

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5754025号  
(P5754025)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年6月5日(2015.6.5)

(51) Int.Cl.	F 1
B 05 D 1/36	(2006.01) B 05 D 1/36 Z
B 32 B 27/36	(2006.01) B 32 B 27/36 1 O 2
B 05 D 7/24	(2006.01) B 05 D 7/24 3 O 2 V
C 08 G 64/06	(2006.01) C 08 G 64/06

請求項の数 21 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-530270 (P2010-530270)
(86) (22) 出願日	平成20年10月29日(2008.10.29)
(65) 公表番号	特表2011-502036 (P2011-502036A)
(43) 公表日	平成23年1月20日(2011.1.20)
(86) 国際出願番号	PCT/DE2008/001750
(87) 国際公開番号	W02009/056109
(87) 国際公開日	平成21年5月7日(2009.5.7)
審査請求日	平成23年10月18日(2011.10.18)
(31) 優先権主張番号	102007052949.1
(32) 優先日	平成19年10月31日(2007.10.31)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	510053097 ブンデスドルクレイ ゲーエムベーハー ドイツ国 10958 ベルリン, オラン エンストラッセ 91
(74) 代理人	100091683 弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(72) 発明者	レオポルド, アンドレー ドイツ国 10119 ベルリン, アング ルムンデル ストラッセ 11
(72) 発明者	ムス, オリバー ドイツ国 12277 ベルリン, サミス キーストラッセ 4
(72) 発明者	カネベル, ミハエル ドイツ国 10405 ベルリン, マリエ ンブルゲル ストラッセ 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリカーボネート多層ポリマー構造体を作製する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次のステップ、

a ) 中間層(3)が、フィルム状の第1のポリマー層(1)の少なくとも部分的領域の上に適用されるステップ、

b ) 前記中間層(3)の上に液体調製剤が配置され、前記液体調製剤は、溶剤または溶剤の混合物を90重量%から75重量%、およびジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンを含むモノマーの重合により得られたポリカーボネート誘導体を10重量%から25重量%含み、前記調製剤が前記中間層(3)を被覆するステップ、

c ) 前記フィルム状の第2のポリマー層(2)が前記フィルム状の第1のポリマー層(1)の上に施され、前記中間層(3)を被覆するステップ、

d ) 前記フィルム状の第1のポリマー層(1)および前記フィルム状の第2のポリマー層(2)が、圧力下に、120から230の温度において、定められた時間ラミネートされるステップ、

を含み、ビスフェノールAをベースとするポリカーボネートポリマーからそれぞれ作製された、少なくとも1つの前記フィルム状の第1のポリマー層(1)および前記フィルム状の第2のポリマー層(2)を有し、前記フィルム状の第1のポリマー層(1)と前記フィルム状の第2のポリマー層(2)の間に前記中間層(3)が配置されている構造体を作製する方法。

## 【請求項 2】

10

20

ステップ b ) と ステップ c ) の間に、乾燥ステップが行われるステップを含む、請求項 1 に記載の構造体を作製する方法。

【請求項 3】

中間層(3)が、セキュリティ印刷エレメントおよび/または印刷された写真画像、写真感光乳剤、および/またはフィルムを含む印刷層である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

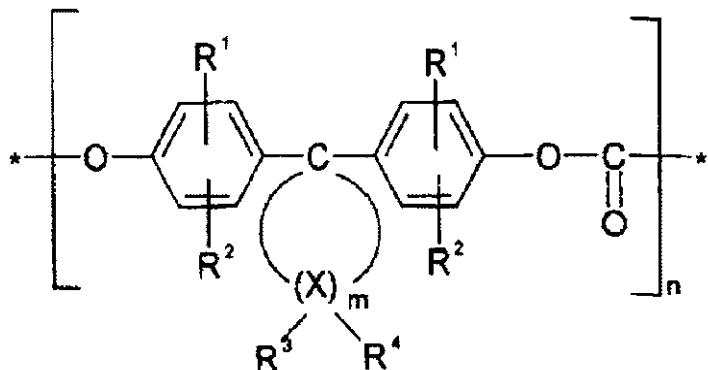
【請求項 4】

ポリカーボネート誘導体が、少なくとも 10,000 の 重量平均分子量 を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ポリカーボネート誘導体が、一般式(I)

【化 1】



(I)

(式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、互いに独立して水素、ハロゲン、塩素または臭素、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub> シクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> アリール、フェニル、および C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub> アラルキル、フェニル - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル、ベンジルであり、

m は、4 から 7 の整数であり、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれの X に対して別々に選択可能で、独立して水素または C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルを表し、

X は炭素であり、そして

n は 20 より大きい整数であり、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は少なくとも 1 つの原子 X において共にアルキルである。) の官能性ポリカーボネート構造単位を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

1 から 2 個の原子 X において、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が、共にアルキルである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が、メチルである、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ジフェニル - 置換された C 原子(C1)に対しアルファ位にある X 原子が、ジアルキル - 置換されていない、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

C1 に対しベータ位にある X 原子が、アルキルで二置換されている、請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

mが、4もしくは5である、請求項5から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

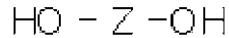
ポリカーボネート誘導体が、

4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキサン-1,1-ジイル)ジフェノール、  
4,4'-(3,3-ジメチルシクロヘキサン-1,1-ジイル)ジフェノール、または  
4,4'-(2,4,4-トリメチルシクロヘキサン-1,1-ジイル)ジフェノール  
をベースとする、請求項5から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

ポリカーボネート誘導体が、一般式(Ib)

【化3】



10

(Ib)

