(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 27 355 T2** 2006.06.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 040 913 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 27 355.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/05671**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 947 898.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/23274**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.10.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **27.04.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **21.09.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***B32B 27/18*** (2006.01)
C09D 5/32 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
C03C 17/23 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
29489298 16.10.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Tomoegawa Paper Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel, 80538 München

(72) Erfinder:
TAKIZAWA, Tuyoshi, Shizuoka-shi, Shizuoka-ken 421-0192, JP; TAKAHASHI, Shinichi, Shizuoka-shi, Shizuoka-ken 421-0192, JP

(54) Bezeichnung: **FILM MIT ABFALLENDER HELLIGKEIT FÜR INFRAROT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Infrarot-Cutoff-Film, der beispielsweise auf einer Fensterscheibe eines Gebäudes oder eines Automobils angebracht wird, in erster Linie um den Infrarotanteil des Sonnenlichts zu entfernen.

[0002] Üblicherweise wird ein Funktionsfilm mit Infrarot-Cutoff-Wirkung, der die Eigenschaft optischer Durchlässigkeit für Licht im sichtbaren Bereich aufweist, während er Licht im Infrarotbereich reflektiert oder absorbiert, in erster Linie zum Hemmen der Wärmewirkung von Sonneneinstrahlung verwendet. Beispielsweise verringert der an einer Fensterscheibe eines Gebäudes oder Automobils haftende Funktionsfilm die Wärme, selbst wenn durch die Fensterscheibe Sonnenstrahlung direkt empfangen wird. Ferner wird im Sommer die Zunahme der Raumtemperatur verringert, wodurch die Effizienz einer Kühlung verbessert wird. Darüber hinaus wird als zusätzliche Wirkung bei einem Bruch der Fensterscheibe das Zerbersten der Fensterscheibe verhindert.

[0003] Der vorstehend genannte Infrarot-Cutoff-Film weist eine mehrschichtige Struktur auf, wobei beispielsweise eine Schutzschicht an der vorderen Oberfläche eines Basisfilms angeordnet ist und an der rückwärtigen Oberfläche eine Infrarot-Cutoff-Schicht sowie eine Haftschicht in dieser Reihenfolge angeordnet sind. Der Infrarot-Cutoff-Film wird durch Befestigen der Haftschicht auf Glas oder dergleichen verwendet. Üblicherweise wird die Infrarot-Cutoff-Schicht auf einem Basisfilm durch Verwendung eines Infrarot-Absorptionsmittels mit Iminium, Aminium oder einer Anthrachinonhaltigen Verbindung oder eines Infrarot-reflektierenden Mittels mit ZnO, SnO_2 oder einem Phthalocyanin-haltigen Pigment als Infrarot-Cutoff-Mittel und Herstellung einer Schicht des Infrarot-Cutoff-Mittels mit Hilfe eines Vakuumbeschichtungsverfahrens, eines Sprühverfahrens oder eines Verfahrens, bei dem eine Beschichtungszusammensetzung durch Dispergieren des Infrarot-Cutoff-Mittels in einem geeigneten Harz erhalten und für eine Infrarot-Cutoff-Schicht verwendet wird, hergestellt.

[0004] Das herkömmliche Infrarot-Cutoff-Mittel ist allerdings farbig, wobei es beispielsweise eine rotbraune oder eine Cobaltfarbe aufweist. Daher ist es von schlechter Transparenz mit einem Durchlässigkeitsgrad für sichtbares Licht von 50% oder weniger. Außerdem entfernt es nur Infrarotstrahlung im Bereich langer Wellenlängen von 1000 nm oder mehr, oder 1500 nm oder mehr, oder es entfernt nur Infrarotstrahlung in einem sehr engen Wellenlängenbereich.

[0005] Aus diesem Grund genießt Indiumzinnoxid-Pulver (im Folgenden ITO genannt; engl. indium tin oxide) Aufmerksamkeit als Material zur Verbesserung der Nachteile des herkömmlichen Infrarot-Cutoff-Mittels, und wird auch tatsächlich dafür verwendet.

[0006] Herkömmliche Infrarot-Cutoff-Filme, die ein ITO-Pulver in einer Infrarot-Cutoff-Schicht umfassen, weisen meist einen blaugrünen oder grünen Farbton auf, außerdem sind herkömmliche Infrarot-Cutoff-Filme nicht von ausreichender Transparenz. Im Allgemeinen wird ferner ein blauer transparenter Film als Infrarot-Cutoff-Film, der durch Anbringen an eine Fensterscheibe oder dergleichen verwendet wird, bevorzugt. Somit befriedigen die herkömmlichen Infrarot-Cutoff-Filme die vorstehend genannten Erfordernisse nur ungenügend.

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines Infrarot-Cutoff-Films, der trotz Verwendung eines ITO-Pulvers einen blauen Farbton und ausreichende Transparenz aufweist.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt einen Infrarot-Cutoff-Film mit einer Infrarot-Cutoff-Schicht bereit, in welcher ein Indiumzinnoxid-Pulver dispergiert ist,
wobei, bei Definition einer Funktion für Streureflexionslicht bezüglich des Indiumzinnoxid-Pulvers mittels folgender Gleichung

$$f(R_d) = (1 - R_d)^2/2R_d = \alpha/S$$

in welcher R_d einen relativen Reflexionsgrad gegenüber einer Standardprobe ist, α ein Absorptionskoeffizient ist und S ein Streukoeffizient ist, der Logarithmus der Funktion, $\log[f(R_d)]$, einen Minimalwert bei einer Lichtwellenlänge von 470 nm oder weniger aufweist, welcher Minimalwert –0,1 oder weniger beträgt;
wobei das Indiumzinnoxid durch Umsetzen einer wässrigen Lösung, die wasserlösliche Salze von In und Sn enthält, mit einem Alkali zum Copräzipitieren von Hydroxiden von In und Sn als Rohstoffe, und dann Calcinieren dieser Rohstoffe durch Erwärmen in einer reduzierenden Atmosphäre, die CO, NH_3 oder H_2 enthält, um sie zu einem Oxid umzuwandeln, erhaltbar ist.

