

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5541227号  
(P5541227)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 3 C 27/12 (2006.01)** C O 3 C 27/12 L  
 C O 3 C 27/12 D

請求項の数 11 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-119469 (P2011-119469)  
 (22) 出願日 平成23年5月27日 (2011.5.27)  
 (65) 公開番号 特開2012-246183 (P2012-246183A)  
 (43) 公開日 平成24年12月13日 (2012.12.13)  
 審査請求日 平成25年5月14日 (2013.5.14)

(73) 特許権者 000183303  
 住友金属鉱山株式会社  
 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 (74) 代理人 100091362  
 弁理士 阿仁屋 節雄  
 (74) 代理人 100090136  
 弁理士 油井 透  
 (74) 代理人 100105256  
 弁理士 清野 仁  
 (72) 発明者 藤田 賢一  
 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金  
 属鉱山株式会社 市川研究所内  
 審査官 岡田 隆介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法、熱線遮蔽微粒子含有組成物、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物を用いた熱線遮蔽膜、当該熱線遮蔽膜を用いた熱線遮蔽合わせ透明基材、および、それらの

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2.2 < z < 3.0$ ) で示されかつ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子と、分散剤とを、沸点120℃以下の有機溶剤へ前記複合タングステン酸化物微粒子の濃度が5～50質量%となるように分散し、さらに機械的に分散させて、当該複合タングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を40nm以下とした分散液を得る第1工程と、

前記第1工程で得られた分散液に可塑剤を混合して混合物を得る第2工程と、

前記第2工程で得られた混合物を、攪拌しながら減圧乾燥して熱線遮蔽微粒子含有組成物とし、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物に残留する前記有機溶剤の含有率を5質量%以下にする第3工程とを、有することを特徴とする熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法。

但し、前記分散剤は、分子量  $M_w 2000 \sim 200000$  酸価  $1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であるカルボキシル基を官能基として有するアクリル-スチレン共重合体系分散剤、分子量  $M_w 2000 \sim 200000$  アミン価  $5 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$  であるアミンを含有する基を官能基として有するアクリル系分散剤、から選択される1種以上である。

【請求項2】

前記有機溶剤が、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法。

10

20

## 【請求項3】

前記可塑剤が、トリエチレングリコールの脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項1または2記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法。

## 【請求項4】

前記複合タングステン酸化物微粒子が、Si、Ti、Zr、Alの1種類以上を含有する化合物によって表面処理されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法。

## 【請求項5】

一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2 < z < 3.0$ ) で示されかつ六方晶の結晶構造を持つ分散平均粒子径40nm以下の複合タングステン酸化物微粒子と、沸点120以下の有機溶剤と、分散剤と、可塑剤とを含有し、

前記沸点120以下の有機溶剤の含有率が、5質量%以下であり、

前記分散剤は、分子量Mw2000～200000酸価1～50mg KOH/gであるカルボキシル基を官能基として有するアクリル-スチレン共重合体系分散剤、分子量Mw2000～200000アミン価5～100mg KOH/gであるアミンを含有する基を官能基として有するアクリル系分散剤、から選択される1種以上であることを特徴とする熱線遮蔽微粒子含有組成物。

## 【請求項6】

一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2 < z < 3.0$ ) で示されかつ六方晶の結晶構造を持つ、分散平均粒子径40nm以下の複合タングステン酸化物微粒子と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを含有し、沸点120以下の有機溶剤の含有率(残留率)が0質量%を超え0.06質量%以下であることを特徴とする熱線遮蔽膜。

## 【請求項7】

前記有機溶剤が、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載の熱線遮蔽膜。

## 【請求項8】

前記可塑剤が、トリエチレングリコールの脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項6または7記載の熱線遮蔽膜。

## 【請求項9】

請求項5記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを混練し、フィルム状に成形することにより製造されたことを特徴とする熱線遮蔽膜。

## 【請求項10】

請求項5記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを混練した後に、フィルム状に成形することを特徴とする熱線遮蔽膜の製造方法。

## 【請求項11】

請求項6～9のいずれか記載の熱線遮蔽膜が二枚の透明基材の間に存在していることを特徴とする熱線遮蔽合わせ透明基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、可視光透過性が良好でかつ優れた熱線遮蔽機能を有する合わせガラス用中間膜の製造に適用される熱線遮蔽微粒子含有組成物とその製造方法に係り、さらには、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物を用いた熱線遮蔽膜、当該熱線遮蔽膜を用いた熱線遮蔽合わせ透明基材に関する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

自動車用などに用いられる安全ガラスとして、2枚の板ガラス間にポリビニルアセタール樹脂等を含む中間膜を挟み込んで合わせガラスを構成したものが用いられている。さらに、当該中間膜に熱線遮蔽機能を持たせ、当該合わせガラスにより入射する太陽エネルギーを遮断して冷房負荷や人の熱暑感の軽減を目的とした合わせガラスが提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

例えば、特許文献1には、一对の板ガラス間に、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な粒径の酸化錫または酸化インジウムから成る熱線遮蔽性金属酸化物を含有した軟質樹脂層を存在させた合わせガラスが開示されている。

## 【 0 0 0 4 】

また、特許文献2には、少なくとも2枚の板ガラスの間に、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moといった金属、当該金属の酸化物、窒化物、硫化物、または、当該金属へのSbやFのドーブ物、または、これらの複合物が分散している中間層を設けた構成を有する合わせガラスが開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

また、特許文献3には、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ から成る微粒子と、有機ケイ素または有機ケイ素化合物から成るガラス成分とを、透明板状部材の間に存在させた自動車用窓ガラスが開示されている。

## 【 0 0 0 6 】

さらに、特許文献4には、少なくとも2枚の透明ガラス板状体の間に3層から成る中間層を設け、中間層のうち第2層の中間層にSn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moといった金属、当該金属の酸化物、窒化物、硫化物、または、当該金属へのSbやFのドーブ物、または、これらの複合物を分散させ、他方、第1層および第3層の中間層を樹脂層とした合わせガラスが開示されている。

## 【 0 0 0 7 】

一方、本件出願人は、熱線遮蔽機能を有する中間層を2枚の板ガラス間に存在させて成り、この中間層が、六ホウ化物微粒子単独若しくは六ホウ化物微粒子とITO微粒子および/またはATO微粒子とビニル系樹脂を含有する中間膜により構成された熱線遮蔽用合わせガラス、あるいは、上記中間層が、少なくとも一方の板ガラスの内側に位置する面に形成された上記微粒子が含まれる熱線遮蔽膜と、上記2枚の板ガラス間に存在されるビニル系樹脂を含有する中間膜とで構成された熱線遮蔽用合わせガラスを特許文献5として開示している。

## 【 0 0 0 8 】

一方、近赤外線領域の遮蔽機能を有する微粒子として、上述したITO微粒子、ATO微粒子や六ホウ化物微粒子の他に、複合タングステン酸化物微粒子が知られている。本発明者らは、合わせガラスの中間膜を、ポリビニルアセタール樹脂の代わりに紫外線硬化樹脂と複合タングステン化合物と六ホウ化物とを組み合わせた中間膜を特許文献6に開示している。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 : 特開平 8 - 2 1 7 5 0 0 号公報

