



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575142 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201080044938. 3

C09D 7/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 30

C09D 201/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G02B 5/22 (2006. 01)

2009-227554 2009. 09. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 03. 29

JP 6207161 A, 1994. 07. 26,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 6702961 B2, 2004. 03. 09,

PCT/JP2010/067166 2010. 09. 30

US 7067074 B2, 2006. 06. 27,

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 6306349 A, 1994. 11. 01,

W02011/040578 JA 2011. 04. 07

JP 770548 A, 1995. 03. 14,

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

JP 753945 A, 1995. 02. 28,

地址 日本东京

JP 2004231708 A, 2004. 08. 19,

(72) 发明人 伊藤和佳子 阿部啓介 长谷川诚
大泽光生

WO 2009020207 A1, 2009. 02. 12,

CN 101316906 A, 2008. 12. 03,

JP 2009205029 A, 2009. 09. 10,

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

审查员 刘娜

代理人 胡烨

(51) Int. Cl.

C09K 3/00 (2006. 01)

C01B 25/45 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书24页 附图7页

(54) 发明名称

近红外线吸收粒子、其制造方法、分散液及其
物品

(57) 摘要

本发明提供可形成可见光区域的透射率高、
近红外线区域的透射率低且通过使其包含近红外
线吸收粒子而在波长 630 ~ 700nm 之间有急剧的
透射率变化的近红外线吸收涂膜的近红外线吸收
粒子、其制造方法及分散液。所述近红外线吸收
粒子由 $A_{1/n}CuPO_4$ 的微晶形成, 其数均凝集粒径为
20 ~ 200nm。其中, A 为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、
Cs, 碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种以上, n
在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1, 在 A 是碱土金属时为
2。

1. 近红外线吸收粒子,其特征在于,实质上由以下式(1)表示的化合物的微晶形成,所述粒子的数均凝集粒径为 20 ~ 200nm;



其中,A为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种以上,n 在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1,在 A 是碱土金属时为 2;

所述近红外线的波长区域为 700 ~ 1100nm。

2. 如权利要求 1 所述的近红外线吸收粒子,其特征在于,由 X 射线衍射求得的所述微晶的尺寸在 80nm 以下。

3. 如权利要求 2 所述的近红外线吸收粒子,其特征在于,由 X 射线衍射求得的所述微晶的尺寸为 5 ~ 80nm。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的近红外线吸收粒子,其特征在于,以下式(2)表示的反射率的变化量 D 在 -0.41 以下;

$$D(\% / nm) = [R_{700}(\%) - R_{600}(\%)] / [700(nm) - 600(nm)] \cdots (2)$$

其中, R_{700} 是近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 700nm 处的反射率, R_{600} 是近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 600nm 处的反射率。

5. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的近红外线吸收粒子,其特征在于,漫反射光谱中的波长 715nm 处的反射率在 19% 以下,且波长 500nm 处的反射率在 85% 以上。

6. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的近红外线吸收粒子,其特征在于,显微 IR 光谱中,以归属于磷酸基的 $1000cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度为基准 100% 时,归属于水的 $1600cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度在 8% 以下,且归属于羟基的 $3750cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度在 26% 以下。

7. 近红外线吸收粒子的制造方法,其特征在于,包括下述的工序(a) ~ (c):

(a) 将含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物以 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 的摩尔比 PO_4^{3-}/Cu^{2+} 为 10 ~ 20 的比例且在 A^{n+} 的存在下混合的工序,其中,A为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种以上,n 在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1,在 A 是碱土金属时为 2;

(b) 将所述工序(a)中得到的生成物在 560 ~ 760℃ 进行烧成的工序;

(c) 将所述工序(b)中得到的烧成物粉碎至数均凝集粒径达到 20 ~ 200nm 的工序。

所述近红外线的波长区域为 700 ~ 1100nm。

8. 分散液,其特征在于,使权利要求 1 ~ 6 中的任一项所述的近红外线吸收粒子分散于分散介质中而得。

9. 如权利要求 8 所述的分散液,其特征在于,作为分散液的固体成分,包含 10 ~ 60 质量%的近红外线吸收粒子。

10. 具有近红外线吸收涂膜的物品,其特征在于,在基材上形成有包含权利要求 1 ~ 6 中的任一项所述的近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜。

11. 如权利要求 10 所述的具有近红外线吸收涂膜的物品,其特征在于,所述近红外线吸收涂膜的以下式(3)表示的透射率的变化量 D' 在 -0.36 以下;

$$D'(\% / nm) = [T_{700}(\%) - T_{630}(\%)] / [700(nm) - 630(nm)] \cdots (3)$$

其中, T_{700} 是近红外线吸收涂膜在波长 700nm 处的透射率, T_{630} 是近红外线吸收涂膜在波长 630nm 处的透射率。

近红外线吸收粒子、其制造方法、分散液及其物品

技术领域

[0001] 本发明涉及吸收近红外线区域的光的近红外线吸收粒子、其制造方法、分散液及具有近红外吸收涂膜的物品。

背景技术

[0002] 相机等的摄像元件 (CCD、CMOS 等)、自动曝光计等受光元件等的灵敏度横跨可见光区域至近红外线区域。另一方面,人的视觉灵敏度仅限可见光区域。因此,例如通过在相机中于透镜与摄像元件之间设置透射可见光区域 (420 ~ 630nm) 的光且吸收或反射近红外线区域 (700 ~ 1100nm) 的光的近红外线滤光镜,校正摄像元件的灵敏度而使其接近人的视觉灵敏度。为了更接近人的视觉灵敏度,要求近红外线滤光镜在波长 630 ~ 700nm 之间有急剧的透射率变化。

[0003] 作为近红外线滤光镜,已知具有将在使近红外线吸收粒子分散于分散介质中而得的分散液中加入粘合剂树脂等得到的涂料涂布于玻璃基材的表面而形成的近红外线吸收涂膜的滤光镜。

[0004] 此外,作为近红外线吸收粒子,提出有若干种含铜和磷酸的粒子。

[0005] (1) 用铝化合物对将铜换算为 CuO、磷酸换算为 P_2O_5 时 CuO/ P_2O_5 的摩尔比为 0.05 ~ 4 的近红外线吸收粒子的表面进行处理而得的吸收波长 700 ~ 1100nm 的光的近红外线吸收粒子 (专利文献 1)。

[0006] (2) 使磷酸铜通过分散剂分散于分散介质而得的分散液 (专利文献 2)。

[0007] 将 (1) 的近红外线吸收粒子和 (2) 的分散液一起使用而形成的近红外线吸收涂膜确认吸收波长 800nm 以上的近红外线。但是,该近红外线吸收涂膜在波长 630 ~ 700nm 之间没有急剧的透射率变化,无法充分满足对近红外线滤光镜所要求的性能。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本专利特开平 07-070548 号公报

[0011] 专利文献 2:日本专利特开 2004-231708 号公报

[0012] 发明的概要

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明提供可见光区域的透射率高、近红外线区域的透射率低且通过包含近红外线吸收粒子可形成在波长 630 ~ 700nm 之间有急剧的透射率变化的近红外线吸收涂膜的近红外线吸收粒子、其制造方法及分散液。

[0015] 解决课题的手段

[0016] 本发明的近红外线吸收粒子的特征在于,实质上由以下式 (1) 表示的化合物的微晶形成,所述粒子的数均凝集粒径在 200nm 以下。

[0017] $A_{1/n}CuPO_4 \cdots (1)$

[0018] 其中, A 为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种以

上, n 在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1, 在 A 是碱土金属时为 2。

[0019] 所述数均凝集粒径较好是 20 ~ 200nm。

[0020] 此外, 本发明的近红外线吸收粒子是实质上由以下式 (1) 表示的化合物的微晶形成, 数均凝集粒径为 20 ~ 200nm 的近红外线吸收粒子。

[0021] $\text{A}_{1/n}\text{CuPO}_4 \cdots (1)$

[0022] 其中, A 为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种, n 在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1, 在 A 是碱土金属时为 2。

[0023] 由 X 射线衍射求得的所述微晶的尺寸较好是在 80nm 以下。

[0024] 由 X 射线衍射求得的所述微晶的尺寸较好是 5 ~ 80nm。

[0025] 本发明的近红外线吸收粒子较好是以下式 (2) 表示的反射率的变化量 D 在 -0.41 以下。

[0026] $D(\% / \text{nm}) = [R_{700}(\%) - R_{600}(\%)] / [700(\text{nm}) - 600(\text{nm})] \cdots (2)$

[0027] 其中, R_{700} 是近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 700nm 处的反射率, R_{600} 是近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 600nm 处的反射率。

[0028] 本发明的近红外线吸收粒子较好是漫反射光谱中的波长 715nm 处的反射率在 19% 以下, 且波长 500nm 处的反射率在 85% 以上。

[0029] 本发明的近红外线吸收粒子较好是显微 IR 光谱中, 以归属于磷酸基的 1000cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为基准 100% 时, 归属于水的 1600cm^{-1} 附近的峰的吸收强度在 8% 以下, 且归属于羟基的 3750cm^{-1} 附近的峰的吸收强度在 26% 以下。

[0030] 本发明的近红外线吸收粒子的制造方法的特征在于, 包括下述的工序 (a) ~ (c) :

[0031] (a) 将含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物以 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 的摩尔比 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 为 10 ~ 20 的比例且在 A^{n+} 的存在下混合的工序;

[0032] (b) 将所述工序 (a) 中得到的生成物在 560 ~ 760℃ 进行烧成的工序;

[0033] (c) 将所述工序 (b) 中得到的烧成物粉碎至数均凝集粒径达到 200nm 以下的工序。

其中, A 为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种以上。

[0034] 所述工序 (b) 中得到的烧成物较好是粉碎至数均凝集粒径达到 20 ~ 200nm。

[0035] 此外, 本发明的近红外线吸收粒子的制造方法的特征在于, 包括下述的工序 (a) ~ (c) :

[0036] (a) 将含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物以 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 的摩尔比 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 为 10 ~ 20 的比例且在 A^{n+} 的存在下混合的工序;

[0037] (b) 将所述工序 (a) 中得到的生成物在 560 ~ 760℃ 进行烧成的工序;

[0038] (c) 将所述工序 (b) 中得到的烧成物粉碎至数均凝集粒径达到 20 ~ 200nm 的工序。其中, A 为选自碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 和 NH_4 的 1 种。

[0039] 本发明的分散液是使上述的本发明的近红外线吸收粒子分散于分散介质而得的分散液。

[0040] 该分散液较好是作为分散液的固体成分包含 10 ~ 60 质量% 的近红外线吸收粒子。

[0041] 本发明的具有近红外线吸收涂膜的物品是在基材上形成有上述的包含本发明的近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜的物品。

[0042] 所述近红外线吸收涂膜较好是以下式 (3) 表示的透射率的变化量 D' 在 -0.36 以下。

[0043] $D' (\% / \text{nm}) = [T_{700} (\%) - T_{630} (\%)] / [700 (\text{nm}) - 630 (\text{nm})] \cdots (3)$

[0044] 其中, T_{700} 是近红外线吸收涂膜在波长 700nm 处的透射率, T_{630} 是近红外线吸收涂膜在波长 630nm 处的透射率。

[0045] 发明的效果

[0046] 本发明的近红外线吸收粒子的可见光区域的透射率高、近红外线区域的透射率低,且通过包含该近红外线吸收粒子可形成在波长 $630 \sim 700\text{nm}$ 之间有急剧的透射率变化的近红外线吸收涂膜。

[0047] 如果采用本发明的近红外线吸收粒子的制造方法,则可制造可见光区域的透射率高、近红外线区域的透射率低的本发明的近红外线吸收粒子。并且,通过包含该近红外线吸收粒子可获得在波长 $630 \sim 700\text{nm}$ 之间有急剧的透射率变化的近红外线吸收涂膜。

[0048] 本发明的分散液可用于可见光区域的透射率高、近红外线区域的透射率低且在波长 $630 \sim 700\text{nm}$ 之间有急剧的透射率变化的近红外线吸收涂膜的形成。

