

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月5日 (05.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/103906 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *B60J 1/00* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *E06B 5/00* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304886
- (22) 国際出願日: 2006年3月13日 (13.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2005-090704 2005年3月28日 (28.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野博 (NAKANO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP). 東泉 恵美 (HIGASHIZUMI, Emi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勤業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND HOT RADIATION SHIELDING MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物および熱線遮蔽性成形体

(57) Abstract: This invention provides a polycarbonate resin composition comprising 100 parts by weight of an aromatic polycarbonate resin having a terminal hydroxyl group concentration in the range of 100 to 1800 ppm and 0.0001 to 5 parts by weight of fine particles of boride of at least one metal selected from the group consisting of La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, Er, Tm, Yb, Lu, Sr and Ca. A hot radiation shielding molded product produced by molding the polycarbonate resin composition is also provided. In particular, the polycarbonate resin composition and hot radiation shielding molded product have low haze, excellent transparency, low solar radiation transmittance, satisfactory hot radiation shielding properties (particularly the function of permitting the transmission of visible light and selectively shielding infrared light), and excellent mechanical strength and heat stability on melting and thus are suitable for use, for example, in window glass for general buildings or vehicles, roof materials for arcades, carports and the like, optical materials such as infrared cut filters, and agricultural films.

(57) 要約: 本発明は、末端水酸基濃度が100~1800ppmの範囲内である芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部と、La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及びCaから成る群より選択された少なくとも1種の金属のホウ化物微粒子0.0001~5重量部とから成るポリカーボネート樹脂組成物およびそれを成形して成る熱線遮蔽性成形体に関する。当該ポリカーボネート樹脂組成物および熱線遮蔽性成形体は、特にヘイズが低く透明性に優れ、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽性（特に、可視光には透過性で選択的に赤外線を遮蔽する機能）を有し、機械的強度や熔融熱安定性に優れているため、一般建築物用または車両用窓ガラス、アーケード又はカーポート等の屋根材、赤外線カットフィルター等の光学材、農業用フィルム等として好適に使用できる。

WO 2006/103906 A1

明 細 書

ポリカーボネート樹脂組成物および熱線遮蔽性成形体

技術分野

- [0001] 本発明はポリカーボネート樹脂組成物および熱線遮蔽性成形体に関し、詳しくは、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽能を有し、ヘイズが低く透明性に優れ、機械的強度、熔融熱安定性に優れ、一般建築物用または車両用窓もしくは窓部品等に好適に使用できるポリカーボネート樹脂組成物および熱線遮蔽性成形体に関する。

背景技術

- [0002] 一般建築物の窓ガラスや車両用の窓ガラスを透過して室内に進入する近赤外線は、室内の温度を過度に上昇させる原因となっている。これを防止するため、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽能を有し、かつ、特にヘイズが低く透明性に優れた熱線遮蔽性樹脂組成物および熱線遮蔽性成形体の提供が望まれている。
- [0003] このような要求に対し、ポリカーボネート樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂又は塩化ビニル樹脂に、フタロシアニン化合物を配合した熱線遮蔽材が知られている(例えば、特許文献1及び2参照)。しかしながら、この熱線遮蔽材において、十分な熱線遮蔽性を付与するために多量のフタロシアニン化合物を配合しなければならず、多量に配合するとヘイズが高くなり透明性が低下し、耐候性も不十分であった。
- [0004] また、金属や金属酸化物を蒸着した熱線反射フィルムを透明樹脂板に積層した熱線遮蔽性樹脂板が知られている(例えば、特許文献3及び4参照)。しかしながら、この種の熱線遮蔽性樹脂板は、熱線反射フィルムが高価で煩雑な積層工程があることから、実用性の低いものであった。
- [0005] さらに、ポリカーボネート系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、飽和ポリエステル樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂およびフッ素系樹脂から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂に、6ホウ化合物を

配合した熱線遮蔽樹脂成形体が知られている(例えば、特許文献5参照)。しかしながら、この熱線遮蔽樹脂成形体は、ヘイズが高く、透明性が不十分であるため、一般建築物用または車両用窓ガラスとしての使用は満足できるものではなかった。

[0006] 特許文献1:特開平06-240146号公報

特許文献2:特開平06-264050号公報

特許文献3:特開平10-146919号公報

特許文献4:特開2001-179887号公報

特許文献5:特開2004-162020号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、特にヘイズが低く透明性に優れ、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽性(特に、可視光には透過性で選択的に赤外線を遮蔽する機能)を有し、機械的強度、溶融熱安定性に優れ、一般建築物用または車両用窓ガラス等に好適に使用できるポリカーボネート樹脂組成物およびこれより成る熱線遮蔽性成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明者は鋭意検討した結果、特定の末端水酸基濃度を有する、又は、特定の方法で製造された芳香族ポリカーボネート樹脂に、微量のホウ化物を配合することにより、特にヘイズが低く透明性に優れ、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽性(特に、可視光には透過性で選択的に赤外線を遮蔽する機能)を有し、機械的強度や溶融熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂組成物および当該樹脂組成物から成る熱線遮蔽性成形体が得られ、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明の第1の要旨は、末端水酸基濃度が100~1800ppmの範囲内である芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部と、La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及びCaから成る群より選択された少なくとも1種の金属のホウ化物微粒子0.0001~5重量部とから成るポリカーボネート樹脂組成物に存する。

[0010] 本発明の第2の要旨は、上記のポリカーボネート樹脂組成物を成形して成る熱線遮蔽性成形体であって、厚み0.2~10mmの板状部分を有し、当該板状部分におけるヘイズが3%未満であり、日射透過率が70%以下であることを特徴とする熱線遮蔽性成形体に存する。

