201920407

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201920407 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107132716 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl.： *C08K3/38 (2006.01)* *C08K7/00 (2006.01)*
C08J3/00 (2006.01) *C09D5/32 (2006.01)*

(30)優先權：2017/09/15 日本 2017-177883

(71)申請人：日商住友金屬礦山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：足立健治 ADACHI, KENJI (JP) ；吉尾里司 YOSHIO, SATOSHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 69 頁

(54)名稱

日照遮蔽微粒子分散體及其製造方法、含有日照遮蔽微粒子之母料及使用其之日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體

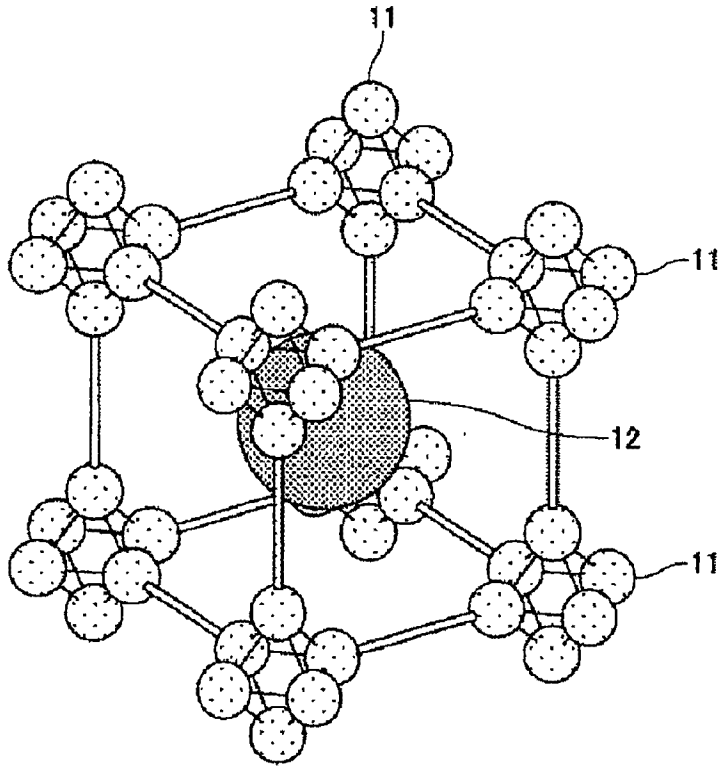
SOLAR-RADIATION SHIELDING FINE PARTICLE DISPERSION BODY AND PRODUCTION METHOD THEREOF, MASTERBATCH CONTAINING SOLAR-RADIATION SHIELDING FINE PARTICLES, SOLAR-RADIATION SHIELDING RESIN MOLDED BODY USING THE SAME, SOLAR-RADIATION SHIELDING RESIN LAMINATION BODY

(57)摘要

本發明之課題在於提供含有可見光穿透性高、同時具有優越之熱射線遮蔽效果與穩定之耐候性的日照遮蔽微粒子與熱可塑性樹脂的日照遮蔽微粒子分散體，以及含有日照遮蔽微粒子之母料，以及使用其成形為既定形狀之日照遮蔽樹脂成形體，以及使上述日照遮蔽樹脂成形體積層於其他透明成形體的日照遮蔽樹脂積層體。 本發明之解決手段為一種日照遮蔽微粒子分散體，其係使選自有機溶劑、可塑劑之至少 1 種與日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成的粉末狀之日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而成的日照遮蔽微粒子分散體；其特徵為，上述日照遮蔽微粒子係含有一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 所示之鈣鑭硼化物微粒子者，上述一般式中之 x 值係 $0.001 \leqq x \leqq 0.800$，且 m 值係 $5.0 \leqq m < 6.3$，平均分散粒徑為 1nm 以上且 800nm 以下；且上述鈣鑭硼化物微粒子之形狀為既定形狀。

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

11・・・硼原子

12・・・元素 M

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

日照遮蔽微粒子分散體及其製造方法、含有日照遮蔽微粒子之母料及使用其之日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體
Solar-radiation shielding fine particle dispersion body and production method thereof, masterbatch containing solar-radiation shielding fine particles, solar-radiation shielding resin molded body using the same, solar-radiation shielding resin lamination body

【技術領域】

【0001】本發明係關於含有日照遮蔽微粒子及熱可塑性樹脂之日照遮蔽微粒子分散體及其製造方法、含有日照遮蔽微粒子之母料及使用其而成形為既定形狀之、可應用於車輛、大樓、一般住宅等之窗材及拱廊、圓頂之屋頂材等的日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體。

【先前技術】

【0002】各種建築物或車輛之窗、門等開口部分，係為了接收太陽光線而由透明之玻璃板或樹脂板所構成。然而，太陽光線中除了可見光之外尚含有紫外線或紅外線，尤其是紅外線中，將波長800~2500nm 之近紅外線稱為熱射線，係由開口部分進入而使室內溫度上升的原因。

【0003】因此近年來，於各種建築物或車輛之窗材等相關技術領域中，針對可充分接收可見光線同時遮蔽熱射線、維持亮度同時抑制室內溫度上升的日照遮蔽材進行研討，並提案各種手段。

【0004】作為對丙烯酸板或聚碳酸酯板等透明之樹脂基材賦予遮蔽日照之效果的手段，本案申請人著眼於多量地保持自由電子

作為具日照遮蔽效果成分的六硼化物微粒子。而且於專利文獻 1 中，揭示一種日照遮蔽樹脂片材，其於聚碳酸酯樹脂或丙烯酸系樹脂中分散六硼化物微粒子，或分散著六硼化物微粒子與 ITO 微粒子及/或 ATO 微粒子。

【0005】單獨應用了六硼化物微粒子、或應用了六硼化物微粒子與 ITO 微粒子及/或 ATO 微粒子的日照遮蔽樹脂片材的光學特性，係於可見光區域具有可見光穿透率之極大，同時發現其於近紅外線區域表現強吸收而具有日照穿透率之極小。其結果，改善成可見光穿透率為 70%以上且日照穿透率為 50%左右。

【0006】又，本案申請人於專利文獻 2 中，揭示應用使六硼化物微粒子分散於丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醚碸樹脂、氟系樹脂、聚烯烴樹脂及聚酯樹脂等熱可塑性樹脂中之含熱射線遮蔽成分的母料。其結果，不需使用高成本之物理成膜法或複雜步驟，即可提供具有熱射線遮蔽機能且於可見光區域具有高穿透性能的熱射線遮蔽透明樹脂成形體及熱射線遮蔽透明積層體。再者，其揭示了藉由使用了利用選自矽烷化合物、鈦化合物、氧化鋯化合物之至少 1 種進行了表面處理之硼化物微粒子的含熱射線遮蔽成分的母料，可具有更加改善耐水性的效果。

【0007】再者，本案申請人思及，在將六硼化物粒子混合至熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、彈性體、纖維等原料中時，或作為塗佈劑、密封劑等塗佈至光學構件用途等之基板、薄膜等而使用時，使耐水性、分散性、透明性、紅外線遮蔽性、尤其是長期穩定之耐水性提升。而且，專利文獻 3 揭示了將六硼化物粒子之粒子表面藉

由含有由矽氧烷寡聚物與含胺基之有機矽化合物所構成之反應物的聚矽氧系撥水處理劑進行被覆，使該被覆六硼化物粒子分散於媒介中，而用於製造各種光學構件或薄膜等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-327717 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-59875 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 4539824 號公報

[非專利文獻]

【0009】

[非專利文獻 1]Satoshi Yoshio, Koichiro Maki and Kenji Adachi, "Optical properties of group-3 metal hexaboride nanoparticles by first-principles calculations", J. Chem. Phys., Vol.144, 234702 (2016)

[非專利文獻 2]K. Machida and K. Adachi, "Particle shape inhomogeneity and plasmon band broadening of solar-control LaB6 nanoparticles", J. Appl. Phys., 118, 013103 (2015)

[非專利文獻 3]西川洋，陶瓷，22 卷、1987、pp40-45

[非專利文獻 4]土井，粉體與工業，21(5)1989

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0010】然而，根據本案發明人等之檢討，對日照遮蔽透明樹脂成形體係要求更高的日照遮蔽特性，且闡明了六硼化物微粒子所具有之綠色著色亦為困難點之一。而且，例如專利文獻 2 之日照遮

蔽片材、熱射線遮蔽透明樹脂成形體及熱射線遮蔽透明積層體尚有改善空間。

再者，例如，亦發現了有時難以使專利文獻 3 之被覆六硼化物粒子均勻分散於配合光學構件或薄膜之用途而使用的各種媒介中。進而，亦發現了為了得到被覆效果，必須充分確保被覆膜厚，而有使用該被覆六硼化物粒子之光學構件或薄膜之可見光穿透性降低等問題。

【0011】本發明係著眼於此種問題而完成者，其課題在於提供含有可見光穿透性高、同時具有優越之熱射線遮蔽效果與穩定之耐候性的日照遮蔽微粒子與熱可塑性樹脂的日照遮蔽微粒子分散體及其製造方法，以及含有日照遮蔽微粒子之母料，以及使用其成形為既定形狀之日照遮蔽樹脂成形體，以及使上述日照遮蔽樹脂成形體積層於其他透明成形體的日照遮蔽樹脂積層體。

(解決問題之技術手段)

【0012】本案發明人等為了解決上述課題而潛心研究。然後發現了一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$(其中，$0.001 \leqq x \leqq 0.800$，$5.0 \leqq m < 6.3$)所示之鈣鑭硼化物微粒子，具有既定形狀之微粒子係具有強熱射線吸收作用，同時具有寬廣之可見光穿透性及穩定之耐候性，遂完成本發明。

【0013】亦即，用於解決上述課題之第 1 發明為，

一種日照遮蔽微粒子分散體，其係使選自有機溶劑、可塑劑之至少 1 種與日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成的粉末狀之日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而

成的日照遮蔽微粒子分散體；其特徵為，

上述日照遮蔽微粒子係含有一般式$Ca_xLa_{1-x}B_m$所示之鈣鑭硼化物微粒子者，上述一般式中之 x 值係 $0.001 \leqq x \leqq 0.800$，且 m 值係 $5.0 \leqq m < 6.3$，平均分散粒徑為 1nm 以上且 800nm 以下；

上述鈣鑭硼化物微粒子之形狀為選自下述 1)、2)之至少一個形狀；

1)對稀釋分散於溶媒中之上述鈣鑭硼化物微粒子的散射強度，使用小角度 X 射線散射法進行測定時，將散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖而得的直線之斜率 Ve 的值為 $-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$ 的形狀。

2)平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為 d、圓柱高度設為 h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為 d、短軸之長度設為 h)形狀中之長寬比 d/h 的值為 $1.5 \leqq d/h \leqq 20$ 的形狀。

第 2 發明為第 1 發明之日照遮蔽微粒子分散體中，上述一般式中之 x 值為 $0.100 \leqq x \leqq 0.625$，且 m 值為 $5.0 \leqq m < 6.3$。

第 3 發明為第 1 或第 2 發明之日照遮蔽微粒子分散體中，上述日照遮蔽微粒子係上述一般式中之 x 值相異之 2 種以上之鈣鑭硼化物微粒子的混合物。

第 4 發明為第 1 至第 3 發明中任一項之日照遮蔽微粒子分散體中，於上述日照遮蔽微粒子分散體中含有高分子系分散劑。

第 5 發明為第 4 發明之日照遮蔽微粒子分散體中，上述日照遮蔽微粒子與上述高分子系分散劑的混合比例，係相對於上述日照遮蔽微粒子 1 質量份，上述高分子系分散劑為 0.3 質量份以上且未滿 20 質量份。

第 6 發明為第 1 至第 5 發明中任一項之日照遮蔽微粒子分散體中，上述日照遮蔽微粒子具有含有選自矽化合物、鈦化合物、鋯化合物、鋁化合物之至少 1 種的表面被覆層。

第 7 發明為，

一種含有日照遮蔽微粒子之母料，係將第 1 至第 6 發明中任一項之日照遮蔽微粒子分散體與熱可塑性樹脂混練而成者，其特徵為，上述日照遮蔽微粒子均勻地分散在上述熱可塑性樹脂中。

第 8 發明為第 7 發明之含有日照遮蔽微粒子之母料中，上述日照遮蔽微粒子相對於上述熱可塑性樹脂的含量，係相對於上述熱可塑性樹脂 100 質量份為 0.01 質量份以上且 20 質量份以下。

第 9 發明為第 7 或第 8 發明之含有日照遮蔽微粒子之母料中，上述熱可塑性樹脂為下述任一種：選自聚碳酸酯樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂等、聚苯乙烯樹脂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚合體(MS 樹脂)、聚醚碸樹脂、氟系樹脂、乙烯基系樹脂及聚烯烴樹脂之樹脂群的 1 種樹脂；或選自上述樹脂群之 2 種以上樹脂的混合物；選自上述樹脂群之 2 種以上樹脂的共聚合體。

第 10 發明為，

一種日照遮蔽樹脂成形體，其特徵為，含有：

第 7 至第 9 發明中任一項之含有日照遮蔽微粒子之母料，與

由與上述含有日照遮蔽微粒子之母料所含有之熱可塑性樹脂種類相同之熱可塑性樹脂所構成的成形材料，及/或由具有相溶性之異種熱可塑性樹脂所構成的成形材料；

其被成形為既定形狀。

第 11 發明為第 10 發明之日照遮蔽樹脂成形體中，其形狀為平面狀或立體形狀。

第 12 發明為，

一種日照遮蔽樹脂積層體，其特徵為，使第 10 或第 11 發明之日照遮蔽樹脂成形體積層於其他透明成形體上而成。

第 13 發明為，

一種日照遮蔽微粒子分散體之製造方法，係使選自有機溶劑、可塑劑之至少 1 種與日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體之製造方法，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成的粉末狀之日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而成的日照遮蔽微粒子分散體之製造方法；其特徵為，

上述日照遮蔽微粒子係含有一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 所示之鈣鑭硼化物微粒子者，上述一般式中之 x 值係 $0.001 \leqq x \leqq 0.800$，且 m 值係 $5.0 \leqq m < 6.3$，平均分散粒徑為 1nm 以上且 800nm 以下；

將上述鈣鑭硼化物微粒子之形狀製造成選自下述 1)、2)之至少一個形狀；

1)對稀釋分散於溶媒中之上述鈣鑭硼化物微粒子的散射強度，使用小角度 X 射線散射法進行測定時，將散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖而得的直線之斜率 Ve 的值為 $-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$ 的形狀。

2)平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為 d、圓柱高度設為 h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為 d、短軸之長度設為 h)形狀中之長寬比 d/h 的值為 $1.5 \leqq d/h \leqq 20$ 的形狀。

