

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/034519 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072412
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)
- (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 2012-192164 2012 年 8 月 31 日(31.08.2012) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白田 真也(HAKUTA Shinya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 松野 亮(MATSUNO Ryou); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 谷 武晴(TANI Takeharu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 清都 尚治(KIYOTO Naoharu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 大関 勝久(OHZEKI Katsuhisa); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE AND BONDED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多層構造および貼合せ構造体

(57) Abstract: The multilayer structure, which has a metal particle-containing layer, a layer (A) with a refractive index of (n1) and a layer (B) with a refractive index of (n2) in said order and which satisfies either Condition (1-1) or (2-1), is capable of limiting reflected light of a wavelength λ , the reflection of which is to be inhibited. Condition (1-1): (n1) < (n2) and Formula (1-1) is satisfied. Formula (1-1) $\lambda/4 + m\lambda/2 < (n1) \times (d1) < \lambda/2 + m\lambda/2$ Condition (2-1): (n1) > (n2) and Formula (2-1) is satisfied. Formula (2-1) $0 + m\lambda/2 < (n1) \times (d1) < \lambda/4 + m\lambda/2$ (In Formulas (1-1) and (2-1), m represents an integer 0 or greater, λ represents the wavelength (unit: nm) the reflection of which is to be inhibited, (n1) represents the refractive index of layer (A), and (d1) represents the thickness (unit: nm) of the layer (A).

(57) 要約: 金属粒子含有層と、屈折率が n_1 である層 A と、屈折率が n_2 である層 B とをこの順で有し、下記条件 (1-1) または (2-1) のいずれかの条件を満たす多層構造は、反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できる。条件 (1-1): $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式 (1-1) を満たす。式 (1-1) $\lambda/4 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/2 + m\lambda/2$ 条件 (2-1): $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式 (2-1) を満たす。式 (2-1) $0 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/4 + m\lambda/2$ (式 (1-1) および (2-1) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

WO 2014/034519 A1

明 細 書

発明の名称：多層構造および貼合せ構造体

技術分野

[0001] 本発明は、多層構造および該多層構造を用いた貼合せ構造体に関する。詳しくは、反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できる多層構造および該多層構造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、略六角形状又は略円盤形状の金属平板粒子を60個数%以上有し、前記金属平板粒子の主平面が、前記金属粒子含有層の一方の表面に対して $0^{\circ} \sim \pm 30^{\circ}$ 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、反射を防止したい波長における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。

[0005] 一方、特許文献2には、透明基板にAg微粒子で成る層を設けてなる電波

透過性波長選択板において、透明基板に該透明基板の誘電率より大きい誘電率を有する透明誘電体層が、光学膜厚み20nm～600nmの範囲で成膜され、該誘電体層のうえにAg微粒子から成る層が形成されてなることを特徴とする電波透過性波長選択板を用いることによって、近赤外線遮蔽係数（ E_s ）を高くするために、共振波長を600nm～1500nmの範囲にすると、可視光の波長域において、乱反射が大きくなるという不具合を解決できることが記載されている。

しかしながら、特許文献1に記載の方法はAg膜の共振波長を変化させるために誘電体層を設けているのみであり、Ag膜の反射光の強度を抑制する思想は検討されていなかった。また、特許文献1では、反射光を抑制したい波長と、誘電体層の膜厚の関係についても、何ら検討されていなかった。

[0006] 特許文献3には、ディスプレイパネルの前面に置いて用いられる、反射防止、電磁波遮蔽等のための前面板であって、透明なベース基材の観察者側の面に第1の反射防止フィルムを粘着剤層を介して設け、ベース基材の観察者側の面とは反対側の面には、順に、近赤外線カットないし電磁波シールド用のフィルターフィルムと、第2の反射防止フィルムとをそれぞれ粘着剤層を介して配設していることを特徴とするディスプレイ用前面板を用いることによって、反射防止、電磁波カット、赤外線カットの点で優れ、良好な透視性をもって画面表示できることなどが記載されている。

しかしながら、特許文献2では近赤外線カットないし電磁波シールド用のフィルターフィルムとして、金属薄膜からなるメッシュや、ITO膜が挙げられており、これらは熱線吸収型であって、熱線反射型の構成については記載されていない上、実施例でも透過スペクトルが検討されているのみで反射スペクトルは検討されていない。また、特許文献2では近赤外線カットないし電磁波シールド用のフィルターフィルムの両側に、反射防止層（AR）を含む反射防止フィルムが配置されているものの、近赤外線カットないし電磁波シールド用のフィルターフィルムと光学干渉が起こる配置にはなっておらず、近赤外線カットないし電磁波シールド用のフィルターフィルムからの反

射光を抑制することはできない。また、特許文献2における反射防止層（AR）自体としては、Ti酸化物やジルコニウムなどの高屈折率層と、珪素窒化物の低屈折率層を交互に積層した構造のものが挙げられているが、これらも熱線吸収型であって、熱線反射型の構成ではない。

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2006-110807号公報

特許文献3：特開平11-126024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を検討したところ、反射したい波長における熱線（日射）反射率は良好であるものの、反射を防止したい波長における反射率をさらに抑制して透過率を高めることができれば、熱線反射型の熱線遮蔽材をさらに多様な用途に用いることができることがわかった。

一方、特許文献2および3に記載の積層構成では、金属粒子含有層の反射を防止したい波長における反射率を、抑制することができないことがわかった。

[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、本発明が解決しようとする課題は、反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できる多層構造を提供することである。

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、金属粒子含有層の透過および反射位相を鋭意検討した結果、金属粒子含有層の一方の表面側に、光学干渉用の層およびその上に別の層を設け、反射を防止したい波長 λ を基準として光学干渉用の層を適切な光学厚み（屈折率と膜厚の積）とした多層構造により、反

射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できることを見出し、本発明の完成に至った。なお、本発明で規定する光学干渉用の層の光学厚みは、通常の誘電体層の反射防止厚みである $\lambda/4$ とは異なる範囲であり、従来技術と異なる範囲を規定したものである。

[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、以下のとおりである。

[1] 金属粒子含有層と、屈折率が n_1 である層Aと、屈折率が n_2 である層Bとをこの順で有し、下記条件(1-1)または(2-1)のいずれかの条件を満たすことを特徴とする多層構造。

条件(1-1)： $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式(1-1)を満たす。

式(1-1)

$$(\text{式 } 1-1) \quad \lambda/4 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/2 + m\lambda/2$$

(式(1-1)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位： nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位： nm)を表す。)

条件(2-1)： $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式(2-1)を満たす。

式(2-1)

$$0 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/4 + m\lambda/2$$

(式(2-1)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位： nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位： nm)を表す。)

[2] [1]に記載の多層構造は、下記条件(1-2)または(2-2)のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

条件(1-2)： $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式(1-2)を満たす。

式(1-2)

$$7\lambda/24 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 11\lambda/24 + m\lambda/2$$

(式(1-2)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(

単位：nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位：nm)を表す。)

条件(2-2)： $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式(2-2)を満たす。

式(2-2)

$$1\lambda/24 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 5\lambda/24 + m\lambda/2$$

(式(2-2)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位：nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位：nm)を表す。)

[3] [1]または[2]に記載の多層構造は、下記条件(1-3)または(2-3)のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

条件(1-3)： $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式(1-3)を満たす。

式(1-3)

$$5\lambda/16 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 7\lambda/16 + m\lambda/2$$

(式(1-3)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位：nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位：nm)を表す。)

条件(2-3)： $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式(2-3)を満たす。

式(2-3)

$$1\lambda/16 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 3\lambda/16 + m\lambda/2$$

(式(2-3)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位：nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位：nm)を表す。)

[4] [1]～[3]のいずれか一項に記載の多層構造は、前記金属粒子含有層が銀粒子含有層であることが好ましい。

[5] [1]～[4]のいずれか一項に記載の多層構成は、前記金属粒子含有層中の金属粒子の形状の主成分が、六角形状乃至円形状の金属平板粒子であることが好ましい。

[6] [1]～[5]のいずれか一項に記載の多層構造は、前記金属粒子

含有層内において、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子の80個数%以上が、厚みにして $\lambda/4$ の範囲に存在することが好ましい（ λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表す）。

[7] [1]～[6]のいずれか一項に記載の多層構造は、前記金属粒子含有層の厚みが $\lambda/4$ 以下であることが好ましい（ λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表す）。

[8] [1]～[7]のいずれか一項に記載の多層構造は、前記金属粒子含有層の片側に前記層Bと接する層Cを有し、前記層Bが下記式（3-1）を満たすことが好ましい。

式（3-1）

$$L\lambda/4 - \lambda/8 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/8$$

（式（3-1）中、 L は1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み（単位：nm）を表す。）

[9] [8]に記載の多層構造は、前記層Bが下記式（3-2）を満たすことが好ましい。

式（3-2）

$$L\lambda/4 - \lambda/12 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/12$$

（式（3-2）中、 L は1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み（単位：nm）を表す。）

[10] [8]または[9]に記載の多層構造は、前記層Bが下記式（3-3）を満たすことが好ましい。

式（3-3）

$$L\lambda/4 - \lambda/16 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/16$$

（式（3-3）中、 L は1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み（単位：nm）を表す。）

[11] [1] ~ [10] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記金属粒子含有層の片側に層Bと接する層Cを有し、前記層Bが下記式(4-1)を満たすことが好ましい。

式(4-1)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 8 \leq n_2 \times d_2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 8$$

(式(4-1)中、kは1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

[12] [11]に記載の多層構造は、前記層Bが下記式(4-2)を満たすことが好ましい。

式(4-2)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 12 \leq n_2 \times d_2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 12$$

(式(4-2)中、kは1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

[13] [11]または[12]に記載の多層構造は、前記層Bが下記式(4-3)を満たすことが好ましい。

式(4-3)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 16 \leq n_2 \times d_2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 16$$

(式(4-3)中、kは1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

[14] [8] ~ [13] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記層Bが複数の層B'からなる積層体であり、前記層B'がどの層もそれぞれ前記式(3-1)または前記式(4-1)の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

[15] [8] ~ [14] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記層Cの屈折率 n_3 が、前記層Bの屈折率 n_2 よりも大きいことが好ましい。

[16] [1] ~ [15] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記金属粒子含有層の前記層 A および前記層 B の反対側に、前記条件 (1-1) または (2-1) を満たす第二の層 A および第二の層 B が存在することが好ましい。

[17] [1] ~ [16] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記 m が 1 以上であることが好ましい。

[18] [1] ~ [17] のいずれか一項に記載の多層構造は、支持体を含むことが好ましい。

[19] [1] ~ [18] のいずれか一項に記載の多層構造は、支持体を含み、前記支持体が前記層 B であることが好ましい。

[20] [8] ~ [19] のいずれか一項に記載の多層構造は、支持体を含み、前記支持体が前記層 C であることが好ましい。

[21] [18] ~ [20] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記支持体が、波長 λ における屈折率 1.55 以上であることが好ましい (λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表す)。

[22] [18] ~ [21] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記支持体が、PET を主成分とすることが好ましい。

[23] [1] ~ [22] のいずれか一項に記載の多層構造は、反射スペクトルの極小値が、380 nm ~ 780 nm の可視光領域に存在することが好ましい。

[24] [1] ~ [23] のいずれか一項に記載の多層構造は、380 nm ~ 1500 nm の範囲における反射スペクトルにおいて、その反射スペクトルの最小値が 380 nm ~ 780 nm の範囲に存在することが好ましい。

[25] [1] ~ [24] のいずれか一項に記載の多層構造は、可視光透過率が 60% 以上であることが好ましい。

[26] [1] ~ [25] のいずれか一項に記載の多層構造は、ヘイズ値が 5% 以下であることが好ましい。

[27] [1] ~ [26] のいずれか一項に記載の多層構造は、前記反射

を防止したい波長 λ が400～700nmであることが好ましい。

[28] [1]～[27]のいずれか一項に記載の多層構造は、用途が熱線遮蔽材であることが好ましい。

[29] [1]～[28]のいずれか一項に記載の多層構造は、さらに粘着層を含むことが好ましい。

[30] [29]に記載の多層構造は、前記金属粒子含有層の前記層Aおよび前記層Bの反対側に、前記条件(1-1)または(2-1)を満たす第二の層Aおよび第二の層Bが存在し、前記第二の層Bが前記粘着層であることが好ましい。

[31] [1]～[30]のいずれか一項に記載の多層構造と、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、反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できる多層構造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、本発明の多層構造の一例を示す概略図である。

[図2]図2は、比較例1の多層構造の他の一例を示す概略図である。

[図3]図3は、本発明の多層構造の他の一例を示す概略図である。

[図4]図4は、本発明の多層構造の他の一例を示す概略図である。

[図5A]図5Aは、本発明の多層構造に含まれる平板状の金属粒子の形状の一例を示した概略斜視図であって、円形状の平板状の金属粒子を示す。

[図5B]図5Bは、本発明の多層構造に含まれる平板状の金属粒子の形状の一例を示した概略斜視図であって、六角形状の平板状の金属粒子を示す。

[図6A]図6Aは、本発明の多層構造において、平板状の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6B]図6Bは、本発明の多層構造において、平板状の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、平板状の金属粒子を含

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であって平板状の金属粒子の平面とのなす角度（ θ ）を説明する図を示す。

[図6C]図6Cは、本発明の多層構造において、平板状の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の金属粒子の存在領域F（ λ ）を示す図である。

[図7]図7は、比較例1の反射スペクトルである。

[図8]図8は、実施例1、実施例3および実施例5の多層構造の反射スペクトルである。

[図9]図9は、実施例9の反射スペクトルである。

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] [多層構造]

本発明の多層構造は、金属粒子含有層と、屈折率が n_1 である層Aと、屈折率が n_2 である層Bとをこの順で有し、下記条件（1-1）または（2-1）のいずれかの条件を満たすことを特徴とする。

条件（1-1）： $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式（1-1）を満たす。

式（1-1）

$$\lambda/4 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/2 + m\lambda/2$$

（式（1-1）中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み（単位：nm）を表す。）

条件（2-1）： $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式（2-1）を満たす。

式（2-1）

$$0 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/4 + m\lambda/2$$

(式(2-1)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位: nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位: nm)を表す。)

[0016] <光学特性>

本発明の多層構造は、このような構成をとることにより、反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できる。いかなる理論に拘泥するものでもないが、金属粒子含有層の光反射の光学的な位相回転は -90° になることが、FDTD法を用いた光学シミュレーションおよび後述の実施例の結果から予想される。この位相回転角度は、誘電体で起こる 0° (屈折率の低い物質との界面)、 180° (屈折率の高い物質との界面)とは異なる。このため、金属粒子含有層に特有の条件を満たすような膜厚制御をすることで、初めて金属粒子含有層の反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制することができると考えられる。

前記反射を防止したい波長 λ は特に制限はなく、例えば、可視光、赤外光、紫外光の各帯域などを挙げることができ、その中でも可視光であることが好ましく、本発明の多層構造は、前記反射を防止したい波長 λ が $380\sim 780$ nmであることが好ましく、 $400\sim 700$ nmであることがより好ましく、 $450\sim 650$ nmであることが特に好ましく、 $500\sim 630$ nmであることが最も好ましい。可視光における前記金属粒子含有層の反射光は、見た目のぎらつきや、可視光透過率の悪化につながるため、上記範囲の反射を防止することが好ましい。

[0017] 本発明の多層構造の可視光反射率としては、PETフィルムと通常のガラスではさんだ構造の時には15.0%未満であることが好ましく、10.3%以下であることがより好ましく、10%以下であることが特に好ましく、9.5%以下であることがより特に好ましく、9%以下であることがさらにより特に好ましい。ただし、高屈折率基板やガラスを用いた場合、合計の可視光反射率はこのかぎりではない。

なお、本明細書中における可視光透過率、可視光反射率および日射反射率

は J I S A 5 7 5 9 に基づいて測定した値である。

[0018] 本発明の多層構造は、反射スペクトルの極小値が、380nm～780nmの可視光領域に存在することが好ましく、400～700nmに存在することがより好ましく、450～650nmに存在することが特に好ましく、500～630nmであることが最も好ましい。

また、本発明の多層構造は、380nm～1500nmの範囲における反射スペクトルにおいて、その反射スペクトルの最小値が380nm～780nmの範囲に存在することが好ましく、400～700nmに存在することが特に好ましい。

[0019] 本発明の多層構造のヘイズは、5%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%以下であることがより好ましく、1.5%以下であることが金属粒子含有層由来の可視光散乱量を小さくし、光学干渉を起こしやすくして本発明の効果を得られやすくする観点から特に好ましく、1.4%以下であることがより特に好ましく、1.35%以下であることがさらにより特に好ましく、1.3%以下であることが最も好ましい。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。

[0020] 本発明の多層構造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、日射反射率の効率を上げることができる点で好ましい。本発明の多層構造の日射反射率としては、10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましく、15.3%を超えることが特に好ましい。

[0021] 本発明の多層構造の可視光透過率としては、60%以上であることが金属粒子含有層由来の可視光散乱量を小さくし、光学干渉を起こしやすくして本発明の効果を得られやすくする観点から好ましく、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。

[0022] 本発明の多層構造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平板粒子層の色味が変化することがある。

[0023] <層構成・形態>

本発明の多層構造は、前記層Aおよび前記層Bのほかに、その他の層を有していてもよい。例えば、必要に応じて、粘着層、紫外線吸収層、支持体（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。

以下、本発明の多層構造の層構成と形態の好ましい態様について、図面を参照しつつ、説明する。

[0024] (図1の構成)

前記多層構造の層構成としては、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2を有し、屈折率が n_1 である層Aをアンダーコート層5として有し、屈折率が n_2 である層Bを支持体1として有し、条件(1-1)または条件(2-1)を満たす態様が挙げられる。

条件(1-1)： $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式(1-1)を満たす。

式(1-1)

$$\lambda/4 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/2 + m\lambda/2$$

(式(1-1)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位： nm ）を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み（単位： nm ）を表す。）

条件(2-1)： $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式(2-1)を満たす。

式(2-1)

$$0 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/4 + m\lambda/2$$

(式(2-1)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位： nm ）を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み（単位： nm ）を表す。）

[0025] 前記条件(1-1)または条件(2-1)の好ましい範囲について説明する。なお、以下の前記条件(1-1)または条件(2-1)の好ましい範囲

は、図 1 の構成以外の本発明の多層構造においても同様である。

前記式 (1-1) および前記式 (2-1) 中、 m は 0 以上の整数を表し、0～5 の整数であることが製造コストや膜厚のロバスト性の観点から好ましい。

前記 m は、熱線遮蔽材として本発明の多層構造を用いたときに可視光反射抑制と近赤外光の反射増強を両立した設計ができる観点からは 1～5 の整数であることがより好ましく、1 であることが可視光反射抑制と 1000 nm 付近の近赤外線の反射増強の観点から特に好ましい。なお、反射増強については、後述する式 (4-1) を満たすように前記層 B の屈折率および厚みを制御することで、達成することができる。

