

(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

(43) 国際公開日
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/143308 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 17/30 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C08G 77/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001143
- (22) 国際出願日: 2016年3月2日(02.03.2016)
- (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:
特願 2015-045342 2015年3月6日(06.03.2015) JP
特願 2015-087136 2015年4月21日(21.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 輝幸 (SASAKI, Teruyuki); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 慎也 (OKAMOTO, Shinya); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小川 良平 (OGAWA, Ryohei); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 神谷 和孝 (KAMITANI, Kazutaka); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田ブラザビル別館8階 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: TRANSPARENT ARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND FILM FORMING SOLUTION USED THEREFOR

(54) 発明の名称: 透明物品とその製造方法、及びそれに用いる膜形成溶液

(57) Abstract: Provided is a transparent article having excellent wear resistance, and on which an organic-inorganic composite film is formed and for which reduction in transparency due to long term use is suppressed. A film forming solution is prepared by: feeding into a container a silicon compound A such as tetraalkoxysilane, a silicon compound B such as a silane coupling agent, an ultraviolet absorbing agent which is an organic substance, an organic polymer, an acid having an acid dissociation constant of less than 1 and a boiling point of 130°C or less, and water; and mixing the same in the container. The film forming solution is then applied onto a surface of a transparent substrate. The transparent substrate onto which the film forming solution has been applied is dried to form the organic-inorganic composite film on the transparent substrate. As for the ultraviolet absorbing agent, only an ultraviolet absorbing agent that does not react with either the silicon compound A or silicon compound B is supplied into the container. The transparent substrate onto which the film forming solution has been applied is dried by being heated to a temperature of 130°C or higher.

(57) 要約: 耐摩耗性に優れ、長期使用による透明性の低下が抑制された、有機無機複合膜が形成された透明物品を提供する。テトラアルコキシシラン等のシリコン化合物Aと、シランカップリング剤等のシリコン化合物Bと、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が1未満でありかつ沸点が130°C以下である酸と、水とを容器に供給し容器内で混合して膜形成溶液を調製し、透明基体の表面に膜形成溶液を塗布し、膜形成溶液を塗布した透明基体を乾燥させて透明基体上に有機無機複合膜を形成する。紫外線吸収剤としては、シリコン化合物A及びシリコン化合物Bのいずれとも反応していない紫外線吸収剤のみを容器に供給する。膜形成溶液を塗布した透明基体は130°C以上に加熱して乾燥させる。

WO 2016/143308 A1

明 細 書

発明の名称：

透明物品とその製造方法、及びそれに用いる膜形成溶液

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス板に代表される透明基体と、その透明基体上に形成された、紫外線吸収剤を含む有機無機複合膜とを含む透明物品に関する。

背景技術

[0002] ゾルゲル法は、金属の有機又は無機化合物の溶液を出発原料とし、溶液中の化合物の加水分解反応及び縮重合反応によって、溶液を金属の酸化物又は水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらにゲル化させて固化し、このゲルを必要に応じて加熱して酸化物固体を得る方法である。ゾルゲル法により、透明基体上に無機成分と有機成分とを複合させた膜を形成する技術が知られている。ゾルゲル法は、低温での成膜を特徴とするため、有機物を含む有機無機複合膜の成膜を可能とする。

[0003] 車両用窓ガラスとして、有機物として紫外線吸収剤を含む有機無機複合膜が形成されたガラス板が使用されている。車両用窓ガラスには、可視光を透過させながら紫外光を遮蔽することが要求される。また、車両用窓ガラスに形成される被膜には、耐摩耗性に優れていることに加え、長期使用の後にも特性の劣化がないことも要求される。車両用窓ガラスの周縁部には不透明のセラミック遮蔽層が形成されることがある。セラミック遮蔽層は、セラミックペーストを塗布し、高温で焼成することにより形成される。高温で焼成する際の有機物の分解を避けるために、有機無機複合膜は、予めセラミック遮蔽層を形成したガラス板の表面にゾルゲル法により成膜される。

[0004] 特許文献1には、エポキシ基含有オルガノオキシシラン化合物に由来する成分（a）、第4級アンモニウム塩の存在下に水酸基含有ベンゾフェノン系化合物とエポキシ基含有オルガノオキシシラン化合物とを反応させて得られたオルガノオキシシラン化合物（b）、及び（a）、（b）以外のオルガノ

オキシシラン化合物（c）を含有する、紫外線遮蔽能を有する膜を形成するための溶液が開示されている。特許文献1では、成分（b）を得るために、紫外線吸収剤であるベンゾフェノン系化合物1モルに対し、シランカップリング剤であるエポキシ基含有オルガノオキシシラン化合物1.0～3.0モルを反応させること、すなわち紫外線吸収剤の全量を予めシリル化しておくことが推奨されている（段落0031）。特許文献1によると、シランカップリング剤と反応させてシリル化した紫外線吸収剤を含む溶液から形成した有機無機複合膜は、耐摩耗性に優れ、長期使用による紫外線吸収能の低下が抑制されるものとなる。

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] しかし、特許文献1に開示された製法を実施するためには、紫外線吸収剤とシランカップリング剤とを反応させて成分（b）を予め作製しておく必要があることから、有機無機複合膜を形成するための溶液（膜形成溶液）は、少なくとも2段階に分けて膜の構成成分を混合し、反応させて調製しなければならない。

[0007] 以上の状況に鑑み、本発明は、耐摩耗性に優れ、長期使用による特性の低下が抑制された、有機無機複合膜を含む透明物品の製造に適し、煩雑な工程を必要としない製造方法を提供することを目的とする。本発明の別の目的は、耐摩耗性に優れ、長期使用による特性の低下が抑制された、有機無機複合膜を含む透明物品の提供にある。本発明のさらに別の目的は、当該有機無機複合膜の形成に適した膜形成溶液の提供にある。

課題を解決するための手段

[0008] 長期使用による有機無機複合膜の透明性の低下は、有機無機複合膜に残存

する触媒、より具体的には膜形成溶液に含まれる加水分解触媒が膜中に残存することによって顕著になることが見出された。加水分解触媒の膜中の残存を抑制すると共に膜形成溶液に適切な構成成分を含ませることにより、予め紫外線吸収剤をシランカップリング剤と反応させる予備工程を実施することなく、長期使用による特性の低下を抑制することが可能となる。

[0009] 本発明は、

透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含む透明物品の製造方法であって、

少なくとも、下記式（１）で示されるシリコン化合物Ａと、下記式（２）で示されるシリコン化合物Ｂと、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が１未満でありかつ沸点が１３０℃以下である酸と、水と、を容器に供給し前記容器内で混合して膜形成溶液を調製する工程と、

前記透明基体の表面に前記膜形成溶液を塗布する工程と、

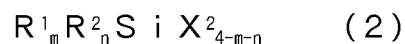
前記膜形成溶液を塗布した前記透明基体を乾燥させて前記透明基体上に有機無機複合膜を形成する工程と、を含み、

前記紫外線吸収剤として、前記シリコン化合物Ａ及び前記シリコン化合物Ｂのいずれとも反応していない紫外線吸収剤のみを前記容器に供給し、

前記膜形成溶液を塗布した前記透明基体を１３０℃以上に加熱して乾燥させて前記有機無機複合膜を形成する、透明物品の製造方法、を提供する。



[X¹は加水分解性官能基又はハロゲン原子である。]



[R¹は反応性官能基を有する有機基であり、R²は反応性官能基を有しない有機基であり、X²は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、mは０以上２以下の整数であり、nは０以上２以下の整数であり、m+nは１以上２以下である。]

[0010] また、本発明は、

透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含み、

前記有機無機複合膜が、少なくとも、上記式（１）で示されるシリコン化合物Ａと、上記式（２）で示されるシリコン化合物Ｂと、有機物であると共に、前記シリコン化合物Ａ及び前記シリコン化合物Ｂのいずれとも反応していない紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、を含む構成成分を反応させて得られた反応生成物を含み、

温度５０℃、相対湿度９５％の環境下に５００時間放置する試験の前後におけるヘイズ率の差が１．０％以下である、透明物品、を提供する。

[0011] また、本発明は、

透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含み、

前記有機無機複合膜が、少なくとも、上記式（１）で示されるシリコン化合物Ａと、上記式（２）で示されるシリコン化合物Ｂと、有機物であると共に、前記シリコン化合物Ａ及び前記シリコン化合物Ｂのいずれとも反応していない紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、を含む構成成分を反応させて得られた反応生成物を含み、

温度５０℃、相対湿度９５％の環境下に５００時間放置した後のヘイズ率が１．０％以下である、透明物品、を提供する。

[0012] また、本発明は、

少なくとも、上記式（１）で示されるシリコン化合物Ａと、上記式（２）で示されるシリコン化合物Ｂと、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が１未満でありかつ沸点が１３０℃以下である酸と、水と、を容器に供給し前記容器内で混合して調製した、有機無機複合膜を形成するための膜形成溶液、を提供する。ただし、前記紫外線吸収剤としては、前記シリコン化合物Ａ及び前記シリコン化合物Ｂのいずれとも反応していない紫外線吸収剤のみを前記容器に供給する。

