

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6102931号  
(P6102931)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 183/00	(2006.01)	C O 9 D 183/00
C O 9 D 7/12	(2006.01)	C O 9 D 7/12
C O 9 D 5/32	(2006.01)	C O 9 D 5/32
C O 9 D 163/00	(2006.01)	C O 9 D 163/00
C O 3 C 17/25	(2006.01)	C O 3 C 17/25

A

請求項の数 9 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-536727 (P2014-536727)  
 (86) (22) 出願日 平成25年9月2日 (2013.9.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/073536  
 (87) 国際公開番号 W02014/045853  
 (87) 国際公開日 平成26年3月27日 (2014.3.27)  
 審査請求日 平成28年2月17日 (2016.2.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-209465 (P2012-209465)  
 (32) 優先日 平成24年9月24日 (2012.9.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
 (74) 代理人 110001092  
 特許業務法人サクラ国際特許事務所  
 (72) 発明者 小平 広和  
 日本国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  
 (72) 発明者 遠水 裕  
 日本国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  
 (72) 発明者 米田 貴重  
 日本国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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状組成物およびガラス物品

(57) 【特許請求の範囲】

【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)、

フェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物、フェノール性水酸基含有トリアジン系化合物、およびフェノール性水酸基含有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)、

分子量が1,000~100,000の分散剤 (c) を前記赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対して5~15質量部、

前記赤外線吸収剤 (a) と錯体を形成しうる、分子量が1,000~100,000のキレート剤であって、前記形成される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 (d) を前記赤外線吸収剤 (a) 100質量部に対して1~13質量部、

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 (e)、および

液状媒体 (f) を含有する被膜形成用の液状組成物。

【請求項 2】

前記バインダー成分 (e) 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に記載の液状組成物。

【請求項 3】

前記紫外線吸収剤 (b) として、フェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物を含有

10

20

有する、請求項 1 または 2 に記載の液状組成物。

【請求項 4】

前記紫外線吸収剤 (b) として、加水分解性基を有するシリル基を含有する、フェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物、フェノール性水酸基含有トリアジン系化合物、およびフェノール性水酸基含有ベンゾトリアゾール系化合物から選択される 1 種以上を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液状組成物。

【請求項 5】

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 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の液状組成物。

【請求項 6】

前記キレート剤 (d) が、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸から選択される 1 種以上を単量体とする重合体である、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】

前記バインダー成分 (e) がさらにポリエポキシド類を含む、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】

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 ~ 7 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 9】

前記被膜の膜厚が  $1.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  である、請求項 8 に記載のガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【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両方を遮蔽する紫外線・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と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と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】

10

20

30

40

50

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。

これを解決する方法として、被膜形成用組成物に分散剤やキレート剤を配合して有機化合物が無機微粒子にキレート結合することを防止することが考えられるが、分散剤やキレート剤の種類や量によっては、ブリードアウトが起こることが懸念された。

【0007】

10

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、ブリードアウトの発生が抑制された被膜が形成可能な液状組成物および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ブリードアウトの発生が抑制された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】

【0008】

本発明は、以下の〔1〕～〔9〕の液状組成物およびガラス物品を提供する。

〔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）、

20

フェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物、フェノール性水酸基含有トリアジン系化合物、およびフェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物、から選択される 1 種以上を含む紫外線吸収剤（b）、

分子量が 1,000～100,000 の分散剤（c）を前記赤外線吸収剤（a）100 質量部に対して 5～15 質量部、

前記赤外線吸収剤（a）と錯体を形成しうる、分子量が 1,000～100,000 のキレート剤であって、前記形成される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（d）を前記赤外線吸収剤（a）100 質量部に対して 1～13 質量部、

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（e）、および

液状媒体（f）を含有する被膜形成用の液状組成物。

30

【0009】

〔2〕 前記バインダー成分（e）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〕に記載の液状組成物。

〔3〕 前記紫外線吸収剤（b）として、フェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物を含有する、〔1〕または〔2〕に記載の液状組成物。

〔4〕 前記紫外線吸収剤（b）として、加水分解性基を有するシリル基を含有する、フェノール性水酸基含有ベンゾフェノン系化合物、フェノール性水酸基含有トリアジン系化合物、およびフェノール性水酸基含有ベンゾトリアゾール系化合物から選択される 1 種以上を含有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の液状組成物。

40

〔5〕 前記赤外線吸収剤（a）が錫ドープ酸化インジウムである、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の液状組成物。

【0010】

〔6〕 前記キレート剤（d）が、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸から選択される 1 種以上を単量体とする重合体である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の液状組成物。

〔7〕 前記バインダー成分（e）がさらにポリエポキシド類を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の液状組成物。

〔8〕 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〕～〔7〕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。

50

[ 9 ] 前記被膜の膜厚が  $1.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  である、[ 8 ] に記載のガラス物品。

【発明の効果】

【0011】

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、ブリードアウトの発生が抑制された被膜が形成可能である。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、さらにブリードアウトの発生が抑制されたガラス物品である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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)、分子量が  $1,000 \sim 100,000$  の分散剤(c)を前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して5~15質量部、前記赤外線吸収剤(a)と錯体を形成しうる、分子量が  $1,000 \sim 100,000$  のキレート剤であって、前記形成される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(d)を前記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して1~13質量部、バインダー成分(e)、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る。なお、本明細書において、上記各成分を符号のみで、例えば、赤外線吸収剤(a)を(a)成分と示すこともある。

【0013】

以下、各成分について説明する。

( 赤外線吸収剤 ( a ) )

本発明の液状組成物は、この液状組成物を用いて形成された被膜に赤外線吸収機能を付与するために、複合タングステン酸化物、アンチモンドープ酸化錫(ATO)、および錫ドープ酸化インジウム(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。

【0014】

複合タングステン酸化物として、具体的には、一般式： $M_x W_y O_z$  (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。

【0015】

なお、上記一般式： $M_x W_y O_z$ 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。

【0016】

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、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$

10

20

30

40

50

、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 、 $Ba_{0.33}WO_3$ 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。

【0017】

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。

【0018】

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。

【0019】

なお、上記複合タングステン酸化物微粒子の表面は、Si、Ti、Zr、Al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。

【0020】

上記ATO微粒子およびITO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碎して得る物理的な方法；CVD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(e)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ITOも必要に応じて使用できる。

【0021】

上記複合タングステン酸化物微粒子、ATO微粒子、およびITO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ITO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、ATO微粒子、およびITO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。

【0022】

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、散乱による曇りの発生(曇価、ヘイズの上昇)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。

【0023】

本発明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

10

20

30

40

50

インダー成分 ( e ) 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 8 0 質量部であることが好ましく、 5 ~ 6 0 質量部であることがより好ましく、 5 ~ 4 0 質量部であることが特に好ましい。

【 0 0 2 4 】

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、得られる液状組成物中での十分な分散性を確保する観点から、予め無機微粒子を分散媒に分散させた分散液を準備しその分散液の状態で被膜形成用の液状組成物に配合されることが好ましい。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、液状組成物中、さらに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。この分散性の観点から、後述する分散剤 ( c ) は、上記赤外線吸収剤 ( a ) の分散液を準備する際、該分散液に配合されそのまま液状組成物に配合されることが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