[0049] 附图的简单说明

[0050] 图 1 是表示例 1 的烧成物的 X 射线衍射的结果的图。

[0051] 图 2 是例 2 的近红外线吸收粒子的漫反射光谱。

[0052] 图 3 是例 3 的近红外线吸收粒子的漫反射光谱。

[0053] 图 4 是例 5 的近红外线吸收粒子的漫反射光谱。

[0054] 图 5 是例 5 的近红外线吸收粒子的透射光谱。

[0055] 图 6 是表示例 16 的粉碎物的 X 射线衍射的结果的图。

[0056] 图 7 是表示例 17 的烧成物的 X 射线衍射的结果的图。

[0057] 图 8 是例 20 的近红外线吸收粒子的漫反射光谱。

[0058] 图 9 是例 20 的近红外线吸收涂膜的透射光谱。

[0059] 图 10 是例 21 的近红外线吸收粒子的漫反射光谱。

[0060] 图 11 是例 21 的近红外线吸收涂膜的透射光谱。

[0061] 图 12 是例 22 的近红外线吸收粒子的透射光谱。

[0062] 实施发明的方式

[0063] < 近红外线吸收粒子 >

[0064] 本发明的近红外线吸收粒子是实质上由以下式 (1) 表示的化合物的微晶形成的粒子。

[0065] $A_{1/n}\text{CuPO}_4 \cdots (1)$

[0066] 其中, A 为选自碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs)、碱土金属 (Mg、Ca、Sr、Ba) 和 NH_4 的 1 种以上。

[0067] n 在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1, 在 A 是碱土金属时为 2。

[0068] 较好是 A 为选自碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs)、碱土金属 (Mg、Ca、Sr、Ba) 和 NH_4 的 1 种, n 在 A 是碱金属或 NH_4 时为 1, 在 A 是碱土金属时为 2。

[0069] “微晶”是指可视作单晶的单位晶体,“粒子”由多个微晶构成。

[0070] “实质上由以下式 (1) 表示的化合物的微晶形成”是指例如图 1 所示,通过 X 射线

衍射可确认 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构,通过 X 射线衍射鉴定为实质上由 $A_{1/n}CuPO_4$ 的微晶形成;“实质上由 $A_{1/n}CuPO_4$ 的微晶形成”是指在微晶可充分地维持 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构(通过 X 射线衍射可确认 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构)的范围内可包含杂质。

[0071] X 射线衍射是使用 X 射线衍射装置对粉末状态的近红外线吸收粒子进行测定。

[0072] 本发明的近红外线吸收粒子的数均凝集粒径在 200nm 以下,较好是在 100nm 以下。此外,本发明的近红外线吸收粒子的数均凝集粒径在 20nm 以上,较好是在 30nm 以上,更好是在 50nm 以上。如果数均凝集粒径在 20nm 以上,则微晶可充分地维持 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构,因而可显示充分的近红外线吸收特性。如果数均凝集粒径在 200nm 以下,则分散液和使用该分散液形成的近红外线吸收涂膜的雾度低(即透射率高),适合于例如相机的近红外线吸收滤光镜的用途等。雾度是指通过近红外线吸收涂膜的透射光扩散的状态。

[0073] 在这里,数均凝集粒径是对于使近红外线吸收粒子分散于分散介质而得的粒径测定用分散液使用动态光散射式粒度分布测定装置测得的值。

[0074] 本发明的近红外线吸收粒子中的微晶的尺寸在 80nm 以下,较好是 5 ~ 80nm,更好是 10 ~ 80nm。如果微晶的尺寸在 5nm 以上,则微晶可充分地维持 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构,因而可显示充分的近红外线吸收特性。如果微晶的尺寸在 80nm 以下,则可减小近红外线吸收粒子的数均凝集粒径,将分散液和使用该分散液形成的近红外线吸收涂膜的雾度控制为低值。

[0075] 微晶的尺寸是对近红外线吸收粒子进行 X 射线衍射,通过谢乐(Scherrer)的方法计算而求得的值。

[0076] 本发明中,作为 A 采用碱金属、碱土金属或 NH_4 的理由如下述的(i) ~ (iii)所述。

[0077] (i) 本发明的近红外线吸收粒子中的微晶的晶体结构为由 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 的交替结合形成的网格状立体骨架,在骨架的内部存在空间。该空间的尺寸与碱金属离子(Li^+ :0.90Å、 Na^+ :1.16Å、 K^+ :1.52Å、 Rb^+ :1.66Å、 Cs^+ :1.81Å)、碱土金属离子(Mg^{2+} :0.86Å、 Ca^{2+} :1.14Å、 Sr^{2+} :1.32Å、 Ba^{2+} :1.49Å)和 NH_4^+ (1.66Å)的离子半径相符,因此可充分维持晶体结构。

[0078] (ii) 碱金属离子、碱土金属离子及 NH_4 可在溶液中作为 1 价或 2 价的阳离子稳定地存在,因此在近红外线吸收粒子的制作过程中,生成化合物($A_{1/2}CuPO_4$)的前体时,上述阳离子容易进入到晶体结构中。

[0079] (iii) 如果是与 PO_4^{3-} 配位结合性强的阳离子(例如过渡金属离子等),可能会赋予与显示充分的近红外线吸收特性的本发明的晶体结构不同的晶体结构。

[0080] 作为 A,从阳离子尺寸最适合作为进入由 PO_4^{3-} 和 Cu^{2+} 形成骨架内的离子、呈热力学上稳定的结构的角度来看,特别是 K。

[0081] 本发明的近红外线吸收粒子的以下式(2)表示的反射率的变化量 D 较好是在 -0.41 以下,更好是在 -0.45 以下。

$$D(\%/nm) = [R_{700}(\%) - R_{600}(\%)]/[700(nm) - 600(nm)] \cdots (2)$$

[0083] 其中, R_{700} 是近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 700nm 处的反射率, R_{600} 是近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 600nm 处的反射率。

[0084] 粒子有光吸收的漫反射光谱测定中,光吸收波长下光吸收的强度根据光路长度而

不同,因此含粒子的膜的透射光谱中弱的吸收带在漫反射光谱中被观测到时较强。于是,本说明书中的反射率的变化率的计算使用包含近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜的反射率与透射光谱中的透射率变化同等地发生变化的范围、即 600~700nm 的反射率的值。

[0085] 近红外线吸收粒子的反射率高意味着近红外线吸收粒子吸收的光少;近红外线吸收粒子的反射率低意味着近红外线吸收粒子吸收的光多。即,近红外线吸收粒子的反射率是近红外线吸收粒子的透射率的指标。

[0086] 因此,如果所述反射率的变化量 D 在 -0.41 以下,则使用其形成的近红外线吸收涂膜的波长 630 ~ 700nm 之间的透射率变化足够急剧,该近红外线吸收涂膜适合于例如相机的近红外线吸收滤光镜。

[0087] 此外,本发明的近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 715nm 处的反射率较好是在 19% 以下,更好是在 18% 以下。

[0088] 此外,本发明的近红外线吸收粒子在漫反射光谱中的波长 500nm 处的反射率较好是在 85% 以上,更好是在 86% 以上。

[0089] 漫反射光谱是使用紫外可视分光光度计对粉末状态的近红外线吸收粒子进行测定。

[0090] 本发明的近红外线吸收粒子通过微晶充分维持 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构而显示出足够的近红外线吸收特性。因此,微晶的表面附着有水或羟基的情况下,因为无法维持 $A_{1/n}CuPO_4$ 的晶体结构,所以可见光区域和近红外线区域的透射率差减小,使用其形成的近红外线吸收涂膜不适合于相机的近红外线吸收滤光镜。

[0091] 因此,本发明的近红外线吸收粒子较好是在显微 IR 光谱中,以归属于磷酸基的 $1000cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度为基准 100% 时,归属于水的 $1600cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度在 8% 以下,且归属于羟基的 $3750cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度在 26% 以下;更好是归属于水的 $1600cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度在 5% 以下,且归属于羟基的 $3750cm^{-1}$ 附近的峰的吸收强度在 15% 以下。

[0092] 显微 IR 光谱是使用傅立叶变换红外分光光度计对粉末状态的近红外线吸收粒子进行测定。具体来说,例如使用赛默飞世尔科技公司 (Thermo Fisher Scientific 社) 制的傅立叶变换红外分光光度计 Magna 760,在其金刚石板上放置 50 ~ 100 μg 的近红外线吸收粒子,用辊使其平坦后通过显微 FT-IR 法测定。

[0093] 此外,本发明的近红外线吸收粒子中,如果 $A_{1/n}CuPO_4$ 以外的晶体结构,例如 $A_{1/n}Cu_4(PO_4)_3$ 增加,则使用其形成的近红外线吸收涂膜的波长 630 ~ 700nm 之间的透射率变化变缓,该近红外线吸收涂膜不适合于相机的近红外线吸收滤光镜。

[0094] 因此,必须通过 X 射线衍射鉴定为实质上由 $A_{1/n}CuPO_4$ 的微晶形成。

[0095] 以上说明的本发明的近红外线吸收粒子由以 $A_{1/n}CuPO_4$ 表示的化合物的微晶形成,所述粒子的数均凝集粒径为 20 ~ 200nm,因此可见光区域的透射率高,近红外线区域的透射率低,且使用其形成的近红外线吸收涂膜在波长 630 ~ 700nm 之间的透射率变化急剧。

[0096] < 近红外线吸收粒子的制造方法 >

[0097] 本发明的近红外线吸收粒子的制造方法是包括下述的工序 (a) ~ (c) 的方法:

[0098] (a) 将含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物以 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 的摩尔比 PO_4^{3-}/Cu^{2+} 为 10 ~ 20 的比例且在 A^{n+} 的存在下混合的工序;

- [0099] (b) 将所述工序 (a) 中得到的生成物在 560 ~ 760℃ 进行烧成的工序；
- [0100] (c) 将所述工序 (b) 中得到的烧成物粉碎至数均凝集粒径达到 200nm 以下、较好是 20 ~ 200nm 的工序。
- [0101] (关于工序 (a))
- [0102] 作为含 Cu^{2+} 的盐,可例举硫酸铜(II)五水合物、氯化铜(II)二水合物、乙酸铜(II)一水合物、溴化铜(II)、硝酸铜(II)三水合物等。
- [0103] 作为含 PO_4^{3-} 的盐或有机物,可例举碱金属的磷酸盐、磷酸的铵盐、碱土金属的磷酸盐、磷酸等。
- [0104] 作为碱金属的磷酸盐或碱土金属的磷酸盐,可例举磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、磷酸钾、磷酸氢二钠十二水合物、磷酸二氢钠二水合物、磷酸三钠十二水合物、磷酸锂、磷酸氢钙、磷酸氢镁三水合物、磷酸镁八水合物等。
- [0105] 作为磷酸的铵盐,可例举磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢铵钠四水合物、磷酸铵三水合物等。
- [0106] 作为使 A^{n+} 存在的方法,可例举使用碱金属磷酸盐、磷酸的铵盐、碱土金属的磷酸盐等作为含 PO_4^{3-} 的盐的方法,将含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物混合时添加含 A^{n+} 的盐的方法等。
- [0107] 作为含 A^{n+} 的盐,可例举碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、碱金属的氯化物、碱土金属的氯化物、碱金属的溴化物、碱土金属的溴化物、碱金属的硝酸盐、碱土金属的硝酸盐、碱金属的碳酸盐、碱土金属的碳酸盐、碱金属的硫酸盐、碱土金属的硫酸盐等。
- [0108] 含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物的混合较好是在可溶解 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐、需要时可溶解含 A^{n+} 的盐的溶剂中进行。作为该溶剂,较好是水。
- [0109] 含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物的比例采用以 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 的摩尔比 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 为 10 ~ 20、较好是 12 ~ 18 的比例。如果 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 在 10 以上,则工序 (b) 中的烧成时,不会作为副产物生成 $\text{A}_{1/n}\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_3$,或者即使生成,其量也是微晶可充分维持 $\text{A}_{1/n}\text{CuPO}_4$ 的晶体结构的程度,因此包含作为生成物的近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜的波长 630 ~ 700nm 之间的透射率变化足够急剧。如果 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 在 20 以下,则工序 (b) 中的烧成时,不会作为副产物生成 $\text{A}_{1/n}\text{CuPO}_4$ 以外的杂质,或者即使生成,其量也是微晶可充分维持 $\text{A}_{1/n}\text{CuPO}_4$ 的晶体结构的程度,因此包含作为生成物的近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜的波长 630 ~ 700nm 之间的透射率变化足够急剧。
- [0110] 将含 Cu^{2+} 的盐和含 PO_4^{3-} 的盐或有机物混合时的温度较好是 10 ~ 95℃,更好是 15 ~ 40℃。如果该温度过高,则因溶剂的蒸发而发生溶质的浓缩,可能会混入目标生成物以外的杂质。如果该温度过低,则反应速度慢,反应时间长,因此在工艺上不理想。
- [0111] 上述生成物通过过滤等分离后,根据需要进行清洗、干燥、干式粉碎。从工序 (b) 中的烧成时抑制粒子藉由水的固着和粒子的生长的角度来看,较好是用有机溶剂清洗生成物,除去生成物所含的水分。
- [0112] (关于工序 (b))
- [0113] 烧成温度为 560 ~ 760℃,较好是 580 ~ 750℃。如果烧成温度在 560℃ 以上,则晶体结构因结构相转移而发生变化,结构相转移后的晶体结构在冷却至室温后也得到维持。如果烧成温度在 760℃ 以下,则加热分解得到抑制。

