

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2010/143645 A1

(43) 国際公開日

2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

- (51) 国際f 許分類  
**C09D 183/02** (2006 01) **C09D 7/12** (2006 01)  
**B32B 27/00** (2006 01) **C09D 183/04** (2006 01)  
**C03C 17/25** (2006 01) **C09K 3/00** (2006 01)  
**C09D 5/32** (2006 01)
- (21) 国際出願番号 PCT/JP20 10/059743
- (22) 国際出願日 2010年6月9日(09 06 2010)
- (25) 国際出願の言語 日本語
- (26) 国際公開の言語 日本語
- (30) 優先権データ  
 f 願 2009-141348 2009年6月12日(12 06 2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP], 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号 Osaka (JP)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 体国についてのみ) 石灰 洋一 (ISHIBAI Yoichi) [JP/JP], 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP), 坂井 章人 (SAKAI Akihito) [JP/JP], 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP), 西川 貴志 (NISHIKAWA Takashi) [JP/JP], 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP), 片岡 健治 (KATAOKA Kenji) [JP/JP], 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP), 堀田 清由 (HOTTA Kiyoyuki) [JP/JP], 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP), 安藤 英世 (ANDO Hideyo) [JP/JP], 〒4411338 愛知県新城市一鍛田道目IB1-21 新城南部企業団地 Aichi (JP), 福田 勇三 (FUKUDA Yuzo) [JP/JP], 〒4411338 愛知県新城市一鍛田道目記1-21 株式会社 動研 ウインドフロッテック事業部内 Aichm (JP), 近藤 頼佑 (KONDO Yorisuke) [JP/JP], 〒4411338 愛知県新城市一鍛田道目IB1-21 株式会社 動研 ウインドフロッテック事業部内 Aichi (JP), 鈴木 和也 (SUZUKI Kazuya) [JP/JP], 〒4411338 愛知県新城市一鍛田道目IB1-21 株式会社 動研 ウインドフロッテック事業部内 Aichi (JP)
- (74) 代理人 浅村 皓, 外 (ASAMURA Kiyoshi 助 al.), 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP)
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能) ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), エーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- 添付公開書類  
 — 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title NEAR-INFRARED SHIELDING COATING AGENT CURABLE AT ORDINARY TEMPERATURES, NEAR-INFRARED SHIELDING FILM USING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤及びそれを用いた近赤外線遮蔽膜並びにその製造方法

(57) Abstract Provided is a near-infrared shielding coating agent containing (1) an inorganic near-infrared absorbing agent, (2) a tetrafunctional silicon compound represented by general formula Si(OR)<sub>4</sub>, a hydrolysate thereof, and/or a condensation polymerization product thereof, (3) a trifunctional silicon compound represented by general formula R<sub>2</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, a hydrolysate thereof, and/or a condensation polymerization product thereof, (4) a silane coupling agent represented by one of the general formulas Si(X)<sub>3</sub>-Y or R<sub>4</sub>Si(X)<sub>2</sub>-Y, a hydrolysate thereof, and/or a condensation polymerization product thereof, and (5) a solvent This coating agent allows the formation, at an ordinary temperature between 50°C and 40°C, of a near-infrared shielding film that has a high film hardness and is not prone to cracks

(57) 要約 (1) 無機系近赤外線吸収剤と、(2) 一般式 Si(OR)<sub>4</sub> で表される4官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(3) 一般式 R<sub>2</sub>Si(OR)<sub>3</sub> で表される3官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(4) 一般式 Si(X)<sub>3</sub>-Y 又は R<sub>4</sub>Si(X)<sub>2</sub>-Y で表されるシランカップリング剤、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(5) 溶媒とを含有する、近赤外線遮蔽コーティング剤である。このコーティング剤によると、5~40°C程度の常温で、塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い近赤外線遮蔽膜が形成できる。



WO 2010/143645 1

## 明 細 書

発明の名称：

常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤及びそれを用いた近赤外線遮蔽膜並びにその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、常温での硬化が可能な近赤外線を遮蔽するコーティング剤に関する。また、その近赤外線遮蔽コーティング剤を用いて得られる近赤外線遮蔽膜及びその製造方法に関する。更に、前記の近赤外線遮蔽膜を基体上に形成した物品、近赤外線遮蔽膜上に光触媒膜を形成した物品、近赤外線遮蔽膜を形成した面と異なる面に光触媒膜を形成した物品及びそれらの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 建築物の窓、ショーウィンドー、サンルーフ、屋根、壁等や、自動車、電車等の窓、車体等は、太陽光にさらされていることから、特に夏場には内部温度が上昇し、居住性が悪化する。そのため、建築物の窓等の部材に太陽光、特に近赤外線を遮蔽する材料を塗布し、近赤外線を遮蔽して内部温度の上昇を抑え居住性を向上させる対策が進められている。近赤外線遮蔽材料を建築物の窓等の部材に適用するには、部材の原材料であるガラス、セラミックス、プラスチックを製造あるいは成形した際にその面に近赤外線遮蔽材料を含むコーティング剤を塗布したり、更には、窓等で使用している場所でその部材面に近赤外線遮蔽材料を含むコーティング剤を塗布したりして用いられる。

[0003] このような近赤外線遮蔽材料としては、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫、酸化インジウム、錫ドープ酸化インジウム、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、ホウ化ランタン、酸化セリウム、酸化ルテニウム、酸化タングステン等の酸化物材料が知られている。また、銀、銅、アルミニウム等の金属材料も知られている。

[0004] コーティング剤に配合されるバインダ成分としては例えば、特許文献「には、 $Si(O R)_m R_n$  (ただし、 $m+n=4$ 、 $m=1\sim 4$ 、 $n=0\sim 3$ 、 $R=C_1\sim C_4$ のアルキル基) で表されるアルコキシシラン、あるいはこれらの重合体、これらの部分加水分解物を記載しており、そのコーティング剤を塗布した後、加熱することによって熱線反射膜を製造することを記載している。また、特許文献2には、平均組成式  $(CH_3)_m Si(O R)_{4-m}$  ( $R$ はメチル基またはエチル基であり、 $m=0.2\sim 0.95$ ) で表されるアルコキシシランの混合物、前記混合物の加水分解物、前記混合物の縮重合物を記載しており、その組成物をガラス基板の面上に塗布して、 $200^{\circ}C$ 以下の温度で半硬化させ、更にその上にポリシラザラン化合物を含む組成物を塗布した後に $400^{\circ}C$ 以上 $750^{\circ}C$ 以下の温度で熱処理して、赤外線遮蔽膜付きガラスを製造することを記載している。

