

(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
2015 年 6 月 4 日(04.06.2015)

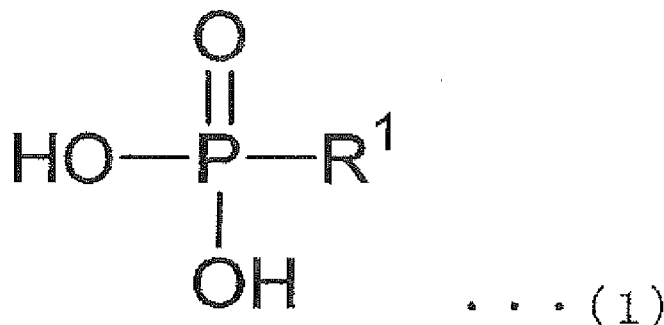


(10) 国際公開番号
WO 2015/080184 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 5/5317* (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081325
- (22) 国際出願日: 2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)
- (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 2013-247431 2013 年 11 月 29 日(29.11.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩間 巨樹(IWAMA, Hideki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 町田 克一(MACHIDA, Katsuichi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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: RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびその用途



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a resin composition containing a near-infrared absorber and having excellent light resistance. This resin composition comprises a near-infrared absorber, a neutralizing dispersant, and a resin; the near-infrared absorber is obtained by reacting at least a copper salt and a phosphonic acid compound represented by general formula (1) [in the formula, R¹ is a monovalent group represented by -CH₂CH₂-R¹¹, R¹¹ represents a hydrogen atom, alkyl group having 1-20 carbon atoms, or fluorinated alkyl group having 1-20 carbon atoms]; and the neutralizing dispersant is obtained by neutralizing at least one phosphoric acid ester compound selected from phosphoric acid monoesters and phosphoric acid diesters by an alkali metal salt.

(57) 要約: 本発明は、耐光性に優れる、近赤外線吸収剤を含有する樹脂組成物を提供することを目的とし、本発明の樹脂組成物は、近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物であり、前記近赤外線吸収剤が、少なくとも銅塩と、下記一般式(1) [式中、R¹は、-CH₂CH₂-R¹¹で表される1価の基であり、R¹¹は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数1~20のフッ素化アルキル基を示す。] で表わされるホスホン酸化合物とを反応させることにより得られ、前記中和分散剤が、リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和することにより得られる中和分散剤であることを特徴とする。



WO 2015/080184 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物およびその用途に関し、詳しくは近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 従来から、自動車等の車両、建築物、太陽電池等の各種用途で、合わせガラスが用いられている。合わせガラス用中間膜としては、ポリビニルブチラル樹脂膜、アイオノマー樹脂膜等が知られている。

[0003] ところで、太陽光線には、可視光線の他に紫外線、赤外線等が含まれている。赤外線の中でも波長が可視光に近い赤外線は、近赤外線と呼ばれる。近赤外線は熱線とも呼ばれ車両や建築物内部の温度上昇の原因の一つである。

[0004] 該温度上昇を抑制するために、車両や建築物に用いられる合わせガラスに、可視光線の透過性を保持したまま、熱線吸収性を付与することが考えられる。例えば、ホスホン酸銅塩と、ポリシロキサン成分と、可塑剤と、分散剤とを含有する銅塩組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。一般に金属塩を、樹脂と混合して得られた樹脂組成物は高温にさらされた場合には、可視光線の透過性が低下する場合や、黄変する場合があった。

しかしながら、特許文献1には、前記銅塩組成物と樹脂とを含有する樹脂組成物は、高温にさらされた場合であっても可視光の透過性および安定性に優れる赤外線吸収膜を提供することが可能である旨が開示されている。

[0005] 特許文献1に記載された樹脂組成物は、高温にさらされた場合における黄変が、ホスホン酸銅塩および樹脂のみからなる樹脂組成物と比べると抑制されているが、シラン化合物を脱水縮合する工程が必要となるため、工程数が増えるという問題があった。

[0006] また、合わせガラス等に用いられる樹脂組成物としては、太陽光によって着色や、可視光透過率の低下が起こらないこと、すなわち耐光性を有するこ

とが望まれるが、特許文献 1 に開示された発明では耐光性についての検討は行われていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 2 4 2 6 5 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

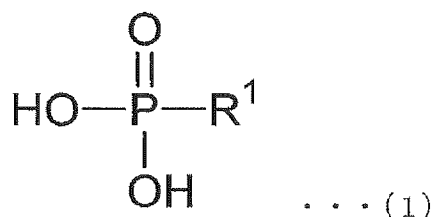
[0008] 本発明は、上記従来技術を鑑みてされたものであり、耐光性に優れる、近赤外線吸収剤を含有する樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の近赤外線吸収剤と、特定の中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物は、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明の樹脂組成物は、近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物であり、前記近赤外線吸収剤が、少なくとも銅塩と、下記一般式（1）で表わされるホスホン酸化合物とを反応させることにより得られ、前記中和分散剤が、リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも 1 種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和することにより得られる中和分散剤であることを特徴とする。

[0011] [化1]

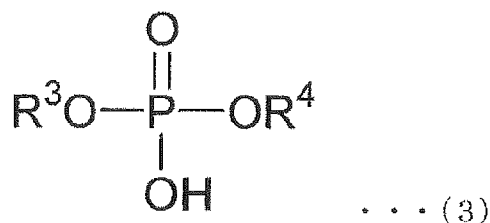
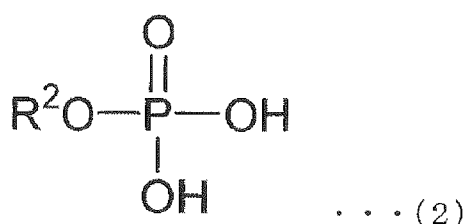


[0012] [一般式（1）中、R¹は、－CH₂CH₂－R¹¹で表される 1 価の基であり、R¹¹は水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 2 0 のフッ素化アルキル基を示す。]

前記アルカリ金属塩が、ナトリウム塩、カリウム塩、およびセシウム塩から選択される少なくとも１種の塩であることが好ましく、ナトリウム塩であることがより好ましい。

[0013] 前記リン酸モノエステルが、下記一般式（２）で表されるリン酸モノエステルであり、前記リン酸ジエステルが、下記一般式（３）で表されるリン酸ジエステルであることが好ましい。

[0014] [化2]



[0015] [一般式（２）および（３）中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^{12}$ で表される１価の基であり、 n は２～６５の整数であり、 R^{12} は、炭素数６～３５のアルキル基または炭素数６～３５のアルキルフェニル基を示す。ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

前記樹脂が、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびノルボルネン樹脂から選択される少なくとも１種の樹脂であることが好ましく、ポリビニルブチラール樹脂、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体であることがより好ましい。

前記樹脂１００質量部あたり、近赤外線吸収剤を０．０５～５０質量部含有することが好ましい。

[0016] 前記樹脂 100 質量部あたり、中和分散剤を 0.01～10 質量部含有することが好ましい。

[0017] 本発明の合わせガラス用中間膜は、前記樹脂組成物から形成される。

[0018] 本発明の合わせガラスは、前記合わせガラス用中間膜を有する。

発明の効果

[0019] 本発明の近赤外線吸収剤を含有する樹脂組成物は、耐光性に優れる。

発明を実施するための形態

[0020] 次に本発明について具体的に説明する。

[0021] 本発明の樹脂組成物は、近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物であり、前記近赤外線吸収剤が、少なくとも銅塩と、一般式（1）で表わされるホスホン酸化合物とを反応させることにより得られ、前記中和分散剤が、リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも 1 種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和することにより得られる中和分散剤であることを特徴とする。

