

(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1月16日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010562 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/28 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) G02B 5/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068664
- (22) 国際出願日: 2013年7月8日(08.07.2013)
- (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 2012-157648 2012年7月13日(13.07.2012) 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: 熊谷 文範(KUMAGAI, Takenori); 〒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). 小沼 太郎(KONUMA, Taro); 〒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). 増田 治加(MASUDA, Haruka); 〒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1-1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, 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, 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), ユーロパ (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: INFRARED-SHIELDING FILM

(54) 発明の名称: 赤外遮蔽フィルム

(57) Abstract: [Problem] To provide an infrared-shielding film which has the heat-shielding properties inherent in infrared-shielding films and in which both the hardcoating properties of the cured resin layer and inhibition of film peeling or cracking are rendered possible. [Solution] An infrared-shielding film which comprises superposed layers configured of a base, an infrared-ray reflection layer composed of superposed layers comprising at least one low-refractive-index layer and at least one high-refractive-index layer, and a cured resin layer formed as an outermost surface, characterized in that the cured resin layer contains inorganic nanoparticles, the hardness in the pencil hardness test described in JIS K5600-5-4 (1999) is 2B or higher but 3H or less, the number of scratches in the steel wool test (load, 500 g/cm²; 10 reciprocations) is 15 or less, and the mandrel diameter at which cracking of the hardcoat surface beings to occur in the bend test (cylindrical mandrel method) described in JIS K5600-5-1 (1999) is 15 mm or less.

(57) 要約: 【課題】赤外遮蔽フィルムの遮熱特性をもちつつ、硬化樹脂層のハードコート性とフィルムの剥がれまたは割れの抑制との両立を実現させる赤外遮蔽フィルムを提供すること。【解決手段】基材と、低屈折率層および高屈折率層が少なくとも1つ以上積層された赤外線反射層と、最表面に形成された硬化樹脂層と、が積層された赤外遮蔽フィルムであって、前記硬化樹脂層が無機ナノ微粒子を含有し、JIS K5600-5-4:1999に記載の鉛筆硬度試験における硬度が2B以上3H以下、スチールウール試験(荷重500g/cm²、10往復)における傷が15本以下であり、JIS K5600-5-1:1999に記載の屈曲試験(円筒形マンドレル法)によりハードコート面の割れを起こし始めるマンドレルの直径が15mm以下であることを特徴とする赤外遮蔽フィルム。

WO 2014/010562 A1

明 細 書

発明の名称：赤外遮蔽フィルム

技術分野

[0001] 本発明は赤外遮蔽フィルムに関する。

背景技術

[0002] 一般に高屈折率層と低屈折率層とをそれぞれの光学的膜厚を調整して交互に積層させた積層膜は特定の波長の光を選択的に反射することが理論的にも裏付けられ、可視光線を透過し、近赤外線を選択的に反射する積層膜として利用されている。かような積層膜は、建築物の窓や車輛用部材などに用いる熱線遮蔽用の反射膜として用いられている。

[0003] このような熱線反射膜をフィルム上に形成した赤外（熱線）遮蔽フィルムは、建築物の窓や車輛用部材に貼り付けて用いられるため、長期の耐候性もさることながらスキージを用いた貼り付け時や清掃時に傷が入らないような初期の耐傷性も必要とされる。そのため、一般的にはフィルム表面に表面保護を目的としたハードコート層が形成される。

[0004] 一方、赤外反射能を有する積層膜を含む赤外遮蔽フィルムにおいて、生産性および光学的特性を考慮すると積層膜だけでは赤外領域を十分に遮蔽することができないため、一般的には赤外線吸収能を有する無機ナノ微粒子を混合した層をフィルム中に設け、透過光が補正される。

[0005] 国際公開第2006/074168号では、第一のポリマー層と第二のポリマー層とが交互に積層された赤外反射層と、該赤外反射層上に積層された硬化樹脂層を含む赤外遮蔽フィルムを提案している。ここで、硬化樹脂層は、赤外線吸収剤であるアンチモンドープ酸化スズ（以下、ATO）または酸化インジウムスズ（以下、ITO）を含む。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 硬化樹脂層のハードコート性を向上させるためには、ある程度硬化樹脂の

配合量を多くする必要がある。しかしながら、硬化樹脂層を構成する硬化樹脂は収縮応力が大きく、線膨脹係数が小さいという特徴を有する。このため、フィルム上に硬化樹脂層を形成した場合、線膨脹係数の差が大きくなり、硬化樹脂の配合量が多い硬化樹脂層を形成すると、フィルムが割れたり、貼り付けた対象物からフィルムが剥がれたりする場合があった。特に熱線遮蔽フィルムの場合、高湿、太陽光照射環境下に長期間放置されるため、割れや剥がれが発生するケースが多い。また、窓に水張りで貼り付けるため、樹脂が水分を吸収し、フィルムの剥がれが生じる問題も多くみられる。

[0007] 一方で、上記割れや剥がれといった問題を解決するために、硬化樹脂の配合量を少なくすると、硬化樹脂層の硬度が低下し、ハードコート層としての機能が十分に維持されないといった問題があった。

[0008] そこで本発明は、赤外遮蔽フィルムの遮熱特性をもちつつ、硬化樹脂層のハードコート性とフィルムの剥がれまたは割れの抑制との両立を実現させる赤外遮蔽フィルム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] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

[0010] 1. 基材と、低屈折率層および高屈折率層が少なくとも1つ以上積層された赤外線反射層と、最表面に形成された硬化樹脂層と、が積層された赤外遮蔽フィルムであって、

前記硬化樹脂層が無機ナノ微粒子を含有し、

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 : 1 9 9 9 に記載の鉛筆硬度試験における硬度が2 B以上3 H以下、スチールウール試験（荷重5 0 0 g / c m²、1 0 往復）における傷が1 5 本以下であり、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 : 1 9 9 9 に記載の屈曲試験（円筒形マンドレル法）によりハードコート面の割れを起こし始めるマンドレルの直径が1 5 m m 以下であることを特徴とする赤外遮蔽フィルム。

[0011] 2. 前記硬化樹脂層中の無機ナノ微粒子が、酸化亜鉛および他の金属でドーピングされている酸化亜鉛の少なくとも一を含む、1. に記載の赤外遮蔽フィル

ム。

[0012] 3. 前記他の金属でドーブされている酸化亜鉛がアンチモンドーブ酸化亜鉛、インジウムドーブ酸化亜鉛、ガリウムドーブ酸化亜鉛またはアルミニウムドーブ酸化亜鉛である、2. に記載の赤外遮蔽フィルム。

[0013] 4. 前記無機ナノ微粒子の含有量が、硬化樹脂層100重量%に対して、50～70重量%である、上記2. または3. に記載の赤外遮蔽フィルム 5. 前記赤外線反射層の低屈折率層および高屈折率層の少なくとも一方が金属酸化物粒子を含む、1.～4. のいずれか1つに記載の赤外遮蔽フィルム。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施形態は、基材と、低屈折率層および高屈折率層が少なくとも1つ以上積層された赤外線反射層と、最表面に形成された硬化樹脂層と、が積層された赤外遮蔽フィルムであって、前記硬化樹脂層が無機ナノ微粒子を含有し、JIS K5600-5-4:1999に記載の鉛筆硬度試験における硬度が2B以上3H以下、スチールウール試験（荷重500g/cm²、10往復）における傷が15本以下であり、JIS K5600-5-1:1999に記載の屈曲試験（円筒形マンドレル法）によりハードコート面の割れを起こし始めるマンドレルの直径が15mm以下である赤外遮蔽フィルムである。

[0015] 上記国際公開第2006/074168号のように、酸化錫系の粒子を含む硬化樹脂層を有する赤外遮蔽フィルムでは、ハードコート性を向上させるため、硬化樹脂層の硬化樹脂の配合量を多くすると、水張り後、数日間放置後にフィルムが窓から剥離するという問題が発生する場合があった。これは、水張り後にフィルム中の硬化樹脂が水分を吸収膨張し、ハードコート層がその膨脹に付随せず、剥離してしまったと考えられる。

[0016] このように硬化樹脂層に含まれる硬化樹脂に起因する問題点が存在していたが、一方で、硬化樹脂の配合量を少なくすると、硬化樹脂層の硬度が低下し、ハードコート層としての機能が十分に維持されないという問題が生じていた。つまり、ハードコート性と耐屈曲性とはトレードオフの関係にあり、

従来のフィルムは両者を満足させるものではなかった。

[0017] 本発明では、硬化樹脂層に無機ナノ微粒子を含有させることにより、硬化樹脂の配合量に依存せず、赤外遮蔽フィルムの遮熱特性を保ちつつ、硬化樹脂層のハードコート性と耐屈曲性との両立を実現させることが可能となる。すなわち、本発明によれば、赤外遮蔽フィルムの遮熱特性をもちつつ、硬化樹脂層のハードコート性とフィルムの剥がれまたは割れとの両立を実現させる赤外遮蔽フィルムを実現させることが可能となる。さらに本発明によれば、長期の耐候性、特に基体からのフィルムの剥がれの抑制や耐擦傷性を向上させた赤外遮蔽フィルムを提供することができる。

[0018] [赤外遮蔽フィルム]

本発明において、フィルムの硬化樹脂層面側の硬度は2 B以上3 H以下である。硬化樹脂層の硬度が3 B以下であると、ハードコート層としての機能が低下する。一方、硬度が4 H以上であるとフィルムのカール性が低下するため好ましくない。赤外遮蔽フィルムは、窓などに貼り合わせる際に、フィルムを巻きながら水貼りする場合があります。フィルムのカール性が低下すると使用性が低下する。ここで、鉛筆硬度は、実施例で後述するように、硬化樹脂層の塗膜を硬化させた後に試験片とし、塗膜の鉛筆硬度をJ I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 : 1 9 9 9 に準拠して測定した値をいう。フィルムの硬化樹脂層面側の硬度は好ましくは2 B以上H以下である。

[0019] 本発明において、フィルムの硬化樹脂層面側において、スチールウール試験（荷重5 0 0 g / c m²、1 0 往復）による傷が1 5 本以下である。硬化樹脂層におけるスチールウール試験（荷重5 0 0 g / c m²、1 0 往復）による傷が1 5 本以下であることで、硬化樹脂層が耐擦傷性を有することとなり、高いハードコート性を有するようになる。なお、スチールウール試験による傷は少なければ少ないほど好ましいので、下限は0本である。ここで、スチールウール試験とは、実施例で後述するように、# 0 0 0 0 のスチールウールに5 0 0 g / c m²の荷重をかけて、ストローク1 0 0 m m、速度3 0 m m / s e cで1 0 往復摩擦した後の傷を目視にて測定する。硬化樹脂層におけ

