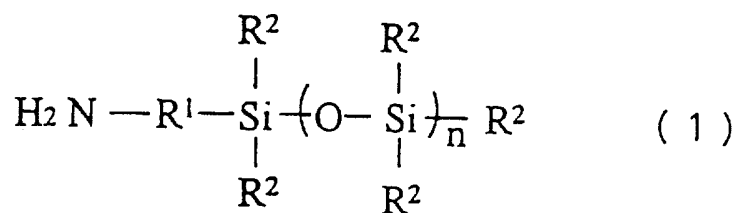




<p>(51) 国際特許分類6 C09K 3/00, 3/104, B32B 27/18, C03C 17/30, G02F 1/1333, 1/1343, H01B 5/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/49778</p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月31日 (31.12.97)</p>																					
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02240</p> <p>(22) 国際出願日 1997年6月27日 (27.06.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/167116</td> <td>1996年6月27日 (27.06.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/170100</td> <td>1996年6月28日 (28.06.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/10468</td> <td>1997年1月23日 (23.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/24333</td> <td>1997年1月23日 (23.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/24334</td> <td>1997年1月23日 (23.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/24335</td> <td>1997年1月23日 (23.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/132002</td> <td>1997年5月22日 (22.05.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本石油株式会社(NIPPON OIL COMPANY, LTD.)(JP/JP] 〒105 東京都港区西新橋1丁目3番12号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 朝野 剛(ASANO, Tuyoshi)(JP/JP] 〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町292-89 ヒルテラス横浜保土ヶ谷荅番館705号 Kanagawa, (JP)</p>		特願平8/167116	1996年6月27日 (27.06.96)	JP	特願平8/170100	1996年6月28日 (28.06.96)	JP	特願平9/10468	1997年1月23日 (23.01.97)	JP	特願平9/24333	1997年1月23日 (23.01.97)	JP	特願平9/24334	1997年1月23日 (23.01.97)	JP	特願平9/24335	1997年1月23日 (23.01.97)	JP	特願平9/132002	1997年5月22日 (22.05.97)	JP	<p>高江州昇(TAKAESU, Noboru)(JP/JP] 〒230 神奈川県横浜市鶴見区柴町通3-32-1-3304 Kanagawa, (JP)</p> <p>錦谷禎範(NISHIKITANI, Yoshinori)(JP/JP] 〒233 神奈川県横浜市港南区港南5-7-1-405 Kanagawa, (JP)</p> <p>南 昌樹(MINAMI, Masaki)(JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区小杉町2-276-532 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡澤英世, 外(OKAZAWA, Hideyo et al.) 〒105 東京都港区西新橋3丁目5番8号 渡瀬ビル3階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/167116	1996年6月27日 (27.06.96)	JP																					
特願平8/170100	1996年6月28日 (28.06.96)	JP																					
特願平9/10468	1997年1月23日 (23.01.97)	JP																					
特願平9/24333	1997年1月23日 (23.01.97)	JP																					
特願平9/24334	1997年1月23日 (23.01.97)	JP																					
特願平9/24335	1997年1月23日 (23.01.97)	JP																					
特願平9/132002	1997年5月22日 (22.05.97)	JP																					
<p>(54)Title: ULTRAVIOLET ABSORBING MATERIAL AND ULTRAVIOLET ABSORBING PLATE</p> <p>(54)発明の名称 紫外線吸収材料および紫外線吸収板</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}^2 \qquad \text{R}^2 \\ \qquad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{Si}-(\text{O}-\text{Si})_n-\text{R}^2 \\ \qquad \\ \text{R}^2 \qquad \text{R}^2 \end{array} \quad (1)$ </div> <p>(57) Abstract</p> <p>An ultraviolet absorbing material prepared by reacting (a) an aminosilane compound of general formula (1) or a derivative thereof wherein R¹ is C₁-C₁₀ alkylene or -(CH₂)_m-NH- (wherein m is an integer of 1 to 4); R²'s are each independently hydrogen, hydroxyl, halogeno, C₁-C₁₀ alkyl or C₁-C₁₀ alkoxy, with the proviso that at least one of R²'s is C₁-C₁₀ alkoxy; and n is an integer of 0 or above with (b) an ultraviolet absorber having a carboxyl group in the molecule in such a way as to form an amide linkage resulting from the above aminosilane compound or derivative thereof. This material can form an ultraviolet absorbing layer and is favorably applicable to ultraviolet-absorbing glass (ultraviolet absorbing plate), optical devices and light modulators.</p>																							

(57) 要約

本発明の紫外線吸収材料は、(a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式-(CH₂)_m-N H-[mは1≤m≤4の整数]で表される2価の基を示し、各々のR²は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全てのR²のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。nはn≥0の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤と

を、上記アミノシラン化合物又はその誘導体に由来するアミド結合が生じるべく反応させてなるものである。この紫外線吸収材料は、紫外線吸収層を得ることができ、紫外線吸収ガラス(紫外線吸収板)、光学素子、調光素子にも好適に適用することができる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		

明 細 書

紫外線吸収材料および紫外線吸収板

技術分野

本発明は紫外線吸収材料および紫外線吸収板に関する。

背景技術

従来から一般にガラス板等の被処理基板に紫外線吸収性を付与するには、（１）紫外線吸収性の物質を用いて被処理基板を処理する方法と、（２）多層膜による多重反射を利用する方法とがある。（２）の多層膜による多重反射は、カット波長を自由に調節できる、クリアカットが可能であるという点で優れているが、作業工程が多くコスト的に問題がある。（１）の紫外線吸収性の物質で処理する方法には、無機系紫外線吸収剤を用いる場合と有機系紫外線吸収剤を用いる場合がある。

無機系紫外線吸収剤（例えば特開平５－３３９０３３号公報、特開平５－３４５６３９号公報、特開平６－５６４６６号公報等）では、耐候性、耐熱性等の耐久性が優れる反面、吸収波長が化合物のバンドギャップによって決定されるため、自由度が少なく、また４００ｎｍ近辺の紫外線領域までクリアにカットできるものはなく、さらに長波長カットでは着色を伴うものが多い。

これに対して有機系紫外線吸収剤は吸収帯に幅があるため、吸収剤の種類や濃度、膜厚を選ぶことにより様々な吸収波長のものを得ることができる。これまで種々の有機系紫外線吸収剤を用いた系が検討されており、長波長領域までカットする場合には、最大吸収波長が長波長領域にあるものを用いるか、濃度もしくは膜厚を大きくするかの２通りが考えられている。しかし、最大吸収波長が長波長領域にあるもの（例えば特開平６－１４５３８７号公報等）は耐光性が悪く、吸収能が時間とともに減少してしまう。上記特開平６－１４５３８７号公報においては、蛍光増白剤を用いるため蛍光により透視性が悪くなるという問題もある。

これに対してベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤は比較

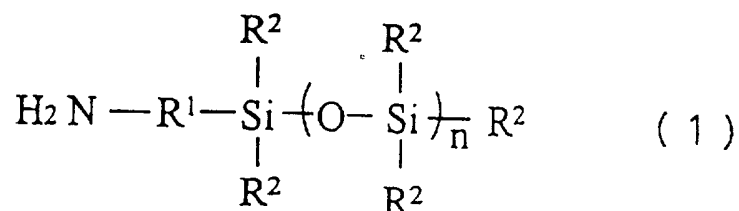
的耐光性も良く、濃度や膜厚を大きくすれば長波長領域まで比較的クリアにカットできる。しかし、通常これらの紫外線吸収剤を樹脂等に混ぜて塗布する場合、膜厚は数十 μm 程度が限界である。この膜厚で長波長領域までカットしようとするとかかなり高濃度に紫外線吸収剤を添加する必要がある。しかしながら、単に高濃度に添加しただけでは紫外線吸収剤の析出や長期使用によるブリードアウトが生じるという問題がある。

このため、樹脂と反応させてこれらを防ごうという試みが多くなされている。例えばアクリル樹脂等に共重合させる等の試みがなされているが（特開平2-248412号公報、特開平6-88064号公報等）、アクリル樹脂自体が耐候性、耐熱性に難があるため、とても長期使用には耐えられない。また耐候性、耐熱性に優れるシリコン樹脂と反応しうる紫外線吸収剤を用いた系についても種々検討がなされている（例えば特公昭61-54800号公報、特開平2-117928号公報、特公平3-45094号公報等）。しかし、紫外線吸収剤の合成が工業的に難しかったり、耐久性に問題が生じるものが多いのが実状である。

従って、本発明の目的の一つは、合成が容易で、長期に渡る使用においても紫外線吸収剤がブリードアウトせず、高濃度に紫外線吸収剤を含有させて長波長カットを実現しても弊害の生じない紫外線吸収材料を提供することにある、他の目的の一つは、耐候性、耐熱性に優れ、且つ長期使用においても紫外線吸収剤がブリードアウトせず、可視領域の透過率を低下させずに紫外線の長波長領域までカットすることが可能な紫外線吸収板を提供することにある。

発明の開示

本発明の紫外線吸収材料は、(a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、



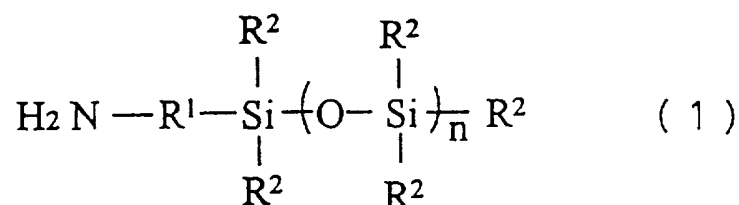
(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}$

H—[m は $1 \leq m \leq 4$ の整数]で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤とを、上記アミノシラン化合物又はその誘導体に由来するアミド結合が生じるべく反応させてなるものである。

また、本発明の紫外線吸収板は、被処理基板上に紫外線吸収層を設け、この紫外線吸収層が、アミド結合およびSi—O結合を有する紫外線吸収材で形成されているものである。

上記紫外線吸収材が、(a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、

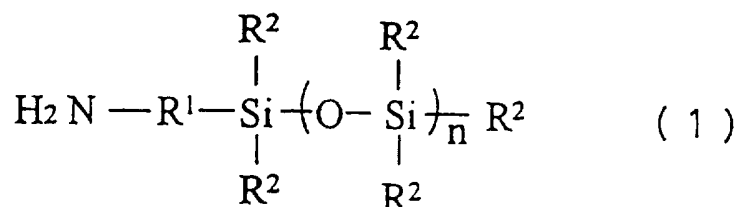


(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}$ H—[m は $1 \leq m \leq 4$ の整数]で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤とを、上記アミノシラン化合物又はその誘導体に由来するアミド結合が生じるべく反応させてなることが好ましい。

上記アミノシラン化合物またはその誘導体と、分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤との反応をシリコーン樹脂の存在下で行うか、もしくは当該反応後シリコーンを添加することが好ましい。

上記紫外線吸収材が、(a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、



(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}$
 $\text{H}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数]で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若
 しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10の
 アルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全ての R^2 のうち少
 なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシ基を有する紫外線吸収剤と

を、分子内にエポキシ基を有するシラン化合物及び／又はコロイダルシリカの存
 在下上記アミノシラン化合物又はその誘導体に由来するアミド結合が生じるべく
 反応させるか、もしくは、上記アミノシラン化合物又はその誘導体に由来するア
 ミド結合が生じるべく反応させた後、当該反応物に分子内にエポキシ基を有する
 シラン化合物及び／又はコロイダルシリカを添加してなることが好ましい。

上記被処理基板が透明基板であると共に、上記紫外線吸収層が透明であること
 が好ましい。

上記被処理基板が複数の透明基板を積層してなると共に、これら透明基板間の
 少なくとも1箇所に上記紫外線吸収層が設けられていることが好ましい。

上記紫外線吸収層上にオーバーコート層を有することが好ましい。

上記被処理基板の紫外線吸収層側に透明導電膜を有することが好ましい。

上記紫外線吸収層と透明導電膜との間にオーバーコート層を有することが好ま
 しい。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の紫外線吸収板の一例を示す概略断面図である。

