

(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 12 月 13 日(13.12.2012)



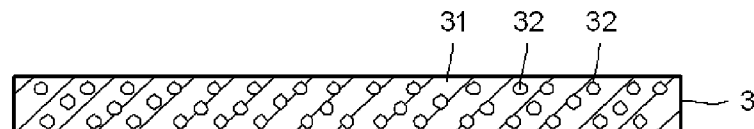
(10) 国際公開番号
WO 2012/169603 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 27/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064726
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)
- (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 2011-129925 2011 年 6 月 10 日(10.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 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): 見矢木 崇平(MIYAGI, Takahira) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 青木 時彦(AOKI, Tokihiko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL FILM AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 光学膜および合わせガラス

【図2】



(57) Abstract: Provided is an optical film that reduces total solar transmittance whilst attenuating the reduction in the transmittance of visible light. The optical film for laminated glass, is characterized in that the ratio of the arithmetic mean of the extinction coefficient of wavelengths in the range of 450-600nm to the arithmetic mean of the extinction coefficient of wavelengths in the range of 650-780nm is greater than or equal to 7.

(57) 要約: 可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる光学膜を提供する。波長 450 ~ 600 nm の範囲における消衰係数の相加平均値に対する波長 650 ~ 780 nm の範囲における消衰係数の相加平均値の比が 7 以上であることを特徴とする合わせガラス用の光学膜。



WO 2012/169603 A1

明 細 書

発明の名称：光学膜および合わせガラス

技術分野

[0001] 本発明は、光学膜およびこれを用いた合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 従来、車両等のフロントガラスに使用する合わせガラスとして、赤外線遮蔽ガラスが知られている。赤外線遮蔽ガラスは、1対のガラス基板間に太陽光線中の赤外線を遮蔽する赤外線反射膜や赤外線吸収層が設けられたものであり、室内の温度上昇や冷房負荷を低減できる。

[0003] 赤外線反射膜として、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とが交互に積層され、干渉作用によって赤外線を反射するもの、また1対の酸化物層によって金属層が挟持されたものが知られている（例えば、特許文献1、2参照）。また、赤外線吸収層として、赤外線遮蔽粒子が分散されたプラスチックフィルムや、赤外線遮蔽粒子が分散された樹脂膜が知られている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2007/020791号パンフレット

特許文献2：日本特開平9-323374号公報

特許文献3：日本特開2010-222233号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記したように、車内の温度上昇や冷房負荷を低減するために、車両用ガラスに赤外線遮蔽ガラスが使用されている。赤外線遮蔽ガラスには、全日射透過率が低いことが求められる。また、車両用ガラスとして使用する場合、ガレージオープナーや携帯電話機等の電波を利用する機器を車内で使用できるように、電波透過性を有することが求められる。また、車両用ガラスとし

て使用する場合、所定の可視光透過率を有することも求められる。

[0006] 赤外線遮蔽ガラスのうち、赤外線反射膜が金属層を有するものは、赤外線反射膜の赤外線遮蔽性能が高いために全日射透過率を十分に低くできる。しかし、金属層を有するために、電波透過性を有しない。一方、赤外線反射膜が高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とからなるものについては、電波透過性を有するが、赤外線反射膜の赤外線遮蔽性能が低いために全日射透過率を十分に低くできない。なお、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とを合計して40層程度に増やすことで、赤外線遮蔽性能を向上させて全日射透過率を低くすることができるが、層数の増加によって生産性が低下する。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、電波透過性や可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる光学膜を提供することを目的とする。また、本発明は、上記した光学膜を有する合わせガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の光学膜は、450～600nmの範囲における消衰係数の相加平均値に対する650～780nmの範囲における消衰係数の相加平均値の比が7以上であることを特徴とする。

[0009] 本発明の合わせガラスは、1対の透明基板間に、赤外線反射膜と、450～600nmの範囲における消衰係数の相加平均値に対する650～780nmの範囲における消衰係数の相加平均値の比が7以上の光学膜とを有することを特徴とする。

上記した数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値および上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

発明の効果

[0010] 本発明の光学膜によれば、450～600nmの範囲における消衰係数の相加平均値 ($k_{450-600}$) に対する650～780nmの範囲における消衰係数の相加平均値 ($k_{650-780}$) の比を7以上とすることで、可視光透過率

の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減することができる。

- [0011] 本発明の合わせガラスによれば、450～600 nmの範囲における消衰係数の相加平均値($k_{450-600}$)に対する650～780 nmの範囲における消衰係数の相加平均値($k_{650-780}$)の比が7以上の光学膜を設けることで、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1] Ag微粒子を有する光学膜の一例を示す模式的断面図。
[図2] $KCuPO_4$ 粒子を有する光学膜の一例を示す模式的断面図。
[図3] Ag微粒子を有する光学膜の透過率、反射率のスペクトルを示す図。
[図4] Ag微粒子を有する光学膜の屈折率、消衰係数を示す図。
[図5] $KCuPO_4$ 粒子を有する光学膜の透過率、反射率のスペクトルを示す図。
[図6] $KCuPO_4$ 粒子を有する光学膜の屈折率、消衰係数を示す図。
[図7] 色素（ジイモニウム系）を有する光学膜の透過率、反射率のスペクトルを示す図。
[図8] 色素（ジイモニウム系）を有する光学膜の屈折率、消衰係数を示す図。
[図9] Al_2O_3/SiO_2 被覆 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒子を有する光学膜の透過率、反射率のスペクトルを示す図。
[図10] Al_2O_3/SiO_2 被覆 $Cs_{0.33}WO_3$ 微粒子を有する光学膜の屈折率、消衰係数を示す図。
[図11] 色素（フタロシアニン系）を有する光学膜の透過率、反射率のスペクトルを示す図。
[図12] 色素（フタロシアニン系）を有する光学膜の屈折率、消衰係数を示す図。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明の光学膜および合わせガラスについて説明する。

本発明の光学膜は、450～600 nmの範囲における消衰係数の相加平均値($k_{450-600}$)に対する650～780 nmの範囲における消衰係数の相

加平均値 ($k_{650-780}$) の比 ($k_{650-780} / k_{450-600}$) が7以上であることを特徴とする。以下、450～600 nmの範囲における消衰係数の相加平均値 ($k_{450-600}$) に対する650～780 nmの範囲における消衰係数の相加平均値 ($k_{650-780}$) の比 ($k_{650-780} / k_{450-600}$) を単に消衰係数比とも記す。

[0014] 消衰係数は、次のように定義される。すなわち、物質が光を吸収する場合、透過光 I は、入射光強度 I_0 、光の侵入深さ Z を用いて、 $I = I_0 e^{-\alpha Z}$ の関係式にしたがって減衰する。このとき、単位長さあたりの減衰を示す α を吸収係数と呼ぶ。一方、光と物質の相互作用を理論的に扱う場合には、光の電磁場の振動1回あたりの吸収量が基準となる。このため、物質による光の吸収を定義する量として消衰係数 k が定義されている。消衰係数 k 、吸収係数 α 、波長 λ の間には、 $k = \alpha \times \lambda / 4\pi$ という関係がある。

[0015] 消衰係数 k は以下のようにして算出する。光学定数（屈折率及び消衰係数）が既知な基材上に塗布された光学膜の透過率および反射率を、分光光度計（例えば日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）を用いて測定する。続いて、解析ソフト（例えば、ジェー・エー・ウーラムジャパン株式会社、商品名：WVASE32）を用いて測定した透過率および反射率を目標値として光学膜の屈折率 n と消衰係数 k を算出する。また、算出の際、分光エリプソメータ（例えば、ジェー・エー・ウーラムジャパン株式会社、商品名：M-2000）を用いて測定した偏光状態の変化を目標値として加えても良い。

[0016] 本発明の光学膜によれば、消衰係数比を7以上とすることで、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる。ここで、全日射透過率に対する紫外線波長領域（300～370 nm）、可視光波長領域（380～780 nm）、赤外線波長領域（790～2500 nm）の各領域の寄与は、紫外線波長領域が3%、可視光波長領域が55%、赤外線波長領域が42%となっている。従来、全日射透過率の低減は、主として赤外線波長領域において行われている。

[0017] 本発明の光学膜は、全日射透過率に対する寄与の大きい可視光波長領域のうち、可視光透過率の向上にほとんど寄与せず、かつ全日射透過率の低減に寄与する波長を遮蔽することで、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減する。

[0018] I S O 9045には、全日射透過率に対する波長毎の重価係数が記載されており、可視光波長領域においては重価係数は大きく変化しない。一方、J I S R3106には、可視光透過率に対する波長毎の重価係数が記載されており、重価係数は可視光波長領域の略中心部で大きくなり、その両側では小さくなる。これらのことからわかるように、可視光波長領域には、全日射透過率の低減には寄与するが可視光透過率の向上には寄与しない部分が存在する。本発明の光学膜は、450～600nmの範囲における消衰係数の相加平均値($k_{450-600}$)に対する650～780nmの範囲における消衰係数の相加平均値($k_{650-780}$)の比($k_{650-780}/k_{450-600}$)を7以上とすることで、上記部分を遮蔽し、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる。

[0019] 従って、全日射透過率を十分に低減できない赤外線反射膜に本発明の光学膜を併用することで、全日射透過率を十分に低減できる。このような赤外線反射膜としては、特に高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とが交互に積層されたものが挙げられる。そして、このような赤外線反射膜は電波透過性を有することから、電波透過性を有し、かつ全日射透過率も十分に低減されたものを実現できる。

[0020] 本発明の光学膜は、膜状を有するものであればよく、例えば、透明基材等に積層される積層膜である薄膜もしくは厚膜、その他、フィルム状やシート状のものが挙げられる。フィルム状やシート状のものとしては、例えば、赤外線反射フィルムにおける基材や、合わせガラスにおける1対の透明基板を貼り合わせるための中間膜が挙げられる。また、本発明の光学膜は、乾式法、例えば、スパッタリング法等の物理蒸着法によって形成されたものであってもよいし、湿式法によって形成されたものであってもよい。

