(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101309759 B
(45)授权公告日 2012.08.22

(21)申请号 200680042759.X

(22)申请日 2006.09.21

(30)优先权数据
330064/2005 2005.11.15 JP
054662/2006 2006.03.01 JP
186222/2006 2006.07.06 JP
243649/2006 2006.09.08 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.05.15

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2006/318740 2006.09.21

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/058016 JA 2007.05.24

(73)专利权人 中央硝子株式会社
地址 日本山口县

(72)发明人 斋藤真规 滨口滋生 赤松佳则
公文创一

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李帆

(51)Int.Cl.
B05D 1/36(2006.01)
C09D 5/33(2006.01)
C09D 7/12(2006.01)
C09D 183/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1407042 A,2003.04.02,
US 5518810 A,1996.05.21,
JP 2000177064 A,2000.06.27,
US 20050158566 A1,2005.07.21,

审查员 郝洪波

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54)发明名称

用于形成热屏蔽膜的基体材料的制备方法

(57)摘要

本发明提供了形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法,包括如下步骤:混合通过使用初始原料三烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷形成的溶胶溶液与其中分散有锡掺杂氧化铟超细颗粒的溶液以制备处理剂的步骤;及将所述处理剂施用到基体部件上的步骤。在该制备方法中,处理剂具有沸点100-200℃的有机溶剂作为分散介质,通过将保持处理剂的部件与基体部件接触的方式或通过喷涂处理剂的方式进行施用,从而将要形成的膜的雾度值调整到0.5%或更低。

CN 101309759 B

1. 形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法，包括如下步骤：混合通过使用初始原料三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷形成的溶胶溶液与其中分散有锡掺杂氧化铟超细颗粒的溶液以制备处理剂的步骤，及将处理剂施用到基体部件上的步骤；所述处理剂具有沸点为100-200℃的有机溶剂作为分散介质，通过将保持处理剂的部件与基体部件接触的方式或通过喷涂处理剂的方式进行施用，从而将要形成的膜的雾度值调整到0.5％或更低，处理剂中硅化合物与锡掺杂氧化铟超细颗粒的重量比为2 ： 8-7 ： 3，

其中将溶胶溶液中来自于四烷氧基硅烷的硅化合物量与来自于三烷氧基硅烷的硅化合物量的重量比调整为1 ～ 4倍。

2. 根据权利要求1所述的形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法，其中沸点为100-200℃的有机溶剂在处理剂的溶剂中的量为30重量％或更多。

3. 根据权利要求1或2所述的形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法，其中在基体部件上施用处理剂后，通过在50-300℃进行加热，使膜具有3H或更高的铅笔硬度。

4. 根据权利要求1或2所述的形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法，其中沸点100-200℃的有机溶剂是丙二醇单烷基醚系溶剂。

5. 根据权利要求1或2所述的形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法，其中在制备处理剂的步骤中额外添加有机金属络合物。

6. 用于形成热射线屏蔽膜的处理剂，该处理剂通过混合用于根据权利要求1-5中任一项所述的形成有热射线屏蔽膜的基体部件制备方法中的溶胶和其中分散有锡掺杂氧化铟超细颗粒的溶液获得。

用于形成热屏蔽膜的基体材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过施用处理剂形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法。

[0002] 发明背景

[0003] 迄今，作为建筑或车辆窗户等的能够屏蔽近红外射线的玻璃基体部件已经引起注意。在日光能量中，近红外射线具有显著热作用。因此，希望阻止近红外射线进入内部以提高舒适度、提高空调效率等。在建筑用途和车辆用途中，需要其具有耐久性，例如耐磨性和耐候性，用于便携式电话、TV、无线电、ITS 等波段的无线电透过能力，同时具有充分的热射线屏蔽能力。

[0004] 在这种背景下，由通过混合锡掺杂氧化铟 (ITO) 超细颗粒和粘结剂组分等得到的处理剂形成的形成有热射线屏蔽膜的基体部件引起关注。例如，在专利公开 1-3 中，公开了通过对基体部件涂覆处理剂获得的具有热射线截止作用的基体部件，所述处理剂通过混合 ITO 细颗粒和由例如 Si、Al、Zr 和 Ti 醇盐或有机树脂形成的粘结剂组分获得。

[0005] 专利文献 1 :日本专利公告公开 07-070482

[0006] 专利文献 2 :日本专利公告公开 08-041441

[0007] 专利文献 3 :日本专利公告公开 2004-338985

[0008] 发明概述

[0009] 如上提及的，提供通过施用处理剂（只要将其施用到基体部件上的方式）制备形成有热射线屏蔽膜的基体部件的方法。因此，这作为低成本地获得基体部件的方法具有高的潜力。然而，取决于施用处理剂的方式，处理剂转移到基体部件上的效率低，在制备过程中大多数处理剂会被浪费掉。