[0022] なお、本発明の樹脂組成物を、銅塩微粒子分散樹脂とも記す。

[0023] [中和分散剤]

本発明に用いられる中和分散剤は、リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも 1 種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和することにより得られる中和分散剤である。

[0024] 本発明に用いられる中和分散剤としては一種を用いても、二種以上を用いてもよい。

[0025] 前記アルカリ金属塩としては、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、水素化物や、炭酸水素塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸水素塩、硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩などの有機酸塩等が挙げられ、アルカリ金属の水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩が好ましい。

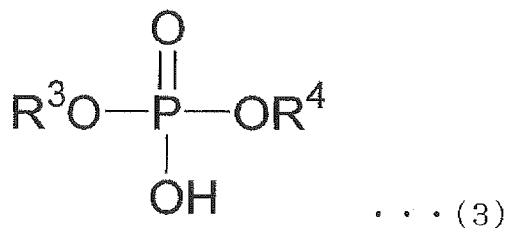
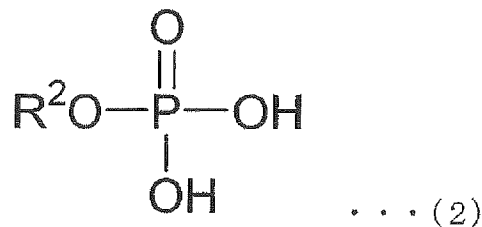
[0026] また、アルカリ金属塩を構成する金属種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられるが、ナトリウム、カリウム、セシウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。すなわ

ち、前記アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、およびセシウム塩から選択される少なくとも１種の塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

[0027] なお、アルカリ金属塩としては一種を用いても、二種以上を用いてもよい。

[0028] また、前記リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも１種のリン酸エステル化合物としては、特に限定はないが、前記リン酸モノエステルが、下記一般式（２）で表されるリン酸モノエステルであることが好ましく、前記リン酸ジエステルが、下記一般式（３）で表されるリン酸ジエステルであることが好ましい。

[0029] [化3]



[0030] [一般式（２）および（３）中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^{12}$ で表される１価の基であり、 n は２～６５の整数であり、 R^{12} は、炭素数６～３５のアルキル基または炭素数６～３５のアルキルフェニル基を示す。ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

n は２～６５の整数であり、好ましくは２～３５の整数である。 n が２未満である場合には、合わせガラス等を製造した際に透明性が不十分となる場合がある。また、 n が前記範囲を超えると、十分な透明性を有する合わせガラス等を得るために必要な、リン酸エステル化合物の量が増え、コスト高の

原因となる傾向がある。

[0031] また、 R^{12} は、炭素数6～35のアルキル基または炭素数6～35のアルキルフェニル基であり、好ましくは炭素数6～25のアルキル基または炭素数6～25のアルキルフェニル基であり、炭素数6～25のアルキル基であることが好ましく、10～20のアルキル基であることがより好ましい。 R^{12} が、炭素数6未満の基であると、合わせガラス等を製造した際に透明性が不十分となる場合がある。また、 R^{12} が、炭素数35を超える基であると、十分な透明性を有する合わせガラス等を得るために必要な、リン酸エステル化合物の量が増え、コスト高の原因となる傾向がある。

[0032] 中和分散剤を得る際には、前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルの少なくとも一方が用いられることが好ましいが、前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルの両方を用いることがより好ましい。前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルを用いると、合わせガラス等の透明性、耐熱性に優れる傾向があり好ましい。前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルの両方を用いる場合には、前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルと前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルとの割合は、特に限定されないが、通常はモル比(一般式(2)：一般式(3))で10：90～90：10である。

[0033] また、前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルとしては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよく、前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルとしては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

[0034] 前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物としては、市販されているリン酸エステル化合物、例えばDDP-2、DDP-4、DDP-6、DDP-8、DDP-10、TDP-2、T

DP-6、TDP-8、TDP-10、TLP-4、TCP-5、TOP-0V（以上、日光ケミカルズ（株）製）や、プライサーフA212C、プライサーフA215C、プライサーフAL12H、プライサーフAL、プライサーフA208F、プライサーフA208N、プライサーフA208B、プライサーフA219B、プライサーフA210D、プライサーフDBS（以上、第一工業製薬（株）製）等を用いることもできる。

[0035] なお、市販されているリン酸エステル化合物には、一般式（2）で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式（3）で表されるリン酸ジエステル以外の成分、例えば、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルや、下記一般式（4）で表されるリン酸トリエステルが含有されている場合がある。本発明では、リン酸エステル化合物中に、このようなポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルや、リン酸トリエステルが存在しても、問題なく使用することができる。

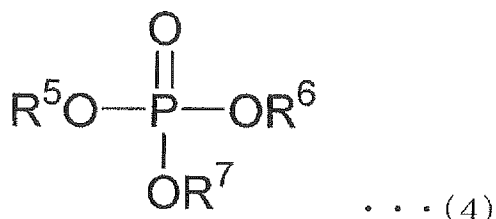
[0036] なお、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルが含まれている場合には、一般式（2）で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式（3）で表されるリン酸ジエステルの合計100質量部に対して、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルが、1～300質量部であることが好ましい。

[0037] なお、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとしては、 $\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^{12}$ 、（ n は2～65の整数、好ましくは2～35の整数であり、 R^{12} は、炭素数6～35、好ましくは6～25のアルキル基または炭素数6～35、好ましくは6～25のアルキルフェニル基を示す。）が挙げられる。該ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルは、リン酸エステルを製造する際に用いられる原料に由来すると考えられる。

[0038] なお、一般式（4）で表されるリン酸トリエステルが含まれている場合には、一般式（2）で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式（3）で表されるリン酸ジエステルの合計100質量部に対して、一般式（4）で表されるリン酸トリエステルが、1～300質量部であることが好ましい。

[0039]

[化4]



[0040] [一般式(4)中、 R^5 、 R^6 および R^7 は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^{12}$ で表される1価の基であり、 n は2～65の整数、好ましくは2～35の整数であり、 R^{12} は、炭素数6～35、好ましくは6～25のアルキル基または炭素数6～35、好ましくは6～25のアルキルフェニル基を示す。ただし、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

なお、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルや一般式(4)における n や R^{12} としては、一般式(2)および(3)における n や R^{12} と同様のものが好ましい。

[0041] 本発明に用いる中和分散剤を得る方法としては、前記リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和することができればよく、特に限定されないが、例えばリン酸エステル化合物の水溶液および、アルカリ金属塩の水溶液をそれぞれ調製し、リン酸エステル化合物の水溶液中にアルカリ金属塩の水溶液を添加し、中和を行う方法が挙げられる。中和に用いる溶媒としては、水の他に、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコールや、これらアルコールと水との混合溶媒が挙げられる。

[0042] なお、リン酸エステル化合物として、リン酸モノエステルが含まれている場合には、リン酸モノエステルが有する二つの水酸基のうち一つが中和される第一中和点、および二つが中和される第二中和点が存在することになる。

