

明 細 書

発明の名称：

表面処理赤外線吸収微粒子分散液および赤外線吸収透明基材

技術分野

[0001] 本発明は、所定の被覆膜により表面被覆された赤外線吸収微粒子である表面処理赤外線吸収微粒子が、所定の液体媒質中に分散している表面処理赤外線吸収微粒子分散液、および、当該表面処理赤外線吸収微粒子が分散しているコーティング層を有する赤外線吸収透明基材に関する。

背景技術

[0002] 近年、赤外線吸収体の需要が急増しており、赤外線吸収体に関し多くの提案が為されている。

これらの提案を機能的観点から俯瞰してみる。すると、例えば、各種建築物や車両の窓材等の分野において、可視光線を十分に取り入れながら近赤外領域の光を遮蔽し、明るさを維持しつつ室内の温度上昇を抑制することを目的としたものがある。また、PDP（プラズマディスプレイパネル）から前方に放射される赤外線が、コードレスフォンや家電機器のリモコンに誤動作を引き起こしたり、伝送系光通信に悪影響を及ぼしたりすることを防止することを目的としたもの、等もある。

[0003] また、これらの提案を遮光部材の観点から俯瞰してみる。すると、例えば窓材等に使用される遮光部材として、可視光領域から近赤外線領域に吸収特性があるカーボンブラック、チタンブラック等の無機顔料、そして、可視光領域のみに強い吸収特性のあるアニリンブラック等の有機顔料等を含む黒色系顔料を含有する遮光フィルム、さらに、アルミ等の金属を蒸着したハーフミラータイプの遮光部材が提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1では、透明なガラス基板上に、基板側より第1層として周期律表のⅠⅠⅠa族、ⅠⅤa族、Ⅴb族、ⅤⅠb族およびⅤⅠⅠb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを含有する複合酸化タン

グステン膜を設け、当該第1層上に第2層として透明誘電体膜を設け、当該第2層上に第3層として周期律表のⅢa族、Ⅳa族、Ⅴb族、Ⅵb族およびⅦb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを含有する複合酸化タングステン膜を設け、且つ、前記第2層の透明誘電体膜の屈折率を前記第1層および前記第3層の複合酸化タングステン膜の屈折率よりも低くすることにより、高い可視光透過率および良好な赤外線遮断性能が要求される部位に好適に使用することが出来る赤外線遮断ガラスが提案されている。

[0005] また、特許文献2では特許文献1と同様の方法で、透明なガラス基板上へ、基板側より第1層として第1の誘電体膜を設け、当該第1層上に第2層として酸化タングステン膜を設け、当該第2層上に第3層として第2の誘電体膜を設けた赤外線遮断ガラスが提案されている。

[0006] また、特許文献3では特許文献1と同様な方法で、透明なガラス基板上へ、基板側より第1層として特許文献1と同様の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、当該第1層上に第2層として透明誘電体膜を設けた熱線遮断ガラスが提案されている。

[0007] また、特許文献4では、水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウム等の添加元素を含有する、三酸化タングステン (WO_3)、三酸化モリブデン (MoO_3)、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、五酸化タンタル (Ta_2O_5)、五酸化バナジウム (V_2O_5) および二酸化バナジウム (VO_2) の1種以上から選択される金属酸化物膜が、CVD法またはスプレー法で被覆された後、250℃程度で熱分解されることにより形成された、太陽光遮蔽特性を有する太陽光制御ガラスシートが提案されている。

[0008] また、特許文献5には、タングステン酸を加水分解して得られた酸化タングステンを用い、当該酸化タングステンに、ポリビニルピロリドンという特定の構造の有機ポリマーを添加した太陽光可変調光断熱材料が提案されている。

当該太陽光可変調光断熱材料へ太陽光が照射されると、光線中の紫外線が

酸化タングステンに吸収されて励起電子とホールとが発生し、少量の紫外線量により5価タングステンの出現量が著しく増加して着色反応が速くなり、これに伴って着色濃度が高くなる。他方、光が遮断されることによって、前記5価タングステンが極めて速やかに6価に酸化されて消色反応が高くなる。当該着色／消色特性を用い、太陽光に対する着色および消色反応が速く、着色時に近赤外域の波長1250nmに吸収ピークが現れ、太陽光の近赤外線を遮断することが出来る太陽光可変調光断熱材料が得られることが提案されている。

[0009] 一方、本発明者等は特許文献6において、六塩化タングステンをアルコールに溶解し、そのまま媒質を蒸発させるか、または加熱還流した後、媒質を蒸発させ、その後100℃～500℃で加熱することにより、三酸化タングステンまたはその水和物または両者の混合物からなる酸化タングステン微粒子粉末を得ることを開示した。そして、当該酸化タングステン微粒子を用いてエレクトロクロミック素子が得られること、多層の積層体を構成し膜中にプロトンを導入したときに当該膜の光学特性を変化させることが出来ること、等を開示した。

[0010] また、特許文献7には、メタ型タングステン酸アンモニウムと水溶性の各種金属塩とを原料とし、その混合水溶液の乾固物を約300～700℃の加熱温度で加熱し、この加熱の際に不活性ガス（添加量；約50vol%以上）または水蒸気（添加量；約15vol%以下）を添加した水素ガスを供給することにより、一般式 MXWO_3 （但し、Mはアルカリ、アルカリ土類、希土類などの金属元素、 $0 < x < 1$ ）で表される種々のタングステンブロンズを作製する方法が提案されている。そして、当該操作を支持体上で実施して種々のタングステンブロンズ被覆複合体を製造し、燃料電池等の電極触媒材料として用いることが提案されている。

[0011] そして、本発明者等は特許文献8において、赤外線遮蔽材料微粒子が媒質中に分散してなる赤外線遮蔽材料微粒子分散体、当該赤外線遮蔽材料微粒子分散体の光学特性、導電性、製造方法について開示した。当該赤外線遮蔽材

料微粒子は、一般式 W_yO_z （但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ ）で表記されるタングステン酸化物の微粒子、または／および、一般式 $M_xW_yO_z$ （但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ）で表記される複合タングステン酸化物の微粒子であって、当該赤外線遮蔽材料微粒子の粒子直径は1nm以上800nm以下である。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開平8-59300号公報
特許文献2：特開平8-12378号公報
特許文献3：特開平8-283044号公報
特許文献4：特開2000-119045号公報
特許文献5：特開平9-127559号公報
特許文献6：特開2003-121884号公報
特許文献7：特開平8-73223号公報
特許文献8：国際公開第2005/37932号
特許文献9：国際公開第2010/55570号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明者らの検討によると、前記タングステン酸化物微粒子、または／および、複合タングステン酸化物微粒子を含む光学部材（透明基材、フィルム、樹脂シート等）においては、使用状況や方法により、空気中の水蒸気や水

分が当該光学部材のコーティング層や固体状樹脂中へ徐々に浸透することを知見した。そして、水蒸気や水分がコーティング層や固体状樹脂中へ浸透すると、前記タングステン酸化物微粒子、または／および、複合タングステン酸化物微粒子の表面が分解し、波長200～2600nmの光の透過率が経時的に上昇してしまい、前記光学部材の赤外線吸収性能が徐々に低下するという課題があることを知見した。

尚、本発明において「コーティング層」とは、基材上に所定の膜厚をもって形成された室温で固体の媒質膜のことである。

また、本発明において「固体状樹脂」とは室温で固体の高分子媒質のことであり、三次元架橋したもの以外の高分子媒質も含む。また、本発明において室温で固体の高分子媒質を「樹脂」と記載する場合もある。

[0014] また、本発明者らの検討によると、特許文献8で開示した媒質中に分散してなるタングステン酸化物微粒子や複合タングステン酸化物微粒子においても、空気中の水蒸気や水分によって、当該微粒子の表面が分解劣化することを知見した。特に、表面活性の高いタングステン酸化物微粒子や複合タングステン酸化物微粒子ほど、当該分解劣化による赤外線吸収効果の損失割合は大きいということも知見した。

[0015] 上述の状況の下、本発明者等は特許文献9において、耐水性に優れ、且つ、優れた赤外線遮蔽特性を有する赤外線遮蔽微粒子として、一般式 W_yO_z で表記されるタングステン酸化物または／および一般式 $M \times W_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物微粒子であって、当該微粒子の平均一次粒径が1nm以上、800nm以下であり、当該微粒子表面が4官能性シラン化合物もしくはその部分加水分解生成物、または／および、有機金属化合物で被覆されている赤外線遮蔽微粒子とその製造方法とを開示した。

[0016] しかしながら、赤外線吸収材料は、その特質から基本的には屋外で使用され、高い耐候性が要求される場合が多い。屋外使用の一例として、透明基材の少なくとも一方の面に赤外線吸収材料含有コーティング層を有する赤外線吸収透明基材が挙げられる。そして、市場での要求が年々高まっていくにつ

れて、特許文献9で開示した赤外線遮蔽微粒子やそれを用いた赤外線吸収透明基材に対しても、耐水性や耐湿熱性の更なる改善が求められるようになった。

- [0017] 本発明は上述の状況の下になされたものであり、その課題とするところは、耐湿熱性に優れ且つ優れた赤外線吸収特性を有する表面処理赤外線吸収微粒子が所定の液体媒質中に分散している表面処理赤外線吸収微粒子分散液、および、当該表面処理赤外線吸収微粒子が分散しているコーティング層を有する赤外線吸収透明基材を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0018] 本発明者等は、上述の課題の解決の為、優れた光学的特性を有する前記タングステン酸化物微粒子または／および複合タングステン酸化物微粒子を赤外線吸収微粒子として選択し、当該赤外線吸収微粒子の耐湿熱性および化学安定性を向上させることを可能にする構成について研究を行った。その結果、当該赤外線吸収微粒子表面との親和性に優れ、且つ、個々の当該微粒子表面に対して均一に吸着し、さらに当該微粒子表面へ強固な被覆膜を形成する化合物を用いて、当該個々の赤外線吸収微粒子の表面を被覆する構成に想到した。
- [0019] 本発明者等はさらに研究を続け、上述した赤外線吸収微粒子において親和性に優れ、さらに当該微粒子表面へ強固な被覆膜を形成する化合物として、金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物に想到した。そして、さらなる研究の結果、当該金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物が加水分解したときに生成する、これらの化合物の加水分解生成物、または、当該加水分解生成物の重合物が、個々の赤外線吸収微粒子表面に対して均一に吸着し、且つ、強固な被覆膜を形成する化合物であることに想到した。
- [0020] 即ち、タングステン酸化物微粒子または／および複合タングステン酸化物微粒子の表面が、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される1

