(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4302782号
(P4302782)
(45)発行日　平成21年7月29日(2009.7.29)　(24)登録日　平成21年5月1日(2009.5.1)

(51)Int.Cl.　F I
C03C 17/25 (2006.01)　C03C 17/25　A

請求項の数 1　(全 15 頁)

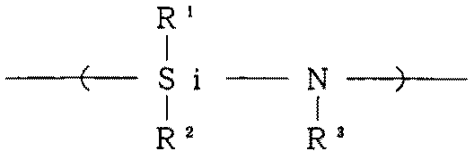
(21)出願番号　特願平6-308917
(22)出願日　平成6年12月13日(1994.12.13)
(65)公開番号　特開平8-165145
(43)公開日　平成8年6月25日(1996.6.25)
審査請求日　平成13年3月22日(2001.3.22)
審判番号　不服2005-10180(P2005-10180/J1)
審判請求日　平成17年5月30日(2005.5.30)

(73)特許権者　596033657
クラリアント　インターナショナル　リミティド
スイス国，ツェーハー－４１３２　ムッテンツ１，ロータウシュトラーセ　６１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紫外線防止透明板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
石英ガラス、ソーダガラス、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエーテルサルファイド、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選ばれた基材の透明板の少なくとも片面に、下記一般式（Ｉ）：
【化１】



（Ｉ）

（上式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはこれらの基以外でケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表す。ただし、R^1、R^2及びR^3の少なくとも一つは水素原子である。）で表される単位からなる主骨格を有する数平均分子量が１００～５万のポリシラザンと、平均粒径０．００５～１．０μmのＺｎＯ、TiO_2及びSe_2O_3からなる群より選ばれた少なくとも１種の紫外線吸収性金属酸化

物微粒子１５～８５重量部（前記ポリシラザンと前記金属酸化物微粒子との合計重量を１００重量部とした場合）とを含む組成物を塗布し、該組成物を焼成し、さらに該焼成した組成物の上に、紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含まない前記ポリシラザンを含有する付加的な組成物を塗布し、該付加的な組成物を焼成し、そして該付加的な組成物を１～１０重量％の触媒を含有した蒸留水中に浸すことによりセラミックス化することを特徴とする、前記紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含有するSiO_2膜を有する紫外線防止透明板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、ガラス、プラスチック、等の透明板に、特定の組成物を用いて透明な紫外線防止膜を形成した紫外線防止透明板の製造方法に関する。これらの紫外線防止透明板は、室内や車内への紫外線透過を防止するのに有用である。

【０００２】

【従来の技術】

可視光を透過するが紫外線は防止する透明板が知られている。透明板としてガラスを使用する場合には、板ガラスの間に紫外線防止機能を有するフィルムを挟み、合わせガラスとすることによって紫外線防止機能を付与する方法が多く行われている。また、プラスチック透明板を使用する場合には、紫外線吸収剤を練り込むことによって紫外線防止機能を付与する方法も行われている。

【０００３】

合わせガラスの場合には、これを切断する際にガラスとフィルムを別々に行う必要があり、手間がかかるといった問題がある。また、プラスチック透明板に紫外線吸収剤を練り込む方法では、吸収剤の分散が難しいこともあって、往々にしてプラスチックの透明度が落ちるという欠点がある。

【０００４】

こうした問題を解決する方法として、特開平５－８９７９８号公報に、金属アルコキシド、紫外線吸収剤、アルコール溶媒及び分散剤を含むコーティング液組成物をガラスまたはプラスチック基板に塗布して２００℃程度の温度で焼成する、いわゆるゾルーゲル法による方法が開示されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ゾルーゲル法で製造された膜は、焼成時に有機分が抜けるため、緻密性、硬度、平滑性に乏しいという問題があった。また、上記特開平５－８９７９８号公報の方法で採用される温度は、プラスチック透明板には一般に適用し難い高温であることは勿論、自動車用窓ガラスのような強化ガラスの場合にもその特性を害する恐れがある。

【０００６】

本発明の目的は、上記の如き従来技術における種々の問題を解決し、紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含むSiO_2膜を被覆したプラスチックまたはガラスからなる紫外線防止透明板の製造方法を提供することにある。

【０００７】

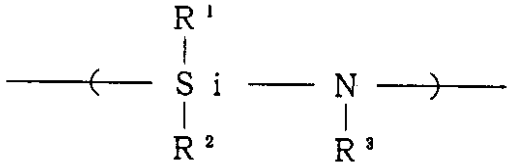
【課題を解決するための手段】

これらの及びその他の目的は、

（１）石英ガラス、ソーダガラス、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエーテルサルファイド、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選ばれた基材の透明板の少なくとも片面に、下記一般式（Ｉ）：

