

(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5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/073379 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/28 (2006.01) **G02B 5/26** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078732
- (22) 国際出願日: 2013年10月23日(23.10.2013)
- (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 2012-246462 2012年11月8日(08.11.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高 友香子(TAKA, Yukako); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ
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: OPTICAL MULTILAYER FILM, INFRARED SHIELDING FILM, AND INFRARED SHIELDING BODY

(54) 発明の名称: 光学積層フィルム、赤外遮蔽フィルムおよび赤外遮蔽体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an optical multilayer film which has excellent interlayer adhesion; an infrared shielding film; and an infrared shielding body which is provided with the infrared shielding film. An optical multilayer film of the present invention comprises a base and a reflective layer that reflects at least light. The reflective layer has a plurality of laminated refractive index layers, and at least one refractive index layer has a refractive index that is different from that of at least one of the refractive index layers adjacent to the one refractive index layer. The refractive index layers contain a polyvinyl alcohol resin. The average polymerization degree of the polyvinyl alcohol resin contained in one refractive index layer is different from the average polymerization degree of the polyvinyl alcohol resin contained in at least one of the refractive index layers adjacent to the refractive index layer; or alternatively, the polymerization degree of the maximum amount of the polyvinyl alcohol resin contained in one refractive index layer is different from the polymerization degree of the maximum amount of the polyvinyl alcohol resin contained in at least one of the refractive index layers adjacent to the refractive index layer.

(57) 要約: 本発明は、層間密着性に優れる光学積層フィルム、赤外遮蔽フィルムおよびその赤外遮蔽フィルムを設けた赤外遮蔽体を提供することを目的とする。本発明の光学積層フィルムは、基材と、少なくとも光を反射する反射層とを有する、光学積層フィルムであって、前記反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、前記屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有し、前記屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有し、一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度と異なる、または一の前記屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度と異なる。

WO 2014/073379 A1

明 細 書

発明の名称：

光学積層フィルム、赤外遮蔽フィルムおよび赤外遮蔽体

技術分野

[0001] 本発明は、光学積層フィルム、赤外遮蔽フィルムおよび赤外遮蔽体に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーへの関心の高まりから、冷房設備にかかる負荷を減らすために、建物や車両の窓ガラスに装着させて、太陽光の熱線の透過を遮断する赤外遮蔽フィルムの要望が高まってきている。

[0003] 従来、赤外遮蔽フィルムとして、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層させた積層膜を蒸着法、スパッタ、などのドライ製膜法で作製する提案がされている。また、交互に積層させた積層膜の光学膜厚を調整することで、赤外光に代えて可視光を反射するように設計することも知られている。

[0004] しかし、ドライ製膜法は、形成に用いる真空装置等が大型になり、製造コストが高く、大面積化が困難であり、さらに、基材が耐熱性素材に限定される等の課題がある。

[0005] 近年、上記のような課題を有しているドライ製膜法に代えて、湿式塗布法を用いて近赤外反射フィルムを形成する方法が報告された（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2012/014607号（US 2013/0107355 A1に相当）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に開示されている近赤外反射フィルムは、層間

密着性が十分でないという問題があった。

[0008] したがって、本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、層間密着性が良好である光学積層フィルム、赤外遮蔽フィルムおよびその赤外遮蔽フィルムを設けた赤外遮蔽体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

[0009] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った。その結果、隣接する屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度を変えることによって、各屈折率層の層間密着性が良くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、上記目的のうち少なくとも一つを実現するために、本発明の一側面を反映した光学積層フィルムは、基材と、少なくとも光を反射する反射層とを有する、光学積層フィルムであって、前記反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、前記屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有し、前記屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有し、一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度と異なる、または一の前記屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度と異なる。

[0011] 本発明の上記目的はまた、基材と、少なくとも赤外光を反射する反射層とを有する、赤外遮蔽フィルムであって、前記反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、前記屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有し、前記屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有し、一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度と異なる、または一の前記屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が前記屈折率層に隣

接する屈折率層の少なくとも一方に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度と異なる、赤外遮蔽フィルムにより達成される。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、基材と、少なくとも光を反射する反射層とを有する、光学積層フィルムであって、前記反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、前記屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有し、前記屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有し、一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度と異なる、または一の前記屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度と異なる、光学積層フィルムを提供する。

[0013] 本発明は、隣接する2つの屈折率層中に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度または最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度を異なるものとすることを特徴とする。このような構成を有する光学積層フィルムは、層間密着性に優れる。ここで、本発明の構成による上記作用効果の発揮のメカニズムは以下のように推測される。なお、本発明は下記に限定されるものではない。すなわち、金属酸化物微粒子およびポリビニルアルコール系樹脂を含有する屈折率層では、ポリビニルアルコール系樹脂の水酸基と金属酸化物微粒子の水酸基（例えば、二酸化ケイ素粒子の有する $-OH$ ）とが、水素結合によりゆるいネットワークを形成する。このため、金属酸化物粒子の反応性（例えば、二酸化ケイ素粒子の有する $-OH$ の反応性）が抑えられ、当該金属酸化物粒子と隣接する屈折率層に含まれる金属酸化物粒子との相互作用が阻害される。その結果、隣接する屈折率層にそれぞれ含まれる金属酸化物粒子が混合しにくくなり（屈折率層間の混合（層間混合）が抑制され）、光反射率、特に赤外反射率（赤外遮蔽率）を向上できる。このため、光反射性（特に赤外遮蔽性）を考慮すると、屈折率層中のポリビニルアルコ

ール系樹脂の重合度は大きいことが好ましい。一方、重合度が大きいポリビニルアルコール系樹脂を含む屈折率層は、強固なネットワークを形成するため、固くなる。そのため、重合度が同じポリビニルアルコール系樹脂を含む屈折率層を積層すると、同じ強さの固い膜が積層されることになり、層間密着性が悪くなってしまう。そこで、重合度の大きい膜の間にその層よりも重合度の小さい膜を挟むことにより、層間混合は抑制し（光反射性、特に赤外遮蔽性を確保し）つつ層間密着性を改善できる。ゆえに、本発明によれば、層間密着性に優れた光学積層フィルム、ならびに赤外遮蔽フィルムおよびその赤外遮蔽フィルムを設けた赤外遮蔽体が提供されうる。

[0014] 特に隣接する屈折率層中のポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度差または重合度差を300以上とすることにより、上記効果（層間密着性）をより向上できる。また、上記重合度差を設けることにより、光反射性、特に赤外遮蔽性をより向上できる。具体的には、重合度の高いポリビニルアルコール系樹脂（以下、「第1のポリビニルアルコール系樹脂」とも称する）を含む層（以下、「高重合度樹脂層」とも称する）は、その重合度よりも重合度が低いポリビニルアルコール系樹脂（以下、「第2のポリビニルアルコール系樹脂」とも称する）を含む層（以下、「低重合度樹脂層」とも称する）に比べて、より複雑な（強固な）網目状構造を形成する。そのため、高重合度樹脂層Aは、隣接する他の層（以下、「隣接層」と称する）と混合しにくくなる。一方、その隣接層も強固な網目構造を形成する高重合度樹脂層Bとすると、高重合度樹脂層Aと高重合度樹脂層B（高重合度樹脂層Aの隣接層）との界面に乱れ（凹凸）が生じ、その結果、赤外反射率が低くなる可能性がある。しかし、第1のポリビニルアルコール系樹脂を含む層の隣接層に含まれる第2のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が、第1のポリビニルアルコール系樹脂の重合度との重合度差を300以上とすることで、界面の乱れ（凹凸）が抑制され、光反射率、特に赤外反射率（赤外遮蔽率）をより高くすることができる。特に低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度を高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度より

300以上高くすることで、上記効果（層間密着性、光反射率、特に赤外遮蔽性）がより発揮できる。

[0015] また、特に反射層の最も基材側に位置する屈折率層（最下層）を厚くすることにより、基材との密着性をより向上でき、より良好な塗布性を達成できる。

[0016] 加えて、特に屈折率層が変性ポリビニルアルコールを含む場合には、高温条件下での保存においてのヘイズ変動をより有効に抑制できる。

[0017] さらに、屈折率層が金属酸化物粒子として酸化チタンを含む高屈折率層と、低屈折率層とを含み、前記高屈折率層をゼラチン及び増粘多糖類を含まないこととすることにより、高温条件下での保存においてのヘイズ変動をより有効に抑制できる。

[0018] 上述したように、本発明の光学積層フィルムは、層間密着性に優れ、かつ高い可視光透過率及び優れた赤外遮蔽性を発揮する。さらに、本発明の赤外遮蔽フィルムは、水系の屈折率用塗布液を用いて製造でき、大面積で、低コストで製造方法製造できる。

[0019] 以下、本発明の光学積層フィルムの構成要素、および本発明を実施するための形態等について詳細な説明をする。

[0020] なお、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味し、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」及び「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%の条件で測定する。

[0021] [光学積層フィルム]

本形態の光学積層フィルムは、基材と、少なくとも赤外光を反射する反射層とを含む。ここで、反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、この屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有する、好ましくは隣接する屈折率層双方と異なる屈折率を有する。一般的には、屈折率層は、低屈折率層と高屈折率層とから構成される積層体（ユニット）を少なくとも1つ含み、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層

された交互積層体の形態を有することが好ましい。なお、本明細書中、他方に対して屈折率の高い屈折率層を高屈折率層と、他方に対して屈折率の低い屈折率層を低屈折率層と称する。本明細書において、「高屈折率層」および「低屈折率層」なる用語は、隣接した2層の屈折率差を比較した場合に、屈折率が高い方の屈折率層を高屈折率層とし、低い方の屈折率層を低屈折率層とすることを意味する。したがって、「高屈折率層」および「低屈折率層」なる用語は、光学積層フィルムを構成する各屈折率層において、隣接する2つの屈折率層に着目した場合に、各屈折率層が同じ屈折率を有する形態以外のあらゆる形態を含むものである。光学積層フィルムは紫外光、赤外光などを含む光を反射する反射層を有するが、好ましくは少なくとも赤外光を主として反射する反射層を有する赤外遮蔽フィルムであることが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によると、基材と、少なくとも光を反射する反射層とを有する、赤外遮蔽フィルムであって、前記反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、前記屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有し、前記屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有し、一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度と異なる、または一の前記屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度と異なる、赤外遮蔽フィルムが提供される。このため、以下では、これらを「光学積層フィルム」または「赤外遮蔽フィルム」と称することもある。

[0022] 本発明において、光学積層フィルムは、屈折率の異なる2つの層、すなわち、高屈折率層と、低屈折率層と、から構成されるユニットを少なくとも1つ含むが、高屈折率層と低屈折率層とは、以下のように考える。例えば、高屈折率層と低屈折率層とがそれぞれ金属酸化物粒子を含む場合、低屈折率層に含まれる金属酸化物粒子（以下、「第1の金属酸化物粒子」とも称する）

と、高屈折率層に含まれる金属酸化物粒子（以下、「第2の金属酸化物粒子」とも称する）と、が2つの層の界面で混合され、第1の金属酸化物粒子と第2の金属酸化物粒子とを含む層が形成される場合がある。その場合、第1の金属酸化物粒子と第2の金属酸化物粒子との存在比により低屈折率層または高屈折率層とみなす。具体的には、低屈折率層とは、第1の金属酸化物粒子と第2の金属酸化物粒子との合計質量に対して、第1の金属酸化物粒子が、50～100質量%で含まれる層を意味する。高屈折率層とは、第1の金属酸化物粒子と第2の金属酸化物粒子との合計質量に対して、第2の金属酸化物粒子が、50質量%を超えて100質量%以下で含まれる層を意味する。なお、屈折率層に含まれる金属酸化物粒子の種類および量は、エネルギー分散型X線分光法（EDX）により分析できる。または、積層膜における膜厚方向での金属酸化物濃度プロファイルを測定し、その組成によって、高屈折率層または低屈折率層とみなすことができる。積層膜の金属酸化物濃度プロファイルは、スパッタ法を用いて表面から深さ方向へエッチングを行い、XPS表面分析装置を用いて、最表面を0nmとして、0.5nm/minの速度でスパッタし、原子組成比を測定することで観測することが出来る。また、低屈折率成分または高屈折率成分に金属酸化物粒子が含有されておらず、有機バインダーのみから形成されている積層体においても、同様にして、有機バインダー濃度プロファイルにて、例えば、膜厚方向での炭素濃度を測定することにより混合領域が存在していることを確認し、さらにその組成をEDXにより測定することで、スパッタでエッチングされた各層が、高屈折率層または低屈折率層とみなすことができる。XPS表面分析装置としては、特に限定なく、いかなる機種も使用することができるが、本明細書中では、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定する。