また、 $m > 5$ であると膜厚が大きくなりすぎ、膜厚の精密な制御が難しくなることから生産性の観点で $m \leq 5$ が好ましい。

一方、前記 m は、斜め入射光の色味変化や反射光増大を抑制する観点からは、0 とすることが好ましいときもある。

[0026] 光学的効果を考慮し、反射防止効果が得られるのは $\pm \lambda / 8$ の範囲であるためずれはこの膜厚幅に収まることが望ましい。 $\pm \lambda / 12$ の範囲であることがさらに望ましく、 $\pm \lambda / 16$ の範囲であることが最も望ましい。

本発明の多層構造は、下記条件 (1-2) または (2-2) のいずれかの条件を満たすことが好ましい。

条件 (1-2) : $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式 (1-2) を満たす。

式 (1-2)

$$7\lambda/24 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 11\lambda/24 + m\lambda/2$$

(式 (1-2) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位 : nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位 : nm) を表す。)

条件 (2-2) : $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式 (2-2) を満たす。

式 (2-2)

$$1\lambda/24 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 5\lambda/24 + m\lambda/2$$

(式(2-2)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位: nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位: nm)を表す。)

なお、前記式(1-2)および前記式(2-2)における m の好ましい範囲は、前記式(1-1)および前記式(2-1)における m の好ましい範囲と同様である。

[0027] 本発明の多層構造は、下記条件(1-3)または(2-3)のいずれかの条件を満たすことがより好ましい。

条件(1-3): $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式(1-3)を満たす。

式(1-3)

$$5\lambda/16 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 7\lambda/16 + m\lambda/2$$

(式(1-3)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位: nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位: nm)を表す。)

条件(2-3): $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式(2-3)を満たす。

式(2-3)

$$1\lambda/16 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 3\lambda/16 + m\lambda/2$$

(式(2-3)中、 m は0以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位: nm)を表し、 n_1 は層Aの屈折率を表し、 d_1 は層Aの厚み(単位: nm)を表す。)

なお、前記式(1-3)および前記式(2-3)における m の好ましい範囲は、前記式(1-1)および前記式(2-1)における m の好ましい範囲と同様である。

[0028] 本発明の多層構造における前記層Aおよび前記層Bは、上記図1の構成に限定されるものではない。例えば、層Aはアンダーコート層以外のその他の機能層(例えば、後述の図3における第2の層Aとしてのオーバーコート層)であってもよく、層Bは支持体以外の他の層(例えば、後述の図3における第2の層Bとしての粘着層や、後述の図4における第二のアンダーコート

層)であってもよい。

[0029] 図1の構成では、特に前記層Bが支持体である場合、反射を防止したい波長 λ における屈折率が通常のガラス(屈折率 n が1.5以下)より大きい屈折率1.5以上の支持体を用いることで、層Aの屈折率 n_2 よりも大きな屈折率としやすく、支持体自体の屈折率を活かして支持体自体を層Bとして用いることができる観点から好ましい。また、前記層Bが支持体である場合は、屈折率1.55以上の支持体を用いることがより好ましく、1.61以上の支持体を用いることが特に好ましい。

図1の前記層Bの好ましい範囲は、後述の図4における層Bの好ましい範囲と同様である。

[0030] (図3の構成)

本発明の多層構造の他の好ましい態様としては、図3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2を有し、屈折率が n_1 である層Aをアンダーコート層5として有し、屈折率が n_2 である層Bを支持体1として有し、さらに金属粒子含有層2の反対側に第2の層Aとしてオーバーコート層4を有し、その上に第2の層Bとして粘着層6を有し、前記条件(1-1)または条件(2-1)を満たす態様が好適に挙げられる。このように前記金属粒子含有層の前記層Aおよび前記層Bの反対側に、前記条件(1-1)または(2-1)を満たす第二の層Aおよび第二の層Bが存在することが、反射を防止したい波長 λ における反射光をさらに抑制できる観点から好ましい。

図3における前記第2の層Aの好ましい範囲は、前記条件(1-1)または条件(2-1)の好ましい範囲と同様である。

図3の前記第2の層Bの好ましい範囲は、後述の図4における層Bの好ましい範囲と同様である。

[0031] (図4の構成)

本発明の多層構造の他の好ましい態様としては、図4に示すように、屈折率が n_1 である層Aをアンダーコート層5として有し、屈折率が n_2 である

層Bを第二のアンダーコート層5'として有し、層Cを支持体1として有し、前記条件(1-1)または条件(2-1)を満たす態様も好適に挙げられる。

[0032] 図4の構成ではさらに、前記層Bが下記式(3-1)を満たすことが、より良い反射防止効果を得る観点から好ましい。また、特に前記層Bを挟む前記層Aおよび前記層Cがともに誘電体であるときに、前記層Bが以下の下記式(3-1)を満たすことが反射防止の観点から好ましい。

式(3-1)

$$L\lambda/4 - \lambda/8 \leq n_2 \times d_2 \leq L\lambda/4 + \lambda/8$$

(式(3-1)中、Lは1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位:nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位:nm)を表す。)

前記式(3-1)の好ましい範囲について説明する。なお、以下の前記式(3-1)の好ましい範囲は、図4の構成以外の本発明の多層構造においても同様である。

前記式(3-1)中、Lは1以上の整数を表し、1~5であることが好ましく、1であることが斜め入射光に対する色味変化・膜厚が薄いことによる生産性の向上と膜厚制御の容易な点からより好ましい。

[0033] 光学的効果を考慮し、反射防止効果が好ましく得られるのは $\pm\lambda/8$ の範囲であるためずれはこの膜厚幅に収まることが望ましい。 $\pm\lambda/12$ の範囲であることがさらに望ましく、 $\pm\lambda/16$ の範囲であることが最も望ましい。

本発明の多層構造は、前記層Bが下記式(3-2)を満たすことがより好ましい。

式(3-2)

$$L\lambda/4 - \lambda/12 \leq n_2 \times d_2 \leq L\lambda/4 + \lambda/12$$

(式(3-2)中、Lは1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長(単位:nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位:nm)を表す。)

: nm) を表す。)

本発明の多層構造は、前記層 B が下記式 (3-3) を満たすことが特に好ましい。

式 (3-3)

$$L\lambda/4 - \lambda/16 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/16$$

(式 (3-3) 中、L は 1 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n^2 は層 B の屈折率を表し、 d^2 は層 B の厚み (単位: nm) を表す。)

なお、前記式 (3-2) および前記式 (3-3) における L の好ましい範囲は、前記式 (3-1) における L の好ましい範囲と同様である。

[0034] 図 4 の構成ではさらに、前記層 B が下記式 (4-1) を満たすことが、強い反射を持たせたい波長 λ' における反射を増強させる観点から好ましい。

式 (4-1)

$$k\lambda'/4 - \lambda/8 \leq n^2 \times d^2 \leq k\lambda'/4 + \lambda/8$$

(式 (4-1) 中、k は 1 以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長 (単位: nm) を表し、 n^2 は層 B の屈折率を表し、 d^2 は層 B の厚み (単位: nm) を表す。)

前記式 (4-1) の好ましい範囲について説明する。なお、以下の前記式 (4-1) の好ましい範囲は、図 4 の構成以外の本発明の多層構造においても同様である。

前記式 (4-1) 中、k は 1 以上の整数を表し、1~5 であることが好ましく、1 であることが斜め入射光に対する色味変化・膜厚が薄いことによる生産性の向上と膜厚制御の容易な点からより好ましい。

前記強い反射を持たせたい波長 λ' は特に制限はなく、例えば、可視光、赤外光、紫外光の各帯域などを挙げることができ、その中でも赤外光であることが熱線遮蔽材として用いる観点から好ましく、本発明の多層構造は、前記反射を持たせたい波長 λ' が 700~2500 nm であることが好ましく、800~1500 nm であることがより好ましく、900~1200 nm

であることが特に好ましい。

700 nm未満の波長に強い反射を持たせると、赤色の反射光が強く目立ち、可視光透過率の減少につながる。一方で、2500 nmより大きい波長に反射を持たせると、太陽光スペクトルに2500 nm以上のエネルギーがほとんどないため、熱線遮蔽材としての効果が小さくなる。

[0035] 光学的効果を考慮し、反射防止効果が好ましく得られるのは $\pm \lambda / 8$ の範囲であるためずれはこの膜厚幅に収まることが望ましい。 $\pm \lambda / 12$ の範囲であることがさらに望ましく、 $\pm \lambda / 16$ の範囲であることが最も望ましい。

本発明の多層構造は、前記層Bが下記式(4-2)を満たすことがより好ましい。

式(4-2)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 12 \leq n_2 \times d_2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 12$$

(式(4-2)中、 k は1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

本発明の多層構造は、前記層Bが下記式(4-3)を満たすことが特に好ましい。

式(4-3)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 16 \leq n_2 \times d_2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 16$$

(式(4-3)中、 k は1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n_2 は層Bの屈折率を表し、 d_2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

なお、前記式(4-2)および前記式(4-3)における k の好ましい範囲は、前記式(4-1)における k の好ましい範囲と同様である。

[0036] 図4の構成では、前記層Cの反射を防止したい波長 λ における屈折率 n_3 が、前記層Bの反射を防止したい波長 λ における屈折率 n_2 よりも大きいことが、層Bおよび層Cの間においても、前記金属粒子含有層の反射光との光

学干渉が起き、より良い反射防止効果を得ることができる観点から好ましい。特に前記層Cが支持体である場合、反射を防止したい波長 λ における屈折率が通常のガラス（屈折率 n が1.5以下）より大きい屈折率1.5以上の支持体を用いることで、層Bの屈折率 n_2 よりも大きな屈折率としやすく、支持体自体の屈折率を活かして層Cとして用いることができる観点から好ましい。また、前記層Cが支持体である場合は、屈折率1.5以上の支持体を用いることがより好ましい。

[0037]（その他の不図示の構成）

その他、本発明の多層構造は、前記層Bが複数の層B'からなる積層体であり、前記層B'がどの層もそれぞれ前記式（3-1）または前記式（4-1）の少なくとも一方を満たすことが好ましい。さらに、前記層Bが複数の層B'からなる積層体であり、前記層B'がいずれも前記式（3-1）を満たすことがより好ましい。一方、前記層Bが複数の層B'からなる積層体であり、前記層B'がいずれも前記式（4-1）を満たすこともより好ましい。

本発明の多層構造は、前記層Cが、前記式（3-1）および前記式（4-1）のうち少なくとも一方を満たす構成も好ましく、前記式（3-1）および前記式（4-1）をともに満たすことがより好ましい。この構成の場合、層Cの上に支持体を有していてもよく、あるいは、層Cの上にさらに前記式（3-1）および前記式（4-1）のうち少なくとも一方を満たす層を有していてもよい。

このように前記式（3-1）および前記式（4-1）のうち少なくとも一方を満たす層を複数層有することによっても、反射を防止したい波長 λ における反射を抑制することができる。

なお、これらの場合の前記式（3-1）は前記式（3-2）を満たすことが好ましく、前記式（3-3）を満たすことがより好ましい。また、これらの場合の前記式（4-1）は前記式（4-2）を満たすことが好ましく、前記式（4-3）を満たすことがより好ましい。

[0038] (各層の配置および多層構造の形態)

本発明の多層構造では、前記条件(1-1)または(2-1)を満たし、上述の図1、図3および図4に示したような層構成とすることにより、金属粒子含有層に含まれる金属粒子によるプラズモン共鳴波長による反射のうち、所望の波長 λ の反射を光学干渉により抑制することができる。

ここで、本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層、前記層A、前記層B、前記層C、前記第2の層A、前記第2の層Bは、各層が隣接して配置されていても、30nm以下の干渉層または接着層を介して配置されていてもよい。本発明の波長 λ の反射を光学干渉により抑制する効果は、特に、前記層C、前記層B、前記層A、前記金属粒子含有層、前記第2の層A、前記第2の層Bの各層が、隣接して配置されているとき、顕著である。すなわち、前記層Cと前記層Bは隣接して配置されていることが好ましく、直接全面が接合していることがより好ましい。前記層Bと前記層Aは隣接して配置されていることが好ましく、直接全面が接合していることがより好ましい。前記層Aと前記金属粒子含有層は隣接して配置されていることが好ましく、直接全面が接合していることがより好ましい。前記金属粒子含有層と前記第2の層Aは隣接して配置されていることが好ましく、直接全面が接合していることがより好ましい。前記第2の層Aと前記第2の層Bは隣接して配置されていることが好ましく、直接全面が接合していることがより好ましい。

[0039] また、本発明の多層構造は、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。本発明の多層構造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多層構造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、本発明の多層構造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。本発明の多層構造は耐接着故障性が、2～20kg/cm²の範囲で良好であることが好ましい。

[0040] <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、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、本発明の多層構造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、金属平板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。表面偏在させるための機構は十分に解明されていないが、塗布乾燥時に液面上に金属粒子を浮かせることが必須であり、乾燥時に変化するであろう表面張力のバランスが取れていることが重要と考えている。

[0041] − 1 − 1. 金属粒子 −

前記金属粒子としては、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。

本発明の多層構成は、前記金属粒子含有層中の金属粒子の形状の主成分が、金属平板粒子であることが好ましく、六角形状乃至円形状の金属平板粒子であることがより好ましく、六角形状乃至円形状の金属平板粒子を60個数%以上有することが特に好ましい。

本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層内において、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子の80個数%以上が、厚みにして $\lambda/4$ の範囲に存在することが、それぞれの金属粒子の作る透過光や反射光がお互いに打ち消し合いの関係にならずに強めあう関係となり、波長選択性を効率よく持たせることができる観点から好ましい（ λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表す）。なお、前記金属粒子含有層内において、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子の80個数%以上が、厚みにして $\lambda/4$ の範囲に存在せず、より大きな範囲にわたって分布している場合は、プラズモン共鳴波長付近において反射率の代わりに吸収率が高まる傾向にある。

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金属平板粒子の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金属平板粒子の存在形態としては、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子の主平面が、金属粒子含有層の一方の表面（本発明の多層構造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ことが好ましく、平均 $0^{\circ} \sim \pm 20^{\circ}$ の範囲で面配向していることがより好ましく、平均 $0^{\circ} \sim \pm 10^{\circ}$ の範囲で面配向していることが特に好ましい。

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。本発明の多層構造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、前記多層構造は、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、 500 nm 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。

[0042] − 1 − 2. 金属平板粒子 −

前記金属平板粒子としては、2つの主平面からなる粒子（図5 A及び図5 B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、略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、後述する銀平板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個の銀平板粒子当たり0個である形状のことを言う。前記円形状の金属平板粒子としては、透過型電子顕微鏡（TEM）

で金属平板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、後述する銀平板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個の銀平板粒子当たり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。前記六角形状の金属平板粒子としては、透過型電子顕微鏡（TEM）で金属平板粒子を主平面の上方から観察した際に、略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。

前記金属平板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。前記金属平板粒子は、少なくとも銀を含むことが好ましい。

[0043] 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金属平板粒子は、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。前記金属平板粒子の割合が、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。

[0044] - 1 - 2 - 1. 面配向 -

本発明の多層構造において、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子は、その主平面が金属粒子含有層の一方の表面（多層構造が基材を有する場合は、基材表面）に対して、平均 0° ～ $\pm 30^{\circ}$ の範囲で面配向していることが好ましく、平均 0° ～ $\pm 20^{\circ}$ の範囲で面配向していることがより好ましく、平均 0° ～ $\pm 10^{\circ}$ の範囲で面配向していることが特に好ましい。

前記金属平板粒子の存在状態は、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。

[0045] ここで、図6A～図6Cは、本発明の多層構造において、金属平板粒子を

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 6 A～図 6 C は、金属粒子含有層 2 中における金属平板粒子 3 の存在状態を示す。図 6 B は、基材 1 の平面と金属平板粒子 3 の平面とのなす角度 ($\pm \theta$) を説明する図である。図 6 C は、金属粒子含有層 2 の多層構造の深さ方向における存在領域を示すものである。

図 6 B において、基材 1 の表面と、金属平板粒子 3 の主平面（円相当径 D を決める面）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、多層構造の断面を観察した際、図 6 B に示す傾角 ($\pm \theta$) が小さい状態をいい、特に、図 6 C は、基材 1 の表面と金属平板粒子 3 の主平面とが平行な状態、即ち、 θ が 0° である状態を示す。基材 1 の表面に対する金属平板粒子 3 の主平面の面配向の角度、即ち図 6 B における θ が $\pm 30^\circ$ 以下であると、多層構造の所定の波長（例えば、可視光域長波長側から近赤外光領域）の反射率を高めることができる。

[0046] 前記金属粒子含有層の一方の表面（多層構造が基材を有する場合は、基材表面）に対して金属平板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（多層構造が基材を有する場合は、基材）及び金属平板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、多層構造を、ミクロトーム、集束イオンビーム（FIB）を用いて多層構造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。

[0047] 前記多層構造において、金属平板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、ミクロト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、多層構造において金属平板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

ルを作製してもよい。

[0048] 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（多層構造が基材を有する場合は、基材表面）に対して金属平板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、F E - S E M、T E M、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、F E - S E Mにより、前記断面切片サンプルの場合は、T E Mにより観察を行ってもよい。F E - S E Mで評価する場合は、金属平板粒子の形状と傾角（図6B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。

[0049] - 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 -

前記金属平板粒子の平均粒子径（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、70 nm ~ 500 nm が好ましく、100 nm ~ 400 nm がより好ましい。前記平均粒子径（平均円相当径）が、70 nm 未満であると、金属平板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、500 nm 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、T E M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つの平均粒子径（平均円相当径）を有していてもよい。

[0050] 本発明の多層構造において、金属平板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、多層構造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、前記金属平板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個の金属平板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。

[0051] − 1 − 2 − 3. アスペクト比 −

前記金属平板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、金属平板粒子の平均粒子径（平均円相当径）を金属平板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、金属平板粒子の主平面間距離に相当し、例えば、図5A及び図5BにLとして示すとおりであり、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、ガラス基板に金属平板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、前記金属平板粒子の厚みは5〜20nmであることが好ましい。

[0052] − 1 − 2 − 4. 金属平板粒子の存在範囲 −

本発明の多層構造では、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子の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金属平板粒子の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金属平板粒子存在分布は、例えば、多層構造の断面試料をSEM観察した画像より測定することができる。

[0053] 前記金属粒子含有層における金属平板粒子を構成する金属のプラズモン共鳴波長は、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。

