



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월28일
(11) 등록번호 10-2618176
(24) 등록일자 2023년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 41/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 41/00 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7012139
(22) 출원일자(국제) 2019년08월27일
심사청구일자 2022년03월25일
(85) 번역문제출일자 2021년04월23일
(65) 공개번호 10-2021-0060604
(43) 공개일자 2021년05월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/033534
(87) 국제공개번호 WO 2020/066426
국제공개일자 2020년04월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-182812 2018년09월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2017104854 A1*
KR1020090046729 A
EP03252117 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
사토, 게이치
일본 8952501 가고시마켄 이사시 오쿠치우시오
1755-2 오쿠치 덴시 가부시카가이샤 내
후쿠다, 겐지
일본 8952501 가고시마켄 이사시 오쿠치우시오
1755-2 오쿠치 덴시 가부시카가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 그의 제조 방법

(57) 요약

적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이며, 상기 적외선 흡수 재료 미립자는, 일반식 $MxWO_y$ 로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하고, 상기 용매는 물을 포함하고, 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위의 절댓값이 5mV 이상 100mV 이하인 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C01P 2006/60 (2013.01)

(72) 발명자

고야마, 유키히로

일본 8952501 가고시마켄 이사시 오키치우시오
1755-2 오키치 덴시 가부시키키가이샤 내

나카야마, 히로키

일본 8952501 가고시마켄 이사시 오키치우시오
1755-2 오키치 덴시 가부시키키가이샤 내

후쿠야마, 히데아키

일본 8952501 가고시마켄 이사시 오키치우시오
1755-2 오키치 덴시 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액으로서,
 상기 적외선 흡수 재료 미립자는, 일반식 $MxWOy$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $2.2 \leq y \leq 3.0$)로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하고,
 상기 용매는 물을 포함하고,
 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의, 제타 전위의 값이 -100mV 이상 -5mV 이하이고, pH값이 4 이상인 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제타 전위의 값이 -70mV 이상 -23mV 이하인 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합 텅스텐 산화물 미립자의 입자경이 800nm 이하인 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로, 1종 이상의 분산제를 포함하는 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 분산제가 아미노기, 옥소산 중 어느 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액 중에 함유되어 있는 적외선 흡수 재료 미립자의 함유량이 $0.01\text{질량}\%$ 이상 $80\text{질량}\%$ 이하인 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액.

청구항 7

적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법으로서,
 물을 포함하는 상기 용매에, 일반식 $MxWOy$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $2.2 \leq y \leq 3.0$)로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하는 상기 적외선 흡수 재료 미립자를 분산시켜서, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액으로 하고,
 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의, 제타 전위의 값을 -100mV 이상 -5mV 이하, pH값을 4 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 관한 것이며, 보다 구체적으로는, 상기 적외선 흡수 재료 미립자는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하고, 상기 용매는 물을 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근년, 적외선 흡수체의 수요가 급증하고 있어, 적외선 흡수체에 관해 많은 제안이 이루어지고 있다.

[0003] 이들 적외선 흡수체에 관한 제안을 기능적 관점에서 부감해 본다.

[0004] 그러면, 예를 들어 각종 건축물이나 차량의 창재 등의 분야에 있어서, 가시광선을 충분히 도입하면서 근적외 영역의 광을 차폐함으로써, 밝기를 유지하면서 실내의 온도 상승을 억제하는 것을 목적으로 한 것이 있다.

[0005] 다음에, 이들 적외선 흡수체에 관한 제안을 차광 부재의 관점에서 부감해 본다.

[0006] 그러면, 예를 들어 창재 등에 사용되는 차광 부재로서, 가시광 영역부터 근적외선 영역에 흡수 특성이 있는 카본 블랙, 티타늄 블랙 등의 무기 안료를 사용한 차광 부재, 가시광 영역에만 강한 흡수 특성이 있는 아닐린 블랙 등의 유기 안료 등을 포함하는 흑색계 안료를 사용한 차광 부재, 또한 알루미늄 등의 금속을 증착한 하프 미러 타입의 차광 부재와 같은 각종 차광 부재가 제안되어 있다.

[0007] 선행 기술 문헌으로서 예를 들어 특허문헌 1에서는, 투명한 유리 기관 상에, 기관측으로부터 제1층으로서 주기율표의 IIIa족, IVa족, Vb족, VIb족 및 VIIb족으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 금속 이온을 함유하는 복합 산화텅스텐막을 마련하고, 당해 제1층 상에 제2층으로서 투명 유전체막을 마련하고, 당해 제2층 상에 제3층으로서 주기율표의 IIIa족, IVa족, Vb족, VIb족 및 VIIb족으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 금속 이온을 함유하는 복합 산화텅스텐막을 마련하고, 또한 상기 제2층의 투명 유전체막의 굴절률을 상기 제1층 및 상기 제3층의 복합 산화텅스텐막의 굴절률보다 낮게 함으로써, 높은 가시광 투과율 및 양호한 적외선 차단 성능이 요구되는 부위에 적합하게 사용할 수 있는 적외선 차단 유리가 제안되어 있다.

[0008] 또한 특허문헌 2에서는, 특허문헌 1과 마찬가지로의 방법으로, 투명한 유리 기관 상에, 기관측으로부터 제1층으로서 제1 유전체막을 마련하고, 당해 제1층 상에 제2층으로서 산화텅스텐막을 마련하고, 당해 제2층 상에 제3층으로서 제2 유전체막을 마련한 적외선 차단 유리가 제안되어 있다.