(對照先前技術之功效)

【0014】本發明之日照遮蔽微粒子分散體、含有日照遮蔽微粒子之母料、及使用其等之成形為既定形狀而得的日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體，係具備可見光區域之高穿透性能、著色少且霧度低，同時具有優越之日照遮蔽特性，並具有穩定的耐候性(耐氧化性、耐水性、耐濕性，耐紫外線性)。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 為表示六硼化物之結晶構造的模式圖。

圖 2 為製造本發明之日照遮蔽微粒子所使用的高頻熱電漿反應裝置之一實施態樣之裝置概念圖。

【實施方式】

【0016】本發明係針對日照遮蔽微粒子分散體、含有日照遮蔽微粒子之母料、及使用其等成形為既定形狀而得之日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體，依序說明[a]日照遮蔽微粒子、[b]日照遮蔽微粒子之製造方法、[c]日照遮蔽微粒子分散體與其製造方法、[d]含有日照遮蔽微粒子之母料與其製造方法、[e]日照遮蔽樹脂成形體與其製造方法、[f]日照遮蔽樹脂積層體與其製造方法。

【0017】

[a]日照遮蔽微粒子

本發明之日照遮蔽微粒子係含有一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$(其中，$0.001 \leqq x \leqq 0.800$，$5.0 \leqq m < 6.3$)所示之鈣鑭硼化物微粒子者。

以下針對本發明之鈣鑭硼化物微粒子，依序詳細說明(1)結晶構造、(2)Ca 含量[x：$0.001 \leqq x \leqq 0.800$]、(3)B(硼)含量[$5.0 \leqq m < 6.3$]、

(4)微粒子之形狀、(5)微粒子之平均分散粒徑、(6)微粒子之表面處理。

【0018】

(1)結晶構造

首先，圖 1 表示六硼化物(一般式 MB_6)之結晶構造。

如圖 1 所示，六硼化物為立方晶系並具有簡單立方構造，於立方體之各頂點，配置著由 6 個硼原子 11 集合而形成的八面體。而且，在由硼原子 11 所構成之八面體 8 所包圍的立方體之中央空間，配置元素 M12。

【0019】如上述，本發明之鈣鑭硼化物係由一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$(其中，$0.001 \leqq x \leqq 0.800$，$5.0 \leqq m<6.3$)所表示。該 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 微粒子係與屬於其終端組成之 CaB_6(其中，x=1、m=6)及 LaB_6(其中，x=0、m=6)同樣地，空間群 Pm(-3)m、布拉菲晶格(Bravais lattice)具有簡單立方構造之結晶構造。而且，於體心位置配置 Ca 或 La，於角位置配置著由 6 個硼所集合而成之八面體。

【0020】習知之 LaB_6 係多量地具有自由電子的金屬性化合物，若細微化成奈米微粒子之狀態，則可藉由自由電子之局域表面電漿子共振而共振吸收外界的電磁波。然後，LaB_6 之日照遮蔽效果即應用此原理。

另一方面，本案發明人等於各種研究中，思及將 LaB_6 中之 La 位置藉由 2 族元素之鹼土族元素進行取代的效果，並進一步研究。

然後，於其鹼土族元素中，使用 Ca，發現藉由該 Ca 部分取代 La 的一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$(其中，$0.001 \leqq x \leqq 0.800$，$5.0 \leqq m<6.3$)所示之鈣鑭硼化物微粒子中，可保持較高之紅外線之吸收效果，且具有

視 Ca 添加量而使可見光穿透性突破性地提升的效果。

【0021】

(2)Ca 含量[x：$0.001 \leqq x \leqq 0.800$]

本發明之鈣鑭硼化物[$Ca_xLa_{1-x}B_m$]微粒子中，Ca 係於 La 位置呈全率固溶，但重點在於 Ca 之含量 x 為 $0.001 \leqq x \leqq 0.800$ 之範圍。在 Ca 含量 x 大於 0.001 時，可見光穿透率的改善效果明顯。另一方面，在 x 為 0.800 以下時，實質上與 CaB_6 相異之、可見光穿透率的改善效果成為顯著特性，而可享有本發明效果。

【0022】為了充分享有本發明效果之高可見光穿透性的較佳組成係 Ca 之含量 x 為 $0.100 \leqq x \leqq 0.625$ 的範圍。於此組成範圍中，在含有分散了該鈣鑭硼化物微粒子的塗佈膜中，抑制綠色著色的改善效果顯著，同時可發揮充分之紅外吸收特性。

【0023】再者，本發明之鈣鑭硼化物微粒子之較佳構成亦將 Ca 之含量值 x 為相異之組成的鈣鑭硼化物微粒子的 2 種以上混合使用。此係由於 Ca 之含量值 x 具有相異值的鈣鑭硼化物微粒子係分別具有相異之吸收波長。從而，若將具有相異 x 值之微粒子混合，則有實質上拓寬吸收峰值波長之幅度的效果。

【0024】其詳細理由雖尚未闡明，但根據實驗顯示，尤其在將取代為 Ca：La=1：3 之微粒子(亦即 x=0.25)與取代為 Ca：La=3：1 之微粒子(亦即 x=0.75)依各種比例混合時，將形成可均衡良好地滿足可見光區域之穿透性與近紅外線吸收性的近紅外線遮蔽膜。

【0025】本發明之鈣鑭硼化物微粒子係於通常工業上所實施之範圍內，亦可含有若干無法避免的雜質。例如，亦可少量含有 Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu

及 Sr 等元素作為在 La 位置取代之雜質。又，亦可少量含有 C、N、O 等元素作為在 B(硼)位置取代之雜質。再者，於其他通常之工業性製造過程中，亦可含有被少量導入程度的雜質。

【0026】尚且，製作 CaB_6 微粒子分散體並進行光學吸收測定後，結果於中紅外線區域具有表面電漿子共振吸收，具有自由電子濃度非常低的半金屬性質。

【0027】又，於鈣鑭硼化物中，Ca 係於 La 位置呈全率固溶。因此，經調查鈣鑭硼化物中 Ca 添加所伴隨的吸收波長之變化，結果在具有平均呈球狀且近似之粒子形狀的微粒子集團的情況下，隨著 Ca 增加，將由 LaB_6 微粒子時之吸收波長約 600nm、逐漸伸長至 CaB_6 微粒子時之吸收波長約 3200nm 的長波長側。

然而，該吸收波長之變化並非固定，判明了於富 La 側的變化較少，於富 Ca 側則變化急遽變大。

【0028】亦即，判明了在使鈣鑭硼化物微粒子依球狀粒子呈近似時，於 Ca 之含量值 x 為 $0.0 \leqq x \leqq 0.5$ 的組成範圍內，電漿吸收波長係由 600nm 附近變長至 800nm 附近，為變長 200nm 之程度。另一方面，在 Ca 之含量值 x 為 $0.5 \leqq x \leqq 1.0$ 時，電漿吸收波長的變化率急遽增大，由波長 800nm 附近變長至波長 3200nm 附近，變化程度達 2400nm。

【0029】又，在此等添加了 Ca 之鈣鑭硼化物的中間組成中，可被視為上述 LaB_6 之強綠著色之一原因的藍色側之穿透率降低係獲得改善。得知尤其在 Ca 之含量值 x 為 $0.5 \leqq x \leqq 0.8$ 的組成中，綠色色調變得更淡，朝中性色調方向變化，故在實用上極為有用。

【0030】於此說明 Ca 對 LaB_6 之添加所造成的可見光穿透性之

提升效果的機制。

本案發明人等藉由非專利文獻 1，闡明了 LaB_6 之可見光穿透性與著色原因，可由其電子構造而理解。

亦即，以含有 LaB_6 之 3 族元素為基礎的 MB_6 材料(其中，M 係選自 Sc、Y、La、Ac 之元素)係由於在其布里元區(Brillouin zone)內之 Γ 點與 X 點以外具有寬能隙之電子構造，故基本上穿透性應較高。另一方面，於 Γ 點能隙窄、或於 X 點傳導帶下部與價帶上部連接而自由電子之能帶呈交叉，有成為低能量的電子遷移、亦即成為濃著色之原因的可能性。

然而，於該價帶上部主要成為硼之 2p 軌道，於該傳導帶下部主要成為 La 之 5d 軌道與硼 2p 軌道的混合軌道。因此得知，根據費米(Fermi)之黃金定律，電子之遷移機率大幅減少，成為產生可見光穿透性的原因。

【0031】本案發明人等根據上述見解，進一步針對其他元素對 LaB_6 的添加所造成的可見光穿透性之提升效果進行檢討。

結果發現，以作為添加元素之 2 族元素作為基礎的、SrB_6 或 BaB_6 中，3d、4d 電子分別與硼 2p 電子形成混合軌道，同樣產生可見光穿透性。然而，嶄新地闡明了即使同為 2 族元素，在 CaB_6 時，價帶之硼 2p 電子的能量相對較低，在與 Ca-3d 軌道間所形成之能隙相對較寬，而具有與通常之 d-p 型稍有差異的電子遷移之分佈形態。

由以上新穎見解，本案發明人等思及到，本發明之鈣鑭硼化物中，由 Ca 對 LaB_6 之添加所造成的特殊之可見光穿透性提升，乃起因於 X 點周邊之 Ca 之 3d 軌道與 B(硼)之 2p 軌道的混合能帶。

【0032】接著說明本發明之鈣鑭硼化物中，由電漿吸收所造成之紅外線吸收與可見光穿透性的關係。一般而言，電漿吸收之大小係隨著自由電子密度的減少而變小。而且，於鈣鑭硼化物中，由於自由電子量將隨著 La 減少而減少，故有 Ca 之含量值 x 越大則吸收波峰變越小的傾向。另一方面，由於 Ca 之含量值 x 越大則可見光穿透率變越大，故可將更多量的鈣鑭硼化物微粒子導入至膜中。亦即，於實際之鈣鑭硼化物微粒子分散膜中，有微粒子存在量彌補電漿吸收程度減少的效果。其結果，在考慮以鈣鑭硼化物微粒子作為透明日照遮蔽材料時，其特性將由電漿吸收之強度與可見光穿透率之大小的平衡所決定。從而，思及即使是 Ca 含量較多之鈣鑭硼化物微粒子，其可見波長之穿透率大、且可發揮較強之日照遮蔽效果。

【0033】

(3)B(硼)含量[$5.0 \leqq m < 6.3$]

本發明之鈣鑭硼化物 $Ca_xLa_{1-x}B_m$(其中，$0.001 \leqq x \leqq 0.800$)微粒子中，在將 Ca 與 La 原子整合記載為 M 元素時，重要的是對含有該硼化物微粒子之粉體進行化學分析所得的、B(硼)相對於 M 元素之 1 原子的原子數比 m 的值為 $5.0 \leqq m < 6.3$。

【0034】亦即，作為以一般式 MB_m 所示之硼化物微粒子，可舉例如 MB_4、MB_6、MB_{12} 等所示之硼化物，但作為日照遮蔽用之硼化物微粒子，重點在於 B(硼)之原子數比 m 值為 $5.0 \leqq m < 6.3$。

於此，在 $m \geqq 5.0$ 時，抑制 MB、MB_2 等之生成，提升日照遮蔽特性。另一方面，在 $m < 6.3$ 時，抑制除了硼化物微粒子以外之氧化硼粒子的發生。由於氧化硼粒子具吸濕性，故若氧化硼粒子混入至硼化物粉體中，則硼化物粉體之耐濕性降低，日照遮蔽特性之經時

性劣化變大。因此，較佳係設為 $m<6.3$、抑制氧化硼粒子發生。

如以上，作為日照遮蔽用之硼化物微粒子，重要的是上述硼化物中以 MB_6 成為主體。其中，亦可部分地含有 MB_4、MB_{12}。

【0035】在製造上述硼化物微粒子時，若進行濕式分析，則實際上有屬於 B(硼)原子數比值之 m 值在 6 若干上下，微量地含有其他相的情形。根據 X 射線繞射或 TEM 觀察，此等相為 $LaBO_3$ 或 B_2O_3，可認為此係原料吸收了空氣中之水分時生成為反應生成物者。但不論如何，日照遮蔽效果之主體為 MB_6 微粒子，即使硼化物微粒子本身之組成有所偏差，重點仍在於 $5.0 \leqq m<6.3$。

【0036】

(4)微粒子之形狀

本發明之屬於日照遮蔽微粒子之鈣鑭硼化物微粒子的形狀，其特徵在於近似於碟狀、平板狀圓柱、扁平狀、圓餅狀或平坦之圓盤狀之橢球體。

具體而言，本發明之鈣鑭硼化物微粒子之微粒子形狀，係選自下述 1)、2)之至少一個形狀。

【0037】

1)對稀釋分散於溶媒中之上述鈣鑭硼化物微粒子的散射強度，使用小角度 X 射線散射法進行測定時，將散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖而得的直線之斜率 Ve 的值為 $-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$ 的形狀。

2)平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為 d、圓柱高度設為 h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為 d、短軸之長度設為 h)形狀中之長寬比 d/h 的值為 $1.5 \leqq d/h \leqq 20$ 的形狀。

【0038】以下更具體說明上述鈣鑭硼化物微粒子之 1)、2)的較佳形狀。

【0039】

1)之較佳形狀

對稀釋分散於溶媒中之上述鈣鑭硼化物微粒子的散射強度，使用小角度 X 射線散射法進行測定時，將散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖而得的直線之斜率 Ve 的值為 $-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$ 的形狀，更佳係 $-3.8 \leqq Ve \leqq -2.0$。

於此，上述小角度 X 射線散射法之測定，係由於距入射至該微粒子之 X 射線角度 2θ 的位置觀測到散射 X 射線的情形。在通過該微粒子內之僅間隔 r 之 2 點的散射 X 射線存在光程差，其相位差係使用散射向量 q(由入射 X 射線與散射 X 射線之波數向量差所定義)表示為 $r \cdot q$。

【0040】首先，說明用於定義本發明之鈣鑭硼化物微粒子之形狀的小角度 X 射線散射。小角度 X 射線散射係測定散射角為數度以下之散射 X 射線的手法。

在將 X 射線之波長設為 λ、散射角設為 2θ 時，由 Bragg 之法則 $\lambda=2d\sin\theta$, 測定更小之散射角之散射 X 射線，此係對應於在真實空間中測定較大構造。