発明の効果

[0013] 本発明の製造方法によれば、有機無機複合膜の膜形成溶液を多段階の混合及び反応により調製する必要がない。また、この製造方法では、膜形成溶液に、シリコン化合物Ａと共に、シリコン化合物Ｂ及び有機ポリマーを添加し

、加水分解触媒として容易に除去できる酸を用いてこの酸の除去に適した温度で膜形成溶液を乾燥させている。この製造方法は、耐摩耗性に優れ、長期使用による特性の低下、特に透明性の低下が抑制された、有機無機複合膜を含む透明物品の製造に適している。また、本発明によれば、この製造方法により提供が可能となった透明物品と、この製造方法の実施に適した膜形成溶液を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明による透明物品の一形態として、セラミック遮蔽層が形成された車両用窓ガラスを示す平面図である。

[図2]図1に示した車両用窓ガラスの断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0016] まず、有機無機複合膜を形成するための膜形成溶液を構成する各構成成分と、膜形成溶液の調製方法について、以下に説明する。

[0017] [シリコン化合物A]

シリコン化合物Aは、式(1)で示される化合物である。



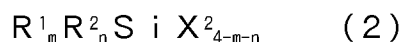
式(1)において、X¹は加水分解性官能基又はハロゲン原子である。加水分解性官能基は、加水分解触媒により加水分解される官能基であって、例えば、アルコキシ基、アセトキシ基及びアルケニルオキシ基から選ばれる少なくとも1種である。例示した加水分解性官能基は、いずれも加水分解によりヒドロキシ基へと変化する。好ましい加水分解性官能基はアルコキシ基である。アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基)を例示できる。ハロゲン原子は、例えば塩素及び臭素、好ましくは塩素である。

[0018] 好ましいシリコン化合物Aとしては、テトラアルコキシシラン、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、テトライソプロポキシ

シランを例示できる。シリコン化合物Aに代えて、あるいはこれと共に、予めシリコン化合物Aを少なくとも部分的に加水分解した化合物、又はシリコン化合物を少なくとも部分的に加水分解し、さらに重縮合した化合物を用いることもできる。シリコン化合物Aの加水分解物等は市販品として入手可能である。

[0019] [シリコン化合物B]

シリコン化合物Bは、式(2)で示される化合物である。



式(2)において、 R^1 は反応性官能基を有する有機基であり、 R^2 は反応性官能基を有しない有機基であり、 X^2 は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、 m は0以上2以下の整数であり、 n は0以上2以下の整数であり、 $m + n$ は1以上2以下である。

[0020] 反応性官能基は、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種である。エポキシ基は、グリシジル基、特にオキシグリシジル基の一部であってもよい。アミノ基は、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のいずれであってもよい。好ましい反応性官能基は、エポキシ基及びアミノ基、特にエポキシ基である。反応性官能基を有する有機基は、例えば有機基自体が反応性官能基(例えばビニル基)であってもよく、また例えば反応性官能基により少なくとも1つの水素原子が置換された脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖アルキル基及び炭素数3～10の分岐を有するアルキル基を例示できる。芳香族炭化水素基としてはフェニル基を例示できる。

[0021] 反応性官能基を有しない有機基は、例えば、脂肪族又は芳香族の炭化水素基である。脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖アルキル基及び炭素数3～10の分岐を有するアルキル基を例示できる。芳香族炭化水素基としてはフェニル基を例示できる。

[0022] X^2 は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、 X^2 の具体例は X^1 の具体例と同じである。

[0023] m は1又は2であってもよく、好ましい n は0又は1であってもよく、 $m + n$ は1又は2であってもよい。

[0024] シリコン化合物Bは、式(2)における m が1又は2であって n が0又は1であるシリコン化合物B1を含んでいてもよい。シリコン化合物B1としては、ビニルトリエトキシシラン、 p -スチリルトリメトキシシラン、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、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを例示できる。シリコン化合物B1は、いわゆるシランカップリング剤である。シリコン化合物B1は、 R^1 に含まれる反応性官能基として、エポキシ基を有することが好ましい。

[0025] シリコン化合物Bは、式(2)における m が0であって(反応性官能基を有する有機基 R^1 を含まない)、 n が1又は2であるシリコン化合物B2を含んでいてもよい。好ましいシリコン化合物B2としては、フェニル基を有するシリコンアルコキシド、具体的には、フェニルトリエトキシシランを例示できる。

[0026] [紫外線吸収剤]

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール化合物[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', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等]、ベンゾフェノン化合物[2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、

5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等]、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物[2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-*s*-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-*s*-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-*s*-トリアジン等]及びシアノアクリレート化合物[エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレート等]等を使用できる。また、紫外線吸収剤は、ポリメチン化合物、イミダゾリン化合物、クマリン化合物、ナフタルイミド化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物、イソインドリノン化合物、キノフタロン化合物及びキノリン化合物、チオフェン化合物、スチルベンゼン化合物、ナフタレン化合物及びベンズイミダゾール化合物から選ばれる少なくとも1種の有機色素であってもよい。紫外線吸収剤のうち好ましいのは、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物及びシアノアクリレート化合物から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましいのは、ベンゾフェノン化合物である。紫外線吸収剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] 紫外線吸収剤は、アミノ基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種、特にヒドロキシル基、を分子内に有することが好ましく、特に2以上のヒドロキシル基を1つの分子内に有していることが好ましい。ここでも、アミノ基は、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のいずれであってもよい。紫外線吸収剤は、ヒドロキシル基が2個以上結合したベンゼン骨格を有していてもよい。

[0028] 紫外線吸収剤は、予めシリコン化合物B 1等のシリコン化合物と反応させてシリル化しておく必要はなく、市販されている製品をそのまま使用すればよい。このため、本実施形態では、分子内にケイ素原子を含まない紫外線吸収剤をそのまま膜形成溶液の調製に用いることができる。紫外線吸収剤のシ

リル化は、紫外線吸収剤のブリードアウトの抑制に有効であるが、そのための予備工程を要する。本実施形態では、紫外線吸収剤は、膜形成溶液において、通常、紫外線吸収剤との反応又は分子間相互作用が可能なその他の成分、具体的にはシリコン化合物A、シリコン化合物B、有機ポリマー等と反応したり、分子間相互作用する。この反応又は分子間相互作用は競争的に生じる。ここで、反応の例としては、共有結合やイオン結合が形成される反応を挙げることができる。分子間相互作用の例としては、水素結合や $\pi-\pi$ 相互作用を挙げることができる。したがって、膜形成溶液がシリコン化合物B 1（シランカップリング剤）を含んでいたとしても、紫外線吸収剤は、その全量がシリコン化合物B 1と反応したり分子間相互作用することではなく、通常、その少なくとも一部がシリコン化合物A、シリコン化合物B（ただしシリコン化合物B 1を除く）及び有機ポリマーから選ばれる少なくとも1つと反応したり分子間相互作用する。この反応又は分子間相互作用は、シリコン化合物B 1との反応と同様、紫外線吸収剤を膜中に固定することによってブリードアウトの抑制に寄与する。

[0029] [有機ポリマー]

有機ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン樹脂、デンプン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステルポリオール、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリカプロラクトンポリオール、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリアルキレングリコール系樹脂等が知られている。本実施形態において好ましい有機ポリマーは、分子内にエポキシ基を有する有機ポリマーである。ただし、この有機ポリマーは、膜形成溶液又は有機無機複合膜中において、少なくとも一部の、場合によってはすべてのエポキシ基が開環して生成した有機ポリマーとして存在する。別の好ましい有機ポリマーとしては、シラノール基やフェノール性ヒドロキシル基と水素結合が可能な極性基（カルボニル基、ヒドロキシル基、フェノール性ヒドロキシル基等）を含む有機ポリマーが例示できる。この中で

も特に好ましい有機ポリマーは、ポリアルキレングリコール系樹脂である。ポリアルキレングリコール系樹脂としては、グリコール類であるポリエーテルや、ポリエーテルの誘導体が例示でき、これらのポリマーの例として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールジメタクリレートを挙げることができる。ポリアルキレングリコール系樹脂を用いると、有機無機複合膜中に異物が発生することを効果的に抑制することができ、また膜形成溶液塗布後の乾燥温度が低い場合にも耐摩耗性の高い膜を得ることができる。さらに別の好ましい有機ポリマーとして、紫外線吸収剤の芳香環と $\pi-\pi$ 相互作用することができる有機基（フェニル基、共役二重結合を有するアルケニル基等）を含む有機ポリマーが例示でき、このポリマーの例として、ビスフェノールポリオールを挙げることができる。有機ポリマーは、エタノール及び／又は水に溶解する有機ポリマーが好ましい。なお、エタノール（水）に溶解するか否かは、25℃のエタノール（水）100gに、有機ポリマーが1g以上溶解するか否かによって判断する。有機ポリマーには、紫外線吸収能が要求されないため、有機ポリマーは、紫外線吸収剤に該当しない化合物、具体的には上記に列挙したベンゾトリアゾール化合物からシアノアクリレート化合物までの化合物及び有機色素には該当しないものを用いるとよい。エポキシ基を有する有機ポリマーの分子中平均エポキシ基数は2～10であってもよい。