[0009] Um besseres Verständnis zu ermöglichen, wird nun eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit Hilfe eines nicht-beschränkenden Beispiels unter Bezugnahme auf die Abbildungen beschrieben, wobei:

[0010] Fig. 1 eine Schnittdarstellung eines Beispiels der Schichtstruktur eines Infrarot-Cutoff-Films im Umfang der vorliegenden Erfindung zeigt; und

[0011] Fig. 2 eine Schnittdarstellung eines anderen Beispiels der Schichtstruktur eines Infrarot-Cutoff-Films im Umfang der vorliegenden Erfindung zeigt.

[0012] Die Erfinder haben das Absorptionsspektrum eines pulverförmigen Materials bei einer optischen Messung als Kenngröße für die Bestimmung des Farbtons und der Transparenz von ITO-Pulver benannt. Auf den Seiten 331 bis 332 der Literaturstelle „4th Edition, Experimental Chemical Lecture 7, Spectrum II" (herausgegeben von Maruzen, K. K.) wird folgende Beschreibung gegeben. Wird die Oberfläche einer durch Pressformen eines pulverförmigen Materials erhaltenen Probe mit Licht bestrahlt, so kann das von einer Pulverschicht reflektierte Licht als durchgelassenes Licht eines Kristalls angesehen werden. Die nachstehende „Gleichung von Kubelka und Munk" ist mit Bezug auf dieses Steureflexionslicht formuliert,

$$f(R_d) = (1 - R_d)^2/2R_d = \alpha/S \quad (1)$$

wobei R_d ein relativer Reflexionsgrad gegenüber einer Standardprobe ist, α ein Absorptionskoeffizient ist und S ein Streukoeffizient ist.

[0013] Dieser relative Reflexionsgrad, R_d, wird gemessen, anschließend wird $\log f(R_d)$ auf der Grundlage der Gleichung berechnet, wodurch ein Absorptionsspektrum erhalten wird.

[0014] Die Erfinder haben den relativen Reflexionsgrad verschiedener ITO-Pulver gegenüber einer Standardprobe gemessen und die Messwerte mittels der vorstehenden Gleichung (1) umgewandelt, um Spektren von $\log f(R_d)$, das der Logarithmus der Streureflexionsfunktion ist, zu erhalten. Die ITO-Pulver wurden außerdem zur Herstellung von Infrarot-Cutoff-Film-Proben verwendet. Als Ergebnis wurde gefunden, dass Infrarot-Cutoff-Filme, die durch Verwendung von ITO-Pulver, das den Minimalwert des als Spektrum gezeigten Logarithmus der Streureflexionsfunktion, $\log f(R_d)$, bei einer Lichtwellenlänge von 470 oder weniger aufweist und bei dem der vorstehend genannte Minimalwert –0,1 oder weniger beträgt, hergestellt sind, einen blauen Farbton mit ausreichender Transparenz aufweisen. Der Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung wurde somit auf der Grundlage der vorstehend genannten Entdeckung erhalten. Der Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass in einer Infrarot-Cutoff-Schicht ITO-Pulver, das den Minimalwert des Logarithmus der Streureflexionsfunktion, $\log f(R_d)$, gemessen auf der Grundlage der vorstehenden Gleichung (1), bei einer Lichtwellenlänge von 470 oder weniger aufweist und bei dem der vorstehend genannte Minimalwert –0,1 oder weniger beträgt, verwendet wird.

[0015] Typischerweise weist das Indiumzinnoxid-Pulver ein molares Verhältnis von 0,5 bis 10 mol Sauerstoff auf 100 mol Indium auf. Typischerweise weist das Indiumzinnoxid-Pulver ein molares Verhältnis von 5 bis 10 mol Zinn und 0,5 bis 10 mol Sauerstoff auf 100 mol Indium auf.

[0016] Die Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nachstehend erläutert.

[0017] Bei dem Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung wird eine Infrarot-Cutoff-Schicht auf wenigstens eine Oberfläche eines Basisfilms laminiert, und eine Haftschicht wird auf die vorstehend genannte Oberfläche laminiert. Als Beispiel für eine in der Praxis bevorzugte Schichtstruktur wird der in Fig. 1 gezeigte Fall genannt, bei dem eine Infrarot-Cutoff-Schicht **2** und eine Schutzschicht **3** in dieser Reihenfolge auf die vordere Oberfläche des Basisfilms **1** laminiert sind, während die Haftschicht **4** und ein Trennmaterial **5** in dieser Reihenfolge auf die rückwärtige Oberfläche des Basisfilms laminiert sind. Es wird auch der in Fig. 2 gezeigte Fall genannt, bei dem die Schutzschicht **3** auf die vordere Oberfläche des Basisfilms **1** laminiert ist, während die Infrarot-Cutoff-Schicht **2**, die Haftschicht **4** und das Trennmaterial **5** in dieser Reihenfolge auf die rückwärtige Oberfläche des Basisfilms laminiert sind. Zur Verwendung wird in beiden Fällen das Trennmaterial **5** von der Haftschicht **4** abgelöst, wodurch die Haftschicht **4** an Glas usw. haftet.

[0018] Typischerweise wird bei dem Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung das Indiumzinnoxid-Pulver mit einem transparenten Harz gemischt und darin gelöst, um eine Beschichtungszusammensetzung zu erhalten; anschließend wird die Beschichtungszusammensetzung verwendet, um eine aufgetragene Schicht auf einem Film herzustellen.

[0019] Bei einem weiteren Fall wird für den Infrarot-Cutoff-Film der Erfindung ein Indiumzinnoxid-Pulver verwendet, um mittels eines Vakuumbeschichtungsverfahrens oder eines Sprühverfahrens eine Metalldünnfilmschicht auf einem Film herzustellen.