また、特許文献3には、アミノ基を含むシラン化合物とホウ素化合物とを反応させて得られる高分子物質を記載しており、更に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン、その縮重合物を添加することも記載している。また、特許文献4には、グリシドキシプロピル基含有アルコキシシランとアミノプロピル基含有アルコキシシランとを混合反応させた物質を用いると、常温で硬化可能であることを記載している。

#### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平5-7078号公報  
 特許文献2：特開2005-19469号公報  
 特許文献3：特開2008-11048号公報  
 特許文献4：特開2001-262064号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 前記の特許文献「、2は、テトラアルコキシシランの4官能シリコン化合

物、アルキルトリアルコキシシランの3官能シリコン化合物、それらの混合物、あるいは、その加水分解物、その縮重合物をバインダとして用いることを記載しており、塗膜硬度は高いものの、常温で硬化し難いため加熱が必要となる。また、加熱硬化すると収縮が大きくなるため塗膜面にクラックが生じるなどの問題がある。

また、特許文献3では、アミノ基を含むシラン化合物とホウ素化合物とを反応させて得られる高分子物質をバインダとして用いている。これらの化合物を混合すると数分から数十分で粘稠な液体となりその後、固化する。粘稠な液体となるためフィルム等への加工には適しているが、塗布に適しておらず、ローラ等の塗布に限られてしまうという問題がある。また、特許文献4では、グリシドキシプロピル基含有アルコキシシランとアミノプロピル基含有アルコキシシランとを反応させたものをバインダとして使用する。常温での硬化を実用的なものとするためには硬化触媒を用いて混合反応させてバインダを熟成させる必要があり、また、その熟成に長い時間が必要であるなどの問題がある。

[0007] そこで、本発明は、バインダの調製が容易であり、200°C以上の温度の加熱を必要とせず、5~40°C程度の常温でバインダの硬化が可能であり、それにより常温で近赤外線遮蔽膜を形成できるコーティング剤を提供する。また、本発明は、常温で作製でき、しかも、塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い近赤外線遮蔽膜及びその製造方法を提供する。

また、前記の近赤外線遮蔽膜を基体上に形成した物品、近赤外線遮蔽膜上に光触媒膜を形成した物品、更には近赤外線遮蔽膜を形成した面と異なる面に光触媒膜を形成した物品及びそれらの製造方法を提供する。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、常温で近赤外線遮蔽膜を形成できるコーティング剤を種々研究した結果、4官能シリコン化合物類、3官能シリコン化合物類及びシランカップリング剤類の三種を用いると、塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い、所望の近赤外線遮蔽膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、(1) 無機系近赤外線吸収剤と、(2) 一般式  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (式中、R は同一若しくは異なり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である) で表される 4 官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(3) 一般式  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_3$  (式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はそれぞれ同一若しくは異なり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である) で表される 3 官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(4) 一般式  $\text{Si}(\text{X})_3\text{-Y}$  又は  $\text{R}_4\text{Si}(\text{X})_2\text{-Y}$  (式中、X は同一若しくは異なり、アルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子を示し、R<sub>4</sub> は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、Y はアルキル基、アルコキシ基及びアセトキシ基を除く有機基を示す) で表されるシランカップリング剤、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(5) 溶媒とを含有することを特徴とする常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤であり、また、前記の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布して形成していることを特徴とする近赤外線遮蔽膜である。

また、本発明は、前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布して、近赤外線遮蔽膜を形成していることを特徴とする物品、また、前記の近赤外線遮蔽膜上の少なくとも一部に光触媒膜を形成していることを特徴とする物品、更に、前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の一つの面に塗布して、近赤外線遮蔽膜を形成し、基体の他の面に光触媒膜を形成していることを特徴とする物品である。

また、本発明は、前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布し、常温で乾燥させることを特徴とする近赤外線遮蔽膜又は物品の製造方法、また、前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布し、次いで、その上に光触媒を含むコーティング剤を塗布し、乾燥させることを特徴とする物品の製造方法、更に、前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の一つの面に塗布し、基体の他の面に光触媒を含むコーティング剤を塗布し、乾燥させることを特徴とする物品の製造方法な

どである。

## 発明の効果

[0010] 本発明の近赤外線遮蔽コーティング剤は、5～40℃程度の常温で近赤外線遮蔽膜を作製することができ、プラスチック等の熱に脆弱な基体にも適用できることから、あらゆる基体の面に近赤外線遮蔽能を付与することができる。

前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を用いて作製した近赤外線遮蔽膜は、近赤外線遮蔽能が高く、しかも、塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い。また、バインダ自体は可視光の透過性が高く、このため、透明性の高い無機系近赤外線吸収剤を選択することにより、透明性の高い近赤外線遮蔽膜が得られる。このような透明性近赤外線遮蔽膜は、ガラス、プラスチック等の透明材料のほかに、鋼、セラミック等の不透明材料、着色材料、意匠を施した材料等にも近赤外線遮蔽能を付与することができる。

また、前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体に塗布し、次いで、5～40℃の範囲の温度下で成膜するなどの比較的簡便な方法により近赤外線遮蔽膜を製造することができ、加熱操作ができ難い場所、例えば、建築物の窓、ショーウィンドー、サンルーフ、屋根、壁等や、自動車、電車等の窓、車体等に近赤外線遮蔽能を直接付与することができる。

また、前記の近赤外線遮蔽膜は、光触媒膜と組み合わせることができ、近赤外線遮蔽能に加えて、光触媒機能により親水性、防曇性、防汚性を基体に付与したり、悪臭物、有害物等を分解したりすることができる。

## 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤は、(1) 無機系近赤外線吸収剤と、(2) 一般式  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ；(式中、Rは同一若しくは異なり、炭素数1～10のアルキル基である) で表される4官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(3) 一般式  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ ；(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ同一若しくは異なり、炭素数1～10のアルキル基である) で表される3官能シリコン化

合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(4) 一般式  $S i (X)_3 - Y$  又は  $R_4 S i (X)_2 - Y$  ; (式中、Xは同一若しくは異なり、アルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子を示し、R<sub>4</sub>は炭素数「 $\sim$ 」0のアルキル基であり、Yはアルキル基、アルコキシ基及びアセトキシ基を除く有機基を示す) で表されるシランカップリング剤、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、(5) 溶媒とを含有する。