種以上を含む被覆膜で被覆されている赤外線吸収微粒子（本発明において「表面処理赤外線吸収微粒子」と記載する場合がある。）に想到したものである。そして、当該表面処理赤外線吸収微粒子は、優れた耐湿熱性を有していることを知見した。

そして本発明者らは、当該表面処理赤外線吸収微粒子が分散しているコーティング層を有する赤外線吸収透明基材に想到した。さらに、当該表面処理赤外線吸収微粒子が所定の液体媒質中に分散している表面処理赤外線吸収微粒子分散液が、当該コーティング層を形成する為のコーティング液として好適であることにも想到して本発明を完成した。

[0021] 即ち、上述の課題を解決する為の第1の発明は、

液体媒質中に、表面処理赤外線吸収微粒子が分散している表面処理赤外線吸収微粒子分散液であって、

前記表面処理赤外線吸収微粒子は、当該微粒子の表面が、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される1種類以上を含む膜で被覆されている赤外線吸収微粒子であることを特徴とする表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第2の発明は、

前記金属キレート化合物または前記金属環状オリゴマー化合物が、Al、Zr、Ti、Si、Znから選択される1種類以上の金属元素を含むことを特徴とする第1の発明に記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第3の発明は、

前記金属キレート化合物または前記金属環状オリゴマー化合物が、エーテル結合、エステル結合、アルコキシ基、アセチル基から選択される1種類以上を有することを特徴とする第1または第2の発明に記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第4の発明は、

前記赤外線吸収微粒子が、一般式 W_yO_z （但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ ）、または／および、一般式 $M_xW_yO_z$ （但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I、Ybのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.0 \leq z/y \leq 3.0$ ）で表記される赤外線吸収微粒子であることを特徴とする第1から第3の発明のいずれかに記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第5の発明は、

前記Mが、Cs、K、Rb、Tl、In、Baのうちから選択される1種類以上の元素であることを特徴とする第4の発明に記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第6の発明は、

前記赤外線吸収微粒子が六方晶の結晶構造を有する、タングステン酸化物微粒子または／および複合タングステン酸化物微粒子であることを特徴とする第1から第5の発明のいずれかに記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第7の発明は、

前記表面処理赤外線吸収微粒子分散液が、さらにガラスコーティング剤を含んでいることを特徴とする第1から第6の発明のいずれかに記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第8の発明は、

前記液体媒質が、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、アルコール類、水、から選択される1種類以上であり、

前記ガラスコーティング剤が、シランカップリング剤、シラン系アルコキ

シド、から選択される１種類以上であることを特徴とする第７の発明に記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第９の発明は、

前記液体媒質が、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、から選択される１種類以上であり、

前記ガラスコーティング剤が、ポリシラザン、ポリオルガノシラン、から選択される１種類以上であることを特徴とする第７の発明に記載の表面処理赤外線吸収微粒子分散液である。

第１０の発明は、

１枚以上の透明基材の少なくとも一方の面に、コーティング層を有する赤外線吸収透明基材であって、

前記コーティング層は、表面処理赤外線吸収微粒子を含み、

前記表面処理赤外線吸収微粒子は、当該微粒子の表面が、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される１種類以上を含む膜で被覆されている赤外線吸収微粒子であることを特徴とする赤外線吸収透明基材である。

第１１の発明は、

前記金属キレート化合物または前記金属環状オリゴマー化合物が、Al、Zr、Ti、Si、Znから選択される１種類以上の金属元素を含むことを特徴とする第１０の発明に記載の赤外線吸収透明基材である。

第１２の発明は、

前記金属キレート化合物または前記金属環状オリゴマー化合物が、エーテル結合、エステル結合、アルコキシ基、アセチル基から選択される１種類以上を有することを特徴とする第１０または第１１の発明に記載の赤外線吸収透明基材である。

第１３の発明は、

前記赤外線吸収微粒子が、一般式 W_yO_z （但し、Wはタングステン、O

は酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ ）、または／および、一般式 $M_x W_y O_z$ （但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I、Ybのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1.2$ 、 $0 \leq z/y \leq 3.0$ ）で表記される赤外線吸収微粒子であることを特徴とする第10から第12の発明のいずれかに記載の赤外線吸収透明基材である。

第14の発明は、

前記Mが、Cs、K、Rb、Tl、In、Baのうちから選択される1種類以上の元素であることを特徴とする第13の発明に記載の赤外線吸収透明基材である。

第15の発明は、

前記赤外線吸収微粒子が六方晶の結晶構造を有する、タングステン酸化物微粒子または／および複合タングステン酸化物微粒子であることを特徴とする第10から第14の発明のいずれかに記載の赤外線吸収透明基材である。

第16の発明は、

前記コーティング層が、さらにガラスコーティング剤を含んでいることを特徴とする第10から第15の発明のいずれかに記載の赤外線吸収透明基材である。

第17の発明は、

前記ガラスコーティング剤が、シランカップリング剤、シラン系アルコキシド、ポリシラザン、ポリオルガノシラン、から選択される1種類以上であることを特徴とする第16の発明に記載の赤外線吸収透明基材である。

第18の発明は、

前記透明基材が、透明ガラス基材、透明樹脂基材、から選択される1種類

以上であることを特徴とする第10から第17の発明のいずれかに記載の赤外線吸収透明基材である。

発明の効果

- [0022] 本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子、およびそれらを含む表面処理赤外線吸収微粒子粉末は、優れた赤外線吸収特性を有する上に耐湿熱性に優れている。その結果、当該表面処理赤外線吸収微粒子を含む表面処理赤外線吸収微粒子分散液をコーティング液として用い、所定の基材上にコーティング層を設けることによって、優れた赤外線吸収特性を有する上に耐湿熱性に優れている赤外線吸収透明基材を得ることが出来る。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]六方晶の結晶構造を有する複合タングステン酸化物における結晶構造の模式的な平面図である。

[図2]実施例1に係る表面処理赤外線吸収微粒子の30万倍の透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

- [0024] 本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子が分散しているコーティング層を有する赤外線吸収透明基材と、当該コーティング層を好適に形成する為のコーティング液である表面処理赤外線吸収微粒子分散液とについて、[1]赤外線吸収微粒子、[2]赤外線吸収微粒子の表面処理剤、[3]赤外線吸収微粒子の表面被覆方法、[4]表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造方法、[5]表面処理赤外線吸収微粒子粉末の熱処理、[6]表面処理赤外線吸収微粒子分散液、[7]赤外線吸収透明基材、の順で詳細に説明する。

- [0025] [1]赤外線吸収微粒子

本発明に係る赤外線吸収透明基材、表面処理赤外線吸収微粒子分散液および表面処理赤外線吸収微粒子粉末に用いられる赤外線吸収微粒子は、一般式 W_yO_z （但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2 \leq z/y \leq 2.999$ ）、または／および、一般式 $M \times W_yO_z$ （但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe

、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I、Ybのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.0 \leq z/y \leq 3.0$ ）で表記される赤外線吸収微粒子であることを特徴としている。

[0026] 一般に、自由電子を含む材料は、プラズマ振動によって波長200nmから2600nmの太陽光線の領域周辺の電磁波に反射吸収応答を示すことが知られている。そして、このような材料の粉末粒子を光の波長より小さい粒子とすると、可視光領域（波長380nmから780nm）の幾何学散乱が低減されて可視光領域の透明性が得られることが知られている。

尚、本発明において「透明性」とは、「可視光領域の光に対して散乱が少なく透過性が高い。」という意味で用いている。

[0027] 一方、タングステン酸化物（ WO_3 ）中には有効な自由電子が存在しない為、赤外線領域の吸収反射特性が少なく、赤外線吸収微材料としては有効ではない。しかしながら、酸素欠損を持つ WO_3 や、 WO_3 にNa等の陽性元素を添加した複合タングステン酸化物の構成をとることで、タングステン酸化物や複合タングステン酸化物中に自由電子が生成され、赤外線領域に自由電子由来の吸収特性が発現することが知られている。そして、これらの自由電子を持つ材料の単結晶等の分析により、赤外線領域の光に対する自由電子の応答が示唆されている。

[0028] 本発明者等は、当該タングステンと酸素との組成範囲の特定部分において、赤外線吸収微粒子として特に有効な範囲があることを見出し、可視光領域においては透明で、赤外線領域においては吸収を持つタングステン酸化物微粒子、複合タングステン酸化物微粒子に想到した。

ここで、本発明に係る赤外線吸収微粒子であるタングステン酸化物微粒子または／および複合タングステン酸化物微粒子について、（１）タングステン酸化物微粒子、（２）複合タングステン酸化物微粒子、（３）赤外線吸収

微粒子、の順で説明する。

[0029] (1) タングステン酸化物微粒子

本発明に係るタングステン酸化物微粒子は、一般式 W_yO_z （但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ ）で表記されるタングステン酸化物の微粒子である。

[0030] 一般式 W_yO_z で表記されるタングステン酸化物において、当該タングステンと酸素との組成範囲は、タングステンに対する酸素の組成比が3よりも低減することによって、当該タングステン酸化物中に自由電子が生成されることが知られている。

さらには、当該赤外線吸収微粒子を W_yO_z と記載したとき、 $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ であることが好ましい。当該 z/y の値が2.2以上であれば、当該タングステン酸化物中に目的以外である WO_2 の結晶相が現れるのを回避することが出来ると共に、材料としての化学的安定性を得ることが出来るので有効な赤外線吸収微粒子となる。一方、当該 z/y の値が2.999以下であれば、必要とされる量の自由電子が生成され効率よい赤外線吸収微粒子となる。

[0031] (2) 複合タングステン酸化物微粒子

上述した当該複合タングステン酸化物(WO_3)へ、後述する元素Mを添加したものが複合タングステン酸化物である。そして、当該 WO_3 に対し酸素量の制御と、自由電子を生成する元素Mの添加とを併用することで、より効率の良い赤外線吸収微粒子を得ることが出来る。当該構成をとることで、複合タングステン酸化物中に自由電子が生成され、特に近赤外線領域に自由電子由来の強い吸収特性が発現し、波長1000nm付近の近赤外線吸収微粒子として有効となる。