(式中、

Zが6から30個のC原子を含む芳香族基であり、前記芳香族基は1つまたはいくつかの芳香族核を含むことができ、置換されて、脂肪族基またはジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンとは違った他の脂環式基またはヘテロ原子を、ブリッジ部分として含むことができる。)のジフェノールを含むモノマー単位M1、およびジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンを含むモノマー単位M2からなるコポリマーを含み、モル比 M2/M1が、0.3より大きい、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項13】

ステップd)の温度が、140から200の範囲にある、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

第1のポリカーボネート層(1)および第2のポリカーボネート層(2)が、145を超えるガラス転移点を有する、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

第1のポリカーボネート層(1)の厚さおよび第2のポリカーボネート層(2)の厚さが、同一または異なって、10μmから1,000μmの範囲にある、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項16】

ポリカーボネート層(1,2)の主表面に直交して測定された、中間層(3)の厚さが、0.1μmから1,000μmの範囲にある、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

請求項1から16のいずれか一項に記載の方法によって得られる構造体。

【請求項18】

請求項1から16のいずれか一項に記載の方法によって得られる構造体であって、

少なくとも1つの前記フィルム状の第1のポリカーボネート層(1)、前記フィルム状の第2のポリカーボネート層(2)、前記フィルム状の第1のポリカーボネート層(1)と前記フィルム状の第2のポリカーボネート層(2)の間に配置された前記中間層(3)、および前記中間層(3)を前記フィルム状の第2のポリカーボネート層(2)と結合している、溶剤または溶剤の混合物を90重量%から75重量%、およびジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンをベースとするポリカーボネート誘導体を10重量%から25重量%含む前記液体調整剤によって被覆された層(4)を含む、構造体。

40

【請求項19】

前記構造体の製造と同時に、前または後に、第1のポリカーボネート層(1)および/または第2のポリカーボネート層(2)が、少なくとも1つの追加の層と直接的にまたは

50

間接的に結合されている、セキュリティおよび／または有価証券を作製する、請求項1から16のいずれか一項に記載の方法の使用。

【請求項 20】

請求項19によって得られるセキュリティおよび／または有価証券。

【請求項 21】

請求項17または18に記載の構造体を含むセキュリティおよび／または有価証券。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスフェノールAをベースとするポリカーボネートポリマーからそれぞれ作製された、少なくとも1つの第1のポリマー層および第2のポリマー層を有し、第1のポリマー層と第2のポリマー層の間には中間層が配置されている構造体を作製する方法に関し、次のステップを含む：中間層は第1のポリマー層の少なくとも1つの部分的領域の上に適用され、次いで第2のポリマー層が第1のポリマー層または中間層の上に施され、そして第1のポリマー層および第2のポリマー層は、圧力下に、高い温度において定められた時間ラミネートされる。さらに本発明は、このような方法で得られる構造体と、セキュリティおよび／またはバリュードキュメントを作製するこの方法の使用、ならびにこれによって作製されるセキュリティおよび／またはバリュードキュメントに関する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0002】

【特許文献 1】DE 1 0 2 0 0 0 7 0 1 8 4 5 0 . 8 .

【特許文献 2】EP 0 6 8 8 8 3 9 A 2

【特許文献 3】DE 3 8 3 2 3 9 6 . 6

【特許文献 4】米国特許第3 0 2 8 3 6 5号

【特許文献 5】米国特許第2 9 9 9 8 3 5号

【特許文献 6】米国特許第3 1 4 8 1 7 2号

【特許文献 7】米国特許第3 2 7 5 6 0 1号

【特許文献 8】米国特許第2 9 9 1 2 7 3号

【特許文献 9】米国特許第3 2 7 1 3 6 7号

30

【特許文献 10】米国特許第3 0 6 2 7 8 1号

【特許文献 11】米国特許第2 9 7 0 1 3 1号

【特許文献 12】米国特許第2 9 9 9 8 4 6号

【特許文献 13】DE - A 1 5 7 0 7 0 3

【特許文献 14】DE - 2 0 6 3 0 5 0

【特許文献 15】DE - 2 0 6 3 0 5 2

【特許文献 16】DE - 2 2 1 1 9 5 6

【特許文献 17】FR - A 1 5 6 1 5 1 8

【非特許文献】

【0003】

40

【非特許文献 1】「H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964」

【非特許文献 2】「H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 卷IX、頁33ff., Interscience Publ. 1964」

【背景技術】

【0004】

プラスチックカードは、一般にフィルムのラミネーションによって作製され、ポリマー層として用いられる。この目的で、ポリマー層間の緊密な結合が、一定の温度において圧

50

力下で生成される。この温度は、ポリマー層の軟化点（ガラス転移点）を超えるものであり、これによってポリマー鎖は、ガラス転移点を超えて可動になり、互いに混合し、理想的な場合には、剥がすことができない一体の構造体がポリマー層から得られる。

#### 【0005】

これらのポリマー層は、ある程度、追加の機能を備えることができ、例えばレーザー エンジニアリングにおいては、密度を最適化するために顔料化がなされる。

#### 【0006】

ポリマー層の間に、追加のエレメントが通常施され、特に中間層、例えばギロウシェ、マイクロプリントなどの、または光学可変インキ（OVI）等の特殊インキなどの、セキュリティ印刷エレメントの形態の印刷層が、ポリマー層の1つの上に、および完成された構造体の中の複数のポリマー層の間に施される。しかし、中間層は、セキュリティ機能として回折エレメントを有する例えばフィルムであってもよい。特に、中間層として写真的に作られた画像をポリマー層の間に組み込むことも可能である。これに関する方法は、DE102007018450.8に記載されている。このような中間層は、下にある、および／または上に重なったオーバーイしたポリマー層の一部分だけを被覆し、または下にあってよく、しかしこれに引き続いて、同時にこれらと一緒に積み重ねてもよい。

