



(21)申請案號：105115597

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B32B9/04 (2006.01)** **C03C17/42 (2006.01)**
E04B1/80 (2006.01) **G02B1/10 (2015.01)**

(30)優先權：2013/04/11 日本 2013-083371

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：藤澤潤一 FUJISAWA, JUNICHI (JP)；大森裕 OHMORI, YUTAKA (JP)；渡邊聖
彥 WATANABE, MASAHIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

紅外線反射膜

(57)摘要

本發明之紅外線反射膜(100)係於透明膜基材(10)上依序包含紅外線反射層(20)及透明保護層(30)。紅外線反射層(20)自透明膜基材(10)側起包含第一金屬氧化物層(21)、含有包含銀 96~99.9 重量%之銀合金之金屬層(25)及第二金屬氧化物層(22)，第一金屬氧化物層(21)及第二金屬氧化物層(22)分別與金屬層(25)直接接觸。於透明膜基材(10)與紅外線反射層(20)之間、以及紅外線反射層(20)與透明保護層(30)之間均不包含金屬層。本發明之紅外線反射膜較佳為可見光透射率為 65%以上，遮蔽係數未達 0.60，自透明保護層側測得之修正放射率為 0.20 以下。

指定代表圖：

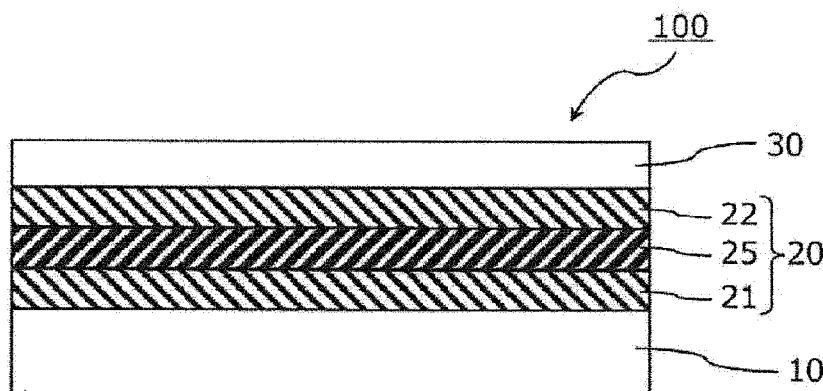


圖2

符號簡單說明：

10 . . . 透明膜基材
 20 . . . 紅外線反射層
 21、22 . . . 金屬氧化物層
 25 . . . 金屬層
 30 . . . 保護層
 100 . . . 紅外線反射膜

發明摘要

※ 申請案號： 105115597 (由103111533分割)

※ 申請日： 103/03/27

※IPC 分類： **B32B 9/04** (2006.01)

G03C 17/42 ()

F04B 1/80 (2006.01)

G02B 1/10 (2015.01)

【發明名稱】

紅外線反射膜

【中文】

本發明之紅外線反射膜(100)係於透明膜基材(10)上依序包含紅外線反射層(20)及透明保護層(30)。紅外線反射層(20)自透明膜基材(10)側起包含第一金屬氧化物層(21)、含有包含銀96~99.9重量%之銀合金之金屬層(25)及第二金屬氧化物層(22)，第一金屬氧化物層(21)及第二金屬氧化物層(22)分別與金屬層(25)直接接觸。於透明膜基材(10)與紅外線反射層(20)之間、以及紅外線反射層(20)與透明保護層(30)之間均不包含金屬層。本發明之紅外線反射膜較佳為可見光透射率為65%以上，遮蔽係數未達0.60，自透明保護層側測得之修正放射率為0.20以下。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	透明膜基材
20	紅外線反射層
21、22	金屬氧化物層
25	金屬層
30	保護層
100	紅外線反射膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

紅外線反射膜

【技術領域】

本發明係關於一種主要配置於玻璃窗等之室內側而使用之紅外線反射膜。本發明尤其是關於一種兼具遮熱性與絕熱性且可見光之透射性優異，進而兼具實用時之耐久性之紅外線反射膜。

【先前技術】

先前以來，已知於玻璃或膜等基材上包含紅外線反射層之紅外線反射基板。作為紅外線反射層，廣泛使用金屬層與金屬氧化物層交替積層而成者，其藉由反射太陽光等近紅外線可具備遮熱性。作為金屬層，就提高紅外線之選擇反射性之觀點而言，廣泛使用銀等，作為金屬氧化物層，廣泛使用銦錫複合氧化物(ITO, Indium Tin Oxides)等。因此，一般而言，於使用膜基材之紅外線反射膜中，出於保護紅外線反射層之目的，於紅外線反射層之與基材相反之側設置保護層。

於降低紅外線反射膜之放射率時，藉由紅外線反射層中之金屬層將遠紅外線反射至室內變得重要。然而，作為紅外線反射層之保護層使用之有機物通常含有C=C鍵、C=O鍵、C-O鍵、芳香族環等，故而波長5 μm ~25 μm 之遠紅外線區域之紅外振動吸收較大。保護層所吸收之遠紅外線不會藉由金屬層反射，而藉由熱傳導以熱之形式向室外擴散。因此，若保護層之遠紅外線吸收量較大，則放射率上升，故而變得無法獲得絕熱效果。如此，於紅外線反射膜中，放射率之降低與紅外線反射層之耐久性提高之間存在取捨(trade off)關係。

為了降低紅外線反射膜之放射率，專利文獻1中提出減小保護層

之厚度而降低保護層之遠紅外線吸收量之方法。另一方面，若減小保護層之厚度，則存在對紅外線反射層之保護效果降低，紅外線反射層、特別是金屬層之耐久性降低之傾向。通常若金屬層發生劣化，則存在產生由遠紅外線之吸收率之上升導致的紅外線反射基板之絕熱性之降低或可見光透射率之降低之傾向。鑒於此種問題，於專利文獻1中，鄰接於紅外線反射層中之銀層等金屬層配置Ni-Cr合金等高耐久性之金屬層而賦予耐久性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]WO2011/109306號國際公開說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

若如專利文獻1般使用遠紅外線之吸收量較小之保護層並進而附加Ni-Cr合金層等金屬層，則可獲得除了由近紅外線之反射帶來之遮熱性及由遠紅外線之反射帶來之絕熱性以外亦兼具耐久性之紅外線反射膜。然而，由於Ni-Cr合金等之可見光透射率較低，因此會產生紅外線反射膜之可見光透射率降低至50%左右之問題。

