

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6673219号  
(P6673219)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月9日(2020.3.9)

|                |              |                  |         |       |       |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|-------|
| (51) Int.Cl.   |              | F I              |         |       |       |
| <b>G 0 2 B</b> | <b>5/22</b>  | <b>(2006.01)</b> | G 0 2 B | 5/22  |       |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>7/023</b> | <b>(2019.01)</b> | B 3 2 B | 7/02  | 1 0 3 |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>27/18</b> | <b>(2006.01)</b> | B 3 2 B | 27/18 | A     |

請求項の数 6 (全 38 頁)

|                    |                              |           |                     |
|--------------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2016-562682 (P2016-562682) | (73) 特許権者 | 000001270           |
| (86) (22) 出願日      | 平成27年12月3日 (2015.12.3)       |           | コニカミノルタ株式会社         |
| (86) 国際出願番号        | PCT/JP2015/084053            |           | 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号   |
| (87) 国際公開番号        | W02016/088850                | (74) 代理人  | 110000671           |
| (87) 国際公開日         | 平成28年6月9日 (2016.6.9)         |           | 八田国際特許業務法人          |
| 審査請求日              | 平成30年11月12日 (2018.11.12)     | (72) 発明者  | 小沼 太朗               |
| (31) 優先権主張番号       | 特願2014-245412 (P2014-245412) |           | 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ |
| (32) 優先日           | 平成26年12月3日 (2014.12.3)       |           | ニカミノルタ株式会社内         |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 久光 聡史               |
|                    |                              |           | 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         |
|                    |                              | (72) 発明者  | 小畑 裕昭               |
|                    |                              |           | 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         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、

前記基材の一方の面上に配置された、赤外線吸収剤、樹脂、および酸化防止剤を含有する赤外線吸収層と、を有し、

前記赤外線吸収剤が、セシウム含有複合酸化タンゲステンであり、

前記赤外線吸収層の基材と反対側の表面の膜面 pH が 8.5 以上 である、積層フィルム

【請求項 2】

基材と、

前記基材の一方の面上に配置された、赤外線吸収剤、樹脂、および酸化防止剤を含有する赤外線吸収層と、を有し、

前記赤外線吸収剤が、セシウム含有複合酸化タンゲステンであり、

前記赤外線吸収層の基材と反対側の表面の膜面 pH が 6.5 以上 であり、

前記赤外線吸収層が、4級アンモニウム塩（ポリマー構造中に含まれない）、または、エチレンジアミン四酢酸またはその塩を有する、積層フィルム。

【請求項 3】

前記4級アンモニウム塩（ポリマー構造中に含まれない）が、テトラブチルアンモニウムプロマイドである、請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項 4】

前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤およびヒンダードアミン系酸化防止剤からなる群から選択される1以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【請求項5】

前記赤外線吸収層が、紫外線硬化型樹脂および光重合開始剤を含む組成物を硬化させてなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【請求項6】

低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層されてなり、波長800～1300nmの領域に少なくとも1つの反射ピークを有する誘電体多層膜をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は積層フィルムに関する。

【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した積層膜は、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】

しかしながら、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難しい場合がある。かような問題点に対し、赤外線吸収能を有する赤外線吸収剤を混合した層をフィルム中に設けることにより、透過光を補正することが可能である。上記のような技術として、たとえば、特表2008-528313号公報では、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、該赤外反射層上に隣接して積層された赤外光吸収ナノ粒子層を含む赤外反射多層フィルムを提案している。ここで、赤外光吸収ナノ粒子層は、赤外線吸収剤であるアンチモンドープト酸化スズ（以下、ATO）、酸化インジウムスズ（以下、ITO）等を含む。

【0004】

また、特開2008-200983号公報には、赤外線吸収剤としてセシウム含有複合酸化タンゲステン（CWO）を用いた、近赤外線遮蔽性および可視光線透過性に優れた近赤外線遮蔽フィルムが開示されている。

【発明の概要】

【0005】

特表2008-528313号公報のように、赤外線吸収剤を含む赤外光吸収ナノ粒子層を設けることにより、赤外線を遮蔽する効果の高い多層フィルムが提供される。

【0006】

しかしながら、本発明者らは、特表2008-528313号公報のように、赤外線吸収剤を含む赤外光吸収ナノ粒子層が高湿下で太陽光に長期間曝されると、変色やクラック（割れ）が生じるという問題を見出した。また、酸性雨に長期間さらされると、変色が生じることがわかった。

【0007】

また、特開2008-200983号公報のようにCWOを用いると熱線遮蔽性能は高いものの、高湿下で太陽光に長期間曝されると変色してしまうことがわかった。また、酸性雨に長期間さらされると、変色が生じることがわかった。

【0008】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、赤外線吸収剤を含む層を有する積層フィルムにおいて、太陽光の当たる高湿環境下でもクラックの発生および変

10

20

30

40

50

色が抑制され、硫化耐性に優れる積層フィルムを提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、赤外線吸収剤を含む層を有する積層フィルムにおいて、太陽光の当たる高湿環境下でも、赤外遮蔽効果が保持されうる積層フィルムを提供することにある。本発明のさらなる他の目的は、赤外線吸収剤を含む層を有する積層フィルムにおいて、太陽光の当たる高湿環境下でも、ヘイズを低減することができる積層フィルムを提供することにある。

【0009】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、下記構成を採ることにより本発明の目的が達成されることが判明した。

【0010】

すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段により解決される。

【0011】

1. 基材と、

前記基材の一方の面上に配置された、赤外線吸収剤、樹脂、および酸化防止剤を含有する赤外線吸収層と、を有し、

前記赤外線吸収層の基材と反対側の表面の膜面pHが6.5以上である、積層フィルム

【0012】

2. 前記赤外線吸収剤が、セシウム含有複合酸化タングステンである、前記1に記載の積層フィルム。

【0013】

3. 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤およびヒンダードアミン系酸化防止剤からなる群から選択される1以上である、前記1または2に記載の積層フィルム。

【0014】

4. 前記赤外線吸収層が、紫外線硬化型樹脂および光重合開始剤を含む組成物を硬化させてなる、前記1～3のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【0015】

5. 低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層されてなり、波長800～1300nmの領域に少なくとも1つの反射ピークを有する誘電体多層膜をさらに含む、前記1～4のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0017】

本発明の第一の形態によれば、基材と、前記基材の一方の面上に配置された、赤外線吸収剤、樹脂、および酸化防止剤を含有する赤外線吸収層と、を有し、前記赤外線吸収層の基材と反対側の表面の膜面pHが6.5以上である、積層フィルムが提供される。

【0018】

本発明によれば、赤外線吸収剤を含む層を有する積層フィルムにおいて、太陽光の当たる高湿環境下でもクラックの発生および変色が抑制され、硫化耐性に優れる積層フィルムが提供される。

【0019】

本発明に係る積層フィルムは、赤外線吸収剤および樹脂を含有する赤外線吸収層を有する。ここで、上述の特表2008-528313号公報の技術のように、赤外線吸収剤を含む赤外線吸収層を有する積層フィルムを作製し、当該積層フィルムを高湿下で太陽光に長期間曝すと、変色やクラックが生じることが判明した。

【0020】

赤外線吸収剤を含む赤外線吸収層は、太陽光が照射されると、赤外線吸収剤が赤外線を吸収して熱に変換される。このとき、赤外線吸収剤の近傍の樹脂は高温となり膨張するが、近傍外の樹脂は劣化収縮が起こり、赤外線吸収層の内部にひずみが生じる。膨張と収縮

10

20

30

40

50

が繰り返り起こることで、クラックが生じやすくなってしまうと推察される。

【0021】

これに対して、本発明によれば、酸化防止剤を添加することで、樹脂中のラジカルを捕捉して樹脂の劣化を防止することができる。また、膜面pHを6.5以上とすることで、酸化防止剤の劣化を緩やかにし、樹脂の劣化を防止する効果を高めることができる。その結果、クラックの発生を抑制できるものと考えられる。

【0022】

また、赤外線吸収剤を含む赤外線吸収層は、太陽光曝露下、または高湿環境下にさらされることによって、透過率が変化してしまうことがわかった。例えば、ATOやアンチモンドープト酸化亜鉛(AZO)のような赤外線吸収剤は、太陽光曝露下で透過率が低下する(着色する)。一方、CWOのような赤外線吸収剤は、太陽光曝露下では透過率が変化しないが、高湿環境下では透過率が高くなる(脱色する)。このように、赤外線吸収剤が太陽光の照射や高湿にさらされることによって透過率変化を生じるため、積層フィルムの変色が生じてしまう。

【0023】

これは、赤外線吸収層に含まれる赤外線吸収剤は、太陽光に長期間曝されることにより、その電子状態が変化する結果、光吸収領域が変化し、赤外線吸収層の変色(赤外線吸収剤がATOやAZOなどの場合、着色)を引き起こすと推測される。これに対し、酸化防止剤を添加することで、赤外線吸収剤の電子状態を初期の状態に留めておくことができるため、赤外線吸収層の変色(赤外線吸収剤がATOやAZOなどの場合、着色)を効果的に抑制することができると考えられる。さらに赤外線吸収層の膜面pHを6.5以上とすることで、酸化防止剤の劣化を緩やかにし、酸化防止剤の効果が十分に得られるようになるものと考えられる。

【0024】

また、赤外線吸収層に太陽光を照射すると、紫外線の影響によって樹脂中にラジカルが発生し、樹脂の劣化が起こる。この際、高湿環境下においては酸素や水分の関与によって過酸化物が発生し、赤外線吸収層が酸性化しやすい。赤外線吸収剤がセシウム含有複合酸化タングステンである場合、赤外線吸収剤粒子周辺が酸性であるとセシウムが脱離することで脱色するが、膜面pHを6.5以上とすることで、脱色を抑えることができるものと考えられる。さらに酸化防止剤を添加して樹脂の劣化を抑えることで、色の変化をより低減できるものと考えられる。

【0025】

以下、本発明の積層フィルムの構成要素について、詳細に説明する。なお、以下では、低屈折率層および高屈折率層を区別しない場合は、両者を含む概念として「屈折率層」と称する。

【0026】

また、本明細書において、範囲を示す「X~Y」は「X以上Y以下」を意味する。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%RHの条件で測定する。

【0027】

〔積層フィルム〕

本発明に係る積層フィルムは、基材と、当該基材の一方の面上に配置された赤外線吸収層と、を有する。赤外線吸収層は、基材と隣接して配置されてもよいし、基材と赤外線吸収層との間に他の層(機能性層)が介在していてもよい。また、赤外線吸収層は、積層フィルムに含まれる他の層の耐久性等の観点から、光が入射する面に配置されると好ましい。

【0028】

本発明の積層フィルムは、赤外線吸収層を有し、当該赤外線吸収層の基材と反対側の表面の膜面pHが6.5以上であることを特徴の一つとしている。以下では、まず、赤外線吸収層について詳述する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

## 〔 赤外線吸収層 〕

本発明に係る積層フィルムは、赤外線吸収層を有することにより、赤外遮蔽効果が付与され、赤外遮蔽効果の向上が可能となる。赤外線吸収層とは、波長 800 ~ 2500 nm の近赤外領域の光の吸収能を有する層であって、赤外線吸収剤、樹脂および酸化防止剤を含む。また、赤外線吸収層は、他の機能を付与するため、あるいは各種特性を向上させるために、その他の添加剤を含んでいてもよい。

## 【 0 0 3 0 】

本発明に係る積層フィルムにおいて、赤外線吸収層の膜面 pH は、6.5 以上である。膜面 pH は、基材上に積層された赤外線吸収層の基材とは反対側の表面の pH であり、赤外線吸収層用塗布液が塗布乾燥され、または紫外線硬化されて形成された赤外線吸収層の膜面に対するものである。なお、本明細書中、膜面 pH の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法に従うものとする。

10

## 【 0 0 3 1 】

赤外線吸収層の膜面 pH の上限値は特に制限されないが、11 以下であれば作業性がよいため好適である。また、樹脂劣化に伴う赤外線吸収剤周辺の樹脂の酸性化を抑制するとともに、赤外線吸収材料の光励起による着色を抑制する効果がある。

## 【 0 0 3 2 】

好適な膜面 pH は用いる赤外線吸収剤や酸化防止剤の種類、所望の性能によるが、例えば、膜面 pH が 6.5 以上であれば、中性 ~ 弱アルカリ性雰囲気のため、酸化防止剤の劣化を緩やかにすることができ、太陽光の当たる高湿環境下での変色抑制効果に優れる。

