



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I681088 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104135390

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : C30B29/32 (2006.01)

C30B29/22 (2006.01)

C30B29/60 (2006.01)

C09D5/32 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C30B28/08 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/30 日本

JP2014-221391

(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：町田佳輔 MACHIDA, KEISUKE (JP)；岡田美香 OKADA, MIKA (JP)；藤田賢一

FUJITA, KENICHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2011-63484A

JP 2011-63493A

JP 2011-63741A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 53 頁

(54)名稱

熱射線屏蔽粒子、熱射線屏蔽粒子分散液、熱射線屏蔽粒子分散體、熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材、紅外線吸收透明基材、熱射線屏蔽粒子之製造方法

(57)摘要

一種由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 所示並具有六方晶結構之複合鎢氧化物粒子，該通式中之元素 M 選自除了鋰之外之鹼金屬及鹼土金屬中之 1 種以上之元素，且， $0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 、 $2.20 \leq z \leq 3.00$ 。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 單位晶格

11 . . . WO_6 單位

12 . . . 六角柱狀之
空隙

121 . . . 鉍

13 . . . 三角柱狀之
空隙

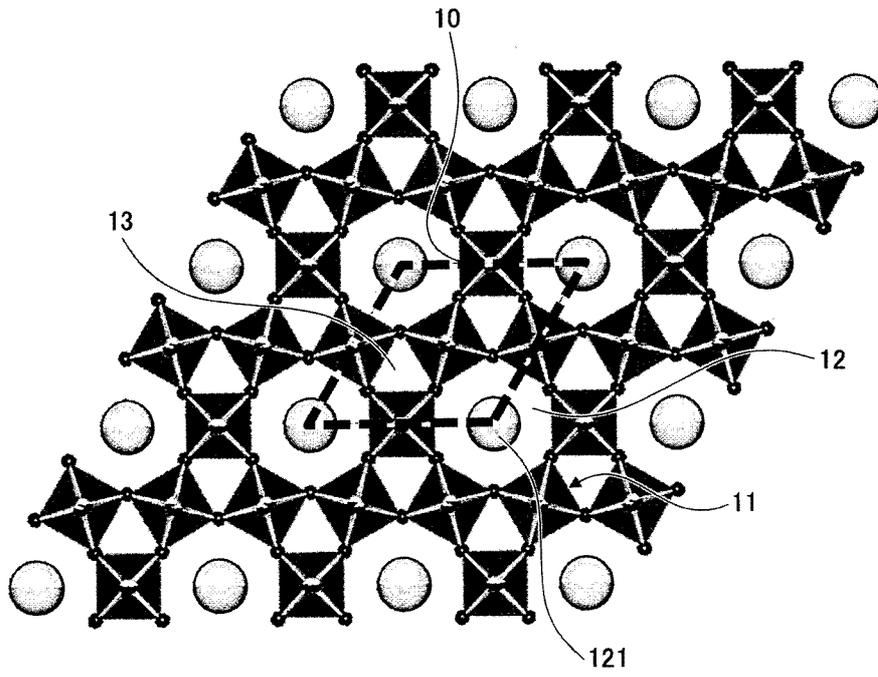


圖1

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)

熱射線屏蔽粒子、熱射線屏蔽粒子分散液、熱射線屏蔽粒子分散體、熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材、紅外線吸收透明基材、熱射線屏蔽粒子之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明關於熱射線屏蔽粒子、熱射線屏蔽粒子分散液、熱射線屏蔽粒子分散體、熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材、紅外線吸收透明基材、熱射線屏蔽粒子之製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為具有良好之可見光穿透率、可保持透明度之同時降低日照穿透率之熱射線屏蔽技術，至今已提出各式各樣之技術。其中，利用導電性微粒子分散體之熱射線屏蔽技術與其他技術相比，其優點在於熱射線屏蔽特性優異而成本低廉、具有電波穿透性且耐候性高等。

【0003】 例如專利文獻 1 中提出了一種將含有分散狀態之氧化錫微粉末之透明合成樹脂成型為片狀或膜狀，並將其積層於透明合成樹脂基材而構成一體之紅外線吸收性合成樹脂成型品之技術。

【0004】 專利文獻 2 中提出了一種在至少 2 片相對向之透明玻璃板狀體之間設有中間膜層，並在該中間膜層中分散有粒徑 $0.2 \mu\text{m}$ 以下之功能性超微粒子之層合玻璃。並且，作為功能性超微粒子揭示有 Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Mo 之金屬、氧化物、氮化物、硫化物或 Sb、F 摻雜物之各單一物，或從中選擇 2

種以上而成之複合物等。

【0005】 另外，申請人在專利文獻 3 中揭示一種分散有平均粒徑為 100nm 以下之氧化鈮微粒子、氮化鈦微粒子、氮化鉬微粒子、矽化鈦微粒子、氮化鉬微粒子、硼化鎳微粒子、氧化鐵微粒子、氧化氫氧化鐵（III）微粒子中之至少 1 種之選擇性穿透膜用塗布液及選擇性穿透膜。

【0006】 然而，專利文獻 1~3 揭示之紅外線吸收性合成樹脂成型品等中均存在著當要求高可見光穿透率時熱射線屏蔽性能不足之問題。

【0007】 作為對用於屏蔽熱射線之構造體即熱射線屏蔽構造體進行評價之方法，例如可列舉基於 JIS R 3106 而算出之可見光穿透率，或同樣基於 JIS R 3106 而算出之日照穿透率。在本說明書中，將基於 JIS R 3106 算出之可見光穿透率或基於 JIS R 3106 算出之日照穿透率，以下僅記載為「可見光穿透率」、「日照穿透率」。

【0008】 另外，例如將專利文獻 1~3 中揭示之紅外線吸收性合成樹脂成型品等之可見光穿透率若設為 70%時，日照穿透率會超過 50%，熱射線屏蔽性能不足。

【0009】 因此，申請人在專利文獻 4 中揭示一種在介質中分散紅外線屏蔽材料微粒子而成之紅外線屏蔽材料微粒子分散體，該紅外線屏蔽材料微粒子含有鎢氧化物微粒子或/及複合鎢氧化物微粒子，且該紅外線屏蔽材料微粒子之粒徑為 1nm 以上 800nm 以下。

【0010】 專利文獻 4 中作為紅外線屏蔽材料微粒子，例如於實施例中揭示 $\text{Cu}_{0.2}\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{Al}_{0.1}\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{Mn}_{0.1}\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{In}_{0.3}\text{WO}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.21}\text{WO}_3$ 、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 等。

【0011】 使用專利文獻 4 中揭示之複合鎢氧化物微粒子之熱射線屏

蔽分散體顯示出較高之熱射線屏蔽性能，可見光穿透率為 70%時之日照穿透率被改善至低於 50%。

【0012】 專利文獻 4 中揭示之紅外線屏蔽材料微粒子分散體所含之複合鎢氧化物微粒子的每單位濃度之光吸收強度(以下亦記載為「著色力」)雖較高，然為了進一步提高性能而要求有更高之著色力。

【0013】 因此，申請人在專利文獻 5 中揭示一種在介質中分散近紅外線屏蔽材料微粒子而成之近紅外線屏蔽材料微粒子分散體，其特徵在於該近紅外線屏蔽材料微粒子含有由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ (其中，M 選自 Cs、Rb、K、Na、Ba、Ca、Sr、Mg 中之 1 種以上之元素，W 為鎢，O 為氧， $0.1 \leq x < 1.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.2 \leq z \leq 3.0$) 所示之複合鎢氧化物之微粒子，該複合鎢氧化物之微粒子係具有六方晶之結晶構造之微粒子，且該近紅外線屏蔽材料微粒子之粒子直徑為 1nm~500nm。

【0014】 專利文獻 5 之實施例中揭示有作為近紅外線屏蔽材料微粒子使用 $\text{Li}_{0.20}\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子、 $\text{Li}_{0.10}\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子之例。並且，與作為近紅外線屏蔽材料微粒子使用有 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 之比較例相比，可降低為了使日照穿透率 40%時之可見光穿透率提高至 70%以上而需要之填料使用量。即，揭示有著色力經提高之近紅外線屏蔽材料微粒子。

<先前技術文獻>

<專利文獻>

【0015】 專利文獻 1：日本國特開平 02-136230 號公報

專利文獻 2：日本國特開平 08-259279 號公報

專利文獻 3：日本國特開平 11-181336 號公報

專利文獻 4：國際公開第 2005/037932 號

專利文獻 5：日本國特開 2011-63493 號公報

【發明內容】

<發明所欲解決之問題>

【0016】 然而，上述專利文獻 5 中揭示之作為複合鎢氧化物微粒子之 $\text{Li}_{0.20}\text{CS}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子或 $\text{Li}_{0.10}\text{CS}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子，有時因使用之周圍環境而會造成可見光穿透率降低，耐候性方面存在問題。

【0017】 鑑於上述先前技術中存在之問題，本發明之一形態中，其目的在於提供一種兼具著色力與耐候性之熱射線屏蔽粒子。

<用於解決問題之手段>

【0018】 為了解決上述問題，本發明之一形態提供一種熱射線屏蔽粒子，其為複合鎢氧化物粒子，由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 所示且具有六方晶結晶構造，該通式中之元素 M 選自除了鋰之外之鹼金屬及鹼土金屬中之 1 種以上之元素，且 $0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 、 $2.20 \leq z \leq 3.00$ 。

<發明之效果>

【0019】 根據本發明之一形態，可提供兼具著色力與耐候性之熱射線屏蔽粒子。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 係具有六方晶之複合鎢氧化物之結晶構造之示意圖。

【實施方式】

【0021】 以下，參照附圖說明用以實施本發明之形態，本發明並不限

定於以下實施形態，在不脫離本發明範圍之情況下，可對以下實施形態進行各種變更及置換。

(熱射線屏蔽粒子)

關於本實施形態之熱射線屏蔽粒子之一構成例進行說明。

【0022】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子可為由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 所示且具有六方晶之結晶構造之複合鎢氧化物粒子。

【0023】 在此，上述通式中之元素 M 可為選自除了鋰之外之鹼金屬及鹼土金屬中之 1 種以上之元素。另外，較佳為該通式中之 x 、 y 、 z 分別滿足 $0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 、 $2.20 \leq z \leq 3.00$ 。

【0024】 另外，該通式中之 Li 表示鋰，W 表示鎢，O 表示氧。

【0025】 為了獲得如上所述具有良好之著色力及耐候性之熱射線屏蔽粒子，本發明之發明人等進行了潛心研究。其結果發現，藉由在具有六方晶構造之複合鎢氧化物中摻雜特定量之鋰原子，可獲得具有優異著色力及耐候性之熱射線屏蔽粒子，從而完成本發明。

【0026】 在此，圖 1 中表示作為具有六方晶構造之複合鎢氧化物之例而自 (001) 方向觀察 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 之結晶構造時之投影圖。

