(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3852986号
(P3852986)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I	
C07F 15/04	(2006.01)	C07F	15/04
C08J 5/00	(2006.01)	C08J	5/00
C08K 5/36	(2006.01)	C08K	5/36
C08K 5/56	(2006.01)	C08K	5/56
C08L 25/06	(2006.01)	C08L	25/06

請求項の数 3　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-205693
(22)出願日　平成8年8月5日(1996.8.5)
(65)公開番号　特開平10-45785
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成15年4月14日(2003.4.14)

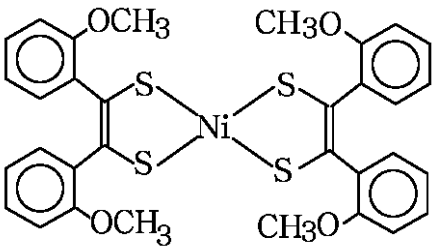
(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(72)発明者　小木曽　章
福岡県大牟田市浅牟田町３０番地　三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　黒田　静雄
福岡県大牟田市浅牟田町３０番地　三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　伊藤　尚登
福岡県大牟田市浅牟田町３０番地　三井東圧化学株式会社内

審査官　近藤　政克

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規ニッケル錯体化合物及び該化合物を用いた建材用近赤外線吸収樹脂成形物

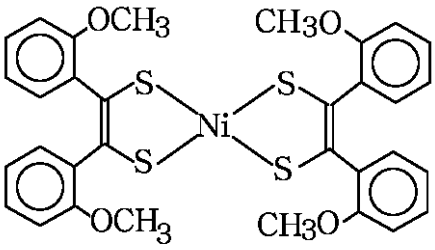
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１）（化１）
【化１】



(1)

で表されるビス（１，２－ビス（２－メトキシフェニル）－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体化合物。
【請求項２】
式（１）（化２）

【化２】



（１）

で表されるビス（１，２－ビス（２－メトキシフェニル）－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体化合物を基材樹脂に含有することを特徴とする建材用近赤外線吸収樹脂成形物。

【請求項３】

基材樹脂がポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンである請求項２記載の建材用近赤外線吸収樹脂成形物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規ニッケル錯体化合物及び天窓、店舗ルーフ、アーケード、バス停留所の屋根等、エクステリア向けに使用する、該化合物を用いた熱線カット用樹脂成形物、即ち建材用近赤外線吸収能を有する樹脂成形物に関する。

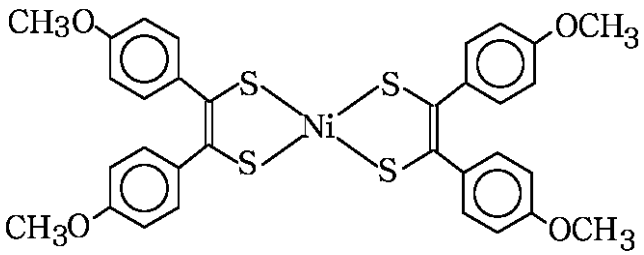
【０００２】

【従来の技術】

従来知られているビス（１，２－二置換－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体としては、例えば式（２）（化３）

【０００３】

【化３】

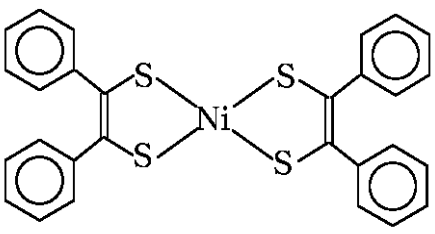


（２）

で表される化合物や、式（３）（化４）

【０００４】

【化４】



（３）

で示される化合物等が挙げられ、これらは一般に、７８０ｎｍ～１２００ｎｍの近赤外部に極大吸収を示し、近赤外線吸収剤として、優れた性質を有していることが知られている。

