【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第１区分
【発行日】平成18年12月7日(2006.12.7)

【公開番号】特開2005-213112(P2005-213112A)
【公開日】平成17年8月11日(2005.8.11)
【年通号数】公開・登録公報2005-031
【出願番号】特願2004-23910(P2004-23910)
【国際特許分類】
Ｃ０３Ｃ　17/34　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０３Ｃ　17/34　　Ｚ

【手続補正書】
【提出日】平成18年10月19日(2006.10.19)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項２】
　第１層被膜中のマトリクスが酸化ケイ素からなることを特徴とする請求項１に記載の着色膜付きガラス。
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項３】
　第１層被膜中の顔料の存在比が、質量比で［コバルトブルー微粒子顔料］／［黒色系無機顔料］＝５０／５０～９９／１である請求項１及び２に記載の着色膜付きガラス。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００７】
　本発明は前記問題点に鑑み、膜のクラックを抑制し、透過率が高く、非膜面側の反射率が高く、紫外線透過率が低く、非膜面反射色がブルーであり、透過色がグレーである色調を持った着色膜付きガラスを提供する。また、安価な材料で構成される前記着色膜付きガラスを提供する。さらに、前記着色膜付きガラスを安価に製造できる着色膜付きガラス製造方法を提供する。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００８】
　本発明は、すなわち下記〔１〕～〔１０〕を提供する。
〔１〕