[0023] 一般に、赤外遮蔽フィルムにおいては、低屈折率層と高屈折率層との屈折率の差を大きく設計することが、少ない層数で赤外反射率を高くすることが

できるという観点から好ましい。本形態では、低屈折率層および高屈折率層から構成される積層体（ユニット）の少なくとも1つにおいて、隣接する低屈折率層と高屈折率層との屈折率差が0.1以上であることが好ましく、より好ましくは0.3以上であり、さらに好ましくは0.35以上であり、特に好ましくは0.4以上である。赤外遮蔽フィルムが高屈折率層および低屈折率層の積層体（ユニット）を複数有する場合には、全ての積層体（ユニット）における高屈折率層と低屈折率層との屈折率差が上記好適な範囲内にあることが好ましい。ただし、最表層や最下層に関しては、上記好適な範囲外の構成であってもよい。また、本形態の赤外遮蔽フィルムにおいては、低屈折率層の好ましい屈折率は、1.10～1.60であり、より好ましくは1.30～1.50である。また、高屈折率層の好ましい屈折率は1.80～2.50であり、より好ましくは1.90～2.20である。

[0024] 特定波長領域の反射率は、隣接する2層の屈折率差と積層数で決まり、屈折率の差が大きいほど、少ない層数で同じ反射率を得られる。この屈折率差と必要な層数については、市販の光学設計ソフトを用いて計算することができる。例えば、赤外反射率90%以上を得るためには、屈折率差が0.1より小さいと、200層以上の積層が必要になり、生産性が低下するだけでなく、積層界面での散乱が大きくなり、透明性が低下し、また故障なく製造することも非常に困難になる。反射率の向上と層数を少なくするという観点からは、屈折率差に上限はないが、実質的には1.4程度が限界である。

[0025] さらに、本形態の光学積層フィルム（赤外遮蔽フィルム；以下、同様）の光学特性として、JIS R3106-1998で示される可視光領域の透過率が50%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは85%以上であることが好ましく、また、波長900nm～1400nmの領域に反射率50%を超える領域を有することが好ましい。

[0026] 本形態の赤外遮蔽フィルムは、基材上に、高屈折率層と低屈折率層とから構成される積層体（ユニット）を少なくとも1つ含む構成を有するものであればよい。好ましい高屈折率層および低屈折率層の層数としては、上記の観

点から、総層数の範囲としては、100層以下、すなわち50ユニット以下であり、より好ましくは40層（20ユニット）以下であり、さらに好ましくは30層（15ユニット）以下である。また、本発明の赤外遮蔽フィルムは、上記ユニットを少なくとも1つ積層した構成であればよく、例えば、積層膜の最表層や最下層のどちらも高屈折率層または低屈折率層となる積層膜であってもよいが、基材との接着性の観点から、低屈折率層が反射層の最も基材側に位置することが好ましい。本発明の赤外遮蔽フィルムとしては、最も基材側に位置する（好ましくは、基材に隣接する）最下層が低屈折率層で、最表層も低屈折率層である層構成がより好ましい。

[0027] 本形態の赤外遮蔽フィルムの全体の厚さは、好ましくは $12\mu\text{m}$ ～ $315\mu\text{m}$ 、より好ましくは $15\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。また、最も基材側に位置する層以外の低屈折率層の1層あたりの厚さは、 $20\sim 800\text{nm}$ であることが好ましく、 $50\sim 350\text{nm}$ であることがより好ましい。一方、最も基材側に位置する層以外の高屈折率層の1層あたりの厚さは、 $20\sim 800\text{nm}$ であることが好ましく、 $50\text{nm}\sim 350\text{nm}$ であることがより好ましい。

[0028] 本形態の赤外遮蔽フィルムにおいては、複数の高屈折率層のうち少なくとも1層が他層との厚みが異なっているか（全ての高屈折率層が同じ厚みではない）、または複数の低屈折率層のうち少なくとも1層は厚みが異なっていること（全ての低屈折率層が同じ厚みではない）が好ましい。該構成により、基材との密着性及び塗布性をより向上できる他、反射する波長域を広げたり狭めたりしやすくなる。

[0029] ここで、反射層を構成する屈折率層のうち、反射層の最も基材側に位置する屈折率層（本明細書中では、単に「最下層」とも称する）が当該最下層以外の屈折率層（他の屈折率層）より膜厚が5倍以上厚いことが好ましく、9倍以上厚いことがより好ましい。このように最下層を厚くすることにより、基材との密着性を向上でき、良好な塗布性を達成できる。ここで、他の屈折率層の厚さ（平均厚さ：総厚／層数）に対する最下層の厚さの割合 $[=（最$

下層の厚さ（nm））／（他の屈折率層の厚さ（nm））] は、5倍以上であることが好ましく、9倍以上であることがより好ましく、10～20倍であることがさらに好ましく、10～13倍であることが特に好ましい。当該構成により、基材との密着性及び塗布性をより向上できる。また、最下層が一定の強度を有しながら塗布筋等の発生を抑制することができる。その結果、赤外遮蔽フィルムの基体への貼り合わせの問題やクラックの発生を防ぐことができ、赤外遮蔽フィルムの可視光透過性および赤外遮蔽性の低下を抑制することもできる。なお、「他の屈折率層」とは、最も基材側に位置する屈折率層（最下層）を設けた側に位置する最下層以外のすべての屈折率層を意味する。したがって、最下層を設けた側と反対の側に屈折率層を形成した場合（基材の両面に屈折率層を形成した場合）には、当該反対側の屈折率層は「他の屈折率層」には含まれないものとする。最下層の厚さ（膜厚）は、反射層を構成する他の屈折率層の平均厚さ（平均膜厚）と比較することから、他の屈折率層の中には最下層よりも厚い層が含まれる場合がある。また、最下層は、反射層の最も基材側に位置する。このため、例えば、基材と最下層との間に中間層として以下に詳述するような機能層が設けられる場合には、最下層は、基材ではなく、機能層と接し、この際、当該最下層と機能層の密着性を向上できる。

[0030] 本形態において、最下層がエマルジョン樹脂を含む場合には、上記効果をより有効に達成できるため、好ましい。ここで、エマルジョン樹脂は、通常、水系溶媒に分散されたポリマーが、赤外遮蔽フィルムの製造工程における最下層の製膜時に融着して形成される樹脂である。エマルジョン樹脂の原料となるエマルジョンは、油溶性のモノマーを、高分子分散剤等を用いてエマルジョン重合して得られる。

[0031] 用いられうる油溶性のモノマーは、特に制限されないが、エチレン、プロピレン、ブタジエン、酢酸ビニルおよびその部分加水分解物、ビニルエーテル、アクリル酸およびそのエステル類、メタクリル酸およびそのエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、メタクリルアミドおよびその誘導体、

スチレン、ジビニルベンゼン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、マレイン酸、ビニルピロリドンなどが挙げられる。これらのうち、透明性と粒径の観点から、アクリル酸およびそのエステル類、酢酸ビニル系を用いることが好ましい。

[0032] アクリル酸および／またはそのエステル類、酢酸ビニル系エマルジョンとしては、市販されているものを用いてもよく、例えば、アクリットUW-309、UW-319SX、UW-520（大成ファインケミカル株式会社製）、およびモビニール（日本合成化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0033] また、用いられうる分散剤は、特に制限されないが、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジエチルアミン、エチレンジアミン、4級アンモニウム塩のような低分子の分散剤の他に、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエキシエチレンラウリル酸エーテル、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドンのような高分子分散剤が挙げられる。上述したエマルジョンは、柔軟性を高める観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が20℃以下であることが好ましく、-30～10℃であることがより好ましい。

[0034] 最下層中のエマルジョン樹脂の含有量は、最下層の全質量に対して、0.5～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。また、最下層中に含まれる水溶性樹脂との関係については、前記水溶性樹脂が、エマルジョンの1～10倍の質量で含有されることが好ましい。製膜工程を得て乾燥させると、水溶性樹脂の構造は維持されるため、水溶性樹脂がエマルジョン樹脂以上の量で含有されていると、製造時の造膜性に優れることから好ましい。

[0035] 赤外遮蔽フィルムは、基材の下または基材と反対側の最表面層の上に、さらなる機能の付加を目的として、導電性層、帯電防止層、ガスバリア層、易接着層（接着層）、防汚層、消臭層、流滴層、易滑層、ハードコート層、耐摩耗性層、反射防止層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、印刷層、蛍光発光層、ホログラム層、剥離層、粘着層、接着層、本発明の高

屈折率層および低屈折率層以外の赤外線カット層（金属層、液晶層）、着色層（可視光線吸収層）、合わせガラスに利用される中間膜層などの機能層の1つ以上を有していてもよい。

[0036] 次いで、本発明の赤外遮蔽フィルムにおける低屈折率層および高屈折率層の基本的な構成概要について説明する。

[0037] 〔低屈折率層と高屈折率層〕

本発明の低屈折率層および高屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含み、金属酸化物粒子をさらに含むことが好ましい。ここで、ポリビニルアルコール系樹脂は、低屈折率層および高屈折率層においてバインダー樹脂として作用する。低屈折率層および高屈折率層は、金属酸化物粒子及びポリビニルアルコール系樹脂を含むことがより好ましい。

[0038] 〔ポリビニルアルコール系樹脂〕

本発明では、異なる屈折率を有する隣接する屈折率層（低屈折率層および高屈折率層）に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度（以下、単に「ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度」または「平均重合度」とも称する）または最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が異なる。ここで、ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度または最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、いずれかの隣接する屈折率層（低屈折率層および高屈折率層）間で異なればよい。このため、一つの屈折率層Aに対して、2層の屈折率層B、Cが隣接する場合には、屈折率層Aと、少なくともいずれか一方の屈折率層BまたはCと、の間で、上記関係を満たせばよい。好ましくは、屈折率層Aと、当該屈折率層Aと隣接する屈折率層BおよびC双方と、の間で、上記関係を満たす。すなわち、本発明は、屈折率層にポリビニルアルコール系樹脂を含み、異なる屈折率を有する隣接する少なくとも一方の屈折率層とポリビニルアルコール系樹脂の重合度が異なることを特徴とし、屈折率層にポリビニルアルコール系樹脂を含み、異なる屈折率を有する隣接する双方の屈折率層とポリビニルアルコール系樹脂の重合度が異なることが好ましい。本明細書中、同一屈折率層が2種以上のポリビニルアルコ

ール系樹脂を含む場合のポリビニルアルコール系樹脂の「平均重合度」とは、各ポリビニルアルコール系樹脂の重合度の平均値である。具体的には、1つの屈折率層中に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の合計量を100質量%とした場合の、各ポリビニルアルコール系樹脂の重合度に含有量をかけたものの合計を意味する。例えば、屈折率層がPVA220（重合度＝2200）：25質量%、PVA235（重合度＝3500）：20質量%およびPVA245（重合度＝4500）：55質量%から構成される場合のポリビニルアルコール系樹脂混合物の平均重合度は、 $3675 (= 2200 \times 0.25 + 3500 \times 0.2 + 4500 \times 0.55)$ となる。また、同一屈折率層が2種以上のポリビニルアルコール系樹脂を含む場合の「屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂」とは、同一屈折率層で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂を意味する。具体的には、上記の場合には、屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂はPVA245であるので、当該屈折率層の重合度は、4500となる。

[0039] 本発明では、隣接する屈折率層（低屈折率層および高屈折率層）に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度または最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が異なることを特徴とするため、これらの重合度の差は、特に制限されないが、300以上であることが好ましい。すなわち、一の屈折率層と隣接する屈折率層の少なくとも一方との間の平均重合度または重合度の差が、300以上であることが好ましい。より好ましくは、一の屈折率層と隣接する屈折率層の少なくとも一方との間の平均重合度または重合度の差は、400以上であることがより好ましく、1000以上であることがさらに好ましく、2000以上であることが特に好ましい。なお、一の屈折率層と隣接する屈折率層の少なくとも一方との間の平均重合度または重合度の差の上限は、特に制限されないが、4000以下であることが好ましく、3100以下であることがより好ましい。このような差があれば、層間密着性をより向上できる。また、このような重合度差を隣接する層間で設けることにより、界面の乱れ（凹凸）が抑制され、赤外反射率（赤外遮蔽率