【0027】 具有六方晶之複合鎢氧化物如圖 1 所示，由符號 11 所示之 WO_6 單位形成之 8 面體集合 6 個而構成六角柱狀之空隙 12 (隧道)。另外，除了上述六角柱狀之空隙 12 之外亦存在三角柱狀之空隙 13。並且，於圖 1 所示之例中，在六角柱狀之空隙 12 配置有銻 121。

【0028】 由圖 1 所示之結晶構造可知，在具有六方晶構造之複合鎢氧化物之單位晶格 10 中，相對於每 1 個六角柱狀之空隙 12，存在 2 個三角柱

狀之空隙 13。三角柱狀之空隙 13 之尺寸較小，因此被認為可以摻雜原子半徑較小之鋰原子。

【0029】 根據本發明之發明人等之研究，認為藉由在如上所述具有六方晶之複合鎢氧化物中摻雜規定量之鋰原子，而例如可在每個單位晶格所具有之 2 個三角柱狀之空隙 13 中之 1 個或 2 個配置鋰原子。並且認為，藉由在三角柱狀之空隙 13 配置鋰原子，可使六方晶結晶構造及六角柱狀空隙 12 中存在之其他原子之配置能量得以穩定化。如此，認為藉由摻雜鋰原子而使六方晶結晶構造及六角柱狀空隙 12 中存在之其他原子之配置能量得以穩定化，從而可提高複合鎢氧化物之耐候性。

【0030】 並且，由於同時對六方晶構造之複合鎢氧化物中存在之三角柱狀空隙 13 摻雜鋰原子，藉此鋰原子具有之自由電子將被注入結晶。因此認為，自由電子進行吸收而引發之局部表面電漿共振的光吸收受到強化，並提高著色力。

【0031】 因此，本實施形態之熱射線屏蔽粒子如上所述係由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 所示且具有六方晶之結晶構造之複合鎢氧化物粒子，藉由使 Li 原子之含量設為規定範圍，可獲得兼具著色力與耐候性之熱射線屏蔽粒子。

【0032】 於此，針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子中之複合鎢氧化物之鋰原子含量進行說明。

【0033】 如上所述，在以通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 表示複合鎢氧化物之情況，鋰元素相對於鎢元素之莫耳比率 x 較佳為 0.25 以上 0.80 以下。

【0034】 在圖 1 所示之六方晶結晶構造中，在各單位晶格所含之 2 個三角柱狀空隙 13 中之 1 個空隙配置有鋰原子之情況下，通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$

中 $x=1/3$ ，即成為 $x \doteq 0.33$ 。另外，在各單位晶格所含之 2 個三角柱狀空隙 13 均配置鋰原子之情況下，通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 中 $x=2/3$ ，即成為 $x \doteq 0.67$ 。

【0035】 另外，在各單位晶格所含之三角柱狀空隙並非被均勻摻雜 1 個以上之鋰原子之情況下，即，有一部分之 2 個三角柱狀空隙並未兩者都被摻雜之情況下，亦可使六方晶結構及六角柱狀空隙中存在之其他原子之配置於能量方面得以穩定化。具體而言，藉由如上所述地使鋰元素相對於鎢元素之莫耳比率 x 成為 0.25 以上，可使六方晶結構及六角柱狀空隙中存在之其他原子之配置於能量方面穩定化。另外，如上所述，由於鋰原子所持有之自由電子被注入結晶，可使複合鎢氧化物之著色力增加，因此，藉由使鋰元素相對於鎢元素之莫耳比率 x 成為 0.25 以上，亦可增加著色力。

【0036】 摻雜於複合鎢氧化物中之鋰原子，如圖 1 所示，主要被摻雜於三角柱狀空隙 13 中，而該三角柱狀空隙 13 飽和之情況下，例如亦可摻雜於六角柱狀空隙 12 中。因此，為了使鋰更確實之充填於三角柱狀空隙 13 中，較佳為摻雜多於 0.67 之鋰。

【0037】 然而，鋰之摻雜量過度增加時，存在造成複合鎢氧化物以外之鋰化合物等副產物析出，而導致熱射線吸收效果降低的情況。因此，如上所述，鋰元素相對於鎢元素之莫耳比率 x 較佳為設為 0.80 以下。

【0038】 複合鎢氧化物，在單位晶格之 2 個三角柱狀空隙中之 1 個或 2 個被大致均勻填充之情況下，尤其可使六方晶結構及六角柱狀空隙中存在之其他原子之配置於能量方面得以穩定化而提高耐候性。因此，鋰元素相對於鎢元素之莫耳比率 x 較佳為 0.33 左右，或 0.67 左右。因此，鋰元

素相對於鎢元素之莫耳比率 x ，具體而言例如更佳為 0.25 以上 0.45 以下，或 0.55 以上 0.75 以下。

【0039】 在 x 為前者之 0.25 以上 0.45 以下之情況下，可對複合鎢氧化物之單位晶格之 2 個三角柱狀空隙中之 1 個大致均勻地摻雜鋰原子。另外，在 x 為後者之 0.55 以上 0.75 以下之情況下，可對複合鎢氧化物之單位晶格中之 2 個三角柱狀空隙兩者大致均勻地摻雜鋰原子。

【0040】 以下，關於元素 M 進行說明。作為元素 M ，如上所述，可較佳地使用選自除了鋰之外之鹼金屬及鹼土金屬中之 1 種以上之元素。即，作為元素 M ，可較佳地使用選自鈉 (Na)、鉀 (K)、銣 (Rb)、銫 (Cs)、銣 (Fr)、鈣 (Ca)、銦 (Sr)、鋇 (Ba)、鐳 (Ra) 中之 1 種以上之元素。

【0041】 元素 M 更佳為選自銫、銣、鉀、鈉中之 1 種以上之元素。其理由在於，在元素 M 選自銫、銣、鉀、鈉中之 1 種以上之元素之情況下，複合鎢氧化物之結晶構造尤其容易成為六方晶，達到構造穩定化，從而更可提高耐候性。另外，可提高可見區域之光之穿透率，而紅外區域尤其是近紅外區域光之穿透率降低，因此可提高可見區域光之穿透率與紅外區域光之穿透率的對比。

【0042】 元素 M 相對於鎢元素之莫耳比率 y 較佳為 0.10 以上 0.50 以下，更佳為 0.20 以上 0.45 以下，進而較佳為 0.25 以上 0.40 以下。

【0043】 其理由在於，元素 M 相對於鎢元素之莫耳比率 y 為 0.10 以上時，可充分展現熱射線吸收效果。然而，元素 M 如上所述被摻雜於六角柱狀空隙中時，若元素 M 相對於鎢元素之莫耳比率 y 過大，則有時元素 M 之化合物會析出，而導致熱射線吸收效果降低。因此，元素 M 相對於鎢元

素之莫耳比率 y 較佳為 0.50 以下。

【0044】 繼而，針對氧相對於鎢元素之莫耳比率 z 進行說明。氧相對於鎢元素之莫耳比率 z 較佳為 2.20 以上 3.00 以下。

【0045】 根據本發明之發明人等之研究，未添加鋰或元素 M 之鎢氧化物 (WO_2) 亦具有紅外線吸收特性。然而，於鎢氧化物之情況，由於三氧化鎢 (WO_3) 中不存在有效之自由電子，因此近紅外區域之吸收反射特性較小。因此，藉由使氧化鎢 (WO_2) 中之氧元素相對於鎢元素之比率 z 未達 3，可使該鎢氧化物中生成自由電子，獲得效果良好之紅外線吸收性粒子。

【0046】 相對於此，於複合鎢氧化物之情況，因添加鋰或元素 M 而可提供自由電子， $z=3.00$ 時亦可提供自由電子，由該自由電子引發之局部表面電漿共振可體現出強力之近紅外線吸收。因此，氧元素相對於鎢元素之莫耳比率 z 較佳為 3.00 以下。

【0047】 並且，尤其自光學特性之觀點而言，如上所述，氧元素相對於鎢元素之莫耳比率 z 較佳為 2.20 以上 3.00 以下。

【0048】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子之粒徑並無特別限定，可任意選擇。例如可根據該熱射線屏蔽粒子或使用熱射線屏蔽粒子之熱射線屏蔽粒子分散液、熱射線屏蔽粒子分散體、熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材等之用途、使用目的所要求之近紅外區域光之吸收程度或生產性等來進行選擇。

【0049】 例如，本實施形態之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑較佳為 1nm 以上 500nm 以下。其理由在於，若體積粒徑為 500nm 以下，本實施形態之熱射線屏蔽粒子可發揮強力之近紅外吸收效果，並且，若體積平均粒

徑 1nm 以上則易於工業製造。

【0050】 例如，使用熱射線屏蔽粒子之熱射線屏蔽粒子分散液或熱射線屏蔽粒子分散體等用於要求透明性之用途之情況下，該熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑較佳為 40nm 以下。其理由在於，熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑為 40nm 以下時，可充分抑制粒子之米氏散射及瑞利散射所致之光散射，而保持可見光波長區域之視認性，同時可有效保持透明性。而用於汽車之擋風構件等尤其要求透明性之用途時，為了進一步抑制散射，熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑較佳為 30nm 以下，進而較佳為 25nm 以下。

【0051】 在此，體積平均粒徑是指藉由雷射繞射-散射法求出之粒度分布之累計值 50%之粒徑，本說明書其他部分之體積平均粒徑之意思亦相同。

【0052】 根據以上說明之本實施形態之熱射線屏蔽粒子，可提供兼具著色力與耐候性之熱射線屏蔽粒子。

【0053】 另外，自提高耐候性之觀點而言，較佳為進行表面處理。自提高耐候性之觀點而言尤佳為以含有選自 Si、Ti、Zr、Al 中之 1 種以上元素之化合物來進行被覆，更佳為以其氧化物來進行被覆。

【0054】 進行該表面處理之方法並無特別限定，例如可使用含有選自 Si、Ti、Zr、Al 中之 1 種以上元素之有機化合物，並藉由公知方法來進行表面處理。例如，可於本實施形態之熱射線屏蔽粒子製造方法中，製造熱射線屏蔽粒子後，混合該熱射線屏蔽粒子與有機矽化合物，並進行水解處理，而藉此進行表面處理。

（熱射線屏蔽粒子之製造方法）

繼而，針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法進行說明。

【0055】 在此，首先關於上述本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 1 構成例進行說明。關於與熱射線屏蔽粒子之相關說明重複之內容，省略其部分記載。

【0056】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法係關於製造前文所述之熱射線屏蔽粒子者。其中，可在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質、含元素 M 之物質及含鎢物質之混合物進行熱處理。

【0057】 在此，首先針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法中使用之起始原料進行說明。

【0058】 在本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 1 構成例中，作為起始原料可使用上述含鋰物質、含元素 M 之物質、含鎢物質。