この酸素量の制御と、自由電子を生成する元素Mの添加とを併用した赤外線吸収微粒子の一般式を $M \times W_yO_z$ （但し、Mは、後述する元素M、Wはタングステン、Oは酸素）と記載したとき、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3$ の関係を満たす赤外線吸収微粒子が望ましい。

- [0032] ここで、上記複合タングステン酸化物における元素Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I、Ybのうちから選択される1種類以上であることが好ましい。
- [0033] さらに、元素Mを添加された当該 $M_xW_yO_z$ における安定性の観点から、元素Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Reのうちのうちから選択される1種類以上の元素であることがより好ましい。加えて、赤外線吸収微粒子としての光学特性、耐候性を向上させる観点から、元素Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、4B族元素、5B族元素に属するものであることがさらに好ましい。
- [0034] 元素Mの添加量を示す x/y の値については、 x/y の値が0.001より大きければ、複合タングステン酸化物において十分な量の自由電子が生成され目的とする赤外線吸収効果を得ることが出来る。そして、元素Mの添加量が多いほど、自由電子の供給量が増加し、赤外線吸収効率も上昇するが、 x/y の値が1程度で当該効果も飽和する。また、 x/y の値が1より小さければ、当該赤外線吸収微粒子中に不純物相が生成されるのを回避出来るので好ましい。
- [0035] また、酸素量の制御を示す z/y の値については、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物においても、上述した W_yO_z で表記されるタングステン酸化物と同様の機構が働くことに加え、 $z/y = 3.0$ や $2.0 \leq z/y \leq 2.2$ においても、上述した元素Mの添加量による自由電子の供給がある。この為、 $2.0 \leq z/y \leq 3.0$ が好ましく、より好ましくは2

、 $2 \leq z/y \leq 3.0$ 、さらに好ましくは $2.45 \leq z/y \leq 3.0$ である。

[0036] さらに、当該複合タングステン酸化物微粒子が六方晶の結晶構造を有する場合、当該微粒子の可視光領域の透過が向上し、赤外領域の吸収が向上する。この六方晶の結晶構造の模式的な平面図である図1を参照しながら説明する。

図1において、符号11で示す WO_6 単位にて形成される8面体が6個集合して六角形の空隙が構成され、当該空隙中に、符号12で示す元素Mが配置して1箇の単位を構成し、この1箇の単位が多数集合して六方晶の結晶構造を構成する。

そして、可視光領域における光の透過を向上させ、赤外領域における光の吸収を向上させる効果を得る為には、複合タングステン酸化物微粒子中に、図1を用いて説明した単位構造が含まれていれば良く、当該複合タングステン酸化物微粒子が結晶質であっても非晶質であっても構わない。

[0037] 六方晶の結晶構造を有する複合タングステン酸化物微粒子が均一な結晶構造を有するとき、元素Mの添加量は、 x/y の値で 0.2 以上 0.5 以下が好ましく、更に好ましくは 0.33 である。 x/y の値が 0.33 となることで、上述した元素Mが六角形の空隙の全てに配置されると考えられる。

この六角形の空隙に元素Mの陽イオンが添加されて存在するとき、可視光領域における光の透過が向上し、赤外領域における光の吸収が向上する。ここで一般的には、イオン半径の大きな元素Mを添加したとき当該六方晶が形成され易い。具体的には、Cs、K、Rb、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snのうち1種類以上、より好ましくはCs、K、Rb、Tl、In、Baのうち1種類以上を添加したとき六方晶が形成され易い。典型的な例としては $Cs_{0.33}WO_z$ 、 $Cs_{0.03}Rb_{0.30}WO_z$ 、 $Rb_{0.33}WO_z$ 、 $K_{0.33}WO_z$ 、 $Ba_{0.33}WO_z$ ($2.0 \leq z \leq 3.0$)などを挙げることができる。勿論これら以外の元素でも、 WO_6 単位で形成される六角形の空隙に上述した元素Mが存在すれば良く、上述の元素に限定される訳ではない。

[0038] また、六方晶以外であって、正方晶、立方晶の複合タングステン酸化物も赤外線吸収微粒子として有効である。結晶構造によって、赤外線領域の吸収位置が変化する傾向があり、立方晶<正方晶<六方晶の順に、吸収位置が長波長側に移動する傾向がある。また、それに付随して可視光線領域の吸収が少ないのは、六方晶、正方晶、立方晶の順である。従って、より可視光領域の光を透過し、より赤外線領域の光を遮蔽する用途には、六方晶の複合タングステン酸化物を用いることが好ましい。ただし、ここで述べた光学特性の傾向は、あくまで大まかな傾向であり、添加元素の種類や、添加量、酸素量によって変化するものであり、本発明がこれに限定されるわけではない。

[0039] (3) 赤外線吸収微粒子

本発明に係る赤外線吸収微粒子は、上述したタングステン酸化物微粒子および／または複合タングステン酸化物微粒子を含有する。そして本発明に係る赤外線吸収微粒子は、近赤外線領域、特に波長1000nm付近の光を大きく吸収するため、その透過色調は青色系から緑色系となる物が多い。

[0040] そして、本発明に係る赤外線吸収微粒子は、その粒子径が1nm以上800nm以下であることが好ましいが、100nm以下のものであることがさらに好ましい。そして、より優れた赤外線吸収特性を発揮させる観点から、当該微粒子の粒子径は10nm以上100nm以下であるのが好ましく、より好ましくは10nm以上80nm以下、最も好ましくは10nm以上60nm以下である。粒子径が10nm以上60nm以下の範囲であれば、最も優れた赤外線吸収特性が発揮されることを知見した。

ここで、粒子径とは凝集していない個々の赤外線吸収微粒子がもつ径の平均値であり、後述する赤外線吸収透明基材、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、表面処理赤外線吸収微粒子粉末に含まれる赤外線吸収微粒子の平均粒径である。尚、粒子径は、赤外線吸収微粒子の電子顕微鏡像から算出される。

一方、本発明に係る赤外線吸収微粒子の分散粒子径は、その使用目的によって各々選定することが出来る。そして、分散粒子径は、上述した粒子径とは異なり凝集体の粒径も含む概念である。

[0041] 本発明に係る赤外線吸収微粒子を、透明性を保持したい応用に使用する場合は、800nm以下の分散粒子径を有していることが好ましい。これは、分散粒子径が800nmよりも小さい粒子は、散乱により光を完全に遮蔽することが無く、可視光線領域の視認性を保持し、同時に効率良く透明性を保持することが出来るからである。特に可視光領域の透明性を重視する場合は、さらに粒子による散乱を考慮することが好ましい。

[0042] この赤外線吸収微粒子による散乱の低減を重視するとき、分散粒子径は200nm以下、好ましくは100nm以下が良い。この理由は、粒子の分散粒子径が小さければ、幾何学散乱もしくはミー散乱による、波長400nm～780nmの可視光線領域の光の散乱が低減される結果、赤外線吸収膜が曇りガラスのようになり、鮮明な透明性が得られなくなるのを回避出来る。即ち、分散粒子径が200nm以下になると、上記幾何学散乱もしくはミー散乱が低減し、レイリー散乱領域になる。レイリー散乱領域では、散乱光は粒子径の6乗に比例しているため、分散粒子径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上するからである。

さらに分散粒子径が100nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。光の散乱を回避する観点からは、分散粒子径が小さい方が好ましく、分散粒子径が1nm以上あれば工業的な製造は容易である。

[0043] 上記分散粒子径を800nm以下とすることにより、本発明に係る赤外線吸収微粒子を媒質中に分散させた赤外線吸収微粒子分散体のヘイズ値は、可視光透過率85%以下でヘイズ30%以下とすることが出来る。ヘイズが30%よりも大きい値であると、曇りガラスのようになり、鮮明な透明性が得られない。

尚、赤外線吸収微粒子の分散粒子径は、動的光散乱法を原理とした大塚電子株式会社製ELS-8000等を用いて測定することが出来る。

[0044] また、タングステン酸化物微粒子や複合タングステン酸化物微粒子において、 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ で表される組成比を有する、所謂「マグネリ相」は化学的に安定であり、赤外線領域の吸収特性も良いので、赤外線

吸収微粒子として好ましい。

また、優れた赤外線吸収特性を発揮させる観点から、赤外線吸収微粒子の結晶子径は1 nm以上200 nm以下であることが好ましく、より好ましくは1 nm以上100 nm以下、さらに好ましくは10 nm以上70 nm以下である。結晶子径の測定には、粉末X線回折法（ $\theta-2\theta$ 法）によるX線回折パターンの測定と、リートベルト法による解析を用いる。X線回折パターンの測定には、例えばスペクトリス株式会社PANalytical製の粉末X線回折装置「X'Pert-PRO/MPD」などを用いて行うことが出来る。

[0045] [2] 赤外線吸収微粒子の表面処理剤

本発明に係る赤外線吸収微粒子の表面被覆に用いる表面処理剤は、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される1種以上である。

そして、当該金属キレート化合物、金属環状オリゴマー化合物は、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートであることが好ましい観点から、エーテル結合、エステル結合、アルコキシ基、アセチル基から選択される1種以上を有することが好ましい。

ここで、本発明に係る赤外線吸収微粒子の表面処理剤について、（1）金属キレート化合物、（2）金属環状オリゴマー化合物、（3）金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、および、それらの重合物、（4）表面処理剤の添加量、の順で説明する。

[0046] （1）金属キレート化合物

本発明に用いる金属キレート化合物は、アルコキシ基を含有するAl系、Zr系、Ti系、Si系、Zn系のキレート化合物から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0047] アルミニウム系のキレート化合物としては、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、モノ-

ec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウムアルコレートまたはこれら重合物、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、オクチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ステアリルアセトアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等、を例示することが出来る。

これらの化合物は、アルミニウムアルコレートを非プロトン性溶媒や、石油系溶剤、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、アミド系溶剤等に溶解し、この溶液に、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、一価または多価アルコール、脂肪酸等を加えて、加熱還流し、リガンドの置換反応により得られた、アルコキシ基含有のアルミニウムキレート化合物である。

