

(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
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



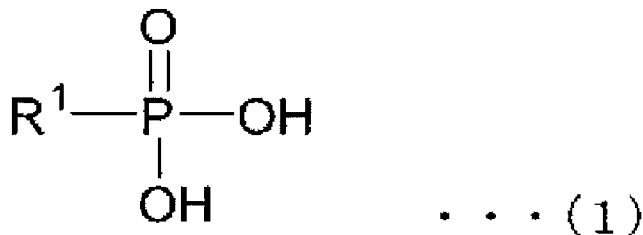
(10) 国際公開番号
WO 2014/119618 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *C08K 5/5317* (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) *C07F 1/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051969
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 29 日(29.01.2014)
- (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 2013-017318 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩間 巨樹(IWAMA, Hideki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 町田 克一(MACHIDA, Katsuichi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 荒川 則之(ARAKAWA, Noriyuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NEAR-INFRARED ABSORBENT, NEAR-INFRARED ABSORBENT AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収剤の製造方法、近赤外線吸収剤およびその用途



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a near-infrared absorbent, which is capable of stably producing a near-infrared absorbent that exhibits excellent transparency in cases where the near-infrared absorbent is used together with a resin. A method for producing a near-infrared absorbent according to the present invention comprises: a step A wherein a phosphonic acid compound represented by general formula (1), a phosphoric acid ester compound dispersant and a copper salt are mixed in a solvent, thereby obtaining a reaction mixture that contains a near-infrared absorbent; a step B wherein the solvent is recovered from the reaction mixture; and a step C wherein the solvent recovered in the step B is used as a solvent for the step A. The solvent used in the step A is an organic solvent having a moisture content of 0-8.0% by mass. In the formula, R¹ represents a monovalent group represented by -CH₂CH₂-R¹¹; and R¹¹ represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-20 carbon atoms or a fluorinated alkyl group having 1-20 carbon atoms.

(57) 要約: 本発明は、樹脂と共に用いた場合の透明性に優れる近赤外線吸収剤を安定的に製造することができる近赤外線吸収剤の製造方法を提供することを目的とする。発明の近赤外線吸収剤の製造方法は、下記一般式(1)で表されるホスホン酸化合物と、リン酸エステル化合物分散剤と、銅塩とを、溶媒中で混合して、近赤外線吸収剤を含む反応混合物を得る工程A、前記反応混合物から溶媒を回収する工程B、および前記工程Bで回収された溶媒を、工程Aの溶媒として使用する工程Cとを含み、前記工程Aで使用される溶媒が、含水率0~8.0質量%の有機溶媒である。式中、R¹は、-CH₂CH₂-R¹¹で表される1価の基であり、R¹¹は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数1~20のフッ素化アルキル基を示す。

WO 2014/119618 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

近赤外線吸収剤の製造方法、近赤外線吸収剤およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収剤の製造方法、該製造方法で得られる近赤外線吸収剤およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 金属イオンは、特定波長光に対する吸収特性を示すなど、特有な分光特性を有することが知られており、その特性を利用して光学材料に応用されている。

金属イオンに特有な分光特性を十分に発現できる光学材料として、所定のホスホン酸モノエステル化合物、所定のホスフィン酸化合物、所定のリン酸ジエステル化合物、所定のリン酸モノエステル化合物のうちの少なくとも一種の化合物と、所定のホスホン酸化合物と、銅イオン等の金属イオンとを含有して成る光学材料が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 一般に金属イオンの中でも銅イオンは、近赤外領域の光（以下、「近赤外線」ともいう）の吸収特性に優れていることが知られおり、銅イオンを含む光学材料は、近赤外線吸収剤として利用されていた。

[0004] 例えば前記近赤外線吸収剤を樹脂と共に用い、窓材等に適用することが提案されていた。このような場合には近赤外線を十分に吸収しながらも、室温の十分な明るさを確保するために、可視光に対する透過性（以下、透明性とも記す）が高いことが望まれる。

[0005] しかしながら、従来は、前記近赤外線吸収剤を樹脂と共に用いた場合の透明性についての検討は充分ではなかった。

近赤外線吸収剤を、樹脂と共に用いた場合であっても、優れた透明性を発現することが可能な近赤外線吸収剤として、特定のホスホン酸化合物と、特定のリン酸エステル化合物と、銅イオンとを含有する近赤外線吸収剤が知ら

れている（例えば、特許文献2参照）。

- [0006] 特許文献2に開示された近赤外線吸収剤は粒径が小さいため、該近赤外線吸収剤を用いた光学材料は、透明性に優れ、さらに該光学材料は耐熱性にも優れることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2002-69305号公報
特許文献2：特開2011-99038号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献2では、特定のホスホン酸化合物および、特定のリン酸エステル化合物を含む混合物と、銅塩とを第1の溶媒中で反応させて反応混合物を得る工程と、反応混合物から少なくとも第1の溶媒を除去する工程と、第1の溶媒が除去された反応混合物を第2の溶媒と混合する混合工程とを有する製造方法により、近赤外線吸収剤を製造している。
- [0009] 特許文献2では、前記反応混合物を得る工程において、前記特定のリン酸エステル化合物の存在下で、前記特定のホスホン酸化合物と、銅塩とを反応させることにより、微細な粒子状のホスホン酸銅塩を製造している。
- [0010] 本発明者らは、前記第1の溶媒を回収し、バッチ生産を行う際に再利用したり、連続生産する場合に、回収した溶媒を第1の溶媒として循環させた場合には、徐々に生成する粒子状のホスホン酸銅塩の粒子径が増大し、粒子径の増大したホスホン酸銅塩を、樹脂と共に用いた場合には透明性が悪化したり、ヘイズ（H a z e）が増大する傾向があることを見出した。

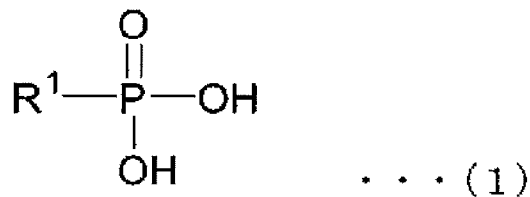
課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ホスホン酸化合物と、銅塩とを反応させる際に用いた溶媒を、特定の条件で再利用することにより、樹脂と共に用いた場合の透明性に優れる近赤外線吸収剤を

