



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103003343 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201180034031. 3

CO8K 5/50(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 06

CO8K 5/524(2006. 01)

(30) 优先权数据

RM2010A000227 2010. 05. 10 IT

(56) 对比文件

JP 特开 2009-258581 A, 2009. 11. 05, 说明书第 0013、0082、0086、0095 段。

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 09

CN 1857917 A, 2006. 11. 08, 说明书第 1 页第 4 段, 第 10 页第 3 段 - 第 11 页第 1 段、第 19 页第 4 段。

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/057281 2011. 05. 06

CN 1857917 A, 2006. 11. 08, 说明书第 1 页第 4 段, 第 10 页第 3 段 - 第 11 页第 1 段、第 19 页第 4 段。

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/141368 DE 2011. 11. 17

审查员 李颀

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 A. 迈耶

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

CO8K 3/22(2006. 01)

CO8L 69/00(2006. 01)

CO8K 5/13(2006. 01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

具有吸热性质和高稳定性的聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含透明热塑性塑料、无机红外线吸收剂以及稳定剂的吸热聚合物组合物, 以及根据本发明的聚合物组合物的制备和用途, 以及由其制成的制品。本发明特别涉及选自掺杂锌的钨化合物的无机红外线吸收剂的稳定化和包含这些稳定化的无机红外线吸收剂的根据本发明的聚合物组合物用于制造在建筑物、机动车和铁路机车车辆或飞机中使用的窗玻璃的用途。

1. 聚合物组合物,其包含
 - a. 至少一种透明热塑性塑料;
 - b. 掺杂锌的钨酸铈作为无机红外线吸收剂;和
 - c. 基于总组合物计,0.01 重量%至 0.20 重量%的基于磷的稳定剂。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于,所述稳定剂是选自脂族磷、芳族磷和脂族-芳族磷的磷。
3. 根据权利要求 2 的组合物,其中所述稳定剂是选自下述的磷:三苯基磷(TPP)、三烷基苯基磷、双二苯基磷乙烷、三萘基磷和这些磷的混合物。
4. 根据前述权利要求之一的组合物,其特征在于,其含有基于总组合物计的 0.0001 重量% - 10.0000 重量%的量的红外线吸收剂,所述的量指的是基于掺杂锌的钨酸盐的固含量。
5. 根据权利要求 1~3 之一的组合物,其特征在于,除磷外,所述组合物还含有至少一种选自亚磷酸酯的稳定剂和至少一种选自酚类抗氧化剂的稳定剂。
6. 根据权利要求 5 的组合物,其特征在于,所述亚磷酸酯是(三(2,4-二-叔丁基-苯基)亚磷酸酯)且所述酚类抗氧化剂是(2,6-二-叔丁基-4-(十八烷基羰基乙基)苯酚)。
7. 根据权利要求 1~3 之一的组合物,其特征在于,所述透明热塑性塑料材料是聚碳酸酯。
8. 根据权利要求 1~3 之一的组合物,其特征在于,所述组合物含有至少一种选自紫外线吸收剂、着色剂、脱模剂和阻燃剂的化合物作为其它成分。
9. 母料,其包含
 - a. 85.00 重量% - 98.90 重量%的透明热塑性塑料;
 - b. 0.10 重量% - 2.00 重量%的掺杂锌的钨酸盐作为无机红外线吸收剂;和
 - c. 1.00 重量% - 4.80 重量%的分散剂
 - d. 0.01 重量% - 0.20 重量%的基于磷的稳定剂,
 - e. 0.00 - 8.00 重量%的至少一种其它助剂和/或添加剂,其中组分 a - e 的总和合计为 100 重量%。
10. 根据权利要求 9 的母料,其特征在于,所述无机红外线吸收剂存在于丙烯酸酯基质中,所述透明热塑性塑料是聚碳酸酯且所述稳定剂是三苯基磷。
11. 磷用于稳定在聚合物组合物中作为红外线吸收剂的掺杂锌的钨酸盐的用途。
12. 根据权利要求 11 的用途,其特征在于,所述磷是三苯基磷(TPP),所述钨酸盐是 $Zn_wCs_{0.33}WO_3$,其中 $w = 0.001 - 0.015$,且所述聚合物是聚碳酸酯。
13. 根据权利要求 1 的聚合物组合物用于制造片材和汽车-、铁路机车车辆-、飞机-和建筑窗玻璃的用途。

具有吸热性质和高稳定性的聚合物组合物

[0001] 本发明涉及包含透明热塑性塑料、无机红外线吸收剂以及稳定剂的吸热聚合物组合物,以及根据本发明的聚合物组合物的制备和用途,以及由其制成的制品。本发明特别涉及选自掺杂锌的钨化合物的无机红外线吸收剂的稳定化和包含这些稳定化的无机红外线吸收剂的根据本发明的聚合物组合物用于制造在建筑物、机动车和铁路机车车辆或飞机中使用的窗玻璃的用途。

[0002] 相对于传统的玻璃制的窗玻璃,由包含透明热塑性聚合物例如聚碳酸酯的组合物制成的窗玻璃赋予汽车领域和赋予建筑物许多优点。这些包括例如提高的抗断裂强度或减轻重量,这在汽车玻璃的情况下能实现交通事故时更高的乘客安全性和更低的燃料消耗。最后,含有透明热塑性聚合物的透明材料由于更简单的可成形性而允许显著更大的设计自由度。

[0003] 但是,不利的是,在阳光照射下透明热塑性聚合物的高透热性(即红外辐射透过性)造成车辆和建筑物内不希望的变暖。提高的内部温度降低乘客或住户的舒适性并会导致对空调的需求增加,这又提高能耗并由此抵消积极作用。因此,为了将低能耗要求与高的乘客舒适度结合考虑,配备有适当热防护的窗玻璃是必要的。这特别适用于汽车领域。

[0004] 长期已知的是,除了 400 纳米至 750 纳米之间的可见光范围而外,大部分的太阳的能量落在 750 纳米至 2500 纳米之间的近红外(NIR)范围。射入的太阳辐射例如在汽车内被吸收并作为波长 5 微米至 15 微米的长波热辐射发射。由于在此范围内常见的窗玻璃材料——特别是在可见光范围内透明的热塑性聚合物——是不透明的,该热辐射无法向外辐射出去。获得温室效应且内部升温。为了使这种效应保持尽可能低,因此在 NIR 中应尽可能使窗玻璃的透射最小化。但是,常见的透明热塑性聚合物例如聚碳酸酯在可见光范围内和在 NIR 内都是透明的。因此需要例如这样的添加剂,其在 NIR 中具有尽可能低的透射度而不会不利地影响在光谱的可见光范围的透射度。

[0005] 在透明热塑性塑料中,基于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚碳酸酯的聚合物特别适合作窗玻璃材料。由于高韧度,聚碳酸酯特别具有对于这样的使用目的极好的性能特征。

[0006] 为了赋予这些塑料吸热性质,因此使用相应的红外线吸收剂作为添加剂。为此特别令人感兴趣的是这样的 IR 吸收剂体系,其在 NIR 范围(近红外,750 纳米-2500 纳米)具有宽的吸收光谱并同时在可见光范围具有低吸收(少的固有颜色)。此外,相应的聚合物组合物应具有高的热稳定性和出色的光稳定性。

[0007] 已知大量可用在透明热塑性塑料中的基于有机或无机材料的红外线吸收剂。例如在 J. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, 1197 (1992) 中、在 US-A 5, 712, 332 或 JP-A 06240146 中描述了这样的材料的选择。

[0008] 但是,基于有机材料的吸收 IR 的添加剂通常具有如下缺点,它们对热负荷或辐射具有低的稳定性。因此,这些添加剂中的许多热稳定不足以加入透明热塑性塑料中,因为在它们的加工过程中需要最高 350°C 的温度。此外,由于太阳辐射,窗玻璃在使用过程中常在较长时间暴露在高于 50 °C 的温度下,这会造成有机吸收剂的分解或降解。此外,有机红外线吸收剂通常在 NIR 区域中没有足够宽的吸收带,以致于将它们用作窗玻璃材料中的红外