[0009] 또한 특허문헌 3에서는, 특허문헌 1과 마찬가지로의 방법으로, 투명한 유리 기관 상에, 기관측으로부터 제1층으로서 특허문헌 1과 마찬가지로의 금속 원소를 함유하는 복합 산화텅스텐막을 마련하고, 당해 제1층 상에 제2층으로서 투명 유전체막을 마련한 열선 차단 유리가 제안되어 있다.

[0010] 또한 특허문헌 4에서는, 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨 등의 첨가 원소를 함유하는, 3산화텅스텐(WO₃), 3산화몰리브덴(MoO₃), 5산화니오븀(Nb₂O₅), 5산화탄탈(Ta₂O₅), 5산화바나듐(V₂O₅) 및 2산화바나듐(VO₂)의 1종 이상에서 선택되는 금속 산화물막이 CVD법 또는 스프레이법으로 피복된 후, 250℃ 정도에서 열 분해됨으로써 형성된 태양광 차폐 특성을 갖는 태양광 제어 유리 시트가 제안되어 있다.

[0011] 또한 특허문헌 5에는, 텅스텐산을 가수분해하여 얻어진 산화텅스텐을 사용하고, 당해 산화텅스텐에, 폴리비닐피롤리돈이라고 하는 특정한 구조의 유기 폴리머를 첨가한 태양광 가변 조광 단열 재료가 제안되어 있다.

[0012] 당해 태양광 가변 조광 단열 재료는 태양광이 조사되면, 광선 중의 자외선이 산화텅스텐에 흡수되어서 여기 전자와 홀이 발생하고, 소량의 자외선량에 의해 5가 텅스텐의 출현량이 현저하게 증가하여 착색 반응이 빨라지고, 이에 수반하여 착색 농도가 높아지는 것이다. 한편, 광이 차단됨으로써, 상기 5가 텅스텐이 매우 빠르게 6가로 산화되어서 소색 반응이 높아지는 것이다. 당해 착색/소색 특성을 사용하여, 태양광에 대한 착색 및 소색 반응이 빠르고, 착색 시에 근적외 영역의 파장 1250nm에 흡수 피크가 나타나고, 태양광의 근적외선을 차단할 수 있는 태양광 가변 조광 단열 재료가 얻어지는 것이 제안되어 있다.

[0013] 한편, 본 발명자들은 특허문헌 6에 있어서, 6염화텅스텐을 알코올에 용해하고, 그대로 매질을 증발시키거나 또는 가열 환류한 후, 매질을 증발시키고, 그 후 100℃ 내지 500℃에서 가열함으로써, 3산화텅스텐 또는 그의 수화물 또는 양자의 혼합물을 포함하는 산화텅스텐 미립자 분말을 얻는 것을 개시하였다. 그리고, 당해 산화텅스텐 미립자를 사용하여 일렉트로크로믹 소자가 얻어지는 것, 다층의 적층체를 구성하여 막 중에 프로톤을 도입했

을 때에 당해 막의 광학 특성을 변화시킬 수 있는 것 등을 개시하였다.

[0014] 또한 특허문헌 7에는, 메타형 텅스텐산암모늄과 수용성의 각종 금속염을 원료로 하고, 그의 혼합 수용액의 건조 물을 약 300 내지 700℃의 가열 온도에서 가열하고, 이 가열시에 불활성 가스(첨가량; 약 50vol% 이상) 또는 수증기(첨가량; 약 15vol% 이하)를 첨가한 수소 가스를 공급함으로써, 일반식 $MxWO_3$ (단, M은 알칼리, 알칼리 토류, 희토류 등의 금속 원소, $0 < x < 1$)으로 표시되는 다양한 텅스텐브론즈를 제작하는 방법이 제안되어 있다. 그리고, 당해 조작용 지지체 상에서 실시하여 여러가지 텅스텐브론즈 피복 복합체를 제조하여, 연료 전지 등의 전극 촉매 재료로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0015] 그리고, 본 발명자들은 특허문헌 8에 있어서, 적외선 차폐 재료 미립자가 수지 등의 매질 중에 분산되어 이루어 지는 적외선 차폐 재료 미립자 분산체, 당해 적외선 차폐 재료 미립자 분산체의 광학 특성, 도전성, 제조 방법에 대하여 개시하였다.

[0016] 또한, 상기 적외선 차폐 재료 미립자는, 일반식 $WyOz$ (단, W는 텅스텐, O는 산소, $2.2 \leq z/y \leq 2.999$)로 표기되는 텅스텐 산화물의 미립자 및/또는 일반식 $MxWyOz$ (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 중으로부터 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 산화물의 미립자이며, 당해 적외선 차폐 재료 미립자의 입자경은 1nm 이상 800nm 이하이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평8-59300호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평8-12378호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평8-283044호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-119045호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 평9-127559호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2003-121884호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 평8-73223호 공보
- (특허문헌 0008) 국제 공개 제2005/37932호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 적외선 흡수 재료 미립자를 수지 등의 매질 중에 분산시킨 적외선 흡수 재료 미립자 분산체를 얻기 위해서는, 당해 적외선 흡수 재료 미립자를 용매에 분산시킨 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 조제한다. 그리고 당해 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 수지 등을 용해하여 도공액으로 하고, 당해 도공액을 예를 들어 기재에 도포한 후 이것을 건조하는 등의 방법을 채용하면 된다.