【０００５】

また、従来公知の上記錯体化合物は、一重項酸素を脱活性化する性質を有し、例えばポリオレフィン類の光安定化剤や酸化防止剤、有機色素などの光劣化防止剤等の一重項酸素クエンチャーとしての用途を有することも知られている。

【０００６】

以上のように、ビス（１，２－二置換－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体化合物は多くの優れた性質を有している。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記錯体化合物を実際に樹脂に熱練り込みを行って近赤外線吸収成形物として、上記の用途に用いた場合、実際には３８０ｎｍ～７８０ｎｍの可視光線中に若干ながら吸収がある。その際、３８０ｎｍから７８０ｎｍにおける可視光線の吸収が偏っている場合には、黄色あるいは緑色の色相を持つ樹脂成形体しか得ることができなかった。

【０００８】

近年、望まれている色相は、無彩色である灰色または無彩色に近い青色であり、また均一に透明であることも要請されているため、これらの問題は美的価値上、是非とも改善する必要があった。

【０００９】

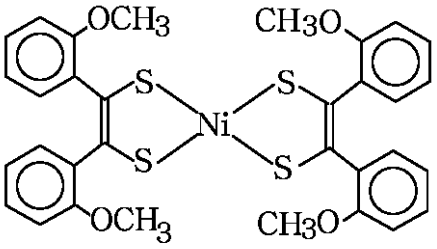
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の状況に鑑み、鋭意検討した結果、樹脂に熱練り込みを行った場合に無彩色に近い青色となる、新規ニッケル錯体化合物および基材樹脂を見出し、本発明を完成するに至った。

【００１０】

すなわち、本発明は式（１）（化５）

【化５】



（１）

で表される新規ビス（１，２－ビス（２－メトキシフェニル）－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体化合物および該化合物を基材樹脂に含有することを特徴とする建材用近赤外線吸収樹脂成形物を提供するものである。

【００１１】

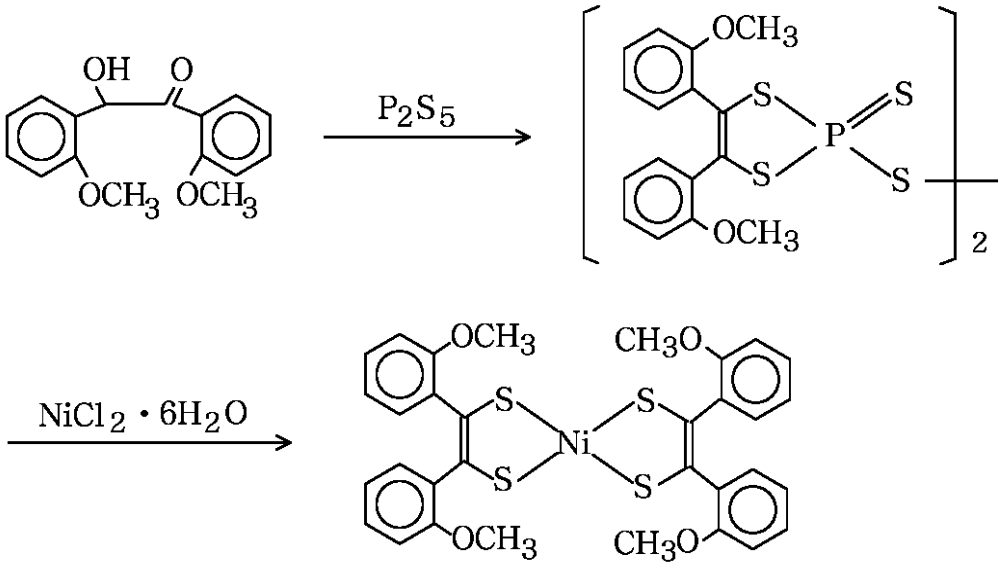
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の式（１）で示される新規ニッケル錯体化合物は、例えば、Ｇ．Ｎ．Ｓｃｈｒａｕｚｅｒらの文献〔Ｊ．Ａｍｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，８７巻、１４８３頁（１９６５年）〕、あるいは特開平２－２６４７８７号公報に記載されるビス（１，２－ジアリール－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体化合物の製造方法に準拠して次のような反応経路により該化合物を合成することができる。

