



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0137598
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 41/00 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09K 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 41/00 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2024-7026241
(22) 출원일자(국제) 2023년01월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002130
(87) 국제공개번호 WO 2023/145737
국제공개일자 2023년08월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-010415 2022년01월26일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
아다치, 겐지
일본 2728588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분 3초
메 18반 5고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이
샤 이치카와 겐큐 센터 내
와카바야시, 마사오
일본 2728588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분 3초
메 18반 5고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이
샤 이치카와 겐큐 센터 내
(74) 대리인
양영준, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 17 항

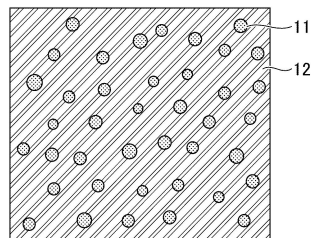
(54) 발명의 명칭 근적외선 흡수 입자, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법, 근적외선 흡수 입자 분산액, 근적외선 흡수 입자 분산체, 근적외선 흡수 적층체, 근적외선 흡수 투명 기재

(57) 요약

함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 0.01 이상 0.20 미만이고, 함유하는 산소(O)와, 텅스텐(W)의 물질량비인 O/W비가 2.6 이상 2.99 미만이고, 산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인 터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함하는 근적외선 흡수 입자.

대표도

10



(52) CPC특허분류
C09K 3/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 0.01 이상 0.20 미만이고,

함유하는 산소(O)와, 텅스텐(W)의 물질량비인 O/W비가 2.6 이상 2.99 미만이고,

산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함하는 근적외선 흡수 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화텅스텐 및 상기 육방정 텅스텐 브론즈에서 선택된 1종류 이상이 산소 결손을 포함하는, 근적외선 흡수 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화텅스텐이 3산화텅스텐(WO₃)인, 근적외선 흡수 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 육방정 텅스텐 브론즈가 함유하는 세슘의 일부가 첨가 원소에 의해 치환되어 있으며, 상기 첨가 원소가 Na, Tl, In, Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga에서 선택된 1종류 이상인, 근적외선 흡수 입자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입경이 0.1nm 이상 200nm 이하인, 근적외선 흡수 입자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 표면이, Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로 수식되어 있는, 근적외선 흡수 입자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 근적외선 흡수 입자를 제조하는 근적외선 흡수 입자의 제조 방법이며,

세슘을 함유하는 화합물과, 텅스텐을 함유하는 화합물을 혼합하여, 원료 혼합물을 조제하는 혼합 공정과,

상기 원료 혼합물을, 환원성 기체의 분위기 중 350℃ 이상 950℃ 이하에서 가열·결정화하는 환원 결정화 공정을 갖고,

상기 혼합 공정에서는, 상기 원료 혼합물이 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 0.01 이상 0.20 이하가 되도록 상기 원료 혼합물을 조제하는 근적외선 흡수 입자의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 환원 결정화 공정에 의해 얻어진 분말을 저산소 농도 분위기 하 300℃ 이상 550℃ 이하에서 가열하는 산화 공정을 갖는, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 근적외선 흡수 입자와, 물, 유기 용매, 유지, 액상 수지, 액상 가스 중에서 선택된 1종류 이상인 액상 매체를 포함하는, 근적외선 흡수 입자 분산액.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 근적외선 흡수 입자의 함유량이 0.01질량% 이상 80질량% 이하인, 근적외선 흡수 입자 분산액.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 근적외선 흡수 입자와, 고체 매체를 포함하는 근적외선 흡수 입자 분산체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 고체 매체가 수지인, 근적외선 흡수 입자 분산체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 수지가, 폴리에스테르 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐아세탈 수지 및 자외선 경화 수지로 이루어지는 수지군에서 선택되는 1종의 수지, 또는 상기 수지군에서 선택되는 2종 이상의 수지의 혼합물인, 근적외선 흡수 입자 분산체.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 구비한, 근적외선 흡수 입자 분산체.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, Hunter 색지수의 $L^*=92\pm 1$ 단면에 있어서, 일사 투과율이 65% 이하이며, $b^*\geq 1.6\times a^*+8.0$ 을 충족시키는, 근적외선 흡수 입자 분산체.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 근적외선 흡수 입자 분산체와 투명 기재를 포함하는 적층 구조를 구비한 근적외선 흡수 적층체.

청구항 17

투명 기재와,

상기 투명 기재의 적어도 한쪽 면에 배치된 근적외선 흡수층을 구비하고 있고,

상기 근적외선 흡수층이, 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 근적외선 흡수 입자 분산체인 근적외선 흡수 투명 기재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 근적외선 흡수 입자, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법, 근적외선 흡수 입자 분산액, 근적외선 흡수 입자 분산체, 근적외선 흡수 적층체, 근적외선 흡수 투명 기재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양 광선에 포함되는 근적외선은, 창재 등을 투과하여 실내에 들어가고, 실내의 벽이나 바닥의 표면 온도를 상승시켜, 실내 기온도 상승시킨다. 그래서, 실내의 온열 환경을 쾌적하게 하기 위해서, 창재 등에 차광 부재를 사용하거나 하여, 창으로부터 침입하는 근적외선을 차단함으로써, 실내 기온의 상승을 억제하는 것이 종래부터 행해지고 있었다.

[0003] 창재 등에 사용되는 차광 부재로서, 특허문헌 1에는, 기재 필름의 적어도 편면에, 결합제 수지, 평균 입경 1 μ m

이하의 흑색 미분말, 평균 입경 0.5 내지 10 μ m의 유기 필러 및 평균 입경 0.1 내지 10 μ m의 활제를 포함하는 차광층을 마련하고, 또한 해당 결합제 수지가, Tg 40℃ 이상, 연화점 80℃ 이상의 열가소성 수지인 것을 특징으로 하는 차광 필름이 제안되어 있으며, 흑색 미분말로서, 카본 블랙, 티타늄 블랙 등의 무기 안료나, 아닐린 블랙 등의 유기 안료 등이 예시되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 적외선 반사성을 갖는 피상의 필름과, 적외선 흡수성을 갖는 피상의 필름을, 각각 경사 혹은 위사로 하여 편직물로서 이루어지는 보온용 시트가 개시되어 있다. 그리고, 적외선 반사성을 갖는 피상의 필름으로서, 합성 수지 필름에 알루미늄 증착 가공을 실시하고, 추가로 합성 수지 필름을 적층한 것을 사용하는 것도 기재되어 있다.

[0005] 본 출원인은, 특허문헌 3에, 적외선 재료 미립자가 매체 중에 분산시켜 이루어지는 적외선 차폐 재료 미립자 분산체이며, 당해 적외선 재료 미립자는, 텅스텐산화물 미립자 또는/및 복합 텅스텐산화물 미립자를 함유하고, 당해 적외선 재료 미립자의 분산 입자경이 1nm 이상 800nm 이하인 적외선 차폐 재료 미립자 분산체를 제안하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2003-029314호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평9-107815호 공보
(특허문헌 0003) 국제 공개 제2005/037932호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) A. Hussain, "Phase analyses of potassium, rubidium and cesium tungsten bronzes", Acta Chem. Scand., A32, 479(1978)
(비특허문헌 0002) K. Machida, M. Okada, K. Adachi, "Excitations of free and localized electrons at nearby energies in reduced cesium tungsten bronze nanocrystals", J. Appl. Phys. Vol. 125, 103103(2019)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그런데, 근적외선 차폐 재료는 각종 용도, 양태로 사용되고 있으며, 신규의 근적외선 흡수 입자도 요구되고 있었다.

[0009] 상기 종래 기술의 문제를 감안하여, 본 발명의 일 측면에서는, 신규의 근적외선 흡수 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에서는, 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 0.01 이상 0.20 미만이고,
[0011] 함유하는 산소(O)와, 텅스텐(W)의 물질량비인 O/W비가 2.6 이상 2.99 미만이고,
[0012] 산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함하는 근적외선 흡수 입자를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일 측면에서는 신규의 근적외선 흡수 입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은, 근적외선 흡수 입자 분산액의 모식도이다.
 도 2는, 근적외선 흡수 입자 분산체의 모식도이다.
 도 3은, 근적외선 흡수 적층체의 모식도이다.
 도 4는, 근적외선 흡수 투명 기재의 모식도이다.
 도 5는, 실시예 1 내지 실시예 6에서 얻어진 분말 A 내지 F의 X선 분말 회절 패턴이다.
 도 6은, 실시예 9에서 얻어진 분말 I의 STEM의 HAADF상이다.
 도 7a는, 실시예 9에서 얻어진 분말 I의 SEM 화상이다.
 도 7b는, 실시예 9에서 얻어진 분말 I의 제한 시야 전자 회절상이다.
 도 8a는, 도 6의 영역 A의 원자상을 고속 푸리에 변환하여 얻어진 패턴이다.
 도 8b는, 도 6의 영역 B의 원자상을 고속 푸리에 변환하여 얻어진 패턴이다.
 도 8c는, 도 6의 영역 A, 영역 B에 걸쳐 있는 넓은 영역의 원자상을 고속 푸리에 변환하여 얻어진 패턴이다.
 도 9는, 실시예 1, 비교예 1, 실시예 4에서 얻어진 분산액의 투과 프로파일이다.
 도 10은, 실시예 2, 비교예 2, 실시예 5에서 얻어진 분산액의 투과 프로파일이다.
 도 11은, 실시예 3, 비교예 3, 실시예 6에서 얻어진 분산액의 투과 프로파일이다.
 도 12는, 실시예 7 내지 실시예 9에서 얻어진 분산액의 투과 프로파일이다.
 도 13은, 비교예 4, 실시예 10에서 얻어진 분산액의 투과 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대하여 도면을 사용하면서 설명하지만, 본 발명이 하기 실시 형태에 제한되지 않고, 본 발명의 범위를 이탈하지 않고, 하기 실시 형태에 다양한 변형 및 치환을 가할 수 있다.
- [0016] [근적외선 흡수 입자, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법]
- [0017] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자, 및 근적외선 흡수 입자의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0018] (1) 근적외선 흡수 입자
- [0019] (근적외선 흡수 입자의 조성, 결정 구조)
- [0020] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자는, 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 0.01 이상 0.20 미만이고, 함유하는 산소(O)와, 텅스텐(W)의 물질량비인 O/W비를 2.6 이상 2.99 미만으로 할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자는, 산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함할 수 있다. 또한, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자는, 상기 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정으로 구성할 수도 있지만, 이러한 경우에도 제조 공정 등에 의한 불가피 불순물을 함유하는 것을 배제하는 것은 아니다.
- [0021] Cs와 W를 포함하는 산화물에서 근적외선을 흡수하는 입자로서는, 육방정 텅스텐 브론즈(이하, 육방정 텅스텐 브론즈를 「HTB」, 세슘을 함유하는 육방정 텅스텐 브론즈를 「Cs-HTB」라고도 기재한다. 또한 육방정 텅스텐 브론즈 구조를 「HTB 구조」라고도 기재함)가 잘 알려져 있다. 종래, 근적외선 흡수 입자에 사용되고 있던, HTB 구조를 취하는 경우의 상기 산화물의 조성은 Cs/W비가 0.20 이상 0.33 이하인 경우이다. 그 때문에 종래의 Cs-HTB 재료에서는 Cs/W비가 0.20 미만인 조성은 주목받지 못하였다.
- [0022] Cs/W비가 0 내지 0.20의 사이에 있어서는, Hussain의 상도(비특허문헌 1)에 의하면, WO₃과 Cs_{0.2}WO₃의 2 상분리로 되는 것이 알려져 있고, 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정(이하, 「ITB」라고도 기재함)이라고 불린다. ITB의 구조를 보다 구체적으로 설명하면, WO₃층과 Cs_{0.2}WO₃층이 교호로 존재하고 있는 밴드상의 구조이다. 이 ITB는, 근적외선 흡수는 발생하지 않거나 매우 약해진다는 것이 통설이며, 실용상 우위성은 없다고 판단되고, ITB 구조를 형성하는 조성 영역(이하 「ITB 조성 영역」이라고도 기재함), 즉 Cs/W비가 0.2 미만인 조성 영역의 입자 광

학 특성은 검토되지 않았다.