[0114] 如果烧成温度过低,则晶体结构与在所述温度范围内烧成时的晶体结构不同,可能会无法获得充分的近红外线吸收特性。

[0115] 从烧成时抑制粒子的生长的角度来看,较好是使被烧成物(通过工序(a)得到的生成物)流动。作为可在使被烧成物流动的同时进行烧成的装置,可例举回转窑炉等。

[0116] (关于工序(c))

[0117] 作为粉碎方法,可例举公知的干式粉碎法或湿式粉碎法,从易使数均凝集粒径为20~200nm的角度来看,较好是湿式粉碎法。

[0118] 作为干式粉碎法,可例举使用球磨机、喷射磨机、磨机型粉碎机、混合机型粉碎机等的方法等。

[0119] 作为湿式粉碎法,可例举使用湿式磨机(球磨机、行星型磨机等)、压碎机、研钵、撞击粉碎装置(Nanomizer等)、湿式微粒化装置等方法等,较好是使用湿式微粒化装置的方法。

[0120] 采用湿式粉碎法的情况下,需要使通过工序(b)得到的烧成物分散于分散介质中而制成粉碎用分散液。

[0121] 作为分散介质,可例举水、醇、酮、醚、酯、醛等。分散介质可以单独使用1种,也可以并用2种以上。作为分散介质,从作业环境的角度来看,较好是水或醇,对粉碎用分散液施加高压时特别好是水。作为分散介质的量,从维持生成物的分散性的角度来看,在粉碎用分散液100质量%中较好是50~95质量%。

[0122] 粉碎物根据需要通过离心分离等从分散液分离后,进行清洗、干燥、干式粉碎。

[0123] 作为干燥方法,可例举加热干燥法、喷雾干燥法、冷冻干燥法、真空干燥法等。

[0124] 如上得到的近红外线吸收粒子可以为了耐候性、耐酸性、耐水性等的提高和基于表面改性的与粘合剂树脂的相容性的提高而通过公知的方法进行表面处理。

[0125] 作为表面处理的方法,可例举向含近红外线吸收粒子的分散液中添加表面处理剂或经溶剂稀释的表面处理剂并搅拌处理后除去溶剂而使其干燥的方法(湿法),或者在搅拌近红外线吸收粒子的同时通过干燥空气或氮气喷射表面处理剂或经溶剂稀释的表面处理剂来进行处理后使其干燥的方法(干法)。

[0126] 作为表面处理剂,可例举表面活性剂、偶联剂等。

[0127] 以上说明的本发明的近红外线吸收粒子的制造方法包括上述的工序(a)~(c),因此可获得可见光区域的透射率高、近红外线区域的透射率低的近红外线吸收粒子。通过使涂膜包含这样制成的近红外线吸收粒子,可获得在波长630~700nm之间有急剧的透射率变化的近红外线吸收涂膜。

[0128] <用途>

[0129] 本发明的近红外线吸收粒子可分散于分散介质而作为分散液使用,也可分散于树脂而作为树脂组合物使用。

[0130] 以下,对分散液进行说明。

[0131] <分散液>

[0132] 本发明的分散液包含分散介质和分散于该分散介质的本发明的近红外线吸收粒子,根据需要包含分散剂、粘合剂树脂、其它光吸收材料。

[0133] 近红外线吸收粒子的量在分散液的固体成分100质量%中较好是10~60质

量%。如果近红外线吸收粒子的量在 10 质量%以上,则可显示出足够的近红外线吸收特性。如果近红外线吸收粒子的量在 60 质量%以下,则可维持可见光区域的透射率较高。

[0134] (分散介质)

[0135] 作为分散介质,可例举水、醇、酮、醚、酯、醛、胺、脂肪族烃、脂环族烃、芳香族烃等。分散介质可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。作为分散介质,从作业环境的角度来看,较好是水或醇。作为分散介质的量,从维持近红外线吸收粒子的分散性的角度来看,在分散液 100 质量%中较好是 40 ~ 90 质量%。

[0136] (分散剂)

[0137] 作为分散剂,可例举对近红外线吸收粒子的表面显示改性效果的试剂,例如表面活性剂、硅烷类偶联剂、有机硅树脂、钛酸酯类偶联剂、铝类偶联剂、铝锆类偶联剂等。

[0138] 作为表面活性剂,可例举阴离子性表面活性剂(特殊聚羧酸型高分子表面活性剂、烷基磷酸酯等)、非离子性表面活性剂(聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯羧酸酯、脱水山梨糖醇高级羧酸酯等)、阳离子性表面活性剂(聚氧化烯烷基胺羧酸酯、烷基胺、烷基铵盐等)、两性表面活性剂(高级烷基甜菜碱等)。

[0139] 作为硅烷类偶联剂的硅烷,可例举氯硅烷、烷氧基硅烷、硅氮烷。作为硅烷偶联剂,可例举具有官能团(环氧丙氧基、乙烯基、氨基、烯基、环氧基、巯基、氯基、铵基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基等)的烷氧基硅烷等作为代表性例子。

[0140] 作为有机硅树脂,可例举甲基硅树脂、甲基苯基硅树脂。

[0141] 作为钛酸酯类偶联剂,可例举具有酰氧基、磷酰氧基、焦磷酰氧基、磺酰氧基、芳氧基等的偶联剂。

[0142] 铝类偶联剂,可例举二异丙醇合乙酰烷氧基铝。

[0143] 作为铝锆类偶联剂,可例举具有氨基、巯基、烷基、烯基等的偶联剂。

[0144] 分散剂的量也根据分散剂的种类而不同,在分散液 100 质量%中较好是 0.5 ~ 10 质量%。如果分散剂的量在该范围内,则近红外线吸收粒子的分散性良好,透明性不会受损,且近红外线吸收粒子的经时沉降得到抑制。

[0145] (粘合剂树脂)

[0146] 作为粘合剂树脂,可例举热塑性树脂(聚酯类树脂、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚酰胺类树脂、醇酸类树脂等)、热固性树脂(环氧类树脂、热固型丙烯酸类树脂、倍半硅氧烷类树脂等)。近红外线吸收涂膜需要透明性的情况下,作为粘合剂树脂,较好是丙烯酸类树脂或聚酯类树脂。粘合剂树脂的量在分散液的固体成分 100 质量%中较好是 40 ~ 90 质量%。

[0147] (其它光吸收材料)

[0148] 作为其它光吸收材料,可例举紫外线吸收材料、其它红外线吸收材料等。

[0149] 作为紫外线吸收材料,可例举氧化锌、氧化钛、氧化铈、氧化锆、云母、高岭土、绢云母等。

[0150] 作为其它红外线吸收材料,可例举 ITO(氧化铟锡,Indium Tin Oxide)、ATO(掺锡氧化锡,Antimony doped Tin Oxide)等。ITO 的可见光区域的透射率高,且具有包括超过 1100nm 的电波区域的宽幅的电磁波吸收性,因此需要电波屏蔽性时特别优选。

[0151] 从透明性的角度来看,其它光吸收材料的数均凝集粒径较好是在 100nm 以下。

[0152] (分散液的制备)

[0153] 本发明的分散液可通过将本发明的近红外线吸收粒子、分散介质和根据需要采用的分散剂、粘合剂树脂等混合并用自转-公转式混合机、珠磨机、行星式磨机、超声波匀浆机等搅拌来制备。为了确保高透明性,必须充分地搅拌。搅拌可连续进行,也可间断进行。

[0154] 以上说明的本发明的分散液由于使本发明的近红外线吸收粒子分散于分散介质,因此可用于可见光区域的透射率高、近红外线区域的透射率低且在波长 630 ~ 700nm 之间有急剧的透射率变化的近红外线吸收涂膜的形成。

[0155] <具有近红外线吸收涂膜的物品>

[0156] 本发明的具有近红外线吸收涂膜的物品是在基材面上具有上述的包含本发明的近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜的物品。所述具有近红外线吸收涂膜的物品通过将本发明的分散液涂布于基材的表面并使其干燥而获得。

[0157] 作为具有近红外线吸收涂膜的物品,可例举相机用近红外线滤光镜、等离子体显示器用滤光镜、车辆(汽车等)用玻璃窗、灯等。

[0158] 作为基材的形状,可以是膜或板状。作为基材的材料,可例举玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚碳酸酯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物、氯乙烯、氟树脂等,从透明性和耐热性的角度来看,较好是玻璃。

[0159] 近红外线吸收涂膜的以下式(3)表示的透射率的变化量 D' 较好是在 -0.36 以下,更好是在 -0.37 以下。

[0160] $D'(\%/nm) = [T_{700}(\%) - T_{630}(\%)] / [700(nm) - 630(nm)] \cdots (3)$

[0161] 其中, T_{700} 是近红外线吸收涂膜在波长 700nm 处的透射率, T_{630} 是近红外线吸收涂膜在波长 630nm 处的透射率。

[0162] 如果透射率的变化量 D' 在 -0.36 以下,则波长 630 ~ 700nm 之间的透射率变化足够急剧,适合于相机的近红外线吸收滤光镜。

[0163] 此外,近红外线吸收涂膜在波长 715nm 处的透射率较好是在 10% 以下,更好是在 5% 以下。

[0164] 此外,近红外线吸收涂膜在波长 500nm 处的透射率较好是在 80% 以上,更好是在 85% 以上。

[0165] 近红外线吸收涂膜的透射率是对于将包含 50 质量%的近红外线吸收粒子和 50 质量%的粘合剂树脂作为固体成分的分散液涂布于玻璃基材而形成的厚 20 μm 的近红外线吸收涂膜使用紫外可见分光光度计进行测定。

实施例

[0166] 以下示出本发明的实施例,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0167] 例 1、7 ~ 10、16 ~ 19、24、26 ~ 29 是示出通过本发明的近红外线吸收粒子的制造方法所涉及的所述工序(a) ~ (b) 获得近红外线吸收粒子的烧成体的制造例的例子,例 2 ~ 6、11 ~ 14、30 ~ 33 是本发明的实施例,例 20 是参考例,例 15、例 21 ~ 23、25 是比较例。

[0168] (X 射线衍射)

[0169] 对于粉末状态的近红外线吸收粒子,使用 X 射线衍射装置(株式会社理学(RIGAKU

社)制, RINT-TTR-III) 进行 X 射线衍射的测定, 并进行晶体结构的鉴定。此外, 对于 $2\theta = 14^\circ$ 的反射通过谢乐的方法计算而求得微晶的尺寸。

[0170] (数均凝集粒径)

[0171] 对于使近红外线吸收粒子分散于水而得的粒径测定用分散液(固体成分浓度: 5 质量%), 使用动态光散射式粒度分布测定装置(日机装株式会社(日機装社)制, Microtrac 超微粒子粒度分析计 UPA-150)测定数均凝集粒径。