[0012] 前記(「)の無機系近赤外線吸収剤は、公知のものを用いることができ、具体的には酸化錫、アンチモンドープ酸化錫、酸化インジウム、錫ドープ酸化インジウム、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、ホウ化ランタン、酸化セリウム、酸化ルテニウム、酸化タングステン等の酸化物材料、銀、銅、アルミニウム等の金属材料を用いることができる。近赤外線吸収剤としては塗膜にしたときに可視光の透過性が高いものが好ましく、このような近赤外線吸収剤としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ホウ化ランタンの群から選ばれる少なくとも一種を主成分とする微粒子が好ましく、透明性のより高いアンチモンドープ酸化錫微粒子がより好ましい。微粒子の粒子径は、0.0「 $\sim$ 」0.「 $\mu$ m程度が好ましく、0.0「 $\sim$ 」0.03 $\mu$ mがより好ましい。0.「 $\mu$ mより大きいと透明性が低下する場合がある。無機系近赤外線吸収剤の含有量は、コーティング剤の固形分全量に対して40 $\sim$ 90重量%が好ましく、60 $\sim$ 80重量%がより好ましく、70 $\sim$ 80重量%がより好ましい。含有量が40重量%より少ないと近赤外線遮蔽能が低下するため好ましくなく、90重量%より多いと塗膜硬度が低くなり易いため好ましくない。

[0013] 前記(2)の成分は、一般式  $S i (O R 「)$ 。で表される4官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種である(以下、4官能シリコン化合物類という場合がある)。前記式中、R「は炭素数「 $\sim$ 」10のアルキル基であり、4個のR<sub>1</sub>はそれぞれ同一であっても良く、異なっても良い。R「は加水分解・縮重合が起こり易い炭素数「 $\sim$

5のものが好ましい。4官能シリコン化合物のモノマーが好ましいが、コーティング剤の保管中に加水分解、縮重合が進む場合がある。また、4官能シリコン化合物のモノマーを予め加水分解した生成物、例えば部分加水分解物であっても良い。更に、4官能シリコン化合物のモノマーを予め加水分解・縮重合した生成物、例えば重合度が2～20程度のオリゴマー、好ましくは2～10程度のオリゴマーであっても良い。このような化合物として、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、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のモノマー、それらの加水分解物、加水分解・縮重合物が挙げられる。

- [0014] 前記(3)の成分は、一般式 $R_2Si(OR_3)_2$ で表される3官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種である(以下、3官能シリコン化合物類という場合がある)。前記式中、 $R_2$ は炭素数1～10のアルキル基である。 $R_3$ は炭素数1～10のアルキル基であり、3個の $R_3$ はそれぞれ同一であっても良く、異なっていても良く、また、 $R_2$ と同一であっても良く、異なっていても良い。 $R_3$ は加水分解・縮重合が起こり易い炭素数1～5のものが好ましい。3官能シリコン化合物のモノマーが好ましいが、コーティング剤の保管中に加水分解、縮重合が進む場合がある。また、3官能シリコン化合物のモノマーを予め加水分解した生成物、例えば部分加水分解物であっても良い。更に、3官能シリコン化合物のモノマーを予め加水分解・縮重合した生成物、例えば重合度が2～20程度のオリゴマー、好ましくは2～10程度のオリゴマーであっても良い。このような化合物として、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、メチルトリプロポキシシラン、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、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン等のモノマー、それらの加水分解物、加水分解・縮重合物が挙げられる。前記(2)の4官能シリコン化合物類と(3)の3官能シリコン化合物類のそれぞれの成分の重量比は、1：1～10が好ましく、この範囲であれば塗膜硬度が高く、クラックが



生じ難い塗膜を形成できる。

[0015] 前記(4)の成分は、一般式 $S_i(X)_3-Y$ 又は $R_4S_i(X)_2-Y$ で表されるシランカップリング剤、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種である(以下、シランカップリング剤類という場合がある)。一般式 $S_i(X)_3-Y$ の式中、 $X$ はアルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子であり、3個の $X$ はそれぞれ同一であっても良く、異なっても良く、また、 $Y$ はアルキル基、アルコキシ基及びアセトキシ基を除く有機基である。また、一般式 $R_4S_i(X)_2-Y$ の式中、 $R_4$ は炭素数「 $\sim$ 」0のアルキル基であり、 $X$ はアルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子であり、2個の $X$ はそれぞれ同一であっても良く、異なっても良く、また、 $Y$ はアルキル基、アルコキシ基及びアセトキシ基を除く有機基である。前記の $X$ のアルコキシ基としては、炭素数「 $\sim$ 」0のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。また、有機基 $Y$ としては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メタクリル基、アクリル基、スルフィド基、メルカプト基、ケチミノ基、イソシアネート基、クロロプロピル基、スチリル基等を有するものが挙げられる。エポキシ基、アミノ基、ウレイド基を有する有機基は塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い塗膜を形成できるためより好ましい。シランカップリング剤のモノマーが好ましいが、コーティング剤の保管中に加水分解、縮重合が進む場合がある。また、シランカップリング剤のモノマーを予め加水分解した生成物、例えば部分加水分解物であっても良い。更に、シランカップリング剤のモノマーを予め加水分解・縮重合した生成物、例えば重合度2 $\sim$ 20程度のオリゴマー、好ましくは2 $\sim$ 「0」程度のオリゴマーであっても良い。

ビニル基を有するシランカップリング剤には、ビニルトリメトキシシラン(KBM-「003」;信越化学工業製、Z-6300;東京化成工業製)、ビニルトリエトキシシラン(KB-「003」;信越化学工業製、Z-65「9」;東京化成工業製)、ビニルトリイソプロポキシシラン(Z-6550;東京化成工業製)、アリルトリメトキシシラン(Z-6825;東京化成

工業製)、ビニルトリアセトキシシラン(Z-6 075;東京化成工業製)、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン(Z-6 072;東京化成工業製)などがある。

エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-4 03;信越化学工業製、Z-6 040;東京化成工業製)、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(KBニ-4 03;信越化学工業製、Z-6 041;東京化成工業製)、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(KBニ-4 02;信越化学工業製、Z-6 042;東京化成工業製)、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン(Z-6 044;東京化成工業製)、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(Z-6 043;東京化成工業製)などがある。