【 特許文献 2 】 : 特開平 8 - 2 5 9 2 7 9 号公報

【 特許文献 3 】 : 特開平 4 - 1 6 0 0 4 1 号公報

【 特許文献 4 】 : 特開平 1 0 - 2 9 7 9 4 5 号公報

【 特許文献 5 】 : 特開平 2 0 0 1 - 8 9 2 0 2 号公報

【 特許文献 6 】 : 特開 2 0 1 0 - 2 0 2 4 9 5 号公報

## 【 発明の開示 】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

しかしながら、本発明者らが更なる検討を行った結果、以下の課題が見出された。

第1の課題は、特許文献1～4に記載された従来技術に係る合わせガラスでは、上述したように、いずれも高い可視光透過率が求められたときの熱線遮蔽機能が十分でないことである。さらに透明基材の曇り具合を示すヘイズ値は、車両用窓材で1%以下、建築用窓材で3%以下とする必要があるのに対し、例えば、特許文献5に記載された熱線遮蔽用合わせガラスにおいても、未だ改善の余地を有していた。

## 【0011】

第2の課題は、各種窓材に用いられる熱線遮蔽合わせ透明基材等には、光学的特性に加えて機械的特性も求められることである。具体的には、安全ガラス等の合わせガラス等には、貫通への耐性が求められる。従来、合わせガラス等に貫通耐性を付与する為、中間層には、ポリビニルアセタール樹脂が用いられてきた。しかしながら、後述するように第1の課題を解決できる複合タングステン酸化物微粒子を、ポリビニルアセタール樹脂に分散させる方法は見出されていなかった。そこで、次善の策として、例えば特許文献6に記載するように、ポリビニルアセタール樹脂を紫外線硬化樹脂に代替し、紫外線硬化樹脂に複合タングステン化合物と六ホウ化物とを含有させた熱線遮蔽膜を開示した。しかし、市場では安全ガラス等の機械的強度充足の観点から、中間層用の樹脂としてポリビニルアセタール樹脂を要望する声が高い。

## 【0012】

本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、可視光透過率が高く、高い熱線遮蔽特性を有し、ヘイズ値は小さく、生産コストの安価な合わせガラス用の中間膜を提供する為の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法、熱線遮蔽微粒子含有組成物、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物を用いた熱線遮蔽膜、当該熱線遮蔽膜を用いた熱線遮蔽合わせ透明基材、および、それらの製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

前記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、本発明者等は、可塑剤中に複合タングステン酸化物の微粒子を分散させた熱線遮蔽微粒子含有組成物という、全く新規な概念に想到した。当該概念は、ポリビニルアセタール樹脂へ、可塑剤と同時期に当該光学的特性を有する微粒子を投入した後、均一に分散させようとした従来発想とは全く異なるものである。具体的には、上述した熱線遮蔽微粒子含有組成物という段階を経ることで、複合タングステン酸化物微粒子と可塑剤とを十分に分散させた状態で、ポリビニルアセタール樹脂中へ投入するのである。この結果、複合タングステン酸化物の微粒子は、当該可塑剤の作用である「樹脂の間隙に入り込むことで樹脂が規則正しく配向するのを阻害しガラス遷移点以下でもアモルファス状態を維持する」効果に助けられながら、ポリビニルアセタール樹脂中へ均一に分散していくのではないかと考えられる。

## 【0014】

本発明者らは、一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuのうちの1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2.2 < z < 3.0$ ) で示され、かつ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子と、分散剤とを、有機溶剤に分散して得られる分散液に、可塑剤を混合した後、減圧乾燥法等により前記有機溶剤を5質量%以下まで除去することで製造される熱線遮蔽微粒子含有組成物を見出した。

そして、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物をポリビニルブチラール樹脂と混練し、かつ、押出成形法、カレンダー成形法等公知の方法により、フィルム状に成形することによって、可視光領域に透過率の極大を持つと共に近赤外域に強い吸収をもつような熱線遮蔽合わせガラス用熱線遮蔽中間膜の作製が可能となることを見出すに至った。本発明はこのような技術的発見に基づき完成されたものである。

## 【0015】

10

20

30

40

50

すなわち、上述の課題を解決する第1の発明は、

一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2 < z < 3.0$ )で示されかつ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子と、分散剤とを、沸点120以下の有機溶剤へ複合前記タングステン酸化物微粒子の濃度が5～50質量%となるように分散し、さらに機械的に分散させて、当該複合タングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を40nm以下とした分散液を得る第1工程と、

前記第1工程で得られた分散液に可塑剤を混合して混合物を得る第2工程と、

前記第2工程で得られた混合物を、攪拌しながら減圧乾燥して熱線遮蔽微粒子含有組成物とし、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物に残留する前記有機溶剤の含有率を5質量%以下にする第3工程とを、有することを特徴とする熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法である。

10

但し、前記分散剤は、分子量  $M_w 2000 \sim 200000$  酸価  $1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であるカルボキシル基を官能基として有するアクリル-スチレン共重合体系分散剤、分子量  $M_w 2000 \sim 200000$  アミン価  $5 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$  であるアミンを含有する基を官能基として有するアクリル系分散剤、から選択される1種以上である。

第2の発明は、

前記有機溶剤が、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールから選択される少なくとも1種であることを特徴とする第1の発明記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法である。

20

第3の発明は、

前記可塑剤が、トリエチレングリコールの脂肪酸エステルであることを特徴とする第1または第2の発明記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法である。

第4の発明は、

前記複合タングステン酸化物微粒子が、Si、Ti、Zr、Alの1種類以上を含有する化合物によって表面処理されていることを特徴とする第1～第3の発明のいずれか記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法である。

第5の発明は、

一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2 < z < 3.0$ )で示されかつ六方晶の結晶構造を持つ分散平均粒子径40nm以下の複合タングステン酸化物微粒子と、沸点120以下の有機溶剤と、分散剤と、可塑剤とを含有し、

30

前記沸点120以下の有機溶剤の含有率が、5質量%以下であり、

前記分散剤は、分子量  $M_w 2000 \sim 200000$  酸価  $1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であるカルボキシル基を官能基として有するアクリル-スチレン共重合体系分散剤、分子量  $M_w 2000 \sim 200000$  アミン価  $5 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$  であるアミンを含有する基を官能基として有するアクリル系分散剤、から選択される1種以上であることを特徴とする熱線遮蔽微粒子含有組成物である。

第6の発明は、

40

一般式  $M_y W O_z$  (但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、 $0.1 < y < 0.5$ 、 $2 < z < 3.0$ )で示されかつ六方晶の結晶構造を持つ、分散平均粒子径40nm以下の複合タングステン酸化物微粒子と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを含有し、沸点120以下の有機溶剤の含有率(残留率)が0質量%を超え0.06質量%以下であることを特徴とする熱線遮蔽膜である。

第7の発明は、

前記有機溶剤が、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールから選択される少なくとも1種であることを特徴とする第6の発明記載の熱線遮蔽膜である。

