

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6617699号
(P6617699)

(45) 発行日 令和1年12月11日(2019.12.11)

(24) 登録日 令和1年11月22日(2019.11.22)

(51) Int.Cl. F 1
C O 3 C 17/25 (2006.01) C O 3 C 17/25 A

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2016-517882 (P2016-517882)	(73) 特許権者	000000044 A G C株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成27年4月28日 (2015.4.28)	(74) 代理人	110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/062846	(72) 発明者	森田 晋平 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(87) 国際公開番号	W02015/170647	(72) 発明者	小平 広和 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(87) 国際公開日	平成27年11月12日 (2015.11.12)	(72) 発明者	米田 貴重 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
審査請求日	平成30年2月14日 (2018.2.14)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-96525 (P2014-96525)		
(32) 優先日	平成26年5月8日 (2014.5.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス基板と、前記ガラス基板の主面上の少なくとも一部に、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤(a)と、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)と、外殻および前記外殻で囲まれた中空部を有する中空粒子(c)とを含有する厚さ1.5~5.5μmの紫外線吸収層を有するガラス物品であり、

前記中空粒子(c)の含有量は前記紫外線吸収層の全質量に対して30質量%以下であり、前記中空粒子(c)が有する前記中空部の合計体積は前記紫外線吸収層の全体積に対して1%以上であり、前記紫外線吸収層の589nmにおける屈折率は1.52以上1.54以下であるガラス物品。

【請求項2】

前記中空粒子(c)の一次粒子径は5~150nmであり、(一次粒子径-中空部の径)/2で示される前記中空粒子(c)の外殻の厚さは1~20nmである請求項1記載のガラス物品。

【請求項3】

前記中空粒子(c)の外殻の材質がシリカ、ポリマーおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載のガラス物品。

【請求項4】

錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、および複合タングステン酸化物か

ら選択される1種以上を含む赤外線吸収剤(d)をさらに含有する請求項1~3のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項5】

前記ガラス基板の両方の主面上に前記紫外線吸収層を有する請求項1~4のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項6】

前記酸化ケイ素系マトリクス成分(b)が4官能性アルコキシシラン化合物を含む加水分解性ケイ素化合物(Rb)の硬化物である、請求項1~5のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項7】

前記紫外線吸収層がさらにポリエポキシド類を含む、請求項1~6のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項8】

JIS R3212(1998年)にしたがい測定される可視光透過率が70%以上であり、ISO-9050(1990年)にしたがい測定される紫外線透過率が3%以下である請求項1~7のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項9】

前記中空粒子(c)の含有量は前記紫外線吸収層の全質量に対して10質量%以下である、請求項1~8のいずれか1項に記載のガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線吸収層を有するガラス物品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラス等の透明基板に、これらを通して車内や屋内に入射する紫外線を吸収する能力を有し、かつ耐摩耗性等の機械的耐久性を備えた紫外線吸収膜を形成する試みがなされている。

【0003】

上記高い耐摩耗性と紫外線吸収能を有する紫外線吸収被膜を得るために、従来から、有機系紫外線吸収剤をシラン化合物に配合した液状組成物を用いて基板上にシリカ系紫外線吸収膜を形成させる試みがなされている。例えば、特許文献1には、加水分解性シラン化合物と、有機系紫外線吸収剤に加水分解性シリル基を導入した化合物と、を配合した塗布液を用いて透明基板上にシリカ系紫外線吸収膜を形成させる試みがなされている。

【0004】

しかしながら、例えば、車両用のフロントガラスのように高い可視光透過率が求められるようなガラス物品において、上記のようなシリカ系紫外線吸収膜を用いた場合に、紫外線だけでなく僅かではあるが可視光を吸収することで可視光透過率が低下することが問題であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2010/131744号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記観点からなされたものであって、高い紫外線吸収性とそれに伴う可視光透過率の低下をもたらさない紫外線吸収膜を有するガラス物品を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は以下の構成のガラス物品を提供する。

[1] ガラス基板と、前記ガラス基板の主面上の少なくとも一部に、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤(a)と、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)と、外殻および前記外殻で囲まれた中空部を有する中空粒子(c)とを含有する厚さ1.5~5.5 μmの紫外線吸収層を有するガラス物品であり、

前記中空粒子(c)の含有量は前記紫外線吸収層の全質量に対して30質量%以下であり、前記中空粒子(c)が有する前記中空部の合計体積は前記紫外線吸収層の全体積に対して1%以上であるガラス物品。

10

[2] 前記中空粒子(c)の一次粒子径は5~150nmであり、(一次粒子径-中空部の径)/2で示される前記中空粒子(c)の外殻の厚さは1~20nmである[1]記載のガラス物品。

[3] 前記中空粒子(c)の外殻の材質がシリカ、ポリマーおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種である[1]または[2]記載のガラス物品。

[4] 錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、および複合タングステン酸化物から選択される1種以上を含む赤外線吸収剤(d)をさらに含有する[1]~[3]のいずれかに記載のガラス物品。

[5] 前記ガラス基板の両方の主面上に前記紫外線吸収層を有する[1]~[4]のいずれかに記載のガラス物品。

20

[6] 前記酸化ケイ素系マトリクス成分(b)が4官能性アルコキシシラン化合物を含む加水分解性ケイ素化合物(Rb)の硬化物である、[1]~[5]のいずれかに記載のガラス物品。

[7] 前記紫外線吸収層がさらにポリエポキシド類を含む、[1]~[6]のいずれかに記載のガラス物品。

[8] JIS R3212(1998年)にしたがい測定される可視光透過率が70%以上であり、ISO-9050(1990年)にしたがい測定される紫外線透過率が3%以下である[1]~[7]のいずれかに記載のガラス物品。

[9] 前記中空粒子(c)の含有量は前記紫外線吸収層の全質量に対して10質量%以下である、[1]~[8]のいずれかに記載のガラス物品。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明のガラス物品は、高い紫外線吸収性と可視光透過性を兼ね備えた紫外線吸収膜を有することで、優れた紫外線吸収性を有しながら、可視光透過率が上昇する、または可視光透過率の低下がわずかとなるガラス物品である。加えて、可視光反射率が低下することで、ガラスへの写り込み防止の効果も奏する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

40

本発明のガラス物品は、ガラス基板と、前記ガラス基板の主面上の少なくとも一部に、以下の(a)~(c)成分を含有する紫外線吸収層を有する。なお、本明細書において、下記各成分を符号のみで、例えば、紫外線吸収剤(a)を(a)成分と示すこともある。

紫外線吸収剤(a); ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される1種以上を含む紫外線吸収剤。

酸化ケイ素系マトリクス成分(b)

中空粒子(c); 外殻および前記外殻で囲まれた中空部を有する粒子であって、その含有量は前記紫外線吸収層の全質量に対して55質量%以下であり、前記中空粒子(c)が有する中空部の合計体積は前記紫外線吸収層の全体積に対して1%以上である。

【0010】

50

本発明のガラス物品に用いるガラス基板は、紫外線吸収層付きのガラス物品としての用途に応じて、その材質および形状が適宜選択される。ガラス基板の材質としては、通常のソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられる。ガラス基板としては、紫外線や赤外線を吸収するガラス基板を用いることも可能である。

ガラス基板の形状は平板でもよく、全面または一部が曲率を有していてもよい。ガラス基板の厚さはガラス物品の用途により適宜選択できるが、一般的には1～10mmであることが好ましい。また、ガラス基板は、複数枚のガラス板が中間膜を挟んで接着された合わせガラスであってもよい。

【0011】

紫外線吸収層が形成されたガラス物品としての可視光透過率を一定の値以上に保持するために、ガラス基板の可視光透過率は、JIS R3212(1998年)にしたがって測定される可視光線透過率として、70%以上であることが好ましく、74%以上であることがより好ましい。

【0012】

本発明のガラス物品は、上記ガラス基板の主面上の少なくとも一部に、上記(a)～(c)の各成分を必須成分として含有する紫外線吸収層を有する。紫外線吸収層は、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)が、Si-O-Si結合による三次元マトリクスを構成し、該マトリクス中に紫外線吸収剤(a)および中空粒子(c)が分散して保持される構成である。

紫外線吸収層は紫外線吸収剤(a)を含有することで紫外線吸収能を有するとともに、中空粒子(c)を上記範囲で含有することで、中空粒子(c)の中空部が微小な独立した空隙となって該層中に適度に分散した状態が形成され、それにより高い可視光透過性を有する。

【0013】

また、紫外線吸収層は後述のとおり製造に際して、紫外線吸収層を構成する成分それ自体またはその原料に溶剤を加えた液状組成物を調製し、これを用いて形成される。酸化ケイ素系マトリクス成分(b)については、通常、その原料成分である加水分解性シラン化合物(Rb)が液状組成物に配合される。加水分解性シラン化合物(Rb)は、紫外線吸収層の形成の過程で加水分解縮合反応によりシロキサン結合を形成し、硬化して酸化ケイ素系マトリクス成分(b)となる。

【0014】

ここで、本明細書において、「加水分解性シラン化合物」は、特に断りのない限り、未反応の加水分解性シラン化合物、その1種の部分加水分解縮合物、およびその2種以上の部分加水分解共縮合物を含む用語として用いられる。特定の「加水分解性シラン化合物」をいう場合、例えば、加水分解性シラン化合物(c)という場合、未反応の加水分解性シラン化合物(c)、その部分加水分解縮合物、および他の加水分解性シラン化合物との部分加水分解共縮合物における当該加水分解性シラン化合物(c)の単位を含む用語として用いられる。また、本明細書に用いる(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロキシ基等の「(メタ)アクリル...」および「(メタ)アクリロ...」の用語は、「アクリル...」と「メタクリル...」の両方、および「アクリロ...」と「メタクリロ...」の両方をそれぞれ意味する用語である。

【0015】

紫外線吸収剤(a)は、例えば、紫外線吸収剤(a)そのものとして液状組成物に配合される場合と、紫外線吸収剤(a)の原料成分として、加水分解性シラン化合物(Rb)と反応性を有するシリル化紫外線吸収剤(Ra)が配合される場合がある。中空粒子(c)は、液状組成物に中空粒子(c)そのものとして配合される。

以下、(a)～(c)の各成分について詳細に説明する。

【0016】

(紫外線吸収剤(a))

10

20

30

40

50

上記紫外線吸収層が含有する紫外線吸収剤 (a) は、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される 1 種以上を含む。

【0017】

上記ベンゾトリアゾール系化合物として、具体的には、2 - [5 - クロロ (2 H) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル] - 4 - メチル - 6 - (tert - ブチル) フェノール (市販品としては、TINUVIN 326 (商品名、チバ・ジャパン社製) 等)、オクチル - 3 - [3 - tert - 4 - ヒドロキシ - 5 - [5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル] プロピオネート、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ジ - tert - ペンチルフェノール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタルイミド - メチル) - 5 - メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、メチル 3 - (3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール等が挙げられる。これらのなかでも好ましくは、2 - [5 - クロロ (2 H) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル] - 4 - メチル - 6 - (tert - ブチル) フェノールが用いられる。

10

20

【0018】

上記トリアジン系化合物として、具体的には、2 - [4 - [(2 - ヒドロキシ - 3 - デシロキシプロピル) オキシ] - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [4 - [(2 - ヒドロキシ - 3 - (2' - エチル) ヘキシル) オキシ] - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシフェニル) - 6 - (2, 4 - ビス - ブトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - [1 - オクチルカルボニルエトキシ] フェニル) - 4, 6 - ビス (4 - フェニルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、TINUVIN 477 (商品名、チバ・ジャパン株式会社製) 等が挙げられる。これらのなかでも好ましくは、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - [1 - オクチルカルボニルエトキシ] フェニル) - 4, 6 - ビス (4 - フェニルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジンが用いられる。

