す。

[図6B]図6Bは、本発明の熱線遮蔽材に含まれる平板状金属粒子の形状の一例を示した概略斜視図であって、六角形状の平板状金属粒子を示す。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」

の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0015] [熱線遮蔽材]

本発明の熱線遮蔽材は、少なくとも1種の金属粒子を含有する金属粒子含有層と、前記金属粒子含有層の少なくとも一方の表面に密接して配置されたオーバーコート層を有し、前記金属粒子が、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して平均 $0^{\circ}$  ~  $\pm 30^{\circ}$  の範囲で面配向しており、前記オーバーコート層が微粒子を含有することを特徴とする。

[0016] <特性>

本発明の熱線遮蔽材は、このような構成をとることにより、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低い。

本発明の熱線遮蔽材のヘイズは、3%以下であることが外観および視認性向上の観点から好ましく、2.5%以下であることがより好ましく、2.2%以下であることが特に好ましい。なお、前記ヘイズが20%を超えると、例えば、自動車用ガラスや建物用ガラスとして用いた時に外部が見にくくなるなど、安全上好ましくないことがある。

本発明の熱線遮蔽材の日射反射率としては、600nm~2,000nmの範囲（好ましくは800nm~1,800nm）で最大値を有することが、熱線反射率の効率を上げることができる点で好ましい。

本発明の熱線遮蔽材の可視光線透過率としては、60%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましく、70%以上であることが特に好ましい。前記可視光線透過率が、60%未満であると、例えば、自動車用ガラスや建物用ガラスとして用いた時に、外部が見にくくなることがある。

本発明の熱線遮蔽材の紫外線透過率としては、5%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。前記紫外線透過率が、5%を超えると、太陽光の紫外線により前記金属粒子含有層の色味が変化することがある。

## [0017] &lt;層構成・形態&gt;

本発明の熱線遮蔽材は、必要に応じて、粘着層、紫外線吸収層、基材、金属酸化物粒子含有層などのその他の層を有する態様も好ましい。

前記熱線遮蔽材 10 の層構成としては、図 1 に示すように、少なくとも 1 種の金属粒子を含有する金属粒子含有層 14 を有し、オーバーコート層 13 を有し、前記オーバーコート層 13 に微粒子を含有する態様が挙げられる。また、図 2 に示すように、基材 15 と、該基材上に金属粒子含有層 14 と、該金属粒子含有層上にオーバーコート層 13 と、該オーバーコート層上に紫外線吸収層 12 と、該紫外線吸収層上に粘着層 11 とを有する態様が挙げられる。

また、図 3 に示すように、紫外線吸収層 12 及び粘着層 11 としても機能するオーバーコート層 13 を有し、基材 15 と、該基材上に金属粒子含有層 14 と、該金属粒子含有層上に紫外線吸収層 12 及び粘着層 11 としても機能するオーバーコート層 13 とを有する態様が好適に挙げられる。

また、図 4 に示すように、紫外線吸収層 12 としても機能するオーバーコート層 13 を有し、基材 15 と、該基材上に金属粒子含有層 14 と、該金属粒子含有層上に紫外線吸収層 12 としても機能するオーバーコート層 13 と、該紫外線吸収層 12 としても機能するオーバーコート層 13 上に粘着層 11 とを有する態様も好適に挙げられる。

本発明の熱線遮蔽材では、図 1～4 に示したような微粒子を含有するオーバーコート層 13 を設けることにより、金属粒子含有層に含まれる六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を適切に保護し、物質移動による平板状金属粒子の酸化・硫化、擦傷、平板状金属粒子の剥落による製造工程のコンタミ、別層塗布時の平板状金属粒子の配列乱れ、などの問題を解決することができ、特に耐擦傷性を付与することができる。この効果は、特に、平板状金属粒子が金属粒子含有層のオーバーコート層側の面に偏析しているとき、顕著である。

[0018] また、本発明の熱線遮蔽材は、シート状の状態であっても、ロール状に巻

き取られた状態であってもよい。本発明の熱線遮蔽材は耐接着故障性が良好であるため、シート状である場合は複数の本発明の熱線遮蔽材を積み上げていったときの故障が少なく、ロール状に巻き取られた状態である場合はきしみが少ない。なお、本発明の熱線遮蔽材がロール状に巻き取られた状態である場合は、直径50～250mmの巻き芯にまかれていることが好ましい。本発明の熱線遮蔽材は耐接着故障性が、 $2\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲で良好であることが好ましい。

[0019] <各層ごとの構成>

1. 金属粒子含有層

前記金属粒子含有層は、少なくとも1種の金属粒子を含有する層であり、前記金属粒子が、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して平均 $0^\circ\sim\pm 30^\circ$ の範囲で面配向していれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

いかなる理論に拘泥するものでもなく、また、本発明の熱線遮蔽材は以下の製造方法に限定されるものではないが、前記金属粒子含有層を製造するときに特定のラテックスを添加することなどにより、平板状金属粒子を前記金属粒子含有層の一方の表面に偏析させることができる。

[0020] - 1 - 1. 金属粒子 -

前記金属粒子としては、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数%以上有し、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して平均 $0^\circ\sim\pm 30^\circ$ の範囲で面配向していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記金属粒子含有層の厚みを $d$ としたとき、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80個数%以上が、前記金属粒子含有層の表面から $d/2$ の範囲に存在することが好ましく、 $d/3$ の範囲に存在することがより好ましい。

前記金属粒子含有層において、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の存在形態としては、金属粒子含有層の一方の表面（本発明の熱線遮蔽材が基材

を有する場合は、基材表面) に対して平均 $0^{\circ} \sim \pm 30^{\circ}$  の範囲で面配向している。

前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子は、前記金属粒子含有層の厚みを $d$ としたとき、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80個数%以上が、前記金属粒子含有層の表面から $d/2$ の範囲に存在することが好ましく、 $d/3$ の範囲に存在することがより好ましい。

なお、前記金属粒子含有層の一方の表面は、フラットな平面であることが好ましい。本発明の熱線遮蔽材の前記金属粒子含有層が仮支持体としての基材を有する場合は、基材の表面とともに略水平面であることが好ましい。ここで、前記熱線遮蔽材は、前記仮支持体を有していてもよく、有していなくてもよい。

前記金属粒子の大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、500nm以下の平均粒子径を有するものであってもよい。

前記金属粒子の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱線（近赤外線）の反射率が高い点から、銀、金、アルミニウム、銅、ロジウム、ニッケル、白金などが好ましい。

#### [0021] - 1 - 2. 平板状金属粒子 -

前記平板状金属粒子としては、2つの主平面からなる粒子（図6A及び図6B参照）であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、六角形状、円形状、三角形状などが挙げられる。これらの中でも、可視光透過率が高い点で、六角形状以上の多角形状～円形状であることがより好ましく、六角形状または円形状であることが特に好ましい。

本明細書中、円形状とは、後述する平板状金属粒子の平均円相当径の50%以上の長さを有する辺の個数が1個の平板状金属粒子当たり0個である形状のことを言う。前記円形状の平板状金属粒子としては、透過型電子顕微鏡（TEM）で平板状金属粒子を主平面の上方から観察した際に、角が無く、丸い形状であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる

。

本明細書中、六角形状とは、後述する平板状金属粒子の平均円相当径の20%以上の長さを有する辺の個数が1個の平板状金属粒子当たり6個である形状のことを言う。なお、その他の多角形についても同様である。前記六角形状の平板状金属粒子としては、透過型電子顕微鏡（TEM）で平板状金属粒子を主平面の上方から観察した際に、六角形状であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、六角形状の角が鋭角のものでも、鈍っているものでもよいが、可視光域の吸収を軽減し得る点で、角が鈍っているものであることが好ましい。角の鈍りの程度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記平板状金属粒子の材料としては、特に制限はなく、前記金属粒子と同じものを目的に応じて適宜選択することができる。前記平板状金属粒子は、少なくとも銀を含むことが好ましい。

[0022] 前記金属粒子含有層に存在する金属粒子のうち、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子は、金属粒子の全個数に対して、60個数%以上であり、65個数%以上が好ましく、70個数%以上が更に好ましい。前記平板状金属粒子の割合が、60個数%未満であると、可視光線透過率が低くなってしまうことがある。

[0023] - 1 - 2 - 1. 面配向 -

本発明の熱線遮蔽材において、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子は、その主平面が金属粒子含有層の一方の表面（熱線遮蔽材が基材を有する場合は、基材表面）に対して、平均 $0^{\circ}$ ～ $\pm 30^{\circ}$ の範囲で面配向しており、平均 $0^{\circ}$ ～ $\pm 20^{\circ}$ の範囲で面配向していることが好ましく、平均 $0^{\circ}$ ～ $\pm 10^{\circ}$ の範囲で面配向していることが特に好ましい。

前記平板状金属粒子の存在状態は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、後述する図5F、図5Gのように並んでいることが好ましい。

[0024] ここで、図5D～図5F、図5Bおよび図5Cは、本発明の熱線遮蔽材に

において、平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の存在状態を示した概略断面図である。図5D～図5Fは、金属粒子含有層2中における平板状金属粒子3の存在状態を示す。図5Bは、基材1の平面と平板状金属粒子3の平面とのなす角度（ $\pm\theta$ ）を説明する図である。図5Cは、金属粒子含有層2の熱線遮蔽材の深さ方向における存在領域を示すものである。

図5Bにおいて、基材1の表面と、平板状金属粒子3の主平面または主平面の延長線とのなす角度（ $\pm\theta$ ）は、前記の面配向における所定の範囲に対応する。即ち、面配向とは、熱線遮蔽材の断面を観察した際、図5Bに示す傾角（ $\pm\theta$ ）が小さい状態をいい、特に、図5Fは、基材1の表面と平板状金属粒子3の主平面とが接している状態、即ち、 $\theta$ が $0^\circ$ である状態を示す。基材1の表面に対する平板状金属粒子3の主平面の面配向の角度、即ち図5Bにおける $\theta$ が $\pm 30^\circ$ を超えると、熱線遮蔽材の所定の波長（例えば、可視光域長波長側から近赤外光領域）の反射率が低下してしまう。