[0019] 여기서, 근년, 각종 공업 재료에 있어서 환경 부하를 저감시키는 것이 요구되고 있어, 상술한 도공액에 있어서도 용매가 물을 포함하는 것이 요구되고 있다.

[0020] 그러나, 상술한 선행 기술 문헌에 기재되어 있는 것은, 복합 텅스텐 산화물 미립자 등을 틀루엔 등의 물에 대한 용해도가 낮은 유기 용매에 분산시킨 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 기술이다. 그리고, 당해 용매가 물을 포함하는 경우 또는 용매를 물로 구성한 경우의 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 관한 개시는 없다.

[0021] 본 발명은 상술한 상황 하에서 이루어진 것이며, 그의 과제로 하는 바는, 용매가 물을 포함하는 경우 또는 용매가 모두 물인 경우에도, 장기 보존성이 우수한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 그의 제조 방법을 제공하는

것이다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명자들이 연구를 행한 결과, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이 소정의 제타 전위의 값을 가질 때 장기 보존성이 우수한 것이 된다는 획기적인 지견을 얻어서 본 발명을 완성하였다.
- [0023] 즉, 상술한 과제를 해결하기 위한 제1 발명은,
- [0024] 적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액으로서,
- [0025] 상기 적외선 흡수 재료 미립자는, 일반식 $MxWOy$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $2.2 \leq y \leq 3.0$)로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하고,
- [0026] 상기 용매는 물을 포함하고,
- [0027] 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위의 절댓값이 5mV 이상 100mV 이하인 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.
- [0028] 제2 발명은,
- [0029] 상기 제타 전위의 값이 -100mV 이상 -5mV 이하인 것을 특징으로 하는 제1 발명에 기재된 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.
- [0030] 제3 발명은,
- [0031] pH값이 4 이상인 것을 특징으로 하는 제1 또는 제2 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 분산액이다.
- [0032] 제4 발명은,
- [0033] 상기 복합 텅스텐 산화물 미립자의 입자경이 800nm 이하인 것을 특징으로 하는 제1 내지 제3 발명 중 어느 것에 기재된 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.
- [0034] 제5 발명은,
- [0035] 추가로, 1종 이상의 분산제를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1 내지 제4 발명 중 어느 것에 기재된 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.
- [0036] 제6 발명은,
- [0037] 상기 분산제가 아미노기, 옥소산 중 어느 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 제5 발명에 기재된 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.
- [0038] 제7 발명은,
- [0039] 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액 중에 함유되어 있는 적외선 흡수 재료 미립자의 함유량이 0.01질량% 이상 80질량% 이하인 것을 특징으로 하는 제1 내지 제6 발명 중 어느 것에 기재된 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.
- [0040] 제8 발명은,
- [0041] 적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법으로서,
- [0042] 물을 포함하는 상기 용매에, 일반식 $MxWOy$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $2.2 \leq y \leq 3.0$)로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하는 상기 적외선 흡수 재료 미립자를 분산시켜서, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액으로 하고,
- [0043] 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위의 절댓값을 5mV 이상 100mV 이하로 하는 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법이다.
- [0044] 제9 발명은,
- [0045] 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 pH값을 4 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 제8 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 분산액의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 따르면, 물을 포함하는 용매를 사용하면서, 장기 보존성이 우수한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 얻을 수 있다. 또한, 당해 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 결합제를 혼합하고, 제막하였을 때 블리드 아웃의 발생을 억제할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은 적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이며, 상기 적외선 흡수 재료 미립자는 일반식 $MxWOy$ (단, M 원소는 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $2.2 \leq y \leq 3.0$)로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하고, 상기 용매는 물을 포함하고, 상기 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위의 절댓값이 510mV 이상 100mV 이하인 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이다.

[0048] 이하, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을, [1] 적외선 흡수 재료 미립자, [2] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 사용되는 용매, [3] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액, [4] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 첨가되는 분산제, [5] 적외선 흡수 재료 미립자의 제조 방법, [6] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법, [7] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 사용 방법의 순으로 설명한다.

[0049] [1] 적외선 흡수 재료 미립자

[0050] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은 적외선 흡수 재료 미립자로서, 적어도 일반식 $MxWyOz$ (단, M 원소는 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $2.2 \leq y \leq 3.0$)로 표기되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하고 있다.

[0051] 이하, 복합 텅스텐 산화물 미립자를 예로서, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자에 대하여 설명한다.

[0052] 일반적으로, 자유 전자를 포함하는 재료는, 플라즈마 진동에 의해 파장 200nm 내지 2600nm의 태양광선의 영역 주변의 전자파에 반사 흡수 응답을 나타내는 것이 알려져 있다. 이러한 물질의 분말 입자를 광의 파장보다 작은 입자경을 갖는 미립자로 하면, 가시광 영역(파장 380nm 내지 780nm)의 기하학 산란이 저감되어 가시광 영역의 투명성이 얻어지는 것이 알려져 있다.

[0053] 또한, 본 발명에 있어서 「투명성」이란, 「가시광 영역의 광에 대하여 산란이 적고 투과성이 높다」라는 의미로 사용하고 있다.

