(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0168966
(43) 공개일자 2024년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01G 41/02* (2006.01) *C01G 41/00* (2006.01)
*C09K 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C01G 41/02* (2013.01)
*C01G 41/00* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7032087
(22) 출원일자(국제) 2023년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012980
(87) 국제공개번호 WO 2023/190758
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-061250 2022년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
**스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤**
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
**나카쿠라, 슈헤이**
일본 2728588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분 3쵸메 18반 5고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 이치카와 겐큐 센터 내
**와카바야시, 마사오**
일본 2728588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분 3쵸메 18반 5고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 이치카와 겐큐 센터 내
**다야마, 마유**
일본 2728588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분 3쵸메 18반 5고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 이치카와 겐큐 센터 내
(74) 대리인
**양영준, 신수범, 이석재**

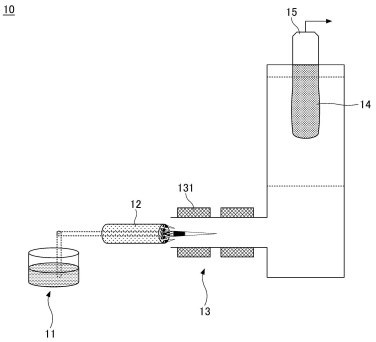
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **복합 텅스텐 산화물 입자, 근적외선 흡수 입자 분산액 및 근적외선 흡수 입자 분산체**

## (57) 요 약

복합 텅스텐 산화물을 포함하는 복합 텅스텐 산화물 입자이며, 복합 텅스텐 산화물은, 일반식 $M_xW_yO_z$(M 원소는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi, I에서 선택되는 1종류 이상, $0.20 \leq x/y \leq 0.37$, $2.2 \leq z/y \leq 3.3$)로 표현되고, 결정계가 육방정이고, 복합 텅스텐 산화물 입자를 (010)면으로부터 관찰한 경우에, (010)면을 둘러싸는 변 중 c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율이 60% 이상인 복합 텅스텐 산화물 입자.

## 대 표 도



(52) CPC특허분류
***C09K 3/00*** (2013.01)
*C01P 2004/64* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

복합 텅스텐 산화물을 포함하는 복합 텅스텐 산화물 입자이며,

상기 복합 텅스텐 산화물은,

일반식 $M_xW_yO_z$(단, M 원소는, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi, I 중에서 선택되는 1종류 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소, $0.20 \leq x/y \leq 0.37$, $2.2 \leq z/y \leq 3.3$)로 표현되고,

결정계가 육방정이고,

상기 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, 상기 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율이 60% 이상인, 복합 텅스텐 산화물 입자.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 M 원소가 Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상의 원소를 포함하는, 복합 텅스텐 산화물 입자.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자경이 10㎚ 이상 200㎚ 이하인, 복합 텅스텐 산화물 입자.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 분산매에 분산시키는 분산 처리를 행한 경우에, 상기 분산 처리 전과 비교한, 상기 분산 처리 후에 있어서의,

상기 M 원소(M)와, 상기 텅스텐(W)과의 물질량의 비인 M/W의 감소량이 0.1 이하인, 복합 텅스텐 산화물 입자.

### 청구항 5

근적외선 흡수 입자와, 액상 매체를 포함하고,

상기 근적외선 흡수 입자가, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 복합 텅스텐 산화물 입자인, 근적외선 흡수 입자 분산액.

### 청구항 6

근적외선 흡수 입자와, 고체 매체를 포함하고,

상기 근적외선 흡수 입자가, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 복합 텅스텐 산화물 입자인, 근적외선 흡수 입자 분산체.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합 텅스텐 산화물 입자, 근적외선 흡수 입자 분산액 및 근적외선 흡수 입자 분산체에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 양호한 가시광 투과율을 갖고 투명성을 유지하면서 일사 투과율을 저하시키는 근적외선 차폐 기술로서, 지금까지 다양한 기술이 제안되어 왔다. 그 중에서도, 무기물인 도전성 미립자를 사용한 근적외선 차폐 기술은, 기타

기술과 비교해서 근적외선 차폐 특성이 우수하고, 저비용인 동시에, 전파 투과성이 있고, 또한 내후성이 높다는 등의 장점이 있다.

[0003] 예를 들어 특허문헌 1에 있어서, 일반식 $M_xW_yO_z$(단, M은 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi, I 중에서 선택되는 1종류 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소, $0.001 \leq x/y \leq 1$, $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)로 표기되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 적외선 차폐 미립자로서, 수지 등의 매체 중에 분산시킨 적외선 차폐 재료 미립자 분산체나, 해당 적외선 차폐 입자의 제조 방법 등에 관한 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 1에는, 박막상의 적외선 차폐 재료 미립자 분산체인 적외선 차폐막을 제조한 예 등도 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 1에 의하면, 태양광선, 특히 근적외선 영역의 광을 보다 효율적으로 차폐하고, 동시에 가시광 영역의 투과율을 유지하는 등, 우수한 광학 특성을 갖는 적외선 차폐 재료 미립자 분산체를 제작하는 것이 가능해진다고 알려져 있다. 이 때문에, 특허문헌 1에 개시된 적외선 차폐 입자 분산체를 창 유리 등의 각종 용도에 적용하는 것이 검토되고 있다.

[0005] 그런데, 비특허문헌 2에 의하면, 포토크로믹재(Photochromic materials)의 하나로서 알려진 $Cs_{0.32}WO_3$ 입자는, 강한 UV(자외선) 조사에 의해, 푸르스름한 색조가 강해지는 성질(이하, UV 착색 현상)을 갖고 있다. 또한, 비특허문헌 2에 의하면, UV 착색 현상 후, 어두운 장소에 보관하면 서서히 원래의 옅은 청색으로 되돌아가는 것도 보고되고 있다. 상기 UV 착색 현상은, 복합 텅스텐 산화물 입자의 보급을 향한 과제로서 현재화하고 있다. 이러한 상황으로부터 UV 착색 현상을 저감하는 연구가 행하여져 왔다.

[0006] 비특허문헌 3에는, 복합 텅스텐 산화물 입자의 $Cs_{0.32}WO_3$ 입자에 오르토규산 테트라에틸 및 UV 흡수제(자외선 흡수제 UV-absorbing agent; UVA)를 첨가함으로써 $SiO_2$, UVA, CWO의 컴포지트 재료를 합성한 것이 개시되어 있다.

[0007] 또한, 비특허문헌 4에는, 멜트 블렌딩 프로세스(Melt blending process)를 사용하여, $Cs_{0.32}WO_3$ 입자를 불활성의 폴리머 속에 이겨서 넣어서, $Cs_{0.32}WO_3$ 입자 표면 근방에 존재하는 프로톤의 생성을 억제하는 것이 개시되어 있다.

[0008] 상기 비특허문헌 3, 4 등에 개시된 방법은, 복합 텅스텐 산화물 입자를 UV 흡수제 등과 복합화함으로써 UV 착색 현상을 저감하는 것을 의도하고 있고, $Cs_{0.32}WO_3$ 입자 그 자체에 대해서는, 특성이 개선되지 않았다.

[0009] 한편, 근적외선 차폐 재료로서 유용한 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법에 대해서, 각종 검토가 이루어져 있다.

[0010] 예를 들어, 특허문헌 1의 발명자는, 비특허문헌 1에 있어서, 고상법에 의한 $Cs_{0.32}WO_3$ 나노 입자의 합성 방법을 제안하고 있다. 그러나, 비특허문헌 1에 개시된 합성 방법에서는 입자경이 크고, 나노 입자화하기 위해서는 분쇄 프로세스가 필요했다. 이 때문에, 프로세스의 공정수가 증가할 가능성이 있었다.

[0011] 특허문헌 2에서는, 환원 분위기 하에서 플라스마 토치를 사용해서 칼륨세슘텅스텐 브론즈 고용체 입자를 합성하는 것을 제안되고 있다.

[0012] 비특허문헌 5에는 수열 합성법에 의한 $Cs_xWO_3$의 합성 방법이 개시되어 있다. 그러나, 수열 합성법에서는 수십 시간 이상의 합성 시간을 필요로 한다. 또한, 수열 합성법은, 후처리 공정 등의 공정수가 많은 문제도 있다.

[0013] 비특허문헌 6에는, 유도 결합 열 플라스마 기술에 기초한 합성 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 합성 방법은 유도 결합 열 플라스마의 장치를 도입할 필요가 있고, 비용이 높게 되어 있었다.

[0014] 비특허문헌 7에는, 수용매 화염 분무 열분해법에 의한 복합 텅스텐 산화물의 합성 방법이 개시되어 있다. 그러나, Cs양이 적은 점에서 적외선 흡수 특성이 낮았다.

[0015] 비특허문헌 8에는, 수용매 분무 열분해법에 의한 복합 텅스텐 산화물의 합성 방법이 개시되고, 입자 표면의 Cs 탈리가 적은 복합 텅스텐 산화물의 합성 방법과 내광착색성이 개선하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 적외선 흡수 특성이 낮았다.

[0016] 특허문헌 3과 특허문헌 4에는, 화염 분무법에 의한 복합 텅스텐 미립자의 제조 방법이 개시되어 있다

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4096205호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표2012-532822호 공보

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2017/129516호

(특허문헌 0004) 미국 특허출원공개 제2010/0102700호 명세서

### 비특허문헌

[0018] (비특허문헌 0001) Takeda Hiromitsu, and Kenji Adachi, "Near infrared absorption of tungsten oxide nanoparticle dispersions." Journal of the American Ceramic Society, 2007 , Vol.90, Issue 12, P.4059-4061

(비특허문헌 0002) Adachi K., Ota Y., Tanaka H., Okada M., Oshimura N., & Tofuku A.(2013). Chromatic instabilities in cesium-doped tungsten bronze nanoparticles. Journal of Applied Physics, 114(19), 194304.

(비특허문헌 0003) Zeng Xianzhe, et al. "The preparation of a high performancenear-infrared shielding CsxWO3/SiO2 composite resin coating and research on itsoptical stability under ultraviolet illumination." Journal of Materials Chemistry C 3.31(2015):8050-8060.

(비특허문헌 0004) Zhou Yijie, et al. "CsxWO3 nanoparticle-based organic polymer transparent foils: low haze, high near infrared-shielding ability and excellent photochromic stability." Journal of Materials Chemistry C 5.25(2017):6251-6258.

(비특허문헌 0005) Guo Chongshen, et al., "Novel synthesis of homogenous CsxWO3 nanorods with excellent NIR shielding properties by a water controlled-release solvothermal process." Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol.20, Issue38, P.8227-8229.

(비특허문헌 0006) Mamak Marc, et al., "Thermal plasma synthesis of tungsten bronze nanoparticles for near infra-red absorption applications." Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol.20, Issue44, P.9855-9857.

(비특허문헌 0007) Hirano Tomoyuki, et al. "Synthesis of highly crystalline hexagonal cesium tungsten bronze nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis." Advanced Powder Technology 29.10(2018): 2512-2520.

(비특허문헌 0008) Nakakura Shuhei, et al. "Improved photochromic stability in less deficient cesium tungsten bronze nanoparticles." Advanced Powder Technology 31.2(2020): 702-707.

(비특허문헌 0009) Machida K.; Okada M; Adachi K. Excitations of free and localized electrons at nearby energies in reduced cesium tungsten bronze nanocrystals. J. Appl. Phys, 2019, 125(10), 103103.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0019] 이미 설명한 바와 같이 복합 텅스텐 산화물 입자는, 근적외선 차폐 재료로서 유용하다. 그러나, 복합 텅스텐 산화물은, 자외선의 조사를 받으면, 착색하는 경우가 있다.

[0020] 그래서, 본 발명의 일측면에서는, 자외선의 조사를 받은 경우의 착색을 억제할 수 있는 복합 텅스텐 산화물 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 일측면에서는, 복합 텅스텐 산화물을 포함하는 복합 텅스텐 산화물 입자이며,

[0022] 상기 복합 텅스텐 산화물은,

[0023] 일반식 $M_xW_yO_z$(단, M 원소는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi, I 중에서 선택되는 1종류 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소, $0.20 \leq x/y \leq 0.37$, $2.2 \leq z/y \leq 3.3$)로 표현되고,

[0024] 결정계가 육방정이고,

[0025] 상기 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, 상기 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율이 60% 이상인 복합 텅스텐 산화물 입자를 제공한다.

## 발명의 효과

[0026] 본 발명의 일측면에서는, 자외선의 조사를 받은 경우의 착색을 억제할 수 있는 복합 텅스텐 산화물 입자를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법에 적합하게 사용할 수 있는 복합 재료 제조 장치의 모식도이다.

도 2는 환원 처리 공정에서 사용한 환원 처리 장치의 설명도이다.

도 3은 근적외선 흡수 입자 분산액의 모식도이다.

도 4는 근적외선 흡수 입자 분산체의 모식도이다.

도 5는 근적외선 흡수 적층체의 모식도이다.

도 6은 근적외선 흡수 투명 기재의 모식도이다.

도 7a는 실시예 1에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 XRD 회절 도형이다.

도 7b는 실시예 2에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 XRD 회절 도형이다.

도 7c는 실시예 2에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 격자 상수이다.

도 8a는 실시예 1에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 TEM상이다.

도 8b는 실시예 1에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 8c는 실시예 1에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 9a는 실시예 2에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 TEM상이다.

도 9b는 실시예 2에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 9c는 실시예 2에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 10a는 실시예 3에서 얻어진 잉크에 있어서의 분쇄, 분산 처리 시간에 의한 투과 프로파일의 변화이다.

도 10b는 실시예 3에서 얻어진 분쇄, 분산 처리 시간이 5시간의 잉크에 포함되는 복합 텅스텐 산화물 입자의 입도 분포 평가 결과이다.

도 10c는 실시예 3에서 얻어진 분쇄, 분산 처리 시간이 5시간의 잉크에 포함되는 복합 텅스텐 산화물 입자의 TEM상이다.

도 11a는 실시예 3, 비교예 2에서 얻어진 잉크 중의 복합 텅스텐 산화물 입자의 몰 흡수 계수의 측정 결과이다.

도 11b는 실시예 3, 비교예 2에서 얻어진 잉크 중의 복합 텅스텐 산화물 입자의 일사 투과율의 측정 결과이다.

도 12a는 실시예 3에서 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산체에 대하여 UV 조사를 행한 경우의 흡광도 곡선의 변화 설명도이다.

도 12b는 비교예 2에서 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산체에 대하여 UV 조사를 행한 경우의 흡광도 곡선의 변화 설명도이다.

도 13은 실시예 3, 비교예 2에서 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산체에 대하여 UV 조사를 행한 경우의, 자외선 조사량에 대한 ΔR의 설명도이다.

도 14는 실시예 3, 비교예 2에서 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산체에 대하여 UV 조사를 행한 경우, 자외선 조사량에 대한 ΔE의 설명도이다.

도 15a는 근적외선 흡수 입자인 복합 텅스텐 산화물 입자의 결정 구조이다.

도 15b는 실시예 3에서 얻어진 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 15c는 실시예 3에서 얻어진 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 15d는 실시예 3에서 얻어진 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 15e는 비교예 2에서 얻어진 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 15f는 비교예 2에서 얻어진 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 15g는 비교예 2에서 얻어진 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상이다.

도 16a는 비교예 2에서 얻어진 잉크에 있어서의 분쇄, 분산 처리 시간에 의한 투과 프로파일의 변화이다.

도 16b는 비교예 2에서 얻어진 분쇄, 분산 처리 시간이 7시간의 잉크에 포함되는 복합 텅스텐 산화물 입자의 입도 분포 평가 결과이다.

도 16c는 비교예 2에서 얻어진 분쇄, 분산 처리 시간이 7시간의 잉크에 포함되는 복합 텅스텐 산화물 입자의 TEM상이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0028] 본 개시의 일 실시 형태(이하 「본 실시 형태」라고 기재한다)에 관한 복합 텅스텐 산화물 입자, 근적외선 흡수 입자 분산액 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 구체예를, 이하에 도면을 참조하면서 설명한다. 또한, 본 발명은 이들의 예시에 한정되는 것이 아니고, 특허 청구 범위에 의해 나타나고, 특허 청구 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.

[0029] [복합 텅스텐 산화물 입자]

[0030] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자는, 복합 텅스텐 산화물을 포함하는 복합 텅스텐 산화물 입자이다. 또한, 복합 텅스텐 산화물 입자는, 복합 텅스텐 산화물로 구성되어 있어도 되지만, 이 경우에서도 불가피 불순물을 함유하는 것을 배제하는 것은 아니다.

[0031] 상기 복합 텅스텐 산화물은, 일반식 $M_xW_yO_z$로 표현된다.

[0032] 상기 일반식 중의 M 원소는, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi, I 중에서 선택되는 1종류 이상의 원소와 할 수 있다. 또한, W는 텅스텐, O는 산소를 나타내고, x, y, z는 각각, $0.20 \leq x/y \leq 0.37$, $2.2 \leq z/y \leq 3.3$을 충족하는 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 해당 복합 텅스텐 산화물의 결정계는, 육방정이 된다.

[0034] 그리고, 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율이 60% 이상이다.

[0035] (1) 조성에 대해서

[0036] 복합 텅스텐 산화물 입자에 포함되는 복합 텅스텐 산화물은, 상술한 바와 같이 일반식 $M_xW_yO_z$로 표기된다. 식중의 M 원소, W, O 및 x, y, z에 대해서는 이미 설명 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다.

[0037] 복합 텅스텐 산화물은, 예를 들어 정방정, 입방정 및 육방정에서 선택된 1종류 이상의, 텅스텐브론즈형 결정 구조를 취할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자가 함유하는 복합 텅스텐 산화물은, 육방정이다.

[0038] 복합 텅스텐 산화물이 육방정의 결정 구조를 갖는 경우, 당해 입자의 가시광선 영역의 광 투과가 향상되고, 근적외선 영역의 광 흡수가 향상된다.

[0039] 복합 텅스텐 산화물이 정방정, 입방정의 텅스텐브론즈 구조를 취할 때도 적외선 차폐 재료로서 기능한다. 단, 당해 복합 텅스텐 산화물이 취하는 결정 구조에 의해, 근적외선 영역의 광 흡수 위치가 변화하는 경향이 있고, 이 근적외선 영역의 흡수 위치는, 입방정보다 정방정일 때가 장파장측으로 이동하고, 또한 육방정일 때는 정방정일 때보다 장파장측으로 이동하는 경향이 있다. 또한, 당해 흡수 위치의 변동에 부수하여, 가시광선 영역의 광 흡수는 육방정이 가장 적고, 다음에 정방정이 적고, 입방정은 이들 중에서는 가시광선 영역의 광 흡수가 가장 크다. 따라서, 보다 가시광선 영역의 광을 투과하여, 보다 적외선 영역의 광을 차폐하는 용도로는 육방정의 텅스텐 브론즈를 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 상술한 바와 같이, 복합 텅스텐 산화물이 육방정의 결정 구조를 갖는 경우, 복합 텅스텐 산화물 입자의 가시광선 영역의 광 투과율 및 근적외선 영역의 광 흡수가 특히 향상된다. 이 때문에, 복합 텅스텐 산화물 입자는, 육방정의 결정 구조 복합 텅스텐 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, M 원소에 Cs, Rb, K, Tl, Ba, In에서 선택된 1종류 이상을 사용하면 육방정을 형성하기 쉬워진다. 이 때문에, M 원소는 Cs, Rb, K, Tl, Ba, In에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하고, M 원소는 Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0041] 여기서, 복합 텅스텐 산화물이 육방정의 결정 구조를 갖는 경우의 M 원소의 배치를 설명한다.

[0042] W(텅스텐) 원자와, 6개의 O(산소) 원자를 단위로서 형성되는 8면체, 즉 정점에 O원자를 배치하고, 중앙부에 W원자를 배치한 8면체가, 6개 집합함으로써 O 원자에 의해 구성되는 육각형의 공극(터널)이 형성된다. 그리고, 당해 공극 중에, M 원소가 배치되어 1개의 단위를 구성하고, 이 1개의 단위가 다수 집합해서 육방정의 결정 구조를 구성한다.

