



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103703084 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201280019412. 9

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22) 申请日 2012. 04. 12

代理人 吴培善

(30) 优先权数据

2011-090514 2011. 04. 14 JP

2011-119470 2011. 05. 27 JP

(51) Int. Cl.

G09C 1/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/002548 2012. 04. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/140896 EN 2012. 10. 18

(71) 申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 藤田贤一 小林宏

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法和含有热线屏蔽微粒的组合物, 使用该含有热线屏蔽微粒的组合物的热线屏蔽膜, 和使用该热线屏蔽膜的热线屏蔽层合透明基体材料

(57) 摘要

提供一种热线屏蔽膜和制造它的方法, 该膜能够显示出优异的光学特性和高的耐候性, 该膜主要由聚乙烯醇缩醛树脂构成并且使用具有高热线屏蔽效果的复合钨氧化物微粒, 该方法包括: 第一步, 通过将由通式 M_xWO_3 表示并且具有六方晶晶体结构的复合钨氧化物微粒, 和分散剂分散到沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂中而获得分散液; 第二步, 通过将金属羧酸盐混合到第一步获得的分散液中获得混合物; 和第三步, 将第二步获得的混合物干燥, 由此获得含有热线屏蔽微粒的组合物, 和使残留在含有热线屏蔽微粒的组合物中的有机溶剂的含量为 5 质量% 或更低。

1. 制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法,包括:

第一步,通过将由通式 M_yWO_z (其中 M 是一种或多种选自 Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、和 Cu 的元素,满足 $0.1 \leq Y \leq 0.5$, $2.2 \leq z \leq 3.0$) 表示且具有六方晶晶体结构的复合钨氧化物微粒,和分散剂分散到沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂中而获得分散液;

第二步,通过将金属羧酸盐混合到第一步获得的分散液中获得混合物;和

第三步,将第二步获得的混合物干燥,由此获得含有热线屏蔽微粒的组合物,和使残留在含有热线屏蔽微粒的组合物中的有机溶剂的含量为 5 质量% 或更低。

2. 根据权利要求 1 的制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法,其中构成所述金属羧酸盐的金属是选自钠、钾、镁、钙、镍、锰、铈、锌、铜、和铁的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 的制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法,其中所述有机溶剂是选自甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸丁酯、异丙醇、和乙醇的至少一种。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法,其中所述复合钨氧化物微粒是平均粒度为 40nm 或更低的微粒。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法,其中用含有 Si、Ti、Zr、和 Al 中的一种或多种的化合物对所述复合钨氧化物微粒进行表面处理。

6. 通过权利要求 1 至 5 中任一项的制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法制造的含有热线屏蔽微粒的组合物。

7. 一种热线屏蔽膜,其通过如下步骤制造:捏合权利要求 6 的含有热线屏蔽微粒的组合物、聚乙烯醇缩醛树脂和增塑剂,和将混合物模塑成膜的形状。

8. 根据权利要求 7 的热线屏蔽膜,其中沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂的含量(残留率)为超过 0 质量% 且为 0.06 质量% 或更低。

9. 一种热线屏蔽层合透明基体材料,其中将权利要求 7 或 8 的热线屏蔽膜置于两片透明的基体材料之间。

制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法和含有热线屏蔽微粒的组合物,使用该含有热线屏蔽微粒的组合物的热线屏蔽膜,和使用该热线屏蔽膜的热线屏蔽层合透明基体材料

技术领域

[0001] 本发明涉及含有热线屏蔽微粒的组合物和制造它的方法,其用于具有优异的热线屏蔽功能的层合透明基体材料,和进一步涉及施加了所述含有热线屏蔽微粒的组合物的热线屏蔽膜,和使用该热线屏蔽膜的热线屏蔽层合透明基体材料。

背景技术

[0002] 安全玻璃用于汽车等(其具有通过将含有聚乙烯醇缩醛树脂等的中间层夹在相对的多个(例如2个)玻璃片材之间形成夹层玻璃的结构),并且此外提出了一种结构,其用于通过在中间层具有热线屏蔽功能的夹层玻璃上阻断太阳能入射而降低冷却载荷或者加热的人类感受的目的。

[0003] 例如,专利文献1披露了一种夹层玻璃,其具有夹在两片相对的玻璃片材之间的含有热线屏蔽金属氧化物的软树脂层,所述金属氧化物由微粒直径为0.1微米或更低的氧化锡或氧化铟构成。

[0004] 此外,专利文献2披露了具有中间层夹在至少两片相对的玻璃片材之间的夹层玻璃,其中金属如Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、和Mo,该金属的氧化物,该金属的氮化物,该金属的硫化物,Sb或F⁻掺杂的金属,或它们的复合物分散在该中间层中。

[0005] 此外,专利文献3披露了用于汽车的窗户玻璃,其具有由TiO₂, ZrO₂, SnO₂, 和In₂O₃构成的微粒,由有机硅或有机硅化合物构成的玻璃组分,夹在相对的透明板状元件之间。

[0006] 此外,专利文献4披露了具有中间层的夹层玻璃,所述中间层由三层构成,配置在至少两片相对的透明玻璃片材之间,其中金属如Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Mo,该金属的氧化物,该金属的氮化物,该金属的硫化物,和Sb或F⁻掺杂的金属,或它们的复合物分散在该中间层的第二层中间层中,而第一层中间层和第三层中间层形成为树脂层。

[0007] 同时,在专利文献5中,申请人披露了热线屏蔽夹层玻璃,通过包含配置在两片玻璃片材之间的具有热线屏蔽功能的中间层而形成,这种中间层由含有仅六硼化物微粒,或六硼化物微粒和ITO微粒和/或ATO微粒,和乙烯基树脂的热线屏蔽膜形成,或者披露了热线屏蔽夹层玻璃,其中所述中间层通过在面向至少一个玻璃片材的内侧的表面上含有微粒的热线屏蔽膜,和插入在两片玻璃片材之间的含有乙烯基树脂的中间膜而形成。

[0008] 同时,作为在近红外区域具有屏蔽功能的微粒,除了前述的ITO微粒,ATO微粒和六硼化物微粒之外,还知道复合钨氧化物微粒。在专利文献6,该发明的发明人提出了一种中间膜,其中结合了紫外固化树脂和复合钨化合物,和六硼化物,而不是聚乙烯醇缩醛树脂。

[0009] 引用的文献列表

- [0010] 专利文献
- [0011] 专利文献 1 :
- [0012] 特开平 1996-217500 号公报
- [0013] 专利文献 2 :
- [0014] 特开平 1996-259279 号公报
- [0015] 专利文献 3 :
- [0016] 特开平 1992-160041 号公报
- [0017] 专利文献 4 :
- [0018] 特开平 1998-297945 号公报
- [0019] 专利文献 5 :
- [0020] 特开 2001-89202 号公报
- [0021] 专利文献 6 :
- [0022] 特开 2010-202495 号公报

发明内容

[0023] 但是,作为本发明的发明人进一步研究的结果,发现了以下问题。

[0024] 第一个问题是如上所述,根据专利文献 1 至 4 中描述的常规技术的夹层玻璃,当期望高的可见光透过率时,在它们中的任一个的热线屏蔽功能是不足的。此外,对于汽车的窗户玻璃,显示透明基体材料的模糊程度的雾度值需要为 1% 或更低,而对于用于建筑物的窗户材料需要 3% 或更低。但是,对于专利文献 5 中描述的热线屏蔽夹层玻璃而言仍然有改进的空间。此外,在长期使用中,任一个常规技术的热线屏蔽夹层玻璃都具有不足的耐候性,并且也指出了可见光透过率的降低(劣化)。

[0025] 第二个问题是对于在每种玻璃材料中使用的热线屏蔽夹层玻璃不仅需要光学特性而且需要机械特性。具体地,对于该夹层玻璃等(如安全玻璃)需要耐穿透性。常规地,为了赋予该夹层玻璃等耐穿透性,已经将聚乙烯醇缩醛树脂用于该中间层。但是,已知如果将复合钨氧化物微粒包含在该聚乙烯醇缩醛树脂中,就降低了光学特性。因此,作为次好的,如,专利文献 6 披露了热线屏蔽膜,其中将该聚乙烯醇缩醛树脂用紫外线固化树脂代替,从而该复合钨化合物和该六硼化合物包含在该紫外线固化树脂中。但是,在市场上,从满足安全玻璃等的机械强度的观点来看,强烈需要该聚乙烯醇缩醛树脂作为用于中间层的树脂。