[0025] 前記金属粒子含有層の一方の表面（熱線遮蔽材が基材を有する場合は、基材表面）に対して平板状金属粒子の主平面が面配向しているかどうかの評価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、適当な断面切片を作製し、この切片における金属粒子含有層（熱線遮蔽材が基材を有する場合は、基材）及び平板状金属粒子を観察して評価する方法であってもよい。具体的には、熱線遮蔽材を、マイクローム、集束イオンビーム（FIB）を用いて熱線遮蔽材の断面サンプルまたは断面切片サンプルを作製し、これを、各種顕微鏡（例えば、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）等）を用いて観察して得た画像から評価する方法などが挙げられる。

[0026] 前記熱線遮蔽材において、平板状金属粒子を被覆するバインダーが水で膨潤する場合は、液体窒素で凍結した状態の試料を、マイクロームに装着されたダイヤモンドカッター切断することで、前記断面サンプルまたは断面切片サンプルを作製してもよい。また、熱線遮蔽材において平板状金属粒子を被覆するバインダーが水で膨潤しない場合は、前記断面サンプルまたは断面切

片サンプルを作製してもよい。

[0027] 前記の通り作製した断面サンプルまたは断面切片サンプルの観察としては、サンプルにおいて金属粒子含有層の一方の表面（熱線遮蔽材が基材を有する場合は、基材表面）に対して平板状金属粒子の主平面が面配向しているかどうかを確認し得るものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、FE-SEM、TEM、光学顕微鏡などを用いた観察が挙げられる。前記断面サンプルの場合は、FE-SEMにより、前記断面切片サンプルの場合は、TEMにより観察を行ってもよい。FE-SEMで評価する場合は、平板状金属粒子の形状と傾角（図5Bの $\pm\theta$ ）が明瞭に判断できる空間分解能を有することが好ましい。

[0028] -1-2-2. 平均粒子径（平均円相当径）及び平均粒子径（平均円相当径）の粒度分布-

前記平板状金属粒子の平均粒子径（平均円相当径）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、70nm~500nmが好ましく、100nm~400nmがより好ましい。前記平均粒子径（平均円相当径）が、70nm未満であると、平板状金属粒子の吸収の寄与が反射より大きくなるため十分な熱線反射能が得られなくなることがあり、500nmを超えると、ヘイズ（散乱）が大きくなり、基材の透明性が損なわれてしまうことがある。

ここで、前記平均粒子径（平均円相当径）とは、TEMで粒子を観察して得た像から任意に選んだ200個の平板粒子の主平面直径（最大長さ）の平均値を意味する。

前記金属粒子含有層中に平均粒子径（平均円相当径）が異なる2種以上の金属粒子を含有することができ、この場合、金属粒子の平均粒子径（平均円相当径）のピークが2つ以上、即ち2つ以上の平均粒子径（平均円相当径）を有していてもよい。

[0029] 本発明の熱線遮蔽材において、平板状金属粒子の粒度分布における変動係数としては、30%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。前記変動

係数が、30%を超えると、熱線遮蔽材における熱線の反射波長域がブロードになってしまうことがある。

ここで、前記平板状金属粒子の粒度分布における変動係数は、例えば前記の通り得た平均値の算出に用いた200個の平板状金属粒子の粒子径の分布範囲をプロットし、粒度分布の標準偏差を求め、前記の通り得た主平面直径（最大長さ）の平均値（平均粒子径（平均円相当径））で割った値（%）である。

[0030] - 1 - 2 - 3. アスペクト比 -

前記平板状金属粒子のアスペクト比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、波長780nm~1,800nmの赤外光領域での反射率が高くなる点から、8~40が好ましく、10~35がより好ましい。前記アスペクト比が、8未満であると、反射波長が780nmより小さくなり、40を超えると、反射波長が1,800nmより長くなり、十分な熱線反射能が得られないことがある。

前記アスペクト比は、平板状金属粒子の平均粒子径（平均円相当径）を平板状金属粒子の平均粒子厚みで除算した値を意味する。平均粒子厚みは、平板状金属粒子の主平面間距離に相当し、例えば、図6A及び図6Bに示す通りであり、原子間力顕微鏡（AFM）により測定することができる。

前記AFMによる平均粒子厚みの測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ガラス基板に平板状金属粒子を含有する粒子分散液を滴下し、乾燥させて、粒子1個の厚みを測定する方法などが挙げられる。

なお、前記平板状金属粒子の厚みは5~20nmであることが好ましい。

[0031] - 1 - 2 - 4. 平板状金属粒子の存在範囲 -

本発明の熱線遮蔽材では、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80個数%以上が、前記金属粒子含有層の表面から $d/2$ の範囲に存在することが好ましく、 $d/3$ の範囲に存在することがより好ましく、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の60個数%以上が前記金属粒子含有層の一方

の表面に露出していることが更に好ましい。

ここで、前記金属粒子含有層中の平板状金属粒子存在分布は、例えば、熱線遮蔽材の断面試料をSEM観察した画像より測定することができる。

[0032] 前記金属粒子含有層における平板状金属粒子を構成する金属のプラズモン共鳴波長 $\lambda$ は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱線反射性能を付与する点で、400nm～2,500nmであることが好ましく、可視光透過率を付与する点から、700nm～2,500nmであることがより好ましい。

[0033] - 1 - 2 - 5. 金属粒子含有層の媒質 -

前記金属粒子含有層における媒質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。本発明の熱線遮蔽材は、前記金属含有層がポリマーを含むことが好ましく、透明ポリマーを含むことがより好ましい。前記ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、(飽和)ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゼラチンやセルロース等の天然高分子等の高分子などが挙げられる。その中でも、本発明では、前記ポリマーの主ポリマーがポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、(飽和)ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂であることが好ましく、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂であることが前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80個数%以上を前記金属粒子含有層の表面から $d/2$ の範囲に存在させやすい観点からより好ましく、ポリエステル樹脂であることが本発明の熱線遮蔽材のこすり耐性をより改善する観点から特に好ましい。

また、本明細書中、前記金属含有層に含まれる前記ポリマーの主ポリマーとは、前記金属含有層に含まれるポリマーの50質量%以上を占めるポリマー成分のことを言う。

前記媒質の屈折率 $n$ は、1.4～1.7であることが好ましい。

本発明の熱線遮蔽材は、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の厚みを  $a$  としたとき、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の 80 個数%以上が、厚み方向の  $a/10$  以上を前記ポリマーに覆われていることが好ましく、厚み方向の  $a/10 \sim 10a$  を前記ポリマーに覆われていることがより好ましく、 $a/8 \sim 4a$  を前記ポリマーに覆われていることが特に好ましい。このように前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子が前記金属粒子含有層に一定割合以上埋没していることにより、よりこすり耐性を高めることができる。すなわち、本発明の熱線遮蔽材は、図 5 G の態様よりも、図 5 F の態様の方が好ましい。

[0034] - 1 - 2 - 6. 平板状金属粒子の面積率 -

前記熱線遮蔽材を上から見た時の基材の面積  $A$  (金属粒子含有層に対して垂直方向から見たときの前記金属粒子含有層の全投影面積  $A$ ) に対する平板状金属粒子の面積の合計値  $B$  の割合である面積率  $[(B/A) \times 100]$  としては、15%以上が好ましく、20%以上がより好ましい。前記面積率が、15%未満であると、熱線の最大反射率が低下してしまい、遮熱効果が十分に得られないことがある。

ここで、前記面積率は、例えば熱線遮蔽材基材を上から SEM 観察で得られた画像や、AFM (原子間力顕微鏡) 観察で得られた画像を画像処理することにより測定することができる。

[0035] - 1 - 2 - 7. 平板状金属粒子の平均粒子間距離 -

前記金属粒子含有層における水平方向に隣接する平板状金属粒子の平均粒子間距離としては、可視光線透過率及び熱線の最大反射率の点から、平板状金属粒子の平均粒子径の  $1/10$  以上が好ましい。

前記平板状金属粒子の水平方向の平均粒子間距離が、前記平板状金属粒子の平均粒子径の  $1/10$  未満となると、可視光線透過率が低下してしまう。また、10以上であると熱線反射率が低下してしまう。また、水平方向の平均粒子間距離は、可視光線透過率の点で、不均一 (ランダム) であることが好ましい。ランダムでない場合、即ち、均一であると、回折散乱によりモア

レ縞が見えることがある。

[0036] ここで、前記平板状金属粒子の水平方向の平均粒子間距離とは、隣り合う2つの粒子の粒子間距離の平均値を意味する。また、前記平均粒子間距離がランダムであるとは、「100個以上の平板状金属粒子が含まれるSEM画像を二値化した際の輝度値の2次元自己相関を取ったときに、原点以外に有意な極大点を持たない」ことを意味する。

[0037] - 1 - 2 - 8. 金属粒子含有層の層構成 -

本発明の熱線遮蔽材において、平板状金属粒子は、図5B、図5C、図5D～図5Fに示すように、平板状金属粒子を含む金属粒子含有層の形態で配置される。

前記金属粒子含有層としては、図5B、図5C、図5D～図5Fに示すように単層で構成されてもよく、複数の金属粒子含有層で構成されてもよい。複数の金属粒子含有層で構成される場合、遮熱性能を付与したい波長帯域に応じた遮蔽性能を付与することが可能となる。

[0038] - 1 - 2 - 9. 金属粒子含有層の厚み -

前記金属粒子含有層の厚み $d$ は、前記金属粒子の厚みを $a$ とし、平均粒子径（平均円相当径）を $b$ としたときに、 $a/2 \leq d \leq 2b$ を満たすことが好ましく、 $a \leq d \leq b$ を満たすことがより好ましい。 $d$ が薄すぎると前記金属粒子含有層が前記金属粒子を保持しにくくなり、上層の積層や、搬送時に前記金属粒子が剥がれやすくなり、逆に $d$ が厚すぎると、前記金属粒子が金属粒子含有層の表面に偏在しにくくなる。