[0043] 本発明に用いる中和分散剤としては、中和分散剤の添加量をより削減する観点から、第二中和点まで中和されていることが好ましい。

[0044] 水溶液中で中和分散剤を得る際に、 pH が5.0～6.9まで中和することにより、第一中和点まで中和され、 pH が8.5～11.5まで中和する

ことにより、第二中和点まで中和される。本発明では、前記中和は少なくとも第一中和点である、pHが5.3～6.6を超えるまで行われることが好ましく、第二中和点であるpHが9.0～11.0となるまで行われることがより好ましい。

[0045] なお、中和分散剤としては、中和を行った後、水等の溶媒を除去することにより、ワックス等の固体として得てもよく、水等の溶媒の除去を行わず、溶液中に溶解あるいは分散した状態で得てもよい。

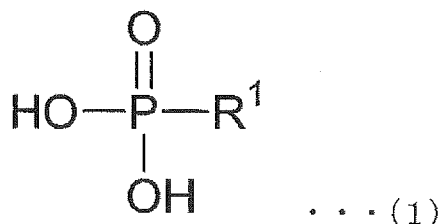
[0046] また、前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和した状態で市販されているものを、中和分散剤として用いてもよい。市販されている中和分散剤としては、DLP-10(リン酸エステル化合物のナトリウム塩)、DOP-8NV(リン酸エステル化合物のナトリウム塩)(共に、日光ケミカルズ(株)製)等が挙げられる。なお、市販されている中和分散剤中に、リン酸エステルの水酸基が残存している場合、すなわち未中和の水酸基が存在する場合には、さらに中和を行った後に、中和分散剤として用いてもよい。

[0047] 本発明の樹脂組成物は、前記中和分散剤を含有するため、太陽光等の光が照射されることによる着色や可視光透過率の低下が抑制されている。

[0048] [近赤外線吸収剤]

本発明に用いられる近赤外線吸収剤は、少なくとも銅塩と、下記一般式(1)で表わされるホスホン酸化合物とを反応させることにより得られる近赤外線吸収剤である。

[0049] [化5]



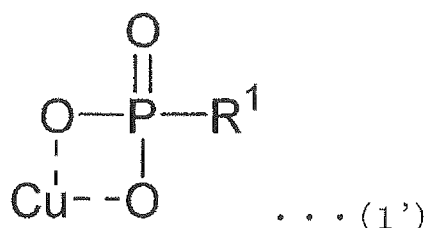
[0050] [一般式(1)中、R¹は、-CH₂CH₂-R¹¹で表される1価の基であり、R¹

¹は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 20 のフッ素化アルキル基を示す。]

本発明に用いられる近赤外線吸収剤は、銅塩および、一般式 (1) で表わされるホスホン酸化合物のみを原料とし、これらを反応させることにより得られるものでもよく、銅塩および、一般式 (1) で表わされるホスホン酸化合物に加えて、他の成分を原料として用い、これらを反応させることにより得られるものでもよい。

[0051] なお、銅塩および一般式 (1) で表わされるホスホン酸化合物のみを原料とした場合には、近赤外線吸収剤は、下記一般式 (1') で表される銅塩であり、一般式 (1) で表わされるホスホン酸化合物に加えて、他の成分を原料とした場合には、近赤外線吸収剤は、下記一般式 (1') で表される銅塩を含有する。

[0052] [化6]



[0053] [一般式 (1') 中、R¹は、-CH₂CH₂-R¹¹で表される 1 価の基であり、R¹¹は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 20 のフッ素化アルキル基を示す。]

前記一般式 (1) および一般式 (1') における R¹¹としては、水素原子または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であることが好ましい。具体的には R¹¹としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が好ましい。

[0054] なお、一般式 (1) で表わされるホスホン酸化合物としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

[0055] 本発明に用いる、近赤外線吸収剤の製造方法としては、特に限定はないが、例えば以下の方法で製造することができる。

[0056] 近赤外線吸収剤の製造方法としては、溶媒中で、銅塩と、上記一般式（１）で表わされるホスホン酸化合物とを混合し、反応させ、反応混合物を得る工程（以下、反応工程とも記す）、該反応混合物中の溶媒を除去することにより近赤外線吸収剤を、ホスホン酸銅塩からなる微粒子として得る工程（以下、溶媒除去工程とも記す）を有する方法が挙げられる。

[0057] 前記一般式（１）で表わされるホスホン酸化合物としては、前述のように R^{11} が水素原子または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であるものが好ましい。一般式（１）で表されるホスホン酸化合物としては例えば、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、ペンチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ノニルホスホン酸、デシルホスホン酸、ウンデシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、トリデシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、ペンタデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、ヘプタデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸等のアルキルホスホン酸が挙げられる。

[0058] 前記銅塩としては、２価の銅イオンを供給することが可能な銅塩が通常用いられる。前記銅塩としては、前記一般式（１'）で表わされるホスホン酸銅塩以外の銅塩であればよい。前記銅塩としては例えば、酢酸銅無水物、蟻酸銅無水物、ステアリン酸銅無水物、安息香酸銅無水物、エチルアセト酢酸銅無水物、ピロリン酸銅無水物、ナフテン酸銅無水物、クエン酸銅無水物等の有機酸の銅塩、該有機酸の銅塩の水和物もしくは水化物；酸化銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩基性炭酸銅等の無機酸の銅塩、該無機酸の銅塩の水和物もしくは水化物；水酸化銅が挙げられる。なお、銅塩としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

[0059] 銅塩としては、酢酸銅無水物、酢酸銅一水和物が、溶解性や副生成物の除去の点から好ましく用いられる。

[0060] 近赤外線吸収剤を製造する際には、前記反応工程において分散剤を用いて

もよい。前記分散剤としては、例えば一般式（２）で表されるリン酸モノエステルおよび一般式（３）で表されるリン酸ジエステルから選択される少なくとも１種のリン酸エステル化合物が挙げられる。なお、近赤外線吸収剤を製造する際には、本発明の樹脂組成物が含有する中和分散剤を用いないことが好ましい。

[0061] すなわち、中和分散剤を得る際に用いられるリン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも１種のリン酸エステル化合物の好適態様である、一般式（２）で表されるリン酸モノエステルおよび一般式（３）で表されるリン酸ジエステルは、近赤外線吸収剤を製造する際に用いられる分散剤としても好ましい。

[0062] なお、中和分散剤を得る際に用いるリン酸エステルと、近赤外線吸収剤を得る際に用いるリン酸エステルとは、同種のものを用いてもよく、別のものを用いてもよい。

[0063] なお、ホスホン酸銅塩からなる微粒子を製造する際には、前記銅塩１モルあたり、一般式（１）で表わされるホスホン酸化合物を０．５～１．５モル用いることが好ましく、０．８～１．２モル用いることがより好ましい。また、分散剤が、一般式（２）で表されるリン酸モノエステルおよび下記一般式（３）で表されるリン酸ジエステルから選択される少なくとも１種のリン酸エステル化合物である場合には、前記銅塩１００質量部あたり、５～１００質量部用いることが好ましく、１０～５０質量部用いることがより好ましい。