线吸收剂是无效的,在此另外还常出现这些体系的强烈的固有颜色,这通常是不希望的。

[0009] 基于无机材料的 IR 吸收添加剂通常明显比有机添加剂更稳定。这些体系的使用也通常更经济,因为在大多数情况下它们具有明显更有利的价格/性能比。因此,基于细微的硼化物例如六硼化镧的材料已证实是有效的红外线吸收剂,因为它们具有宽吸收带以及高的热稳定性。例如在 DE 10392543 或 EP 1 559 743 中描述了基于 La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、ER、Tm、Yb、Lu、Sr、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Cr、Mo、W 和 Ca 的这样的硼化物。

[0010] 但是,它们显著的固有颜色是这些添加剂的一个缺点。在加入后,含硼化物的添加剂赋予透明塑料特有的绿色色彩,这通常是不希望的,因为其严重限制协调配色的回旋余地。

[0011] 为了补偿固有颜色,常使用较大量的其它着色剂,但这损害组合物的光学性质并造成明显降低的在可见光范围内的透射度。这在车窗玻璃中尤其是不希望的,或在不允许损害驾驶员视线的特殊情况下是不允许的。

[0012] 此外已知选自钨化合物的 IR 吸收添加剂,与从现有技术中已知的基于无机硼化物的红外线吸收剂相比,其在可见光谱范围内具有较低的固有吸收。

[0013] 例如在 H. Takeda, K. Adachi, J. Am. Ceram. Soc. 90, 4059 - 4061, (2007)、WO 2005037932、JP 2006219662、JP 2008024902、JP 2008150548、WO 2009/059901 和 JP 2008214596 中描述了这些物质的制备和在热塑性材料中的用途。但是,作为缺点已证实缺乏对热负荷的长期稳定性。尽管氧化钨的热不稳定性是本身已知的并已经例如描述在 Romanyuk 等人;J. Phys. Chem. C 2008, 112, 11090 - 11092 中,但已经发现,在将这些化合物加入聚合物基质中时,在相应聚合物组合物的在升高的温度下的热储存过程中,例如在聚碳酸酯组合物中,在 IR 范围内的吸收也显著降低。

[0014] 但是,对于该组合物在窗玻璃领域中的应用而言,特别是对于汽车窗玻璃而言,相应的 IR 吸收聚合物组合物绝对必须具有对较高温度的长期稳定性。较高温度是指例如聚碳酸酯的制品在强烈太阳照射下可具有的温度(例如 50 °C - 110 °C)。此外必须确保该组合物可以在常规工艺条件下加工而不因此降低 IR 吸收性质。

[0015] 此外已知,在热塑性材料中使用热稳定剂,例如亚磷酸酯、受阻酚,芳族、脂族或脂族-芳族膈,内酯、硫醚和受阻胺(HALS,受阻胺光稳定剂)以改进加工性质。

[0016] 由 WO-A 01/18101 已知包含热塑性塑料和酞菁-或萘酞菁-染料的模塑料,其可含有抗氧化剂,如亚磷酸酯、受阻酚,芳族、脂族或混合膈,内酯、硫醚和受阻胺以改进加工稳定性。与此相反,本发明涉及包含基于钨的无机红外线吸收剂的组合物。

[0017] 由 EP 1266931 已知与膈组合的在聚碳酸酯组合物中的有机红外线吸收剂。但是,在 EP 1266931 中没有描述在热塑性基质中无机红外线吸收剂,特别是基于钨的无机红外线吸收剂与用于稳定该吸收剂的膈的组合。

[0018] 在 EP 1559743 中描述了包含与热稳定剂,如亚磷酸酯和膈组合的基于硼化物的无机红外线吸收剂的聚碳酸酯组合物,其中这些添加剂起用于稳定聚碳酸酯基质的作用。没有描述钨基组合物。并不知道上述稳定剂对无机红外线吸收剂具有影响。

[0019] US 2006/0251996 公开了多层片材,其包含含有热塑性聚合物和 IR 吸收添加剂的芯层,其中所述 IR 吸收添加剂是金属氧化物。此外,该芯层可另外含有热稳定剂。但是,在 US 2006/0251996 中没有描述含有基于钨酸盐的掺杂锌的红外线吸收剂或含有根据本发明

的一个具体实施方式的通过磷来稳定的红外线吸收剂的聚合物组合物和用磷来稳定的母料。US 2006/0251996 尤其也没有描述嵌在分散剂中的纳米级红外线吸收剂的用途。

[0020] 但是,在迄今公开的含有红外线吸收剂的所有热塑性组合物中,热稳定剂仅用于稳定各自的聚合物基质,特别是在加工过程中。因此,如 EP 1266931 中描述的,通过使用这些体系,可限制在曝光后聚碳酸酯的黄变。

[0021] 因此目的是找到具有低固有颜色和同时高热稳定性和曝光稳定性的 IR 吸收体系 and 提供含有热塑性材料的相应组合物。这些添加剂应同时在 NIR 范围具有宽吸收特性,同时它们具有经济上可接受的或甚至令人感兴趣的价格/性能比。本发明的另一目的是提供显著改进已知红外线吸收剂的长期稳定性的稳定剂和提供在热塑性聚合物中含有高浓度的红外线吸收剂和稳定剂的组合物作为进一步加工用的母料。

[0022] 已经令人惊讶地证明,在聚碳酸酯中,掺杂锌的钨酸盐具有比未用锌掺杂的其它钨酸盐更高的热稳定性。

[0023] 此外已经令人惊讶地证明,通过添加某些稳定剂,还可进一步改进掺杂锌的 IR 吸收钨酸盐,特别是钨酸铯的这种热稳定性,因此本发明的目的通过含有得自掺杂锌的钨酸盐的 IR 吸收添加剂的组合物得以实现,与从现有技术中已知的基于无机硼化物的红外线吸收剂相比,所述 IR 吸收添加剂具有更低的在可见光谱范围内的固有吸收并产生具有更少固有颜色的热塑性材料,其中在本发明的一个具体实施方式中,为了更高的对热负荷的长期稳定性,用选自磷的稳定剂稳定该无机红外线吸收剂。

[0024] 掺杂锌的钨酸铯与磷之间的这种协同作用完全令人惊讶且不能预期。

[0025] 根据本发明的经掺杂的钨酸盐是 $Zn_w M_x W_y O_z$ 类型的物质 ($M =$ 选自下述的至少一种元素: H、He、碱金属、碱土金属、稀土族金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、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; $x/y = 0.001 - 1.000$; $z/y = 2.2 - 3.0$; $w = 0.001 - 0.015$), 其中作为 M 优选元素 H、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe 和 Sn, 其中 Cs 是非常特别优选的。此外特别优选的是掺杂锌的 $Ba_{0.33}WO_3$ 、 $Tl_{0.33}WO_3$ 、 $K_{0.33}WO_3$ 、 $Rb_{0.33}WO_3$ 、 $Cs_{0.33}WO_3$ 、 $Na_{0.33}WO_3$ 、 $Na_{0.75}WO_3$ 及其混合物。

[0026] 在本发明的一个具体实施方式中,非常特别优选仅使用 $Zn_w Cs_{0.33}WO_3$ (其中 $w = 0.001 - 0.015$) 作为无机红外线吸收剂。同样已知的是具有 Cs/W 比为 0.20 至 0.25 的化合物。

[0027] 就此而言,还已经令人惊讶地发现,只有某一类稳定剂是协同有效的,而其它的类似构建的稳定剂没有作用或甚至是有害的并甚至还加速 IR 吸收的降低。在本发明范围内,因此已经能够表明,磷基稳定剂以其磷的形式已证实是有益的且还进一步稳定 IR 吸收钨酸盐,而单独使用亚磷酸酯、磷酸酯或亚磷酸酯类型的含磷稳定剂已证实为几乎没有效果至无效的。当使用磷酸酯/盐、磷酸、磷酸衍生物或可含有或可形成这些化合物的相应的稳定剂时,甚至出现对根据本发明的钨酸盐的更快地破坏。

[0028] 特别地,已能够证实,掺杂锌的钨酸盐与三苯基磷的组合导致特别有利的性质。

[0029] 在本发明范围内的磷衍生自通用类型 $P_n H_{n+2}$ 的化合物,特别是衍生自 PH_3 , 其中优选所有氢原子被脂族和/或芳族烃残基替代,其中芳族烃残基可具有进一步的取代基,例如烷基。所述磷在此可具有一个磷原子或经由相应的脂族和/或芳族烃桥连的多个磷原