而且，藉由小角度 X 射線散射法測定相異之散射角之散射 X 射線時，係對應至依相異之空間解析力觀察物質。

亦即，由較小之散射角的散射 X 射線可得到粗粒化之構造資訊，由較大之散射角的散射 X 射線可得到更高之空間解析力的構造資訊。

具體而言，在散射體為粒子狀時，隨著散射角 2θ 或散射向量 ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$)變小，對於粒子內之原子・分子構造、粒子表面之構造(平滑度或密度剖面)、粒子形狀、粒子尺寸，將觀測到對應至依較大規格所觀察到之構造資訊的散射。

【0041】另一方面，由於散射強度 I(q)為電子密度分佈之自相關函數之傅利葉轉換，故可具體計算出具任意形狀之散射體的散射函數。此散射函數之散射幅度之平方成為散射強度。

【0042】於此，在散射體形狀呈極端的情況，例如針對球、無限細長之棒、無限薄之圓盤等情況計算散射強度時，散射強度 I(q)與散射向量 q 中指數律成立。

從而，藉由使用散射強度 I(q)與散射向量 q 之雙對數圖，求得該圖之斜率，可得到該散射體之大致形狀資訊。具體而言，已知在上述極端形狀的情況下，該圖之斜率為：「球之情況：斜率為-4，無限細長之棒之情況：斜率為-1」、「無限薄之圓盤之情況：斜率為-2」。

【0043】由以上，對本發明之鈣鑭硼化物微粒子之粒子形狀，使用上述小角度 X 射線散射法，測定稀釋分散於 IPA 中之該微粒子之散射強度，將散射強度 I(q)與散射向量 q 間的關係進行雙對數繪圖，並算出該圖之斜率，藉此可評價該鈣鑭硼化物微粒子的粒子形狀。

【0044】另一方面，如已詳知般，局域表面電漿共振效果係視粒子形狀而共振波長改變。一般而言，在球形狀之情況係依最短波長得到吸收波長。在此球形狀成為碟狀(其中，長軸長設為 a=b、短軸長設為 c)時，在吸收波長偏移至長波長側的同時，吸收波長分裂

為相當於短軸上共振的短波長波峰、與相當於長軸上共振的長波長波峰。

【0045】進而，在碟狀微粒子的情況，相較於相當於長軸上共振的長波長波峰，相當於短軸上共振的短波長波峰相對地較小。此效果若針對接近亞佛加厥數之數量的微粒子集團進行通算，則短波長波峰消失，長波長波峰成為一個較大且寬的波峰。從而，由近紅外吸收性能而言，若為碟狀微粒子，則相較於球狀微粒子的情況，其電漿子共振波長偏移至長波長側，可得到較大之近紅外吸收，而較佳。

【0046】另一方面，在桿(rod)狀(細長棒狀)微粒子的情況，由於相當於短軸上共振的短波長波峰相對較強，故分裂為該短波長波峰、與相當於長軸上共振的長波長波峰。此效果若針對接近亞佛加厥數之數量的微粒子群來看，則分裂狀態殘留。從而，對於欲將光學應答性明確地分離為可見光穿透性與近紅外吸收性而控制、以克服課題的本發明的日照遮蔽膜而言，並不符合期待。

【0047】如以上說明般，本案發明人等由鈣鑭硼化物微粒子、與其局域表面電漿共振之共振波長的關係，思及到本發明之鈣鑭硼化物微粒子的較佳形狀。具體而言，思及到重要的是：使用小角度X射線散射法，測定稀釋分散於溶媒中之該微粒子的散射強度時，將散射強度 I(q)與散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 間的關係進行雙對數繪圖，所得直線之斜率 Ve 為$-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$。尚且，發現更佳為$-3.8 \leqq Ve \leqq -2.0$。

【0048】若上述斜率 Ve 為-3.8 以上，則鈣鑭硼化物微粒子之粒子形狀不為球狀，形狀異向性之集團效果增加。因此，電漿子吸

收之能帶寬變廣，近紅外吸收效果增加。

另一方面，若斜率 Ve 為-1.5 以下，鈣鑭硼化物微粒子之粒子形狀不成為桿狀(針狀、棒狀)。因此，其長軸方向之共振變強、短軸方向之共振變弱，同時共振波長之分裂不明顯，近紅外吸收效果增加。又，由於短軸方向之共振波長脫離可見光區域，故可見光穿透率不減少，成為著色(膜之著色)的原因消失。

【0049】

2)之較佳形狀

上述鈣鑭硼化物微粒子之 2)之較佳形狀係平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為 d、圓柱高度設為 h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為 d、短軸之長度設為 h)形狀。尚且，重要的是該平板狀圓柱或橢球體中，長寬比 d/h 為 $1.5 \leqq d/h \leqq 20$。

【0050】本案發明人等於非專利文獻 2 中，得知在 LaB_6 奈米微粒子為含有具各種 d/h 值(其中，長軸長設為 d、短軸長設為 h)之碟狀之微粒子的集團時，相較於呈均一球狀之 LaB_6 奈米微粒子之集團之電漿子吸收能帶寬，其電漿子吸收能帶寬係實際上擴展為 7 倍以上。

【0051】由以上結果，若具有本發明之 Ca 含量 x 之組成的鈣鑭硼化物微粒子成為碟形狀，則其吸收波長之波峰的特徵在於，視該碟形狀之 d/h(其中，長軸長設為 d、短軸長設為 h)比，較球形狀之微粒子之情況，偏移至數 100nm 之長波長。從而，關於碟形狀之鈣鑭硼化物微粒子，重要的是對上述最佳之元素組成加入考慮了形狀因子的修正。

【0052】具體而言，本發明之鈣鑭硼化物微粒子為碟狀之微粒

子，較佳係於平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為 d、圓柱高度設為 h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為 d、短軸之長度設為 h)中，長寬比 d/h 為 $1.5 \leqq d/h \leqq 20$。

有關本發明之鈣鑭硼化物微粒子之粒子形狀，在上述範圍時，將具有作為寬幅地遮蔽太陽光所含之熱射線成分之熱射線遮蔽材料的充分特性，同時可較習知熱射線遮蔽材料更加提升可見光穿透率。

【0053】此係由於，在長寬比 d/h 未滿 1.5 時，由於鈣鑭硼化物微粒子之粒子形狀成為細圓柱狀(桿狀、接近棒狀)，故與上述斜率 Ve 值超過-1.5 的情況同樣地近紅外吸收效果減少，可見光穿透率亦減少而成為著色(膜之著色)的原因，故不佳。

另一方面，在長寬比 d/h 超過 20 時，雖於近紅外區域得到較大吸收，但在將 h 值設為可實現之厚度時，由於 d 值亦變大，故粒子尺寸變得非常大。其結果，有霧度增加或可見光穿透性降低的問題。相反地，若將 d 值減少至不需擔心霧度的水準，則即使欲使 h 配合減少，其粒子薄度仍有限，無法實現 0.1nm 般之薄度，故超過 20 之 d/h 根本無法實現。

【0054】

(5)微粒子之平均分散粒徑

本發明之鈣鑭硼化物微粒子之平均分散粒徑較佳為 800nm 以下。此係由於若該平均分散粒徑為 800nm 以下，在將該鈣鑭硼化物微粒子作成後述鈣鑭硼化物微粒子分散體時，不致有因散射而完全遮蔽光之情形，可確保可見光區域之辨視性，同時確保透明性。尚且，本發明中，所謂鈣鑭硼化物微粒子之平均分散粒徑，係對該鈣

鑭硼化物微粒子之分散液中之平均分散粒徑，依動態光散射法(FFT-功率譜法)測定之值。本發明中，有時將平均分散粒徑簡記為「平均粒徑」。

【0055】本發明之鈣鑭硼化物微粒子中，特別在重視可見光區域之透明性時，更佳係亦考慮減低鈣鑭硼化物微粒子所造成之散射。

若考慮減低該鈣鑭硼化物微粒子所造成之散射，其平均分散粒徑可為 100nm 以下。其理由在於，於後述鈣鑭硼化物微粒子分散液或鈣鑭硼化物微粒子分散體中，微粒子之平均分散粒徑越小，因幾何學散射或米氏散射所造成之波長 400nm 至 780nm 範圍之可見光區域的光散射越減低所致。該光散射減低的結果，可避免微粒子分散體成為如毛玻璃般、無法得到清楚之透明性的情形。

【0056】此係由於若鈣鑭硼化物微粒子之平均分散粒徑成為 100nm 以下，則上述幾何學散射或米氏散射減低，成為瑞利散射較強的區域所致。於該瑞利散射區域，由於散射光係與粒徑 6 次方成比例，故隨著微粒子之平均分散粒徑減少而散射減低，透明性提升。再者，若鈣鑭硼化物微粒子之平均分散粒徑成為 50nm 以下，則散射光變得非常少，屬特佳。由避免光散射的觀點而言，鈣鑭硼化物微粒子之平均分散粒徑越小越佳，若平均分散粒徑為 1nm 以上則工業生產並不困難。

【0057】

(6)微粒子之表面處理

鈣鑭硼化物微粒子中作為無機材料之特性，基本上係具有對紫外線或日光照射非常穩定的性質。亦即，對於紫外線或日光照射而

材料特性幾乎無變化，幾乎不發生色或各種機能的劣化。又，於牢固地共價鍵結之 B_6 八面體的基本骨格中，由 La 或 Ca 離子所包圍之結晶構造非常穩定。從而，即使為奈米尺寸之微粒子，對於水分、或紫外線與水分之共同侵害，仍具有充分的實用耐性。其結果，可謂具有基本上非常穩定的耐候性(耐氧化性、耐水性、耐濕性、耐紫外線性)。

再者，使用適當之烷氧化物，對該鈣鑭硼化物微粒子之表面，藉由含有矽化合物、鈦化合物、鋯化合物、鋁化合物、更具體而言為含有選自矽、鈦、鋯、鋁之任一種以上元素的氧化物及/或氮化物的表面被覆層進行被覆，則可更加提升該微粒子之耐候性或耐藥品性。又，在藉由含矽化合物之表面被覆層被覆該鈣鑭硼化物微粒子之表面時，以使用矽烷化合物較有利。

【0058】另一方面，於本發明之鈣鑭硼化物微粒子中，較佳係其表面未被氧化，但通常大多稍為氧化。此氧化之表面的詳細組成尚未闡明，但可認為於非晶相之硼酸 B_2O_3 中稍微含有 La 及 Ca 元素的相為最表面之性狀。

【0059】又，於後述鈣鑭硼化物微粒子之分散步驟中，無法避免微粒子表面發生某程度之氧化。然而，於此情況下，由於微粒子內部仍維持著引起電漿子共振的能力，故表現近紅外線遮蔽效果的有效性不變。從而，即使為例如表面經氧化之鈣鑭硼化物微粒子，仍可使用作為本發明之鈣鑭硼化物微粒子。

【0060】又，本發明之鈣鑭硼化物微粒子係作為結晶之完全性越高、則可得到越大的近紅外線遮蔽效果。其中，即使是結晶性低、於 X 射線繞射中產生寬廣之繞射波峰者，若微粒子內部之基本之鍵

結形成為於六硼化物之骨格鍵結各金屬元素，則可表現近紅外線遮蔽效果。因此，於本發明中可使用。

【0061】

[b]日照遮蔽微粒子之製造方法

製造本發明之日照遮蔽微粒子所含之鈣鑭硼化物微粒子時，有各種方法。

以下針對本發明之鈣鑭硼化物微粒子之製造方法的較佳例，依序詳細說明(1)固相反應法、(2)CVD 法、(3)元素彼此之直接反應法、(4)熱電漿法、(5)熔融鹽電解法、其他方法、(6)製造方法之總結。

【0062】

(1)固相反應法

例如可改良非專利文獻 3、非專利文獻 4 記載之、由 B_4C 還原進行之固相反應法而使用。根據該固相反應法，將屬於氧化物原料之 La_2O_3 及 CaO 與 B_4C 混合，於真空中或惰性氣體中依高溫進行反應。然後，藉由 B_4C 之還原作用可得到鈣鑭硼化物 $Ca_xLa_{1-x}B_m$。

然而，於該固相反應中，由於燒成溫度為 1500~1600℃之高溫，故所得 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 粒子粗大化。另一方面，為了如上述般將鈣鑭硼化物微粒子使用於熱射線遮蔽用途，而要求粒徑較可見光波長充分地小。因此，重要的是將此粗大化之鈣鑭硼化物微粒子，藉由使用了噴射磨機、球磨機、磨碎機、珠磨機、顏料振盪器等的機械性方法進行強力粉碎，而進行奈米微粒子化。

【0063】然而，由固相反應法進行 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 之製造時較難均質化。因此，相較於例如單純製造 CaB_6 或 LaB_6 的情況，於製造 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 時有 CaB_6 與 LaB_6 局部分離的情形。從而，得知使價數

相異之 Ca 與 La 均勻地佔據 B_6 八面體所構成之單純立方格子之體心位置一事相當困難。從而，在使用固相反應法時，較佳係在燒成時儘可能依高溫保持長時間。

【0064】另一方面，於製造鈣鑭硼化物時，作為使用固相反應法時之其他方法，於 B(硼)原料使用硼氫化鈉 $NaBH_4$ 亦為較佳構成。

$NaBH_4$ 不僅提供硼源，於 460℃，依 $NaBH_4(s)\rightarrow NaH(s)+BH_3(s)$ 進行分解，於 506℃，成為 $BH_3(s)\rightarrow B(s)+H_2(g)$ 而生成氣相。其結果，元素擴散被明顯促進、B 之擴散亦被促進，可形成使 Ca 與 La 均勻地佔據 B_6 八面體所構成之單純立方格子之體心位置的 $Ca_xLa_{1-x}B_m$。藉由該構成，亦可將燒成溫度設為 1300℃、或其以下。

又，於固相反應法中為了促進還原，添加 Mg 等金屬粉亦為較佳構成。該構成之藉還原反應所生成的較大反應熱亦具有促進 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 之生成反應的效果。

【0065】

(2)CVD 法

本發明之鈣鑭硼化物微粒子亦可藉由 CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法而獲得。此方法為可藉由金屬鹵化物之氫還原而獲得硼化物的方法。

具體而言，作為含 La 或 Ca 之化合物，可適合使用例如 $LaCl_3$(氯化鑭)或 $CaCl_2$(氯化鈣)。作為含硼化合物，可適合使用例如 BCl_3(三氯化硼)。

【0066】對反應爐內導入上述原料及氫氣與氮氣，加熱至高溫後，導入三氯化硼使其反應。

作為反應基板，亦可使用 LaB_6 單結晶或 CaB_6 單結晶。將所析

出之 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 反應物由基板剝離、洗淨，可得鈣鑭硼化物微粒子。重要的是，將所得鈣鑭硼化物微粒子藉由使用了噴射磨機、球磨機、磨碎機、珠磨機等的機械性方法進行強力粉碎，而進行奈米微粒子化。又，若調整 CVD 反應條件，亦可直接得到奈米尺寸之鈣鑭硼化物微粒子。

