

(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
2010 年 10 月 21 日(21.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/119683 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/06 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09B 53/00 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/002722
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 14 日(14.04.2010)
- (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 2009-097667 2009 年 4 月 14 日(14.04.2009) JP
特願 2009-174478 2009 年 7 月 27 日(27.07.2009) JP
特願 2010-064043 2010 年 3 月 19 日(19.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋 4
丁目 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 張替 尊子
(HARIGAE, Takako).
- (74) 代理人: 岡憲吾, 外(OKA, Kengo et al.); 〒6500022 添付公開書類:
兵庫県神戸市中央区元町通 6 丁目 1 番 1 号炭 — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: NEAR INFRARED RAY-ABSORBABLE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収粘着剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a near infrared ray-absorbable adhesive composition comprising a diimonium salt (A1), a resin (B) having a calculated glass transition point of 0°C or lower, and a solvent (S2). The diimonium salt (A1) is mixed with a solvent (S1) at a ratio of 0.01% by mass of the diimonium salt (A1) relative to the amount of the solvent (S1) to prepare a mixed solution. An ultrasonic wave is applied to the mixed solution for 30 minutes, the mixed solution is allowed to stand for 1 hour or longer, and subsequently a supernatant of the mixed solution is placed in a cell having an optical path length of 1 mm. The absorbance (X) of the supernatant measured on an ultraviolet and visible spectrophotometer at a wavelength (λ_{max}) ranging from 350 to 1500 nm inclusive is 0.5 or less. Preferably, the solvent (S1) is toluene and/or ethyl acetate. Preferably, the solvent (S2) is toluene and/or ethyl acetate.

(57) 要約: 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、ジイモニウム塩(A1)と、計算ガラス転移点が0°C以下である樹脂(B)と、溶媒(S2)とを含有する。上記ジイモニウム塩(A1)を溶媒(S1)に対して0.01質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を30分間超音波にかけた後、1時間以上静置し、その後、この混合液の上澄み液を光路長1mmのセルに入れて紫外可視分光光度計により350nm以上1500nm以下の範囲で測定された上記上澄み液の λ_{max} での吸光度(X)が、0.5以下である。好ましくは、上記溶媒(S1)がトルエン及び／又は酢酸エチルである。好ましくは、上記溶媒(S2)がトルエン及び／又は酢酸エチルである。

WO 2010/119683 A1

明 細 書

発明の名称： 近赤外線吸収粘着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収粘着剤組成物、この近赤外線吸収粘着剤組成物に用いられる近赤外線吸収混合物、この近赤外線吸収粘着剤組成物を含有する近赤外線吸収材などに関する。

背景技術

[0002] 近年、薄型で大画面に適用できる液晶ディスプレイやPDP（Plasma Display Panel）等の薄型ディスプレイが注目されている。薄型ディスプレイは波長が800nm～1100nmの近赤外線を発生させる。この近赤外線が家電用リモコンの誤作動を誘発することが問題となっている。また、CCDカメラ等に使用される光半導体素子も近赤外線領域の感度が高いため、近赤外線の除去が必要である。そこで、近赤外線の吸収能が高く、可視領域の透明性が高い近赤外線吸収材料が求められている。

[0003] 近赤外線を吸収する近赤外線吸収色素としては、従来、シアニン系色素、ポリメチン系色素、スクアリリウム系色素、ポルフィリン系色素、金属ジチオール錯体系色素、フタロシアニン系色素、ジイモニウム系色素または無機酸化物粒子が使用されている。中でもジイモニウム系色素は近赤外線の吸収能が高く、可視光領域での透明性が高いことから多用されている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0004] また、PDPは、パネル内部に封入された希ガス、特にネオンを主体としたガス中で放電を発生させ、その際に発生する真空紫外線により、パネル内部のセルに設けられたR、G、Bの蛍光体を発光させる。よって、この発光過程でPDPの作動に不必要な電磁波も同時に放出される。この電磁波も遮蔽されることが必要である。また、反射光を抑えるために反射防止フィルム、ぎらつき防止フィルム（アンチグレアフィルム）も必要である。このため、プラズマディスプレイ用光学フィルターは、近赤外線吸収フィルム、電磁

波遮蔽フィルム及び反射防止フィルムを、支持体であるガラスや衝撃吸収材の上に積層して作製されることが一般的である。このようなプラズマディスプレイ用光学フィルターは、PDPの前面側に載置される。このようなプラズマディスプレイ用光学フィルターは、接着剤や粘着剤を用いて、支持体であるガラスや衝撃吸収材の上に直接貼合わされて使用される場合もある。

- [0005] 近年、光学フィルターの薄層化や、光学フィルターの製造工程の簡略化を目的として、粘着剤に近赤外線吸収色素を含有させて近赤外線吸収フィルムと粘着剤層とを一体化させる試みがなされている（特許文献3及び特許文献4）。

特許文献1：特開2003-96040号公報

特許文献2：特開2000-80071号公報

特許文献3：特許第3621322号

特許文献4：国際公開WO2008/026786公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] ジイモニウム系色素は耐久性が劣る場合があり、近赤外線の吸収能の低下や着色は、光半導体素子やディスプレイ用途で使用する際の重大な問題となりうる。特に、粘着剤樹脂のようなガラス転移点（ T_g ）の低い樹脂中では色素の劣化が激しい。
- [0007] 特開2005-325292号公報にはジイモニウムカチオンのアルキル基にハロゲン原子を導入することにより耐久性を向上させたジイモニウム色素が開示されている。確かにこのジイモニウム色素と高 T_g バインダー樹脂を用いた近赤外線遮断フィルターでは、従来のジイモニウム色素と比較して耐久性の向上が見られる。しかし、劣化の激しい低 T_g の粘着剤樹脂との組み合わせでは、その耐久性は不十分となりやすい。国際公開WO2008/026786公報では、ジイモニウム色素を適切に限定することにより、粘着剤組成物中における色素の耐久性が向上されている。本発明では、国際公開WO2008/026786公報の発明とは異なる観点から、粘着剤樹脂

中におけるジイモニウム色素の耐久性を向上させうる技術を見いだした。

[0008] 本発明は、可視領域の透明性と近赤外線吸収能の持続性が高い近赤外線吸収材を作製するのに有用な近赤外線吸収粘着剤組成物、及び、その近赤外線吸収粘着剤組成物を作製するのに有用な近赤外線吸収混合物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

[0009] 本発明者らは、粘着剤樹脂中におけるジイモニウム色素の耐久性の向上について鋭意検討を行なった。その結果、特定条件における溶解度又は特定条件において測定される吸光度が、粘着剤樹脂中におけるジイモニウム色素の耐久性と相関することを見いだした。本発明者は、上記溶解度又は上記吸光度が適切な値とされた場合、色素の耐久性に優れた近赤外線吸収粘着剤組成物が得られることを見出した。

[0010] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、上澄み液の λ_{max} での吸光度（X）が0.5以下であるジイモニウム塩（A1）と、計算ガラス転移点が0℃以下である樹脂（B）と、溶媒（S2）とを含有する近赤外線吸収粘着剤組成物である。この吸光度（X）の測定では、先ず、ジイモニウム塩（A1）を溶媒（S1）に対して0.01質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を30分間超音波にかけた後、1時間以上静置する。その後、この混合液の上澄み液を光路長1mmのセルに入れて紫外可視分光光度計により350nm以上1500nm以下の範囲で吸光度が測定される。この測定により、 λ_{max} 及びその λ_{max} における吸光度（X）が決定される。

[0011] 好ましくは、上記溶媒（S1）がトルエン及び／又は酢酸エチルとされる。好ましくは、上記溶媒（S2）がトルエン及び／又は酢酸エチルとされる。

[0012] 好ましくは、上記溶媒（S1）と上記溶媒（S2）とが同じである。

[0013] 好ましくは、上記近赤外線吸収粘着剤組成物における上記ジイモニウム塩（A1）の配合量は、この近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれる全ての固形分の合計質量に対して0.5質量%以上である。

- [0014] 本発明の他の近赤外線吸収粘着剤組成物は、溶媒（S 3）と、この溶媒（S 3）に対する溶解度（Y）が0. 0 1 質量%未満であるジイモニウム塩（A 2）と、計算ガラス転移点が0℃以下である樹脂（B）とを含有する。
- [0015] 好ましくは、上記溶媒（S 3）がトルエン及び／又は酢酸エチルである。
- [0016] 好ましくは、上記樹脂（B）の酸価が0以上3 0 0以下である。
- [0017] 好ましくは、上記樹脂（B）の計算溶解度パラメータが1 0. 2以下である。
- [0018] 好ましくは、上記樹脂（B）は、下記配合のモノマー混合物を重合して得られる。
- （1）炭素数が1以上1 2以下であるアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル：6 0 質量%以上9 9. 9 質量%以下。
 - （2）官能基含有モノマー：0. 1 質量%以上2 0 質量%以下。
 - （3）その他共重合可能な単量体：0 質量%以上3 0 質量%以下。
- [0019] 好ましくは、この近赤外線吸収粘着剤組成物は、フタロシアニン系化合物をさらに含有する。
- [0020] 本発明の他の近赤外線吸収粘着剤組成物は、ジイモニウム塩（A 1）を溶媒（S 1）に対して0. 0 1 質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を3 0 分間超音波にかけた後、1 時間以上静置し、その後、この混合液の上澄み液を光路長1 mmのセルに入れて紫外可視分光光度計により3 5 0 nm以上1 5 0 0 nm以下の範囲で測定された上記上澄み液の λ_{max} での吸光度（X）が0. 5以下であるジイモニウム塩（A 1）と、計算ガラス転移点が0℃以下である樹脂（B）と、溶媒（S 2）とを含有する近赤外線吸収粘着剤組成物である。上記ジイモニウム塩（A 1）は、溶媒（S 3）に対する溶解度（Y）が0. 0 1 質量%未満である。
- [0021] 好ましくは、上記溶媒（S 1）と上記溶媒（S 2）とが同じであり、上記溶媒（S 3）とこの溶媒（S 1）とが同じである。
- [0022] 本発明の近赤外線吸収材は、上記いずれかの近赤外線吸収粘着剤組成物を含む。

- [0023] 好ましくは、上記近赤外線吸収材は、上記いずれかの近赤外線吸収粘着剤組成物が透明基材に積層されてなる。
- [0024] 上記近赤外線吸収材は、上記透明基材に塗布された後に、上記溶媒（S 2）又は上記溶媒（S 3）が揮発してなるものであってもよい。
- [0025] 好ましくは、上記近赤外線吸収材は、上記いずれかの近赤外線吸収粘着剤組成物が電磁波を遮蔽する電磁波遮蔽材に積層されてなる。上記樹脂（B）の酸価は、0以上35以下である。
- [0026] 好ましくは、上記電磁波遮蔽材は上記透明基材を含む。
- [0027] 本発明の薄型ディスプレイ用光学フィルターは、上記いずれかの近赤外線吸収材を用いてなる。
- [0028] 本発明の薄型ディスプレイは、上記いずれかの近赤外線吸収粘着剤組成物、上記いずれかの近赤外線吸収材又は上記光学フィルターを用いてなる。
- [0029] 本発明の近赤外線吸収混合物は、近赤外線吸収粘着剤組成物に用いられる。この近赤外線吸収混合物は、ジイモニウム塩（A 1）を溶媒（S m）に対して0.01質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を30分間超音波にかけた後、1時間以上静置した。その後、この混合液の上澄み液を光路長1mmのセルに入れて紫外可視分光光度計により350nm以上1500nm以下の範囲で測定された上記上澄み液の λ_{max} での吸光度（X）が0.5以下であるジイモニウム塩（A 1）と、溶媒（S m）とを含有している。
- [0030] 好ましくは、この近赤外線吸収混合物において、上記溶媒（S m）がトルエン及び／又は酢酸エチルである。
- [0031] 本発明の他の近赤外線吸収混合物も、近赤外線吸収粘着剤組成物用である。この近赤外線吸収混合物は、溶媒（S 3）と、この溶媒（S 3）に対する溶解度（Y）が0.01質量%未満であるジイモニウム塩（A 2）とを含有している。
- [0032] 好ましくは、この近赤外線吸収混合物において、上記溶媒（S 3）はトルエン及び／又は酢酸エチルである。

[0033] 本発明のさらに他の近赤外線吸収粘着剤組成物は、上記いずれかの近赤外線吸収混合物を用いてなる。

[0034] 好ましくは、上記他の近赤外線吸収粘着剤組成物は、上記近赤外線吸収混合物と樹脂組成物（P）とを用いてなる。この樹脂組成物（P）は、溶媒（S2）と、計算ガラス転移点が0℃以下である樹脂（B）とを含んでいる。

[0035] 好ましくは、上記樹脂組成物（P）における樹脂（B）の配合量は50質量%以上である。

発明の効果

[0036] 本発明の近赤外線吸収混合物を用いた近赤外線吸収粘着剤組成物は、ジイモニウム色素の耐久性に優れる。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を使用した近赤外線吸収材料は、ジイモニウム色素の近赤外線吸収能が長期間に渡って維持されうる。よって、この近赤外線吸収粘着剤組成物を、光半導体素子や薄型ディスプレイ用の光学フィルターの作製に使用すると、光学フィルターの薄層化や、光学フィルターの製造工程の簡略化が可能となる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1] 図1は、実施例2の試験体の試験前（初期）における透過スペクトルを示すグラフである。

[図2] 図2は、実施例2の試験体の耐熱試験後における透過スペクトルを示すグラフである。

[図3] 図3は、実施例2の試験体の耐湿熱試験後における透過スペクトルを示すグラフである。

[図4] 図4は、実施例2の試験体の耐光試験後における透過スペクトルを示すグラフである。

[図5] 図5は、比較例1の試験体の試験前（初期）における透過スペクトルを示すグラフである。

[図6] 図6は、比較例1の試験体の耐熱試験後における透過スペクトルを示すグラフである。

[図7] 図7は、比較例1の試験体の耐湿熱試験後における透過スペクトルを示す

すグラフである。

[図8] 図8は、比較例1の試験体の耐光試験後における透過スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0038] 以下において、本発明の実施形態が説明される。なお、本願において、ジイモニウム塩（A1）及びジイモニウム塩（A2）と区別されているのは、両者が異なっても良いことを示すためである。またこの区別の目的は、請求項及び明細書の記載を明確にするためでもある。以下に説明されるように、結果として、ジイモニウム塩（A1）及びジイモニウム塩（A2）は、同じであってもよい。本願のジイモニウム塩に関し、（A1）及び（A2）との記号を付加せず、単に「ジイモニウム塩」と記載した場合には、ジイモニウム塩（A1）及びジイモニウム塩（A2）の両方に適用されることを意味する。

[0039] また本願において、溶媒が（S1）、（S2）、（S3）、（S4）及び（Sm）と区別されているのは、これらが互いに異なっても良いことを示すためである。またこの区別の目的は、請求項及び明細書の記載を明確にするためでもある。以下に説明されるように、結果として、溶媒（S1）、（S2）、（S3）、（S4）及び（Sm）から選ばれる2つ又は3つ以上は、同じであってもよい。更に、溶媒（S1）、（S2）、（S3）、（S4）及び（Sm）の全てが同じであってもよい。

[0040] 溶媒（S1）、（S2）、（S3）、（S4）又は（Sm）は、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれていてもよい。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物において、溶媒（S1）、（S2）、（S3）、（S4）又は（Sm）は、揮発により消滅していてもよい。

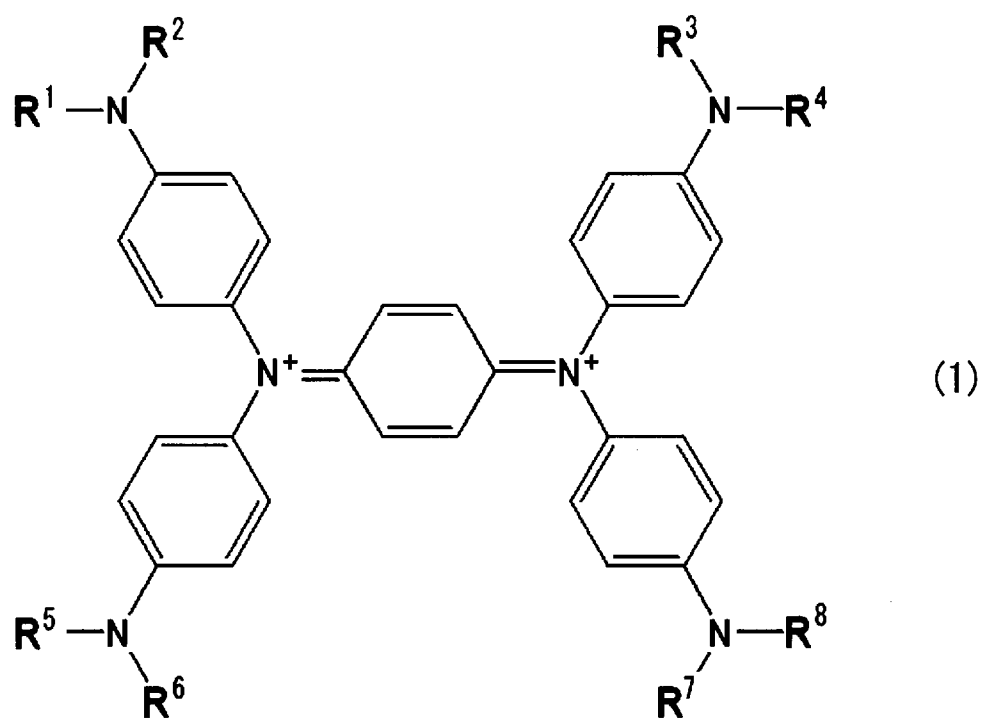
[0041] 1. ジイモニウム塩（ジイモニウム色素）A1

本発明に用いられるジイモニウム塩（A1）は、後述される方法で測定される上澄み液の λ_{max} での吸光度（X）が0.5以下である。

[0042] ジイモニウム色素（A1）のジイモニウムカチオンとして、下記式（1）

で示されるジイモニウムカチオンが例示される。

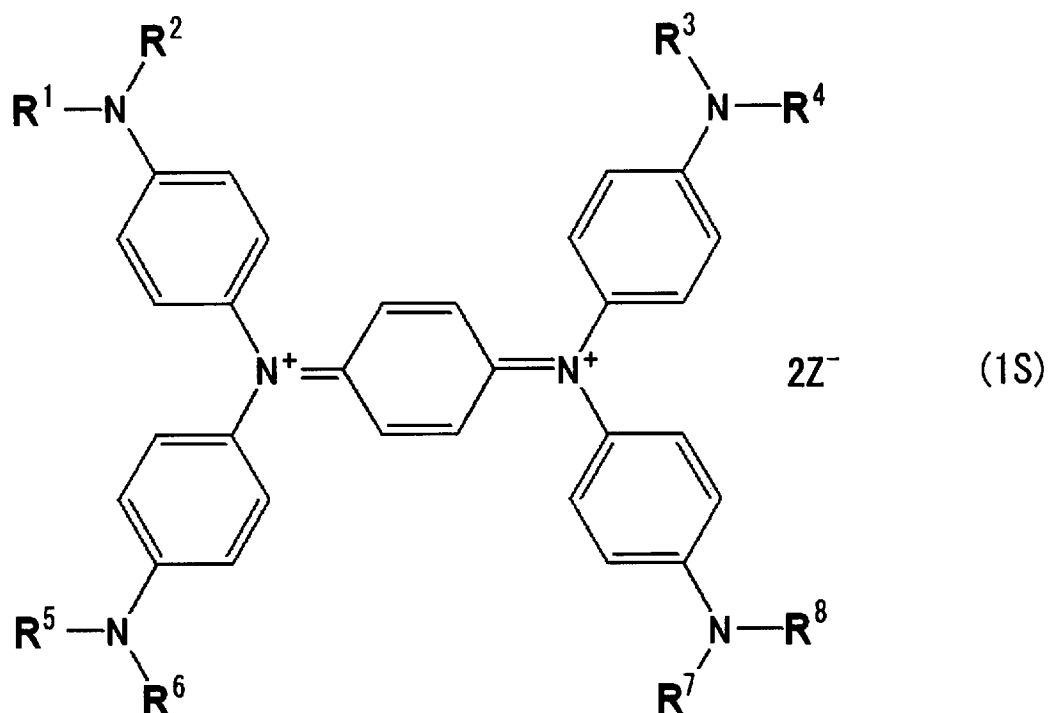
[0043] [化1]



[0044] 好ましいジイモニウム色素は、下記式（1 S）で表されるように、上記式（1）で示されるジイモニウムカチオンと、ジイモニウムアニオンZ⁻とからなる。

[0045]

[化2]



[0046] ただし、式（１）及び式（１Ｓ）中において、R¹からR⁸は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基または置換基を有するアルキル基を示す。式（１Ｓ）中において、Z⁻はジイモニウムアニオンを示す。

[0047] R¹からR⁸がアルキル基又は置換基を有するアルキル基である場合、そのアルキル基の炭素数は、R¹からR⁸のそれぞれについて、１以上２２以下が好ましく、２以上１２以下がより好ましい。

