

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145737 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01) **C01G 41/02** (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01) **C09K 3/00** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002130

(22) 国際出願日: 2023年1月24日(24.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-010415 2022年1月26日(26.01.2022) JP

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(**SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 足立 健治(**ADACHI, Kenji**); 〒2728588
千葉県市川市中国分三丁目18番5号 住
友金属鉱山株式会社 市川研究センター
内 Chiba (JP). 若林 正男(**WAKABAYASHI,**
Masao); 〒2728588 千葉県市川市中国分三丁
目18番5号 住友金属鉱山株式会社 市
川研究センター内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(**ITOH, Tadashige et al.**);
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1
番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安
田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保

護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** NEAR-INFRARED ABSORBING PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING NEAR-INFRARED
ABSORBING PARTICLES, NEAR-INFRARED ABSORBING PARTICLE DISPERSION LIQUID, NEAR-IN-
FRARED ABSORBING PARTICLE DISPERSION, NEAR-INFRARED ABSORBING MULTILAYER BODY AND
NEAR-INFRARED ABSORBING TRANSPARENT BASE MATERIAL

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収粒子、近赤外線吸収粒子の製造方法、近赤外線吸収粒子分散液、
近赤外線吸収粒子分散体、近赤外線吸収積層体、近赤外線吸収透明基材

(57) **Abstract:** The present invention provides near-infrared absorbing particles each containing an intergrowth tungsten
bronze crystal wherein: the amount-of-substance ratio of cesium (Cs) to tungsten (W) contained therein (Cs/W) is not less
than 0.01 but less than 0.20; the amount-of-substance ratio of oxygen (O) to tungsten (W) contained therein (O/W) is not
less than 2.6 but less than 2.99; and tungsten oxide and hexagonal tungsten bronze are mingled in the form of bands.

(57) 要約: 含有するセシウム(Cs)と、タングステン(W)との物質質量比であるCs/W比が0.01以上0.20未満であり、含有する酸素(O)と、タングステン(W)との物質質量比であるO/W比が2.6以上2.99未満であり、酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含む近赤外線吸収粒子。

WO 2023/145737 A1

明 細 書

発明の名称：

近赤外線吸収粒子、近赤外線吸収粒子の製造方法、近赤外線吸収粒子分散液、近赤外線吸収粒子分散体、近赤外線吸収積層体、近赤外線吸収透明基材

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収粒子、近赤外線吸収粒子の製造方法、近赤外線吸収粒子分散液、近赤外線吸収粒子分散体、近赤外線吸収積層体、近赤外線吸収透明基材に関する。

背景技術

[0002] 太陽光線に含まれる近赤外線は、窓材等を透過して室内に入り込み、室内の壁や床の表面温度を上昇させ、室内気温も上昇させる。そこで、室内の温熱環境を快適にするために、窓材等に遮光部材を用いるなどして、窓から侵入する近赤外線を遮ることで、室内気温の上昇を抑制することが従来からなされていた。

[0003] 窓材等に使用される遮光部材として、特許文献1には、基材フィルムの少なくとも片面に、バインダー樹脂、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の黒色微粉末、平均粒径 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の有機フィラー及び平均粒径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の滑剤からなる遮光層を設け、且つ該バインダー樹脂が、 $T_g 40^\circ\text{C}$ 以上、軟化点 80°C 以上の熱可塑性樹脂であることを特徴とする遮光フィルムが提案されており、黒色微粉末として、カーボンブラック、チタンブラック等の無機顔料や、アニリンブラック等の有機顔料等が挙げられている。

[0004] また、特許文献2には、赤外線反射性を有する帯状のフィルムと、赤外線吸収性を有する帯状のフィルムとを、それぞれ経糸あるいは緯糸として編織物としてなる保温用シートが開示されている。そして、赤外線反射性を有する帯状のフィルムとして、合成樹脂フィルムにアルミ蒸着加工を施し、さらに合成樹脂フィルムを積層したものを用いることも記載されている。

[0005] 本出願人は、特許文献3に、赤外線材料微粒子が媒体中に分散してなる赤外線遮蔽材料微粒子分散体であって、当該赤外線材料微粒子は、タングステン酸化物微粒子または／及び複合タングステン酸化物微粒子を含有し、当該赤外線材料微粒子の分散粒子径が1 nm以上800 nm以下である赤外線遮蔽材料微粒子分散体を提案した。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2003-029314号公報

特許文献2：日本国特開平9-107815号公報

特許文献3：国際公開第2005/037932号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：A. Hussain, "Phase analyses of potassium, rubidium and cesium tungsten bronzes", Acta Chem. Scand., A32, 479 (1978)

非特許文献2：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)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、近赤外線遮蔽材料は各種用途、態様で用いられるようになっており、新規の近赤外線吸収粒子も求められていた。

[0009] 上記従来技術の問題に鑑み、本発明の一側面では、新規の近赤外線吸収粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の一側面では、含有するセシウム(Cs)と、タングステン(W)との物質質量比であるCs/W比が0.01以上0.20未満であり、

含有する酸素(O)と、タングステン(W)との物質質量比であるO/W比が2.6以上2.99未満であり、

酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含む近赤外線吸収粒子を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明の一側面では新規の近赤外線吸収粒子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、近赤外線吸収粒子分散液の模式図である。

[図2]図2は、近赤外線吸収粒子分散体の模式図である。

[図3]図3は、近赤外線吸収積層体の模式図である。

[図4]図4は、近赤外線吸収透明基材の模式図である。

[図5]図5は、実施例1～実施例6で得られた粉末A～FのX線粉末回折パターンである。

[図6]図6は、実施例9で得られた粉末IのSTEMのHAADF像である。

[図7A]図7Aは、実施例9で得られた粉末IのSEM画像である。

[図7B]図7Bは、実施例9で得られた粉末Iの制限視野電子回折像である。

[図8A]図8Aは、図6の領域Aの原子像を高速フーリエ変換して得られたパターンである。

[図8B]図8Bは、図6の領域Bの原子像を高速フーリエ変換して得られたパターンである。

[図8C]図8Cは、図6の領域A、領域Bをまたぐ広い領域の原子像を高速フーリエ変換して得られたパターンである。

[図9]図9は、実施例1、比較例1、実施例4で得られた分散液の透過プロファイルである。

[図10]図10は、実施例2、比較例2、実施例5で得られた分散液の透過プロファイルである。

[図11]図11は、実施例3、比較例3、実施例6で得られた分散液の透過プロファイルである。

[図12]図12は、実施例7～実施例9で得られた分散液の透過プロファイル

である。

[図13]図13は、比較例4、実施例10で得られた分散液の透過プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について図面を用いながら説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

[近赤外線吸収粒子、近赤外線吸収粒子の製造方法]

本実施形態の近赤外線吸収粒子、および近赤外線吸収粒子の製造方法について説明する。

(1) 近赤外線吸収粒子

(近赤外線吸収粒子の組成、結晶構造)

本実施形態の近赤外線吸収粒子は、含有するセシウム(Cs)と、タングステン(W)との物質質量比であるCs/W比が0.01以上0.20未満であり、含有する酸素(O)と、タングステン(W)との物質質量比であるO/W比を2.6以上2.99未満とすることができる。そして、本実施形態の近赤外線吸収粒子は、酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含むことができる。なお、本実施形態の近赤外線吸収粒子は、上記インターグロースタングステンブロンズ結晶から構成することもできるが、係る場合でも製造工程等による不可避不純物を含有することを排除するものではない。

[0014] CsとWを含む酸化物で近赤外線を吸収する粒子としては、六方晶タングステンブロンズ(以下、六方晶タングステンブロンズのことを「HTB」、セシウムを含有する六方晶タングステンブロンズを「Cs-HTB」とも記載する。また六方晶タングステンブロンズ構造のことを「HTB構造」とも記載する)がよく知られている。従来、近赤外線吸収粒子に用いられていた、HTB構造をとる場合の上記酸化物の組成はCs/W比が0.20以上0

、33以下の場合である。そのため従来のCs-HTB材料ではCs/W比が0.20未満の組成は注目されていなかった。

[0015] Cs/W比が0から0.20の間においては、Hussainの相図（非特許文献1）によると、 WO_3 と $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ の2相分離となることが知られており、インターグロースタングステンブロンズ結晶（以下、「ITB」とも記載する）と呼ばれている。ITBの構造をより具体的に説明すると、 WO_3 層と $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ 層が交互に存在しているバンド状の構造である。このITBは、近赤外線吸収は発生しないか非常に弱まるというのが通説であり、実用上優位性はないと判断されて、ITB構造を形成する組成域（以下「ITB組成域」とも記載する）、すなわちCs/W比が0.2未満の組成域の粒子の光学特性は検討されていなかった。

[0016] しかし、本発明の発明者らは、このITB組成域のタングステンブロンズ粒子を検討したところ、ユニークな吸収特性を持つことが分かった。具体的には、ITB組成域で、Cs-HTB粒子作製するのと同様に、セシウムとタングステンとを含む原料を還元雰囲気下で加熱し、結晶化させることで、生成物はITB組成域外のCs-HTB粒子に遜色ない可視光透過、近赤外線吸収特性を有することを確認できた。

[0017] 従って、本発明の発明者らが見出した新規の近赤外線吸収粒子である本実施形態の近赤外線吸収粒子は、上述のように、酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含むことができる。そして、上記インターグロースタングステンブロンズ結晶を含むため、含有するセシウム（Cs）と、タングステン（W）との物質質量比であるCs/W比を0.01以上0.20未満とすることができる。

[0018] 本実施形態の近赤外線吸収粒子中の六方晶タングステンブロンズが含有するセシウムの一部は添加元素により置換されていてもよい。添加元素としては、例えばNa、Tl、In、Li、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Gaから選択された1種類以上が挙げられる。なお、セシウムの一部が添

加元素Mにより置換されている場合、既述の C_s/W 比は、 $(C_s + M)/W$ 比となり、その範囲は上記範囲とすることができる。

[0019] また、上記酸化タングステンは、例えば三酸化タングステン (WO_3) とすることができる。

[0020] 上述のようにして得られた近赤外線吸収粒子が含有するITBは、基本的に酸化タングステンと C_s-HTB に相分離する。ただし、酸化タングステンも C_s-HTB も還元されて実質的に WO_{3-y_1} と $C_s \times WO_{3-y_2}$ になるため、特にブルーの強い WO_{3-y_1} の特性が色濃く反映されて、全体としてブルーの強いITBになることが分かった。ここで、 WO_{3-y_1} と $C_s \times WO_{3-y_2}$ の y_1 と y_2 は異なる値となることがあり、 y_1 は、 $0 \leq y_1 \leq 0.30$ の範囲の任意の値であり、 y_2 は $-0.1 \leq y_2 \leq 0.46$ の範囲の任意の値である。ただし、近赤外線吸収粒子としての物質質量比である O/W 比が2.6以上2.99未満となる。

[0021] 上記ITBを含有する近赤外線吸収粒子を得るため、セシウムを含有する化合物と、タングステンを含有する化合物とを含む原料混合物を、還元性気体の雰囲気中で加熱・結晶化する還元結晶化工程を実施できる。上記還元結晶化工程では、原料混合物の還元雰囲気下での加熱を、 350°C 以上 950°C 以下で行なうことが好ましく、 450°C 以上 650°C で行なうことがより好ましい。

[0022] 上記還元結晶化工程における一度の還元雰囲気下での加熱で目的の近赤外線吸収粒子が得られるが、これをさらに中性雰囲気でアニール処理してもよい（アニール工程）。アニール処理を行うことで、結晶を更に安定化できる。ここで、アニール処理の中性雰囲気とは、 Ar 雰囲気や N_2 雰囲気の不活性雰囲気であり、アニール温度は 350°C 以上 950°C 以下が望ましい。

[0023] 上記還元雰囲気下での加熱、結晶化においては、試料中に C_s 組成の揺らぎが存在するため、六方晶 $C_{s_{0.20}}WO_3$ のみならず、斜方晶 $C_{s_4}W_{11}O_{35}$ 、三方晶 $C_{s_6}W_{11}O_{36}$ 、立方晶 $C_sW_{1.6}O_6$ などが混在して生成することが多い。これらの結晶相はすべて、イオン半径の大きい C_s を六方晶 WO_3 の

六方キャビティに収めようとして生成するが、底面に規則的にCs-rich面を挿入したものが $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ である。これに加えて、Cs-richの面を更に底面に挿入したものが $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ や $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$ であり、Cs-richの面を更にプリズム面に挿入したものが $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ である。

[0024] また相分離した他方の相である WO_3 成分は、酸素の一部が還元されて $0 \leq y_1 \leq 0.30$ の範囲で種々の y_1 値を持つ WO_{3-y_1} となっている。

[0025] このような非平衡状態のITBを含む近赤外線吸収粒子を上記アニール工程でアニール処理すれば、これらの結晶相はより安定な結晶相に整理されて、究極的には $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_{3-y_2}$ と WO_{3-y_1} となる。ただし光学特性においては、平衡相に整理されても、されなくてもあまり変わらないことが分かった。

[0026] ここで WO_{3-y_1} は、 y_1 値が0.10を超えると典型的なMagnei相となって導電性を持つようになるため近赤外線吸収を生ずる。しかし、Magnei相粒子の可視透過性には強いブルーの着色が生じ、ITBや、ITBを含有する近赤外線吸収粒子もブルー色の強い粒子となる。

[0027] そこで、本実施形態の近赤外線吸収粒子の色味を調整するため、還元結晶化工程の後、さらに酸化性または弱還元性ガスの雰囲気下での熱処理を行う酸化工程を実施することもできる。

[0028] 酸化工程では、還元結晶化工程により得られた粉末について、酸化性または弱還元性雰囲気下で加熱を行うことができる。この際の加熱温度は特に限定されないが、例えば300℃以上550℃以下で行うことができる。

[0029] 酸化工程ではCs-HTBを保存しつつ、 WO_{3-y_1} は酸化させて WO_3 とすることができる。すなわち酸化工程では、Cs-HTBよりも WO_{3-y_1} の酸化が優先的に進行する。これは、Cs-HTBではイオン半径の大きなCsが六方トンネルを塞いで酸素拡散を阻害するため、 WO_{3-y_1} 中の酸素拡散速度がCs-HTB中の酸素拡散速度よりもはるかに大きいからである。なお、Cs-HTBと、 WO_{3-y_1} と、を予め生成するため、酸化工程を実施する場合、還元結晶化工程の後に酸化工程を実施できる。