るスチールウール試験（荷重500g/cm²、10往復）による傷は好ましくは10本以下であり、より好ましくは0本、すなわち、傷がない状態である。

[0020] 本発明の赤外遮蔽フィルムは、JIS K5600-5-1:1999に記載の耐屈曲試験（円筒形マレンドル法）によりハードコート面の割れを起こし始めるマレンドルの直径が15mm以下である。好ましくは、マレンドルの直径は10mm以下である。ハードコート面は硬化樹脂層側の最表面である。下限は特に規定されないが、通常マレンドルの直径は2mm以上である。かような屈曲性を有することで、硬化樹脂層側にフィルムがカールすることが抑制され、フィルムを基体に貼付した場合に基体からのフィルムの剥がれが低減される。また、初期にこのような屈曲性を有することで、経時でのフィルムの剥がれも抑制される。さらに、フィルムを打ち抜き加工する際の割れが低減される。ここで耐屈曲試験は、下記実施例に記載の方法で測定する。

[0021] 以下、本発明の赤外遮蔽フィルムの構成要素について、詳細に説明する。

[0022] [硬化樹脂層]

本発明の赤外遮蔽フィルムは、耐擦過性を高めるための表面保護層として、基材の赤外線反射層側の最表面に、熱や紫外線などで硬化する樹脂を含む硬化樹脂層が積層されてなる。赤外線反射層が基材の両面に形成されている場合には、少なくとも一方の赤外線反射層側の最表面に形成する。硬化樹脂層は、外部からの物理的損傷を抑制するために、基材に対して、貼り付ける対象である基体と反対側のフィルム表面に存在する。したがって、フィルムが粘着層を有する場合には、基材を介して粘着層と反対側に硬化樹脂層が積層される。

[0023] 硬化樹脂層は上記フィルム特性を満たすために、無機ナノ微粒子を含む。ここでナノ微粒子とは、平均（一次）粒径が1000nm以下の粒子を指し、平均粒径が1～500nmの範囲にあるものがより好ましく、1～100nmの範囲にあるものがさらに好ましい。粒径は、透過型電子顕微鏡などの

観察手段を用いて観察される粒子（観察面）の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち最大の距離を意味する。平均粒径の値としては、透過型電子顕微鏡などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒径の個数平均値として算出される値を用いる。無機粒子がナノ微粒子であることで、ハードコート層の可視光線の透過性が確保される。このような無機ナノ微粒子としては、酸化亜鉛、酸化珪素、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、ホウ素化ランタンまたは酸化セリウム、および他の金属でドーパされたこれらの化合物、ならびにこれらの混合物が挙げられる。他にもCd/Se、GaN、 Y_2O_3 、Au、Ag、Cuナノ粒子も利用可能である。好適な無機ナノ微粒子としては、酸化珪素、酸化亜鉛、ジルコニア、ホウ素化ランタンおよび他の金属でドーパされたこれらの化合物が挙げられ、より好ましくは、酸化亜鉛、他の金属でドーパされた酸化亜鉛、ジルコニア、ホウ素化ランタンおよびこれらの混合物である。中でも、無機ナノ微粒子が下記に詳述するように酸化亜鉛および他の金属でドーパされた酸化亜鉛の少なくとも一を含むことが特に好ましい。

[0024] 無機ナノ微粒子の硬化樹脂層中の配合量は、硬化樹脂層全量(固形分換算)に対して、30～80重量%であることが好ましく、50～70重量%であることがより好ましい。無機ナノ微粒子の含有量がかような範囲にあることで、硬化樹脂層のハードコート性とフィルムの剥がれまたは割れの抑制との両立がしやすくなる。

[0025] 本明細書にて他の金属でドーパされた化合物とは、化合物中に他の金属が混合されている状態、または化合物と他の金属（酸化物）とが結合している状態の双方を指す。例えば、アンチモンドープ酸化亜鉛は、酸化亜鉛中にアンチモンが混合されている状態、または酸化亜鉛とアンチモン酸化物が結合している状態の双方を意味する。他の金属でドーパされた酸化亜鉛としては、アンチモンドープ酸化亜鉛、インジウムドーパ酸化亜鉛（インジウム亜鉛複合酸化物：IZO）、ガリウムドーパ酸化亜鉛（ガリウム亜鉛複合酸化物：GZO）、アルミニウムドーパ酸化亜鉛（アルミニウム亜鉛複合酸化物

: AZO) が好ましく、ガリウムドーパ酸化亜鉛 (ガリウム亜鉛複合酸化物 : GZO)、アルミニウムドーパ酸化亜鉛 (アルミニウム亜鉛複合酸化物 : AZO) がより好ましい。無機ナノ微粒子中の酸化亜鉛および他の金属でドーパされた酸化亜鉛の少なくとも一の含有量は、65~100重量%であることが好ましく、80~100重量%であることがより好ましく、無機ナノ微粒子が酸化亜鉛および他の金属でドーパされた酸化亜鉛の少なくとも一であることが特に好ましい。無機ナノ微粒子中の酸化亜鉛および他の金属でドーパされた酸化亜鉛の少なくとも一の含有量が上記範囲にあることで、硬化樹脂層のハードコート性とフィルムの剥がれまたは割れの抑制との両立がより実現しやすくなる。

[0026] すなわち、本発明の好適な実施形態において、硬化樹脂層は好適には酸化亜鉛および/または他の金属でドーパされた酸化亜鉛 (以下、酸化亜鉛系粒子とも称する) を含む。

[0027] 酸化亜鉛系粒子はATOやITO (以下、酸化錫系粒子とも称する) と比較して、近赤外領域の吸収能が低く、酸化錫系粒子に対して重量にして1.3倍程度添加する必要があるが、その分硬化樹脂層中の硬化樹脂の含有量が少なくなる。上述したように硬化樹脂分が少ないと硬度および耐擦傷性が低下し、ハードコート層としての機能が低下すると考えられてきた。しかしながら、本発明者らは、驚くべきことに硬化樹脂層中の酸化亜鉛系粒子の添加量を上げて、硬化樹脂の含有量を少なくしてもフィルムの表面硬度が維持されることを見出した。その上、収縮応力の原因である硬化樹脂成分が少ないため、ハードコート層の収縮が低減され、従来よりも小さいカールのフィルムを作製することができる。そのため、酸化亜鉛類を赤外線吸収剤として硬化樹脂層中に用いれば、割れ、剥がれが少ない赤外遮蔽フィルムを形成することができる。

[0028] また、酸化錫系粒子を含む硬化樹脂層を有するフィルムでは、屋外に1年間放置した場合、初期の耐擦傷性と比較して、傷が入りやすい状態になるといった問題点があった。これは太陽光に含まれる紫外線に長期間暴露された

ため、ハードコート層が劣化し、傷が入りやすい状態になったと考えられる。酸化亜鉛系粒子は酸化錫系粒子よりもUV吸収能が高いという特徴を有するため、硬化樹脂層の紫外線による劣化を低減することができ、長期間暴露による耐擦傷性の低減を防ぐことができる。内張り用途よりも外張り用途にフィルムを用いた場合、紫外線の影響をより大きく受けるため、本発明の効果がより顕著に現れる。

- [0029] 酸化亜鉛系粒子は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。
- [0030] 酸化亜鉛系粒子の硬化樹脂層中の配合量は、硬化樹脂層全量(固形分換算)に対して、30～80重量%であることが好ましく、30～70重量%であることがより好ましく、可視光線透過率の観点から、50～70重量%であることがさらに好ましい。酸化亜鉛を上記範囲内含有することで、硬化樹脂の配合量が少ない場合(例えば、硬化樹脂層中、硬化樹脂量が50重量%以下の場合)であっても、フィルムのハードコート性が維持される。そして、酸化亜鉛系粒子の硬化樹脂層中の配合量が上記範囲内にあることで、酸化亜鉛系粒子の配合量が多いため、紫外線曝露による経時でのフィルムの劣化がより抑制される。
- [0031] 酸化亜鉛系粒子は、溶剤または水に分散された市販の酸化亜鉛系粒子分散体を用いてもよく、このような市販品としては、例えば、日産化学工業製：セルナックスCX-Z603M-F2(AZO)、セルナックスCX-Z610M-F2(AZO)、セルナックスCX-Z210IP-F(AZO)、セルナックスCX-Z400K(AZO)、セルナックスCX-Z210IP-F2(AZO)、セルナックスCX-Z410M-F(AZO)、セルナックスCX-Z401M-F(AZO)、IR-40K(AZO)等が挙げられる。
- [0032] 本発明では、上記のように無機ナノ微粒子を硬化樹脂層中に含むが、上記フィルムの特性を満たす限りで、耐候性や吸収スペクトルの観点から、ナノ粒子以外の他の赤外線吸収剤を混合して使用してもよい。例えば、ホウ素化ランタン、ニッケル錯体系化合物、イモニウム系、フタロシアニン系、アミ

ニウム系化合物を利用することができる。他の赤外線吸収剤の硬化樹脂層中の配合量は、好ましくは5重量%以下であり、より好ましくは3重量%以下であり、最も好ましくは0重量%である。

[0033] 硬化樹脂層で使用される硬化樹脂としては、熱硬化樹脂や活性エネルギー線硬化樹脂が挙げられるが、成形が容易なことから、活性エネルギー線硬化性樹脂が好ましい。かような硬化樹脂は、単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。また、硬化樹脂は市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

[0034] 活性エネルギー線硬化樹脂とは、紫外線や電子線のような活性エネルギー線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂をいう。活性エネルギー線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性エネルギー線を照射することによって硬化させて活性エネルギー線硬化樹脂層が形成される。活性エネルギー線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、紫外線照射によって硬化する紫外線硬化性樹脂が好ましい。

[0035] 紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化性ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化性エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化性エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。中でも紫外線硬化性アクリレート系樹脂が好ましい。

[0036] 紫外線硬化性アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物にさらに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば、特開昭59-151110号公報に記載の、ユニ

ディック17-806（大日本インキ（株）製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン（株）製）1部との混合物等が好ましく用いられる。

[0037] 紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステル末端の水酸基やカルボキシル基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸のようなモノマーを反応させることによって容易に得ることができる（例えば、特開昭59-151112号公報）。

[0038] 紫外線硬化性エポキシアクリレート系樹脂は、エポキシ樹脂の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリシジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