- [0023] 그러나, 본 발명의 발명자들은, 이 ITB 조성 영역의 텅스텐 브론즈 입자를 검토한 결과, 유니크한 흡수 특성을 갖는 것을 알았다. 구체적으로는, ITB 조성 영역에서, Cs-HTB 입자 제작하는 것과 마찬가지로, 세슘과 텅스텐을 포함하는 원료를 환원 분위기 하에서 가열하여, 결정화시킴으로써, 생성물은 ITB 조성 역외의 Cs-HTB 입자에 손색 없는 가시광 투과, 근적외선 흡수 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0024] 따라서, 본 발명의 발명자들이 알아낸 신규의 근적외선 흡수 입자인 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자는, 상술한 바와 같이, 산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함하기 때문에, 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비를 0.01 이상 0.20 미만으로 할 수 있다.
- [0025] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 중의 육방정 텅스텐 브론즈가 함유하는 세슘의 일부는 첨가 원소에 의해 치환되어 있어도 된다. 첨가 원소로서는, 예를 들어 Na, Tl, In, Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다. 또한, 세슘의 일부가 첨가 원소 M에 의해 치환되어 있는 경우, 이미 설명한 Cs/W비는, (Cs+M)/W비가 되고, 그 범위는 상기 범위로 할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 산화텅스텐은, 예를 들어 3산화텅스텐(WO₃)으로 할 수 있다.
- [0027] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 근적외선 흡수 입자가 함유하는 ITB는, 기본적으로 산화텅스텐과 Cs-HTB로 상분리된다. 단, 산화텅스텐도 Cs-HTB도 환원되어 실질적으로 WO_{3-y1}과 Cs_xWO_{3-y2}가 되기 때문에, 특히 블루가 강한 WO_{3-y1}의 특성이 색깔이 진하게 반영되어, 전체로서 블루가 강한 ITB가 되는 것을 알았다. 여기서, WO_{3-y1}과 Cs_xWO_{3-y2}의 y1과 y2는 다른 값이 되는 경우가 있고, y1은 0≤y1≤0.30 범위의 임의의 값이며, y2는 -0.1≤y2≤0.46 범위의 임의의 값이다. 단, 근적외선 흡수 입자로서의 물질량비인 O/W비가 2.6 이상 2.99 미만이 된다.
- [0028] 상기 ITB를 함유하는 근적외선 흡수 입자를 얻기 위해서, 세슘을 함유하는 화합물과, 텅스텐을 함유하는 화합물을 포함하는 원료 혼합물을, 환원성 기체의 분위기 중에서 가열·결정화하는 환원 결정화 공정을 실시할 수 있다. 상기 환원 결정화 공정에서는, 원료 혼합물의 환원 분위기 하에서의 가열을, 350℃ 이상 950℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하고, 450℃ 이상 650℃에서 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0029] 상기 환원 결정화 공정에 있어서의 한번의 환원 분위기 하에서의 가열로 목적으로 하는 근적외선 흡수 입자가 얻어지지만, 이것을 추가로 중성 분위기에서 어닐 처리해도 된다(어닐 공정). 어닐 처리를 행함으로써, 결정을 더욱 안정화할 수 있다. 여기서, 어닐 처리의 중성 분위기관, Ar 분위기나 N₂ 분위기의 불활성 분위기이며, 어닐 온도는 350℃ 이상 950℃ 이하가 바람직하다.
- [0030] 상기 환원 분위기 하에서의 가열, 결정화에 있어서는, 시료 중에 Cs 조성의 요동이 존재하기 때문에, 육방정 Cs_{0.20}WO₃뿐만 아니라, 사방정 Cs₄W₁₁O₃₅, 삼방정 Cs₆W₁₁O₃₆, 입방정 CsW_{1.6}O₆ 등이 혼재하여 생성되는 경우가 많다. 이들 결정상은 모두, 이온 반경이 큰 Cs를 육방정 WO₃의 육방 캐비티에 수용하려고 생성되지만, 저면에 규칙적으로 Cs-rich면을 삽입한 것이 Cs_{0.20}WO₃이다. 이것에 더하여, Cs-rich의 면을 추가로 저면에 삽입한 것이 Cs₆W₁₁O₃₆이나 CsW_{1.6}O₆이며, Cs-rich의 면을 추가로 프리즘면에 삽입한 것이 Cs₄W₁₁O₃₅이다.
- [0031] 또한 상분리된 다른 쪽의 상인 WO₃ 성분은, 산소의 일부가 환원되어 0≤y1≤0.30의 범위에서 각종 y1값을 갖는 WO_{3-y1}로 되어 있다.
- [0032] 이러한 비평형 상태의 ITB를 포함하는 근적외선 흡수 입자를 상기 어닐 공정에서 어닐 처리하면, 이들 결정상은 보다 안정된 결정상으로 정리되어, 궁극적으로는 Cs_{0.20}WO_{3-y2}와 WO_{3-y1}이 된다. 단, 광학 특성에 있어서는, 평형상으로 정리되어도, 되지 않아도 그다지 변함없는 것을 알았다.
- [0033] 여기서 WO_{3-y1}은, y1값이 0.10을 초과하면 전형적인 Magneli상이 되어 도전성을 갖게 되기 때문에 근적외선 흡수를 발생한다. 그러나, Magneli상 입자의 가시 투과성에는 강한 블루의 착색이 발생하고, ITB나, ITB를 함유하는 근적외선 흡수 입자도 블루색이 강한 입자가 된다.
- [0034] 그래서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 색감을 조정하기 위해서, 환원 결정화 공정 후, 추가로 산화성 또는 약환원성 가스의 분위기 하에서 열처리를 행하는 산화 공정을 실시할 수도 있다.

- [0035] 산화 공정에서는, 환원 결정화 공정에 의해 얻어진 분말에 대해서, 산화성 또는 약환원성 분위기 하에서 가열을 행할 수 있다. 이 때의 가열 온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 300℃ 이상 550℃ 이하에서 행할 수 있다.
- [0036] 산화 공정에서는 Cs-HTB를 보존하면서, WO_{3-y1} 은 산화시켜 WO_3 으로 할 수 있다. 즉, 산화 공정에서는, Cs-HTB보다도 WO_{3-y1} 의 산화가 우선적으로 진행된다. 이것은, Cs-HTB에서는 이온 반경이 큰 Cs가 욕방 터널을 막아 산소 확산을 저해하므로, WO_{3-y1} 중의 산소 확산 속도가 Cs-HTB 중의 산소 확산 속도보다도 훨씬 크기 때문이다. 또한, Cs-HTB와 WO_{3-y1} 을 미리 생성하기 때문에, 산화 공정을 실시하는 경우, 환원 결정화 공정 후에 산화 공정을 실시할 수 있다.
- [0037] 이와 같이 하여 제작된 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자가 함유하는 ITB에 있어서는, HTB의 비율이 클수록, 즉 Cs/W비가 커질수록, 근적외선 흡수량은 커지지만, 블루색이 강해진다. HTB의 비율은, 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비에 상당하는 x에 대해서, $x=0.2$ 일 때 100%가 되고, $x=0.1$ 에서는 50%가 된다.
- [0038] ITB를 구성하는 Cs-HTB상의 Cs/W비는, 평형상으로는 0.20이지만, 실제의 많은 케이스에서는 비평형 상태로 존재하는 경우도 많고, 시료 중의 Cs 조성의 요동 때문에 0.15 내지 0.25 정도의 변동이 있다. HTB의 욕방 캐비티 사이트에는 최대 $Cs/W=0.33$ 의 Cs를 도입하므로, ITB 중의 Cs-HTB에서는 많은 욕방 캐비티 사이트가 공공으로 되어 있다.
- [0039] 상기 산화 공정은, 산소 농도가 1체적% 이상 10체적% 이하인 저산소 농도 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 저산소 농도 분위기는, 산소 농도가 1체적% 이상 7체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 저산소 농도 분위기로서는, 대기와, Ar 가스나 N_2 가스 등의 불활성 가스의 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 저산소 농도 분위기의 산소 농도를 1체적% 이상으로 함으로써, WO_{3-y1} 의 산화를 진행시켜, 근적외선 흡수 입자의 색감을 용이하게 조정할 수 있다. 또한, 저산소 농도 분위기의 산소 농도를 10체적% 이하로 함으로써, Cs-HTB상의 산화가 과도하게 진행되는 것을 억제하고, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 적외선 흡수 특성을 높일 수 있다.
- [0041] 산화 공정에서의 가열 온도는, 300℃ 이상 550℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이상 500℃ 이하가 더욱 바람직하다. 산화 공정에서의 가열 온도를 300℃ 이상으로 함으로써, WO_{3-y1} 의 산화를 충분히 진행할 수 있다. 또한, 산화 공정에서의 가열 온도를 550℃ 이하로 함으로써, Cs_xWO_{3-y2} 의 산화가 과도하게 진행되는 것을 억제하고, 근적외선 흡수 입자의 적외선 흡수 특성을 높인다.
- [0042] 산화 공정 후, Ar 가스 등의 불활성 분위기 하에, 온도 350℃ 이상 950℃ 이하에서 열처리를 행해도 된다(어닐 공정).
- [0043] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자가 함유하는 ITB를 구성하는 Cs-HTB의 골격을 이루는 WO_6 팔면체의 산소는, 일부 결손되어 있어도 된다. 이러한 산소 결손의 결손량은, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자가 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 클수록 많아지는 경향이 있다. 상기 팔면체 산소의 결손은, 국제 전자 및 자유 전자를 발생시켜, 국제 표면 플라스몬 공명과 폴라로닉 근적외선 흡수를 유발한다. Cs-HTB의 광 흡수를 발생시키는 원인은, 그 주요 부분이 산소 결손에 있으므로(비특허문헌 2), ITB 중에 포함되는 Cs-HTB에서도 가능한 한 산소 결손을 도입하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자가 함유하는 산화텅스텐 및 욕방정 텅스텐 브론즈에서 선택된 1종류 이상은 산소 결손을 포함하는 것이 바람직하다. 이미 설명한 바와 같이, 근적외선 흡수 입자가 함유하는 산화텅스텐 및 욕방정 텅스텐 브론즈에서 선택된 1종류 이상이 산소 결손을 포함함으로써, 근적외선 흡수 특성을 높인다. 근적외선 흡수 특성을 특히 높이는 관점에서는, 욕방정 텅스텐 브론즈의 산소 결손이 중요하고, 적어도 욕방정 텅스텐 브론즈가 산소 결손을 갖는 것이 바람직하다.
- [0044] 단, 환원이 너무 강하면 WO_2 나 메탈 W까지 환원되어 Cs-HTB는 분해될 우려가 있고, Cs-HTB상을 나타내는 Cs_xWO_{3-y2} 에 있어서, $y2=0.46$ 정도에까지 달하면 상술한 바와 같이 Cs-HTB가 분해될 우려가 있다. 이 때문에, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자에 있어서는 함유하는 산소(O)와, 텅스텐(W)의 물질량비인 O/W비를 2.6 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상술한 바와 같이 Cs-HTB상의 산화가 과도하게 진행되는 것을 억제하는 관점에서, 상기 O/W비는 2.99 미만인 것이 바람직하다.

- [0045] (평균 입경)
- [0046] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만, 0.1nm 이상 200nm 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경을 200nm 이하로 함으로써, 국제 표면 플라즈몬 공명이 보다 현저하게 발생되기 때문에, 근적외선 흡수 특성을 특히 높일 수 있는, 즉 일사 투과율을 특히 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경을 0.1nm 이상으로 함으로써, 공업적으로 용이하게 제조할 수 있기 때문이다. 입경은, 근적외선 흡수 입자를 분산시킨 분산 투과막인 근적외선 흡수 입자 분산체 등의 색과 밀접하게 관계되어 있으며, 미 산란이 지배적인 입경 범위에서는, 입경이 작을수록 가시광선 영역의 단파장의 산란이 감소된다. 따라서 입경을 크게 하면 푸른 색조를 특히 억제하는 작용이 있지만, 100nm를 초과하면 광산란에 수반하는 막의 헤이즈가 커지는 경우가 있고, 200nm를 초과하면 막의 헤이즈의 상승에 더하여, 표면 플라즈몬의 발생이 억제되어 LSPR 흡수가 작아지는 경우가 있다.
- [0047] 여기서, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경은, 투과 전자 현미경상으로부터 측정된 복수의 근적외선 흡수 입자의 메디안 직경이나, 분산액의 동적 광산란법에 기초하는 입경 측정 장치로 측정되는 분산 입경으로 할 수 있다.
- [0048] 또한, 특히 가시광선 영역의 투명성을 중시하는 용도에 적용하는 경우, 예를 들어 근적외선 흡수 입자 분산체 등의 색조에 대한 영향을 특히 억제하는 것이 요구되는 경우 등에는, 추가로 근적외선 흡수 입자에 의한 산란 저감을 고려하는 것이 바람직하다. 당해 산란 저감을 중시하는 경우에는, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경은 100nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 30nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] (피복)
- [0050] 또한, 근적외선 흡수 입자는, 표면 보호나, 내구성 향상, 산화 방지, 내수성 향상 등의 목적으로, 표면 처리를 실시해둘 수도 있다. 표면 처리의 구체적인 내용은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자는, 근적외선 흡수 입자의 표면을, Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로 피복, 수식할 수 있다. 이 때 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자(원소)를 포함하는 화합물로서는, 산화물, 질화물, 탄화물 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.
- [0051] (2) 근적외선 흡수 입자의 제조 방법
- [0052] 이어서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법에 의하면, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자를 제조할 수 있기 때문에, 이미 설명한 사항에 대해서는 설명을 생략한다.
- [0053] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 이미 설명한 특성을 충족시키는 근적외선 흡수 입자를 제조할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 사용할 수 있다. 여기에서는, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법의 일 구성예에 대하여 설명한다.
- [0054] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자를 제조하는 방법이며, 예를 들어 이하의 혼합 공정, 환원 결정화 공정을 가질 수 있다.
- [0055] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0056] (혼합 공정)
- [0057] 혼합 공정은, 세슘을 함유하는 화합물과, 텅스텐을 함유하는 화합물을 혼합하여, 원료 혼합물을 조제할 수 있다.
- [0058] 또한, 혼합 공정에서는, 원료 혼합물이 함유하는 세슘(Cs)과, 텅스텐(W)의 물질량비인 Cs/W비가 0.01 이상 0.20 이하가 되도록 원료 혼합물을 조제할 수 있다.
- [0059] 혼합 공정에 제공하는 세슘을 함유하는 화합물과, 텅스텐을 함유하는 화합물로서는, 각각 세슘, 텅스텐을 포함하는 재료라면 충분하고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄산세슘, 질산세슘, 염화세슘, 3산화텅스텐, 텅스텐산수화물 등을 사용할 수 있다.
- [0060] 또한, 세슘의 일부를 이미 설명한 첨가 원소에 의해 치환하는 경우, 원료 혼합물에 첨가 원소를 함유하는 원료를 함께 첨가, 혼합할 수도 있다.
- [0061] (환원 결정화 공정)

