



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 787 T2** 2005.02.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 942 039 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 787.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 103 678.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.02.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/29**

C08L 69/00, C08G 64/00, G02B 5/22

(30) Unionspriorität:

8017898

11.03.1998

JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Nisshinbo Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

**Amano, Satoshi, Adachi-ku, JP; Hasegawa, Shun,
Adachi-ku, JP; Masuda, Gen, Adachi-ku, JP**

(74) Vertreter:

**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München**

(54) Bezeichnung: **Im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonatfilme**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonat-Harzzusammensetzungen, als auch einen daraus hergestellten Formgegenstand. Genauer gesagt betrifft die vorliegende Erfindung eine im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonat-Harzzusammensetzung unter Verwendung eines Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ, wobei die Wärmebeständigkeit des Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ verbessert ist, so dass seine Langzeit-Anwendung selbst bei hohen Temperaturen möglich ist, als auch einen aus der Harzzusammensetzung hergestellten Formgegenstand.

(2) Beschreibung des Stands der Technik

[0002] In den letzten Jahren haben Infrarot- oder Nah-Infrarot-Absorptionsfilter breitere Anwendungen gefunden.

[0003] Als Material für solche Infrarot- oder Nah-Infrarot-Absorptionsfilter wurde bisher ein Glas verwendet, das Metalloxide wie Ferrioxid, Kupferoxid etc. enthält, oder ein Glas, dessen Oberfläche mit einer dünnen Schicht oder Schichten aus einem Metall oder Metalloxid überzogen ist. Vor kurzem wurde allerdings ein Formgegenstand aus einer Harzzusammensetzung in die Praxis übernommen, die ein leicht formbares, leichtgewichtiges, transparentes Harz und ein Nah-Infrarot-Absorbens umfasst.

[0004] Die oben erwähnten Infrarot- oder im nahen Infrarot absorbierenden Glasfilter sind jedoch unbequem in der Handhabung, da sie schwer sind und leicht brechen. Auch sind sie schwer verarbeitbar beispielsweise durch Biegen oder Stanzen.

[0005] Auch sind Infrarot- oder im nahen Infrarot absorbierende Filter, die aus einer Harzzusammensetzung hergestellt sind und ein transparentes Harz und ein Nah-Infrarot-Absorbens umfassen, in der langfristigen Anwendung von geringer Zuverlässigkeit, wobei sie bei einer langen Anwendungsdauer unter strengen Bedingungen (z. B. hohe Temperatur und hohe Feuchtigkeit) allmählich einen veränderten Absorptions-Wellenlängenbereich aufgrund von Abbau oder Zersetzung des Nah-Infrarot-Absorbens zeigen.

[0006] Von den Nah-Infrarot-Absorbentien zeigen dagegen die Nah-Infrarot-Absorbentien vom Diimmonium-Typ nahezu keine Absorption im sichtbaren Bereich, doch einen breiten Absorptionsbereich im nahen Infrarot- und Infrarotbereich, was den Anforderungen für Infrarot- oder im nahen Infrarot absorbierende Filter Genüge tut. Mittlerweile ist von den Nah-Infrarot-Absorbentien vom Diimmonium-Typ bekannt, dass sie unbeständig gegenüber Wärme sind und sich verschiedene, zu bewältigende Probleme ergeben haben.

[0007] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine Untersuchung bezüglich der Stabilität der Nah-Infrarot-Absorbentien vom Diimmonium-Typ in verschiedenen Harzen vorgenommen und festgestellt, dass ihre Stabilität insbesondere in Polycarbonatharzen im Vergleich zur Stabilität in anderen Harzen sehr hoch ist. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine weitere Untersuchung vorgenommen und damit die vorliegende Erfindung zum Abschluss gebracht.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Mit der vorliegenden Erfindung sollen die oben erwähnten Probleme nach dem Stand der Technik abgemildert und es soll bereitgestellt werden (1) eine im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonat-Harzzusammensetzung unter Verwendung eines Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ, wobei die Wärmebeständigkeit des Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ verbessert ist, was eine Langzeit-Anwendung selbst bei hohen Temperaturen ermöglicht, und (2) eines aus der Harzzusammensetzung hergestellten Formgegenstands.