ここで、前記金属粒子含有層の各層の厚みは、例えば、熱線遮蔽材の断面試料をSEM観察した画像より測定することができる。

また、熱線遮蔽材の前記金属粒子含有層の上に、後述するオーバーコート層などの他の層を有する場合においても、他の層と前記金属粒子含有層の境界は同様の方法によって決定することができ、前記金属粒子含有層の厚み $d$ を決定することができる。なお、前記金属粒子含有層に含まれるポリマーと同じ種類のポリマーを用いて、前記金属粒子含有層の上にコーティングをす

る場合は前記金属粒子含有層との境界を判別しにくいいため、前記金属粒子含有層の上にカーボン蒸着を施した上でオーバーコート層をコーティングし、断面をSEM観察することにより両層間の界面を認識することができ、前記金属粒子含有層の厚みdを決定することができる。

[0039] - 1 - 2 - 1 0 . 平板状金属粒子の合成方法 -

前記平板状金属粒子の合成方法としては、六角形状～円形状の平板状金属粒子を合成し得るものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、化学還元法、光化学還元法、電気化学還元法等の液相法などが挙げられる。これらの中でも、形状とサイズ制御性の点で、化学還元法、光化学還元法などの液相法が特に好ましい。六角形乃至三角形の平板状金属粒子を合成後、例えば、硝酸、亜硫酸ナトリウム等の銀を溶解する溶解種によるエッチング処理、加熱によるエージング処理などを行うことにより、六角形乃至三角形の平板状金属粒子の角を鈍らせて、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を得てもよい。

[0040] 前記平板状金属粒子の合成方法としては、前記の他、予めフィルム、ガラスなどの透明基材の表面に種晶を固定後、平板状に金属粒子（例えばAg）を結晶成長させてもよい。

[0041] 本発明の熱線遮蔽材において、平板状金属粒子は、所望の特性を付与するために、更なる処理を施してもよい。前記更なる処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高屈折率シェル層の形成、分散剤、酸化防止剤等の各種添加剤を添加することなどが挙げられる。

[0042] - 1 - 2 - 1 0 - 1 . 高屈折率シェル層の形成 -

前記平板状金属粒子は、可視光域透明性を更に高めるために、可視光域透明性が高い高屈折率材料で被覆されてもよい。

前記高屈折率材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $TiO_x$ 、 $BaTiO_3$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $NbO_x$ などが挙げられる。

[0043] 前記被覆する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Langmuir、2000年、16巻、p. 2731-2735に報告されているようにテトラブトキシチタンを加水分解することにより平板状金属粒子の表面に $TiO_x$ 層を形成する方法であってもよい。

[0044] また、前記平板状金属粒子に直接高屈折率金属酸化物層シェルを形成することが困難な場合は、前記の通り平板状金属粒子を合成した後、適宜 $SiO_2$ やポリマーのシェル層を形成し、更に、このシェル層上に前記金属酸化物層を形成してもよい。 $TiO_x$ を高屈折率金属酸化物層の材料として用いる場合には、 $TiO_x$ が光触媒活性を有することから、平板状金属粒子を分散するマトリクスを劣化させてしまう懸念があるため、目的に応じて平板状金属粒子に $TiO_x$ 層を形成した後、適宜 $SiO_2$ 層を形成してもよい。

[0045] -1-2-10-2. 各種添加物の添加-

本発明の熱線遮蔽材において、平板状金属粒子は、該平板状金属粒子を構成する銀などの金属の酸化を防止するために、メルカプトテトラゾール、アスコルビン酸等の酸化防止剤を吸着していてもよい。また、酸化防止を目的として、Ni等の酸化犠牲層が平板状金属粒子の表面に形成されていてもよい。また、酸素を遮断することを目的として、 $SiO_2$ などの金属酸化物膜で被覆されていてもよい。

[0046] 前記平板状金属粒子は、分散性付与を目的として、例えば、4級アンモニウム塩、アミン類等のN元素、S元素、及びP元素の少なくともいずれかを含む低分子量分散剤、高分子量分散剤などの分散剤を添加してもよい。

[0047] 2. オーバーコート層

本発明の熱線遮蔽材は、前記金属粒子含有層の表面に密接して配置されたオーバーコート層を有し、前記オーバーコート層が微粒子を含有する。

本発明の熱線遮蔽材はオーバーコート層を有することで、特に平板状金属粒子が金属粒子含有層の表面に偏在する場合に、平板状金属粒子の剥落による製造工程のコンタミ防止、別層塗布時の平板状金属粒子の配列乱れの防止

、などができ、好ましい。

[0048] 前記微粒子は無機微粒子でも有機微粒子でもかまわなが、無機微粒子であることが好ましい。

前記無機微粒子の例としては酸化物（例えばコロイド状シリカ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ストロンチウム、炭酸カルシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子やガラス等である。さらに米国特許第3,053,662号、同3,062,649号、同3,257,206号、同3,322,555号、同3,353,958号、同3,370,951号、同3,411,907号、同3,437,484号、同3,523,022号、同3,615,554号、同3,635,714号、同3,769,020号、同4,021,245号、同4,029,504号等に記載されている無機粒子を用いることもできる。これらの無機微粒子の中で、コロイド状シリカ、酸化チタン、硫酸バリウム、ハロゲン化銀等が好ましく、特に好ましくはコロイド状シリカである。コロイド状シリカの具体的な例としてはE. I. du pont de Nemours & Co. (USA) から、Ludox AM、Ludox AS、Ludox LS、Ludox HS等の商品名で、日産化学（株）（日本、東京）からはスノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスO等の商品名で、Monsant Co. (USA)からはSyton C-30、Syton-200等の商品名で、またNalco Chem. Co. (USA)からはNalcoag 1030、Nalcoag 1060、Nalcoag ID-21-64等の商品名で、日本触媒からシーホスターKE-W10、KE-W30、KE-W50の製品名で市販されているものが挙げられる。また、石原産業からはFS-10Dの製品名で市販されている二酸化錫-アンチモン複合針状金属酸化物水分散物も用いることができる。

前記有機微粒子としては水分散高分子（ラテックス）が好ましく用いられ

、例えばアクリル酸もしくはメタアクリル酸のエステル、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、*n*-オクチル等の炭素原子数1~10のアルキル基を含む重合体、またはこれらとアクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸成分との共重合体、およびアクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロゲン置換アクリロニトリル、ハロゲン置換メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリロニトリル、*N*-エタノールアクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-プロパノールアクリルアミド、*N*-メチロールメタアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸無水物、マレイン酸無水物、イタコン酸の半エステル等が挙げられる。その他必要に応じて併用することができる単量体としては、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、および安息香酸ビニルのようなビニルエステル類、ビニルピリジン、塩化ビニル、およびブタジエン等を挙げることができる。これらの水分散高分子はこれら単量体の混合物を、界面活性剤を用いて水に分散させたあと、通常ラジカル開始剤によって重合させることによって得ることができる。

[0049] 前記微粒子の平均粒子径が5~1500nmであることが好ましく、5~900nmであることがより好ましく、5~300nmであることが特に好ましい。熱線遮蔽材用途では、一般的な微粒子ではオーバーコート層に露出した微粒子が光を散乱するため、ヘイズが高くなる傾向にあるため、限定した粒子サイズを用いてヘイズを低下させることが好ましい。

[0050] 前記オーバーコート層中における前記微粒子の前記バインダーに対する質量比が、0.02~0.4であることが好ましく、0.02~0.3であることがより好ましく、0.02~0.2であることが特に好ましい。

[0051] 前記オーバーコート層としては微粒子を含有する以外は、特に制限はなく

、目的に応じて適宜選択することができるが、微粒子以外に例えば、バインダー、マット剤、架橋剤、すべり剤、表面防汚剤、屈折率調整剤及び界面活性剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してもよい。

[0052] 前記バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等の熱硬化型又は光硬化型樹脂などが挙げられる。また、前記紫外線吸収層において例示したバインダーを用いることができる。また、後述の紫外線吸収層や、粘着層、ハードコート層などの機能層にオーバーコート層としての機能を更に付与してもよい。

[0053] 前記オーバーコート層の厚みとしては、100～2000 nmであることが好ましく、100～2000 nmであることがより好ましく、150～2000 nmであることが特に好ましい。微粒子を含有させたオーバーコート層を付与する際、使用する素材の量と表面粗さを考慮すると通常100 nm程度の薄い膜が好まれる。オーバーコート層を設けることで粘着層との界面が発生するが、光干渉が平板状金属粒子の反射スペクトルに対し乗ってしまつて特性ピーク反射が低下しないようにする観点からは、前記オーバーコート層の厚みは150 nm以上であることが好ましい。但し、粘着層とオーバーコート層の屈折率を合わせる場合は、この限りではない。また、一方で製造コストを抑えようとするため、一般的な一塗布の対応粘度およびウェット塗布量を考慮するとオーバーコート層の乾燥膜厚2000 nm以下とすることが好ましい。

[0054] 4. 基材

本発明の熱線遮蔽材は、前記金属粒子含有層の前記オーバーコート層が配置された表面とは反対側の表面に、基材をさらに有することが好ましい。

前記基材としては、光学的に透明な基材であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、可視光線透過率が70%以上のもの、好ましくは80%以上のもの、近赤外線域の透過率が高いものなどが挙

げられる。

前記基材としては、その形状、構造、大きさ、材料などについては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記形状としては、例えば、平板状などが挙げられ、前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、前記大きさとしては、前記熱線遮蔽材の大きさなどに応じて適宜選択することができる。

前記基材の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、ポリエチレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロースアセテート等のセルロース系樹脂などからなるフィルム又はこれらの積層フィルムが挙げられる。これらの中で、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好適である。

前記基材の厚みとしては、特に制限はなく、日射遮蔽フィルムの使用目的に応じて適宜選択することができる。通常は10 $\mu$ m~500 $\mu$ m程度であるが薄膜化の要請の観点からはより薄い方が好ましい。前記基材の厚みは10 $\mu$ m~100 $\mu$ mであることが好ましく、20~75 $\mu$ mであることがより好ましく、35~75 $\mu$ mであることが特に好ましい。前記基材の厚みが薄くなると、熱線遮蔽材としての強度が不足したり、接着故障が起きやすくなる傾向にある。但し、本発明で規定する好ましい粒子サイズの微粒子をオーバーコート層に用いることで、厚みが薄い基材を用いた場合でも接着故障が低減することができる。また、前記基材の厚みが厚くなると、熱線遮蔽材として建材や自動車に貼り合わせる際、材料としての腰が強くなり、施工しにくくなる傾向にある。更に、基材が厚いことにより、可視光透過率が減少し、原材料費も増加する傾向にある。