- [0062] 환원 결정화 공정은, 상기 원료 혼합물을, 환원성 기체의 분위기 중 350℃ 이상 950℃ 이하에서 가열·결정화할 수 있고, 상기 가열·결정화는 450℃ 이상 650℃에서 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 상기 환원 결정화 공정을 실시함으로써, 원하는 조성의 ITB를 함유하는 근적외선 흡수 입자가 얻어진다.
- [0064] 환원 처리를 행하는 경우, 환원성 기체의 기류 하에서 행하는 것이 바람직하다. 환원성 기체로서는, 수소 등의 환원성 가스와, Ar 가스나 N₂ 가스 등에서 선택된 1종류 이상의 불활성 가스를 포함하는 혼합 기체를 사용할 수 있다. 또한 수증기 분위기나 진공 분위기에서의 가열 등, 기타 마일드한 가열, 환원 조건을 병용해도 된다.
- [0065] 환원 결정화 공정 후, Ar 가스나, N₂ 가스 등의 불활성 분위기 하(중성 분위기 하), 온도 350℃ 이상 950℃ 이하에서 열처리를 행해도 된다(어닐 공정).
- [0066] 또한, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은 특히 상기 형태에 한정되는 것은 아니다. 근적외선 흡수 입자의 제조 방법으로서, WO_{3-y1}와 Cs_xWO_{3-y2}가 혼재된 ITB 구조를 포함하는 소정의 구조로 하는 것이 가능한 다양한 방법을 사용할 수 있다. 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은, 고상법, 액상법, 기상법으로 얻은 텅스텐산염을 환원 처리하는 방법이나, 용융 할로겐화알칼리 중에서 WO₃을 환원하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0067] 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은, 추가로 임의의 공정을 가질 수도 있다.
- [0068] (산화 공정)
- [0069] 예를 들어 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은, 추가로 산화 공정을 가질 수도 있다.
- [0070] 산화 공정은, 환원 결정화 공정에 의해 얻어진 분말을 저산소 농도 분위기 하 300℃ 이상 550℃ 이하에서 가열할 수 있다.
- [0071] 환원 결정화 공정에서 얻어진 ITB를 포함하는 근적외선 흡수 입자를, 산화 공정에 제공함으로써, WO_{3-y1}에서 기인하는 블루색으로 나타내는 것을 피하여, 색감을 조정할 수 있다. 산화 공정은, 용도 등에 의해 요구되는 색조에 따라서 적절히 실시할 수 있다.
- [0072] 상기 산화 공정은, 산소 농도가 1체적% 이상 10체적% 이하인 저산소 농도 분위기 하에 행하는 것이 바람직하다. 저산소 농도 분위기는, 산소 농도가 1체적% 이상 7체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 저산소 농도 분위기로서는, 대기와, Ar 가스나 N₂ 가스 등의 불활성 가스의 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0073] 저산소 농도 분위기의 산소 농도를 1체적% 이상으로 함으로써, WO_{3-y1}의 산화를 진행시켜, 근적외선 흡수 입자의 색감을 용이하게 조정할 수 있다. 또한, 저산소 농도 분위기의 산소 농도를 10체적% 이하로 함으로써, Cs-HTB 상의 산화가 과도하게 진행되는 것을 억제하고, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 적외선 흡수 특성을 높일 수 있다.
- [0074] 산화 공정에서의 가열 온도는, 상술한 바와 같이 300℃ 이상 550℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이상 500℃ 이하가 더욱 바람직하다. 산화 공정에서의 가열 온도를 300℃ 이상으로 함으로써, WO_{3-y1}의 산화를 충분히 진행할 수 있다. 또한, 산화 공정에서의 가열 온도를 550℃ 이하로 함으로써, Cs_xWO_{3-y2}의 산화가 과도하게 진행되는 것을 억제하고, 근적외선 흡수 입자의 적외선 흡수 특성을 높인다.
- [0075] 또한, 산화 공정 후, Ar 가스나, N₂ 가스 등의 불활성 분위기 하(중성 분위기 하), 온도 350℃ 이상 950℃ 이하에서 열처리를 행해도 된다(어닐 공정).
- [0076] (분쇄 공정)
- [0077] 근적외선 흡수 입자는 미세화되어, 미립자로 되어 있는 것이 바람직하다. 이 때문에, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법에 있어서는, 환원 결정화 공정에 의해 얻어진 분말을 분쇄하는 분쇄 공정을 가질 수도 있다. 또한, 상술한 바와 같이 산화 공정이나, 어닐 공정을 실시하는 경우에는, 분쇄 공정은 이들 공정 후에 실시할 수 있다.
- [0078] 분말을 분쇄하여, 미세화하는 구체적인 수단은 특별히 한정되지 않고, 기계적으로 분쇄할 수 있는 각종 수단을 사용할 수 있다. 기계적인 분쇄 방법으로서, 제트 밀 등을 사용하는 건식의 분쇄 방법을 사용할 수 있다. 또한, 후술하는 근적외선 흡수 입자 분산액을 얻는 과정에서, 용매인 액상 매체 중에서 기계적으로 분쇄해도 된다. 이 경우에는, 분쇄 공정에 있어서, 액상 매체 중에 근적외선 흡수 입자를 분산시키게 되기 때문에, 분쇄,

분산 공정이라고 바꾸어 말할 수도 있다.

[0079] (수식 공정)

[0080] 이미 설명한 바와 같이, 근적외선 흡수 입자는, 그 표면을 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로 수식되어 있어도 된다. 그래서, 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은, 예를 들어 근적외선 흡수 입자를, Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로 수식하는 수식 공정을 더 가질 수도 있다.

[0081] 수식 공정에 있어서, 근적외선 흡수 입자를 수식하는 구체적인 조건은 특별히 한정되지 않는다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자의 제조 방법은, 예를 들어 수식하는 근적외선 흡수 입자에 대하여, 상기 원자군(금속군)에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 알콕시드 등을 첨가하고, 근적외선 흡수 입자의 표면에 피막을 형성하는 수식 공정을 가질 수도 있다.

[0082] [근적외선 흡수 입자 분산액]

[0083] 이어서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액의 일 구성예에 대하여 설명한다.

[0084] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액은, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자와, 물, 유기 용매, 유지, 액상 수지, 액상 가소제에서 선택된 1종류 이상인 액상 매체를 포함할 수 있다. 즉, 예를 들어 도 1에 나타난 바와 같이, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액(10)은, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자(11)와, 액상 매체(12)를 포함할 수 있다. 근적외선 흡수 입자 분산액은, 액상 매체에, 근적외선 흡수 입자가 분산된 구성을 갖는 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 도 1은 모식적으로 도시한 도면이며, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액은, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 도 1에 있어서 근적외선 흡수 입자(11)를 구상의 입자로서 기재하고 있지만, 근적외선 흡수 입자(11)의 형상은 이러한 형태에 한정되는 것은 아니며, 임의의 형상을 가질 수 있다. 이미 설명한 바와 같이 근적외선 흡수 입자(11)는 예를 들어 표면에 피복 등을 가질 수도 있다. 근적외선 흡수 입자 분산액(10)은, 근적외선 흡수 입자(11), 액상 매체(12) 이외에도, 필요에 따라서 기타 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0086] 액상 매체로서는, 이미 설명한 바와 같이, 물, 유기 용매, 유지, 액상 수지, 액상 가소제에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0087] 유기 용매로서는, 알코올계, 케톤계, 탄화수소계, 글리콜계 등 다양한 것을 선택하는 것이 가능하다. 구체적으로는 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 벤질알코올, 디아세톤알코올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올계 용매; 디메틸케톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 이소포론 등의 케톤계 용매; 3-메틸메톡시프로피오네이트, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 글리콜 유도체; 포름아미드, N-메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화탄화수소류 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.

[0088] 무엇보다, 이들 중에서도 극성이 낮은 유기 용매가 바람직하고, 특히 이소프로필 알코올, 에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디메틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산n-부틸 등이 보다 바람직하다. 이들 유기 용매는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0089] 유지로서는 예를 들어, 아마인유, 해바라기유, 동유 등의 건성유, 참깨유, 면실유, 채종유, 대두유, 미강유 등의 반건성유, 올리브유, 야자유, 팜유, 탈수 피마자유 등의 불건성유, 식물유의 지방산과 모노알코올을 직접 에스테르 반응시킨 지방산모노에스테르, 에테르류, 아이소파(등록 상표) E, 엑솔(등록 상표) 헥산, 헵탄, E, D30, D40, D60, D80, D95, D110, D130(이상, 엑손 모빌제) 등의 석유계 용제에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0090] 액상 수지로서는, 예를 들어 액상 아크릴 수지, 액상 에폭시 수지, 액상 폴리에스테르 수지, 액상 우레탄 수지 등에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0091] 액상 가소제로서는, 예를 들어 플라스틱용의 액상 가소제 등을 사용할 수 있다.

- [0092] 근적외선 흡수 입자 분산액이 함유하는 성분은, 상술한 근적외선 흡수 입자 및 액상 매체에만 한정되지 않는다. 근적외선 흡수 입자 분산액은, 필요에 따라서 추가로 임의의 성분을 첨가, 함유할 수도 있다.
- [0093] 예를 들어, 근적외선 흡수 입자 분산액에 필요에 따라서 산이나 알칼리를 첨가하여, 당해 분산액의 pH를 조정해도 된다.
- [0094] 또한, 상술한 근적외선 흡수 입자 분산액 중에 있어서, 근적외선 흡수 입자의 분산 안정성을 한층 향상시켜, 재응집에 의한 분산 입경의 조대화를 회피하기 위해서, 각종 계면활성제, 커플링제 등을 분산제로서 근적외선 흡수 입자 분산액에 첨가할 수도 있다.
- [0095] 당해 계면활성제, 커플링제 등의 분산제는 용도에 맞게 선정 가능하지만, 해당 분산제는, 아민을 함유하는 기, 수산기, 카르복실기 및 에폭시기에서 선택된 1종류 이상을 관능기로서 갖는 것인 것이 바람직하다. 이들 관능기는 근적외선 흡수 입자의 표면에 흡착되어 응집을 방지하고, 근적외선 흡수 입자를 사용하여 성막한 적외선 차폐막 내에 있어서도 근적외선 흡수 입자를 균일하게 분산시키는 효과를 갖는다. 상기 관능기(관능기군)에서 선택된 1종류 이상을 분자 중에 갖는 고분자계 분산제가 더욱 바람직하다.
- [0096] 적합하게 사용할 수 있는 시판되고 있는 분산제로서는, 솔스퍼스(등록 상표) 9000, 12000, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 32000, 35100, 54000, 250(니혼 루브리콜 가부시키키가이샤제), EFKA(등록 상표) 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4060, 4080, 7462, 4020, 4050, 4055, 4400, 4401, 4402, 4403, 4300, 4320, 4330, 4340, 6220, 6225, 6700, 6780, 6782, 8503(에프카 애드티브스사제), 아지스퍼(등록 상표) PA111, PB821, PB822, PN411, 페이맥스 L-12(아지노모토 파인테크노 가부시키키가이샤제), DisperBYK(등록 상표) 101, 102, 106, 108, 111, 116, 130, 140, 142, 145, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171, 174, 180, 182, 192, 193, 2000, 2001, 2020, 2025, 2050, 2070, 2155, 2164, 220S, 300, 306, 320, 322, 325, 330, 340, 350, 377, 378, 380N, 410, 425, 430(빅케미·재팬 가부시키키가이샤제), 디스파론(등록 상표) 1751N, 1831, 1850, 1860, 1934, DA-400N, DA-703-50, DA-725, DA-705, DA-7301, DN-900, NS-5210, NVI-8514L(구스모토 가세이 가부시키키가이샤제), 알폰(등록 상표) UC-3000, UF-5022, UG-4010, UG-4035, UG-4070(도아 고세 가부시키키가이샤제) 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.
- [0097] 근적외선 흡수 입자의 액상 매체로의 분산 처리 방법은, 근적외선 흡수 입자를 액상 매체 중에 분산시킬 수 있는 방법이면, 특별히 한정되지 않는다. 이 때, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경이 200nm 이하가 되도록 분산시킬 수 있는 것이 바람직하고, 0.1nm 이상 200nm 이하가 되도록 분산시킬 수 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0098] 근적외선 흡수 입자의 액상 매체로의 분산 처리 방법으로서, 예를 들어 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커, 초음파 균질기 등의 장치를 사용한 분산 처리 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 매체 미디어(비즈, 볼, 오타와 샌드)를 사용하는 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밀로 분쇄, 분산시키는 것이 소망으로 하는 평균 입경으로 하기 위해 요하는 시간을 단축시키는 관점에서 바람직하다. 매체 교반 밀을 사용한 분쇄-분산 처리에 의해, 근적외선 흡수 입자의 액상 매체 중으로의 분산과 동시에, 근적외선 흡수 입자끼리의 충돌이나 매체 미디어의 근적외선 흡수 입자로의 충돌 등에 의한 미립자화도 진행되어, 근적외선 흡수 입자를 보다 미립자화하여 분산시킬 수 있다. 즉, 분쇄-분산 처리된다.
- [0099] 근적외선 흡수 입자의 평균 입경은, 상술한 바와 같이 0.1nm 이상 200nm 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 평균 입경이 작으면, 기하학 산란 혹은 미 산란에 의한, 파장 400nm 이상 780nm 이하의 가시광선 영역의 광산란이 저감되는 결과, 예를 들어 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액을 사용하여 얻어지는, 근적외선 흡수 입자가 수지 등에 분산된 근적외선 흡수 입자 분산체가 젖빛 유리와 같게 되어, 선명한 투명성이 얻어지지 않게 되는 것을 회피할 수 있기 때문이다. 즉, 평균 입경이 200nm 이하가 되면, 광산란은 상기 기하학 산란 혹은 미 산란의 모드가 약해지고, 레일리 산란 모드가 된다. 레일리 산란 영역에서는, 산란광은 분산 입경의 6승에 비례하기 때문에, 분산 입경의 감소에 수반하여 산란이 저감되어 투명성이 향상되기 때문이다. 그리고, 평균 입경이 100nm 이하가 되면, 산란광은 매우 적어져 바람직하다. 평균 입경은 30nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0100] 그런데, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액을 사용하여 얻어지는, 근적외선 흡수 입자가 수지 등의 고체 매체 중에 분산된 근적외선 흡수 입자 분산체 내의 근적외선 흡수 입자의 분산 상태는, 고체 매체로의 분산액의 공지의 첨가 방법을 행하는 한 해당 분산액의 근적외선 흡수 입자의 평균 입경보다도 응집되지 않는다.
- [0101] 또한, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경이 0.1nm 이상 200nm 이하이면, 제조되는 근적외선 흡수 입자 분산체나 그 성형체(판, 시트 등)가, 단조롭게 투과율이 감소된 회색계의 것으로 되어버리는 것을 회피할 수 있다.