[0054] 여기서, 텅스텐 산화물(WO_3) 중에는 유효한 자유 전자가 존재하지 않기 때문에, 적외선 영역의 흡수 반사 특성이 적고, 적외선 흡수 재료 미립자로서는 유효하지 않다. 그러나, 산소 결손을 갖는 WO_3 의 구성, 또는 WO_3 에 Cs 등의 원소를 첨가한 복합 텅스텐 산화물의 구성을 취함으로써, 텅스텐 산화물이나 복합 텅스텐 산화물 중에 자유 전자가 생성되어, 적외선 영역에 자유 전자 유래의 흡수 특성이 발현되는 것이 알려져 있다. 그리고, 이들 자유 전자를 갖는 재료의 단결정 등의 분석에 의해, 적외선 영역의 광에 대한 자유 전자의 응답이 시사되었다.

[0055] 그리고 당해 WO_3 에 대하여, 산소량의 제어와, 자유 전자를 생성하는 원소를 첨가하는 구성을 병용함으로써, 더 효율적인 적외선 흡수 재료 미립자를 얻을 수 있었다. 당해 구성을 취함으로써 복합 텅스텐 산화물 중에 자유 전자가 생성되고, 특히 근적외선 영역에 자유 전자 유래가 강한 흡수 특성이 발현되어, 파장 1000nm 부근의 근적외선 흡수 재료 미립자로서 유효해진다.

[0056] 이 산소량의 제어와, 자유 전자를 생성하는 M 원소의 첨가를 병용한 적외선 흡수 재료 미립자는, 일반식을 $MxWyOz$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소인 것이 바람직하고, W는 텅스텐, O는 산소이다)라고 기재하였을 때, $0.001 \leq x/y \leq 1$, $2.2 \leq z/y \leq 3$ 의 관계를 충족하는 적외선 흡수 재료 미립자이다.

[0057] M 원소의 첨가량을 나타내는 x/y 의 값에 대해서는, x/y 의 값이 0.001보다 크면, 복합 텅스텐 산화물에 있어서 충분한 양의 자유 전자가 생성되고, 목적으로 하는 적외선 흡수 효과를 얻을 수 있다. 그리고 M 원소의 첨가량이 많을수록, 자유 전자의 공급량이 증가해 적외선 흡수 효율도 상승하지만, x/y 의 값이 1정도에서 당해 효과도 포화된다. 또한, x/y 의 값이 1보다 작으면, 당해 적외선 흡수 재료 미립자 중에 불순물상이 생성되는 것을 피할 수 있으므로 바람직하다.

[0058] 또한, 산소량의 제어를 나타내는 z/y 의 값에 대해서는, $MxWyOz$ 로 표기되는 복합 텅스텐 산화물에 있어서도, 상

술한 WO_3 으로 표기되는 텅스텐 산화물과 마찬가지로의 기구가 작용하는 것에 더하여, $z/y=3.0$ 이나 $2.0 \leq z/y \leq 2.2$ 에 있어서도, 상술한 M 원소의 첨가량에 의한 자유 전자의 공급이 있다. 바람직하게는 $2.45 \leq z/y \leq 3.0$ 이다.

[0059] 또한, 당해 복합 텅스텐 산화물 미립자가 육방정의 결정 구조를 갖는 경우, 당해 미립자의 가시광 영역의 투과가 향상되고, 적외 영역의 흡수가 향상된다.

[0060] 그리고, 육방정의 결정 구조를 갖는 복합 텅스텐 산화물 미립자가 균일한 결정 구조를 가질 때, M 원소의 첨가량은 x/y 의 값으로 0.2 이상 0.5 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.33이다. x/y 의 값이 0.33이 됨으로써, 상술한 M 원소가 육각형의 공극 모두에 배치된다고 생각된다.

[0061] 이 육각형의 공극에 M 원소의 양이온이 첨가되어 존재할 때, 가시광 영역에서의 광의 투과가 향상되고, 적외 영역에서의 광의 흡수가 향상된다. 여기서 일반적으로는, 이온 반경이 큰 M 원소를 첨가하였을 때 당해 육방정이 형성되기 쉽다. 구체적으로는, M 원소를 Cs, Rb, K, Tl, Ba 중에서 선택되는 1종류 이상의 원소로 하였을 때 육방정이 형성되기 쉽다. 전형적인 예로서는 $Cs_{0.33}WO_3$, $Cs_{0.03}Rb_{0.30}WO_3$, $Rb_{0.33}WO_3$, $K_{0.33}WO_3$, $Ba_{0.33}WO_3$ ($2.0 \leq z \leq 3.0$) 등을 바람직하게 들 수 있다. 물론 이들 이외의 원소여도, WO_6 단위로 형성되는 육각형의 공극에 상술한 M 원소가 존재하면 되고, 상술한 원소에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 육방정의 결정 구조를 갖는 복합 텅스텐 산화물 미립자가 균일한 결정 구조를 가질 때, M 원소의 첨가량은 x/y 의 값으로 0.2 이상 0.5 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.33이다. x/y 의 값이 0.33이 됨으로써, 상술한 M 원소가 육각형의 공극 모두에 배치된다고 생각된다.

[0063] 또한, 육방정 이외로서, 정방정, 입방정의 복합 텅스텐 산화물도 적외선 흡수 재료 미립자로서 유효하다. 단, 결정 구조에 따라 적외선 영역의 흡수 위치가 변화하는 경향이 있고, 입방정<정방정<육방정의 순으로 흡수 위치가 장파장측으로 이동하는 경향이 있다. 또한, 거기에 부수되어서 가시광선 영역의 흡수가 적은 것은 육방정, 정방정, 입방정의 순이다.