[0054] - 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。本発明の多層構造は、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金属平板粒子の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、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂であることが本発明の多層構造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。

[0055] − 1 − 2 − 6. 金属平板粒子の面積率 −

前記多層構造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 ）に対する金属平板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、例えば多層構造基材を上から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。

[0056] − 1 − 2 − 7. 金属平板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金属平板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、金属平板粒子の平均粒子径の $1/10$ 以上が好ましい。

前記金属平板粒子の水平方向の平均粒子間距離が、前記金属平板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。

[0057] ここで、前記金属平板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個以上の金属平板粒子が含まれる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。

[0058] − 1 − 2 − 8. 金属粒子含有層の層構成 −

本発明の多層構造において、金属平板粒子は、図6A～図6Cに示すように、金属平板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6A～図6C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。

[0059] − 1 − 2 − 9. 金属粒子含有層の厚み −

本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層の厚みが $\lambda/4$ 以下であることが、それぞれの金属粒子の作る透過光や反射光がお互いに打ち消し合いの関係にならずに強めあう関係となり、波長選択性を効率よく持たせることができる観点から好ましい（ λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表す）。

具体的には、本発明の多層構造を、反射を防止したい波長 λ を可視光とし、前記金属平板粒子を構成する金属のプラズモン共鳴波長を700～2,500nmとした熱線遮蔽材として用いる場合、前記金属粒子含有層の厚みは、5～160nmであることが好ましく、8～100nmであることがより好ましく、10～80nmであることがより特に好ましい。

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

また、多層構造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。

[0060] − 1 − 2 − 10. 金属平板粒子の合成方法 −

前記金属平板粒子の合成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適

宜選択することができ、略六角形状～略円盤形状を合成し得る方法として、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金属平板粒子を合成後、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金属平板粒子の角を鈍らせて、六角形状乃至円形状の金属平板粒子を得てもよい。

[0061] 前記金属平板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。

[0062] 本発明の多層構造において、金属平板粒子は、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。

[0063] − 1 − 2 − 1 0 − 1. 高屈折率シェル層の形成 −

前記金属平板粒子は、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。

[0064] 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ボトキシチタンを加水分解することにより銀の金属平板粒子の表面に TiO_x 層を形成する方法であってもよい。

[0065] また、前記金属平板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、前記の通り金属平板粒子を合成した後、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、金属平板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、目的に応じて金属平板粒子に TiO_x 層を形成した後、適宜 SiO_2 層を形成してもよい。

[0066] − 1 − 2 − 10 − 2. 各種添加物の添加 −

本発明の多層構造において、金属平板粒子は、該金属平板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 等の酸化犠牲層が金属平板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。

[0067] 前記金属平板粒子は、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。

[0068] − 1 − 3. 添加剤 −

本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層を含め、後述する各層には紫外線吸収剤、近赤外光吸収色素、熱線遮蔽材料のうち少なくともひとつ以上の添加剤がさらに添加されていてもよい。

[0069] − 1 − 3 − 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。

[0070] 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。

[0071] 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-2-H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール(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。

[0072] 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)ー2ーヒドロキシプロピルオキシ]フェニル]ー1,3,5ー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ービス(2ーヒドロキシー4ーブトキシフェニル)ー6ー(2,4ージブトキシフェニル)ー1,3,5ートリアジン、2,4,6ートリス(2ーヒドロキシー4ーオクチルオキシフェニル)ー1,3,5ートリアジン、2,4,6ートリス[2ーヒドロキシー4ー(3ーブトキシー2ーヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]ー1,3,5ートリアジン、2,4ービス[2ーヒドロキシー4ー[1ー(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]ー6ー(2,4ージヒドロキシフェニル)ー1,3,5ートリアジン、2,4,6ートリス[2ーヒドロキシー4ー[1ー(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]ー1,3,5ートリアジン、2,4ービス[2ーヒドロキシー4ー[1ー(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]ー6ー[2,4ービス[1ー(イソオクチルオキシカルボニル)エトキシ]フェニル]ー1,3,5ートリアジンなどが挙げられる。

[0073] 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。

[0074] 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-エチルヘキシルー2-シアノー3,3-ジフェニルアクリレート、エチルー2-シアノー3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

[0075] ー1ー3ー2. 近赤外光吸収色素ー

前記赤外線吸収色素としては、特開2008-181096号公報、特開2001-228324号公報、特開2009-244493号公報などに記載の近赤外線吸収染料や、特開2010-90313号公報に記載の近赤外線吸収化合物などを好ましく用いることができる。

前記赤外線吸収色素としては、例えば、シアニン染料、オキソノール染料

、ピロロピロール化合物が挙げられる。

なお、前記近赤外光吸収色素は、支持体を用いる場合は、前記金属粒子含有層、前記アンダーコート層、オーバーコート層を有する面とは反対の面に、新たに前記近赤外光吸収色素含有層を設けるのが良い。これは、熱線遮蔽材として用いた際、熱線を吸収するよりも、反射した方が、熱フレや、前記近赤外光吸収色素の耐光および耐候性向上の観点から有用であり、前記金属粒子含有層に対し、光入射側とは反対側に前記近赤外光吸収色素含有層を設けることで、より熱線反射能を高めることが出来るからである。

[0076] (1) シアニン染料

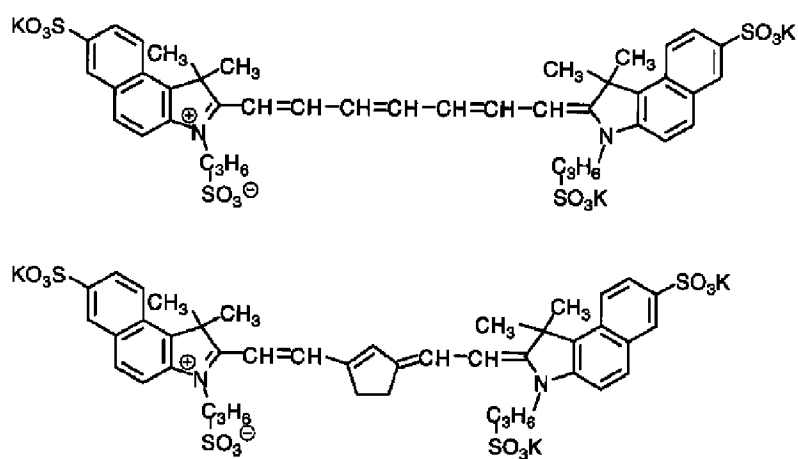
前記シアニン染料としては、ペンタメチンシアニン染料、ヘプタメチンシアニン染料、ノナメチンシアニン染料等のメチン染料が好ましく、特開2001-228324号公報等に記載のメチン染料が好ましい。シアニン染料の環基としてはチアゾール環、インドレニン環又はベンゾインドレニン環を有するものが好ましい。

[0077] 本発明に用いられる前記シアニン染料としては、特開2001-228324号公報の一般式(1)で表されるシアニン染料を挙げることができ、その中でもペンタメチンシアニン染料、ヘプタメチンシアニン染料またはノナメチンシアニン染料（特にそれらの会合体）が好ましく、特開2001-228324号公報の一般式(11)で表されるペンタメチンシアニン染料、ヘプタメチンシアニン染料またはノナメチンシアニン染料（特にそれらの会合体）がより好ましく、特開2001-228324号公報の一般式(11)で表されるヘプタメチンシアニン染料が特に好ましい。

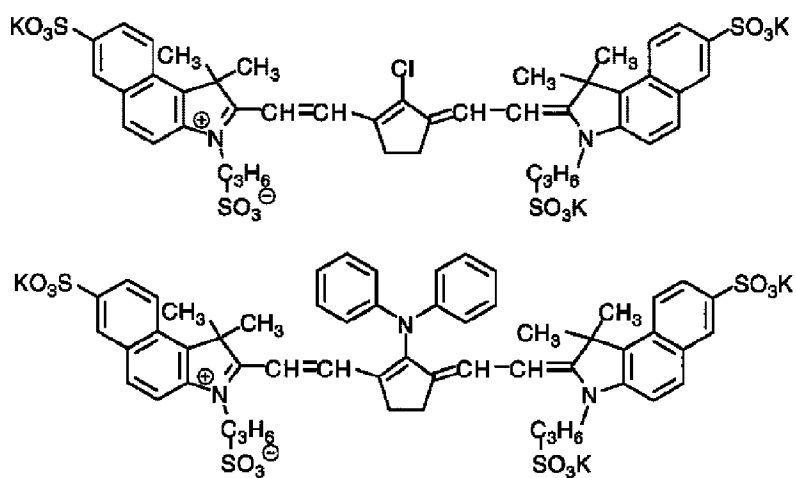
[0078] 以下に、特開2001-228324号公報の一般式(11)で表されるヘプタメチンシアニン染料の具体例を示すが、本発明は下記具体例に限定されるものではない。

[0079]

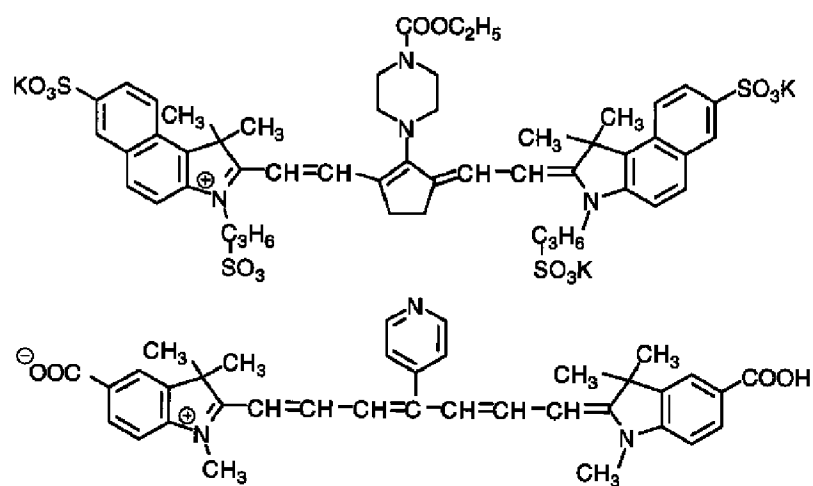
[化1]



[0080] [化2]

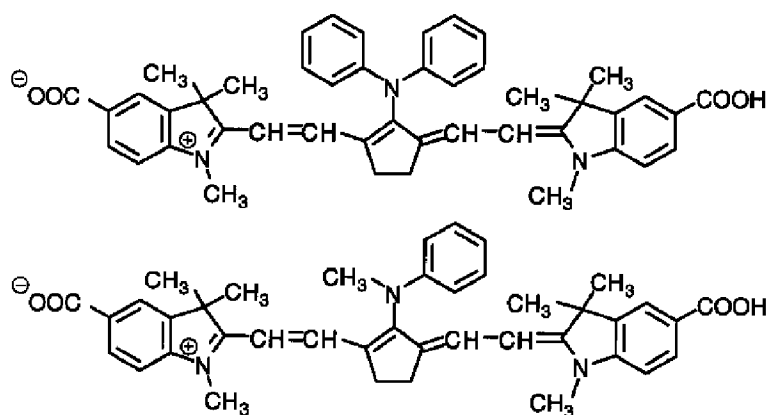


[0081] [化3]

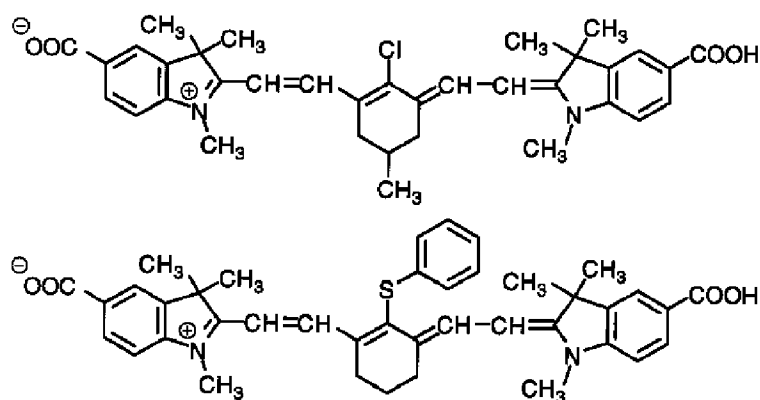


[0082]

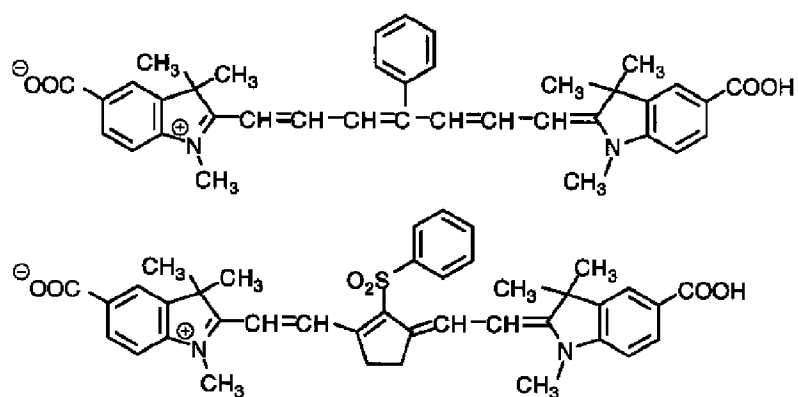
[化4]



[0083] [化5]

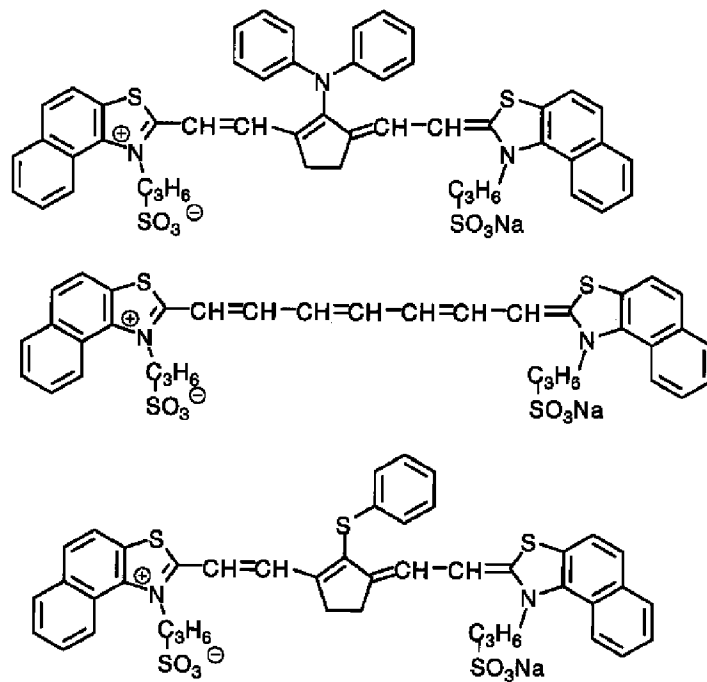


[0084] [化6]



[0085]

[化7]

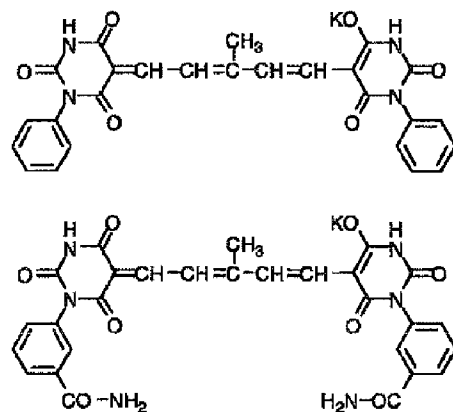


[0086] (2) オキソノール染料

前記オキソノール染料としては、特開 2009-244493 号公報の一般式 (I) で表されるオキソノール染料が好ましく、その中でもバルビツール酸環を有するバルビツール酸オキソノール染料がより好ましい。

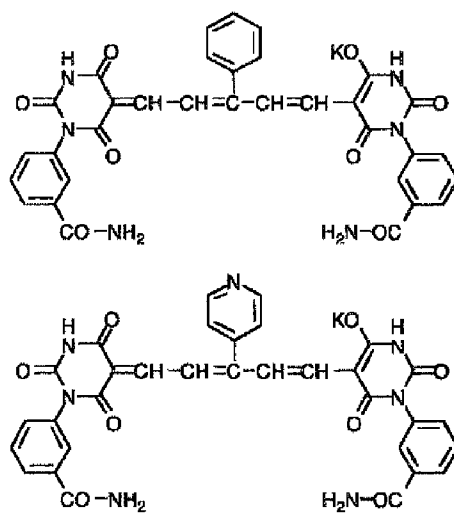
以下に、特開 2009-244493 号公報の一般式 (I) で表されるオキソノール染料の例を示すが、本発明は下記具体例に限定されるものではない。

[0087] [化8]

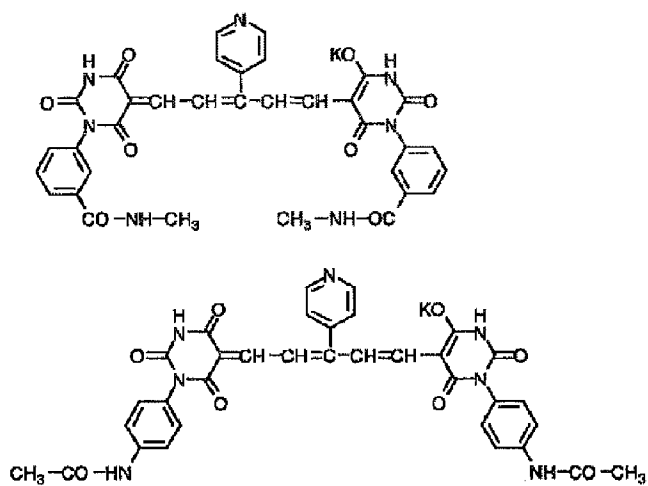


[0088]

[化9]

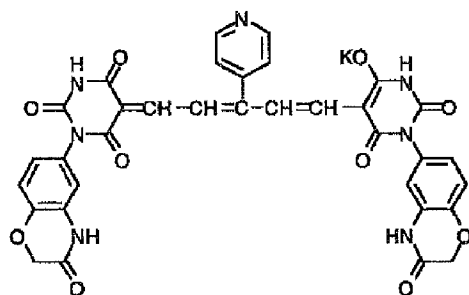
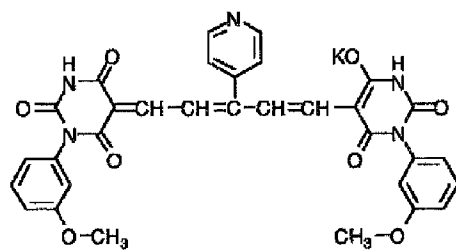


[0089] [化10]