【0067】

(3)元素彼此之直接反應法

本發明之鈣鑭硼化物微粒子亦可藉由元素彼此之直接反應而獲得。亦即，將金屬鈣與金屬鑭於 1700℃以上之高溫下與硼進行反應，可得到高純度之硼化物。惟，原料非常昂貴，一般而言不具工業性。

【0068】

(4)熱電漿法

本發明之鈣鑭硼化物微粒子亦可藉由熱電漿法製作。根據此方法，藉由於熱電漿反應爐中使原料反應，藉此可直接製造微小之奈米尺寸的微粒子。在熱電漿法的情況，由於可省略在上述方法之最終步驟所必要的機械性粉碎步驟，故以微粒子幾乎未導入晶格缺陷為其特徵。在晶格缺陷較少的情況，由於自由電子之緩和時間增加，故有使近紅外吸收波長朝短波長側偏移的效果。

【0069】該熱電漿法中，可應用例如直流弧電漿、高頻電漿、微波電漿、低頻交流電漿之任一者，或此等電漿重疊者，或藉由對直流電漿施加了磁場之電氣性方法所生成的電漿、藉由高輸出雷射之照射所生成的電漿、藉由高輸出電子束或離子束所生成之電漿。不論使用何種熱電漿，均為具有 10000~15000K 之高溫部的熱電

漿。而且，特佳係可控制超微粒子之生成時間的電漿。

【0070】對該具有高溫部之熱電漿中所供給的原料，係於該高溫部中瞬間蒸發。然後，該蒸發之原料係在到達電漿尾焰部之過程中凝縮，於電漿火焰外被急冷凝固，生成鈣鑭硼化物微粒子。以使用高頻電漿反應裝置之情況為例，參照圖 2 詳細說明合成方法。

【0071】於圖 2 所示高頻熱電漿反應裝置中，首先，藉由真空排氣裝置，將由水冷石英雙重管內與反應容器 26 內所構成之反應系統內進行真空吸引後，以氬氣充滿該反應系統內。其後，於反應容器內，將作為電漿氣體之選自氬氣、氬與氦之混合氣體(Ar-He 混合氣體)或氬與氮之混合氣體(Ar-N_2 混合氣體)的任一種氣體，由電漿氣體供給噴嘴 24 導入。另一方面，將 Ar-He 混合氣體由鞘流氣氣體供給噴嘴 23 導入作為電漿區域之附近外側所流通的鞘流氣。然後，對高頻線圈 22 施加交流電流，藉由高頻電磁場(例如：頻率 4MHz)產生熱電漿 21。

【0072】於此，藉由原料粉末供給噴嘴 25，將成為原料之混合粉體，以由氣體供給裝置(未圖示)所供給之氬氣作為載體氣體，導入至熱電漿中進行既定時間之反應。反應後，所生成之鈣鑭硼化物微粒子係通過吸引管 27 堆積於過濾器 28，故將其回收。

【0073】電漿氣體係具有保持具 10000~15000K 之高溫部之熱電漿區域的機能，鞘流氣係將反應容器內之石英吹管之內壁面冷卻，具有防止石英吹管熔融的機能。又，由於電漿氣體與鞘流氣係對電漿區域之形狀造成影響，故藉由調整此等氣體流量可進行電漿區域之形狀控制。又，重要的是藉由調整載體氣體流量與原料供給速度，而控制生成微粒子之生成時間。

【0074】

(5)熔融鹽電解法、其他方法

鈣鑭硼化物微粒子亦可藉由溶融鹽電解法、燃燒合成法、溶劑熱法、高壓釜法、濕式法等進行合成。

鈣鑭硼化物微粒子之製造方法並不限定於上述製造方法，若為可製造本發明之鈣鑭硼化物微粒子的方法即可。

【0075】

(6)製造方法之總結

依上述(1)~(5)說明之製造方法所製造的鈣鑭硼化物微粒子的粒子形狀或尺寸，可於該微粒子之各種製造階段中進行控制。

在採用藉由粉碎進行奈米微粒子化之步驟時，係配合粉碎方法進行控制。

鈣鑭硼化物由於 B(硼)之牢固之共價鍵的骨架而非常堅硬，粉碎時需要特別方法。例如，已知在使用媒介介質攪拌磨器時，視珠球種類或珠球尺寸而粉碎模式相異，或於粉碎之初期階段與後期階段發生粉碎模式之和緩轉換。

【0076】在非常硬之鈣鑭硼化物的情況，於粉碎之初期，係無關於表面，呈固體較大地破裂並逐漸變小的體積粉碎模式。然後，於粉碎到了後期時，即使對粒子施加力仍不發生全體性之破壞，成為表面被切削而發生較小粒子的表面粉碎模式。因此，藉由調節粉碎條件，可控制粉碎微粒子之形狀或尺寸，可引導為以發生表面粉碎之模式為主的狀態。其結果，可得到近似於碟狀、平板狀圓柱、扁平狀、圓餅狀或平坦之圓盤狀的橢球體的本發明之鈣鑭硼化物微粒子。

【0077】又，在藉由增積(build up)製程製造微粒子時，藉由適當組合控制各種反應條件的參數，可控制粒子形狀。

例如，於濕式法中，藉由將氯化鑭與氯化鈣及硼氫化鈉於中性環境下加熱至 300~500℃，可製作鈣鑭硼化物微粒子，但藉由少量添加異酞酸，可使鈣鑭硼化物微粒子之尺寸或形狀變化。

又，於高壓釜法中，除了反應溫度或壓力，修飾性地作用之藥劑的少量添加亦成為粒子尺寸或形狀控制的重點。

【0078】

[c]日照遮蔽微粒子分散體與其製造方法

本發明之日照遮蔽微粒子分散體，係使選自有機溶劑、可塑劑之至少 1 種與上述具備優越日照遮蔽特性之日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成之粉末狀日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而形成。使用該日照遮蔽微粒子分散體，可製造於樹脂成分中分散了日照遮蔽微粒子的日照遮蔽微粒子成形體。

【0079】上述日照遮蔽微粒子分散體係除了依公知方法將溶液成分加熱去除而得的粉末狀者之外，亦可為如上述般未將於粉碎、表面處理步驟中所添加之溶液成分去除的液狀者，或者亦可為分散於配合了日照遮蔽樹脂成形體所使用之樹脂的原料中或可塑劑中者。於此所使用之有機溶劑或可塑劑並無特別限定，可配合形成所調配之樹脂的條件等而選擇，可使用一般之有機溶劑或可塑劑。又，視需要亦可添加酸或鹼調整 pH。

【0080】作為該可塑劑，若為通常對熱可塑性樹脂使用者則無

特別限定，為一般所使用之公知可塑劑即可。例如可使用由一元醇或多元醇與脂肪酸所合成的有機酯系可塑劑，或有機磷酸系或有機亞磷酸系等之磷酸系可塑劑等，特佳為由一元醇或多元醇與脂肪酸所合成的有機酯化合物。

【0081】該有機酯系可塑劑內，作為由多元醇與脂肪酸所合成的酯化合物，可舉例如由三乙二醇、四乙二醇、三丙二醇等乙二醇，與丁酸、異丁酸、己酸、2-乙基丁酸、庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、壬酸(正壬酸)、癸酸等之有機酸的反應所得的乙二醇系酯等。又，可舉例如由己二酸、癸二酸、壬二酸等之有機酸，與碳數 4~8 之直鏈狀或分枝狀醇的反應所得的有機酯化合物。

【0082】作為上述有機酯系可塑劑的具體例，可舉例如三乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、三乙二醇-二-2-乙基己酸酯、三乙二醇-二辛酸酯、三乙二醇-二正辛酸酯、三乙二醇-二正庚酸酯、四乙二醇-二正庚酸酯、二丁基癸二酸酯、二辛基壬二酸酯、二丁基卡必醇己二酸酯、乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、1,3-丙二醇-二-2-乙基丁酸酯、1,4-丙二醇-二-2-乙基丁酸酯、1,4-丁二醇-二-2-乙基丁酸酯、1,2-丁二醇-二-2-乙基丁酸酯、二乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、二乙二醇-二-2-乙基己酸酯、二丙二醇-二-2-乙基丁酸酯、三乙二醇-二-2-乙基戊酸酯、四乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、二乙二醇-二己酸酯、三乙二醇雙(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇-二庚酸酯、己二酸二己基酯、己二酸二辛基酯、己二酸己基環己酯、己二酸庚基酯與己二酸壬基酯的混合物、己二酸二異壬基酯、己二酸庚基壬基酯、癸二酸二丁基酯、油改質癸二酸醇酸、磷酸酯與己二酸酯之混合物、己二酸酯等。

【0083】接著，作為上述磷酸系可塑劑，可舉例如三丁氧基乙

基磷酸酯、異癸基苯基磷酸酯、三異丙基亞磷酸酯等。

【0084】而且，上述可塑劑中，較佳為選自由二己基己二酸酯(DHA)、三乙二醇-二-2-乙基己酸酯(3GO)、四乙二醇-二-2-乙基己酸酯(4GO)、三乙二醇-二-2-乙基丁酸酯(3GH)、四乙二醇-二-2-乙基丁酸酯(4GH)、四乙二醇-二庚酸酯(4G7)及三乙二醇-二庚酸酯(3G7)所構成群的至少 1 種。此等可塑劑係在使用聚乙烯縮醛樹脂作為日照遮蔽微粒子分散體所含之熱可塑性樹脂時，均衡良好地具備與上述樹脂之相溶性或耐寒性等各種性質。而且，其加工性、經濟性亦優越，且若併用碳數 2 至 16 之羧酸等有機酸或硝酸等無機酸之金屬鹽作為黏著力調整劑，可防止含有聚乙烯縮醛樹脂作為熱可塑性樹脂之熱射線遮蔽膜與玻璃間之接黏力之經時性降低。再者，由於可兼顧白化防止與經時性之接黏力降低防止，故較適合。尚且，作為上述接黏力調整劑之羧酸等之金屬鹽，較佳係如後述般為鎂鹽、鉀鹽。

【0085】尚且，於應用可塑劑時，必須注意水解。由此觀點而言，此等可塑劑中，三乙二醇-二-2-乙基己酸酯(3GO)、三乙二醇-二-2-乙基丁酸酯(3GH)、四乙二醇-二-2-乙基己酸酯(4GO)、二己基己二酸酯(DHA)、四乙二醇-二-2-乙基丁酸酯、四乙二醇-二庚酸酯及三乙二醇-二庚酸酯因不易發生水解，故特別適合。

【0086】關於上述日照遮蔽微粒子分散體中可塑劑的含量並無特別限定，相對於鈣鑭硼化物微粒子 100 質量份，較佳為 150 質量份以上且 4000 質量份以下。若可塑劑之含量為 150 質量份以上，由於確保鈣鑭硼化物微粒子之分散性，故可確保使用該日照遮蔽微粒子分散體之夾層玻璃用中間膜的可見光穿透率，同時亦抑制。

又，若可塑劑之含量為 4000 質量份以下，可確保日照遮蔽微粒子分散體之壽命。

【0087】上述日照遮蔽微粒子分散體中，較佳係含有高分子系分散劑。上述日照遮蔽微粒子與高分子系分散劑之混合比例，較佳係相對於日照遮蔽微粒子 1 質量份，高分子系分散劑為 0.3 質量份以上且未滿 20 質量份。

若相對於日照遮蔽微粒子 1 質量，高分子系分散劑為 0.3 質量份以上，則可在將日照遮蔽微粒子導入至有機溶劑、可塑劑、樹脂中時避免凝集等。其結果，可抑制日照遮蔽微粒子分散體之霧度。又，若相對於日照遮蔽微粒子 1 質量為未滿 20 質量份，則日照遮蔽微粒子分散體中之高分子系分散劑不過剩，對日照遮蔽微粒子分散體之耐候性不造成不良影響。

【0088】於此，作為獲得上述日照遮蔽微粒子分散體時所使用之高分子系分散劑，可舉例如聚丙烯酸酯系分散劑、聚胺基甲酸酯系分散劑、聚醚系分散劑、聚酯系分散劑、聚酯胺基甲酸乙酯系分散劑等。

作為該聚丙烯酸酯系分散劑，可例示 SAN NOPKO 公司製之商品名：SN-THICKENER A-850、SN-THICKENER A-815、EFKAADDITIVES B.V. 公司製之商品名：EFKA4500、EFKA4530(EFKA 為註冊商標)、BYK-Chemie 公司製之商品名：Disperbyk-11(Disperbyk 為註冊商標)等。

又，作為該聚胺基甲酸酯系分散劑，可例示 EFKAADDITIVES 公司製之商品名：EFKA404、EFKA4047、EFKA4520(EFKA 為註冊商標)、Cognis 公司製之商品名：TEXAPHOR P0、TEXAPHOR P3、

TEXAPHOR P10 等(TEXAPHOR 為註冊商標)。

又，作為該聚醚系分散劑，可例示 SAN NOPKO 公司製之商品名：SN-THICKENER A-801、SN-THICKENER A-801、SN-THICKENER A-802、SN-THICKENER A-803、SN-THICKENER A-804、SN-THICKENER A-80、楠本化成公司製之商品名：DISPARLON DA234、DISPARLON DA325 等(DISPARLON 為註冊商標)。

而且，作為該聚酯系分散劑，可例示 Avecia 公司製之商品名：Solsperse22000、Solsperse24000SC、Solsperse24000GR、Solsperse2000、Solsperse27000、Solsperse28000、Solsperse3000、Solsperse300、Solsperse38500(Solsperse 為註冊商標)，楠本化成公司製之商品名：DISPARLON DA70350、DISPARLON DA705、DISPARLON DA725、DISPARLON DA860、DISPARLON DA873N 等(DISPARLON 為註冊商標)。又，高分子系分散劑於常溫下之狀態可使用液體、固體、凝膠狀之任一種情況。

【0089】尚且，在用於日照遮蔽樹脂成形體之樹脂為聚碳酸酯樹脂的情況，係對成為樹脂原料之二元酚類添加粉末狀之日照遮蔽微粒子分散體進行熔融混合。然後，藉光氣使例示之碳酸酯前驅物反應，藉此可調製於樹脂均勻分散了日照遮蔽微粒子的日照遮蔽微粒子分散體。又，在用於日照遮蔽樹脂成形體之樹脂為丙烯酸系樹脂的情況，係對成為丙烯酸系樹脂原料之甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯等添加液狀之日照遮蔽微粒子分散體，依公知方法均勻混合。然後，藉由懸浮聚合或塊狀聚合等公知方法使其聚合，藉此可調製於丙烯酸系樹脂均勻分散