発明の効果

[0011] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物およびこれから成る熱線遮蔽性成形体は、特にヘイズが低く透明性に優れ、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽性(特に、可視光には透過性で選択的に赤外線を遮蔽する機能)を有し、機械的強度や溶融熱安定性に優れているため、一般建築物用または車両用窓ガラス、アーケード又はカーポート等の屋根材、赤外線カットフィルター等の光学材、農業用フィルム等として好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂:

本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、末端水酸基濃度が100~1800ppm(重量基準)、好ましくは300~1500ppm、特に好ましくは、400~1200ppmの芳香族ポリカーボネート樹脂であり、これを用いることにより、特にヘイズが低く、透明性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を得ることが出来る。上記の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造法としては、特に制限されず、界面重合法、ピリジン法、エステル交換法などが挙げられるが、エステル交換法が好ましい。すなわち、本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、好ましくは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料として、エステル交換触媒の存在下、熔融状態でエステル交換、重合することにより製造されるものである。以下、本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂について、具体的に説明する。

[0013] 本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の原料の一つである芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロ

キシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いてもよい。さらに、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン (THPE)、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン等の分子中に3個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール等を分岐化剤として少量併用することも出来る。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物の中でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」とも言い、「BPA」と略記することもある)が好ましい。

[0014] 本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の他の原料の一つである炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、ジフェニルカーボネート(以下、「DPC」と略記することもある)及び置換ジフェニルカーボネートが好ましい。

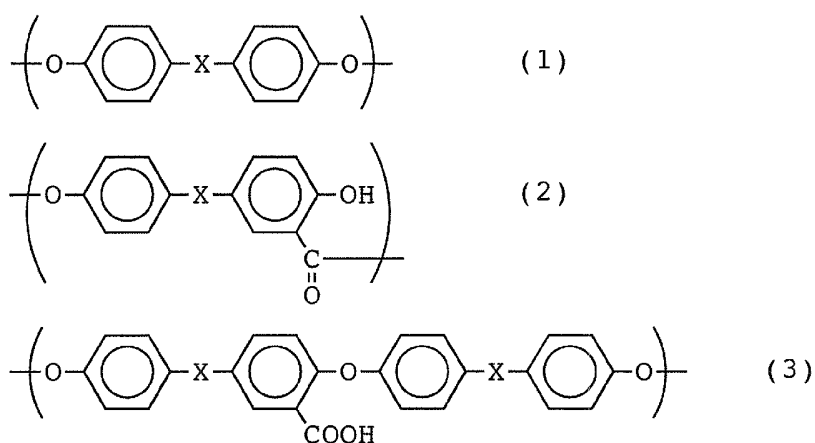
[0015] 上記の炭酸ジエステルは、通常その50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルで置換してもよい。ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が挙げられる。このようなジカルボン酸またはジカルボン酸エステルで置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

[0016] 本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、末端水酸基濃度が100~1800ppm(重量基準)、好ましくは300~1500ppm、特に好ましくは、400~1200ppmであるが、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を得るためには、これら炭酸ジエステル(上記の置換したジカルボン酸又はジカルボン酸のエステルを含む。以下同じ。)を芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常、過剰に用いる。すなわち、炭酸ジエ

テルは、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して1.001~1.3、好ましくは1.01~1.2の範囲内のモル比で用いられる。モル比が1.001より小さくなると、製造されたポリカーボネートの末端水酸基が増加し、特に1800ppmを超えると熱安定性、耐加水分解性が悪化する。また、モル比が1.3より大きくなると、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端水酸基は減少するが、同一条件下ではエステル交換反応の速度が低下し、所望の分子量のポリカーボネートポリマー及びオリゴマーの製造が困難となる傾向があり、さらに末端水酸基濃度が100ppm未満では、ポリカーボネート樹脂組成物のヘイズが高くなり、透明性が低下するので好ましくない。なお、末端水酸基濃度の単位は、芳香族ポリカーボネート樹脂重量に対する末端水酸基の重量をppmで表示したものである。末端水酸基の測定方法は特に制限は無いが、四塩化チタン/酢酸法(Macromol. Chem. 88 215(1965)に記載の方法)が一般的である。

[0017] エステル交換法芳香族ポリカーボネート樹脂が、いかなる理由でヘイズが良好となるのか定かではないが、エステル交換反応に伴って生成する異種骨格構造は、構造単位中にOH基、COOH基等の官能基を有し、これらの官能基が末端OH基と類似の作用をすることに起因すると推定される。本発明においては、下記式(1)で表される正常な構造単位モル数に対する、下記式(2)及び(3)で表される異種構造単位の合計モル数の百分率(モル%)で、異種骨格構造の量(以下、「異種構造量」という。)を表示するが、エステル交換法芳香族ポリカーボネート樹脂の異種構造量は、通常0.01~1モル%、好ましくは0.1~0.5モル%である。異種構造量が少なすぎるとヘイズの改善効果が不十分であり、多すぎると架橋反応によるゲル生成、色相悪化を招き好ましくない。

[0018] [化1]



- [0019] 式中、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及び $-\text{SO}_2-$ から成る群から選ばれる2価の基である。
- [0020] 上記異種骨格構造の分析方法としては、例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解して調製した溶液に、ナトリウムメトキシドメタノール溶液と純水とを加えて混合液とし、室温で加水分解を行った後、検出波長280nmのUV検出器を使用した液体クロマトグラフ法により、各異種骨格構造の分析を行う。各異種骨格構造成分の定量は、吸光係数を使用して求める。簡便法として、ビスフェノールAのピーク面積に対する各異種骨格構造成分のピーク面積の比率から算出する方法も採用できる。
- [0021] 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、熔融状態でエステル交換反応させて芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の製造においては、使用するエステル交換触媒種に制限はなく、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物などの塩基性化合物などが使用される。これらは、1種類で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。触媒の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.05～200 μ モル、好ましくは0.08～10 μ モル、さらに好ましくは0.1～2 μ モルである。触媒の使用量が少なすぎる場合、所望の分子量の

芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するのに必要な重合活性が得られず、多すぎる場合は、ポリマー色相が悪化する傾向がある。

- [0022] 上記エステル交換触媒は、通常、溶媒に溶解した触媒溶液の形態で用いることが好ましい。溶媒としては、例えば、水、アセトン、アルコール、トルエン、フェノールの他、原料芳香族ジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステル等を溶解する溶媒が挙げられる。これらの溶媒のなかでは水が好ましく、特にアルカリ金属化合物を触媒とする場合には、水溶液とすることが好適である。
- [0023] 本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の製法は、エステル交換法であれば、特に限定されるものではなく、公知の種々の方法が採用されるが、例えば、以下のような方法で製造できる。すなわち、通常、原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料混合槽などで攪拌して均一にした後に重合槽に供給し、触媒を添加して重合を行い、芳香族ポリカーボネート樹脂が製造される。反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式を組み合わせた何れの形式でもよい。
- [0024] 芳香族ポリカーボネート樹脂の重合反応(エステル交換反応)は、一般的には2以上の重合槽を用いて、通常2段階以上、好ましくは3～7段の多段工程で連続的に実施される。代表的な反応条件としては、温度150～320℃、圧力常圧～2Pa、平均滞留時間5～150分の範囲である。さらに、各重合槽において、反応の進行とともに副生するフェノールの排出をより効果的なものとするために、上記反応条件内で、段階的により高温、より高真空に設定する。なお、得られる芳香族ポリカーボネート樹脂の色相などの品質低下を防止するため、出来るだけ低温および／または出来るだけ短い滞留時間に設定することが好ましい。
- [0025] 上記エステル交換反応において使用する装置は、縦型、横型、管型または塔型の何れの形式であってもよい。通常、タービン翼、パドル翼、アンカー翼、フルゾーン翼(神鋼パンテック社製)、サンメラー翼(三菱重工業社製)、マックスブレンド翼(住友重機械工業社製)、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼(日立製作所社製)等を具備した1以上の縦型重合槽に引き続き、円盤型、かご型等の横型一軸タイプの重合槽やHV R、SCR、N-SCR(三菱重工業社製)、バイブラック(住友重機械工業社製)、メガ

ネ翼、格子翼(日立製作所社製)、又はメガネ翼とポリマーの送り機能を有する、例えばねじりやひねり等の入った翼および/または傾斜がついている翼などを組み合わせたもの等を具備した横型二軸タイプの重合槽を用いることが出来る。

[0026] エステル交換法で製造した芳香族ポリカーボネート樹脂中には、通常、原料モノマー、触媒、エステル交換反応で副生する芳香族ヒドロキシ化合物などの低分子量化合物が残存している。中でも、原料モノマーと芳香族ヒドロキシ化合物の残留量は多く、耐熱老化性、耐加水分解性などの物性に悪影響を与えるので、製品化に際してこれらが除去されることが好ましい。ポリカーボネート樹脂中の残存モノマー量としては、芳香族ジヒドロキシ化合物の場合、通常150重量ppm以下、好ましくは100重量ppm以下、さらに好ましくは50重量ppm以下であり、芳香族モノヒドロキシ化合物の場合、通常100重量ppm以下である。さらに炭酸ジエステル残存量は、通常300重量ppm以下、好ましくは200重量ppm以下、さらに好ましくは150重量ppm以下である。

[0027] 上記の残存している低分子量化合物を除去する方法としては、特に制限されず、例えば、ベント式の押出機により連続的に脱気する方法が挙げられる。この場合、あらかじめ酸性化合物またはその前駆体を添加し、樹脂中に残留している塩基性エステル交換触媒を失活させておくことにより、脱気中の副反応を抑え、効率よく原料モノマー及び芳香族ヒドロキシ化合物を除去することが出来る。

[0028] 添加する酸性化合物またはその前駆体に特に制限は無く、重縮合反応に使用する塩基性エステル交換触媒を中和する効果を有するものであれば、何れも使用できる。具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のブレンステッド酸およびそのエステル類が挙げられる。これらは、単独で使用しても、2種以上組み合わせ使用してもよい。これらの酸性化合物またはその前

駆体の中でも、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸ブチル等のスルホン酸化合物またはそのエステル化合物が特に好ましい。

[0029] これらの酸性化合物またはその前駆体の添加量は、重縮合反応に使用した塩基性エステル交換触媒の中和量に対して、通常0.1～50倍モル、好ましくは0.5～30倍モルである。酸性化合物またはその前駆体を添加する時期としては、重縮合反応後であればいつでもよく、添加方法にも特別な制限はなく、酸性化合物またはその前駆体の性状や所望の条件に応じて、直接添加する方法、適当な溶媒に溶解して添加する方法、ペレットやフレーク状のマスターバッチを使用する方法などの何れの方法も採用できる。

[0030] 脱気に用いられる押出機は、単軸であっても二軸であってもよい。また、二軸押出機としては、噛み合い型二軸押出機が使用でき、回転方向は同方向回転でも異方向回転でもよい。脱気のために、酸性化合物添加部の後にベント部を有することが好ましい。ベント数に制限は無いが、通常は2段から10段の多段ベントが用いられる。また、当該押出機内に、必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤などの添加剤を添加し、樹脂と混練することも出来る。

[0031] 本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量として、通常12,000～50,000、好ましくは15,000～40,000、特に好ましくは17,000～32,000である。粘度平均分子量が12,000未満では機械的強度が低く、50,000を超えると成形性が低下する傾向にある。

[0032] (2)ホウ化物微粒子:

本発明で用いられるホウ化物微粒子は、La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及びCaからなる群より選択された少なくとも1種の金属のホウ化物微粒子である。ホウ化物としては、6ホウ化物が好ましい。ホウ化物微粒子は、表面が酸化されていないものが好ましいが、多少酸化されていても熱線遮蔽効果の有効性に変わりなく用いることが出来る。上記のホウ化物微粒子は、灰黒色、茶黒色、緑黒色など有色の粉末であるが、粒径が可視光波長に比べて十分小さく且つ熱

線遮蔽能を有するホウ化物微粒子を成形体中に分散させれば、熱線遮蔽能を有する成形体に可視光透過性が生じ、かつ赤外光遮蔽能を十分に保持できる。したがって、ホウ化物微粒子の粒径は、通常1000nm以下、好ましくは200nm以下である。微粒子の粒径または微粒子が凝集した粗大粒子の粒径が1000nmよりも大きい場合、樹脂成形体のヘイズが高くなり、透明性が低下するので好ましくない。

[0033] 本発明において、ホウ化物微粒子は、その表面をシラン化合物、チタン化合物、ジルコニア化合物などによって被覆処理されているものを使用することが出来る。これらの化合物で微粒子表面を被覆処理することで、ホウ化物微粒子の耐水性を向上させることが可能となる。

[0034] 本発明において、ホウ化物微粒子の均一な分散性と作業性を向上させるために、高分子系分散剤中にホウ化物微粒子を分散させることが好ましい。上記の高分子系分散剤としては、透明性が高く可視光領域の光線透過率が高いものが好ましい。具体的な高分子系分散剤としては、ポリアクリレート系分散剤、ポリウレタン系分散剤、ポリエーテル系分散剤、ポリエステル系分散剤、ポリエステルウレタン系分散剤などが挙げられ、好ましくはポリアクリレート系分散剤、ポリエーテル系分散剤、ポリエステル系分散剤である。高分子系分散剤のホウ化物微粒子に対する配合割合は、ホウ化物微粒子1重量部に対して、通常0.3重量部以上50重量部未満、好ましくは1重量部以上15重量部未満である。

[0035] 高分子系分散剤中にホウ化物微粒子を分散させる方法としては、例えば、ホウ化物微粒子、有機溶剤および高分子系分散剤を適量混合し、直径0.3mmのジルコニアビーズを用いて5時間ビーズミル混合し、ホウ化物微粒子分散液(ホウ化物微粒子濃度:6.5重量%)を調製する。上記分散液に、更に高分子系分散剤を適量添加し、攪拌しながら60°C減圧下で有機溶剤を除去し、ホウ化物微粒子分散体を得る方法が挙げられる。

[0036] 芳香族ポリカーボネート樹脂とホウ化物微粒子との配合割合は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、ホウ化物微粒子0.0001~5重量部、好ましくは0.0005~1重量部、更に好ましくは0.001~0.1重量部である。ホウ化物微粒子の配合割合が0.0001重量部未満では熱線遮蔽効果が小さく、5重量部を超えるとヘイ

ズが高くなって透明性が低下し、コスト的にも不利になるので好ましくない。

[0037] さらに、ポリカーボネート樹脂組成物の成形時において、または窓若しくは窓部品として使用する上で、色相安定性を向上させるために、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に、耐候性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、染顔料を配合することが好ましい。いかにそれぞれの添加剤について説明する。

[0038] 耐候性改良剤:

耐候性改良剤としては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛などの無機紫外線吸収剤の他、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物などの有機紫外線吸収剤が挙げられる。中でも、有機紫外線吸収剤が好ましく、特にベンゾトリアゾール化合物、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、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチロキシ)フェノール、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンゾキサジン-4-オン]、[(4-メトキシフェニル)-メチレン]-プロパンジオイックアシッド-ジメチルエステル等を挙げる事が出来る。

[0039] ベンゾトリアゾール化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタアクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコールとの縮合物などを挙げる事

ール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1, 3-プロパンジオール)ホスファイト、(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1, 3-プロパンジオール)ホスファイト、(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1, 3-プロパンジオール)ホスファイト、(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1, 3-プロパンジオール)ホスファイト、(フェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(2, 6-ジメチルフェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1, 2-エタンジオール)ホスファイト、(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1, 4-ブタンジオール)ホスファイト等、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 3, 6-トリメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ビフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジナフチルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

- [0044] 熱安定剤の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、通常0.001~1重量部、好ましくは0.001~0.4重量部である。1重量部を超えると耐加水分解性が悪化する等の問題がある。

[0045] 酸化防止剤:

本発明で好ましく使用される酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、2,4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォエート、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール等が挙げられる。中でも、特にペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。これら2つのフェノール系酸化防止剤は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社よりイルガノックス1010及びイルガノックス1076の名称で市販されている。

[0046] フェノール系酸化防止剤の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、通常0.01~1重量部である。フェノール系酸化防止剤の配合量が0.01重量部未満であると、抗酸化剤としての効果が不十分であり、1重量部を超えても抗酸化剤として更なる効果は得られない。

[0047] 離型剤:

本発明で好ましく使用される離型剤としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200~15000の脂肪族炭化水素化合

物およびポリシロキサン系シリコンオイルから選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0048] 上記の脂肪族カルボン酸としては、飽和または不飽和の脂肪族1価、2価もしくは3価カルボン酸が挙げられる。ここで脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。好ましい脂肪族カルボン酸としては、炭素数6～36の1価または2価カルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和1価カルボン酸が更に好ましい。このような脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、アジピン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

