

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133370 A1

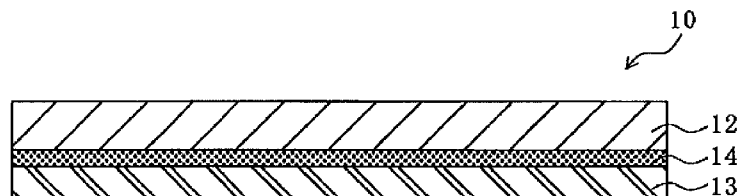
- (51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C03C 27/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057864
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 27 日(27.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-071437 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 誠夫 (HASHIMOTO Masao) [JP/JP]; 〒2448510 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町 1 番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内 Kanagawa (JP). 鈴木 裕二 (SUZUKI Yuji) [JP/JP]; 〒2448510 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町 1 番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 江藤 聡明 (ETOH Toshiaki); 〒1040031 東京都中央区京橋 2-8-18 昭和ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HEAT RAY-SHIELDING LAMINATE AND FILM ROLL OF SAME

(54) 発明の名称: 熱線遮蔽性積層体及びそのフィルムロール

[図1]



(57) Abstract: Provided is a heat ray-shielding laminate, which can be stored for a long period of time, and wherein a fluororesin layer and an EVA layer can be arranged adjacent to each other. A heat ray-shielding laminate (10) which comprises an ethylene-vinyl acetate copolymer layer (12) that contains a silane coupling agent and a fluororesin layer (14) that contains tungsten oxide and/or a composite tungsten oxide. The heat ray-shielding laminate (10) is characterized in that: the ethylene-vinyl acetate copolymer layer (12) and the fluororesin layer (14) are arranged adjacent to each other or arranged in outermost layers that face each other; the silane coupling agent is a silane coupling agent that is represented by formula (I) $R^2-Si(OR^1)_3$ (wherein R^1 represents an alkyl group having 2-5 carbon atoms, and R^2 represents an ethylenically unsaturated group or a group that has an ethylenically unsaturated group); and the silane coupling agent is contained in an amount of 0.1-2.5 parts by mass per 100 parts by mass of the ethylene-vinyl acetate copolymer.

(57) 要約: 長期保存が可能なフッ素樹脂層とEVA層が隣接し得る熱線遮蔽性積層体を提供すること。シランカップリング剤を含むエチレン-酢酸ビニル共重合体層12と、タングステン酸化物及び/又は複合タングステン酸化物を含むフッ素樹脂層14とを含む熱線遮蔽性積層体10であって、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体層12とフッ素樹脂層14とが、隣接するか、又は互いに対向する最外層にあり、前記シランカップリング剤が、次式 (I) $R^2-Si(OR^1)_3$ (I) (但し、 R^1 が炭素数2~5のアルキル基であり、 R^2 がエチレン性不飽和基又はエチレン性不飽和基を有する基である。) で表わされるシランカップリング剤であり、該シランカップリング剤の含有量が、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.1~2.5質量部であることを特徴とする熱線遮蔽性積層体10。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱線遮蔽性積層体及びそのフィルムロール

技術分野

[0001] 本発明は、長期保存が可能な熱線遮蔽性積層体及びそのフィルムロールに関する。

背景技術

[0002] 従来から、オフィスビル等の建築物及びバス、乗用車、電車等の車両・鉄道等の空調負荷を低減するために、これらの窓に、太陽光中の近赤外線（熱線）を遮蔽する熱線遮蔽ガラスが知られている（例えば、特許文献1）。熱線遮蔽ガラスは、熱線遮蔽性を有するフィルム積層体をガラス板に接着することにより製造されるが、この熱線遮蔽性を有するフィルム積層体としては、例えば、プラスチックフィルムの一方の面に熱線遮蔽層を形成し、ガラス板と接着させるための接着樹脂層を、プラスチックフィルムの他方の面又は熱線遮蔽層上に積層したもの等が知られている。また、熱線遮蔽層や接着樹脂層等から構成される合わせガラス用中間膜を2枚のガラス板で挟持した熱線遮蔽合わせガラスも知られている（特許文献2）。

[0003] このような接着樹脂層の接着樹脂としては、一般にエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）が用いられており、これにシランカップリング剤を含有させることで接着性の向上が図られている。また、熱線遮蔽層は、熱線遮蔽剤としてのタングステン酸化物をバインダ樹脂に分散させてプラスチックフィルム上に塗布、乾燥させることにより形成される。このバインダ樹脂としては、タングステン酸化物に起因する青変の防止に優れることから特にフッ素樹脂が用いられている。

[0004] このような熱線遮蔽ガラスや合わせガラスは、一般に、熱線遮蔽層が形成されたプラスチックフィルム及び接着樹脂層（EVAシート）が、フィルム製造メーカーにて製造された後、熱線遮蔽ガラス製造メーカーに運搬され、ガラスと接着一体化することにより製造される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-006271

特許文献2：特開2009-062409

特許文献3：特開2001-121657

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、フッ素樹脂を含む熱線遮蔽層（フッ素樹脂層）とEVA層が隣接したフィルム積層体を長期間保存すると、経時的にそのEVA層の接着性能が低下する場合がある。そのため、ガラスと接着一体化する場合には、フィルム積層体として製造した後、短期間のうちにガラスと接着一体化するか、あるいは各フィルムを別々に保管した後、各フィルムとガラスを接着一体化することが必要であり、熱線遮蔽ガラスの効率的な生産を行うことが難しかった。

[0007] また、フィルム積層体として製造する場合には、保存時や運搬時の取り扱い性の点からロール状に製品化されることから、フッ素樹脂層とEVA層が直接隣接していない場合であっても、各層がそれぞれ最外面に積層されたフィルム積層体は、ロール状に巻回した状態でフッ素樹脂層とEVA層が隣接し、これによりEVA層の接着性の低下が起こる場合もある。

[0008] 特許文献2には、フッ素樹脂層とEVA層が隣接した積層体が開示されており、この積層体は、フッ素樹脂層上にシランカップリング剤を実質的に含まない第1のEVA層を設け、更にその第1のEVA層の他方の面にシランカップリング剤を含む第2のEVA層を設けることにより、EVA層の接着性の向上が図られているが、特許文献2には、この積層体を長期保存した場合の接着力の低下の問題については特に記載されておらず、また積層体の構造も複雑である。

[0009] したがって、本発明の目的は、シランカップリング剤を含むエチレン-酢

酸ビニル共重合体層と、タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物を含むフッ素樹脂層を有する熱線遮蔽性積層体であって、この積層体を長期間保存した場合に生じる恐れのあるEVA層の接着性の低下を抑制することができる熱線遮蔽性積層体を提供することにある。