- [0021] 消衰係数比は7以上であればよいが、より可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低下させる観点から、10以上が好ましく、15以上がより好ましい。
- [0022] 光学膜のシート抵抗値は $1\text{ k}\Omega/\square$ 以上であれば良く、好ましいシート抵抗値は $500\text{ k}\Omega/\square$ 以上であり、より好ましいシート抵抗値は $1\text{ M}\Omega/\square$ 以上であり、さらに $1\text{ G}\Omega/\square$ 以上であること好ましい。光学膜のシート抵抗値は $1\text{ k}\Omega/\square$ 以上であれば、電波透過性を確保できる。シート抵抗値は大きいほど良いことから、その上限値は特に限定されない。
- [0023] 本発明の光学膜は、例えば、透明マトリックスと、この透明マトリックス中に分散含有される可視光吸収材とから構成される。可視光吸収材は、光学膜としたときに所定の消衰係数比が得られるものであれば特に限定されないが、例えば、Ag微粒子、 KCuPO_4 粒子、有機色素、無機顔料等が挙げられる。これらの中でも、消衰係数比の観点から、Ag微粒子、 KCuPO_4 粒子、有機色素が好ましく、耐久性の観点から、Ag微粒子、 KCuPO_4 粒子がより好ましい。Ag微粒子によれば、例えば、光学膜の消衰係数比を7～100にできる。また、 KCuPO_4 粒子によれば、例えば、光学膜の消衰係数比を7～100にできる。透明マトリックスは、透明性を有するものであればよく、可視光吸収材の種類や光学膜の形成方法に合わせて、無機材料および有機材料の中から適宜選択できる。
- [0024] 図1は、Ag微粒子を有する光学膜の一例を示す模式的断面図である。以下、Ag微粒子を有する光学膜をAg膜と記す。Ag膜1は、例えば、透明基板2上に薄膜として形成される。
- [0025] 透明基板2としては、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、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、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ナイロン、シクロオレフィンポリマー等からなる樹脂フィルムが挙げられる。
- [0026] これらの中でも、比較的に高強度であり、耐久性に優れることから、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなるものが好ましい。樹脂フィルム

の厚さは、可撓性や耐久性等の観点から、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、樹脂フィルムには、必要に応じて、易接着処理、プラズマ処理、コロナ処理などの表面処理が施されていてもよい。また、樹脂フィルムには、赤外線反射膜等の機能膜が設けられていてもよい。

[0027] また、透明基板2としては、クリアガラス板（透明ガラス板）、グリーンガラス板、UVグリーンガラス板等の無機透明ガラス板が挙げられる。なお、UVグリーンガラスは、 SiO_2 を $68 \sim 74$ 質量%、 Fe_2O_3 を $0.3 \sim 1.0$ 質量%、 FeO を $0.05 \sim 0.5$ 質量%含有するものであって、波長 350 nm の紫外線透過率が 1.5% 以下、かつ $550 \sim 1700 \text{ nm}$ の領域に透過率の極小値を有する紫外線吸収グリーンガラスを指す。ガラス板の厚さは、必ずしも限定されないが、 $1 \sim 4 \text{ mm}$ が好ましく、 $1.8 \sim 2.5 \text{ mm}$ がより好ましい。なお、ガラス板には、撥水機能、親水機能、防曇機能等を付与するコーティングが施されていてもよい。また、ガラス板には、赤外線反射膜等の機能膜が設けられていてもよい。

[0028] Ag膜1は、例えば、透明マトリックス11と、この透明マトリックス11中に分散含有されるAg微粒子12とを有する。Ag微粒子12は、例えば、透明基板2の表面上に分散して形成される。Ag微粒子12の断面形状は、必ずしも限定されないが、例えば、薄板状とされる。また、透明マトリックス11は、透明性を有するものであればよいが、通常、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物等の無機材料が好ましく、例えば、タンタル、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム等の酸化物、窒化物等が好ましい。

[0029] Ag膜1は、例えば、透明基板2上にAg微粒子12を形成後、このAg微粒子12間の隙間を埋めるように、またAg微粒子12を被覆するように透明マトリックス11を形成することによって形成される。透明マトリックス11やAg微粒子12は、例えば、スパッタリング法により形成される。この際、例えば、透明基板2を加熱したり、真空槽の真空度を $0.5 \sim 1.0$

Paにしたりすることで、容易にA g 微粒子 1 2を形成できる。また、透明マトリックス 1 1やA g 微粒子 1 2は、スパッタリング法以外に、アークプラズマ薄膜形成装置、ナノクラスター薄膜形成装置等を用いて形成できる。

[0030] A g 微粒子 1 2の平均粒径は、1 0～2 0 0 n mが好ましい。ここで、A g 微粒子 1 2の平均粒径は、A g 膜 1を平面視したときのA g 微粒子 1 2の平均粒径を意味する。平均粒径を1 0 n m以上とすることで、全日射透過率を効果的に低減できる。一方、平均粒径を2 0 0 n m以下とすることで、可視光透過率の過度な低下を抑制できる。A g 微粒子 1 2の平均粒径は2 5～1 5 0 n mがより好ましく、5 0～1 0 0 n mがさらに好ましい。なお、平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて任意の1 0 0個のA g 微粒子 1 2の最大直径を測定し、その個数の数平均値とする。

[0031] また、A g 膜 1におけるA g 微粒子 1 2の充填率は、1 0～8 0 %が好ましい。ここで、A g 微粒子 1 2の充填率は、A g 膜 1を平面視したときのA g 膜 1の全面積に対するA g 微粒子 1 2が充填された部分の面積の割合（充填面積／全面積）である。充填率を1 0 %以上とすることで、全日射透過率を効果的に低減できる。一方、充填率を8 0 %以下とすることで、可視光透過率の過度な低下を抑制できる。充填率は2 0～7 0 %がより好ましく、3 0～6 0 %がさらに好ましい。

[0032] さらに、A g 微粒子 1 2の平均厚みは、5～2 5 n mが好ましい。ここで、A g 微粒子 1 2の平均厚みは、A g 膜 1を断面視したときのA g 膜 1の厚さ方向におけるA g 微粒子 1 2の平均長さである。平均厚みを5 n m以上とすることで、全日射透過率を効果的に低減できる。一方、平均厚みを2 5 n m以下とすることで、可視光透過率の過度な低下を抑制できる。平均厚みは5～2 0 n mがより好ましく、5～1 5 n mがさらに好ましい。なお、平均厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて任意の1 0 0個のA g 微粒子 1 2の最大厚みを測定し、その個数の数平均値とする。

[0033] 図2は、K C u P O₄粒子を有する光学膜の一例を示す模式的断面図である。以下、K C u P O₄粒子を有する光学膜をK C u P O₄膜と記す。K C u P

O_4 膜3は、例えば、透明マトリックス31と、この透明マトリックス31中に分散含有される KCuPO_4 粒子32とを有する。 KCuPO_4 膜3は、例えば、単独でフィルム状やシート状とされるが、図1に示したような透明基板2上に厚膜状の積層膜として形成されてもよい。

[0034] 透明マトリックス31としては、通常、有機材料が好ましい。有機材料としては、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、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、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ナイロン、シクロオレフィンポリマー等が挙げられる。

[0035] また、光学膜を形成する透明基板に粘着性を付与する場合、可塑化ポリビニルアセタール系樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル系樹脂、可塑化飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、可塑化ポリウレタン系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合体系樹脂等が挙げられる。

[0036] これらの中でも、透明性、耐候性、強度、接着力、耐貫通性、衝撃エネルギー吸収性、耐湿性、遮熱性、および遮音性等の諸特性のバランスに優れることから、可塑化ポリビニルアセタール系樹脂が好ましい。上記可塑化ポリビニルアセタール系樹脂における「可塑化」とは、可塑剤の添加により可塑化されていることを意味する。その他の可塑化樹脂についても同様である。

[0037] ポリビニルアセタール系樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール（以下、必要に応じて「PVA」という）とホルムアルデヒドとを反応させて得られるポリビニルホルマール樹脂、PVAとアセトアルデヒドとを反応させて得られる狭義のポリビニルアセタール樹脂、PVAとn-ブチルアルデヒドとを反応させて得られるポリビニルブチラール樹脂（以下、必要に応じて「PVB」という）等が好ましく、特に透明性、耐候性、強度、接着力、耐貫通性、衝撃エネルギー吸収性、耐湿性、遮熱性、および遮音性等の諸特性のバランスに優れることから、PVBが好ましい。なお、これらのポリビニルアセタール系樹脂は、単独で用いてもよいし、

2種類以上を併用してもよい。

[0038] ポリビニルアセタール系樹脂の合成に用いるPVAは、特に限定されるものではないが、平均重合度が200～5000のものが好ましく、500～3000のものがより好ましい。上記ポリビニルアセタール系樹脂は、特に限定されるものではないが、アセタール化度が40～85モル%のものが好ましく、50～75モル%のものがより好ましい。上記ポリビニルアセタール系樹脂は、残存アセチル基量が30モル%以下であるものが好ましく、0.5～24モル%のものがより好ましい。

[0039] 可塑剤は、特に限定されるものではなく、例えば一塩基性有機酸エステル系、多塩基性有機酸エステル系等の有機酸エステル系可塑剤や、有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等を用いることができる。

[0040] フィルム状やシート状の KCuPO_4 膜3は、例えば、透明マトリックス31となるマトリックス成分と、 KCuPO_4 粒子32とを少なくとも含有する混合物からなる組成物をフィルム状またはシート状に成形することにより製造できる。また、積層膜としての KCuPO_4 膜3は、例えば、マトリックス成分、 KCuPO_4 粒子32、および有機溶剤を少なくとも含有する混合物からなる塗工液を透明基板2等の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。

[0041] KCuPO_4 粒子32の平均粒径は、20～200nmが好ましい。平均粒径を20nm以上とすることで、結晶子が結晶構造を十分に維持でき、その結果、十分な吸収特性を発現でき全日射透過率を効果的に低減できる。一方、平均粒径を200nm以下とすることで、ヘイズが低くなり可視光透過率の過度な低下を抑制できる。 KCuPO_4 粒子32の平均粒径は20～150nmがより好ましく、20～100nmがさらに好ましい。なお、平均粒径は、粒子を分散媒に分散させた粒子径測定用分散液について、動的光散乱式粒度分布測定装置により測定する。

[0042] KCuPO_4 膜3における KCuPO_4 粒子32の含有量、すなわち透明マトリックス31と KCuPO_4 粒子32との合計量に対する KCuPO_4 粒子

32の割合は、透明マトリックス31の種類によっても異なるが、5～70質量%が好ましい。KC u P O₄粒子32の含有量を5質量%以上とすることで、全日射透過率を効果的に低減できる。一方、KC u P O₄粒子32の含有量を70質量%以下とすることで、可視光透過率の過度な低下を抑制できる。KC u P O₄粒子32の含有量は10～50質量%がより好ましく、20～40質量%がさらに好ましい。

[0043] KC u P O₄膜3の厚みは、透明マトリックス31との合計量に対するKC u P O₄粒子32の割合によっても異なるが、0.1～200 μmが好ましい。厚みを0.1 μm以上とすることで、全日射透過率を効果的に低減できる。一方、厚みを200 μm以下とすることで、可視光透過率の過度な低下を抑制できる。厚みは1～150 μmがより好ましく、10～100 μmがさらに好ましい。

[0044] 上記したように、フィルム状やシート状のKC u P O₄膜3は、透明マトリックス31となるマトリックス成分と、KC u P O₄粒子32とを少なくとも含有する混合物からなる組成物をフィルム状またはシート状に成形することにより製造できる。また、積層膜としてのKC u P O₄膜3は、例えば、マトリックス成分、KC u P O₄粒子32、および有機溶剤の混合物からなる塗工液を透明基板等の表面上に塗布し、乾燥させることにより形成できる。