子。

[0030] 在本发明范围内的亚磷酸酯应被理解是指具有通式结构 $P(OR)_3$ 的磷酸的酯(也常被称作亚磷酸酯),其中 R 代表脂族和 / 或芳族烃残基,其中芳族烃残基可具有进一步的取代基,例如烷基。

[0031] 磷酸酯应被理解是指衍生自基础结构 $R-PO(OH)_2$ 的化合物,其中 R 代表脂族和 / 或芳族烃残基,其中该芳族烃残基可具有进一步的取代基,例如烷基。该基础结构的 OH 基团可以部分或完全酯化成 OR 官能团,其中 R 又代表脂族和 / 或芳族烃残基,其中芳族烃残基可含有进一步的取代基,例如烷基,或部分或完全脱质子化,其中通过相应的抗衡离子补偿总负电荷。

[0032] 在本发明范围内的亚磷酸酯应被理解是指 $R-P(OR)_2$ 类型的亚磷酸的酯,特别是二酯,其中 R 代表脂族和 / 或芳族烃残基,其中该芳族烃残基可含有进一步的取代基,例如烷基。亚磷酸酯在此可含有一个磷原子或经由相应的脂族和 / 或芳族烃桥连的多个磷原子。

[0033] 在本发明范围内,磷酸酯 / 盐应被理解是指磷酸(H_3PO_4) 的盐、偏酯或全酯和缩合物。

[0034] 因此通过聚合物组合物实现本发明的目的,其包含

[0035] a) 透明热塑性塑料,优选聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯-共聚物、芳族聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、PET-环己烷二甲醇共聚物(PETG)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、环聚烯烃、聚-或共聚-甲基丙烯酸甲酯,如聚甲基丙烯酸甲酯和热塑性聚氨酯,更优选聚碳酸酯、共聚碳酸酯、芳族聚酯或聚甲基丙烯酸甲酯或所提及的组分的混合物,且特别优选聚碳酸酯和共聚碳酸酯,

[0036] b) 选自掺杂锌的钨酸盐的至少一种无机红外线吸收剂,其中优选氧化锌作为掺杂剂,特别优选 $Zn_wCs_{0.33}WO_3$ ($w = 0.001 - 0.015$),

[0037] c) 和任选在本发明的一个具体实施方式中,另外含有至少一种磷化合物,优选三苯基膦(TPP)、三烷基苯基膦、三萘基膦或双二苯基膦乙烷,其中特别优选三苯基膦(TPP)。

[0038] 在一个优选实施方式中,组分 b) 中氧化锌与 $Cs_{0.33}WO_3$ 的比率为 22.6 至 76.4 重量 %。

[0039] 此外,通过使用磷化合物用于稳定,特别是用于长期稳定掺杂锌的钨酸盐,解决了作为本发明的基础的稳定钨酸盐的问题,所述钨酸盐作为聚合物组合物中的无机 IR 稳定剂,对于此在现有技术中完全没有给出指示。

[0040] 本发明还提供根据本发明的组合物的制备方法及其用途和由其制成的制品。

[0041] 根据本发明的钨酸盐的粒径优选小于 200 纳米,更优选小于 100 纳米,和强烈更优选小于 50 纳米,其中所述粒径在每种情况下优选大于 5 纳米,更优选大于 10 纳米。在一个特别优选的实施方式中,所述平均粒径在 15 纳米至 25 纳米之间。该颗粒在光谱的可见范围内是透光的,其中透光意味着这些红外线吸收剂在可见光范围内的吸收相较于在 IR 范围内的吸收是小的,且该红外线吸收剂没有造成该组合物或各最终产品的浊度明显提高或透射率(在可见光范围内)明显降低。

[0042] 该类型的钨酸盐具有非晶、立方、四方或六方的钨-青铜结构。在 W02005037932 中描述了掺杂的钨酸盐的制备。

[0043] 为了制备这样的材料,将例如三氧化钨、二氧化钨、氧化钨水合物、六氯化钨、钨酸铵或钨酸,和锌盐优选氧化锌,和至少一种含元素 M 的另外的盐,例如碳酸铯以一定的化学计量比混合,以至于通过式 $Zn_w M_y W O_3$ ($w = 0.001 - 0.015$) 表示各组分的摩尔比。随后将这种混合物在还原气氛,例如氩气-氢气气氛中在 100℃至 850℃之间的温度下处理,并最后将所得粉末在惰性气体气氛下在 550℃至 1200℃之间的温度下热处理。

[0044] 为了制备本发明的无机红外线吸收剂纳米颗粒,可以将该红外线吸收剂与下述分散剂和其它有机溶剂,例如甲苯、苯或类似的芳烃混合,并在合适的研磨机,例如球磨机中在添加氧化锆(例如具有 0.3 毫米的直径)的情况下研磨,以建立所需粒度分布。该纳米颗粒以分散体形式获得。在研磨后,可任选加入进一步的分散剂。在升高的温度和减压下除去溶剂。

[0045] 可以借助透射电子显微术(TEM)测定颗粒的尺寸。例如在 Adachi 等人, J. Am. Ceram. Soc. 2008, 91, 2897-2902 中描述了红外线吸收剂纳米颗粒的这种测量。

[0046] 为了用在透明热塑性塑料中,将由此获得的颗粒分散在有机基质,例如丙烯酸酯中并任选如上所述在研磨机中使用合适的助剂,例如二氧化锆和任选使用有机溶剂,例如甲苯、苯或类似的烃来研磨。

[0047] 合适的聚合物基分散剂尤其是具有高的光透射率的分散剂,例如聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚醚、聚酯或聚酯聚氨酯和由它们生成的聚合物。

[0048] 优选的分散剂是聚丙烯酸酯、聚醚和聚酯基聚合物,其中聚丙烯酸酯,例如聚甲基丙烯酸甲酯或聚丙烯酸甲酯(统称为聚(甲基)丙烯酸甲酯)和聚酯特别优选作为具有高温稳定性的分散剂。也可以使用这些聚合物的混合物或基于丙烯酸酯的共聚物。例如在 JP 2008214596 和 Adachi 等人 J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90 4059- 4061 中描述了这样的分散助剂和钨酸盐分散体的制备方法。

[0049] 适合本发明的分散剂商购可得。基于聚丙烯酸酯的分散剂特别合适。这样的合适的分散剂可例如以商品名 EFKA[®],例如 EFKA[®] 4500 和 EFKA[®] 4530 获自 Ciba Specialty Chemicals。含聚酯的分散剂同样合适。它们可例如以商品名 Solsperse[®],例如 Solsperse[®] 22000、24000SC、26000、27000 获自 Avecia。含聚醚的分散剂也例如以商品名 Disparlon[®] DA234 和 DA325 从 Kusumoto Chemicals 已知。聚氨酯基体系也合适。聚氨酯基体系可以以商品名 EFKA[®] 4046、EFKA[®] 4047 获自 Ciba Specialty Chemicals。Texaphor[®] P60 和 P63 是来自 Cognis 的相应商品名。

[0050] 在分散剂中红外线吸收剂的量为 0.2 重量%至 80.0 重量%,优选 1.0 重量% - 40.0 重量%,更优选 5 重量% - 35 重量%,和最优选 10 重量% - 30 重量%,基于根据本发明使用的无机红外线吸收剂的分散体计。除红外线吸收剂纯物质和分散剂而外,该即用型红外线吸收剂制剂的总组成还可含有其它助剂,例如二氧化锆和残留溶剂,例如甲苯、苯或类似的芳烃。

[0051] 对本发明的 IR 吸收无机钨酸盐在根据本发明的聚合物组合物中的量完全没有限制。但是,该钨酸盐照惯例以 0.0001 重量% - 10.0000 重量%,优选 0.001 重量% - 1.000 重量%,和特别优选 0.002 重量% - 0.100 重量%的量使用,作为掺杂锌的钨酸盐在总聚合物组合物中的固含量计算。

[0052] 在本发明的一个具体实施方式中,根据本发明的钨酸盐的用量为 0.009 重量% -

0.020 重量%, 优选 0.012 重量% 至 0.018 重量%, 仍以钨酸盐在总聚合物组合物中的固含量表示。在这方面, 除非另行明示, 钨酸盐的固含量是指钨酸盐作为纯物质, 而非含有该纯物质的分散体、悬浮液或其它制剂, 其中关于钨酸盐含量的下列数据也始终是指这种固含量。