- [0102] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액 중의 근적외선 흡수 입자의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.01질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다. 이것은 근적외선 흡수 입자의 함유량을 0.01질량% 이상으로 함으로써, 충분한 일사 투과율을 발휘할 수 있는, 즉 일사 투과율을 충분히 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 80질량% 이하로 함으로써, 근적외선 흡수 입자를 분산매 내에 균일하게 분산시킬 수 있기 때문이다.
- [0103] [근적외선 흡수 입자 분산체]
- [0104] 이어서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 일 구성예에 대하여 설명한다.
- [0105] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자와 고체 매체를 포함한다. 구체적으로는 예를 들어, 도 2에 모식적으로 도시된 바와 같이, 근적외선 흡수 입자 분산체(20)는, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자(21)와 고체 매체(22)를 포함할 수 있고, 근적외선 흡수 입자(21)는 고체 매체(22) 중에 배치할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 근적외선 흡수 입자가, 고체 매체 중에 분산되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 도 2는 모식적으로 도시한 도면이며, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 도 2에 있어서 근적외선 흡수 입자(21)를 구상의 입자로서 기재하고 있지만, 근적외선 흡수 입자(21)의 형상은 이러한 형태에 한정되는 것은 아니며, 임의의 형상을 가질 수 있다. 근적외선 흡수 입자(21)는 예를 들어 표면에 피복 등을 가질 수도 있다. 근적외선 흡수 입자 분산체(20)는 근적외선 흡수 입자(21), 고체 매체(22) 이외에도, 필요에 따라서 기타 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0106] 이하, 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수 입자 분산체에 대해서, (1) 고체 매체 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 특성, (2) 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법, (3) 첨가제, (4) 적용예의 순으로 설명한다.
- [0107] (1) 고체 매체 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 특성
- [0108] 고체 매체로서는 열가소성 수지, 열경화 수지나 자외선 경화 수지 등의 매체 수지를 들 수 있다. 즉, 고체 매체로서는, 수지를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0109] 고체 매체에 사용하는 수지의 구체적인 재료는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리에스테르 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐아세탈 수지, 자외선 경화 수지로 이루어지는 수지군에서 선택되는 1종의 수지, 또는 상기 수지군에서 선택되는 2종 이상의 수지의 혼합물인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에스테르 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0110] 이들 매체 수지는, 주골격에 아민을 함유하는 기, 수산기, 카르복실기 및 에폭시기에서 선택된 1종류 이상을 관능기로서 구비한 고분자계 분산체를 함유할 수도 있다.
- [0111] 고체 매체는 매체 수지에 한정되지 않고, 고체 매체로서, 금속 알콕시드를 사용한 결합체의 이용도 가능하다. 당해 금속 알콕시드로서는, Si, Ti, Al, Zr 등의 알콕시드가 대표적이다. 이들 금속 알콕시드를 사용한 결합체를 가열 등에 의해 가수 분해·축중합시킴으로써, 고체 매체가 산화물을 함유하는 근적외선 흡수 입자 분산체로 하는 것도 가능하다.
- [0112] 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수 입자 분산체의 근적외선 흡수 입자의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 근적외선 흡수 입자 분산체는, 근적외선 흡수 입자를 0.001질량% 이상 80질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다.
- [0113] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 형상에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 구비하는 것이 바람직하다. 근적외선 흡수 입자 분산체를, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상으로 함으로써 각종 용도에 적용할 수 있기 때문이다.
- [0114] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 색조는, 함유되는 근적외선 흡수 입자의 농도에 따라서 변화된다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 Hunter 색지수를, 예를 들어 $L^*=92\pm 1$ 이 되는 농도의 색조로 평가하면, 즉 Hunter 색지수의 $L^*=92\pm 1$ 단면에 있어서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 일사 투과율이 65% 이하인 근적외선 차폐 특성을 가지고, 또한 $b^*\geq 1.6\times a^*+8.0$ 을 충족시키는 색조 중성성을 나타내는 것이 바람직하다. 분산체가 중성색으로 보이기 위해서는, 색지수 a^* 이 커지면 보다 큰 b^* 값이 필요해진다. 그 기준

은 $b^* \geq 1.6 \times a^* + 8.0$ 으로 판단되기 때문에, 상기 규정을 충족시키는 것이 바람직하다.

- [0115] (2) 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법
- [0116] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법을, 이하에 설명한다. 또한, 여기에서는 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법의 구성예를 나타내고 있는 것에 지나지 않고, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법이, 이하의 구성예에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 예를 들어 마스터배치를 사용하여 제조할 수 있다. 이 경우, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 예를 들어 이하의 마스터배치 제작 공정을 가질 수도 있다.
- [0118] 근적외선 흡수 입자가 고체 매체 중에 분산된 마스터배치를 얻는 마스터배치 제작 공정.
- [0119] 마스터배치 제작 공정에서는, 근적외선 흡수 입자가 고체 매체 중에 분산된 마스터배치를 제작할 수 있다.
- [0120] 마스터배치의 구체적인 제작 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 근적외선 흡수 입자 분산액이나 근적외선 흡수 입자를, 고체 매체 중에 분산시켜, 당해 고체 매체를 펠릿화함으로써, 마스터배치를 제작할 수 있다.
- [0121] 또한, 근적외선 흡수 입자로서, 근적외선 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거하여 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산분을 사용할 수도 있다.
- [0122] 예를 들어 근적외선 흡수 입자 분산액이나, 근적외선 흡수 입자, 근적외선 흡수 입자 분산분과, 고체 매체의 분립체 또는 펠릿, 및 필요에 따라서 다른 첨가제를 균일하게 혼합하여 혼합물을 조제한다. 그리고, 해당 혼합물을, 벤트식 일축 혹은 이축의 압출기에서 혼련하고, 용융 압출된 스트랜드를 커트하는 방법에 의해 펠릿 형상으로 가공함으로써, 마스터배치를 제조할 수 있다. 이 경우, 펠릿의 형상으로는 원주상이나 각기둥상의 것들을 수 있다. 또한, 펠릿을 제작할 때, 용융 압출물을 직접 커트하는 소위 핫 커트법을 채용하는 것도 가능하다. 이 경우에는 구상에 가까운 형상을 취하는 것이 일반적이다.
- [0123] 또한, 마스터배치 제작 공정에 있어서, 근적외선 흡수 입자 분산액을 원료로서 사용하는 경우, 근적외선 흡수 입자 분산액에서 유래하는 액상 매체를 저감, 제거하는 것이 바람직하다. 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산액에 포함되어 있던 액상 매체를 제거하는 정도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 당해 마스터배치에 잔류가 허용되는 양까지, 근적외선 흡수 입자 분산액 등으로부터, 액상 매체를 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 액상 매체로서 액상 가소제를 사용한 경우에는, 당해 액상 가소제의 전량이 근적외선 흡수 입자 분산체에 잔류해도 된다.
- [0124] 근적외선 흡수 입자 분산액이나, 근적외선 흡수 입자 분산액과 고체 매체의 혼합물로부터, 근적외선 흡수 입자 분산액에 포함되어 있던 액상 매체를 저감, 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 근적외선 흡수 입자 분산액 등을 감압 건조시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 근적외선 흡수 입자 분산액 등을 교반하면서 감압 건조시켜, 근적외선 흡수 입자 함유 조성물과 액상 매체의 성분을 분리한다. 당해 감압 건조에 사용하는 장치로서는, 진공 교반형의 건조기를 들 수 있지만, 상기 기능을 갖는 장치이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 상술한 감압 건조를 행하는 건조 공정의 감압 시의 압력값은 적절히 선택된다.
- [0125] 당해 감압 건조법을 사용함으로써, 근적외선 흡수 입자 분산액에서 유래하는 액상 매체 등의 제거 효율이 향상됨과 함께, 감압 건조 후에 얻어지는 근적외선 흡수 입자 분산분이나, 원료인 근적외선 흡수 입자 분산액이 장시간 고온에 노출되지 않으므로, 근적외선 흡수 입자 분산분이나, 근적외선 흡수 입자 분산액 중에 분산되어 있는 근적외선 흡수 입자의 응집이 일어나지 않아 바람직하다. 또한 근적외선 흡수 입자 분산분 등의 생산성도 높아지고, 증발한 액상 매체 등의 용매를 회수하는 것도 용이하여, 환경적 배려에서도 바람직하다.
- [0126] 당해 건조 공정 후에 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산분 등에 있어서는, 비점 120℃ 이하의 용매 성분을 충분 제거하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 이러한 용매 성분의 잔류량이 2.5질량% 이하인 것이 바람직하다. 잔류하는 용매 성분이 2.5질량% 이하이면, 당해 근적외선 흡수 입자 분산분 등을, 예를 들어 근적외선 흡수 입자 분산체로 가공했을 때에 기포가 발생하지 않고, 외관이나 광학 특성이 양호하게 유지되기 때문이다. 또한, 근적외선 흡수 입자 분산분에 잔류하는 용매 성분이 2.5질량% 이하이면, 근적외선 흡수 입자 분산분의 상태에서 장기 보관했을 때, 잔류한 용매 성분의 자연 건조에 의한 응집이 발생하지 않고, 장기 안정성이 유지되기 때문이다.
- [0127] 얻어진 마스터배치는, 고체 매체를 추가하여 혼련함으로써 근적외선 흡수 입자 분산체인 마스터배치에 포함되는

근적외선 흡수 입자의 분산 상태가 유지된 채로, 그 분산 농도를 조정할 수 있다.

- [0128] 또한, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 필요에 따라서, 얻어진 마스터배치나, 상술한 바와 같이 마스터배치에 고체 매체를 추가한 것에 대해서, 성형하여, 원하는 형상의 근적외선 흡수 입자 분산체로 하는 성형 공정을 가질 수 있다.
- [0129] 근적외선 흡수 입자 분산체를 성형하는 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 공지된 압출 성형법, 사출 성형법 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0130] 성형 공정에서는, 예를 들어 평면상이나 곡면상으로 성형된 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 근적외선 흡수 입자 분산체를 제조할 수 있다. 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상으로 성형하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 각종 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 캘린더 롤법, 압출법, 캐스팅법, 인플레이션법 등을 사용할 수 있다.
- [0131] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 상기 마스터배치 제작 공정을 갖는 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 예를 들어, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 이하의 공정을 갖는 형태로 할 수도 있다.
- [0133] 고체 매체의 모노머, 올리고머, 및 미경화이며 액상의 고체 매체 전구체와, 근적외선 흡수 입자나, 근적외선 흡수 입자 분산분, 근적외선 흡수 입자 분산액을 혼합하여, 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액을 조제하는 전구액 조제 공정.
- [0134] 상기 모노머 등의 고체 매체 전구체를 축합이나 중합 등의 화학 반응에 의해 경화시켜, 근적외선 흡수 입자 분산체를 제작하는 근적외선 흡수 입자 분산체 제작 공정.
- [0135] 예를 들어, 고체 매체로서 아크릴 수지를 사용하는 경우, 아크릴 모노머나 아크릴계의 자외선 경화 수지와, 근적외선 흡수 입자를 혼합하여, 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액을 얻을 수 있다.
- [0136] 이어서, 당해 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액을 소정의 주형 등에 충전하여 라디칼 중합을 행하면, 아크릴 수지를 사용한 근적외선 흡수 입자 분산체가 얻어진다.
- [0137] 고체 매체로서 가교에 의해 경화되는 수지를 사용하는 경우도, 상술한 아크릴 수지를 사용한 경우와 마찬가지로, 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액에 가교 반응을 시킴으로써 근적외선 흡수 입자 분산체를 얻을 수 있다.
- [0138] (3) 첨가제
- [0139] 고체 매체로서 수지를 사용하는 경우, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 통상 이들 수지에 첨가되는 가소제, 난연제, 착색 방지제 및 필러 등의 공지된 첨가제(첨가물)를 함유할 수도 있다. 무엇보다, 이미 설명한 대로 고체 매체는 수지에 한정되지 않고, 금속 알콕시드를 사용한 결합제의 이용도 가능하다.
- [0140] 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수 입자 분산체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 이미 설명한 바와 같이, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 형태를 취할 수 있다.
- [0141] 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 근적외선 흡수 입자 분산체를 접합 유리 등의 투명 기재 중간층으로서 사용하는 경우, 당해 근적외선 흡수 입자 분산체에 포함되는 고체 매체가, 그대로는 유연성이나 투명 기재와의 밀착성을 충분히 갖지 않는 경우가 있다. 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산체는 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들어, 당해 고체 매체가 폴리비닐아세탈 수지이며, 상술한 용도에 사용하는 경우에는, 근적외선 흡수 입자 분산체는 추가로 가소제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0142] 상술한 가소제로서는, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체에 사용하는 고체 매체에 있어서 가소제로서 사용되는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 고체 매체가 폴리비닐아세탈 수지로 구성된 근적외선 흡수 입자 분산체에 사용되는 가소제로서는, 1가 알코올과 유기산에스테르의 화합물인 가소제, 다가 알코올 유기산에스테르 화합물 등의 에스테르계인 가소제, 유기 인산계 가소제 등의 인산계인 가소제를 들 수 있다. 어느 가소제도, 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.
- [0143] (4) 적용예