第2図は、本発明の紫外線吸収板の他の例を示す概略断面図である。

第3図は、本発明の紫外線吸収板の他の例を示す概略断面図である。

第4図は、本発明の紫外線吸収板の他の例を示す概略断面図である。

第5図は、実施例1で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第6図は、実施例9で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第7図は、実施例13で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第8図は、実施例17で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第9図は、実施例21で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第10図は実施例25で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第11図は、比較例3で作成した紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

第12図は、紫外線吸収能変化率の求め方の原理をモデル的に説明するためのグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明における被処理基板としては、透明基板でも不透明基板でもよく、またこれら基板を複数積層した複合板でもよい。

透明基板としては、特に限定されないが、例えば、無色あるいは有色ガラス、曇りガラス、網入りガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、強化ガラス、ガラスブロック等が用いられる他、無色あるいは有色の透明性を有する樹脂でも良い。透明性を有する樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等が挙げられる。

本発明における透明とは、3～100%、好ましくは10～100%の可視光透過率を有することである。本発明における基板とは、常温において平滑な面を

有するものであり、その面は平面あるいは曲面であってもよく、また応力によって変形するものであってもよく、また容器状のものであってもよい。

不透明基板の材質としては、特に限定されないが、例えば、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス等の各種のガラス、合成樹脂、紙、木材、織布、不織布、編み物並びにこれらの2種以上から構成される複合材料が使用可能である。上記した合成樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等が挙げられる。不透明基材は白色または有色であって差し支えない。

本発明における不透明とは、可視光を実質的に通さないことを指し、本発明の不透明基体は、通常、厚さ $2\mu\text{m}$ において、光透過率が3%未満、好ましくは2%未満が望ましい。本発明で使用する不透明基材は、巨視的に見て所謂面を有しているのが通常であるが、その面は微視的に見て平滑である必要はない。また、不透明基材の面は平面であっても、曲面であっても差し支えなく、その面は外力によって変形しても差し支えない。

本発明における紫外線吸収層は、アミド結合($-\text{CONH}-$)および $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有することが必須である。好ましくは、アミド結合と $\text{Si}-\text{O}$ 結合とが、さらに何らかの結合基により結合している構造を具備するのが望ましい。

結合基としては、例えば

- (a) 炭素数1~10、好ましくは1~5のアルキレン基、
 - (b) 一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ (m は $1 \leq m \leq 4$ の整数)で表される2価の基、
 - (c) 上記(a)または(b)に由来する残基
- 等が挙げられる。

紫外線吸収層中のアミド結合および $\text{Si}-\text{O}$ 結合の含有量は、アミド結合1モルに対して $\text{Si}-\text{O}$ 結合が、通常1~50モル、好ましくは1~30モル、さらに好ましくは1~15モルの範囲が望ましい。

本発明の紫外線吸収板の好適な態様としては、透明基板と紫外線吸収層からな

る紫外線吸収透明板を沸騰アセトンで24時間抽出した際に、下記数式(1)

$$\text{紫外線吸収能変化率(\%)} = \frac{(\text{抽出前の吸光度}) - (\text{抽出後の吸光度})}{(\text{抽出前の吸光度})} \times 100 \quad \cdots (1)$$

(ただし、抽出前の吸光度が実質1における紫外線領域の任意の一波長での吸光度を用いて計算する)にて定義される紫外線吸収能変化率が40%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは15%以下であることが望ましい。なお、紫外線吸収能の変化は紫外線吸収スペクトルにより容易に確認できる。例えば、図12に紫外線吸収能変化率の求め方の原理をモデル的に示したが、この図から明らかのように、抽出前の吸光度が1における波長は、約383nmであり、一方、当該波長における抽出後の吸光度は約0.07である。したがって、この場合の紫外線吸収能変化率は93%と算出される。

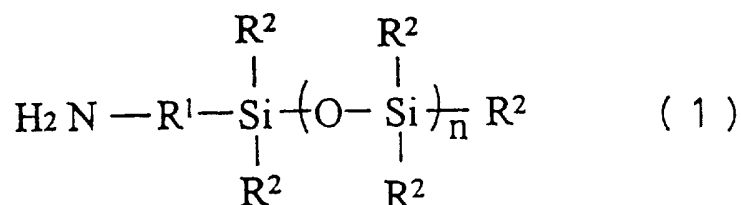
紫外線吸収能変化率は、通常、紫外線吸収層を形成する際に用いる紫外線吸収性化合物(通常、有機紫外線吸収性化合物である)に由来する成分がアセトン中に溶出するため起こるのであるが、紫外線吸収層内において紫外線吸収成分が他の部材と化学的結合を形成している場合、紫外線吸収成分は実質的に溶出しない。

例えば、紫外線吸収層を形成する際に紫外線吸収性化合物として、ベンゾトリアゾール骨格またはベンゾフェノン骨格を有する有機紫外線吸収剤(後述)を用いる場合、得られる紫外線吸収層としては、通常ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格またはそれに由来する構造を有するが、本発明においては、紫外線吸収層中の紫外線吸収性化合物がアミド結合を介して母材と結合しているので、係る紫外線吸収層をアセトン中にて煮沸しても、紫外線吸収剤に由来する構造が抽出されないか、またはその抽出量が極めて少なくなるため、紫外線吸収能の変化量が上記特定量以下となり、極めて小さい変化量となりうる。

このような特定の紫外線吸収層の製造法は特に限定されるものでなく、任意の方法により得ることができ、好適な方法としては、以下の方法が挙げられる。

すなわち、(a)下記一般式(1)に示されるようなアミノシラン化合物またはその誘導体(以下、「成分A」という。)と、(b)分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤(以下「成分B」という。)とを、上記アミノシラン化合

物またはその誘導体に由来するアミド結合が生じるべく反応させて紫外線吸収材を生成し、この紫外線吸収材を透明基板上等に塗布し、硬化させる方法等が挙げられる。



式中、 R^1 は炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキレン基または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ (m は $1 \leq m \leq 4$ の整数)で表される2価の基を示す。 R^1 のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が例示される。式中、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルコキシ基、炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基を示す。全ての R^2 のうち少なくとも1つは、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基である。 R^2 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基等、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等、アリール基としては、フェニル基、トリル基等が例示される。 n は $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 3$ の整数を示す。

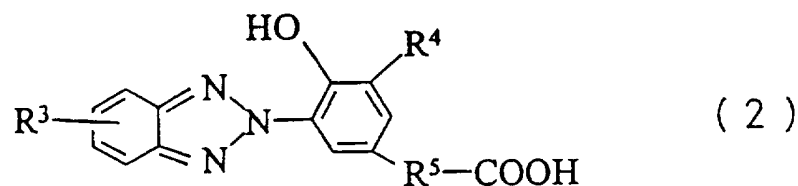
一般式(1)で示されるアミノシラン化合物としては、好ましくは3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルポリジメチルシロキサン、 $\text{N}-(2\text{-アミノエチル})-3\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、3-アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン等が挙げられ、アミノシラン化合物の誘導体としては、これらの加水分解物等を好ましく挙げることができる。

これらのアミノシラン化合物又はその誘導体は公知の方法により製造できる。

成分Bとしての分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤としては、分子の側鎖にカルボキシル基を1個または2個以上有する化合物、好ましくは有機化合物が挙げられ、ベンゾトリアゾール骨格またはベンゾフェノン骨格を有する化

合物等が挙げられる。

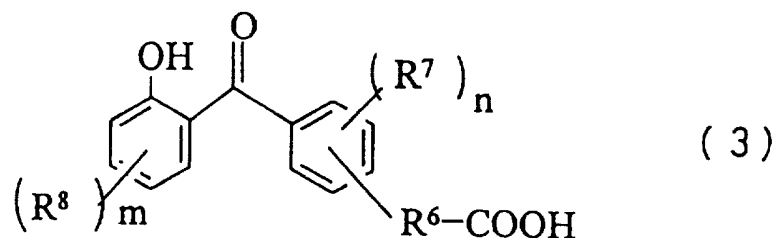
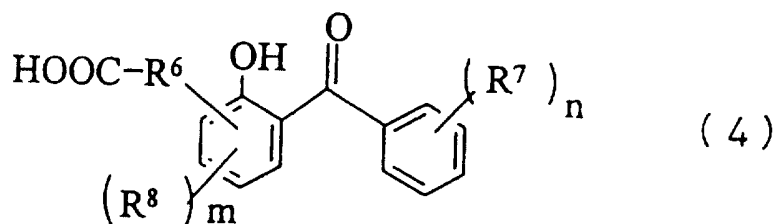
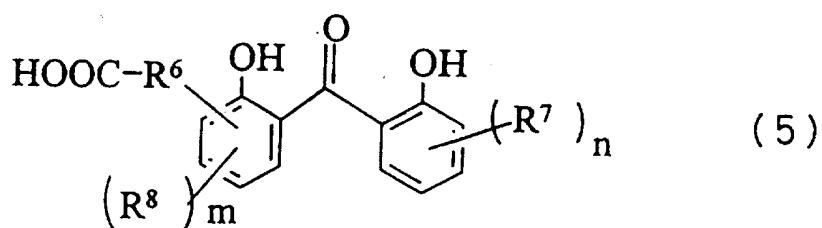
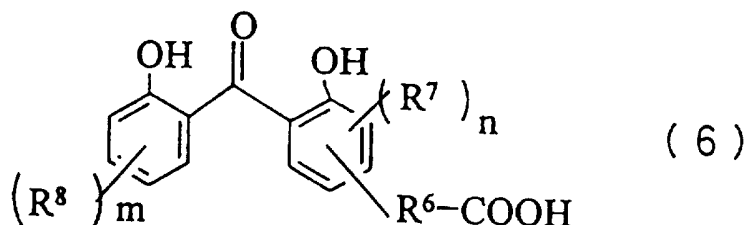
ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物としては、例えば下記一般式(2)で表される化合物が好適に挙げられる。



式中、R³は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が例示できる。R³の置換位置としては、ベンゾトリアゾール骨格の4位または5位であるが、ハロゲン原子及びアルキル基は通常4位に位置する。式中R⁴は、水素原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が例示できる。式中R⁵は、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が、アルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基等が挙げられる。

一般式(2)で示される化合物としては、3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタン酸、3-(5-メチル-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1-メチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸等が挙げられる。

上記ベンゾフェノン骨格を有する化合物として、下記一般式(3)～(6)で示されるベンゾフェノン系化合物等が好適に挙げられる。



式中 R^7 及び R^8 は、同一若しくは異なる基であって、水酸基、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基又はアルコキシ基を示す。 n 、 m は、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ の範囲の整数を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基等が例示される。式中 R^6 は、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキレン基又はアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が、アルキリデン基と

しては、エチリデン基、プロピリデン基等が挙げられる。

このようなベンゾフェノン骨格を有する化合物としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、4-(2-ヒドロキシベンゾイル)-3-ヒドロキシベンゼンプロパン酸等が好適に挙げられる。

上記ベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤は公知の方法により製造できる。

本発明において、被処理基板上にアミド結合およびSi-O結合を有する紫外線吸収層を形成するにあたって使用できる上記紫外線吸収材は、好ましくは上記成分Aと成分Bとを少なくとも反応させて、成分Aに由来するアミド結合を生成せしめた成分を含む。この反応は、通常脱水反応が主である。この際、反応により生成するアミド結合の量は、特に限定されないが、通常、成分Aの全アミノシランの100モル%であるが、100モル%未満でも差し支えない。尚、下限は50モル%程度である。