【０００８】

【化２】



（Ｉ）

【０００９】

（上式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはこれらの基以外でケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表す。ただし、R^1、R^2及びR^3の少なくとも一つは水素原子である。）で表される単位からなる主骨格を有する数平均分子量が１００～５万のポリシラザンと、平均粒径０．００５～１．０μｍのＺｎＯ、TiO_2及びSe_2O_3からなる群より選ばれた少なくとも１種の紫外線吸収性金属酸化物微粒子１５～８５重量部（前記ポリシラザンと前記金属酸化物微粒子との合計重量を１００重量部とした場合）とを含む組成物を塗布し、これを１～１０重量％の触媒を含有した蒸留水中に浸すことによりセラミックス化することを特徴とする、窒素を原子百分率で０．００５～５％含み且つ前記紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含有するSiO_2膜を有する紫外線防止透明板の製造方法によって達成される。

【００１０】

本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

【００１１】

（２）前記ガラスが自動車用窓ガラスである、（１）項記載の製造方法。

【００１２】

（１）項または（２）項のいずれか一項記載の製造方法により得られた紫外線防止透明板のSiO_2膜上に、ポリシラザンの膜をさらに形成することを特徴とする紫外線防止透明板の製造方法。

【００１５】

本発明によれば、ポリシラザンと紫外線吸収性金属酸化物微粒子との組成物を用いることにより、そして特に好適には低温セラミックス化処理法を採用することにより、上記のようなゾルーゲル法に付随する膜自体の問題がなく、しかもプラスチックやガラス（特に、強化ガラス）の特性を損なうことのない低温で、紫外線防止性と耐磨耗性（硬度）を兼ね備えた透明な被膜が形成される。

【００１６】

本発明の紫外線防止透明板は、その少なくとも片面にポリシラザン由来のSiO_2膜を有する。用いるポリシラザンは、分子内に少なくともＳｉ－Ｈ結合、あるいはＮ－Ｈ結合を有するポリシラザンであればよく、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。

【００１７】

用いるポリシラザンには、鎖状、環状、あるいは架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。セラミックス膜の硬度（緻密性）の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。プラスチックや強化ガラスを基材とする場合には低温セラミックス化ポリシラザンを使用することが好ましい。これらポリシラザンの選択は、用途に合わせて適宜行うことができる。

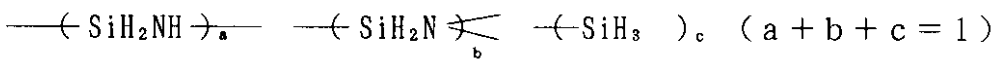
【００１８】

上記一般式（Ｉ）でR^1、R^2及びR^3に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラ

ザンであり、その製造法は、例えば特公昭６３－１６３２５号公報、D. Seyferth らCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

【００１９】

【化２】



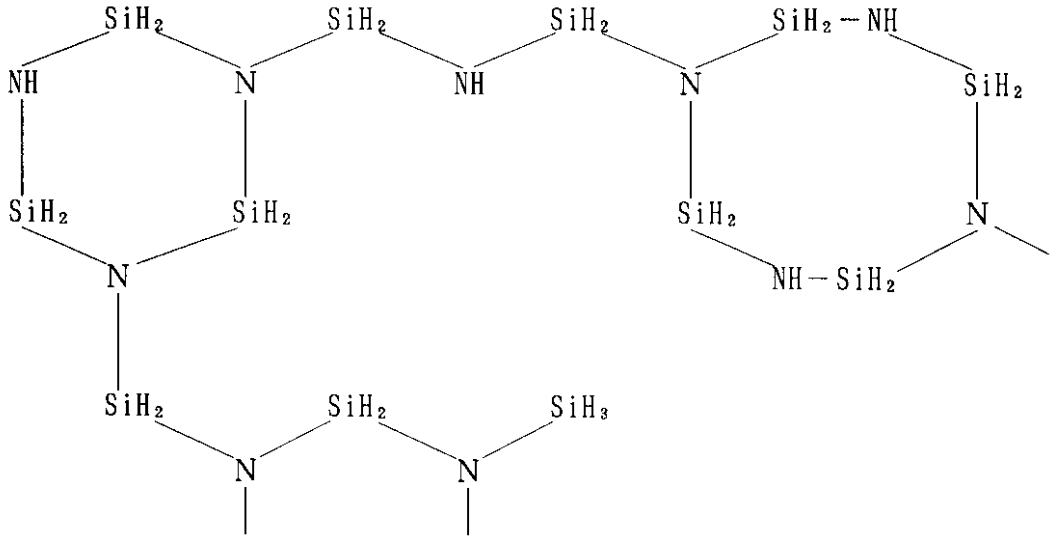
（ａ＋ｂ＋ｃ＝１）

【００２０】

の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。

【００２１】

【化３】



【００２２】

一般式（Ｉ）でR[1] 及びR[2] に水素原子、R[3] にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. Seyferth らPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10（1984）に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が－（ＳｉH$_2$ ＮＣH$_3$ ）－の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

【００２３】

一般式（Ｉ）でR[1] 及びR[3] に水素原子、R[2] に有機基を有するポリオルガノ（ヒドロ）シラザンの製造法は、D. Seyferth らPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10（1984）、特開昭６１－８９２３０号公報、同６２－１５６１３５号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、－（R[2] ＳｉＨＮＨ）－を繰り返し単位として、主として重合度が３～５の環状構造を有するものや（R[3] ＳｉＨＮＨ）$_X$〔（R[2] ＳｉＨ）$_{1.5}$ Ｎ〕$_{1-X}$（０．４＜ｘ＜１）の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

