

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4974430号  
(P4974430)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 69/00 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01)  
C08K 9/04 (2006.01)C08L 69/00  
C08J 5/18 C E R  
C08J 5/18 C E Z  
C08K 9/04

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-558146 (P2001-558146)  
 (86) (22) 出願日 平成13年1月30日 (2001.1.30)  
 (65) 公表番号 特表2003-524032 (P2003-524032A)  
 (43) 公表日 平成15年8月12日 (2003.8.12)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/000961  
 (87) 國際公開番号 WO2001/059003  
 (87) 國際公開日 平成13年8月16日 (2001.8.16)  
 審査請求日 平成20年1月29日 (2008.1.29)  
 (31) 優先権主張番号 100 06 208.3  
 (32) 優先日 平成12年2月11日 (2000.2.11)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 500449008  
 ライブニッツィーインスティトゥート フィ  
ア ノイエ マテリアーリエン ゲマイン  
ニュッツィゲ ゲゼルシャフト ミット  
ベシュレンクタ ハフトウンク  
ドイツ国 デー 6 6 1 2 3 ザールブリ  
ュッケン キャンパス デー 2 2  
 (74) 代理人 100065215  
 弁理士 三枝 英二  
 (74) 代理人 100076510  
 弁理士 掛樋 悠路  
 (74) 代理人 100099988  
 弁理士 斎藤 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 IR吸収組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a ) 透明熱可塑性ポリマー、並びに  
 b ) インジウム原子の2~30%がスズ原子により置き換えられている酸化インジウム、  
 酸素原子の10~70%がフッ素原子により置き換えられている酸化インジウム、スズ原子  
 の2~60%がアンチモン原子により置き換えられている酸化スズ、酸素原子の10~  
 70%がフッ素原子により置き換えられている酸化スズ、亜鉛原子の1~30%がアルミ  
 ニウム原子により置き換えられている酸化亜鉛、亜鉛原子の2~30%がインジウム原子  
 により置き換えられている酸化亜鉛、亜鉛原子の2~30%がガリウム原子により置き換  
 られている酸化亜鉛、ペロブスカイト、および組成:  $A_x B O_{3-y}$

10

〔式中、

 $0.01 < x < 3$ 、 $0.001 < y < 1.5$ 、A = Ca、Sr、Ba、Al、In、Sn、Pb、Cu、Ag、Cd、Li、Na、K、  
 Rb、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、H または  $NH_4$ 、および

B = W、Mo または Re]

を有する化合物からなる群から選ばれ、その平均粒度が200nm未満である酸化物粒子  
 を含有し、

該酸化物粒子の表面が、ポリビニルアセタールにより、または一般式(I):

20

S i R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> (1)

[式中、

R <sup>1</sup> = 1 ~ 30 個の C 原子を有するアルキル置換基、

R <sup>2</sup> = 1 ~ 30 個の C 原子を有するアルキル置換基または 1 ~ 30 個の C 原子を有するアルコキシ置換基または C 1、B r 若しくは I 、

R <sup>3</sup> = 1 ~ 30 個の C 原子を有するアルキル置換基または 1 ~ 30 個の C 原子を有するアルコキシ置換基または C 1、B r 若しくは I 、

R <sup>4</sup> = 1 ~ 30 個の C 原子を有するアルコキシ置換基または C 1、B r 若しくは I )

で示される化合物により改質されている組成物であって、

透明熱可塑性ポリマーがポリカーボネートである組成物。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物の製造における請求項 1 に記載の酸化物粒子の使用。

【請求項 3】

透明熱可塑性ポリマーの重合前、その間またはその後に、透明熱可塑性ポリマーに酸化物粒子を添加するか、または透明熱可塑性ポリマーの重合に使用するモノマーに酸化物粒子を添加することによる請求項 1 に記載の組成物の製造方法。

【請求項 4】

シート、フィルム、板ガラス、屋根または他の製品の製造における請求項 1 に記載の組成物の使用。

【請求項 5】

20

押出または射出成形により組成物を加工することからなる請求項 1 に記載の組成物からの製品の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の組成物を含有する製品。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の組成物を含有するシートまたはフィルムまたは板ガラスまたは屋根。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、透明熱可塑性ポリマーおよび 200 nm 未満の粒度を有する表面改質酸化物粒子を含有する組成物、その製造、使用およびそれから製造される製品に関する。