上記紫外線吸収材には、本発明の目的を損なわない範囲で成分Aおよび成分Bに更に他の成分を共存させることができる。他の成分は、成分A及び成分Bの反応の際、または反応後に共存させることができる。次にこれらの他の成分について説明する。

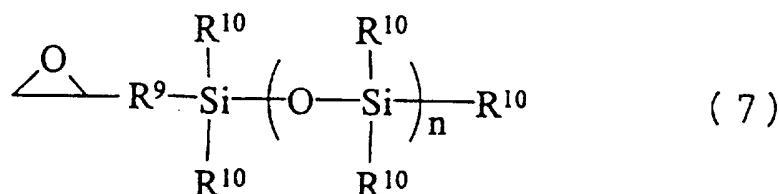
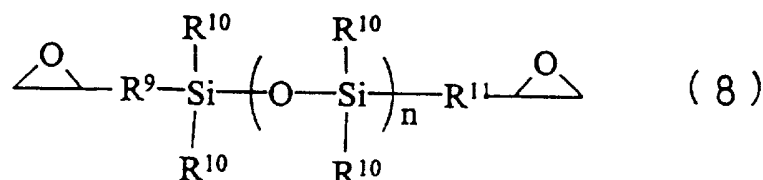
他の成分の一例としてシリコーン樹脂（以下、「成分C」という。）が挙げられる。成分Cとしては、反応性シリコーン樹脂、即ち、成分Aのアルコキシシリル基部分と反応（通常脱水反応及び／又は脱アルコール反応等）しうる官能基を有するシリコーン樹脂が好ましい。官能基としてはアルコキシシリル基やシラノール基等が好ましい。

このような反応性シリコーン樹脂は、一般的にアルコキシシランやクロロシラン類の部分加水分解反応とそれに続く縮合反応によって容易に合成することができる。市販品では、純シリコーンワニス（例えば、商品名「XO7931-クリヤー」：オキツモ（株）製）、シリコーンレジン（例えば、商品名「SR2410」：東レ・ダウコーニングシリコーン（株）製）、アクリル変性シリコーン樹脂（例えば、商品名「サイラコート100」：チッソ（株）製）等が好適に挙げ

られる。また、シリコーン樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で各種溶剤を用いた溶液の形で用いることができる。溶剤としては、特に限定されないが、各種炭化水素系溶剤、ケトン類、エーテル類、エステル類、エーテル・エステル類等が挙げられる。また、シリコーン樹脂を各種変性したものを用いても良い。

成分Cは、成分Aおよび成分Bの反応の際、または反応後のいずれにおいても共存させられるが、成分Aおよび成分Bの反応の際に共存させることが特に好ましい。

上記他の成分としては、各種の、分子内にエポキシ基を有するシラン化合物（エポキシシラン類）（以下、「成分D」という。）も挙げられ、好ましくは下記一般式（7）、（8）に示すエポキシシラン類等が挙げられる。



式中、 R^9 および R^{11} は同一若しくは異なる基であって、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキレン基又は、式 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-$ （但し、 R 及び R' は各々炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキレン基を示す）により示される2価の基を示し、各々の R^{10} は、同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、または炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基を示す。但し、全ての R^{10} のうち少なくとも1つはアルコキシ基、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基である。 n は $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 3$ の整数を示す。

上記アルキレン基としては、メチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基

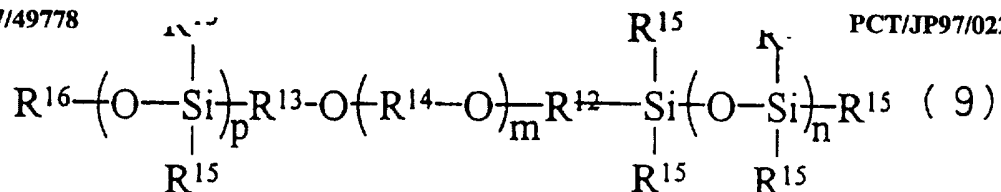
等が好適に例示できる。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が好適に挙げられ、上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

成分Dとしては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロピルシラン、1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1,3-ジメチル-1,3-ジメトキシジシロキサン又はこれらの混合物等が好適に挙げられる。

成分Dは、予め加水分解して用いても良い。また予め適当な重合触媒でエポキシ基を開環重合させて用いることもできる。重合触媒としては、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛等のルイス酸触媒が好適である。また、エポキシ基を開環重合させる際の重合条件は特に限定されないが、通常、-80℃～130℃、好ましくは-20～80℃程度が望ましく、反応時間は反応条件や反応様式等により適宜選択でき、通常10分間～10時間、好ましくは1時間～6時間程度が望ましい。この際用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、各種ケトン類、エステル類等が挙げられる。

成分Dは、成分Aおよび成分Bの反応の際、または反応後のいずれにおいても共存させられるが、成分Aおよび成分Bの反応の後に加えるのが好ましい。但し、上記予め成分Dのエポキシ基を開環重合させたものを用いる場合には、成分Aおよび成分Bの反応の際に加えるのが好ましい。

上記他の成分として、ポリエーテル変性ポリシロキサン類（以下「成分E」という。）も挙げられ、好ましくは、下記一般式（9）で示されるポリエーテル変性ポリシロキサン類が例示される。



式中、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は同一若しくは異なる基であって、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキレン基を示し、各々の R^{15} は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、または炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基を示す。好ましくは全ての R^{15} のうち少なくとも1つは炭素数1～10のアルコキシ基である。 m 、 n 、 p は、各々 $m \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq m \leq 100$ 、 $n \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 10$ 、 $p \geq 0$ 、好ましくは $0 \leq p \leq 10$ の整数を示す。

上記アルキレン基としては、メチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が好適に挙げられる。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が好適に挙げられる。上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。上記アリール基としては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

このような一般式で表される成分Eとしては、具体的には、テトラエチレングリコールービス（トリエトキシシリルエチル）エーテル、ポリエチレングリコールービス（トリエトキシシリルエチル）エーテル、ポリプロピレングリコールービス（トリエトキシシリルエチル）エーテル又はこれらの混合物等が挙げられる。成分Eとしては、予め加水分解したものを用いても良い。

成分Eは、成分Aおよび成分Bの反応の際、または反応後のいずれにおいても共存させられるが、成分Aおよび成分Bの反応の際に加えるのが好ましい。

他の成分として特に、上記成分Dのエポキシシラン類や成分Eのポリエーテル変性ポリシロキサン類を用いることにより、得られる紫外線吸収層の耐熱性を損なうことなく基板への密着性を改善し、厚膜に形成しても割れにくくできる等、さらに優れた効果を発揮させることができる。

上記他の成分としては、無機微粒子分散液（以下、「成分F」という。）も挙げられる。成分Fとしては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、酸化チタ

ン、酸化アンチモン等の微粒子の分散液等が挙げられる。微粒子の粒子径は1～100nm程度であり、分散媒としては水、メタノール、キシレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。市販品では、商品名「LUDOX・LS」（デュポン社製）や商品名「XBA-ST」（日産化学社製）等が好適に挙げられる。

成分Fは、成分Aおよび成分Bの反応の際、または反応後のいずれにおいても共存させられるが、成分Aおよび成分Bの反応の際に加えるのが好ましい。

以上の各他の成分は公知の方法により製造できる。

本発明において、被処理基板上に上記特定の紫外線吸収層を形成しうる上記紫外線吸収材の調製は、例えば、成分Aと成分Bとを少なくとも反応させる方法、若しくは必要に応じて上記他の成分の共存下反応させる方法、これらの反応終了後、上記他の成分等を添加する方法等により得ることができる。この反応条件は、成分Aに由来するアミド結合が生成する条件であれば特に限定されず、適宜選択されるが、通常、成分Aおよび成分B、さらに所望により他の成分を溶媒中にて混合したのち、溶媒の存在下において反応させるには、室温～350℃、好ましくは60～250℃において、通常、5分～50時間、好ましくは10分～20時間の条件で好適に行なうことができる。これらの反応操作は繰り返し行うことができる。

この反応に用いる溶媒としては、本発明の目的を損なわない限り特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサノン等のケトン系溶剤又はこれらの混合物等が挙げられる。

上記反応において、成分Aと成分Bとの使用割合は、特に限定されないが、成分Bの使用量が、成分Aと成分Bとの総量に対して、通常5～90質量%、好ましくは10～80質量%の範囲で任意に選択することができる。

上記他の成分を用いて反応させる場合、若しくは反応後に添加して共存させる他の成分の各使用量は特に限定されるものではないが、シリコン樹脂（成分C）の使用量は、成分Aと成分Bとの総量100質量部に対して、5～300質量部、好ましくは20～150質量部が望ましい。エポキシシラン類（成分E）の使用量は、成分Aと成分Bとの総量100質量部に対して、10～500質量部、好ましくは100～400質量部が望ましい。ポリエーテル変性ポリシロキサ

ン類（成分E）の使用量は、成分Aと成分Bとの総量100質量部に対して、10～500質量部、好ましくは100～400質量部が望ましい。無機微粒子分散液（成分F）の使用量は、成分Aと成分Bとの総量100質量部に対して、無機微粒子として5～400質量部、好ましくは10～200質量部が望ましい。

得られた紫外線吸収材は、上記反応終了後直ちに、塗布成分として、そのままの形態や他の成分を添加した後に塗布しても良く、また塗布成分を得た後、更に各種任意成分等を加えてから塗布しても良い。

上記任意成分の例としては、各種の酸化防止剤；クエンチャー；ラジカル捕捉剤；塩酸、硫酸、酢酸等の無機酸や有機酸；3フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体、6フッ化アンチモン酸ナトリウム等のルイス酸；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、アニリン等の塩基；ジブチルスズジラウレート、チタンテトライソプロポキサイド等の有機金属に例示されるような、硬化促進作用を有する触媒（紫外線吸収性材料に対して、通常0.1～5.0mass%の使用が好ましい）；トルエン、キシレン、エタノール、イソプロパノール、シンナー、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン等の溶剤等が挙げられる。

本発明において、紫外線吸収層の形成は、上記紫外線吸収材等を、被処理基板上に塗布し、硬化させる方法等により行なうことができる。

塗布成分は通常、液状であり、塗布方法は、特に限定されなく適宜公知の方法が選択できる。例えば、スピンコート、スプレーコート、キャストコート、ブレードコート、ディップコート、フローコート等が挙げられる。

硬化反応は、上記硬化促進作用を有する触媒を用いた場合は、通常室温～250℃、好ましくは40～200℃程度で行なうことができる。上記触媒を用いなくても通常室温～350℃、好ましくは60～250℃で硬化させることができる。硬化に要する時間は、適宜選択され、通常10分～5時間程度である。

被処理基板上に形成する紫外線吸収層の膜厚は、特に限定されず、適宜選択でき、通常0.5～50μm程度の範囲である。0.5μm未満では十分な紫外線遮断能力が得られない場合があり、50μmを超えると亀裂を生じさせずに塗布するのが難しい場合がある。

このような好ましい方法等により、アミド結合およびSi-O結合を有する紫外線吸収層を被処理基板上に具備する紫外線吸収板を得ることができる。

本発明の紫外線吸収板は、好ましくは300～400nmの紫外線領域の透過光を大部分または完全にカットすることができ、具体的には95%以上、好ましい態様では98%以上、さらに好ましい態様では99%以上の紫外線領域の透過光をカットすることができる。

本発明において、紫外線吸収層は実質的に透明であり、基板の有する可視領域の透過率低下をほとんど起こさないかまたは全く起こさないものが好ましい。従って、最終的な紫外線吸収板も透明なものが好ましい。

本発明の紫外線吸収板は、少なくとも、被処理基板と、紫外線吸収層とを具備するが、該紫外線吸収層上に、さらにオーバーコート層を設けることで耐摩耗性、耐薬品性等の機能を付与することができる。