[0039] 紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

[0040] 熱硬化性樹脂としては、ポリシロキサンに代表される無機系材料が挙げられる。

[0041] ポリシロキサン系ハードコートは、一般式 $R_m Si(OR')_n$ で示されるものが出発原料である。RおよびR'は、炭素数1~10のアルキル基を表し、mおよびnは、 $m+n=4$ の関係を満たす整数である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*i*sopropoxysilane、テトラ-*n*-propoxysilane、テトラ-*n*-butoxysilane、テトラ-*sec*-butoxysilane、テトラ-*tert*-butoxysilane、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタ-*i*sopropoxysilane、テトラペンタ-*n*-propoxysilane、テトラペンタ-*n*-butoxysilane、テトラペンタ-*sec*-butoxysilane、テトラペンタ-*tert*-butoxysilane、メチルトリエトキシシラン、メチルトリpropoxysilane、メチ

ルトリプトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N- β -（N-アミノベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、メチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、オクタデシルジメチル[3-（トリメトキシシリル）プロピル]アンモニウムクロライドを用いることもできる。これらのメトキシ基、エトキシ基などの加水分解性基が水酸基に置換した状態のものが、一般的にポリオルガノシロキサン系ハードコートといわれている。これを基板上に塗布し、加熱硬化させることで、脱水縮合反応が促進し、硬化・架橋することで、ハードコートが製膜される。これらのポリオルガノシロキサン系ハードコート中でも、加水分解によって脱離しない有機基がメチル基のものが最も耐候性が高い。また、メチル基であれば、ハードコート製膜後の表面にメチル基が均一且密に分布するため、転落角も低い。そのため、本用途では、メチルポリシロキサンを用いることが好ましい。

[0042] ポリシロキサン系ハードコートの膜厚として、厚すぎれば、応力によってハードコート層が割れる危険性があり、薄すぎれば硬度が維持できない。そのため、厚さとして、1~5 μm が好ましく、1.5~3 μm であることが好ましい。

[0043] ポリオルガノシロキサン系ハードコートとして具体的には、サーコートシリーズ（動研製）、SR2441（東レ・ダウコーニング社）、KF-86（

信越シリコン社)、Perma-New(登録商標)6000(California Hardcoating Company)などを利用することができる。

[0044] 硬化樹脂の硬化樹脂層中の配合量は、硬化樹脂層の合計100重量%(固形分換算)に対して、20~70重量%であることが好ましく、30~50重量%であることがより好ましい。

[0045] さらにまた、これらの樹脂の光増感剤(ラジカル重合開始剤)として、ペンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類;アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン類;メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類;チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類;アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類;ベンゾフェノン、4,4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類およびアゾ化合物等を用いることができる。これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても使用することができる。加えて、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン;2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸誘導体等の光開始助剤などと組み合わせて使用することができる。これらラジカル重合開始剤の使用量は、樹脂の重合性成分100重量部に対して好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは1~15重量部である。

[0046] 硬化樹脂層の厚みは0.1~20 μm が好ましく、1~15 μm がより好ましく、3~10 μm であることがより好ましい。0.1 μm 以上であればハードコート性が向上する傾向にあり、20 μm 以下であればハードコート層のカールが小さく、耐屈曲性が維持される傾向にある。

[0047] 硬化樹脂層は、硬化樹脂層形成用組成物（塗布液）をワイヤーバーによるコーティング、スピンコーティング、ディップコーティングにより塗布することで作製することができ、蒸着などの乾式製膜法でも作製することができる。また、上記の組成物（塗布液）をダイコーター、グラビアコーター、コンマコーターなどの連続塗布装置でも塗布・製膜することは可能である。ポリシロキサン系ハードコートの場合、塗布後、溶剤を乾燥させた後、該ハードコートの硬化・架橋を促進するため、50℃以上、150℃以下の温度で30分～数日間の熱処理を必要とする。塗布基材の耐熱性やロールにした時の基材の安定性を考慮して、40℃以上80℃以下で2日間以上処理することが好ましい。活性エネルギー線硬化樹脂の場合、活性エネルギー線の照射波長、照度、光量によってその反応性が変わるため、使用する樹脂によって最適な条件を選択する必要がある。

[0048] 硬化樹脂層形成用組成物（塗布液）には溶媒が含まれていてもよく、必要に応じて適宜含有し、希釈されたものであってもよい。塗布液に含有される有機溶媒としては、例えば、炭化水素類（トルエン、キシレン、）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル）、グリコールエーテル類、その他の有機溶媒の中から適宜選択し、またはこれらを混合し利用できる。

[0049] 硬化樹脂層の下層への密着性が得られない場合、硬化樹脂層を積層する前にアンカー層（プライマー層）を形成することができる。アンカー層の膜厚は特に限定されるものではないが、0.1～10μm程度である。好適な例として、アンカー層を構成する樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂が挙げられ、以下に例を示す。

[0050] [ポリビニルアセタール樹脂]

ポリビニルアセタール系樹脂とは、例えば、ポリビニルアルコールを少なくとも1種の適当なアルデヒドとの反応によりアセタール化した樹脂であり

、具体的には、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールや部分的にホルマール化した部分を含むポリビニルブチラール、ポリビニルブチラールアセタール等の共重合アセタール等が挙げられる。これらのポリビニルアセタール系樹脂は、例えば、電気化学工業社製のデンカブチラール#2000L、#3000-1、#3000-K、#4000-1、#5000-A、#6000-C、デンカホルマール#20、#100、#200、積水化学工業社製のエスレックBシリーズBL-1、BL-2、BL-S、BM-1、BM-2、BH-1、BX-1、BX-10、BL-1、BL-SH、BX-L、エスレックKシリーズKS-10、エスレックKWシリーズKW-1、KW-3、KW-10、エスレックKXシリーズKX-1、KX-5等として入手が可能である。また、これらのポリビニルアセタール系樹脂は、その他の繰り返し単位を含有していても良い。

[0051] これらのポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は約5～65mol%が好ましく、更に好ましくは水への溶解性と密着性の効果の観点から約8～50mol%である。アセタール化度が5mol%未満ではハードコート層との密着性の効果が劣り、65mol%を越えるものは反射層との密着性の効果が劣る。

[0052] [アクリル樹脂]

アクリル樹脂としては、アクリル系モノマー、例えばメタクリル酸、アクリル酸、これらのエステル又は塩、アクリルアミド、メタクリルアミドをポリマー構成成分とする樹脂が挙げられる。例えばアクリル酸；メタクリル酸；アクリル酸エステル、例えばアルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチルアクリレート等）、ヒドロキシ含有アルキルアクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等）；

メタクリル酸エステル、例えばアルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルエチルメタクリレート等）、ヒドロキシ含有アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等）；アクリルアミド；置換アクリルアミド、例えば*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N,N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド等；メタクリルアミド；置換メタクリルアミド、例えば*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N,N*-ジメチロールメタクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド等；アミノ基置換アルキルアクリレート、例えば*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリレート；アミノ基置換アルキルメタクリレート、例えば*N,N*-ジエチルアミメタクリレート；エポキシ基含有アクリレート、例えばグリシジルアクリレート；エポキシ基含有メタクリレート、例えばグリシジルメタクリレート；アクリル酸の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩；メタクリル酸の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。上述のモノマーは1種もしくは2種以上を併用することができる。メタクリル酸メチルーアクリル酸エチルーアクリル酸アンモニウムーアクリルアミド共重合体、メタクリルアミドーアクリル酸ブチルーアクリル酸ソーダーメタクリル酸メチルー*N*-メチロールアクリルアミド系共重合体等が好ましく挙げられる。アクリル系樹脂はアクリルエマルジョン、アクリル水溶液、アクリルディスパージョン等として製造でき、また入手できる。

[0053] 上記のこれらの樹脂は1種又は2種以上の混合物として用いることができる。また、架橋剤としてイソシアネートを用いることができ、有機ジイソシアネート化合物としては、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソ

シアネート等や脂環式ジイソシアネート類等の環状ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類等が好適である。水系で用いる場合、ブロックイソシアネートを用いることもでき、例えば、Baxenden社の品番214を用いることができる。

[0054] 本発明の赤外遮蔽フィルムのその他の構成要素は従来公知のものを適宜使用することができる。その他の構成要素について、以下、詳細に説明する。

[0055] [基材（支持体）]

本発明に用いられる基材（フィルム支持体）としては、種々の樹脂フィルムを用いることができ、ポリオレフィンフィルム（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリ塩化ビニル、3酢酸セルロース等を用いることができ、好ましくはポリエステルフィルムである。ポリエステルフィルム（以降ポリエステルと称す）としては、特に限定されるものではないが、ジカルボン酸成分とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形成性を有するポリエステルであることが好ましい。主要な構成成分のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸などを挙げることができる。また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ハ

イドロキノン、シクロヘキサンジオールなどを挙げることができる。これらを主要な構成成分とするポリエステルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジオール成分として、エチレングリコールや1,4-シクロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートを主要な構成成分とするポリエステルや、テレフタル酸と2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールからなる共重合ポリエステル、およびこれらのポリエステルの二種以上の混合物を主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。

[0056] 本発明に用いられるフィルム支持体の厚みは、10～300 μ m、特に20～150 μ mであることが好ましい。また、本発明のフィルム支持体は、2枚重ねたものであっても良く、この場合、その種類が同じでも異なってもよい。

[0057] 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支持体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ができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

[0058] [赤外線反射層]

赤外線反射層は、少なくとも1つの低屈折率層と高屈折率層とが少なくとも1つ以上積層された積層体である。赤外線反射層の好適な形態は、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。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、赤外線反射層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。

[0059] 赤外線反射層は、屈折率の異なるふたつの層、すなわち、高屈折率層と、低屈折率層と、から構成される積層体（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。

[0060] 例えば、高屈折率層を構成する成分（以下、高屈折率層成分）と低屈折率層を構成する成分（以下、低屈折率層成分）とが二つの層の界面で混合され、高屈折率層成分と低屈折率層成分とを含む層（混合層）が形成される場合がある。この場合、混合層において、高屈折率層成分が50重量%以上である部位の集合を高屈折率層とし、低屈折率層成分が50重量%を超える部位の集合を低屈折率層とする。具体的には、低屈折率層が、例えば、低屈折率成分として第1の金属酸化物を、また、高屈折率層は高屈折率成分として第2の金属酸化物を含有している場合、これらの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。