作為抑制可見光之透射率之降低且提高遮熱性之方法，例如可考慮將紅外線反射層設為金屬氧化物層/金屬層/金屬氧化物層/金屬層/金屬氧化物層之5層構成而提高反射率之波長選擇性之方法。越如5層、7層、9層…般增加積層數，越可提高反射率之波長選擇性，因此可提高近紅外線之反射率而賦予遮熱性且提高可見光之透射率。然而，增大紅外線反射層之積層數會產生生產性降低或成本增加之問題。又，於增加了積層數之情形時，雖能提高遮熱性，但難以解決耐久性降低之問題。

如此般，絕熱性、可見光透射性及耐久性分別存在取捨關係。

因此，尚未獲得滿足該等所有之要求特性且生產性優異之紅外線反射膜。

[解決問題之技術手段]

本發明者等進行研究，結果發現，藉由採用特定之積層構成，即使金屬層為單層，亦可獲得兼具遮熱性及絕熱性，且兼具可見光之透射性及耐久性之紅外線反射膜，從而完成本發明。

本發明之紅外線反射膜於透明膜基材上依序含有包含第一金屬氧化物層、金屬層及第二金屬氧化物層之紅外線反射層、以及包含有機物之透明保護層。於透明膜基材與第一金屬氧化物層之間以及第二金屬氧化物層與透明保護層之間均不包含金屬層。又，於紅外線反射層中，第一氧化物層及第二金屬氧化物層分別與金屬層直接接觸。金屬層較佳為含有包含銀96～99.9重量%之銀合金。又，金屬層較佳為含有鈮0.1重量%以上。

本發明之紅外線反射膜較佳為可見光透射率為65%以上，且較佳為遮蔽係數未達0.60。又，自透明保護層側測得之修正放射率較佳為0.20以下。

本發明之紅外線反射膜較佳為第一金屬氧化物層及第二金屬氧化物層分別為銦-鋅複合氧化物、錫-鋅複合氧化物、銦-錫-鋅複合氧化物等含有氧化鋅之非晶質之複合金屬氧化物層。又，透明保護層較佳為藉由濕式塗佈形成。

本發明之紅外線反射膜較佳為於50℃之5重量%氯化鈉水溶液中浸漬5天後之放射率之變化為0.05以下。

[發明之效果]

本發明之紅外線反射膜由於兼具遮熱性及絕熱性，因此可全年發揮節能效果。進而，本發明之紅外線反射膜由於兼具可見光之透射性及耐久性，因此可較佳地用作建築物或汽車之窗玻璃之遮熱·絕熱

用膜。

【圖式簡單說明】

圖1係模式性地表示紅外線反射膜之使用例之剖面圖。

圖2係模式性地表示一實施形態之紅外線反射膜之積層構成之剖面圖。

【實施方式】

以下，一面適當地參照圖式一面對本發明之紅外線反射膜進行說明。圖1係模式性地表示紅外線反射膜之使用形態之剖面圖。本發明之紅外線反射膜100於透明膜基材10上包含紅外線反射層20與透明保護層30。紅外線反射膜100係透明膜基材10側經由適當之接著層60等貼合於窗50，配置於建築物或汽車之窗50之室內側而使用。於該使用形態下，透明保護層30配置於室內側。

如圖1模式性地所示，本發明之紅外線反射膜100使來自室外之可見光(VIS)透射而導入至室內，並且將來自室外之近紅外線(NIR)藉由紅外線反射層20進行反射。藉由近紅外線反射，可抑制由太陽光等引起之來自室外之熱量向室內流入(發揮遮熱效果)，因此能夠提高夏季之冷氣效率。進而，由於紅外線反射層20會反射由暖氣器具80等放射之室內之遠紅外線(FIR)，因此能夠發揮絕熱效果，提高冬季之暖氣效率。

[紅外線反射膜]

如圖2所示，紅外線反射膜100於透明膜基材10之一主面上依序包含紅外線反射層20與透明保護層30。紅外線反射膜100於透明膜基材10與紅外線反射層20之間以及紅外線反射層20與透明保護層30之間均不包含金屬層。紅外線反射層20自透明膜基材10側起依序包含第一金屬氧化物層21、金屬層25及第二金屬氧化物層22，第一金屬氧化物層21及第二金屬氧化物層22分別與金屬層25直接接觸。

為了藉由紅外線反射層20將室內之遠紅外線反射，重要的是透明保護層30之遠紅外線吸收量較小。另一方面，為了防止紅外線反射層20之擦傷或劣化，對透明保護層30要求機械強度或化學強度。本發明之紅外線反射膜藉由具有特定之積層構成而能夠兼具透明性(可見光透射性)、由近紅外線反射獲得之遮熱性、由遠紅外線反射獲得之絕熱性及耐久性之所有特性。以下，依序對構成紅外線反射膜之各層進行說明。

[透明膜基材]

作為透明膜基材10，適宜使用可見光透射率為80%以上之可撓性之樹脂膜。再者，於本說明書中，可見光透射率係依據JIS A5759：2008(建築窗玻璃膜)而測定。

透明膜基材10之厚度並無特別限定，例如為10 μm ～300 μm 左右。於透明膜基材10上形成紅外線反射層20時存在高溫加工之情形，因此構成透明膜基材之樹脂材料較佳為耐熱性優異者。作為構成透明膜基材之樹脂材料，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚碳酸酯(PC)等。

出於提高紅外線反射膜之機械強度等目的，可於透明膜基材10之表面設置硬塗層等。又，出於提高與設置於透明膜基材10之表面之接著層60或紅外線反射層20之密接性等目的，亦可進行電暈處理、電漿處理、火焰處理、臭氧處理、底塗處理、輝光處理、皂化處理、及利用偶合劑之處理等表面改質處理。

[紅外線反射層]

紅外線反射層20係使可見光透射且將近紅外線與遠紅外線反射者，其自透明膜基材10側起依序包含第一金屬氧化物層21、金屬層25及第二金屬氧化物層22。又，第一金屬氧化物層21及第二金屬氧化物層22分別與金屬層25直接接觸，紅外線反射層20包含該等之3層。

