

(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9月27日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128332 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057393
- (22) 国際出願日: 2012年3月22日(22.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-066745 2011年3月24日(24.03.2011) 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): 小平 広和(KODAIRA, Hirokazu) [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). 速水 裕(HAYAMI, Yutaka) [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). 朝長 浩之(TOMONAGA, Hiroyuki) [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17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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称: 液状組成物およびその製造方法、並びにガラス物品

(57) Abstract: Provided are: a liquid composition that can form a coating film that secures colorless transparency and has superior weather resistance, and at the same time has sufficient ultraviolet ray absorption functionality and infrared ray absorption functionality; a method for producing the liquid composition; and a glass article having a coating film that secures colorless transparency and has superior weather resistance, and at the same time has sufficient ultraviolet ray absorption functionality and infrared ray absorption functionality. The liquid composition for forming a coating layer contains: an infrared ray absorption agent selected from tin-doped indium oxide, antimony-doped tin oxide, and a complex tungsten oxide; an ultraviolet ray absorption agent selected from a benzophenone compound, a triazine compound, and a benzotriazole compound; a dispersing agent having an acid value and/or an amine value; a binder component; and a liquid medium. The liquid composition contains the dispersing agent at a quantity such that the product of the sum (mgKOH/g) of the acid value and amine value of the dispersing agent and the mass ratio of the dispersing agent with respect to the infrared ray absorption agent is 2-30 (mgKOH/g).

(57) 要約: 紫外線吸収機能と赤外線吸収機能を十分に有しながら、無色透明性が確保され、さらに耐候性にも優れる被膜が形成可能な液状組成物およびその製造方法、並びに紫外線吸収機能と赤外線吸収機能を十分に有しながら、無色透明性が確保され、さらに耐候性にも優れる被膜を有するガラス物品を提供する。錫ドーブ酸化インジウム、アンチモンドーブ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される赤外線吸収剤、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される紫外線吸収剤、酸価および/またはアミン価を有する分散剤、バインダー成分および液状媒体を含有する被膜形成用の液状組成物であって、分散剤の酸価とアミン価の合計値 (mg KOH/g) と赤外線吸収剤に対する分散剤の質量比との積が2~30 (mg KOH/g) となる含有量で分散剤を含有する液状組成物。



WO 2012/128332 A1

明 細 書

発明の名称：液状組成物およびその製造方法、並びにガラス物品
技術分野

[0001] 本発明は、ガラス等の物品表面に紫外線と赤外線のを遮蔽する紫外線・赤外線吸収膜を形成させるための液状組成物およびその液状組成物を用いて形成された紫外線・赤外線吸収膜を有するガラス物品に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラス等の透明基板に、これらを通して車内や屋内に入射する紫外線を吸収する能力を有し、かつ耐摩耗性等の機械的耐久性を備えた紫外線吸収膜を形成する試みがなされている。一方で、ガラス等の透明基板に赤外線吸収機能を有する赤外線吸収膜を形成する試みもなされている。

[0003] さらに、これら紫外線吸収機能と赤外線吸収機能をともに有する被膜をガラス等の透明基板上に形成させるための塗布液およびこのような被膜形成がされた基材の発明がなされている（特許文献1参照）。

[0004] 具体的には、特許文献1に記載の被膜では、紫外線吸収剤としてベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の有機化合物を用いており、赤外線吸収剤として複合タングステン酸化物、アンチモンドープ酸化錫、錫ドープ酸化インジウム等の無機微粒子を用いている。これにより、紫外線吸収機能と赤外線吸収機能をともに有する被膜を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-101111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者は、特許文献1に記載の被膜のように、同じ膜中に紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の有機化合物）と赤外線吸収剤

(複合タングステン酸化物、アンチモンドープ酸化錫、錫ドープ酸化インジウム等の無機微粒子)が存在する場合、上記有機化合物が無機微粒子にキレート結合して、可視光領域に吸収が生じ、無色透明が求められる場合にも膜に黄色味がでてしまう点や、耐候性の点で問題があることを見出した。

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、紫外線吸収機能と赤外線吸収機能を十分に有しながら、無色透明性が確保され、さらに耐候性にも優れる被膜が形成可能な液状組成物およびその製造方法、並びに紫外線吸収機能と赤外線吸収機能を十分に有しながら、無色透明性が確保され、さらに耐候性にも優れる被膜を有するガラス物品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

[0007] 本発明は、以下の [1] ~ [11] の構成を有する液状組成物、 [12] および [13] の構成を有するガラス物品、並びに [14] および [15] の構成を有する液状組成物の製造方法を提供する。

[1] 錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される1種以上を含む赤外線吸収剤 (a)、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤 (b)、分散剤 (c)、バインダー成分 (d)、および液状媒体 (f) を含有する被膜形成用の液状組成物であって、

(I) 分散剤 (c) が酸価および/またはアミン価を有する分散剤であり、その酸価とアミン価の合計値 (mg KOH/g) と、前記赤外線吸収剤 (a) に対する前記分散剤 (c) の質量比との積が $2 \sim 30$ (mg KOH/g) となる含有量で前記分散剤 (c) を含有する、

(II) 前記分散剤 (c) が酸価が $5 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ の分散剤であり、前記分散剤を前記赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対して11~40質量部の割合で含有する、

または、

(III) 前記液状組成物がさらに前記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成しうるキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤 (e) を含有し、前記分散剤 (c) を、前記赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対して0.1~40質量部の割合で、かつ、前記分散剤 (c) の酸価とアミン価の合計値 (mg KOH/g) と、前記赤外線吸収剤 (a) に対する前記分散剤 (c) の質量比との積が0~30 (mg KOH/g) となる量で、含有し、前記キレート剤 (e) を前記赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対して2~50質量部の割合で含有する、ことを特徴とする液状組成物。

[0008] [2] 前記 (I) の場合において、分散剤 (c) が、酸価が40~200 mg KOH/g、アミン価が0~10 mg KOH/gである分散剤、酸価が0~10 mg KOH/g、アミン価が40~200 mg KOH/gである分散剤、または、酸価が5~30 mg KOH/g、アミン価が5~30 mg KOH/gである分散剤である、[1]に記載の液状組成物。

[0009] [3] 前記 (I) または (II) の場合において、前記液状組成物がさらに、前記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成しうるキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤 (e) を含有する、[1]または[2]に記載の液状組成物。

[4] 前記赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対して前記キレート剤 (e) を2~50質量部の割合で含有する、[3]に記載の液状組成物。

[5] 前記キレート剤 (e) がアミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、およびキレート金属塩からなる群から選択される1種以上である、[1]~[4]のいずれかに記載の液状組成物。

[6] 前記バインダー成分 (d) 100質量部に対して、前記赤外線吸収剤 (a) を1~80質量部の割合で、および前記紫外線吸収剤 (b) を1~50質量部の割合で、それぞれ含有する、[1]~[5]のいずれかに記載の液状組成物。

[0010] [7] 前記紫外線吸収剤 (b) が水酸基含有ベンゾフェノン系化合物である

、 [1] ~ [6] のいずれかに記載の液状組成物。

[8] 前記紫外線吸収剤 (b) が、加水分解性基を有するシリル基が結合した紫外線吸収剤である、 [1] ~ [7] のいずれかに記載の液状組成物。

[9] 前記赤外線吸収剤 (a) が錫ドーブ酸化インジウムである、 [1] ~ [8] のいずれかに記載の液状組成物。

[1 0] 前記バインダー成分 (d) が酸化ケイ素系マトリクス原料成分である、 [1] ~ [9] のいずれかに記載の液状組成物。

[1 1] 前記バインダー成分 (d) がさらにポリエポキシド類を含む、 [1 0] に記載の液状組成物。

[0 0 1 1] [1 2] ガラス基材と、前記ガラス基材の少なくとも一部の表面に [1] ~ [1 1] のいずれかに記載の液状組成物を用いて形成された被膜とを有するガラス物品。

[1 3] 前記被膜の膜厚が 1 . 0 ~ 7 . 0 μ m である、 [1 2] に記載のガラス物品。

[0 0 1 2] [1 4] 錫ドーブ酸化インジウム、アンチモンドーブ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される 1 種以上を含む赤外線吸収剤 (a) と、酸価および / またはアミン価を有する分散剤 (c) と、分散媒とを混合して分散液を得る工程 (1) 、および

前記分散液と、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される 1 種以上を含む紫外線吸収剤 (b) と、バインダー成分 (d) とを混合する工程 (2) を含む被膜形成用の液状組成物の製造方法であって、

前記工程 (1) において、前記分散剤 (c) の酸価とアミン価の合計値 ($\text{mg KOH} / \text{g}$) と、前記赤外線吸収剤 (a) に対する前記分散剤 (c) の質量比との積が 2 ~ 3 0 ($\text{mg KOH} / \text{g}$) となるように、前記分散液における前記分散剤 (c) の含有量を調整する、

または、

前記工程 (1) において、前記分散剤 (c) が酸価が 5 ~ 2 0 0 mg KO

H/gの分散剤であり、前記分散液における前記分散剤(c)の含有量を、前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対する割合として11~40質量部となるように調整する、
ことを特徴とする製造方法。

[0013] [15] 前記工程(1)と工程(2)の間に、さらに、前記赤外線吸収剤(a)と錯体を形成しうるキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤(e)を前記分散液に添加し混合する工程(1')を含む、[14]に記載の組成物の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の液状組成物によれば、紫外線吸収機能と赤外線吸収機能を十分に有しながら、無色透明性が確保され、さらに耐候性にも優れる被膜が形成可能である。本発明の製造方法によれば、本発明の液状組成物をその効果が十分に発揮できるものとして製造できる。また、本発明の液状組成物による被膜を有する本発明のガラス物品は、紫外線吸収機能と赤外線吸収機能を十分に有しながら、無色透明性および耐候性も確保されたガラス物品である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明の実施の形態を説明する。

[本発明の液状組成物]

本発明の液状組成物は、錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される1種以上を含む赤外線吸収剤(a)、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤(b)、分散剤(c)、バインダー成分(d)、および液状媒体(f)を含有する被膜形成用の液状組成物であり、分散剤(c)の種類と赤外線吸収剤(a)に対するその量によって以下の3つの形態を有する。

(1) 前記分散剤(c)が酸価および/またはアミン価を有する分散剤であり、その酸価とアミン価の合計値(mg KOH/g)と、前記赤外線吸収剤(a)に対する前記分散剤(c)の質量比との積が2~30(mg KOH

／g) となる含有量で前記分散剤 (c) を含有する。

(II) 前記分散剤 (c) が酸価が 5 ~ 200 mg KOH / g の分散剤であり、前記分散剤を前記赤外線吸収剤 (a) 100 質量部に対して 11 ~ 40 質量部の割合で含有する。

(III) 前記液状組成物がさらに前記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成するキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤 (e) を含有し、前記分散剤 (c) を、前記赤外線吸収剤 (a) 100 質量部に対して 0.1 ~ 40 質量部の割合で、かつ、前記分散剤 (c) の酸価とアミン価の合計値 (mg KOH / g) と、前記赤外線吸収剤 (a) に対する前記分散剤 (c) の質量比との積が 0 ~ 30 (mg KOH / g) となる量で、含有し、前記キレート剤 (e) を前記赤外線吸収剤 (a) 100 質量部に対して 2 ~ 50 質量部の割合で含有する。

[0016] 以下、上記 (I) の場合の液状組成物を第 1 の態様の液状組成物、上記 (II) の場合の液状組成物を第 2 の態様の液状組成物、および、上記 (III) の場合の液状組成物を第 3 の態様の液状組成物、という。

また、上記 (I) の場合の液状組成物（すなわち、第 1 の態様の液状組成物）における分散剤 (c) を以下分散剤 (c1) という。分散剤 (c1) は酸価および／またはアミン価を有する分散剤である。

上記 (II) の場合の液状組成物（すなわち、第 2 の態様の液状組成物）における分散剤 (c) を以下分散剤 (c2) という。分散剤 (c2) は酸価が 5 ~ 200 mg KOH / g である分散剤であり、分散剤 (c2) はアミン価を有していても有していなくてもよい。

上記 (III) の場合の液状組成物（すなわち、第 3 の態様の液状組成物）における分散剤 (c) を以下分散剤 (c3) という。分散剤 (c3) は酸価とアミン価のいずれをも有していなくてもよく、それらの一方のみを有していてもよく、それらいずれをも有していてもよい。

[0017] <第 1 の態様の液状組成物>

本発明の第 1 の態様の液状組成物は、下記 (1) ~ (4) および (6) の

各成分を含有する被膜形成用の液状組成物である。

(1) 錫ドーパ酸化インジウム、アンチモンドーパ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される1種以上を含む赤外線吸収剤(a)：以下、赤外線吸収剤(a)または(a)成分という。

(2) ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤(b)：以下、紫外線吸収剤(b)または(b)成分という。

(3) 酸価および/またはアミン価を有する分散剤(c1)：その含有量は、分散剤(c1)の酸価とアミン価の合計値(mg KOH/g)と、上記赤外線吸収剤(a)に対する分散剤(c1)の質量比との積が2~30(mg KOH/g)となる量である。以下、分散剤(c1)または(c1)成分という。

(4) バインダー成分(d)：以下(d)成分ということもある。

(6) 液状媒体(f)：分散媒や溶媒であって、比較的低温かつ常温で液状の化合物。アルコールなどの有機化合物や水などの無機化合物からなり、2種以上の液状媒体の混合物であってもよい。以下(f)成分ということもある。

[0018] 以下、各成分について説明する。

(1) 赤外線吸収剤(a)

本発明の第1の態様の液状組成物は、この液状組成物を用いて形成された被膜が赤外線吸収機能を有するために、複合タングステン酸化物、アンチモンドーパ酸化錫(ATO)、および錫ドーパ酸化インジウム(ITO)から選択される1種以上を含む赤外線吸収剤(a)を含有する。なお、本発明において、これら赤外線吸収剤(a)は、微粒子の形状で用いられる。

[0019] 複合タングステン酸化物として、具体的には、一般式： $M_xW_yO_z$ （ただし、M元素は、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snのうちから選択される1種以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ）で示される複合タングステ