【００１２】

【化６】



【００１３】

すなわち、ｏ－アニソインと五硫化二リンとを、ジオキサンあるいは１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンなどの溶媒中で加熱して反応させ、リン化合物の中間体を生成させ、次に塩化ニッケル（ＩＩ）水溶液を加えて、加熱反応することにより容易に得ることができる。

【００１４】

この様な方法によって得られた式（１）の化合物は、本願発明の樹脂成形物の重要成分として用いる。また、他の公知の近赤外線吸収剤や紫外線吸収剤、光安定化剤、着色剤、光導電性化合物、発光性色素、二色性色素、フォトクロミック化合物などの添加剤との併用も可能である。

【００１５】

本発明の樹脂成形物に用いられる基材樹脂としては、濁りのない透明な樹脂であれば、特に限定されないが、熱可塑性を有することが好ましい。具体的には、ハロゲン化ビニル重合体系、アクリル系、ポリオレフィン系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエステル系、セルロースアセテート系、ポリカーボネート系およびポリエーテルスルホン系樹脂などが挙げられる。なかでも特に耐熱性および透明性に優れた、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂を用いることが好ましい。

【００１６】

また、熱可塑性の共重合樹脂を使用してもよい。具体的には熱可塑性樹脂を製造するに必要なモノマーを任意の割合で混合して共重合樹脂を作製してもよいが、好ましくはアクリロニトリル－スチレン共重合樹脂、スチレン－メチルメタアクリレート共重合樹脂、スチレン－ブタジエン共重合樹脂、スチレン－マレイン酸系またはスチレン－無水マレイン酸系樹脂、または透明性を有するアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合樹脂を用いることが望ましい。

【００１７】

本発明の建材用近赤外線吸収樹脂成形物を製造するにおいて、式（１）で示される化合物の基材樹脂に対する使用量は、化合物の基材樹脂に対する着色能力および目的とする本願の樹脂成形物の厚みなどを考慮して決定するが、好ましくは樹脂成形物の厚み方向に対して可視光線透過率が２０～７０％となるように調整する。例えば、組成物の厚みが０．２ｍｍ～２０ｍｍであれば、式（１）で示される化合物の基材樹脂に対する使用量は、０．２～０．００２重量％の範囲である。

【００１８】

本発明の樹脂成形物を製造するには、本発明の式（１）の化合物、及び必要によりその他の添加剤を、基材樹脂とともに熱により溶融して着色した後、基材樹脂の適宜な成形温度により、用途に応じて板状あるいはシート状、あるいは金型などを使用して凸凹等の曲面加工を行う。更に必要に応じて旋盤などの工作機械を使用して、丸型、角型、星形等の任意の形状に加工して用いる。また、樹脂成形物を延伸したり、針金線などを成形物に付与して、機械的強度を向上させることもできる。

【００１９】

このように製造された板あるいはシートについて、用途に応じて種々の形態の板やシートに加工して実用に供することができる。

すなわち、ａ）上記の方法で製造された板あるいはシートそのまま、ｂ）片面もしくは両面に光学的透明性と機械的強度に優れた保護膜、例えば、ガラス類あるいは合成樹脂類よりなる保護膜（層）を設けた形の板またはシート、ｃ）本目的の一つである窓ガラスへの適用時の簡便さのために、片面もしくは両面に粘着剤を塗布した形のもの、さらにはｄ）フィルムの表面に蒸着、スパッタリングまたは塗工法などの周知の方法でインジウムースズ系酸化物等の透明導電性膜を付加した形のものなどが例示できる。

【００２０】

また、異なる基材樹脂で各々板やシートを作製した後で、粘着剤、接着剤、あるいは静電力などにより、フィルムを積層し、そのまま実用に供する他、上記記載の用途への使用に適用することができる。