20

## 【 0 0 3 3 】

また、より好ましくは、赤外線吸収層の膜面 pH が 7.5 ~ 10.5 である。膜面 pH が 7.5 ~ 10.5 であれば、アルカリ性雰囲気のため、特にセシウム含有複合酸化タングステンの粒子の電荷安定化による変色抑制効果に優れる。さらに好ましくは、赤外線吸収層の膜面 pH が 8.5 ~ 9.5 である。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の好ましい実施形態において、赤外線吸収層は、赤外線吸収剤としてセシウム含有複合酸化タングステンを含み、赤外線吸収層の膜面 pH が 7.5 ~ 10.5 である。

## 【 0 0 3 5 】

なお、赤外線吸収層の形成方法は後述するが、赤外線吸収層は、赤外線吸収剤、酸化防止剤および樹脂を含む塗布液を塗布した塗膜、赤外線吸収剤、酸化防止剤、活性エネルギー線硬化性化合物（紫外線硬化型樹脂など）、および光重合開始剤を含有する塗布液を塗布し、紫外線の照射によって硬化させた膜のいずれでもよい。ここで、赤外線吸収層の膜面 pH は、塗布液の pH を調整することで制御することができる。

30

## 【 0 0 3 6 】

赤外線吸収層の厚みは 1 μm ~ 20 μm が好ましく、3 ~ 15 μm がより好ましい。1 μm 以上であれば赤外線吸収能力が向上する傾向にあり、一方、20 μm 以下であれば塗膜の耐クラック性が向上する。また、厚みを 1 ~ 20 μm とすることにより、ヘイズの低減効果を得ることができ、クラックの発生を抑制しつつ、変色の抑制効果をより向上させることができる。

40

## 【 0 0 3 7 】

## （ 赤外線吸収剤 ）

本発明において、赤外線吸収層は、赤外線吸収剤を含む。ここで、「赤外線吸収剤」とは、積層フィルムを構成する樹脂材料よりも赤外線吸収能に優れているものであれば特に制限はなく、一般に透明樹脂に添加して用いられている赤外線吸収剤を用いることができる。ここで、赤外線吸収剤としては、良溶媒 100 質量部に対し化合物 1 質量部を溶解・分散した溶液について、800 ~ 2500 nm の近赤外線波長領域の一部、または全域で光線透過率が 50 % 以下、さらには 30 % 以下となる化合物が好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

50

赤外線吸収層が赤外線吸収剤を含むことにより、赤外線吸収層は赤外線を吸収するが、このとき、赤外線吸収剤が赤外線を吸収して発熱（蓄熱）して赤外線吸収剤粒子近傍の樹脂が膨張し、赤外線吸収剤粒子から離れた領域の樹脂が劣化収縮することからひずみが生じ、クラックが生じやすい。しかしながら、本発明によれば、酸化防止剤を添加すること、さらに、赤外線吸収層の膜面pHを6.5以上に制御することにより、太陽光の照射下でもクラックの発生を効果的に抑制することができる。

【0039】

また、赤外線吸収剤は、太陽光に長期間曝される、または高湿下にさらされると、その光吸収特性が変化してしまい、フィルムの変色の原因となる。しかしながら、酸化防止剤を添加すること、さらに、赤外線吸収層の膜面pHを6.5以上に制御することにより、変色（着色など）もまた抑制される。

10

【0040】

赤外線吸収層に含まれる赤外線吸収剤としては特に制限されず、無機赤外線吸収剤であっても有機赤外線吸収剤であってもよい。

【0041】

赤外線吸収層に含まれる無機赤外線吸収剤としては、酸化スズ、アンチモンドープト酸化スズ（ATO）、インジウムドープト酸化スズ（ITO）、セシウム含有複合酸化タングステン（セシウムドープト酸化タングステン（CWO））、六ホウ素化ランタン（LaB<sub>6</sub>）、酸化亜鉛、アンチモンドープト酸化亜鉛（AZO）、インジウムドープト酸化亜鉛（IZO）、ガリウムドープト酸化亜鉛（GZO）、アルミニウムドープト酸化亜鉛、ニッケル錯体系化合物が挙げられる。

20

【0042】

また、これらの具体的な商品名としては、酸化亜鉛系として、セルナックスシリーズ（日産化学工業社製）、パゼットシリーズ（ハクスイテック社製）；酸化錫系として、ATO分散液（SR35M Advanced Nano Products社製）、ITO分散液（三菱マテリアル電子化成社製）、KHシリーズ（住友金属鉱山社製）；セシウム含有複合酸化タングステン系としてCWO分散液（YMF-02A 住友金属鉱山社製）；六ホウ素化ランタン系として、LaB<sub>6</sub>分散液（KHF-7AH 住友金属鉱山社製）等が挙げられる。

【0043】

さらに、無機赤外線吸収剤として、Cd/Se、GaN、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au、Agなどからなるものも用いられうる。

30

【0044】

無機赤外線吸収剤の平均粒子径は、5～150nmが好ましく、10～120nmがより好ましい。5nm以上とすることにより、樹脂中の分散性や、赤外線吸収性を良好に保持し、150nm以下とすることにより、可視光線透過率の低下を抑制することができる。なお、平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡により撮像し、無作為に、例えば50個の粒子を抽出して該粒子径を測定し、これを平均したものである。また、粒子の形状が球形でない場合には、長径を測定して算出したものと定義する。

【0045】

赤外線吸収層に含まれる有機赤外線吸収剤としては、ポリアセチレン化合物、ポリパラフェニレン化合物、ポリフェニレンピニレン化合物、ポリピロール、ポリチオフェン化合物、PEDOT-PPS等の導電性高分子；イモニウム化合物；フタロシアニン化合物；カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンブラック等の導電性炭素材料が挙げられる。

40

【0046】

また、これらの具体的な商品名としては、Denatoron P-502S、P-502RG、Denatron PT-432、NIR-IM1、NIR-AM1（ナガセケムテックス社製）、Clevios CPP 105D、CPP 134.18D、CPP 141D、CPG 130.6（ヘレウス社製）、SEPLEGYDAシリーズ（信

50

越ポリマー社製) Lumogenシリーズ(BASF社製)等が挙げられる。

【0047】

上記の中でも、赤外線吸収層中の分散性や赤外線吸収能等の観点から、赤外線吸収剤は、アンチモンドープト酸化スズ、インジウムドープト酸化スズ、セシウム含有複合酸化タングステン、六ホウ素化ランタン、アンチモンドープト酸化亜鉛、インジウムドープト酸化亜鉛、導電性高分子、導電性炭素材料からなる群から選択される1種または2種以上であることが好ましい。特に、赤外線吸収剤が、セシウム含有複合酸化タングステンであることが好ましい。セシウム含有複合酸化タングステンは、赤外線吸収剤としての光学特性に優れるとともに、特に、太陽光にさらされても着色しにくいなど、耐候性に優れる。

【0048】

セシウム含有複合酸化タングステンの組成は、特に制限されないが、安定性の観点から、一般式：一般に、 $Cs_xW_yO_z$  で表される酸化物であることが好ましく、特開2013-64042号公報や特開2010-215451号公報に記載されるものと同様のものが使用できる。上記一般式中、Csはセシウムであり、Wは、タングステンであり、Oは酸素である。x、y及びzは、タングステンとCsとの組成(Wに対するCsの組成、 $x/y$ )が $0.001 < x/y < 1$  の関係を満たし、WとOとの組成(Wに対するOの組成、 $z/y > 3$ )の関係を満たすことが好ましい。

【0049】

セシウム含有複合酸化タングステンの形状は、特に制限されず、粒子状、球状、棒状、針状、板状、柱状、不定形状、鱗片状、紡錘状など任意の構造をとりうるが、好ましくは粒子状である。また、セシウム含有複合酸化タングステン粒子の大きさも特に制限されないが、セシウム含有複合酸化タングステンが粒子状である場合には、平均粒径(平均一次粒子径、直径)は、可視光の反射を抑制しつつ、熱線吸収効果を確保できること、また散乱によるヘイズの劣化が生じず、透明性を確保できることから、 $5 \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることがより好ましい。上記平均粒径は、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。

【0050】

なお、上記赤外線吸収剤は、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。

【0051】

赤外線吸収層における赤外線吸収剤の含有量は特に制限されないが、膜強度、膜弾性率などの物性値や透過率等の光学特性を所望の値に調整する観点からは、赤外線吸収層の全質量に対して(赤外線吸収層の全質量を100質量%としたときの固形分換算)、 $1 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $5 \sim 70$ 質量%であることがより好ましい。含有量が1質量%以上であれば、十分な赤外線吸収効果を得ることができ、 $80$ 質量%以下であれば、十分な量の可視光線を透過できる。

【0052】

(樹脂)

本発明において、赤外線吸収層は、上記赤外線吸収剤と共に、樹脂を含む。当該樹脂としては、水溶性樹脂、有機溶剤溶解性樹脂のいずれも用いることができる。

【0053】

環境負荷・工程負荷を低減するという観点からは、水溶性樹脂を含有することが好ましい。水溶性樹脂としては特に制限されないが、ポリビニルアルコール系樹脂、ゼラチン、セルロース類、増粘多糖類、および反応性官能基を有するポリマーが挙げられる。なお、本明細書において「水溶性」とは、物質が最も溶解する温度で、 $0.5$ 質量%の濃度となるように水に溶解させた際、G2ガラスフィルタ(最大細孔 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ )で濾過した場合に、濾別される不溶物の質量が加えた高分子の $50$ 質量%以内であることを意味する。

10

20

30

40

50

## 【0054】

他方、フィルムの湿度変動の影響が小さくなるという観点からは、有機溶剤溶解性樹脂を含有することが好ましい。有機溶剤溶解性樹脂としては特に制限されないが、アクリル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリブチラール、ポリアミド（ナイロン）樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ABS樹脂、ポリフッ化ビニリデン、紫外線硬化型樹脂が挙げられる。

## 【0055】

紫外線硬化型樹脂としては（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂が挙げられ、これらは無溶剤型の樹脂組成物としても使用できる。

10

## 【0056】

上記紫外線硬化型樹脂を用いる場合、硬化促進のために、光重合開始剤を添加することが好ましい。

## 【0057】

光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。光重合開始剤の具体例としては、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、2-メチル-4'-メチルチオ-2-モリホリノプロピオフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリホリノフェニル)-ブタノン1などのアセトフェノン類、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、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン類、ベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、アントラキノン類、チオキサントン類などがある。これらの光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上組合せや、共融混合物であってもよい。特に、硬化性組成物の安定性や重合反応性等からアセトフェノン類を用いることが好ましい。

20

30

## 【0058】

このような光重合開始剤は市販品を用いてもよく、例えば、例えば、BASFジャパン社製のイルガキュア（登録商標）819、184、907、651などが好ましい例示として挙げられる。

## 【0059】

なお、赤外線吸収層を構成する樹脂の種類によっては、赤外線吸収層に耐擦過性（ハードコート性）を付与することができるため、赤外線吸収層は、後述のハードコート層を兼ねたものであってもよい。例えば、本発明の好ましい実施形態において、赤外線吸収層は、紫外線硬化型樹脂および光重合開始剤を含む組成物を硬化させて形成される。上記紫外線硬化型樹脂を用いることにより、赤外線吸収層にハードコート性を付与することができる。ここで、ハードコート性とは、JIS K 5600-5-4に準じた鉛筆硬度がH以上であることをいい、好ましくは2H以上である。ハードコート層またはハードコート層を兼ねた赤外線吸収層の硬さは、折り曲げ等の外部応力がかかった際に層の破壊や剥がれなどが発生しない範囲で硬い方が耐傷性の点で好ましい。

40

## 【0060】

（酸化防止剤）

本発明において、赤外線吸収層は、酸化防止剤を含む。赤外線吸収層が酸化防止剤を含むことにより、ラジカルを捕捉して樹脂の劣化を防止することができる。また、樹脂の劣化に伴って酸素、水の関与によって過酸化物が発生し、赤外線吸収剤粒子の周辺が酸性化してしまつて脱色を引き起こすことを回避できる。

50

## 【0061】

酸化防止剤の種類としては、特に制限されず、公知の酸化防止剤を用いることができるが、好ましい酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、チオール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤などが挙げられる。

## 【0062】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1, 3, 5 - トリス(3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル) - S - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H)トリオン、ステアリル - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス[3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9 - ビス[1, 1 - ジ - メチル - 2 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、オクタデシル 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。特に、フェノール系酸化防止剤としては、分子量が550以上のものが好ましい。