[0026] 考虑到以上描述的问题,提出了本发明,本发明的一个目的是提供一种热线屏蔽膜和制备它的方法,和使用该热线屏蔽膜的热线屏蔽层合透明基体材料,该热线屏蔽膜通过使用具有高热线屏蔽效果的复合钨氧化物微粒且主要由聚乙烯醇缩醛树脂构成,能够显示出优异的光学特性和高的耐候性。

[0027] 问题的解决方案

[0028] 经过艰辛地努力解决上述问题,结果,首先,本发明的发明人获得了全新的制备含有热线屏蔽微粒的组合物的观念,其中将复合钨氧化物的微粒分散在分散溶剂中,并且将该含有热线屏蔽微粒的组合物与增塑剂一起添加和混合到聚乙烯醇缩醛树脂中,和然后捏合混合物。

[0029] 在该新观念中,将具有光学特性的微粒如复合钨氧化物添加并混合到已经添加了

增塑剂的聚乙烯醇缩醛树脂中,并将该混合物捏合从而将该微粒均匀分散,或者将具有该光学特性的微粒与增塑剂一起添加和混合到聚乙烯醇缩醛树脂中,然后捏合该混合物,从而将该微粒均匀分散。这是与常规技术的观念完全不同的观念。

[0030] 在这个新观念中,复合钨氧化物的微粒不凝聚在该含有热线屏蔽微粒的组合物中,而是已经在分散溶剂中形成高度分散的状态。因此,可以考虑通过混合和捏合含有热线屏蔽微粒的组合物,聚乙烯醇缩醛树脂和增塑剂而将复合钨氧化物的微粒均匀分散在聚乙烯醇缩醛树脂中。

[0031] 此外,本发明的发明人发现,沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂优选作为用于该含有热线屏蔽微粒的组合物分散溶剂。此外,也发现当将含有热线屏蔽微粒的组合物与增塑剂一起捏合到聚乙烯醇缩醛树脂中时,不产生气泡,并且能够在将该含有热线屏蔽微粒的组合物加工成热线屏蔽层合透明基体材料时满意地保持外观和光学特性,条件是该沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂的含量为 5 质量 % 或更低。

[0032] 然后,也发现,通过将含有热线屏蔽微粒的组合物和增塑剂一起添加和捏合到聚乙烯醇缩醛树脂中,并将它通过公知的方法如挤出方法和压延而模塑成膜的形状,从而能够制造该用于热线屏蔽层合透明基体材料的热线屏蔽膜,其具有最大的可见光区的透过率,并且在近红外区具有强的吸收。本发明完全基于这种技术知识。

[0033] 即,为了解决上述问题,第一发明提供了制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法,包括:

[0034] 第一步,通过将由通式 M_yWO_z (其中 M 是一种或多种选自 Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、和 Cu 的元素,满足 $0.1 \leq Y \leq 0.5$, $2.2 \leq z \leq 3.0$) 表示且具有六方晶晶体结构的复合钨氧化物微粒,和分散剂分散到沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂中而获得分散液;

[0035] 第二步,通过将金属羧酸盐分散到第一步获得的分散液中获得混合物;和

[0036] 第三步,将第二步获得的混合物干燥,由此获得含有热线屏蔽微粒的组合物,和使残留在含有热线屏蔽微粒的组合物中的有机溶剂的含量为 5 质量 % 或更低。

[0037] 第二发明提供根据第一发明的制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法,其中构成所述金属羧酸盐的金属是选自钠、钾、镁、钙、镍、锰、铈、锌、铜、和铁的至少一种。

[0038] 第三发明提供根据第一或第二发明的制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法,其中所述有机溶剂是选自甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸丁酯、异丙醇、和乙醇的至少一种:。

[0039] 第四发明提供根据第一至第三发明中任一项的制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法,其中所述复合钨氧化物微粒是平均粒度为 40nm 或更低的微粒。

[0040] 第五发明提供根据第一至第四发明中任一项的制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法,其中用含有 Si、Ti、Zr、和 Al 中的一种或多种的化合物对所述复合钨氧化物微粒进行表面处理。

[0041] 第六发明提供通过根据第一至第五发明中任一项的制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法制造的含有热线屏蔽微粒的组合物。

[0042] 第七发明提供一种热线屏蔽膜,其通过如下步骤制造:捏合第六发明的含有热线屏蔽微粒的组合物、聚乙烯醇缩醛树脂、和增塑剂,和将混合物模塑成膜的形状。

[0043] 第八发明提供根据第七发明的热线屏蔽膜,其中沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂的含量(残留率)为超过 0 质量%且为 0.06 质量%或更低。

[0044] 第九发明提供一种热线屏蔽的层合透明基体材料,其中将第七或第八发明的热线屏蔽膜置于两片透明的基体材料之间。

[0045] 本发明的有益效果

[0046] 本发明提供一种热线屏蔽膜,该膜主要由聚乙烯醇缩醛树脂构成,该膜能够显示出优异的光学特性和高的耐候性,并且其通过将由具有高热线屏蔽效果的钨氧化物微粒制成的含有热线屏蔽微粒的组合物和增塑剂混合和捏合到聚乙烯醇缩醛树脂中而制造。

具体实施方式

[0047] 下面将以以下顺序详细描述本发明的实施方式:含有热线屏蔽微粒的组合物,制造它的方法,使用该含有热线屏蔽微粒的组合物热线屏蔽膜,和使用该热线屏蔽膜的热线屏蔽层合透明基体材料。

[0048] [1] 含有热线屏蔽微粒的组合物

[0049] 根据本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物含有具有热线屏蔽功能的微粒、分散剂、有机溶剂、和金属羧酸盐,以及根据需要,其它添加剂。

[0050] 下面将描述该含有热线屏蔽微粒的组合物每个组分。

[0051] (1) 具有热线屏蔽功能的微粒

[0052] 用于根据本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物具有热线屏蔽功能的微粒是复合钨氧化物微粒。所述复合钨氧化物微粒很大程度上吸收近红外区域的光,尤其是波长为 1000nm 或更长的光,因此它的透射色调(transmitted color tone)在许多情况下是带有蓝色的色调。

[0053] 每个复合钨氧化物微粒的粒度可根据热线屏蔽膜的使用目的合适地选择。例如,在将该热线屏蔽膜用于需要透明性的用途中的情况下,优选每个复合钨氧化物微粒都具有 40nm 或更低的分散粒度。原因如下。如果该复合钨氧化物微粒的分散粒度小于 40nm,就抑制了散射,结果,没有完全屏蔽光,并且因此可以保持可见光区域的可见性,并且同时可以有效地保持透明性。

[0054] 当将本发明的热线屏蔽膜和该热线屏蔽层合透明基体材料应用于强调可见光区域的透明性的用途(尤其是如汽车的前挡风玻璃)时,优选要考虑粒子的散射。然后,当强调要降低粒子的散射时,将该复合钨氧化物微粒的分散粒度设置在 30nm 或更低,优选设置在 25nm 或更低。

[0055] 这是因为可以减少波长为 400nm 至 780nm 的可见光区域中的通过几何散射(geometric scattering)和 Mie 散射(Mie scattering)进行的光散射,条件是复合钨氧化物微粒的分散粒度较小。通过减少光的散射,能够防止热线屏蔽膜当被强光照射时具有毛玻璃的外观并且失去清晰的透明性的情况。

[0056] 这是因为如果复合钨氧化物微粒的分散粒度为 40nm 或更低,就降低了几何散射或 Mie 散射,并且形成雷利散射区域(Rayleigh scattering region),而在雷利散射区域中,散射光与粒度的六次幂成反比地降低,因此,随着分散粒度的降低而降低了散射,并且增加了透明性。此外,如果该复合钨氧化物微粒的分散粒度为 25nm 或更低,那么散射光得