[0010] また、本発明の目的は、長期保存が可能な上記熱線遮蔽性積層体を含む熱線遮蔽合わせガラス用中間膜を提供することにある。

[0011] 更に、本発明の目的は、長期保存に適した上記熱線遮蔽性積層体又は上記合わせガラス用中間膜をロール状に巻回させてなるフィルムロールを提供することにある。

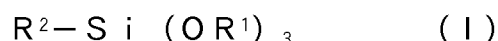
課題を解決するための手段

[0012] 上記フッ素樹脂層と隣接状態でのEVA層の経時的な接着性の低下は、EVA中に含まれるシランカップリング剤がEVA層の表面にブリードアウトして縮合反応し、その生成物が接着を阻害することが原因と考えられる。本発明者は、種々のシランカップリング剤について検討した結果、加水分解性基として炭素数2～5のアルコキシ基を有するシランカップリング剤を使用した場合には、上記接着を阻害する生成物が発生しにくく、長期保存時の接着性の低下を抑制することができることを見出し、本発明に至った。

[0013] したがって、上記目的は、シランカップリング剤を含むエチレンー酢酸ビニル共重合体層と、タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物を含むフッ素樹脂層とを含む熱線遮蔽性積層体であって、

前記エチレンー酢酸ビニル共重合体層とフッ素樹脂層とが、隣接するか、又は互いに対向する最外層にあり、

前記シランカップリング剤が、下記式(1)



(但し、 R^1 が炭素数2～5のアルキル基であり、 R^2 がエチレン性不飽和基又はエチレン性不飽和基を有する基である。)

で表わされるシランカップリング剤であり、

該シランカップリング剤の含有量が、前記エチレンー酢酸ビニル共重合体

100質量部に対して0.1～2.5質量部であることを特徴とする熱線遮蔽性積層体により達成される。

[0014] 本発明の好ましい態様は以下の通りである。

(1) R¹がエチル基である。

(2) 当該積層体を、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体層と前記フッ素樹脂層とが隣接した状態で、温度30℃、湿度80%RHの環境下で6カ月放置した後、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体層上にガラスを積層させた状態で架橋硬化させ、その架橋硬化後のエチレン-酢酸ビニル共重合体層のガラスとの接着力が、JIS K 6854-2に準拠して測定して、3N/cm以上である。

(3) 更に、透明プラスチックフィルムを含む。

[0015] また、上記目的は、本発明の積層体を含むことを特徴とする熱線遮蔽合わせガラス用中間膜により達成される。

[0016] 更に、上記目的は、本発明の積層体又は本発明の合わせガラス用中間膜をロール状に巻回させてなるフィルムロールにより達成される。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、熱線遮蔽性積層体及び熱線遮蔽合わせガラス用中間膜を長期に亘り保存可能である。したがって、熱線遮蔽性積層体及び合わせガラス用中間膜を生産した後、大量にストックすることができ、必要時に輸送や熱線遮蔽ガラス等の製造に使用することができるので、生産の効率化が図られる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の熱線遮蔽性積層体の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の熱線遮蔽性積層体の一例を示す概略断面図である。

[図3]図2に示す熱線遮蔽性積層体を重ねた状態を示す概略断面図である。

[図4]本発明の熱線遮蔽合わせガラス用中間膜の一例を示す概略断面図である。

。

[図5]本発明の熱線遮蔽ガラスの一例を示す概略断面図である。

[図6]本発明の熱線遮蔽ガラスの一例を示す概略断面図である。

[図7]本発明の熱線遮蔽合わせガラスの一例を示す概略断面図である。

[図8]接着力の評価である180℃ピール試験の説明図である。

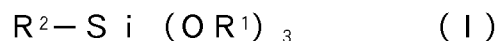
発明を実施するための形態

[0019] 上述したように、本発明の熱線遮蔽性積層体は、エチレンー酢酸ビニル共重合体層（EVA層）とフッ素樹脂層とが、隣接するか、又は互いに対向する最外層にある。

[0020] EVA層とフッ素樹脂層が隣接している熱線遮蔽性積層体としては、例えば、図1に示すように、透明プラスチックフィルム13上に形成されたフッ素樹脂層14上にEVA層12を積層した積層体が挙げられる。また、EVA層とフッ素樹脂層とが互いに対向する最外層にある熱線遮蔽性積層体としては、例えば、図2に示すように、透明プラスチックフィルム23の一方の面にフッ素樹脂層24を形成し、プラスチックフィルム23の他方の面にEVA層22を積層した積層体が挙げられる。以下、本発明を詳細に説明する。

[0021] [シランカップリング剤]

本発明においてエチレンー酢酸ビニル共重合体層に含まれるシランカップリング剤は、下記式（I）



（但し、 R^1 が炭素数2～5のアルキル基であり、 R^2 がエチレン性不飽和基又はエチレン性不飽和基を有する基である。）

で表わされるシランカップリング剤である。

[0022] R^1 の炭素数が2未満のアルキル基、即ちメチル基であるシランカップリング剤は、過度に反応性が高く、EVA層の表面にブリードした後重縮合して接着阻害生成物が生じることがある。炭素数が6以上のアルキル基であると、反応性に乏しくなり、十分な接着力が得られない場合がある。

[0023] また、 R^2 が上記定義で表わされる基であれば、高い接着性を得ることができる。 R^2 のエチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、メタクリロキ

シ（メタクリロイルオキシ）基、アクリロキシ（アクリロイルオキシ）基等が挙げられる。R²の具体例としては、ビニル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基、 γ -メタクリロキシエチル基、 γ -メタクリロキシメチル基等が挙げられる。

[0024] 式（I）で表わされるシランカップリング剤の好ましい具体例は、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリペントキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリペントキシシラン等である。

[0025] この中でも特に好ましいものは、R¹がエチル基である、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランである。

[0026] 本発明において、上記シランカップリング剤は、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.1～2.5質量部、好ましくは0.1～2.0質量部、特に好ましくは0.5～2.0質量部の量で添加する。0.1質量部より少ないと十分な接着力が得られない場合があり、2.5質量部より多いと、ブリードアウトが生じる場合がある。

[0027] [エチレン-酢酸ビニル共重合体層]

本発明において、エチレン-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニルの含有量は、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して20～35質量%、さらに22～30質量%、特に24～28質量%とするのが好ましい。酢酸ビニルの含有量が、20質量%未満であると、高温で架橋硬化させる場合に得られるフィルムの透明性が充分でない恐れがあり、35質量%を超えると、カルボン酸、アルコール、アミン等が発生し隣接層との界面で発泡が生じ易くなる恐れがある。

[0028] 本発明のEVA層は、エチレン-酢酸ビニル共重合体に加えて、さらにポリビニルアセタール系樹脂（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール（PVB樹脂）、変性PVB）、塩化ビニル樹脂を副次的に使用し