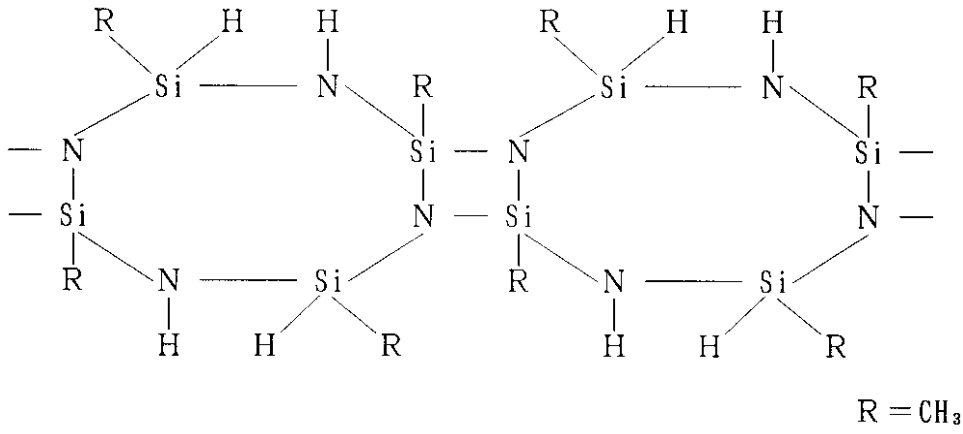
【００２４】

一般式（Ｉ）でR[1] に水素原子、R[2] 及びR[3] に有機基を有するポリシラザン、またR[1] 及びR[2] に有機基、R[3] に水素原子を有するものは、－（R[1] R[2] ＳｉＮR[3] ）－を繰り

返し単位として、主に重合度が３～５の環状構造を有している。
用いるポリシラザンは、上記一般式（Ｉ）で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式（Ｉ）で表わされる単位は、上記にも明らかなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端はR^1、R^2、R^3と同様の基又は水素であることができる。

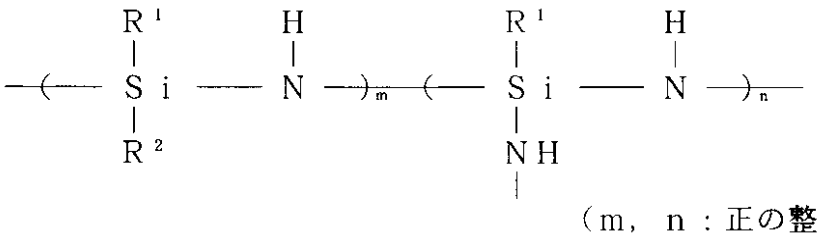
【００２５】
ポリオルガノ（ヒドロ）シラザンの中には、D. Seyferth らCommunication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

【００２６】
【化４】



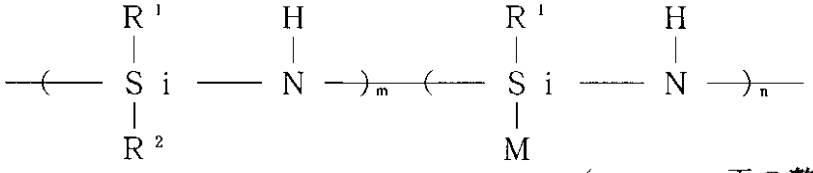
【００２７】
また、特開昭４９－６９７１７号に報告されている様なR^1SiX_3（Ｘ：ハロゲン）のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン（$R^1Si(NH)_X$）、あるいはR^1SiX_3及び$R^2{}_2SiX_2$の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【００２８】
【化５】



【００２９】
さらに、下記の構造（式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい）のように金属原子を含むポリメタロシラザンも出発材料として用いることができる。

【００３０】
【化６】



（ｍ，ｎ：正の整数）

（Ｍは金属原子）

【００３１】
その他、特開昭６２－１９５０２４号に報告されているような繰り返し単位が〔（ＳｉＨ$_2$）$_n$（ＮＨ）$_m$〕及び〔（ＳｉＨ$_2$）$_r$Ｏ〕（これらの式中、ｎ、ｍ、ｒはそれぞれ１、２または３である）で表わされるポリシロキサザン、特開平２－８４４３７号に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭６３－８１１２２号、同６３－１９１８３２号、特開平２－７７４２７号に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平１－１３８１０８号、同１－１３８１０７号、同１－２０３４２９号、同１－２０３４３０号、同４－６３８３３号、同３－３２０１６７号に報告されているような分子量を増加させたり（上記公報の前４者）、耐加水分解性を向上させた（後２者）、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平２－１７５７２６号、同５－８６２００号、同５－３３１２９３号、同３－３１３２６号に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合シラザン、特開平５－２３８８２７号、特願平４－２７２０２０号、同５－９３２７５号、同５－２１４２６８号、同５－３０７５０号、同５－３３８５２４号に報告されているようなポリシラザンにセラミック化を促進するための触媒的化合物を付加または添加したプラスチックスやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【００３２】
本発明では、さらに以下のような低温セラミックス化ポリシラザンを使用することができる。例えば、本願出願人による特願平４－３９５９５号明細書に記載されているケイ素アルコキシド付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（Ｉ）で表されるポリシラザンと、下記一般式（II）：