到极大降低,因此这是优选的。

[0057] 如上所述,从防止光散射的观点来看,优选较小分散粒度的复合钨氧化物微粒,并且在复合钨氧化物微粒的分散粒度为 1nm 或更大的情况下,便于工业制造。

[0058] 此外,含在该热线屏蔽膜中的复合钨微粒的量优选为每单位面积 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 至 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0059] 下面将进一步描述该复合钨氧化物微粒,其为具有热线屏蔽功能的微粒,和用于制造它的方法。

[0060] (a) 复合钨氧化物微粒

[0061] 作为优选的复合钨氧化物微粒的实例,可以列举 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$, $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$, $\text{Ba}_{0.33}\text{WO}_3$ 等。能够获得有用的热线屏蔽特性,条件是 y, z 的值在前述范围内。添加的元素 M 的添加量优选为 0.1 或更多至 0.5 或更低,并且进一步优选在 0.33 附近。这是因为从六方晶晶体结构理论计算的值为 0.33,并且优选的光学特性可通过约 0.33 的添加量获得。此外, Z 优选为 $2.2 \leq z \leq 3.0$ 。这是因为在 M_yWO_z 表示的复合钨氧化物材料中按照与由 WO_x 表示的钨氧化物材料的机理类似的机理发挥作用,并且通过添加如上所述的在 $z \leq 3.0$ 范围内的元素 M 提供了自由电子,该范围从光学特性的角度来看进一步优选为 $2.45 \leq z \leq 3.00$ 。

[0062] (b) 制造复合钨氧化物微粒的方法

[0063] 由通式 M_yWO_z 表示的复合钨氧化物微粒可通过如下步骤获得:在惰性气氛或在还原气氛中对钨化合物起始物质施加热处理。

[0064] 首先描述钨化合物起始物质。

[0065] 优选该钨化合物起始物质是以下的一种或多种:三氧化钨粉末,二氧化钨粉末,钨氧化物的水合物粉末,六氯化钨粉末,钨酸铵粉末,或通过将六氯化钨溶解到醇中并随后将它干燥获得的钨氧化物的水合物粉末,或通过将六氯化钨溶解到醇中并随后向其添加水并沉淀和干燥溶解的六氯化钨获得的钨氧化物的水合物粉末,或通过将钨酸铵水溶液干燥获得的钨化合物粉末,和金属钨粉末。

[0066] 当制造复合钨氧化物微粒时,从使用溶液态的起始物质的每种容易均匀地混合的观点来看,进一步优选使用钨酸铵水溶液和六氯化钨溶液。通过使用这种材料并在惰性气氛或还原气氛中对该材料施加热处理,能够获得该复合钨氧化物微粒。此外,以元素单体的形式或以化合物的形式含有元素 M 的钨化合物用作起始物质。

[0067] 其中,为了制造每个组分在分子水平均匀混合的起始物质,每个原料优选以溶液的形式混合,并且优选能够将该含有元素 M 的钨化合物起始物质溶于溶剂如水和有机溶剂中。例如,可以列举含有元素 M 的钨酸盐,氯化物盐,硝酸盐,硫酸盐,草酸盐,氧化物,碳酸盐,和氢氧化物等。但是,该钨化合物起始物质不限于此,而溶液态是更加优选的。

[0068] 下面将描述在惰性气氛中或还原气氛中的热处理。首先,优选 650 摄氏度或更高作为在惰性气氛中的热处理条件。在 650 摄氏度或更高经受了热处理的起始物质具有足够的近红外吸收能力,并且作为热线屏蔽微粒是更加有效的。惰性气体如 Ar 和 N_2 用作所述的惰性气体。

[0069] 此外,作为在还原气氛中的热处理条件,首先在 100 摄氏度或更高至 650 摄氏度或更低在还原气氛中施加热处理,接着在 650 摄氏度或更高至 1200 摄氏度或更低在惰性气氛中向其进一步施加热处理。虽然此时使用的还原气氛没有特别限制,但是 H_2 气是优选的。

然后,在使用 H₂ 作为还原气体的情况下,优选将 0.1% 或更多的 H₂ (以体积比计) 混合到惰性气体如 Ar 和 N₂ 中,进一步优选向其混合 0.2% 或更多的 H₂。如果混合 0.1% 或更多的 H₂ (以体积比计),还原过程就可以有效进行。

[0070] 被氢还原的起始物质粉末包括 Magneri 相,因此显示出优异的热线屏蔽特性。因此,也在这个状态,这种起始物质粉末可以用作该热线屏蔽微粒。

[0071] 从耐候性的观点来看,优选使本发明的复合钨氧化物微粒经受表面处理,并且用含有选自 Si, Ti, Zr, 和 Al 的一种或多种的化合物涂覆,优选用氧化物涂覆。为了进行该表面处理,可使用含有选自 Si、Ti、Zr、和 Al 的一种或多种的有机化合物进行公知的表面处理。例如,混合本发明的复合钨氧化物微粒和有机硅化合物,并可使混合物经受水解处理。

[0072] 此外,为了获得期望的含有热线屏蔽微粒的组合物,复合钨氧化物微粒的粉末颜色理想地满足条件,使得在粉末颜色中 L* 为 25 至 80, a* 为 -10 至 10, 和 b* 为 -15 至 15, 基于 L*a*b* 表面颜色系统 (JISZ8729-2004), 这是 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 推荐的。通过使用具有这种粉末颜色的复合钨氧化物微粒,能够获得具有优异的光学特性的热线屏蔽膜。

[0073] (2) 分散剂

[0074] 优选本发明的分散剂具有氨基甲酸酯, 丙烯酸类, 和苯乙烯主链, 热分解温度为 200 摄氏度或更高, 其通过差示扫描量热设备测量 (有时候在下文中描述为 TG-DTA)。其中, 热分解温度为在 TG-DTA 测量中由于分散剂的热分解而开始重量降低的温度。

[0075] 这是因为如果热分解温度为 200 摄氏度或更高, 该分散剂在与聚乙烯醇缩醛树脂一起捏合时不分解。因此, 可能防止用于热线屏蔽夹层玻璃的热线屏蔽膜由于分散剂的分解导致的棕色着色, 可见光透射率降低, 和不能获得初始光学特性的情况。

[0076] 此外, 该分散剂优选具有含胺的基团, 羟基, 羧基, 或环氧基团作为官能团。这些官能团吸附在复合钨氧化物微粒的表面上, 由此防止复合钨氧化物微粒的凝聚, 并且即使在热线屏蔽膜中也具有使该微粒均匀分散的效果。

[0077] 具体地, 可以列举具有羧基作为官能团的基于丙烯酸类 - 苯乙烯共聚物的分散剂, 和具有含胺的基团作为官能团的丙烯酸类分散剂。作为具有含胺的基团作为官能团的分散剂, 优选分子量为 Mw 2000 至 200000 和胺值为 5 至 100mg KOH/g 的分散剂。此外, 作为具有羧基的分散剂, 分子量为 Mw 2000 至 200000 和酸值为 1 至 50mgKOH/g 的分散剂是优选的。

[0078] 分散剂的添加量优选为 10 重量份至 1000 重量份, 进一步优选 30 重量份至 400 重量份, 基于 100 重量份的所述复合钨氧化物微粒。这是因为当该分散剂的添加量在该范围内时, 该复合钨氧化物微粒均匀分散在该聚乙烯醇缩醛树脂中, 由此对获得的热线屏蔽膜的物理性质没有不利影响。

[0079] (3) 有机溶剂

[0080] 沸点为 120 摄氏度或更低的用于本发明的含有热线屏蔽粒子的组合物的有机溶剂是优选使用的。

[0081] 沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂可容易地具体地通过真空干燥除去。这是因为在真空干燥方法中可以快速推进对该有机溶剂的除去, 结果这有助于含有热线屏蔽微粒的组合物的生产率。此外, 由于该真空干燥方法被容易和充分地推进, 能够防止过量的有机

溶剂保留在本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物中的情形。结果能够防止麻烦的情形如在模塑热线屏蔽膜的过程中产生气泡。具体地,能够列举甲苯,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,乙酸丁酯,异丙醇,和乙醇。但是,能够任意地选择该有机溶剂,只要它的沸点为 120 摄氏度或更低并且能够均匀地分散该具有热线屏蔽功能的微粒即可。