50

第 8 の発明は、

前記可塑剤が、トリエチレングリコールの脂肪酸エステルであることを特徴とする第 6 または第 7 の発明記載の熱線遮蔽膜である。

第 9 の発明は、

第 5 の発明記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを混練し、フィルム状に成形することにより製造されたことを特徴とする熱線遮蔽膜である。

第 10 の発明は、

第 5 の発明記載の熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを混練した後に、フィルム状に成形することを特徴とする熱線遮蔽膜の製造方法である。

10

第 11 の発明は、

第 6 ~ 第 9 の発明のいずれか記載の熱線遮蔽膜が二枚の透明基材の間に存在していることを特徴とする熱線遮蔽合わせ透明基材である。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物を、ポリビニルアセタール樹脂へ添加して混合し混練することで、ポリビニルアセタール樹脂を主成分としながら、熱線遮蔽効果の高い複合タングステン酸化物微粒子を含有し、優れた光学的特性を発揮する熱線遮蔽膜と、当該熱線遮蔽膜を用いた熱線遮蔽合わせ透明基材を得ることが出来た。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について、熱線遮蔽微粒子含有組成物とその製造方法、熱線遮蔽微粒子含有組成物を用いた熱線遮蔽膜および当該熱線遮蔽膜を用いた熱線遮蔽合わせ透明基材の順で詳細に説明する。

【0018】

[1] 熱線遮蔽微粒子含有組成物

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物は、熱線遮蔽機能を有する微粒子、分散剤、有機溶剤、および可塑剤、さらに所望によりその他の添加剤を含有している。

以下、熱線遮蔽微粒子含有組成物の各々の成分について説明する。

30

【0019】

(1) 熱線遮蔽機能を有する微粒子

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物に用いられる熱線遮蔽機能を有する微粒子は、複合タングステン酸化物微粒子である。複合タングステン酸化物微粒子は、近赤外線領域、特に波長 1000 nm 以上の光を大きく吸収するため、その透過色調はブルー系の色調となるものが多い。

当該複合タングステン酸化物微粒子の粒子径は、その使用目的によって適宜選定することができる。例えば、透明性を保持した応用に使用する場合は、当該複合タングステン酸化物微粒子は、40 nm 以下の分散粒子径を有していることが好ましい。40 nm よりも小さい分散粒子径であれば、散乱により光を完全に遮蔽することが無く、可視光領域の視認性を保持し、同時に効率よく透明性を保持することができるからである。

40

【0020】

特に、可視光領域の透明性を重視し、例えば、自動車のフロントガラスに適用する場合は、さらに粒子による散乱を考慮することが好ましい。そして、この粒子による散乱の低減を重視するときには、当該タングステン酸化物微粒子、複合タングステン酸化物微粒子の分散粒子径は 30 nm 以下、好ましくは 25 nm 以下がよい。

【0021】

この理由は、粒子の分散粒子径が小さければ、幾何学散乱もしくはミー散乱による波長 400 nm ~ 780 nm の可視光線領域における光の散乱が低減されるからである。当該光の散乱が低減されれば、強い光が照射されたときに熱線遮蔽膜が曇りガラスのようにな

50

ってしまい、鮮明な透明性が得られなくなることを回避できる。これは、分散粒子の径が40nm以下になると、上記幾何学散乱もしくはミー散乱が低減し、レイリー散乱領域になる為である。レイリー散乱領域では、散乱光は粒子径の6乗に反比例して低減するため、分散粒子径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上する。さらに、分散粒子径が25nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。光の散乱を回避する観点からは、分散粒子径は小さい方が好ましく、分散粒子径が1nm以上であれば工業的な製造は容易である。

#### 【0022】

また、熱線遮蔽膜に含まれる複合タングステン微粒子の量は、当該熱線遮蔽膜の単位面積あたり0.2g/m<sup>2</sup>～2.5g/m<sup>2</sup>であることが望ましい。

10

以下、熱線遮蔽機能を有する微粒子である複合タングステン酸化物微粒子およびその製造方法についてさらに説明する。

#### 【0023】

##### (a) 複合タングステン酸化物微粒子

一般式M<sub>y</sub>WO<sub>z</sub>(但し、Mは、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn、Al、Cuから選択される1種類以上の元素、0.1 ≤ y ≤ 0.5、2 ≤ z ≤ 3.0)で示され、かつ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子としては、Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>、Rb<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>、K<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>、Ba<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>などを挙げるができるが、y、zが上記の範囲に収まるものであれば、有用な熱線遮蔽特性を得ることができる。添加元素Mの添加量は、0.1以上0.5以下が好ましく、さらに好ましくは0.33付近である。これは六方晶の結晶構造から理論的に算出される値が0.33であり、この前後の添加量で好ましい光学特性が得られるからである。また、zの範囲については、2 ≤ z ≤ 3.0が好ましい。これは、M<sub>y</sub>WO<sub>z</sub>で表記される複合タングステン酸化物材料においても、上述したWO<sub>x</sub>で表記されるタングステン酸化物材料と同様の機構が働くのに加え、z ≤ 3.0においても、上述した元素Mの添加による自由電子の供給があるためである。尤も、光学特性の観点から、より好ましくは2.45 ≤ z ≤ 3.00である。

20

#### 【0024】

##### (b) 複合タングステン酸化物微粒子の製造方法

一般式M<sub>y</sub>WO<sub>z</sub>表記される複合タングステン酸化物微粒子は、タングステン化合物出発原料を不活性ガス雰囲気または還元性ガス雰囲気中で熱処理して得ることができる。

30

まず、タングステン化合物出発原料について説明する。

タングステン化合物出発原料には、三酸化タングステン粉末、二酸化タングステン粉末、または酸化タングステンの水和物、または、六塩化タングステン粉末、またはタングステン酸アンモニウム粉末、または、六塩化タングステンをアルコール中に溶解させた後乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、または、六塩化タングステンをアルコール中に溶解させたのち水を添加して沈殿させこれを乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、またはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、金属タングステン粉末、から選ばれた、いずれか1種類以上であることが好ましい。

40

#### 【0025】

複合タングステン酸化物微粒子を製造する場合には、出発原料が溶液である各元素は容易に均一混合可能となる観点より、タングステン酸アンモニウム水溶液や、六塩化タングステン溶液を用いることがさらに好ましい。これら原料を用い、これを不活性ガス雰囲気または還元性ガス雰囲気中で熱処理して複合タングステン酸化物微粒子を得ることができる。さらに元素Mを、元素単体または化合物の形態で含有するタングステン化合物を出発原料とする。

#### 【0026】

ここで、各成分が分子レベルで均一混合した出発原料を製造するためには各原料を溶液中で混合することが好ましく、元素Mを含むタングステン化合物出発原料が、水や有機溶媒

50

等の溶媒に溶解可能なものであることが好ましい。例えば、元素Mを含有するタングステン酸塩、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酸化物、炭酸塩、水酸化物等が挙げられるが、これらに限定されず、溶液状になるものであれば好ましい。

#### 【0027】

次に、不活性ガス雰囲気または還元性ガス雰囲気中における熱処理について説明する。

まず、不活性ガス雰囲気中における熱処理条件としては、650以上が好ましい。650以上で熱処理された出発原料は、十分な近赤外線吸収力を有し熱線遮蔽微粒子として効率が良い。不活性ガスとしてはAr、N<sub>2</sub>等の不活性ガスを用いることがよい。