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird auch ein Polycarbonatharzfilm nach Ansprüchen 1 bis 3 bereitgestellt.

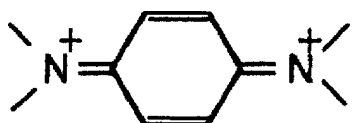
Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden ausführlich beschrieben werden.

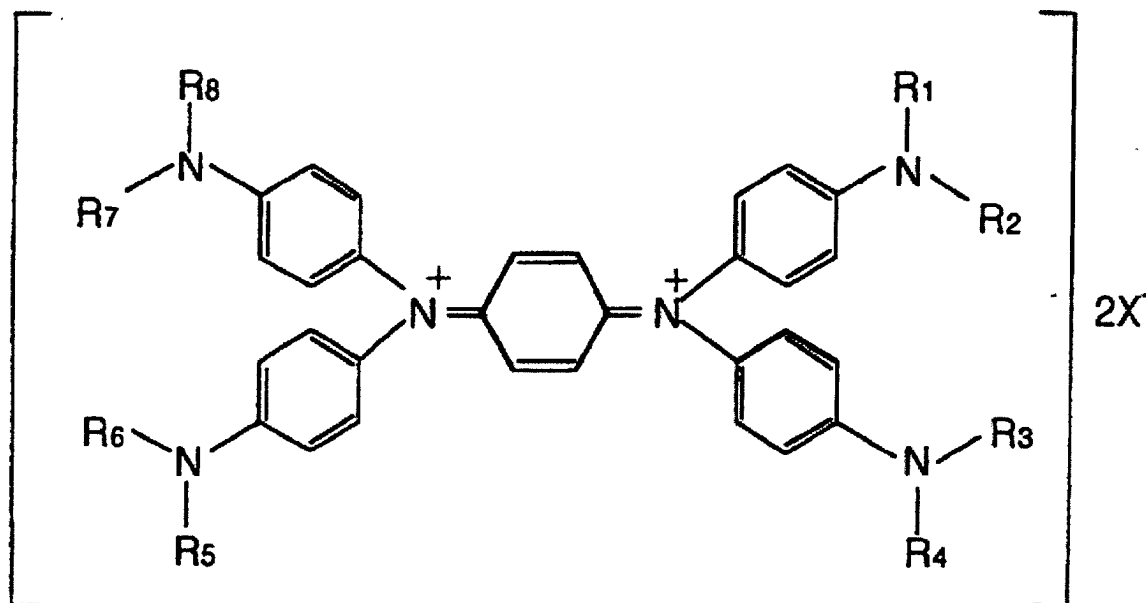
[0011] Wie oben erwähnt, umfasst die im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonat-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ein Polycarbonatharz und ein Nah-Infrarot-Absorbens. Bezüglich des Polycarbo-

natharzes besteht keine spezielle Beschränkung, und es kann sich um ein gewöhnliches Polycarbonatharz handeln.

[0012] Das Nah-Infrarot-Absorbens, wie bei der vorliegenden, im nahen Infrarot absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung verwendet, ist eine Verbindung vom Diimmonium-Typ, wie allgemein dargestellt durch die folgende Formel:

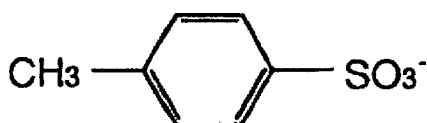


[0013] Zu spezifischen Beispielen des Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ zählt eine Verbindung, wie dargestellt durch die folgende Formel:



[0014] In der obigen Formel können R_1 bis R_8 gleich oder verschieden sein und sind jeweils ein Wasserstoffatom; eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Butylgruppe, Pentylgruppe, Hexylgruppe oder ähnliches; oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, z. B. eine Phenylgruppe, Biphenylgruppe oder ähnliches.

[0015] In der obigen Formel ist X ein Gegenion, z. B. SbF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- , BF_4^- , Halogenion (z. B. I^-), NO_3^- ,



oder ähnliches.