了日照遮蔽微粒子的日照遮蔽微粒子分散體。

其他，亦可採用將含有未經分散處理之鈣鑭硼化物微粒子的日照遮蔽微粒子直接添加至熱可塑性樹脂中，均勻地熔融混合的方法。亦即，若為使鈣鑭硼化物微粒子均勻分散於熱可塑性樹脂即可，並不限定於上述方法。

【0090】

[d]含有日照遮蔽微粒子之母料與其製造方法

在使用依上述製造方法所得之液狀或粉末狀之上述日照遮蔽微粒子分散體製造含有日照遮蔽微粒子之母料時，若可於熱可塑性樹脂中均勻分散上述日照遮蔽微粒子，則可為任意方法。

作為其例，係將上述日照遮蔽微粒子分散體與熱可塑性樹脂之粉粒體或顆粒，及視需要之其他添加劑，使用帶式混合機、滾筒、圓錐螺旋混合機(Nauta mixer)、漢歇爾混合機(Henschel mixer)、超級混合機(Super mixer)、行星式混合機(Planetary mixer)等之混合機，及班布里混合機(Banbury mixer)、捏合機、輥、捏合擠出機(Kneader Rudder)、單軸擠出機、雙軸擠出機等之混練機，一邊去除溶劑、一邊均勻熔融混合的方法，藉此可調製於熱可塑性樹脂中均勻分散了日照遮蔽微粒子之混合物。進而，將上述含有鈣鑭硼化物微粒子之日照遮蔽微粒子分散體的溶劑依公知方法去除，使用將所得粉末與熱可塑性樹脂之粉粒體或顆粒、及視需要之其他添加劑均勻熔融混合的方法，亦可調製於熱可塑性樹脂中均勻分散了日照遮蔽微粒子的混合物。

【0091】於本發明之含有日照遮蔽微粒子之母料中，亦可調配一般之添加劑。例如，視需要為了對該母料賦予任意色調，可調配

偶氮系染料、花青系(Cyanine)染料、喹啉系、苝系染料、碳黑等一般用於熱可塑性樹脂著色的染料、顏料。此外，可調配受阻酚系、磷系等穩定劑，離型劑，羥基二苯基酮系、水楊酸系、HALS 系、三唑系、三吩系等紫外線吸收劑、偶合劑、界面活性劑、抗靜電劑等的有效表現量。

【0092】將如此所得混合物以排氣式單軸或雙軸之擠出機進行混練，例如加工為顆粒狀，藉此可得到含有本發明之含有日照遮蔽微粒子之母料。

【0093】該顆粒可藉由最一般之將熔融擠出之股線進行切割的方法而獲得。從而，其形狀可舉例如圓柱狀或角柱狀者。又，亦可用對熔融擠出物直接進行切割的所謂熱切割法。於此情況下一般採用接近球狀的形狀。

【0094】如上述，本發明之含有日照遮蔽微粒子之母料可用任一形態或形狀。其中，在形成日照遮蔽樹脂成形體時，較佳係採用與使用於稀釋含有日照遮蔽微粒子之母料時所使用之熱可塑性樹脂成形材料相同的形態及形狀。

【0095】本發明之含有日照遮蔽微粒子之母料中，日照遮蔽微粒子相對於熱可塑性樹脂的含量，係相對於該熱可塑性樹脂 100 質量份，為 0.01 質量份以上且 20 質量份以下、更佳係 0.1 質量份以上且 10 質量份以下。相對於熱可塑性樹脂 100 質量份，若日照遮蔽微粒子之含量為 20 質量份以下，則日照遮蔽微粒子彼此不發生凝集，該日照遮蔽微粒子於樹脂中之分散充足，可抑制所成形之日照遮蔽透明樹脂成形體的霧度值。又，抑制對含有日照遮蔽微粒子之母料藉由熱可塑性樹脂成形材料進行稀釋、混練時的稀釋不均的

發生。

另一方面，相對於熱可塑性樹脂 100 質量份，若日照遮蔽微粒子之含量為 0.01 質量份以上，則雖亦依存於所成形之日照遮蔽透明樹脂成形體的厚度，但所成形之透明樹脂成形體即使為 100μm 以下之薄膜仍可獲得充分的日照遮蔽能力。

【0096】本發明之含有日照遮蔽微粒子之母料中所使用的熱可塑性樹脂，若為可見光區域之光線穿透率高的透明之熱可塑性樹脂則無特別限制。例如在作成 3mm 厚之板狀成形體時，可舉例如依據 JIS R 3106 之可見光穿透率為 50%以上、且依據 JIS K7105 之霧度值為 30%以下者。

具體而言，較佳可舉例如下述任一種：選自聚碳酸酯樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂等、聚苯乙烯樹脂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚合體(MS 樹脂)、聚醚碸樹脂、氟系樹脂、乙烯基系樹脂及聚烯烴樹脂之樹脂群的 1 種樹脂；或選自上述樹脂群之 2 種以上樹脂的混合物；或選自上述樹脂群之 2 種以上樹脂的共聚合體。

【0097】其中，在以將使用上述含有日照遮蔽微粒子之母料所形成之日照遮蔽樹脂成形體應用於各種建築物或車輛之窗材等為目的時，若考慮到透明性、耐衝擊性、耐候性等，更佳為丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、氟系樹脂。

【0098】以下針對代表性之樹脂，依序說明(1)聚碳酸酯樹脂、(2)丙烯酸系樹脂、(3)聚酯樹脂、(4)聚醚醯亞胺樹脂、(5)聚苯乙烯樹脂、(6)(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚合體(MS 樹脂)、(7)氟系樹脂、(8)乙烯基系樹脂、(9)聚烯烴樹脂。

【0099】

(1)聚碳酸酯樹脂

作為聚碳酸酯樹脂，較佳為芳香族聚碳酸酯。

再者，作為該芳香族聚碳酸酯，較佳可舉例如：使以 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷為代表之二元酚系化合物的一種以上，與光氣或碳酸二苯基酯等為代表之聚碳酸酯前驅物，藉由界面聚合、熔融聚合或固相聚合等之公知方法所得的聚合物。

【0100】於此，作為二元酚系化合物，可舉例如：雙(4-羥苯基)甲烷、 1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥苯基)辛烷、雙(4-羥苯基)苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基-第三丁基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷等雙(羥芳基)烷類；1,1-雙(4-羥苯基)環戊烷、1,1-(4-羥苯基)環己烷等雙(羥芳基)環烷類；4,4'-二羥基二苯醚、雙(4-羥基-3-甲基苯基)醚等二羥基芳醚類；4,4'-二羥基二苯基硫醚、雙(4-羥基-3-甲基苯基)硫醚等二羥基二芳基硫醚類；4,4'-二羥基二苯亞碸、雙(4-羥基-3-甲基苯基)亞碸等二羥基二芳基亞碸類；4,4'-二羥基二苯碸、雙(4-羥基-3-甲基苯基)碸等二羥基二芳基碸類；4,4-聯苯等。其他，尚可使用例如：間苯二酚、及 3-甲基間苯二酚、3-乙基間苯二酚、3-丙基間苯二酚、3-丁基間苯二酚、3-第三丁基間苯二酚、3-苯基間苯二酚、3-異丙苯基間苯二酚、2,3,4,6-四氟間苯二酚、2,3,4,6-四溴間苯二酚等取代間苯二酚；兒茶酚；氫醌、及 3-甲基氫醌、3-乙基氫醌、3-丙基氫醌、3-丁基氫醌、3-第

三丁基氫醌、3-苯基氫醌、3-異丙苯基氫醌、2,3,5,6-四甲基氫醌、2,3,5,6-四第三丁基氫醌、2,3,5,6-四氟氫醌、2,3,5,6-四溴氫醌等取代氫醌等；以及 2,2,2',2'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙(1H-茚)-7,7'-二醇等。該等二元酚系化合物係可單獨使用、且亦可組合使用 2 種以上。

【0101】與此等二元酚系化合物進行反應的光氣或以碳酸二苯酯等為代表之碳酸酯前驅物亦無特別的限制，可舉例如碳酸二甲苯酯、雙(氯苯基)碳酸酯、間甲苯酚基碳酸酯、碳酸二萘酯、雙(二苯基)碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯等，但並不限定於此等。較佳係使用碳酸二苯酯。此等碳酸酯前驅物亦可單獨使用、或可組合使用 2 種以上。

【0102】製造聚碳酸酯時，作為酸成分亦可含有二羧酸或二羧酸酯。作為二羧酸及二羧酸酯之例，可舉例如：對酞酸、異酞酸、對酞酸二苯酯、異酞酸二苯酯等芳香族二羧酸類；琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二酸、十二烷二酸、癸二酸二苯酯、癸烷二酸二苯酯、十二烷二酸二苯酯等脂肪族二羧酸類；環丙烷二羧酸、1,2-環丁烷二羧酸、1,3-環丁烷二羧酸、1,2'-環戊烷二羧酸、1,3-環戊烷羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、環丙烷二羧酸二苯酯、1,2-環丁烷二羧酸二苯酯、1,3-環丁烷二羧酸二苯酯、1,2-環戊烷二羧酸二苯酯、1,3-環戊烷二羧酸二苯酯、1,2-環己烷二羧酸二苯酯、1,4-環己烷二羧酸二苯酯等脂環族二羧酸類。此等二羧酸或二羧酸酯可單獨使用、亦可組合使用 2 種以上。二羧酸或二羧酸酯係在上述碳酸酯前驅物中，較佳係含有 50 莫耳%以下、更佳係含有 30 莫耳%以下的

量。

【0103】製造聚碳酸酯時，可使用 1 分子中具有 3 個以上官能基的多官能性化合物。作為此等多官能性化合物，較佳係具有酚性羥基或羧基的化合物、更佳係含有 3 個酚性羥基的化合物。

【0104】

(2)丙烯酸系樹脂

作為丙烯酸系樹脂，可舉例如：以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯作為主原料，視需要使用具有碳數 1~8 之烷基的丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈等作為共聚合成分的聚合物或共聚物。又，亦可進一步使用依多階段進行聚合之丙烯酸系樹脂。

【0105】

(3)聚酯樹脂

作為聚酯樹脂，可舉例如使二羧酸化合物及/或二羧酸之酯形成性衍生物、及與二醇化合物及/或二醇化合物之酯形成性衍生物聚合而成樹脂。作為其具體例，可舉例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸己二酯、聚環己烷-對苯二甲酸 1,4-二甲基酯、對苯二甲酸新戊酯、聚異酞酸伸乙酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸己二酯等，或此等之共聚合聚酯。此等可單獨使用、亦可組合使用 2 種以上。

【0106】

(4)聚醚醯亞胺樹脂

作為聚醚醯亞胺樹脂，若為含有脂肪族、脂環族或芳香族系之醚單位與環狀醯亞胺基作為重複單位的聚合物，並具有熔融成形性

的聚合物，則無特別限定。又，在不妨礙本發明效果之範圍內，亦可於聚醚醯亞胺之主鏈中含有環狀醯亞胺、醚鍵結以外之構造單位，例如芳香族、脂肪族、脂環族酯單位、氧基羰基單位等。

【0107】

(5)聚苯乙烯樹脂

聚苯乙烯樹脂係將芳香族乙烯基系單體進行聚合而得的聚合體，或使芳香族乙烯基系單體及可與其共聚合之其他乙烯基系單體進行共聚合而得的共聚合體。作為該芳香族乙烯基系單體，可舉例如苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、單溴苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、乙基苯乙烯及二乙烯基苯等。此等之中，由反應容易度或取得容易度等而言，較佳為使用苯乙烯及 α-甲基苯乙烯。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0108】

(6)(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚合體(MS 樹脂)

(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚合體(MS 樹脂)為例如(甲基)丙烯酸烷基酯與苯乙烯等芳香族乙烯基系單體的共聚合體，作為(甲基)丙烯酸烷基酯，可舉例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸硬脂基酯等。此等可單獨使用，亦可組合使用 2 種以上。

【0109】

(7)氟系樹脂

作為氟系樹脂，可舉例如聚氟乙烯、聚二氟乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-二氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物等。又，亦可使用四氟乙烯・全氟(烷基乙烯基醚)共聚合體、四氟乙烯・六氟丙烯共聚合體、乙烯・四氟乙烯共聚合體、乙烯・氯三氟乙烯共聚合體、聚氯三氟乙烯聚合體、聚二氟亞乙烯、氟化乙烯基等。

【0110】

(8)乙烯基系樹脂

作為乙烯基系樹脂，可舉例如以聚乙烯基丁醛為代表之聚乙烯基縮醛、聚氯乙烯、氯乙烯-乙烯共聚合體、氯乙烯-乙烯-環氧丙基甲基丙烯酸酯共聚合體、氯乙烯-乙烯-環氧丙基丙烯酸酯共聚合體、氯乙烯-環氧丙基甲基丙烯酸酯共聚合體、氯乙烯-環氧丙基丙烯酸酯共聚合體、聚二氯亞乙烯、二氯亞乙烯-丙烯腈共聚合體、聚醋酸乙烯基伸乙酯-醋酸乙烯酯共聚合體或聚乙烯縮醛-聚乙烯丁醛混合物等。

【0111】

(9)聚烯烴樹脂

聚烯烴樹脂可舉例如含有乙烯之 α-烯烴之均聚物、由 2 種以上之 α-烯烴所構成的共聚合體(包括無規、嵌段、接枝等任一種共聚合體)或烯烴系彈性體。作為乙烯均聚物，有如低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)及線狀低密度聚乙烯(LLDPE)等；作為丙烯聚合體，並不限定於丙烯均聚物，亦包括丙烯與乙烯之共聚合體。上述烯烴系彈性體，係指乙烯與 1 種以上之乙烯以外之 α-

烯烴(例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等)的共聚合體，可舉例如乙烯-丙烯共聚合體(EPR)、乙烯丁烯共聚合體(EBR)、乙烯-丙烯-二烯共聚合體(EPDM)等。

【0112】

[e]日照遮蔽樹脂成形體與其製造方法

本發明之日照遮蔽樹脂成形體係藉由依上述方法所得之含有日照遮蔽微粒子之母料與該含有日照遮蔽微粒子之母料所含有之熱可塑性樹脂種類相同的熱可塑性樹脂成形材料、或與該含有日照遮蔽微粒子之母料所含有之熱可塑性樹脂具有相溶性的異種之熱可塑性樹脂成形材料，進行稀釋、混練，並進一步成形為既定形狀而獲得。