安定的に製造することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明の近赤外線吸収剤の製造方法は、下記一般式（１）で表されるホスホン酸化合物と、リン酸エステル化合物分散剤と、銅塩とを、溶媒中で混合して、近赤外線吸収剤を含む反応混合物を得る工程Ａ、前記反応混合物から溶媒を回収する工程Ｂ、および前記工程Ｂで回収された溶媒を、工程Ａの溶媒として使用する工程Ｃとを含み、前記工程Ａで使用される溶媒が、含水率０～８．０質量％の有機溶媒である。

[0013] [化１]



[式中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される１価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数１～２０のフッ素化アルキル基を示す。]

[0014] 前記有機溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、およびテトラヒドロフランから選択される少なくとも１種の有機溶媒を含むことが好ましく、メタノール、およびエタノールから選択される少なくとも１種の有機溶媒を含むことがより好ましい。

[0015] 前記工程Ｂが、反応混合物を減圧蒸留することにより、留分として溶媒を回収する工程であることが好ましい。

本発明の近赤外線吸収剤は、前記製造方法により得られる。

本発明の樹脂組成物は、前記近赤外線吸収剤および樹脂を含む。

[0016] 前記樹脂が、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびノルボルネン樹脂から選択される少なくとも１種の樹脂であることが好ましく、ポリビ

ニルアセタール樹脂、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体であることがより好ましい。

[0017] 本発明の合わせガラス用中間膜は、前記樹脂組成物から形成される。

本発明の合わせガラスは、前記合わせガラス用中間膜を有する。

発明の効果

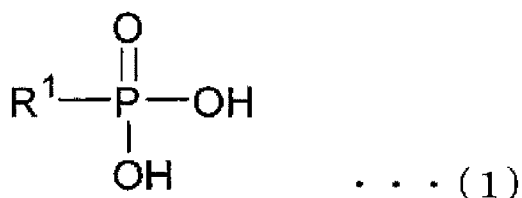
[0018] 本発明の近赤外線吸収剤の製造方法は、ホスホン酸化合物と、銅塩とを反応させる際に用いた溶媒を再利用すること、ホスホン酸化合物と、銅塩とを反応させる際に用いる溶媒の水分含量を特定範囲とすることにより、樹脂と共に用いた場合の透明性に優れる近赤外線吸収剤を安定的に製造することが可能である。

発明を実施するための形態

[0019] 次に本発明について具体的に説明する。

本発明の近赤外線吸収剤の製造方法は、下記一般式（１）で表されるホスホン酸化合物と、リン酸エステル化合物分散剤と、銅塩とを、溶媒中で混合して、近赤外線吸収剤を含む反応混合物を得る工程Ａ、前記反応混合物から溶媒を回収する工程Ｂ、および前記工程Ｂで回収された溶媒を、工程Ａの溶媒として使用する工程Ｃとを含み、前記工程Ａで使用される溶媒が、含水率０～８．０質量％の有機溶媒であることを特徴とする。

[0020] [化２]



[式中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される１価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数１～２０のフッ素化アルキル基を示す。]

以下、本発明の近赤外線吸収剤の製造方法の各工程について説明する。

[0021] [工程Ａ]

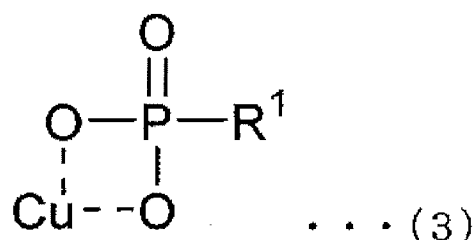
本発明の近赤外線吸収剤の製造方法では、まず、前記一般式（１）で表されるホスホン酸化合物と、リン酸エステル化合物分散剤と、銅塩とを、溶媒中で混合して、近赤外線吸収剤を含む反応混合物を得る工程Ａを行う。

[0022] なお、本発明において、「一般式（１）で表されるホスホン酸化合物」を、「特定のホスホン酸化合物」とも記す。

工程Ａで得られる近赤外線吸収剤は、主として前記特定のホスホン酸化合物と銅塩とが反応することにより得られるホスホン酸銅塩が有する銅イオンによって近赤外線吸収特性を有すると考えられる。前記ホスホン酸銅塩は、リン酸エステル化合物分散剤によって、極めて微細な状態で維持されると考えられる。なお、該ホスホン酸銅塩は、下記一般式（３）で表わされる。

[0023] また、工程Ａで得られる近赤外線吸収剤は、銅イオンに対して主として前記特定のホスホン酸化合物が配位し、さらにその周りに前記リン酸エステル化合物分散剤が存在すると考えられる。また、銅イオンの一部には、前記リン酸エステル化合物分散剤が配位していると考えられる。このため、近赤外線吸収剤中の銅イオンは、熱等に対する安定性に優れ、例えば該近赤外線吸収剤を、樹脂と共に用いた場合、近赤外線吸収剤および樹脂を含む樹脂組成物は、熱成形を行った場合でも樹脂が銅イオンの影響を受けず、着色が少なく透明性に優れる。

[0024] [化３]



[式中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される１価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数１～２０のフッ素化アルキル基を示す。]

[0025] 前記一般式（１）および（３）における R^{11} としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基

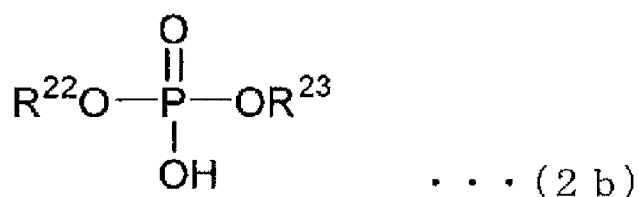
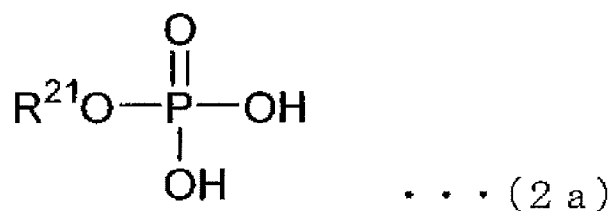
、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロ n -ブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基等が挙げられる。

[0026] また、工程 A により近赤外線吸収剤を含む反応混合物を製造する際には、前記一般式 (1) および (3) における前記 R^{11} が炭素数の大きな基、分子鎖の長い基であると、分散性が低下する傾向があるため、 R^{11} としては、水素原子または炭素数が 1 ～ 10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数が 2 ～ 8 のアルキル基であることがより好ましい。