- [0030] このようにして作製された本実施形態の近赤外線吸収粒子が含有する I T B においては、H T B の割合が大きいほど、すなわち C s / W 比が大きくなるほど、近赤外線吸収量は大きくなるが、ブルー色が強くなる。H T B の割合は、含有するセシウム (C s) と、タングステン (W) との物質質量比である C s / W 比に相当する x について、 $x = 0.2$ の時 100% となり、 $x = 0.1$ では 50% となる。
- [0031] I T B を構成する C s - H T B 相の C s / W 比は、平衡相としては 0.20 であるが、実際の多くのケースでは非平衡状態で存在することも多く、試料中の C s 組成の揺らぎのため 0.15 ~ 0.25 程度のバラつきがある。H T B の六方キャビティサイトには最大 C s / W = 0.33 の C s を取り込むので、I T B 中の C s - H T B では多くの六方キャビティサイトが空孔となっている。
- [0032] 上記酸化工程は、酸素濃度が 1 体積%以上 10 体積%以下の低酸素濃度雰囲気下でおこなうことが好ましい。低酸素濃度雰囲気は、酸素濃度が 1 体積%以上 7 体積%以下であることがより好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、大気と、A r ガスや N₂ ガス等の不活性ガスとの混合ガスを用いることが好ましい。
- [0033] 低酸素濃度雰囲気中の酸素濃度を 1 体積%以上とすることで、W O_{3-y1} の酸化を進行させ、近赤外線吸収粒子の色味を容易に調整できる。また、低酸素濃度雰囲気中の酸素濃度を 10 体積%以下とすることで、C s - H T B 相の酸化が過度に進行することを抑制し、本実施形態の近赤外線吸収粒子の赤外線吸収特性を高めることができる。
- [0034] 酸化工程における加熱温度は、300℃以上 550℃以下が望ましく、350℃以上 500℃以下がさらに望ましい。酸化工程における加熱温度を 300℃以上とすることで、W O_{3-y1} の酸化を十分に進行できる。また、酸化工程における加熱温度を 550℃以下とすることで、C s_x W O_{3-y2} の酸化が過度に進行することを抑制し、近赤外線吸収粒子の赤外線吸収特性を高められる。

[0035] 酸化工程の後、Arガスなどの不活性雰囲気下、温度350℃以上950℃以下で熱処理を行っても良い（アニール工程）。

[0036] 本実施形態の近赤外線吸収粒子が含有するITBを構成するCs-HTBの骨格をなすWO₆八面体の酸素は、一部欠損していても良い。係る酸素欠損の欠損量は、本実施形態の近赤外線吸収粒子が含有するセシウム（Cs）と、タングステン（W）との物質質量比であるCs/W比が大きいほど多くなる傾向がある。上記八面体酸素の欠損は、局在電子及び自由電子を発生させ、局在表面プラズモン共鳴とポーラロニックな近赤外線吸収を誘発する。Cs-HTBの光吸収を発生させる原因は、その主要部分が酸素欠損にあるので（非特許文献2）、ITB中に含まれるCs-HTBでもできるだけ酸素欠損を導入することが好ましい。従って、本実施形態の近赤外線吸収粒子が含有する酸化タングステンおよび六方晶タングステンブロンズから選択された1種類以上は酸素欠損を含むことが好ましい。既述のように、近赤外線吸収粒子が含有する酸化タングステンおよび六方晶タングステンブロンズから選択された1種類以上が酸素欠損を含むことで、近赤外線吸収特性を高められる。近赤外線吸収特性を特に高める観点からは、六方晶タングステンブロンズの酸素欠損が重要であり、少なくとも六方晶タングステンブロンズが酸素欠損を有することが好ましい。

[0037] ただし、還元が強すぎるとWO₂やメタルWまで還元されてCs-HTBは分解する恐れがあり、Cs-HTB相を示すCs_xWO_{3-y/2}において、y/2 = 0.46程度にまで達すると上述のようにCs-HTBが分解する恐れがある。このため、本実施形態の近赤外線吸収粒子においては含有する酸素（O）と、タングステン（W）との物質質量比であるO/W比を2.6以上とすることが好ましい。また、上述のようにCs-HTB相の酸化が過度に進行することを抑制する観点から、上記O/W比は2.99未満であることが好ましい。

（平均粒径）

本実施形態の近赤外線吸収粒子の平均粒径は特に限定されないが、0.1

nm以上200nm以下であることが好ましい。これは、近赤外線吸収粒子の平均粒径を200nm以下とすることで、局在表面プラズモン共鳴がより顕著に発現されるため、近赤外線吸収特性を特に高めることができる、すなわち日射透過率を特に抑制できるからである。また、近赤外線吸収粒子の平均粒径を0.1nm以上とすることで、工業的に容易に製造することができるからである。粒径は、近赤外線吸収粒子を分散させた分散透過膜である近赤外線吸収粒子分散体等の色と密接に関係しており、ミー散乱が支配的な粒径範囲では、粒径が小さいほど可視光線領域の短波長の散乱が減少する。従って粒径を大きくすれば青い色調を特に抑制する作用があるが、100nmを超えると光散乱に伴う膜のヘイズが大きくなる場合があり、200nmを超えると膜のヘイズの上昇に加えて、表面プラズモンの発生が抑制されてLSPR吸収が小さくなる場合がある。

[0038] ここで、近赤外線吸収粒子の平均粒径は、透過電子顕微鏡像から測定された複数の近赤外線吸収粒子のメジアン径や、分散液の動的光散乱法に基づく粒径測定装置で測定される分散粒径とすることができる。

[0039] なお、特に可視光線領域の透明性を重視する用途に適用する場合、例えば近赤外線吸収粒子分散体等の色調に対する影響を特に抑制することが求められる場合等には、さらに近赤外線吸収粒子による散乱低減を考慮することが好ましい。当該散乱低減を重視する場合には、近赤外線吸収粒子の平均粒径は100nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることがさらに好ましい。

(被覆)

また、近赤外線吸収粒子は、表面保護や、耐久性向上、酸化防止、耐水性向上などの目的で、表面処理を施しておくこともできる。表面処理の具体的な内容は特に限定されないが、例えば、本実施形態の近赤外線吸収粒子は、近赤外線吸収粒子の表面を、Si、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上の原子を含む化合物で被覆、修飾することができる。この際Si、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上の原子（元素）を含む化合物として

は、酸化物、窒化物、炭化物等から選択された1種類以上が挙げられる。

(2) 近赤外線吸収粒子の製造方法

次に、本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法について説明する。本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法によれば、既述の近赤外線吸収粒子を製造できるため、既に説明した事項については説明を省略する。

[0040] 本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法は特に限定されず、既述の特性を充足する近赤外線吸収粒子を製造できる方法であれば特に限定されず用いることができる。ここでは、近赤外線吸収粒子の製造方法の一構成例について説明する。

[0041] 本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法は、既述の近赤外線吸収粒子を製造する方法であり、例えば以下の混合工程、還元結晶化工程を有することができる。

[0042] 以下、各工程について説明する。

(混合工程)

混合工程は、セシウムを含有する化合物と、タングステンを含有する化合物とを混合し、原料混合物を調製できる。

[0043] なお、混合工程では、原料混合物が含有するセシウム(Cs)と、タングステン(W)との物質質量比であるCs/W比が0.01以上0.20以下となるように原料混合物を調製できる。

[0044] 混合工程に供するセシウムを含有する化合物と、タングステンを含有する化合物としては、それぞれセシウム、タングステンを含む材料であれば足り、特に限定されないが、例えば炭酸セシウム、硝酸セシウム、塩化セシウム、三酸化タングステン、タングステン酸水和物などを用いることができる。

[0045] なお、セシウムの一部を既述の添加元素により置換する場合、原料混合物に添加元素を含有する原料をあわせて添加、混合することもできる。

(還元結晶化工程)

還元結晶化工程は、上記原料混合物を、還元性気体の雰囲気中350℃以上950℃以下で加熱・結晶化でき、上記加熱・結晶化は450℃以上65

0℃で行なうことがより好ましい。

[0046] 上記還元結晶化工程を実施することで、所望の組成のITBを含有する近赤外線吸収粒子が得られる。

[0047] 還元処理を行う場合、還元性気体の気流下で行うことが好ましい。還元性気体としては、水素等の還元性ガスと、ArガスやN₂ガス等から選択された1種類以上の不活性ガスとを含む混合気体を用いることができる。また水蒸気雰囲気や真空雰囲気での加熱等、その他のマイルドな加熱、還元条件を併用しても良い。

[0048] 還元結晶化工程の後、Arガスや、N₂ガス等の不活性雰囲気下（中性雰囲気下）、温度350℃以上950℃以下で熱処理を行っても良い（アニール工程）。

[0049] なお、本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法は特に上記形態に限定されるものではない。近赤外線吸収粒子の製造方法としては、WO_{3-y1}とCs_xWO_{3-y2}が混在したITB構造を含む所定の構造とすることが可能な種々の方法を用いることができる。近赤外線吸収粒子の製造方法は、固相法、液相法、気相法で得たタングステン酸塩を還元処理する方法や、熔融ハロゲン化アルカリ中でWO₃を還元する方法等が挙げられる。

[0050] 近赤外線吸収粒子の製造方法は、さらに任意の工程を有することもできる。

（酸化工程）

例えば本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法は、さらに酸化工程を有することもできる。

[0051] 酸化工程は、還元結晶化工程により得られた粉末を低酸素濃度雰囲気下300℃以上550℃以下で加熱できる。

[0052] 還元結晶化工程で得られたITBを含む近赤外線吸収粒子を、酸化工程に供することで、WO_{3-y1}に起因するブルー色に呈することを避け、色味を調整できる。酸化工程は、用途等によって要求される色調に応じて適宜実施することができる。

[0053] 上記酸化工程は、酸素濃度が1体積%以上10体積%以下の低酸素濃度雰囲気下でおこなうことが好ましい。低酸素濃度雰囲気は、酸素濃度が1体積%以上7体積%以下であることがより好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、大気と、ArガスやN₂ガス等の不活性ガスとの混合ガスを用いることが好ましい。

[0054] 低酸素濃度雰囲気の酸素濃度を1体積%以上とすることで、WO_{3-y1}の酸化を進行させ、近赤外線吸収粒子の色味を容易に調整できる。また、低酸素濃度雰囲気の酸素濃度を10体積%以下とすることで、Cs-HTB相の酸化が過度に進行することを抑制し、本実施形態の近赤外線吸収粒子の赤外線吸収特性を高めることができる。

[0055] 酸化工程における加熱温度は、上述のように300℃以上550℃以下が望ましく、350℃以上500℃以下がさらに望ましい。酸化工程における加熱温度を300℃以上とすることで、WO_{3-y1}の酸化を十分に進行できる。また、酸化工程における加熱温度を550℃以下とすることで、Cs_xWO_{3-y2}の酸化が過度に進行することを抑制し、近赤外線吸収粒子の赤外線吸収特性を高められる。

[0056] なお、酸化工程の後、Arガスや、N₂ガスなどの不活性雰囲気下（中性雰囲気下）、温度350℃以上950℃以下で熱処理を行っても良い（アニール工程）。

（粉砕工程）

近赤外線吸収粒子は微細化され、微粒子となっていることが好ましい。このため、近赤外線吸収粒子の製造方法においては、還元結晶化工程により得られた粉末を粉砕する粉砕工程を有することもできる。なお、上述のように酸化工程や、アニール工程を実施する場合には、粉砕工程はこれらの工程の後に実施できる。

[0057] 粉末を粉砕し、微細化する具体的な手段は特に限定されず、機械的に粉砕することができる各種手段を用いることができる。機械的な粉砕方法としては、ジェットミルなどを用いる乾式の粉砕方法を用いることができる。また

、後述する近赤外線吸収粒子分散液を得る過程で、溶媒である液状媒体中で機械的に粉碎してもよい。この場合は、粉碎工程において、液状媒体中に近赤外線吸収粒子を分散させることになるため、粉碎、分散工程と言い換えることもできる。

(修飾工程)

既述のように、近赤外線吸収粒子は、その表面をSi、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上の原子を含む化合物で修飾されていても良い。そこで、近赤外線吸収粒子の製造方法は、例えば近赤外線吸収粒子を、Si、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上の原子を含む化合物で修飾する修飾工程をさらに有することもできる。

[0058] 修飾工程において、近赤外線吸収粒子を修飾する具体的な条件は特に限定されない。本実施形態の近赤外線吸収粒子の製造方法は、例えば、修飾する近赤外線吸収粒子に対して、上記原子群（金属群）から選択された1種類以上の原子を含むアルコキシド等を添加し、近赤外線吸収粒子の表面に被膜を形成する修飾工程を有することもできる。

[近赤外線吸収粒子分散液]

次に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液の一構成例について説明する。

[0059] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液は、既述の近赤外線吸収粒子と、水、有機溶媒、油脂、液状樹脂、液状可塑剤から選択された1種類以上である液状媒体と、を含むことができる。すなわち、例えば図1に示した様に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液10は、既述の近赤外線吸収粒子11と、液状媒体12とを含むことができる。近赤外線吸収粒子分散液は、液状媒体に、近赤外線吸収粒子が分散された構成を有することが好ましい。

[0060] なお、図1は模式的に示した図であり、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液は、係る形態に限定されるものではない。例えば図1において近赤外線吸収粒子11を球状の粒子として記載しているが、近赤外線吸収粒子11の形状は係る形態に限定されるものではなく、任意の形状を有することができ

る。既述のように近赤外線吸収粒子 11 は例えば表面に被覆等を有することもできる。近赤外線吸収粒子分散液 10 は、近赤外線吸収粒子 11、液状媒体 12 以外に、必要に応じてその他添加剤を含むこともできる。

[0061] 液状媒体としては、既述の様に、水、有機溶媒、油脂、液状樹脂、液状可塑剤から選択された 1 種類以上を用いることができる。

[0062] 有機溶媒としては、アルコール系、ケトン系、炭化水素系、グリコール系など、種々のものを選択することが可能である。具体的には、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール系溶媒；ジメチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶媒；3-メチル-2-メトキシ-プロピオネート、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；フォルムアミド、N-メチルフォルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチレンクロライド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類等から選択された 1 種類以上を挙げることができる。

[0063] もっとも、これらの中でも極性の低い有機溶媒が好ましく、特に、イソプロピルアルコール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸 n-ブチルなどがより好ましい。これらの有機溶媒は、1 種または 2 種以上を組み合わせることができる。

- [0064] 油脂としては例えば、アマニ油、ヒマワリ油、桐油等の乾性油、ゴマ油、綿実油、菜種油、大豆油、米糠油等の半乾性油、オリーブ油、ヤシ油、パーム油、脱水ヒマシ油等の不乾性油、植物油の脂肪酸とモノアルコールを直接エステル反応させた脂肪酸モノエステル、エーテル類、アイソパー(登録商標) E、エクソール(登録商標) Hexane、Heptane、E、D30、D40、D60、D80、D95、D110、D130(以上、エクソンモービル製)等の石油系溶剤から選択された1種類以上を用いることができる。
- [0065] 液状樹脂としては、例えば液状アクリル樹脂、液状エポキシ樹脂、液状ポリエステル樹脂、液状ウレタン樹脂等から選択された1種類以上を用いることができる。
- [0066] 液状可塑剤としては、例えばプラスチック用の液状可塑剤等を用いることができる。
- [0067] 近赤外線吸収粒子分散液が含有する成分は、上述の近赤外線吸収粒子、および液状媒体のみに限定されない。近赤外線吸収粒子分散液は、必要に応じてさらに任意の成分を添加、含有することもできる。
- [0068] 例えば、近赤外線吸収粒子分散液に必要な応じて酸やアルカリを添加して、当該分散液のpHを調整してもよい。
- [0069] また、上述した近赤外線吸収粒子分散液中において、近赤外線吸収粒子の分散安定性を一層向上させ、再凝集による分散粒径の粗大化を回避するために、各種の界面活性剤、カップリング剤等を分散剤として近赤外線吸収粒子分散液に添加することもできる。
- [0070] 当該界面活性剤、カップリング剤等の分散剤は用途に合わせて選定可能であるが、該分散剤は、アミンを含有する基、水酸基、カルボキシル基、およびエポキシ基から選択された1種類以上を官能基として有するものであることが好ましい。これらの官能基は、近赤外線吸収粒子の表面に吸着して凝集を防ぎ、近赤外線吸収粒子を用いて成膜した赤外線遮蔽膜中においても近赤外線吸収粒子を均一に分散させる効果をもつ。上記官能基(官能基群)から