[0049] 上記の脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸としては、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。この脂肪族カルボン酸と反応してエステルを形成するアルコールとしては、飽和または不飽和の1価アルコール、飽和または不飽和の多価アルコール等が挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリアル基などの置換基を有していてもよい。これらのアルコールのうち、炭素数30以下の1価または多価の飽和アルコールが好ましく、さらに多価アルコール又は炭素数30以下の脂肪族飽和1価アルコールが好ましい。ここで脂肪族とは、脂環式化合物も含有する。これらのアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2, 2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。これらの脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル化合物は、不純物として脂肪族カルボン酸および／またはアルコールを含有していてもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。

[0050] 上記の脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルの具体例としては、蜜ロウ(ミルシルパルミテートを主成分とする混合物)、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエ

リスリールトリステアレート、ペンタエリスリールテトラステアレート等が挙げられる。

[0051] 上記の数平均分子量200~15000の脂肪族炭化水素としては、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュヤートロプシユワックス又は炭素数3~12の α -オレフィンオリゴマー等が挙げられる。ここで脂肪族炭化水素としては、脂環式炭化水素も含まれる。また、これらの炭化水素化合物は部分酸化されていてもよい。これらの中で、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス及びポリエチレンワックスの部分酸化物が好ましく、パラフィンワックス及びポリエチレンワックスが更に好ましい。脂肪族炭化水素の数平均分子量は、好ましくは200~5000である。これらの脂肪族炭化水素は単一物質であっても、構成成分や分子量が様々なものの混合物であっても、主成分が上記範囲内であればよい。

[0052] 上記のポリシロキサン系シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル、フッ素化アルキルシリコーン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても二種以上を混合して使用してもよい。

[0053] 離型剤の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、0.01~1重量部である。離型剤の配合量が1重量部を超えると、耐加水分解性の低下や射出成形時の金型汚染などの問題がある。離型剤は1種で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

[0054] 染顔料:

本発明で使用される染顔料としては、無機顔料、有機顔料、有機染料などが挙げられる。無機顔料としては、例えばカーボンブラック、カドミウムレッド、カドミウムイエローなどの硫化物系顔料、群青などの珪酸塩系顔料、酸化チタン、亜鉛華、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンイエロー、亜鉛-鉄系ブラウン、チタンコバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック等の酸化物系顔料、黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸系顔料、紺青等のフェロシアン系などが挙げられる。有機顔料および有機染料としては、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系染顔料、ニッケルアゾイエロー等のアゾ系、チオインジゴ系、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

リン系、キノフタロン系などの縮合多環染顔料、アンスラキノン系、複素環系、メチル系の染顔料などが挙げられる。中でも熱安定性の点から酸化チタン、カーボンブラック、シアニン系、キノリン系、アンスラキノン系、フタロシアニン系化合物などが好ましく、カーボンブラック、アンスラキノン系化合物、フタロシアニン系化合物がさらに好ましい。それらの具体例としては、MACROLEX Blue RR、MACROLEX Violet 3R、MACROLEX Violet B(バイエル社製)、Sumiplast Violet RR、Sumiplast Violet B、Sumiplast Blue OR(住友化学工業社製)、Diaresin Violet D、Diaresin Blue G、Diaresin Blue N(三菱化学社製)等が挙げられる。

[0055] 染顔料の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、通常1重量部以下、好ましくは0.3重量部以下、更に好ましくは0.1重量部以下である。当該染顔料は1種で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

[0056] 本発明において、透過光による視認性を調節する目的で、染顔料の配合が行われる。すなわち、金属ホウ化物微粒子の配合量が増加すると、成形体の色相が変化し、視認性が低下する(具体的には、L値が低下し、a値およびb値の絶対値が増大する)傾向があるので、配合する染顔料の種類および/または配合量を選定して適正な色相にすることにより、透過光による視認性が改善される。もちろん、成形体の用途によっては、例えば、サンルーフ等では、熱線遮蔽性を損なわない範囲でカーボンブラック等の黒色顔料を配合し、意図的にL値を低下させることも出来る。

[0057] 赤外線吸収剤:

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、熱線遮蔽性能をさらに改善する目的で、必要に応じて、アンチモンドープ酸化錫微粒子、In、Ga、Al及びSbより成る群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する酸化亜鉛微粒子、錫ドープ酸化インジウム微粒子、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、硫化銅、銅イオン等の他の有機、無機系赤外線吸収剤を配合してもよい。

[0058] その他の添加剤:

本発明ポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、ABS、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の他の熱可塑性樹脂、リン系、金属塩系、シリコン系などの難燃剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤、スリッ

プ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状強化材、マイカ、タルク、ガラスフレーク等の板状強化材あるいはチタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ワラストナイト等のウイスカー等無機系充填剤などの添加剤を配合してもよい。

[0059] ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法:

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法は、特に制限されず、例えば、(1)芳香族ポリカーボネート樹脂の重合反応の途中または重合反応終了時に、ホウ化物やその他の添加剤を混合する方法、(2)混練途中など、芳香族ポリカーボネート樹脂が熔融した状態で、ホウ化物やその他の添加剤を混合する方法、(3)ペレット等の固体状態の芳香族ポリカーボネート樹脂に、ホウ化物やその他の添加剤を混合した後に、押出機などで熔融・混練する方法等が挙げられる。

[0060] 熱線遮蔽能を備えた成形体:

本発明のポリカーボネート樹脂組成物から熱線遮蔽性成形体を成形する方法としては、特に限定されず、熱可塑性樹脂について一般的に用いられている成形方法、例えば、射出成形、射出ブロー成形、射出圧縮成形、ブロー成形、フィルムやシート等の押出成形、異型押出成形、熱成形、回転成形などの何れも採用できる。さらに、ガス又は水などの流体アシスト成形、超臨界または亜臨界ガスを使用した成形、各種印刷などの機能化処理されたフィルム又はシートのインサート成形、2色成形、インモールド成形、他樹脂または紫外線吸収層などの共押出し、ラミネート等も可能である。成形可能な形状の自由度から、射出成形または射出圧縮成形が好ましい。さらに射出成形または射出圧縮成形においてはホットランナーを使用することも出来る。成形体の形状は、必要に応じて任意の形状に成形可能であるが、平面状または曲面状の板状部分を有することが好ましい。