10

#### 【0007】

特に、中間層が結合されるべきポリマー層と親和性がない場合には、中間層がラミネーションの上記プロセスを妨げる恐れがあることは、全てのこれらの例に共通する。この不親和性は、中間層が、剥離させる層として、軟化したポリマー層を混合させるプロセスを妨げることにある場合がある。

20

#### 【0008】

例えば、完成した構造体中で、印刷層は実際の印刷基体、すなわち第1のポリマー層には通常非常に接着するが、印刷層の上にラミネーションするときに適用される第2のポリマー層への接着は、これに比べてより悪く、その結果、中間層と第2のポリマー層の間に剥離が生じることがあることが既に見出されている。したがって、弱点は、印刷層と、適用されラミネートされる第2のポリマー層との間の界面層である。これは、第1のポリマー層の上に全面印刷する場合に、特に重要な可能性がある。

#### 【0009】

文献EP 0688839 A2から、ジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンをベースとするポリカーボネートは、それ自体は知られている。この従来技術では、このようなポリカーボネートは、シルクスクリーン印刷インキの結合剤として使用されている。また、この文献から、このようなポリカーボネートを作製する方法も入手し得る。全内容を含むこの文献を、本明細書で本出願の開示の範囲内に含める。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

したがって、本発明の技術的な目的は、ポリカーボネートポリマー層と親和性がないか、または低い程度の親和性しかもたない中間層を、このようなポリカーボネートポリマー層の間で、ポリカーボネートポリマー層とラミネートする方法を提供することである。この方法は、剥離に対してより良好な保護、およびその結果、製造された構造体の非常に高い集結度および耐久性を確保する構造体をもたらす。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

この技術的な目的を達成するために、本発明は、ビスフェノールAをベースとするポリカーボネートポリマーからそれぞれ作製された、少なくとも1つの第1のポリマー層および第2のポリマー層を有し、第1のポリマー層と第2のポリマー層の間に中間層が配置されている構造体を作製する方法を教示し、この方法は、次のステップを含む：a) 中間層が、第1のポリマー層（1）の少なくとも部分的領域の上に適用されるステップ、

b) 場合によって、中間層が乾燥されるステップ、

50

c ) 第 1 のポリマー層が側板上にコートされ、この層の上に液体調製剤を伴って中間層が配置され、この液体調製剤は、溶剤または溶剤の混合物、およびジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンをベースとするポリカーボネート誘導体を含み、この調製剤が中間層を被覆するステップ、d ) 場合によって、ステップc ) の後に、乾燥ステップが行われるステップ、e ) ステップc ) またはステップd ) の後に、第 2 のポリマー層が第 1 のポリマー層の上に施され、中間層を被覆するステップ、f ) 第 1 のポリマー層および第 2 のポリマー層が、圧力下に、120 から 230 の温度において、定められた時間ラミネートされるステップ。

#### 【0012】

第一に、本発明は、本発明により使用されるポリカーボネート誘導体が、フィルム用のポリカーボネート材料と、特に例えば Makrnofol (登録商標) フィルムなどのビスフェノールAをベースとするポリカーボネートと、高度に親和性があるという発見に基づいている。高い親和性は、本発明に従って提供される、ポリカーボネート誘導体を含む層が、ポリカーボネート材料と結合して、一体の構造体を形成することによって示される。これら材料間の層界面は、ラミネーションした後には光学的に検出することはできない。

10

#### 【0013】

驚くべきことには、中間層と第 2 のポリマー層の間に、本発明により使用されるポリカーボネート誘導体を含む層を介在させることによって、中間層（既に第 1 のポリマー層の上に適用され、これに良く接着している）の第 2 のポリマー層への良好な接着が達成されること、特に、中間層の材料（ビスフェノールAをベースとするポリマーでなく、またはポリカーボネート誘導体でない）対しても良好な接着が達成されることが見出された。

20

#### 【0014】

総合的に、集結度および耐久性に関して実質的に改良された構造体が得られた。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

本発明の別の利点は、本発明により使用される液体調製剤（特に溶液）は、印刷技法によって適用することができ、したがって、通常の印刷方法（例えば、スクリーン、グラビア、凸版および平版印刷、ならびにインクジェット印刷）が、それぞれの薄い層厚で使用できる。市販の接着系（例えば、エポキシドをベースとする）も理論的に印刷可能であるが、ラミネーションの間に変色するか、それらの接着特性を失うと思われる。

30

#### 【0016】

原則的に、本発明には、任意の材料および任意の種類の材料を使用することができます。例えば、中間層は、特にセキュリティ印刷エレメントおよび／または印刷された写真画像、写真感光乳剤、および／またはフィルム、特に回折性セキュリティフィルムを含む印刷層であってよい。セキュリティおよび／またはバリュードキュメントの分野の技術者に知られている全ての中間層が使用できる。この背景の中で、勿論中間層の用語は、例えば印刷層のマトリックスドットなどの複数の隣接する小さいエレメントを含むことも留意する必要である。

#### 【0017】

中間層は、第 1 のポリマー層上の全面に施すことができる。しかし、第 1 のポリマー層上の表面の一部分の領域だけに施すことも可能である。

40

#### 【0018】

同様に、調製剤は、中間層を施した第 1 のポリマー層の全面を覆って、または部分的にだけ覆って適用することができるが、中間層が完全に被覆されることが極めて重要である。

#### 【0019】

一般に、ステップf ) の圧力は、1バールから10バールの範囲であり、特に3バールから7バールの範囲である。ステップf ) の温度は、好ましくは140 から200 の範囲であり、特に150 から180 の範囲である。ステップe ) の時間は、0 . 5秒から120秒、特に5秒から60秒であるが、問題視されるものではない。