[0030] エポキシ基を有する有機ポリマーとしては、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、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を例示できる。エポキシ基を有する有機ポリマーは、脂肪族ポリエポキシド、芳香族ポリエポキシドのいずれであってもよいが、脂肪族ポリエポキシドが好ましい。好ましいエポキシ基を有する有機ポリマーは、ポリグリシジルエーテル化合物、特に脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物である。ポリグリシジルエーテル化合物は、ヒドロキシル基を2個以上有するアルコールのグリシジルエーテルが好ましい。なお、アルコールは、脂肪族アルコール、脂環式アルコール又は糖アルコールが好ましい。

[0031] ヒドロキシル基を2個以上有するアルコールのグリシジルエーテルとしては、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、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルを例示できる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] これらのうちでも、有機無機複合膜の耐摩耗性の点から、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、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の3個以上のヒドロキシル基を有する脂肪族ポリオールの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。

[0033] 有機ポリマーは、同じく有機物である紫外線吸収剤との高い親和性を通じて紫外線吸収剤の分散性の向上に寄与してブリードアウトを抑制する成分であり、膜の柔軟性が向上し、膜厚が厚い場合であっても膜にクラックを生じにくくすると共に、膜の耐摩耗性の向上にも寄与する成分である。また、特にエポキシ基を有する有機ポリマーは、透明基体の反応性が低い表面に形成された膜の密着性の向上にも寄与する成分である。

[0034] [酸]

酸は、酸解離定数が1未満でありかつ沸点が130℃以下であり、無機酸であっても有機酸であってもよい。無機酸としては、塩酸、硝酸、臭化水素酸及びヨウ化水素酸から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、好ましくは塩酸及び硝酸である。これらの揮発性の酸は、硫酸、リン酸に代表される不揮発性の無機酸と比較して、加熱による除去が容易である。

[0035] 有機酸としては、例えばトリフルオロ酢酸（ pK_a ：0.23、沸点：7

2. 4℃) が挙げられる。沸点が低い有機酸は、揮発性の無機酸と同様、加熱による除去が容易である。無機酸、有機酸のいずれであっても、本実施形態においては、乾燥工程において除去が容易な酸が加水分解触媒として用いられる。膜に残存する加水分解触媒由来の成分は、長期使用後の膜の透明性を損なう要因となりうる。

[0036] よく知られているとおり、酸の化学式を $[HA]$ とすると、酸の pK_a は、以下の式から算出される。

$$pK_a = -\log \{ [H_3O^+] [A^-] / [HA] \}$$

式中、 $[H_3O^+]$ は酸の水溶液中の水素イオン濃度 (mol/L)、 $[A^-]$ は酸の水溶液中の塩基濃度 (mol/L)、 $[HA]$ は HA の水溶液中の濃度 (mol/L) を表す。なお、 HA の酸性基から酸が多段階に解離する場合、 pK_a は第一段目の酸解離定数を意味する。

[0037] pK_a が 1 未満である酸を用いると、 pK_a が相対的に高い酸を加水分解触媒として用いた場合よりも、より緻密な有機無機複合膜を得ることが容易となる。膜の緻密性の向上により膜の耐摩耗性は向上する。

[0038] 酸の沸点は、好ましくは $100^\circ C$ 以下であり、 $80^\circ C$ 以下であってもよい。

[0039] 酸は、塩酸、硝酸及びトリフルオロ酢酸から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

[0040] 膜形成溶液は、赤外線吸収剤を含んでいてもよい。赤外線吸収剤としては、例えば、ポリメチン化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ナフトキノン化合物、アントラキノン化合物、ジチオール化合物、インモニウム化合物、ジイモニウム化合物、アミニウム化合物、ピリリウム化合物、セリリウム化合物、スクワリリウム化合物、ベンゼンジチオール金属錯体アニオンとシアニン色素カチオンとの対イオン結合体等の有機系赤外線吸収剤；酸化タングステン、酸化錫、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化鉛、酸化

ビスマス、酸化ランタン、酸化タングステン、インジウム錫酸化物、アンチモン錫酸化物、フッ素ドーパ酸化錫等の無機系赤外線吸収剤；等が挙げられる。赤外線吸収剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。赤外線吸収剤は、好ましくはインジウム錫酸化物、アンチモン錫酸化物及びフッ素ドーパ酸化錫から選ばれる少なくとも1種である。

[0041] 膜形成溶液は、無機酸化物微粒子を含んでいてもよい。無機酸化物微粒子を構成する無機酸化物は、例えば、Si、Ti、Zr、Ta、Nb、Nd、La、Ce及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物であり、好ましくはシリカ微粒子である。シリカ微粒子は、例えば、コロイダルシリカを添加することにより膜形成溶液に導入できる。無機酸化物微粒子は、有機無機複合膜に加えられた応力を、有機無機複合膜を支持する基体に伝達する作用に優れ、硬度も高い。したがって、無機酸化物微粒子の添加は、有機無機複合膜の耐摩耗性を向上させる観点から有利である。

[0042] 膜形成溶液には、構成成分中の有機物の溶解性を高めるために有機溶媒を加えることが好ましい。有機溶媒としては、水と任意の比率で混合する溶媒が好ましく、特に炭素数が1～3の低級アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール）が好適である。

[0043] 膜形成溶液には、その他の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、有機無機複合膜の外観や紫外線吸収剤の分散性を改善する機能を有する界面活性剤が挙げられる。添加剤として、レベリング剤、消泡剤、防腐剤等を加えてもよい。

[0044] 式（1）により示されるシリコン化合物Aの加水分解物が縮重合することにより生成する成分CAは SiO_2 である。式（2）により示されるシリコン化合物Bの加水分解物が縮重合することにより生成する成分CBは、 $[\text{R}^1_m \text{R}^2_n \text{SiO}_{(4-m-n)/2}]$ により示すことができる。成分CBには、シリコン化合物B1の加水分解物が縮重合することにより生成する成分CB1と、シリコン化合物B2の加水分解物が縮重合することにより生成する成分CB2が含まれる。ここで、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は、上記で述べたとおりである。

- [0045] 成分C Aと成分C Bとの合計質量 r に対する成分C Aの合計質量 p の比 (p/r) は、0.1以上0.8未満が好ましく、0.35以上0.48以下がより好ましく、0.40以上0.48以下であってもよい。成分C Aと成分C Bとの合計質量 r に対する成分C Bの合計質量 q の比 (q/r) は、0.2を超え0.9以下が好ましく、0.52以上0.65以下がより好ましく、0.52以上0.60以下であってもよい。また、成分C Aと成分C Bとの合計質量 r に対する成分C B 1の質量 c の比 (c/r) は、0以上0.9以下であってもよい。また、成分C Aと成分C Bとの合計質量 r に対する成分C B 2の質量 d の比 (d/r) は、0以上0.4以下であってもよい。
- [0046] また、成分C Aと成分C Bとの合計質量 r に対する有機ポリマーの質量 s の比 (s/r) は、0.001以上1以下が好ましく、0.001以上0.8以下がより好ましく、0.001以上0.6以下であってもよい。
- [0047] 以上の比 (p/r)、(q/r)、(c/r)、(d/r) 及び (s/r) がすべて望ましい範囲となるように、膜形成溶液を調製することが好ましい。また、紫外線吸収剤は、形成された有機無機複合膜における含有率が0.5～40質量%となるように、膜形成溶液に含ませることが好ましく、さらに好ましいのは、10～40質量%である。また、成分C Aと成分C Bとの合計質量 r に対する紫外線吸収剤の質量 e の比 (e/r) は、0.005以上0.7以下であってもよい。
- [0048] 膜形成溶液中の酸の好ましい含有率は、膜形成溶液の質量に対して、0.001～1質量%、より好ましくは0.001～0.6質量%である。
- [0049] 膜形成溶液中の水のモル数は、膜形成溶液に含まれるシリコン原子の総モル数に対して、好ましくは1.5倍以下、より好ましくは4～1.2倍、例えば4～1.0倍である。水のモル数を過大とせず上記程度に抑えると、透明な膜を得ることが容易となる。また、水のモル数を過少とせず少なくとも上記程度を確保すると、より緻密で高い耐摩耗性を有する膜を得ることが容易になる。
- [0050] 膜形成溶液を調製する方法は、特に制限はないが、1つの容器、例えば攪

拌装置を備えた混合槽に、上述した各構成成分を順序に制限なく順次供給し、攪拌することによって実施するとよい。容器内には、紫外線吸収剤として、シリコン化合物A、シリコン化合物Bのいずれとも反応していない紫外線吸収剤のみが供給される。言い換えると、紫外線吸収剤は、その全量が、シリコン化合物A及びシリコン化合物Bを用いたシリル化処理を受けることなく容器に供給される。また、本実施形態では、好ましくは、容器内に、加水分解触媒として、酸解離定数が1未満でありかつ沸点が130℃以下である酸のみが供給される。