[0061] 本発明の熱線遮蔽性成形体の厚みは制限されないが、0.2~10mm、好ましくは1~10mm、更に好ましくは3~8mmの板状部分を有する。当該板状部分以外の厚さも、板状部分と同様の厚み範囲内であることが好ましい。本発明の熱線遮蔽性成形体は、板状部分の厚みが0.2mm以下では、十分な熱線遮蔽性能を得るために、ホウ化物を高濃度で配合する必要があり透明性が得難い。このような熱線遮蔽性成

形体は、必要に応じてさらにアニール処理などを行い、他部品と接着することも可能である。接着方法も特に制限されず、溶剤による接着のほか、振動溶着、レーザー溶着などの公知の方法を使用することが出来る。

[0062] 上記の様に、本発明の熱線遮蔽性成形体は、厚み0.2～10mmの板状部分を有する芳香族ポリカーボネート樹脂成形体であって、熱線遮蔽能を有する成形体中の板状部分におけるヘイズが5%未満、好ましくは3%未満、より好ましくは2.5%以下であり、且つ日射透過率が70%以下、好ましくは60%以下である。全光線透過率と日射透過率の比(全光線透過率/日射透過率)は、通常1.1以上、好ましくは1.2以上、特に好ましくは1.3以上である。全光線透過率と日射透過率の比が大きいことは、可視光に比べて熱線を選択的に吸収することを示し、この値が大きいことが好ましい。ヘイズが3%以上では、透明性が低下し、一般建築物や車両の窓ガラスとして不適である。また、日射透過率が70%を超えると、一般建築物や車両の室内温度が過度に上昇することがあるので本発明から除外される。

[0063] 本発明に関わる熱線遮蔽性成形体は、機能化層上またはポリカーボネート樹脂上に任意の部分加飾を施すことが可能であり、ブラックアウト、各種マーク、キャラクター等により意匠性を付与することが出来るが、熱線遮蔽能を備えた成形体中の板状部分であってこれら加飾が施されていない部分の色相は、L値が92～35、a値が5～-15、b値が15～-5であることが好ましい。一般には、L値が大きいほど可視光透過性が良好であり、a値およびb値はゼロに近いほど着色が少ない。L値が35未満であると、a値およびb値が、それぞれ、5～-15及び15～-5の所定範囲内であっても、黒ずんで透明感が低下する。また、L値が80以上であっても、a値およびb値が、それぞれ、-15及び-5より小さいと緑～青味の強い色になり、5及び15より大きいと赤～黄味の強い色となり好ましくない。さらに、L値、a値及びb値が上記範囲から外れる場合には、ポリカーボネート樹脂組成物の色相熱安定性も低くなる傾向にある。

[0064] さらに、窓もしくは窓部品として要求される性能を付与するため、上記の板状部分の片面もしくは両面に機能化層を1層以上有することが好ましい。機能化層としては、ハードコート層および/または反射防止層が好ましい。厚み0.2～10mmの板状部分を有する成形体の片面または両面に上記の機能化層を1層以上積層する方法は

、特に限定されず、従来公知の種々の方法が採用できる。

[0065] 上記の反射防止層の形成方法としては、例えば、(A)電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着法などの各種真空蒸着法；(B)プラズマ蒸着法；(C)2極スパッタリング法、直流スパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、バイアススパッタリング法などの各種スパッタリング法；(D)DC法、RF法、多陰極法、活性化反応法、HCD法、電界蒸着法、高周波イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法等の各種イオンプレーティング法；(E)CVD法などによって形成することが出来る。さらに、反射防止層は、 ZrO_2 ゾル、 TiO_2 ゾル、 Sb_2O_5 ゾル、 WO_3 ゾルのような高屈折率を有する金属酸化物ゾルをシリコン系ハードコート剤やプライマー中に分散させ、塗布・熱硬化させることによって形成することも出来る。

[0066] ハードコート層の形成方法としては、必要に応じてアンダーコート層を設けた上に、ディップコート法、スピコート法、スプレーコート法、フローコート法などの各種塗布法により、エポキシ系、アクリル系、アミノ樹脂系、ポリシロキサン系、コロイダルシリカ系、有機・無機ハイブリッド系などのハードコート剤を塗布し、熱または紫外線などの手段により硬化する方法が挙げられる。ハードコート層は、ポリカーボネート基材上に1層以上設けることが出来る。例えば、ポリカーボネート基材上に直接ハードコート剤を塗付することも可能であるが、基材上に予め形成されたアンダーコート層の上に塗布してもよい。さらに、ハードコート層の表面を、プラズマ重合などにより SiO_2 等の無機化合物処理の他、防曇処理、反射防止膜塗布などを行うことも可能である。また、ハードコート層は、成形品表面にハードコート剤を塗付して形成するだけでなく、ハードコート層を有するシート又はフィルムを金型内にセットし、そこへポリカーボネート組成物を射出成形することでハードコート層を有する一体成形体を作成することも可能である。これらハードコート層中には、トリアゾール系、トリアジン系化合物などの紫外線吸収剤や、ホウ化物、ITO、ATO、ZnO、アンチモン酸亜鉛などの金属・金属酸化物微粒子系熱線遮蔽剤、銅系化合物、有機錯体系、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、ジイモニウム系、アンスラキノン系、アミニウム系、シアニン系、アゾ化合物系、キノ系、ポリメチン系、ジフェニルメタン系などの有機系熱線遮蔽剤などの

