



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406707 A

(43)申请公布日 2017. 11. 28

(21)申请号 201680007541.4

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

(22)申请日 2016.01.27

代理人 张涛

(30)优先权数据

2015-013423 2015.01.27 JP

(51)Int.Cl.

G09D 17/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G09K 3/00(2006.01)

2017.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/052401 2016.01.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/121843 JA 2016.08.04

(71)申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 冈田美香 福山英昭

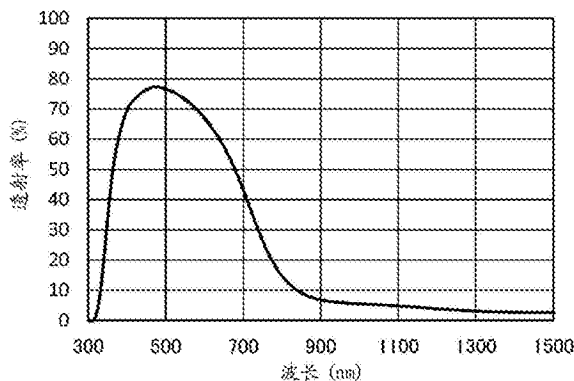
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

近红外线吸收微粒分散液和其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种可适用于丙烯酸类树脂基材等的耐溶剂性较低的基材的近红外线吸收微粒分散液。提供一种近红外线吸收微粒分散液，其粘度为180mPa·S以下，所述近红外线吸收微粒分散液含有：选自石油系溶剂的1种以上的溶剂；10质量%以上25质量%以下的近红外线吸收微粒，其选自以 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物，和/或以通式 $W_yO_z$ 表示的具有马格内利相的钨氧化物；结构中具有脂肪酸且可溶于所述溶剂的分散剂。



1. 一种近红外线吸收微粒分散液,其粘度为180mPa·S以下,  
所述近红外线吸收微粒分散液含有:  
选自石油系溶剂的1种以上的溶剂;  
10质量%以上且25质量%以下的近红外线吸收微粒,其选自以 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物和/或以通式 $W_yO_z$ 表示的具有马格内利相(Magneli phase)的钨氧化物的1种以上;  
结构中具有脂肪酸且可溶于所述溶剂的分散剂,  
其中,  
所述 $M_xW_yO_z$ 中,M为选自H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、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中的1种以上的元素,W为钨,O为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1$ , $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ,  
所述通式 $W_yO_z$ 中,W为钨,O为氧, $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ 。
2. 如权利要求1所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述分散剂的锚固部具有选自仲胺基、叔胺基及季铵基中的1种以上。
3. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述分散剂是酸值为1mgKOH/g以上的分散剂。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述近红外线吸收微粒的分散粒径为1nm以上200nm以下。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述以 $M_xW_yO_z$ 表示的近红外线吸收微粒具有六方晶的晶体结构或由六方晶的晶体结构构成。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述近红外线吸收微粒的表面由选自Si、Ti、Al、Zr中的1种以上的化合物进行了包覆。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述 $M_xW_yO_z$ 为 $C_{S_x}W_yO_z$ ,且 $0.25 \leq x/y \leq 0.35$ , $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ,  
在该 $C_{S_x}W_yO_z$ 的晶格常数中,a轴为0.74060nm以上0.74082nm以下,c轴为0.76106nm以上0.76149nm以下。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,  
所述溶剂是选自苯胺点为60℃以上95℃以下,且沸点为50℃以上350℃以下的石油系溶剂中的1种以上。
9. 一种近红外线吸收微粒分散液的制造方法,其制造权利要求1~8中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,  
所述方法包括:  
对所述近红外线吸收微粒、所述溶剂和所述分散剂进行混合,并利用湿式介质研磨机进行分散处理。

## 近红外线吸收微粒分散液和其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及近红外线区域中具有吸收能力且可以在丙烯酸类树脂等的耐溶剂性较低的基材上成膜的近红外线吸收微粒分散液和其制造方法。

### 背景技术

[0002] 建筑物、交通工具的窗户中,作为窗户材料,根据玻璃、聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂等用途采用各种各样的透明基材。其中,丙烯酸类树脂的透明性及持久性优异,且比玻璃轻,因此,用作航空器等的窗户材料。

[0003] 另一方面,随着对环境关注的日益增高,要求抑制室内或车内的温度上升并提高空调效率的方法。作为其中一个的对策,考虑在上述的窗户材料上形成红外线吸收层,从而赋予隔热性能。

[0004] 作为专利文献1,本发明人等公开有:作为具有较高的可见光透射性和近红外线吸收功能的材料的以通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物(M为选自H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、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中的1种以上的元素,W为钨,0为氧, $0.001 \leq y \leq 1, 2.2 \leq z \leq 3.0$ )微粒、以通式 $W_yO_z$ 表示的马格内利相(Magneli phase)(W为钨,0为氧, $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ )微粒。

[0005] 专利文献1:日本专利第4626284号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

[0007] 根据上述那样的状况,要求对丙烯酸类树脂制的窗户材料赋予隔热性能。但是,丙烯酸树脂的耐药品性比其它透明基材差,容易被侵袭性强的有机溶剂溶解。

[0008] 但是,专利文献1所记载的近红外线吸收微粒分散于甲苯等对丙烯酸树脂的侵袭性强的有机溶剂中。因此,不能将专利文献1所记载的近红外线吸收微粒的分散液应用于耐溶剂性较低的丙烯酸树脂。

[0009] 本发明是在这种状况下完成的,其要解决的技术问题在于,提供一种具有近红外线区域的吸收能力,且对比明确,可适用于丙烯酸类树脂等那样的耐溶剂性较低的基材,且对树脂的侵袭性较低的近红外线吸收微粒分散液和其制造方法。

[0010] 用于解决技术问题的方案

[0011] 本发明人等尝试进行了,在对树脂的侵袭性较低的石油系溶剂中添加以通式 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物微粒,和/或以通式 $W_yO_z$ 表示且具有马格内利相的氧化钨微粒的近红外线吸收微粒并使其分散。