【００２１】

【実施例】

以下に、実施例により本発明記載のニッケル錯体系化合物についてさらに詳しく説明する。

なお、例中の「部」は「重量部」を示し、有機溶媒である１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンは、「ＤＭＩ」と略す。

また「％」は液体クロマトグラフィーの面積比を示す数値は、面積百分率を示し、収率およびニッケル含有率は、「重量％」を示す。

【００２２】

なお、高速液体クロマトグラフィーによる分析では、カラムとしてワイ・エム・シー株式会社の「ＹＭＣ－ｐａｃｋ　Ａ－０１４　ＳＩＬ」を用いた。

また、本発明のニッケル錯体の吸光度、および該錯体を使用して作製した着色プレートの吸光度およびマンセル表色系における物体色測定は、株式会社島津製作所の分光光度計「ＵＶ－３１００ＰＣ」および「ＵＶ－ＰＣ用カラー測定ソフトウェア」を使用して行った。

【００２３】

尚、物体色測定は、ＪＩＳ　Ｚ　８７２２の定義に従って、標準の光Ｃ、２度視野の条件で分光透過率を測定し、ＪＩＳ　Ｚ　８７２１の定義に基づいて、色相、明度、彩度の３属性を求めた。

色相の評価において、英文字の記号は、Ｂは青色、ＢＧは青緑色、Ｇは緑色、ＧＹは黄緑色を示す。

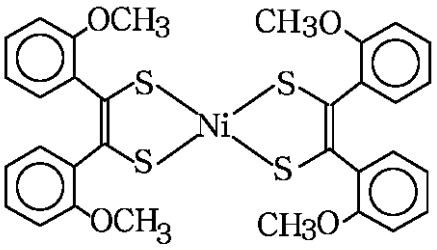
【００２４】

合成例

ｏ－アニソイン３５０部、五硫化二リン１１４部、およびＤＭＩ３０００部を混合し、１００～１０５℃で２時間反応させた。反応液を室温に冷却し、塩化ニッケル（ＩＩ）６水和物１５３部を水６００部に溶解したものを加え、９０℃に加熱して２時間反応させた。続いて反応液を０℃に冷却し、濾過した。濾塊をＤＭＩ３００部で洗浄し、次いでエタノール２０００部、４０℃の温水２０００部で洗浄して、乾燥し、次式（１）（化７）で示されるビス（１，２－ビス（２－メトキシフェニル）－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル化合物１７７部（収率４１％）を得た。

【００２５】

【化７】



（１）

液体クロマトグラフィーによる測定で、純度は９９％であった。また、クロロホルム中での最大吸収波長は８２８ｎｍ、グラム吸光係数は３９．５ｌ／（ｇ・ｃｍ）であった。また、マススペクトルを測定した結果、親イオンピークｍ／ｅ$^{+}$は６６２であった。
元素分析の結果を次に示す。

【００２６】

【表１】

表1

	炭素	水素	硫黄	ニッケル
計算値（%）	57.93	4.25	19.33	8.85
実測値（%）	57.53	4.28	18.78	8.60

【００２７】

実施例１

ポリメチルメタクリレート（商標「デルペット８０Ｎ」　旭化成（株）製）１０００部あたり合成例の式（１）の化合物０．２部を均一にブレンドし、２５０℃で溶融着色して、厚み２．５ｍｍの着色プレートを得た。

この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５２％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青色であった。また、８３８ｎｍにおいて透過率２．５％と極小値となり、近赤外線を良好に吸収した。

マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相９．６Ｂ、明度７．８、彩度２．９であった。

また、本プレートを切削加工して、天窓用の円板とした。天窓として小屋に取り付け、１か月放置したが、樹脂の劣化は見られず、均一な無彩色に近い青色のままであり、耐候性は良好であった。