[0051] 次に、膜形成溶液を塗布する透明基体について、以下に説明する。

[0052] [透明基体]

透明基体としては、その種類及び形状を問わず、ガラス板、樹脂板等を用いることができる。透明基体は、例えば車両用窓ガラスとして用いるために、表面の周縁部にセラミック遮蔽層が形成されたガラス板（セラミック遮蔽層つきガラス板）である。ただし、透明基体は、セラミック遮蔽層を有しないガラス板であってもよい。セラミック遮蔽層を有しないガラス板も、ドアガラス等として車両用窓ガラスとして使用されている。なお、セラミック遮蔽層つきガラス板も、ガラス板の表面のすべての領域がセラミック遮蔽層で覆われていない限り、透明基体である。これから明らかなように、本明細書において、「透明基体」は、その表面の少なくとも一部に透明な領域が存在する基体を意味する（「透明物品」も同義である）。

[0053] 透明基体の大きさは、特に制限されないが、互いに直交する2方向をどのように設定しても、その2方向に沿って測定した最大長さがともに30cmを超える程度、場合によっては40cm以上となる程度の大きさを有していてもよい。

[0054] (ガラス板)

ガラス板は、例えば、車両用、建築用及び産業用の各分野で最も一般に用いられているフロート板ガラスであってよい。ガラス板は、グリーン、ブロンズ等に着色されていてもよく、強化ガラス、合わせガラス、複層ガラス等

へと処理又は加工されていてもよい。ガラス板の主面の形状も、平面、曲面のいずれであってもよい。ガラス板の板厚は、例えば1～12mmであり、建築用としては3～10mmが、車両用としては1～5mmがそれぞれ好適である。

[0055] (樹脂板)

樹脂板としては、ポリメチルメタクリレート板に代表されるアクリル樹脂板、ポリカーボネート樹脂板等が適している。樹脂板の板厚は、2～8mmが適切であり、3～6mmが好適である。樹脂板の表面には、有機無機複合膜との密着性を向上させるための表面処理を施してもよい。樹脂板の表面処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理等の酸化処理、及びサンドブラスト法、溶剤処理法等の凹凸化処理を挙げることができる。これらの処理の中では、効果及び操作性の観点からコロナ放電処理が好ましい。

[0056] (セラミック遮蔽層つきガラス板)

車両の意匠性の向上のために、車両用窓ガラスの周縁部にはセラミック遮蔽層が形成されることがある。セラミック遮蔽層は、窓ガラスを車両本体に接合する接着剤、発泡材等の樹脂材料の紫外線による劣化を防止する役割も担っている。セラミック遮蔽層は、セラミックペーストを塗布し、高温で焼成することにより形成される。図1に示すように、セラミック遮蔽層つきガラス板を用いて製造した透明物品1の表面には、セラミック遮蔽層が形成された遮蔽領域12と、遮蔽領域によって囲まれた透明領域11とが存在する。

[0057] セラミック遮蔽層の表面は、ガラス板の表面よりも、単位面積あたりの水酸基の数が少ない。このため、ガラス板の表面が露出している透明領域と共にセラミック遮蔽層の表面にまで有機無機複合膜を形成すると、セラミック遮蔽層の表面から有機無機複合膜が剥がれることがあった。透明領域とは異なり、セラミック遮蔽層が形成された遮蔽領域では光線及び視界がもとより遮蔽されている。このため、有機無機複合膜が剥がれることによる機能の損

失又は低下が遮蔽領域において問題となることはない。しかし、有機無機複合膜の部分的な剥離は、窓ガラスに外観上の問題を生じさせる。

[0058] 以上の事情から、有機無機複合膜を形成すべきガラス板の表面にセラミック遮蔽層が存在する場合は、マスキングテープを用いてセラミック遮蔽層をマスキングした後に透明領域のみに塗布液が塗布されている。マスキングテープの貼り付け作業の必要性は、有機無機複合膜を成膜する際の量産性を大きく損なっている。マスキングテープを用いてセラミック遮蔽層をマスキングすることなく有機無機複合膜を成膜するためには、セラミック遮蔽層からの有機無機複合膜の剥離を抑制することが望まれる。

[0059] 本発明による膜形成溶液から形成された有機無機複合膜は、セラミック遮蔽層の表面からの膜剥離の抑制にも有効であることが見出された。したがって、本実施形態では、透明基体として、セラミック遮蔽層が形成されたガラス板が用いられ、セラミック遮蔽層が形成された遮蔽領域とセラミック遮蔽層が形成されていない透明領域とに膜形成溶液が塗布される。こうして得られた透明物品 1 は、図 2 に示すように、ガラス板 2 1 の周縁部に予め形成されたセラミック遮蔽層 2 2 の表面と、セラミック遮蔽層 2 2 が形成されておらずガラス板 2 1 が露出した表面との両方に、有機無機複合膜 2 3 が形成されたものとなる。

[0060] [塗布工程及び乾燥工程]

膜形成溶液の塗布は、従来から知られている方法、例えば、フローコート法、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、メニスカスコート法、ダイコート法等を用いて実施することができる。

[0061] 膜形成溶液を塗布する工程では、雰囲気相対湿度 (RH) を 40%未満、さらには 30%以下に保持することが好ましい。相対湿度を低く保持すると、塗布した膜が雰囲気から水分を過剰に吸収することを防止できる。雰囲気から水分が多量に吸収されると、膜のマトリックス内に入り込んで残存した水が、膜の強度を低下させるおそれがある。

[0062] 膜形成溶液を塗布した後に透明基体を乾燥させる温度は、130℃以上で

あり、好ましくは 160°C 以上であり、より好ましくは 170°C 以上であり、場合によっては 180°C 以上であってもよい。また、この乾燥温度は、紫外線吸収剤、有機ポリマー等の分解を避ける観点から、 300°C 以下、特に 250°C 以下、場合によっては 200°C 以下が好ましい。

[0063] 乾燥工程は、風乾工程と、加熱を伴う加熱乾燥工程とを含むことが好ましい。風乾工程は、相対湿度を 40% 未満、さらには 30% 以下に保持した雰囲気中に膜形成溶液を曝すことにより、実施するとよい。風乾工程は、非加熱工程として室温で実施できる。加熱乾燥工程では、シリコン化合物A、シリコン化合物Bの加水分解物等に含まれるシラノール基と、透明基体上に存在する水酸基とが関与する脱水反応が進行し、シリコン原子と酸素原子とからなるマトリックス構造（Si-O結合のネットワーク）が発達することにより、透明基体上に有機無機複合膜が固定される。

[0064] [透明物品]

本実施形態により得られる透明物品は、透明基体と、透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含む。有機無機複合膜は単層膜である。有機無機複合膜の膜厚は、要求される性能に応じて適宜調整すればよいが、例えば $1\sim 15\mu\text{m}$ であり、好ましくは $2\sim 12\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 10\mu\text{m}$ である。

[0065] 有機無機複合膜は、式（1）で示されるシリコン化合物Aと、式（2）で示されるシリコン化合物Bと、有機物であると共に、シリコン化合物A及びシリコン化合物Bのいずれとも反応していない紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、を含む構成成分を反応させて得られた反応生成物を含む。構成成分は、その他の成分をさらに含んでもよい。本実施形態では、紫外線吸収剤のシリル化反応は、その他の反応、例えば紫外線吸収剤と有機ポリマーとの反応と競争的に進行する。したがって、構成成分にシリコン化合物B1（シランカップリング剤）が含まれていたとしても、反応生成物において、紫外線吸収剤は、その全量がシリコン化合物B1と反応せず、通常、その少なくとも一部がシリコン化合物A、シリコン化合物B（ただしシリコン化合物B

1を除く)及び有機ポリマーから選ばれる少なくとも1つと反応する。

[0066] 本実施形態による透明物品は、成膜直後に高い透明性を有しており、ヘイズ率が好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.8%以下、特に好ましくは0.6%以下、最も好ましくは0.3%以下の特性を有している。本実施形態による透明物品は、長期使用後にも透明性の低下が抑制されたものとなり、温度50℃、相対湿度95%の環境下に500時間放置する試験の前後におけるヘイズ率の差が1.0%以下、好ましくは0.7%以下、より好ましくは0.5%以下、特に好ましくは0.2%以下である。また、温度50℃、相対湿度95%の環境下に500時間放置した後のヘイズ率が好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.8%以下、特に好ましくは0.6%以下、最も好ましくは0.3%以下の特性を有している。

[0067] また、本実施形態による透明物品は、成膜直後に高い透明性を有しているのみならず、長期使用後にも紫外線吸収能の低下が抑制されたものとなる。本実施形態による透明物品は、ISO 9050 (2003年度版)に従って算出した紫外線透過率 T_{uv380} が好ましくは2.0%以下、より好ましくは1.0%以下、場合によっては0.5%以下の特性を有する。本実施形態による透明物品は、ISO 13837 (convention A)に従って算出した紫外線透過率 T_{uv400} が好ましくは5.0%以下、より好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.7%以下、場合によっては0.5%以下の特性を有する。本実施形態による透明物品は、紫外長波長域の光線の遮蔽能にも優れたものとなりうる。本実施形態による透明物品の紫外線透過率 T_{uv380} 及び紫外線透過率 T_{uv400} は、本実施形態による透明物品を温度50℃、相対湿度95%の環境下に500時間放置した後も上記範囲内に維持されている。