[0064] 따라서, 가시광 영역의 광을 더 투과하고, 적외선 영역의 광을 더 흡수하는 용도에는, 육방정의 복합 텅스텐 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 단, 여기에서 설명한 광학 특성의 경향은 어디까지나 대략적인 경향이며, 첨가 원소의 종류나, 첨가량, 산소량에 따라 변화하는 것이고, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 상술한 복합 텅스텐 산화물 미립자는 적외선 영역, 특히 파장 1000nm 부근의 광을 크게 흡수하기 때문에, 그의 투과 색조는 청색계부터 녹색계가 되는 것이 많다.

[0066] 그리고, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자는 그의 입자경이 1nm 이상 800nm 이하인 것이 바람직하지만, 100nm 이하의 것임이 더욱 바람직하다. 그리고, 보다 우수한 가시광 투과 특성, 적외선 흡수 특성을 발휘시키는 관점에서, 당해 미립자의 입자경은 1nm 이상 40nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1nm 이상 30nm 이하, 가장 바람직하게는 1nm 이상 25nm 이하이다. 이러한 입자경이 바람직한 것은 미립자의 미산란 및 레일리 산란에 의한 산란이 충분히 억제되고, 가시광 파장 영역의 시인성을 보유하여, 효율적으로 투명성을 보유했을 수 있기 때문이다.

[0067] 여기서 입자경이란, 응집되어 있지 않은 개개의 적외선 흡수 재료 미립자가 갖는 직경의 평균값이며, 후술하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 포함되는, 응집되어 있지 않은 개개의 적외선 흡수 재료 미립자의 평균 입자경이다. 또한, 적외선 흡수 재료 미립자의 평균 입자경은, 당해 적외선 흡수 재료 미립자의 전자 현미경상으로부터 측정되어 산출된다.

[0068] [2] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 사용되는 용매

[0069] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 사용되는 용매는, 그의 구성에 물을 포함하는 것이다. 본 발명에 있어서 「구성에 물을 포함한다」란, 당해 용매 중에 물을 1질량% 이상 포함하는 것이며, 물과 상용하는 유기 용매, 예를 들어 알코올류나 글리콜류 등과, 물의 혼합 용매를 포괄하는 개념이다. 또한, 물만으로 구성되는 용매도 포괄하는 개념이다.

[0070] 또한, 본 발명에 있어서 물이란, 염소 등의 음이온을 이온 교환 수지로 제거한 이온 교환수, 초순수 등을 포함하는 개념이다.

[0071] [3] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액

[0072] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은, 상술한 적외선 흡수 재료 미립자를 용매에 분산시킨 분산액

이다.

- [0073] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은 제타 전위의 절댓값이 5mV 이상 100mV 이하의 범위에 있는 분산액이다. 즉, 제타 전위의 값이 5mV 이상 100mV 이하, 또는 -100mV 이상 -5mV 이하의 범위에 있는 분산액이다.
- [0074] 이것은, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위의 절댓값이 5mV 이상 100mV 이하에서의 범위, 바람직하게는 제타 전위의 절댓값이 10mV 이상 100mV 이하의 범위이면, 당해 분산액에 있어서 온도 25℃ 하에서 6개월 이상, 겔화나 입자의 침강의 발생을 피할 수 있다는 지견에 따른다. 또한, 당해 관점에서, 제타 전위는 -100mV 이상 -5mV 이하인 것, 더욱 바람직하게는 제타 전위는 -100mV 이상 -10mV 이하인 것이다.
- [0075] 한편, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액 중에 있어서의, 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 입자경은 그의 사용 목적에 따라 각각 선정할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 있어서 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 입자경이란, 상술한 적외선 흡수 재료 미립자의 입자경과는 상이하고, 적외선 흡수 재료 미립자의 응집체의 입자경도 포함하는 개념이다.
- [0077] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 투명성을 보유하고자 하는 용도로 사용하는 경우에는, 당해 분산액 중에 있어서 적외선 흡수 재료 미립자가 800nm 이하의 분산 입자경을 갖고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 분산 입자경이 800nm보다 작은 입자는 산란에 의해 광을 완전히 차폐하지 않고, 가시광선 영역의 시인성을 보유하고, 동시에 효율적으로 투명성을 보유할 수 있기 때문이다.
- [0078] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 있어서, 특히 가시광 영역의 투명성을 중시하는 경우에는, 추가로 입자에 의한 산란을 고려하는 것이 바람직하다.
- [0079] 이 입자에 의한 산란의 저감을 중시할 때, 당해 분산액 중에 있어서의 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 입자경은 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하가 좋다. 이 이유는, 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 입자경이 작으면, 기하학 산란 혹은 미산란에 의한, 파장 400nm 내지 780nm의 가시광선 영역의 광의 산란이 저감되는 결과, 적외선 흡수막이 불투명 유리와 같이 되어 선명한 투명성이 얻어지지 않게 되는 것을 피할 수 있기 때문이다. 즉, 당해 분산액 중에 있어서의 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 입자경이 200nm 이하가 되면, 상기 기하학 산란 혹은 미산란이 저감되고, 레일리 산란 영역이 된다. 레일리 산란 영역에서는, 산란광은 입자경의 6승에 비례하고 있기 때문에, 분산 입자경의 감소에 수반하여 산란이 저감되어 투명성이 향상되기 때문이다.
- [0080] 또한 분산 입자경이 100nm 이하가 되면, 산란광은 매우 적어져 바람직하다. 광의 산란을 피하는 관점에서는 분산 입자경이 작은 쪽이 바람직하고, 분산 입자경이 1nm 이상이면 공업적인 제조는 용이하다.
- [0081] 상기 분산 입자경을 800nm 이하로 함으로써, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자를 매질 중에 분산시킨 적외선 흡수 재료 미립자 분산체의 헤이즈값은, 가시광 투과율 85% 이하이며 헤이즈 30% 이하로 할 수 있다. 한편, 헤이즈값이 30%보다 작은 값이면, 당해 적외선 흡수 재료 미립자 분산체의 외관이 불투명 유리와 같이 되지 않아, 선명한 투명성을 얻을 수 있다.
- [0082] 또한, 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 입자경은, 동적 광 산란법을 원리로 한 오즈카 덴시 가부시키키가이샤제 ELS-8000 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0083] [4] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 첨가되는 분산제
- [0084] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위는, 당해 분산액의 pH 조정, 당해 분산액에 대한 분산제의 첨가에 의해 제어할 수 있다.
- [0085] 구체적으로는, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 pH값을 3 이상 10 이하로 하는 것이 바람직하고, pH값을 4 이상 7 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 당해 pH 조정에는, 당해 분산액에 대한 약산 등의 첨가도 유효하다.
- [0086] 한편, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 분산제를 첨가하는 경우에는, 아미노기를 구비하는 수용성의 분산제를 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어 시판되고 있는 분산제로서, Disperbyk183, Disperbyk185, Disperbyk184, Disperbyk190, Disperbyk191, Disperbyk2010(빅 케미사제) 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0087] 또한, 세린, 페닐알라닌 등의 아미노산을 분산제로서 첨가해도 된다.
- [0088] 또한, 바람직한 분산제로서, 옥소산을 구비하는 수용성의 분산제를 들 수도 있다. 여기서, 옥소산으로서는 카