【0059】 作為含鋰物質例如可列舉鋰單體、鋰之氯化物鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、草酸鹽、氧化物、碳酸鹽、鎢酸鹽、氫氧化物等，且並不限定於此，可使用各種含鋰物質。其中，尤其從操作性及反應性之觀點而言，作為含鋰物質可較佳地使用選自碳酸鋰、氫氧化鋰中之 1 種以上。

【0060】 另外，作為含元素 M 之物質，例如可列舉元素 M 單體、元素 M 之氯化物鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、草酸鹽、氧化物、碳酸鹽、鎢酸鹽、氫氧化物等，且不限定於此，可使用各種含元素 M 之物質。其中，尤其從操作性及反應性之觀點而言，作為含元素 M 之物質可較佳地使用選自元素 M 之碳酸鹽、元素 M 之氫氧化物、元素 M 之氧化物中之 1 種以上。

【0061】 關於含鎢物質亦並無特別限定，例如可較佳地使用選自鎢酸、三氧化鎢、二氧化鎢、氧化鎢之水合物、六氯化鎢、鎢酸銨、或將六

氯化鎢溶解於乙醇中之後進行乾燥獲得之鎢氧化物之水合物、或將六氯化鎢溶解於乙醇中之後添加水使之沉澱並進行乾燥而獲得之鎢氧化物之水合物、或使鎢酸銨水溶液乾燥而獲得之鎢化合物、金屬鎢中之任 1 種以上。其中，尤其從操作性及反應性之觀點而言，作為含鎢物質可較佳地選自金屬鎢、鎢氧化物、鎢酸、鎢酸銨中之 1 種以上。

【0062】 並且，可在實施熱處理之前，製備含有含鋰物質、含元素 M 之物質、含鎢物質之起始原料的混合物。

【0063】 較佳為以該起始原料之混合物中之鋰及元素 M 與鎢之混合比可分別滿足欲生成之複合鎢氧化物之通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 中之 x 、 y 之範圍之方式，進行起始原料之秤取及混合，來製備該起始原料之混合物。在此，複合鎢氧化物之通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 中之 x 、 y 之範圍如上所述較佳為滿足 $0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 。

【0064】 製備起始原料之混合物時，應盡可能均勻混合含鋰物質、含元素 M 之物質及含鎢物質，如果可能應在分子程度進行均勻混合。從盡可能均勻混合起始原料之觀點而言，較佳為以溶液狀態混合上述各起始原料。因此，較佳為各起始原料可溶解於水或有機溶劑等溶媒。

【0065】 若各起始原料可溶解於水或有機溶劑等溶媒，則藉由使各起始原料與溶媒充分混合後再使溶媒揮發，可獲得均勻混合之起始原料之混合物。

【0066】 其中，起始原料之混合物之製備方法並不限定於上述於溶媒進行溶解之方法。例如，亦可利用研鉢、球磨等公知之手段對各起始原料進行充分均勻之混合，來製備起始原料之混合物。

【0067】 繼而，針對於不活性氣體與還原性氣體之混合環境中對起始原料之混合物實施之熱處理進行說明。

【0068】 實施熱處理時，如上所述可使用不活性氣體與還原性氣體之混合氣體。關於此時使用之不活性氣體及還原性氣體之種類、熱處理之條件，即溫度及熱處理時間並無特別限定。以作為產物之複合鎢氧化物之構造中之氧元素相對於鎢元素之莫耳比率滿足 $2.20 \leq z \leq 3.00$ 之方式，可適宜選擇所使用之氣體種類及熱處理之條件。

【0069】 尤其作為還原性氣體可較佳地使用氫 (H_2)，作為還原性氣體使用氫之情況下，作為不活性氣體可較佳地使用例如氬 (Ar)、氮 (N_2) 等。

【0070】 關於不活性氣體與還原性氣體之混合氣體之組成並無特別限定，例如還原性氣體為氫之情況下，還原性氣體與不活性氣體之混合環境中該還原性氣體所占比率較佳為 0.1 體積%以上 20 體積%以下。尤佳為還原性氣體之比率為 0.2 體積%以上 20 體積%以下。

【0071】 其理由在於，若混合氣體中之還原性氣體之比率為 0.1%體積以上，可有效促進還原反應。並且，使用氫作為還原性氣體之情況下，該還原性氣體之比率即使超過 20 體積%對還原反應之促進作用亦無較大變化。

【0072】 另外，作為在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中進行熱處理之條件，例如可在 $300^\circ C$ 以上 $900^\circ C$ 以下對起始原料之混合物進行熱處理。其理由在於，藉由在 $300^\circ C$ 以上進行熱處理，可促進具有六方晶構造之複合鎢氧化物之生成反應。然而，熱處理溫度達到高溫時有生成具有六方

晶以外之構造之複合鎢氧化物或金屬鎢等違背意圖之副產物的疑慮，因此較佳為 900°C 以下。

【0073】 另外，在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中進行熱處理後，亦可視需要在不活性氣體環境中進行熱處理。此時，較佳為以 400°C 以上 1200°C 以下之溫度進行不活性氣體環境中之熱處理。

【0074】 另外，關於此時使用之不活性氣體之種類並無特別限定，較佳為和形成不活性氣體與還原性氣體之混合環境時使用之不活性氣體相同之氣體。

【0075】 至此，針對藉由對含有含鋰物質、含元素 M 之物質及含鎢物質之混合物進行熱處理而製造上述熱射線屏蔽粒子之製造方法進行說明，然本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法不限定於上述第 1 構成例。

【0076】 例如，作為本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 2 構成例，可列舉以下方法：在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質及含元素 M 之複合鎢氧化物之混合物進行熱處理的熱射線屏蔽粒子之製造方法。

【0077】 作為該熱射線屏蔽粒子之製造方法中可使用之含元素 M 之複合鎢氧化物並無特別限定，例如可列舉氧化銫鎢、氧化鉀鎢、氧化銣鎢等。

【0078】 作為含鋰物質並無特別限定，例如可較佳地使用與第 1 構成例之熱射線屏蔽粒子製造方法相同之物質。

【0079】 除起始原料不同之外，可以與第 1 構成例之熱射線屏蔽粒子之製造方法同樣之方式實施，故在此省略說明。

【0080】 其次，針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 3 構成例進行說明。熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 3 構成例，例如可具有以下步驟。

【0081】 第 1 熱處理步驟：其在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質、含元素 M 之物質、含鎢物質且元素 M 相對於鎢元素之莫耳比率 y_1 為 $0.01 \leq y_1 < 0.25$ 之第 1 原料混合物進行熱處理。

第 2 原料混合物製備步驟：其在利用第 1 熱處理步驟獲得之處理物中，添加含元素 M 之物質並進行混合，來製備第 2 原料混合物。

第 2 熱處理步驟：其在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對第 2 原料混合物進行熱處理。

並且，在第 2 原料混合物製備步驟中添加之含元素 M 之物質及第 1 原料混合物中所含之元素 M 之合計相對於第 1 原料混合物中所含之鎢元素的莫耳比率 y_2 可設為 $0.10 \leq y_2 \leq 0.50$ 。

【0082】 在熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 3 構成例中，可將上述本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法之第 1 構成例中之熱處理分為 2 階段，以使複合鎢氧化物更確實地成為六方晶構造。

【0083】 以下針對各步驟進行說明。

【0084】 首先，在第 1 熱處理步驟中，與第 1 構成例同樣地，可在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質、含元素 M 之物質、含鎢物質之第 1 原料混合物進行熱處理。

【0085】 其中，在本構成例之第 1 熱處理步驟中，較佳為添加較根據目標複合鎢氧化物中之組成而推測出之含元素 M 之物質之添加量少的含元

素 M 之物質，來製備第 1 原料混合物。具體而言，第 1 原料混合物所含之元素 M 相對於鎢元素之莫耳比率 y_1 可為 $0.01 \leq y_1 < 0.25$ 。

【0086】 另外，較佳為以第 1 原料混合物中之鋰元素及鎢元素之混合比以分別滿足欲生成之複合鎢氧化物之通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 中之 x 之範圍之方式，進行起始原料之秤量、混合及製備。在此，複合鎢氧化物之通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 中之 x 之範圍如上所述，較佳為滿足 $0.25 \leq x \leq 0.80$ 。

【0087】 對第 1 原料混合物中所含之含鋰物質、含元素 M 之物質、含鎢物質並無特別限定，例如可分別使用與第 1 構成例相同之物質。

【0088】 另外，關於第 1 熱處理步驟中之熱處理條件、所使用之不活性氣體及還原性氣體之種類等並無特別限定，例如可採用與第 1 構成例相同之條件、氣體種類。

【0089】 藉由實施第 1 熱處理步驟，生成由通式 $\text{Li}_x\text{M}_{y_1}\text{WO}_z$ ($0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.01 \leq y_1 < 0.25$) 所示之複合鎢氧化物中間組成物。

【0090】 在此，第 1 熱處理步驟後，亦可視需要在不活性氣體環境中進行熱處理。此時，較佳為以 400°C 以上 1200°C 以下之溫度進行不活性氣體環境中之熱處理。

【0091】 關於此時使用之不活性氣體之種類並無特別限定，較佳為使用與第 1 熱處理步驟中使用之不活性氣體相同之氣體。

【0092】 繼而，第 1 熱處理步驟後，可在藉由第 1 熱處理步驟而獲得之處理物即複合鎢氧化物中間組成物中，添加含元素 M 之物質並進行混合來製備成第 2 原料混合物。第 2 原料混合物製備步驟中添加之含元素 M 之物質所含之元素 M 與第 1 原料混合物所含之元素 M 之合計相對於第 1 原料

混合物所含之鎢元素之莫耳比率 y_2 可設為 $0.10 \leq y_2 \leq 0.50$ 。

【0093】 即，在本構成例中，可將根據目標複合鎢氧化物中之組成推測出之含元素 M 之物質之添加量之一部分添加到供於第 1 熱處理步驟之第 1 原料混合物中，並將其餘部分於第 2 原料混合物製備步驟中進行添加。

【0094】 關於製備第 2 原料混合物時添加之含元素 M 之物質並無特別限定，例如可使用與第 1 構成例相同之物質。另外，製備第 1 原料混合物時使用之含元素 M 之物質與製備第 2 原料混合物時使用之含元素 M 之物質可相同，亦可不同。

【0095】 其後，可實施在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中對製備成之第 2 原料混合物進行熱處理的第 2 熱處理步驟。關於第 2 熱處理步驟中之熱處理條件、所使用之不活性氣體及還原性氣體之種類等並無特別限定，例如可使用與第 1 構成例相同之條件、氣體種類。另外，除了可為與第 1 熱處理步驟相同之熱處理條件、使用氣體之外，亦可為與第 1 熱處理條件不同之熱處理條件、使用氣體。

【0096】 另外，第 2 熱處理步驟後，亦可視需要在不活性氣體環境中進行熱處理。此情況下較佳為以 400°C 以上 1200°C 以下之溫度進行不活性氣體環境中之熱處理。

