

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5816266号  
(P5816266)

(45) 発行日 平成27年11月18日(2015.11.18)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8K 5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/50
<b>CO8K 5/524</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/524
<b>CO8K 5/13</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/13
<b>CO8L 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 101/00
<b>CO8K 3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/24

請求項の数 20 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-509512 (P2013-509512)
(86) (22) 出願日	平成23年5月6日(2011.5.6)
(65) 公表番号	特表2013-526623 (P2013-526623A)
(43) 公表日	平成25年6月24日(2013.6.24)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/057277
(87) 国際公開番号	W02011/141365
(87) 国際公開日	平成23年11月17日(2011.11.17)
審査請求日	平成26年5月2日(2014.5.2)
(31) 優先権主張番号	RM2010A000226
(32) 優先日	平成22年5月10日(2010.5.10)
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)

(73) 特許権者	512137348
	バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
	Bayer Intellectual Property GmbH
	ドイツ40789モンハイム・アム・ライン、アルフレート・ノーベル・シュトラッセ10番
(74) 代理人	100117787
	弁理士 勝沼 宏仁
(74) 代理人	100126099
	弁理士 反町 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a. IR吸収剤、ただし、該IR吸収剤はセシウムタングステン酸塩である、
- b. 安定剤配合、および
- c. 少なくとも1種の透明熱可塑性プラスチック、

を含有する組成物であって、

該安定剤配合は、

- (i) 30重量%～67重量%の、ホスフィンに基づく少なくとも1種の安定剤、
- (ii) 30重量%～67重量%の、ホスフィットに基づく少なくとも1種の安定剤、および

(iii) 2重量%～20重量%の、フェノール系酸化防止剤の群からの少なくとも1種の安定剤、

を含有し、

成分i)～iii)の合計は100である、該組成物。

【請求項2】

安定剤配合が、

(iii) 3重量%～20重量%の、フェノール系酸化防止剤の群からの少なくとも1種の安定剤を含有することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

安定剤配合における、ホスフィットとフェノール系酸化防止剤の混合物(ii+iii)に

対するホスフィン (i) の比率が、8 : 1 ~ 1 : 9 であり、フェノール系酸化防止剤 (iii) に対するホスフィット安定剤 (ii) の比率が 1 : 5 ~ 10 : 1 であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

安定剤配合における、ホスフィンが、トリフェニルホスフィン (TPP)、トリアルキルフェニルホスフィン、ビスジフェニルホスフィノ-エタン、トリナフチルホスフィンを含む群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

安定剤配合における、ホスフィットが、tris(2,4-ジ-tert-ブチル-フェニル)ホスフィット、トリフェニルホスフィットおよびtri(ノニルフェニル)ホスフィットから成る群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

10

【請求項 6】

安定剤配合における、フェノール系酸化防止剤が、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(オクタデカノキシカルボニルエチル)フェノールおよびテトラキス-(メチレン-(3,5-ジ-(tert)-ブチル-4-ヒドロキシ桂皮酸))メタンから成る群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の透明熱可塑性プラスチックを含有する総組成物中の安定剤配合の含有量が 0.001 重量% ~ 0.500 重量% であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

20

【請求項 8】

総組成物に基づき、0.0001 重量% ~ 10.0000 重量% の量で赤外線吸収剤を含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 9】

IR 吸収剤が、亜鉛-ドープタングステン酸塩であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 10】

IR 吸収剤が、亜鉛-ドープセシウムタングステン酸塩であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 11】

透明熱可塑性プラスチック材料がポリカーボネートであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

30

【請求項 12】

組成物が、更なる成分として、紫外線吸収剤、着色剤、離型剤および防炎加工剤から成る群からの少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 13】

C. 1 : 85.000 重量% ~ 98.895 重量% の透明熱可塑性プラスチック、  
C. 2 : 0.100 重量% ~ 2.000 重量% の IR 吸収剤、ただし、該 IR 吸収剤はセシウムタングステン酸塩である、

40

C. 3 : 1.000 重量% ~ 4.800 重量% の分散剤、

C. 4 : 0.005 重量% ~ 1.000 重量% の請求項 1 に規定の安定剤配合、  
および

C. 5 : 0.000 ~ 8.000 重量% の、少なくとも 1 種の更なる補助物質および/または添加剤、

ただし、成分 C. 1 ~ C. 5 の合計は 100 重量% である、

を含有するマスターバッチであって、

該安定剤配合は、

(i) 30 重量% ~ 67 重量% の、ホスフィンに基づく少なくとも 1 種の安定剤、

(ii) 30 重量% ~ 67 重量% の、ホスフィットに基づく少なくとも 1 種の安定剤、お

50

よび

(iii) 2重量% ~ 20重量%の、フェノール系酸化防止剤の群からの少なくとも1種の安定剤、  
を含有し、  
成分i) ~ iii)の合計は100である、該マスターバッチ。

【請求項14】

安定剤配合が、  
(iii) 3重量% ~ 20重量%の、フェノール系酸化防止剤の群からの少なくとも1種の安定剤を含有することを特徴とする、請求項13に記載のマスターバッチ。

【請求項15】

安定剤配合における、ホスフィットとフェノール系酸化防止剤の混合物(ii + iii)に対するホスフィン(i)の比率が、8 : 1 ~ 1 : 9であり、フェノール系酸化防止剤(iii)に対するホスフィット安定剤(ii)の比率が1 : 5 ~ 10 : 1であることを特徴とする、請求項13または14に記載のマスターバッチ。

【請求項16】

安定剤配合における、ホスフィンが、トリフェニルホスフィン(TPP)、トリアルキルフェニルホスフィン、ビスジフェニルホスフィノ-エタン、トリナフチルホスフィンを含む群から選択されることを特徴とする、請求項13または14に記載のマスターバッチ

。

【請求項17】

安定剤配合における、ホスフィットが、tris(2,4-ジ-tert-ブチル-フェニル)ホスフィット、トリフェニルホスフィットおよびtri(ノニルフェニル)ホスフィットから成る群から選択されることを特徴とする、請求項13または14に記載のマスターバッチ。

【請求項18】

安定剤配合における、フェノール系酸化防止剤が、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(オクタデカノキシカルボニルエチル)フェノールおよびテトラキス-(メチレン-(3,5-ジ-(tert)-ブチル-4-ヒドロキシ桂皮酸))メタンから成る群から選択されることを特徴とする、請求項13または14に記載のマスターバッチ。

【請求項19】

熱可塑性組成物中のIR吸収剤を安定化させるための請求項1 ~ 12のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項20】

シート、および自動車グレージング、軌道車グレージング、航空機グレージングおよび建築物グレージングを製造するための、請求項1 ~ 12のいずれかに記載の組成物の使用

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明な熱可塑性プラスチックに基づく熱吸収ポリマー組成物中の赤外線吸収剤(IR吸収剤)を安定させる安定剤組成物、および熱吸収ポリマー組成物を製造するための本発明に係る安定剤配合の使用、ならびにそれらから製造される製品に関する。特に、本発明は、無機IR吸収剤を安定化させる安定剤配合に関する。

【背景技術】

【0002】

透明な熱可塑性プラスチック、例えば、ポリカーボネートを含有する組成物から製造されるグレージング(glazing)は、自動車分野および建築分野において使用されるガラス製の常套の板ガラスに対して多くの利点を有している。このような利点には、例えば、増加した破損抵抗および/または増加重量の抑制を含み、自動車のグレージングの場合、このことは、交通事故の際に乗員にたいしてより大きな安全性をもたらす、より低い燃料消

10

20

30

40

50

費をもたらす。最後に、透明な熱可塑性ポリマーを含有する透明材料は、それらは成形が容易であるので、デザインに関して十分により大きな自由度をもたらす。

【0003】

しかしながら、太陽の作用下において、透明熱可塑性ポリマーの高い熱伝達性（すなわち、IR放射に関する伝達性）は、自動車および建物の内部の所望でない加熱をもたらす。内部における上昇する温度は乗員の快適性を減少させるか、または空調に関する増加した要求を含む。このことは、エネルギー消費を増加させ、これによって良好な効果を再び消滅させる。とはいうものの、低いエネルギー消費の要求を満たし、乗員の高い快適性を備えるために、長期間の使用に亘って確実に適当な熱保護をもたらすグレージングが要求される。特に、自動車分野においてこのことは事実である。

10

【0004】

長年既知のように、ほとんどの太陽エネルギーは、400~750nmの間の可視光範囲に加えて、750~2500nmの間の近赤外（NIR）範囲に存在する。透過性太陽光線は、例えば自動車内部で吸収され、5~15 $\mu$ mの長波長熱放射として放出される。この範囲で、通常のグレージング材料、特に可視領域で透明な透明熱可塑性ポリマーは、透明ではないので、熱放射を外側に放散することができない。即ち温室効果が得られ内部が加熱される。この効果を可能な限り小さくするためにNIRにおける板ガラスの透過性を、できる限り低く維持すべきである。しかしながら、常套の透明熱可塑性ポリマー、例えばポリカーボネートは、可視領域およびNIRの両方で透明である。

【0005】

20

したがって、可視範囲のスペクトルにおける透明性に悪影響を及ぼすことなく、NIRにおいて最も低く可能な透明性を示す添加剤が必要である。

【0006】

透明な熱可塑性プラスチックのうち、ポリメチルメタクリレート（PMMA）およびポリカーボネートに基づくポリマーは、グレージング材料として使用するのに特に適当である。なぜならば、それら、特にポリカーボネートの高い靱性は、このような使用に関して極めて良好な特性を有するからである。

【0007】

したがって、これらのプラスチックに熱吸収特性を付与するために、関連する赤外線吸収剤が添加剤として使用される。特に、NIR領域（近赤外、750~2500nm）における広帯域吸収スペクトルを有する一方で、可視領域において低い吸収（低い固有色）を同時に備えるIR吸収剤系が、この目的に関して特に興味深い。対応するポリマー組成物は、高い熱安定性と優れた光安定性を更に有するべきである。

30

【0008】

透明な熱可塑性プラスチックに使用できる有機または無機材料に基づく数多くのIR吸収剤が既知である。このような材料の選択は、例えば、J.Fabian,H.Nakazumi,H.Matsuoka,Chem. Rev. 92, 1197(1992)、US - A 5 7 1 2 3 3 2またはJP - A 0 6 2 4 0 1 4 6に記載されている。

【0009】

しかしながら、IR-吸収添加剤、特に有機材料に基づくIR-吸収添加剤は、それらが熱負荷または放射に関して低い安定性を示すといった欠点を有する場合が多い。したがって、それらを加工する間に最大350の温度が要求されるので、これらの添加剤の多くは、透明な熱可塑性材料内へ導入される熱に対して不十分な熱安定性を示す。