[0020] Das Verfahren zum Auftragen der Beschichtungszusammensetzung der Infrarot-Cutoff-Schicht auf den Basisfilm umfasst ein Mayer-Stangenstreichverfahren, ein Rakelstreichverfahren, ein Gravur-Beschichtungsverfahren und ein Eintauch-Beschichtungsverfahren. Die Dicke der aufgetragenen Beschichtung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 μm, bevorzugter 0,5 bis 5 μm. Ferner beträgt die Dicke der Metalldünnfilmschicht, die durch das Vakuumbeschichtungs- oder Sprühverfahren hergestellt ist, vorzugsweise 5 bis 500 Å, bevorzugter 50 bis 300 Å. Ist die Dicke kleiner als die jeweilige untere Grenze der vorstehend genannten Bereiche, so sind die Infrarot-Cutoff-Eigenschaften herabgesetzt. Übersteigt die Dicke die jeweilige obere Grenze der vorstehend genannten Bereiche, so entsteht eine Spiegeloberfläche, so dass der Durchlässigkeitsgrad für sichtbares Licht zu gering wird.

[0021] Die Materialien, die jede Schicht des Infrarot-Cutoff-Films der vorliegenden Erfindung bilden, werden nachstehend im Einzelnen beschrieben.

A. Basisfilm

[0022] Als Basisfilm können bekannte transparente Filme verwendet werden. Spezielle Beispiele davon umfassen verschiedene Harzfilme, wie z. B. Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, Triacetylcellulose, Polyallylat, Polyether, Polycarbonat, Polysulfon, Polyethersulfon, Cellophan, Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylalkohol. Diese Harzfilme können bevorzugt verwendet werden.

B. ITO-Pulver als Infrarot-Cutoff-Mittel

[0023] Unter dem Gesichtspunkt von Transparenz und Dispergierbarkeit weist das ITO-Pulver vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm oder weniger, bevorzugter 50 nm oder weniger, am bevorzugtesten 25 bis 35 nm, auf.

[0024] Bei der vorliegenden Erfindung wird das Spektrum des vorstehend genannten Logarithmus der Streureflexionsfunktion durch Messung des gesamten Reflexionsspektrums im Wellenlängenbereich von 200 bis 2600 nm mittels eines Kugelintegral-Photometrieverfahrens mit 60 mm ⌀ (als Standardmaterial wird Aluminiumoxid verwendet) und Umwandlung des gemessenen gesamten Reflexionsspektrums durch die „Gleichung von Kubelka und Munk" (die vorstehend angeführte Gleichung (1)) erhalten. Die Messung wird mit einem Spektrophotometer, beispielsweise dem von Hitachi, Ltd., gelieferten U-4,000, durchgeführt.

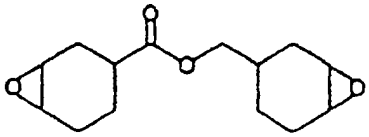
[0025] Das ITO-Pulver ist durch Umsetzung einer wässrigen Lösung, die wasserlösliche Salze von In und einer kleinen Menge von Sn enthält, mit einem Alkali, um Hydroxide von In und Sn zu copräzipitieren und die copräzipitierten Materialien als Rohstoffe zu erhalten, und anschließendes Calcinieren dieser Rohstoffe durch Erwärmen in einer reduzierenden Atmosphäre, die CO, NH_3 oder H_2 enthält, um sie zu einem Oxid umzuwandeln, erhältlich. Die geeignete Wahl der Zusammensetzung der Komponenten Indium, Zinn und Sauerstoff, sowie die Calcinierungsbedingungen ergeben ein ITO-Pulver mit dem vorstehend genannten Minimalwert des Logarithmus der Streureflexionsfunktion. Das molare Verhältnis der Komponenten In/Sn/O_2 beträgt vorzugsweise 100/5 bis 10/0,5 zu 10, bevorzugter 100/5 bis 10/0,5 zu 2. Das vorstehend genannte ITO-Pulver weist die kürzeste Infrarot-Cutoff-Wellenlänge von 800 nm und eine bemerkenswert ausgezeichnete Infrarot-Cutoff-Wirkung auf. Die Farbe des Infrarot-Cutoff-Films der vorliegenden Erfindung, in welchem ein wie vorstehend beschriebenes ITO-Pulver dispergiert ist, ist wegen der Farbreflexion des ITO-Pulvers eine blaue Farbe mit Transparenz. Die Nutzer schätzen im Allgemeinen einen Film mit blauer Farbe. Wird diese Anforderung gestellt, so kann das vorstehend genannte ITO-Pulver einen Film, der die vorstehend genannte Anforderung ausreichend befriedigt, bereitstellen.

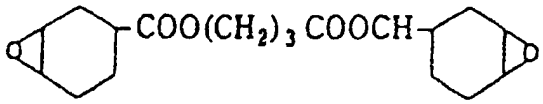
C. Harz für die Herstellung einer aufgetragenen Schicht als Infrarot-Cutoff-Schicht

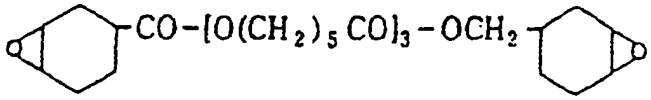
[0026] Das Harz, mit dem bzw. in dem das Pulver des Infrarot-Cutoff-Mittels gemischt und gelöst wird, unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, sofern es Filmeigenschaften und Transparenz, sowie Hafteigenschaften gegenüber dem Basisfilm aufweist. Insbesondere wird ein Ultraviolett-härtbares Harz bevorzugt, das durch Einschließen eines Photoradikal-Polymerisationsinitiators und/oder eines Photokationen-Polymerisationsinitiators in ein Monomer, das mindestens eine Art von Acrylverbindung oder Epoxyverbindung enthält, erhalten ist. Das Einschließen der Acrylverbindung ist zum Steuern der Viskosität und der Vernetzungsdichte des

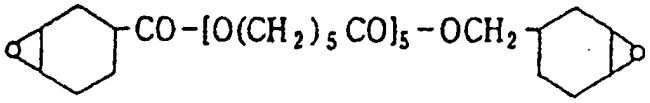
Ultraviolett-härtbaren Harzes sowie von Eigenschaften der Beschichtungszusammensetzung und des aufgetragenen Films, wie z. B. Wärmebeständigkeit und chemische Beständigkeit, bevorzugt.