[0027] 本発明に用いられるリン酸エステル化合物分散剤としては、分散剤として用いられるリン酸エステル化合物であればよく、特に限定はないが、好ましくは下記一般式 (2 a) で表されるリン酸エステル化合物および下記一般式 (2 b) で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも 1 種のリン酸エステル化合物が用いられる。

[0028] なお、本発明において、「一般式 (2 a) で表されるリン酸エステル化合物および一般式 (2 b) で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも 1 種のリン酸エステル化合物」を、「特定のリン酸エステル化合物」とも記す。

[0029] [化4]



[式中、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、 $-(CH_2CH_2O)_nR^5$ で表される1価の基であり、

n は2～65の整数であり、 R^5 は、炭素数6～25のアルキル基又は炭素数6～25のアルキルフェニル基を示す。ただし、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

[0030] 前記一般式(2a)で表されるリン酸エステル化合物および前記一般式(2b)で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、 $-(CH_2CH_2O)_nR^5$ で表される1価の基(ポリオキシアルキル基)である。 n は2～65の整数であり、好ましくは4～65の整数であり、より好ましくは4～45であり、特に好ましくは6～45の整数である。 n が2未満である場合には、本発明の近赤外線吸収剤を樹脂と共に用いて、成形体を製造した際に、該成形体の透明性が不十分となる。また、 n が65を超えると、十分な透明性を有する成形体を得るために必要な、リン酸エステル化合物の量が増え、コスト高の原因となる。

[0031] また、 R^5 は、炭素数6～25のアルキル基または炭素数6～25のアルキルフェニル基であり、炭素数6～25のアルキル基であることが好ましく、8～20のアルキル基であることがより好ましく、12～20のアルキル基であることが特に好ましい。 R^5 が、炭素数6未満の基であると、成形体の透明性が不十分となる。また、 R^5 が、炭素数25を超える基であると、十分な透明性を有する成形体を得るために必要な、リン酸エステル化合物の量が増え、コスト高の原因となる。

[0032] 工程Aにおいて近赤外線吸収剤を得る際には、前記一般式(2a)で表されるリン酸エステル化合物、前記一般式(2b)で表されるリン酸エステル化合物の少なくとも一方を用いることが好ましいが、前記一般式(2a)で表されるリン酸エステル化合物、前記一般式(2b)で表されるリン酸エステル化合物の両方を用いることがより好ましい。

[0033] 前記一般式(2a)で表されるリン酸エステル化合物および前記一般式(

2 b) で表されるリン酸エステル化合物を用いると、成形体の透明性、耐熱性に優れる傾向があり好ましい。前記一般式 (2 a) で表されるリン酸エステル化合物、前記一般式 (2 b) で表されるリン酸エステル化合物の両方を用いる場合には、一般式 (2 a) で表されるリン酸エステル化合物と、一般式 (2 b) で表されるリン酸エステル化合物との割合は、特に限定されないが、通常はモル比 ((2 a) : (2 b)) で 10 : 90 ~ 90 : 10 である。

[0034] また、前記一般式 (2 a) で表されるリン酸エステル化合物としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよく、前記一般式 (2 b) で表されるリン酸エステル化合物としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

[0035] また、リン酸エステル化合物分散剤としては、他のリン酸エステルを用いることも可能である。他のリン酸エステルとしては、例えばリン酸トリエステルが挙げられ、該リン酸トリエステルは、単独で用いても、前記特定のリン酸エステル化合物と共に用いてもよい。

[0036] 前記一般式 (2 a) で表されるリン酸エステル化合物および前記一般式 (2 b) で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも 1 種のリン酸エステル化合物としては、市販されているリン酸エステル化合物を用いることもできる。

[0037] 前記銅塩としては、2 価の銅イオンを供給することが可能な銅塩が通常用いられる。前記銅塩としては、前記一般式 (3) で表わされるホスホン酸銅塩以外の銅塩であればよい。前記銅塩としては例えば、無水酢酸銅、無水蟻酸銅、無水ステアリン酸銅、無水安息香酸銅、無水エチルアセト酢酸銅、無水ピロリン酸銅、無水ナフテン酸銅、無水クエン酸銅等の有機酸の銅塩、該有機酸の銅塩の水和物もしくは水化物；酸化銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩基性炭酸銅等の無機酸の銅塩、該無機酸の銅塩の水和物もしくは水化物；水酸化銅が挙げられる。なお、銅塩としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

[0038] 銅塩としては、無水酢酸銅、酢酸銅 1 水和物が、溶解性や副生成物の除去の点から好ましく用いられる。

工程 A で得られる近赤外線吸収剤としては、前記特定ホスホン酸化合物と銅塩とが反応したホスホン酸銅塩が存在し、さらにその周りに前記リン酸エステル化合物分散剤が存在すると考えられる。また、前記ホスホン酸銅塩を構成する前記特定ホスホン酸化合物の一部が、前記リン酸エステル化合物分散剤で置き換わったホスホン酸銅塩も存在すると考えられる。

[0039] また、工程 A で用いる前記各成分の量は以下のとおりである。前記特定のホスホン酸化合物は、前記リン酸エステル化合物分散剤 1 モルあたり、5 モル以上用いることが好ましく、8～100 モル用いることがより好ましく、10～80 モル用いることが特に好ましい。5 モルを下回ると、成形体の、近赤外線の吸収特性が悪化する場合や、耐熱性が低下する場合がある。

[0040] また、前記特定のホスホン酸化合物は、銅塩中の銅 1 モルあたり、0.4 モル以上であることが好ましく、0.5～1.5 モルであることがより好ましく、0.7～1.2 モルであることが特に好ましい。前記範囲内では、成形体の透明性、耐熱性が特に優れるため好ましい。

[0041] 工程 A では前述のように、前記特定のホスホン酸化合物と、前記リン酸エステル化合物分散剤と、銅塩とを、溶媒中で混合して近赤外線吸収剤を含む反応混合物を得るが、具体的には以下の反応が起きていると考えられる。

[0042] 前記工程 A では、主に前記リン酸エステル化合物分散剤の存在下で、前記特定のホスホン酸化合物と、前記銅塩とが反応し、該反応によって、前記溶媒に溶解しない粒子状のホスホン酸銅塩が生成する。前記リン酸エステル化合物分散剤は、反応時に良好な分散剤として作用することができるため、前記ホスホン酸銅塩は分散性が高く保たれ、凝集を抑制することができる。