）をより高くすることができる。さらに、塗布膜の折り曲げ耐性や塗布液が安定化（塗布性）を向上できる。

[0040] 本発明では、隣接する屈折率層（低屈折率層および高屈折率層）に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度または最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が異なれば、隣接する屈折率層の平均重合度または重合度の大小は特に制限されない。好ましくは、低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度が高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度より高い。これにより、層間密着性をより有効に発揮できる。また、界面の乱れ（凹凸）が抑制され、赤外反射率（赤外遮蔽率）をより高くすることができる。さらに、塗布膜の柔軟性や折り曲げ耐性ならびに塗布液の安定化（塗布性）を向上できる。

[0041] また、低屈折率層および高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、特に制限されず、通常屈折率層に使用されるバインダー樹脂と同様の重合度が採用できる。好ましくは、低屈折率層および／または高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、6000以下であり、より好ましくは5000以下である。すなわち、一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂（未変性ポリビニルアルコール）の重合度の重合度は、6000以下であり、より好ましくは5000以下である。低屈折率層および／または高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂（未変性ポリビニルアルコール）の重合度は、4500以下であることがより好ましい。なお、低屈折率層および／または高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度の下限は、特に制限されないが、500以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましく、1500以上であることがさらに好ましく、2000以上であることが特に好ましい。重合度が500以上であると、塗布膜のひび割れ耐性が良くなり、ヘイズが良好になる。一方、6000以下であると、塗布液が安定し塗布性が良くなる。なお、低屈折率層および高屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度が上記範囲に含まれることが好ましい。

が、低屈折率層および高屈折率層双方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0042] ここで、重合度とは粘度平均重合度を指し、JIS-K6726(1994)に準じて測定され、PVAを完全に再鹼化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)から次式により求められるものである。

[0043] [数1]

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

[0044] 各屈折率層中で重合度の相違を比較する方法としては、各屈折率層が重合度の異なる複数のポリビニルアルコール系樹脂を含む場合には、屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度を平均した値を、「重合度」として採用する。例えば、屈折率層に、重合度6000のポリビニルアルコール系樹脂85質量%および重合度3500のポリビニルアルコール系樹脂15質量%が含有されている場合、当該屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度としては、「 $(6000 \times 0.85) + (3500 \times 0.15) = 5625$ 」となる。また、変性ポリビニルアルコール系樹脂は、当該重合度の計算に含まれる。

[0045] 本発明の赤外遮蔽フィルムでは、高屈折率層及び低屈折率層に使用されるポリビニルアルコール系樹脂の鹼化度は、実質的に同じであってもあるいは異なるものであってもよいが、高屈折率層と低屈折率層とに鹼化度の異なるポリビニルアルコール系樹脂を含有することが好ましい。高屈折率層と低屈折率層とに鹼化度の異なるポリビニルアルコール系樹脂をそれぞれ含有することにより、界面の混合が抑制され、赤外反射率(赤外遮蔽率)がより良好となり、ヘイズが低くなるため好ましい。また、高屈折率層と低屈折率層とのどちらの鹼化度が高くてもよいが、高屈折率層に含まれるポリビニルアルコールが、低屈折率層に含まれるポリビニルアルコールよりも鹼化度が高いのがより好ましい。高屈折率層に含まれる金属酸化物粒子を、鹼化度の高いポリビニルアルコールが保護することができるためである。

[0046] さらに、低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂と高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂との鹸化度の絶対値の差は、3 mol %以上であることが好ましい。より好ましくは5 mol %以上である。かような範囲であれば、高屈折率層と低屈折率層との層間混合状態を良好な状態にすることができる。低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂と高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂との鹸化度の差の上限は、特に制限されないが、離れていれば離れているほど好ましい。具体的には、ポリビニルアルコールの水への溶解性の点からは、低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂と高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂との鹸化度の差は、20 mol %以下であることが好ましい。

[0047] ここで、鹸化度とは、ポリビニルアルコール系樹脂中のアセチルオキシ基（原料の酢酸ビニル由来のもの）と水酸基の合計数に対する水酸基の割合のことである。

[0048] 各屈折率層中で鹸化度の相違を比較するポリビニルアルコール系樹脂は、各屈折率層が（鹸化度が異なる）複数のポリビニルアルコール系樹脂を含む場合には、屈折率層中で最も含有量の高いポリビニルアルコール系樹脂である。ここで、「屈折率層中で最も含有量が高いポリビニルアルコール系樹脂」という際には、鹸化度の差が3 mol %未満のポリビニルアルコール系樹脂は同一のポリビニルアルコール系樹脂であるとし、鹸化度を算出する。ただし、重合度1000以下の低重合度ポリビニルアルコール系樹脂は異なるポリビニルアルコール系樹脂とする（仮に鹸化度の差が3 mol %未満のポリビニルアルコール系樹脂があったとしても同一のポリビニルアルコール系樹脂とはしない）。具体的には、鹸化度が90 mol %、鹸化度が91 mol %、鹸化度が93 mol %のポリビニルアルコール系樹脂が同一層内にそれぞれ10質量%、40質量%、50質量%含まれる場合には、これら3つのポリビニルアルコール系樹脂は同一のポリビニルアルコール系樹脂とし、これら3つの混合物を、低屈折率層または高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂とする。また、上記「鹸化度の差が3 mol %未満のポリ

ビニルアルコール系樹脂」とは、いずれかのポリビニルアルコール系樹脂に着目した場合に3m o l %未満であれば足り、例えば、90、91、92、94m o l %のビニルアルコール系樹脂を含む場合には、91m o l %のビニルアルコール系樹脂に着目した場合にいずれのポリビニルアルコール系樹脂も3m o l %未満なので、同一のポリビニルアルコール系樹脂となる。

[0049] 同一層内に鹼化度が3m o l %以上異なるポリビニルアルコール系樹脂が含まれる場合、異なるポリビニルアルコール系樹脂の混合物とみなし、それぞれに鹼化度を算出する。

[0050] 例えば、PVA203：5質量%、PVA117：25質量%、PVA217：10質量%、PVA220：10質量%、PVA224：10質量%、PVA235：20質量%、PVA245：20質量%が含まれる場合、最も含有量の多いPVAはPVA217～245の混合物であり（PVA217～245の鹼化度の差は3m o l %未満なので同一のポリビニルアルコール系樹脂である）、この混合物が低屈折率層または高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂となる。そして、PVA217～245の混合物（低屈折率層または高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂）においては、鹼化度は、88m o l %となる。また、変性ポリビニルアルコール系樹脂は、当該鹼化度の計算に含まれる。

[0051] 低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂および高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の鹼化度は、水への溶解性の点で、75m o l %以上であることが好ましく、75～99.5m o l %であることがより好ましく、80～99m o l %であることがさらに好ましい。さらに、低屈折率層及び高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の鹼化度が異なる場合には、低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂および低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂のうち一方が鹼化度90m o l %以上であり、他方が90m o l %以下であることが高屈折率層と低屈折率層との層間混合状態を良好な状態にすることができる。低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂および高屈折率層に含まれるポリビ

ニルアルコール系樹脂のうち一方が鹼化度 95 mol % 以上であり、他方が 90 mol % 以下であることがより好ましい。また、低屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の鹼化度が 90 mol % 以下であり、高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の鹼化度が 95 mol % 以上であることがさらに好ましい。なお、ポリビニルアルコール系樹脂の鹼化度の上限は特に限定されるものではないが、通常 100 mol % 未満であり、99.9 mol % 以下程度である。

[0052] ポリビニルアルコール系樹脂は、水溶性ポリビニルアルコール系樹脂（水溶性バインダー樹脂）であることが好ましい。水溶性ポリビニルアルコール系樹脂を使用することで安定した塗布液が作製できるからである。本発明では、ポリビニルアルコール系樹脂を使用することで、屈折率層用塗布液の液安定性が優れるものとなり、その結果、塗布性が優れたものとなるため好ましい。なお、本明細書において、ポリビニルアルコール系樹脂の「水溶性」とは、水媒体に対し 1 質量% 以上溶解する化合物であり、好ましくは 3 質量% 以上であることをいう。屈折率層（低屈折率層または高屈折率層）が複数存在する場合には、各屈折率層中で使用されるポリビニルアルコール系樹脂は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、低屈折率層および高屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。

[0053] ポリビニルアルコール系樹脂の形態は特に制限されず、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコール系樹脂（未変性ポリビニルアルコール）、末端をカチオン変性したポリビニルアルコール（カチオン変性ポリビニルアルコール）、アニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール、ノニオン性基を有するノニオン変性ポリビニルアルコール、アクリル等で変性した変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール系樹脂を包含する。また、酢酸ビニル系樹脂（例えば、クラレ製「エクセパール」）、ポリビニルアルコールにアルデヒドを反応させて得られるポリビニルアセタール樹脂（例えば、積水化学製「エスレック」）、シラノー

ル基を有するシラノール変性ポリビニルアルコール（例えば、クラレ製「R-1130」）、分子内にアセトアセチル基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂（例えば、日本合成化学工業（株）製「ゴーセファイマー（登録商標）Z/WRシリーズ」）等も本発明に係るポリビニルアルコール系樹脂に含まれる。

[0054] これらのポリビニルアルコール系樹脂は、単独で使用されてもあるいは重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。耐湿性の観点から、変性ポリビニルアルコール系樹脂を含有することが好ましい。すなわち、屈折率層の少なくとも1つは、変性ポリビニルアルコールを含むことが好ましい。

[0055] ポリビニルアルコール系樹脂（未変性ポリビニルアルコール）は、合成してもあるいは市販品を使用してもよい。後者の場合には、クラレポバールPVAシリーズ（（株）クラレ製）、J-ポバール Jシリーズ（日本酢ビ・ポバール（株）製）などが使用できる。

[0056] カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されるような、第一～三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

[0057] カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2，2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3，3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢

酸ビニルに対して0.1～10mol%、好ましくは0.2～5mol%である。

[0058] アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号公報に記載されるようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報および特開昭63-307979号公報に記載されるような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体および特開平7-285265号公報に記載されるような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0059] また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されるようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

[0060] また、変性ポリビニルアルコール（ビニルアルコール系ポリマー）として、エクセバール（商品名：（株）クラレ製）やニチゴーGポリマー（商品名：日本合成化学工業（株）製）、ゴーセファイマー（登録商標）Z／WRシリーズ（商品名：日本合成化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0061] シラノール変性ポリビニルアルコールとしては、特に制限はなく、公知の方法で合成したものであってもよく、市販品であってもよい。シラノール変性ポリビニルアルコールの変性率としては、通常0.01～5mol%であり、好ましくは0.1～1mol%である。変性率が0.01mol%未満であると、耐水性が劣化することがあり、5mol%を越えると、水との溶解性が悪くなることがある。また、シラノール変性ポリビニルアルコールは、耐傷性、光沢跡の観点から、鹼化度が95mol%以上であるのが好ましく、95.0～99.5mol%であるのがより好ましい。また、シラノール変性ポリビニルアルコールの重合度は、特に制限されないが、平均重合度が、通常300～2,500であり、好ましくは500～1,700である。重合度が300以上であると塗工層の強度が高く、2,500以下である

と塗布液の粘度が高くなりすぎず工程適性があるため好ましい。

[0062] 本発明においては、ポリビニルアルコール系樹脂（全ポリビニルアルコール系樹脂）の含有量は、特に制限されない。例えば、低屈折率層では、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、各屈折率層の全質量（固形分）１００質量％に対して、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは１０～４０質量％、さらに好ましくは１４～３５質量％である。また、高屈折率層では、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、高屈折率層の全固形分１００質量％に対して、好ましくは３～７０質量％、より好ましくは５～６０質量％、さらに好ましくは１０～５０質量％、特に好ましくは１５～４５質量％である。このような量であれば、屈折率層を塗工した後の乾燥時に膜面の乱れなく（膜面が均一になり）、得られた赤外遮蔽フィルムは優れた透明性を発揮する。また、屈折率層中の金属酸化物の相対的な含有量が適切となるため、高屈折率層と低屈折率層との屈折率差を大きくすることが容易になる。なお、本明細書中、「膜面」とは塗膜の表面を意味し、「表面」とも称する場合がある。なお、「全ポリビニルアルコール系樹脂」とは、各屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の合計量を意味する。例えば、重合度が１０００未満の低重合度ポリビニルアルコール系樹脂等も、全ポリビニルアルコール系樹脂の含量に含まれる。

[0063] 〔樹脂バインダー（その他の水溶性高分子）〕

本発明においては、各屈折率層は樹脂バインダーとしてポリビニルアルコール系樹脂以外に、その他の樹脂バインダーを含んでいてもよい。

[0064] ポリビニルアルコール系樹脂以外の樹脂バインダーの含有量は、特に限定されるものではないが、各屈折率層の全質量（固形分）に対し、好ましくは５～７０質量％であり、より好ましくは５～５０質量％である。