選択された1種類以上を分子中にもつ高分子系分散剤がさらに望ましい。

[0071] 好適に用いることができる市販の分散剤としては、ソルスパー(登録商標) 9000、12000、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、32000、35100、54000、250(日本ルーブリゾール株式会社製)、EFKA(登録商標) 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(エフカアディティブズ社製)、アジスパー(登録商標) PA111、PB821、PB822、PN411、フェイメックスレー12(味の素ファインテクノ株式会社製)、DisperBYK(登録商標) 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(ピックケミー・ジャパン株式会社製)、ディスパロン(登録商標) 1751N、1831、1850、1860、1934、DA-400N、DA-703-50、DA-725、DA-705、DA-7301、DN-900、NS-5210、NVI-8514L(楠本化成株式会社製)、アルフォン(登録商標) UC-3000、UF-5022、UG-4010、UG-4035、UG-4070(東亜合成株式会社製)等から選択された1種類以上が、挙げられる。

[0072] 近赤外線吸収粒子の液状媒体への分散処理方法は、近赤外線吸収粒子を液状媒体中へ分散できる方法であれば、特に限定されない。この際、近赤外線吸収粒子の平均粒径が200nm以下、となるように分散できることが好ましく、0.1nm以上200nm以下となるように分散できることがより好

ましい。

[0073] 近赤外線吸収粒子の液状媒体への分散処理方法としては、例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、超音波ホモジナイザーなどの装置を用いた分散処理方法が挙げられる。その中でも、媒体メディア(ビーズ、ボール、オタワサンド)を用いるビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー等の媒体攪拌ミルで粉碎、分散させることが所望とする平均粒径とするために要する時間を短縮する観点から好ましい。媒体攪拌ミルを用いた粉碎－分散処理によって、近赤外線吸収粒子の液状媒体中への分散と同時に、近赤外線吸収粒子同士の衝突や媒体メディアの近赤外線吸収粒子への衝突などによる微粒子化も進行し、近赤外線吸収粒子をより微粒子化して分散させることができる。すなわち、粉碎－分散処理される。

[0074] 近赤外線吸収粒子の平均粒径は、上述のように0.1 nm以上200 nm以下であることが好ましい。これは、平均粒径が小さければ、幾何学散乱もしくはミー散乱による、波長400 nm以上780 nm以下の可視光線領域の光の散乱が低減される結果、例えば本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液を用いて得られる、近赤外線吸収粒子が樹脂等に分散した近赤外線吸収粒子分散体が曇りガラスのようになり、鮮明な透明性が得られなくなるのを回避できるからである。すなわち、平均粒径が200 nm以下になると、光散乱は上記幾何学散乱もしくはミー散乱のモードが弱くなり、レイリー散乱モードになる。レイリー散乱領域では、散乱光は分散粒径の6乗に比例するため、分散粒径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上するからである。そして、平均粒径が100 nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。平均粒径は30 nm以下であることがさらに好ましい。

[0075] ところで、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液を用いて得られる、近赤外線吸収粒子が樹脂等の固体媒体中に分散した近赤外線吸収粒子分散体内の近赤外線吸収粒子の分散状態は、固体媒体への分散液の公知の添加方法を行う限り該分散液の近赤外線吸収粒子の平均粒径よりも凝集することはない。

[0076] また、近赤外線吸収粒子の平均粒径が0.1 nm以上200 nm以下であ

れば、製造される近赤外線吸収粒子分散体やその成形体（板、シートなど）が、単調に透過率の減少した灰色系のものになってしまうことを回避できる。

[0077] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液中の近赤外線吸収粒子の含有量は特に限定されないが、例えば0.01質量%以上80質量%以下であることが好ましい。これは近赤外線吸収粒子の含有量を0.01質量%以上とすることで十分な日射透過率を発揮できる、すなわち日射透過率を十分に抑制できるからである。また、80質量%以下とすることで、近赤外線吸収粒子を分散媒内に均一に分散させることができるからである。

[近赤外線吸収粒子分散体]

次に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の一構成例について説明する。

[0078] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、既述の近赤外線吸収粒子と、固体媒体とを含む。具体的には例えば、図2に模式的に示すように、近赤外線吸収粒子分散体20は、既述の近赤外線吸収粒子21と、固体媒体22と、を含むことができ、近赤外線吸収粒子21は、固体媒体22中に配置できる。そして、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、近赤外線吸収粒子が、固体媒体中に分散していることが好ましい。なお、図2は模式的に示した図であり、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、係る形態に限定されるものではない。例えば図2において近赤外線吸収粒子21を球状の粒子として記載しているが、近赤外線吸収粒子21の形状は係る形態に限定されるものではなく、任意の形状を有することができる。近赤外線吸収粒子21は例えば表面に被覆等を有することもできる。近赤外線吸収粒子分散体20は、近赤外線吸収粒子21、固体媒体22以外に、必要に応じてその他添加剤を含むこともできる。

[0079] 以下、本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体について、（１）固体媒体および近赤外線吸収粒子分散体の特性、（２）近赤外線吸収粒子分散体の製造方法、（３）添加剤、（４）適用例の順に説明する。

(1) 固体媒体および近赤外線吸収粒子分散体の特性

固体媒体としては熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂や紫外線硬化樹脂等の媒体樹脂を挙げることができる。すなわち、固体媒体としては、樹脂を好適に用いることができる。

[0080] 固体媒体に用いる樹脂の具体的な材料は特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、紫外線硬化樹脂からなる樹脂群から選択される1種の樹脂、または前記樹脂群から選択される2種以上の樹脂の混合物であることが好ましい。なお、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂を好適に用いることができる。

[0081] これら媒体樹脂は、主骨格にアミンを含有する基、水酸基、カルボキシ基、およびエポキシ基から選択された1種類以上を官能基として備えた高分子系分散剤を含有することもできる。

[0082] 固体媒体は媒体樹脂に限定されず、固体媒体として、金属アルコキシドを用いたバインダーの利用も可能である。当該金属アルコキシドとしては、Si、Ti、Al、Zr等のアルコキシドが代表的である。これら金属アルコキシドを用いたバインダーを加熱等により加水分解・縮重合させることで、固体媒体が酸化物を含有する近赤外線吸収粒子分散体とすることも可能である。

[0083] 本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体の近赤外線吸収粒子の含有割合は特に限定されないが、近赤外線吸収粒子分散体は、近赤外線吸収粒子を0.001質量%以上80質量%以下含むことが好ましい。

[0084] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の形状についても特に限定されないが、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、シート形状、ボード形状、またはフィルム形状を備えることが好ましい。近赤外線吸収粒子分散体を、シート形状、ボード形状、またはフィルム形状とすることで様々な用途に適用

できるためである。

[0085] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の色調は、含有される近赤外線吸収粒子の濃度によって変化する。本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の H u n t e r 色指数を、例えば $L^* = 92 \pm 1$ となる濃度の色調で評価すると、すなわち H u n t e r 色指数の $L^* = 92 \pm 1$ 断面において、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、日射透過率が 65% 以下の近赤外線遮蔽特性をもち、かつ $b^* \geq 1.6 \times a^* + 8.0$ を満たす色調中性性を示すことが好ましい。分散体が中性色に見えるためには、色指数 a^* が大きくなるとより大きい b^* 値が必要となる。その基準は $b^* \geq 1.6 \times a^* + 8.0$ で判断されるため、上記規定を充足することが好ましい。

(2) 近赤外線吸収粒子分散体の製造方法

本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法を、以下に説明する。なお、ここでは近赤外線吸収粒子分散体の製造方法の構成例を示しているに過ぎず、既述の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法が、以下の構成例に限定されるものではない。

[0086] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は例えばマスターバッチを用いて製造することができる。この場合、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は、例えば、以下のマスターバッチ作製工程を有することもできる。

[0087] 近赤外線吸収粒子が固体媒体中に分散したマスターバッチを得るマスターバッチ作製工程。

[0088] マスターバッチ作製工程では、近赤外線吸収粒子が固体媒体中に分散したマスターバッチを作製できる。

[0089] マスターバッチの具体的な作製方法は特に限定されない。例えば、近赤外線吸収粒子分散液や近赤外線吸収粒子を、固体媒体中に分散させ、当該固体媒体をペレット化することで、マスターバッチを作製できる。

[0090] なお、近赤外線吸収粒子として、近赤外線吸収粒子分散液から液状媒体を除去して得られた近赤外線吸収粒子分散粉を用いることもできる。

[0091] 例えば近赤外線吸収粒子分散液や、近赤外線吸収粒子、近赤外線吸収粒子

分散粉と、固体媒体の粉粒体またはペレット、および必要に応じて他の添加剤を均一に混合して混合物を調製する。そして、該混合物を、ベント式一軸若しくは二軸の押出機で混練し、溶融押出されたストランドをカットする方法によりペレット状に加工することによって、マスターバッチを製造できる。この場合、ペレットの形状としては円柱状や角柱状のものを挙げることができる。また、ペレットを作製する際、溶融押出物を直接カットするいわゆるホットカット法を採ることも可能である。この場合には球状に近い形状をとることが一般的である。

[0092] なお、マスターバッチ作製工程において、近赤外線吸収粒子分散液を原料として用いる場合、近赤外線吸収粒子分散液に由来する液状媒体を低減、除去することが好ましい。この場合、近赤外線吸収粒子分散液に含まれていた液状媒体を除去する程度は特に限定されない。例えば当該マスターバッチに残留が許容される量まで、近赤外線吸収粒子分散液等から、液状媒体を除去することが好ましい。なお、液状媒体として液状可塑剤を用いた場合は、当該液状可塑剤の全量が近赤外線吸収粒子分散体に残留してもよい。

[0093] 近赤外線吸収粒子分散液や、近赤外線吸収粒子分散液と固体媒体との混合物から、近赤外線吸収粒子分散液に含まれていた液状媒体を低減、除去する方法は特に限定されない。例えば、近赤外線吸収粒子分散液等を減圧乾燥することが好ましい。具体的には、近赤外線吸収粒子分散液等を攪拌しながら減圧乾燥し、近赤外線吸収粒子含有組成物と液状媒体の成分とを分離する。当該減圧乾燥に用いる装置としては、真空攪拌型の乾燥機が挙げられるが、上記機能を有する装置であれば良く、特に限定されない。また、上述の減圧乾燥を行う乾燥工程の減圧の際の圧力値は適宜選択される。

[0094] 当該減圧乾燥法を用いることで、近赤外線吸収粒子分散液に由来する液状媒体等の除去効率が向上するとともに、減圧乾燥後に得られる近赤外線吸収粒子分散粉や、原料である近赤外線吸収粒子分散液が長時間高温に曝されることがないので、近赤外線吸収粒子分散粉や、近赤外線吸収粒子分散液中に分散している近赤外線吸収粒子の凝集が起こらず好ましい。さらに近赤外線

吸収粒子分散粉等の生産性も上がり、蒸発した液状媒体等の溶媒を回収することも容易で、環境的配慮からも好ましい。

[0095] 当該乾燥工程後に得られた近赤外線吸収粒子分散粉等においては、沸点 120℃以下の溶媒成分を充分除去することが好ましい。例えば、係る溶媒成分の残留量が2.5質量%以下であることが好ましい。残留する溶媒成分が2.5質量%以下であれば、当該近赤外線吸収粒子分散粉等を、例えば近赤外線吸収粒子分散体へと加工した際に気泡が発生せず、外観や光学特性が良好に保たれるからである。また、近赤外線吸収粒子分散粉に残留する溶媒成分が2.5質量%以下であれば、近赤外線吸収粒子分散粉の状態で長期保管した際に、残留した溶媒成分の自然乾燥による凝集が発生せず、長期安定性が保たれるからである。

[0096] 得られたマスターバッチは、固体媒体を追加して混練することにより近赤外線吸収粒子分散体であるマスターバッチに含まれる近赤外線吸収粒子の分散状態が維持されたまま、その分散濃度を調整できる。

[0097] また、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は、必要に応じて、得られたマスターバッチや、上述のようにマスターバッチに固体媒体を追加したものについて、成形し、所望の形状の近赤外線吸収粒子分散体とする成形工程を有することができる。

[0098] 近赤外線吸収粒子分散体を成形する具体的な方法は特に限定されないが、例えば公知の押出成形法、射出成形法等の方法を用いることができる。

[0099] 成形工程では、例えば、平面状や曲面状に成形されたシート形状、ボード形状、またはフィルム形状の近赤外線吸収粒子分散体を製造できる。シート形状、ボード形状、またはフィルム形状に成形する方法は特に限定されず、各種公知の方法を用いることができる。例えば、カレンダーロール法、押出法、キャストリング法、インフレーション法等を用いることができる。

[0100] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は上記マスターバッチ作製工程を有する形態に限定されるものではない。

[0101] 例えば、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は、以下の工程

を有する形態とすることもできる。

[0102] 固体媒体のモノマー、オリゴマーおよび未硬化で液状の固体媒体前駆体と、近赤外線吸収粒子や、近赤外線吸収粒子分散粉、近赤外線吸収粒子分散液とを混合して、近赤外線吸収粒子分散体前駆液を調製する前駆液調製工程。

[0103] 上記モノマー等の固体媒体前駆体を縮合や重合等の化学反応によって硬化させ、近赤外線吸収粒子分散体を作製する近赤外線吸収粒子分散体作製工程。

[0104] 例えば、固体媒体としてアクリル樹脂を用いる場合、アクリルモノマーやアクリル系の紫外線硬化樹脂と、近赤外線吸収粒子とを混合して、近赤外線吸収粒子分散体前駆液を得ることができる。

[0105] 次に、当該近赤外線吸収粒子分散体前駆液を所定の鑄型などに充填しラジカル重合を行えば、アクリル樹脂を用いた近赤外線吸収粒子分散体が得られる。

[0106] 固体媒体として架橋により硬化する樹脂を用いる場合も、上述したアクリル樹脂を用いた場合と同様に、近赤外線吸収粒子分散体前駆液に架橋反応をさせることで近赤外線吸収粒子分散体を得ることができる。