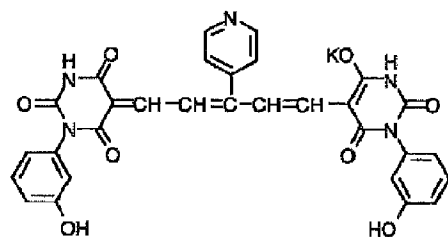
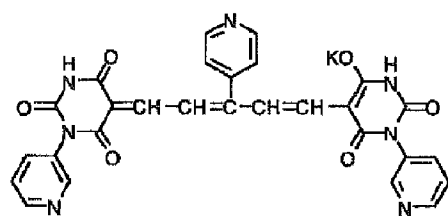


[0090]

[化11]

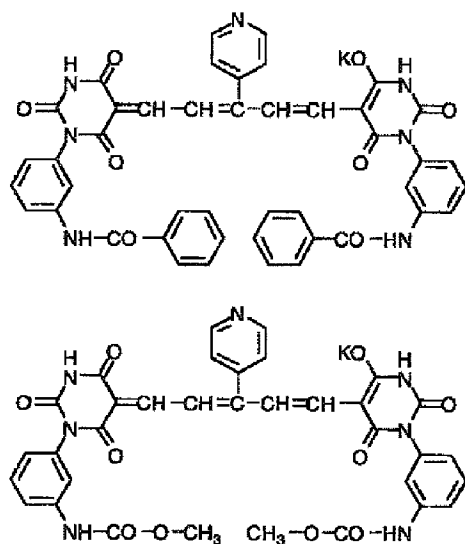


[0091] [化12]

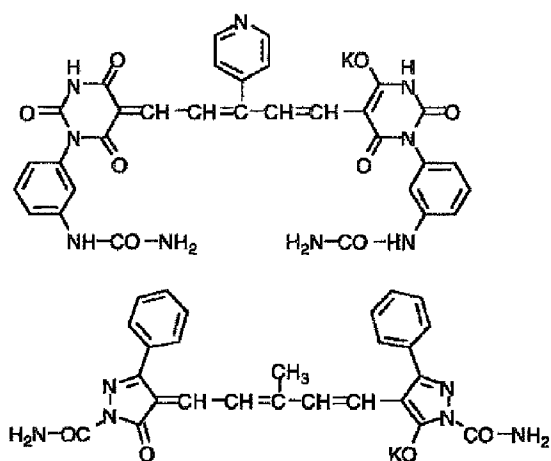


[0092]

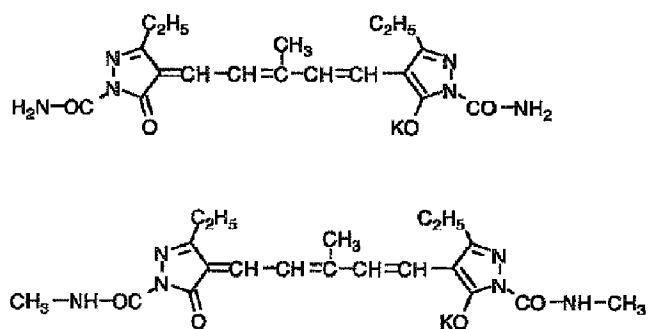
[化13]



[0093] [化14]



[0094] [化15]



[0095] (3) ピロロピロール化合物

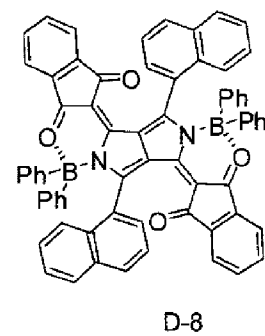
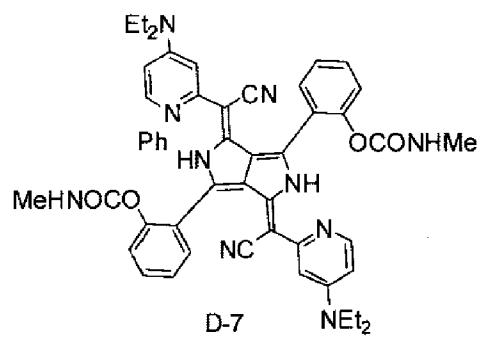
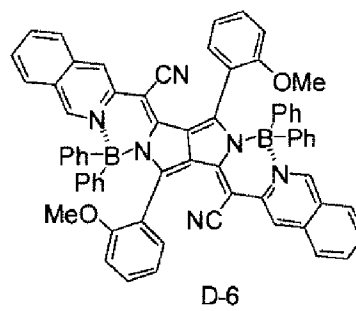
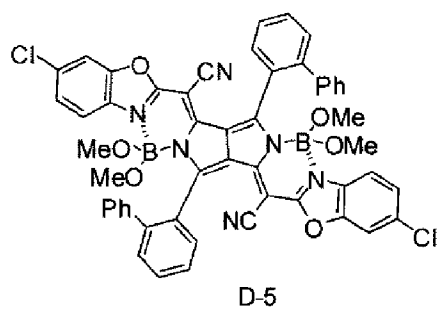
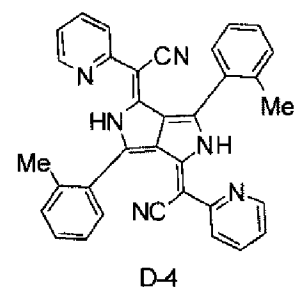
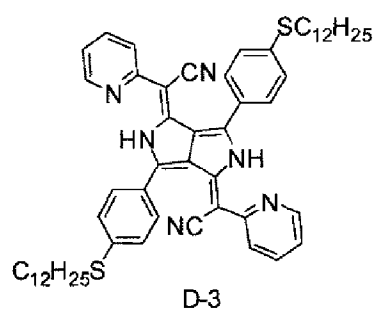
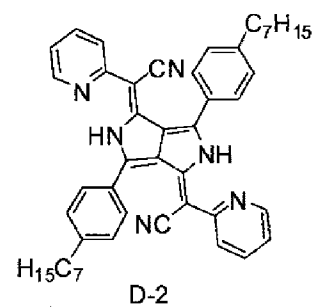
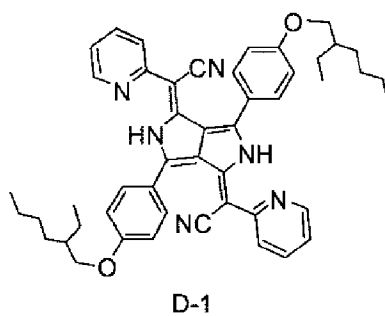
前記ピロロピロール化合物としては、特開2010-90313号公報の

一般式（１）で表されるピロロピロール化合物が好ましく、特開２０１０－９０３１３号公報の一般式（２）、（３）又は（４）のいずれかで表されるピロロピロール化合物がより好ましい。

[0096] 以下に、特開２０１０－９０３１３号公報の一般式（１）～（４）のいずれかで表されるピロロピロール化合物（色素）の具体例を示すが、本発明は下記具体例に限定されるものではない。

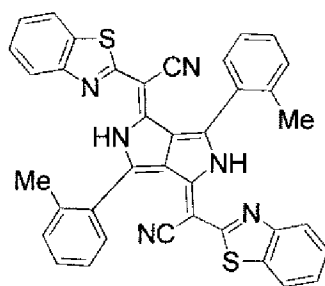
[0097]

[化16]

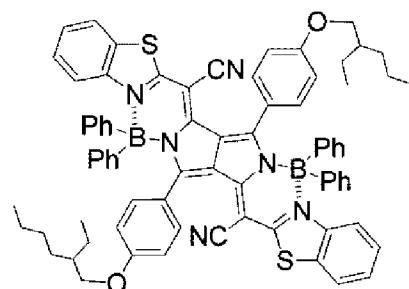


[0098]

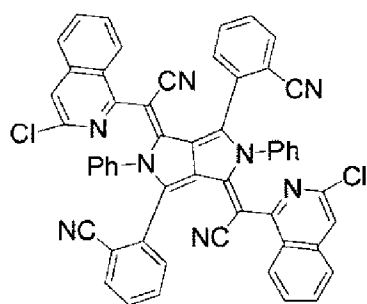
[化17]



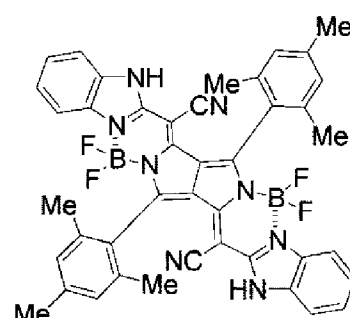
D-9



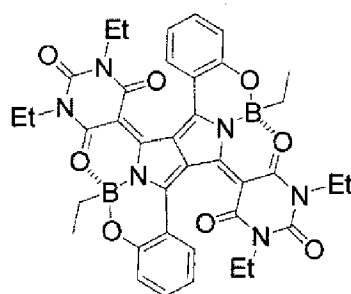
D-10



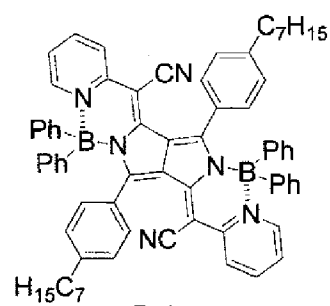
D-11



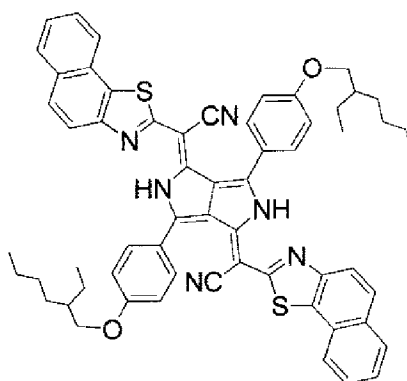
D-12



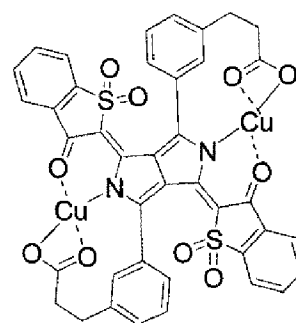
D-13



D-14



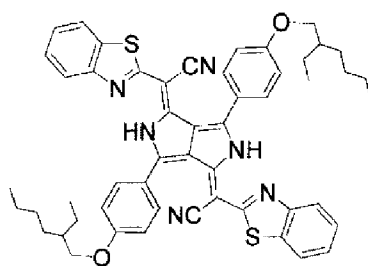
D-15



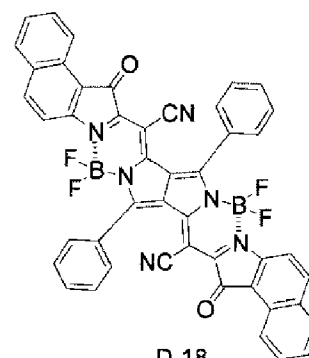
D-16

[0099]

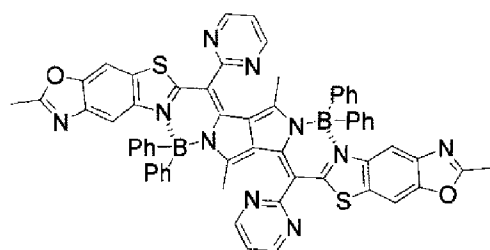
[化18]



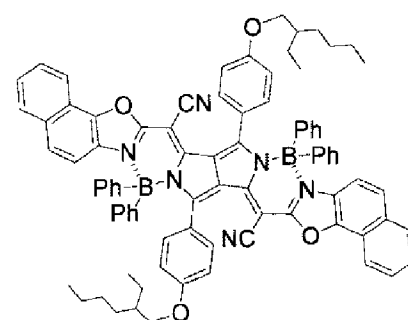
D-17



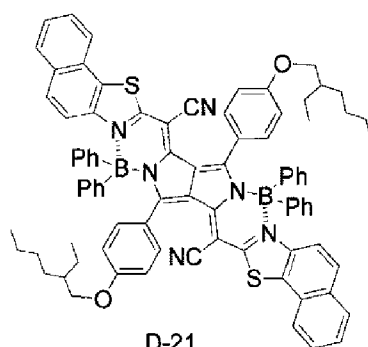
D-18



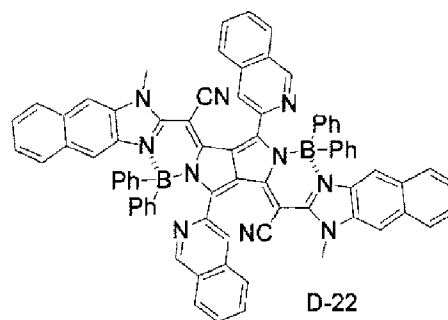
D-19



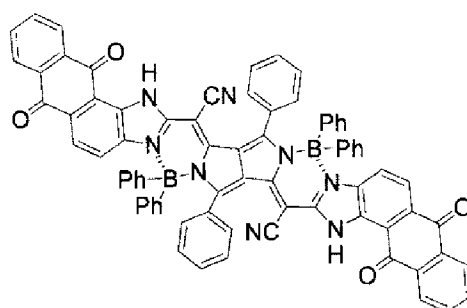
D-20



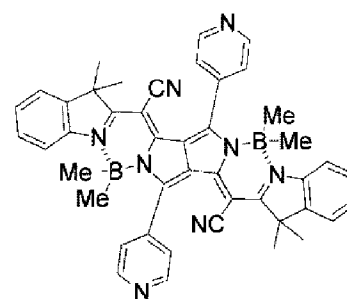
D-21



D-22



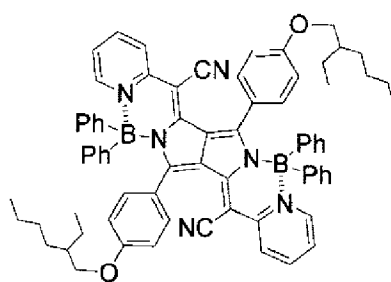
D-23



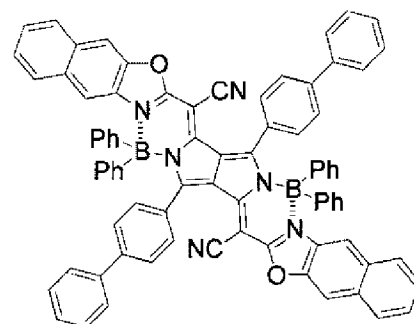
D-24

[0100]

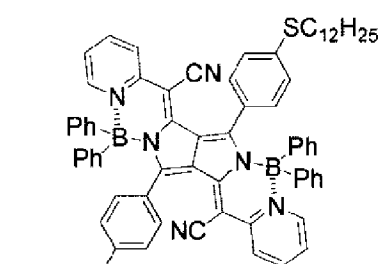
[化19]



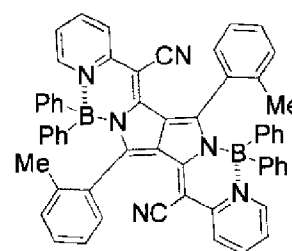
D-25



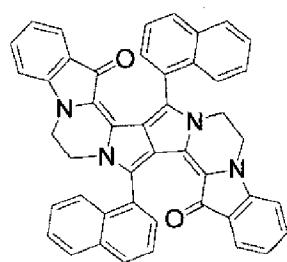
D-26



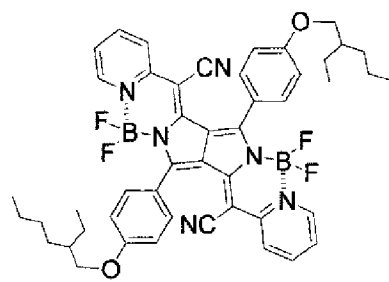
D-27



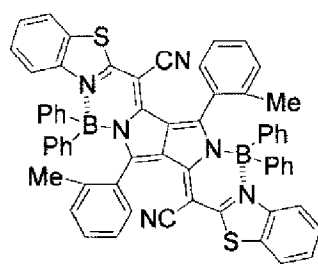
D-28



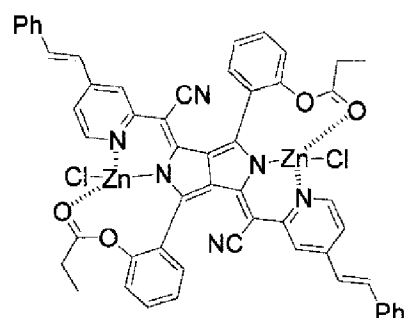
D-29



D-30



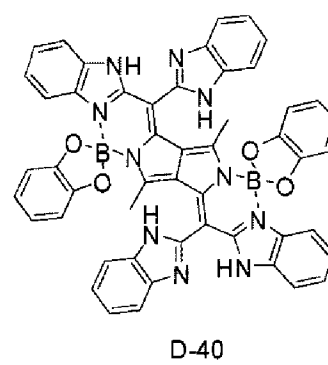
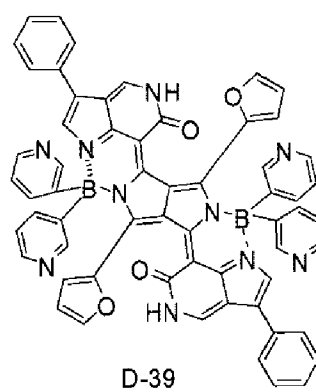
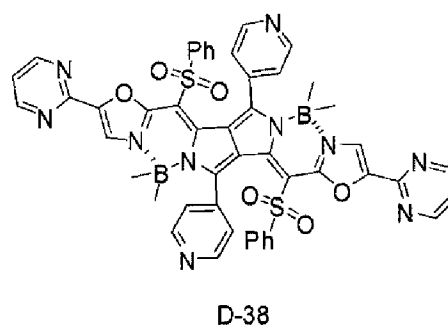
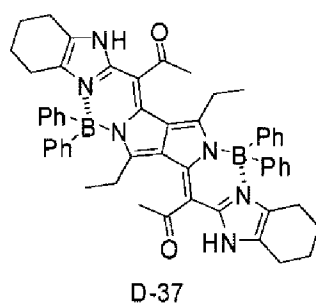
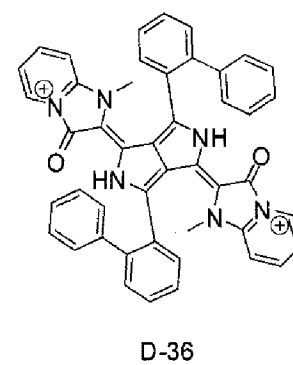
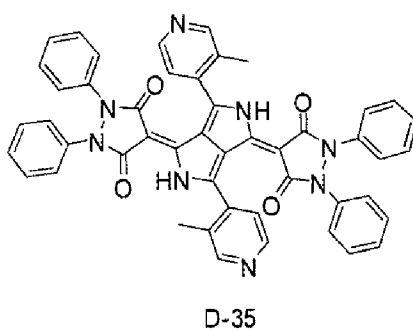
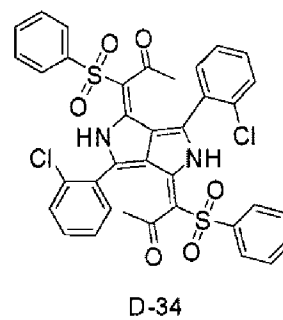
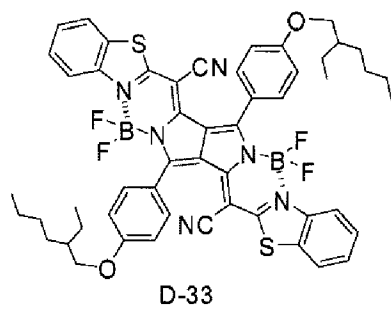
D-31