ン酸化物が挙げられる。上記一般式で示される複合タングステン酸化物においては、十分な量の自由電子が生成されるため赤外線吸収剤として有効に機能する。

[0020] なお、上記一般式： $M_xW_yO_z$ で示される複合タングステン酸化物の微粒子は、六方晶、正方晶、立方晶の結晶構造を有する場合に耐久性に優れることから、該六方晶、正方晶、立方晶から選ばれる1つ以上の結晶構造を含むことが好ましい。このような結晶構造において、添加されるM元素の量（x）は、タングステンの量（y）とのモル比、 x/y の値で0.001以上、1.0以下であり、酸素の存在量（z）は、タングステンの量（y）とのモル比、 z/y の値で2.2以上3.0以下である。

[0021] さらに、 x/y の値は0.33程度であることが好ましい。これは六方晶の結晶構造から理論的に算出される x/y の値が0.33であり、 x/y の値がこの前後の値となる量でM元素を含有することで、複合タングステン酸化物微粒子は好ましい光学特性を示すからである。このような複合タングステン酸化物として、具体的には、 $Cs_{0.33}WO_3$ 、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 、 $Ba_{0.33}WO_3$ などが挙げられる。ただし、本発明に用いられる複合タングステン酸化物は、これらに限定されず、 x/y および z/y の値が上記範囲にあれば、有用な赤外線吸収特性を有するものである。

[0022] このような複合タングステン酸化物は、その微粒子を均一に分散した膜において、透過率が波長400～700nmの間に極大値を持ち、かつ波長700～1800nmの間に極小値を持つことが知られている赤外線吸収剤である。

[0023] 上記一般式： $M_xW_yO_z$ で示される複合タングステン酸化物の微粒子は、従来公知の方法で製造できる。例えば、タングステン酸アンモニウム水溶液や、6塩化タングステン溶液と元素Mの塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酸化物等の水溶液を所定の割合で混合したタングステン化合物出発原料を用い、これらを不活性ガス雰囲気もしくは還元性ガス雰囲気中で熱処理することで、複合タングステン酸化物微粒子が得られる。

[0024] なお、上記複合タングステン酸化物微粒子の表面は、S i、T i、Z r、A l等から選ばれる金属の酸化物で被覆されていることが、耐候性の向上の観点から好ましい。被覆方法は特に限定されないが、複合タングステン酸化物微粒子を分散した溶液中に、上記金属のアルコキシドを添加することで、複合タングステン酸化物微粒子の表面を被覆することが可能である。

[0025] 上記A T O微粒子およびI T O微粒子は、従来公知の種々の調製方法、例えば、メカノケミカル法などによる金属粉を粉砕して得る物理的な方法；C V D法や蒸着法、スパッタ法、熱プラズマ法、レーザー法のような化学的な乾式法；熱分解法、化学還元法、電気分解法、超音波法、レーザーアブレーション法、超臨界流体法、マイクロ波合成法等による化学的な湿式法と呼ばれる方法等で調製されたものを特に制限なく使用することができる。

また、これら微粒子の結晶系に関しては通常立方晶に限られず、後述のバインダー成分（d）の種類によっては、例えば、赤外線吸収能の比較的低い六方晶I T Oも必要に応じて使用できる。

[0026] 上記複合タングステン酸化物微粒子、A T O微粒子、およびI T O微粒子は、赤外線吸収剤（a）として単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。本発明においては、透過率損失および環境安全性の点からI T O微粒子が好ましく用いられる。本発明においては、さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の赤外線吸収性の微粒子を上記複合タングステン酸化物微粒子、A T O微粒子、およびI T O微粒子から選ばれる少なくとも1種と組合せて赤外線吸収剤（a）として使用してもよい。

[0027] 赤外線吸収剤（a）の微粒子における平均一次粒子径は100nm以下が好ましく、より好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下である。

平均一次粒子径を100nm以下とすれば、これを含む液状組成物中で微粒子同士の凝集傾向が強まらず、微粒子の沈降を回避できる。また、これを含む液状組成物により被膜を形成した際に、散乱による曇り（曇価、ヘイズ

)の発生を抑制でき、透明性維持の点で上記粒子径とすることが好ましい。なお、平均一次粒子径の下限については特に限定されないが、現在の技術において製造可能な2nm程度の赤外線吸収剤(a)微粒子も使用可能である。ここで、微粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡による観察像から測定されるものをいう。

[0028] 本発明の第1の態様の液状組成物における赤外線吸収剤(a)の含有量は、これを用いて形成される被膜が十分な赤外線吸収能を有するとともに、該被膜の機械的強度を確保する点から、バインダー成分(d)100質量部に対して1~80質量部であることが好ましく、5~60質量部であることがより好ましく、10~40質量部であることが特に好ましい。

[0029] なお、本発明に赤外線吸収剤(a)として用いる上記無機微粒子は、被膜形成用の液状組成物を形成する際に、分散状態で配合される。すなわち、本発明の第1の態様の液状組成物は、無機微粒子が分散媒に分散した分散液を使用して製造される。形成される被膜内の赤外線吸収剤(a)微粒子の凝集状態は、原料分散液中での凝集状態を反映するため、被膜の透明性を維持するためには、赤外線吸収剤(a)の微粒子は分散液中で高度に分散されていることが好ましい。また、赤外線吸収剤(a)は以下の紫外線吸収剤(b)とキレート結合することで黄色に発色すると考えられ、これを抑制することが必要とされる。本発明の第1の態様の液状組成物においては、後述する分散剤(c1)を用いることで、赤外線吸収剤(a)微粒子の分散性を確保し、さらに赤外線吸収剤(a)微粒子と紫外線吸収剤(b)とのキレート結合を抑制するものである。

[0030] (2) 紫外線吸収剤(b)

本発明の第1の態様の液状組成物は、この液状組成物を用いて形成された被膜が紫外線吸収機能を有するために、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤(b)を含有する。

[0031] 上記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、具体的には、2-[5-

クロロ (2H) -ベンゾトリアゾール-2-イル] -4-メチル-6- (tert-ブチル) フェノール (市販品としては、TINUVIN 326 (商品名、チバ・ジャパン社製) 等)、オクチル-3- [3-tert-4-ヒドロキシ-5- [5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル] プロピオネート、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2-ヒドロキシ-3- (3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド-メチル) -5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール、メチル3- (3- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2- (2H-ベンゾチリアゾール-2-イル) -4,6-ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) フェノール、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -6- (1-メチル-1-フェニルエチル) -4- (1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェノール等が挙げられる。これらのなかでも好ましくは、2- [5-クロロ (2H) -ベンゾトリアゾール-2-イル] -4-メチル-6- (tert-ブチル) フェノールが用いられる。

[0032] 上記トリアジン系紫外線吸収剤として、具体的には、2- [4- [(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシプロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4,6-ビス (2,4-ジメチルフェニル) -1,3,5-トリアジン、2- [4- [(2-ヒドロキシ-3- (2'-エチル) ヘキシル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4,6-ビス (2,4-ジメチルフェニル) -1,3,5-トリアジン、2,4-ビス (2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル) -6- (2,4-ビス-ブトキシフェニル) -1,3,5-トリアジン、2- (2-ヒドロキシ-4- [1-オクチルカルボニルエトキシ] フェニル) -4,6-ビス (4-フェニルフェニル) -1,3,5-トリアジン、TINUVIN 477 (商品名、チバ・ジャパン株式会社製)

等が挙げられる。これらのなかでも好ましくは、2-(2-ヒドロキシ-4-[1-オクチルカルボニルエトキシ]フェニル)-4,6-ビス(4-フェニルフェニル)-1,3,5-トリアジンが用いられる。

[0033] 上記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、具体的には、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3(または4,5,6のいずれか)-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-2',4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン等が挙げられる。これらのなかでも好ましくは、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンが用いられる。

[0034] これら例示した有機系紫外線吸収剤の光の極大吸収波長は、325~425 nmの範囲にあり、概ね325~390 nmの範囲にあるものが多い。このように、比較的長波長の紫外線に対しても吸収能を有する有機系紫外線吸収剤は、その特性から好ましく用いられる。これらの有機系紫外線吸収剤は、フェノール性水酸基を有することで上記赤外線吸収剤(a)を構成する無機微粒子とキレート結合し黄色に発色しやすいと考えられ、本発明の第1の態様の液状組成物が、後述の分散剤(c1)を含有することで、上記キレート結合を抑制し、紫外線吸収能を維持しつつ黄色の発色を防止することを可能としている。

[0035] したがって、本発明の第1の態様の液状組成物が有する上記効果は、紫外線長波長域に吸収を有し、上記赤外線吸収剤(a)を構成する無機微粒子とキレート結合しやすいフェノール性水酸基を有する紫外線吸収剤(b)を用いた場合により顕著である。

[0036] 本発明において、これら紫外線吸収剤は1種を単独で用いることも、2種以上を併用することも可能である。また、これら紫外線吸収剤のうちでも本発明の第1の態様の液状組成物においては、溶媒への溶解度が高いことおよび吸収波長帯が望ましい範囲にあることから上記例示したような水酸基含有ベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく用いられる。本発明においては、

さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の紫外線吸収の材料を上記ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上と組合せて紫外線吸収剤（b）として使用してもよい。

[0037] 本発明において、これら紫外線吸収剤としては、溶媒に溶解しないまたは溶解性の低い紫外線吸収剤を使用することもできる。この場合、紫外線吸収剤を分散媒に微粒子として分散させて分散液とし、その分散液を液状組成物に含有させることが好ましい。また、紫外線吸収剤の微粒子の被膜中の分散性を向上させるために、紫外線吸収剤の微粒子が分散した分散液としては、分散剤を使用して分散させた分散液であることが好ましい。

[0038] 本発明の第1の態様の液状組成物における紫外線吸収剤（b）の含有量は、これを用いて形成される被膜が十分な紫外線吸収能を有するとともに、該被膜の機械的強度を確保する点から、バインダー成分（d）100質量部に対して1～50質量部であることが好ましく、5～40質量部であることがより好ましく、8～30質量部であることが特に好ましい。

[0039] なお、本発明の第1の態様の液状組成物においては、これを用いて得られる被膜から紫外線吸収剤（b）がブリードアウトするのを防ぐために、必要に応じて、紫外線吸収剤（b）を以下の構成とすることも可能である。すなわち、後述するバインダー成分（d）が反応性基を有し、これらの反応により被膜形成が行われる場合には、上記反応性基と反応性を有する官能基を紫外線吸収剤（b）に導入して用いてもよい。ここで、この導入に使用する化合物は、液状組成物における紫外線吸収剤（b）の含有量を計算する際に、バインダー成分（d）の一部とみなす。

[0040] 例えば、バインダー成分（d）が主として、酸化ケイ素系マトリクス原料成分である加水分解性ケイ素化合物類から構成される場合、紫外線吸収剤（b）に適切な方法で加水分解性基を有するシリル基を導入して、その加水分解性基を有するシリル基が結合した紫外線吸収剤を紫外線吸収剤（b）として液状組成物に含有させることができる。なお、加水分解性基を有するシリ

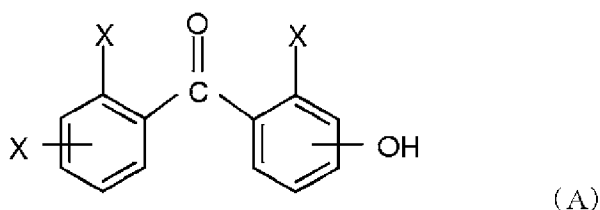
ル基を導入した紫外線吸収剤を、以下シリル化紫外線吸収剤という。

[0041] 具体的には、上記本発明に好ましく用いられる、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物と、水酸基と反応性を有する基、例えばエポキシ基を含有する加水分解性ケイ素化合物との反応生成物（以下、「シリル化ベンゾフェノン系化合物」ともいう）を紫外線吸収剤（b）として用いることも可能である。シリル化ベンゾフェノン系化合物を加水分解性ケイ素化合物類とともに液状組成物に含有させれば、これらは加水分解反応により共架橋して酸化ケイ素系マトリクスを形成する。これにより、シリル化ベンゾフェノン系化合物由来の水酸基含有ベンゾフェノン系化合物残基が酸化ケイ素系マトリクスに固定されて、ブリードアウトが防止される。その結果、得られる被膜は、長期にわたって紫外線吸収能を保持することが可能となる。

[0042] 以下、シリル化紫外線吸収剤について、シリル化ベンゾフェノン系化合物を例に説明する。

上記シリル化ベンゾフェノン系化合物の原料である水酸基を有するベンゾフェノン系化合物としては、上記一般式（A）で示される、水酸基を2～4個有するベンゾフェノン系化合物が、シリル化した後も優れた紫外線吸収能を有する点から好ましく用いられる。特に380nmまでの長波長の紫外線吸収能の点からいえば、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物が有する水酸基数は、より好ましくは3個または4個である。

[0043] [化1]



（式（A）中、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい、水素原子または水酸基を表し、そのうちの少なくとも1個は水酸基である。）

[0044] さらに、上記一般式（A）で表される水酸基を有するベンゾフェノン系化合物のうちでも、本発明においては、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン

、2, 2', 3 (または4, 5, 6のいずれか) -トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン等がより好ましく、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノンが特に好ましい。水酸基を有するベンゾフェノン系化合物をシリル化する反応において、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物は1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることが可能である。

[0045] このような水酸基含有ベンゾフェノン系化合物をシリル化する反応に用いるエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物としては、エポキシ基を有する非加水分解性の1価有機基がケイ素原子に結合した、3官能性または2官能性の加水分解性ケイ素化合物が挙げられる。好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランおよび2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0046] これらのなかでも、本発明においては、液状組成物への溶解性等の観点から、上記エポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物として特に好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン等が用いられる。なお、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物をシリル化する反応において、エポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物は1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることが可能である。

[0047] 水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物との反応生成物を得る方法としては、通常シリル化反応にかかる方法が特に限定されずに適用可能であるが、具体的には、以下の方法が挙げられ

る。

[0048] 水酸基含有ベンゾフェノン系化合物の少なくとも1種とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の少なくとも1種を、必要に応じて触媒の存在下で、反応させる。反応に用いるエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の量は、特に限定されないが、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物1モルに対して好ましくは0.5~5.0モル、さらに好ましくは1.0~3.0モルである。水酸基含有ベンゾフェノン系化合物1モルに対するエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の量が0.5モル未満であると、被膜形成用の液状組成物に添加した場合、シリル化されていない水酸基含有ベンゾフェノン系化合物が多く膜中に存在することにより、ブリードアウトするおそれがある。また、被膜として機械的耐久性を保てなくなるおそれがある。また、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物1モルに対するエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の量が5.0モルを超えると、紫外線吸収に関する水酸基含有ベンゾフェノン系化合物の絶対量が少なくなるため、紫外線吸収性が低下するおそれがある。