[0107] (3) 添加剤

固体媒体として樹脂を用いる場合、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、通常、これらの樹脂に添加される可塑剤、難燃剤、着色防止剤およびフィラー等の公知の添加剤（添加物）を含有することもできる。もっとも、既述の様に固体媒体は樹脂に限定されず、金属アルコキシドを用いたバインダーの利用も可能である。

[0108] 本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体の形状は特に限定されないが、既述の様に、例えばシート形状、ボード形状、またはフィルム形状の形態をとることができる。

[0109] シート形状、ボード形状、またはフィルム形状の近赤外線吸収粒子分散体を合わせガラスなどの透明基材中間層として用いる場合、当該近赤外線吸収粒子分散体に含まれる固体媒体が、そのままでは柔軟性や透明基材との密着

性を十分に有しない場合がある。この場合、近赤外線吸収粒子分散体は、可塑剤を含有することが好ましい。具体的には例えば、当該固体媒体がポリビニルアセタール樹脂であり、上述の用途に用いる場合は、近赤外線吸収粒子分散体はさらに可塑剤を含有することが好ましい。

[0110] 上述した可塑剤としては、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体に用いる固体媒体において可塑剤として用いられる物質を用いることができる。例えば、固体媒体がポリビニルアセタール樹脂で構成された近赤外線吸収粒子分散体に用いられる可塑剤としては、一価アルコールと有機酸エステルとの化合物である可塑剤、多価アルコール有機酸エステル化合物等のエステル系である可塑剤、有機リン酸系可塑剤等のリン酸系である可塑剤が挙げられる。いずれの可塑剤も、室温で液状であることが好ましい。なかでも、多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物である可塑剤が好ましい。

(4) 適用例

本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、各種態様で用いることができ、その使用、適用態様は特に限定されない。以下に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の適用例として、近赤外線吸収用中間膜、近赤外線吸収積層体、近赤外線吸収透明基材について説明する。

(4-1) 近赤外線吸収用中間膜、近赤外線吸収積層体

本実施形態の近赤外線吸収積層体は、既述の近赤外線吸収粒子分散体と透明基材とを含む積層構造を有することができる。本実施形態の近赤外線吸収積層体は、既述の近赤外線吸収粒子分散体と、透明基材とを要素にもち、これらを積層した積層体とすることができる。

[0111] 近赤外線吸収積層体として、例えば2枚以上の複数枚の透明基材と、既述の近赤外線吸収粒子分散体とを積層した例が挙げられる。この場合、近赤外線吸収粒子分散体は、例えば透明基材の間に配置し、近赤外線吸収用中間膜として用いることができる。

[0112] この場合、具体的には、透明基材と、近赤外線吸収粒子分散体との積層方向に沿った断面模式図である図3に示すように、近赤外線吸収積層体30は

、複数枚の透明基材 3 2 1、3 2 2 と、近赤外線吸収粒子分散体 3 1 とを有することができる。そして、近赤外線吸収粒子分散体 3 1 は複数枚の透明基材 3 2 1、3 2 2 の間に配置できる。図 3 においては、透明基材 3 2 1、3 2 2 を 2 枚有する例を示したが、係る形態に限定されるものではない。

[0113] 上記近赤外線吸収用中間膜となる近赤外線吸収粒子分散体は、シート形状、ボード形状、またはフィルム形状のいずれかの形状を有することが好ましい。

[0114] 透明基材は、可視光線領域において透明な板ガラス、板状のプラスチック、フィルム状のプラスチックから選択された 1 種類以上を好適に用いることができる。

[0115] 透明基材として、プラスチックを用いる場合、プラスチックの材質は、特に限定されるものではなく用途に応じて選択可能であり、例えばポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アイオノマー樹脂、フッ素樹脂等から選択された 1 種類以上を使用可能である。なお、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂を好適に用いることができる。

[0116] 透明基材は、日射遮蔽機能を有する粒子を含有していてもよい。日射遮蔽機能を有する粒子としては、近赤外線遮蔽特性を有する近赤外線吸収粒子を用いることができる。

[0117] 複数枚の透明基材間に挟持される中間層の構成部材として既述の近赤外線吸収粒子分散体を介在させることで、日射透過率を抑制しつつも、透過色がよりニュートラルな色調を備え、かつセンサー波長の透過性を確保することも可能な近赤外線吸収積層体の 1 種である日射遮蔽合わせ構造体を得ることができる。

[0118] なお、近赤外線吸収粒子分散体を挟持して対向する複数枚の透明基材を、公知の方法で貼り合わせ、一体化することで、上述の近赤外線吸収積層体とすることもできる。

- [0119] 既述の近赤外線吸収粒子分散体を近赤外線吸収用中間膜として用いる場合、固体媒体としては、近赤外線吸収粒子分散体で説明したものをを用いることができる。ただし、近赤外線吸収用中間膜と、透明基材との密着強度を高める観点からは、固体媒体はポリビニルアセタール樹脂であることが好ましい。
- [0120] 本実施形態の近赤外線吸収用中間膜は、既述の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法により製造でき、例えばシート形状、ボード形状、またはフィルム形状のいずれかの形状を有する近赤外線吸収用中間膜とすることができる。
- [0121] なお、近赤外線吸収用中間膜が、柔軟性や透明基材との密着性を十分に有しない場合は、媒体樹脂用の液状可塑剤を添加することが好ましい。例えば、近赤外線吸収用中間膜に用いた媒体樹脂がポリビニルアセタール樹脂である場合は、ポリビニルアセタール樹脂用の液状可塑剤の添加は、透明基材との密着性向上に有益である。
- [0122] 可塑剤としては、固体媒体の樹脂に対して可塑剤として用いられる物質を用いることができる。例えばポリビニルアセタール樹脂を固体媒体として用いた近赤外線吸収粒子分散体に適用する可塑剤としては、一価アルコールと有機酸エステルとの化合物である可塑剤、多価アルコール有機酸エステル化合物等のエステル系である可塑剤、有機リン酸系可塑剤等のリン酸系である可塑剤が挙げられる。いずれの可塑剤も、室温で液状であることが好ましい。なかでも、多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物である可塑剤が好ましい。
- [0123] また、近赤外線吸収用中間膜には、シランカップリング剤、カルボン酸の金属塩、金属の水酸化物、金属の炭酸塩から成る群から選択される少なくとも1種を添加することもできる。カルボン酸の金属塩、金属の水酸化物、金属の炭酸塩を構成する金属は特に限定されないが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、セシウム、リチウム、ルビジウム、亜鉛から選択される少なくとも1種であることが好ましい。近赤外線吸収用中間膜において、カルボン酸の金属塩、金属の水酸化物、金属の炭酸塩から

成る群から選択される少なくとも1種の含有量が、近赤外線吸収粒子に対して1質量%以上100質量%以下であることが好ましい。

[0124] さらに、近赤外線吸収用中間膜は、必要に応じて既述の近赤外線吸収粒子に加えて、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、Caから成る群から選択される2種類以上の元素を含む酸化物粒子、複合酸化物粒子、ホウ化物粒子のうちの少なくとも1種類以上の粒子を含有することもできる。近赤外線吸収用中間膜は、係る粒子を、近赤外線吸収粒子との合計を100質量%とした場合に、5質量%以上95質量%以下の範囲で含有できる。

[0125] 近赤外線吸収積層体は、透明基材間に配置された中間層（中間膜）の少なくとも1層に、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、マロン酸エステル構造を有する化合物、シュウ酸アニリド構造を有する化合物、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、ベンゾフェノン構造を有する化合物、トリアジン構造を有する化合物、ベンゾエート構造を有する化合物、ヒンダードアミン構造を有する化合物等から選択された1種類以上が挙げられる。

[0126] なお、近赤外線吸収積層体の中間層は、本実施形態に係る近赤外線吸収用中間膜のみで構成して良いのは勿論である。

[0127] ここで説明した近赤外線吸収用中間膜は、近赤外線吸収粒子分散体の一態様である。本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体は、可視光線を透過する2枚以上の透明基材に挟持されることなく使用できることはもちろんである。すなわち、本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体は、単独で近赤外線吸収粒子分散体として成立できるものである。

[0128] 本実施形態に係る近赤外線吸収積層体は、上述のような、透明基材間に近赤外線吸収粒子分散体を配置した形態に限定されるものではなく、近赤外線吸収粒子分散体と、透明基材とを含む積層構造を有するものであれば、任意

の構成を採ることができる。

(4-2) 近赤外線吸収透明基材

本実施形態の近赤外線吸収透明基材は、透明基材と、透明基材の少なくとも一方の面に配置された近赤外線吸収層とを備えており、近赤外線吸収層を既述の近赤外線吸収粒子分散体とすることができる。

[0129] 具体的には、透明基材と、近赤外線吸収層との積層方向に沿った断面模式図である図4に示すように、近赤外線吸収透明基材40は、透明基材41と、近赤外線吸収層42とを有することができる。近赤外線吸収層42は、透明基材41の少なくとも一方の面41Aに配置できる。

[0130] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材は、上述の様に透明基材を有することができる。透明基材としては、例えば透明フィルム基材、および透明ガラス基材から選択された1種類以上を好ましく用いることができる。

[0131] フィルム基材は、フィルム形状に限定されることはなく、例えば、ボード形状でもシート形状でも良い。当該フィルム基材の材料としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂等から選択された1種類以上を好適に用いることができ、各種目的に応じて使用可能である。もっとも、フィルム基材の材料としては、ポリエステル樹脂であることが好ましく、特にポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）であることがより好ましい。すなわち、フィルム基材は、ポリエステル樹脂フィルムであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムであることがより好ましい。

[0132] 透明基材としてフィルム基材を用いる場合、フィルム基材の表面は、近赤外線吸収層との接着の容易さを実現するため、表面処理がなされていることが好ましい。

[0133] また、ガラス基材もしくはフィルム基材と近赤外線吸収層との接着性を向上させるために、ガラス基材上もしくはフィルム基材上に中間層を形成し、中間層上に近赤外線吸収層を形成することも好ましい構成である。中間層の

構成は特に限定されるものではなく、例えばポリマフィルム、金属層、無機層（例えば、シリカ、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物層）、有機／無機複合層等により構成することができる。

[0134] 近赤外線吸収粒子分散体については既述のため、ここでは説明を省略する。なお、近赤外線吸収粒子分散体の形状は特に限定されないが、例えばシート形状、ボード形状、またはフィルム形状を備えることが好ましい。

[0135] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法について説明する。

[0136] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材は、例えば既述の近赤外線吸収粒子分散液を用いて、透明基材上へ、近赤外線吸収粒子が固体媒体に分散された近赤外線吸収粒子分散体である近赤外線吸収層を形成することで製造できる。

[0137] そこで、本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法は、例えば以下の工程を有することができる。

[0138] 透明基材の表面に、既述の近赤外線吸収粒子分散液を含む塗布液を塗布する塗布工程。

[0139] 塗布液中の液状媒体を蒸発させた後、近赤外線吸収層を形成する近赤外線吸収層形成工程。

[0140] 塗布工程で用いる塗布液は、例えば、既述の近赤外線吸収粒子分散液に、樹脂や、金属アルコキシド等の固体媒体、または固体媒体前駆体を添加、混合して作製できる。

[0141] 固体媒体前駆体は、既述の様に固体媒体のモノマー、オリゴマー、および未硬化で液状の固体媒体前駆体から選択された1種類以上を意味する。

[0142] 透明基材上にコーティング膜である近赤外線吸収層を形成すると、該近赤外線吸収層は、近赤外線吸収粒子が固体媒体に分散されている状態となる。このため、係る近赤外線吸収層が近赤外線吸収粒子分散体となる。このように、透明基材の表面に近赤外線吸収粒子分散体を設けることで、近赤外線吸収透明基材を作製できる。

[0143] 固体媒体や、固体媒体前駆体については、（１）固体媒体および近赤外線吸収粒子分散体の特性や、（２）近赤外線吸収粒子分散体の製造方法におい

て説明したため、ここでは説明を省略する。

- [0144] 透明基材上へ近赤外線吸収層を設けるために、透明基材上に塗布液を塗布する方法は、透明基材表面へ塗布液を均一に塗布できる方法であればよく、特に限定されない。例えば、バーコート法、グラビヤコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スピコート法、スクリーン印刷、ロールコート法、流し塗り等を挙げることができる。
- [0145] ここでは、固体媒体として紫外線硬化樹脂を用い、バーコート法を用いて塗布液を塗布し、近赤外線吸収層を形成する場合を例に、透明基材表面への近赤外線吸収層の作製手順を説明する。
- [0146] 適度なレベリング性をもつように濃度、および添加剤を適宜調整した塗布液を、近赤外線吸収層の厚み、および近赤外線吸収粒子の含有量を合目的に満たすことのできるバー番号のワイヤーバーを用いて透明基材上に塗布する。そして、塗布液中に含まれる液状媒体等の溶媒を乾燥により除去した後、紫外線を照射し硬化させることで、透明基材上に近赤外線吸収層であるコーティング層を形成できる。
- [0147] 塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶媒の種類や使用割合によっても異なるが、通常では60℃以上140℃以下の温度で20秒間以上10分間以下程度の条件で実施できる。紫外線の照射には特に制限はなく、例えば超高圧水銀灯などの紫外線露光機を好適に用いることができる。
- [0148] その他、近赤外線吸収層の形成の前後工程（前工程、後工程）により、基材と近赤外線吸収層の密着性、コーティング時の塗膜の平滑性、有機溶媒の乾燥性などを操作することもできる。前記前後工程としては、例えば基材の表面処理工程、プリベーク（基材の前加熱）工程、ポストベーク（基材の後加熱）工程などが挙げられ、適宜選択することができる。プリベーク工程やポストベーク工程における加熱温度は80℃以上200℃以下、加熱時間は30秒間以上240秒間以下であることが好ましい。
- [0149] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法は上記方法に限定されない。本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法の他の構成例として、以下

の工程を有する形態も挙げられる。

[0150] 既述の近赤外線吸収粒子分散液を透明基材の表面に塗布し、乾燥させる近赤外線吸収粒子分散液塗布、乾燥工程。

[0151] 近赤外線吸収粒子分散液を塗布した面上に、樹脂や、金属アルコキシド等の固体媒体や、固体媒体前駆体を用いたバインダーを塗布、硬化させるバインダー塗布、硬化工程。

[0152] この場合、近赤外線吸収粒子分散液塗布、乾燥工程により、透明基材の表面に近赤外線吸収粒子を分散させた膜が形成される。なお、近赤外線吸収粒子分散液は、既述の近赤外線吸収透明基材の製造方法の塗布工程について説明したものと同様の方法により塗布できる。

[0153] そして、該近赤外線吸収粒子を分散させた膜上にバインダーを塗布し、硬化させることで、近赤外線吸収粒子間に硬化したバインダーが配置され、近赤外線吸収層を形成できる。