[0048] ジルコニア系のキレート化合物としては、ジルコニウムエチレート、ジルコニウムブチレートなどのジルコニウムアルコレートまたはこれら重合物、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）等、を例示することが出来る。

[0049] チタン系のキレート化合物としては、メチルチタネート、エチルチタネート、イソプロピルチタネート、ブチルチタネート、2-エチルヘキシルチタネートなどのチタンアルコレートやこれら重合物、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート等、を例示することが出来る。

[0050] シリコン系のキレート化合物としては、一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ （但し、Rは、同一または異種の炭素原子数1～6の一価炭化水素基）で示される4官能

性シラン化合物またはその加水分解生成物を用いることが出来る。4官能性シラン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。さらに、これらアルコキシシランモノマーのアルコキシ基の一部あるいは全量が加水分解し、シラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) となったシランモノマー(あるいはオリゴマー)、および、加水分解反応を経て自己縮合した重合体の適用も可能である。

また、4官能性シラン化合物の加水分解生成物(4官能性シラン化合物の加水分解生成物全体の意味である。)としては、アルコキシ基の一部あるいは全量が加水分解して、シラノール ($\text{Si}-\text{OH}$) 基となったシランモノマー、4~5量体のオリゴマー、および、重量平均分子量 (M_w) が800~8000程度の重合体(シリコーンレジン)が挙げられる。尚、アルコキシシランモノマー中のアルコキシシリル基 ($\text{Si}-\text{OR}$) は、加水分解反応の過程において、その全てが加水分解してシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) になるわけではない。

[0051] 亜鉛系のキレート化合物としては、オクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛などの有機カルボン酸亜鉛塩、アセチルアセトン亜鉛キレート、ベンゾイルアセトン亜鉛キレート、ジベンゾイルメタン亜鉛キレート、アセト酢酸エチル亜鉛キレート等、を好ましく例示することが出来る。

[0052] (2) 金属環状オリゴマー化合物

本発明に係る金属環状オリゴマー化合物としては、Al系、Zr系、Ti系、Si系、Zn系の環状オリゴマー化合物から選ばれる1種以上であることが好ましい。例えば、環状アルミニウムオキシドオクチレート、環状アルミニウムオキシドイソプロピレート、環状アルミニウムオキシドステレートなどが挙げられる。

[0053] (3) 金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、および、それらの重合物

本発明では、上述した金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物に

おける、アルコキシ基、エーテル結合、エステル結合の全量が加水分解し、ヒドロキシ基やカルボキシ基となった加水分解生成物、一部が加水分解した部分加水分解生成物、または／および、当該加水分解反応を経て自己縮合した重合物を、本発明に係る赤外線吸収微粒子の表面に被覆して被覆膜とし、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子を得るものである。

即ち、本発明における加水分解生成物は、部分加水分解生成物を含む概念である。

尚、本発明において、「赤外線吸収微粒子へ耐湿熱性を付与する為に、当該微粒子の表面へ、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される１種以上を用いて形成した被覆膜」を、単に「被覆膜」と記載する場合がある。

[0054] 但し、例えば、アルコール等の有機溶媒が介在するような反応系においては、一般的に化学量論組成上、必要十分な水が系内に存在していたとしても、当該有機溶媒の種類や濃度により、出発物質となる金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物のアルコキシ基やエーテル結合やエステル結合の全てが、加水分解するわけではない。従って、後述する表面被覆方法の条件によっては、加水分解後であってもその加水分解生成物の分子内に炭素Cを取り込んだアモルファス状態になることがある。その結果、被覆膜には、未分解の金属キレート化合物または／および金属環状オリゴマー化合物が含有されることとなる場合がある。

[0055] 当該被覆膜に未分解の金属キレート化合物または／および金属環状オリゴマー化合物が含有される場合、後工程において赤外線吸収透明基材を作製する際に用いるガラスコーティング剤中のシランカップリング剤、シラン系アルコキシド、ポリシラザンの加水分解反応と、脱水縮合反応とを急速に進める恐れが有る。また、当該反応が急速に進む結果、シランカップリング剤、シラン系アルコキシド、ポリシラザンの重合物が架橋剤として働き、表面処

理赤外線吸収微粒子分散液中の表面処理赤外線吸収微粒子の凝集を引き起こし、可視光透明性と赤外線吸収特性を合わせ持つ所望の赤外線吸収透明基材を得られなくなる可能性が有る。

こうした事態を回避する為、前記被覆膜に未分解の金属キレート化合物または／および金属環状オリゴマー化合物が含有されている場合、後述の熱処理によってこれらの化合物の分解を進め、反応性の低い加水分解生成物の重合物になるまで反応させておくことが好ましい。

[0056] 即ち、本発明に係る赤外線吸収微粒子の表面を被覆する被覆膜は、上述した金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物における、アルコキシ基、エーテル結合、エステル結合の一部あるいは全量が加水分解し、ヒドロキシル基やカルボキシル基となった加水分解生成物が、当該加水分解反応を経て自己縮合した重合物であることが好ましい。

[0057] (4) 表面処理剤の添加量

上述した金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物の添加量は、赤外線吸収微粒子 100 重量部に対して、金属元素換算で 0.05 重量部以上 1000 重量部以下であることが好適である。より好ましくは 5 重量部以上 500 重量部以下、更により好ましくは 50 重量部以上 250 重量部以下の範囲である。

[0058] これは、金属キレート化合物または金属環状オリゴマー化合物の添加量が 0.05 重量部以上あれば、それらの化合物の加水分解生成物や、当該加水分解生成物の重合物が、赤外線吸収微粒子の表面を被覆する効果が発揮され耐湿熱性向上の効果が得られる。

また、金属キレート化合物または金属環状オリゴマー化合物の添加量が 1000 重量部以下であれば、赤外線吸収微粒子に対する吸着量が過剰になることを回避出来る。また、表面被覆による耐湿熱性の向上が飽和せず、被覆効果の向上が望める。

さらに、金属キレート化合物または金属環状オリゴマー化合物の添加量が 1000 重量部以下であることで、赤外線吸収微粒子に対する吸着量が過剰

になり、媒質除去時に当該金属キレート化合物または金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物や、当該加水分解生成物の重合物を介して微粒子同士が造粒し易くなることを回避出来るからである。当該微粒子同士による望まれない造粒の回避によって、良好な透明性を担保することが出来る。

加えて、金属キレート化合物または金属環状オリゴマー化合物の過剰による、添加量および処理時間の増加による生産コスト増加も回避出来る。よって工業的な観点からも金属キレート化合物や金属環状オリゴマー化合物の添加量は、1000重量部以下とすることが好ましい。

[0059] また、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子の被覆膜の膜厚は0.5 nm以上あることが好ましい。これは、当該被覆膜の膜厚が0.5 nm以上あれば、当該表面処理赤外線吸収微粒子が十分な耐湿熱性および化学安定性を発揮すると考えられるからである。一方、当該表面処理赤外線吸収微粒子が所定の光学的特性を担保する観点から、当該被覆膜の膜厚は100 nm以下であることが好ましいと考えられる。

以上より、当該被覆膜の膜厚は0.5 nm以上20 nm以下であることがより好ましく、1 nm以上10 nm以下であればさらに好ましい。

尚、被覆膜の膜厚は、表面処理赤外線吸収微粒子の透過型電子顕微鏡像から測定することができる。例えば、図2に示す、実施例1に係る表面処理赤外線吸収微粒子の30万倍の透過型電子顕微鏡像において2本の平行する実線で挟まれた、赤外線吸収微粒子の格子縞（結晶中の原子の並び）が観察されない部分が被覆膜に相当する。

[0060] [3] 赤外線吸収微粒子の表面被覆方法

本発明に係る赤外線吸収微粒子の表面へ被覆を施し、表面処理赤外線吸収微粒子を製造するには、まず、赤外線吸収微粒子を水、または、水を含む有機溶媒中に分散させて被覆膜形成用の赤外線吸収微粒子分散液（本発明において「被覆膜形成用分散液」と記載する場合がある。）を調製する。

一方、「[2] 赤外線吸収微粒子の表面処理剤」にて説明した表面処理剤を調製する。

そして被覆膜形成用分散液を混合攪拌しながら、ここへ表面処理剤を添加する。すると、赤外線吸収微粒子の表面が、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される1種以上を含む被覆膜で被覆されるものである。

[0061] 本発明に係る被覆膜形成用分散液の調製においては、赤外線吸収微粒子である例えばタングステン酸化物または／および複合タングステン酸化物を予め細かく粉碎して、水、または、水を含む適宜な有機溶媒中に分散させ、単分散の状態にしておくことが好ましい。このとき、タングステン酸化物または／および複合タングステン酸化物の分散濃度としては、0.01質量%以上80質量%以下であることが好ましい。この分散濃度範囲であれば、分散液の液安定性は優れる。また、適切な液状媒体や、分散剤、カップリング剤、界面活性剤を選択した場合は、温度40℃の恒温槽に入れたときでも6ヶ月以上分散液のゲル化や粒子の沈降が発生せず、分散粒子径を1～200nmの範囲に維持出来る。

そして、この粉碎、分散処理工程中において分散状態を担保し、微粒子同士を凝集させないことが肝要である。これは、次工程である赤外線吸収微粒子の表面処理の過程において、当該赤外線吸収微粒子が凝集を起こして凝集体の状態では表面被覆され、ひいては、後述する赤外線吸収微粒子分散体中においても当該凝集体が残存し、後述する赤外線吸収微粒子分散体や赤外線吸収基材の透明性が低下する事態を回避する為である。

[0062] 当該粉碎・分散処理の具体的方法としては、例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、超音波ホモジナイザーなどの装置を用いた粉碎・分散処理方法が挙げられる。その中でも、ビーズ、ボール、オタワサンドといった媒体メディアを用いた、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー等の媒体攪拌ミルで粉碎、分散処理を行うことは、所望の分散粒子径に到達することに要する時間が短いことから好ましい。

[0063] 調製された被覆膜形成用分散液を混合攪拌しながら表面処理剤を添加する。このとき、被覆膜形成用分散液を水、または水を含む適宜な有機溶媒により適宜な濃度まで希釈することが望ましい。赤外線吸収微粒子であるタングステン酸化物または／および複合タングステン酸化物の分散濃度が0.1質量%以上20質量%以下、より好ましくは1質量%以上10質量%以下となるまで希釈すれば、赤外線吸収微粒子の全てが均一に表面被覆されるからである。