[0065] 本発明においては、バインダー樹脂は水溶性バインダー樹脂から構成されることが好ましい。水溶性バインダー樹脂を用いることで、有機溶媒を用いることなく、屈折率層を形成することができ、環境上好ましいためである。本発明では、上記ポリビニルアルコール系樹脂に加えて、ポリビニルアルコ

ール系樹脂以外の水溶性高分子をバインダー樹脂として用いてもよい。ここで、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性高分子とは、該水溶性高分子が最も溶解する温度で、0.5質量%の濃度に水に溶解させた際、G2 グラスフィルタ（最大細孔40～50 μm ）で濾過した場合に濾別される不溶物の質量が、加えた該水溶性高分子の50質量%以内であるものをいう。そのような水溶性高分子の中でも特にゼラチン、セルロース類、増粘多糖類、反応性官能基を有するポリマーが好ましい。これらの水溶性高分子は単独で用いても構わないし、2種類以上を混合して用いても構わない。また、水溶性高分子は合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。本発明では高屈折率層にゼラチン及び増粘多糖類を含まないことが好ましい。本発明でいう増粘多糖類とは、糖類の重合体であり分子内に水素結合基を多数有するもので、温度により分子間の水素結合力の違いにより、低温時の粘度と高温時の粘度差が大きな特性を備えた多糖類であり、金属酸化物微粒子を添加すると、低温時にその金属酸化物微粒子との水素結合によると思われる粘度上昇を起こすものである。

[0066] 具体的には、ガラクトン（例えば、アガロース、アガロペクチン等）、ガラクトマンノグリカン（例えば、ローカストビーンガム、グアラン等）、キシログルカン（例えば、タマリンドガム等）、グルコマンノグリカン（例えば、蒟蒻マンナン、木材由来グルコマンナン、キサントガム等）、ガラクトグルコマンノグリカン（例えば、針葉樹材由来グリカン）、アラビノガラクトグリカン、グルコラムノグリカン（例えば、ジェランガム等）、グリコサミノグリカン（例えば、ヒアルロン酸、ケラタン硫酸等）、アルギン酸およびアルギン酸塩、寒天、 κ -カラギーナン、 λ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、ファーセララン等の紅藻類に由来する天然高分子多糖類、L-アラビトース、D-リボース、2-デオキシリボース、D-キシロースなどのペントース、D-グルコース、D-フルクトース、D-マンノース、D-ガラクトース、タマリンドシードガム、グアーガム、カチオン化グアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、ローカストビーンガム、タラガム、アラビ

ノガラクタン、ゲランガムが挙げられる。

[0067] 〔低屈折率層中の金属酸化物粒子（第１の金属酸化物粒子）〕

本発明の低屈折率層は、金属酸化物粒子（第１の金属酸化物粒子）を含むことが好ましい。本発明の低屈折率層に用いられる第１の金属酸化物粒子としては、例えば、酸化亜鉛、合成非晶質シリカやコロイダルシリカなどの二酸化ケイ素、アルミナ、コロイダルアルミナを挙げることができる。本発明において、屈折率を調整するために、第１の金属酸化物は１種であっても２種以上を併用してもよい。

[0068] 本発明に係る低屈折率層においては、第１の金属酸化物粒子として二酸化ケイ素を用いることが好ましく、コロイダルシリカを用いることが特に好ましい。

[0069] 本発明の低屈折率層に含まれる第１の金属酸化物粒子（好ましくは二酸化ケイ素）は、その平均粒径（個数平均；直径）が３～１００ｎｍであることが好ましく、３～５０ｎｍであることがより好ましい。

[0070] なお、本明細書中、金属酸化物微粒子の平均粒径（個数平均；直径）は、粒子そのものあるいは屈折率層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、１，０００個の任意の粒子の粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

[0071] 本発明で用いられるコロイダルシリカは、珪酸ナトリウムの酸等による複分解やイオン交換樹脂層を通過させて得られるシリカゾルを加熱熟成して得られるものであり、例えば、特開昭５７－１４０９１号公報、特開昭６０－２１９０８３号公報、特開昭６０－２１９０８４号公報、特開昭６１－２０７９２号公報、特開昭６１－１８８１８３号公報、特開昭６３－１７８０７号公報、特開平４－９３２８４号公報、特開平５－２７８３２４号公報、特開平６－９２０１１号公報、特開平６－１８３１３４号公報、特開平６－２９７８３０号公報、特開平７－８１２１４号公報、特開平７－１０１１４２号公報、特開平７－１７９０２９号公報、特開平７－１３７４３１号公報、

および国際公開第94／26530号パンフレットなどに記載されているものである。

[0072] このようなコロイダルシリカは合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品としては、日産化学工業（株）から販売されているスノーテックスシリーズ（スノーテックスOS、OX S、S、OS、20、30、40、O、N、C等）が挙げられる。

[0073] コロイダルシリカは、その表面をカチオン変性されたものであってもよく、また、Al、Ca、MgまたはBa等で処理された物であってもよい。

[0074] 低屈折率層における第1の金属酸化物粒子の含有量は、低屈折率層の全固形分100質量%に対して、20～75質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、35～69質量%であることがさらに好ましく、40～68質量%であることが特に好ましい。20質量%以上であると、所望の屈折率が得られ75質量%以下であると塗布性が良好となり好ましい。

[0075] 本発明の低屈折率層においては、第1の金属酸化物粒子は、複数存在する低屈折率層の少なくとも1層に含まれていればよい。

[0076] 〔高屈折率層中の金属酸化物粒子（第2の金属酸化物粒子）〕

本発明の高屈折率層は、金属酸化物粒子（第2の金属酸化物粒子）を含むことが好ましい。また、高屈折率層に含まれる第2の金属酸化物粒子は、低屈折率層とは異なる金属酸化物粒子であることが好ましい。

[0077] 本発明に係る高屈折率層に用いられる金属酸化物粒子としては、例えば、酸化チタン、ジルコニア、酸化亜鉛、アルミナ、コロイダルアルミナ、酸化ニオブ、酸化ユーロピウム、ジルコンを挙げることができる。本発明において、屈折率を調整するために、第2の金属酸化物は1種であっても2種以上を併用してもよい。

[0078] 本発明では、透明でより屈折率の高い高屈折率層を形成するために、高屈折率層は、酸化チタン、ジルコニア等の高屈折率を有する金属酸化物粒子、すなわち、酸化チタン粒子、ジルコニア粒子を含有することが好ましい。ま

た、体積平均粒径が100nm以下のルチル型（正方晶形）酸化チタン粒子を含有することがより好ましい。また、複数種の酸化チタン粒子を混合してもよい。

[0079] また、低屈折率層に含まれる第1の金属酸化物粒子と高屈折率層に含まれる第2の金属酸化物粒子とは、イオン性をそろえた状態（すなわち、電荷が同符号）にすることが好ましい。例えば、同時重層塗布する場合にはイオン性が異なると、界面で反応し凝集物ができヘイズが悪くなるためである。イオン性をそろえる手段としては、例えば、低屈折率層に二酸化ケイ素（アニオン）、高屈折率層に酸化チタン（カチオン）を用いた場合に、二酸化ケイ素をアルミニウム等で処理してカチオン化したり、あるいは、後述するように、酸化チタンを含ケイ素の水和酸化物で処理してアニオン化したりすることが可能である。

[0080] 本発明の高屈折率層に含まれる第2の金属酸化物粒子は、その平均粒径（個数平均）が3～100nmであることが好ましく、3～50nmであることがより好ましい。

[0081] また、高屈折率層に含まれる第2の金属酸化物粒子は、体積平均粒径が50nm以下であることが好ましく、1～45nmであることがより好ましく、5～40nmであるのがさらに好ましい。体積平均粒径が50nm以下であれば、ヘイズが少なく可視光透過性に優れる観点で好ましい。

[0082] ここでいう体積平均粒径とは、媒体中に分散された一次粒子または二次粒子の体積平均粒径であり、レーザー回折／散乱法、動的光散乱法等により測定できる。

[0083] 具体的には、粒子そのものあるいは屈折率層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を測定し、それぞれ d_1 、 d_2 ・・・ d_i ・・・ d_k の粒径を持つ粒子がそれぞれ n_1 、 n_2 ・・・ n_i ・・・ n_k 個存在する金属酸化物粒子の集団において、粒子1個当りの体積を v_i とした場合に、体積平均粒径 $m_v = \{\sum (v_i \cdot d_i)\} / \{\sum (v_i)\}$ で表される体積で重み付けされた平均粒径を算出する。

[0084] さらに、本発明で用いられる金属酸化物粒子は、単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下であることをいう。この単分散度は、さらに好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1～20%である。

[0085] [数2]

$$\text{単分散度} = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 10$$

[0086] 高屈折率層における金属酸化物粒子の含有量としては、高屈折率層の全固形分100質量%に対して、15～90質量%であることが好ましく、20～85質量%であることがより好ましく、30～80質量%であることがさらに好ましい。上記範囲とすることで、赤外遮蔽性の良好なものとできる。

[0087] 本発明の第2の金属酸化物粒子として好ましく用いられる酸化チタン粒子は、酸化チタンゾルの表面を変性して水または有機溶剤等に分散可能な状態にしたものを用水系のることが好ましい。

[0088] 水系の酸化チタンゾルの調製方法としては、例えば、特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報、特開昭63-17221号公報等に記載された事項を参照にすることができる。

[0089] 第2の金属酸化物粒子として酸化チタン粒子を用いる場合、酸化チタン粒子のその他の製造方法については、例えば、「酸化チタン—物性と応用技術」清野学 p255～258（2000年）技報堂出版株式会社、またはW02007/039953号明細書の段落番号「0011」～「0023」に記載の工程（2）の方法を参考にすることができる。

[0090] 上記工程（2）による製造方法とは、二酸化チタン水和物をアルカリ金属の水酸化物またはアルカリ土類金属の水酸化物からなる群から選択される、少なくとも1種の塩基性化合物で処理する工程（1）の後に、得られた二酸化チタン分散物を、カルボン酸基含有化合物および無機酸で処理する工程（2）からなる。

[0091] また、本発明の第2の金属酸化物粒子は、酸化チタン粒子が含ケイ素の水

和酸化物で被覆されたコアシェル粒子の形態が好ましい。コアシェル粒子としては、コアの部分である酸化チタン粒子の体積平均粒径が、好ましくは1 nm超50 nm以下、より好ましくは4 nm以上40 nm以下であり、当該酸化チタン粒子の表面を、コアとなる酸化チタン100質量%に対して、含ケイ素の水和酸化物の被覆量が SiO_2 として3～30質量%となるように含ケイ素の水和酸化物からなるシェルが被覆してなる構造である。本発明において、第2の金属酸化物粒子としてコアシェル粒子を含有させることで、シェル層の含ケイ素の水和酸化物とポリビニルアルコール系樹脂との相互作用により、高屈折率層と低屈折率層との層間混合が抑制される効果を奏する。

[0092] 本明細書における含ケイ素の水和酸化物とは、無機ケイ素化合物の水和物、有機ケイ素化合物の加水分解物および／または縮合物のいずれでもよく本願の発明効果を得るためにはシラノール基を有することがより好ましい。よって、本発明において、第2の金属酸化物粒子としては、酸化チタン粒子がシリカ変性されたシリカ変性（シラノール変性）酸化チタン粒子であることが好ましい。

[0093] 酸化チタンの含ケイ素の水和化合物の被覆量は、酸化チタン100質量%に対して、3～30質量%、好ましくは3～10質量%、より好ましくは3～8質量%である。被覆量が30質量%以下であると、高屈折率層の所望の屈折率化が得られ、被覆量が3質量%以上であると粒子を安定に形成することができるからである。

[0094] また、本発明の第2の金属酸化物粒子としては、公知の方法で製造されたコアシェル粒子を用いることもできる。例えば、以下の(i)～(iv)；
(i) 酸化チタン粒子を含有する水溶液を加熱加水分解し、または酸化チタン粒子を含有する水溶液にアルカリを添加し中和して、平均粒径が1～30 nmの酸化チタンを得た後、モル比で表して酸化チタン粒子／鉬酸が1／0.5～1／2の範囲になるように、前記酸化チタン粒子と鉬酸とを混合したスラリーを、50℃以上該スラリーの沸点以下の温度で加熱処理し、その後得られた酸化チタン粒子を含むスラリーに、ケイ素の化合物（例えば、ケイ

酸ナトリウム水溶液)を添加し、酸化チタン粒子の表面にケイ素の含水酸化物を析出させて表面処理し、次いで、得られた表面処理された酸化チタン粒子のスラリーから不純物を除去する方法(特開平10-158015号)；