## [0055] 5. 金属酸化物粒子含有層

本発明の熱線遮蔽材は、長波赤外線を吸収する層として、少なくとも1種の金属酸化物粒子を含有する金属酸化物粒子含有層をさらに有することが、熱線遮蔽と製造コストのバランスの観点から、好ましい。本発明の熱線遮蔽材では、前記金属酸化物粒子含有層が、前記金属粒子含有層の前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子が露出している方の前記金属粒子含有層の表面とは反対側の表面側に、有することが好ましい。この場合、例えば前記金属酸化物粒子含有層は、基材を介して、前記金属粒子含有層と積層されていてもよい。このような構成であると、金属粒子含有層2が太陽光などの熱線の入射方向側となるように本発明の熱線遮蔽材を配置したときに、金属粒子含有層で熱線の一部（または全部でもよい）を反射した後、金属酸化物含有層で熱線の一部を吸収することとなり、金属粒子含有層で吸収されずに熱線遮蔽材を透過した熱線に起因して熱線遮蔽材の内側で直接受ける熱量と、熱線遮蔽材の金属酸化物含有層で吸収されて間接的に熱線遮蔽材の内側に伝わる熱量の合計としての熱量を低減することができる。

前記金属酸化物粒子含有層は、少なくとも1種の金属酸化物粒子を含有する層であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記金属酸化物粒子の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、錫ドープ酸化インジウム（以下、「ITO」と略記する。）、錫ドープ酸化アンチモン（以下、「ATO」と略記する。）、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化錫、酸化アンチモン、ガラスセラミックスなどが挙げられる。これらの中でも、熱線吸収能力に優れ、銀平板粒子と組み合わせることにより幅広い熱線吸収能を有する熱線遮蔽材が製造できる点で、ITO、ATO、酸化亜鉛がより好ましく、1,200nm以上の赤外線を90%以上遮蔽し、可視光透過率が90%以上である点で、ITOが特に好ましい。

前記金属酸化物粒子の一次粒子の体積平均粒径としては、可視光透過率を低下させないため、0.1 $\mu$ m以下が好ましい。

前記金属酸化物粒子の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、球状、針状、板状などが挙げられる。

[0056] 前記金属酸化物粒子の前記金属酸化物粒子含有層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

前記含有量が、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 未満であると、肌に感じる日射量が上昇することがあり、 $20 \text{ g/m}^2$ を超えると、可視光透過率が悪化することがある。一方、前記含有量が、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ であると、上記2点を回避できる点で有利である。

なお、前記金属酸化物粒子の前記金属酸化物粒子含有層における含有量は、例えば、前記熱線遮蔽層の超箔切片TEM像及び表面SEM像の観察から、一定面積における金属酸化物粒子の個数及び平均粒子径を測定し、該個数及び平均粒子径と、金属酸化物粒子の比重とに基づいて算出した質量(g)を、前記一定面積( $\text{m}^2$ )で除することにより算出することができる。また、前記金属酸化物粒子含有層の一定面積における金属酸化物微粒子をメタノールに溶出させ、蛍光X線測定により測定した金属酸化物微粒子の質量(g)を、前記一定面積( $\text{m}^2$ )で除することにより算出することもできる。

#### [0057] 6. 紫外線吸収層

前記紫外線吸収層は、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有する層であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、粘着層であってもよく、また、前記粘着層と前記金属粒子含有層との間の層(例えば、オーバーコート層、基材、これら以外の中間層など)であってもよい。いずれの場合も、前記紫外線吸収層は、前記金属粒子含有層に対して、太陽光が照射される側に配置されることが好ましい。

前記紫外線吸収層が、接着層及び基材のいずれでもない、中間層を形成する場合、前記紫外線吸収層は、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有してなり、更に必要に応じて、バインダーなどのその他の成分を含む。本発明の熱

線遮蔽材は、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子が露出している方の前記金属粒子含有層の表面側に、紫外線吸収層を有することが好ましい。このとき、後述するオーバーコート層と紫外線吸収層は同一であっても、異なってもよい。具体的には、本発明の熱線遮蔽材は、前記オーバーコート層が前記紫外線吸収層と前記金属粒子含有層の間の層であること態様も好ましく、また、前記オーバーコート層が前記紫外線吸収層であることも好ましい。

[0058] - 6 - 1. 紫外線吸収剤 -

前記紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0059] 前記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2, 4ドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0060] 前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェニル(チヌビン326)、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-5-ジターシャリーブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0061] 前記トリアジン系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、モノ(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物、ビス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物、トリス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物などが挙げられる。

前記モノ(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物としては、例えば、2

-[4-[ (2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-[ (2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。前記ビス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物としては、例えば、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-プロピルオキシフェニル)-6-(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス[2-ヒドロキシ-4-[3-(メトキシヘプタエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル]-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。前記トリス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物としては、例えば、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-6-(2,4-ジブトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-6-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[2-ヒドロキシ-4-[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-6-[

2,4-ビス[1-(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。

[0062] 前記サリチレート系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、2-エチルヘキシルサリチレートなどが挙げられる。

[0063] 前記シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

[0064] -6-2. バインダー-

前記紫外線吸収層に用いられるバインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、可視光透明性や日射透明性が高い方が好ましく、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。なお、バインダーが熱線を吸収すると、平板状金属粒子による反射効果が弱まってしまうことから、熱線源と平板状金属粒子との間に形成される紫外線吸収層としては、450nm~1,500nmの領域に吸収を持たない材料を選択したり、該紫外線吸収層の厚みを薄くしたりすることが好ましい。

前記紫外線吸収層の厚みとしては、0.01 $\mu$ m~1,000 $\mu$ mが好ましく、0.02 $\mu$ m~500 $\mu$ mがより好ましい。前記厚みが、0.01 $\mu$ m未満であると、紫外線の吸収が足りなくなることがあり、1,000 $\mu$ mを超えると、可視光の透過率が下がることもある。

前記紫外線吸収層の含有量としては、用いる紫外線吸収層によって異なり、一概に規定することができないが、本発明の熱線遮蔽材において所望の紫外線透過率を与える含有量を適宜選択することが好ましい。

前記紫外線透過率としては、5%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。前記紫外線透過率が、5%を超えると、太陽光の紫外線により前記金属

粒子含有層の色味が変化することがある。

[0065] 7. その他の層

－ 7 － 1. 粘着層－

本発明の熱線遮蔽材は、粘着層を有することが好ましい。前記粘着層は、前記オーバーコート層であってもよく、前記紫外線吸収層の機能を有する粘着層であってもよく、前記紫外線吸収剤を含まない粘着層であってもよい。

前記粘着層の形成に利用可能な材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂、アクリル樹脂、スチレン／アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの材料からなる粘着層は、塗布により形成することができる。

さらに、前記粘着層には帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤などを添加してもよい。

前記粘着層の厚みとしては、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましい。

[0066] － 7 － 2. ハードコート層－

耐擦傷性を付加するために、前記熱線遮蔽材がハードコート性を有するハードコート層を含むことも好適である。

前記ハードコート層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜その種類も形成方法も選択することができ、例えば、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等の熱硬化型又は光硬化型樹脂などが挙げられる。前記ハードコート層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましい。前記ハードコート層上に更に反射防止層及び／又は防眩層を形成すると、耐擦傷性に加え、反射防止性及び／又は防眩性を有する機能性フィルムが得られ好適である。また、前記ハードコート層に前記金属酸化物粒子を含有してもよい。

[0067] － 7 － 3. 保護層－

本発明の熱線遮蔽材において、基材との密着性を向上させたり、機械強度的に保護したりするため、前記オーバーコート層以外の保護層を有していてもよい。

前記保護層は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、バインダー、及び界面活性剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。前記バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記紫外線吸収層において例示したバインダーを用いることができる。

[0068] <熱線遮蔽材の製造方法>

本発明の熱線遮蔽材の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塗布方法により、前記基材の表面に前記金属粒子含有層、前記オーバーコート層、更に必要に応じてその他の層を形成する方法が挙げられる。

[0069] -金属粒子含有層の形成方法-

本発明の金属粒子含有層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記基材などの下層の表面上に、前記平板状金属粒子を有する分散液を、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、バーコーター、グラビアコーター等により塗布する方法、LB膜法、自己組織化法、スプレー塗布などの方法で面配向させる方法が挙げられる。その中でもバーコーターにより塗布する方法が好ましい。本発明の熱線遮蔽材を製造するとき、後述の実施例で用いた金属粒子含有層の組成とし、ラテックスを添加して前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80個数%以上が、前記金属粒子含有層の表面から $d/2$ の範囲に存在するようにすることが好ましく、 $d/3$ の範囲に存在するようにすることがより好ましい。前記ラテックスの添加量に特に制限は無いが、例えば平板状金属粒子に対して、1~10000質量%添加することが好ましい。

[0070] また、前記金属粒子含有層の形成方法は、前記平板状金属粒子の基材表面への吸着性や面配向性を高めるために、静電的な相互作用を利用して面配向

させる方法を含んでいてもよい。そのような方法としては、例えば、平板状金属粒子の表面が負に帯電している場合（例えば、クエン酸等の負帯電性の媒質に分散した状態）は、基材の表面を正に帯電（例えば、アミノ基等で基材表面を修飾）させておき、静電的に面配向性を高めることにより、面配向させる方法などが挙げられる。また、平板状金属粒子の表面が親水性である場合は、基材の表面をブロックコポリマー、 $\mu$ コンタクトスタンプ法などにより、親疎水の海島構造を形成しておき、親疎水性相互作用を利用して面配向性と平板状金属粒子の粒子間距離とを制御してもよい。