[0064] 以下、当該添加について、(1)水を媒質とする被覆膜形成用分散液を用いた赤外線吸収微粒子の表面被覆方法、(2)水を含む有機溶剤を用いた被覆膜形成用分散液を用いた赤外線吸収微粒子の表面被覆方法、の順で説明する。

[0065] (1)水を媒質とする被覆膜形成用分散液を用いた赤外線吸収微粒子の表面被覆方法

本発明者らは、上述した被覆膜形成用分散液の調製において、水を媒質とする被覆膜形成用分散液を攪拌混合しながら、ここへ、本発明に係る表面処理剤を添加し、さらに、添加された金属キレート化合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解反応を即座に完了させるのが好ましいことを知見した。尚、赤外線吸収微粒子を均一に表面被覆する観点から、表面処理剤は滴下添加することが好ましい。

これは、添加した本発明に係る表面処理剤の反応順序が影響していると考えられる。即ち、水を媒質とする被覆膜形成用分散液中においては、表面処理剤の加水分解反応が必ず先立ち、その後に、生成した加水分解生成物の重合反応が起こる。この結果、水を媒質としない場合に比較して、被覆膜中に存在する表面処理剤分子内の炭素C残存量を低減することが出来るからであると考えられる。当該被覆膜中に存在する表面処理剤分子内の炭素C残存量を低減することで、個々の赤外線吸収微粒子の表面を高密度に被覆する被覆膜を形成することが出来たと考えている。

この表面処理剤の滴下添加の際、当該表面処理剤の時間当たりの添加量を

調整する為に、表面処理剤自体を適宜な溶剤で希釈したものを滴下添加することも好ましい。希釈に用いる溶剤としては、当該表面処理剤と反応せず、被覆膜形成用分散液の媒質である水とも相溶性の高いものが好ましい。具体的にはアルコール系、ケトン系、グリコール系等の溶剤が好ましく使用出来る。

表面処理剤の希釈倍率は特に限定されるものではない。尤も、生産性を担保する観点から、希釈倍率は100倍以下とするのが好ましい。

[0066] 尚、上述した水を媒質とする被覆膜形成用分散液中において、金属キレート化合物、金属環状オリゴマー化合物、これらの加水分解生成物、当該加水分解生成物の重合物は、添加直後に金属イオンにまで分解されるが、飽和水溶液となったところで、当該金属イオン迄の分解は終了する。

一方、当該水を媒質とする被覆膜形成用分散液中において、本発明に係る赤外線吸収微粒子は静電反発によって分散を保っている。

その結果、全ての赤外線吸収微粒子の表面は、金属キレート化合物の加水分解生成物、金属キレート化合物の加水分解生成物の重合物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物、金属環状オリゴマー化合物の加水分解生成物の重合物、から選択される1種以上を含む被覆膜で被覆され、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子が生成すると考えられる。

[0067] (2) 水を含む有機溶剤を用いた被覆膜形成用分散液を用いた赤外線吸収微粒子の表面被覆方法

上述した水を媒質とする被覆膜形成用分散液を用いた赤外線吸収微粒子の表面被覆方法の変形例として、被覆膜形成用分散液の媒質として水を含む有機溶剤を用い、添加する水量を適宜な値に調整しながら上述した反応順序を実施する方法も好ましい。

当該調製方法は、後工程の都合により被覆膜形成用分散液中に含まれる水分量を低減したい場合に好適である。

具体的には、有機溶剤を媒質とする被覆膜形成用分散液を攪拌混合しながら、本発明に係る表面処理剤と純水とを並行滴下するものである。このとき

、反応速度に影響する媒質温度や、表面処理剤と純水との滴下速度を適宜に制御する。尚、有機溶剤としては、アルコール系、ケトン系、グリコール系等、の室温で水に溶解する溶剤であれば良く、種々のものを選択することが可能である。

そして、当該「(2)」においても、表面処理剤の滴下添加の際、当該表面処理剤の時間当たりの添加量を調整する為に、表面処理剤自体を適宜な溶剤で希釈したものを滴下添加することが好ましい。この場合、希釈に用いる溶剤としては、当該表面処理剤と反応せず、被覆膜形成用分散液の媒質である水を含む有機溶剤と相溶性の高いものが好ましい。具体的にはアルコール系、ケトン系、グリコール系等の溶剤が好ましく使用出来る。

尚、表面処理剤として市販品の金属キレート化合物、金属環状オリゴマー化合物を用いる場合の対応や、表面処理剤の希釈倍率については、前記「(1)」と同様である。

[0068] [4] 表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造方法

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末は、被覆膜形成用分散液中の赤外線吸収微粒子を表面被覆した後に、適宜な乾燥処理により分散液（被覆膜形成用分散液、表面処理剤、水等の溶媒の混合物）中の溶媒を除去することで得られる。乾燥処理の設備としては、加熱および／または減圧が可能で、当該超微粒子の混合や回収がし易いという観点から、大気乾燥機、万能混合機、リボン式混合機、真空流動乾燥機、振動流動乾燥機、凍結乾燥機、リボコーン、ロータリーキルン、噴霧乾燥機、パルコン乾燥機、等が好ましいが、これらに限定されない。

尚、赤外線吸収微粒子が複合タングステン酸化物微粒子である場合、分散液中の溶媒が揮発するよりも高い温度であって、大気雰囲気中でも元素Mが脱離しない温度で乾燥処理することが望ましく、150℃以下であることが望ましい。

[0069] [5] 表面処理赤外線吸収微粒子粉末の熱処理

「[2] 赤外線吸収微粒子の表面処理剤(4)項」で述べた通り、表面処

理赤外線吸収微粒子や表面処理赤外線吸収微粒子粉末中の被覆膜に未分解の金属キレート化合物または／および金属環状オリゴマー化合物が含有されている場合、熱処理によって、当該キレート化合物または／およびオリゴマー化合物の分解を進めることが好ましい。

当該熱処理は大気雰囲気下、または、不活性ガス雰囲気下で行う。このとき、熱処理温度は、金属キレート化合物または／および金属環状オリゴマー化合物が分解する温度以上であって、赤外線吸収微粒子が結晶化し始める温度より低いことが好ましい。具体的には、赤外線吸収微粒子がタングステン酸化物微粒子または複合タングステン酸化物微粒子である場合、温度200℃以上500℃未満の温度範囲であることが好ましい。

尚、赤外線吸収微粒子が複合タングステン酸化物微粒子である場合、元素Mが脱離しないように熱処理することが望ましく、熱処理雰囲気は不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

この温度制御により赤外線吸収微粒子を粒成長させることなく、未分解の金属キレート化合物または／および金属環状オリゴマー化合物の分解を進め、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子を得ることが出来る。

[0070] [6] 表面処理赤外線吸収微粒子分散液

「[4] 表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造方法」や「[5] 表面処理赤外線吸収微粒子粉末の熱処理」にて説明した本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末を用いて本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を得ることが出来る。

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液は、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子が液体媒質中に分散しており、ガラスコーティング剤を含み、さらに所望により酸、分散剤、その他添加剤を含み、コーティング液として用いられるものである。当該液体媒質としては、有機溶媒、油脂、液状可塑剤、硬化により高分子化される化合物、水、から選択される1種以上の液体媒質を好ましく用いることが出来る。

以下、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液について、好ましく

使用出来る（１）有機溶剤、（２）油脂、（３）液状可塑剤、（４）ガラスコーティング剤、（５）酸、（６）分散剤、（７）その他添加剤、そして、（８）表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造方法、の順に説明する。

[0071] （１）有機溶剤

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液に使用する有機溶媒としては、アルコール系、ケトン系、炭化水素系、グリコール系、水系、等を使用することが出来る。

具体的には、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶剤；

アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤；

３－メチルーメトキシ－プロピオネート、酢酸ｎ－ブチルなどのエステル系溶剤；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；

ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルー２－ピロリドンなどのアミド類；

トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；

エチレンクロライド、クロルベンゼン、等を使用することが出来る。

そして、これらの有機溶媒中でも、特に、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ｎ－ブチル、等を好ましく使用することが出来る。

[0072] (2) 油脂

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液に使用する油脂としては、植物油または植物油由来の化合物が好ましい。

植物油としては、アマニ油、ヒマワリ油、桐油、エノ油等の乾性油、ゴマ油、綿実油、菜種油、大豆油、米糠油、ケシ油等の半乾性油、オリーブ油、ヤシ油、パーム油、脱水ヒマシ油等の不乾性油、等を使用することが出来る。

植物油由来の化合物としては、植物油の脂肪酸とモノアルコールを直接エステル反応させた脂肪酸モノエステル、エーテル類、等を使用することが出来る。

また、市販の石油系溶剤も油脂として用いることが出来る。

市販の石油系溶剤として、（登録商標）アイソパーE、エクソールHexane、エクソールHeptane、エクソールE、エクソールD30、エクソールD40、エクソールD60、エクソールD80、エクソールD95、エクソールD110、エクソールD130（以上、エクソンモービル製）、等を使用することが出来る。

[0073] (3) 液状可塑剤

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液に添加する液状可塑剤としては、例えば、一価アルコールと有機酸エステルとの化合物である可塑剤、多価アルコール有機酸エステル化合物等のエステル系である可塑剤、有機リン酸系可塑剤等のリン酸系である可塑剤、等を使用することが出来る。尚、いずれも室温で液状であるものが好ましい。

なかでも、多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物である可塑剤を好ましく使用することが出来る。当該多価アルコールと脂肪酸とから合成されたエステル化合物は特に限定されないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、

デシル酸等の一塩基性有機酸との反応によって得られた、グリコール系エステル化合物、等を使用することが出来る。

また、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと、前記一塩基性有機とのエステル化合物等も使用することが出来る。

なかでも、トリエチレングリコールジヘキサネート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ-オクタネート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノネート等のトリエチレングリコールの脂肪酸エステル、等を好ましく使用することが出来る。さらに、トリエチレングリコールの脂肪酸エステルも好ましく使用することが出来る。