ても良い。その場合、特にPVBが好ましい。また、EVAのメルト・フロー・インデックス(MFR)は、4.0~30.0g/10分、特に8.0~18.0g/10分であることが好ましい。

[0029] EVA層は架橋剤を含むのが好ましい。これにより、EVAの架橋密度を向上させることができ優れた接着力を発現することができる。架橋剤としては、有機過酸化物を用いることが好ましい。

[0030] 有機過酸化物としては、100℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであれば、どのようなものでも使用することができる。有機過酸化物は、一般に、成膜温度、組成物の調整条件、硬化(貼り合わせ)温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して選択される。特に、半減期10時間の分解温度が70℃以上のものが好ましい。

[0031] この有機過酸化物の例としては、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3-ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ビスパーオキシベンゾエート、ブチルヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、ヒドロキシヘブチルパーオキサイド、クロロヘキサノンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクトエート、コハク酸パーオキサイド、アセチルパーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド、*t*-ブ

チルパーオキシイソブチレーオ及び2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシア
イドを挙げることができる。

[0032] EVA層における有機過酸化物の含有量は、EVA100質量部に対して、
1～10質量部、特に1～5質量部であるのが好ましい。

[0033] さらに、EVA層は、架橋助剤を含んでいることが好ましい。架橋助剤は、
エチレン-酢酸ビニル共重合体の架橋密度を向上させ、EVA層の接着性
及び耐久性を向上させることができる。

[0034] 前記架橋助剤は、EVA100質量部に対して、好ましくは0.1～3.
0質量部、より好ましくは0.1～2.5質量部で使用される。このような
架橋助剤の含有量であれば、架橋助剤の添加によるガスの発生もなく、エチ
レン-酢酸ビニル共重合体の架橋密度を向上させることができる。

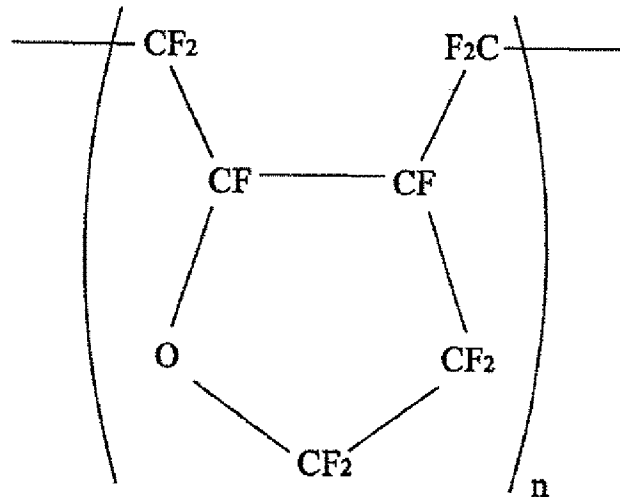
[0035] 前記架橋助剤（官能基としてラジカル重合性基を有する化合物）としては、
、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の3官能の架橋
助剤の他、（メタ）アクリルエステル（例、NKエステル等）の単官能又は
2官能の架橋助剤等を挙げることができる。なかでも、トリアリルシアヌレ
ート及びトリアリルイソシアヌレートが好ましく、特にトリアリルイソシア
ヌレートが好ましい。

[0036] [フッ素樹脂層]

本発明において、フッ素樹脂層は、適当な基板（例えば、プラスチックフ
ィルム）上に形成したフッ素樹脂層でもよく、フッ素樹脂シートそれ自体で
もよい。

[0037] フッ素樹脂の例としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、
テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、
テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重
合体（PFA）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリクロロト
リフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン・エチレン共
重合体（ETFE）、フルオロエチレンビニルエーテル（FEVE）及びエ
チレンクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、下記構造：

[0038] [化1]



(n = 10 ~ 1000)

を有する重合体Aを挙げることができる。これらの中で、上記重合体A、フルオロエチレンビニルエーテル（F E V E）が好ましい。これらの（共）重合体は、さらに官能基（例、アルコキシシリル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、（メタ）アクリロイロキシ基、エポキシ基、カルボキシル基、スルホニル基、アクリレート型イソシアヌレート基、硫酸塩基）を有していても良い。市販されているフッ素樹脂の好ましい例としては、サイトップ（旭硝子（株）製）、ゼッフル（ダイキン化学（株）製）、オプツール（ダイキン化学（株）製）を挙げることができる。これらは、熱可塑性、熱硬化型、又は光（一般に紫外線）硬化型の樹脂である。硬化させる際は、適宜硬化剤、架橋剤を使用することが好ましい。

[0039] [タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物]

フッ素樹脂層はタングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物を含んでいる。

[0040] タングステン酸化物は、一般式 $W_y O_z$ （但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ ）で表される酸化物である。また、複合タングステン酸化物は、上記タングステン酸化物に、元素M（但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr

、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素)を添加した組成を有するものである。これにより、 $z/y = 3.0$ の場合も含めて、 $WyOz$ 中に自由電子が生成され、近赤外線領域に自由電子由来の吸収特性が発現し、 1000 nm 付近の近赤外線吸収材料として有効となる。本発明では、複合タングステン酸化物が好ましい。

[0041] 上述した一般式 $WyOz$ (但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$)で表記されるタングステン酸化物において、タングステンと酸素との好ましい組成範囲は、タングステンに対する酸素の組成比が3よりも少なく、さらには、当該赤外線遮蔽材料を $WyOz$ と記載したとき、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ である。この z/y の値が、2.2以上であれば、赤外線遮蔽材料中に目的以外である WO_2 の結晶相が現れるのを回避することが出来るとともに、材料としての化学的安定性を得ることが出来るので有効な赤外線遮蔽材料として適用できる。一方、この z/y の値が、2.999以下であれば必要とされる量の自由電子が生成され効率よい赤外線遮蔽材料となり得る。

[0042] 複合タングステン酸化物は、安定性の観点から、一般に、 M_xWyOz (但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $(0.001 \leq x/y \leq 1, 2.2 \leq z/y \leq 3)$ で表される酸化物であることが好ましい。アルカリ金属は、水素を除く周期表第1族元素、アルカリ土類金属は周期表第2族元素、希土類元素は、Sc、Y及びランタノイド元素である。特に、赤外線遮蔽材料

としての光学特性、耐候性を向上させる観点から、M元素が、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snのうちの1種類以上であるものが好ましい。

[0043] また、複合タングステン酸化物は、シランカップリング剤で処理されていることが好ましい。優れた分散性が得られ、優れた赤外線カット機能、透明性が得られる。

[0044] 元素Mの添加量を示す x/y の値が0.001より大きければ、十分な量の自由電子が生成され赤外線遮蔽効果を十分に得ることが出来る。元素Mの添加量が多いほど、自由電子の供給量が増加し、赤外線遮蔽効果も上昇するが、 x/y の値が1程度で飽和する。また、 x/y の値が1より小さければ、フッ素樹脂層中に不純物相が生成されるのを回避できるので好ましい。