各種熱線遮蔽剤などの諸種の添加剤を含有させることも出来る。これらの添加剤は、ハードコート層および／またはアンダーコート層の何れに添加してもよい。反射防止層やハードコート層の厚さは $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である。厚さが $1\mu\text{m}$ 未満では反射防止層やハードコート層の耐久性が不足し、 $20\mu\text{m}$ を超えると反射防止層やハードコート層にクラックが発生し易くなる。本発明の熱線遮蔽能を備えた成形体の表面機能化層としては、窓もしくは窓部品としての観点から、ハードコート層であることが好ましい。

実施例

[0067] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。各実施例および比較例において使用した原材料、および得られた組成物および成型体の評価方法を以下に示す。

[0068] [原材料]

(1) 芳香族ポリカーボネート:

*PC-1: エステル交換法で製造されたポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量=21,000、末端水酸基濃度=1000ppm、異種構造量=0.30モル%)

*PC-2: エステル交換法で製造されたポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量=21,000、末端水酸基濃度=150ppm、異種構造量=0.35モル%)

*PC-3: 界面法で製造されたポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名「ユーピロンS-3000」、粘度平均分子量=21,000、末端水酸基濃度=150ppm、異種構造量=0モル%)

*PC-4: 界面法で製造されたポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名「ノバレックス7022pj」、粘度平均分子量=21,000、末端水酸基濃度=50ppm、異種構造量=0モル%)

[0069] (2) ホウ化物: 6ホウ化ランタン微粒子分散物(住友金属鉱山社製、商品名「KHDS-02」)、6ホウ化ランタン微粒子含量10.5重量%、粒径=150nm以下

[0070] (3) 耐候性改良剤: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、シプロ化成社製、商品名「シーソーブ709」(以下、「紫外線吸収剤」と略記)

- [0071] (4)熱安定剤:トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAS2112」(以下、「リン系安定剤」と略記)
- [0072] (5)酸化防止剤:ペンタエリスリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名「イルガノックス1010」(以下、「フェノール系安定剤」と略記)
- [0073] (6)離型剤:ペンタエリスリールテトラステアレート(日本油脂社製、商品名「ユニスターH476」)
- [0074] (7)染料1: マクロレックスブルーRR(バイエル社製)
(8)染料2: ダイアレジンレッドHS(三菱化学社製)
- [0075] (9)カーボンブラック: 三菱化学社製、商品名「カーボンブラック# 1000」(以下、「CB」と略記)
- [0076] [評価法]
(1)ヘイズ・全光線透過率:JIS K-7105に準じ、3mm厚の平板を試験片とし、日本電色工業社製、NDH-2000型ヘイズメーターで測定した。
- [0077] (2)日射透過率:3mm厚の平板を試験片とし、島津製作所社製のU-3100PC型分光光度計を使用して測定し、波長域300~2500nmの光線の透過率の値から、JIS R-3106に従って日射透過率を算出した。
- [0078] (3)L値、a値、b値:3mm厚の平板を試験片とし、日本電色工業社製のSE2000型分光式色彩計で、透過法により測定した。
- [0079] 実施例1~6及び比較例1~2:
表-1に記載の処方では原料および添加剤を混合後、混合物を40mm単軸押出機に供給し、280℃で混練、ペレット化した。得られたペレットを120℃で5時間乾燥した後、名機製作所社製のM150AII-SJ型射出成形機を用いて、シリンダー温度290℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒の条件で、3mm厚の平板を成形した。この平板表面上に、アクリル系アンダーコート、シリコン系ハードコートの順に、それぞれ塗付・UV硬化を行い、10 μ m厚のアンダーコート層および5 μ m厚のハードコート層を形成したものを、上記評価法(1)~(3)用試験片とした。評価結果を表1及び2に示した。

[0080] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
組成 (重量部)					
P C - 1	100	100	-	-	
P C - 2	-	-	100	-	
P C - 3	-	-	-	100	
P C - 4	-	-	-	-	
ホウ化物	0.03	0.05	0.05	0.05	
紫外線吸収剤	0.1	0.3	0.3	0.3	
リン系安定剤	0.01	0.03	0.03	0.03	
フェノール系安定剤	0.1	-	-	-	
離型剤	0.1	0.3	0.3	0.3	
染料 1	0.0015	-	-	-	
染料 2	0.001	-	-	-	
C B	0.0001	-	-	-	
評価結果					
ヘイズ (%)	0.8	1.0	2.1	2.6	
日射透過率 (%)	42.5	35.1	35.5	35.9	
全光線透過率 / 日射透過率比	1.25	1.77	1.75	1.73	
色相	L	72.7	78.6	78.5	78.5
	a	-4.8	-8.9	-8.7	-8.5
	b	3.9	14.1	14.3	14.3

[0081] [表2]

	比較例 1	実施例 5	比較例 2	実施例 6	
組成 (重量部)					
PC-1	-	100	-	100	
PC-2	-	-	-	-	
PC-3	-	-	-	-	
PC-4	100	-	100	-	
ホウ化物	0.05	0.08	0.08	0.08	
紫外線吸収剤	0.3	0.3	0.3	0.3	
リン系安定剤	0.03	0.03	0.03	0.03	
フェノール系安定剤	-	-	-	-	
離型剤	0.3	0.3	0.3	0.3	
染料 1	-	-	-	0.002	
染料 2	-	-	-	0.001	
CB	-	-	-	-	
評価結果					
ヘイズ (%)	3.7	1.9	5.5	1.9	
日射透過率 (%)	36.8	23.6	24.2	19.6	
全光線透過率/ 日射透過率比	1.68	2.11	2.05	1.83	
色相	L	78.3	70.6	70.0	59.7
	a	-8.4	-11.5	-11.1	-11.0
	b	14.6	18.3	19.3	10.5