赤外線吸収剤 ( a ) は紫外線吸収剤 ( 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。本発明の液状組成物においては、分散剤 ( c ) およびキレート剤 ( d ) 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。

【 0 0 2 6 】

ここで、上記のとおり赤外線吸収剤 ( a ) 微粒子の分散液における分散媒は、得られる液状組成物において該組成物が含有する液状媒体 ( f ) の一部を構成することになるため、後述の液状媒体 ( f ) と同様のまたは相溶性を有する化合物を分散媒として用いることが好ましい。

20

【 0 0 2 7 】

( 紫外線吸収剤 ( b ) )

本発明の液状組成物は、この液状組成物を用いて形成された被膜に紫外線吸収機能を付与するために、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。

【 0 0 2 8 】

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 ( 2 H ) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ] - 4 - メチル - 6 - ( t e r t - ブチル ) フェノール ( 市販品としては、T I N U V I N 3 2 6 ( 商品名、チバ・ジャパン社製 ) 等 )、オクチル - 3 - [ 3 - t e r t - 4 - ヒドロキシ - 5 - [ 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ] プロピオネート、 2 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 , 6 - ジ - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - ブチルフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール、メチル 3 - ( 3 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、 2 - ( 2 H - 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 - ( 2 H - 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 ( 2 H ) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ] - 4 - メチル - 6 - ( t e r t - ブチル ) フェノールが用いられる。

30

40

【 0 0 2 9 】

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

50

、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、T I N U V I N 4 7 7 (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。

#### 【0030】

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。

#### 【0031】

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る。本発明の液状組成物は、後述の分散剤(c)およびキレート剤(d)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。

#### 【0032】

したがって、本発明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。

#### 【0033】

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に例示した紫外線吸収剤のなかでも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。

#### 【0034】

本発明において、これら紫外線吸収剤(b)としては、後述する液状媒体(f)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(b)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(b)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(b)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。

#### 【0035】

なお、上記赤外線吸収剤(a)微粒子の分散液と同様に、紫外線吸収剤(b)微粒子の分散液における分散媒は、得られる液状組成物において該組成物が含有する液状媒体(f)の一部を構成することになるため、後述の液状媒体(f)と同様のまたは相溶性を有する化合物を分散媒として用いることが好ましい。また、分散剤としては分散剤(c)と同様の化合物を用いることが好ましい。なお、液状組成物中の分散剤(c)の含有割合は、液状組成物の調製に用いられるこれらの各分散液における分散剤(c)の合計量を用いて

10

20

30

40

50

算出される。

【 0 0 3 6 】

本発明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 ( e ) 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 5 0 質量部であることが好ましく、 5 ~ 4 0 質量部であることがより好ましく、 8 ~ 3 0 質量部であることが特に好ましい。

【 0 0 3 7 】

なお、本発明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 ( e ) 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 ( e ) の一部とみなす。

【 0 0 3 8 】

例えば、バインダー成分 ( e ) 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、上に例示するような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に、それぞれ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得られる、加水分解性基を有するシリル基を含有する上記各化合物から選ばれる少なくとも 1 種を紫外線吸収剤 ( 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含有する上記化合物からなる紫外線吸収剤を、以下、シリル化紫外線吸収剤という。

【 0 0 3 9 】

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。

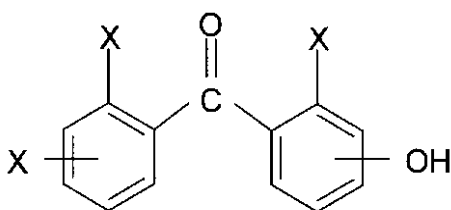
【 0 0 4 0 】

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、下記一般式 ( 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 3 8 0 n m 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。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 】



(A)

( 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。)

【0042】

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。

【0043】

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、水酸基と反応性を有する基を含有する加水分解性ケイ素化合物、特にエポキシ基を含有する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。

【0044】

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を高くできる等の観点から、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。

【0045】

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、通常の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。

【0046】

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。

【0047】

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。

## 【 0 0 4 8 】

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 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 0 5 ~ 1 0 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 . 0 1 ~ 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 1 0 0 質量部に対する触媒の添加量が 0 . 0 0 5 質量部未満では、反応に長時間を要し、また 1 0 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。

## 【 0 0 4 9 】

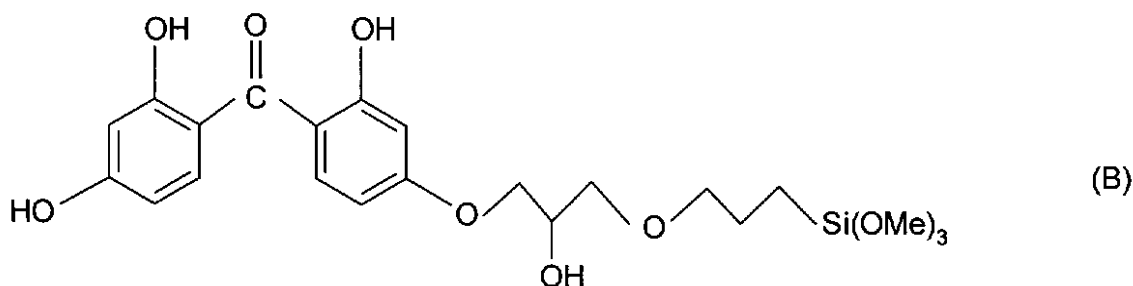
上記シリル化反応は、触媒の存在下、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の好ましくは上記割合の混合物を、5 0 ~ 1 5 0 の温度範囲で 4 ~ 2 0 時間加熱することにより行うことができる。この反応は無溶媒で行っても、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物およびエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物の双方を溶解する溶媒中で行ってもよいが、反応の制御のしやすさ、扱いやすさから溶媒を用いる方法が好ましい。このような溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが例示される。また、用いる溶媒の量としては、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性ケイ素化合物との合計 1 0 0 質量部に対して 1 0 ~ 3 0 0 質量部程度の量が挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

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。

## 【 0 0 5 1 】

## 【 化 2 】



## 【 0 0 5 2 】

なお、本発明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。

## 【 0 0 5 3 】

## ( 分散剤 ( c ) )

本発明の液状組成物は、分子量 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の分散剤 ( c ) を、上記紫外線吸収剤 ( a ) 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 5 質量部の割合となるように含有する。

分散剤 ( c ) は、紫外線吸収剤 ( a ) を構成する各微粒子を、液状組成物中に分散安定性をもって分散させる目的で用いられる成分である。また、分散剤 ( c ) 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する作用を有する。なお、本発明の液状組成物において、該キレート結合を抑制する効果は分散剤 (c) 単独使用では十分とはいえず、後述のキレート剤 (d) との併用により十分なものとなり得る。

【0054】

ここで、本明細書において分散剤 (c) は、少なくとも分子中に、赤外線吸収剤 (a) を構成する微粒子の表面と吸着する部位と、該微粒子に吸着した後は吸着した部位から分散媒 (液状媒体 (f) の一部となる) 中に伸びてそれ自体が有する電荷の反発や立体的な障害により該微粒子を液状組成物中に安定して分散させる部位を有することで、赤外線吸収剤 (a) の微粒子の分散安定性を増大させる機能を有する化合物を総称するものである。分散剤 (c) と後述のキレート剤 (d) とはキレート剤 (d) が赤外線吸収剤 (a) の微粒子に吸着するものの分散安定性を増大させる機能を有しない点で相違する。