[0045] 有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系；N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン系；メタノール、エタノール、i-プロピルアルコール等のアルコール系；ヘキサン等の炭化水素系；および、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよく、必要に応じて適宜混合して用いてもよい。

[0046] 塗工方法としては、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテン

コーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバースコーター法、マイクログラビア法、コンマコーター法等のコーティング法を採用できる。

[0047] 本発明の光学膜としては、所定の消衰係数比を得られるものであれば有機色素や無機顔料等を有するものであってもよい。以下、有機色素、無機顔料を有する光学膜を着色性膜と記す。着色性膜は、 KCuPO_4 膜3における KCuPO_4 粒子を有機色素または無機顔料に変更することを除き、基本的に KCuPO_4 膜3と同様の構成とすることができる。また、その製造方法についても、基本的に KCuPO_4 膜3と同様の製造方法とすることができる。有機色素、無機顔料は、単独で使用してもよいし、両者を併用してもよい。なお、 KCuPO_4 粒子と、有機色素および無機顔料から選ばれる少なくとも1種とを併用してもよい。

[0048] 有機色素としては、例えば、ジイモニウム系色素、アンスラキノ系色素、アミニウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、アズレニウム系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノ系色素、ピリリウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ナフトラクタム系色素、アゾ系色素、縮合アゾ系色素、インジゴ系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、ジオキサジン系色素、キナクリドン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、ピロール系色素、チオインジゴ系色素、金属錯体系色素、ジチオール系金属錯体系色素、インドールフェノール系色素、トリアリルメタン系色素等が例示される。また、無機顔料としては、例えば、コバルト系色素、鉄系色素、クロム系色素、チタン系色素、バナジウム系色素、ジルコニウム系色素、モリブデン系色素、ルテニウム系色素、白金系色素、ITO (Indium Tin Oxide) 系色素、ATO (Antimony Tin Oxide) 系色素等が例示される。

[0049] 有機色素を単独で使用する場合、着色性膜における有機色素の含有量は、0.1～70質量%が好ましい。また、無機顔料を単独で使用する場合、着

色性膜における無機顔料の含有量は、1～50質量%が好ましい。両者を併用する場合、着色性膜における両者の合計した含有量は、1.1～70質量%が好ましい。

[0050] また、着色性膜の厚みは、0.1～200 μm が好ましい。厚みを0.1 μm 以上とすることで、全日射透過率を効果的に低減できる。一方、厚みを200 μm 以下とすることで、可視光透過率の過度な低下を抑制できる。厚みは1～150 μm がより好ましく、10～125 μm がさらに好ましい。

[0051] 本発明の光学膜は、薄膜の場合、赤外反射膜などの公知の機能膜の一部として用いても良い。また、光学膜がフィルム状やシート状の場合、表面に赤外線反射膜等の機能膜を設けることができる。一方、光学膜が透明基材に積層される場合、透明基材または光学膜の表面上、または透明基材と光学膜との間に赤外線反射膜等の機能膜を設けることができる。

[0052] 赤外線反射膜としては、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とが交互に積層されるものが好ましい。赤外線反射膜は、無機材料から成っても良く、樹脂材料から成っても良い。このような赤外線反射膜は金属層を有する赤外線反射膜に比べて必ずしも赤外線遮蔽性能が十分でなく、そのみでは全日射透過率を十分に低減できないが、本発明の光学膜と併用することで全日射透過率を十分に低減できる。

[0053] 赤外線反射膜が、無機材料から成る場合、高屈折率誘電体層の屈折率（波長550 nmでの屈折率、以下同様）は、1.9以上が好ましく、1.9～2.9がより好ましい。このような高屈折率誘電体層の構成材料としては、例えば、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム等の高屈折率材料が挙げられる。

[0054] 低屈折率誘電体層の屈折率は、1.5以下が好ましく、1.2～1.5がより好ましい。このような低屈折率誘電体層の構成材料としては、例えば、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム等の低屈折率材料が挙げられる。

[0055] 高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層との合計層数は、赤外線反射特性、生産性、コスト等の観点から、3～11層が好ましく、5～9層がより好ま

しい。このような赤外線反射膜は、公知の成膜方法を適用して形成でき、例えばマグネトロンスパッタリング法、電子線蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着法等を適用して形成することができる。

[0056] 赤外線反射膜が、樹脂材料から成る場合、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートの混合物、エチレンと不飽和モノカルボン酸とのコポリマー、スチレンとメチルメタクリレートのコポリマー等から選んで用いることができる。

[0057] 次に、本発明の合わせガラスについて説明する。

本発明の合わせガラスは、1対の透明基板と、これら1対の透明基板間に配置された赤外線反射膜と、1対の透明基板間に配置され、450～600 nmの範囲における消衰係数の相加平均値に対する650～780 nmの範囲における消衰係数の相加平均値の比が7以上である光学膜とを有する。

[0058] 以下に、合わせガラスの具体的な構成例を示す。

なお、合わせガラスの構成は必ずしもこれらに限られない。

- [0059] (1) 基板／赤外線反射膜／薄膜（光学膜）／中間膜／基板
(2) 基板／赤外線反射膜／中間膜（光学膜）／基板
(3) 基板／赤外線反射膜（光学膜）／中間膜／基板
(4) 基板／中間膜／赤外線反射膜／樹脂フィルム（光学膜）／中間膜／基板
(5) 基板／中間膜／赤外線反射膜／樹脂フィルム／薄膜（光学膜）／中間膜／基板
(6) 基板／中間膜／赤外線反射膜／樹脂フィルム／中間膜（光学膜）／基板
(7) 基板／中間膜／樹脂フィルム（光学膜）／赤外線反射膜／中間膜／基板
(8) 基板／中間膜／樹脂フィルム／薄膜（光学膜）／赤外線反射膜／中間

膜／基板

(9) 基板／中間膜／赤外線反射膜(光学膜)／樹脂フィルム／中間膜／基板

(10) 基板／中間膜／樹脂材料からなる赤外線反射膜(光学膜)／中間膜／基板

(11) 基板／中間膜／樹脂材料からなる赤外線反射膜／薄膜(光学膜)／中間膜／基板

(12) 基板／中間膜／薄膜(光学膜)／樹脂材料からなる赤外線反射膜／中間膜／基板

(13) 基板／中間膜／樹脂材料からなる赤外線反射膜／中間膜(光学膜)／基板

[0060] 各構成は、いずれも左側が外側、すなわち自動車であれば、車外あるいは室外側であり、右側が内側、すなわち車内あるいは室内側となっている。また、「基板」は透明基板、「(光学膜)」は本発明の光学膜からなることを意味する。なお、内側の透明基板に貼り合わされる中間膜は、赤外線遮蔽粒子を含有するものが好ましい。

[0061] (1)、(2)(3)の合わせガラスは、いずれも赤外線反射フィルムを有しないものである。(1)の合わせガラスは、一方の透明基板上に赤外線反射膜および薄膜状の光学膜が順に形成されて素材積層体とされ、これが中間膜によって他方の透明基板に貼り合わされている。(2)の合わせガラスは、一方の透明基板上に赤外線反射膜が形成されて素材積層体とされ、これが中間膜としての光学膜によって他方の透明基板に貼り合わされている。(3)の合わせガラスは、一方の透明基板上に光学膜を含んだ赤外線反射膜が形成されて素材積層体とされ、これが中間膜によって他方の透明基板に貼り合わされている。

[0062] (4)～(9)の合わせガラスは、いずれも赤外線反射フィルムを有するものであり、1対の透明基板間に赤外線反射フィルムが1対の中間膜によって貼り合わされている。(4)の合わせガラスは、光学膜を含んだ樹脂フィルムの外側主面に赤外線反射膜が形成されて赤外線反射フィルムとされてい

る。(5)の合わせガラスは、樹脂フィルムの外側主面に赤外線反射膜が形成され、内側主面に薄膜状の光学膜が形成されて赤外線反射フィルムとされている。(6)の合わせガラスは、赤外線反射フィルムとは別に内側の透明基板を貼り合わせる中間膜に光学膜が含まれている。(7)の合わせガラスは、フィルム状の光学膜の内側主面に赤外線反射膜が形成されて赤外線反射フィルムとされている。(8)の合わせガラスは、樹脂フィルムの内側主面に薄膜状の光学膜および赤外線反射膜が順に形成されて赤外線反射フィルムとされている。(9)の合わせガラスは、樹脂フィルムの外側主面に光学膜を含んだ赤外線反射膜が形成され、赤外線反射フィルムとされている。

[0063] (10)～(13)の合わせガラスは、いずれも樹脂材料からなる赤外線反射膜を有するものであり、1対の透明基板間に樹脂材料からなる赤外線反射フィルムが1対の中間膜によって貼り合わされている。(10)の合わせガラスは、赤外線反射フィルム中に光学膜が含まれている。(11)の合わせガラスは、赤外線反射フィルムの内側主面に薄膜状の光学膜が形成されている。(12)の合わせガラスは、赤外線反射フィルムの外側主面に薄膜状の光学膜が形成されている。(13)の合わせガラスは、赤外線反射フィルムとは別に内側の透明基板を貼り合わせる中間膜に光学膜が含まれている。

[0064] 合わせガラスにおける透明基板としては、例えば、クリアガラス板、グリーンガラス板、UVグリーンガラス板等の無機透明ガラス板が挙げられる。ガラス板の厚さは、必ずしも限定されないが、それぞれ1～4mmが好ましく、1.8～2.5mmがより好ましい。なお、ガラス板には、撥水機能、親水機能、防曇機能等を付与するコーティングが施されていてもよい。

[0065] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、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、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ナイロン、シクロオレフィンポリマー等からなるものが挙げられる。

[0066] これらの中でも、比較的に高強度であり、耐久性に優れることから、ポリエチレンテレフタレート(PET)からなるものが好ましい。樹脂フィルム

の厚さは、可撓性や耐久性等の観点から、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、樹脂フィルムには、易接着処理、プラズマ処理、コロナ処理などの表面処理が施されていてもよい。

[0067] 中間膜としては、可塑化ポリビニルアセタール系樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル系樹脂、可塑化飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、可塑化ポリウレタン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体系樹脂等からなるものが好ましい。

[0068] これらの中でも、透明性、耐候性、強度、接着力、耐貫通性、衝撃エネルギー吸収性、耐湿性、遮熱性、および遮音性等の諸特性のバランスに優れることから、可塑化ポリビニルアセタール系樹脂が好ましい。上記可塑化ポリビニルアセタール系樹脂における「可塑化」とは、可塑剤の添加により可塑化されていることを意味する。その他の可塑化樹脂についても同様である。