[0064] 前記溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、メタノール／エタノール混合溶媒、イソプロピルアルコール／エタノール混合溶媒等のアルコール、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、水等が挙げられ、良好に反応を行う観点から、メタノール、エタノール、メタノール／エタノール混合溶媒、イソプロピルアルコール／エタノール混合溶媒が好ましい。また、反応工程は、好ましくは０～８０℃、より好ましくは１０～６０℃の温度条件で、好

ましくは0.5～80時間、より好ましくは1～50時間行われる。

[0065] 前記反応工程では、前記一般式(1)で表わされるホスホン酸化合物と、前記銅塩とが反応し、該反応によって、前記溶媒に溶解しない微粒子状のホスホン酸銅塩が生成する。前記一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび下記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物は、反応時に良好な分散剤として作用することができるため、前記ホスホン酸銅塩は分散性が高く保たれ、凝集を抑制することができる。

[0066] なお、前記反応工程では、前記一般式(1)で表わされるホスホン酸化合物と銅塩との反応のみではなく、例えば一般式(2)で表されるリン酸モノエステルおよび下記一般式(3)で表されるリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物と、銅塩の一部とが反応してもよい。また、原料の一部が反応せずに残存していてもよい。

[0067] なお、前記近赤外線吸収剤の製造方法では、通常、前記反応混合物から、少なくとも前記溶媒の一部を除去することにより、ホスホン酸銅塩からなる微粒子を得る。

[0068] 溶媒除去工程では、反応混合物中から、少なくとも前記溶媒の一部を除去する。溶媒除去工程では、溶媒以外にも、反応混合物中の液体成分を合わせて除去してもよい。

[0069] 溶媒除去工程では、通常反応混合物を加熱することにより、少なくとも前記溶媒の一部を除去するが、加熱条件は通常、室温～70℃であり、好ましくは40～60℃である。また、溶媒除去工程は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。減圧下で溶媒除去工程を行う場合には、加熱を行わなくてもよい場合や、加熱温度が低くてもよい場合がある。

[0070] また、溶媒を除去する別の方法としては、反応混合物を静置することにより、ホスホン酸銅塩からなる微粒子を沈殿させ、上澄み液(溶媒)を除去する方法や、反応混合物を遠心分離処理することにより、ホスホン酸銅塩からなる微粒子を沈殿させ、上澄み液(溶媒)を除去する方法が挙げられる。

[0071] なお、溶媒を除去する方法としては、これらの方法を組み合わせて行ってもよい。

[0072] また、溶媒除去工程を行った後に、近赤外線吸収剤中に含まれる不純物の除去を目的として、近赤外線吸収剤を、分散媒に分散した後に、該分散媒を除去する工程を設けてもよい。

[0073] 前記近赤外線吸収剤としては通常、平均粒径が1～1000nmのホスホン酸銅塩からなる微粒子が用いられる。平均粒径としては、モノマーへの分散性や樹脂組成物の透明性を確保するため、5～300nmであることがより好ましい。

[0074] [樹脂]

本発明には、樹脂が用いられる。本発明に用いられる樹脂としては、前述の近赤外線吸収剤を分散することが可能であればよく特に限定はないが、例えば以下の樹脂を用いることができる。

[0075] 本発明に用いる樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、(メタ)アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびノルボルネン樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂が、近赤外線吸収剤を良好に分散することが可能であり、かつ可視光の透過性に優れることが好ましい。

[0076] 本発明に用いる樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、およびエチレン - 酢酸ビニル共重合体から選択される少なくとも1種の樹脂であることがより好ましく、ポリビニルブチラール樹脂(PVB)、およびエチレン - 酢酸ビニル共重合体から選択される少なくとも1種の樹脂であることが特に好ましく、ポリビニルブチラール樹脂、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体が最も好ましい。ポリビニルアセタール樹脂を用いると、前述の近赤外線吸収剤の分散性に優れ、本発明の樹脂組成物を用いて、光学材料を製造する際に、ガラス等への密着性に優れ、本発明の樹脂組成物が柔軟であり、かつ温度変化に伴う近赤外線吸収剤の変形が起こり難いため好ましい。また、ポリ

ビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂（PVB）を用いることが、ガラス密着性、分散性、透明性、耐熱性、耐光性などの観点から好ましい。

[0077] ポリビニルアセタール樹脂は、必要な物性に応じて、二種以上を組み合わせたブレンド物であってもよく、アセタール化時にアルデヒドを組み合わせてアセタール化することにより得られるポリビニルアセタール樹脂であってもよい。上記ポリビニルアセタール樹脂の分子量、分子量分布およびアセタール化度は特に限定されないが、アセタール化度は、一般に40～85%であり、好ましい下限は60%、上限は75%である。

[0078] ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂をアルデヒドによりアセタール化することにより得ることができる。上記ポリビニルアルコール樹脂は、一般にポリ酢酸ビニルを鹼化することにより得られるものであり、鹼化度80～99.8モル%のポリビニルアルコール樹脂が一般的に用いられる。上記ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度は好ましい下限は200、上限は3000である。200未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下する場合がある。3000を超えると、樹脂組成物の成形性が悪くなる場合があり、しかも樹脂組成物の剛性が大きくなり過ぎ、加工性が悪くなる。より好ましい下限は500、上限は2200である。なお、ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度、および鹼化度は、例えば、JISK 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

[0079] アルデヒドとしては特に限定されず、例えば、炭素数が1～10のアルデヒド等が挙げられ、より具体的には、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド等が好ましい。より好ましくは、炭素数

が4のブチルアルデヒドである。

[0080] また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を用いると、前述の近赤外線吸収剤の分散性に優れ、ガラス密着性、分散性、透明性、耐熱性、耐光性などの観点から好ましい。

[0081] 〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、前述のように近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物である。本発明の樹脂組成物は、耐光性に優れる。

[0082] 本発明の樹脂組成物は、前述のように近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる組成物であればよく、その製造方法としては特に限定されない。本発明の樹脂組成物の製造方法としては、例えば、トルエン、エタノール／トルエン混合溶媒、メタノール／トルエン混合溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の溶剤に、樹脂、近赤外線吸収剤分散液、中和分散剤を添加した後、攪拌、超音波照射等によって、樹脂を溶解させ、分散液を得て、該分散液から溶剤を除去する方法が挙げられる。また、別の方法としては、トルエン、エタノール／トルエン混合溶媒、メタノール／トルエン混合溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の溶剤に、樹脂を添加した後、攪拌、超音波照射等によって、樹脂を溶解させ、次いで樹脂が溶解した溶液中に、近赤外線吸収剤分散液、中和分散剤を添加した後、攪拌、超音波照射等を行い、分散液を得て、該分散液から溶剤を除去する方法が挙げられる。さらに別の方法としては、トルエン、エタノール／トルエン混合溶媒、メタノール／トルエン混合溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の溶剤に、樹脂を添加した後、攪拌、超音波照射等によって、樹脂を溶解させた溶液と、トルエン、メタノール、エタノール／トルエン混合溶媒、メタノール／トルエン混合溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の溶剤に、近赤外線吸収剤分散液と、中和分散剤とを添加した後、攪拌、超音波照射等によって、分散させた分散液とを別に調整し、該溶液に該分散液を加え、あるいは該分散液に該溶液を加え、必要により攪拌、超音波照射を行い、両者を混合した後に、溶剤を除去する方