10

【0055】

分散剤 (c) の分子量は、1,000 ~ 100,000 であり、1,500 ~ 100,000 が好ましく、2,000 ~ 100,000 がより好ましい。なお、分散剤 (c) の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) により測定される質量平均分子量である。本明細書において、特に断りのない限り、分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) による質量平均分子量をいう。

【0056】

分散剤 (c) としては、分子量以外は特に制限されず、上記赤外線吸収剤 (a) を構成する各微粒子を種々の被膜形成用液状組成物に適用する際に、通常、用いられる分散剤のうち上記分子量のものが特に制限なく用いられる。分散剤 (c) の分子量が上記範囲にあれば、赤外線吸収剤 (a) 微粒子を高度に分散させるのに十分な量、具体的には、赤外線吸収剤 (a) 100 質量部に対して 5 ~ 15 質量部を用いても、被膜形成後に分散剤 (c) が被膜からブリードアウトすることがなく、分子に対して吸着点が少なくなることもない。

20

【0057】

液状組成物における分散剤 (c) の含有量は、上記赤外線吸収剤 (a) 100 質量部に対して 5 ~ 15 質量部の割合であり、7 ~ 15 質量部が好ましく、10 ~ 12 質量部がより好ましい。分散剤 (c) の上記含有量は、上記分子量の分散剤 (c) を使用した場合に、液状組成物において赤外線吸収剤 (a) 微粒子の分散性を十分に確保しながら、被膜形成後の被膜から分散剤 (c) のブリードアウトが発生しない量である。

30

【0058】

分散剤 (c) としては、酸価やアミン価を有する、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するアニオン系やカチオン系の分散剤であってもよく、酸価やアミン価が 0 のノニオン系分散剤であってもよい。なお、酸価はその化合物 1 g 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】

アニオン系やカチオン系の分散剤 (c) の場合、酸価およびアミン価は、それぞれ 5 ~ 100 mg KOH / g の範囲にあることが好ましい。なお、酸価とアミン価の両方を有する分散剤 (c) の場合、合計の値が上記範囲にあればよい。

40

【0060】

分散剤 (c) 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、または有しない、上記分子量の高分子共重合体からなる分散剤が挙げられる。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、

50

スチレン系等が挙げられる。

【0061】

本発明において、用いられる分散剤(c)の高分子鎖の種類は、液状組成物中のバインダー成分(e)の種類およびこのバインダー成分(e)に応じて通常用いられる液状媒体(f)の種類により、適宜選択される。例えば、バインダー成分(e)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。分散剤(c)としては、スチレン系分散剤の使用も好ましい。

【0062】

分散剤(c)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、酸価やアミン価を有する分散剤(c)として、スチレン系分散剤であるビックケミー・ジャパン社製の商品名でDISPERBYK-190(分子量:2200、酸価:10mg KOH/g、固形分40質量%の水溶液)、DISPERBYK-180(分子量:2000、酸価:95mg KOH/g、アミン価95mg KOH/g、固形分100質量%)DISPERBYK-185(分子量:1500、アミン価18mg KOH/g、固形分100質量%)等が挙げられる。

【0063】

(キレート剤(d))

本発明の液状組成物は、上記赤外線吸収剤(a)と錯体を形成しうる、分子量が1,000~100,000のキレート剤であって、上記形成される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(d)を上記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して1~13質量部の割合となるように含有する。

【0064】

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(d)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/m<sup>2</sup>の量で堆積するように基板上に成膜し、得られる被膜付き基板に対してJISK7105(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。

【0065】

キレート剤(d)は、上記分散剤(c)とともに赤外線吸収剤(a)の微粒子に作用して、赤外線吸収剤(a)の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作用を有する。具体的には、分散剤(c)とキレート剤(d)とは、赤外線吸収剤(a)を構成する無機微粒子の表面に吸着することで、赤外線吸収剤(a)の微粒子に紫外線吸収剤(b)がキレート結合できないようにしていると考えられる。

【0066】

なお、本明細書においてキレート剤(d)とは、1分子で赤外線吸収剤(a)の微粒子の表面の複数箇所に配位結合できる化合物であって、分子構造に起因した微粒子への吸着後の立体障害が小さく、赤外線吸収剤(a)の微粒子の分散安定性を増大させる機能を有しない化合物を総称するものである。

【0067】

ここで、本発明の液状組成物において、分散剤(c)は、赤外線吸収剤(a)の微粒子の表面に吸着する部分と分散媒(液状媒体(f)の一部となる)中に伸びて分散安定性を確保する部分とを有するものであって、液状組成物における赤外線吸収剤(a)の微粒子の分散安定性が確保される適量が含有される。通常、このような分散剤(c)の適量は、必ずしも赤外線吸収剤(a)の微粒子の表面を十分に覆い、紫外線吸収剤(b)のキレート結合を抑制できる十分な量ではない。そこで、本発明においては、液状組成物にキレート剤(d)を含有させることで、分散剤(c)と合わせて赤外線吸収剤(a)の微粒子の表面を十分に覆い、紫外線吸収剤(b)の赤外線吸収剤(a)微粒子へのキレート結合を十分に抑制できるものとした。

【0068】

本発明に用いるキレート剤(d)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、該形成される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って、かつその分子量は1,000~100,000である。分子量は、1,500~100,000が好ましく、2,000~100,000がより好ましい。キレート剤(d)の分子量が上記範囲にあれば、分散剤(c)とともに赤外線吸収剤(a)微粒子の表面に吸着、配位して、赤外線吸収剤(a)の微粒子に紫外線吸収剤(b)がキレート結合するのを十分に抑制できる量、具体的には、赤外線吸収剤(a)100質量部に対して1~13質量部を用いても、被膜形成後にキレート剤(d)が被膜からブリードアウトすることがなく、分子に対して吸着点が少なくなることもなく、さらに、被膜の硬度が低下することもない。

10

#### 【0069】

液状組成物におけるキレート剤(d)の含有量は、上記赤外線吸収剤(a)100質量部に対して1~13質量部の割合であり、上記分散剤(c)の含有量に合わせて、上記範囲内で適宜調整される。キレート剤(d)の上記含有量は、上記分子量のキレート剤(d)を上記分散剤(c)とともに使用した場合に、液状組成物において赤外線吸収剤(a)の微粒子に紫外線吸収剤(b)がキレート結合するのを十分に抑制しながら、被膜形成後の被膜からキレート剤(d)のブリードアウトが発生しない量である。

#### 【0070】

キレート剤(d)は、上記赤外線吸収剤(a)の微粒子と分散剤(c)と分散媒(液状媒体(f)の一部となる)を含む分散液に含有されてもよいが、本発明の組成物を製造する際に、通常、該分散液とは別に準備される、紫外線吸収剤(b)やバインダー成分(e)が液状媒体(f)に溶解した溶液に含有されることが、赤外線吸収剤(a)と紫外線吸収剤(b)のキレート結合を効率よく抑制する点から好ましい。