[0010] 近年来，作为处理剂一种主要原料的锡掺杂氧化铟 (ITO) 超细颗粒的价格显著提高。因此，有效地将处理剂转移到基体部件上的技术开发对于低成本地制备形成有热射线屏蔽膜的基体部件是必不可少的。

[0011] 鉴于上述原因，为了以较低成本制备具有充分热射线屏蔽能力和耐磨性和耐候性、能足够用于建筑用途或车辆用窗玻璃等形成有热射线屏蔽膜的基体部件，本发明的任务是提供在将处理剂转移到基体部件方面得到改善的基体部件。

[0012] 在本发明中，我们设定的目标是 :就将处理剂转移到基体部件的效率而言，将所使用的大多数处理剂转移到基体部件上。

[0013] 用于获得处理剂向基体部件的高转移效率的涂覆方法是通过使保持处理剂的部件与基体部件接触的涂覆方法，即所谓用人工或与其可比较的方式的涂覆，或通过喷涂等的喷涂涂覆方法。然而，在这些涂覆方法中，施用的处理剂必须通过其自身的作用在基体部件上进行均匀涂覆。

[0014] 施用的处理剂的均涂程度即均涂性，对于外观质量例如要形成的膜的雾度具有显著影响。因此，必须提供具有优异均涂性的处理剂以将处理剂有效地施用到基体部件上。通过检测影响处理剂施用到基体部件上的处理剂的均涂性的因素，发现处理剂溶剂的挥发速率是最影响处理剂均涂性的因素。

[0015] 由于用于本发明形成有热射线屏蔽膜的基体部件制备方法中的处理剂对于涂覆基体部件是优异的，因此能够将处理剂有效地转移到基体部件上。因此根据本发明的形成有热射线屏蔽膜的基体部件制备方法能够以较低成本制备形成有热射线屏蔽膜的基体部件，其具有充分的热射线屏蔽能力和耐磨性和耐候性，能足够用作建筑用途或车辆用窗玻璃等。

[0016] 本发明是以上述技术思想作为背景而完成的。即，本发明形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法，是改善处理剂向基体部件转移效率的基体部件制备方法。其特征在于包括如下步骤：混合通过使用初始原料三烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷形成的溶胶溶液与分散有锡掺杂氧化铟（之后，可称为ITO）超细颗粒的溶液以制备处理剂的步骤；和将处理剂施用到基体部件上的步骤；所述处理剂具有沸点100-200℃的有机溶剂作为分散介质，通过将保持处理剂的部件与基体部件接触的方式或通过喷涂处理剂的方式进行施用，从而将要形成的膜的雾度值调整到0.5％或更低。

[0017] 详细描述

[0018] 由于用于本发明形成有热射线屏蔽膜的基体部件制备方法中的处理剂对于涂覆基体部件时的均涂性是优异的，因此能够将处理剂有效地转移到基体部件上。因此根据本发明的形成有热射线屏蔽膜的基体部件制备方法能够以较低成本制备形成有热射线屏蔽膜的基体部件，其具有充分的热射线屏蔽能力和耐磨性和耐候性，能足够用作建筑用途或车辆用窗玻璃等。

[0019] 在本发明形成有热射线屏蔽膜的基体部件的制备方法中，通过混合由使用初始原料三烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷制备的溶胶溶液与在其中分散有ITO超细颗粒的溶液获得处理剂。通过在处理剂中的溶剂中含有沸点100-200℃的化学物质，能够适于延迟溶剂从施用到基体部件上的处理剂中进行挥发，同时确保ITO超细颗粒在处理剂中的分散性，使得处理剂的均涂性显著改善。这里，调整沸点到上述范围的原因是：如果低于100℃，不能合适地延迟溶剂的挥发，而如果高于200℃，溶剂挥发所需时间过长。

[0020] 在制备溶胶溶液时，优选通过使用沸点100-200℃的有机溶剂作为溶胶溶液的分散介质制备溶胶溶液，因为简化了制备处理剂的步骤。

[0021] 需要热射线屏蔽膜具有1μm或更大的膜厚度以获得充分的热射线屏蔽性能，因为膜厚度对波长0.8μm或更大的红外射线吸收量具有显著影响。此外，优选在作为建筑或车辆窗玻璃的实际使用中具有充分的耐磨性。为了满足这些要求，选择超细颗粒和用作超细颗粒粘结剂的粘结剂组分是重要的。

[0022] 通过本发明获得的热射线屏蔽膜的粘结剂组分是硅化合物。其通过使用三烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷作为初始原料获得。烷氧基硅烷预先转变为溶胶，之后与分散有ITO超细颗粒的溶液进行混合。由此，能够制备没有团聚和沉淀的处理剂。