オーバーコート層形成用材料には特別な限定はないが、通常は耐熱性に優れた樹脂で形成され、具体的には、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコンワニスなどのシリコン樹脂、尿素樹脂などが使用される。これらの中でもシリコン樹脂のオーバーコート剤が最適である。またこれらを組み合わせて用いても良い。ガラスフィラーや無機粉体を併用することも行われる。無機粉体としては、通常ZnO、TiO₂、CeO₂、シリカなどの微粒子が用いられる。シリコン樹脂オーバーコート剤としては、コロイダルシリカなどの無機微粒子を分散させたシリコンレジン系やアルコキシシラン、クロロシランなどのシラン類の部分加水分解生成物及び部分重縮合生成物などが挙げられる。具体的には、市販品ではトスガード510（東芝シリコン製）やAPZ7703、APZ7705（日本ユニカー製）、N-L110、N-L710等のポリシラザン（東燃製）が挙げられる。またエポキシシランの部分加水分解生成物もオーバーコート剤として耐摩耗性などが優れていることが知られている。オーバーコート層の形成法としては、特に限定されなく適宜公知の方法が選択されるところであるが、通常、オーバーコート層を構成する樹脂の溶液、あるいは前駆体からなる溶液を塗布することによって得られる。塗布後はそれぞれの樹脂の性質によって必

要な処理がなされ、オーバーコート層が得られる。また上記樹脂からなるフィルムを貼る方法でオーバーコート層を設けることもできる。

例えば、シリコンワニスを用いた場合、ジブチルスズジラウリレートなどの触媒をこれに加え、塗布した後100～200℃程度で5分～2時間程度加熱硬化することで、1～20 μ mのオーバーコート層を得ることができる。また、アクリル・メラミン樹脂前駆体を用いた場合には、塗布した後130～190℃で5分～2時間程度加熱硬化することで、10～100 μ mのオーバーコート層を得ることができる。また光硬化型のアクリル系樹脂前駆体などを用いた場合には、塗布した後、高圧水銀灯照射下に置くことによって通常5分以内に1～10 μ mのオーバーコート層を得ることができる。

塗布方法には既知の方法が用いられる。例えば、スピンコート、スプレーコート、キャストコート、ブレードコート、ディップコートなどが使用できる。また、オーバーコート層形成前に紫外線吸収層に光表面改質やプライマー処理を施すことで、オーバーコート材の塗れ性改善やオーバーコート層の紫外線吸収層への密着性を改善することができる。

本発明の紫外線吸収板は、さらにオーバーコート層上に、熱線反射機能や断熱機能を有する金属酸化物等の薄膜を備えていても良い。該薄膜は、真空蒸着やスパッタリング、ゾルゲル法等の方法により形成でき、紫外線吸収透明板に熱線反射機能や断熱機能を付与することができる。

本発明の紫外線吸収板は従来のものより長波長領域までの紫外線をカットできるのが大きな特徴であり、用途としては特に限定されないが、紫外線カットガラス、複層ガラス、合わせガラス、熱線反射紫外線カットガラス、紫外線・熱線吸収ガラス、防曇性紫外線カットガラス等の住宅用窓、ショーウィンドウ、自動車、車両、航空機、船舶用等の機能性ガラスや、樹脂フィルム等の被処理基板に上記紫外線吸収層が形成された構造を有する紫外線カットフィルム、農業用、温室用フィルム等が挙げられる。またショーケース、標本箱、掲示板、額縁の他に、眼鏡、サングラス、ブラウン管、LCD（液晶ディスプレイ）（TN（ツイステッドネマチック）、STN（スーパーツイステッドネマチック）、DSTN（ダブルレイヤースーパーツイステッドネマチック）、FSTN（フィルムコンペン

セイテッドスーパーツイステッドネマチック)、OMI (オプティカルモードインターフェアレンス)、ROCB (リフレクティブオプティカルモードインターフェアレンス)、BTN (バイステーブルツイステッドネマチック)、ECB (エレクトリカリーコントロールドバイフレンジェンス)、PALC (プラズマアドレス液晶)、G/H (ゲストホスト)、ミックスドモード、PDLC (ポリマーディスプレイズド液晶)、IPS (インプレーンスイッチング)、FLC (強誘電性液晶)、AFLC (反強誘電性液晶)等の各種LCD)、PDP (プラズマディスプレイ)、FED (フィールドエミッションディスプレイ)、発光ダイオード、サーモクロミック素子、エレクトロクロミック素子、フォトクロミック素子、エレクトロルミネッセンス素子、照明基材、食品・清涼飲料水・酒や化粧品等の瓶類や樹脂製容器、プラスチック成型品等を基板とし、この基板に直接上記紫外線吸収層を設けたものも本発明の紫外線吸収板として使用することができる。

また、本発明の紫外線吸収板の用途としては、各種の光学フィルター、例えば、上記各種素子等の外側又は内側に配置される紫外線吸収作用を発揮する各種のフィルターとしての用途も、好適なものとして挙げることができる。なお、該フィルターとしての本発明の紫外線吸収板の形態としては、上に例示したもの等の各種のLCD用基板、エレクトロクロミック素子用基板、フォトクロミック素子用基板、PDP素子用基板、FED素子用基板、発光ダイオード素子用基板、サーモクロミック素子用基板、エレクトロルミネッセンス素子用基板等を基板とし、これに直接上記紫外線吸収層を設けたものや、透明ガラス、透明プラスチックフィルム等を基板とし、これに上記紫外線吸収層を設けたもの等が挙げられる。これらの光学フィルターは各種素子等の任意の位置に設けることができる。

また、本発明に係る紫外線吸収板が紫外線吸収複層板である場合、すなわち、2枚以上の透明基板から構成され、かつ透明基板に紫外線吸収層を設けてなる紫外線吸収透明板を必須に有する場合、その態様は目的に応じて適宜選択されるところである。透明基板の組み合わせとしては以下の態様が例示される。

(1) 紫外線吸収透明板と紫外線層を具備しない透明板 (則ち透明基板)

- (2) 2枚の紫外線吸収透明板を使用
- (3) 紫外線吸収透明板と熱線反射性透明板
- (4) 紫外線吸収透明板と紫外線反射性透明板
- (5) 紫外線吸収透明板、非紫外線吸収透明板と熱線反射性透明板
- (6) 紫外線吸収透明板と選択波長反射性透明板
- (7) 紫外線吸収透明板と低輻射率透明板

もちろん、透明板の材質は同一でも異なってもよい。また、紫外線吸収透明板を用いる際、該透明板において具備される紫外線吸収層は、複層板としたときに外側に露出する形でも、内側に内蔵される形のどちらでもよいが、内側に内蔵されるほうがより好ましい。

また、これらの透明板同志は密着させてもよく、また透明板同志を機能性材料を介して密着させてもよく、また透明板間を適当な間隔を隔てて配置し、その間を真空、乾燥空気や不活性ガスや機能性材料を充填した形態でも良い。

紫外線吸収複層板は、前述のようにして作製された紫外線吸収透明板を少なくとも1枚以上用いること以外は、公知の方法により作製することができる。以下に具体的な複層板としての例を挙げる。例えば複層ガラスの場合は、スペーサー、コーナーキー、乾燥剤、封着剤、シール材などを適宜組み合わせることにより容易に作製でき、またそれらの材質は特に限定されないが、例えば、スペーサーとしては通常アルミや合金等の金属製のものや、塩化ビニル等の樹脂製のものが用いられる。またスペーサーを組み合わせるコーナーキーには通常金属や樹脂製のもの等が用いられる。スペーサーの中に入れる乾燥剤としては通常シリカゲルやゼオライト等の多孔質性物質が用いられる。また一次シールとしてはブチルゴム等を基本としたポリイソブチレン系の封着材等が用いられる。二次シールとしてはポリサルファイド系等のものが用いられる。また、例えば合わせガラスの場合は、中間膜としてはポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂エチレン-酢酸ビニル共重合体等が通常用いられる。また耐貫通性を良くするためにポリカーボネートやポリエステル等の樹脂フィルムを2枚のガラスの間に中間膜を介して挟み込むことも行われる。

さらに、本発明に係る紫外線吸収板が紫外線吸収透明導電基板である場合、すなわち、透明導電膜を有する透明基板に紫外線吸収層を設けた場合には、その紫外線吸収層と透明導電膜とに隣接して上記のオーバーコート層を設けるようにしてもよい。

本発明において用いられる透明導電膜は、透明性を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、金、銀などの金属薄膜、金属酸化物からなる導電膜などが挙げられる。金属酸化物としては、例えばITO ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化バナジウムなどが用いられる。

膜厚は通常、100～5000オングストローム、好ましくは500～3000オングストロームである。また、表面抵抗（抵抗率）は、本発明の基板の用途により適宜選択されるところであるが、通常、 $0.5 \sim 500 \Omega/\text{cm}^2$ 、好ましくは $2 \sim 50 \Omega/\text{cm}^2$ である。

上記透明導電膜の形成法は、特に限定されなく、導電層として用いる前述の金属や金属酸化物の種類により適宜公知の方法が選択使用されるところであるが、通常、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法あるいはゾルゲル法などが用いられる。いずれの場合も基板温度100～350℃の範囲内で形成されるのが望ましい。

この紫外線吸収透明導電基板の場合の好ましい構成は、透明基板と透明導電膜の間に特定の紫外線吸収層を有する。該紫外線吸収層と透明導電膜の間には、オーバーコート層を設けなくても設けてもどちらでもよいが、その最も単純な例は図1に示されように、透明基板1、紫外線吸収層2、オーバーコート層3および透明導電膜4を順次設けたものである。

また、図2に示すように、透明基板1と紫外線吸収層2との間に、1層以上の中間層5を設けることもできる。中間層5の機能は特に限定されないが、例えば遠紫外による有機紫外線吸収剤の劣化を抑制する目的で、 ZnO 、 CeO_2 、 TiO_2 などの無機酸化物を含む紫外線吸収層を設けたり、あるいは、透明基板1と紫外線吸収層2との密着性を向上させる目的で、シランカップリング剤や界面活性剤などを含む中間層とすることができる。

さらに、図3に示すように、紫外線吸収層2とオーバーコート層3との間に、

得ることができる。従って、この透明導電性基板はこのような特長を具備することから、各種用途に使用でき、例えば、調光や表示等を目的としたエレクトロクロミック素子や表示用等の液晶素子などに使用でき、優れた効果を発揮することができる。

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。尚、例中の紫外線吸収能変化率を求めるための紫外線吸光度及び光透過率の測定は、(株)日立製作所製、商品名「U-3300型分光光度計」を用いて、波長範囲約300nm～500nmにて行った。

実施例1

カルボキシル基含有紫外線吸収剤の合成

225g (0.46モル) の3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸オクチルエステル (TINUVIN 109、商標名; Ciba-Geigy社製) を700mlのアセトンに溶解し、2N水酸化ナトリウム水溶液600mlを加えて室温で24時間攪拌した。2N塩酸650mlを加えて酸性にした後、不溶化した生成物を濾別し、蒸留水で濾液が中性になるまで洗浄した。この生成物を真空乾燥した後、トルエンからの再結晶を行うことで3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸 (以下、「化合物A」という。) を得た。

紫外線吸収材の製造

3-アミノプロピルトリエトキシシラン3gをキシレン35gに溶解し、80℃に加熱しながら、上記化合物Aを5g徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し、3時間還流した。放冷後、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを16g添加し、これを紫外線吸収材 (塗布液) とした。

得られた紫外線吸収材を¹³C-NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク (約173ppm) が観測され、原料のアミノシラン

1層以上の中間層6を設けることもできる。中間層6の機能は特に限定されないが、例えば紫外線吸収層2とオーバーコート層3との密着性を向上させる目的で、シランカップリング剤や界面活性剤などを含む中間層とすることができる。

