

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4200424号
(P4200424)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 30/00 (2006.01)

C O 1 G 30/00

C O 9 D 1/00 (2006.01)

C O 9 D 1/00

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 201/00 (2006.01)

C O 9 D 201/00

C O 3 C 17/25 (2006.01)

C O 3 C 17/25

A

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-281216 (P2002-281216)
 (22) 出願日 平成14年9月26日(2002.9.26)
 (65) 公開番号 特開2004-75510 (P2004-75510A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)
 審査請求日 平成17年1月14日(2005.1.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-298064 (P2001-298064)
 (32) 優先日 平成13年9月27日(2001.9.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-180510 (P2002-180510)
 (32) 優先日 平成14年6月20日(2002.6.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100091362
 弁理士 阿仁屋 節雄
 (74) 代理人 100090136
 弁理士 油井 透
 (74) 代理人 100105256
 弁理士 清野 仁
 (72) 発明者 久野 裕子
 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
 属鉱山株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 長南 武
 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
 属鉱山株式会社 中央研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 日射遮蔽材料の製造方法、日射遮蔽膜形成用塗布液および日射遮蔽膜並びに日射遮蔽用透明基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50 以下の錫化合物の溶液に、アンチモン化合物を溶解したアルコール溶液とアルカリ溶液とを並行滴下して、錫とアンチモンを含む水酸化物を生成させ、前記水酸化物を500 以上、1100 未満の温度で焼成することを特徴とする日射遮蔽材料の製造方法。

【請求項2】

アンチモン化合物を溶解したアルコール溶液とアルカリ溶液との並行滴下時間を、30分以内とすることを特徴とする請求項1に記載の日射遮蔽材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の日射遮蔽材料を溶媒中に分散したことを特徴とする日射遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項4】

請求項3に記載の日射遮蔽膜形成用塗布液であって、前記溶媒中に分散した日射遮蔽材料の分散粒径が120nm以下であることを特徴とする日射遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項5】

バインダーとして、無機バインダーおよび/または樹脂バインダーを含有することを特徴とする請求項3または4に記載の日射遮蔽膜形成用塗布液。

【請求項6】

請求項3～5のいずれかに記載の日射遮蔽膜形成用塗布液を用いて形成されたことを特徴

とする日射遮蔽膜。

【請求項 7】

可視光透過率 80 % 以上であって波長域 300 ~ 2100 nm における日射透過率が 65 % 未満で、かつヘイズ値が 1 % 未満であることを特徴とする請求項 6 記載の日射遮蔽膜。

【請求項 8】

可視光透過率 70 % 以上のときの波長域 300 ~ 2100 nm における日射透過率が 60 % 未満で、かつヘイズ値が 1 % 未満であることを特徴とする請求項 6 記載の日射遮蔽膜。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の日射遮蔽膜が形成されていることを特徴とする日射遮蔽用透明基材。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は車両、ビル、事務所、一般住宅などの窓、電話ボックス、ショーウィンドー、照明用ランプ、透明ケースなどに使用される日射遮蔽機能を有するガラス、プラスチック、その他の日射遮蔽機能を必要とする透明基材に用いる日射遮蔽材料の製造方法およびこの材料を用いた日射遮蔽膜形成用塗布液並びに日射遮蔽膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、太陽光や電球などの外部光源から熱成分を除去・減少する方法として、ガラスなどの透明基材の表面に、熱効果に大きく寄与する赤外線を反射する材料を含有する膜を形成して熱線反射透明基材とすることが行われていた。その材料には FeOx 、 CoOx 、 CrOx 、 TiOx などの金属酸化物や Ag 、 Au 、 Cu 、 Ni 、 Al などの自由電子を多量にもつ金属材料が用いられてきた。

20

しかし、これらの材料では熱効果に大きく寄与する赤外線以外に、可視光も同時に反射もしくは吸収する性質があるため、熱線反射透明基材の可視光透過率が低下する問題があった。

【0003】

建材、乗り物、電話ボックスなどの窓材に用いられるガラスなどの透明基材は、可視光領域における高い透過率が必要とされることから、前記材料を利用する場合は膜厚を非常に薄くしなければならない。従って、前記材料を透明基材上に形成するときはスプレー焼付けや CVD 法、あるいはスパッタ法や真空蒸着法などの物理成膜法を用いて 10 nm レベルの薄膜に成膜して用いられることが通常行われてきた。