[0023] 为了获得上述厚膜，优选使用当施用的处理剂转变为凝胶时在膜中具有较少应力的硅烷。如果在凝胶化中发生的应力较大，膜易于破裂，从而损坏外观。

[0024] 由具有三个反应活性基团的三烷氧基硅烷形成的硅化合物具有空间间隙，因此，在凝胶化时发生的应力相对较小，裂纹不易发生。由于具有三个反应活性基团，硅化合物形成三个强的硅氧烷键。因此，能够形成交联网络。然而，在使用具有两个或更少的反应活性基团的硅烷情况下，硅化合物具有更多的空间间隙，但仅形成链状网络。因此，膜耐磨性等

较差。

[0025] 为了使通过本发明获得的膜在作为建筑或车辆窗玻璃的实际应用中具有充分耐磨性，优选提高粘结剂组分的硅化合物的交联密度。为此，不仅能够使用三烷氧基硅烷，而且能够使用具有四个反应活性基团的四烷氧基硅烷作为粘结剂组分的硅化合物的初始原料。如果使用四烷氧基硅烷作为初始原料，易于获得具有高硬度和耐磨性优异的膜。例如，易于获得铅笔硬度 5H 或更高的膜。通过增加其引入的量，易于获得 7H 或更高的膜。

[0026] 使用四烷氧基硅烷对于形成高硬度膜是有效的。然而，使用化学物质易于在膜形成过程中凝胶化时降低交联结构中的空间间隙。因此，易于在膜中形成裂纹。鉴于此，优选调整重量比使得溶胶溶液中由四烷氧基硅烷获得的硅化合物量为由三烷氧基硅烷获得的硅化合物量的 4 倍或更少。

[0027] 优选使用四烷氧基硅烷，因为获得的膜具有玻璃质的外观或触感。如果具有玻璃质触感的形成有热射线屏蔽膜的基体部件用于汽车侧门窗，在窗上下运动时可改进窗的滑动性能，并不易于发出声响。鉴于此，优选使用通过使用四烷氧基硅烷形成的具有热射线屏蔽膜的基体部件，用于上下运动的窗例如汽车侧门窗。

[0028] 对于膜外观、触感，获得 7H 或更高铅笔硬度的硬度、膜的耐磨性等，优选调整重量比使得在溶胶溶液中由四烷氧基硅烷获得的硅化物量不少于由三烷氧基硅烷获得的硅化合物量的 1 倍。

[0029] 成为上述数值限定的基准的硅化合物的量基于由原料四烷氧基硅烷原料或三烷氧基硅烷形成的氧化硅化合物的量。

[0030] 通过使保持处理剂的部件与基体部件接触的方式或通过喷涂处理剂的方式在基体部件上施用处理剂，能够提高处理剂到基体部件上的转移率，并获得具有 0.5％或更低雾度值并具有优异透射性能、热射线屏蔽性能、硬度、耐久性等。从透射性能的观点出发，优选具有尽可能低的膜雾度值。从形成有热射线屏蔽膜的基体部件的生产效率的观点出发，可选地调整膜的雾度值为 0.1％或更大，进一步为 0.2％或更大。

[0031] 由基于在 JIS R 3212(1998) 耐磨性中提及的通过雾度表的雾度值测量方法的方法获得的值定义上述提及的雾度值。在使用由本发明获得的形成有热射线屏蔽膜的基体部件并根据规定测量雾度值时，使用“基体部件 + 膜”进行测量。在基体部件的雾度值低至 0.2％以下时，用形成有膜的基体部件获得的测量值可认为是膜的雾度值。在基体部件的雾度值超过 0.2％情况下，通过使基体部件变薄将基体部件的雾度值降低到 0.2％或更低。在使用雾度值 0.2％或更低的基体部件通过相同方法形成具有热射线屏蔽膜的基体部件后，可将由基体部件获得的雾度值相应的作为膜的雾度值。

[0032] 由溶胶溶液中的溶剂和分散有 ITO 超细颗粒的溶液中的溶剂获得处理剂中的溶剂。通过增加处理剂溶剂中高沸点溶剂比例，改善了均涂性。作为均涂性的各种检测的结果，发现优选将处理剂中的溶剂中沸点为 100-200℃的有机溶剂的量调整为 30 重量％或更多。

[0033] 为了有效率的制备形成有热射线屏蔽膜的基体部件，希望处理剂中添加的硅化合物和 ITO 超细颗粒的量相对于处理剂总量为 5-50 重量％，更优选 15-40 重量％。

[0034] 优选在将处理剂施用到基体部件上后通过在 50-300℃进行烧成使得膜具有 3H 或更高的铅笔硬度。假设形成有热射线屏蔽膜的基体部件用于汽车或建筑用窗，优选具有更