[0074] (4) ガラスコーティング剤

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液にガラスコーティング剤を含有させることにより、本発明に係る赤外線吸収透明基材へ耐摩耗性を付与することが出来る。当該観点から、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液へ、さらにガラスコーティング剤を含有させることが好ましい。

[0075] 含有させるガラスコーティング剤としては、例えばSn、Ti、In、Si、Zr、Alのいずれか1種以上を含む金属アルコキシドや金属有機化合物を用いることが出来る。なかでも、Siを含む化合物が好ましく、シランカップリング剤、シラン系アルコキシド、ポリオルガノシロキサン、ポリシラザン、ケイ素原子に結合した有機基を有しかつその有機基の1個以上は反応性官能基を有する有機基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。尚、いずれも室温で液状であるものが好ましい。

[0076] ポリシラザンとしては、例えば、ペルヒドロポリシラザン、部分有機化ポリシラザン、オルガノシラザン等を用いることが出来る。

[0077] ケイ素原子に結合した有機基を有しかつその有機基の1個以上は反応性官能基を有する有機基である有機ケイ素化合物としては、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基および(メタ)アクリロイルオキシ基を反応基に有するSiを含む化合物が好ましい。例えば、3-(メタ)アクリロイルオキシプロ

ピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、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、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-（N-ビニルベンジル-2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプト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エトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、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-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、等を使用することが出来る。

[0078] 尚、ガラスコーティング剤がシランカップリング剤、シラン系アルコキシド、から選択される1種類以上であるときは、液体媒質が芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、アルコール類、水、から選択される1種類以上であることが好ましい。また、ガラスコーティング剤がポリシラザンおよびポリオルガノシラン、から選択される1種類以上であるときは、液体媒質が芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、から選択される1種類以上であることが好ましい。

[0079] （5）酸

上述したガラスコーティング剤に含まれる加水分解性ケイ素モノマー等の加水分解を促進させる観点から、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分

散液へ酸を添加することも好ましい構成である。

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液に添加する酸としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等を使用することが出来る。揮発性の酸は加熱時に揮発して硬化後の膜中に残存することがなく好ましい。

当該酸は、加水分解性ケイ素モノマーおよび当該ケイ素モノマーの加水分解縮合物の加水分解を促進させる触媒の役割を果たす。分散液における酸の添加量は、当該触媒の役割が果たせる範囲で特に限定なく設定出来るが、分散液全量に対して容量比で0.001～0.1mol/L程度とすることが好ましい。

[0080] (6) 分散剤

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液において、表面処理赤外線吸収微粒子の分散安定性を一層向上させ、再凝集による分散粒子径の粗大化を回避する為に、各種の分散剤、界面活性剤、カップリング剤などを添加することも好ましい。

当該分散剤、カップリング剤、界面活性剤は用途に合わせて選定可能であるが、アミンを含有する基、水酸基、カルボキシ基、または、エポキシ基を官能基として有するものであることが好ましい。これらの官能基は、表面処理赤外線吸収微粒子の表面に吸着して凝集を防ぎ、均一に分散させる効果を持つ。これらの官能基のいずれかを分子中にもつ高分子系分散剤は、さらに好ましい。

[0081] 市販の分散剤における好ましい具体例としては、ルーブリゾール社製 SOLSPERSE (登録商標) 3000、9000、11200、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000SC、24000GR、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、32600、33000、33500、34750、35100

、35200、36600、37500、38500、39000、41000、41090、53095、55000、56000、76500等；

ビックケミー・ジャパン株式会社製D i s p e r b y k（登録商標）－101、103、107、108、109、110、111、112、116、130、140、142、145、154、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155、A n t i - T e r r a（登録商標）－U、203、204、BYK（登録商標）－P104、P104S、220S、6919等；

エフカアディティブズ社製 E F K A（登録商標）－4008、4046、4047、4015、4020、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4400、4401、4402、4403、4500、4510、4530、4550、4560、4585、4800、5220、6230、B A S F ジャパン株式会社社製J O N C R Y L（登録商標）－67、678、586、611、680、682、690、819、J D X 5 0 5 0等；

大塚化学株式会社製T E R P L U S（登録商標）MD 1000、D 1180、D 1330等；

味の素ファインテクノ株式会社製アジスパー（登録商標）PB－711、PB－821、PB－822、等を使用することが出来る。

[0082]（7）その他添加剤

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液には、塗布性やレベリング性、乾燥性の制御のために、各種界面活性剤や樹脂成分が、当該分散液の5質量%以下の範囲で少量含まれていても良い。界面活性剤としてはアニオン性、カチオン性、非イオン性、又は両性のものが挙げられる。

また、当該分散液を用いて得られる赤外線吸収透明基材の可撓性を付与するために、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、エポキシ樹脂などの各種有機樹脂が当該分散液の5質量%以下の範囲で少量含まれていても良い。

また、得られる赤外線吸収透明基材ヘクラック防止性を付与するために、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化性樹脂などが、当該分散液の20質量%以下の範囲で含まれていても良い。より具体的には、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂およびこれらの樹脂の変性品を挙げることが出来る。

[0083] (8) 表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造方法

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を製造するには、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子と、ガラスコーティング剤と、必要に応じて分散剤および／またはその他添加剤とを、共に前記液体媒質中に添加して分散させればよい。分散させる方法としては、「[3] 赤外線吸収微粒子の表面被覆方法」で説明した粉碎・分散処理の具体的方法が挙げられる。ただし、過度に粉碎・分散処理を行い表面処理赤外線吸収微粒子中の1次粒子を粉碎すると、未被覆の新生面が現れて耐湿熱性が担保されなくなる恐れがある。よって、粉碎・分散処理は最低限の分散に留めることが好ましい。

尚、上述した「(5) 酸」は、ガラスコーティング剤との過剰な反応を抑制する観点から、分散液製造の最終段階で添加することが好ましい。

[0084] [7] 赤外線吸収透明基材

本発明に係る赤外線吸収透明基材は、透明基材の少なくとも一方の面に本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液をコーティング液として形成されたコーティング層を有するものである。前記コーティング層は、本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子が分散したガラスコーティング剤が、硬化したものである。

本発明に係る赤外線吸収透明基材は、耐湿熱性および化学安定性に優れ、且つ赤外線吸収材料として好適に利用出来るものである。

本発明に係る赤外線吸収透明基材について(1) 赤外線吸収透明基材に用

いる透明基材、（２）赤外線吸収透明基材の製造方法、（３）赤外線吸収透明基材の耐湿熱特性、（４）赤外線吸収透明基材上のコーティング層の膜厚測定の際に説明する。

[0085] （１）赤外線吸収透明基材に用いる透明基材

透明基材としては透明ガラス基材、透明樹脂基材を用いることができ、必要とするボード、シート、フィルムの表面状態や耐久性に不具合を生じないものであれば特に制限はない。

透明ガラス基材の具体例としては、例えば、クリアガラス、グリーンガラス等の機能性ガラスが挙げられる。

透明樹脂基材の具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマーや、さらにこれらの二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重合体、ブレンド物等の透明ポリマーからなるボード、シート、およびフィルムが挙げられる。

[0086] （２）赤外線吸収透明基材の製造方法

本発明に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を用い、透明基材上へ公知の方法でコーティング層を形成し、所定の方法で硬化させれば、本発明に係る表面処理赤外線微粒子が固体媒質に分散された赤外線吸収透明基材を製造

することが出来る。硬化させる方法としては、乾燥処理、紫外線や電子線の照射、熱処理等により硬化させる方法が挙げられる。

[0087] なかでも、ガラスコーティング剤を含む表面処理赤外線吸収微粒子分散液を用い、コーティング層形成後に熱処理によってガラスコーティング剤を硬化させる方法が好ましい。当該構成を採ることにより、赤外線吸収透明基材に耐摩耗性を付与出来るからである。コーティング層形成後の熱処理温度は、 100°C 以上 600°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは塗布液中の溶媒の沸点以上 500°C 未満であることが好ましい。これは、熱処理温度が 100°C 以上であると、コーティング層中に含まれる金属アルコキシドおよび／または当該金属アルコキシドの加水分解重合物の重合反応が完結出来るからである。さらに、熱処理温度が 100°C 以上であると、溶媒である水や有機溶媒がコーティング層中に残留することがなくなるので、これら溶媒が可視光透過率低減の原因とならないからである。一方、熱処理温度が 600°C 以下であれば、表面処理赤外線吸収微粒子の熱劣化を抑制出来るからである。

[0088] (3) 赤外線吸収透明基材の耐湿熱特性

本発明に係る赤外線吸収透明基材は、可視光透過率を 80% 前後に設定し、温度 85°C 相対湿度 90% の湿熱雰囲気中に9日間暴露を行ったとき、当該暴露前後における日射透過率の変化量が 4.0% 以下であり、優れた耐湿熱性を有している。

[0089] (4) 赤外線吸収透明基材上のコーティング層の膜厚測定

本発明に係る赤外線吸収透明基材上のコーティング層の膜厚測定には、触針式表面粗さ計などを用いることが出来る。具体的には、所定の平滑な基材上に表面処理赤外線吸収微粒子分散液を塗布して塗布膜を得る。当該塗布膜が硬化する前に、当該塗布膜の一部を剃刀を用いて剥離させる。当該剥離させた硬化する前の塗布膜を、別の平滑な基材上に設置し、適宜な方法により硬化させてコーティング層を形成させた後、触針式表面粗さ計を用いて、基材とコーティング層との段差を測定して膜厚を得ることが出来る。

実施例

[0090] 以下、実施例を参照しながら本発明を具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例における被覆膜形成用分散液や表面処理赤外線吸収微粒子分散液中の微粒子の分散粒子径は、動的光散乱法に基づく粒径測定装置（大塚電子株式会社製ELS-8000）により測定した平均値をもって示した。また、結晶子径は、粉末X線回折装置（スペクトリス株式会社PANalytical製X'Pert-PRO/MPD）を用いて粉末X線回折法（ $\theta-2\theta$ 法）により測定し、リートベルト法を用いて算出した。

表面処理赤外線吸収微粒子の被覆膜の膜厚は、透過型電子顕微鏡（日立製作所株式会社製HF-2200）を用いて得た30万倍の写真データより、赤外線吸収微粒子の格子縞の観察されない部分を被覆膜として、当該被覆膜の膜厚を読み取った。