[0154] 近赤外線吸収透明基材は、近赤外線吸収粒子分散体の表面にさらにコート層を有することもできる。すなわち多層膜を備えることもできる。

[0155] コート層は、例えば Si、Ti、Zr、Al から選択された 1 種類以上を含む酸化物のコーティング膜とすることができる。この場合、コート層は、例えば近赤外線吸収層上へ、Si、Ti、Zr、Al のいずれか 1 種類以上を含むアルコキシド、および当該アルコキシドの部分加水分解縮重合物から選択された 1 種類以上を含有する塗布液（コーティング液）を塗布した後、加熱することで形成できる。

[0156] コート層を設けることで、コーティングされた成分が、第 1 層である近赤外線吸収粒子の堆積した間隙を埋めて成膜され可視光の屈折を抑制するため、膜のヘイズ値がより低減して可視光線透過率を向上できる。また、近赤外線吸収粒子の基材への結着性を向上できる。

[0157] ここで、近赤外線吸収粒子単体、あるいは近赤外線吸収粒子を含有する膜上に、Si、Ti、Zr、Al のいずれか 1 種類以上を含むアルコキシドや、これらの部分加水分解縮重合物からなるコーティング膜を形成する方法と

しては、成膜操作の容易さやコストの観点から塗布法が好ましい。

[0158] 上記塗布法に用いるコーティング液としては、水やアルコールなどの溶媒中に、S i、T i、Z r、A lのいずれか1種類以上を含むアルコキシドや、当該アルコキシドの部分加水分解縮重合物を1種類以上含むものを好適に用いることができる。上記コーティング液における上記アルコキシド等の含有量は特に限定されないが、例えば加熱後に得られるコーティング中の酸化物換算で40質量%以下が好ましい。また、必要に応じて酸やアルカリを添加してpH調整することもできる。

[0159] 当該コーティング液を、近赤外線吸収粒子を主成分とする膜上に、第2層として塗布し加熱することで、コート層であるS i、T i、Z r、A lから選択された1種類以上を含む酸化物被膜を容易に形成できる。塗布液に使用するバインダー成分またはコーティング液の成分として、オルガノシラザン溶液を用いることも好ましい。

[0160] S i、T i、Z r、A lのいずれか1種類以上の金属アルコキシド、およびその加水分解重合物を含む近赤外線吸収粒子分散液や、コーティング液の塗布後の基材加熱温度は特に限定されない。例えば基材加熱温度は100℃以上が好ましく、近赤外線吸収粒子分散液等の塗布液中の溶媒の沸点以上であることがより好ましい。

[0161] これは、基材加熱温度が100℃以上であると、塗膜中に含まれる金属アルコキシドまたは当該金属アルコキシドの加水分解重合物の重合反応が完結できるからである。また、基材加熱温度が100℃以上であると、溶媒である水や有機溶媒が膜中に残留することがほとんどないので、加熱後の膜において、これら溶媒が可視光線透過率低減の原因とならないからである。

[0162] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材の、透明基材上における近赤外線吸収層の厚みは、特に限定されないが、実用上は10μm以下であることが好ましく、6μm以下であることがより好ましい。これは近赤外線吸収層の厚みが10μm以下であれば、十分な鉛筆硬度を発揮して耐擦過性を有することに加えて、近赤外線吸収層における溶媒の揮散およびバインダーの硬化の際

に、基材フィルムの反り発生等の工程異常発生を回避できるからである。

実施例

[0163] 以下、実施例を参照しながら本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0164] ここでまず以下の実施例、比較例における評価方法について説明する。

(X線回折測定)

X線回折測定はSpectris社のX'Pert-PRO/MPD装置でCu-K α 線を用いて粉末XRD測定することで実施した。

[0165] 標準サンプル(NIST 640e)で回折角を校正してから測定を行った。

そして、得られたXRD回折パターンについて相同定を行った。

(近赤外線吸収粒子分散液の光学特性)

近赤外線吸収粒子分散液の可視光線透過率(VLT)、および日射透過率(ST)は、ISO 9050(2003)およびJIS R 3106(2019)に準拠して測定を行った。具体的には、日立製作所(株)製の分光光度計U-4100を用いて透過率を測定し、太陽光のスペクトルに応じた係数を乗じて算出した。透過率の測定に当たっては波長300nm以上2100nm以下の範囲について、5nm間隔で測定を行った。VLTが80%付近になるように近赤外線吸収粒子分散液の濃度を調整した。L*a*b*色指数は、JIS Z 8701(1999)に準拠して、D65標準光源、光源角度10°に対する三刺激値X、Y、Zを算出し、三刺激値からJIS Z 8729(2004)に準拠して求めた。

[実施例1]

炭酸セシウム(Cs₂CO₃)と三酸化タングステン(WO₃)を物質質量比でCs₂CO₃:WO₃=1:20の比率となるように秤量、混合、混練して原料混合物を調製した(混合工程)。すなわち、表1の出発原料の混合組成の欄に示した様に、原料混合物中のセシウムとタングステンとの物質質量の比であるCs/Wは0.1となる。

[0166] 次いで、得られた混練物である原料混合物をカーボンボートに入れ、3%

$H_2-97\%Ar$ の還元性気体の気流中、管状炉で、 $550^{\circ}C$ で2時間加熱した（還元結晶化工程）。なお、 $3\%H_2-97\%Ar$ とは、3体積%の H_2 と、残部が Ar とからなる還元性気体（混合気体）であることを意味する。

[0167] 還元結晶化工程の後徐冷して紺色の粉末Aを得た。

[0168] 得られた粉末AのX線粉末回折パターンは、図5に示すように、多くの相を含む混合パターンを示した。図5においては、一連の実施例で同定された代表的な相である $Cs_{0.20}WO_3$ 、 $W_{19}O_{55}$ 、 $WO_{2.90}$ ($WO_{2.9}$)、 WO_3 、 $Cs_6W_{11}O_{36}$ のICDDプロファイルを示してある。

[0169] 表2のXRD同定相の欄に示すように、実施例1では、確実に存在すると見做される相は多い方から $Cs_{0.20}WO_3$ 、 $W_{19}O_{55}$ 、 $WO_{2.9}$ 、 $Cs_4W_{11}O_{35}$ 、 $Cs_6W_{11}O_{36}$ 、 $CsW_{1.6}O_6$ であった。出発原料である原料混合物における組成 $Cs/W=0.1$ では六方晶タングステンブロンズを形成するには Cs 量が十分でなかったために、 Cs 含有相と三酸化タングステン相に分離したが、平衡化には熱処理温度と時間が十分ではなかったために多くの相が生成した。しかし主相は $Cs_{0.20}WO_3$ のHTBと、 $W_{19}O_{55}$ の三酸化タングステンであり、ITBと確認された。

[0170] SEM-EDXで粉末Aの組成分析を行なった結果、表1のSEM-EDX原子比の欄に示すように、 $Cs/W=0.10$ 、 $O/W=2.80$ が得られた。 O/W が3未満であることから、粉末Aの酸素は欠損していると考えられる。

[0171] 次にTEM観察を行なったところ、 Cs および W 含有粒子と W 含有 Cs 非含有粒子が観察された。 Cs および W 含有粒子を高倍率で観察したところ、六方晶のプリズム面で接合した多くのバンド状の欠陥が観察された。原子像によって一方が単斜晶 WO_3 、他方が六方晶 $Cs_{0.2}WO_3$ と同定された。一結晶粒中にHTB相と酸化タングステン相がバンド状に同居しており、ITBであることが確認できた。すなわち、得られた近赤外線吸収粒子は、酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含むことを確認できた。なお、以

下の実施例2～実施例10においても同様に得られた近赤外線吸収粒子は、酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含むことを確認している。

(近赤外線吸収粒子分散液)

実施例1で作製した近赤外線吸収粒子である粉末Aを20質量%と、官能基としてアミンを含有する基を有するアクリル系高分子分散剤（以下「分散剤a」と略称する）10質量%と、溶媒である液状媒体としてメチルイソブチルケトン（MIBK）70質量%とを秤量した。秤量したこれらの材料を0.3mm径のシリカビーズと共にガラス容器に入れ、ペイントシェーカーを用いて、5時間、分散・粉砕し、分散液Aを得た。

[0172] ここで、分散液A内における近赤外線吸収粒子の平均粒径（動的光散乱法に基づく粒径測定装置である大塚電子株式会社製 ELS-8000で測定される分散粒径）を測定すると、33.4nmであった。上記平均粒径は、表2の平均粒径の欄に示している。

[0173] この分散液AをMIBKで希釈して濃度0.05wt%にして光路長10mmの透明セルに入れ、日立ハイテック社のU-4100分光光度計で透過率を測定した。プロファイルを図9に示す。600nm付近に WO_{3-y} の吸収による落ち込みが見られ、400nm～500nmのブルー波長の透過が強調されるプロファイルとなっている。

[0174] 可視光線透過率（VLT）と日射透過率（ST）はそれぞれVLT=80.0%、ST=60.8%と測定され、可視光で透明で、かつ近赤外線吸収効果を持つことが分かった。色指数は $L^*=91.9$ 、 $a^*=-4.0$ 、 $b^*=-3.6$ となり、ブルー色が強い色調であることが確認できた。これらの分光特性は表2の分光特性の欄にまとめて示している。

[実施例2]

混合工程において、炭酸セシウムと三酸化タングステンとを混合する際に、物質質量比が3:40となるように秤量、混合した以外は、実施例1と同様の手順で紺色の粉末Bを得た。

[0175] 得られた粉末BのX線粉末回折パターンは、図5に示すように、多くの相を含む混合パターンを示した。表2のXRD同定相の欄に示すように、確実に存在すると見做される相は多い方から $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 、 $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$ 、 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ 、 $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ 、 $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$ であった。

[0176] SEM-EDXで粉末Bの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.14$ 、 $\text{O}/\text{W}=2.79$ が得られた。粉末Bの酸素は欠損していることが分かった。

[0177] また、粉末Bを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図10に示す。

[実施例3]

混合工程において、炭酸セシウムと三酸化タングステンとを混合する際に、物質質量比が1:10となるように秤量、混合した以外は、実施例1と同様の手順で紺色の粉末Cを得た。

[0178] 得られた粉末CのX線粉末回折パターンは、図5に示すように、多くの相を含む混合パターンを示した。表2のXRD同定相の欄に示すように、確実に存在すると見做される相は多い方から $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ であり、これらが混在するパターンを示した。

[0179] SEM-EDXで粉末Cの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.19$ 、 $\text{O}/\text{W}=2.82$ が得られた。粉末Cの酸素は欠損していることが分かった。

[0180] また、粉末Cを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図11に示す。

[実施例4]

実施例1で得た粉末Aを、カーボンボートに薄く平らに敷き詰めて、管状炉内に配置し、大気25体積%を含むAr混合雰囲気、すなわち25% $\text{Air}-75\%\text{Ar}$ の雰囲気中で室温から400℃まで加熱した（酸化工程）。なお、酸化工程における雰囲気中の酸素含有割合は、5.25体積%になる。

[0181] 400℃で温度を10min保持した後、室温まで徐冷し、粉末Dを取り出した。取り出した粉末Dの色調は灰青色だった。

[0182] 得られた粉末DのX線粉末回折パターンは、図5、表2に示すように、多い方から $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ 、 WO_3 、 $\text{Cs}_{0.287}\text{W}_{0.95}\text{O}_3$ が混在するパターンを示した。実施例1、実施例2の場合とは異なり、 $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$ 相が消えて WO_3 相が出現した。

[0183] SEM-EDXで粉末Dの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.10$ 、 $\text{O}/\text{W}=2.98$ が得られた。400℃での酸化工程により、粉末Dの酸素は殆ど欠損していないことが分かった。

[0184] 次にTEM観察を行なったところ、CsおよびWを含有する粒子と、Wを含有しCsを非含有の粒子とが観察された。CsおよびWを含有する粒子を高倍率で観察したところ、六方晶のプリズム面を接合界面とする多くのバンド状の欠陥が観察された。原子像によって一方が単斜晶 WO_3 、他方が六方晶 $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ と同定された。一結晶粒中にHTB相と酸化タングステン相がバンド状に同居しており、HTBであることが確認できた。

[0185] また、粉末Dを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図9に示す。

[0186] 図9によれば、本実施例で作製した赤外線吸収粒子は、400nm～500nmのブルー波長の透過が抑制され、600nm～700nmの緑～赤波長の透過率が増加した色的にバランスの取れたプロファイルになっている。これは、 WO_{3-y} が WO_3 に酸化した効果と思われる。可視光線透過率(VLT)と日射透過率(ST)はそれぞれ $\text{VLT}=80.0\%$ 、 $\text{ST}=53.7\%$ と測定され、可視光で透明で、かつ近赤外線吸収効果を持つことが分かった。色指数は $L^*=91.6$ 、 $a^*=-2.7$ 、 $b^*=6.2$ となり、 b^* がプラスであってブルー色が弱く中性色に近い色調である。ほとんど青みを感じさせない膜であることが分かった。

[実施例5、実施例6]

実施例2、実施例3で得た粉末B、粉末Cを、実施例4と同様の条件の酸

化工程に供して、粉末E、粉末Fを得た。X線粉末回折の同定結果、およびSEM-EDX組成分析結果を表1、表2に示す。得られた粉末E、粉末FのX線粉末回折パターンは、図5に示すように、 WO_{3-y} は消えて WO_3 になった。また、実施例4、実施例5、実施例6の順にCs量が増加すると共に、 WO_3 の相対量は低下し、 $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ 以外のCs酸化物は減少し、実施例6では $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ と WO_3 のみとなった。

[0187] また、粉末E、粉末Fを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図10、図11に示す。

[実施例7～実施例10]

実施例7、9、10は実施例1で得た粉末Aを、実施例8は実施例2で得た粉末Bを、それぞれ表1に示す酸化工程の条件で酸化処理を行なって粉末G～粉末Jを得た。X線粉末回折の同定結果、SEM-EDX組成分析結果、を表1、表2に示す。

[0188] 実施例9で得られた粉末IをSTEMのHAADF（環状高角度散乱暗視野）モードで原子像観察した。図6に示すように、この試料は1粒子中に明確な直線的境界で分けられた2相が共存して存在するITBが観察された。図7Aの領域71から撮られた制限視野電子回折像を図7Bに示す。図7Bによれば、単斜晶の $[100]_M$ 晶帯軸パターンと六方晶の $[001]_H$ 晶帯軸パターンの重ね合わせと解析された。図6の領域A、領域Bの原子像を高速フーリエ変換すると、それぞれ図8A、図8Bのようなパターンが得られた。図8A、図8Bはそれぞれ $[100]_M$ 、および $[001]_H$ 晶帯軸パターンを示している。従って領域A、領域Bがそれぞれ純粋な単斜晶 WO_3 、六方晶 $\text{Cs}_{0.2}\text{WO}_3$ であることが確認された。上記両結晶をまたぐ広い領域の原子像を高速フーリエ変換すると図8Cが得られ、実際に粒子全体から得られた制限視野電子回折像と同じパターンの回折像であることが確認される。更にこれらの両晶帯軸パターンの重なりを示す回折像から、両結晶の接合面は $(220)_H // (002)_M$ であることが分かった。