< 金屬層 >

金屬層25具有紅外線反射之核心作用。於本發明中，就不增加積層數而提高可見光透射率與近紅外線反射率之觀點而言，適宜使用以銀為主成分之銀合金層作為夾於金屬氧化物層間之金屬層。由於銀具有高自由電子密度，因此能夠實現近紅外線·遠紅外線之高反射率，即使於構成紅外線反射層20之層之積層數較少之情形時，亦可獲得遮熱效果與絕熱效果優異之紅外線反射膜。

金屬層25較佳為含有銀96～99.9重量%。藉由使銀之含量為96重量%以上，能夠提高透射率及反射率之波長選擇性，提高可見光透射率。就提高紅外線反射膜之可見光透射率之觀點而言，銀之含量更佳為97重量%以上，進而較佳為98重量%以上，特佳為99重量%以上。存在隨著金屬層25中之銀之含量增加，紅外線反射膜之可見光透射率提高之傾向。

另一方面，銀在暴露於存在水分、氧、氯等之環境下之情形或者被照射紫外光或可見光之情形時，存在發生氧化或腐蝕等劣化之情況。因此，為了提高耐久性，金屬層25較佳為含有銀以外之金屬之銀合金層。就提高耐久性之觀點而言，金屬層25中之銀之含量較佳為99.9重量%以下，更佳為99.8重量%以下，進而較佳為99.7%以下。

就提高耐久性之觀點而言，金屬層25較佳為含有銀以外之金屬0.1重量%以上，更佳為含有0.2重量%以上，進而較佳為含有0.3重量%以上。作為以提高金屬層之耐久性為目的而添加之金屬，較佳為鈀(Pd)、金(Au)、銅(Cu)、鉍(Bi)、鍺(Ge)、鎳(Ga)等。其中，就賦予銀高耐久性之觀點而言，最適宜使用Pd。若增加Pd等之添加量，則存在金屬層之耐久性提高之傾向。另一方面，若Pd等之添加量過多，則存在紅外線反射膜之可見光透射率降低之傾向。因此，金屬層25中之銀以外之金屬之含量較佳為4重量%以下，更佳為3重量%以下，進而較

佳為2重量%以下，特佳為1重量%以下。

<金屬氧化物層>

金屬氧化物層21、22係出於控制與金屬層25之界面之可見光之反射量，兼具較高之可見光透射率與紅外線反射率等目的而設置。又，金屬氧化物層亦可作為用以防止金屬層25之劣化之保護層發揮作用。就提高紅外線反射層之反射與透射之波長選擇性之觀點而言，金屬氧化物層21、22對於可見光之折射率較佳為1.5以上，更佳為1.6以上，進而較佳為1.7以上。

作為具有上述折射率之材料，可列舉Ti、Zr、Hf、Nb、Zn、Al、Ga、In、Tl、Sn等金屬之氧化物、或者該等金屬之複合氧化物。尤其於本發明中，適宜使用含有氧化鋅之複合金屬氧化物作為第一金屬氧化物層21及第二金屬氧化物層22之材料。又，該等金屬氧化物層較佳為非晶質。於金屬氧化物層為含有氧化鋅之非晶質層之情形時，金屬氧化物層自身之耐久性得到提高，並且作為對金屬層之保護層之作用增大，因此可抑制包含銀合金之金屬層25之劣化。

金屬氧化物層21、22中之氧化鋅之含量相對於金屬氧化物之合計100重量份，較佳為3重量份以上，更佳為5重量份以上，進而較佳為7重量份以上。若氧化鋅之含量在上述範圍內，則存在金屬氧化物層容易變成非晶質層，耐久性得到提高之傾向。另一方面，若氧化鋅之含量過大，則存在耐久性反而降低或可見光透射率降低之傾向。因此，金屬氧化物層21、22中之氧化鋅之含量相對於金屬氧化物之合計100重量份，較佳為60重量份以下，更佳為50重量份以下，進而較佳為40重量份以下。

作為含有氧化鋅之複合金屬氧化物，就滿足可見光透射率、折射率、耐久性之所有特性之觀點而言，較佳為銦-鋅複合氧化物(IZO)、鋅-錫複合氧化物(ZTO)、銦-錫-鋅複合氧化物(ITZO)等。該等

複合氧化物可進而含有Al或Ga等金屬、或該等金屬之氧化物。

上述金屬層25及金屬氧化物層21、22之厚度可考慮材料之折射率等適當設定，以使紅外線反射層透射可見光並選擇性地反射近紅外線。金屬層25之厚度例如可於5 nm～50 nm、較佳為5 nm～25 nm、更佳為10～18 nm之範圍內調整。又，金屬氧化物層21、22之厚度例如可於3 nm～80 nm、較佳為3 nm～50 nm、更佳為3 nm～35 nm之範圍內調整。金屬層及金屬氧化物層之製膜方法並無特別限定，較佳為濺鍍法、真空蒸鍍法、CVD法(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積法)、電子束蒸鍍法等利用乾式製程之製膜。

[透明保護層]

於紅外線反射層20之第二金屬氧化物層22上，基於防止金屬氧化物層21、22或金屬層25之擦傷或劣化之目的而設置透明保護層30。就於膜基材之耐熱溫度之範圍內形成透明保護層之觀點而言，作為透明保護層之材料，可使用有機物。再者，透明保護層只要為主要包含有機物者即可，亦可添加無機填料等。

透明保護層30除了具有可見光之高透射率以外，較好遠紅外線之吸收亦較小。若遠紅外線之吸收率較大，則室內之遠紅外線被透明保護層吸收，藉由熱傳導而散發至外部，因此存在紅外線反射膜之絕熱性降低之傾向。另一方面，於透明保護層30之遠紅外線吸收較少之情形時，遠紅外線被紅外線反射層20之金屬層25反射至室內，因此紅外線反射膜之絕熱效果提高。作為減少透明保護層30之遠紅外線吸收量之方法，可列舉減小透明保護層之厚度之方法、或使用遠紅外線之吸收率較小者作為透明保護層之材料之方法。