[0043] なお、前記工程 A では、前記特定のホスホン酸化合物と銅塩との反応のみではなく、例えば前記リン酸エステル化合物分散剤と銅塩とが反応してもよい。また、前記特定のホスホン酸化合物、特定のリン酸エステル化合物、銅塩の一部が反応せずに残存していてもよい。

[0044] なお、本発明の近赤外線吸収剤の製造方法では、工程Aで使用する溶媒として、含水率0～8.0質量%の有機溶媒を用いる。含水率が前記範囲内の有機溶媒を用いることにより、得られる近赤外線吸収剤の粒子径を、10～150nmに制御することが可能であり、近赤外線微粒子および樹脂を含む樹脂組成物を用い、成形体を得た場合であっても、ヘイズが低く、透明性に優れる近赤外線吸収剤を製造することが可能である。

[0045] 前記含水率は、近赤外線吸収剤粒子の凝集を防止する観点から、前記有機溶媒がエタノールあるいは変性エタノールである場合には0～4.0質量%であることが好ましく、0～2.5質量%であることがより好ましく、前記有機溶媒がメタノールである場合には、0～8.0質量%であることが好ましく、0～5.0質量%であることがより好ましい。

[0046] 前記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、およびテトラヒドロフラン(THF)から選択される少なくとも1種の有機溶媒を含むことが好ましい。また、反応性の観点からメタノール、エタノール、THF、およびDMFから選択される少なくとも1種の有機溶媒を含むことが好ましく、メタノール、およびエタノールから選択される少なくとも1種の有機溶媒を含むことがより好ましい。前記有機溶媒としては、これらの有機溶媒のみでもよく、それ以外の有機溶媒を含んでいてもよい。前記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、DMF、およびTHFから選択される少なくとも1種の有機溶媒（好ましくは、メタノール、エタノール、THF、およびDMFから選択される少なくとも1種の有機溶媒、より好ましくはメタノール、およびエタノールから選択される少なくとも1種の有機溶媒）100質量部に対して、それ以外の有機溶媒が、通常は0～50質量部、好ましくは0～30質量部含まれていてもよい。有機溶媒として、二種以上の有機溶媒を用いる場合に、その具体例としては、エタノールと、少量のその他の有機溶媒とを含む、変性エタノールが挙げられる。変性エタノールは、エタノール100質量部に対して

その他の有機溶媒を、通常は3～50質量部、好ましくは3～30質量部含んでいる。変性エタノールとしては、メタノール変性エタノール、イソプロピルアルコール変性エタノール、トルエン変性エタノールが挙げられる。

[0047] また、工程Aは、通常は0～80℃、好ましくは10～60℃、より好ましくは室温～60℃、特に好ましくは20～40℃の温度条件で、通常は0.5～60時間、好ましくは0.5～30時間、より好ましくは0.5～20時間、特に好ましくは1～15時間行われる。

該反応によって、近赤外線吸収剤を含む反応混合物が得られる。反応混合物には、近赤外線吸収剤以外に、溶媒、用いる原料に依存する副生成物、未反応の原料等が含まれ得る。

[0048] [工程B]

本発明の近赤外線吸収剤の製造方法では、前述の工程Aで得られた反応混合物から溶媒を回収する工程Bを行う。

[0049] 工程Aで得られた反応混合物から溶媒を回収する方法としては、例えば反応混合物中の固形分を沈降させ、溶媒を上澄み液として回収する方法、反応混合物を蒸留することにより溶媒を留分として回収する方法が挙げられる。

[0050] 固形分を沈降させる方法としては、例えば反応混合物を静置することにより固形分を沈降させる方法や、反応混合物を遠心分離し、固形分を沈降させる方法が挙げられる。

溶媒を回収する方法としては、一般的な装置を使用できる観点から、反応混合物を蒸留することにより溶媒を留分として回収する方法が好ましい。

[0051] 蒸留は、反応混合物の熱劣化を防止する観点から減圧下で行われることが好ましい。すなわち、工程Bは、反応混合物を減圧蒸留することにより、留分として溶媒を回収する工程であることが好ましい。

[0052] 減圧蒸留を行う場合には、有機溶媒の種類によっても異なるが、減圧蒸留の条件としては通常は圧力0.01～15kPaで行われる。なお留分の流出温度は、有機溶媒の種類、圧力によって異なるが通常は30～150℃である。

[0053] [工程C]

本発明の近赤外線吸収剤の製造方法では、前述の工程Bで回収された溶媒を、工程Aの溶媒として使用する工程Cを行う。

[0054] 工程Bで回収された溶媒を、工程Aで使用する具体的な方法としては特に限定はなく、回収した溶媒を、次にバッチ生産を行う際に再利用してもよく、連続生産する際の溶媒として再利用してもよい。

[0055] 本発明の近赤外線吸収剤の製造方法は、溶媒を繰り返し利用することができるため、資源の削減、コスト削減の観点からも優れた製法である。

なお、溶媒を繰り返し使用すると、工程Bで回収される溶媒の含水率が徐々に高くなる傾向がある。工程Bで回収された溶媒の含水率が前記範囲を上回る場合や、溶媒の含水率を下げたい場合には、回収された溶媒の一部または全部を、含水率の低い新たな有機溶媒と交換してもよく、工程Bで回収された溶媒の含水率を低減させるために、工程Aで使用する前に蒸留、脱水剤添加等の処理を行ってもよい。

[0056] 上述の方法により、近赤外線吸収剤を製造することができる。本発明の製造方法では、工程Aを行った後に、該工程Aで得られた反応混合物から溶媒を回収する工程Bを行うが、該工程Bによって得られる溶媒が回収された反応混合物が、前述のホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤である。該溶媒が回収された反応混合物をそのまま近赤外線吸収剤として用いてもよいが、さらに他の工程を行った後に近赤外線吸収剤として使用してもよい。

[0057] 他の工程としては例えば、近赤外線吸収剤を精製する目的で、溶媒が回収された反応混合物を、分散媒に分散し、該分散媒を除去する工程を行ってもよい。

また、溶媒が回収された反応混合物を、分散媒に分散し、近赤外線吸収剤の分散液として、各用途に用いてもよい。

[0058] なお、前記分散媒としては、トルエン、キシレン、メタノール、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、塩化メチレン、クロロホルム、トリエチレングリコールビス（2-エチルヘキサノエート）