50

## 【0020】

ステップd)において、乾燥は20から120、特に60から120、好ましくは80から110の範囲の温度において、少なくとも1分間、好ましくは5分間から600分間、特に10分間から120分間実施することができる。中間層が、例えば印刷層の場合、対応する温度および/または時間を、任意のステップb)に対して使用することができるが、温度も60未満、例えば20から60、および時間もあるいは1分間未満、例えば1秒から60秒であってよい。

## 【0021】

ステップc)において生じる層厚(乾燥の前または後)は、例えば0.1μmから30μm、好ましくは1μmから10μm、特に2μmから5μmの範囲にある。

10

## 【0022】

使用されるポリマー層は、20μmから1,000μm、特に50μmから300μmの範囲の厚さを有することができる。中間層は、0.1μmから1,000μm、特に1μmから50μmの厚さを有することができる。特に印刷層は、一般に1μmから30μmの範囲の層厚を有する。これに対して、写真感光乳剤および/または回折性セキュリティフィルムなどの他のフィルムは、どちらかと言えば、5μmから1,000μm、特に10μmから100μmの層厚を有する。

## 【0023】

ポリカーボネート誘導体が、少なくとも10,000、好ましくは20,000から300,000の平均分子量(平均重量)を有する場合、これは好ましいことである。

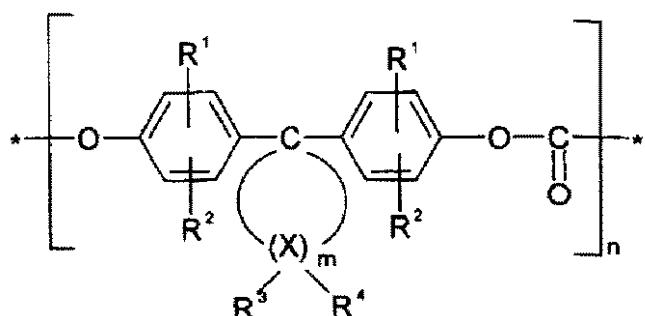
20

## 【0024】

詳細には、ポリカーボネート誘導体は、式(I)の官能性カーボネート構造単位、

## 【0025】

## 【化1】



30

(I)

## 【0026】

[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、互いに独立して水素、ハロゲン、好ましくは塩素または臭素、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、好ましくはフェニル、およびC<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>アラルキル、好ましくはフェニル-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、特にベンジルであり；mは、4から7、好ましくは4もしくは5の整数であり；R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれのXに対して別々に選択可能であって、独立して水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルを表し；Xは炭素、およびnは、ただし少なくとも1つの原子Xにおいて、20より大きい整数であり；R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、共にアルキルである]を含むことができる。

40

## 【0027】

さらに、1から2個の原子Xにおいて、特にただ1個の原子Xにおいて、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、共にアルキルである。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、特にメチルである。ジフェニル-置換されたC原子(C1)に対しアルファ位にあるX原子は、ジアルキル-置換されることは

50

あり得ない。C 1 に対しベータ位にあるX 原子は、アルキルで二置換されている。m = 4 もしくはm = 5 が好ましい。ポリカーボネート誘導体は、例えば、4 , 4 - (3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン - 1 , 1 - ディル)ジフェノール、4 , 4 - (3 , 3 - デミチルシクロヘキサン - 1 , 1 - ディル)ジフェノール、または4 , 4 - (2 , 4 , 4 - トリメチルシクロヘキサン - 1 , 1 - ディル)ジフェノールなどのモノマーをベースとして形成することができる。

## 【0028】

本発明により使用されるポリカーボネート誘導体は、文献DE 3832396 . 6 (全内容を含むこの開示の範囲を、本明細書に本記載の開示の範囲内で含める)に従って式(I a)のジフェノールから、例えば作製することができる。

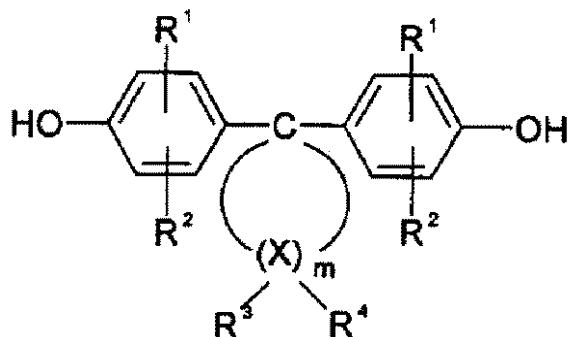
10

## 【0029】

ホモポリカーボネートの形成を受けて式(I a)の1つのジフェノール、ならびにコポリカーボネートの形成を受けて式(I a)のいくつかのジフェノールを使用することができる(基、原子団およびパラメータは式Iと同一)。

## 【0030】

## 【化2】



20

(Ia)

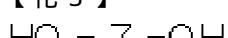
30

## 【0031】

さらに、高分子、熱可塑性、芳香族ポリカーボネート誘導体を作製するために、式(I a)のジフェノールを他のジフェノール、例えば式(I b)のジフェノールとの混合物の形で使用することもできる。

## 【0032】

## 【化3】



## 【0033】

式(I b)の適切な他のジフェノールは、式中、Zが6から30個のC原子を含む芳香族基であり、この芳香族基は1つまたはいくつかの芳香族核を含むことができ、置換されて、脂肪族基または式(I a)のものとは違った他の脂環式基またはヘテロ原子を、ブリッジ部分として含むことができるジフェノールである。

40

## 【0034】

式(I b)のジフェノールの例は、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニル、ビ-(ヒドロキシフェニル)-アルケン、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