[0012] 但是,即使要将专利文献1所记载的有机溶剂代替为对树脂的侵袭性较低的石油系溶剂,该石油系溶剂分散近红外线吸收微粒的能力比甲苯等对树脂侵袭性较高的有机溶剂差,近红外线吸收微粒分散液的粘度上升。而且,近红外线吸收微粒分散液的粘度上升,

结果产生不能使近红外线吸收微粒的分散粒径降低至指定值的技术问题。

[0013] 为了解决所述技术问题,本发明人等进行了深入研究,结果想到如下构成并完成本发明,即,向选自石油系溶剂的1种以上的溶剂添加10质量%以上25质量%以下的近红外线吸收微粒,粉碎该近红外线吸收微粒并使其分散时,向其中添加结构中具有脂肪酸并且可溶于该石油系溶剂的分散剂,由此,能够得到可以抑制分散液的粘度上升,且可适用于丙烯酸类树脂等的近红外线吸收微粒分散液。

[0014] 即,解决所述技术问题的发明的第一方面提供一种近红外线吸收微粒分散液,其粘度为180mPa·S以下,

[0015] 所述近红外线吸收微粒分散液含有:

[0016] 选自石油系溶剂的1种以上的溶剂;

[0017] 10质量%以上且25质量%以下的近红外线吸收微粒,其选自以 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物和/或以通式 $W_yO_z$ 表示的具有马格内利相的钨氧化物中的1种以上;

[0018] 结构中具有脂肪酸且可溶于所述溶剂的分散剂,

[0019] 其中, $M_xW_yO_z$ 中,M为选自H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、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中的1种以上的元素,W为钨,O为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1$ , $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ,所述通式 $W_yO_z$ 中,W为钨,O为氧, $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ 。

[0020] 发明的第二方面如发明的第一方面所记载的近红外线吸收微粒分散液,其中,所述分散剂的锚固部具有选自仲胺基、叔胺基及季铵基中的1种以上。

[0021] 发明的第三方面如发明的第一或第二方面所记载的近红外线吸收微粒分散液,其中,所述分散剂是酸值为1mgKOH/g以上的分散剂。

[0022] 发明的第四方面如发明的第一~第三方面中任一项所记载的近红外线吸收微粒分散液,其中,所述近红外线吸收微粒的分散粒径为1nm以上200nm以下。

[0023] 发明的第五方面如发明的第一~第四方面中任一项所记载的近红外线吸收微粒分散液,其特征在于,

[0024] 所述以 $M_xW_yO_z$ 表示的近红外线吸收微粒具有六方晶的晶体结构或由六方晶的晶体结构构成。

[0025] 发明的第六方面如发明的第一~第五方面中任一项所记载的近红外线吸收微粒分散液,其中,所述近红外线吸收微粒的表面由选自Si、Ti、Al、Zr中的1种以上的化合物进行了包覆。

[0026] 发明的第七方面如发明的第一~第六方面中任一项所记载的近红外线吸收微粒分散液,其中,所述 $M_xW_yO_z$ 为 $Cs_xW_yO_z$ ,且 $0.25 \leq x/y \leq 0.35$ , $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ,在该 $Cs_xW_yO_z$ 的晶格常数中,a轴为0.74060nm以上0.74082nm以下,c轴为0.76106nm以上0.76149nm以下。

[0027] 发明的第八方面如发明的第一~第七方面中任一项所记载的近红外线吸收微粒分散液,其中,所述溶剂是选自苯胺点为60℃以上95℃以下,且沸点为50℃以上350℃以下的石油系溶剂中的1种以上。

[0028] 发明的第九方面提供一种近红外线吸收微粒分散液的制造方法,其包括:

[0029] 对所述近红外线吸收微粒、所述溶剂和所述分散剂进行混合,并利用湿式介质研磨机进行分散处理。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明的近红外线吸收微粒分散液可以在丙烯酸类树脂等耐溶剂性较低的基材表面成膜,可以对该基材赋予近红外线区域的吸收能力。

### 附图说明

[0032] 图1是本发明的实施例1中分散液A的干燥膜中的光的透射曲线图;

[0033] 图2是本发明的分散剂的示意图;

[0034] 图3是本发明的不同方式的分散剂的示意图;

[0035] 图4是本发明的另一个不同方式的分散剂的示意图。

### 具体实施方式

[0036] 对于用于实施本发明的方式,按照近红外线吸收微粒、溶剂、分散剂、近红外线吸收微粒在溶剂的分散方法、近红外线吸收微粒分散液的顺序详细地进行说明。

[0037] 1. 近红外线吸收微粒

[0038] 本发明所使用的近红外线吸收微粒是选自以 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物(M为选自H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、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中的1种以上的元素,W为钨,O为氧, $0.001 \leq x/y \leq 1$ ,  $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ )或以通式 $W_yO_z$ 表示的具有马格内利相的钨氧化物(W为钨,O为氧, $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ )的1种以上。

[0039] 此外,碱金属为除氢以外的周期表第一族元素,碱土族金属为周期表第二族元素,稀土元素为Sc、Y及镧系元素。

[0040] 本发明所使用的近红外线吸收微粒为以 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物时,添加元素M。因此,包含 $z/y=3.0$ 的情况会生成自由电子,在近红外线区域中显现出源自自由电子的吸收特性,作为波长1000nm附近的近红外线吸收材料是有效的。

[0041] 特别是提高从作为近红外线吸收材料的光学特性、及提高耐候性的观点出发,M元素优选为Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn中的1种以上,更优选M元素为Cs。

[0042] 另外,在 $Cs_xW_yO_z$  ( $0.25 \leq x/y \leq 0.35$ ,  $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ )的情况下,优选晶格常数中,a轴为0.74060nm以上0.74082nm以下,c轴为0.76106nm以上0.76149nm以下。若晶格常数在上述范围内,则特别是可得到光学特性、耐候性优异的近红外线吸收微粒。晶格常数可以通过例如以XRD图案的数据为基础进行Rietveld解析而求得。