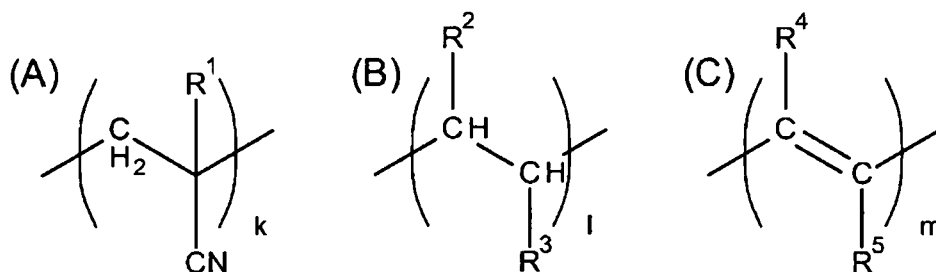
於調整透明保護層之厚度而減少遠紅外線吸收之情形時，透明保護層之厚度較佳為300 nm以下，更佳為200 nm以下，進而較佳為100 nm以下。於透明保護層之厚度較小之情形時，雖因遠紅外線吸收

量之減少而提高絕熱效果，但存在作為用以提高紅外線反射層之耐久性之保護層之功能降低之情況。因此，於透明保護層之厚度為200 nm以下之情形時，較佳為使用強度優異之材料作為透明保護層，並且亦提高紅外線反射層自身之耐久性。作為提高紅外線反射層自身之耐久性之方法，可列舉減少金屬層25中之銀之含量並增加鈰等成分之含量之方法。例如，於金屬層25為銀與鈰之合金之情形時，較佳為將銀：鈰之含量以重量比計調整至96：4～98：2左右。

另一方面，若使用遠紅外線之吸收率較小者作為透明保護層之材料，則即使增加保護層之厚度，亦可將遠紅外線吸收量保持得較少，因此能夠提高對紅外線反射層之保護效果。根據該構成，可不過度增加金屬層25中之鈰等之含量而提高紅外線反射膜之耐久性，因此於提高可見光透射率及耐久性兩者之方面而言較佳。作為透明保護層之材料，就減少遠紅外線之吸收之觀點而言，適宜使用C=C鍵、C=O鍵、C-O鍵、芳香族環等之含量較小之化合物。作為構成透明保護層之材料，例如適宜使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴、環烯烴系聚合物等脂環式聚合物、橡膠系聚合物等。

構成透明保護層之材料適宜使用除了遠紅外線之吸收率較小以外，可見光透射率較高、與紅外線反射層之密接性優異、且耐擦傷性優異者。就該觀點而言，特佳為橡膠系之材料，其中適宜使用腈橡膠(nitrile rubber)系之材料。腈橡膠系材料於分子中具有下述式(A)、(B)及(C)所表示之結構。

[化1]



於上述式(A)~(C)中， R^1 為氫或甲基， $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ 分別獨立為氫、碳數1~4之直鏈或支鏈之烷基、或碳數1~4之直鏈或支鏈之烯基。其中，於上述式(A)~(C)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 全部為氫之腈橡膠之透明性及耐久性優異，適宜作為透明保護層之材料。

腈橡膠例如藉由使丙烯腈及/或其衍生物與1,3-丁二烯進行共聚而獲得。尤其作為透明保護層之材料，適宜使用腈橡膠中含有之雙鍵之一部分或全部被氫化(hydrogenated)之氫化腈橡膠(HNBR)。藉由使雙鍵氫化，遠紅外線之吸收率降低，因而透明保護層之遠紅外線吸收量降低，而可提高紅外線反射膜之絕熱性。

於使用氫化腈橡膠作為透明保護層之材料之情形時，上述式(A)、(B)、(C)所表示之結構單元之含量之比率以莫耳比計較佳為 $k : l : m = 3 \sim 30 : 20 \sim 95 : 0 \sim 60$ 之範圍(其中， k 、 l 及 m 之合計為100)。 $k : l : m$ 之比(莫耳比)更佳為 $5 \sim 25 : 60 \sim 90 : 0 \sim 20$ 之範圍，進而較佳為 $15 \sim 25 : 65 \sim 85 : 0 \sim 10$ 之範圍。藉由將 k 、 l 、 m 之比調整至上述範圍，可形成可見光透射率優異並且遠紅外線吸收較小，且硬度及密接性優異之透明保護層。

於使用氫化腈橡膠作為透明保護層之材料之情形時，就提高紅外線反射膜之耐擦傷性，確保對紅外線反射層之保護功能之觀點而言，透明保護層30較佳為壓入硬度為1.2 MPa以上，更佳為1.5 MPa以上，進而較佳為2 MPa以上。例如，藉由向聚合物中導入交聯結構等，可將壓入硬度設為上述範圍。又，藉由導入交聯結構，除了提高

壓入硬度等機械強度以外，亦可提高透明保護層之耐溶劑性。透明保護層之壓入硬度藉由使用微小硬度試驗機之壓痕試驗而測定。於壓痕測定中，在將壓頭向保護層壓入至特定之壓入深度之狀態下，測定壓頭之壓入荷重 P 及壓頭與保護層之接觸區域之投影面積(投影接觸面積) A 。壓入硬度 H 係基於(式) $H = P/A$ 算出。投影接觸面積 A 可藉由日本專利特開2005-195357號公報中揭示之方法測定。

交聯結構例如藉由將氫化腈橡膠等聚合物溶液塗佈於基材上，乾燥後照射電子束而導入。用以導入交聯結構之電子束之累積照射量較佳為50 kGy~1000 kGy左右，更佳為100 kGy~600 kGy左右，進而較佳為200 kGy~400 kGy左右。若電子束之累積照射量在上述範圍內，則可向聚合物鏈間導入充分之交聯結構，並且可抑制透明保護層30或透明膜基材10之黃變，容易獲得耐久性及可見光透射率優異之紅外線反射膜。於使用多官能(甲基)丙烯酸系單體等自由基聚合性之多官能單體作為交聯劑之情形時，即使以50 kGy左右之低累積照射量，亦可向聚合物鏈間導入充分之交聯結構。

向聚合物中導入交聯結構時，可使用交聯劑。作為交聯劑，適宜使用自由基聚合性之多官能單體，特佳為使用多官能(甲基)丙烯酸系單體。作為用作交聯劑之多官能(甲基)丙烯酸系單體，例如可列舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸三(丙烯醯氧基乙基)酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

於使用交聯劑之情形時，其添加量相對於聚合物100重量份，較佳為1~35重量份左右，更佳為2~25重量份左右。若交聯劑之含量過小，則存在耐久性不會充分提高之情形。又，若交聯劑之含量過大，則遠紅外線之吸收量增大，透明保護層之遠紅外線吸收量增大，因此