【0097】 關於此時使用之不活性氣體之種類並無特別限定，較佳為使用與第 2 熱處理步驟中使用之不活性氣體相同之氣體。

【0098】 依照以上說明之 2 階段的燒成階段，可獲得更穩定且鋰化合物不會單獨析出並且具有六方晶構造之複合鎢氧化物。雖未能充分明白其理由，然本發明人等就其機制推測如下。

【0099】 第 1 熱處理步驟中存在元素 M 因此可形成六方晶構造，然而此時上述組成並不能滿足可使六方晶複合鎢氧化物構造之單位晶格中存在之六角柱狀空隙至少全被填滿之元素比，即 $y \geq 0.33$ 。因此，六方晶複合鎢氧化物中存在更多空隙，鋰原子易於摻雜到結晶晶格中，而不易單獨析出。

【0100】 其次，追加含元素 M 之物質而進行第 2 熱處理步驟，藉此六方晶複合鎢氧化物構造之單位晶格中存在之六角柱狀空隙被元素 M 穩定地填滿，而鋰原子藉由擴散，摻雜於三角柱狀空隙中。經由以上機制，認為可獲得鋰化合物不會單獨析出且具有六方晶構造的複合鎢氧化物。

【0101】 至此針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法進行說明，藉由本實施形態之熱射線屏蔽粒子之製造方法，可製造兼具著色力與耐候性之熱射線屏蔽粒子。

（熱射線屏蔽粒子分散液及其製造方法）

以下，關於本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液及其製造方法之一構成例進行說明。在此，本說明書中有將熱射線屏蔽粒子分散液簡稱為「分散液」之情況。

【0102】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液可含有：上述熱射線屏蔽粒子、及含有選自水、有機溶媒、液狀樹脂、液狀塑膠用塑化劑中之 1 種以上之液狀介質。在此，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液中，較佳為熱射線屏蔽粒子分散於液狀介質中。

【0103】 如上所述，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液可含有本實施形態之熱射線屏蔽粒子與液狀介質。因此，針對與熱射線屏蔽粒子等已

說明過之內容重複之部分，在此省略部分說明。

【0104】 在此，首先針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液含有之液狀介質進行說明。

【0105】 製備熱射線屏蔽粒子分散液時使用之液狀介質，較佳為具有用以保持熱射線屏蔽粒子分散液之分散性的功能。

【0106】 作為液狀介質可使用含有選自水、有機溶媒、液狀樹脂、液狀塑膠用塑化劑中之 1 種以上。另外，含有選自上述水、有機溶媒、液狀樹脂、液狀塑膠用塑化劑中之 2 種以上之情況下，可用作所含成分之混合物。

【0107】 並且，液狀介質如上所述較佳為具有保持熱射線屏蔽分散液之分散性之功能。作為滿足該要求之有機溶媒，例如可列舉醇系、酮系、烴系、二醇系、酯系、醯胺系等多種。作為有機溶媒具體可列舉，例如，異丙醇、甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、苯甲醇、二丙酮醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、異佛爾酮、二甲基酮等酮系溶劑；3-甲基-甲氧基-丙酸酯、正乙酸丁酯等酯系溶劑；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇異丙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇單甲醚醋酸酯等乙二醇衍生物；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等醯胺類；甲苯、二甲苯等芳香烴類；氯乙烯、氯苯等鹵化烴類等。

【0108】 可較佳地使用上述物質中之極性較低之有機溶媒。作為有機溶媒尤其可更佳地使用異丙醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、二甲基酮、甲基乙

基酮、甲基異丁基酮、甲苯、丙二醇單甲醚醋酸酯、正乙酸丁酯等。可組合使用該等有機溶媒中之 1 種或 2 種以上。

【0109】 作為液狀樹脂可較佳地使用甲基丙烯酸甲酯等。

【0110】 作為液狀塑膠用塑化劑，可較佳地使用作為一元醇與有機酸酯之化合物之塑化劑或作為多元醇有機酸酯化合物等酯系之塑化劑、作為有機磷酸系塑化劑等磷酸類之塑化劑等。其中，三乙二醇二-2-乙基己酸酯、三乙二醇二-2-丁酸乙酯、四乙二醇二-2-乙基己酸酯因水解性較低，故而可較佳地使用。

【0111】 在本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液中，除上述液體狀介質外，亦可視所需而添加分散劑、偶合劑、界面活性劑等。以下針對該等成分進行說明。

【0112】 可根據用途選擇分散劑、偶合劑、界面活性劑，較佳為作為官能基而具有含胺基之基、羥基、羧基或環氧基。該等官能基吸附於熱射線屏蔽粒子之表面，可防止熱射線屏蔽粒子凝集，使熱射線屏蔽粒子在熱射線屏蔽粒子分散液或下述熱射線屏蔽粒子分散體中均勻分散。

【0113】 作為分散劑等，例如可較佳地使用磷酸酯化合物、高分子系分散劑、矽烷系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑、鋁系偶合劑等。另外，作為高分子系分散劑，可列舉丙烯酸系高分子分散劑、胺酯系高分子分散劑、丙烯酸-嵌段共聚物系高分子分散劑、聚醚類分散劑、聚酯系高分子分散劑等。並且，分散劑不限定於此等，可使用各種分散劑。

【0114】 添加分散劑時，其添加量並無特別限定，例如相對於熱射線屏蔽粒子 100 質量份，較佳為添加 10 質量份以上 1000 質量份以下，更佳為

添加 20 質量份以上 200 質量份以下。

【0115】 若分散劑之添加量在上述範圍內，則可更確實地抑制熱射線屏蔽粒子在液體中凝集，從而可保持分散穩定性。

【0116】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液中之熱射線屏蔽粒子之含量並無特別限定，可根據用途等任意選擇。

【0117】 例如，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液中所含之熱射線屏蔽粒子之含量較佳為 0.01 質量%以上 50 質量%以下，更佳為 0.02 質量%以上 20 質量%以下，進而較佳為 0.50 質量%以上 20 質量%以下。

【0118】 其理由在於，含有 0.01 質量%以上之熱射線屏蔽粒子時，藉此該熱射線屏蔽粒子分散液可具有充分之熱射線屏蔽性能。且操作性良好，因此適合用於製造下述塗層等。

【0119】 然而，隨著熱射線屏蔽粒子之含量增加，容易在分散液中發生凝集，為了可保持熱射線屏蔽粒子穩定分散之狀態，或從生產性之觀點而言，熱射線屏蔽粒子之含量較佳為 50 質量%以下。

【0120】 以下，針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液之製造方法進行說明。

【0121】 例如，可藉由將熱射線屏蔽粒子添加於液狀介質並使之分散，來製造熱射線屏蔽粒子分散液。在此，將熱射線屏蔽粒子添加於液狀介質並進行分散處理時，亦可視所需添加適量之分散劑、偶合劑、界面活性劑等。

【0122】 關於分散處理之方法，只要為可使熱射線屏蔽粒子均勻分散於液狀介質中之方法，則無特別限定。例如可使用珠磨、球磨、砂磨、超

音波分散等。

【0123】 另外，為了獲得熱射線屏蔽粒子均勻分散之熱射線屏蔽粒子分散液，在製備熱射線屏蔽粒子分散液時，亦可添加上述分散劑等或各種添加劑，或進行 pH 值調整。

(熱射線屏蔽粒子分散體及其製造方法)

繼而針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體及其製造方法之一構成例進行說明。

【0124】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體可含有本實施形態之熱射線屏蔽粒子及黏合劑。因此，關於與熱射線屏蔽粒子等已說明過之內容重複之部分，在此省略部分說明。

【0125】 以下針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體可含有之各成分進行說明。

【0126】 首先，針對黏合劑進行說明。

【0127】 作為黏合劑，只要能以熱射線屏蔽粒子經分散之狀態進行固化，則無特別限定。例如，藉由金屬烷氧化物之水解等而獲得之無機黏合劑或樹脂等有機黏合劑。黏合劑尤佳為含有熱可塑性樹脂或 UV 硬化性樹脂。在此，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體中，黏合劑可為固體狀之黏合劑。

【0128】 黏合劑含有熱可塑性樹脂之情況，作為熱可塑性樹脂並無特別限定，可根據所要求之穿透率或強度等任意選擇。作為熱可塑性樹脂，例如可較佳地使用以下任一者：選自聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、

烯烴樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙炔縮醛樹脂之樹脂群中之 1 種樹脂，或選自該樹脂群中之 2 種以上樹脂之混合物，或者選自該樹脂群中之 2 種以上樹脂之共聚物。

【0129】 此外，黏合劑含有 UV 硬化性樹脂之情況，作為 UV 硬化性樹脂並無特別限定，例如可適宜地使用丙烯酸系 UV 硬化性樹脂。

【0130】 關於熱射線屏蔽粒子分散體中分散含有之熱射線屏蔽粒子之含量並無特別限定，可根據用途等任意選擇。熱射線屏蔽粒子分散體中之熱射線屏蔽粒子之含量例如較佳為 0.001 質量%以上 80.0 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上 70.0 質量%以下。

【0131】 其理由在於，在熱射線屏蔽粒子分散體中之熱射線屏蔽粒子之含量未達 0.001 質量%之情況下，為了獲得熱射線屏蔽粒子分散體所被要求之紅外線屏蔽效果，必須增加該分散體之厚度，而存在可用用途受限、搬送困難之情形。

【0132】 另外，熱射線屏蔽粒子之含量超過 80.0 質量%之情況下，由於熱射線屏蔽粒子分散體中黏合劑之比率，即，例如熱可塑性樹脂或 UV 硬化性樹脂之比率減少，從而會導致強度降低。

【0133】 另外，從熱射線屏蔽粒子分散體獲得紅外線屏蔽效果之觀點而言，熱射線屏蔽粒子分散體之每單位投影面積中所含之熱射線屏蔽粒子之含量較佳為 $0.04\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。在此，「每單位投影面積中之含量」係指在本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體中，在光通過之每單位面積 (m^2)，其厚度方向所含之熱射線屏蔽粒子之重量 (g)。

【0134】 可根據用途將熱射線屏蔽粒子分散體成型為任意形狀。熱射

線屏蔽粒子分散體例如可為片狀、板狀或膜狀，可應用於各種用途。

【0135】 於此，針對本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體之製造方法進行說明。

【0136】 例如亦可藉由混合上述黏合劑與本實施形態之熱射線屏蔽粒子，並成型為所希望之形狀，其後進行硬化，而製造熱射線屏蔽粒子分散體。

【0137】 另外，亦可例如利用上述熱射線屏蔽分散液來製造熱射線屏蔽粒子分散體。在此情況下，可首先製造以下說明之熱射線屏蔽粒子分散粉、塑化劑分散液或母料，其後使用該熱射線屏蔽粒子分散粉等來製造熱射線屏蔽粒子分散體。以下進行具體說明。