[0043] 另外,该复合钨氧化物优选利用硅烷偶联剂进行处理。这是因为,可得到优异的分散性,且可得到优异的近红外线吸收功能,以及可见光区域中的透明性。

[0044] 若表示元素M添加量的 $x/y$ 值大于0.001,则可生成充分量的自由电子,且可充分得到近红外线吸收效果。元素M的添加量越多,自由电子的供给量越增加,近红外线吸收效果也提高,但 $x/y$ 值在1左右饱和。另外,若 $x/y$ 值小于1,则可避免在含微粒的层中生成杂质相,故优选。

[0045] 接着,关于表示氧量控制的 $z/y$ 值,以 $M_xW_yO_z$ 表示的复合钨氧化物中,以与上述 $W_yO_z$ 表示的钨氧化物同样的机制发挥作用,并且即使 $z/y=3.0$ ,由于通过上述元素M的添加量而进行自由电子供给,因此优选为 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ,进一步优选为 $2.45 \leq z/y \leq 3.0$ 。

[0046] 此外,源自本发明复合钨氧化物或钨氧化物制造时所使用的原料化合物的氧原子,并且所述氧原子构成该复合钨氧化物或钨氧化物,所述氧原子的一部分有时取代成卤原子,但在本发明的实施中没有问题。因此,本发明的复合钨氧化物、钨氧化物也包含氧原子的一部分取代成卤原子的情况。

[0047] 另外,作为近红外线吸收微粒的该复合钨氧化物微粒具有六方晶的晶体结构时,该微粒在可见光区域的透射提高,且近红外区域的吸收提高。

[0048] 在该六边形空隙中添加并存在元素M的阳离子时,可见光区域的透射提高,且近红外区域的吸收提高。在此,一般而言,添加离子半径较大的元素M时,形成该六方晶,具体而言,添加Cs、K、Rb、Tl、In、Ba、Sn、Li、Ca、Sr、Fe时容易形成六方晶。当然,即使这些以外的元素,只要在以 $W_6O_{18}$ 单位形成的六边形空隙中存在添加元素M即可,不限于上述元素。

[0049] 具有六方晶的晶体结构的复合钨氧化物微粒具有均匀的晶体结构时,添加元素M的添加量以x/y值计优选为0.2以上且0.5以下,进一步优选为0.30以上且0.35以下,理想为0.33。认为通过x/y值为0.33,在全部的六边形空隙中均配置有添加元素M。

[0050] 另外,除六方晶以外,正方晶、立方晶的钨酸碱金属盐也具有近红外线吸收效果。而且,根据这些晶体结构,存在近红外线区域的吸收位置改变的倾向,且存在吸收位置按照立方晶<正方晶<六方晶的顺序向长波长侧移动的倾向。另外,随着该现象,在可见光区域中吸收的减少为六方晶<正方晶<立方晶的顺序。因此,进一步使可见光区域的光透射,且进一步吸收近红外线区域的光的用途中,优选使用六方晶的钨酸碱金属盐。

[0051] 接着,表示为 $W_yO_z$ 的钨氧化物中,具有以 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ 表示的组成比的所谓“马格内利相”由于化学性稳定,且近红外线区域的吸收特性也良好,因此,优选作为近红外线吸收材料。

[0052] 本发明的近红外线吸收微粒大幅吸收近红外线区域、特别是波长1000nm附近的光,因此,大多为透射色调从蓝色系到绿色系的物质。另外,该近红外线吸收材料的微粒的分散粒径可以根据其使用目的分别选定。首先,使用于保持透明性的应用时,优选具有2000nm以下的分散粒径。这是由于,若分散粒径为2000nm以下,则透射率的峰值与近红外线区域吸收的基部之差变大,可发挥作为具有可见光区域透明性的近红外线吸收材料的效果。另外,分散粒径小于2000nm的微粒,不会因散射而完全遮蔽光,可保持可见光线区域的可视性,同时可效率良好地保持透明性。

[0053] 另外,重视可见光区域的透明性时,优选考虑基于微粒发生的散射。具体而言,近红外线吸收微粒的分散粒径优选为200nm以下,进一步优选为100nm以下。这是由于,若分散粒径较小,则由于几何学散射或米氏散射而导致波长400nm~780nm可见光线区域的光的散射降低,结果可避免近红外线吸收膜成为如磨砂玻璃那样,而无法得到鲜明的透明性。即,若近红外线吸收微粒的分散粒径为200nm以下,则上述几何学散射或米氏散射降低,成为瑞利散射区域。这是由于,在瑞利散射区域中,散射光与分散粒径的六次方成反比降低,因此,随分散粒径的减少散射降低,透明性提高。另外,若分散粒径成为100nm以下,则散射光非常少,故优选。从避免光散射的观点出发,优选分散粒径越小。另一方面,若分散粒径为1nm以上,则工业上的制造容易。

[0054] 另外,从提高该近红外线吸收材料耐候性的观点出发,构成本发明近红外线吸收材料的微粒表面优选利用含有Si、Ti、Zr、Al中的一种以上的氧化物进行了包覆。

## [0055] 2. 溶剂

[0056] 从干燥速度的观点出发,本发明所使用的溶剂优选为非水溶性。由于使用非水溶性的溶剂,与使用水溶性的溶剂时相比,可以缩短干燥时间,提高生产力,故优选。而且,要求对于丙烯酸类树脂等的树脂,侵袭性低,且不溶解这些树脂。

[0057] 作为满足上述要求的溶剂,考虑石油系溶剂。因此,作为本发明所使用的溶剂,可以使用选自石油系溶剂的1种以上。

[0058] 作为石油系溶剂,优选苯胺点为70℃以上的溶剂,更优选在70~95℃的范围。

[0059] 苯胺点为70℃以上的石油系溶剂对以丙烯酸类树脂为代表的树脂的侵袭性低,且几乎不溶解这些树脂。另一方面,如果该石油系溶剂的苯胺点为95℃以下,则进行本发明的近红外线吸收微粒分散液制造时,可以对后述的分散剂发挥溶解性,且确保较高的生产性。