存在紅外線反射膜之絕熱性降低之情形。

透明保護層之形成方法並無特別限定，例如，藉由將氫化腈橡膠等高分子根據需要與交聯劑一起溶解於溶劑中而製備溶液，並將該溶液塗佈於紅外線反射層20上後使溶劑乾燥而形成。溶劑只要可溶解上述高分子則並無特別限定，適宜使用甲基乙基酮(MEK)、二氯甲烷等低沸點溶劑。於使用甲基乙基酮(沸點：79.5℃)或二氯甲烷(沸點：40℃)等低沸點溶劑作為溶劑之情形時，能夠以低溫進行在紅外線反射層20上塗佈溶液後之乾燥，因此可抑制對紅外線反射層20或透明膜基材10之熱損傷。

再者，作為透明保護層30之材料，除了聚合物以外，亦可含有矽烷偶合劑、鈦偶合劑等偶合劑、調平劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、熱穩定劑、潤滑劑、塑化劑、著色防止劑、阻燃劑、抗靜電劑等添加劑。該等添加劑之含量可於無損本發明之目的之範圍內適當地調整，透明保護層中之聚合物之含量較佳為80重量%以上。例如，於使用氫化腈橡膠作為透明保護層之材料之情形時，透明保護層中之氫化腈橡膠之含量較佳為90重量%以上，更佳為95重量%以上，進而較佳為99重量%以上。

於使用氫化腈橡膠等遠紅外線之吸收率較小者作為透明保護層之材料之情形時，透明保護層之厚度較佳為1 μm ～20 μm ，更佳為2 μm ～15 μm ，進而較佳為3 μm ～10 μm 。若透明保護層之厚度在上述範圍內，則保護層自身具有充分之物理強度，且能夠提高紅外線反射層之保護功能，並且減小遠紅外線之吸收量。

[紅外線反射膜之積層構成]

如上所述，本發明之紅外線反射膜100於透明膜基材10之一主面上含有包含第一金屬氧化物層21、金屬層25及第二金屬氧化物層22之紅外線反射層20及透明保護層30。於透明膜基材10與紅外線反射層20

之間、及紅外線反射層20與透明保護層30之間，亦可出於提高各層之密接性之目的或提高紅外線反射膜之強度等目的而設置硬塗層或易接著層等。易接著層或硬塗層等之材料或形成方法並無特別限定，適宜使用可見光透射率較高之透明材料。

於本發明之紅外線反射膜中，紅外線反射層20為第一金屬氧化物層21/金屬層25/第二金屬氧化物層22之3層構成，於透明膜基材10與紅外線反射層20之間以及紅外線反射層20與透明保護層30之間均不包含金屬層。藉由該構成，能夠實現生產性之提高及製造成本之降低。又，於本發明中，藉由將金屬氧化物層、金屬層及透明保護層之材料等設為特定之組合，即使紅外線反射層為3層構成，亦能夠製成具有高可見光透射率(高透明性)、低遮蔽係數(高遮熱性)、低放射率(高絕熱性)及高耐久性之紅外線反射膜。

於透明膜基材10之與紅外線反射層20相反側之面，亦可附設用以貼合紅外線反射膜與窗玻璃等之接著劑層等。作為接著劑層，適宜使用可見光透射率較高且與透明膜基材10之折射率差較小者，例如，就光學透明性優異，顯示適度之潤濕性、凝聚性及接著性，耐候性或耐熱性等優異之方面而言，丙烯酸系黏著劑(感壓接著劑)適宜作為附設於透明膜基材之接著劑層之材料。

接著劑層較佳為可見光之透射率較高且紫外線透射率較小者。藉由減少接著劑層之紫外線透射率，能夠抑制由太陽光等之紫外線引起之紅外線反射層之劣化。就減少接著劑層之紫外線透射率之觀點而言，接著劑層較佳為含有紫外線吸收劑。再者，藉由使用含有紫外線吸收劑之透明膜基材等，亦能夠抑制由來自室外之紫外線引起之紅外線反射層之劣化。接著劑層之露出面較佳為於紅外線反射膜供於實際使用前之期間暫時黏貼隔離膜(separator)進行覆蓋以防止露出面受到污染等。藉此，於通例之處理狀態下，能夠防止由接著劑層之露出面

與外部之接觸導致之污染。

[紅外線反射膜之特性]

本發明之紅外線反射膜之可見光透射率較佳為65%以上，更佳為68%以上，進而較佳為70%以上。紅外線反射膜之遮蔽係數較佳為未達0.60，更佳為0.59以下，進而較佳為0.58以下，特佳為0.57以下。自紅外線反射膜之透明保護層30側測得之修正放射率較佳為0.20以下，更佳為0.18以下，進而較佳為0.16以下。再者，於本說明書中，修正放射率係依據JIS R3107：1998(板玻璃類之熱阻及建築中之傳熱係數之計算方法)而測定。紅外線反射膜於50℃之5重量%氯化鈉水溶液中浸漬5天後之修正放射率之變化較佳為0.05以下，更佳為0.03以下，進而較佳為0.02以下。如上所述，該等特性可藉由適當選擇構成紅外線反射膜之各層之材料等而達成。

[用途]

本發明之紅外線反射膜可貼著於建築物或交通工具等之窗、放入植物等之透明盒、冷凍或冷藏之展示櫃(show case)等，較佳地用於提高冷暖氣效果或防止急遽之溫度變化。

[實施例]

以下，列舉實施例更詳細地說明本發明，但本發明不受以下實施例限定。

[實施例、比較例中使用之測定方法]

<各層之厚度>

構成紅外線反射層之各層之厚度係使用聚焦離子束加工觀察裝置(日立製作所製造，製品名「FB-2100」)，藉由聚焦離子束(FIB)法加工試樣，並藉由場發射型穿透式電子顯微鏡(日立製作所製造，製品名「HF-2000」)觀察其剖面而求出。形成於基材上之硬塗層及透明保護層之厚度係使用瞬間多通道測光系統(大塚電子製造，製品名「MCPD3000」)，藉由計算由自測定對象側入射光時之可見光之反射