30

【0002】

(背景技術)

自動車分野および建築において、透明熱可塑性ポリマー、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板ガラス系は、ガラスから製造される通常の板ガラス系に対して多くの利点、例えばより大きな耐破壊性または軽量化を提供する。それらは、自動車用板ガラス系の場合、交通事故の際ににおけるより大きな乗客安全性を提供し、軽量化は、燃料消費量を削減する。最後に、透明熱可塑性ポリマーおよび透明熱可塑性ポリマー含有組成物は、そのより容易な成形性の故に、実質的により大きな設計自由度を提供する。

【0003】

40

しかしながら透明熱可塑性ポリマーの高い透熱性（即ち IR 放射に対する透過性）は、日光の影響下で自動車内部の望ましくない温度上昇につながる。Parry Moon により Journal of the Franklin Institute 230, 第 583 ~ 618 頁 (1940 年) に記載されているように、ほとんどの太陽エネルギーは、400 ~ 750 nm の間の可視光範囲の他に、750 ~ 2500 nm の間の近赤外 (NIR) 範囲内でやって来る。透過性太陽光線は、例えば自動車内部で吸収され、5 ~ 15 μm の長波長熱放射として放出される。この範囲で、通常の板ガラス材料および透明熱可塑性ポリマーは特に透明ではないので、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る。この効果を最小にするために 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。しかしながら通常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

50

る。それゆえ例えば、可視範囲のスペクトルにおいてできる限り高い透明性と共に、NIRにおいてできる限り低い透明性を示す添加剤が必要である。

【0004】

NIR低透過性を有する様々な断熱系は、文献に記載されている。一方で表面塗膜またはペイント系が知られており、他方で透明熱可塑性ポリマーのための赤外吸収添加剤も存在する。NIR吸収添加剤は、ポリマー/添加剤組成物をより良い費用効率で製造することができる、望ましい。

【0005】

既知のNIR吸収添加剤の例は、例えばJ. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, 第1197頁以降(1992年)に記載されているような有機赤外吸収剤を含む。ほとんどの既知の有機NIR吸収剤は、約750~約900nmの波長範囲で吸収する。しかしながら文献は、吸収最大が1100nmを超える、その熱安定性および耐光堅牢度の故に板ガラス系における上記用途のために適する有機NIR吸収剤の言及は含んでいない。従って、750~2500nmの間のNIR放射を完全に吸収するために適する有機吸収剤は存在しない。

【0006】

他方、インジウムスズ酸化物(ITO)からなるNIR吸収粒子を有するペイント系が、文献に記載されている。その組成および濃度に依存して、そのような添加剤は、実質的により大きなNIR範囲で吸収する。ペイントの有機または無機マトリックス中に埋め込まれており、NIR光を効率的に吸収し、可視領域において高透明性であるITO粒子が、JP-A 08011266、JP-A 0707482およびJP-A 08041441から知られている。

しかしながら上記段落で記載したペイント系の欠点は、それらが複雑なペイント段階を必要とし、付随的に、充分な量のITOを不安定にさせずに既知のペイント系に組込むことができないことである。

【0007】

JP-A 070278795ではポリカーボネートを、混練機の補助により通常のITOと混合する。しかしながら該混合物の透明性について、言及されていない。通常のITOは、ポリカーボネートと疊った複合物を生ずる。これは、本発明の場合における多くの望ましい用途のために、例えば板ガラス系のために不適である。

【0008】

それらを微分散する場合、その小さな寸法の故に目に見えない通常のNIR吸収ナノ粒子(以下、ナノ粒子とは、200nm未満の寸法を有する粒子を言及すると理解すべきである。)は、ペイント系中への包含には適するが、しかしながら熱可塑性ポリマーへの組込みには適さない。なぜなら通常の組込み条件下ではナノ粒子は凝集し、その凝集物での光散乱の故に疊った組成物を形成するからである。

従って、例えば一方で広いNIR範囲で吸収し、なお同時に電磁スペクトルの可視領域で高透明性を示し、凝集せずに透明熱可塑性ポリマーに組込むことができるNIR吸収ナノ粒子が、望ましい