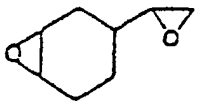
[0027] Die Epoxyverbindung umfasst Glycidylether, wie z. B. Tetramethylenglycoldiglycidylether, Propylenglycoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether und Bisphenol Adiglycidylether, Epoxyester, wie z. B. 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat und Bisphenol A-diepoxyacrylsäureaddukt, und Monomere und Oligomere der folgenden chemischen Formeln, wie z. B. alicyclisches Epoxy,

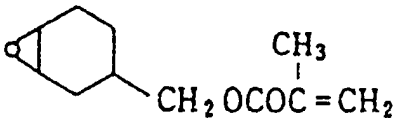




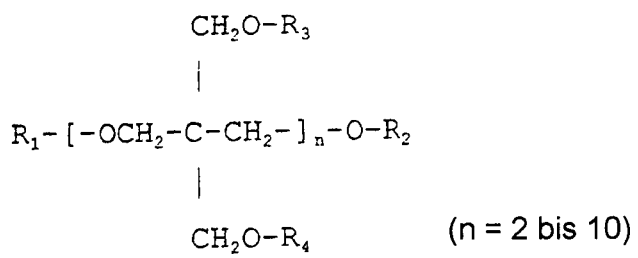




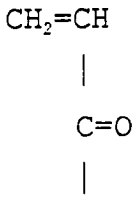




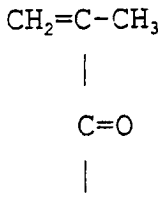
[0028] Die Acrylverbindung umfasst monofunktionale Acrylate, wie z. B. Laurylacrylat, Ethoxydiethylenglycolacrylat, Methoxytriethylenglycolacrylat, Phenoxyethylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Isobornylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxy-3-phenoxyacrylat, polyfunktionale Acrylate, wie z. B. Neopentylglycoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoldiacrylat und Dipentaerythritolhexaacrylat, Acrylsäurederivate, wie z. B. Trimethylolpropanacrylsäurebenzoat und Trimethylpropanacrylsäurebenzoat, monofunktionale Methacrylate, wie z. B. 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Stearylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2-Hydroxybutylmethacrylat, Methacrylsäurederivate polyfunktionaler Methacrylate, wie z. B. 1,6-Hexandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Glycerindimethacrylat, sowie Monomere und Oligomere von Urethanacrylaten, wie z. B. Glycerindimethacrylathexamethylendiisocyanat und Pentaerythritoltriacrylathexamethylendiisocyanat. Ferner wird eine Verbindung, die wenigstens eine Verbindung der folgenden Formel enthält, verwendet,



wobei wenigstens eines von R_1, R_2, R_3 und R_4 folgendes bedeutet

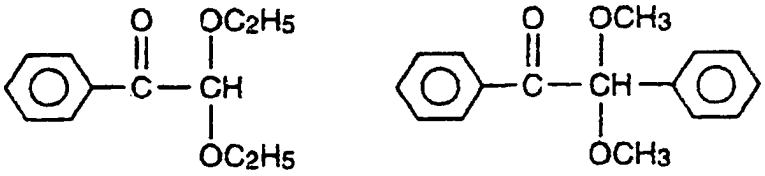


oder

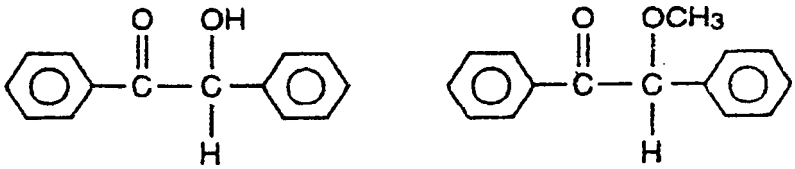


und die anderen Alkylreste sind, wobei ein Niederalkylrest mit etwa 1 bis 6 Kohlenstoffatomen als der vorstehend genannte Alkylrest bevorzugt ist.