[0068] 本実施形態による透明物品は、有機無機複合膜が赤外線遮蔽剤をさらに含むことによって優れた赤外線遮蔽性を有する。本実施形態による透明物品は、波長1500nmにおける光線透過率が30%以下、場合によっては25%以下という、優れた赤外線遮蔽性を有する。

- [0069] 本実施形態による透明物品は、ISO 9050（2003年度版）に従って算出した可視光線透過率 T_{vis} が好ましくは70.0%以上、より好ましくは71.0%以上の特性を有しうる。
- [0070] 本実施形態による透明物品は、透過色についての色度に関し、JIS Z 8701（1995年度版）に従って算出したC光源における主波長（ λ_d ）が好ましくは565nm以下、より好ましくは562nm以下、さらに好ましくは560nm以下、特に好ましくは558nm以下、場合によっては555nm以下の特性を有しうる。 λ_d が上記の範囲であれば、透明物品に黄色みがほとんど感じられない、又は黄色みを感じる場合でも好感が持てる色度を有する。また、本実施形態による透明物品は、 λ_d が上記の範囲であり、かつISO 9050（2003年度版）に従って算出した可視光線透過率 T_{vis} が好ましくは70.0%以上、より好ましくは71.0%以上の特性を有しうる。
- [0071] 本実施形態による透明物品は、透過色についての色度に関し、JIS Z 8701（1995年度版）に従って算出したC光源における刺激純度（ P_e ）が好ましくは13%以下、より好ましくは11%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは9%以下、場合によっては好ましくは6%以下の特性を有しうる。 P_e が上記の範囲であれば、透明物品に黄色みがほとんど感じられない、又は黄色みを感じる場合でも好感が持てる色度を有する。また、本実施形態による透明物品は、 P_e が上記の範囲であり、かつISO 9050（2003年度版）に従って算出した可視光線透過率 T_{vis} が好ましくは70.0%以上、より好ましくは71.0%以上の特性を有しうる。
- [0072] 本実施形態による透明物品は、優れた耐摩耗性を有するものとなる。有機無機複合膜の表面に対して、日本工業規格（JIS）R 3212に規定されたテーパー摩耗試験を実施した後に、当該試験を適用した部分において、剥離が認められず、かつヘイズ率が5%以下となる優れた特性を有しうる。当該試験を適用した部分におけるヘイズ率は、好ましくは4%以下、特に好

ましくは3%以下、最も好ましくは2%以下である。

[0073] 本実施形態による透明物品は、セラミック遮蔽層つきガラス板を透明基体として用いたときにも、セラミック遮蔽層の表面に形成した有機無機複合膜について、優れた耐摩耗性を示すものとなりうる。具体的には、セラミック遮蔽層の表面に形成した有機無機複合膜に上記テーパー摩耗試験を実施した後も、当該試験を適用した部分において、剥離が認められない程度に優れた耐摩耗性を実現することが可能である。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限を受けるものではない。

[0075] <実施例1～23及び比較例1～5>

表1に示す各成分を攪拌装置及び温度調節機能を備えた混合槽に投入し、20℃で攪拌することにより、それぞれ有機無機複合膜を形成するための膜形成溶液を調製した。次いで、UVカットグリーンガラス〔厚さ3.1mm、日本板硝子製〕を表1に示す寸法に切断して洗浄し、このガラス板に20℃、30%RHの環境下で、膜形成溶液をフローコート法により塗布した。同環境下で5分間乾燥させた後、膜形成溶液を塗布したガラス板の温度が表1に示す温度になるようにして乾燥を実施し、透明物品を作製した。

[0076]

[表1]

有機無機複合膜の形成溶液																				乾燥温度 (°C)	透明基体 寸法 (mm)	有機無 機複合 膜厚 (μm)
紫外線 吸収剤	有機 ポリマーA	有機 ポリマーB	シリコン 化合物 A	シリコン 化合物 B1	シリコン 化合物 B2	トリメチル 酢酸	酸				水	エタノール	界面活性剤		赤外線 吸収剤	q/r	s/r					
							濃塩酸	濃硝酸	カルキウム 硫酸水和物	リン酸			硫酸	A						B		
実施例1	2.288	0.350	-	17.014	5.506	2.801	0.050	-	-	-	-	14.697	57.255	0.040	-	0.000	0.524	0.034	100×100	200	2.1	
実施例2	2.288	0.350	-	17.014	5.506	2.801	-	0.050	-	-	-	14.697	57.255	0.040	-	0.000	0.524	0.034	100×100	200	2.2	
実施例3	2.288	0.350	-	17.014	5.506	2.801	-	-	0.050	-	-	14.697	57.255	0.040	-	0.000	0.524	0.034	100×100	200	2.2	
実施例4	2.290	0.350	-	17.014	8.259	-	0.050	-	-	-	-	14.697	57.300	0.040	-	0.000	0.544	0.033	305×305	200	3.5	
実施例5	2.290	0.350	-	17.014	8.259	-	-	0.050	-	-	-	14.664	57.332	0.040	-	0.000	0.544	0.033	305×305	200	3.4	
実施例6	2.290	0.350	-	17.014	8.259	-	-	-	-	-	-	14.677	57.320	0.040	-	0.000	0.544	0.033	305×305	200	3.4	
実施例7	2.290	0.175	-	17.014	8.259	-	-	0.050	-	-	-	14.664	55.007	0.040	-	2.500	0.544	0.016	305×305	200	3.8	
実施例8	2.290	0.175	-	17.014	8.259	-	-	-	0.050	-	-	14.677	54.995	0.040	-	2.500	0.544	0.016	305×305	200	3.5	
実施例9	2.400	0.350	-	17.014	8.259	-	-	-	0.050	-	-	14.682	57.195	0.040	-	0.000	0.544	0.033	305×305	200	3.4	
実施例10	2.500	0.350	-	17.014	8.259	-	-	-	0.050	-	-	14.692	57.095	0.040	-	0.000	0.544	0.033	305×305	200	3.4	
実施例11	2.500	0.218	-	22.656	11.264	-	-	-	0.025	-	-	21.735	39.062	-	0.040	2.500	0.550	0.015	305×305	200	5.3	
実施例12	2.500	0.218	-	22.656	11.264	-	-	-	0.025	-	-	21.735	39.062	-	0.040	2.500	0.550	0.015	305×305	180	5.3	
実施例13	2.500	0.218	-	17.622	13.312	-	-	-	0.050	-	-	17.376	46.383	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	200	5.2	
実施例14	2.500	0.218	-	17.622	13.312	-	-	-	0.050	-	-	17.376	46.383	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	180	5.2	
実施例15	6.000	-	0.218	17.622	13.312	-	-	-	0.025	-	-	28.125	42.528	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	180	6.2	
実施例16	6.000	-	0.218	12.587	15.360	-	-	-	0.025	-	-	31.738	45.206	-	0.040	2.500	0.750	0.015	305×305	180	5.2	
実施例17	6.500	-	0.218	17.622	13.312	-	-	-	0.025	-	-	28.125	42.028	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	180	6.4	
実施例18	6.500	-	0.218	17.622	13.312	-	-	-	0.025	-	-	28.125	42.028	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	200	6.3	
実施例19	6.500	-	0.218	17.622	13.312	-	-	-	0.025	-	-	24.106	44.566	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	180	6.5	
実施例20	6.500	-	0.218	17.622	13.312	-	-	-	0.025	-	-	20.086	47.104	-	0.040	2.500	0.650	0.015	305×305	180	6.2	
実施例21	6.500	-	0.218	12.587	15.360	-	-	-	0.025	-	-	31.738	44.706	-	0.040	2.500	0.750	0.015	305×305	180	5.2	
実施例22	6.500	-	0.218	12.587	15.360	-	-	-	0.025	-	-	27.770	46.965	-	0.040	2.500	0.750	0.015	305×305	180	6.2	
実施例23	6.500	-	0.218	12.587	15.360	-	-	-	0.025	-	-	23.801	49.225	-	0.040	2.500	0.750	0.015	305×305	180	6.1	
比較例1	2.288	0.350	-	17.014	5.506	2.801	-	-	-	0.050	-	14.697	57.255	0.040	-	0.000	0.524	0.034	100×100	200	2.3	
比較例2	2.288	0.350	-	17.014	5.506	2.801	-	-	-	-	0.050	14.697	57.255	0.040	-	0.000	0.524	0.034	100×100	200	2.2	
比較例3	2.288	0.350	-	17.014	5.506	2.801	-	-	-	-	-	14.697	57.255	0.040	-	0.000	0.524	0.034	100×100	200	2.2	
比較例4	2.500	0.218	-	22.656	11.264	-	-	-	0.025	-	-	21.735	39.062	-	0.040	2.500	0.550	0.015	305×305	80	5.8	
比較例5	3.200	-	-	19.100	12.700	-	-	-	48.400 (0.1N濃酸 水溶液)	-	-	-	17.400	-	-	3.200	0.544	-	305×305	180	4.5	