[0045] 酸素量の制御を示す z/y の値については、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物においても、上述の W_yO_z で表記される赤外線遮蔽材料と同様の機構が働くことに加え、 $z/y = 3.0$ においても、上述した元素Mの添加量による自由電子の供給があるため、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ が好ましく、さらに好ましくは $2.45 \leq z/y \leq 3.0$ である。

[0046] さらに、複合タングステン酸化物が六方晶の結晶構造を有する場合、当該酸化物の可視光領域の透過が向上し、近赤外領域の吸収が向上する。

[0047] この六角形の空隙に元素Mの陽イオンが添加されて存在するとき、可視光領域の透過が向上し、近赤外領域の吸収が向上する。ここで、一般的には、イオン半径の大きな元素Mを添加したとき当該六方晶が形成され、具体的には、Cs、K、Rb、Tl、In、Ba、Sn、Li、Ca、Sr、Feを添加したとき六方晶が形成されやすい。勿論これら以外の元素でも、 WO_6 単位で形成される六角形の空隙に添加元素Mが存在すれば良く、上記元素に限定される訳ではない。

[0048] 六方晶の結晶構造を有する複合タングステン酸化物が均一な結晶構造を有するとき、添加元素Mの添加量は、 x/y の値で0.2以上0.5以下が好ましく、更に好ましくは0.33である。 x/y の値が0.33となること

で、添加元素Mが、六角形の空隙の全てに配置されると考えられる。

[0049] また、六方晶以外では、正方晶、立方晶のタングステンブロンズも赤外線遮蔽効果がある。そして、これらの結晶構造によって、近赤外線領域の吸収位置が変化する傾向があり、立方晶<正方晶<六方晶の順に、吸収位置が長波長側に移動する傾向がある。また、それに付随して可視光線領域の吸収が少ないのは、六方晶<正方晶<立方晶の順である。このため、より可視光領域の光を透過して、より赤外線領域の光を遮蔽する用途には、六方晶のタングステンブロンズを用いることが好ましい。

[0050] 本発明で使用されるタングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物の平均粒子径は、透明性を保持する観点から、10～800 nm、特に10～400 nmであるのが好ましい。これは、800 nmよりも小さい粒子は、散乱により光を完全に遮蔽することが無く、可視光線領域の視認性を保持し、同時に効率良く透明性を保持することができるからである。特に可視光領域の透明性を重視する場合は、さらに粒子による散乱を考慮することが好ましい。この粒子による散乱の低減を重視するとき、平均粒子径は20～200 nm、特に20～100 nmが好ましい。なお、タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物の平均粒子径は、フッ素樹脂層の断面を透過型電子顕微鏡により倍率100万倍程度で観測し、少なくとも100個のタングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物の面積円相当径を求めた数平均値とする。

[0051] 複合タングステン酸化物は、例えば下記のようにして製造される。

[0052] 上記一般式 W_yO_z で表記されるタングステン酸化物、及び／又は、 $M \times W_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物は、タングステン化合物出発原料を不活性ガス雰囲気もしくは還元性ガス雰囲気中で熱処理して得ることができる。

[0053] タングステン化合物出発原料には、3酸化タングステン粉末、もしくは酸化タングステンの水和物、もしくは、6塩化タングステン粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコー

ル中に溶解させた後乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させたのち水を添加して沈殿させこれを乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、金属タングステン粉末から選ばれたいずれか一種類以上であることが好ましい。

[0054] ここで、タングステン酸化物を製造する場合には製造工程の容易さの観点より、タングステン酸化物の水和物粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、を用いることがさらに好ましく、複合タングステン酸化物を製造する場合には、出発原料が溶液であると各元素を容易に均一混合可能となる観点より、タングステン酸アンモニウム水溶液や、6塩化タングステン溶液を用いることがさらに好ましい。これら原料を用い、これを不活性ガス雰囲気もしくは還元性ガス雰囲気中で熱処理して、上述した粒径のタングステン酸化物、または／及び、複合タングステン酸化物を得ることができる。

[0055] また、上記元素Mを含む一般式 $M \times W_y O_z$ で表される複合タングステン酸化物は、上述した一般式 $W_y O_z$ で表されるタングステン酸化物のタングステン化合物出発原料と同様であり、さらに元素Mを、元素単体または化合物の形で含有するタングステン化合物を出発原料とする。ここで、各成分が分子レベルで均一混合した出発原料を製造するためには各原料を溶液で混合することが好ましく、元素Mを含むタングステン化合物出発原料が、水や有機溶媒等の溶媒に溶解可能なものであることが好ましい。例えば、元素Mを含有するタングステン酸塩、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酸化物、等が挙げられるが、これらに限定されず、溶液状になるものであれば好ましい。

[0056] ここで、不活性雰囲気中における熱処理条件としては、650℃以上が好ましい。650℃以上で熱処理された出発原料は、十分な着色力を有し熱線遮蔽剤として効率が良い。不活性ガスとしてはAr、N₂等の不活性ガスを用

いることが良い。また、還元性雰囲気中の熱処理条件としては、まず出発原料を還元性ガス雰囲気中にて100～650℃で熱処理し、次いで不活性ガス雰囲気中で650～1200℃の温度で熱処理することが良い。この時の還元性ガスは、特に限定されないがH₂が好ましい。また還元性ガスとしてH₂を用いる場合は、還元雰囲気の組成として、H₂が体積比で0.1%以上が好ましく、さらに好ましくは2%以上が良い。0.1%以上であれば効率よく還元を進めることができる。

[0057] 水素で還元された原料粉末はマグネリ相を含み、良好な赤外線遮蔽特性を示し、この状態で熱線遮蔽剤として使用可能である。しかし、酸化タングステン中に含まれる水素が不安定であるため、耐候性の面で応用が限定される可能性がある。そこで、この水素を含む酸化タングステン化合物を、不活性雰囲気中、650℃以上で熱処理することで、さらに安定な熱線遮蔽剤を得ることができる。この650℃以上の熱処理時の雰囲気は特に限定されないが、工業的観点から、N₂、Arが好ましい。当該650℃以上の熱処理により、熱線遮蔽剤中にマグネリ相が得られ耐候性が向上する。

[0058] 複合タングステン酸化物は、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。シランカップリング剤が好ましい。これによりバインド樹脂との親和性が良好となり、透明性、熱線カット性の他、各種物性が向上する。

[0059] フッ素樹脂層は、上記タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物をフッ素樹脂100質量部に対して、10～500質量部、さらに20～500質量部、特に30～300質量部含有することが好ましい。