D-32

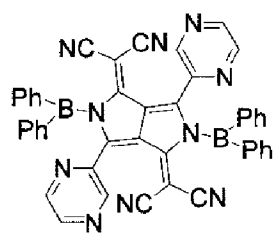
[0101]

[化20]

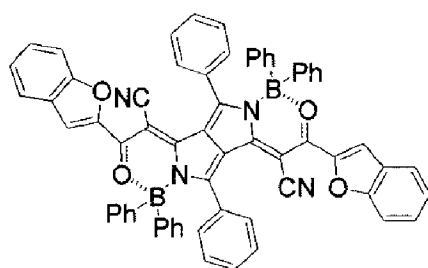


[0102]

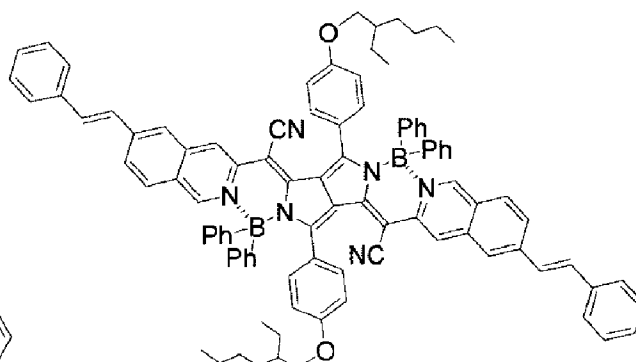
[化21]



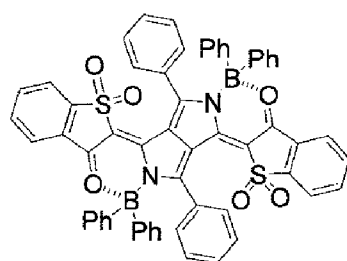
D-41



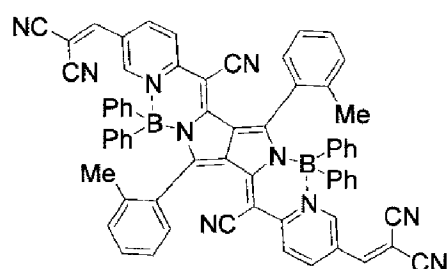
D-42



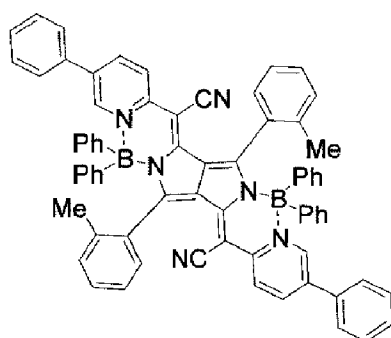
D-43



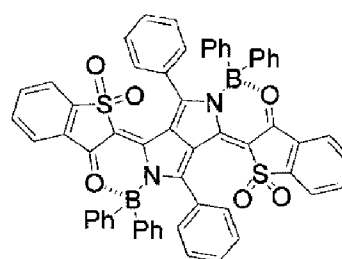
D-44



D-45



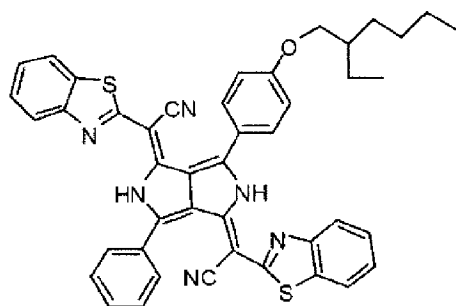
D-46



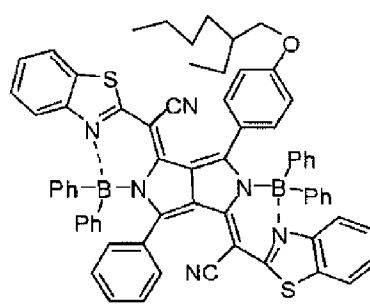
D-47

[0103]

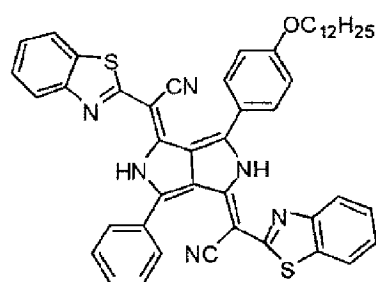
[化22]



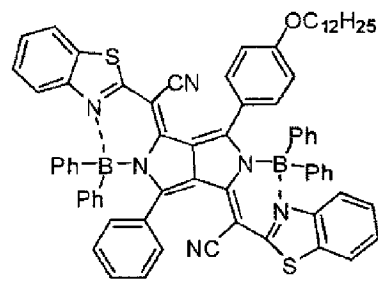
D-101



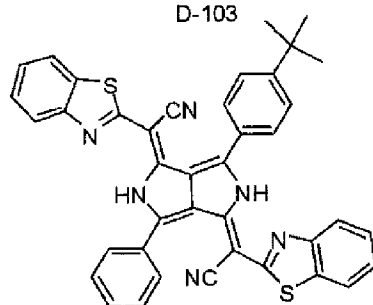
D-102



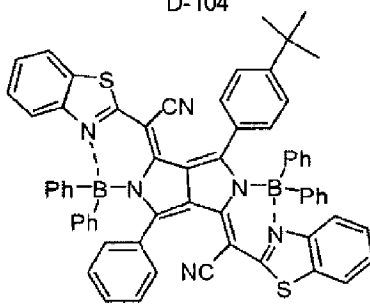
D-103



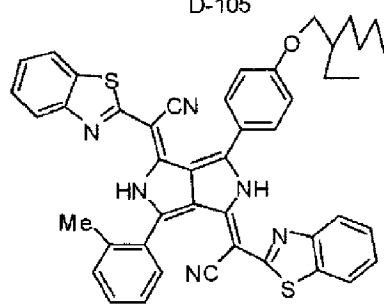
D-104



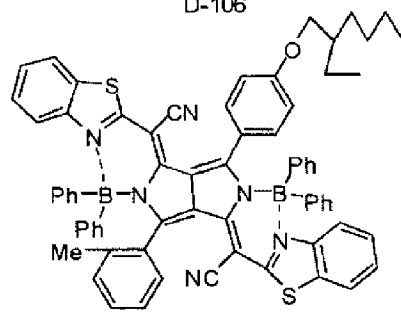
D-105



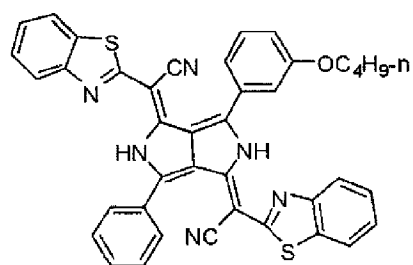
D-106



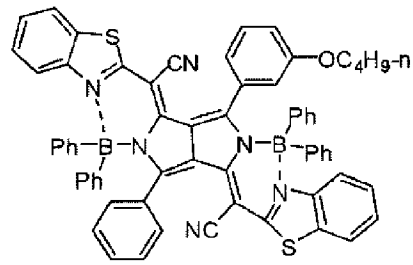
D-107



D-108

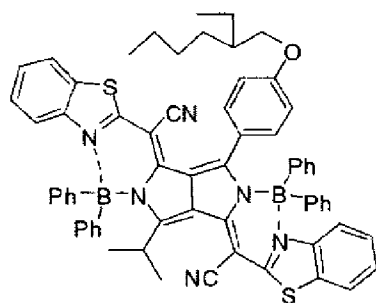


D-109

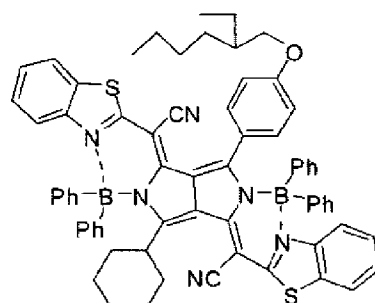


D-110

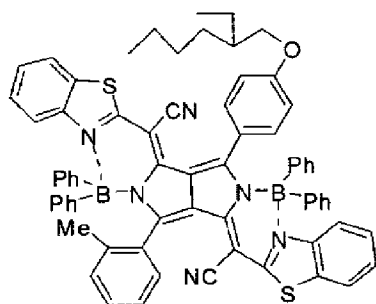
[0104] [化23]



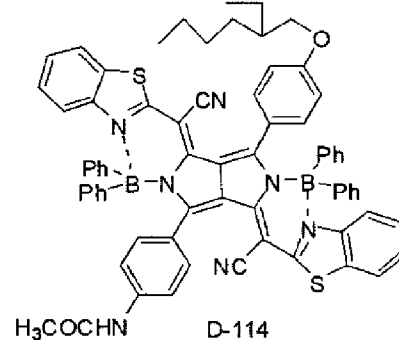
D-111



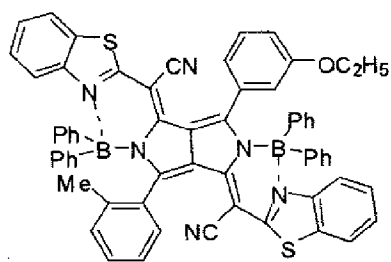
D-112



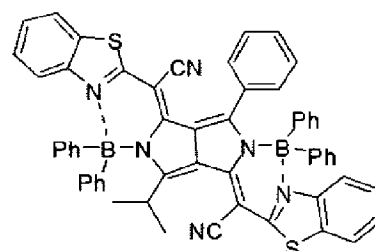
D-113



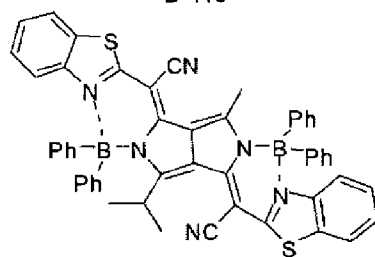
D-114



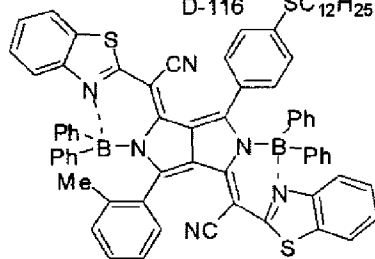
D-115



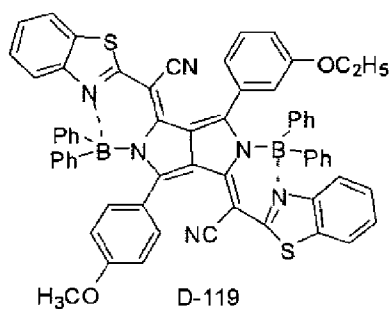
D-116



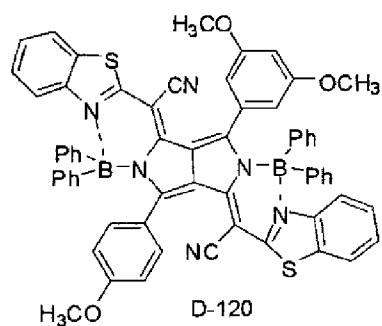
D-117



D-118

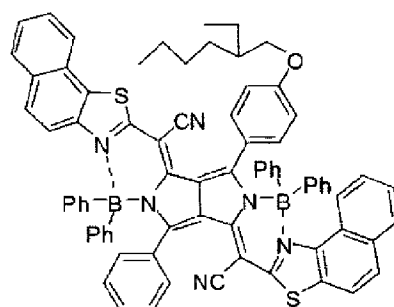


D-119

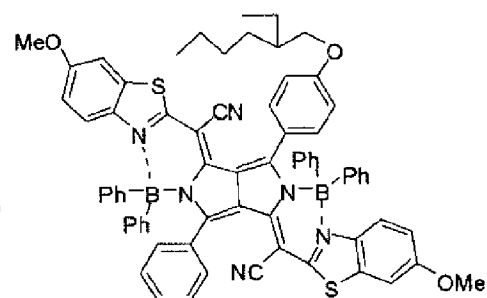


D-120

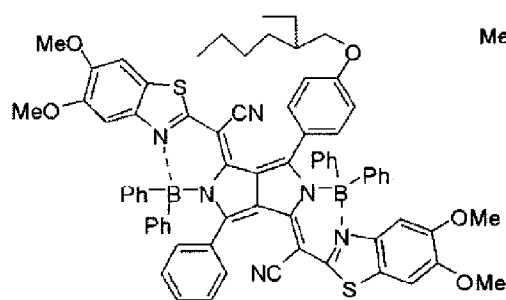
[0105] [化24]



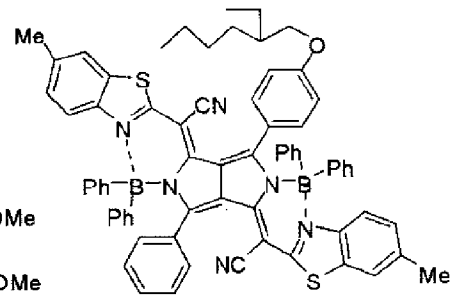
D-121



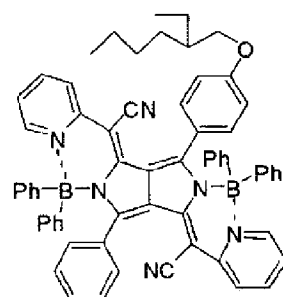
D-122



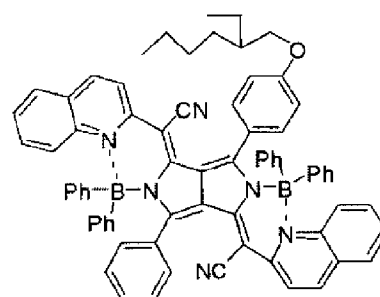
D-123



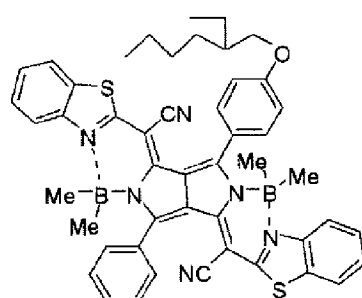
D-124



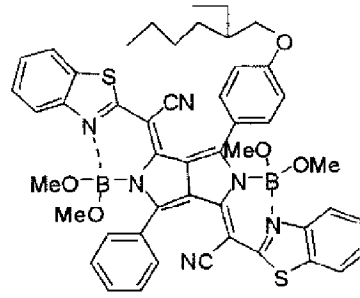
D-125



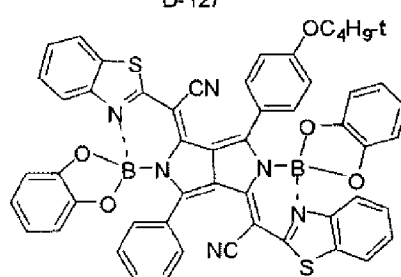
D-126



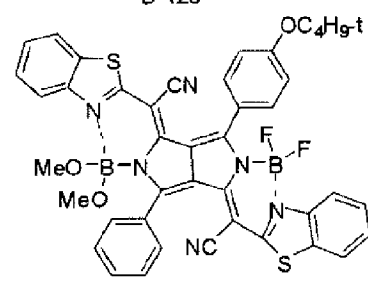
D-127



D-128

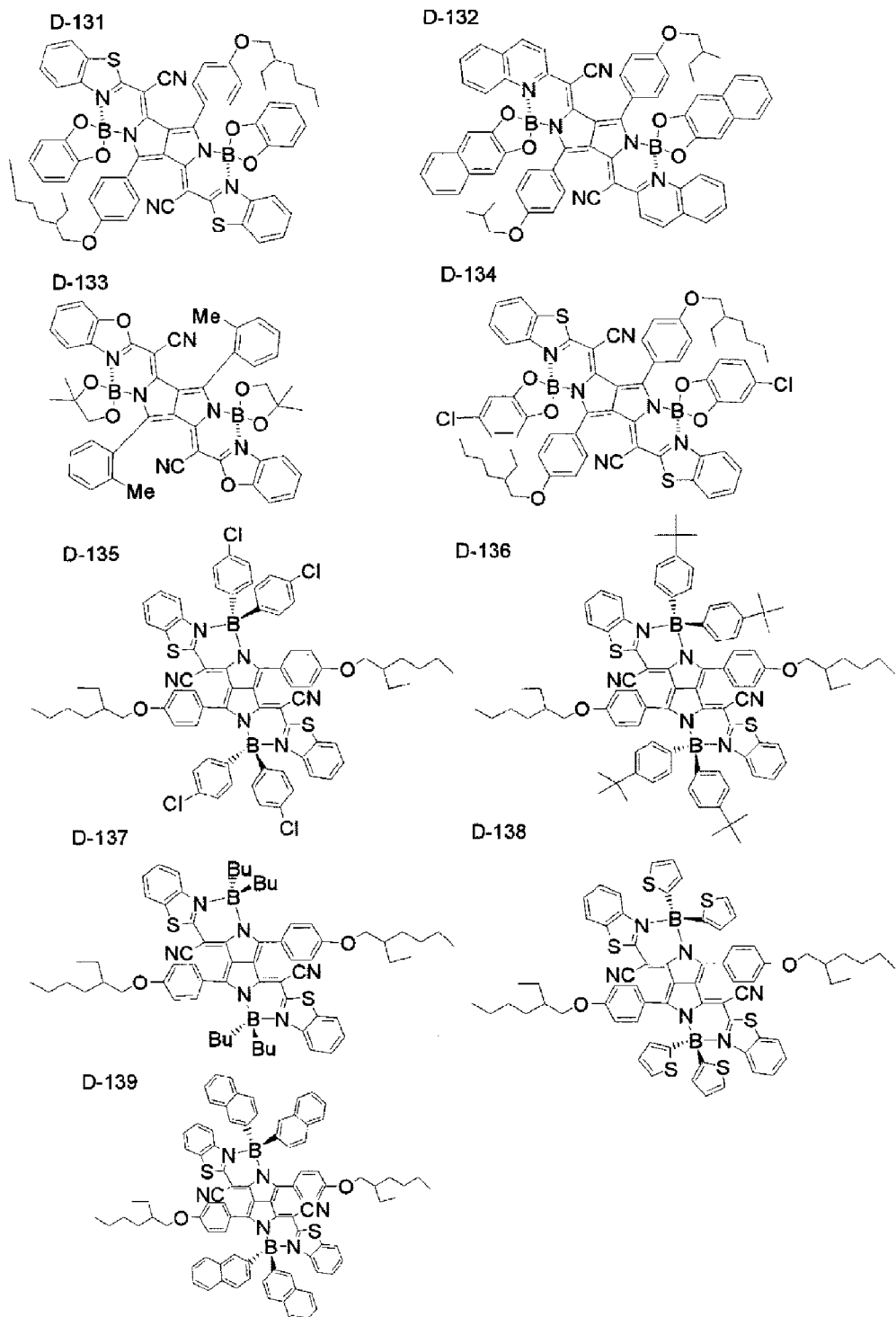


D-129



D-130

[0106] [化25]