光之干涉圖案求出。

<可見光透射率>

可見光透射率係使用分光光度計(Hitachi High-Technologies Corporation製造之製品名「U-4100」)，依據JIS A5759-2008(建築窗玻璃膜)求出。

<遮蔽係數>

使用分光光度計(Hitachi High-Technologies Corporation製造之製品名「U-4100」)測定日照透射率 τ_e 及日照反射率 ρ_e ，根據JIS A5759-2008(建築窗玻璃膜)A法算出遮蔽係數。

<修正放射率>

修正放射率係使用具備角度可變反射附件之傅立葉轉換型紅外分光(FT-IR)裝置(Varian製造)，測定自保護層側照射紅外線時波長 $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 之紅外光之正反射率，依據JIS R3107：1998(板玻璃類之熱阻及建築中之傳熱係數之計算方法)而求出。

<耐擦傷性試驗>

使用將紅外線反射膜之透明膜基材側之面經由厚度 $25\ \mu\text{m}$ 之黏著劑層貼合於鋁板者作為試樣。使用學振摩擦試驗機，用試驗用棉布(平紋細棉布(canequim)3號)一面施加500 g之荷重一面於鋁板上之紅外線反射膜之透明保護層側之面往返擦拭1000次。藉由目視評價試驗後之試樣之保護層上有無傷痕、剝離，依據以下之評價基準進行評價。

○：未於表面確認到傷痕者、及確認到細小傷痕但未產生剝離者

×：於表面確認到大量傷痕或剝離者

<耐鹽水性試驗>

使用將紅外線反射膜之透明膜基材側之面經由厚度 $25\ \mu\text{m}$ 之黏著劑層貼合於 $3\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ 之玻璃板者作為試樣。將該試樣浸漬於5重量%

之氯化鈉水溶液中，將放入有試樣及氯化鈉水溶液之容器放入50℃之乾燥機中，於5日後確認放射率之變化及外觀之變化，依據以下之評價基準進行評價。

○：浸漬5日後亦無外觀變化，且放射率之變化為0.05以下者

×：浸漬5日後確認到外觀之變化，且放射率之變化為0.05以上者
[實施例1]

(紅外線反射層之形成)

使用厚度50 μm之聚對苯二甲酸乙二酯膜(TORAY製造，商品名「Lumirror U48」，可見光透射率93%)作為透明膜基材。使用捲取式濺鍍裝置，於該基材之一面形成紅外線反射層。詳細而言，利用DC磁控濺鍍法依序形成包含銦-鋅複合氧化物(IZO)之膜厚30 nm之第一金屬氧化物層、包含Ag-Pd合金之膜厚15 nm之金屬層、及包含IZO之膜厚30 nm之第二金屬氧化物層。於金屬氧化物層之形成中，使用將氧化銦及氧化鋅以90：10之重量比進行燒結而獲得之氧化物靶材，於電力密度：4 W/cm²、Ar氣體/O₂氣體導入量：300 sccm/3 sccm、製程壓力：0.4 Pa之條件下進行濺鍍。於金屬層之形成中，使用以99.5：0.5之重量比含有銀：鈀之金屬靶材。

(保護層之形成)

於紅外線反射層上以4 μm之厚度形成包含氫化腈橡膠(HNBR)之保護層。詳細而言，使用將使丙烯腈與1,3-丁二烯之共聚物氫化所得之氫化丁二烯橡膠(k：l：m=20.8：74.5：4.7)10重量份溶解於90重量份之甲基乙基酮而獲得之溶液作為塗佈液。使用敷料器(applicator)將該塗佈液塗佈於紅外線反射層上，以120℃乾燥4分鐘後，於氮氛圍下照射加速電壓125 kV、累積照射量100 kGy之電子束而進行交聯。

(壓入硬度之測定)

將紅外線反射膜之透明膜基材側之面經由接著劑層貼合於1.5

cm×1.5 cm之載玻片，製作壓痕試驗用試樣。以該試驗用試樣之透明保護層側成為表面側之方式將其固定於觀察式微小材料評價系統(三弘製造，製品名「Micro-indent scope MIS-2000」)之載置台上。自透明保護層表面側將伯克維奇(Berkovich)型之金剛石製壓頭以壓入速度0.1 μm/s壓入直至壓入深度達到3 μm為止，求出該狀態下之壓入荷重及壓頭之接觸投影面積。根據藉由該測定所求得之壓入荷重P及接觸投影面積A，基於式： $H = P/A$ 算出之透明保護層表面之壓入硬度H為3.5 MPa。再者，藉由同樣之試驗法測定電子束照射前之透明保護層之壓入硬度H，結果為1.2 MPa。

[實施例2]

作為第一金屬氧化物層及第二金屬氧化物層，形成包含鋅-錫複合氧化物(ZTO)之膜厚30 nm之金屬氧化物層代替IZO，除此之外，與實施例1同樣地製作紅外線反射膜。於ZTO金屬氧化物層之形成中，使用將氧化鋅、氧化錫及金屬鋅粉末以10：82.5：7.5之重量比進行燒結而獲得之含金屬之氧化物靶材，於電力密度：4 W/cm²、Ar氣體/O₂氣體導入量：300 sccm/3 sccm、製程壓力：0.4 Pa之條件下進行濺鍍。

[實施例3]

(基材上之硬塗層之形成)

於厚度為50 μm之聚對苯二甲酸乙二酯膜(TORAY製造，商品名「Lumirror U48」，可見光透射率93%)之一面，以2 μm之厚度形成丙烯酸系紫外線硬化型硬塗層(日本曹達製造，NH2000G)。詳細而言，藉由凹版塗佈機塗佈硬塗溶液，於80℃下乾燥後，藉由超高壓水銀燈照射累積光量300 mJ/cm²之紫外線進行硬化。

(紅外線反射層之形成)

於聚對苯二甲酸乙二酯膜基材之硬塗層上，使用捲取式濺鍍裝

置形成紅外線反射層。詳細而言，藉由DC磁控濺鍍法依序形成包含鋅-錫複合氧化物(ZTO)之膜厚30 nm之第一金屬氧化物層、包含Ag-Pd合金之膜厚15 nm之金屬層、及包含ZTO之膜厚30 nm之第二金屬氧化物層。ZTO金屬氧化物層之形成係於與實施例2同樣之條件下進行。於金屬層之形成中，使用以97：3之重量比含有銀：鈦之金屬靶材。