[0060] [熱線遮蔽性積層体及び熱線遮蔽合わせガラス用中間膜]

上述したように、本発明の熱線遮蔽性積層体は、シランカップリング剤を含むEVA層と、タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物を含むフッ素樹脂層とが隣接しているか、又は互いに対向する最外層にある積層体である。

[0061] EVA層は、EVAの他、上述した各成分を含む組成物を、必要に応じて加温しながらロールミル等で混練し、これにより得られた混合物を押出成形、カレンダー成形（カレンダーリング）等によりシート状に成形する方法が用いられる。あるいは、前記混合物を適当な溶剤によって溶かして溶液状とし、この溶液をロールコーター、あるいはナイフコーター、ドクターブレードのような塗布機を用いて適当な支持体上に塗布し、乾燥させてシート状に成形する方法を用いることができる。なお、製膜時の加熱温度は、40～90℃、特に50～80℃とするのが好ましい。EVA層の厚さは特に限定されないが、例えば、50μm～2mm、特に300μm～1mmである。

[0062] また、フッ素樹脂層は、透明プラスチックフィルム上に、タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物の微粒子をフッ素樹脂に分散させた塗布液を塗布、乾燥させることにより（必要によりさらに光等により硬化させることにより）得ることができる。タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物をフッ素樹脂に分散させるには、一般に、予めロールミル、サンドミル、アトライター等を用いて行われる。フッ素樹脂層の厚さは、一般に0.1～50μm、好ましくは0.1～10μm、特に好ましくは0.1～5μmである。透明プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンアフタレート（PEN）フィルム、ポリエチレンブチレートフィルムを挙げることができ、PETフィルムが好ましい。透明プラスチックフィルムの厚さは、10～400μm、特に20～300μmであるのが好ましい。

[0063] 本発明において、EVA層とフッ素樹脂層とが隣接する熱線遮蔽性積層体としては、例えば、図1に示すように、透明プラスチックフィルム13の一方の面にフッ素樹脂層14を形成し、このフッ素樹脂層14上にEVA層12を積層した積層体が挙げられる。

[0064] 本発明において、EVA層とフッ素樹脂層とが互いに対向する最外層にある熱線遮蔽性積層体としては、例えば、図2に示すように、透明プラスチックフィルム23の一方の面にフッ素樹脂層24を形成し、透明プラスチック

フィルム 23 の他方の面に EVA 層 22 を積層した積層体が挙げられる。この場合、熱線遮蔽性積層体 20 自体は、EVA 層 22 とフッ素樹脂層 24 は隣接していないが、保存時等に積層体 20 をロール状とした場合、図 3 に示すように、EVA 層 22 とフッ素樹脂層 24 が隣接状態となる。本発明は、このような構成の積層体を長期保存した場合であっても EVA 層 22 の接着性の低下を抑制することができる。

[0065] また、本発明は、本発明に係る熱線遮蔽性積層体を含む熱線遮蔽合わせガラス用中間膜も提供する。本発明に係る熱線遮蔽合わせガラス用中間膜としては、例えば、図 4 に示すように、透明プラスチックフィルム 43 上に形成されたフッ素樹脂層 44 上に EVA 層 42 を積層し、透明プラスチックフィルム 43 の他方の面に接着樹脂層 45（例えば、EVA シート）を積層した中間膜 40 が挙げられる。

[0066] 図 1、図 2 及び図 4 に示す熱線遮蔽性積層体又は合わせガラス用中間膜は、上述したように各層を積層した後、圧着することにより製造することができる。この場合のラミネート温度としては、例えば、80～110℃である。

[0067] なお、本発明において EVA 層 12、22、42 は接着樹脂層としての機能を有し、フッ素樹脂層 14、24、44 は熱線遮蔽層としての機能を有する。また、本発明の熱線遮蔽性積層体及び中間膜は、上述したように長期に亘り保存可能であるので、長期保存用の熱線遮蔽性積層体及び中間膜として有効である。この場合、長期とは、3 カ月以上、好ましくは 6 カ月以上、特に 6 カ月～2 年のことをいう。

[0068] また、本発明の中間膜用フィルムロールは、上記のように各層を積層した後、サーフェイスワインディング方式（表面巻取方式）等、公知の方法により巻回して製造することができる。ロール状に製品化することで、保存時や運搬時の取り扱い性の向上が図られる。

[0069] [熱線遮蔽ガラス及び熱線遮蔽合わせガラス]

本発明の熱線遮蔽ガラスは、上述した熱線遮蔽性積層体を有していればよ

い。図5は、図1に示す積層体10を用いた熱線遮蔽ガラス50の一例を示す概略断面図である。熱線遮蔽性積層体10のEVA層12の他方の面にガラス板16を積層して接着一体化することにより製造することができる。

[0070] 図6は、図2に示す積層体20を用いた熱線遮蔽ガラス60の一例を示す概略断面図である。熱線遮蔽性積層体20のEVA層22の他方の面にガラス板26を積層して接着一体化することにより製造することができる。

[0071] また、本発明の熱線遮蔽合わせガラスは、上述した熱線遮蔽合わせガラス用中間膜を有していればよい。図7は、図4に示す合わせガラス用中間膜40を用いた合わせガラス70の一例を示す概略断面図である。EVA層42の他方の面にガラス板46Aを設け、接着樹脂層45の他方の面にガラス板46Bを設け、接着一体化することにより製造することができる。

[0072] また、本発明の積層体は、EVA層と前記フッ素樹脂層とが隣接した状態で、温度30℃、湿度80%RHの環境下で6カ月放置した後、エチレンー酢酸ビニル共重合体層上にガラスを積層させた状態で架橋硬化させ、その架橋硬化後のエチレンー酢酸ビニル共重合体層のガラスとの接着力が、JISK 6854-2に準拠して測定して、3N/cm以上、好ましくは5N/cm以上、特に10N/cm以上であることが好ましい。

[0073] 本発明の熱線遮蔽ガラス及び熱線遮蔽合わせガラスを製造するには、例えば、上述したようにガラスと積層した後、脱気し、加熱下に押圧する方法などが用いられる。これらの工程は、例えば、真空袋方式、ニップロール方式等を用いて行われる。これにより、各フィルムとガラス板と接着一体化することができる。

[0074] 製造条件としては、例えば、それぞれガラスを積層した積層体を80～120℃の温度で予備圧着し、100～150℃（特に130℃付近）で10分～1時間加熱処理することによりEVAを架橋させる。また、加熱処理は加圧下で行ってもよい。このとき、積層体を $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ の圧力で加圧しながら行うのが好ましい。架橋後の冷却は一般に室温で行われるが、特に、冷却は速いほど好ましい。