[0107] - 1 - 3 - 3. 熱線遮蔽材料 -

前記熱線遮蔽材料としては、金属酸化物粒子を挙げることができる。

前記金属酸化物粒子としては、例えば、錫ドーパ酸化インジウム（以下、

「ITO」と略記する。）、錫ドーパ酸化アンチモン（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多層構造（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, 200 nm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ことと、可視光散乱を小さく抑えるために、0.1 μ 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。

[0108] 2. アンダーコート層

本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層と前記層Aと前記層Bを有する構成であり、上述の図1の構成のように支持体を層Bとして用い、アンダーコート層を層Aとして用い、その上に前記金属粒子含有層を配置することが好ましい態様の一つである。

また、上述の図4の構成のように支持体を層Cとして用い、アンダーコート層と第二のアンダーコート層をそれぞれ層Bおよび層Aとして用い、その上に前記金属粒子含有層を配置することが好ましい態様の一つである。

これらのような構成とすることで、容易に本発明の多層構造を形成することができる。

[0109] 前記アンダーコート層に用いられる材料としては、後述のオーバーコート層の材料と同様のものを用いることができる。

アンダーコート層と第二のアンダーコート層をそれぞれ層Bおよび層Aとして用いる場合、各層の屈折率の調整方法としては、各層に用いるバインダーを変更する方法や、微粒子を添加して調整する方法を挙げることができる。このときにアンダーコート層に用いられるバインダーや微粒子の好ましい

範囲は、後述のオーバーコート層に用いられるバインダーや微粒子の好ましい範囲と同様である。

前記アンダーコート層の厚みとしては、 $0.01\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.10\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが特に好ましく、 $0.15\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

ただし、該当するアンダーコート層を前記層Aとして用いる場合、式(1-1)または(2-1)を満たす範囲となる。

[0110] 3. 支持体

本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層と前記層Aと前記層Bを有する構成であり、上述の図1の構成のように支持体を層Bとして用いることができる。また、図4の構成のように、支持体を層Cとして用いてもよい。

本発明の多層構造は、前記金属粒子含有層の後述の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、支持体を有することが好ましい。

前記支持体としては、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、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。

前記支持体としては、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、前記多層構造の大きさなどに応じて適宜選択することができる。

前記支持体の材料としては、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、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、屈折率が高く、前記B層または前記C層としての光学特性を満たしやすい観点から好適である。

前記支持体の厚みとしては、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、通常は $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 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。前記支持体の厚みは $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\sim 75\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $35\sim 75\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、前記基材の厚みが厚くなると、多層構造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、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。

[0111] 4. オーバーコート層

本発明の多層構造は、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ていてもよく、その場合は例えば図3の構成における前記第2の層Aとして有していることが好ましい。また、前記オーバーコート層が微粒子を含有していてもよい。オーバーコート層の屈折率の調整方法としては、オーバーコート層に用いるバインダーを変更する方法や、微粒子を添加して調整する方法を挙げることができる。

本発明の多層構造はオーバーコート層を有することで、特に金属平板粒子が金属粒子含有層の表面に偏在する場合に、金属平板粒子の剥落による製造工程のコンタミ防止、別層塗布時の金属平板粒子配列乱れの防止、などができ、好ましい。

[0112] 前記微粒子は無機微粒子でも有機微粒子でもかまわないが、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-tert-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。

[0113] 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。多層構造用途では、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。

[0114] 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。

[0115] 前記オーバーコート層としては、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、微粒子以外に例えば、バインダー、マッド剤、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。

[0116] 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、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、前記紫外線吸収層にオーバーコート層としての機能を付与してもよい。

[0117] 前記オーバーコート層の厚みとしては、 $0.01\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.10\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが特に好ましく、 $0.15\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。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 100nm 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、光干渉が金属平板粒子の反射スペクトルに対し乗ってしまっ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 150nm 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とは塗布が有利であるため、一般的な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 2000nm 以下とすることが好ましい。

但し、前記オーバーコート層を、前記第二の層Aとして用いる場合、前記オーバーコート層の好ましい材料や厚みは、前記条件(1-1)または前記条件(2-1)を満たす範囲である。

[0118] 前記オーバーコート層の平均表面粗さ R_a は 5nm 以上が好ましい。

[0119] 4' . 粘着層

本発明の多層構造は、粘着層を有していることが、本発明の貼合せ構造体を形成するときに好ましい。

また、本発明の多層構造が前記オーバーコート層を有する場合は、前記粘着層を図3の構成における前記第2の層Bとして用いてもよい。また、前記粘着層の屈折率の調整方法としては、粘着層に用いるバインダーを変更する方法や、微粒子を添加して調整する方法を挙げることができる。

本発明の多層構造は、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。

但し、前記粘着層を、前記第二の層Bとして用いる場合、前記粘着層の好ましい材料および厚みは、前記条件（3-1）または前記条件（4-1）のうち少なくとも一方を満たす範囲である。

[0120] 5. 金属酸化物粒子含有層

本発明の多層構造は、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。本発明の多層構造では、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金属平板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、金属平板粒子含有層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多層構造を配置したときに、金属平板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、金属酸化物含有層で吸収されずに多層構造を透過した熱線に起因して多層構造の内側で直接受ける熱量と、多層構造の金属酸化物含有層で吸収されて間接的に多層構造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、前記金属粒子含有層の添加剤として列挙した熱線遮蔽材料を用いて、前記金属酸化物粒子含有層を形成することができる。

- [0121] 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 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 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。

- [0122] 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(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(m^2)で除することにより算出することもできる。

- [0123] 6. その他の層

(6-1. 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。本発明の多層構造は、前記六角形状乃至円形状の金属平板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、本発明の多層構造は、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。

[0124] − 6 − 1 − 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、前記金属粒子含有層の添加剤として列挙した紫外線吸収剤を用いて、前記紫外線吸収層を形成することができる。

[0125] − 6 − 1 − 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、金属平板粒子による反射効果が弱まってしまうことから、熱線源と金属平板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、0.01μm〜1,000μmが好ましく、0.02μm〜500μmがより好ましい。前記厚みが、0.01μm未満であると、紫外線の吸収が足りなくなることがあり、1,000μm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、本発明の多層構造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平板粒子層の色味が変化することがある。

[0126] ー ６ ー ２ . ハードコート層ー

耐擦傷性を付加するために、前記多層構造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。

[0127] 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。

[0128] <多層構造の製造方法>

本発明の多層構造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Ａ層、前記Ｂ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。

[0129] (金属粒子含有層の形成方法)

前記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、前記金属平板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。本発明の多層構造を製造するとき、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金属平板粒子の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、例えば銀平板粒子に対して、1～10000質量%添加することが好ましい。

前記金属粒子含有層を塗布により形成するときに用いられる塗布液への添加剤としては、特開2005-17322号公報の段落番号[0027]～[0031]に記載の界面活性剤や添加剤が挙げられる。

前記界面活性剤は特に限定されないが、脂肪族、芳香族、フッ素系のいずれの界面活性剤でもよく、また、ノニオン系、アニオン系、カチオン系のいずれの界面活性剤でもよい。前記界面活性剤としては、特開2011-218807号公報に記載のものなどを挙げることができる。また、前記界面活性剤については例えば「界面活性剤便覧」（西 一郎、今井 怡知一郎、笠井 正蔵編 産業図書（株） 1960年発行）に記載されている。界面活性剤の添加量としては0.1～30mg/m²が好ましく、より好ましくは0.2～10mg/m²の範囲である。添加量が0.1mg/m²未満であるとハジキが発生する場合があります、30mg/m²を超えると面状が悪化する場合がある。

前記界面活性剤としては、具体的には、ライオン株式会社製のFリパール8087P、三洋化成工業株式会社製のアロナクティーCL95等が好ましく用いられる。

前記界面活性剤は、1種単独で用いる以外に2種以上を組合せて用いてもよい。

[0130] また、前記金属粒子含有層の形成方法は、前記金属平板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、金属平板

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、金属平板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、 μ 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金属平板粒子の粒子間距離とを制御してもよい。

[0131] なお、面配向を促進するために、金属平板粒子を塗布後、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。

[0132] （支持体以外の層A、層Bおよび層Cの形成方法）

支持体以外の層A、層Bおよび層C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る。また、各層に用いられる添加剤としては特に制限はないが、例えば、前記金属粒子含有層を塗布により形成するときに用いられる塗布液への添加剤と同様のものを用いることが好ましい。

[0133] （粘着層の形成方法）

前記粘着層は、層A、層Bおよび層Cとして用いられてもよく、同様に塗布により形成することが好ましい。前記粘着層は例えば、前記金属粒子含有層、前記オーバーコート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。

[0134] （ドライラミネーションによる粘着剤層積層）

本発明の多層構造フィルムを使って、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、銀ナノディスク粒子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。

銀ナノディスク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、場合によっては銀ナノディスク層の配列を乱したり、銀ナノディスク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銀ナノディスク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。

[0135] [貼合せ構造体]

本発明の貼合せ構造体は、本発明の多層構造と、ガラス及びプラスチックのいずれかとを貼り合わせてなる。

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多層構造を、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合せする方法などが挙げられる。また、本発明の多層構造と、ガラス及びプラスチックのいずれかとを、塗工液を用いて貼り合わせてもよい。

[0136] 本発明の多層構造はガラス及びプラスチックのいずれかとを貼り合わせた貼合せ構造体とし、熱線遮蔽材として用いることが好ましい。前記熱線遮蔽材は、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

[0137] 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。

[0138] [製造例 1] : 銀平板粒子分散液 B 1 の調製

ー金属平板粒子の合成ー

純水 308 mL に 1 % のクエン酸ナトリウム水溶液 24.5 mL および 8 g / L のポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 16.7 mL を添加し、35℃まで加熱した。この溶液に 2.3 mM の水素化ほう素ナトリウム水溶液を 1 mL 添加し、0.5 mM の硝酸銀水溶液 (Ag-1) 363 mL を攪拌しながら添加した。この溶液を 30 分間攪拌した後、1 % のクエン酸ナトリウム水溶液 24.5 mL と 10 mM のアスコルビン酸水溶液 33 mL および純水 211 mL を添加した。さらに 0.5 mM の硝酸銀水溶液 (Ag-2) 199 mL を攪拌しながら添加した。30 分間攪拌した後、7.7 % のヒドロキノンスルホン酸カリウム水溶液 197 mL および平均分子量 10 万の不活性ゼラチン 33 g と平均分子量 2 万の不活性ゼラチン 22 g を純水 480 mL に溶解したゼラチン水溶液を反応釜に添加した。次に、1 N の硝酸 4.4 mL を添加した後、予め、13.5 % の亜硫酸ナトリウム水溶液 67 mL 、10 % 硝酸銀水溶液 228 mL および純水 369 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。この溶液を 300 分間攪拌した後、1 N の NaOH 145 mL を加えて、銀平板粒子分散液 A 1 を得た。

[0139] ー金属粒子の評価ー

(平板粒子の割合、平均粒子径 (平均円相当径)、変動係数、平均粒子厚み)

この銀平板粒子分散液 A 1 中の粒子 400 個について SEM 画像を観察し、六角形状を主とする平板状粒子を A、それ以外の不定形粒子を B として画像解析を行ったところ、A に該当する粒子個数の割合 (個数%) は 96 % で

あった。Aに該当する粒子の平均粒子径は（平均円相当径）135 nmであった。粒径分布の標準偏差を平均円相当径で割った平板粒子Aの平均円相当直径（変動係数）は17%であった。

得られた銀平板粒子分散液A1を、ガラス基板上に滴下して乾燥し、Aに該当する金属平板粒子個々の厚みを、原子間力顕微鏡（AFM）（Nano-cute11、セイコーインスツル社製）を用いて測定した。なお、AFMを用いた測定条件としては、自己検知型センサー、DFMモード、測定範囲は5 μ m、走査速度は180秒／1フレーム、データ点数は256×256とした。分散液A1中の平板状粒子の平均粒子厚みは10 nmであった。

[0140] ー金属粒子含有層の作製ー

500 mLの前記銀平板粒子分散液B1を、遠心分離器（コクサン社製H-200N、アンプルローターBN）で7,000 rpm 30分間遠心分離を行い、銀平板粒子を沈殿させた。遠心分離後の上澄み液450 mLを捨て、0.2 mMのNaOH水溶液を200 mL添加し、沈殿した六角銀平板粒子を再分散させ、銀平板粒子分散液B1を調製した。

[0141] [製造例2]：金属粒子含有層用の塗布液M1の調製

下記に示す組成の金属粒子含有層用の塗布液M1を調製した。

金属粒子含有層用の塗布液M1の組成：

ポリウレタン水溶液：ハイドランHW-350

（DIC（株）製、固形分濃度30質量%） 0.27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：アロナクティールCL-95

（三洋化成工業（株）製、固形分1質量%） 1.19質量部

銀平板粒子分散液B1 32.74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%） 0.61質量部

水 34.23質量部

メタノール 30 質量部

[0142] [製造例 3] : 金属粒子含有層用の塗布液 M 2 の調製

下記に示す組成の金属粒子含有層用の塗布液 M 2 を調製した。

金属粒子含有層用の塗布液 M 2 の組成 :

ポリウレタン水溶液 : ハイドラン HW-350

(DIC (株) 製、固形分濃度 30 質量%) 4.32 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 : アロナクティール CL-95

(三洋化成工業 (株) 製、固形分 1 質量%) 1.19 質量部

銀平板粒子分散液 B 1 32.74 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%) 0.61 質量部

水 30.18 質量部

メタノール 30 質量部

[0143] [製造例 4] : 層 A 用の塗布液 A 1 の調製

下記に示す組成の層 A 用の塗布液 A 1 を調製した。

層 A 用の塗布液 A 1 の組成 :

ポリウレタン水溶液 : ハイドラン HW-350

(DIC (株) 製、固形分濃度 30 質量%) 3.23 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 : アロナクティール CL-95

(三洋化成工業 (株) 製、固形分 1 質量%) 1.18 質量部

水 64.63 質量部

メタノール 30 質量部

[0144] [製造例 5] : 層 A 用の塗布液 A 2 の調製

下記に示す組成の層 A 用の塗布液 A 2 を調製した。

層A用の塗布液A2の組成

ポリウレタン水溶液：ハイドランHW-350

(DIC (株) 製、固形分濃度30質量%) 1.83質量部

シリカ粒子IPA分散液：スルーリア4110

(日揮触媒化成 (株) 製、固形分濃度20.5%) 4.06質量部

界面活性剤B：アロナクティーCL-95

(三洋化成工業 (株) 製、固形分1質量%) 1.18質量部

水 64.63質量部

IPA 25.94質量部

[0145] [製造例6]：層B用の塗布液B1の調製

下記に示す組成の層B用の塗布液B1を調製した。

層B用の塗布液B1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%) 3.51質量部

界面活性剤B：アロナクティーCL-95

(三洋化成工業 (株) 製、固形分1質量%) 1.20質量部

水 65.29質量部

メタノール 30質量部

[0146] [実施例1]

<多層構造の作製>

PETフィルム (東洋紡 (株) 製 A4300、厚み：75 μm 、屈折率1.66) の表面上に、アンダーコート層として、層A用の塗布液A1を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが100nmになるように塗布した。その後、130℃で1分間加熱し、乾燥、固化し、アンダーコート層を形成した。

得られたアンダーコート層の上に、金属粒子含有層用の塗布液M1を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが20nmになるように塗布した。その後、130℃で1分間加熱し、乾燥、固化し、金属粒子含有層を形成し

た。

[0147] 得られた金属粒子含有層の表面を洗浄した後、粘着層を貼り合わせた。粘着層として、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、前記金属粒子含有層表面と貼り合わせた。

得られた多層構造を、実施例1の多層構造とした。実施例1の多層構造を図1に図示した（金属粒子含有層上に形成した粘着層は不図示）。

[0148] <多層構造の評価>

－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、前記の通りに得た多層構造のヘイズ（％）を測定したところ、1.48％であった。得られた結果を下記表1に記載した。

[0149] <貼合せ構造体の作製>

得られた多層構造の剥離シートを剥がし、施工液としてリアルパーフェクト（リンテック社製）の0.5質量％希釈液を使用して透明ガラス（厚み：3mm）と貼り合わせた。

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、0.5kg/cm²の面圧で圧着した。

以上により、実施例1の多層構造をガラスに貼り合わせた、実施例1の貼り合わせ構造体を作製した。

なお、このような構成は、実際の建材への施工を模した形態である。

[0150] <貼合せ構造体の評価>

－反射スペクトル及び透過スペクトル測定－

実施例1の貼り合わせ構造体について、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。

実施例 1 の貼り合わせ構造体の他、後述の各実施例および比較例のいくつかの代表例についても同様に反射スペクトル及び透過スペクトル測定を行い、各実施例および比較例の反射スペクトルを図 7～図 9 に示した。

比較例 1 のスペクトルを図 7 に示した。

実施例 1、実施例 3 および実施例 5 のスペクトルを図 8 に示した。これらのスペクトルから、実施例 1 および 3 の貼り合わせ構造体は、比較例 4 に比べて、可視光における低い反射率と近赤外光の高い反射率を両立できていることがわかった。

実施例 9 のスペクトル図 9 に示した。このスペクトルから反射極小値が可視光領域に来ることがわかった。また、380 nm～1500 nm の範囲における反射スペクトルにおいて、その反射スペクトルの最小値（図 9 中、円で囲った部分）が 380 nm～780 nm の範囲に存在することもわかった。