50

シフェニル) - ジイソプロピルベンゼン、およびこれらの核アルキル化およびこれらのハロゲン化化合物である。

【0035】

これらのおよび他の適切なジフェノールは、例えば文献、米国特許第3028365号、  
第2999835号、第3148172号、第3275601号、第2991273号、  
第3271367号、第3062781号、第2970131号および第2999846号に、DE-A1570703、2063050、2063052、2211956、FR-A1561518、および単行書「H. Schnell, Chemistry and Physics of Poly carbonates, Interscience Publishers, New York 1964」に記載されており、全内容を含むこれらを、本出願の開示の範囲内で本明細書に含める。  
10

【0036】

好ましい他のジフェノールは、例えば、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) - シクロヘキサン、, - 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-ブタン、1,1'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、, - 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、および2,2'-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) - プロパンである。  
20

【0037】

特に好ましい式(Ib)のジフェノールは、例えば、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  
30  
'  
2,2'-ビス-(3,5-ジブロモ-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) - シクロヘキサンである。特に2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル) - プロパンが好ましい。他のジフェノールを、個々にならびに混合物として使用することができる。

【0038】

式(Ia)のジフェノールの、使用可能であれば、さらに使用される他の式(Ib)のジフェノールに対するモル比は、100モル%(Ia)から0モル%(Ib)の間および2モル%(Ia)から98モル%(Ib)の間、好ましくは100モル%(Ia)から0モル%(Ib)の間および10モル%(Ia)から90モル%(Ib)の間、および特に100モル%(Ia)から0モル%(Ib)の間および30モル%(Ia)から70モル%(Ib)の間であるべきである。  
40

【0039】

式(Ia)のジフェノールからの高分子量ポリカーボネート誘導体は、使用可能であれば、他のジフェノールと組み合わせて、知られているポリカーボネート製造法によって作製することができる。異なるジフェノールは、統計的に、ならびに区画状にも結合させることができる。

【0040】

本発明により使用されるポリカーボネート誘導体は、それ自体は知られた方法で分岐させることができる。分岐が望まれる場合には、これは少量、好ましくは0.05モル%と2  
50

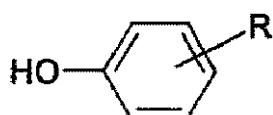
. 0 モル%の間（使用されるジフェノールに対して）の 3 つ以上の官能性化合物、特に 3 つ以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するような化合物を縮合させることによって、それ自体は知られた方法で達成される。3 つ以上のフェノール性ヒドロキシル基を有する分岐剤は、フロログルシン、4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 , - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - ヘプタン - 2 , 4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 , - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - ヘプタン、1 , 3 , 5 - トリ - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 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 - 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 ] - ベンゼンである。他の 3 官能性化合物のいくつかは、2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌル、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。

## 【 0041 】

ポリカーボネート誘導体の分子量の、それ自体知られている制御には、分子鎖停止剤として通常の濃度で、一官能性の化合物が使用される。適切な化合物は、例えばフェノール、t - ブチルフェノールまたは他のアルキル置換されたフェノールである。分子量を制御するには、特に少量の式 ( Ic ) の化合物

## 【 0042 】

## 【 化 4 】



( Ic )

[式中、R は、分岐した C<sub>8</sub> および / または分岐した C<sub>9</sub> アルキル基である] が適切である。

## 【 0043 】

好ましくはアルキル基中の C H<sub>3</sub> プロトンの構成比は、47 % と 89 % の間にあり、C H および C H<sub>2</sub> のプロトンの構成比は、53 % と 11 % の間にある。さらに、好ましくは R は、O H 基に対しオルト位および / またはパラ位にあり、特に好ましくはオルト構成比の上限は、20 % である。分子鎖停止剤は、一般に使用されるジフェノールに対して、0 . 5 モル% から 10 モル%、好ましくは 1 . 5 % から 8 モル% の量で使用される。

## 【 0044 】

ポリカーボネート誘導体は、好ましくはそれ自体知られた方法で、相界面法 ( H . S c h n e i l l 、 C h e m i s t r y a n d P h y s i c s o f P o l y c a r b o n a t e s 、 P o l y m e r R e v i e w s 、 卷 IX 、 頁 33 f f . 、 I n t e r s c i e n c e P u b l . 1964 参照のこと ) により作製することができる。

## 【 0045 】

本明細書では、式 ( Ia ) のジフェノールは、水性のアルカリ性の相に溶解される。他のジフェノールによりコポリカーボネートを作製するには、式 ( Ia ) と他のジフェノー

10

20

30

40

50

ル、例えば式(Ib)のジフェノールとの混合物が使用される。分子量を制御するには、例えば式(Ic)の分子鎖停止剤を添加することができる。次いで、反応を、不活性な、好ましくはポリカーボネートを溶解する、ホスゲンを含む有機相の存在下で相界面縮合の方法により実施する。反応温度は、0から40である。

#### 【0046】

使用可能であれば、また使用される分岐剤(好ましくは0.05から2.0モル%)は、水性のアルカリ性の相にジフェノールと共に存在させることができるか、またはホスゲン化の前に有機溶剤中に溶解して添加することができる。式(Ia)のジフェノールの他に、使用可能であれば、他のジフェノール(Ib)、したがって、これらのモノ-および/またはビス-クロロカルボン酸エステルも使用することができ、後者は、有機溶剤中に溶解させて添加する。分子鎖停止剤の量および分岐剤の量は、さらに式(Ia)、使用可能であれば、式(Ib)に対応するジフェノラート基のモル量に依存し、クロロカルボン酸エステルも使用する場合には、ホスゲンの量は、それに応じて知られた方法で減少させることができる。10

#### 【0047】

分子鎖停止剤に対する、使用可能であれば、分岐剤およびクロロカルボン酸エステルに対する適切な有機溶剤は、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、および特に塩化メチレンおよびクロロベンゼンの混合物である。使用可能であれば、使用される分子鎖停止剤および分岐剤を同じ溶剤に溶解させてもよい。20