[0075] 本発明におけるガラス板は透明基板であれば良く、例えば、グリーンガラス、珪酸塩ガラス、無機ガラス板、無着色透明ガラス板などのガラス板の他、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（PEN）、ポリエチレンブチレート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のプラスチック製の基板又はフィルムを用いてもよい。耐候性、耐衝撃性等の点でガラス板が好ましい。ガラス板の厚さは、1～20mm程度が一般的である。合わせガラスにおいて両側に配置されるそれぞれのガラス板は、同一のもの用いてもよく、異なる基材を組み合わせて用いてもよい。基材の強度と合わせガラスの用途とを考慮して、組み合わせを決定する。

実施例

[0076] [実施例1～7、比較例1～7]

1. シランカップリング剤を含むEVAシート（EVA層）の作製

表1及び2に示す配合で各材料をロールミルに供給し、70℃において混練してEVAシート用組成物を調製した。前記EVAシート用組成物を、70℃においてカレンダー成形し、放冷後、EVAシート（厚さ0.4mm）を作製した。

[0077] 2. タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物を含むフッ素樹脂層の作製

PETフィルム（200μm）上に、下記のフッ素樹脂層形成用塗布液をバーコータにより塗布し、80℃で30秒間乾燥し、厚さ1μmのフッ素樹脂層を形成した。

（配合）

- ・官能基含有フッ素樹脂（固形分15質量%、MIBK85質量%、オプツールAR-110（前記重合体A）、ダイキン工業（株）製）100質量部
- ・セシウムタングステン酸化物（ $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 、固形分20質量%、MIBK80質量%）100質量部

[0078] 3. 熱線遮蔽性積層体の作製

上記EVAシートを、上記PETフィルム上に形成されたフッ素樹脂層上

に積層し、真空ラミネーターにて100℃の温度で3分間圧着して、熱線遮蔽性積層体を得た。

[0079] <評価方法>

(1) 積層後6カ月後の貯蔵安定性

(i) 初期のガラス接着力

上記積層体のEVA層上にガラス(3mm)を積層した後、真空ラミネーターにて100℃の温度で100分間仮圧着した後、オーブンに入れ、温度120℃の条件で90分架橋させて、接着一体化されたサンプルを得た。

[0080] このサンプルについて、180°ピール試験(JIS K 6854-2、1999年)に準拠して、図8に示すように、ガラス板16とEVA層12との間の一部を剥離し、積層体を180°折り返して引張試験機(島津製作所社製、オートグラフ)を用いて引張速度100mm/分時の引き剥がし力をガラス接着力として測定した。

[0081] (ii) 上記積層体を6カ月保存した後の接着力

上記積層体を6カ月間、温度30℃、湿度80%RHで放置した後、積層体のEVA層上にガラスを積層した後、真空ラミネーターにて100℃の温度で10分間仮圧着した後、オーブンに入れ、温度120℃の条件で90分架橋させた。このサンプルについて、上記と同様にガラス接着力を測定した。

[0082] 結果を表1及び表2に示す。

[0083]

[表1]

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		1	2	3	4	5	6	7	7
配合 (質量部)	EVA*1	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋剤*2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	架橋助剤*3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	シランカップリング剤1*4	0.5	—	—	0.1	2.0	—	—	—
	シランカップリング剤2*5	—	0.5	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤3*6	—	—	0.5	—	—	0.1	2.0	2.0
	シランカップリング剤4*7	—	—	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤5*8	—	—	—	—	—	—	—	—
評価 結果	シランカップリング剤のアルコキシ基の炭素数	2	2	5	2	2	5	5	5
	初期のガラス接着力(N/cm)	15	16	12	14	16	11	13	13
	6カ月保存後のガラス接着力(N/cm)	14	14	11	12	15	10	12	12
その他		—	—	—	—	—	—	—	—

備考)

- * 1 EVAの酢酸ビニルの含有量は26質量%である。
- * 2 架橋剤：1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート
- * 3 架橋助剤：トリアリルイソシアヌレート
- * 4 シランカップリング剤1：γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン
- * 5 シランカップリング剤2：ビニルトリエトキシシラン
- * 6 シランカップリング剤3：γ-メタクリロキシプロピルトリペンチオキシシラン
- * 7 シランカップリング剤4：γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
- * 8 シランカップリング剤5：γ-メタクリロキシプロピルトリヘキソキシシラン

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
配合 (質量部)	EVA*1	100	100	100	100	100	100
	架橋剤*2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	架橋助剤*3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	シランカップリング剤1*4	—	—	—	—	—	0.05
	シランカップリング剤2*5	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤3*6	—	—	—	—	3.0	—
	シランカップリング剤4*7	0.5	—	0.1	—	—	—
	シランカップリング剤5*8	—	1.0	—	—	—	—
	シランカップリング剤のアルコキシ基の炭素数	1	6	1	—	2	5
評価 結果	初期のガラス接着力(N/cm)	20	2	18	0	4	4
	6カ月保存後のガラス接着力(N/cm)	0	0	0	—	3	2
	その他	—	—	—	—	ブリード アウト 発生	ブリード アウト 発生

備考)

* 1～8：表1に同じ

[0085] <評価結果>

添加したシランカップリング剤の加水分解性基が炭素数2～5のアルコキ

シ基である実施例 1～7（上記式（I）の R¹が炭素数 2～5 のアルキル基の場合）は、初期接着力が高く、また 6 カ月後の接着力の低下が小さいことが認められた。

[0086] 一方、アルコキシ基の炭素数が 1 であるシランカップリング剤を使用した比較例 1 及び 3 は 6 カ月後の接着力の低下が大きく、アルコキシ基の炭素数が 6 であるシランカップリング剤を使用した比較例 2 は初期の接着力が低いことが認められた。また、比較例 5～7 に示されているように、加水分解性基が炭素数 2～5 のアルコキシ基であるシランカップリング剤であっても含有量が 3.0 質量部の場合はブリードアウトが発生し、0.05 質量部の場合には十分な接着力が得られなかった。

産業上の利用可能性

[0087] 貯蔵安定性に優れる本発明の熱線遮蔽性積層体によれば、熱線遮蔽ガラス及び熱線遮蔽合わせガラスの生産の効率化が図られる。

符号の説明

[0088] 10、20 熱線遮蔽性積層体
12、22、42 EVA 層
13、23、43 透明プラスチックフィルム
14、24、44 フッ素樹脂層
45 接着樹脂層
16、26、46A、46B ガラス板
40 熱線遮蔽性合わせガラス用中間膜
50、60 熱線遮蔽ガラス
70 熱線遮蔽合わせガラス