また、還元性雰囲気中における熱処理条件としては、出発原料を、まず還元性ガス雰囲気中にて100以上650以下で熱処理し、次いで不活性ガス雰囲気中にて650以上1200以下の温度で熱処理することが良い。この時の還元性ガスは、特に限定されないが、H<sub>2</sub>が好ましい。そして、還元性ガスとしてH<sub>2</sub>を用いる場合は、還元性雰囲気の組成として、例えば、Ar、N<sub>2</sub>等の不活性ガスにH<sub>2</sub>を体積比で0.1%以上を混合することが好ましく、さらに好ましくは0.2%以上混合したものである。H<sub>2</sub>が体積比で0.1%以上であれば効率よく還元を進めることができる。

水素で還元された出発原料粉末は、マグネリ相を含み、良好な熱線遮蔽特性を示す。従って、この状態でも熱線遮蔽微粒子として使用可能である。

#### 【0028】

本発明に係る複合タングステン酸化物微粒子の表面が、Si、Ti、Zr、Alの1種類以上を含有する化合物、好ましくは、酸化物で被覆された表面処理されていることは、耐候性向上の観点から好ましい。前記表面処理を行うには、Si、Ti、Zr、Alの1種類以上を含有する化合物有機化合物をもちいて公知の表面処理を行えばよい。例えば、複合タングステン酸化物微粒子と有機ケイ素化合物混合し、加水分解等を行えばよい。

#### 【0029】

また、所望とする熱線遮蔽微粒子含有組成物を得るには、前記複合タングステン酸化物微粒子の粉体色が、国際照明委員会(CIE)が推奨しているL\*a\*b\*表色系(JIS Z 8729-2004)における粉体色において、L\*が25~80、a\*が-10~10、b\*が-15~15である条件を満たすことが望ましい。

当該粉体色を有する複合タングステン酸化物微粒子を用いることで、優れた光学特性を有する熱線遮蔽膜を得ることが出来る。

#### 【0030】

##### (2) 分散剤

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物に用いられる分散剤は、示差熱質量同時測定装置(以下、TG-DTAと記載する場合がある。)で測定される熱分解温度が200以上あって、ウレタン、アクリル、スチレン主鎖を有する分散剤が好ましい。ここで、熱分解温度とはTG-DTA測定において、分散剤の分解により質量減少が始まる温度である。熱分解温度が200以上であれば、ポリビニルアセタール樹脂との混練時に当該分散剤が分解することがないからである。これによって、分散剤の分解に起因した熱線遮蔽膜の褐色着色、可視光透過率の低下、本来の光学特性が得られない事態を回避出来るからである。

#### 【0031】

また、当該分散剤は、アミンを含有する基、水酸基、カルボキシル基、或いはエポキシ基を官能基として有する分散剤が好ましい。これらの官能基は、複合タングステン酸化物微粒子の表面に吸着し、複合タングステン酸化物微粒子の凝集を防ぎ、熱線遮蔽膜中でこれらの微粒子を均一に分散させる効果を持つ。具体的には、カルボキシル基を官能基として有するアクリル-スチレン共重合体系分散剤、アミンを含有する基を官能基として有するアクリル系分散剤が例として挙げられる。官能基にアミンを含有する基を有する分散剤は、分子量Mw2000~200000、アミン価5~100mg KOH/gが好ましい。また、カルボキシル基を有する分散剤では、分子量Mw2000~200000、酸価1~50mg KOH/gであることが望ましい。

## 【 0 0 3 2 】

当該分散剤の添加量は、複合タングステン酸化物微粒子 1 0 0 質量部に対し 1 0 質量部 ~ 1 0 0 0 質量部の範囲であることが望ましく、より好ましくは 3 0 質量部 ~ 4 0 0 質量部の範囲である。分散剤添加量が上記範囲にあれば、複合タングステン酸化物微粒子が、ポリビニルアセタール樹脂中で均一に分散すると共に、得られる熱線遮蔽膜の物性に悪影響を及ぼすことがないからである。

## 【 0 0 3 3 】

## ( 3 ) 有機溶剤

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物に用いられる有機溶剤は、1 2 0 以下の沸点を持つものが好ましく使用される。沸点が 1 2 0 以下であれば、乾燥工程、特に減圧乾燥で除去することが容易である。この結果、減圧乾燥の工程で除去することが迅速に進み、熱線遮蔽微粒子含有組成物の生産性に寄与するからである。さらに、減圧乾燥の工程が容易かつ十分に進行するので、本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物中に過剰な有機溶剤が残留するのを回避できる。この結果、熱線遮蔽膜成形時に気泡の発生などの不具合が発生することを回避できる。具体的には、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールが挙げられるが、沸点が 1 2 0 以下で熱線遮蔽機能を発揮する微粒子を均一に分散可能なものであれば、任意に選択できる。

## 【 0 0 3 4 】

## ( 4 ) 可塑剤

本発明に係るポリビニルアセタール樹脂を主成分とした熱線遮蔽膜に用いられる可塑剤は、一価アルコールと有機酸エステルとの化合物である可塑剤や、多価アルコール有機酸エステル化合物等のエステル系である可塑剤、有機リン酸系可塑剤等のリン酸系である可塑剤が挙げられ、いずれも室温で液状であることが好ましい。特に、多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物である可塑剤が好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物は特に限定されないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2 - エチル酪酸、ヘプチル酸、n - オクチル酸、2 - エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸 ( n - ノニル酸 )、デシル酸等の一塩基性有機酸との反応によって得られた、グリコール系エステル化合物が挙げられる。また、

なかでも、トリエチレングリコールジヘキサネート、トリエチレングリコールジ - 2 - エチルブチレート、トリエチレングリコールジ - オクタネート、トリエチレングリコールジ - 2 - エチルヘキサネート等のトリエチレングリコールの脂肪酸エステルが好適である。さらにこれらの中でもトリエチレングリコールジ - 2 - エチルブチレート、トリエチレングリコールジ - 2 - エチルヘキサネートがより好適である。トリエチレングリコールの脂肪酸エステルは、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性や耐寒性など様々な性質をバランスよく備えており、加工性、経済性にも優れている。

## 【 0 0 3 6 】

## [ 2 ] 熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物は、熱線遮蔽機能を有する微粒子と、分散剤とを、有機溶剤に分散して分散液を得る第 1 工程、第 1 工程を経て得られた分散液に、可塑剤を混合する第 2 工程、第 2 工程にて得られた混合物から有機溶剤の残留量が 5 質量 % 以下となるまで、有機溶剤を除去する第 3 工程を経て製造される。