[0071] なお、面配向を促進するために、平板状金属粒子を塗布後、カレンダーローラーやラミローラーなどの圧着ローラーを通すことにより促進させてもよい。

[0072] ーオーバーコート層の形成方法ー

前記オーバーコートの形成方法としては、少なくとも1種の前記微粒子を含有するものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜公知の方法を選択することができ、塗布により形成することが好ましい。このときの塗布方法としては、特に限定はなく、公知の方法を用いることができ、例えば、前記紫外線吸収剤を含有する分散液を、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、バーコーター、グラビアコーター等により塗布する方法などが挙げられる。その中でもバーコーターにより塗布する方法が好ましい。前記オーバーコート層が粘着層である場合は、後述する粘着層の形成方法において、少なくとも1種の前記微粒子を含有させることにより、該オーバーコート層を形成してもよく、前記微粒子を含有する市販品の粘着層を用いてもよい。

[0073] ーその他の層の形成方法ー

（紫外線吸収層の形成方法）

前記紫外線吸収層の形成方法としては、少なくとも1種の前記紫外線吸収剤を含有するものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜公知の方法を選択することができる。前記紫外線吸収層が粘着層である場合は、後述す

る粘着層の形成方法において、少なくとも1種の前記紫外線吸収剤を含有させることにより、該紫外線吸収層を形成してもよく、前記紫外線吸収剤を含有する市販品の粘着層を用いてもよい。

また、前記紫外線吸収層が基材である場合は、前述の基材の材料中に少なくとも1種の前記紫外線吸収剤を含有させることにより、該紫外線吸収層を形成してもよく、前記紫外線吸収剤を含有する市販品の基材を用いてもよい。該市販品としては、例えば、テイジン（登録商標）テترون（登録商標）フィルム、（帝人デュポンフィルム（株）製）等の紫外線吸収PETフィルムなどが挙げられる。

前記紫外線吸収層が、接着層及び基材のいずれでもない、中間層である場合、該紫外線吸収層は、塗布により形成することが好ましい。このときの塗布方法としては、特に限定はなく、公知の方法を用いることができ、例えば、前記紫外線吸収剤を含有する分散液を、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、バーコーター、グラビアコーター等により塗布する方法などが挙げられる。

[0074]（粘着層の形成方法）

前記粘着層は、塗布により形成することが好ましい。例えば、前記基材、前記金属粒子含有層、前記紫外線吸収層などの下層の表面上に積層することができる。このときの塗布方法としては、特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。

[0075]（ドライラミネーションによる粘着剤層積層）

本発明の熱線遮蔽材フィルムを使って、既設窓ガラスの類に機能性付与する場合は、粘着剤を積層してガラスの室内側に貼り付ける。その際、反射層をなるべく太陽光側に向けた方が発熱を防ぐことになるので、金属粒子含有層の上に粘着剤層を積層し、その面から窓ガラスへ貼合するのが適切である。

金属粒子含有層表面への粘着剤層積層に当っては、当該表面に直接粘着剤入りの塗布液を塗工することもできるが、粘着剤に含まれる各種添加剤、可

塑剤や、使用溶剤などが、場合によっては金属粒子含有層の配列を乱したり、平板状金属粒子自身を変質させたりすることがある。そうした弊害を最小限に留めるためには、粘着剤を予め離型フィルム上に塗工及び乾燥させたフィルムを作製しておいて、当該フィルムの粘着剤面と本発明フィルムの金属粒子含有層表面とをラミネートすることにより、ドライな状態のままの積層をすることが有効である。

[0076] [貼合せ構造体]

本発明の貼合せ構造体は、本発明の熱線遮蔽材と、ガラス及びプラスチックのいずれかをと貼り合わせてなる。

前記貼合せ構造体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、上述のように製造した本発明の熱線遮蔽材を、自動車等の乗り物用ガラス乃至プラスチックや建材用ガラス乃至プラスチックに貼せる方法などが挙げられる。

[0077] <熱線遮蔽材及び貼合せ構造体の使用態様>

本発明の熱線遮蔽材は、熱線（近赤外線）を選択的に反射乃至吸収するために使用される態様であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよく、例えば、乗り物用フィルムや貼合せ構造体、建材用フィルムや貼合せ構造体、農業用フィルムなどが挙げられる。これらの中でも、省エネルギー効果の点で、乗り物用フィルムや貼合せ構造体、建材用フィルムや貼合せ構造体であることが好ましい。

なお、本発明において、熱線（近赤外線）とは、太陽光に約50%含まれる近赤外線（780nm～1,800nm）を意味する。

## 実施例

[0078] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、比較例は、公知技術とは限らない。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明

の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0079] [製造例1]：銀平板粒子分散液B1の調製

—金属平板粒子の合成—

2.5 mmol/L (2.5 mM) のクエン酸ナトリウム水溶液50 mL に0.5 g/Lのポリスチレンスルホン酸水溶液を2.5 mL添加し、35℃まで加熱した。この溶液に10 mmol/Lの水素化ほう素ナトリウム水溶液を3 mL添加し、0.5 mmol/Lの硝酸銀水溶液50 mLを20 mL/minで攪拌しながら添加した。この溶液を30分間攪拌し、種溶液を作製した。

反応釜中に2.5 mmol/Lのクエン酸ナトリウム水溶液132.7 mLにイオン交換水87.1 mLを添加し、35℃まで加熱した。反応釜中の上記溶液に、10 mmol/Lのアスコルビン酸水溶液を2 mL添加し、前記種溶液を42.4 mL添加し、0.5 mmol/Lの硝酸銀水溶液79.6 mLを10 mL/minで攪拌しながら添加した。30分間攪拌した後、0.35 mol/Lのヒドロキノンスルホン酸カリウム水溶液71.1 mLを反応釜に添加し、7質量%ゼラチン水溶液200 gを反応釜に添加した。反応釜中の上記溶液に、0.25 mol/Lの亜硫酸ナトリウム水溶液107 mLと、0.47 mol/Lの硝酸銀水溶液107 mLを混合してできた亜硫酸銀の白色沈殿物混合液を添加した。前記白色沈殿物混合液を添加した後すぐに0.17 mol/LのNaOH水溶液72 mLを反応釜に添加した。このときpHが10を超えないように添加速度を調節しながらNaOH水溶液を添加した。これを300分間攪拌し、銀平板粒子分散液Aを得た。

[0080] この銀平板粒子分散液中には、平均円相当径200 nmの銀の六角平板粒子（以下、Ag六角平板粒子と称する）が生成していることを確認した。また、原子間力顕微鏡（Nanocutell、セイコーインスツル社製）で、六角平板粒子の厚みを測定したところ、平均12 nmであり、アスペクト比が16.7の平板粒子が生成していることが分かった。

[0081] 前記銀平板粒子分散液A 800 mLを40℃に保ち、1 NのNaOHお

よび／または1 Nの硫酸を用いてpH=10に調整した。分散剤として非水溶性のフェニルメルカプトテトラゾール（和光純薬工業社製、商品名5-メルカプト-1-フェニルメルカプトテトラゾール）をさらに添加して、10分間攪拌を継続した。添加量は、銀に対するモル比率で1.0%とした。これを遠心分離器（日立工機社製himac CR-GIII、アングルローター）で、9000rpmで60分の遠心分離を行い、上澄みを760mL捨てた。沈殿した銀平板粒子を卓上型ホモジナイザー（三井電気精機社製、SpinMix08）の容器に移し、0.2mmol/LのNaOH水溶液を160mL加えて、12000rpmで20分間分散した。得られた分散液に0.2mmol/LのNaOH水溶液を200mL加え、これを製造例1の銀平板粒子分散液B1とした。

[0082] [製造例2]：金属粒子含有層用の塗布液1の調製

下記に示す組成の金属粒子含有層用の塗布液1を調製した。

金属粒子含有層用の塗布液1の組成：

ポリエステル水溶液：プラスコートZ687

（互応化学（株）製、固形分濃度25質量%） 1.85質量部

架橋剤A：カルボジライトV-02-L2

（日清紡（株）製、固形分濃度20質量%） 1.15質量部

架橋剤B：エポクロスK-2020E

（（株）日本触媒製、固形分濃度20質量%） 0.51質量部

界面活性剤A：フリパール8780P

（ライオン（株）製、固形分1質量%） 0.96質量部

界面活性剤B：ナロアクティールCL-95

（三洋化成工業（株）製、固形分1質量%） 1.18質量部

銀平板粒子分散液B1 32.75質量部

1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール

（和光純薬（株）製、固形分2質量%） 0.62質量部

水 30.97質量部

メタノール 30 質量部

[0083] [製造例3] : オーバーコート層用の塗布液2の調製

下記に示す組成のオーバーコート層用の塗布液2を調製した。

オーバーコート層用の塗布液2の組成 :

微粒子 : 4.62 質量部

(コロイド状シリカ、平均粒子径40nm、商品名 スノーテックスXL、  
日産化学工業(株)社製、固形分10質量%)

アクリルポリマー水分散物 : AS563A

(ダイセルファインケム(株)製、固形分27.5質量%)

1.42 質量部

ワックス : セロゾール524

(中京油脂(株)製、固形分3質量%)

8.36 質量部

架橋剤 : カルボジライトV-02-L2

(日清紡(株)製、固形分濃度20質量%)

4.98 質量部

界面活性剤A : フリパール8780P

(ライオン(株)製、固形分1質量%)

6.76 質量部

界面活性剤B : ナロアクティールCL-95

(三洋化成工業(株)製、固形分1質量%)

9.4 質量部

ウレタンポリマー水溶液 : オレスターUD350

(三井化学(株)製、固形分38質量%)

12.09 質量部

水

52.37 質量部

[0084] [製造例4] : 金属酸化物粒子含有層用の塗布液3の調製

下記に示す組成の金属酸化物粒子含有層用の塗布液3を調製した。

金属酸化物粒子含有層用の塗布液3の組成 :

変性ポリビニルアルコールPVA203 (クラレ社製)

10 質量部

水

371 質量部

メタノール

119 質量部

ITO粒子 (三菱マテリアル社製)

35 質量部

## [0085] [実施例 1]

## ＜熱線遮蔽材の作製＞

PETフィルム（東洋紡（株）製 A4300、厚み：50 $\mu$ m）の表面上に、金属粒子含有層用の塗布液1を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが80nmになるように塗布した。その後、130 $^{\circ}$ Cで1分間加熱し、乾燥、固化し、金属粒子含有層を形成した。