[0043] 육방정의 결정 구조를 갖는 복합 텅스텐 산화물이 균일한 결정 구조를 가질 때, W에 대한 M 원소의 물질량비는, $0.20 \leq x/y \leq 0.37$이고, $0.30 \leq x/y \leq 0.36$이 바람직하다. 이론 상, $z/y=3$일 때, $x/y$의 값이 0.33이 되는 것으로, M 원소가 육각형의 공극 모두에 배치된다고 생각된다. 또한, 상기 x, y, z는, 이미 설명한 일반식 $M_xW_yO_z$에 있어서의 x, y, z를 의미하고 있어, 이하 마찬가지이다.

[0044] 마찬가지로, $z/y=3$일 때, 입방정, 정방정의 각각의 복합 텅스텐 산화물에도 구조에서 유래한 M 원소의 물질량(첨가량)의 상한이 있고, 1몰의 텅스텐에 대한 M 원소의 최대의 물질량은, 입방정의 경우에는 1몰이고, 정방정의 경우에는 0.5몰 정도이다. 또한, 정방정의 경우의 1몰의 텅스텐에 대한 M 원소의 최대의 물질량은, M 원소의 종류에 의해 변화하지만, 공업적으로 제조가 용이한 것은, 상술한 바와 같이 0.5몰 정도이다.

[0045] 복합 텅스텐 산화물은, 3산화텅스텐($WO_3$)에 M 원소를 첨가한 조성을 갖고 있다. 3산화텅스텐에서는 유효한 자유 전자를 포함하지 않기 때문에, 1몰의 텅스텐에 대한 산소의 비율을 3 미만으로 하지 않으면 적외선 흡수 효과를 발휘할 수는 없다. 그러나, 복합 텅스텐 산화물에서는, M 원소를 첨가함으로써 자유 전자를 발생시켜, 적외선 흡수 효과를 얻을 수 있다. 이 때문에, 1몰의 텅스텐에 대한 산소의 비율은 3 이하로 할 수 있다. 또한, 1몰의 텅스텐에 대한 산소의 비율은 3을 초과해도 된다. 단, $WO_2$의 결정상은 가시광선 영역의 광에 대해서 흡수나 산란을 발생시키고, 근적외선 영역의 광 흡수를 저하시킬 우려가 있다. 이 때문에, $WO_2$의 생성을 억제하는 관점에서, 1몰의 텅스텐에 대한 산소의 비율은 2보다 크게 하는 것이 바람직하다.

[0046] 따라서, 1몰의 텅스텐에 대한 산소의 비율인 $z/y$는, 상술한 바와 같이 $2.2 \leq z/y \leq 3.3$을 충족하는 것이 바람직하다.

[0047] (2) 입자경에 대해서

[0048] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자를 예를 들어 투명성을 유지하는 것이 요구되는 용도로 사용하는 경우, 해당 복합 텅스텐 산화물 입자는, 800㎚ 이하의 입자경을 갖고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 입자경이 800㎚ 이하의 입자는, 산란에 의해 광을 완전히 차폐하는 경우가 없어, 가시광선 영역의 시인성을 높게 유지하고, 동시에 효율적으로 투명성을 유지할 수 있기 때문이다. 특히 가시광선 영역의 투명성을 중시하는 경우에는, 또한

입자에 의한 산란을 고려하는 것이 바람직하다.

[0049] 이러한 입자에 의한 산란의 저감을 중시할 때, 입자경은 200㎚ 이하인 것이 보다 바람직하고, 100㎚ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0050] 이것은, 입자경이 작으면, 기하학 산란 혹은 미산란에 의한, 파장 400㎚ 내지 780㎚의 가시광선 영역의 광의 산란이 저감되는 결과, 근적외선 흡수 입자 분산체 등의 적외선 차폐가 젖빛 유리와 같이 되어, 선명한 투명성이 얻어지지 않게 되는 것을 회피할 수 있기 때문이다. 그리고, 입자경이 200㎚ 이하가 되면, 상기 기하학 산란 혹은 미산란이 저감하고, 레일리 산란 영역이 된다. 레일리 산란 영역에서는, 산란광은 입자경의 6승에 비례해서 저감하기 때문에, 입자경의 감소에 수반하여 산란이 저감하고 투명성이 향상되기 때문이다. 또한 입자경이 100㎚ 이하가 되면, 산란광은 매우 적어져 바람직하다. 광의 산란을 회피하는 관점에서는, 입자경이 작은 쪽이 바람직하다.

[0051] 이 때문에, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자는, 예를 들어 상술한 바와 같이 가시광선 영역의 시인성을 높게 유지하는 것이 요구되는 경우에는, 입자경이 800㎚ 이하인 것이 바람직하고, 200㎚ 이하인 것이 보다 바람직하고, 100㎚ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 입자경의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1㎚ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10㎚ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0052] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 입자경은, 해당 입자를 예를 들어 SEM이나 TEM으로 관찰하고, 해당 입자에 외접하는 최소의 외접원을 그린 경우의 직경으로 할 수 있다.

[0053] (3) 자외선 조사에 의한 착색에 대해서

[0054] 복합 텅스텐 산화물 입자에 자외선을 조사하면, 착색하는 현상은, 복합 텅스텐 산화물 입자의 M 원소의 결손이 영향을 미치고 있다.

[0055] 그리고, 육방정의 복합 텅스텐 산화물 입자의 결정 구조와 M 원소의 결손 관계를 고찰하면, c축과 평행한 면인 육방정의 기둥면의 (100)면 등으로부터는, M원소가 입자로부터 이탈하는 일은 없다.

[0056] 이미 설명한 바와 같이, 복합 텅스텐 산화물은 W와, 6개의 O를 단위로서 형성되는 8면체, 즉 정점에 O 원자를 배치하고, 중앙부에 W 원자를 배치한 8면체가, 6개 집합함으로써 O 원자로 구성되는 육각형의 공극(터널) 중에, M 원소가 배치되어 1개의 단위를 구성하고, 이 1개의 단위가 다수 집합해서 육방정의 결정 구조를 구성한다. 그리고, 육각형의 공극은 (001)면에 평행하다. 또한, (001)면은 c축에 수직이다. 육각형의 공극(터널)은 c축 방향의 방위에 개구하고 있는 것이다. 한편, c축과 평행한 면의 1개인 (100)면은, (001)면과 수직이고, O 원자나 W 원자에 막혀서, (100)면으로부터는 M 원소는 탈리할 수 없다. 그 때문에, c축과 평행이 되는 육방정의 기둥면의 (100)면 등으로부터는 M 원소는 이탈할 수 없는 것이다.

[0057] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자는, (010)면으로부터 관찰한 경우에, (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율이 60% 이상이다. 즉, 해당 입자의 관찰한 (010)면에 있어서, 외주(외형)를 형성하는 변의 합계의 길이 중, c축과 평행한 면에 의해 형성되어 있는 변의 길이 비율인 점유율이 60% 이상이다.

[0058] 입자는 입체이지만, 어떤 방위로부터 관찰한 면의 외주를 형성하는 변을 구성하는 면의 방위를 아는 것으로, 입자를 구성하는 면을 알 수 있다. 그 때문에, 본 실시 형태에서는, M 원소를 탈리할 수 없는 (010)면으로부터 관찰했을 때의, 복합 텅스텐 산화물 입자의 (010)면의 외주를 형성하는 변을 구성하는 면의 방위를 아는 것으로, 해당 입자가 M 원소를 탈리하기 쉬운 것을 알 수 있다. 입자의 면의 방위는 TEM(투과형 전자 현미경)으로 조사할 수 있다.

[0059] (010)면으로부터 육방정의 복합 텅스텐 산화물 입자를 관찰한 상으로, (010)면을 둘러싸는 변 중, c축과 평행한 면이 많으면, M 원소의 이탈을 방지할 수 있다. 한편, (001)면이나 (102)면과 같이 c축 방향을 향한 방위의 성분을 갖는 면은, 전술한 육각형의 공극(터널)이, 입자의 외부를 향해서 개구하고 있으므로, M 원소의 이탈이 발생하기 쉬워진다.

[0060] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, (010)면으로부터 관찰했을 때의 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율을 60% 이상으로 함으로써, (001)면이나 (102)면과 같이 c축 방향을 향한 방위의 성분을 갖는 면을 적게 할 수 있다. 그 결과, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자

에 대해서, M 원소의 탈리를 억제할 수 있다.

[0061] 복합 텅스텐 산화물 입자로부터의 M 원소의 탈리는, 복합 텅스텐 산화물 입자를 합성할 때의 열 처리 공정, 환원 처리 공정 등의 열 처리되는 과정이나, 용매에 복합 텅스텐 산화물 입자를 분산 처리해서 분산액을 제작하는 과정에서 발생한다.

[0062] 열 처리되는 과정에서는, 열에 의해 복합 텅스텐 산화물 입자로부터 M 원소가 이탈한다. 분산액을 제작하는 과정에서는, 복합 텅스텐 산화물 입자가, 교반 매체의 세라믹 비즈 등에 충돌해서 응집이 풀어져서 용매 중에 분산되는 것 이외에, 해당 세라믹 비즈와의 충돌로, 입자가 파단하고, 새로운 면이 발생한다. 충돌에 의해 발생한 새로운 면이, 복합 텅스텐 산화물의 c축과 평행한 면이면, M 원소가 이탈하는 것은 막을 수 있다. 그러나, 파단에 의해 발생한 면이 c축 방향을 향한 방위의 면, 예를 들어 (001) 등이면, 분산 처리 시에 M 원소가 용매에 용출한다. 또한, 복합 텅스텐 산화물 입자를 용매 중에서 교반할 때에도, c축 방향을 향한 방위의 면으로부터 M 원소가 탈리한다.

[0063] 열 처리의 과정이나 분산액을 제작하는 과정 등에서, M 원소의 탈리를 억제하기 위해서, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자는, 관찰한 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축과 평행한 면에 의해 형성되어 있는 변의 길이 비율인 점유율이 60% 이상 차지하고 있는 것이 바람직하다.

[0064] 열 처리나, 분산 처리를 행한 후의 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서도, 상기 점유율을 60% 이상으로 함으로써 열 처리나, 분산 처리 등 사이에 있어서의 M 원소의 결손을 억제한 복합 텅스텐 산화물 입자가 되는 점에서, 자외선 조사 시의 착색을 억제 가능한 복합 텅스텐 산화물 입자가 되고 있다.

[0065] 또한, 열 처리나, 분산 처리를 행한 후의 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, 상기 점유율을 60% 이상으로 함으로써 열 처리나, 분산 처리 등을 행하기 전의 복합 텅스텐 산화물 입자에 있어서도 상기 점유율이 60% 이상으로 되어 있다.

[0066] (4) 분산 처리를 행한 경우의 M 원소의 감소량에 대해서

[0067] 상술한 바와 같이, 복합 텅스텐 산화물 입자에 자외선을 조사하면, 착색하는 현상은, 복합 텅스텐 산화물 입자의 M 원소의 결손이 영향을 미치고 있고, 이러한 결손은 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서 분산 처리를 행할 때 등에 발생한다.

[0068] 그래서, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자는, 분산매에 분산시키는 분산 처리를 행한 경우에, 분산 처리 전과 비교한, 분산 처리 후에 있어서의, M 원소(M)과, 텅스텐(W)과의 물질량의 비인 M/W의 감소량이 0.1 이하인 것이 바람직하다.

[0069] 상기 감소량은, 분산 처리의 전후에서의 M/W의 차를 산출함으로써 구해진다. 상기 M/W의 감소량을 0.1 이하로 함으로써, 분산 처리에 있어서의 M 원소의 결손을 억제할 수 있는 것을 의미하기 때문에, M 원소의 결손이 적은 복합 텅스텐 산화물 입자가 된다. 이 때문에, 이러한 복합 텅스텐 산화물 입자에 의하면, 자외선을 조사한 경우에도, 착색을 억제할 수 있다.

[0070] 상기 분산 처리는, 평가하는 복합 텅스텐 산화물 입자 1질량%와 아민계 아크릴 공중합 고분자 분산제 1질량%와 잔부를 분산매인 메틸이소부틸케톤으로 하고, 0.3㎜φ $ZrO_2$ 비즈를 사용하여, 0.5시간 이상 실시할 수 있다.

[0071] [복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법]

[0072] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법 개요를 설명한다.

[0073] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법에 의하면, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자를 제조할 수 있기 때문에, 이미 설명한 사항에 대해서는 설명을 생략한다. 또한, 여기에서는 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법의 구성예를 나타내고 있는 것에 지나지 않으며, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법이, 이하의 구성예에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법은, 직접적으로 입자경 1㎛ 이하의 복합 텅스텐 산화물 입자를 합성할 수 있는 방법이 바람직하다. 직접적으로 입자경 1㎛ 이하의 복합 텅스텐 산화물 입자를 합성할 수 있으면, 분쇄나 분산의 대미지 영향이 적은 미립자, 예를 들어 입자경 800㎚ 이하의 복합 텅스텐 산화물 입자를 얻을 수 있다. 복합 텅스텐 산화물 입자의 분쇄 대미지가 적으면, 분쇄에 의한 c축 방향을 향한 방위의 성분을 갖는 면의 발생을 억제할 수 있다.

[0075] 직접적으로 입자경 1㎛ 이하의 복합 텅스텐 산화물 입자를 합성하는 방법은, M 원소원과 텅스텐 원소원을 포함하는 원료를 전기로나, 화염, 플라스마에 공급하고, 입자를 합성하는 제조 방법이 바람직하다.

[0076] 그래서, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법은, 이하의 원료 조제 공정, 에어로졸 형성 공정, 열 처리 공정을 가질 수 있다.

[0077] 원료 조제 공정에서는, M 원소원과, 텅스텐 원소원을 함유하는 원료를 조제할 수 있다.

[0078] 에어로졸 형성 공정에서는, 원료 조제 공정에서 조제한 원료를 에어로졸화할 수 있다.

[0079] 열 처리 공정에서는, 에어로졸화한 원료를 반응장에서 열 처리할 수 있다.

[0080] (1) 각 공정에 대해서

[0081] 이하, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법 각 공정에 대해서 설명한다.

[0082] (1-1) 원료 조제 공정

[0083] 원료 조제 공정에서는 M 원소원과, 텅스텐 원소원(이하, 「W 원소원」이라고도 기재한다)을 포함하는 원료를 조제할 수 있다.

[0084] 원료 조제 공정에서는, 원료에 포함되는 M 원소의 물질량과, W 원소의 물질량과의 비가, 목적으로 하는 복합 텅스텐 산화물 입자의 조성에 대응한 것이 되도록, 원료를 배합, 조제할 수 있다.

[0085] 원료 조제 공정에서 조제하는 원료의 상태는 특별히 한정되지 않고, 액체이거나 분말이어도 되고, 분무 등에 의해 에어로졸을 형성할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 에어로졸이란, 기체 중에 부유하는 미소한 액체 또는 고체의 입자와 주위의 기체의 혼합체를 의미한다.

[0086] 원료가 액체의 경우에는, 예를 들어 M 원소원과 W 원소원을 포함하는 용액을 조제하는 것으로, 원료를 조제할 수 있다.

[0087] 또한, 미리 M 원소원을 포함하는 용액과, W 원소원을 포함하는 용액을 각각 준비해 두고, 원료 조제 공정에서 양 용액을 혼합하고, 원료인 원료 혼합 용액으로 할 수도 있다.

[0088] 후술하는 열 처리 공정에는, 예를 들어 원료를 액적의 상태로 해서 공급할 수도 있다. 이 경우, 해당 액적을 형성하는 액적 형성부(액적 형성 수단)에 공급하는 직전, 혹은 액적 형성부 내에서 M 원소원을 포함하는 용액과, W 원소원을 포함하는 용액을 혼합하고, 원료 조제 공정을 실시할 수 있다. 그리고, 액적 형성부에서는, 후술하는 에어로졸 형성 공정을 실시할 수 있다.

[0089] 예를 들어, M 원소원을 포함하는 용액과 W 원소원을 포함하는 용액을 미리 혼합하면, 겔화하는 등의 문제가 있는 경우에는, 상술한 바와 같이 양 용액을 미리 준비하고, 에어로졸 형성 공정의 직전에서 혼합하는 것이 바람직하다. 에어로졸 형성 공정의 직전에 원료 조제 공정을 실시하는 경우, 양 용액의 농도와 양 용액의 액적 형성부에의 송액 속도를 조정함으로써, 원료 중의 M 원소와, W 원소의 물질량비를 원하는 범위로 조정할 수 있다.

[0090] 상술한 바와 같이, 에어로졸 형성 공정의 직전에 원료 조제 공정을 실시하는 경우, 에어로졸 형성 공정과, 원료 조제 공정이 명확하게 구별되어 있을 필요는 없고, 양 공정은 연속적으로 실시할 수 있다.

[0091] 상술한 바와 같이 원료 조제 공정에 있어서, M 원소원을 포함하는 용액과, W 원소원을 포함하는 용액을 혼합하는 경우, 혼합하는 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법을 사용할 수 있다.

[0092] W 원소원으로서는 특별히 한정되지 않고, 텅스텐의 염 등을 사용할 수 있는데, 예를 들어 헥사카르보닐텅스텐을 바람직하게 사용할 수 있다. 헥사카르보닐텅스텐은, 예를 들어 $W(CO)_6$으로 나타낼 수 있다. 또한, W 원소원을 포함하는 용액으로서는, 취급의 용이함 등으로부터, W 원소원을 포함하는 유기 용액을 적합하게 사용할 수 있다.

[0093] M 원소원을 포함하는 용액으로서는, 예를 들어 M 원소를 포함하는 염의 용액을 사용할 수 있다. M 원소원인 M 원소의 염의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 M 원소의 탄산염, 아세트산염, 질산염, 수산화물 등에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0094] M 원소원을 포함하는 용액으로서는, 취급의 용이함 등으로부터, M 원소원을 포함하는 에탄올 용액을 적합하게 사용할 수 있다.

[0095] 예를 들어, M 원소가 세슘의 경우에 있어서도, M 원소원의 염으로서는, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 수산화물 등에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있지만, 아세트산염을 특히 적합하게 사용할 수 있다. 이것은, 아세트산 세슘의 에탄올에의 용해가 특히 용이하기 때문이다.

[0096] 또한, 얻어지는 복합 텅스텐 산화물 중의 1몰의 텅스텐에 대한, M 원소의 비율, 즉 도프량은, 원료 혼합 용액을 형성할 때의 W 원소원과, M 원소원과의 비율에 의해 결정된다. 이 때문에, 예를 들어 W 원소원을 포함하는 용액의 농도나, M 원소원을 포함하는 용액의 농도 등에 의해 제어할 수 있다.

[0097] W 원소원을 포함하는 용액에 포함되는 W 원소원의 농도, 즉 W 원소의 염 등의 농도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, W 원소원을 포함하는 용액의 텅스텐 농도가 0.001mol/L 이상 10mol/L 이하인 것이 바람직하고, 텅스텐 농도가 0.01mol/L 이상 10mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 텅스텐 농도가 0.01mol/L 이상 1mol/L 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이것은 W 원소원을 포함하는 용액의 텅스텐 농도를 0.001mol/L 이상으로 함으로써 단위 시간당의 복합 텅스텐 산화물 입자의 생산량을 충분히 확보할 수 있고, 예를 들어 필터 등으로 충분한 양을 회수 할 수 있고, 생산성을 높일 수 있기 때문이다. 또한, W 원소원을 포함하는 용액의 텅스텐 농도를 10mol/L 이하로 함으로써, 용해한 W 원소원의 재석출을 억제하고, 생성한 입자가 응집하는 것을 억제하고, 예를 들어 1㎛ 이상이 조대한 복합 텅스텐 산화물 입자가 혼입되는 것을 억제할 수 있기 때문이다. 또한, W 원소원을 포함하는 용액에는, pH 조정을 위한 약제나, 계면 활성제 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다.

[0098] 또한, M 원소원을 포함하는 용액에 포함되는 M 원소원의 농도에 대해서도 특별히 한정되는 것이 아니고, 제조하는 복합 텅스텐 산화물 입자에 있어서의 원하는 조성이나, W 원소원을 포함하는 용액에 포함되는 W 원소원의 농도 등에 따라서 선택할 수 있다.

[0099] 원료 혼합 용액에는, W 원소원을 포함하는 용액이나, M 원소원을 포함하는 용액 이외에도 임의의 성분을 첨가할 수 있다.

[0100] 여기까지, 원료가 액체의 경우를 예로 들어 설명했지만, 원료는 고체여도 되고, 예를 들어 분말로 할 수도 있다. 원료가 분말의 경우에는, 예를 들어 M 원소 화합물의 분말과 텅스텐 화합물의 분말을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 또한, 예를 들어 M 원소원을 포함하는 용액에 텅스텐 화합물 분말을 더하여 교반하고, 건조 등에 의해 용매를 제거한 전구체 분말을 원료로 할 수도 있다.

[0101] 원료가 고체의 경우, W 원소원으로서는 특별히 한정되지 않고, 텅스텐의 염 등을 사용할 수 있는데, 예를 들어 $H_2WO_4$나, 파라텅스텐산암모늄을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0102] $H_2WO_4$는, 텅스텐 이외의 원소가, H(수소), O(산소)이고, 텅스텐 이외의 원소는 후술하는 열 처리 공정에 있어서 계 외로 배출된다. 이 때문에, W 원소원으로서 $H_2WO_4$를 사용함으로써 불순물의 혼입을 억제한 복합 텅스텐 산화물 입자를 얻을 수 있기 때문에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0103] M 원소원으로서는, 예를 들어 M 원소를 포함하는 염의 분말을 사용할 수 있다. M 원소를 포함하는 염의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 M 원소의 탄산염, 아세트산염, 질산염, 수산화물 등에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0104] 예를 들어, M 원소가 세슘의 경우에 대해서도, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 수산화물 등에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있지만, 탄산염을 특히 적합하게 사용할 수 있다.

[0105] (1-2) 에어로졸 형성 공정

[0106] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법에서는, 원료 조제 공정에서 조제한 원료를 에어로졸의 상태로서, 열 처리 공정에 공급하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 에어로졸을 산소 등의 캐리어 가스에 의해 반송하고, 열 처리 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0107] 그래서, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법은, 원료에 대해서, 원료의 액적 또는 입자를 포함하는 에어로졸로 하는 에어로졸 형성 공정을 가질 수도 있다.

[0108] 에어로졸 형성 공정에 있어서 에어로졸을 형성하는 수단, 방법은 특별히 한정되지 않고, 원료의 상태 등에 따라서 선택할 수 있다.

[0109] 원료가 액체의 경우에는, 원심 아토마이저 등의 각종 아토마이저나 이류체 노즐을 사용해서 캐리어 가스를 향해서, 원료인 액체를 분무하는 것으로 에어로졸을 형성할 수 있다. 또한, 액체에 대하여 초음파 조사를 행함으로

써 액적을 형성할 수도 있다.

[0110] 원료가 분말의 경우에는, 원료인 분말의 분산 상태를 형성하고, 해당 분말을 기류 중에 공급하는 장치에 의해 에어로졸을 형성할 수 있다. 예를 들어 회전하는 브러시나 교반 날개 등의 교반부와, 교반부에 원료를 보내는 피스톤이나 스크루 피더 등을 포함하는 분말 공급부를 포함하는 에어로졸 형성 장치에 의해 에어로졸을 형성할 수 있다. 분말 공급부로부터 공급된 원료의 분말은, 교반부에서 분말을 구성하는 입자에 분산되고, 각 입자를 캐리어 가스로 송출하는 것으로 원료인 분말로부터 에어로졸을 생성할 수 있다. 교반부는, 원료인 분말을 입자에 분산할 수 있도록, 브러시나, 교반 날개의 회전 속도를 선택할 수 있고, 고속으로 회전시키는 것이 바람직하다.

[0111] 에어로졸 형성 공정에서 기체 중에 분산된 액적을 형성하는 경우, 형성하는 액적의 사이즈는 특별히 한정되지 않지만, 액적의 직경은 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 10㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 5㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 액적의 직경을 100㎛ 이하로 함으로써, 얻어지는 복합 텅스텐 산화물 입자가 조립화하는 것을 방지하고, 나노미터 오더의 복합 텅스텐 산화물 입자를 얻는 것이 가능해진다. 또한, 에어로졸 형성 공정으로 형성하는 액적의 사이즈의 하한값은 특별히 한정되지 않는다. 단, 과도하게 작은 액적을 형성하는 것은 곤란하며, 생산성이 저하될 우려가 있는 점에서, 예를 들어 1㎛ 이상인 것이 바람직하다.

[0112] 에어로졸 형성 공정에서 기체 중에 분산된 고체의 입자를 형성하는 경우, 입자의 사이즈는 특별히 한정되지 않지만, 입자의 직경은 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 10㎛ 이하가 보다 바람직하고, 3㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 입자의 직경을 100㎛ 이하로 함으로써, 입자의 내부까지 보다 확실하게 열 처리를 행하는 것이 가능해진다. 입자의 직경은, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자의 입자경과 마찬가지로 측정할 수 있다.

[0113] (1-3) 열 처리 공정

[0114] 열 처리 공정에서는, 원료를 열 처리하여, 원료로부터 복합 텅스텐 산화물 입자에 가공할 수 있다. 열 처리는, 원료를 500℃ 이상의 온도에서 열 처리할 수 있으면 되고, 열원의 구성은 특별히 한정되지 않는다. 이 때문에, 열 처리 공정은, 캐리어 가스를 사용해서 원료를, 화염 중에 유도하는 방법이나, 관상의 전기로 내에 유도하는 방법에 의해 실시할 수 있다. 화염을 사용하는 경우도, 전기로를 사용하는 경우도, 열 처리 온도는 500℃ 이상으로 할 수 있다. 500℃ 이상에서 열 처리를 행함으로써, 원료에 포함되는 화합물이 분해하고, 텅스텐과 M 원소가 반응해서 복합 텅스텐 산화물이 형성된다.

[0115] 열 처리 온도는 상기 텅스텐과 M 원소와의 반응을 진행할 수 있으면 되기 때문에, 500℃ 이상이면 되지만, 550℃ 이상인 것이 바람직하고, 1000℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 열 처리 온도의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 에너지 소비량을 억제하는 관점에서는, 1500℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0116] 열 처리 공정에서는, 상술한 바와 같이 화염을 사용할 수 있고, 원료를, 화염을 사용해서 열 처리할 수 있다. 열 처리 공정에서 화염을 사용함으로써 화염의 반응장 온도를 조정함으로써, 얻어지는 복합 텅스텐 산화물 입자의 입자경을 선택할 수 있다.

[0117] 액체의 원료를 캐리어 가스에 분무해서 액적으로 하고, 화염 중에 해당 원료를 도입해서 복합 텅스텐 산화물 입자를 합성하는 경우, 원료의 액적은, 산소 가스 등의 캐리어 가스에 의해 화염 안을 이동한다. 그리고, 원료의 액적은, 화염 내부로 반송되면, 원료의 W 원소원과 M 원소원을 포함하는 유기 용매 등의 용매가 연소하고, 용매는 연소 반응에 의해 분해된다. 연소 반응에 의한 생성열이 W 원소원 및 M 원소원의 분해 반응에 기여하고, 화염장의 미염부에서 냉각되는 과정에 있어서 석출한다.

[0118] 예를 들어, 이미 설명한 바와 같이 W 원소원으로서는 헥사카르보닐텅스텐 등이, M 원소원으로서는 M 원소가 세슘의 경우이면 아세트산 세슘 등을 들 수 있고, 이들의 염이 열 처리 공정에 있어서 분해한다. 이때, W는 $WO_6$으로서 석출하기 쉬운 한편으로, Cs는 모노머로서 산화물을 형성하기 어렵고, 일부, 나노 사이즈의 분말로서 석출할 수 없는 그대로 필터를 통과해서 계 외로 배출된다.

[0119] 그리고, 상기의 경우, 용질 부분의 분해 과정에서, 텅스텐과 M 원소가 반응하여, 복합 텅스텐 산화물이 형성된다.

[0120] 열 처리 공정에서 화염을 사용하는 경우, 화염의 형성 조건 등은 특별히 한정되지 않지만, 화염은 예를 들어 산소와 탄화수소를 포함하는 혼합 기체를 사용해서 형성할 수 있다. 산소와 탄화수소를 포함하는 혼합 기체에 의해 화염을 형성함으로써, 안정된 온도의 화염을 형성하고, 입경 등의 변동을 억제한 복합 텅스텐 산화물 입자를 생성할 수 있다.

[0121] 화염의 사이즈나, 화염의 온도를 조정하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 화염에 공급하는 혼합 기체 중의 산소와, 탄화수소 등의 가연성 기체와의 유량비를, 가연성 기체의 연소가 가능한 유량비로 하면서, 양 기체의 유량을 조정함으로써 행하는 것이 바람직하다. 이것은 가연성 기체가, 연소하기 위해서 필요한 산소량을 확보하면서 화력을 조정할 수 있기 때문이다.

[0122] 예를 들어 화염을, 산소와 프로판을 포함하는 혼합 기체를 사용해서 형성하고 있는 경우, 혼합 기체 중의 프로판과 산소(버너)의 유량의 비는, 프로판 1에 대하여 산소를 5 이상 8 이하로 하고, 프로판의 유량을 0.5L/min 이상 2L/min 이상의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이것은 프로판의 유량을 1로 한 경우에, 산소의 유량을 5 이상으로 함으로써, 가연성 기체인 프로판의 연소를 충분히 촉진할 수 있기 때문이다. 단, 산소의 공급이 과잉이 되지 않도록, 프로판 1에 대하여, 산소를 8 이하 공급하는 것이 바람직하다.

[0123] 화염의 반응장 등의 열 처리 온도는, 얻어지는 복합 텅스텐 산화물 입자의 입자경에도 영향을 미친다.

[0124] 이것은 생성한 복합 텅스텐 산화물 입자의 승화에, 화염 등의 반응장에 있어서의 열 에너지가 사용되고, 승화에 의해 입자가 터져서 미세한 입자경의 입자가 얻어지기 때문으로 추인된다.

[0125] 열 처리시켜서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자는, 예를 들어 필터를 사용해서 회수할 수 있다.

[0126] (1-4) 환원 처리 공정

[0127] 열 처리 공정을 거쳐서 얻어진 입자, 구체적으로는 복합 텅스텐 산화물 입자는, 적외선 흡수 특성을 발현하지 않는 경우가 있다. 그래서, 본 발명의 발명자들이 검토를 행한바, 열 처리 공정을 거쳐서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서 환원 처리를 행하는 환원 처리 공정을 더욱 실시함으로써, 복합 텅스텐 산화물 입자는 적외선 흡수 특성을 발현할 수 있는 것을 알아냈다.

[0128] 이 때문에, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법은, 열 처리 공정에서 얻어진 입자를, 환원성 가스를 포함하는 분위기 하에서 환원 처리하는 환원 처리 공정을 가질 수도 있다. 구체적으로는 예를 들어, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법은, 열 처리 공정 후에 환원성 가스를 포함하는 분위기 하에서, 400℃보다 높고 700℃ 미만의 범위의 온도에서 환원 처리하는 환원 처리 공정을 가질 수 있다.

[0129] 환원 처리의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 환원 처리 후의 복합 텅스텐 산화물 입자를 X선 회절 패턴에 의해 해석한 경우에, 환원 처리 공정의 전후에서 결정 구조가 변화하지 않고, 또한 금속의 텅스텐 등이 석출하지 않도록 환원 처리의 조건을 선택하는 것이 바람직하다.

[0130] 환원 처리 공정에서는, 열 처리 공정에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자를, 환원성 가스를 포함하는 환원 분위기 하에서 승온과 강온을 행함으로써, 즉 열 처리를 행함으로써 환원 처리할 수 있다.

[0131] 환원 처리 공정 동안에, 복합 텅스텐 산화물 입자는 교반하거나 정치해도 되고, 환원 처리 공정에서의 복합 텅스텐 산화물 입자의 취급은 적절히 선택할 수 있지만, 금속의 텅스텐이 석출하지 않도록 취급 조건을 선택하는 것이 바람직하다.

[0132] 환원 처리의 온도(환원 처리 온도)는 400℃보다 높은 것이 바람직하고, 500℃ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 550℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0133] 환원 처리의 온도의 상한값에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 700℃ 미만인 것이 바람직하고, 650℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 650℃ 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 또한, 원료가 액체인 경우, 에어로졸 형성 공정에 있어서, 원료 농도를 저하시키면 얻어지는 입자 사이즈는 소경화한다. 소경화한 입자는 보다 환원하기 쉬워지기 때문에, 환원 처리 공정에서의 온도를 종래보다 저하시킬 수 있다. 환원 처리 공정에서는 실온으로부터, 환원 처리의 온도까지 승온 후, 다시 실온까지 강온할 수 있다.

[0135] 환원 조건은 얻어지는 복합 텅스텐 산화물 입자의 광학 특성으로부터, 정할 수 있다.

[0136] 환원 처리의 온도를 400℃보다 높게 함으로써 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서 환원 처리를 진행시키고, 적외선 흡수 특성을 보다 확실하게 발휘할 수 있다. 또한, 700℃ 미만으로 함으로써, 복합 텅스텐 산화물 입자가 금속 텅스텐으로 환원되는 것을 억제할 수 있다.

[0137] 환원 분위기는 아르곤 등의 불활성 가스와, $H_2$ 가스(수소 가스) 등의 환원성 가스와의 혼합 가스에 의한 분위기로 하는 것이 바람직하고, 환원성 가스는 $H_2$ 가스가 바람직하다.

[0138] 환원성 가스로서 $H_2$ 가스를 사용하는 경우, 환원 분위기 중의 $H_2$ 가스의 함유량은, 적절히 선택할 수 있지만, $H_2$ 가스의 함유량은, 체적 비율로 0.1% 이상 10% 이하의 범위가 바람직하고, 2% 이상 10% 이하의 범위가 보다 바람직하다. 환원성 가스만의 분위기에서 환원하면, 환원 반응이 과잉으로 진행되어 금속의 텅스텐이 석출하는 경우가 있으므로 주의가 필요하다.

[0139] 환원 처리 공정의 시간은, 승온으로부터, 강온까지의 전 시간에서 30분 이상으로 하는 것이 바람직하다. 환원 처리 공정의 시간의 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 과도하게 환원이 진행되지 않도록 예비 시험 등을 행하여, 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 여기에서 말하는 승온으로부터 강온까지의 전 시간이란, 실온으로부터 승온을 개시하고, 환원 처리 온도에 달한 후, 실온으로 냉각할 때까지의 시간을 의미한다. 또한, 이러한 시간, 복합 텅스텐 산화물 입자는, 이미 설명한 환원 분위기 하에 놓여 있는 것이 바람직하다.

[0140] 이와 같이 환원 처리 공정을 실시함으로써, 열 처리 공정 후에 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, 목적으로 하지 않는 이상을, 목적으로 하는 복합 텅스텐 산화물상으로 변환시킬 수 있다.

[0141] (2) 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법에서 적합하게 사용할 수 있는 장치에 대해서

[0142] (2-1) 복합 재료 제조 장치

[0143] 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조 방법에 적합하게 사용할 수 있는 복합 재료 제조 장치의 구성의 일례에 대해서 이하에 설명한다.

[0144] 도 1은 본 실시 형태의 복합 재료 제조 장치(10)를 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0145] 복합 재료 제조 장치(10)는 원료가 되는 용액인, M 원소와 텅스텐 원소를 포함하는 용액을 넣은 제1 저장부(11)와, 원료의 액적을 형성하고, 아울러서 화염을 형성하는 이류체 노즐(12)와, 형성한 복합 텅스텐 산화물 입자를 회수하는 필터(14)에 접속된 반응관(13)을 갖는다.

[0146] 이류체 노즐(12)에 원료의 용액과 캐리어 가스를 공급해서 에어로졸을 형성할 수 있다(에어로졸 형성 공정). 이류체 노즐(12)에는 예를 들어 산소와 탄화수소를 공급하고, 아울러서 화염의 반응장을 형성하고 있고, 형성한 에어로졸은 화염내에 공급하고, 열 처리를 행할 수 있다(열 처리 공정). 반응관(13) 주위에는 냉각수의 배관(131)이 배치되고, 냉각수가 순환하고 있다. 반응관(13)에 도입된 복합 텅스텐 산화물 입자는 백 필터 등의 필터(14)로 회수된다.

[0147] 또한, 캐리어 가스의 공급량의 조정으로 최하류측에 이젝터(15)를 마련해도 된다.

[0148] 여기에서는, 원료의 액적을 형성하고, 화염을 사용해서 열 처리를 행하여, 복합 텅스텐 산화물 입자를 형성하는 복합 재료 장치의 구성예를 나타냈지만, 이러한 형태에 한정되지 않고, 원료는 분말 등이어도 되고, 열 처리에 사용하는 열원은 전기로 등이어도 된다.

[0149] (2-2) 환원 처리 장치

[0150] 환원 처리 장치에서는, 이미 설명한 환원 처리 공정을 실시 할 수 있다.

[0151] 환원 처리 장치는, 이미 설명한 환원 처리 공정을 실시할 수 있도록 구성되어 있으면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이미 설명한 복합 재료 제조 장치에서 얻어진 입자인 복합 텅스텐 산화물 입자를 저장하는 용기와, 해당 용기 내에 환원 분위기로 하는 혼합 가스를 공급하는 가스 배관과, 해당 용기를 가열하는 열원을 구비하면 된다.

[0152] 또한, 용기 내에 환원 분위기로 하는 혼합 가스를 도입, 배기하고, 피처리물인 복합 텅스텐 산화물 입자를 해당 혼합 가스의 기류 하에 놓을 수도 있다. 이 경우에는, 이러한 기류를 형성할 수 있도록, 가스 배관으로서 혼합 가스의 공급 배관 및 배기 배관을 마련해 둘 수 있다.

[0153] 또한, 용기 내의 복합 텅스텐 산화물 입자를 교반하는 교반 날개 등도 병용해도 된다.

[0154] 도 2는 환원 처리 장치의 일 구성예를 모식적으로 도시한 도면이고, 환원 처리 장치(20)의 반응관(21)의 중심축을 통하는 면에서의 단면도를 도시하고 있다.

[0155] 환원 처리 장치(20)는 횡형의 관상로이며, 반응관(21)의 한쪽 입구(21A)에 도시하지 않은 가스 도입관을, 해당 관상로의 다른 쪽 입구(21B)에 도시하지 않은 가스 배기관을 설치해서 사용할 수 있다. 그리고, 한쪽 입구(21A)측으로부터 환원 분위기로 하는 혼합 가스를 공급함으로써, 반응관(21) 내를 환원 분위기로 할 수 있다.

[0156] 반응관(21) 주위에는 히터(22)를 마련해 둘 수 있고, 복합 텅스텐 산화물 입자는, 보트 등의 세라믹제의 용기(23)에 넣고, 관상로의 반응관(21) 내의 히터(22)에 대응한 위치에 배치할 수 있다.

[0157] 이러한 환원 처리 장치(20)를 사용하여, 반응관(21) 내를 환원 분위기로 하고, 히터(22)에 의해 원하는 온도로 가열하는 것으로, 용기(23)에 넣어진 복합 텅스텐 산화물 입자(24)의 환원 처리를 행할 수 있다.

[0158] [근적외선 흡수 입자 분산액]

[0159] 이어서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액의 일 구성예에 대해서 설명한다.

[0160] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액은, 근적외선 흡수 입자와, 액상 매체를 포함할 수 있다. 그리고, 근적외선 흡수 입자로서, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자를 사용할 수 있다.

[0161] 액상 매체로서는, 예를 들어 물, 유기 용매, 유지, 액상 수지, 액상 가소제에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다. 즉, 예를 들어 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액(30)은, 근적외선 흡수 입자(31)와, 액상 매체(32)를 포함할 수 있다. 근적외선 흡수 입자 분산액은, 액상 매체에, 근적외선 흡수 입자가 분산된 구성을 갖는 것이 바람직하다.

[0162] 또한, 도 3은 모식적으로 도시한 도면이며, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액은, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 도 3에 있어서 근적외선 흡수 입자(31)를 원으로 나타내고, 구상의 입자로서 기재하고 있지만, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자인 근적외선 흡수 입자(31)의 형상은 이러한 형태에 한정되는 것이 아니고, 임의의 형상을 가질 수 있다. 근적외선 흡수 입자(31)은 예를 들어 표면에 피복 등을 가질 수도 있다. 근적외선 흡수 입자 분산액(30)은, 근적외선 흡수 입자(31), 액상 매체(32) 이외에, 필요에 따라서 기타 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0163] 액상 매체로서는, 이미 설명한 바와 같이, 물, 유기 용매, 유지, 액상 수지, 액상 가소제에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0164] 유기 용매로서는, 알코올계, 케톤계, 에스테르계, 탄화수소계, 글리콜계 등, 다양한 것을 선택하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 벤질알코올, 디아세톤알코올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올계 용매; 디메틸케톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤계 용매; 3-메틸-메톡시-프로피오네이트, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 글리콜 유도체; 포름아미드, N-메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌클로라이드, 클로르벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.

[0165] 다만, 이들 중에서도 극성이 낮은 유기 용매가 바람직하고, 특히 이소프로필알코올, 에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디메틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산 n-부틸 등이 보다 바람직하다. 이들 유기 용매는, 1종 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0166] 유지로서는 예를 들어, 아마인유, 해바라기유, 동유 등의 건성유, 참깨유, 면실유, 채종유, 대두유, 미강유 등의 반건성유, 올리브유, 야자유, 팜유, 탈수 피마자유 등의 불건성유, 식물유의 지방산과 모노알코올을 직접 에스테르 반응시킨 지방산 모노에스테르, 에테르류, 아이소파(등록상표) E, 엑솔(등록상표) Hexane, Heptane, E, D30, D40, D60, D80, D95, D110, D130(이상, 엑손 모빌제) 등의 석유계 용제에서 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0167] 액상 수지로서는, 예를 들어 액상 아크릴 수지, 액상 에폭시 수지, 액상 폴리에스테르 수지, 액상 우레탄 수지 등으로 선택된 1종류 이상을 사용할 수 있다.

[0168] 액상 가소제로서는, 예를 들어 플라스틱용의 액상 가소제 등을 사용할 수 있다.

[0169] 근적외선 흡수 입자 분산액이 함유하는 성분은, 상술한 근적외선 흡수 입자 및 액상 매체에만 한정되지 않는다. 근적외선 흡수 입자 분산액은, 필요에 따라서 또한 임의의 성분을 첨가, 함유할 수도 있다.

[0170] 예를 들어, 근적외선 흡수 입자 분산액에 필요에 따라서 산이나 알칼리를 첨가하고, 당해 분산액의 pH를 조정해도 된다.

[0171] 또한, 상술한 근적외선 흡수 입자 분산액 중에 있어서, 근적외선 흡수 입자의 분산 안정성을 한층 향상시켜서, 재응집에 의한 분산 입경의 조대화를 회피하기 위해서, 각종 계면 활성제, 커플링제 등을 분산제로서 근적외선 흡수 입자 분산액에 첨가할 수도 있다.

[0172] 당해 계면 활성제, 커플링제 등의 분산제는 용도에 맞춰서 선정 가능하지만, 해당 분산제는, 아민을 함유하는 기, 수산기, 카르복실기 및 에폭시기에서 선택된 1종류 이상을 관능기로서 갖는 것인 것이 바람직하다. 이들의 관능기는, 근적외선 흡수 입자의 표면에 흡착해서 응집을 방지하고, 근적외선 흡수 입자를 사용해서 성막한 적외선 차폐막 중에 있어서도 근적외선 흡수 입자를 균일하게 분산시키는 효과를 갖는다. 상기 관능기(관능기군)에서 선택된 1종류 이상을 분자 중에 갖는 고분자계 분산제가 더욱 바람직하다.

[0173] 적합하게 사용할 수 있는 시판 중인 분산제로서는, 솔스퍼스(등록상표) 9000, 12000, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 32000, 35100, 54000, 250(니혼 루브리졸 가부시키가이샤제), EFKA(등록상표) 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4060, 4080, 7462, 4020, 4050, 4055, 4400, 4401, 4402, 4403, 4300, 4320, 4330, 4340, 6220, 6225, 6700, 6780, 6782, 8503(에프카 애디티브스사제), 아지스퍼(등록상표) PA111, PB821, PB822, PN411, 페이멕스 L-12(아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제), DisperBYK(등록상표) 101, 102, 106, 108, 111, 116, 130, 140, 142, 145, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171, 174, 180, 182, 192, 193, 2000, 2001, 2020, 2025, 2050, 2070, 2155, 2164, 220S, 300, 306, 320, 322, 325, 330, 340, 350, 377, 378, 380N, 410, 425, 430(피크케미·재팬 가부시키가이샤제), 디스파론(등록상표) 1751N, 1831, 1850, 1860, 1934, DA-400N, DA-703-50, DA-725, DA-705, DA-7301, DN-900, NS-5210, NVI-8514L(구스모토 가세이 가부시키가이샤제), 아루폰(등록상표) UC-3000, UF-5022, UG-4010, UG-4035, UG-4070(도아 고세 가부시키가이샤제) 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.

[0174] 근적외선 흡수 입자의 액상 매체로의 분산 처리 방법은, 근적외선 흡수 입자를 액상 매체 중에 분산할 수 있는 방법이면, 특별히 한정되지 않는다. 이때, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경이 200㎚ 이하가 되도록 분산할 수 있는 것이 바람직하고, 0.1㎚ 이상 200㎚ 이하가 되도록 분산할 수 있는 것이 보다 바람직하다.

[0175] 근적외선 흡수 입자의 액상 매체로의 분산 처리 방법으로서는, 예를 들어, 비즈 밀, 볼 밀, 샌드밀, 페인트 셰이커, 초음파 호모지나이저 등의 장치를 사용한 분산 처리 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 매체 미디어(비즈, 볼, 오타와 샌드)을 사용하는 비즈 밀, 볼 밀, 샌드밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밀로 분쇄, 분산시키는 것이 소망으로 하는 평균 입경으로 하기 위해서 요하는 시간을 단축하는 관점에서 바람직하다. 매체 교반 밀을 사용한 분쇄-분산 처리에 의해, 근적외선 흡수 입자의 액상 매체 중으로의 분산과 동시에, 근적외선 흡수 입자끼리의 충돌이나 매체 미디어의 근적외선 흡수 입자에의 충돌 등에 의한 미립자화도 진행하여, 근적외선 흡수 입자를 보다 미립자화해서 분산시킬 수 있다. 즉, 분쇄-분산 처리된다.

[0176] 근적외선 흡수 입자의 평균 입경은, 상술한 바와 같이 0.1㎚ 이상 200㎚ 이하인 것이 바람직하다. 이것은 평균 입경이 작으면, 기하학 산란 혹은 미산란에 의한, 파장 400㎚ 이상 780㎚ 이하의 가시광선 영역의 광의 산란이 저감되는 결과, 예를 들어 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액을 사용해서 얻어지는, 근적외선 흡수 입자가 수지 등에 분산된 근적외선 흡수 입자 분산체가 젖빛 유리와 같이 되어, 선명한 투명성이 얻어지지 않게 되는 것을 회피할 수 있기 때문이다. 즉, 평균 입경이 200㎚ 이하가 되면, 광산란은 상기 기하학 산란 혹은 미산란의 모드가 약해지고, 레일리 산란 모드가 된다. 레일리 산란 영역에서는, 산란광은 분산 입경의 6승에 비례하기 때문에, 분산 입경의 감소에 수반하여 산란이 저감해 투명성이 향상되기 때문이다. 그리고, 평균 입경이 100㎚ 이하가 되면, 산란광은 매우 적어져 바람직하다. 평균 입경은 30㎚ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0177] 그런데, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액을 사용해서 얻어지는, 근적외선 흡수 입자가 수지 등의 고체 매체 중에 분산된 근적외선 흡수 입자 분산 체내의 근적외선 흡수 입자의 분산 상태는, 고체 매체로의 분산액의 공지된 첨가 방법을 행하는 한 해당 분산액의 근적외선 흡수 입자의 평균 입경보다 응집하는 일은 없다.

[0178] 또한, 근적외선 흡수 입자의 평균 입경이 0.1㎚ 이상 200㎚ 이하이면 제조되는 근적외선 흡수 입자 분산체나 그 성형체(판, 시트 등)가, 단조롭게 투과율이 감소한 회색계의 것이 되어버리는 것을 회피할 수 있다.

[0179] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산액 중의 근적외선 흡수 입자의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.01질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다. 이것은 근적외선 흡수 입자의 함유량을 0.01질량% 이상으로 하는 것으로 충분한 일사 투과율을 발휘할 수 있는, 즉 일사 투과율을 충분히 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 80질량% 이하로 함으로써, 근적외선 흡수 입자를 분산매 내에 균일하게 분산시킬 수 있기 때문이다.

[0180] [근적외선 흡수 입자 분산체]

[0181] 이어서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 일 구성예에 대해서 설명한다.

[0182] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 근적외선 흡수 입자와, 고체 매체를 포함한다. 그리고, 근적외선 흡수 입자로서, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자를 사용할 수 있다. 구체적으로는 예를 들어, 도 4에 모식적으로 도시된 바와 같이, 근적외선 흡수 입자 분산체(40)는, 이미 설명한 복합 텅스텐 산화물 입자인 근적외선 흡수 입자(41)와, 고체 매체(42)를 포함할 수 있고, 근적외선 흡수 입자(41)는, 고체 매체(42) 중에 배치할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 근적외선 흡수 입자가, 고체 매체 중에 분산되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 도 4는 모식적으로 도시한 도면이며, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 도 4에 있어서 근적외선 흡수 입자(41)를 원으로 나타내고 구상의 입자로서 기재하고 있지만, 근적외선 흡수 입자(41)의 형상은 이러한 형태에 한정되는 것이 아니고, 임의의 형상을 가질 수 있다. 근적외선 흡수 입자(41)는 예를 들어 표면에 피복 등을 가질 수도 있다. 근적외선 흡수 입자 분산체(40)는, 근적외선 흡수 입자(41), 고체 매체(42) 이외에, 필요에 따라서 기타 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0183] 이하, 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수 입자 분산체에 대해서, (1) 고체 매체 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 특성, (2) 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법, (3) 첨가제, (4) 적용예의 순으로 설명한다.

[0184] (1) 고체 매체 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 특성

[0185] 고체 매체로 해서는 열가소성 수지, 열경화 수지나 자외선 경화 수지 등의 매체 수지를 들 수 있다. 즉, 고체 매체로서는, 수지를 적합하게 사용할 수 있다.

[0186] 고체 매체에 사용하는 수지의 구체적인 재료는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리에스테르 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 폴리비닐아세탈 수지, 자외선 경화 수지로 이루어지는 수지 군에서 선택되는 1종의 수지 또는 상기 수지 군에서 선택되는 2종 이상의 수지 혼합물인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에스테르 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 적합하게 사용할 수 있다.

[0187] 이들 매체 수지는, 주골격에 아민을 함유하는 기, 수산기, 카르복실기 및 에폭시기에서 선택된 1종류 이상을 관능기로서 구비한 고분자계 분산제를 함유할 수도 있다.

[0188] 고체 매체는 매체 수지에 한정되지 않고, 고체 매체로서, 금속 알콕시드를 사용한 결합제의 이용도 가능하다. 당해 금속 알콕시드로서는, Si, Ti, Al, Zr 등의 알콕시드가 대표적이다. 이들 금속 알콕시드를 사용한 결합제를 가열 등에 의해 가수 분해·축중합시킴으로써, 고체 매체가 산화물을 함유하는 근적외선 흡수 입자 분산체로 하는 것도 가능하다.

[0189] 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수 입자 분산체의 근적외선 흡수 입자의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 근적외선 흡수 입자 분산체는 근적외선 흡수 입자를 0.001질량% 이상 80질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다.

[0190] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 형상에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 구비하는 것이 바람직하다. 근적외선 흡수 입자 분산체를, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상으로 함으로써 다양한 용도로 적용할 수 있기 때문이다.

[0191] (2) 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법

[0192] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법을, 이하에 설명한다. 또한, 여기에서는 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법의 구성예를 나타내고 있는 것에 지나지 않으며, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법이, 이하의 구성예에 한정되는 것은 아니다.

[0193] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는 예를 들어 마스터 배치를 사용해서 제조할 수 있다. 이 경우, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 예를 들어 이하의 마스터 배치 제작 공정을 가질 수도 있다.

[0194] 마스터 배치 제작 공정에서는, 근적외선 흡수 입자가 고체 매체 중에 분산된 마스터 배치를 제작할 수 있다.

[0195] 마스터 배치의 구체적인 제작 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 근적외선 흡수 입자 분산액이나 근적외선 흡수 입자를, 고체 매체 중에 분산시켜서, 당해 고체 매체를 펠릿화함으로써, 마스터 배치를 제작할 수

있다.

[0196] 또한, 근적외선 흡수 입자로서, 근적외선 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거해서 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산분을 사용할 수도 있다.

[0197] 예를 들어 근적외선 흡수 입자 분산액이나, 근적외선 흡수 입자, 근적외선 흡수 입자 분산분과, 고체 매체의 분립체 또는 펠릿 및 필요에 따라 다른 첨가제를 균일하게 혼합해서 혼합물을 조제한다. 그리고, 해당 혼합물을, 벤트식 일축 혹은 이축의 압출기에서 혼련하고, 용융 압출된 스트랜드를 커트하는 방법에 의해 펠릿 형상으로 가공함으로써, 마스터 배치를 제조할 수 있다. 이 경우, 펠릿의 형상으로서는 원주상이나 각기둥상의 것을 들 수 있다. 또한, 펠릿을 제작할 때, 용융 압출물을 직접 커트하는 소위 핫 커트법을 채용하는 것도 가능하다. 이 경우에는 구상에 가까운 형상을 취하는 것이 일반적이다.

[0198] 또한, 마스터 배치 제작 공정에 있어서, 근적외선 흡수 입자 분산액을 원료로서 사용하는 경우, 근적외선 흡수 입자 분산액에서 유래하는 액상 매체를 저감, 제거하는 것이 바람직하다. 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산액에 포함되어 있던 액상 매체를 제거하는 정도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 당해 마스터 배치에 잔류가 허용되는 양까지, 근적외선 흡수 입자 분산액 등으로부터, 액상 매체를 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 액상 매체로서 액상 가소제를 사용한 경우에는, 당해 액상 가소제의 전량이 근적외선 흡수 입자 분산체에 잔류해도 된다.

[0199] 근적외선 흡수 입자 분산액이나, 근적외선 흡수 입자 분산액과 고체 매체의 혼합물로부터, 근적외선 흡수 입자 분산액에 포함되어 있던 액상 매체를 저감, 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 근적외선 흡수 입자 분산액 등을 감압 건조하는 건조 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 근적외선 흡수 입자 분산액 등을 교반하면서 감압 건조하고, 근적외선 흡수 입자 함유 조성물과 액상 매체의 성분을 분리한다. 당해 감압 건조에 사용하는 장치로서는, 진공 교반형의 건조기를 들 수 있지만, 상기 기능을 갖는 장치이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 건조 공정의 감압 시의 압력값은 적절히 선택된다.

[0200] 당해 감압 건조법을 사용함으로써 근적외선 흡수 입자 분산액에서 유래하는 액상 매체 등의 제거 효율이 향상함과 함께, 감압 건조 후에 얻어지는 근적외선 흡수 입자 분산분이나, 원료인 근적외선 흡수 입자 분산액이 장시간 고온으로 노출되는 일이 없으므로, 근적외선 흡수 입자 분산분이나, 근적외선 흡수 입자 분산액 중에 분산되어 있는 근적외선 흡수 입자의 응집이 일어나지 않아 바람직하다. 또한 근적외선 흡수 입자 분산분 등의 생산성도 높아지고, 증발한 액상 매체 등의 용매를 회수하는 것도 용이하고, 환경적 배려로서도 바람직하다.

[0201] 당해 건조 공정 후에 얻어진 근적외선 흡수 입자 분산분 등에 있어서는, 비점 120℃ 이하의 용매 성분을 충분 제거하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 이러한 용매 성분의 잔류량이 2.5질량% 이하인 것이 바람직하다. 잔류하는 용매 성분이 2.5질량% 이하이면, 당해 근적외선 흡수 입자 분산분 등을, 예를 들어 근적외선 흡수 입자 분산체에 가공했을 때에 기포가 발생하지 않고, 외관이나 광학 특성이 양호하게 유지되기 때문이다. 또한, 근적외선 흡수 입자 분산분에 잔류하는 용매 성분이 2.5질량% 이하이면, 근적외선 흡수 입자 분산분의 상태에서 장기 보관했을 때, 잔류한 용매 성분의 자연건조에 의한 응집이 발생하지 않고, 장기 안정성이 유지되기 때문이다.

[0202] 얻어진 마스터 배치는, 고체 매체를 추가해서 혼련함으로써 근적외선 흡수 입자 분산체인 마스터 배치에 포함되는 근적외선 흡수 입자의 분산 상태가 유지된 채, 그 분산 농도를 조정할 수 있다.

[0203] 또한, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 필요에 따라, 얻어진 마스터 배치나, 상술한 바와 같이 마스터 배치에 고체 매체를 추가한 것에 대해서, 성형하고, 원하는 형상의 근적외선 흡수 입자 분산체로 하는 성형 공정을 가질 수 있다.

[0204] 근적외선 흡수 입자 분산체를 성형하는 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 공지된 압출 성형법, 사출 성형법 등의 방법을 사용할 수 있다.

[0205] 성형 공정에서는, 예를 들어 평면상이나 곡면상으로 성형된 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 근적외선 흡수 입자 분산체를 제조할 수 있다. 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상으로 성형하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 각종 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 캘린더 롤법, 압출법, 캐스팅법, 인플레이션법 등을 사용할 수 있다.

[0206] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은 상기 마스터 배치 제작 공정을 갖는 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0207] 예를 들어, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법은, 이하의 공정을 갖는 형태로 할 수도 있다.

[0208] 고체 매체의 모노머, 올리고머 및 미경화로 액상의 고체 매체 등인 고체 매체 전구체와, 근적외선 흡수 입자나, 근적외선 흡수 입자 분산분, 근적외선 흡수 입자 분산액을 혼합하여, 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액을 조제하는 전구액 조제 공정.

[0209] 상기 모노머 등의 고체 매체 전구체를 축합이나 중합 등의 화학 반응에 의해 경화시켜서, 근적외선 흡수 입자 분산체를 제작하는 근적외선 흡수 입자 분산체 제작 공정.

[0210] 예를 들어, 고체 매체로서 아크릴 수지를 사용하는 경우, 아크릴 모노머나 아크릴계의 자외선 경화 수지와, 근적외선 흡수 입자를 혼합하여, 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액을 얻을 수 있다.

[0211] 이어서, 당해 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액을 소정의 주형 등에 충전하여 라디칼 중합을 행하면, 아크릴 수지를 사용한 근적외선 흡수 입자 분산체가 얻어진다.

[0212] 고체 매체로서 가교에 의해 경화하는 수지를 사용하는 경우도, 상술한 아크릴 수지를 사용한 경우와 마찬가지로, 근적외선 흡수 입자 분산체 전구액에 가교 반응을 시킴으로써 분산체를 얻을 수 있다.

[0213] (3) 첨가제

[0214] 고체 매체로서 수지를 사용하는 경우, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 통상 이들 수지에 첨가되는 가소제, 난연제, 착색 방지제 및 필러 등의 공지된 첨가제(첨가물)를 함유할 수도 있다. 다만, 이미 설명한 바와 같이 고체 매체는 수지에 한정되지 않고, 금속 알콕시드를 사용한 결합제의 이용도 가능하다.

[0215] 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수 입자 분산체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 이미 설명한 바와 같이, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 형태를 취할 수 있다.

[0216] 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 근적외선 흡수 입자 분산체를 접합 유리 등의 투명 기재 중간층으로서 사용하는 경우, 당해 근적외선 흡수 입자 분산체에 포함되는 고체 매체가, 그대로는 유연성이나 투명 기재와의 밀착성을 충분히 갖지 않는 경우가 있다. 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산체는, 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들어, 당해 고체 매체가 폴리비닐아세탈 수지이며, 상술한 용도에 사용하는 경우에는, 근적외선 흡수 입자 분산체는 더욱 가소제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0217] 상술한 가소제로서는, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체에 사용하는 고체 매체에 있어서 가소제로서 사용되는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐아세탈 수지로 구성된 근적외선 흡수 입자 분산체에 사용되는 가소제로서는, 1가 알코올과 유기산 에스테르와의 화합물인 가소제, 다가 알코올 유기산 에스테르 화합물 등의 에스테르계인 가소제, 유기 인산계 가소제 등의 인산계인 가소제를 들 수 있다. 어느 가소제도, 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.

[0218] (4) 적용예

[0219] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 각종 양태에서 사용할 수 있고, 그 사용, 적용 양태는 특별히 한정되지 않는다. 이하에, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 입자 분산체의 적용예로서, 근적외선 흡수용 중간막, 근적외선 흡수 적층체, 근적외선 흡수 투명 기재에 대해서 설명한다.

[0220] (4-1) 근적외선 흡수용 중간막, 근적외선 흡수 적층체

[0221] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 적층체는, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체와 투명 기재를 포함하는 적층 구조를 가질 수 있다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 적층체는, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체와, 투명 기재를 요소에 갖고, 이들을 적층한 적층체로 할 수 있다.

[0222] 근적외선 흡수 적층체로서, 예를 들어 2매 이상의 복수매의 투명 기재와, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체를 적층한 예를 들 수 있다. 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산체는, 예를 들어 투명 기재 사이에 배치하고, 근적외선 흡수용 중간막으로서 사용할 수 있다.

[0223] 이 경우, 구체적으로는, 투명 기재와, 근적외선 흡수 입자 분산체와의 적층 방향을 따른 단면 모식도인 도 5에 도시한 바와 같이, 근적외선 흡수 적층체(50)는 복수매의 투명 기재(521, 522)와, 근적외선 흡수 입자 분산체(51)를 가질 수 있다. 그리고, 근적외선 흡수 입자 분산체(51)는 복수매의 투명 기재(521, 522) 사이에 배치할

수 있다. 도 5에 있어서는, 투명 기재(521, 522)를 2매 갖는 예를 나타냈지만, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0224] 상기 근적외선 흡수용 중간막이 되는 근적외선 흡수 입자 분산체는, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 어느 것의 형상을 갖는 것이 바람직하다.

[0225] 투명 기재는, 가시광선 영역에 있어서 투명한 판유리, 판상의 플라스틱, 필름상의 플라스틱에서 선택된 1종류 이상을 적합하게 사용할 수 있다.

[0226] 투명 기재로서, 플라스틱을 사용하는 경우, 플라스틱의 재질은, 특별히 한정되는 것이 아니고 용도에 따라서 선택 가능하고, 예를 들어 폴리카르보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 아이오노머 수지, 불소 수지 등에서 선택된 1종류 이상을 사용 가능하다. 또한, 폴리에스테르 수지로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 적합하게 사용할 수 있다.

[0227] 투명 기재는 일사 차폐 기능을 갖는 입자를 함유하고 있어도 된다. 일사 차폐 기능을 갖는 입자로서는, 근적외선 차폐 특성을 갖는 근적외선 흡수 입자를 사용할 수 있다.

[0228] 복수매의 투명 기재간에 협지되는 중간층의 구성 부재로서 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체를 개재시킴으로써, 자외선의 조사를 받은 경우에도 착색하는 것을 억제한, 근적외선 흡수 적층체의 1종인 일사 차폐 접합 구조체로 할 수 있다. 또한, 일사 투과율을 억제하면서도, 투과색이 보다 중립인 색조를 구비하고, 또한 센서 파장의 투과성을 확보하는 것도 가능한 근적외선 흡수 적층체의 1종인 일사 차폐 접합 구조체로 할 수 있다.

[0229] 또한, 근적외선 흡수 입자 분산체를 협지해서 대향하는 복수매의 투명 기재를, 공지된 방법으로 접합하고, 일체화하는 것으로, 상술한 근적외선 흡수 적층체로 할 수도 있다.

[0230] 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체를 근적외선 흡수용 중간막으로서 사용하는 경우, 고체 매체로서는, 근적외선 흡수 입자 분산체로 설명한 것을 사용할 수 있다. 단, 근적외선 흡수용 중간막과, 투명 기재와의 밀착강도를 높이는 관점에서는, 고체 매체는 폴리비닐아세탈 수지인 것이 바람직하다.

[0231] 본 실시 형태의 근적외선 흡수용 중간막은, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 어느 것의 형상을 갖는 근적외선 흡수용 중간막으로 할 수 있다.

[0232] 또한, 근적외선 흡수용 중간막이, 유연성이나 투명 기재와의 밀착성을 충분히 갖지 않은 경우에는, 매체 수지용 액상 가소제를 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 근적외선 흡수용 중간막에 사용한 매체 수지가 폴리비닐아세탈 수지인 경우, 폴리비닐아세탈 수지용의 액상 가소제의 첨가는, 투명 기재와의 밀착성 향상에 유익하다.

[0233] 가소제로서는, 고체 매체의 수지에 대하여 가소제로서 사용되는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어 폴리비닐아세탈 수지를 고체 매체로서 사용한 근적외선 흡수 입자 분산체에 적용하는 가소제로서는, 1가 알코올과 유기산 에스테르와의 화합물인 가소제, 다가 알코올 유기산 에스테르 화합물 등의 에스테르계인 가소제, 유기 인산계 가소제 등의 인산계인 가소제를 들 수 있다. 어느 가소제도, 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.

[0234] 또한, 근적외선 흡수용 중간막에는, 실란 커플링제, 카르복실산의 금속염, 금속의 수산화물, 금속의 탄산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 첨가할 수도 있다. 카르복실산의 금속염, 금속의 수산화물, 금속의 탄산염을 구성하는 금속은 특별히 한정되지 않지만, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 망간, 세슘, 리튬, 루비듐, 아연에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 근적외선 흡수용 중간막에 있어서, 카르복실산의 금속염, 금속의 수산화물, 금속의 탄산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 함유량이, 근적외선 흡수 입자에 대하여 1질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0235] 또한, 근적외선 흡수용 중간막은, 필요에 따라 근적외선 흡수 입자에 추가하여, Sb, V, Nb, Ta, W, Zr, F, Zn, Al, Ti, Pb, Ga, Re, Ru, P, Ge, In, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, Er, Tm, Tb, Lu, Sr, Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 2종류 이상의 원소를 포함하는 산화물 입자, 복합 산화물 입자, 붕화물 입자 중 적어도 1종류 이상의 입자를 함유할 수도 있다. 근적외선 흡수용 중간막은, 이러한 입자를, 근적외선 흡수 입자와의 합계를 100질량%로 한 경우에, 5질량% 이상 95질량% 이하의 범위로 함유할 수 있다.

[0236] 근적외선 흡수 적층체는, 투명 기재간에 배치된 중간막의 적어도 1층에, 자외선 흡수제를 함유해도 된다. 자외선 흡수제로서는, 말론산 에스테르 구조를 갖는 화합물, 옥살산 아닐리드 구조를 갖는 화합물, 벤조트리아졸 구

조를 갖는 화합물, 벤조페논 구조를 갖는 화합물, 트리아진 구조를 갖는 화합물, 벤조에이트 구조를 갖는 화합물, 힌더드 아민 구조를 갖는 화합물 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.

[0237] 또한, 근적외선 흡수 적층체의 중간층은, 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수용 중간막만으로 구성해도 되는 것은 물론이다.

[0238] 여기서 설명한 근적외선 흡수용 중간막은, 근적외선 흡수 입자 분산체의 일 양태이다. 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수 입자 분산체는, 가시광선을 투과하는 2매 이상의 투명 기재에 협지되지 않고 사용할 수 있는 것은 물론이다. 즉, 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수 입자 분산체는, 단독으로 근적외선 흡수 입자 분산체로서 성립할 수 있는 것이다.

[0239] 본 실시 형태에 따른 근적외선 흡수 적층체는, 상술한 바와 같은, 투명 기재간에 근적외선 흡수 입자 분산체를 배치한 형태에 한정되는 것이 아니고, 근적외선 흡수 입자 분산체와, 투명 기재를 포함하는 적층 구조를 갖는 것이면, 임의의 구성을 취할 수 있다.

[0240] (4-2) 근적외선 흡수 투명 기재

[0241] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재는 투명 기재와, 투명 기재의 적어도 한쪽 면에 배치된 근적외선 흡수층을 구비하고 있고, 근적외선 흡수층을 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산체로 할 수 있다.

[0242] 구체적으로는, 투명 기재와, 근적외선 흡수층과의 적층 방향을 따른 단면 모식도인 도 6에 도시한 바와 같이, 근적외선 흡수 투명 기재(60)는, 투명 기재(61)와, 근적외선 흡수층(62)을 가질 수 있다. 근적외선 흡수층(62)은 투명 기재(61)의 적어도 한쪽 면(61A)에 배치할 수 있다.

[0243] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재는, 상술한 바와 같이 투명 기재를 가질 수 있다. 투명 기재로서는, 예를 들어 필름 기재(투명 필름 기재) 및 유리 기재(투명 유리 기재)에서 선택된 1종류 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0244] 필름 기재는 필름 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 보드 형상이거나 시트 형상이어도 된다. 당해 필름 기재의 재료로서는, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 에틸렌 아세트산 비닐 공중합체, 염화비닐 수지, 불소 수지 등에서 선택된 1종류 이상을 적합하게 사용할 수 있고, 각종 목적에 따라서 사용 가능하다. 다만, 필름 기재의 재료로서는, 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하고, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(PET 수지)인 것이 보다 바람직하다. 즉, 필름 기재는 폴리에스테르 수지 필름인 것이 바람직하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 필름인 것이 보다 바람직하다.

[0245] 투명 기재로서 필름 기재를 사용하는 경우, 필름 기재의 표면은, 근적외선 흡수층과의 접착의 용이함을 실현하기 위해서, 표면 처리가 이루어져 있는 것이 바람직하다.

[0246] 또한, 유리 기재 혹은 필름 기재와 근적외선 흡수층과의 접착성을 향상시키기 위해서, 유리 기재 상 혹은 필름 기재 상에 중간층을 형성하고, 중간층 상에 근적외선 흡수층을 형성하는 것도 바람직한 구성이다. 중간층의 구성은 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어 폴리머 필름, 금속층, 무기층(예를 들어, 실리카, 티타니아, 지르코니아 등의 무기 산화물층), 유기/무기 복합층 등에 의해 구성할 수 있다.

[0247] 근적외선 흡수 입자 분산체에 대해서는 이미 설명했기 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다. 또한, 근적외선 흡수 입자 분산체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 구비하는 것이 바람직하다.

[0248] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0249] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재는, 예를 들어 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액을 사용하여, 투명 기재 상으로, 근적외선 흡수 입자가 고체 매체에 분산된 근적외선 흡수 입자 분산체인 근적외선 흡수층을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0250] 그래서, 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법은, 예를 들어 이하의 도포 공정과, 근적외선 흡수층 형성 공정을 가질 수 있다.

[0251] 도포 공정은, 투명 기재의 표면에, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액을 포함하는 도포액을 도포한다.

[0252] 근적외선 흡수층 형성 공정은, 도포액 중의 액상 매체를 증발시킨 후, 근적외선 흡수층을 형성한다.

[0253] 도포 공정에서 사용하는 도포액은, 예를 들어 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액에, 수지나, 금속 알콕시

드 등의 고체 매체 또는 고체 매체 전구체를 첨가, 혼합해서 제작할 수 있다.

[0254] 고체 매체 전구체는, 이미 설명한 바와 같이 고체 매체의 모노머, 올리고머 및 미경화로 액상의 고체 매체에서 선택된 1종류 이상을 의미한다.

[0255] 투명 기재 상에 코팅막인 근적외선 흡수층을 형성하면, 해당 근적외선 흡수층은, 근적외선 흡수 입자가 고체 매체에 분산되고 있는 상태가 된다. 이 때문에, 이러한 근적외선 흡수층이 근적외선 흡수 입자 분산체가 된다. 이와 같이, 투명 기재의 표면에 근적외선 흡수 입자 분산체를 마련함으로써, 근적외선 흡수 투명 기재를 제작할 수 있다.

[0256] 고체 매체나, 고체 매체 전구체에 대해서는, (1) 고체 매체 및 근적외선 흡수 입자 분산체의 특성이나, (2) 근적외선 흡수 입자 분산체의 제조 방법에 있어서 설명했기 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다.

[0257] 투명 기재 상으로 근적외선 흡수층을 마련하기 위해서, 투명 기재 상에 도포액을 도포하는 방법은, 투명 기재 표면에 도포액을 균일하게 도포할 수 있는 방법이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 바 코트법, 그라비아 코트법, 스프레이 코트법, 딥 코트법, 스핀 코트법, 스크린 인쇄, 롤 코트법, 흘림 도포 등을 들 수 있다.

[0258] 여기에서는, 고체 매체로서 자외선 경화 수지를 사용하여, 바 코트법을 사용해서 도포액을 도포하고, 근적외선 흡수층을 형성하는 경우를 예로, 투명 기재 표면에의 근적외선 흡수층의 제작 수순을 설명한다.

[0259] 적당한 레벨링성을 가지도록 농도 및 첨가제를 적절히 조정한 도포액을, 근적외선 흡수층의 두께 및 근적외선 흡수 입자의 함유량을 합목적으로 충족할 수 있는 바 번호의 와이어 바를 사용해서 투명 기재 상에 도포한다. 그리고, 도포액 중에 포함되는 액상 매체 등의 용매를 건조에 의해 제거한 후, 자외선을 조사해서 고체 매체를 경화시킴으로써, 투명 기재 상에 근적외선 흡수층인 코팅층을 형성할 수 있다.

[0260] 도막의 건조 조건으로서는, 각 성분, 용매의 종류나 사용 비율에 따라서도 다르지만, 통상에서는 60℃ 이상 140℃ 이하의 온도에서 20초간 이상 10분간 이하 정도의 조건에서 실시할 수 있다. 자외선의 조사에는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 초고압 수은등 등의 자외선 노광기를 적합하게 사용할 수 있다.

[0261] 기타, 근적외선 흡수층의 형성의 전후 공정(전공정, 후공정)에 의해, 기재와 근적외선 흡수층의 밀착성, 코팅시의 도막의 평활성, 유기 용매의 건조성 등을 조작할 수도 있다. 상기 전후 공정으로서는, 예를 들어 기재의 표면 처리 공정, 프리베이크(기재의 전가열) 공정, 포스트베이크(기재의 후가열) 공정 등을 들 수 있고, 적절히 선택할 수 있다. 프리베이크 공정이나 포스트베이크 공정에서의 가열 온도는 80℃ 이상 200℃ 이하, 가열 시간은 30초간 이상 240초간 이하인 것이 바람직하다.

[0262] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법은 상기 방법에 한정되지 않는다. 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법의 다른 구성예로서, 이하의 근적외선 흡수 입자 분산액 도포, 건조 공정이나, 결합제 도포, 경화 공정을 갖는 형태도 들 수 있다.

[0263] 근적외선 흡수 입자 분산액 도포, 건조 공정은, 이미 설명한 근적외선 흡수 입자 분산액을 투명 기재의 표면에 도포, 건조시킨다.

[0264] 결합제 도포, 경화 공정은, 근적외선 흡수 입자 분산액을 도포한 면 상에, 수지나, 금속 알콕시드 등의 고체 매체나, 고체 매체 전구체를 사용한 결합제를 도포, 경화시킨다.

[0265] 이 경우, 근적외선 흡수 입자 분산액 도포, 건조 공정에 의해, 투명 기재의 표면에 근적외선 흡수 입자를 분산시킨 막이 형성된다. 또한, 근적외선 흡수 입자 분산액은, 이미 설명한 근적외선 흡수 투명 기재의 제조 방법 도포 공정에 대해서 설명한 것과 마찬가지 방법에 의해 도포할 수 있다.

[0266] 그리고, 해당 근적외선 흡수 입자를 분산시킨 막 상에 결합제를 도포하고, 경화시킴으로써, 근적외선 흡수 입자간에 경화한 결합제가 배치되고, 근적외선 흡수층을 형성할 수 있다.

[0267] 근적외선 흡수 투명 기재는, 근적외선 흡수 입자 분산체의 표면에 더욱 코트층을 가질 수도 있다. 즉 다층막을 구비할 수도 있다.

[0268] 코트층은, 예를 들어 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 산화물의 코팅막으로 할 수 있다. 이 경우, 코트층은, 예를 들어 근적외선 흡수층 상으로, Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상을 포함하는 알콕시드 및 당해 알콕시드의 부분 가수 분해 축중합물에서 선택된 1종류 이상을 함유하는 도포액을 도포한 후, 가열함으

로써 형성할 수 있다.

[0269] 코트층을 마련함으로써, 코팅된 성분이, 제1 층인 근적외선 흡수 입자의 퇴적한 간극을 메워서 성막되어 가시광의 굴절을 억제하기 때문에, 막의 헤이즈값이 보다 저감해서 가시광 투과율을 향상할 수 있다. 또한, 근적외선 흡수 입자의 기재에 대한 결착성을 향상할 수 있다.

[0270] 여기서, 근적외선 흡수 입자 단체, 혹은 근적외선 흡수 입자를 함유하는 막 상에, Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상을 포함하는 알콕시드나, 이들 부분 가수 분해 축중합물을 포함하는 코팅막을 형성하는 방법으로서는, 성막 조작의 용이함이나 비용의 관점에서 도포법이 바람직하다.

[0271] 상기 도포법에 사용하는 코팅액으로서는, 물이나 알코올 등의 용매 중에, Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상을 포함하는 알콕시드나, 당해 알콕시드의 부분 가수 분해 축중합물을 1종류 이상 포함하는 것을 적합하게 사용할 수 있다. 상기 코팅액에 있어서의 상기 알콕시드 등의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 가열 후에 얻어지는 코팅 중의 산화물 환산으로 40질량% 이하가 바람직하다. 또한, 필요에 따라 산이나 알칼리를 첨가해서 pH 조정할 수도 있다.

[0272] 당해 코팅액을, 근적외선 흡수 입자를 주성분으로 하는 막 상에, 제2 층으로서 도포하고 가열함으로써, 코트층인 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 산화물 피막을 용이하게 형성할 수 있다. 도포액에 사용하는 결합제 성분 또는 코팅액의 성분으로서, 오르가노실라잔 용액을 사용하는 것도 바람직하다.

[0273] Si, Ti, Zr, Al 중 어느 1종류 이상의 금속 알콕시드 및 그 부분 가수 분해 축중합물에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 근적외선 흡수 입자 분산액이나, 코팅액(도포액)의 도포 후의 기재 가열 온도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 기재 가열 온도는 100℃ 이상이 바람직하고, 근적외선 흡수 입자 분산액 등의 도포액 중의 용매의 비점 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0274] 이것은 기재 가열 온도가 100℃ 이상이면, 도막 중에 포함되는 금속 알콕시드 또는 당해 금속 알콕시드의 가수 분해 중합물의 중합 반응을 완결할 수 있기 때문이다. 또한, 기재 가열 온도가 100℃ 이상이면, 용매인 물이나 유기 용매가 막 중에 잔류하는 것이 거의 없으므로, 가열 후의 막에 있어서, 이들 용매가 가시광 투과율 저감의 원인이 되지 않기 때문이다.