[0060] 另外,如果石油系溶剂的沸点为50℃以上,则进行本发明的近红外线吸收微粒分散液制造时,上述的近红外线吸收微粒进行粉碎、分散处理时,该石油系溶剂的挥发量不会过量,从处理的观点出发优选。另一方面,如果石油系溶剂的沸点为350℃以下,在将本发明的近红外线吸收微粒分散液涂布于基材时,可以得到适宜的干燥性,故优选。

[0061] 作为以上说明的、苯胺点处于70~95℃的范围且沸点处于50~350℃的范围的石油系溶剂,可以举出芳香烃的含量为5质量%以下的源自原油的溶剂。

[0062] 作为具体例,如果为市售的石油系溶剂,则可以举出:ISOPAR E、Exxsol Hexane、Exxsol Heptane、Exxsol E、Exxsol D30、Exxsol D40、Exxsol D60、Exxsol D80、Exxsol D95、Exxsol D110、Exxsol D130(以上,Exxon Mobil公司制造)等。

## [0063] 3. 分散剂

[0064] 使上述近红外线吸收微粒分散于上述溶剂中的分散剂,优选具有脂肪酸的结构。另外,该分散剂要求可溶于上述本发明的溶剂中。

[0065] 另外,该分散剂的结构没有特别限定,但优选具有聚内酯骨架、羟基硬脂酸链。另外,若为具有选自仲氨基、叔氨基及季铵基中的1种以上作为后述锚固部的分散剂,则使本发明的近红外线吸收微粒分散于本发明溶剂中的能力提高,故优选。

[0066] 另外,若本发明分散剂的酸值为1mgKOH/g以上,则使上述近红外线吸收微粒分散于本发明溶剂中的能力较高,故优选。

[0067] 本发明中,“锚固部”是指构成分散剂的分子中的部位,是吸附于上述近红外线吸收微粒或颜料的表面上的部位。

[0068] 而且,作为本发明的分散剂,优选使用具有碱性锚固部的高分子分散剂。这是由于,特别是通过使用具有碱性锚固部的高分子分散剂,制造的油墨的保存稳定性得以改良,故优选。

[0069] 对于以上说明的具有锚固部的高分子分散剂,将一个方式示于图2。

[0070] 图2所示的以通式[X-A1-Y-A2-Z]表示且具有锚固部的高分子分散剂中,A1、A2是吸附于上述近红外线吸收微粒、颜料等固体微粒上的部分即锚固部。该高分子分散剂若具有1个以上锚固部,则其构造没有特别限制,例如可以由链状、环状、缩合多环状、或它们的组合构成。另外,A1、A2可以相同,也可以不同。另一方面,X、Y、Z是上述固体微粒进行溶剂化时,从该固体微粒表面向溶剂中溶解扩散的分子链部分。以下,有时将X及Z记载为尾部,将Y记载为环部。尾部、环部使用由单一单体形成的均聚物或由多个单体构成的共聚物。

[0071] 另外,本发明的分散剂中,可以使用不存在环部(Y)的分散剂。在该情况下,上述的通式[X-A1-Y-A2-Z]与通式[X-A1-A2-Z]意义相同。

[0072] 另外,作为本发明分散剂的一个方式,如图3所示,可以使用不存在环部(Y),且在一个锚固部(A3)键结有2个尾部(X、Z)的物质。在该情况下,为通式[X-A3-Z]。

[0073] 并且,作为本发明分散剂的一个方式,如图4所示,可以使用不存在尾部(Z),且在一个锚固部(A4)上键合有一个尾部(X)的物质。在该情况下,为通式[X-A4]。

[0074] 构成本发明分散剂的A1、A2、A3、A4至少具有1个通过例如氢键或酸、碱相互作用等,在与固体微粒表面之间发挥吸附相互作用的官能团(附点)。另外,如上所述,A1与A2可以相同,也可以不同,若考虑在上述固体微粒表面上的吸附性,则作为发挥吸附相互作用的官能团(吸附点),优选具有相同的官能团。另外,从高分子分散剂制造容易度的观点出发,优选A1与A2相同。

[0075] 构成本发明分散剂的分子链X、Y、Z可以由相互不同的化学种类构成,另外,可以由至少2个相同的化学种类构成。该分子链的尾部(X、Z)及环部(Y)是进行溶剂化且从固体微粒表面向溶剂中溶解扩散的部分,因此,使用对该溶剂具有亲和性的分子链。

[0076] 就本发明的分散剂而言,当向由1种以上的石油系溶剂形成的溶剂添加10质量%以上25质量%以下的本发明的复合钨氧化物和/或钨氧化物,实施机械式分散操作而形成分散液时,发挥能够使该分散液的粘度保持于180mPa·S以下的分散能力。

[0077] 将该分散液的粘度保持于180mPa·S以下的结果,复合钨氧化物微粒和/或钨氧化物中,粉碎及分散充分地进行。这是由于,在制造的近红外线吸收微粒分散液中,可以将复合钨氧化物和/或钨氧化物的分散粒径调整为200nm以下。

[0078] 作为优选的分散剂的具体例,如果是市售的分散剂,则可以举出:

[0079] DISPERBYK 142;DISPERBYK 160、DISPERBYK 161、DISPERBYK 162、DISPERBYK 163、DISPERBYK 166、DISPERBYK 170、DISPERBYK 180、DISPERBYK 182、DISPERBYK 184、DISPERBYK 190、DISPERBYK 2155(以上,BYK-Chemie Japan株式会社制造);EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49(以上,BASF株式会社制造);POLYMER 100、POLYMER 120、POLYMER 150、POLYMER 400、POLYMER 401、POLYMER 402、POLYMER 403、POLYMER 450、POLYMER 451、POLYMER 452、POLYMER 453(EFKA Chemical公司制造);SOLSPERSE 11200、SOLSPERSE 13940、SOLSPERSE 16000、SOLSPERSE 17000、SOLSPERSE 18000、SOLSPERSE 20000、SOLSPERSE 24000、SOLSPERSE 27000、SOLSPERSE 28000、SOLSPERSE 32000、SOLSPERSE 33000、SOLSPERSE 39000、SOLSPERSE 56000、SOLSPERSE 71000(以上,日本Lubrizol株式会社制造);SOLPLUS D530、SOLPLUS DP320、SOLPLUS L300、SOLPLUS K500、SOLPLUS R700(以上,日本Lubrizol株式会社制造);AJISPER PB711、AJISPER PA1111、AJISPER PB811、AJISPER PW911(以上,味之素株式会社制造);FLOWLEN DOPA-15B、FLOWLEN DOPA-22、FLOWLEN DOPA-17、FLOWLEN TG-730W、FLOWLEN G-700、FLOWLEN TG-720W(以上,共荣社化学工业株式会社制造)等。