次いで、形成した金属粒子含有層の上に、オーバーコート層用の塗布液2を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが340nmになるように塗布した。その後、130 $^{\circ}$ Cで1分間加熱し、乾燥、固化し、オーバーコート層を形成した。

次いで、形成したオーバーコート層の裏面、即ち、PETフィルムの塗布液1を塗布していない面に、金属酸化物粒子含有層用の塗布液3を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが1.5 $\mu$ mになるように塗布した。

次いで、金属酸化物粒子含有層用の塗布液3を塗布した面に、UV硬化型樹脂A（JSR製、Z7410B、屈折率1.65）を層厚みが約9 $\mu$ mとなるように塗布して塗布層を設けた後、この塗布層を70 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥させた。次に、乾燥した塗布層に対して高圧水銀灯を用いて紫外線を照射することにより樹脂を硬化させて、金属酸化物粒子含有層上に3 $\mu$ mのハードコート層を形成した。なお、塗布層に対する紫外線の照射量は、1,000mJ/cm<sup>2</sup>とした。

なお、前記平均厚みは、レーザー顕微鏡（VK-8510、キーエンス社製）を用いて塗布前と塗布後の差を厚みとして測定し、これら10点の厚みを平均することにより算出することができる。

## [0086] （粘着層の貼合せ）

得られた熱線遮蔽フィルムの表面を洗浄した後、粘着層を貼り合わせた。粘着剤として、サンリッツ（株）社製PET-Wを用い、PET-Wの一方の剥離シートを剥がした面を、前記熱線遮蔽フィルムのオーバーコート層表面と貼り合わせた。

以上により、実施例 1 の熱線遮蔽材を作製した。

[0087] (金属粒子含有層の粒子傾き角の確認)

エポキシ樹脂で熱線遮蔽材を包埋処理した後、液体窒素で凍結した状態で、剃刀で割断し、熱線遮蔽材の垂直方向断面試料を作製した。この垂直方向断面試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して、100個の平板状金属粒子について、基板の水平面に対する傾角 (図 5 Bにおいて $\pm\theta$ に相当) を平均値として算出した。

(評価基準)

○ : 傾角が $\pm 30^\circ$ 以下

× : 傾角が $\pm 30^\circ$ を超える

得られた結果を下記表 1 に記載した。

[0088] <熱線遮蔽材の評価>

次に、得られた熱線遮蔽材について、以下のようにして諸特性を評価した。得られた結果をそれぞれ下記表 1 に記載した。

[0089] -耐接着故障性-

得られた熱線遮蔽材について、接着故障性 ( $4\text{ kg/cm}^2$ 時) を確認した。

得られた熱線遮蔽材を、金属粒子含有層もしくはオーバーコート層側に、基材である A4300 を重ね、これを  $2.5\text{ cm}^2$  のシリコンラバーで上下挟み込んだ後、上から  $10\text{ kg}$  の錘を載せ、これを  $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  の恒温槽中で 24 時間経時させてから巻を解き、接着した箇所数を目視にて以下の基準で評価した。なお、 $\Delta$  評価以上であれば実用上許容可能である。

(評価基準)

前面が接着し、はがすことが困難である : ××

5箇所以上接着している : ×

1~5箇所接着している :  $\Delta$

まったく接着していない : ○

[0090] -耐擦傷性-

ラビングテスターのこすり先端部に1 cm□の段ボールを固定し、平滑皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温25℃で、段ボールに300 gの荷重をかけて、こすり回数を変えてこすりテストを行った。こすり条件は以下のとおり。

こすり距離（片道）：5 cm、こすり速度：約0.5往復/秒。

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数で、こすり耐性を以下の基準に基づいて評価した。なお、△評価以上であれば実用上許容可能である。

（評価基準）

0～1往復で膜剥がれ：×

2～10往復で膜剥がれ：△

10往復でも膜剥がれなし：○

[0091] -ヘイズの測定-

ヘイズメーター（NDH-5000、日本電色工業株式会社製）を用いて、前記の通りに得た熱線遮蔽材（支持体、金属粒子含有層およびオーバーコート層の積層体）のヘイズ（%）を測定した。

[0092] <貼合せ構造体の作製>

得られた熱線遮蔽材の剥離シートを剥がし、透明ガラス（厚み：3 mm）と貼り合わせ、実施例1における熱線遮蔽材の貼合せ構造体を作製した。

なお、透明ガラスは、イソプロピルアルコールで汚れを拭き取って放置したものを使用し、貼り合わせ時、ゴムローラーを用いて25℃、湿度65%の条件下で、0.5 kg/cm<sup>2</sup>の面圧で圧着した。

[0093] [比較例1～3]

実施例1において、PETフィルムにオーバーコート層用の塗布液2を塗布しなかった以外は、実施例1と同様にして比較例1の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

さらに比較例1において基材フィルムの厚みを下記表1に示すとおり変更した以外は比較例1と同様にして、比較例2および3の熱線遮蔽材及びその

貼合せ構造体を作製した。

[0094] [比較例 4～6]

実施例 1 において、オーバーコート層用の塗布液 2 の代わりに、微粒子を添加しなかった以外は塗布液 2 と同じ組成の塗布液にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

さらに比較例 4 において基材フィルムの厚みを下記表 1 に示すとおり変更した以外は比較例 1 と同様にして、比較例 5 および 6 の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

[0095] [実施例 2～5]

実施例 1 において、オーバーコート層用の塗布液 2 の代わりに、平均粒子径がそれぞれ下記表 1 に記載の微粒子を用いた塗布液 2 と同じ組成の塗布液にそれぞれ変更し、それ以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2～5 の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

[0096] [実施例 6～15 および 26～30]

実施例 1～5 において、それぞれ基材フィルムの厚みを下記表 1 に示すとおり変更した以外は実施例 1～5 と同様にして、実施例 6～15 および 26～30 の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

[0097] [実施例 16～20]

実施例 1 において、オーバーコート層用の塗布液 2 の代わりに、微粒子の添加量をそれぞれ下記表 1 に記載のように変更した以外は塗布液 2 と同じ組成の塗布液にそれぞれ変更し、それ以外は実施例 1 と同様にして、実施例 16～20 の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

[0098] [実施例 21～25]

実施例 16～20 において、それぞれ基材フィルムの厚みを下記表 1 に示すとおり変更した以外は実施例 16～20 と同様にして、実施例 21～25 の熱線遮蔽材及びその貼合せ構造体を作製した。

[0099] 実施例 2～30 及び比較例 1～6 の熱線遮蔽材について、実施例 1 と同様

にして、諸特性を評価した。結果を下記表 1 に記載した。

[0100] [表1]

	熱線遮蔽材の構成							熱線遮蔽材の評価		
	基材 厚み [μm]	金属粒子含有層		オーバーコート層				耐接着 故障性 (4Kg/cm <sup>2</sup> 時)	耐擦傷 性	ヘイズ [%]
		銀平板 粒子 分散液	粒子 傾き角 (面配向性)	有/無	微粒子の 平均粒子径 [nm]	微粒子 /バインダー 質量比	厚み [nm]			
比較例1	50	B1	○	×	—	—	—	××	×	2.7
比較例2	75	B1	○	×	—	—	—	△	×	2.5
比較例3	100	B1	○	×	—	—	—	△	×	2.4
比較例4	50	B1	○	○	—	0	340	××	○	2.1
比較例5	75	B1	○	○	—	0	340	×	○	2
比較例6	100	B1	○	○	—	0	340	×	○	2.1
実施例1	50	B1	○	○	40	0.093	340	○	○	2.1
実施例2	50	B1	○	○	100	0.093	340	○	○	2.1
実施例3	50	B1	○	○	300	0.093	340	○	○	2
実施例4	50	B1	○	○	500	0.093	340	○	○	2.3
実施例5	50	B1	○	○	1000	0.093	340	○	○	2.6
実施例6	75	B1	○	○	40	0.093	340	○	○	2
実施例7	75	B1	○	○	100	0.093	340	○	○	2.1
実施例8	75	B1	○	○	300	0.093	340	○	○	2.1
実施例9	75	B1	○	○	500	0.093	340	○	○	2.3
実施例10	75	B1	○	○	1000	0.093	340	○	○	2.5
実施例11	100	B1	○	○	40	0.093	340	○	○	2.1
実施例12	100	B1	○	○	100	0.093	340	○	○	2.2
実施例13	100	B1	○	○	300	0.093	340	○	○	2
実施例14	100	B1	○	○	500	0.093	340	○	○	2.4
実施例15	100	B1	○	○	1000	0.093	340	○	○	2.8
実施例16	75	B1	○	○	40	0.372	85	○	△	2.5
実施例17	75	B1	○	○	40	0.186	170	○	○	2.1
実施例18	75	B1	○	○	40	0.047	680	○	○	2.1
実施例19	75	B1	○	○	40	0.023	1360	○	○	2
実施例20	75	B1	○	○	40	0.012	2720	△	○	1.9
実施例21	38	B1	○	○	40	0.372	85	○	△	2.5
実施例22	38	B1	○	○	40	0.186	170	○	○	2.1
実施例23	38	B1	○	○	40	0.047	680	○	○	2.1
実施例24	38	B1	○	○	40	0.023	1360	△	○	2
実施例25	38	B1	○	○	40	0.012	2720	△	○	1.9
実施例26	38	B1	○	○	40	0.093	340	○	○	2
実施例27	38	B1	○	○	100	0.093	340	○	○	2.1
実施例28	38	B1	○	○	300	0.093	340	○	○	2
実施例29	38	B1	○	○	500	0.093	340	○	○	2.4
実施例30	38	B1	○	○	1000	0.093	340	○	○	2.8