[0069] ポリビニルアセタール系樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール（以下、必要に応じて「PVA」という）とホルムアルデヒドとを反応させて得られるポリビニルホルマール樹脂、PVAとアセトアルデヒドとを反応させて得られる狭義のポリビニルアセタール樹脂、PVAとn-ブチルアルデヒドとを反応させて得られるポリビニルブチラール樹脂（以下、必要に応じて「PVB」という）等が好ましく、特に透明性、耐候性、強度、接着力、耐貫通性、衝撃エネルギー吸収性、耐湿性、遮熱性、および遮音性等の諸特性のバランスに優れることから、PVBが好ましい。なお、これらのポリビニルアセタール系樹脂は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0070] ポリビニルアセタール系樹脂の合成に用いるPVAは、特に限定されるものではないが、平均重合度が $200 \sim 5000$ のものが好ましく、 $500 \sim 3000$ のものがより好ましい。上記ポリビニルアセタール系樹脂は、特に限定されるものではないが、アセタール化度が $40 \sim 85$ モル%のものが好ましく、 $50 \sim 75$ モル%のものがより好ましい。上記ポリビニルアセタール系樹脂は、残存アセチル基量が 30 モル%以下であるものが好ましく、 0

、 5 ～ 24 モル%のものがより好ましい。

[0071] 可塑剤は、特に限定されるものではなく、例えば一塩基性有機酸エステル系、多塩基性有機酸エステル系等の有機酸エステル系可塑剤や、有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等を用いることができる。

[0072] 中間膜には、赤外線遮蔽粒子を含有させることができる。赤外線遮蔽粒子としては、例えば、レニウム、ハフニウム、ニオブ、スズ、チタン、ケイ素、亜鉛、ジルコニウム、鉄、アルミニウム、クロム、コバルト、セリウム、インジウム、ニッケル、銀、銅、白金、マンガン、タンタル、タングステン、バナジウム、モリブデン、セシウム等の金属、その酸化物、窒化物、硫化物、もしくは珪素化合物、またはこれらにアンチモン、フッ素、もしくはスズ等のドーパントをドーピングした無機系微粒子を用いることができる。これらの中でも、アンチモンがドーピングされた酸化スズ微粒子（ATO微粒子）、またはスズがドーピングされた酸化インジウム微粒子（ITO微粒子）、特にITO微粒子を好適に用いることができる。

[0073] ITO微粒子を用いる場合、一次粒子の平均粒径が100nm以下のものを用いることが好ましい。ITO微粒子の平均粒径が100nmを超える場合、中間膜の透明性が不十分となるおそれがある。また、ITO微粒子の含有量は、樹脂成分100質量部に対して、0.1～3.0質量部が好ましい。ITO微粒子の含有量が0.1質量部未満の場合、必ずしも十分な赤外線遮蔽能を付与することができず、3.0質量部を超える場合、可視光透過率が不十分となるおそれがある。

[0074] 本発明の合わせガラスは、所定の消衰係数比を有する光学膜を設けることを除き、従来の合わせガラスと同様にして製造できる。すなわち、赤外線反射フィルムを有しないものについては、1対の透明基板間に中間膜を配置して、予備圧着、本圧着を行うことにより製造できる。この場合、透明基板に光学膜が形成されるか、中間膜に光学膜が用いられる。

[0075] また、赤外線反射フィルムを有するものについては、1対の透明基板間に、1対の中間膜を介して赤外線反射フィルムを配置し、予備圧着、本圧着を

行うことにより製造できる。この場合、透明基板や赤外線反射フィルムの基材等の表面に光学膜が形成されるか、赤外線反射フィルムの基材、中間膜として光学膜が用いられる。

[0076] 本発明の合わせガラスは、自動車、鉄道、船舶等に好適に用いることができる。合わせガラスは、ISO 13837により定められる全日射透過率（ T_{ts} ）が50%以下であることが好ましく、45%以下がより好ましい。全日射透過率（ T_{ts} ）は、その他の特性とのバランスから、通常、40%以上が好ましい。また、JIS R3106により定められる可視光透過率 T_v は70%以上が好ましい。

実施例

[0077] （実施例1）

〔Ag微粒子の平均粒径、厚み、充填率〕

真空槽内のカソード上に、スパッタリングターゲットとしてAgターゲットと TiO_2 ターゲットとを設置した。そして、真空槽を $1.3 \times 10^{-3} Pa$ 以下となるまで排気した後、アルゴンガスからなるスパッタガスを真空槽内の圧力が $6.0 \times 10^{-1} Pa$ になるよう導入した。その後、RF電源を用いてAgターゲットのスパッタリングを行い、 SiO_2 板上にAg微粒子を形成した。このAg微粒子をSEM（日立ハイテクノロジーズ SU-70）により観察し、Ag微粒子の平均粒径、厚み、充填率を求めた。結果を表1に示す。

[0078] [表1]

	平均粒径[nm]	厚み[nm]	充填率[%]
Ag微粒子	50	7	60

[0079] [光学膜の作製、屈折率、消衰係数]

真空槽内のカソード上に、スパッタリングターゲットとしてAgターゲットと TiO_2 ターゲットとを設置した。そして、真空槽を $1.3 \times 10^{-3} Pa$ 以下となるまで排気した後、アルゴンガスからなるスパッタガスを真空槽内の圧力が $6.0 \times 10^{-1} Pa$ になるよう導入した。その後、RF電源を用い

てA g ターゲットのスパッタリングを行い、ソーダライムガラス板（クリアガラス板）の表面にA g 微粒子を形成した。続いてT i O₂ ターゲットのスパッタリングを行い、A g 微粒子の上にT i O₂ 層を形成して光学膜とした。

[0080] この光学膜の透過率および反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ U-4100）により測定し、これらの値から屈折率および消衰係数を算出した。図3に、光学膜の波長380～780nmの範囲の透過率および反射率のスペクトルを示す。また、図4に、屈折率および消衰係数の波長分散を示す。なお、光学膜の消衰係数の相加平均値比 $k_{650-780}/k_{450-600}$ は、17.1であった。

[0081] なお、光学膜の厚みを触針式段差計により測定したところ、10nmであることが確認された。また、光学膜を有するソーダライムガラス板のシート抵抗値を2探針抵抗計（三菱油化社製、商品名：ハイレスタIP）により測定したところ、1MΩ/□以上であることが確認された。

[0082] [合わせガラス]

ソーダライムガラス板上に、スパッタリング法により高屈折率誘電体層となるT i O₂ 層と低屈折率誘電体層となるS i O₂ 層とを交互に、合わせて7層積層して赤外線反射膜を形成した。以下に、各層の幾何学的厚さを示す。

・ソーダライムガラス（2mm）/T i O₂ 層（100nm）/S i O₂ 層（182nm）/T i O₂ 層（100nm）/S i O₂ 層（182nm）/T i O₂ 層（100nm）/S i O₂ 層（30nm）/T i O₂ 層（10nm）

[0083] この赤外線反射膜を有するソーダライムガラス板に、上記した光学膜の形成と同様に3層の光学膜を形成した。続いて、この光学膜を有するソーダライムガラス板と、紫外線吸収能を有するUVグリーンガラス板（旭硝子社製、以下「UVFL」と記す）とを、赤外線遮蔽粒子としてITO微粒子を分散含有するPVB（ポリビニルブチラル）からなる中間膜により重ね合わせて素材積層体とした。その後、素材積層体を真空バッグに入れ、内部の圧力が約100kPa以下となるように脱気しつつ120℃で30分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を

135℃、圧力を1.3MPaとして60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした。尚、上記PVB中間膜としては、クールベール（旭硝子社製、登録商標）に使用されているITO微粒子がPVB中間膜に対して0.2質量%含有した、厚さ0.76mmのものを用了。

[0084] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長300～2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い可視光透過率 T_v （%）を、ISO 13837の規定に従い全日射透過率 T_{ts} （%）を求めた。また、450～600nmの透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と650～780nmの透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表2に示す。

[0085] （比較例1）

ソーダライムガラス板上に、スパッタリング法により高屈折率誘電体層となる TiO_2 層と低屈折率誘電体層となる SiO_2 層とを交互に、合わせて7層積層して赤外線反射膜を形成した。以下に、各層の幾何学的厚さを示す。

・ソーダライムガラス（2mm）／ TiO_2 層（100nm）／ SiO_2 層（182nm）／ TiO_2 層（100nm）／ SiO_2 層（182nm）／ TiO_2 層（100nm）／ SiO_2 層（30nm）／ TiO_2 層（10nm）

[0086] この赤外線反射膜を有するソーダライムガラス板を用いて、光学膜を形成しないこと以外は実施例1と同様にして合わせガラスを作製した。すなわち、赤外線反射膜を有するソーダライムガラス板と、UVグリーンガラス板とを、実施例1に使用した赤外線遮蔽粒子としてITO微粒子を分散含有するPVBからなる中間膜により重ね合わせ、実施例1と同様にして合わせガラスを作製した。

[0087] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長300～2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い可視光透過率 T_v （%）を、ISO 13837の規定に従い全日射透過率 T_{ts} （%）を求めた。また、450～600nmの透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と650～7

80 nmの透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表2に示す。

[0088] [表2]

	T_v [%]	T_{ts} [%]	$T_{450-600}$	$T_{650-780}$
実施例1 (光学膜あり)	70.2	41.2	72.5	33.1
比較例1 (光学膜なし)	77.4	49.2	77.7	55.3

[0089] 表2から明らかなように、Ag微粒子を有する光学膜が形成された実施例1の合わせガラスについては、光学膜がない構成と比較して、 T_v の低下が7.2%に対して T_{ts} の低下が8.0%であり、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる。

[0090] (実施例2)

[光学膜の作製、屈折率、消衰係数]

52質量%リン酸水素二カリウム（純正化学製）水溶液の500gに、攪拌しながら、5質量%硫酸銅・五水和物（純正化学製）水溶液の500gを加え、5時間以上室温にて攪拌し、水色反応液を得た。水色反応液を、卓上遠心分離機を用いて固液分離し、水色沈降物を得た。水色沈降物をアセトン中に分散させ、超音波処理を行った後、卓上遠心分離機を用いて固液分離した。得られた沈降物を150℃で2時間乾燥した後、エタノールに分散させて、原料スラリーを得た。特開2005-170760号公報に記載された装置を用い、得られた原料スラリーをプラズマトーチ内の熱プラズマに導入し、得られた生成物をチャンバ内で冷却して暗緑色の粒子を得た。得られた暗緑色粒子を、平皿に移し、大気中で、赤外線イメージ炉を用いて500℃で5分間熱処理し、薄青緑色の $KCuPO_4$ 粒子（平均粒径92nm）を得た。