[0016] Das Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ kann einzeln oder in einer Kombination von zwei oder mehreren Arten verwendet werden.

[0017] Bei der im nahen Infrarot absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge des verwendeten Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polycarbonatharz.

[0018] Beträgt die Menge an verwendetem Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ weit weniger als 0,01 Gew.-%, so ist das Absorptionsvermögen der Verbindung im nahen Infrarotbereich zu gering. Beträgt die Menge mehr als 50 Gew.-%, so kann das Nah-Infrarot-Absorbens aus dem Formgegenstand ausfallen oder einen veränderten Absorptions-Wellenlängenbereich zeigen, da das Nah-Infrarot-Absorbens zu kompakt ist und sich möglicherweise abzubauen oder zu zersetzen beginnt. Daher ist die Verbindung in solchen Mengen nicht in der Lage, die Anforderungen zu erfüllen.

[0019] Es bestehen keine speziellen Beschränkungen hinsichtlich der Zugabemethode des Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ zum Polycarbonatharz. Das Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ kann dem Polycarbonatharz mittels einer herkömmlichen Methode hinzugefügt und dann darin gelöst oder dispergiert werden.

[0020] Die vorliegende, im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonat-Harzzusammensetzung weist, wie oben hergestellt, ein Absorptionsvermögen im nahen Infrarot spezifisch bei einem Wellenlängenbereich von 800 bis 1.500 nm auf.

[0021] Bei der vorliegenden, im nahen Infrarot absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung ist die Stabilität (insbesondere die Wärmebeständigkeit) des Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ sehr hoch. Daher wird mit der vorliegenden Erfindung eine Methode zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit eines Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ bereitgestellt.

[0022] Der Polycarbonatharzfilm der vorliegenden Erfindung wird durch Formen der vorliegenden, im nahen Infrarot absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung erhalten, das unter Anwendung eines Gießverfahrens ohne Anlegen von Wärme hergestellt wird.

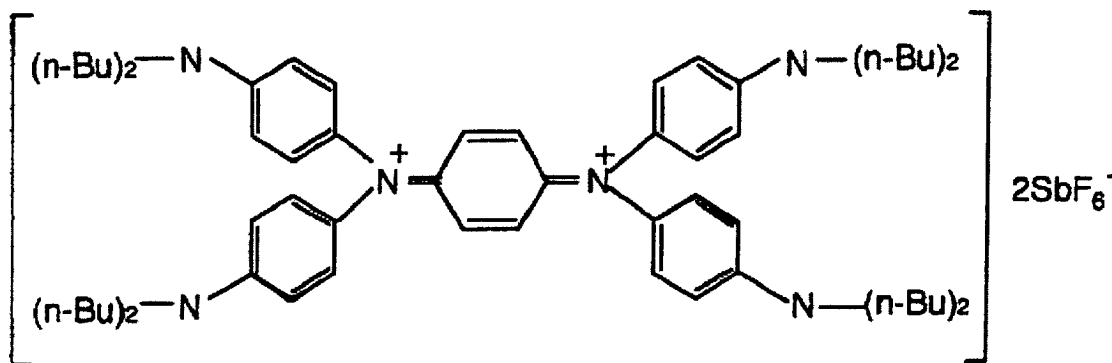
[0023] Während der Herstellung der vorliegenden, im nahen Infrarot absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung oder des vorliegenden Polycarbonatharz-Formgegenstands können andere Nah-Infrarot-Absorbentien, ein Ultraviolettlicht-Absorbens, ein farbeinstellendes Mittel, ein Farbstoff, ein Antioxidans für Harze etc. zugesetzt werden.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0024] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen ausführlicher erläutert werden.

Beispiel 1

[0025] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Polycarbonatharzes und 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung gelöst, wie dargestellt durch die folgende Formel:



(mit jeder im folgenden genannten Diimmonium-Verbindung ist diese Diimmonium-Verbindung gemeint). Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 34,3%, 6,3% bzw. 5,1% betrug.