*：有機無機複合膜の形成溶液に含まれる各成分の量は、質量(g)である。

[0077] 表 1 に示す各成分の詳細は以下の通りである。

- ・紫外線吸収剤：2，2'，4，4'－テトラヒドロキシベンゾフェノン「UVINUL 3050」[BASF製]
- ・有機ポリマーA：ソルビトールポリグリシジルエーテル「SR-SEP」[坂本薬品工業製]
- ・有機ポリマーB：ポリプロピレングルコール「PPG700」[キシダ化学製]
- ・シリコン化合物A：テトラエトキシシラン [多摩化学工業製]
- ・シリコン化合物B1：3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン「KBM-403」[信越化学工業製]
- ・シリコン化合物B2：フェニルトリエトキシシラン「KBE-103」[信越化学工業製]
- ・トリフルオロ酢酸：pKa；0.23、沸点；72.4℃、濃度；100質量% [キシダ化学製]
- ・塩酸：pKa；-8、沸点；48℃、濃度；35質量% [双葉化学薬品製]
- ・硝酸：pKa；-1.4、沸点；82.6℃、濃度；60質量% [双葉化学薬品製]
- ・パラトルエンスルホン酸1水和物：pKa；-2.8、沸点；140℃（20mmHg）、濃度；100質量% [関東化学製]
- ・リン酸：pKa；2.12、沸点；213℃、濃度；85質量% [シグマアルドリッチジャパン製]
- ・硫酸：pKa；-3、沸点；290℃、濃度；95質量% [双葉化学薬品製]
- ・界面活性剤A：シリコーン系界面活性剤「SH28 paint additive」[東レ・ダウコーニング製]
- ・界面活性剤B：シリコーン系界面活性剤「BYK-345」[BYK製]
- ・赤外線吸収剤：インジウム錫酸化物微粒子分散液 [インジウム錫酸化物微

粒子分散液を40質量%含むエチルアルコール溶液、三菱マテリアル電子化成製]

なお、有機ポリマーの「SR-SEP」は、25℃の水100g又はエタノール100gに1g以上溶解するポリマーである。

[0078] 実施例1～23、比較例1～5で作製した透明物品の性能を、以下の方法により評価した。結果を表2に示す。

[0079] <光学特性>

ISO 9050 (2003年度版) に従い、可視光線透過率 (T_{vis})、紫外線透過率 (T_{uv380}) を測定した。ISO 13837 (convention A) に従い、紫外線透過率 (T_{uv400}) を測定した。波長1500nmにおける透過率 (T_{1500}) を測定した。上記の光学特性は、いずれも分光光度計「UV-3100PC」[島津製作所製] を用いて測定した。

[0080] <主波長 (λ_d)、刺激純度 (P_e) >

分光光度計「UV-3100PC」[島津製作所製] を用いて色度を測定し、JIS Z 8701 (1995年度版) に従い、C光源における主波長 (λ_d)、刺激純度 (P_e) を算出した。

[0081] <耐摩耗性>

JIS R 3212に準拠した摩耗試験によって行った。具体的には、テーパー摩耗試験機「5150 ABRASER」[TABER INDUSTRIES製] を用い、透明物品を500gの荷重で1000回摩耗し、摩耗試験前後の透明物品のヘイズ率を測定した。摩耗試験前後の透明物品のヘイズ率の差が小さいほど、耐摩耗性に優れることを意味する。透明物品のヘイズ率は、スガ試験機製「HZ-1S」を用いて測定した。

[0082] <高温高湿耐性>

50℃、相対湿度が95%RHの高温高湿試験装置「IG420」[ヤマト科学製] 中に、上記の耐摩耗性試験を実施していない透明物品をそれぞれ300時間、500時間放置して、高温高湿耐性試験を行い、透明物品の試験前後の光学特性、ヘイズ率を測定した。ヘイズ率は、スガ試験機製「HZ

ー 1 S」を用いて測定した。また、高温高湿耐性試験後の透明物品について、高輝度ハロゲンランプを用いた目視観察及び暗視野光学顕微鏡観察を行い、紫外線吸収剤のブリードアウトの有無を確認した。

[0083] <剥離試験>

平板状のソーダ石灰珪酸塩ガラス板「UVカットグリーンガラス」[一辺 600 mm の正方形、厚さ 3.1 mm 日本板硝子製]を準備した。このガラス板の一方の主面上には、その周端部に沿って幅 120 mm の黒色のセラミック遮蔽層が形成され、この層により透視できなくなった遮蔽領域が中央の透明領域を囲んでいる。このガラス板を洗浄し、主面が鉛直になるように保持した。

[0084] 引き続き、ガラス板の主面にノズルを用いて、実施例 3、8、10、11 で調製した有機無機複合膜の形成溶液を吹き付けた。この形成溶液は、ガラス板の上方に位置する長辺に沿ってノズルを移動させながら供給した。ガラス板の主面の上端に供給された塗布液は、下方へと流れ、ガラス板の下端から流れ落ちた。ガラス板は、その状態で 5 分間乾燥させ、膜形成溶液を塗布したガラス板の温度が表 1 に記載の温度になるように加熱した。こうして、セラミック遮蔽層及びガラス面上に有機無機複合膜が形成された窓ガラスを得た。

[0085] 実施例 3 及び 10 の膜形成溶液は、紫外線遮蔽能を有するが、特段の赤外線遮蔽性は有しない例であり、実施例 8 及び 11 の膜形成溶液は、紫外線遮蔽能に加え赤外線遮蔽性も有する例である。また、実施例 3 と 8 の有機無機複合膜は、比較的膜厚が薄い例であり、実施例 10 と 11 の有機無機複合膜は、比較的厚い膜厚の例である。

[0086] 得られた 4 例の窓ガラスにおいて、成膜直後の有機無機複合膜は、セラミック遮蔽層およびガラス面上ともにクラックや剥離はみられなかった。これらの窓ガラスについて、布摩擦試験（ネル布に 4.9 N / 400 mm² の圧力を掛けた状態で、1000 回往復動させた後での被試験体の表面状態を目視で観察）において有機無機複合膜はセラミック遮蔽層およびガラス面上とも

にクラックや剥離はみられなかった。また、これらの窓ガラスは、温度 50℃、相対湿度 95% の環境下に 1000 時間放置後も、外観上の変化は見られなかった。

[0087] [表2]

高温高湿耐性試験前																	高温高湿耐性試験 (50℃、95%RH、300時間)後				高温高湿耐性試験(50℃、95%RH、500時間)後						
ヘイズ率A (%)	ヘイズ率B (%)	Tvis (%)	Tuv380 (%)	Tuv400 (%)	Ti1500 (%)	λd [nm]	Pe [%]	ヘイズ率A (%)	プリントアウト の有無	ヘイズ率A (%)	Tvis (%)	Tuv380 (%)	Tuv400 (%)	Ti1500 (%)	λd [nm]	Pe [%]	プリントアウト の有無										
実施例1	0.1	—	—	—	—	—	—	0.3	なし	—	—	—	—	—	—	—	なし										
実施例2	0.2	—	—	—	—	—	—	0.8	なし	—	—	—	—	—	—	—	なし										
実施例3	0.2	—	—	—	—	—	—	0.8	なし	—	—	—	—	—	—	—	なし										
実施例4	0.2	2.1	71.9	0.3	5.6	—	550.2	5.0	0.2	なし	71.9	0.2	3.8	—	551.1	5.3	なし										
実施例5	0.3	2.1	71.8	0.4	5.9	—	550.2	5.0	0.2	なし	71.8	0.2	4.4	—	550.9	5.2	なし										
実施例6	0.2	1.7	71.8	0.3	5.3	—	551.5	5.3	0.2	なし	71.7	0.1	2.7	—	552.8	5.8	なし										
実施例7	0.4	2.9	71.2	0.2	4.7	23.5	552.5	5.6	0.4	なし	71.3	0.1	3.1	23.5	553.3	5.9	なし										
実施例8	0.3	1.9	71.3	0.2	4.5	24.1	553.2	5.8	0.2	なし	71.3	0.1	2.5	24.0	554.1	6.2	なし										
実施例9	0.2	2.1	71.6	0.2	4.9	—	551.2	5.4	—	—	71.6	0.1	2.7	—	552.7	5.8	なし										
実施例10	0.2	2.2	71.6	0.2	4.2	—	551.5	5.4	—	—	71.7	0.1	2.2	—	552.8	5.9	なし										
実施例11	0.2	2.0	71.6	0.1	2.9	22.2	552.9	5.7	—	—	71.6	0.0	2.2	22.4	553.4	6.0	なし										
実施例12	0.2	2.4	71.5	0.0	2.0	21.6	553.1	5.9	—	—	71.5	0.0	1.9	20.8	553.7	6.1	なし										
実施例13	0.3	2.9	71.6	0.1	3.7	23.5	552.6	5.6	—	—	71.5	0.1	3.6	23.4	552.8	5.7	なし										
実施例14	0.3	4.7	71.5	0.0	2.5	20.5	552.6	5.7	—	—	71.5	0.1	3.0	20.8	552.5	5.7	なし										
実施例15	0.4	3.4	71.2	0.0	0.5	21.2	558.4	8.5	—	—	70.8	0.0	0.3	21.6	557.4	8.0	なし										
実施例16	0.3	3.4	71.3	0.0	0.5	21.5	557.9	8.1	—	—	71.0	0.0	0.3	21.7	557.2	7.8	なし										
実施例17	0.3	3.6	71.0	0.0	0.3	20.6	559.5	8.7	—	—	70.6	0.0	0.1	21.0	558.5	8.4	なし										
実施例18	0.3	3.0	70.7	0.0	0.5	23.6	560.2	9.5	—	—	70.7	0.0	0.2	23.9	559.8	9.4	なし										
実施例19	0.3	3.5	71.5	0.0	0.4	20.9	559.1	9.1	—	—	71.1	0.0	0.2	21.3	559.0	8.5	なし										
実施例20	0.3	3.4	71.2	0.0	0.4	21.0	559.1	8.9	—	—	71.2	0.0	0.1	21.3	558.4	8.5	なし										
実施例21	0.3	4.2	71.1	0.0	0.4	20.6	559.1	9.0	—	—	70.8	0.0	0.2	20.8	558.4	8.7	なし										
実施例22	0.3	3.8	71.0	0.0	0.4	21.2	558.5	8.6	—	—	70.6	0.0	0.2	21.5	557.7	8.3	なし										
実施例23	0.3	4.4	71.1	0.0	0.4	20.9	558.6	8.7	—	—	71.0	0.0	0.2	21.2	557.9	8.4	なし										
比較例1	0.1	6.5	—	—	—	—	—	2.4	あり	43.6 (90時間後)	—	—	—	—	—	—	あり										
比較例2	0.2	11.4	—	—	—	—	—	1.6	あり	43.6 (90時間後)	—	—	—	—	—	—	あり										
比較例3	0.2	5.4	—	—	—	—	—	43.6 (90時間後) 19.1(65時間後) (剥離クラック)	あり	43.6 (90時間後) 19.1(65時間後) (剥離クラック)	—	—	—	—	—	—	あり										
比較例4	0.3	—	71.7	0.0	2.5	17.3	—	—	あり	19.1(65時間後、剥離クラック)	—	—	—	—	—	—	あり										
比較例5	86.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
顔形成溶液を塗布する前のガラス板																	—	—	—	—	—						