さらにまた、図4に示すように、透明基板1と紫外線吸収層2との間及び紫外線吸収層2とオーバーコート層3との間にそれぞれ1層以上の中間層5, 6を設けることもできる。中間層5, 6の機能は特に限定されないが、上記図2及び図3において述べたものと同様の機能を付与させることができる。

透明導電基板において、上記積層構造は基板の片面のみではなく、基板の両面に同様に備えることもできる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の紫外線吸収材料は、良好な紫外線遮断効果を奏し、耐候性、耐熱性を容易に付与できるコーティング材料として好適である。また、母材と紫外線吸収剤とがアミド結合により結合しているため、長期に渡る使用においてもブリードアウトを起こさず、かつ良好な紫外線吸収能を維持することが可能となる。従って、本発明の紫外線吸収板は、紫外線吸収層としてアミド結合およびSi-O結合を有するものであり、紫外線吸収剤成分を高濃度に含有させても良好な耐久性を維持し、しかも、耐候性、耐熱性にも優れ、可視領域の透過率低下をほとんど起こさず長波長領域までクリアに紫外線をカットできる。これにより、極めて優れた耐紫外線劣化性を具備し、長寿命の各種材料、製品として有効である。

また、本発明の紫外線吸収板が透明導電基板である場合には、高い導電性と優れた紫外線遮断効果を両方具備するものである。特に紫外線吸収層を適宜選択することにより400nm以下の波長を極めてクリアに遮断することができる。また、透明導電膜と紫外線吸収層との間に設けられたオーバーコート層の効果により、透明導電膜を容易に形成することが可能となり、且つこれを用いて作製したエレクトリックデバイスを紫外線から保護することが可能である。さらに、紫外線吸収剤をポリマーと化学的に結合させることによって、透明導電膜形成時に安定な紫外線吸収層を得ることができ、容易に紫外線吸収層を持つ透明導電基板を

化合物に由来するアミド結合が存在していることを確認した。

紫外線吸収板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分間放置後200℃で20分間加熱し、これにより、厚さ約17 μm の紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラス（紫外線吸収板）を作製した。

紫外線吸収層の一部を削りとり、 ^{13}C -NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約173 ppm）が観測され、 ^{29}Si -NMRにより同様にSi-O結合の存在も確認された。

この紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルの測定結果を図5に示す。図5に示されるようにこのガラスは、400 nm以下の紫外線を完全に遮断していた。また、このガラスは長期間にわたり、優れた紫外線遮断効果を発揮した。

実施例2

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例1で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスペーサー、コーナークー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは、断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例3

上記実施例1で作製した紫外線吸収ガラスの紫外線吸収層の上に、シリコーンレジン（APZ-7705、日本ユニカー製、）をスプレー塗布し、100℃で20分乾燥して、厚さ約2 μm の保護膜を設けた。

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記保護膜を有する紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5 Ω/cm^2 の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この透明導電基板の分光透過率を図5に示した。

実施例 4

上記実施例 1 で作製した紫外線吸収材を赤色のステンレス板にスプレー塗布し、室温で 20 分放置後、200℃で 20 分加熱し、厚さ約 17 μm の紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置した際、コーティングしていないものに比べて色あせの度合いが極めて少なかった。

実施例 5

紫外線吸収材の製造

3 g の 3-アミノプロピルトリエトキシシランをキシレン 40 g に溶解し 60℃に加熱しつつ、5 g の実施例 1 で調製した化合物 A を徐々に加えた。添加終了後、130℃まで昇温し、3 時間還流し、溶液状の紫外線吸収材を得た。

得られた溶液を¹³C-NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約 173 ppm）が観測され、原料のアミノシラン化合物に由来するアミド結合が存在していることを確認した。

紫外線吸収板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で 20 分間放置後 130℃で 30 分間加熱し、厚さ約 10 μm の紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラス（紫外線吸収板）を作製した。

紫外線吸収層の一部を削りとり、¹³C-NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約 173 ppm）が観測され、²⁹Si-NMRにより同様に Si-O 結合の存在も確認された。

この紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に紫外線を完全に遮断していることがわかった。このガラスは長期間にわたり、優れた紫外線遮断効果を発揮した。

実施例 6

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例 5 で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスペーサー、コーナーキー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例 7

上記実施例 5 で作製した紫外線吸収ガラスの紫外線吸収層の上に、シリコーンレジン（APZ-7705、日本ユニカー製、）をスプレー塗布し、100℃で20分乾燥して、厚さ約2 μ mの保護膜を設けた。

得られた保護膜を有する紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例 5 と同様に紫外線を完全に遮断するガラス基板が得られた。

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5 Ω /cm²の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この場合も実施例 5 と同様にスパッタリング前のスペクトルと比較してほとんど変化が見られなかった。

実施例 8

上記実施例 5 で作製した紫外線吸収材を赤色のポリエチレンテレフタレート（PET）板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後200℃で20分加熱し、厚さ約17 μ mの紫外線吸収層を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置した際、コーティングしてないものに比べて色あせの度合いが極めて少なかった。

実施例 9

紫外線吸収材の製造

シリコーンワニス（商品名：XO-7931-クリヤー、オキツモ（株）製）17.7gと3-アミノプロピルトリエトキシシラン3gとをキシレン35gに

溶解し、80℃に加熱しながら実施例1で調製した化合物Aを5g徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し3時間還流し、溶液状の紫外線吸収材（塗布液）を得た。

紫外線吸収透明板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分間放置後、200℃で20分間加熱し、厚さ約17μmの紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラスを作製した。この紫外線吸収ガラスに対して碁盤目試験を行ったところ、50%剥離が見られた。

紫外線吸収層の一部を削りとり、 ^{13}C -NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約173ppm）が観測され、 ^{29}Si -NMRにより同様にSi-O結合の存在も確認された。

得られた紫外線吸収ガラスを沸騰アセトンで24時間抽出し、前述の数式（1）により紫外線吸収能変化率を測定したところ、3%程度であった。このことから、紫外線吸収剤はアミノシランを介して樹脂と結合していることがわかった。

また、紫外線吸収ガラスの紫外可視吸収スペクトルを測定した結果を図6に示す。図6に示されるようにこのガラスは400nm以下の紫外線を完全に遮断していることがわかった。さらに紫外線吸収層のJIS K 5400鉛筆硬度試験の結果は2Hだった。この紫外線吸収ガラスをサンシャインウェザーメーター中1000時間放置しても、紫外線吸収能変化は2%以下であった。

実施例10

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例9で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスペーサー、コーナークー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは、断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例 1 1

上記実施例 9 で作製した紫外線吸収ガラスの紫外線吸収層の上に、シリコーンレジン（APZ-7705、日本ユニカー製、）をスプレー塗布し、100℃で20分乾燥して、厚さ約2 μ mの保護膜を設けた。

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記保護膜を有する紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5 Ω /cm²の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この透明導電基板の分光透過率を図6に示した。

実施例 1 2

上記実施例 9 で作製した紫外線吸収材を赤色の不織布上にスプレー塗布し、室温で20分放置後200℃で20分加熱し、厚さ約17 μ mの紫外線吸収層を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置した際、コーティングしていないものに比べて色あせの度合いが少なかった。

実施例 1 3

紫外線吸収材の製造

シリコーンワニス（商品名：XO-7931-クリヤー、オキツモ（株）製）17.7gと3-アミノプロピルトリエトキシシラン3gとをキシレン35gに溶解し、80℃に加熱しながら実施例1で調製した化合物Aを5g徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し3時間還流した。放冷後、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを16g添加し、紫外線吸収材（塗布液）を得た。

紫外線吸収透明板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分間放置後、200℃で20分間加熱し、厚さ約17 μ mの紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラスを作製した。また、実施例9のように碁盤目試験での剥離は認められなかった。

紫外線吸収層の一部を削りとり、 ^{13}C -NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約173 ppm）が観測され、 ^{29}Si -NMRにより同様にSi-O結合の存在も確認された。得られたガラス板の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果を図7に示す。図7より、このガラスは実施例1と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。この紫外線吸収ガラスは長期間にわたり、優れた紫外線遮断効果を発揮した。

実施例14

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例13で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスペーサー、コーナークー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは、断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例15

上記実施例13で作製した紫外線吸収ガラスの紫外線吸収層の上に、シリコーンレジン（APZ-7705、日本ユニカー製、）をスプレー塗布し、100℃で20分乾燥して、厚さ約2 μm の保護膜を設けた。

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記保護膜を有する紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5 Ω/cm^2 の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この透明導電基板の分光透過率を図7に示した。

実施例16

上記実施例13で作製した紫外線吸収材を赤色のアクリル板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後200℃で20分加熱し、厚さ約17 μm の紫外線吸収層を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置

した際、コーティングしてないものに比べて色あせの度合いが少なかった。

実施例 17

紫外線吸収材の製造

シリコンワニス（商品名：XO-7931-クリヤー、オキツモ（株）製）17.7gと3-アミノプロピルトリエトキシシラン3gとをキシレン35gに溶解し、80℃に加熱しながら実施例1で調製した化合物Aを5g徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し3時間還流した。放冷後、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを16g、コロイダルシリカ分散液（日産化学社製、商品名：MIBK-ST）を8g添加し紫外線吸収材（塗布液）を得た。

紫外線吸収透明板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分間放置後、200℃で20分間加熱し、厚さ約17μmの紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラスを作製した。紫外線吸収層のJISK 5400鉛筆硬度試験結果は4Hであった。

紫外線吸収層の一部を削りとり、 ^{13}C -NMRにより分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約173ppm）が観測され、 ^{29}Si -NMRにより同様にSi-O結合の存在も確認された。得られたガラス板の紫外可視吸収スペクトルの測定結果を図8に示す。図8より、このガラスは実施例1と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。この紫外線吸収ガラスは長期間にわたり、優れた紫外線遮断効果を発揮した。

実施例 18

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例17で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスパーサー、コーナーキー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは、断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例 19

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記実施例 17 で作製した紫外線吸収ガラス上に基板温度 250℃で ITO のスパッタリングを行い、膜厚約 3300 オングストローム、抵抗 $7.5 \Omega / \text{cm}^2$ の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。得られた透明導電基板の分光透過率を図 8 に示した。

実施例 20

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記実施例 17 で作製した紫外線吸収ガラス上に基板温度 250℃で ITO のスパッタリングを行い、膜厚約 3300 オングストローム、抵抗 $7.5 \Omega / \text{cm}^2$ の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この基板の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。また長期に渡り紫外線遮断能を発揮した。

実施例 21

上記実施例 17 で作製した紫外線吸収材を赤色のポリカーボネート板上にスプレー塗布し、室温で 20 分放置後 200℃で 20 分加熱し、厚さ約 $17 \mu\text{m}$ の紫外線吸収層を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置した際、コーティングしてないものに比べて色あせの度合いが少なかった。

実施例 22

エポキシシラン重合体溶液の製造

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 200 g をキシレン 75 g に溶解させ、3-フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 4 ml を室温で徐々に加えた後、4 時間攪拌しエポキシ基の開環重合を行ってエポキシシラン重合体溶液を調製した。得られた重合体の分子量は $M_w = 3300$ (ポリスチレン換算) であった。

。

紫外線吸収性塗布液の製造

シリコンワニス（商品名：X O - 7 9 3 1 - クリヤー、オキツモ（株）製）
17.7 g と 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g とをキシレン 29 g に溶解し、80℃に加熱しながら実施例 1 で調製した化合物 A を 5 g 徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し 3 時間還流した。放冷後、上記エポキシシラン重合体溶液 22 g を加え紫外線吸収材を得た。

紫外線吸収透明板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で 20 分間放置後、150℃で 30 分間加熱し、厚さ約 15 μ m の紫外線吸収層が形成されたガラス板を作製した。紫外線吸収層の J I S K 5400 鉛筆硬度試験結果は 6 H であった。