アミノ基を有するシランカップリング剤の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-9 03;信越化学工業製、Z-6 600;東京化成工業製)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(KBニ-9 03;信越化学工業製、Z-6 000;東京化成工業製)、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(KBM-6 03;信越化学工業製、Z-6 020;東京化成工業製)、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(KBニ-6 03;信越化学工業製)、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(KBM-6 02;信越化学工業製、Z-6 023;東京化成工業製)、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-5 73;信越化学工業製、Z-6 883;東京化成工業製)などがある。

ウレイド基を有するシランカップリング剤としては、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(KBニ-5 85;信越化学工業製、Z-6 675、Z-6 676;東京化成工業製)などがある。

メタウリル基を有するシランカップリング剤には、3-メタウリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(KBニ-5 02;信越化学工業製、Z-6

033；東京化成工業製）、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-503；信越化学工業製、Z-6030；東京化成工業製）、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（Z-6036；東京化成工業製）などがある。

アクリル基を有するシランカップリング剤には、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-5103；信越化学工業製、Z-6530；東京化成工業製）などがある。

- [0016] 前記（4）のシランカップリング剤類の含有量は、前記（2）の4官能シリコン化合物類と（3）の3官能シリコン化合物類の合計量に対して、「 $\sim$ 30重量%が好ましい。この範囲であれば5 $\sim$ 40 $^{\circ}$ C程度の常温での硬化が進み、しかも、塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い塗膜を形成できる。含有量が「重量%より少ないと、5 $\sim$ 40 $^{\circ}$ C程度の常温での硬化が進みにくいため好ましくなく、30重量%より多いと塗膜硬度が低下し易いため好ましくない。
- [0017] 前記（5）の溶媒は、適宜選択することができるが、例えば水、アルコール、ニトリル、アミド、ケトン、スルホキシド等の極性溶媒が好ましく、低温度での乾燥が容易になることから、低沸点のものが好ましく、水、アルコールから選ばれる少なくとも一種がより好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。溶媒量は特に限定されず、塗布条件や塗布環境等を考慮して、適宜、設定される。
- [0018] 本発明の近赤外線遮蔽コーティング剤には、上記の成分以外に、前記（2）の4官能シリコン化合物類、（3）の3官能シリコン化合物類又は（4）のシランカップリング剤類を加水分解あるいは縮重合させるための触媒を添加しても良い。触媒としては、酸Xはアルカリを上げることができ、酢酸、酢酸ナトリウム等を用いることができる。また、本発明の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤には、上記の成分以外に、紫外線遮蔽剤を含有させていても良い。紫外線遮蔽剤としては、UV-A又はUV-Bを遮蔽するものであれば良く、例えばベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、

パラメトキシ桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体等の有機系紫外線遮蔽剤（紫外線吸収剤）、オキシ水酸化鉄（ゲーサイト、 $\text{FeOOH}$ ）、酸化鉄、酸化セリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ビスマス等の金属酸化物、前記の金属酸化物を2種以上用いた複合酸化物、リン酸鉄、リン酸チタン、リン酸セリウム、リン酸亜鉛等のリン酸化合物、前記のリン酸化合物を2種以上用いた複合リン酸化合物などの無機系紫外線遮蔽剤が挙げられる。無機系紫外線遮蔽剤は、粒子径の小さい微粒子が好ましく、平均粒子径が200nm以下のものがより好ましく、平均粒子径が100nm以下のものが更に好ましい。微粒子が好ましい理由は、それを配合した塗膜の透明性を著しく低下させることがないためである。また、波長365nmの紫外線を遮蔽する紫外線遮蔽剤を用いると、昆虫の飛来を防止することができるためより好ましく、このような紫外線遮蔽剤としては、パルソールA、オキシ水酸化鉄、酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛、リン酸チタン、リン酸セリウム等を用いることができる。触媒や紫外線遮蔽剤の添加量は目的に応じて適宜、設定される。

[0019] また、本発明の効果を阻害しない範囲で、樹脂バインダ、分散剤、表面調整剤（レベリング剤、濡れ性改良剤）、pH調整剤、消泡剤、乳化剤、着色剤、増量剤、防カビ剤、硬化助剤、増粘剤等の各種添加剤、充填剤等が第三成分として含まれていても良い。樹脂バインダとしては、アルキド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フッ素系樹脂、変性シリコーン系樹脂等の有機系バインダが挙げられる。分散剤としては、（1）界面活性剤（（a）アニオン系（カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等）、（b）カチオン系（アルキルアミン塩、アルキルアミンの4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等）、（c）両性（ベタイン型、アミノ酸型、アルキルアミノオキシド、含窒素複素環型等）、（d）ノニオン系（エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型等）等、（2）シリコーン系分散剤（アルキル変性ポリシロキサン、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサ

ン等)、(3)リン酸塩系分散剤(リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等)、(4)アルカノールアミン類(アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール等)等が挙げられる。表面調整剤は表面張力をコントロールして、ハジキ、クレーター等の欠陥を防止するものであり、アクリル系表面調整剤、ビニル系表面調整剤、シリコーン系表面調整剤、フッ素系表面調整剤等が挙げられる。添加量は目的に応じて適宜、設定される。

[0020] 本発明の近赤外線遮蔽コーティング剤は、上記の(1)～(5)の各成分をそれぞれ所定量混合することにより製造することができる。必要に応じて触媒、紫外線遮蔽剤Xは上記の第三成分を混合の際に添加することができる。混合方法は特に限定されない。無機系近赤外線吸収剤の分散には、たとえば、ペイントコンディショナー、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等を用いることができる。

[0021] 前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を基体に塗布する方法としては、従来の方法を用いることができ、スピコート、スプレー塗装、ローラーコート、ディップコート、フローコート、ナイフコート、静電塗装、バーコート、ダイコート、ハケ塗り、スポンジ塗装等の一般的な方法を用いることができる。ディップコートであれば、基体の両面に近赤外線遮蔽膜を作製することができる。スピコート、スプレー塗装、ローラーコート、フローコート、ハケ塗り、スポンジ塗装等であれば基体の片面に近赤外線遮蔽膜を作製することができる。膜厚をより厚くするのであれば、重ね塗りを行っても良い。塗布したものから溶媒を除去すれば近赤外線遮蔽膜が成膜する。成膜は5～400℃の範囲の常温下で行うのが好ましい。成膜の際に温風、冷風を送って、成膜を進めても良い。また、必要に応じて、加熱してもよく、加熱温度は基体等の耐熱性に応じて適宜設定することができる。具体的には40～500℃の範囲、好ましくは40～200℃の範囲である。近赤外線遮蔽膜の厚みは、塗布方法を適宜選択して任意の厚みとすることができ、例えば1～10nmの範囲の厚みとすると可視光の透過性を高めることができるため好ましく