[0172] (反射率)

[0173] 对于粉末状态的近红外线吸收粒子, 使用紫外可见分光光度计(日立高科技株式会社(日立ハイテクノロジーズ社)制, U-4100 型)测定漫反射光谱(反射率)。作为基线, 使用硫酸钡。

[0174] (透射率)

[0175] 对于近红外线吸收涂膜, 使用紫外可见分光光度计(日立高科技株式会社制, U-4100 型)测定透射光谱(透射率)。

[0176] (雾度)

[0177] 对于用于透射率测定的近红外线吸收涂膜, 使用(毕克加特纳公司(BYKGardner 社)制, haze-gard plus)测定雾度。

[0178] (例 1)

[0179] 通过下述的工序(a)~(b)获得烧成物和粉碎物。

[0180] 工序(a):

[0181] 向 500g 52 质量%磷酸氢二钾(纯正化学株式会社(純正化学)制)水溶液中一边搅拌一边加入 500g 5 质量%硫酸铜五水合物(纯正化学株式会社制)水溶液, 在室温下搅拌 5 小时以上。 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比示于表 1。

[0182] 将生成物通过抽滤从所得的淡蓝色溶液分离, 用水和丙酮清洗, 获得淡蓝色的生成物。将生成物移入坩埚, 在 100°C 真空干燥 2 小时。对于干燥后的生成物, 使用 Wonder Blender(大阪化学株式会社(大阪ケミカル社)制)进行 2 次 30 秒的干式粉碎。

[0183] 工序(b):

[0184] 将粉末状态的生成物移入坩埚, 大气中在 600°C 烧成 8 小时, 获得黄绿色的烧成物。对于烧成物, 使用 Wonder Blender 进行 2 次 30 秒的干式粉碎。所得的黄绿色的烧成物为 15.4g, 以硫酸铜五水合物的摩尔数为基准时的收率为 78%。

[0185] 对于烧成物测定 X 射线衍射。结果示于图 1。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构, 烧成物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的粒子。

[0186] (例 2)

[0187] 工序(c)的例子:

[0188] 使例 1 的烧成物分散于水中, 制成固体成分浓度 10 质量%的分散液, 用超声波匀浆机处理后, 使用湿式微粒化装置(速技能机械有限公司(スギノマシン社)制, Starburst Mini)进行湿式粉碎。将分散液通过孔径的次数作为湿式粉碎处理次数。本实施例中, 将湿式粉碎处理次数设为 50 次。

[0189] 将粉碎物从湿式粉碎后的分散液离心分离, 移入坩埚在 150°C 干燥, 获得黄绿色的粉碎物。对于粉碎物, 使用 Wonder Blender 进行 2 次 30 秒的干式粉碎, 获得粉碎物。

[0190] 粉碎物的确认分析和测定：

[0191] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 1。

[0192] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 1。

[0193] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 1。此外，漫反射光谱示于图 2。

[0194] 分散液、涂膜的制作例：

[0195] 将近红外线吸收粒子和聚酯类树脂（东洋纺织株式会社（東洋紡績社）制，VYLON 103）的 30 质量% 环己酮溶液以固体成分为 50 质量% 近红外线吸收粒子和 50 质量% 聚酯类树脂的比例混合，用自转 - 公转式混合机搅拌，获得分散液。将该分散液涂布于玻璃基材（载玻片），在 150℃ 加热 15 分钟，形成厚 20 μm 的近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 1。

[0196] （例 3）

[0197] 工序 (c) 的条件变更例：

[0198] 除了将湿式粉碎处理次数改为 30 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0199] 粉碎物的确认分析和测定：

[0200] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 1。

[0201] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 1。

[0202] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 1。此外，漫反射光谱示于图 3。

[0203] 分散液、涂膜的制作例：

[0204] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 1。

[0205] （例 4）

[0206] 工序 (c) 的条件变更例：

[0207] 除了将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0208] 粉碎物的确认分析和测定：

[0209] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 1。

[0210] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 1。

[0211] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 1。

[0212] 分散液、涂膜的制作例：

[0213] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 1。

[0214] （例 5）

[0215] 工序(c)的条件变更例:

[0216] 除了将湿式粉碎处理次数改为10次以外,与例2同样地获得粉碎物。

[0217] 粉碎物的确认分析和测定:

[0218] 对于粉碎物测定X射线衍射。由X射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构,粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外,微晶的尺寸示于表1。

[0219] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表1。

[0220] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表1。此外,漫反射光谱示于图4。

[0221] 分散液、涂膜的制作例:

[0222] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例2同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表1。此外,透射光谱示于图5。

[0223] (例6)

[0224] 工序(c)的条件变更例:

[0225] 除了将湿式粉碎处理次数改为8次以外,与例2同样地获得粉碎物。

[0226] 粉碎物的确认分析和测定:

[0227] 对于粉碎物测定X射线衍射。由X射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构,粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外,微晶的尺寸示于表1。

[0228] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表1。

[0229] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表1。

[0230] 分散液、涂膜的制作例:

[0231] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例2同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表1。

[0232] (例7)

[0233] 工序(a)~(b)的变更例:

[0234] 除了向500g 52质量%磷酸氢二钾(纯正化学株式会社制)水溶液中一边搅拌一边加入500g 5质量%硫酸铜五水合物(纯正化学株式会社制)水溶液和与硫酸铜五水合物等摩尔量的氢氧化锂一水合物以外,与例1同样地获得烧成物。

[0235] (例8)

[0236] 工序(a)~(b)的变更例:

[0237] 除了向500g 52质量%磷酸氢二钾(纯正化学株式会社制)水溶液中一边搅拌一边加入500g 5质量%硫酸铜五水合物(纯正化学株式会社制)水溶液和与硫酸铜五水合物等摩尔量的氢氧化铷以外,与例1同样地获得烧成物。

[0238] (例9)

[0239] 工序(a)~(b)的变更例:

[0240] 除了向500g 52质量%磷酸氢二钾(纯正化学株式会社制)水溶液中一边搅拌一边加入500g 5质量%硫酸铜五水合物(纯正化学株式会社制)水溶液和与硫酸铜五水合物等摩尔量的氢氧化镁以外,与例1同样地获得烧成物。

[0241] (例 10)

[0242] 工序 (a) ~ (b) 的变更例：

[0243] 除了使用 500g 40 质量%磷酸氢二铵（纯正化学株式会社制）代替 500g52 质量%磷酸氢二钾（纯正化学株式会社制）水溶液以外，与例 1 同样地获得烧成物。

[0244] (例 11)

[0245] 工序 (c) 的变更例：

[0246] 除了使用例 7 的烧成物代替例 1 的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0247] 粉碎物的确认分析和测定：

[0248] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 LiCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 LiCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 2。

[0249] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 2。

[0250] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 2。

[0251] 分散液、涂膜的制作例：

[0252] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 2。

[0253] (例 12)

[0254] 工序 (c) 的变更例：

[0255] 除了使用例 8 的烧成物代替例 1 的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0256] 粉碎物的确认分析和测定：

[0257] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 RbCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 RbCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 2。

[0258] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 2。

[0259] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 2。

[0260] 分散液、涂膜的制作例：

[0261] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 2。

[0262] (例 13)

[0263] 工序 (c) 的变更例：

[0264] 除了使用例 9 的烧成物代替例 1 的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0265] 粉碎物的确认分析和测定：

[0266] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 $\text{Mg}_{0.5}\text{CuPO}_4$ 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 $\text{Mg}_{0.5}\text{CuPO}_4$ 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于

表 2。

[0267] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表 2。

[0268] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表 2。

[0269] 分散液、涂膜的制作例:

[0270] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表 2。

[0271] (例 14)

[0272] 工序(c)的变更例:

[0273] 除了使用例 10 的烧成物代替例 1 的烧成物,将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外,与例 2 同样地获得粉碎物。

[0274] 粉碎物的确认分析和测定:

[0275] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 NH_4CuPO_4 的晶体结构,粉碎物鉴定为实质上由 NH_4CuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外,微晶的尺寸示于表 2。

[0276] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表 2。

[0277] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表 2。

[0278] 分散液、涂膜的制作例:

[0279] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表 2。

[0280] (例 15)

[0281] 工序(c)的变更例:

[0282] 除了将湿式粉碎处理次数改为 5 次以外,与例 2 同样地获得粉碎物。

[0283] 粉碎物的确认分析和测定:

[0284] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构,粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外,微晶的尺寸示于表 3。

[0285] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表 3。

[0286] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表 3。

[0287] 分散液、涂膜的制作例:

[0288] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表 3。

[0289] (例 16)

[0290] 工序(c)的变更例:

[0291] 使例 1 的黄绿色烧成物分散于环己酮,制成固体成分浓度 9 质量%的分散液,使用球磨机进行 233 小时的湿式粉碎。

[0292] 将粉碎物从湿式粉碎后的分散液离心分离,移入坩埚在 150℃干燥,获得绿色的粉碎物。

[0293] 对于例 1 的黄绿色烧成物和例 16 的球磨机处理后的绿色粉碎物测定了显微 IR 光谱,结果例 1 的黄绿色烧成物中,以归属于磷酸基的 1000cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为基准 100% 时,归属于水的 1600cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为 2.0%,且归属于羟基的 3750cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为 9.6%。另一方面,例 16 的球磨机处理后的绿色烧成物中,确认源于水和羟基的吸收,以归属于磷酸基的 1000cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为基准 100% 时,归属于水的 1600cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为 8.7%,且归属于羟基的 3750cm^{-1} 附近的峰的吸收强度为 26.7%。

[0294] 对球磨机处理后的绿色烧成物测定了 X 射线衍射。结果示于图 6。峰位置与例 1 类似,但整体上峰变宽。此外,在 $2\theta = 14.2^\circ$ 、 35.7° 等有例 1 中未见的峰。这些峰是由于水附着而导致晶体结构崩解, KCuPO_4 不再是主晶体结构而形成的。

[0295] (例 17)

[0296] 工序 (a) ~ (b) 的变更例:

[0297] 除了将例 1 中的工序 (a) 的原料的混合比例改为 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比达到 7 以外,与例 1 同样地获得黄绿色烧成物。

[0298] 对于烧成物测定 X 射线衍射。结果示于图 7。观测到大量例 1 中没有的峰(例如 $2\theta = 12.5^\circ$ 、 12.8° 、 15.3° 等)。例 17 的 X 射线衍射与过去有过报道的 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ 的衍射图案类似,所以鉴定为主要成分是 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ 。

[0299] (例 18)

[0300] 工序 (a) ~ (b) 的变更例:

[0301] 除了将例 1 中的工序 (a) 的原料的混合比例改为 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比达到 0.5 以外,与例 1 同样地获得黄绿色烧成物。

[0302] 对于烧成物测定 X 射线衍射。例 18 的 X 射线衍射也与过去有过报道的 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ 的衍射图案类似,所以推测主要成分是 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ 。

[0303] (例 19)

[0304] 工序 (a) ~ (b) 的变更例:

[0305] 除了向 500g 52 质量%磷酸氢二钾(纯正化学株式会社制)水溶液中一边搅拌一边加入 500g 5 质量%硫酸铜五水合物(纯正化学株式会社制)水溶液和与硫酸铜五水合物等摩尔量的氯化四乙基铵以外,与例 1 同样地获得烧成物。该例子中, $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比为 0.5。

[0306] (例 20)

[0307] 工序 (c) 的变更例:

[0308] 除了使用例 16 的烧成物代替例 1 的烧成物,将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外,与例 2 同样地获得粉碎物。

[0309] 粉碎物的确认分析和测定:

[0310] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果确认粉碎物因水附着而导致晶体结构崩解, KCuPO_4 不再是主晶体结构。此外,微晶的尺寸示于表 3。

[0311] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表 3。

[0312] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表 3。此外,

漫反射光谱示于图 8。

[0313] 分散液、涂膜的制作例：

[0314] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 3。此外，透射光谱示于图 9。

[0315] (例 21)