【0009】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする技術的課題)

それゆえ本発明の目的は、750~2500nmの間の近赤外(NIR)領域においてできる限り高い吸収を示し、同時に400~750nmの間の可視光領域においてできる限り高い透明性を示す組成物を提供することである。組成物の材料特性の存続範囲は、できる限り損なわれるべきではない。先行技術から既知の組成物の欠点は、克服されるべきである。

【0010】

(その解決方法)

驚くべきことに、200nm未満の粒度を有する表面改質酸化物を透明熱可塑性ポリマーに添加することにより、可視光領域で高透明性を示し、同時に近赤外で強い吸収を示す組

10

20

30

40

50

成物が得られることを見出した。この組成物を、例えば押出、または混練機により製造することができる。

【0011】

本発明の組成物は、多くの利点を有する。透明熱可塑性ポリマーおよび任意に存在する他の添加剤により定められる組成物の材料特性は、実質的に本発明の酸化物粒子により損なわれない。

さらに本発明の組成物は、高い耐光性、高い熱安定性という利点、および光学黄色度を示さないという利点を有する。

【0012】

(発明を実施するための形態)

10

それゆえ本発明は、

a) 透明熱可塑性ポリマー、並びに

b) インジウム原子の2~30%がスズ原子により置き換えられている酸化インジウム、酸素原子の10~70%がフッ素原子により置き換えられている酸化インジウム、スズ原子の2~60%がアンチモン原子により置き換えられている酸化スズ、酸素原子の10~70%がフッ素原子により置き換えられている酸化スズ、亜鉛原子の1~30%がアルミニウム原子により置き換えられている酸化亜鉛、亜鉛原子の2~30%がインジウム原子により置き換えられている酸化亜鉛、亜鉛原子の2~30%がガリウム原子により置き換えられている酸化亜鉛、ペロブスカイト、および組成:  $A_x B O_{3-y}$

[式中、

20

$0.01 < x < 3$ 、好ましくは  $0.1 < x < 1$ 、

$0.001 < y < 1.5$ 、好ましくは  $0.1 < y < 0.5$ 、

$A = Ca, Sr, Ba, Al, In, Sn, Pb, Cu, Ag, Cd, Li, Na, K, Rb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, H$  または  $NH_4$ 、

$B = W, Mo$  または  $Re$  ]

を有する化合物からなる群から選ばれ、その平均粒度(超遠心分離により測定)が200nm未満である酸化物粒子

を含有し、

該酸化物粒子の表面が、ポリビニルアセタールにより、または一般式(I):

30

$SiR^1R^2R^3R^4$  (I)

[式中、

$R^1 = 1 \sim 30$  個、好ましくは  $6 \sim 20$  個、特に好ましくは  $12 \sim 18$  個のC原子を有するアルキル置換基、

$R^2 = 1 \sim 30$  個、好ましくは  $1 \sim 18$  個、特に好ましくは  $1 \sim 6$  個のC原子を有するアルキル置換基、または  $1 \sim 30$  個、好ましくは  $1 \sim 6$  個、特に好ましくは  $1 \sim 2$  個のC原子を有するアルコキシ置換基または  $C_1, Br$  若しくは I、

$R^3 = 1 \sim 30$  個、好ましくは  $1 \sim 18$  個、特に好ましくは  $1 \sim 6$  個のC原子を有するアルキル置換基、または  $1 \sim 30$  個、好ましくは  $1 \sim 6$  個、特に好ましくは  $1 \sim 2$  個のC原子を有するアルコキシ置換基または  $C_1, Br$  若しくは I、

$R^4 = 1 \sim 30$  個、好ましくは  $1 \sim 6$  個、特に好ましくは  $1 \sim 2$  個のC原子を有するアルコキシ置換基または  $C_1, Br$  若しくは I ]

40

で示される化合物により改質されており、

酸化物粒子が、透明熱可塑性ポリマー100質量部につき、好ましくは  $0.01 \sim 30$  質量部、特に好ましくは  $0.1 \sim 2$  部の量で存在する