ヘイズ率A: 耐摩耗性試験実施前の透明物品のヘイズ率
ヘイズ率B: 耐摩耗性試験実施後の透明物品のヘイズ率

[0088] 実施例 1 ～ 2 3 の透明物品と比較例 1 ～ 5 の透明物品とを比較すると、比較例 1 ～ 5 の透明物品は、実施例 1 ～ 2 3 の透明物品と耐摩耗性が同等レベルであった。しかし、高温高湿耐性試験後の比較例 1 ～ 5 の透明物品は、透明性が大きく低下している。特に比較例 5 の透明物品は、ガラス板に塗布した膜形成溶液の乾燥を終えた直後から、膜が白濁していた。

[0089] 以上の開示から明らかなように、本発明は、その別の側面から、以下の透明物品の製造方法、透明物品及び膜形成溶液も提供する。

[0090] 透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含む透明物品の製造方法であって、

少なくとも、上記式 (1) で示されるシリコン化合物 A と、上記式 (2) で示されるシリコン化合物 B と、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が 1 未満でありかつ沸点が 130℃以下である酸と、水と、を容器に供給し前記容器内で混合して膜形成溶液を調製する工程と、

前記透明基体の表面に前記膜形成溶液を塗布する工程と、

前記膜形成溶液を塗布した前記透明基体を乾燥させて前記透明基体上に有機無機複合膜を形成する工程と、を含み、

前記紫外線吸収剤として、 m が 1 又は 2 であって n が 0 又は 1 であることを除いては上記式 (2) と同一の式によって示されるシリコン化合物 B 1 と反応していない紫外線吸収剤のみを前記容器に供給し、

前記膜形成溶液を塗布した前記透明基体を 130℃以上に加熱して乾燥させて前記有機無機複合膜を形成する、透明物品の製造方法。

[0091] 透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含み、

前記有機無機複合膜が、少なくとも、上記式 (1) で示されるシリコン化合物 A と、上記式 (2) で示されるシリコン化合物 B と、有機物であると共に、 m が 1 又は 2 であって n が 0 又は 1 であることを除いては上記式 (2) と同一の式によって示されるシリコン化合物 B 1 と反応していない紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、を含む構成成分を反応させて得られた反応生成物を含み、

温度 5 0℃、相対湿度 9 5 %の環境下に 5 0 0 時間放置した後のヘイズ率が 1 . 0 %以下である、透明物品。

[0092] 少なくとも、上記式 (1) で示されるシリコン化合物 A と、上記式 (2) で示されるシリコン化合物 B と、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が 1 未満でありかつ沸点が 1 3 0℃以下である酸と、水と、を容器に供給し前記容器内で混合して調製した、有機無機複合膜を形成するための膜形成溶液。

ただし、前記紫外線吸収剤としては、 m が 1 又は 2 であって n が 0 又は 1 であることを除いては上記式 (2) と同一の式によって示されるシリコン化合物 B 1 と反応していない紫外線吸収剤のみを前記容器に供給する。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明による透明物品は、耐摩耗性に優れ、長期使用による透明性の低下を抑制することから、特に、自動車又は建築用の窓ガラス等として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含む透明物品の製造方法であって、

少なくとも、下記式（１）で示されるシリコン化合物Ａと、下記式（２）で示されるシリコン化合物Ｂと、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が１未満でありかつ沸点が１３０℃以下である酸と、水と、を容器に供給し前記容器内で混合して膜形成溶液を調製する工程と、

前記透明基体の表面に前記膜形成溶液を塗布する工程と、

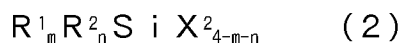
前記膜形成溶液を塗布した前記透明基体を乾燥させて前記透明基体上に有機無機複合膜を形成する工程と、を含み、

前記紫外線吸収剤として、前記シリコン化合物Ａ及び前記シリコン化合物Ｂのいずれとも反応していない紫外線吸収剤のみを前記容器に供給し、

前記膜形成溶液を塗布した前記透明基体を１３０℃以上に加熱して乾燥させて前記有機無機複合膜を形成する、透明物品の製造方法。



[Xは加水分解性官能基又はハロゲン原子である。]



[R¹は反応性官能基を有する有機基であり、R²は反応性官能基を有しない有機基であり、X²は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、mは０以上２以下の整数であり、nは０以上２以下の整数であり、m+nは１以上２以下である。]

[請求項2] 前記酸が、塩酸、硝酸及びトリフルオロ酢酸から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項3] 前記紫外線吸収剤が、分子内にヒドロキシル基を有する、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項4] 前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン

化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物及びシアノアクリレート化合物から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項5] 前記有機ポリマーが、エタノール及び／又は水に溶解する、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項6] 前記有機ポリマーが、分子内にエポキシ基を有する、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項7] 前記シリコン化合物Ｂが、前記式（２）において m が１又は２であって n が１又は２であるシリコン化合物Ｂ１を含む、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項8] 前記シリコン化合物Ｂ１が、 R^1 に含まれる反応性官能基としてエポキシ基を有する、請求項７に記載の透明物品の製造方法。

[請求項9] 前記シリコン化合物Ｂが、前記式（２）における m が０であって n が１又は２であるシリコン化合物Ｂ２を含む、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項10] 前記膜形成溶液が、前記有機無機複合膜における前記紫外線吸収剤の含有率が０．５～４０質量％となるように前記紫外線吸収剤を含んでいる、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

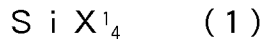
[請求項11] 前記膜形成溶液が、赤外線吸収剤をさらに含む、請求項１に記載の透明物品の製造方法。

[請求項12] 透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含み、

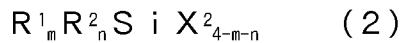
前記有機無機複合膜が、少なくとも、下記式（１）で示されるシリコン化合物Ａと、下記式（２）で示されるシリコン化合物Ｂと、有機物であると共に、前記シリコン化合物Ａ及び前記シリコン化合物Ｂのいずれとも反応していない紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、を含む構成成分を反応させて得られた反応生成物を含み、

温度５０℃、相対湿度９５％の環境下に５００時間放置する試験の

前後におけるヘイズ率の差が1.0%以下である、透明物品。



[Xは加水分解性官能基又はハロゲン原子である。]



[R¹は反応性官能基を有する有機基であり、R²は反応性官能基を有しない有機基であり、X²は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、mは0以上2以下の整数であり、nは0以上2以下の整数であり、m+nは1以上2以下である。]