等が挙げられ、分散媒としては、一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

[0059] [近赤外線吸収剤]

本発明の近赤外線吸収剤は、前述の近赤外線吸収剤の製造方法によって得られる。

本発明の近赤外線吸収剤は、前記製造方法により得られ、樹脂と共に用いた場合の透明性に優れるため、前記近赤外線吸収剤および樹脂からなる樹脂組成物は、合わせガラス用中間膜等の各種成形体を好適に製造することが可能である。

また、本発明の近赤外線吸収剤の平均粒子径は、好ましくは10～150 nmであり、より好ましくは20～140 nmである。

[0060] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、前述の近赤外線吸収剤および樹脂を含む。

該樹脂組成物の製造方法としては例えば、近赤外線吸収剤粉末と、樹脂とを混合することにより樹脂組成物を得る方法、前記近赤外線吸収剤を前述の分散媒に分散させ、得られた分散液と、樹脂とを混合し、得られた混合物から分散媒を除去することにより、樹脂組成物を得る方法、前記分散液と、樹脂の溶液とを混合し、得られた混合物から分散媒および溶媒を除去することにより、樹脂組成物を得る方法が挙げられる。

[0061] 前記分散媒の除去や、分散媒および溶媒の除去を行う際には、その除去方法としては特に限定はないが、通常は常圧下での乾燥、真空乾燥等の乾燥により行われる。

なお、該樹脂組成物からなる成形体を得る場合には、該樹脂組成物の製造と成形を同時に行うことにより成形体を得てもよく、該樹脂組成物をペレット等として製造した後に、所望の形状に成形することにより、成形体を得てもよく、樹脂組成物をペレット等のマスターバッチとして得た後に、該マスターバッチおよび樹脂を用い、押出成形、キャスト成形、射出成形等の様々な成形法により、合わせガラス用中間膜等の成形体を得てもよい。

[0062] なお、前記樹脂としては、前述の近赤外線吸収剤を分散することが可能であればよく特に限定はないが、例えば以下の樹脂を用いることができる。

本発明に用いる樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびノルボルネン樹脂から選択される少なくとも１種の樹脂が、近赤外線吸収剤を良好に分散することが可能であり、かつ可視光の透過性に優れることが好ましい。

[0063] 本発明に用いる樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体から選択される少なくとも１種の樹脂であることがより好ましく、ポリビニルブチラール樹脂（PVB）、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体から選択される少なくとも１種の樹脂であることが特に好ましい。ポリビニルアセタール樹脂を用いると、前述の近赤外線吸収剤の分散性に優れ、本発明の樹脂組成物を用いて、例えば合わせガラス用中間膜を製造した場合には、ガラス等への密着性に優れ、また、樹脂組成物が柔軟であり、かつ温度変化に伴う近赤外線吸収剤の変形が起こり難いため好ましい。また、ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂（PVB）を用いることが、ガラス密着性、分散性、透明性、耐熱性、耐光性などの観点から好ましい。

[0064] ポリビニルアセタール樹脂は、必要な物性に応じて、二種以上を組み合わせたブレンド物であってもよく、アセタール化時にアルデヒドを組み合わせてアセタール化することにより得られるポリビニルアセタール樹脂であってもよい。上記ポリビニルアセタール樹脂の分子量、分子量分布およびアセタール化度は特に限定されないが、アセタール化度は、一般に４０～８５％であり、好ましい下限は６０％、上限は７５％である。

[0065] ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂をアルデヒドによりアセタール化することにより得ることができる。上記ポリビニルアルコール樹脂は、一般にポリ酢酸ビニルを鹼化することにより得られるものであ

り、鹼化度80～99、8モル%のポリビニルアルコール樹脂が一般的に用いられる。上記ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度は好ましい下限は200、上限は3000である。200未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下する場合がある。3000を超えると、樹脂組成物の成形性が悪くなる場合があり、しかも樹脂組成物の剛性が大きくなり過ぎ、加工性が悪くなる。より好ましい下限は500、上限は2200である。なお、ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度、および鹼化度は、例えば、JISK 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

[0066] アルデヒドとしては特に限定されず、例えば、炭素数が1～10のアルデヒド等が挙げられ、より具体的には、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド等が好ましい。より好ましくは、炭素数が4のブチルアルデヒドである。

[0067] また、エチレン-酢酸ビニル共重合体を用いると、前述の近赤外線吸収剤の分散性に優れ、ガラス密着性、分散性、透明性、耐熱性、耐光性などの観点から好ましい。

なお、前記樹脂の溶液は、前述の樹脂を溶媒に溶解することにより得ることができる。溶媒としては樹脂を溶解できればよく、特に限定はないが例えばトルエン、エタノール、メタノール、塩化メチレン、クロロホルム等が挙げられる。溶媒としては一種単独でも、二種以上を用いてもよい。

[0068] また、本発明の樹脂組成物は、可塑剤を含有してもよい。前記可塑剤としては特に限定はないが、例えばトリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、トリエチレングリコールビス(2-エチルブチラート)、テトラエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレン

グリコールジヘプタノエート、ジヘキシルアジペート、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート等が挙げられる。

[0069] 本発明の樹脂組成物は、前記樹脂 100 質量部あたり、近赤外線吸収剤を 0.5～30 質量部含有することが好ましく、1～25 質量部含有することがより好ましい。0.5 質量部より少ないと十分な近赤外線吸収特性が得られない可能性があり、30 質量部より多すぎると樹脂の耐熱性、耐光性、透明性やガラスとの接着性が大幅に低下するおそれがある。

[0070] 本発明の樹脂組成物が前記可塑剤を含有する場合には、前記樹脂 100 質量部あたり、可塑剤を 10～60 質量部含有することが好ましく、20～50 質量部含有することがより好ましい。

[0071] 本発明の樹脂組成物に含有される近赤外線吸収剤は、樹脂と共に用いた場合の透明性に優れ、加熱時の着色、すなわち黄変が抑制されているため合わせガラス等の構造材料用の中間膜として好適に使用することが可能である。