[0053] 这些浓度优选用于具有厚度为 2 毫米 -8 毫米, 优选 3.5 毫米 -7.0 毫米, 特别优选 4 毫米 -6 毫米的最终部件。

[0054] 在另一些具体实施方式中, 特别是为了用在铁路机车车辆和飞机中, 窗玻璃的厚度也可以大于 8 毫米, 优选 9 毫米 -15 毫米, 其中相应地在此修改相应的红外线吸收剂和稳定剂的浓度。

[0055] 在另一实施方式中, 除根据本发明的掺杂锌的钨酸盐作为红外线吸收剂外, 可任选另外使用其它红外线吸收剂, 但是其中其在这种混合物中的量和 / 或性能方面的含量在每种情况下低于上述钨酸盐的含量。在混合物的情况下, 在此优选含有 2 至包括 5, 和特别优选 2 或 3 种不同红外线吸收剂的组合物。

[0056] 所述其它红外线吸收剂优选选自硼化物和锡氧化物, 特别优选 LaB_6 或掺杂铈的氧化锡或氧化铟锡。

[0057] 在本发明的另一实施方式中, 根据本发明的聚合物组合物完全不含金属硼化物, 例如六硼化镧 LaB_6 , 类型的无机红外线吸收剂。

[0058] 在另一优选实施方式中, 另外的一种或多种红外线吸收剂具有在吸收最大值方面与所用钨酸盐不同的吸收光谱, 以至于通过该最大值涵盖最大吸收范围。

[0059] 合适的另外的有机红外线吸收剂根据物质种类例如描述在 M. Matsuoka, *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990 中。来自酞菁、萘酞菁、金属络合物、偶氮染料、蒽醌、方酸衍生物、亚胺染料、花类、Quaternarylene 和聚甲炔类种类的红外线吸收剂特别合适。其中, 酞菁和萘酞菁非常特别合适。

[0060] 由于改进的在热塑性塑料中的溶解度, 具有大的空间要求的侧基的酞菁和萘酞菁是优选的, 所述侧基例如苯基、苯氧基、烷基苯基、烷基苯氧基、叔丁基、(-S- 苯基)、-NH- 芳基、-NH- 烷基和类似基团。

[0061] 还可加入如被 2 至 30 原子%, 优选 4 至 12 原子% 的锡 (ITO) 或被 10 至 70 原子% 的氟掺杂的氧化铟之类的化合物。

[0062] 特别优选的是与作为另一红外线吸收剂的被 2 至 60 原子% 铈 (ATO) 或被 10 至 70 原子% 氟掺杂的氧化锡的组合。

[0063] 被 1 至 30 原子%, 优选 2 至 10 原子% 的铝或被 2 至 30 原子% 的铟或被 2 至 30 原子% 的镓掺杂的氧化锌也特别合适。

[0064] 上述红外线吸收剂的混合物特别合适, 因为通过有针对性的选择, 本领域技术人员可实现在近红外范围内的吸收的最优化。

[0065] 对膦的选择没有限制, 其中所述膦化合物优选选自脂族膦、芳族膦和脂族 - 芳族膦。

[0066] 该膦化合物可以是伯、仲和叔膦。优选使用叔膦, 其中芳族膦是特别优选的, 且非常特别优选叔芳族膦。

[0067] 在本发明的一个优选实施方式中, 使用三苯基膦 (TPP)、三烷基苯基膦、双二苯基膦乙烷或三萘基膦或这些膦的混合物, 其中三苯基膦 (TPP) 非常特别优选。

[0068] 原则上可以使用各种磷的混合物。

[0069] 在本发明的另一具体实施方式中,将所述根据本发明的磷化合物与亚磷酸酯或酚类抗氧化剂或后两种化合物的混合物一起使用。

[0070] 在另一具体实施方式中,将根据本发明的红外线吸收剂在加入热塑性聚合物基质中之前与根据本发明的磷稳定剂或含有根据本发明的磷化合物与亚磷酸酯或酚类抗氧化剂一起的混合物或后两种化合物的混合物混合。

[0071] 磷化合物的制备和性质是本领域技术人员已知的并例如描述在 EP-A 0 718 354 和 "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", 第 4 版, 第 18 卷, 第 378-398 页和 Kirk-Othmer, 第 3 版, 第 17 卷, 第 527-534 页中。

[0072] 对该聚合物组合物中所含的磷化合物的量没有限制。该磷优选以基于聚合物总组合物重量计的 0.0001 重量 % 至 10.0000 重量 %, 特别优选 0.01 重量 % 至 0.20 重量 % 的量使用。在本发明的一个具体实施方式中,该磷以基于聚合物总组合物重量计的 0.05 重量 % 至 0.15 重量 % 的量使用。就所用磷化合物的量而言,要考虑的是,在某些加工条件下,取决于温度和停留时间,该物质被氧化。被氧化的含量不再可用于稳定无机钨酸盐基红外线吸收剂。因此要将加工步骤数和各自的工艺条件计入考虑。

[0073] 最终产物中未氧化的磷化合物的量优选 >0.01 重量 %, 更优选 >0.02 重量 %。

[0074] 通过使用上述磷稳定剂,可以更长期稳定聚合物基质中的本发明的掺杂锌的钨酸盐红外线吸收剂,特别是 $Zn_wCs_{0.33}WO_3$ ($w = 0.001 - 0.015$), 并可以防止 IR 吸收的降低。在此特别优选使用三苯基磷 (TPP) 作为稳定剂。

[0075] 为了稳定热塑性基质,可以使用其它磷基稳定剂,只要这些不会不利地影响上述稳定化作用。

[0076] 尽管磷明显稳定吸收 IR 的掺杂锌的钨酸盐,但已经令人惊讶地发现,磷酸酯 / 盐、磷酸、磷酸衍生物或含有或可形成这些化合物的相应稳定剂造成根据本发明的钨酸盐的更快破坏和因此造成 IR 吸收的降低。

[0077] 合适的另外的稳定剂是亚磷酸酯或酚类抗氧化剂或其混合物,它们可以与上述磷结合使用而对该红外线吸收剂的稳定性没有不良影响。

[0078] 商购可得的合适的亚磷酸酯稳定剂是例如 Irgafos® 168 (三 (2,4-二-叔丁基-苯基)亚磷酸酯 / CAS 号 31570-04-4)、Irgafos® TPP (CAS 号 101-02-0) 和 Irgafos® TNPP (CAS 号 26523-78-4), 其中特别优选 Irgafos® 168。

[0079] 商购可得的合适的酚类抗氧化剂是例如 Irganox® 1076 (2,6-二-叔丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)苯酚) 和 Irganox® 1010 (CAS 号 6683-19-8)。

[0080] 在一个特别的实施方式中,掺杂锌的钨酸铯和三苯基磷以及 Irgafos® 168 的三组分组合是优选的。

[0081] 在另一实施方式中,掺杂锌的钨酸铯和三苯基磷和 Irgafos 168® 和 Irganox 1076® 或 Irganox® 1010 (季戊四醇 3-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)丙酸酯;CAS: 6683-19-8) 的四组分组合是优选的。

[0082] 在一个优选实施方式中,亚磷酸酯稳定剂与酚类抗氧化剂的比率为 1:10 至 10:1, 更优选 1:5 至 5:1, 且特别优选 4:1。

[0083] 任选使用的亚磷酸酯的量优选为基于总组合物计的 0.20 重量 % - 0.01 重量 %, 特

别优选 0.10 重量 % - 0.02 重量 %。任选使用的酚类抗氧化剂的量优选为基于总组合物计的 0.100 重量 % - 0.001 重量 %, 特别优选 0.075 重量 % - 0.025 重量 %。

[0084] 在一个优选实施方式中, 根据本发明的聚合物组合物还含有紫外线吸收剂。适用在本发明的聚合物组合物中的紫外线吸收剂是在低于 400 纳米具有尽可能低的透射率和在高于 400 纳米具有尽可能高的透射率的化合物。这样的化合物和它们的制备是文献中已知的并例如描述在 EP-A 0 839 623、WO-A 96/15102 和 EP-A 0 500 496 中。特别适用在根据本发明的组合物中的紫外线吸收剂是苯并三唑类、三嗪、二苯甲酮类和 / 或芳基化氰基丙烯酸酯。