、より好ましくは2 ~3 nmである。

[0022] 近赤外線遮蔽膜を形成する基体としては、種々の材質、種々の形状のものを用いることができ、例えばプラスチック、ガラス、セラミック、金属、木材、繊維等種々の材質のものを用いることができる。ガラス、プラスチック等の透明材料のほか、鋼、セラミック等の不透明材料、着色材料、意匠を施した材料等も基体として用いることができる。具体的には、ガラス板、プラスチック板を基体として好適に用いることができ、本発明の近赤外線遮蔽膜を形成して建築物の窓、ショーウィンドー、サンルーフ等や、自動車、電車等の窓等に使用することができる。また、実際に使用しているものを基体として用いることができ、例えば、建築物の窓、ショーウィンドー、サンルーフ、屋根、壁等や、自動車、電車等の窓、車体等に近赤外線遮蔽膜を形成することができる。基体には、近赤外線遮蔽膜と基体との密着性を向上させたり、基体を保護したりするなどの目的で、予めプライマー層を形成しておいても良く、近赤外線遮蔽膜を保護するなどの目的で、膜上にトップコート層を形成しても良い。プライマー層やトップコート層の形成には、種々の無機系バインダ、有機系バインダ等を用いることができる。

[0023] 前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を用いて、基体の少なくとも一つの面に塗布すると近赤外線遮蔽膜を形成することができる。このように作製した近赤外線遮蔽膜の性能は無機系近赤外線吸収剤の性能等にもよるが、概ね以下のものが得られる。

(a) 下記の方法で測定した日射透過率は、85%以下のものが得られ易く、好ましくは80%以下である。

#### 日射透過率の測定方法

近赤外線遮蔽コーティング液をガラス板 (MATSUNAMI製、53 × 76 × t (t: 3 mm)) に塗布し、常温乾燥させ、紫外可視近赤外分光光度計 V-570 (日本分光社製、標準板としてスペクトラロン<J>absphere社製ノを使用) にて測定を行い、分光透過率を測定し、次いでJIS R 3106に準じて日射透過率 (波長300 ~2500nm) を計算する

。

(b) 下記の方法で測定した近赤外線遮蔽膜の可視光透過率は、85%以上のものが得られ易く、好ましくは90%以上である。

可視光透過率の測定方法

前記(a)の方法により分光透過率を測定し、可視光透過率(波長380~780nm)を計算する。

(c) 下記の方法で測定した近赤外線遮蔽膜の鉛筆硬度は、2Hのものが得られ易く、好ましくは4H以上である。

鉛筆硬度の測定方法

JIS K5400に準じて、硬さの違う鉛筆の先端をサンドペーパーで研磨して、床置きした近赤外線遮蔽膜付きガラス板から、45°の角度を保ち、ゆっくりと引掻く。塗膜より鉛筆硬度が大きければ、塗膜面に傷がつき、また逆に小さければ鉛筆の芯が刃こぼれを起こすことから、塗膜の硬度が勝った鉛筆硬度を塗膜硬度とした。

[0024] 前記のとおり、近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布して、近赤外線遮蔽膜を形成している物品とすることができる。この物品は、前記の基体の少なくとも一つの面に近赤外線遮蔽膜を形成したものであり、近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布し、5~40°C程度の常温で乾燥させて製造することができる。

[0025] また、近赤外線遮蔽膜と光触媒膜を組み合わせることができる。具体的には、近赤外線遮蔽膜上の少なくとも一部に光触媒膜を形成している物品とすることができる。この物品は、近赤外線遮蔽膜を形成した後に、前記の近赤外線遮蔽膜上の少なくとも一部に光触媒膜を公知の方法で形成したものである。光触媒膜の形成方法としては、光触媒を含むコーティング剤(以下、光触媒コーティング剤という場合がある)を塗布し、乾燥する方法が簡便で好ましい。前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を塗布した後、ウェットの状態で光触媒コーティング剤を塗布しても良く、乾燥したドライの状態で光触媒コーティング剤を塗布しても良い。乾燥温度は、5~40°C程度の常温が好

ましい。

[0026] また、基体の一つの面に近赤外線遮蔽膜を形成し、基体の他の面に光触媒膜を形成した物品とすることもでき、近赤外線遮蔽膜の反対側の基体面に光触媒膜を形成するのが好ましい。この物品は、基体の一つの面に前記の近赤外線遮蔽コーティング剤を塗布し、基体の他の面に光触媒膜を公知の方法で形成する。光触媒膜の形成方法としては、光触媒コーティング剤を塗布し、乾燥する方法が簡便で好ましい。近赤外線遮蔽コーティング剤の塗布と光触媒コーティング剤の塗布の順番（先後）はどちらでも良い。乾燥温度は、5～40℃程度の常温が好ましい。基体は、前記のとおり種々の材質、種々の形状のものをを用いることができるが、ガラス板、プラスチック板を好適に用いることができ、透明性の高いガラス板、プラスチック板であれば汎用性がより高い。このような物品は、建築物の窓、ショーウィンドー、サンルーフ等や、自動車、電車等の窓等に使用することができる。また、実際に使用しているものを基体として用いることができ、例えば、建築物の窓、ショーウィンドー、サンルーフ等や、自動車、電車等の窓等に近赤外線遮蔽膜、光触媒膜を形成することができる。

[0027] 前記の光触媒とはそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると光触媒機能を発現する物質のことであり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの公知の金属化合物半導体を一種又は二種以上用いることができる。特に、優れた光触媒機能を有し、化学的に安定でかつ無害である酸化チタンが望ましい。酸化チタンとは、酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、オルソチタン酸、メタチタン酸、水酸化チタンと一般によばれるものを含み、アナターゼ型、ブルッカイト型、ルチル型等のうちいずれの結晶形であっても良く、また、これらの混晶形であっても良い。更に、光触媒の機能を向上させるために、その内部及び／又はその表面にV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pt、Pd及びAgからなる群より選ばれる元素の少なくとも一種の金属及び／又はその化合物を含有させても良い。光触媒の粒径は、優れた光



触媒機能を有することから微細なものが好ましく、より好ましくは「 $\sim 50$  nmの範囲、更に好ましくは「 $\sim 400$  nmの範囲、最も好ましくは「 $\sim 300$  nmの範囲である。