Ｓｉ（ＯＲ^4）$_4$　　（II）

（式中、Ｒ^{4}は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数１～２０個を有するアルキル基またはアリール基を表し、少なくとも１個のＲ^{4}は上記アルキル基またはアリール基である）で表されるケイ素アルコキシドを加熱反応させて得られる、アルコキシド由来ケイ素／ポリシラザン由来ケイ素原子比が０．００１～３の範囲内かつ数平均分子量が約２００～５０万のケイ素アルコキシド付加ポリシラザンである。

【００３３】
低温セラミックス化ポリシラザンの別の例として、本出願人による特開平６－１２２８５２号公報に記載されているグリシドール付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（Ｉ）で表されるポリシラザンとグリシドールを反応させて得られる、グリシドール／ポリシラザン重量比が０．００１～２の範囲内かつ数平均分子量が約２００～５０万のグリシドール付加ポリシラザンである。

【００３４】
低温セラミックス化ポリシラザンのさらに別の例として、本願出願人による特願平５－３５６０４号明細書に記載されているアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、上記一般式（Ｉ）で表されるポリシラザンと、金属として

ニッケル、白金、パラジウム又はアルミニウムを含むアセチルアセトナト錯体を反応させて得られる、アセチルアセトナト錯体／ポリシラザン重量比が０．０００００１～２の範囲内かつ数平均分子量が約２００～５０万のアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンである。上記の金属を含むアセチルアセトナト錯体は、アセチルアセトン（２，４－ペンタジオン）から酸解離により生じた陰イオンａｃａｃ$^-$が金属原子に配位した錯体であり、一般に式（CH_3 ＣＯＣＨＣＯＣH_3 ）$_n$ Ｍ〔式中、Ｍはｎ価の金属を表す〕で表される。

【００３５】

本発明により用いるポリシラザンは、分子量が低すぎると、焼成時の収率が低くなり、実用的でない。一方分子量が高すぎると溶液の安定性が低く、健全な膜が得られない。これらの理由から、用いるポリシラザンの分子量は数平均分子量で下限は１００、好ましくは５００である。また、上限は5万、好ましくは１００００である。

【００３６】

本発明の紫外線防止透明板は、上記のようなポリシラザンに基づいてＳｉO_2 膜を形成し、且つその膜中に紫外線吸収性金属酸化物微粒子を分散させることを特徴とするものである。金属酸化物微粒子は、紫外線吸収能を有するものであれば何でもよいが、ポリシラザンとの相性が良いことからＺｎＯ、ＴｉO_2 及びＳｅ$_2$ O_3 から成る群より選ばれた少なくとも１種の金属酸化物の微粒子であることが好ましい。

【００３７】

本発明に用いる紫外線吸収性金属酸化物微粒子は、その平均粒径を１．０μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下の超微粒子とすることによってＳｉO_2 膜の可視光線の透過が可能となる。使用するセラミックス超微粒子の平均粒径が小さいものは入手が困難であり、平均粒径が大きいと透明なセラミックス膜を得ることが難かしいことから、使用するセラミックス超微粒子の平均粒径の下限は、限定するわけではないが、一般に０．００５μｍ、好ましくは０．０１μｍである。上限は１．０μｍ、好ましくは０．０５μｍである。

【００３８】

具体的には、例えば、住友セメント製ＺｎＯ分散液ＺＳ３０３（粒径０．０２５μｍ、３０wt％、トルエン溶液）、又は出光興産製ＴｉO_2 粉末ＩＴ－ＵＤ（粒径０．０２μｍ、高分散化処理タイプ）が好ましい。この場合は、シラザンのキシレン溶液に添加し、適宜攪拌又は超音波分散、ボールミルによる分散を行えばよい。他に、三菱マテリアル製ＺｎＯ粉末Ｃ－３０や堺工業製ＺｎＯ粉末ＦＩＮＥＸ－２５、５０、７５を使用することができる。この場合は、凝集粒子を分散するため、ボールミル、振動ミル、ペイントシェーカー、アトライターなどによる強力な処理が必要である。適宜分散剤を加えることもできる。

【００３９】

紫外線吸収性金属酸化物微粒子の添加量が少ないと紫外線吸収効果がなくなるので、ポリシラザンと金属酸化物微粒子の合計重量を１００重量部とした場合の金属酸化物微粒子の添加量の下限は5重量部、好ましくは１５重量部である。一方、多すぎると膜中に空隙が形成されることから、同様に上限は９５重量部、好ましくは８５重量部である。金属酸化物微粒子の好ましい添加量は、ポリシラザンとの合計重量１００重量部に対して、５０～８０重量部、より好ましくは６０～７０重量部である。