[0082] 相对于具有热线屏蔽功能的微粒的有机溶剂的共混量将描述于下面将要描述的栏目“[2] (1) 在制造所述含有热线屏蔽微粒的组合物方法”中。

[0083] (4) 金属羧酸盐

[0084] 添加用于本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物金属羧酸盐用于减少长期使用该热线屏蔽膜时光学特性变化的目的。即,可能金属羧酸盐具有抑制复合钨氧化物微粒随着时间的流逝而降解的功能。它的具体机理还不清楚。添加该金属羧酸盐的具体效果是当该热线屏蔽层合透明基体材料长时间使用时,在使用该层合透明基体材料的初期并且在长期使用之后,对可见光透过率的减少(劣化)都是小的。当没有添加金属羧酸盐时,确认该可见光透过率相比于初期减小了(劣化了)。

[0085] 通过本发明的发明人进行各种研究的结果,确认了通过使用碱金属盐、碱土金属盐和过渡金属盐作为用于该金属羧酸盐的金属盐,有抑制可见光透过率劣化的效果。例如,可以列举钠、钾、镁、钙、镍、锰、铈、锌、铜、和铁的盐,并且尤其是镍、锰、铈、锌、铜、和铁的盐是理想的。

[0086] 此外,用于该金属羧酸盐的羧酸没有特别限制。可以列举例如,乙酸、丁酸、戊酸、丙酸、己酸、庚酸(enantoic acid)、辛酸(carpylic acid)、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、2-乙基己酸、和其它通常已知的高级脂肪酸。

[0087] 金属羧酸盐的添加量优选为 3 重量份至 500 重量份,基于 100 重量份的所述复合钨氧化物微粒。这是因为如果该金属羧酸盐的添加量在前述范围内,就能够显示出改善复合钨氧化物微粒的耐候性的效果,因此不会不利地影响所获得的热线屏蔽膜的物理性质。

[0088] (5) 其它添加剂

[0089] 也可根据需要将通常的添加剂混合到本发明的热线屏蔽膜中。例如,也可添加通常用来对热塑性树脂着色的染料或颜料如偶氮染料,花青染料,喹诺酮染料(quinolones dye),二萘嵌苯染料,和炭黑,由此根据需要赋予任意的色调。

[0090] 此外,也可添加作为紫外线吸收剂的基于受阻酚的或者基于磷的稳定剂,脱模剂,基于羟基二苯甲酮、基于水杨酸、基于 HALS、基于三唑、基于三嗪的有机紫外线吸收剂,无机紫外线吸收剂例如氧化锌,氧化钛,和氧化铈。

[0091] 此外,偶联剂,表面活性剂和防静电剂也可用作添加剂。

[0092] [2] 制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法

[0093] 根据本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物通过以下步骤制造:第一步,通过将具有热线屏蔽功能的微粒和分散剂分散到有机溶剂中获得分散液;和第二步,通过将金属羧酸盐混合到第一步得到的分散液中获得混合物;和第三步,干燥第二步获得的混合物,直到干燥之后有机溶剂的残余量为 5 质量%或更低。

[0094] 下面描述根据该制造含有热线屏蔽微粒的组合物方法的每个制造工艺。

[0095] (1) 通过将具有热线屏蔽功能的微粒和分散剂分散到有机溶剂中获得分散液的步骤(第一步)

[0096] 将复合钨氧化物微粒分散到有机溶剂中的方法可以任意地选择,只要这是将该微粒均匀地分散到有机溶剂中的方法即可。作为具体的实例,可使用方法如珠磨 (bead mill),球磨,砂磨 (sand mill),和超声分散 (ultrasonic dispersion)。

[0097] 有机溶剂中的复合钨氧化物微粒的浓度优选设置为 5 至 50 质量%。这是因为通过将其设定为 5 质量%或更大,能够防止过度增加要除去的有机溶剂的量的情形,其中过度增加要除去的有机溶剂的量也增加制造成本。此外,这是因为,通过将其设置在 50 质量%或更低,能够防止微粒容易凝聚由此使得难以将该微粒分散的情形,和液体的粘度显著增加由此使得难以处理的情形。

[0098] 此外,优选将分散液中的复合钨氧化物微粒以 40nm 或更低的平均粒度分散。这是因为通过将该平均粒度设定为 40nm 或更低,光学特性如该热线屏蔽膜加工之后的雾度能够进一步优选得到改善。

[0099] 需要指出,也可考虑将该复合钨氧化物微粒与分散剂一起分散到添加到热线屏蔽膜的增塑剂中,这将会在后面描述。但是,如果将该复合钨氧化物和分散剂分散到增塑剂中,有时需要长时间来分散,因为该增塑剂的粘度相比于有机溶剂的粘度而言是高的。因此,本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物通过将该复合钨氧化物分散到具有低粘度的有机溶剂中然后在干燥步骤中除去该有机溶剂的方法生产,该有机溶剂对于热线屏蔽膜是不需要的。

[0100] (2) 将该金属羧酸盐混合到第一步获得的分散液中,并且获得混合物的步骤(第二步)

[0101] 在根据本发明的制造含有热线屏蔽微粒的组合物的方法中,在通过第一步获得分散液之后,在第二步中混合金属羧酸盐。公知的混合方法都可以用作混合该金属羧酸盐的方法。为了不影响复合钨氧化物微粒在第一步(分散步骤)中的分散,在第二步中添加金属羧酸盐。

[0102] (3) 通过干燥第二步获得的混合物,干燥之后除去有机溶剂,直到有机溶剂的残余量为 5 质量%或更低的步骤(第三步)

[0103] 获得根据本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物的干燥步骤是用来除去有机溶剂的步骤。在该步骤中,优选使用真空干燥获得的混合物的方法。具体地,在真空干燥方法中,将该混合物真空干燥,同时搅拌,从而由此将该含有热线屏蔽微粒的组合物与有机溶剂组分分离。作为用于真空干燥的装置,可以列举真空搅拌型干燥器。但是,该装置不具体局限于此,只要它具有前述功能即可。此外,合适地选择干燥步骤的真空压力。

[0104] 通过使用该真空干燥方法,提高了溶剂的除去效率,没有发生分散的微粒的凝聚,因为该含有热线屏蔽微粒的组合物没有长时间暴露于高温,而这是优选的。此外,也增加了生产率,便于蒸发的有机溶剂的回收,并且这从环境的观点来看也是优选的。

[0105] 在干燥步骤之后的含有热线屏蔽微粒的组合物中,要求残余的有机溶剂为 5 质量%或更低。这是因为如果保留的有机溶剂为 5 质量%或更低,如在后面的“[3] 热线屏蔽膜”中将要描述到的,该热线屏蔽膜中有机溶剂的含量就可设定为 0.06 质量%或更低,因此在将它加工成热线屏蔽层合透明基体材料时没有产生气泡,并且能够满意地保持外观和光学特性。

[0106] 即使保留在含有热线屏蔽微粒的组合物中的有机溶剂超过 5 质量%,似乎保留在

热线屏蔽膜中的有机溶剂的量也可通过控制与聚乙烯醇缩醛树脂的混合比而抑制到 0.06 质量%或更低,这将会在下文中描述。但是,当含有热线屏蔽微粒的组合物中的有机溶剂超过 5 质量%时,为了将残留在热线屏蔽膜中的有机溶剂的含量抑制到 0.06 质量%或更低,就需要确保复合钨氧化物微粒的添加量,同时减少添加到热线屏蔽膜中的含有热线屏蔽微粒的组合物的添加量(或者同时增加添加到热线屏蔽膜中的聚乙烯醇缩醛树脂的添加量)。因此,用于制造含有热线屏蔽微粒的组合物的分散液中的复合钨氧化物微粒含量超过 50 质量%,由此容易导致发生凝聚。

[0107] 因此,为了防止复合钨氧化物微粒在分散液中的凝聚,和保持复合钨氧化物在热线屏蔽膜中的分散,并且显示出该光学特性,需要使残留在含有热线屏蔽微粒的组合物中的有机溶剂为 5 质量%或更低。

[0108] [3] 热线屏蔽膜

[0109] 本发明的热线屏蔽膜通过如下步骤获得:混合和捏合前述的含有热线屏蔽微粒的组合物,聚乙烯醇缩醛树脂,增塑剂,和根据需要的其它添加剂或粘着力调节剂,然后将该混合物通过公知的方法如挤出方法和压延方法而模塑成膜的形状。本发明的热线屏蔽膜的有机溶剂的含量(残留率)为 0.06 质量%或更低。