(保護層之形成)

於紅外線反射層上，以30 nm之厚度形成包含氟系紫外線硬化型樹脂之保護層。詳細而言，使用敷料器塗佈相對於氟系硬塗樹脂溶液(JSR製造，JUA204)之固形物成分100重量份而添加有磷酸酯化合物(日本化藥製造，商品名「KAYAMER PM-21」)5重量份之溶液，於60℃下乾燥1分鐘後，於氮氛圍下藉由超高壓水銀燈照射累積光量400 mJ/cm²之紫外線進行硬化。

[比較例1]

於金屬層之形成中，使用以95：5之重量比含有銀：鈦之金屬靶材，除此之外，與實施例1同樣地製作紅外線反射膜。

[比較例2]

於金屬層之形成中，使用包含銀之金屬靶材，除此之外，與實施例1同樣地製作紅外線反射膜。

[比較例3]

作為透明保護層，形成厚度4 μm之丙烯酸系硬塗層，除此之外，與實施例1同樣地製作紅外線反射膜。丙烯酸系硬塗層係藉由如下方式形成：藉由凹版塗佈機於紅外線反射層上塗佈丙烯酸系之硬塗溶液(DIC製造，商品名「PC1097」)，於80℃下乾燥2分鐘後，藉由超高壓水銀燈照射累積光量400 mJ/cm²之紫外線。

[比較例4]

於金屬層之形成中，使用以90：10之重量比含有銀：銅之金屬

靶材，除此之外，與實施例1同樣地形成紅外線反射膜。

[比較例5]

未於紅外線反射層上形成透明保護層，除此之外，與實施例1同樣地形成紅外線反射膜。

[比較例6]

於第一金屬氧化物層及第二金屬氧化物層之形成中使用氧化鋅靶材，除此之外，與實施例3同樣地製作紅外線反射膜。

[比較例7]

於第一金屬氧化物層及第二金屬氧化物層之形成中，使用將氧化銦與氧化錫以90：10之重量比進行燒結而獲得之含金屬之氧化物靶材，將該等金屬氧化物層之製膜厚度變更為40 nm，除此之外，與實施例3同樣地製作紅外線反射膜。

[比較例8]

於紅外線反射層之形成中，在第一金屬氧化物層與金屬層之間以及金屬層與第二金屬氧化物層之間，藉由使用以80：20之重量比含有鎳與鉻之金屬靶材之濺鍍法，將Ni-Cr合金層分別以3 nm之膜厚製膜，而將紅外線反射層製成ITO/Ni-Cr/Ag-Pd/Ni-Cr/ITO之5層構成。除此以外，與比較例7同樣地製作紅外線反射膜。

[比較例9]

將透明保護層之厚度變更為20 μm，除此之外，與實施例2同樣地製作紅外線反射膜。

將上述各實施例及比較例之紅外線反射膜之評價結果示於表1。再者，表1中之金屬層及金屬氧化物層之組成均為重量比。

[表 1]

	金屬層	金屬氧化物層	保護層		可見光透射率 (%)	遮蔽 係數	修正放 射率	耐擦 傷性	耐鹽水 性
			材質	厚度					
實施例1	Ag : Pd = 99.5 : 0.5	In ₂ O ₃ : ZnO = 90 : 10	HNBR	4 μm	71	0.56	0.15	○	○
實施例2	Ag : Pd = 99.5 : 0.5	SnO ₂ : ZnO = 81 : 19	HNBR	4 μm	71	0.56	0.15	○	○
實施例3	Ag : Pd = 97 : 3	SnO ₂ : ZnO = 81 : 19	氟聚合物	60 nm	69	0.59	0.08	○	○
比較例1	Ag : Pd = 95 : 5	In ₂ O ₃ : ZnO = 90 : 10	HNBR	4 μm	66	0.58	0.07	○	○
比較例2	Ag	In ₂ O ₃ : ZnO = 90 : 10	HNBR	4 μm	72	0.56	0.17	○	×
比較例3	Ag : Pd = 99.5 : 0.5	In ₂ O ₃ : ZnO = 90 : 10	丙烯酸系聚合物	4 μm	71	0.56	0.50	○	○
比較例4	Ag : Cu = 90 : 10	In ₂ O ₃ : ZnO = 90 : 10	HNBR	4 μm	70	0.62	0.16	○	○
比較例5	Ag : Pd = 99.5 : 0.5	In ₂ O ₃ : ZnO = 90 : 10	-		79	0.57	0.06	×	×
比較例6	Ag : Pd = 97 : 3	ZnO	氟聚合物	60 nm	62	0.52	0.08	○	×
比較例7	Ag : Pd = 97 : 3	In ₂ O ₃ : SnO ₂ = 90 : 10	氟聚合物	60 nm	69	0.56	0.15	○	×
比較例8	Ag : Pd = 97 : 3	In ₂ O ₃ : SnO ₂ = 90 : 10	氟聚合物	60 nm	54	0.57	0.08	○	○
	Ni : Cr = 80 : 20								
比較例9	Ag : Pd = 99.5 : 0.5	SnO ₂ : ZnO = 81 : 19	HNBR	20 μm	68	0.56	0.24	○	○



於金屬層中之Ag含量較小之比較例1中，確認到可見光透射率之降低。另一方面，於金屬層包含純銀之比較例2中，確認到耐久性之降低。

於使用丙烯酸系之硬塗層作為透明保護層之材料之比較例3中，確認到放射率之上升。推定其原因在於，丙烯酸系樹脂於分子中具有多個C=O鍵，遠紅外線之吸收量較多。又，於比較例9中，雖使用氫化腈橡膠作為透明保護層之材料，但厚度較大為20 μm ，因此遠紅外線之吸收量增大，確認到放射率之上升。另一方面，於未形成透明保護層之比較例5中，由於未產生保護層之遠紅外線吸收，因此放射率較小，但耐久性較差。

於使用銀與銅之合金層作為金屬層之比較例4中，雖可見光透射率較高，但確認到遮蔽係數之增大(遮熱性之降低)。推定其原因在於，由於銀之含量較少，因此未能對紅外線反射層之反射率賦予適當之波長選擇性，可見光及近紅外線兩者之透射率較高。另一方面，於使用Ag-Pd合金層被Ni-Cr合金層所夾持之3層構成之金屬層之比較例8中，確認到可見光透射率之降低。