## 【0063】

チオール系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス - (ラウリル - チオプロピオネート)等が挙げられる。

## 【0064】

ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(2, 6 - ジ - t - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) - ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)4, 4' - ビフェニレン - ジホスホナイト、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル)2 - エチルヘキシルホスファイト等が挙げられる。

## 【0065】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロネート、1 - メチル - 8 - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - セバケート、1 - [2 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] - 4 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ] - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタン - テトラカルボキシレート、トリエチレンジアミン、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ[4, 5]デカン - 2, 4 - ジオン、等が挙げられる。

## 【0066】

10

20

30

40

50

特にヒンダードアミン系酸化防止剤としては、3級のアミンのみを含有するヒンダードアミン系の光安定剤が好ましく、具体的には、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート、または1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノール/トリデシルアルコールと1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸との縮合物が好ましい。

【0067】

中でも、フェノール系酸化防止剤またはヒンダードアミン系酸化防止剤が特に好ましく用いられうる。フェノール系酸化防止剤またはヒンダードアミン系酸化防止剤は、自動酸化で発生したラジカルを捕捉する効果を有する。これらを用いることによって、太陽光曝露下でも変色を抑える効果がより向上しうる。

【0068】

なお、該酸化防止剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、該酸化防止剤は、合成品を用いてもよいし市販品を用いてもよい。市販品の例としては、例えば、ノクラック(登録商標)200、ノクラック(登録商標)M-17、ノクラック(登録商標)SP、ノクラック(登録商標)SP-N、ノクラック(登録商標)NS-5、ノクラック(登録商標)NS-6、ノクラック(登録商標)NS-30、ノクラック(登録商標)300、ノクラック(登録商標)NS-7、ノクラック(登録商標)DAH(以上、大内新興化学工業株式会社製)、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-635、アデカスタブAO-658、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブ328、アデカスタブAO-37、アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87、アデカスタブ2112、アデカスタブHP-10(以上、株式会社ADEKA製)、IRGANOX(登録商標)245、IRGANOX(登録商標)259、IRGANOX(登録商標)565、IRGANOX(登録商標)1010、IRGANOX(登録商標)1024、IRGANOX(登録商標)1035、IRGANOX(登録商標)1076、IRGANOX(登録商標)1081、IRGANOX(登録商標)1098、IRGANOX(登録商標)1222、IRGANOX(登録商標)1330、IRGANOX(登録商標)1425WL、IRGAFOS(登録商標)38、IRGAFOS(登録商標)168、IRGAFOS(登録商標)P-EPQ、チヌピンPA144、チヌピン765、チヌピン660DF、Chimassorb2020(BASFジャパン株式会社製)、Sumilizer(登録商標)GM、Sumilizer(登録商標)GA-80(以上、住友化学株式会社製)、等が挙げられる。

【0069】

赤外線吸収層における酸化防止剤の含有量は特に制限されないが、赤外線吸収層の全質量に対して(赤外線吸収層の全質量を100質量%としたときの固形分換算)、0.01~10質量%であることが好ましく、0.05~3.0質量%であることがより好ましい。含有量が0.01質量%以上であれば、優れた酸化防止機能を発現することができ、10質量%以下であれば添加量に応じた酸化防止効果が得られるとともに、優れた光学特性が得られうる。

【0070】

(界面活性剤)

赤外線吸収層には、赤外線吸収剤、酸化防止剤および樹脂のほか、レベリング剤や滑り剤などとしての機能を発揮させる目的で、界面活性剤を添加することが好ましい。

【0071】

界面活性剤としては、特に制限されないが、両性イオン性界面活性剤、カチオン性界面

10

20

30

40

50

活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤が挙げられる。これらのうち、塗膜表面の均一性・外観の観点から、アクリル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、またはフッ素系界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤が特に好ましい。界面活性剤としては、長鎖アルキル基を含有する界面活性剤が好ましく、炭素数6～20のアルキル基を有する界面活性剤がより好ましい。

【0072】

両性イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、コカミドプロピルベタイン、ラウラミドプロピルベタイン、パーム核脂肪酸アミドプロピルベタイン、ココアンホ酢酸N、ラウロアンホ酢酸Na、ラウラミドプロピルヒドロキシシルタイン、ラウラミドプロピルアミンオキシド、ミリスタミドプロピルアミンオキシド、ヒドロキシアルキル(C12-14)ヒドロキシエチルサルコシンが挙げられる。

10

【0073】

カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩が挙げられる。

【0074】

アニオン性界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルケニルコハク酸ジカリウムが挙げられる。

【0075】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(例えば、花王社製エマルゲン)、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル(例えば、花王社製レオドールTWシリーズ)、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられる。

20

【0076】

フッ素系界面活性剤としては、サーフロンS-211、S-221、S-231、S-241、S-242、S-243、S-420(AGCセイミケミカル社製)、メガファックF-114、F-410、F-477、F-552、F-553(DIC社製)、FC-430、FC-4430、FC-4432(3M社製)が挙げられる。

【0077】

シリコン系界面活性剤としては、BYK-345、BYK-347、BYK-348、BYK-349(ビックケミー・ジャパン社製)が挙げられる。

30

【0078】

なお、上記界面活性剤は、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。

【0079】

赤外線吸収層における界面活性剤の含有量は特に制限されないが、レベリング剤や滑り剤などとしての機能を十分に得るという目的からは、赤外線吸収層用塗布液の全質量を100質量%としたとき、0.001～0.30質量%の範囲であることが好ましく、0.005～0.10質量%であることがより好ましい。

【0080】

また、界面活性剤の含有量は、赤外線吸収層の全質量に対して(赤外線吸収層の全質量を100質量%としたとき)、0.005～5質量%の範囲であることが好ましく、0.01～3質量%であることがより好ましい。

40

【0081】

(その他の添加剤)

上記のように、赤外線吸収層は、赤外線吸収剤、樹脂および酸化防止剤以外にも、界面活性剤を含んでいてもよいが、本発明の効果を損なわない限り、さらに、これ以外の他の添加剤を含んでいてもよい。

【0082】

たとえば、赤外線吸収層は、その他の添加剤として、無機ナノ粒子を含んでもよい。無

50

機ナノ粒子を含むことにより、赤外線吸収層を基材と隣接して配置する場合、基材に対する密着性が向上し、積層フィルムの耐擦傷性を向上させることができる。なお、本明細書中、「無機ナノ粒子」とは、動的散乱法により測定した平均粒子径が200nm以下である無機化合物（好ましくは無機酸化物）からなる粒子を意味する。

【0083】

無機ナノ粒子の具体的な組成について特に制限はないが、以下で詳述する誘電体多層膜に用いられる金属酸化物であるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>などを用いることができる。

【0084】

赤外線吸収層における無機ナノ粒子の含有量は特に制限されないが、表面硬度、膜弾性率などの物性値や透過率等の光学特性を所望の値に調整する観点からは、好ましくは10～80質量%であり、より好ましくは20～65質量%である。

【0085】

（赤外線吸収層の形成方法）

赤外線吸収層の形成方法については、特に制限されず、膜面pHが6.5以上である赤外線吸収層が形成できるものであればよいが、上記構成を有する赤外線吸収層を形成するための赤外線吸収層用塗布液を予め調製し、当該塗布液を塗布する方法（湿式法）を用いると好ましい。

【0086】

赤外線吸収層用塗布液の調製方法としては、特定の膜面pHが得られるようにすることができれば、特に制限されない。赤外線吸収層用塗布液は、たとえば、赤外線吸収剤、樹脂、さらに必要に応じて用いられる界面活性剤等のその他の添加剤を溶媒に添加し、攪拌混合することにより調製することができる。紫外線硬化型樹脂を用いる場合はさらに光重合開始剤を添加する。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。

【0087】

pHの調整は、任意の酸性または塩基性のpH調整剤、例えば、水系溶媒を用いる場合であれば、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムのようなアルカリ、および/またはクエン酸、酢酸または硫酸のような酸を赤外線吸収層用塗布液中に添加する方法で行うことができる。

【0088】

上記のように、膜面pHを調整するための酸性または塩基性のpH調整剤は特に制限されないが、非水の有機溶媒を用いる場合、これに溶解する脂肪酸等の酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、4級アミンなど、4級アンモニウム塩を含む溶液、4級アンモニウム塩を構造中に有するポリマーなどを用いると所望のpHの範囲に調整しやすい。

【0089】

また、例えば、キレート試薬などの錯体形成化合物を用いてもよい。

【0090】

赤外線吸収層用塗布液に用いられる溶媒としては、樹脂、赤外線吸収剤および酸化防止剤を十分に分散することができるものであれば、特に限定されず、種々の有機溶媒や水系溶媒を用いることができる。

【0091】

前記有機溶媒としては、特に制限されないが、たとえば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパ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などのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、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。上記有機溶媒の中でも、樹脂、赤外線吸収剤および酸化防止剤の分散性を考慮すると、エステル類、エーテル類、ケトン類を用いると好ましく、ケトン類を用いるとさらに好ましい

10

20

30

40

50

。

## 【0092】

前記水系溶媒としては、特に制限されないが、水、または水とメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノールもしくは酢酸エチルとの混合溶媒などが挙げられる。上記水系溶媒の中でも、樹脂、赤外線吸収剤および酸化防止剤の分散性を考慮すると、水とメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、または*i*-プロパノールとの混合溶媒が特に好ましい。

## 【0093】

水と少量の有機溶媒との混合溶媒を用いる際、当該混合溶媒中の水の含有量は、混合溶媒全体を100質量%として、10～60質量%であることが好ましく、20～50質量%であることがより好ましい。

10

## 【0094】

赤外線吸収層用塗布液中の樹脂の濃度（複数種類の樹脂を用いる場合は、その合計濃度）は、0.5～30質量%であることが好ましい。また、赤外線吸収層用塗布液中の赤外線吸収剤の濃度は、0.1～50質量%であることが好ましい。また、赤外線吸収層用塗布液中の酸化防止剤の濃度は、0.01～10質量%であることが好ましい。

## 【0095】

また、赤外線吸収層用塗布液中の界面活性剤の濃度は、0.005～0.30質量%であることが好ましい。

## 【0096】

上記のように調製した赤外線吸収層用塗布液を塗布することにより、赤外線吸収層を形成することができる。ここで、塗布方式としては特に制限されるものではなく、たとえば、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る塗布などによる湿式法によって形成することができる。また、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・製膜することも可能である。

20

## 【0097】

上記赤外線吸収層の塗布・乾燥条件も特に制限はなく、硬化・架橋を促進するため、適当な温度・乾燥時間を採用することができる。特に、樹脂として紫外線硬化型樹脂を用いる場合には、紫外光の照射波長、照度、光量もまた適宜調節される。

## 【0098】

## 〔基材〕

本発明に係る積層フィルムは、上記赤外線吸収層や、その他の任意で設けられる層（たとえば、誘電体多層膜など）を支持するための基材を含む。積層フィルムの基材としては、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（PET）、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。

30

## 【0099】

本発明に用いられる基材の厚みは、10～300μm、特に20～150μmであることが好ましい。また、基材は、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。

40

## 【0100】

基材は、JIS R3106-1998で示される可視光領域の透過率が85%以上であることが好ましく、特に90%以上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、積層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。

。

## 【0101】

50

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。

【0102】

また、本発明の基材としては、上記に挙げたもののほか、後述の誘電体多層膜で、自己支持性を有するものを使用することができる。自己支持性を有する誘電体多層膜としては、特に制限されないが、例えば共押出法や共流涎法にて作製された誘電体多層膜等が挙げられる。

【0103】

[誘電体多層膜]

本発明の積層フィルムは、特定の波長を有する光（たとえば、赤外光）が入射した場合に、少なくともこの光の一部を反射して遮蔽効果（ひいては赤外光の場合には遮熱効果）を発揮するため、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層されてなる誘電体多層膜をさらに有していると好ましい。好ましくは、前記誘電体多層膜は、波長800～1300nmの領域に少なくとも1つの反射ピークを有する。ここで、誘電体多層膜は、基材を介して赤外線吸収層の反対側に設けられていてもよいし、基材上の赤外線吸収層と同じ側に設けられていてもよい。