【0138】 首先可實施混合步驟，其混合上述熱射線屏蔽粒子分散液與熱可塑性樹脂或塑化劑。其次可實施乾燥步驟，其去除來自熱射線屏蔽粒子分散液之溶媒成分。藉由去除溶媒成分，可獲得熱射線屏蔽粒子高濃度地分散於熱可塑性樹脂中及/或源自熱射線屏蔽粒子分散液之分散劑中而成之分散體即熱射線屏蔽粒子分散粉（以下亦簡稱為「分散粉」）、或熱射線屏蔽粒子高濃度地分散於塑化劑中而成之分散液（以下亦簡稱為「塑化劑分散液」）。

【0139】 關於從熱射線屏蔽粒子分散液與熱可塑性樹脂等之混合物中去除溶媒成分之方法並無特別限定，例如較佳為使用對熱射線屏蔽粒子分散液與熱可塑性樹脂等之混合物進行減壓乾燥之方法。具體而言，對熱射線屏蔽粒子分散液與熱可塑性樹脂等之混合物進行攪拌之同時進行減壓乾燥，使分散粉或塑化劑分散液與溶媒成分進行分離。作為用於該減壓乾

燥之裝置，可列舉真空攪拌型乾燥機，然只要為具有上述功能之裝置即可，並無特別限定。另外，關於乾燥步驟中減壓時之壓力值並無特別限定，可任意選擇。

【0140】 去除溶媒成分時藉由使用減壓乾燥法，可提高從熱射線屏蔽粒子分散液與熱可塑性樹脂等之混合物中去除溶媒之效率。另外，使用減壓乾燥法之情況下，熱射線屏蔽粒子分散粉或塑化劑分散液不會長時間暴露於高溫下，故分散粉中或塑化劑分散液中分散之熱射線屏蔽粒子不會發生凝集，從而較佳。另外，進一步可提高熱射線屏蔽粒子分散粉或塑化劑分散液之生產性，亦易於回收蒸發之溶媒，就考慮環境保護而言較佳。

【0141】 上記乾燥步驟後獲得之熱射線屏蔽粒子分散粉或塑化劑分散液中，殘留之溶媒較佳為 5 質量%以下。其理由在於，殘留之溶媒為 5 質量%以下之情況下，當使用該熱射線屏蔽粒子分散粉或塑化劑分散液來製造例如下述熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材時，不會產生氣泡，從而可保持良好之外觀及光學特性。

【0142】 另外，製造如上所述之熱射線屏蔽粒子分散體時亦可使用母料。

【0143】 例如可藉由將熱射線屏蔽粒子分散液或熱射線屏蔽粒子分散粉分散於樹脂中，並對該樹脂進行顆粒化而製造母料。

【0144】 作為母料之其他製造方法，首先對熱射線屏蔽粒子分散液或熱射線屏蔽粒子分散粉、熱可塑性樹脂之粉粒體或顆粒、及視需要之其他添加劑進行均勻混合。其後亦可藉由以下方法製造：使用彎曲型單軸或雙軸擠出機對該混合物進行混練，並藉由將一般熔融擠出之股線（strand）進

行切斷之方法，加工成顆粒狀母料。在此情況下，作為其形狀可列舉圓柱狀或角柱狀者。另外，亦可採用對熔融擠出物直接進行切斷之所謂熱切斷法。在此情況下，一般採用接近球狀之形狀。

【0145】 藉由以上之步驟，可製造熱射線屏蔽粒子分散粉、塑化劑分散液、母料。

【0146】 並且，藉由將熱射線屏蔽粒子分散粉、塑化劑分散液或母料均勻混合於黏合劑中，並形成所希望之形狀，而亦可製造本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體。此時，作為黏合劑可使用如上所述之無機黏合劑或樹脂等有機黏合劑。作為黏合劑可尤佳地使用熱可塑性樹脂或 UV 硬化性樹脂。針對可尤佳地使用之熱可塑性樹脂及 UV 硬化性樹脂已有說明，在此不作贅述。

【0147】 作為黏合劑使用熱可塑性樹脂時，首先可對熱射線屏蔽粒子分散粉、塑化劑分散液或母料、熱可塑性樹脂、視需要之塑化劑及其他添加劑進行混練。其後，可藉由擠出成形法、射出成形法、研光輥（calender roller）法、擠出法、鑄造法、充氣法等各種成形方法，製造出成形為例如平面狀或曲面狀之片狀之熱射線屏蔽粒子分散體。

【0148】 在此，作為被配置在例如透明基材等之間之中間層等，而使用以熱可塑性樹脂作為黏合劑之熱射線屏蔽粒子分散體之情況下，當該熱射線屏蔽粒子分散體所含之熱可塑性樹脂之柔軟性或其與透明基材等之密接性不充分時，可在製造熱射線屏蔽粒子分散體時添加塑化劑。具體而言，例如熱可塑性樹脂為聚乙烯縮醛樹脂之情況下，進而較佳為添加塑化劑。

【0149】 關於添加之塑化劑並無特別限定，為可對所使用之熱可塑性

樹脂發揮塑化劑之作用之物質即可。例如，作為熱可塑性樹脂使用聚乙烯縮醛樹脂之情況下，作為塑化劑可較佳地使用為一元醇與有機酸酯之化合物之塑化劑、多元醇有機酸酯化合物等酯系塑化劑、有機磷酸系塑化劑等磷酸系塑化劑等。

【0150】 塑化劑較佳為在室溫下為液狀，因此較佳為由多元醇及脂肪酸合成之酯化合物。

【0151】 並且，如上所述，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體可具有任意形狀，例如，可具有片狀、板狀或膜狀。

【0152】 使用片狀、板狀或膜狀之熱射線屏蔽粒子分散體，例如可製造下述熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材或紅外線吸收透明基材等。

（熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材及其製造方法）

以下，關於本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材及其製造方法之一構成例進行說明。

【0153】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材可具有多片透明基材與本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體。並且，可具有熱射線屏蔽粒子分散體被配置在多片透明基材之間之構造。

【0154】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材可具有，在作為中間層之熱射線屏蔽粒子分散體之兩側，以透明基材進行夾合之構造。

【0155】 關於透明基材並無特別限定，可在考慮可見光穿透率等之基礎上，任意選擇。例如，作為透明基材可以使用選自板玻璃、板狀塑膠、板（board）形狀塑膠、膜狀塑膠等中之 1 種以上。在此，透明基材較佳為

對可見區域之光而言為透明的。

【0156】 使用塑膠製透明基材之情況下，對於塑膠材質並無特別限定，可根據用途選擇，可使用聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、PET 樹脂、聚醯胺樹脂、氯乙烯樹脂、烯烴樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂等。

【0157】 另外，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材可使用 2 片以上之透明基材，而使用 2 片以上之透明基材之情況下，作為構成之透明基材，例如可組合使用由相同材料構成之透明基材，亦可組合使用由不同材料構成之透明基材。另外，構成之透明基材之厚度並非必須相同，亦可組合使用厚度不同之透明基材。

【0158】 本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材中，作為中間層可使用本實施形態中已說明之熱射線屏蔽粒子分散體。關於熱射線屏蔽粒子分散體已有說明，在此不再贅述。

【0159】 作為本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材中使用之熱射線屏蔽粒子分散體並無特別限定，可較佳地使用成形為片狀、板狀或膜狀者。

【0160】 另外，可對夾著成形為片狀等之熱射線屏蔽粒子分散體而彼此相對地存在之多片透明基材進行貼合使之一體化，藉此製造本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材。

【0161】 根據本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材及以上說明過之熱射線屏蔽粒子分散體，其光學特性為，在可見光穿透率為 70% 時，日照穿透率可成為 35% 以下，可具有良好之熱射線屏蔽特性。

【0162】 另外，對上述熱射線屏蔽粒子分散液、分散粉、塑化劑分散液或母料中所含之熱射線屏蔽粒子之濃度、製備樹脂組成物時之熱射線屏蔽粒子、分散粉、塑化劑分散液或母料之添加量及膜或片之膜厚等進行調整，藉此可容易地將可見光穿透率調整為 70%。

【0163】 根據以上說明之本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材，可實現高耐候性。另外，本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材所含之熱射線屏蔽粒子分散體之著色力優異，因此即使在日照穿透率為 35%以下之情況下，亦可抑制每單位投影面積中之熱射線屏蔽粒子之含量（使用量）。

（紅外線吸收透明基材及其製造方法）

以下，關於本實施形態之紅外線吸收透明基材及其製造方法之一構成例進行說明。

【0164】 本實施形態之紅外線吸收透明基材可具有透明基材及塗層，該塗層被配置在透明基材之至少一個面上且含有本實施形態之熱射線屏蔽粒子。並且，作為透明基材可使用透明樹脂基材或透明玻璃基材。

【0165】 本實施形態之紅外線吸收透明基材，如上所述，可具有被配置在透明基材之至少一個面上且含有本實施形態之熱射線屏蔽粒子之塗層。

【0166】 關於形成該塗層之方法並無特別限定，例如可使用本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液，在透明基材之至少一個面上形成含有熱射線屏蔽粒子之塗層。具體而言，例如可按照以下步驟形成。

【0167】 作為第 1 方法，可混合本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液

與塑膠或單體等來製作塗布液，並使用該塗布液在透明基材上形成塗層。

【0168】 具體而言，例如，首先在本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液中添加介質樹脂，獲得塗布液。然後將該塗布液塗布於透明基材表面，並使溶媒蒸發，再藉由特定方法使介質樹脂硬化，可形成該熱射線屏蔽粒子分散於介質中之塗層。

【0169】 關於此時使用之介質樹脂並無特別限定，例如，可根據目的而選擇 UV 硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、電子束硬化性樹脂、常溫硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等。作為介質樹脂，具體而言，例如列舉聚乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚乙烯醇樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、氟樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯丁醛樹脂等。作為介質樹脂可僅使用 1 種，亦可混合使用 2 種以上之樹脂。

【0170】 在上述介質樹脂中，從生產性及裝置成本等觀點而言，較佳為使用 UV 硬化性樹脂作為介質樹脂。因此，這種情況下塗層可進一步含有 UV 硬化性樹脂。

【0171】 另外，作為第 2 方法，亦可混合本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液與金屬烷氧化物來作為塗布液，並將該塗布液塗布於透明基材表面上，並進行水解，藉此在透明基材上而形成塗層。

【0172】 作為上述第 2 方法中使用之金屬烷氧化物，例如可列舉 Si、Ti、Al、Zr 等之烷氧化物。對使用該等金屬烷氧化物之黏合劑，利用加熱等而使之水解、縮合聚合，藉此可形成由氧化物膜構成之塗層。

【0173】 作為第 3 方法，可將熱射線屏蔽粒子分散液塗布於透明基材

之特定面上，然後塗布使用有介質樹脂及金屬烷氧化物之黏合劑，來形成塗層。關於此時使用之介質樹脂及金屬烷氧化物並無特別限定，例如可適宜使用第 1 方法、第 2 方法中已說明之材料。