以下、熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法に係る各製造工程について説明する。

## 【 0 0 3 7 】

## ( 1 ) 熱線遮蔽機能を有する微粒子と分散剤とを有機溶剤に分散して分散液を得る工程 ( 第 1 工程 )

熱線遮蔽機能を有する微粒子である複合タングステン酸化物微粒子と分散剤とを、有機

10

20

30

40

50

溶剤に分散して分散液を得る工程である。

複合タングステン酸化物微粒子の有機溶剤への分散方法は、当該微粒子が均一に有機溶剤に分散する方法であれば任意に選択できる。例としては、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散などの方法を用いることが出来る。尤も、分散液中の複合タングステン酸化物微粒子が、平均粒径で40nm以下に分散する分散方法を採用することが望ましい。平均粒径が40nm以下であれば、加工後の熱線遮蔽膜のヘイズ等の光学特性がより望ましく向上するからである。当該第1工程で分散液中の複合タングステン酸化物の平均粒径を40nm以下とすることで、その後、第2工程において可塑剤を添加混合し、第3工程にて有機溶剤を除去しても当該平均粒径は保たれる。

【0038】

上述の目的を達成する為、有機溶剤中の複合タングステン酸化物微粒子の濃度は、5～50質量%とすることが望ましい。複合タングステン酸化物微粒子の濃度が5質量%以上であれば、後工程にて除去すべき有機溶剤量が抑制出来、製造コストを抑制出来る。また、複合タングステン酸化物微粒子の濃度が50質量%以下であれば微粒子の凝集が起こらず、液の粘性も増加しない為、取り扱いが容易となるからである。

【0039】

(2) 第1工程を経て得られた分散液に、可塑剤を混合し混合物を得る工程(第2工程)

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法の第1工程で分散液を得た後に、第2工程で可塑剤を混合する。前記可塑剤の混合方法は、公知の混合方法を用いればよい。第2工程で可塑剤を添加するのは、分散工程である第1工程において、複合タングステン酸化物微粒子の分散に影響を与えない為である。

【0040】

(3) 混合物を乾燥し、乾燥後の上記有機溶剤の含有量が5質量%以下となるまで除去する工程(第3工程)

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物を得るための乾燥工程は、有機溶剤の除去のために行われる工程である。当該工程は、得られた混合物を減圧乾燥する方法が好ましい。具体的には、減圧乾燥法では、上記混合物を攪拌しながら減圧乾燥して、熱線遮蔽微粒子含有組成物と有機溶剤成分とを分離する。減圧乾燥に用いる装置としては、真空攪拌型の乾燥機があげられるが、上記機能を有する装置であれば良く、特に限定されない。また、乾燥工程の減圧の圧力は適宜選択される。

【0041】

当該減圧乾燥法を用いることで、溶剤の除去効率が向上すると共に、熱線遮蔽微粒子含有組成物が長時間高温に曝されることがないので、分散している微粒子の凝集が起こらず好ましい。さらに生産性も上がり、蒸発した有機溶剤を回収することも容易で、環境的配慮からも好ましい。

【0042】

乾燥工程後の熱線遮蔽微粒子含有組成物には、残留する有機溶剤が5質量%以下であることが求められる。残留する有機溶媒が5質量%以下であれば、「[3]熱線遮蔽膜」にて後述するように、熱線遮蔽膜中の有機溶剤の含有率を0.06質量%以下とすることが出来、熱線遮蔽合わせ透明基材に加工した際に気泡が発生せず、外観や光学特性が良好に保たれるからである。

尤も、熱線遮蔽微粒子含有組成物に残留する有機溶剤が5質量%を超えたとしても、後述するポリビニルアセタール樹脂との混合比を制御することで熱線遮蔽膜に残留する有機溶剤の量を0.06質量%以下に抑えることが出来るようにも思える。

しかしながら、熱線遮蔽微粒子含有組成物中の有機溶剤が5質量%を超えた場合、熱線遮蔽膜に残留する有機溶剤含有率を0.06質量%以下に抑えるには、熱線遮蔽膜への熱線遮蔽微粒子含有組成物の添加量を削減(または、ポリビニルアセタール樹脂の添加量を増加)しながら、複合タングステン酸化物微粒子の添加量は確保する必要がある。その為、熱線遮蔽微粒子含有組成物製造に用いられる前記分散液中の複合タングステン酸化物微

10

20

30

40

50

粒子の含有率が50質量%を超えてしまい凝集を起こし易くなる。

そこで、当該分散液中の複合タングステン酸化物微粒子の凝集を回避し、熱線遮蔽膜中の複合タングステン酸化物の分散を保ち、光学特性を発揮させる為には、熱線遮蔽微粒子含有組成物に残留する有機溶剤を5質量%以下とすることが求められる。

#### 【0043】

(4)第1～3工程を採ることによる効果

以上、説明したように本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物は、上述した第1～3工程を採って製造される。

これに対し従来技術では、複合タングステン酸化物微粒子をポリビニルアセタール樹脂に直接混練する方法が採られていた。この結果、ポリビニルアセタール樹脂中において、複合タングステン酸化物微粒子を微粒子として分散することが難しく凝集を生じて、可視光の鮮明な透明性を実現出来なかった。この為、製造される熱線遮蔽合わせ透明基材において光学特性を満足することが難しかった。

#### 【0044】

また、複合タングステン酸化物微粒子を、分散剤と可塑剤とに分散させる方法も考えられる。しかし、複合タングステン酸化物を、分散剤と可塑剤とに分散させた場合、分散剤や可塑剤は粘度が高いため分散に長時間を要する。さらに、分散液中の複合タングステン微粒子の分散平均粒子径を40nm以下にするのは困難であった。

#### 【0045】

ここで、本発明者らは、複合タングステン酸化物微粒子を5～50質量%の濃度で、分散剤と伴に有機溶剤中に分散させ、さらに機械的に分散させた後に可塑剤と混合し、さらに有機溶剤を除去するという上述した第1～3工程に係る、一見、迂遠な構成に想到したものである。

しかしながら、当該構成を採ることで、第1工程で分散液中の複合タングステン酸化物の分散平均粒子径を40nm以下に出来、さらにその後、第2工程において可塑剤を添加混合し、第3工程にて有機溶剤を除去して得られた熱線遮蔽微粒子含有組成物においても当該分散平均粒子径が保たれることを知見した。そして、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物とポリビニルアセタール樹脂とを混練することで、得られた熱線遮蔽膜のヘイズ等の光学特性が大きく向上した。

#### 【0046】

(5)その他の添加剤

本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物へは、さらに、一般的な添加剤を配合することも可能である。例えば、必要に応じて任意の色調を与えるための、アゾ系染料、シアニン系染料、キノリン系、ペリレン系染料、カーボンブラック等、一般的に熱可塑性樹脂の着色に利用されている染料、顔料を添加しても良い。また、ヒンダードフェノール系、リン系等の安定剤、離型剤、ヒドロキシベンゾフェノン系、サリチル酸系、HALS系、トリアゾール系、トリアジン系等の有機紫外線吸収剤、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等の無機紫外線吸収剤、カップリング剤、界面活性剤、帯電防止剤等を添加剤として添加することができる。

#### 【0047】

#### [3]熱線遮蔽膜

本発明に係る熱線遮蔽膜は、上述した熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、所望によりその他の可塑剤、添加剤や接着剤調整剤とを混合し、混練した後、押出成形法、カレンダー成形法等の公知の方法により、例えば、フィルム状に成形することによって得られる。本発明の熱線遮蔽膜の前記有機溶剤の含有率(残留率)は、0.06質量%以下である。