[0151] ー可視光透過率ー

実施例 1 の貼り合わせ構造体について、J I S A 5 7 5 9 に基づいて可視光透過率を測定した結果を下記表 1 に記載した。

[0152] ー可視光反射率ー

実施例 1 の貼り合わせ構造体について、J I S A 5 7 5 9 に基づいて可視光反射率を測定した結果を下記表 1 に記載した。

[0153] ー日射反射率ー

実施例 1 の貼り合わせ構造体について、J I S A 5 7 5 9 に基づいて日射反射率を算出した結果を下記表 1 に記載した。

[0154] [比較例 1]

実施例 1 において、PET フィルムに層 A 用の塗布液 A 1 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 の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。比較例 1 の多層構造を図 2 に図示した（金属粒子含有層上に形成した粘着層は不図示）。

[0155] [実施例 2～5 および比較例 2、3]

実施例 1 において、PET フィルムに層 A 用の塗布液 A 1 の乾燥後の塗布厚みを下記表 1 に記載のように $60\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 、 $120\ \mu\text{m}$ 、 $140\ \mu\text{m}$ 、 $160\ \mu\text{m}$ および $180\ \mu\text{m}$ に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ～ 5 および比較例 2、3 の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。

[0156] [実施例 6]

実施例 1 において、金属粒子含有層用の塗布液 M 1 の代わりに、金属粒子含有層用の塗布液 M 2 を乾燥後の塗布厚みが $160\ \text{nm}$ となるように塗布した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 6 の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。

[0157] [実施例 7]

実施例 1 において、形成した金属粒子含有層の上に、オーバーコート層として層 A 用の塗布液 A 1 を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが $50\ \text{nm}$ になるように塗布した。その後、 130°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。

その後、オーバーコート層上に粘着剤を貼り合わせた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 7 の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。実施例 7 の多層構造を図 3 に図示した（オーバーコート層上に形成した粘着層は不図示）。

[0158] [実施例 8]

実施例 7 において、オーバーコート層の乾燥後の平均厚みが $220\ \text{nm}$ になるように層 A 用の塗布液 A 1 を塗布した以外は実施例 7 と同様にして、実施例 8 の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。

[0159] [実施例 9]

PET フィルム（東洋紡（株）製 A 4300、厚み： $75\ \mu\text{m}$ ）の表面上に、第 2 のアンダーコート層として、層 B 用の塗布液 B 1 を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが $100\ \text{nm}$ になるように塗布した。その後、 130°C で 1 分間加熱し、乾燥、固化し、第 2 のアンダーコート層を形成

した。

得られたアンダーコート層の上に、第1のアンダーコート層として、層A用の塗布液A2を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが45 nmになるように塗布した。その後、130℃で1分間加熱し、乾燥、固化し、第1のアンダーコート層を形成した。

得られた第1のアンダーコート層の上に、金属粒子含有層用の塗布液M1を、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の平均厚みが20 nmになるように塗布した。その後、130℃で1分間加熱し、乾燥、固化し、金属粒子含有層を形成した。

それ以降は実施例1と同様にして、実施例9の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。実施例9の多層構造を図4に図示した（金属粒子含有層上に形成した粘着層は不図示）。

[0160] [実施例10]

実施例9において、第1のアンダーコート層の乾燥後の平均厚みが220 nmになるように層A用の塗布液A2を塗布した以外は実施例9と同様にして、実施例10の多層構造及びその貼合せ構造体を作製した。

[0161] 実施例2～10及び比較例1～3の多層構造およびその貼合せ構造体について、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。

[0162]

[表1]

	多層構造の構成															評価						
	層C			層B			層A			金属粒子含有層		オーバーコート層 (第2の層A)				粘着層 (第2の層B)		多層構造	ガラスとの貼合せ構造体の特性			
	組成	屈折率 n3		屈折率 n2	厚み [nm]	光路長 [nm]	組成	屈折率 n1	厚み [nm]	光路長 [nm]	組成	厚み [nm]	屈折率	厚み [nm]	光路長 [nm]	組成	屈折率	へイズ 値	反射防止 波長λ [nm]	可視光 透過率 [%]	可視光 反射率 [%]	日射 反射率 [%]
比較例1	—	—	—	—	—	—	PET	1.66	75	124.5	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.48	600	77.2	11.5	15.3
比較例2	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	60	96	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.42	600	79.4	11.2	14.8
比較例3	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	80	128	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.45	600	79.5	11	14.9
実施例1	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	100	160	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.34	600	79.7	10.6	15.1
実施例2	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	120	192	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.35	600	79.9	10.3	15.3
実施例3	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	140	224	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.34	600	80	10.1	15.4
実施例4	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	160	256	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.35	600	79.9	10.2	15.3
実施例5	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	180	288	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.34	600	79.7	10.5	15.2
実施例6	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	140	224	塗布液 M2	160	—	—	—	PET —W	1.53	1.7	600	76	9.8	12.1
実施例7	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	140	224	塗布液 M1	20	塗布液 A1	1.6	80	PET —W	1.53	1.32	600	80.4	9.6	15
実施例8	—	—	—	PET	1.66	75	塗布液 A1	1.6	140	224	塗布液 M1	20	塗布液 A1	1.6	352	PET —W	1.53	1.3	600	80.4	9.5	15.2
実施例9	PET	1.66	塗布液 B1	—	100	140	塗布液 A2	1.6	45	72	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.27	600	80.9	8.7	14
実施例10	PET	1.66	塗布液 B1	—	100	140	塗布液 A2	1.6	220	352	塗布液 M1	20	—	—	—	PET —W	1.53	1.29	600	80.9	8.9	16

[0163] 表1の各実施例の結果から、本発明の多層構造およびそれを用いた本発明の貼り合わせ構造体は、反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制できることがわかった。

比較例1の結果から、金属粒子含有層と支持体の間に、本発明の条件(1-1)または条件(2-1)を満たすアンダーコート層を設けない場合は、反射を防止したい波長 λ における反射率が高くなってしまいうことがわかった。

比較例2および3の結果から、本発明の条件(1-1)または条件(2-1)を満たさない膜厚(光路長)のアンダーコート層を設けたときは、本発明の条件(1-1)または条件(2-1)を満たさない膜厚(光路長)のアンダーコート層を設けたときよりも、反射率が高くなってしまいうことがわかった。

なお、実施例6では、可視光の吸収が増えていたことを確認した。

[0164] ー金属粒子含有層中の金属平板粒子の存在範囲の確認ー

各実施例の多層構造について、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金属平板粒子の80個数%以上が存在する範囲を多層構造の垂直方向断面試料をSEM観察した画像から算出した。

その結果、各実施例の多層構造と、実施例6以外の各比較例の多層構造は、前記六角形状乃至円形状の金属平板粒子の80個数%以上が $\lambda/4$ の範囲に存在することを確認した。

[0165] (金属粒子含有層の粒子傾き角の確認)

エポキシ樹脂で多層構造を包埋処理した後、液体窒素で凍結した状態で、剃刀で割断し、多層構造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個の金属平板粒子の主平面について、基板の水平面に対する傾角(図6B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 $\pm 10^\circ$ 以下

×：傾角が $\pm 10^\circ$ を超える

その結果、実施例6の多層構造は×評価であり、その他の実施例および比較例は○評価であった。

産業上の利用可能性

[0166] 本発明の多層構造は反射を防止したい波長 λ における反射光を抑制するために、低い可視光反射率と高い赤外反射率を両立することができ、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

[0167]	1	支持体
	2	金属粒子含有層
	3	金属平板粒子
	4	オーバーコート層
	5	アンダーコート層
	5'	第二のアンダーコート層
	6	粘着層
	D	直径
	L	厚み
	F (λ)	粒子存在域厚み

請求の範囲

[請求項1]

金属粒子含有層と、

屈折率が n_1 である層 A と、

屈折率が n_2 である層 B とをこの順で有し、

下記条件 (1-1) または (2-1) のいずれかの条件を満たすことを特徴とする多層構造。

条件 (1-1) : $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式 (1-1) を満たす。

式 (1-1)

$$\lambda/4 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/2 + m\lambda/2$$

(式 (1-1) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

条件 (2-1) : $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式 (2-1) を満たす。

式 (2-1)

$$0 + m\lambda/2 < n_1 \times d_1 < \lambda/4 + m\lambda/2$$

(式 (2-1) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

[請求項2]

下記条件 (1-2) または (2-2) のいずれかの条件を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の多層構造。

条件 (1-2) : $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式 (1-2) を満たす。

式 (1-2)

$$7\lambda/24 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 11\lambda/24 + m\lambda/2$$

(式 (1-2) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

条件 (2-2) : $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式 (2-2) を満たす。

式 (2-2)

$$1\lambda/24 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 5\lambda/24 + m\lambda/2$$

(式 (2-2) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

[請求項3] 下記条件 (1-3) または (2-3) のいずれかの条件を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多層構造。

条件 (1-3) : $n_1 < n_2$ 、かつ、下記式 (1-3) を満たす。

式 (1-3)

$$5\lambda/16 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 7\lambda/16 + m\lambda/2$$

(式 (1-3) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

条件 (2-3) : $n_1 > n_2$ 、かつ、下記式 (2-3) を満たす。

式 (2-3)

$$1\lambda/16 + m\lambda/2 \leq n_1 \times d_1 \leq 3\lambda/16 + m\lambda/2$$

(式 (2-3) 中、 m は 0 以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長 (単位: nm) を表し、 n_1 は層 A の屈折率を表し、 d_1 は層 A の厚み (単位: nm) を表す。)

[請求項4] 前記金属粒子含有層が銀粒子含有層であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の多層構造。

[請求項5] 前記金属粒子含有層中の金属粒子の形状の主成分が、六角形状乃至円形状の金属平板粒子であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の多層構成。

[請求項6] 前記金属粒子含有層内において、前記六角形状乃至円形状の金属平

板粒子の80個数%以上が、厚みにして $\lambda/4$ の範囲に存在することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の多層構造（ λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表す）。

[請求項7] 前記金属粒子含有層の厚みが $\lambda/4$ 以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の多層構造（ λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表す）。

[請求項8] 前記金属粒子含有層の片側に前記層Bと接する層Cを有し、
前記層Bが下記式（3-1）を満たすことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の多層構造。

式（3-1）

$$L\lambda/4 - \lambda/8 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/8$$

（式（3-1）中、 L は1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み（単位：nm）を表す。）

[請求項9] 前記層Bが下記式（3-2）を満たすことを特徴とする請求項8に記載の多層構造。

式（3-2）

$$L\lambda/4 - \lambda/12 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/12$$

（式（3-2）中、 L は1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み（単位：nm）を表す。）

[請求項10] 前記層Bが下記式（3-3）を満たすことを特徴とする請求項8または9に記載の多層構造。

式（3-3）

$$L\lambda/4 - \lambda/16 \leq n^2 \times d^2 \leq L\lambda/4 + \lambda/16$$

（式（3-3）中、 L は1以上の整数を表し、 λ は反射を防止したい波長（単位：nm）を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み（単位：nm）を表す。）

- [請求項11] 前記金属粒子含有層の片側に層Bと接する層Cを有し、
前記層Bが下記式(4-1)を満たすことを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の多層構造。

式(4-1)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 8 \leq n^2 \times d^2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 8$$

(式(4-1)中、kは1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

- [請求項12] 前記層Bが下記式(4-2)を満たすことを特徴とする請求項11に記載の多層構造。

式(4-2)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 12 \leq n^2 \times d^2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 12$$

(式(4-2)中、kは1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

- [請求項13] 前記層Bが下記式(4-3)を満たすことを特徴とする請求項11または12に記載の多層構造。

式(4-3)

$$k\lambda' / 4 - \lambda / 16 \leq n^2 \times d^2 \leq k\lambda' / 4 + \lambda / 16$$

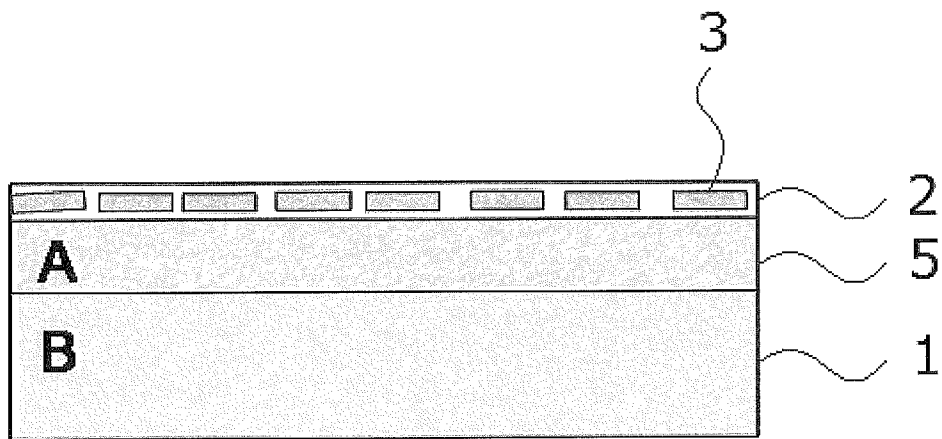
(式(4-3)中、kは1以上の整数を表し、 λ' は強い反射を持たせたい波長(単位: nm)を表し、 n^2 は層Bの屈折率を表し、 d^2 は層Bの厚み(単位: nm)を表す。)

- [請求項14] 前記層Bが複数の層B'からなる積層体であり、前記層B'がどの層もそれぞれ前記式(3-1)または前記式(4-1)の少なくとも一方を満たすことを特徴とする請求項8～13のいずれか一項に記載の多層構造。

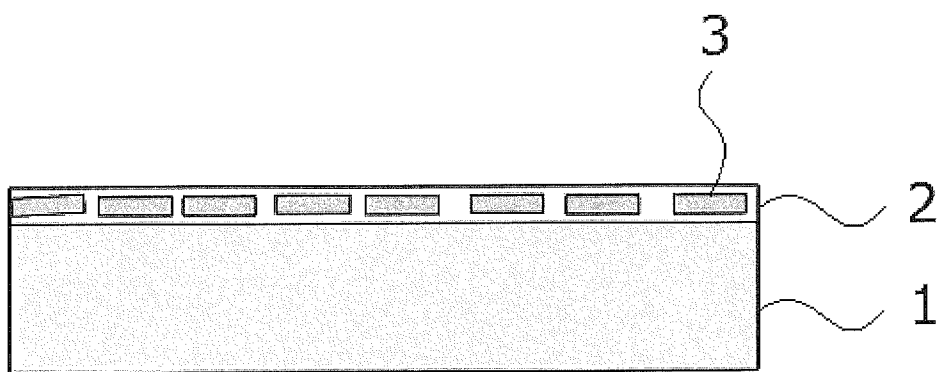
- [請求項15] 前記層Cの屈折率 n_3 が、前記層Bの屈折率 n_2 よりも大きいことを特徴とする請求項8～14のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項16] 前記金属粒子含有層の前記層Aおよび前記層Bの反対側に、前記条件(1-1)または(2-1)を満たす第二の層Aおよび第二の層Bが存在することを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項17] 前記 m が1以上であることを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項18] 支持体を含むことを特徴とする請求項1～17のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項19] 支持体を含み、前記支持体が前記層Bであることを特徴とする請求項1～18のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項20] 支持体を含み、前記支持体が前記層Cであることを特徴とする請求項8～19のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項21] 前記支持体が、波長 λ における屈折率1.55以上であることを特徴とする請求項18～20のいずれか一項に記載の多層構造(λ は反射を防止したい波長(単位: nm)を表す)。
- [請求項22] 前記支持体が、PETを主成分とすることを特徴とする請求項18～21のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項23] 反射スペクトルの極小値が、380 nm～780 nmの可視光領域に存在することを特徴とする請求項1～22のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項24] 380 nm～1500 nmの範囲における反射スペクトルにおいて、その反射スペクトルの最小値が380 nm～780 nmの範囲に存在することを特徴とする請求項1～23のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項25] 可視光透過率が60%以上であることを特徴とする請求項1～24のいずれか一項に記載の多層構造。

- [請求項26] ヘイズ値が5%以下であることを特徴とする請求項1～25のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項27] 前記反射を防止したい波長 λ が400～700nmであることを特徴とする請求項1～26のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項28] 用途が熱線遮蔽材であることを特徴とする請求項1～27のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項29] さらに粘着層を含むことを特徴とする請求項1～28のいずれか一項に記載の多層構造。
- [請求項30] 前記金属粒子含有層の前記層Aおよび前記層Bの反対側に、前記条件(1-1)または(2-1)を満たす第二の層Aおよび第二の層Bが存在し、
前記第二の層Bが前記粘着層であることを特徴とする請求項29に記載の多層構造。
- [請求項31] 請求項1～30のいずれか一項に記載の多層構造と、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。

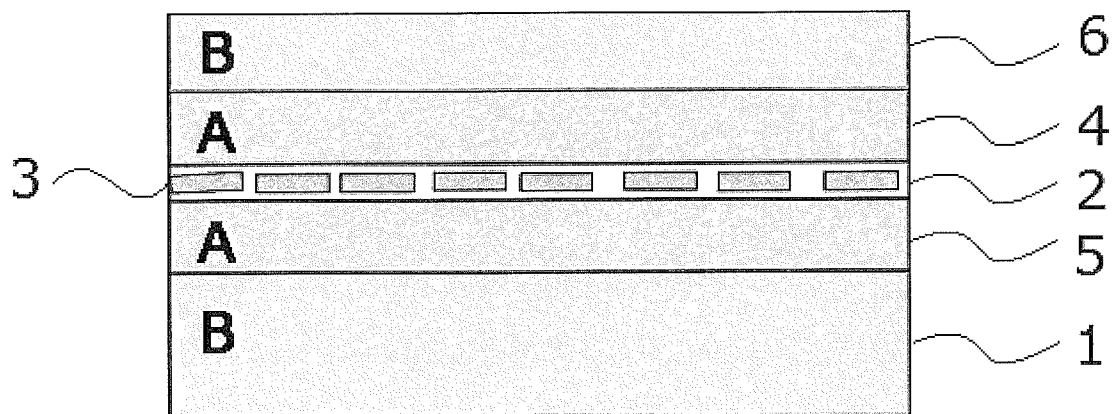
[図1]