高硬度的膜。具有 3H-9H 铅笔硬度的膜是实用的。通过在施用处理剂后进行加热，烧结膜。就膜实际强度而言，优选在 50-300℃，优选在 130-300℃进行烧成。

[0035] 通过降低硅化合物浓度，膜的耐磨性降低。通过降低 ITO 细颗粒浓度，热射线屏蔽能力降低。因此，处理剂中硅化合物与锡掺杂氧化铟超细颗粒的重量比优选 2 ： 8-7 ： 3 以获得耐磨性和热射线屏蔽能力相互适合的组成。

[0036] 在形成处理剂时，可选地通过添加作为固化催化剂的有机金属络合物形成处理剂。通过添加固化催化剂，获得的形成有热屏蔽膜的基体部件的硬度和耐磨性得到改善。因此，这是优选的。在处理剂中固化催化剂重量至多为硅化合物量的 0.05 倍。多于 0.05 倍时，相对于添加量，催化效果趋于不明显。因此，无需添加大量催化剂。另一方面，优选在处理剂中添加固化催化剂的重量不低于硅化合物量的 0.0001 倍。

[0037] 作为固化催化剂，更优选使用特别是金属络合物，例如锡、铝、钛和锆。其中，有机金属络合物优选是氟化物；氯化物、溴化物、碘化物、乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、乙酸丙酮盐等。

[0038] 成为硅化合物与 ITO 超细颗粒的比例和硅化合物与固化催化剂的比例中数值限定基准的硅化合物的量基于由原料四烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷形成的氧化硅化合物的量。

[0039] 已知 ITO 超细颗粒吸收 1000nm 或更高的近红外射线。通常，已知物质具有固有等离子谐振频率，波长大于该频率的光被反射，小于该频率的光被透射。已知通过增加传导电子密度，这种谐振频率向较短波长侧偏移。已知 ITO 具有高于其它透明导电材料例如 ATO 的传导电子密度，因此从约 1000nm-1300nm 开始吸收。

[0040] 对于 ITO 超细颗粒，优选平均粒径 200nm 或更小，优选 100nm 或更小。通常，据说粒径约为光波长一半的颗粒散射最大。因此，优选 ITO 超细颗粒平均粒径是 200nm（可见光线最短波长 400nm 的一半）或更小，更优选 100nm 或更小。

[0041] 基于 JIS H 7804(2005) 方法测量平均粒径。在该 JIS 中给出至多 100nm 的平均粒径。然而，可通过使用 100nm 平均粒径尺寸的测量方法测量超过 100nm 的粒径。

[0042] 使用分散在分散介质中的 ITO 超细颗粒。作为分散介质，考虑与溶胶溶液的相容性，优选使用含有主要组分为醇溶剂、特别是低级醇溶剂的分散介质或含有主要组分为沸点 100-200℃的有机溶剂的分散介质，作为二氧化硅溶胶的分解介质。

[0043] 作为三烷氧基硅烷，能够使用甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、异丙基三丙氧基硅烷、丁基三丙氧基硅烷、异丁基三丙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、异丙基三异丙氧基硅烷、丁基三异丙氧基硅烷、异丁基三异丙氧基硅烷、苯基三异丙氧基硅烷等。

[0044] 此外，能够通过不是烷氧基基团部分的有机基团提供一些功能。例如为了改善耐磨性，可使用具有环氧基团和氧杂环丁基 (oxetanyl) 的 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、5,6- 环氧己基三乙氧基硅烷、5,6- 环氧己基三乙

氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基）乙基三乙氧基硅烷、3- 氧杂环丁基丙基三乙氧基硅烷等。

[0045] 为了提高处理剂的均涂性，优选使用大尺寸有机基团作为上述三烷氧基硅烷的有机基团。例如丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷，3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等是优选的。

[0046] 另一方面，为了使获得的膜具有接近玻璃质的触感，优选使用小尺寸有机基团作为上述三烷氧基硅烷的有机基团。例如，更优选的有机基团是甲基基团，例如甲基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷。

[0047] 作为上述四烷氧基硅烷，可使用四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷等。作为三或四烷氧基硅烷，可选地使用各自单独类型的化合物或使用不同类型的化合物。

[0048] 希望沸点 100-200℃的有机溶剂为含有羟基的化学物质。这是因为希望与用作粘结剂组分的三烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷、这些硅烷的水解组分、通过水解生成的醇等具有相容性。由于处理剂含有许多含羟基的化学物质，故采用适合含羟基的化学物质的作为 ITO 超细颗粒的分散介质。因此，从 ITO 超细颗粒分散稳定性考虑，含有羟基的的化学物质也是优选的。此外，在基体部件是玻璃基体部件的情况下，在将处理剂施用到基体部件的步骤中，通过使用含有羟基的化学物质作为分散介质，提高了处理剂对基体部件的润湿性。这是因为，由于在基体部件的表面上存在许多硅烷醇基 (Si-OH)，与含有羟基的化学物质间具有良好的亲合性。因此，具有降低要形成的膜的雾度值的作用。