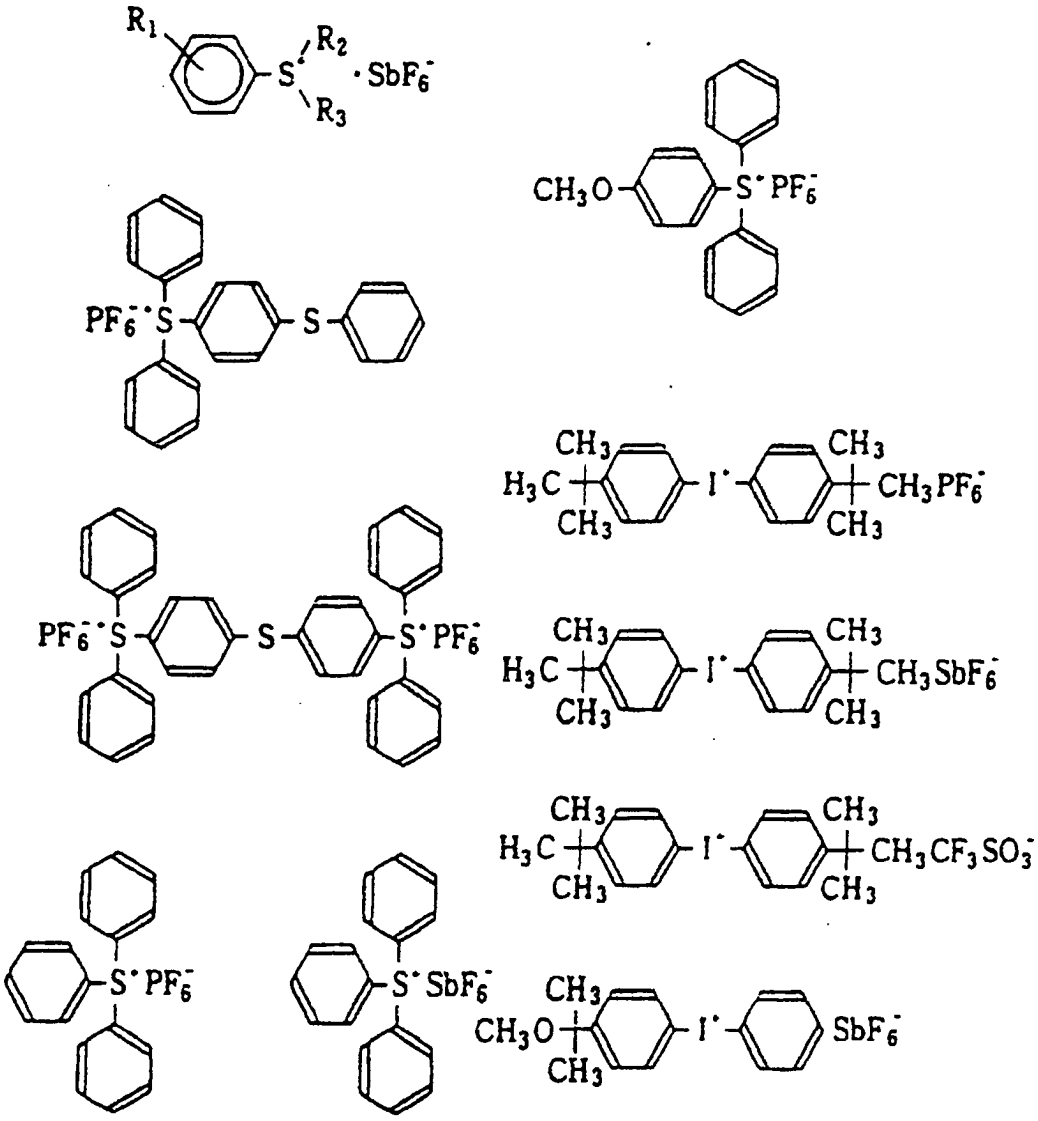
[0029] Der Photoradikal-Polymerisationsintiator umfasst beispielsweise Acetophenonverbindungen der folgenden chemischen Formeln,



sowie beispielsweise Benzoinverbindungen der folgenden chemischen Formeln.



[0030] Der Photokationen-Polymerisationsinitiator umfasst Verbindungen der folgenden chemischen Formeln. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden.



[0031] Die Menge des Photoradikal-Polymerisationsinitiators und/oder des Photokationen-Polymerisationsinitiators liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Hauptmittel. Die Grundlage für die Menge ist folgendermaßen. Ist die Menge kleiner als 0,1 Gew.-% oder ist sie größer als 10 Gew.-%, so ist das Härten durch Ultraviolettstrahlung ungenügend.

[0032] Ferner ist die Transparenz des Harzes, das die Infrarot-Cutoff-Schicht bildet, vorzugsweise so hoch wie möglich. Es ist bevorzugt, dass ein Lichtdurchlässigkeitsgrad von wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90%, gemessen nach „JIS K7105", gewährleistet ist. Damit die Infrarot-Cutoff-Schicht leicht auf den Basisfilm aufgetragen werden kann und starke Hafteigenschaften aufweist, sind die Netzeigenschaften vorzugsweise so stark wie möglich. Insbesondere beträgt der Benetzungsindex der Oberfläche (Oberflächenspannung: dyn/cm) gemäß „JIS K6768" vorzugsweise 50 oder weniger, bevorzugter 36 bis 46.

[0033] Mit Bezug auf das Mengenverhältnis des ITO-Pulvers und des Harzes, welche die Beschichtungszusammensetzung der Infrarot-Cutoff-Schicht bilden, weist die Beschichtungszusammensetzung typischerweise ein Indiumzinnoxid/Harz-Gewichtsverhältnis im Bereich von 90/10 bis 60/40, vorzugsweise 85/15 bis 65/35, bevorzugter 80/20 bis 70/30, auf. Im vorstehend genannten Bereich des Mengenverhältnisses zeigt sogar eine dünne Schicht von etwa 1 µm gute Infrarot-Cutoff-Eigenschaften, so dass ein Film mit hoher Transparenz und wenig Trübung erhalten werden kann. Beträgt der Mengenanteil des ITO-Pulvers mehr als 90 Gew.-%, so wird der Film tendenziell zu stark mit dem ITO-Pulver gefärbt oder der Trübungsgrad wird tendenziell zu hoch. Ferner wird ein metallischer Glanz verstärkt, ein Ablösen der Infrarot-Cutoff-Schicht oder ein Versagen der Haftung wird verursacht, und zudem sind die Hafteigenschaften an dem Basisfilm schlecht. Beträgt der Mengenanteil des ITO-Pulvers weniger als 60 Gew.-%, so wird in manchen Fällen die beabsichtigte Infrarot-Cutoff-Wirkung nicht erzielt.

D. Pigment

[0034] Bei der vorliegenden Erfindung kann ein Pigment, wie z. B. ZnO, SnO_2, TiO_2 usw., in die Infrarot-Cutoff-Schicht eingeschlossen werden. Das bedeutet, dass das Pigment zusammen mit dem ITO-Pulver mit dem Harz gemischt wird, um eine Infrarot-Cutoff-Schicht herzustellen.

[0035] Das Pigment übt zusammen mit dem ITO-Pulver eine Infrarot-Cutoff-Wirkung aus. Der Infrarot-Cutoff-Wellenlängenbereich davon beträgt 1200 bis 2500 nm. Somit kann die Kombination des Pigments und des ITO-Pulvers den Mengenanteil des ITO-Pulvers in dem Harz auf ein niedriges Niveau in dem vorstehend angegebenen Bereich setzen, ohne die Cutoff-Eigenschaften bei Infrarotwellenlängen von 800 bis 2500 nm, die den sogenannten Bereich des nahen Infrarot bilden, zu vermindern.