[0316] 工序 (c) 的变更例：

[0317] 除了使用例 17 的烧成物代替例 1 的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0318] 粉碎物的确认分析和测定：

[0319] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果，粉碎物的主要成分鉴定为 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ 。此外，微晶的尺寸示于表 3。

[0320] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 3。

[0321] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 3。此外，漫反射光谱示于图 10。

[0322] 分散液、涂膜的制作例：

[0323] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 3。此外，透射光谱示于图 11。

[0324] (例 22)

[0325] 工序 (c) 的变更例：

[0326] 除了使用例 18 的烧成物代替例 1 的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0327] 粉碎物的确认分析和测定：

[0328] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果，粉碎物推测为 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ 。此外，微晶的尺寸示于表 4。

[0329] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 4。

[0330] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 4。

[0331] 分散液、涂膜的制作例：

[0332] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 4。此外，透射光谱示于图 12。

[0333] (例 23)

[0334] 工序 (c) 的变更例：

[0335] 除了使用例 19 的烧成物代替例 1 的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0336] 粉碎物的确认分析和测定：

[0337] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果确认粉碎物呈与 KCuPO_4 不同的衍射图案。这是由于粉碎物中，阳离子尺寸大，所以阳离子未被摄入由 Cu^{2+} 和 PO_4^{3-} 形成的网格状骨架中，因而 KCuPO_4 不再是主晶体结构。此外，微晶的尺寸示于表 4。

[0338] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表 4。

[0339] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表 4。

[0340] 分散液、涂膜的制作例:

[0341] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表 4。

[0342] (例 24)

[0343] 工序(a)的变更例:

[0344] 向 500g 52 质量%磷酸氢二钾(纯正化学株式会社制)水溶液中一边搅拌一边加入 500g 5 质量%硫酸铜五水合物(纯正化学株式会社制)水溶液,在室温下搅拌 5 小时以上。 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比设为 15。

[0345] 将生成物通过抽滤从所得的淡蓝色溶液分离,用水和丙酮清洗,获得淡蓝色的生成物。将生成物移入坩埚,在 100℃真空干燥 2 小时。对于干燥后的生成物,使用 Wonder Blender(大阪化学株式会社制)进行 2 次 30 秒的干式粉碎。

[0346] (例 25)

[0347] 工序(c)的变更例:

[0348] 除了使用例 24 的工序(a)的生成物(未烧成物)代替例 1 的烧成物,将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外,与例 2 同样地获得粉碎物。

[0349] 粉碎物的确认分析和测定:

[0350] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。此外,微晶的尺寸示于表 4。

[0351] 此外,制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液,测定数均凝集粒径。结果示于表 4。

[0352] 此外,测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱(反射率)。结果示于表 4。

[0353] 分散液、涂膜的制作例:

[0354] 除改变近红外线吸收粒子以外,与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜,测定透射率和雾度。结果示于表 4。

[0355] [表 1]

[0356]

	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
工序(a):					
$\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比	15	15	15	15	15
工序(b):					
烧成温度(℃)	600	600	600	600	600
工序(c):					
使用的粉末	例 1	例 1	例 1	例 1	例 1

湿式粉碎处理次数	50	30	20	10	8
近红外线吸收粒子：					
晶体结构	KCuPO ₄	KCuPO ₄	KCuPO ₄	KCuPO ₄	KCuPO ₄
微晶的尺寸 (nm)	5	10	30	80	100
数均凝集粒径 (nm)	21	62	89	132	189
反射率的变化量 D	-0.46	-0.46	-0.46	-0.46	-0.46
500nm 的反射率 (%)	86.5	86.5	86.5	86.5	86.5
715nm 的反射率 (%)	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
近红外线吸收涂膜：					
透射率的变化量 D'	-0.55	-0.52	-0.49	-0.38	-0.37
500nm 的透射率 (%)	90.0	90.0	88.8	80.4	80.1
715nm 的透射率 (%)	2.2	2.8	3.0	9.9	10.0
900nm 的透射率 (%)	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0
1100nm 的透射率 (%)	2.0	2.0	2.8	4.2	4.5
雾度 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
膜厚 (nm)	20	20	20	20	20

[0357] [表 2]

[0358]

	例 11	例 12	例 13	例 14
工序 (a)：				
PO ₄ ³⁻ /Cu ²⁺ 摩尔比	15	15	15	15
工序 (b)：				
烧成温度 (°C)	600	600	600	600
工序 (c)：				

使用的粉末	例 7	例 8	例 9	例 10
湿式粉碎处理次数	20	20	20	20
近红外线吸收粒子：				
晶体结构	LiCuPO_4	RbCuPO_4	$\text{Mg}_{0.5}\text{CuPO}_4$	NH_4CuPO_4
微晶的尺寸 (nm)	30	30	30	30
数均凝集粒径 (nm)	76	95	93	57
反射率的变化量 D	-0.50	-0.47	-0.41	-0.45
500nm 的反射率 (%)	88.0	87.0	85.2	86.6
715nm 的反射率 (%)	16.8	18.0	18.3	17.4
近红外线吸收涂膜：				
透射率的变化量 D'	-0.54	-0.51	-0.42	-0.48
500nm 的透射率 (%)	85.6	83.0	80.6	83.2
715nm 的透射率 (%)	3.0	3.8	4.3	4.5
900nm 的透射率 (%)	1.0	1.5	1.5	1.5
1100nm 的透射率 (%)	2.2	2.8	3.3	3.7
雾度 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2
膜厚 (nm)	20	20	20	20

[0359] [表 3]

[0360]

	例15	例20	例21
工序(a):			
$\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比	15	15	7
工序(b):			
烧成温度(°C)	600	600	600
工序(c):			
使用的粉末	例1	例16	例17
湿式粉碎处理次数	5	20	20
近红外线吸收粒子:			
晶体结构	KCuPO_4	KCuPO_4 附着有大量的水和羟基	主要成分为 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$
微晶的尺寸(nm)	200	30	30
数均凝集粒径(nm)	342	150	153
反射率的变化量D	-0.46	-0.13	-0.39
500nm的反射率(%)	86.5	45.0	89.1
715nm的反射率(%)	17.9	16.7	29.7
近红外线吸收涂膜:			
透射率的变化量D'	-0.28	-0.31	-0.30
500nm的透射率(%)	77.0	60.3	76.3
715nm的透射率(%)	10.0	21.8	43.1
900nm的透射率(%)	2.0	18.5	17.2
1100nm的透射率(%)	5.0	30.7	22.4
雾度(%)	1	0.2	0.2
膜厚(nm)	20	20	20

[0361] [表4]

[0362]

	例22	例23	例25
工序(a):			
$\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比	0.5	15	15
工序(b):			
烧成温度(°C)	600	600	未烧成
工序(c):			
使用的粉末	例18	例19	例24
湿式粉碎处理次数	20	20	20
近红外线吸收粒子:			
晶体结构	推测为 $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCuPO}_4$	-
微晶的尺寸(nm)	30	30	30
数均凝集粒径(nm)	176	220	216
反射率的变化量D	-0.39	-0.33	-0.32
500nm的反射率(%)	88.4	79.6	81.4
715nm的反射率(%)	32.7	30.1	29.3
近红外线吸收涂膜:			
透射率的变化量D'	-0.06	-0.24	-0.28
500nm的透射率(%)	64.4	55.8	76.0
715nm的透射率(%)	54.1	28.6	29.1
900nm的透射率(%)	31.0	20.8	11.1
1100nm的透射率(%)	34.3	16.5	17.9
雾度(%)	0.2	0.2	0.2
膜厚(nm)	20	20	20

[0363] 例2~6、11~14的近红外线吸收涂膜由于包含本发明的近红外线吸收粒子,因此波长500nm的透射率均高达80.0%以上,波长715nm的透射率均低至10.0%以下,透射率的变化量D'均低至-0.36以下,变化急剧。如果像例2、3那样过度增加湿式粉碎处理次数,则近红外线吸收粒子的漫反射光谱中的波长450nm附近的反射率下降。如图2、3所示,包含这样的近红外线吸收粒子的近红外线吸收涂膜的可见光区域的短波长侧的透射率可能会降低。

[0364] 例15的近红外线吸收涂膜由于近红外线吸收粒子的粒径大,因此雾度高,波长500nm的透射率低,透射率的变化量D'平缓。

[0365] 例20~23、25的近红外线吸收涂膜由于近红外线吸收粒子的晶体结构与本发明不同,因此波长500nm的透射率低,波长715nm的透射率高,透射率的变化量D'平缓。

[0366] (例26)

[0367] 工序(b)的条件变更例:

[0368] 除了将例1中的工序(b)的烧成条件改为大气中在700°C 5分钟以外,与例1同样地获得黄绿色烧成物。

[0369] (例27)

[0370] 工序(b)的条件变更例:

[0371] 除了将例1中的工序(b)的烧成条件改为大气中在585°C 5分钟以外,与例1同样地获得黄绿色烧成物。

[0372] (例 28)

[0373] 工序 (a) 的条件变更例：

[0374] 除了将例 1 中的工序 (a) 的原料的混合比例改为 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比达到 13 以外，与例 1 同样地获得黄绿色烧成物。

[0375] (例 29)

[0376] 工序 (a) 的条件变更例：

[0377] 除了将例 1 中的工序 (a) 的原料的混合比例改为 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比达到 18 以外，与例 1 同样地获得黄绿色烧成物。

[0378] (例 30)

[0379] 工序 (c) 的变更例：

[0380] 除了使用例 26 的烧成物代替例 1 的工序 (c) 中使用的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0381] 粉碎物的确认分析和测定：

[0382] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 5。

[0383] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 5。

[0384] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 5。

[0385] 分散液、涂膜的制作例：

[0386] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 5。

[0387] (例 31)

[0388] 工序 (c) 的变更例：

[0389] 除了使用例 27 的烧成物代替例 1 的工序 (c) 中使用的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0390] 粉碎物的确认分析和测定：

[0391] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构，粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外，微晶的尺寸示于表 5。

[0392] 此外，制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液，测定数均凝集粒径。结果示于表 5。

[0393] 此外，测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱（反射率）。结果示于表 5。

[0394] 分散液、涂膜的制作例：

[0395] 除改变近红外线吸收粒子以外，与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜，测定透射率和雾度。结果示于表 5。

[0396] (例 32)

[0397] 工序 (c) 的变更例：

[0398] 除了使用例 28 的烧成物代替例 1 的工序 (c) 中使用的烧成物，将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外，与例 2 同样地获得粉碎物。

[0399] 粉碎物的确认分析和测定：

[0400] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构, 粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外, 微晶的尺寸示于表 5。

[0401] 此外, 制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液, 测定数均凝集粒径。结果示于表 5。

[0402] 此外, 测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱 (反射率)。结果示于表 5。

[0403] 分散液、涂膜的制作例:

[0404] 除改变近红外线吸收粒子以外, 与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜, 测定透射率和雾度。结果示于表 5。

[0405] (例 33)

[0406] 工序 (c) 的变更例:

[0407] 除了使用例 29 的烧成物代替例 1 的工序 (c) 中使用的烧成物, 将湿式粉碎处理次数改为 20 次以外, 与例 2 同样地获得粉碎物。

[0408] 粉碎物的确认分析和测定:

[0409] 对于粉碎物测定 X 射线衍射。由 X 射线衍射的结果可确认 KCuPO_4 的晶体结构, 粉碎物鉴定为实质上由 KCuPO_4 的微晶形成的近红外线吸收粒子。此外, 微晶的尺寸示于表 5。

[0410] 此外, 制备所得的近红外线吸收粒子的粒径测定用分散液, 测定数均凝集粒径。结果示于表 5。

[0411] 此外, 测定该近红外线吸收粒子的漫反射光谱 (反射率)。结果示于表 5。

[0412] 分散液、涂膜的制作例:

[0413] 除改变近红外线吸收粒子以外, 与例 2 同样地获得分散液和近红外线吸收涂膜。对于该近红外线吸收涂膜, 测定透射率和雾度。结果示于表 5。

[0414] [表 5]

[0415]