[0091] $KCuPO_4$ 粒子と、ポリエステル系樹脂（大阪ガスケミカル社製、OKP4HT）の25質量%シクロヘキサノン溶液とを、固形分が $KCuPO_4$ 粒子の31質量%およびポリエステル系樹脂の69質量%となるような割合で混合し、自転・公転式ミキサーで攪拌して塗工液を得た。この塗工液を厚さ100μm厚のPETフィルム上に、メイヤーバーにて乾燥後の厚さが11μ

mとなるように塗布した後、 100°C で1分間乾燥させて光学膜を形成した。

[0092] この光学膜の透過率および反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ U-4100）により測定し、これらの値から屈折率および消衰係数を算出した。図5に、光学膜の波長 $380\sim 780\text{ nm}$ の範囲の透過率および反射率のスペクトルを示す。また、図6に、屈折率および消衰係数の波長分散を示す。なお、光学膜の消衰係数の相加平均値比 $k_{650-780}/k_{450-600}$ は、 50.8 であった。

[0093] なお、光学膜の厚みを断面SEMにより測定したところ、 $11\text{ }\mu\text{m}$ であることが確認された。また、光学膜を有するソーダライムガラス板のシート抵抗値を2探針抵抗計（三菱油化社製、商品名：ハイレスタIP）により測定したところ、 $1\text{ G}\Omega/\square$ 以上であることが確認された。

[0094] [合わせガラス]

まず、樹脂フィルムの片面に赤外線反射膜を形成して赤外線反射フィルムを作製した。すなわち、樹脂フィルムとして、片面のみに易接着処理が施されたPETフィルム（東洋紡績社製、商品名：コスモシャイン A4100、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を用意した。このPETフィルムを真空チャンバに投入し、その易接着処理が施されていない主面上に、マグネトロンスパッタリング法により高屈折率誘電体層となる TiO_2 層と低屈折率誘電体層となる SiO_2 層とを交互に、合わせて7層積層して赤外線反射膜とし、赤外線反射フィルムとした。

[0095] なお、各 TiO_2 層は、TXOターゲット（AGCセラミック社製、商品名：TXO）を用いて、アルゴンガスに5体積%の酸素ガスを混合した混合ガスを導入しつつ、 0.1 Pa の圧力で周波数 20 kHz 、電力密度 $5.1\text{ W}/\text{cm}^2$ 、反転パルス幅 $5\text{ }\mu\text{sec}$ のパルススパッタを行って形成した。また、各 SiO_2 層は、Siターゲットを用いてアルゴンガスに27体積%の酸素ガスを混合した混合ガスを導入しつつ、 0.3 Pa の圧力で周波数 20 kHz 、電力密度 $3.8\text{ W}/\text{cm}^2$ 、反転パルス幅 $5\text{ }\mu\text{sec}$ のパルススパッタを

行って形成した。各 TiO_2 層、 SiO_2 層の厚さは、成膜時間を変更することにより調整し、PETフィルム側から順に TiO_2 層(100nm)/ SiO_2 層(182nm)/ TiO_2 層(100nm)/ SiO_2 層(182nm)/ TiO_2 層(100nm)/ SiO_2 層(30nm)/ TiO_2 層(10nm)とした。

[0096] さらに、赤外線反射フィルムの易接着処理側、すなわち赤外線反射膜が形成されていない主面側に、上記した塗工液をメイヤーバーにて乾燥後の厚さが $60\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 100°C で1分間乾燥させ、光学膜を有する赤外線反射フィルムである複合フィルムを得た。

[0097] 次に、厚さ2mmのクリアガラス板、赤外線遮蔽粒子を含有しないPVBからなる厚さ0.76mmの中間膜、複合フィルム、実施例1に使用した赤外線遮蔽粒子を含有するPVBからなる厚さ0.76mmの中間膜、厚さ2mmのUVグリーンガラス板を、この順に重ね合わせて素材積層体とした。その後、素材積層体を真空バッグに入れ、内部の圧力が約100kPa以下となるように脱気しつつ 120°C で30分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を 135°C 、圧力を1.3MPaとして60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした。

[0098] この合わせガラスについて、分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製、商品名:U4100)により波長300~2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い可視光透過率 $T_v(\%)$ を、ISO 13837の規定に従い全日射透過率 $T_{ts}(\%)$ を求めた。また、450~600nmの透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と650~780nmの透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表3に示す。

[0099] (比較例2)

実施例2と同様にして、赤外線反射フィルムを作製した。そして、光学膜を形成しないこと以外は実施例2と同様にして合わせガラスを作製した。すなわち、厚さ2mmのクリアガラス板、赤外線遮蔽粒子を含有しないPVBからなる厚さ0.76mmの中間膜、赤外線反射フィルム、実施例1に使用

した赤外線遮蔽粒子を含有するPVBからなる厚さ0.76mmの中間膜、厚さ2mmのUVグリーンガラス板を、この順に重ね合わせて素材積層体とした。その後、素材積層体を真空バッグに入れ、内部の圧力が約100kPa以下となるように脱気しつつ120℃で30分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を135℃、圧力を1.3MPaとして60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした

[0100] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長300～2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い可視光透過率 T_v （％）を、ISO13837の規定に従い全日射透過率 T_{ts} （％）を求めた。また、450～600nmの透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と650～780nmの透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表3に示す。

[0101] [表3]

	T_v [%]	T_{ts} [%]	$T_{450-600}$	$T_{650-780}$
実施例2（光学膜あり）	70.3	40.2	73.9	13.0
比較例2（光学膜なし）	77.5	50.0	77.7	55.2

[0102] 表3から明らかなように、 $KCuPO_4$ 粒子を有する光学膜が形成された実施例2の合わせガラスについては、光学膜がない構成と比較して、 T_v の低下が7.2％に対して T_{ts} の低下が9.8％であり、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる。

[0103] （実施例3）

[光学膜の作製、屈折率、消衰係数]

主剤（DIC社製、商品名：BZ-1161）20g、硬化剤（DIC社製、商品名：A-9585）5g、および溶剤（関東化学社製、商品名：MIBK（特級））33.8gを混合して樹脂溶液を調製した。また、吸収色素としてのジイモニウム系色素（日本化薬社製、商品名：KAYASORB IRG-068）0.1527g（樹脂100質量％に対して1質量％）をメチルイソブチルケトン11.66gとトルエン3.0gとの混合溶剤に

溶解、分散させて色素溶液を調製した。そして、これら樹脂溶液と色素溶液とを混合して塗工液を調製した。この塗工液を厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚のPETフィルム上へ、メイヤーバーにて乾燥後の厚さが $12\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 100°C で1分間乾燥させて光学膜を形成した。

[0104] この光学膜の透過率および反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ U-4100）により測定し、これらの値から屈折率および消衰係数を算出した。図7に、光学膜の波長 $380\sim 780\text{ nm}$ の範囲の透過率および反射率のスペクトルを示す。また、図8に、屈折率および消衰係数の波長分散を示す。なお、光学膜の消衰係数の相加平均値比 $k_{650-780}/k_{450-600}$ は、7.8であった。

[0105] なお、光学膜の厚みを触針式段差計により測定したところ、 $12\text{ }\mu\text{m}$ であることが確認された。また、光学膜を有するソーダライムガラス板のシート抵抗値を2探針抵抗計（三菱油化社製、商品名：ハイレスタIP）により測定したところ、 $1\text{ G}\Omega/\square$ 以上であることが確認された。

[0106] [合わせガラス]

まず、樹脂フィルム（PETフィルム）の片面に実施例2と同様にして、赤外線反射フィルムを作製した。

[0107] さらに、赤外線反射フィルムの易接着処理側、すなわち赤外線反射膜が形成されていない主面側に、上記した塗工液をメイヤーバーにて乾燥後の厚さが $125\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 100°C で1分間乾燥させ、光学膜を有する赤外線反射フィルムである複合フィルムを得た。

[0108] 厚さ 2 mm のクリアガラス板、赤外線遮蔽粒子を含有しないPVBからなる厚さ 0.76 mm の中間膜、赤外線反射フィルム（複合フィルム）、実施例1に使用した赤外線遮蔽粒子を含有するPVBからなる厚さ 0.76 mm の中間膜、厚さ 2 mm のUVグリーンガラス板を、この順に重ね合わせて素材積層体とした。なお、赤外線反射フィルムは、赤外線反射膜側が光線入射側となるように配置した。その後、素材積層体を真空バッグに入れ、内部の圧力が約 100 kPa 以下となるように脱気しつつ 120°C で30分間加熱

して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を135℃、圧力を1.3MPaとして60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした。

[0109] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長300～2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い可視光透過率 T_v （％）を、ISO13837の規定に従い全日射透過率 T_{ts} （％）を求めた。また、450～600nmの透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と650～780nmの透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表4に示す。

[0110] [表4]

	T_v [%]	T_{ts} [%]	$T_{450-600}$	$T_{650-780}$
実施例3（光学膜あり）	73.2	42.5	70.3	36.0

[0111] 表4と表3中の比較例2から明らかなように、ジイモニウム色素を有する光学膜が形成された実施例3の合わせガラスについては、光学膜がない構成と比較して、 T_v の低下が4.3％に対して T_{ts} の低下が7.5％であり、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる。

[0112] （比較例3）

[光学膜の作製、屈折率、消衰係数]

イソプロピルアルコール（IPA）870gに $Cs_{0.33}WO_3$ 粉末（住友金属鉱山（株）製）130gを攪拌混合し、これを媒体攪拌ミルで分散処理して平均分散粒子径10nmの分散液Aを調製した。

[0113] 次に、上記分散液A200gとエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート（川研ファインケミカル（株）製、商品名アルミキレートALCH）20gとIPA540gとを混合攪拌した後、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理した。

[0114] 次に、当該分散処理物を攪拌しながら、当該分散処理物へ、水100gを1時間かけて滴下添加し、さらに攪拌しながら、テトラエトキシシラン（

多摩化学（株）製、正珪酸エチル、 SiO_2 換算量 28.8%）140 g を 2 時間かけて滴下添加した後、 20°C にて 15 時間の攪拌を行った後、この液を 70°C で 2 時間加熱熟成し、熟成液を得た。

[0115] 次いで、この熟成液を真空乾燥して溶媒を蒸発させた後、 200°C で 1 時間加熱処理して得られた粉状体を乾式粉碎することで、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子に対して約 5 重量%の Al_2O_3 および約 2 倍重量の SiO_2 で被覆された、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子を得た。

[0116] この $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 被覆 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子 8 g と有機分散剤 8 g とトルエン 84 g とを混合し、媒体攪拌ミルで湿式分散処理を行い平均分散粒子径 100 nm の分散液を調製した。

[0117] 当該分散液 10 g と紫外線硬化樹脂（東亜合成（株）製、商品名 UV 3701）10 g とを混合し、塗布液とした。

[0118] 上記塗布液を、基材として準備した $100\ \mu\text{m}$ 厚の PET フィルム上へ、メイヤーバーを用いて成膜した。そして、 70°C で 1 分間乾燥し、溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し膜を硬化させ、光学膜を得た。

[0119] この光学膜の透過率および反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ U-4100）により測定し、これらの値から屈折率および消衰係数を算出した。図 9 に、光学膜の波長 380～780 nm の範囲の透過率および反射率のスペクトルを示す。また、図 10 に、屈折率および消衰係数の波長分散を示す。なお、光学膜の消衰係数の相加平均値比 $k_{650-780}/k_{450-600}$ は、5.3 であった。

[0120] なお、光学膜の厚みを断面 SEM により測定したところ、 $8\ \mu\text{m}$ であることが確認された。また、光学膜を有する PET フィルムのシート抵抗値を 2 探針抵抗計（三菱油化社製、商品名：ハイレスタ IP）により測定したところ、 $1\ \text{G}\Omega/\square$ 以上であることが確認された。

[0121] [合わせガラス]

まず、実施例 2 と同様にして、赤外線反射フィルムを作製した。

[0122] さらに、赤外線反射フィルムの易接着処理側、すなわち赤外線反射膜が形成されていない主面側に、上記した塗工液をメイヤーバーにて乾燥後の厚さが $8\ \mu\text{m}$ となるように塗布した後、 70°C で1分間乾燥し、溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し膜を硬化させ、光学膜を有する赤外線反射フィルムである複合フィルムを得た。

[0123] 次に、厚さ $2\ \text{mm}$ のクリアガラス板、赤外線遮蔽粒子を含有しないPVBからなる厚さ $0.76\ \text{mm}$ の中間膜、複合フィルム、実施例1に使用した赤外線遮蔽粒子を含有するPVBからなる厚さ $0.76\ \text{mm}$ の中間膜、厚さ $2\ \text{mm}$ のUVグリーンガラス板を、この順に重ね合わせて素材積層体とした。その後、素材積層体を真空バッグに入れ、内部の圧力が約 $100\ \text{kPa}$ 以下となるように脱気しつつ 120°C で30分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を 135°C 、圧力を $1.3\ \text{MPa}$ として60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした

[0124] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長 $300\sim 2500\ \text{nm}$ の範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い可視光透過率 T_v (%) を、ISO 13837の規定に従い全日射透過率 T_{ts} (%) を求めた。また、 $450\sim 600\ \text{nm}$ の透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と $650\sim 780\ \text{nm}$ の透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表5に示す。

[0125] [表5]

	T_v [%]	T_{ts} [%]	$T_{450-600}$	$T_{650-780}$
比較例3（光学膜あり）	70.4	44.5	71.3	41.4

表5と表3中比較例2から明らかなように、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 分散膜粒子を有する光学膜が形成された比較例3の合わせガラスについては、光学膜がない構成と比較して、 T_v の低下が7.1%に対して T_{ts} の低下が5.5%であり可視光透過率の低下を抑制できない。

[0126] （実施例4）

[光学膜の作製、屈折率、消衰係数]

アクリル系樹脂溶液（日本触媒社製、商品名：ハルスハイブリッド I R- G 2 0 5 固形分 3 0 %、溶媒 酢酸エチル、トルエン） 2 2 6 . 3 g、吸収色素としてのフタロシアニン系色素（山田化学社製、商品名：N I R 4 3 V） 1 . 4 0 g（樹脂と色素 1 0 0 質量%に対して 2 質量%）、および溶剤（東京化成社製、商品名：シクロペンタノン） 1 7 2 . 3 g を混合して塗工液を調製した。この塗工液を厚さ 1 0 0 μ m 厚の P E T フィルム上へ、スピンコートにて乾燥後の厚さが 4 μ m となるように塗布した後、1 0 0 °C で 1 0 分間乾燥させて光学膜を形成した。

[0127] この光学膜の透過率および反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ U-4100）により測定し、これらの値から屈折率および消衰係数を算出した。図 1 1 に、光学膜の波長 3 8 0 ~ 7 8 0 n m の範囲の透過率および反射率のスペクトルを示す。また、図 1 2 に、屈折率および消衰係数の波長分散を示す。なお、光学膜の消衰係数の相加平均値比 $k_{650-780} / k_{450-600}$ は、3 2 . 7 であった。

[0128] なお、光学膜の厚みを触針式段差計により測定したところ、2 μ m であることが確認された。また、光学膜を有するソーダライムガラス板のシート抵抗値を 2 探針抵抗計（三菱油化社製、商品名：ハイレスタ I P）により測定したところ、1 G Ω / $\square$ 以上であることが確認された。

[0129] [合わせガラス]

まず、樹脂フィルム（P E T フィルム）の片面に実施例 2 と同様にして、赤外線反射フィルムを作製した。

さらに、赤外線反射フィルムの易接着処理側、すなわち赤外線反射膜が形成されていない主面側に、上記した塗工液をスピンコートにて乾燥後の厚さが 4 μ m となるように塗布した後、1 0 0 °C で 1 0 分間乾燥させ、光学膜を有する赤外線反射フィルムである複合フィルムを得た。

[0130] 厚さ 2 m m のクリアガラス板、赤外線遮蔽粒子を含有しない P V B からなる厚さ 0 . 7 6 m m の中間膜、赤外線反射フィルム（複合フィルム）、実施例 1 に使用した赤外線遮蔽粒子を含有する P V B からなる厚さ 0 . 7 6 m m

の中間膜、厚さ 2 mm の UV グリーンガラス板を、この順に重ね合わせて素材積層体とした。なお、熱線反射フィルムは、熱線反射膜側が光線入射側となるように配置した。その後、素材積層体を真空バッグに入れ、内部の圧力が約 100 kPa 以下となるように脱気しつつ 120℃ で 30 分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を 135℃、圧力を 1.3 MPa として 60 分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした。

[0131] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長 300～2500 nm の範囲の透過率および反射率を測定し、JIS R3106 の規定に従い可視光透過率 T_v (%) を、ISO 13837 の規定に従い全日射透過率 T_{ts} (%) を求めた。また、450～600 nm の透過率の相加平均値 $T_{450-600}$ と 650～780 nm の透過率の相加平均値 $T_{650-780}$ を求めた。結果を表 5 に示す。

[0132] [表6]

	T_v [%]	T_{ts} [%]	$T_{450-600}$	$T_{650-780}$
実施例 4（光学膜あり）	71.4	40.9	68.3	8.0

[0133] 表 5 と表 3 中の比較例 2 から明らかなように、フタロシアニン色素を有する光学膜が形成された実施例 4 の合わせガラスについては、光学膜がない構成と比較して、 T_v の低下が 6.1% に対して T_{ts} の低下が 9.1% であり、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減できる。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明によれば、可視光透過率の低下を抑制しつつ全日射透過率を低減することができる光学膜を提供することができ、合わせガラス用として有用である。

なお、2011 年 6 月 10 日に出願された日本特許出願 2011-129925 号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

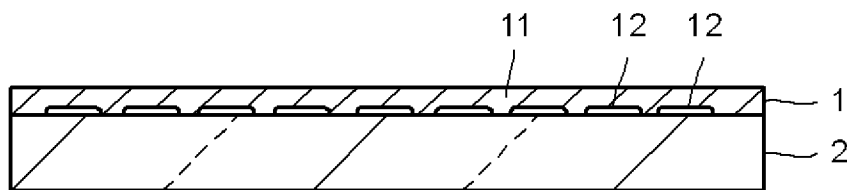
符号の説明

- [0135] 1...A g 微粒子を有する光学膜 (A g 膜)
- 2...透明基板
- 3...K C u P O₄ 粒子を有する光学膜 (K C u P O₄ 膜)
- 1 1...透明マトリックス
- 1 2...A g 微粒子
- 3 1...透明マトリックス
- 3 2...K C u P O₄ 粒子

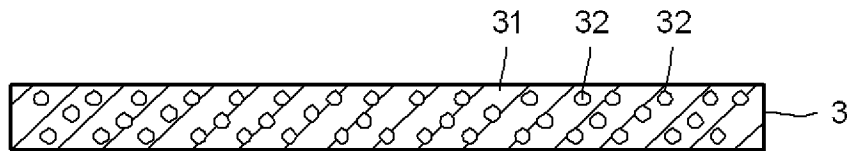
請求の範囲

- [請求項1] 波長450～600nmの範囲における消衰係数の相加平均値に対する波長650～780nmの範囲における消衰係数の相加平均値の比が7以上であることを特徴とする合わせガラス用の光学膜。
- [請求項2] シート抵抗が500k Ω /□以上であることを特徴とする請求項1に記載の合わせガラス用の光学膜。
- [請求項3] 前記光学膜は、透明マトリックスと、この透明マトリックス中に分散含有される可視光吸収材とを有することを特徴とする請求項1または2に記載の合わせガラス用の光学膜。
- [請求項4] 前記可視光吸収材が、有機色素および無機顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の合わせガラス用の光学膜。
- [請求項5] 前記可視光吸収材が、ジイモニウム系色素であることを特徴とする請求項3または4に記載の合わせガラス用の光学膜。
- [請求項6] 前記可視光吸収材が、フタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項3または4に記載の合わせガラス用の光学膜。
- [請求項7] 1対の透明基板間に、赤外線反射膜と請求項1乃至6のいずれか1項に記載の合わせガラス用の光学膜とが配置されることを特徴とする合わせガラス。
- [請求項8] 前記赤外線反射膜は、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とが交互に積層されたものであることを特徴とする請求項7に記載の合わせガラス。
- [請求項9] 可視光透過率が70%以上、かつ波長650nm～780nmの透過率の相加平均値が40%以下であることを特徴とする請求項7または8に記載の合わせガラス。

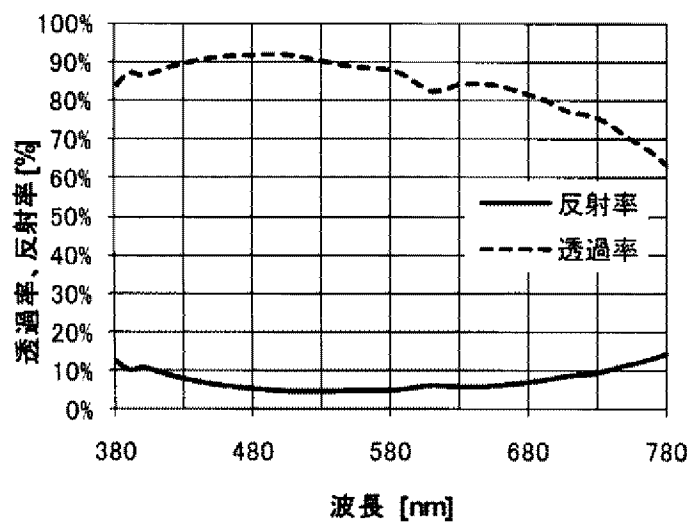
[図1]



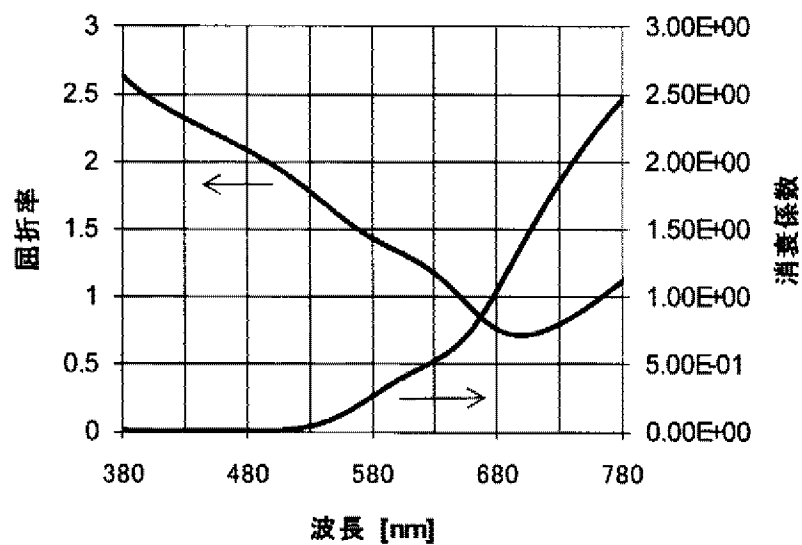
[図2]



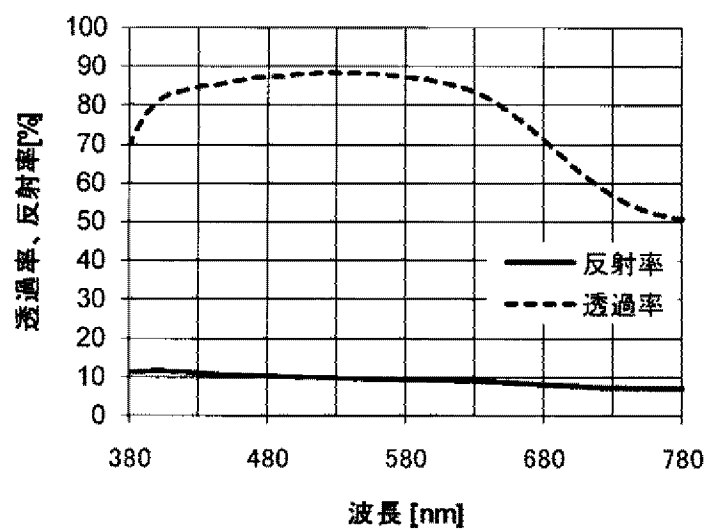
[図3]



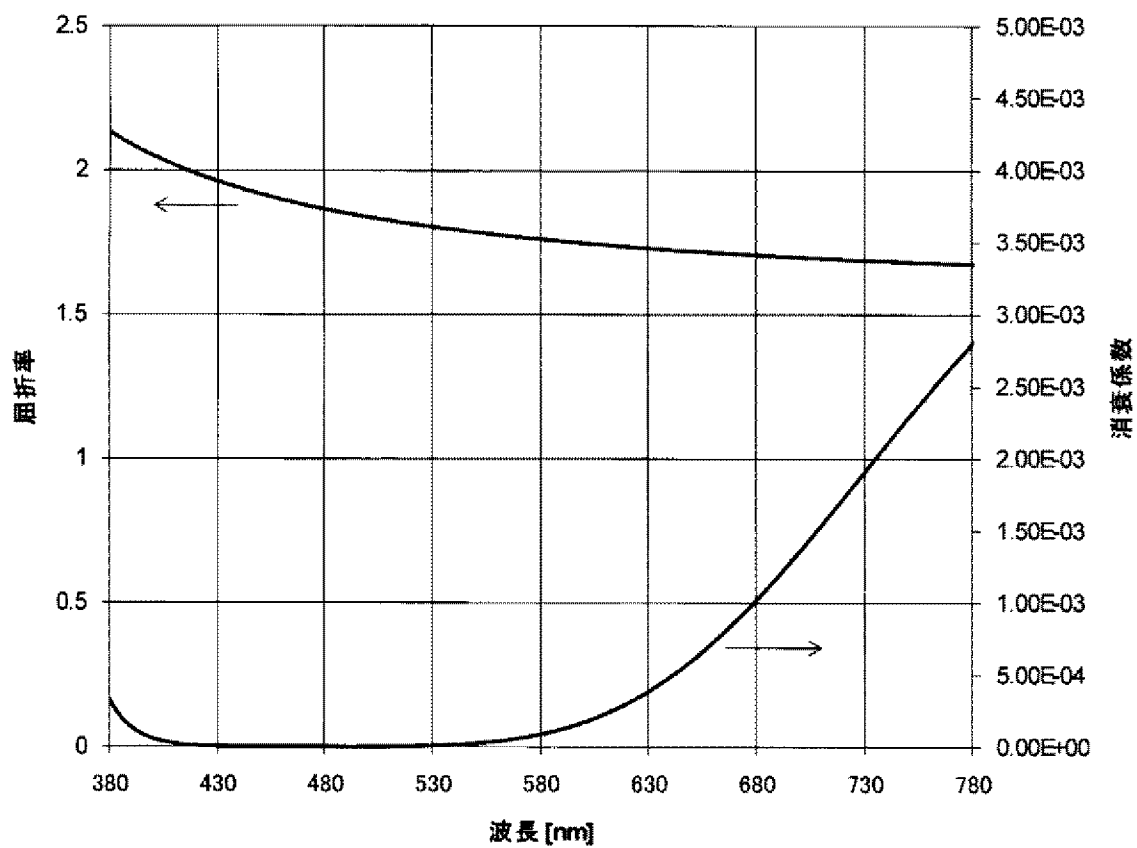
[図4]



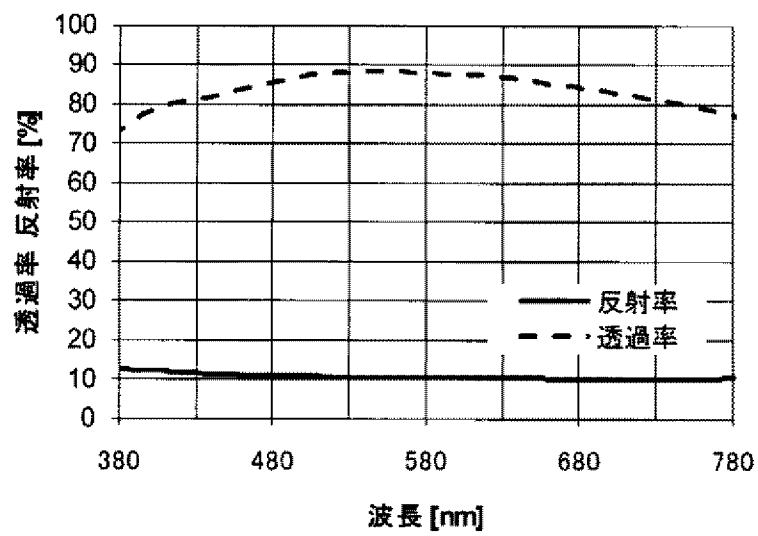
[図5]



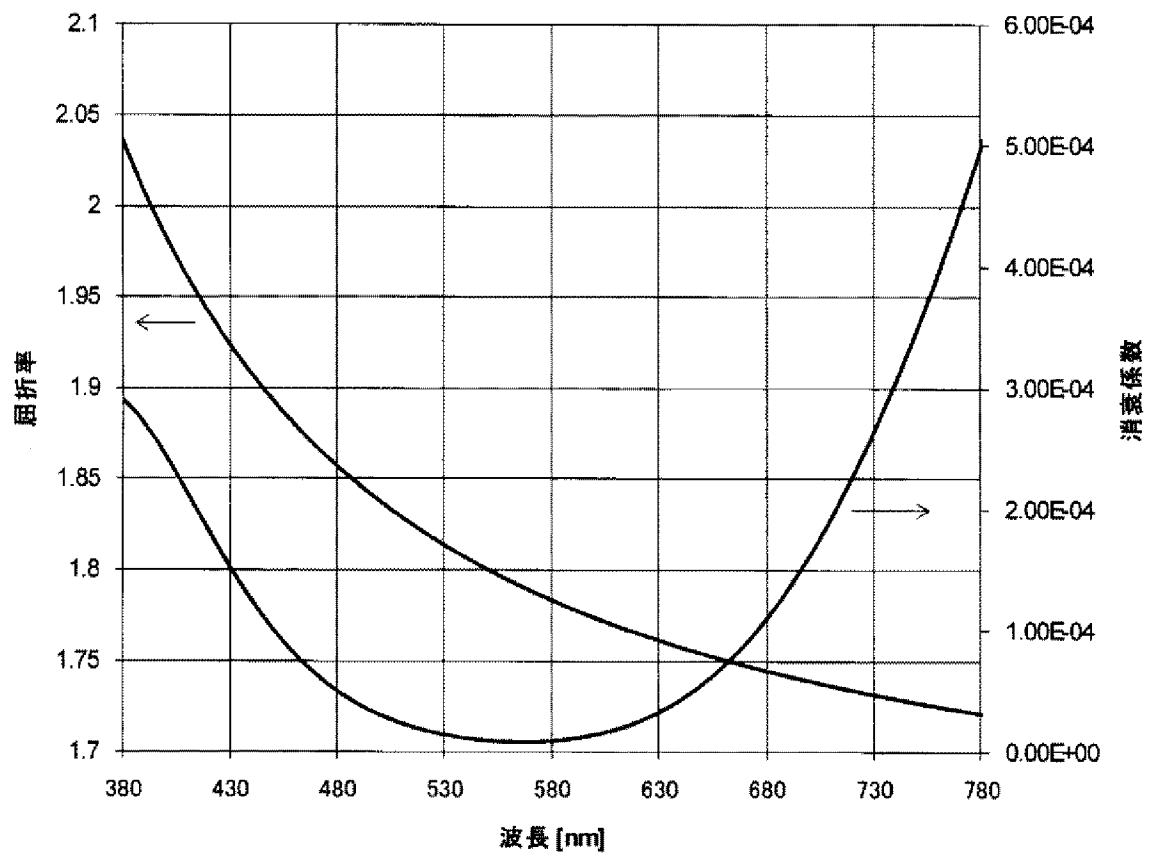
[図6]



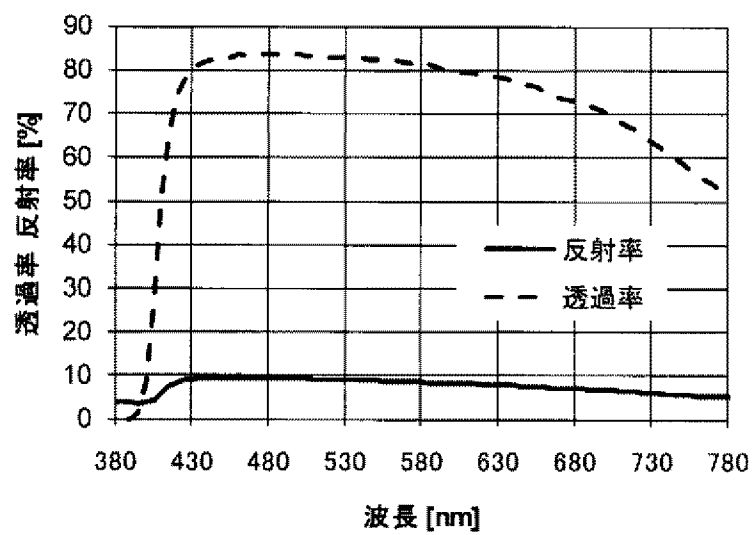
[図7]



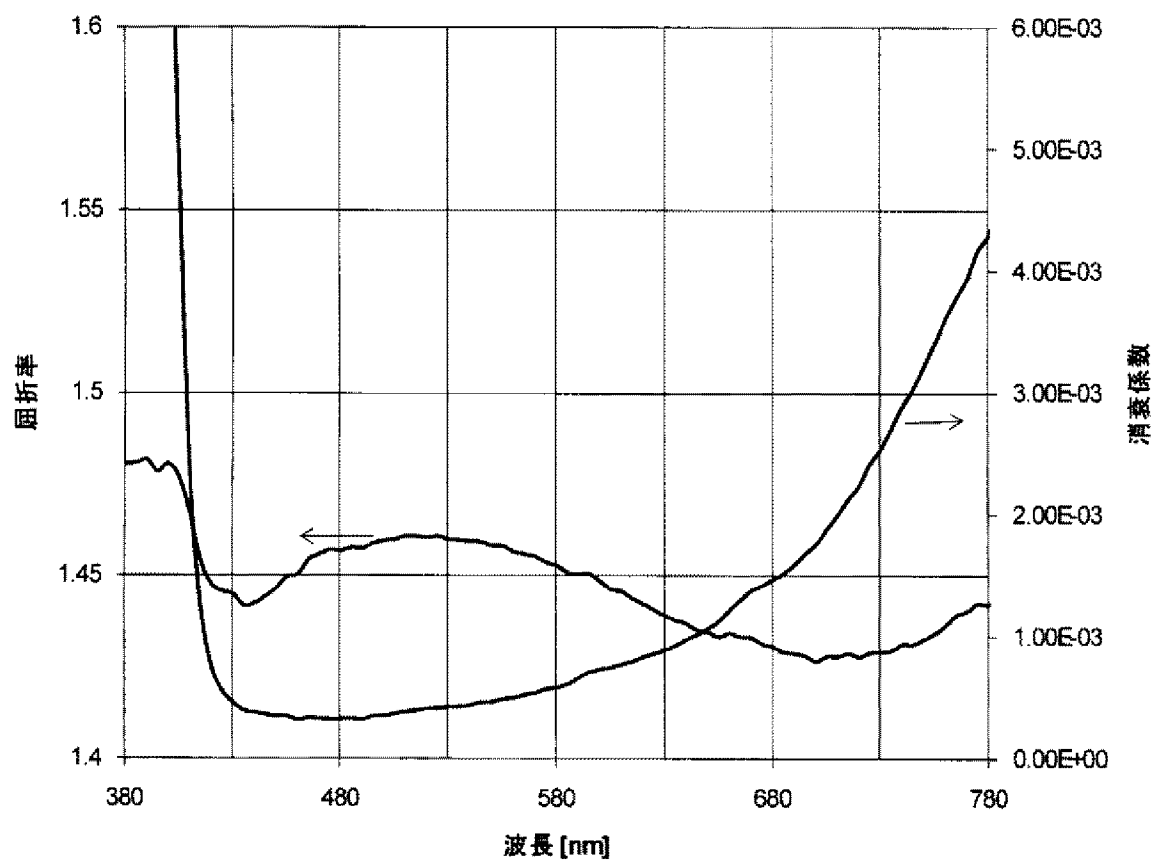
[図8]



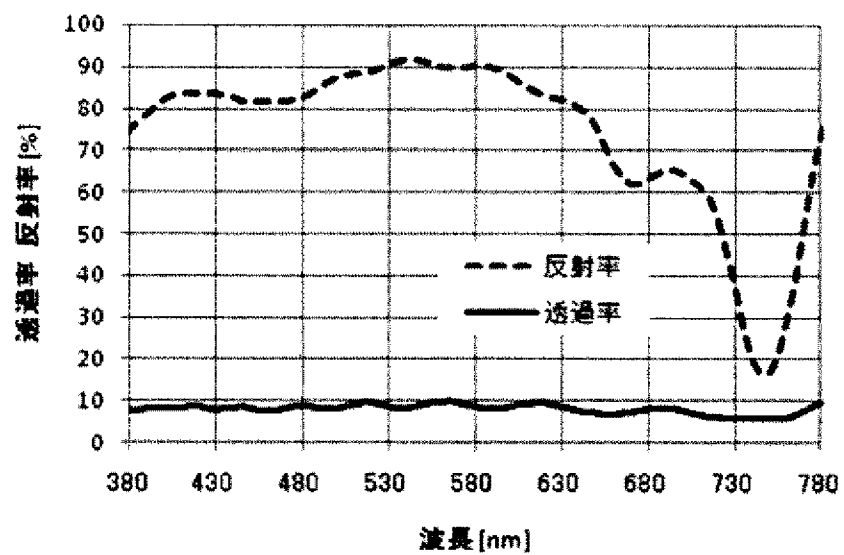
[図9]



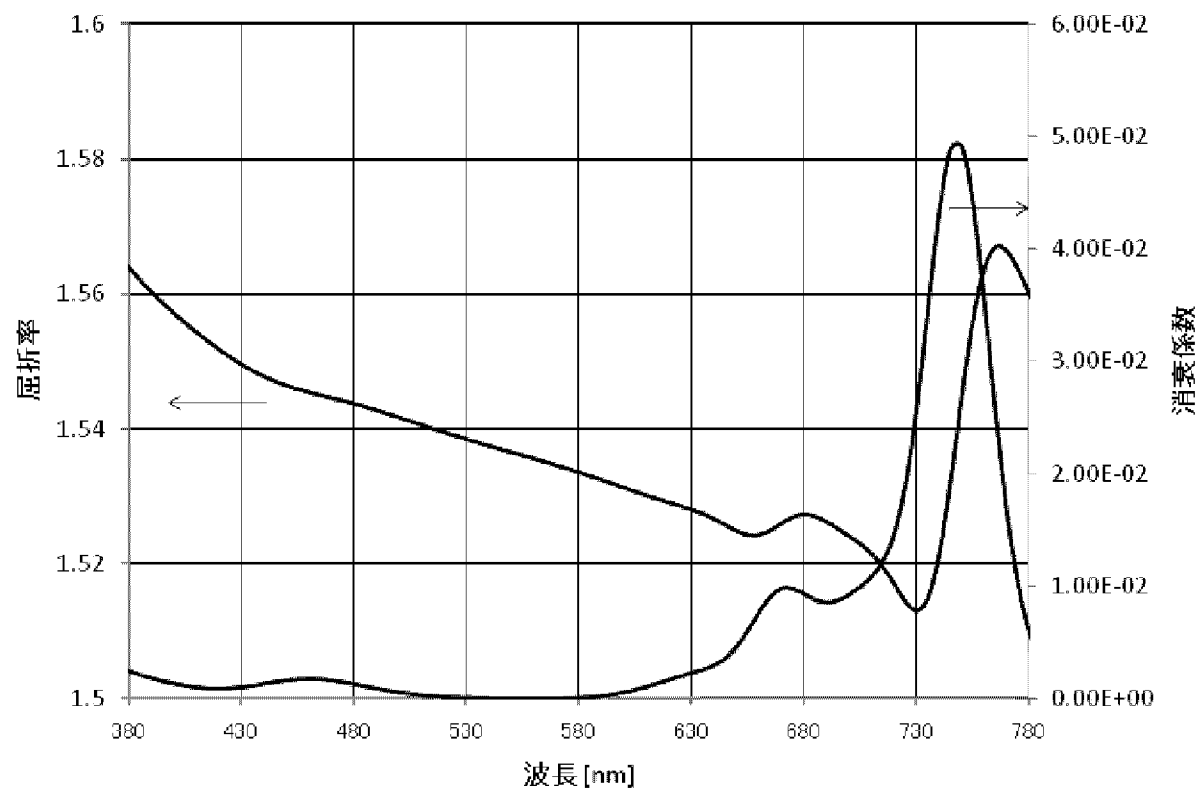
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

C03C27/12, C03C17/00-17/44, B32B17/00-17/12

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)

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 2007-45636 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; paragraph [0029]; examples (Family: none)	1-6 1-9
Y A	JP 2000-281388 A (Central Glass Co., Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), claims; paragraphs [0002], [0049]; examples & US 2002/0142149 A1	1-3, 7-9 4-6
Y	WO 2007/020791 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; examples & US 2008/0199670 A1 & EP 1923365 A1	1-9

☒ 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
08 August, 2012 (08.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2011/074425 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; paragraph [0033]; examples (Family: none)	1-9
P,X	JP 2011-195417 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0034] to [0049]; examples (Family: none)	1-9
P,X	JP 2011-218610 A (Fujifilm Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraph [0055]; examples (Family: none)	1-4
P,X	WO 2012/070477 A1 (Fujifilm Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraphs [0041], [0051]; examples (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064726

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1, 2 and 7-9

Document 1: JP 2007-45636 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 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. C03C27/12, C03C17/00-17/44, B32B17/00-17/12

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）

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 Y	JP 2007-45636 A（積水化学工業株式会社）2007.02.22, 特許請求の範囲、【0029】、実施例（ファミリーなし）	1-6 1-9
Y A	JP 2000-281388 A（セントラル硝子株式会社）2000.10.10, 特許請求の範囲、【0002】、【0049】、実施例 & US 2002/0142149 A1	1-3, 7-9 4-6
Y	WO 2007/020791 A1（旭硝子株式会社）2007.02.22, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0199670 A1 & EP 1923365 A1	1-9

☒ 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

0 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 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100-8915
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）

山崎 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3 2 3 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
P, X	WO 2011/074425 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 06. 23, 特許請求の範囲、【0033】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, X	JP 2011-195417 A (旭硝子株式会社) 2011. 10. 06, 特許請求の範囲、【0034】 - 【0049】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, X	JP 2011-218610 A (富士フイルム株式会社) 2011. 11. 04, 特許請求の範囲、【0055】、実施例 (ファミリーなし)	1-4
P, X	WO 2012/070477 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 05. 31, 特許請求の範囲、【0041】、【0051】、実施例 (ファミリーなし)	1-4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1, 2, 7-9

文献1: JP 2007-45636 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。