[0082] 上記の表において、(1)実施例2～4と比較例1との間および実施例5と比較例2との間において、ホウ化物の配合量が同一の場合で比較すると、本発明で規定する末端水酸基濃度を有するポリカーボネート樹脂を使用した方がヘイズが低く透明性に優れていることが明らかである。

[0083] (2)実施例2～4を比較すると、使用したポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度によっても、ヘイズの低下効果に差があることが明らかである。

[0084] (3)実施例5と実施例6を比較すると、ホウ化物の配合量がやや多い(0.08重量部)と、日射透過率は低く抑えることが可能であるが、染料1及び染料2の添加によって、色相、特にb値において認められる著しい着色が改善されることが明らかである。

[0085] 以上、現時点において、最も実践的であり、且つ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読みとれる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、その様な変更を伴う場合も本発明の技術的範囲であると理解されなければならない。なお、本出願は、2005年3月28日付で出願された日本特許出願(特願2005-90704号)に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物およびこれから成る熱線遮蔽性成形体は、特にヘイズが低く透明性に優れ、日射透過率が低く十分な熱線遮蔽性(特に、可視光には透過性で選択的に赤外線を遮蔽する機能)を有し、機械的強度や溶融熱安定性に優れているため、一般建築物用または車両用窓ガラス、アーケード又はカーポート等の屋根材、赤外線カットフィルター等の光学材、農業用フィルム等として好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] 末端水酸基濃度が100～1800ppmの範囲内である芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部と、La、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及びCaから成る群より選択された少なくとも1種の金属のホウ化物微粒子0.0001～5重量部とから成るポリカーボネート樹脂組成物。
- [2] ホウ化物が6ホウ化物である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [3] 芳香族ポリカーボネート樹脂が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルからエステル交換反応により重合して得られたものである請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [4] 芳香族ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度が300～1500ppmである請求項1～3の何れかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [5] 請求項1～4の何れかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形して成る熱線遮蔽性成形体であって、厚み0.2～10mmの板状部分を有し、当該板状部分におけるヘイズが5%未満であり、日射透過率が70%以下であることを特徴とする熱線遮蔽性成形体。
- [6] 上記板状部分の片面または両面に機能化層を1層以上有する請求項5に記載の熱線遮蔽性成形体。
- [7] 上記機能化層がハードコート層および／または反射防止層である請求項6に記載の熱線遮蔽性成形体。
- [8] 上記板状部分の色相が、L値＝92～35、a値＝5～－15及びb値＝15～－5で表される範囲内にある請求項5～7の何れかに記載の熱線遮蔽性成形体。
- [9] 請求項5～8の何れかに記載の熱線遮蔽性成形体から成る一般建築物用または車両用窓もしくは窓部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L69/00 (2006.01), **C08J5/18** (2006.01), **C08K3/38** (2006.01), **B32B27/36** (2006.01), **B32B27/18** (2006.01), **B60J1/00** (2006.01), **E06B5/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/18, B32B27/36, B60J1/00, C08J5/18, C08K3/38, C08L69/00, E06B5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-059875 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Scope of Claims; Claims 2, 5; Par. Nos. [0001], [0024], [0033] & US 2004/0028920 A1	1-9
Y	JP 2004-162020 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Scope of Claims; Claims 10, 11; Par. Nos. [0004], [0040], [0044] & US 2004/0071957 A1	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2006 (14.04.06)

Date of mailing of the international search report
02 May, 2006 (02.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304886

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-327717 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Scope of Claims; Claims 4, 6; Par. Nos. [0002], [0037], [0044] & WO 2003/095561 A1 & US 2004/0131845 A1	1-9
Y	JP 2000-178428 A (Mitsubishi Engineering Kabushiki Kaisha), 27 June, 2000 (27.06.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0025] (Family: none)	1-9
Y	JP 2003-105186 A (Mitsubishi Engineering Kabushiki Kaisha), 09 April, 2003 (09.04.03), Scope of Claims; Claim 2; Par. Nos. [0001], [0018] (Family: none)	1-9
P,A	JP 2005-179504 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 07 July, 2005 (07.07.05), Claims; full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2005-344006 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 15 December, 2005 (15.12.05), Claims; full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L69/00 (2006.01), C08J5/18 (2006.01), C08K3/38 (2006.01), B32B27/36 (2006.01), B32B27/18 (2006.01), B60J1/00 (2006.01), E06B5/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B 27/18, B32B 27/36, B60J 1/00, C08J 5/18, C08K 3/38, C08L 69/00, E06B 5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-059875 A (住友金属鉱山株式会社) 2004.02.26, 特許請求の範囲, 請求項 2, 5, 段落番号【0001】, 【0024】, 【0033】 & US 2004/0028920 A1	1-9
Y	JP 2004-162020 A (住友金属鉱山株式会社) 2004.06.10, 特許請求の範囲, 請求項 10, 11, 段落番号【0004】, 【0040】, 【0044】 & US 2004/0071957 A1	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.04.2006	国際調査報告の発送日 02.05.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3346
--	---	----------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-327717 A (住友金属鉱山株式会社) 2003. 11. 19, 特許請求の範囲, 請求項 4, 6, 段落番号【0002】, 【0037】, 【0044】 & WO 2003/095561 A1 & US 2004/0131845 A1	1-9
Y	JP 2000-178428 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2000. 06. 27, 特許請求の範囲, 段落番号【0001】, 【0025】 (フ ァミリーなし)	1-9
Y	JP 2003-105186 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲, 請求項 2, 段落番号【0001】, 【0 018】 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2005-179504 A (帝人化成株式会社) 2005. 07. 07, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2005-344006 A (帝人化成株式会社) 2005. 12. 15, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-9