(i i) 含水酸化チタンなどの酸化チタンを一塩基酸またはその塩で解膠処理して得られる酸性域のpHで安定した酸化チタンゾルと、分散安定化剤としてのアルキルシリケートを常法により混合し、中性化する方法(特開2000-053421号)；(i i i) 過酸化水素および金属スズを、2～3の H_2O_2/Sn モル比に保持しつつ同時にまたは交互にチタン塩(例えば、四塩化チタン)等の混合物水溶液に添加し、チタンを含む塩基性塩水溶液を生成し、該塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタンを含む複合体コロイドの凝集体を生成させ、次いで、該凝集体スラリー中の電解質を除去し、酸化チタンを含む複合体コロイド粒子の安定な水性ゾルが製造される。一方、ケイ酸塩(例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液)等を含む水溶液を調製し、水溶液中に存在する陽イオンを除去することで、二酸化ケイ素を含む複合体コロイド粒子の安定な水性ゾルが製造される。得られた酸化チタンを含む複合体水性ゾルを金属酸化物 TiO_2 に換算して100質量部と、得られた二酸化ケイ素を含む複合体水性ゾルを金属酸化物 SiO_2 に換算して2～100質量部と混合し、陰イオンを除去後、80℃で1時間加熱熟成する方法(特開2000-063119号)；

(i v) 含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解し、得られたペルオキシチタン酸水溶液に、ケイ素化合物等を添加し加熱し、ルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなるコア粒子の分散液が得られ、次いで、該コア粒子の分散液にケイ素化合物等を添加した後、加熱しコア粒子表面に被覆層を形成し、複合酸化物粒子が分散されたゾルが得られ、さらに、加熱する方法(特開2000-204301号)；(v) 含水酸化チタンを解膠して得られた酸化チタンのヒドロゾルに、安定剤としてのオルガノアルコキシシラン($R^1_nSiX_{4-n}$)または過酸化水素および脂肪族もしくは芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれた化合物を添加し、溶

液のpHを3以上9未満へ調節し熟成させた後に脱塩処理を行う方法（特開4550753号）；で製造されたコアシェル粒子が挙げられる。

[0095] 本発明に係るコアシェル粒子は、コアである酸化チタン粒子の表面全体を含ケイ素の水和酸化物で被覆したものでもよく、また、コアである酸化チタン粒子の表面の一部を含ケイ素の水和酸化物で被覆したものでもよい。

[0096] 〔硬化剤〕

本発明の低屈折率層および／または高屈折率層は、硬化剤を含んでいてもよい。硬化剤は、ポリビニルアルコール系樹脂と反応して、水素結合のネットワークを形成することができるためである。また、バインダー樹脂としてポリビニルアルコール系樹脂またはシラノール変性ポリビニルアルコールを用いた場合、その効果は特に発揮されうる。

[0097] 本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂（または、シラノール変性ポリビニルアルコール）と共に用いることのできる硬化剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂と硬化反応を起こすものであれば特に制限はないが、ホウ酸、ホウ酸塩、およびホウ砂からなる群から選択されることが好ましい。ホウ酸、ホウ酸塩、およびホウ砂以外にも公知のものが使用でき、一般的にはポリビニルアルコール系樹脂と反応し得る基を有する化合物あるいはポリビニルアルコール系樹脂が有する異なる基同士の間での反応を促進するような化合物であり、適宜選択して用いられる。硬化剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬化剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬化剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬化剤（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、ビスビニルスルホンメチルエーテル等）、アルミニウム明礬等が挙げられる。

- [0098] ホウ酸またはホウ酸塩とは、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことをいい、具体的には、オルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸および八ホウ酸およびそれらの塩が挙げられる。
- [0099] ホウ砂とは、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （四ホウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の十水和物）で表される鉱物である。
- [0100] 硬化剤としてのホウ素原子を有するホウ酸、ホウ酸塩、およびホウ砂は、単独の水溶液でも、また、2種以上を混合して使用しても良い。ホウ酸の水溶液またはホウ酸とホウ砂の混合水溶液が好ましい。ホウ酸とホウ砂の水溶液は、それぞれ比較的希薄水溶液でしか添加することが出来ないが両者を混合することで濃厚な水溶液にすることが出来、塗布液を濃縮化する事が出来る。また、添加する水溶液のpHを比較的自由にコントロールすることが出来る利点がある。
- [0101] 本発明では、ホウ酸およびその塩並びに／またはホウ砂を用いることが本発明の効果をj得るためには好ましい。ホウ酸およびその塩並びに／またはホウ砂を用いた場合には、金属酸化物粒子とポリビニルアルコール系樹脂のOH基と水素結合ネットワークを形成し、その結果として高屈折率層と低屈折率層との層間混合が抑制され、好ましい赤外遮蔽特性が達成され则认为られる。特に、高屈折率層と低屈折率層の多層重層をコーターで塗布後、一旦塗膜の膜面温度を15℃程度に冷やした後、膜面を乾燥させるセット系塗布プロセスを用いた場合には、より好ましく効果を発現することができる。
- [0102] 上記硬化剤の総使用量は、バインダー樹脂（ポリビニルアルコール系樹脂、または、シラノール変性ポリビニルアルコールをも併用する場合にはポリビニルアルコール系樹脂とシラノール変性ポリビニルアルコールとの合計量）1g当たり1～600mgが好ましく、100～600mgがより好ましい。
- [0103] [基材]
- 本発明の赤外遮蔽フィルムに用いられる基材としては、透明な有機材料で形成されたものであれば特に限定されるものではない。

- [0104] かような基材としては、例えば、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリスチレン（PS）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の樹脂からなるフィルム、さらには前記樹脂を二層以上積層してなる樹脂フィルム等が挙げられる。コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）などが好ましく用いられる。
- [0105] 基材の厚さは、5～200 μm 程度が好ましく、さらに好ましくは15～150 μm である。基材は、2枚以上を重ねたものであってもよく、この際、基材の種類は同じでもよいし異なってもよい。
- [0106] また、基材は、JIS R3106（1998）で示される可視光領域の透過率としては85%以上であることが好ましく、特に90%以上（上限：100%）であることが好ましい。基材が上記透過率以上であることにより、赤外遮蔽フィルムとしたときのJIS R3106（1998）で示される可視光領域の透過率を50%以上（上限：100%）にするという点で有利であり、好ましい。
- [0107] また、上記樹脂等を用いた基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。強度向上、熱膨張抑制の点から延伸フィルムが好ましい。
- [0108] 基材は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することでき

るが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

[0109] また、基材は、寸法安定性の点で弛緩処理、オフライン熱処理を行ってもよい。弛緩処理は前記ポリエステルフィルムの延伸製膜工程中の熱固定した後、横延伸のテンター内、またはテンターを出た後の巻き取りまでの工程で行われることが好ましい。弛緩処理は処理温度が80～200℃で行われることが好ましく、より好ましくは処理温度が100～180℃である。また長手方向、幅手方向ともに、弛緩率が0.1～10%の範囲で行われることが好ましく、より好ましくは弛緩率が2～6%で処理されることである。弛緩処理された基材は、下記のオフライン熱処理を施すことにより耐熱性が向上し、さらに、寸法安定性が良好になる。

[0110] 基材は、製膜過程で片面または両面にインラインで下引層塗布液を塗布することが好ましい。本発明においては、製膜工程中での下引塗布をインライン下引という。本発明に有用な下引層塗布液に使用する樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンイミンビニリデン樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、変性ポリビニルアルコール樹脂およびゼラチン等が挙げられ、いずれも好ましく用いることができる。これらの下引層には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記の下引層は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法によりコーティングすることができる。上記の下引層の塗布量としては、0.01～2 g/m²（乾燥状態）程度が好ましい。

[0111] [赤外遮蔽フィルムの製造方法]

本発明の赤外遮蔽フィルムの製造方法について特に制限はなく、基材上に、高屈折率層と低屈折率層とから構成されるユニットを少なくとも1つ形成することができるのであれば、いかなる方法でも用いられうる。

[0112] 本発明の赤外遮蔽フィルムの製造方法では、基材上に高屈折率層と低屈折率層とから構成される積層体（ユニット）を積層して形成され、例えば、高

屈折率層用塗布液と低屈折率層用塗布液とを交互に塗布、乾燥して積層体を形成する。すなわち、所望の成分（例えば、金属酸化物粒子、ポリビニルアルコール系樹脂及び溶媒など）を含む低屈折率層用塗布液と、所望の成分（例えば、金属酸化物粒子、ポリビニルアルコール系樹脂及び溶媒など）を含む高屈折率層用塗布液と、を基材に塗布する工程と、塗布液が塗布された前記基材を乾燥する工程と、を含む赤外遮蔽フィルムの製造方法により得られる。

[0113] 具体的には高屈折率層と低屈折率層とを交互に塗布、乾燥して積層体を形成することが好ましい。具体的には以下の形態が挙げられる；（１）基材上に、高屈折率層用塗布液を塗布し乾燥して高屈折率層を形成した後、低屈折率層用塗布液を塗布し乾燥して低屈折率層を形成し、赤外遮蔽フィルムを形成する方法；（２）基材上に、低屈折率層用塗布液を塗布し乾燥して低屈折率層を形成した後、高屈折率層用塗布液を塗布し乾燥して高屈折率層を形成し、赤外遮蔽フィルムを形成する方法；（３）基材上に、高屈折率層用塗布液と、低屈折率層用塗布液とを交互に逐次重層塗布した後乾燥して、高屈折率層、および低屈折率層を含む赤外遮蔽フィルムを形成する方法；（４）基材上に、高屈折率層用塗布液と、低屈折率層用塗布液とを同時重層塗布し、乾燥して、高屈折率層、および低屈折率層を含む赤外遮蔽フィルムを形成する方法；などが挙げられる。なかでも、より簡便な製造プロセスとなる上記（４）の方法が好ましい。また、同時重層塗布の場合には、界面の混合がより生じやすいため、本発明は同時重層塗布により製造する場合に、より効果が発揮されやすい。

[0114] （塗布液の調製方法）

まず、高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液の調製方法について述べる。

[0115] 高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液の調製方法は、特に制限されず、例えば、金属酸化物粒子、ポリビニルアルコール系樹脂、その他のバインダー樹脂、および必要に応じて添加されるその他の添加剤を添加し、攪

拌混合する方法が挙げられる。この際、各成分の添加順も特に制限されず、攪拌しながら各成分を順次添加し混合してもよいし、攪拌しながら一度に添加し混合してもよい。必要に応じて、さらに溶媒を用いて、適当な粘度に調製される。

[0116] なお、屈折率層用塗布液、特に高屈折率層用塗布液に含まれる第2の金属酸化物粒子は、塗布液を調製する前に、別途、分散液の状態に調製したものをを用いることが好ましい。すなわち、体積平均粒径が100nm以下のルチル型の酸化チタンを添加、分散して調製した水系の高屈折率層用塗布液を用いて、高屈折率層を形成することが好ましい。さらに、本発明では、上述した方法で、含ケイ素の水和酸化物で被覆された酸化チタン粒子を添加、分散して調製した水系の高屈折率層塗布液を用いて、高屈折率層を形成することがより好ましい。分散液を用いる場合は、各層において任意の濃度となるように分散液を適宜添加すればよい。

[0117] 高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液を調製するための溶媒は、特に制限されないが、水、有機溶媒、またはその混合溶媒が好ましい。本発明においては、樹脂バインダーとして、ポリビニルアルコール系樹脂を主に用いるために、水系溶媒を用いることができる。水系溶媒は、有機溶媒を用いる場合と比較して、大規模な生産設備を必要とすることがないため、生産性の点で好ましく、また環境保全の点でも好ましい。

[0118] 前記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。これら有機溶媒は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。環境面、操作の簡便性などから、塗布液

の溶媒としては、水系溶媒が好ましく、水、または水とメタノール、エタノール、もしくは酢酸エチルとの混合溶媒がより好ましく、水が特に好ましい。

[0119] また、低屈折率層用塗布液および高屈折率層用塗布液としては、塗布後に塗膜をセットさせて層間の混合を抑制できるという点から、ポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂と、水あるいはこれに水溶性有機溶剤を含む水系溶媒を主成分とする水系塗布液を用いることが好ましい。

[0120] 高屈折率層用塗布液中のバインダー樹脂（例えば、ポリビニルアルコール系樹脂）の濃度は、0.5～10質量%であることが好ましい。また、高屈折率層用塗布液中の金属酸化物粒子の濃度は、1～50質量%であることが好ましい。