- [0061] X P S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、V Gサイエンティフィックス社製E S C A L A B - 2 0 0 Rを用いた。X線アノードにはM gを用い、出力6 0 0 W（加速電圧1 5 k V、エミッション電流4 0 m A）で測定する。
- [0062] 一般に、赤外線反射層においては、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。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. 3 5以上であり、特に好ましくは0. 4超である。赤外線反射層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、赤外線反射層の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、低屈折率層の好ましい屈折率は、1. 1 0～1. 6 0であり、より好ましくは1. 3 0～1. 5 0である。また、高屈折率層の好ましい屈折率は1. 8 0～2. 5 0であり、より好ましくは1. 9 0～2. 2 0である。
- [0063] 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とで決まり、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9 0 %以上を得るためには、屈折率差が0. 1より小さいと、2 0 0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。
- [0064] さらには、赤外線反射層の光学特性として、J I S R 3 1 0 6 - 1 9 9

8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。

[0065] 赤外線反射層は、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20層（10ユニット）以下である。また、赤外線反射層は、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。本発明の赤外遮蔽フィルムとしては、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好ましい。

[0066] 低屈折率層の1層あたりの厚みは、20~800nmであることが好ましく、50~350nmであることがより好ましい。一方、高屈折率層の1層あたりの厚みは、20~800nmであることが好ましく、50~350nmであることがより好ましい。

[0067] 赤外線反射層を形成する材料としては従来公知の材料を用いることができ、例えば、金属酸化物粒子、ポリマー、およびこれらの組み合わせ等などが挙げられる。赤外反射特性の観点から、低屈折率層および高屈折率層の少なくともいずれか一方が金属酸化物粒子を含むことが好ましく、双方が金属酸化物粒子を含むことがより好ましい。

[0068] 金属酸化物粒子は、高屈折率材料の例として、二酸化チタン（ TiO_2 ）、二酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、五酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）等を挙げることができ、低屈折率材料の例として、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、フッ化マグネシウム（ MgF_2 ）等を挙げることができ、中屈折率材料の例として、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）等を挙げることができる。これらの金属酸化物粒子を、蒸着法、スパッタ法などのドライ製膜法によって製膜させることがで

きる。

[0069] 赤外線反射層に含まれるポリマーには特に制限はなく、赤外線反射層を形成できるポリマーであれば特に制限されない。

[0070] 例えば、ポリマーとしては、特表2002-509279号公報に記載のポリマーを用いることができる。具体例としては、例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN）およびその異性体（例えば、2，6-、1，4-、1，5-、2，7-および2，3-PEN）、ポリアルキレンテレフタレート（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、およびポリ-1，4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）、ポリイミド（例えば、ポリアクリルイミド）、ポリエーテルイミド、アタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメタクリレート（例えば、ポリイソブチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、およびポリメチルメタクリレート（PMMA））、ポリアクリレート（例えば、ポリブチルアクリレート、およびポリメチルアクリレート）、セルロース誘導体（例えば、エチルセルロース、アセチルセルロース、セルロースプロピオネート、アセチルセルロースブチレート、および硝酸セルロース）、ポリアルキレンポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン、およびポリ（4-メチル）ペンテン）、フッ素化ポリマー（例えば、パーフルオロアルコキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレンプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、およびポリクロロトリフルオロエチレン）、塩素化ポリマー（例えば、ポリ塩化ビニリデンおよびポリ塩化ビニル）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリエーテルアミド、アイオノマー樹脂、エラストマー（例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレンおよびネオプレン）、およびポリウレタンが挙げられる。コポリマー、例えば、PENのコポリマー〔例えば、（a）テレフタル酸もしくはそのエステル、（b）イソフタル酸もしくはそのエステル、（c）フタル酸もしくはそのエステル、

(d) アルカングリコール、(e) シクロアルカングリコール (例えば、シクロヘキサンジメタノールジオール)、(f) アルカンジカルボン酸、および/または (g) シクロアルカンジカルボン酸 (例えば、シクロヘキサンジカルボン酸) と 2, 6-, 1, 4-, 1, 5-, 2, 7-, および/または 2, 3-ナフタレンジカルボン酸またはそれらのエステルとのコポリマー]、ポリアルキレンテレフタレートのコポリマー [例えば、(a) ナフタレンジカルボン酸もしくはそのエステル、(b) イソフタル酸もしくはそのエステル、(c) フタル酸もしくはそのエステル、(d) アルカングリコール、(e) シクロアルカングリコール (例えば、シクロヘキサンジメタノールジオール)、(f) アルカンジカルボン酸、および/または (g) シクロアルカンジカルボン酸 (例えば、シクロヘキサンジカルボン酸) と、テレフタル酸もしくはそのエステルとのコポリマー]、並びにスチレンコポリマー (例えば、スチレン-ブタジエンコポリマー、およびスチレン-アクリロニトリルコポリマー)、4, 4-ビス安息香酸およびエチレングリコールも適している。さらに、各層はそれぞれ、2種またはそれ以上の上記のポリマーまたはコポリマーのブレンド (例えば、シンジオタクチックポリスチレン (SPS) とアタクチックポリスチレンとのブレンド) を包含してよい。

[0071] 上記ポリマーを、米国特許第 6, 049, 419 号明細書に記載のように、ポリマーの溶融押し出しおよび延伸により、赤外線反射層を形成することができる。本発明において、高屈折率層および低屈折率層を形成するポリマーの好ましい組み合わせとしては、PEN/PMMA、PEN/ポリフッ化ビニリデン、PEN/PET が挙げられる。

[0072] また、ポリマーとして、特開 2010-184493 号公報に記載のポリマーを用いてもよい。具体的には、ポリエステル (以下、ポリエステル A とも称する) と、エチレングリコール、スピログリコールおよびブチレングリコールの少なくとも 3 種のジオール由来の残基を含んでいるポリエステル (以下、ポリエステル B とも称する) とを、用いることができる。ポリエステル A は、ジカルボン酸成分とジオール成分とが重縮合して得られる構造を有

するものであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンジフェニレートなどが挙げられる。ポリエステルAは共重合体であってもよい。ここで、共重合ポリエステルとは、ジカルボン酸成分とジオール成分が合わせて少なくとも3種以上用いて重縮合して得られる構造を有する。ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、シクロヘキサジカルボン酸とそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。グリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2,2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、イソソルベート、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。ポリエステルAは、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートであることが好ましい。

[0073] 上記ポリエステルBは、エチレングリコール、スピログリコールおよびブチレングリコールの少なくとも3種のジオール由来の残基を含んでいる。典型的な例としては、エチレングリコール、スピログリコールおよびブチレングリコールを用いて共重合して得られる構造を有した共重合ポリエステルや該3種のジオールを用いて重合して得られる構造を有したポリエステルのブレンドして得られるポリエステルがある。この構成だと成形加工がしやすくかつ層間剥離もしにくいために好ましい。また、ポリエステルBが、テレフタル酸/シクロヘキサジカルボン酸の少なくとも2種のジカルボン酸由来の残基を含むポリエステルであることが好ましい。このようなポリエステル

には、テレフタル酸／シクロヘキサンジカルボン酸を共重合したコポリエステル、またはテレフタル酸残基を含むポリエステルとシクロヘキサンジカルボン酸残基を含むポリエステルをブレンドして得られるものがある。シクロヘキサンジカルボン酸残基を含んだポリエステルは、A層の面内平均屈折率とB層の面内平均屈折率との差が大きくなり、高反射率なものが得られる。また、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートとのガラス転移温度差が小さいため、成形時に過延伸になることがなりにくく、かつ層間剥離もしにくいために好ましい。

[0074] その他、ポリマーとして水溶性高分子を用いることも好ましい。水溶性高分子は、有機溶剤を用いないため、環境負荷が少なく、また、柔軟性が高いため、屈曲時の膜の耐久性が向上するため好ましい。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸－アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム－アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、若しくはアクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、若しくはスチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂、スチレン－スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、スチレン－2－ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、スチレン－2－ヒドロキシエチルアクリレート－スチレンスルホン酸カリウム共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体、酢酸ビニル－マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体などが挙げられる。これらの中で、特に好ましい例としては、製造時のハンドリングと膜の柔軟性の点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン類およびそれを含有する共重合体が

挙げられ、最も好ましくはポリビニルアルコールである。これらの水溶性高分子は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用して用いてもよい。

[0075] 本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、変性ポリビニルアルコールも含まれる。変性ポリビニルアルコールとしては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、ノニオン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が挙げられる。

[0076] 酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が800以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1,000~5,000のものが好ましく用いられる。また、ケン化度は、70~100モル%のものが好ましく、80~99.5モル%のものが特に好ましい。

[0077] カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第一~三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖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。

[0078] 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好ましくは0.1~10モル%、より好ましくは0.2~5モル%である。

[0079] ア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1-206

088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報および特開昭63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、および特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0080] また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載されているような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、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、アセトアセチル基やカルボニル基、カルボキシル基などの反応性基を有する反応性基変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。またビニルアルコール系ポリマーとして、エクセパール（登録商標、株式会社クラレ製）やニチゴーGポリマー（商品名、日本合成化学工業株式会社製）などが挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。

[0081] 水溶性高分子の重量平均分子量は、1,000~200,000が好ましく、3,000~40,000がより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、下記表1に示す測定条件下で測定した値を採用する。

[0082] [表1]

溶媒: 0.2M NaNO_3 , NaH_2PO_4 , pH7
 カラム: Shodex Column Ohpak SB-802.5 HQ, 8 x 300 mmとShodex Column Ohpak SB-805 HQ, 8 x 300 mmの組み合わせ
 カラム温度: 45°C
 試料濃度: 0.1質量%
 検出器: RID-10A(株式会社島津製作所製)
 ポンプ: LC-20AD(株式会社島津製作所製)
 流量: 1ml/min
 校正曲線: Shodex スタンダード GPC(水系 GPC)カラム用 Standard P-82 標準物質
 プルランによる校正曲線を使用

[0083] 水溶性高分子を硬化させるため、硬化剤を使用してもよい。

[0084] 硬化剤としては、水溶性高分子と硬化反応を起こすものであれば特に制限はないが、水溶性高分子がポリビニルアルコールの場合には、ホウ酸およびその塩が好ましい。その他にも公知のものが使用でき、一般的には水溶性高分子と反応し得る基を有する化合物あるいは水溶性高分子が有する異なる基同士との反応を促進するような化合物であり、水溶性高分子の種類に応じて適宜選択して用いられる。硬化剤のホウ酸およびその塩以外の具体例としては、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-ヒドロキシー-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリス-アクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホンニルメチルエーテル等）、アルミニウム明礬等が挙げられる。