【0113】該日照遮蔽透明樹脂成形體之形狀係視需要而可成形為任意形狀，例如可成形為平面狀或曲面狀。而且，該日照遮蔽透明樹脂成形體之厚度可為板狀至薄膜狀，視需要調整為任意厚度。又，將日照遮蔽透明樹脂成形體形成為平面狀之樹脂片材，可藉由後加工成形為球面狀等任意之立體形狀。

【0114】作為該日照遮蔽透明樹脂成形體之成形方法，可舉例如射出成形、擠出成形、壓縮成形或旋轉成形等任意方法。尤其適合採用藉射出成形獲得成形品的方法、藉擠出成形獲得成形品的方法。作為藉擠出成形獲得板狀、薄膜狀之成形品的方法，有藉由使用 T 字模等擠出機擠出熔融熱可塑性樹脂，將其藉由冷卻輥一邊冷卻、一邊拉取的方法進行製造的方法。

而且，該射出成形品適合使用於汽車之窗玻璃或車頂等之車體，藉擠出成形所得之板狀、薄膜狀的成形品，適合使用於拱廊或

車棚(carport)等之建造物。

【0115】

[f]日照遮蔽樹脂積層體與其製造方法

依上述製造方法所得之、使含有鈣鑭硼化物微粒子之日照遮蔽微粒子分散於熱可塑性樹脂而成的日照遮蔽樹脂成形體，其本身可使用於窗玻璃、拱廊等之構造材。再者，亦可依任意方法積層於無機玻璃、樹脂玻璃、樹脂薄膜等其他透明成形體上，作成一體化之日照遮蔽樹脂積層體，使用於構造材。

例如，將事先成形為薄膜狀之日照遮蔽樹脂成形體藉由熱層合法積層於無機玻璃並一體化，藉此可得到具有日照遮蔽機能、防飛散機能的日照遮蔽樹脂積層體。又，藉由熱層合法、共擠出法、噴製成形法、射出成形法等，在日照遮蔽樹脂成形體之成形的同時與其他透明成形體進行積層一體化，亦可得到日照遮蔽樹脂積層體。上述日照遮蔽樹脂積層體係有效發揮成形體彼此所具有之優點，並彌補彼此之缺點，而可作為更有用的構造材使用。

【0116】又，例如，在於使用上述含有日照遮蔽微粒子之母料所得之片材狀所成形之日照遮蔽聚碳酸酯樹脂成形體的上面或雙面，作為保護其之覆蓋層與其他聚碳酸酯片材接合，藉此可使用為日照遮蔽樹脂積層體。

【0117】聚碳酸酯樹脂大致上因紫外線所造成之黃變等的劣化傾向大。因此，工業上通常使用之方法係對該覆蓋層或成為核心之樹脂本體添加相當多量之紫外線吸收劑以抑制紫外線的影響的構成。

上述覆蓋層通常較佳具有約 10~120μm 之平均厚度。例如，覆

蓋層之厚度以約 15~100μm 為更佳。於其他實施形態中，覆蓋層之厚度更佳為約 20~90μm。再者，其他實施形態中，覆蓋層之厚度更佳為約 25~80μm。

【0118】日照遮蔽樹脂積層體一般係於將日照遮蔽樹脂積層體擠出成形後，將該單層之日照遮蔽樹脂積層體之各片材藉由輥磨器或輥疊器(roll stack)進行積層，作成多層片材則可製造。該多層片材之各層的擠出成形，可藉由單軸擠出機或雙軸擠出機實施。藉由單軸擠出機將單層之各片材進行擠出成形，將此等片材藉由輥磨器進行積層，可製造使片材狀之日照遮蔽樹脂成形體經多層積層的日照遮蔽樹脂積層體。

較佳係藉由單軸擠出機或雙軸擠出機將複數之片材層進行共擠出，將此等各層藉適當輥磨器進行積層即可。輥磨器係視需要可為雙輥磨器或三輥磨器。多層片材之製造時通常較佳係由單軸擠出機進行複數層之共擠出。

【0119】上述日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體之表面，亦可進一步形成日照遮蔽膜或紫外線吸收膜。例如，於日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體上，塗佈使 ITO 微粒子或 ATO 微粒子分散於各種黏結劑中的塗佈液，亦可於該日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體之表面上進一步形成日照遮蔽膜。

【0120】又，於上述日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體之表面，塗佈使苯并三唑系、二苯基酮系等之紫外線吸收劑溶解於各種黏結劑的塗佈液，使其硬化可形成紫外線吸收膜。藉由該紫外線吸收膜之形成，可進一步提升該日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體之耐候性。尤其是在構成日照遮蔽樹脂成形體或日照

遮蔽樹脂積層體之熱可塑性樹脂的主成分為聚碳酸酯等因紫外線所造成之劣化較大的樹脂時，藉由於該日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體中、或與該日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體密黏接合之覆蓋層等樹脂片材中，分散含有苯并三唑系、二苯基酮系、三哄系等有機紫外線吸收劑，或氧化鋅、氧化鐵、氧化鈰等無機紫外線吸收微粒子，可使本體之日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體之壽命大幅延長。

【0121】尚且，上述日照遮蔽樹脂積層體中，不含日照遮蔽微粒子而積層之樹脂成形體的樹脂原料，若為具穿透性而散射少、無色透明的樹脂則無特別限定。例如可適合使用聚碳酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、氟系樹脂、聚酯樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚乙烯丁醛樹脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚合體樹脂，聚烯烴系樹脂或氯乙烯樹脂、氟乙烯樹脂等。

以下針對代表性之樹脂，依序說明(1)聚碳酸酯樹脂、(2)丙烯酸系樹脂、(3)聚醚醯亞胺樹脂、(4)氟系樹脂、(5)聚酯樹脂、(6)總結。

【0122】

(1)聚碳酸酯樹脂

聚碳酸酯樹脂係使二元酚類與聚碳酸酯系前驅物依溶液法或熔融法反應而獲得者。

作為二元酚系化合物可舉例如 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷[雙酚A]、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、雙(4-羥苯基)硫醚、雙(4-羥苯基)碸等為代

表例。又，二元酚較佳係以雙(4-羥苯基)烷系、特佳係以雙酚 A 作為主成分者。

【0123】

(2)丙烯酸系樹脂

作為丙烯酸系樹脂，可舉例如：以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯作為主原料，視需要使用具有碳數 1~8 之烷基的丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈等作為共聚合成分的聚合物或共聚物。又，亦可進一步使用依多階段進行聚合之丙烯酸系樹脂。

【0124】

(3)聚醚醯亞胺樹脂

作為聚醚醯亞胺樹脂，若為含有脂肪族、脂環族或芳香族系之醚單位與環狀醯亞胺基作為重複單位的聚合物，並具有熔融成形性的聚合物，則無特別限定。又，在不妨礙本發明效果之範圍內，亦可於聚醚醯亞胺之主鏈中含有環狀醯亞胺、醚鍵結以外之構造單位，例如芳香族、脂肪族、脂環族酯單位、氧基羰基單位等。

【0125】

(4)氟系樹脂

作為氟系樹脂，若為分子構造中含有氟之樹脂即可，可舉例如四氟乙烯樹脂、三氟乙烯樹脂、二氟乙烯樹脂、單氟乙烯樹脂等，亦可為此等之混合物。

【0126】

(5)聚酯樹脂

作為聚酯樹脂，可舉例如由酸成分與二醇成分之聚縮合所得的

線狀飽和聚酯樹脂，具體而言可適當使用聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等。於此作為酸成分，可使用酞酸、酞酸酐、癸二酸、壬二酸等之飽和二元酸、二聚物酸等之 1 種或 2 種以上；作為二醇成分可使用乙二醇、丙二醇、癸二醇、十二烷二醇、十六烷二醇、雙酚化合物及其之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等的 1 種或 2 種以上。

【0127】

(6)總結

藉由使用將上述含有鈣鑭硼化物微粒子之日照遮蔽微粒子作為日照遮蔽成分，使其均勻分散於熱可塑性樹脂成分中的本發明之含有日照遮蔽微粒子之母料，可得到成形為片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。根據此方法，可不使用高成本之物理成膜法或複雜之接黏步驟，而提供具有日照遮蔽機能且於可見光區域具有高穿透性的日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體。

【0128】又，本發明所使用之鈣鑭硼化物微粒子，係如上述般，其紅外線之吸收係數較一般之有機顏料、無機日照遮蔽材料大，依少量添加即可發揮紅外線遮蔽效果。因此，可達到材料成本的減低。本發明之鈣鑭硼化物微粒子大致上較佳依每單位面積為約 0.01~12.0g/m^2 之量使用。又，其他實施形態中，更佳依約 0.3~6.0g/m^2 之量使用。又，其他實施形態中，更佳依約 0.5~3.5g/m^2 之量使用。

[實施例]

【0129】

以下參照實施例具體說明本發明。但本發明並不限定於該實施例。

尚且，所得試料之可見光穿透率 VLT(波長 380~780nm)及日照穿透率 ST(波長 380~2600nm)，係使用日立製作所(股)製之分光光度計 U-4000 測定光學特性，依 JIS R3106 算出。

分散於有機溶劑之日照遮蔽微粒子的粒度分佈及平均粒徑，係使用日機裝(股)之 Nanotrac 模式 UPA-150 進行測定。

霧度值係使用村上色材技術研究所製 HR-200 測定。

耐候性試驗係將所製作之日照遮蔽樹脂成形體或日照遮蔽樹脂積層體，投入至依 ISO4892-2 之試驗循環作動之陽光耐候試驗機(ATLAS 公司製 Ci4000)500 小時，藉由測定投入前後之可見光穿透率之差(ΔVLT)而評價。

【0130】

(實施例 1)

將氧化鈣 CaO、二氧化鑭 La_2O_3、碳化硼 B_4C 依成為 Ca：La=0.26：0.74、(Ca+La)：B=1：6(原子比)之方式秤量，藉小型真空擂潰機(石川工場股份有限公司製 16-Z)充分混合得到混合粉。將所得混合粉置入於可進行二氧化碳或水分等之生成氣體之脫氣的附蓋碳坩堝中，設置於縱型真空燒成爐。然後，於真空中依每小時 300℃之速度進行升溫，於 1650℃保持 18 小時後，切斷爐電源使其自然降溫而得到粉體。

【0131】所得粉體之外觀為濃藍紫色，XRD 測定的結果，獲得與 LaB_6 相同之體心立方晶單相的繞射圖案。依 SEM-EDX 進行組成分析，結果得到於粒子間幾乎相同之 Ca：La：B=0.26：0.74：6(原子比)附近的分析結果。從而，確認可製造含有 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 之組成之粒子的粉末。

【0132】將所得 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 粉末 200g、乙二醇 700g、300g 之聚丙烯酸酯系高分子分散劑(固形份 150g)混合，與 0.5mm 徑之 ZrO_2 珠球一起填充至顏料振盪器(淺田鐵工股份有限公司製)進行粉碎、分散處理 10 小時並暫時回收，其後，使用 0.1mm 徑之 ZrO_2 珠球再進行粉碎、分散處理 10 小時，製作日照遮蔽微粒子分散液 A1。所得日照遮蔽微粒子分散液 A1 中之 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 粉的平均粒徑為 39nm。

【0133】藉小角度 X 射線散射法將 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q) 間的關係進行雙對數繪圖，評價日照遮蔽微粒子分散液 A1 中之 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 組成之微粒子形狀，結果得到 Ve=-2.4，可知形狀為碟傾向較強。

進而，藉穿透電子顯微鏡觀察所得 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 組成之粒子形狀，測定 50 個粒子之長軸與短軸。其結果，平均形狀係長寬比 d/h=12.7 的碟狀圓柱或碟狀橢球體。

【0134】接著，將日照遮蔽微粒子分散液 A1 藉由乙二醇稀釋成 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 粉末濃度成為 0.2 質量%，得到液狀之日照遮蔽微粒子分散體 A2。於此液狀之日照遮蔽微粒子分散體 A2 中，相對於日照遮蔽微粒子 1 質量份，含有 0.75 質量份之高分子系分散劑。

將該液狀之日照遮蔽微粒子分散體 A2 之 30 質量%、與對苯二甲酸 70 質量%混合，進而依高溫真空混合機進行酯化、聚縮合反應，調製屬於含有日照遮蔽微粒子之聚對苯二甲酸乙二酯樹脂組成物的日照遮蔽微粒子分散體 A3。

將此日照遮蔽微粒子分散體 A3 藉混合機、雙軸擠出機(東洋精機製作所製)均勻地熔融混合後，使用 T 字模擠出成形為厚 50μm，

製作使日照遮蔽微粒子均勻分散於全體的片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。該片材狀之日照遮蔽樹脂成形體所含之 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 微粒子的含量為 0.30g/m^2。

【0135】對所得日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨後，使用上述測定方法測定光學特性。其結果，得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1233nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線(transmission profile)，得到可見光穿透率 56.2%、日照穿透率 32.4%、霧度 1.4%。

亦即，判明其具有非常強之紅外吸收，且明亮而無霧的透明片材。又，於耐候試驗機 500h 後之可見光穿透率的變化(穿透率差)為 1.4%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0136】將以上說明之實施例 1 之日照遮蔽微粒子分散液、日照遮蔽微粒子分散體及日照遮蔽微粒子母料之組成及製造條件、實施例 1 之日照遮蔽樹脂積層體之製造條件、構造及光學特性，示於表 1~3。

以下實施例 2~6、比較例 1、2 亦同樣地示於表 1~3。

【0137】

(實施例 2)

將實施例 1 所得鈣鑭硼化物 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 粉末 75g、甲苯 850g、聚丙烯酸酯系高分子分散劑(固形份 50 質量%)適量混合，使用 0.3mm 直徑之 ZrO_2 珠球進行珠磨機(Ashizawa Finetech 股份有限公司製)混合 5 小時，調製日照遮蔽微粒子分散液 B1(鈣鑭硼化物微粒子分散液($Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 濃度：6.5 質量%))。

此日照遮蔽微粒子分散液 B1 中之 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 粉的平均粒徑

為 46nm。

藉小角度 X 射線散射法，將 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖，評價 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 組成之粒子形狀，結果得到 Ve=-3.2，可知形狀為碟傾向較強。

【0138】進而，藉穿透電子顯微鏡觀察所得之 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 組成之粒子形狀，測定 50 個粒子之長軸與短軸。其結果，平均形狀係長寬比 d/h=7.0 的碟狀圓柱或橢球體。

【0139】接著，對上述分散液 B1：500g，依分散液總量成為 695g 之方式添加聚丙烯酸酯系高分子分散劑(固形份 50 質量%)、與甲苯。然後，於攪拌下在 60℃之減壓下將溶劑完全去除，得到實施例 2 之日照遮蔽微粒子分散體 B2($Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 濃度：25 質量%)。又，高分子系分散劑之調配比例係相對於 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 1 質量份，為 3.0 質量份。