[0080] 本发明分散剂的添加量相对于近红外线吸收微粒100重量份,优选为30重量份以上200重量份以下。

[0081] 另外,使用市售分散剂时,该分散剂优选为不含有能够溶解丙烯酸类树脂等的溶剂。因此,该分散剂的不挥发成分(180℃、加热20分钟后)优选较多,优选为例如95%以上。



[0082] 4. 近红外线吸收微粒在溶剂的分散方法

[0083] 用于使本发明的近红外线吸收微粒分散至本发明的溶剂,而得到近红外线吸收微粒分散液的分散方法只要是该微粒均匀分散于溶剂中的方法即可,可以任意选择。具体而言,优选使用珠磨机、球磨机等的湿式介质研磨机。

[0084] 本发明的近红外线吸收微粒分散液中的、近红外线吸收微粒的浓度为10~25质量%,优选为15~25质量%,更优选为20~25质量%。

[0085] 近红外线吸收微粒的浓度越高,涂布液的调整越容易,优选。另一方面,如果近红外线吸收微粒的浓度为25质量%以下,则通过上述的分散剂的添加,将得到的近红外线吸收微粒分散液的粘度抑制在180mPa·S以下,近红外线吸收微粒的粉碎、分散可以充分地地进行。在该情况下,近红外线吸收微粒的分散粒径可以通过湿式介质研磨机的处理时间任意控制。例如,通过延长处理时间,可以缩小分散粒径。

[0086] 通过以上说明的制造方法,得到本发明的近红外线吸收微粒分散液。

[0087] 实施例

[0088] 以下,举出实施例具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0089] 此外,本实施例的分散剂的酸值测定方法根据JIS K 0070,并通过电位差滴定法实施。

[0090] 另一方面,本实施例的近红外线吸收膜的光学特性使用分光光度计U-4000(株式会社日立制作所制造)测定。另外,本实施例的近红外线吸收膜的可见光透射率根据JIS R 3106进行测定。

[0091] (实施例1)

[0092] 作为近红外线吸收微粒称重作为复合钨氧化物的六方晶 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (a轴0.74072nm, c轴0.76131nm)23质量%,并称重分散剂(以下,简称为分散剂a。)11.5质量%,所述分散剂的结构中具有脂肪酸,酸值为20.3mgKOH/g,所述分散剂具有羟基硬脂酸链,且不挥发成分为100%,作为溶剂称重Exxsol D80(沸点205℃,苯胺点79℃)65.5质量%。

[0093] 将这些近红外线吸收微粒、分散剂、溶剂装填至放入了0.3mm $\phi$  ZrO<sub>2</sub>珠的涂料搅拌机中,进行40小时粉碎、分散处理,得到实施例1的近红外线吸收微粒分散液(以下,简称为分散液A)。

[0094] 利用粒度分布计(大塚电子株式会社制造)测定分散液A中的复合钨氧化物微粒的分散粒径,结果为81nm。

[0095] 将其结果示于表1(以下,比较例1、2也同样)。

[0096] 作为被印刷基材,准备厚度3mm的丙烯酸类树脂基材,在其表面上将分散液A利用棒式涂布机以8 $\mu\text{m}$ 厚进行成膜。使该膜在70℃下干燥1分钟,使分散液A干燥,得到干燥膜。

[0097] 得到的分散液A的干燥膜的可见光透射率为71.5%。另外,可见光区域的波长550nm的光的透射率为73.2%,近红外线区域的波长800nm的光的透射率为14.7%,波长900nm的光的透射率为6.8%,波长1000nm的光的透射率为5.5%,波长1500nm的光的透射率为2.6%。将该分散液A的干燥膜中的光的透射曲线图示于图1。

[0098] (比较例1)

[0099] 混合作为近红外线吸收微粒的与实施例1同样的15.0质量%的复合钨氧化物即六方晶 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ ,作为官能团具有羧基的丙烯酸类分散剂(以下,简称为分散剂b)12.0质量%,

甲苯(沸点110℃,苯胺点10℃)73.0质量%,并利用放入有0.3mm $\phi$  ZrO<sub>2</sub>球珠的涂料搅样器进行10小时的粉碎、分散处理,由此,制备复合钨氧化物微粒分散液(以下,简称为分散液B.)。

[0100] 利用粒度分布计(大塚电子株式会社制造)测定分散液B的钨氧化物微粒的分散粒径,结果为65nm。

[0101] 作为被印刷基材,准备厚度3mm的聚碳酸酯树脂基材,在其表面利用棒式涂布机将分散液B以8 $\mu$ m厚进行成膜。但是,分散液B所含的甲苯量为73.0质量%。因此,该甲苯溶解聚碳酸酯树脂基材,分散液B难以在聚碳酸酯树脂基材进行成膜。

[0102] (比较例2)

[0103] 混合作为近红外线吸收微粒的与实施例1同样的15.0质量%的复合钨氧化物即六方晶Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>,作为官能团具有羧基的丙烯酸类分散剂(以下,简称为分散剂c)12.0质量%,矿油精(沸点144℃,苯胺点53℃)73.0质量%,利用放入有0.3mm $\phi$  ZrO<sub>2</sub>珠的涂料搅样器进行10小时粉碎、分散处理,由此,制备复合钨氧化物微粒分散液(以下,简称为分散液C.)。