[0048] R¹～R⁸を構成するハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0049] 好ましいR¹～R⁸として、炭素数が１から１０の直鎖、分岐状及び脂環式アルキル基が挙げられる。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、１-メチルブチル基、１-エチルプロピル基、１，２-ジメチルプロピル基、１，１-ジメチルプロピル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、等が挙げられる。他の好ましいR¹～R⁸として、４，４，

4-トリフルオロブチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基及びペルフルオロブチル基が挙げられる。R¹~R⁸は全て同じであってもよいし、それぞれ異なってもよい。

[0050] より好ましくは、R¹~R⁸は、炭素数が3から5の直鎖又は分岐状のアルキル基である。更に好ましくは、R¹~R⁸は、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-アミル基又はイソアミル基であり、n-ブチル基、イソブチル基又はイソアミル基が更に好ましく、イソブチル基が特に好ましい。

[0051] また、R¹~R⁸のアルキル基に結合しうる置換基としては、シアノ基；ヒドロキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基、メトキシブトキシ基、エトキシブトキシ基等の炭素数2~8のアルコキシアルコキシ基；メトキシメトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基等の炭素数3~15のアルコキシアルコキシアルコキシ基；アリルオキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6~12のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数2~7のアルキルカルボニルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニルオキシ基等がある。置換基が結合したアルキル基の好ましい例として、メトキシエチル基が挙げられる。即ち、R¹~R⁸の好ましい一例として、メトキシエチル基が挙げられる。

- [0052] ジイモニウムアニオンは特に限定されない。好ましいジイモニウムアニオンは、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホン酸）イミドイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸イオン、トリス（トリフルオロメタンスルホン酸）メチドイオンなどである。より好ましいジイモニウムアニオンとして、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン $[\text{SbF}_6]^-$ 及びトリス（トリフルオロメタンスルホン酸）メチドイオン $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ が挙げられる。
- [0053] 好ましい本発明のジイモニウム塩（A1）は、ジイモニウムカチオン1個に対して、2個のアニオンが結合する形態である。
- [0054] ジイモニウム塩（A1）として、トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド酸-N, N, N', N'-テトラキス（p-ジ（i s o-ブチル）アミノフェニル）-p-フェニレンジイモニウム及びヘキサフルオロアンチモン酸-N, N, N', N'-テトラキス〔p-ジ（i s o-ブチル）アミノフェニル〕-p-フェニレンジイモニウムが挙げられる。これらの製造方法は、後述の合成例により説明される。これらは、粘着剤組成物中における耐久性が高いので、特に好ましい。
- [0055] ジイモニウム色素（A1）は、分散しやすい形態とされるのが好ましい。好ましくは、ジイモニウム色素は、粉碎等により微細化されているのが好ましい。この微細化の方式としては、湿式及び乾式のいずれもが採用されうる。湿式の微細化手法としては、ビーズミルやボールミルの他、液流による微細化、あるいはレーザーや超音波を用いた微細化が採用されうる。乾式の微細化手法としては、ボールミル、アトライターその他、ロールミルや気流による微細化が採用されうる。より好ましくは、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、アルミナビーズ等の粒子を用いてジイモニウム色素を粉碎する方法が採用されうる。例えば、ジルコニア粒子を用いた粉碎方法として、ジイモニウム色素と溶媒（S4）とジルコニアビーズとが混合されてなる液状混合物を

作成し、この液状混合物を容器内で振とうした後、ジルコニアビーズを分離する方法が例示される。好ましい溶媒（S 4）として、粉砕対象であるジイモニウム塩を用いて上記方法で測定された吸光度（X）が0.5以下となるような溶媒（S 1）が挙げられる。他の好ましい溶媒（S 4）として、粉砕対象であるジイモニウム塩を用いて上記方法で測定された溶解度（Y）が0.01%未満となるような溶媒（S 3）が挙げられる。

[0056] 2. ジイモニウム塩（ジイモニウム色素）A 2

本発明に用いられるジイモニウム塩（A 2）は、後述される方法で測定される溶解度（Y）が0.01質量%未満である。

[0057] ジイモニウム色素（A 2）のジイモニウムカチオンとして、上記式（1）で示されるジイモニウムカチオンが例示される。

[0058] 好ましいジイモニウム色素は、上記式（1 S）で表されるように、上記式（1）で示されるジイモニウムカチオンと、上記ジイモニウムアニオンZ⁻とからなる。

[0059] 上記式（1）又は上記式（1 S）において、R¹からR⁸がアルキル基又は置換基を有するアルキル基である場合、そのアルキル基の炭素数は、R¹からR⁸のそれぞれについて、1以上22以下が好ましく、2以上12以下がより好ましい。

[0060] R¹～R⁸を構成するハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0061] 好ましいR¹～R⁸として、上記ジイモニウム色素（A 1）と同様の、炭素数が1から10の直鎖、分岐状及び脂環式アルキル基が挙げられる。

[0062] ジイモニウムアニオンは特に限定されない。好ましいジイモニウムアニオンとして、上記ジイモニウム色素（A 1）と同様のジイモニウムアニオンが挙げられる。

[0063] 好ましい本発明のジイモニウム塩（A 2）は、ジイモニウムカチオン1個に対して、2個のアニオンが結合する形態である。

[0064] ジイモニウム塩（A 2）として、トリス（トリフルオロメチルスルホニル

メチド酸-N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ(iso-ブチル)アミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウム及びヘキサフルオロアンチモン酸-N, N, N', N'-テトラキス[p-ジ(iso-ブチル)アミノフェニル]-p-フェニレンジイモニウムが挙げられる。これらの製造方法は、後述の合成例により説明される。これらは、粘着剤組成物中における耐久性が高いので、特に好ましい。

[0065] ジイモニウム色素(A2)は、分散しやすい形態とされるのが好ましい。好ましくは、ジイモニウム色素は、粉碎等により微細化されているのが好ましい。この微細化の方式としては、上記ジイモニウム色素(A1)と同様の湿式及び乾式のいずれもが採用されうる。このジイモニウム色素(A2)においても、上記ジイモニウム色素(A1)と同様、より好ましくは、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、アルミナビーズ等の粒子を用いてジイモニウム色素を粉碎する方法が採用されうる。例えば、ジルコニア粒子を用いた粉碎方法として、ジイモニウム色素(A2)と、このジイモニウム色素(A2)の溶解度(Y)が0.01質量%未満である溶媒(S3)と、ジルコニアビーズとを混合した液体を作製し、この液体を容器内で振とうした後、ジルコニアビーズを分離する方法が例示される。

[0066] 3. 溶剤(S1)及び吸光度(X)の測定

溶媒(S1)は、ジイモニウム塩の上澄み液の上記吸光度(X)を測定する際に用いられる。また溶媒(S1)は、近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれていてもよい。

[0067] 溶媒(S1)としては、測定されるジイモニウム塩の溶解度(Y)が0.01質量%未満となるものが好ましい。この溶解度(Y)の測定の詳細については、後述される。溶媒(S1)として、トルエン、酢酸エチル、キシレン、酢酸ブチル及びメチルシクロヘキサンが例示される。トルエン及び酢酸エチルが特に好ましい。

[0068] [上澄み液の吸光度(X)の測定]

この吸光度(X)の測定では、ジイモニウム塩を溶媒(S1)に対して0

． 0.1 質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を 30 分間超音波にかけた後、1 時間以上静置した。その後、この混合液の上澄み液を光路長 1 mm のセルに入れて測定がなされる。光路長 1 mm のセルは、石英製である。測定は、紫外可視分光光度計により行われる。この紫外可視分光光度計として、島津製作所製の UV-3100 が用いられる。測定範囲は、350 nm 以上 1500 nm 以下とされる。 λ_{max} は、測定された波長範囲において吸光度が最大となる波長を意味する。吸光度は、透過率を T (%) とするとき、下記式により求められる。

$$\text{吸光度} = -\log(T/100)$$

[0069] 混合方法及び上澄み液の採取方法は、以下の通りである。先ず、ジイモニウム塩を溶媒 (S1) に対して 0.1 質量%の割合で混合した混合液 50 ミリリットルが作製される。この混合に用いられる混合容器は、ねじ口瓶である。このねじ口瓶の外径は 40 mm であり、高さは 75 mm である。この混合容器において、上記 50 ミリリットルの混合液の液面 (液の最上面) の高さは、50 mm である。この混合液を超音波にかけ、更に 1 時間以上静置した後、液面 (液の最上面) から 5 mm までの部分の上澄み液が採取され、測定に用いられる。なお、好ましくは、1 時間以上静置された後の上記混合液において、混合容器の底面には、溶解していないジイモニウム塩が沈んでいる。この測定において、溶媒 (S1) の温度は、25℃とされる。超音波の付与には、ブランソン (BRANSON) 社製の卓上型超音波洗浄機 (商品名「ブラソニック 3510J-DTH」) が用いられた。この卓上型超音波洗浄機のタンクに水を張り、この水が張られたタンク内に上記混合容器を配置し、40000 Hz 以上 (42 kHz) の周波数でタンクを振動させて、上記混合容器中の混合液に超音波を付与した。

[0070] 本発明では、溶媒 (S1) に対する上記吸光度 (X) が 0.5 以下である場合、粘着剤樹脂 (B) 中におけるジイモニウム塩の耐久性が向上しうることを見いだした。ジイモニウム塩の耐久性の観点から、吸光度 (X) は、0.5 以下が好ましく、0.3 以下がより好ましく、0.25 以下がより好ま

しい。ジイモニウム塩の耐久性の観点から、より好ましくは、溶媒（S 1）がトルエン又は酢酸エチルのいずれかにおいて、吸光度（X）が0.5以下となるのが好ましく、0.3以下がより好ましく、0.25以下がより好ましく、0.15以下が更に好ましい。ジイモニウム塩の耐久性の観点から、更に好ましくは、溶媒（S 1）がトルエン及び酢酸エチルのいずれであっても、吸光度（X）が0.5以下となるのが好ましく、0.3以下がより好ましく、0.25以下がより好ましい。

[0071] 4. 溶媒（S 2）

溶媒（S 2）は、粘着剤組成物に含まれる。この溶媒（S 2）は、粘着剤組成物の粘度を調整するための希釈溶媒として用いられても良い。溶媒（S 2）により、粘着剤組成物の粘度が、基材等への塗布に適した粘度に調整される。この粘度により、粘着剤組成物層の厚みが調整される。

[0072] 溶媒（S 2）として、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0073] 本発明では、ジイモニウム塩の耐久性の観点から、溶媒（S 2）は、トルエン及び／又は酢酸エチルであるのが好ましいことが判明した。本発明では、ジイモニウム塩の耐久性の観点から、溶媒（S 2）がトルエン及び／又は酢酸エチルであり、且つ、溶媒（S 1）がトルエン及び／又は酢酸エチルであるのがより好ましいことが判明した。また、本発明では、溶媒（S 1）と溶媒（S 2）とが同じであることが好ましいことが判明した。

[0074] 5. 溶媒（S 3）及び溶解度（Y）の測定方法

好ましい粘着剤組成物は、溶媒（S 3）と、この溶媒（S 3）に対する溶解度（Y）が0.01質量%未満であるジイモニウム塩とを含む。この溶媒（S 3）は、溶解度（Y）の測定に用いられる。

[0075] 溶媒（S 3）は、用いられるジイモニウム塩によって種々選択される。溶媒（S 3）の例として、トルエン、酢酸エチル、キシレン、酢酸ブチル及

びメチルシクロヘキサンが例示される。トルエン及び／又は酢酸エチルが特に好ましい。

[0076] この溶媒（S 3）は、上記溶媒（S 2）と同様に、希釈溶媒として利用されてもよい。上記溶媒（S 2）として好ましい溶媒が、溶媒（S 3）としても好ましい。上記溶媒（S 1）として好ましい溶媒が、溶媒（S 3）としても好ましい。

[0077] [溶解度（Y）の測定方法]

ジモニウム塩の含有割合が0.01質量%、0.1質量%、1.0質量%、2.0質量%及び5.0質量%である5種類のサンプルを調整して、それぞれ超音波攪拌する。攪拌時間は30分以上とされ、溶媒の温度は25℃とされる。次に、各サンプルのそれぞれについて、残渣があるか否かを確認する。残渣は、ろ過後のろ紙上に残渣があるか否かを目視で観察することにより確認する。残渣の有無によって、溶解度（Y）が決定される。5.0質量%のサンプル（及び他のサンプル）に残渣が確認されなかった場合、「溶解度（Y）が5質量%以上である」と判断される。0.01質量%のサンプル（及び他のサンプル）に残渣が確認された場合、「溶解度（Y）が0.01質量%未満である」と判断される。0.1質量%のサンプルに残渣が確認され且つ0.01質量%のサンプルに残渣が確認されなかった場合、「溶解度（Y）が0.01質量%以上0.1質量%未満である」と判断される。

[0078] 6. 希釈溶媒

近赤外線吸収粘着剤組成物には、希釈溶媒が含まれていてもよい。この希釈溶媒は、上記溶媒〔溶媒（S 1）、（S 2）、（S 3）、（S 4）及び（S m）〕のいずれかであってもよい。この希釈溶媒は、上記溶媒（S 1）、（S 2）、（S 3）、（S 4）及び（S m）から選ばれる2種以上であってもよい。また、希釈溶媒は、上記溶媒〔溶媒（S 1）、（S 2）、（S 3）、（S 4）及び（S m）〕以外の溶媒であってもよい。希釈溶媒により、粘着剤組成物の粘度が、基材等への塗布に適した粘度に調整されうる。この粘度により、粘着剤組成物層の厚みが調整されうる。

[0079] 希釈溶媒として、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、ブチルセロソルブ、プロピレングリコール *n*-プロピルエーテル、プロピレングリコール *n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0080] ジイモニウム塩の耐久性の観点から、希釈溶媒は、トルエン及び／又は酢酸エチルであるのが好ましい。

[0081] なお、希釈溶媒は、用いられなくてもよい。例えば、後述する混合物（M 1）に含まれる溶媒のみによって、近赤外線吸収粘着剤組成物の粘度が適切に調整されてもよい。

[0082] 7. 近赤外線吸収混合物（以下、混合物（M 1）ともいう）

本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物の製造方法は、ジイモニウム塩と溶媒（S m）とが混合されて混合物（M 1）が作製される第一工程と、この混合物（M 1）が樹脂（B）（後述）に混合される第二工程とを含むのが好ましい。好ましい溶媒（S m）は、上記溶媒（S 1）又は上記溶媒（S 3）である。ジイモニウム塩の耐久性の観点から、この溶媒（S m）は、トルエン及び／又は酢酸エチルであるのが好ましいことが判明した。また、ジイモニウム塩の耐久性の観点から、この溶媒（S m）は、近赤外線吸収粘着剤組成物の希釈溶媒と同じであるのが好ましい。

[0083] 混合物（M 1）の製造方法として、ジイモニウム塩を粉砕するための粒子を用いた方法が例示される。この製造方法として、上記ジイモニウム色素（A 1）の微細化の方式として示されたものと同様の、湿式及び乾式の方法が採用されうる。例えば、ジルコニア粒子を用いた混合物（M 1）の製造方法として、ジイモニウム色素と溶媒（S 4）とジルコニアビーズとが混合されてなる液状混合物を作成し、この液状混合物を容器内で振とうした後、ジルコニアビーズを分離する方法が例示される。好ましい上記溶媒（S 4）として、粉砕対象であるジイモニウム塩を用いて上記方法で測定された吸光度（X）が0.5以下となるような溶媒（S 1）が挙げられる。他の好ましい上記溶媒（S 4）として、粉砕対象であるジイモニウム塩を用いて上記方法で

測定された溶解度（Y）が0.01%未満となるような溶媒（S3）が挙げられる。

[0084] 近赤外線吸収能の観点から、この混合物（M1）におけるジイモニウム塩の配合量は、3質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましく、5質量%以上が特に好ましい。取扱いの粘度の観点から、この混合物（M1）におけるジイモニウム塩の配合量は、95質量%以下が好ましい。なお、このジイモニウム塩の配合量は、混合物（M1）の質量に対する、この混合物（M1）に配合されたジイモニウム塩の質量の比率で表される。

[0085] いったん混合物（M1）が作製された後、この混合物（M1）を後述の樹脂（B）と混合することにより、近赤外線吸収粘着剤組成物中におけるジイモニウム塩の分散状態が改善される。この理由は、樹脂（B）が分散剤として寄与しているためであると考えられる。

[0086] なお、上記混合物（M1）には、種々の添加剤が加えられてもよいこの添加剤として、アニオン性、カチオン性又はノニオン性の界面活性剤や高分子系分散剤などが挙げられる。

[0087] 8. 樹脂（B）

本発明に係る樹脂（B）は、ガラス転移温度が0℃以下のものであれば特に限定されない。本発明に係る樹脂（B）は、粘着性を有している。この粘着性は、近赤外線吸収粘着剤組成物と被着体との直接的な接着を可能とする。接着剤を介在させることなく、近赤外線吸収粘着剤組成物と被着体とが接着されうる。本願において、この樹脂（B）を粘着剤樹脂ともいう。

[0088] 8-1. ガラス転移温度

被着体への粘着性を付与する観点から、粘着剤樹脂（B）のガラス転移温度は、0℃以下が好ましく、-10℃以下がより好ましく、-20℃以下がより好ましく、さらに好ましくは-30℃以下である。0℃よりも高い場合、粘着性が不足することがある。ガラス転移温度は示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimetry）や動的粘弾性測定により損失正接（ $\tan \delta$ ）の極大値温度を求めることでも得ら

れるが、本願にいうガラス転移温度は、下記の Fox の式により求められる計算ガラス転移温度を意味する。樹脂 (B) の重合に使用される単量体は、下記式で表される Fox の式を用いて計算された計算ガラス転移温度 T_g が所定の値を満足していれば特に限定されない。

$$1 / (T_g + 273) = \sum [W_i / (T_{gi} + 273)] \quad : \quad Fox \text{ の式}$$

T_g (°C) : 計算ガラス転移温度

W_i : 各単量体の重量分率

T_{gi} (°C) : 各単量体成分の単独重合体のガラス転移温度

[0089] 8-2. 酸価

粘着剤樹脂 (B) には、被着体との密着性向上および粘着力アップを目的として、アクリル酸等のカルボキシル基含有単量体が共重合されるのが一般的である。ただし、カルボキシル基等の官能基はジイモニウム色素を劣化させるため、粘着剤樹脂 (B) の酸価は 300 以下が好ましく、100 以下がより好ましく、80 以下が更に好ましい。ジイモニウム塩の耐久性の観点から、粘着剤樹脂 (B) の酸価は、0 以上が好ましく、5 以上がより好ましく、10 以上が更に好ましい。「酸価」とは、粘着剤樹脂 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 量を言う。酸価の測定方法の詳細は、後述される。

[0090] 例えば、後述される透明基材がガラスである場合、ガラス表面 (ガラスと近赤外線吸収粘着剤組成物層との界面) では、次の (反応 1) が起こっていると推測されている。ガラス中の Na^+ イオンは拡散によってガラス表面に出てくると考えられている。この Na^+ イオンは、近赤外線吸収粘着剤組成物中に存在する H_2O (又は粘着剤組成物の塗布前にガラス表面に付着していた H_2O) と反応し、 $NaOH$ が生成すると考えられる。



[0091] この $NaOH$ は、ジイモニウム塩を劣化させる。樹脂 (B) にカルボキシル基が存在する場合、このカルボキシル基が Na^+ をトラップする。このトラ

ップにより、NaOHの生成が抑制され、ジイモニウム塩の劣化が抑制されると考えられる。特に、耐湿熱性の評価では、H₂Oが多く存在するため、上記反応1が起こりやすい。よって、特に耐湿熱性の観点からは、上記酸価は大きいほうが好ましく、具体的には、前述のように、0以上が好ましく、5以上がより好ましく、10以上が更に好ましい。

[0092] 一方、樹脂(B)の酸価が過度に高い場合、樹脂(B)に対するジイモニウム塩の溶解度が増加し、会合体(X)が減少しやすい。よって、特に高温での耐久性を評価する耐熱性の観点からは、上記酸価は小さいほうが好ましく、具体的には、前述のように、300以下が好ましく、100以下がより好ましく、80以下が更に好ましい。

[0093] 後述するように、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物からなる近赤外線吸収層を有する光学フィルターでは、金属層を含む電磁波遮蔽層がこの近赤外線吸収層に積層されることがある。特に、この金属層がこの近赤外線吸収層に積層される場合には、ジイモニウム塩の劣化が抑えられ、色素、金属層及び粘着剤の変色が防止されうるという観点から、樹脂(B)の酸価は35以下が特に好ましい。ジイモニウム塩の分散状態が改善されるという観点から、この酸価は0以上が好ましい。