[0049] 作为沸点 100-200℃并含有羟基的化学物质，这里例举醇系溶剂例如乙二醇、1- 丁醇、2- 丁醇、1,2- 丙二醇和环己醇。溶纤剂系溶剂例如乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一丁醚、乙二醇一异戊醚和乙二醇一苯醚，丙二醇一烷基醚系列例如丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚和丙二醇一丁醚等。从与水和低级醇（与水具有好的相容性）的相容性考虑，优选使用丙二醇一烷基醚系列化学物质。

[0050] 此外可选地在处理剂中添加屏蔽特别波长的材料以提高膜功能性。例如可添加二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、氧化钛细颗粒或氧化锌细颗粒以屏蔽紫外射线。

[0051] 作为用于本发明形成有热射线屏蔽膜的基体部件制备方法中的基体部件，优选使用无机和透明玻璃基体部件，例如通过浮法或辊压 (roll-out) 方法制备的通常用于建筑用途或车辆用玻璃的钠 - 钙玻璃。这种类型玻璃基体部件不特别限制为无色产品、着色产品、与其它功能膜结合的产品，不特别限制形状等。

[0052] 例如，可使用平板类产品、曲面板类产品、各种强化玻璃产品例如风冷强化玻璃和化学强化玻璃、夹丝玻璃产品。此外，可选地使用各种玻璃产品例如硼硅酸盐玻璃、低膨胀玻璃、零膨胀玻璃、低膨胀玻璃陶瓷、零膨胀玻璃陶瓷、TFT 玻璃、PDP 玻璃、光学滤波器基体部件玻璃。

[0053] 除玻璃基体部件外，可选地使用树脂基体部件例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氯乙稀树脂和聚乙烯树脂。

[0054] 近年来，在建筑用途和车辆用途中，已经使用许多吸收 700-1100nm 波长的绿色系列玻璃基体部件。由于能通过 ITO 超细颗粒屏蔽 1000nm 或更长的波长范围，因此可通过在绿色系列玻璃基体部件上形成具有热射线屏蔽膜的基体部件来制备在宽的近红外波长范

围抑制透射率的玻璃基体部件。通过形成有热射线屏蔽膜的玻璃基体部件可满足车辆玻璃窗法定要求的70％或更多的可见光透射率，并将太阳辐射透射率限制到45％或更少。

[0055] 由于用于本发明的处理剂在涂覆基体部件后具有优异的均涂性，因此容易施用到使用曲面板类产品的基体部件上。也能容易施用到难以施用的凹面上。因此，在本发明中，能够低成本地制备具有曲面形状的形成有热射线屏蔽膜的基体部件。在将曲面形状的形成有热射线屏蔽膜的基体部件应用到汽车用窗的情况下，凹面侧为内侧，优选用于膜形成。因此，上述特征对于将本发明应用到车辆用途是优选的。

[0056] 接下来，解释实施本发明的过程。例如通过混合和搅拌给定量的烷氧基硅烷、沸点100-200℃的有机溶剂、酸催化剂等获得通过使用烷氧基硅烷作为初始原料形成的溶胶溶液。

[0057] 搅拌时间优选10分钟-20天，特别是1小时-4天，但在不在室温进行搅拌的情况下并不限制于此。加热促进反应。因此，能够缩短搅拌时间。如上所述，能通过添加少量水和酸催化剂进行烷氧基硅烷的水解。能够通过在室温进行搅拌或一边加热一边搅拌通过缩聚获得溶胶溶液。在此，在使用两种或多种类型烷氧基硅烷的情况下，可选地分别进行水解然后混合或也可一起进行。溶胶溶液的制备方法不限制为上述方法。通过逐渐混合由溶剂稀释的酸水溶液和由溶剂稀释的上述烷氧基硅烷使得方法能够避免快速反应，获得更为均匀的反应。因此是优选的。

[0058] 酸催化剂选自无机酸，例如盐酸、硫酸和硝酸，有机酸例如乙酸、苯二甲酸和琥珀酸，取决于使用的烷氧基硅烷的烷氧基的水解速率。优选添加酸催化剂将溶胶溶液的pH值调整到0-5。例如，在甲基三乙氧基硅烷的情况下，在低pH值易于发生凝胶沉淀。因此，优选将pH调整到3-4。酸催化剂优选是容易调整到这种pH值的乙酸、苯二甲酸等。