【００２８】

実施例２

ポリカーボネート（商標「パンライトＬ－１２５０」　帝人（株）製）１０００部あたり合成例の式（１）の化合物０．２部を均一にブレンドし、２９５℃で溶融着色して、厚み２．５ｍｍの着色プレートを得た。

この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５３％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青色であった。また、８３８ｎｍにおいて透過率３．２％と極小値となり、近赤外線を良好に吸収した。

マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相６．１Ｂ、明度７．８、彩度２．３であった。

実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置したが、樹脂の劣化は見られず、均一な無彩色に近い青色のままであり、耐候性は良好であった。

【００２９】

実施例３

ポリスチレン（商標「トーポレックス」　三井東圧化学（株）製）１０００部あたり合成例の化合物０．２部を均一にブレンドし、２０５℃で溶融着色して、厚み２．５ｍｍの着色プレートを得た。

この着色プレートは、可視光線領域４００ｎｍ～７００ｎｍにおける平均透過率が５３％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青色であった。また、８３９ｎｍにおいて透過率３．３％と極小値となり、近赤外線を良好に吸収した。

マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相４．２Ｂ、明度７．９、彩度２．３であった。

実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置したが、樹脂の劣化は見られず、均一な無彩色に近い青色のままであり、耐候性は良好であった。

【００３０】

実施例４

ポリエチレンテレフタレート（商標「ダイヤナイト　ＮＡ－５２３Ｖ」三菱レーヨン（株）製）１０００部あたり合成例の化合物０．２部を均一にブレンドし、２９５℃で溶融着色して、厚み２．５ｍｍの着色プレートを得た。

この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５７％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青色であった。また、８５４ｎｍにおいて透過率６．４％と極小値となり、近赤外線を良好に吸収した。

マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相９．０Ｂ、明度８．１、彩度２．２であった。

実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置したが、樹脂の劣化は見られず、均一な無彩色に近い青色のままであり、耐候性は良好であった。

【００３１】

実施例５

スチレン－メチルメタアクリレート共重合体（商標「エスチレン　ＭＳ－３００」新日本製鉄化学（株）製）１０００部あたり合成例の化合物０．２部を均一にブレンドし、２４５℃で溶融着色して、厚み２．５ｍｍの着色プレートを得た。この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５３％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青色であった。また、８３８ｎｍにおいて透過率２．９％と極小値となり、近赤外線を良好に吸収した。

マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相６．９Ｂ、明度７．８、彩度２．６であった。

実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置したが、樹脂の劣化は見られず、均一な無彩色に近い青色のままであり、耐候性は良好であった。

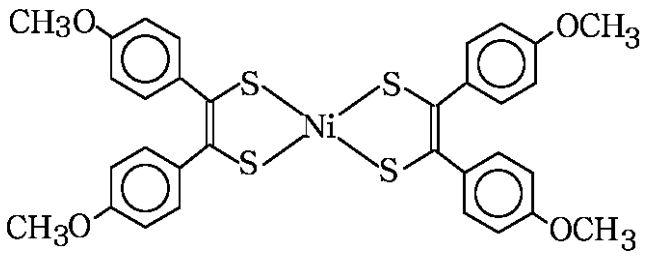
【００３２】

比較例１

合成例の式（１）の化合物の代わりに下式（２）（化８）

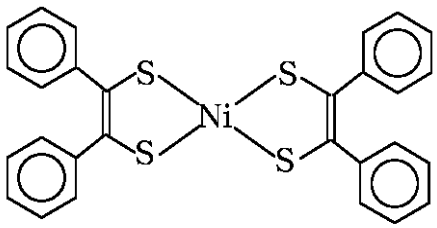
【００３３】

【化８】



（2）

に示す化合物を用いて実施例１と同様な操作で比較例１の着色プレートを得た。この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が４８％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い黄緑色であった。
マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相４．９ＧＹ、明度７．６、彩度２．０であった。
実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置した。樹脂の劣化は見られなかったが、均一な無彩色に近い黄緑色であった。
【００３４】
比較例２
合成例の式（１）の化合物の代わりに下式（３）（化９）
【００３５】
【化９】