[0094] 8-3. 計算溶解性パラメータ

粘着剤樹脂(B)の計算溶解性パラメータが高い場合にはジイモニウム色素の耐久性が劣る場合があるため、溶解性パラメータは10.2以下であることが好ましい。計算溶解性パラメータは、「POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE」(1974年、Vol. 14、No. 2)の147ページから154ページ記載の方法によって計算される値である。以下にその方法を概説する。

[0095] 単独重合体の溶解性パラメータ(δ)は、該重合体を形成している構成単位の蒸発エネルギー(Δe_i)及びモル体積(Δv_i)に基づいて、下式の計算法により算出される。

$$\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

Δe_i : i 成分の原子または原子団の蒸発エネルギー

Δv_i : i 成分の原子または原子団のモル体積

[0096] 共重合体の溶解性パラメータは、その共重合体を構成する各構成単量体の蒸発エネルギーにモル分率を乗じて合算したもの ($\sum \Delta E_i$) を、各構成単量体のモル体積にモル分率を乗じて合算したもの ($\sum \Delta V_i$) で割り、 $1/2$ 乗をとることで算出される。

[0097] 8-4. 共重合体組成

粘着剤樹脂 (B) は、共重合体でもよい。粘着剤樹脂 (B) は、水酸基を含有する (メタ) アクリル酸エステルと他の化合物との共重合体であるのが好ましい。更には、ジイモニウム色素の耐久性の観点から、粘着剤樹脂 (B) は、脂環式、多環性脂環式、芳香環式または多環性芳香環式のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステルが 5 ~ 40 質量% 共重合された共重合体であるのが好ましい。ジイモニウム色素の耐久性が向上する理由は不明であるが、これら脂環式、多環性脂環式、芳香環式、多環性芳香環式のアルキル基部分とジイモニウム色素がスタッキング構造を採ることにより、耐熱性や耐湿熱性を向上させるものと考えられる。

[0098] 好ましくは、前記樹脂 (B) が、下記単量体 (p1) ~ (p3) を共重合してなる樹脂である。

(p1) 炭素数が 1 以上 12 以下であるアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル

(p2) 官能基含有モノマー

(p3) その他共重合可能な単量体

[0099] 単量体の好ましい比率は、(p1) の (メタ) アクリル酸エステルが 60 質量% 以上 99.9 質量% 以下であり、(p2) の官能基含有モノマーが 0.1 質量% 以上 20 質量% 以下であり、(p3) の他の共重合可能な単量体が 0 質量% 以上 30 質量% 以下である。より好ましくは、(p2) の官能基含有モノマーの比率は、0.1 質量% 以上 10 質量% 以下である。

[0100] ジイモニウム色素の耐久性の観点から、より好ましくは、上記単量体 (p

1) におけるアルキル基は、直鎖型、分岐型及び脂環式のアルキル基である。

[0101] 上記 (p 1) の (メタ) アクリル酸エステルの例として、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、*i*-オクチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、*n*-ノニル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、*n*-デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、*n*-ドデシル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

[0102] 上記 (p 2) の官能基含有モノマーとして、水酸基もしくはカルボキシル基含有モノマーが好ましく、水酸基もしくはカルボキシル基含有 (メタ) アクリルモノマーがより好ましい。ジイモニウム色素の耐久性の観点から、カルボキシル基含有 (メタ) アクリルモノマーが好ましい。カルボキシル基含有 (メタ) アクリルモノマーのカルボキシル基は架橋点となる。よって、カルボキシル基含有 (メタ) アクリルモノマーの配合量により、粘着性の調整が可能である。また、別の理由により、カルボキシル基含有 (メタ) アクリルモノマーのカルボキシル基は、耐久性の向上に寄与していると考えられる。この理由の詳細は、前述の通りである。

[0103] カルボキシル基含有 (メタ) アクリルモノマーとして、アクリル酸及びメタクリル酸が好適に用いられる。

[0104] 水酸基含有 (メタ) アクリルモノマーの例として、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。水酸基含有 (メタ) アクリルモノマーの水酸基は、架橋点となりうる。よって、水酸基含有 (メタ) アクリルモノマーは、粘着物性の調整に寄与する。上記 (p 2) が水酸基含有 (メタ) アクリルモノマーの場合、この水酸基含有 (メタ) アクリルモノマーの比率は、モノマー全量に対して、0.

1質量%以上10質量%以下が特に好ましい。

[0105] 上記（p 3）の、他の共重合可能な単量体として、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。他に、上記（p 3）の例として、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類； α -メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレンなどに代表されるスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどに代表されるビニルエーテル系単量体；フマル酸；フマル酸のモノアルキルエステル；フマル酸のジアルキルエステル；マレイン酸；マレイン酸のモノアルキルエステル；マレイン酸のジアルキルエステル；イタコン酸；イタコン酸のモノアルキルエステル；イタコン酸のジアルキルエステル；（メタ）アクリロニトリル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；ビニルケトン；ビニルピリジン；ビニルカルバゾールなどを挙げることができる。また、カルボキシル基、オキサゾリニル基、ピロリドニル基、フルオロアルキル基等の官能基を有する単量体も、本発明の目的を損なわない範囲で共重合してもよい。

[0106] より好ましい粘着剤樹脂（B）は、下記（m 1）～（m 4）を共重合してなる樹脂である。

（m 1）脂環式、多環性脂環式、芳香環式または多環性芳香環式のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル。

（m 2）アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル。ただし、このアルキル基は、直鎖型または分岐型であり、このアルキル基の炭素数は1以上10以下である。

(m3) 官能基含有モノマー

(m4) その他共重合可能な単量体。

[0107] 共重合体の樹脂 (B) において、単量体の好ましい比率は、(m1) の (メタ) アクリル酸エステルが5質量%以上40質量%以下であり、(m2) の (メタ) アクリル酸エステルが60質量%以上95質量%以下であり、(m3) の官能基含有モノマーが0.1質量%以上20質量%以下であり、(m4) のその他の単量体が0質量%以上20質量%以下である。

[0108] 上記 (m1) の (メタ) アクリル酸エステルの例としては、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0109] 上記 (m2) の (メタ) アクリル酸エステルの例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、i-オクチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

[0110] 上記 (m3) の官能基含有モノマーとしては、上記 (p2) の官能基含有モノマーとして例示されたものが挙げられる。

[0111] 上記 (m4) の単量体の例としては、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート類； α -メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレンなどに代表されるスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどに代表される

ビニルエーテル系単量体；フマル酸；フマル酸のモノアルキルエステル；フマル酸のジアルキルエステル；マレイン酸；マレイン酸のモノアルキルエステル；マレイン酸のジアルキルエステル；イタコン酸；イタコン酸のモノアルキルエステル；イタコン酸のジアルキルエステル；（メタ）アクリロニトリル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；ビニルケトン；ビニルピリジン；ビニルカルバゾールなどを挙げることができる。

[0112] 粘着剤樹脂（B）の重合に使用される開始剤として、過酸化物系、アゾ系等、市販のものが使用できる。過酸化物系の開始剤としては、パーブチルO、パーヘキシルO（いずれも日本油脂製）などのパーオキシエステル系；パーロイルL、パーロイルO（いずれも日本油脂製）などのパーオキシジカーボネート系；ナイパーBW、ナイパーBMT（いずれも日本油脂製）などのジアシルパーオキサイド系；パーヘキサ3M、パーヘキサMC（いずれも日本油脂製）などのパーオキシケタール系；パーブチルP、パークミルD（いずれも日本油脂製）などのジアルキルパーオキサイド系；パークミルP、パーメンタH（いずれも日本油脂製）などのハイドロパーオキサイド系等が挙げられる。アゾ系の開始剤としてはABN-E、ABN-R、ABN-V（いずれも日本ヒドラジン工業製）等が挙げられる。

[0113] 粘着剤樹脂（B）の重合の際には必要に応じて連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤は特に制約されず、ノルマルドデシルメルカプタン、ジチオグリコール、チオグリコール酸オクチル、メルカプトエタノール等のチオール化合物等が使用できる。

[0114] また、粘着剤樹脂（B）の重合は無溶剤で行ってもよいし、有機溶剤中で行ってもよい。有機溶剤中で重合する際には、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；その他の公知の有機溶剤が使用できる。使用する有機溶剤の種類は得られる樹脂の溶解性、重合温度を考慮して決められるが、乾燥時の残存溶剤の残りにくさの点からトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等の沸点が120℃以下の有機

溶剤が好ましい。また、ジイモニウム色素の耐久性の観点から、ジイモニウム色素の溶解度（Y）が5質量%未満の有機溶剤が好ましく、溶解度（Y）が0.01質量%未満の有機溶剤がより好ましい。

[0115] また、粘着剤樹脂（B）は単一の組成からなるものでもよいし、異なる組成のポリマーを複合化したポリマーアロイやポリマーブレンドであってもよい。

[0116] 分岐型の樹脂を得るためにはマクロモノマー、多官能モノマー、多官能開始剤、多官能連鎖移動剤が使用できる。マクロモノマーとしては、AA-6、AA-2、AS-6、AB-6、AK-5（いずれも東亜合成製）等が使用できる。多官能モノマーとしては、ライトエスエルEG、ライトエスエル1,4BG、ライトエステルNP、ライトエステルTMP（いずれも共栄社化学製）等が挙げられる。多官能開始剤としては、パーテトラA、BTTB-50（いずれも日本油脂製）、トリゴノックス17-40MB、パーカドックス12-XL25（いずれも火薬アクゾ製）等が挙げられる。多官能連鎖移動剤としてはペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）等が使用できる。

[0117] 9. 近赤外線吸収粘着剤組成物

本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物では、上記吸光度（X）又は上記溶解度（Y）が考慮されたジイモニウム色素が用いられているため、近赤外線吸収能の持続性に優れる。また、この近赤外線吸収粘着剤組成物は、可視領域の透明性に優れる。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、粘着性を有する樹脂を含有するので、被着体に対して容易に接着されうる。

[0118] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物には、他の近赤外線吸収色素が添加されてもよい。併用されうる他の近赤外線吸収色素としては、公知のシアニン系色素、ポリメチン系色素、スクアリリウム系色素、ポルフィリン系色素、金属ジチオール錯体系色素、フタロシアニン系色素、ジイモニウム系色素、

無機酸化物粒子等が挙げられる。

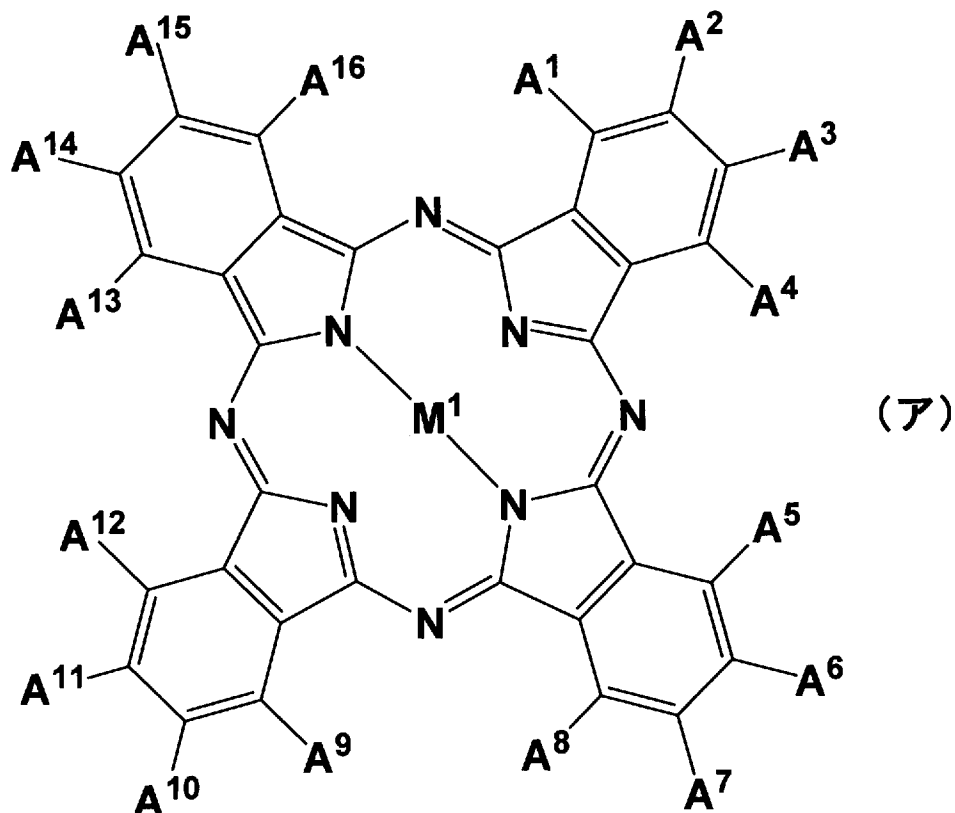
[0119] 好ましい他の色素（ジイモニウム色素以外の色素）は、上記ジイモニウム色素に対してクエンチャー効果を奏しうる色素である。クエンチャー効果とは、励起状態にある活性分子を脱励起させる効果である。本発明の場合、ジイモニウム色素分子、ジイモニウムアニオン又はジイモニウムカチオンを脱励起して安定化させる効果を有する他の色素が好ましい。クエンチャー効果の観点から、この他の色素として、フタロシアニン系色素が好ましく、中心金属がバナジウムであるフタロシアニン色素が特に好ましい。

[0120] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を薄型ディスプレイ用光学フィルターとして使用する場合には、上記のジイモニウム色素とともに最大吸収波長が800～950 nmのフタロシアニン系色素、最大吸収波長が800～950 nmのシアニン系色素または最大吸収波長が800～950 nmの金属ジチオール錯体系色素が併用されるのが好ましい。この併用により、800～1100 nmの近赤外線が効果的に吸収されうる。耐久性の良好な近赤外線吸収粘着剤組成物を得る観点から、フタロシアニン色素が併用されるのが特に好ましい。この併用により、遮蔽されるべき近赤外線の波長領域の全てがカットされる上に、ジイモニウム塩の耐久性が向上される。ジイモニウム塩の耐久性が考慮されて、その酸価が0以上35以下の樹脂（B）が近赤外線吸収粘着剤組成物に使用される場合、この併用されるフタロシアニン系色素としては、中心金属が銅であるフタロシアニン系化合物が特に好ましい。

[0121] 本発明で利用できるフタロシアニン系化合物としては、近赤外線吸収能に優れるものであれば特に制限されず、公知のフタロシアニン系化合物が利用できる。好ましいフタロシアニン系化合物として、下記式（ア）で表される化合物、または下記式（イ）で表される化合物が挙げられる。

[0122] [式（ア）で示されるフタロシアニン系化合物]

[化3]



[0123] 上記式 (ア) において、 A^1 から A^{16} は官能基を表す。上記式 (ア) において、 A^1 から A^{16} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ヒドロキシスルホニル基、カルボキシ基、チオール基、置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 個のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 個のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 個のアリール基、置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 個のアリールオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 個のアラルキル基、置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 個のアラルキルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 個のアルキルチオ基、置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 個のアリールチオ基、置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 個のアラルキルチオ基、置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 個のアルキルスルホニル基、置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 個のアリールスルホニル基、置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 個のアラルキ

ルスルホニル基、置換されていてもよい炭素原子数 1～20 個のアシル基、置換されていてもよい炭素原子数 2～20 個のアルコキシカルボニル基、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 個のアリールオキシカルボニル基、置換されていてもよい炭素原子数 2～20 個のアラルキルオキシカルボニル基、置換されていてもよい炭素原子数 2～20 個のアルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 6～20 個のアリールカルボニルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 8～20 個のアラルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数 2～20 個の複素環基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアミノスルホニル基または置換されていてもよいアミノカルボニル基を表す。A¹から A¹⁶の官能基は同種若しくは異種のいずれであってもよく、同種の場合においても同一若しくは異なってもよく、官能基同士が連結基を介して繋がっていても良い。M¹は 2 個の水素原子、2 価の金属原子、3 価の置換金属原子、4 価の置換金属原子またはオキシ金属を表す。なお、本明細書において、「アシル基」とは、日刊工業新聞社発行の第三版科学技術用語大辞典の 17 頁に記載される定義と同様であり、具体的には、有機酸からヒドロキシル基が除去された基であり、式：RCO—（R は、脂肪基、脂環基または芳香族基である）で表される基である。

[0124] （末端がアミノ基以外の官能基の場合）

上記式（ア）において、官能基 A¹から A¹⁶のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。置換されていてもよい炭素原子数 1～20 個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数 1～20 個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i s o-プロピ

ルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*i*so-ブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、等の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数6~20個のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数6~20個のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数7~20個のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ジフェニルメチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数7~20個のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、ジフェニルメチルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数1~20個のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*i*so-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*i*so-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基等の直鎖、分岐又は環状のアルキルチオ基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数6~20個のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数7~20個のアラルキルチオ基としては、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基、ジフェニルメチルチオ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数1~20個のアルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*i*so-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*i*so-ブチルスルホ

ニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*t*-ブチルスルホニル基、*n*-ペンチルスルホニル基、*n*-ヘキシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、*n*-ヘプチルスルホニル基、*n*-オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、等の直鎖、分岐又は環状のアルキルスルホニル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていても良い炭素原子数6～20個のアリールスルホニル基としては、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよいアラルキルスルホニル基としては、ベンジルスルホニル基、フェネチルスルホニル基、ジフェニルメチルスルホニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数1～20個のアシル基としてはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、*iso*-プロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、*iso*-ブチルカルボニル基、*sec*-ブチルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基、*n*-ペンチルカルボニル基、*n*-ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、*n*-ヘプチルカルボニル基、*n*-オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、フェニルカルボニル基等のアリールカルボニル基、ベンゾイル基等のアラルキルカルボニル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数2～20個のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、*iso*-プロピルオキシカルボニル基、*n*-ブチルオキシカルボニル基、*iso*-ブチルオキシカルボニル基、*sec*-ブチルオキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数7～20個のアリールオキシカルボニル

基としては、フェノキシカルボニル、ナフチルカルボニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数 8 ～ 20 個のアラルキルオキシカルボニル基としては、ベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、ジフェニルメチルオキシカルボニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数 2 ～ 20 個のアルキルカルボニルオキシ基としては、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、*iso*-プロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*iso*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、*n*-ヘキシルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、*n*-ヘプチルカルボニルオキシ基、3-ヘプチルカルボニルオキシ基、*n*-オクチルカルボニルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 個のアリールカルボニルオキシ基としては、ベンゾイルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数 8 ～ 20 個のアラルキルカルボニルオキシ基としては、ベンジルカルボニルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換されていてもよい炭素原子数 2 ～ 20 個の複素環基としては、ピロール基、イミダゾール基、ピペリジン基、モルホリン基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0125] また、上記式 (ア) において、官能基 A¹ から A¹⁶ のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アラルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アラルキルカルボニルオキシ基または複素環基が置換されている場合、これらの官能基 A¹ から A¹⁶ に存在する置換基として、例えば、ハロゲン原子、アシル

基、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルコキシスルホニル基、アルキルチオ基、カルバモイル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、複素環基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの置換基は複数個存在していてもよく、複数個存在する場合には同種若しくは異種のいずれであってもよく、同種の場合においても同一若しくは異なってもよい。また、置換基同士が連結基を介して繋がっていてもよい。

[0126] (末端がアミノ基である官能基の場合)

上記式 (ア) において、官能基 A^1 から A^{16} の置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアミノスルホニル基、置換されていてもよいアミノカルボニル基への置換基としては、水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；アセチル基、エチルカルボニル基、 n -プロピルカルボニル基、 iso -プロピルカルボニル基、 n -ブチルカルボニル基、 iso -ブチルカルボニル基、 sec -ブチルカルボニル基、 t -ブチルカルボニル基、 n -ペンチルカルボニル基、 n -ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、 n -ヘプチルカルボニル基、3-ヘプチルカルボニル基、 n -オクチルカルボニル基等の直鎖、分岐又は環状のアルキルカルボニル基；ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基等のアリールカルボニル基；ベンジルカルボニル基等のアラルキルカルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの置換基はさらに置換基で置換されていてもよい。これらの置換基は0個、1個または2個存在していてもよく、2個存在する場合にはお互いが同種若しくは異種のいずれであっても