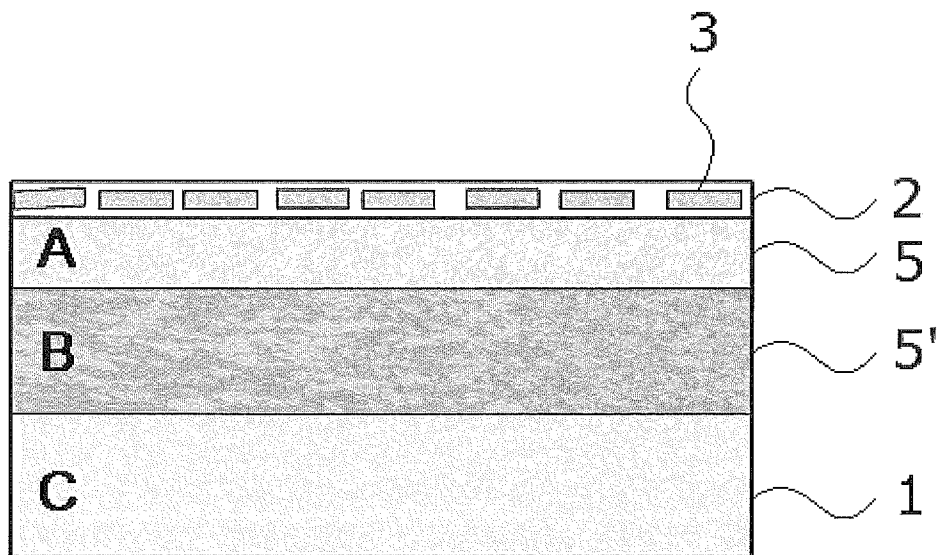
[図2]



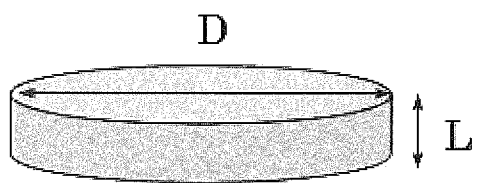
[図3]



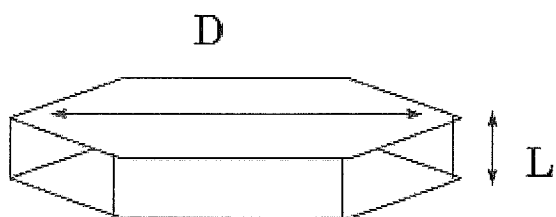
[図4]



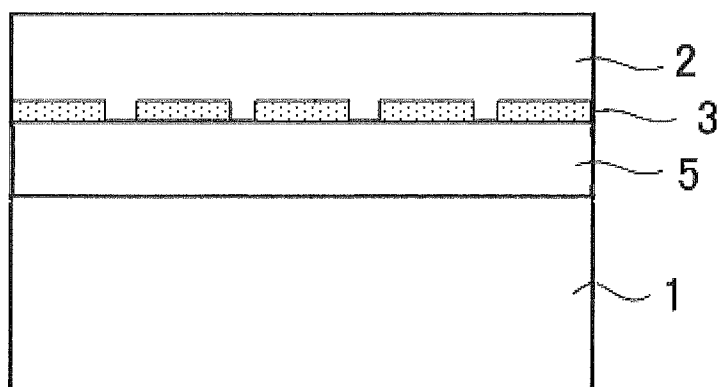
[図5A]



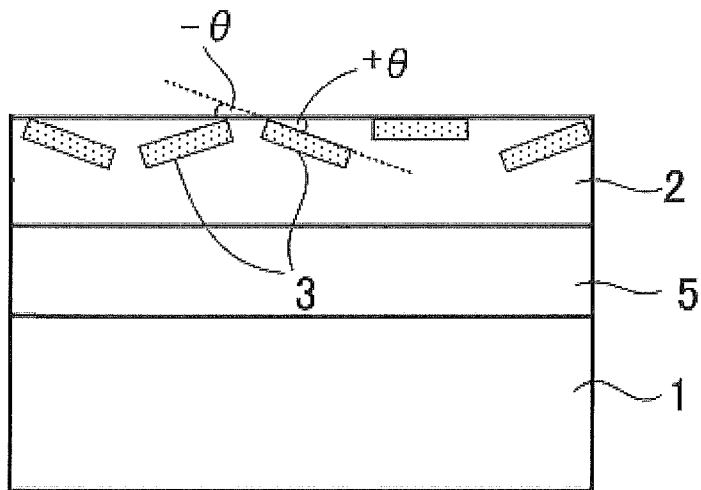
[図5B]



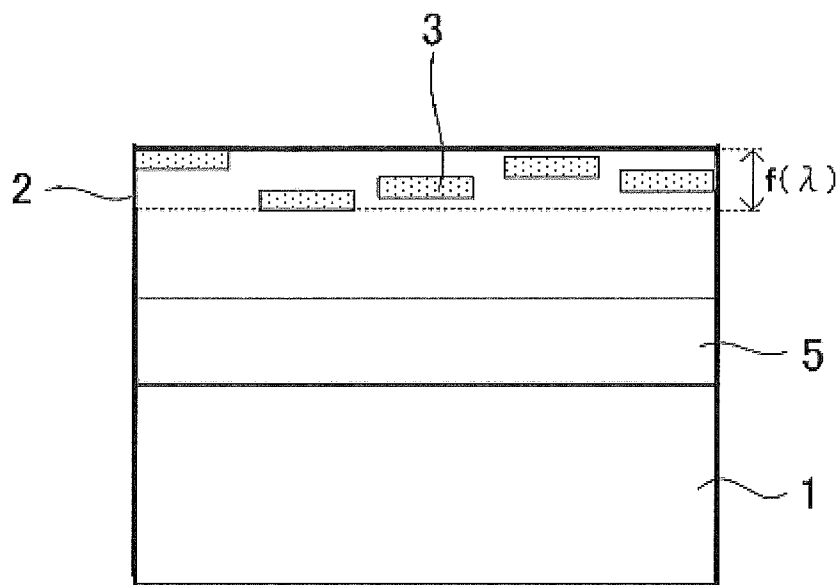
[図6A]



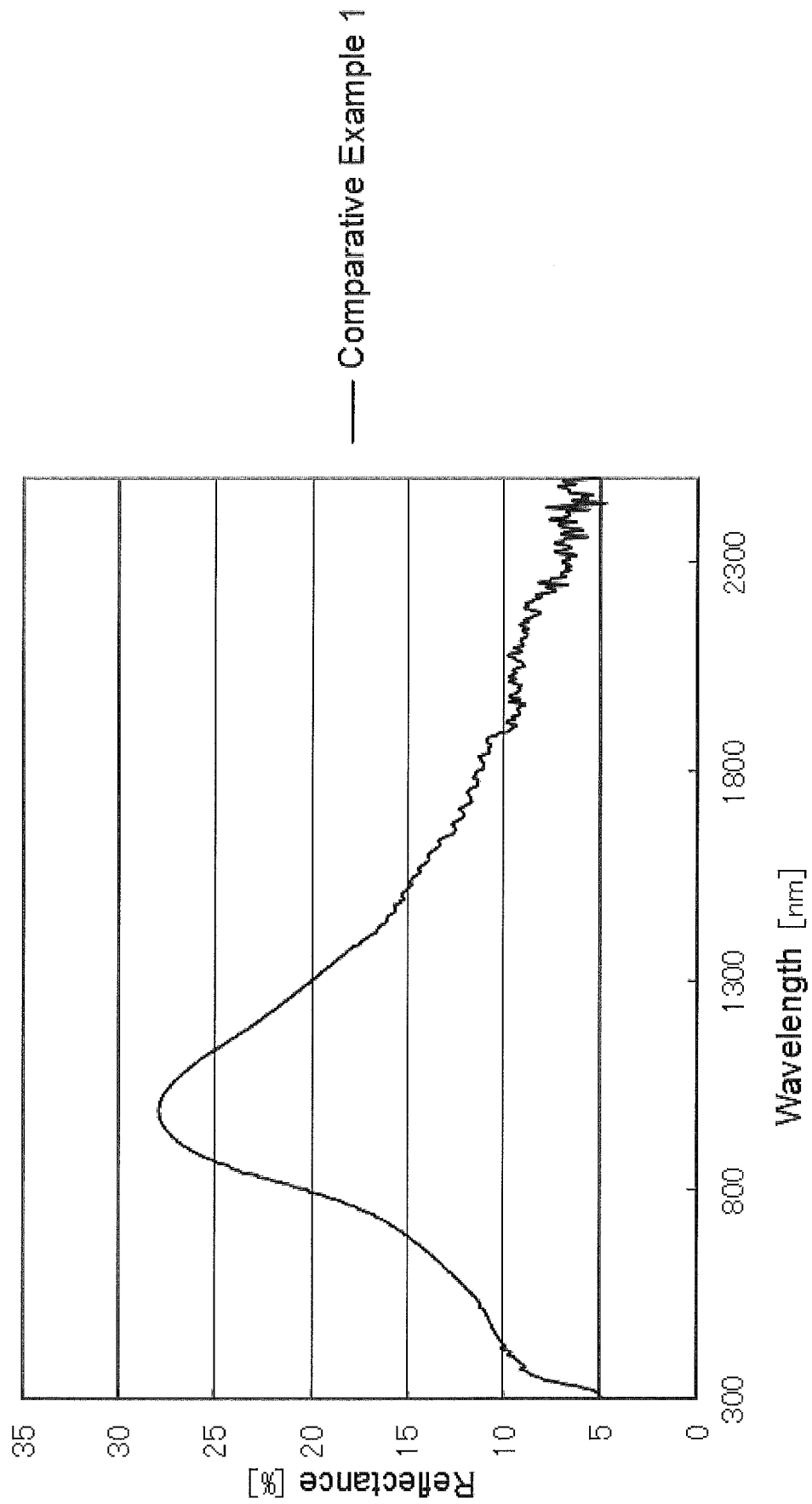
[図6B]



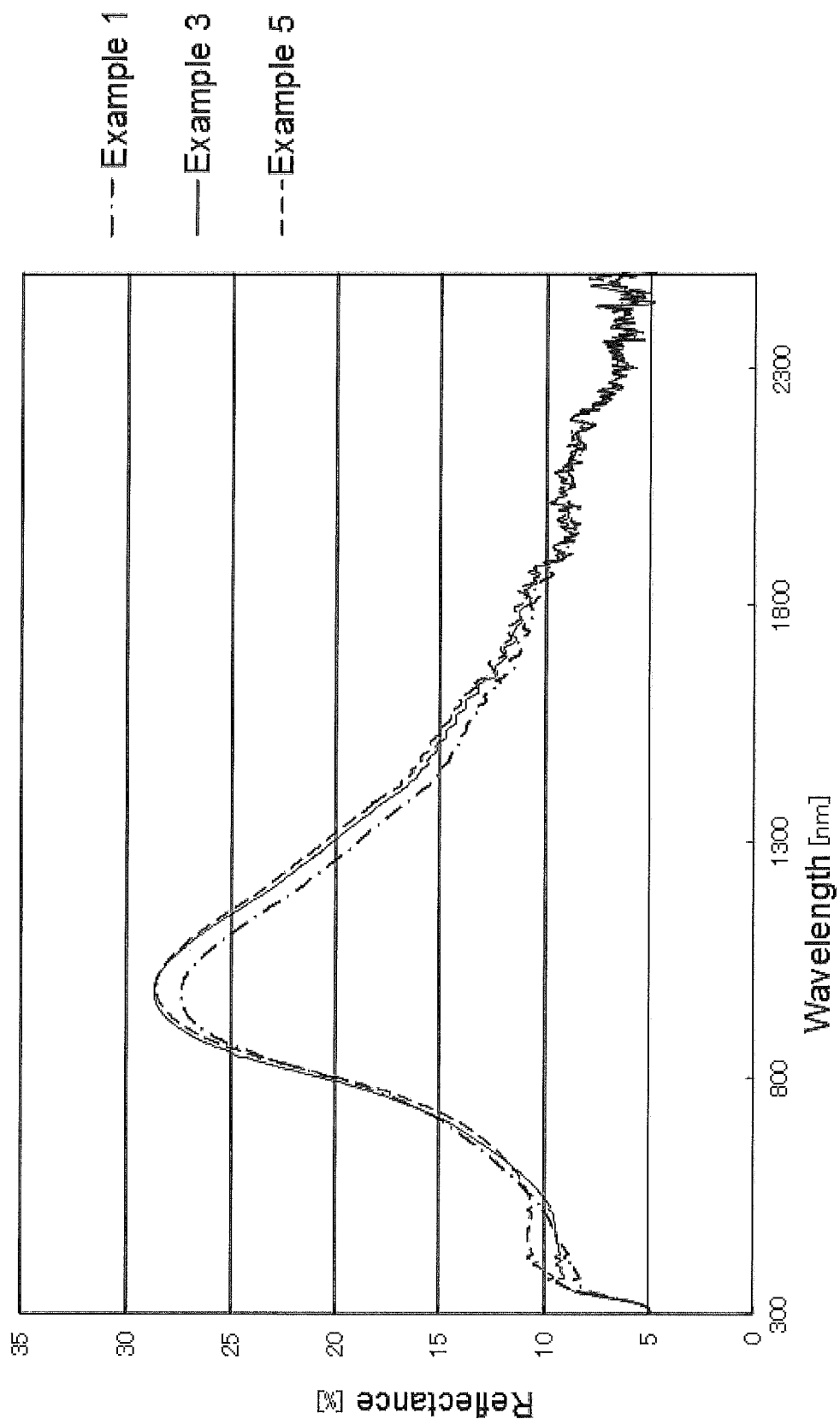
[図6C]



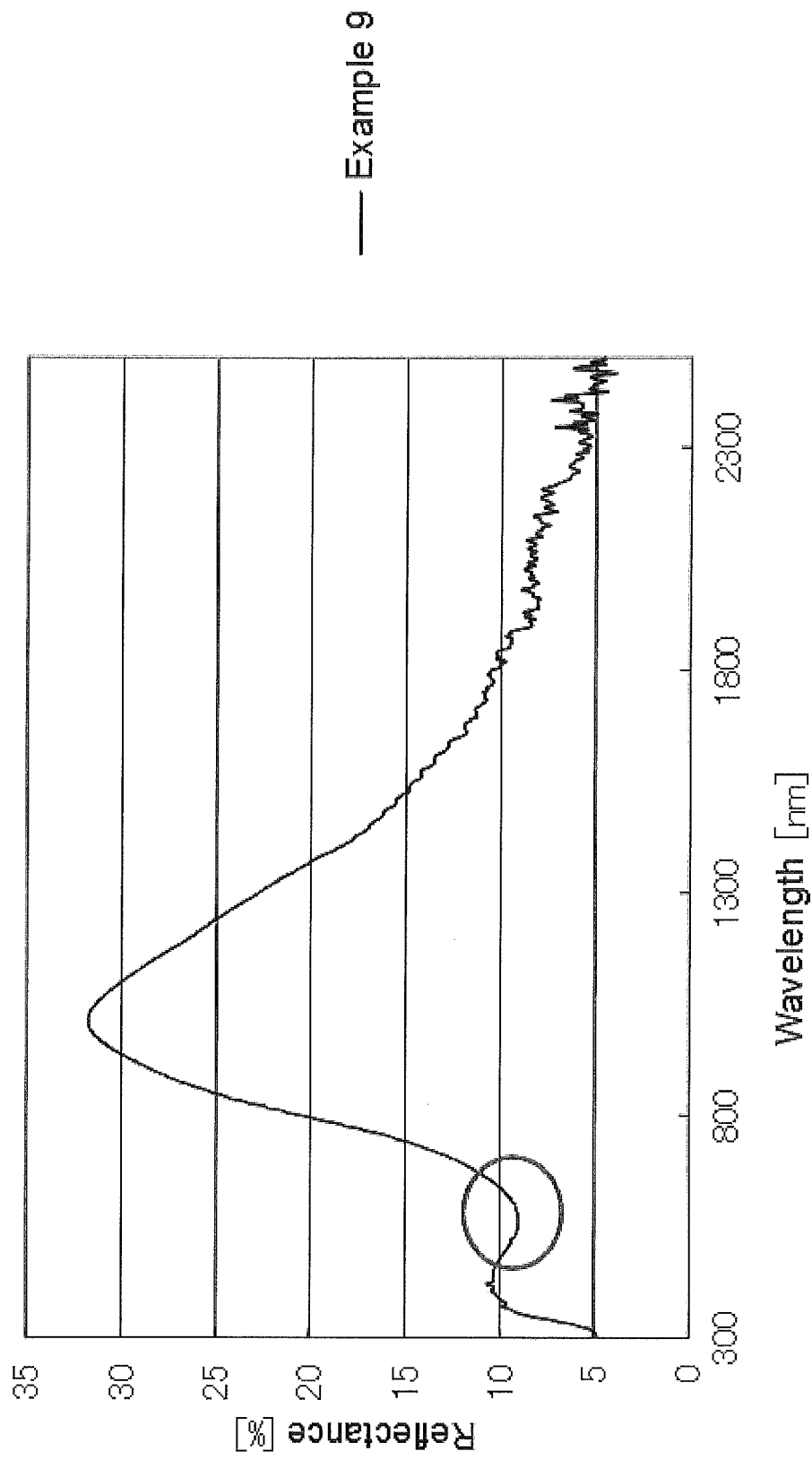
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(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)

B32B1/00-43/00, G02B5/20-5/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
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.
X A	WO 2012/057199 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; paragraphs [0001], [0003], [0006], [0007], [0024], [0030], [0031], [0034] to [0040], [0044], [0070]; examples & US 2013/0215501 A	1-3, 7-31 4-6
A	JP 2012-108207 A (Fujifilm Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims; paragraphs [0001], [0015] to [0032]; examples & WO 2012/066841 A1	1-31

☒ 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
17 October, 2013 (17.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-018652 A (Fujifilm Corp.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; paragraphs [0007] to [0014], [0018] to [0025]; examples & US 2008/0013179 A1	1-31
A	JP 2009-166243 A (Toray Advanced Film Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims; paragraphs [0035] to [0041] (Family: none)	1-31
A	JP 2010-025996 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0012], [0032], [0033] (Family: none)	1-31
A	JP 2009-053373 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraphs [0004], [0070], [0071] (Family: none)	1-31

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, G02B5/20-5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/057199 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.05.03, 請求の範囲, [0001], [0003], [0006], [0007], [0024], [0030], [0031], [0034] - [0040], [0044], [0070], 実施例 & US 2013/0215501 A	1-3, 7-31 4-6
A	JP 2012-108207 A（富士フイルム株式会社）2012.06.07, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0015】 - 【0032】, 実施例 & WO 2012/066841 A1	1-31

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 7 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

増田 亮子

4 S

4 8 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
A	JP 2008-018652 A (富士フイルム株式会社) 2008.01.31, 特許請求の範囲, 【0007】－【0014】, 【0018】－【0025】, 実施例 & US 2008/0013179 A1	1-31
A	JP 2009-166243 A (東レフィルム加工株式会社) 2009.07.30, 特許請求の範囲, 【0035】－【0041】 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2010-025996 A (日立マクセル株式会社) 2010.02.04, 特許請求の範囲, 【0012】, 【0032】, 【0033】 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2009-053373 A (パナソニック電工株式会社) 2009.03.12, 特許請求の範囲, 【0004】, 【0070】, 【0071】 (ファミリーなし)	1-31