20

#### 【0071】

キレート剤(d)は、液状組成物中のバインダー成分(e)の種類およびこのバインダー成分(e)に応じて通常用いられる液状媒体(f)の種類に合わせて、適宜選択される。例えば、バインダー成分(e)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、これらの極性溶媒に可溶なキレート剤(d)が好ましい。

#### 【0072】

このようなキレート剤(d)として、具体的には、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸から選択される1種以上を単量体として得られる上記分子量の範囲の重合体等が挙げられる。重合体は、ホモポリマーであってもよくコポリマーであってもよい。本発明においては好ましくは、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸が用いられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

#### 【0073】

本発明においては上記キレート剤(d)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、ポリマレイン酸として、ノンポールPMA-50W(商品名、日油社製、分子量:1,200、固形分40~48質量%の水溶液)等が、ポリアクリル酸としてアクアリックHL(商品名、日本触媒社製、分子量:10,000、固形分45.5質量%の水溶液)等が挙げられる。

40

#### 【0074】

(バインダー成分(e))

本発明の液状組成物が含有するバインダー成分(e)は、被膜形成のための原料成分である。バインダー成分(e)としては、上記(a)成分~(d)成分とともに、以下に説明する液状媒体(f)を用いて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。

#### 【0075】

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、ソル-ゲル法による酸化ケイ素系膜等が挙げられる。バイン

50

ダー成分 (e) 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。これらのうちでも本発明においてはバインダー成分 (e) として、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、これらの樹脂や原料成分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。

#### 【0076】

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。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、架橋硬化型シリコーン樹脂、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。

#### 【0077】

本発明に用いるバインダー成分 (e) として、より好ましくは、ゾル - 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 (e) 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 (e) を使用する場合には、アミン価の低い分散剤 (c) を使用することが好ましい。

#### 【0078】

ここで、本明細書において、ゾル - 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 (e) とは別成分として扱う。

#### 【0079】

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4官能性、3官能性、2官能性等の官能性の数は、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。

本明細書においては、必要に応じて、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) 縮合物の用語を用いる。

#### 【0080】

本発明の液状組成物が含有するバインダー成分 (e) 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 (共) 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

10

20

30

40

50

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。

【0081】

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に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。

【0082】

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の少なくとも1種(またはその部分加水分解(共)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(e)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のそれぞれ少なくとも1種(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。

【0083】

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の少なくとも1種(またはその部分加水分解(共)縮合物)のみで構成され、可撓性付与成分とともにバインダー成分(e)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のそれぞれ少なくとも1種(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(e)として液状組成物に含有される、態様である。

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

## 【 0 0 8 7 】

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。

## 【 0 0 8 8 】

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、単量体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。

10

## 【 0 0 8 9 】

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、アリア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価有機基の炭素数は、20以下が好ましく、10以下がより好ましい。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。

## 【 0 0 9 0 】

20

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。

## 【 0 0 9 1 】

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。

30

## 【 0 0 9 2 】

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。

40

## 【 0 0 9 3 】

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、

50



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。

10

#### 【0094】

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、3, 4 - 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。

20

#### 【0095】

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。

30

#### 【0096】

酸化ケイ素系マトリクス原料成分は、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。

#### 【0097】

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。

40

#### 【0098】

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

50

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。

【0099】

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。

【0100】

部分加水分解（共）縮合物は、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。

【0101】

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時間撹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。

【0102】

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、上記何れの状態で液状組成物に含有されていても、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（e）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。

【0103】

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（e）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が特に好ましい。

## 【 0 1 0 4 】

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 3 0 質量 % 以下の量とすることが好ましい。

## 【 0 1 0 5 】

本発明の液状組成物においては、バインダー成分 ( e ) 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。

10

## 【 0 1 0 6 】

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  $\text{SiO}_2$  換算量に対してモル比で 1 ~ 2 0 当量となる量が好ましく、4 ~ 1 8 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、2 0 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。

20

## 【 0 1 0 7 】

バインダー成分 ( e ) 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、バインダー成分 ( e ) 成分の一部として、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任意に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。なお、バインダー成分 ( e ) が、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とするとは、バインダー成分 ( e ) の全量に対する酸化ケイ素系マトリクス原料成分の割合が 5 0 質量 % 以上であることをいう。

## 【 0 1 0 8 】

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。

30

## 【 0 1 0 9 】

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。

40

## 【 0 1 1 0 】

可撓性付与成分のうちシリコーン樹脂として好ましくは、各種変性シリコーンオイルを含むシリコーンオイル、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ーンを一部あるいは全部架橋させたシリコーンゴム等が挙げられる。

## 【 0 1 1 1 】

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 ( P E G )、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。

50

## 【 0 1 1 2 】

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単量体との共重合体、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単量体との共重合体等を好ましく挙げることができる。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体としては、（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。

10

## 【 0 1 1 3 】

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うことが好ましい。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のポリエポキシド類が好ましい。

## 【 0 1 1 4 】

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。

20

## 【 0 1 1 5 】

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。

## 【 0 1 1 6 】

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。

30

## 【 0 1 1 7 】

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ポ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。

40

## 【 0 1 1 8 】

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、得られる被膜の無色透明性を確保しながら上記赤外線吸収能や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、

50

これらのなかでもポリエポキシド類が特に好ましい。

【0119】

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、得られる被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。

【0120】

本発明の液状組成物において、バインダー成分(e)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。

10

ここで、本明細書において全固形分とは、液状組成物が含有する成分のうち、被膜形成成分をいい、液状媒体(f)等の被膜形成過程における加熱等により揮発する揮発性成分以外の全成分を示す。

【0121】

また、本発明の液状組成物において、バインダー成分(e)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 $\text{SiO}_2$ に換算したときの $\text{SiO}_2$ 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、 $\text{SiO}_2$ 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。

20

【0122】

(液状媒体(f))

本発明の液状組成物は、必須成分である上記赤外線吸収剤(a)、紫外線吸収剤(b)、分散剤(c)、キレート剤(d)およびバインダー成分(e)が所定量で、さらに後述する任意に含有される種々の添加剤等が任意の量で、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。

30

【0123】

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(e)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。

【0124】

本発明の液状組成物を赤外線吸収剤(a)等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(e)等を溶解した溶液の1種以上を混合して製造する場合、用いる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。上記のように通常、分散剤(c)は赤外線吸収剤(a)などの固体微粒子が分散した分散液に含有され、キレート剤(d)は紫外線吸収剤(b)やバインダー成分(e)等を溶解した溶液に含有される。したがって、用いる分散液における分散媒には、分散剤(c)に対する溶解能以外に他の成分に対する溶解能の制約が少ないことにより、分散剤(c)に対して溶解能等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。

40

【0125】

言い換えれば、液状組成物が含有する液状媒体(f)は、主にバインダー成分(e)と

50

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。上記のとおりキレート剤 (d) としては、このような溶媒に溶解可能なものが本発明の範囲で適宜選択される。また、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 (c) 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。