以下、ポリビニルアセタール樹脂、可塑剤、接着剤調整剤、さらに、熱線遮蔽膜の製造方法について説明する。

#### 【0048】

(1)ポリビニルアセタール樹脂

ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂が特に好ましい。

また、熱線遮蔽膜の物性を考慮した上で、アセタール化度が異なる複数のポリビニルアセタール樹脂を併用してもよい。更に、アセタール化時に複数種類のアルデヒドを組み合わせさせて反応させた共ポリビニルアセタール樹脂も用いることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度の好ましい下限は60%、好ましい上限は75%である。

上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化することにより調製することができる。

#### 【0049】

上記原料となるポリビニルアルコールは、通常、ポリ酢酸ビニルをケン化することにより得られ、一般に、ケン化度80~99.8モル%のポリビニルアルコールが用いられる。

10

また、上記ポリビニルアルコールの重合度の好ましい下限は200、好ましい上限は3000である。重合度が200以上であると、得られる熱線遮蔽合わせ透明基材の貫通への耐性が保持され、熱線遮蔽合わせ透明基材の安全性が保たれる。一方、重合度が3000以下であれば、樹脂膜の成形性が良く、また、樹脂膜の剛性が大きくなり過ぎず、加工性が保たれる。

#### 【0050】

上記アルデヒドとしては特に限定されず、一般に、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、アセトアルデヒド等、炭素数が1~10のアルデヒドが用いられる。なかでも、n-ブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-バレルアルデヒドが好ましく、より好ましくは炭素数が4のブチルアルデヒドである。

20

#### 【0051】

##### (2) 熱線遮蔽膜の製造方法

本発明に係る熱線遮蔽膜は、上記熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤とを混合し混練した後、押出成形法、カレンダー成形法等の、公知の方法によりフィルム状に成形することによって得られる。なお、予め可塑剤と混練されたポリビニルアセタール樹脂と上記熱線遮蔽微粒子含有組成物と混練しても良い。このように可塑剤と熱線遮蔽微粒子含有組成物のポリビニルアセタール樹脂への混練が別々な場合には、熱線遮蔽膜に含まれる全可塑剤含有率に留意する必要がある。

30

#### 【0052】

##### (3) 熱線遮蔽膜における有機溶剤の含有率(残留率)

本発明に係る熱線遮蔽膜は、上記熱線遮蔽微粒子含有組成物とポリビニルアセタール樹脂と可塑剤とを混練して得る。ところが、上記熱線遮蔽微粒子含有組成物には、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールをはじめとする沸点が120以下の有機溶剤が5質量%以下含有されている。そのため、本発明に係る熱線遮蔽膜は、沸点120以下の有機溶剤を含有することとなる。ここで、熱線遮蔽膜はトルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エタノールをはじめとする沸点120以下の有機溶剤をできる限り含まないことが望ましい。しかし本発明に係る熱線遮蔽膜は、不可避免的に熱線遮蔽微粒子含有組成物由来の、沸点120以下の有機溶剤を含むこととなる。

40

#### 【0053】

本発明に係る熱線遮蔽膜において、沸点120以下の有機溶剤の含有率は0.06質量%以下とする。上述したように、本発明に係る熱線遮蔽膜の原料として上述した本発明に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物を用いた場合は、有機溶媒の含有率は5質量%以下である。そこで、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物とポリビニルアセタール樹脂や可塑剤との混練比率の制御や、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物に含有される有機溶媒量の制御により、本発明に係る熱線遮蔽膜中の沸点120以下の有機溶剤の含有率を0.06質量%以下とする。

本発明に係る熱線遮蔽膜中の沸点120以下の有機溶剤の含有率が0.06質量%以

50

下であるならば、熱線遮蔽中間膜に微細な気泡が生じることがなく、熱線遮蔽中間膜が曇りガラス状となって可視光透過率を低下させるという問題を回避出来る。

【0054】

(4) さらに添加する可塑剤

熱線遮蔽膜の物性を考慮し、上記熱線遮蔽微粒子含有組成物に用いた可塑剤や、それ以外の可塑剤を、本発明に係る熱線遮蔽膜へさらに添加しても良い。

上述した以外の可塑剤の例として、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の多塩基性カルボン酸と、炭素数4～8の直鎖又は分岐構造を有するアルコールとのエステル化合物や、リン酸系可塑剤を挙げることが出来る。

熱線遮蔽膜へのこれら可塑剤の全添加量は、熱線遮蔽膜の物性を考慮して添加量を定めればよいが、望ましい全添加量は10質量%～70質量%である。

10

【0055】

(5) 接着力調整剤

本発明に係る熱線遮蔽膜へ、接着力調整剤を含有させることも好ましい。

当該接着力調整剤としては、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩が好適に用いられる。上記塩を構成する相手方の酸としては、例えば、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、酢酸、蟻酸等のカルボン酸、塩酸、硝酸等の無機酸が挙げられる。

アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩の中でも、炭素数2～16のカルボン酸マグネシウム塩及び炭素数2～16のカルボン酸カリウム塩が更に好ましい。

【0056】

20

上記炭素数2～16のカルボン酸マグネシウム塩、又は、カルボン酸カリウム塩としては特に限定されないが、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、2-エチルブタン酸マグネシウム、2-エチルブタン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸カリウム等が好適に用いられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0057】

(6) その他の添加剤

本発明に係る熱線遮蔽膜へは、さらに、一般的な添加剤を配合することも可能である。例えば、必要に応じて任意の色調を与えるための、アゾ系染料、シアニン系染料、キノリン系、ペリレン系染料、カーボンブラック等、一般的に熱可塑性樹脂の着色に利用されている染料、顔料を添加しても良い。また、ヒンダードフェノール系、リン系等の安定剤、離型剤、ヒドロキシベンゾフェノン系、サリチル酸系、HALS系、トリアゾール系、トリアジン系等の有機紫外線吸収剤、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等の無機紫外線吸収剤、カップリング剤、界面活性剤、帯電防止剤等を添加剤として添加することができる。

30

【0058】

[4] 熱線遮蔽合わせ透明基材

本発明に係る熱線遮蔽合わせ透明基材は、熱線遮蔽膜を存在させた無機ガラスや透明樹脂を初めとする透明基材を、公知の方法で張り合わせ一体化するよって得られる。得られた熱線遮蔽合わせガラスは、主に自動車のフロントガラスや建物の窓として使用することが出来る。

40

【0059】

透明基材として、透明樹脂を用い上記ガラスと同様に、または、上記ガラスと併用し、対向する透明基材の間に熱線遮蔽膜を挟み込んで存在させることで、熱線遮蔽合わせ透明基材を得ることが出来る。当該熱線遮蔽合わせ透明基材の用途は、熱線遮蔽合わせガラスと同様である。