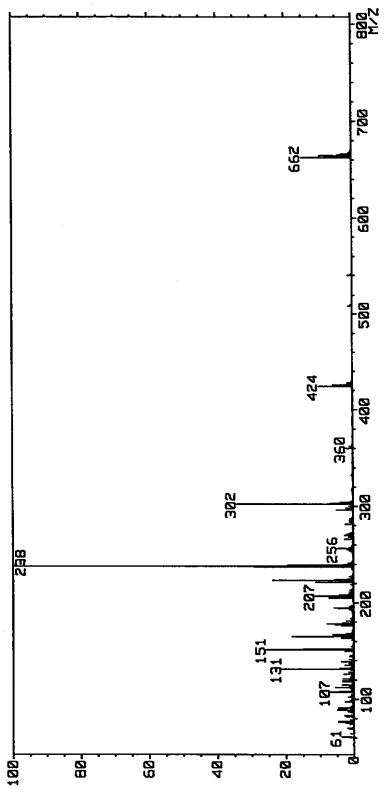


（3）

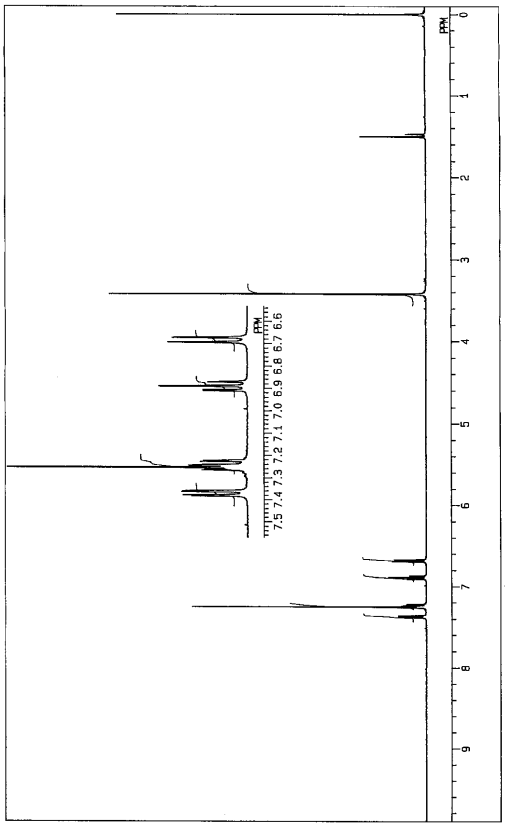
に示す化合物を用いて実施例１と同様な操作で比較例２の着色プレートを得た。この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５０％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青緑色であった。
マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相７．６ＢＧ、明度７．７、彩度２．５であった。
実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置した。樹脂の劣化は見られなかったが、均一な無彩色に近い青緑色であった。
【００３６】
比較例３
合成例の式（１）の化合物の代わりに比較例２の式（３）の化合物を用いて実施例２と同様な操作で着色プレートを得た。この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５１％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い青緑色であった。
マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相２．７ＢＧ、明度７．８、彩度２．６であった。
実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置した。樹脂の劣化は見られなかったが、均一な無彩色に近い緑色を呈していた。
【００３７】
比較例４
合成例の式（１）の化合物の代わりに比較例２の式（３）の化合物を用いて実施例３と同