[0121] 低屈折率層用塗布液中のバインダー樹脂（例えば、ポリビニルアルコール系樹脂）の濃度は、0.5～10質量%であることが好ましい。また、低屈折率層用塗布液中の金属酸化物粒子の濃度は、1～50質量%であることが好ましい。

[0122] 同時重層塗布を行う際の高屈折率層用塗布液と低屈折率層用塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、45℃における粘度が、5～100 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは10～50 mPa・sの範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、45℃における粘度が、5～1200 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは25～500 mPa・sの範囲である。

[0123] また、塗布液の15℃における粘度としては、100 mPa・s以上が好ましく、100～30,000 mPa・sがより好ましく、さらに好ましくは3,000～30,000 mPa・sであり、最も好ましいのは10,000～30,000 mPa・sである。

[0124] 塗布および乾燥方法としては、高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液を30℃以上に加温して、塗布を行った後、形成した塗膜の温度を1～15℃に一旦冷却し、10℃以上で乾燥することが好ましく、より好ましく

は、乾燥条件として、湿球温度 5 ～ 50℃、膜面温度 10 ～ 50℃の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

[0125] 塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第 2,761,419 号公報、米国特許第 2,761,791 号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

[0126] (塗布および乾燥方法)

塗布および乾燥方法の条件は、特に制限されないが、例えば、逐次塗布法の場合は、まず、30 ～ 60℃に加温した高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液のいずれか一方を基材上に塗布、乾燥して層を形成した後、もう一方の塗布液をこの層上に塗布、乾燥して積層膜前駆体（ユニット）を形成する。次に、所望の赤外遮蔽性能を発現するために必要なユニット数を、前記方法にて逐次塗布、乾燥して積層させて積層膜前駆体を得る。乾燥する際は、形成した塗膜を、30℃以上で乾燥することが好ましい。例えば、湿球温度 5 ～ 50℃、膜面温度 30 ～ 100℃（好ましくは 10 ～ 50℃）の範囲で乾燥するのが好ましく、例えば、40 ～ 60℃の温風を 1 ～ 5 秒吹き付けて乾燥する。乾燥方法としては、温風乾燥、赤外乾燥、マイクロ波乾燥が用いられる。また単一プロセスでの乾燥よりも多段プロセスの乾燥が好ましく、恒率乾燥部の温度 < 減率乾燥部の温度にするのがより好ましい。この場合の恒率乾燥部の温度範囲は 30 ～ 60℃、減率乾燥部の温度範囲は 50 ～ 100℃にすることが好ましい。

[0127] また、同時重層塗布を行う場合の塗布および乾燥方法の条件は、高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液を 30 ～ 60℃に加温して、基材上に高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液の同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を好ましくは 1 ～ 15℃にいったん冷却し（セット）、その後 10℃以上で乾燥することが好ましい。より好ましい乾燥条件は、湿

球温度 5 ～ 50℃、膜面温度 10 ～ 50℃の範囲の条件である。例えば、80℃の温風を 1 ～ 5 秒吹き付けて乾燥する。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜の均一性向上の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

[0128] ここで、前記セットとは、冷風等を塗膜に当てて温度を下げるなどの手段により、塗膜組成物の粘度を高め、各層間および各層内の物質の流動性を低下させたり、またゲル化する工程のことを意味する。冷風を塗布膜に表面から当てて、塗布膜の表面に指を押し付けたときに指に何もつかなくなった状態を、セット完了の状態と定義する。

[0129] 塗布した時点から、冷風を当ててセットが完了するまでの時間（セット時間）は、5分以内であることが好ましく、2分以内であることがより好ましい。また、下限の時間は特に制限されないが、45秒以上の時間をとることが好ましい。このようなセット時間であれば、層中の成分を十分混合でき、金属酸化物微粒子の層間拡散を抑えて、高屈折率層と低屈折率層との屈折率差を十分とることができる。なお、高屈折率層と低屈折率層との間の中間層の高弾性化が素早く起こるのであれば、セットさせる工程は設けなくてもよい。

[0130] セット時間の調整は、ポリビニルアルコール系樹脂（バインダー樹脂）の濃度や金属酸化物粒子の濃度を調整したり、ゼラチン、ペクチン、寒天、カラギーナン、ゲランガム等の各種公知のゲル化剤など、他の成分を添加することにより調整することができる。

[0131] 冷風の温度は、0 ～ 25℃であることが好ましく、5 ～ 10℃であることがより好ましい。また、塗膜が冷風に晒される時間は、塗膜の搬送速度にもよるが、好ましくは10 ～ 360秒、より好ましくは10 ～ 300秒、さらに好ましくは10 ～ 120秒である。

[0132] 高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液の塗布厚は、上記で示したような好ましい乾燥時の厚さとなるように塗布すればよい。

[0133] [赤外遮蔽体]

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

[0134] 特に、本発明に係る赤外遮蔽フィルムが直接または接着剤を介してガラスまたはガラス代替の樹脂などの基体に貼合されている部材に好適である。

[0135] すなわち、本発明のさらに他の形態によれば、本発明に係る赤外遮蔽フィルムを、基体の少なくとも一方の面に設けた、赤外遮蔽体をも提供する。

[0136] 前記基体の具体的な例としては、例えば、ガラス、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、金属板、セラミック等が挙げられる。樹脂の種類は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂のいずれでも良く、これらを2種以上組み合わせて用いても良い。本発明で使用されうる基体は、押出成形、カレンダー成形、射出成形、中空成形、圧縮成形等、公知の方法で製造することができる。基体の厚さは特に制限されないが、通常0.1mm～5cmである。

[0137] 赤外遮蔽フィルムと基体とを貼り合わせる接着層または粘着層は、赤外遮蔽フィルムを日光（熱線）入射面側に設置することが好ましい。また、本発明に係る赤外遮蔽フィルムを、窓ガラスと基体との間に挟持すると、水分等の周囲のガスから封止でき耐久性に優れるため好ましい。本発明に係る赤外遮蔽フィルムを屋外や車の外側（外貼り用）に設置しても環境耐久性があつて好ましい。

[0138] 本発明に適用可能な接着剤としては、光硬化性もしくは熱硬化性の樹脂を主成分とする接着剤を用いることができる。

- [0139] 接着剤は紫外線に対して耐久性を有するものが好ましく、アクリル系粘着剤またはシリコン系粘着剤が好ましい。さらに粘着特性やコストの観点から、アクリル系粘着剤が好ましい。特に剥離強さの制御が容易なことから、アクリル系粘着剤において、溶剤系が好ましい。アクリル溶剤系粘着剤として溶液重合ポリマーを使用する場合、そのモノマーとしては公知のものを使用できる。
- [0140] また、合わせガラスの中間層として用いられるポリビニルブチラル系樹脂、あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂を用いてもよい。具体的には可塑性ポリビニルブチラル（積水化学工業社製、三菱モンサント社製等）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（デュポン社製、武田薬品工業社製、デュラミン）、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体（東ソー社製、メルセング）等である。なお、接着層には紫外線吸収剤、抗酸化剤、帯電防止剤、熱安定剤、滑剤、充填剤、着色、接着調整剤等を適宜添加配合してもよい。
- [0141] 赤外遮蔽フィルムまたは赤外遮蔽体の断熱性能、日射熱遮へい性能は、一般的に J I S R 3209-1998（複層ガラス）、J I S R 3106-1998（板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法）、J I S R 3107-1998（板ガラス類の熱抵抗および建築における熱貫流率の算定方法）に準拠した方法により求めることができる。
- [0142] 日射透過率、日射反射率、放射率、可視光透過率の測定は、（１）波長（300～2500 nm）の分光測光器を用い、各種単板ガラスの分光透過率、分光反射率を測定する。また、波長 5.5～50 μm の分光測定器を用いて放射率を測定する。なお、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、熱線吸収板ガラスの放射率は既定値を用いる。（２）日射透過率、日射反射率、日射吸収率、修正放射率の算出は、J I S R 3106-1998 に従い、日射透過率、日射反射率、日射吸収率、垂直放射率を算出する。修正放射率に関しては、J I S R 3107-1998 に示されている係数を、垂直放射率に乗ずることにより求める。断熱性、日射熱遮へい性の算出

は、（１）厚さの測定値、修正放射率を用いＪＩＳ Ｒ ３２０９－１９９８に従って複層ガラスの熱抵抗を算出する。ただし中空層が２ｍｍを超える場合はＪＩＳ Ｒ ３１０７－１９９８に従って中空層の気体熱コンダクタンスを求める。（２）断熱性は、複層ガラスの熱抵抗に熱伝達抵抗を加えて熱貫流抵抗で求める。（３）日射熱遮蔽性はＪＩＳ Ｒ ３１０６－１９９８により日射熱取得率を求め、１から差し引いて算出する。

実施例

[0143] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」または「％」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」または「質量％」を表す。

[0144] 《赤外遮蔽フィルムの作製》

[実施例１]

（低屈折率層用塗布液Ｌ１の調製）

以下の材料を、以下の組成で４０℃に加熱しながら、順番に攪拌しながら添加し、低屈折率層用塗布液Ｌ１を調製した。

[0145] [化１]

コロイダルシリカ* ^１ の１０．０質量％水溶液	３０００部
ホウ酸の５．０質量％水溶液	６００部
ポリビニルアルコール* ^２ の５．０質量％水溶液	３０００部
界面活性剤* ^３ の５．０質量％水溶液	２０部
純水	３３５５部

*１：コロイダルシリカ（粒径（個数平均）４～６nm、日産化学工業（株）製；スノーテックスOX5）

*２：ポリビニルアルコール（PVA235、重合度：３５００、鹸化度：８８mol％、（株）クラレ製）

*３：界面活性剤（アンヒコール20HD、両性界面活性剤、花王社製）

[0146] （高屈折率層用塗布液Ｈ１の調製）

二酸化チタン水和物を水に懸濁させた水性懸濁液（TiO₂濃度：１００g／L）１０L（リットル）に、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：１０mol／L）３０Lを攪拌下で添加し、９０℃に昇温し、５時間熟成した後、塩酸で

中和、濾過、水洗した。なお、上記反応（処理）において、二酸化チタン水和物は公知の手法に従い、硫酸チタン水溶液を熱加水分解して得られたものを用いた。

[0147] 塩基処理チタン化合物を TiO_2 濃度が 20 g/L になるよう純水に懸濁させ、攪拌下でクエン酸を TiO_2 量に対し $0.4 \text{ mol}\%$ 加え、昇温した。液温が 95°C になったところで、濃塩酸を塩酸濃度 30 g/L になるように加え、液温を維持しながら3時間攪拌した。

[0148] 得られた酸化チタンゾル水系分散液の pH およびゼータ電位を測定したところ、 pH は 1.4 、ゼータ電位は $+40 \text{ mV}$ であった。さらに、マルバーン社製ゼータサイザーナノにより粒径測定を行ったところ、体積平均粒径は 35 nm 、単分散度は 16% であった。

[0149] 体積平均粒径 35 nm のルチル型酸化チタン粒子を含む 20.0 質量%酸化チタンゾル水系分散液 1 kg に純水 1 kg を添加した。

[0150] ・ケイ酸水溶液の調製

SiO_2 濃度が 2.0 質量%のケイ酸水溶液を調製した。

[0151] ・シリカ変性酸化チタン粒子の調製

上記の 10.0 質量%酸化チタンゾル水系分散液 0.5 kg に、純水 2 kg を加えた後、 90°C に加熱した。その後、 2.0 質量%のケイ酸水溶液 1.3 kg を徐々に添加し、次いで、得られた分散液をオートクレーブ中、 175°C で 18 時間加熱処理を行い、さらに濃縮して、コアがルチル型構造を有する酸化チタンで、被覆層が SiO_2 である、 20 質量%のシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液（シリカ変性酸化チタン粒子水分散液）を得た。

[0152] そして、以下の材料を、以下の組成で 40°C に加熱しながら、順番に攪拌しながら添加し、高屈折率層用塗布液 $\text{H}1$ を調製した。

[0153]

[化2]

20.0質量%のシリカ変性酸化チタン粒子水分散液	3200部
ホウ酸の5.0質量%水溶液	600部
ポリビニルアルコール ^{*1} の5.0質量%水溶液	3000部
界面活性剤 ^{*2} の5.0質量%水溶液	20部
純水	3180部

*1:ポリビニルアルコール(JP-33、重合度:3300、鹸化度:88mol%、
日本酢ビ・ポバール(株)製)

*2:界面活性剤(アンヒトール20HD、両性界面活性剤、花王社製)