10

【0104】

本形態において、誘電体多層膜を構成する屈折率層が、低屈折率層であるか高屈折率層であるかは、隣接する屈折率層との屈折率の対比によって判断される。具体的には、ある屈折率層を基準層としたとき、当該基準層に隣接する屈折率層が基準層より屈折率が低ければ、基準層は高屈折率層である（隣接層は低屈折率層である）と判断される。一方、基準層より隣接層の屈折率が高ければ、基準層は低屈折率層である（隣接層は高屈折率層である）と判断される。したがって、屈折率層が高屈折率層であるか低屈折率層であるかは、隣接層が有する屈折率との関係で定まる相対的なものであり、ある屈折率層は、隣接層との関係によって高屈折率層にも低屈折率層にもなりうる。

20

【0105】

屈折率層としては、特に制限はないが、好ましくは当該技術分野において用いられる公知の屈折率層を用いることが好ましい。公知の屈折率層としては、例えば、乾式製膜法を用いて形成する屈折率層と、樹脂の押出成形によって形成される屈折率層と、湿式製膜法を用いて形成する屈折率層とが挙げられる。なかでも、製造効率の観点からは湿式製膜法が好ましく用いられる。

30

【0106】

上述のように、低屈折率層であるか高屈折率層であるかは、隣接する屈折率層との関係で定まる相対的なものであり、ある屈折率層は低屈折率層にも高屈折率層にもなりうるが、以下、屈折率層のうち、代表的な高屈折率層および低屈折率層の構成について説明する。

【0107】

（樹脂の押出成形によって形成される屈折率層）

本発明において、交互する高屈折率層と低屈折率層に使用できる樹脂は、特に限定されないが、少なくとも1層が複屈折性でありかつ配向していることが好ましい。例えば、特表2008-528313号公報に記載されたものや適宜修飾したものが使用できる。

40

【0108】

具体的な例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートのコポリマー、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（メチルメタクリレート）のコポリマー、テレフタル酸-シクロヘキサジメタノール-エチレングリコール共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレートのコポリマー等が挙げられるが、これらに限定されない。各高屈折率層および低屈折率層には、これらの樹脂を1種、または2種以上の組み合わせを用いることができる。また、好適な樹脂の組み合わせの例として、米国特許第6,352,761号明細書に記載のものが挙げられる。上記樹脂を用いて、例えば共押出法により連続フラットフィルム製造ラインにより、誘電体多層膜を形成することが

50

できる。

【0109】

(湿式製膜法を用いて形成される屈折率層)

湿式成膜法では、塗布液を順次塗布・乾燥する方法、塗布液を重層塗布・乾燥する方法等によって屈折率層が形成されうる。本形態に係る積層フィルムの屈折率層は、この湿式製膜法によって形成されることが好ましく、塗布液を重層塗布・乾燥する方法によって形成されることがより好ましい。

【0110】

- 高屈折率層 -

高屈折率層は、屈折率の制御が容易になるという観点から、好ましくは金属酸化物粒子を含み、その他必要に応じて、水溶性樹脂、硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤を含んでもよい。なお、高屈折率層に含まれる金属酸化物粒子および水溶性樹脂を、便宜上、以下では「第1の金属酸化物粒子」および「第1の水溶性樹脂」とそれぞれ称する。

10

【0111】

(1) 第1の金属酸化物粒子

第1の金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、屈折率が2.0~3.0である金属酸化物粒子であることが好ましい。具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、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、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、酸化スズなどが挙げられる。これらのうち、第1の金属酸化物粒子は、透明で屈折率の高い高屈折率層を形成する観点から酸化チタン、酸化ジルコニウムであることが好ましく、耐候性向上の観点からルチル型(正方晶形)酸化チタンであることがより好ましい。

20

【0112】

また、酸化チタンは、含ケイ素の水和酸化物で被覆されたコア・シェル粒子の形態であってもよい。当該コア・シェル粒子は、酸化チタン粒子の表面を、コアとなる酸化チタン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を有する。

【0113】

上述の第1の金属酸化物粒子は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0114】

第1の金属酸化物粒子の含有量は、低屈折率層との屈折率差が大きくなる観点から、高屈折率層の固形分100質量%に対して、15~85質量%であることが好ましく、20~80質量%であることがより好ましく、30~77質量%であることがさらに好ましい。

30

【0115】

また、第1の金属酸化物粒子は、体積平均粒径が1~100nmであるとより好ましく、3~50nmであるとさらに好ましい。体積平均粒径が100nm以下であると、ヘイズが少なく可視光透過性に優れることから好ましい。なお、本明細書において、「体積平均粒径」の値は、以下の方法によって測定した値を採用するものとする。具体的には、屈折率層の断面や表面に現れた任意の1000個の粒子を電子顕微鏡で観察して粒径を測定し、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個当たりの体積を $v_i$ とした場合に、体積平均粒径 $m_v = \{ (v_i \cdot d_i) \} / \{ (v_i) \}$ で表される体積で重み付けされた平均粒径を算出する。

40

【0116】

(2) 第1の水溶性樹脂

第1の水溶性樹脂としては、特に制限されないが、ポリビニルアルコール系樹脂、ゼラチン、セルロース類、増粘多糖類、および反応性官能基を有するポリマーが用いられうる。これらのうち、ポリビニルアルコール系樹脂を用いることが好ましい。

【0117】

50

### ポリビニルアルコール系樹脂

前記ポリビニルアルコール系樹脂としては、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（未変性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等の変性ポリビニルアルコールが挙げられる。なお、変性ポリビニルアルコールにより、膜の密着性、耐水性、柔軟性が改良される場合がある。

#### 【0118】

##### ゼラチン

ゼラチンとしては、従来、ハロゲン化銀写真感光材料分野で広く用いられてきた各種ゼラチンを適用することができる。例えば、酸処理ゼラチン、アルカリ処理ゼラチン、ゼラチンの製造過程で酵素処理をする酵素処理ゼラチン、分子中に官能基としてのアミノ基、イミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を有し、それと反応し得る基を持った試薬で処理し改質したゼラチン誘導体等が挙げられる。

10

#### 【0119】

なお、ゼラチンを用いる場合、必要に応じてゼラチンの硬膜剤を添加することもできる。

#### 【0120】

##### セルロース類

セルロース類としては、水溶性のセルロース誘導体を好ましく用いることができる。例えば、カルボキシメチルセルロース（セルロースカルボキシメチルエーテル）、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロース誘導体；カルボキシメチルセルロース（セルロースカルボキシメチルエーテル）、カルボキシエチルセルロース等のカルボン酸基含有セルロース類；ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、酢酸セルロース、セルロース硫酸エステル等のセルロース誘導体が挙げられる。

20

#### 【0121】

##### 増粘多糖類

増粘多糖類は、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ある。当該増粘多糖類は、温度による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いという特性を有する。また、増粘多糖類に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。その粘度上昇幅は、15 における粘度が、通常、1.0 mPa・s 以上であり、好ましくは 5.0 mPa・s 以上であり、より好ましくは 10.0 mPa・s 以上である。

30

#### 【0122】

用いられうる増粘多糖類としては、特に制限はなく、一般に知られている天然単純多糖類、天然複合多糖類、合成単純多糖類、合成複合多糖類が挙げられる。これら多糖類の詳細については、「生化学事典（第2版），東京化学同人出版」、「食品工業」第31巻（1988）21頁等を参照することができる。

#### 【0123】

##### 反応性官能基を有するポリマー

反応性官能基を有するポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸 - アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム - アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体、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 - - メチルスチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - - 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

40

50

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；およびこれらの塩が挙げられる。これらのうち、ポリビニルピロリドン類およびこれを含む共重合体を用いることが好ましい。

【0124】

上述の水溶性樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0125】

第1の水溶性樹脂の重量平均分子量は、1000～200000であることが好ましく、3000～40000であることがより好ましい。なお、本明細書において、「重量平均分子量」の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定した

10

【0126】

第1の水溶性樹脂の含有量は、高屈折率層の固形分100質量%に対して、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。

【0127】

(3) 硬化剤

硬化剤は、高屈折率層に含有される第1の水溶性樹脂（好ましくは、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機能を有する。

【0128】

硬化剤としては、第1の水溶性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、一般的には、水溶性樹脂と反応しうる基を有する化合物または水溶性樹脂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が挙げられる。

20

【0129】

具体例として、第1の水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを用いる場合には、硬化剤としてホウ酸およびその塩を用いることが好ましい。また、ホウ酸およびその塩以外の公知の硬化剤を使用してもよい。

【0130】

なお、ホウ酸およびその塩とは、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意味する。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、八ホウ酸、およびこれらの塩が挙げられる。

30

【0131】

硬化剤の含有量は、高屈折率層の固形分100質量%に対して、1～10質量%であることが好ましく、2～6質量%であることがより好ましい。

【0132】

特に、第1の水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを使用する場合の硬化剤の総使用量は、ポリビニルアルコール1g当たり1～600mgであることが好ましく、ポリビニルアルコール1g当たり100～600mgであることがより好ましい。

【0133】

(4) 界面活性剤

高屈折率層に含まれる界面活性剤としては、特に制限されないが、上記赤外線吸収層に添加されるものと同様のものが使用可能であるため、その詳細な説明は省略する。

40

【0134】

(5) その他の添加剤

高屈折率層は、その他の添加剤をも含む。その他の添加剤としては、アミノ酸、エマルジョン樹脂、リチウム化合物等が挙げられる。また、特開昭57-74193号公報、特開昭57-87988号公報、特開昭62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤；特開昭57-74192号公報、特開昭57-87989号公報、特開昭60-72785号公報、特開昭61-146591号公報、特開平1-95091号公報、特開平3-13376号公報等に記載の退色防止剤；特開昭59-42993号公報、特開昭59-52689号公報、特開昭62-280069号公報、特開昭61-242871号

50

公報、特開平4-219266号公報等に記載の蛍光増白剤；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；防黴剤；帯電防止剤；マット剤；熱安定剤；酸化防止剤；難燃剤；結晶核剤；無機粒子；有機粒子；減粘剤；滑剤；赤外線吸収剤；色素；顔料等の公知の各種添加剤等がその他の添加剤として使用されてもよい。

【0135】

- 低屈折率層 -

低屈折率層もまた、屈折率の制御が容易になるという観点から、好ましくは金属酸化物粒子を含む。その他必要に応じて、水溶性樹脂、硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤を含んでいてもよい。なお、低屈折率層に含まれる金属酸化物粒子および水溶性樹脂を、便宜上、以下では「第2の金属酸化物粒子」および「第2の水溶性樹脂」とそれぞれ称する。

10

【0136】

(1) 第2の水溶性樹脂

第2の水溶性樹脂としては、第1の水溶性樹脂と同様のものが用いられうる。

【0137】

この際、高屈折率層および低屈折率層が、第1の水溶性樹脂および第2の水溶性樹脂として、ともにポリビニルアルコール系樹脂を使用する場合には、それぞれケン化度の異なるポリビニルアルコール系樹脂を用いることが好ましい。これにより、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、ヘイズが低くなりうる。なお、本明細書において「ケン化度」とは、ポリビニルアルコール中のアセチルオキシ基（原料の酢酸ビニル由来のもの）とヒドロキシ基との合計数に対するヒドロキシ基の割合を意味する。

20

【0138】

(2) 第2の金属酸化物粒子

第2の金属酸化物粒子としては、特に制限されないが、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ等のシリカ（二酸化ケイ素）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。また、屈折率をより低減させる観点から、第2の金属酸化物粒子として、粒子の内部に空孔を有する中空微粒子を用いることができ、特にシリカ（二酸化ケイ素）の中空微粒子を用いることが好ましい。

30

【0139】

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等で処理されたものであってもよい。

【0140】

また、第2の金属酸化物粒子は、表面被覆成分により表面コーティングされていてもよい。

【0141】

本発明の低屈折率層に含まれる第2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。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。

40

【0142】

低屈折率層における第2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、0.1～85質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがより好ましく、45～75質量%であることがさらに好ましい。

【0143】

上述の第2の金属酸化物は、屈折率を調整する等の観点から、単独で用いても、2種以

50

上を組み合わせ用いてもよい。

【0144】

(3) 硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤

硬化剤、界面活性剤、その他の添加剤としては、高屈折率層と同様のものが用いられることからここでは説明を省略する。

【0145】

以上のような構成を有する高屈折率層および低屈折率層が交互に積層されてなる誘電体多層膜においては、高屈折率層および低屈折率層の少なくとも一方が、湿式製膜法を用いて形成された屈折率層であることが好ましく、高屈折率層および低屈折率層の両方が、湿式製膜法を用いて形成された屈折率層であることがより好ましい。さらに、高屈折率層および低屈折率層の少なくとも一方が、金属酸化物粒子を含むことが好ましい。すなわち、本発明の積層フィルムは、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層されてなる誘電体多層膜をさらに含み、低屈折率層または高屈折率層が、金属酸化物粒子を含んでいると好ましい。