【0174】 作為本實施形態之紅外線吸收透明基材中使用之透明基材，可使用透明樹脂基材或透明玻璃基材。關於透明基材之厚度及形狀等並無特別限定，例如可以使用膜狀或板狀、片狀之透明基材。

【0175】 作為透明基材而使用透明樹脂基材之情況下，關於透明樹脂基材之材料並無特別限定，例如可根據各種目的進行選擇。作為透明樹脂基材之材料，例如可使用聚酯、丙烯酸、胺酯（urethane）、聚碳酸酯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯、氟樹脂等各種樹脂。尤其是作為透明樹脂基材之材料，較佳為聚酯，更佳為 PET（聚對苯二甲酸乙二酯）。尤其就可用於各種用途而言，作為透明基材可較佳地使用聚酯薄膜。

【0176】 為了易於進行塗層接著，較佳為對透明基材之表面進行表面處理。

【0177】 另外，為了提高透明基材與塗層之間之接著性，亦可在透明基材之形成塗層之面上形成中間層，並在中間層上形成塗層。

【0178】 形成中間層時，對該中間層之構成並無特別限定，可任意選擇。中間層例如可由聚合物薄膜、金屬層、無機層（例如，二氧化矽（silica）、氧化鈦、氧化鋯等無機氧化物層）、有機/無機複合層等構成。

【0179】 關於在透明基材上設置塗層時之塗布塗層材料之方法，只要為可將熱射線屏蔽粒子分散液均勻塗布於該透明基材表面之方法即可，對此並無特別限定。例如可列舉棒塗法、凹版塗布法、噴塗法、浸漬塗布法

等。

【0180】 在此，以例如上述第 1 方法中說明般地使用混合有本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液與 UV 硬化性樹脂而成之塗布液，並利用棒塗法形成塗層之情況為例，來說明塗層之形成步驟。

【0181】 在利用棒塗法來塗布由本實施形態之熱射線屏蔽粒子分散液與 UV 硬化性樹脂混合而成之塗布液之情況下，為具有適度之調平性，較佳為適當調整液體濃度及添加劑等而製備塗布液。其後，可根據所希望之塗層厚度、塗層中熱射線屏蔽粒子之含量，使用適當之棒編號之線棒而在透明基材上形成該塗布液之塗膜。接著藉由乾燥去除塗布液所含之溶媒，其後照射紫外線使之硬化，而可在透明基材上形成塗層。

【0182】 此時，關於塗膜之乾燥條件，依塗布液所含之成分、溶媒之種類及使用比率而異，例如可在 60°C ~ 140°C 之溫度下加熱 20 秒 ~ 10 分鐘，藉此使塗膜乾燥。

【0183】 另外，關於紫外線之照射方法並無特別限定，例如可適當使用超高壓水銀燈等 UV 曝光機。

【0184】 此外，亦可在塗層形成步驟之前後實施任意步驟，以對作為基板之透明基材與塗層之密接性、塗布時之塗膜之平滑性、有機溶媒之乾燥性等進行操作。作為在塗層形成步驟之前後實施之任意步驟，例如可列舉透明基材之表面處理步驟、預烘烤（透明基材之前加熱）步驟、後烘烤（透明基材之後加熱）步驟等，可適宜選擇。實施預烘烤步驟及/或後烘烤步驟之情況下，較佳為該步驟中之加熱溫度例如為 80°C ~ 200°C、加熱時間為 30 秒 ~ 240 秒。

【0185】 關於透明基材上之塗層厚度並無特別限定，較佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $6\ \mu\text{m}$ 以下。其理由在於，若塗層厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，可展現充分鉛筆硬度而具有耐磨擦性，並且在塗層之溶媒揮發及黏合劑硬化時，可抑制基板薄膜翹曲等步驟異常之發生。

【0186】 關於製造成之紅外線吸收透明基材之光學特性，可見光穿透率為 70%時日照穿透率可為 35%以下，可實現優異之特性。在此，藉由調整塗布液中之熱射線屏蔽粒子濃度或塗層膜厚等，可容易地將可見光穿透率調至 70%。

【0187】 另外，例如較佳為塗層之每單位投影面積中之熱射線屏蔽粒子之含量為 $0.04\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

【0188】 根據以上說明之本實施形態之紅外線吸收透明基材，可實現較高之耐候性。另外，本實施形態之紅外線吸收透明基材所含之熱射線屏蔽粒子著色力優異，因此在日照穿透率為 35%以下之情況下，亦可抑制每單位投影面積中之熱射線屏蔽粒子之含量（使用量）。

實施例

【0189】 以下，參照實施例之同時更具體地說明本發明。然而本發明並不限定於以下實施例。

【0190】 在此，首先針對以下實施例、比較例中之試料之評價方法進行說明。

（體積平均粒徑）

使用 microtrac 粒度分布計（日機裝股份有限公司製 型號：UPA-UT）測定熱射線屏蔽粒子分散液中之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑。

(可見光穿透率、日照穿透率)

根據使用分光光度計(日立製作所股份有限公司製 型號:U-4100)測定出之 300nm~2100nm 之穿透率,並基於 JIS R 3106 算出紅外線吸收透明基材之可見光穿透率及日照穿透率。

(著色力)

將利用甲基異丁基酮(以下亦記載為「MIBK」)稀釋成之熱射線屏蔽粒子濃度成為 0.02 質量%之熱射線屏蔽粒子分散液,保持於具有長寬各 1cm、高 5cm 內徑之矩形透明石英容器內,並使用分光光度計(日立製作所製股份有限公司 型號:U-4100)測定了該分散液對波長 1500nm 之光之穿透率。再者,此時光路長度為 1cm。另外,在同一透明石英容器內裝滿用於稀釋熱射線屏蔽粒子分散液之有機溶媒並進行了測定,並以該測定數據作為穿透率測定之基準線。

(耐濕熱性試驗)

針對紅外線吸收透明基材之耐濕熱性試驗,將獲得之紅外線吸收透明基材靜置於保持為溫度 85°C、相對濕度 90%之恆溫恆濕槽內 14 天,再對靜置於恆溫恆濕槽前後之可見光穿透率之變化進行了評價。並藉上述方法測定可見光穿透率。

【0191】 以下,針對各實施例、比較例之試料製作條件及評價結果進行說明。

[實施例 1]

以混合粉末中所含之 Li、Cs、W 之比率成為 Li/Cs/W (莫耳比率) = 0.67/0.33/1 之方式,分別秤取鎢酸(H_2WO_4)、碳酸鈉(CS_2CO_3)、碳酸鋰(Li_2CO_3)

之粉末，並在瑪瑙研鉢內進行充分混合而獲得混合粉末。

【0192】 繼而，在不活性氣體與還原性氣體之混合環境下對獲得之混合粉末進行熱處理。具體而言，在提供以 N_2 氣體作為載體之 5 體積% H_2 氣體之條件下進行加熱，以 $600^\circ C$ 之溫度進行 1 小時之熱處理（還原處理）。

【0193】 上述熱處理結束後，再於 N_2 氣體環境下進行 $800^\circ C$ 、30 分鐘之燒成，獲得由 $Li_{0.67}Cs_{0.33}WO_3$ 所示之熱射線屏蔽粒子之粉末（以下簡稱為「粉末 A」）。

【0194】 以 X 射線繞射法測定粉末 A 之結果，其為純粹之六方晶，並未觀察到碳酸鋰或氫氧化鋰等副產物之繞射線。另外，使用穿透型電子顯微鏡進行觀察之結果，在粉末 A 之粒界並未觀察到鋰化合物等之偏析。因此，判斷為被添加之鋰成分完全固溶於六方晶鉍鎢青銅之結晶中。

【0195】 其後，使用該獲得之粉末 A 製備熱射線屏蔽粒子分散液。

【0196】 首先，秤取 20 質量%之粉末 A、作為官能基具有含胺之基的丙烯酸系高分子分散劑（胺值 $48mgKOH/g$ 、分解溫度 $250^\circ C$ 之丙烯酸系分散劑）10 質量%、作為溶媒之甲基異丁基酮 70 質量%。然後將這些投入放有 $0.3mm \varphi ZrO_2$ 珠粒之塗料振動器中，進行 10 小時粉碎、分散處理，而獲得熱射線屏蔽粒子分散液（以下簡稱為「分散液 A」）。在此，對分散液 A 內之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑進行測定之結果為 $23nm$ 。

【0197】 其次，對獲得之分散液 A 之著色力進行評價。

【0198】 按上述步驟實施著色力評價。對經 MIBK 稀釋後之分散液 A 中之熱射線屏蔽粒子濃度成為 0.02 質量%之稀釋液之波長 $1500nm$ 之光之穿透率進行測定，確認到結果為 9.4%。

【0199】 在此，下述比較例 1 中不含鋰之鈹鎢青銅之情況，同樣進行測定而得之穿透率為 15.1%，確認到在同一濃度之分散液中，實施例 1 之紅外光穿透率降低。即，確認到實施例 1 之分散液 A 相較於比較例 1 之分散液具有較高之著色力。

【0200】 然後，使用分散液 A 製作紅外線吸收透明基材。

【0201】 相對於 100 質量份之分散液 A，混合作為丙烯酸系 UV 硬化性樹脂之 aronix UV-3701（東亞合成製）50 質量份，而製備塗布液。

【0202】 接著，使用棒塗機將該製備成之塗布液塗布於透明樹脂膜上，形成塗布膜。並且，以 80°C 對塗布膜進行 60 秒鐘乾燥，使溶劑蒸發後利用高壓水銀燈進行硬化，藉此形成含有熱射線屏蔽粒子之塗層，而製作紅外線吸收透明基材。

【0203】 在此，製作紅外線吸收透明基材時，調整塗布液之熱射線屏蔽粒子濃度或塗層膜厚，使紅外線吸收透明基材之可見光穿透率成為 70%。然後，對獲得之紅外線吸收透明基材（以下簡稱為「紅外線吸收透明基材 A」）之光學特性進行測定，結果日照穿透率為 32.6%。

【0204】 接著，以上述條件對紅外線吸收透明基材 A 進行耐濕熱性試驗，對耐濕熱性試驗後之可見光穿透率進行測定，結果為 70.9%。

【0205】 即，確認到紅外線吸收透明基材之耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 0.9%。

【0206】 相對於此，下述比較例 1 中所示之作為熱射線屏蔽粒子含有不含鋰之鈹鎢青銅的紅外線吸收透明基材之情況，確認到其耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 2.4%。因此，確認到實施例 1 之紅外線吸收

透明基材在耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化量較少，且耐濕熱性，即耐候性提高。

【0207】 在此，至此說明之評價結果記載於表 1。

[比較例 1]

以混合粉末中所含之 Cs、W 之比率成為 Cs/W（莫耳比率）=0.33/1 之方式，分別秤取鎢酸（ H_2WO_4 ）與碳酸銫（ Cs_2CO_3 ）之粉末，除了未添加鋰化合物之外以與實施例 1 相同之方式製備由 $Cs_{0.33}WO_3$ 所示且具有六方晶構造之熱射線屏蔽粒子之粉末。