[0085] 水溶性高分子がゼラチンの場合には、例えば、ビニルスルホン化合物、尿素-ホルマリン縮合物、メラニン-ホルマリン縮合物、エポキシ系化合物、アジリジン系化合物、活性オレフィン類、イソシアネート系化合物などの有機硬膜剤、クロム、アルミニウム、ジルコニウムなどの無機多価金属塩類などを挙げるができる。

[0086] なお、上記ポリマーが共重合体である場合の共重合体の形態は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

[0087] 赤外線反射層の好適な形態は、大面積化が可能であり、コスト的に安価となること、また屈曲時や高温高湿時の膜の耐久性が向上することからポリマーを用いることが好ましく、赤外線反射層がポリマーのみで構成される形態の他に、赤外線反射層がポリマーと金属酸化物粒子とを含む形態であることがさらに好ましい。

- [0088] ポリマーに加えて金属酸化物粒子を含有する形態について説明する。赤外線反射層が金属酸化物粒子を含有することにより、各屈折率層間の屈折率差を大きくすることができ、積層数が低減されることでフィルムの透明度を上げることが出来るため好ましい。また、応力緩和が働き、膜物性（屈曲時および高温高湿時の屈曲性）が向上する等の利点がある。金属酸化物粒子は、赤外線反射層を構成するいずれかの膜に含有させればよい（低屈折率層および高屈折率層の少なくとも一方が金属酸化物粒子を含む）が、好適な形態は、少なくとも高屈折率層が金属酸化物粒子を含み、より好適な形態は高屈折率層および低屈折率層のいずれもが金属酸化物粒子を含む形態である。
- [0089] 金属酸化物粒子としては、例えば、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、酸化亜鉛、二酸化ケイ素（合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ等）、アルミナ、コロイダルアルミナ、チタン酸鉛、鉛丹、黄鉛、亜鉛黄、酸化クロム、酸化第二鉄、鉄黒、酸化銅、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化ユーロピウム、酸化ランタン、ジルコン、酸化スズ等を挙げることができる。
- [0090] 金属酸化物粒子は、平均粒径が100nm以下であることが好ましく、4~50nmがより好ましく、5~40nmであることがさらに好ましい。金属酸化物粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは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。
- [0091] 各屈折率層における金属酸化物粒子の含有量は、屈折率層の全重量に対して、20~90重量%であることが好ましく、40~75重量%であることがより好ましい。
- [0092] 金属酸化物粒子としては、二酸化チタン、二酸化ケイ素、およびアルミナから選ばれる固体微粒子を用いることが好ましい。
- [0093] 低屈折率層においては、金属酸化物粒子として二酸化ケイ素（シリカ）を

用いることが好ましく、酸性のコロイダルシリカゾルを用いることがより好ましい。

[0094] (二酸化ケイ素)

本発明で用いることができる二酸化ケイ素（シリカ）としては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく挙げられるが、本発明において、特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが挙げられる。

[0095] 金属酸化物粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

[0096] 例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、さらに好ましくは4～20nmである。

[0097] さらに好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4～20nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社製のアエロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなどにより、容易に吸引分散することで、比較的容易に一次粒子まで分散することができる。

[0098] 該気相法シリカとして現在市販されているものとしては、日本アエロジル社の各種のアエロジルが該当する。

[0099] 本発明で好ましく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る。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。

[0100] 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。

[0101] コロイダルシリカの好ましい平均粒径は、通常は5~100nmであるが、7~30nmの平均粒子径がより好ましい。

[0102] 気相法により合成されたシリカおよびコロイダルシリカは、その表面をカチオン変成されたものであってもよく、また、Al、Ca、MgおよびBa等で処理された物であってもよい。

[0103] 高屈折率層に含有される金属酸化物粒子としては、TiO₂、ZnO、ZrO₂が好ましく、高屈折率層を形成するための後述の金属酸化物粒子含有組成物の安定性の観点ではTiO₂（二酸化チタンゾル）がより好ましい。また、TiO₂の中でも特にアナターゼ型よりルチル型の方が、触媒活性が低いために高屈折率層や隣接した層の耐候性が高くなり、さらに屈折率が高いことから好ましい。

[0104] （二酸化チタン）

二酸化チタンゾルの製造方法

ルチル型微粒子二酸化チタンの製造方法における第1の工程は、二酸化チタン水和物をアルカリ金属の水酸化物および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（工程（1））である。

[0105] 二酸化チタン水和物は、硫酸チタン、塩化チタン等の水溶性チタン化合物の加水分解によって得ることができる。加水分解の方法は特に限定されず、

公知の方法を適用することができる。なかでも、硫酸チタンの熱加水分解によって得られたものであることが好ましい。

[0106] 上記工程（１）は、例えば、上記二酸化チタン水和物の水性懸濁液に、上記塩基性化合物を添加し、所定温度の条件下において、所定時間処理する（反応させる）ことにより行うことができる。

[0107] 上記二酸化チタン水和物を水性懸濁液とする方法は特に限定されず、水に上記二酸化チタン水和物を添加して攪拌することによって行うことができる。懸濁液の濃度は特に限定されないが、例えば、 TiO_2 濃度が懸濁液中に $30\sim150\text{ g/L}$ となる濃度であることが好ましい。上記範囲内とすることによって、反応（処理）を効率よく進行させることができる。

[0108] 上記工程（１）において使用するアルカリ金属の水酸化物及び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種の塩基性化合物としては特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。上記工程（１）における上記塩基性化合物の添加量は、反応（処理）懸濁液中の塩基性化合物濃度で $30\sim300\text{ g/L}$ であることが好ましい。

[0109] 上記工程（１）は、 $60\sim120^\circ\text{C}$ の反応（処理）温度で行うことが好ましい。反応（処理）時間は、反応（処理）温度によって異なるが、 $2\sim10$ 時間であることが好ましい。反応（処理）は、二酸化チタン水和物の懸濁液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの水溶液を添加することによって行うことが好ましい。反応（処理）後、反応（処理）混合物を冷却し、必要に応じて塩酸等の無機酸で中和した後、濾過、水洗することによって二酸化チタン水和物微粒子を得ることができる。

[0110] また、第２の工程（工程（２））として、上記工程（１）によって得られた化合物をカルボキシル基含有化合物および無機酸で処理してもよい。ルチル型二酸化チタン微粒子の製造において上記工程（１）によって得られた化合物を無機酸で処理する方法は公知の方法であるが、無機酸に加えてカルボ

キシル基含有化合物を使用して、粒子径を調整することができる。

- [0111] 上記カルボキシル基含有化合物は、 $-COOH$ 基を有する有機化合物である。上記カルボキシル基含有化合物としては、好ましくは2以上、より好ましくは2以上4以下のカルボキシル基を有するポリカルボン酸であることが好ましい。上記ポリカルボン酸は、金属原子への配位能を有することから、配位によって微粒子間の凝集を抑制し、これによって好適にルチル型二酸化チタン微粒子を得ることができるものと推測される。
- [0112] 上記カルボキシル基含有化合物としては特に限定されず、例えば、蔞酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、プロピルマロン酸、マレイン酸等のジカルボン酸；リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシ多価カルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；エチレンジアミン四酢酸等を挙げることができる。これらのなかから、2種以上の化合物を同時に併用するものであってもよい。
- [0113] なお、上記カルボキシル基含有化合物の全部または一部は、 $-COOH$ 基を有する有機化合物の中和物（例えば、 $-COONa$ 基等を有する有機化合物）であってもよい。
- [0114] 上記無機酸としては特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等を挙げることができる。上記無機酸は、反応（処理）用液中の濃度が0.5～2.5モル/L、より好ましくは0.8～1.4モル/Lになるように加えるとよい。
- [0115] 上記工程（2）は、上記工程（1）によって得られた化合物を純水中に懸濁させ、攪拌下、必要に応じて加熱して行うことが好ましい。カルボキシル基含有化合物および無機酸の添加は同時であっても順次添加するものであってもよいが、順次添加することが好ましい。添加は、カルボキシル基含有化合物添加後に無機酸を添加するものであっても、無機酸添加後にカルボキシル基含有化合物を添加するものであってもよい。
- [0116] 例えば、上記工程（1）によって得られた化合物の懸濁液中にカルボキシル基含有化合物を添加し、加熱を開始し、液温が好ましくは60℃以上、よ

り好ましくは90℃以上になったところで無機酸を添加し、液温を維持しつつ、好ましくは15分～5時間、より好ましくは2～3時間攪拌する方法（方法1）；上記工程（1）によって得られた化合物の懸濁液中を加熱し、液温が好ましくは60℃以上、より好ましくは90℃以上になったところで無機酸を添加し、無機酸添加から10～15分後にカルボキシル基含有化合物を添加し、液温を維持しつつ、好ましくは15分～5時間、より好ましくは2～3時間攪拌する方法（方法2）等を挙げることができる。これらの方法によって行うことにより、好適な微粒子状のルチル型二酸化チタンを得ることができる。

[0117] 上記工程（2）を上記方法1によって行う場合、上記カルボキシル基含有化合物は、TiO₂100モル%に対し0.25～1.5モル%使用するものであることが好ましく、0.4～0.8モル%の割合で使用することがより好ましい。カルボキシル基含有化合物の添加量が上記範囲であれば、目的とする粒子サイズの粒子が得られ、粒子のルチル化がより効率的に進む。

[0118] 上記工程（2）を上記方法2によって行う場合、上記カルボキシル基含有化合物は、TiO₂100モル%に対し1.6～4.0モル%使用するものであることが好ましく、2.0～2.4モル%の割合で使用することがより好ましい。

[0119] カルボキシル基含有化合物の添加量が上記範囲であれば、目的とする粒子サイズの粒子が得られ、粒子のルチル化がより効率的に進行し、また経済的にも有利である。また、上記カルボキシル基含有化合物の添加を無機酸添加から10～15分後に行えば、粒子のルチル化が効率的に進行し、目的とする粒子サイズの粒子が得られる。

[0120] 上記工程（2）においては、反応（処理）終了後冷却し、さらにpH5.0～pH10.0になるように中和することが好ましい。上記中和は、水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア水等のアルカリ性化合物によって行うことができる。中和後に濾過、水洗することによって目的のルチル型二酸化チタン微粒子を分離することができる。