組成物を提供する。

【0013】

それゆえ本発明は、

a) 透明熱可塑性ポリマー、および

b) 透明熱可塑性ポリマー100質量部につき、好ましくは  $0.01 \sim 30$  質量部、特に

50

好ましくは0.1～2部の量の酸化物粒子

を含有する組成物を製造するための特記酸化物粒子の使用を提供する。

本発明は、透明熱可塑性ポリマーの重合前、その間またはその後に、透明熱可塑性ポリマーに酸化物粒子を添加するか、または透明熱可塑性ポリマーの重合に使用するモノマーに酸化物粒子を添加することによる該組成物の製造方法をさらに提供する。

【0014】

本発明は、シート、フィルム、板ガラス系、屋根系または他の製品の製造における該組成物の使用をさらに提供する。

本発明は、押出または射出成形により組成物を加工することから本質的になる該組成物からの製品の製造方法をさらに提供する。

10

【0015】

本発明は、該組成物を含有する製品をさらに提供する。好ましくは該製品は、充分に該組成物を含む。特に好ましくは該製品は、該組成物からなる

本発明は、特に該組成物を含有するシートまたはフィルムまたは板ガラス系または屋根系を提供する。好ましくは該シートまたはフィルムまたは板ガラス系または屋根系は、充分に該組成物を含む。特に好ましくは該シートまたはフィルムまたは板ガラス系または屋根系は、該組成物からなる。

【0016】

本発明の好ましい酸化物粒子は、インジウム原子の2～30%がスズ原子により置き換えられている酸化インジウム(ITOと略されるスズドープ酸化インジウムとして知られている。)からなる酸化物粒子である。特に好ましいものは、インジウム原子の4～12%がスズ原子により置き換えられている酸化インジウムである。

20

好ましい酸化物粒子は、さらに、スズ原子の2～60%がアンチモン原子により置き換えられている酸化スズ(ATOと略されるアンチモンドープ酸化スズとして知られている。)からなる粒子である。

【0017】

好ましい酸化物粒子は、さらに、酸素原子の10～70%がフッ素原子により置き換えられている酸化インジウム(FTOと略されるフッ素ドープ酸化スズとして知られている。)からなる粒子である。

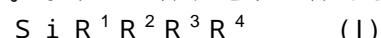
30

好ましい酸化物粒子は、さらに、亜鉛原子の1～30%がアルミニウム原子により置き換えられている酸化亜鉛(AZOと略されるアルミニウムドープ酸化亜鉛として知られている。)からなる粒子である。

本発明の酸化物粒子の平均粒度(超遠心分離により測定)は、200nm未満である。該平均粒度は、好ましくは3～200nmの間、より好ましくは5～50nmの間、特に好ましくは5～30nmの間である。

【0018】

本発明の酸化物粒子は、加工(例えば本発明の組成物の製造)中の凝集に対して、表面改質剤を用いる特別な表面処理(表面改質としても知られている。)により保護されている。ポリビニルアセタールおよび一般式(I):



40

[式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>について、上記の定義を適用する。]

で示される化合物が、表面処理のために適している。

【0019】

特に適当なものは、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、メチル-n-オクタデシルジメトキシシラン、ジメチル-n-オクタデシルメトキシシラン、n-ドデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルメチルジエトキシシランである。

最も適当なものは、n-オクタデシルトリメトキシシランおよびn-ヘキサデシルトリメトキシシランである。

ポリビニルアセタール、特にポリビニルブチラール(PVB)も適当である。

50

複数の特記表面改質剤の混合物も適当である。

【0020】

一般式(I):  $S_i R^1 R^2 R^3 R^4$  で示される化合物は、既知の方法により製造することができる。それらはまた、例えば Aldrich (D-89555 シュテインハイム、ドイツ) から市販されている。

本発明の酸化物粒子の表面改質を、当業者に既知のあらゆる方法により行うことができる。

【0021】

本発明の酸化物粒子を、既知の方法により製造することができる。例としておよび好ましくは、1種またはそれ以上の表面改質成分の存在下における、使用成分の塩の共沈法を使用することができる。溶媒除去後に得られる粉末を、還元条件下で焼成し、その後に、添加剤およびさらなる表面改質剤(分散剤)の添加に次いで、機械的粉碎処理に付す。

10

【0022】

以下の化合物を、本発明の酸化物粒子の製造において使用するための表面改質成分として使用することができる:

1. モノカルボン酸およびポリカルボン酸の群、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペニン酸、ヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタン酸 (Glutansaeure)、シウ酸、マレイン酸、ステアリン酸および特にトリオキサデカン酸、並びに対応する無水物、
2. ベータカルボニル化合物、特にアセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、3,5-ヘプタンジオン、アセト酢酸およびアルキルアセトアセテート、
3. アミノ酸、特に-L-アラニン、
4. ダブルコームポリマー、特に Tween80(商標)、
5. 酸アミド、特にカプロラクタム。

20

【0023】

特に好ましい酸化物ITOの製造のために適当な出発物質は、特に塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸インジウム、硫酸インジウムまたはインジウムアルコキシド、または塩化スズ、硫酸スズまたはスズアルコキシドである。第1級、第2級、第3級脂肪族または芳香族アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、NaOH、KOH、アンモニア(ガス状)および特にアンモニウムヒドロキシドを、インジウムおよびスズ前駆体を沈殿させるために好ましくは使用する。こうして得られた粉末(インジウムスズ酸化物/水酸化物混合物)の焼成を、好ましくは還元条件下で、200~400の間の温度(好ましくは250)で好ましくは行う。等温滞留時間は、例えば15~120分の間、好ましくは60分である。還元を、一酸化炭素または一酸化炭素窒素または水蒸気、水素またはフォーミングガス(水素、窒素)により行うことができる。懸濁物を、例えば、既に上で記載した表面活性物質を使用する機械的粉碎法によって、粉末を分散させることにより製造する。粉碎を、例えばプラネタリーボールミル、アトリションミル、および特にところね機およびロールミル内で、溶媒、例えば水、トルエン、特にエチレングリコールまたはジエチレングリコールモノブチルエーテル中で行う。

30

【0024】

表面改質剤を、本発明の酸化物粒子100質量部に対し、好ましくは10~2000質量部の量、特に好ましくは90~1000質量部の量、最も好ましくは90~600質量部の量で使用する。

40

【0025】

本発明の意味での透明熱可塑性ポリマーは、例えばポリカーボネート、芳香族ポリエスチル、例えばPET、PENまたはPETG、透明熱可塑性ポリウレタン、透明アクリレートおよびメタクリレート、例えばPMMA、およびポリオレフィン、例えば透明ポリプロピレングレードまたは環式オレフィンをベースとするポリオレフィン(例えばTOPAS(商標)、Hoechstからの市販品)である。複数の透明熱可塑性ポリマーの混合物も可能である。

50

## 【0026】

ポリカーボネートまたはコポリカーボネートが好ましい。

特に好ましいポリカーボネートは、ビスフェノールAをベースとするホモポリカーボネート、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をベースとするホモポリカーボネート、並びに2つのモノマー、ビスフェノールA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をベースとするコポリカーボネートである。

## 【0027】

本発明の意味における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両方である。ポリカーボネートは、既知の手段により、直鎖または分枝であり得る。

10

ポリカーボネートを、ジフェノール、炭酸誘導体、任意に連鎖停止剤および任意に分枝剤から既知の手段により製造する。

## 【0028】

ポリカーボネート製造の詳細は、約40年で多くの特許明細書中に示されている。ここで、その例としてのみ Schnell, "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. Mueller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonate", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第11巻, 第2版, 1988年, 第648~718頁、および最後に Dr. U. Grigo, K. Kirchner および P.R. Mueller "Polycarbonate", Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第3/1巻, ポリカーボネート, ポリアセタール, ポリエステル, セルロースエステル, Carl Hanser Verlag, ミュンヘン, ウィーン 1992年, 第117~299頁を言及する。

20

## 【0029】

ポリカーボネートを製造するために適当なジフェノールの例は、ヒドロキノン、レソルシノール、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、並びにこれらの環アルキル化および環ハロゲン化化合物を含む。

30

## 【0030】

好ましいジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、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)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-ジプロモ-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。

40

## 【0031】

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-ジプロモ-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。