[0104] 利用粒度分布计(大塚电子株式会社制造)测定分散液C内的钨氧化物微粒的分散粒径,结果为72nm。

[0105] 作为被印刷基材,准备厚度3mm的丙烯酸类树脂基材,在其表面上利用棒式涂布机将分散液C以8 $\mu$ m厚进行成膜。但是,分散液C所含的矿油精量为73.0质量%。因此,该矿油精溶解丙烯酸类树脂基材,分散液C难以在丙烯酸树脂基材进行成膜。

[0106] (实施例1及比较例1、2的评价)

[0107] 实施例1的分散液A通过在苯胺点较高的石油系溶剂中分散近红外线吸收微粒而得到。通过将分散液A成膜于丙烯酸类树脂基材上,可以在丙烯酸类树脂基材表面制作近红外线吸收膜。在表面制作有近红外线吸收膜的丙烯酸类树脂基材,在可见光区域的光下呈现较高的透射率,在近红外线区域的光下,透射率显著变低。

[0108] 另一方面,比较例1、2的分散液B、C含有苯胺点低的溶剂,溶解丙烯酸类树脂基材及聚碳酸酯树脂基材等。因此,判明分散液B、C为不适于用作在耐溶剂性较低的树脂基材表面进行制膜的近红外线吸收微粒分散液。

[0109]

表 1

	原料						物性		光学特性				
	分散剂			溶剂			CWO	可见光	各波长下的透射率				
	含量 (质量 %)	种类	酸值 (mgKOH /g)	含量 (质量 %)	种类	含量 (质量 %)	分散 粒径 (nm)	透射率 (%)	550nm (%)	800nm (%)	1000nm (%)	1500nm (%)	
实施例 1	23	a	20.3	11.5	Exxsol D80	65.5	81	71.5	73.2	14.7	6.8	5.5	2.6
比较例 1	15	b	-	12.0	甲苯	73.0	65	-	-	-	-	-	-
比较例 2	15	c	-	12.0	矿物油	73.0	72	-	-	-	-	-	-

CWO: 复合锡氧化物微粒

- a: 结构中具有脂肪酸, 酸值为 20.3mgKOH/g, 具有羧基硬脂酸链, 不挥发成分为 100% 的分散剂
- b: 具有羧基作为官能团的丙烯酸类分散剂
- c: 具有羧基作为官能团的丙烯酸类分散剂