紫外線吸収層の一部を削りとり、 ^{13}C -NMR により分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約 173 ppm）が観測され、 ^{29}Si -NMR により同様に Si-O 結合の存在も確認された。得られたガラス板の紫外可視吸収スペクトルの測定結果を図 9 に示す。図 9 より、このガラスは実施例 1 と同様に優れた紫外線遮断能を有していることがわかった。この紫外線吸収ガラスは長期間にわたり、優れた紫外線遮断効果を発揮した。

実施例 23

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例 22 で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスペーサー、コーナーキー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは、断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例 24

上記実施例 22 で作製した紫外線吸収ガラスの紫外線吸収層の上に、シリコー

ンレジン（APZ-7705、日本ユニカー製、）をスプレー塗布し、100℃で20分乾燥して、厚さ約2μmの保護膜を設けた。

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記保護膜を有する紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5Ω/cm²の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この透明導電基板の分光透過率を図9に示した。

実施例25

上記実施例22で作製した紫外線吸収材を赤色の合板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後200℃で20分加熱し、厚さ約17μmの紫外線吸収被膜を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置した際、コーティングしていないものに比べて色あせの度合いが少なかった。

実施例26

上記実施例22で製造した紫外線吸収材（塗布液）に、さらにコロイダルシリカ分散液（日産化学社製、商品名；MIBK-ST）を8g添加し、これを紫外線吸収材（新塗布液）とした。

この新塗布液をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分間放置後、150℃で30分間加熱し、厚さ約15μmの紫外線吸収層が形成されたガラス板を作製した。得られたガラス板の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例1と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。また長期に渡り紫外線遮断能を発揮した。

実施例27

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記実施例26で作製した紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5Ω/cm²の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。得られた

基板の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。また長期に渡り紫外線遮断能を発揮した。

実施例 28

紫外線吸収材の製造

3-アミノプロピルトリエトキシシラン 3 g と実施例 6 で調製したエポキシシラン重合体溶液 11 g とをキシレン 32 g に溶解し、80℃に加熱しながら実施例 1 で調製した化合物 A を 5 g 徐々に添加した。添加終了後、130℃まで昇温し 3 時間還流し、紫外線吸収材（塗布液）を得た。

紫外線吸収透明板の製造

上記紫外線吸収材をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で 20 分間放置後、150℃で 30 分間加熱し、厚さ約 15 μ m の紫外線吸収層が形成されたガラス板を作製した。紫外線吸収層の J I S K 5400 鉛筆硬度試験結果は 5 H であった。

紫外線吸収層の一部を削りとり、 ^{13}C -NMR により分析したところ、アミド結合に由来するカルボニルのピーク（約 173 ppm）が観測され、 ^{29}Si -NMR により同様に Si-O 結合の存在も確認された。得られたガラス板の紫外可視吸収スペクトルの測定結果を図 10 に示す。図 10 より、この紫外線吸収ガラスは実施例 1 と同様に優れた紫外線遮断能を有していることがわかった。この紫外線吸収ガラスは長期間にわたり、優れた紫外線遮断効果を発揮した。

実施例 29

紫外線吸収複層ガラスの作製

上記実施例 28 で作製した紫外線吸収ガラスと市販のソーダライムガラスを用いて、通常の方法により複層ガラスを作製した。尚、アルミスペーサー、コーナークー、ブチルゴム、乾燥剤、ポリサルファイドはテイパ化工製のものを使用した。得られた複層ガラスは、断熱性に優れ、長寿命の、紫外線を完全に遮断するものであった。

実施例 3 0

上記実施例 2 8 で作製した紫外線吸収ガラスの紫外線吸収層の上に、シリコーンレジン（APZ-7705、日本ユニカー製、）をスプレー塗布し、100℃で20分乾燥して、厚さ約2μmの保護膜を設けた。

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記保護膜を有する紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOのスパッタリングを行い、膜厚約3300オングストローム、抵抗7.5Ω/cm²の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この透明導電基板の分光透過率を図10に示した。

実施例 3 1

上記実施例 2 8 で作製した紫外線吸収材を赤色のセラミック板上にスプレー塗布し、室温で20分放置後200℃で20分加熱し、厚さ約17μmの紫外線吸収層を有する紫外線吸収樹脂板を作製した。得られた樹脂板は紫外線照射下で放置した際、コーティングしてないものに比べて色あせの度合いが少なかった。

実施例 3 2

上記実施例 2 8 で製造した紫外線吸収材（塗布液）に、さらにコロイダルシリカ分散液（日産化学社製、商品名；MIBK-ST）を8g添加し、これを紫外線吸収材（新塗布液）とした。

この新塗布液をガラス基板上にスプレー塗布し、室温で20分間放置後、150℃で30分間加熱し、厚さ約15μmの紫外線吸収層が形成されたガラス板を作製した。得られたガラス板の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例1と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。また長期に渡り紫外線遮断能を発揮した。

実施例 3 3

紫外線吸収透明導電基板の製造

上記実施例 3 2 で作製した紫外線吸収ガラス上に基板温度250℃でITOの

スパッタリングを行い、膜厚約 3300 オングストローム、抵抗 $7.5 \Omega / \text{cm}^2$ の透明導電膜を形成し、紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。得られた基板の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様に優れた紫外線遮断能を有することがわかった。また長期に渡り紫外線遮断能を発揮した。

比較例 1

シリコンワニス（商品名：XO-7931-クリヤー、オキツモ（株）製）22.2 g に、3-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-5-（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸オクチルエステル（TINUVIN 109、商標、Ciba-Geigy 社製）10 g を加え、さらにジ-n-ブチルスズジラウレート $20 \mu\text{l}$ を添加し、ジメチルホルムアミド（DMF）20 ml で希釈した後、ガラス基板上にスプレー塗布した。ホットプレート上 60°C で 15 分間乾燥した後、オーブンに入れ 200°C で 1 時間加熱硬化し、厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラスを得た。しかし、この紫外線吸収ガラスは紫外線吸収剤の析出により白濁してしまった。

比較例 2

シリコンワニス（商品名：XO-7931-クリヤー、オキツモ（株）製）22.2 g に、3-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-5-（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸オクチルエステル（TINUVIN 109、商標名；Ciba-Geigy 社製）2.2 g を加え、さらにジ-n-ブチルスズジラウレート $20 \mu\text{l}$ を添加し、DMF 20 ml で希釈した後、ガラス基板上にスプレー塗布した。ホットプレート上 60°C で 15 分間乾燥した後、オーブンに入れ 200°C で 1 時間加熱硬化し、厚さ約 $15 \mu\text{m}$ の紫外線吸収層を有する紫外線吸収ガラスを得た。この紫外線吸収ガラスは比較例 1 のように白濁しなかったが、紫外線カット能は不十分であった。

また作製した紫外線吸収ガラスを用いて実施例 9 と同様に沸騰アセトンで抽出

を行ったところ、48%の重量減少が観察されると共に、紫外線吸収能変化率は95%となり、ほとんどの紫外線吸収剤が溶出してしまった。作製した紫外線吸収ガラスをサンシャインウェザーメーター中1000時間放置したところ紫外線吸収能変化は50%とかなり紫外線遮断能が低下していた。

比較例3

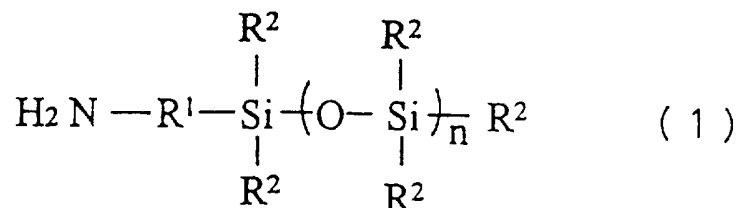
ガラス基板上にZnO超微粒子分散塗料（レジノカラー工業社製、UV-S-400）をディップコートにより塗布し、200℃で20分加熱硬化させることによって、厚さ約2μmの紫外線吸収層を作製した。この上にポリエーテルサルフォン（ICI社製、`VICTREX` PES 4100P）の塩化メチレン溶液をスピコートすることにより、厚さ約2μmのポリマー層を作製した。

さらに、実施例2のシリコンワニスを用いて、厚さ約15μmの紫外線吸収層を作製した。

こうして得られた紫外線吸収層の上に、ポリイミドワニス（日産化学工業社製、RN-812）をスピコートした。ホットプレート上60℃で溶媒が乾燥させた後、オープン中200℃で30分加熱硬化させることによって、厚さ約2μmの保護層を得た。さらにこの上に、基板温度250℃以下でITOのスパッタリングを行い、膜厚2050オングストローム、表面抵抗 $9.5 \Omega / \text{cm}^2$ の透明導電膜紫外線遮断能を有する透明導電基板を得た。この透明導電基板の分光透過率を図11に示した。

請求の範囲

1. (a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、

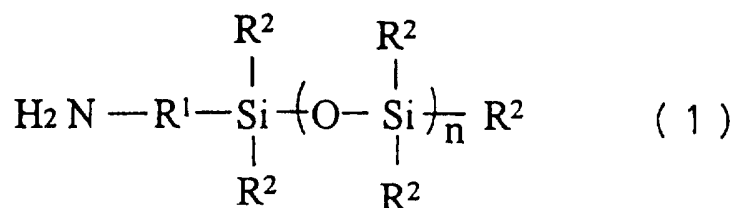


(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}-\text{H}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数]で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤とを、上記アミノシラン化合物又はその誘導体に由来するアミド結合が生じるべく反応させてなることを特徴とする紫外線吸収材料。

2. 被処理基板上に紫外線吸収層を設け、該紫外線吸収層が、アミド結合および $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する紫外線吸収材で形成されていることを特徴とする紫外線吸収板。

3. 上記紫外線吸収材が、(a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、

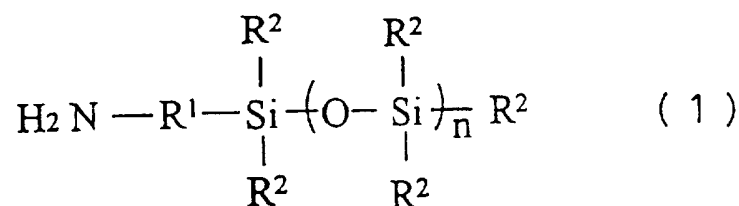


(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}-\text{H}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数]で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤とを、上記アミノシラン化合物又はその誘導体由来するアミド結合が生じるべく反応させてなる請求の範囲第2項記載の紫外線吸収板。

4. 上記アミノシラン化合物またはその誘導体と、分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤との反応をシリコン樹脂の存在下で行うか、もしくは当該反応後シリコン樹脂を添加する請求の範囲第3項記載の紫外線吸収板。

5. 上記紫外線吸収材が、(a) 下記一般式(1)に示されるアミノシラン化合物またはその誘導体と、



(式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基、または一般式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{N}$
 $\text{H}-$ [m は $1 \leq m \leq 4$ の整数] で表される2価の基を示し、各々の R^2 は同一若しくは異なる基であって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。但し全ての R^2 のうち少なくとも一つはアルコキシ基を示す。 n は $n \geq 0$ の整数を示す。)

(b) 分子内にカルボキシル基を有する紫外線吸収剤とを、分子内にエポキシ基を有するシラン化合物及び／又はコロイダルシリカの存在下上記アミノシラン化合物又はその誘導体由来するアミド結合が生じるべく反応させるか、もしくは、上記アミノシラン化合物又はその誘導体由来するアミド結合が生じるべく反応させた後、当該反応物に分子内にエポキシ基を有するシラン化合物及び／又はコロイダルシリカを添加してなる請求の範囲第2項記載の紫外線吸収板。