法が挙げられる。

[0083] なお、前記近赤外線吸収剤分散液は、近赤外線吸収剤を、トルエン、メタノール、塩化メチレン、クロロホルム等に分散することにより調製することができる。

[0084] 本発明の樹脂組成物は、前記樹脂 100 質量部あたり、近赤外線吸収剤を 0.05～50 質量部含有することが好ましく、0.1～25 質量部含有することがより好ましい。0.05 質量部より少ないと十分な近赤外線吸収特性が得られない可能性があり、50 質量部より多すぎると樹脂の透明性や接着性が大幅に低下するおそれがある。

[0085] 本発明の樹脂組成物は、前記樹脂 100 質量部あたり、前記中和分散剤を 0.01～10 質量部含有することが好ましく、0.1～5.0 質量部含有することがより好ましい。前記範囲内では、樹脂の透明性やガラスとの接着性が良好に保てるため好ましい。

[0086] 本発明の樹脂組成物は、近赤外線吸収能に優れ、光照射がされた場合の着色や、可視光透過率の低下が抑制されているため、合わせガラス等の構造材料用の中間膜として好適に使用することが可能である。

[0087] また、本発明の樹脂組成物には、各種添加剤が含有されていてもよい。添加剤としては、例えば可塑剤、他の分散剤、架橋剤、キレート剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、色調補正剤等が挙げられる。これらの添加剤は、本発明の樹脂組成物を製造する際に、添加されてもよく、前述の近赤外線吸収剤、中和分散剤、樹脂それぞれを製造する際に添加されてもよい。

[0088] [樹脂組成物の用途]

本発明の樹脂組成物は、近赤外線を吸収することが望まれる用途に通常は用いられる。

[0089] 本発明の樹脂組成物から形成される樹脂膜は、近赤外線吸収能に優れ、耐光性に優れるため合わせガラス用中間膜等の構造材料用中間膜として好適に用いることが可能である。

[0090] また、本発明の合わせガラスは、前記合わせガラス用中間膜を有している

。本発明の合わせガラスを構成するガラスとしては特に限定はなく、従来公知のものをを用いることができる。

実施例

[0091] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0092] 下記製造例において用いたリン酸エステル化合物（A）は、前記一般式（2）で表されるリン酸モノエステルと、前記一般式（3）で表されるリン酸ジエステルと、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$ ）と、前記一般式（4）で表されるリン酸トリエステルとの混合物であり、前記式（2）～（4）中における R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 、並びにポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの n が20であり、 R^{12} が炭素数12のアルキル基であるものである。なお、リン酸エステル化合物（A）中のモノエステルとジエステルとポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとの存在比（モル比）は、ほぼ1：1：1である。また、リン酸エステル化合物（A）中に、リン酸トリエステルは少量（約5質量%）含まれている。

[0093] [製造例1]

（銅塩分散液の調製）

200mlナスフラスコに、酢酸銅一水和物1.164g（5.83mmol）、エタノール35gを加え、25℃で1時間攪拌し、溶液（A液）を得た。

[0094] 別の容器に、リン酸エステル化合物（A）0.232g、*n*-ブチルホスホン酸0.806gをエタノール20gに溶解し、溶液（B液）を作成した。

[0095] B液を、A液に対して2時間かけて滴下した。この反応液を25℃で20時間攪拌した。

[0096] その後、エバポレーターで反応液から溶媒を留去した。溶媒が留去された固形分にトルエン30gを加え、恒量になり、酢酸臭がなくなるまでエバ

ポレーターで留去した。

[0097] 収量 1.40 g (収率 100%) の青緑色固体 (銅塩、近赤外線吸収剤) が得られた。これにトルエン 30 g を加え、超音波照射を 1.5 時間行い、*n*-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液 (1) を作成した。

[0098] [製造例 2]

(銅塩分散液の調製)

1 L ナスフラスコに、酢酸銅一水和物 14.0 g (70.13 mmol)、メタノール 490 g を加え、25℃で 1 時間攪拌し、溶液 (A 液) を得た。

[0099] 別の容器に、リン酸エステル化合物 (A) 2.8 g、*n*-ブチルホスホン酸 9.59 g をメタノール 96 g に溶解し、溶液 (B 液) を作成した。

[0100] B 液を、A 液に対して 3 時間かけて滴下した。この反応液を 25℃で 20 時間攪拌した。

[0101] その後、エバポレーターで反応液から溶媒を留去した。溶媒が留去された固形分にトルエン 100 g を加え、恒量になり、酢酸臭がなくなるまでエバポレーターで留去した。

[0102] 収量 16.7 g (収率 100%) の薄い水色固体 (銅塩、近赤外線吸収剤) が得られた。これにトルエン 140 g を加え、超音波照射を 6 時間行い、*n*-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液 (2) を作成した。

[0103] [製造例 3]

(中和分散剤の作成)

リン酸エステル化合物 (A) 10 g を純水 100 ml に溶解し、1 M の NaOH 水溶液で中和した。pH メーターで水溶液を測定し、pH 7 となったところで中和を終了した。

[0104] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン 100 ml を添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体 (中和分散剤 (1)) を 10.2 g 得た。

[0105] [製造例 4]

(中和分散剤の作成)

リン酸エステル化合物 (A) 10 g を純水 100 ml に溶解し、1 M の NaOH 水溶液で中和した。pH メーターで水溶液を測定し、pH 10.6 となったところで中和を終了した。

[0106] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン 100 ml を添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体 (中和分散剤 (2)) を 10.3 g 得た。

[0107] [実施例 1]

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

300 ml 三角フラスコに、トリエチレングリコールビス (2-エチルヘキサノエート) 1.90 g、トルエン 250 ml、ポリビニルブチラール (PVB) 5.00 g を加えた。

[0108] これに、前記 n-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液 (1) 3.14 g (銅塩を 0.583 mmol 含む) を添加した。

[0109] これに、前記中和分散剤 (1) を 92.8 mg 加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVB を均一に溶解させた。この分散液をテフロン (登録商標) 製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散した PVB 樹脂 (1) (樹脂組成物 (1)) を得た。

[0110] (評価)

<樹脂シートおよび測定サンプルの作製>

前記銅塩微粒子が分散した PVB 樹脂 (1) を、厚さ 0.8 mm の型枠および (株) 神藤金属工業所製の圧縮成形機を用い、120℃、3 MPa で予熱 1 分間を行った後、15 MPa で 3 分間プレスし、樹脂シート (1) を得た。

[0111] 前記樹脂シート (1) を、さらに厚さ 0.8 mm の型枠および (株) 神藤金属工業所製の圧縮成形機を用い、200℃、3 MPa で予熱 1 分間を行った後、10 MPa で 5 分間プレスし、樹脂シート (2) を得た。

[0112] 前記樹脂シート（２）の両面を、スライドガラス（厚み１．２～１．５ｍｍ）で挟み、７０℃のプレート上で合わせガラス（１）とした。

[0113] 該合わせガラス（１）をオートクレーブ内で、窒素雰囲気下、圧力１．５ＭＰａ、１３０℃で０．５時間加熱し、樹脂シートの両面にスライドガラスが配設された測定サンプル（１）を得た。