- [0121] また、二酸化チタン微粒子の製造方法として、「酸化チタン—物性と応用技術」（清野学 pp 255～258（2000年）技報堂出版株式会社）等に記載の公知の方法を用いることができる。
- [0122] さらに、二酸化チタン粒子を含めた金属酸化物粒子のその他の製造方法としては、特開2000-053421号公報（分散安定化剤としてアルキルシリケートを配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を SiO_2 に換算した量と二酸化チタン中のチタンを TiO_2 に換算した量との重量比（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ）が0.7～1.0である二酸化チタンゾル）、特開2000-063119号公報（ $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2$ の複合体コロイド粒子を核としてその表面を、 $\text{WO}_3-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ の複合酸化物コロイド粒子で被覆したゾル）等に記載された事項を参照することができる。
- [0123] さらに、二酸化チタン粒子を含ケイ素の水和酸化物で被覆してもよい。含ケイ素の水和化合物の被覆量は、好ましくは3～30重量%、より好ましくは3～10重量%、さらに好ましくは3～8重量%である。被覆量が30重量%以下であると、高屈折率層の所望の屈折率が得られ、被覆量が3%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。
- [0124] 二酸化チタン粒子を含ケイ素の水和酸化物で被覆する方法としては、従来公知の方法により製造することができ、例えば、特開平10-158015号公報（ルチル型二酸化チタンへの Si/Al 水和酸化物処理；チタン酸ケークのアルカリ領域での解膠後酸化チタンの表面にケイ素および／またはアルミニウムの含水酸化物を析出させて表面処理する二酸化チタンゾルの製造方法）、特開2000-204301号公報（ルチル型二酸化チタンに Si と Zr および／または Al の酸化物との複合酸化物を被覆したゾル。水熱処理。）、特開2007-246351号公報（含水二酸化チタンを解膠して得られる酸化チタンのヒドロゾルへ、安定剤として式 $\text{R}_1_n\text{SiX}_{4-n}$ （式中 R_1 は C_1-C_8 アルキル基、グリシジルオキシ置換 C_1-C_8 アルキル基または C_2-C_8 アルケニル基、 X はアルコキシ基、 n は1または2である。）のオルガノアルコキシシランまたは二酸化チタンに対して錯化作用を有

する化合物を添加、アルカリ領域でケイ酸ナトリウムまたはシリカゾルの溶液へ添加・pH調整・熟成することにより、ケイ素の含水酸化物で被覆された二酸化チタンヒドロゾルを製造する方法)等に記載された事項を参照にすることができる。

[0125] 二酸化チタン粒子の体積平均粒径は、30nm以下であることが好ましく、1~30nmであることがより好ましく、5~15nmであることがさらに好ましい。体積平均粒径が30nm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。

[0126] 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。

[0127] 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 $d_1, d_2 \dots d_i \dots d_k$ の粒径を持つ粒子がそれぞれ $n_1, n_2 \dots n_i \dots n_k$ 個存在する金属酸化物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。

[0128] また、本発明においては、コロイダルシリカ複合エマルジョンも低屈折率層において、金属酸化物として用いることができる。本発明に好ましく用いられるコロイダルシリカ複合エマルジョンは、粒子の中心部が重合体あるいは共重合体等を主成分としてなり、特開昭59-71316号公報、特開昭60-127371号公報に記載されているコロイダルシリカの存在下でエチレン性不飽和結合を有するモノマーを従来公知の乳化重合法で重合して得られる。該複合体エマルジョンに適用されるコロイダルシリカの粒子径としては40nm未満のものが好ましい。

[0129] この複合エマルジョンの調製に用いられるコロイダルシリカとしては、通常2~100nmの一次粒子のものが挙げられる。エチレン性モノマーとしては、例えば炭素数が1~18個のアルキル基、アリール基、或いはアリル

基を有する（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、ブタジエン等のラテックス業界で公知の材料が挙げられ、必要に応じて更にコロイダルシリカとの相溶性をより高めるためにビニルトリメトオキシシラン、ビニルトリエトオキシシラン、 γ -メタクリロオキシプロピルトリメトオキシシラン等の如きビニルシランが、また、エマルジョンの分散安定に（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のアニオン性モノマーが助剂的に使われる。なお、エチレン性モノマーは必要に応じて2種類以上を併用することができる。

[0130] また、乳化重合におけるエチレン性モノマー／コロイダルシリカの比率は固形分比率で100／1～200であることが好ましい。

[0131] 本発明に使用されるコロイダルシリカ複合体エマルジョンの中でより好ましいものとしては、ガラス転移点が $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲のものが挙げられる。

[0132] また、組成的に好ましいものとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のエチレン性モノマーが挙げられ、特に好ましいものとしては（メタ）アクリル酸エステルとスチレンの共重合体、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと（メタ）アクリル酸アラルキルエステルの共重合体、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと（メタ）アクリル酸アリールエステル共重合体が挙げられる。

[0133] 乳化重合で使われる乳化剤としては、例えばアルキルアリルポリエーテルスルホン酸ソーダ塩、ラウリルスルホン酸ソーダ塩、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硝酸ソーダ塩、アルキルアリルスルホサクシネートソーダ塩、スルホプロピルマレイン酸モノアルキルエステルソーダ塩等が挙げられる。

[0134] （その他添加剤）

赤外線反射層を形成する各屈折率層には、必要に応じて各種の添加剤を含

有させることが出来る。

[0135] 具体的には、アニオン、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤；ポリカルボン酸アンモニウム塩、アリルエーテルコポリマー、ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、グラフト化合物系分散剤、ポリエチレングリコール型ノニオン系分散剤などの分散剤；酢酸塩、プロピオン酸塩、またはクエン酸塩等の有機酸塩；一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等の有機エステル可塑剤、有機リン酸可塑剤、有機亜リン酸可塑剤等のリン酸可塑剤等の可塑剤；特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報および同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤；特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤；硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤；消泡剤；ジエチレングリコール等の潤滑剤；防腐剤；帯電防止剤；マット剤等の公知の各種添加剤を含有していてもよい。

[0136] (赤外線反射層の製造方法)

赤外線反射層は、基材上に高屈折率層と低屈折率層とから構成されたユニットを積層して構成される。具体的には、上述したような米国特許第6,049,419号明細書に記載の方法のように、ポリマーの溶融押出しおよび延伸により、赤外線反射層を形成する方法の他、水系の高屈折率層用塗布液と低屈折率層用塗布液とを交互に湿式塗布し、乾燥して積層体を形成する方法が挙げられる。

[0137] 水系の高屈折率層用塗布液と低屈折率層用塗布液とを交互に湿式塗布する方法としては、以下に挙げる塗布方式が好ましく用いられる。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号明細書、同第2, 761, 791号明細書などに記載のスライドホッパー塗布法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。また、複数の層を重層塗布する方式としては、逐次重層塗布でもよいし同時重層塗布でもよい。

[0138] 同時重層塗布を行う際の高屈折率層用塗布液および低屈折率層用塗布液の粘度としては、スライドホッパー塗布法を用いる場合には、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、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。

[0139] 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。

[0140] 塗布および乾燥方法としては、水系の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。

[0141] 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みとなるように塗布すればよい。

[0142] [その他の機能層]

本発明の赤外遮蔽フィルムは、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、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。以下、好ましい機能層である粘着層について説明する。

[0143] <粘着層>

粘着層を構成する粘着剤としては、特に制限されず、例えば、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリビニルブチラール系粘着剤、エチレン-酢酸ビニル系粘着剤などを例示することができる。

[0144] 本発明の赤外遮蔽フィルムは、窓ガラスに貼り合わせる場合、窓に水を吹き付け、濡れた状態のガラス面に本赤外遮蔽フィルムの粘着層を合わせる貼り方、いわゆる水貼り法が張り直し、位置直し等の観点で好適に用いられる。そのため、水が存在する湿潤下では粘着力が弱い、アクリル系粘着剤が好ましく用いられる。

[0145] 使用されるアクリル系粘着剤は、溶剤系およびエマルジョン系どちらでもよいが、粘着力等を高め易いことから、溶剤系粘着剤が好ましく、その中でも溶液重合で得られたものが好ましい。このような溶剤系アクリル系粘着剤を溶液重合で製造する場合の原料としては、例えば、骨格となる主モノマーとして、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクリルアクリレート等のアクリル酸エステル、凝集力を向上させるためのコモノマーとして、酢酸ビニル、アクリルニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等、さらに架橋を促進し、安定した粘着力を付与させ、また水の存在下でもある程度の粘着力を保持するために官能基含有モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。該積層フィルムの粘着剤層には、主ポリマーとして、特に高タック性を要するため、ブチルアクリレート等のような低いガラス転移温度（ T_g ）を有するものが特に有用である。

[0146] この粘着層には、添加剤として、例えば安定剤、界面活性剤、紫外線吸収

剤、難燃剤、帯電防止剤、抗酸化剤、熱安定剤、滑剤、充填剤、着色、接着調整剤等を含有させることもできる。特に、本発明のように窓貼用として使用する場合は、紫外線による赤外遮蔽フィルムの劣化を抑制するためにも、紫外線吸収剤の添加は有効である。

[0147] 粘着層の厚みは $1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $3\sim 50\ \mu\text{m}$ である。 $1\ \mu\text{m}$ 以上であれば粘着性が向上する傾向にあり、十分な粘着力が得られる。逆に $100\ \mu\text{m}$ 以下であれば赤外遮蔽フィルムの透明性が向上するだけでなく、赤外遮蔽フィルムを窓ガラスに貼り付けた後、剥がしたときに粘着層間で凝集破壊が起こらず、ガラス面への粘着剤残りが無くなる傾向にある。

[0148] [赤外遮蔽体]

本発明の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、熱線反射効果を付与する熱線反射フィルム等の窓貼用フィルムや、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。また、自動車用の合わせガラスなどのガラスとガラスとの間に挟む、自動車用赤外遮蔽フィルムとしても好適に用いられる。この場合、外気ガスから赤外遮蔽フィルムを封止できるため、耐久性の観点から好ましい。

[0149] 特に、本発明に係る赤外遮蔽フィルムは、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る部材に好適に用いられる。

[0150] 基体として好ましいものは、プラスチック基体、金属基体、セラミック基体、布状基体等であり、フィルム状、板状、球状、立方体状、直方体状等様々な形態の基体に本発明の赤外遮蔽フィルムを設けることができる。これらの中でも、板状のセラミック基体が好ましく、ガラス板に本発明の赤外遮蔽フィルムを設けた赤外遮蔽体がより好ましい。ガラス板の例としては、例えば、JIS R3202:1996に記載されたフロート板ガラス、および磨き板ガラスが挙げられ、ガラス厚みとしては $0.01\sim 20\ \text{mm}$ が好まし