[0275] 본 실시 형태의 근적외선 흡수 투명 기재의, 투명 기재 상에 있어서의 근적외선 흡수층의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 실용상은 10㎛ 이하인 것이 바람직하고, 6㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 이것은 근적외선 흡수층의 두께가 10㎛ 이하이면, 충분한 연필 경도를 발휘해서 내찰과성을 갖는 것에 더하여, 근적외선 흡수층에 있어서의 용매의 휘산 및 결합제의 경화 시에, 기재 필름의 휨 발생 등의 공정 이상 발생을 회피할 수 있기 때문이다.

[0276] 실시예

[0277] 이하에 구체적인 실시예를 들어서 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0278] (1) 평가 방법

[0279] (1-1) 분말 X선 회절

[0280] 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, 분말 X선 회절 장치(X'Pert PRO MPD(Malvern Panalytical))를 사용하여, 분말 X선 회절 패턴(XRD 패턴)의 측정을 행하였다. 또한, 선원으로서는 CuKα선을 사용하고, 관 전압 45kV, 관 전류 40mA로서 분말 X선 회절 패턴의 측정을 행하였다.

[0281] (1-2) TEM상, HAADF상 관찰

[0282] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, 투과형 전자 현미경을 사용해서 관찰을 행하였다. 니혼덴시제 STEM(형식: JEM-ARM200F)을 사용해서 고각 환형 암시야 이미지(high-angle angular dark-field images)(HAADF)상도 관찰했다. HAADF상에서의 입자 콘트라스트는 입자의 원자수와 원자의 개수에 비례한다. 무거운 원자가 복수개 적층할수록 밝은 콘트라스트를 나타내기 때문에, 가장 밝은 콘트라스트 및 2번째로 밝은 콘트라스트가 W, 3번째로 밝은 콘트라스트가 Cs이고, O는 확인할 수 없다고 생각된다.

[0283] (1-3) 가시광 투과율, 일사 투과율(Visible Light Transmittance, Solar Transmittance)

[0284] 잉크의 광학 특성은, 분광 광도계(히다치 세이사꾸쇼 가부시키가이샤제 U-4100)를 사용하여 측정하고, 가시광 투과율과 일사 투과율이란, JIS R 3106(2019)에 따라서 산출했다.

[0285] (1-4) 조성 분석

[0286] 복합 텅스텐 산화물 입자가 함유하는 각 성분의 비율은, 이하의 방법에 의해 평가했다.

[0287] Cs의 질량 비율은 편향 제만 원자 흡광 광도계 Polarized Zeeman atomic absorption spectroscopy(AAS, 형식: ZA3300, 가부시키가이샤 히타치 하이테크(High Tech.)제)에 의해 1시료마다 3회 측정한 평균값으로 하였다.

[0288] W의 질량 비율은 유도 결합 플라스마 분광 분석기(inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy)(ICP-OES, 형식: ICPE-9800, 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제)에 의해 1시료마다 3회 분석한 평균값으로 하였다.

[0289] O의 질량 비율은, 산소·질소·수소 분석 장치(ON-836, LECO Japan Corp.)에 의해 산소 검출용 적외선 검출기(infrared absorption spectroscopy(IRS))를 사용하여, 1시료마다 3회 분석한 평균값으로 하였다.

[0290] (1-5) ΔR, ΔE

[0291] 실시예 3, 비교예 2에서 제작한 근적외선 흡수 입자 분산체에, UV 조사를 행했을 때의 흡광도나, 색의 변화 비교는, 도포막의 농도 영향을 제거하기 위해서, UV 조사 전에 있어서의 흡광도의 최댓값에 대한 조사 후의 흡광도 최댓값 비율인 ΔR 및 색감의 변화량인 ΔE를 사용했다.

[0292] ΔR은 상술한 바와 같이, UV 조사 후의 흡광도 최댓값(ABS_after UV)을, UV 조사 전의 흡광도의 최댓값(ABS_initial)으로 나눈 값이 된다. 즉 ΔR=ABS_after UV/ABS_initial이다.

[0293] ΔE는 이하의 식 (1)로 산출할 수 있고, 식중의 $\Delta L^*$, $\Delta a^*$, $\Delta b^*$은 분광 광도계에 의한 측정 결과로부터, ISO 11664-4:2008에 준거해서 구한, CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Color space에 있어서의 색감값 $L^*$, $a^*$, $b^*$의, UV 조사 전후에 있어서의 변화량이다.

[0294] $$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \cdots(1)$$

[0295] [실시예 1]

[0296] 도 1에 나타낸 복합 재료 제조 장치(10)를 사용하여, 복합 텅스텐 산화물 입자의 제조를 행하고, 평가를 행하였다. 이하, 구체적인 조건에 대해서 설명한다.

[0297] 복합 재료 제조 장치(10)는, 원료가 되는 용액인 W 원소원과 M 원소원을 포함하는 용액을 넣은 제1 저장부(11)와, 원료의 액적을 형성하고, 아울러 화염을 형성하는 이류체 노즐(12)와, 형성한 복합 텅스텐 산화물 입자를 회수하는 필터(14)에 접속된 반응관(13)을 갖는다.

[0298] 이류체 노즐(12)로의 원료 용액의 공급량은 3g/min으로 하였다. 또한, 캐리어 가스인 산소의 유량은, 이젝터(15)에 의해 제어하고, 9L/min으로 하였다. 이젝터(15)에 있어서의 공기 유량이 160L/min 내지 180L/min의 범위 내가 되도록 제어했다.

[0299] 이류체 노즐(12)에 의한 화염의 형성에는, 프로판 가스와, 산소 가스를 사용하여, 프로판 가스 유량을 1.0L/min, 산소 가스 유량을 5.0L/min으로 하였다.

[0300] 원료로서는, W 원소원인 $W(CO)_6$을 THF(테트라히드로프레온)에 용해한 용액(W 원소원을 포함하는 용액)과, M 원소원인 아세트산 세슘을 에탄올에 용해한 용액(M 원소원을 포함하는 용액)과의 혼합 용액을 사용하여, 제1 저장부(11)에 수용했다. 원료인 혼합 용액은, 포함되는 M 원소인 Cs의 물질량(Cs)과, 텅스텐 원소의 물질량(W)의 비인 Cs/W비가 0.38이 되도록 조제했다.

[0301] 제1 저장부(11)로부터, 이류체 노즐(12)에 상기 원료 용액과 캐리어 가스인 산소를 공급해서 에어로졸을 형성했다(에어로졸 형성 공정).

[0302] 이류체 노즐(12)에는 상술한 바와 같이, 프로판 가스와, 산소 가스를 공급하고, 화염의 반응장을 형성하고 있고, 형성한 에어로졸은 화염 내에 공급하고, 열 처리를 행하였다(열 처리 공정).

[0303] 열 처리 공정에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자는, 반응관(13) 내에 도입했다. 반응관(13)의 주위에는 냉각수의 배관(131)이 배치되고, 냉각수가 순환하고 있다. 반응관(13)에 도입된 복합 텅스텐 산화물 입자는, 백 필

터인 필터(14)로 회수했다.

[0304] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, 이미 설명한 평가를 행하였다.

[0305] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 XRD 패턴을 도 7a에 나타낸다. 얻어진 XRD 패턴에 있어서, 육방정인 $Cs_{0.33}WO_3$의 회절 피크와, $(Cs_2O)_{0.44}W_2O_6$ ICDD:00-047-0566의 회절 피크를 일부, 확인했다. 또한, 도 7a, 도 7b에서는, 하단에 $Cs_{0.33}WO_3$의 회절 피크의 위치도 아울러서 나타내고 있다.

[0306] 또한, 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 TEM상 및 HAADF상을 도 8a 내지 도 8c에 나타낸다. 도 8a에 나타낸 TEM상으로부터, 입자경은 50nm 내지 200nm 정도이었다. 즉 입자경이 10nm 이상 200nm 이하의 범위 내에 있었다. 또한, 패싯(평탄면)을 갖는 입자인 것을 확인할 수 있었다. 도 8b, 도 8c에 나타낸 HAADF-STEM상으로부터, W/Cs열에 발생한 W 결손열을 도달하는 개소에서 확인했기 때문에, 본 입자는 세슘폴리텅스테이트로 분류된다.

[0307] 본 입자의 Cs/W비를 ICP 등에 의해 분석한바, Cs/W비는 투입 조성인 0.38로부터 0.37까지 감소하고 있는 것을 확인할 수 있었다. O/W비는 3.13이었다.

[0308] [실시예 2]

[0309] 실시예 1에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서, 도 2에 나타낸 환원 처리 장치(20)를 사용해서 환원 처리를 행하였다.

[0310] 도 2에 도시한 바와 같이, 3체적% $H_2$/97체적% Ar의 기류 하, 반응관(21)의 주위에는 히터(22)를 마련해 두고, 실온에서부터 500℃까지 승온하고, 복합 텅스텐 산화물 입자(24)를 넣은 용기(23)를 둔 부분이 환원 처리 온도에 도달 후, 2시간 유지하고, 그 후 실온까지 냉각함으로써 환원 처리를 행하였다(환원 처리 공정).

[0311] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 XRD 패턴을 도 7b에 나타낸다. 얻어진 XRD 패턴은, 육방정인 $Cs_{0.33}WO_3$의 회절 피크만을 포함하는 것을 확인했다.

[0312] 또한, 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 TEM상 및 HAADF상을 도 9a 내지 도 9c에 나타낸다. 도 9a에 나타낸 TEM상으로부터, 입자 사이즈는 50nm 내지 200nm 정도인 것을 확인할 수 있었다. 즉 입자경이 10nm 이상 200nm 이하의 범위 내에 있었다. 또한, 패싯을 갖는 입자였다. 도 9b, 도 9c에 나타낸 HAADF-STEM상으로부터, W 및 Cs 결손은 완전히 소실하고 있는 것이 확인되었다.

[0313] 본 입자의 Cs/W비를 ICP 등에 의해 분석한바, Cs/W비는 실시예 1과 비교하여, 0.37부터 0.34까지 더욱 감소했지만, 0.34라고 하는 값은 이론 조성비 0.33보다 0.01 많고, 상기 XRD 패턴 상은 단상이기 때문에, Cs 결손도 거의 존재하지 않는다고 생각된다. O/W비는 2.83이었다.

[0314] 도 7c에 나타낸 격자 상수를 확인하면, $Cs_{0.33}WO_3$보다 a축 길이, c축 길이에 대해서 0.003Å 정도 좌측 위에 위치하고 있고, Cs가 이론비 0.33까지 도프된 복합 텅스텐 산화물을 나노 입자의 상태에서 합성할 수 있었다고 생각된다.

[0315] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자의 XPS 측정에 의한 반정량 결과를 표 1에 나타낸다. XPS로서는, 알박 파이사제의 VersaProbe II를 사용했다. 또한, X선원은 단색화된 Al-Kα선을 사용하여, 빔 직경을 100㎛Φ, X선출력을 25W, 도달 진공도를 $5.7\times10^{-7}$Pa 이하로서 실시했다.

[0316] 육방정 구조 중에 알칼리 원소는 텅스텐에 대하여, 물질량의 비로 최대 1/3까지 도프되는 것이 알려지지만, 본 실시예에서는 0.372와 0.33보다 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은, 알칼리 원소가 입자의 표면에 많이 존재하고 있을 가능성을 시사한다.

표 1

| | | XPS에 의한 반정량 분석 결과 at% | | | | 몰비 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Cs | W | O | Cs/W | $W^{5+}$/W |
| 분산 전 | 비교예 1 | 28.95 | 6.89 | 17.23 | 46.93 | 0.400 | 0.331 |
| | 실시예 2 | 48.89 | 3.79 | 10.20 | 37.12 | 0.372 | 0.309 |
| 분산 후 | 비교예 2 | 61.18 | 1.86 | 6.58 | 27.06 | 0.283 | 0.281 |
| | 실시예 3 | 60.32 | 1.94 | 6.32 | 27.98 | 0.307 | 0.221 |

[0317]

[0318] [실시예 3]

[0319] 실시예 2에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자 1질량%와 아민계 아크릴 공중합 고분자 분산제 1질량%와 잔부를 분산매인 메틸이소부틸케톤(이하, MIBK라고도 기재한다)으로서 분산액인 잉크를 제작했다. 잉크는 0.3㎜φ $ZrO_2$ 비즈를 사용하여, 상기 복합 텅스텐 산화물 입자와, 분산매와에 대해서, 페인트 셰이커로 분산, 분쇄 처리를 행하여 제작했다.

[0320] 실시예 3에서는, 분산·분쇄 시간을 0.5시간, 1시간, 2시간, 4시간, 5시간으로 바꾸어서 분산액의 광학 특성을 측정했다. 즉, 실시예 2의 복합 텅스텐 산화물 입자가 분산· 분쇄 처리되어 가는 과정의 변화를 알 수 있다.

[0321] 얻어진 분산액인 잉크에 대해서, 복합 텅스텐 산화물 입자의 농도가 0.02질량%가 되도록 MIBK로 희석하고, 석영 셀을 사용하여, UV-Vis-NIR spectrophotometer(형식: U-4100, 가부시키가이샤 히타치 하이테크제)에 의해 몰 흡수 계수 및 투과 프로파일을 측정했다. 이하의 실시예, 비교예에 있어서 분산액인 잉크의 분광 특성을 같은 수순에 의해 측정하고 있다.

[0322] 복합 텅스텐 산화물 입자의 분쇄 시간을 바꾸어서 조제한 잉크에 대해서, 측정한 투과 프로파일의 변화를 도 10a에 나타낸다. 분쇄 시간이 2시간 정도에서도 적외선 영역의 흡수 특성은 변화하지 않고, 분쇄 2시간 이후는 가시광선 영역의 광의 산란이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0323] 5시간의 분산·분쇄 처리 후에 얻어진 잉크 중의 복합 텅스텐 산화물 분말의 TEM상으로부터 측장한 입도 분포의 측정 결과 및 TEM상을 도 10b, 도 10c에 각각 나타낸다. 평균 입자 사이즈는 14.3㎚이고, 표준 편차는 2.7㎚였다. 또한, 70㎚ 이상의 조대 입자는 확인되지 않았다. 또한, 평균 입자 사이즈, 표준 편차는, 상기 TEM상으로부터 측장해서 구한 입경에 관한 평균값, 표준 편차가 된다.

[0324] 5시간의 분산·분쇄 처리 후에 얻어진 잉크 중의 복합 텅스텐 산화물 분말의 XPS 측정에 의한 반정량 결과를 표 1에 나타낸다. 분쇄 처리를 행함으로써 실시예 2와 비교해서 Cs/W=0.307까지 저하되었지만, 비교예 2에서 나타낸 Cs/W비보다 많은 것을 확인할 수 있었다.

[0325] 실시예 3에서 5시간 분산·분쇄 처리한 복합 텅스텐 산화물 입자와 비교예 2의 7시간 분산·분쇄 처리한 복합 텅스텐 산화물 입자의 몰 흡수 계수를 도 11a에 있어서 비교한다.

[0326] 비교예 2에서는, 0.8, 1.4eV에 흡수 피크가 있는 반면에, 실시예 3은, 0.95eV에 흡수의 피크가 나타났다.

[0327] 비특허문헌 9에 있어서의 Machida 등에 의한 드루드-로렌츠 해석에 의하면, 고상법으로 조제한 $Cs_{0.32}WO_{3-y}$ 분말에서는, Cs 자유 전자는 1.0eV의 LSPR//에 기여하는 반면에, $V_O$ 전자는 xy 방향의 LSPR⊥(0.8eV)와 1.4eV 부근의 폴라론에 기여한다. 상기 3종류의 흡수가 겹쳐서, 1.4eV에 견부를 가진 0.8eV 피크로 보인다. 상기

지견과, 도 11a에 나타낸 결과로부터, 화염 분무법으로 조제한 본 실시예의 복합 텅스텐 산화물 입자의 흡수 피크는, 고상법으로 조제한 후술하는 비교예 2의 복합 텅스텐 산화물 입자의 흡수 피크와 비교해서 $V_0$ 유래의 흡수 피크가 적다고 생각된다.

[0328] 또한, 참고로서 실시예 3의 5시간 분산·분쇄 처리한 복합 텅스텐 산화물 입자와 비교예 2의 7시간 분산·분쇄 처리한 복합 텅스텐 산화물 입자를 대비하는 것이 적절한 것을 나타내기 때문에, 도 11b에 VLT(가시광 투과율)와 Solar Transmittance(일사 투과율)의 관계를 나타낸다. 도 11b에 나타나는 바와 같이, 양자는 거의 동일한, 가시광 투과성과 일사 투과성을 나타내고 있다.

[0329] 즉, 지금까지 기상법으로 합성된 분말의 특성은 용액 분무 열분해법(LFSP: Liquid fed spray pyrolysis)이나, SFSP(Solid fed spray pyrolysis) 정도였지만, 본 실시예에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자는 거의 비교예 2의 고상법에 의해 합성한 분말에 점근하는 결과가 되는 것을 확인할 수 있었다.

[0330] 도 12a에 본 실시예에서 합성한 복합 텅스텐 산화물 입자의 내광착색 특성의 평가 결과를 나타낸다. 본 실시예에서 합성한 복합 텅스텐 산화물 입자의 분산액과, UV 경화 수지 UV-3701(도아 고세 가부시키가이샤)을 질량 비율 1:1로 혼합하고, 도포액을 제작했다. 다음에 도포액을 소다 유리 기판(두께 3㎜×10㎜×10㎜)상에 와이어 바(#6)를 사용해서 도포하고, 100℃에서 1분간 가열해서 도포액 중에 포함되는 유기 용매를 건조, 제거했다. 또한, UV 컨베이어 장치(형식: ECS-401GX, 아이 그래픽스 가부시키가이샤제)를 사용해서 도포액 중의 UV 경화 수지를 중합 경화시킴으로써, 투명 기재인 유리 기판 상에 근적외선 흡수 입자 분산체인 경화막을 제작했다.

[0331] UV 컨베이어 장치 중의 UV원에는 365㎚에 주파장을 갖는 수은 램프(형식: H04-L41, 아이 그래픽스 가부시키가이샤제)를 사용하여, UV 컨베이어의 램프 전력은 2.0kW로 하였다. 본 장치에 의해, 강도 134.8mW/㎠에서의 UV 조사를 행하여, 적산 강도가 815.9mJ/㎠, 1631.8mJ/㎠, 3263.6mJ/㎠, 4895.4mJ/㎠에서의 근적외선 흡수 입자 분산체의 투과 프로파일을 각각 측정했다. 또한, 측정은 각 적산 강도의 시료에 대해서 3회씩 행하여 평균값을 사용했다.

[0332] 도 12a에 나타낸 본 실시예의 근적외선 흡수 입자 분산체에 UV 조사를 행한 경우의 UV 조사 전후의 흡광도 변화를 나타낸다. 도 12a 중, 흡광도 곡선(121)이 UV 조사 전이고, 도면 중에 UV 조사로서 화살표로 나타낸 방향을 따라서, UV 조사의 적산 강도가 큰 흡광도 곡선을 나타내고 있다. 이 때문에, 흡광도 곡선(122)이 가장 UV 조사의 적산 강도가 큰 시료에 관한 평가 결과가 된다.

[0333] 도 12a에 나타낸 결과에 의하면, UV 조사 전의 근적외선 흡수 입자 분산체의 흡광도 곡선(121)에 있어서는, 파장 1350㎚에서의 흡광도가 최댓값 0.71356이 되는 것을 확인할 수 있었다. 적산 강도가 4895.4mJ/㎠의 UV 조사를 행한 근적외선 흡수 입자 분산체의 흡광도 곡선(122)에 있어서는, 피크 위치가 파장 1325㎚로 변화하고, 그 최댓값은 0.826까지 변화했다.

[0334] 도 12b에, 후술하는 비교예 2의 근적외선 흡수 입자 분산체에 UV 조사를 행한 경우의 UV 조사 전후의 흡광도 변화를 나타낸다. 도 12b에 있어서도, 흡광도 곡선(121)이 UV 조사 전이고, 도면 중에 UV 조사로서 화살표로 나타낸 방향을 따라, UV 조사의 적산 강도가 큰 흡광도 곡선을 나타내고 있다. 이 때문에, 흡광도 곡선(122)이 가장 UV 조사의 적산 강도가 큰 시료에 관한 평가 결과가 된다.