30

【0004】

【特許文献 1】

特開昭 57 - 71822 号公報

【特許文献 2】

特開平 3 - 263705 号公報

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】

40

しかし、これらの成膜方法はいずれも大がかりな装置や真空設備を必要とし、生産性や大面積化に問題があり、膜の製造コストが高いといった問題点がある。また、前記材料で日射遮蔽特性（波長域 300 ~ 2100 nm の光を遮蔽する特性）を高くしようとすると、可視光領域の反射率も同時に高くなってしまいう傾向があり、鏡のようなガラガラした外観を与えて美観を損ねてしまうという問題点もある。

【0006】

このような問題点を改善するためには、可視光透過率は高く、赤外線領域の反射率が高いという、日射遮蔽機能を発揮する膜を透明基材上に形成する必要がある。この可視光透過率は高く、かつ日射遮蔽機能を持つ材料の一つとしてアンチモン錫酸化物（以下、ATO と略す）を用いることが考えられる。しかしながら従来の ATO を、前記日射遮蔽機能

50

を發揮する膜へ適用するには問題がある。この従来のA T Oの例として、特許文献1にはアルコール、塩酸水溶液、アセトンのうちの1種または2種以上の混合液に塩化錫と塩化アンチモンを溶解した溶液と、アルカリ水溶液とを熱水中に加えてp H 8以上に調整しながら製造する方法が提案されている。また、特許文献2には塩化錫および塩化アンチモンの溶液とアルカリ水溶液とを並行添加して得た共沈物をアンモニウム塩の存在下で焼成する方法が提案されている。

【0007】

しかし、これらの方法で用いる塩化アンチモンは無水塩であるため、いずれの方法においても塩化錫との混合水溶液調製時点で水酸化アンチモンの沈殿が生成し、沈殿剤との反応時に均一な共沈物が得られず単なる水酸化物同士の混合物となる。また、これらいずれの方法もA T Oの導電性のみに着目しており、日射遮蔽機能についての記述は皆無である。特に、透明性を必要とする基材に熱線遮蔽材料を用いる場合にはある程度微細なA T Oが必要となるが、前記方法で製造したA T Oはこの要件を満たすことができず、これを用いた成膜では膜に曇りが発生し満足な透明性が得られない。この曇りはヘイズと呼ばれ、このヘイズの値は全透過率に対する拡散透過光の割合で定義される。このヘイズの値が高いと人間の目には曇って見えるという指標であり、透明性を要求される窓材などでは1%未満の低いヘイズ値が望まれている。

10

【0008】

そこで本発明は上記従来技術の問題点を解消し80%以上の可視光透過率では、65%未満の低い日射透過率、さらに70%以上の可視光透過率では60%未満の低い日射透過率を有し、さらにヘイズ値が1%未満の日射遮蔽膜を実現できる日射遮蔽材料の製造方法と、この製造方法によって製造された日射遮蔽材料を含有し、簡便な塗布法で成膜できる日射遮蔽膜形成用塗布液および日射遮蔽膜並びに日射遮蔽用透明基材を提供することを目的とする。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは錫化合物とアンチモン化合物とをアルカリで共沈させる条件と焼成条件を最適化について検討を重ね、日射遮蔽材料を製造した。そして当該日射遮蔽材料を日射遮蔽膜に適用すると、この日射遮蔽材料は可視光領域に透過率の極大をもつとともに可視光領域に近い近赤外域に強いプラズマ吸収を発現して、80%以上または70%以上の高い可視光透過率において、低い日射透過率と1%未満の低ヘイズ値という光学特性を有する日射遮蔽膜を得ることができ本発明を完成した。

30

【0010】

第1の発明は、50以下の錫化合物の溶液に、アンチモン化合物を溶解したアルコール溶液とアルカリ溶液とを並行滴下して、錫とアンチモンとを含む水酸化物を生成させ、前記水酸化物を焼成することを特徴とする日射遮蔽材料の製造方法である。

第1の発明によれば、透明基材上に成膜され可視光透過率70%以上としたときの波長域300~2100nmの赤外光に対する日射透過率が高く、かつヘイズ値が低い日射遮蔽膜へ適用される日射遮蔽材料を製造することができる。

【0011】

第2の発明は、前記水酸化物を500以上1100未満の温度で焼成することを特徴とする第1の発明に記載した日射遮蔽材料の製造方法である。

第2の発明によれば、透明基材上に成膜され可視光透過率70%以上としたときの波長域300~2100nmの赤外光に対する日射透過率が60%未満で、かつヘイズ値が1%未満である日射遮蔽膜へ適用される日射遮蔽材料を製造することができる。