い。

[0151] 基体に本発明の赤外遮蔽フィルムを設ける方法としては、上述のように赤外遮蔽フィルムに粘着層を塗設し、粘着層を介して基体に貼り付ける方法が好適に用いられる。貼合方法としては、そのまま基体にフィルムを貼る乾式貼合、上述のように水貼り貼合する方法が適応できるが、基体と赤外遮蔽フィルムとの間に空気が入らないようにするため、また基体上での赤外遮蔽フィルムの位置決め等、施工のしやすさの観点で水貼り法により貼合することがより好ましい。

[0152] 前記赤外遮蔽体は、本発明の赤外反射フィルムを基体の少なくとも一方の面に設けられた態様であるが、基体の複数面に設けた態様や、本発明の赤外遮蔽フィルムに複数の基体を設けた態様でも構わない。例えば、上述の板ガラスの両面に本発明の赤外線反射フィルムを設けた態様、本発明の赤外線反射フィルムの両面に粘着層を塗設し、赤外線反射フィルムの両面に上述の板ガラスを貼り合わせた、合わせガラス状の態様でも構わない。

実施例

[0153] 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「重量部」を表す。

[0154] <赤外遮蔽フィルムの作製>

(低屈折率層用塗布液L1の調製)

コロイダルシリカの10重量%水溶液(スノーテックスOX S、日産化学社製)430部、ホウ酸3重量%水溶液150部、水85部、ポリビニルアルコール(JP-45、日本酢ビ・ポパール製、重合度4500、鹼化度88mol%)4重量%水溶液300部、および界面活性剤5重量%水溶液(ソフタゾリンLSB-R、川研ファインケミカル社製)3部を45℃で順に添加し、純水で1000部に仕上げ、低屈折率層用塗布液L1を調製した。

[0155] (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) 10 L (リットル) に、水酸化ナトリウム水溶液 (濃度 10 モル/L) 30 L を攪拌下で添加し、90°C 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。

[0156] 塩基処理チタン化合物を TiO_2 濃度 20 g/L になるよう純水に懸濁させ、攪拌下クエン酸を TiO_2 量に対し 0.4 モル% 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、液温を維持しつつ 3 時間攪拌した。

[0157] 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 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。

[0158] 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 重量% 酸化チタンゾル水系分散液 1 kg に純水 1 kg を添加した。

[0159] 上記の 10.0 重量% 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、 SiO_2 濃度が 2.0 重量% 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、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 重量% のシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液を得た。

[0160] 次いで、シリカ変性酸化チタン粒子の 20.0 重量% ゾル水分散液 320 部、クエン酸の 1.92 重量% 水溶液 120 部、10 重量% ポリビニルアルコール溶液 20 部 (PVA 103、重合度 300、鹼化度 99 mol%、クラレ社製)、ホウ酸の 3 重量% 水溶液 100 部、ポリビニルアルコールの 4 重量% 溶液 350 部 (クラレ社製、PVA-124、重合度 2400、鹼化度 88 mol%)、および界面活性剤の 5 重量% 溶液 1 部 (ソフタゾリン L SB-R、川研ファインケミカル社製) を 45°C で順に添加し、純水で 10

00部に仕上げ、高屈折率層用塗布液H1を調製した。

[0161] (ハードコート液1の作製)

AZO分散液(製品名:セルナックスCX-Z610M-F2、平均粒径15nm、日産化学工業社製)に対して、メタノールでAZO濃度40重量%になるように希釈し、紫外線硬化型ハードコート剤であるKRM8495(ダイセル・サイテック社製、アクリレート系硬化樹脂と重合開始剤の混合物)を添加し、全固形分が30重量%、AZO濃度が固形分に対して50重量%、硬化樹脂および重合開始剤が50重量%になるように調製して、ハードコート液1を作製した。

[0162] (ハードコート液2の作製)

GZO分散液(製品名:パゼット GK-40、一次粒径20~40nm、ハクスイテック社製)に対して、紫外線硬化型ハードコートKRM8495(ダイセル・サイテック社製)を添加し、全固形分が25重量%、GZO濃度が固形分に対して70重量%になるように調製して、ハードコート液2を作製した。

[0163] (ハードコート液3の作製)

LaB₆、ZrO₂分散液(品名:KHF-8AHP、住友金属工業社製、LaB₆およびZrO₂の粒子径は1~100nmの範囲にある)とAZO分散液(製品名:セルナックスCX-Z610M-F2、平均粒径15nm、日産化学工業社製)をLaB₆およびZrO₂:AZO(重量比)=1:2で混合し、紫外線硬化型ハードコート剤KRM8495(ダイセル・サイテック社製)を添加し、全固形分が30重量%、AZO、LaB₆、およびZrO₂濃度が固形分に対して50重量%、硬化樹脂および重合開始剤が50重量%になるように調製して、ハードコート液3を作製した。

[0164] (ハードコート液4の作製)

ATO分散液(製品名:ATO分散液、三菱マテリアル社製)に対して、紫外線硬化型ハードコートKRM8495(ダイセル・サイテック社製)を添加し、全固形分が30重量%、ATO濃度が固形分に対して40重量%、

硬化樹脂および重合開始剤が60重量%になるように調製して、ハードコート液4を作製した。

[0165] (ハードコート液5の作製)

ITO分散液(製品名: ITO分散液, 三菱マテリアル社製)に対して、紫外線硬化型ハードコートKRM8495(ダイセル・サイテック社製)を添加し、全固形分が30重量%、ITO濃度が固形分に対して50重量%、硬化樹脂および重合開始剤が50重量%になるように調製して、ハードコート液4を作製した。

[0166] (プライマー液の作製)

ポリビニルアセタール樹脂(製品名: エスレックKW-1, アセタール化度9mol%、積水化学工業社製)を水90重量%に対して、10重量%になるようにポリビニルアセタール樹脂水溶液を調製し、プライマー液を作製した。

[0167] (実施例1)

9層重層塗布可能なスライドホッパー塗布装置を用い、上記で得られた低屈折率層用塗布液L1および高屈折率層用塗布液H1を45℃に保温しながら、45℃に加温した厚さ50μm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、乾燥時の膜厚が低屈折率層は各層150nm、高屈折率層は各層130nmになるように計9層の同時重層塗布を行った。なお、層間の混合領域(混合層)の確認および膜厚の測定(確認)は、積層膜(赤外遮蔽フィルム試料)を切断して切断面をXPS表面分析装置で高屈折率材料(TiO₂)と低屈折率材料(SiO₂)の存在量を測定することで、上記した各層の膜厚が確保されていることが確認できた。

[0168] 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。

[0169] セット完了後、80℃の温風を吹き付けて乾燥させて、9層からなる重層

塗布品を作製した。

[0170] 上記9層重層塗布品の裏面（9層重層塗布された基材面とは反対側の基材面（裏面））に、さらに9層重層塗布を行った。

[0171] 一方の表面上に、マイクログラビアコーターを用いて、プライマー液を塗布し、乾燥膜厚が1 μm になるようにプライマー層を形成した。

[0172] 同様にグラビアコーターを用いて、プライマー層上にハードコート液1を塗布し、恒率乾燥区間温度50℃、減率乾燥区間温度90℃で乾燥の後、紫外線ランプを用い照射部の照度が100 mW/cm^2 で、照射量を0.2 J/cm^2 として塗布層を硬化させ、乾燥膜厚が5.7 μm になるようにハードコート層を形成し、赤外遮蔽フィルム1を作製した。

[0173] 〔実施例2〕

実施例1のハードコート液1のAZO固形分濃度を50重量%から60重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が40重量%）、乾燥膜厚を5.4 μm となるように作製した以外は実施例1と同様にして赤外遮蔽フィルム2を作製した。

[0174] 〔実施例3〕

実施例1のハードコート液1のAZO固形分濃度を50重量%から70重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が30重量%）、乾燥膜厚を5.0 μm となるように作製した以外は実施例1と同様にして赤外遮蔽フィルム3を作製した。

[0175] 〔実施例4〕

実施例1のハードコート液1をハードコート液2に変更し、乾燥膜厚を6.5 μm としたこと以外は同様にして赤外遮蔽フィルム4を作製した。

[0176] 〔実施例5〕

実施例1のハードコート液1をハードコート液3に変更し、乾燥膜厚を5.1 μm としたこと以外は実施例1と同様にして赤外遮蔽フィルム5を作製した。

[0177] 〔比較例1〕

実施例 1 のハードコート液 1 をハードコート液 4 に変更し、乾燥膜厚を 5.2 μm となるように作製した以外は実施例 1 と同様にして赤外遮蔽フィルム 6 を作製した。

[0178] 〔比較例 2〕

比較例 1 のハードコート液 3 の A T O 固形分濃度を 40 重量%から 50 重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が 50 重量%）、乾燥膜厚を 4.6 μm となるように作製した以外は比較例 1 と同様にして赤外遮蔽フィルム 7 を作製した。

[0179] 〔比較例 3〕

比較例 1 のハードコート液 4 の A T O 固形分濃度を 40 重量%から 60 重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が 40 重量%）、乾燥膜厚を 3.6 μm となるように作製した以外は比較例 1 と同様にして赤外遮蔽フィルム 8 を作製した。

[0180] 〔比較例 4〕

比較例 1 のハードコート液 4 の A T O 固形分濃度を 40 重量%から 70 重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が 30 重量%）、乾燥膜厚を 3.2 μm となるように作製した以外は比較例 1 と同様にして赤外遮蔽フィルム 9 を作製した。

[0181] 〔比較例 5〕

比較例 1 のハードコート液 4 の A T O 固形分濃度を 40 重量%から 80 重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が 20 重量%）、乾燥膜厚を 2.8 μm となるように作製した以外は比較例 1 と同様にして赤外遮蔽フィルム 10 を作製した。

[0182] 〔比較例 6〕

比較例 1 のハードコート液 1 をハードコート液 5 に変更し、乾燥膜厚を 3.7 μm となるように作製した以外は比較例 1 と同様にして赤外遮蔽フィルム 10 を作製した。

[0183] 〔比較例 7〕

比較例6のハードコート液5のATO固形分濃度を50重量%から60重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が40重量%）、乾燥膜厚を3.1 μm となるように作製した以外は比較例6と同様にして赤外遮蔽フィルム12を作製した。

[0184] 〔比較例8〕

比較例6のハードコート液5のATO固形分濃度を50重量%から70重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が30重量%）、乾燥膜厚を2.7 μm となるように作製した以外は比較例6と同様にして赤外遮蔽フィルム13を作製した。

[0185] 〔比較例9〕

比較例6のハードコート液5のATO固形分濃度を50重量%から80重量%に変更し（硬化樹脂および重合開始剤が20重量%）、乾燥膜厚を2.3 μm となるように作製した比較例6と以外は同様にして赤外遮蔽フィルム14を作製した。