	例 30	例 31	例 32	例 33
工序 (a) :				
$\text{PO}_4^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比	15	15	13	18
工序 (b) :				
烧成温度 (C)	700	585	600	600
工序 (c) :				
使用的粉末	例 26	例 27	例 28	例 29
湿式粉碎处理次数	20	20	20	20
近红外线吸收粒子 :				
晶体结构	KCuPO_4	KCuPO_4	KCuPO_4	KCuPO_4

微晶的尺寸 (nm)	28	30	30	30
数均凝集粒径 (nm)	85	87	103	110
反射率的变化量 D	-0.46	-0.46	-0.46	-0.46
500nm 的反射率 (%)	86.5	86.5	86.5	86.5
715nm 的反射率 (%)	17.9	17.9	17.9	17.9
近红外线吸收涂膜：				
透射率的变化量 D'	-0.50	-0.50	-0.48	-0.49
500nm 的透射率 (%)	89.0	88.9	87.2	87.0
715nm 的透射率 (%)	2.7	2.9	3.0	3.1
900nm 的透射率 (%)	1.5	1.5	1.7	1.6
1100nm 的透射率 (%)	2.6	2.9	3.4	3.3
雾度 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2
膜厚 (nm)	20	20	20	20

[0416] 产业上利用的可能性

[0417] 本发明的近红外线吸收粒子可用作相机用近红外线滤光镜、等离子体显示器用滤光镜、车辆（汽车等）用窗玻璃、灯等的近红外线吸收涂膜所含的近红外线吸收材料。

[0418] 在这里引用 2009 年 9 月 30 日提出申请的日本专利申请 2009-227554 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