【0012】

第3の発明は、アンチモン化合物を溶解したアルコール溶液とアルカリ溶液との並行滴下時間を、30分以内とすることを特徴とする第1または第2の発明に記載の日射遮蔽材料の製造方法である。

第3の発明によれば、第1または第2の発明に記載した日射遮蔽材料を短時間で高い生産

40

50

性をもって製造することができる。

【 0 0 1 3 】

第 4 の発明は、第 1 ～ 第 3 の発明のいずれかに記載の日射遮蔽材料を溶媒中に分散したことを特徴とする日射遮蔽膜形成用塗布液である。

この日射遮蔽膜形成用塗布液を、適宜な方法で透明基材上に塗布することで、高い可視光透過率と、低い日射透過率を有しながら、ヘイズ値が低いという光学特性を有する膜を成膜することができる。

【 0 0 1 4 】

第 5 の発明は、第 4 の発明に記載の日射遮蔽膜形成用塗布液であって、前記溶媒中に分散した日射遮蔽材料の分散粒径が 1 2 0 n m 以下であることを特徴とする日射遮蔽膜形成用塗布液である。

10

この日射遮蔽膜形成用塗布液を、適宜な方法で透明基材上に塗布することで、高い可視光透過率と、低い日射透過率を有しながら、ヘイズ値が低いという光学特性を有する膜を成膜することができる。

【 0 0 1 5 】

第 6 の発明は、バインダーとして、無機バインダーおよび／または樹脂バインダーを含有することを特徴とする第 4 または第 5 の発明に記載の日射遮蔽膜形成用塗布液である。

日射遮蔽膜形成用塗布液への無機バインダーおよび／または樹脂バインダーの添加により、A T O の透明基材への密着性を向上させ、さらに成膜の硬度を向上させることができる。

20

【 0 0 1 6 】

第 7 の発明は、第 4 ～ 第 6 の発明のいずれかに記載の日射遮蔽膜形成用塗布液を用いて形成されたことを特徴とする日射遮蔽膜である。

この日射遮蔽膜は、高い可視光透過率と、低い日射透過率を有しながら、ヘイズ値が低いという優れた光学特性を有する。

【 0 0 1 7 】

第 8 の発明は、可視光透過率 8 0 % 以上であって波長域 3 0 0 ～ 2 1 0 0 n m における日射透過率が 6 5 % 未満で、かつヘイズ値が 1 % 未満であることを特徴とする第 7 の発明に記載の日射遮蔽膜である。

この日射遮蔽膜は、高い可視光透過率と、低い日射透過率を有しながら、ヘイズ値が低いという優れた光学特性を有する。

30

【 0 0 1 8 】

第 9 の発明は、可視光透過率 7 0 % 以上のときの波長域 3 0 0 ～ 2 1 0 0 n m における日射透過率が 6 0 % 未満で、かつヘイズ値が 1 % 未満であることを特徴とする第 7 の発明に記載の日射遮蔽膜である。

この日射遮蔽膜は、高い可視光透過率と、低い日射透過率を有しながら、ヘイズ値が低いという優れた光学特性を有する。

【 0 0 1 9 】

第 1 0 の発明は、第 7 ～ 第 9 の発明のいずれかに記載の日射遮蔽膜が形成されていることを特徴とする日射遮蔽用透明基材である。

40

この日射遮蔽用透明基材は、実用上十分な透明性と日射遮蔽効果とを発揮するので、車両、ビル、事務所、一般住宅などの窓等へ好個に適用することができる。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図 1 を参照しながら具体的に説明する。

図 1 は、本発明に係る A T O の製造フローを示した図である。

まず、錫化合物の溶液 1 と、アンチモン化合物のアルコール溶液 2 と、アルカリ水溶液 3 とを準備する。

このとき、錫化合物溶液 1 の液温を 5 0 以下に設定しておく。溶液の温度が 5 0 以下であると、好ましい光学特性を有する A T O を得ることができる。また、温度下限は特に

50

限定されないが、生産性の観点から冷却装置などを必要としない温度とするのが好ましい。

【0021】

アンチモン化合物のアルコール溶液 2 中のアンチモン含有量は、酸化錫に対する元素換算で 1 ~ 20 重量%とするのが好ましく、さらに好ましくは 3 ~ 15 重量%である。酸化錫に対するアンチモン含有量が、この重量%範囲内であると好ましい光学特性を有する ATO を得ることができ、これを原料として形成される ATO 膜は所望の光学的特性を発揮する。