よく、同種の場合においても同一若しくは異なっているいても良い。また、置換基が2個の場合、置換基同士が連結基を介して繋がっているいてもよい。

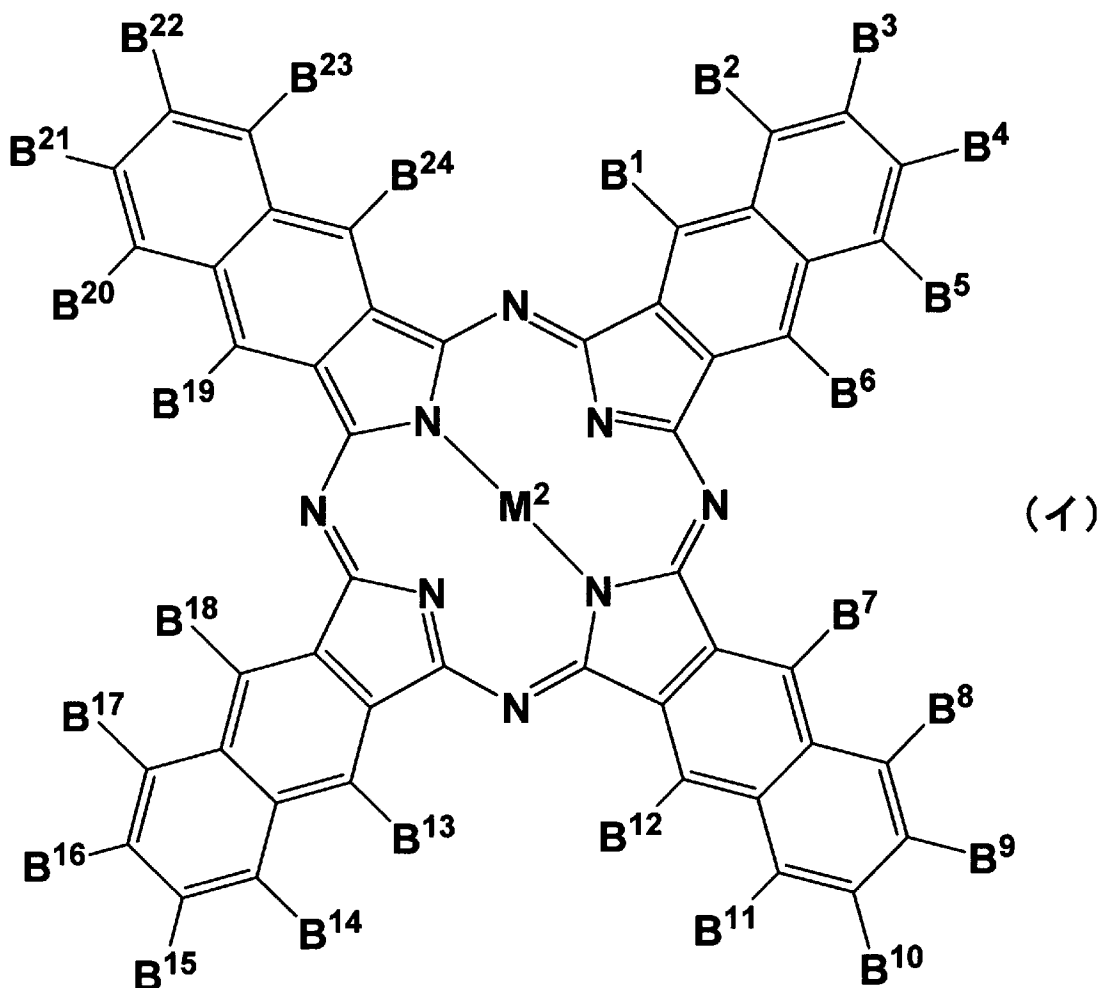
[0127] 上記置換されているいてもよいアミノ基、置換されているいてもよいアミノスルホニル基または置換されているいてもよいアミノカルボニル基への置換基であるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アラルキルカルボニル基などに更に存在してもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、アシル基、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルコキシスルホニル基、アルキルチオ基、カルバモイル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、複素環基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの置換基は複数個存在しているいてもよく、複数個存在する場合には同種若しくは異種のいずれであってもよく、同種の場合においても同一若しくは異なっているいても良い。また、置換基同士が連結基を介して繋がっているいてもよい。

[0128] また、金属M¹としての2価の金属の例としては、Cu (I I)、Co (I I)、Zn (I I)、Fe (I I)、Ni (I I)、Ru (I I)、Rh (I I)、Pd (I I)、Pt (I I)、Mn (I I)、Mg (I I)、Ti (I I)、Be (I I)、Ca (I I)、Ba (I I)、Cd (I I)、Hg (I I)、Pb (I I)、Sn (I I)などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。3価の置換金属原子の例としては、Al-F、Al-Cl、Al-Br、Al-I、Fe-Cl、Ga-F、Ga-Cl、Ga-I、Ga-Br、In-F、In-Cl、In-Br、In-I、Tl-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Al-C₆H₅、Al-C₆H₄(CH₃)、In-C₆H₅、In-C₆H₄(CH₃)、In-C₆H₅、Mn(OH)、Mn(OC₆H₅)、Mn[OSi(CH₃)₃]、Ru-Cl等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。4価の置換金属原子の例としては、

CrCl_2 、 SiF_2 、 SiCl_2 、 SiBr_2 、 SiI_2 、 ZrCl_2 、 GeF_2 、 GeCl_2 、 GeBr_2 、 GeI_2 、 SnF_2 、 SnCl_2 、 SnBr_2 、 TiF_2 、 TiCl_2 、 TiBr_2 、 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{R}_1)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}_1)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}_1)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}_1)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{R}_1)_2$ [R_1 は、アルキル基、フェニル基、ナフチル基またはそれらの誘導体を表す] $\text{Cr}(\text{OR}_2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{OR}_2)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OR}_2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OR}_2)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OR}_2)_2$ 、 $[\text{R}_2$ は、アルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基またはそれらの誘導体を表す]、 $\text{Sn}(\text{SR}_3)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{SR}_3)_2$ [R_3 は、アルキル基、フェニル基、ナフチル基またはそれらの誘導体を表す] などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。オキシ金属の例としては、 VO 、 MnO 、 TiO などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0129] [式 (イ) で示されるフタロシアニン系化合物]

[化4]



[0130] 上記式 (イ) において、 B^1 から B^{24} は官能基を表す。 B^1 から B^{24} のそれぞれは、上記式 (ア) において A^1 から A^{16} で示された官能基のいずれかである。 B^1 から B^{24} の官能基は同種若しくは異種のいずれであってもよく、同種の場合においても同一若しくは異なってもよく、官能基同士が連結基を介して繋がっていても良い。

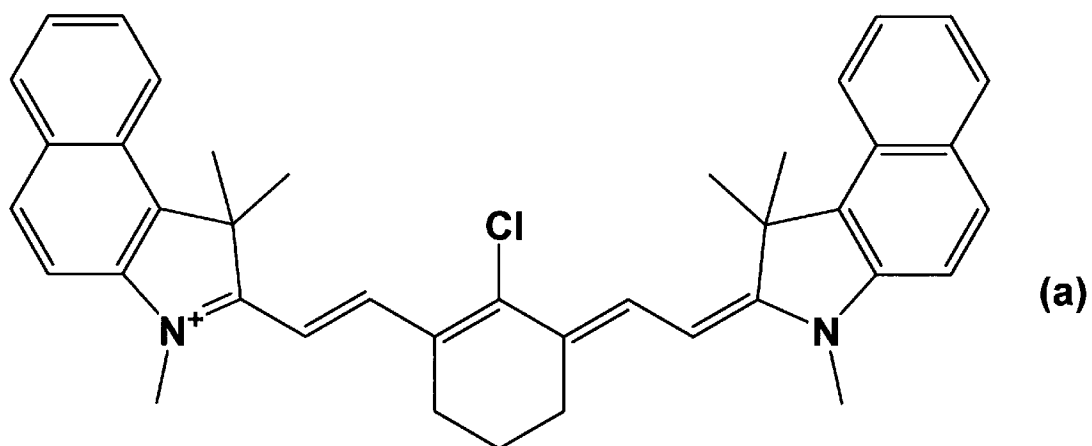
[0131] 上記式 (イ) において、 M^2 は 2 個の水素原子、2 価の金属原子、3 価の置換金属原子、4 価の置換金属原子またはオキシ金属を表す。 M^2 の例は、上記式 (ア) における M^1 の例と同じであるが、これらに限定されない。

[0132] 具体的なフタロシアニン系化合物として、商品名イーエクスカラー IR-10A、イーエクスカラー IR-12、イーエクスカラー IR-14、イーエクスカラー IR-906、イーエクスカラー IR-910、TX-EX-

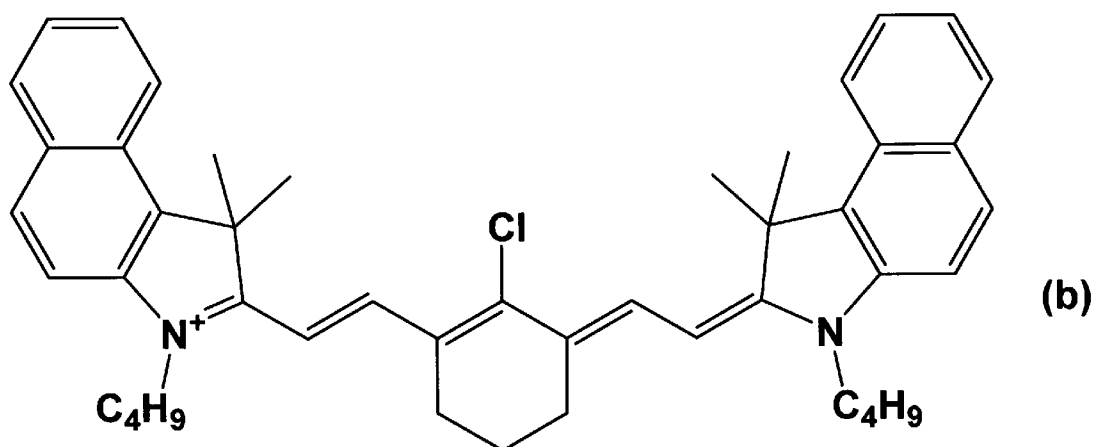
820及びTX-EX-915（いずれも日本触媒製）が挙げられる。

[0133] また、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物には近赤外線吸収色素としてシアニン系色素が併用されてもよい。シアニン系色素は近赤外線吸収能に優れたものであれば特に制限されないが、インドリウム系カチオンまたはベンゾチアゾリウム系カチオンと、対アニオンからなる塩が好ましく使用できる。インドリウム系カチオンまたはベンゾチアゾリウム系カチオンとしては、上記式（a）～（i）で示されるカチオンが好ましく使用できるが、これらに限定されるものではない。

[0134] [化5]

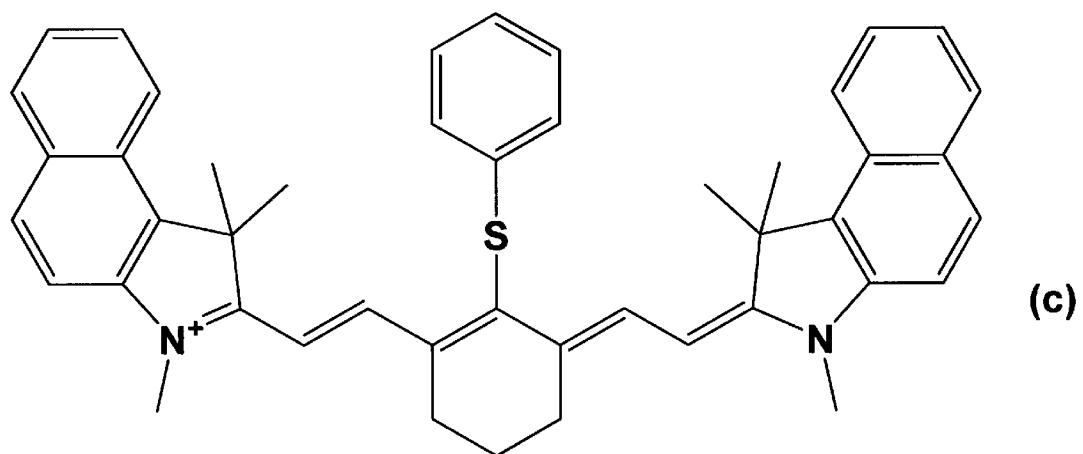


[0135] [化6]

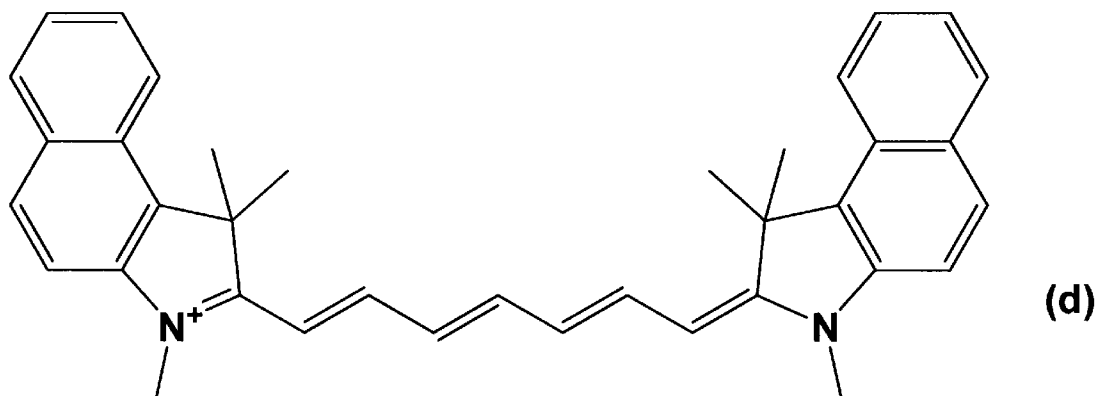


[0136]

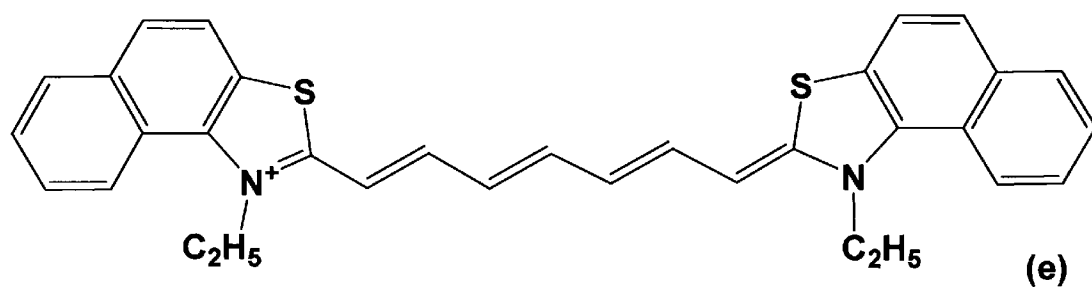
[化7]



[0137] [化8]

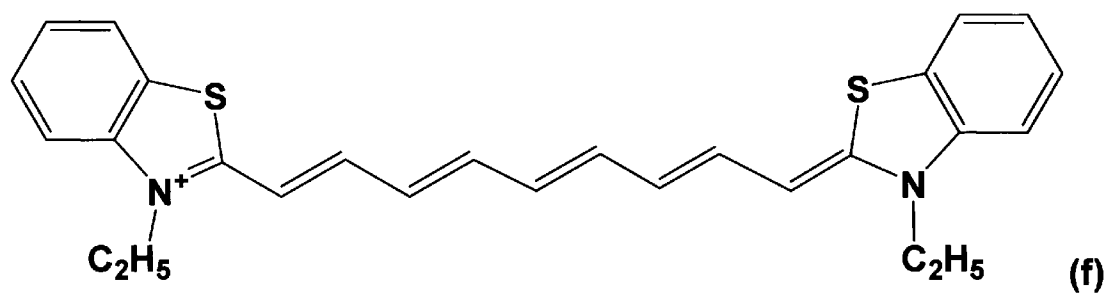


[0138] [化9]

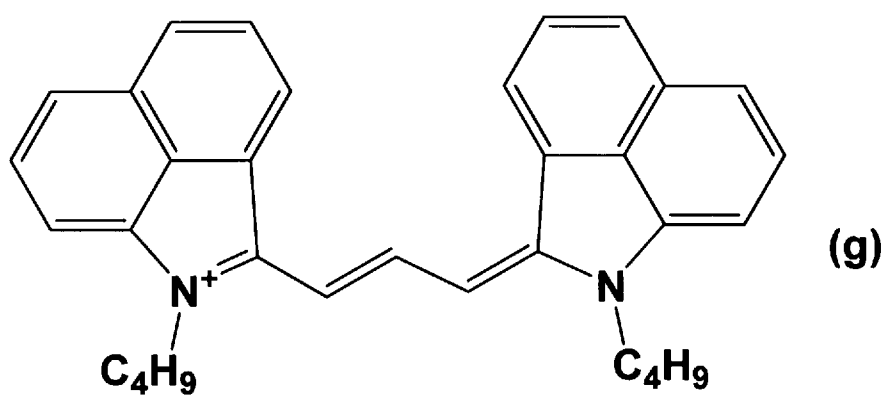


[0139]

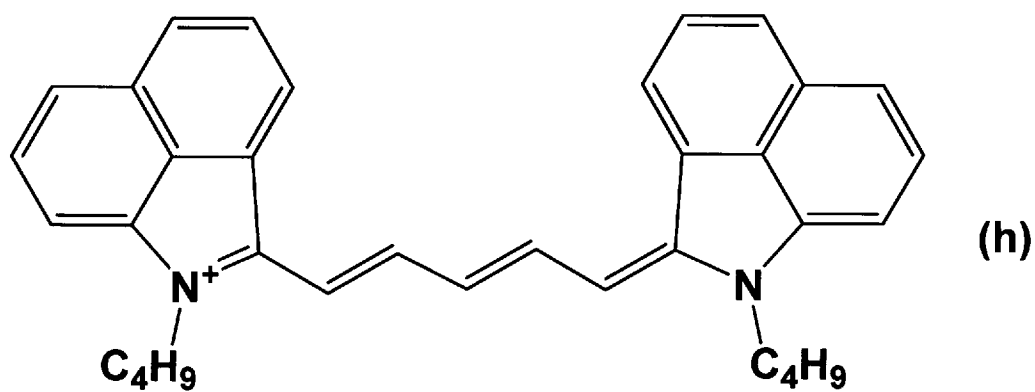
[化10]



[0140] [化11]

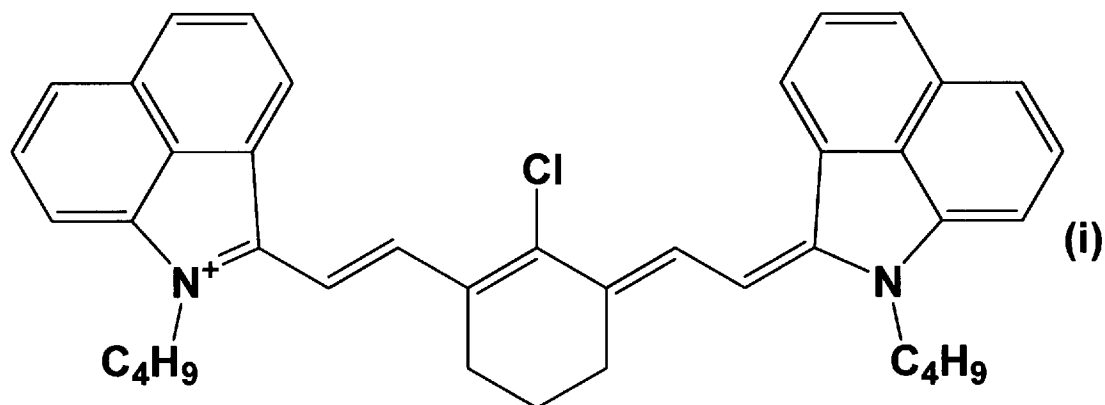


[0141] [化12]



[0142]

[化13]



[0143] インドリウム系カチオンまたはベンゾチアゾリウム系カチオンの対アニオンは、特に制限されず、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオン、硝酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、プロピル硫酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ベンゼンスルフィン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン、マロン酸イオン、オレイン酸イオン、ステアリン酸イオン、クエン酸イオン、一水素ニリン酸イオン、二水素一リン酸イオン、ペンタクロロスズ酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、チタン酸イオン、ジルコン酸イオン、硫酸イオン、バナジン酸イオン、ホウ酸イオンなどが使用できる。

[0144] より具体的には、上記一般式（a）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、アメリカンダイソース社製のADS812MI（対アニオンはヨウ化物イオン）；上記一般式（b）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製のS0712（対アニオンはヘキサフルオロリン酸イオン）；上記一般式（c）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製のS0726（対アニオンは塩化物イオン）

）；上記一般式（d）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、アメリカンダイソース社製のADS780MT（対アニオンはp-トルエンサルホン酸イオン）；上記一般式（e）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製のS0006（対アニオンは過塩素酸イオン）；上記一般式（f）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製のS0081（対アニオンは過塩素酸イオン）；上記一般式（g）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製のS0773（対アニオンはテトラフルオロホウ酸イオン）；上記一般式（h）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製の商品名S0772（対アニオンはテトラフルオロホウ酸イオン）；上記一般式（i）で表されるカチオンを含むシアニン系色素として、FEWケミカル社製の商品名S0734（対アニオンはテトラフルオロホウ酸イオン）等の市販されているものを用いることができる。シアニン系色素を使用することにより可視領域の透明性が高い近赤外線吸収粘着剤組成物が得られる。