[0101] 表 1 の結果から、本発明の熱線遮蔽材は、耐接着故障性および耐擦傷性が良好であり、ヘイズが低いことがわかった。

一方、比較例 1～3 より、オーバーコート層を設けない場合はいずれも耐擦傷性が悪く、比較例 1 では耐接着故障性も悪いことがわかった。

比較例 4～6 より、オーバーコート層に微粒子を添加しない場合はいずれも耐接着故障性が悪いことが分かった。

[0102] <その他の特性評価>

－反射スペクトル及び透過スペクトル測定－

各実施例の熱線遮蔽材について、反射スペクトル及び透過スペクトルを、紫外可視近赤外分光機（日本分光株式会社製、V-670）を用いて測定した。反射スペクトル測定には、絶対反射率測定ユニット（ARV-474、日本分光株式会社製）を用い、入射光は45°偏光板を通し、無偏光とみなせる入射光とした。いずれもJIS K5602に基づいて算出した日射反射率が15%以上であった。

[0103] －可視光透過率－

各実施例の熱線遮蔽材について、380nm～780nmまで測定した各波長の透過率を、各波長の分光視感度により補正した値を可視光透過率とした。いずれも可視光透過率は65%以上であった。

[0104] －金属粒子含有層中の平板状金属粒子の存在範囲の確認－

各実施例の熱線遮蔽材について、前記金属粒子含有層の厚みをdとしたとき、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80%以上が、前記金属粒子含有層の表面からd/3の範囲に存在することを、熱線遮蔽材の垂直方向断面試料をSEM観察した画像から算出し、確認した。

### 産業上の利用可能性

[0105] 本発明の熱線遮蔽材は、可視光透過性及び日射反射率が高く、耐久性及び耐候性に優れ、紫外線による経時的な変色が低減されるので、例えば自動車、バス等の乗り物用フィルムや貼合せ構造体、建材用フィルムや貼合せ構造体などとして、熱線の透過を防止することの求められる種々の部材として好適に利用可能である。

### 符号の説明

- [0106]
- |   |          |
|---|----------|
| 1 | 基材       |
| 2 | 金属粒子含有層  |
| 3 | 平板状金属粒子  |
| 4 | オーバーコート層 |
| 5 | 金属酸化物粒子層 |

1 0	熱線遮蔽材
1 1	粘着層
1 2	紫外線吸収層
1 3	オーバーコート層
1 4	金属粒子含有層
1 5	基材
D	直径
L	厚み
f (λ)	粒子存在域厚み

## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも1種の金属粒子を含有する金属粒子含有層と、  
前記金属粒子含有層の少なくとも一方の表面に密接して配置された  
オーバーコート層を有し、  
前記金属粒子が、六角形状乃至円形状の平板状金属粒子を60個数  
%以上有し、  
前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の主平面が、前記金属粒  
子含有層の一方の表面に対して平均 $0^{\circ}$ ～ $\pm 30^{\circ}$ の範囲で面配向し  
ており、  
前記オーバーコート層が微粒子を含有することを特徴とする熱線遮  
蔽材。
- [請求項2]           前記微粒子がコロイド状シリカであることを特徴とする請求項1に  
記載の熱線遮蔽材。
- [請求項3]           前記微粒子の平均粒子径が5～1500nmであることを特徴とす  
る請求項1または2に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項4]           前記微粒子の平均粒子径が5～300nmであることを特徴とする  
請求項1～3のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項5]           透過ヘイズが3%以下であることを特徴とする請求項1～4のい  
ずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項6]           前記オーバーコート層がさらにバインダーを含み、  
前記オーバーコート層中における前記微粒子の前記バインダーに対  
する質量比が、0.02～0.4であることを特徴とする請求項1～  
5のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項7]           前記オーバーコート層の厚みが100～2000nmであることを  
特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項8]           前記金属粒子含有層の厚みをdとしたとき、前記六角形状乃至円形  
形状の平板状金属粒子の80個数%以上が、前記金属粒子含有層の表面  
から $d/2$ の範囲に存在することを特徴とする請求項1～7のいずれ

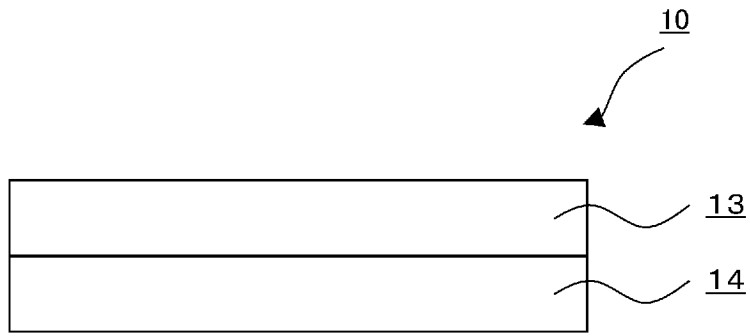
か1項に記載の熱線遮蔽材。

- [請求項9] 前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の80個数%以上が偏在している方の前記金属粒子含有層の表面に密接して、前記オーバーコート層が配置されたことを特徴とする請求項8に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項10] 前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の粒度分布における変動係数が30%以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項11] 前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子の平均粒子径が70nm～500nmであり、前記六角形状乃至円形状の平板状金属粒子のアスペクト比（平均粒子径／平均粒子厚み）が8～40であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項12] 前記平板状金属粒子が、少なくとも銀を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項13] 可視光線透過率が、65%以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項14] 前記金属粒子含有層の前記オーバーコート層が配置された表面とは反対側の表面に、基材をさらに有することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項15] 前記基材の厚みが10～100 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項16] 少なくとも1種の金属酸化物粒子を含有する金属酸化物粒子含有層をさらに有することを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項17] 前記金属酸化物粒子が、錫ドープ酸化インジウム粒子であることを特徴とする請求項16に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項18] ロール状に巻き取られたことを特徴とする請求項1～17のいずれか一項に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項19] 前記オーバーコート層が粘着層であることを特徴とする請求項1～

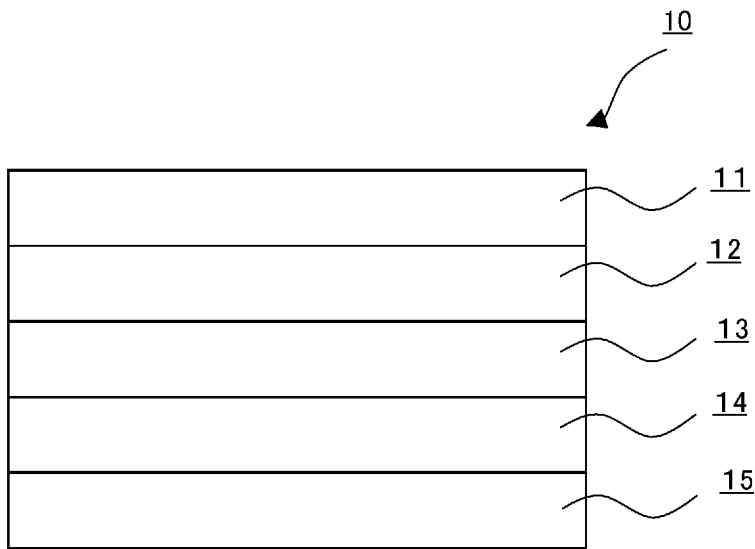
18のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材。

[請求項20] 請求項1～19のいずれか1項に記載の熱線遮蔽材と、ガラス及びプラスチックのいずれかとを貼り合わせたことを特徴とする貼合せ構造体。

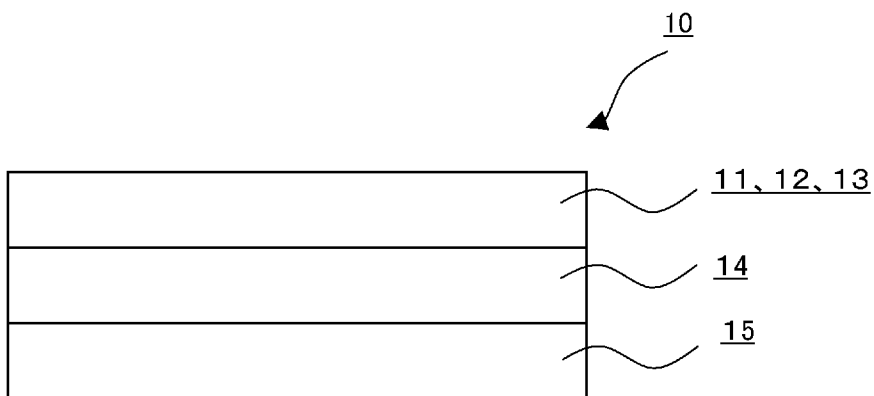
[1]



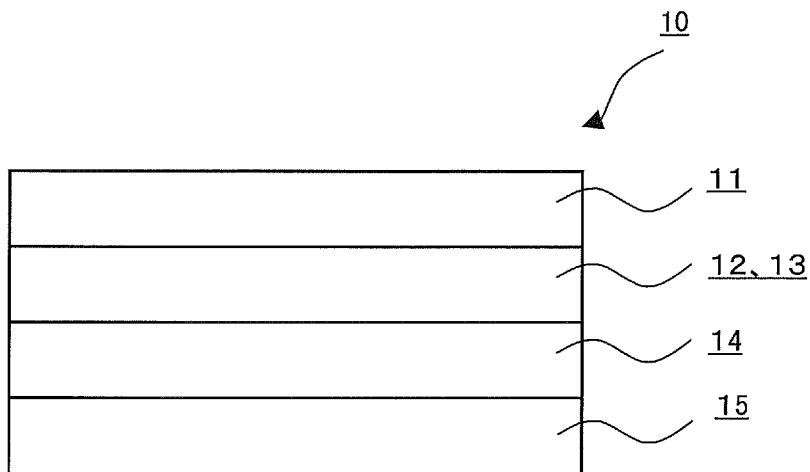
[2]



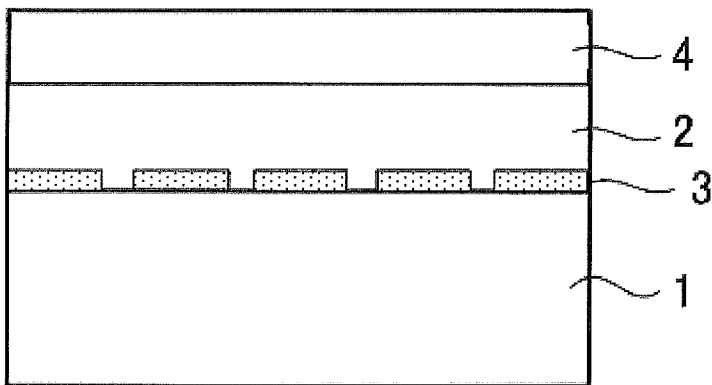
[3]