用いる錫化合物やアンチモン化合物は特に限定されるものではなく、例えば塩化錫、硝酸錫、硫化錫、塩化アンチモン、臭化アンチモンなどが挙げられる。

10

【0022】

沈殿剤として用いるアルカリ溶液 3 は、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の各水溶液が挙げられるが、特に炭酸水素アンモニウムやアンモニア水が好ましい。

そしてこのアルカリ溶液 3 のアルカリ濃度は、錫化合物とアンチモン化合物が水酸化物となるのに必要な化学当量以上あればよいが、より好ましくは当量 $\times 1 \sim 1.5$ 倍とする。

【0023】

次に、50 以下に設定された錫化合物の溶液中へ、アンチモン化合物を溶解したアルコール溶液とアルカリ溶液とを並行滴下 4 する。このときの滴下時間は、沈殿する水酸化物の粒子径と生産性との観点から、30 分以内とすることが好ましい。この添加方法をとることで、好ましい光学特性を有する ATO の調製に必要とされる均一な錫とアンチモンとの水酸化物を得ることができる。

20

【0024】

この並行滴下中にも、上述の理由により水溶液の温度が 50 を超えないよう、水溶液温度の調節を行う。滴下終了後も系内の均一化を図るために、水溶液の攪拌を継続して行うが、そのときの水溶液の温度は、共沈の際の温度と同温の 50 以下とすることが好ましい。攪拌の継続時間は特に限定されないが、生産性の観点から 30 分間以下、好ましくは 15 分間以下である。これにより、アンチモン錫の共沈物 5 が沈殿する。

【0025】

得られた共沈物 5 はデカンテーション 6 を繰り返し行うことによって十分洗浄する。この洗浄において、例えば、共沈物 5 中の不純物としての塩素イオンの残留が 0.15 重量%以下となれば、後述する焼成工程においてアンチモンと錫との固溶を阻害することがなくなり、高いヘイズ値をもたらす要因を削除できるので好ましい。

30

デカンテーション 6 後に共沈物 5 の乾燥 7 を行うが、このときの温度や時間は、特に限定されるものでない。

乾燥後の共沈物 5 を、大気雰囲気下にて 500 以上、30 分 ~ 5 時間焼成 8 することで ATO9 を調製する。この焼成 8 の際、500 以上に加熱することで十分にアンチモンと錫とを固溶させることができ好ましい。さらに、焼成を 1100 を超えずに行うと ATO の粒径の粗大化を回避でき、粗大化を回避することで後述するように、可視光に対して透明性の高い日射遮蔽膜を成膜することができ好ましい。この観点から、焼成温度の範囲を 500 以上 1100 未満とすることが好ましい。

40

【0026】

次に、得られた ATO9 を溶媒中に分散すると、日射遮蔽膜形成用塗布液（以下、塗布液と記載する。）を得ることができる。このとき、上述した粗大化を回避した ATO を用いることで塗布液の溶媒中に分散した ATO の分散粒径を 120 nm 以下とすると、この塗布液を用いて成膜した日射遮蔽膜の可視光に対する透明性が高くなり好ましい。これは、一般に、当該粒子の粒径が当該光の波長の $1/2$ のとき当該光を最も散乱するが、粒径がそれより小さくなると粒径の 6 乗に比例して急激に小さくなるという現象がある。従って、日射遮蔽膜中の ATO の粒径が可視光の波長の $1/4$ 以下であれば、光の散乱の程度が急激に小さくなるためであると考えられる。

50

【 0 0 2 7 】

溶媒は特に限定されるものではなく、塗布条件、塗布環境に合わせて適宜選択すれば良い。さらに塗布液へ、後述する無機バインダーや樹脂バインダーを含有させるときは、バインダーに合わせて適宜選択する。例えば、水やエタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテルなどのエーテル類、エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、イソブチルケトンなどのケトン類といった各種の溶媒が使用可能であり、また必要に応じて酸やアルカリを添加してpH調整してもよい。さらに、塗布液中の粒子の分散安定性を一層向上させるためには、各種の界面活性剤、カップリング剤などの添加も勿論可能である。