ガラス基板上に、
平均粒子径１００ｎｍ以下であるコバルトブルー微粒子顔料と平均粒子径１００ｎｍ以下の黒色系無機顔料とが酸化ケイ素を含むマトリクス中に分散された０．０５～２μｍの膜厚の第１層被膜と、
ＣｅとＴｉとを含む酸化物からなる０．１～１μｍの膜厚の第２層被膜とが、ガラス基板側からこの順に積層され、
コバルトブルー微粒子顔料が、ＣｏとＡｌとを含む酸化物からなる微粒子からなり、
前記黒色系無機顔料が、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＣｒからなる群から選ばれる１種以上の金属の酸化物の微粒子からなり、
前記第１層被膜は、前記マトリクス中に、［コバルトブルー微粒子顔料＋黒色系無機顔料］／［マトリクス］の質量比が１０／０．５～１０／２０の比率で顔料が分散された膜であることを特徴とする着色膜付きガラス。
〔２〕
第１層被膜中のマトリクスが酸化ケイ素からなることを特徴とする〔１〕に記載の着色膜付きガラス。
〔３〕
ＪＩＳ－Ｚ８７２２（２０００年）に定められる第１層被膜中の顔料の存在比が、質量比で［コバルトブルー微粒子顔料］／［黒色系無機顔料］＝５０／５０～９９／１である〔１〕及び〔２〕に記載の着色膜付きガラス。
〔４〕
第２層被膜中のＣｅ酸化物、Ｔｉ酸化物の存在比が、質量比で［Ｃｅ酸化物］／［Ｔｉ酸化物］＝９０／１０～５０／５０である〔１〕～〔３〕に記載の着色膜付きガラス。
〔５〕
ＪＩＳ－Ｒ３１０６（１９９８年）に定められる可視光透過率が７０％以上であることを特徴とする〔１〕～〔４〕いずれか１項に記載の着色膜付きガラス。
〔６〕
４００ｎｍ～７８０ｎｍでの反射率の極大値が２０％以上であることを特徴とする〔１〕～〔５〕に記載の着色膜付きガラス。
〔７〕
反射率が極大を迎える波長が４３０ｎｍ～５００ｎｍであることを特徴とする〔１〕～〔６〕に記載の着色膜付きガラス。
〔８〕
ＪＩＳ－Ｚ８７２２（２０００年）に定められるＣＩＥ色度座標において、Ｃ光源、２度視野による透過色調ｘが（０．３０５０～０．３２００）ｙが（０．３１００～０．３２３２）の範囲にあることを特徴とする〔１〕～〔７〕に記載の着色膜付きガラス。
〔９〕
コバルトブルー微粒子顔料、黒色系無機顔料の少なくともいずれかの顔料が、ガラスマトリクス中で結晶化させた後、ガラスマトリクス成分を除去する製法によって得られる顔料であることを特徴とする〔１〕～〔８〕に記載の着色膜付きガラス。
〔１０〕
平均粒子径１００ｎｍ以下であるコバルトブルー微粒子顔料及び平均粒子径１００ｎｍ以下のＣｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＣｒから選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物微粒子からなる黒色系無機顔料と、加熱により酸化ケイ素となる有機ケイ素化合物とを含む塗布液を基板上に塗布して硬化させて下層被膜を形成させ、該膜上に加熱によりＣｅ、Ｔｉの酸化物になる組成物を塗布して上層被膜とした後に基板温度２００℃～７５０℃で熱処理することにより、第１層被膜、第２層被膜形成することを特徴とする〔１〕～〔９〕に記載の着色膜付きガラスの製造方法。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】
本発明は、基板上に平均粒子径１００ｎｍ以下であるコバルトブルー微粒子顔料及び平均粒子径１００ｎｍ以下のＣｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＣｒから選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物微粒子からなる黒色系無機顔料が酸化ケイ素を含むマトリクス中で質量比にして［コバルトブルー微粒子顔料＋黒色系無機顔料］/［マトリクス］＝１０/０．５～１０/２０の比率で分散された第１層被膜が０．０５～２μｍの厚みで形成され、ＣｅとＴｉとを含む酸化物からなる第２層被膜が０．１μｍ～１μｍの厚みで積層されていることを特徴とする着色膜付きガラスを提供する。
以下に本発明の構成要素について詳細に説明する。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
酸化ケイ素を含むマトリクスは、コバルトブルー微粒子顔料及び黒色系無機顔料の結合剤として働いて基板への密着性や被膜硬度を高める働きを有する。ここで言う酸化ケイ素とは、厳密な意味でSiO_2となっている必要はなく、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉシロキサン結合からなるガラス質材料であればよい。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１７】
また、黒色系無機顔料としては、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎの酸化物からなる複合酸化物（以下、Ｃｕ－Ｆｅ－Ｍｎ複合酸化物という）の微粒子もしくはＣｕ、Ｍｎ、Ｃｏ複合酸化物の微粒子からなる黒色系無機顔料を用いると好ましい。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２９】
以下、本発明の実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、得られた着色膜付きガラスを以下のとおり評価した。また、図２に示すように、ガラス基板３上にガラス基板から数えて、第１層被膜２、第２層被膜１を被覆した。
１）膜厚：触針式膜厚計（Ｓｌｏａｎ社製、Ｄｅｋｔａｋ３０３０）により着色膜の厚さを測定した。
２）可視光透過率（Ｔｖ）：分光光度計（日立製作所製：Ｕ－３５００）により３８０～７８０ｎｍの着色膜付きガラスの透過率を測定し、ＪＩＳ－Ｒ３１０６（１９９８年）により可視光透過率を算出した。
３）紫外線透過率（Ｔｕｖ）：分光光度計（日立製作所製：Ｕ－３５００）により３００～７８０ｎｍの着色膜付きガラスの透過率を測定し、ＩＳＯ－９０５０（１９９０年）により紫外線透過率を算出した。
４）膜面及びガラス面での反射ピーク波長（λｐ、λｐ-ｏ）及び反射率（ＲＶ、Ｒｖ－ｏ）：分光光度計（日立製作所製：Ｕ－３５００）により４００～７８０ｎｍの着色膜付きガラスの反射極大の反射率とその時のピーク波長を測定した。また、反射の色調は、４

００～７８０ｎｍの反射極大のピーク波長として表した。
５）ＣＩＥ色度座標（ｘ、ｙ）：分光光度計（日立製作所製：Ｕ－３５００）により３８０～７８０ｎｍの着色膜付きガラスの透過率及びガラスの反射率を測定し、ＪＩＳ－Ｚ８７２２（２０００年）により色度座標ｘ、ｙを算出した。
６）クラックの評価：１０ｃｍ角四方の大きさの膜付きガラスについて、クラックの有無を目視で評価した。