【００４０】

セラミックス超微粒子はポリシラザンコーティング溶液に均一に分散させるべきである。均一に分散させる方法としては、高分散タイプ（ＺＳ－３０３、ＩＴ－ＵＤなど）の場合は、適宜攪拌、超音波分散、ボールミルによる分散を行なえば十分であるが、一般のセラミックス超微粒子（Ｃ－３０、Ｆ１ＮＥＸ－２９、５０、７５など）の場合には必要に応じ予め市販の分散剤を添加したシラザン溶液中でボールミル、振動ミル、ペイントシェーカー、アトライターなどによる強力な分散処理を行なって均一なコーティング液とする必要がある。

【００４１】
本発明の紫外線防止透明板は、ポリシラザンと平均粒径０．００５～１．０μｍの紫外線吸収性金属酸化物微粒子とを適当な溶剤中に含むコーティング組成物を調製後、これを透明プラスチックまたはガラスの少なくとも片面に適用して低温でセラミックス化することにより製造される。
【００４２】
溶剤としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類を使用することができる。好ましい溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、１，２－ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタンヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素等である。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、２種類以上の溶剤を混合してもよい。
【００４３】
溶剤の使用量（割合）は採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。好ましくは固形分濃度で１～５０重量％の範囲で混合することができる。
【００４４】
また、本発明のコーティング用組成物において、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。さらに充填剤の例を詳しく述べれば、シリカゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等のゾル：ケイ砂、石英、ノバキュライト、ケイ藻土等のシリカ系：合成無定形シリカ：カオリナイト、雲母、滑石、ウオラストナイト、アスベスト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩：ガラス粉末、ガラス球、中空ガラス球、ガラスフレーク、泡ガラス球等のガラス体：窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ホウ化チタン、窒化チタン、炭化チタン等の非酸化物系無機物：炭酸カルシウム：酸化亜鉛、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、酸化ベリリウム等の金属酸化物：硫酸バリウム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、弗化炭素その他無機物：アルミニウム、ブロンズ、鉛、ステンレススチール、亜鉛等の金属粉末：カーボンブラック、コークス、黒鉛、熱分解炭素、中空カーボン球等のカーボン体等があげられる。好ましい充填剤は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの酸化物系無機物の超微粒子及びシリカゾルである。
【００４５】
これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は２種以上混合して用いることができる。これら充填剤の粒子の大きさは１回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン１重量部に対し、０．０５～１０重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は０．２～３重量部の範囲である。
コーティング用組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤、等を加えてもよい。
【００４６】

本発明の紫外線防止透明板の基材としては、ガラスの他、種々の透明プラスチック材料が包含され、例えば、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、ポリエーテルサルファイド、ポリエステル、ポリプロピレン、等が挙げられる。ガラスやプラスチックの面積や厚さには特に制限はなく、用途に応じた任意の面積及び厚さのガラスやプラスチックを使用することができる。

【００４７】

本発明によると、上記のようなコーティング用組成物を上記のようなガラスまたはプラスチック基板の少なくとも片面に適用することによってポリシラザンの膜を形成する。適用方法は、通常実施されている塗布方法、すなわちスピンコート、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り等が用いられる。また、塗布前に基板をヤスリがけ、脱脂、各種ブラスト、等で表面処理しておくとコーティング組成物の付着性能が向上する。

このような方法でコーティングし、充分乾燥させた後、加熱・焼成する。この焼成によってセラミックス超微粒子含有ポリシラザンは架橋、縮合、あるいは、焼成雰囲気によっては酸化、加水分解して硬化し、強靱な被覆を形成する。

【００４８】

上記焼成条件はポリシラザンの分子量や構造などによって異なる。焼成温度はポリシラザンがセラミックス化する温度、通常４００℃以上が好ましいが、より低温でセラミックス化するタイプのポリシラザンでは、例えば１３０～３５０℃でもよい。昇温速度は特に限定しないが、５～２０℃／分の緩やかな昇温速度が好ましい。焼成雰囲気は酸素中、空気中あるいは不活性ガス等のいずれであってもよいが、空気中がより好ましい。空気中での焼成により金属微粒子添加ポリシラザンの酸化、あるいは空気中に共存する水蒸気による加水分解が進行し、上記のような低い焼成温度でＳｉ－Ｏ結合あるいはＳｉ－Ｎ結合を主体とする強靱な被膜の形成が可能となる。この被膜はポリシラザンに由来するため窒素を原子百分率で０．００５～５％含有する。

【００４９】

低温セラミックス化ポリシラザンを使用した場合には、上記のような方法でコーティングした後、プラスチック基板やガラスを損なわない温度、好ましくは１５０℃以下で加熱処理を施す。一般に、加熱処理を１５０℃以上で行うと、プラスチック基板が変形したり、その強度が劣化するなど、プラスチック基板が損なわれる。しかしながら、ポリイミド等の耐熱性の高いプラスチック基板の場合にはより高温での処理が可能であり、この加熱処理温度は、基板の種類によって当業者が適宜設定することができる。加熱雰囲気は酸素中、空気中のいずれであってもよい。