用途によっては、熱線遮蔽膜単体として使用すること、ガラスや透明樹脂等の透明基材の片面または両面に熱線遮蔽膜を存在させて使用することも、勿論可能である。

【0060】

[5] まとめ

50

以上、詳細に説明したように、熱線遮蔽成分として複合タングステン酸化物微粒子と分散剤とを、沸点120以下の有機溶剤に分散して得られる分散液に、可塑剤を混合した後、減圧乾燥法を用いて該有機溶剤を5質量%以下まで除去することにより、熱線遮蔽微粒子含有組成物を得ることが出来た。そして、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物と、ポリビニルアセタール樹脂と、可塑剤を混練し、かつ、公知の方法により、フィルム状に成形することによって、可視光領域に透過率の極大を持つと共に近赤外域に強い吸収をもつような熱線遮蔽合わせ透明基材用の熱線遮蔽膜の作製が可能となった。

【実施例】

【0061】

以下に、本発明の実施例を比較例とともに具体的に説明する。

10

但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

また、各実施例における複合タングステン酸化物微粒子の粉体色(10°視野、光源D65)、および、熱線遮蔽合わせガラスの可視光透過率並びに日射透過率は、(株)日立製作所製の分光光度計U-4000を用いて測定した。

尚、当該日射透過率は、熱線遮蔽合わせガラスの熱線遮蔽性能を示す指標である。

また、ヘイズ値は村上色彩技術研究所(株)社製HR-200を用い、JISK7105に基づいて測定した。

【0062】

[実施例1]

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 50gとCs(OH)<sub>2</sub> 18.7g(Cs/W(モル比)=0.33相当)とを、メノウ乳鉢で十分混合して混合粉末とした。当該混合粉末を、N<sub>2</sub>ガスをキャリアとした5% H<sub>2</sub>ガス供給の雰囲気下で加熱し、600の温度で1時間の還元処理を行った後、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で800、30分間焼成して微粒子(以下、微粒子aと略称する。)からなる粉体を得た。微粒子aの組成式はCs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>であり、粉体色のL\*が35.2745、a\*が1.4918、b\*が-5.3118であった。

20

次に、微粒子a 20質量%と、官能基としてアミンを含有する基を有するアクリル系分散剤(アミン価15mg KOH/g、熱分解温度230)、(以下、分散剤aと略称する。) 10質量%と、メチルイソブチルケトン70質量%とを秤量し、0.3mm ZrO<sub>2</sub>ビーズを入れたペイントシェーカーに装填し、6時間粉碎・分散処理することによって複合タングステン酸化物微粒子分散液(以下、A液と略称する。)を調製した。

30

【0063】

当該A液100質量部へ、可塑剤であるトリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノネート(以下、可塑剤aと略称する。) 270質量部を添加混合し、それを攪拌型真空乾燥機(月島機械製ユニバーサルミキサー)へ装填した。80で2時間の加熱減圧乾燥および攪拌を行い、メチルイソブチルケトンを除去して、実施例1に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物(以下、組成物Aと略称する。)を得た。

【0064】

ここで、組成物Aに残留するメチルイソブチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、3.5質量%であった。また、組成物A内における複合タングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ24nmであった。

40

【0065】

得られた組成物A 1.5質量%と、可塑剤a 38.5質量%と、ポリビニルブチラール樹脂60質量%とを混合し、二軸押出機で200で混練し、Tダイより樹脂組成物を押出した。当該押し出された樹脂組成物をカレンダーロール法により0.8mm厚のシートし、実施例1に係る熱線遮蔽合わせ透明基材用熱線遮蔽中間膜(以下、中間膜Aと略称する。)を得た。なお、中間膜Aの有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物Aの残留メチルイソブチルケトン量から算出して0.052質量%であった。

【0066】

次に得られた中間膜Aを2枚の無機ガラスで挟み込み、公知の方法で実施例1に係る熱

50

線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラスAと省略する。）を得た。

合わせガラスAの光学特性は、表1に示すように、可視光透過率74.8%のときの日射透過率は40.2%で、ヘイズ値は0.3%であった。この結果を表1に示した。

【0067】

[実施例2]

有機溶剤としてメチルエチルケトンを使用した以外は、実施例1と同様にして実施例2に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物Bと略称する。）を得た。ここで、組成物Bの残留メチルエチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、3.1質量%であった。また、組成物B内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ、21nmであった。

10

【0068】

次に、組成物Aに代えて得られた組成物Bを使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラスBと略称する。）を得た。なお、中間膜の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物Bの残留メチルエチルケトン量から算出して0.046質量%であった。

合わせガラスBの光学特性は、表1に示すように、可視光透過率74.5%のときの日射透過率は39.8%で、ヘイズ値は0.4%であった。この結果を表1に示した。

【0069】

[実施例3]

微粒子a20質量%と、メチルトリメトキシシラン10質量%と、エタノール70質量%とを秤量し、0.3mm ZrO<sub>2</sub>ビーズを入れたペイントシェーカーで6時間粉碎・分散処理することによって複合タングステン酸化物微粒子分散液を調製した。当該複合タングステン酸化物微粒子分散液からスプレードライヤーを用いてメチルイソブチルケトン除去し、シラン化合物にて表面処理を施した複合タングステン酸化物微粒子（以下、微粒子cと略称する。）を得た。

20

【0070】

次に、微粒子c30質量%と、分散剤a10質量%と、メチルイソブチルケトン60質量%とを秤量し、0.3mm ZrO<sub>2</sub>ビーズを入れたペイントシェーカーに装填した。そして、1時間粉碎・分散処理することによって表面処理を施した複合タングステン酸化物微粒子分散液（以下、C液と略称する。）を調製した。

30

【0071】

次に、A液に代えて得られたC液を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例3に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物Cと略称する。）を得た。ここで、組成物Cの残留メチルイソブチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、3.2質量%であった。また、組成物C内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ39nmであった。

【0072】

次に、組成物Aに代えて得られた組成物Cを使用した以外は、実施例1と同様にして実施例4に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラスCと略称する。）を得た。なお、中間膜の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物Cの残留メチルイソブチルケトン量から算出して0.048質量%であった。

40

合わせガラスCの光学特性は、表1に示すように、可視光透過率74.9%のときの日射透過率は40.7%で、ヘイズ値は0.6%であった。この結果を表1に示した。

【0073】

[実施例4]

有機溶剤としてメチルイソブチルケトンに代えて、トルエンを使用した以外は、実施例1と同様にして実施例4に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物Dと略称する。）を得た。ここで、組成物Dの残留トルエン量を乾量式水分計で測定したところ、2.8質量%であった。また、組成物D内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ、22nmであった。

50

## 【0074】

次に、組成物Aに代えて得られた組成物Dを使用した以外は実施例1と同様にして、実施例4に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラスDと略称する。）を得た。なお、中間膜の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物Dの残留トルエン量から算出して0.042質量%であった。

合わせガラスDの光学特性は、表1に示すように、可視光透過率74.1%のときの日射透過率は39.5%で、ヘイズ値は0.4%であった。この結果を表1に示した。

## 【0075】

## [実施例5]

可塑剤としてとしてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート（以下、可塑剤eと略称する。）を使用した以外は、実施例1と同様にして実施例5に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物Eと略称する。）を得た。ここで、組成物Eの残留メチルイソブチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、3.3質量%であった。また、組成物E内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ、22nmであった。

10

## 【0076】

次に、得られた組成物Eを使用した以外は実施例1と同様にして、実施例5に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラスEと略称する。）を得た。なお、中間膜の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物Eの残留メチルイソブチルケトン量から算出して0.05質量%であった。