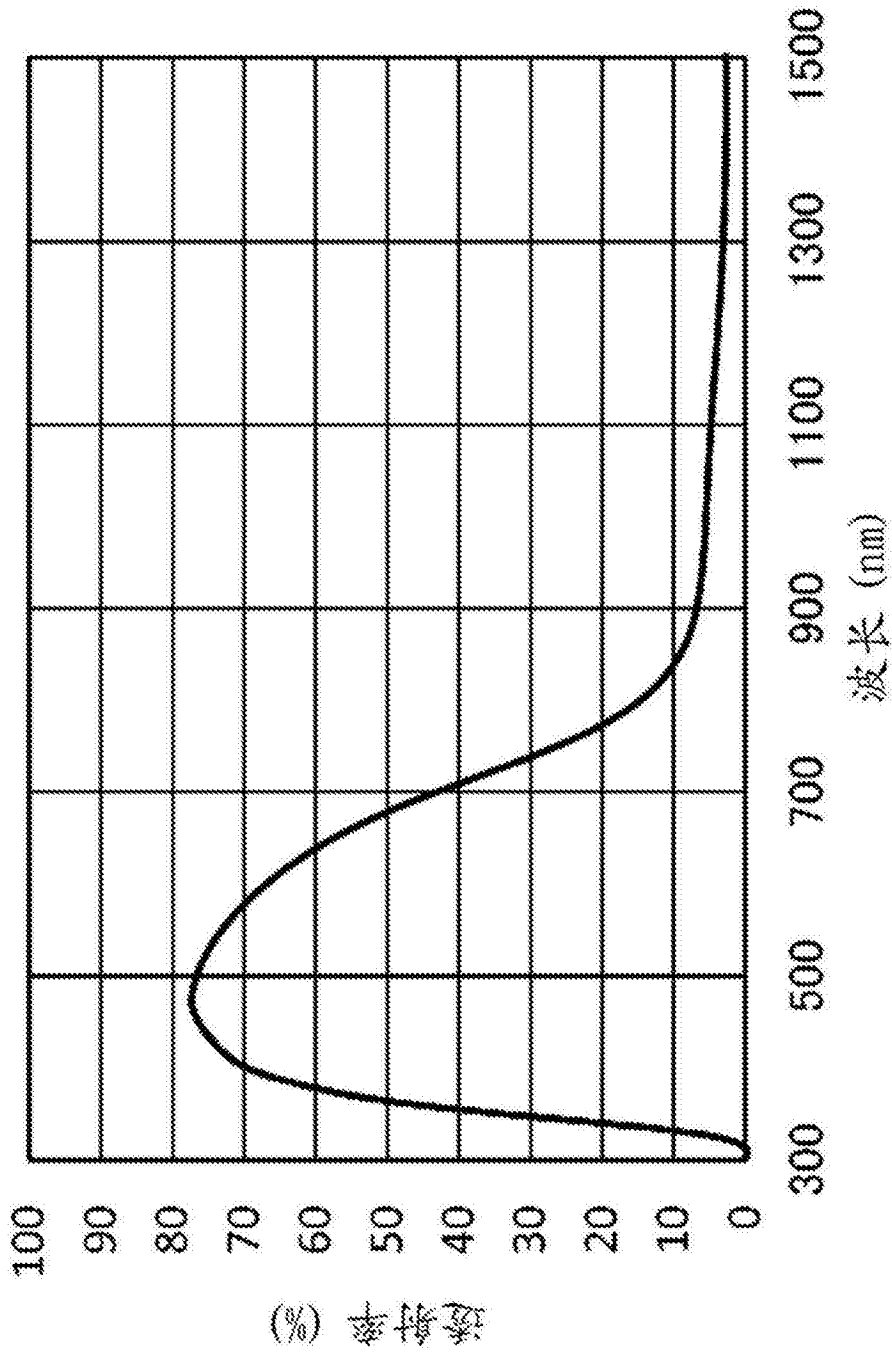


图1

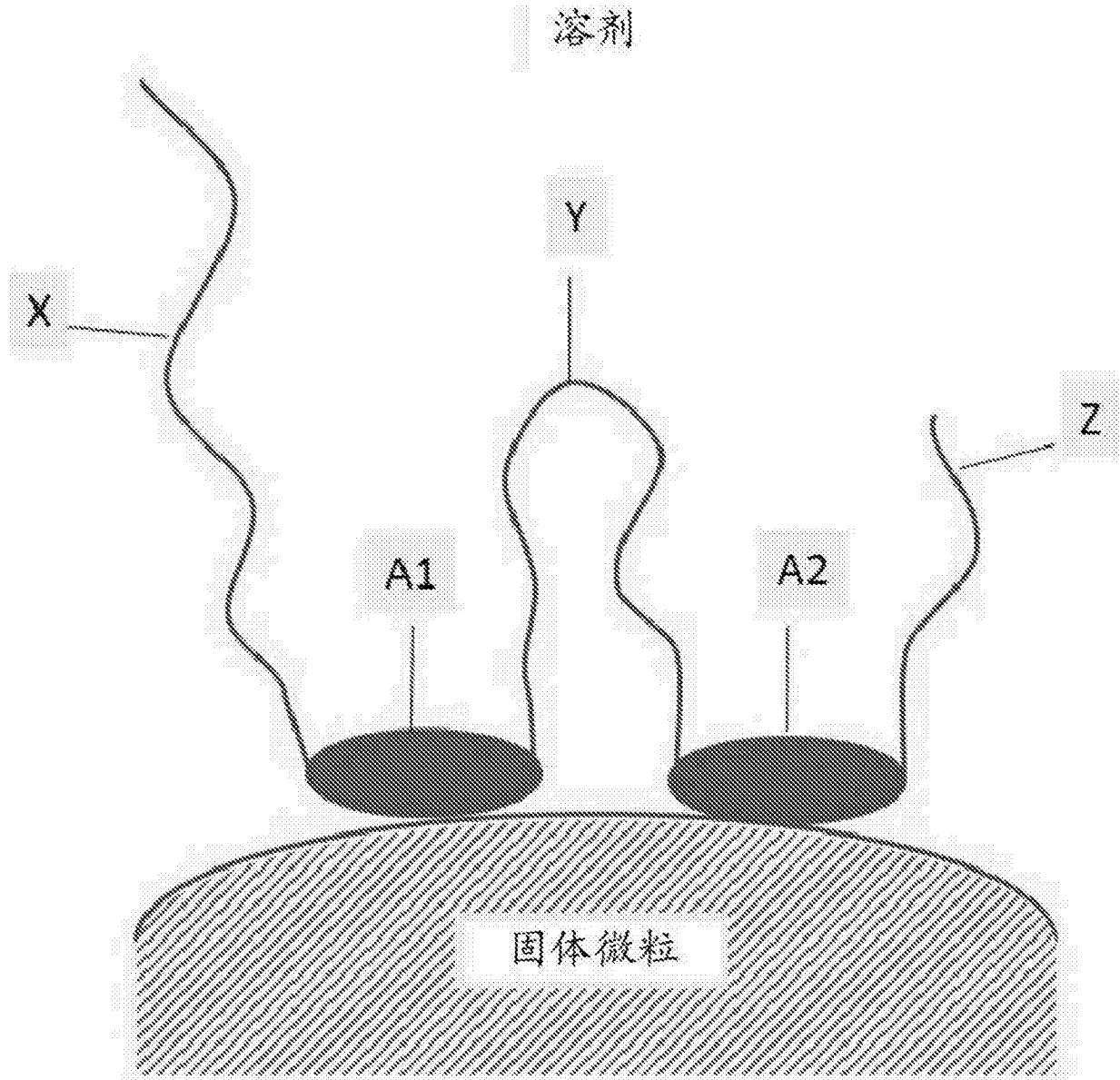


图2