請求の範囲

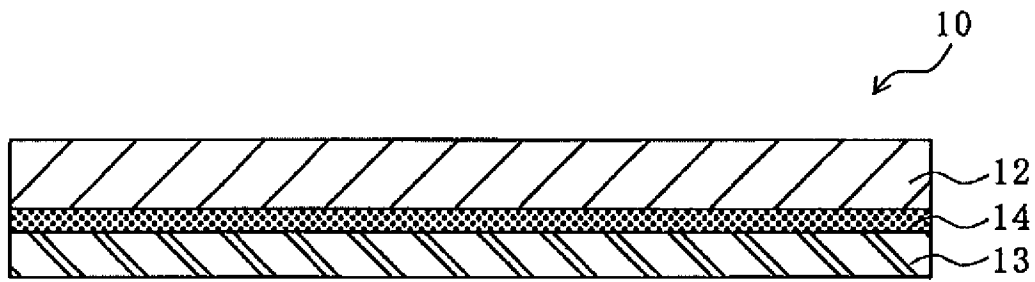
- [請求項1] シランカップリング剤を含むエチレンー酢酸ビニル共重合体層と、
タングステン酸化物及び／又は複合タングステン酸化物を含むフッ素樹脂層とを含む熱線遮蔽性積層体であって、
前記エチレンー酢酸ビニル共重合体層とフッ素樹脂層とが、隣接するか、又は互いに対向する最外層にあり、
前記シランカップリング剤が、下記式 (I)
- $$R^2-Si(O R^1)_3 \quad (I)$$
- (但し、 R^1 が炭素数2～5のアルキル基であり、 R^2 がエチレン性不飽和基又はエチレン性不飽和基を有する基である。)
で表わされるシランカップリング剤であり、
該シランカップリング剤の含有量が、前記エチレンー酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.1～2.5質量部であることを特徴とする熱線遮蔽性積層体。
- [請求項2] R^1 がエチル基であることを特徴とする請求項1に記載の熱線遮蔽性積層体。
- [請求項3] 当該積層体を、前記エチレンー酢酸ビニル共重合体層と前記フッ素樹脂層とが隣接した状態で、温度30℃、湿度80％RHの環境下で6カ月放置した後、前記エチレンー酢酸ビニル共重合体層上にガラスを積層させた状態で架橋硬化させ、その架橋硬化後のエチレンー酢酸ビニル共重合体層のガラスとの接着力が、JIS K 6854-2に準拠して測定して、3N/cm以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱線遮蔽性積層体。
- [請求項4] 更に、透明プラスチックフィルムを含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の熱線遮蔽性積層体。
- [請求項5] 請求項1～4の何れか1項に記載の熱線遮蔽性積層体を含むことを特徴とする熱線遮蔽合わせガラス用中間膜。
- [請求項6] 請求項1～4の何れか1項に記載の熱線遮蔽性積層体又は請求項5

に記載の熱線遮蔽合わせガラス用中間膜をロール状に巻回させてなるフィルムロール。

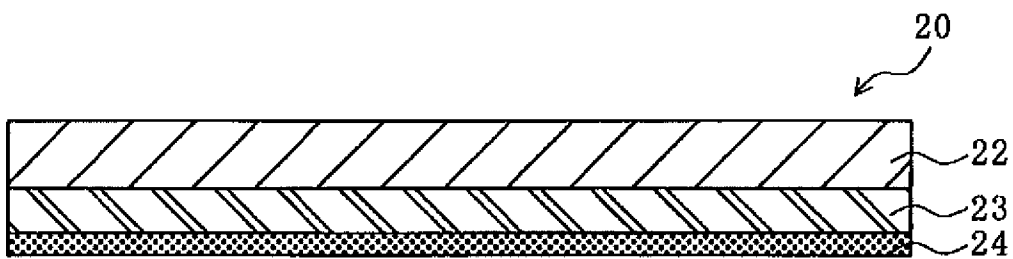
[請求項7] 請求項1～4の何れか1項に記載の熱線遮蔽性積層体を用いたことを特徴とする熱線遮蔽ガラス。

[請求項8] 請求項5に記載の熱線遮蔽合わせガラス用中間膜を用いたことを特徴とする合わせガラス。

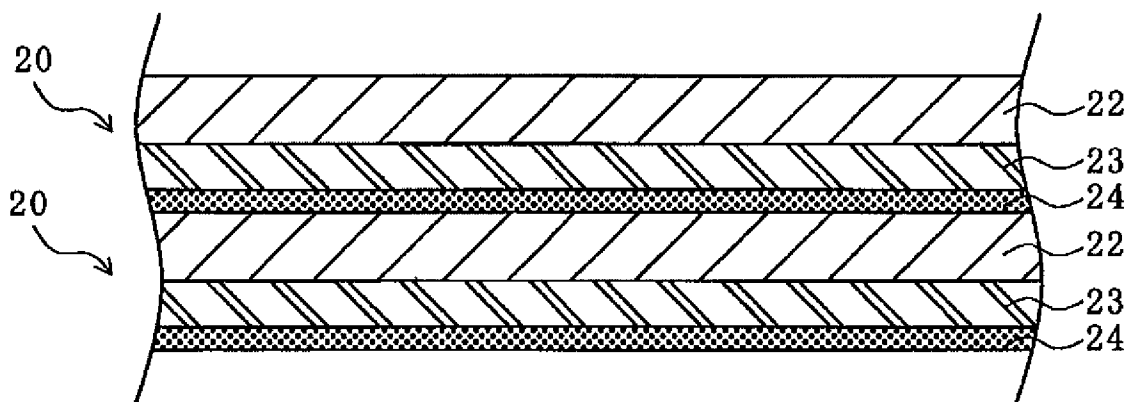
[図1]



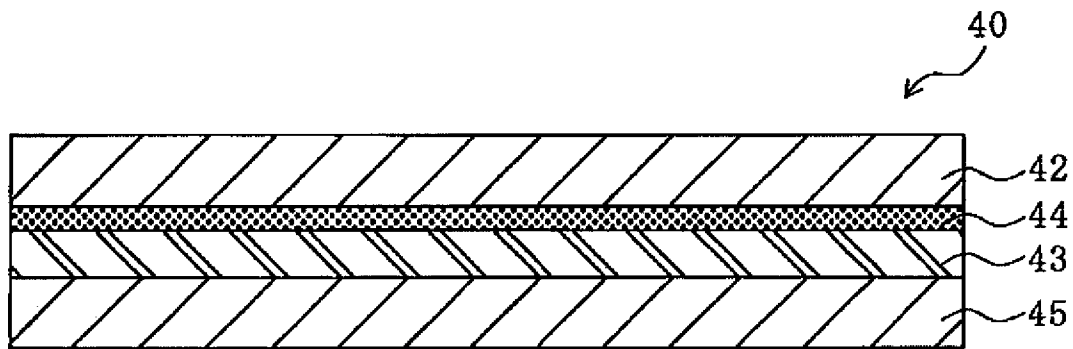
[図2]