【００５０】

上記の温度での熱処理においてはＳｉ－Ｏ、Ｓｉ－Ｎ、Ｓｉ－Ｈ、Ｎ－Ｈが存在する膜が形成される。この膜はまだセラミックスへの転化が不完全である。この膜を、次に述べる２つの方法▲１▼及び▲２▼のいずれか一方又は両方によって、セラミックスに転化させることが可能である。

【００５１】

１）水蒸気雰囲気中での熱処理

圧力は特に限定されるものではないが、101325～303975 Pa（１～３気圧）が現実的に適当である。相対湿度は特に限定されるものではないが、１０～１００％ＲＨが好ましい。温度は室温以上で効果的であるが室温～１５０℃が好ましい。熱処理時間は特に限定されるものではないが１０分～３０日が現実的に適当である。

水蒸気雰囲気中での熱処理により、低温セラミックス化ポリシラザンの酸化または水蒸気との加水分解が進行するので、上記のような低い加熱温度で、実質的にSiO_2からなる緻密な膜の形成が可能となる。但し、このSiO_2膜はポリシラザンに由来するため窒素を原子百分率で０．００５～５％含有する。この窒素含有率が５％よりも多いと膜のセラミックス化が不十分となり所期の効果（例えば紫外線防止性や硬度）が得られない。一方、窒素含有量を０．００５％よりも少なくすることは困難である。好ましい窒素含有量は

原子百分率で０．１～３％である。

【００５２】

▲２▼触媒を含有した蒸留水中に浸す。

触媒としては、酸、塩基が好ましく、その種類については特に限定されないが、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ｎ－エキシルアミン、ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、グアニジン、ピグアニン、イミダゾール、１，８－ジアザビシクロ－〔５，４，０〕－７－ウンデセン、１，４－ジアザビシクロ－〔２，２，２〕－オクタン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ピリジン、アンモニア水等のアルカリ類；リン酸等の無機酸類；氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸のような低級モノカルボン酸、又はその無水物、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸のような低級ジカルボン酸又はその無水物、トリクロロ酢酸等の有機酸類；過塩素酸、塩酸、硝酸、硫酸、スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素及びその電気供与体との錯体、等；$SnCl_4$、$ZnCl_2$、$FeCl_3$、$AlCl_3$、$SbCl_3$、$TiCl_4$などのルイス酸及びその錯体等を使用することができる。好ましい触媒は塩酸である。触媒の含有割合としては０．０１～５０重量％、好ましくは１～１０重量％である。保持温度としては室温から沸点までの温度にわたって有効である。保持時間としては特に限定されるものではないが１０分～３０日が現実的に適当である。

【００５３】

触媒を含有した蒸留水中に浸すことにより、低温セラミックス化ポリシラザンの酸化あるいは水との加水分解が、触媒の存在により更に加速され、上記のような低い加熱温度で、実質的にSiO_2からなる緻密な膜の形成が可能となる。但し、先に記載したように、このSiO_2膜はポリシラザンに由来するため窒素を同様に原子百分率で０．００５～５％含有する。

【００５４】

１回の適用で得られるSiO_2膜の厚さは、好ましくは１～５μｍ、より好ましくは１～２μｍの範囲である。膜厚が５μｍよりも厚いと熱処理時に割れが入ることが多く、また曇りが生じることによりヘイズ率（透明板としては３％以下が好ましい）が増加してしまう。反対に、膜厚が１μｍよりも薄いと所期の効果、例えば所望の紫外線防止性や硬度が得られない。この膜厚は、コーティング用組成物の濃度を変更することによって制御することができる。すなわち、膜厚を増加するためにはコーティング用組成物の固形分濃度を高くする（溶剤濃度を低くする）ことができる。また、コーティング用組成物を複数回適用することによって膜厚をさらに増加させることもできる。

【００５５】

こうして、本発明のコーティング組成物を低温焼成すると、硬度８Ｈ以上、さらには９Ｈ以上（鉛筆硬度）の高硬度で且つ緻密なセラミックス膜が塗布、硬化という通常の簡便な方法で得られる。このようにして得られる本発明の紫外線防止透明板は、可視光透過率を８０％以上、さらには９５％以上にすると共に、波長３７０ｎｍの紫外線の透過率を１０％にまで低下させることができる。

【００５６】

また本発明によると、上記のように、透明板の少なくとも片面にポリシラザンと紫外線吸収性金属酸化物微粒子とを含む組成物をセラミックス化して形成した窒素を原子百分率で０．００５～５％含み且つ前記紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含有するSiO_2膜上に、さらにポリシラザンをセラミックス化して窒素を原子百分率で０．００５～５％含む別のSiO_2膜を形成することができる。

【００５７】

後者の紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含まないポリシラザン由来のSiO_2膜は、先に記載したポリシラザンと同じものを、紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含まないことを除く同様のコーティング組成物として使用し、且つ上記のような簡便な低温焼成法で形成することができる。このSiO_2膜の厚さは、用途に応じて上記のように適宜設定すること