[0114] ＜耐光性の評価＞

耐光性試験は以下の方法で行った。

[0115] 測定サンプル（１）のＴｖｉｓ（可視光透過率）を、分光光度計（Ｕ－４０００形、（株）日立製作所製）を使用し求めた。

[0116] 次いで、スーパーキセノンウェザーメーター（スガ試験機（株）製）に測定サンプル（１）を入れ、照射する光の強度は１８０Ｗ／ｍ^２、降雨なしの条件で４００時間保管した後、分光を測定してＴｖｉｓ（可視光透過率）を求めた。

[0117] ４００時間後のＴｖｉｓは５５．２％であり、耐光性試験前の測定サンプル（１）のＴｖｉｓは８２．３％であったので、試験前後のＴｖｉｓの差をΔＴｖｉｓとすると、ΔＴｖｉｓは、２７．１％であった。

[0118] 〔実施例２〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

中和分散剤（１）の添加量を５８．０ｍｇに変更したこと以外は実施例１と同様に行い、ｎ－ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したＰＶＢ樹脂（２）（樹脂組成物（２））を得た。

[0119] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したＰＶＢ樹脂（１）を、銅塩微粒子が分散したＰＶＢ樹脂（２）に代えた以外は、実施例１の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（２）を得た。

[0120] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル（２）を使用し、実施例１に示した方法と同様の方法で

耐光性試験を行った。400時間後のTvisは41.3%であり、耐光性試験前の測定サンプル(2)のTvisは83.3%であったので、 $\Delta Tvis$ は、42.0%であった。

[0121] 〔比較例1〕

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

中和分散剤(1)を添加しないこと以外は実施例1と同様に行い、n-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(c1)(樹脂組成物(c1))を得た。

[0122] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(c1)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(c1)を得た。

[0123] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル(c1)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは29.8%であり、耐光性試験前の測定サンプル(c1)のTvisは85.2%であったので、 $\Delta Tvis$ は、55.4%であった。

[0124] 〔実施例3〕

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

300ml三角フラスコに、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)1.9g、トルエン100g、エタノール40g、ポリビニルブチラル(PVB)5.0gを加えた。

[0125] これに、前記n-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液(2)1.30g(銅塩を0.583mmol含む)を添加した。

[0126] これに、前記中和分散剤(1)を34.8mg加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン(登録商標)製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに4

0℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(3)(樹脂組成物(3))を得た。

[0127] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(3)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(3)を得た。

[0128] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル(3)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは22.2%であり、耐光性試験前の測定サンプル(3)のTvisは84.5%であったので、 $\Delta Tvis$ は、62.3%であった。

[0129] [実施例4]

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

中和分散剤(1)の添加量を92.8mgに変更したこと以外は実施例3と同様に行い、n-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(4)(樹脂組成物(4))を得た。

[0130] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(4)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(4)を得た。

[0131] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル(4)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは28.9%であり、耐光性試験前の測定サンプル(4)のTvisは84.2%であったので、 $\Delta Tvis$ は、55.3%であった。

[0132] [実施例5]

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

中和分散剤(1) 34.8 mgの代わりに、中和分散剤(2) 36.8 mgを添加したこと以外は実施例3と同様に行い、n-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(5)(樹脂組成物(5))を得た。

[0133] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(5)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(5)を得た。

[0134] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル(5)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは34.8%であり、耐光性試験前の測定サンプル(5)のTvisは83.5%であったので、 $\Delta Tvis$ は、48.7%であった。

[0135] [実施例6]

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

中和分散剤(1) 34.8 mgの代わりに、中和分散剤(2) 61.2 mgを添加したこと以外は実施例3と同様に行い、n-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(6)(樹脂組成物(6))を得た。

[0136] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(6)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(6)を得た。

[0137] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル(6)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは24.4%であり、耐光性試験前の測定サンプル(6)のTvisは82.9%であったので、 $\Delta Tvis$

i s は、58.5%であった。

[0138] 〔実施例7〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

中和分散剤（1）34.8mgの代わりに、中和分散剤（2）11.6mgを添加したこと以外は実施例3と同様に行い、n-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（7）（樹脂組成物（7））を得た。

[0139] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（1）を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（7）に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（7）を得た。

[0140] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル（7）を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは29.7%であり、耐光性試験前の測定サンプル（7）のTvisは81.2%であったので、 $\Delta Tvis$ は、51.5%であった。

[0141] 〔実施例8〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

中和分散剤（1）34.8mgの代わりに、中和分散剤（2）23.2mgを添加したこと以外は実施例3と同様に行い、n-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（8）（樹脂組成物（8））を得た。

[0142] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（1）を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（8）に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（8）を得た。

[0143] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル（8）を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で

耐光性試験を行った。400時間後のTvisは33.8%であり、耐光性試験前の測定サンプル(8)のTvisは81.1%であったので、 $\Delta Tvis$ は、47.3%であった。

[0144] [実施例9]

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

300ml三角フラスコに、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)1.9g、トルエン100g、エタノール40g、ポリビニルブチラル(PVB)5.0gを加え、25℃で10時間攪拌し、溶液(C液)を得た。

[0145] 50mlナスフラスコに、前記n-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液(2)1.30g(銅塩を0.583mmol含む)、トルエン5g、前記中和分散剤(1)92.8mgを加え、25℃で3時間攪拌し、分散液(D液)を得た。

[0146] D液をC液に加え、25℃で1時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン(登録商標)製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(9)を得た。

[0147] (評価)

<樹脂シートおよび測定サンプルの作製>

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(9)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(9)を得た。

[0148] <耐光性の評価>

前記測定サンプル(9)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは41.3%であり、耐光性試験前の測定サンプル(9)のTvisは82.8%であったので、 $\Delta Tvis$ は、41.5%であった。

[0149] 〔比較例 2〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

中和分散剤（1）を添加しないこと以外は実施例 3 と同様に行い、*n*-ブチルホスホン酸銅塩微粒子が分散した PVB 樹脂（c 2）（樹脂組成物（c 2））を得た。

[0150] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散した PVB 樹脂（1）を、銅塩微粒子が分散した PVB 樹脂（c 2）に代えた以外は、実施例 1 の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（c 2）を得た。

[0151] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル（c 2）を使用し、実施例 1 に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400 時間後の *Tvis* は 17.6% であり、耐光性試験前の測定サンプル（c 2）の *Tvis* は 86.3% であったので、 $\Delta Tvis$ は、68.7% であった。

[0152] 実施例 1～9、比較例 1、2 における耐光性の評価結果を表 1 に示す。*n*-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液（1）を用いた実施例 1、2 および比較例 1 を比較すると、実施例は、耐光性に優れることがわかる。また、*n*-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液（2）を用いた実施例 3～9 および比較例 2 を比較すると、実施例は、耐光性に優れることがわかる。

[0153]

[表1]

表1.