10

【0146】

さらに、高屈折率層および低屈折率層の両方が金属酸化物粒子を含むことがより好ましい。

【0147】

本発明に係る積層フィルムは、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、0.3以上であることがより好ましい。高屈折率層および低屈折率層の積層体を複数有する場合には、全ての積層体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、この場合でも誘電体多層膜の最上層や最下層を構成する屈折率層に関しては、上記好適な範囲外の構成であってもよい。

20

【0148】

本形態の積層フィルムの光学特性として、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。

30

【0149】

また、一般的に赤外線遮蔽フィルムは、太陽直達光の入射スペクトルのうち赤外域が室内温度上昇に関係し、これを遮蔽することで室内温度の上昇を抑えることができる。日本工業規格JIS R3106-1998に記載された重係数をもとに赤外の最短波長(760nm)から最長波長(3200nm)までの赤外全域の総エネルギーを100としたときの、760nmから各波長までの累積エネルギーをみると、760nmから1300nmのエネルギー合計が赤外域全体の約75%を占めている。従って、この波長領域を遮蔽することが熱線遮蔽による夏場の省エネルギー効果がもっとも効率がよい。本発明の赤外遮蔽フィルムは、誘電体多層膜として、特に800~1300nmの近赤外波長領域に反射率50%を超える反射ピーク(極大値)を有するように誘電体多層膜の光学膜厚およびユニットを設計することが好ましく、前記領域に最大反射率が約80%以上である反射ピークを有するように誘電体多層膜を設計することがより好ましい。

40

【0150】

誘電体多層膜の屈折率層の層数(高屈折率層および低屈折率層の総層数)としては、上記の観点から、6~50層であることが好ましく、8~40層であることがより好ましく、9~31層であることがさらに好ましく、11~30層であることが特に好ましい。誘電体多層膜の屈折率層の層数が上記範囲にあると、優れた遮熱性能および透明性、膜剥がれやひび割れの抑制等が実現されうることから好ましい。なお、誘電体多層膜が、複数の高屈折率層および/または低屈折率層を有する場合には、各高屈折率層および/または各

50

低屈折率層はそれぞれ同じものであっても、異なるものであってもよい。

【0151】

高屈折率層の1層当たりの厚さは、20～800nmであることが好ましく、50～500nmであることがより好ましい。また、低屈折率層の1層当たりの厚さは、20～800nmであることが好ましく、50～500nmであることがより好ましい。

【0152】

ここで、1層あたりの厚さを測定する場合、高屈折率層および低屈折率層の境界において明確な界面を持たず、連続的に組成が変化する場合がある。このような組成が連続的に変化するような界面領域においては、最大屈折率 - 最小屈折率 =  $n$ とした場合、2層間の最小屈折率 +  $n/2$ の地点を層界面とみなすものとする。

10

【0153】

なお、高屈折率層および低屈折率層が金属酸化物粒子を含む場合には、当該金属酸化物粒子の濃度プロファイルにより上記組成を観察することができる。当該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見るることができる。また、積層膜を切断して、切断面をXPS表面分析装置で原子組成比を測定することで確認してもよい。

【0154】

XPS表面分析装置は、特に制限されず、いかなる機種も使用することができる。当該XPS表面分析装置としては、例えば、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いることができる。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。

20

【0155】

[粘着層]

本発明に係る積層フィルムは、さらに粘着層を有していてもよい。この粘着層は通常、基材を介して赤外線吸収層とは反対側の面に設けられ、さらに公知の剥離紙(セパレータ)がさらに設けられていてもよい。粘着層の構成としては、特に制限されず、例えば、ドライラミネート剤、ウエットラミネート剤、粘着剤、ヒートシール剤、ホットメルト剤等のいずれもが用いられる。粘着剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ニトリルゴム等が用いられる。

30

【0156】

粘着層の層厚は、1～100 $\mu$ mが好ましく、3～50 $\mu$ mがより好ましい。1 $\mu$ 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 $\mu$ m以下であれば積層フィルムの透明性が向上するだけでなく、積層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。

【0157】

粘着層の形成方法としては、特に制限されないが、上記赤外線吸収層が形成された基材とは別に、剥離紙(セパレータ)上に粘着層用塗布液を塗布し乾燥させて粘着層を形成した後、粘着層と誘電体多層膜または基材とを貼り合わせる方法が好ましい。

40

【0158】

[ハードコート層]

本発明の積層フィルムは、耐擦過性を高めるための表面保護層として、基材の粘着層を有する側とは逆側の最上層に、熱や紫外線などで硬化する樹脂を含むハードコート層を積層してもよい。特に赤外線吸収層がハードコート層としての機能を兼ねていない場合、ハードコート層をさらに有していると好ましい。

【0159】

ハードコート層で使用される硬化樹脂としては、熱硬化型樹脂や紫外線硬化型樹脂が挙げられるが、成形が容易なことから、紫外線硬化型樹脂が好ましく、その中でも鉛筆硬度が少なくとも2Hのものがより好ましい。かような硬化型樹脂は、単独でもまたは2種以

50

上組み合わせても用いることができる。

【0160】

なお、このような紫外線硬化型樹脂としては、上記の[赤外線吸収層]の項において説明した樹脂として用いられうる紫外線硬化型樹脂と同様のものが使用可能であるため、その詳細な説明は省略する。

【0161】

ハードコート層の厚みは、ハードコート性の向上と、積層フィルムの透明性の向上という観点から、0.1~50 $\mu\text{m}$ が好ましく、1~20 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0162】

ハードコート層の形成方法は特に制限されず、例えば、上記各成分を含むハードコート層用塗布液を調製した後、塗布液をワイヤーバー等により塗布し、熱および/またはUVで塗布液を硬化させ、ハードコート層を形成する方法などが挙げられる。

10

【0163】

[その他の機能性層]

本発明に係る積層フィルムは、上述した層以外の層(その他の機能性層)を有していてもよい。例えば、その他の層として、中間層を設けることができる。ここで「中間層」とは、基材と赤外線吸収層との間の層や、基材と誘電体多層膜との間の層を意味する。

【0164】

中間層の構成材料としては、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられ、添加剤の相溶性、Tgが低い物質ものが好ましく用いられる。

20

【0165】

[積層フィルムの製造方法]

積層フィルムの製造方法については、特に制限されず、赤外線吸収剤、樹脂、および酸化防止剤を含み、膜面pHが6.5以上である赤外線吸収層が形成できるのであれば、いかなる方法でも用いられる。ここで、赤外線吸収層、誘電体多層膜、粘着層、ハードコート層自体の形成方法についてはすでに上述したため、ここでは各層(多層膜)の製造方法に係る詳細な説明は省略する。

【0166】

積層フィルムを製造する方法としては、たとえば、以下のものが挙げられる。(1)基材の一方の面(セパレータおよび粘着層が配置される面とは反対側の面)に誘電体多層膜を形成し、当該誘電体多層膜の上に赤外線吸収層を形成し、その後、必要に応じて、当該赤外線吸収層上にハードコート層を形成する方法；(2)基材の一方の面(セパレータおよび粘着層が配置される面)に誘電体多層膜を形成し、その後、基材の他方の面に赤外線吸収層を形成し、さらに、必要に応じて、当該赤外線吸収層上にハードコート層を形成する方法；などが挙げられる。上記製造方法(1)および(2)のいずれにおいても、赤外線吸収層がハードコート層を兼ねる構成であると、ハードコート層を形成する工程を省略することができる点で好ましい。

30

【0167】

[積層フィルムの応用]

本発明に係る積層フィルムは、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さ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、自動車用積層フィルムとしても好適に用いられる。

40

【実施例】

【0168】

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「%」の表示を用いる場合があるが、特に断りがない限り「質量部」または「質量%」を表す。

50

## 【 0 1 6 9 】

積層フィルムの作製

< 実施例 1 >

( 赤外線吸収層用塗布液 1 の調製 )

下記材料を混合し、室温で 3 0 分間攪拌して、赤外線吸収層用塗布液 1 を調製した。

## 【 0 1 7 0 】

アクリット 8 U A - 3 0 1 ( ウレタン変性アクリルポリマー : 大成ファインケミカル株式会社製 ) 6 3 3 質量部

Y M F - 0 2 A ( セシウム含有複合酸化タンゲステン (  $Cs_{0.33}WO_3$  ) 、固形分 2 8 . 7 質量 % 、粒子濃度 1 8 . 5 質量 % 、平均粒子径 1 5 n m 、屈折率 1 . 6 6 : 住友金属鉱山株式会社製 ) 2 9 4 質量部

アデカスタブ A O - 8 0 ( フェノール系酸化防止剤 : 株式会社 A D E K A 製 ) 3 . 9 質量部

アクリット 1 S X - 1 0 6 5 ( 4 級アンモニウム塩型帯電防止ポリマー : 大成ファインケミカル株式会社製 ) 6 . 4 質量部

メチルエチルケトン 6 2 質量部。

## 【 0 1 7 1 】

( 粘着層用塗布液 1 の調製 )

下記材料を混合し、室温で 3 0 分間攪拌して、粘着層用塗布液 1 を調製した。

## 【 0 1 7 2 】

コーポニール N - 2 1 4 7 ( アクリル系粘着剤 : 日本合成化学社製 ) 6 3 8 質量部

チヌピン 4 7 7 ( ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤 : B A S F ジャパン株式会社製 ) 2 0 質量部

コロネート H X ( 架橋剤 : 日本ポリウレタン工業株式会社製 ) 0 . 7 質量部

酢酸エチル 3 4 1 質量部。

## 【 0 1 7 3 】

( 積層フィルム 1 の作製 )

基材である厚さ 5 0  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレート ( P E T ) フィルム ( 東洋紡製 A 4 3 0 0 ) 上に、グラビアコーターを用い、上記で調製した赤外線吸収層用塗布液 1 を塗布し、乾燥区間温度 1 0 0 で 1 分間乾燥して赤外線吸収層を形成した。

## 【 0 1 7 4 】

さらに、ダイコーターを用い、上記で調製した粘着層用塗布液 1 をセパレータ ( N S - 2 3 M A : 中本パックス社製 ) に塗布し、 8 0 で 1 分間乾燥した後に、上記で作製した赤外線吸収層を積層したフィルムの P E T 面と、粘着層面とを貼り合わせ、積層フィルム 1 を作製した。積層フィルム 1 の赤外線吸収層の膜厚は 5  $\mu$  m であり、粘着層の膜厚は 1 0  $\mu$  m であった。

## 【 0 1 7 5 】

( 膜面 p H の測定 )

メトラー・トレド社製ファイブイージー F E 2 0 ( 同等性能機器 ) に S u r f a c e 電極を取り付けた p H 計を用い、赤外線吸収層表面に純水を 0 . 6 m l 滴下した後、 6 0 秒後に水滴の p H を前記 p H 計で測定した。

## 【 0 1 7 6 】

積層フィルム 1 の赤外線吸収層の膜面 p H は 6 . 5 であった。

## 【 0 1 7 7 】

< 実施例 2 >

( 赤外線吸収層用塗布液 2 の調製 )

赤外線吸収層用塗布液 1 の 1 S X - 1 0 6 5 6 . 4 質量部を、キレスト M Z - 8 ( 有機溶媒可溶性キレート剤、 p H 7 . 6 : キレスト株式会社製 ) 2 . 8 質量部に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液 2 を調製した。

## 【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

(積層フィルム2の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液2を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム2を作製した。

【0179】

積層フィルム2の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

【0180】

<実施例3>

(赤外線吸収層用塗布液3の調製)

赤外線吸収層用塗布液1の1SX-1065 6.4質量部を、TBAB-100A(テトラブチルアンモニウムプロマイド：ライオン株式会社製)2.8質量部に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液3を調製した。

【0181】

(積層フィルム3の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液3を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム3を作製した。

【0182】

積層フィルム3の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは9.0であった。

【0183】

<実施例4>

(赤外線吸収層用塗布液4の調製)

赤外線吸収層用塗布液1の1SX-1065 6.4質量部を、キレスト400(EDTA・4Na・4H<sub>2</sub>O、pH11.2：キレスト株式会社製)2.8質量部に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液4を調製した。

【0184】

(積層フィルム4の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液4を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム4を作製した。

【0185】

積層フィルム4の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは11.0であった。

【0186】

<比較例1>

(赤外線吸収層用塗布液5の調製)