[0028] また、光触媒は、可視光の照射により励起される可視光応答能を持つものも適用することができる。通常光触媒を励起しうる紫外光は、自然光中に数%しか含まれていないため、光触媒を可視光応答型とすることにより、自然光を有効に利用して被処理対象物を効果的に分解することができる。可視光応答能を持つ光触媒は公知のものを用いることができ、例えば、酸化チタンに硫黄（S）、窒素（N）、炭素（C）等の異種元素をドーピングしたもの、酸化チタンに異種の金属イオンを固溶させたもの、ハロゲン化白金化合物やオキシ水酸化鉄等を酸化チタン粒子の表面に担持させたもの、あるいは酸化チタン粒子と酸化鉄、酸化タングステンなど可視光領域で光触媒機能が発現する化合物とを複合したもの、酸化チタンのチタンと酸素の組成を変えたものなどを好適に用いることができる。

[0029] 光触媒コーティング剤は、前記の光触媒とバインダと溶媒を含む組成物であり、公知のコーティング剤を用いることができる。また、本発明の近赤外線遮蔽コーティング剤において、（「）無機系近赤外線吸収剤に代えて光触媒を用い、前記（2）の4官能シリコン化合物類、前記（3）の3官能シリコン化合物類、前記（4）のシランカップリング剤類、前記（5）の溶媒を用いた光触媒コーティング剤が好適に使用できる。このような光触媒コーティング剤は、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上の温度の加熱を必要とせず、 $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ 程度の常温でバインダの硬化が可能であり、それにより常温で塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い光触媒膜を形成できる。

[0030] 光触媒の含有量は、光触媒コーティング剤の固形分全量に対して $5\sim 98$ 重量%が好ましく、 $25\sim 98$ 重量%がより好ましい。含有量が5重量%より少ないと光触媒機能が低下するため好ましくなく、98重量%より多いと塗膜硬度が低くなり易いため好ましくない。また、光触媒コーティング剤には、樹脂バインダ、分散剤、表面調整剤（レベリング剤、濡れ性改良剤）、

pH調整剤、消泡剤、乳化剤、着色剤、増量剤、防カビ剤、硬化助剤、増粘剤等の各種添加剤、充填剤等の第三成分や、加水分解、縮重合のための触媒が含まれていても良い。

[0031] 光触媒を分散する方法や光触媒コーティング剤を基体に塗布する方法としては、前記の方法を用いることができ、塗布したものから溶媒を除去すれば光触媒膜が成膜する。成膜は5～40°Cの範囲の常温下で行うのが好ましい。成膜の際に温風、冷風を送って、成膜を進めても良い。また、必要に応じて、加熱してもよく、加熱温度は基体等の耐熱性に依りて適宜設定することができ、具体的には40～500°Cの範囲、好ましくは40～200°Cの範囲である。光触媒膜の厚みは、塗布方法を適宜選択して任意の厚みとすることができ、例えば「～200nmの範囲の厚みとすると可視光の透過性を高めることができるため好ましく、より好ましくは50～100nmである。光触媒コーティング剤を塗布する基体には、光触媒膜と基体との密着性を向上させたり、基体を保護したりするなどの目的で、予めプライマー層を形成しておいても良く、光触媒膜を保護するなどの目的で、膜上にトップコート層を形成しても良い。プライマー層やトップコート層の形成には、種々の無機系バインダ、有機系バインダ等を用いることができる。

[0032] 前記の光触媒膜にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射させることにより、親水性、防曇性、防汚性を付与することができる。光照射により水の接触角で表して「0°以下、好ましくは5°以下の親水性にすることができ、液滴の形成を防止したり、水蒸気の凝固による曇りを防止したり、汚れの付着を防止したりすることができる。また、光触媒膜に付着した被処理対象物、例えば有害物質、悪臭物質、油分等を分解して浄化したり、殺菌したりすることができる。特に、油、有機物等の水質汚濁物質、アンモニア、メルカプタン、アルデヒド、アミン、硫化水素、炭化水素、硫黄酸化物、窒素酸化物等の大気汚染物質、細菌、菌、微生物、各種の汚れ成分等の環境悪化物質を対象とすることができる。光を照射する光源としては、光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を放射できる光源を用い

る。例えば、太陽などの自然光源、紫外線ランプ、ブラックライト、水銀ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、白熱灯等の人工光源を用いることができる。また、可視光応答型光触媒の場合は、可視光を含む光を用いることができる。光の照射量や照射時間等は処理する物質の量などによって適宜設定することができる。

### 実施例

[0033] 以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0034] 「. 近赤外線遮蔽コーティング剤の調製（実施例「～5、比較例「～3）  
合成容器に水20重量部と酢酸6重量部を入れ、液温を0～「0℃に保ちながら攪拌した。この中に表「に記載した成分配合比に基づく成分（a）～（d）を、総量で43.5重量部添加した。その際、各成分毎に少しずつ添加し、液温を「0℃に保ちつつ「6時間攪拌した。

その後、液温を20℃とし酢酸ナトリウム0.5重量部を添加し、この溶液の加熱残分量（溶液を「20℃で「時間乾燥したあとの残分量）が25～26%になるようにn-プロパノールを添加した。

次に、前記の溶液に無機系近赤外線吸収剤としてアンチモンドープ酸化スズ（石原産業製、SN-「00P）をPWC（溶液の全固形分に対する無機系近赤外線吸収剤の重量比率）が75%になるように添加し、RedDevil社製のペイントコンディショナーを用いて分散して、それぞれ近赤外線遮蔽コーティング剤を得た。

[0035]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(a)テトラメトキシシラン	11.5	11.5	59.8	11.5	11.5	-	11.5	59.8
(b)エチルトリメトキシシラン	80.5	80.5	32.2	48.3	8.0	92.0	88.5	-
(c)エポキシシタロヘキシルエチルトリメトキシシラン	8.0	-	8.0	40.2	0.5	8.0	-	40.2
(d)ウレイドプロピルトリエトキシシラン	-	8.0	-	-	-	-	-	-
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

## [0036] 2. 近赤外線遮蔽膜の形成方法

ソーダガラス板 (MATSUNAMI製、53×76×t「. 3mm) の表面をエタノールワイプした後、エアブローを行い基体とした。前記の「. の実施例「~5、比較例「~3により合成された近赤外線遮蔽コーティング剤をそれぞれ塗料タンクに入れ、前記の基体を速度「50~250mm/分で引き上げ、室温で乾燥して近赤外線遮蔽膜を基体上に形成した。