[0145] 本発明のジイモニウム色素の配合量、または本発明のジイモニウム色素とその他の近赤外線吸収色素とを合計した配合量は、色素の種類と用途によって適宜選択することが出来る。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を10～30 μ mの薄膜として使用する場合、配合量は、近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれる全ての固形分の合計質量に対して、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.1～5質量%である。例えば、ジイモニウム色素とフタロシアニン系色素とを併用する場合、これらの色素を合計した配合量は、樹脂の固形分に対して、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.1～5質量%である。配合量が0.01質量%未満であると、十分な近赤外線吸収能が達成できなくなる可能性がある。逆に10質量%を超えると、添加に見合う効果が得られず経済的でない上、逆に可視領域での透明性が損なわれる可能性がある。

[0146] 後述するように、ジイモニウム塩の配合量が高く設定された近赤外線吸収

粘着剤組成物によれば、これを長期間保管しても、ジイモニウム塩の改善された分散状態及びこのジイモニウム塩の優れた近赤外線吸収能が安定に保持されうる。この観点から、近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれる全ての固形分の合計質量に対する、ジイモニウム塩の配合量は、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、1.5質量%以上がさらに好ましく、2.0質量%以上がさらに好ましく、2.9質量%以上がさらに好ましく、4.7質量%以上が特に好ましい。

[0147] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は可視領域の透明性、近赤外線吸収能の持続性、良好な粘着性を特徴とする。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物には、必要に応じて可視光を吸収する色素が添加されてもよい。可視光を吸収する色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ポルフィリン系、テトラアザポルフィリン系、金属ジチオール錯体系、スクアリリウム系、アズレニウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、オキサジン系、アジン系、チオピリリウム系、ビオローゲン系、アゾ系、アゾ金属錯体系、ビスアゾ系、アントラキノ系、ペリレン系、インダンスロン系、ニトロソ系、インジコ系、アゾメチン系、キサンテン系、オキサノール系、インドアニリン系、キノリン系、ジケトピロロピロール系等、従来公知の色素を広く使用することができる。

[0148] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物をPDP用の光学フィルターとして使用する場合は、不要なネオン発光を吸収するために最大吸収波長が550～650nmの可視吸収色素を併用するのが好ましい。ネオン発光を吸収する色素の種類は特に限定されないが、シアニン色素、テトラアザポルフィリン色素が使用できる。具体的にはアデカアークルズTY-102（旭電化工業社製）、アデカアークルズTY-14（旭電化工業社製）、アデカアークルズTY-15（旭電化工業社製）、TAP-2（山田化学工業製）、TAP-18（山田化学工業製）、TAP-45（山田化学工業製）、商品名NK-5451（林原生物化学研究所製）、NK-5532（林原生物化学研究所製）、NK-5450（林原生物化学研究所製）等が挙げられる。ネオン

発光を吸収するための色素の添加量は、色素の種類によって異なるが、最大吸収波長での透過率が20～80%程度になるように添加するのが好ましい。

[0149] また、近赤外線吸収粘着剤組成物からなる薄膜の色調を調整するために、調色用の可視光吸収色素を添加してもよい。調色用の色素の種類は特に限定されないが、1:2クロム錯体、1:2コバルト錯体、銅フタロシアニン、アントラキノン、ジケトピロロピロール等が使用できる。具体的には、オラゾールブルーGN（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オラゾールブルーBL（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オラゾールレッド2B（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オラゾールレッドG（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オラゾールブラックCN（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オラゾールイエロー2GLN（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オラゾールイエロー2RLN（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、マイクロリスDPPレッドB-K（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、等が挙げられる。

[0150] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、必要に応じて、その性能を失わない範囲で希釈溶剤や添加剤、硬化剤を1種または2種以上含んでもよい。

[0151] 前述したように、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、好ましくは、ジイモニウム塩と溶媒（S_m）とが混合されて混合物（M₁）が作製される第一工程と、この混合物（M₁）が樹脂（B）に混合される第二工程とを含む製造方法により製造される。この製造方法では、この第二工程において、この樹脂（B）と前述の溶媒（S₂）とを含む樹脂組成物（P）を準備し、この樹脂組成物（P）に、前述の混合物（M₁）が混合されてもよい。この場合、この混合物（M₁）と樹脂組成物（P）とを含む近赤外線吸収粘着剤組成物を、後述する透明基材に塗布することにより、塗膜としての近赤外線吸収材を得ることができる。

[0152] 樹脂組成物（P）に含まれる樹脂（B）が、近赤外線吸収粘着剤組成物に

含まれるジイモニウム塩の分散状態の改善及び耐久性の向上に寄与するという観点から、この樹脂組成物（P）における樹脂（B）の配合量は、30質量%以上が好ましく、45質量%以上がより好ましい。なお、この樹脂（B）の配合量は、樹脂組成物（P）の質量に対する、この樹脂組成物（P）の不揮発分の質量の比率で表される。

[0153] 上記製造方法では、樹脂（B）を多く含む樹脂組成物（P）を使用した場合、ジイモニウム塩の配合量が高い近赤外線吸収粘着剤組成物が得られうる。この場合、この近赤外線吸収粘着剤組成物を長期間保管しても、ジイモニウム塩の改善された分散状態及びこのジイモニウム塩の優れた近赤外線吸収能が安定に保持されることが判明した。しかも、ジイモニウム塩の配合量が高い近赤外線吸収粘着剤組成物の使用は、近赤外線吸収粘着剤組成物から形成される塗膜の薄膜化を達成しうる。

[0154] 近赤外線吸収粘着剤組成物における、ジイモニウム塩の改善された分散状態、及び、その優れた近赤外線吸収能が安定に保持されるという観点から、この樹脂組成物（P）における樹脂（B）の配合量は、前述した値よりもさらに高い値とされるのが好ましい。この観点から、この樹脂組成物（P）における樹脂（B）の配合量は、50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましく、65質量%以上が特に好ましい。なお、取扱いの粘度の観点から、この樹脂組成物（P）における樹脂（B）の配合量は80質量%以下が好ましい。

[0155] 近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれうる希釈溶剤は限定されず、上記溶剤（S2）又は上記溶剤（S4）として例示したものが好ましい。

[0156] 塗工時において、近赤外線吸収粘着剤組成物の粘度は、塗工機の種類によって適宜選択されるが、マイクログラビアコーター等のような小径グラビアキスリパス方式で塗工する場合は1～1000mPa・s、ダイコーター等押し出し方式で塗工する場合は100～10000mPa・sが一般的である。近赤外線吸収粘着剤組成物の固形分は塗料粘度に合わせて調整される。

- [0157] また、近赤外線吸収粘着剤組成物が含有しうる添加剤としては、フィルムやコーティング膜等を形成する樹脂組成物に使用される従来公知の添加剤が用いられうる。この添加剤として、分散剤、レベリング剤、消泡剤、粘性調整剤、つや消し剤、粘着付与剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収材、光安定化剤、消光剤、硬化剤、アンチブロッキング剤等が挙げられる。なお、硬化剤としてはイソシアネート化合物、チオール化合物、エポキシ化合物、アミン系化合物、イミン系化合物、オキサゾリン化合物、シランカップリング剤、UV硬化剤等を使用することができる。
- [0158] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、光学用、農業用、建築用または車両用の近赤外線吸収材料、感光紙などの画像記録材料、光ディスク用などの情報記録用材料、色素増感型太陽電池などの太陽電池、半導体レーザー光などを光源とする感光材料、眼精疲労防止材に使用されうる。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、特にフィルムやシート状での使用が好ましい。
- [0159] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれるジイモニウム塩の配合量は、近赤外線吸収能の観点から、0.4質量%以上が好ましい。近赤外線吸収粘着剤組成物を長期間保管しても、ジイモニウム塩の改善された分散状態及びこのジイモニウム塩の優れた近赤外線吸収能が安定に保持されうるという観点から、このジイモニウム塩の配合量は、0.5質量%以上が好ましい。後述する、高温保存におけるジイモニウム色素の劣化抑制の観点から、このジイモニウム塩の配合量は、1.0質量%以上がより好ましく、1.5質量%以上がさらに好ましく、1.9質量%以上が特に好ましい。経済的な観点から、このジイモニウム塩の配合量は、50質量%以下が好ましく、30質量%以下が好ましい。
- [0160] 本発明では、保存又は移送における近赤外線吸収粘着剤組成物の温度は限定されない。近赤外線吸収能の劣化抑制及びジイモニウム塩の変質抑制の観点から、この温度は、40℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、25℃以下が更に好ましい。ただし、ジイモニウム塩の配合量が高くされた場合、高い保存温度に起因するデメリットが効果的に抑制されることが判明

した。この観点からは、近赤外線吸収粘着剤組成物において、この近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれる全ての固形分の合計質量に対するジイモニウム塩の配合量が0.5質量%以上である場合、保存又は移送における最高温度 T_{max} は、40℃以上であるのが好ましく、45℃以上であるのがより好ましく、50℃以上であるのが更に好ましい。この場合例えば、夏季における保存又は移送において、冷蔵が不要とされうる。近赤外線吸収能の劣化を抑制する観点から、最高温度 T_{max} は、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。

[0161] ジイモニウム色素の高濃度化に起因する上記効果を更に高める観点から、上記配合量が0.5質量%以上である場合、保存又は移送における最低温度 T_{min} は、30℃以上であるのが好ましく、35℃以上であるのがより好ましく、40℃以上であるのが更に好ましく、45℃以上であるのが更に好ましく、50℃以上であるのが更に好ましい。

[0162] なお、上記最高温度 T_{max} とは、保存又は移送の全期間中における最高の温度を意味する。保存又は移送の全期間において、ジイモニウム色素含有組成物の温度が T_1 ℃から T_2 ℃（ $T_1 < T_2$ ）の範囲で変化した場合、上記最高温度 T_{max} は、上記温度 T_2 である。

[0163] 高温保存におけるジイモニウム色素の劣化抑制の観点から、上記配合比率 R_p は、前述した範囲とされるのが好ましい。

[0164] また、上記最低温度 T_{min} とは、保存又は移送の全期間中における最低の温度を意味する。保存又は移送の全期間において、ジイモニウム色素含有組成物の温度が T_1 ℃から T_2 ℃（ $T_1 < T_2$ ）の範囲で変化した場合、上記最低温度 T_{min} は、上記温度 T_1 である。

[0165] 10. 近赤外線吸収材

本発明に係る近赤外線吸収材は、前記近赤外線吸収粘着剤組成物を含む。本発明の近赤外線吸収材は、前記近赤外線吸収粘着剤組成物をフィルム状に成形したものであってもよいし、透明基材上に前記近赤外線吸収粘着剤組成物を含む塗膜を積層したものであってもよい。

- [0166] 透明基材としては、一般に光学材に使用し得るものであって、実質的に透明であれば特に制限はない。具体的な例としてはガラス；シクロポリオレフィン、非晶質ポリオレフィン等のオレフィン系ポリマー；ポリメチルメタクリレート等のメタクリル系ポリマー；酢酸ビニルやハロゲン化ビニル等のビニル系ポリマー；PET等のポリエステル；ポリカーボネート、ブチラール樹脂等のポリビニルアセタール；ポリアリールエーテル系樹脂；ラクトン環含有樹脂フィルム等が挙げられる。更に、該透明基材には、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の従来公知の方法による表面処理や、アンカーコート剤やプライマー等のコーティングが施されてもよい。また、上記透明基材を構成する基材樹脂には、公知の添加剤、耐熱老化防止剤、滑剤、帯電防止剤等の配合が可能である。上記透明基材は、公知の射出成形、Tダイ成形、カレンダー成形、圧縮成形等の方法や、有機溶剤に溶融させてキャストする方法などを用い、フィルムまたはシート状に成形される。かかる透明基材を構成する基材は、未延伸でも延伸されていてもよく、また他の基材と積層されていてもよい。
- [0167] コーティング法で近赤外線吸収フィルムを得る場合の透明基材としてはPETフィルムが好ましく、特に易接着処理をしたPETフィルムが好適である。具体的にはコスモシャインA4300（東洋紡績製）、ルミラーU34（東レ製）、メリネックス705（帝人デュポン製）等が挙げられる。また、TAC（トリアセチルセルロース）フィルム、反射防止フィルム、ぎらつき防止フィルム、衝撃吸収フィルム、電磁波シールドフィルム、紫外線吸収フィルムなどの機能性フィルムも透明基材として使用できる。これにより、簡便に薄型ディスプレイ用や光半導体素子用の光学フィルターを作製することができる。透明基材は、フィルムであることが好ましい。
- [0168] これらのうち、ガラス、PETフィルム、ラクトン環含有樹脂フィルム、易接着性PETフィルム、TACフィルム、反射防止フィルム及び電磁波シールドフィルムが透明基材として好ましく使用される。透明基材として、ガラス等の無機基材を使用する場合には、アルカリ成分が少ないものが近赤外

線吸収色素の耐久性の観点から好ましい。

- [0169] 本発明の近赤外線吸収材の厚みは、一般に0.1 μm から10mm程度とされるが、目的に応じて適宜決定される。また近赤外線吸収材に含まれる近赤外線吸収色素の含有量も目的に応じて、適宜決定される。
- [0170] 本発明の近赤外線吸収材を作製する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば次の方法が利用できる。例えば、(I)樹脂と本発明に係る近赤外線吸収粘着剤組成物とを混練し、加熱成形して樹脂板又はフィルムを作製する方法；(II)本発明に係る近赤外線吸収粘着剤組成物とモノマー又はオリゴマーを重合触媒の存在下にキャスト重合し、樹脂板又はフィルムを作製する方法；(III)本発明に係る近赤外線吸収粘着剤組成物を上記の透明基材上にコーティングする方法等である。
- [0171] (I)の作製方法としては、用いる樹脂によって加工温度、フィルム化（樹脂板化）条件等が多少異なるが、通常、本発明に係る近赤外線吸収粘着剤組成物を樹脂の粉体又はペレットに添加し、150～350℃に加熱、溶解させた後、成形して樹脂板を作製する方法、押し出し機によりフィルム化（樹脂板化）する方法等が挙げられる。
- [0172] (II)の作製方法としては、本発明に係る近赤外線吸収粘着剤組成物とモノマー又はオリゴマーとを重合触媒の存在下にキャスト重合し、それらの混合物を型内に注入し、反応させて硬化させるか、又は金型に流し込んで型内で硬い製品となるまで固化させて成形する方法が挙げられる。多くの樹脂がこの過程で成形可能である。その様な樹脂の具体例としてアクリル樹脂、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）樹脂、エポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコン樹脂、等が挙げられる。その中でも、硬度、耐熱性、耐薬品性に優れたアクリルシートが得られるメタクリル酸メチルの塊状重合によるキャスト法が好ましい。
- [0173] 重合触媒としては公知のラジカル熱重合開始剤が利用でき、例えばベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパ

一オキシカーボネート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。その使用量は混合物の総量に対して、一般的に0.01～5質量%である。熱重合における加熱温度は、一般的に40～200℃であり、重合時間は一般的に30分～8時間程度である。また熱重合以外に、光重合開始剤や増感剤を添加して光重合する方法も利用できる。

[0174] (III)の方法としては、本発明の近赤外吸収材料を透明基材上にコーティングする方法、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を微粒子に固定化し、該微粒子を分散させた塗料を透明基材上にコーティングする方法等がある。

[0175] 基材に近赤外線吸収粘着剤組成物を塗布する際には公知の塗工機が使用できる。例えばコンマコーター等のナイフコーター、スロットダイコーター、リップコーター等のファウンテンコーター、マイクログラビアコーター等のキスコーター、グラビアコーター、リバーロールコーター等のロールコーター、フローコーター、スプレーコーター、バーコーターが挙げられる。塗布前にコロナ放電処理、プラズマ処理等の公知の方法で基材の表面処理を行ってもよい。乾燥・硬化方法としては、熱風、遠赤外線、UV硬化等公知の方法が使用できる。乾燥・硬化後は公知の保護フィルムとともに巻き取ってもよい。

[0176] 乾燥方法は特に限定されないが、熱風乾燥や遠赤外線乾燥を用いることができる。乾燥温度は乾燥ラインの長さ、ライン速度、塗布量、残存溶剤量、基材の種類等を考慮して決めればよい。基材がPETフィルムであれば、一般的な乾燥温度は50～150℃である。1ラインに複数の乾燥機がある場合は、それぞれの乾燥機を異なる温度、風速に設定してもよい。塗工外観の良好な塗膜を得るためには、入り口側の乾燥条件をマイルドにするのが好ましい。

[0177] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、可視領域の透明性及び近赤外線の吸収能が高い優れた光学フィルターの構成材料となりうる。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、従来の近赤外線吸収材料と比べて耐久性、特に耐熱性及び耐光性が高いため、長期間の保管や使用でも外観と近赤外線吸収能が

維持される。さらに、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、シートやフィルム状にするのが容易なため、薄型ディスプレイ用や光半導体素子用に有効である。そのほかに、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、赤外線をカットする必要があるフィルターやフィルム、例えば農業用フィルム、断熱フィルム、サングラス、光記録材料等にも使用することができる。

[0178] 11. 光学フィルター

近赤外線吸収材の好適な用途として、光学フィルターが挙げられる。この光学フィルターは、前記近赤外線吸収材を用いてなる。この光学フィルターは、光半導体素子用光学フィルターまたは薄型ディスプレイ用光学フィルターとして好適である。このような光学フィルターは、可視領域の全光線透過率が40%以上、好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上であり、波長800～1100nmの近赤外線の透過率が30%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは5%以下である。

[0179] 本発明の光学フィルターには、上記の近赤外線吸収粘着剤組成物からなる近赤外線吸収層のほかに、電磁波遮蔽層、反射防止層、ぎらつき防止（アンチグレア）層、傷付き防止層、色調整層、ガラス等の支持体などが設けられていてもよい。

[0180] 光学フィルターの各層の構成は任意に選択すればよい。例えば、好ましくは反射防止層とぎらつき防止層のうち少なくともどちらか一層と、近赤外線吸収層の少なくとも2層を組み合わせた光学フィルターが好適であり、より好ましくは更に電磁波遮蔽層を組み合わせた少なくとも3層を有する光学フィルターである。

[0181] 反射防止層、またはぎらつき防止層が人側の最表層とされるのが好ましい。近赤外線吸収層と電磁波遮蔽層相互間の積層順序は任意である。また、3層の間には傷付き防止層、色調整層、衝撃吸収層、支持体、透明基材等の他の層が挿入されていてもよい。

[0182] 各層を張り合わせる際にはコロナ処理、プラズマ処理等の物理的な処理をしてもよいし、ポリエチレンイミン、オキサゾリン系ポリマー、ポリエステ

ル、セルロース等の公知の高極性ポリマーをアンカーコート剤として使用してもよい。

[0183] 薄型ディスプレイ用光学フィルターには、画面を見やすくするために、反射防止層またはぎらつき防止層を人側の最表層に設けることが好ましい。

[0184] 反射防止層は、表面の反射を抑えて、表面への蛍光灯などの外光の写り込みを防止するためのものである。反射防止層は、金属酸化物、フッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、硫化物等の無機物の薄膜からなる場合と、アクリル樹脂、フッ素樹脂などの屈折率の異なる樹脂を単層あるいは多層に積層させたものからなる場合とがあり、前者の場合の製造方法として、蒸着やスパッタリング法を用いて単層あるいは多層の形態で、透明基材上に反射防止コーティングを形成させる方法がある。また、後者の場合の製造方法として、透明フィルム上に、コンマコーター等のナイフコーター、スロットコーター、リップコーター等のファウンテンコーター、グラビアコーター、フローコーター、スプレーコーター、バーコーターを用いて透明基材の表面に反射防止コーティングを塗布する方法がある。

[0185] ぎらつき防止層は、シリカ、メラミン樹脂、アクリル樹脂等の微粉体をインキ化し、従来公知の塗布法で、本発明のフィルターのいずれかの層上に塗布し、熱或いは光硬化させることにより形成される。また、アンチグレア処理したフィルムを該フィルター上に貼りつけてもよい。

[0186] また、傷付き防止層は、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、多官能アクリレート等のアクリレートと光重合開始剤を有機溶剤に溶解或いは分散させた塗布液を従来公知の塗布法で、本発明のフィルターのいずれかの層上に、塗布し、乾燥させ、光硬化させることにより形成される。

[0187] 反射防止層またはぎらつき防止層と近赤外線吸収層とを有する光学フィルターは、反射防止フィルムまたはぎらつき防止フィルムの裏面に本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物又は近赤外線吸収材からなる層を積層させることで得られる。積層させる方法としては、フィルム状にした本発明に係る近赤外線吸収層と反射防止フィルムまたはぎらつき防止フィルムとを直接張り合わ

せてもよいし、溶液化した本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を反射防止フィルムまたはぎらつき防止フィルムの裏面に直接塗布してもよい。反射防止フィルムまたはぎらつき防止フィルムの裏面に近赤外線吸収層を設ける場合には、紫外線による色素の劣化を抑えるために、透明基材として紫外線吸収フィルムを使用するのが好ましい。本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は粘着性を有している。よって、近赤外線吸収層と、他の層とが接着される場合、粘着剤や接着剤が不要とされうる。近赤外線吸収層は、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を含む層である。