30

【0019】

上記ベンゾフェノン系化合物として、具体的には、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3 (または 4, 5, 6 のいずれか) - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 2', 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン等が挙げられる。これらのなかでも好ましくは、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンが用いられる。

【0020】

本発明において、紫外線吸収剤 (a) として、これらの化合物の 1 種を単独で用いることも、2 種以上を併用することも可能である。

40

紫外線吸収層が含有する紫外線吸収剤 (a) は、基本的には紫外線吸収層を形成するための液状組成物に配合された化合物そのものである。すなわち、液状組成物に配合された紫外線吸収剤 (a) は、紫外線吸収層を形成する過程で反応等に関与しない。紫外線吸収剤 (a) は、溶剤への溶解度が高いことおよび吸収波長帯が望ましい範囲にあることから上に例示した化合物のなかでも水酸基含有ベンゾフェノン系化合物が好ましく用いられる。さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の紫外線吸収性材料を上記ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物から選択される 1 種以上と組合せて紫外線吸収剤 (a) として使用してもよい。

50

【0021】

紫外線吸収剤(a)としては、液状組成物が通常含有する後述の溶剤に溶解する化合物が好ましい。紫外線吸収剤(a)として、該溶剤に溶解しないまたは溶解性の低い紫外線吸収性化合物を使用する場合、紫外線吸収剤(a)を分散媒に微粒子として分散させて分散液とし、その分散液を液状組成物に含有させることが好ましい。また、紫外線吸収剤(a)の微粒子の紫外線吸収層中の分散性を向上させるために、紫外線吸収剤(a)の微粒子が分散した分散液としては、分散剤を使用して分散させた分散液であることが好ましい。

【0022】

なお、紫外線吸収剤(a)微粒子の分散液における分散媒は、得られる組成物において該組成物が含有する溶剤の一部を構成することになるため、後述の溶剤と同様のまたは該溶剤と相溶性を有する化合物を分散媒として用いることが好ましい。

10

【0023】

紫外線吸収層における紫外線吸収剤(a)の含有量は、該層が十分な紫外線吸収能を有するとともに、機械的強度を確保する点から、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)の100質量部に対して1~200質量部であることが好ましく、5~180質量部であることがより好ましく、15~150質量部であることが特に好ましい。

【0024】

ここで、紫外線吸収層から紫外線吸収剤(a)がブリードアウトするのを防ぐために、例えば、紫外線吸収剤(a)に加水分解性シラン化合物(Rb)が有する加水分解性基と反応性を有する加水分解性シリル基を導入した反応性の紫外線吸収剤(Ra)を、液状組成物に配合することができる。具体的には、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、およびベンゾトリアゾール系化合物に、それぞれ適切な方法で加水分解性基を有するシリル基を導入して得られる、加水分解性基を有するシリル基を含有する上記各化合物から選ばれる少なくとも1種を反応性の紫外線吸収剤(Ra)として液状組成物に含有させることができる。なお、加水分解性基を有するシリル基を含有する上記化合物からなる紫外線吸収剤を、以下、シリル化紫外線吸収剤(Ra)という。

20

【0025】

上記本発明に好ましく用いられる、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物と、水酸基と反応性を有する基、例えばエポキシ基を含有する加水分解性シラン化合物との反応生成物(以下、「シリル化ベンゾフェノン系化合物」ともいう)をシリル化紫外線吸収剤(Ra)として用いることも可能である。シリル化ベンゾフェノン系化合物を、加水分解性シラン化合物(Rb)とともに液状組成物に含有させれば、これらは加水分解反応により共架橋する。これにより、シリル化ベンゾフェノン系化合物由来の水酸基含有ベンゾフェノン系化合物残基が酸化ケイ素マトリクスに固定されて、ブリードアウトが防止される。その結果、得られる紫外線吸収層は、長期にわたって紫外線吸収能を保持することが可能となる。

30

【0026】

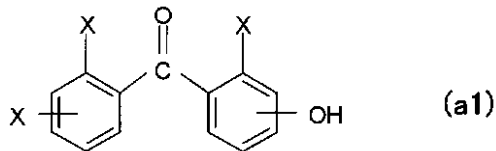
以下、シリル化紫外線吸収剤(Ra)について、シリル化ベンゾフェノン系化合物を例に説明する。

40

上記シリル化ベンゾフェノン系化合物の原料である水酸基を有するベンゾフェノン系化合物としては、下記一般式(a1)で示される、水酸基を2~4個有するベンゾフェノン系化合物が、シリル化した後も優れた紫外線吸収能を有する点から好ましく用いられる。特に380nmまでの長波長の紫外線吸収能の点からいえば、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物が有する水酸基数は、より好ましくは3個または4個である。なお、本明細書において、式(a1)で示される化合物を、化合物(a1)ということもある。他の式で示される化合物も同様である。

【0027】

【化1】



(式(a1)中、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい、水素原子または水酸基を表し、そのうちの少なくとも1個は水酸基である。)

【0028】

さらに、上記一般式(a1)で表される水酸基を有するベンゾフェノン系化合物のうちでも、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3(または4,5,6のいずれか)-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等がより好ましく、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンが特に好ましい。水酸基を有するベンゾフェノン系化合物をシリル化する反応において、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物は1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることが可能である。

10

【0029】

このような水酸基含有ベンゾフェノン系化合物をシリル化する反応に用いる、水酸基と反応性を有する基を含有する加水分解性シラン化合物、特にエポキシ基を含有する加水分解性シラン化合物としては、エポキシ基を有する非加水分解性の1価有機基がケイ素原子に結合した、3官能性または2官能性の加水分解性シラン化合物が挙げられる。好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランおよび2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0030】

これらのなかでも、本発明においては、液状組成物への溶解性を高くできる等の観点から、上記エポキシ基含有加水分解性シラン化合物として、特に好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン等が用いられる。なお、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物をシリル化する反応において、エポキシ基含有加水分解性シラン化合物は1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることが可能である。

30

【0031】

水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性シラン化合物との反応生成物を得る方法としては、通常シリル化反応にかかる方法が特に限定されずに適用可能であり、具体的には、以下の方法が挙げられる。

【0032】

水酸基含有ベンゾフェノン系化合物の少なくとも1種とエポキシ基含有加水分解性シラン化合物の少なくとも1種を、必要に応じて触媒の存在下で、反応させる。反応に用いるエポキシ基含有加水分解性シラン化合物の量は、特に限定されないが、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物1モルに対して好ましくは0.5~5.0モル、さらに好ましくは1.0~3.0モルである。水酸基含有ベンゾフェノン系化合物1モルに対するエポキシ基含有加水分解性シラン化合物の量が0.5モル未満であると、液状組成物に添加した場合、シリル化されていない水酸基含有ベンゾフェノン系化合物が多く被膜中に存在することにより、ブリードアウトするおそれがある。また、被膜として機械的耐久性を保てなくなるおそれがある。また、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物1モルに対するエポキシ基含有加水分解性シラン化合物の量が5.0モルを超えると、紫外線吸収を発現する水酸基含有

40

50

ベンゾフェノン系化合物の絶対量が少なくなるため、紫外線吸収性が低下するおそれがある。

【0033】

上記シリル化反応に用いられる触媒としては、特開昭58-10591号公報に記載されているような、第4級アンモニウム塩が好ましい。第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等が例示される。

【0034】

反応系への触媒の添加量は特に限定されないが、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性シラン化合物との合計100質量部に対して、0.005~10質量部となるような添加量が好ましく、さらに好ましくは0.01~5質量部となるような添加量である。水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性シラン化合物との合計100質量部に対する触媒の添加量が0.005質量部未満では、反応に長時間を要し、また10質量部を超えると、この反応生成物を液状組成物に添加した場合に触媒が該組成物の安定性を低下させるおそれがある。

【0035】

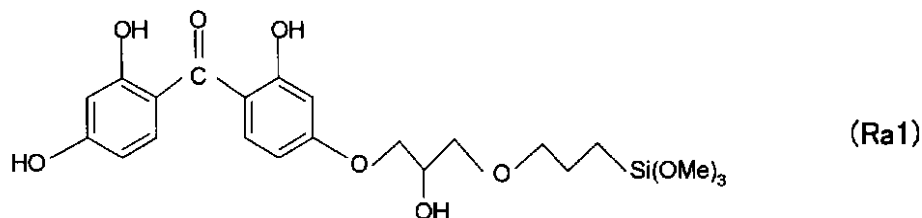
上記シリル化反応は、触媒の存在下、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性シラン化合物の好ましくは上記割合の混合物を、50~150の温度範囲で4~20時間加熱することにより行うことができる。この反応は無溶媒で行っても、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物およびエポキシ基含有加水分解性シラン化合物の双方を溶解する溶媒中に行ってもよいが、反応の制御のしやすさ、扱いやすさから溶媒を用いる方法が好ましい。このような溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が例示される。また、用いる溶媒の量としては、水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有加水分解性シラン化合物との合計100質量部に対して10~300質量部程度の量が挙げられる。

【0036】

本発明において好ましく用いられるシリル化ベンゾフェノン系化合物としては、3個以上の水酸基を含有するベンゾフェノン系化合物の1~2個の水酸基と、エポキシ基含有加水分解性シラン化合物のエポキシ基が反応して得られる反応生成物等が挙げられ、より好ましくは、下記式(Ra1)に示される4-(2-ヒドロキシ-3-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)プロポキシ)-2,2',4'-トリヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。なお、下記式(Ra1)中、Meはメチル基を表す。

【0037】

【化2】



【0038】

なお、液状組成物が、紫外線吸収剤(a)の原料成分として上記シリル化ベンゾフェノン系化合物を含有する場合には、その含有量は、以下のようにして算出された量が、上に示す紫外線吸収層中の紫外線吸収剤(a)の含有量となるように調整すればよい。

【0039】

すなわち、シリル化ベンゾフェノン系化合物における、加水分解性基を有するシリル基、例えば、化合物(Ra1)においては、 $-Si(OMe)_3$ の量を SiO_2 換算して、後述する加水分解性シラン化合物(Rb)の量に含ませる。そして、シリル化ベンゾフェノン系化合物における加水分解性基を有するシリル基以外の部分、すなわち、連結基を含む水酸基含有ベンゾフェノン系化合物残基の量を紫外線吸収剤(a)の含有量とする。こ

10

20

30

40

50

のようにして加水分解性シラン化合物 (R b) の量から得られる酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) の 1 0 0 質量部に対する紫外線吸収剤 (a) の質量部を算出する。

【 0 0 4 0 】

(酸化ケイ素系マトリクス成分 (b))

紫外線吸収層が含有する酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) は、加水分解性シラン化合物 (R b) の硬化物からなる。紫外線吸収層が含有する酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) の量は、液状組成物中の加水分解性シラン化合物 (R b) の含有量から算出できる。液状組成物における加水分解性シラン化合物 (R b) の含有量は、該組成物における全固形分量に対する加水分解性シラン化合物 (R b) に含まれるケイ素原子を $S i O_2$ に換算したときの $S i O_2$ 含有量である。本明細書において、紫外線吸収層における酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) の含有量は、特に断りのない限り、上記液状組成物における加水分解性シラン化合物 (R b) の $S i O_2$ 換算の含有量である。