[0085] 特别合适的紫外线吸收剂是羟基 - 苯并三唑类, 如 2-(3', 5'-双-(1, 1-二甲基苄基)-2'-羟基-苯基)-苯并三唑(Tinuvin® 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)、2-(2'-羟基-5'-(叔辛基)-苯基)-苯并三唑(Tinuvin® 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)、2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)-苯基)-苯并三唑(Tinuvin® 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)、双-(3-(2H-苯并三唑基)-2-羟基-5-叔辛基)甲烷(Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)、(2-(4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪-2-基)-5-(己基氧基)-苯酚(Tinuvin® 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)和二苯甲酮类 2, 4-二羟基-二苯甲酮(Chimassorb® 22, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)和 2-羟基-4-(辛基氧基)-二苯甲酮(Chimassorb® 81, Ciba, Basel)、2-丙烯酸 2-氰基-3, 3-二苯基-2, 2-双[[(2-氰基-1-氧代-3, 3-二苯基-2-丙烯基)氧基]-甲基]-1, 3-丙二酯(9CI)(Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen)、2-[2-羟基-4-(2-乙基己基)氧基]苯基-4, 6-二(4-苯基)苯基-1, 3, 5-三嗪(CGX UVA 006, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)或 2, 2'-(1, 4-亚苯基-二亚甲基)-双丙二酸四乙酯(Hostavin® B-Cap, Clariant AG)。

[0086] 也可以使用这些紫外线吸收剂的混合物。

[0087] 对该组合物中所含的紫外线吸收剂的量没有特别限制, 只要确保由该组合物制成的成型件的所希望的紫外辐射吸收和足够的透明度。根据本发明的一个优选实施方式, 该组合物含有基于总组合物计的 0.05 重量 % 至 20.00 重量 %, 特别是 0.07 重量 % 至 10.00 重量 %, 和非常特别优选 0.10 重量 % 至 1.00 重量 % 的量的紫外线吸收剂。

[0088] 在本发明范围内的透明热塑性塑料是例如烯属不饱和单体的聚合物和 / 或双官能反应性化合物的缩聚物。透明热塑性聚合物的实例是例如基于二酚的聚碳酸酯或共聚碳酸酯、聚-或共聚丙烯酸酯和聚-或共聚甲基丙烯酸酯, 例如聚-或共聚甲基丙烯酸甲酯(如 PMMA) 和与苯乙烯的共聚物, 例如透明聚苯乙烯丙烯腈(PSAN)、或基于乙烯和 / 或丙烯的聚合物和芳族聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN) 或聚对苯二甲酸乙二醇酯-环己烷二甲醇共聚物(PETG)、透明热塑性聚氨酯和聚苯乙烯。还可以混入基于环烯烃的聚合物(例如 TOPAS™, 来自 Ticona 的商品)。

[0089] 几种透明热塑性聚合物的混合物也可行。

[0090] 特别优选的聚碳酸酯是基于双酚 A 的均聚碳酸酯、基于 1, 3-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯和基于这两种单体双酚 A 和 1, 1-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯。

[0091] 在本发明范围内的聚碳酸酯是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯；该聚碳酸酯可以以已知方式是线性或支化的。

[0092] 以已知方式由二酚、碳酸衍生物、任选链终止剂和支化剂进行聚碳酸酯的制备。

[0093] 近大约 40 年来,在许多专利说明书中已陈述了聚碳酸酯的制备细节。在此可例如仅参考 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, 参考 D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷, 第 2 版, 1988, 第 648-718 页, 和最后参考 Dres. U. Grigo, K. Kirchner 和 P.R. Müller "Polycarbonates" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag 慕尼黑, 维也纳 1992, 第 117-299 页。

[0094] 适用于制备聚碳酸酯的二酚是例如氢醌、间苯二酚、二羟基联苯类、双-(羟基苯基)-链烷烃、双-(羟基苯基)-环烷烃、双-(羟基苯基)硫化物、双-(羟基苯基)醚、双-(羟基苯基)酮、双-(羟基苯基)砜、双-(羟基苯基)亚砜、 α - α' -双-(羟基苯基)-二异丙基苯、衍生自靛红或酚酞的衍生物的邻苯二甲酰亚胺(Phthalimidine), 和它们的环烷基化和环卤化化合物。

[0095] 优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-对-二异丙基苯、2,2-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-甲烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-对-二异丙基苯、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0096] 特别优选的二酚是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0097] 例如在 US-A 3 028 635、US-A 2 999 825、US-A 3 148 172、US-A 2 991 273、US-A 3 271 367、US-A 4 982 014 和 US-A 2 999 846 中、在 DE-A 1 570 703、DE-A 2063 050、DE-A 2 036 052、DE-A 2 211 956 和 DE-A 3 832 396 中、在 FR-A 1 561 518 中、在专著 "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964" 中和 JP-A 62039/1986、JP-A 62040/1986 和 JP-A 105550/1986 中描述了这些和其它合适的二酚。

[0098] 在均聚碳酸酯的情况下,仅使用一种二酚,在共聚碳酸酯的情况下,使用几种二酚。

[0099] 合适的碳酸衍生物是例如光气或碳酸二苯酯。

[0100] 可用于制备聚碳酸酯的合适的链终止剂是单酚和一元羧酸。合适的单酚是苯酚本身、烷基酚,如甲酚、对-叔丁基苯酚、枯基苯酚、对-正辛基苯酚、对-异辛基苯酚、对-正壬基苯酚和对-异壬基苯酚,卤代酚,如对-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、对溴苯酚和 2,4,6-三

溴苯酚、2, 4, 6- 三碘苯酚、对 - 碘苯酚及其混合物。

[0101] 优选的链终止剂是苯酚、枯基苯酚和 / 或对 - 叔丁基苯酚。

[0102] 此外, 合适的一元羧酸是苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

[0103] 此外, 优选的链终止剂是被 C1 至 C30- 烷基取代一次或数次的, 直链或支链的, 优选未取代的或被叔丁基取代的酚。

[0104] 要用的链终止剂的量优选为基于各自所用二酚的摩尔数计的 0.1 至 5 摩尔 %。可以在光气化之前、之中或之后加入链终止剂。

[0105] 合适的支化剂是聚碳酸酯化学中已知的三官能或多于三官能的化合物, 特别是具有三个或多于三个酚式 OH 基团的那些。

[0106] 合适的支化剂是例如间苯三酚、4, 6- 二甲基 -2, 4, 6- 三 -(4- 羟基苯基) - 庚 -2- 烯、4, 6- 二甲基 -2, 4, 6- 三 (4- 羟基苯基) - 庚烷、1, 3, 5- 三 (4- 羟基苯基) - 苯、1, 1, 1- 三 -(4- 羟基苯基) - 乙烷、三 -(4- 羟基苯基) - 苯基甲烷、2, 2- 双 -[4, 4- 双 -(4- 羟基苯基) - 环己基] - 丙烷、2, 4- 双 -(4- 羟基苯基异丙基) - 苯酚、2, 6- 双 -(2- 羟基 -5' - 甲基 - 苄基) -4- 甲基苯酚、2-(4- 羟基苯基) -2-(2, 4- 二羟基苯基) - 丙烷、六 -(4-(4- 羟基苯基异丙基) - 苯基) - 邻 / 对苯二甲酸酯、四 -(4- 羟基苯基) - 甲烷、四 -(4-(4- 羟基苯基异丙基) - 苯氧基) - 甲烷和 1, 4- 双 -((4', 4''- 二羟基三苯基) - 甲基) - 苯以及 2, 4- 二羟基苯甲酸、苯均三酸、氰尿酸氯和 3, 3- 双 -(3- 甲基 -4- 羟基苯基) -2- 氧代 -2, 3- 二氢吡啶。

[0107] 任选使用的支化剂的量优选为基于各自所用的二酚的摩尔数计的 0.05 摩尔 % 至 2.00 摩尔 %。

[0108] 可以预先将所述支化剂与二酚和链终止剂一起引入在碱性水相中, 或可以在光气化之前溶于有机溶剂中加入。在酯交换工艺的情况下, 将支化剂与二酚一起使用。

[0109] 本发明的芳族聚碳酸酯具有 5,000 至 200,000 之间的, 优选 10,000 至 80,000 之间的, 和特别优选 15,000 至 40,000 之间的重均分子量 Mw (通过凝胶渗透色谱法测得和用聚碳酸酯校准) (这相当于通过借助聚苯乙烯标样校准测得的大约 12,000 至 330,000 之间的, 优选 20,000 至 135,000 之间的, 特别优选 28,000 至 69,000 之间的)。