[0091] 本発明に係る赤外線吸収透明基材上のコーティング層の膜厚は、触針式表面粗さ計（東京精密株式会社製SURFCOM-5000DX）を用いて測定した。

まず、厚さ3mmのガラス基材上に、所定のバーコーターを用いて表面処理赤外線吸収微粒子分散液を塗布して塗布膜とする。当該塗布膜が硬化する前に、当該塗布膜の一部を剃刀を用いて剥離させる。当該剥離させた硬化する前の塗布膜を別の平滑なガラス基材上に設置し、熱処理等の適宜な方法により硬化させてコーティング層を形成させ、赤外線吸収透明基材を得る。そして触針式表面粗さ計を用い、ガラス基材とコーティング層との段差を測定してコーティング層の膜厚を得る。

[0092] 赤外線吸収透明基材の光学特性は、分光光度計（日立製作所株式会社製U-4100）を用いて測定し、可視光透過率と日射透過率とはJIS R 3106に従って算出した。当該赤外線吸収透明基材のヘイズ値は、ヘイズメーター（村上色彩株式会社製HM-150）を用いて測定し、JIS K 7105に従って算出した。

[0093] 赤外線吸収透明基材の耐湿熱性の評価方法は、可視光透過率80%前後の当該赤外線吸収透明基材を温度85℃相対湿度90%の湿熱雰囲気中に9日間暴露する。そして、例えば六方晶セシウムタングステンブロンズの場合は、当該暴露前後における日射透過率の変化量が4.0%以下のものを耐湿熱性が良好と判断し、変化量が4.0%を超えるものは耐湿熱性が不足と判断した。

[0094] [実施例1]

Cs/W (モル比) = 0.33の六方晶セシウムタングステンブロンズ ($Cs_{0.33}WO_z$) 粉末 (住友金属鉱山株式会社製YM-01、 $2.0 \leq z \leq 3.0$) 25質量%と純水75質量%とを混合して得られた混合液を、0.3mmφ ZrO_2 ビーズを入れたペイントシェーカーに装填し10時間粉碎・分散処理し、実施例1に係る $Cs_{0.33}WO_z$ 微粒子の分散液を得た。得られた分散液中の $Cs_{0.33}WO_z$ 微粒子の分散粒子径を測定したところ、100nmであった。尚、粒径測定の設定として、粒子屈折率は1.81、粒子形状は非球形とした。また、バックグラウンドは純水を用いて測定し、溶媒屈折率は1.33とした。さらに、得られた分散液の溶媒を除去した後、 $Cs_{0.33}WO_z$ 微粒子の結晶子径を測定したところ32nmであった。

[0095] 得られた $Cs_{0.33}WO_z$ 微粒子の分散液と純水とを混合し、 $Cs_{0.33}WO_z$ 微粒子の濃度が2質量%である実施例1に係る被覆膜形成用分散液Aを得た。

一方、アルミニウム系のキレート化合物としてアルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート2.5質量%と、イソプロピルアルコール (IPA) 97.5質量%とを混合して、実施例1に係る表面処理剤aとした。

[0096] 得られた被覆膜形成用分散液A 890gをビーカーに入れ、羽根の付いた攪拌機によって強く攪拌しながら、ここへ表面処理剤a 360gを3時間かけて滴下添加した。

当該表面処理剤aの滴下添加後、さらに温度20℃で24時間の攪拌を行

い、実施例 1 に係る熟成液を作製した。次いで、真空流動乾燥を用いて、当該熟成液から媒質を蒸発させ、得られた乾固物を窒素ガス雰囲気中において 200℃で 1 時間熱処理し、得られた粉状体をハンマーミルにより乾式粉碎して、実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末を得た。

ここで、実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子の被覆膜の膜厚を、図 2 に示す 30 万倍の透過型電子顕微鏡写真を用いて測定したところ 2 nm であることが判明した（実施例 1 に係る $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_2$ 微粒子の格子縞（結晶中の原子の並び）が観察されない、2 本の平行する実線で挟まれた部分の膜厚）。

[0097] 実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末 10 g を、イソプロピルアルコール 23 g、テトラメトキシシラン 16 g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 10 g と混合して混合液を得た。得られた混合液を、0.3 mm φ ZrO_2 ビーズを入れたペイントシェーカーに装填して 1 時間粉碎・分散処理した。その後、0.1 モル／リットルの硝酸 40 g を添加し、温度 20℃で 1 時間攪拌し、実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を得た。

得られた表面処理赤外線吸収微粒子分散液の溶媒を除去した後、表面処理赤外線吸収微粒子の結晶子径を測定したところ 28 nm であった。

尚、テトラメトキシシランと 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとは、シラン系アルコキシドのガラスコーティング剤である。

[0098] 実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を、厚さ 3 mm のガラス基板上へバーコーター（井元製作所製 IMC-700）を用いて塗布して塗布膜を形成した。この塗布膜を 150℃にて 30 分間加熱してコーティング層を形成させ、実施例 1 に係る赤外線吸収透明基材を得た。また、コーティング層の膜厚を測定したところ、3 μm であった。

[0099] 実施例 1 に係る赤外線吸収透明基材の光学特性を測定したところ、可視光透過率が 79.7%、日射透過率が 46.6%、ヘイズは 0.4% であった。

[0100] 得られた実施例 1 に係る赤外線吸収透明基材を、温度 85℃ 相対湿度 90% の湿熱雰囲気中に 9 日間暴露後、光学特性を測定したところ、可視光透過率が 82.8%、日射透過率が 50.5%、ヘイズは 0.4% であった。湿熱雰囲気暴露による可視光透過率の変化量は 3.1%、日射透過率の変化量は 3.9% とどちらも小さく、また、ヘイズは変化していなかった。

実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0101] [実施例 2、3]

表面処理剤 a の量と、その滴下添加時間とを変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作をすることで、実施例 2 および 3 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

実施例 2、3 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0102] [実施例 4]

実施例 1 に係る熟成液を 1 時間静置して、表面処理赤外線吸収微粒子粉末と媒質とを固液分離させた。次いで、上澄みである媒質のみを除去して赤外線吸収微粒子スラリーを得た。得られた赤外線吸収微粒子スラリーを大気雰囲気中において 80℃ で 3 時間乾燥処理し、得られた粉状体をハンマーミルにより乾式粉碎して実施例 4 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末を得た。

[0103] 実施例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の代わりに、実施例 4 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作をすることで実施例 4 に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

実施例 4 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光

学特性評価結果を表3に示す。

[0104] [実施例5]

ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート2.4質量%とイソプロピルアルコール97.6質量%とを混合して実施例5に係る表面処理剤bとした。

表面処理剤aの代わりに表面処理剤bを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作をすることで、実施例5に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例1と同様の評価を実施した。

実施例5に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表1に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表2に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表3に示す。

[0105] [実施例6]

ジイソプロポキシチタンビスエチルアセトアセテート2.6質量%とイソプロピルアルコール97.4質量%とを混合して実施例6に係る表面処理剤cとした。

表面処理剤aの代わりに表面処理剤cを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作をすることで、実施例6に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例1と同様の評価を実施した。

実施例6に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表1に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表2に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表3に示す。

[0106] [実施例7]

Na/W (モル比) = 0.33の立方晶ナトリウムタングステンブロンズ粉末(住友金属鉱山株式会社製)25質量%とイソプロピルアルコール75質量%とを混合し、得られた混合液を0.3mmφZrO₂ビーズを入れたペイントシェーカーに装填して10時間粉碎・分散処理し、実施例7に係るN

$\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子の分散液を得た。得られた分散液中の $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子の分散粒子径を測定したところ、 100 nm であった。尚、粒径測定の設定として、粒子屈折率は 1.81 とし、粒子形状は非球形とした。また、バックグラウンドはイソプロピルアルコールを用いて測定し、溶媒屈折率は 1.38 とした。また、得られた分散液の溶媒を除去したあと、実施例7に係る $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子の結晶子径を測定したところ 32 nm であった。

[0107] 実施例7に係る $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子の分散液とイソプロピルアルコールとを混合し、赤外線吸収微粒子（立方晶ナトリウムタングステンブロンズ微粒子）の濃度が2質量%である被覆膜形成用分散液Bを得た。得られた被覆膜形成用分散液B 520 g をビーカーに入れ、羽根の付いた攪拌機によって強く攪拌しながら、実施例1で説明した表面処理剤 $a\ 360\text{ g}$ と、純水 $d\ 100\text{ g}$ とを、3時間かけて並行滴下添加した。滴下添加後、温度 20°C で24時間の攪拌を行い、実施例7に係る熟成液を作製した。次いで、真空流動乾燥を用いて、当該熟成液から媒質を蒸発させ、得られた乾固物を窒素ガス雰囲気中において 200°C で1時間熱処理し、得られた粉状体をハンマーミルにより乾式粉碎して実施例7に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末を得た。

[0108] 実施例1に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の代わりに、実施例7に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末を用いたこと以外は実施例1と同様の操作をすることで、実施例7に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例1と同様の評価を実施した。

実施例7に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表1に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表2に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表3に示す。

[0109] [実施例8～10]

六方晶セシウムタングステンブロンズ粉末の代わりに、 K/W （モル比） $=0.33$ の六方晶カリウムタングステンブロンズ粉末（実施例8）、 Rb/W （モル比） $=0.33$ の六方晶ルビジウムタングステンブロンズ粉末（

実施例 9)、マグネリ相の $W_{18}O_{49}$ (実施例 10)、(以上、住友金属鉱山株式会社製)を用いた以外は、実施例 1 と同様にして赤外線吸収微粒子の分散粒子径および結晶子径を測定し、更に被覆膜形成用分散液 C(実施例 8)、D(実施例 9)、E(実施例 10)を得た。

被覆膜形成用分散液 A の代わりに被覆膜形成用分散液 C~E を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作をすることで、実施例 8~10 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

実施例 8~10 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0110] [実施例 11]

テトラメトキシシラン 16 g および 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 10 g の代わりに、低温硬化型ペルヒドロポリシラザン(AZ-エレクトロニックマテリアルズ社製、商品名:アクアミカNP-110) 15 g を用い、0.1 モル/リットルの硝酸 40 g を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作をすることで、実施例 11 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