[0036] Dies ermöglicht es, die Menge des kostspieligen ITO-Pulvers zu verringern, so dass eine Kostenersparnis erzielt wird. Diese Pigmente müssen einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm oder weniger aufweisen, um den metallischen Glanz zu hemmen oder eine gute Durchlässigkeit für elektromagnetische Wellen zu erzielen.

E. Schutzschicht

[0037] Als Schutzmittel, das die Schutzschicht bildet, kann im Allgemeinen ein Harz verwendet werden, das durch elektrolytische Dissoziationsstrahlung, Wärme oder eine Kombination davon gehärtet wird.

[0038] Das strahlungshärtbare Harz wird aus Zusammensetzungen ausgewählt, die durch geeignetes Mischen von Monomeren, Oligomeren oder Präpolymeren mit polymerisiernbaren ungesättigten Bindungen, wie z. B. einer Acryloylgruppe, einer Methacryloylgruppe, einer Acryloyloxygruppe und einer Methacryloyloxygruppe, erhalten sind. Beispiele der Monomere umfassen Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Methoxypolyethylenmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und so weiter. Die Oligomere und Präpolymere umfassen Acrylate, wie z. B. Polyesteracrylat, Polyurethanacrylat, Epoxyacrylat, Polyetheracrylat, Alkydacrylat, Melaminacrylat und Siliconacrylat, ungesättigte Polyester- und Epoxyverbindungen. Diese können allein oder in Kombination verwendet werden. Wird Flexibilität des gehärteten Films benötigt, so wird die Menge des Monomers auf ein niedriges Niveau eingestellt. Zum Verringern der Vernetzungsdichte ist ferner die Verwendung eines Acrylat-haltigen Monomers mit einer Funktion oder 2 Funktionen bevorzugt. Werden umgekehrt für den gehärteten Film hohe Belastbarkeiten, wie z. B. Wärmebeständigkeit, Abriebfestigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit, benötigt, so wird die Menge des Monomers gesteigert, wobei es bevorzugt ist, ein Acrylat-haltiges Monomer mit wenigstens 3 Funktionen zu verwenden.

[0039] Zum Härten des vorstehend genannten mit Elektrolyse-Dissoziationsstrahlung härtbaren Harzes ist es ausreichend, mit einer Strahlung wie Ultraviolettstrahlung, Elektronenstrahlung oder Röntgenstrahlung zu bestrahlen. Ein Polymerisationsinitiator kann auf geeignete Weise wie benötigt zugesetzt sein. Wird das Harz mit Ultraviolettstrahlung gehärtet, so muss ein Photopolymerisationsinitiator zugesetzt sein. Der Photopolymerisationsinitiator umfasst Acetophenone, wie z. B. Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Benzildimethylketal, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und 2-Methyl-2-morpholino-(4-thiomethylphenyl)propan-1-on, Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether und Benzoinisobutylether, Benzophenone, wie z. B. Benzophenon, o-Benzoylmethylbenzoat, 4-Phenylbenzophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenylsulfid, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyloxy)ethyl]benzolmethanaminiumbromid und (4-Benzoylbenzyl)trimethylammoniumchlorid, Thioxanthone, wie z. B. 2,4-Diethylthioxanthon und 1-Chlor-4-dichlorthioxanthon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylbenzoyloxid. Diese können allein oder in Kombination verwendet werden. Ferner wird eine Aminoverbindung, wie z. B. N,N-Dimethylparatoluidin oder 4,4'-Diethylaminobenzolphenon, als Promotor (Sensibilisierungsmittel) zur Verwendung eingeschlossen.

[0040] Als Harz, das für das Schutzmittel verwendet wird, ist wegen seiner ausgezeichneten Härte und seiner transparenten Anhaftung insbesondere die Verwendung einer Ultraviolett-härtbaren Expoyverbindung bevorzugt. Spezielle Epoxyverbindungen umfassen Glycidylether, wie z. B. Tetramethylenglycoldiglycidylether, Propylenglycoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether und Bisphenol A-diglycidylether, sowie Epoxyester, wie z. B. 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat und ein Bisphenol A-diepoxyacrylsäureaddukt. Ferner kann als Polymerisationsinitiator ein Photoradikal-Polymerisationsinitiator und/oder ein Photokationen-Polymerisationsinitiator verwendet werden. Es werden die gleichen Initiatoren genannt, wie sie bei der vorstehend genannten Infrarot-Cutoff-Schicht verwendet werden. Die Menge davon liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 10

Gew.-%, bezogen auf das Hauptmittel. Ist die vorstehend genannte Menge kleiner als 0,1 Gew.-% oder größer als 10 Gew.-% ist, so wird die Ultraviolletthärtung tendenziell ungenügend.

F. Haftschicht

[0041] Als Haftmittel, das die Haftschicht bildet, wird ein Acryl-Haftmittel verwendet, das aus einem Harz, welches als Hauptkomponente beispielsweise Acrylsäureester oder Methacrylsäureester enthält, zusammengesetzt ist. Als Härter wird ein Metallchelat-haltiges, Isocyanat-haltiges oder Epoxy-haltiges Verbrückungsmittel mit dem vorstehend genannten Mittel wie benötigt gemischt. Diese Verbrückungsmittel werden allein oder in Kombination verwendet. Das vorstehend genannte Haftmittel wird in der Praxis vorzugsweise in solcher Weise eingeschlossen, dass die Haftstärke (gemäß JIS Z0237) als Haftschicht im Bereich von 100 bis 2000 g/25 mm eingestellt ist. Die Dicke der Haftschicht nach dem Trocknen beträgt vorzugsweise 10 bis 50 μm. Ferner ergibt das geeignete Einschließen eines Ultraviolett-Absorptionsmittels in die Haftschicht damit zusammen eine Ultraviolett-Cutoff-Wirkung. Als Ultraviolett-Absorptionsmittel wird vorzugsweise p-tert-Butylphenylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2'-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol oder 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazol verwendet.