[0072] また、本発明の樹脂組成物には、各種添加剤が含有されていてもよい。添加剤としては、例えば分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。これらの添加剤は、本発明の樹脂組成物を製造する際に、添加されてもよく、近赤外線吸収剤、樹脂それぞれを製造する際に添加されてもよい。

[0073] [樹脂組成物の用途]

本発明の樹脂組成物は、近赤外線を吸収することが望まれる用途に通常は用いられる。

本発明の樹脂組成物から形成される樹脂膜は、近赤外線吸収能に優れ、加熱時の着色、すなわち黄変が抑制されているため、合わせガラス用中間膜等の構造材料用中間膜として好適に用いることが可能である。

[0074] また、本発明の合わせガラスは、前記合わせガラス用中間膜を有している。本発明の合わせガラスを構成するガラスとしては特に限定はなく、従来公知のものを用いることができる。

実施例

[0075] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

〔試験例１〕

（ホスホン酸銅錯体（１）の合成）

２００ｍｌナスフラスコに、酢酸銅一水和物１．１６４ｇ（５．８３ｍｍｏｌ）、エタノール（水分含有量０．０７質量％）３５ｇ、リン酸エステル化合物であるプライサーフＡ２１９Ｂ（第一工業製薬製）０．５０ｇを加えた（Ａ液）。

[0076] 別の容器に、ｎ－ブチルホスホン酸０．７８９ｇを前記エタノール（水分含有量０．０７質量％）２０ｇに溶解した溶液（Ｂ液）を作成した。

なお、エタノール中の水分含有量は、微量水分測定装置ＡＱ－２２００（平沼産業製）を用いて測定した。

[0077] Ｂ液を、Ａ液に対して約５分で滴下した。この反応液を２０℃で１４時間攪拌し、近赤外線吸収剤であるホスホン酸銅錯体（１）を含む反応混合物を得た。

次いで、下記溶媒回収操作を行うことにより前記反応混合物から溶媒を留去した。

[0078] 溶媒が留去された反応混合物（残部）にトルエン３０ｇを加え、恒量になるまでエバポレーターで留去することにより、収量１．６６ｇ（収率１００％）の青緑色固体（ホスホン酸銅錯体（１））が得られた。

[0079] 前記青緑色固体にトルエン３０ｇを加え、超音波照射を３時間行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（１）を作成した。トルエン分散液（１）の平均粒径を測定したところ、５２ｎｍであった。なお、前記銅錯体の粒径測定は、粒径測定装置ＥＬＳ－Ｚ２（大塚電子製）、セルとしてセル長１０ｍｍの石英セル、濃度調整用の溶媒としてトルエンを用い、温度２５℃、濃度０．１～０．６ｍｏｌ／Ｌの条件で行った。

[0080] ＜溶媒回収操作＞

前記反応混合物を、減圧単蒸留（圧力１～４ｋＰａ、温度５０～７０℃）

することにより、溶媒を回収した。

[0081] (銅塩微粒子分散樹脂 (1) の調製)

500 ml ビーカーに、トリエチレングリコールビス (2-エチルヘキサノエート) 2.43 g、塩化メチレン 300 ml、ポリビニルブチラル (PVB) 6.38 g を加えた。これに前記ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (1) 4.05 g (銅錯体を 0.746 mmol 含む) を添加し、20℃で14時間攪拌し、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン (登録商標) 製バットに広げ、12時間20℃で風乾した。さらに70℃で4時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅錯体微粒子が分散したPVB樹脂 (1) を得た。

[0082] (樹脂シート (1) の調製)

前記銅錯体微粒子が分散したPVB樹脂 (1) を、厚さ0.8 mmの型枠および (株) 神藤金属工業所製の圧縮成形機を用い、120℃、3 MPaで予熱1分間を行った後、15 MPaで3分間プレスし、樹脂シート (1) を得た。

[0083] (ヘイズ測定サンプル (1) の調製)

前記樹脂シート (1) の両面を、スライドガラス (厚み1.2~1.5 mm) で挟み、70℃のプレート上で合わせガラス (1) とした。

[0084] 該合わせガラス (1) をオートクレーブ内で、窒素雰囲気下、圧力1.5 MPa、130℃で0.5時間加熱し、樹脂シートの両面にスライドガラスが配設されたヘイズ測定サンプル (1) を得た。

前記ヘイズ測定サンプル (1) のヘイズを、日本電色工業 NDH-2000 (D65光源, シングルビーム) を使用して測定したところ、ヘイズは1.2であった。

[0085] (ホスホン酸銅錯体 (2) の合成)

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体 (1) の合成における溶媒回収操作により回収したエタノール (水分含有量0.6質量%) (ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を1回行ったエタノール) に代えた以

外は、前記ホスホン酸銅錯体（１）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（２）を作成した。トルエン分散液（２）の平均粒径を測定したところ、６０ｎｍであった。

[0086] （銅塩微粒子分散樹脂（２）、樹脂シート（２）、ヘイズ測定サンプル（２）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（１）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（２）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（１）の調製、樹脂シート（１）の調製、ヘイズ測定サンプル（１）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（２）、樹脂シート（２）、ヘイズ測定サンプル（２）を得た。

ヘイズ測定サンプル（２）のヘイズは、１．２であった。

[0087] （ホスホン酸銅錯体（３）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（２）の合成における溶媒回収操作により回収したエタノール（水分含有量１．１質量％）（ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を２回行ったエタノール）に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体（１）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（３）を作成した。トルエン分散液（３）の平均粒径を測定したところ、６５ｎｍであった。

[0088] （銅塩微粒子分散樹脂（３）、樹脂シート（３）、ヘイズ測定サンプル（３）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（１）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（３）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（１）の調製、樹脂シート（１）の調製、ヘイズ測定サンプル（１）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（３）、樹脂シート（３）、ヘイズ測定サンプル（３）を得た。

ヘイズ測定サンプル（３）のヘイズは、１．１であった。

[0089] （ホスホン酸銅錯体（４）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（３）の合成における溶媒回収操作により回収したエタノールを、さらにホスホン酸銅塩錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したエタノール（水分含有量２．１質量％

）（ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を4回行ったエタノール）に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体（1）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（4）を作成した。トルエン分散液（4）の平均粒径を測定したところ、68 nmであった。

[0090] （銅塩微粒子分散樹脂（4）、樹脂シート（4）、ヘイズ測定サンプル（4）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（1）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（4）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（1）の調製、樹脂シート（1）の調製、ヘイズ測定サンプル（1）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（4）、樹脂シート（4）、ヘイズ測定サンプル（4）を得た。