[0110] 下文中将描述聚乙烯醇缩醛树脂,增塑剂,和粘着力调节剂,和进一步地制造该热线屏蔽膜的方法。

[0111] (1) 聚乙烯醇缩醛树脂

[0112] 聚乙烯醇缩丁醛树脂优选作为所述聚乙烯醇缩醛树脂用于本发明的热线屏蔽膜。此外,根据热线屏蔽膜的物理性质,可将具有不同程度的缩醛化的多种类型的聚乙烯醇缩醛树脂一起使用。此外,也能够优选使用使在缩醛化过程中结合的多种类型的醛之间反应获得的共聚聚乙烯醇缩醛树脂。

[0113] 其中,聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛化程度的优选下限为 60% 和其上限为 75%。

[0114] 前述的聚乙烯醇缩醛树脂能够通过用醛使该聚乙烯醇进行缩醛化而制备。

[0115] 通常,前述的聚乙烯醇能够通过聚乙酸乙烯基酯的皂化而制备,并且通常使用皂化程度为 80 至 99.8mol% 的聚乙烯醇。

[0116] 此外,聚乙烯醇的聚合度的下限优选为 200,其上限为 3000。如果聚合度为 200 或更大,就保持了制造的热线屏蔽层合透明基体材料的耐穿透性,由此保持安全性。同时,如果聚合度为 3000 或更低,就保持了树脂膜的可模塑性,由此使树脂膜的刚性保持在了优选范围内(在该范围内刚性不会过于大),并且也保持了可加工性。

[0117] 所述醛没有特别限制,通常使用具有 1 至 10 个碳原子的醛,如正丁醛、异丁醛、2-乙基丁醛(2-ethylbutyl aldehyde)、正己醛、正辛醛、乙醛。尤其是,正丁醛、正己醛和正戊醛是优选的,而进一步优选的是具有 4 个碳原子的丁醛。

[0118] (2) 增塑剂

[0119] 作为用于热线屏蔽膜和进一步用于下面将要描述的根据本发明的热线屏蔽层合透明基体材料的增塑剂,可以列举基于酯的增塑剂如单羟基醇有机酸酯和多元醇有机酸酯化合物,和磷酸增塑剂如有机磷酸增塑剂,并且它们中的任一个都优选在室温是液体状态。尤其是,该增塑剂作为由多元醇和脂肪酸合成的酯化合物是优选的。

[0120] 但是,该由多元醇和脂肪酸合成的酯化合物没有特别限制,例如,可列举基于二醇

的酯化合物其通过二醇（如二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、二缩三丙二醇）和一元有机酸（如丁酸、异丁酸、己酸、2-乙基丁酸、庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、壬酸（正壬酸）、和癸酸）之间的反应获得。此外，也可列举三缩四乙二醇、二缩三丙二醇和一元有机酸的酯化合物。

[0121] 尤其是，通过酯化二缩三乙二醇形成脂肪酸酯获得的物质如二缩三乙二醇己酸酯 (triethylene glycol hexanate)，二缩三乙二醇二-2-乙基丁酸酯，三缩四乙二醇二辛酸酯 (toriethylene glycol di-octanate)，二缩三乙二醇二-2-乙基己酸酯 (triethylene glycol di-2-ethylhexanate) 是合适的。二缩三乙二醇的脂肪酸酯具有很好平衡的各种性质，如与聚乙烯醇缩醛的相容性和抗冷性 (cold-resistance)，和在可加工性和经济性能 (economic efficiency) 方面优异。

[0122] 根据热线屏蔽膜的物理性质，可将不用于热线屏蔽膜的增塑剂分散液的增塑剂进一步添加到本发明的热线屏蔽膜。例如，也可接受的是添加多元羧酸（如己二酸、癸二酸、壬二酸）和碳数目为 4 至 8 的线性或支化的醇的酯化合物，或者添加基于磷酸的增塑剂。

[0123] 这些增塑剂添加到热线屏蔽膜中的总添加量可根据热线屏蔽膜的物理性质确定。期望的总添加量为 10 质量 % 至 70 质量 %。

[0124] (3) 粘着力调节剂

[0125] 此外，优选将粘着力调节剂包含在本发明的热线屏蔽膜中。

[0126] 适合使用碱金属盐和 / 或碱土金属盐。构成该金属盐的酸没有特别限制，并且例如，能够列举羧酸如辛酸、己酸、丁酸、乙酸、和甲酸，或无机酸如盐酸和硝酸。在该碱金属盐和 / 或碱土金属盐中，碳数目为 2 至 16 的羧酸镁盐，和碳数目为 2 至 16 的羧酸钾盐是优选的。

[0127] 羧酸（其为碳数目为 2 至 16 的有机酸）的镁盐和钾盐没有特别限制，并且合适使用的是例如，乙酸镁、乙酸钾、丙酸镁、丙酸钾、2-乙基丁酸镁、2-乙基丁酸钾、2-乙基己酸镁、2-乙基己酸钾。这些粘着力调节剂可以单独使用，或者他们中的两种或多种可以一起使用。

[0128] 需要指出，在使用钠、钾、镁、钙、和铈的羧酸盐作为粘着力调节剂的情况下，作为初始粘着力调节剂的作用和改善复合钨氧化物微粒的耐候性方面的作用二者都可获得。

[0129] (4) 制造热线屏蔽膜的方法

[0130] 本发明的热线屏蔽膜通过如下步骤制备：混合和捏合前述的含有热线屏蔽微粒的组合物，聚乙烯醇缩醛树脂，和增塑剂，然后通过公知的方法如挤出方法和压延将该混合物模塑成膜的形状。

[0131] 需要指出，也可捏合其中提前捏合了增塑剂的聚乙烯醇缩醛树脂，和含有热线屏蔽微粒的组合物。因此，当将该增塑剂和含有热线屏蔽微粒的组合物单独捏合到如上所述的聚乙烯醇缩醛树脂时，应该注意含在热线屏蔽膜中的增塑剂的总含量。

[0132] (5) 热线屏蔽膜中有机溶剂的含量（残余率 (residual rate)）

[0133] 本发明的热线屏蔽膜通过捏合含有热线屏蔽微粒的组合物，聚乙烯醇缩醛树脂，和增塑剂而获得。但是，5 质量 % 或更低的沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂如甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸丁酯、异丙醇、和乙醇包含在该含有热线屏蔽微粒的组合物中。因此，本发明的热线屏蔽膜含有沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂。其中，优选该热线屏蔽膜尽可能不含有沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂如甲苯、甲基乙基酮、甲基异

丁基酮、乙酸丁酯、异丙醇、和乙醇。但是,本发明的热线屏蔽膜含有不可避免地源自含有热线屏蔽微粒的组合物的沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂。

[0134] 在本发明的热线屏蔽膜中,沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂的含量设定为 0.06 质量 % 或更低。如上所述,当本发明的含有热线屏蔽微粒的组合物用作本发明的热线屏蔽膜的原料时,有机溶剂的含量为 5 质量 % 或更低。因此,通过控制含有热线屏蔽微粒的组合物、聚乙烯醇缩醛树脂、和增塑剂的捏合比,和控制含在含有热线屏蔽微粒的组合物的有机溶剂的量,将本发明的热线屏蔽膜中沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂的含量设定为 0.06 质量 % 或更低。

[0135] 在该热线屏蔽中间膜上不产生细小气泡,条件是本发明的热线屏蔽膜中沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂的含量为 0.06 质量 % 或更低,由此使得可能防止热线屏蔽中间膜转化成毛玻璃而降低可见光透过率的问题。

[0136] [4] 热线屏蔽层合透明基体材料

[0137] 热线屏蔽层合透明基体材料,通过公知的方法将两片相对的类似于无机玻璃的透明基体材料整体粘在一起而获得,其中使热线屏蔽膜夹在它们之间。得到的热线屏蔽夹层玻璃能够主要用作汽车的前挡风玻璃或建筑物的窗户。