#### 【0048】

相界面ポリ縮合に対する有機相として、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、および塩化メチレンおよびクロロベンゼンの混合物が役割を果たす。

#### 【0049】

水性のアルカリ性の相として、例えばNaOH溶液が使える。相界面法によるポリカーボネート誘導体の作製は、通常の方法で、トリプチルアミンまたはトリエチルアミン等の特に第三脂肪族アミンなどの触媒により、通常の方法で触媒することができ、この触媒は、使用されるジフェノールに対して0.05モル%から10モル%の量で使用することができる。この触媒は、ホスゲン化の前、またはホスゲン化の間または後にも、添加することができる。30

#### 【0050】

ポリカーボネート誘導体は、均一相において、従来技術の方法、いわゆる“ピリジン法”

により、ならびに例えばホスゲンの換わりにジフェニルカーボネートを使用することによる、溶融物をエステル交換する方法により作製することができる。

#### 【0051】

ポリカーボネート誘導体は、直鎖または分岐していてよく、これらは式(Ia)のジフェノールをベースとする、ホモポリカーボネートまたはコポリカーボネートであり得る。

#### 【0052】

他のジフェノールを含む、特に式(Ia)のジフェノールを含む任意の組成物によって、ポリカーボネート特性は、好ましい形に変化させることができる。このようなコポリカーボネート中には、式(Ia)のジフェノールが、ポリカーボネート誘導体の形で、ジフェノール単位の100モル%に対して、100モル%から2モル%の量で、好ましくは100モル%から10モル%の量で、特に100モル%から30モル%の量で含まれる。40

#### 【0053】

本発明の特に有利な実施形態は、このポリカーボネート誘導体が、特に式(Ib)をベースとするモノマー単位M1、好ましくはビスフェノールAおよびジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカン、好ましくは4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキサン-1,1'-ジイル)ジフェノールを含む[ここで、モル比M2/M1は、この0.3より大きく、特に0.4より大きく、例えば0.5より大きい]ことを特徴とする。このようなコポリマーに対して、驚くべきことには、第1の加熱サイクルの後50

の 150 未満のガラス転移点  $T_g$  が、第2の加熱サイクルにおいて上昇し得ること（このことは、得られる構造の安定性を実質的に向上させることになる）が、既に見出されている。

#### 【0054】

A) 本発明により使用されるポリカーボネート誘導体の1重量%から30重量%、好ましくは10重量%から25重量%、特に15重量%から20重量%、およびB) 有機溶剤のまたは溶剤の混合物の70重量%から99重量%、好ましくは75重量%から99重量%、特に80重量%から85重量%を含む液体調製剤が、極めて好ましい。

#### 【0055】

使用される有機溶剤は、好ましくはハロゲンを含まない有機溶剤である。これらは、特にメシチレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、クメンおよびソルベントナフサ、トルエン、キシレンなどの脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピル酢酸、エチル-3-エトキシプロピオン酸などの（有機）エステルである。メシチレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、キュメンおよびソルベントナフサ、トルエン、キシレン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、メトキシプロピル酢酸、エチル-3-エトキシプロピオン酸が好ましい。メシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)、クメン(2-フェニルプロパン)、ソルベントナフサおよびエチル-3-エトキシプロピオン酸が好ましい。

#### 【0056】

溶剤の適切な混合物は、例えばA) メシチレン、0重量%から10重量%、好ましくは1重量%から5重量%、特に2重量%から3重量%、B) 1-メトキシ-2-プロパノール-酢酸、10重量%から50重量%、好ましくは25重量%から50重量%、特に30重量%から40重量%、C) 1,2,4-トリ-メチルベンゼン、0重量%から20重量%、好ましくは1重量%から20重量%、特に7重量%から15重量%、D) エチル-3-エトキシプロピオン酸、10重量%から50重量%、好ましくは25重量%から50重量%、特に30重量%から40重量%、E) クメン、0重量%から10重量%、好ましくは0.01重量%から2重量%、特に0.05重量%から0.5重量%、およびソルベントナフサ、0重量%から80重量%、好ましくは1重量%から40重量%、特に15重量%から25重量%を含み、成分A)からE)の相対的な量は、常に合計100重量%になる。

#### 【0057】

一般に、第1のポリカーボネート層および第2のポリカーボネート層は、145を超える、特に147を超えるガラス転移点を有する。

#### 【0058】

本発明は、さらに本発明による方法によって得られる構造体に関する。構造的な特徴として、このような構造体は、第1のポリカーボネート層、第2のポリカーボネート層、第1のポリカーボネート層と第2のポリカーボネート層との間に配置された中間層、および、第2のポリカーボネート層に中間層を結合し、ポリカーボネート層と中間層とを互いに強固に結合する、ジェミナルに二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンをベースとするポリカーボネート誘導体を含む調製剤層を包含することができる。

#### 【0059】

さらに本発明は、セキュリティおよび/またはバリュードキュメントを作製する本発明による方法の使用に関し、ここで、場合によって、この構造体の製造と同時に、その前または後に、第1のポリカーボネート層および/または第2のポリカーボネート層は、少なくとも一つの追加の層、例えば担体層と直接的または間接的に結合される。セキュリティおよび/またはバリュードキュメントの例は、身分証明書、パスポート、IDカード、アクセス管理カード、ビザ、税記号、切符、自動車免許証、車両記録、紙幣、小切手、郵便切手、クレジットカード、いずれかのチップカードおよび接着ラベル（例えば製品保護用）である。このようなセキュリティおよび/またはバリュードキュメントは、一般に少なくとも1つの基体、印刷層および場合によって透明な被覆層を含む。基体および被覆層自