- [0144] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 각종 양태로 사용할 수 있고, 그 사용, 적용 양태는 특별히 한정되지 않는다. 이하에, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 적용예로서, 근적외선 흡수용 중간막, 근적외선 흡수 적층체, 근적외선 흡수 투명 기재에 대하여 설명한다.
- [0145] (4-1) 근적외선 흡수용 중간막, 근적외선 흡수 적층체
- [0146] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 적층체는, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체와 투명 기재를 포함하는 적층 구조를 가질 수 있다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 적층체는, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체와, 투명 기재를 요소로 하여, 이들을 적층한 적층체로 할 수 있다.
- [0147] 근적외선 흡수 적층체로서, 예를 들어 2매 이상의 복수매의 투명 기재와, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체를 적층한 예를 들 수 있다. 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산체는, 예를 들어 투명 기재의 사이에 배치하여, 근적외선 흡수용 중간막으로서 사용할 수 있다.
- [0148] 이 경우, 구체적으로는, 투명 기재와, 근적외선 흡수 입자 분산체의 적층 방향에 따른 단면 모식도인 도 3에 도시한 바와 같이, 근적외선 흡수 적층체(30)는, 복수매의 투명 기재(321, 322)와, 근적외선 흡수 입자 분산체(31)를 가질 수 있다. 그리고, 근적외선 흡수 입자 분산체(31)는 복수매의 투명 기재(321, 322) 사이에 배치할 수 있다. 도 3에 있어서는, 투명 기재(321, 322)를 2매 갖는 예를 나타냈지만, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0149] 상기 근적외선 흡수용 중간막이 되는 근적외선 흡수 입자 분산체는, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상 중 어느 형상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0150] 투명 기재는, 가시광선 영역에 있어서 투명한 판유리, 판상의 플라스틱, 필름상의 플라스틱에서 선택된 1종류 이상을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0151] 투명 기재로서, 플라스틱을 사용하는 경우, 플라스틱의 재질은, 특별히 한정되는 것은 아니며 용도에 따라서 선택 가능하고, 예를 들어 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 아이오노머 수지, 불소 수지 등에서 선택된 1종류 이상을 사용 가능하다. 또한, 폴리에스테르 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0152] 투명 기재는, 일사 차폐 기능을 갖는 입자를 함유하고 있어도 된다. 일사 차폐 기능을 갖는 입자로서는, 근적외선 차폐 특성을 갖는 근적외선 흡수 입자를 사용할 수 있다.
- [0153] 복수매의 투명 기재간에 협지되는 중간층의 구성 부재로서 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체를 개재시킴으로써, 일사 투과율을 억제하면서도, 투과색이 보다 중립의 색조를 구비하고, 또한 센서 과장의 투과성을 확보하는 것도 가능한 근적외선 흡수 적층체의 1종인 일사 차폐 접합 구조체를 얻을 수 있다.
- [0154] 또한, 근적외선 흡수 입자 분산체를 협지하여 대향하는 복수매의 투명 기재를, 공지된 방법으로 접합하여, 일체 화함으로써, 상술한 근적외선 흡수 적층체로 할 수도 있다.
- [0155] 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체를 근적외선 흡수용 중간막으로서 사용하는 경우, 고체 매체로서는, 근적외선 흡수 입자 분산체에서 설명한 것을 사용할 수 있다. 단, 근적외선 흡수용 중간막과 투명 기재의 밀착 강도를 높이는 관점에서는, 고체 매체는 폴리비닐아세탈 수지인 것이 바람직하다.
- [0156] 본 실시 형태의 근적외선 흡수용 중간막은, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상 중 어느 형상을 갖는 근적외선 흡수용 중간막으로 할 수 있다.
- [0157] 또한, 근적외선 흡수용 중간막이, 유연성이나 투명 기재와의 밀착성을 충분히 갖지 않는 경우에는, 매체 수지용의 액상 가소제를 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 근적외선 흡수용 중간막에 사용한 매체 수지가 폴리비닐아세탈 수지인 경우에는, 폴리비닐아세탈 수지용의 액상 가소제의 첨가는, 투명 기재와의 밀착성 향상에 유익하다.
- [0158] 가소제로서는, 고체 매체의 수지에 대하여 가소제로서 사용되는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어 폴리비닐아세탈 수지를 고체 매체로서 사용한 근적외선 흡수 입자 분산체에 적용하는 가소제로서는, 1가 알코올과 유기산 에스테르의 화합물인 가소제, 다가 알코올 유기산에스테르 화합물 등의 에스테르계인 가소제, 유기 인산계 가소제 등의 인산계인 가소제를 들 수 있다. 어느 가소제도, 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 다

가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.

- [0159] 또한, 근적외선 흡수용 중간막에는, 실란 커플링제, 카르복실산의 금속염, 금속의 수산화물, 금속의 탄산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 첨가할 수도 있다. 카르복실산의 금속염, 금속의 수산화물, 금속의 탄산염을 구성하는 금속은 특별히 한정되지 않지만, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 망간, 세슘, 리튬, 루비등, 아연에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 근적외선 흡수용 중간막에 있어서, 카르복실산의 금속염, 금속의 수산화물, 금속의 탄산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 함유량이, 근적외선 흡수 입자에 대하여 1질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0160] 추가로, 근적외선 흡수용 중간막은, 필요에 따라서 이미 설명한 근적외선 흡수 입자에 더하여, Sb, V, Nb, Ta, W, Zr, F, Zn, Al, Ti, Pb, Ga, Re, Ru, P, Ge, In, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, Er, Tm, Tb, Lu, Sr, Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 2종류 이상의 원소를 포함하는 산화물 입자, 복합 산화물 입자, 붕화물 입자 중 적어도 1종류 이상의 입자를 함유할 수도 있다. 근적외선 흡수용 중간막은, 이러한 입자를, 근적외선 흡수 입자와의 합계를 100질량%로 한 경우에, 5질량% 이상 95질량% 이하의 범위로 함유할 수 있다.
- [0161] 근적외선 흡수 적층체는, 투명 기재간에 배치된 중간층(중간막) 중 적어도 1층에, 자외선 흡수제를 함유해도 된다. 자외선 흡수제로서는, 말론산에스테르 구조를 갖는 화합물, 옥살산아닐리드 구조를 갖는 화합물, 벤조트리아졸 구조를 갖는 화합물, 벤조페논 구조를 갖는 화합물, 트리아진 구조를 갖는 화합물, 벤조에이트 구조를 갖는 화합물, 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.
- [0162] 또한, 근적외선 흡수 적층체의 중간층은, 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수용 중간막만으로 구성해도 되는 것은 물론이다.
- [0163] 여기서 설명한 근적외선 흡수용 중간막은, 근적외선 흡수 입자 분산체의 일 양태이다. 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수 입자 분산체는, 가시광선을 투과하는 2매 이상의 투명 기재에 협지되지 않고 사용할 수 있는 것은 물론이다. 즉, 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수 입자 분산체는, 단독으로 근적외선 흡수 입자 분산체로서 성립할 수 있는 것이다.
- [0164] 본 실시 형태에 관한 근적외선 흡수 적층체는, 상술한 바와 같은, 투명 기재간에 근적외선 흡수 입자 분산체를 배치한 형태에 한정되는 것은 아니며, 근적외선 흡수 입자 분산체와, 투명 기재를 포함하는 적층 구조를 갖는 것이면, 임의의 구성을 취할 수 있다.
- [0165] (4-2) 근적외선 흡수 투명 기재
- [0166] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재는, 투명 기재와, 투명 기재의 적어도 한쪽 면에 배치된 근적외선 흡수층을 구비하고 있고, 근적외선 흡수층을 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체로 할 수 있다.
- [0167] 구체적으로는, 투명 기재와 근적외선 흡수층의 적층 방향에 따른 단면 모식도인 도 4에 나타내는 바와 같이, 근적외선 흡수 투명 기재(40)는 투명 기재(41)와 근적외선 흡수층(42)을 가질 수 있다. 근적외선 흡수층(42)은 투명 기재(41)의 적어도 한쪽 면(41A)에 배치할 수 있다.
- [0168] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재는, 상술한 바와 같이 투명 기재를 가질 수 있다. 투명 기재로서는, 예를 들어 투명 필름 기재 및 투명 유리 기재에서 선택된 1종류 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0169] 필름 기재는 필름 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 보드 형상이어도 시트 형상이어도 된다. 당해 필름 기재의 재료로서는, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 에틸렌 아세트산비닐 공중합체, 염화비닐 수지, 불소 수지 등에서 선택된 1종류 이상을 적합하게 사용할 수 있고, 각종 목적에 따라서 사용 가능하다. 무엇보다, 필름 기재의 재료로서는, 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하고, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(PET 수지)인 것이 보다 바람직하다. 즉, 필름 기재는 폴리에스테르 수지 필름인 것이 바람직하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름인 것이 보다 바람직하다.
- [0170] 투명 기재로서 필름 기재를 사용하는 경우, 필름 기재의 표면은, 근적외선 흡수층과의 접착의 용이함을 실현하기 위해서, 표면 처리가 이루어져 있는 것이 바람직하다.
- [0171] 또한, 유리 기재 혹은 필름 기재와 근적외선 흡수층의 접착성을 향상시키기 위해서, 유리 기재 상 혹은 필름 기재 상에 중간층을 형성하고, 중간층 상에 근적외선 흡수층을 형성하는 것도 바람직한 구성이다. 중간층의 구성은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리머 필름, 금속층, 무기층(예를 들어, 실리카, 티타니아, 지르

코니아 등의 무기 산화물층), 유기/무기 복합층 등에 의해 구성할 수 있다.

- [0172] 근적외선 흡수 입자 분산체에 대해서는 이미 설명하였기 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다. 또한, 근적외선 흡수 입자 분산체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0173] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0174] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재는, 예를 들어 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액을 사용하여, 투명 기재 상에, 근적외선 흡수 입자가 고체 매체에 분산된 근적외선 흡수 입자 분산체인 근적외선 흡수층을 형성함으로써 제조할 수 있다.
- [0175] 그래서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법은, 예를 들어 이하의 공정을 가질 수 있다.
- [0176] 투명 기재의 표면에, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액을 포함하는 도포액을 도포하는 도포 공정.
- [0177] 도포액 중의 액상 매체를 증발시킨 후, 근적외선 흡수층을 형성하는 근적외선 흡수층 형성 공정.
- [0178] 도포 공정에서 사용하는 도포액은, 예를 들어 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액에, 수지나, 금속 알콕시드 등의 고체 매체 또는 고체 매체 전구체를 첨가, 혼합하여 제작할 수 있다.
- [0179] 고체 매체 전구체는, 이미 설명한 대로 고체 매체의 모노머, 올리고머, 및 미경화이며 액상의 고체 매체 전구체에서 선택된 1종류 이상을 의미한다.
- [0180] 투명 기재 상에 코팅막인 근적외선 흡수층을 형성하면, 해당 근적외선 흡수층은, 근적외선 흡수 입자가 고체 매체에 분산되어 있는 상태가 된다. 이 때문에, 이러한 근적외선 흡수층이 근적외선 흡수 입자 분산체가 된다. 이와 같이, 투명 기재의 표면에 근적외선 흡수 입자 분산체를 마련함으로써, 근적외선 흡수 투명 기재를 제작할 수 있다.
- [0181] 고체 매체나 고체 매체 전구체에 대해서는, (1) 고체 매체 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 특성이나, (2) 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법에 있어서 설명하였기 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다.
- [0182] 투명 기재 상에 근적외선 흡수층을 마련하기 위해서, 투명 기재 상에 도포액을 도포하는 방법은, 투명 기재 표면에 도포액을 균일하게 도포할 수 있는 방법이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 스핀 코팅법, 스크린 인쇄, 롤 코팅법, 홀림 도포 등을 들 수 있다.
- [0183] 여기에서는, 고체 매체로서 자외선 경화 수지를 사용하고, 바 코팅법을 사용하여 도포액을 도포하고, 근적외선 흡수층을 형성하는 경우를 예로, 투명 기재 표면으로의 근적외선 흡수층의 제작 수순을 설명한다.
- [0184] 적당한 레벨링성을 갖도록 농도 및 첨가제를 적절히 조정한 도포액을, 근적외선 흡수층의 두께, 및 근적외선 흡수 입자의 함유량을 합목적으로 충족시킬 수 있는 바 번호의 와이어 바를 사용하여 투명 기재 상에 도포한다. 그리고, 도포액 중에 포함되는 액상 매체 등의 용매를 건조에 의해 제거한 후, 자외선을 조사하여 경화시킴으로써, 투명 기재 상에 근적외선 흡수층인 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0185] 도막의 건조 조건으로서, 각 성분, 용매의 종류나 사용 비율에 따라서도 다르지만, 통상에서는 60℃ 이상 140℃ 이하의 온도로 20초간 이상 10분간 이하 정도의 조건에서 실시할 수 있다. 자외선의 조사에는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 초고압 수은등 등의 자외선 노광기를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0186] 그 밖에도, 근적외선 흡수층의 형성의 전후 공정(전공정, 후공정)에 의해, 기재와 근적외선 흡수층의 밀착성, 코팅 시의 도막의 평활성, 유기 용매의 건조성 등을 조작할 수도 있다. 상기 전후 공정으로서, 예를 들어 기재의 표면 처리 공정, 프리베이킹(기재의 전가열) 공정, 포스트베이킹(기재의 후가열) 공정 등을 들 수 있고, 적절히 선택할 수 있다. 프리베이킹 공정이나 포스트베이킹 공정에서의 가열 온도는 80℃ 이상 200℃ 이하, 가열 시간은 30초간 이상 240초간 이하인 것이 바람직하다.
- [0187] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법은 상기 방법에 한정되지 않는다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법의 다른 구성으로서, 이하의 공정을 갖는 형태도 들 수 있다.
- [0188] 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액을 투명 기재의 표면에 도포하고, 건조시키는 근적외선 흡수 입자 분산액 도포, 건조 공정.
- [0189] 근적외선 흡수 입자 분산액을 도포한 면 상에, 수지나, 금속 알콕시드 등의 고체 매체나, 고체 매체 전구체를

사용한 결합제를 도포, 경화시키는 결합제 도포, 경화 공정.