[0138] 类似于前述使用透明树脂的玻璃,通过使用透明树脂作为透明基体材料,或通过使用透明树脂与前述玻璃一起(其中使热线屏蔽膜夹在相对的透明基体材料之间),能够获得热线屏蔽层合透明基体材料。使用的目的类似于热线屏蔽夹层玻璃。

[0139] 热线屏蔽膜可用于简单的物体,或者它也能够通过置于透明基体材料如玻璃或透明树脂的一个表面或两个表面上而使用。

[0140] [5] 结论

[0141] 如上所详细描述,该含有热线屏蔽微粒的组合物能够通过将该金属羧酸盐混合到分散液中然后使用真空干燥方法除去该有机溶剂直到有机溶剂的含量为 5 质量 % 或更低而获得,所述分散液通过将复合钨氧化物微粒和分散剂作为热线屏蔽组分分散到沸点为 120 摄氏度或更低的有机溶剂中而获得。然后,在可见光区域具有最大透过率和在近红外区域具有强吸收的用于该热线屏蔽层合透明基体材料的热线屏蔽膜能够通过捏合含有热线屏蔽微粒的组合物,聚乙烯醇缩醛树脂,和增塑剂,并且通过公知的方法将该混合物模塑成膜的形状而制造。

[0142] 实施例

[0143] 下文将参考实施例具体地描述本发明。但是,本发明不限于下述的实施例。

[0144] 此外,使用 Hitachi, Ltd 的分光光度计 U-4000 测量每个实施例中复合钨氧化物微粒的粉末颜色(视野:10 度,光源:D65)和热线屏蔽层合透明基体材料的可见光透过率,和阳光透过率。注意,阳光透过率是显示热线屏蔽层合透明基体材料的热线屏蔽性能的指标。

[0145] 此外,雾度值基于 JISK7105 使用 Murakami Color Research Laboratory CO., Ltd 的 HR-200 测得。

[0146] 在长期使用热线屏蔽层合透明基体材料的情况下,热线屏蔽膜的光学特性的变化由加速测试之前/之后的可见光透过率的变化率评价,所述加速测试使用氙弧灯型耐候性试验机(氙气候(xenon weather)Ometer)进行,在该试验机中将热线屏蔽膜放置 200 小时从而获得可见光透过率的变化率。注意,氙气候 Ometer 的氙弧灯的波长和光谱辐射强度之

间的关系（光谱分布）近似于太阳光的光谱分布。

[0147] 实施例 1

[0148] 通过玛瑙研钵将 50g H_2WO_4 和 18.7g $\text{Cs}(\text{OH})_2$ （对应于 Cs/W （摩尔比）=0.3）充分混合，从而获得混合的粉末。在供应 5% H_2 气（以氮气作为载气）下加热该混合的粉末，然后使其在 600 摄氏度的温度经受还原处理 1 小时，和然后在氮气气氛下将其在 800 摄氏度烧结 30 分钟，从而由此获得微粒（下文简称为微粒 a）。

[0149] 该微粒 a 的组成式为 $\text{CS}_{0.33}\text{WO}_3$ ，其中粉末颜色表示为 L^* 为 35.2845， a^* 为 1.4873，和 b^* 为 5.2114。

[0150] 称量 20 质量 % 的微粒 a，10 质量 % 的具有含有胺的基团作为官能团的丙烯酸类分散剂（胺值为 15mgKOH/g，分解温度为 230 摄氏度的丙烯酸类分散剂（下文缩写为分散剂 a）），和 70 质量 % 的甲基异丁基酮（MIBK）。将它们装入其中放有直径为 0.3mm 的 ZrO_2 珠的涂料摇动器（paint shaker），然后将它们粉碎并分散 6 小时，由此制备复合钨氧化物微粒分散液（下文中缩写为液体 A）。

[0151] 其中，液体 A 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪（microtrack particle size distribution analyzer）测得，并且发现该分散平均粒度为 19nm。

[0152] 将 40 重量份的分散剂 a 和 10 重量份的乙酸锰混合到 100 重量份的液体 A 中。将该混合物装入搅拌型真空干燥器（Mitsui Mining Company,Limited. 的 Henschel 混合器），并使其经受真空干燥（通过在 80 摄氏度加热并干燥 2 小时），从而除去甲基异丁基酮，由此获得根据实施例 1 的含有热线屏蔽微粒的组合物（下文缩写为组合物 A）。

[0153] 其中，组合物 A 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计（dry based moisture meter）测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.5 质量 %。

[0154] 将 0.8 质量 % 的获得的组合物 A，28.2 质量 % 的增塑剂 a，和 70 质量 % 的聚乙烯醇缩醛树脂混合并装入双螺杆挤出机中作为树脂组合物。然后，在 200 摄氏度捏合该树脂组合物，并将其从 T-模头挤出，并且通过压延而模塑至 0.7mm 的厚度，由此获得根据实施例 1 的用于热线屏蔽层合透明基体材料的热线屏蔽膜（下文缩写为屏蔽膜 A）。屏蔽膜 A 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.028 质量 %。

[0155] 通过公知的方法将获得的屏蔽膜 A 夹在两片无机玻璃之间，由此获得根据实施例 1 的热线屏蔽层合基体材料（下文缩写为层合透明基体材料 A）。

[0156] 如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 A 的光学特性，阳光透过率为 35.1%，雾度值为 0.4%，此时可见光透过率为 70.2%。

[0157] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 A 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.8%，结果示于表 1 中。

[0158] 实施例 2

[0159] 根据实施例 2 的热线屏蔽膜的增塑剂分散液（下文中缩写为分散液 B）类似于实施例 1 制备，所不同的是：使用乙酸铁代替乙酸锰作为金属羧酸盐。

[0160] 其中，组合物 B 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.7 质量 %。此外，分散液 B 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 23nm。

[0161] 热线屏蔽膜 B(下文中缩写为屏蔽膜 B) 类似于实施例 1 获得,所不同的是用组合物 B 代替组合物 A,由此获得根据实施例 2 的热线屏蔽层合透明基体材料(下文中缩写为层合透明基体材料 B)。屏蔽膜 B 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.03 质量%。

[0162] 如表 1 中所示,作为层合透明基体材料 B 的光学特性,阳光透过率为 35.9%,而雾度值为 0.4%,此时可见光透过率为 71.6%。

[0163] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 B 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.5%,结果示于表 1 中。

[0164] 实施例 3

[0165] 根据实施例 3 的用于热线屏蔽膜的增塑剂分散液(下文中缩写为分散液 C) 类似于实施例 1 制备,所不同的是使用乙酸铜代替乙酸锰作为金属羧酸盐。

[0166] 其中,该组合物 C 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量,并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 2.8 质量%。此外,分散液 C 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得,并且发现该分散平均粒度为 25nm。

[0167] 热线屏蔽膜 C(下文中缩写为屏蔽膜 C) 类似于实施例 1 而获得,所不同的是:使用组合物 C 代替组合物 A,由此获得根据实施例 3 的热线屏蔽层合透明基体材料(下文中缩写为层合透明基体材料 C)。屏蔽膜 C 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.022 质量%。

[0168] 如表 1 中所示,作为层合透明基体材料 C 的光学特性,阳光透过率为 35.5%,和雾度值为 0.4%,此时可见光透过率为 70.9%。

[0169] 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 C 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.9%,结果示于表 1 中。

[0170] 实施例 4

[0171] 根据实施例 4 的用于热线屏蔽膜的增塑剂分散液(下文中缩写为分散液 D) 类似于实施例 1 制备,所不同的是使用乙酸锌代替乙酸锰作为金属羧酸盐。

[0172] 其中,组合物 D 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量,并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.9 质量%。此外,分散液 D 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得,并且发现该分散平均粒度为 30nm。

[0173] 热线屏蔽膜 D(下文中缩写为屏蔽膜 D) 类似于实施例 1 获得,所不同的是使用组合物 D 代替组合物 A,由此获得根据实施例 4 的热线屏蔽层合透明基体材料(下文中缩写为层合透明基体材料 D)。屏蔽膜 D 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.031 质量%。

[0174] 如表 1 中所示,作为层合透明基体材料 D 的光学特性,阳光透过率为 34.8%,而雾度值为 0.4%,此时可见光透过率为 69.9%。

[0175] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 D 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.7%,结果示于表 1 中。