20

合わせガラスEの光学特性は、表1に示すように、可視光透過率74.3%のときの日射透過率は39.6%で、ヘイズ値は0.4%であった。この結果を表1に示した。

## 【0077】

## [実施例6]

水13.5gにRbNO<sub>3</sub>8.8gを溶解し、これをH<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>45.3gに添加（Rb/W=0.33相当）して十分攪拌した後、乾燥した。当該乾燥物を、N<sub>2</sub>ガスをキャリアーとした2% H<sub>2</sub>ガスを供給しながら加熱し、800の温度で30分間焼成した後、同温度でN<sub>2</sub>ガス雰囲気下800で90分間焼成して微粒子（以下、微粒子fと略称する。）を得た。

微粒子fの組成式は、Rb<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>であり、粉体色のL\*が36.3938、a\*が-0.2385、b\*が-3.8318であった。

30

## 【0078】

複合タングステン酸化物微粒子として微粒子fを使用した以外は、実施例1と同様にして実施例5に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物Fと略称する。）を得た。ここで、組成物Fの残留メチルイソブチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、3.4質量%であった。また、組成物F内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ、23nmであった。

## 【0079】

次に、得られた組成物Fを使用した以外は実施例1と同様にして、実施例6に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラスFと略称する。）を得た。なお、中間膜の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物Fの残留メチルイソブチルケトン量から算出して0.051質量%であった。

40

合わせガラスFの光学特性は、表1に示すように、可視光透過率75.1%のときの日射透過率は42.3%で、ヘイズ値は0.4%であった。この結果を表1に示した。

## 【0080】

## [実施例7]

分散剤として官能基としてカルボキシル基を官能基として有するアクリル-スチレン共重合体系分散剤（以下、分散剤gと略称する。）を使用した以外は、実施例1と同様にして実施例7に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物Gと略称する。）を得た。ここで、組成物Gの残留メチルイソブチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、3.

50

6 質量%であった。また、組成物 G 内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ、21 nm であった。

【0081】

次に、得られた組成物 G を使用した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 7 に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラス G と略称する。）を得た。なお、中間膜の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物 G の残留メチルイソブチルケトン量から算出して 0.054 質量%であった。

合わせガラス G の光学特性は、表 1 に示すように、可視光透過率 74.5% のときの日射透過率は 39.9% で、ヘイズ値は 0.4% であった。この結果を表 1 に示した。

【0082】

[比較例 1]

減圧乾燥が行える真空攪拌型乾燥機を使用せず、常圧 80 で 6 時間攪拌してメチルイソブチルケトンを除去了以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 に係る熱線遮蔽微粒子含有組成物（以下、組成物 H と略称する。）を得た。ここで、組成物 H の残留メチルイソブチルケトン量を乾量式水分計で測定したところ、7.8 質量%であった。また、組成物 E 内におけるタングステン酸化物微粒子の分散平均粒子径を日機装製マイクロトラック粒度分布計で測定したところ、65 nm であった。次に、得られた組成物 H を使用した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 に係る熱線遮蔽合わせガラス用熱線遮蔽中間膜（以下、中間膜 H と略称する。）を得た。

使用した組成物 H の残留トルエンが 7.8 質量%と多いため、ポリビニルブチラール樹脂との混練時に残留メチルイソブチルケトンが十分に取り除けず、中間膜 H 内に気泡が見られ、外観が良くなかった。なお、中間膜 H の有機溶剤の含有量は、仕込み組成と組成物 H の残留メチルイソブチルケトン量から算出して 0.117 質量%であった。

【0083】

次に得られた中間膜 H を 2 枚の無機ガラスで挟み込み、公知の方法で比較例 1 に係る熱線遮蔽合わせガラス（以下、合わせガラス H と省略する。）を得た。

合わせガラス H の光学特性は、表 1 に示すように、可視光透過率 72.8% のときの日射透過率は 39.7% で、ヘイズ値は 1.9% であった。これは、真空攪拌型乾燥機を使用せずに、常圧で長時間加熱してメチルイソブチルケトンを除去了ため、微粒子の凝集が起こり、ヘイズが高くなり透明性が損なわれたものと考えられる。この結果を表 1 に示した。

【0084】

10

20

30

【表 1】

	熱線遮蔽微粒子含有組成物					熱線遮蔽膜における有機溶剤		熱線遮蔽合わせガラスの光学特性		
	微粒子		分散剤	組成物中残留有機溶剤		含有率 (質量%)	含有率 (質量%)	可視光透過率 (%)	日射透過率 (%)	ヘイズ (%)
	種類	平均粒子径 (nm)		種類	含有率 (質量%)					
実施例1	a	24	a	MIBK	3.5	0.052	74.8	40.2	0.3	
実施例2	a	21	a	MEK	3.1	0.046	74.5	39.8	0.4	
実施例3	c	40	a	MIBK	3.2	0.048	74.9	40.7	0.6	
実施例4	a	22	a	トルエン	2.8	0.042	74.1	39.5	0.4	
実施例5	a	23	e	MIBK	3.3	0.05	74.3	39.6	0.4	
実施例6	f	23	a	MIBK	3.4	0.051	75.1	42.3	0.4	
実施例7	a	21	a	MIBK	3.6	0.054	74.5	39.9	0.4	
比較例1	a	65	a	MIBK	7.8	0.117	72.8	39.7	1.9	

MIBK:メチルイソブチルケトン

MEK:メチルエチルケトン

【0085】

[実施例1～7および比較例1の評価]

実施例1～7においては、真空型攪拌乾燥機を使用することで、熱線遮蔽微粒子含有組

10

20

30

40

50

成物中における有機溶剤残留量を5質量%以下の範囲にしている。このため、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物から製造した中間膜内に気泡なく、外観が良い合わせガラスA～Gが得られている。また、真空型攪拌乾燥機を使用することで、短時間で有機溶剤を除去することが可能となり、長時間過熱することによる、熱線遮蔽微粒子含有組成物内における微粒子の凝集を防ぐことが出来た。この結果、該熱線遮蔽微粒子含有組成物から製造した中間膜を用いて、ヘイズの低い透明な合わせガラスA～Gが得られた。

【0086】

一方、比較例1は、常圧で加熱攪拌することで、有機溶剤を除去しているために、組成物Hにおける有機溶剤残留量が5質量%よりも多くなっている。そのため、組成物Hとポリビニルブチラール樹脂との混練時に残留トルエンが十分に取り除けず、製造された中間膜H内に気泡が見られ、得られた合わせガラスHの外観が良くない。また、組成物Hの有機溶剤を除去するために、乾燥機を使用せず長時間加熱したため、微粒子の凝集が起こった。このため、得られた合わせガラスHのヘイズが高くなり透明性が損なわれていた。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2009/054051(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 27/12

(54)【発明の名称】熱線遮蔽微粒子含有組成物の製造方法、熱線遮蔽微粒子含有組成物、当該熱線遮蔽微粒子含有組成物を用いた熱線遮蔽膜、当該熱線遮蔽膜を用いた熱線遮蔽合わせ透明基材、および、それらの製造方法