[0059] 可选地在处理剂中添加非常少量的均化剂以提高均涂性能。从与本发明处理剂的相容性考虑，优选是水溶性的、硅氧烷系列均化剂。

[0060] 通过混合溶胶溶液与其中分散有ITO超细颗粒的溶液获得处理剂。通过使保持处理剂的部件与基体部件接触的方式或通过喷涂处理剂的方式将处理剂施用到基体部件上。

[0061] 使保持处理剂的部件与基体部件接触的方式是通过所谓的人工或与其可比较的方式进行涂覆的涂覆方法。通过例如将处理剂浸渍或渗透到部件中例如布、海绵、刷或无纺布的方式保持处理剂，并将部件通过自动设备、人工等与基体部件接触，从而将处理剂转移到基体部件上。作为喷涂处理剂的方式，通过自动设备、人工等通过喷涂涂覆方法将处理剂喷涂到基体部件上，从而将处理剂转移到基体部件上。

[0062] 通过计算处理剂中硅化合物的量（还原到氧化物的量）和锡掺杂氧化铟超细颗粒的量，即，处理剂中的固体物量，有百分之几粘附到基体部件上，测定处理剂向基体部件的转移效率。例如，例举旋涂方法作为能够制备平面膜的涂覆方法。在旋涂方法的情况下，粘附到基体部件上的处理剂中的固体物量约10-40％，剩余60-90％浪费掉。在通过将保持处理剂的部件与基体部件接触进行施用的情况下，能够将转移率调整到80-99％。

[0063] 实施例

[0064] 下面，描述本发明的实施例。

[0065] [热射线屏蔽膜的评价方法]

[0066] (1)外观评价

[0067] 通过视觉检测评价热射线屏蔽膜的外观、透射性、是否存在裂纹。没有问题的判断为通过 (B)、具有问题的判断为失败 (F)。在透射性及是否存在裂纹等没有问题并观察为具有类似玻璃的外观的膜判断为优异 (A)。

[0068] (2) 光学特性

[0069] 使用由 HITACHI 制备的 U-4000，测量形成有热射线屏蔽膜的玻璃基体部件的透射光谱。基于该测试数据，基于“JIS R 3106(1998)”，测定太阳辐射透射率 T_s、可见光透射率 T_v 和分别在 1450nm 和 1900nm 的透射率 $T_{1.45}$ 和 $T_{1.9}$。作为建筑或车辆玻璃，T_s50％或更低、T_v70％或更高，$T_{1.45}$15％或更低和 $T_{1.9}$ 5％或更低判断为具有充分的热射线屏蔽能力。使用由 NIPPON DENSHOKU 制备的 NDH2000，基于“JIS R3212(1998)”，测量雾度值。作为建筑或车辆玻璃，雾度值 0.5％或更低判断为没有实际问题的水平。

[0070] (3) 铅笔硬度测试

[0071] 基于“JIS K 5600(1999)”，进行铅笔硬度测试。3H 或更高判断为实际应用的硬度 (B)，7H 或更高判断为优异的硬度 (A)。

[0072] (4) 表面电阻值

[0073] 使用由 SSD Co 制的 MEGARESTA 测量表面电阻值。通常，据说含有导电氧化物细颗粒并表面电阻值超过 100MΩ 的膜，显示出可与普通玻璃相比的无线电透过性能。在本发明中，在表面电阻值超过 100MΩ 的情况下，判断具有良好的无线电透过性能。

[0074] (5) 膜厚度

[0075] 用多用途刀切割膜，通过由Kosala Laboratory Ltd. 制备的SURFCORDER ET4000A 的梯段高度测量模式进行测量。

[0076] 实施例 1

[0077] (制备处理剂)

[0078] 混合 15.5g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、23.5g 丙二醇一乙醚和 11g0.5N 乙酸，然后在 50℃搅拌 72 小时，从而获得溶胶溶液。

[0079] 然后，混合 5g 溶胶溶液和 5g 其中已分散有平均粒径 50nm 的 ITO 超细颗粒的溶液 (ITO 超细颗粒含量 :30 重量％;溶剂 :异丙醇 ;Mitsubishi 材料公司制备的 ITO 细颗粒分散液 (30 重量％))，从而获得处理剂。

[0080] 处理剂中的有机溶剂组分含有 40 重量％的丙二醇一乙醚和 60 重量％的异丙醇 (iPA)。硅化合物和 ITO 超细颗粒的总浓度是 26.7 重量％ .