[0049] 上記シリル化反応に用いられる触媒としては、特開昭58-10591号公報に記されているような、第4級アンモニウム塩が好ましい。第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等が例示される。

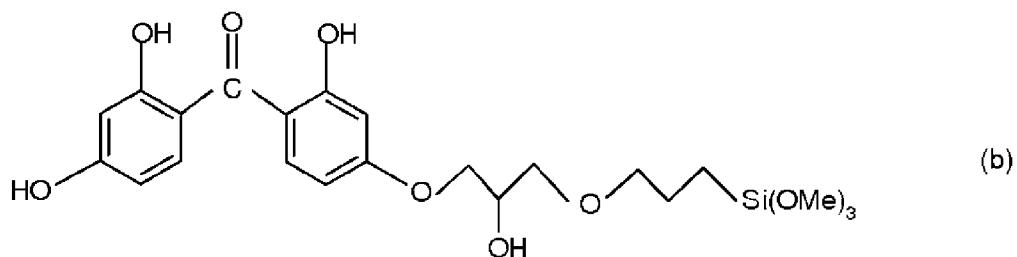
[0050] 反応系への触媒の添加量は特に限定されないが、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物との合計100質量部に対して、0.005~10質量部となるような添加量が好ましく、さらに好ましくは0.01~5質量部となるような添加量である。水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物との合計100質量部に対する触媒の添加量が0.005質量部未満では、反応に長時間を要し、また10質量部を超えると、この反応生成物を被膜形成用の液状組成物に添加した場合に触媒が液状組成物の安定性を低下させるおそれがある

。

[0051] 上記シリル化反応は、触媒の存在下、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の好ましくは上記割合の混合物を、50～150℃の温度範囲で4～20時間加熱することにより行うことができる。この反応は無溶媒で行っても、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物およびエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の双方を溶解する溶媒中に行ってもよいが、反応の制御のしやすさ、扱いやすさから溶媒を用いる方法が好ましい。このような溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが例示される。また、用いる溶媒の量としては、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物との合計100質量部に対して10～300質量部程度の量が挙げられる。

[0052] 本発明において好ましく用いられるシリル化ベンゾフェノン系化合物としては、3個以上の水酸基を含有するベンゾフェノン系化合物の1～2個の水酸基と、エポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物のエポキシ基が反応して得られる反応生成物等が挙げられ、より好ましくは、下記式(b)に示される4-(2-ヒドロキシ-3-(3-トリメトキシシリル)プロポキシ)プロポキシ)-2, 2', 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。なお、下記式(b)中、Meはメチル基を表す。

[0053] [化2]



[0054] なお、本発明の第1の態様の液状組成物において、バインダー(d)成分が酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とし、紫外線吸収剤(b)として上記シリル化ベンゾフェノン系化合物を含有する場合には、シリル化ベンゾフェノン系化合物の含有量は該シリル化ベンゾフェノン系化合物における水

酸基含有ベンゾフェノン系化合物残基の量が、上に示す液状組成物中の紫外線吸収剤の含有量となるように調整すればよい。また、シリル化ベンゾフェノン系化合物の水酸基含有ベンゾフェノン系化合物残基以外の部分は、バインダー（d）成分における酸化ケイ素系マトリクス原料成分として扱うこととする。

[0055] （3）分散剤（c 1）

本発明の第1の態様の液状組成物は、酸価またはアミン価を有する分散剤（c 1）を、液状組成物におけるその含有量が、分散剤（c 1）の酸価とアミン価の合計値（mg KOH/g）と、上記赤外線吸収剤（a）に対する分散剤（c 1）の質量比との積で2～30（mg KOH/g）となるように含有する。

[0056] 分散剤（c 1）には、以下の2つの要件が求められる。

第1の要件は、赤外線吸収剤（a）として用いる微粒子を、液状組成物中に分散安定性をもって分散させることができること。

第2の要件は、液状組成物中に共に存在する、赤外線吸収剤（a）を構成する微粒子と、紫外線吸収剤（b）とのキレート結合を抑制できること。

[0057] 上記第1の要件についていえば、上記赤外線吸収剤（a）を構成する各微粒子は、従来から種々の被膜形成用液状組成物への適用がなされており、それぞれの液状組成物において良好な分散性を示す分散剤の選定、使用方法が確立されている。

しかしながら、上記第1の要件を満足する従来の分散剤の選定、使用方法では、必ずしも、第2の要件である赤外線吸収剤（a）を構成する微粒子と、紫外線吸収剤（b）とのキレート結合を抑制することができるとは言えなかった。

[0058] 本発明においては、分散剤の酸価とアミン価に着目し、少なくともこれらのいずれかが0を超える分散剤（c 1）を選択するとともに、その液状組成物における含有量を、分散剤（c 1）の酸価とアミン価の合計値（mg KOH/g）と、上記赤外線吸収剤（a）に対する分散剤（c 1）の質量比との

積が、上記一定の範囲となるようにすることで、上記第1および第2の要件をともに満足させたものである。なお、酸価はその化合物1gを中和するのに必要な水酸化カリウム（KOH）の質量（単位mg）であり、アミン価は、アミノ基を酸により中和滴定し、酸価に対応させてKOHのmg数で表わした値である。本明細書においては、酸価およびアミン価の単位をmg KOH/gと記載する。

[0059] 上記酸価とアミン価のうちのいずれかが0を超える分散剤（c1）として、具体的には、無機微粒子を各種液状組成物に分散させるのに通常用いられる、高分子分散剤のうち、酸性基、塩基性基、またはこれらが塩の形となった置換基を有する高分子共重合体からなる分散剤が挙げられる。

分散剤（c1）においては、この酸性基、塩基性基、またはこれらが塩の形となった置換基の部分が無機微粒子の表面と相互に作用して無機微粒子に吸着する。また、分散剤（c1）は、この吸着部分から液状組成物中に溶け拡がるように相溶性の高分子鎖を有する化合物である。

[0060] ここで、分散剤（c1）における高分子鎖の種類としては、例えば、ウレタン系、ポリイミド系、アルキッド系、エポキシ系、ポリエステル系、メラミン系、フェノール系、アクリル系、ポリエーテル系、塩化ビニル系、塩化ビニル酢酸ビニル系共重合体系、ポリアミド系、ポリカーボネート系等が挙げられる。

[0061] 本発明において、用いられる分散剤（c1）の高分子鎖の種類は、液状組成物中のバインダー成分（d）の種類およびこのバインダー成分（d）に応じて通常用いられる溶媒の種類により、適宜選択される。例えば、バインダー成分（d）が、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とする場合、液状組成物は水/アルコールを含有することから、これらの中でも特にポリエチレンオキシド基を含む高分子分散剤等が好ましい。

[0062] また、分散剤（c1）の分子量としては、例えば、50~100,000程度が挙げられ、好ましくは2,000~100,000程度である。

[0063] 分散剤（c1）における酸性基、塩基性基、またはこれらが塩の形となっ

た置換基としては、通常上記赤外線吸収剤（a）を構成する各微粒子を各種分散媒に分散する際に用いる基であれば特に制限されないが、具体的には、酸性基として、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基及びホウ酸基等が挙げられる。塩基性基としては、1級、2級、もしくは3級のアミノ基、または、ピリジン、ピリミジン、もしくはピラジン等の含窒素ヘテロ環等を有することが好ましい。またはこれらが塩の形となった置換基としては、カルボン酸塩、アミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0064] 分散剤（c1）における酸価とアミン価は少なくともこれらのいずれかが0を超えればよい。ただし、本発明においては、分散剤（c1）の液状組成物における含有量を、分散剤（c1）の酸価とアミン価の合計値（mg KOH/g）と、上記赤外線吸収剤（a）に対する分散剤（c1）の質量比との積が、上記2～30（mg KOH/g）の範囲となるようにする。

[0065] すなわち、液状組成物中の赤外線吸収剤（a）の含有量をX g、分散剤（c1）の含有量をY g、分散剤（c1）の酸価をG（mg KOH/g）、アミン価をH（mg KOH/g）として、分散剤（c1）の酸価とアミン価の合計値（G+H）（mg KOH/g）と、上記赤外線吸収剤（a）に対する分散剤（c1）の質量比（Y/X）との積をPとすると、 $2 \leq P \leq 30$ の関係が成り立つ必要がある。好ましくは上記積Pの範囲は、 $2.5 \leq P \leq 25$ であり、より好ましくは、 $3 \leq P \leq 20$ である。このPの値が2未満では、紫外線吸収剤とのキレート結合を抑制できず、30を超えると分散安定性を阻害するためである。

[0066] ここで、分散剤（c1）における酸価とアミン価の合計値（G+H）（mg KOH/g）の下限値は、分散剤（c1）における、上記赤外線吸収剤（a）微粒子と紫外線吸収剤（b）とのキレート結合を抑制する機能を勘案すれば、5 mg KOH/gが好ましく、10 mg KOH/gがより好ましい。また、該（G+H）（mg KOH/g）の上限値は、上記分散剤（c1）における分子設計を勘案すると250 mg KOH/gが好ましく、200 mg KOH/gがより好ましい。

[0067] また、本発明の第1の態様の液状組成物において、赤外線吸収剤(a)に対する分散剤(c1)の質量比(Y/X)は、液状組成物全体として赤外線吸収剤(a)に対して分散剤(c1)が均一、均等に作用することを考慮すれば、下限値は0.03であることが好ましく、0.05であることがより好ましい。また、該質量比の上限は、分散安定性の観点から0.50であることが好ましく、0.35であることがより好ましい。

なお、酸価とアミン価の合計値(G+H)(mg KOH/g)が上記好ましい範囲にある分散剤(c1)を選択して、本発明に用いる場合、酸価とアミン価の合計値(G+H)(mg KOH/g)と赤外線吸収剤(a)に対する分散剤(c1)の質量比(Y/X)との積Pが、上記 $2 \leq P \leq 30$ の関係を満足しながら、上記質量比(Y/X)が上記好ましい範囲となるように、分散剤(c1)の含有量を調整することが好ましい。

[0068] 本発明に用いる分散剤(c1)として、具体的には、以下の酸価、アミン価を有する分散剤が挙げられる。

酸価が40~200 mg KOH/gであり、アミン価が0~10 mg KOH/gである分散剤、酸価が0~10 mg KOH/gであり、アミン価が40~200 mg KOH/gである分散剤、酸価が5~30 mg KOH/gであり、アミン価が5~30 mg KOH/gである分散剤。

[0069] また、上記分散剤(c1)としては、無機微粒子用の分散剤として市販されているものを用いることができる。具体的には、ビッケミー・ジャパン社製および楠木化成社製の商品名として、それぞれDISPERBYKおよびディスパロンDA等が挙げられ、より具体的には、下記表1に示すものが挙げられる。なお、酸価、アミン価の単位はmg KOH/gである。

[0070]

[表1]

商品名	酸価	アミン価	固形分	溶媒
DISPERBYK-102	100	—	90質量%	—
DISPERBYK-109	0	140	>99.5質量%	—
DISPERBYK-194	70	—	53質量%	水
DISPERBYK-2096	40	—	99質量%	—
DISPERBYK-191	30	20	40質量%	水
DISPERBYK-180	95	95	79質量%	—
DISPERBYK-190	10	—	40質量%	水
ディスパロンDA-375	14	—	>95質量%	—
ディスパロンDA-234	16	20	>95質量%	—

[0071] (4) バインダー成分 (d)

本発明の第1の態様の液状組成物が含有するバインダー成分 (d) は、被膜形成のための原料成分である。バインダー成分 (d) としては、上記 (a) 成分～(c1) 成分とともに液状組成物を構成することが可能な被膜形成のための原料成分であれば特に制限されない。

[0072] 具体的には、ガラス板等の基材上に形成される被膜は、熱可塑性樹脂からなる膜、硬化性樹脂の硬化物からなる膜、ゾルーゲル法による酸化ケイ素系膜等が挙げられ、バインダー成分 (d) としては、これらの形成に通常用いられる熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、酸化ケイ素系マトリクス原料成分等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレートなどの熱可塑性アクリル樹脂が挙げられる。また、硬化性樹脂としては、熱または紫外線 (UV) 等の光により硬化する樹脂が挙げられる。これらのうちでも本発明においては、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を使用することが好ましい。なお、これらの樹脂は単独で用いることも、2種以上を併用することも可能である。

[0073] 熱により硬化する樹脂としては、例えば架橋硬化型アクリル樹脂、架橋硬化型シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等が挙

げられ、紫外線（UV）硬化性樹脂としては、UV硬化性アクリル樹脂およびUV硬化性エポキシ樹脂等が挙げられる。このような硬化性樹脂を熱または光により硬化させて基材上に被膜を形成させる。

[0074] 本発明に用いるバインダー成分（d）として、より好ましくは、ゾルーゲル法によって酸化ケイ素系マトリクス膜を形成する酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするバインダー成分（d）が用いられる。ここで、分散剤のアミン価が高いと液状組成物のポットライフが短くなる可能性があるため、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするバインダー成分（d）を使用する場合には、アミン価の低い分散剤を使用することが好ましい。

[0075] ここで、本明細書において、ゾルーゲル法による「酸化ケイ素系マトリクス」とは、加水分解性ケイ素化合物類が加水分解（共）縮合することで得られる、 $-Si-O-Si-$ で表されるシロキサン結合により直線的または3次元的に高分子量化した高分子化合物をいう。すなわち、酸化ケイ素系マトリクスの原料成分は、加水分解性ケイ素化合物類から選ばれる少なくとも1種からなる。なお、酸化ケイ素系マトリクスを得るために、加水分解性ケイ素化合物類が加水分解（共）縮合する際には、水、酸触媒等が必要とされるが、本明細書においてこれらは酸化ケイ素系マトリクスの原料成分やバインダー成分（d）とは別成分として扱う。

[0076] また、本明細書において、「加水分解性ケイ素化合物類」とは、少なくとも1個の加水分解性基がケイ素原子に結合したシラン化合物群およびこのようなシラン化合物群の1種または2種以上の部分加水分解（共）縮合物の総称として用いる。また、以下、加水分解性ケイ素化合物の官能性の数は、上記シラン化合物群の化合物におけるケイ素原子に結合した加水分解性基の数をいう。また、部分加水分解（共）縮合物は、加水分解性基とシラノール基（ケイ素原子に結合した水酸基）を有する化合物であってもよく、シラノール基のみを有する化合物であってもよい。