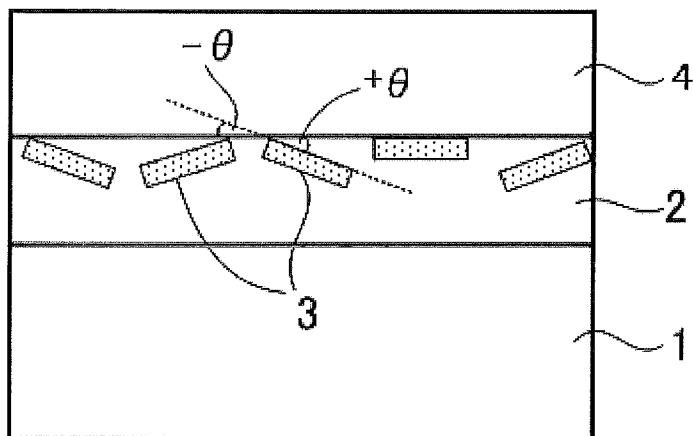
[図4]



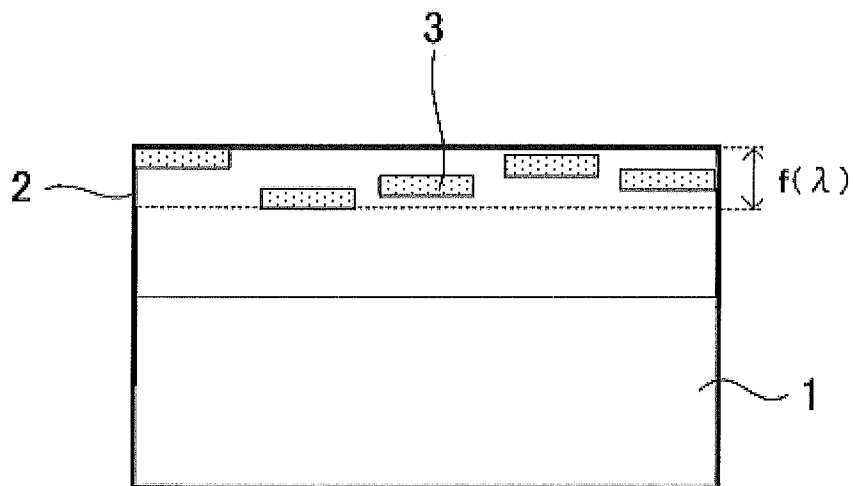
[図5A]



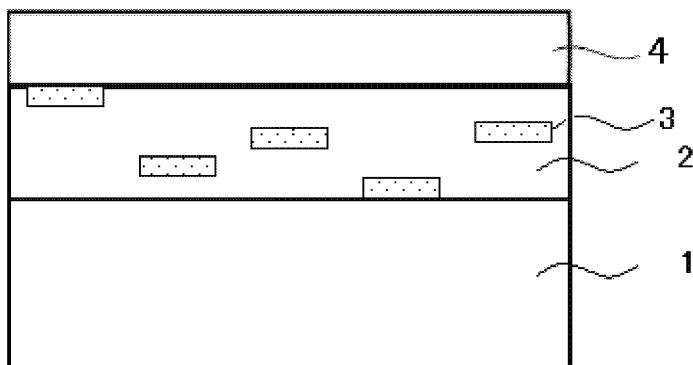
[図5B]



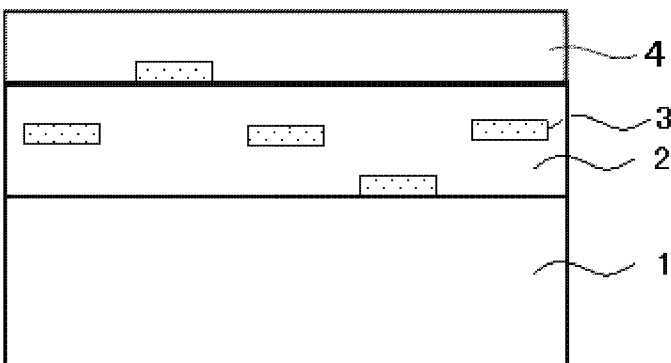
[図5C]



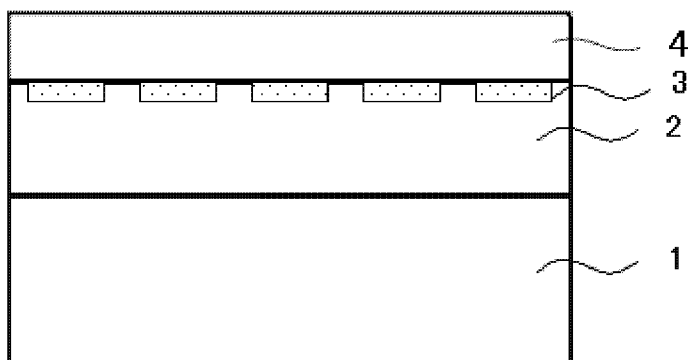
[図5D]



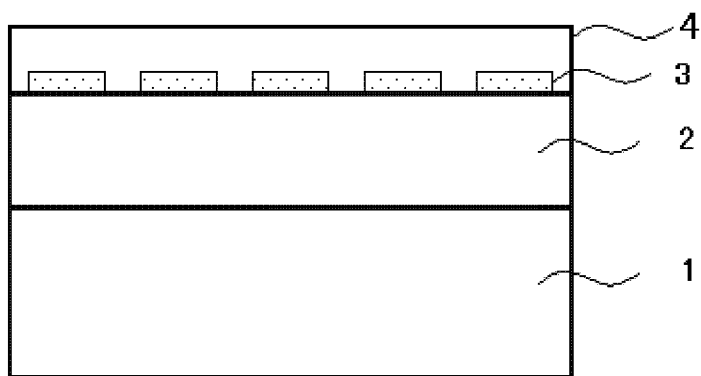
[図5E]



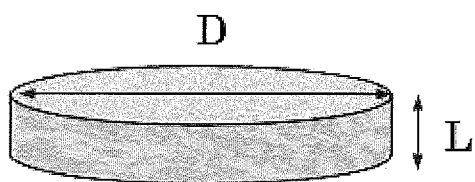
[図5F]



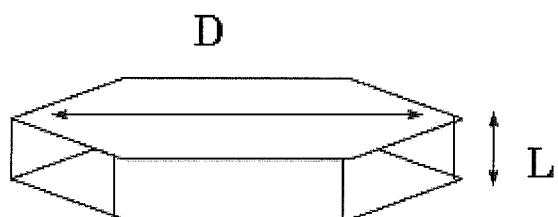
[図5G]



[図6A]



[図6B]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/057425

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G02B5/26(2006.01) i, B32B9/00(2006.01) i, C03C17/36(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)

G02B5/26, B32B9/00, C03C17/36

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 2011-118347 A (Fujifilm Corp.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims 1 to 11; paragraphs [0022] to [0024], [0039], [0043], [0046], [0097]; table 2-3; fig. 3A to 3C & US 2011/0111210 A1 & EP 2368857 A2 & CN 102050584 A	1-20
Y	JP 2012-18223 A (Fujifilm Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1 to 5; paragraphs [0013] to [0055] (Family: none)	1-20

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  
12 June, 2013 (12.06.13)

Date of mailing of the international search report  
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/035654 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), claims 1 to 10; paragraph [0052] & JP 4681454 B & US 2007/0134498 A1 & EP 1672026 A1 & CA 2541496 A & KR 10-2006-0131734 A & CN 1867629 A	1-20
Y	JP 2011-154215 A (Fujifilm Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), claim 11; paragraphs [0080] to [0083] & US 2011/0181820 A1 & EP 2362248 A2 & CN 102141643 A	1-20
Y	JP 2012-37634 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims 1 to 9; paragraphs [0013] to [0015], [0035] to [0046]; fig. 1 (Family: none)	1-20
P,X	WO 2012/132500 A1 (Fujifilm Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims 1 to 18 & JP 2012-215811 A & JP 2012-215825 A	1-20
P,X	WO 2013/035802 A1 (Fujifilm Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), claims 1 to 11 (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G02B5/26(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C03C17/36(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. G02B5/26, B32B9/00, C03C17/36

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 2011-118347 A (富士フイルム株式会社) 2011. 06. 16, 【請求項 1】 - 【請求項 11】 , 段落 【0022】 - 【0024】 , 【0039】 , 【0043】 , 【0046】 , 【0097】 【表 2-3】 , 【図 3A】 - 【図 3C】 & US 2011/0111210 A1 & EP 2368857 A2 & CN 102050584 A	1-20
Y	JP 2012-18223 A (富士フイルム株式会社) 2012. 01. 26, 【請求項 1】 - 【請求項 5】 , 段落 【0013】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-20

C 欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な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日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12. 06. 2013	国際調査報告の発送日 25. 06. 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) 濱野 隆 20   9108 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2005/035654 A1 (日本化薬株式会社) 2005. 04. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 10】 , 段落 【0052】 & JP 4681454 B & US 2007/0134498 A1 & EP 1672026 A1 & CA 2541496 A & KR 10-2006-0131734 A & CN 1867629 A	1-20
Y	JP 2011-154215 A (富士フイルム株式会社) 2011. 08. 11, 【請求項 11】 , 段落 【0080】 - 【0083】 & US 2011/0181820 A1 & EP 2362248 A2 & CN 102141643 A	1-20
Y	JP 2012-37634 A (旭硝子株式会社) 2012. 02. 23, 【請求項 1】 - 【請求項 9】 , 段落 【0013】 - 【0015】 , 【0035】 - 【0046】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-20
P, X	WO 2012/132500 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 04, [請求項 1]- [請求項 18] & JP 2012-215811 A & JP 2012-215825 A	1-20
P, X	WO 2013/035802 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 03. 14, [請求項 1] - [請求項 11] (ファミリーなし)	1-20