様な操作で着色プレートを得た。この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５２％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い緑色であった。
マンセル表色系での物体色を測定した結果、色相９．４Ｇ、明度７．９、彩度２．４であった。
実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置した。樹脂の劣化は見られなかったが、均一な無彩色に近い緑色を呈していた。
【００３８】
比較例５
合成例の化合物の代わりに比較例２の式（３）の化合物を用いて実施例４と同様な操作で着色プレートを得た。この着色プレートは、可視光線領域３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率が５５％であり、不溶成分の見られない均一な無彩色に近い緑色であった。
マンセル表色系での体色を測定した結果、色相７．１Ｇ、明度８．０、彩度１．８であった。
実施例１と同様に天窓を作成し、小屋の屋根に取り付け、１か月放置した。樹脂の劣化は見られなかったが、均一な無彩色に近い緑色を呈していた。
【００３９】
【発明の効果】
本発明のビス（１，２－ビス（２－メトキシフェニル）－１，２－エチレンジチオラト）ニッケル錯体化合物を含有する本発明の建材用近赤外線吸収樹脂成形物は、無彩色に近い青色を有し、近赤外線を良好に吸収するため、種々の用途に適用可能な、実用上極めて価値のあるものである。
【図面の簡単な説明】
【図１】　式（１）のニッケル錯体化合物のマススペクトルである。
【図２】　式（１）のニッケル錯体化合物のＮＭＲスペクトルである。
【図３】　実施例１、比較例１および比較例２の樹脂成形物の透過率曲線である。
（１）実線は、実施例１の樹脂成形物を示す。
（２）長破線は、比較例１の樹脂成形物を示す。
（３）短破線は、比較例２の樹脂成形物を示す。

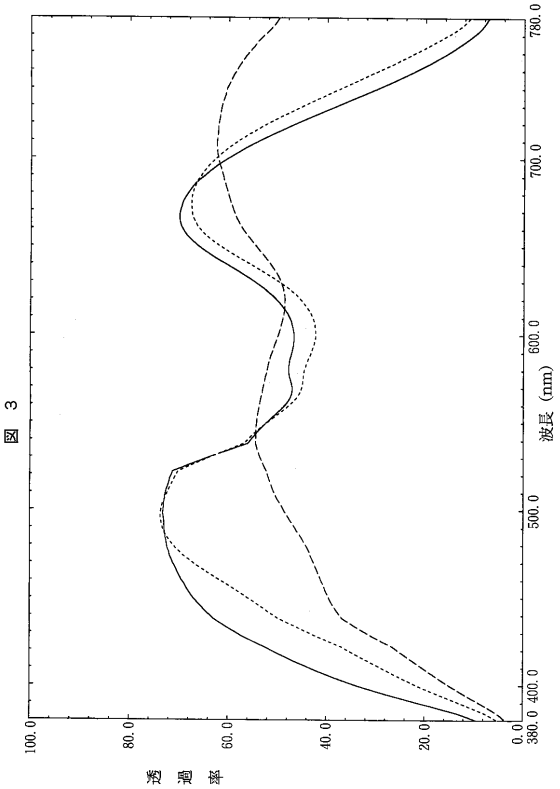
【図１】


図 1
100
80
60
40
20
0
288
302
256
424
662
360
207
151
131
107
61
100
200
300
400
500
600
700
800
m/z

【図２】


図 2
PPM
7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6

【図３】


図 3
透過率
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
380.0
400.0
500.0
600.0
700.0
780.0
波長 (nm)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
C08L 33/12	***(2006.01)***	C08L 33/12	
C08L 67/03	***(2006.01)***	C08L 67/03	
C08L 69/00	***(2006.01)***	C08L 69/00	
C08L 101/00	***(2006.01)***	C08L 101/00	
C09K 3/00	***(2006.01)***	C09K 3/00	１０５

(56)参考文献 特開平０６－０４１１６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６４７８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２２７５９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２２５１９２（ＪＰ，Ａ）
Journal of The Chemical Society A:，１９７０年，9,p.1627-1631
Journal of The Chemical Society A:，１９７０年，9,p.1631-1637

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F 15/04
C08J 5/00
C08K 5/36
C08K 5/56
C08L 25/06
C08L 33/12
C08L 67/03
C08L 69/00
C08L101/00
C09K 3/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)