40

【0010】

さらに、比較的長期に亘り使用する間に、グレージングは、太陽放射に起因する、50よりも高い温度に曝されることが多く、このことは、IR吸収添加剤（IR吸収剤）の分解または変質を生じ得る。

【0011】

無機材料に基づくIR吸収添加剤は、有機添加剤と比較して顕著により安定であることが多いが、これらはまた、長期間の吸収特性において、特に熱への高い暴露条件下（すな

50

わち、比較的長期間におよび50より高い温度への暴露条件下)において、顕著な分解を示す。ビルおよび自動車グレージングの場合、日、週または年の総暴露時間が考慮される。無機材料に基づくIR吸収剤が、熱に対する暴露条件にて不安定な特性を示すということは驚くべきことである。なぜならば、当業者は、金属酸化物またはホウ化物に基づく無機系は高い熱安定性を有すると原則として思い込んでいるからである。

#### 【0012】

微粒子ホウ化物に基づく材料、例えば、六ホウ化ランタンなどは、幅広い吸収バンドを有するので、無機IR吸収剤として認識されている。La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Cr、Mo、WおよびCaに基づくこのようなホウ化物は、例えば、DE10392543またはEP1559743に記載されている。

10

#### 【0013】

先行技術から既知のホウ化物系に基づく無機IR吸収剤と比べて、可視スペクトル領域におけるより低い固有吸着を有するタングステン化合物の群からのIR吸収添加剤は、さらにより知られており、特に、長期間の増加した安定性を有する亜鉛-ドーパタングステン化合物が好ましく使用される。

#### 【0014】

本発明に関連して、特に、無機IR吸収剤は、本発明の安定剤配合により安定化される。無機IR吸収剤の中でも、特に、ホウ化物(特に六ホウ化ランタン)、タングステン酸塩(この場合、セシウムタングステン酸塩および亜鉛-ドーパセシウムタングステン酸塩)、酸化ズ(特にリチウムズ酸化物(ITO))、およびズ-ドーパアンチモン酸化物(ATO)が好ましい。

20

#### 【0015】

熱可塑性材料におけるこれらの吸収剤の調製及び使用は、例えば、H.Tanaka,K.Adachi, J.Am.Ceram.Soc. 90, 4059-4061, (2007), WO2005037932、JP2006219662、JP2008024902、JP2008150548、WO2009/059901およびJP2008214596に記載されている。

#### 【0016】

熱可塑性材料中で熱安定剤、例えば、ホスフィット、ヒンダードフェノール、芳香族、脂肪族または脂肪-芳香族ホスフィン、ラクトン、チオエーテルおよびヒンダードアミン(HALS, ヒンダードアミン光安定剤)などを使用し、加工特性を改良することは更に知られている。

30

#### 【0017】

WO-A01/18101は、加工安定性を改良するために、酸化防止剤、例えばホスフィット、ヒンダードフェノール、芳香族、脂肪族または混合フェノール、ラクトン、チオエーテルおよびヒンダードアミンなどを含有できるフタロシアニン染料またはナフトロシアニン染料、および熱可塑性プラスチックを含有する成形組成物を開示する。

#### 【0018】

しかしながら、今までに公開されたIR吸収剤を用いる全ての熱可塑性組成物において、熱安定剤は、特に加工の間において、もっぱら、特定のポリマーマトリックスを安定させる役割を果たす。これらの系を用いることにより、EP1266931に記載されるように、光に照射後のポリカーボネートの黄色変化を制限できる。

40

#### 【0019】

全ての上記IR吸収剤の場合において、いずれの場合も常套の安定剤と併用されているが、材料のライフサイクルにおいて、生じる熱などに曝される場合の長期間の安定性は不十分であることが見いだされている。

#### 【0020】

昇温条件での加熱下、対応するポリマー組成物、例えば、ポリカーボネート組成物の貯蔵後に、IR領域における吸収が顕著に減少する。このことは、透明な熱可塑性ポリマーマトリックス中における有機IR吸収剤だけでなく無機IR吸収剤にも適用される。

50

## 【 0 0 2 1 】

しかしながら、グレージング領域、特に自動車グレージングにおいて組成物を使用するために、関連するIR吸収ポリマー組成物がより高い温度に対して長期間の安定性を有することは必要不可欠である。より高い温度とは、例えば、ポリカーボネート製の物品が強い太陽放射（例えば50 ~ 110）のもとで使用できる温度を意味する。さらに、常套の加工条件の下、結果としてIR-吸収特性が減少することなく、組成物を加工できることが確保されなければならない。

## 【 0 0 2 2 】

DE10 2009 058200から、セシウムタングステン酸塩に基づくIR吸収剤は、トリフェニルホスフィンを添加することにより熱可塑性マトリックス中で安定できることが知られている。それでもなお、この安定剤を用いて、120の温度での長期間に亘る実験において安定剤特性の顕著な分解が見いだされている。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 2 3 】

【特許文献1】米国特許5712332号A明細書

【特許文献2】特開平06-240146号公報

【特許文献3】独国特許第10392543号明細書

【特許文献4】欧州特許出願第1559743号明細書

【特許文献5】国際特許出願公開第2005037932号明細書

20

【特許文献6】特開2006219662号公報

【特許文献7】特開2008024902号公報

【特許文献8】特開2008150548号公報

【特許文献9】国際特許出願公開第2009/059901号明細書

【特許文献10】特開2008214596号公報

【特許文献11】国際特許出願公開第01/18101号A明細書

【特許文献12】欧州特許第1266931号明細書

【特許文献13】独国特許第10 2009 058200号明細書

## 【 0 0 2 4 】

【非特許文献1】J.Fabian,H.Nakazumi,H.Matsuoka,Chem. Rev. 92, 1197(1992)

30

【非特許文献2】H.Tanaka,K.Adachi,J.Am.Ceram.Soc. 90, 4059-4061,(2007)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 2 5 】

本発明の目的は、既知のIR吸収剤、特に無機IR吸収剤の長期間の安定性を顕著に改良する安定剤を提供すること、および長期間安定したIR吸収剤を有する組成物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 2 6 】

驚くべきことに、IR吸収剤、好ましくは無機IR吸収剤、更に好ましくはタングステン酸塩もしくはホウ化物に基づく無機IR吸収剤などは、ホスフィンに基づく少なくとも1種の安定剤、ホスフィットに基づく少なくとも1種の安定剤、およびフェノール系酸化防止剤から成る群からの少なくとも1種の安定剤を含有する安定化剤の配合を用いることにより、熱可塑性組成物中で特に安定化されることが見いだされている。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 7 】

本発明に関連するホスフィンは、一般式 $P_nH_{n+2}$ の化合物、特に $PH_3$ から誘導され、好ましくは全ての水素原子は、脂肪族および/または芳香族炭化水素基により置換され、芳香族炭化水素基は、更なる置換基、例えばアルキル基を含有できる。ここで、ホスフィンは、1つのリン原子または、関連する脂肪族および/または芳香族炭化水素を介し

50

て架橋された複数のリン原子を含有できる。

【0028】

本発明に関連するホスフィットは、一般構造  $P(OR)_3$  (式中、Rは脂肪族および/または芳香族炭化水素基であり、該芳香族炭化水素基は更なる置換基、例えばアルキル基などを含有できる)を有するホスホン酸のエステル(亜リン酸エステルと称される場合もある)を意味するものと理解される。

【0029】

ホスホネートは、ベース構造  $R-PO(OH)_2$  (式中、Rは脂肪族および/または芳香族炭化水素基であり、該芳香族炭化水素基は更なる置換基、例えばアルキル基などを含有できる)から誘導される化合物を意味するものとして理解される。ベース構造のOH基は、OR官能基(式中、Rは脂肪族および/または芳香族炭化水素基であり、該芳香族炭化水素基は更なる置換基、例えばアルキル基などを含有できる)と部分的または完全にエステル化でき、または部分的もしくは完全に脱プロトン化でき、負の全体の電荷は対応する対イオンにより補償される。

【0030】

本発明に関連する亜ホスホン酸エステルは、 $R-P(OH)_2$ 型(式中、Rは脂肪族および/または芳香族炭化水素基であり、該芳香族炭化水素基は更なる置換基、例えばアルキル基を含有できる)の亜ホスホン酸のエステル、特に、ジエステルを意味するものと理解される。ここで亜ホスホン酸エステルは、1つのリン原子、または関連する脂肪族および/または芳香族炭化水素を介して架橋された複数のリン原子を含有できる。

【0031】

本発明に関連して、ホスフェートは、塩、部分もしくは完全なエステル、およびリン酸( $H_3PO_4$ )の縮合物を意味するものとして理解される。

【0032】

ホスフィンの選択に関して制限はなく、ホスフィン化合物は、好ましくは、脂肪族ホスフィン、芳香族ホスフィンおよび脂肪族-芳香族ホスフィンを含む群から選択される。

【0033】

ホスフィン化合物は、第一級、第二級および第三級ホスフィンであることができる。第三級ホスフィンが好ましく使用され、特に芳香族ホスフィンが特に好ましく、第三級芳香族ホスフィンがとりわけ特に好ましい。

【0034】

本発明における好ましい実施態様において、トリフェニルホスフィン(TPP)、トリアルキルフェニルホスフィン、ビスジフェニルホスフィノ-エタンまたはトリナフチルホスフィンが使用され、これらのうち、トリフェニルホスフィンがとりわけ特に好ましく、または、これらのホスフィンの混合物が使用される。

【0035】

種々のホスフィンの混合物も原則として使用できる。

【0036】

1実施態様において、本発明に係るIR吸収剤は、熱可塑性ポリマーマトリックス内へ導入される前に、本発明に係る安定剤配合と混合される。

【0037】

ホスフィン化合物の調製および特性は当業者によって既知であり、例えば、EP-A0718354および「ウルマンズ工業化学百科事典」第4版、第18巻、第378-398頁、および「Kirk-Othmer, 第3版、第17巻、第527-534頁に記載されている。

【0038】

安定剤混合物において使用されるホスフィン化合物の量に関して、物質は、温度および滞留時間に基づく特定の加工条件下に、酸化されることに注意すべきである。酸化された成分は、使用されるIR吸収剤を安定させるのにもはや利用できない。したがって、加工工程の数、および個々の加工条件も重要な要素である。熱を用いる加工後に、組成物は一定量の酸化ホスフィン、特に好ましくはトリフェニルホスフィン酸化物も含有する。

10

20

30

40

50

## 【0039】

本発明に関連する商業的に入手可能な適当なホスフィット安定剤は、例えば、Irgafos（登録商標）168（tris（2,4-ジ-tert-ブチル-フェニル）ホスフィット/CAS番号31570-04-4）、Irgafos（登録商標）TPP（CAS番号101-02-0）およびIrgafos（登録商標）TNPP（CAS番号26523-78-4）であり、Irgafos（登録商標）168が特に好ましい。

## 【0040】

商業的に入手可能な適当なフェノール系酸化防止剤は、例えば、Irganox（登録商標）1076（CAS番号、2082-79-3/2,6-ジ-tert-ブチル-4-（オクタデカノキシカルボニルエチル）フェノール）およびIrganox（登録商標）1010（CAS番号6683-19-8）である。

10

## 【0041】

好ましい実施態様において、安定剤配合は、トリフェニルホスフィンとIrgafos（登録商標）168とIrganox（登録商標）1076とを含有する。

## 【0042】

Irganox（登録商標）1076の代わりに、Irganox（登録商標）1010（ペンタエリスリトール3-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル）プロピオネート；CAS番号6683-19-8）を使用できる。

## 【0043】

総組成物中の安定剤配合の含有量は、組成物の総重量に基づき、0.001重量%～0.500重量%、好ましくは0.005重量%～0.250重量%、更に好ましくは0.010重量%～0.150重量%であり、特に好ましくは0.015重量%～0.125重量%である。

20

## 【0044】

安定剤配合は好ましくは以下のものを含有する：

- a) 10重量%～89重量%、更に好ましくは20重量%～78重量%、および特に好ましくは30重量%～67重量%の、少なくとも1種のホスフィン安定剤、
  - b) 10重量%～89重量%、更に好ましくは20重量%～78重量%、および特に好ましくは30重量%～67重量%の、少なくとも1種のホスフィット安定剤、および
  - c) 1重量%～50重量%。更に好ましくは2重量%～40重量%、および特に好ましくは3重量%～20重量%の少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤、
- ただし、成分a)～c)の合計は100である。

30

## 【0045】

好ましくは、最終生成物における酸化されていないホスフィン安定剤の量は、>0.01重量%、さらに好ましくは>0.02重量%である。

## 【0046】

好ましい実施態様において、フェノール系酸化防止剤に対するホスフィット安定剤の比率は、1：5～10：1、更に好ましくは1：5～5：1、および特に好ましくは4：1である。

40

## 【0047】

更に好ましい実施態様において、ホスフィットとフェノール系酸化防止剤の混合物（b+c）に対するホスフィン（a）の比率は、好ましくは8：1～1：9、更に好ましくは1：5～5：1であり、フェノール系酸化防止剤（c）に対するホスフィット安定剤（b）の比率は1：5～10：1であり、更に好ましくは1：5～5：1、および特に好ましくは4：1である。

## 【0048】

熱可塑性マトリックスを安定化させるために、IR吸収剤を安定化させるのに使用される本発明に係る配合に加えて、上記安定剤の効果に悪影響を及ぼさない限り、更なるリン系安定剤を使用できる。

## 【0049】

50

特定の実施態様において、記載したホスフィン、ホスフィットおよびフェノール系酸化防止剤に加えて、組成物は、ラクトン系フリーラジカル捕捉剤、例えばHP136(CAS:181314-48-7)を含有できる。

【0050】

上記安定剤はIR吸収剤、好ましくは無機IR吸収における安定化効果を明確に有する一方で、驚くべきことに、リン酸エステル、リン酸、リン酸誘導體またはこれらを含有するかこれらから形成される対応する安定剤は、本発明に係るIR吸収剤により早い損傷をもたらし、それによってIR吸収における減少が生じることが見いだされている。

【0051】

タングステン酸塩に基づく無機IR吸収剤がIR吸収剤として使用される場合、これは、好ましいタングステン化合物の以下の種類の群からの無機IR吸収剤である：

b1)  $WyOz$  ( $W$  = タングステン、 $O$  = 酸素、 $z/y = 2.20 \sim 2.99$ ) ; および/または

b2)  $MxWyOz$  ( $M = H, He$ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、レアメタルの群からの金属、 $Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi$ ;  $x/y = 0.001 - 1.000$ ;  $z/y = 2.2 - 3.0$ )、また、要素 $H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe$ および $Sn$ が $M$ として好ましい。また、これらの要素のうち、 $Cs$ が最も特に好ましい。特に好ましくは、 $Ba_{0.33}WO_3, Tl_{0.33}WO_3, K_{0.33}WO_3, Rb_{0.33}WO_3, Cs_{0.33}WO_3, Na_{0.33}WO_3, Na_{0.75}WO_3$ 、およびそれらの混合物である。本発明の特定の実施態様において、最も好ましくは、 $Cs_{0.33}WO_3$ を単独で無機IR吸収剤として使用することである。 $0.20 \sim 0.25$ の $Cs/W$ 比が同様に好ましい。

型b1)およびb2)の上記タングステン化合物は以下においてタングステン酸塩と称される。

【0052】

IR吸収無機タングステン酸塩は、好ましくは有機マトリックス中に分散する。タングステン酸塩は、総ポリマー組成物中のタングステン酸塩の固形分として算出される、 $0.0075$ 重量%  $\sim$   $0.0750$ 重量%、好ましくは $0.0100$ 重量%  $\sim$   $0.0500$ 重量%、および特に好ましくは $0.0125$ 重量%  $\sim$   $0.0375$ 重量%の量で好ましく使用される。これに関連して、タングステン酸塩の固形分は純粋な物質としてのタングステン酸塩を意味し、純粋な物質を含有する懸濁液または他の配合物を意味するものではない。

【0053】

本発明の特に好ましい実施態様において、全く驚くべきことに、昇温条件(120)でのタングステン酸塩の長期間安定性に関して、特に亜鉛-ドープしたセシウムタングステン酸塩と、ホスフィン、ホスフィット、およびフェノール系酸化防止剤の配合との間で、相乗作用がとりわけ顕著であることが見いだされている。

【0054】

具体的なドープタングステン酸塩は、以下の種類の物質である：

$Zn_w M_x WyOz$  ( $M$ は、 $H, He$ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、レアメタルの群からの金属、 $Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi$ ;  $x/y = 0.001 - 1.000$ ;  $z/y = 2.2 - 3.0$ ;  $w = 0.001 \sim 0.015$ から成る群から選択される少なくとも1種の成分であり)、また、要素 $H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe$ および $Sn$ が $M$ として好ましい。また、これらの要素のうち、 $Cs$ が最も特に好ましい。亜鉛ドープした、 $B$

10

20

30

40

50

$a_0 . 3_3 \text{WO}_3$ 、 $\text{Tl}_0 . 3_3 \text{WO}_3$ 、 $\text{K}_0 . 3_3 \text{WO}_3$ 、 $\text{Rb}_0 . 3_3 \text{WO}_3$ 、 $\text{Cs}_0 . 3_3 \text{WO}_3$ 、 $\text{Na}_0 . 3_3 \text{WO}_3$ 、 $\text{Na}_0 . 7_5 \text{WO}_3$ 、およびそれらの混合物が更に特に好ましい。

【0055】

本発明の特定の実施態様において、 $\text{Zn}_w \text{Cs}_0 . 3_3 \text{WO}_3$  ( $w = 0 . 001 \sim 0 . 015$ ) を単独で無機IR吸収剤として使用することが最も特に好ましい。0.20 ~ 0.25のCs/W比を有する化合物も同様に既知である。

【0056】

ホウ化物系のIR吸収剤を使用する場合、ホウ化物に基づくナノスケール無機IR吸収剤粒子が好ましく、特に金属ホウ化物であり、金属は、以下の要素から成る群から選択される：La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Cr、Mo、WおよびCa。六ホウ化物の形態が特に好ましい。六ホウ化ランタン(LaB<sub>6</sub>)、ホウ化プラセオジウム(PrB<sub>6</sub>)、ホウ化ネオジウム(NdB<sub>6</sub>)、ホウ化セリウム(CeB<sub>6</sub>)、ホウ化テルビウム(TbB<sub>6</sub>)、ホウ化ジスプロシウム(DyB<sub>6</sub>)、ホウ化ホルミウム(HoB<sub>6</sub>)、ホウ化イットリウム(YB<sub>6</sub>)、ホウ化サマリウム(SmB<sub>6</sub>)、ホウ化ユーロピウム(EuB<sub>6</sub>)、ホウ化エルビウム(ErB<sub>6</sub>)、ホウ化ツリウム(TmB<sub>6</sub>)、ホウ化イッテリビウム(YbB<sub>6</sub>)、ホウ化ルテチウム(LuB<sub>6</sub>)、ホウ化ストロンチウム(SrB<sub>6</sub>)、ホウ化カルシウム(CaB<sub>6</sub>)、ホウ化チタン(TiB<sub>2</sub>)、ホウ化ジルコニウム(ZrB<sub>2</sub>)、ホウ化ハフニウム(HfB<sub>2</sub>)、ホウ化バナジウム(VB<sub>2</sub>)、ホウ化タンタル(TaB<sub>2</sub>)、ホウ化クロミウム(CrBおよびCrB<sub>2</sub>)、ホウ化モリブデン(MoB<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>、およびMoB)、ホウ化タングステン(W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>)これらのホウ化物の組合せが特に好ましい。六ホウ化ランタン(LaB<sub>6</sub>)、または六ホウ化ランタンを含有する混合物に基づくホウ化物がまさに特に好ましい。

【0057】

これに関連して、驚くべきことに、ある種の群の安定剤のみが、相乗的に活性であり、同様の構造の他の安定剤は全く効果を示さないか、有害であり、およびIR吸収剤における減少を更に加速させることが見いだされている。本発明に関連して、それらのホスフィン形態のリン系安定剤と他の安定剤配合は、有益であり、IR吸収剤を安定させることが更に見いだされており、ホスフィットの形態のリン含有安定剤を単独で使用する一方で、ホスホネートまたは亜ホスホン酸エステルは、ほとんど効果がないか効果がないことが判明している。

【0058】

リン酸エステル、リン酸、リン酸誘導体またはこれらを含有するかこれらから形成される対応する安定剤が使用される場合、IR吸収剤に対するより早い損傷が生じる。リン酸エステル、リン酸、リン酸誘導体から誘導されるこれらの化合物は、また、本発明に係るIR吸収剤と組合せた場合にIR吸収剤の安定性に悪影響を及ぼし得る。

【0059】

特に、亜鉛 - ドープタングステン酸塩と、トリフェニルホスフィン、ホスフィットおよびフェノール系酸化防止剤との組合せは、特に有利な特性をもたらすことが見いだされている。

【0060】

本発明の目的は、以下のものを含有する組成物によってもたらされる：  
 A) 少なくとも1種のIR吸収剤、好ましくは無機IR吸収剤、更に好ましくは、ホウ化物を含む群からの吸収剤(ここでとりわけ特に好ましくは六ホウ化ランタン)、タングステン酸塩、特にセシウムタングステン酸塩および亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩、更に好ましくは $\text{Zn}_w \text{Cs}_0 . 3_3 \text{WO}_3$  ( $w = 0 . 001 \sim 0 . 015$ )、酸化スズ、特にインジウムスズ酸化物(ITO)およびスズドープアンチモン酸化物(ATO)。  
 B) 少なくとも1種のホスフィン化合物、ホスフィット化合物およびフェノール系酸化防止剤を含有する安定剤配合、ここで、ホスフィン、好ましくはトリフェニルホスフィン

10

20

30

40

50

(TPP)、トリアルキルフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィンまたはビス-ジフェニルホスフィノエタンであり、トリフェニルホスフィン(TPP)が特に好ましい; ホスフィットは、好ましくはIrgafos(登録商標)168(tert-ブチル-フェニル)ホスフィット/CAS番号31570-04-4)、Irgafos(登録商標)TPP(CAS番号101-02-0)およびIrgafos(登録商標)TNPP(CAS番号26523-78-4)であり、Irgafos(登録商標)168が特に好ましい; およびフェノール系酸化防止剤は、好ましくはIrganox(登録商標)1076(2,6-ジ-tert-ブチル-4-(オクタデカノキシカルボニルエチル)フェノール)またはIrganox(登録商標)1010(CAS番号6683-19-8)であり、および

10

C) 所望による透明な熱可塑性プラスチック、好ましくはポリカーボネート、コポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンコポリマー、芳香族ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、PET-シクロヘキサジメタノールコポリマー(PETG)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、環状ポリオレフィン、ポリマーまたはコポリメチルメタクリレート、例えばポリメチルメタクリレート、さらに好ましくは、ポリカーボネート、コポリカーボネート、芳香族ポリエステルまたはポリメチルメタクリレート、または記載された成分の混合物、ならびに、特に好ましくは、ポリカーボネートおよびコポリカーボネート。

#### 【0061】

好ましい実施態様において、亜鉛-ドープタングステン酸塩が使用される場合、成分A)における $Cs_{0.33}WO_3$ に対する酸化亜鉛の比率は、22.6~76.4重量%である。

20

#### 【0062】

成分Cが存在する場合、総組成物における安定剤配合の含有量は、組成物の総重量に基づき、好ましくは0.001重量%~0.500重量%、更に好ましくは0.005重量%~0.250重量%、更に好ましくは、0.01重量%~0.15重量%、および特に好ましくは0.015重量%~0.125重量%である。

#### 【0063】

さらに、本発明は、本発明に係る組成物の製造方法およびそれらから調製されるポリマー組成物、ならびにそれらから製造される製品を提供する。

30

#### 【0064】

無機IR吸収剤の粒径は、好ましくは200nm未満、更に好ましくは100nm未満、およびより好ましくは50nm未満であり、粒径は、いずれの場合も好ましくは5nmよりも大きく、更に好ましくは10nmよりも大きい。特に好ましい実施態様において、平均粒径は15nm~25nmの間である。粒子は、スペクトルの可視領域において透明であり、透明の意味は、光の可視領域におけるこれらのIR吸収剤の吸収が、IR領域における吸収と比べて低いこと、およびIR吸収剤が著しく増加した曇度をもたらさず、または組成物または具体的な最終生成物の(光の可視領域における)透過率を著しく減少させないことを意味する。

#### 【0065】

タングステン酸塩が使用される場合、これらは、アモルファス、立方晶、正方晶、または六方晶系のタングステンブロンズ構造を有する。ドープタングステン酸塩の製造は、WO<sub>2005037932</sub>に開示されている。

40

#### 【0066】

このような材料を調製するために、例えば、三酸化タングステン、二酸化タングステン酸化タングステンの水和物、タングステン六塩化物、アンモニウムタングステン酸塩またはタングステン酸および亜鉛塩、好ましくは酸化亜鉛、および成分Mを含有する少なくとも1種の更なる塩(例えば、炭酸セシウム)を、各成分のモル比が式 $Zn_w M_y WO_3$ ( $w = 0.001 \sim 0.15$ )の式により表されるように、特定の理論混合比で混合する。その後、この混合物を、還元性雰囲気(例えば、アルゴン/水素雰囲気)にて100~

50

850 の温度で処理し、最後に、得られる粉末を、不活性ガス雰囲気下で550 ~ 1200 の温度で熱処理する。

【0067】

ホウ化物に基づく無機IR吸収剤は、微細粒子の形態で同様に使用される。調製は、例えば、これらの化合物を混合し数時間（例えば3時間）、真空下高温（例えば1500）にて該混合物を熱処理することにより、例えば、炭化ホウ素（ $B_4C$ ）およびレアアース、例えば、 $X_2O_3$ （式中、Xは例えば、La、Ce、Pr、Nd、Gd）の酸化物から行われる。ホウ化物は、粉末形態で得られる。最終的に分離される粒子の形態は限定されないが、例えば、粒子は、球形、板状、不規則な形状または針状形態である。ホウ化物粒子がより結晶性になれば、IR放射に関する吸収力はより大きくなる。しかしながら、低い結晶性（例えば、X線回折実験における幅広い回折ピークにより特徴付けられる）を有する粒子であっても、本発明の目的内の十分なIR吸収能を有する。すなわち、粒子が使用する金属とホウ素の結合を内部に有する限り本発明に該当する。粉末中の粒子の色は、例えば、灰色がかった黒、茶色がかった黒、緑色を帯びた黒などである。

10

【0068】

粒子の表面を処理できる。例えば、表面はシランで処理してもよく、またはチタニウム系またはジルコニウム系の層または同様の層が施されてもよい。水分への耐性は、この処理を用いることにより増加できる。この種類のコーティングは、IR吸収における長期間の安定性を増加させ、例えば、US20050161642に記載されている。

【0069】

ホウ化物系粒子に加えて、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ またはMgOに基づく更なる粒子が存在できる（ただし、必ずしも存在しなくてよい）。これらの粒子は、200nm未満のサイズで好ましく存在する。

20

【0070】

本発明において、細かく破碎されたIR吸収剤粒子は、分散体の形態でポリマーマトリックス内へ導入される。この分散体は、熱可塑性マトリックス、例えばポリカーボネート内で再凝集および取り込みの促進を防ぐ。ポリマー様の分散剤が好ましく使用される。適当なポリマー系分散剤は、特に、高い光透過率を有する分散剤、例えば、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエーテルまたはポリエステル、およびそれらから誘導されるポリマーなどである。ポリアクリレート、ポリエーテルおよびポリエステル系ポリマーが分散剤として好ましい。高い熱安定性を有する分散剤が好ましく使用される。

30

【0071】

本発明に係る無機IR吸収剤ナノ粒子を調製するために、IR吸収剤は、以下に記載されるような分散剤、および更なる有機溶媒、例えば、トルエン、ベンゼンまたは同様の芳香族炭化水素と混合され、混合物は、所望の粒径分布を調整するために、適当なミル、例えば、ボールミルを用い、酸化ジルコニウム（例えば、0.3mmの直径を有する）で破碎される。ナノ粒子は、分散体の形態で得られる。破碎の後、更なる分散剤を所望により添加できる。溶媒は減圧条件下、昇温することで除去される。

【0072】

粒子サイズは、透過電子顕微鏡（TEM）を用いて測定できる。IR吸収剤ナノ粒子におけるこのような測定は、例えば、Adachi等、JAm.Ceram.Soc.2008,91,2897-2902に記載されている。

40

【0073】

透明な熱可塑性プラスチックにおいて使用するために、このような方法で得られる粒子は、有機マトリックス中、例えば、アクリレート中に分散され、適当な補助物質、例えば二酸化ジルコニウムを使用し、および所望による有機溶媒、例えば、トルエン、ベンゼンまたは同様の炭化水素を用いて、ミル中で上述のようにして所望により破碎される。

【0074】

適当なポリマー系分散剤は、上述の全ての分散剤、特に、高い光透過率を有する分散剤、例えば、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステルまたはポリエス

50

テルウレタン、ならびに、それらから誘導されるポリマーである。

【0075】

ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリエステル系ポリマーが分散剤として好ましく、ポリアクリレート、例えば、ポリメチルメタクリレートおよびポリメチルアクリレート（ポリメチル（メタ）アクリレート）とも称される）およびポリエステルが、高温安定性を有する分散剤として特に好ましい。また、これらのポリマーの混合物を使用してもよく、またはアクリレート系のコポリマーを使用してもよい。タングステン酸塩分散体の調製に関する方法およびこのような分散助剤および方法は、例えば、JP2008214596およびAdachi等, JAm.Ceram.Soc.2007, 90, 4059-4061に記載されている。

【0076】

本発明に対して適当な分散剤は商業的に入手できる。ポリアクリレート系分散剤が特に適当である。このような適当な分散剤は、例えば、EFKA（登録商標）の商品名、例えば、EFKA（登録商標）4500およびEFKA（登録商標）4530の商品名で、チバスシャリティーケミカルズ社から入手できる。ポリエステル含有分散剤も同様に適当である。ポリエステル含有分散剤は、Solsperser（登録商標）の商品名、例えば、Solsperser（登録商標）22000、24000SC、26000、27000の商品名でAvecia社から入手できる。ポリエーテル含有分散剤も既知であり、これらは、クスマトケミカル製のDisparlon（登録商標）DA234およびDA325の商品名で既知である。ポリウレタン系のもも適当である。ポリウレタン系のもは、EFKA（登録商標）4046、EFKA（登録商標）4047の商品名でチバス

【0077】

分散剤中のIR吸収剤の量は、本発明に係る使用される無機IR吸収剤の分散体に基づき、0.2重量%～80.0重量%、好ましくは1.0重量%～40.0重量%、より好ましくは5重量%～35重量%、および最も好ましくは10重量%～30重量%である。すぐに使用できるIR吸収剤配合物の総組成物は、IR吸収剤の純粋な物質および分散剤に加えて、更なる補助物質、例えば、二酸化ジルコニウム、および残留溶媒、例えば、トルエン、ベンゼンまたは同様の芳香族炭化水素を含有できる。

【0078】

タングステン酸塩の場合、本発明に係るポリマー組成物中の、タングステン酸塩の含有量に関して限定はない。しかしながら、タングステン酸塩は、総ポリマー組成物中の亜鉛-ドーブタングステン酸塩の固形分として、またはタングステン酸塩の固形分として算出される、0.0001重量%～10.0000重量%、好ましくは0.0010重量%～1.0000重量%、および特に好ましくは0.0020重量%～0.100重量%の量で通常使用される。

【0079】

本発明の特定の実施態様において、総ポリマー組成物中のタングステン酸塩の固形分として同様に算出される、使用される本発明に係るタングステン酸塩の量は、0.0090重量%～0.0200重量%、好ましくは0.0120重量%～0.0180重量%である。これに関連するタングステン酸塩の固形分は、他に言及のない限り、純物質としてのタングステン酸塩を意味し、純物質を含有する分散体、懸濁液または他の配合物を意味するものではなく、タングステン酸塩含有量に関する以下のデータもまた、この固形分と常

【0080】

ハウ化物の場合、ハウ化物は、総ポリマー組成物中のハウ化物の固形分として算出される、0.0015重量%～0.0150重量%、好ましくは0.0020重量%～0.0110重量%、および特に好ましくは0.0027重量%～0.0080重量%の量で使用される。更なる着色剤を含有できる特定の実施態様において、ハウ化物は、総ポリマー組成物中のハウ化物の固形分として算出される、好ましくは0.0035重量%～0.0

10

20

30

40

50

0.85重量%および特に好ましくは0.004~0.008重量%の量で使用される。これに関連して、ホウ化物の固形分は、純物質としてのホウ化物を意味し、純物質を含有する懸濁液または他の配合物を意味するものではない。

【0081】

これらの濃度は、2mm~8mm、好ましくは3.5mm~7.0mmおよび特に好ましくは4mm~6mmの厚さを有する最終部品に対して好ましく使用される。

【0082】

更なる特定の実施態様において、特に、軌道車、および航空機において使用される場合、グレージングの厚さは、8mmよりも大きく、好ましくは9mm~15mmであることができ、それによって、対応するIR吸収剤および安定剤の濃度は調整される。

10

【0083】

IR吸収剤、特に好ましくは、無機IR吸収剤は、他のものと混合物の形態でも使用できる。したがって、混合物の場合、2以上5以下および特に好ましくは2または3の異なるIR吸収剤を含有する組成物が好ましい。

【0084】

混合物の場合、IR吸収剤は、タングステン酸塩、ホウ化物および酸化スズ、特に好ましくは、セシウムタングステン酸塩、亜鉛-ドーパタングステン酸塩、LaB<sub>6</sub>またはアンチモン-ドーパ酸化スズまたはインジウムスズ酸化物から成る群から好ましくは選択される。

【0085】

IR吸収剤(類)は、吸収極大領域が、個々のIR吸収剤の最大値によってカバーされるように組合せられる。

20

【0086】

適切な更なる有機赤外線吸収剤は、例えばM. Matsuo, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, ニューヨーク, 1990の中に示されている物質の種類に従って記述される。フタロシアニン、ナフタロシアニン、金属錯体、アゾ染料、アントラキノン、二次酸誘導体、インモニウム染料、ペリレン、クアテレリンおよびポリメチンの分類からの赤外吸収剤が特に適当である。これらのうち、フタロシアニンおよびナフタロシアニンがとりわけ特に適当である。

【0087】

熱可塑性プラスチックにおける改良された溶解性のために、立体的に厳しい側鎖、例えば、フェニル、フェノキシ、アルキルフェニル、アルキルフェノキシ、tert-ブチル、(-S-フェニル)、-NH-アリアル、-NH-アルキルおよび同様の基を有するフタロシアニンおよびナフタロシアニンが好ましい。

30

【0088】

2~30atom%、好ましくは4~12atom%のスズ(ITO)または10~70atom%のフッ素でドーパされたインジウム酸化物などの化合物を更に添加できる。

【0089】

2~60atom%のアンチモン(ATO)または10~70atom%のフッ素でドーパされた、更なるIR吸収剤としてのスズ酸化物との組合せも特に好ましい。

40

【0090】

1~30atom%、好ましくは2~10atom%のアルミニウムでドーパされた酸化亜鉛、または2~30atom%のインジウムまたは2~30atom%のガリウムでドーパされた酸化亜鉛が、更に特に適当である。

【0091】

目的とする選択により当業者は近赤外領域における吸収を最適化できるので、上記赤外線吸収剤の混合物が特に適当である。

【0092】

本発明の更に特定の実施態様において、本発明に係るホスフィン化合物は、ホスフィット、もしくはフェノール系酸化防止剤または後の2つの化合物の混合物と共に使用される

50

## 【0093】

更なる実施態様において、IR吸収剤は、熱可塑性ポリマーマトリックス内に導入される前に、本発明に係る安定剤配合、または本発明に係る安定剤配合を含有する混合物と、混合される。

## 【0094】

ホスフィン化合物の調製および特性は当業者によって既知であり、例えば、EP-A 0718354および「ウルマンズ工業化学百科事典」第4版、第18巻、第378-398頁、および「Kirk-Othmer」第3版、第17巻、第527-534頁に記載されている。

## 【0095】

好ましい実施態様において、本発明に係るポリマー組成物は、紫外線吸収剤を更に含有する。本発明に係るポリマー組成物における使用に適切な紫外線吸収剤は、400nm未満で可能な限り低い透過率を有し、および400nm超にて可能な限り高い透過率を有する。このような化合物および調製法は文献において既知であり、例えば、EP-A 0839623、WO-A 96/15102およびEP-A 0500496に記載されている。本発明に係る組成物における使用に特に適切な紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール、トリアジン、ベンゾフェノンおよび/またはアリール化シアノアクリレートである。

## 【0096】

特に適切な紫外線吸収剤は、ヒドロキシ-ベンゾトリアゾール、例えば、2-(3',5'-ビス-(1,1-ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシ-フェニル)-ベンゾトリアゾール (Tinuvin (登録商標) 234、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(tert-オクチル)-フェニル)-ベンゾトリアゾール (Tinuvin (登録商標) 329、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(2-ブチル)-5'-(tert-オクチル)-フェニル)-ベンゾトリアゾール (Tinuvin (登録商標) 350、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル)、ビス-(3-(2H-ベンゾトリアゾール)-2-ヒドロキシ-5-tert-オクチル)メタン (Tinuvin (登録商標) 360、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル)、(2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシルオキシ)-フェノール (Tinuvin (登録商標) 1577、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル)、ならびにベンゾフェノン2,4-ジヒドロキシ-ベンゾフェノン (Chimasorb (登録商標) 22、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル) および2-ヒドロキシ-4-(オクチル)-ベンゾフェノン (Chimasorb (登録商標) 81、チバ、バーゼル)、2-プロペン酸、2-シアノ-3,3-ジフェニル-2,2-ビス[[ (2-シアノ-1-オキソ-3,3-ジフェニル-2-プロペニル)オキシ]-メチル]-1,3-プロパン-ジイルエステル (9CI) (Uvinul (登録商標) 3030、BASF AG、ルートウィヒスハーフェン)、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキシル)オキシ]フェニル-4,6-ジ(4-フェニル)フェニル-1,3,5-トリアジン (CGX UVA 006、チバスペシャリティ-ケミカルズ、バーゼル) またはテトラ-エチル-2,2'-(1,4-フェニレン-ジメチリデン)-ビスマロネート (Hostavin (登録商標) B-Cap、クラリアントAG) である。

## 【0097】

これらの紫外線吸収剤の混合物も使用できる。

## 【0098】

組成物から製造される成形体の適切な透明性とUV放射の所望の吸収が成される限り、組成物中に含有される紫外線吸収剤の量は特に限定されない。本発明の特定の実施態様において、組成物は、総組成物に基づき、0.05重量%~20.00重量%、特に0.07重量%~10.00重量%、およびまさに特に好ましくは0.10重量%~1.00重量%の量で紫外線吸収剤を含有する。

## 【0099】

10

20

30

40

50

本発明の範囲内の透明な熱可塑性プラスチックは、例えば、エチレン性不飽和モノマーおよび/または二官能反応性化合物のポリマーである。透明な熱可塑性ポリマーの例は、例えば、ジフェノールに基づくポリカーボネートまたはコポリカーボネート、ポリ-またはコポリアクリレートおよびポリ-またはコポリ-メタクリレート、例えば、ポリ-またはコポリ-メチルメタクリレート(例えばPMMA)、ならびに、スチレンとのコポリマー、例えば、透明なポリスチレンアクリロニトリル(PSAN)、あるいは、エチレンおよび/またはプロピレンに基づくポリマー、および芳香族ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、またはポリエチレンテレフタレート/シクロヘキサジメタノールコポリマー(PETG)、透明熱可塑性ポリウレタンおよびポリスチレンである。環状オレフィンに基づくポリマー(例えば、TOPAS(登録商標)、Ticonaの製品)も混合できる。

10

## 【0100】

複数の透明な熱可塑性ポリマーの混合物もまた適当である。

## 【0101】

特に好ましいポリカーボネートは、ビスフェノールAに基づくホモポリカーボネート、1,3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサニに基づくホモポリカーボネート、およびビスフェノールAと1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサニに基づくコポリカーボネートである。

## 【0102】

本発明の範囲内のポリカーボネートは、ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートのいずれでもあり、ポリカーボネートは、既知の方法で直鎖または分岐させてもよい。

20

## 【0103】

ポリカーボネートの調製は、ジフェノール、炭酸誘導体、所望による連鎖停止剤および分岐剤から既知の方法で行われる。

## 【0104】

ポリカーボネートの調製に関する詳細な情報は、過去40年ほどにわたって、数百もの特許明細書に記載されている。例えば、ここでは以下のものが参照される: Schnell著、「Chemistry and Physics of Polycarbonates」、Polymer Reviews、第9巻、Interscience Publishers、ニューヨーク、ロンドン、シドニー、1964年; D. Freitag, U. Grigo, P. R. Muller, N. Nouvertne著、バイエル・アクチエンゲゼルシャフト、エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング中の「ポリカーボネーツ」、第11巻、第2版、1988年、648~718頁、そして最後に、Dres. U. Grigo, K. Kirchnerおよびピー・アール・ミュラー著、ベッカー/ブラウンの「ポリカーボネーツ」、クンシュトシュトッフ・ハンドブッフ、第3/1巻、ポリカーボネーツ、ポリアセテーツ、ポリエステルズ、セルロースエステルズ、カール・ハンサー・フェルラーク、ミュンヘン、ウィーン、1992年、117~299頁。

30

## 【0105】

ポリカーボネートの製造において、好適なジフェノールは、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス(ヒドロキシフェニル)-エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)-スルホン、ビス(ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、'-ビス(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン、イサチンから誘導されるフタルイミジンまたはフェノールフタレイン誘導体、およびこれらの核-アルキル化および核-ハロゲン化合物である。

40

## 【0106】

好ましいジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシフェニル、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)