6. 上記被処理基板が透明基板であると共に、上記紫外線吸収層が透明である請求の範囲第2項乃至第5項のいずれか1項に記載の紫外線吸収板。

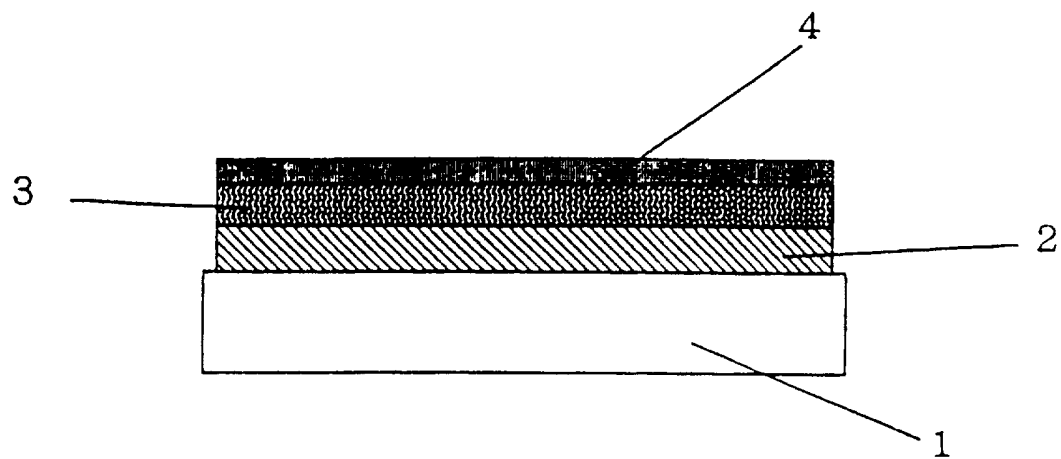
7. 上記被処理基板が複数の透明基板を積層してなると共に、これら透明基板間の少なくとも1箇所に上記紫外線吸収層が設けられている請求の範囲第2項乃至第5項のいずれか1項に記載の紫外線吸収板。

8. 上記紫外線吸収層上にオーバーコート層を有する請求の範囲第2項乃至第6項のいずれか1項に記載の紫外線吸収板。

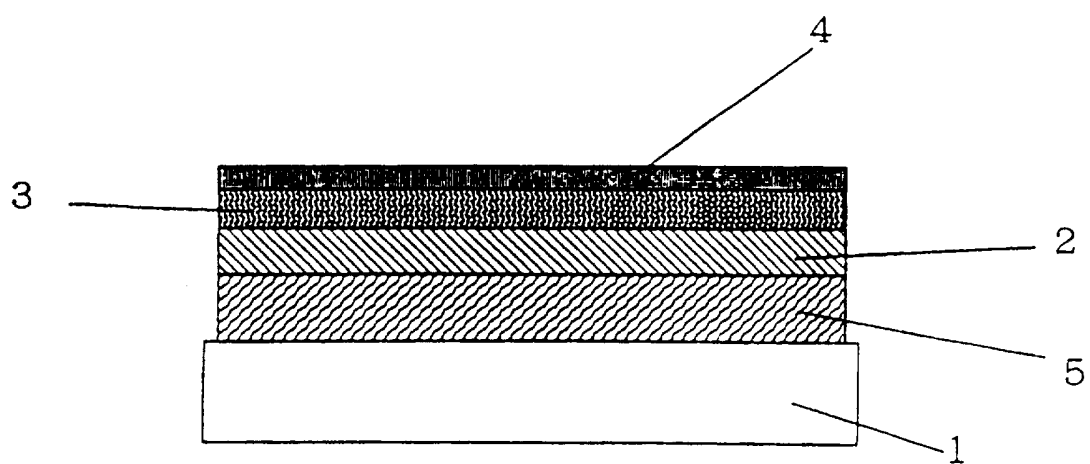
9. 上記被処理基板の紫外線吸収層側に透明導電膜を有する請求の範囲第2項乃至第6項のいずれか1項に記載の紫外線吸収板。