[0154] (試料1の作製)

上記で得られた塗布液(低屈折率層用塗布液L1及び高屈折率層用塗布液H1)を、10時間停滞してから、15層重層塗布可能なスライドホッパー塗布装置を用い、40℃に保温しながら、40℃に加温した厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡製A4300:両面易接着層、長さ200m×幅210mm)上に、最下層と最上層は低屈折率層とし、それ以外はそれぞれ交互に、乾燥時の膜厚が最下層の膜厚は1510nm、低屈折率層は各層150nm、高屈折率層は各層150nmになるように計15層の同時重層塗布を行った。

[0155] 塗布直後、5℃の冷風を吹き付けてセットさせた。このとき、表面を指で触れても指に何もつかなくなるまでの時間(セット時間)は5分であった。

[0156] セット完了後、80℃の温風を吹き付けて乾燥させて、15層からなる重層塗布品を作製した。

[0157] 上記15層重層塗布品の裏面に、さらに15層重層塗布を行い、両面計30層からなる試料1を作製した。

[0158] [実施例2]

実施例1において、ポリビニルアルコール(JP-33、日本酢ビ・ポバール(株)製)の代わりに、ポリビニルアルコール(PVA224、重合度:2400、鹸化度:88mol%、(株)クラレ製)を使用して、高屈折

率層用塗布液H2を作製した以外は、実施例1と同様にして、試料2を作製した。

[0159] [実施例3]

実施例2において、ポリビニルアルコール（PVA235、（株）クラレ製）の代わりに、ポリビニルアルコール（JP-20、重合度：2000、鹼化度：88mol%、日本酢ビ・ポバール（株）製）を使用して、低屈折率層用塗布液L2を作製した以外は、実施例2と同様にして、試料3を作製した。

[0160] [実施例4]

実施例1において、ポリビニルアルコール（JP-33、日本酢ビ・ポバール（株）製）の代わりに、ポリビニルアルコール（JP-20、重合度：2000、鹼化度：88mol%、日本酢ビ・ポバール（株）製）を使用して、高屈折率層用塗布液H3を作製した以外は、実施例1と同様にして、試料4を作製した。

[0161] [実施例5]

実施例2において、ポリビニルアルコール（PVA235（株）クラレ製）の代わりに、ポリビニルアルコール（JP-45、重合度：4500、鹼化度：88mol%、日本酢ビ・ポバール（株）製）を使用して、低屈折率層用塗布液L3を作製した以外は、実施例2と同様にして、試料5を作製した。

[0162] [実施例6]

実施例5において、ポリビニルアルコール（PVA224、（株）クラレ製）の代わりに、ポリビニルアルコール（JP-15、重合度：1500、鹼化度：88mol%、日本酢ビ・ポバール（株）製）を使用して、高屈折率層用塗布液H4を作製した以外は、実施例5と同様にして、試料6を作製した。

[0163] [実施例7]

実施例5において、ポリビニルアルコール（PVA224、（株）クラレ

製)の代わりに、ポリビニルアルコール(PVA205、重合度:500、
鹼化度:88mol%、(株)クラレ製)を使用して、高屈折率層用塗布液
H5を作製した以外は、実施例5と同様にして、試料7を作製した。

[0164] [実施例8]

実施例5において、最下層の乾燥時の膜厚が150nmになる(即ち、全
ての屈折率層の乾燥時の膜厚が各150nmになる)ように同時重層塗布を
行った以外は、実施例5と同様にして、試料8を作製した。

[0165] [実施例9]

実施例5において、ポリビニルアルコール(PVA224、(株)クラレ
製)の代わりに、ポリビニルアルコール(ゴーセファイマーZ-410、重
合度:2300、鹼化度:98mol%、日本合成化学工業(株)製)を使
用して、高屈折率層用塗布液H6を作製した以外は、実施例5と同様にして
、試料9を作製した。

[0166] [実施例10]

実施例5において、ポリビニルアルコール(PVA224、(株)クラレ
製)の代わりに、ポリビニルアルコール(PVA124、重合度:2400
、鹼化度:98.5mol%、(株)クラレ製)を使用して、高屈折率層用
塗布液H7を作製した以外は、実施例5と同様にして、試料10を作製した
。

[0167] [実施例11]

(低屈折率層用塗布液L4の調製)

実施例1(低屈折率層用塗布液L1)において、ポリビニルアルコール(
PVA235、(株)クラレ製)の代わりに、ポリビニルアルコール(JP
-60、重合度:6000、鹼化度:88mol%、日本酢ビ・ポバール(
株)製)を使用した以外は、実施例1と同様にして、低屈折率層用塗布液L
4を作製した。

[0168] (高屈折率層用塗布液H8の調製)

実施例1(高屈折率層用塗布液H1)において、ポリビニルアルコール(

J P-33、日本酢ビ・ポバール（株）製の代わりに、ポリビニルアルコール（PVA235、重合度：3500、鹼化度：88mol%、（株）クラレ製）を使用した以外は、実施例1と同様にして、高屈折率層用塗布液H8を作製した。

[0169] （試料11の作製）

実施例1において、低屈折率層用塗布液L1の代わりに上記低屈折率層用塗布液L4を、および高屈折率層用塗布液H1の代わりに上記高屈折率層用塗布液H8を、それぞれ、使用した以外は、実施例1と同様にして、試料11を作製した。

[0170] [実施例12]

（低屈折率層用塗布液L5の調製）

下記10質量%含フッ素ポリマー1水溶液45質量部に、3質量%ホウ酸水溶液10質量部を添加した後、45℃に加熱し、攪拌しながら、ポリビニルアルコール（JC-25（重合度2500、鹼化度99.5mol%、日本酢ビ・ポバール社製）の5質量%水溶液40質量部、界面活性剤（ラピゾールA30、日油製）の1質量%水溶液1質量部を添加し、純水2質量部を加えて低屈折率層用塗布液L5を調製した。

[0171] （含フッ素ポリマー1水溶液の調製）

窒素雰囲気下、還流冷却管を備えた1Lのフラスコに6.4gの1H，1H，2H，2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートと、26.4gのメトキシポリエチレングリコール#1000メタクリレートと、34.9gのメチルメタクリレートを、150mlのイソプロパノールと100mlの純水の混合溶媒に加えた。1時間室温で攪拌した後、10mlの純水に溶かした1.2gの過硫酸アンモニウムを加え、65℃で16時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を冷ました後、ロータリーエバポレーターでイソプロパノールを留去し、さらに純水を加えて、10質量%含フッ素ポリマー1水溶液を調製した。GPCを用いて分子量を測定したところ、16,000であった。

[0172] (高屈折率層用塗布液H9の調製)

ポリビニルアルコール（PVA217、重合度1700、鹼化度88.0 mol%、クラレ製）の5質量%水溶液80質量部を45℃で加熱・攪拌しているなかに、界面活性剤（ラピゾールA30、日油社製）の1質量%水溶液1質量部を添加し、純水19質量部を加えて高屈折率層用塗布液H9を調製した。

[0173] (試料12の作製)

実施例1において、低屈折率層用塗布液L1の代わりに上記低屈折率層用塗布液L5を、および高屈折率層用塗布液H1の代わりに上記高屈折率層用塗布液H9を、それぞれ、使用した以外は、実施例1と同様にして、試料12を作製した。

[0174] [実施例13]

(低屈折率層用塗布液L6の調製)

上記10質量%含フッ素ポリマー1水溶液45質量部に、3質量%ホウ酸水溶液10質量部を添加した後、45℃に加熱し、攪拌しながら、ポリビニルアルコール（JC-25（重合度2500、鹼化度99.5 mol%、日本酢ビ・ポバール社製）と、JM-17（重合度1700、鹼化度96.4 mol%、日本酢ビ・ポバール社製）と、JP-15（重合度1500、鹼化度89.8 mol%、日本酢ビ・ポバール社製）との、86:5:9（固形分質量比）の混合物）の5質量%水溶液40質量部、界面活性剤（ラピゾールA30、日油製）の1質量%水溶液1質量部を添加し、純水2質量部を加えて低屈折率層用塗布液L6を調製した。

[0175] (試料13の作製)

実施例1において、低屈折率層用塗布液L1の代わりに上記低屈折率層用塗布液L6を、および高屈折率層用塗布液H1の代わりに上記高屈折率層用塗布液H9を、それぞれ、使用した以外は、実施例1と同様にして、試料13を作製した。

[0176] [実施例14]

(高屈折率層用塗布液H10の調製)

高屈折率層用塗布液H1のポリビニルアルコール(JP-33)の5質量%水溶液に代えて、ポリビニルアルコール(JC-25(重合度2500、鹼化度99.5mol%、日本酢ビ・ポバール社製)と、JM-17、重合度1700、鹼化度96.4mol%、日本酢ビ・ポバール社製)と、JP-15(重合度1500、鹼化度89.8mol%、日本酢ビ・ポバール社製)と、JP-33(重合度3300、鹼化度86.7mol%、日本酢ビ・ポバール社製)と、JE-18E(重合度1800、鹼化度83.5mol%、日本酢ビ・ポバール社製)と、JL-25E(重合度2500、鹼化度79.5mol%、日本酢ビ・ポバール社製)との、10:25:25:13:13:14(固形分質量比)の混合物)の5質量%水溶液を使用したほかは高屈折率層用塗布液H1と同様にして高屈折率層用塗布液H10を調製した。

[0177] (試料14の作製)

実施例1において、高屈折率層用塗布液H1の代わりに上記高屈折率層用塗布液H10を、使用した以外は、実施例1と同様にして、試料14を作製した。

[0178] [実施例15]

(試料15の作製)

実施例3において、最下層の乾燥時の膜厚が2250nmとなるように塗布した以外は、実施例3と同様にして、試料15を作成した。

[0179] [実施例16] (試料16の作製)

実施例3において、最下層の乾燥時の膜厚が3000nmとなるように塗布した以外は、実施例3と同様にして、試料16を作成した。

[0180] [実施例17] (試料17の作製)

実施例3において、最下層の乾燥時の膜厚が750nmとなるように塗布した以外は、実施例3と同様にして、試料17を作成した。

[0181] [実施例18]

（低屈折率層用塗布液 L 7 の調製）

低屈折率層用塗布液 L 1 のポリビニルアルコール（PVA 235）の 5 質量％水溶液に代えて、ポリビニルアルコール Z-410（重合度 2300、日本合成化学工業（株）製）と、ポリビニルアルコール（R-1130（重合度 1700、鹼化度 98.5 mol％、クラレ社製）と、PVA 235、重合度 3500、クラレ社製）との、40：50：10（固形分質量比）の混合物）の 5 質量％水溶液を使用したほかは低屈折率層用塗布液 L 1 と同様にして低屈折率層用塗布液 L 7 を調製した。

[0182] （高屈折率層用塗布液 H 1 1 の調製）

高屈折率層用塗布液 H 1 のポリビニルアルコール（JP-33）の 5 質量％水溶液に代えて、ポリビニルアルコール（PVA 103（重合度 300、鹼化度 98.5 mol％、クラレ社製）と、PVA 117、重合度 1700、鹼化度 98.5 mol％、クラレ社製）と、Z-410（重合度 2300、日本合成化学工業（株）製）との、30：60：10（固形分質量比）の混合物）の 5 質量％水溶液を使用したほかは高屈折率層用塗布液 H 1 と同様にして高屈折率層用塗布液 H 1 1 を調製した。

[0183] （試料 1 8 の作製）

実施例 1 において、高屈折率層用塗布液 H 1 の代わりに上記高屈折率層用塗布液 H 1 1 を、低屈折率層用塗布液 L 1 の代わりに上記低屈折率層用塗布液 L 7 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、試料 1 8 を作製した。

[0184] [実施例 1 9]

（低屈折率層用塗布液 L 8 の調製）

低屈折率層用塗布液 L 1 のポリビニルアルコール（PVA 235）の 5 質量％水溶液に代えて、ポリビニルアルコール（PVA 235、重合度 3500、クラレ社製）と、ポリビニルアルコール（PVA 205（重合度 500、クラレ社製）との、25：75（固形分質量比）の混合物）の 5 質量％水溶液を使用したほかは低屈折率層用塗布液 L 1 と同様にして低屈折率層用塗布液 L 8 を調製した。

[0185] (試料 19 の作製)

実施例 4 において、低屈折率層用塗布液 L 1 の代わりに上記低屈折率層用塗布液 L 8 を使用した以外は、実施例 4 と同様にして、試料 19 を作製した。

[0186] [比較例 1]