10

【 0 0 2 8 】

A T Oやバインダーの分散方法は、これらを塗布液中に均一に分散できる方法であれば特に限定されない。例えばビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、超音波ホモジナイザーなどを用いることができる。そして調製された塗布液を用いて日射遮蔽膜を形成したとき、膜の導電性は、A T O粒子の接触個所を経由した導電パスに沿って確保されるため、例えば、添加する前記界面活性剤やカップリング剤の量を加減することで、導電パスを部分的に切断することができ、膜の表面抵抗値を $10^6 \Omega / \square$ 以上とすることができる。膜の表面抵抗値が概ね $10^6 \Omega / \square$ 以上に制御することにより、日射遮蔽膜の電波に対する反射性を低減し、例えば携帯電話やTV、ラジオなどの電波を反射して受信不能にさせたり、周辺地域に電波障害を引き起こすなどの問題を回避することができる。

20

【 0 0 2 9 】

上述した塗布液を、透明基材上に形成した形成した日射遮蔽膜は、基材上にA T O粒子のみが堆積した膜の構造になる。この膜はこのままでも日射遮蔽効果を示すが、上述した粒子の分散時に無機バインダーおよび/または樹脂バインダーを添加するのも好ましい構成である。

塗布液へバインダーを添加することで、形成される日射遮蔽膜において、バインダーの添加量の加減による導電性の制御、基材上へ塗布された膜の硬化後にA T O粒子の基材への密着性を向上を実現し、さらに膜の硬度の向上を図る等の効果を与えることができるからである。

30

【 0 0 3 0 】

上記無機バインダーや樹脂バインダーの種類は特に限定されるものではないが、無機バインダーとしては、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの金属アルコキシドやこれらの部分加水分解縮重合物あるいはオルガノシラザンが、樹脂バインダーとしてはアクリル樹脂などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂などが適用できる。

【 0 0 3 1 】

さらに、このようにして得られた膜上に、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの金属アルコキシドや、これらの部分加水分解縮重合物を有するコーティング液を塗布した後、加熱して、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの酸化物を有するコーティング膜を形成して多層膜としてもよい。この構成を採ることにより、コーティング成分が第1層のA T O粒子の堆積した間隙を埋めて成膜されるため、膜のヘイズがより低減して可視光透過率が向上し、また粒子の基材への結着性が向上する。

40

【 0 0 3 2 】

ここで、アンチモン錫酸化物粒子単体あるいはアンチモン錫酸化物粒子を主成分とする膜上に、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの金属アルコキシドやこれらの部分加水分解縮重合物からなるコーティング膜を形成する方法としては、成膜操作の容易さやコストの観点から塗布法が有効である。

コーティング液は、水やアルコール等の溶媒中に、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムの金属アルコキシドやこれらの部分加水分解縮重合物を1種もしくは2種以上含む

50

ものであり、その含有量は加熱後に得られる酸化物換算で全コーティング液中の40重量%以下が好ましい。また、必要に応じて酸やアルカリを添加してpH調整することも好ましい。このようなコーティング液を、アンチモン錫酸化物粒子を主成分とする膜上へ、第2層として塗布し加熱することで、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムなどの酸化物被膜を有するコーティング膜を、容易に形成することが可能である。

さらに加えて、本発明に係る塗布液に使用するバインダー成分またはコーティング液の成分として、オルガノシラザン溶液を用いるのも好ましい。

【0033】

本発明に係る塗布液、および前記コーティング液の塗布方法は特に限定されない。例えば、スピンコート法、バーコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、ロールコート法、流し塗りなど、処理液を平坦かつ均一に塗布する方法が好ましく適用できる。

【0034】

本発明に係る、無機バインダーやコーティング膜として、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの金属アルコキシドおよびその加水分解重合物を含む塗布液の塗布後の基材加熱温度は、100以上が好ましく、さらに好ましくは塗布液中の溶媒の沸点以上で基板加熱を行う。この温度で基板加熱をおこなうことにより、塗膜中に含まれるアルコキシドまたはその加水分解重合物の重合反応が未完結で残る場合を減らし、また水や有機溶媒が膜中に残留して加熱後の膜において可視光透過率の低減の原因となることを回避することができる。

【0035】

本発明に係る塗布液へ樹脂バインダーを添加した場合は、それぞれの樹脂の硬化方法に従って硬化させればよい。例えば、紫外線硬化樹脂であれば紫外線を適宜照射すればよく、また常温硬化樹脂であれば塗布後そのまま放置しておけばよい。この構成を採ると、既存の窓ガラス等への現場での塗布が可能である。