【0208】 以與實施例 1 同樣之條件，使用塗料振動器將該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末與分散劑、溶媒一同進行粉碎、分散，製作熱射線屏蔽粒子分散液。對獲得之熱射線屏蔽粒子分散液所含之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑進行測定，結果為 25nm。

【0209】 使用獲得之熱射線屏蔽粒子分散液，以與實施例 1 同樣之條件進行著色力評價之結果，確認到液體中之熱射線屏蔽粒子之濃度為 0.02 質量%之稀釋液對波長 1500nm 之光之穿透率為 15.1%。

【0210】 並且，以與實施例 1 同樣之方法製作可見光穿透率為 70% 之紅外線吸收透明基材，並對其光學特性進行測定，結果日照穿透率為 33.3%。

【0211】 另外，對該紅外線吸收透明基材，以與實施例 1 同樣之條件進行了耐濕熱性試驗，並對該試驗後之可見光穿透率進行測定之結果，確認到可見光穿透率為 72.4%。即，確認到耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 2.4%。

【0212】 評價結果記載於表 1。

[實施例 2~12]

作為元素 M 及含元素 M 之物質選擇了表 1 記載之物質。然後，以混合粉末中所含之 Li、元素 M 相對於 W 之莫耳比率 x 、 y 成為表 1 所示數值之方式，分別秤取鎢酸 (H_2WO_4)、含元素 M 之物質、碳酸鋰 (Li_2CO_3) 之粉末，並在瑪瑙研鉢進行充分之混合而獲得混合粉末。

【0213】 對製備之混合粉末，藉由調整燒成時間使複合鎢氧化物中之氧元素相對於鎢元素之莫耳比率 z 成為表 1 所示之值，除此以外以與實施例 1 同樣之條件，製備實施例 2~實施例 12 之熱射線屏蔽粒子之粉末。在此，實施例 2~實施例 12 中，製備成由通式 $Li_xM_yWO_z$ 所示且具有六方晶構造之熱射線屏蔽粒子之粉末，上述通式中之 x 、 y 、 z ，及元素 M 在各實施例中分別係表 1 所示之值、元素。

【0214】 對各實施例中獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末，進行了 X 射線繞射測定及穿透型電子顯微鏡觀察，確認到 Li 固溶於六方晶之鈹鎢青銅粒子結晶內。

【0215】 使用製備成之熱射線屏蔽粒子之粉末，按照與實施例 1 同樣之方法，製作了實施例 2~12 之熱射線屏蔽粒子分散液及紅外線吸收透明基材，並進行了評價。

【0216】 評價結果如表 1 所示。

[實施例 13]

以混合粉末中所含之 Li、Cs、W 之比率成為 Li/Cs/W (莫耳比率) = 0.67/0.33/1 之方式，分別秤取碳酸鋰 (Li_2CO_3) 與鈹鎢氧化物 ($Cs_{0.33}WO_3$) 之

粉末，並進行混合而獲得混合粉末。除使用該混合粉末之外，以與實施例 1 同樣之方式，製備成由 $\text{Li}_{0.67}\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 所示之熱射線屏蔽粒子之粉末。

【0217】 以 X 射線繞射法對獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末進行測定之結果，其為純粹之六方晶，且並未觀察到副產物之繞射線。另外，以穿透型電子顯微鏡進行觀察之結果，在該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末粒界並未觀察到鋰化合物等之偏析。因此，判斷為添加之鋰成分完全固溶於六方晶鉍鎢青銅之結晶中。

【0218】 以與實施例 1 同樣之條件，使用塗料振動器將該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末與分散劑及溶媒一同進行粉碎、分散，製作成了熱射線屏蔽粒子分散液。對獲得之熱射線屏蔽粒子分散液所含之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑進行測定，結果為 25nm。

【0219】 使用該獲得之熱射線屏蔽粒子分散液，以與實施例 1 同樣之條件進行著色力評價之結果，確認到液體中之熱射線屏蔽粒子之濃度為 0.02 質量%之稀釋液對波長 1500nm 之光之穿透率為 9.5%。

【0220】 另外，以與實施例 1 同樣之方法製作了可見光穿透率為 70% 之紅外線吸收透明基材，並測定其光學特性，結果日照穿透率為 32.7%。

【0221】 另外，以與實施例 1 同樣之條件對紅外線吸收透明基材進行耐濕熱性試驗，並對該試驗後之可見光穿透率進行測定之結果，確認到可見光透過率為 71.0%。即，確認到耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 1.0%。

【0222】 評價結果記載於表 1。

[實施例 14]

以第 1 原料混合物中所含之 Li、Cs、W 之比率成為 Li/Cs/W (莫耳比率) = 0.67/0.20/1 之方式，分別秤取碳酸鋰 (Li_2CO_3)、鎢酸 (H_2WO_4) 及碳酸銫 (Cs_2CO_3) 之粉末，並在瑪瑙研鉢進行充分之混合而獲得了第 1 原料混合物 (粉末)。

【0223】 然後，在不活性氣體與還原性氣體之混合環境下對該獲得之第 1 原料混合物進行熱處理 (第 1 熱處理步驟)。具體而言，在提供以 N_2 氣體作為載體之 5 體積% H_2 氣體之條件下進行加熱，在 600°C 溫度下進行 1 小時之熱處理 (還原處理)。

【0224】 上述熱處理結束後，繼續在 N_2 氣體環境下以 800°C 進行 30 分鐘之燒成。對獲得之微粉末進行 X 射線繞射測定之結果，確認到該微粉末具有六方晶構造。

【0225】 以第 2 原料混合物中所含之 Li、Cs、W 之比率成為 Li/Cs/W (莫耳比率) = 0.67/0.33/1 之方式，分別秤取經上述 N_2 氣體環境下之熱處理後之產物、及碳酸銫粉末，並進行混合而獲得第 2 原料混合物 (粉末)。

【0226】 然後，在不活性氣體與還原性氣體之混合環境下，對該獲得之第 2 原料混合物進行熱處理 (第 2 熱處理步驟)。具體而言，在提供以 N_2 氣體作為載體之 5 體積% H_2 氣體之條件下進行加熱，以 600°C 之溫度進行 30 分鐘之熱處理 (還原處理)。

【0227】 上述熱處理結束後，繼續在 N_2 氣體環境下以 800°C 進行 30 分鐘之燒成，製備由 $\text{Li}_{0.67}\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 所示之熱射線屏蔽粒子之粉末。

【0228】 對該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末，以 X 射線繞射法進行測定之結果，該粉末為純粹之六方晶，且並未觀察到副產物之繞射線。另

外，以穿透型電子顯微鏡進行觀察之結果，在該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末粒界並未觀察到鋰化合物等之偏析。因此判斷為，所添加之鋰成分完全固溶於六方晶鉍鎢青銅之結晶中。

【0229】 以與實施例 1 同樣之條件，使用塗料振動器對該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末與分散劑、溶媒一同進行粉碎、分散，製作熱射線屏蔽粒子分散液。對該獲得之熱射線屏蔽粒子分散液所含之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑進行測定，結果為 25nm。

【0230】 使用該獲得之熱射線屏蔽粒子分散液，以與實施例 1 同樣之條件進行了著色力評價之結果，確認到液體中之熱射線屏蔽粒子之濃度為 0.02 質量%之稀釋液對波長 1500nm 之光之穿透率為 9.4%。

【0231】 以與實施例 1 同樣之方法製作可見光穿透率為 70%之紅外線吸收透明基材，並對其光學特性進行測定，結果日照穿透率為 32.7%。

【0232】 另外，以與實施例 1 同樣之條件對該紅外線吸收透明基材進行耐濕熱性試驗，並對該試驗後之可見光穿透率進行測定之結果，確認到可見光穿透率為 70.9%。即，確認到耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 0.9%。

【0233】 評價結果記載於表 1。

[比較例 2]

以混合粉末中所含之 Li、W 之比率成為 Li/W（莫耳比率）=0.33/1 之方式，分別秤取了鎢酸（ H_2WO_4 ）與碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）之粉末，除未添加含元素 M 之物質之外，以與實施例 1 同樣之方式，製備混合粉末。並且，除了使用上記混合粉末之外，以與實施例 1 同樣之方式，製備由 $\text{Li}_{0.33}\text{WO}_3$ 所示

之熱射線屏蔽粒子之粉末。

【0234】 對獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末，以 X 射線繞射法進行測定之結果，雖然未觀察到碳酸鋰或氫氧化鋰等副產物之繞射線，然可確認到結晶構造並非六方晶，而是純粹之立方晶。

【0235】 以與實施例 1 同樣之條件，使用塗料振動器將獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末與分散劑、溶媒一同進行粉碎、分散，製作熱射線屏蔽粒子分散液。對該獲得之熱射線屏蔽粒子分散液所含之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑進行測定，結果為 30nm。

【0236】 使用該獲得之熱射線屏蔽粒子分散液，以與實施例 1 同樣之條件進行著色力評價之結果，確認到液體中之熱射線屏蔽粒子之濃度為 0.02 質量%之稀釋液對波長 1500nm 之光之穿透率為 25.6%。

【0237】 另外，以與實施例 1 同樣之方法製作可見光穿透率為 70% 之紅外線吸收透明基材，並對其光學特性進行測定，結果日照穿透率為 42.8%。

【0238】 另外，以與實施例 1 同樣之條件對該紅外線吸收透明基材進行耐濕熱性試驗，並對該試驗後之可見光穿透率進行測定之結果，確認到可見光穿透率為 78.5%。即，確認到耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 8.5%。

【0239】 評價結果記載於表 1。

[比較例 3]

以混合粉末中所含之 Li、Cs、W 之比率成為 Li/Cs/W（莫耳比率）= 0.10/0.33/1 之方式，分別秤取了鎢酸（ H_2WO_4 ）與碳酸銫（ Cs_2CO_3 ）、碳酸鋰

(Li_2CO_3) 之粉末，此外以與實施例 1 同樣之方式製備混合粉末。然後，除使用上述混合粉末之外，以與實施例 1 同樣之方式，製備由 $\text{Li}_{0.10}\text{CS}_{0.33}\text{WO}_3$ 所示之熱射線屏蔽粒子之粉末。

【0240】 以與實施例 1 同樣之條件，對該獲得之熱射線屏蔽粒子之粉末與分散劑、溶媒一同使用塗料振動器，製作熱射線屏蔽粒子分散液。並對獲得之熱射線屏蔽粒子分散液所含之熱射線屏蔽粒子之體積平均粒徑進行測定，結果為 29nm。

【0241】 使用該獲得之熱射線屏蔽粒子分散液，以與實施例 1 同樣之條件進行著色力評價之結果，確認到液體中之熱射線屏蔽粒子之濃度為 0.02 質量%之稀釋液對波長 1500nm 之光之穿透率為 13.7%。