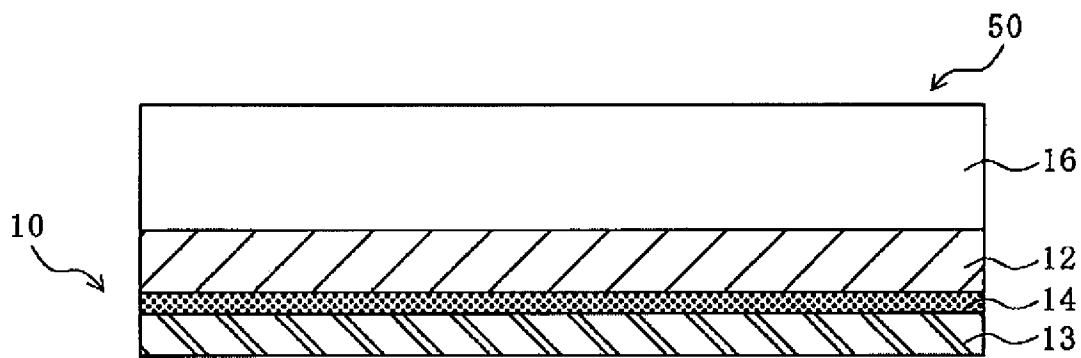
[図3]



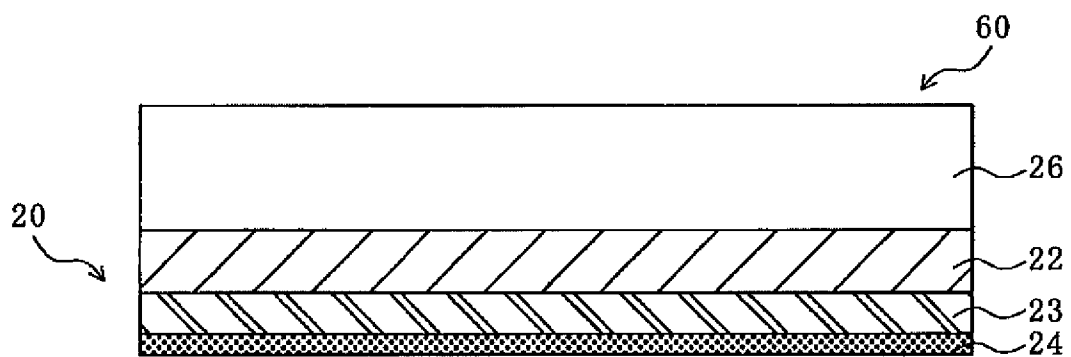
[図4]



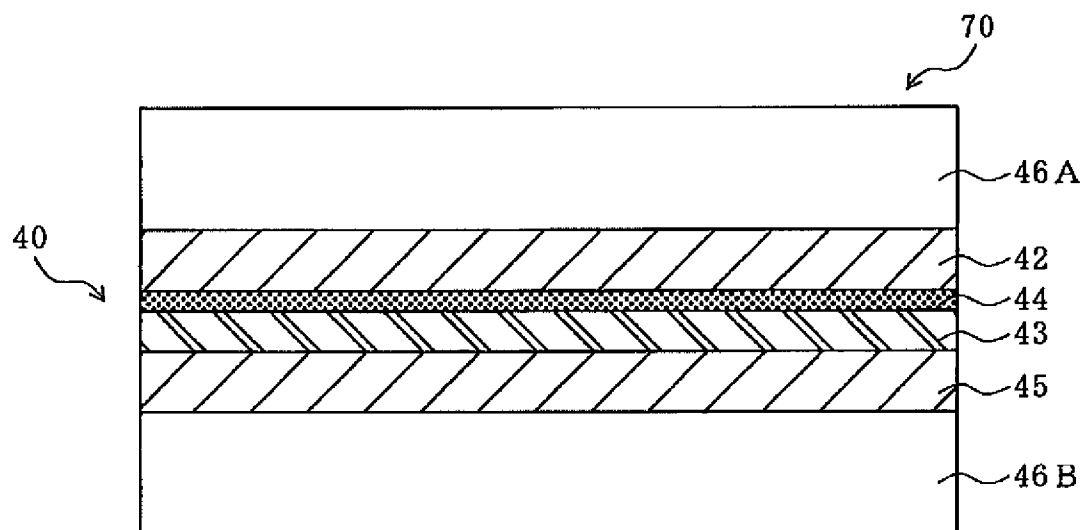
[図5]



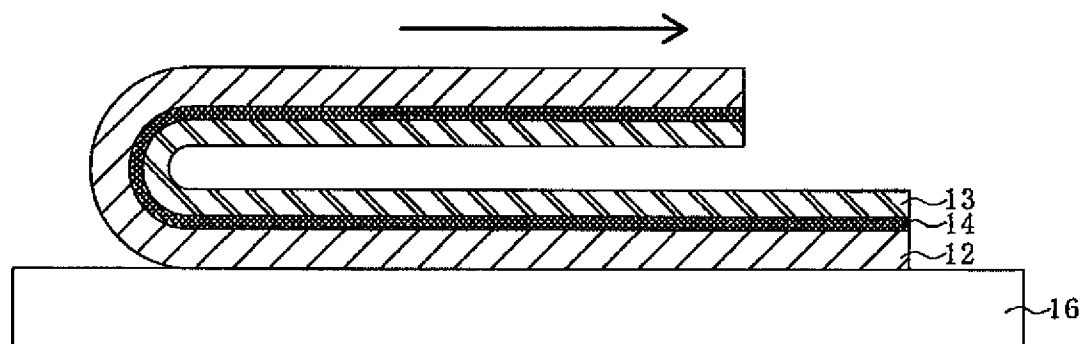
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/18(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C03C27/00-29/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-089452 A (Bridgestone Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraphs [0001], [0030], [0062] to [0086], [0092] to [0095], [0099] to [0102]; examples; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-5, 7, 8 6
Y	JP 2009-084127 A (Bridgestone Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), claim 1; paragraph [0001] (Family: none)	6
A	JP 2010-275160 A (Bridgestone Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraphs [0001], [0040], [0072] to [0077], [0093] to [0101]; examples (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June, 2012 (19.06.12)

Date of mailing of the international search report

26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C03C27/00-29/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-089452 A (株式会社ブリヂストン) 2010.04.22, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0030】、	1 - 5, 7, 8
Y	【0062】 - 【0086】、【0092】 - 【0095】、 【0099】 - 【0102】、【実施例】、【図1】 - 【図5】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2009-084127 A (株式会社ブリヂストン) 2009.04.23, 【請求項1】、【0001】 (ファミリーなし)	6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 大輔

4 S

4 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-275160 A (株式会社ブリヂストン) 2010.12.09, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0040】、 【0072】－【0077】、【0093】－【0101】、【実施例】 (ファミリーなし)	1－8