## [0037] 3. 近赤外線遮蔽膜の性能試験「

前記2.の方法により形成した近赤外線遮蔽膜の性能試験を次の方法により行った。結果を表2に示す。

(「) 初期テープ密着性：塗装面にNTカッターでクロス傷を入れ、その部分にセロハンテープを押し当て引きはがす。そして塗膜の剥離状況を確認する。

(2) 塗膜乾燥性：塗装板作成後、室内に放置し30分後の乾燥状態を指触により調べる。

(3) 耐摩耗性：スチールウールを「00g荷重で塗膜表面にあて、「0回表面をこすり表面の傷付き程度を調べる。

(4) 経時クラック性：塗装板作成後、室内に「0日間放置し塗膜のクラック状態を調べる。

[ 0038] [表2]

	初期テープ密着性	塗膜乾燥性	耐摩耗性	経時タラツタ性
実施例 1	◎	○	○	⑥
実施例 2	⑥	○	◎	◎
実施例 3	⑥	⑥	◎	△
実施例 4	◎	△	○	⑨
実施例 5	⑨	○	△	⑥
比較例 1	◎	×	X	◎
比較例 2	◎	X	X	⑨
比較例 3	◎	○	◎	X

評価； ◎---良好、○---普通、△---やや劣る、X---不良

## [ 0039] 4. 近赤外線遮蔽膜の性能試験 2

実施例「の近赤外線遮蔽コーティング剤をガラス板（MATSUNAMI製、53×76×t「. 3mm）に塗布し、常温乾燥させて作製した試料を用い近赤外線遮蔽膜の日射透過率等を次の方法により測定した。

## （「）日射透過率、可視光透過率の測定

前記の試料を紫外可視近赤外分光光度計V-570（日木分光社製、標準板としてスペクトラロンく「a b s p h e r e社製ノを使用）にて測定を行い、分光透過率を測定し、次いで、JIS R 3「06に準じて日射透過率（波長300~2500nm）を計算した結果、79.3%であった。

また、前記の分光透過率から可視光透過率（波長380~780nm）を計算した結果、93.0%であった。

（2）前記の試料の鉛筆硬度をJIS K5400に準じて測定した結果、3Hであった。

（3）人工太陽光照射装置S X「-50「V「型（セリック社製、光源；キセノン球3連型500W）を用い、光源下、500mmの距離に前記の試料を配置し、試料の下50mmの所に温度センサー（エンベックス気象計社、TD-8「82）を設置した。5分間、光照射したときの温度センサーの温度を測定し、ガラス板（MATSUNAMI製、53×76×t「. 3mm）を用いた場合と比較した結果、前記の試料のほうが温度は低く、その差は

「0℃あった。このことから、近赤外線遮蔽膜を使用した場合、温度抑制効果が得られることがわかった。

[0040] 実施例「の近赤外線遮蔽コーティング剤をガラス板（MATSUNAMI製、53×76×t「. 3mm）に塗布し、次に、ガラス板の反対面に光触媒コーティング剤（石原産業製S-T-K253）を塗布し、常温乾燥させた。

この試料の日射透過率、可視光透過率を前記の方法で測定した結果、日射透過率79.「%、可視光透過率92. 9%であった。

また、この試料に紫外線強度0. 5mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトを6時間照射した後の水の接触角を測定した結果36°であったが、24時間照射した後の水の接触角を測定した結果5°となり、光触媒機能が発現したことを確認した。

[0041] 前記のとおり、4官能シリコン化合物類、3官能シリコン化合物類及びシランカップリング剤類の三種を用いることにより、5～40℃程度の常温で塗膜硬度が高く、クラックが生じ難い、近赤外線遮蔽膜を作製できることがわかった。また、光触媒膜と組み合わせることができ、近赤外線遮蔽能に加えて、光触媒機能により親水性等を基体に付与できることがわかった。

[0042] 実施例6

実施例「において、更に無機系紫外線遮蔽剤としてオキシ水酸化鉄微粒子（ゲーサイト、FeOOH、石原産業社製）をPWC（溶液の全固形分に対する無機系紫外線遮蔽剤の重量比率）が2. 3%になるように添加すること以外は、実施例「と同様に行い、近赤外線遮蔽コーティング剤を得た。

[0043] 実施例7

実施例「において、更に無機系紫外線遮蔽剤として二酸化チタン微粒子（TiO<sub>2</sub>、石原産業社製）をPWC（溶液の全固形分に対する無機系紫外線遮蔽剤の重量比率）が2. 6%になるように添加すること以外は、実施例「と同様に行い、近赤外線遮蔽コーティング剤を得た。

[0044] 実施例6、7の近赤外線遮蔽コーティング剤をガラス板（MATSUNAMI

I製、53x76x t (、3mm)に塗布し、常温乾燥させて近赤外線遮蔽膜を作製し、前記の4. 近赤外線遮蔽膜の性能試験2と同様にして日射透過率、可視光透過率を測定した。また、前記の近赤外線遮蔽膜の紫外線透過率を次の方法により測定した。

(4) 紫外線透過率の測定

前記の試料を紫外可視近赤外分光光度計V-570(日本分光社製、標準板としてスペクトラロンく「a b s p h e r e社製ノを使用)にて測定を行い、紫外線遮蔽能の基準として310nm、360nmの波長での分光透過率を測定した。

[0045] 得られた結果を表3に示す。実施例6、7は実施例「に比べていずれも紫外線透過率が低くなり、紫外線遮蔽性を有していることがわかった。特に、実施例6は360nmでの紫外線透過率が低くなり、実施例7では310nmでの紫外線透過率が低くなった。しかも、可視光透過率、日射透過率は、実施例「と遜色がないことがわかった。

[0046] [表3]

	紫外線透過率(%)		可視光透過率 (%)	日射透過率 (%)
	310nm	360nm		
実施例6	9.6	22.0	89.6	77.2
実施例7	4.3	66.2	92.3	80.5
実施例1(ef)	83.0	82.7	92.5	79.3

### 産業上の利用可能性

[0047] 本発明の近赤外線遮蔽コーティング剤は、5~40℃程度の常温で近赤外線遮蔽膜を作製することができ、プラスチック等の熱に脆弱な基体にも適用できることから、あらゆる基体の面に近赤外線遮蔽能を付与することができる。

建築物の窓等の部材に近赤外線遮蔽膜を形成すると、近赤外線を遮蔽して内部温度の上昇を抑え居住性を向上させることができる。

## 請求の範囲

[請求項1]