[0110] 根据本发明的聚碳酸酯可按照任何已知方法, 例如通过界面法或通过熔融酯交换法来制备, 其中但优选得自界面法的聚碳酸酯。

[0111] 除根据本发明的稳定剂外, 根据本发明的聚合物组合物还可任选以对各自的热塑性塑料而言常规的量含有其它常规聚合物添加剂, 其例如为描述于 EP-A 0 839 623、WO-A 96/15102、EP-A 0 500 496 或 "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 第 5 版 2000, Hanser Verlag, 慕尼黑中的脱模剂、阻燃剂、着色剂或荧光增白剂, 其中在该组合物任选含有的所述其它常规聚合物添加剂中, 着色剂在一个本发明的具体实施方式中特别优选。

[0112] 优选地, 所述其它聚合物添加剂以 0 重量 % 至 5 重量 %, 更优选 0.1 重量 % 至 1.0 重量 % 的量使用, 在每种情况下基于各自的总聚合物组合物的量计。几种添加剂的混合物也合适。

[0113] 在本发明的一个具体实施方式中, 该聚合物组合物不含磷酸酯 / 盐、磷酸、磷酸衍生物或含有或可形成这些化合物的相应的稳定剂。

[0114] 在本发明范围内的着色剂或颜料是含硫颜料,如镉红和镉黄,基于氰化铁的颜料,如普鲁士蓝,氧化物颜料,如二氧化钛、氧化锌、红氧化铁、黑氧化铁、氧化铬、钛黄、锌铁棕、钛-钴绿、钴蓝、铜-铬黑和铜-铁黑或铬基颜料,如铬黄,酞菁衍生染料,如铜酞菁蓝和铜酞菁绿,稠合多环染料和颜料,如偶氮基的(例如镍偶氮黄)、硫靛蓝染料、Perynon 基、茈基、喹吖啶酮衍生的、二噁嗪基、异吲哚啉酮基和喹酞酮衍生的衍生物、蒽醌基、杂环体系。

[0115] 商品的具体实例是例如 MACROLEX® Blau RR、MACROLEX® Violett 3R、MACROLEX® Violett B (Lanxess AG, 德国)、Sumiplast® Violett RR、Sumiplast® Violett B、Sumiplast® Blau OR (Sumitomo Chemical Co., Ltd.)、Diaresin® Violett D、Diaresin® Blau G、Diaresin® Blau N (Mitsubishi Chemical Corporation)、Heliogen® Blau 或 Heliogen® Grün (BASF AG, 德国)。

[0116] 其中,花青衍生物、喹啉衍生物、蒽醌衍生物和酞菁衍生物是优选的。

[0117] 特别适合根据本发明的组合物的脱模剂是例如季戊四醇四硬脂酸酯(PETS)或甘油单硬脂酸酯(GMS)及其碳酸酯和这些脱模剂的混合物。

[0118] 根据本发明的聚合物组合物的制备方法是本领域技术人员已知的。

[0119] 用常用的掺入方法通过合并、混合和均化各成分来进行根据本发明的聚合物组合物的制备,所述聚合物组合物含有热塑性塑料和选自掺杂锌的钨化合物的无机红外线吸收剂以及在一个具体实施方式中膦化合物和任选其它的常规聚合物添加剂,其中该均化特别优选在熔体中在剪切力的作用下进行。任选在熔体均化之前使用粉末预混物进行合并和混合。

[0120] 也可以使用由混合组分在合适溶剂中的溶液制成的预混物,其中任选在溶液中进行均化并随后除去溶剂。

[0121] 特别地,在此可通过已知方法或作为母料将红外线吸收剂、膦化合物、紫外线吸收剂和其它添加剂引入根据本发明的组合物中。

[0122] 特别优选使用母料用于引入红外线吸收剂,其中尤其使用基于聚碳酸酯的母料——在其中将所述红外线吸收剂以含有分散剂并还含有助剂和任选残留溶剂的即用型红外线吸收剂制剂的形式引入,所述分散剂优选基于聚丙烯酸酯、聚醚或聚酯的分散剂,在这些中优选的是具有高温稳定性的分散剂,如聚丙烯酸酯(均聚物或共聚物)例如聚甲基丙烯酸甲酯,和/或聚酯或其混合物,所述助剂例如为二氧化锆,所述残留溶剂例如为甲苯、苯或类似的芳烃。通过使用与相应的红外线吸收剂制剂结合的这些母料,有效防止了红外线吸收剂在聚合物组合物中的团聚。

[0123] 在这方面,可以将该组合物在常规装置,如螺杆挤出机(例如双螺杆挤出机, ZSK)、捏合机或 Brabender 或 Banbury 研磨机中合并、混合、均化并随后挤出。在挤出后,可以将挤出物冷却和粉碎。也可以预混各组分,然后逐一和/或同样以混合物形式加入剩余原料物质。

[0124] 在一个具体实施方式中,将在加入热塑性聚合物基质中之前的根据本发明的红外线吸收剂和任选与根据本发明的膦稳定剂或含有根据本发明的膦化合物与亚磷酸酯或酚类抗氧化剂共同的混合物或后两种化合物的混合物混合成母料,其中该混合优选在熔体中在剪切力作用下(例如在捏合机或双螺杆挤出机中)进行。这种方法的优点在于,该红外线吸收剂在配混过程中已受保护并避免对其的破坏。为了制备母料,优选选择也作为最终总

聚合物组合物的主要组分的热塑性塑料作为聚合物基质。

[0125] 由此制成的母料含有

[0126] a. 85.00 重量 % - 98.90 重量 %, 优选 93.00 重量 % - 98.90 重量 % 的透明热塑性塑料 ;

[0127] b. 0.10 重量 % - 2.00 重量 % 的掺杂锌的钨酸盐作为无机红外线吸收剂, 优选 $\text{Zn}_w\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ ($w = 0.001 - 0.015$) ; 和

[0128] c. 1.00 重量 % - 4.80 重量 % 的分散剂

[0129] d. 任选 0.00 重量 % - 0.20 重量 %, 优选 0.01 重量 % - 0.10 重量 % 的基于磷的稳定剂

[0130] e. 任选 0.00 - 8.00 重量 % 的至少一种其它助剂和 / 或添加剂, 例如二氧化锆,

[0131] 其中组分 a - e 的总和合计为 100 重量 %。

[0132] 在一个优选实施方式中, 该无机红外线吸收剂存在于丙烯酸酯基质中。在另一优选实施方式中, 该透明热塑性塑料是聚碳酸酯。进一步优选的实施方式提供三苯基磷(TPP)作为稳定剂。

[0133] 可以通过例如首先如所述般将该聚合物组合物挤出成粒料并通过合适的方法以已知方式将这些粒料加工成各种制品或成型件来将本发明的聚合物组合物加成成制品或成型件。

[0134] 在这方面, 可以例如通过热压、纺纱、吹塑、吸塑、挤出或注塑将根据本发明的组合物转化成制品或成型件、成型物体, 如玩具部件、纤维、薄膜、小带、片材, 如实心片、搭合板、双搭合板或瓦楞板, 容器、管或其它型材。使用多层体系也是令人感兴趣的。可以与基体成型同时或在基体成型后立即进行施加, 例如通过共挤出或多组分注塑。但是, 也可以在已成形的基体上进行施加, 例如通过与薄膜层压或通过用溶液涂布。

[0135] 但是, 优选通过(共)挤出制造基层和任选一个 / 任选数个顶层的片材。

[0136] 为了挤出, 将任选例如通过干燥预处理的聚合物组合物供料到挤出机中并在该挤出机的塑炼体系中熔融。然后将塑料熔体通过宽缝喷嘴或搭合板喷嘴压出并由此成形, 在抛光研磨机的辊隙中形成所需最终形状并通过在抛光辊上和在环境空气中交替冷却定型。设定该聚合物组合物的挤出所需的温度, 其通常可以遵循制造商的指示。如果该聚合物组合物含有例如高熔体粘度的聚碳酸酯, 这些通常在 260 °C 至 350 °C 的熔体温度下加工, 相应地设定塑炼桶的桶温和喷嘴温度。