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液5を調製した。

【0187】

アクリット8UA-301(ウレタン変性アクリルポリマー：大成ファインケミカル株式会社製) 656質量部

YMF-02A(セシウム含有複合酸化タンゲステン(Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>))、固形分28.7質量%、粒子濃度18.5質量%、平均粒子径15nm、屈折率1.66：住友金属鉱山株式会社製) 294質量部

メチルエチルケトン 50質量部。

【0188】

(積層フィルム5の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液5を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム5を作製した。

【0189】

積層フィルム5の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは5.5であった。

10

20

30

40

50

## 【0190】

<比較例2>

(赤外線吸収層用塗布液6の調製)

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液6を調製した。

## 【0191】

アクリット8UA-301(ウレタン変性アクリルポリマー：大成ファインケミカル株式会社製) 643質量部

YMF-02A(セシウム含有複合酸化タンゲステン( $Cs_{0.33}WO_3$ ))、固形分28.7質量%、粒子濃度18.5質量%、平均粒子径15nm、屈折率1.66：住友金属鉱山株式会社製) 294質量部

アデカスタブAO-80(フェノール系酸化防止剤：株式会社ADEKA製) 3.9質量部

メチルエチルケトン 59質量部。

## 【0192】

(積層フィルム6の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液6を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム6を作製した。

## 【0193】

積層フィルム6の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは5.5であった。

## 【0194】

<比較例3>

(赤外線吸収層用塗布液7の調製)

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液7を調製した。

## 【0195】

アクリット8UA-301(ウレタン変性アクリルポリマー：大成ファインケミカル株式会社製) 646質量部

YMF-02A(セシウム含有複合酸化タンゲステン( $Cs_{0.33}WO_3$ ))、固形分28.7質量%、粒子濃度18.5質量%、平均粒子径15nm、屈折率1.66：住友金属鉱山株式会社製) 294質量部

キレストMZ-8(有機溶媒可溶型キレート剤、pH7.6：キレスト株式会社製) 2.8質量部

メチルエチルケトン 56質量部。

## 【0196】

(積層フィルム7の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液7を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム7を作製した。

## 【0197】

積層フィルム7の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

## 【0198】

<比較例4>

(赤外線吸収層用塗布液8の調製)

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液8を調製した。

## 【0199】

アクリット8UA-301(ウレタン変性アクリルポリマー：大成ファインケミカル株式会社製) 911質量部

アデカスタブAO-80(フェノール系酸化防止剤：株式会社ADEKA製) 3.9質量部

キレストMZ-8(有機溶媒可溶型キレート剤、pH7.6：キレスト株式会社製)

10

20

30

40

50

## 2. 8 質量部

メチルエチルケトン 8 2 質量部。

## 【0200】

(積層フィルム8の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液8を用いたことの他は、積層フィルム1と同様にして積層フィルム8を作製した。

## 【0201】

積層フィルム8の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

## 【0202】

<実施例5>

(赤外線吸収層用塗布液9の調製)

赤外線吸収層用塗布液2のアデカスタブAO-80を、アデカスタブAO-50(フェノール系酸化防止剤:株式会社ADEKA製)に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液9を調製した。

## 【0203】

(積層フィルム9の作製)

赤外線吸収層用塗布液2に代えて、赤外線吸収層用塗布液9を用いたことの他は、積層フィルム2と同様にして積層フィルム9を作製した。

## 【0204】

積層フィルム9の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

## 【0205】

<実施例6>

(赤外線吸収層用塗布液10の調製)

赤外線吸収層用塗布液2のアデカスタブAO-80を、チヌビンPA144(ヒンダードアミン系酸化防止剤: BASFジャパン株式会社製)に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液10を調製した。

## 【0206】

(積層フィルム10の作製)

赤外線吸収層用塗布液2に代えて、赤外線吸収層用塗布液10を用いたことの他は、積層フィルム2と同様にして積層フィルム10を作製した。

## 【0207】

積層フィルム10の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

## 【0208】

<実施例7>

(赤外線吸収層用塗布液11の調製)

赤外線吸収層用塗布液2のアデカスタブAO-80を、チヌビン765(ヒンダードアミン系酸化防止剤: BASFジャパン株式会社製)に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液11を調製した。

## 【0209】

(積層フィルム11の作製)

赤外線吸収層用塗布液2に代えて、赤外線吸収層用塗布液11を用いたことの他は、積層フィルム2と同様にして積層フィルム11を作製した。

## 【0210】

積層フィルム11の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

## 【0211】

<実施例8>

10

20

30

40

50

(赤外線吸収層用塗布液 1 2 の調製)

赤外線吸収層用塗布液 2 のアデカスタブ A O - 8 0 を、チヌピン 6 6 0 D F (ヒンダードアミン系酸化防止剤: B A S F ジャパン株式会社製) に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液 1 2 を調製した。

【 0 2 1 2 】

(積層フィルム 1 2 の作製)

赤外線吸収層用塗布液 2 に代えて、赤外線吸収層用塗布液 1 2 を用いたことの他は、積層フィルム 2 と同様にして積層フィルム 1 2 を作製した。

【 0 2 1 3 】

積層フィルム 1 2 の赤外線吸収層の膜面 p H を上記と同様にして測定したところ、膜面 p H は 7 . 5 であった。

10

【 0 2 1 4 】

< 実施例 9 >

(赤外線吸収層用塗布液 1 3 の調製)

赤外線吸収層用塗布液 2 のアデカスタブ A O - 8 0 を、Chimassorb 2 0 2 0 F D L (ヒンダードアミン系酸化防止剤: B A S F ジャパン株式会社製) に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液 1 3 を調製した。

【 0 2 1 5 】

(積層フィルム 1 3 の作製)

赤外線吸収層用塗布液 2 に代えて、赤外線吸収層用塗布液 1 3 を用いたことの他は、積層フィルム 2 と同様にして積層フィルム 1 3 を作製した。

20

【 0 2 1 6 】

積層フィルム 1 3 の赤外線吸収層の膜面 p H を上記と同様にして測定したところ、膜面 p H は 7 . 5 であった。

【 0 2 1 7 】

< 実施例 1 0 >

(赤外線吸収層用塗布液 1 4 の調製)

赤外線吸収層用塗布液 2 のアデカスタブ A O - 8 0 を、アデカスタブ 2 1 1 2 (ホスファイト系酸化防止剤: 株式会社 A D E K A 製) に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液 2 4 を調製した。

30

【 0 2 1 8 】

(積層フィルム 1 4 の作製)

赤外線吸収層用塗布液 2 に代えて、赤外線吸収層用塗布液 1 4 を用いたことの他は、積層フィルム 2 と同様にして積層フィルム 1 4 を作製した。

【 0 2 1 9 】

積層フィルム 1 4 の赤外線吸収層の膜面 p H を上記と同様にして測定したところ、膜面 p H は 7 . 5 であった。

【 0 2 2 0 】

< 実施例 1 1 >

(赤外線吸収層用塗布液 1 5 の調製)

赤外線吸収層用塗布液 2 のアデカスタブ A O - 8 0 を、アデカスタブ H P - 1 0 (ホスファイト系酸化防止剤: 株式会社 A D E K A 製) に変更したことを除いては同様の手順で、赤外線吸収層用塗布液 1 5 を調製した。

40

【 0 2 2 1 】

(積層フィルム 1 5 の作製)

赤外線吸収層用塗布液 2 に代えて、赤外線吸収層用塗布液 1 5 を用いたことの他は、積層フィルム 2 と同様にして積層フィルム 1 5 を作製した。

【 0 2 2 2 】

積層フィルム 1 5 の赤外線吸収層の膜面 p H を上記と同様にして測定したところ、膜面 p H は 7 . 5 であった。

50

## 【 0 2 2 3 】

< 実施例 1 2 >

( 積層フィルム 1 6 の作製 )

上記で作製した積層フィルム 9 の赤外線吸収層上に、紫外線硬化型ハードコート層を形成して、積層フィルム 1 6 を作製した。

## 【 0 2 2 4 】

ハードコート層には、ハードコート液 UV - 3 7 0 1 ( 東亜合成株式会社製 ) を用い、グラビアコーターにて塗布し、乾燥温度 9 0 で乾燥後、高圧水銀ランプを用い積算光量 3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> として塗布層を硬化させ、乾燥膜厚が 2 μ m になるようにハードコート層を形成した。

10

## 【 0 2 2 5 】

< 実施例 1 3 >

( 積層フィルム 1 7 の作製 )

厚さ 2 3 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム ( 東洋紡製 A 4 3 0 0 ) 上に、上記ハードコート液 UV - 3 7 0 1 を、グラビアコーターを用いて塗布し、乾燥温度 9 0 で乾燥後、高圧水銀ランプを用い積算光量 3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> として塗布層を硬化させ、乾燥膜厚が 2 μ m になるようにハードコート層を形成した。このフィルムのハードコート層と反対側の面に、さらに、ダイコーターを用い、上記で調製した粘着層用塗布液 1 を塗布し、8 0 で 1 分間乾燥し、粘着層 ( 乾燥膜厚 1 0 μ m ) を得た。その後、上記で作製した積層フィルム 9 の赤外線吸収層の面と、上記で作製したハードコート層を形成したフ

20

## 【 0 2 2 6 】

< 比較例 5 >

( 赤外線吸収層用塗布液 1 8 の調製 )

下記材料を混合し、3 0 分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液 1 8 を調製した。

## 【 0 2 2 7 】

アクリット 8 U A - 3 0 1 ( ウレタン変性アクリルポリマー : 大成ファインケミカル株式会社製 ) 6 3 8 質量部

A T O 分散物 ( A d v a n c e d N a n o P r o d u c t s 社製 : 3 5 質量 % M I B K 分散物 ) 2 3 8 質量部

30

アデカスタブ A O - 5 0 ( フェノール系酸化防止剤 : 株式会社 A D E K A 製 ) 3 . 9 質量部

キレスト 4 0 0 ( E D T A · 4 N a · 4 H <sub>2</sub> O , p H 1 1 . 2 : キレスト株式会社製 ) 1 . 4 質量部

メチルエチルケトン 1 1 5 質量部。

## 【 0 2 2 8 】

( 積層フィルム 1 8 の作製 )

赤外線吸収層用塗布液 1 に代えて、赤外線吸収層用塗布液 1 8 を用いたことの他は、積層フィルム 1 と同様にして積層フィルム 1 8 を作製した。

## 【 0 2 2 9 】

積層フィルム 1 8 の赤外線吸収層の膜面 p H を上記と同様にして測定したところ、膜面 p H は 5 . 5 であった。

40

## 【 0 2 3 0 】

< 実施例 1 4 >

( 赤外線吸収層用塗布液 1 9 の調製 )

下記材料を混合し、室温で 3 0 分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液 1 9 を調製した。

## 【 0 2 3 1 】

アクリット 8 U A - 3 0 1 ( ウレタン変性アクリルポリマー : 大成ファインケミカル株式会社製 ) 6 3 3 質量部

A T O 分散物 ( A d v a n c e d N a n o P r o d u c t s 社製 : 3 5 質量 % M

50

I B K分散物) 238質量部

アデカスタブA O - 50 (フェノール系酸化防止剤: 株式会社A D E K A製) 3.9  
質量部

キレスト400 (E D T A · 4 N a · 4 H <sub>2</sub> O、p H 11.2: キレスト株式会社製)  
2.8質量部

メチルエチルケトン 115質量部。

【0232】

(積層フィルム19の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液19を用いたことの他は、積  
層フィルム1と同様にして積層フィルム19を作製した。 10

【0233】

積層フィルム19の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面  
pHは7.5であった。

【0234】

<実施例15>

(赤外線吸収層用塗布液20の調製)

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液20を調製した。

【0235】

アクリット8U A - 301 (ウレタン変性アクリルポリマー: 大成ファインケミカル株  
式会社製) 633質量部 20

A T O分散物 (A d v a n c e d N a n o P r o d u c t s社製: 35質量% M  
I B K分散物) 238質量部

アデカスタブA O - 50 (フェノール系酸化防止剤: 株式会社A D E K A製) 3.9  
質量部

キレスト400 (E D T A · 4 N a · 4 H <sub>2</sub> O、p H 11.2: キレスト株式会社製)  
5.6質量部

メチルエチルケトン 115質量部。

【0236】

(積層フィルム20の作製)