[0189] また、粉末G～粉末Kを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図12、図13に示す。

[比較例1]

実施例1で得た粉末Aを、カーボンボートに薄く平らに敷き詰めて、管状炉内に配置し、大気中で室温から600℃まで加熱した（酸化工程）。600℃で温度を1h保持した後、室温まで徐冷し、粉末iを取り出した。取り出した粉末iの色調は黄色だった。

[0190] 得られた粉末iのX線粉末回折パターンは、 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ と WO_3 が混在するパターンを示した。

[0191] SEM-EDXで粉末iの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.10$ 、 $\text{O}/\text{W}=3.00$ が得られた。600℃での酸化工程により、粉末iの酸素は欠損していないことが分かった。

[0192] また、粉末iを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図9に示す。なお、分散液iの光学特性はそれぞれ $\text{VLT}=80.1\%$ 、 $\text{ST}=83.1\%$ が得られ、赤外線の吸収効果は殆ど無いことが分かった。

[比較例2]

実施例2で得た粉末Bをカーボンボートに薄く平らに敷き詰めて、管状炉内に配置し、大気中で室温から600℃まで加熱した（酸化工程）。600℃で温度を30分保持した後、室温まで徐冷し、粉末iiを取り出した。取り出した粉末iiの色調は黄色だった。

得られた粉末iiのX線粉末回折パターンは、 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ と WO_3 が混在するパターンを示した。

[0193] SEM-EDXで粉末iiの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.15$ 、 $\text{O}/\text{W}=3.00$ が得られた。600℃での酸化工程により、粉末iiの酸素は欠損していないことが分かった。

[0194] また、粉末iiを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子

分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図10に示す。

[比較例3]

実施例3で得た粉末Cをカーボンボートに薄く平らに敷き詰めて、管状炉内に配置し、大気中で室温から550℃まで加熱し、550℃で温度を30分保持した（酸化工程）。その後、室温まで徐冷し、粉末iiiを取り出した。取り出した粉末iiiの色調は黄色だった。

[0195] 得られた粉末iiiのX線粉末回折パターンは、 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ と WO_3 が混在するパターンを示した。

[0196] SEM-EDXで粉末iiiの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.19$ 、 $\text{O}/\text{W}=3.00$ が得られた。550℃での酸化工程により、粉末iiiの酸素は欠損していないことが分かった。

[0197] また、粉末iiiを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図11に示す。

[比較例4]

実施例1で得た粉末Aカーボンボートに薄く平らに敷き詰めて、管状炉内に配置し、大気25体積%を含むAr混合雰囲気中で室温から600℃まで加熱し、600℃で温度を10分保持した（酸化工程）。その後、室温まで徐冷し、粉末ivを取り出した。取り出した粉末ivの色調は黄色だった。

[0198] 得られた粉末ivのX線粉末回折パターンは、 $\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$ と WO_3 が混在するパターンを示した。

[0199] SEM-EDXで粉末ivの組成分析を行なった結果、 $\text{Cs}/\text{W}=0.10$ 、 $\text{O}/\text{W}=3.00$ が得られた。600℃での酸化工程により、粉末ivの酸素は欠損していないことが分かった。

[0200] また、粉末ivを用いた以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収粒子分散液を調製し、評価した。評価結果を表2、図13に示す。

[0201]

[表1]

	出発原料の混合 組成(原子比)			還元結晶化工程		酸化工程		粉末	SEM-EDX 原子比	
	Cs	W	O	温度 °C/ 時間 hr	気流	温度 °C/ 時間 min	雰囲気		Cs/W	O/W
実施例1	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	なし	なし	A	0.10	2.80
実施例2	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	なし	なし	B	0.14	2.79
実施例3	2	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	なし	なし	C	0.19	2.82
実施例4	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/10	25%Air- 75%Ar	D	0.10	2.98
実施例5	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/10	25%Air- 75%Ar	E	0.14	2.97
実施例6	2	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/10	25%Air- 75%Ar	F	0.19	2.94
実施例7	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	350/30	25%Air- 75%Ar	G	0.10	2.87
実施例8	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	350/30	25%Air- 75%Ar	H	0.14	2.85
実施例9	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	400/20	25%Air- 75%Ar	I	0.09	2.97
実施例10	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	375/30	25%Air- 75%Ar	J	0.10	2.89
比較例1	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	600/60	100%Air	i	0.10	3.00
比較例2	1.5	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	600/30	100%Air	ii	0.15	3.00
比較例3	2	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	550/30	100%Air	iii	0.19	3.00
比較例4	1	10	30	550/2	3%H ₂ - 97%Ar	600/10	25%Air- 75%Ar	iv	0.10	3.00

[0202]

[表2]

	XRD同定相	平均 粒径 (nm)	分光特性				
			L*	a*	b*	VLT (%)	ST (%)
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例6	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	29.4	91.7	-3.9	2.6	80.0	49.1
実施例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
実施例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
実施例9	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	36.0	91.6	-2.6	6.2	80.0	53.6
実施例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
比較例1	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	35.2	91.4	0.2	11.9	80.1	83.1
比較例2	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	33.5	91.4	0.2	11.8	80.1	83.9
比較例3	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	30.7	91.4	0.4	10.7	80.1	84.2
比較例4	$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$, WO_3	28.8	91.4	0.0	11.5	80.0	79.7

[0203] 本出願は、2022年1月26日に日本国特許庁に出願された特願2022-010415号に基づく優先権を主張するものであり、特願2022-010415号の全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

[0204]	1 0	近赤外線吸収粒子分散液
	1 1、2 1	近赤外線吸収粒子
	1 2	液状媒体
	2 0、3 1	近赤外線吸収粒子分散体
	2 2	固体媒体
	3 0	近赤外線吸収積層体
	3 2 1、3 2 2、4 1	透明基材
	4 0	近赤外線吸収透明基材
	4 1 A	一方の面
	4 2	近赤外線吸収層

請求の範囲

- [請求項1] 含有するセシウム（Cs）と、タングステン（W）との物質質量比であるCs／W比が0.01以上0.20未満であり、
- 含有する酸素（O）と、タングステン（W）との物質質量比であるO／W比が2.6以上2.99未満であり、
- 酸化タングステンと、六方晶タングステンブロンズと、がバンド状に混在したインターグロースタングステンブロンズ結晶を含む近赤外線吸収粒子。
- [請求項2] 前記酸化タングステンおよび前記六方晶タングステンブロンズから選択された1種類以上が酸素欠損を含む請求項1に記載の近赤外線吸収粒子。
- [請求項3] 前記酸化タングステンが、三酸化タングステン（WO₃）である請求項1または請求項2に記載の近赤外線吸収粒子。
- [請求項4] 前記六方晶タングステンブロンズが含有するセシウムの一部が添加元素により置換されており、前記添加元素がNa、Tl、In、Li、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Gaから選択された1種類以上である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子。
- [請求項5] 平均粒径が0.1nm以上200nm以下である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子。
- [請求項6] 表面が、Si、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上の原子を含む化合物で修飾されている請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子。
- [請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子を製造する近赤外線吸収粒子の製造方法であって、
- セシウムを含有する化合物と、タングステンを含有する化合物とを混合し、原料混合物を調製する混合工程と、
- 前記原料混合物を、還元性気体の雰囲気中350℃以上950℃以

下で加熱・結晶化する還元結晶化工程と、を有し、

前記混合工程では、前記原料混合物が含有するセシウム（Cs）と、タングステン（W）との物質量比であるCs/W比が0.01以上0.20以下となるように前記原料混合物を調製する近赤外線吸収粒子の製造方法。

[請求項8] 前記還元結晶化工程により得られた粉末を低酸素濃度雰囲気下300℃以上550℃以下で加熱する酸化工程を有する請求項7に記載の近赤外線吸収粒子の製造方法。

[請求項9] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子と、水、有機溶媒、油脂、液状樹脂、液状可塑剤から選択された1種類以上である液状媒体とを含む近赤外線吸収粒子分散液。

[請求項10] 前記近赤外線吸収粒子の含有量が、0.01質量%以上80質量%以下である請求項9に記載の近赤外線吸収粒子分散液。

[請求項11] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子と、固体媒体とを含む近赤外線吸収粒子分散体。

[請求項12] 前記固体媒体が樹脂である請求項11に記載の近赤外線吸収粒子分散体。

[請求項13] 前記樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、および紫外線硬化樹脂からなる樹脂群から選択される1種の樹脂、または、前記樹脂群から選択される2種以上の樹脂の混合物である請求項12に記載の近赤外線吸収粒子分散体。

[請求項14] シート形状、ボード形状、またはフィルム形状を備えた請求項11から請求項13のいずれか1項に記載の近赤外線吸収粒子分散体。

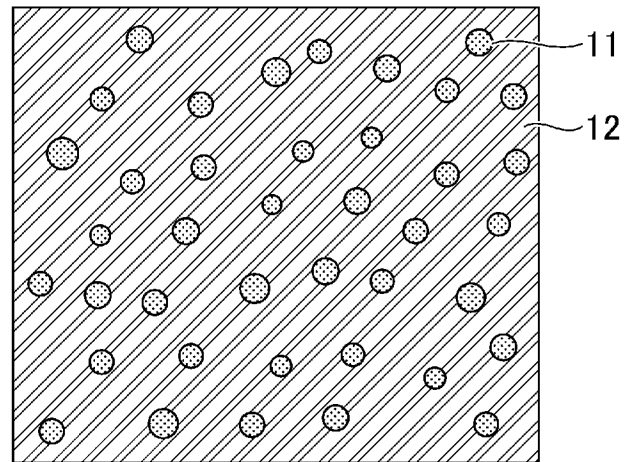
[請求項15] Hunter色指数の $L^* = 92 \pm 1$ 断面において、日射透過率が65%以下であり、 $b^* \geq 1.6 \times a^* + 8.0$ を満たす請求項11

から請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収粒子分散体。

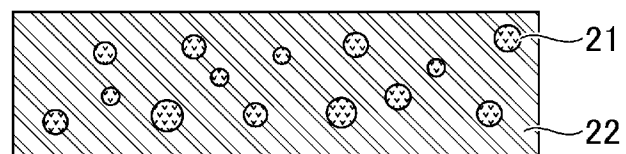
[請求項16] 請求項 1 1 から 1 5 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収粒子分散体と透明基材とを含む積層構造を備えた近赤外線吸収積層体。

[請求項17] 透明基材と、
前記透明基材の少なくとも一方の面に配置された近赤外線吸収層と、
を備えており、
前記近赤外線吸収層が、請求項 1 1 から請求項 1 5 のいずれか 1 項
に記載の近赤外線吸収粒子分散体である近赤外線吸収透明基材。

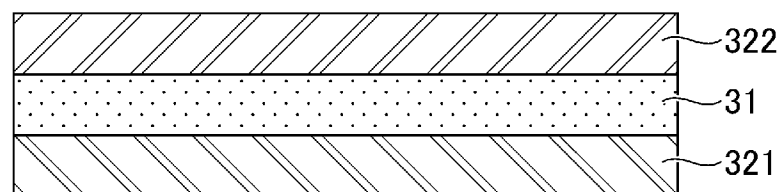
[図1]

10

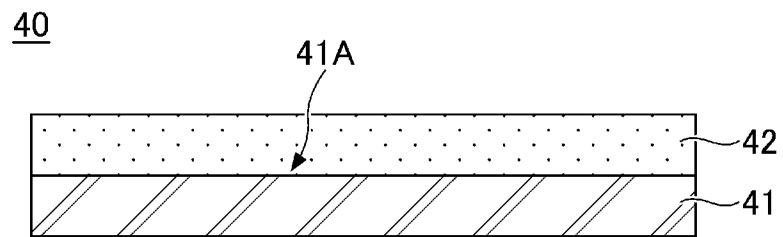
[図2]

20

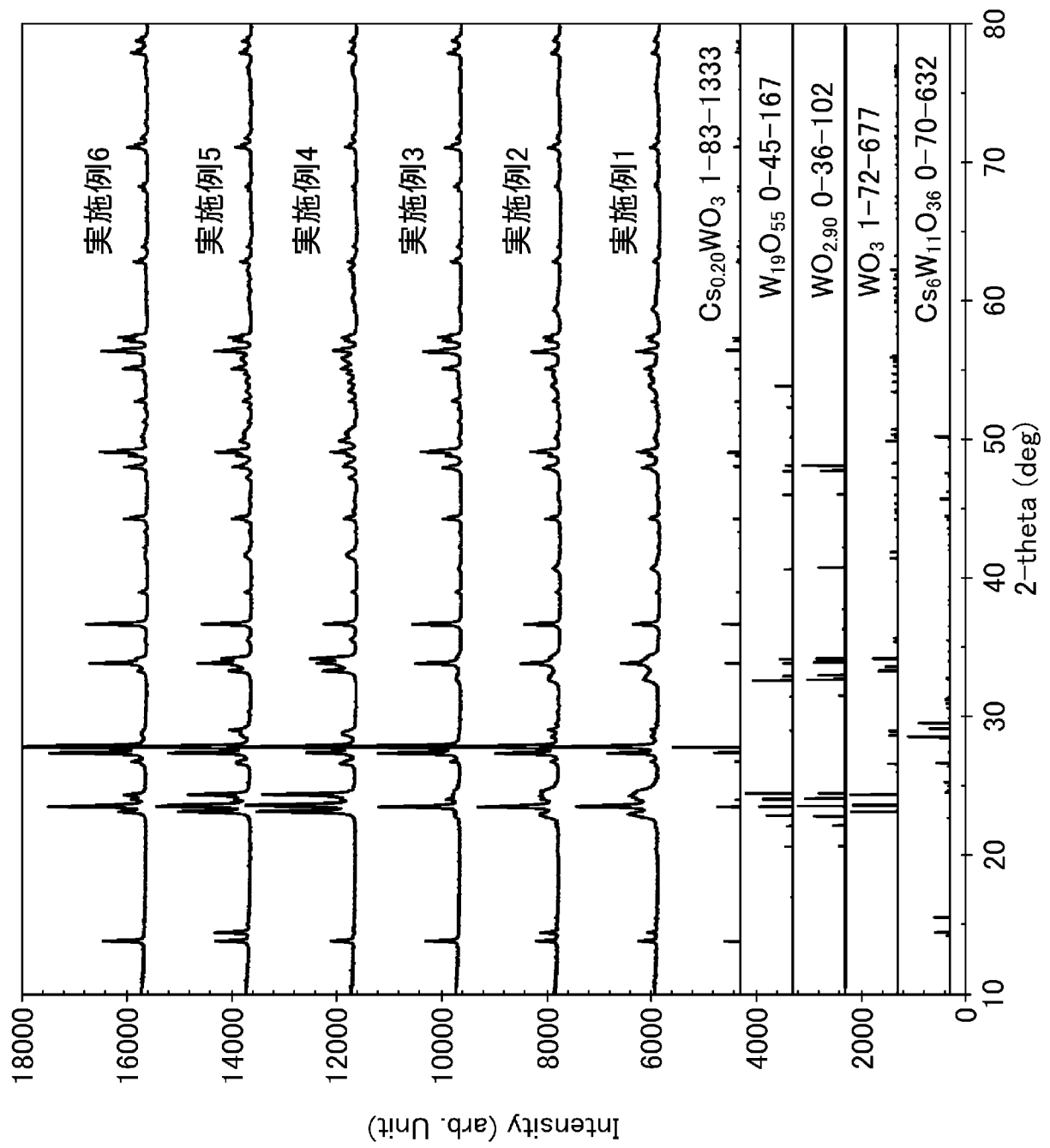
[図3]