ができるが、一般に０．１～５μｍ、好ましくは０．５～２μｍである。
【００５８】
この付加的なSiO_2膜は紫外線吸収性金属酸化物微粒子を含むSiO_2膜よりも硬度が高く、しかも透明であるため、これをオーバーコートとして使用することにより、本発明の紫外線防止透明板の硬度（耐磨耗性）をさらに向上させることができる。
【００５９】
【実施例】
実施例によって本発明をさらに説明する。
以下の実施例において、ヘイズ率の測定には日本電飾株式会社製ヘイズメーターＮＤＨ－３００Ａを使用し、またテーバー磨耗試験にはテスター産業株式会社製ＡＢ－１０１テーバー磨耗試験機を使用した。
【００６０】
ポリシラザンコーティング組成物の調製
組成物１：
東燃製ペルヒドロポリシラザンＴｙｐｅ－１（ＰＨＰＳ－１；数平均分子量９００）の２０％キシレン溶液を調製し、これを組成物１とした。
【００６１】
組成物２：
温度０℃の反応槽内に設置した１Ｌの反応容器内を乾燥窒素で置換し、次いで乾燥ピリジン５００ｍｌを入れ温度が一定になるまで保持した。その後、撹拌しながら、ジクロロシラン（SiH_2Cl_2）５０．５ｇ、メチルジクロロシラン（$MeSiHCl_2$）２８．７５ｇをそれぞれ加えて錯体混合物を形成させ、白色固体状のアダクトを得た。
次に、反応混合物を撹拌しながら乾燥アンモニア３２．０ｇを約３０分かけて添加した。反応終了後、乾燥窒素を吹き込み未反応のアンモニアを除去し、次いで窒素雰囲気下で加圧濾過し、濾液４５０ｍｌを得た。この濾液に乾燥ｍ－キシレン１０００ｍｌを加え減圧下で溶媒を除去したところ、３１．０ｇの無色の粘性液体が得られた。
この粘性液体の数平均分子量は、ＧＰＣにより測定したところ１５００であった。また、ＩＲスペクトルの分析結果によると、３３５０cm^{-1}及び１１７５cm^{-1}にＮ－Ｈに基づく吸収が、２１６５cm^{-1}にＳｉ－Ｈに基づく吸収が、１０２０～８２０cm^{-1}にＳｉ－Ｈ、Ｓｉ－Ｎ－Ｓｉに基づく吸収が、そして１２７０cm^{-1}にＳｉ－Ｍｅに基づく吸収がそれぞれ確認された。
この粘性液体の２０％キシレン溶液を調製し、これを組成物２とした。
【００６２】
組成物３：
組成物１の２０％キシレン溶液５０ｇに酢酸パラジウムの０．５％キシレン溶液２０ｇを添加し、大気中２０℃で３時間撹拌しながら反応を行った。
次いで、この溶液を濃縮して濃度２０％の溶液を調製した。この溶液の数平均分子量はＧＰＣにより測定したところ９７０であった。
この溶液を組成物３とした。
組成物４：
組成物２の２０％キシレン溶液５０ｇに酢酸パラジウムの０．５％キシレン溶液２０ｇを添加し、大気中２０℃で３時間撹拌しながら反応を行った。
次いで、この溶液を濃縮して濃度２０％の溶液を調製した。この溶液の数平均分子量はＧＰＣにより測定したところ１５５０であった。
この溶液を組成物４とした。
【００６３】
実施例１
組成物１のキシレン溶液５０ｇに酸化亜鉛微粒子（住友セメント社製）の２０％トルエン分散液１１６．６ｇを添加し、室温で１時間撹拌した。この状態でポリマーと酸化亜鉛微粒子を合わせた全固形分中の酸化亜鉛量は７０重量％であった。

この酸化亜鉛分散液を石英硝子上にスピンコート法（２０００ｒｐｍ、２０秒）で塗布した。塗布後、大気中４５０℃で３０分間焼成した。焼成後の膜は無色透明であり、また膜厚は１．２ミクロンであった。

【００６４】

この膜の紫外可視スペクトルを測定した結果、波長３７０ｎｍにおける透過率は８％、また３５０ｎｍにおける透過率は２％であり、優れた紫外吸収効果が示された。さらに、可視部における透過率は９２％、ヘイズ率は０．２％であり、光学特性にも優れていることが示された。

膜の硬さは、鉛筆硬度で９Ｈ以上を示した。

【００６５】

実施例２～８

実施例１と同様の方法に従い、各種組成物、酸化亜鉛量、焼成温度についてその効果を調べた。結果を以下の表１にまとめる。

【００６６】

【表１】

実施例	組成物	酸化亜鉛量（wt％）	焼成温度（℃、分）	T370nm* （％）	T350nm** （％）	ヘイズ率（％）	鉛筆硬度
2	1	60	450-30	10	3	0.2	9 H
3	1	80	450-30	7	1.5	0.2	9 H
4	2	70	450-30	7.5	2	0.2	9 H
5	2	60	450-30	9.5	2.8	0.2	9 H
6	2	80	450-30	6.5	1.2	0.2	9 H
7	3	70	250-30	8.0	2.2	0.2	9 H
8	4	70	250-30	7.6	1.6	0.2	7 H