[0077] 本発明の第1の態様の液状組成物が含有するバインダー成分（d）としての加水分解性ケイ素化合物類としてはシラン化合物群の化合物（たとえば、

テトラアルコキシシラン)のみであるよりも、少なくともその一部は部分加水分解縮合物であることが液状組成物における加水分解性ケイ素化合物類の安定性や均一な反応性の面で好ましい。このために、液状組成物の原料として部分加水分解縮合物を使用するか、シラン化合物群の化合物を原料とし液状組成物を製造する際にその化合物の少なくとも一部を部分加水分解縮合させることが好ましい。たとえば、テトラアルコキシシランを使用し、テトラアルコキシシランとその反応触媒と液状組成物を構成する他の成分とを混合した後、その混合物中でテトラアルコキシシランの少なくとも一部を加水分解縮合させる処理（具体的には、たとえば、常温下または加熱下に所定時間攪拌する処理）を行って、液状組成物とすることが好ましい。

シラン化合物群の化合物として2種以上を使用する場合（たとえば、4官能性加水分解性ケイ素化合物と3官能性加水分解性ケイ素化合物）、これらをあらかじめ加水分解共縮合させて部分加水分解共縮合物としておくことにより、液状組成物から被膜を形成する際均一な被膜が得られやすい。また、前記シリル化紫外線吸収剤を使用する場合にも同様に他の加水分解性ケイ素化合物類とあらかじめ加水分解共縮合させておくことにより、酸化ケイ素系マトリクス中に紫外線吸収剤をより均一に分散できる。

[0078] 本発明においては、酸化ケイ素系マトリクスの原料成分は、4官能性加水分解性ケイ素化合物（またはその部分加水分解縮合物）を含有することが好ましい。その場合には、液状組成物はバインダー成分（d）としてさらに後述する可撓性付与成分を含有することが好ましい。上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分は、また、4官能性加水分解性ケイ素化合物および3官能性加水分解性ケイ素化合物（または、それぞれの部分加水分解縮合物やそれらの部分加水分解共縮合物）を含有するものであることも好ましい。

[0079] 酸化ケイ素系マトリクス原料成分に係る特に好ましい態様としては、加水分解性ケイ素化合物類が4官能性加水分解性ケイ素化合物（またはその部分加水分解縮合物）のみで構成され、可撓性付与成分ともにバインダー成分（d）として液状組成物に含有される、または、4官能性加水分解性ケイ素化

合物および3官能性加水分解性ケイ素化合物（または、それぞれの部分加水分解縮合物やそれらの部分加水分解共縮合物）で構成され、必要に応じて可撓性付与成分とともにバインダー成分（d）として液状組成物に含有される、態様である。

[0080] 加水分解性ケイ素化合物が有する加水分解性基として、具体的には、アルコキシ基（アルコキシ置換アルコキシ基などの置換アルコキシ基を含む）、アルケニルオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、オキシム基、アミド基、アミノ基、イミノキシ基、アミノキシ基、アルキル置換アミノ基、イソシアネート基、塩素原子などが挙げられる。これらのうちでも加水分解性基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、イミノキシ基、アミノキシ基等のオルガノオキシ基が好ましく、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数4以下のアルコキシ基と炭素数4以下のアルコキシ置換アルコキシ基（2-メトキシエトキシ基など）が好ましく、特にメトキシ基とエトキシ基が好ましい。

[0081] 上記シラン化合物群の化合物である4官能性加水分解性ケイ素化合物は、4個の加水分解性基がケイ素原子に結合した化合物である。加水分解性基の4個は互いに同一であっても異なってもよい。加水分解性基は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数4以下のアルコキシ基、さらに好ましくはメトキシ基とエトキシ基である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*sec*-ブトキシシラン、テトラ*tert*-ブトキシシラン等が挙げられるが、本発明において好ましくは、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等が用いられる。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

[0082] 上記シラン化合物群の化合物である3官能性加水分解性ケイ素化合物は、3個の加水分解性基と1個の非加水分解性基がケイ素原子に結合した化合物である。加水分解性基の3個は互いに同一であっても異なってもよい。加水分解性基は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数4

以下のアルコキシ基、さらに好ましくはメトキシ基とエトキシ基である。

[0083] 非加水分解性基としては、非加水分解性の官能基を有するまたは官能基を有しない1価有機基であることが好ましく、官能基を有する非加水分解性の1価有機基であることがより好ましい。非加水分解性の1価有機基とは、当該有機基とケイ素原子が炭素-ケイ素結合で結合する、結合末端原子が炭素原子である有機基をいう。

[0084] ここで、本明細書に用いる官能基とは、単なる置換基とは区別された、反応性を有する基を包括的に示す用語であり、例えば、飽和炭化水素基のような非反応性の基は、これに含まれない。また、モノマーが側鎖に有するような高分子化合物の主鎖形成に関わらない付加重合性の不飽和二重結合（エチレン性二重結合）は官能基の1種とする。また、本明細書に用いる（メタ）アクリル酸エステル等の「（メタ）アクリル…」の用語は、「アクリル…」と「メタクリル…」の両方を意味する用語である。

[0085] 上記非加水分解性の1価有機基のうちでも、官能基を有しない非加水分解性の1価有機基としては、アルキル基、アリール基などの付加重合性の不飽和二重結合を有しない炭化水素基、ハロゲン化アルキル基などの付加重合性の不飽和二重結合を有しないハロゲン化炭化水素基が好ましい。官能基を有しない非加水分解性の1価有機基としては、特に炭素数20以下、より好ましくは10以下が好ましい。この1価有機基としては、炭素数4以下のアルキル基が好ましい。

[0086] 官能基を有しない非加水分解性の1価有機基を有する3官能性加水分解性ケイ素化合物としては具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン等が挙げられる。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

[0087] 上記官能基を有する非加水分解性の1価有機基における官能基としては、エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、1級または2級のアミノ基、オキセタニル基、ビニル基、スチリル基、ウレイド基、メルカプト基、イソシアネート基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられるが、エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、1級または2級のアミノ基、オキセタニル基、ビニル基、ウレイド基、メルカプト基などが好ましい。特に、エポキシ基、1級または2級のアミノ基、(メタ)アクリロキシ基が好ましい。エポキシ基を有する1価有機基としては、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基を有する1価有機基が好ましく、1級または2級のアミノ基を有する有機基としては、アミノ基、モノアルキルアミノ基、フェニルアミノ基、N-(アミノアルキル)アミノ基などを有する1価有機基が好ましい。

[0088] 1価有機基における官能基は2個以上存在していてもよいが、1級または2級のアミノ基の場合を除いて1個の官能基を有する1価有機基が好ましい。1級または2級のアミノ基の場合は、2個以上のアミノ基を有していてもよく、その場合は1個の1級アミノ基と1個の2級アミノ基を有する1価有機基、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基や3-ウレイドプロピル基などが好ましい。これら官能基を有する1価有機基の全炭素数は20以下が好ましく、10以下がより好ましい。

[0089] 官能基を有する非加水分解性の1価有機基を有する3官能性加水分解性ケイ素化合物としては具体的には、以下の化合物が挙げられる。

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリメトキシシラン、9,10-エポキシデシルトリメトキシシラン、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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリ

メトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジ- (3-メタクリロキシ) プロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリプロポキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0090] これらのうちでも好ましい化合物としては、炭素数2または3のアルキル基の末端に、グリシドキシ基、2, 3-エポキシシクロヘキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基（アルキル基の炭素数は4以下）、フェニルアミノ基、N-(アミノアルキル)アミノ基（アルキル基の炭素数は4以下）、および(メタ)アクリロキシ基のいずれかの官能基を有する1価有機基の1個と、炭素数4以下のアルコキシ基の3個がケイ素原子に結合した3官能性加水分解性ケイ素化合物である。

[0091] このような化合物として、具体的には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジ-(3-メタクリロキシ)プロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。シラン化合物との反応性の点から3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が特に好ましい。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用さ

れてもよい。

[0092] 酸化ケイ素系マトリクス原料成分必要に応じて2官能性加水分解性ケイ素化合物を含有してもよい。

2官能性加水分解性ケイ素化合物は、2個の加水分解性基と2個の非加水分解性基がケイ素原子に結合した化合物である。加水分解性基の2個は互いに同一であっても異なってもよい。加水分解性基は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数4以下のアルコキシ基、さらに好ましくはメトキシ基とエトキシ基である。

[0093] 非加水分解性基としては、非加水分解性の1価有機基であることが好ましい。非加水分解性の1価有機基は必要に応じて、上記3官能性加水分解性ケイ素化合物と同様の官能基を有してもよい。

[0094] 上記2官能性加水分解性ケイ素化合物として、具体的には、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジイソプロペノキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジプロポキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、2-シアノエチルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらは1種が単独で用いられても、

2種以上が併用されてもよい。

[0095] また、酸化ケイ素系マトリクス原料成分において、上記4官能性加水分解性ケイ素化合物、3官能性加水分解性ケイ素化合物、2官能性加水分解性ケイ素化合物は、それ自体として液状組成物に含有されていてもよく、それぞれの部分加水分解縮合物として含有されていてもよく、これらの2種以上の部分加水分解共縮合物として含有されていてもよい。以下、部分加水分解縮合物と部分加水分解共縮合物を総称して部分加水分解（共）縮合物ともいう。

[0096] 部分加水分解（共）縮合物とは、加水分解性ケイ素化合物が加水分解し次いで脱水縮合することによって生成するオリゴマー（多量体）である。部分加水分解（共）縮合物は通常溶媒に溶解する程度の高分子量化体である。部分加水分解（共）縮合物は、加水分解性基やシラノール基を有し、さらに加水分解（共）縮合して最終的な硬化物になる性質を有する。ある1種の加水分解性ケイ素化合物のみから部分加水分解縮合物を得ることができ、また2種以上の加水分解性ケイ素化合物からそれらの共縮合体である部分加水分解共縮合物を得ることもできる。

[0097] 上記加水分解性ケイ素化合物の部分加水分解（共）縮合は、例えば、酸触媒存在下、加水分解性ケイ素化合物の低級アルコール溶液に水が添加された反応液を、10～40℃で1～48時間攪拌することで行うことができる。なお、反応に用いる酸触媒として具体的には、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸類や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、クエン酸、リンゴ酸などのカルボン酸類、メタンスルホン酸などのスルホン酸類が例示できる。酸の添加量は、触媒としての機能が果たせる範囲で特に限定なく設定できるが、具体的には、上記加水分解性ケイ素化合物等を含有する反応溶液の容量に対する量として3.0～0.001モル/L程度の量が挙げられる。

[0098] なお、4官能性加水分解性ケイ素化合物、3官能性加水分解性ケイ素化合物、2官能性加水分解性ケイ素化合物は、上記何れの状態で含有されていて

も、最終的に酸化ケイ素系マトリクスを構成する単位として、それぞれ区別されるものである。以下、バインダー成分（d）においては、例えば、4官能性加水分解性ケイ素化合物について、それ自体およびその部分加水分解縮合物と、部分加水分解共縮合物におけるその加水分解性ケイ素化合物由来の成分とを併せて、4官能性加水分解性ケイ素化合物の由来成分という。

[0099] 上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分における加水分解性ケイ素化合物類は、好ましくは上記の通り、（1）4官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分のみで構成されるか、（2）4官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分および3官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分で構成される。なお、（1）の場合、液状組成物は、特に、液状組成物を用いて得られる被膜が一定の膜厚を確保しながら十分な耐クラック性を獲得するために、バインダー成分（d）として可撓性付与成分をさらに含有することが好ましい。また、（2）の場合、4官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分と3官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分の含有割合は、4官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分／3官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分として質量比で、30／70～95／5が好ましく、40／60～90／10がより好ましく、50／50～85／25が最も好ましい。

[0100] また、上記2官能性加水分解性ケイ素化合物由来成分は、（1）、（2）において必要に応じて任意に使用される。その含有量は、加水分解性ケイ素化合物類全量に対して質量％で30質量％以下の量とすることが好ましい。

[0101] 本発明の第1の態様の液状組成物においては、バインダー成分（d）が酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とする場合、これが含有する上記加水分解性ケイ素化合物類を加水分解（共）縮合させ乾燥することで被膜を形成する。この反応は、通常上記加水分解性ケイ素化合物の部分加水分解（共）縮合と同様に、酸触媒と水の存在下で行われる。したがって、液状組成物は、酸触媒と水を含有する。用いる酸触媒の種類、含有量とも上記部分加水分解（共）縮合の場合と同様にできる。

[0102] 加水分解性ケイ素化合物類を加水分解（共）縮合させるために液状組成物

が含有する水の量は、上記加水分解性ケイ素化合物類を加水分解（共）縮合させるために十分な量であれば、特に制限されないが、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分が含有する加水分解性ケイ素化合物類の SiO_2 換算量に対してモル比で1～20当量となる量が好ましく、4～18当量となる量がより好ましい。水の量が上記モル比で1当量未満では加水分解が進行しにくく、塗布時に基材によっては液状組成物がはじかれたり、ヘイズが上昇することがあり、20当量を超えると加水分解速度が速くなり長期保管性が十分でなくなることがある。

[0103] バインダー成分（d）が、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とする場合、上記の通り、任意成分として、酸化ケイ素系マトリクスに可撓性を付与する可撓性付与成分を液状組成物に含有させることが可能であり、好ましい。可撓性付与成分含有することで、液状組成物から得られる被膜におけるクラック発生の防止に寄与できる。

[0104] なお、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分がいずれの構成であっても、可撓性付与成分の配合は有効であるが、特に、上記4官能性加水分解性ケイ素化合物のみで構成される酸化ケイ素系マトリクスは可撓性が十分でない場合があり、液状組成物が4官能性加水分解性ケイ素化合物と可撓性付与成分とを含有すれば、機械的強度と耐クラック性の双方に優れた被膜を容易に作製することができる。ここで、可撓性付与成分は、液状組成物における紫外線吸収剤（b）の含有量を計算する際に、バインダー成分（d）の一部とみなす。

[0105] 可撓性付与成分としては、例えば、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオキシアルキレン基を含む親水性有機樹脂、エポキシ樹脂などの各種有機樹脂、グリセリン等の有機化合物を挙げることができる。