【0140】將所得日照遮蔽微粒子分散體 B2 添加至屬於熱可塑性樹脂之聚碳酸酯樹脂粉末中(其中，分散體 B2 設為 0.0383 質量%、聚碳酸酯樹脂設為 99.9617 質量%)，藉混合機均勻混合。然後，藉雙軸擠出機熔融混練，使用 T 字模擠出成形為厚 2.0mm，製作使鈣鑭硼化物微粒子均勻分散於樹脂全體的片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。此時，樹脂片材中之 $Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 微粒子的添加量為 $0.23g/m^2$。

【0141】對所得日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨後，測定光學特性。其結果，與實施例 1 同樣地得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1233nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線，得到可見光穿透率 61.9%、日照穿透率 38.3%、霧度

1.6%。亦即，判明其係具有非常強之紅外吸收，且明亮而無霧的透明片材。

又，於耐候試驗機 500h 後之可見光穿透率的變化(穿透率差)為 1.6%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0142】

(實施例 3)

將氧化鈣 CaO、二氧化鑭 La_2O_3、硼氫化鈉 $NaBH_4$ 依成為 Ca：La=1：1、(Ca+La)：B=1：6(原子比)之方式秤量，藉小型真空擂潰機(石川工場股份有限公司製 16-Z)充分混合得到混合粉。將所得混合粉置入於附蓋之碳坩堝中，設置於縱型真空燒成爐內，於真空中依每小時 300℃之速度進行升溫，於 1250℃保持 4 小時後，切斷爐電源使其自然降溫而得到粉體。

【0143】所得粉體之外觀為藍紫色，XRD 測定的結果，獲得與 LaB_6 相同之體心立方晶單相的繞射圖案。依 SEM-EDX 進行組成分析，結果得到於粒子間幾乎相同之 Ca：La：B=1：1：12(原子比)附近的分析結果。從而，確認可製造含有 $Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 之組成之粒子。

【0144】將所得鈣鑭硼化物 $Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 粉末 75g、甲苯 850g、聚丙烯酸酯系高分子分散劑(固形份 50 質量%)適量混合，使用直徑 0.3mm 之 ZrO_2 珠球進行珠磨機(Ashizawa Finetech 股份有限公司製)混合 5 小時，調製鈣鑭硼化物微粒子分散液 C1($Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 濃度：6.5 質量%))。此鈣鑭硼化物微粒子分散液 C1 中之 $Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 粉的平均粒徑為 36nm。

【0145】藉小角度 X 射線散射法，將 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度

I(q)間的關係進行雙對數繪圖，評價粒子形狀，結果得到 Ve=-3.3，可知形狀為碟傾向較強。

進而，藉穿透電子顯微鏡觀察所得 $Ca_{0.6}La_{0.5}B_6$ 組成之粒子形狀，測定 50 個粒子之長軸與短軸，由其結果，判斷平均形狀係長寬比 d/h=5.2 的碟狀圓柱或橢球體。

【0146】對鈣鑭硼化物微粒子分散液 C1：500g，依分散液總量成為 840g 之方式添加聚丙烯酸酯系高分子分散劑(固形份 50 質量%)、與甲苯。然後，於攪拌下在 60℃之減壓下將溶劑完全去除，得到實施例 3 之日照遮蔽微粒子分散體 C2($Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 濃度：21.31 質量%)。又，高分子系分散劑之調配比例係相對於 $Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 1 質量份，為 7.4 質量份。

【0147】將所得日照遮蔽微粒子分散體 C2 添加至屬於熱可塑性樹脂之聚碳酸酯樹脂粉末中(分散體 C2 設為 0.0508 質量%、聚碳酸酯樹脂設為 99.9492 質量%)，藉混合機均勻混合。然後，藉雙軸擠出機熔融混練，使用 T 字模擠出成形為厚 2.0mm，製作使鈣鑭硼化物微粒子均勻分散於聚碳酸酯樹脂全體的片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。

此時，樹脂片材中之 $Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 微粒子的添加量為 0.26g/m^2。

【0148】將苯并三唑(UV 吸收劑)10 質量%、與含有少量起始劑之聚碳酸酯樹脂粉末 90 質量%混合，藉混合機均勻混合。然後，藉單軸擠出機熔融混練，使用 T 字模擠出成形為厚 70μm，得到成為覆蓋層之片材狀的聚碳酸酯樹脂成形體。

【0149】將所得之均勻分散了鈣鑭硼化物微粒子的片材、與成為覆蓋層之片材一起通過輥而貼合，得到 2 層構造之日照遮蔽樹脂

成形體。

【0150】對 2 層構造之日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨，測定光學特性，結果，得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1515nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線，得到可見光穿透率 58.4%、日照穿透率 38.8%、霧度 1.8%。亦即，判明其具有非常強之紅外吸收，且明亮而無霧的透明片材。

又，於耐候試驗機 500 小時後之可見光穿透率的變化(穿透率差)僅為 0.3%，表示其具有充分之實用耐候性。又，耐候試驗機試驗中之 UV 光的入射係由覆蓋層側進行。

【0151】

(實施例 4)

與實施例 3 同樣地進行，得到日照遮蔽微粒子分散體 C2。將該日照遮蔽微粒子分散體 C2 添加至聚碳酸酯樹脂粉末中(分散體 C2 設為 0.0547 質量%、聚碳酸酯樹脂設為 99.9453 質量%)，藉混合機均勻混合。然後，藉雙軸擠出機熔融混練，使用 T 字模擠出成形為厚 2.0mm，製作使鈣鑭硼化物微粒子均勻分散於樹脂全體的片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。

此時，樹脂片材中之 $Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 微粒子的添加量為 0.28g/m^2。

【0152】將苯并三唑(UV 吸收劑)10 質量%、與含有少量起始劑之聚碳酸酯樹脂粉末 90 質量%混合，藉混合機均勻混合。然後，藉單軸擠出機熔融混練，使用 T 字模擠出成形為厚 70μm，得到成為覆蓋層之片材狀的聚碳酸酯樹脂成形體。

【0153】將所得之均勻分散了鈣鑭硼化物微粒子的片材，由成為覆蓋層之片材由兩側挾持，一起通過輥而貼合，得到 3 層構造之

日照遮蔽樹脂成形體。

【0154】對該 3 層構造之日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨，測定光學特性，結果，得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1515nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線，得到可見光穿透率 55.3%、日照穿透率 34.6%、霧度 2.1%。亦即，判明其具有非常強之紅外吸收，且明亮而無霧的透明片材。

又，於耐候試驗機 500 小時後之可見光穿透率的變化(穿透率差)僅為 0.3%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0155】

(實施例 5)

將氧化鈣 CaO、二氧化鑭 La_2O_3、硼氫化鈉 $NaBH_4$ 依成為 Ca：La=3：1、(Ca+La)：B=1：6(原子比)之方式秤量，藉小型真空擂潰機(石川工場股份有限公司製 16-Z)充分混合得到混合粉。將所得混合粉置入於附蓋之碳坩堝中，設置於縱型真空燒成爐內，於真空中依每小時 300℃之速度進行升溫，於 1250℃保持 4 小時後，切斷爐電源使其自然降溫而得到粉體。

【0156】所得粉體之外觀為藍紫色，XRD 測定的結果，獲得與 LaB_6 相同之體心立方晶單相的繞射圖案。依 SEM-EDX 進行組成分析，結果得到於粒子間幾乎相同之 Ca：La：B=3：1：24(原子比)附近的分析結果。從而，確認可製造含有 $Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 之組成之粒子。

【0157】將所得鈣鑭硼化物 $Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 粉末 260g、2-丙醇 1688g 攪拌混合，再添加氟烷基矽烷化合物 KBM-7103(GE 東芝 Silicone 製)52g，調製漿料。將此漿料與 0.3mm 徑之 ZrO_2 珠球一起

藉由媒介攪拌磨機(橫型圓筒形環型，Ashizawa Finetech 股份有限公司製)進行粉碎分散處理，得到平均粒徑 39nm 之被氟烷基矽烷化合物被覆的鈣鑭硼化物微粒子分散液 D1。

【0158】藉小角度 X 射線散射法，將 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖，評價粒子形狀，結果得到 Ve=-2.8，可知形狀為碟傾向較強。

進而，藉穿透電子顯微鏡觀察所得 $Ca_{0.6}La_{0.5}B_6$ 組成之粒子形狀，測定 50 個粒子之長軸與短軸，由其結果，判斷平均形狀係長寬比 d/h=6.9 的碟狀圓柱或橢球體。

【0159】於 2-丙醇中，將含有由作為丙烯酸系樹脂防凝集劑之聚(2-甲基丙基甲基丙烯酸酯)所構成之 BR-105(三菱嫘縈公司製)40 質量%的液體，對上述分散液 D1：10g 添加混合 9.75g 而得到混合液。

由所得混合液使 2-丙醇揮發，得到於丙烯酸系樹脂防凝集劑中使被氟烷基矽烷化合物被覆之鈣鑭硼化物均勻分散的分散體 D2。於此分散體 D2 中，相對於鈣鑭硼化物粉末 1 質量份，含有防凝集劑 3 質量份。

【0160】對丙烯酸系樹脂(住友化學製)，依鈣鑭硼化物含量成為 0.87 質量%的方式添加分散體 D2，均勻混合。然後，藉雙軸擠出機熔融混練，將擠出之直徑 3mm 之股線切割為顆粒，得到以鈣鑭硼化物與丙烯酸系樹脂為主成分的母料。

【0161】將所得母料、與丙烯酸系樹脂(住友化學製)均勻混合後，藉射出成形機使用 T 字模得到 10cm×5cm、厚 2.0mm 的片材狀成形體。

尚且，母料與丙烯酸系樹脂粉末之混合比例，係依於所得2.0mm厚之片材狀成形體中、含有鈣鑭硼化物微粒子 $Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 為 0.28g/m^2 的方式調製。

【0162】對所得日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨，測定光學特性，結果，得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1813nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線，得到可見光穿透率 63.6%、日照穿透率 45.5%、霧度 1.5%。亦即，判明其具有非常強之紅外吸收，且明亮而無霧的透明片材。

於耐候試驗機 500 小時後之可見光穿透率的變化(穿透率差)為2.4%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0163】

(實施例 6)

使用實施例 5 所得之鈣鑭硼化物 $Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 粉末，與實施例4 同樣操作，得到具有覆蓋層之 3 層構造之日照遮蔽樹脂成形體。

又，此時，依於所得 2.0mm 厚之片材狀成形體中、含有鈣鑭硼化物微粒子 0.33g/m^2 的方式調製。

【0164】對該 3 層構造之日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨，測定光學特性，結果，與實施例 5 同樣地，得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1813nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線，得到可見光穿透率 60.1%、日照穿透率 43.2%、霧度 1.7%。亦即，判明其具有非常強之紅外吸收，且明亮而無霧的透明片材。

又，於耐候試驗機 500 小時後之可見光穿透率的變化(穿透率差)僅為 0.4%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0165】

(比較例 1)

將氧化鈣 CaO、二氧化鑭 La_2O_3、碳化硼 B_4C 依成為 Ca：La=1：19、(Ca+La)：B=1：6(原子比)之方式秤量，藉小型真空擂潰機(石川工場股份有限公司製 16-Z)充分混合得到混合粉。將所得混合粉置入於可進行二氧化碳或水分等之生成氣體之脫氣的附蓋之碳坩堝中，設置於縱型真空燒成爐。然後，於真空中依每小時 300℃之速度進行升溫，於 1650℃保持 18 小時後，切斷爐電源使其自然降溫而得到粉體。

【0166】所得粉體之外觀為濃藍紫色，XRD 測定的結果，獲得與 LaB_6 相同之體心立方晶單相的繞射圖案。依 SEM-EDX 進行組成分析，結果得到於粒子間幾乎相同之 Ca：La：B=1：19：120(原子比)附近的分析結果。從而，確認可製造含有 $Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 之組成之粒子。

【0167】將所得 $Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 粉末 2 質量%、IPA 溶媒 98 質量%填充至顏料振盪器(淺田鐵工股份有限公司製)，使用 1.0mm 徑之不鏽鋼珠球進行分散處理 24 小時後，藉少量偶合劑進行分散穩定化處理，製作日照遮蔽微粒子分散液 F1。

日照遮蔽微粒子分散液 F1 中之 $Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 粉的平均粒徑為 58nm。

【0168】藉小角度 X 射線散射法將 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖，評價粒子形狀，結果得到 Ve=-1.4，可知形狀為桿狀傾向較強。

進而，藉穿透電子顯微鏡觀察所得分散液中之 $Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 組

成之粒子形狀，但見到許多桿狀或針狀粒子，未見到碟狀圓柱或橢球體。

【0169】除了使用所得之利用了 Ca 含量較少之鈣鑭硼化物 $Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 粉末的日照遮蔽微粒子分散液 F1 之外，其餘與實施例 2 同樣操作，得到日照遮蔽微粒子分散體 F2、及聚碳酸酯樹脂為主體的片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。

對所得日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨，測定光學特性，其結果，得到於可見光區域之穿透率高、於近紅外區域之波長 1078nm 附近具有因強吸收所造成之波谷的穿透曲線，得到可見光穿透率 51.4%、日照穿透率 38.6%、霧度 2.0%。亦即，可見光穿透率遠較實施例 1、2 之可見光穿透率低。再者，此樹脂成形體之綠色著色強，無法得到中性之透明性。

又，於耐候試驗機 500 小時後之可見光穿透率的變化(穿透率差)為 1.7%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0170】

(比較例 2)

將氧化鈣 CaO、二氧化鑭 La_2O_3、碳化硼 B_4C 依成為 Ca：La=9：1、(Ca+La)：B=1：6(原子比)之方式秤量，藉小型真空擂潰機(石川工場股份有限公司製 16-Z)充分混合得到混合粉。將所得混合粉置入於可進行二氧化碳或水分等之生成氣體之脫氣的附蓋之碳坩堝中，設置於縱型真空燒成爐。然後，於真空中依每小時 300℃之速度進行升溫，於 1650℃保持 18 小時後，切斷爐電源使其自然降溫而得到粉體。

【0171】所得粉體之外觀為濃藍紫色，XRD 測定的結果，獲

得與 LaB_6 相同之體心立方晶單相的繞射圖案。依 SEM-EDX 進行組成分析，結果得到於粒子間幾乎相同之 Ca：La：B=9：1：60(原子比)附近的分析結果。從而，確認可製造含有 $Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 之組成之粒子。

【0172】將所得 $Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 粉末 2 質量%、IPA 溶媒 98 質量%填充至顏料振盪器(淺田鐵工股份有限公司製)，進行分散處理 24 小時後，藉少量偶合劑進行分散穩定化處理，製作日照遮蔽微粒子分散液 G1。