＊　370nm における透過率

＊＊　350nm における透過率

【００６７】

実施例９

組成物３の２０％キシレン溶液に、実施例１と同様に酸化亜鉛微粒子のトルエン分散液を固形分中の酸化亜鉛濃度が７０重量％になるように添加した。この分散液を石英硝子上にスピンコート法（２０００ｒｐｍ、２０秒）で塗布した後、２５０℃で１２０分間焼成した。

次いで、この紫外吸収膜上に、酸化亜鉛を保護するために、組成物１の濃度を１０％に調整し、これをスピンコート法（２０００ｒｐｍ、２０秒）で塗布した後、２５０℃で１２０分間焼成した。

【００６８】

得られた膜は無色透明であり、紫外吸収膜と合わせた全体の膜厚は１．５ミクロンであった。この膜の光学特性を以下に示す。

紫外吸収性：Ｔ３７０＝８％、Ｔ３５０＝２．１％

可視透過率：９２％

ヘイズ率：０．２％

【００６９】
次に、この膜を５％塩酸に２４時間浸漬した後の光学特性を以下に示す。
紫外吸収性：Ｔ３７０＝８％、Ｔ３５０＝２．１％
可視透過率：９１％
ヘイズ率：０．２％
このように、膜の光学特性は塩酸浸漬前後で変化がなく、耐酸性に優れていることが示された。
【００７０】
この膜の物理的強度を測定するためにテーバー試験（５００ｇ、１０００回）を実施し、試験前後のヘイズ率を比較した。その結果、試験後のヘイズ率は０．５％となり、透明板として許容される値であることが確認された。
【００７１】
実施例１０
組成物４の２０％キシレン溶液に、実施例１と同様に酸化亜鉛微粒子のトルエン分散液を固形分中の酸化亜鉛濃度が７０重量％になるように添加した。この２０％溶液をソーダ硝子上にフローコート法で塗布した後、２５０℃で１２０分間焼成した。
次いで、紫外吸収膜を保護するために、組成物４の２０％溶液を同様にフローコート法で紫外吸収膜上に塗布した後、２５０℃で１２０分間焼成した。
【００７２】
得られた膜は無色透明であり、紫外吸収膜と保護膜を合わせた全体の膜厚は４ミクロンであった。この膜の光学特性を以下に示す。
紫外吸収性：Ｔ３７０＝２．０％、Ｔ３５０＝０．２％
可視透過率：９０％
ヘイズ率：０．２％
【００７３】
次に、この膜を５％塩酸に２４時間浸漬した後の光学特性は浸漬前後で全く変化がなく、耐酸性に優れていることが示された。
実施例９と同様にテーバー試験（５００ｇ、１０００回）を実施し、試験前後のヘイズ率を比較した。その結果、試験後のヘイズ率は１．５％となり、透明板として許容される値であることが確認された。
【００７４】
実施例１１
組成物３の２０％キシレン溶液に、実施例１と同様に酸化亜鉛微粒子のトルエン分散液を固形分中の酸化亜鉛濃度が７０重量％になるように添加した。この溶液をポリカーボネート基板上にフローコート法で塗布した後、１３０℃で１時間焼成した。
その後、温度９５℃、相対湿度８０％の加湿雰囲気において３時間処理した。
【００７５】
このようにして得られた膜は無色透明であり、膜厚は０．８であった。この膜の光学特性を以下に示す。
紫外吸収性：Ｔ３７０＝１５％、Ｔ３５０＝５％
可視透過率：８８％
ヘイズ率：０．２％
【００７６】
これらの値はプラスチック透明板として優れた値である。
また、この膜の鉛筆硬度は７Ｈであり、プラスチックとして十分な硬度を有することが示された。
【００７７】
【発明の効果】
本発明によると、ポリシラザンと紫外線吸収性金属酸化物微粒子を用いることにより、プラスチックや強化ガラスなどの透明板をこれらを損なうほど高温の熱処理にさらすことな

く塗布法等の簡便な方法によって、これらの透明板上に透明性の高い紫外線防止膜を形成することができる。本発明の紫外線防止透明板は、所望の紫外線防止性能に加え、自動車用窓ガラスや建築用透明板に要求される硬度（耐磨耗性）をも兼ね備える。

フロントページの続き

(72)発明者　田代　裕治
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡１丁目３番１号　東燃株式会社　総合研究所内
(72)発明者　大林　隆
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡１丁目３番１号　東燃株式会社　総合研究所内
(72)発明者　松尾　英樹
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡１丁目３番１号　東燃株式会社　総合研究所内
(72)発明者　鈴木　直
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡１丁目３番１号　東燃株式会社　総合研究所内

合議体
審判長　板橋　一隆
審判官　木村　孔一
審判官　大工原　大二

(56)参考文献　特開平６－３２９９８９（ＪＰ，Ａ）
特開平５－３１１１２０（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１０５４８６（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２４０２０８（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２０００３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C15/00-23/00