	0h Tvis[%]	400h Tvis[%]	Δ Tvis[%]
実施例1	82.3	55.2	27.1
実施例2	83.3	41.3	42.0
比較例1	85.2	29.8	55.4
実施例3	84.5	22.2	62.3
実施例4	84.2	28.9	55.3
実施例5	83.5	34.8	48.7
実施例6	82.9	24.4	58.5
実施例7	81.2	29.7	51.5
実施例8	81.1	33.8	47.3
実施例9	82.8	41.3	41.5
比較例2	86.3	17.6	68.7

[0154] 〔製造例5〕

(中和分散剤の作成)

リン酸エステル化合物 (A) 10 g を純水 100 ml に溶解し、0.91 M の KOH 水溶液で中和した。pH メーターで水溶液を測定し、pH 6.1 となったところで中和を終了した。

[0155] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン 100 ml を添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体 (中和分散剤 (3)) を 10.5 g 得た。

[0156] 〔製造例6〕

(中和分散剤の作成)

リン酸エステル化合物 (A) 10 g を純水 100 ml に溶解し、0.91 M の KOH 水溶液で中和した。pH メーターで水溶液を測定し、pH 10.3 となったところで中和を終了した。

[0157] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン 100 ml を添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体 (中和分散剤 (4)) を 10.8 g 得た。

[0158] 〔製造例7〕

(中和分散剤の作成)

リン酸エステル化合物（A）10gを純水100mlに溶解し、0.87MのCsOH水溶液で中和した。pHメーターで水溶液を測定し、pH5.4となったところで中和を終了した。

[0159] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン100mlを添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体（中和分散剤（5））を11.1g得た。

[0160] 〔製造例8〕

（中和分散剤の作成）

リン酸エステル化合物（A）10gを純水100mlに溶解し、0.87MのCsOH水溶液で中和した。pHメーターで水溶液を測定し、pH10.5となったところで中和を終了した。

[0161] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン100mlを添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体（中和分散剤（6））を11.7g得た。

[0162] 〔製造例9〕

（中和分散剤の作成）

リン酸エステル化合物（B）10gを純水100mlに溶解し、1MのNaOH水溶液で中和した。pHメーターで水溶液を測定し、pH5.4となったところで中和を終了した。

[0163] エバポレーターで水を留去し、次いでトルエン100mlを添加し、エバポレーターで留去して水分およびトルエンを除去し、白色のワックス状固体（中和分散剤（7））を10.3g得た。

[0164] 製造例9において用いたリン酸エステル化合物（B）は、前記一般式（2）で表されるリン酸モノエステルと、前記一般式（3）で表されるリン酸ジエステルと、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ $R^{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ）との混合物であり、前記式（2）、（3）中における R^2 、 R^3 および R^4 、並びにポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの n が10であり、 R^{12} が炭素数12～15のアルキル基（炭素数が異なる混合物）であるもの

である。なお、リン酸エステル化合物（B）中のモノエステルとジエステルとポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとの存在比（モル比）は、ほぼ1：2：1である。

[0165] 中和分散剤（8）として、リン酸エステル化合物のナトリウム塩（DL P-10、日光ケミカルズ（株）製）を使用した。リン酸エステル化合物のナトリウム塩10gを純水100mlに溶解した水溶液を、pHメーターで測定したところpHは5.4であった。

[0166] 〔実施例10〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

300ml三角フラスコに、トリエチレングリコールビス（2-エチルヘキサノエート）1.90g、トルエン100g、エタノール40g、ポリビニルブチラール（PVB）5.00gを加えた。

[0167] これに、前記n-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液（2）1.30g（銅塩を0.583mmol含む）を添加した。

[0168] これに、前記中和分散剤（3）を58.2mg加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン（登録商標）製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（10）（樹脂組成物（10））を得た。

[0169] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（1）を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（10）に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（10）を得た。

[0170] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル（10）を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは41.1%であり、耐光性試験前の測定サンプル（10）のTvisは80.9%であったので、Δ

T v i s は、39.8%であった。

[0171] 〔実施例11〕

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

300ml三角フラスコに、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート) 1.90g、トルエン100g、エタノール40g、ポリビニルブチラル(PVB) 5.00gを加えた。

[0172] これに、前記n-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液(2) 1.30g(銅塩を0.583mmol含む)を添加した。

[0173] これに、前記中和分散剤(4)を24.3mg加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン(登録商標)製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(11)(樹脂組成物(11))を得た。

[0174] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(1)を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂(11)に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル(11)を得た。

[0175] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル(11)を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のT v i sは49.9%であり、耐光性試験前の測定サンプル(11)のT v i sは82.7%であったので、 Δ T v i sは、32.8%であった。

[0176] 〔実施例12〕

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

300ml三角フラスコに、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート) 1.90g、トルエン100g、エタノール40g、ポリビニルブチラル(PVB) 5.00gを加えた。

[0177] これに、前記 n -ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液 (2) 1.30 g (銅塩を 0.583 mmol 含む) を添加した。

[0178] これに、前記中和分散剤 (5) を 58.6 mg 加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン (登録商標) 製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂 (12) (樹脂組成物 (12)) を得た。

[0179] (評価)

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂 (1) を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂 (12) に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル (12) を得た。

[0180] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル (12) を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは36.9%であり、耐光性試験前の測定サンプル (12) のTvisは81.1%であったので、 $\Delta Tvis$ は、44.2%であった。

[0181] [実施例13]

(銅塩微粒子分散樹脂の調製)

300 ml 三角フラスコに、トリエチレングリコールビス (2-エチルヘキサノエート) 1.90 g、トルエン100 g、エタノール40 g、ポリビニルブチラール (PVB) 5.00 g を加えた。

[0182] これに、前記 n -ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液 (2) 1.30 g (銅塩を 0.583 mmol 含む) を添加した。

[0183] これに、前記中和分散剤 (6) を 23.8 mg 加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン (登録商標) 製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（13）（樹脂組成物（13））を得た。

[0184] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（1）を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（13）に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（13）を得た。

[0185] ＜耐光性の評価＞

前記測定サンプル（13）を使用し、実施例1に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。400時間後のTvisは44.0%であり、耐光性試験前の測定サンプル（13）のTvisは81.7%であったので、 $\Delta Tvis$ は、37.7%であった。

[0186] 〔実施例14〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

300ml三角フラスコに、トリエチレングリコールビス（2-エチルヘキサノエート）1.90g、トルエン100g、エタノール40g、ポリビニルブチラル（PVB）5.00gを加えた。

[0187] これに、前記n-ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液（2）1.30g（銅塩を0.583mmol含む）を添加した。

[0188] これに、前記中和分散剤（7）を93.3mg加えた。25℃で10時間攪拌後、1時間超音波照射し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン（登録商標）製バットに広げ、20時間25℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で3.5時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（14）（樹脂組成物（14））を得た。

[0189] （評価）

＜樹脂シートおよび測定サンプルの作製＞

銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（1）を、銅塩微粒子が分散したPVB樹脂（14）に代えた以外は、実施例1の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（14）を得た。

[0190] <耐光性の評価>

前記測定サンプル（１４）を使用し、実施例１に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。４００時間後のＴｖｉｓは４７．２％であり、耐光性試験前の測定サンプル（１４）のＴｖｉｓは８１．８％であったので、 Δ Ｔｖｉｓは、３４．６％であった。

[0191] 〔実施例１５〕

（銅塩微粒子分散樹脂の調製）

３００ｍｌ三角フラスコに、トリエチレングリコールビス（２－エチルヘキサノエート）１．９０ｇ、トルエン１００ｇ、エタノール４０ｇ、ポリビニルブチラル（ＰＶＢ）５．００ｇを加えた。