ヘイズ測定サンプル（4）のヘイズは、0.9であった。

[0091] （ホスホン酸銅錯体（5）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（4）の合成における溶媒回収操作により回収したエタノールを、さらにホスホン酸銅塩錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したエタノール（水分含有量3.1質量%）（ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を6回行ったエタノール）に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体（1）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（5）を作成した。トルエン分散液（5）の平均粒径を測定したところ、131 nmであった。

[0092] （銅塩微粒子分散樹脂（5）、樹脂シート（5）、ヘイズ測定サンプル（5）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（1）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（5）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（1）の調製、樹脂シート（1）の調製、ヘイズ測定サンプル（1）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（5）、樹脂シート（5）、ヘイズ測定サンプル（5）を得た。

ヘイズ測定サンプル（5）のヘイズは、2.8であった。

[0093] 〔試験例2〕

（ホスホン酸銅錯体（6）の合成）

200 ml ナスフラスコに、酢酸銅一水和物 1.164 g (5.83 mmol)、メタノール（水分含有量 0.007 質量%）35 g を加えた（A 液）。

[0094] 別の容器に、リン酸エステル化合物であるプライサーフ A219B（第一工業製薬製）を 0.291 g、*n*-ブチルホスホン酸 0.801 g を前記メタノール（水分含有量 0.007 質量%）30 g に溶解した溶液（B 液）を作成した。

[0095] なお、メタノール中の水分含有量は、微量水分測定装置 AQ-2200（平沼産業製）を用いて測定した。

B 液を、A 液に対して約 1.5 時間で滴下した。この反応液を 20℃で 12 時間攪拌し、近赤外線吸収剤であるホスホン酸銅錯体（6）を含む反応混合物を得た。

[0096] 次に、下記溶媒回収操作を行うことにより前記反応混合物から溶媒を留去した。

溶媒が留去された反応混合物（残部）にトルエン 30 g を加え、恒量になるまでエバポレーターで留去することにより、収量 1.45 g（収率 100%）の薄い青白色固体（ホスホン酸銅錯体（6））が得られた。

[0097] 前記青白色固体にトルエン 30 g を加え、超音波照射を 5 時間行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（6）を作成した。トルエン分散液（6）の平均粒径を測定したところ、55 nm であった。

[0098] <溶媒回収操作>

前記反応混合物を、減圧単蒸留（圧力 1～4 kPa、温度 40～60℃）することにより、溶媒を回収した。

[0099] （銅塩微粒子分散樹脂（6）の調製）

300 ml 三角フラスコに、トリエチレングリコールビス（2-エチルヘキサノエート）1.90 g、トルエン 250 ml、ポリビニルブチラール（PVB）5.00 g を加えた。これに前記ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（6）3.15 g（銅錯体を 0.583 mmol 含む）を添加し、20℃で

12時間攪拌、超音波照射を2時間行い、PVBを均一に溶解させた。この分散液をテフロン（登録商標）製バットに広げ、12時間20℃で風乾した。さらに40℃で5時間、70℃で4時間真空乾燥を行って溶媒を完全に除去し、銅錯体微粒子が分散したPVB樹脂（6）を得た。

[0100] （樹脂シート（6）、ヘイズ測定サンプル（6）の調製）

樹脂シート（1）を、樹脂シート（6）に代えた以外は、樹脂シート（1）の調製、ヘイズ測定サンプル（1）の調製と同様に行い、樹脂シート（6）、ヘイズ測定サンプル（6）を得た。

ヘイズ測定サンプル（6）のヘイズは、0.9であった。

[0101] （ホスホン酸銅錯体（7）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（6）の合成における溶媒回収操作により回収したメタノール（水分含有量0.08質量%）（ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を1回行ったメタノール）に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体（6）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（7）を作成した。トルエン分散液（7）の平均粒径を測定したところ、62nmであった。

[0102] （銅塩微粒子分散樹脂（7）、樹脂シート（7）、ヘイズ測定サンプル（7）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（6）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（7）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（6）の調製、樹脂シート（6）の調製、ヘイズ測定サンプル（6）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（7）、樹脂シート（7）、ヘイズ測定サンプル（7）を得た。

ヘイズ測定サンプル（7）のヘイズは、1.2であった。

[0103] （ホスホン酸銅錯体（8）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（7）の合成における溶媒回収操作により回収したメタノール（水分含有量0.19質量%）（ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を2回行ったメタノール）に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体（6）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯

体トルエン分散液（８）を作成した。トルエン分散液（８）の平均粒径を測定したところ、６８ｎｍであった。

[0104] （銅塩微粒子分散樹脂（８）、樹脂シート（８）、ヘイズ測定サンプル（８）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（６）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（８）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（６）の調製、樹脂シート（６）の調製、ヘイズ測定サンプル（６）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（８）、樹脂シート（８）、ヘイズ測定サンプル（８）を得た。

ヘイズ測定サンプル（８）のヘイズは、１．１であった。

[0105] （ホスホン酸銅錯体（９）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（８）の合成における溶媒回収操作により回収したメタノールを、さらにホスホン酸銅塩錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したメタノール（水分含有量０．５質量％）（ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を４回行ったメタノール）に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体（６）の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（９）を作成した。トルエン分散液（９）の平均粒径を測定したところ、７２ｎｍであった。

[0106] （銅塩微粒子分散樹脂（９）、樹脂シート（９）、ヘイズ測定サンプル（９）の調製）

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（６）を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液（９）に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂（６）の調製、樹脂シート（６）の調製、ヘイズ測定サンプル（６）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（９）、樹脂シート（９）、ヘイズ測定サンプル（９）を得た。

ヘイズ測定サンプル（９）のヘイズは、１．４であった。

[0107] （ホスホン酸銅錯体（１０）の合成）

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体（９）の合成における溶媒回収操作により回収したメタノールを、さらに５回ホスホン酸銅塩錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したメタノール（水分含有量３．１質

量%) (ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を10回行ったメタノール) に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体(6)の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液(10)を作成した。トルエン分散液(10)の平均粒径を測定したところ、88nmであった。

[0108] (銅塩微粒子分散樹脂(10)、樹脂シート(10)、ヘイズ測定サンプル(10)の調製)