[0188] プラズマディスプレイ用光学フィルターには、パネルから発生する電磁波を除去するために、電磁波遮蔽層を設けることが好ましい。

[0189] 電磁波遮蔽層はエッチング、印刷等の手法で金属のメッシュをフィルム上にパターンニングしたものを樹脂で平滑化したフィルムや、繊維メッシュの上に金属を蒸着させたものを樹脂中に抱埋したフィルムが使用される。これらフィルムは、電磁波遮蔽フィルム又は電磁波シールドフィルムと称されている。

[0190] 近赤外線吸収層と電磁波遮蔽層の2層を有する光学フィルターは電磁波防止材料と近赤外線吸収粘着剤組成物とを複合化することで得られる。複合化させる方法としては、フィルム状にした本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物と電磁波遮蔽フィルムを張り合わせてもよいし、溶液化した本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を電磁波遮蔽フィルムに直接塗布してもよい。また、フィルム上の金属のメッシュを平滑化する際に本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を使用することもできる。また、金属を蒸着した繊維を抱埋する際に、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を使用することもできる。

[0191] 近赤外線吸収層、反射またはぎらつき防止層および電磁波遮蔽層の3層を有する光学フィルターとしては、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物からなる近赤外線吸収フィルム、反射またはぎらつき防止フィルム、電磁波遮蔽フィルムの3枚を張り合わせたものが使用できる。好ましくは、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物からなる近赤外線吸収フィルムが、反射またはぎらつ

き防止フィルムと、電磁波遮蔽フィルムとで挟まれた構造を有する光学フィルターが好ましい。この光学フィルターは、近赤外線吸収フィルムの粘着性を利用して積層されているため、従来フィルム同士の張り合わせのためだけに設けられていた粘着層を省略して製造されうる。必要に応じてガラス等の支持体や色調整フィルム等の機能性フィルムを張り合わせてもよい。

[0192] 特に、近赤外線吸収層を電磁波遮蔽層に積層させた光学フィルターは、近赤外線吸収粘着剤組成物が電磁波を遮蔽しうる電磁波遮蔽材に積層されてなるものである。この光学フィルターでは、電磁波遮蔽層は、電磁波遮蔽性及び画像の透過性を有するように形成されたものであればよく、この電磁波遮蔽層の構成、組成等は特に制限されない。この電磁波遮蔽層を構成しうる電磁波遮蔽材としては、金、銅、アルミニウム等の金属の蒸着、メッキ等により形成される薄膜状の金属層及び導電性物質を含む透明な導電薄膜が例示される。電磁波遮蔽層が金属層を有する場合には、電磁波遮蔽性及び画像の透過性の観点から、この金属層としては、メッシュ状に形成されたもの（以下、金属メッシュ層）がより好ましい。

[0193] 電磁波遮蔽層を構成しうる電磁波遮蔽材には、前述の透明基材としての電磁波遮蔽フィルムも含まれる。この電磁波遮蔽フィルムとして、エッチング、印刷等の手法で金属のメッシュをフィルム上にパターニングしたものが使用される場合、エッチング、印刷等の手法でフィルム上にパターニングされた金属のメッシュが、前述の金属メッシュ層を構成する。

[0194] この近赤外線吸収層を電磁波遮蔽層に積層させた光学フィルターにおいて、電磁波遮蔽層が金属メッシュ層を有する場合には、この金属メッシュ層は近赤外線吸収層と当接される。このような光学フィルターでは、近赤外線吸収層に金属のメッシュが直接貼り合わされて、メッシュからなる金属メッシュ層が近赤外線吸収層上に形成されてもよい。近赤外線吸収層を銅などの金属でメッキした後これをエッチングすることにより、エッチングされたメッキ層からなる金属メッシュ層が近赤外線吸収層上に形成されてもよい。近赤外線吸収層にパラジウムなどの触媒を有するペースト状のインクでメッシュ

パターンを印刷した後この金属でメッキすることにより、メッシュ状に形成されたメッキ層からなる金属メッシュ層が近赤外線吸収層上に形成されてもよい。さらに金属メッシュ層がその表側に形成された電磁波遮蔽フィルムを用いて、この金属メッシュ層を近赤外線吸収層に直接貼り合わせるにより、この近赤外線吸収層上に金属メッシュ層が積層された光学フィルターが構成されてもよい。なお、電磁波遮蔽性の観点から、金属メッシュ層の厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。視野角の狭小化及び視認性の低下が防止されうるという観点から、金属メッシュ層の厚みは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0195] 前述の光学フィルターのように金属メッシュ層が近赤外線吸収層に直接積層される場合、その酸価が0以上35以下である樹脂(B)を含む近赤外線吸収粘着剤組成物が使用されるのが好ましい。この場合、ジイモニウム塩の良好な分散状態が維持されるとともに、このジイモニウム塩の劣化が抑えられ、色素、金属層及び粘着剤の変色が防止されうるので、近赤外線吸収能の持続性が高い光学フィルターが得られうる。

[0196] 光学フィルターの製造工程やフィルム構成をさらに簡略化するためには、複数の機能を有する複合化フィルムを使用するのが良い。好ましい光学フィルターは、1枚のフィルムに電磁波遮蔽層と反射またはぎらつき防止層とを含む複合化フィルムに、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物からなる近赤外線吸収粘着層を張り合わせた光学フィルターである。

[0197] 本発明の薄型ディスプレイ用光学フィルターは表示装置から離して設置してもよいし、表示装置に直接貼り付けてもよい。表示装置から離して設置する場合は支持体としてガラスを使用するのが好ましい。表示装置に直接張り合わせる場合にはガラスを使用しない光学フィルターが好ましい。

[0198] 12. 薄型ディスプレイ

本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物を積層した光学フィルターを薄型ディスプレイに搭載すると、長期間にわたり良好な画質が維持される。薄型ディスプレイに係る本発明は、本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物、本発明の近赤外線吸収材、または本発明の光学フィルターを用いてなる、薄型ディスプ

レーである。表示体に直接、光学フィルターを張り合わせた薄型ディスプレイはより鮮明な画質が得られる。光学フィルターを直接張り合わせる場合は表示体のガラスが強化ガラスを使用するか、衝撃吸収層を設けた光学フィルターを使用するのが好ましい。

[0199] 上記光学フィルターを表示装置に貼り付ける際の粘着剤としては、スチレンブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリイソブチレンゴム、天然ゴム、ネオプレンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム等のゴム類やポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のポリアクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし、さらに粘着付与剤としてピッコライト、ポリベール、ロジンエステル等を添加したものをを用いてもよい。また、特開2004-263084号公報で示されているように衝撃吸収能を有する粘着剤を使用することができるが、これに限定されるものではない。粘着剤を用いることなく、近赤外線吸収層の粘着性を利用して、本発明の光学フィルターが表示装置に貼り付けられても良い。

[0200] この粘着層の厚みは、通常5～2000 μ m、好ましくは10～1000 μ mである。粘着剤層の表面に剥離フィルムを設け、この剥離フィルムにより、光学フィルターを薄型ディスプレイの表面に張り付けるまでの間、粘着剤層を保護し、粘着剤層にゴミ等が付着しないようにするのもよい。この場合、フィルターの縁部部の粘着剤層と剥離フィルムとの間に、粘着剤層を設けない部分を形成したり非粘着性のフィルムを挟む等して非粘着部分を形成し、この非粘着部分を剥離開始部とすれば、貼着時の作業が行いやすい。

[0201] 衝撃吸収層は表示装置を外部からの衝撃から保護するためのものである。支持体を使用しない光学フィルターで使用するのが好ましい。衝撃吸収材としては特開2004-246365号公報、特開2004-264416号公報に示されているような、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ウレタン系、シリコン系樹脂等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

実施例

[0202] 以下において、実施例により本発明が具体的に説明される。これらの実施例は何ら本発明を制限するものではない。なお以下の成分比率において、特に説明されない限り、「%」は質量%を意味し、「部」は質量部を意味するものとする。評価方法は以下の通りである。

[0203] (1) 耐熱試験

試験体を 80℃の恒温恒湿器中に 1000 時間静置し、試験前後での 350～1500 nm の透過スペクトルを測定した。透過スペクトルの測定には UV-3700 (島津製作所製) を使用した。得られた試験前後の透過スペクトルから、 λ_{max} における色素残存率 (%) を評価した。また、得られた試験前後の透過スペクトルから色差を計算し、 b^* の変化 (Δb^*) を評価した。なお、 λ_{max} は、試験前の測定結果に基づいて決定された。この評価結果が下記の表に示される。また、試験前後の透過スペクトルに基づき、 ΔT が算出された。この ΔT は、耐熱試験後の透過率 (%) から耐熱試験前の透過率 (%) を引いた値 (%) である。この ΔT は、波長 1000 nm における透過率の変化である。この ΔT が下記の表に示される。

[0204] (2) 耐湿熱性の評価

試験体を 60℃で且つ 90%RH の恒温恒湿器中に 1000 時間静置し、試験前後での 350～1500 nm の透過スペクトルを測定した。透過スペクトルの測定には UV-3700 (島津製作所製) を使用した。得られた試験前後の透過スペクトルから、 λ_{max} における色素残存率 (%) を評価した。また、得られた試験前後の透過スペクトルから色差を計算し、 b^* の変化を評価した。なお、 λ_{max} は、試験前の測定結果に基づいて決定された。この評価結果が下記の表に示される。また、試験前後の透過スペクトルに基づき、 ΔT が算出された。この ΔT は、耐湿熱試験後の透過率 (%) から耐湿熱試験前の透過率 (%) を引いた値 (%) である。この ΔT は、波長 1000 nm における透過率の変化である。この ΔT が下記の表に示される。

[0205] (3) 耐光性の評価

スガ試験機社製の「S X 2-75 スーパーキセノンウェザーメーター」にて、63℃で且つ50%RHの環境下、試験片に、300~400nmにおける照射強度が60W/m²である光を100時間照射した。この試験前後のそれぞれにおいて、350~1500nmの光の透過スペクトルを測定した。透過スペクトルの測定にはUV-3700（島津製作所製）を使用した。得られた試験前後の透過スペクトルから、 λ_{max} における色素残存率（%）を評価した。また、得られた試験前後の透過スペクトルから色差を計算し、 b^* の変化を評価した。なお、 λ_{max} は、試験前の測定結果に基づいて決定された。この評価結果が下記の表に示される。また、試験前後の透過スペクトルに基づき、 ΔT が算出された。この ΔT は、耐光性試験後の透過率（%）から耐光性試験前の透過率（%）を引いた値（%）である。この ΔT は、波長1000nmにおける透過率の変化である。この ΔT が下記の表に示される。

[0206] 上述したように、耐熱性、耐湿熱性及び耐光性の評価においては、色素残存率（%）が測定された。試験後の λ_{max} での吸光度が A_x （%）とされ、試験前の λ_{max} での吸光度が B_x （%）とされるとき、色素残存率 P_x （%）は下記の式で計算される。

$$P_x = (A_x / B_x) \times 100$$

[0207] (4) ジイモニウム塩の上記吸光度（X）

前述した方法により測定された。

[0208] (5) ジイモニウム塩の上記溶解度（Y）

5種類のサンプルを用いた前述の測定方法により測定された。

[0209] (6) 酸価の測定

樹脂0.5gを精秤し、トルエン50gを加えて均一に溶解させた。指示薬としてフェノールフタレイン／アルコール溶液を2~3滴加え、0.1N水酸化カリウム／アルコール溶液で滴定し、液の赤みが約30秒で消えなくなったときを終点とした。このときの滴定量と樹脂の固形分から酸価を求め

た。酸価は、樹脂固形分 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウムの m g で表される。

[0210] 合成例 1 :

[ジイモニウム化合物 a 1 の合成及び近赤外線吸収混合物 1 の作製]

ジメチルホルムアミド (DMF) 36 部中に、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジ (i s o - ブチル) アミノフェニル) - p - フェニレンジアミン 6 部を加え、60 °C に加熱溶解した。その後、トリス (トリフルオロメチルスルホニル) メタン 58.4 % 水溶液 10.1 部を加えた。次に、DMF 35 部に溶解した硝酸銀 2.32 部を加え、30 分間加熱攪拌した。不溶解分を濾別した後、反応液に水を加え、析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、水洗及び乾燥して、8.4 部のトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド酸 - N, N, N', N' - テトラキス (p - ジ (i s o - ブチル) アミノフェニル) - p - フェニレンジイモニウム (以下、化合物 a 1 ともいう) を得た。この化合物 a 1 は、上記式 (2) における、R¹ ~ R⁸ が全て i s o - ブチル基であり且つ上記式 (2) における Z⁻ が [(C F₃ S O₂)₃ C⁻] であるジイモニウム塩である。この化合物 a 1 の上記吸光度 (X) は、溶媒がトルエンの場合が 0.138 (λ_{max} は 1096 nm) であり、溶媒が酢酸エチルの場合が 0.239 (λ_{max} は 1081 nm) であった。この化合物 a 1 の上記溶解度 (Y) を測定したところ、溶媒がトルエンの場合が 0.01 質量% 未満であり、溶媒が酢酸エチルの場合が 0.01 質量% 未満であった。

[0211] 0.5 部の上記化合物 a 1、9.5 部の酢酸エチル及び 25 部のジルコニアビーズを 70 ml のマヨネーズ瓶に入れ、ペイントシェーカーで 4 時間振とうした後、ジルコニアビーズを濾別して、化合物 a 1 を含む近赤外線吸収混合物 1 を得た。なお、ジルコニアビーズはニッカトー社製であり、その粒子径は 300 μm であった。

[0212] 合成例 2 :

[近赤外線吸収混合物 2 の作製]

9. 5部の酢酸エチルに代えて9. 5部のトルエンが用いられた他は合成例1と同様にして、近赤外線吸収混合物2を得た。

[0213] 合成例3：

[ジイモニウム化合物b1の合成及び近赤外線吸収混合物3の作製]

DMF 30部中に、N, N, N', N' -テトラキス（アミノフェニル）-p-フェニレンジアミン3. 8部、i s o-ブチルブロミド21部及び炭酸カリウム15部を加え、80℃で1時間、更に90℃で7時間、更に130℃で1時間反応させた。冷却後、濾過し、この反応液（濾液）にイソプロパノール30部を加え、5℃以下で1時間攪拌した。生成した結晶をメタノールで洗浄した後、乾燥し、薄茶色の結晶状化合物2. 5部を得た。DMF 10部中に上記結晶状化合物1部を加え、60℃に加熱してこの結晶状化合物を溶解させた液体A1を得た。DMF 10部に六フッ化アンチモン酸銀0. 78部を溶解させて得られた液体B1を、上記液体A1に加え、30分反応させた。冷却後、析出した銀を濾別した。この反応液（濾液）に水10部をゆっくりと滴下し、滴下後15分攪拌した。生成した黒色結晶を濾過し、50部の水で洗浄し、得られたケーキ（残渣）を乾燥して、0. 5部のヘキサフルオロアンチモン酸-N, N, N', N' -テトラキス（p-ジ（i s o-ブチル）アミノフェニル）-p-フェニレンジイモニウム（以下、化合物b1ともいう）を得た。この化合物b1は、上記式（2）における、R¹～R⁸が全てi s o-ブチル基であり且つ上記式（2）におけるZ⁻が[SbF₆]⁻であるジイモニウム塩である。この化合物b1の上記吸光度（X）を測定したところ、溶媒がトルエンの場合が0. 070（λ_{max}は1088nm）であり、溶媒が酢酸エチルの場合が0. 113（λ_{max}は1069nm）であった。この化合物b1の上記溶解度（Y）を測定したところ、溶媒がトルエンである場合0. 01質量%未満であり、溶媒が酢酸エチルである場合0. 01質量%未満であった。

[0214] 0. 5部の上記化合物b1、9. 5部の酢酸エチル及び25部のジルコニアビーズを70mlのマヨネーズ瓶に入れ、ペイントシェーカーで4時間振

こうした後、ジルコニアビーズを濾別して、化合物 b 1 を含む近赤外線吸収混合物 3 を得た。なお、ジルコニアビーズはニッカトー社製であり、その粒子径は $300\ \mu\text{m}$ であった。

[0215] 合成例 4 :

[近赤外線吸収混合物 4 の作製]

上記化合物 a 1 に代えて、商品名「CIR-1085」（日本カーリット社製のジイモニウム色素）が用いられた他は合成例 2 と同様にして、近赤外線吸収混合物 4 を得た。

[0216] この「CIR-1085」は、上記式（2）における、 $R^1 \sim R^8$ が全て n -ブチル基であり且つ上記式（2）における Z^- が $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ であるジイモニウム塩である。

[0217] この「CIR-1085」の上記吸光度（X）を測定したところ、溶媒がトルエンの場合が 0.808（ λ_{max} は 1084 nm）であり、溶媒が酢酸エチルの場合が 0.563（ λ_{max} は 1069 nm）であった。この「CIR-1085」の上記溶解度（Y）を測定したところ、溶媒がトルエンである場合が 0.01 質量%以上 0.1 質量%未満であり、溶媒が酢酸エチルである場合が 0.01 質量%以上 0.1 質量%未満であった。

[0218] 樹脂製造例 1 :

モノマーとして、360.6 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、60 g のブチルアクリレート、156 g のシクロヘキシルメタクリレート、18 g のアクリル酸及び 5.4 g のヒドロキシエチルアクリレートを秤量し、十分に混合して、重合性モノマー混合物（1）を得た。

[0219] 160 g の酢酸エチルと、300 g の重合性モノマー混合物（1）とを、温度計、攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却器及び滴下ロートを備えたフラスコに入れた。また、上記滴下ロートに、300 g の重合性モノマー混合物（1）、16 g の酢酸エチル及び 0.15 g のナイパー BMT-K40（重合開始剤、日本油脂社製）を入れ、良く混合して、滴下用混合物（1）とした。

[0220] 窒素ガスを20ml/分で流通させながら、フラスコの内温を95℃まで上昇させ、重合開始剤であるナイパーBMT-K40（0.15g）をフラスコに投入し、重合反応を開始させた。重合開始剤の投入から30分後に、滴下ロートからの滴下用混合物（1）の滴下を開始した。滴下用混合物（1）は、90分かけて、均等に滴下された。滴下用混合物（1）の滴下終了後、粘度の上昇に応じて酢酸エチルで希釈を適宜行いながら、還流温度を維持しながら6時間熟成を行った。

[0221] 反応終了後、不揮発分が約45%になるように酢酸エチルで反応液を希釈し、計算ガラス転移温度（ T_g ）が-38.5℃であり、計算溶解性パラメータが9.08である樹脂（1）を得た。この樹脂（1）は、粘着剤樹脂であった。樹脂（1）の重量平均分子量（ M_w ）は43万であり、樹脂（1）の酸価は23.4であった。なお、不揮発分が約45%になるように酢酸エチルで希釈された反応液は、樹脂組成物P1とも称される。

[0222] 樹脂製造例2：

モノマーとして、264.6gの2-エチルヘキシルアクリレート、150gのブチルアクリレート、180gのシクロヘキシルメタクリレート及び5.4gのヒドロキシエチルアクリレートを秤量し、十分に混合して、重合性モノマー混合物（2）を得た。上記重合性モノマー混合物（1）に代えて、この重合性モノマー混合物（2）が用いられた他は樹脂製造例1と同様に、計算ガラス転移温度（ T_g ）が-35℃、計算溶解性パラメータが8.99である樹脂（2）を得た。この樹脂（2）は、粘着剤樹脂であった。樹脂（2）の重量平均分子量（ M_w ）は44万であり、樹脂（2）の酸価は0であった。

[0223] 樹脂製造例3：

モノマーとして、365.4gの2-エチルヘキシルアクリレート、60gのブチルアクリレート、144gのシクロヘキシルメタクリレート、30gのアクリル酸及び5.4gのヒドロキシエチルアクリレートを秤量し、十分に混合して、重合性モノマー混合物（3）を得た。上記重合性モノマー混

合物（１）に代えて、この重合性モノマー混合物（３）が用いられた他は樹脂製造例１と同様にして、計算ガラス転移温度（ T_g ）が -38.96°C 、計算溶解性パラメータが 9.19 である樹脂（２）を得た。この樹脂（２）は、粘着剤樹脂であった。樹脂（２）の重量平均分子量（ M_w ）は 47 万であり、樹脂（２）の酸価は 39.96 であった。

[0224] 合成例１から４（近赤外線吸収混合物１から４）の仕様が下記の表１に示される。樹脂製造例１、２及び３の配合と評価結果とが下記の表２に示される。

[0225]

[表1]

表1 合成例(近赤外線吸収混合物)の仕様

合成例	1	2	3	4
ジイモニウム塩	化合物a1	化合物a1	化合物b1	CIR-1085
アニオン	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$	SbF_6^-	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$
カチオン末端基	イソブチル基	イソブチル基	イソブチル基	n-ブチル基
吸光度(X) (トルエン)	0.138	0.138	0.070	0.801
吸光度(X) (酢酸エチル)	0.239	0.239	0.113	0.563
溶解度(Y) (トルエン)	0.01質量%未満	0.01質量%未満	0.01質量%未満	0.01質量%以上 0.1質量%未満
溶解度(Y) (酢酸エチル)	0.01質量%未満	0.01質量%未満	0.01質量%未満	0.01質量%以上 0.1質量%未満
近赤外線吸収混合物	1	2	3	4
近赤外線吸収混合物の溶媒	酢酸エチル	トルエン	酢酸エチル	トルエン