[請求項13] 温度50℃、相対湿度95%の環境下に500時間放置する試験の前後におけるヘイズ率の差が0.7%以下である、請求項12に記載の透明物品。

[請求項14] 前記試験の後のヘイズ率が1.0%以下である、請求項12に記載の透明物品。

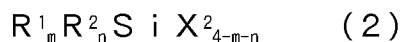
[請求項15] 透明基体と、前記透明基体の表面に形成された有機無機複合膜とを含み、

前記有機無機複合膜が、少なくとも、下記式(1)で示されるシリコン化合物Aと、下記式(2)で示されるシリコン化合物Bと、有機物であると共に、前記シリコン化合物A及び前記シリコン化合物Bのいずれとも反応していない紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、を含む構成成分を反応させて得られた反応生成物を含み、

温度50℃、相対湿度95%の環境下に500時間放置した後のヘイズ率が1.0%以下である、透明物品。



[Xは加水分解性官能基又はハロゲン原子である。]



[R¹は反応性官能基を有する有機基であり、R²は反応性官能基を有しない有機基であり、X²は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、mは0以上2以下の整数であり、nは0以上2以下の整数であり

、 $m + n$ は 1 以上 2 以下である。]

- [請求項16] 前記紫外線吸収剤が、ベンゾフェノン化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物及びシアノアクリレート化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 2 又は 1 5 に記載の透明物品。
- [請求項17] 前記有機無機複合膜における前記紫外線吸収剤の含有率が 0.5 ～ 40 質量%である、請求項 1 2 又は 1 5 に記載の透明物品。
- [請求項18] ISO 9050 (2003 年度版) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv380} が 2.0 % 以下である、請求項 1 2 又は 1 5 に記載の透明物品。
- [請求項19] 温度 50℃、相対湿度 95 % の環境下に 500 時間放置した後の ISO 9050 (2003 年度版) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv380} が 2.0 % 以下である、請求項 1 2 又は 1 5 に記載の透明物品。
- [請求項20] ISO 13837 (convention A) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv400} が 5.0 % 以下である、請求項 1 2 又は 1 5 に記載の透明物品。
- [請求項21] 温度 50℃、相対湿度 95 % の環境下に 500 時間放置した後の ISO 13837 (conversion A) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv400} が 5.0 % 以下である、請求項 1 2 又は 1 5 に記載の透明物品。
- [請求項22] ISO 13837 (convention A) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv400} が 2.0 % 以下である、請求項 20 に記載の透明物品。
- [請求項23] 温度 50℃、相対湿度 95 % の環境下に 500 時間放置した後の ISO 13837 (convention A) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv400} が 2.0 % 以下である、請求項 21 に記載の透明物品。
- [請求項24] ISO 13837 (conversion A) に従って算出した紫外線透過率 T_{uv400} が 1.0 % 以下である、請求項 20 に記載の透明物品。

。

[請求項25] J I S Z 8 7 0 1 (1995年度版)に従って算出した主波長 λ_d が565nm以下であり、I S O 9 0 5 0 (2003年度版)に従って算出した可視光線透過率 T_{vis} が70%以上である、請求項12又は15に記載の透明物品。

[請求項26] J I S Z 8 7 0 1 (1995年度版)に従って算出した主波長 λ_d が560nm以下であり、I S O 9 0 5 0 (2003年度版)に従って算出した可視光線透過率 T_{vis} が70%以上である、請求項25に記載の透明物品。

[請求項27] 前記有機無機複合膜が、赤外線吸収剤をさらに含む、請求項12又は15に記載の透明物品。

[請求項28] 波長1500nmにおける光線透過率が30%以下である、請求項27に記載の透明物品。

[請求項29] 少なくとも、下記式(1)で示されるシリコン化合物Aと、下記式(2)で示されるシリコン化合物Bと、有機物である紫外線吸収剤と、有機ポリマーと、酸解離定数が1未満でありかつ沸点が130℃以下である酸と、水と、を容器に供給し前記容器内で混合して調製した、有機無機複合膜を形成するための膜形成溶液。

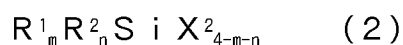
ただし、前記紫外線吸収剤としては、前記シリコン化合物A及び前記シリコン化合物B

のいずれとも反応していない紫外線吸収剤のみを前記容器に供給する

。



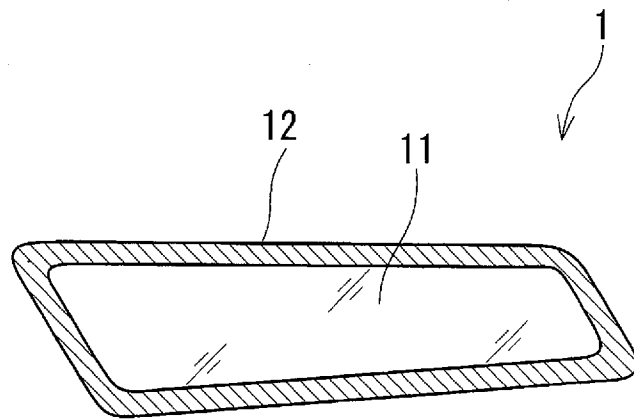
[X^1 は加水分解性官能基又はハロゲン原子である。]



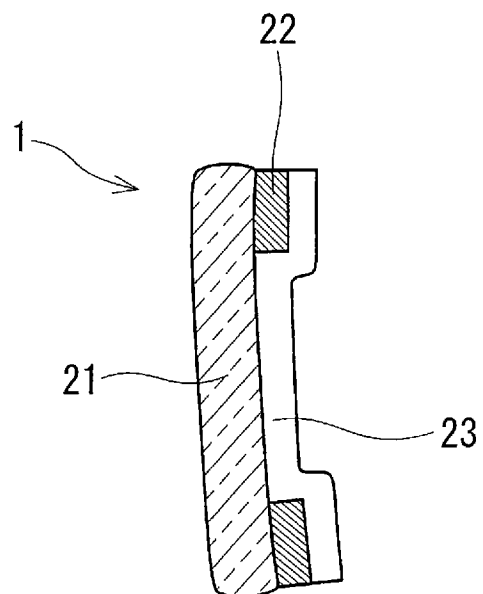
[R^1 は反応性官能基を有する有機基であり、 R^2 は反応性官能基を有しない有機基であり、 X^2 は加水分解性官能基又はハロゲン原子であり、 m は0以上2以下の整数であり、 n は0以上2以下の整数であり

、 $m + n$ は 1 以上 2 以下である。]

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C17/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09D183/06(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)n

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)

C03C17/30, B32B27/00, B32B27/18, C09D163/00, C09D183/06, C08G77/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-336334 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 05 December 2000 (05.12.2000), the entire specification (Family: none)	1-29
A	WO 2010/131744 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), the entire description & JP 2015-214483 A & US 2012/0038976 A1 & EP 2431433 A1 & CN 102421862 A	1-29
A	JP 2009-046609 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), the entire specification (Family: none)	1-29



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

28 March 2016 (28.03.16)

Date of mailing of the international search report

05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001143

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-298987 A (Daisan Kogyo Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), the entire specification (Family: none)	1-29
A	JP 2002-275416 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), the entire specification (Family: none)	1-29
A	JP 2003-064308 A (Satoshi SAWAMURA), 05 March 2003 (05.03.2003), the entire specification & US 2003/0069350 A1 & GB 2382349 A & EP 1288270 A1 & DE 60210549 T & SG 106087 A & TW 241325 B & KR 10-2003-0019124 A & CN 1407042 A & AT 395813 T & AU 2002300703 B & MY 131960 A	1-29
A	JP 2004-307825 A (Asahi Breweries, Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), the entire specification (Family: none)	1-29
A	US 2014/0242272 A1 (TRU VUE, INC.), 28 August 2014 (28.08.2014), the entire specification & WO 2014/133748 A1 & EP 2961804 A & AU 2014221349 A	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C17/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09D183/06(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C03C17/30, B32B27/00, B32B27/18, C09D163/00, C09D183/06, C08G77/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

DWPI (Thomson Innovation)

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
A	JP 2000-336334 A (日本板硝子株式会社) 2000.12.05, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-29
A	WO 2010/131744 A1 (旭硝子株式会社) 2010.11.18, 明細書全体 & JP 2015-214483 A & US 2012/0038976 A1 & EP 2431433 A1 & CN 102421862 A	1-29
A	JP 2009-046609 A (住友金属鉱山株式会社) 2009.03.05, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」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
「X」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
「Y」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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 4 4 2

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
A	JP 2006-298987 A (大三工業株式会社) 2006. 11. 02, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2002-275416 A (住友金属鉱山株式会社) 2002. 09. 25, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2003-064308 A (澤村 聡) 2003. 03. 05, 明細書全体 & US 2003/0069350 A1 & GB 2382349 A & EP 1288270 A1 & DE 60210549 T & SG 106087 A & TW 241325 B & KR 10-2003-0019124 A & CN 1407042 A & AT 395813 T & AU 2002300703 B & MY 131960 A	1-29
A	JP 2004-307825 A (アサヒビール株式会社) 2004. 11. 04, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-29
A	US 2014/0242272 A1 (TRU VUE, INC.) 2014. 08. 28, 明細書全体 & WO 2014/133748 A1 & EP 2961804 A & AU 2014221349 A	1-29