於使用ITO作為金屬氧化物層之比較例7中，可見光透射率較低，紅外線吸收層之耐久性亦不充分。另一方面，於使用氧化鋅作為金屬氧化物層之比較例7中，亦確認到可見光透射率及耐久性之降低。根據該等結果可知，為了形成可見光透射率較高且耐久性優異之紅外線反射層，較佳為使用含有氧化鋅之複合氧化物作為金屬氧化物之材料。

實施例1～4之紅外線反射膜均為可見光透射率及遮蔽係數較高，放射率較小且耐久性優異者。其中，透明保護層中使用氫化腈橡膠之實施例1、2顯示出超過70%之高可見光透射率。

【符號說明】

10	透明膜基材
20	紅外線反射層
21、22	金屬氧化物層
25	金屬層
30	保護層
50	窗
60	接著劑層
80	暖氣器具
100	紅外線反射膜

申請專利範圍

1. 一種紅外線反射膜，其係於透明膜基材上依序包含紅外線反射層及透明保護層者，且可見光透射率為65%以上，遮蔽係數未達0.60，自上述透明保護層側測得之修正放射率為0.20以下，

上述紅外線反射層自上述透明膜基材側起包含第一金屬氧化物層、含有包含銀96~99.9重量%之銀合金之金屬層及第二金屬氧化物層，

上述第一金屬氧化物層及上述第二金屬氧化物層分別與上述金屬層直接接觸，

上述透明保護層包含有機物，

於上述透明膜基材與上述紅外線反射層之間、以及上述紅外線反射層與上述透明保護層之間均不包含金屬層。

2. 如請求項1之紅外線反射膜，其中上述金屬層含有鈮0.1重量%以上。
3. 如請求項1或2之紅外線反射膜，其中上述第一金屬氧化物層及上述第二金屬氧化物層分別為含有氧化鋅之非晶質之複合金屬氧化物層。
4. 如請求項1或2之紅外線反射膜，其中上述第一金屬氧化物層及上述第二金屬氧化物層分別為選自由銮-鋅複合氧化物、鋅-錫複合氧化物、及銮-錫-鋅複合氧化物所組成之群中之複合金屬氧化物層。
5. 如請求項1或2之紅外線反射膜，其於50℃之5重量%氯化鈉水溶液中浸漬5天後之放射率之變化為0.05以下。
6. 如請求項1或2之紅外線反射膜，其中上述透明保護層係藉由濕式塗佈所形成之有機物層。

圖式

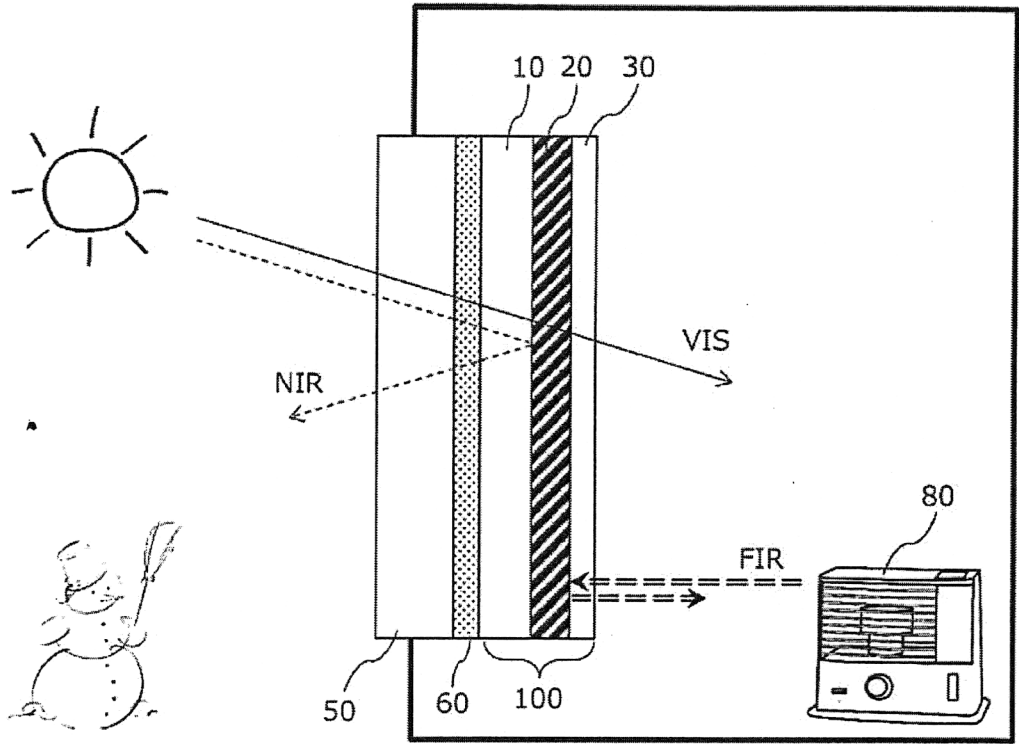


圖1

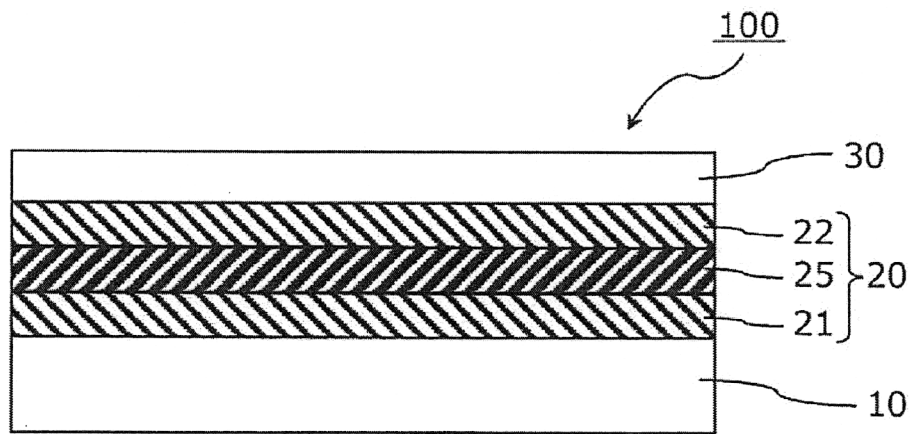


圖2