[0137] 通过在宽缝喷嘴之前使用一个或多个侧挤出机和多通道喷嘴或任选合适的熔体适配器, 可以将组成不同的热塑性熔体相互叠置并由此制造多层片材或膜(关于共挤, 参见例如 EP-A 0 110 221、EP-A 0 110 238 和 EP-A 0 716 919, 关于适配器和喷嘴法的细节, 参见 Johannaber/Ast: "Kunststoff-Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 和 Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrudierte Folien und Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990)。

[0138] 根据本发明优选的制品或成型件是含有根据本发明的组合物的片材、薄膜、窗玻璃, 例如汽车车窗、铁路机车车辆和飞机的窗户、汽车天窗、前景车顶、屋顶或建筑玻璃。就此而言, 除实心片外, 还可使用双搭合板或多搭合板。作为根据本发明的制品的其它组分,

除根据本发明的组合物外,在根据本发明的制品中还可含有例如其它材料部分。例如,窗玻璃可以在玻璃边缘具有密封材料。屋顶可具有例如用于固定或引导(在折叠或滑动屋顶的情况下)屋顶元件的金属部件,如螺钉、金属销等。其它材料也可以与根据本发明的组合物结合,例如在 2- 组分注塑中。这样可以为具有 IR 吸收性质的相应部件提供用于例如胶合的边缘。

[0139] 含有根据本发明的聚合物组合物的制品具有小于 4%, 优选小于 3%, 更优选小于 2.5%, 和特别优选 2% 的浊度值, 其中小于 4% 的值已经相当于没有明显浑浊。浊度值在此基于未老化产品的初始浊度。

[0140] 此外, 该制品具有优选 <80% 的 T_{DS} 值 (T_{DS} : 太阳光直接透射比; 在厚度 4 毫米的光学色母料片上测量该值。根据 ISO 13837, computational convention "A" 计算总透射 T_{DS})。

[0141] 在一个具体实施方式中, 涂覆由本发明的组合物制成的制品。这种涂层用于保护该热塑性材料免受一般风化影响(例如日光损伤)和免受表面的机械损伤(例如划伤)并由此提高相应处理的制品的抵抗力。

[0142] 已知可借助各种涂层保护聚碳酸酯以防紫外辐射。这些涂层通常含有紫外线吸收剂。这些层同样提高相应制品的耐刮擦性。本发明的制品可带有一层或多层体系。它们可以在一面或两面上涂覆。在一个优选实施方式中, 该制品含有含紫外线吸收剂的耐刮擦漆。在一个具体实施方式中, 该多层制品包含至少一层含根据本发明的组合物的层、至少一层 UV 防护层和任选耐刮擦涂层。

[0143] 在窗玻璃材料的情况下, 该制品在至少一面上带有至少一层耐刮擦涂层或防反射涂层。

[0144] 可以通过各种方法制造该涂层, 例如防反射涂层。例如, 可以通过各种蒸气沉积方法, 例如通过电子束法、电阻加热和通过等离子沉积或各种溅射法, 如高频溅射、磁控管溅射、离子束溅射或借助 DC-、RF-、HCD 法的离子镀、反应性离子镀等或化学气相沉积进行涂布。还可以由溶液施加防反射涂层。因此, 通过具有高折光率的金属氧化物, 如 ZrO_2 、 TiO_2 、 Sb_2O_5 或 WO_3 在硅基清漆中的分散体, 可以制备适合涂布塑料制品并可进行热或 UV 辅助固化的相应的涂覆溶液。

[0145] 在塑料制品上制造耐刮擦涂层的各种方法是已知的。例如, 可以使用基于环氧-、丙烯酸-、聚硅氧烷-、胶体硅胶-或无机/有机-(混杂体系)清漆。这些体系可例如通过浸渍法、旋涂、喷涂法或流涂法施加。可以加热或借助 UV 辐射进行固化。可以使用单层-或多层体系。可以例如直接或在用底漆(底漆)准备基底表面后施加耐刮擦涂层。此外, 可以通过等离子体辅助的聚合法, 例如通过 SiO_2 等离子体施加耐刮擦涂层。同样可以通过等离子法制造防雾-或防反射涂层。还可以通过某些注塑法, 例如表面处理过的膜的背面注塑在所得成型件上施加耐刮擦涂层。在该耐刮擦层中可存在各种添加剂, 例如衍生自例如三唑或三嗪的紫外线吸收剂。此外可含有有机或无机性质的红外线吸收剂。这些添加剂可包含在耐刮擦漆本身中或底漆层中。耐刮擦层的厚度为 1 微米-20 微米, 优选 2 微米-15 微米。在 1 微米以下, 该耐刮擦层的抵抗力不足。高于 20 微米, 在漆中常出现裂纹。优选在注塑制品制成后为本发明中描述的根据本发明的基材提供上述耐刮擦层和/或防反射层, 因为优选的应用领域在窗户玻璃或汽车玻璃领域。

[0146] 对聚碳酸酯而言,优选使用含紫外线吸收剂的底漆以改进耐刮擦漆的粘合。该底漆可含有其它稳定剂,例如 HALS 体系(基于位阻胺的稳定剂)、助粘剂和助流剂。各树脂可选自许多材料并描述在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A18 卷, 第 368-426 页, VCH, Weinheim 1991 中。可以使用聚丙烯酸酯、聚氨酯, 苯酚基的、三聚氰胺基的、环氧-和醇酸体系或这些体系的混合物。大都将该树脂溶解在合适的溶剂中,通常在醇中。根据所选树脂,可以在室温下或在升高的温度下进行固化。优选使用 50℃至 130℃的温度——通常短时间在室温下除去大比例的溶剂后。商购可得体系是例如来自 Momentive Performance Materials 的 SHP470、SHP470FT2050 和 SHP401。例如在 US 6350512 B1、US 5869185、EP 1308084、WO 2006/108520 中描述了这样的涂料。

[0147] 耐刮擦漆(硬涂层)优选由硅氧烷构成并优选含有紫外线吸收剂。它们优选通过浸渍或流动法施加。在 50℃ - 130℃ 的温度下进行固化。商购可得体系是例如来自 Momentive Performance Materials 的 AS4000、SHC5020 和 AS4700。例如在 US 5041313、DE 3121385、US 5391795、WO 2008/109072 中描述了这样的体系。通常通过烷氧基-和/或烷基烷氧基硅烷在酸或碱催化下的缩合进行这些材料的合成。可任选加入纳米颗粒。优选的溶剂是醇,如丁醇、异丙醇、甲醇、乙醇及其混合物。

[0148] 可以使用一元混杂体系代替底漆/耐刮擦涂层组合。例如在 EP0570165 或 WO 2008/071363 或 DE 2804283 中描述了这些。商购可得的混杂体系可例如以 PHC587 或 UVHC 3000 为名获自 Momentive Performance Materials。

实施例

[0149] 以下借助于具体实施例更详细描述本发明,其中如果没有作出相反的描述,此处所述的测定方法用于本发明中的所有相应参数。

[0150] 根据 ISO 1133 (在 300 °C ;1.2 kg 下)测定熔体体积速率(MVR)。

[0151] T_{DS} 值(太阳光直接透射比)的测定:

[0152] 在带有光度计球体的 Perkin Elmer Lambda 900 分光光度计上进行透射-和反射测量(即通过测量漫透射和直接透射以及漫反射和直接反射来测定总透射)。所有值都从 320 纳米至 2,300 纳米测定。

[0153] 根据 ISO 13837, computational convention "A" 计算总透射 T_{DS} 。

[0154] 该样品的热储存在循环空气烘箱中进行。在 110℃和 120℃下进行热储存。 T_{DS} 值的变化($\Delta T_{DS} = T_{DS\ 528\ h/1,000\ h} - T_{DS\ 0\ h}$)显示在表 1 和 3 中。由测量值计算基于 $T_{DS\ 0\ h}$ 计的相应值的变化百分比。结果显示在表 2 和 4 中。

[0155] 为了制造试样,使用来自 Bayer MaterialScience 的无添加剂的聚碳酸酯 Makrolon® 2608 (线性双酚 A 聚碳酸酯),其根据 ISO 1133 在 300 °C 和 1.2 kg 载荷下的熔体体积指数(MVR)为 12 cm³/10 min。

[0156] 在来自 KraussMaffei Berstorff 的 ZE25 型双螺杆挤出机上在 260 °C 的外壳温度和 270 °C 的物料温度下在 100 转/分钟的旋转速度下,用实施例中给出的添加剂的量进行添加剂的配混。