可撓性付与成分として有機樹脂を用いる場合、その形態としては、液状、微粒子などが好ましい。有機樹脂は、また、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分の硬化・乾燥等の際に、架橋・硬化するような硬化性樹脂であっても

よい。この場合、酸化ケイ素系マトリクスの特性を阻害しない範囲で、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分の一部と可撓性付与成分である硬化性樹脂が部分的に反応して架橋してもよい。

[0106] 可撓性付与成分のうちシリコン樹脂として好ましくは、各種変性シリコンオイルを含むシリコンオイル、末端が加水分解性シリル基もしくは重合性基含有有機基を含有するジオルガノシリコンを一部あるいは全部架橋させたシリコンゴム等が挙げられる。

[0107] ポリオキシアルキレン基を含む親水性有機樹脂として好ましくは、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリエーテルリン酸エステル系ポリマー等が挙げられる。

[0108] ポリウレタン樹脂としてはポリウレタンゴム等を、アクリル系樹脂としてはアクリロニトリルゴム、アクリル酸アルキルエステルの単独重合体、メタクリル酸アルキルエステルの単独重合体、アクリル酸アルキルエステルとそのアクリル酸アルキルエステルと共重合可能なモノマーとの共重合体、メタクリル酸アルキルエステルとそのメタクリル酸アルキルエステルと共重合可能なモノマーとの共重合体等を好ましく挙げる事ができる。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能なモノマーとしては、（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、ポリオキシアルキレン基を有する（メタ）アクリル酸エステル、紫外線吸収剤の部分構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、ケイ素原子を有する（メタ）アクリル酸エステル等を使用できる。

[0109] 可撓性付与成分としてエポキシ樹脂を使用する場合には、ポリエポキシド類と硬化剤の組合せまたはポリエポキシド類を単独で使用する事が好ましい。ポリエポキシド類とは、複数のエポキシ基を有する化合物の総称である。すなわち、ポリエポキシド類の平均エポキシ基数は2以上であるが、本発明においては平均エポキシ基数が2～10のポリエポキシドが好ましい。

[0110] このようなポリエポキシド類としては、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリグリシジルエステル化合物、およびポリグリシジルアミン化合物等のポ

リグリシジル化合物が好ましい。また、ポリエポキシド類としては、脂肪族ポリエポキシド類、芳香族ポリエポキシド類のいずれであってもよく、脂肪族ポリエポキシド類が好ましい。これらは、エポキシ基を2個以上有する化合物である。

[0111] これらのなかでもポリグリシジルエーテル化合物が好ましく、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物が特に好ましい。ポリグリシジルエーテル化合物としては、2官能以上のアルコールのグリシジルエーテルであることが好ましく、耐光性を向上できる点から3官能以上のアルコールのグリシジルエーテルであることが特に好ましい。なお、これらアルコールは、脂肪族アルコール、脂環式アルコール、または糖アルコールであることが好ましい。

[0112] 具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0113] これらのうちでも、特に耐光性を向上できる点から、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、およびソルビトールポリグリシジルエーテル等の3個以上の水酸基を有する脂肪族ポリオールのパリグリシジルエーテル（1分子あたり平均のグリシジル基（エポキシ基）数が2を超えるもの）が好ましい。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

[0114] 本発明においては、上記可撓性付与成分のうちでも、エポキシ樹脂、特にポリエポキシド類、PEG、グリセリン等が、得られる被膜に、機械的強度も保持しながら十分な可撓性を付与できる点から好ましい。また、上記エポ

キシ樹脂、特にポリエポキシド類、PEG、グリセリン等は、長期間に亘る光照射による、クラックの発生を防止する機能に加えて、紫外線吸収膜の無色透明性を確保しながら上記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の紫外線吸収能の低下を防止することで耐光性を向上させる機能も有するものである。なお、本発明においては、これらのなかでもポリエポキシド類が特に好ましい。

[0115] 液状組成物における上記可撓性付与成分の含有量は、本発明の効果を損なわずに、紫外線吸収膜に可撓性を付与し耐クラック性を向上できる量であれば特に制限されないが、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分100質量部に対して、0.1～20質量部となる量が好ましく、1.0～20質量部となる量がより好ましい。

[0116] 本発明の第1の態様の液状組成物において、バインダー成分(d)の含有量としては、液状組成物における全固形分量に対して、3～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0117] また、本発明の第1の態様の液状組成物において、バインダー成分(d)が上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするものである場合、液状組成物における酸化ケイ素系マトリクス原料成分の含有量は、液状組成物全量に対して、該酸化ケイ素系マトリクス原料成分に含まれるケイ素原子を SiO_2 に換算したときの SiO_2 含有量として、1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは3～15質量%である。この液状組成物全量に対する酸化ケイ素系マトリクス原料成分の含有量が、 SiO_2 換算で1質量%未満であると、所望の膜厚の被膜を得るための液状組成物の塗布量を多くする必要があり、その結果外観が悪化するおそれがあり、20質量%を超えると、液状組成物を塗布した状態での膜厚が厚くなり得られる被膜にクラックが発生するおそれがある。

[0118] (5) 任意成分

本発明の第1の態様の液状組成物は、必須成分である上記(a)成分～(d)成分を含有するが、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて、種々の任意の配合剤を含有することができる。

[0119] (5-1) キレート剤 (e)

本発明の第1の態様の液状組成物は、任意成分として、上記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成しうるキレート剤であって、該形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤 (e) を含有することが好ましい。ここで、「実質的に吸収を示さない」とは、例えば、赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対してキレート剤 (e) を50質量部加えた液状組成物を、赤外線吸収剤 (a) が基板上に0.7g/m²の量で堆積するように基板上に成膜し、得られた被膜付き基板に対してJIS-K7105 (1981年) に基づいて測定したYIの値と、基板のみに対して測定したYIとの差が2.0以下となることを意味する。以下、キレート剤 (e) または (e) 成分という。

[0120] 本発明に用いるキレート剤 (e) は、上記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成しうるキレート剤であって、該形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないものであれば、特に制限されない。キレート剤 (e) は、上記分散剤 (c1) による赤外線吸収剤 (a) 微粒子と紫外線吸収剤 (b) とのキレート結合の抑制作用を補助する役割を果たすもと考えられる。具体的には、キレート剤 (e) は、赤外線吸収剤 (a) を構成する無機微粒子表面の分散剤 (c1) が吸着していない部分にキレート結合することで、紫外線吸収剤 (b) によるキレート結合を抑制していると考えられる。

[0121] このようなキレート剤 (e) として具体的には、アミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、およびキレート金属塩等が挙げられる。

アミノカルボン酸系キレート剤として具体的には、ジヒドロキシエチルグリシン (DHEG)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸 (HIDA) 等が挙げられる。

また、ホスホン酸系キレート剤として具体的にはヒドロキシエチリレンジホスホン酸が挙げられる。キレート金属塩としては、アミノカルボン酸塩などがあげられる。

[0122] 本発明においては上記キレート剤 (e) として市販品を用いることが可能

である。市販品としては、例えば、いずれもキレスト社製の商品名として、キレストGA（ジヒドロキシエチルグリシン）、キレストPH210（1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸溶液）、キレストMZ-8（アミノカルボン酸塩）等が挙げられる。

本発明の第1の態様の液状組成物における、キレート剤（e）の含有量としては、上記赤外線吸収剤（a）100質量部に対して2～50質量部の割合の含有量が好ましく、5～30質量部であることがより好ましい。

[0123] （5-2）その他固形成分

本発明の第1の態様の液状組成物はさらに、基材への塗工性向上の目的で、消泡剤や粘性調整剤等の添加剤を含んでいてもよく、基材への密着性向上の目的で密着性付与剤等の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤の含有量は、液状組成物中の上記バインダー成分（d）100質量部に対して、各添加剤成分毎に0.01～2質量部となる量が好ましい。また、本発明の第1の態様の液状組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、染料、顔料、フィラーなどを含んでいてもよい。

[0124] （6）液状媒体（f）

本発明の第1の態様の液状組成物は、通常、必須成分である所定量の上記赤外線吸収剤（a）、紫外線吸収剤（b）、分散剤（c1）、バインダー成分（d）を含有し、任意の配合剤であるキレート剤（e）をはじめとする種々の添加剤等が任意の量、液状媒体（f）中に溶解、分散した形態で調製される。上記液状組成物中の全固形分が液状媒体（f）に安定に溶解、分散することが必要である。

[0125] 液状媒体（f）とは、赤外線吸収剤（a）などの固体微粒子を分散させる分散媒と紫外線吸収剤（b）やバインダー成分（d）等を溶解する溶媒とを意味し、比較的低沸点の常温で液状の化合物をいう。液状媒体（f）はアルコールなどの有機化合物や水などの無機化合物からなり、2種以上の混合物であってもよい。また、分散媒と溶媒は同一の液状媒体であってもよく、異なる液状媒体であってもよい。分散媒と溶媒が異なる場合、液状組成物にお

ける液状媒体（f）はそれら分散媒と溶媒との混合物である。

[0126] 本発明の第1の態様の液状組成物を赤外線吸収剤（a）などの固体微粒子が分散した分散液の1種以上と紫外線吸収剤（b）やバインダー成分（d）等を溶解した溶液の1種以上を混合して製造する場合、それら分散液における分散媒と溶液における溶媒は相溶性であり、得られる液状組成物における液状媒体（f）は均一な混合物となることが通常必要とされる。分散媒には分散剤（c1）に対する溶解能以外に溶解能の制約が少ないことより、溶解能等の制約のある溶媒を選択し、その溶媒を分散媒とするかその溶媒と相溶性のある液状媒体を分散媒とすることが好ましい。

すなわち、用いる液状媒体は、主にバインダー成分（d）と紫外線吸収剤（b）を安定に溶解することが可能な溶媒であれば、特に限定されない。ここで選択された溶媒に応じて、本発明の範囲で、その溶媒に相溶性を有する高分子鎖を構成部分として含む分散剤（c1）を適宜選択し、これとともにその溶媒を使用して赤外線吸収剤（a）の微粒子の分散液を製造し、その分散液を使用することで赤外線吸収剤（a）の微粒子を液状組成物中に安定して分散できる。

[0127] バインダー成分（d）と紫外線吸収剤（b）はそれぞれ溶液として液状組成物の製造に使用してもよく、両者を1つの溶液にして使用してもよい。また、赤外線吸収剤（a）の微粒子の分散液にバインダー成分（d）や紫外線吸収剤（b）を溶解させることもできる。好ましくは、赤外線吸収剤（a）の微粒子の分散液、紫外線吸収剤（b）の溶液およびバインダー成分（d）の溶液を混合して本発明の第1の態様の液状組成物を製造する。また、前記キレート剤（e）などの任意成分もそれぞれ分散液または溶液とし、その分散液や溶液を使用することができ、また、前記赤外線吸収剤（a）の分散液や紫外線吸収剤（b）などの溶液に配合して使用することもできる。このように、各配合成分が溶液や分散液の状態を提供される場合には、それら溶媒や分散媒を除去せずにそのまま使用することで、液状組成物の液状媒体（f）の一部としてもよい。

- [0128] 液状媒体として、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素類；アセトニトリル、ニトロメタン、水等が挙げられる。
- [0129] これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。さらに用いる液状媒体の量については、上記必須成分(a)成分～(d)成分の種類や配合割合等によって適宜調整される。
- [0130] ここで、本発明の第1の態様の液状組成物において、バインダー成分(d)が上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするものである場合、液状組成物が含有する各成分が安定して溶解または分散した状態を得るために、液状媒体(f)は少なくとも20質量%以上、好ましくは50質量%以上のアルコールを含有する。このような液状媒体に用いるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、および2-ブトキシエタノール等が好ましく、これらのうちでも、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分の溶解性が良好な点、基材への塗工性が良好な点から、沸点が80～160℃のアルコールが好ましい。具体的には、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、および2-ブトキシエタノールが好ましい。

- [0131] また、液状組成物に用いる液状媒体としては、バインダー成分（d）を製造する過程で用いた溶媒や副生成物、例えば、加水分解性ケイ素化合物の部分加水分解（共）縮合物を含む場合には、その製造過程で、原料加水分解性ケイ素化合物（例えばアルキルトリアルコキシシラン）を加水分解することに伴って発生する低級アルコール等や溶媒として用いたアルコール等をそのまま含んでもよい。
- [0132] さらに、バインダー成分（d）が上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするものである場合、液状組成物においては、上記以外の液状媒体として、水／アルコールと混和することが可能なアルコール以外の他の液状媒体を併用してもよく、このような液状媒体としては、アセトン、アセチルアセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類が挙げられる。
- [0133] 上記液状組成物に含まれる液状媒体（f）の量は、液状組成物中の全固形分100質量部に対して、100～2500質量部であることが好ましく、250～1000質量部であることがより好ましい。
- [0134] また、本発明の第1の態様の液状組成物が、上記酸化ケイ素系マトリクス原料成分として、加水分解性ケイ素化合物自体を含有する場合には、保存等に際して液状組成物を安定化するために、これらを部分加水分解（共）縮合させる処理を行ってもよい。この部分加水分解（共）縮合においては、上記同様の酸触媒の存在下で、上記と同様の反応条件の下で行うことが好ましい。通常は、加水分解性ケイ素化合物単体の1種以上を必要に応じて混合後、酸触媒の存在下に常温で所定時間攪拌することにより目的を達することができる。
- [0135] 以上、本発明の第1の態様の液状組成物について説明したが、次に本発明の第2の態様の液状組成物について、上記本発明の第1の態様の液状組成物との共通部分を除いて以下に説明する。
- [0136] <第2の態様の液状組成物>

本発明の第2の態様の液状組成物は、第1の態様の液状組成物と分散剤の種類と含有量の規定が異なる以外は第1の態様の液状組成物と同様の組成を有する液状組成物である。すなわち、本発明の第2の態様の液状組成物は、上記第1の態様の液状組成物が含有するのと同様の赤外線吸収剤(a)、紫外線吸収剤(b)、バインダー成分(d)および液状媒体(f)を含有し、さらに、酸価が5~200mg KOH/gである分散剤(c2)(以下、単に分散剤(c2)または(c2)成分ということもある。)を上記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して11~40質量部の割合で含有する。