G. Andere Materialien

• Lösungsmittel, die den Beschichtungszusammensetzungen für die Infrarot-Cutoff-Schicht, die Schutzschicht und die Haftschicht zugesetzt sind

[0042] Die Beschichtungszusammensetzungen für die Schutzschicht, die Haftschicht und die Infrarot-Cutoff-Schicht können jeweils in geeigneter Weise organische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Isophoron und Cyclohexanon, als Lösungsmittel enthalten. Diese organischen Lösungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

• Oberflächenaktive Mittel, die der Beschichtungszusammensetzung für die Infrarot-Cutoff-Schicht zugesetzt sind

[0043] Der Beschichtungszusammensetzung für die Infrarot-Cutoff-Schicht kann zur Verbesserung der Dispergierbarkeit des ITO-Pulvers eine sehr kleine Menge eines oberflächenaktiven Mittels (wie z. B. ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel) zugesetzt sein.

[0044] Während die hauptsächliche Aufgabe des Films der vorliegenden Erfindung in der eines Infrarot-Cutoffs besteht, wird durch geeignete Zugabe des vorstehend beschriebenen Ultraviolett-Absorptionsmittels in wenigstens eine Schicht, die sich von der vorstehend beschriebenen Haftschicht unterscheidet, in ähnlicher Weise wie bei der vorstehend genannten Haftschicht auch eine Ultraviolett-Cutoff-Wirkung erzielt.

[Beispiele]

[0045] Die Wirkungen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben.

[0046] Proben A bis E von fünf Arten ITO-Pulver, die sich jeweils in den Calcinierungsbedingungen und den molaren Verhältnissen der Zusammensetzung unterscheiden, wurden bezüglich der relativen Reflexionsgrade gegenüber einer Standardprobe mittels eines Spektrophotometers (U-4,000, von Hitachi, Ltd., geliefert) optisch vermessen. Die Spektren des Logarithmus der Streureflexionsfunktion wurden auf der Grundlage der vorstehenden Gleichung (1) im Lichtwellenlängen-Bereich von 200 bis 2600 nm gemessen, und die Minimalwerte davon wurden untersucht. Unter diesen Proben A bis E erfüllte nur Probe A die Bedingungen der vorliegenden Erfindung. Die anderen vier Proben B bis E wichen von den Bedingungen der vorliegenden Erfindung ab. Tabelle 1 zeigt die Minimalwerte der Absorptionsspektren dieser ITO-Pulver A bis E, sowie die Wellenlängen bei diesen Werten.

Tabelle 1

	A	B	C	D	E
Minimalwert	-0,35	-0,35	-0,32	-0,04	-0,01
Wellenlänge (nm)	425	485	480	425	420

<Herstellung von Infrarot-Cutoff-Filmen>

[Beispiel 1]

- ITO-Pulver der Probe A ($In/Sn/O_2$ = 100/7,5/0,9) 38 Teile
- Ultraviolett-härtbares Harz (Handelsname: Z-7501, von JSR geliefert) 31 Teile
- Lösungsmittel (Methylisobutylketon) 31 Teile

[0047] Diese Komponenten wurden verwendet, um eine Beschichtungszusammensetzung für eine Infrarot-Cutoff-Schicht herzustellen. Die Beschichtungszusammensetzung wurde mittels eines Mayer-Stangenstreichverfahrens auf die Oberfläche eines 50 µm dicken Polyethylenterephthalat-Films (Handelsname: Emblet MS, von UNITIKA, Ltd., geliefert) so aufgetragen, dass der Beschichtungsfilm nach dem Trocknen eine Dicke von 1,5 µm aufwies. Der Beschichtungsfilm wurde bei 105°C 1 Minute lang getrocknet, um eine Infrarot-Cutoff-Schicht zu bilden, wodurch der Infrarot-Cutoff-Film von Beispiel 1 erhalten wurde. Das optische Durchlassspektrum des Infrarot-Cutoff-Films wurde mittels des vorstehend genannten Spektrophotometers gemessen, wodurch gezeigt wurde, dass er ausgezeichnete Infrarot-Cutoff-Eigenschaften aufwies.

[Vergleichsbeispiel 1]

[0048] Der Infrarot-Cutoff-Film von Vergleichsbeispiel 1 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Probe B als ITO-Pulver verwendet wurde.

[Vergleichsbeispiel 2]

[0049] Der Infrarot-Cutoff-Film von Vergleichsbeispiel 2 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Probe C als ITO-Pulver verwendet wurde.

[Vergleichsbeispiel 3]

[0050] Der Infrarot-Cutoff-Film von Vergleichsbeispiel 3 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Probe D als ITO-Pulver verwendet wurde.

[Vergleichsbeispiel 4]

[0051] Der Infrarot-Cutoff-Film von Vergleichsbeispiel 4 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Probe E als ITO-Pulver verwendet wurde.

<Prüfung von Farbton und Transparenz>

[0052] Die Infrarot-Cutoff-Filme von Beispiel 1 und Vergleichsbeispielen 1 bis 4 wurden auf Farbton, Trübungswert und Lichtdurchlässigkeitsgrad (550 nm) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Der in Tabelle 2 gezeigte Farbton, der Trübungswert und der Lichtdurchlässigkeitsgrad (%) wurden folgendermaßen gemessen.
Farbton: durch visuelle Beobachtung.
Trübungswert: Gemäß einem in JIS K7105 definierten Messverfahren für den Trübungswert.
Lichtdurchlässigkeitsgrad: Es wurde der in JIS K7105 definierte Gesamt-Lichtdurchlässigkeitsgrad gemessen, davon wurde der Wert des Gesamt-Lichtdurchlässigkeitsgrads bei einer Wellenlänge von 550 nm verwendet.