10

20

30

40

50

体は、多数の層から成り得る。基体は、担体構造体であり、この上に情報、画像、パターンその他を含む印刷層が適用される。基体用の材料として、紙および／または（有機）ポリマー基礎原料上の全ての通常の材料を使用することができる。このようなセキュリティおよび／またはバリュードキュメントは、全多層構造体の中に本発明による構造体を含む。本発明による構造体の他に、少なくとも1つ（使用可能であれば、追加の）の印刷層を施すことができ、これは2つのポリマー層の間に、この構造体の外面上に、またはこの構造体で結合された追加の層上に適用することができる。

#### 【0060】

以下、本発明を、実施形態を参照してさらに詳細に記載するが、本発明を限定するものではない。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0061】

【図1】本発明により使用される調製剤を用いる印刷技法によって生成された層における、層厚測定（1回印刷後（図1a）および2回印刷後（図1b））を示す図である。

【図2】印刷層を伴う多層構造体を作製するプロセスの流れを示す図である。

#### 【実施例1】

#### 【0062】

本発明により使用されるポリカーボネート誘導体の作製

#### 【0063】

実施例1.3から実施例1.5のポリカーボネート誘導体が好ましい。

20

#### 【0064】

[実施例1.1]第1のポリカーボネート誘導体の作製

ビスフェノールA（2,2-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）-プロパン205.7g（0.90モル）、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30.7g、KOH336.6g（6モル）、および水2,700gを、不活性ガス雰囲気中で攪拌しながら溶解させる。次いで、塩化メチレン2,500ml中のフェノール1.88gの溶液を添加する。よく攪拌した好ましくは溶液の中に、ホスゲン198g（2モル）をpH1.3からpH1.4で、21から25で導入する。次いで、エチルピペリジン1mlを添加し、さらに45分間攪拌する。リン酸で酸性化した後に、ビスフェノラートを含まない水相を分離し、有機相を中性になるように水で洗浄し、有機相から除去する。

30

#### 【0065】

このポリカーボネート誘導体は、相対溶液粘度1.255を有した。このガラス転移点は、157であると測定された。

#### 【0066】

[実施例1.2]第2のポリカーボネート誘導体の作製

実施例1と類似の方法において、ビスフェノールA181.4g（0.79モル）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63.7g（0.21モル）の混合物を反応させて、ポリカーボネート誘導体を得た。

40

#### 【0067】

このポリカーボネート誘導体は、相対溶液粘度1.263を有した。このガラス転移点は、167であると測定された。

#### 【0068】

[実施例1.3]第3のポリカーボネート誘導体の作製

実施例1と類似の方法において、ビスフェノールA（2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニル）-プロパン149.0g（0.65モル）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107.9g（0.35モル）の混合物を反応させて、ポリカーボネート誘導体を得た。

#### 【0069】

このポリカーボネート誘導体は、相対溶液粘度1.263を有した。このガラス転移点は

50

、183 であると測定された。

【0070】

[実施例1.4] 第4のポリカーボネート誘導体の作製

実施例1と類似の方法において、ビスフェノールA 91.6 g (0.40モル) 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185.9 g (0.60モル) の混合物を反応させて、ポリカーボネート誘導体を得た。

【0071】

このポリカーボネート誘導体は、相対溶液粘度1.251を有した。このガラス転移点は、204 であると測定された。

【0072】

[実施例1.5] 第5のポリカーボネート誘導体の作製

実施例1と類似の方法において、ビスフェノールA 44.2 g (0.19モル) 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250.4 g (0.81モル) の混合物を反応させて、ポリカーボネート誘導体を得た。

【0073】

このポリカーボネート誘導体は、相対溶液粘度1.248を有した。このガラス転移点は、216 であると測定された。

【実施例2】

【0074】

本発明により使用される液体調製剤の作製

次の異なる液体調製剤が作製された。

【0075】

第1の液体調製剤が、実施例1.3から17.5重量部分のポリカーボネート誘導体および表Iによる溶剤混合物82.5重量部分から作製された。

【0076】

【表I】

メチレン	2.4
1-メトキシ-2-プロパノール酢酸	34.95
1,2,4-トリメチルベンゼン	10.75
エチル-3-エトキシプロピオン酸	33.35
クモル	0.105
ソルベントナフサ	18.45

【0077】

周囲温度において溶液粘度800ミリパスカルを有する、無色の、高粘性溶液が得られた。

【0078】

さらに液体調製剤が、次の表IIにより作製された。

【0079】

10

20

30

40

【表 I I】

使用される物質	重量%						
表 I の溶剤混合物	90	90	90	95	95		
アセトン						95	
ブタノン							95
実施例 1. 3	10					5	5
実施例 1. 4		10					
実施例 1. 5			10				
実施例 1. 2				5			
実施例 1. 1					5		

## 【0080】

表 I I の調製剤が、乾燥層の厚さ 5 μm が得られるように、軟化温度を測定する目的でガラスプレート上に塗布された。この層は、真空ドライボックス中で 100 °C で 1 時間乾燥させた。次いで、乾燥させたフィルムガラスをプレートから剥がし、示差走査熱量測定方法 (DSC) により測定した。

## 【0081】

これらのフィルムに対して熱変換温度を測定した。

## 【0082】

ポリマー	溶剤	第1加熱[°C]	冷却[°C]	第2加熱[°C]	デルタ 第1加熱／第2加熱
実施例 1. 1	炭化水素混合物	112.41		113.88	1.47
実施例 1. 2	炭化水素混合物	143.02	144.29	144.28	1.26
実施例 1. 3	炭化水素混合物	128.54	171.56	176.45	47.89
実施例 1. 4	炭化水素混合物	172.45	188.22	191.68	19.23
実施例 1. 5	炭化水素混合物	170.39	207.20	207.06	36.67
実施例 1. 3	アセトン	165.80	155.40	157.22	-8.58
実施例 1. 3	ブタノン	174.21	172.20	179.11	4.9