50

ル)-プロパン、2,2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、2,4-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、および1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0107】

特に好ましいジフェノールは、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、および1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。

10

【0108】

これらのジフェノールおよび更に好適なジフェノールは、例えば、米国特許第3028635号明細書、同第2999835号明細書、同第3148172号明細書、同第2991273号明細書、同第3271367号明細書、同第4982014号明細書および同第2999846号明細書、ドイツ特許出願公開第1570703号公報、同第2063050号公報、同第2036052号公報、同第2211956号公報および同第3832396号公報、フランス特許第1561518号明細書、論文「エイチ・シュネル著、ケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネーツ」、ポリマー・レビューズ、第9巻、インターサイエンス・パブリッシャーズ、ニューヨーク、1964年」、並びに特開昭61(1986)-62039号公報、特開昭61(1986)-62040号公報および特開昭61(1986)-105550号公報である。

20

【0109】

ホモポリカーボネートの場合、1種類のジフェノールのみを使用するが、コポリカーボネートの場合は、数種類のジフェノールを使用する。

【0110】

好適な炭酸誘導体は、例えば、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートである。

【0111】

ポリカーボネートの調製において使用できる好適な連鎖停止剤は、モノフェノールおよびモノカルボン酸である。適当なモノフェノールは、フェノールそのもの、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、クミルフェノール、p-n-オクチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-n-ニルフェノールおよびp-イソニルフェノールなどのアルキルフェノール、p-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、p-ブromoフェノール、および2,4,6-トリブromoフェノール、2,4,6-トリヨードフェノール、p-ヨードフェノールなどのハロゲン化フェノール、並びにこれらの混合物である。

30

【0112】

好ましい連鎖停止剤は、フェノール、クミルフェノールおよび/またはp-tert-ブチルフェノールである。

40

【0113】

適当なモノカルボン酸は、更に、安息香酸、アルキル安息香酸およびハロ安息香酸である。

【0114】

好ましい連鎖停止剤は、更に、直鎖または分岐状のC1~C30アルキル基によりモノ置換または多置換されたフェノール、好ましくはtert-ブチルにより未置換または置換されたフェノールである。

【0115】

使用される連鎖停止剤の量は、使用される具体的なジフェノールのモル数に基づき、好ましくは0.1~5モル%である。連鎖停止剤の添加は、ホスゲン化の前、間または後に

50

行える。

【0116】

適当な分岐剤は、三官能以上の官能価を有するポリカーボネート化学において既知の化合物であり、特に、3以上のフェノール系OH基を有するものである。

【0117】

適当な分岐剤は、例えば、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプト-2-エン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2-ビス-[4,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェノール、2,6-ビス-(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、ヘキサ-(4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェニル)-オルトテレフタル酸エステル、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、テトラ-(4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェノキシ)-メタン、並びに1,4-ビス-((4',4''-ジヒドロキシトリフェニル)-メチル)-ベンゼンおよび2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌール酸クロライド、および3,3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールである。

【0118】

任意に使用される分岐剤の量は、用いられる特定のジフェノールのモル数に対して好ましくは0.05モル%~2.00モル%である。

【0119】

分岐剤は、ジフェノールおよび連鎖停止剤と共に水性アルカリ相中に仕込まれても、あるいは有機溶媒中に溶解してホスゲン化前に添加されてもよい。エステル交換法の場合、分岐剤は、ジフェノールと共に使用される。

【0120】

本発明の芳香族ポリカーボネートは、5000~200000、好ましくは10000~80000および特に好ましくは15000~40000の重量平均分子量Mw(ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定され、およびポリカーボネートキャリブレーションを用いて校正する)を有する(これは、ポリスチレン標準試薬を用いる校正によって測定された、約12000~330000、好ましくは20000~135000、および特に好ましくは28000~69000に相当する)。

【0121】

本発明に係るポリカーボネートは、既知の方法、例えば、界面法または溶融エステル交換法により調製できるが、界面法からのポリカーボネートが好ましい。

【0122】

本発明に係る安定剤に加えて、本発明に係るポリマー組成物は、更なる常套のポリマー添加剤、例えば、EP-A0839623、WO-A96/15102、EP-A0500496または「プラスチック添加剤ハンドブック」Hans Zweifel, 第5版2000年、ハンサーバーグ、ミュンヘンに記載された、離型剤、防炎加工剤、着色剤、光学的光沢剤を、熱可塑性プラスチックに対して常套の量で所望により添加できる。本発明の具体的な実施態様において、所望により存在する、組成物が所望により含有する上記の更なる常套のポリマー添加剤は、着色剤が特に好ましい。

【0123】

好ましくは、更なるポリマー添加剤は、いずれの場合も特定の総ポリマー組成物量に基づき、0重量%~5重量%、さらに好ましくは0.1重量%~1.0重量%の量で使用される。複数の添加剤の混合物も適当である。

【0124】

本発明の特定の実施態様において、ポリマー組成物は、ホスフェート、リン酸、リン酸誘導体または、これらの化合物を含有するかこれらの化合物から形成される対応する安定剤を含まない。

10

20

30

40

50

## 【0125】

本発明に関連する着色剤または顔料は、硫黄含有顔料、例えば、カドミウムレッドおよびカドミウムイエロー、鉄シアニド系顔料、例えばベルリンブルー、酸化顔料、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、レッド酸化鉄、ブラック酸化鉄、酸化クロム、チタンイエロー、亜鉛鉄ブラウン、チタンコバルトグリーン、コバルトブルー、銅クロム系ブラックおよび銅鉄系ブラック、またはクロム系顔料、例えばクロムイエロー、フタロシアニン系染料、例えば、銅フタロシアニンブルーおよび銅フタロシアニングリーン、縮合多環状着色剤および顔料、例えば、アゾ系（例えば、ニッケルアゾイエロー）、硫黄インディゴ染料、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、およびキノフタロン誘導体誘導体、アントラキノン系、ヘテロ環系などである。

10

## 【0126】

市販品の具体例は、例えば、MACROLEX（登録商標）ブルーRR、MACROLEX（登録商標）バイオレット3R、MACROLEX（登録商標）バイオレットB（リンクセスAG、ドイツ）、Sumiplast（登録商標）バイオレットRR、Sumiplast（登録商標）バイオレットB、Sumiplast（登録商標）ブルーOR（住友化学）、Diarexin（登録商標）バイオレットD、Diarexin（登録商標）ブルーG、Diarexin（登録商標）ブルーN、（三菱化学）、HelioGen（登録商標）ブルーまたはHelioGen（登録商標）グリーン（BASF AG、ドイツ）である。

20

## 【0127】

これらのうち、シアニン誘導体、キノリン誘導体、アントラキノン誘導体およびフタロシアニン誘導体が好ましい。

## 【0128】

本発明に係る組成物に対して特に特に適当な離型剤は、例えば、ペンタエリトリールテトラステアレート（PETS）またはグリセロールモノステアレート（GMS）およびそれらの炭酸塩、ならびにこれらの離型剤の混合物である。

## 【0129】

本発明に係るポリマー組成物の製造法は、当業者に既知である。

## 【0130】

熱可塑性プラスチック、IR吸収剤、好ましくは、タングステン酸塩、亜鉛 - ドープタングステン化合物またはホウ化物の群からの無機IR吸収剤、および本発明に係る安定剤配合、ならびに所望による更なる常套のポリマー添加剤を含有する本発明に係るポリマー組成物の製造は、相互に配合され、混合および各成分の均質化、特に好ましくは剪断力の下、熔融状態で行われる均質化により行われる。相互に配合されることおよび混合は、粉末状の事前混合物を用いて、熔融均質化の前に所望により行われる。

30

## 【0131】

適当な溶媒を用いる混合成分の溶液から調製されている事前混合物を使用することも可能であり、均質化は所望により溶液中で行われ、該溶媒はその後除去される。

## 【0132】

本発明に係る組成物における、特に、IR吸収剤、熱安定剤、紫外線吸収剤および他の添加剤は、既知の方法で導入でき、または、マスターバッチの形態で導入できる。

40

## 【0133】

マスターバッチの使用は、安定剤配合と組合せた状態でIR吸収剤を導入するのに特に好ましく、分散剤、好ましくは、ポリアクリレート、ポリエーテル、またはポリエステル系分散剤など、高温安定性を有する好ましい分散剤、例えば、ポリアクリレート（ホモ - またはコ - ポリマー）、例えば、ポリメチルメタクリレート、および/またはポリエステルあるいはそれらの混合物を含有し、更に、補助物質、例えば、二酸化ジルコニウム、および所望による残留溶媒、例えばトルエン、ベンゼンまたは同様の芳香族炭化水素などを含有する、すぐに使用できるIR吸収剤配合物の形態でその内部へIR吸収剤が導入されている、ポリカーボネートに基づくマスターバッチが特に使用される。関連するIR吸収

50

剤配合物と併用してこのようなマスターバッチを用いることにより、ポリマー組成物中のIR吸収剤の凝集が効果的に妨げられる。

【0134】

これに関連して、組成物は相互に配合され、混合され、均質化され、その後、常套の装置、例えば、スクリュウ型押し機（例えば、二軸押し機、TSE）、ニーダー、ブラベンダー(Brabender)またはバンバリー(Banbury)ミルで押し出される。押し出し後、押し出し物は冷却され、破碎される。個々の成分を事前に混合してもよく、その後、残りの出発物質をそれぞれ添加してもよくおよび/または混合物として同様に添加できる。

【0135】

特定の実施態様において、熱可塑性ポリマーマトリックス内へ導入される前に、本発明に係るIR吸収剤は、本発明に係るホスフィン安定剤、または本発明に係るホスフィン化合物と共にホスフィットおよび/またはフェノール系酸化防止剤もしくは最後に記載の2つの化合物の混合物を含有する混合物と混合され、好ましくは、せん断力の下、熔融状態で混合が行われる（例えば、ニーダーまたは二軸押し機を用いる）。これらの方法は、配合される間にすでにIR吸収剤が保護され、その上損傷を避けることができるという利点をもたらす。マスターバッチを調製するために、最終的な総ポリマー組成物の主な成分を構成する熱可塑性プラスチックが、ポリマーマトリックスとして好ましく選択される。