Tabelle 2

	Beispiel 1	Vergl.-Bsp. 1	Vergl.-Bsp. 2	Vergl.-Bsp. 3	Vergl.-Bsp. 4
Farbton	blau	grün	grün	blau	blau
Trübungswert	1,2	3,6	3,7	2,1	2,0
Lichtdurchlässigkeitsgrad (%)	86,0	81,9	82,2	80,8	80,9

Verg.-Bsp. = Vergleichsbeispiel

[0053] Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, wies der Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung einen blauen Farbton und einen kleinen Trübungswert auf, und war von Trübung frei. Ferner wies der Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung einen hohen Lichtdurchlässigkeitsgrad und ausgezeichnete Transparenz auf. Im Übrigen war jeder Film der Vergleichsbeispiele dem Infrarot-Cutoff-Film der vorliegenden Erfindung in der Transparenz unterlegen. Ferner wiesen die Filme der Vergleichsbeispiele 1 und 2 eine grüne Farbe herkömmlicher Art auf, so dass sie in der visuellen Wertschätzung schlecht waren.

[0054] Wie vorstehend beschrieben, wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Infrarot-Cutoff-Film bereitgestellt, der zweifellos ausgezeichnete Infrarot-Cutoff-Eigenschaften, einen in der visuellen Wertschätzung ausgezeichneten blauen Farbton und ausreichende Transparenz aufweist, wobei in einer Infrarot-Cutoff-Schicht ein ITO-Pulver verwendet wird, bei dem der Minimalwert des Logarithmus der Streureflexionsfunktion bei einer Lichtwellenlänge von 470 oder weniger –0,1 oder weniger beträgt.

Patentansprüche

1. Infrarot-Cutoff-Film mit einer Infrarot-Cutoff-Schicht, in welcher ein Indiumzinnoxid-Pulver dispergiert ist, worin, eine Funktion für gestreutes Reflektionslicht bezüglich des Indiumzinnoxid-Pulvers definierend mittels der folgenden Gleichung

$f(R_d) = (1 – R_d)^2/2R_d = \alpha/S$

in welcher R_d eine relative Reflektanz gegenüber einer Standardprobe ist, α ein Absorptionskoeffizient ist und S ein Streukoeffizient ist, der Logarithmus der Funktion log $[f(R_d)]$ einen Minimalwert bei einer Lichtwellenlänge von 470 nm oder weniger aufweist, welcher Minimalwert –0,1 oder weniger beträgt;
wobei das Indiumzinnoxid durch Umsetzen einer wässrigen Lösung erhaltbar ist, welche wasserlösliche Salze von In und Sn mit einem Alkali zum Copräzipitieren von Hydroxiden von In und Sn als Rohstoffe, und dann Calcinieren dieser Rohstoffe durch Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre, welche CO, NH_3 oder H_2 enthält, um sie zu einem Oxid umzuwandeln.

2. Infrarot-Cutoff-Film nach Anspruch 1, wobei das Indiumzinnoxid-Pulver ein Mol-verhältnis von 0,5 bis 10 Mol Sauerstoff pro 100 Mol Indium aufweist.

3. Infrarot-Cutoff-Film nach Anspruch 1, wobei das Indiumzinnoxid-Pulver ein Mol-verhältnis von 5 bis 10 Mol Zinn und 0,5 bis 10 Mol Sauerstoff pro 100 Mol Indium aufweist.

4. Infrarot-Cutoff-Film nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Indiumzinnoxid-Pulver in einem Harz, das Transparenz aufweist, gemischt und gelöst wird zur Bildung einer Beschichtungszusammensetzung und die Beschichtungszusammensetzung zur Bildung einer Auftragsschicht auf einem Film verwendet wird.

5. Infrarot-Cutoff-Film nach Anspruch 4, wobei das Harz, das Transparenz aufweist, ein Ultraviolett-härtbares Harz ist, das durch Aufnahme eines Photopolymerisationsinitiators oder eines Photokationen-Polymerisationsinitiators in ein Monomer herstellbar ist, das zumindest eine Acrylverbindung oder Epoxyverbindung enthält.

6. Infrarot-Cutoff-Film nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Auftragsschicht eine Dicke von 0,5 bis 10 µm aufweist.

7. Infrarot-Cutoff-Film nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die Beschichtungszusammensetzung ein Indiumzinnoxid/Harz-Gewichtsverhältnis im Bereich von 90/10 bis 60/40 aufweist.

8. Infrarot-Cutoff-Film nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die Beschichtungszusammensetzung, worin das Pulver von Indiumzinnoxid gemischt und gelöst wird, außerdem ein Pigment mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm oder weniger enthält.

9. Infrarot-Cutoff-Film nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Indiumzinnoxid-Pulver zur Bildung einer Metalldünnfilmschicht auf einem Film mittels einer Vakuumbedampfungsmethode oder einer Spritzmethode verwendet wird.

10. Infrarot-Cutoff-Film nach Anspruch 9, wobei die Metalldünnfilmschicht eine Dicke von 50 bis 300 Ă aufweist.

11. Infrarot-Cutoff-Film nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Indiumzinnoxid-Pulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm oder weniger aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.1

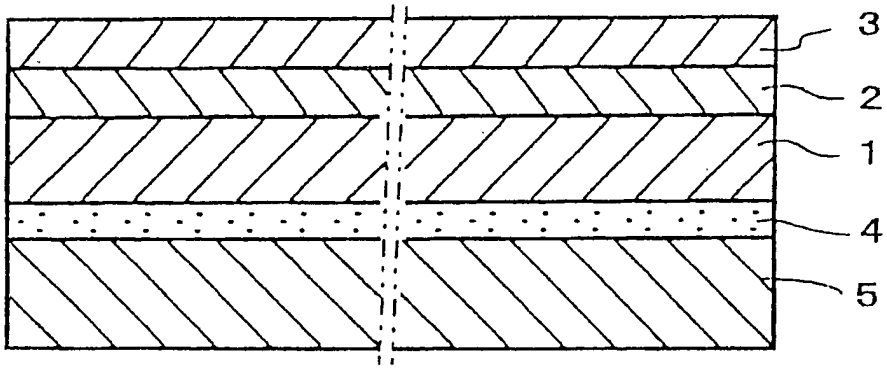


Fig.2