#### 【0126】

バインダー成分 (e) と紫外線吸収剤 (b) とキレート剤 (d) はそれぞれの溶液として準備されて液状組成物の製造に使用してもよく、これらの2者または3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 (e)、紫外線吸収剤 (b) やキレート剤 (d) を溶解させることもできる。好ましくは、分散剤 (c) を含む赤外線吸収剤 (a) の微粒子の分散液、紫外線吸収剤 (b) の溶液、バインダー成分 (e) の溶液、およびキレート剤 (d) の溶液を混合して本発明の液状組成物を製造する。また、これの必須成分以外に適宜用いられる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る。あるいは、前記赤外線吸収剤 (a) の分散液や、紫外線吸収剤 (b)、バインダー成分 (e)、キレート剤 (d) 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で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。

#### 【0127】

液状媒体 (f) 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。

#### 【0128】

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 (f) の量については、上記必須成分 (a) 成分 ~ (e) 成分の種類や配合割合等によって適宜調整される。

#### 【0129】

ここで、本発明の液状組成物において、バインダー成分 (e) 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 (f) 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。

#### 【0130】

また、液状組成物に用いる液状媒体 (f) としては、バインダー成分 (e) 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、アルコキシ基を有するシラン類）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。

【0131】

さらに、バインダー成分（e）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（f）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（f）を併用してもよく、このような液状媒体（f）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。

10

【0132】

上記液状組成物に含まれる液状媒体（f）の量は、液状組成物における全固形分濃度が3.5～50質量％となる量が好ましく、9～30質量％となる量がより好ましい。液状組成物における液状媒体（f）の量を上記範囲とすることで、作業性が良好となる。

【0133】

（液状組成物）

本発明の液状組成物は、必須成分である上記（a）成分～（f）成分を、上記範囲内で適宜調整された含有量で含有する。本発明の液状組成物は、さらに、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。例えば、本発明の液状組成物は、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。これらの添加剤の配合量は、液状組成物中の上記バインダー成分（e）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。

20

【0134】

また、本発明の液状組成物が、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。

30

【0135】

（組成の好ましい組み合わせ）

本発明の液状組成物は、用途や要求特性に合わせて組成、具体的には各成分の種類とその含有割合を適宜選択することが好ましい。本発明の液状組成物における好ましい組成を以下に示す。

【0136】

<組成1>

40

赤外線吸収剤（a）として、錫ドープ酸化インジウムを1～80質量部、

紫外線吸収剤（b）として、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物を1～50質量部、

分子量が1,000～100,000の分散剤（c）を前記錫ドープ酸化インジウムの100質量部に対して5～15質量部、

キレート剤（d）として、前記錫ドープ酸化インジウムと錯体を形成しうる、分子量が1,000～100,000のキレート剤であって、前記形成される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を前記錫ドープ酸化インジウムの100質量部に対して1～13質量部、

バインダー成分（e）として、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を100質量部、

50

液状媒体 ( f ) を液状組成物における全固形分濃度が 3 . 5 ~ 5 0 質量 % となる量。

【 0 1 3 7 】

< 組成 2 >

赤外線吸収剤 ( a ) として、錫ドープ酸化インジウムを 1 ~ 8 0 質量部、

紫外線吸収剤 ( b ) として、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物を 1 ~ 5 0 質量部、

分子量が 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の分散剤 ( c ) を前記錫ドープ酸化インジウムの 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 5 質量部、

キレート剤 ( d ) として、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸から選択される 1 種以上を単量体として得られる分子量が 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の重合体を前記錫ドープ酸化インジウムの 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 1 3 質量部、

バインダー成分 ( e ) として、酸化ケイ素系マトリクス原料成分を主体とし、酸化ケイ素系マトリクス原料成分 1 0 0 質量部に対して、 0 . 1 ~ 2 0 質量部となる量のポリエポキシド類を含有するバインダー成分を 1 0 0 質量部、

液状媒体 ( f ) を液状組成物における全固形分濃度が 3 . 5 ~ 5 0 質量 % となる量。

【 0 1 3 8 】

( 液状組成物の製造方法 )

以下に、上記本発明の液状組成物を製造する方法について説明する。本発明の液状組成物は、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。

【 0 1 3 9 】

工程 ( 1 ) : 赤外線吸収剤 ( a ) と分散剤 ( c ) と、分散媒 ( 液状媒体 ( f ) の一部または全部に相当する ) 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、キレート剤 ( d ) と、バインダー成分 ( e ) と、工程 ( 1 ) で分散媒として液状媒体 ( f ) の一部を使用した場合には液状媒体 ( f ) の残部とを混合する混合工程

【 0 1 4 0 】

( 1 ) 分散液作製工程 ( 工程 ( 1 ) )

本発明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 ) と、分散媒とを混合する。赤外線吸収剤 ( a ) と分散剤 ( c ) については、種類、好ましい態様等については、上に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 ) の配合割合についても、上で説明したのと同様の割合である。

【 0 1 4 1 】

ここで、工程 ( 1 ) に用いる分散媒は、液状媒体 ( f ) の一部または全部に相当し、具体的には、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 ) の高分子鎖の選択は、本発明の液状組成物で用いる主にバインダー成分 ( e ) の種類およびバインダー成分 ( e ) 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 ( e ) 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 ( e ) 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。

【 0 1 4 2 】

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。

【0143】

用いる分散媒の量としては、作業性が良好であり、かつ良好な分散性が得られる観点から、得られる分散液において上記赤外線吸収剤(a)の含有量が分散液全体の0.9~90質量%となる量が好ましく、15~50質量%となる量がより好ましい。

【0144】

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。

10

【0145】

(2) 混合工程

上記工程(1)で得られた分散液と、所定量の紫外線吸収剤(b)と、キレート剤(d)と、バインダー成分(e)と、液状媒体(f)について、工程(1)で液状媒体(f)の全部ではなく一部が使用された場合には、工程(1)で分散媒として使用された一部を除く液状媒体(f)の残部とを混合する。

【0146】

なお、工程(2)において、工程(1)で得られた分散液に、紫外線吸収剤(b)と、キレート剤(d)と、バインダー成分(e)とを混合する際に、必ずしも、紫外線吸収剤(b)、キレート剤(d)およびバインダー成分(e)を同時に加えて混合する必要はなく、該分散液に紫外線吸収剤(b)、キレート剤(d)およびバインダー成分(e)を順次、加えて混合してもよく、これらの3成分のいずれか2成分を組み合わせ、残りの1成分と別に加えてもよい。また、これらの(d)~(e)成分を加える順番も特に制限されない。

20

【0147】

工程(1)において分散液の作製に液状媒体(f)の全部が使用された場合、紫外線吸収剤(b)、キレート剤(d)、バインダー成分(e)はそれ自体が工程(1)で得られた分散液とともに混合される。工程(1)において分散液の作製に液状媒体(f)の一部が使用された場合には、液状媒体(f)の残部を用いて、紫外線吸収剤(b)、キレート剤(d)、およびバインダー成分(e)が溶液の状態で分散液に添加されてもよい。この場合、最終的に得られる液状組成物が含有する液状媒体(f)は分散液由来の分散媒、および各成分の溶液の溶媒および単独で添加される液状媒体を合わせたものとなる。

30

【0148】

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、液状組成物における含有量ともに上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。

【0149】

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、ブリードアウトの発生が抑制された被膜が形成可能である。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。

40

【0150】

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。

50

被膜中の赤外線吸収剤（a）の混合割合が高くなると、被膜の可視光透過率は低くなる傾向にあるため、基材の可視光透過率は、JIS R 3212（1998年）にしたがって測定された可視光線透過率として、70%以上であることが好ましく、74%以上であることがより好ましい。

【0151】

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。

【0152】

[ 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上に上記本発明の液状組成物を用いて形成された被膜とを有する。

【0153】

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液状組成物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（e）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。

【0154】

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（e）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。

【0155】

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。

【0156】

次いで行われる（B）工程は、用いるバインダー成分（e）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体とするバインダー成分（e）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体とするバインダー成分（e）を用いた液状組成物の場合の（B）工程を説明する。

【0157】

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（f）の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（f）の除去のための操作の時間は、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。

【0158】

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

10

20

30

40

50

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、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、その後、以下のようにして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、を連続して実施してもよい。

#### 【0159】

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。

10

#### 【0160】

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体とするバインダー成分（e）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（e）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。

20

#### 【0161】

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たものである。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、1.0～7.0 μmであることが好ましく、より好ましくは1.5～5.5 μmである。上記被膜の膜厚が1.0 μm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7.0 μmを越えるとクラックが発生することがある。

#### 【0162】

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。

30

#### 【0163】

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。

#### 【0164】

さらに、可視光透過率は、JIS R3212（1998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。

40

JIS K7105（1981年）にしたがって算出されるYIは、黄色味の指標であり、12以下が好ましく、5以下がより好ましい。

#### 【0165】

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ブリードアウトの発生も抑制されていることから、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】

50

## 【 0 1 6 6 】

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 ~ 8 が実施例であり、例 9 ~ 1 8 が比較例である。

## 【 0 1 6 7 】

< 例で使用した市販品（商品名）の詳細 >

（赤外線吸収剤（a））

・ITO 超微粒子：三菱マテリアル社製（平均一次粒子径 2 0 n m）、以下、適宜「ITO」と省略する。

（分散剤（c））

・DISPERBYK - 1 9 0：ビッケミー・ジャパン社製、酸価 1 0 m g K O H / g、分子量 2 , 2 0 0 の分散剤の 4 0 質量 % 水溶液、以下、適宜「BYK 1 9 0」と省略する。

・DISPERBYK - 1 9 4：ビッケミー・ジャパン社製、酸価 7 0 m g K O H / g、分子量 6 5 0 の分散剤の 5 3 質量 % 水溶液、以下、適宜「BYK 1 9 4」と省略する。

## 【 0 1 6 8 】

（キレート剤（d））

・ノンボールPMA - 5 0 W：日油社製、分子量：1 , 2 0 0 のポリマレイン酸の 4 4 . 0 質量 % の水溶液、以下、適宜「PMA - 5 0 W」と省略する。

・アクアリックHL：日本触媒社製、分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸の 4 5 . 5 質量 % の水溶液、以下、適宜「HL」と省略する。

・キレストGA：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）、分子量 1 6 3、以下、適宜「GA」と省略する。

・キレストPH - 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）、分子量 2 0 6、以下、適宜「PH 2 1 0」と省略する。

・キレストHA：キレスト社製、H E D T A（H y d r o x y e t h y l E t h y l e n e D i a m i n e T r i a c e t i c A c i d）系キレート剤）分子量 2 7 8、以下、適宜「HA」と省略する。

## 【 0 1 6 9 】

（バインダー成分（e）：可撓性付与成分）

・SR - SEP：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

（液状媒体（f））

・ソルミックスAP - 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

## 【 0 1 7 0 】

< 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（BASF社製）4 9 . 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）1 2 3 . 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）1 0 0 g を仕込み攪拌しながら 6 0 に昇温し、溶解させ、1 2 0 まで加熱し 4 時間反応させることにより、固形分濃度 6 3 質量 % のシリル化紫外線吸収剤溶液を得た。

## 【 0 1 7 1 】

< ITO 分散液 A の調製例 >

ITO 超微粒子の 1 1 . 9 g、DISPERBYK - 1 9 0 の 3 . 0 g、ソルミックスAP - 1 の 2 4 . 2 g をボールミルを用いて 4 8 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 2 0 質量 % となるように希釈し、ITO 分散液 A を得た。

## 【 0 1 7 2 】

## &lt; I T O分散液 B、C、Dの調製例 &gt;

I T O分散液 Aの調製において、D I S P E R B Y K - 1 9 0の添加量を 3 . 6 g ( I T O分散液 B )、4 . 5 g ( I T O分散液 C )、9 . 0 g ( I T O分散液 D )に変えた以外は同様にして、I T O分散液 B、I T O分散液 CおよびI T O分散液 Dを得た。

## 【 0 1 7 3 】

## &lt; I T O分散液 E、Fの調製例 &gt;

I T O分散液 Aの調製において、D I S P E R B Y K - 1 9 0の 3 . 0 gをD I S P E R B Y K - 1 9 4の 2 . 8 g ( I T O分散液 E )およびD I S P E R B Y K - 1 9 4の 4 . 8 g ( I T O分散液 F )に変えた以外は同様にして、I T O分散液 EおよびI T O分散液 Fを得た。

得られたI T O分散液 A ~ Fの組成を表 1 に示す。

## 【 0 1 7 4 】

## 【表 1】

ITO分散液の略号		A	B	C	D	E	F
赤外線吸収剤(a)	種類	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
	添加量(g)	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
	分散液中の濃度(wt%)	20	20	20	20	20	20
分散剤(c)	種類	BYK190	BYK190	BYK190	BYK190	BYK194	BYK194
	添加量(g)	3.0	3.6	4.5	9.0	2.8	4.8
	固形分(wt%)	40.0	40.0	40.0	40.0	53.0	53.0
	ITO100 質量部に対する質量部	10.0	12.0	15.0	30.0	10.0	17.4
	酸価	10	10	10	10	70	70

## 【 0 1 7 5 】

## &lt; S R - S E P 溶液の調製例 &gt;

S R - S E Pをソルミックス A P - 1で希釈し、固形分濃度 3 0 質量%の S R - S E P 溶液を得た。

## 【 0 1 7 6 】

## (例 1)

I T O分散液 Aの 7 . 0 g、ソルミックス A P - 1の 4 5 . 8 g、テトラメトキシシランの 1 0 . 9 g、シリル化紫外線吸収剤溶液の 1 1 . 7 g、S R - S E P 溶液の 0 . 8 g、純水の 1 3 . 5 g、酢酸の 1 0 . 3 g、ノンポール P M A - 5 0 Wの 0 . 2 0 g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 2 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 4 . 8 %、T u v : 9 . 5 %、T e : 4 8 . 0 %、波長 3 8 0 n mの光の透過率 : 3 8 . 5 %、Y I : 1 . 5 縦 1 0 c m、横 1 0 c m、厚さ 3 . 5 m 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 1を塗布して塗膜を形成し、大気中、1 8 0 で 3 0 分間の加熱処理により該塗膜を乾燥、硬化させて、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を作製後、2 5 の恒温槽に 7 日間保管した後、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

性を以下のとおり評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 7 】

[ 評価 ]

1 ) 膜厚 : 触針式表面形状測定器 ( U L V A C : D e k t a k 1 5 0 ) を用いて、紫外・赤外線吸収膜の膜厚 [  $\mu\text{m}$  ] を測定した。