赤外線吸収層用塗布液1に代えて、赤外線吸収層用塗布液20を用いたことの他は、積  
層フィルム1と同様にして積層フィルム20を作製した。 30

【0237】

積層フィルム20の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面  
pHは10.0であった。

【0238】

<実施例16>

(赤外線吸収層用塗布液21の調製)

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液21を調製した。

【0239】

アロニックス M - 305 (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: 東亜合成株式会社製) 149質量部 40

紫光U V - 7600B (ウレタンアクリレート系UV硬化性樹脂: 日本合成化学株式会  
社製) 70質量部

Y M F - 02A (セシウム含有複合酸化タングステン (C s <sub>0.33</sub> W O <sub>3</sub> )、固形分  
28.7質量%、粒子濃度18.5質量%、平均粒子径15nm、屈折率1.66: 住友  
金属鉱山株式会社製) 368質量部

アデカスタブA O - 50 (フェノール系酸化防止剤: 株式会社A D E K A製) 4.9  
質量部

キレストM Z - 8 (有機溶媒可溶型キレート剤、pH7.6: キレスト株式会社製)  
7.0質量部 50

イルガキュア 819 (光重合開始剤: BASF ジャパン株式会社製) 15 質量部  
 フタージェント 650A (フッ素系界面活性剤: 株式会社ネオス製) 0.1 質量部  
 4-メチル-2-ペンタノン 386 質量部。

## 【0240】

(積層フィルム 21 の作製)

厚さ 50  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡製 A4300) 上に、グラビアコーターを用い、上記で調製した赤外線吸収層用塗布液 21 を塗布し、乾燥区間温度 100 で 1 分間乾燥した後、高圧水銀ランプを用い積算光量 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  で塗布層を硬化させて赤外線吸収層を形成した。

## 【0241】

さらに、ダイコーターを用い、上記で調製した粘着層用塗布液 1 をセパレータ (NS-23MA: 中本パックス社製) に塗布し、80 で 1 分間乾燥して粘着層を形成した。その後、上記で作製した赤外線吸収層を形成したフィルムのポリエチレンテレフタレートの面と粘着層の面とを貼り合わせ、積層フィルム 21 を作製した。赤外線吸収層の膜厚は 5  $\mu\text{m}$  であり、粘着層の膜厚は 10  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0242】

積層フィルム 21 の赤外線吸収層の膜面 pH を上記と同様にして測定したところ、膜面 pH は 7.5 であった。

## 【0243】

< 実施例 17 >

(赤外線吸収層用塗布液 22 の調製)

下記材料を混合し、室温で 30 分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液 22 を調製した。

## 【0244】

アロニックス M-305 (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: 東亜合成株式会社製) 150 質量部

紫光 UV-7600B (ウレタンアクリレート系 UV 硬化性樹脂: 日本合成化学株式会社製) 70 質量部

YMF-02A (セシウム含有複合酸化タンゲステン ( $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ ))、固形分 28.7 質量%、粒子濃度 18.5 質量%、平均粒子径 15 nm、屈折率 1.66: 住友金属鉱山株式会社製) 368 質量部

アデカスタブ AO-50 (フェノール系酸化防止剤: 株式会社 ADEKA 製) 4.9 質量部

TBAB-100A (テトラブチルアンモニウムブロマイド: ライオン株式会社製) 5.3 質量部

イルガキュア 819 (光重合開始剤: BASF ジャパン株式会社製) 15 質量部

フタージェント 650A (フッ素系界面活性剤: 株式会社ネオス製) 0.1 質量部

4-メチル-2-ペンタノン 386 質量部。

## 【0245】

(積層フィルム 22 の作製)

赤外線吸収層用塗布液 21 に代えて、赤外線吸収層用塗布液 22 を用いたことの他は、積層フィルム 21 と同様にして積層フィルム 22 を作製した。

## 【0246】

積層フィルム 22 の赤外線吸収層の膜面 pH を上記と同様にして測定したところ、膜面 pH は 9.0 であった。

## 【0247】

< 比較例 6 >

(赤外線吸収層用塗布液 23 の調製)

下記材料を混合し、室温で 30 分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液 23 を調製した。

## 【0248】

アロニックス M-305 (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

10

20

30

40

50

トールテトラアクリレート：東亜合成株式会社製） 20 質量部

紫光UV-7600B（ウレタンアクリレート系UV硬化性樹脂：日本合成化学株式会社製） 105 質量部

セルナックスCX-Z410BK（AZO分散液 固形分濃度40%、粒子径80~120nm：日産化学工業株式会社製） 507 質量部

アデカスタブAO-50（フェノール系酸化防止剤：株式会社ADEKA製） 4.9 質量部

キレスト400（EDTA・4Na・4H<sub>2</sub>O、pH11.2：キレスト株式会社製） 1.8 質量部

イルガキュア819（光重合開始剤：BASFジャパン株式会社製） 15 質量部 10

フタージェント650A（フッ素系界面活性剤：株式会社ネオス製） 0.1 質量部

4-メチル-2-ペンタノン 346 質量部。

【0249】

（積層フィルム23の作製）

赤外線吸収層用塗布液21に代えて、赤外線吸収層用塗布液23を用いたことの他は、積層フィルム21と同様にして積層フィルム23を作製した。

【0250】

積層フィルム23の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは6.2であった。

【0251】

<実施例18>

（赤外線吸収層用塗布液24の調製）

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液24を調製した。

【0252】

アロニックス M-305（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：東亜合成株式会社製） 15 質量部

紫光UV-7600B（ウレタンアクリレート系UV硬化性樹脂：日本合成化学株式会社製） 105 質量部

セルナックスCX-Z410BK（AZO分散液 固形分濃度40%、粒子径80~120nm：日産化学工業株式会社製） 507 質量部 30

アデカスタブAO-50（フェノール系酸化防止剤：株式会社ADEKA製） 4.9 質量部

キレストMZ-8（有機溶媒可溶型キレート剤、pH7.6：キレスト株式会社製） 7.0 質量部

イルガキュア819（光重合開始剤：BASFジャパン株式会社製） 15 質量部

フタージェント650A（フッ素系界面活性剤：株式会社ネオス製） 0.1 質量部

4-メチル-2-ペンタノン 346 質量部。

【0253】

（積層フィルム24の作製）

赤外線吸収層用塗布液21に代えて、赤外線吸収層用塗布液24を用いたことの他は、積層フィルム21と同様にして積層フィルム24を作製した。

【0254】

積層フィルム24の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.0であった。

【0255】

<実施例19>

（赤外線吸収層用塗布液25の調製）

下記材料を混合し、室温で30分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液25を調製した。

【0256】

アロニックス M-305（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 50

トールテトラアクリレート：東亜合成株式会社製） 15 質量部

紫光UV-7600B（ウレタンアクリレート系UV硬化性樹脂：日本合成化学株式会社製） 105 質量部

セルナックスCX-Z410BK（AZO分散液 固形分濃度40%、粒子径80~120nm：日産化学工業株式会社製） 507 質量部

アデカスタブAO-50（フェノール系酸化防止剤：株式会社ADEKA製） 4.9 質量部

キレスト400（EDTA・4Na・4H<sub>2</sub>O、pH11.2：キレスト株式会社製） 7.0 質量部

イルガキュア819（光重合開始剤：BASFジャパン株式会社製） 15 質量部 10

フタージェント650A（フッ素系界面活性剤：株式会社ネオス製） 0.1 質量部

4-メチル-2-ペンタノン 346 質量部。

#### 【0257】

（積層フィルム25の作製）

赤外線吸収層用塗布液21に代えて、赤外線吸収層用塗布液25を用いたことの他は、積層フィルム21と同様にして積層フィルム25を作製した。

#### 【0258】

積層フィルム25の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは10.5であった。

#### 【0259】

<実施例20>

（低屈折率層用塗布液L1の調製）

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

#### 【0260】

（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（TiO<sub>2</sub>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、水洗することで塩基処理チタン化合物を得た。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。

#### 【0261】

塩基処理チタン化合物をTiO<sub>2</sub>濃度20g/Lになるよう純水に懸濁させ、攪拌下クエン酸をTiO<sub>2</sub>量に対し0.4mol%加え昇温した。液温が95 になったところで、濃塩酸を塩酸濃度30g/Lになるように加え、液温を維持しつつ3時間攪拌した。

#### 【0262】

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+40mV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35nm、単分散度は16%であった。

#### 【0263】

体積平均粒径35nm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1kgに純水1kgを添加した。

#### 【0264】

上記で得られた10.0質量%酸化チタンゾル水系分散液0.5kgに、純水2kgを加えた後、90 に加熱した。その後、SiO<sub>2</sub>濃度が2.0質量%のケイ酸水溶液1.3kg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 で18時 50

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  $\text{SiO}_2$  である、20.0質量%のシリカ変性酸化チタン粒子のゾル水分散液を得た。

【0265】

次いで、シリカ変性酸化チタン粒子の20.0質量%ゾル水分散液320質量部、クエン酸の1.92質量%水溶液120質量部、10質量%ポリビニルアルコール溶液20質量部(PVA-103、重合度300、鹼化度99mol%、クラレ社製)、ホウ酸の3質量%水溶液100質量部、ポリビニルアルコールの4質量%溶液350質量部(クラレ社製、PVA-124、重合度2400、鹼化度88mol%)、および界面活性剤の5質量%溶液1質量部(ソフタゾリンLSB-R、川研ファインケミカル社製)を45で順に添加し、純水で1000質量部に仕上げ、高屈折率層用塗布液H1を調製した。

10

【0266】

(積層フィルム26の作製)

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50 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡製A4300)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(誘電体多層膜フィルム試料)を切断して切断面をXPS表面分析装置で高屈折率材料( $\text{TiO}_2$ )と低屈折率材料( $\text{SiO}_2$ )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。

20

【0267】

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。

【0268】

セット完了後、80の温風を吹き付けて乾燥させて、9層からなる誘電体多層膜ユニットを作製した。上記の通り形成した高屈折率層の屈折率は1.95であり、低屈折率層の屈折率は1.45であった。

【0269】

次に、グラビアコーターを用い、上記で調製した赤外線吸収層用塗布液9を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの誘電体多層膜ユニットと反対側の面に塗布し、乾燥温度100で1分間乾燥して赤外線吸収層を形成した。

30

【0270】

さらに、ダイコーターを用い、上記で調製した粘着層用塗布液1をセパレータ(NS-23MA:中本パックス社製)に塗布し、80で1分間乾燥し、粘着層を形成した。その後、上記で作製した赤外線吸収層を形成したフィルムの誘電体多層膜ユニットの面と粘着層の面とを貼り合わせ、積層フィルム26を作製した。積層フィルム26の赤外線吸収層の膜厚は5 $\mu\text{m}$ であり、粘着層の膜厚は10 $\mu\text{m}$ であった。

【0271】

積層フィルム26の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

40

【0272】

<実施例21>

(積層フィルム27の作製)

赤外線吸収層用塗布液9に代えて、赤外線吸収層用塗布液2を用いたことの他は、積層フィルム26の作製と同様の操作を行い、積層フィルム27を作製した。

【0273】

積層フィルム27の赤外線吸収層の膜面pHを上記と同様にして測定したところ、膜面pHは7.5であった。

【0274】

50

## &lt; 比較例 7 &gt;

( 赤外線吸収層用塗布液 28 の調製 )

下記材料を混合し、室温で 30 分間攪拌し、赤外線吸収層用塗布液 28 を調製した。

## 【 0 2 7 5 】

サートマー S R 3 9 9 E ( サートマー・ジャパン株式会社製 ) 1 0 0 質量部

Y M F - 0 1 ( セシウム含有複合酸化タングステン (  $Cs_{0.33}WO_3$  ) : 住友金属  
鉱山株式会社製 ) 5 0 0 質量部

イルガキュア 1 2 7 ( 光重合開始剤 : B A S F ジャパン株式会社製 ) 5 質量部

トルエン 1 0 0 質量部

( 積層フィルム 28 の作製 )

厚さ 25  $\mu m$  のポリエチレンテレフタレートフィルム ( 三菱化学ポリエステルフィルム  
株式会社製、商品名「 P E T 2 5 T 6 0 0 E W 0 7 」 ) の片面に、グラビアコーターを用い、  
上記で調製した赤外線吸収層用塗布液 28 を塗布し、塗布層を乾燥区間温度 70 で  
1 分間乾燥させた。その後、高圧水銀ランプを用い積算光量 1 2 5  $m J / c m^2$  で塗布層  
を硬化させて赤外線吸収層を形成した。