10

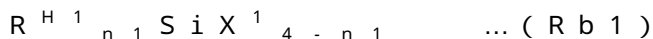
【 0 0 4 1 】

酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) の含有量は、紫外線吸収層の全質量に対して、5 ~ 9 0 質量% が好ましく、1 0 ~ 5 0 質量% がより好ましい。上記範囲で酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) を含有することで、シリカネットワークの形成によって紫外線吸収層の強度が充分となる。

【 0 0 4 2 】

加水分解性シラン化合物 (R b) としては、下記式 (R b 1) で示される化合物 (R b 1) が挙げられる。

20



(式 (R b 1) 中、 n_1 は 0 ~ 3 の整数であり、 R^{H1} はフッ素原子を有しない、置換または非置換の炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基であり、 X^1 は加水分解性基を示す。 R^{H1} および X^1 が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。)

【 0 0 4 3 】

化合物 (R b 1) は、「 4 - n_1 」で示される加水分解性基 (X^1) の数が 1 ~ 4 の単官能性 ~ 4 官能性の加水分解性シラン化合物を含む。化合物 (R b 1) は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。化合物 (R b 1) の 1 種を単独で用いる場合には、通常、3 次元的なシロキサン結合を形成させるために、3 官能性または 4 官能性の加水分解性シラン化合物を用いる。化合物 (R b 1) として 2 種以上を併用する場合は、3 官能性および / または 4 官能性の加水分解性シラン化合物に加えて、単官能性加水分解性シラン化合物、2 官能性加水分解性シラン化合物を用いてもよい。

30

【 0 0 4 4 】

化合物 (R b 1) が有する加水分解性基 (X^1) として、具体的には、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、イミノキシ基、アミノキシ基等のオルガノオキシ基が好ましく、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基と炭素数 2 ~ 4 のアルコキシ置換アルコキシ基 (2 - メトキシエトキシ基等) が好ましく、特にメトキシ基とエトキシ基が好ましい。

【 0 0 4 5 】

4 官能性加水分解性シラン化合物は、 $S i X^1_4$ で示される。加水分解性基 (X^1) の 4 個は互いに同一であっても異なっていてもよい。この場合、加水分解性基 (X^1) は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、さらに好ましくはメトキシ基とエトキシ基である。 $S i X^1_4$ 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 - n - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン等が挙げられる。本発明において好ましくは、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等が用いられる。これらは 1 種が単独で用いられても、2 種以上が併用されてもよい。

40

【 0 0 4 6 】

上記 3 官能性加水分解性シラン化合物は、3 個の加水分解性基と 1 個の R^{H1} がケイ素原子に結合した化合物である。加水分解性基の 3 個は互いに同一であっても異なって

50

もよい。加水分解性基は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数4以下のアルコキシ基、さらに好ましくはメトキシ基とエトキシ基である。

【0047】

R^{H1}は、フッ素原子を有しない、置換または非置換の炭素数1~20の炭化水素基である。非置換の炭化水素基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基またはアリール基等が挙げられ、炭素数1~4のアルキル基が特に好ましい。

【0048】

このようなR^{H1}が非置換の炭化水素基である3官能性加水分解性シラン化合物として、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、メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン等が挙げられる。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

10

【0049】

R^{H1}が有してもよい置換基としては、エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、1級または2級のアミノ基、オキセタニル基、ビニル基、スチリル基、ウレイド基、メルカプト基、イソシアネート基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、1級または2級のアミノ基、オキセタニル基、ビニル基、ウレイド基、メルカプト基等が好ましい。特に、エポキシ基、1級または2級のアミノ基、(メタ)アクリロキシ基が好ましい。

20

【0050】

エポキシ基を有する基としては、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基が好ましく、1級または2級のアミノ基としては、アミノ基、モノアルキルアミノ基、フェニルアミノ基、N-(アミノアルキル)アミノ基等が好ましい。

【0051】

R^{H1}が置換された炭化水素基である3官能性加水分解性シラン化合物として、具体的には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジ-(3-メタクリロキシ)プロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。シラン化合物との反応性の点から3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が特に好ましい。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

30

【0052】

加水分解性シラン化合物(R^b)は、好ましくは(1)4官能性加水分解性シラン化合物のみで構成されるか、(2)4官能性加水分解性シラン化合物および3官能性加水分解性シラン化合物で構成される。本発明においては、(1)4官能性加水分解性シラン化合物のみで構成されることが特に好ましい。なお、(1)の場合、紫外線吸収層は、特に、一定の厚みを確保しながら十分な耐クラック性を獲得するために、後述の可撓性成分(e)をさらに含有することが好ましい。また、(2)の場合、4官能性加水分解性シラン化合物と3官能性加水分解性シラン化合物の含有割合は、4官能性加水分解性シラン化合物/3官能性加水分解性シラン化合物として質量比で、30/70~95/5が好ましく、40/60~90/10がより好ましく、50/50~85/15が特に好ましい。

40

【0053】

また、上記2官能性加水分解性シラン化合物は、(1)、(2)において必要に応じて任意に使用される。その含有量は、加水分解性シラン化合物(R^b)の全量に対して質量%で30質量%以下の量とすることが好ましい。

50

【0054】

ここで、加水分解性シラン化合物(Rb)は、未反応の加水分解性シラン化合物、すなわち加水分解性シラン化合物の単量体のみからなるよりも、少なくともその一部が部分加水分解(共)縮合していることが液状組成物における加水分解性シラン化合物の安定性や均一な反応性の面で好ましい。このために、加水分解性シラン化合物(Rb)は、加水分解性シラン化合物(Rb)(単量体)の部分加水分解縮合物として液状組成物に配合するか、加水分解性シラン化合物(Rb)(単量体)を液状組成物が含有するその他の成分とともに混合した後、その少なくとも一部を部分加水分解縮合させて液状組成物とすることが好ましい。

【0055】

部分加水分解(共)縮合物は、加水分解性シラン化合物が加水分解し次いで脱水縮合することによって生成するオリゴマー(多量体)である。部分加水分解(共)縮合物は通常溶媒に溶解する程度の高分子量化体である。部分加水分解(共)縮合物は、加水分解性基やシラノール基を有し、さらに加水分解(共)縮合して最終的な硬化物になる性質を有する。ある1種の加水分解性シラン化合物のみから部分加水分解縮合物を得ることができ、また2種以上の加水分解性シラン化合物からそれらの共縮合体である部分加水分解共縮合物を得ることもできる。

【0056】

上記加水分解性シラン化合物の部分加水分解(共)縮合は、例えば、酸触媒存在下、加水分解性シラン化合物の低級アルコール溶液に水が添加された反応液を、10~70で1~48時間攪拌することで行うことができる。なお、反応に用いる酸触媒として具体的には、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、クエン酸、リンゴ酸等のカルボン酸類、メタンスルホン酸等のスルホン酸類が例示できる。

【0057】

酸の添加量は、触媒としての機能が果たせる範囲で特に限定なく設定できるが、具体的には、上記加水分解性シラン化合物を含有する反応溶液の容量に対する量として0.001~3.0モル/L程度の量が挙げられる。

【0058】

(中空粒子(c))

紫外線吸収層は、外殻と外殻で囲まれた中空部を有する中空粒子(c)を紫外線吸収層の全質量に対して55質量%以下であり、中空粒子(c)が有する中空部の合計体積が紫外線吸収層の全体積に対して1%以上となる範囲で含有する。

【0059】

中空粒子(c)の材質や大きさ等にもよるが、紫外線吸収層が中空粒子(c)をその中空部の合計体積が紫外線吸収層の全体積に対して1%以上となるように含有することで紫外線吸収層は可視光透過性に優れる。この紫外線吸収層の全体積に対する中空粒子(c)の中空部の合計体積の割合(以下、「空隙率」ともいう。)は1%以上が好ましく、3%以上がより好ましい。紫外線吸収層内に占める中空粒子(c)の中空部の割合が多いほど高い可視光透過率が得られる。これは、主として500~600nmの波長域の光の反射によるロスが低下することで得られる効果と考えられる。

【0060】

一方、紫外線吸収層における中空粒子(c)の含有量が過剰であるとヘイズが上昇する。よって、紫外線吸収層における中空粒子(c)の含有量の上限は紫外線吸収層の全質量に対して55質量%である。

【0061】

中空粒子(c)の一次粒子径は、中空粒子の材質や中空部の大きさにもよるが、3~200nmが好ましく、5~150nmがより好ましく、10~100nmが特に好ましい。中空粒子(c)の一次粒子径が3nmより小さいと、紫外線吸収層の空隙率を高めることが難しくなり、十分な可視光透過率が得られない場合がある。200nmより大きいと

10

20

30

40

50

可視光を散乱し透過率が低下するおそれがある。

【0062】

中空粒子(c)の形状は、特に制限されず、具体的には、球状、棒状、紡錘形状、柱状等の形状が挙げられる。本発明には、これらの形状の中空粒子の混合物を用いることも可能であるが、球状の中空粒子を単独で用いることが好ましい。なお、本明細書において「径」とは、中空粒子の形状が球以外の場合には、長径と短径の平均値をいう。「球状」とは、アスペクト比が1~2のことを指す。

【0063】

中空粒子(c)は、外殻(以下、「シェル」ということもある)と、外殻で囲まれた中空部(以下、単に「中空部」と記載することもある)からなる。中空粒子(c)の一次粒子径を外径、中空部の径を内径という。中空粒子(c)の(外径-内径)/2で示される中空粒子の外殻の厚さは1~20nmが好ましく、2~10nmがより好ましい。中空粒子の外殻の厚さが1nmより小さいと、外殻が破損しやすくなり、紫外線吸収層における中空粒子(c)の中空部による空隙を維持できないおそれがある。また、20nmより大きいと、紫外線吸収層の空隙率を大きくすることが困難になり十分な可視光透過率が得られない場合がある。

【0064】

また、中空粒子(c)においては、中空粒子(c)の外殻の厚さを(t)、内径を(d)としたときに、外殻の厚さ(t)に対する内径(d)の比(d)/(t)が、0.3~40が好ましく、1~30がより好ましい。上記中空粒子(c)の(d)/(t)が0.3より小さいと、紫外線吸収層の空隙率を上げることが難しく、40より大きいと、紫外線吸収層の表面の平滑性が損なわれたり、外殻が破損して中空粒子(c)の中空部による空隙を維持できないことがある。

【0065】

ここで、本明細書において、中空粒子(c)の一次粒子径(外径)、中空部の径(内径)および外殻の厚さとは、検体となる中空粒子を透過型電子顕微鏡にて観察し、100個の中空粒子を無作為に選び出し、その100個についてそれぞれ外径と内径を測定し、外殻の厚さを算出して得られた100個の値をそれぞれ平均した値をいう。なお、中空粒子(c)がほぼ真球の場合、外径は中空粒子の直径を指し、内径は中空部の直径を指す。

【0066】

上記中空粒子(c)の外殻を構成する材料としては、上記外径、内径、外殻の厚さ、形状等が構成可能な材料であれば特に制限されない。このような材料として、具体的には、シリカ;アクリル樹脂、スチロール樹脂(ポリスチレン)、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等のポリマー;アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物等が挙げられる。ポリマーとしては、アクリル樹脂が好ましい。アクリル樹脂として、具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの単独重合体、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとその(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体との共重合体等が挙げられる。これらのなかでも、ポリメチルメタクリレート(PMMA)が好ましい。

【0067】

また、中空粒子(c)の外殻構成材料としては、紫外線吸収層の可視光透過率を所定の水準に維持する観点から屈折率(589nm)が1.6以下である材料が好ましい。本明細書において屈折率は特に断りのない限り波長589nmの光における屈折率をいう。中空粒子(c)の外殻構成材料としては、これらのなかでも、紫外線吸収層を構成する他の材料、特に酸化ケイ素系マトリクス成分(b)とのシラノール結合形成による密着性向上の観点から特にシリカが好ましい。

中空粒子(c)は、1種を単独で使用してもよく、外殻の構成材料やサイズが異なる2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0068】

本発明に用いる中空粒子(c)は、上記特性を有していれば製造方法は特に制限されない。例えば、シリカや金属酸化物からなる中空粒子(c)は、具体的には、以下の(I)

10

20

30

40

50

工程～(III)工程を有する製造方法により製造することができる。

(I)可溶性および/または分解性の材料からなるコア微粒子と、中空粒子外殻材料の前駆体とを含む中空粒子形成用液状組成物を作製する工程

(II)前記中空粒子形成用液状組成物に必要に応じて加熱等の操作を行い前記コア微粒子の表面に外殻を形成させコア-シェル型微粒子を得る工程

(III)前記コア-シェル型微粒子からコア微粒子を溶解または分解により除去する工程

【0069】

上記(I)工程に用いる可溶性および/または分解性の材料からなるコア微粒子とは、熱、酸、光等によって溶解、または分解、昇華する材料からなるコア微粒子をいい、具体的には、用いるシェル材料にもよるが(III)工程においてコア-シェル型微粒子のシェルを溶解、分解することなくコア微粒子のみを溶解、分解する処理が可能な材料からなるコア微粒子である。

10

【0070】

このようなコア微粒子としては、例えば、界面活性剤ミセル、水溶性有機重合体、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の熱分解性有機重合体微粒子；アルミン酸ナトリウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛等の酸溶解性無機微粒子；硫化亜鉛、硫化カドミウム等の金属カルコゲナイド半導体および酸化亜鉛等の光溶解性無機微粒子等より選ばれる1種または2種以上の混合物を用いることができる。また、(II)工程において後述のとおりマイクロ波照射により上記中空粒子形成用液状組成物の加熱を行う場合には、上記可溶性および/または分解性を有することに加えて、マイクロ波を吸収しやすい点から比誘電率が10以上の誘電特性を有する材料からなるコア微粒子が好ましい。このような材料として、具体的には、硫化亜鉛、酸化亜鉛等が挙げられる。

20

【0071】

用いるコア微粒子の粒子形状は特に限定されるものではなく、上記中空粒子(c)の形状として挙げたのと同様の形状が挙げられる。コア微粒子の平均一次粒子径(凝集していない状態での粒径)は、後のコア微粒子溶解/分解工程におけるコアの溶解/分解速度、および得られる中空粒子の中空部の大きさを調整する観点から選択できる。上記の中空粒子の一次粒子径(平均)を勘案すれば、コア微粒子の平均一次粒子径は、1~198nmであること好ましく、5~100nmであることがより好ましい。

30

【0072】

ここで、上記(I)工程で作製される中空粒子形成用液状組成物としては、通常は、コア微粒子が分散媒体に分散した状態の分散液に中空粒子外殻材料の前駆体が配合された中空粒子形成用液状組成物が用いられる。コア微粒子の分散媒体としては、特に限定されるものではない。例えば、水、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、含窒素化合物類、含硫黄化合物類等が挙げられる。コア微粒子の分散媒体としては、水を含有することは必須ではないが、例えば、中空粒子外殻材料の前駆体を加水分解・重縮合して外殻を形成するというような場合には、この反応に分散媒体の水をそのまま使用することができることから、水単独または水と上記有機溶媒との混合溶媒を分散媒体とすることが好ましい。このような場合の分散媒体における水の含有割合としては、分散媒体100質量%中に含有する水の割合として、5~100質量%の含有割合が挙げられる。

40

【0073】

また、上記(I)工程で作製される中空粒子形成用液状組成物は、上記コア微粒子、分散媒体、後述する中空粒子外殻材料の前駆体の他に分散剤を含んでもよい。中空粒子形成用液状組成物における固形分濃度は、分散液の安定性を確保するため、50質量%以下、0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは30質量%以下1質量%以上の範囲である。また、コア微粒子は単分散体であっても凝集体であってもよい。

【0074】

上記(I)工程で作製される中空粒子形成用液状組成物が含有する中空粒子外殻材料の前駆体としては、上記中空粒子外殻材料として例示した、シリカや金属酸化物の前駆体と

50

して、例えば、シリカの場合のSiや金属酸化物の金属、具体的には、Al等の塩やアルコキシド等が挙げられる。これらのうちでも、本発明に好ましく用いられる中空シリカ粒子を得るためには、緻密なシリカ外殻を形成する点から、アルコキシランが好ましい。アルコキシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が挙げられ、反応速度が適正な点から、テトラエトキシシランが好ましい。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。さらに、これらの化合物の加水分解物または重合物を前駆体として用いることも可能である。

【0075】

上記中空粒子形成用液状組成物における、中空粒子外殻材料の前駆体の含有量は、最終的に形成される外殻の厚さが1~20nmとなる量が好ましく、外殻の厚さが2~10nmとなる量がより好ましい。中空粒子外殻材料の前駆体の量は、中空粒子外殻材料の量に換算して、具体的には、コア微粒子100質量部に対して、0.1~10,000質量部が好ましい。

10

【0076】

ここで、本発明に好ましく用いられる中空シリカ粒子を作製する場合に用いる中空粒子形成用液状組成物においては、上記各成分以外に酸やアルカリ等の加水分解触媒を含有することが好ましい。また、上記中空粒子形成用液状組成物のpHは9~11が好ましい。シリカ外殻が短時間で形成でき、かつ生成されるシリカ自体の凝集が比較的生じ難いからである。さらに、上記中空粒子形成用液状組成物を製造する際に、イオン強度を高めることでシリカの前駆体からシリカ外殻を形成し易くすることを目的として、水酸化マグネシウム等の電解質を添加してもよく、これらの電解質を用いてpHを調整することができる。

20

【0077】

次いで、このようにして(I)工程で得られた中空粒子形成用液状組成物に必要な応じて加熱等の操作を行い前記コア微粒子の表面に外殻を形成させコア-シェル型粒子を得る工程(II)を行う。

【0078】

コア微粒子の表面に外殻を形成させる方法としては、コア微粒子とその分散媒体、および中空粒子外殻材料の前駆体を含む上記中空粒子形成用液状組成物を、この前駆体コア微粒子の表面で反応して中空粒子外殻材料を生成する反応条件下におくことで、具体的には、用いる中空粒子外殻材料の前駆体にもよるが、加熱条件下で加水分解反応を行うことで、コア微粒子の表面に外殻材料を被覆する方法等が挙げられる。

30

【0079】

ここで、本発明に用いる中空粒子において、例えば、外殻をシリカとする場合、上記本発明に用いる特性の中空シリカ粒子を得るためには、加熱温度は20~100が好ましく、30~80がより好ましい。上記加熱温度(上記中空粒子形成用液状組成物の温度)が20以上であれば、外殻を短時間で形成できる。上記加熱温度が100を越えると、コア微粒子表面以外で析出するシリカの量が増加するおそれがある。加熱時間は加熱温度に合わせて適宜調整される。その他の外殻材料を用いる場合に関しても、本発明に用いる中空粒子として適する特性となるように、上記加熱温度、時間を適宜調整する。

40

【0080】

外殻を形成した後、得られた外殻を有するコア微粒子の分散液をさらに加熱することにより、外殻を緻密にすることが好ましい。この際の加熱の方法としては、本発明に用いる特性の中空粒子が得られる方法であれば特に制限されず、例えば、オートクレーブによる直接加熱、マイクロ波照射による加熱等の方法を挙げることができ、マイクロ波照射による加熱が好ましい。このときの加熱温度(分散液の温度)は100~500が好ましく、より好ましくは120~300である。前記加熱温度が100以上であれば緻密な外殻を短時間で形成でき、500以下であれば温度制御が容易である。

【0081】

50

なお、マイクロ波とは、通常、周波数が1 G ~ 1 0 0 G H z の電磁波を指す。通常は、周波数が2 . 4 5 G H z のマイクロ波が用いられる。マイクロ波の出力は、上記(I)工程で得られた中空粒子形成用液状組成物が、例えば、中空シリカ微粒子製造用の場合には、上記で得られた外殻を有するコア微粒子の分散液が1 0 0 ~ 5 0 0 に加熱される出力が好ましく、1 2 0 ~ 3 0 0 に加熱される出力がより好ましい。マイクロ波の照射時間は、マイクロ波の出力(分散液の温度)に応じて、所望の厚さのシェルが形成される時間に調整すればよく、例えば、中空シリカ粒子製造用の場合には、上記好ましいマイクロ波出力条件で、1 0 秒間 ~ 2 0 分間である。

【 0 0 8 2 】

次に、(I I)工程で得られたコア - シェル型微粒子のコア微粒子を溶解除去または分解除去することによって中空粒子を得る(I I I)工程を行う。

10

【 0 0 8 3 】

(I I I)工程で行うコア微粒子の除去のための処理は、用いたコア微粒子の性質に合わせて行われる。例えば、熱分解性有機重合体微粒子を用いた場合には、そのコア微粒子が分解する条件で加熱を行うことで、コア微粒子の分解除去が可能である。酸溶解性無機微粒子を用いた場合には、各種無機酸(塩酸、硝酸、硫酸等)、有機酸(ギ酸、酢酸等)、酸性カチオン交換樹脂等の酸を添加することによって、コア微粒子の溶解除去が可能である。また光溶解性無機微粒子を用いた場合には、そのコア微粒子が分解する条件で光照射を行うことで、コア微粒子の分解除去が可能である。

【 0 0 8 4 】

20

なお、コア微粒子が除去されたことの確認は、得られた中空粒子を透過型電子顕微鏡により観察する、または、分解あるいは溶解により反応液中に放出されたコア微粒子由来成分の量を蛍光 X 線等の測定機器を用いて測定することにより行うことができる。

【 0 0 8 5 】

このような方法で本発明に用いる中空粒子(c)が分散液のかたちで得られる。製造方法にもよるが、上記で得られる中空粒子(c)の分散液には各種成分が含まれているので、通常は公知の方法で精製を行い、中空粒子(c)を分離する。中空粒子(c)は、このまま紫外線吸収層形成のための液状組成物に配合してもよいが、適当な分散媒体、例えば、上記製造方法(I)工程で用いたコア微粒子の分散媒体と同様の分散媒体に分散した分散液として紫外線吸収層形成のための液状組成物に配合することが好ましい。この場合、中空粒子(c)は単分散体であっても凝集体であってもよい。通常は、複数個の中空粒子が凝集した凝集体であることが好ましい。なお、レーザー回折散乱法式によって求められる、分散液中における中空粒子の平均粒子径は2 0 ~ 1 5 0 n m であることが好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

(任意成分)

本発明のガラス物品における紫外線吸収層は、任意に、紫外線吸収剤(a)以外の機能性成分、例えば、赤外線吸収剤(d)や、紫外線吸収層の形成時の成膜性を向上させる成分、例えば、可撓性成分(e)を含んでもよい。さらに、紫外線吸収層は、その他成分として液状組成物の塗工性を向上する目的で、表面調整剤、消泡剤や粘性調整剤等の添加剤を含んでもよく、基体表面への密着性向上の目的で密着性付与剤等の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤の配合量は、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)と可撓性成分(e)の合計量1 0 0 質量部に対して、各添加剤成分毎に0 . 0 1 ~ 2 質量部となる量が好ましい。また、紫外線吸収層は、本発明の目的を損なわない範囲で、染料、顔料、フィラー等を含んでもよい。

40

【 0 0 8 7 】

(赤外線吸収剤(d))

赤外線吸収剤(d)は、赤外線波長領域の光を吸収する機能を有する化合物であれば特に制限されない。赤外線吸収剤(d)として具体的には、複合タングステン酸化物、アンチモンドープ酸化錫(A T O)、および錫ドープ酸化インジウム(I T O)から選択される1 種以上が挙げられる。なお、これら赤外線吸収剤(d)は、微粒子の形状で用いられ

50

る。

【0088】

複合タングステン酸化物として、具体的には、一般式： $M_x W_y O_z$ （ただし、M元素は、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snのうちから選択される1種以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 < x/y < 1.0$ 、 $2.2 < z/y < 3.0$ ）で示される複合タングステン酸化物が挙げられる。上記一般式で示される複合タングステン酸化物においては、十分な量の自由電子が生成されるため赤外線吸収剤として有効に機能する。

【0089】

なお、上記一般式： $M_x W_y O_z$ で示される複合タングステン酸化物の微粒子は、六方晶、正方晶、立方晶の結晶構造を有する場合に耐久性に優れることから、該六方晶、正方晶、立方晶から選ばれる1つ以上の結晶構造を含むことが好ましい。このような結晶構造において、添加されるM元素の量（x）は、タングステンの量（y）とのモル比、 x/y の値で 0.001 以上、 1.0 以下であり、酸素の存在量（z）は、タングステンの量（y）とのモル比、 z/y の値で 2.2 以上 3.0 以下である。

【0090】

さらに、 x/y の値は 0.33 程度であることが好ましい。これは六方晶の結晶構造から理論的に算出される x/y の値が 0.33 であり、 x/y の値がこの前後の値となる量でM元素を含有することにより、複合タングステン酸化物微粒子は好ましい光学特性を示すからである。このような複合タングステン酸化物として、具体的には、 $Cs_{0.33}WO_3$ 、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 、 $Ba_{0.33}WO_3$ 等が挙げられる。ただし、本発明に用いられる複合タングステン酸化物は、これらに限定されず、 x/y および z/y の値が上記範囲にあれば、有用な赤外線吸収特性を有するものである。

【0091】

このような複合タングステン酸化物は、その微粒子を均一に分散した膜において、透過率が波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の間に極大値を持ち、かつ波長 $700 \sim 1800 \text{ nm}$ の間に極小値を持つことが知られている赤外線吸収剤である。

【0092】

上記一般式： $M_x W_y O_z$ で示される複合タングステン酸化物の微粒子は、従来公知の方法で製造できる。例えば、タングステン酸アンモニウム水溶液や、6塩化タングステン溶液と元素Mの塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酸化物等の水溶液を所定の割合で混合したタングステン化合物出発原料を用い、これらを不活性ガス雰囲気もしくは還元性ガス雰囲気中で熱処理することで、複合タングステン酸化物微粒子が得られる。

【0093】

なお、上記複合タングステン酸化物微粒子の表面は、Si、Ti、Zr、Al等から選ばれる金属の酸化物で被覆されていることが、耐候性の向上の観点から好ましい。被覆方法は特に限定されないが、複合タングステン酸化物微粒子を分散した溶液中に、上記金属のアルコキシドを添加することで、複合タングステン酸化物微粒子の表面を被覆することが可能である。

【0094】

上記ATO微粒子およびITO微粒子は、従来公知の種々の調製方法、例えば、メカノケミカル法等による金属粉を粉碎して得る物理的な方法；CVD法や蒸着法、スパッタ法、熱プラズマ法、レーザー法のような化学的な乾式法；熱分解法、化学還元法、電気分解法、超音波法、レーザーアブレーション法、超臨界流体法、マイクロ波合成法等による化学的な湿式法と呼ばれる方法等で調製されたものを特に制限なく使用することができる。また、これら微粒子の結晶系に関しては通常立方晶に限られず、上記液状組成物中の加水分解性シラン化合物（Rb）の種類によっては、例えば、赤外線吸収能の比較的低い六方晶ITOも必要に応じて使用できる。

【0095】

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

10

20

30

40

50

収剤 (d) として単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。本発明においては、透過率損失および環境安全性の点からITO微粒子が好ましく用いられる。さらに、上記複合タングステン酸化物微粒子、ATO微粒子、およびITO微粒子から選ばれる少なくとも1種とこれら以外の赤外線吸収性の微粒子を組合せて赤外線吸収剤 (d) として使用してもよい。

【0096】

赤外線吸収剤 (d) の微粒子における平均一次粒子径は100nm以下が好ましく、より好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下である。平均一次粒子径を100nm以下とすれば、紫外線吸収層の作製に用いる液状組成物中で微粒子同士の凝集傾向が強まらず、微粒子の沈降を回避しやすい。また、赤外線吸収剤 (d) の微粒子は、液状組成物中で、ある程度凝集していてもよいが、その平均分散粒子径は200nm以下が好ましく、より好ましくは150nm以下、特に好ましくは100nm以下である。

10

【0097】

紫外線吸収層が赤外線吸収剤 (d) の微粒子を含む場合、散乱による曇りの発生 (曇価 (ヘイズ) の上昇) を抑制し透明性を維持できる点で、赤外線吸収剤 (d) は上記平均一次粒子径および平均分散粒子径を有することが好ましい。なお、平均一次粒子径の下限については特に限定されないが、現在の技術において製造可能な2nm程度の赤外線吸収剤 (d) 微粒子も使用可能である。ここで、微粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡による観察像から測定されるものをいう。また、平均分散粒子径の下限は特に限定されない。平均分散粒子径は粒度分布測定器 (マイクロトラック社製: Nanotracs150) を用いて動的散乱法で測定されるものをいう。

20

【0098】

紫外線吸収層における赤外線吸収剤 (d) の含有量は、該層が十分な赤外線吸収能を有するとともに機械的強度を確保する点から、酸化ケイ素系マトリクス成分 (b) と可撻性成分 (e) の合計量100質量部に対して1~80質量部であることが好ましく、5~60質量部であることがより好ましく、5~40質量部であることが特に好ましい。

【0099】

なお、赤外線吸収剤 (d) として用いる上記無機微粒子は、上記液状組成物中での十分な分散性を確保する観点から、予め無機微粒子を分散媒に分散させた分散液を準備しその分散液の状態で液状組成物に配合されることが好ましい。紫外線吸収層内の赤外線吸収剤 (d) 微粒子の凝集状態は、液状組成物中、さらには原料分散液中での凝集状態を反映するため、紫外線吸収層の透明性を維持するためには、赤外線吸収剤 (d) の微粒子は分散液中で高度に分散されていることが好ましい。この分散性の観点から、赤外線吸収剤 (d) の微粒子が分散した分散液としては、後述する分散剤を使用して分散させた分散液であることが好ましい。このように、紫外線吸収層が赤外線吸収剤 (d) を含有する場合、通常、赤外線吸収剤 (d) とともに分散剤を含有する。

30

【0100】

また、紫外線吸収層が紫外線吸収剤 (a) に加えて赤外線吸収剤 (d) を含有する場合、以下の理由により、紫外線吸収層は、これを作製するための液状組成物中で赤外線吸収剤 (d) と錯体を形成し該錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤を含有することが好ましい。

40

【0101】

なお、「実質的に吸収を示さない」とは、例えば、赤外線吸収剤 (d) 100質量部に対してキレート剤を50質量部加えた液状組成物を、赤外線吸収剤 (d) が基板上に0.7g/m²の量で堆積するように基板上に成膜し、得られる被膜付き基板に対してJISK7105(1981年)に基づいて測定したYIの値と、基板のみに対して測定したYIとの差が2.0以下となることを意味する。

【0102】

上記紫外線吸収剤 (a) が含有する紫外線吸収性有機化合物における光の極大吸収波長は、325~425nmの範囲にあり、概ね325~390nmの範囲にあるものが多い

50

。このように、比較的長波長の紫外線に対しても吸収能を有する紫外線吸収性有機化合物は、その特性から好ましく用いられるが、これらの化合物は、フェノール性水酸基を有することで上記赤外線吸収剤(d)を構成する無機微粒子とキレート結合し黄色に発色しやすいと考えられる。そこで、紫外線吸収剤(a)と赤外線吸収剤(d)とともに、液状組成物に、赤外線吸収剤(d)と錯体を形成し、該錯体が可視光波長の光に対して実質的に吸収を示さないキレート剤を含有させれば、紫外線吸収剤(a)と赤外線吸収剤(d)のキレート結合を抑制し、紫外線吸収層において、紫外線吸収能を維持しつつ黄色の発色を防止することが可能となる。

【0103】

なお、本明細書において分散剤は、少なくとも分子中に、微粒子の表面と吸着する部位と、該微粒子に吸着した後は吸着した部位から分散媒(液状組成物において溶剤の一部となる)中に伸びてそれ自体が有する電荷の反発や立体的な障害により該微粒子を液状組成物中に安定して分散させる部位を有することで、微粒子の分散安定性を増大させる機能を有する化合物を総称するものである。

【0104】

また、本明細書においてキレート剤とは、1分子で微粒子の表面の複数箇所に配位結合できる化合物であって、分子構造に起因した微粒子への吸着後の立体障害が小さく、微粒子の分散安定性を増大させる機能を有しない化合物を総称するものである。分散剤とキレート剤とは、ともに微粒子表面に吸着するものの分散剤が分散安定性を増大させる機能を有するのに対し、キレート剤は該機能を有しない点で相違する。

【0105】

キレート剤の分子量は1,000~100,000が好ましい。分子量は、1,500~100,000がより好ましく、2,000~100,000が特に好ましい。キレート剤の分子量が上記範囲にあれば、分散剤とともに赤外線吸収剤(d)微粒子の表面に吸着、配位して、赤外線吸収剤(d)の微粒子に紫外線吸収剤(a)がキレート結合するのを十分に抑制できる量、具体的には、赤外線吸収剤(d)100質量部に対して1~13質量部を用いても、紫外線吸収層形成後にキレート剤が該層からブリードアウトすることや、分子に対して吸着点が少なくなること、さらには、紫外線吸収層の硬度が低下することも殆どない。

【0106】

分散剤は、赤外線吸収剤(d)の微粒子の表面に吸着する部分と分散媒中に伸びて分散安定性を確保する部分とを有するものである。紫外線吸収層における分散剤の含有量は、上記液状組成物における赤外線吸収剤(d)の微粒子の分散安定性が確保される適量、例えば、赤外線吸収剤(d)100質量部に対して1~13質量部が好ましい。このような分散剤の適量は、赤外線吸収剤(d)の微粒子の表面を十分に覆い、紫外線吸収剤(a)のキレート結合を抑制できる十分な量ではない場合がある。その場合に、液状組成物にキレート剤を含有させれば、キレート剤と分散剤とが相まって赤外線吸収剤(d)の微粒子の表面を十分に覆うことができ、紫外線吸収剤(a)の赤外線吸収剤(d)微粒子へのキレート結合を十分に抑制できる。

【0107】

紫外線吸収層におけるキレート剤の含有量は、上記赤外線吸収剤(d)100質量部に対して1~13質量部の割合が好ましく、上記分散剤の含有量に合わせて、上記範囲内で適宜調整すればよい。キレート剤の上記含有量は、上記分子量のキレート剤を上記分散剤とともに使用した場合に、液状組成物において赤外線吸収剤(d)の微粒子に紫外線吸収剤(a)がキレート結合するのを十分に抑制しながら、紫外線吸収層からキレート剤のブリードアウトが発生しにくい量である。

【0108】

キレート剤は、後述する液状組成物に用いる溶剤、具体的には、水と好ましくはアルコールを含有する溶剤に可溶性キレート剤が好ましい。このようなキレート剤として、具体的には、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸から選択される1種以上を単量体と

10

20

30

40

50

して得られる、好ましくは上記分子量の範囲の重合体等が挙げられる。重合体は、ホモポリマーであってもよくコポリマーであってもよい。本発明においては好ましくは、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸が用いられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0109】

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

10

【0110】

(可撓性成分(e))

可撓性成分(e)は、紫外線吸収層におけるクラック発生の抑制に寄与できる。特に、加水分解性シラン化合物(Rb)が4官能性加水分解性シラン化合物のみで構成される場合、紫外線吸収層は可撓性が十分でないことがある。液状組成物が4官能性加水分解性シラン化合物とともに可撓性成分(e)を含有すれば、機械的強度と耐クラック性の双方に優れた紫外線吸収層を容易に作製することができる。

【0111】

可撓性成分(e)としては、例えば、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオキシアルキレン基を含む親水性有機樹脂、エポキシ樹脂等の各種有機樹脂、グリセリン等の有機化合物を挙げることができる。

20

可撓性成分(e)として有機樹脂を用いる場合、その形態としては、液状、微粒子等が好ましい。有機樹脂は、また、これを含む液状組成物を用いて紫外線吸収層を形成する際の加熱による加水分解性シラン化合物(Rb)の硬化とともに、硬化するような硬化性樹脂であってもよい。この場合、得られる被膜の特性を阻害しない範囲で、加水分解性シラン化合物(Rb)の一部と可撓性成分(e)である硬化性樹脂が部分的に反応して架橋してもよい。

【0112】

可撓性成分(e)のうちシリコーン樹脂として好ましくは、各種変性シリコーンオイルを含むシリコーンオイル、末端が加水分解性シリル基もしくは重合性基含有有機基を含有するジオルガノシリコーンを一部あるいは全部架橋させたシリコーンゴム等が挙げられる。

30

【0113】

ポリオキシアルキレン基を含む親水性有機樹脂として好ましくは、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリエーテルリン酸エステル系ポリマー等が挙げられる。

【0114】

ポリウレタン樹脂としてはポリウレタンゴム等を、アクリル樹脂としてはアクリロニトリルゴム、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの単独重合体、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとその(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体との共重合体等を好ましく挙げることができる。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸エステル、紫外線吸収剤の部分構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、ケイ素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル等を使用できる。

40

【0115】

可撓性成分(e)としてエポキシ樹脂を使用する場合には、ポリエポキシド類と硬化剤の組合せまたはポリエポキシド類を単独で使用することが好ましい。ポリエポキシド類とは、複数のエポキシ基を有する化合物の総称である。すなわち、ポリエポキシド類の平均エポキシ基数は2以上であるが、本発明においては平均エポキシ基数が2~10のポリエポキシド類が好ましい。

50

【0116】

このようなポリエポキシド類としては、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリグリシジルエステル化合物、およびポリグリシジルアミン化合物等のポリグリシジル化合物が好ましい。また、ポリエポキシド類としては、脂肪族ポリエポキシド類、芳香族ポリエポキシド類のいずれであってもよく、脂肪族ポリエポキシド類が好ましい。

【0117】

これらのなかでもポリグリシジルエーテル化合物が好ましく、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物が特に好ましい。ポリグリシジルエーテル化合物としては、2官能以上のアルコールのグリシジルエーテルであることが好ましく、耐光性を向上できる点から3官能以上のアルコールのグリシジルエーテルであることが特に好ましい。なお、これらアルコールは、脂肪族アルコール、脂環式アルコール、または糖アルコールであることが好ましい。

10

【0118】

ポリグリシジルエーテル化合物として、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上

20

【0119】

これらのうちでも、特に耐光性を向上できる点から、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、およびソルビトールポリグリシジルエーテル等の3個以上の水酸基を有する脂肪族ポリオールポリグリシジルエーテル(1分子あたり平均のグリシジル基(エポキシ基)数が2を超えるもの)が好ましい。これらは1種が単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

【0120】

本発明においては、上記可撓性成分(e)のうちでも、エポキシ樹脂、特にポリエポキシド類、PEG、グリセリン等が、紫外線吸収層に、機械的強度も保持しながら十分な可撓性を付与できる点から好ましい。また、上記エポキシ樹脂、特にポリエポキシド類、PEG、グリセリン等は、長期間に亘る光照射による、クラックの発生を防止する機能に加えて、紫外線吸収層の無色透明性を確保しながら、紫外線吸収や赤外線吸収等の各種機能の低下を抑制する機能も有するものである。なお、本発明においては、これらのなかでもポリエポキシド類が特に好ましい。

30

【0121】

紫外線吸収層における可撓性成分(e)の含有量は、本発明の効果を損なわずに、得られる被膜に可撓性を付与し耐クラック性を向上できる量であれば特に制限されないが、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)の100質量部に対して、0.1~100質量部となる量が好ましく、1.0~50質量部となる量がより好ましい。

40

【0122】

(紫外線吸収層の形成：ガラス物品の製造)

本発明のガラス物品を得るために、ガラス基板の表面に上記必須成分および必要に応じて任意成分を含む紫外線吸収層を形成するには、例えば、以下の(A)工程~(C)工程を含む方法が挙げられる。

【0123】

(A)上記必須成分および必要に応じて任意成分をそれ自体またはその原料成分として含み、さらに溶剤を含む液状組成物を調製する液状組成物調製工程。

(B)ガラス基板の被膜形成面に液状組成物を塗布し塗膜を形成する塗膜形成工程。

50

(C) 得られる塗膜から必要に応じて溶剤等の揮発成分を除去し、加水分解性シラン化合物(Rb)を主体とする加水分解性シラン化合物が硬化する温度に加熱して塗膜を硬化させる硬化工程。

【0124】

(A) 液状組成物調製工程

液状組成物は、固形分として、必須成分である紫外線吸収剤(a)または反応性の紫外線吸収剤(Ra)(以下の説明において、反応性の紫外線吸収剤(Ra)を含めて紫外線吸収剤(a)という。)、酸化ケイ素系マトリクス成分(b)の原料成分、例えば、加水分解性シラン化合物(Rb)および中空粒子(c)を、さらに任意成分である赤外線吸収剤(d)、可撓性成分(e)、分散剤、キレート剤等を、上記範囲内で適宜調整された含有量で含有する。

10

【0125】

液状組成物は、ガラス基板上に上記成分を均一に塗布するために、これらの成分に溶剤を加えて液状とした組成物である。なお、液状組成物における上記全固形分に対する各成分の含有量は、紫外線吸収層における各成分の含有量に相当する。

【0126】

(溶剤)

液状組成物は溶剤として、通常、加水分解性シラン化合物(Rb)等を加水分解するための水と有機溶剤を含有する。有機溶剤は、水と相溶し、紫外線吸収剤(a)、加水分解性シラン化合物(Rb)、可撓性成分(e)等の成分を溶解する溶媒と、中空粒子(c)や赤外線吸収剤(d)等の固体微粒子を分散させる分散媒とを意味し、比較的低温で液状の有機化合物をいう。有機溶剤はアルコール等の有機化合物からなり、2種以上の混合物であってもよい。

20

【0127】

また、分散媒と溶媒は同一の有機溶剤であってもよく、異なる有機溶剤であってもよい。分散媒と溶媒が異なる場合、液状組成物における有機溶剤はそれら分散媒と溶媒との混合物である。この場合、該混合物が均一な混合物となるように分散媒と溶媒は相溶性を有する組合せとされる。

【0128】

なお、紫外線吸収剤(a)、加水分解性シラン化合物(Rb)、可撓性成分(e)、中空粒子(c)、赤外線吸収剤(d)等の各配合成分が溶液や分散液の状態を提供される場合には、それら溶媒や分散媒を除去せずにそのまま使用することで、液状組成物の有機溶剤や水の一部としてもよい。

30

【0129】

液状組成物における水の含有量は、水として単独で添加する量に加えて、このようにして各種成分と共に持ち込まれる水を含む量として算出される。液状組成物が含有する水の量は、含有する加水分解性ケイ素化合物を加水分解(共)縮合させるために十分な量であれば、特に制限されない。具体的には、含有する加水分解性ケイ素化合物のSiO₂換算量に対してモル比で1~20当量となる量が好ましく、4~18当量となる量がより好ましい。水の量が上記モル比で1当量未満では加水分解が進行しにくく、塗布時に基材によっては液状組成物のはじかれたり、ヘイズが上昇したりすることがあり、20当量を超えると加水分解速度が速くなり長期貯蔵性が十分でなくなることがある。

40

【0130】

有機溶剤として、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタ

50

ノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素類；アセトニトリル、ニトロメタン等が挙げられる。

【0131】

これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。さらに用いる有機溶剤の量については、液状組成物が固形分として含有する各種成分の種類や配合割合等によって適宜調整される。

【0132】

なお、液状組成物が含有する各成分が安定して溶解または分散した状態を得るために、有機溶剤は少なくとも20質量%以上、好ましくは50質量%以上のアルコールを含有する。このような有機溶剤に用いるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、および2-ブトキシエタノール等が好ましく、これらのうちでも、上記酸化ケイ素マトリクス原料成分の溶解性が良好な点、基材への塗工性が良好な点から、沸点が80～160のアルコールが好ましい。具体的には、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、および2-ブトキシエタノールが好ましい。

10

20

【0133】

また、液状組成物に用いる有機溶剤としては、例えば、加水分解性シラン化合物の部分加水分解（共）縮合物を含む場合には、その製造過程で、原料加水分解性シラン化合物（例えば、アルコキシ基を有するシラン類）を加水分解することに伴って発生する低級アルコール等や溶媒として用いたアルコール等をそのまま含んでもよい。

【0134】

さらに、液状組成物においては、上記以外の有機溶剤として、水ノアルコールと混和することが可能なアルコール以外の他の有機溶剤を併用してもよく、このような有機溶剤としては、上記アセトン、アセチルアセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類が挙げられる。

30

【0135】

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

【0136】

液状組成物は上記溶剤を含む各成分を均一に混合することで調製できる。混合方法は特に制限されない。液状組成物の混合に際して、加水分解性シラン化合物（Rb）等の加水分解性シラン化合物が単量体として準備されている場合には、加水分解性シラン化合物の部分加水分解（共）縮合が行われる条件で混合するのが好ましい。加水分解性シラン化合物を溶剤中で部分加水分解（共）縮合し、得られる溶液に紫外線吸収剤（a）等その他の成分を加える方法でもよく、赤外線吸収剤（d）以外の成分の存在下、加水分解性シラン化合物を部分加水分解（共）縮合し、その後、赤外線吸収剤（d）の分散液を配合する方法であってもよい。

40

【0137】

例えば、紫外線吸収剤（a）、加水分解性シラン化合物（Rb）、中空粒子（c）、溶剤、赤外線吸収剤（d）、可撓性成分（e）、分散剤、キレート剤を含有する液状組成物において、は、以下の工程（1）および工程（2）を含む方法で調製できる。

【0138】

工程（1）：赤外線吸収剤（d）と分散剤と、分散媒（有機溶剤の一部または全部に相

50

当する)とを混合して分散液を得る分散液作製工程

工程(2):工程(1)で得られた分散液と、紫外線吸収剤(a)と、キレート剤と、加水分解性シラン化合物(Rb)、中空粒子(c)、可撓性成分(e)、水、酸触媒と、工程(1)で分散媒として有機溶剤の一部を使用した場合には有機溶剤の残部とを混合する混合工程

【0139】

混合方法は均一に混合できる方法であれば、特に制限されない。具体的には、マグネチックスターラー等による混合方法が挙げられる。

【0140】

また、液状組成物が、加水分解性ケイ素化合物(Rb)等の加水分解性ケイ素化合物を単量体として含有する場合には、保存等に際して液状組成物を安定化するために、工程(2)において、これらを部分加水分解(共)縮合させる処理を行ってもよい。この部分加水分解(共)縮合においては、上記同様の酸触媒の存在下で、上記と同様の反応条件の下で行うことが好ましい。通常は、加水分解性ケイ素化合物単体の1種以上を必要に応じて混合後、酸触媒の存在下に10~70で所定時間攪拌することにより目的を達することができる。

【0141】

(B)塗膜形成工程

上記(A)工程で得られた液状組成物を、(B)工程において、ガラス基板の被膜形成面に塗布して、液状組成物の塗膜を形成する。なお、ここで形成される塗膜は通常、上記有機溶剤、水等の揮発成分を含む塗膜である。ガラス基板上への液状組成物の塗布方法は、均一に塗布される方法であれば特に限定されず、フローコート法、ディップコート法、スピコート法、スプレーコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、メニスカスコート法、ダイコート法等、公知の方法を用いることができる。塗布液の塗膜の厚さは、最終的に得られる被膜の厚さを考慮して決められる。

【0142】

(C)硬化工程

次いで行われる(C)工程は、用いる加水分解性シラン化合物(Rb)等の加水分解性シラン化合物の種類に応じて適宜条件が選択され、実行される。すなわち、(C)工程においては、ガラス基板上の液状組成物の塗膜から必要に応じて有機溶剤、水等の揮発成分を除去するとともに加水分解性ケイ素化合物およびその他の硬化成分が含まれる場合には該硬化成分を加熱、硬化させて紫外線吸収層としての被膜を形成する。

【0143】

この場合、(C)工程における塗膜からの揮発成分の除去は、加熱および/または減圧乾燥によって行うことが好ましい。ガラス基板上に塗膜を形成した後、室温~120程度の温度下で仮乾燥を行うことが塗膜のレベリング性向上の観点から好ましい。通常この仮乾燥の操作中に、これと並行して揮発成分が気化して除去されるため、揮発成分の除去の操作は仮乾燥に含まれると言える。仮乾燥の時間、すなわち揮発成分の除去のための操作の時間は、紫外線吸収層形成に用いる液状組成物にもよるが3秒~2時間程度であることが好ましい。

【0144】

なお、この際、揮発成分が十分除去されることが好ましいが、完全に除去されなくてもよい。つまり、最終的に得られる紫外線吸収層の性能に影響を与えない範囲で紫外線吸収層に揮発成分の一部が残存することも可能である。また、上記揮発成分の除去のために加熱を行う場合には、揮発成分の除去のための加熱、すなわち一般的には仮乾燥と、その後、以下のようにして行われる加水分解性ケイ素化合物およびその他の硬化成分が含まれる場合には該硬化成分の硬化のための加熱と、を連続して実施してもよい。

【0145】

上記のようにして、好ましくは塗膜から揮発成分を除去した後、上記加水分解性ケイ素化合物等の硬化成分を加熱により硬化させることで紫外線吸収層が得られる。この場合の

10

20

30

40

50

加熱温度は、経済性の観点や、多くの場合に塗膜が有機物を含有することから上限は230が好ましい。加熱による反応促進の効果を得るために、加熱温度の下限は80が好ましく、150がより好ましい。したがって、この加熱温度は、80~230の範囲が好ましく、150~230の範囲がより好ましい。加熱時間は、紫外線吸収層形成に用いる液状組成物の組成にもよるが、数分~数時間であることが好ましい。

【0146】

[ガラス物品]

本発明のガラス物品は、ガラス基板と、該ガラス基板の主面の少なくとも一部に形成された上記紫外線吸収層を有する。ガラス基板表面の紫外線吸収層が形成される領域は特に限定されず、用途に応じて必要とされる領域に形成すればよい。紫外線吸収層が形成される領域は、例えば、ガラス基板の一方の主面上にあってもよく、両方の主面上にあってもよい。

10

【0147】

本発明のガラス物品において、紫外線吸収層の膜厚は、1.0~7.0 μm であることが好ましく、より好ましくは1.5~5.5 μm である。紫外線吸収層の膜厚が1.0 μm 未満であると、紫外線吸収や赤外線吸収の機能が十分に発揮できないことがある。また、紫外線吸収層の膜厚が7.0 μm を越えるとクラックが発生することがある。

【0148】

ガラス基板の両方の主面に紫外線吸収層を有することで、紫外線吸収層の合計膜厚を大きくでき、それにより紫外線吸収や赤外線吸収の機能をより高められる。ガラス基板の両方の主面に紫外線吸収層を有する場合の紫外線吸収層の合計膜厚は2.0~14.0 μm とすることができる。一方、本発明に係る上記紫外線吸収層は膜厚が厚くとも高い可視光透過率を有する。したがって、上記のようにガラス基板の両方の主面に紫外線吸収層を形成する場合であっても、ガラス物品における可視光透過率は十分に確保できる。

20

【0149】

上記紫外線吸収層を有する本発明のガラス物品において、分光光度計(日立製作所製:U-4100)を用いて測定した紫外線透過率は、ISO-9050(1990年)にしたがって測定される紫外線透過率として、3.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることが特に好ましい。

【0150】

さらに、本発明のガラス物品の可視光透過率は、JIS R3212(1998年)にしたがって測定される可視光線透過率として、70%以上であることが好ましく、71.5%以上であることが特に好ましい。本発明のガラス物品における可視光反射率は、紫外線吸収層側からJIS R3106(1998年)にしたがって測定される可視光反射率として、8%以下であることが好ましく、7%以下であることが特に好ましい。本発明のガラス物品において、ヘイズ値は1%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。

30

【0151】

本発明のガラス物品のJIS R3212(1998年)にしたがって測定される可視光透過率を「Tv(A)」、該ガラス物品において上記紫外線吸収層を有しないガラス基板の同様に測定される可視光透過率を「Tv(G)」とした場合に、「Tv(A)-Tv(G)」で示される可視光透過率の変化量(Tv差)は、-0.4%以上であることが好ましく、-0.2%以上であることがより好ましく、0.0%以上であることが特に好ましい。

40

【0152】

また、本発明のガラス物品が有する上記紫外線吸収層においては、単層構成の被膜で高紫外線吸収性と高可視光透過性を実現させたものであり、紫外線吸収膜と可視光反射防止膜を積層した構成の場合に比べて、耐摩耗性に優れている。

【0153】

本発明のガラス物品において、紫外線吸収層が任意成分として赤外線吸収剤(d)を含

50

有する場合に、本発明のガラス物品における日射透過率はJIS R 3106 (1998年)にしたがって測定される日射透過率として、48.0%以下であることが好ましく、46.0%以下であることがより好ましく、44.0%以下であることが特に好ましい。また、その場合、本発明のガラス物品における、JIS K 7105 (1981年)にしたがって算出される黄色味の指標であるYIは、15以下が好ましく、11以下がより好ましい。

【0154】

このように、本発明のガラス物品は、優れた紫外線吸収性を有するとともに、高い可視光透過率を有する。よって、屋外用ガラス物品、例えば、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラス等への適用が可能である。

10

【実施例】

【0155】

以下、本発明の実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に説明する例1~4が実施例であり、例5~7が比較例である。

【0156】

<例で使用した市販品(商品名)の詳細>

(溶剤)

・ソルミックスAP-1:日本アルコール販売社製、エタノール:イソプロピルアルコール:メタノール=85.5:13.4:1.1(質量比)の混合溶媒

20

【0157】

(可撓性成分(e))

・SR-SEP:阪本薬品工業社製、ソルビトール系ポリグリシジルエーテル

(表面調整剤)

・BYK-307:ビックケミー社製、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン

【0158】

<中空SiO₂粒子分散液の調製例>

イソプロパノールの59gを撈拌しながら、ZnO微粒子水分散液(固形分濃度:20質量%、平均一次粒子径:30nm)の30g、テトラエトキシシラン(SiO₂換算固形分量:29質量%)の10gを加えた後、28質量%のアンモニア水溶液の1gを加え、分散液のpHを10に調整し、20℃で6時間撈拌して、コア-シェル型微粒子分散液(固形分濃度:6質量%)の100gを得た。

30

【0159】

得られたコア-シェル型微粒子分散液に、強酸性カチオン交換樹脂(三菱化学社製、ダイイオン、総交換量:2.0mseq/mL以上)の100gを加え、1時間撈拌してpHが4となった後、ろ過により強酸性カチオン樹脂を除去し、該分散液を限外ろ過することでSiO₂換算固形分濃度が15質量%の中空SiO₂微粒子分散液を得た。中空SiO₂粒子の外殻厚さ(平均)は6nmであり、内径(平均)は30nmであり、一次粒子径(平均)は42nmであった。

40

【0160】

<シリル化紫外線吸収剤溶液の調製例>

2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(BASF社製)49.2g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製)123.2g、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム(純正化学社製)0.8g、酢酸ブチル(純正化学社製)100gを仕込み撈拌しながら60℃に昇温し、溶解させ、120℃まで加熱し4時間反応させることにより、固形分濃度63質量%のシリル化紫外線吸収剤(Ra1)溶液を得た。

【0161】

(例1)

シリル化紫外線吸収剤(Ra1)溶液の12.3g、テトラエトキシシランの14.7

50

g、中空シリカ粒子分散液の4.6 g、ソルミックスAP-1の37.9 g、純水の19.0 g、SR-SEPの1.2 g、酢酸の10.2 g、BYK-307の0.06 gを仕込み50 で2時間攪拌し、固形分濃度14質量%の液状組成物1を得た。

【0162】

その後、表面を洗浄した高熱線吸収グリーンガラス（旭硝子社製、サイズ；10×10 mm、厚さ；3.5 mm）上にスピンコート法によって、液状組成物1を塗布し、大気中200 で30分間乾燥させて、紫外線吸収層付きガラス物品1を得た。得られた紫外線吸収層付きガラス物品1の特性を以下のとおり評価した。評価結果を液状組成物1、紫外線吸収層の組成とともに表1に示す。

【0163】

なお、表1に示す液状組成物の固形分組成（質量%）における（a）成分の質量%は、固形分全量に対する、シリル化紫外線吸収剤（Ra1）のトリメトキシシリル基を除く部分の質量%を示す。また、シリル化紫外線吸収剤（Ra1）のトリメトキシシリル基部分は、テトラエトキシシランと合わせて（b）成分として質量%を算出した。

【0164】

[評価]