[0226]

[表2]

表2 樹脂製造例のモノマー配合(質量部)と評価結果

製造例	1	2	3
粘着剤	樹脂(1)	樹脂(2)	樹脂(3)
2EHA	60.10	44.10	60.90
BA	10.00	25.00	10.00
CHMA	26.00	30.00	24.00
AA	3.00		5.00
HEA	0.90	0.90	0.90
溶媒	酢酸エチル	酢酸エチル	酢酸エチル
T _g (°C)	-38.5	-35.0	-38.96
計算溶解性パラメータ	9.08	8.99	9.19
酸価	23.4	0.0	39.96
重量平均分子量	43万	44万	47万

上記略号の意味は以下の通りである。

2EHA:2-エチルヘキシルアクリレート

BA:ブチルアクリレート

CHMA:シクロヘキシルメタクリレート

AA:アクリル酸

HEA:2-ヒドロキシエチルアクリレート

[0227] [実施例1]

架橋剤であるコロネートL-55E（日本ポリウレタン社製）を酢酸エチル溶液に溶解して、固形分2.75%の架橋剤溶液1を調整した。樹脂製造例1で得られた樹脂(1)、合成例1で得られた近赤外線吸収混合物1及び架橋剤溶液1を、固形分重量比で100/1/0.25となるように混合し、固形分が25%となるように希釈溶剤としての酢酸エチルで希釈して、近赤外線吸収粘着剤組成物A1を得た。なお、この固形分重量比は、(樹脂(1)/近赤外線吸収混合物1/架橋剤溶液1)の順で表記されている。

[0228] 近赤外線吸収粘着剤組成物A1をアプリケーションにて、易接着処理PETフィルム（東洋紡績社製、コスモシャインA4300）上に塗工した。塗工時の厚みは、乾燥後の粘着剤組成物層の厚みが25μmとなるように設定した。次いで、100℃の熱風循環オーブン中にて2分間乾燥させた。この粘

着剤組成物 A 1 からなる層に離型フィルム（シリコン処理された PET フィルム）を張り合わせた後、23℃で7日間養生させて、近赤外線吸収材 B 1 を得た。離型フィルムを剥がした後、この近赤外線吸収材 B 1 をガラス板に貼り付けて、実施例 1 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表に示される。

[0229] [実施例 2]

近赤外線吸収混合物 1 に代えて近赤外線吸収混合物 2 が用いられ、希釈溶媒が酢酸エチルからトルエンに変更された他は実施例 1 と同様にして、実施例 2 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表に示される。

[0230] [実施例 3]

近赤外線吸収混合物 1 に代えて近赤外線吸収混合物 3 が用いられた他は実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表に示される。

[0231] [実施例 4]

樹脂（1）に代えて樹脂（2）が用いられた他は実施例 2 と同様にして、実施例 4 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表に示される。

[0232] [実施例 5]

樹脂（1）に代えて樹脂（2）が用いられ、近赤外線吸収混合物 1 に代えて近赤外線吸収混合物 3 が用いられた他は実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表に示される。

[0233] [比較例 1]

近赤外線吸収混合物 1 に代えて近赤外線吸収混合物 4 が用いられ、希釈溶媒が酢酸エチルからトルエンに変更された他は実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び

耐光試験を行った。この評価結果が下記の表に示される。

[0234]

[表3]

表3 実施例の仕様と評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
粘着剤樹脂	樹脂(1)	樹脂(1)	樹脂(1)	樹脂(2)	樹脂(2)
ジイモニウム色素	化合物a1	化合物a1	化合物b1	化合物a1	化合物b1
近赤外線吸収収混合物	1	2	3	2	3
ジイモニウム色素の配合量※	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
近赤外線吸収収混合物の溶媒	酢酸エチル	トルエン	酢酸エチル	トルエン	酢酸エチル
希釈溶媒	酢酸エチル	トルエン	酢酸エチル	トルエン	酢酸エチル
耐熱試験 80℃ 1000時間	色素残存率Px(%)				
	Δb *				
	ΔT(1000nm)				
耐湿熱試験 60℃ 90%RH 1000時間	色素残存率Px(%)				
	Δb *				
	ΔT(1000nm)				
耐光試験 60W/m ² 100時間 63℃ 50%RH	色素残存率Px(%)				
	Δb *				
	ΔT(1000nm)				

※粘着剤樹脂の固形分100質量部に対する質量部

[0235] [表4]

表4 比較例の仕様と評価結果		比較例1
粘着剤樹脂		樹脂(1)
ジイモニウム色素		CIR-1085
近赤外線吸収混合物		4
ジイモニウム色素の配合量※		1.0
近赤外線吸収混合物の溶媒		トルエン
希釈溶媒		トルエン
耐熱試験 80℃ 1000時間	色素残存率Px(%)	12.64
	Δb^*	4.59
	$\Delta T(1000nm)$	63.94
耐湿熱試験 60℃ 90%RH 1000時間	色素残存率Px(%)	14.86
	Δb^*	5.94
	$\Delta T(1000nm)$	60.26
耐光試験 60W/m ² 100時間 63℃ 50%RH	色素残存率Px(%)	6.83
	Δb^*	3.60
	$\Delta T(1000nm)$	74.54

※粘着剤樹脂の固形分100質量部に対する質量部

[0236] 実施例2の試験体の試験前（初期）における透過スペクトルが、図1に示される。実施例2の試験体の耐熱試験後における透過スペクトルが、図2に示される。実施例2の試験体の耐湿熱試験後における透過スペクトルが、図3に示される。実施例2の試験体の耐光試験後における透過スペクトルが、図4に示される。比較例1の試験体の試験前（初期）における透過スペクトルが、図5に示される。比較例1の試験体の耐熱試験後における透過スペクトルが、図6に示される。比較例1の試験体の耐湿熱試験後における透過スペクトルが、図7に示される。比較例1の試験体の耐光試験後における透過スペクトルが、図8に示される。

[0237] [実施例1a]

1. 重合性ポリシロキサン（M-1）の合成

攪拌機、温度計および冷却管を備えた300mlの四つ口フラスコにテトラメトキシシラン144.5部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン23.6部、水19.0部、メタノール30.0部およびアンバーリスト15（商品名：オルガノ社製の陽イオン交換樹脂）5.0部を入れ、65℃で2時間攪拌し、反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、冷却管に代えて蒸留塔、これに接続させた冷却管および流出口を設け、常圧下でフラスコ内温約80℃まで2時間かけて昇温し、メタノールが流出しなくなるまで同温度で保持した。さらに、2.67×10kPaの圧力下90℃の温度で、メタノールが流出しなくなるまで保持し、反応を更に進行させた。再び、室温まで冷却した後、アンバーリスト15を濾過し、数平均分子量が1,800の重合性ポリシロキサン（M-1）を得た。

[0238] 2. 有機ポリマー（P-1）の合成

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管およびN₂ガス導入口を備えた1リットルのフラスコに、有機溶剤として酢酸n-ブチル260部を入れ、N₂ガスを導入し、攪拌しながら、フラスコ内温を110℃まで加熱した。ついで重合性ポリシロキサン（M-1）12部、tert-ブチルメタクリレート19部、ブチルアクリレート94部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート67部、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート（ライトエステルFM-108、共栄社化学社製）48部および2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）2.5部を混合した溶液が、滴下口より3時間かけて滴下された。滴下後も同温度で1時間攪拌を続けた後、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.1部を30分おきに2回添加し、さらに2時間加熱して共重合を行なった。その結果、数平均分子量が12,000であり重量平均分子量が27,000である有機ポリマー（P-1）が酢酸n-ブチルに溶解した溶液を得た。得られた溶液の固形分は48.2%であった。

[0239] 3. 有機ポリマー複合無機微粒子分散体（S-1）の合成

攪拌機、2つの滴下口（滴下口 α と滴下口 β ）、温度計を備えた500ml

1 の四つ口フラスコに、酢酸 *n*-ブチル 200 部およびメタノール 500 部を入れておき、内温を 40℃ に調整した。ついでフラスコ内を攪拌しながら、有機ポリマー (P-1) の酢酸 *n*-ブチル溶液 10 g、テトラメトキシシラン 30 部および酢酸 *n*-ブチル 5 部の混合液 (原料液 A) を滴下口 α から 2 時間かけて滴下すると同時に、25% アンモニア水 5 部、脱イオン水 10 部およびメタノール 15 部の混合液 (原料液 B) を滴下口 β から 2 時間かけて滴下した。滴下後、冷却管に代えて蒸留塔、これに接続させた冷却管および流出口を設け、40 kPa の圧力下、フラスコ内温を 100℃ まで昇温し、アンモニア、メタノールおよび酢酸 *n*-ブチルを固形分が 30% となるまで留去して、有機ポリマー複合無機微粒子が酢酸 *n*-ブチルに分散した分散体 (S-1) を得た。この分散体 (S-1) において、上記有機ポリマー複合無機微粒子中の無機微粒子と有機ポリマーとの比率は、70/30 であった。この比率は、重量比である。得られた有機ポリマー複合無機微粒子の平均粒子径は 23.9 nm であった。なお、有機ポリマー複合無機微粒子中の無機微粒子と有機ポリマーの比率は、有機ポリマー複合微粒子分散体を 1.33 $\times$ 10 kPa の圧力下、130℃ で 24 時間乾燥したものについて元素分析を行ない、灰分を有機ポリマー複合無機微粒子含有量として求めた。また、平均粒子径は、有機ポリマー複合無機微粒子分散体 (S-1) 1 部を酢酸 *n*-ブチル 99 部で希釈した溶液を用いて、透過型電子顕微鏡により粒子を撮影し、任意の 100 個の粒子の直径を読み取り、その平均を平均粒子径として求めた。

[0240] 4. 反射防止フィルム

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPE-6A、共栄社化学社製) 8 部およびペンタエリスリトールトリアクリレート (PE-3A、共栄社化学社製) 2 部を混合し、メチルエチルケトン 40 部に溶解した溶液を作製した。この溶液に、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製) 0.5 部をメチルエチルケトン 2 部に溶解した溶液を加え、ハードコート層塗布液を調製した。

- [0241] 有機ポリマー複合無機微粒子分散体（S-1）9部、デスモジュールN3200（商品名、住化バイエルウレタン社製のイソシアネート硬化剤）0.3部、ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ0.003部およびメチルイソブチルケトン110部を混合し、低屈折率層塗布液を調製した。
- [0242] 厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（コスモシャインA4300、東洋紡績社製）に上記ハードコート層塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、塗布層hを得た。この塗布層hを、100℃で15分乾燥した後、高圧水銀灯で200mJ/cm²の紫外線を照射することにより硬化させ、膜厚5 μ mのハードコート層を形成した。このハードコート層の上に上記低屈折率塗布液をバーコーターを用いて塗布し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に反射防止膜を作成した。
- [0243] フィルムの反射防止膜側とは反対側の面をスチールウールで粗面化した。この粗面化された面に黒インキを塗った。反射防止膜側の面の入射角5°における鏡面反射スペクトルを紫外可視分光光度計（UV-3100、島津製作所製）を用いて測定し、反射率が最小値を示す波長およびその波長における反射率（最小反射率）を求めた。得られた反射防止フィルムにおいて、反射率が最小値を示す波長は波長550nmであり、その波長における反射率（最小反射率）は0.45%であった。
- [0244] 上記反射防止フィルムの裏面側に、実施例1で得られた近赤外線吸収粘着剤組成物A1について、実施例1と同様に塗工および乾燥し、光学フィルター1を得た。光学フィルター1の近赤外線透過率、全光線透過率、耐熱性、耐湿熱性、耐光性、耐クラック性および耐溶剤性は良好だった。
- [0245] [実施例6]
- フタロシアニン系化合物（日本触媒製の商品名「イーエクスカラーIR-14」）が固形分重量で樹脂（1）100部に対して0.3部となるように添加された他は実施例1と同様にして、実施例6に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が前述の実施例1の結果と共に下記の表5に示される。

[0246] [実施例 7]

実施例 1 と同様にして得られた、粘着剤組成物 A 1 からなる近赤外線吸収層から離型フィルムを剥がした後、この近赤外線吸収層を電磁波遮蔽フィルム（大日本印刷社製）の銅箔メッシュ面（以下、金属メッシュ層）に貼着し、オートクレーブ処理（処理温度：60℃、処理圧力：4 気圧、処理時間：30 分）を施して、実施例 7 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表 5 に示される。この金属メッシュ層は、銅からなるメッキ層をエッチングすることにより形成されたものである。この実施例 7 では、粘着剤組成物はこの金属メッシュ層に積層されている。表中、この電磁波遮蔽フィルムがメッシュと表示されている。

[0247] [実施例 8]

樹脂（1）を樹脂（3）に代え、フタロシアニン系化合物（日本触媒製の商品名「イーエクスカラー I R-14」）を固形分重量で樹脂（3）100 部に対して 0.3 部となるように添加した他は実施例 1 と同様にして、実施例 8 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表 5 に示される。

[0248] [実施例 9]

樹脂（1）を樹脂（3）に代え、試験体のガラス板を実施例 7 で使用した電磁波遮蔽フィルムに代え、オートクレーブ処理（処理温度：60℃、処理圧力：4 気圧、処理時間：30 分）を施した他は実施例 1 と同様にして、実施例 9 に係る試験体を得た。この試験体について、耐熱試験、耐湿熱試験及び耐光試験を行った。この評価結果が下記の表 5 に示される。この実施例 9 では、樹脂（3）を含む粘着剤組成物が電磁波遮蔽フィルムの金属メッシュ層に積層されている。

[0249]

[表5]

表5 実施例の仕様と評価結果

	実施例1	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
粘着剤樹脂	樹脂(1)	樹脂(1)	樹脂(1)	樹脂(3)	樹脂(3)
ジイモニウム色素	化合物a1	化合物a1	化合物a1	化合物a1	化合物a1
ジイモニウム色素の配合量※	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フタロシアニン系化合物	—	IR-14	—	IR-14	—
フタロシアニン系化合物の配合量※	—	0.3	—	0.3	—
被着体	ガラス	ガラス	メッシュ	ガラス	メッシュ
耐熱試験	色素残存率Px(%)	93.47	95.28	94.46	88.50
80℃ 1000時間	Δb^*	0.09	0.12	0.14	0.15
	$\Delta T(1000nm)$	2.39	1.96	2.25	5.20
耐湿熱試験	色素残存率Px(%)	98.07	98.62	97.99	92.69
60℃ 90%RH 1000時間	Δb^*	-0.02	-0.08	-0.09	0.08
	$\Delta T(1000nm)$	1.06	1.03	1.13	2.56
耐光試験	色素残存率Px(%)	97.63	98.64	98.55	72.57
60W/m ² 100時間 63℃ 50%RH	Δb^*	-0.27	-0.11	-0.09	-0.21
	$\Delta T(1000nm)$	1.35	1.30	1.50	9.24

※粘着剤樹脂の固形分100質量部に対する質量部

[0250] [近赤外線吸収粘着剤組成物の安定性]

以下に示す、近赤外線吸収能の保持性の評価及び液安定性の評価に基づいて、近赤外線吸収粘着剤組成物の安定性に関する検討を行った。

[0251] <近赤外線吸収能の保持性の評価>

後述される試験体を用いて評価がなされた。UV-3700（島津製作所製）を使用して透過スペクトルを測定し、350～1500 nmの波長範囲における λ_{max} を決定した。試験前の λ_{max} と試験後の λ_{max} との差を計算し、この差の絶対値を求めた。この絶対値に基づき、以下の評価基準により、近赤外線吸収能の保持性を、「○」「△」及び「×」の3段階で評価した。この評価結果が、下記の表に示されている。

○：試験前後の λ_{max} の差の絶対値が10 nm以下（近赤外線吸収能の保持性に優れている。）。

△：試験前後の λ_{max} の差の絶対値が10 nmを超えて30 nm以下（近赤外線吸収能の保持性にやや優れている。）。

×：試験前後の λ_{max} の差の絶対値が30 nmを超えている（近赤外線吸収能の保持性に劣る。）。

[0252] <液安定性の評価>

保存試験の前後における粘着剤組成物の状態を目視により確認し、以下の評価基準により、液安定性を、「○」「△」及び「×」の3段階で評価した。この評価結果が、下記の表に示されている。

○：試験前後で比較すると、液の色が同等であり、色素の析出物が見られない。

△：試験前後で比較すると、液の色がわずかに異なり、容器の底に析出物がわずかに見られる。

×：試験前後で比較すると、液の色が大きく異なり、容器の底に析出物が多く見られる。

なお、所定の試験期間が経過するまでの間に、液と接触している容器内面に錆が発生したものについては、試験が中止された。

[0253] 樹脂製造例 4 :

上記樹脂製造例 1 と同様にして、重合反応がなされた。反応終了後の希釈割合のみが変更された。反応終了後、不揮発分が約 65% になるように酢酸エチルで反応液を希釈した他は上記樹脂製造例 1 と同様にして、樹脂組成物 P 2 を得た。

[0254] [実施例 10]

上記合成例 3 で得られた近赤外線吸収混合物 3 と、上記樹脂製造例 1 で得られた樹脂組成物 P 1 とを用いた。近赤外線吸収混合物 3 と樹脂組成物 P 1 とを、固形分重量比で 1 : 100 (1 質量部の混合物 3 固形分に対して、100 質量部の樹脂組成物 P 1 固形分) の割合で混合し、固形分が 40 質量% となるように酢酸エチルで希釈して、近赤外線吸収粘着剤組成物 B 1 を得た。0.5 kg の近赤外線吸収粘着剤組成物 B 1 をラミネート缶 A (商品名「ハイブリッド 1.3 L 缶」; 大日本製罐社製) に入れ、蓋をして密封状態とし、25℃の恒温室に保管した。保管期間は、7 日、14 日及び 28 日の 3 種類とした。7 日経過後、14 日経過後及び 28 日経過後の近赤外線吸収粘着剤組成物 B 1 のそれぞれについて評価を行った。これらの評価結果が下記の表 6 に示される。

[0255] また、7 日経過後、14 日経過後及び 28 日経過後の近赤外線吸収粘着剤組成物 B 1 のそれぞれについて、試験体が作成された。この試験体の作成方法は次の通りである。保管期間経過後の上記近赤外線吸収粘着剤組成物 B 1 を、固形分が 25 質量% となるように酢酸エチルで希釈して、粘着剤試験用液体を得た。アプリケーションャーを用いて、この粘着剤試験用液体を、易接着処理 PET フィルム (東洋紡績社製、コスモシャイン A 4300) 上に塗工した。塗工時の厚みは、乾燥後の塗布層の厚みが 25 μm となるように設定した。次いで、100℃の熱風循環オーブン中にて 2 分間乾燥させた。この乾燥後の塗布層をガラス板に貼り付けて、試験体を得た。よって、試験体は 3 種類作成されたことになる。これら 3 種類の試験体とは、7 日経過後の粘着剤組成物 B 1 に係る試験体、14 日経過後の粘着剤組成物 B 1 に係る試験体

及び28日経過後の粘着剤組成物B1に係る試験体である。これらの試験体について、近赤外線吸収能の保持性の評価がなされた。この評価結果が下記の表6に示される。

[0256] [実施例11及び12]

表6で示される仕様の他は実施例10と同様にして、評価がなされた。これらの実施例の仕様及び評価結果が下記の表6に示される。

[0257] [実施例13]

上記合成例3で得られた近赤外線吸収混合物3と、上記樹脂製造例4で得られた樹脂組成物P2とを用いた。近赤外線吸収混合物3と樹脂組成物P2とを、固形分重量比で5:100（5質量部の混合物3固形分に対して、100質量部の樹脂組成物P2固形分）の割合で混合し、固形分が40質量%となるように酢酸エチルで希釈して、近赤外線吸収粘着剤組成物B2を得た。0.5kgの近赤外線吸収粘着剤組成物B2をコーティング缶（商品名「T40ツヤニス尼30号クラウン缶」）に入れ、蓋をして密封状態とし、25℃の恒温室に保管した。保管期間は、7日、14日及び28日の3種類とした。7日経過後、14日経過後及び28日経過後の近赤外線吸収粘着剤組成物B2のそれぞれについて評価を行った。これらの評価結果が下記の表6に示される。

[0258] [実施例14]

保存温度が25℃から40℃に変更された他は実施例13と同様にして、実施例14の評価がなされた。この評価結果が下記の表6に示される。

[0259] [実施例15]

上記コーティング缶がラミネート缶A（商品名「ハイブリッド1.3L缶」；大日本製罐社製）に変更され、且つ、保存温度が25℃から50℃に変更された他は実施例13と同様にして、実施例15の評価がなされた。この評価結果が下記の表6に示される。

[0260] [実施例16]