[0176] 实施例 5

[0177] 根据实施例 5 的含有热线屏蔽微粒的组合物(下文中缩写为组合物 E) 类似于实施例 1 获得,所不同的是甲基乙基酮(MEK) 用作该有机溶剂。

[0178] 其中,组合物 E 的残余甲基乙基酮的含量通过干基湿度计测量,并且发现残余甲基乙基酮的含量为 3.1 质量%。此外,分散液 E 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得,并且发现该分散平均粒度为 22nm。

[0179] 热线屏蔽膜 E (下文中缩写为屏蔽膜 E) 类似于实施例 1 而获得, 所不同的是: 使用组合物 E 代替组合物 A, 由此获得根据实施例 5 的热线屏蔽层合透明基体材料 (下文中缩写为层合透明基体材料 E)。屏蔽膜 E 的甲基乙基酮的含量计算为 0.025 质量 %。

[0180] 如表 1 中所示, 作为层合透明基体材料 E 的光学特性, 阳光透过率为 35.2%, 和雾度值为 0.4%, 此时可见光透过率为 70.5%。

[0181] 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 E 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.9%, 结果示于表 1 中。

[0182] 实施例 6

[0183] 称量 20 质量 % 微粒 a, 10 质量 % 甲基三甲氧基硅烷, 和 70 质量 % 的乙醇。

[0184] 将它们装入其中放有直径为 0.3mm 的 ZrO_2 珠的涂料摇动器 (paint shaker), 然后将它们粉碎并分散 6 小时, 由此制备复合钨氧化物微粒分散液。然后, 使用喷雾干燥器除去甲基异丁基酮, 由此获得经受了硅烷化合物表面处理的复合钨氧化物微粒 (微粒 b)。

[0185] 接下来, 称量 30 质量 % 的微粒 b, 10 质量 % 的分散剂 a, 和 60 质量 % 的甲基异丁基酮。将它们装入其中放有直径为 0.3mm 的 ZrO_2 珠的涂料摇动器, 然后将它们粉碎并分散 1 小时, 由此制备经受了表面处理的复合钨氧化物微粒分散液 (下文中缩写为液体 F)。此外, 液体 F 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co. Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得, 并且发现该分散平均粒度为 40nm。

[0186] 根据实施例 6 的含有热线屏蔽微粒的组合物 (下文中缩写为组合物 F) 类似实施例 1 获得, 所不同的是: 使用组合物 F 代替组合物 A。其中, 组合物 F 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量, 并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.8 质量 %。

[0187] 热线屏蔽膜 F (下文中缩写为屏蔽膜 F) 类似于实施例 1 获得, 所不同的是使用组合物 F 代替组合物 A, 由此获得根据实施例 6 的热线屏蔽层合透明基体材料 (下文中缩写为层合透明基体材料 F)。屏蔽膜 F 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.03 质量 %。

[0188] 如表 1 中所示, 作为层合透明基体材料 F 的光学特性, 阳光透过率为 35.7%, 雾度值为 0.8%, 此时可见光透过率为 71.0%。

[0189] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 F 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.4%, 结果示于表 1 中。

[0190] 实施例 7

[0191] 根据实施例 7 的含有热线屏蔽微粒的组合物 (下文中缩写为组合物 G) 类似于实施例 1 获得, 所不同的是用乙酸镁代替乙酸锰作为金属羧酸盐。其中, 组合物 G 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量, 并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 5.0 质量 %。此外, 分散液 G 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co. Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得, 并且发现该分散平均粒度为 25nm。

[0192] 热线屏蔽膜 G (下文中缩写为屏蔽膜 G) 类似于实施例 1 获得, 所不同的是用组合物 G 代替组合物 A, 从而获得根据实施例 7 的热线屏蔽层合透明基体材料 (下文中缩写为层合透明基体材料 G)。屏蔽膜 G 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.04 质量 %。

[0193] 如表 1 中所示, 作为层合透明基体材料 G 的光学特性, 阳光透过率为 35.5%, 而雾度值为 0.6%, 此时可见光透过率为 70.7%。

[0194] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材

料 G 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -1.2%，结果示于表 1 中。

[0195] 实施例 8

[0196] 根据实施例 8 的含有热线屏蔽微粒的组合物（下文中缩写为组合物 H）类似于实施例 1 获得，所不同的是：使用乙酸镍代替乙酸锰作为金属羧酸盐。其中，组合物 H 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.7 质量%。此外，分散液 H 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 18nm。

[0197] 热线屏蔽膜 H（下文中缩写为屏蔽膜 H）类似于实施例 1 获得，所不同的是用组合物 H 代替组合物 A，由此获得根据实施例 8 的热线屏蔽层合透明基体材料（下文中缩写为层合透明基体材料 H）。屏蔽膜 H 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.03 质量%。

[0198] 如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 H 的光学特性，阳光透过率为 36.1%，而雾度值为 0.4%，此时可见光透过率为 71.2%。

[0199] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 H 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.7%，结果示于表 1 中。

[0200] 实施例 9

[0201] 根据实施例 9 的含有热线屏蔽微粒的组合物（下文中缩写为组合物 I）类似于实施例 1 获得，所不同的是使用辛酸镍代替乙酸锰作为金属羧酸盐，和具有含胺基团的丙烯酸类分散剂用丙烯酸类-苯乙烯共聚物分散剂（其具有羧基作为官能团）（分子量 Mw：25000，酸值：110.5，分解温度：270 摄氏度，和下文中缩写为分散剂 b）代替。其中，组合物 I 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 4.2 质量%。此外，分散液 I 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 17nm。

[0202] 热线屏蔽膜 I（下文中缩写为屏蔽膜 I）类似于实施例 1 获得，所不同的是用组合物 I 代替组合物 A，由此获得根据实施例 9 的热线屏蔽层合透明基体材料（下文中缩写为层合透明基体材料 I）。屏蔽膜 I 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.034 质量%。

[0203] 如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 I 的光学特性，阳光透过率为 35.0%，而雾度值为 0.4%，此时可见光透过率为 70.3%。

[0204] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 I 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.8%，结果示于表 1 中。

[0205] 实施例 10

[0206] 根据实施例 10 的含有热线屏蔽微粒的组合物（下文中缩写为组合物 J）类似于实施例 1 获得，所不同的是用乙酸钠代替乙酸锰作为金属羧酸盐。其中，组合物 J 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.1 质量%。此外，分散液 J 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 24nm。

[0207] 热线屏蔽膜 J（下文中缩写为屏蔽膜 J）类似于实施例 1 获得，所不同的是用组合物 J 代替组合物 A，由此获得根据实施例 10 的热线屏蔽层合透明基体材料（下文中缩写为层合透明基体材料 J）。屏蔽膜 J 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.025 质量%。

[0208] 如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 J 的光学特性，阳光透过率为 35.9%，而雾度

值为 0.4%，此时可见光透过率为 71.3%。

[0209] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 J 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.5%，结果示于表 1 中。

[0210] 实施例 11

[0211] 将 8.8g RbNO_3 溶于 13.5g 水中，然后将其添加到 45.3g H_2WO_4 (对应于 Rb/W (摩尔比)=0.33)，并充分搅拌，然后干燥。将干燥的物质在 2% H_2 气体(以氮气作为载气)供应下加热，并在 800 摄氏度的温度烧结 30 分钟，然后在氮气气氛下在相同的温度烧结 90 分钟，由此获得微粒(下文中缩写为微粒 c)。

[0212] 该微粒 c 的组成式表示为 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ ，其中粉末颜色表示为 L^* 为 36.3765， a^* 为 -0.2145，和 b^* 为 -3.7609。

[0213] 根据实施例 11 的含有热线屏蔽微粒的组合物(下文中缩写为组合物 K)类似于实施例 1 获得，所不同的是：微粒 a 用微粒 c 代替作为复合钨氧化物微粒，并且乙酸锰用辛酸锰代替作为金属羧酸盐。其中，组合物 k 的残余甲基异丁基酮含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.5 质量%。此外，组合物 K 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 21nm。

[0214] 热线屏蔽膜 K(下文中缩写为屏蔽膜 K)类似于实施例 1 获得，所不同的是用组合物 K 代替组合物 A，由此获得根据实施例 11 的热线屏蔽层合透明基体材料(下文缩写为层合透明基体材料 K)。屏蔽膜 K 的甲基异丁基酮含量计算为 0.028 质量%。