実施例 11 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

尚、低温硬化型ペルヒドロポリシラザンはガラスコーティング剤である。

[0111] [実施例 12]

テトラエトキシシラン 309 g を表面処理剤 d とした。

表面処理剤希釈液 a の代わりに表面処理剤 d を用い、イソプロピルアルコールを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作をすることで、実施例 12 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子

分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

実施例 1 2 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0112] [実施例 1 3]

亜鉛アセチルアセトナート 4. 4 質量%とイソプロピルアルコール 9 5. 6 質量%とを混合して実施例 1 3 に係る表面処理剤希釈液 e を得た。

表面処理剤希釈液 a の代わりに表面処理剤希釈液 e を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作をすることで、実施例 1 3 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末、表面処理赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

実施例 1 3 に係る表面処理赤外線吸収微粒子粉末の製造条件を表 1 に、表面処理赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0113] [比較例 1]

六方晶セシウムタングステンブロンズ粉末（住友金属鉱山株式会社製 Y M - 0 1、 $2.0 \leq Z \leq 3.0$ ）1 0 g を、イソプロピルアルコール 2 3 g、テトラメトキシシラン 1 6 g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 0 g と混合し、得られた混合液を、0. 3 m m ϕ Z r O₂ ビーズを入れたペイントシェーカーに装填して 5 時間粉碎・分散処理した。その後、0. 1 モル／リットルの硝酸 4 0 g を添加し、温度 2 0 °C で 1 時間攪拌し、比較例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を得た。得られた表面処理赤外線吸収微粒子分散液の溶媒を除去したあと、六方晶セシウムタングステンブロンズ粒子の結晶子径を測定したところ 2 8 n m であった。

[0114] 比較例 1 に係る表面処理赤外線吸収微粒子分散液を、厚さ 3 m m のガラス基板上にバーコーター（井元製作所製 I M C - 7 0 0）で塗布して塗布膜を形成した。この塗布膜を 1 5 0 °C にて 3 0 分間加熱して硬化膜を形成し、比較例 1 に係る赤外線吸収透明基材を得た。また、コーティング層の膜厚を測

定したところ、 $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0115] 得られた比較例 1 に係る赤外線吸収透明基材の光学特性を測定したところ、可視光透過率が 79.3%、日射透過率が 46.1%、ヘイズは 0.5%であった。

[0116] 得られた比較例 1 に係る赤外線吸収透明基材を温度 85℃相対湿度 90%の湿熱雰囲気中に 9 日間暴露後、光学特性を測定したところ、可視光透過率が 83.3%、日射透過率が 52.5%、ヘイズは 0.9%であった。湿熱雰囲気暴露による可視光透過率の変化量は 4.0%、日射透過率の変化量は 6.4%となり、実施例と比較して大きいことが分かった。また、ヘイズの変化の割合は 0.4%であった。

比較例 1 に係る赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0117] [比較例 2～5]

六方晶セシウムタングステンブロンズ粉末の代わりに、Na/W（モル比）= 0.33 の立方晶ナトリウムタングステンブロンズ粉末（比較例 2）や、K/W（モル比）= 0.33 の六方晶カリウムタングステンブロンズ粉末（比較例 3）や、Rb/W（モル比）= 0.33 の六方晶ルビジウムタングステンブロンズ粉末（比較例 4）や、マグネリ相の $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 粉末（比較例 5）（以上、住友金属鉱山株式会社製）を用いたこと以外は、比較例 1 と同様の操作をすることで、比較例 2～5 に係る赤外線吸収微粒子分散液、赤外線吸収透明基材を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。

比較例 2～5 に係る赤外線吸収透明基材の湿熱雰囲気暴露による可視光透過率の変化量、および日射透過率の変化量は実施例より大きかった。また、比較例 2～5 に係る赤外線吸収透明基材の湿熱雰囲気暴露によるヘイズの変化量も実施例より大きかった。

比較例 2～5 に係る赤外線吸収微粒子分散液の製造条件を表 2 に、赤外線吸収透明基材の光学特性評価結果を表 3 に示す。

[0118]

[表1]

		被膜形成用分散液				表面処理希釈液					表面処理赤外線吸収微粒子	
		赤外線吸収微粒子	添加量 [質量%]	分散媒	表面処理剤		IPA	滴下量 [μ]	滴下 時間 [h]	被覆膜 膜厚 [nm]		
					種類	添加量 [質量%]						
実施例1	A	六方晶セリウム ジガステングロス	2	水	a	2.5	97.5	360	3	2		
実施例2	A		2	水	a	2.5	97.5	1800	15	10		
実施例3	A		2	水	a	2.5	97.5	3600	30	20		
実施例4	A		2	水	a	2.5	97.5	360	3	2		
実施例5	A		立方晶トリウム ジガステングロス	2	水	b	2.4	97.6	360	3		2
実施例6	A	2		水	c	2.6	97.4	360	3	2		
実施例7	B	2		IPA	a	2.5	97.5	360/100	3	2		
実施例8	C	六方晶セリウム ジガステングロス	2	水	a	2.5	97.5	360	3	2		
実施例9	D		2	水	a	2.5	97.5	360	3	2		
実施例10	E		2	水	a	2.5	97.5	360	3	2		
実施例11	A	六方晶セリウム ジガステングロス	2	水	a	2.5	97.5	360	3	2		
実施例12	A		2	水	d	100	—	309	3	2		
実施例13	A		2	水	e	4.4	95.6	360	3	2		
比較例1	—	六方晶セリウム ジガステングロス										
比較例2	—	六方晶トリウム ジガステングロス										
比較例3	—	六方晶セリウム ジガステングロス										
比較例4	—	六方晶セリウム ジガステングロス										
比較例5	—	W ₁₈ O ₄₉										

比較例1〜5では、被膜形成用分散液・表面処理希釈剤を調製しない。

[表2]

表面処理赤外線吸収微粒子分散液										
	表面処理赤外線 吸収微粒子粉末	溶媒	ガラスコーティング剤			種類	種類	添加量		酸
			IPA	[g]	[g]			[g]	[g]	
実施例1	10	23	23	16	フタロシアニン	3-グリシドキシプロピル トリメチレン	-	10	40	
実施例2	10	23	23	16				10	40	
実施例3	10	23	23	16				10	40	
実施例4	10	23	23	16				10	40	
実施例5	10	23	23	16				10	40	
実施例6	10	23	23	16				10	40	
実施例7	10	23	23	16	フタロシアニン	3-グリシドキシプロピル トリメチレン	-	10	40	
実施例8	10	23	23	16				10	40	
実施例9	10	23	23	16				10	40	
実施例10	10	23	23	16				10	40	
実施例11	10	23	23	15	低分子量型ヘル ビロリンナゲル	-	-	-	-	
実施例12	10	23	23	16				10	40	
実施例13	10	23	23	16				10	40	
	赤外線吸収 微粒子粉末	溶媒	ガラスコーティング剤			種類	種類	添加量		酸
			IPA	[g]	[g]			[g]	[g]	
比較例1	10	23	23	16	フタロシアニン	3-グリシドキシプロピル トリメチレン	-	10	40	
比較例2	10	23	23	16				10	40	
比較例3	10	23	23	16				10	40	
比較例4	10	23	23	16				10	40	
比較例5	10	23	23	16				10	40	

[表3]

	光学特性												透明基材上に形成したコーティング層の膜厚 [μm]
	初期*				湿熱雰囲気9日間暴露後				変化量				
	可視光透過率 [%]	日射透過率 [%]	ヘイズ [%]	ヘイズ [%]	可視光透過率 [%]	日射透過率 [%]	ヘイズ [%]	ヘイズ [%]	可視光透過率 [%]	日射透過率 [%]	ヘイズ [%]		
実施例1	79.7	46.6	0.4	0.4	82.8	50.5	0.4	0.4	3.1	3.9	0.0	3	
実施例2	79.8	47.1	0.4	0.4	83.0	50.9	0.4	0.4	3.2	3.8	0.0	5	
実施例3	80.1	47.9	0.3	0.3	83.2	51.5	0.4	0.4	3.1	3.6	0.1	7	
実施例4	80.0	47.7	0.4	0.4	82.4	50.5	0.4	0.4	2.4	2.8	0.0	3	
実施例5	80.2	48.1	0.4	0.4	83.4	52.1	0.4	0.4	3.2	4.0	0.0	3	
実施例6	80.3	48.5	0.4	0.4	83.8	51.9	0.4	0.4	3.5	3.4	0.0	3	
実施例7	79.8	56.0	0.4	0.4	82.7	61.2	0.5	0.5	2.9	5.2	0.1	3	
実施例8	79.5	55.0	0.6	0.6	82.8	59.1	0.7	0.7	3.3	4.1	0.1	3	
実施例9	79.5	48.6	0.5	0.5	82.7	52.6	0.6	0.6	3.2	4.0	0.1	3	
実施例10	80.8	66.8	0.4	0.4	84.7	68.7	0.4	0.4	3.9	1.9	0.0	3	
実施例11	79.6	46.9	0.4	0.4	82.9	50.9	0.4	0.4	3.3	4.0	0.0	3	
実施例12	79.6	46.6	0.4	0.4	82.8	50.7	0.4	0.4	3.2	4.1	0.0	3	
実施例13	79.7	46.9	0.4	0.4	83.0	50.8	0.4	0.4	3.3	3.9	0.0	3	
比較例1	79.3	46.1	0.5	0.5	83.3	52.5	0.9	0.9	4.0	6.4	0.4	3	
比較例2	79.5	54.3	0.5	0.5	85.2	62.3	0.9	0.9	5.7	8.0	0.4	3	
比較例3	79.3	52.9	0.6	0.6	83.7	59.1	0.9	0.9	4.4	6.2	0.3	3	
比較例4	79.5	47.5	0.5	0.5	83.5	53.3	0.9	0.9	4.0	5.8	0.4	3	
比較例5	79.7	62.0	0.5	0.5	85.8	68.1	0.9	0.9	6.1	6.1	0.4	3	

*厚さ3mmのガラス基板の上に表面処理剤が綿吸収機粒子分散液を塗布後、150℃、30分間加熱してコーティング層形成

符号の説明

- [0119] 1 1. WO_6 単位にて形成される 8 面体
- 1 2. 元素 M