日照遮蔽微粒子分散液 G1 中之 $Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 粉的平均粒徑為 32nm。

【0173】藉小角度 X 射線散射法將 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖，評價粒子形狀，結果得到 Ve=-2.9，可知形狀為碟傾向較強。

進而，藉穿透電子顯微鏡觀察所得 $Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 組成之粒子形狀，測定 50 個粒子之長軸與短軸，由其結果判斷平均形狀係長寬比 d/h=9.1 的碟狀圓柱或橢球體。

【0174】除了使用所得之利用了上述 Ca 含量非常多之鈣鑭硼化物 $Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 粉末的日照遮蔽微粒子分散液 G1 之外，其餘與實施例 2 同樣操作，得到日照遮蔽微粒子分散體 G2、及聚碳酸酯樹脂為主體的片材狀之日照遮蔽樹脂成形體。

【0175】對所得日照遮蔽樹脂成形體之表面輕微研磨，測定光學特性，其結果，於可見光區域之穿透率高、於紅外區域見到弱吸收。由吸收所造成之穿透率的波底係位於長波長側，於波長 2600nm 亦未達到吸收波底。因此，依 FTIR 測定穿透率時，判明了由吸收

所造成之波底位於中紅外區域之波長 2870nm 附近。又，得到可見光穿透率 71.8%、日照穿透率 65.1%、霧度 2.1%。此即，此樹脂片材之紅外線吸收效果弱，於相同穿透率下進行比較時之日照穿透率係較本發明之相同組成之片材大了 20%以上。

又，於耐候試驗機 500 小時後之可見光穿透率的變化(穿透率差)為 2.4%，表示其具有充分之實用耐候性。

【0176】 [表 1]

	日照遮蔽微粒子分散液								日照遮蔽微粒子分散體			
		日照遮蔽微粒子			溶劑	高分子系分散劑	被覆材	分散液中分散粒徑 [nm]		日照遮蔽微粒子	樹脂材料、分散劑	高分子系分散劑濃度 (相對於日照遮蔽微粒子 1 質量份)
			微粒子形狀									
		組成	Vc	長寬比 d/h								
實施例 1	分散液 A1	$Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 200g	-2.4	12.7	乙二醇 700g	聚丙烯酸酯系分散劑 300g (固形份 150g)	-	39	分散體 A2	$Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 0.2 質量%	乙二醇	0.75 質量份
實施例 2	分散液 B1	$Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 75g	-3.2	7.0	甲苯 850g	聚丙烯酸酯系分散劑適量 (固形份 50 質量%)	-	46	分散體 B2	$Ca_{0.26}La_{0.74}B_6$ 25 質量%	聚丙烯酸酯系分散劑 (固形份 50 質量%)	3.0 質量份
實施例 3	分散液 C1	$Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 75g	-3.3	5.2			-	36	分散體 C2	$Ca_{0.5}La_{0.5}B_6$ 21.31 質量%		7.4 質量份
實施例 4	分散液 C1		-3.3	5.2			-	同上	分散體 C2			同上
實施例 5	分散液 D1	$Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 260g	-2.8	6.9	2-丙醇 1688g	-	氟烷基矽烷化合物 KBM-7103 52g	39	分散體 D2	分散液 D1 10g	防凝集劑聚(2-甲基丙基甲基丙烯酸酯)40 質量份+2-丙醇 9.75g	-
實施例 6	分散液 E1	$Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 75g	同上	同上	甲苯 850g	聚丙烯酸酯系分散劑適量 (固形份 50 質量%)	-	36	分散體 E2	$Ca_{0.75}La_{0.25}B_6$ 21.31 質量%	聚丙烯酸酯系分散劑 (固形份 50 質量%)	7.4 質量份
比較例 1	分散液 F1	$Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 2 質量%	-1.4	棒狀粒子 針狀粒子	IPA 98 質量%	-	偶合劑 少量	58	分散體 F2	$Ca_{0.05}La_{0.95}B_6$ 25 質量%	聚丙烯酸酯系分散劑 (固形份 50 質量%)	3.0 質量份
比較例 2	分散液 G1	$Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 2 質量%	-2.9	9.1		-		32	分散體 G2	$Ca_{0.9}La_{0.1}B_6$ 25 質量%		3.0 質量份

[表 2]

		日照遮蔽微粒子分散體			日照遮蔽微粒子母料	日照遮蔽樹脂積層體						
						日照遮蔽樹脂成形體			覆蓋層片材			
		日照遮蔽微粒子 [質量%]		熱可塑性樹脂	形狀	製造方法	形狀	日照遮蔽微粒子含量[g/m^2]	製造方法	形狀 [μm]	成分 [質量%]	構造
實施例 1	分散體 A3	分散體 A2 30	[(添加樹脂材料) 對苯二甲酸乙二酯樹脂 70 質量%]	聚對苯二甲酸乙二酯樹脂	-	雙軸擠出機 T 字模/擠出成形	片材狀 厚 50μm	0.30	-	-	-	-
實施例 2	分散體 B3	分散體 B2 0.0383		聚碳酸酯樹脂 99.9617 質量%	-		片材狀 厚 2.0mm	0.23	-	-	-	-
實施例 3	分散體 C3	分散體 C2 0.0508		聚碳酸酯樹脂 99.9492 質量%	-			0.26	短軸擠出機 T 字模/擠出成形	片材狀 厚 70	聚碳酸酯樹脂 苯并三唑 10	覆蓋層/日照遮蔽樹脂成形體
實施例 4	分散體 C3	分散體 C2 0.0547		聚碳酸酯樹脂 99.9453 質量%	-			0.28				覆蓋層/日照遮蔽樹脂成形體/覆蓋層
實施例 5	分散體 D3	分散體 D2 (日照遮蔽微粒子 0.87)		丙烯酸系樹脂	直徑 3mm 股線切割為顆粒	射出成形機 T 字模	片材狀 10cm×5cm× 厚 2.0mm	0.28	-	-	-	-
實施例 6	分散體 E3	分散體 E2 0.0547		聚碳酸酯樹脂 99.9453 質量%	-	雙軸擠出機 T 字模/擠出成形	片材狀 厚 2.0mm	0.33	短軸擠出機 T 字模/擠出成形	片材狀 厚 70	聚碳酸酯樹脂 苯并三唑 10	覆蓋層/日照遮蔽樹脂成形體/覆蓋層
比較例 1	分散體 F3	分散體 F2 0.0383		聚碳酸酯樹脂 99.9617 質量%	-	雙軸擠出機 T 字模/擠出成形	片材狀 厚 2.0mm	0.23	-	-	-	-
比較例 2	分散體 G3	分散體 G2 0.0383			-			同上	-	-	-	-

[表 3]

		光學特性				
		穿透曲線中表示強吸收之谷部波長	可見光穿透率	日照穿透率	霧度	投入耐候試驗機 500 小時前後之可見光穿透率差
		(nm)	(%)	(%)	(%)	(%)
實施例 1	分散體 A3	1233	56.2	32.4	1.4	1.4
實施例 2	分散體 B3	同上	61.9	38.3	1.6	1.6
實施例 3	分散體 C3	1515	58.4	38.8	1.8	0.3
實施例 4	分散體 C3	同上	55.3	34.6	2.1	0.3
實施例 5	分散體 D3	1813	63.6	45.5	1.5	2.4
實施例 6	分散體 E3	同上	60.1	43.2	1.7	0.4
比較例 1	分散體 F3	1078	51.4	38.6	2.0	1.7
比較例 2	分散體 G3	2870	71.8	65.1	2.1	2.4

【符號說明】

【0177】

11　硼原子

12　元素 M

21　熱電漿

22　高頻線圈

23　鞘流氣供給噴嘴

24　電漿氣體供給噴嘴

25　原料粉末供給噴嘴

26　反應容器

27　吸引管

28　過濾器

201920407

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

日照遮蔽微粒子分散體及其製造方法、含有日照遮蔽微粒子之母料及使用其之日照遮蔽樹脂成形體、日照遮蔽樹脂積層體

Solar-radiation shielding fine particle dispersion body and production method thereof, masterbatch containing solar-radiation shielding fine particles, solar-radiation shielding resin molded body using the same, solar-radiation shielding resin lamination body

【中文】

本發明之課題在於提供含有可見光穿透性高、同時具有優越之熱射線遮蔽效果與穩定之耐候性的日照遮蔽微粒子與熱可塑性樹脂的日照遮蔽微粒子分散體，以及含有日照遮蔽微粒子之母料，以及使用其成形為既定形狀之日照遮蔽樹脂成形體，以及使上述日照遮蔽樹脂成形體積層於其他透明成形體的日照遮蔽樹脂積層體。

本發明之解決手段為一種日照遮蔽微粒子分散體，其係使選自有機溶劑、可塑劑之至少 1 種與日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成的粉末狀之日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而成的日照遮蔽微粒子分散體；其特徵為，上述日照遮蔽微粒子係含有一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 所示之鈣鑭硼化物微粒子者，上述一般式中之 x 值係 $0.001 \leqq x \leqq 0.800$，且 m 值係 $5.0 \leqq m < 6.3$，平均分散粒徑為 1nm 以上且 800nm 以下；且上述鈣鑭硼化物微粒子之形狀為既定形狀。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11 硼原子

12 元素 M

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種日照遮蔽微粒子分散體，其係使選自有機溶劑、可塑劑之至少1種與日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成的粉末狀之日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而成的日照遮蔽微粒子分散體；其特徵為，

上述日照遮蔽微粒子係含有一般式$Ca_xLa_{1-x}B_m$所示之鈣鑭硼化物微粒子者，上述一般式中之x值係$0.001 \leqq x \leqq 0.800$，且m值係$5.0 \leqq m < 6.3$，平均分散粒徑為1nm以上且800nm以下；

上述鈣鑭硼化物微粒子之形狀為選自下述 1)、2)之至少一個形狀；

1)對稀釋分散於溶媒中之上述鈣鑭硼化物微粒子的散射強度，使用小角度X射線散射法進行測定時，將散射向量$q=4\pi\sin\theta/\lambda$與散射強度I(q)間的關係進行雙對數繪圖而得的直線之斜率Ve的值為$-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$的形狀；

2)平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為d、圓柱高度設為h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為d、短軸之長度設為h)形狀中之長寬比d/h的值為$1.5 \leqq d/h \leqq 20$的形狀。

2. 如請求項1之日照遮蔽微粒子分散體，其中，上述一般式中之x值為$0.100 \leqq x \leqq 0.625$，且m值為$5.0 \leqq m < 6.3$。

3. 如請求項1或2之日照遮蔽微粒子分散體，其中，上述日照遮蔽微粒子係上述一般式中之x值相異之2種以上之鈣鑭硼化物微粒子的混合物。

4. 如請求項1至3中任一項之日照遮蔽微粒子分散體，其中，於

上述日照遮蔽微粒子分散體中含有高分子系分散劑。

5. 如請求項 4 之日照遮蔽微粒子分散體，其中，上述日照遮蔽微粒子與上述高分子系分散劑的混合比例，係相對於上述日照遮蔽微粒子 1 質量份，上述高分子系分散劑為 0.3 質量份以上且未滿 20 質量份。

6. 如請求項 1 至 5 中任一項之日照遮蔽微粒子分散體，其中，上述日照遮蔽微粒子具有含有選自矽化合物、鈦化合物、鋯化合物、鋁化合物之至少 1 種的表面被覆層。

7. 一種含有日照遮蔽微粒子之母料，係將請求項 1 至 6 中任一項之日照遮蔽微粒子分散體與熱可塑性樹脂混練而成者，其特徵為，上述日照遮蔽微粒子均勻地分散在上述熱可塑性樹脂中。

8. 如請求項 7 之含有日照遮蔽微粒子之母料，其中，上述日照遮蔽微粒子相對於上述熱可塑性樹脂的含量，係相對於上述熱可塑性樹脂 100 質量份為 0.01 質量份以上且 20 質量份以下。

9. 如請求項 7 或 8 之含有日照遮蔽微粒子之母料，其中，上述熱可塑性樹脂為下述任一種：選自聚碳酸酯樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂等、聚苯乙烯樹脂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚合體(MS 樹脂)、聚醚碸樹脂、氟系樹脂、乙烯基系樹脂及聚烯烴樹脂之樹脂群的 1 種樹脂；或選自上述樹脂群之 2 種以上樹脂的混合物；或選自上述樹脂群之 2 種以上樹脂的共聚合體。

10. 一種日照遮蔽樹脂成形體，其特徵為，含有：

請求項 7 至 9 中任一項之含有日照遮蔽微粒子之母料，與

由與上述含有日照遮蔽微粒子之母料所含有之熱可塑性樹脂種類相同之熱可塑性樹脂所構成的成形材料，及/或由具有相溶性之異

種熱可塑性樹脂所構成的成形材料；

其被成形為既定形狀。

11. 如請求項 10 之日照遮蔽樹脂成形體，其中，其形狀為平面狀或立體形狀。

12. 一種日照遮蔽樹脂積層體，其特徵為，使請求項 10 或 11 之日照遮蔽樹脂成形體積層於其他透明成形體上而成。

13. 一種日照遮蔽微粒子分散體之製造方法，係使選自有機溶劑、可塑劑之至少 1 種與日照遮蔽微粒子的混合物分散而成之液狀的日照遮蔽微粒子分散體之製造方法，或係使由上述日照遮蔽微粒子分散體將液狀成分加熱去除而成的粉末狀之日照遮蔽微粒子分散材分散於樹脂成分中而成的日照遮蔽微粒子分散體之製造方法；其特徵為，

上述日照遮蔽微粒子係含有一般式 $Ca_xLa_{1-x}B_m$ 所示之鈣鑭硼化物微粒子者，上述一般式中之 x 值係 $0.001 \leqq x \leqq 0.800$，且 m 值係 $5.0 \leqq m < 6.3$，平均分散粒徑為 1nm 以上且 800nm 以下；

將上述鈣鑭硼化物微粒子之形狀製造成選自下述 1)、2)之至少一個形狀；

1)對稀釋分散於溶媒中之上述鈣鑭硼化物微粒子的散射強度，使用小角度 X 射線散射法進行測定時，將散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 與散射強度 I(q)間的關係進行雙對數繪圖而得的直線之斜率 Ve 的值為 $-3.8 \leqq Ve \leqq -1.5$ 的形狀；

2)平板狀圓柱(其中，底面圓之直徑設為 d、圓柱高度設為 h)形狀或橢球體(其中，長軸之長度設為 d、短軸之長度設為 h)形狀中之長寬比 d/h 的值為 $1.5 \leqq d/h \leqq 20$ 的形狀。