（分光特性）

紫外線吸収層付きガラス物品1について、紫外線吸収層側から試験光を照射した際の分光特性を、分光光度計（日立製作所製：U-4100）を用いて測定し、JIS-R3212（1998年）にしたがって可視光線透過率（Tv [%]）、JIS-R3106（1998年）にしたがって可視光線反射率（Rv [%]）、およびISO-9050（1990年）にしたがって紫外線透過率（Tuv [%]）を算出した。

【0165】

また、上記紫外線吸収層付きガラス物品1の製造に用いたのと同様の表面を洗浄した高熱線吸収グリーンガラス板について、上記同様にして、可視光線透過率（Tv [%]）と紫外線透過率（Tuv [%]）を測定したところTv [%]が73.6%、Tuv [%]が10.6%であった。

紫外線吸収層付きガラス物品1のTv [%]から高熱線吸収グリーンガラス板のTv（%）を引いた値を、Tv差 [%]とした。

【0166】

（膜厚）

触針式表面形状測定器（ULVAC：Dektak150）を用いて紫外線吸収層の膜厚 [μm] を測定した。

（紫外線吸収層の空隙率）

紫外線吸収層の膜厚と、液状組成物中の中空粒子（c）の含有量および中空粒子（c）の形状から、紫外線吸収層の全体積に対する、中空粒子（c）が有する中空部の合計体積の割合（百分率（%））を「空隙率」として算出した。

【0167】

（ヘイズ）

ヘイズメーター（ピックガードナー社製：ヘイズガードプラス）を用いて測定した。

（屈折率）

オフライン膜厚測定装置（スペクトラコープ社製：Solid Lamda Thickness）を用いて任意の屈折率を入力し測定した膜厚が、触針式表面形状測定器を用いて測定した膜厚と一致するときの屈折率の入力値を膜の屈折率とした。

【0168】

（耐摩耗性）

テーパー式耐摩耗試験機を用い、JIS-R3212（1998年）に記載の方法によって、CS-10F摩耗ホイールで、荷重4.9 N、1000回転の摩耗試験を行い、試験前後の傷の程度を曇価（ヘイズ値）によって測定し、曇価の増加量 [%] で評価した。曇価の測定はヘイズメーター（ピックガードナー社製：ヘイズガードプラス）を用いて測

10

20

30

40

50

定した。

【 0 1 6 9 】

(例 2)

シリル化紫外線吸収剤 (R a 1) 溶液の 1 1 . 6 g、テトラエトキシシランの 1 3 . 8 g、中空シリカ粒子分散液の 9 . 2 g、ソルミックス A P - 1 の 3 6 . 8 g、純水の 1 7 . 9 g、S R - S E P の 1 . 1 g、酢酸の 9 . 5 g、B Y K - 3 0 7 の 0 . 0 6 g を仕込み 5 0 で 2 時間攪拌し、固形分濃度 1 4 質量% の液状組成物 2 を得た。その後、液状組成物 1 の代わりに液状組成物 2 を用いた以外は例 1 と同様にして紫外線吸収層付きガラス物品 2 を得た。得られた紫外線吸収層付きガラス物品 2 の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を液状組成物 2、紫外線吸収層の組成とともに表 1 に示す。

10

【 0 1 7 0 】

(例 3)

シリル化紫外線吸収剤 (R a 1) 溶液の 6 . 4 g、テトラエトキシシランの 7 . 7 g、中空シリカ粒子分散液の 4 6 . 0 g、ソルミックス A P - 1 の 2 4 . 0 g、純水の 9 . 9 g、S R - S E P の 0 . 6 g、酢酸の 5 . 3 g、B Y K - 3 0 7 の 0 . 0 6 g を仕込み 5 0 で 2 時間攪拌し、固形分濃度 1 4 質量% の液状組成物 3 を得た。その後、液状組成物 1 の代わりに液状組成物 3 を用いた以外は例 1 と同様にして紫外線吸収層付きガラス物品 3 を得た。得られた紫外線吸収層付きガラス物品 3 の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を液状組成物 3、紫外線吸収層の組成とともに表 1 に示す。

20

【 0 1 7 1 】

(例 4)

例 3 と同様にして液状組成物 3 を調製した。液状組成物 1 の代わりに液状組成物 3 を用いた以外は、例 1 と同様にしてガラス基板の一方の主面に紫外線吸収層を形成させ室温まで冷却した。次いで、もう一方の主面に、液状組成物 1 の代わりに液状組成物 3 を用いた以外は、例 1 と同様にして紫外線吸収層を形成し、ガラス基板の両面に紫外線吸収層を備えるガラス物品 4 を得た。得られた紫外線吸収層付きガラス物品 4 の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 2 】

(例 5)

シリル化紫外線吸収剤 (R a 1) 溶液の 5 . 1 g、テトラエトキシシランの 6 . 1 g、中空シリカ粒子分散液の 5 5 . 2 g、ソルミックス A P - 1 の 2 0 . 8 g、純水の 8 . 0 g、S R - S E P の 0 . 5 g、酢酸の 4 . 2 g、B Y K - 3 0 7 の 0 . 0 6 g を仕込み 5 0 で 2 時間攪拌し固形分濃度 1 4 質量% の液状組成物 5 を得た。液状組成物 1 の代わりに液状組成物 5 を用いた以外は、例 1 と同様にして紫外線吸収層付きガラス物品 5 を得た。得られた紫外線吸収層付きガラス物品 5 の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を液状組成物 5、紫外線吸収層の組成とともに表 1 に示す。

30

【 0 1 7 3 】

(例 6)

シリル化紫外線吸収剤 (R a 1) 溶液の 1 2 . 8 g、テトラエトキシシランの 1 5 . 3 g、ソルミックス A P - 1 の 4 0 . 0 g、純水の 1 9 . 9 g、S R - S E P の 1 . 3 g、酢酸の 1 0 . 6 g、B Y K - 3 0 7 の 0 . 0 6 g を仕込み 5 0 で 2 時間攪拌し、固形分濃度 1 4 質量% の液状組成物 6 を得た。液状組成物 1 の代わりに液状組成物 6 を用いた以外は、例 1 と同様にして紫外線吸収層付きガラス物品 6 を得た。得られた紫外線吸収層付きガラス物品 6 の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を液状組成物 6、紫外線吸収層の組成とともに表 1 に示す。

40

【 0 1 7 4 】

(例 7)

シリル化紫外線吸収剤 (R a 1) 溶液の 1 2 . 8 g、テトラエトキシシランの 1 5 . 3 g、ソルミックス A P - 1 の 4 0 . 0 g、純水の 1 9 . 9 g、S R - S E P の 1 . 3 g、酢酸の 1 0 . 6 g、B Y K - 3 0 7 の 0 . 0 6 g を仕込み 5 0 で 2 時間攪拌し、固形分

50

濃度 14 質量%の液状組成物 7 - 1 を得た。

また、ソルミックス AP - 1 の 84.7 g、テトラエトキシシランの 1.87 g、中空シリカ粒子分散液の 10.5 g、10 質量%硝酸の 1.23 g、純水の 1.7 g を仕込み、50 で 2 時間攪拌しオーバーコート用液状組成物 7 - 2 を得た。

【0175】

その後、例 1 で用いたのと同様の表面を洗浄した高熱線吸収グリーンガラス（旭硝子社製、サイズ；10×10 mm、厚さ；3.5 mm）上に、スピコート法によって、液状組成物 7 - 1 を塗布し、大気中 100 で 30 分間乾燥させ、室温まで冷却後、さらに液状組成物 7 - 2 をスピコート法によって塗布し、大気中 200 で 30 分乾燥させ、紫外線吸収層の上にオーバーコート層を有する紫外線吸収層付きガラス物品 7 を得た。

10

【0176】

得られた紫外線吸収層付きガラス物品 7 の特性を例 1 と同様に評価した。評価結果を液状組成物 7 - 1、紫外線吸収層の組成とともに表 1 に示す。なお、紫外線吸収層付きガラス物品 7 における膜厚は、紫外線吸収層とオーバーコート層のそれぞれの膜厚である。また、表 1 の紫外線吸収層の屈折率および空隙率の欄には紫外線吸収層とオーバーコート層についてそれぞれ測定または算出した屈折率および空隙率を記載した。表 1 における例 7 の紫外線吸収層の欄において、「/」で区切られた前の値が紫外線吸収層の物性値であり、「/」で区切られた後ろの値がオーバーコート層の物性値である。

【0177】

【表 1】

20

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	
液状組成物の組成 (g)	(Ra)	シリル化紫外線吸収剤(Ra1)溶液	12.3	11.6	6.4	6.4	5.1	12.8	12.8
	(Rb)	テトラエトキシシラン	14.7	13.8	7.7	7.7	6.1	15.3	15.3
	(c)	シリカ	4.8	9.2	46.0	46.0	55.2	—	—
	溶剤	ソルミックス AP-1	37.9	36.8	24.0	24.0	20.8	40.0	40.0
		水	19.0	17.9	9.9	9.9	8.0	19.9	19.9
	(e)	SR-SEP	1.2	1.1	0.6	0.6	0.5	1.3	1.3
	酸	酢酸	10.2	9.5	5.3	5.3	4.2	10.6	10.6
	表面調整剤	BYK-307	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
液状組成物における固形分濃度[wt%]		14%	14%	14%	14%	14%	14%	14%	
紫外線吸収層組成	液状組成物の固形分組成[wt%]	(a) 紫外線吸収剤	43.3%	41.0%	22.8%	22.8%	18.2%	45.5%	45.5%
		(b) 酸化ケイ素マトリクス成分	42.6%	40.4%	22.4%	22.4%	17.9%	44.9%	44.9%
		(c) 中空粒子	5.0%	10.0%	49.8%	49.8%	59.8%	0.0%	0.0%
		(e) 可撓性成分	8.7%	8.2%	4.6%	4.6%	3.7%	9.2%	9.2%
		表面調整剤	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
紫外線吸収層形成面		片面	片面	片面	両面	片面	片面	片面	
オーバーコート層の有無		無	無	無	無	無	無	有(中空シリカ含有層)	
評価	紫外線吸収層	空隙率[%]	3%	5%	21%	21%	24%	0%	0%/26%
		屈折率(589nm)	1.54	1.52	1.41	1.41	1.38	1.56	1.56/1.24
		膜厚[μm]	4.0	4.0	3.9	3.9	4.0	3.8	3.85/0.15
	ガラス物品	Tv[%]	73.4	73.6	74.7	75.5	68.0	73.1	75.6
		Tuv[%]	0.25	0.25	0.59	0.10	0.7	0.18	0.15
		Rv[%]	7.8	7.8	6.8	5.5	3.9	8.1	5.6
		ヘイズ値(曇値)[%]	0.05	0.12	0.37	0.60	39.6	0.09	1.08
		耐摩耗性:曇値の増加量	3.5	3.4	2.1	2.3	0.6	3.2	表面剥離
		Tv差[%]= ガラス物品Tv(A)-ガラス素板Tv(G)	-0.2	0.0	1.1	1.1	-5.6	-0.5	2.0

30

40

【産業上の利用可能性】

【0178】

本発明のガラス物品は、優れた紫外線吸収性を有するとともに、高い可視光透過率を有する。よって、屋外用ガラス物品、例えば、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラス等への適用が可能である。

フロントページの続き

審査官 井上 政志

- (56)参考文献 特開2009-184882(JP,A)
特開2001-233611(JP,A)
国際公開第2012/086806(WO,A1)
国際公開第2012/137744(WO,A1)
国際公開第2011/142463(WO,A1)

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