[0192] これに、前記ｎ－ブチルホスホン酸銅塩トルエン分散液（２）１．３０ｇ（銅塩を０．５８３ｍｍｏｌ含む）を添加した。

[0193] これに、前記中和分散剤（８）を９３．１ｍｇ加えた。２５℃で１０時間攪拌後、１時間超音波照射し、ＰＶＢを均一に溶解させた。この分散液をテフロン（登録商標）製バットに広げ、２０時間２５℃で風乾した。さらに４０℃で５時間、７０℃で３．５時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅塩微粒子が分散したＰＶＢ樹脂（１５）（樹脂組成物（１５））を得た。

[0194] （評価）

<樹脂シートおよび測定サンプルの作製>

銅塩微粒子が分散したＰＶＢ樹脂（１）を、銅塩微粒子が分散したＰＶＢ樹脂（１５）に代えた以外は、実施例１の樹脂シートの作製の項と同様に行い、測定サンプル（１５）を得た。

[0195] <耐光性の評価>

前記測定サンプル（１５）を使用し、実施例１に示した方法と同様の方法で耐光性試験を行った。４００時間後のＴｖｉｓは３７．５％であり、耐光性試験前の測定サンプル（１５）のＴｖｉｓは７９．８％であったので、 Δ Ｔｖｉｓは、４２．３％であった。

[0196] 実施例１０～１５における耐光性の評価結果を表２に示す。ｎ－ブチルホ

スホン酸銅塩トルエン分散液（２）を用いた実施例１０～１５および前述の比較例２を比較すると、実施例は、耐光性に優れることがわかる。

[0197] [表2]

表2

	0h Tvis[%]	400h Tvis[%]	Δ Tvis[%]
実施例10	80.9	41.1	39.8
実施例11	82.7	49.9	32.8
実施例12	81.1	36.9	44.2
実施例13	81.7	44.0	37.7
実施例14	81.8	47.2	34.6
実施例15	79.8	37.5	42.3

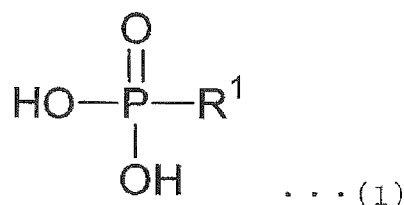
請求の範囲

〔請求項1〕 近赤外線吸収剤と、中和分散剤と、樹脂とからなる樹脂組成物であり、

前記近赤外線吸収剤が、少なくとも銅塩と、下記一般式（1）で表わされるホスホン酸化合物とを反応させることにより得られ、

前記中和分散剤が、リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルから選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物を、アルカリ金属塩で中和することにより得られる中和分散剤であることを特徴とする樹脂組成物。

〔化1〕



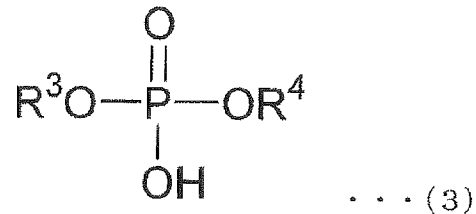
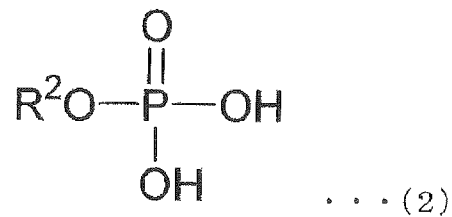
〔一般式（1）中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される1価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のフッ素化アルキル基を示す。〕

〔請求項2〕 前記アルカリ金属塩が、ナトリウム塩、カリウム塩、およびセシウム塩から選択される少なくとも1種の塩である請求項1に記載の樹脂組成物。

〔請求項3〕 前記アルカリ金属塩が、ナトリウム塩である請求項1に記載の樹脂組成物。

〔請求項4〕 前記リン酸モノエステルが、下記一般式（2）で表されるリン酸モノエステルであり、前記リン酸ジエステルが、下記一般式（3）で表されるリン酸ジエステルである請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[化2]



[一般式 (2) および (3) 中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、 $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O}))_n\text{R}^{12}$ で表される 1 価の基であり、 n は 2～65 の整数であり、 R^{12} は、炭素数 6～35 のアルキル基または炭素数 6～35 のアルキルフェニル基を示す。ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

[請求項5] 前記樹脂が、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、(メタ) アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびノルボルネン樹脂から選択される少なくとも 1 種の樹脂である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記樹脂 100 質量部あたり、近赤外線吸収剤を 0.05～50 質量部含有する請求項 1～6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記樹脂 100 質量部あたり、中和分散剤を 0.01～10 質量部含有する請求項 1～7 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記請求項 1～8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物から形成される合わせガラス用中間膜。

[請求項10] 前記請求項9に記載の合わせガラス用中間膜を有する合わせガラス

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08K5/5317(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i

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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C03C27/12

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-201865 A (Kureha Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0033] to [0046]; examples (Family: none)	1-10
X	JP 2011-99038 A (Kureha Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2009-242650 A (Kureha Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text & WO 2009/123020 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February 2015 (06.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

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/JP2014/081325

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 2006-240893 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text & US 2009/0162671 A1 & EP 1857424 A1 & WO 2006/092923 A1 & DE 602006016241 D & CA 2595046 A & KR 10-2007-0106619 A & CN 101128403 A & BR PI0607698 A & RU 2007135877 A & AU 2006219485 A & MX 2007010490 A	1-10
A	JP 2002-69305 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2012/105150 A1 (Kureha Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2009/123016 A1 (Kureha Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text & JP 5400033 B	1-10
P,A	WO 2014/119618 A1 (Kureha Corp.), 07 August 2014 (07.08.2014), entire text (Family: none)	1-10
P,A	JP 2014-218597 A (Kureha Corp.), 20 November 2014 (20.11.2014), entire text (Family: none)	1-10
P,A	WO 2014/175231 A1 (Kureha Corp.), 30 October 2014 (30.10.2014), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08K5/5317(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C03C27/12

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-201865 A（株式会社クレハ）2012. 10. 22, 【特許請求の範囲】、段落【0033】～【0046】【実施例】 （ファミリーなし）	1-10
X	JP 2011-99038 A（株式会社クレハ）2011. 05. 19, 【特許請求の範囲】【実施例】（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2009-242650 A（株式会社クレハ）2009. 10. 22, 全文 & WO 2009/123020 A1	1-10

☒ 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

0 6 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 2 . 2 0 1 5

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100-8915

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）

細井 龍史

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 4 4 6

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 2006-240893 A (積水化学工業株式会社) 2006.09.14, 全文 & US 2009/0162671 A1 & EP 1857424 A1 & WO 2006/092923 A1 & DE 602006016241 D & CA 2595046 A & KR 10-2007-0106619 A & CN 101128403 A & BR PI0607698 A & RU 2007135877 A & AU 2006219485 A & MX 2007010490 A	1-10
A	JP 2002-69305 A (呉羽化学工業株式会社) 2002.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/105150 A1 (株式会社クレハ) 2012.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2009/123016 A1 (株式会社クレハ) 2009.10.08, 全文 & JP 5400033 B	1-10
P, A	WO 2014/119618 A1 (株式会社クレハ) 2014.08.07, 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2014-218597 A (株式会社クレハ) 2014.11.20, 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2014/175231 A1 (株式会社クレハ) 2014.10.30, 全文 (ファミリーなし)	1-10