30

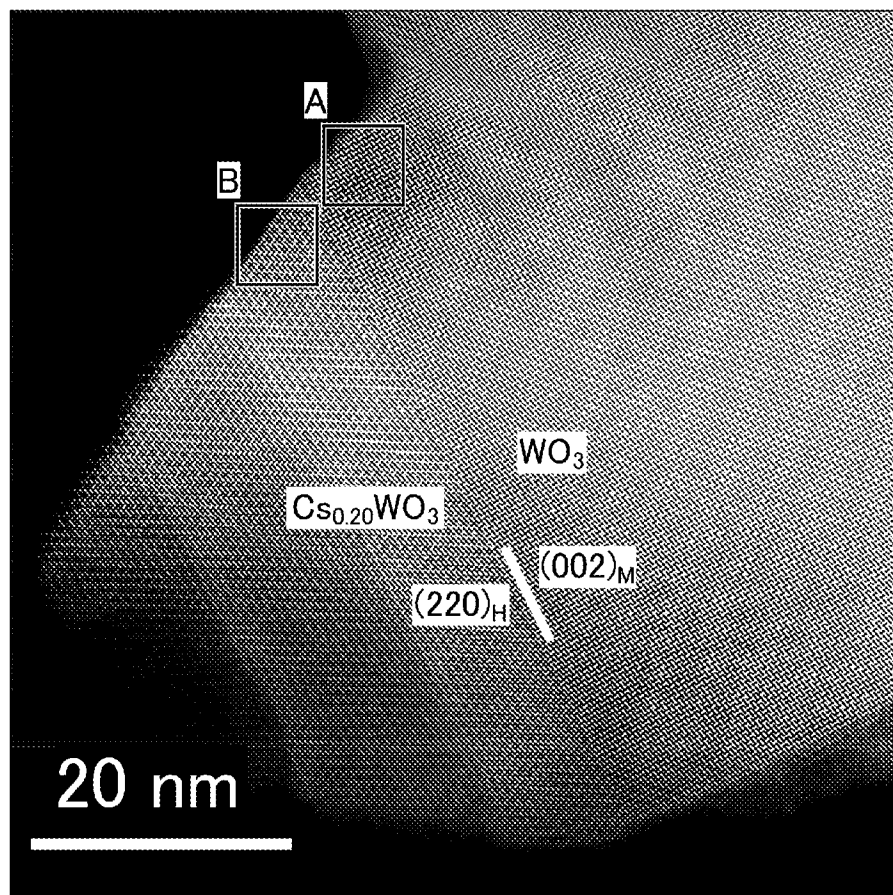
[図4]



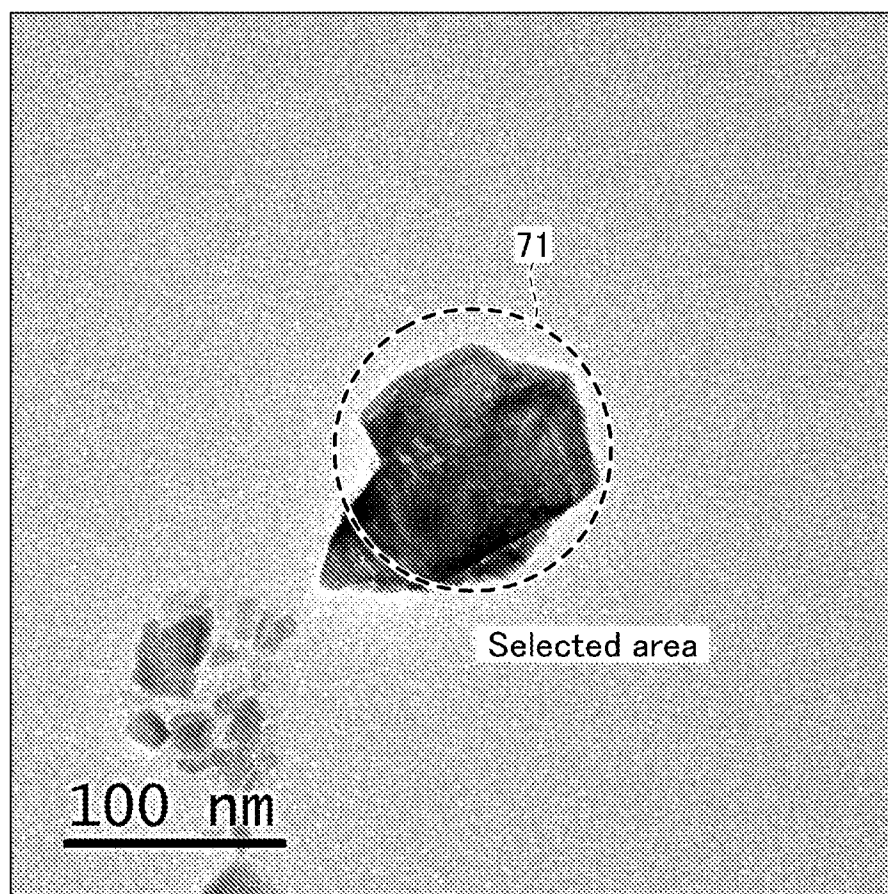
[図5]



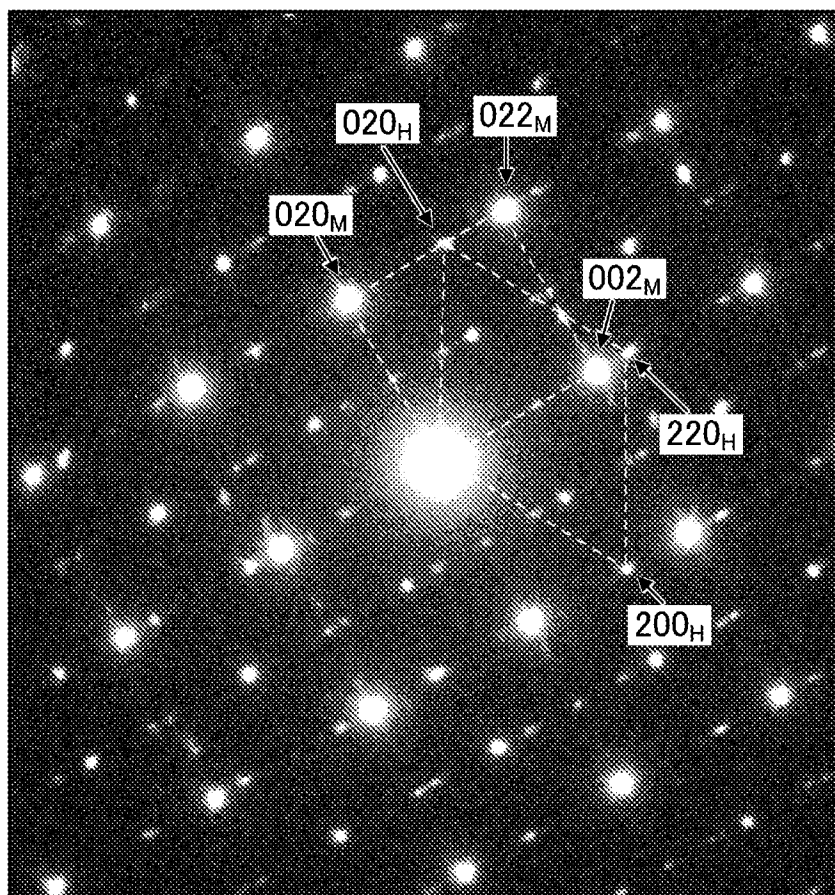
[図6]



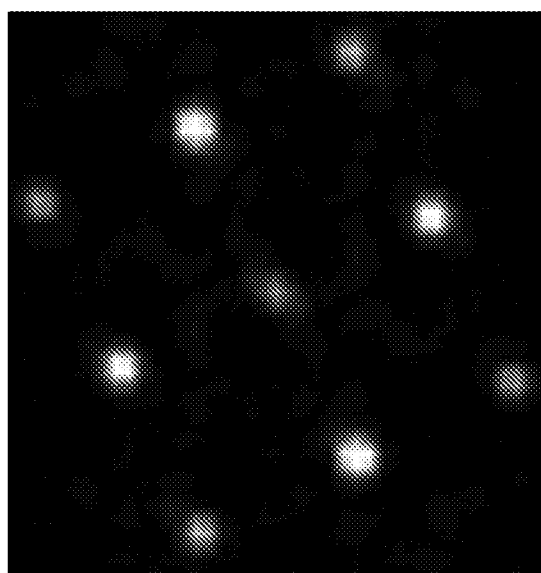
[図7A]



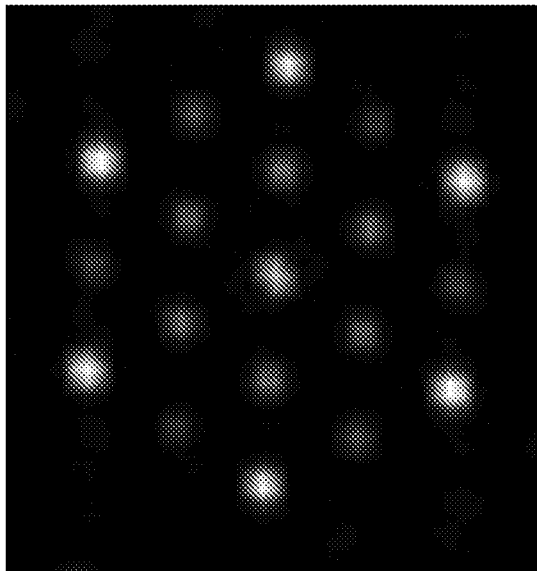
[図7B]



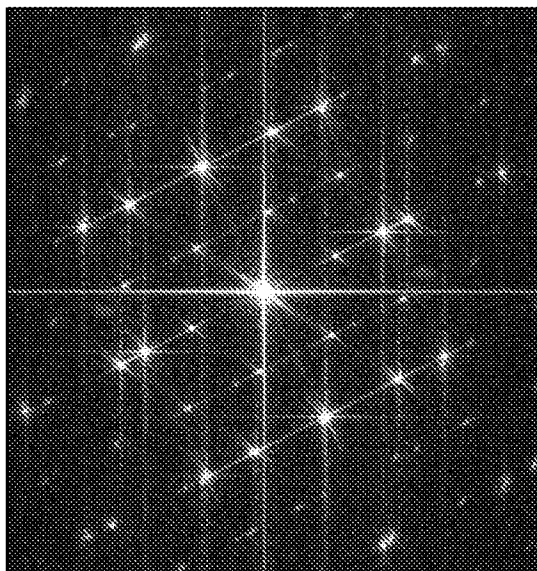
[図8A]



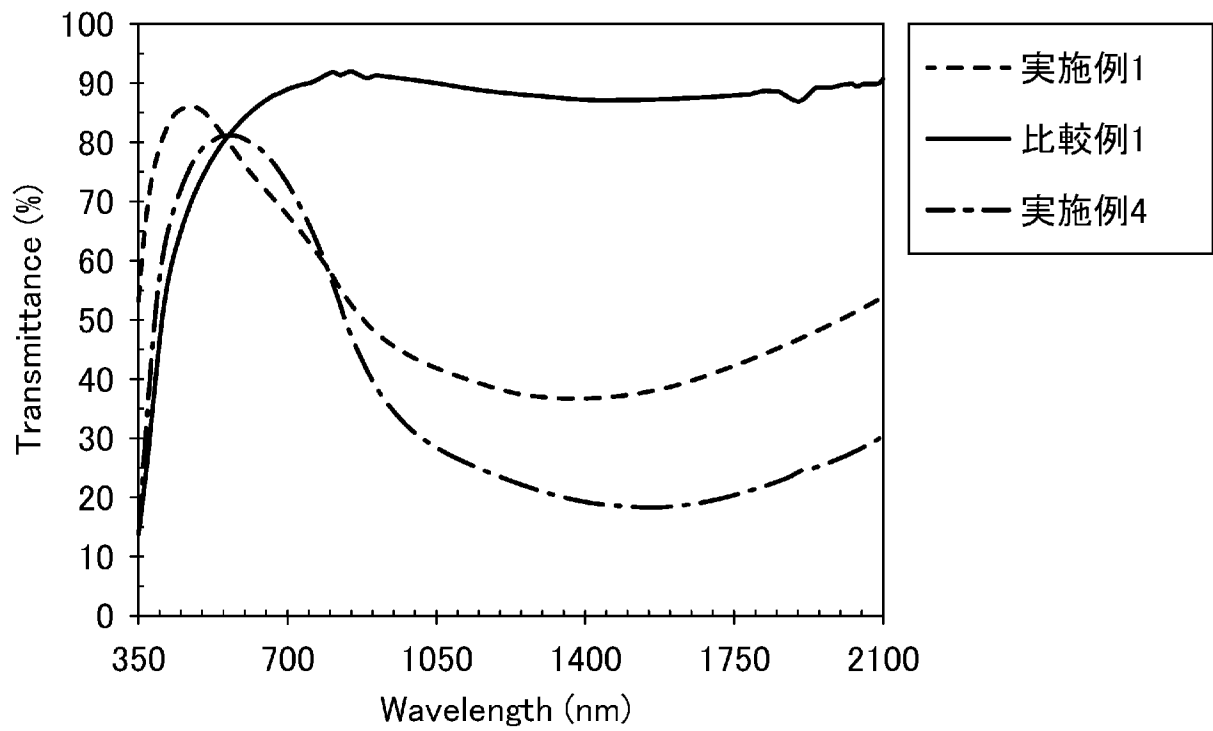
[図8B]



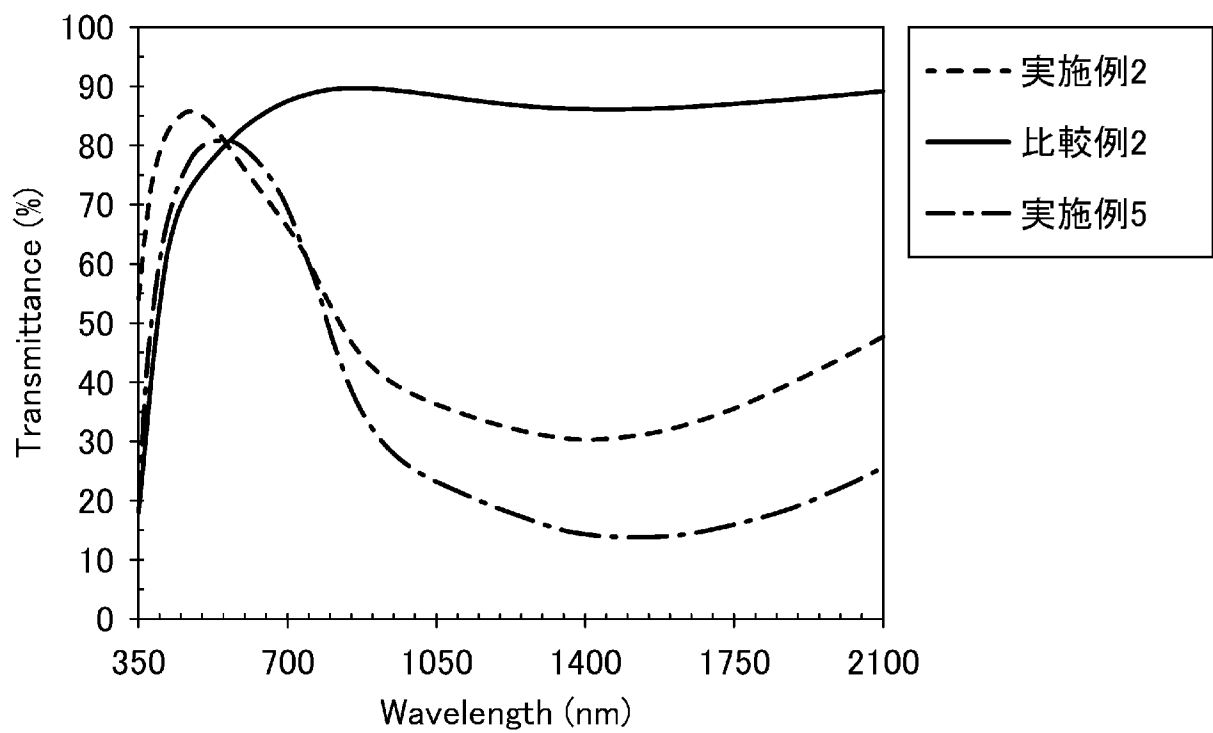
[図8C]



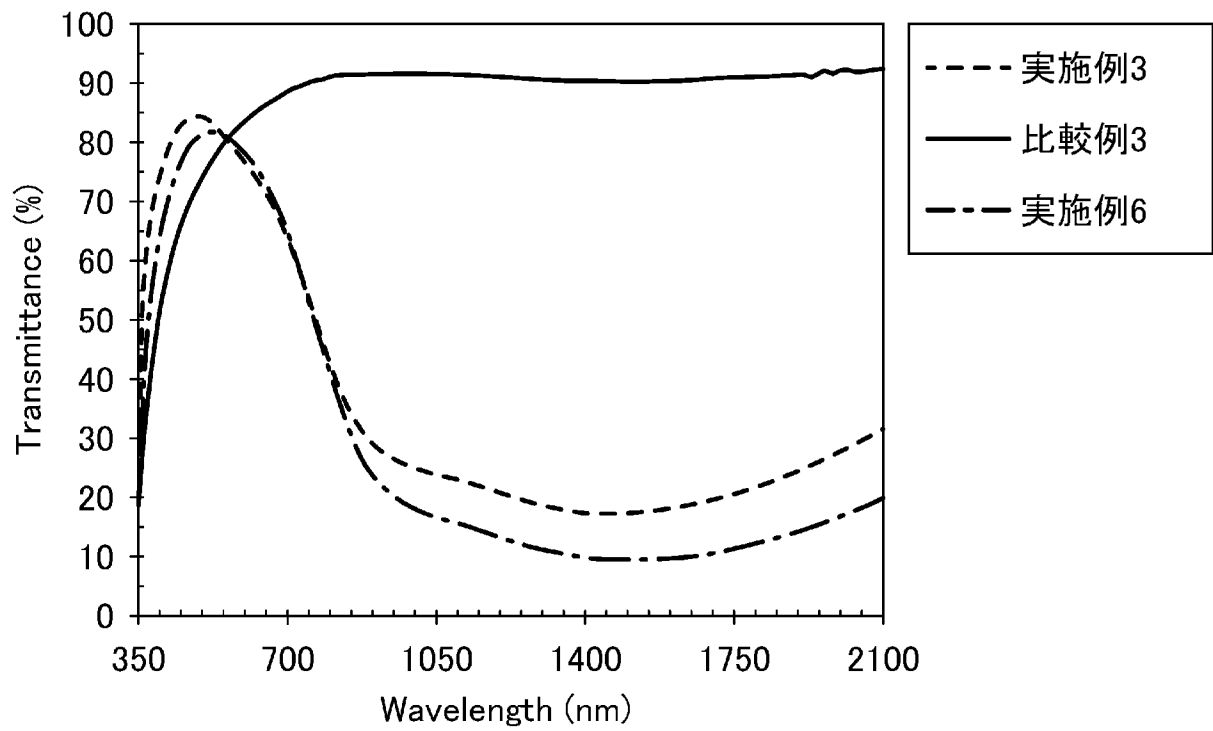
[図9]



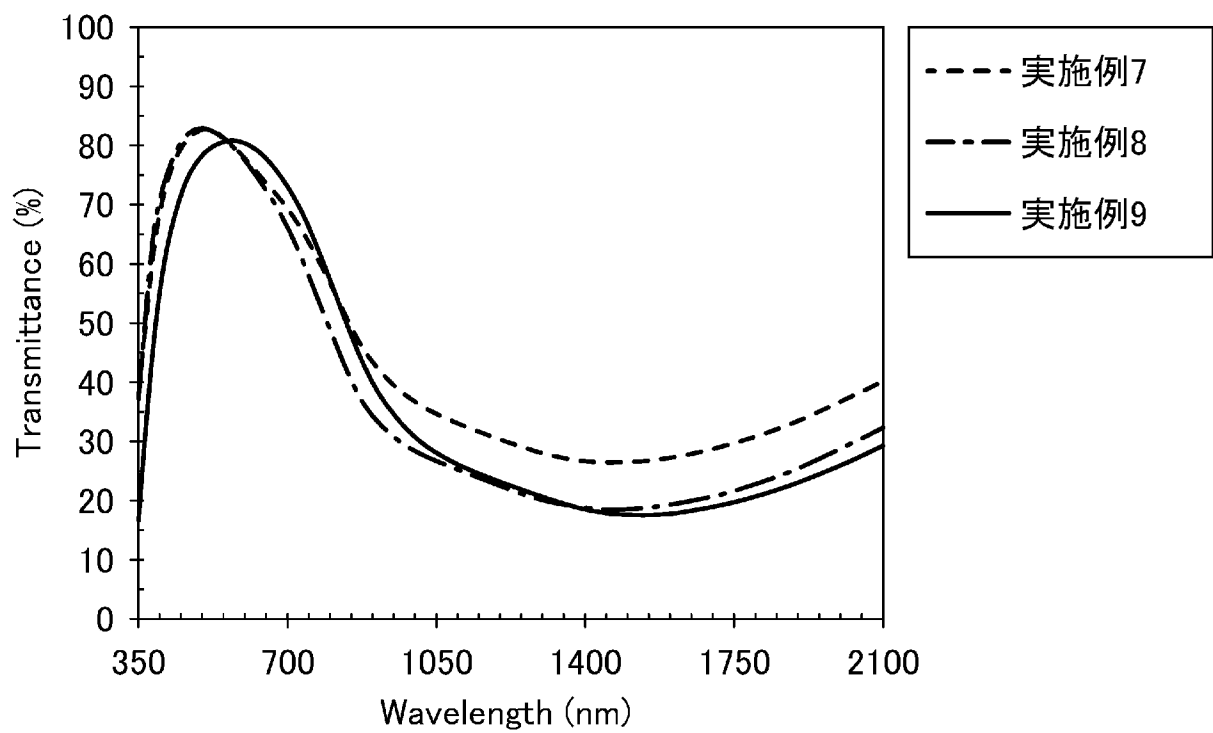
[図10]



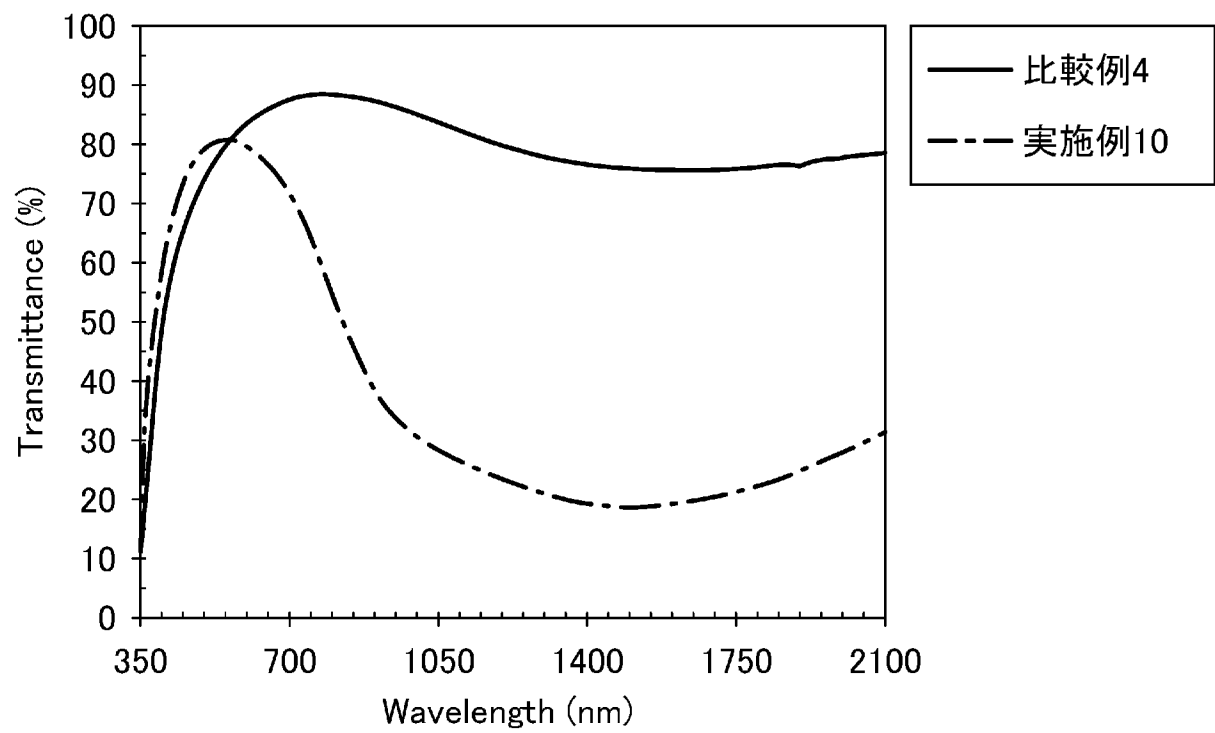
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 9/00**(2006.01)i; **C01G 41/00**(2006.01)i; **C01G 41/02**(2006.01)i; **C09K 3/00**(2006.01)i

FI: C09K3/00 105; C01G41/00 A; C01G41/02; B32B9/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B9/00; C01G41/00; C01G41/02; C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

Cplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/094909 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 08 June 2017 (2017-06-08) claims, paragraphs [0007]-[0008], [0044]-[0045], [0138]-[0199], examples 2, 7, etc.	1-7, 9-17
A	claims, paragraphs [0007]-[0008], [0044]-[0045], [0109]-[0141], examples 2, 7, etc.	8
A	MACHIDA, K. et al. Excitations of free and localized electrons at nearby energies in reduced cesium tungsten bronze nanocrystals. Journal of Applied Physics. 2019, vol. 125, no. 10, pp. 103103/1-103103/14, DOI 10.1063/1.5085374 Abstract, Experimental, Results, Tables 1, etc.	1-17
A	OKADA, M. et al. Oxygen vacancies and pseudo Jahn-Teller destabilization in cesium-doped hexagonal tungsten bronzes. Journal of the American Ceramic Society. 2019, vol. 102, no. 9, pp. 5386-5400, DOI 10.1111/jace.16414 Abstract, Experimental, Figures 2-3, Tables 1-2, etc.	1-17
A	WO 2017/159790 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 21 September 2017 (2017-09-21) claims, examples	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2023

Date of mailing of the international search report

04 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002130

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/153693 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05) claims, examples	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/002130

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2017/094909	A1	08 June 2017	EP	3388494	A1
				claims, paragraphs [0007]-[0008], [0089]-[0099], examples 2, 7, etc.		
				KR	10-2018-0087404	A
				CN	108811502	A
WO	2017/159790	A1	21 September 2017	US	2019/0085181	A1
				claims, examples		
				EP	3431564	A1
				KR	10-2018-0121990	A
				CN	109312207	A
WO	2021/153693	A1	05 August 2021	EP	4098620	A1
				claims, examples		
				CN	115038998	A
				KR	10-2022-0134517	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; C01G 41/00(2006.01)i; C01G 41/02(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i FI: C09K3/00 105; C01G41/00 A; C01G41/02; B32B9/00 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B9/00; C01G41/00; C01G41/02; C09K3/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2017/094909 A1（住友金属鉱山株式会社）08.06.2017（2017-06-08） 請求の範囲、段落[0007]-[0008], [0044]-[0045], [0138]-[0199]、実施例2,7等	1-7, 9-17
A	請求の範囲、段落[0007]-[0008], [0044]-[0045], [0109]-[0141]、実施例2,7等	8
A	MACHIDA, K. et al., Excitations of free and localized electrons at nearby energies in reduced cesium tungsten bronze nanocrystals, Journal of Applied Physics, (2019), vol.125, No.10, pp.103103/1-103103/14, DOI 10.1063/1.5085374 ABSTRACT, EXPERIMENTAL, RESULTS, TABLE I 等	1-17
A	OKADA, M. et al., Oxygen vacancies and pseudo Jahn-Teller destabilization in cesium-doped hexagonal tungsten bronzes, Journal of the American Ceramic Society, (2019), Vol.102, No.9, pp.5386-5400, DOI 10.1111/jace.16414 Abstract, EXPERIMENTAL, FIGURE2-3, TABLE1-2等	1-17
A	WO 2017/159790 A1（住友金属鉱山株式会社）21.09.2017（2017-09-21） 請求の範囲、実施例等	1-17
A	WO 2021/153693 A1（住友金属鉱山株式会社）05.08.2021（2021-08-05） 請求の範囲、実施例等	1-17
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.03.2023		国際調査報告の発送日 04.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 恵理 4V 4767 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002130

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/094909	A1	08.06.2017	EP	3388494	A1	
				CLAIMS, 段落[0007]-[0008], [0089]-[0099], Example2, 7等			
				KR	10-2018-0087404	A	
				CN	108811502	A	
WO	2017/159790	A1	21.09.2017	US	2019/0085181	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				EP	3431564	A1	
				KR	10-2018-0121990	A	
				CN	109312207	A	
WO	2021/153693	A1	05.08.2021	EP	4098620	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				CN	115038998	A	
				KR	10-2022-0134517	A	