- [0190] 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산액 도포, 건조 공정에 의해, 투명 기재의 표면에 근적외선 흡수 입자를 분산시킨 막이 형성된다. 또한, 근적외선 흡수 입자 분산액은, 이미 설명한 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법의 도포 공정에 대하여 설명한 것과 마찬가지로의 방법에 의해 도포할 수 있다.
- [0191] 그리고, 해당 근적외선 흡수 입자를 분산시킨 막 상에 결합제를 도포하고, 경화시킴으로써, 근적외선 흡수 입자 간에 경화된 결합제가 배치되어, 근적외선 흡수층을 형성할 수 있다.
- [0192] 근적외선 흡수 투명 기재는, 근적외선 흡수 입자 분산체의 표면에 추가로 코팅층을 가질 수도 있다. 즉, 다층막을 구비할 수도 있다.
- [0193] 코팅층은, 예를 들어 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 산화물의 코팅막으로 할 수 있다. 이 경우, 코팅층은, 예를 들어 근적외선 흡수층 상에, Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상을 포함하는 알콕시드, 및 당해 알콕시드의 부분 가수 분해 축중합물에서 선택된 1종류 이상을 함유하는 도포액(코팅액)을 도포한 후, 가열함으로써 형성할 수 있다.
- [0194] 코팅층을 마련함으로써, 코팅된 성분이, 제1 층인 근적외선 흡수 입자가 퇴적된 간극을 메워 성막되어 가시광의 굴절을 억제하기 때문에, 막의 헤이즈값이 보다 저감되어 가시광선 투과율을 향상시킬 수 있다. 또한, 근적외선 흡수 입자의 기재에 대한 결합성을 향상시킬 수 있다.
- [0195] 여기서, 근적외선 흡수 입자 단체, 혹은 근적외선 흡수 입자를 함유하는 막 상에, Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상을 포함하는 알콕시드나, 이들 부분 가수 분해 축중합물을 포함하는 코팅막을 형성하는 방법으로서, 성막 조작의 용이함이나 비용의 관점에서 도포법이 바람직하다.
- [0196] 상기 도포법에 사용하는 코팅액으로서, 물이나 알코올 등의 용매 중에, Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상을 포함하는 알콕시드나, 당해 알콕시드의 부분 가수 분해 축중합물을 1종류 이상 포함하는 것을 적합하게 사용할 수 있다. 상기 코팅액에 있어서의 상기 알콕시드 등의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 가열 후에 얻어지는 코팅 중의 산화물 환산으로 40질량% 이하가 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 산이나 알칼리를 첨가하여 pH 조정할 수도 있다.
- [0197] 당해 코팅액을, 근적외선 흡수 입자를 주성분으로 하는 막 상에, 제2층으로서 도포하여 가열함으로써, 코팅층인 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 산화물 피막을 용이하게 형성할 수 있다. 도포액에 사용하는 결합제 성분 또는 코팅액의 성분으로서, 오르가노실라잔 용액을 사용하는 것도 바람직하다.
- [0198] Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상의 금속 알콕시드, 및 그 가수 분해 중합물을 포함하는 근적외선 흡수 입자 분산액이나, 코팅액의 도포 후 기재 가열 온도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 기재 가열 온도는 100℃ 이상이 바람직하고, 근적외선 흡수 입자 분산액 등의 도포액 중의 용매의 비점 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0199] 이것은, 기재 가열 온도가 100℃ 이상이면, 도막 중에 포함되는 금속 알콕시드 또는 당해 금속 알콕시드의 가수 분해 중합물의 중합 반응이 완결될 수 있기 때문이다. 또한, 기재 가열 온도가 100℃ 이상이면, 용매인 물이나 유기 용매가 막 중에 잔류하는 경우가 거의 없으므로, 가열 후의 막에 있어서, 이들 용매가 가시광선 투과율 저감의 원인이 되지 않기 때문이다.
- [0200] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의, 투명 기재 상에 있어서의 근적외선 흡수층의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 실용상은 10 μ m 이하인 것이 바람직하고, 6 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 이것은 근적외선 흡수층의 두께가 10 μ m 이하이면, 충분한 연필 경도를 발휘하여 내찰과성을 갖는 것에 더하여, 근적외선 흡수층에 있어서의 용매의 휘산 및 결합제의 경화 시에, 기재 필름의 휨 발생 등의 공정 이상 발생을 회피할 수 있기 때문이다.
- [0201] **실시예**
- [0202] 이하, 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명이 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0203] 여기에서 먼저 이하의 실시예, 비교예에 있어서의 평가 방법에 대하여 설명한다.
- [0204] (X선 회절 측정)
- [0205] X선 회절 측정은 Spectris사의 X'Pert-PRO/MPD 장치로 Cu-K α 선을 사용하여 분말 XRD 측정함으로써 실시하였다.

- [0206] 표준 샘플(NIST640e)에서 회절각을 교정하고 나서 측정을 행하였다. 그리고, 얻어진 XRD 회절 패턴에 대하여 상동정을 행하였다.
- [0207] (근적외선 흡수 입자 분산액의 광학 특성)
- [0208] 근적외선 흡수 입자 분산액의 가시광선 투과율(VLT), 및 일사 투과율(ST)은, ISO 9050(2003) 및 JIS R 3106(2019)에 준거하여 측정을 행하였다. 구체적으로는, 히다치 세이사꾸쇼(주)제의 분광 광도계 U-4100을 사용하여 투과율을 측정하고, 태양광의 스펙트럼에 따른 계수를 곱하여 산출하였다. 투과율의 측정 시에는 파장 300nm 이상 2100nm 이하의 범위에 대해서, 5nm 간격으로 측정을 행하였다. VLT가 80% 부근이 되도록 근적외선 흡수 입자 분산액의 농도를 조정하였다. $L^*a^*b^*$ 색지수는, JIS Z 8701(1999)에 준거하여, D65 표준 광원, 광원 각도 10° 에 대한 3 자극값 X, Y, Z를 산출하고, 3 자극값으로부터 JIS Z 8729(2004)에 준거하여 구하였다.
- [0209] [실시에 1]
- [0210] 탄산세슘(Cs_2CO_3)과 3산화텅스텐(WO_3)을 물질량비로 $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{WO}_3=1:20$ 의 비율이 되도록 칭량, 혼합, 혼련하여 원료 혼합물을 조제하였다(혼합 공정). 즉, 표 1의 출발 원료의 혼합 조성의 란에 나타난 바와 같이, 원료 혼합물 중의 세슘과 텅스텐의 물질량의 비인 Cs/W는 0.1이 된다.
- [0211] 이어서, 얻어진 혼련물인 원료 혼합물을 카본 보트에 넣고, 3% H_2 -97% Ar의 환원성 기체의 기류 중, 관상로에서 550℃로 2시간 가열하였다(환원 결정화 공정). 또한, 3% H_2 -97% Ar이란, 3체적%의 H_2 와, 잔부가 Ar를 포함하는 환원성 기체(혼합 기체)인 것을 의미한다.
- [0212] 환원 결정화 공정 후 서행하여 감색의 분말 A를 얻었다.
- [0213] 얻어진 분말 A의 X선 분말 회절 패턴은, 도 5에 도시한 바와 같이, 많은 상을 포함하는 혼합 패턴을 나타냈다. 도 5에 있어서는, 일련의 실시예에서 동정된 대표적인 상인 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$, $\text{WO}_{2.90}(\text{WO}_{2.9})$, WO_3 , $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ 의 ICDD 프로파일을 나타내 있다.
- [0214] 표 2의 XRD 동정상의 란에 나타내는 바와 같이, 실시예 1에서는, 확실하게 존재한다고 간주되는 상은 많을 쪽부터 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$, $\text{WO}_{2.9}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$, $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$ 이었다. 출발 원료인 원료 혼합물에 있어서의 조성 Cs/W=0.1에서는 육방정 텅스텐 브론즈를 형성하기 위해서는 Cs양이 충분하지 않았기 때문에, Cs 함유상과 3산화텅스텐상으로 분리되었지만, 평형화에는 열처리 온도와 시간이 충분하지 않았기 때문에 많은 상이 생성되었다. 그러나 주상은 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 의 HTB와, $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$ 의 3산화텅스텐이며, ITB로 확인되었다.
- [0215] SEM-EDX로 분말 A의 조성 분석을 행한 결과, 표 1의 SEM-EDX 원자비의 란에 나타내는 바와 같이, Cs/W=0.10, O/W=2.80이 얻어졌다. O/W가 3 미만인 점에서, 분말 A의 산소는 결손되어 있다고 생각된다.
- [0216] 다음에 TEM 관찰을 행한 바, Cs 및 W 함유 입자와 W 함유 Cs 비함유 입자가 관찰되었다. Cs 및 W 함유 입자를 고배율로 관찰한 바, 육방정의 프리즘면에서 접합한 많은 밴드상의 결합이 관찰되었다. 원자상에 의해 한쪽이 단사정 WO_3 , 다른 쪽이 육방정 $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ 으로 동정되었다. 1 결정립 중에 HTB상과 산화텅스텐상이 밴드상으로 동거하고 있으며, ITB인 것을 확인할 수 있었다. 즉, 얻어진 근적외선 흡수 입자는, 산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이하의 실시예 2 내지 실시예 10에 있어서도 마찬가지로 얻어진 근적외선 흡수 입자는, 산화텅스텐과 육방정 텅스텐 브론즈가 밴드상으로 혼재한 인터그로스 텅스텐 브론즈 결정을 포함하는 것을 확인하고 있다.
- [0217] (근적외선 흡수 입자 분산액)
- [0218] 실시예 1에서 제작한 근적외선 흡수 입자인 분말 A를 20질량%와, 관능기로서 아민을 함유하는 기를 갖는 아크릴계 고분자 분산제(이하 「분산제 a」라고 약칭함) 10질량%와, 용매인 액상 매체로서 메틸이소부틸케톤(MIBK) 70질량%를 칭량하였다. 칭량한 이들 재료를 0.3mm 직경의 실리카 비즈와 함께 유리 용기에 넣고, 페인트 셰이커를 사용하여, 5시간 분산·분쇄하여, 분산액 A를 얻었다.
- [0219] 여기서, 분산액 A 내에 있어서의 근적외선 흡수 입자의 평균 입경(동적 광산란법에 기초하는 입경 측정 장치인 오즈카 텐시 가부시키키가이샤제 ELS-8000으로 측정되는 분산 입경)을 측정하면, 33.4nm였다. 상기 평균 입경은 표 2의 평균 입경의 란에 나타내고 있다.

- [0220] 이 분산액 A를 MIBK로 희석하여 농도 0.05wt%로 하여 광로 길이 10mm의 투명 셀에 넣고, 히타치 하이테크사의 U-4100 분광 광도계로 투과율을 측정하였다. 프로파일을 도 9에 나타낸다. 600nm 부근에서 WO_{3-y} 의 흡수에 의한 저조가 보이고, 400nm 내지 500nm의 블루 파장의 투과가 강조되는 프로파일로 되어 있다.
- [0221] 가시광선 투과율(VLT)과 일사 투과율(ST)은 각각 VLT=80.0%, ST=60.8%로 측정되고, 가시광에서 투명하고, 또한 근적외선 흡수 효과를 갖는 것을 알았다. 색지수는 $L^*=91.9$, $a^*=-4.0$, $b^*=-3.6$ 이 되고, 블루색이 강한 색조인 것을 확인할 수 있었다. 이들 분광 특성은 표 2의 분광 특성의 란에 정리하여 나타내고 있다.
- [0222] [실시예 2]
- [0223] 혼합 공정에 있어서, 탄산세슘과 3산화텅스텐을 혼합할 때, 물질량비가 3:40이 되도록 칭량, 혼합한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 검색의 분말 B를 얻었다.
- [0224] 얻어진 분말 B의 X선 분말 회절 패턴은, 도 5에 도시한 바와 같이, 많은 상을 포함하는 혼합 패턴을 나타냈다. 표 2의 XRD 동정상의 란에 나타내는 바와 같이, 확실하게 존재한다고 간주되는 상은 많은 쪽부터 $Cs_{0.20}WO_3$, $W_{19}O_{55}$, $WO_{2.9}$, $Cs_4W_{11}O_{35}$, $Cs_6W_{11}O_{36}$, $CsW_{1.6}O_6$ 이었다.
- [0225] SEM-EDX로 분말 B의 조성 분석을 행한 결과, Cs/W=0.14, O/W=2.79가 얻어졌다. 분말 B의 산소는 결손되어 있는 것을 알았다.
- [0226] 또한, 분말 B를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 10에 나타낸다.
- [0227] [실시예 3]
- [0228] 혼합 공정에 있어서, 탄산세슘과 3산화텅스텐을 혼합할 때, 물질량비가 1:10이 되도록 칭량, 혼합한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 검색의 분말 C를 얻었다.
- [0229] 얻어진 분말 C의 X선 분말 회절 패턴은, 도 5에 도시한 바와 같이, 많은 상을 포함하는 혼합 패턴을 나타냈다. 표 2의 XRD 동정상의 란에 나타내는 바와 같이, 확실하게 존재한다고 간주되는 상은 많은 쪽부터 $Cs_{0.20}WO_3$, $WO_{2.9}$, $Cs_4W_{11}O_{35}$ 이며, 이들이 혼재하는 패턴을 나타냈다.
- [0230] SEM-EDX로 분말 C의 조성 분석을 행한 결과, Cs/W=0.19, O/W=2.82가 얻어졌다. 분말 C의 산소는 결손되어 있는 것을 알았다.
- [0231] 또한, 분말 C를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 11에 나타낸다.
- [0232] [실시예 4]
- [0233] 실시예 1에서 얻은 분말 A를, 카본 보트에 얇게 평평하게 깔아, 관상으로 내에 배치하고, 대기 25체적%를 포함하는 Ar 혼합 분위기, 즉 25% Air-75% Ar의 분위기 중에서 실온으로부터 400℃까지 가열하였다(산화 공정). 또한, 산화 공정에서의 분위기 중의 산소 함유 비율은, 5.25체적%가 된다.
- [0234] 400℃에서 온도를 10min 유지한 후, 실온까지 서랭하여, 분말 D를 추출하였다. 추출한 분말 D의 색조는 회청색이었다.
- [0235] 얻어진 분말 D의 X선 분말 회절 패턴은, 도 5, 표 2에 나타내는 바와 같이, 많은 쪽부터 $Cs_{0.20}WO_3$, WO_3 , $Cs_{0.287}W_{0.95}O_3$ 이 혼재하는 패턴을 나타냈다. 실시예 1, 실시예 2의 경우와는 달리, $W_{19}O_{55}$ 상이 없어지고 WO_3 상이 출현하였다.
- [0236] SEM-EDX로 분말 D의 조성 분석을 행한 결과, Cs/W=0.10, O/W=2.98이 얻어졌다. 400℃에서의 산화 공정에 의해, 분말 D의 산소는 거의 결손되지 않은 것을 알았다.
- [0237] 다음에 TEM 관찰을 행한 바, Cs 및 W를 함유하는 입자와, W를 함유하고 Cs를 비함유의 입자가 관찰되었다. Cs 및 W를 함유하는 입자를 고배율로 관찰한 바, 육방정의 프리즘면을 접합 계면으로 하는 많은 밴드상의 결함이 관찰되었다. 원자상에 의해 한쪽이 단사정 WO_3 , 다른 쪽이 육방정 $Cs_{0.2}WO_3$ 으로 동정되었다. 1 결정립 중에 HTB상과 산화텅스텐상이 밴드상으로 동거하고 있으며, ITB인 것을 확인할 수 있었다.

- [0238] 또한, 분말 D를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 9에 나타낸다.
- [0239] 도 9에 의하면, 본 실시예에서 제작한 적외선 흡수 입자는, 400nm 내지 500nm의 블루 파장의 투과가 억제되고, 600nm 내지 700nm의 녹색 내지 적색 파장의 투과율이 증가한 색적으로 밸런스가 잡힌 프로파일로 되어 있다. 이것은, WO_{3-y} 가 WO_3 으로 산화된 효과라고 생각된다. 가시광선 투과율(VLT)과 일사 투과율(ST)은 각각 $VLT=80.0\%$, $ST=53.7\%$ 로 측정되고, 가시광에서 투명하고, 또한 근적외선 흡수 효과를 갖는 것을 알았다. 색지수는 $L^*=91.6$, $a^*=-2.7$, $b^*=6.2$ 가 되고, b^* 이 플러스이며 블루색이 약하며 중성색에 가까운 색조이다. 거의 푸른 빛이 느껴지지 않는 막인 것을 알았다.
- [0240] [실시예 5, 실시예 6]
- [0241] 실시예 2, 실시예 3에서 얻은 분말 B, 분말 C를, 실시예 4와 마찬가지로의 조건의 산화 공정에 제공하여, 분말 E, 분말 F를 얻었다. X선 분말 회절의 동정 결과, 및 SEM-EDX 조성 분석 결과를 표 1, 표 2에 나타낸다. 얻어진 분말 E, 분말 F의 X선 분말 회절 패턴은, 도 5에 도시한 바와 같이, WO_{3-y} 는 없어지고 WO_3 이 되었다. 또한, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6의 순으로 Cs양이 증가함과 함께, WO_3 의 상대량은 저하되고, $Cs_{0.2}WO_3$ 이외의 Cs 산화물은 감소되고, 실시예 6에서는 $Cs_{0.2}WO_3$ 과 WO_3 만으로 되었다.
- [0242] 또한, 분말 E, 분말 F를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 10, 도 11에 나타낸다.
- [0243] [실시예 7 내지 실시예 10]
- [0244] 실시예 7, 9, 10은 실시예 1에서 얻은 분말 A를, 실시예 8은 실시예 2에서 얻은 분말 B를, 각각 표 1에 나타내는 산화 공정의 조건에서 산화 처리를 행하여 분말 G 내지 분말 J를 얻었다. X선 분말 회절의 동정 결과, SEM-EDX 조성 분석 결과를 표 1, 표 2에 나타낸다.
- [0245] 실시예 9에서 얻어진 분말 I를 STEM의 HAADF(환상 고각도 산란 암시야) 모드에서 원자상 관찰하였다. 도 6에 나타내는 바와 같이, 이 시료는 1 입자 중에 명확한 직선적 경계에서 나뉜 2상이 공존하여 존재하는 ITB가 관찰되었다. 도 7a의 영역 71로부터 찍힌 제한 시야 전자 회절상을 도 7b에 나타낸다. 도 7b에 의하면, 단사정의 $[100]_M$ 정대축 패턴과 육방정의 $[001]_H$ 정대축 패턴의 중첩으로 해석되었다. 도 6의 영역 A, 영역 B의 원자상을 고속 푸리에 변환하면, 각각 도 8a, 도 8b와 같은 패턴이 얻어졌다. 도 8a, 도 8b는 각각 $[100]_M$ 및 $[001]_H$ 정대축 패턴을 나타내고 있다. 따라서 영역 A, 영역 B가 각각 순수한 단사정 WO_3 , 육방정 $Cs_{0.20}WO_3$ 인 것이 확인되었다. 상기 양쪽 결정에 걸쳐 있는 넓은 영역의 원자상을 고속 푸리에 변환하면 도 8c가 얻어지고, 실제로 입자 전체로부터 얻어진 제한 시야 전자 회절상과 동일한 패턴의 회절상인 것이 확인된다. 또한 이들 양쪽 정대축 패턴의 겹침을 나타내는 회절상으로부터, 양쪽 결정의 접합면은 $(220)_H/(002)_M$ 인 것을 알았다.
- [0246] 또한, 분말 G 내지 분말 K를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 12, 도 13에 나타낸다.
- [0247] [비교예 1]
- [0248] 실시예 1에서 얻은 분말 A를, 카본 보트에 얇게 평평하게 깔아, 관상로 내에 배치하고, 대기 중에서 실온으로부터 600°C 까지 가열하였다(산화 공정). 600°C 에서 온도를 1h 유지한 후, 실온까지 서랭하여, 분말 i를 취출하였다. 취출한 분말 i의 색조는 황색이었다.
- [0249] 얻어진 분말 i의 X선 분말 회절 패턴은, $Cs_{0.20}WO_3$ 과 WO_3 이 혼재하는 패턴을 나타냈다.
- [0250] SEM-EDX로 분말 i의 조성 분석을 행한 결과, $Cs/W=0.10$, $O/W=3.00$ 이 얻어졌다. 600°C 에서의 산화 공정에 의해, 분말 i의 산소는 결손되지 않은 것을 알았다.
- [0251] 또한, 분말 i를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 9에 나타낸다. 또한, 분산액 i의 광학 특성은 각각 $VLT=80.1\%$, $ST=83.1\%$ 가 얻어지고, 적외선의 흡수 효과는 거의 없는 것을 알았다.
- [0252] [비교예 2]

- [0253] 실시예 2에서 얻은 분말 B를 카본 보트에 얇게 평평하게 깔아, 관상로 내에 배치하고, 대기 중에서 실온으로부터 600℃까지 가열하였다(산화 공정). 600℃에서 온도를 30분 유지한 후, 실온까지 서랭하여, 분말 ii를 취출하였다. 취출한 분말 ii의 색조는 황색이었다.
- [0254] 얻어진 분말 ii의 X선 분말 회절 패턴은, $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 과 WO_3 이 혼재하는 패턴을 나타냈다.
- [0255] SEM-EDX로 분말 ii의 조성 분석을 행한 결과, $\text{Cs}/\text{W}=0.15$, $\text{O}/\text{W}=3.00$ 이 얻어졌다. 600℃에서의 산화 공정에 의해, 분말 ii의 산소는 결손되지 않은 것을 알았다.
- [0256] 또한, 분말 ii를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 10에 나타낸다.
- [0257] [비교예 3]
- [0258] 실시예 3에서 얻은 분말 C를 카본 보트에 얇게 평평하게 깔아, 관상로 내에 배치하고, 대기 중에서 실온으로부터 550℃까지 가열하고, 550℃에서 온도를 30분 유지하였다(산화 공정). 그 후, 실온까지 서랭하여, 분말 iii를 취출하였다. 취출한 분말 iii의 색조는 황색이었다.
- [0259] 얻어진 분말 iii의 X선 분말 회절 패턴은, $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 과 WO_3 이 혼재하는 패턴을 나타냈다.
- [0260] SEM-EDX로 분말 iii의 조성 분석을 행한 결과, $\text{Cs}/\text{W}=0.19$, $\text{O}/\text{W}=3.00$ 이 얻어졌다. 550℃에서의 산화 공정에 의해, 분말 iii의 산소는 결손되지 않은 것을 알았다.
- [0261] 또한, 분말 iii를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 11에 나타낸다.
- [0262] [비교예 4]
- [0263] 실시예 1에서 얻은 분말 A 카본 보트에 얇게 평평하게 깔아, 관상로 내에 배치하고, 대기 25체적%를 포함하는 Ar 혼합 분위기에서 실온으로부터 600℃까지 가열하고, 600℃에서 온도를 10분 유지하였다(산화 공정). 그 후, 실온까지 서랭하여, 분말 iv를 취출하였다. 취출한 분말 iv의 색조는 황색이었다.
- [0264] 얻어진 분말 iv의 X선 분말 회절 패턴은, $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 과 WO_3 이 혼재하는 패턴을 나타냈다.
- [0265] SEM-EDX로 분말 iv의 조성 분석을 행한 결과, $\text{Cs}/\text{W}=0.10$, $\text{O}/\text{W}=3.00$ 이 얻어졌다. 600℃에서의 산화 공정에 의해, 분말 iv의 산소는 결손되지 않은 것을 알았다.
- [0266] 또한, 분말 iv를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 근적외선 흡수 입자 분산액을 조제하여, 평가하였다. 평가 결과를 표 2, 도 13에 나타낸다.

[0267] [표 1]

	출발 원료의 혼합 조성(원자비)			환원 결정화 공정		산화 공정		분말	SEM-EDX 원자비	
	Cs	W	O	온도 °C/ 시간 hr	기류	온도 °C/ 시간 min	분위기		Cs/W	O/W
실시예 1	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	없음	없음	A	0.10	2.80
실시예 2	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	없음	없음	B	0.14	2.79
실시예 3	2	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	없음	없음	C	0.19	2.82
실시예 4	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/10	25%Air- 75%Ar	D	0.10	2.98
실시예 5	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/10	25%Air- 75%Ar	E	0.14	2.97
실시예 6	2	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/10	25%Air- 75%Ar	F	0.19	2.94
실시예 7	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	350/30	25%Air- 75%Ar	G	0.10	2.87
실시예 8	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	350/30	25%Air- 75%Ar	H	0.14	2.85
실시예 9	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/20	25%Air- 75%Ar	I	0.09	2.97
실시예 10	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	375/30	25%Air- 75%Ar	J	0.10	2.89
비교예 1	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	600/60	100%Air	i	0.10	3.00
비교예 2	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	600/30	100%Air	ii	0.15	3.00
비교예 3	2	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	550/30	100%Air	iii	0.19	3.00
비교예 4	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	600/10	25%Air- 75%Ar	iv	0.10	3.00

[0268]

[0269] [표 2]

	XRD 동정 상	평균 입경 (nm)	분광 특성				
			L*	a*	b*	VLT (%)	ST (%)
실시예 1	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$, $\text{WO}_{2.9}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$, $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$	33.4	91.9	-4.0	-3.6	80.0	60.8
실시예 2	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$, $\text{WO}_{2.9}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$, $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$	35.3	91.9	-4.0	-3.3	80.0	57.9
실시예 3	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, $\text{WO}_{2.9}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$	33.7	91.8	-4.2	-1.8	80.1	50.8
실시예 4	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3 , $\text{Cs}_{0.287}\text{W}_{0.95}\text{O}_3$	28.6	91.6	-2.7	6.2	80.0	53.7
실시예 5	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3 , $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$, $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$	30.1	91.6	-3.1	5.0	80.0	50.7
실시예 6	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	29.4	91.7	-3.9	2.6	80.0	49.1
실시예 7	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3 , $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$	26.8	91.7	-3.7	0.5	80.0	56.8
실시예 8	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3 , $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$, $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$	29.2	91.8	-4.0	0.0	80.0	52.5
실시예 9	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	36.0	91.6	-2.6	6.2	80.0	53.6
실시예 10	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3 , $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$	31.1	91.6	-2.9	5.0	80.0	53.8
비교예 1	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	35.2	91.4	0.2	11.9	80.1	83.1
비교예 2	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	33.5	91.4	0.2	11.8	80.1	83.9
비교예 3	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	30.7	91.4	0.4	10.7	80.1	84.2
비교예 4	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	28.8	91.4	0.0	11.5	80.0	79.7

[0270]

[0271] 본 출원은, 2022년 1월 26일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원 제2022-010415호에 기초하는 우선권을 주장하는 것이며, 일본 특허 출원 제2022-010415호의 전체 내용을 본 국제 출원에 원용한다.

부호의 설명

[0272]

10: 근적외선 흡수 입자 분산액

11, 21: 근적외선 흡수 입자

12: 액상 매체

20, 31: 근적외선 흡수 입자 분산체

22: 고체 매체

30: 근적외선 흡수 적층체

321, 322, 41: 투명 기재

40: 근적외선 흡수 투명 기재

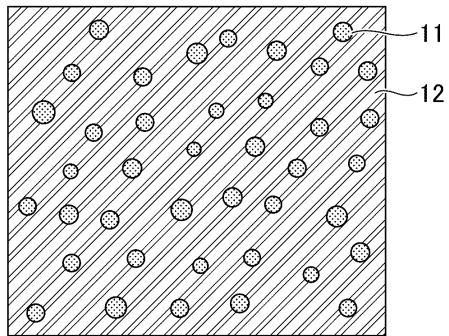
41A: 한쪽 면

42: 근적외선 흡수층

도면

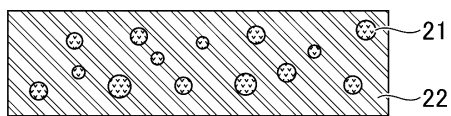
도면1

10



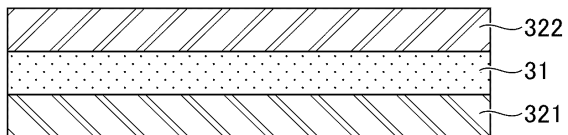
도면2

20



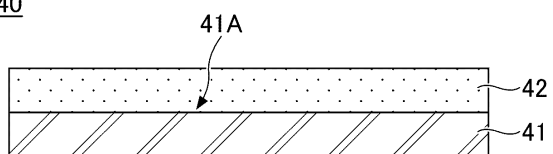
도면3

30

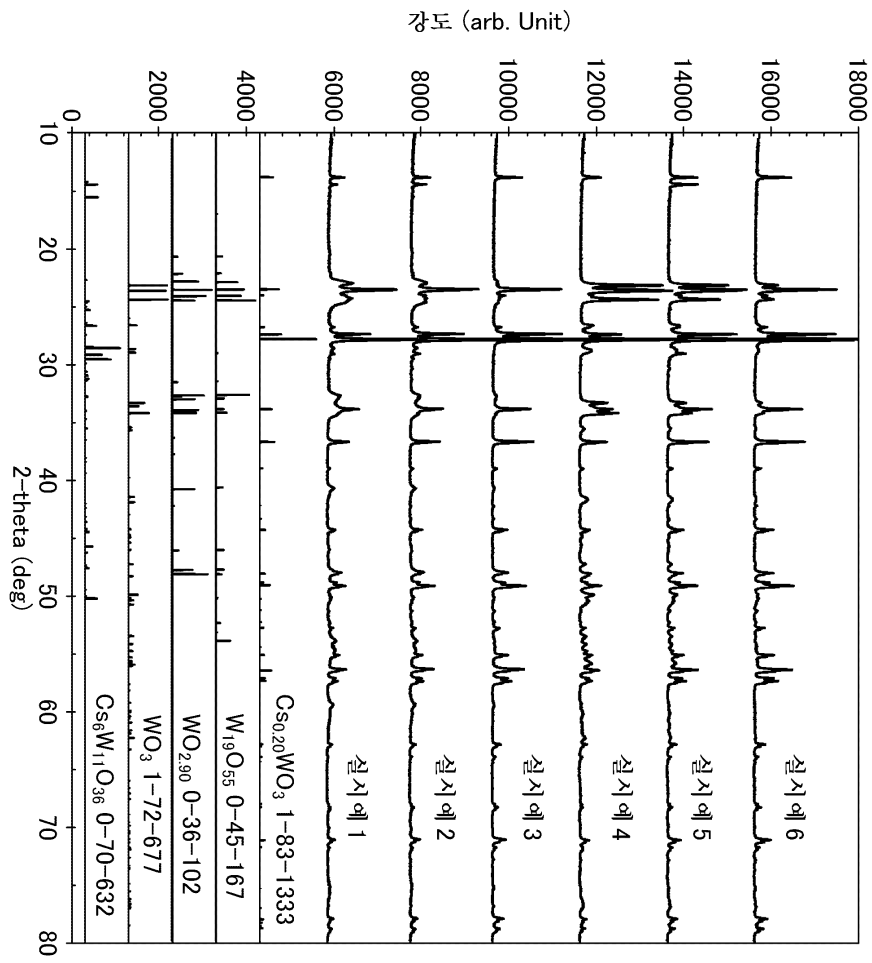


도면4

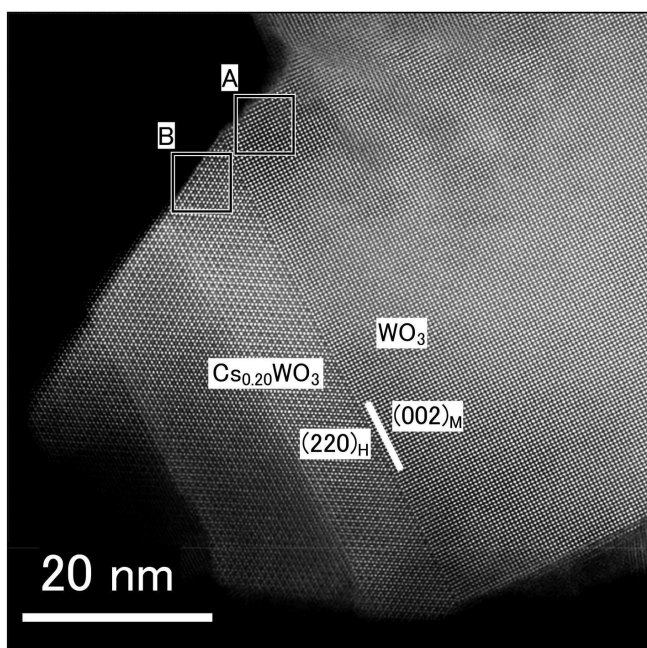
40



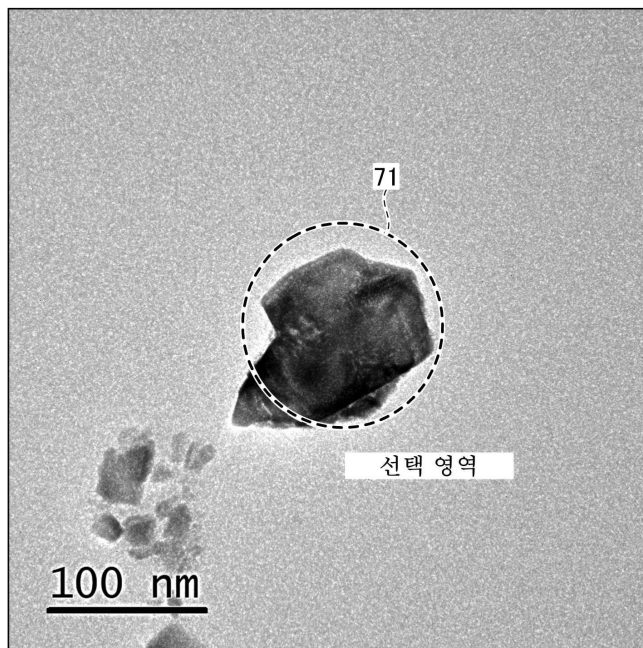
도면5



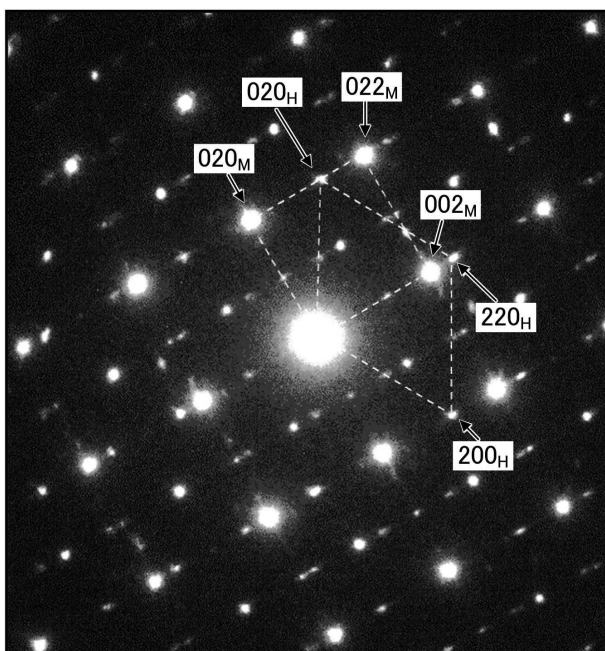
도면6



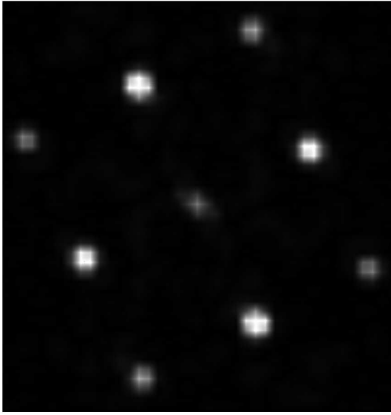
도면7a



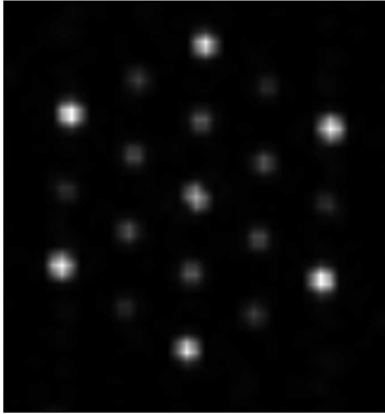
도면7b



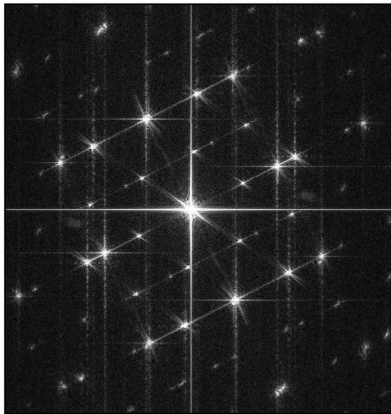
도면8a



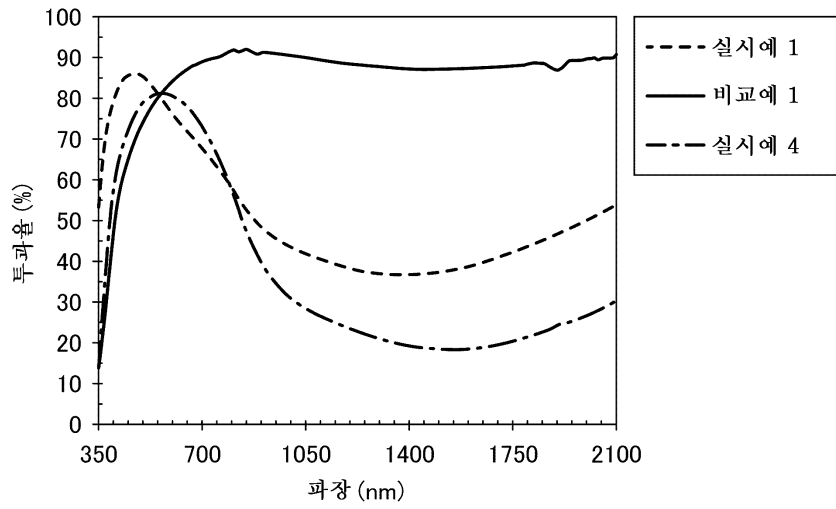
도면8b



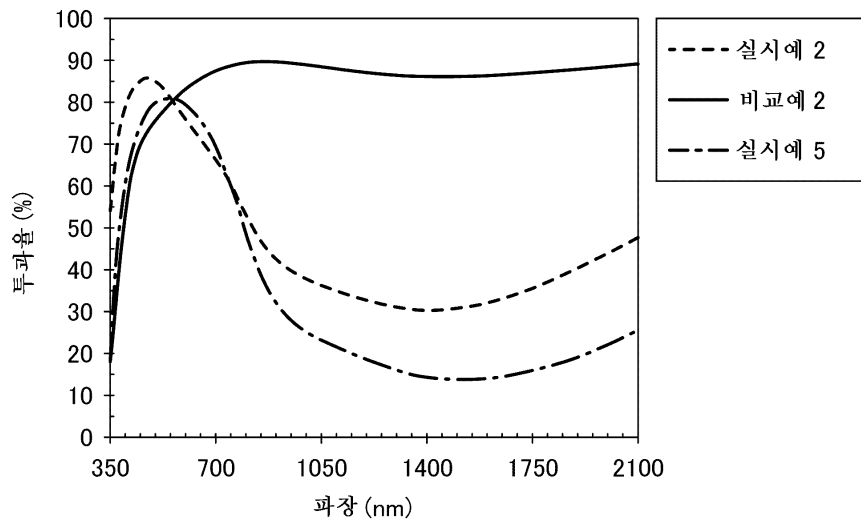
도면8c



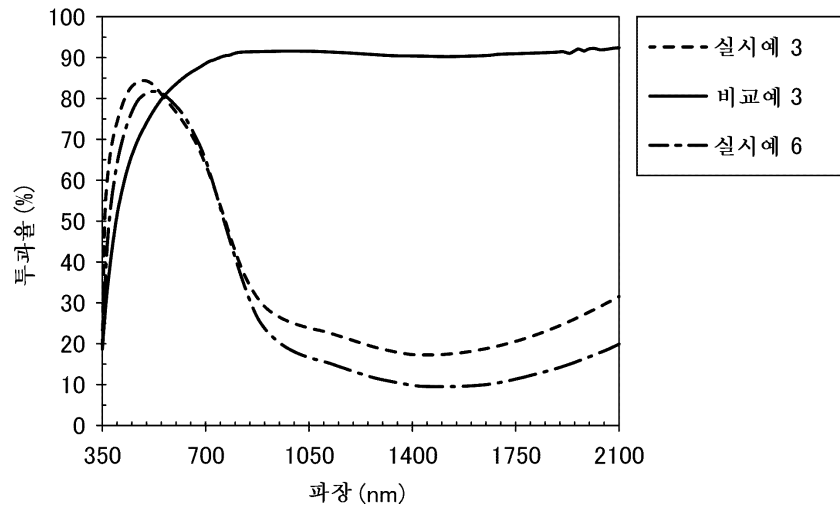
도면9



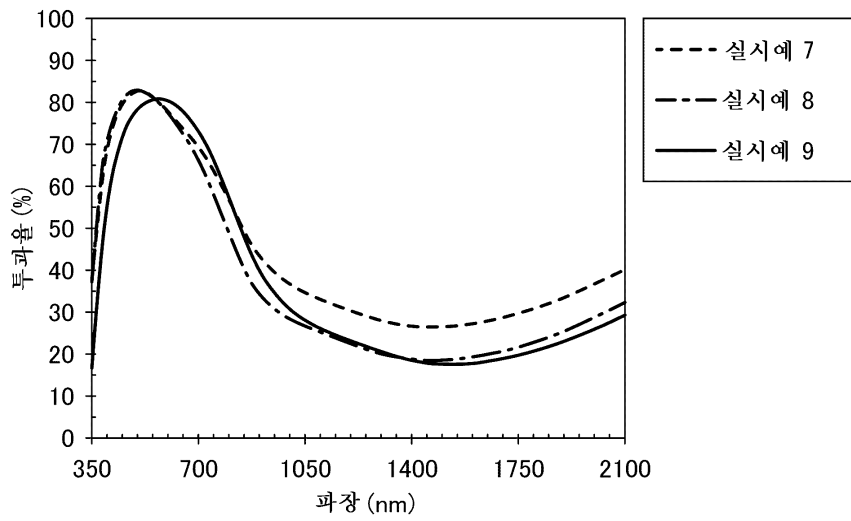
도면10



도면11



도면12



도면13