2 ) 分光特性 : 分光光度計 ( 日立製作所製 : U - 4 1 0 0 ) を用いて測定し、 J I S R 3 2 1 2 ( 1 9 9 8 年 ) に従って可視光線透過率 (  $T_v$  [ % ] )、 I S O - 9 0 5 0 ( 1 9 9 0 年 ) に従って紫外線透過率 (  $T_{uv}$  [ % ] )、および J I S R 3 1 0 6 ( 1 9 9 8 年 ) に従って日射透過率 (  $T_e$  [ % ] ) を算出し、 J I S K 7 1 0 5 ( 1 9 8 1 年 ) に従って Y I を算出した。

10

【 0 1 7 8 】

3 ) ブリードアウト : 得られた紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を、温度 5 0 、湿度 9 5 R H % の条件で 1 0 0 時間放置した後の被膜表面における異物による凹凸の発生の状態を目視で観察し以下の基準で評価した。

○ : 異物による凹凸が全く観察されない。

× : 僅かでも異物による凹凸が観察される。

【 0 1 7 9 】

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 4 . 0  $\mu\text{m}$  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 . 8  $\mu\text{m}$  となる。そこで、膜厚が 1 . 8  $\mu\text{m}$  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 1 5 0 W /  $\text{m}^2$  ( 3 0 0 - 4 0 0 n m )、ブラックパネル温度 8 3 、湿度 5 0 R H % 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 : S X 7 5 ) に、当該紫外・赤外線吸収膜付きガラス板を設置し、 1 0 0 0 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  $T_{uv}$  [ % ] として求めた。

20

【 0 1 8 0 】

( 例 2 )

I T O 分散液 A を I T O 分散液 B とした以外は例 1 と同様にして液状組成物 2 を作製した。さらに、液状組成物 2 の作製の直後と、液状組成物 2 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 2 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 8 1 】

( 例 3 )

I T O 分散液 A を I T O 分散液 C とした以外は例 1 と同様にして液状組成物 3 を作製した。さらに、液状組成物 3 の作製の直後と、液状組成物 3 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 3 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 8 2 】

( 例 4 )

I T O 分散液 A の 7 . 0 g、ソルミックス A P - 1 の 4 4 . 7 g、テトラメトキシシランの 1 1 . 2 g、シリル化紫外線吸収剤溶液の 1 1 . 7 g、S R - S E P 溶液の 0 . 7 g、純水の 1 4 . 2 g、酢酸の 1 0 . 6 g、アクアリック H L の 0 . 1 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 4 を得た。さらに、液状組成物 4 の作製の直後と、液状組成物 4 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 4 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 8 3 】

50

## (例5)

I T O分散液 AをI T O分散液 Bとした以外は例4と同様にして液状組成物5を作製した。さらに、液状組成物5の作製の直後と、液状組成物5を25の恒温槽に7日間保管後に、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。液状組成物5の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表2に示す。

## 【0184】

## (例6)

I T O分散液 AをI T O分散液 Cとした以外は例4と同様にして液状組成物6を作製した。さらに、液状組成物6の作製の直後と、液状組成物6を25の恒温槽に7日間保管後に、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。液状組成物6の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表2に示す。

## 【0185】

## (例7)

I T O分散液 Aの7.0g、ソルミックスAP-1の46.1g、テトラメトキシシランの10.9g、シリル化紫外線吸収剤溶液の11.7g、SR-SEP溶液の0.8g、純水の13.5g、酢酸の10.3g、ノンポールPMA-50Wの0.26gを仕込み、一時間攪拌して、液状組成物7を得た。さらに、液状組成物7の作製の直後と、液状組成物7を25の恒温槽に7日間保管後に、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。液状組成物7の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表2に示す。

## 【0186】

## (例8)

I T O分散液 Aの7.0g、ソルミックスAP-1の46.1g、テトラメトキシシランの10.9g、シリル化紫外線吸収剤溶液の11.7g、SR-SEP溶液の0.7g、純水の13.5g、酢酸の10.3g、ノンポールPMA-50Wの0.32gを仕込み、一時間攪拌して、液状組成物8を得た。さらに、液状組成物8の作製の直後と、液状組成物8を25の恒温槽に7日間保管後に、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。液状組成物8の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表2に示す。

## 【0187】

## (例9)

I T O分散液 Aの7.0g、ソルミックスAP-1の46.1g、テトラメトキシシランの10.9g、シリル化紫外線吸収剤溶液の11.7g、SR-SEP溶液の0.7g、純水の13.4g、酢酸の10.3g、ノンポールPMA-50Wの0.48gを仕込み、一時間攪拌して、液状組成物9を得た。さらに、液状組成物9の作製の直後と、液状組成物9を25の恒温槽に7日間保管後に、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。液状組成物9の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表3に示す。

## 【0188】

## (例10)

I T O分散液 AをI T O分散液 Eとした以外は例1と同様にして液状組成物10を作製した。さらに、液状組成物10の作製の直後と、液状組成物10を25の恒温槽に7日間保管後に、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。液状組成物10の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表3に示す。

## 【 0 1 8 9 】

## ( 例 1 1 )

I T O 分散液 A を I T O 分散液 E とした以外は例 4 と同様にして液状組成物 1 1 を作製した。さらに、液状組成物 1 1 の作製の直後と、液状組成物 1 1 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 1 1 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 9 0 】

## ( 例 1 2 )

I T O 分散液 F の 9 . 3 g、キレスト G A 水溶液（固形分濃度 1 0 質量 % ）の 7 . 4 g を仕込み 1 0 分間攪拌した後、ソルミックス 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 1 4 . 1 g、酢酸の 1 1 . 0 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 1 2 を得た。さらに、液状組成物 1 2 の作製の直後と、液状組成物 1 2 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 1 2 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

10

## 【 0 1 9 1 】

## ( 例 1 3 )

I T O 分散液 F の 9 . 3 g、キレスト P H - 2 1 0 の 0 . 1 5 g を仕込み 1 0 分間攪拌した後、ソルミックス A P - 1 の 3 6 . 2 g、テトラメトキシシランの 1 0 . 7 g、シリル化紫外線吸収剤溶液の 1 0 . 5 g、S R - S E P 溶液の 4 . 2 g、純水の 1 8 . 9 g、酢酸の 1 0 . 1 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 1 3 を得た。さらに、液状組成物 1 3 の作製の直後と、液状組成物 1 3 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 1 3 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

20

## 【 0 1 9 2 】

## ( 例 1 4 )

I T O 分散液 A の 9 . 3 g、キレスト H A の 0 . 3 7 g を仕込み 1 0 分間攪拌した後、ソルミックス A P - 1 の 4 5 . 8 g、テトラメトキシシランの 1 0 . 7 g、シリル化紫外線吸収剤溶液の 1 0 . 5 g、S R - S E P 溶液の 1 . 2 g、純水の 1 2 . 0 g、酢酸の 1 0 . 1 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 1 4 を得た。さらに、液状組成物 1 4 の作製の直後と、液状組成物 1 4 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 1 4 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

30

## 【 0 1 9 3 】

## ( 例 1 5 )

I T O 分散液 F の 9 . 3 g、ソルミックス A P - 1 の 3 3 . 8 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 . 7 g、酢酸の 1 1 . 0 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 1 5 を得た。さらに、液状組成物 1 5 の作製の直後と、液状組成物 1 5 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 1 5 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