[0081] (制备形成有热射线屏蔽膜的基体部件)

[0082] 使用研磨液体研磨 300mm×300mm×3.45mm(厚) 的 UV 截止绿玻璃基体部件 (T_s = 47.3％，T_v = 74.5％，$T_{1.45}$ = 33.2％，$T_{1.9}$ = 46.4％) 的表面，然后用水清洗并干燥。在此使用的研磨液体是通过混合玻璃研磨剂、MILEK A(T)(MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD 制) 和水获得的 2 重量％的二氧化铈悬浮液。

[0083] 通过手工操作使浸透有 1cc 上述处理剂的棉布 (商标名 :BEMCOT) 与基体部件接触，通过棉布使施用的处理剂充分地展开在基体部件的一个面的整个表面上。尽管由于棉布浸透而有少量损失，但是几乎全部量都粘附在基板上。

[0084] 然后，在 200℃下烧成 10 分钟，然后冷却至室温，从而获得具有良好外观的形成有热射线屏蔽膜的基体部件。在表 1 显示获得的基体部件的物理性能值。在本实施例中，显

示出低的雾度值和良好的热射线屏蔽性能。表面电阻值也超过 100MΩ，膜厚度为 1.6μm。

[0085] 切开形成有热射线屏蔽膜的基体部件，根据 JIS H 7804(2005) 通过扫描电镜观察热射线屏蔽膜的横截面。通过这种技术，ITO 细颗粒的平均粒径约 50nm。

[0086] 表 1

[0087]

	粘合剂组分					热射线屏蔽组分	溶剂比值		烧成温度	外观
	TEOS	TMOS	MTES	GPTMS	固化催化剂		丙二醇一乙醚	iPA		
玻璃基板	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 1	-	-	100	-	-	ITO	40 重量%	60 重量%	200℃	B
实施例 2	-	-	100	-	-	ITO	40 重量%	60 重量%	250℃	B
实施例 3	-	-	100	-	-	ITO	40 重量%	60 重量%	200℃	B
实施例 4	70	-	30	-	-	ITO	48 重量%	52 重量%	200℃	A
实施例 5	10	-	90	-	-	ITO	48 重量%	52 重量%	200℃	B
实施例 6	58	-	-	42	-	ITO	48 重量%	52 重量%	160℃	B
实施例 7	58	-	-	42	DBDA	ITO	48 重量%	52 重量%	200℃	B
实施例 8	-	70	-	30	-	ITO	52 重量%	48 重量%	200℃	A
比较例 1	-	-	100	-	-	ITO	0 重量%	100 重量%	200℃	F
比较例 2	100	-	-	-	-	ITO	40 重量%	60 重量%	200℃	F
比较例 3	-	-	100	-	-	ATO	40 重量%	60 重量%	200℃	F

[0088] 表 1 续

[0089]

	光学特性（%）					铅笔硬度	表面电阻值 (Ω)	膜厚度 (μm)
	T_s	T_v	$T_{1.45}$	$T_{1.9}$	雾度			
玻璃基板	47.3	74.5	33.2	46.4	0.1	-	-	-
实施例 1	41.2	72.6	2.4	0.2	0.3	5H B	$>10^{12}$	1.6
实施例 2	42.2	73.1	11.2	1.3	0.3	5H B	$>10^{12}$	1.6
实施例 3	39.2	71	3.4	0.1	0.3	4H B	$>10^{12}$	1.8
实施例 4	42.5	72.4	6.9	1.7	0.3	8H A	$>10^{12}$	1.3
实施例 5	42.8	72.9	9.2	2.2	0.2	5H B	$>10^{12}$	1.5
实施例 6	41.6	72.4	3.3	0.8	0.2	8H A	$>10^{12}$	1.6
实施例 7	42.2	72.6	6.9	1.1	0.2	9H A	$>10^{12}$	1.6
实施例 8	40.6	71.2	8.4	1.9	0.1	9H A	$>10^{12}$	1.4
比较例 1	-	-	-	-	0.6	-	-	
比较例 2	-	-	-	-	-	-	-	
比较例 3	-	-	-	-	8.6	-	-	

[0090] 实施例 2

[0091] 除烧成温度调整为 250℃之外，通过与实施例 1 相同的过程获得形成有热射线屏蔽膜的基体部件，并进行与实施例 1 相同的评价。通过本实施例获得的形成有热射线屏蔽膜的基体部件显示出低的雾度值和良好的热射线屏蔽性能。

[0092] 实施例 3

[0093] 通过使用喷涂施用处理剂。除此以外，通过与实施例 1 相同的过程获得形成有热射线屏蔽膜的基体部件，并进行与实施例 1 相同的评价。通过本实施例获得的形成有热射线屏蔽膜的基体部件显示出低的雾度值和良好的热射线屏蔽性能。

[0094] 实施例 4

[0095] （制备处理剂）

[0096] 混合 16.0g 四乙氧基硅烷 (TEOS)、6.6g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、16.4g 丙二醇一乙醚和 11g 0.5N 乙酸，然后在 40℃搅拌 24 小时，从而获得溶胶溶液。

[0097] 然后，混合 10g 溶胶溶液和 5g 其中已分散有平均粒径 50nm 的 ITO 超细颗粒的溶液 (ITO 超细颗粒含量 :30 重量％ ;溶剂 :异丙醇 ;Mitsubishi 材料公司制备的 ITO 细颗粒分散液 (30 重量％))，从而获得处理剂。

[0098] 处理剂中的有机溶剂组成含有 48 重量％的丙二醇一乙醚和 52 重量％的异丙醇 (iPA)。硅化合物和 ITO 超细颗粒的总浓度是 20 重量％。然后，以与实施例 1 相同的方式进行施用和烧成。结果是，在铅笔硬度测试中显示出 8H 的高硬度。

[0099] 实施例 5

[0100] 除了使用 2.9g 四乙氧基硅烷 (TEOS)、19.7g 甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、16.4g 丙二醇一乙醚和 11g 0.5N 乙酸作为原料外，通过与实施例 4 相同的过程获得形成有热射线屏蔽膜的基体部件，并进行与实施例 1 相同的评价。结果是，在铅笔硬度测试中显示出足够在实际中使用的 5H 硬度。

[0101] 实施例 6

[0102] （制备处理剂）

[0103] 混合 9.05g 四乙氧基硅烷 (TEOS)、2.84g γ－缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS)、9.86g 丙二醇一乙醚和 8.25g 0.5N 乙酸，然后在室温下搅拌 24 小时，从而获得溶胶溶液。

[0104] 然后，混合 10g 溶胶溶液和 5g 其中已分散有平均粒径 50nm 的 ITO 超细颗粒的溶液 (ITO 超细颗粒含量 :30 重量％ ;溶剂 :异丙醇 ;Mitsubishi 材料公司制备的 ITO 细颗粒分散液 (30 重量％))，从而获得处理剂。

[0105] 处理剂中的有机溶剂组分含有 48 重量％的丙二醇一乙醚和 52 重量％的异丙醇 (iPA)。硅化合物和 ITO 超细颗粒的总浓度是 20 重量％。然后，以与实施例 1 相同的方式进行施用。此外，在 160℃下进行烧成。进行与实施例 1 相同的评价。结果是，在铅笔硬度测试中显示出 8H 的高硬度。

[0106] 实施例 7

[0107] 通过与实施例 6 相同的过程获得溶胶溶液。然后，混合 10g 溶胶溶液和 5g ITO 超细颗粒，然后添加 0.01g 二乙酸二丁基锡 (DBDA) 作为固化催化剂，然后搅拌 1 小时，从而获得处理剂。然后以与实施例 1 相同的方式进行施用，在 200℃下进行烧成。进行与实施例 1 相同的评价。结果是，在铅笔硬度测试中显示出 9H 的高硬度。

[0108] 实施例 8

[0109] （制备处理剂）

[0110] 混合 5.32g 四甲氧基硅烷 (TMOS)、1.27g γ－缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS)、7.59g 丙二醇一乙醚和 5.82g 0.5N 乙酸，然后在室温下搅拌 24 小时，从而获得溶

胶溶液。

[0111] 然后，混合 10g 溶胶溶液和 5g ITO 超细颗粒分散液，从而获得处理剂。处理剂中的有机溶剂组成含有 52 重量％的丙二醇一乙醚和 48 重量％的异丙醇 (iPA)。然后，以与实施例 1 相同的方式进行施用，在 200℃下进行烧成。进行与实施例 1 相同的评价。结果是，在铅笔硬度测试中显示出 9H 的高硬度。

[0112] 比较例 1

[0113] 除了使用异丙醇作为溶剂以获得溶胶溶液外，通过与实施例 1 相同的过程获得形成有热射线屏蔽膜的基体部件。结果是，具有许多如针孔的外观缺陷，并且雾度值高达 0.6％。

[0114] 比较例 2

[0115] 除了使用四乙氧基硅烷 (TEOS) 代替 MTES 外，通过与实施例 1 相同的过程获得形成有热射线屏蔽膜的基体部件。结果是，观察到以膜表面出现的裂纹为主要原因形成的外观缺陷。

[0116] 比较例 3

[0117] 通过与实施例 1 相同的过程获得形成有热射线屏蔽膜的基体部件，除了使用锑掺杂氧化锡 (ATO) 超细颗粒 (ATO 超细颗粒含量 :30 重量％，溶剂 :水，ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD. 制备的 SN-100D) 代替 ITO 超细颗粒外。获得的膜具有高雾度值，被认为是由处理剂制备过程中产生的细颗粒团聚导致的。