【0036】

本発明に係る日射遮蔽膜では、膜中にATO粒子が分散しているため、物理的成膜法により成膜された酸化物薄膜のように結晶が緻密に膜内を埋めた鏡面状表面をもつ膜に比べると、可視光領域での反射が少なくギラギラした外観を呈することが回避できる。それに加えて本発明に係る日射遮蔽膜は、上述したように可視から近赤外域にプラズマ周波数を持つため、これに伴うプラズマ反射が近赤外域で大きくなる。ここで本発明に係る日射遮蔽膜の可視光領域の反射をさらに抑制したい場合には、本発明のATO粒子分散膜の上に、 SiO_2 や MgF_2 のような低屈折率の膜を成膜することにより、容易に視感反射率1%以下の多層膜を得ることができる。

【0037】

本発明に係るATOを含有する日射遮蔽材料、塗布液、日射遮蔽膜、日射遮蔽用透明基材に、さらなる紫外線遮蔽機能を付与させるため、無機系の酸化チタンや酸化亜鉛、酸化セリウムなどの微粒子、有機系のベンゾフェノンやベンゾトリアゾールなどの1種もしくは2種以上を添加してもよい。

【0038】

また、本発明に係るATOを含有する日射遮蔽材料、塗布液、日射遮蔽膜、日射遮蔽用透明基材に、さらなる熱線遮蔽機能を付与させるため、他の熱線遮蔽性物質と組み合わせて使用してもよい。例えば、赤外領域においてATO単独では比較的遮蔽力の弱いところ、即ち、780～1200nmの波長付近を遮蔽する六ホウ化物粒子やインジウム錫酸化物粒子などの物質と組み合わせることによってさらに熱線遮蔽性の高い透明体とすることもできる。

【0039】

本発明に係る日射遮蔽膜は、焼成時の熱による塗布成分の分解あるいは化学反応を利用して目的の日射遮蔽膜を形成するものではないため、特性の安定した均一な膜厚の透過膜を形成することができる。

10

20

30

40

50

このように本発明によれば、可視光透過率80%としたとき、波長域300~2100nmの赤外光に対する日射透過率が65%未満で、かつヘイズ値が1%未満であり、可視光透過率70%以上としたときの波長域300~2100nmの赤外光に対する日射透過率が60%未満で、かつヘイズ値が1%未満である日射遮蔽膜の製造が可能である。

【0040】

また、日射遮蔽膜中に含有されるATO粒子は無機材料であるので有機材料と比べて耐候性は非常に高く、例えば太陽光線（紫外線）の当たる部位に使用しても色や諸機能の劣化はほとんど生じず好ましい。

【0041】

以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定 10
されるものでない。

なお、得られた日射遮蔽膜試料の可視光透過率や日射透過率は、日立製作所（株）製の分光光度計U-4000を用いて測定した。ヘイズ値は、村上色彩技術研究所（株）製HR-200を用いて測定した。膜の光学特性評価においては、線径の異なる3種のパーコーターで成膜し、可視光透過率80%、および75%のときの日射透過率およびヘイズ値を前記膜の3点プロットから求めた。

【0042】

（実施例1）

水1485.1mlに $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 58.1gを溶解した25 の水溶液へ、メタノール150mlに SbCl_3 5.2gを溶解した溶液と、5Nの NH_4OH 水溶液150 20
mlとを、常温で26分間をかけて並行滴下し、滴下終了後さらに10分間、水溶液を攪拌し、錫とアンチモンの水酸化物を生成させた。

次にこの沈殿物を、デカンテーションにより、1回に付き1000mlのイオン交換水による洗浄を繰り返し行った後、一晚乾燥させた。

得られた乾燥物を乳鉢で粉碎し、これを700 で1時間焼成することによってATO粉末を得た。

【0043】

得られたATO粉末20重量%、トルエン70重量%、分散剤10重量%、さらに充填率63%相当の0.3mmジルコニアビーズを入れた容器をペイントシェイカーにて12時間の分散処理を行ってATO分散液を得た。このときのATO分散粒径は75.9nmで 30
あった。

次に、このATO分散液にバインダーとしてアクリル系UV硬化樹脂（固形分70%）を加えて攪拌し、アンチモン錫酸化物の分散液77.7重量%、バインダー22.3重量%からなる塗布液を調製し、番手60、24、6のバーを用いて、それぞれ50μm厚のPETフィルムに塗布した後、80 で30秒乾燥し、さらに紫外線を照射して膜Aを得た。