10. 上記紫外線吸収層と透明導電膜との間にオーバーコート層を有する請求の範囲第9項に記載の紫外線吸収板。

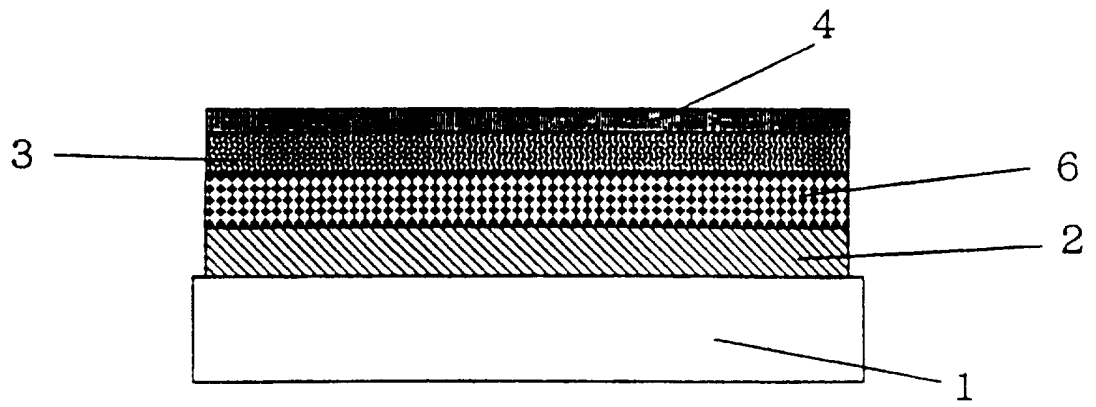
第 1 図



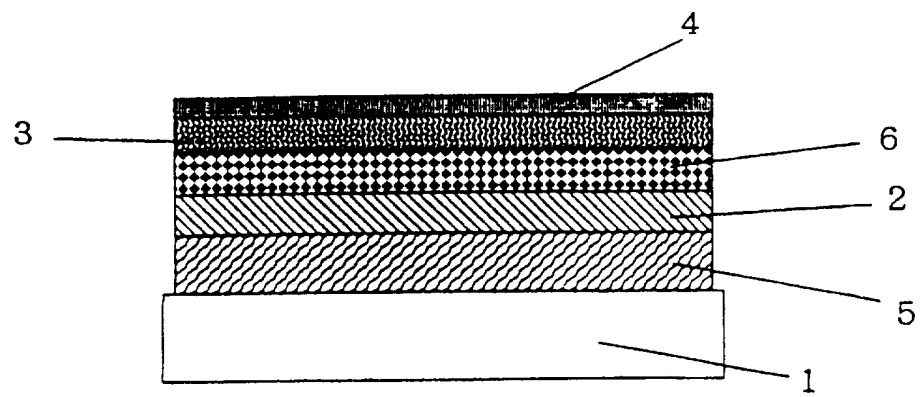
第 2 図



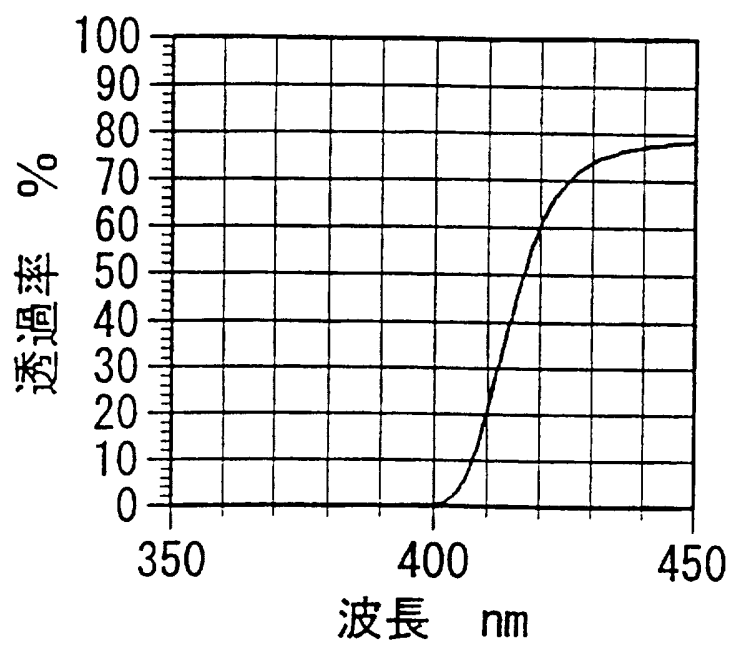
第 3 図



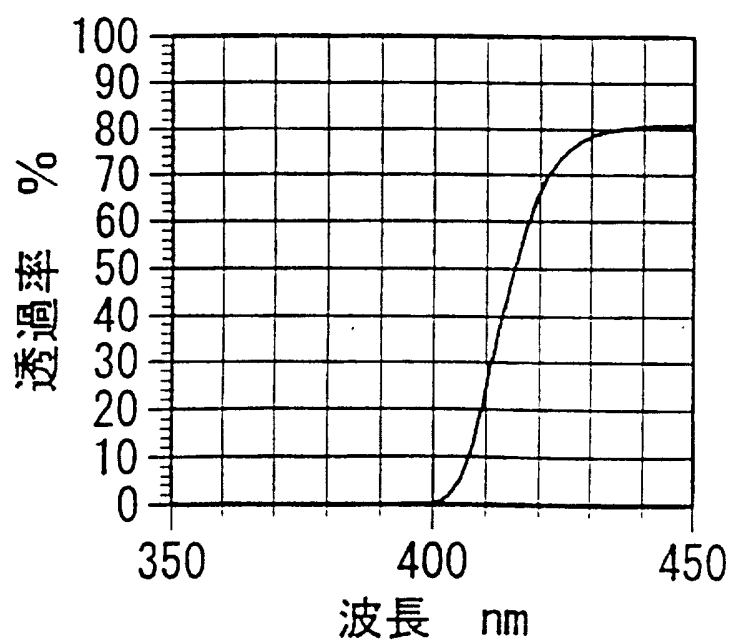
第 4 図



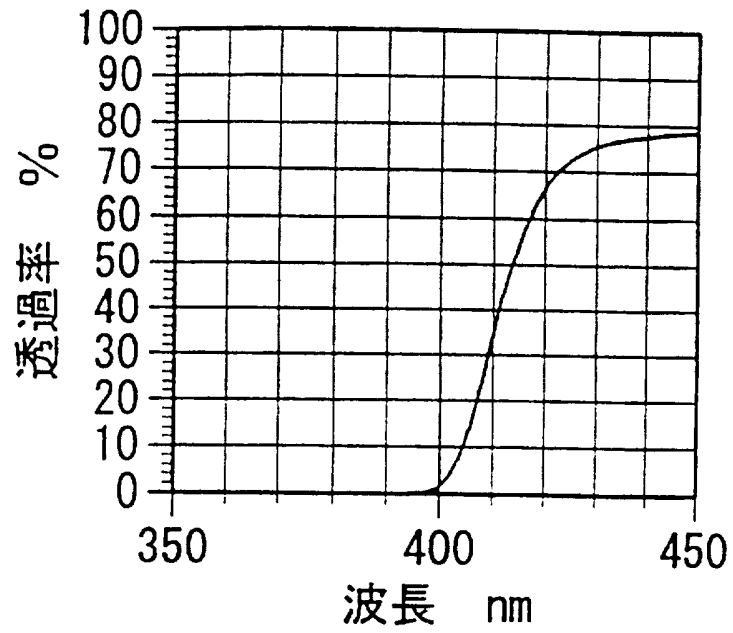
第 5 図



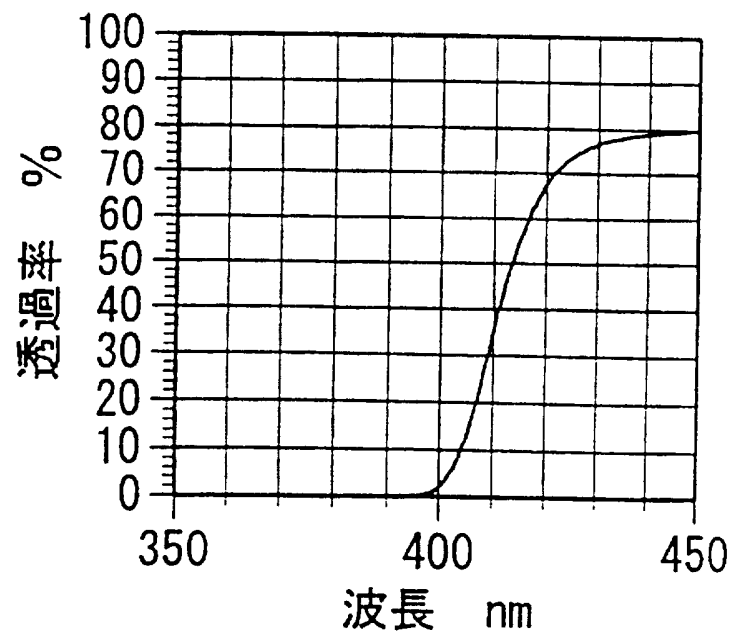
第 6 図



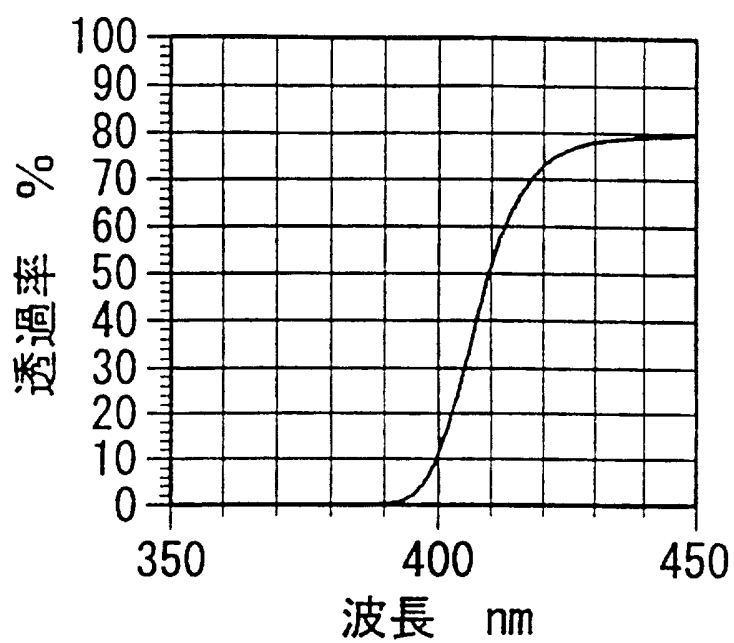
第 7 図



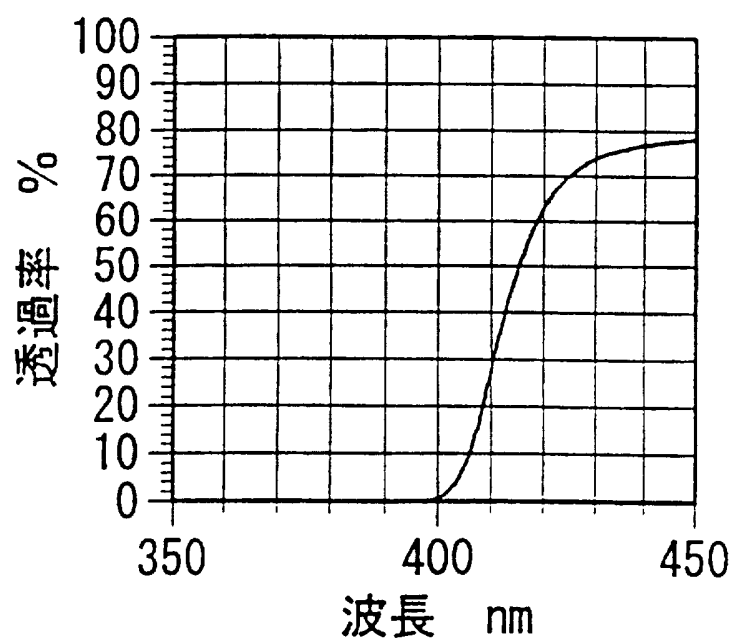
第 8 図



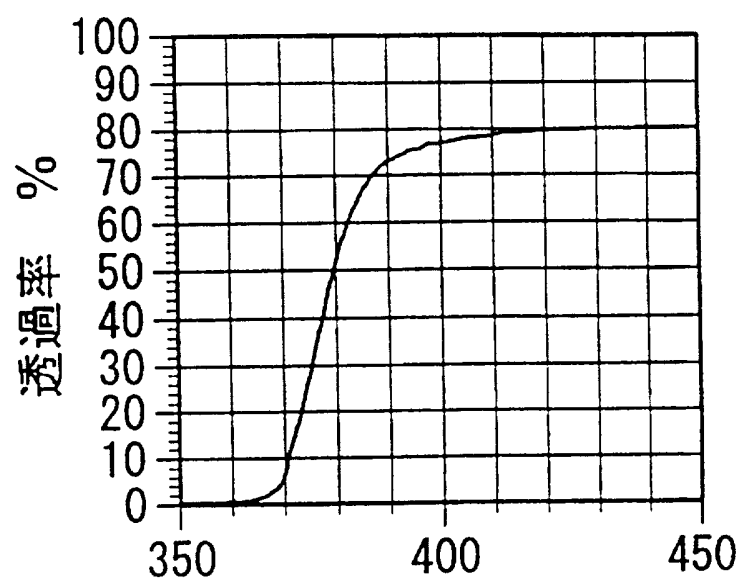
第 9 図



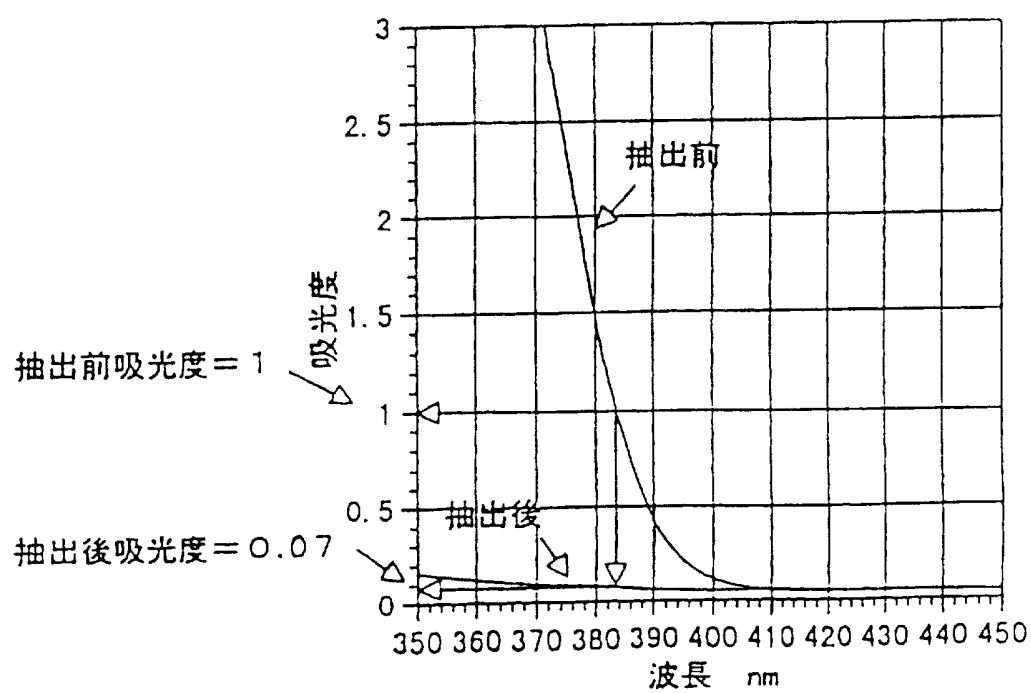
第 10 図



第 1 1 図



第 1 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K3/00, 104, B32B27/18, C03C17/30, G02F1/1333,
G02F1/1343, H01B5/14

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)

Int. Cl⁶ C09K3/00, 104, B32B27/18, C03C17/30, G02F1/1333,
G02F1/1343, H01B5/14

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

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP, 8-271872, A (Nippon Oil Co., Ltd.), October 18, 1996 (18. 10. 96), Refer to claim; Par. Nos. (0012) to (0035) & EP, 736794, A2	2 - 10
P,X	JP, 8-245944, A (Nippon Oil Co., Ltd.), September 24, 1996 (24. 09. 96), Refer to claim; Par. Nos. (0011) to (0020), (0037) to (0041); examples 1, 2 & EP, 732361, A1 & US, 5627227, A	1 - 5
Y	JP, 1-238592, A (Asahi Shueberu K.K.), September 22, 1989 (22. 09. 89), Refer to page 1, upper left column, line 3 to page 5, lower left column, line 16 (Family: none)	1 - 6
Y	JP, 7-309629, A (Mitsuboshi Belting Ltd.), November 28, 1995 (28. 11. 95), Refer to claim; Par. Nos. (0006) to (0008), (0014) to (0016) (Family: none)	1 - 6

☒ 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 document 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

September 12, 1997 (12. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 24, 1997 (24. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02240

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP, 9-143404, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), June 3, 1997 (03. 06. 97) (Family: none)	1 - 10
P,A	JP, 8-295845, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), November 12, 1996 (12. 11. 96) (Family: none)	1 - 10
A	JP, 6-87189, A (Toray Industries, Inc.), March 29, 1994 (29. 03. 94) (Family: none)	1 - 10
A	JP, 5-117545, A (Dow Corning Corp.), May 14, 1993 (14. 05. 93) & EP, 437327, A1 & AU, 9168665, A & CA, 2033637, A & CN, 1053804, A	1 - 10
A	JP, 61-2103, B (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), January 22, 1986 (22. 01. 86) & US, 4389432, A	1 - 10

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int, Cl¹ C09K3/00, 104, B32B27/18, C03C17/30, G02F1/1333, G02F1/1343, H01B5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int, Cl¹ C09K3/00, 104, B32B27/18, C03C17/30, G02F1/1333, G02F1/1343, H01B5/14

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

国際調査で使用了電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

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 請求の範囲の番号
P X	JP, 8-271872, A (日本石油株式会社) 18. 10月. 1996 (18. 10. 96) 特許請求の範囲, 【0012】~【0035】段落参照 & EP, 736794, A2	2-10
P X	JP, 8-245944, A (日本石油株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 9. 96) 特許請求の範囲, 【0011】~【0020】、【0037】~【0041】段落、実施例1、2参照 & EP, 732361, A1 & US, 5627227, A	1-5
Y	JP, 1-238592, A (旭シェーベル株式会社) 22. 9月. 1989 (22. 09. 89) 第1頁左上欄第3行-第5頁左下欄第16行参照 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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」先行文献ではあるが、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

12. 09. 97

国際調査報告の発送日

24.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

平山 美千恵

印

4H

7011

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

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 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-309629, A (三ツ星ベルト株式会社) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95)、特許請求の範囲、【0006】～【0008】、【0014】 ～【0016】段落参照 (ファミリーなし)	1-6
P A	JP, 9-143404, A (松下電工株式会社) 3. 6月. 1997 (03. 06 . 97) (ファミリーなし)	1-10
P A	JP, 8-295845, A (積水化学工業株式会社) 12. 11月. 1996 (12. 11. 96) (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 6-87189, A (東レ株式会社) 29. 3月. 1994 (29. 03. 94) (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 5-117545, A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 14. 5月. 1993 (14. . 05. 93) & EP, 437327, A1 & AU, 9168665, A & CA, 2033637, A & CN, 1053804, A	1-10
A	JP, 61-2103, B (信越化学株式会社) 22. 1月. 1986 (22. 01 . 86) & US, 4389432, A	1-10