## 【0032】

これらおよび他の適当なジフェノールは、例えば US-A 3 028 635、US-A 2 999 835、US-

50

A 3 148 172、US-A 2 991 273、US-A 3 271 367、US-A 4 982 014 および US-A 2 999 846、DE-A 1 570 703、DE-A 2 063 050、DE-A 2 036 052、DE-A 2 211 956 および DE-A 3 832 396、FR-A 1 561 518、研究論文 "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, ニューヨーク 1964年" 並びに JP-A 62039/1986、JP-A 62040/1986 および JP-A 105550/1986 に記載されている。

ホモポリカーボネートの場合は1種だけのジフェノールを使用し、コポリカーボネートの場合は1種より多いジフェノールを使用する。

【0033】

適当な炭酸誘導体は、例えはホスゲンまたはジフェニルカーボネートを含む。

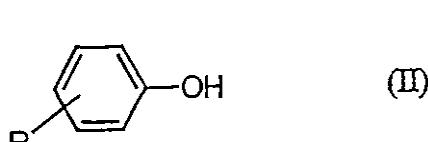
ポリカーボネートの製造において使用し得る適当な連鎖停止剤は、モノフェノールおよびモノカルボン酸の両方を含む。適当なモノフェノールは、フェノール自身、アルキルフェノール、例えはクレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-n-オクチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-n-ノニルフェノールおよびp-イソノニルフェノール、ハロフェノール、例えはp-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、p-ブロモフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール、2,4,6-トリヨードフェノールおよびp-ヨードフェノール並びにこれらの混合物である。

好ましい連鎖停止剤は、p-t-ブチルフェノールである。

【0034】

適当なモノカルボン酸はまた、安息香酸、アルキル安息香酸およびハロ安息香酸を含む。

好ましい連鎖停止剤は、式(II)



〔式中Rは、水素、または直鎖若しくは分枝C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>アルキル基、好ましくはt-ブチル基、または分枝若しくは未分枝C<sub>8</sub>および/若しくはC<sub>9</sub>アルキル基である。〕  
で示されるフェノールである。

連鎖停止剤の使用量は、各場合使用するジフェノールのmol数に対して、好ましくは0.1~5mol%である。連鎖停止剤を、ホスゲン化の前、その間またはその後に添加することができる。

【0035】

適当な分枝剤は、ポリカーボネート化学において既知の三官能性またはそれ以上の化合物、特に3つまたはそれ以上のフェノール性OH基を有する化合物である。

適当な分枝剤の例は、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)-2-ヘプテン、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)メタンおよび1,4-ビス(4',4'''-ジヒドロキシトリフェニル)メチルベンゼン並びに2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌール酸および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を含む。

【0036】

所望により添加する分枝剤の量は、各場合ジフェノールのmol数に対して好ましくは0.05~2mol%である。

10

20

30

40

50

分枝剤を、ジフェノールおよび連鎖停止剤と共にアルカリ性水相に含めるか、またはホスゲン化前に有機溶媒に溶かして添加することができる。エステル交換法を使用する場合、分枝剤を、ジフェノールと共に添加する。

【0037】

本発明の組成物は、例えばEP-A 0 839 623、WO 96/15102 およびEP-A 0 500 496に記載されている他の通常のポリマー添加剤、例えばUV安定剤、酸化防止剤および離型剤、さらに文献から知られている難燃剤、ガラス纖維、フィラー、発泡剤、顔料、螢光増白剤または染料も、関連する熱可塑性樹脂のために通常の量で含有し得る。その量は、組成物量に対し、好ましくは5質量%まで、より好ましくは0.01~5質量%、特に好ましくは0.01~1質量%である。複数の添加剤の混合物も適当である。

10

【0038】

UV吸収剤として特に適当なものは、ベンゾトリアゾール、トリアジン、ベンゾフェノン、およびアリール化シアノアクリレートのような他の化合物である。本発明にとって最も好適なものは、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(商標) 234、Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)、Tinuvin(商標) 326 FL(Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(t-オクチル)フェニル)ベンゾトリアゾール(Tinuvin(商標) 329、Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(2-ブチル)-5'-t-ブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール(Tinuvin(商標) 350、Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)、ビス(3-(2H-ベンゾトリアゾリル)-2-ヒドロキシ-5'-t-オクチル)メタン(Tinuvin(商標) 360、Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)、2-(4-ヘキソキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(Tinuvin(商標) 1577、Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)およびベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(Chimasorb22(商標)、Ciba Spezialitaetenchemie、バーゼル)である。

20

【0039】

UV吸収剤を、各場合に好ましくは0.001~10質量%の間、より好ましくは0.01~1質量%の間、さらに好ましくは0.1~1質量%の間、最も好ましくは0.2~0.6質量%の間の量で使用する。

本発明の組成物中の汚染物として存在するイオンの含有量は、好ましくは10 ppm未満、特に好ましくは5 ppm未満である。

30

熱可塑性ポリカーボネートの製造に含まれる処置は、当業者に良く知られている。

【0040】

本発明の組成物を、製品、即ち成形品、例えば玩具品、さらに纖維、フィルム、フィルムテープ、シート、多層シート、容器、管および他のプロファイルに、通常の方法、例えばホットプレス成形、紡糸、押出または射出成形により転換することができる。多重被覆系の使用も関心がある。これらを、例えば同時押出またはサンドイッチ成形により、基本形態の造形と同時に適用することができる。しかしながらそれらを最終造形基本形態に、例えばフィルム積層または溶液塗装によっても適用し得る。

本発明の組成物を、例えば該組成物をペレットに押し出し、これらペレットを、既知の方法、射出成形または押出により、場合により上記添加剤の添加後に様々な製品に加工することによって、製品に加工することができる。

40

【0041】

本発明の組成物は、さらに通常の熱安定剤も含有し得る。本発明の熱安定剤として特に適当なものは、ヒンダードフェノール、例えばオクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox(商標) 1076、Ciba Specialty Chemicals、バーゼル、スイス)である。本発明にとって他の特に適当な熱安定剤は、ホスファイト、特にトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos(商標) 168、Ciba Specialty Chemicals、バーゼル、スイス)またはホスフィン、例えばトリフェニルホスフィンである。

50

本発明の組成物は、通常の離型剤も含有し得る。特に適当な離型剤は、ペンタエリスリトールテトラステアレート(PEETS)またはグリセロールモノステアレート(GMS)である。

**【0042】**

本発明の好ましい製品は、本発明の組成物を含有するシート、フィルム、板ガラス系、例えば自動車サンルーフ、屋根系または建築用板ガラス系である。本発明の組成物の他に、本発明の製品のさらなる成分としてさらなる材料成分を、例えば本発明の製品中に含めることができる。例えば板ガラス系は、板ガラス系の縁にシーラントを含有し得る。屋根系は、例えば金属部品、例えばネジまたは屋根要素を固定するために機能し得る類似物を含有することができる。

10

**【0043】**

本発明の組成物を、透熱性が望ましくない場所に普遍的に透明製品として使用することができる。自動車部品、例えば板ガラス要素またはプラスチック製ヘッドランプ拡散器における使用が、特に適している。特に適当なものはまた、押出シート、例えば充実シート、任意に1つ若しくはそれ以上の同時押出層を有する二層シートまたは多層シートにおける使用、および射出成形品、例えば食品容器、電子装置部品における使用、およびメガネレンズ、例えば安全ゴーグルのための使用である。

**【0044】**

実施例

実施例における試験片を製造するために、平均分子量約28,000(GPCによる $M_w$ )、溶液粘度 = 1.28(25、5 g/Lの塩化メチレン)を有する添加剤無含有未安定化ポリカーボネート(Bayer AG, レーフエルクーゼンからのMakrolon(商標)2808)を、押出機で記載量の添加剤と300で配合し、次いでペレット化した。次いで着色試験片(76 mm × 50 mm × 2.5 mm)を、射出成形により製造した。

20

**【0045】**

実施例1

塩化インジウム(III)140 g(0.63 mol、無水)、塩化スズ(IV)・5H<sub>2</sub>O 18 gおよびカプロラクタム5.6 gを、水1400 mlに添加し、攪拌した。透明溶液が形成した後、これを50に加熱した。この温度に達した後、アンモニウムヒドロキシド溶液(25%)105 mlを、激しく攪拌しながら滴加した。懸濁液を、温度50でさらに24時間攪拌した。次いでさらにアンモニウムヒドロキシド溶液280 mlを、充分に沈殿させるため混合物に添加した。水酸化インジウムからなる白色析出物が形成し、これを遠心分離した(4000 rpmで30分)。粉末のわずかな黄色化が測定され得るまで、粉末を減圧乾燥オーブン内190で乾燥した。乾燥粉末を乳鉢で微粉碎し、結晶トレイに広げ、フォーミングガスオーブン内において。オーブンを排気し、次いで窒素でみなぎらせた。オーブンを、窒素流250 L/時間用いながら加熱速度250/時間で250に加熱した。この温度を、気流300 L/時間でのフォーミングガス雰囲気下で60分間維持した。次いでオーブンを、窒素雰囲気下で室温に冷却した(約5時間継続)。この結果、暗褐色のITO粉末が得られた。

30

**【0046】**

実施例2

ITOを、実施例1により製造した。エタノール中その20%懸濁液100部に、n-オクタデシルトリメトキシシラン20部を添加し、次いで超音波浴で1分間処理した。次いで溶媒を、60および100 mbarでの蒸留により除去した。50 nm未満の平均粒度を有するナノスケールのインジウムスズ酸化物(ITO)が得られる。

40

**【0047】**

実施例3

連鎖停止剤としてフェノールを有する2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなる芳香族ポリカーボネートを、110で予備乾燥し、次いで二軸スクリュー押出機で280で溶融させた。次いでそれぞれ0.8質量%および1.5質量%の新しく製造した

50

表面改質ナノスケールITO（実施例2）を、ポリカーボネート溶融物に直接添加した。ポリマー押出物を、冷却およびペレット化した。ペレットを減圧乾燥オーブン内80で乾燥し、寸法60nm×60nm×2nmの試験片に、射出成形機で280で射出した。該試験片の透過率は、可視光領域で非常に高く、NIRで非常に低かった（表1参照）。

【0048】

比較例1

ITO複合物が、JP-A 08041441に記載されている。NIRにおいて最大の吸収を有するその複合物（そこでn o. 2と示されるもの）を、比較例1として選択した。

表1で、比較例1の組成物の透過率の値を、様々な波長で本発明の実施例3aおよび3bと比較する。

【0049】

【表1】

表1：本発明のITO含有組成物のNIRにおける透過率

および文献から知られている透過率

波長	実施例3a	実施例3b	比較例1
300 nm	0 %	0 %	0 %
400 nm	35 %	31 %	52 %
500 nm	60 %	57 %	73 %
600 nm	67 %	57 %	76 %
700 nm	65 %	46 %	71 %
800 nm	56 %	31 %	66 %
900 nm	41 %	16 %	58 %
1000 nm	24 %	5 %	46 %
1100 nm	10 %	1 %	30 %

10

20

30

【0050】

表1により示されるように、本発明の実施例3aおよび3bの場合のNIR透過率は、比較例1の場合のものよりも実質的に低い。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マルティン・デーブラー  
　　ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、フロトヴッシュトラーセ 13 番
- (72)発明者 ヴェルナー・ホーアイゼル  
　　ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、ゲルステンカンプ 19 番
- (72)発明者 ヘルムート・シュミット  
　　ドイツ連邦共和国デー - 6 6 1 3 0 ザールブリュッケン、イム・ケーニヒスフェルト 29 番
- (72)発明者 ラルフ・ノンニンガー  
　　ドイツ連邦共和国デー - 6 6 1 2 9 ザールブリュッケン、ローゼンシュトラーセ 12 番
- (72)発明者 マルティン・シッヒテル  
　　ドイツ連邦共和国デー - 6 6 1 2 5 ザールブリュッケン、リヒャルト・ヴァーグナー・シュトラーセ 65 番
- (72)発明者 マルティン・ヨスト  
　　ドイツ連邦共和国デー - 6 6 1 1 3 ザールブリュッケン、フィンケンシュトラーセ 7 番

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開平 04 - 159359 (JP, A)  
　　特開平 07 - 070363 (JP, A)  
　　特開平 07 - 070445 (JP, A)  
　　特開平 07 - 070482 (JP, A)  
　　特開平 08 - 252813 (JP, A)  
　　特開平 08 - 253317 (JP, A)  
　　特開平 10 - 195269 (JP, A)  
　　特開 2000 - 001344 (JP, A)  
　　特開 2000 - 006345 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14