[0137] 上記構成の第2の態様の液状組成物は、バインダー成分(d)が酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするものである場合に、特に好ましい態様である。第2の態様の液状組成物における赤外線吸収剤(a)および、紫外線吸収剤(b)は、種類、好ましい態様、含有量等全て上記第1の態様の液状組成物におけるそれと同様とできる。また、用いることが可能な任意成分についても上記キレート剤(e)を含めて、上記第1の態様の液状組成物における任意成分と同様とできる。

[0138] 本発明の第2の態様の液状組成物においては、バインダー成分(d)についても、上記第1の態様の液状組成物におけるバインダー成分(d)と同様とできるが、酸化ケイ素系マトリクス原料成分が主体であるバインダー成分(d)を用いる場合において特に本発明の効果が大きく発揮できる。

[0139] 上記分散剤(c2)は、第1の態様の液状組成物が含有する分散剤(c1)と同様に、赤外線吸収剤(a)を構成する微粒子の液状組成物中での分散性を確保する、および赤外線吸収剤(a)微粒子に紫外線吸収剤(b)がキレート結合するのを抑制するという2つの機能を担う成分である。分散剤(c2)は、酸価が5~200mg KOH/gであること以外は、上記分散剤(c1)と同様である。なお、分散剤(c2)の酸価は10~95mg KOH/gであることがより好ましく、15~80mg KOH/gが特に好ましい。

分散剤(c2)におけるアミン価については、この第2の態様の液状組成

物が、特に、バインダー成分（d）として、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするものを用いる場合に好ましい態様であることから、5～100 mg KOH/g であることが好ましく、10～95 mg KOH/g がより好ましい。

[0140] また、第2の態様の液状組成物における分散剤（c2）の含有量は、上記赤外線吸収剤（a）100質量部に対して11～40質量部となる割合であるが、好ましくは11～30質量部であり、より好ましくは11～20質量部である。

[0141] <第3の態様の液状組成物>

次に本発明の第3の態様の液状組成物について、上記本発明の第1の態様の液状組成物との共通部分を除いて以下に説明する。

本発明の第3の態様の液状組成物は、第1の態様の液状組成物と分散剤の種類と含有量の規定が異なり、さらに上記第1の態様の液状組成物で任意成分として含有しうるキレート剤（e）を必須成分として含有する以外は、第1の態様の液状組成物と同様の組成を有する液状組成物である。

[0142] すなわち、本発明の第3の態様の液状組成物は、上記第1の態様の液状組成物が含有するのと同様の赤外線吸収剤（a）、紫外線吸収剤（b）、バインダー成分（d）および液状媒体（f）を含有し、さらに、分散剤（c3）を上記赤外線吸収剤（a）100質量部に対して0.1～40質量部の割合で、かつ、上記分散剤（c3）の酸価とアミン価の合計値（mg KOH/g）と、上記赤外線吸収剤（a）に対する上記分散剤（c3）の質量比との積が0～30（mg KOH/g）となる量で、含有し、上記第1の態様の液状組成物が任意成分として含有するのと同様のキレート剤（e）を上記赤外線吸収剤（a）100質量部に対して2～50質量部の割合で含有する。

[0143] 本発明の第3の態様の液状組成物においては、上記赤外線吸収剤（a）を構成する微粒子の液状組成物中での分散性を確保する、および赤外線吸収剤（a）微粒子に紫外線吸収剤（b）がキレート結合するのを抑制するという2つの要件を、上記分散剤（c3）およびキレート剤（e）を組合せること

によって、これら2成分の上記赤外線吸収剤(a)微粒子に対する相互作用によって達成している。

[0144] 第3の態様の液状組成物で用いる分散剤(c3)としては、酸価およびアミン価が0である、すなわち酸性基や塩基性基あるいはこれらの塩を有する官能基を有さないノニオン系分散剤であっても、別の機構で上記赤外線吸収剤(a)を構成する無機微粒子の表面との親和性を有し、液状組成物中での分散性を増大させるものであれば特に制限なく用いることができる。これは、分散剤(c3)が主に赤外線吸収剤(a)微粒子の分散性の確保という点で機能しているためと考えられる。したがって、分散性を確保する点から液状組成物における分散剤(c3)の含有量は、赤外線吸収剤(a)100質量部に対して0.1~40質量部の割合となる量であり、0.5~30質量部が好ましく、1.0~20質量部がより好ましい。

[0145] 第3の態様の液状組成物に使用可能な、上記酸価およびアミン価が0である分散剤(c3)としては、例えば、旭電化社製のアデカPEGシリーズに代表されるポリエチレングリコール型等が挙げられる。

[0146] なお、分散剤(c3)として酸価やアミン価を有する分散剤(c3)を用いることも可能であり、その場合は、分散安定性の観点から、液状組成物は、分散剤(c3)の酸価とアミン価の合計値(mg KOH/g)と、赤外線吸収剤(a)に対する分散剤(c3)の質量比との積が30(mg KOH/g)以下となる量で分散剤(c3)を含有する。

なお、このように酸価やアミン価を有する分散剤(c3)の具体的な例示としては、上記第1の態様の液状組成物において説明したのと同様の分散剤が挙げられる。

[0147] 一方、第3の態様の液状組成物においては、上記第1の態様の液状組成物と同様にキレート剤(e)が、上記赤外線吸収剤(a)微粒子に紫外線吸収剤(b)がキレート結合するのを抑制する機能を分担していると考えられる。この機能を十分に発揮しながら分散安定性が阻害させることを回避するために、第3の態様の液状組成物においては、上記キレート剤(e)を、赤外

線吸収剤（a）100質量部に対して2～50質量部の割合で含有する。なお、この含有量は、赤外線吸収剤（a）100質量部に対して2.5～45質量部が好ましく、5～40質量部がより好ましい。

このような、キレート剤（e）の、具体例、好ましい態様は、上記第1の態様の液状組成物におけるキレート剤（e）と同様とできる。

[0148] なお、第3の態様の液状組成物における赤外線吸収剤（a）、紫外線吸収剤（b）および、バインダー成分（d）は、種類、好ましい態様、含有量等全て上記第1の態様の液状組成物におけるそれと同様とできる。また、用いることが可能な任意成分についても上記キレート剤（e）を除いて、上記第1の態様の液状組成物における任意成分と同様とできる。

[0149] [本発明の液状組成物の製造方法]

以下に、上記本発明の液状組成物の製造方法を説明する。上記第1～第3の態様の液状組成物において分散剤の種類と含有量が異なり、キレート剤（e）が任意成分であるか必須成分であるかの点が異なるが、基本的には以下の工程（1）および工程（2）を含む方法で製造することができる。

[0150] 工程（1）：赤外線吸収剤（a）と分散剤（c1）～（c3）のいずれか（以下、分散剤（c）という）と、分散媒とを混合して分散液を得る分散液作製工程

工程（2）：工程（1）で得られた分散液と、紫外線吸収剤（b）と、バインダー成分（d）とを混合する混合工程

なお、上記第3の態様の液状組成物を製造する際には、キレート剤（e）を工程（1）または工程（2）において配合するか、工程（1）と工程（2）の間に、工程（1）で得られた分散液とキレート剤（e）を混合する（1'）工程を設ければよい。好ましくは、（1'）工程を設けて、キレート剤（e）を含有した液状組成物を製造する。

また、上記第1の態様の液状組成物および第2の態様の液状組成物においては、キレート剤（e）の有無は任意であるが、キレート剤（e）を含有した液状組成物を製造する場合は、上記第3の態様の液状組成物を製造する場

合と同様にしてキレート剤（e）を配合すればよい。

[0151] （１）分散液作製工程（工程（１））

本発明の第１の態様の液状組成物を製造する場合には、この工程（１）において、上記赤外線吸収剤（a）と、上記分散剤（c 1）と、分散媒とを混合する。赤外線吸収剤（a）と分散剤（c 1）については、種類、好ましい態様等については、上記本発明の第１の態様の液状組成物で説明した通りである。

また、この混合の際に用いる赤外線吸収剤（a）と分散剤（c 1）の配合割合についても、上記本発明の第１の態様の液状組成物で説明したのと同様の、分散剤（c 1）の酸価とアミン価の合計値（mg KOH/g）と、赤外線吸収剤（a）に対する分散剤（c 1）の質量比との積が、2～30（mg KOH/g）となる配合割合である。この積の値は、好ましくは、2.5～25（mg KOH/g）であり、より好ましくは、3～20（mg KOH/g）である。

[0152] ここで、工程（１）に用いる分散媒は、水および／または有機溶媒が挙げられる。なお、ここでいう有機溶媒とは、有機化合物からなる液状媒体を意味し、赤外線吸収剤（a）を溶解しうる溶媒を意味するのではない。分散剤（c 1）の高分子鎖の選択は、本発明の第１の態様の液状組成物で用いる主にバインダー成分（d）の種類およびバインダー成分（d）に応じて選択された溶媒の種類によって適宜選択される。分散媒も同様にバインダー成分（d）および溶媒の種類によって適宜選択される。分散媒としては、バインダー成分（d）の種類によって選択される溶媒と少なくとも相溶性があるもの、好ましくは同じものが用いられる。

[0153] 分散媒として使用可能な有機溶媒として、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンな

どのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）などのエーテル類、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素などが挙げられる。

[0154] 用いる分散媒の量としては、上記赤外線吸収剤（a）100質量部に対して、10～10000質量部とすることが好ましく、50～5000質量部とすることがより好ましく、100～500質量部とすることが特に好ましい。

[0155] 本発明の第2の態様の液状組成物を製造する場合には、この工程（1）において、上記赤外線吸収剤（a）と、上記分散剤（c2）と、分散媒とを混合する。赤外線吸収剤（a）と分散剤（c2）については、種類、好ましい態様等については、上記本発明の第2の態様の液状組成物で説明した通りである。

また、この混合の際に用いる赤外線吸収剤（a）と分散剤（c2）の配合割合についても、上記本発明の第2の態様の液状組成物で説明したのと同様の、赤外線吸収剤（a）100質量部に対して分散剤（c2）が11～40質量部となる配合割合である。この配合割合は、好ましくは、赤外線吸収剤（a）100質量部に対して分散剤（c2）が11～30質量部であり、より好ましくは、11～20質量部である。

[0156] 本発明の第2の態様の液状組成物を製造する場合に、工程（1）で用いる分散媒は、上記説明した第1の態様の液状組成物を製造する場合に、工程（1）で用いる分散媒と同様とできる。ただし、本発明の第2の態様の液状組成物において、好ましくは酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主成分とするバインダー成分（d）を用いることから、上記分散媒としては水／アルコールと相溶性のある、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が好ましく用いられる。用いる量については、上記第1の態様の

液状組成物を製造する場合と同様とできる。

[0157] 本発明の第3の態様の液状組成物を製造する場合には、この工程(1)において、上記赤外線吸収剤(a)と、上記分散剤(c3)と、キレート剤(e)をこの段階で共に混合する場合には、キレート剤(e)と、分散媒とを混合する。赤外線吸収剤(a)、分散剤(c3)、およびキレート剤(e)については、種類、好ましい態様等については、上記本発明の第3の態様の液状組成物で説明した通りである。

[0158] また、この混合の際に用いる赤外線吸収剤(a)と分散剤(c3)の配合割合についても、上記本発明の第3の態様の液状組成物で説明したのと同様の、赤外線吸収剤(a)100質量部に対して0.1~40質量部の割合で、かつ、上記分散剤(c3)の酸価とアミン価の合計値(mg KOH/g)と、上記赤外線吸収剤(a)に対する上記分散剤(c3)の質量比との積が0~30(mg KOH/g)となる配合割合である。配合割合は好ましくは、赤外線吸収剤(a)100質量部に対して分散剤(c3)が0.5~30質量部であって、上記積が1.0~20(mg KOH/g)となる配合割合である。

[0159] キレート剤(e)をこの工程(1)で配合する場合の配合量は、赤外線吸収剤(a)100質量部に対してキレート剤(e)が2~50質量部となる配合割合であり、好ましくは、2.5~45質量部となる配合割合、より好ましくは、5~40質量部となる配合割合である。

本発明の第3の態様の液状組成物を製造する場合に、工程(1)で用いる分散媒は種類および使用量とも、上記説明した第1の態様の液状組成物を製造する場合に、工程(1)で用いる分散媒の種類、使用量と同様とできる。

[0160] 工程(1)において上記各成分から分散液を作製する方法としては、従来公知の混合攪拌方法を用いることができる。例えば、上記所定の成分の所定量を秤量し、ビーズミル、ボールミル、ナノマイザー等により混合攪拌する方法が挙げられる。

[0161] (1') キレート剤(e)混合工程

本発明の第3の態様の液状組成物を製造する場合、キレート剤（e）は上記工程（1）で分散液の一成分として添加してもよいが、工程（1）において、赤外線吸収剤（a）と分散剤（c3）と分散媒とからなる分散液を作製した後に、（1'）工程として、前記工程（1）で得られた分散液に添加混合することが好ましい。キレート剤（e）の添加量は上記の通りであり、混合方法は均一に混合できる方法であれば、特に制限されない。具体的には、マグネチックスターラー等による混合方法が挙げられる。

なお、本発明の第1の態様の液状組成物と第2の態様の液状組成物の製造において、任意成分としてキレート剤（e）を配合する場合も、上記第3の態様の液状組成物を製造する場合と同様にして、キレート剤（e）を配合することができる。

[0162] （2）混合工程

上記工程（1）または工程（1'）で得られた分散液に、所定量の紫外線吸収剤（b）、バインダー成分（d）、溶媒その他成分を混合する。この混合工程（2）は、本発明の第1～第3の態様の液状組成物を製造する際に、共通して同様に行われる工程である。分散液に配合する成分は、液状組成物において上記分散液が含有する成分以外の全成分である。これら成分については、種類、配合量ともに上記に説明した通りである。混合方法は均一に混合できる方法であれば、特に制限されない。具体的には、マグネチックスターラー等による混合方法が挙げられる。

[0163] このようにして本発明の被膜形成用の液状組成物が得られる。本発明の被膜形成用の液状組成物は、被膜形成される基材の表面に、これを塗布し製膜されて用いられる。本発明の被膜形成用の液状組成物が適用される基材の材質としては、特に限定されず、基本的に透明なガラス、樹脂等が挙げられる。

基材がガラスの場合、その材質としては、通常のソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられる。ガラス基材としては、紫外線や赤外線を吸収するガラス基材を用いることも可能である。