## 【 0 2 7 6 】

さらに、ダイコーターを用い、上記で調製した粘着層用塗布液 1 をセパレータ ( N S -  
2 3 M A : 中本パックス社製 ) に塗布し、80 で 1 分間乾燥して粘着層を形成した。

## 【 0 2 7 7 】

次いで、赤外線吸収層を形成したフィルムの P E T 面と粘着層面とを貼り合わせ、積層  
フィルム 28 を作製した。当該積層フィルム 28 の赤外線吸収層の膜厚は 4  $\mu m$  であり、  
粘着層の膜厚は 1 0  $\mu m$  であった。

## 【 0 2 7 8 】

積層フィルム 28 の赤外線吸収層の膜面 p H を上記と同様にして測定したところ、膜面  
p H は 6 . 0 であった。

## 【 0 2 7 9 】

## 積層フィルムの評価

上記作製した積層フィルムについて、以下の評価を行った。結果を下記の表 1、2 に示  
す。

## 【 0 2 8 0 】

## &lt; 耐候性の評価 &gt;

促進耐候性試験機として、キセノン灯を用いたキセノンウェザーメーターを利用し、照  
度 1 8 0  $m W / c m^2$ 、温度 4 0、湿度 5 0 % R H にて、1 2 0 分照射中に、1 8 分間  
水噴射を繰り返し行い、その後、2 0 0 0 時間照射した ( 耐候性試験 )。その後、以下の  
方法で、変色の測定、クラックの有無の観察、およびヘイズの測定を行った。

## 【 0 2 8 1 】

## ( 変色の測定 )

上記の耐候性試験後の積層フィルム試料を、日立 U - 4 1 0 0 同等性能の分光光度計で  
透過率を測定し、 $L^* a^* b^*$  色空間における  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  を算出し、( 耐候性試験  
後 ) - ( 耐候性試験前 ( 初期 ) ) の色空間上の変化  $E$  を算出した。 $E$  は 3 . 5 以下で  
あればよく、3 未満が好ましく、2 未満が特に好ましい。

## 【 0 2 8 2 】

## ( クラックの有無の観察 )

積層フィルム試料 1 5  $cm \times 5 cm$  ( 7 5  $cm^2$  ) の赤外線吸収層側の最表面の層を目  
視にて観察し、クラックの数を計数し、積層フィルム試料 1 0 枚の平均値に基づき、以下  
の基準で評価した。

## 【 0 2 8 3 】

: 0 個、

: 1 ~ 5 個、

: 6 ~ 1 0 個、

10

20

30

40

50

： 11 ~ 25 個、  
 ×： 26 個以上。

## 【0284】

なお、  
 は実用上問題なく使用できる。

## 【0285】

(ヘイズの測定)

ISO 14782 に準拠し、積層フィルム試料  $15\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  ( $75\text{ cm}^2$ ) をヘイズメーター (日本電色工業社製 NDH-7000) で 5 箇所測定した平均値をヘイズ測定値とした。遮熱フィルムのヘイズ値としては 1.5% 以下が好ましい。

## 【0286】

< 遮熱性の評価 >

分光光度計 (積分球使用、日立製作所社製、品名：U-4000 型) を用い、測定試料の透過率と  $5^\circ$  反射率 (%) を測定した。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 (Tts) を求めた。

## 【0287】

Tts は数値が小さいほど良好な遮熱性を示す。

## 【0288】

遮熱性の変化率は、上記の耐候性試験を行った後の Tts を求め、(耐候性試験後の Tts - 耐候性試験前の Tts) / (耐候性試験前の Tts)  $\times 100$  (%) の値を求めた。

## 【0289】

< 酸性雨耐性 >

上記で作製した積層フィルムを、30 の 5% 硫酸アンモニウム水溶液の液に 7 日間浸漬した。その後、積層フィルムをガラスフィルムに貼り付けて、日立 U-4100 同等性能の分光光度計で透過率を測定し、 $L^* a^* b^*$  色空間における  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  を算出し、(硫酸アンモニウム水溶液に浸漬後) - (浸漬前) の色空間上の変化 E を算出した。

## 【0290】

： E 1 未満、  
 ： E 1 以上、2 未満、  
 ： E 2 以上、3 未満、  
 ×： E 3 以上。

## 【0291】

なお、  
 は実用上問題なく使用できる。

## 【0292】

以上の評価結果を表 1、2 に示す。

## 【0293】

10

20

30

【 0 2 9 4 】

表1

| 実施例   | 積層フィルム | フィルム構成                      | 赤外線吸収剤 | 酸化防止剤              | 膜面pH |
|-------|--------|-----------------------------|--------|--------------------|------|
| 実施例1  | 1      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | AO-80              | 6.5  |
| 実施例2  | 2      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | AO-80              | 7.5  |
| 実施例3  | 3      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | AO-80              | 9.0  |
| 実施例4  | 4      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | AO-80              | 11.0 |
| 比較例1  | 5      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | -                  | 5.5  |
| 比較例2  | 6      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | AO-80              | 5.5  |
| 比較例3  | 7      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | -                  | 7.5  |
| 比較例4  | 8      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | -      | AO-80              | 7.5  |
| 実施例5  | 9      | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | AO-50              | 7.5  |
| 実施例6  | 10     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | チヌビンPA144          | 7.5  |
| 実施例7  | 11     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | チヌビン765            | 7.5  |
| 実施例8  | 12     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | チヌビン660DF          | 7.5  |
| 実施例9  | 13     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | Chimassorb 2020FDL | 7.5  |
| 実施例10 | 14     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | アデカスタブ 2112        | 7.5  |
| 実施例11 | 15     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | CWO    | アデカスタブ HP-10       | 7.5  |
| 実施例12 | 16     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層/HC層        | CWO    | AO-50              | 7.5  |
| 実施例13 | 17     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層/粘着/PET/HC層 | CWO    | AO-50              | 7.5  |
| 比較例5  | 18     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | ATO    | AO-50              | 5.5  |
| 実施例14 | 19     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | ATO    | AO-50              | 7.5  |
| 実施例15 | 20     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層            | ATO    | AO-50              | 10.0 |
| 実施例16 | 21     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層(HC層)       | CWO    | AO-50              | 7.5  |
| 実施例17 | 22     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層(HC層)       | CWO    | AO-50              | 9.0  |
| 比較例6  | 23     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層(HC層)       | AZO    | AO-50              | 6.2  |
| 実施例18 | 24     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層(HC層)       | AZO    | AO-50              | 7.0  |
| 実施例19 | 25     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層(HC層)       | AZO    | AO-50              | 10.5 |
| 実施例20 | 26     | セパ/粘着/誘電体多層膜/PET/赤外線吸収層     | CWO    | AO-50              | 7.5  |
| 実施例21 | 27     | セパ/粘着/誘電体多層膜/PET/赤外線吸収層     | CWO    | AO-80              | 7.5  |
| 比較例7  | 28     | セパ/粘着/PET/赤外線吸収層(HC層)       | CWO    | -                  | 6.0  |

※セパ:セパレータ ※粘着:粘着層 ※PET:基材 ※HC層:ハードコート層

【 0 2 9 4 】

【表 2】  
表 2

|        | 積層<br>フィルム | 耐候性   |      |            | 遮熱性        |            | 酸性雨<br>耐性 |
|--------|------------|-------|------|------------|------------|------------|-----------|
|        |            | 変色 ΔE | クラック | ヘイズ<br>(%) | 日射熱<br>取得率 | 変化率<br>(%) |           |
| 実施例 1  | 1          | 2.5   | ◎    | 0.4        | 52.3       | 3          | △         |
| 実施例 2  | 2          | 1.5   | ◎    | 0.4        | 52.0       | 2          | ○△        |
| 実施例 3  | 3          | 1.5   | ○    | 0.4        | 52.1       | 2          | ○         |
| 実施例 4  | 4          | 2.5   | ○△   | 0.4        | 51.7       | 3          | ○         |
| 比較例 1  | 5          | 7.0   | ×    | 2.5        | 52.1       | 7          | ×         |
| 比較例 2  | 6          | 5.0   | ×    | 0.4        | 52.3       | 5          | ×         |
| 比較例 3  | 7          | 7.0   | ×    | 0.4        | 51.9       | 7          | ×         |
| 比較例 4  | 8          | 1.0   | ×    | 0.4        | 80.1       | 0          | ×         |
| 実施例 5  | 9          | 1.2   | ◎    | 0.4        | 52.3       | 1          | ○△        |
| 実施例 6  | 10         | 1.9   | ◎    | 0.4        | 52.1       | 2          | ○△        |
| 実施例 7  | 11         | 1.8   | ○    | 0.4        | 52.0       | 2          | ○△        |
| 実施例 8  | 12         | 1.8   | ○    | 0.4        | 52.1       | 2          | ○△        |
| 実施例 9  | 13         | 1.7   | ○    | 0.4        | 52.3       | 2          | ○△        |
| 実施例 10 | 14         | 2.5   | ◎    | 0.4        | 52.1       | 3          | △         |
| 実施例 11 | 15         | 2.5   | ○△   | 0.4        | 52.3       | 3          | △         |
| 実施例 12 | 16         | 1.2   | ◎    | 0.5        | 52.3       | 1          | △         |
| 実施例 13 | 17         | 1.2   | ◎    | 0.7        | 52.3       | 1          | △         |
| 比較例 5  | 18         | 6.0   | ×    | 0.4        | 54.0       | 8          | ×         |
| 実施例 14 | 19         | 3.2   | ○△   | 0.4        | 54.0       | 4          | △         |
| 実施例 15 | 20         | 2.0   | ○△   | 0.4        | 54.0       | 3          | ○         |
| 実施例 16 | 21         | 0.8   | ◎    | 0.4        | 51.0       | 1          | △         |
| 実施例 17 | 22         | 0.6   | ◎    | 0.4        | 51.0       | 1          | ○         |
| 比較例 6  | 23         | 9.0   | ×    | 0.4        | 54.0       | 12         | ×         |
| 実施例 18 | 24         | 3.5   | ◎    | 0.4        | 54.0       | 5          | △         |
| 実施例 19 | 25         | 2.5   | ◎    | 0.4        | 54.0       | 3          | ○         |
| 実施例 20 | 26         | 1.5   | ◎    | 0.9        | 48.0       | 1          | ○△        |
| 実施例 21 | 27         | 2.0   | ◎    | 0.9        | 48.0       | 2          | ○△        |
| 比較例 7  | 28         | 4.5   | ×    | 0.8        | 51.0       | 6          | ×         |

## 【 0 2 9 5 】

上記表 1 および表 2 により、赤外線吸収層中に赤外線吸収剤および酸化防止剤を含み、膜面 pH を 6.5 以上とすると、赤外線遮蔽性能に優れるとともに、変色しにくく、クラックの発生が少なく、変色を抑えることでヘイズの増加も抑制された積層フィルムを得ることができることが示された。さらに膜面 pH を 6.5 以上とすることで、酸性雨に触れた部分で膜の酸性化が起こり、赤外線吸収層が変質することを抑制するために変色を抑制できる。

## 【 0 2 9 6 】

10

20

30

40

50

一方で、積層フィルム5、6、18、23、28のように、赤外線吸収層の膜面pHが6.5未満である場合は、高湿、太陽光曝露下では変色しやすく、クラックも生じやすい。また、赤外線遮蔽性能が低下してしまうことがわかった。さらに、硫酸アンモニウム水溶液浸漬後に変色が生じた。

【0297】

赤外線吸収剤がCWOであると赤外線遮蔽性能に優れ、変色を抑制する効果が高い。特に膜面pHが7.5~10.5であり、赤外線吸収剤がCWOである場合、発明の効果がより顕著に得られうる。

【0298】

また、積層フィルム9~15の結果を比較すると、酸化防止剤としてフェノール系、またはヒンダードアミン系酸化防止剤を用いると、高湿、太陽光曝露下での変色を抑制する効果に優れることがわかる。

10

【0299】

また、積層フィルム26、27のように、積層フィルムが誘電体多層膜をさらに備えることにより、遮蔽効果がさらに向上しうることがわかった。

【0300】

ハードコート性を有する赤外線吸収層を設けた積層フィルム21、22、24、25では、さらに表面の耐傷性が向上した。

【0301】

なお、本出願は、2014年12月3日出願された日本特許出願第2014-245412号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 川浪 明土  
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

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開2007-111940(JP,A)  
特開2013-088762(JP,A)  
特開2014-194446(JP,A)  
特開2008-238646(JP,A)  
特開2010-008818(JP,A)  
特開2012-185342(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G02B 5/20 - 5/28