[0335] 도 12b에 나타낸 결과에 의하면, UV 조사 전의 근적외선 흡수 입자 분산체의 흡광도 곡선(121)에 있어서는, 파장 1420㎚에서의 흡광도가 최댓값 0.537이 되는 것을 확인할 수 있었다. 적산 강도가 4895.4mJ/㎠의 UV 조사를 행한 근적외선 흡수 입자 분산체의 흡광도 곡선(122)에 있어서는, 피크 위치가 파장 1400㎚로 변화하고, 그 최댓값은 0.714까지 변화했다.

[0336] 초기 흡광도의 차이를 제거하고, UV 조사에 의한 흡광도의 변화량을 ΔR로서 평가한 결과를 도 13에 나타낸다. 본 실시예에서 합성한 시료는, UV 조사량이 최대인 경우에도, ΔR은 0.179로 그 변화는 거의 억제되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 2로서 나타내는 시료는 UV 조사의 적산 강도가 4895.4mJ/㎠가 될 때까지 조사한 후에 있어서도 계속해서 변화했다.

[0337] UV 조사에 의한 색의 변화량을 ΔE로서 평가한 결과를 도 14에 나타낸다. 본 실시예의 근적외선 흡수 입자 분산체에 의하면, 비교예 2의 근적외선 흡수 입자 분산체와 비교하여, UV 조사 전후에서의 색의 변화량도 억제되고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0338] UV 조사 시에 있어서의 흡광도 변화량이나, 색의 변화량이 비교예 2와 비교해서 감소한 요인을 검토하기 위해서 근적외선 흡수 입자의 HAADF-STEM상 및 결정 구조의 모식도를 도 15a 내지 도 15d에 나타낸다. 도 15a는 도

15b 내지 도 15d에 나타낸 복합 텅스텐 산화물 입자의 관찰 방향으로부터 본 경우의, 복합 텅스텐 산화물 입자의 결정 구조를 나타내고 있다.

[0339] 육방정 구조의 Cs 원자는 육방 터널이라고 불리는 일차원적인 채널에 존재하고 있고, 그 주위는 $WO_6$ 8면체에 둘러싸여 있기 때문에, Cs의 탈리 방향은 c축과 평행한 방향, 즉 방향 지수로 [001] 방향이라고 추정된다. 도 15b 내지 도 15d에는 {010} 입사로 관찰된 분말의 HAADF-STEM상을 나타낸다. 도 15b에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태의 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, 해당 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축으로 평행이 아닌 면에 의해 형성되는 변, 즉 도 15b의 경우이면 (001)면에 의해 형성되는 변은, 변(151), 변(152)만이다.

[0340] 기타 노출면에 의해 형성되는 변, 즉 c축과 평행한 면에 의해 형성되는 변은, 도 15b의 경우이면 (100)면에 의해 형성되는 변이고, 변(153), 변(154)에 해당한다.

[0341] 상기 변(151), 변(152)의 합계 길이는 34.7㎚이다. 한편, c축과 평행한 면에 의해 형성되는 변인 변(153), 변(154)의 합계 길이는 71.9㎚이다. 따라서, 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율은, 71.9÷(34.7+71.9)×100=67.4%인 것을 확인할 수 있었다.

[0342] 여기에서는 1개의 입자의 평가 결과를 나타냈지만, 마찬가지의 다른 복합 텅스텐 산화물 입자를 평가한 경우에, 모두 상기 점유율은 60% 이상이었다.

[0343] 또한, 실시예 1, 실시예 2에서 제작한 복합 텅스텐 산화물 입자에 대해서도 마찬가지로 평가한바, 상기 점유율은 60% 이상이었다.

[0344] [비교예 1]

[0345] 비교예 1로서 고상법에 의해 $Cs_{0.33}WO_3$ 분말을 합성했다.

[0346] 탄산세슘 수용액에 텅스텐산을 더하여, 교반한 후, 100℃로 12시간 유지해서 물을 건조 제거해서 전구체를 조정했다.

[0347] 전구체는 세슘 원자(Cs)과 텅스텐 원자(W)의 물질량비가 Cs/W=0.33으로 되어 있다.

[0348] 얻어진 전구체에 대해서, 소성 용기에 충전하고, 체적비로 $H_2/N_2$=3/97이 되는 환원 분위기에서 1시간, 800℃에서의 소성을 행하였다. 얻어진 $Cs_{0.32}WO_3$은, 미세한 입자에서도 100㎛ 이상 있는 조립이었다. 얻어진 조립의 $Cs_{0.33}WO_3$ 분말의 XRD 결과는 $Cs_{0.33}WO_3$의 회절 피크만인 것이 확인되었다. 또한, ICP 분석에 의한 Cs/W비는 0.33이었다.

[0349] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 분말의 XPS 측정에 의한 반정량 결과를 표 1에 나타낸다. Cs/W=0.400이었다.

[0350] [비교예 2]

[0351] 비교예 1에서 얻어진 복합 텅스텐 산화물 입자 1질량%와 아민계 아크릴 공중합 고분자 분산제 1질량%와 잔부를 분산매인 메틸이소부틸케톤으로서 분산액인 잉크를 제작했다. 잉크는 0.3㎜φ $ZrO_2$ 비즈를 사용하여, 상기 복합 텅스텐 산화물 입자와, 분산제와, 분산매와에 대해서, 페인트 셰이커로 분산, 분쇄 처리를 행하여 제작했다.

[0352] 비교예 2에서는, 분산· 분쇄 시간을 0.5시간, 1시간, 2시간, 4시간, 5시간, 7시간으로 바꾸어서 분산액의 광학 특성을 측정했다. 즉, 비교예 1의 복합 텅스텐 산화물 입자가 분산·분쇄 처리되어 가는 과정의 변화를 알 수 있다.

[0353] 복합 텅스텐 산화물 입자의 분쇄 시간을 바꾸어서 조제한 잉크에 대해서, 측정한 투과 프로파일의 변화를 도 16a에 나타낸다. 분쇄 시간이 0.5시간에서는, 적외선 영역에 있어서의 투과율은 20% 정도로 낮지만, 분쇄 시간을 2시간 이상으로 함으로써 적외선 영역의 투과율은 5% 정도까지 저하되었다. 추가로 분쇄 시간을 연장하면 레일리 산란의 영향이 저하되어 가시 투명성이 향상했다. 그리고, 7시간의 분쇄로 실용적인 분산액을 얻을 수 있었다.

[0354] 7시간의 분산·분쇄 처리 후에 얻어진 잉크 중의 복합 텅스텐 산화물 분말의 TEM상으로부터 측장한 입도 분포의 측정 결과 및 TEM상을 도 16b, 도 16c에 각각 나타낸다. 평균 입자 사이즈(평균 입경)는 24.6㎚이고, 표준 편

차는 30㎚였다.

[0355] 7시간의 분산·분쇄 처리 후에 얻어진 잉크 중의 복합 텅스텐 산화물 분말의 XPS 측정에 의한 반정량 결과를 표 1에 나타낸다. Cs/W=0.283과, 실시예 3보다 적고, 장시간의 분쇄 처리에 의해 표면의 Cs가 탈리한 영향이라 추정된다.

[0356] 도 12a, 도 12b, 도 13, 도 14를 사용하여, 실시예 3의 설명 중에서 이미 설명한 바와 같이, 비교예 2의 근적외선 흡수 입자 분산체는, 실시예 3의 근적외선 흡수 입자 분산체와 비교하여, UV 조사 전후에서의 색의 변화량이 크게 되어 있었다.

[0357] 여기서, 실시예 3의 경우와 마찬가지로, 도 15e 내지 도 15g에 {010} 입사로 관찰된 분말의 HAADF-STEM상을 나타낸다. 도 15e에 나타내는 바와 같이, 본 비교예의 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, 해당 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행이 아닌 면에 의해 형성되는 변, 즉 도 15e의 경우이면 (001)면, (102)면에 의해 형성되는 변이고, 변(161) 내지 변(164)이다.

[0358] 기타 노출면에 의해 형성되는 변, 즉 c축과 평행한 면에 의해 형성되는 변은, 도 15e의 경우이면 (100)면에 의해 형성되는 변이고, 변(165), 변(166)에 해당한다.

[0359] 따라서, 복합 텅스텐 산화물 입자를, (010)면으로부터 관찰한 경우에, (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이의 점유율은, 31.7%인 것을 확인할 수 있었다.

[0360] 상기 결과로부터, 복합 텅스텐 산화물 입자를 (010)면으로부터 관찰한 경우에, 해당 (010)면을 둘러싸는 변 중, c축에 평행한 면에 의해 형성되는 변의 길이 비율이 자외선을 조사한 경우에 착색하는 특성, 즉 광 착색 특성의 차이에 기여했다고 추정된다.

[0361] 본 출원은 2022년 3월 31일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원2022-061250호에 기초한 우선권을 주장하는 것이며, 일본 특허출원2022-061250호의 전체 내용을 본 국제 출원에 원용한다.