- (1) 無機系近赤外線吸収剤と、
- (2) 一般式  $S_i(O R_1)_4$  ; (式中、 $R_1$  は同一若しくは異なり、炭素数  $1 \sim 10$  のアルキル基である) で表される4官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、
- (3) 一般式  $R_2 S_i(O R_3)_3$  ; (式中、 $R_2$ 、 $R_3$  はそれぞれ同一若しくは異なり、炭素数  $1 \sim 10$  のアルキル基である) で表される3官能シリコン化合物、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、
- (4) 一般式  $S_i(X)_3-Y$  又は  $R_4 S_i(X)_2-Y$  ; (式中、 $X$  は同一若しくは異なり、アルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子を示し、 $R_4$  は炭素数  $1 \sim 10$  のアルキル基であり、 $Y$  はアルキル基、アルコキシ基及びアセトキシ基を除く有機基を示す) で表されるシランカップリング剤、その加水分解物及びその縮重合物から選ばれる少なくとも一種と、
- (5) 溶媒とを含有することを特徴とする常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。

[請求項2]

前記の(2)と(3)の成分の重量比が、 $1:1 \sim 1:10$ であることを特徴とする請求項1に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。

[請求項3]

前記(4)の成分の含有量が、前記の(2)と(3)の成分の合計量に対して、 $1 \sim 30$ 重量%であることを特徴とする請求項1に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。

[請求項4]

前記(1)の無機系近赤外線吸収剤が酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ホウ化ランタンの群から選ばれる少なくとも一種を主成分とする微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。



- [請求項5] 無機系近赤外線吸収剤がアンチモンドープ酸化錫微粒子であることを特徴とする請求項4に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。
- [請求項6] 前記(「)の無機系近赤外線吸収剤の含有量が、コーティング剤の固形分全量に対して40~90重量%であることを特徴とする請求項「に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。
- [請求項7] 更に紫外線遮蔽剤を含むことを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤。
- [請求項8] 請求項1~7のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布して形成していることを特徴とする近赤外線遮蔽膜。
- [請求項9] 鉛筆硬度が2H以上であることを特徴とする請求項8に記載の近赤外線遮蔽膜。
- [請求項10] 可視光透過率が85%以上で、かつ日射透過率が85%以下であることを特徴とする請求項8に記載の近赤外線遮蔽膜。
- [請求項11] 請求項1~7のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布し、常温で乾燥させることを特徴とする近赤外線遮蔽膜の製造方法。
- [請求項12] 請求項1~7のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布して、近赤外線遮蔽膜を形成していることを特徴とする物品。
- [請求項13] 近赤外線遮蔽膜上の少なくとも一部に光触媒膜を形成していることを特徴とする請求項12に記載の物品。
- [請求項14] 基体の一つの面に近赤外線遮蔽膜を形成し、基体の他の面に光触媒膜を形成していることを特徴とする請求項12に記載の物品。
- [請求項15] 基体がガラス板又はプラスチック板であることを特徴とする請求項12~14のいずれか一項に記載の物品。
- [請求項16] 請求項1~7のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コー

ティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布し、常温で乾燥させることを特徴とする物品の製造方法。

[請求項17] 請求項「～7のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の少なくとも一つの面に塗布し、次いで、その上に光触媒を含むコーティング剤を塗布し、乾燥させることを特徴とする物品の製造方法。

[請求項18] 請求項「～7のいずれか一項に記載の常温硬化性近赤外線遮蔽コーティング剤を基体の一つの面に塗布し、基体の他の面に光触媒を含むコーティング剤を塗布して、乾燥させることを特徴とする物品の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059743

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C09D183/02 (2006.01)i*, *B32B27/00 (2006.01)i*, *C03C17/25 (2006.01)i*, *C09D5/32 (2006.01)i*, *C03D7/22 (2006.01)i*, *C09D183/04 (2006.01)i*, *C03K3/00 (2006.01)1*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D183/02, B32B27/00, C03C17/25, C09D5/32, C09D7/12, C09D183/04, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/029620 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; example 9 & EP 2036868 A1 & KR 10-2009-0045397 A & CN 101489947 A	1-10, 12, 15 13-14 11, 16-18
Y A	WO 2007/058016 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claims; examples; paragraphs [0037] to [0041] & JP 2008-30015 A & US 2009/0087573 A1 & EP 1949978 A1 & CN 101309759 A	1-10, 12-15 11, 16-18
Y A	JP 2009-84476 A (Kohshin Chemical Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims; paragraph [0036] (Family: none)	1-10, 12-15 11, 16-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 September, 2010 (06.09.10)

Date of mailing of the international search report  
14 September, 2010 (14.09.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059743

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/011381 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.) , 05 February 2004 (05.02.2004) , claims 6 US 2005/0164014 A1 & EP 1541536 A1	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl C09D183/02 (2006.01)i, B32B27/00 (2006.01)i, C03C17/25 (2006.01)i, C09D5/32 (2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/04 (2006.01)i, C09K3/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl C09D183/02, B32B27/00, C03C17/25, C09D5/32, C09D7/12, C09D183/04, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2008/029620 A1 (セントラル硝子株式会社) 2008.03.13, 請求の範囲、実施例9 & EP 2036868 A1 & KR 10-2009-0045397 A & CN 101489947 A	1-10, 12, 15 13-14 11, 16-18
Y A	WO 2007/058016 A1 (セントラル硝子株式会社) 2007.05.24, 請求の範囲、実施例、[0037] - [0041] & JP 2008-30015 A & US 2009/0087573 A1 & EP 1949978 A1 & CN 101309759 A	1-10, 12-15 11, 16-18

洋 C欄の続きにも文献が列挙されている。

ヴ パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー	の日の役に公表された文献
IA」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	IT」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
IE」国際出願日前の出願または特許であるか、国際出願日以後に公表されたもの	IX」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
IL」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	IY」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	I&J 同一パテントファミリー文献
rp」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.09.2010	国際調査報告の発送日 14.09.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関3丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 神野 将志 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2009-84476 A (公進ケミカル株式会社) 2009. 04. 23, 特許請求の範囲、[ 0 0 3 6 ] (7 アミリーなし)	1-10, 12-15 11, 16-18
A	WO 2004/011381 A1 (旭硝子株式会社) 2004. 02. 05, 請求の範囲 & US 2005/0164014 A1 & EP 1541536 A1	1-18