。また、基材が樹脂の場合、その材質としては、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂やポリフェニレンカーボネートなどの芳香族ポリカーボネート系樹脂等が挙げられる。

[0164] なお、本発明においては、これらのなかでも基材の耐候性や基材との密着性の観点からガラス基材が好ましい。以下に、ガラス基材上に本発明の液状組成物を用いて形成された被膜を有するガラス物品について説明する。

[0165] [本発明のガラス物品]

本発明のガラス物品は、ガラス基材と、前記ガラス基材の少なくとも一部の表面に上記本発明の第1～第3の態様の液状組成物のいずれかを用いて形成された被膜とを有する。

[0166] 本発明のガラス物品を得るために、ガラス基材上に本発明の第1～第3の態様の液状組成物のいずれかを用いて被膜を形成させる具体的な方法としては、(A) ガラス基材上に液状組成物を塗布し塗膜を形成する工程と、(B) 得られた塗膜から液状媒体(f)を除去し、さらに用いたバインダー成分(d)の被膜形成条件に応じた処理、例えば、硬化性樹脂においては硬化処理を行い、被膜を形成する工程とを含む方法が挙げられる。

[0167] なお、本明細書においては、基材上に塗布された液状媒体(f)を含む本発明の液状組成物からなる膜を「塗膜」といい、該塗膜から液状媒体(f)が除去され硬化等の用いるバインダー成分(d)に応じた処理を行うことにより製膜が完全に終了した状態の膜を「被膜」という。

[0168] まず(A)工程において、液状組成物をガラス基材上に塗布して、液状組成物の塗膜を形成する。なお、ここで形成される塗膜は上記液状媒体(f)を含む塗膜である。ガラス基材上への液状組成物の塗布方法は、均一に塗布される方法であれば特に限定されず、フローコート法、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、メニスカスコート法、ダイコート法など、公知の方法を用いることができる。塗布液の塗膜の厚さは、最終的に得られる被膜の厚さを考慮して決められる。

[0169] 次いで行われる（B）工程は、用いるバインダー成分（d）に応じて適宜条件が選択され、実行される。

例えば、本発明に好ましく用いられる酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主成分とするバインダー成分（d）の場合、上記（B）工程において、ガラス基材上の液状組成物の塗膜から液状媒体（f）を除去するとともに上記加水分解性ケイ素化合物等の酸化ケイ素系マトリクス原料成分を硬化させて被膜を形成する。以下に、本発明の液状組成物として、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主成分とするバインダー成分（d）を用いた液状組成物の場合の（B）工程を説明する。

[0170] この場合、（B）工程における塗膜からの液状媒体（f）の除去は、加熱および／または減圧乾燥によって行うことが好ましい。ガラス基材上に塗膜を形成した後、室温～120℃程度の温度下で仮乾燥を行うことが塗膜のレベリング性向上の観点から好ましい。通常この仮乾燥の操作中に、これと並行して液状媒体（f）が気化して除去されるため、液状媒体除去の操作は仮乾燥に含まれることになる。仮乾燥の時間、すなわち液状媒体除去の操作の時間は、被膜形成に用いる液状組成物にもよるが3秒～2時間程度であることが好ましい。

[0171] なお、この際、液状媒体（f）が十分除去されることが好ましいが、完全に除去されなくてもよい。つまり、最終的に得られる被膜の性能に影響を与えない範囲で被膜に液状媒体（f）の一部が残存することも可能である。また、上記液状媒体（f）の除去のために加熱を行う場合には、その後必要に応じて行われる酸化ケイ素系化合物の作製のための加熱と、上記液状媒体（f）の除去のための加熱、すなわち一般的には仮乾燥と、は連続して実施してもよい。

[0172] 上記のようにして塗膜から液状媒体（f）を除去した後、上記加水分解性ケイ素化合物等の酸化ケイ素系マトリクス原料成分を硬化させる。この反応は、常温下ないし加熱下に行うことができる。加熱下に硬化物（酸化ケイ素系マトリクス）を生成させる場合、硬化物が有機成分を含むことより、その

加熱温度の上限は200℃が好ましく、特に190℃が好ましい。常温においても硬化物を生成させることができることより、その加熱温度の下限は特に限定されるものではない。ただし、加熱による反応の促進を意図する場合は、加熱温度の下限は60℃が好ましく、80℃がより好ましい。したがって、この加熱温度は60～200℃が好ましく、80～190℃がより好ましい。加熱時間は、被膜形成に用いる液状組成物の組成にもよるが、数分～数時間であることが好ましい。

[0173] 以上、本発明の液状組成物として、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主成分とするバインダー成分（d）を用いた液状組成物の場合を例にして、ガラス基材上に被膜を形成させる方法を説明したが、バインダー成分（d）として他の硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を用いた場合においても、従来これらの樹脂を用いてガラス基材上に被膜を形成させるのに用いられる公知の方法を用いて被膜を形成することができる。

[0174] 本発明の液状組成物を用いて、上記のようにして形成される被膜は、優れた赤外線吸収性および紫外線吸収性を有するとともに、無色透明性も確保され、さらに耐候性にも優れるものである。上記被膜を有する本発明のガラス物品において、被膜の膜厚は、1.0～7.0μmであることが好ましく、より好ましくは1.5～5.5μmである。上記被膜の膜厚が1.0μm未満であると、紫外線吸収や赤外線吸収の効果が不十分となることがある。また、被膜の膜厚が7.0μmを越えるとクラックが発生することがある。

[0175] なお、上記被膜を有する本発明のガラス物品は、具体的には、分光光度計（日立製作所製：U-4100）を用いて測定した紫外線透過率は、ISO-9050（1990年）にしたがって測定された紫外線透過率として、3.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることが特に好ましい。

また、日射透過率はJIS-R3106（1998年）にしたがって測定された日射透過率として、45.0%以下であることが好ましく、44.0%以下であることがより好ましく、43.0%以下であることが特に好まし

い。

さらに、可視光透過率は、J I S - R 3 2 1 2 (1 9 9 8 年) にしたがって測定された可視光線透過率として、50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、74%以上であることが特に好ましい。

[0176] このように、本発明の液状組成物を用いて被膜形成されたガラス物品は、優れた赤外線吸収性および紫外線吸収性を有するとともに、無色透明性も確保され、さらに耐候性にも優れることから、屋外用ガラス物品、例えば、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラスなどへの適用が可能である。

実施例

[0177] 以下、本発明の実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に説明する例1～10が実施例であり、例11～12が比較例である。

[0178] <例で使用した市販品（商品名）の詳細>

- ・ S R - S E P : 阪本薬品工業社製、ソルビトール系ポリグリシジルエーテル
- ・ ソルミックス A P - 1 : 日本アルコール販売社製、エタノール : 2 - プロパノール : メタノール = 8 5 . 5 : 1 3 . 4 : 1 . 1 (質量比) の混合溶媒
- ・ I T O 超微粒子 : 三菱マテリアル社製 (平均一次粒径 2 0 n m)
- ・ キレスト G A : キレスト社製、ジヒドロキシエチルグリシン (アミノカルボン酸系キレート剤)
- ・ キレスト P H 2 1 0 : キレスト社製、1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸溶液 (ホスホン酸系キレート剤)
- ・ キレスト M Z - 8 : キレスト社製、アミノカルボン酸塩 (アミノカルボン酸系キレート剤)
- ・ D I S P E R B Y K の特性については、上記表 1 の通り。
- ・ T I N U V I N 4 7 7 - D W : B A S F 社製、水分散系のヒドロキシフェ

ニルトリアジン系紫外線吸収剤

・ T I N U V I N 9 9 - D W : B A S F 社製、水分散系のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

[0179] <シリル化紫外線吸収剤溶液の調製例>

2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン (B A S F 社製) 49.2 g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製) 123.2 g、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (純正化学社製) 0.8 g、酢酸ブチル (純正化学社製) 100 g を仕込み攪拌しながら 60°C に昇温し、溶解させ、120°C まで加熱し4時間反応させることにより、固形分濃度 63 質量%のシリル化紫外線吸収剤溶液を得た。

[0180] <ITO分散液Aの調製例>

ITO超微粒子の11.9 g、DISPERBYK-194の3.9 g、ソルミックスAP-1の24.2 g をボールミルを用いて48時間分散処理し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Aを得た。

[0181] <ITO分散液Bの調製例>

ITO超微粒子の11.9 g、DISPERBYK-102の1.0 g、ソルミックスAP-1の24.2 g をボールミルを用いて48時間分散処理し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Bを得た。

[0182] <ITO分散液Cの調製例>

ITO超微粒子の11.9 g、DISPERBYK-180の0.4 g、ソルミックスAP-1の24.2 g をボールミルを用いて48時間分散処理し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Cを得た。

[0183] <ITO分散液Dの調製例>

ITO超微粒子の11.9 g、DISPERBYK-190の9.0 g、ソルミックスAP-1の24.2 g をボールミルを用いて48時間分散処理

し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Dを得た。

[0184] <ITO分散液Eの調製例>

ITO超微粒子の11.9g、DISPERBYK-194の7.9g、ソルミックスAP-1の24.2gをボールミルを用いて48時間分散処理し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Eを得た。

[0185] <ITO分散液Fの調製例>

ITO超微粒子の11.9g、DISPERBYK-190の3.0g、ソルミックスAP-1の24.2gをボールミルを用いて48時間分散処理し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Fを得た。

[0186] <ITO分散液Gの調製例>

ITO超微粒子の11.9g、DISPERBYK-191の0.9g、ソルミックスAP-1の24.2gをボールミルを用いて48時間分散処理し、その後さらにソルミックスAP-1を添加してITO固形分濃度が20質量%となるように希釈し、ITO分散液Gを得た。

得られた分散液A～Gの組成を表2に示す。

[0187] <SR-SEP溶液の調製例>

SR-SEPをソルミックスAP-1で希釈し、固形分濃度30質量%のSR-SEP溶液を得た。

[0188] (例1)

ITO分散液Aの9.3g、ソルミックスAP-1の33.8g、テトラメトキシシランの11.7g、シリル化紫外線吸収剤溶液の10.4g、SR-SEP溶液の3.1g、純水の20.7g、酢酸の11.0gを仕込み、一時間攪拌して、液状組成物1を得た。得られた液状組成物1の組成を表3に示す。

その後、表面を清浄した高熱線吸収グリーンガラス(Tv:74.8%、

T_{uv} : 9.5%、T_e:48.0%、波長380nmの光の透過率:38.5%、縦10cm、横10cm、厚さ3.5cm、旭硝子社製、通称UVFL)上にスピンコート法によって液状組成物1を塗布し、大気中、180℃で30分間乾燥させた後、紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。

また、液状組成物1を25℃の恒温槽に3日間保管後、同様の方法により紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。得られた紫外線吸収膜付きガラス板の特性を以下のとおり評価した。評価結果を表4に示す。

[0189] [評価]

1) 膜厚: 触針式表面形状測定器 (ULVAC: Dektak150) を用いて、紫外・赤外線吸収膜の膜厚 [nm] を測定した。

2) 分光特性: 分光光度計 (日立製作所製: U-4100) を用いて測定し、JIS-R3212 (1998年) に従って可視光線透過率 (T_v [%])、ISO-9050 (1990年) に従って紫外線透過率 (T_{uv} [%])、およびJIS-R3106 (1998年) に従って日射透過率 (T_e [%]) を算出し、JIS-K7105 (1981年) に従ってYIを算出した。

[0190] 3) 耐摩耗性: テーバー式耐摩耗試験機を用い、JIS-R3212 (1998年) に従って、CS-10F 摩耗ホイールで1000回転の摩耗試験を行い、試験前後の曇価 (ヘイズ値) を測定し、曇価の増加量 [%] を得た。

4) 促進耐候性試験 (耐光性評価): 初期のT_{uv}が1.0になるように膜厚を調整した。具体的には、例1で得られた紫外・赤外線吸収膜は、膜厚が3.9μmであり、T_{uv}が0.3%であるので、T_{uv}が1.0になる膜厚は1.9μmとなる。そこで、膜厚が1.9μmになるように、液状組成物1を成膜し、紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。

照射照度150W/m² (300-400nm)、ブラックパネル温度83℃、湿度50RH%の条件に設定したスーパーキセノンウェザーメーター (スガ試験機: SX75) に、当該紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を設置し、1000時間経過放置する促進耐候性試験を行った。この試験後に分光特

性を測定し、試験の前後における T_{uv} [%] の差を ΔT_{uv} [%] として求めた。

[0191] (例 2)

I T O 微粒子分散液 A を I T O 微粒子分散液 B とした以外は例 1 と同様にして液状組成物 2 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。得られた液状組成物 2 の組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0192] (例 3)

I T O 微粒子分散液 A を I T O 微粒子分散液 C とした以外は例 1 と同様にして液状組成物 3 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。得られた液状組成物 3 の組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0193] (例 4)

I T O 微粒子分散液 A を I T O 微粒子分散液 D とし、その添加量を 3 倍にした以外は例 1 と同様にして液状組成物 4 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。得られた液状組成物 4 の組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0194] (例 5)

I T O 微粒子分散液 A を I T O 微粒子分散液 E とした以外は例 1 と同様にして液状組成物 5 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。得られた液状組成物 5 の組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0195] (例 6)

I T O 微粒子分散液 F の 9.3 g、キレスト G A 水溶液（固形分濃度 10

質量%)の7.4gを仕込み10分間攪拌し、ソルミックスAP-1の33.0g、テトラメトキシシランの11.7g、シリル化紫外線吸収剤溶液の10.4g、SR-SEP溶液の3.1g、純水の14.1g、酢酸の11.0gを仕込み、一時間攪拌して、液状組成物6を得た。得られた液状組成物6の組成を表3に示す。

その後、表面を清浄した高熱線吸収グリーンガラス(T_v:75.2%、T_{uv}:9.5%、波長380nmの光の透過率:38.5%、縦10cm、横10cm、厚さ3.5cm、旭硝子社製、通称UVFL)上にスピコート法によって液状組成物2を塗布し、大気中、180℃で30分間乾燥させた後、紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。

また、液状組成物2を25℃の恒温槽に3日間保管後、同様の方法により紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例1と同様に評価した。評価結果を表4に示す。

[0196] (例7)