【0242】 另外，以與實施例 1 同樣之方法製作可見光穿透率為 70% 之紅外線吸收透明基材，並對其光學特性進行測定，結果日照穿透率為 36.3%。

【0243】 另外，以與實施例 1 同樣之條件對該紅外線吸收透明基材進行耐濕熱性試驗，並對該試驗後之可見光穿透率進行測定之結果，確認到可見光穿透率為 74.4%。即，確認到耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化為 4.4%。

【0244】 評價結果記載於表 1。

【0245】 [表 1]

	添加 Li	元素 M	含有元素 M 之物質	x	y	z	體積平均粒徑 (nm)	可見光穿透率為70%時之日照穿透率 (%)	0.02質量%之分散液之1500nm之光的穿透率(光路長度1cm) (%)	紅外線吸收透明基材之耐濕熱性試驗後之可見光穿透率的變化 (%)
實施例 1	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.67	0.33	3	23	32.6	9.4	0.9
實施例 2	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.33	0.33	3	20	32.9	11.5	1.8
實施例 3	有	Rb	Rb ₂ CO ₃	0.67	0.33	3	29	32.8	9.9	1.9
實施例 4	有	Rb	Rb ₂ CO ₃	0.33	0.33	3	31	33.3	12.5	2.2
實施例 5	有	K	KOH	0.67	0.33	3	22	33.0	10.0	1.4
實施例 6	有	K	KOH	0.33	0.33	3	22	33.3	12.5	1.9
實施例 7	有	Na	Na ₂ CO ₃	0.67	0.33	3	24	32.9	9.6	1.8
實施例 8	有	Na	Na ₂ CO ₃	0.33	0.33	3	30	33.6	11.6	2.2
實施例 9	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.67	0.30	3	21	32.7	9.5	1.2
實施例 10	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.67	0.40	3	25	33.0	9.6	1.5
實施例 11	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.67	0.33	2.8	25	32.9	9.4	1.0
實施例 12	有	Ba	BaCO ₃	0.67	0.33	3	22	34.2	13.7	1.9
實施例 13	有	Cs	(Cs _{0.33} WO ₃)	0.67	0.33	3	25	32.7	9.5	1.0
實施例 14	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.67	0.33	3	25	32.7	9.4	0.9
比較例 1	無	Cs	Cs ₂ CO ₃	-	0.33	3	25	33.3	15.1	2.4
比較例 2	有	-	-	0.33	-	3	30	42.8	25.6	8.5
比較例 3	有	Cs	Cs ₂ CO ₃	0.1	0.33	3	29	36.3	13.7	4.4

以上，對實施例 1~14、比較例 1~3 之評價結果進行了說明。

【0246】 在使用有實施例 1~14 之熱射線屏蔽粒子之熱射線屏蔽粒子分散液中，與使用有比較例 1 之熱射線屏蔽粒子之熱射線屏蔽粒子分散液相比，可確認到熱射線屏蔽粒子之濃度為 0.02 質量%之分散液對 1500nm

之光之穿透率變低。因此，確認到實施例 1~14 與比較例 1 之熱射線屏蔽粒子相比，具有較高之著色力。

【0247】 另外，關於對紅外線吸收透明基材進行耐濕熱性試驗前後之可見光穿透率之變化而言，確認到實施例 1~14 小於比較例 1。從該結果可確認到，使用有實施例 1~14 之熱射線屏蔽粒子之紅外線吸收透明基材，與使用有比較例 1 之熱射線屏蔽粒子之紅外線吸收透明基材相比，可獲得較高之耐候性。

【0248】 再者，可根據可見光穿透率為 70%時之日照穿透率之值來評價紅外線吸收透明基材之遮熱特性，而實施例 1~14 均與比較例 1 大致相等，確認到耐候性相對於比較例 1 有所提高，而遮熱特性並未降低。

【0249】 比較例 2 中，不含有元素 M，而僅添加鋰，因此鎢氧化物之結晶構造並非六方晶而是立方晶，熱射線屏蔽膜之遮熱特性較差。

【0250】 比較例 3 中，鋰之添加量（莫耳比率） x 少至 0.1，因此認為六方晶之結晶構造、或結晶構造中之鋰或鉍之穩定性不足。認為因此導致熱射線屏蔽粒子及紅外線吸收透明基材之耐濕熱性差於實施例 1~14 之結果。

【0251】 以上，根據實施形態及實施例等，針對熱射線屏蔽粒子、熱射線屏蔽粒子分散液、熱射線屏蔽粒子分散體、熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材、紅外線吸收透明基材及熱射線屏蔽粒子之製造方法進行說明，然本發明並不限定於上述實施形態及實施例等。在專利請求範圍所記載之本發明要旨範圍內，可進行各種變形、變更。

【0252】 本申請根據 2014 年 10 月 30 日提交至日本專利廳之特願

2014-221391 號而主張優先權，並引用特願 2014-221391 號之全部內容至本國際申請。

【符號說明】

【0253】

10：單位晶格

11：WO₆單位

12：六角柱狀之空隙

121：鉍

13：三角柱狀之空隙

I681088

公告本
發明摘要

※ 申請案號：104135390

※ 申請日：104年10月28日 ※IPC 分類：

C30B 29/32 (2006.01)

C30B 29/22 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)

C09D 5/32 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C30B 28/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱射線屏蔽粒子、熱射線屏蔽粒子分散液、熱射線屏蔽粒子分散體、熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材、紅外線吸收透明基材、熱射線屏蔽粒子之製造方法

【中文】

一種由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 所示並具有六方晶結晶構造之複合鎢氧化物粒子，該通式中之元素 M 選自除了鋰之外之鹼金屬及鹼土金屬中之 1 種以上之元素，且， $0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 、 $2.20 \leq z \leq 3.00$ 。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：單位晶格

11：WO₆單位

12：六角柱狀之空隙

121：鉍

13：三角柱狀之空隙

【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. 一種熱射線屏蔽粒子，其係複合鎢氧化物粒子，由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{WO}_z$ 所示且具有六方晶結構，

上述通式中之元素 M 選自除了鋰之外之鹼金屬及鹼土金屬中之 1 種以上之元素，且 $0.25 \leq x \leq 0.80$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.50$ 、 $2.20 \leq z \leq 3.00$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱射線屏蔽粒子，其中，上述元素 M 選自銫、銣、鉀、鈉中之 1 種以上之元素。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱射線屏蔽粒子，其體積平均粒徑為 1nm 以上 500nm 以下。

4. 一種熱射線屏蔽粒子分散液，其含有：

申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之熱射線屏蔽粒子；以及，

含有選自水、有機溶媒、液狀樹脂、液狀塑膠用塑化劑中之 1 種以上之液狀介質。

5. 如申請專利範圍第 4 項之熱射線屏蔽粒子分散液，其中，上述熱射線屏蔽粒子之含量為 0.01 質量%以上 50 質量%以下。

6. 一種熱射線屏蔽粒子分散體，其含有：

申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之熱射線屏蔽粒子；以及，

固體狀之黏合劑。

7. 如申請專利範圍第 6 項之熱射線屏蔽粒子分散體，其中，上述黏合劑至少含有熱可塑性樹脂或 UV 硬化性樹脂。

8. 如申請專利範圍第 7 項之熱射線屏蔽粒子分散體，其中，

上述熱可塑性樹脂係選自聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、

丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、烯烴樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯縮醛樹脂之樹脂群中之 1 種樹脂，

或選自上述樹脂群中之 2 種以上之樹脂之混合物，

或選自上述樹脂群中之 2 種以上之樹脂之共聚物中

之任一種。

9. 如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之熱射線屏蔽粒子分散體，其中，上述熱射線屏蔽粒子之含量為 0.001 質量%以上 80.0 質量%以下。

10. 如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之熱射線屏蔽粒子分散體，其具有片狀、板狀或膜狀。

11. 如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之熱射線屏蔽粒子分散體，其每單位投影面積中之上述熱射線屏蔽粒子之含量為 $0.04\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

12. 一種熱射線屏蔽粒子分散體層合透明基材，其具有：

多片透明基材；以及，

申請專利範圍第 6 至 11 項中任一項之熱射線屏蔽粒子分散體；

上述熱射線屏蔽粒子分散體被配置在上述多片透明基材之間。

13. 一種紅外線吸收透明基材，其具有：

透明基材；以及，

塗層：其配置在上述透明基材之至少一個面上且含有申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之熱射線屏蔽粒子，

上述透明基材係透明樹脂基材或透明玻璃基材。

14. 如申請專利範圍第 13 項之紅外線吸收透明基材，其中，上述塗層進一步含有 UV 硬化性樹脂。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之紅外線吸收透明基材，其中，上述塗層之厚度為 $10\mu\text{m}$ 以下。

16. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之紅外線吸收透明基材，其中，上述透明基材為聚酯膜。

17. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之紅外線吸收透明基材，其中，上述塗層之每單位投影面積中之上述熱射線屏蔽粒子之含量為 $0.04\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

18. 一種熱射線屏蔽粒子之製造方法，製造申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之熱射線屏蔽粒子，且

在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質、含元素 M 之物質及含鎢物質之混合物進行熱處理。

19. 如申請專利範圍第 18 項之熱射線屏蔽粒子之製造方法，其中，

上述含鋰物質選自碳酸鋰、氫氧化鋰中之 1 種以上，

上述含元素 M 之物質選自元素 M 之碳酸鹽、元素 M 之氫氧化物、元素 M 之氧化物中之 1 種以上，

上述含鎢物質選自金屬鎢、鎢氧化物、鎢酸、鎢酸銨中之 1 種以上，

上述還原性氣體為氫，

在上述還原性氣體與上述不活性氣體之混合環境中，上述還原性氣體所占比率為 0.1 體積%以上 20 體積%以下。

20. 一種熱射線屏蔽粒子之製造方法，製造申請專利範圍第 1 至 3 項中

任一項之熱射線屏蔽粒子，且

在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質及含元素 M 之複合鎢氧化物之混合物進行熱處理。

21. 一種熱射線屏蔽粒子之製造方法，製造申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之熱射線屏蔽粒子，其包含以下步驟：

第 1 熱處理步驟，其在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對含有含鋰物質、含元素 M 之物質及含鎢物質且元素 M 相對於鎢元素之莫耳比率 y_1 為 $0.01 \leq y_1 < 0.25$ 之第 1 原料混合物進行熱處理；

第 2 原料混合物製備步驟，其在藉由上述第 1 熱處理步驟獲得之處理物中添加含元素 M 之物質並進行混合，而製備第 2 原料混合物；以及，

第 2 熱處理步驟，其在不活性氣體與還原性氣體之混合環境中，對上述第 2 原料混合物進行熱處理；

在上述第 2 原料混合物製備步驟中添加之含元素 M 之物質及上述第 1 原料混合物中所含之元素 M 之合計相對於上述第 1 原料混合物所含之鎢元素之莫耳比率 y_2 為 $0.10 \leq y_2 \leq 0.50$ 。