10

【0136】

このように調製されるマスターバッチは、以下のものを含有する；

C. 1: 85.000重量% ~ 98.895重量%、好ましくは93.00重量% ~ 98.895重量%の、透明な熱可塑性プラスチック；

20

C. 2: 0.100重量% ~ 2.000重量%の無機IR吸収剤、好ましくは無機IR吸収剤、および

C. 3: 1.000重量% ~ 4.800重量%の分散剤；

C. 4: 0.005重量% ~ 1.000重量%、更に好ましくは0.010重量% ~ 0.500重量%、特に好ましくは0.050重量%の、本発明に係る安定剤配合、

C. 5: 所望による0.000 ~ 8.000重量%の、少なくとも1種の更なる補助物質および/または添加剤、例えば、二酸化ジルコニウムなど；

ただし、成分C. 1 ~ C. 5の合計は100重量%である。

【0137】

30

好ましい実施態様において、無機IR吸収剤は、本発明に係る安定剤配合と共に、アクリレートマトリックス中に存在する。更に好ましい実施態様において、透明な熱可塑性プラスチックはポリカーボネートである。

【0138】

本発明に係るポリマー組成物は、例えば、まず、記載されたようにしてポリマー組成物を押し出し、粒状物を形成し、該粒状物を既知の方法による適当な方法で加工することで、製品または成形体へと加工できる。

【0139】

これに関連して、本発明に係る組成物は、製品または成形体、例えば玩具用の成形物、繊維、フィルム、テープ、シート、例えば、固体シート、多層シート、二層シートまたは波形シートなど、容器、チューブまたは他の異形材へと、熱圧縮、スピニング、ブロー成形、深絞り、押し出または射出成形によって変換できる。多層系の使用もまた興味深い。適用は、例えば、共押し出または多成分射出成形によって、ベースボディの成形と同時にまたは直後に行うことができる。しかしながら、適用は、例えば、フィルムとのラミネーションまたは溶液を用いるコーティングによって、完成した成形ベースボディへ施してもよい。

40

【0140】

しかしながら、基層のシートおよび所望による最上層/最上層類は、(共)押し出しにより好ましく製造される。

【0141】

50

押し出しに関して、例えば、乾燥などにより、所望により事前に処理されているポリマー組成物は、押し出し機へ供給され、押し出し機の樹脂加工系中で熔融される。プラスチックの溶融体は、その後、フラットダイまたは多層シートダイを介して押し出されることにより成形され、平滑カレンダーのニップ中で所望の最終的な形態がもたらされ、該形態は、平滑ローラーと周囲空気の交互冷却によって固定される。ポリマー組成物を押し出すのに必要な温度は、通常、製造者の指示に従うことができる。ポリマー組成物が、例えば、高い溶融粘度をするポリカーボネート含有する場合、それらは通常、260 ~ 350 °の溶融温度にて加工され、樹脂加工シリンダーのシリンダー温度とダイ温度は、それにしたがって設定される。

【0142】

シートダイの前に、1以上の共押し出し機および多重チャンネルダイまたは所望による適当な溶融アダプターを用いることにより、異なる組成の熱可塑性溶融体を他の組成物の上に配置することができ、それによって、多層シートまたはフィルムを製造できる（共押し出しは、例えば、EP-A0110221、EP-A0110238およびEP-A0716919を参照、アダプターおよびダイ加工に関しては、ヨハンナバー及びアスト著「プラスチック機能ガイドブック」ハンサー出版（ドイツ）、2000年；およびプラスチック工業協会編：「共押し出しフィルム/プレート：将来の展望、要望、設備と生産、品質保全」VDI出版（ドイツ）、1990年を参照）。

【0143】

本発明に係る好ましい成形品または成形体は、本発明に係る組成物を含有するシート、フィルム、グレージング、例えば自動車窓、軌道車および航空機用の窓、自動車サンルーフ、パノラマルーフ、建築物用のルーフまたはグレージングである。これに関連して、固体シートに加えて、二層シートまたは多層シートも使用できる。本発明に係る更なる成分として、本発明に係る組成物に加えて、本発明に係る製品は、例えば、更なる材料成分を含有できる。例えば、グレージングは、グレージングの端部に、シーリング材料を有することができる。例えば、ルーフカバーは、（折りたたみ式またはスライド式のルーフの場合）安全用またはガイド用に使用できる、ねじ、金属ピンなどの金属要素を有することができる。更なる材料は、例えば2成分射出成形によって、本発明による組成物と結合できる。それによって、IR吸収特性を有する対応する構造要素は、例えば接着する役割を果たす端部を備えてもよい。

【0144】

本発明のポリマー組成物を含有する物品は、4%未満の曇度（風化していない）、好ましくは3%未満、さらに好ましくは2.5%未満、特に好ましくは2%未満の曇度を有し、4%未満の値は、著しい曇りを伴わない。曇度は、ここでは、非エージング製品の初期曇りに基づく。

【0145】

更に、物品は、好ましくは<80%の $T_{ds}$ 値を有する（ $T_{ds}$ ：直達日射透過率；値は、4mmの厚さを有する光カラーサンプルシートにより測定される。総透過率 $T_{ds}$ は、ISO13837、コンピューターによる慣習「A」に従い算出される）。

【0146】

特定の実施態様において、本発明の組成物から製造される物品はコーティングされる。コーティングは、通常の風化作用（例えば、日光による損傷）および表面への機械的な損傷（例えば、引っ掻き）に対して熱可塑性材料を保護する役割を果たし、それによって、相応に装備された物品の耐性が増加する。

【0147】

ポリカーボネートは、種々のコーティングを用いることによりUV放射に対して保護できることが知られている。このようなコーティングは、通常、UV吸収剤を含有する。このような層は、同様に、関連する物品の耐引掻き性を増加させる。本発明の物品は、単層または多層系であることができる。それらは片面または両面を被覆できる。好ましい実施態様において、物品はUV吸収剤を含有する耐引掻きラッカーを含む。特定の実施態様に

10

20

30

40

50

において、多層製品は、本発明に係る組成物を含有する少なくとも1種の層、少なくとも1種の耐UV層、および所望による耐引掻きコーティングを含む。

【0148】

グレーディング材料の場合において、物品は、少なくとも1種の耐引掻き性または反射防止コーティングを少なくとも片側に備える。

【0149】

コーティング、例えば反射防止コーティングは種々の方法を介して製造できる。例えば、コーティングは蒸着、例えば電子線処理法、抵抗加熱およびプラズマ蒸着または種々のスパッタリング法、例えば、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、イオンビームスパッタリングなど、DC、RF、HCD法を用いるイオンメッキ、反応イオンメッキなど、または化学気相蒸着などの種々の方法により行うことができる。反射防止コーティングはまた、溶液からも施すことができる。したがって、シリコン系ラッカーの場合、関連するコーティング溶液は、高い反射指数を有する金属酸化物、例えば $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Sb_2O_5$ または $WO_3$ などの分散体を介して調製でき、該コーティング溶液はプラスチック物品のコーティングに適し、熱的にまたはUVを用いて硬化できる。

【0150】

プラスチック物品上に耐引掻きコーティングを製造するための様々な方法が既知である。例えば、エポキシ、アクリル、ポリシロキサン、コロイド状シリカゲルまたは無機/有機材料(ハイブリッド系)に基づくラッカーを使用できる。このような系は、例えば、浸漬法、スピニング、噴霧法またはフローコーティングにより行うことができる。硬化は、熱的またはUV放射を用いて行うことができる。単層または多層系が使用できる。耐引掻きコーティングは、直接施してもよく、または、プライマーを用いる基板表面の調製後に施してもよい。更に、耐引掻きコーティングは、プラズマ支援重合法、例えば、 $SiO_2$ プラズマを用いて施されてもよい。

防曇または反射防止コーティングも同様にプラズマ法によって製造できる。更に、特定の射出成形法、例えば、表面処理フィルムのバック射出などを用いて、得られる成形体に耐引掻きコーティングを更に施すことができる。種々の添加剤、例えば、トリアゾールまたはトリアジンから誘導されるUV吸収剤などは、耐引掻き層中に存在できる。これは、有機性または無機性のIR吸収剤をさらに含有できる。このような添加剤は、耐引掻きラッカー自体に含まれてもよく、プライマー層に含まれてもよい。耐引掻き層の厚さは、1~20 $\mu m$ 、好ましくは2~15 $\mu m$ である。1 $\mu m$ 未満では、耐引掻き層の耐性が満足でない。20 $\mu m$ よりも大きいと、ラッカー中に亀裂がより頻繁に生じる。使用の好ましい領域は、窓または自動車グレーディング分野であるので、本発明に記載される、本発明に係る原料物質は、射出成形された物品が製造された後、上記耐引掻きおよび/または反射防止層が好ましく施される。

【0151】

ポリカーボネートに関して、UV吸収剤を含有するプライマーは、耐引掻きラッカーの接着性を改良するのに好ましく使用される。プライマーは、更なる安定剤、例えば、HALS系(立体障害アミンに基づく安定剤)、接着促進剤、流動改良剤などを含有できる。具体的な樹脂は、数多くの材料から選択でき、例えば、ウルマンズ工業化学百科事典、第5版、第A18、第368-426頁、VCH, Weinheim, 1991年に記載されている。ポリアクリレート、ポリウレタン、フェノール系、メラミン系、エポキシおよびアルキド系、またはこれらの混合物が使用できる。樹脂は通常、適当な溶媒(多くの場合アルコール)中に溶解される。選択される樹脂に基づき、硬化は室温または昇温条件にて行うことができる。50~130の温度が好ましく使用され、多くの場合、室温にて溶媒の大部分を簡単に除去した後に行われる。商業的に入手可能な系は、例えば、モーメンティブパフォーマンスマテリアル社製の、SHP470、SHP470FT2050およびSHP401である。このようなコーティングは、例えば、US6350512B1、US5869185、EP1308084、WO2006/108520に記載されている。

【0152】

耐引掻きラッカー（ハード - コート）は、好ましくはシロキサンから構成され、好ましくはUV吸収剤を含有する。これらは、好ましくは浸漬またはフロー法により施される。硬化は、50 ~ 130 の温度で行われる。商業的に入手可能な系は、例えば、モーメンティブパフォーマンスマテリアル社製の、AS4000、SHC5020、およびAS4700である。このような系は、例えば、US5041313、DE3121385、US5391795およびWO2008/109072に記載されている。これらの材料の合成は、通常、酸または塩基触媒条件下、アルコキシ - および/またはアルキルアルコキシ - シランの縮合により行われる。ナノ粒子は、所望により導入される。好ましい溶媒は、アルコール、例えば、ブタノール、イソプロパノール、メタノール、エタノールおよびそれらの混合物である。

10

## 【0153】

プライマー/耐引掻きコーティングの組合せに代わり、1成分ハイブリッド系を使用できる。これらは、例えば、EP0570165またはWO2008/071363あるいはDE2804283に記載されている。商業的に入手可能なハイブリッド系は、例えば、PHC587またはUVHC3000商品名で、モーメンティブパフォーマンスマテリアル社から入手可能である。

## 【実施例】

## 【0154】

本発明は、実施例を用いて以下により詳細に記載され、個々の記載される測定法は、他に示されない限り本発明における対応するパラメータ全てに対して使用される。

20

## 【0155】

メルトポリリュームレート（MVR）は、ISO1133（300、1.2kg）に従い測定される。

## 【0156】

$T_{DS}$  値の測定（直達日射透過率）

透過および反射の測定は、フォトメーター球を有するPerkin Elmer Lambda 900スペクトルフォトメーターを用いて行った（すなわち、拡散および直接透過と、拡散および直接反射を共に測定することにより、総透過率を算出する）。全ての値は、320nm ~ 2300nmにて測定した。

## 【0157】

総透過率 $T_{DS}$ は、ISO 13837、コンピューターによる慣習「A」に従い算出した。

30

## 【0158】

加熱条件でのサンプルの貯蔵は、循環空気オープン中で行われる。加熱条件での貯蔵は、110 および120 にて行われる。 $T_{DS}$  値における変化（ $T_{DS} = T_{DS528時 / 1000時} - T_{DS0時}$ ）を表1に示す。測定値から、 $T_{DS0時}$  に基づく、対応値におけるパーセンテージの変化を算出した。結果を表2に示す。

## 【0159】

試験片を製造するために、ISO 1033に従い、300 および1.2kgの荷重にて、12cm<sup>3</sup>/10分のメルトポリリューム指数（MVR）を有する、バイエルマテリアルサイエンス製の添加剤を含有しないポリカーボネートMakrolon（登録商標）2608（直鎖ビスフェノールAポリカーボネート）を用いた。

40

## 【0160】

添加剤の配合を、Kraus Maffei Berstorff製の形式ZE25二軸押出機を用い、例に記載の添加材量、100rpmの速度にて、260 のハウジング温度および270 の熔融温度でおこなった。

## 【0161】

粒状物を3時間、真空下、120 にて乾燥させ、その後、金型温度90、300の熔融温度にて、25 - 射出ユニットを有するArburg 370型射出成形装置を用いて加工して、60mm x 40mm x 4mmに測定された着色サンプルシートを形成する。

50

## 【0162】

セシウムタングステン酸塩 ( $Cs_{0.33}WO_3$ ) 分散体 (YMD S 8 7 4 住友金属鉱山、日本、アクリレート分散剤) を IR 吸収剤として使用し、分散体中のセシウムタングステン酸塩の固形分は 25 重量% である。例における重量データは、純物質としてのセシウムタングステン酸塩に関連する。

## 【0163】

亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩  $Zn_w Cs_{0.33}WO_3$  ( $w = 0.001 \sim 0.015$ ) を、更なる IR 吸収剤として使用する。分散体中のドープされたセシウムタングステン酸塩の固形分は、25 重量% である。例における重量データは、純物質としての亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩に関連する。

10

## 【0164】

好ましくは、ドープしたタングステン酸塩中の  $ZnO$  に対する  $Cs_{0.33}WO_3$  の重量比は 77.4 : 22.6 である。

## 【0165】

以下の化合物を、無機 IR 吸収剤を安定させるための安定剤として使用した：

T 1 : トリフェニルホスフィン (TPP, シグマ - アルドリッヒ、82018、taufkirchen、ドイツ)

T 2 : Irgafos (登録商標) 168 (CAS 31570-04-4) BASF AG:(ルートウィヒスハーフェン)

T 3 : Irganox (登録商標) 1076 (CAS 2082-79-3); BASF AG:(ルートウィヒスハーフェン)

20

T 4 : Irgafos (登録商標) PEP - Q (テトラキス(2,4-ジ - tert - ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル] - 4.4'-ジイルビスホスフィット; BASF AG:(ルートウィヒスハーフェン)

## 【0166】

例 1 (比較例)

Makrolon (登録商標) 2608 を、上述のようにして、0.015 重量% のセシウムタングステン酸塩  $Cs_{0.33}WO_3$  (YMD S 8 7 4 分散体の 0.060 重量% に相当する) と配合する。加熱状態における貯蔵の結果を表 1 に示す。

## 【0167】

例 2 (比較例)

Makrolon (登録商標) 2608 を、上述のようにして、0.015 重量% の亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩 (亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩分散体の 0.060 重量% に相当する) と配合する。加熱状態における貯蔵の結果を表 1 に示す。

30

## 【0168】

例 3 (比較例)

0.015 重量% のセシウムタングステン酸塩  $Cs_{0.33}WO_3$  (YMD S 8 7 4 分散体の 0.060 重量% に相当する) および 0.050 重量% のトリフェニルホスフィン (T 1) を、上述のような条件の下、Makrolon (登録商標) 2608 に添加する。

## 【0169】

例 4 (比較例)

Makrolon (登録商標) 2608 を、上述のようにして、0.015 重量% の亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩 (亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩分散体の 0.060 重量% に相当する) および 0.050 重量% のトリフェニルホスフィン (T 1) と配合する。加熱状態における貯蔵の結果を表 1 に示す。

40

## 【0170】

例 5 (比較例)

0.015 重量% のセシウムタングステン酸塩  $Cs_{0.33}WO_3$  (YMD S 8 7 4 分散体の 0.060 重量% に相当する)、および 0.1 重量% の Irgafos (登録商標) PEP - Q (T 4) を、上述のような条件の下、Makrolon (登録商標) 260

50

8 に添加する。

【0171】

例6（本発明に係る）

0.015重量%のセシウムタングステン酸塩  $Cs_{0.33}WO_3$ （YMD S 874 分散体の0.060重量%に相当する）、ならびに0.050重量%のトリフェニルホスフィン（T1）と0.040重量%のIrgafos（登録商標）168（T2）および0.010重量%のIrganox（登録商標）1076（T3）とを上述のような条件の下、Makrolon（登録商標）2608に添加する。

【0172】

例7（本発明に係る）

Makrolon（登録商標）2608を、上述のようにして、0.015重量%の亜鉛-ドーブセシウムタングステン酸塩（亜鉛-ドーブセシウムタングステン酸塩分散体の0.060重量%に相当する）、ならびに0.050重量%のトリフェニルホスフィン（T1）と0.040重量%のIrganox（登録商標）168（T2）および0.010重量%のIrganox（登録商標）1076（T3）と配合する。

【0173】

## 【表 1】

表 1:加熱状態における貯蔵後の I R 特性における変化 (他に記載のない限り 1 1 0 °Cにて加熱貯蔵した)

例 番号.	使用した安定剤	$\Delta T_{DS}$ (528 時間; 他に記載のない限り)	$\Delta T_{DS}$ (1,000 時間)
1 (比較)	-	5.4	6.2
2 (比較)	-	4.9	5.6
3 (比較)	T1	2.0 2.4 (120 °C)	2.4 5.4 (120 °C)
4 (比較)	T1	0.8 1.1 (120 °C)	0.9 4.8 (120 °C)
5 (比較)	T4	9.6 15 (120 °C)	14.0 18.7 (120 °C)
6 (本発明に係る)	T1 / T2 / T3	1.0 (110 °C) 1.5 (120 °C)	1.2 (110 °C) 2.8 (120 °C)
7 (本発明に係る)	T1 / T2 / T3	0.9 (110 °C) 1.3 (120 °C)	1.1 (110 °C) 1.8 (120 °C)

10

20

30

40

【 0 1 7 4 】

## 【表 2】

表 2:加熱状態における貯蔵後の I R 特性における変化 (単位%) (他に記載のない限り 110℃にて加熱貯蔵した)

例 番号.	使用した安定剤	$\Delta T_{DS}$ (528 時間; 他に記載のない限り) [%]	$\Delta T_{DS}$ (1,000 h) [%]
1 (比較)	-	9.3	10.7
2 (比較)	-	8.3	9.7
3 (比較)	T1	3.7 4.3 (120 °C)	4.3 9.6 (120 °C)
4 (比較)	T1	1.2 1.9 (120 °C)	1.6 8.4 (120 °C)
5 (比較)	T4	20.1 31.8 (120 °C)	29.6 39.7 (120 °C)
6 (本発明に係る)	T1 / T2 / T3	1.9 (110 °C) 2.6 (120 °C)	2.1 (110 °C) 4.9 (120 °C)
7 (本発明に係る)	T1 / T2 / T3	1.6 (110 °C) 2.3 (120 °C)	1.9 (110 °C) 3.2 (120 °C)

## 【 0 1 7 5 】

安定剤 T 1 の添加は、常套のセシウムタングステン酸塩と亜鉛 - ドープセシウムタングステン酸塩のいずれに対しても長期間に亘るより安定な特性をもたらす。しかしながら、熱への高い暴露および長期間の貯蔵時間の条件下、I R 吸収特性における著しい減少が検出される。熱可塑性プラスチックに対して使用される他の常套の添加剤の添加は、驚くべきことに、不安定な特性をもたらす (例 5)。このことは、驚くべきことであり、予期せぬことである。

## 【 0 1 7 6 】

加熱状態での貯蔵前の初期値と比較される、本発明に係る組成物の  $T_{DS}$  値は、比較例の該値と比べて、加熱状態での貯蔵後により低く増加する。このことは、加熱状態における貯蔵後の良好な I R 吸収特性を意味する。

## 【 0 1 7 7 】

例 6 および 7 は、本発明に係るホスフィン、ホスフィットおよびフェノール系酸化防止剤から成る安定剤配合を備える無機 I R 吸収剤の組合せにより、I R 吸収剤の安定性は、昇温した貯蔵温度 (120 / 1000 時間) にて著しく改良できることを示す。加熱状

10

20

30

40

50

態での貯蔵前の初期値と比較される、本発明に係る組成物の $T_{D_s}$ 値は、比較例の該値と比べて、加熱状態での貯蔵後に顕著に低く増加する。このことは、加熱状態における貯蔵後の良好なIR吸収特性を意味する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 8 L	69/00	(2006.01)	C 0 8 L	69/00	
C 0 8 J	3/22	(2006.01)	C 0 8 J	3/22	C E R
			C 0 8 J	3/22	C E Z

(72)発明者 アレクサンダー・マイヤー  
ドイツ40489デュッセルドルフ、ハインリッヒ・ヴァルブレール・ヴェーク42番

(72)発明者 ミヒャエル・ヴァグナー  
ドイツ47443メールス、メテオルシュトラークセ34番

(72)発明者 マルク・シナー  
ドイツ57632ツィーゲンハイン、ハウプトシュトラークセ27番

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2007-284540(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K	5 / 5 0
C 0 8 J	3 / 2 2
C 0 8 K	3 / 2 4
C 0 8 K	5 / 1 3
C 0 8 K	5 / 5 2 4
C 0 8 L	6 9 / 0 0
C 0 8 L	1 0 1 / 0 0