[0215] 如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 K 的光学特性，阳光透过率为 34.8%，而雾度值为 0.4%，此时可见光透过率为 69.7%。

[0216] 在 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 K 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -0.7%，结果示于表 1 中。

[0217] 对比例 1

[0218] 根据对比例 1 的含有热线屏蔽微粒的组合物(下文中缩写为组合物 L)类似于实施例 1 获得，所不同的是在常压下在 80 摄氏度的温度搅拌 6 小时，从而除去甲基异丁基酮，而不使用能够进行真空蒸馏的真空搅拌型干燥机。其中组合物 L 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 7.8 质量%。此外，液体 L 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 25nm。

[0219] 对比例 1 的用于热线屏蔽层合透明基体材料的热线屏蔽膜(下文中缩写为屏蔽膜 L)类似于实施例 1 获得，所不同的是：用组合物 L 代替组合物 A。屏蔽膜 L 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.062 质量%。

[0220] 组合物 L 的残余甲基异丁基酮增加至 7.8 质量%，并且屏蔽膜 L 中包含的甲基异丁基酮的含量进一步增加至 0.062 质量%。因此，在与聚乙烯醇缩醛树脂一起捏合的过程中不能充分除去残余的甲基异丁基酮。由此，在屏蔽膜 L 中观察到气泡，并且外观不好。

[0221] 通过公知的方法将获得的屏蔽膜 L 夹在两片无机玻璃之间，由此获得对比例 1 的热线屏蔽层合透明基体材料(下文中缩写为层合透明基体材料 L)。如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 L 的光学特性，阳光透过率为 37.1%，和雾度值为 1.9%，此时可见光透过率

为 71.2%。似乎这是因为发生了微粒的凝聚，因为甲基异丁基酮是通过在常压进行长期加热而除去的，而没有使用真空搅拌型干燥机，由此增加了雾度并损害了透明性。其结果如表 1 中所示。

[0222] 没有执行使用氙气候 Ometer 的加速试验。

[0223] 对比例 2

[0224] 根据对比例 2 的含有热线屏蔽微粒的组合物（下文中缩写为组合物 M）类似于实施例 1 获得，所不同的是没有添加金属羧酸盐。其中，组合物 M 的残余甲基异丁基酮的含量通过干基湿度计测量，并且发现残余甲基异丁基酮的含量为 3.2 质量 %。

[0225] 此外，分散液 M 中钨氧化物微粒的分散平均粒度通过 Nikkiso Co.Ltd. 的微踪迹粒度分布分析仪测得，并且发现该分散平均粒度为 31nm。

[0226] 热线屏蔽膜 M（下文中缩写为屏蔽膜 M）类似于实施例 1 获得，所不同的是用组合物 M 代替组合物 A，由此获得根据对比例 2 的热线屏蔽层合透明基体材料（下文中缩写为层合透明基体材料 M）。屏蔽膜 M 的甲基异丁基酮的含量计算为 0.026 质量 %。

[0227] 如表 1 中所示，作为层合透明基体材料 E 的光学特性，阳光透过率为 35.0%，和雾度值为 0.4%，此时可见光透过率为 70.0%。

[0228] 200 小时之后可见光透过率的变化使用氙气候 Ometer 并使用层合透明基体材料 M 作为试验样品通过加速试验测得。可见光透过率的变化为 -4.8%。似乎这是因为复合钨氧化物微粒随着时间的流逝而劣化，因为没有添加金属羧酸盐，由此增加了可见光透过率的变化。其结果示于表 1 中。

[0229] [表 1]

[0230]

| | 含有热线屏蔽微粒的组合物 | | | | | | 热线屏蔽膜 | 热线屏蔽夹层玻璃的光学特性 | | | XWOM 试验后 200 小时 可见光透过率的变化 (%) |
|--------|--------------|-----------|-------|-----|--------|--------|-------|---------------|------------|-----------|----------------------------------|
| | 微粒 | | 金属羧酸盐 | 分散剂 | 残余有机溶剂 | | | 残余有机溶剂的含量 (%) | 可见光透过率 (%) | 阳光透过率 (%) | |
| | 类型 | 平均粒度 (nm) | | | 类型 | 含量 (%) | | | | | |
| 实施例 1 | a | 19 | 乙酸锰 | a | MIBK※2 | 3.5 | 0.028 | 70.2 | 35.1 | 0.4 | -0.8 |
| 实施例 2 | a | 23 | 乙酸亚铁 | a | MIBK | 3.7 | 0.030 | 71.6 | 35.9 | 0.4 | -0.5 |
| 实施例 3 | a | 25 | 乙酸铜 | a | MIBK | 2.8 | 0.022 | 70.9 | 35.5 | 0.4 | -0.9 |
| 实施例 4 | a | 30 | 乙酸锌 | a | MIBK | 3.9 | 0.031 | 69.9 | 34.8 | 0.4 | -0.7 |
| 实施例 5 | a | 22 | 乙酸锰 | a | MEK※3 | 3.1 | 0.025 | 70.5 | 35.2 | 0.4 | -0.9 |
| 实施例 6 | b※1 | 40 | 乙酸锰 | a | MIBK | 3.8 | 0.030 | 71.0 | 35.7 | 0.8 | -0.4 |
| 实施例 7 | a | 25 | 乙酸镁 | a | MIBK | 5.0 | 0.040 | 70.7 | 35.5 | 0.6 | -1.2 |
| 实施例 8 | a | 18 | 乙酸镍 | a | MIBK | 3.7 | 0.030 | 71.2 | 36.1 | 0.4 | -0.7 |
| 实施例 9 | a | 17 | 辛酸镍 | b | MIBK | 4.2 | 0.034 | 70.3 | 35.0 | 0.4 | -0.8 |
| 实施例 10 | a | 24 | 乙酸钠 | a | MIBK | 3.1 | 0.025 | 71.3 | 35.9 | 0.4 | -0.5 |
| 实施例 11 | c | 21 | 辛酸锰 | a | MIBK | 3.5 | 0.028 | 69.7 | 34.8 | 0.4 | -0.7 |
| 对比例 1 | a | 25 | 乙酸镁 | a | MIBK | 7.8 | 0.062 | 71.2 | 37.1 | 1.9 | 未实施 |
| 对比例 2 | a | 31 | 未添加 | a | MIBK | 3.2 | 0.026 | 70.0 | 35 | 0.4 | -4.8 |

[0231] ※1：经受硅烷化合物的表面处理的复合氧化钨微粒

[0232] ※2:甲基异丁基酮

[0233] ※3:甲基乙基酮

[0234] 评价实施例 1 至 11 和对比例 1 和 2

[0235] 在实施例 1 至 11 中,因为通过使用真空搅拌型干燥机使有机溶剂的残余含量为 5 质量 % 或更低,能够获得具有良好外观的层合透明基体材料 A 至 K,而不在热线屏蔽膜上产生气泡。此外,在干燥步骤中,能够通过使用真空型搅拌干燥机在较短的时间内除去有机溶剂。因此,能够防止该复合钨微粒由于长期的加热导致的凝聚,并且因此能够获得具有低雾度的层合透明基体材料 A 至 K。

[0236] 此外,通过添加金属羧酸盐,能够抑制复合钨氧化物微粒的劣化,并且能够获得具有优异耐候性的层合透明基体材料 A 至 K,其即使在长期使用的情况下也具有小的光学特性的变化。

[0237] 同时,在对比例 1 中,通过在常压加热和搅拌除去有机溶剂,并且因此有机溶剂的残余含量增加至 5 质量 % 或以上。因此,在捏合过程中保留的残余有机溶剂没有充分地除去,由此在屏蔽膜 L 上产生气泡,并且外观变差。此外,复合钨氧化物微粒由于长期的加热(没有使用干燥机除去该有机溶剂)而凝聚,由此增加了雾度并损害了获得的层合透明基体材料。

[0238] 在对比例 2 中,因为没有添加金属羧酸盐,复合钨氧化物微粒随着时间的流逝而劣化,并且层合透明基体材料 M 的可见光透过率在通过氙气候 Ometer 进行的加速试验中大大减小(变差)。