図2に示すように、膜Aの可視光透過率を80%に規格化したときの日射透過率は64.5%、ヘイズ値は0.70%であり、可視光透過率を75%に規格化したときの日射透過率は55.0%、ヘイズ値は0.70%であった。

【0044】

（実施例2）

前記得られた乾燥物の焼成を、600 で行った以外は実施例1と同様にして膜Bを得た。

このときのATO分散粒径は56.1nmであった。

図2に示すように、膜Bの可視光透過率を75%に規格化したときの日射透過率は56.0%、ヘイズ値は0.79%であった。

【0045】

（実施例3）

前記得られた乾燥物の焼成を、800 で行った以外は実施例1と同様にして膜Cを得た。

このときの A T O 分散粒径は 6 4 . 1 n m であった。

図 2 に示すように、膜 C の可視光透過率を 8 0 % に規格化したときの日射透過率は 6 4 . 8 %、ヘイズ値は 0 . 8 0 % であり、可視光透過率を 7 5 % に規格化したときの日射透過率は 5 6 . 4 %、ヘイズ値は 0 . 8 0 % であった。

【 0 0 4 6 】

(実施例 4)

前記得られた乾燥物の焼成を、 9 0 0 で行った以外は実施例 1 と同様にして膜 D を得た。

このときの A T O 分散粒径は 5 9 . 7 n m であった。

図 2 に示すように、膜 D の可視光透過率を 7 5 % に規格化したときの日射透過率は 5 6 . 5 %、ヘイズ値は 0 . 8 2 % であった。

【 0 0 4 7 】

(参考例 1)

前記得られた乾燥物の焼成を、 4 0 0 で行った以外は実施例 1 と同様にして膜 E を得た。

このときの A T O 分散粒径は 1 3 1 . 4 n m であった。

図 2 に示すように、膜 E の可視光透過率を 8 0 % に規格化したときの日射透過率は 6 7 % を超える 7 2 . 0 %、ヘイズ値は 0 . 7 0 % であり、可視光透過率を 7 5 % に規格化したときの日射透過率は 6 2 . 5 %、ヘイズ値は 0 . 7 5 % であった。

【 0 0 4 8 】

(参考例 2)

前記得られた乾燥物の焼成を、 4 8 0 で行った以外は実施例 1 と同様にして膜 F を得た。

図 2 に示すように、膜 F の可視光透過率を 8 0 % に規格化したときの日射透過率は 6 7 % を超える 7 0 . 0 %、ヘイズ値は 0 . 7 7 % であった。

【 0 0 4 9 】

(参考例 3)

前記得られた乾燥物の焼成を、 1 1 5 0 で行った以外は実施例 1 と同様にして膜 G を得た。

このときの A T O 分散粒径は 1 2 3 . 6 n m であった。

図 2 に示すように、膜 G の可視光透過率を 7 5 % に規格化したときの日射透過率は 6 6 . 4 %、ヘイズ値は 2 . 5 0 % であった。

【 0 0 5 0 】

(実施例 5)

前記得られた乾燥物の焼成を、 5 0 0 で 2 時間行った以外は実施例 1 と同様にして膜 H を得た。

このときの A T O 分散粒径は 7 2 . 6 n m であった。

図 2 に示すように、膜 H の可視光透過率を 8 0 % に規格化したときの日射透過率は 6 4 . 5 %、ヘイズ値は 0 . 7 4 % であり、可視光透過率を 7 5 % に規格化したときの日射透過率は 5 7 . 5 %、ヘイズ値は 0 . 7 8 % であった。

【 0 0 5 1 】

(実施例 6)

前記共沈物を生成させる際の水溶液の温度を 4 3 とし、得られた乾燥物の焼成を、 8 0 0 で行った以外は実施例 1 と同様にして膜 I を得た。

このときの A T O 分散粒径は 5 6 . 1 n m であった。

図 2 に示すように、膜 I の可視光透過率を 8 0 % に規格化したときの日射透過率は 6 4 . 0 %、ヘイズ値は 0 . 8 0 % であり、可視光透過率を 7 5 % に規格化したときの日射透過率は 5 5 . 6 %、ヘイズ値は 0 . 8 0 % であった。

【 0 0 5 2 】

(比較例 1)

10

20

30

40

50

前記共沈物を生成させる際の水溶液の温度を60とした以外は実施例1と同様にして膜Jを得た。

このときのATO分散粒径は70.6nmであった。

図2に示すように、膜Jの可視光透過率を80%に規格化したときの日射透過率は65%未満の64.8%であったが、ヘイズ値は1%を超える1.20%であり、可視光透過率を75%に規格化したときの日射透過率は57.0%、ヘイズ値は1.20%であった。