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液(6)を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液(10)に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂(6)の調製、樹脂シート(6)の調製、ヘイズ測定サンプル(6)の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂(10)、樹脂シート(10)、ヘイズ測定サンプル(10)を得た。

ヘイズ測定サンプル(10)のヘイズは、2.8であった。

[0109] (ホスホン酸銅錯体(11)の合成)

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体(10)の合成における溶媒回収操作により回収したメタノールを、さらに4回ホスホン酸銅錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したメタノール(水分含有量5.1質量%) (ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を15回行ったメタノール) に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体(6)の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液(11)を作成した。トルエン分散液(11)の平均粒径を測定したところ、111nmであった。

[0110] (銅塩微粒子分散樹脂(11)、樹脂シート(11)、ヘイズ測定サンプル(11)の調製)

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液(6)を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液(11)に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂(6)の調製、樹脂シート(6)の調製、ヘイズ測定サンプル(6)の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂(11)、樹脂シート(11)、ヘイズ測定サンプル(11)を得た。

ヘイズ測定サンプル(11)のヘイズは、3.8であった。

[0111] (ホスホン酸銅錯体 (12) の合成)

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体 (11) の合成における溶媒回収操作により回収したメタノールを、さらに4回ホスホン酸銅塩錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したメタノール (水分含有量7.1質量%) (ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を20回行ったメタノール) に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体 (6) の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (12) を作成した。トルエン分散液 (12) の平均粒径を測定したところ、113nmであった。

[0112] (銅塩微粒子分散樹脂 (12)、樹脂シート (12)、ヘイズ測定サンプル (12) の調製)

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (6) を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (12) に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂 (6) の調製、樹脂シート (6) の調製、ヘイズ測定サンプル (6) の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂 (12)、樹脂シート (12)、ヘイズ測定サンプル (12) を得た。

ヘイズ測定サンプル (12) のヘイズは、3.6であった。

[0113] (ホスホン酸銅錯体 (c1) の合成)

銅錯体合成時の溶媒を、前記ホスホン酸銅錯体 (12) の合成における溶媒回収操作により回収したメタノールを、さらに4回ホスホン酸銅塩錯体の合成に使用し、溶媒回収操作により回収したメタノール (水分含有量10.1質量%) (ホスホン酸銅錯体の合成に使用後回収する操作を25回行ったメタノール) に代えた以外は、前記ホスホン酸銅錯体 (6) の合成と同様に行い、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (c1) を作成した。トルエン分散液 (c1) の平均粒径を測定したところ、236nmであった。

[0114] (銅塩微粒子分散樹脂 (c1)、樹脂シート (c1)、ヘイズ測定サンプル (c1) の調製)

ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (6) を、ホスホン酸銅錯体トルエン分散液 (c1) に代えた以外は、銅塩微粒子分散樹脂 (6) の調製、樹脂シ-

ト（６）の調製、ヘイズ測定サンプル（６）の調製と同様に行い、銅塩微粒子分散樹脂（ｃ１）、樹脂シート（ｃ１）、ヘイズ測定サンプル（ｃ１）を得た。

[0115] ヘイズ測定サンプル（ｃ１）のヘイズは、２２．５であった。

なお、ホスホン酸銅錯体（ｃ１）の合成は、使用したメタノールの水分含量が高いため、比較例に相当する。

請求の範囲

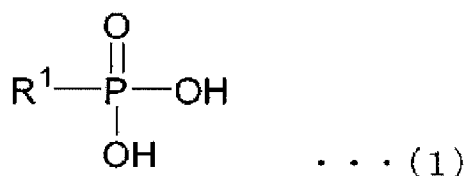
[請求項1] 下記一般式（１）で表されるホスホン酸化合物と、リン酸エステル化合物分散剤と、銅塩とを、溶媒中で混合して、近赤外線吸収剤を含む反応混合物を得る工程 A、

前記反応混合物から溶媒を回収する工程 B、および

前記工程 B で回収された溶媒を、工程 A の溶媒として使用する工程 C とを含み、

前記工程 A で使用される溶媒が、含水率 0 ～ 8. 0 質量％の有機溶媒である、近赤外線吸収剤の製造方法。

[化1]



[式中、R¹は、—CH₂CH₂—R¹¹で表される 1 価の基であり、R¹¹は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 20 のフッ素化アルキル基を示す。]

[請求項2] 前記有機溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、およびテトラヒドロフランから選択される少なくとも 1 種の有機溶媒を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の近赤外線吸収剤の製造方法。

[請求項3] 前記有機溶媒が、メタノール、およびエタノールから選択される少なくとも 1 種の有機溶媒を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の近赤外線吸収剤の製造方法。

[請求項4] 前記工程 B が、反応混合物を減圧蒸留することにより、留分として溶媒を回収する工程である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の近赤外線吸収剤の製造方法。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法により得られる近赤外線吸収剤。

- [請求項6] 請求項5に記載の近赤外線吸収剤および樹脂を含む樹脂組成物。
- [請求項7] 前記樹脂が、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびノルボルネン樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂である請求項6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記樹脂が、ポリビニルアセタール樹脂、またはエチレン - 酢酸ビニル共重合体である請求項6に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記請求項6～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物から形成される合わせガラス用中間膜。
- [請求項10] 前記請求項9に記載の合わせガラス用中間膜を有する合わせガラス。
- 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, C07F9/38(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08K5/5317(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C07F1/08(2006.01)n

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)

C09K3/00, C07F9/38, C08K5/521, C08K5/5317, C08L101/00, C07F1/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-099038 A (Kureha Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; examples; paragraphs [0042] to [0045] (Family: none)	1-10
A	JP 2012-087243 A (Kureha Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2012-185385 A (Kureha Corp.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; examples (Family: none)	1-10

☒ 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
11 March, 2014 (11.03.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-201865 A (Kureha Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, C07F9/38(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08K5/5317(2006.01)i,
C08L101/00(2006.01)i, C07F1/08(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C09K3/00, C07F9/38, C08K5/521, C08K5/5317, C08L101/00, C07F1/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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
A	JP 2011-099038 A（株式会社クレハ） 2011.05.19, 特許請求の範囲、実施例、段落 0042-0045 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-087243 A（株式会社クレハ） 2012.05.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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矛盾するものではなく、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

1 1 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 麻紀子

4 V

4 6 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 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
A	JP 2012-185385 A (株式会社クレハ) 2012. 09. 27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-201865 A (株式会社クレハ) 2012. 10. 22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10