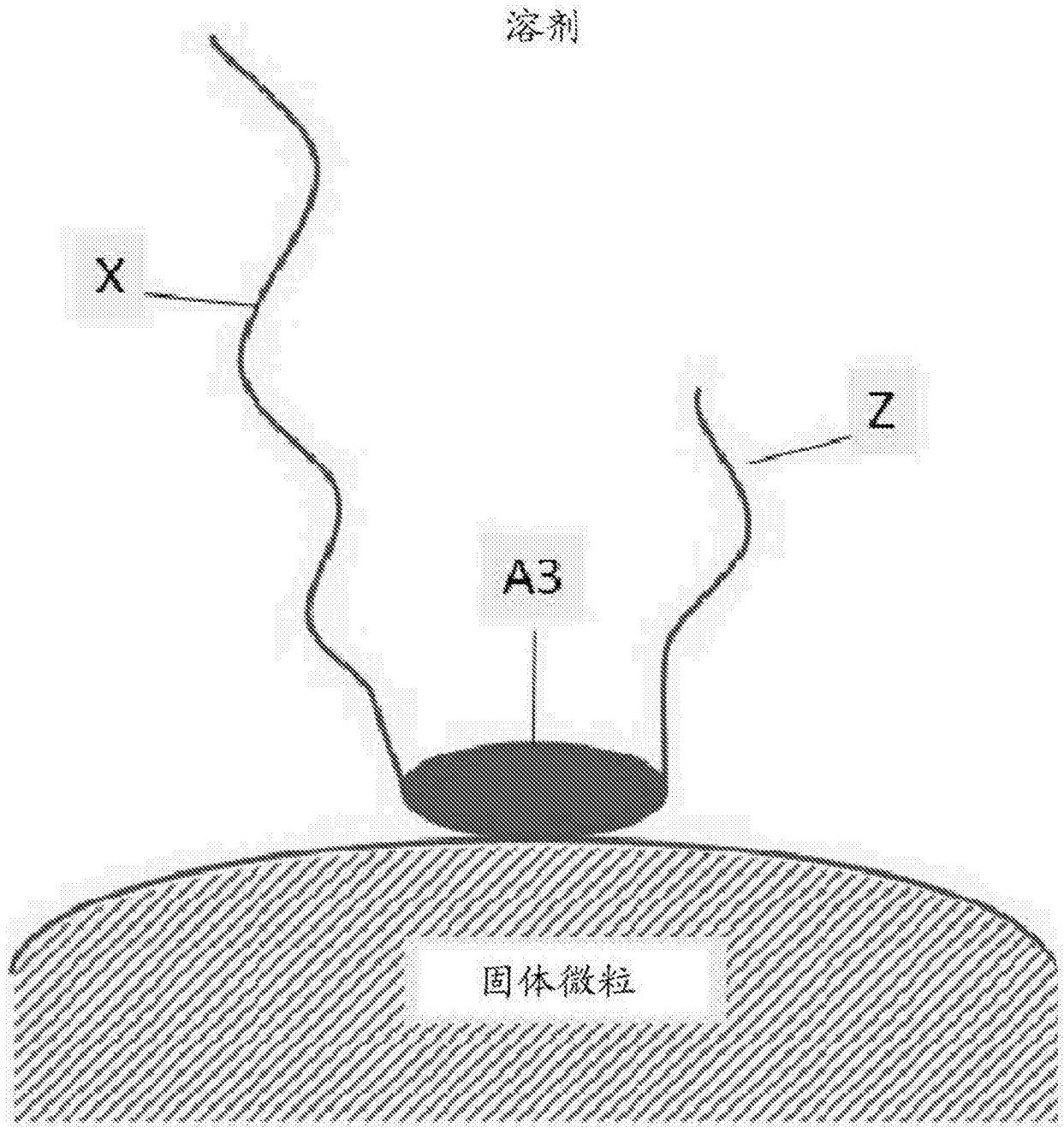


图3

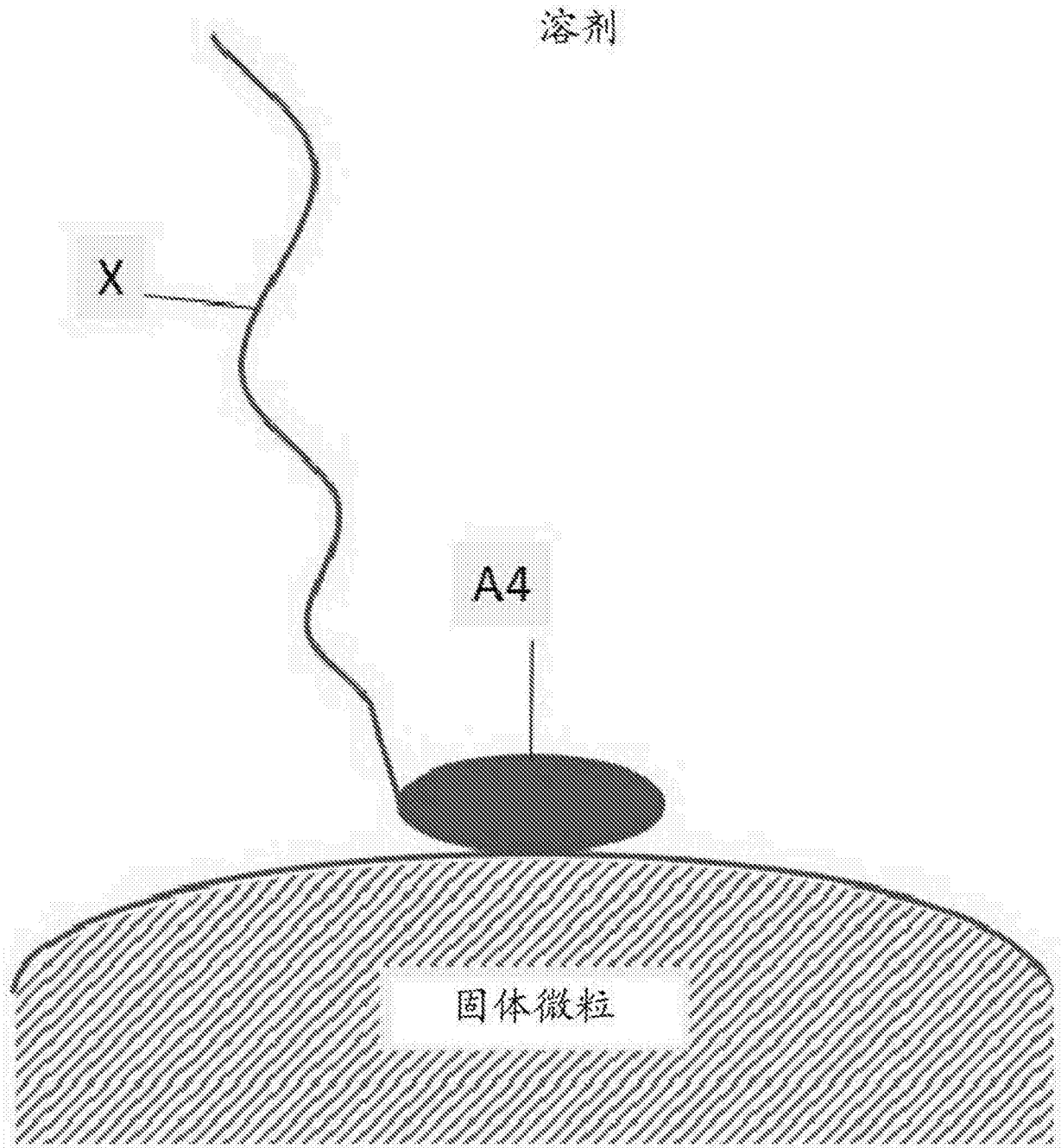


图4