[0186] 赤外遮蔽フィルム1～14の構成を下記表2にまとめた。

[0187]

[表2]

	ハードコート種類	IR吸収剤種類	無機ナノ微粒子濃度 (固形分重量比)	膜厚
実施例1	ハードコート液1	AZO	50%	5.7 μm
実施例2	↓	↓	60%	5.4 μm
実施例3	↓	↓	70%	5.0 μm
実施例4	ハードコート液2	GZO	70%	6.5 μm
実施例5	ハードコート液3	LaB ₆ 、 AZO	50%	5.1 μm
比較例1	ハードコート液4	ATO	40%	5.2 μm
比較例2	↓	↓	50%	4.6 μm
比較例3	↓	↓	60%	3.6 μm
比較例4	↓	↓	70%	3.2 μm
比較例5	↓	↓	80%	2.8 μm
比較例6	ハードコート液5	ITO	50%	3.7 μm
比較例7	↓	↓	60%	3.1 μm
比較例8	↓	↓	70%	2.7 μm
比較例9	↓	↓	80%	2.3 μm

[0188] [評価方法]

下記物性の測定に関しては、特に断りのない限り、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $(50 \pm 5)\%$ で測定する。

[0189] (透過率の測定)

島津製作所社製の分光光度計「U-4100」を用いて、測定試料の透過率を 250nm から 2500nm まで透過光を測定し、紫外光 ($250\text{nm} \sim 400\text{nm}$) 平均透過率 T_{uv} 、可視光 ($400\text{nm} \sim 780\text{nm}$) 平均透過率 T_{vis} を算出した。次に JIS R3106 に記載の方法に従い、該測定値と日射反射重係数との演算処理を行って日射反射率、日射透過率を求め、さらに日射熱取得率 (T_{ts}) を求めた。

[0190] (鉛筆硬度)

JIS K 5600-5-4 の規格に従って測定する。鉛筆を 45° の

角度にして、500gの荷重をかけて、各フィルムミラーのサンプルの表面（硬化樹脂層側）の引っ掻き試験を行なう。5回のうち4回以上傷の付かなかった鉛筆の硬さ記号で、ランク付けを行なった。測定には、安田精機製作所社製の鉛筆硬度測定計（型番：553-M1）を用いて測定した。

[0191] （スチールウール試験）

サンプルの機能層面（硬化樹脂層側）を#0000のスチールウールに500g/cm²の荷重をかけて、ストローク100mm、速度30mm/secで10往復摩擦した後の表面を目視で傷の本数を計測した。

[0192] （屈曲性試験（円筒形マンドレル法））

JIS K5600-5-1:1999に基づいて、1506マンドレル屈曲試験機（Elcometer社製）を用い、ハードコート塗布面を外側に配置し、屈曲した時にハードコート面が割れを起こし始める最低直径を測定した。

[0193] （促進耐候性試験の評価）

作成したサンプルをガラスピースに貼り付け、岩崎電気製アイスーパーキセノンテスター（型式：XER-W75）を用いて、23℃、85%RHの環境下で60日間照射を行った後、外観確認及びスチールウール試験で耐傷性を確認した。

[0194] 結果を下記表3に示す。

[0195]

[表3-1]

	初期特性					
	Tuv	Tvis	Tts	スチールワール傷本数	鉛筆硬度	屈曲性
実施例 1	14.8%	70.9%	54.0%	0本	B	10mm
実施例 2	14.7%	71.6%	54.5%	0本	B	8mm
実施例 3	14.7%	71.2%	52.6%	0本	B	8mm
実施例 4	14.5%	70.5%	54.5%	6本	2B	8mm
実施例 5	17.1%	65.3%	55.0%	0本	B	8mm
比較例 1	23.7%	71.0%	54.5%	0本	B	18mm
比較例 2	23.9%	71.1%	53.9%	16本	2B	8mm
比較例 3	24.2%	70.9%	54.0%	21本	3B	8mm
比較例 4	24.1%	71.5%	53.5%	29本	3B	8mm
比較例 5	23.5%	71.6%	54.1%	60本以上	4B	8mm
比較例 6	17.4%	73.5%	53.6%	19本	2B	8mm
比較例 7	16.5%	73.3%	53.6%	34本	3B	8mm
比較例 8	17.0%	73.5%	52.1%	45本	4B	8mm
比較例 9	17.2%	73.1%	54.3%	60本以上	4B	8mm

[0196] [表3-2]

	促進耐候性試験後	
	外観試験	スチールワール傷本数
実施例 1	正常	0本
実施例 2	正常	0本
実施例 3	正常	0本
実施例 4	正常	7本
実施例 5	正常	0本
比較例 1	端面めくれ	20本
比較例 2	正常	29本
比較例 3	正常	35本
比較例 4	正常	45本
比較例 5	正常	60本以上
比較例 6	正常	21本
比較例 7	正常	35本
比較例 8	正常	45本
比較例 9	正常	60本以上

- [0197] 表に示した評価結果から明らかなように本発明に係る実施例の各種特性は、比較例に対して優れていることが分かる。作製した全てのサンプルにおいて、可視光透過率は目標の値を満たしている。比較例1において硬度は比較的確保できているが、耐屈曲性が悪く、促進耐候性試験の結果、粘着層の端面がめくれあがるという問題が発生した。そのほかの比較例の場合、硬度が低く、また、耐擦傷性が低く、初期の段階でスチールウールに耐えることができなかった。それに対して、実施例はいずれの水準も硬度が高い上に、耐屈曲性があるため、窓貼り試験後も耐久性を保持していた。
- [0198] また、実施例の赤外遮蔽フィルムは、経時でのハードコート層の耐擦傷性が衰えることがなかった。これは、酸化亜鉛系粒子は紫外線吸収能が高いため、長期間に渡り耐擦傷性が維持されると考えられる。
- [0199] 本出願は、2012年7月13日に出願された日本特許出願番号2012-157648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、低屈折率層および高屈折率層が少なくとも1つ以上積層された赤外線反射層と、最表面に形成された硬化樹脂層と、が積層された赤外遮蔽フィルムであって、
- 前記硬化樹脂層が無機ナノ微粒子を含有し、
- J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 : 1 9 9 9 に記載の鉛筆硬度試験における硬度が2 B以上3 H以下、スチールウール試験（荷重5 0 0 g / c m²、1 0往復）における傷が1 5本以下であり、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 : 1 9 9 9 に記載の屈曲試験（円筒形マンドレル法）によりハードコート面の割れを起こし始めるマンドレルの直径が1 5 m m以下であることを特徴とする赤外遮蔽フィルム。
- [請求項2] 前記硬化樹脂層中の無機ナノ微粒子が、酸化亜鉛および他の金属でドーブされている酸化亜鉛の少なくとも一を含む、請求項1に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項3] 前記他の金属でドーブされている酸化亜鉛がアンチモンドープ酸化亜鉛、インジウムドーブ酸化亜鉛、ガリウムドーブ酸化亜鉛またはアルミニウムドーブ酸化亜鉛である、請求項2に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項4] 前記無機ナノ微粒子の含有量が、硬化樹脂層1 0 0重量%に対して、5 0～7 0重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の赤外遮蔽フィルム。
- [請求項5] 前記赤外線反射層の低屈折率層および高屈折率層の少なくとも一方が金属酸化物粒子を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の赤外遮蔽フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/28(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, G02B1/10(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, B32B7/02, B32B27/18, B32B27/20, G02B1/10, G02B5/26

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>

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.
A	JP 2009-86659 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraphs [0063], [0102]; fig. 8 (Family: none)	1-5
A	JP 2012-27287 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims 1 to 8 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 September, 2013 (30.09.13)	Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068664

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 2010-504873 A (3M Innovative Properties Co.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0032] to [0034], [0038] to [0039], [0044]; fig. 5 to 6 & US 2008/0075948 A1 & EP 2073981 A & WO 2008/039688 A1 & KR 10-2009-0055020 A & CN 101522412 A & TW 200829432 A	1-5
A	JP 10-101375 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), paragraphs [0028] to [0033], [0045], [0047] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-96034 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 April 2000 (04.04.2000), claims 1 to 17 (Family: none)	1-5
A	JP 2008-224750 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0047] to [0058], [0090] to [0093] (Family: none)	1-5
A	WO 2011/074119 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), paragraph [0091] & US 2012/0249942 A1 & CN 102656486 A & KR 10-2012-0102082 A	1-5
P,A	JP 2012-220706 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraphs [0017], [0104], [0124] to [0132] (Family: none)	1-5
P,A	WO 2013/047590 A1 (DIC Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0002], [0005], [0189] to [0221] & TW 201319100 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02B5/28(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, G02B1/10(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（IPC）） Int.Cl. G02B5/28, B32B7/02, B32B27/18, B32B27/20, G02B1/10, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	J P 2 0 0 9 - 8 6 6 5 9 A（三菱化学株式会社） 2 0 0 9 . 0 4 . 2 3, 【0063】、【0102】、【図8】 （ファミリーなし）	1-5
A	J P 2 0 1 2 - 2 7 2 8 7 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2 0 1 2 . 0 2 . 0 9, 【請求項1】 - 【請求項8】 （ファミリーなし）	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 30.09.2013	国際調査報告の発送日 08.10.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 本田 博幸 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 2905

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 2010-504873 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2010. 02. 18, 【0032】 - 【0034】, 【0038】 - 【0039】, 【0044】, 【図5】 - 【図6】 & US 2008/0075948 A1 & EP 2073981 A & WO 2008/039688 A1 & KR 10-2009-0055020 A & CN 101522412 A & TW 200829432 A	1-5
A	JP 10-101375 A (住友金属鉱山株式会社) 1998. 04. 21, 【0028】 - 【0033】, 【0045】, 【0047】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-96034 A (住友金属鉱山株式会社) 2000. 04. 04, 【請求項1】 - 【請求項17】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-224750 A (日立マクセル株式会社) 2008. 09. 25, 【0047】 - 【0058】, 【0090】 - 【0093】 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2011/074119 A1 (凸版印刷株式会社) 2011. 06. 23, [0091] & US 2012/0249942 A1 & CN 102656486 A & KR 10-2012-0102082 A	1-5
P, A	JP 2012-220706 A (コニカミノルタホールディン グス株式会社) 2012. 11. 12, 【0017】, 【0104】, 【0124】 - 【0132】 (ファミリーなし)	1-5
P, A	WO 2013/047590 A1 (DIC株式会社) 2013. 04. 04, [0002], [0005], [0189] - [0221] & TW 201319100 A	1-5