40

## 【 0 1 9 4 】

## ( 例 1 6 )

I T O 分散液 F を I T O 分散液 D とした以外は例 1 5 と同様にして液状組成物 1 6 を作製した。さらに、液状組成物 1 6 の作製の直後と、液状組成物 1 6 を 2 5 の恒温槽に 7

50



日間保管後に、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。液状組成物 16 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

【0195】

(例 17)

I T O 分散液 A の 7 . 0 g、ソルミックス A P - 1 の 4 5 . 8 g、テトラメトキシシランの 1 0 . 9 g、シリル化紫外線吸収剤溶液の 1 1 . 7 g、S R - S E P 溶液の 0 . 9 g、純水の 1 3 . 7 g、酢酸の 1 0 . 3 g を仕込み、一時間攪拌して、液状組成物 17 を得た。さらに、液状組成物 17 の作製の直後と、液状組成物 17 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 17 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

10

【0196】

(例 18)

I T O 分散液 A を I T O 分散液 E とした以外は例 17 と同様にして液状組成物 18 を作製した。さらに、液状組成物 18 の作製の直後と、液状組成物 18 を 2 5 の恒温槽に 7 日間保管後に、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。液状組成物 18 の組成および紫外・赤外線吸収膜付きガラス板の評価結果を表 3 に示す。

【0197】

20

【表 2】

			例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	
液状組成物の固形分含有量等	液状組成物		1	2	3	4	5	6	7	8	
	ITO分散液		A	B	C	A	B	C	A	A	
	赤外線吸収剤(a)	バインダー成分(e)100質量部に対する量(質量部)	8.2	8.2	8.2	8.1	8.1	8.1	8.2	8.2	
	紫外線吸収剤(b)	バインダー成分(e)100質量部に対する量(質量部)	12.3	12.3	12.3	12.2	12.2	12.2	12.3	12.3	
	分散剤(c)	種類	BYK190	BYK190	BYK190	BYK190	BYK190	BYK190	BYK190	BYK190	
		質量平均分子量	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	
		赤外線吸収剤(a)100質量部に対する量(質量部)	10.0	12.0	15.0	10.0	12.0	15.0	10.0	10.0	
	キレート剤(d)	種類	PMA-50W	PMA-50W	PMA-50W	HL	HL	HL	PMA-50W	PMA-50W	
		質量平均分子量	1200	1200	1200	10000	10000	10000	1200	1200	
赤外線吸収剤(a)100質量部に対する量(質量部)		6.3	6.3	6.3	1.6	1.6	1.6	8.0	12.0		
評価	調製直後に作製した膜	初期性能	膜厚[μm]	4.0	3.9	4.0	3.9	4.0	3.9	4.0	4.0
			Tv[%]	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	73.9
			Tuv[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			Te[%]	42.1	42.2	42.1	42.2	42.1	42.2	42.1	42.0
			YI	3.1	3.3	3.5	3.3	3.5	3.7	3.2	3.1
		ブリードアウト		○	○	○	○	○	○	○	○
		耐候性試験	膜厚[μm]	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8
			ΔTuv[%]	1.5	2.0	1.7	1.8	1.5	2.0	1.7	1.8
	7日間保管後に作製した膜	初期性能	膜厚[μm]	4.0	3.9	4.0	3.9	4.0	3.9	4.0	4.0
			Tv[%]	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	73.9
			Tuv[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			YI	3.2	3.5	3.7	3.6	3.7	3.9	3.5	3.2
		ブリードアウト		○	○	○	○	○	○	○	○
		耐候性試験	膜厚[μm]	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8
			ΔTuv[%]	1.5	2.0	1.7	1.8	1.5	2.0	1.7	1.8

【 0 1 9 8 】

【表 3】

液状組成物の固形分含有量等	液状組成物	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
液状組成物の固形分含有量等	PTO分散液	A	E	E	F	F	A	F	D	A	E
	赤外線吸収剤(a)	8.2	8.2	8.2	11.0	11.4	8.2	11.0	11.0	8.2	8.2
	紫外線吸収剤(b)	12.3	12.3	12.3	11.0	11.4	12.3	11.0	11.0	12.3	12.3
	分散剤(c)	BYK190	BYK194	BYK194	BYK194	BYK194	BYK190	BYK194	BYK190	BYK190	BYK194
キレート剤(d)	種類										
	質量平均分子量	2200	650	650	650	650	2200	650	2200	2200	650
	赤外線吸収剤(a)100質量部に対する量(質量部)	10.0	10.0	10.0	17.4	17.4	10.0	17.4	30.0	10.0	10.0
	種類	PMA-50W	PMA-50W	HL	GA	PH210	HA	-	-	-	-
調製直後に作製した膜	質量平均分子量	1200	1200	10000	163	206	278	-	-	-	-
	赤外線吸収剤(a)100質量部に対する量(質量部)	15.0	6.3	1.6	38.4	7.9	19.8	-	-	-	-
	初期性能	膜厚[μm]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	3.9
		Tv[%]	74.0	73.9	74.0	73.9	74.1	74.0	74.1	74.1	74.0
7日間保管後に作製した膜		Tuv[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		Te[%]	42.1	42.1	42.0	42.1	42.1	42.2	42.1	42.1	42.2
		YI	3.1	3.8	3.6	3.7	3.1	4.9	4.9	5.5	5.1
		ブリードアウト	×	○	○	×	○	○	×	○	○
評価	耐候性試験	膜厚[μm]	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8
		ΔTuv[%]	1.7	2.4	2.3	2.5	2.2	3.8	3.7	4.0	5.0
	初期性能	膜厚[μm]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	3.9
		Tv[%]	74.0	74.0	73.9	74.0	74.1	74.0	74.1	74.1	74.0
		Tuv[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		YI	3.2	4.2	4.3	5.2	3.2	6.5	6.7	7.8	6.6
		ブリードアウト	×	×	×	×	×	×	×	○	○
	耐候性試験	膜厚[μm]	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8
		ΔTuv[%]	1.7	3.0	3.5	4.0	2.2	7.0	6.8	7.5	6.6

## 【0199】

表2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、ブリードアウトも発生せず、さらに耐候性にも優れる。これは、例1～例8の液状組成物を7日間保管した後に得られる被膜付きガラス物品にも同様のことがいえる。すなわち、本発明の液状組成物は保存安定性にも優れるものである。

なお、表3に示す本発明の液状組成物の範囲外の例9～例18の液状組成物を用いて被膜形成されたガラス物品は、赤外線吸収性および紫外線吸収性には優れるものの、無色透明性、ブリードアウト、耐候性、保存安定性のいずれかの点で十分なレベルに達していない。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0200】

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、ブリードアウトの発生が抑制され、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。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 3 C 17/30 (2006.01) C 0 3 C 17/30 A  
B 3 2 B 17/06 (2006.01) B 3 2 B 17/06

審査官 上條 のぶよ

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 4 3 8 7 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 1 4 2 4 6 3 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 1 7 4 4 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 8 - 1 0 1 1 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 , 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
B 3 2 B 1 7 / 0 0 - 1 2  
C 0 3 C 1 7 / 0 0 - 4 4