## 【0083】

例えば、実施例 1. 3 のフィルムは、第 1 の加熱ステップの後、乾燥の後に、軟化温度 128.54 °C を有した。冷却および第 2 の加熱ステップの後だけに、期待された転移点 171.56 または 176.45 °C が観察される。

## 【0084】

例えば、実施例 1. 3 のポリカーボネート誘導体のハロゲンを含まない溶剤中における高い溶解性および検出された乾燥フィルムの軟化挙動により、この材料は、ポリカーボネートをベースとする構造体材料、特にいわゆるスマートカードにおいて結合剤として役割を果たすには極めて適切である。

## 【実施例 3】

## 【0085】

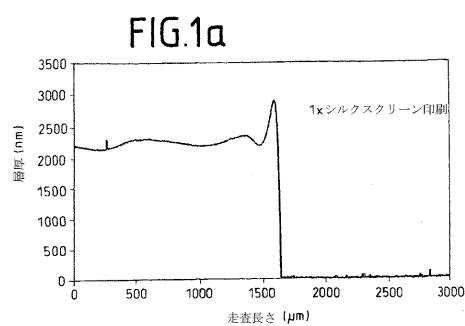
本発明による構造体の作製

ポリカーボネートフィルム 1 Makrofol (登録商標) 6 - 2 (厚さ、約 100 μm) を、中間層 3 (この実施例では、印刷層 3 (図 2 a)) により、例えばオフセットまたはシルクスクリーン印刷によって被覆する。左側にはシルクスクリーン印刷による印刷層が見えるが、右側には全面を覆う印刷の印刷層 3 が示されている。適切ならば、この印刷層 3 を先ず乾燥する。次いで、印刷層 3 を施したポリカーボネートフィルム 1 の側面を、例えばシルクスクリーン印刷によって、実施例 2 の組成物の調製剤層 4 により被覆する。例えばこの調製剤は、実施例 1.3 によるポリカーボネート誘導体と表 1 (図 2 b) による溶剤の混合物をベースとするものである。これは、印刷層 3 の領域を覆う、全面にわたって、または上に示したように部分的にだけ実施することができる。シルクスクリーン印刷を、1回または2回行う。次いで、大気中、100 °で 60 分間乾燥する。乾燥されたポリカーボネート誘導体は、約 2.2 μm または約 3.3 μm の層の厚さが得られる。次いで、印刷層 3 および調製剤層 4 を備えたポリカーボネートフィルム 1 の側面を、さらにポリカーボネートフィルム 2 Makrofol (登録商標) 6 - 2 (厚さ、約 100 μm) により被覆し、このようにして得られる構造体を、適切ならば、さらに積み重ねたポリマー層 5、6、7 により、通例の圧力 (約 5 バール) 下で、約 160 °において通常の工業的ラミネートプレスの方法でラミネートする (図 2 c および 2 d)。

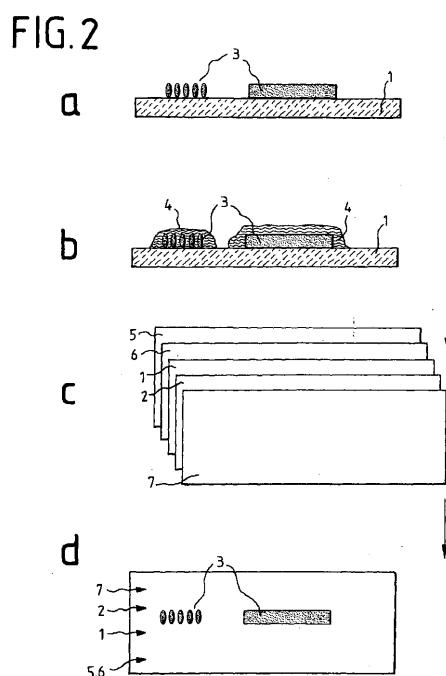
この構造体の光学的検査は、認識し得る相限界をなんら示さなかった。この構造体は、一体の物である。

調製剤層 4 なしで、対応する比較実験を行った。そして、本発明による構造体は、従来技術を代表する前記比較実験の場合よりも、印刷層 3 と第 2 のポリマー層 2 の間の層間剥離に対し明らかにより安定であることが分かった。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 シーデル , ライネル  
  ドイツ国 13467 ベルリン , ヴェルセイムストラッセ 3  
(72)発明者 エウレケ , ジエンス  
  ドイツ国 12587 ベルリン , ペテル - ヒッレ - ストラッセ 107  
(72)発明者 パエシュケ , マンフレッド  
  ドイツ国 16352 バスドルフ , アン デル ウィルドバーン 61  
(72)発明者 ブドレイネル , ハインツ  
  ドイツ国 47800 クレフェルド , ベゼルストラッセ 39  
(72)発明者 イエシルダグ , ツエンギズ  
  ドイツ国 51377 レヴェルクセン , フリードリヒストラッセ 8エー  
(72)発明者 メイヤー , クラウス  
  ドイツ国 41539 ドルマゲン , カミッレンストラッセ 40

審査官 宮崎 大輔

(56)参考文献 特開2003-154606 (JP, A)  
  特開平08-003502 (JP, A)  
  特開平08-166849 (JP, A)  
  特開2005-292198 (JP, A)  
  特開平09-161327 (JP, A)  
  特開平08-025599 (JP, A)  
  米国特許第6817630 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B05D1/00 - 7/26  
B32B1/00 - 43/00  
C08G64/06