르복실기를 바람직하게 들 수 있다. 예를 들어 시판되고 있는 분산제로서, 솔스퍼스 41090, 솔스퍼스 43000, 솔스퍼스 44000, 솔스퍼스 46000, 솔스퍼스 47000, 솔스퍼스 53095(루브리졸사제) 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0089] 여기서, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 첨가하는 분산제가 고분자 분산제인 경우, 첨가량이 다량이면 제타 전위의 절댓값의 저하를 초래하지만, 고분자 분산제의 효과로서 장기 안정성을 유지할 수 있는 경우가 있다. 그러나, 이 경우, 추가로 결합제와 혼합하여 제막했을 때 블리드 아웃이 생긴다. 한편, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 고분자 분산제를 첨가해도, 제타 전위의 절댓값의 저하를 초래하지 않을 정도의 첨가량인 경우에는, 현저한 블리드 아웃이 생기는 경우는 없다.

[0090] 이에 비하여, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 첨가하는 분산제가 저분자 분산제인 경우, 현저한 블리드 아웃이 생기는 경우는 없다.

[0091] 또한, 블리드 아웃이란, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 수지 등의 결합제를 첨가한 혼합액을 조제하고, 이 혼합액을 기판에 도포하여 도포막을 얻고, 추가로 가열 건조 등으로 건조막을 얻었을 때, 당해 건조막에 발생하는 당해 혼합액에서 기인하는 배어나움을 말한다. 현저한 블리드 아웃은 눈으로 봐서 확인할 수 있다.

[0092] 상술한 관점에서, 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 고분자 분산제를 첨가하는 경우의 적합한 첨가량은, 적외선 흡수 재료 미립자 1질량부당 고분자 분산제의 첨가량이 2질량부 미만이다. 보다 적합하게는, 적외선 흡수 재료 미립자 1질량부당 0.2질량부 이상 1.5질량부 이하이고, 더욱 적합하게는 적외선 흡수 재료 미립자 1질량부당 0.3질량부 이상 1.2질량부 이하이다.

[0093] [5] 적외선 흡수 재료 미립자의 제조 방법

[0094] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 포함되는 적외선 흡수 재료 미립자의 제조 방법에 대하여, 예로서, 고상 반응에 의한 복합 텅스텐 산화물 미립자의 제조예를 사용하여 설명한다.

[0095] 원료로서, 텅스텐 화합물 및 M 원소 화합물을 사용한다.

[0096] 텅스텐 화합물로서는, 텅스텐산($H_2W_0_4$), 텅스텐산암모늄, 6염화텅스텐, 알코올에 용해한 6염화텅스텐에 물을 첨가하여 가수분해한 후, 용매를 증발시킨 텅스텐의 수화물로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0097] 한편, 바람직한 실시 형태인 일반식 $M_xW_yO_z$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0.001 \leq x/y \leq 1$, $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자의 원료 제조에 사용하는 M 원소 화합물에는, M 원소의 산화물, 수산화물, 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0098] 텅스텐 화합물과 M 원소 화합물을 습식 혼합 등에 의해 혼합 분체를 제조할 수 있다. 제조된 혼합 분체를, 불활성 가스 단독 또는 불활성 가스와 환원성 가스의 혼합 가스 분위기 하에서, 1단계로 소성한다. 이때, 소성 온도는 복합 텅스텐 산화물 미립자가 결정화되기 시작하는 온도에 가까운 것이 바람직하다. 구체적으로는, 소성 온도가 1000℃ 이하인 것이 바람직하고, 800℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 800℃ 이하 500℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0099] [6] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법

[0100] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자와 용매를 포함하는 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제조 방법은, 상술한 용매에, 일반식 $M_xW_yO_z$ 로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 포함하는 상기 적외선 흡수 재료 미립자를 분산시켜서 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 제조하고, 당해 분산액의 제타 전위의 절댓값을 소정의 값의 범위 내로 하는 것이다.

[0101] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 얻기 위해서는, 분쇄, 분산 처리 공정 중에 있어서 적외선 흡수 재료 미립자의 분산 상태를 담보하고, 당해 미립자끼리를 응집시키지 않는 것이 필요하다. 즉, 용매 중에 적외선 흡수 재료 입자를 첨가하고, 상술한 입자경이 될 때까지 분쇄·분산 처리를 행한다. 이때, 적절히, 상술한 분산제의 첨가, pH값의 조정을 행하는 것이 바람직하다.

[0102] 그리고, 당해 분쇄·분산 처리 후에 있어서의 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위의 절댓값을 5mV 이상 100mV 이하로 유지할 수 있으면 된다.

[0103] 분쇄·분산 처리의 구체적 방법으로는, 예를 들어 비즈밀, 볼밀, 샌드밀, 페인트 셰이커, 초음파 균질기 등의 장치를 사용한 분쇄·분산 처리 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 비즈, 볼, 오타와 샌드와 같은 매체 미디어를

사용한 비즈밀, 볼밀, 샌드밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밀로 분쇄, 분산 처리를 행하는 것이, 원하는 분산 입자경에 도달하는 것에 요구되는 시간이 짧은 점에서 바람직하다.

[0104] 또한, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에 포함되는 적외선 흡수 재료 미립자의 함유량은, 당해 분산액의 사용의 용이함 및 안정성의 관점에서 0.01질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0105] [7] 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 사용 방법

[0106] 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에, 결합제로서 수용성의 폴리스티렌, 수용성의 스티렌-부타디엔 공중합물, 수용성의 아크릴산에스테르 공중합물의 에멀전 등을 첨가하고 혼합함으로써, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자를 포함하는 수용성의 도공액을 제조할 수 있다.

[0107] 제조된 도공액을 유리 등의 기재에 도포하고, 건조시키면, 도공액이 도포된 막이 경화되고, 적외선 흡수 재료 미립자 분산체를 얻을 수 있다. 예를 들어 기재가 유리라면, 적외선 흡수 재료 미립자 분산체를 구비한 유리를 얻을 수 있으므로, 이것을 창 등에 사용하면 적외선 차폐 창을 얻을 수 있다.

[0108] 물론, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이나 도공액은 적외선 차폐 창 용도에 한정되는 것은 아니며, 적외선 흡수 재료가 필요한 부위에 널리 사용할 수 있다.

[0109] 또한, 본 발명에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액이나 도공액은, 잉크젯이나 스프레이 도장 등 공지된 도포 방법에 적용할 수 있다.

[0110] **실시예**

[0111] 실시예를 참조하면서, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 당해 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0112] (실시예 1)

[0113] 물 0.330kg에 Cs_2CO_3 0.216kg을 첨가하여 용해하고, 얻어진 용액을 H_2WO_4 1.000kg에 첨가하여 충분히 교반한 후, 건조하여 건조물을 얻었다. N_2 가스를 캐리어로 한 5% H_2 가스를 공급하면서 당해 건조물을 가열하고, 800℃의 온도에서 1시간 소성하였다. 그 후, 추가로 N_2 가스 분위기 하 800℃에서 2시간 소성하는 고상법에 의해, 복합 텅스텐 산화물($\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$)을 얻었다.

[0114] 얻어진 복합 텅스텐 산화물 40g(20질량%)과, 용매인 이온 교환수 160g(80질량%)과, $\phi 0.3$ 지르코니아 비즈 750g을 페인트 셰이커에 장전하고 분쇄·분산 처리를 행하여, 실시예 1에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액을 얻었다.

[0115] 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액의 제타 전위를 제타 전위계(니혼 루프트사제: DT-200)를 사용하여 측정 한 바 -62mV 였다. 또한, pH값을 pH계(호리바 세이사쿠쇼제: 포터블 pH미터 D-71)를 사용하여 측정 한 바 4.1이었다. 당해 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0116] 또한, 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액 100ml를 샘플 병에 넣고, 25℃에서 6개월 보관한 후, 샘플 병 바닥의 모습을 눈으로 봐서 확인한 바 침전 발생은 없었다. 당해 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0117] 또한, 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에, 고형분 25%의 실리카 결합제를 상기 적외선 흡수 재료 미립자 1질량부당 3질량부가 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 당해 혼합액을 유리판 상에 도막하고, 180℃에서 30분 건조시켜 실시예 1에 관한 건조막을 얻었다. 그리고 전자 현미경을 사용하여, 실시예 1에 관한 건조막에 있어서의 적외선 흡수 재료 미립자의 평균 입자경(D_{50} 입자경)을 측정하였다. 당해 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 1에 관한 건조막을 눈으로 봐서 확인한 바, 블리드 아웃은 확인되지 않았다.

[0118] (실시예 2)

[0119] 실시예 1에서 제조한 복합 텅스텐 산화물 40g(20질량%)과, 시판되고 있는 고분자 분산제 A(유기 옥소산을 포함하는 화합물) 16g(8질량%)과, 물 144g(72질량%)과, $\phi 0.3$ 지르코니아 비즈 750g을 페인트 셰이커에 장전하고, 실시예 1과 마찬가지로 분쇄·분산 처리를 행하여, 실시예 2에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0120] 얻어진 실시예 2에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확

인하였다. 제타 전위는 -40mV, pH값은 6.9였다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0121] (실시예 3)

[0122] 실시예 1에서 제조한 복합 텅스텐 산화물 40g(20질량%)과, 저분자 분산제 B로서 페닐알라닌 40g(20질량%)과, 물 120g(60질량%)과, ϕ 0.3 지르코니아 비즈 750g을 페인트 셰이커에 장전하고, 실시예 1과 마찬가지로 분쇄·분산 처리를 행하여, 실시예 3에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0123] 얻어진 실시예 3에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 -70mV, pH값은 5.3이었다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0124] (실시예 4)

[0125] 실시예 1에서 제조한 복합 텅스텐 산화물 40g(20질량%)과, 시판되고 있는 고분자 분산제 C(아미노기를 갖는 블록 공중합체) 16g(8질량%), 물 144g(72질량%)과, ϕ 0.3 지르코니아 비즈 750g을 페인트 셰이커에 장전하고, 실시예 1과 마찬가지로 분쇄·분산 처리를 행하여, 실시예 4에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0126] 얻어진 실시예 4에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 -23mV, pH값은 6.5였다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0127] (비교예 1)

[0128] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에, 산제인 시약의 염산을 첨가하여 제타 전위값, pH값을 조정 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 비교예 1에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0129] 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 2mV, pH값은 2.4였다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0130] (비교예 2)

[0131] 실시예 2에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에, 산제인 시약의 염산을 첨가하여 제타 전위값, pH값을 조정 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 비교예 2에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0132] 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 -1mV, pH값은 2.5였다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0133] (비교예 3)

[0134] 실시예 3에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에, 산제인 시약의 염산을 첨가하여 제타 전위값, pH값을 조정 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 비교예 3에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0135] 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 1mV, pH값은 4.1이었다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0136] (비교예 4)

[0137] 실시예 4에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액에, 산제인 시약의 염산을 첨가하여 제타 전위값, pH값을 조정 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 비교예 4에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0138] 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 1mV, pH값은 4.5였다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0139] (비교예 5)

[0140] 실시예 1에서 제조한 복합 텅스텐 산화물 40g(20질량%)과, 시판되고 있는 고분자 분산제 C(아미노기를 갖는 블록 공중합체) 80g(40질량%), 물 80g(40질량%)과, ϕ 0.3 지르코니아 비즈 750g을 페인트 셰이커에 장전하고 분쇄·분산 처리를 행하여, 비교예 5에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 얻었다.

[0141] 얻어진 적외선 흡수 재료 미립자 분산액과 건조막을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평가, 확인하였다. 제타 전위는 -0.5mV, pH값은 7.2였다. 당해 평가, 확인 결과를 표 1에 나타낸다.

[0142] (결론)

[0143] 구성에 물을 포함하는 용매 중에, 적외선 흡수 재료 미립자로서, 일반식 CsWOy로 표시되는 복합 텅스텐 산화물 미립자를 분산하고, 그의 제타 전위의 절댓값이 5mV 이상 100mV 이하인 실시예 1 내지 3에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은, 모두 25℃에서 6개월 보관한 후, 샘플 병 바닥의 모습을 눈으로 봐서 확인한바 침전 발생은 없고, 안정성은 양호하였다.

[0144] 한편, 제타 전위의 절댓값이 5mV 이상 100mV 이하의 범위 외였던 비교예 1 내지 4에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은, 모두 25℃에서 6개월 보관한 후, 샘플 병 바닥의 모습을 눈으로 봐서 확인한 바 침전의 발생이 있고, 안정성이 떨어지는 것이었다.

[0145] 비교예 5에 관한 적외선 흡수 재료 미립자 분산액은, 25℃에서 6개월 보관한 후, 샘플 병 바닥의 모습을 눈으로 봐서 확인한 바 침전 발생은 없고, 안정성은 양호하였지만, 비교예 5에 관한 건조막에는 현저한 블리드 아웃이 생겼다.

표 1

	구성				특성				
	CsWO (<small>질량%</small>)	물 (<small>질량%</small>)	분산제 (<small>질량%</small>)	입산 (<small>질량%</small>)	D ₅₀ (nm)	제타 전위 (mV)	pH	장기 안정성	건조막의 눈으로 판 외관
실시예1	20	80	-	-	29	-6.2	4.1	○	블리드 아웃 없음
실시예2	20	72	고분자 분산제A	8	30	-4.0	6.9	○	블리드 아웃 없음
실시예3	20	60	저분자 분산제B	20	22	-7.0	5.3	○	블리드 아웃 없음
실시예4	20	72	고분자 분산제C	8	38	-2.3	6.5	○	블리드 아웃 없음
비교예1	20	80	-	-	29	2	2.4	×	블리드 아웃 없음
비교예2	20	72	고분자 분산제A	8	30	-1	2.5	×	블리드 아웃 없음
비교예3	20	60	저분자 분산제B	20	22	1	4.1	×	블리드 아웃 없음
비교예4	20	72	고분자 분산제C	8	38	1	4.5	×	블리드 아웃 없음
비교예5	20	40	고분자 분산제C	40	31	-0.5	7.2	○	현저한 블리드 아웃 있음

고분자 분산제 A, 유기용소산염 포함하는 화합물
 저분자 분산제 B, 헤틸알라민
 고분자 분산제 C, 아미노기를 갖는 클록 공중합체

○ : 25℃, 6개월, 침전 발생 없음
 × : 25℃, 6개월, 침전 발생 있음

[0146]