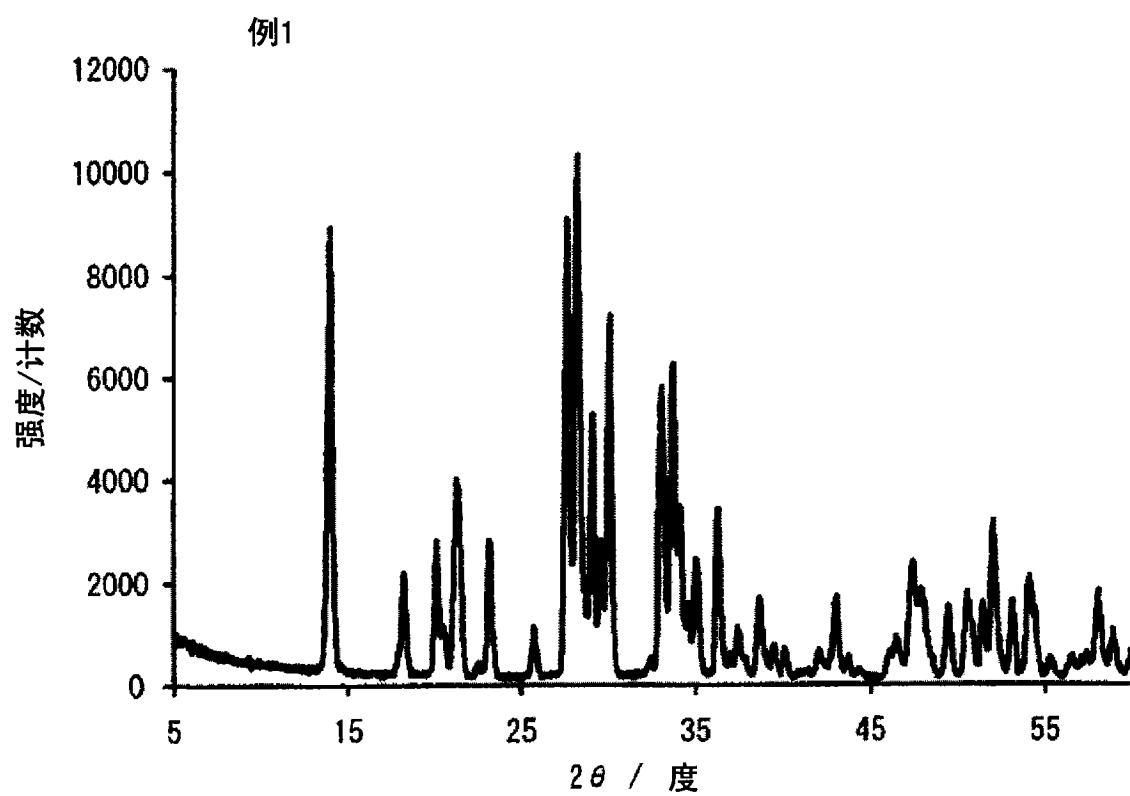


图 1

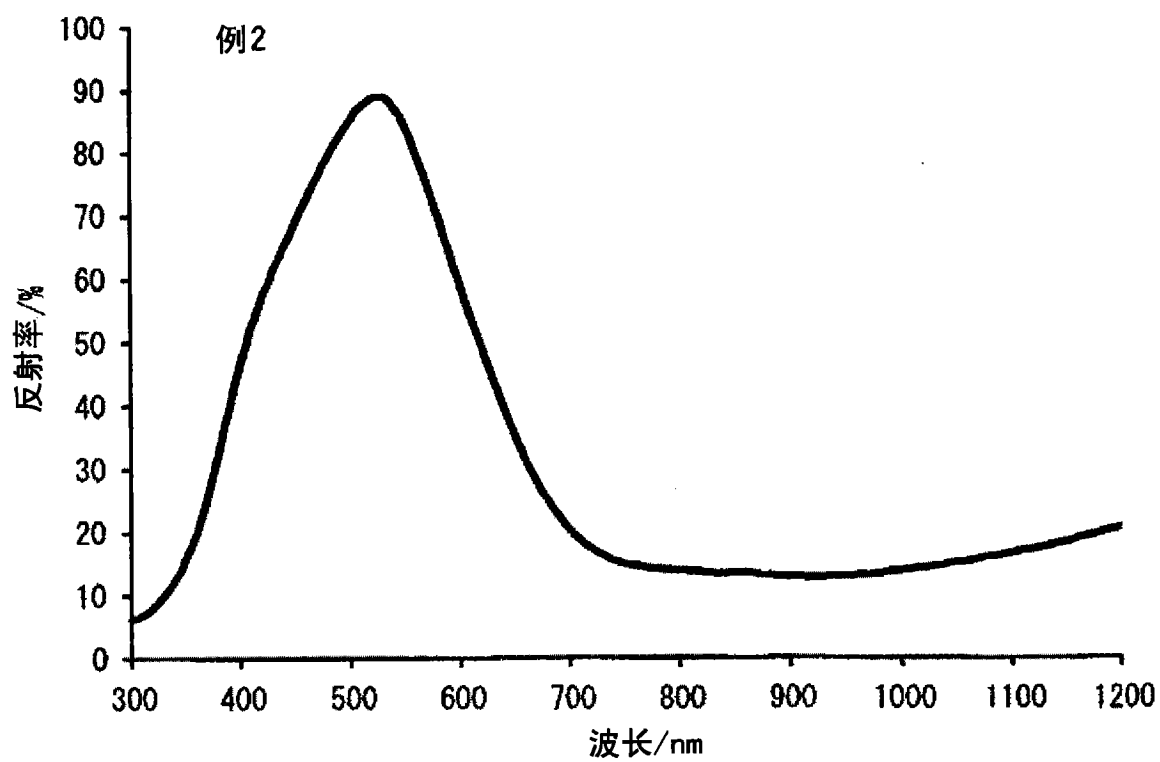


图 2

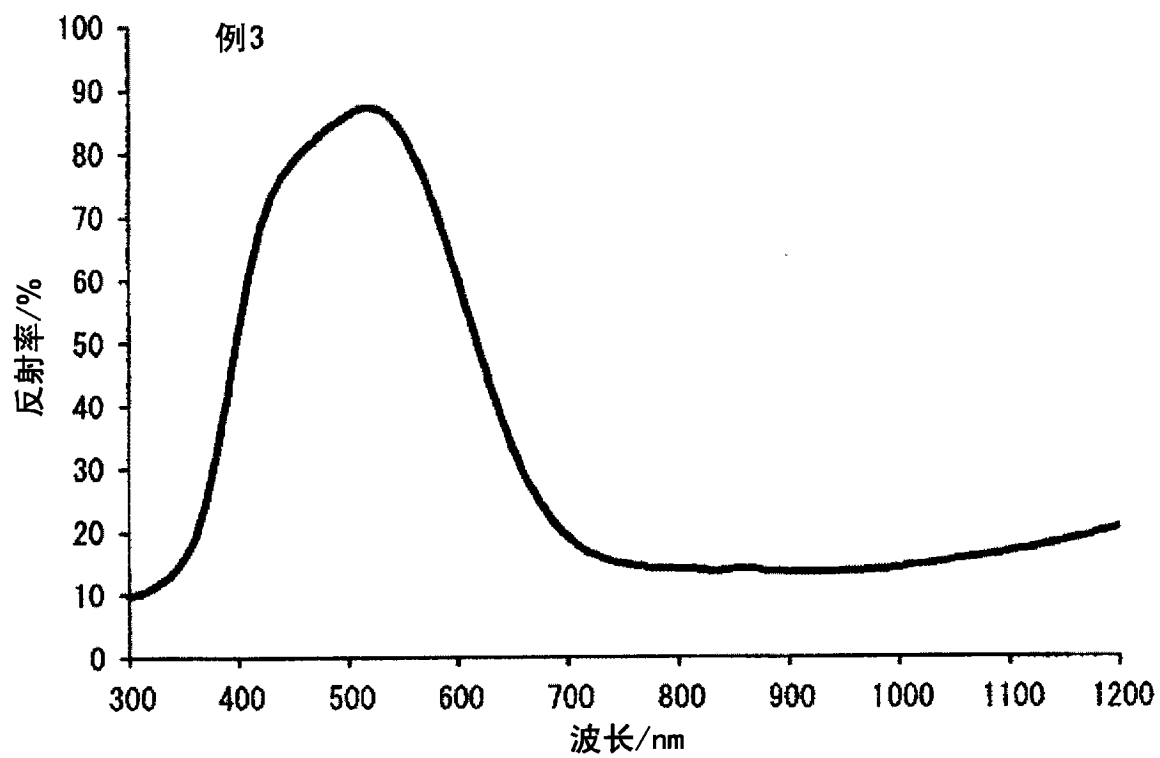


图 3

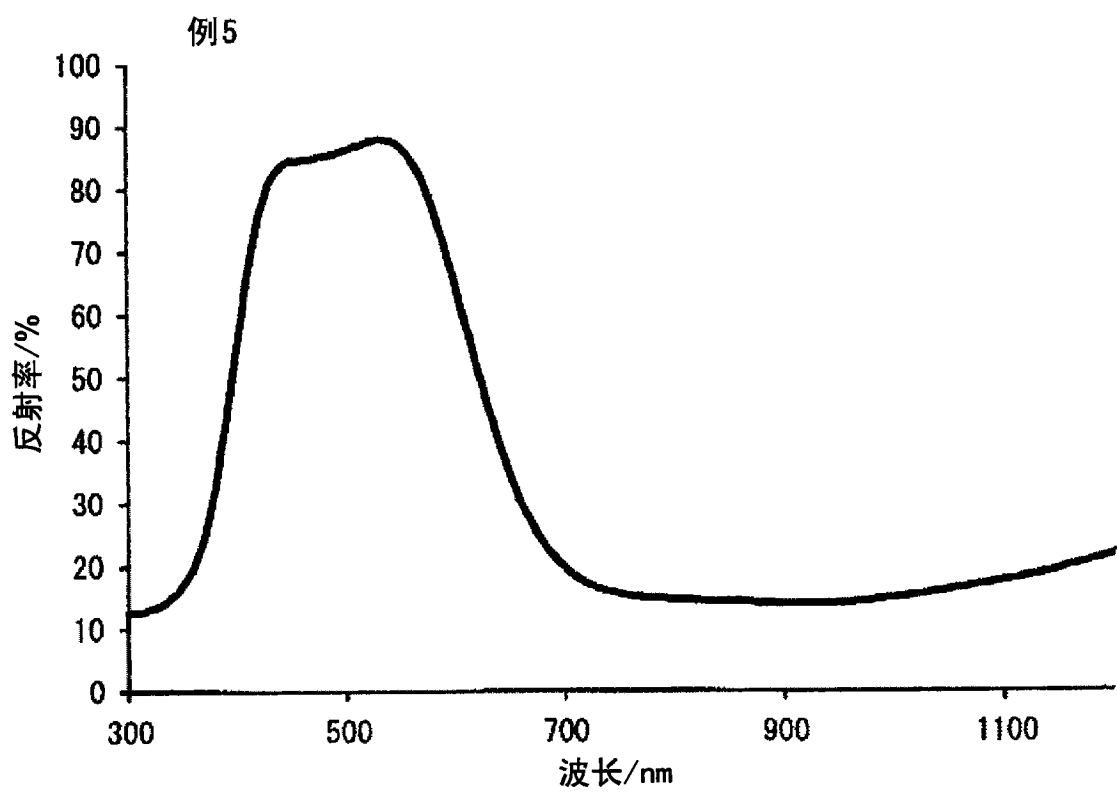


图 4

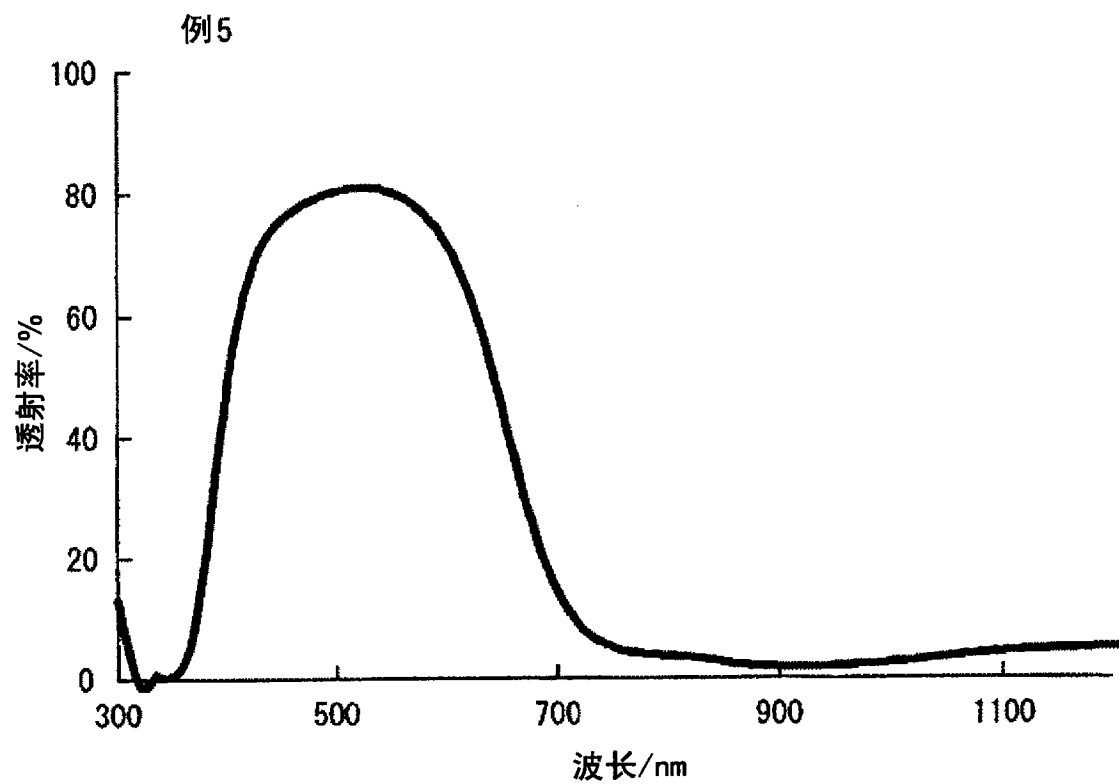


图 5

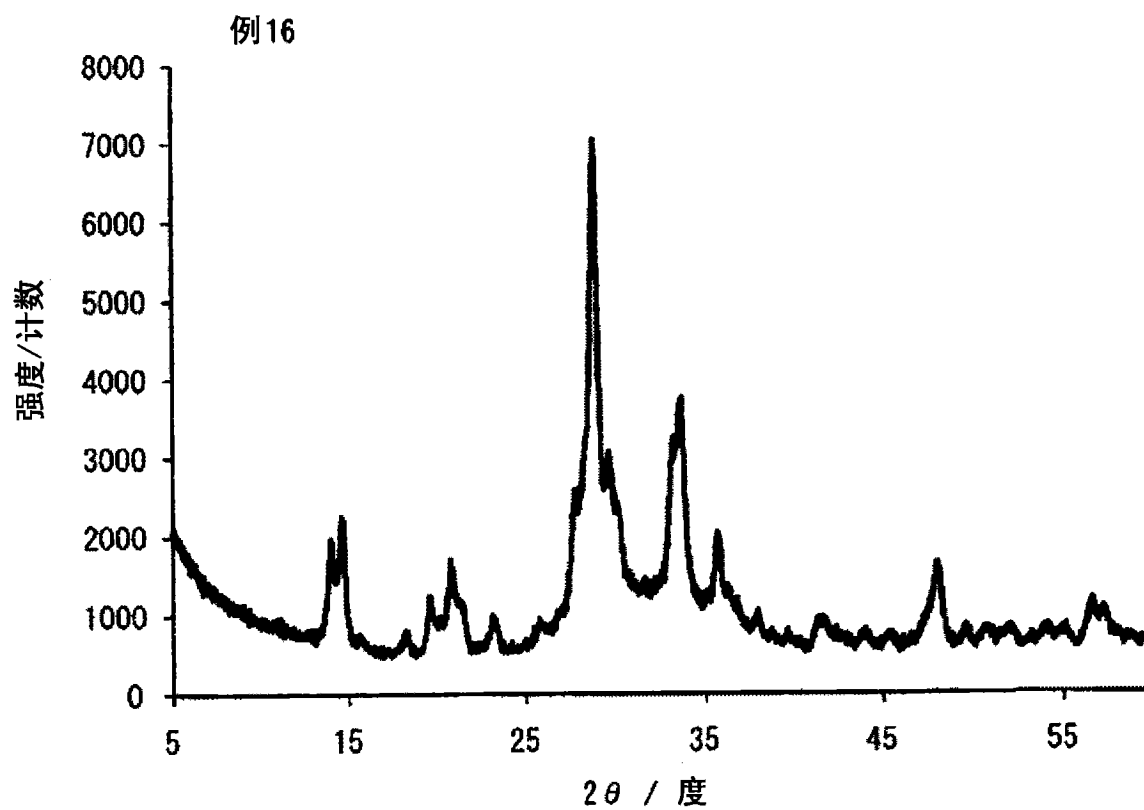


图 6

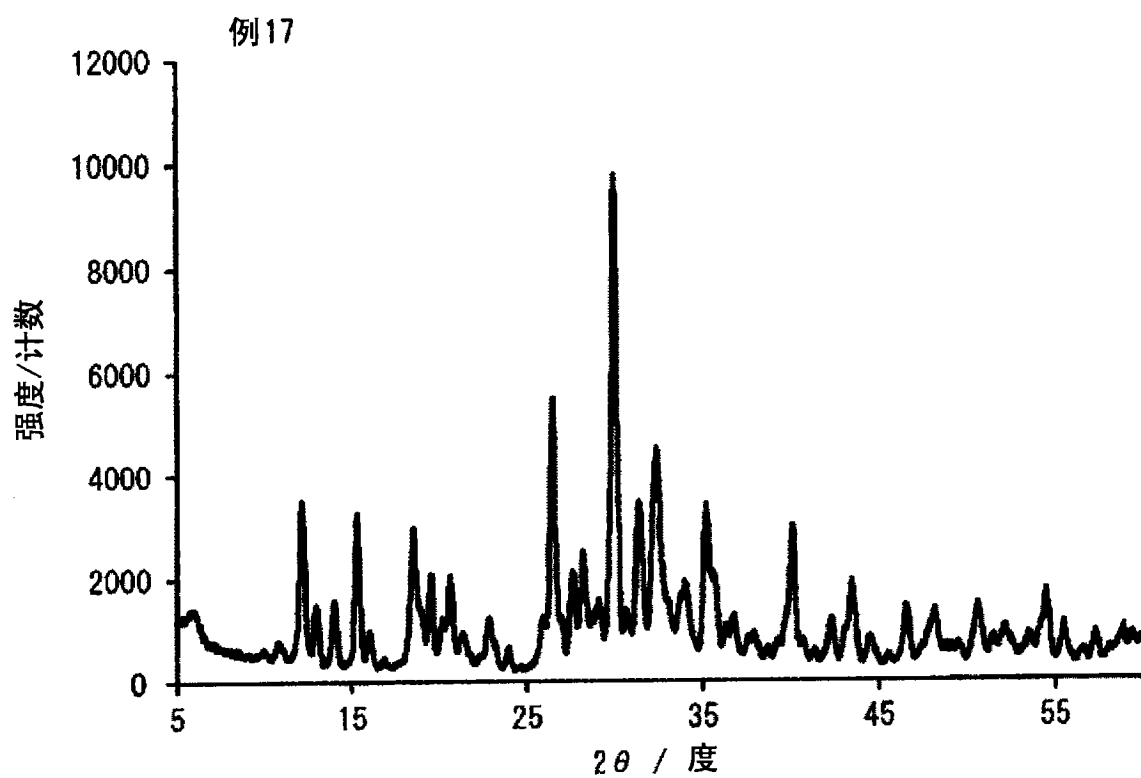


图 7

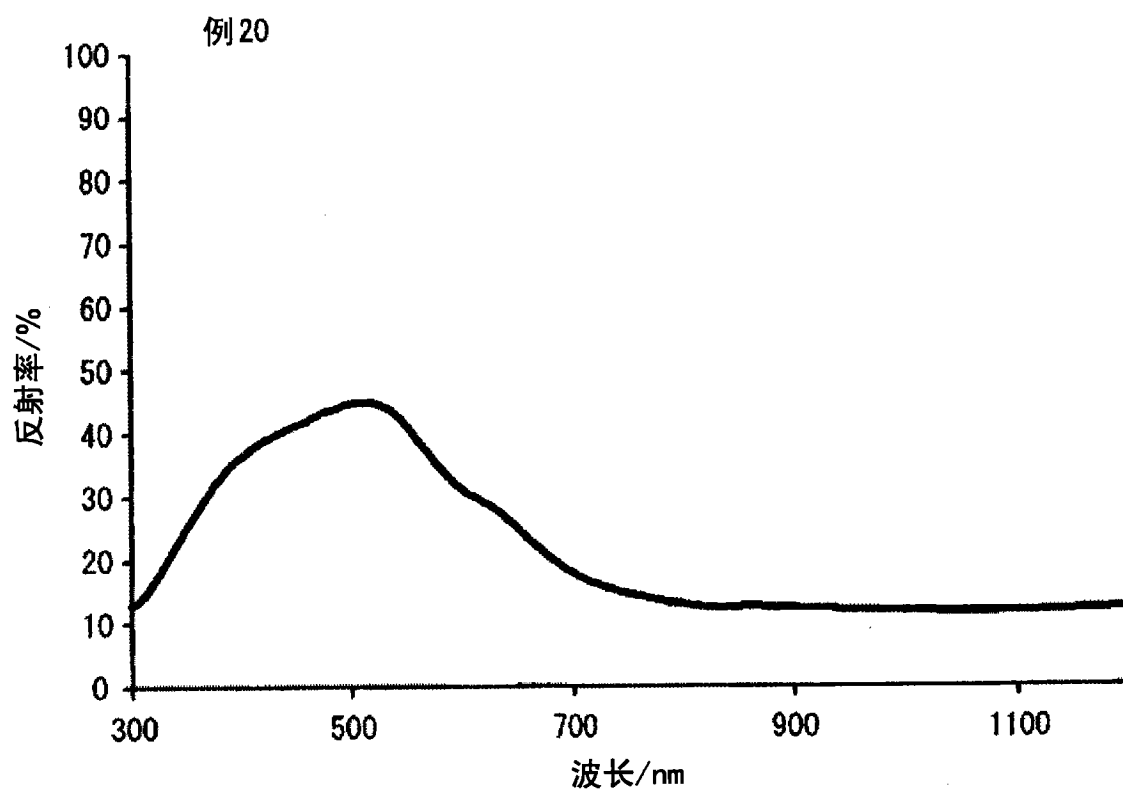


图 8

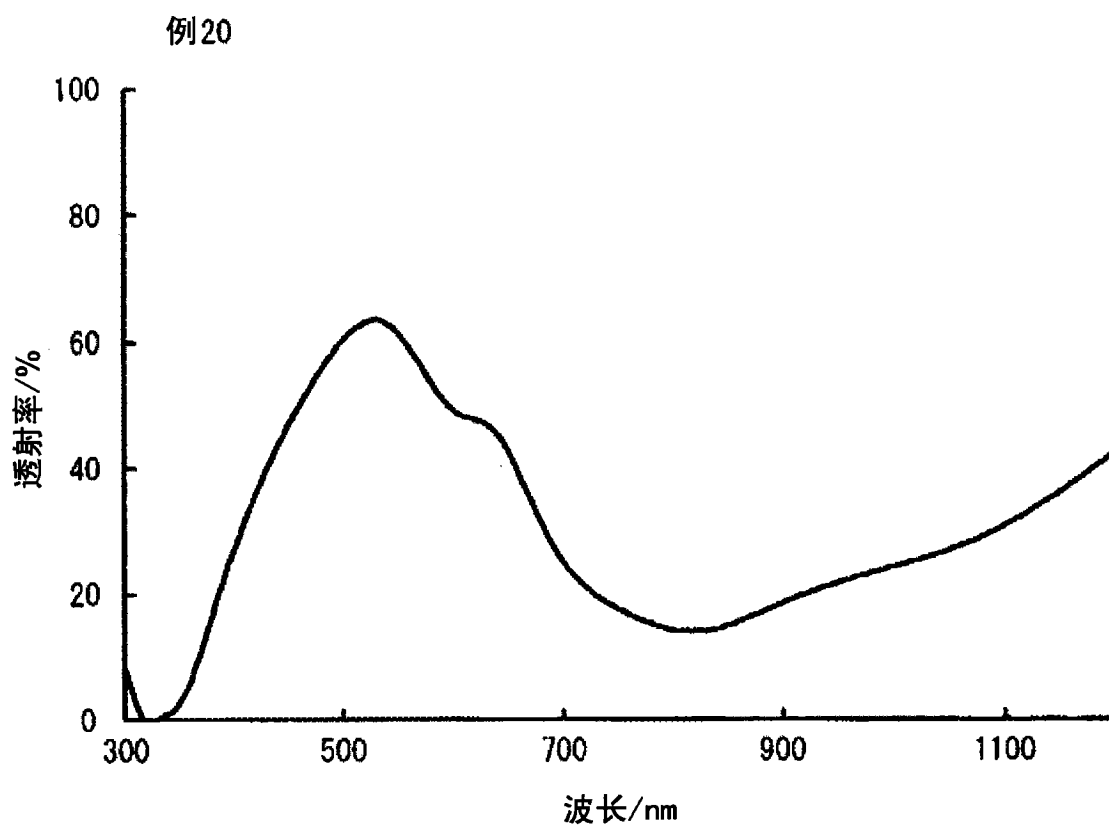


图 9

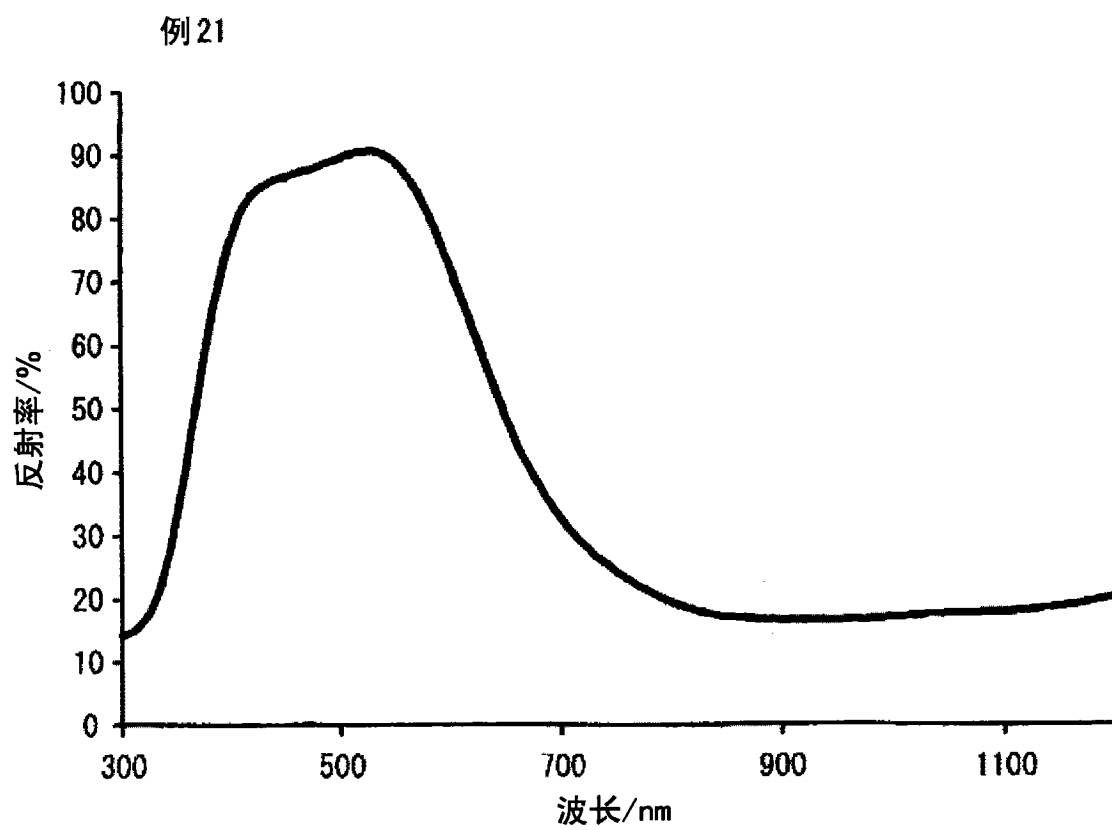


图 10

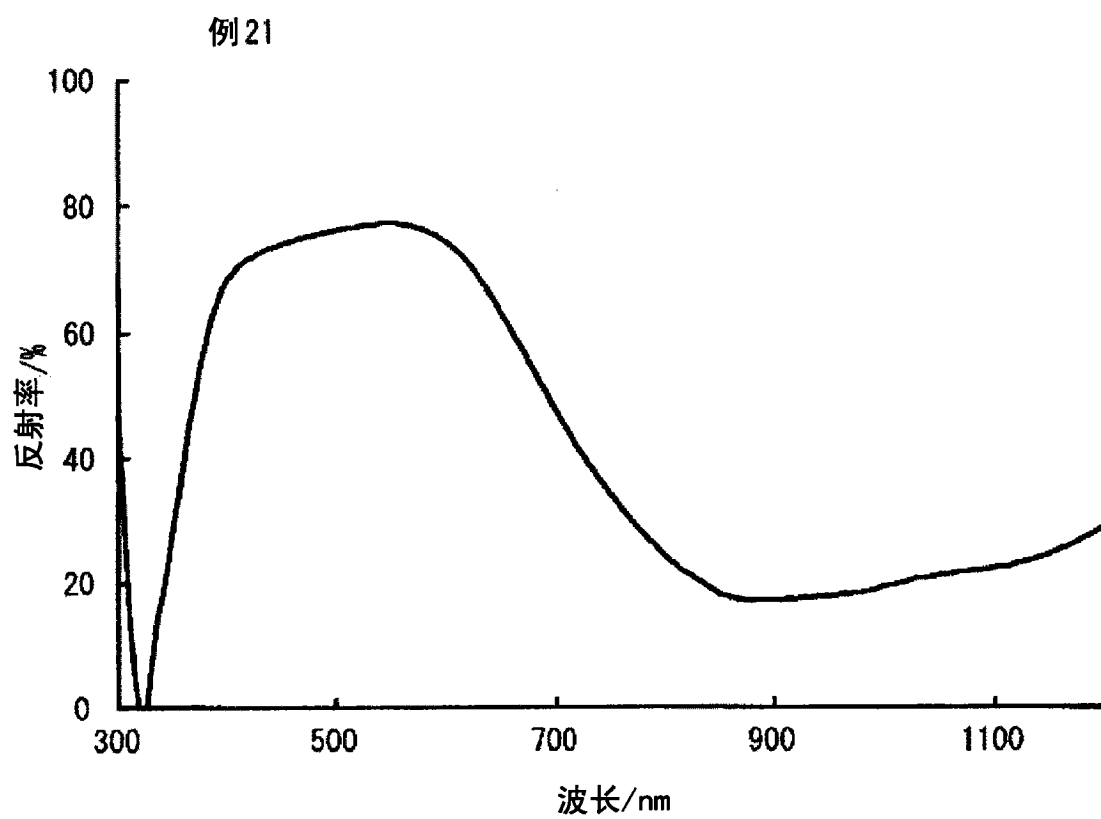


图 11

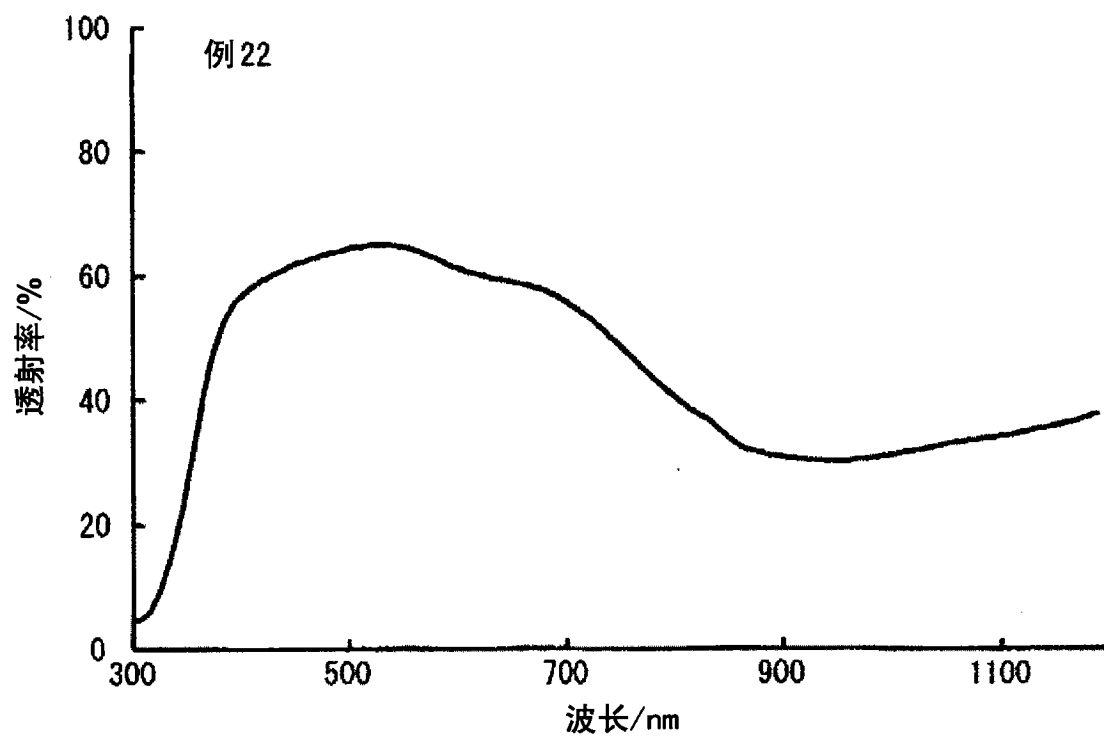


图 12