【0053】

(実施例7)

錫とアンチモンの水酸化物を生成させる際、メタノール150mlに SbCl_3 2.98gを溶解させる以外は実施例1と同様にして膜Kを得た。

10

このときのATO分散粒径は52.4nmであった。

図2に示すように、膜Kの可視光透過率を75%に規格化したときの日射透過率は55.5%、ヘイズ値は0.80%であった。

【0054】

(実施例8)

錫とアンチモンの水酸化物を生成させる際、メタノール150mlに SbCl_3 4.07gを溶解させる以外は実施例1と同様にして膜Lを得た。

このときのATO分散粒径は57.0nmであった。

図2に示すように、膜Lの可視光透過率を75%に規格化したときの日射透過率は58.0%、ヘイズ値は0.70%であった。

20

【0055】

(実施例9)

前記得られた乾燥物の焼成時間を、2時間とした以外は実施例1と同様にして膜Mを得た。

図2に示すように、膜Mの可視光透過率を80%に規格化したときの日射透過率は63.1%、ヘイズ値は0.67%であった。

【0056】

(実施例10)

錫化合物の原料を $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 57.5gとし、それ以外の条件は実施例1と同様にして膜Nを得た。

30

図2に示すように、膜Nの可視光透過率を80%に規格化したときの日射透過率は64.8%、ヘイズ値は0.92%であった。

【0057】

(実施例11)

アンチモン化合物の原料を SbBr_3 8.2gとし、それ以外の条件は実施例1と同様にして膜Oを得た。

図2に示すように、膜Oの可視光透過率を80%に規格化したときの日射透過率は64.7%、ヘイズ値は0.96%であった。

【0058】

【発明の効果】

40

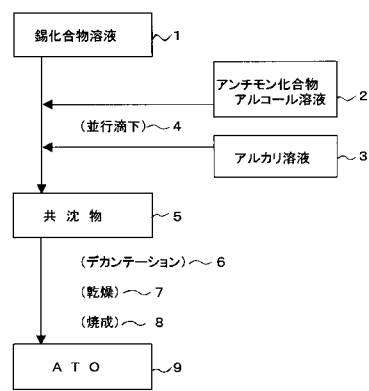
以上、詳述したように本発明は、50以下の錫化合物の溶液に、アンチモン化合物を溶解したアルコール溶液とアルカリ溶液とを並行滴下して共沈物を生成させ、得られた共沈物を焼成することにより、高い可視光透過率と低い日射透過率と低いヘイズ値とを有する日射遮蔽膜へ適用される日射遮蔽材料を製造した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアンチモン錫酸化物の製造フロー図である。

【図2】本発明に係るアンチモン錫酸化物を用いて成膜した日射遮蔽膜試料の光学特性測定結果の一覧表である。

【図 1】



【図 2】

	分散粒径 (mm)	日射遮蔽膜	可視光透過率 80%規格化		可視光透過率 75%規格化	
			日射透過 率(%)	ヘイズ (%)	日射透過 率(%)	ヘイズ (%)
実施例1	75.9	膜A	64.5	0.7	55	0.7
実施例2	56.1	膜B			56	0.79
実施例3	64.1	膜C	64.8	0.8	56.4	0.8
実施例4	59.7	膜D			56.5	0.82
参考例1	131.4	膜E	72	0.7	62.5	0.75
参考例2		膜F	70	0.77		
参考例3	123.6	膜G			66.4	2.5
実施例5	72.6	膜H	64.5	0.74	57.5	0.78
実施例6	56.1	膜I	64	0.8	55.6	0.8
比較例1	70.6	膜J	64.8	1.2	57	1.2
実施例7	52.4	膜K			55.5	0.8
実施例8	57	膜L			58	0.7
実施例9		膜M	63.1	0.67		
実施例10		膜N	64.8	0.92		
実施例11		膜O	64.7	0.96		

フロントページの続き

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平05-279042(JP,A)

特開昭57-071822(JP,A)

特開平03-263705(JP,A)

特開平09-208840(JP,A)

特開平03-103341(JP,A)

特開昭61-286224(JP,A)

斎藤光正, 注目の材料6 ATO超微粒子による透明性熱線遮蔽材料, コンバーテック7月号,
1997年 7月15日, p1-5

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 25/00-47/00