ITO微粒子分散液Aの9.3g、キレストPH210の0.15gを仕込み10分間攪拌し、AP-1の36.2g、テトラメトキシシランの10.7g、シリル化紫外線吸収剤溶液の10.5g、SR-SEP溶液の4.2g、純水の18.9g、酢酸の10.1gを仕込み、一時間攪拌して、液状組成物7を得た。得られた液状組成物7の組成を表3に示す。

その後、表面を清浄した高熱線吸収グリーンガラス(T_v:75.2%、T_{uv}:9.5%、波長380nmの光の透過率:38.5%、縦10cm、横10cm、厚さ3.5cm、旭硝子社製、通称UVFL)上にスピコート法によって液状組成物3を塗布し、大気中、180℃で30分間乾燥させた後、紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。

また、液状組成物3を25℃の恒温槽に3日間保管後、同様の方法により紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例1と同様に評価した。評価結果を表4に示す。

[0197] (例8)

I T O 微粒子分散液 A の 9. 3 g、キレスト M Z - 8 の 1. 2 g を仕込み 1 0 分間攪拌し、A P - 1 の 3 3. 0 g、テトラメトキシシランの 1 1. 7 g、シリル化紫外線吸収剤溶液の 1 0. 4 g、S R - S E P 溶液の 3. 1 g、純水の 2 0. 2 g、酢酸の 1 1. 0 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 8 を得た。得られた液状組成物 8 の組成を表 3 に示す。

その後、表面を清浄した高熱線吸収グリーンガラス (T v : 7 5. 2 %、T u v : 9. 5 %、波長 3 8 0 n m の光の透過率 : 3 8. 5 %、縦 1 0 c m、横 1 0 c m、厚さ 3. 5 c m、旭硝子社製、通称 U V F L) 上にスピコート法によって液状組成物 4 を塗布し、大気中、1 8 0 ° C で 3 0 分間乾燥させた後、紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。

また、液状組成物 4 を 2 5 ° C の恒温槽に 3 日間保管後、同様の方法により紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を得た。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0198] (例 9)

I T O 分散液 A の 1 0. 2 g、ソルミックス A P - 1 の 2 3. 4 g、テトラメトキシシランの 1 2. 7 g、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 5. 1 1 g、T I N U V I N - 4 7 7 D W の 1 0. 8 g、S R - S E P 溶液の 3. 3 g、純水の 2 2. 5 g、酢酸の 1 2. 0 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 9 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。得られた液状組成物 9 の組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0199] (例 1 0)

I T O 分散液 A の 9. 5 g、ソルミックス A P - 1 の 2 7. 0 g、テトラメトキシシランの 1 2. 7 g、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 5. 1 1 g、T I N U V I N - 9 9 D W の 1 2. 0 g、S R - S E P 溶液の 3. 3 g、純水の 2 2. 5 g、酢酸の 1 2. 0 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 1 0 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付き

ガラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1 と同様に評価した。得られた液状組成物 1 0 の組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0200] (例 1 1)

I T O 微粒子分散液 A を I T O 微粒子分散液 F とした以外は例 1 と同様に
して液状組成物 1 1 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガ
ラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1
と同様に評価した。得られた液状組成物 1 1 の組成を表 3 に、評価結果を表
4 に示す。

[0201] (例 1 2)

I T O 微粒子分散液 A を I T O 微粒子分散液 G とした以外は例 1 と同様に
して液状組成物 1 0 を作製し、例 1 と同様にして紫外・赤外線吸収膜付きガ
ラス板を作製した。得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の特性を例 1
と同様に評価した。得られた液状組成物 1 2 の組成を表 3 に、評価結果を表
4 に示す。

[0202]

[表2]

C		A	B	C	D	E	F	G
赤外線吸 収剤(a)	種類	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
	添加量(e)(X)	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
分散剤 (c)	種類	DISPERBYK-194	DISPERBYK-102	DISPERBYK-180	DISPERBYK-190	DISPERBYK-194	DISPERBYK-190	DISPERBYK-191
	添加量(e)(Y)	3.9	1.0	0.4	9.0	7.9	3.0	0.9
	不揮発分	53.0%	90.0%	79.0%	40.0%	53.0%	40.0%	40.0%
	ITOに対する質 量比(R=Y/ X)	17.0%	8.0%	3.0%	30.0%	35.0%	10.0%	3.0%
	酸価(G)	70	100	95	10	70	10	30
	アミン価(H)	-	-	95	-	-	-	20
	酸価+アミン価 (S=G+H)	70	100	190	10	70	10	50
積 (R×S)	11.9	8.0	5.7	3.0	24.5	1.0	1.5	

[0203]

[表3]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
液状組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ITO分散液	A	B	C	D	E	A	A	A	A	A	F	G
紫外線吸収剤(a)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.4	11.0	10.1	10.1	13.8	13.8
紫外線吸収剤(b)	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系	トリアジン系	ベンゾトリアゾール系	ベンゾフェノン系	ベンゾフェノン系
分散剤(c)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.4	11.0	11.7	10.1	13.8	13.8
キレート剤(e)	17.4	7.6	2.7	30.3	35.2	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	10.1	3.0
	-	-	-	-	-	アミノカルボン酸系	ホスホン酸系	アミノカルボン酸系	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	38.4	7.9	38.9	-	-	-	-

[0204]

[表4]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
調整直後に 作製した膜	膜厚 [μm]	3.9	4.0	4.1	4.0	4.1	4.0	3.9	4.0	4.0	4.0	4.0
	T_v [%]	74.0	73.8	74.0	74.1	73.9	74.0	74.1	74.0	74.0	74.0	74.0
	T_{uv} [%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.5	0.3
	T_e [%]	42.2	42.1	42.0	42.1	42.0	42.1	42.0	42.1	42.1	42.0	42.0
	γ_I	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	3.7	3.1	4.4	5.0	3.9	5.5
	曇りの 量増加 [%]	2.0	1.8	2.1	2.2	1.9	2.3	2.5	1.7	2.3	2.4	2.4
	膜厚 [μm]	1.9	2.0	1.9	1.8	2.0	1.9	1.8	2.0	1.8	1.7	1.8
	ΔT_{uv} [%]	3.8	3.7	3.6	3.7	3.1	2.5	2.5	3.1	3.5	3.7	4.9
	膜厚 [μm]	3.9	4.0	4.1	4.0	4.1	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	4.0
	T_v [%]	74.0	73.8	74.0	74.1	73.9	74.0	73.9	74.1	74.0	74.0	74.0
	T_{uv} [%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.4	0.3
	γ_I	5.6	5.5	5.6	5.8	4.9	4.3	3.3	4.6	5.7	5.8	7.7
保管後に作 製した膜	曇りの 量増加 [%]	1.9	1.9	2.3	2.0	2.2	2.1	2.4	2.0	2.3	2.4	2.2
	膜厚 [μm]	1.9	2.0	1.9	1.8	2.0	1.9	1.8	2.0	1.7	1.8	1.9
	ΔT_{uv} [%]	4.3	4.0	4.0	4.6	3.1	2.7	2.5	3.2	4.0	5.1	5.0

[0205] 表4からわかるように、本発明の液状組成物である例1～例8の液状組成

物を用いて被膜形成されたガラス物品は、優れた赤外線吸収性および紫外線吸収性を有し、無色透明性も確保され、さらに耐候性にも優れる。

産業上の利用可能性

[0206] 本発明の液状組成物を用いて被膜形成されたガラス物品は、優れた赤外線吸収性および紫外線吸収性を有し、無色透明性も確保され、さらに耐候性にも優れることから、屋外用ガラス物品、例えば、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラスなどへの適用が可能である。

なお、2011年3月24日に出願された日本特許出願2011-066745号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1]

錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される1種以上を含む赤外線吸収剤(a)、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤(b)、分散剤(c)、バインダー成分(d)、および液状媒体(f)を含有する被膜形成用の液状組成物であって、

(I) 分散剤(c)が酸価および/またはアミン価を有する分散剤であり、その酸価とアミン価の合計値(mg KOH/g)と、前記赤外線吸収剤(a)に対する前記分散剤(c)の質量比との積が2~30(mg KOH/g)となる含有量で前記分散剤(c)を含有する、

(II) 前記分散剤(c)が酸価が5~200mg KOH/gの分散剤であり、前記分散剤を前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して11~40質量部の割合で含有する、

または、

(III) 前記液状組成物がさらに前記赤外線吸収剤(a)と錯体を形成しうるキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤(e)を含有し、前記分散剤(c)を、前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して0.

1~40質量部の割合で、かつ、前記分散剤(c)の酸価とアミン価の合計値(mg KOH/g)と、前記赤外線吸収剤(a)に対する前記分散剤(c)の質量比との積が0~30(mg KOH/g)となる量で、含有し、前記キレート剤(e)を前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して2~50質量部の割合で含有する、

ことを特徴とする液状組成物。

[請求項2]

前記(I)の場合において、分散剤(c)が、酸価が40~200mg KOH/g、アミン価が0~10mg KOH/gである分散剤、酸価が0~10mg KOH/g、アミン価が40~200mg KOH

／gである分散剤、または、酸価が5～30mg KOH／g、アミン価が5～30mg KOH／gである分散剤である、請求項1に記載の液状組成物。

- [請求項3] 前記(I)または(II)の場合において、前記液状組成物がさらに、前記赤外線吸収剤(a)と錯体を形成しうるキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤(e)を含有する、請求項1または2に記載の液状組成物。
- [請求項4] 前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して前記キレート剤(e)を2～50質量部の割合で含有する、請求項3に記載の液状組成物。
- [請求項5] 前記キレート剤(e)がアミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、およびキレート金属塩からなる群から選択される1種以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の液状組成物。
- [請求項6] 前記バインダー成分(d)100質量部に対して、前記赤外線吸収剤(a)を1～80質量部の割合で、および前記紫外線吸収剤(b)を1～50質量部の割合で、それぞれ含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の液状組成物。
- [請求項7] 前記紫外線吸収剤(b)が水酸基含有ベンゾフェノン系化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の液状組成物。
- [請求項8] 前記紫外線吸収剤(b)が、加水分解性基を有するシリル基が結合した紫外線吸収剤である、請求項1～7のいずれか1項に記載の液状組成物。
- [請求項9] 前記赤外線吸収剤(a)が錫ドープ酸化インジウムである、請求項1～8のいずれか1項に記載の液状組成物。
- [請求項10] 前記バインダー成分(d)が酸化ケイ素系マトリクス原料成分である、請求項1～9のいずれか1項に記載の液状組成物。
- [請求項11] 前記バインダー成分(d)がさらにポリエポキシド類を含む、請求

項 10 に記載の液状組成物。

[請求項12] ガラス基材と、前記ガラス基材の少なくとも一部の表面に請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の液状組成物を用いて形成された被膜とを有するガラス物品。

[請求項13] 前記被膜の膜厚が 1.0～7.0 μm である、請求項 12 に記載のガラス物品。

[請求項14] 錫ドーパ酸化インジウム、アンチモンドーパ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される 1 種以上を含む赤外線吸収剤 (a) と、酸価および/またはアミン価を有する分散剤 (c) と、分散媒とを混合して分散液を得る工程 (1)、および

前記分散液と、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される 1 種以上を含む紫外線吸収剤 (b) と、バインダー成分 (d) とを混合する工程 (2) を含む被膜形成用の液状組成物の製造方法であって、

前記工程 (1) において、前記分散剤 (c) の酸価とアミン価の合計値 (mg KOH/g) と、前記赤外線吸収剤 (a) に対する前記分散剤 (c) の質量比との積が 2～30 (mg KOH/g) となるように、前記分散液における前記分散剤 (c) の含有量を調整する、または、

前記工程 (1) において、前記分散剤 (c) が酸価が 5～200 mg KOH/g の分散剤であり、前記分散液における前記分散剤 (c) の含有量を、前記赤外線吸収剤 (a) 100 質量部に対する割合として 11～40 質量部となるように調整する、ことを特徴とする製造方法。

[請求項15] 前記工程 (1) と工程 (2) の間に、さらに、前記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成しうるキレート剤であって、前記形成された錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤 (e) を前記分散液に添加し混合する工程 (1') を含む、請求項 14 に記載

の組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, C09D1/00(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)

C09D201/00, C09D1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-143878 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims 1 to 7; paragraphs [0001] to [0005], [0014] to [0018], [0025], [0042]; examples 5, 6 (Family: none)	1-15
Y	JP 2007-106826 A (Hiromitsu FURUICHI), 26 April 2007 (26.04.2007), claims 1 to 7; paragraph [0022]; examples 1, 2 (Family: none)	1-15
Y	WO 2010/140688 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 1 to 15; paragraphs [0110], [0158] to [0162]; examples 1 to 9 (Family: none)	1-15

 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
21 May, 2012 (21.05.12)Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-51981 A (Unitika Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims 1 to 13; paragraph [0030]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-15
Y	JP 2001-89710 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), claims 1 to 15; paragraphs [0023], [0044]; examples 1 to 39 & US 6497964 B1 & EP 1070750 A2	1-15
A	WO 2010/055845 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims 1 to 11; examples 1 to 5 & CN 102209756 A	1-15
A	JP 2010-272514 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1 to 8; examples 1 to 17 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, C09D1/00(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 (IPC)) Int.Cl. C09D201/00, C09D1/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
Y	JP 2006-143878 A (東洋インキ製造株式会社) 2006.06.08, 請求項1-7、段落【0001】-【0005】、【0014】-【0018】、【0025】、【0042】、実施例5、6 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2007-106826 A (古市 弘光) 2007.04.26, 請求項1-7、段落【0022】、実施例1、2 (ファミリーなし)	1-15
Y	WO 2010/140688 A1 (旭硝子株式会社) 2010.12.09, 請求項1-15、段落【0110】、【0158】-【0162】、例1-9 (ファミリーなし)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 21.05.2012	国際調査報告の発送日 29.05.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 増永 淳司 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 4511

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
Y	JP 2009-51981 A (ユニチカ株式会社) 2009.03.12, 請求項 1-13、段落【0030】、実施例 1-7 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2001-89710 A (信越化学工業株式会社) 2001.04.03, 請求項 1-15、段落【0023】、【0044】、実施例 1-39 & US 6497964 B1 & EP 1070750 A2	1-15
A	WO 2010/055845 A1 (積水化学工業株式会社) 2010.05.20, 請求項 1-11、実施例 1-5 & CN 102209756 A	1-15
A	JP 2010-272514 A (出光興産株式会社) 2010.12.02, 請求項 1-8、実施例 1-17 (ファミリーなし)	1-15