## *부호의 설명*

[0362] 10: 복합 재료 제조 장치

11: 제1 저장부

12: 2유체 노즐

13: 반응관

131: 배관

14: 필터

15: 이젝터

20: 환원 처리 장치

21: 반응관

21A: 한쪽 입구

21B: 다른 쪽 입구

22: 히터

23: 용기

24: 복합 텅스텐 산화물 입자

30: 근적외선 흡수 입자 분산액

31: 근적외선 흡수 입자

32: 액상 매체

40: 근적외선 흡수 입자 분산체

41: 근적외선 흡수 입자

42: 고체 매체

50: 근적외선 흡수 적층체

51: 근적외선 흡수 입자 분산체

521, 522: 투명 기재

60: 근적외선 흡수 투명 기재

61: 투명 기재

61A: 한쪽 면

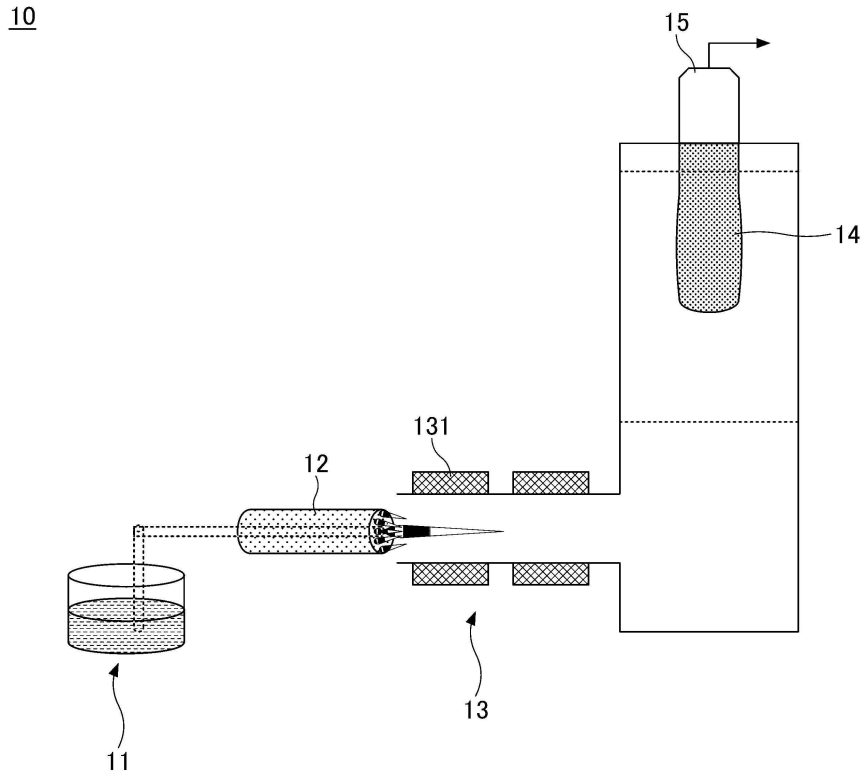
62: 근적외선 흡수층

151 내지 154: 변

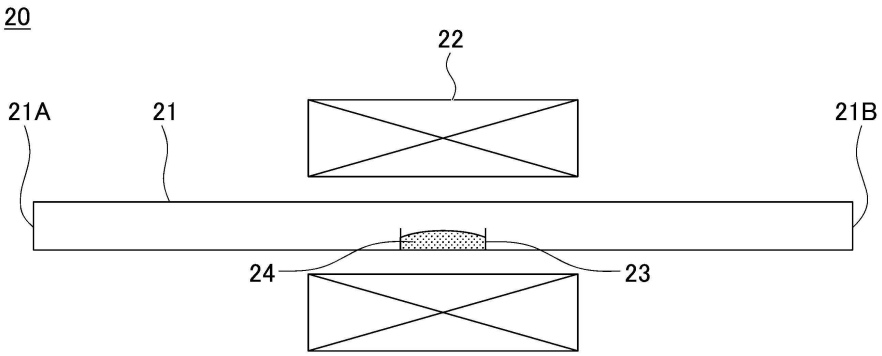
161 내지 166: 변

## 도면

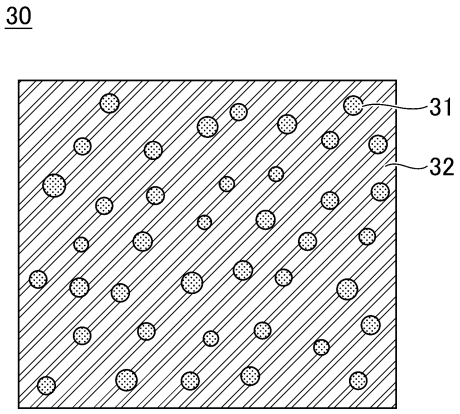
### 도면1



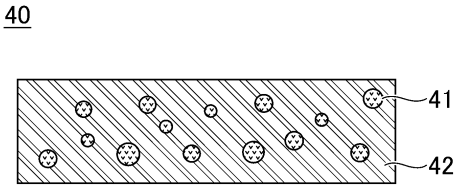
도면2



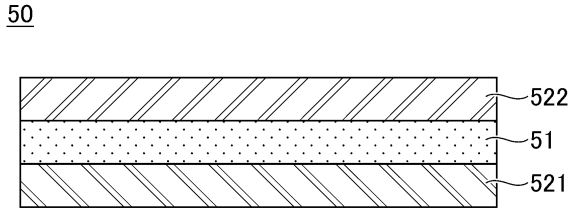

도면3



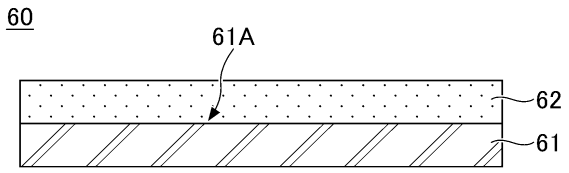

도면4



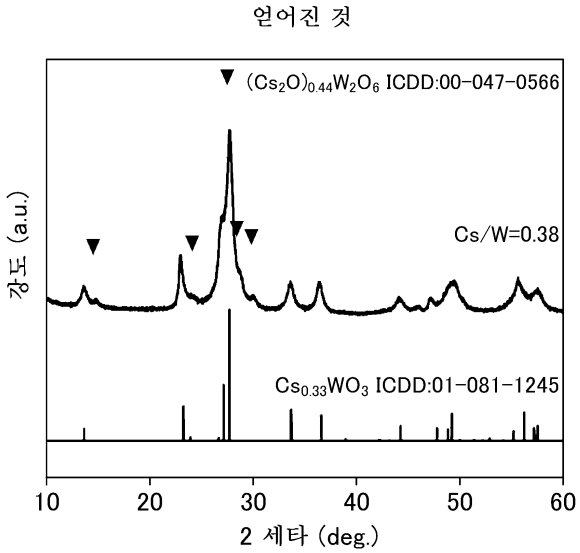

도면5



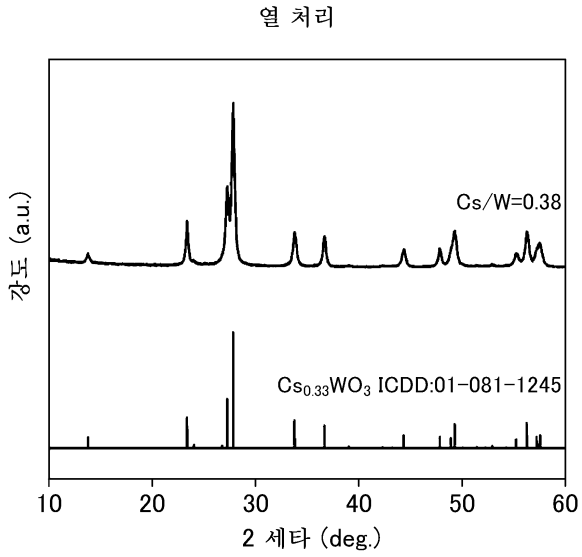
도면6



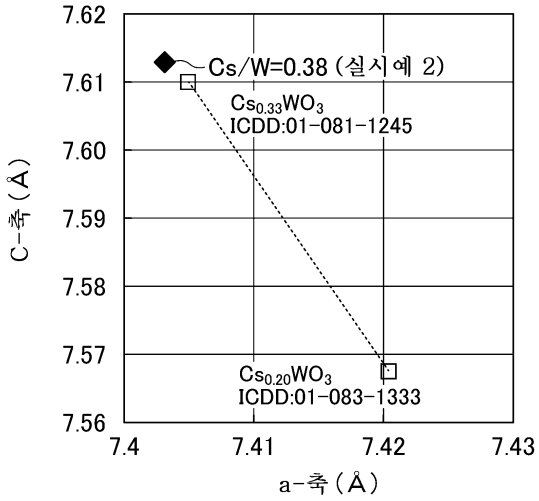

도면7a



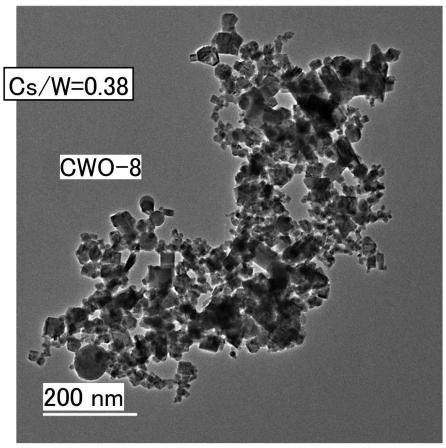

도면7b



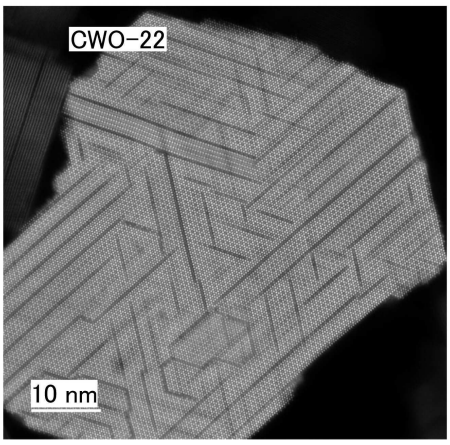
도면7c



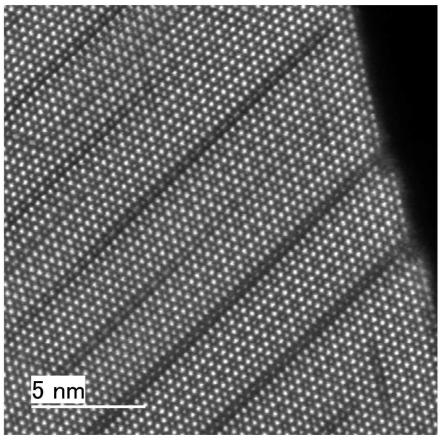

도면8a



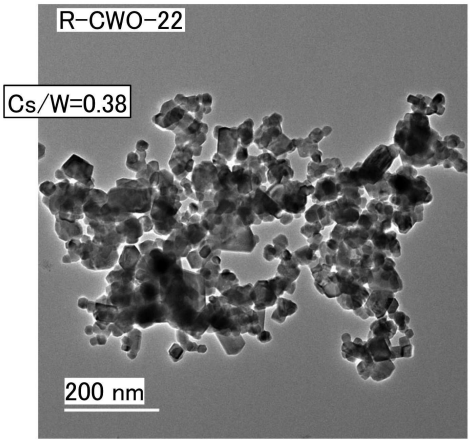

도면8b



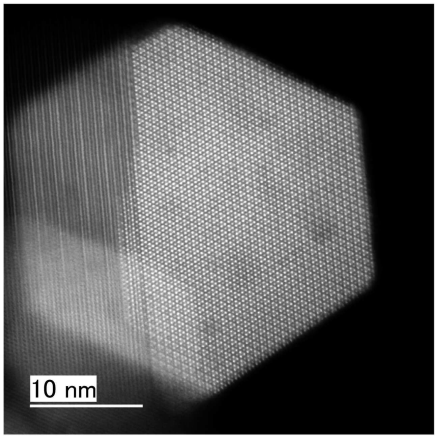
도면8c



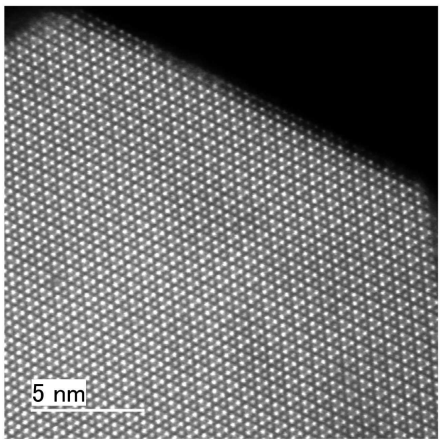

도면9a



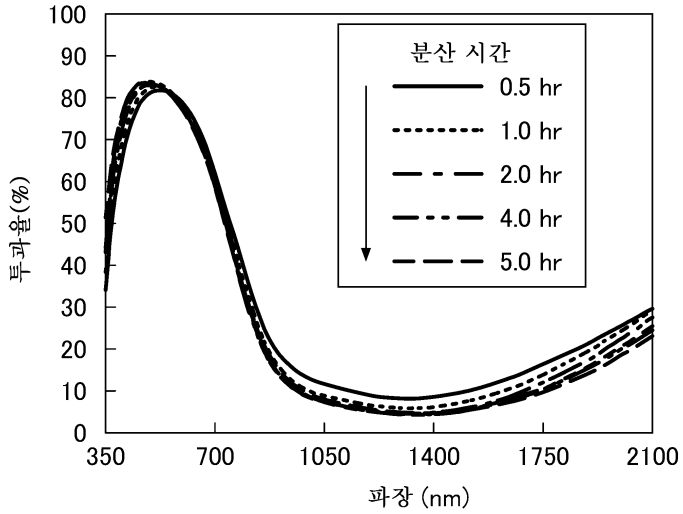

도면9b



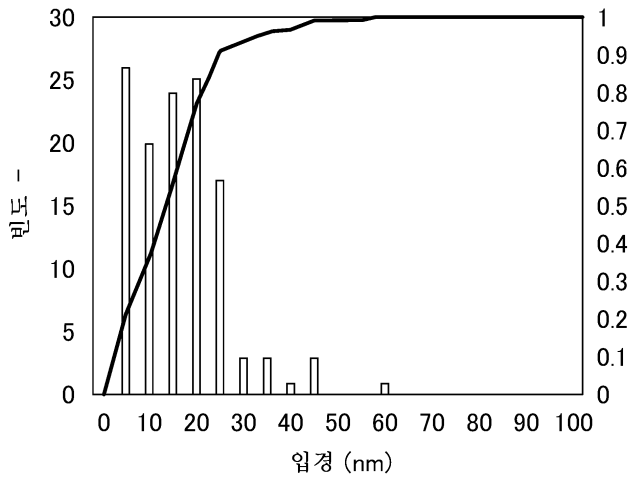
도면9c



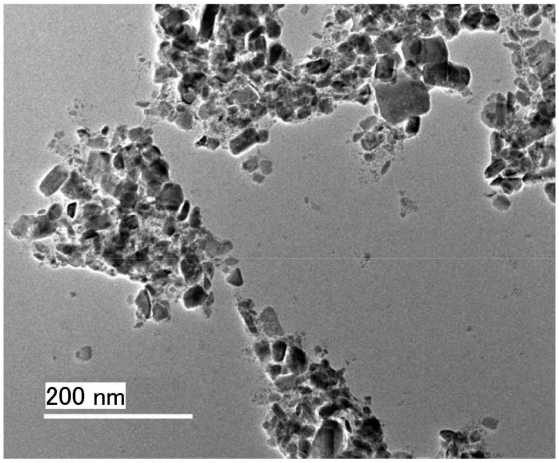

도면10a



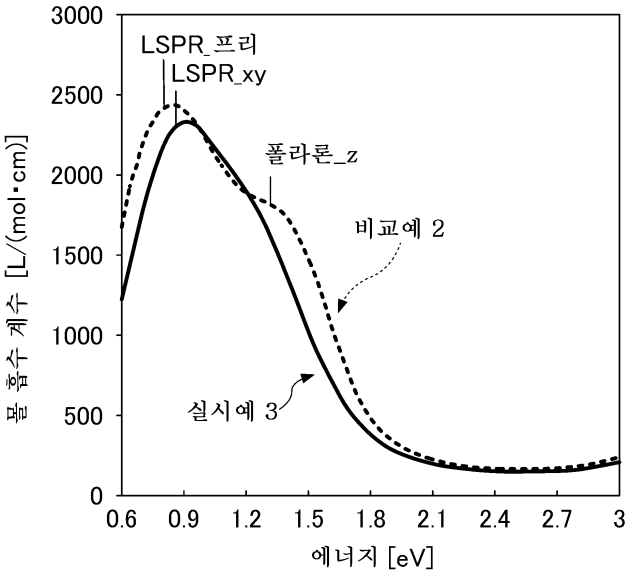

도면10b



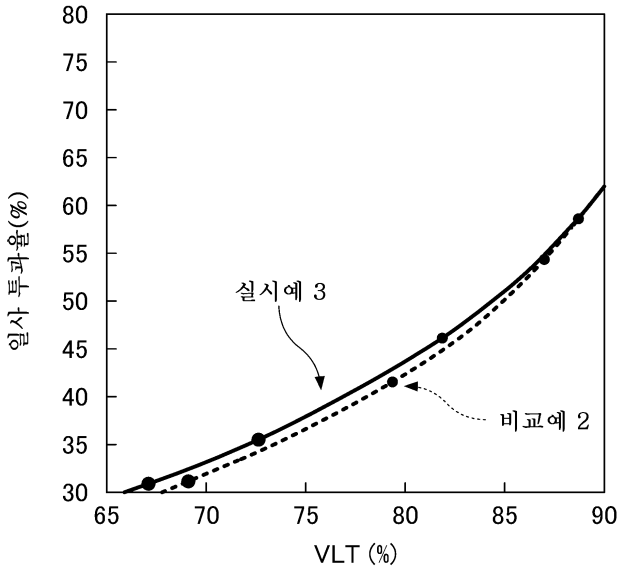
도면10c


200 nm

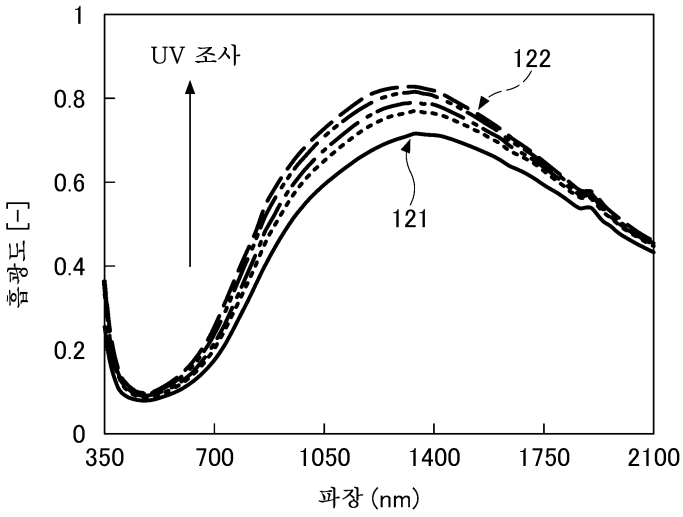
도면11a


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
2.7
3
몰 흡수 계수 [L/(mol·cm)]
에너지 [eV]
LSPR_프리
LSPR_xy
폴라론_z
비교예 2
실시예 3

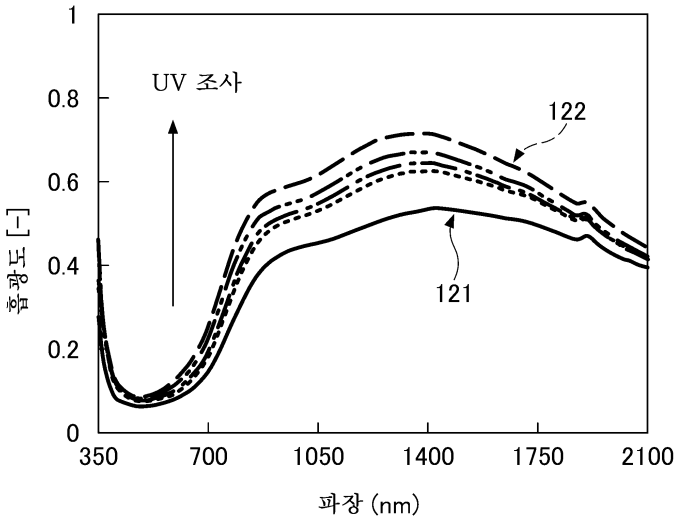
도면11b


80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
일사 투과율(%)
실시예 3
비교예 2
65
70
75
80
85
90
VLT (%)

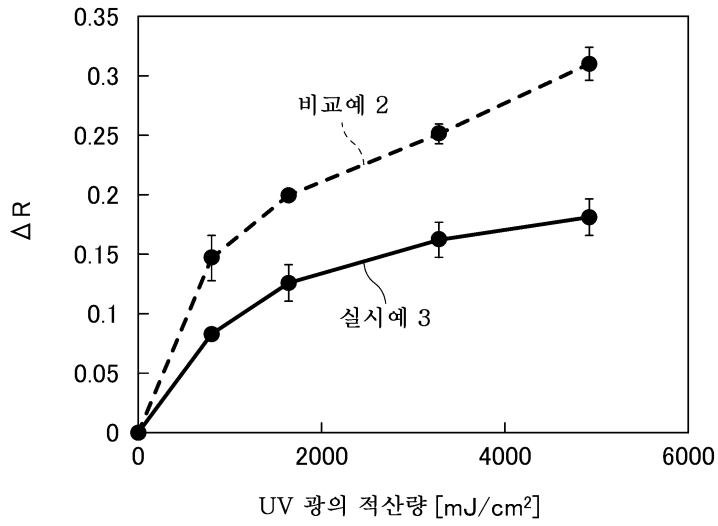
도면12a


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
흡광도 [-]
UV 조사
122
121
350
700
1050
1400
1750
2100
파장 (nm)

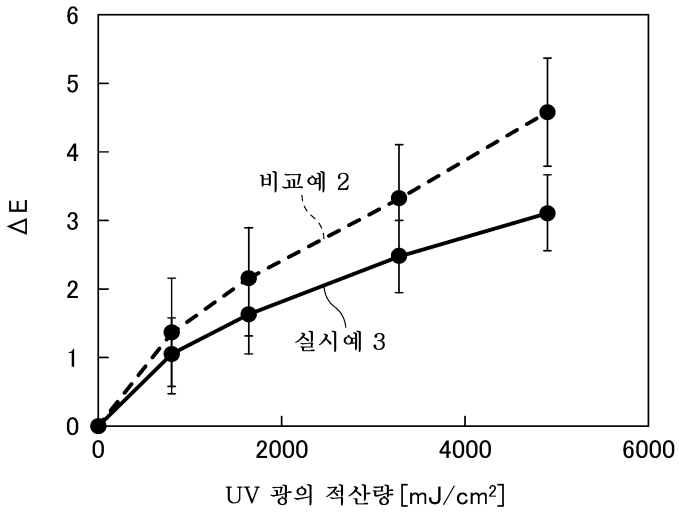
도면12b


1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
흡광도 [-]
UV 조사
122
121
350
700
1050
1400
1750
2100
파장 (nm)

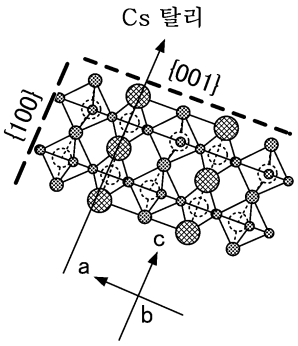
도면13


0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
ΔR
비교예 2
실시예 3
0
2000
4000
6000
UV 광의 적산량 [mJ/cm²]

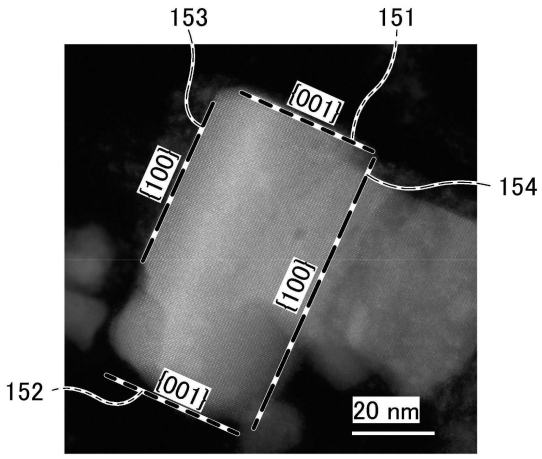
도면14



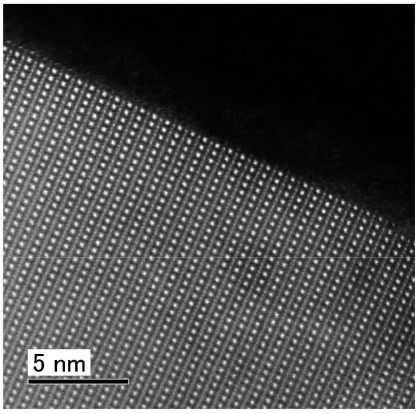

도면15a



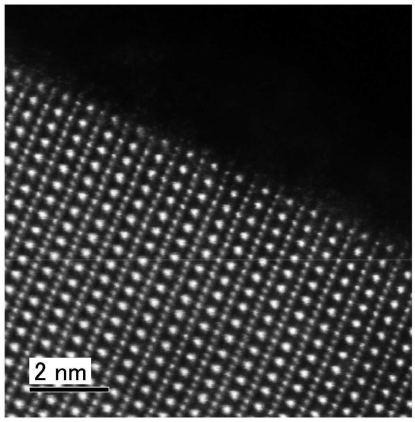

도면15b



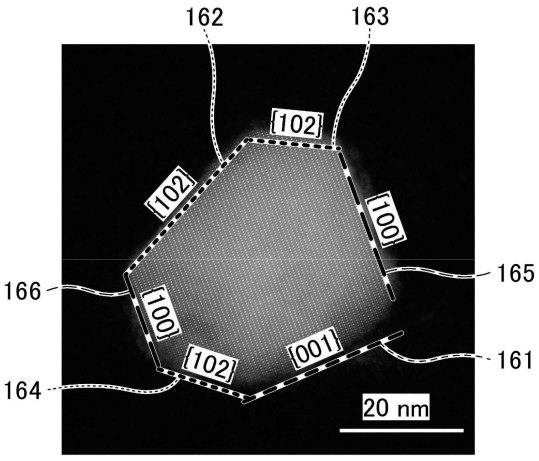
도면15c



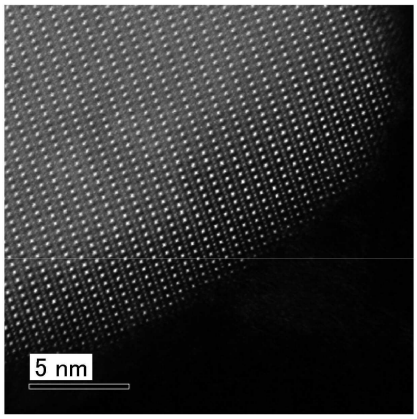

도면15d



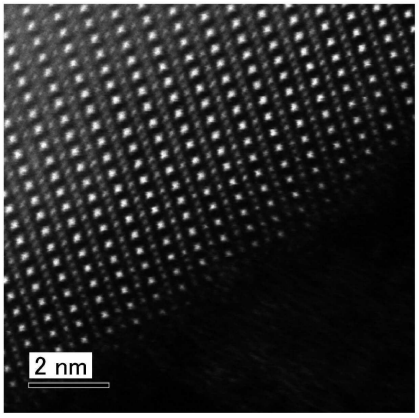

도면15e



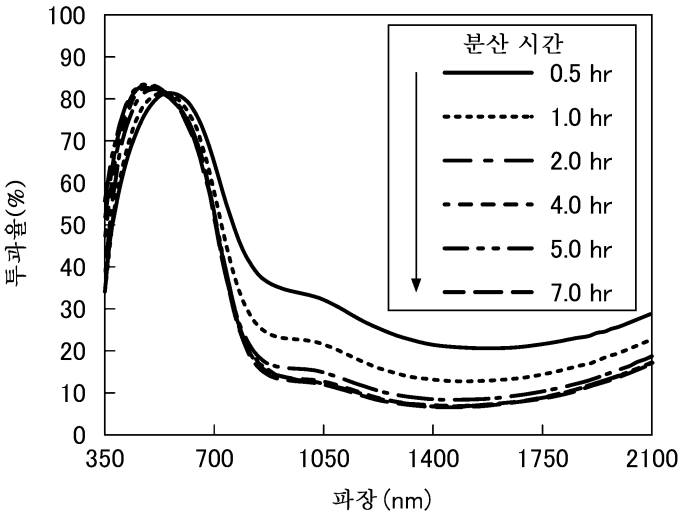
도면15f



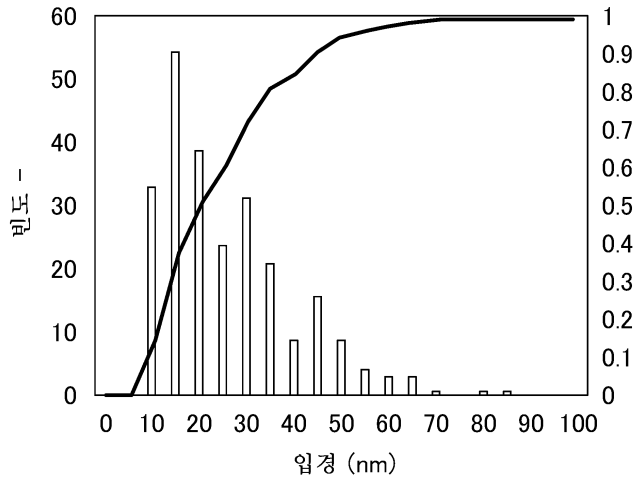

도면15g



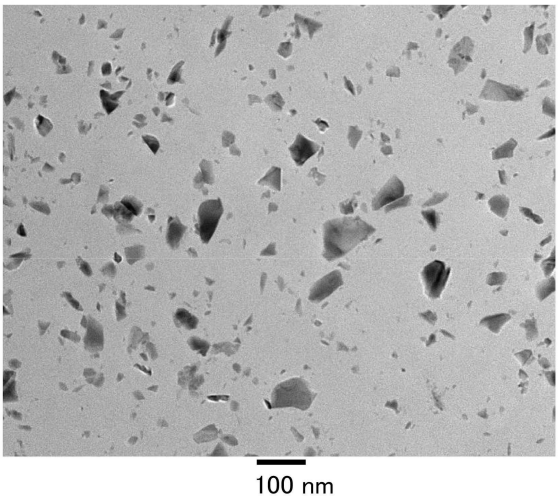

도면16a



도면16b


60
50
40
30
20
10
0
빈도 -
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
입경 (nm)

도면16c


100 nm