上記合成例3で得られた近赤外線吸収混合物3と、上記樹脂製造例4で得

られた樹脂組成物P2とを用いた。近赤外線吸収混合物3と樹脂組成物P2とを、固形分重量比で3:100（3質量部の混合物3固形分に対して、100質量部の樹脂組成物P2固形分）の割合で混合し、固形分が40質量%となるように酢酸エチルで希釈して、近赤外線吸収粘着剤組成物B3を得た。0.5kgの近赤外線吸収粘着剤組成物B3をラミネート缶A（商品名「ハイブリッド1.3L缶」；大日本製罐社製）に入れ、蓋をして密封状態とし、50℃の恒温室に保管した。保管期間は、7日、14日及び28日の3種類とした。7日経過後、14日経過後及び28日経過後の近赤外線吸収粘着剤組成物B3のそれぞれについて評価を行った。これらの評価結果が下記の表6に示される

[0261] 下記の表7には、実施例で用いられた保存用中空体（容器）の一覧表が示されている。これらのうち、ラミネート缶A（商品名「ハイブリッド1.3L缶」）の本体の最内層には、変性ポリオレフィンが用いられている。コーティング缶（商品名「T40ツヤニス尼30号クラウン缶」）の内層の材質はエポキシ樹脂である。この内層のエポキシ樹脂は、本体に焼き付け塗装されている。

[0262]

[表6]

表6 実施例の仕様と評価結果(粘着剤樹脂組成物)

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
近赤外線吸収粘着剤	近赤外線吸収粘着剤組成物B1(不揮発分40質量%) (kg)	0.5	0.5	0.5				
	近赤外線吸収粘着剤組成物B2(不揮発分40質量%) (kg)				0.5	0.5	0.5	
	近赤外線吸収粘着剤組成物B3(不揮発分40質量%) (kg)							0.5
保存温度(°C)		25	25	50	25	40	50	50
容器(保存用中空体)		ラミネート缶A	コーティング缶	ラミネート缶A	コーティング缶	コーティング缶	ラミネート缶A	ラミネート缶A
評価	近赤外線吸収能の保持性	7日後	○	○	△	○	○	○
		14日後	○	○	△	○	○	○
		28日後	○	△	△	○	○	△
	液安定性	7日後	○	○	△	○	○	○
		14日後	○	○	△	○	○	○
		28日後	○	△	△	○	○	△

[表7]

表7 実施例で用いられた容器の一覧

容器の種類	商品名	製造メーカー	容量(リットル)
フニート缶A	ハイブリッド1.3L缶	大日本製罐(株)	1.3
コーティング缶	T40ツヤニス尼30号クラウン缶	善友金属(株)	1

[0264] 実施例13では、実施例11と比較して、ジイモニウム色素の濃度が高い。この実施例13は、実施例11よりも高評価である。実施例14では、実施例13と比較して、保存温度が高い。保存温度が40℃と高くされた場合であっても、実施例14は、実施例11よりも高評価である。

[0265] 実施例15の保存温度は、実施例12と同様に、50℃である。実施例15では、実施例12と比較して、ジイモニウム色素の濃度が高い。この実施例15は、実施例12よりも高評価である。実施例16でも、保存温度は50℃である。この実施例16は、実施例12と比較して、高評価である。実施例15と比較すると、実施例16は、評価が低い。

[0266] 実施例13から実施例16が示すように、ジイモニウム色素の濃度が高くなることが、近赤外線吸収能の保持性及び液安定性に寄与することが判明した。また、ジイモニウム色素の濃度が高くなることにより、高温下における保存性が向上することが判明した。

[0267] これらの評価結果から、本発明の優位性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0268] 本発明の近赤外線吸収粘着剤組成物は、近赤外線吸収能の持続性及び可視領域の透明性が高く、耐熱性、耐湿熱性及び耐光性に優れることから、例えば薄型ディスプレイ用の光学フィルターとして有用である。また、光情報記録材料としても使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ジイモニウム塩（A 1）を溶媒（S 1）に対して0.01質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を30分間超音波にかけた後、1時間以上静置し、その後、この混合液の上澄み液を光路長1mmのセルに入れて紫外可視分光光度計により350nm以上1500nm以下の範囲で測定された上記上澄み液の λ_{max} での吸光度（X）が0.5以下であるジイモニウム塩（A 1）と、計算ガラス転移点が0℃以下である樹脂（B）と、溶媒（S 2）とを含有する近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項2] 上記溶媒（S 1）がトルエン及び／又は酢酸エチルであり、上記溶媒（S 2）がトルエン及び／又は酢酸エチルである請求項1に記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項3] 上記溶媒（S 1）と上記溶媒（S 2）とが同じである請求項1又は2に記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項4] 上記近赤外線吸収粘着剤組成物における上記ジイモニウム塩（A 1）の配合量が、この近赤外線吸収粘着剤組成物に含まれる全ての固形分の合計質量に対して0.5質量%以上である請求項1から3のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項5] 溶媒（S 3）と、この溶媒（S 3）に対する溶解度（Y）が0.01質量%未満であるジイモニウム塩（A 2）と、計算ガラス転移点が0℃以下である樹脂（B）とを含有する近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項6] 上記溶媒（S 3）がトルエン及び／又は酢酸エチルである請求項5に記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項7] 上記樹脂（B）の酸価が0以上300以下である請求項1から6のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項8] 上記樹脂（B）の計算溶解度パラメータが10.2以下である請求項1から7のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。
- [請求項9] 上記樹脂（B）が、下記配合のモノマー混合物を重合して得られる

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。

(1) 炭素数が 1 以上 12 以下であるアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル: 60 質量%以上 99.9 質量%以下。

(2) 官能基含有モノマー: 0.1 質量%以上 20 質量%以下。

(3) その他共重合可能な単量体: 0 質量%以上 30 質量%以下。

[請求項10] フタロシアニン系化合物をさらに含有する請求項 1 から 9 のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。

[請求項11] ジイモニウム塩 (A1) を溶媒 (S1) に対して 0.01 質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を 30 分間超音波にかけた後、1 時間以上静置し、その後、この混合液の上澄み液を光路長 1 mm のセルに入れて紫外可視分光光度計により 350 nm 以上 1500 nm 以下の範囲で測定された上記上澄み液の λ_{max} での吸光度 (X) が 0.5 以下であるジイモニウム塩 (A1) と、計算ガラス転移点が 0°C 以下である樹脂 (B) と、溶媒 (S2) とを含有し、

上記ジイモニウム塩 (A1) は、溶媒 (S3) に対する溶解度 (Y) が 0.01 質量%未満である近赤外線吸収粘着剤組成物。

[請求項12] 上記溶媒 (S1) と上記溶媒 (S2) とが同じであり、
上記溶媒 (S3) とこの溶媒 (S1) とが同じである請求項 11 に記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。

[請求項13] 請求項 1 から 12 のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物を含む近赤外線吸収材。

[請求項14] 請求項 1 から 12 のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物が透明基材に積層されてなる請求項 13 に記載の近赤外線吸収材。

[請求項15] 上記透明基材に塗布された後に、上記溶媒 (S2) 又は上記溶媒 (S3) が揮発してなる請求項 14 に記載の近赤外線吸収材。

[請求項16] 請求項 1 から 12 のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物が電磁波を遮蔽しうる電磁波遮蔽材に積層されてなり、

上記樹脂 (B) の酸価が、0 以上 35 以下である請求項 13 に記載

の近赤外線吸収材。

[請求項17] 上記電磁波遮蔽材が、上記透明基材を含む請求項16に記載の近赤外線吸収材。

[請求項18] 請求項13から17のいずれかに記載の近赤外線吸収材を用いてなる、薄型ディスプレイ用光学フィルター。

[請求項19] 請求項1から12のいずれかに記載の近赤外線吸収粘着剤組成物、請求項13から17のいずれかに記載の近赤外線吸収材又は請求項18に記載の光学フィルターを用いてなる、薄型ディスプレイ。

[請求項20] 近赤外線吸収粘着剤組成物用の近赤外線吸収混合物であって、
ジイモニウム塩（A1）を溶媒（Sm）に対して0.01質量%の割合で混合した混合液を調整し、この混合液を30分間超音波にかけた後、1時間以上静置し、その後、この混合液の上澄み液を光路長1mmのセルに入れて紫外可視分光光度計により350nm以上1500nm以下の範囲で測定された上記上澄み液の λ_{max} での吸光度（X）が0.5以下であるジイモニウム塩（A1）と、上記溶媒（Sm）とを含有している近赤外線吸収混合物。

[請求項21] 上記溶媒（Sm）がトルエン及び／又は酢酸エチルである請求項20に記載の近赤外線吸収混合物。

[請求項22] 近赤外線吸収粘着剤組成物用の近赤外線吸収混合物であって、
溶媒（S3）と、この溶媒（S3）に対する溶解度（Y）が0.01質量%未満であるジイモニウム塩（A2）とを含有している近赤外線吸収混合物。

[請求項23] 上記溶媒（S3）がトルエン及び／又は酢酸エチルである請求項22に記載の近赤外線吸収混合物。

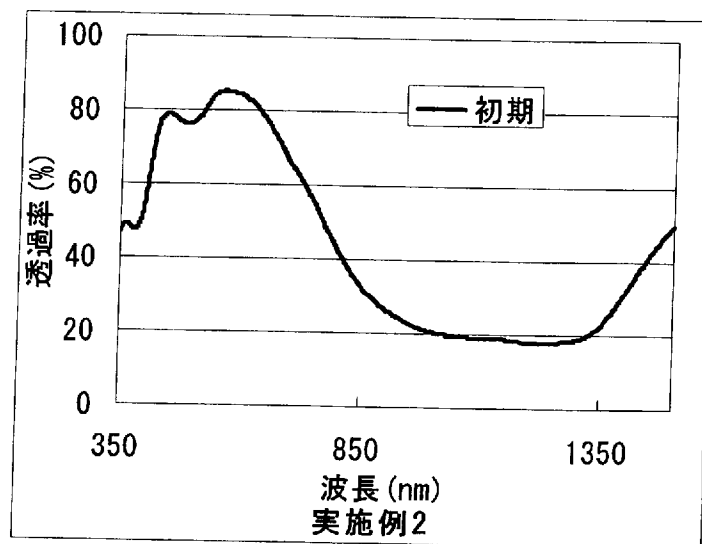
[請求項24] 請求項20から23のいずれかに記載の近赤外線吸収混合物を用いてなる近赤外線吸収粘着剤組成物。

[請求項25] 上記近赤外線吸収混合物と樹脂組成物（P）とを用いてなり、
この樹脂組成物（P）が、溶媒（S2）と、計算ガラス転移点が0

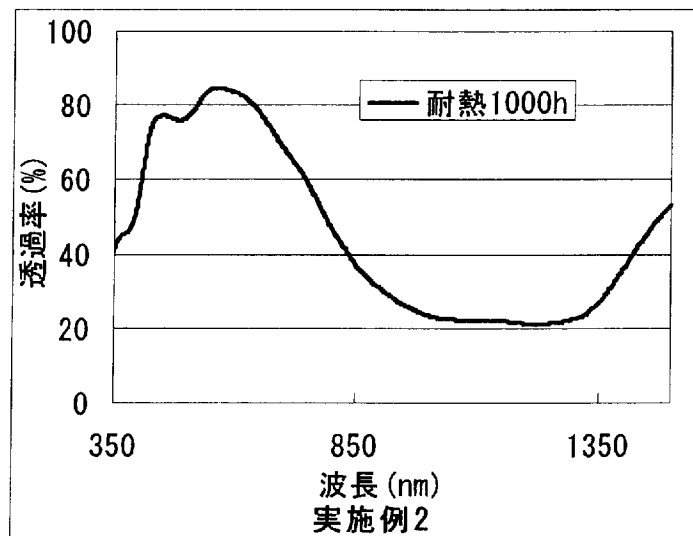
°C以下である樹脂（B）とを含んでいる請求項 2 4 に記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。

[請求項26] 上記樹脂組成物（P）における樹脂（B）の配合量が、5 0 質量%以上である請求項 2 5 に記載の近赤外線吸収粘着剤組成物。

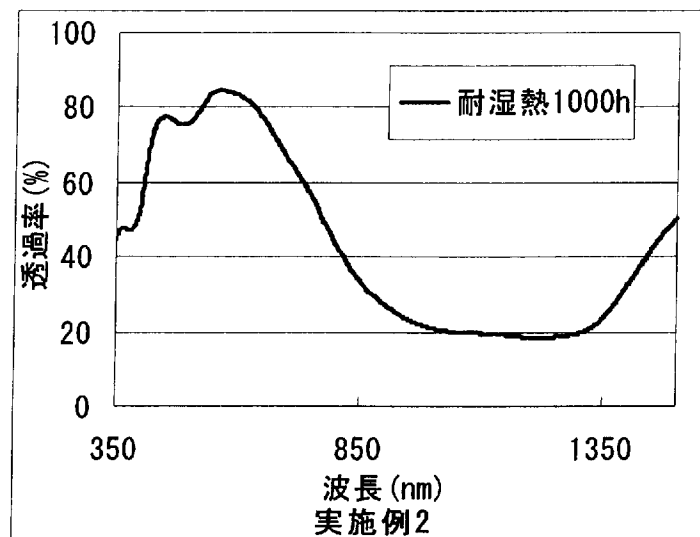
[図1]



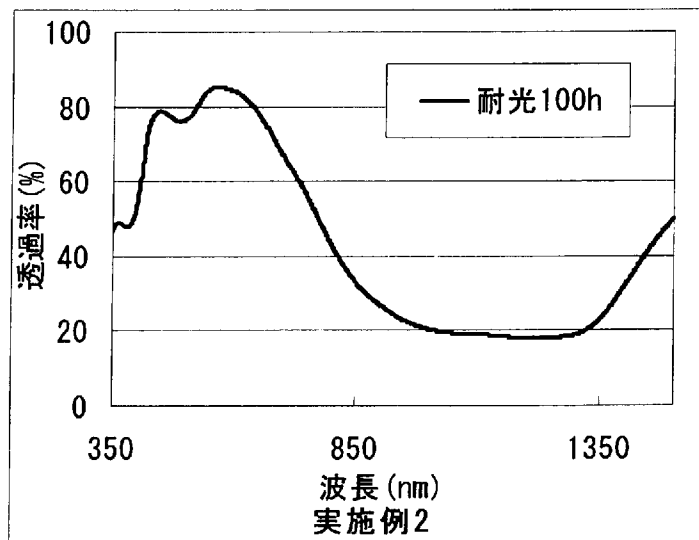
[図2]



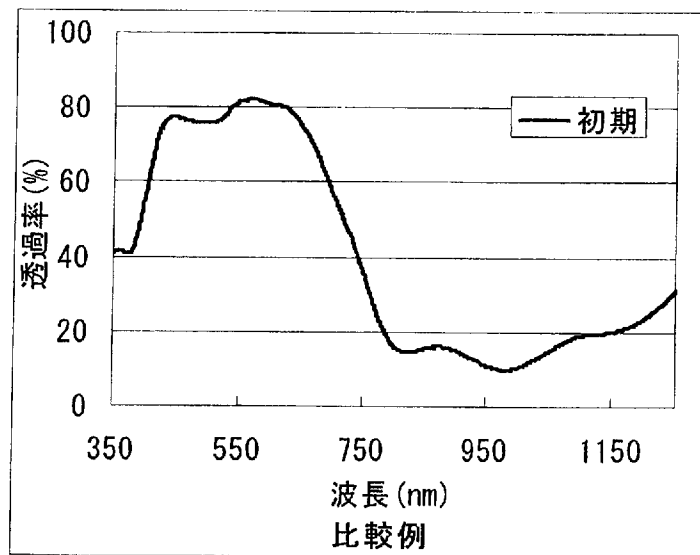
[図3]



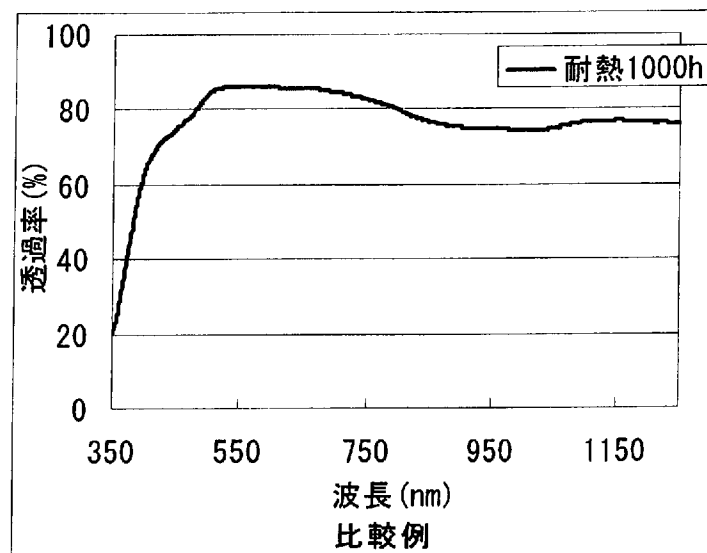
[図4]



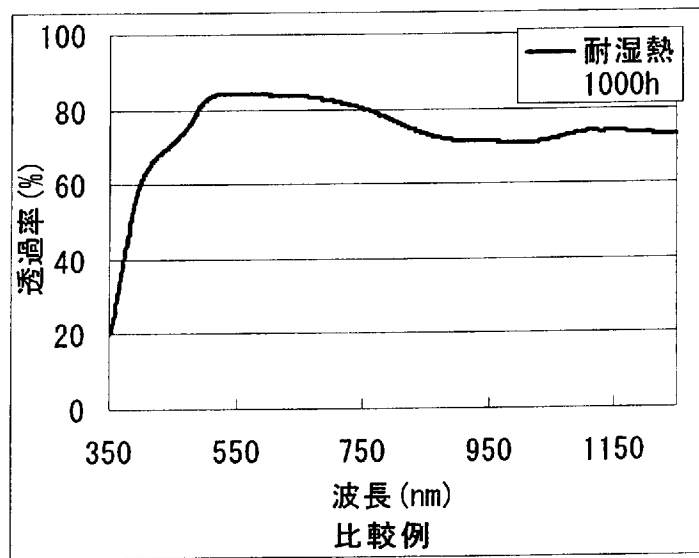
[図5]



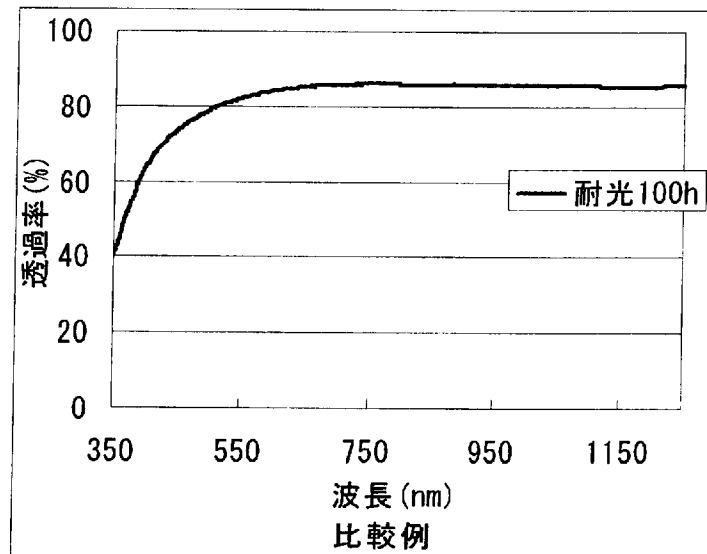
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/06(2006.01)i, C09B53/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i

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)

C09J1/00-201/10, G02B5/22

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2007-004098 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; examples; paragraph [0036] (Family: none)	1-26
Y	WO 2006/028006 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims; examples; paragraphs [0044], [0056], [0058], [0066] & EP 1787978 A1 & KR 2007-053740 A & CN 101010290 A & US 2008/067478 A1 & TW 200624412 A	1-26

☒ 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
08 June, 2010 (08.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/026786 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), paragraphs [0109] to [0118], [0187] to [0194], [0212] & KR 2009-051250 A & CN 101511962 A & JP 2010-502563 A	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J133/06(2006.01)i, C09B53/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i

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. C09J1/00-201/10, G02B5/22

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 2007-004098 A (日本化薬株式会社) 2007.01.11 【特許請求の範囲】 , 【実施例】 , 【0 0 3 6】 (ファミリーなし)	1-26
Y	WO 2006/028006 A1 (日本化薬株式会社) 2006.03.16 【特許請求の範囲】 , 【実施例】 , 【0 0 4 4】 , 【0 0 5 6】 , 【0 0 5 8】 , 【0 0 6 6】 & EP 1787978 A1 & KR 2007-053740 A & CN 101010290 A & US 2008/067478 A1 & TW 200624412 A	1-26
Y	WO 2008/026786 A1 (株式会社日本触媒) 2008.03.06 [0109]-[0118],[0187]-[0194],[0212] & KR 2009-051250 A & CN 101511962 A & JP 2010-502563 A	1-26

☐ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

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)

小石 真弓

4 V

9 7 2 7

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