[0157] 将粒料在真空中在 120 °C 下干燥 3 小时,然后在具有 25-注射单元的 Arburg 370 型注塑机上在 300℃的物料温度和 90℃的模具温度下加工成尺寸为 60 mm x 40 mm x 4 mm

的色母料片。

[0158] 使用钨酸铯($\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$)分散体(来自 Sumitomo Metal Mining, Japan 的 YMDS 874, 丙烯酸酯分散体)作为对比例中的红外线吸收剂,其中钨酸铯在该分散体中的固含量为 25 重量%。实施例中的重量数据基于作为纯物质的钨酸铯计。

[0159] 使用掺杂锌的钨酸铯 $\text{Zn}_w\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ ($w = 0.001 - 0.015$)作为根据本发明的实施例的红外线吸收剂,其中经掺杂的钨酸铯在该分散体中的固含量为 25 重量%。实施例中的重量数据基于作为纯物质的掺杂锌的钨酸铯计。

[0160] 该经掺杂的钨酸盐中, $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 与 ZnO 的重量比优选为 77.4 : 22.6。

[0161] 使用下列化合物作为用于稳定该无机红外线吸收剂的稳定剂:

[0162] T1: 三苯基膦 (TPP, Sigma-Aldrich, 82018 Taufkirchen, 德国)

[0163] T2: Irganox® B900 (80 % Irgafos® 168 (CAS 31570-04-4) 和 20 % Irganox® 1076 (CAS 2082-79-3) 的混合物; BASF AG; Ludwigshafen)。

[0164] 紫外线吸收剂:

[0165] 使用来自 BASF AG, Ludwigshafen 的 TINUVIN® 329(下文中称作 TIN 329)(2-(苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊烷-2-基)苯酚 / CAS 号 3147-75-9)作为紫外线吸收剂。

[0166] 脱模剂:

[0167] 使用季戊四醇四硬脂酸酯(Cognis Oleochemicals GmbH, Düsseldorf)作为脱模剂。

[0168] 实施例 1 (对比例)

[0169] 将 Makrolon® 2608 如上所述地与 0.015 重量%钨酸铯 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (相当于 0.060 重量% YMDS 874 分散体)配混。热储存的结果显示在表 1 中。

[0170] 实施例 2 (根据本发明)

[0171] 将 Makrolon® 2608 如上所述地与 0.015 重量%掺杂锌的钨酸铯(相当于 0.060 重量%掺杂锌的钨酸铯分散体)配混。热储存地结果显示在表 1 中。

[0172] 实施例 3 (对比例)

[0173] 将 0.015 重量%钨酸铯 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (相当于 0.060 重量% YMDS 874 分散体)和 0.050 重量%三苯基膦(T1)在上述条件下添加到 Makrolon® 2608 中。

[0174] 实施例 4 (根据本发明)

[0175] 将 Makrolon® 2608 如上所述地与 0.015 重量%掺杂锌的钨酸铯(相当于 0.060 重量%掺杂锌的钨酸铯分散体)和 0.050 重量%三苯基膦(T1)配混。热储存的结果显示在表 1 中。

[0176] 实施例 5 (对比例)

[0177] 将 0.015 重量%钨酸铯 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (相当于 0.060 重量% YMDS 874 分散体)和 0.050 重量%三苯基膦(T1)、0.200 重量% PETS 和 0.200 重量% TINUVIN® 329 在上述条件下添加到 Makrolon® 2608 中。

[0178] 实施例 6 (根据本发明)

[0179] 将 0.015 重量%掺杂锌的钨酸铯(相当于 0.060 重量%掺杂锌的钨酸铯分散体)和 0.050 重量%三苯基膦(T1)、0.200 重量% PETS 和 0.200 重量% TINUVIN® 329 在上述条件

下添加到 Makrolon® 2608 中。

[0180] 实施例 7 (对比例)

[0181] 将 0.015 重量 % 钨酸铯 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (相当于 0.060 重量 % YMDS 874 分散体) 和 0.050 重量 % 三苯基膦(T1)和 0.050 重量 % Irganox® B900 (T2)在上述条件下添加到 Makrolon® 2608 中。

[0182] 实施例 8 (根据本发明)

[0183] 将 Makrolon® 2608 如上所述地与 0.015 重量 % 掺杂锌的钨酸铯(相当于 0.060 重量 % 掺杂锌的钨酸铯分散体)和 0.050 重量 % 三苯基膦(T1)和 0.050 重量 % Irganox® B900 (T2)配混。

[0184] 在循环空气烘箱中,将得自实施例 1 至 8 的成型件储存在 110 °C 下,得自实施例 7 和 8 的成型件另外储存在 120 °C 下。结果显示在表 1 至 4 中。

[0185] 表 1 :热储存(110°C,除非另行指明)后的 IR 性质变化

[0186]

实施例号	所用稳定剂	ΔT_{DS} (528 h)	ΔT_{DS} (1,000 h)
1 (对比)	-	5.4	6.2
2 (根据本发明)	-	4.9	5.6
3 (对比)	T1	2.0 2.4 (120 °C)	2.4 5.4 (120 °C)
4 (根据本发明)	T1	0.8 1.1 (120 °C)	0.9 4.8 (120 °C)
5 (对比)	T1 脱模剂 紫外线吸收剂	2.0	2.4
6 (根据本发明)	T1 脱模剂 紫外线吸收剂	1.0	1.2

[0187] 表 2 :以 % 计的热储存(110 °C,除非另行指明)后的 IR 性质变化

[0188]

实施例号	所用稳定剂	ΔT_{DS} (528 h) [%]	ΔT_{DS} (1,000 h) [%]
1 (对比)	-	9.3	10.7
2 (根据本发明)	-	8.3	9.7
3 (对比)	T1	3.7 4.3 (120 °C)	4.3 9.6 (120 °C)
4 (根据本发明)	T1	1.2 1.9 (120 °C)	1.6 8.4 (120 °C)
5 (对比)	T1 脱模剂 紫外线吸收剂	3.7	4.4
6 (根据本发明)	T1 脱模剂 紫外线吸收剂	1.8	2.2

[0189] 表 3 :热储存后的 IR 性质变化

[0190]

实施例号	所用稳定剂	ΔT_{DS} (528 h)	ΔT_{DS} (1,000 h)
7 (对比)	T1 / T2	1.0 (110 °C) 1.5 (120 °C)	1.2 (110 °C) 2.8 (120 °C)
8 (根据本发明)	T1 / T2	0.9 (110 °C) 1.3 (120 °C)	1.1 (110 °C) 1.8 (120 °C)

[0191] 表 4 :以 % 计的热储存后的 IR 性质变化

[0192]

实施例号	所用稳定剂	ΔT_{DS} (528 h) [%]	ΔT_{DS} (1,000 h) [%]
7 (对比)	T1 / T2	1.9 (110 °C) 2.6 (120 °C)	2.1 (110 °C) 4.9 (120 °C)
8 (根据本发明)	T1 / T2	1.6 (110 °C) 2.3 (120 °C)	1.9 (110 °C) 3.2 (120 °C)

[0193] 实施例 1 和 2 的比较表明,根据本发明的掺杂锌的钨酸盐本身在聚合物基质中已具有比未掺杂的钨酸盐更稳定的经时性质。

[0194] 在常规钨酸盐中和在掺杂锌的钨酸盐中,稳定剂 T1 的添加都产生更稳定的经时性质。但是,在掺杂锌的钨酸盐中,这种效应更显著。这令人惊讶并不能预料到。因此,借助于稳定剂 T1 和掺杂锌的钨酸盐,与常规钨酸盐和 T1 的组合相比,可以将 ΔT_{DS} 值再降低几乎 50% (在 110 °C 下)。根据本发明的含有紫外线吸收剂的相应组合物也表现出这种积极作用。

[0195] 与对比例相比,根据本发明的组合物的 T_{DS} 值在热储存后与热储存前的起始值相比明显提高更少,这意味着热储存后的更好 IR 吸收性质。

[0196] 实施例 7 和 8 表明,通过掺杂锌的钨酸盐与根据本发明的膦、亚磷酸酯和酚类抗氧化剂的稳定剂组合的组合,在升高的储存温度 (120 °C / 1,000 h) 下也可以显著改进该红

外线吸收剂的稳定性。