実施例 5 において、ポリビニルアルコール (PVA 224、(株)クラレ製) の代わりに、ポリビニルアルコール (JP-45、重合度: 4500、鹼化度: 88 mol %、日本酢ビ・ポバール (株) 製) を使用して、高屈折率層用塗布液 H 12 を作製した以外は、実施例 5 と同様にして、試料 20 を作製した。

[0187] 上記実施例 1 ~ 19 および比較例 1 の試料 (赤外遮蔽フィルム試料 1 ~ 20) の組成を下記表 1 及び 2 に要約する。

[0188] 《赤外遮蔽フィルムの評価》

上記で作製した各赤外遮蔽フィルム試料について、下記の性能評価を行った。結果を下記表 3 に示す。

[0189] (各層の単膜屈折率の測定)

基材上に屈折率を測定する対象層 (高屈折率層、低屈折率層) をそれぞれ単層で塗設したサンプルを作製し、下記の方法に従って、各高屈折率層および低屈折率層の屈折率を求めた。

[0190] 分光光度計として、U-4000 型 (日立製作所社製) を用いて、各試料の測定側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーで光吸収処理を行って裏面での光の反射を防止して、5 度正反射の条件にて可視光領域 (400 nm ~ 700 nm) の反射率の測定結果より、屈折率を求めた。

[0191] 上記方法に従って各層の屈折率を測定した結果、試料 1 ~ 20 の高屈折率層、低屈折率層の屈折率差は、いずれも 0.3 以上であることを確認した。

[0192] (可視光透過率および赤外透過率の測定)

分光光度計 (積分球使用、日立製作所社製、U-4000 型) を用い、各赤外遮蔽フィルム試料の 300 nm ~ 2000 nm の領域における可視光透

過率（400nm～700nm）及び赤外透過率（800～1300nm）を測定した。

[0193] （層間密着性）

上記で作製した各赤外遮蔽フィルム試料を55℃で7日間処理（放置）した後、密着性評価を行った。密着性評価は、JIS K5600-5-6（1999）にあるクロスカット（基盤の目）法により、下記基準で評価した。

[0194] [化3]

- ◎：剥がれ無し（JIS分類：0）
- ：剥がれが5%以下（JIS分類：1）
- △：剥がれが5%超～15%以下（JIS分類：2）
- ×：剥がれが15%超（JIS分類：3, 4, 5）

[0195] （塗布性）

上記で作製した赤外遮蔽フィルム試料を目視で観察し、下記の基準に従って筋、ムラの有無を評価した。フィルムを210mm×297mmに裁断して評価した。

[0196] [化4]

- ：筋、ムラが見られない
- △：上記サイズの5%以下に筋、ムラが見られる
- △△：上記サイズの5%超～10%以下に筋、ムラが見られる
- ×：上記サイズの10%超に筋、ムラが見られる。

[0197] （耐湿性）

上記で作製した各赤外遮蔽フィルム試料を、60℃、湿度90%の環境に3日間保持した後、速やかに-20℃、湿度10%の環境に）環境下で12時間保持を1サイクルとして5サイクル行なった後、常温（25℃）の環境に12時間保持した投入前後のヘイズ変化を測定し、投入前後のヘイズ差で評価した。

[0198] [化5]

- A：ヘイズ差が0.3以下
- B：ヘイズ差が0.3超～0.5以下
- C：ヘイズ差が0.5超～0.7以下
- D：ヘイズ差が0.7超～0.9以下
- E：ヘイズ差が0.9超

[0199] [表1]

	高屈折率層						低屈折率層						低屈折率層と高屈折率層との平均重合度の差/最も含有量の多いPVAの重合度差	反射層の最下層と他層との比
	塗布液	PVA	重合度	含有量 (全 PVA に対する質量(%))	平均 重合度	金属 酸化物	塗布液	PVA	重合度	含有量 (全 PVA に対する質量(%))	平均 重合度	金属 酸化物		
実施例 1	H1	JP-33	3300	100	3300	有	L1	PVA235	3500	100	3500	有	200/200	10:1
実施例 2	H2	PVA224	2400	100	2400	有	L1	PVA235	3500	100	3500	有	1100/1100	10:1
実施例 3	H2	PVA224	2400	100	2400	有	L2	JP-20	2000	100	2000	有	400/400	10:1
実施例 4	H3	JP-20	2000	100	2000	有	L1	PVA235	3500	100	3500	有	1500/1500	10:1
実施例 5	H2	PVA224	2400	100	2400	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	2100/2100	10:1
実施例 6	H4	JP-15	1500	100	1500	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	3000/3000	10:1
実施例 7	H5	PVA205	500	100	500	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	4000/4000	10:1
実施例 8	H2	PVA-224	2400	100	2400	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	2100/2100	1
実施例 9	H6	Z-410	2300	100	2300	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	2200/2200	10:1
実施例 10	H7	PVA124	2400	100	2400	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	2100/2100	10:1
実施例 11	H8	PVA235	3500	100	3500	有	L4	JP-60	6000	100	6000	有	2500/2500	10:1
実施例 12	H9	PVA217	1700	100	1700	無	L5	JC-25	2500	100	2500	無	800/800	10:1
実施例 13	H9	PVA217	1700	100	1700	無	L6	JC-25	2500	86		無	670/800	10:1
								JM-17	1700	5	2370			
								JP-15	1500	9				
実施例 14	H10					有	L1	PVA235	3500	100	3500	有	1437/1800	10:1

[0200] [表2]

	高屈折率層						低屈折率層						低屈折率層と高屈折率層との平均重合度の差/最も含有量の多いPVAの重合度差	反射層の最下層と他層との比
	塗布液	PVA	重合度	含有量 (全PVAに対 する質量(%))	平均 重合度	金属 酸化物	塗布液	PVA	重合度	含有量 (全PVAに対 する質量(%))	平均 重合度	金属 酸化物		
実施例 15	H2	PVA224	2400	100	2400	有	L2	JP-20	2000	100	2000	有	400/400	15
実施例 16	H2	PVA224	2400	100	2400	有	L2	JP-20	2000	100	2000	有	400/400	20
実施例 17	H2	PVA224	2400	100	2400	有	L2	JP-20	2000	100	2000	有	400/400	5
実施例 18	H11	PVA103	300	30	1340	有	L7	Z-410	2300	40	2120	有	780/0	12
		PVA117	1700	60				R-1130	1700	50				
		Z-410	2300	10				PVA235	3500	10				
実施例 19	H13	JP-20	2000	100	2000	有	L8	PVA235	3500	25	1250	有	750/1500	10.1
								PVA205	500	75				
比較例 1	H12	JP-45	4500	100	4500	有	L3	JP-45	4500	100	4500	有	0/0	10.1

[0201] [表3]

	評価				
	可視光透過率 (%)	赤外線透過率 (%)	密着性	塗布性	耐湿性
実施例1	70	20	△	○	B
実施例2	70	18	○	○	B
実施例3	70	19	○	○	B
実施例4	70	17	○	○	B
実施例5	71	17	◎	○	B
実施例6	72	16	◎	○	B
実施例7	69	16	○	○	B
実施例8	70	18	◎	△△	B
実施例9	72	16	◎	○	A
実施例10	73	12	◎	○	B
実施例11	70	18	◎	△△	B
実施例12	75	30	○	○	B
実施例13	76	32	○	○	B
実施例14	77	34	○	○	B
実施例15	70	22	△	△	C
実施例16	70	24	△	△	D
実施例17	70	21	△	△	B
実施例18	70	18	○	○	A
実施例19	71	20	○	○	B
比較例1	80	40	×	×	E

[0202] 上記表3から、本発明の赤外遮断フィルム試料1～19は、比較例1の赤外遮断フィルム試料20に比べて、層間密着性に優れることが分かる。

[0203] [実施例20]

[赤外遮蔽体101～119の作製]

実施例1～19で作製した試料1～19の赤外遮蔽フィルムに以下に示すようにハードコート層を設け、ハードコート層とは反対側にアクリル系の粘着層を設けた。厚さ5mm、20cm×20cmのガラス板上に、それぞれ接着して、赤外遮蔽体101～119を作製した。

[0204] (ハードコート層)

ハードコート層用塗布液

73部のペンタエリスリトリール／テトラアクリレート（NKエステル

A-TMM-3、新中村化学工業株式会社製）と、5部のイルガキュア184（チバ・ジャパン株式会社製）と、1部のシリコーン系界面活性剤（KF-351A、信越化学工業株式会社製）と、10部のプロピレングリコールモノメチルエーテルと、70部の酢酸メチルと、70部のメチルエチルケトンと、を混合し、得られた混合液を孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、ハードコート層用塗布液を調製した。

[0205] 塗布、乾燥

前記ハードコート層用塗布液を、マイクログラビアコーターを用いて上記の樹脂接着層上に塗布し、恒率乾燥区間温度50℃、減率乾燥区間温度70℃で乾燥した。この際、塗布量については、乾燥時の膜厚が3 μm になるように調節した。

[0206] 紫外線照射 窒素パージしながら、紫外線ランプを用いて得られた塗膜を硬化した。硬化条件は、酸素濃度：1.0体積%以下、照度：100 mW/cm²、照射量：0.2 J/cm²であった。

[0207] 《赤外遮蔽体の評価》

上記で作製した本発明の赤外遮蔽体101～119、優れた赤外遮蔽性を確認することができた。

[0208] さらに、本出願は、2012年11月8日に出願された日本特許出願番号2012-246462号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、少なくとも光を反射する反射層とを有する、光学積層フィルムであって、
- 前記反射層は、積層された複数の屈折率層を有し、
- 前記屈折率層の少なくとも1つは隣接する屈折率層の少なくとも一方と異なる屈折率を有し、
- 前記屈折率層は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有し、
- 一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度と異なる、または一の前記屈折率層に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度が前記屈折率層に隣接する屈折率層の少なくとも一方に含まれる最大量のポリビニルアルコール系樹脂の重合度と異なる、光学積層フィルム。
- [請求項2] 前記屈折率層の少なくとも1つが金属酸化物粒子をさらに含有する、請求項1に記載の光学積層フィルム。
- [請求項3] 前記一の屈折率層に含まれるポリビニルアルコール系樹脂の重合度が5000以下である、請求項1または2に記載の光学積層フィルム。
- [請求項4] 前記一の屈折率層と隣接する屈折率層の少なくとも一方との間の平均重合度または重合度の差が、300以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光学積層フィルム。
- [請求項5] 前記屈折率層は、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層しており、複数の前記高屈折率層のうち少なくとも1層の厚みが異なっているか、または複数の前記低屈折率層のうち少なくとも1層の厚みが異なっている、請求項1～4のいずれか1項に記載の光学積層フィルム。
- [請求項6] 前記反射層を構成する前記屈折率層のうち、前記反射層の最も基材側に位置する最下層が最下層以外の前記屈折率層より膜厚が9倍以上厚い、請求項1～5のいずれか1項に記載の光学積層フィルム。

- [請求項7] 前記屈折率層の少なくとも1つは、変性ポリビニルアルコールを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の光学積層フィルム。
- [請求項8] 前記屈折率層は、金属酸化物粒子として酸化チタンを含む屈折率層を有し、前記酸化チタンを有する屈折率層はゼラチン及び増粘多糖類を含まない、請求項1～7のいずれか1項に記載の光学積層フィルム。
- [請求項9] 赤外遮蔽フィルムである、請求項1～8のいずれか1項に記載の光学積層フィルム。
- [請求項10] 請求項9に記載の光学積層フィルムを用いてなる赤外遮蔽体。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の光学反射フィルムの製造方法であって、
- 基材上に、高屈折率層塗布液と、低屈折率層塗布液とを同時重層塗布したのち乾燥して、高屈折率層と低屈折率層とを含む光学反射フィルムを形成する工程を含む、光学反射フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/28, G02B5/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/014644 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraphs [0048], [0094] to [0131], [0177] to [0186] & US 2013/0114132 A1 & EP 002597494 A1 & CN 103026272 A	1-11
X	WO 2012/014654 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraphs [0061], [0180] to [0230] & US 2013/0100523 A1 & EP 002597497 A1 & CN 103003729 A	1-11

☐ 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
02 December, 2013 (02.12.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/28(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/28, G02B5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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	WO 2012/014644 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.02.02, 請求の範囲, [0048], [0094]-[0131], [0177]-[0186] & US 2013/0114132 A1 & EP 002597494 A1 & CN 103026272 A	1-11
X	WO 2012/014654 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.02.02, 請求の範囲, [0061], [0180]-[0230] & US 2013/0100523 A1 & EP 002597497 A1 & CN 103003729 A	1-11

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 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）

後藤 慎平

2 0

4 0 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1