[0026] Der Film wurde einem Wärmebeständigkeits-Test unterzogen, indem er 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stehengelassen wurde. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 34,5%, 6,4% bzw. 5,2% betrugen. Folglich zeigte der Film nahezu keine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Vergleichsbeispiel 1

[0027] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Polyvinylacetatharzes und 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm,

950 nm und 1.050 nm gemessen, die 19,1%, 1,4% bzw. 1,0% betragen.

[0028] Der Film wurde 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 40,3%, 25,8% bzw. 35,9 betragen. Folglich zeigte der Film eine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Vergleichsbeispiel 2

[0029] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Phenoxyharzes und 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 17,8%, 4,2% bzw. 4,1% betragen.

[0030] Der Film wurde 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 38,2%, 29,9% bzw. 32,1% betragen. Folglich zeigte der Film eine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Vergleichsbeispiel 3

[0031] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Polyesterharzes und 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 13,0%, 3,3% bzw. 2,5% betragen.

[0032] Der Film wurde 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 37,4%, 28,8% bzw. 32,7 betragen. Folglich zeigte der Film eine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Beispiel 2

[0033] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Polycarbonatharzes, 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung und 0,06 Gewichtsanteile eines farbeinstellenden Mittels (Kaya-set Black, ein Produkt von Nippon Kayaku Co., Ltd.) gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 30,8%, 5,6% bzw. 4,8% betragen.

[0034] Der Film wurde einem Wärmebeständigkeits-Test unterzogen, indem er 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen wurde. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 31,0%, 5,8% bzw. 4,9% betragen. Folglich zeigte der Film im wesentlichen keine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Vergleichsbeispiel 4

[0035] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Polyvinylacetatharzes, 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung und 0,06 Gewichtsanteile eines farbeinstellenden Mittels (Kaya-set Black, ein Produkt von Nippon Kayaku Co., Ltd.) gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 21,7%, 2,1% bzw. 1,6% betragen.

[0036] Der Film wurde 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 48,7%, 40,0% bzw. 48,0% betragen. Folglich zeigte der Film eine Verschlechterung des Absorp-

tionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Vergleichsbeispiel 5

[0037] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Phenoxyharzes, 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung und 0,06 Gewichtsanteile eines farbeinstellenden Mittels (Kaya-set Black, ein Produkt von Nippon Kayaku Co., Ltd.) gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 19,2%, 4,3% bzw. 4,2% betrugen.

[0038] Der Film wurde 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 61,4%, 50,5% bzw. 58,3 betrugen. Folglich zeigte der Film eine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

Vergleichsbeispiel 6

[0039] In 100 Gewichtsanteilen Chloroform wurden 13,3 Gewichtsanteile eines Polyesterharzes, 0,33 Gewichtsanteile einer Diimmonium-Verbindung und 0,06 Gewichtsanteile eines farbeinstellenden Mittels (Kaya-set Black, ein Produkt von Nippon Kayaku Co., Ltd.) gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf einen Polyesterfilm durch Gießen unter Verwendung eines Rakelbeschichters mit einem Wellenabstand von 300 µm zum Erhalt eines Films aufgeschichtet. Der Film wurde auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, die 15,3%, 5,0% bzw. 5,0% betrugen.

[0040] Der Film wurde 500 Stunden lang in einem Trockner bei 80°C stengelassen. Der resultierende Film wurde nochmals auf seine Lichtdurchlässigkeit bei Wellenlängen von 850 nm, 950 nm und 1.050 nm gemessen, welche 53,6%, 40,2% bzw. 51,5% betrugen. Folglich zeigte der Film eine Verschlechterung des Absorptionsvermögens im nahen Infrarotbereich.

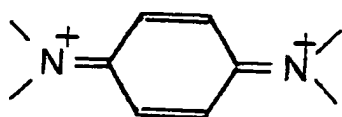
[0041] Daher zeigt bei der vorliegenden, im nahen Infrarot absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung, die ein Polycarbonatharz und ein Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ umfasst, nicht nur das Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ ein Absorptionsvermögen im nahen Infrarotbereich, sondern ist auch seine Wärmebeständigkeit verbessert; daher kann die Harzzusammensetzung bei Anwendungen eingesetzt werden, bei denen eine Wärmebeständigkeit des Nah-Infrarot-Absorbens erforderlich ist.

[0042] Außerdem kann die vorliegende, im nahen Infrarot absorbierende Polycarbonat-Harzzusammensetzung einer Langzeit-Anwendung standhalten, verglichen zu einem herkömmlichen im nahen Infrarot absorbierenden Material, das ein Nah-Infrarot-Absorbens vom Diimmonium-Typ enthält.

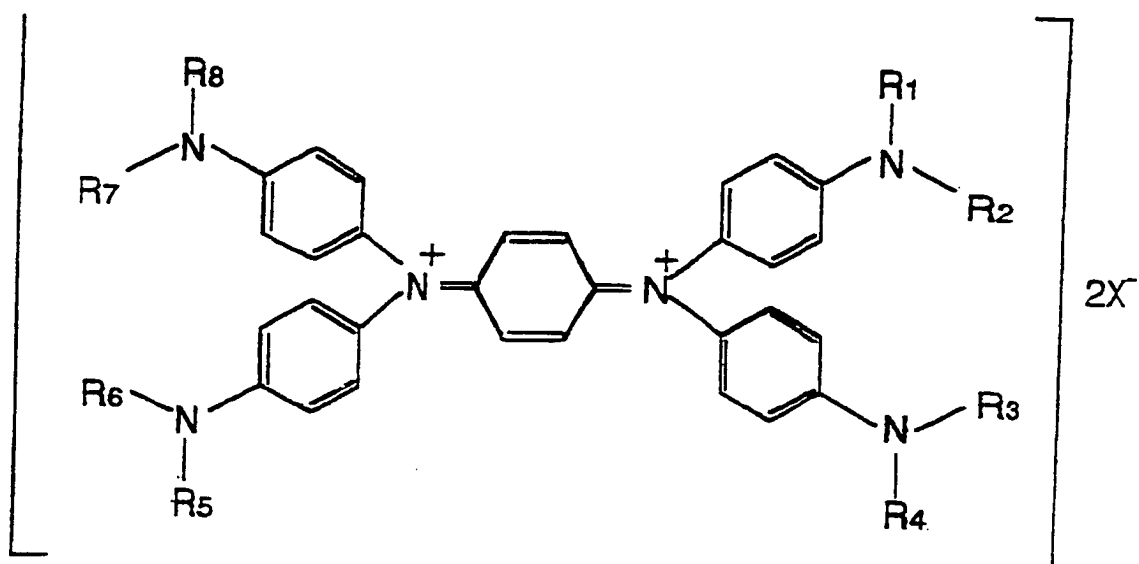
Patentansprüche

1. Polycarbonatharzfilm, hergestellt aus einer im nahen Infrarotlicht-Bereich absorbierenden Polycarbonat-Harzzusammensetzung, welche ein Polycarbonatharz und ein nahes Infrarotlicht-Absorbens vom Diimmonium-Typ umfasst, wobei das nahes Infrarotlicht-Absorbens vom Diimmonium-Typ einen Anteil von 0,01–50 Gew.-% ausmacht und wobei der Film durch Lösen, in einem Lösungsmittel, des Polycarbonatharzes und des nahen Infrarotlicht-Absorbens vom Diimmonium-Typ erhalten wird, und wobei die erhaltene Lösung auf diese Weise ohne Anwendung von Wärme gegossen wird.

2. Polycarbonatharzfilm nach Anspruch 1, wobei das nahes Infrarotlicht-Absorbens vom Diimmonium-Typ eine Struktur enthält, dargestellt durch die folgende Formel:



3. Polycarbonatharzfilm nach Anspruch 2, wobei das nahes Infrarotlicht-Absorbens vom Diimmonium-Typ dargestellt ist durch die folgende Formel:



worin R_1 bis R_8 gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; und X ein Gegenion ist, z. B. SbF_6^- , ClO_4^- , Halogenion oder ähnliches.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen