



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

 \bigcirc Número de publicación: $2\ 267\ 766$

(51) Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: 01931637 .1
- 86 Fecha de presentación : **23.04.2001**
- 87 Número de publicación de la solicitud: 1287061 87 Fecha de publicación de la solicitud: 05.03.2003
- (54) Título: Formulaciones absorbentes de radiaciones infrarrojas.
- (30) Prioridad: **05.05.2000 DE 100 22 037**
- 73 Titular/es: Leibniz-Institut für Neue Materialien gemeinnutzige GmbH Im Stadtwald - Gebaude D2 2 66123 Saarbrücken, DE
- Fecha de publicación de la mención BOPI: 16.03.2007
- (72) Inventor/es: Döbler, Martin; Hoheisel, Werner; Schmidt, Helmut; Nonninger, Ralph; Schichtel, Martin y Jost, Martin
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 16.03.2007
- 74 Agente: Isern Jara, Jorge

ES 2 267 766 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulaciones absorbentes de radiaciones infrarrojas.

50

El presente invento se refiere a formulaciones que contienen polímeros termoplásticos transparentes y partículas de óxido, modificadas superficialmente con un tamaño de partícula inferior a 200 nm y a los absorbentes orgánicos de radiaciones NIR así como a su elaboración, a su aplicación y a los productos elaborados con ellas.

Los acristalamientos a partir de composiciones químicas que contienen polímeros termoplásticos transparentes como p.e. policarbonato, ofrecen al sector del automóvil y a la industria de la construcción muchas ventajas con respecto a los acristalamientos convencionales de vidrio, como p.e. una elevada resistencia a la rotura o una considerable economía en el peso. En el caso de los acristalamientos para automóvil, se consigue además aumentar la seguridad para los ocupantes en caso de accidentes y con la economía en peso, un menor consumo en carburantes. Finalmente, los polímeros y formulaciones termoplásticas transparentes permiten contener los polímeros termoplásticos transparentes que debido a la sencillez de su moldeabilidad ofrecen una libertad de diseño digna de tenerse en cuenta.

Ciertamente la elevada conductibilidad térmica (es decir, la conductibilidad para la radiación de infrarrojos) hace que los polímeros termoplásticos transparentes bajo la influencia del sol, acusan un recalentamiento interno no deseable. Según ha sido descrito por Parry Moon, en Journal of the Franklin Institute 230, páginas 583 a 618 (1940), se centra la mayor parte de la energía solar, incide junto a la zona visible de la luz entre 400 y 750 nm sobre la región de los infrarrojos próximos (NIR) entre 750 y 2500 nm. La radiación solar incidente, p.e. en el interior del automóvil, es absorbida y emitida a modo de radiación térmica de onda larga de 5 a 15 μ m. Dado que, en esta región los materiales usuales empleados en acristalamientos y especialmente los polímeros termoplásticos transparentes no son transparentes, la radiación térmica no puede ser irradiada hacia el exterior. En este caso tiene lugar un efecto invernadero. Para mantener el efecto lo más reducido posible, debería minimizarse al máximo la transmisión de los acristalamientos en cuanto a los infrarrojos próximos (NIR). Los polímeros termoplásticos transparentes corrientes, como p.e. el policarbonato son sin embargo, transparentes tanto en la región visible como en la de los infrarrojos próximos. Por este motivo, se emplean, p.e. aditivos, que presentan en la región NIR una mínima transparencia posible, junto por otra parte, con transparencia máxima posible en la región visible del espectro.

Para aplicaciones en el campo de los acristalamientos para automóvil se ha especificado, para la mayoría de los casos, una transmisión en visibles (Valor-LTA) cómo mínimo de 70%. Este valor se define en la norma SAE J 1796 (Edición de Mayo 1995).

En cuanto a la eficacia de la absorción térmica, se emplea el Valor-TDS (transmisión solar directa) según la norma SAE J 1796, edición de Mayo de 1995. El valor especifica qué porcentaje de energía solar penetra en la muestra y con ello su repercusión en el recalentamiento del espacio interior.

En la literatura han sido descritos diversos sistemas dispersantes del calor, que presentan en la región NIR una mínima transmisión. Por una parte, los más conocidos son recubrimientos superficiales o sistemas de lacado, aunque existen también aditivos adsorbentes de infrarrojos para polímeros termoplásticos transparentes. Debido a la posibilidad de producir económicamente formulaciones a partir de polímeros y aditivos, el aditivo absorbente de radiación NIR fue muy solicitado.

Entre los aditivos conocidos absorbentes de radiación NIR figuran p.e. los absorbentes orgánicos de infrarrojos, descritos p.e. por J. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, página 1197(1992).

Hasta la fecha sin embargo, no se conoce de ningún absorbente orgánico de radiación NIR que ofrezca por un lado una estabilidad óptica y térmica adecuada y que por otro, permita alcanzar con un TLT superior al 70% un TDS menor al 50%.

Por otra parte, en la bibliografía se describen sistemas de lacado con partículas absorbentes de radiaciones NIR a partir de óxido de Indio-Estaño(ITO) (p.e. en WO 00/14017). Este tipo de aditivos absorben según su composición y concentración también la radiación NIR. En los documentos JP-A 08011266, JP-A 0707482 y en JP-A08041441 se dan a conocer partículas ITO, que han sido insertadas en la matriz orgánica o inorgánica de una laca y que absorben de forma eficaz la luz NIR presentando simultáneamente una elevada transparencia en la región visible.

Los sistemas de lacado descritos en el anterior párrafo, presentan el inconveniente de que precisan un costoso paso de lacado y que, por otra parte no es posible, aportar una suficiente cantidad de ITO en los sistemas de lacado conocidos, sin correr el riesgo que estos se vuelvan inestables.

En el documento JP-A 070278795 se mezcla policarbonato con ITO convencional con la ayuda de un mezclador interno. En este caso, no se efectuó ninguna declaración con respecto a la transparencia de la mezcla. El óxido de indioestaño convencional, proporciona con el policarbonato un compuesto opaco. Lo cual, para muchas de las aplicaciones que aquí se pretenden, como es el caso de los acristalamientos, resulta inapropiado.

Las nanopartículas convencionales absorbentes de radiaciones NIR corrientes (en adelante se entenderá como nanopartículas aquellas con un tamaño inferior a los 200 nm), que debido a su pequeñez resultan invisibles, cuando

están finamente distribuidas, sirven realmente para aditivar en un sistema de lacado sí bien no para incorporar a un polímero termo-plástico, dado que las nanopartículas se aglomeran bajo condiciones usuales de trabajo y por ello, debido a la dispersión de la luz, en los aglomerados, producen compuestos opacos.

Hasta la fecha no se conocen masas moldeables termoplásticas con nanopartículas absorbentes de radiaciones NIR, que con un Valor-LTA superior al 70% permitan alcanzar un Valor-TDS inferior al 50%.

Debido al elevado precio de las nanopartículas absorbente NIR es conveniente desarrollar formulaciones que precisen de una parte lo más reducida posible de estas nanopartículas absorbentes NIR.

Es de desear que los absorbentes de radiaciones NIR, que por una parte en una amplia región absorben los NIR, sin embargo presentan simultáneamente una elevada transparencia en la franja visible del espectro electromagnético, y que a la vez permiten incorporarse en los polímeros termoplásticos transparentes, sin aglomerar.

El documento US-A-5807511 describe una formulación para la elaboración de filtros absorbentes de radiaciones NIR que contiene un ligante y un óxido metálico en polvo. En cuanto al óxido metálico, puede tratarse de óxido de indio dopado.

El presente invento tiene como objeto preparar formulaciones que ofrezcan un Valor-LTA de ≥ 70% y un Valor-TDS < del 50%, siendo preferible < 40%, y proporcionar con ello una protección térmica efectiva para acristalamientos y aplicaciones similares. En este sentido, el espectro restante de características de los materiales que intervienen en la formulación deben quedar lo menos posible afectadas. Los inconvenientes derivados del nivel actual de la técnica, de las formulaciones conocidas, han quedado superados.

Se preferirá que las formulaciones a preparar presenten un Valor-LTA de < 70%, y un Valor-TDS de < 50%, mejor todavía si fuese < 40%, y este modo ofrecer una protección térmica efectiva para los acristalamientos y aplicaciones similares.

Fue sorprendente observar que, mediante la adición de óxidos modificados superficialmente con un tamaño de partícula inferior a 200 nm y la adición simultánea de absorbentes orgánicos de radiación infrarroja próxima (NIR) se consiguiesen formulaciones de polímeros termoplásticos transparentes, que en la región visible de luz, presentasen una alta transparencia y al mismo tiempo en la región de los infrarrojos próximos, presentasen una absorción intensa. Las formulaciones pueden prepararse, p.e. mediante el procedimiento de extrusión o mediante un mezclador interno.

Las formulaciones a las que se refiere el invento, presentan numerosas ventajas. Determinadas características de los materiales que intervienen en las formulaciones efectuadas con polímeros termoplásticos transparentes y en algunos casos agregando eventualmente otros aditivos, no acusan ninguna influencia negativa por parte de las partículas de óxido ni a causa de los absorbentes orgánicos NIR a los que se refiere el invento.

Por otra parte, las formulaciones a las que se refiere el invento presentan la ventaja de una superior estabilidad a la luz, resistencia térmica más elevada, así como también una menor autocoloración.

Así mismo las formulaciones a las que se refiere el invento, ofrecen la ventaja de que las nanopartículas absorbentes de los infrarrojos de radiación corta a las que también se refiere el invento solo tienen que ser aplicadas en cantidades mínimas. Esto es favorable, dado que las nanopartículas absorbentes de NIR son relativamente caras. Todo esto es posible porqué la combinación de nanopartículas absorbentes NIR y los absorbentes orgánicos NIR presentan un efecto sinérgico en relación a la absorción de los NIR.

El objeto del invento, son por tanto las formulaciones que contienen

a) un polímero termoplástico transparente y

b) partículas de óxidos seleccionadas de entre un grupo en el que figuran el óxido de indio, en el que se han sustituido de 2 al 30% de átomos de indio por átomos de estaño, y óxido de indio en el que se han sustituido del 10 al 70% de átomos de oxígeno por átomos de fluor, en donde el tamaño de las partículas promedio de óxido (medidas por un ultracentrifugado) son inferiores a 200 nm,

y en donde las superficies de las partículas de óxido se han modificado con un butiral de polivinilo o con un compuesto de fórmula general (I)

$$SiR^{1}R^{2}R^{3}R^{4} \tag{I}$$

65 con

25

35

40

45

50

R¹ = sustituyente alquilo con 6 a 30, preferiblemente de 6 a 20, o todavía mejor de 12 a 18 átomos de carbono,

- R² = sustituyente de alquilo con 1 a 30, preferentemente de 1 a 18, o especialmente preferido de 1 a 6, átomos de carbono o bien sustituyente de alcoxi de 1 a 30, preferentemente de 1 a 6, o todavía mejor de 1 a 2, átomos de carbonocloro, de bromo o bien yodo,
- R³ = sustituyente de alquilo con 1 a 30, preferentemente de 1 a 18, todavía mejor de 1 a 6, átomos de carbono o bien sustituyente alcoxi de 1 a 30, preferentemente de 1 a 6, o todavía mejor de 1 a 2, átomos de carbono de cloro, o de bromo o bien de yodo,
- R⁴ = sustituyente alcoxi con 1 a 30, preferentemente de 1 a 6, o todavía mejor de 1 a 2, átomos de carbono, de cloro, bromo o bien de yodo, y
 - c) absorbentes de radiación infrarroja próxima NIR.
- Los absorbentes orgánicos de radiación infrarroja próxima a los que se refiere el invento, se emplean preferentemente en concentraciones de 0,1 ppm hasta 1% en peso, prefiriéndose en cualquier caso entre 1 ppm y 1000 ppm y todavía mejor si se aplican entre 30 y 200 ppm.
 - Las partículas de óxido a las que se refiere el invento, intervienen preferentemente concentraciones de 1mm a 10% en peso, prefiriéndose de forma especial entre 100 ppm y 5% en peso o en cualquier caso interviniendo preferentemente entre 0,2% en peso y 2% en peso en cada una de las formulaciones a las que se refiere el invento.
 - Estas concentraciones se refieren a capas desde 1mm a 10 mm de espesor. Para capas más finas como p.e. láminas o capas coextrusionada, será necesario operar respectivamente con concentraciones superiores.
- El objeto del invento es, por tanto, también la aplicación de las mencionadas partículas de óxido para la elaboración de formulaciones que contienen
 - a) un polímero termoplástico transparente, y
 - b) las partículas de óxido, preferentemente en una cantidad de 0,1 a 30% partes en peso, prefiriéndose especialmente, de 0,1 a 2 partes den peso, por cada 100 partes en peso del polímero termoplástico transparente, y
 - c) absorbente orgánico de radiación infrarroja próxima (NIR).
- Por otra parte, constituye también objetivo del presente invento, un procedimiento para la elaboración de las mencionadas formulaciones mediante adición de partículas de óxido y de absorbentes orgánicos de radiación infrarroja próxima NIR, juntos o separados, durante o después de la polimerización del polímero termoplástico transparente, agregándose al polímero termoplástico transparente o a los monómeros, a partir de los cuales se polimeriza el polímero termoplástico transparente.
 - Además es objeto del presente invento la utilización de los mencionados compuestos para elaborar planchas, láminas, acristalamientos, techos u otros artículos.
- Así mismo, objeto del invento es un procedimiento para la elaboración de los productos a partir de las mencionadas formulaciones comprendiendo la transformación del compuesto mediante el procedimiento de moldeo por extrusión o inyección de colada.
- Además son objeto de la invención los producto que contengan las mencionadas compuestos. Teniendo preferencia en este caso, aquellos productos que contengan básicamente las mencionadas formulaciones. Prefiriéndose especialmente en este caso los productos elaborados con ellos.
 - Especial objeto del presente invento serán las planchas o láminas así como los acristalamientos o cubiertas, que contengan las mencionadas formulaciones. Prefiriéndose aquellas planchas o láminas o acristalamientos o cubiertas que contengan esencialmente las mencionadas formulaciones. Prefiriéndose de forma especial aquellas placas o láminas o acristalamientos o cubiertas de techados confeccionados con las mismas.
 - Las partículas de óxido preferidas para lo que se refiere el presente invento, son partículas de óxidos de indio, en las que se ha sustituido del 2 al 30% del átomo de indio por átomo de estaño (o sea el denominado óxido de indio dopado con estaño; Abreviado: ITO). Especialmente preferido es en este caso el óxido de indio, en el que se ha sustituido desde un 4 al 12% del átomo de indio por átomo de estaño.
 - Otras partículas de óxido a destacar son aquellas que contienen óxido de indio, en las que se sustituye de un 10 a 70% de átomos de oxígeno por átomos de fluor (denominándose óxido de estaño dopado con fluor; Abrev.: FTO)
- El tamaño promedio de partícula de las partículas de óxido a las que se refiere el presente invento (medidas por el procedimiento de ultracentrifugado) es inferior a 200 nm. Siendo preferido el tamaño entre 3 nm y 200 nm, o bien especialmente preferido el tamaño entre 5 nm y 50 nm, si bien el óptimo estaría entre 5 nm y 30 nm.

Las partículas de óxido a las que se refiere el presente invento, se protegen mediante un tratamiento superficial especial (también denominado modificación superficial) con modificadores superficiales contra la aglomeración durante la transformación (p.e. la elaboración de formulaciones según el invento). Para un tratamiento superficial son apropiadas las combinaciones de butiral polivinilo de la fórmula general (1):

 $SiR^{1}R^{2}R^{3}R^{4} \tag{I}$

o en donde para R¹, R², R³ y R⁴ son de aplicación las siguientes definiciones.

15

20

35

40

45

Especialmente apropiados son los trimetoxisilanos de n-Octadecilo, los trimetoxisilanos de n-hexadecilo, los dimetoxisilanos de metil-n-octadecilo, los metoxisilanos de demitil n-octadecilo, los trietoxisilanos de n-dodecilo, los dietoxisilanos de n-octadecilmetilo.

Especialmente indicados están los trimetoxilanos de n-octadecilo y los trimetoxisilanos de n-hexadecilo.

Así mismo está bien indicados el polivinil butiral (PVB).Por otra parte, existen también mezclas a partir de varios modificadores superficiales mencionados que resultan así mismo apropiadas.

Los compuestos SiR¹R²R³R⁴ de la Fórmula (I) general, pueden prepararse siguiendo los métodos conocidos. Del mismo modo pueden adquirirse en el mercado, por ejemplo en la Compañía Aldrich (D-89555 Steinheim, Alemania).

La modificación superficial de las partículas de óxido a las que se refiere el invento, puede efectuarse por los procedimientos conocidos a gusto del especialista.

La elaboración de las partículas de óxidos a las que se refiere el invento, puede efectuarse por los procedimientos conocidos. Por ejemplo y preferentemente puede utilizarse un proceso de coprecipitación de sales de los componentes empleados en presencia de uno o varios componentes modificadores superficiales. Después de separar el agente disolvente, se procede a calcinar el polvo resultante bajo condiciones reductoras y luego, después de agregar los aditivos y otro modificador superficial (auxiliar dispersante) se someterá a un tratamiento de trituración mecánica.

Junto a los componentes modificadores superficiales, que se usan para la elaboración de las partículas de óxido a las que se refiere el invento, se emplean las siguientes combinaciones:

1. Un grupo de ácidos mono y policarboxílicos, como p.e. el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido pentánico, el ácido caproico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido cítrico, el ácido adipico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido oxálico, el ácido maleico, el ácido estearínico, y especial los ácidos trioxadecanoico así como sus correspondientes anhídridos.

- 2. Compuestos de betacarbonilo, especialmente acetona de acetilo, 2,4-hexandion, 3,5-heptadion, el ácido acetoacético y el éster alquílico del ácido acetoacético.
 - 3. Los ácidos de amino, especialmente el alanin- β .
 - 4. Polímeros de doble enlace, especialmente el Tween80[®].
 - 5. Las amidas ácidas, especialmente la caprolactama

Para la elaboración del óxido ITO especialmente preferido, se tienen como substancias de partida especialmente: el cloruro de indio, el nitrato de indio, el acetato de indio, el sulfato de indio o bien el alcóxido de indio, así como el cloruro de estaño, el sulfato de estaño o los alcóxidos de estaño. Preferentemente se emplean las minas primarias, secundarias, terciarias alifáticas o aromáticas, el hidróxido tetrametil amónico, el NaOH, el KOH, el amoniaco (en forma de gas) y especialmente el hidróxido de amonio para la precipitación del indio y estaño precursores. El calcinado del polvo así obtenido (una mezcla de óxido-hidróxido de indio-estaño) se realizará preferentemente bajo condiciones reductoras a temperatura entre 200 y 400°C (en el mejor de los casos 250°C). El periodo de espera isotérmico, alcanza p.e. entre 15 y 120 min, prefiriéndose 60 min. La reducción puede efectuarse mediante monóxido de carbono o nitrógeo-monóxido de carbono o bien con vapor de agua, hidrógeno o gas de formilación (hidrógeno, nitrógeno). Para la preparación de la suspensión, empleando las substancias arriba mencionadas, activas superficialmente, se dispersa el polvo p.e. mediante un proceso de trituración mecánico. La trituración se efectúa p.e. en un molino de bolas, planetario, en un molino de bolas con mecanismo agitador y especialmente en un molino masticador - Mörser y en molino de cilindros empleando como disolventes el agua, el tolueno, pero especialmente el etilénglicol o el éter monobutílico del dietilenglicol.

Los modificadores superficiales se aplican con referencia específica a 100 partes en peso de las partículas de óxido a las que se refiere el presente invento en cantidades de 10 a 2000 partes, prefiriéndose especialmente en cantidades de 90 a 1000 partes y muy especialmente en cantidades de 90 a 600 partes.

Los absorbentes orgánicos de radiación infrarroja próxima NIR apropiados según el invento, son absorbentes orgánicos NIR que presentan una especialmente elevada solidez frente a la luz y una alta estabilidad térmica, y que a su vez son transformables industrialmente por los métodos convencionales que se emplean para los polímeros termoplásticos transparentes.

Especialmente idóneos son los absorbentes NIR orgánicos debido a su alta solidez a la luz y resistencia térmica, entre estos destacan la cianina ftálica y la cianina naftálica.

En cuanto a la cianina ftálica se ha comprobado la especial eficacia de las combinaciones correspondientes a la Fórmula general (II)

$$X_{15}$$

$$X_{16}$$

$$X_{16}$$

$$X_{16}$$

$$X_{16}$$

$$X_{17}$$

$$X_{18}$$

$$X_{19}$$

$$X_{19}$$

$$X_{10}$$

$$X$$

en donde

15

20

2.5

30

45

50

55

60

65

M es un núcleo metálico cualquiera a elegir o bien hidrógeno, prefiriéndose VO, Cu, Al, Zn, Ni, HH, SiR₂, AlR, Mg, Fe, GaR, MnR, SnR, Na₂, Li₂, TiO pero con especial preferencia los VO o Cu,

R es un residuo alifático o aromático, o también un residuo de un alcoxi o aryloxi, y

X₁ a X₁₆ son independientes entre sí hidrógeno, alógenos, residuos alifáticos, residuos aromáticos, residuos alcoxi, residuos ariloxi, -S-alquilo, -S-arilo, -NH-alquilo, -NH-arilo, -Nalquilo₂, -NaRILO₂, -NHCO-alquilo o bien -NHCO-arilo en donde son residuos barrera de tert-butilo, fenoxi o preferentemente fenilo.

Especialmente preferidos son el Kupfer (II) -29H,31H-ftalocianina 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxi o Vanadil -29H,31H-ftalocianina 2,9,16,23-tetrafenoxi.

Las ftalocianinas a las que se refiere el invento, se prefiere que formen parte de las formulaciones a las que se refiere el invento, en concentraciones de 0,1 ppm hasta 1% en peso, prefiriéndose especialmente cuando se hallan en concentraciones entre 1 ppm y 0,1% en peso y todavía más preferible si presentan concentraciones entre 30 y 200 ppm.

Como naftalocianinas están especialmente indicadas las combinaciones de la Fórmula III

$$X_{22}$$
 X_{19}
 X_{19}
 X_{10}
 X_{14}
 X_{13}
 X_{14}
 X_{15}
 X_{14}
 X_{15}
 X_{15}
 X_{14}
 X_{15}
 X

en donde

M es un núcleo metálico cualquiera a elegir o bien hidrógeno, prefiriéndose VO, Cu, Al, Zn, Ni, HH, SiR₂, AlR, Mg, Fe, GaR, MnR, Na₂, Li₂, TiO pero con especial preferencia el VO o CU,

R es un residuo alifático o bien aromático, así como un resíduo alcoxi o bien un residuo ariloxi, y

X₁ a X₂₄ son independientes entre sí hidrógeno, alógenos, residuos alifáticos, residuos aromáticos, residuos alcoxi, residuos ariloxi, -S-alquilo, -S-arilo, -NH-alkilo, NH-arilo, -N-alquilo₂, -N-arilo₂,-NHCO-alquilo o bien -NHCO-arilo,

En donde se prefiere sean residuos barrera como terbutilo, fenoxi o fenilo.

Especialmente preferidos son el Vanadil 5,14,23,32-tetrafenilo-2,3-naftalocianina y Vanadil -2,3-naftalocianina 2,11,20,29-tetra-ter-butilo.

Las naftalocianinas a las que hace referencia el invento, se prefieren en concentraciones de 0,1 ppm hasta el 1% en peso, si bien se considera mejor entre 1 ppm y 0,1% en peso y todavía óptimo o de forma preferente, entre 30 y 200 ppm cuando han de estar contenidas en aquellas formulaciones a las que se refiere el invento.

También resultan apropiadas mezclas de diversas naftalocianinas y ftalocianinas. Preferiblemente son en cualquier caso, mezclas de varias naftalocianinas y ftalocianinas, que presentan una máxima absorción para diversas longitudes de onda de las radiaciones NIR.

También son aplicables las mezclas de una o varias ftalocianinas o naftalocianinas con otros absorbentes de radiaciones NIR.

Por otra parte, pueden admitirse también mezclas con colorantes convencionales, absorbentes en la región visible y que se emplean para obtener determinadas tonalidades de color.

Estos colorantes pueden aplicarse en concentraciones de 0,1 ppm a 1% en peso, prefiriéndose entre 1 ppm y 0,1% en peso o todavía mejor entre 10 y 200 ppm.

La elaboración de los absorbentes de radiaciones NIR a las que se refiere el presente invento, pueden efectuarse siguiendo diversos métodos conocidos. Así, son descritos por ejemplo en "Ftalocianinas y compuestos derivados", de Hanack, Heckmann and Polley, Houben-Weyl, Vol. E9d, página 717 a 824, editorial Tiene, Stuttgard, 1998. En el mercado pueden obtenerse solo en cierta medida.

Los polímeros termoplásticos transparentes, en el sentido al que hace referencia el invento son, p.e. los policarbonatos, los poliésteres aromáticos como p.e. PET, PEN o PETG, los poliuretanos termoplásticos transparentes, los acrilatos y metacrilatos transparente, como p.e. el PMMA, así como las poliolefinas, como p.e. los tipos de polipropileno o de poliolefinas transparentes a partir de olefinas cíclicas (p.e. TOPAS® un producto comercial de la firma Ticona. En cualquier caso, se admiten también mezclas de diversos polímeros termoplásticos transparentes.

Preferentemente aquí se trata de policarbonatos o copolicarbonatos.

Los policarbonatos especialmente preferidos son los carbonatos homopolímeros a partir de bisfenol A, el carbonato homopolímero a partir de 1,1-bis-(4-hidroxifenilo)-3,3,5-trimetilciclohexano y el carbonato copolímero a partir de ámbos monómeros, bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenilo)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Los policarbonatos en el sentido al que se refiere el presente invento, son tanto los carbonatos homopolímeros como los carbonatos copolímeros, los policarbonatos pueden, como se sabe, ser lineales o ramificados.

La elaboración de los policarbonatos se realiza de forma conocida a partir de los difenoles, derivados de los ácidos carboxílicos, en determinados casos por rotura de cadenas y en otros por ramificación.

Particularidades sobre la fabricación se recogen en muchos documentos de patentes, desde aproximadamente hace 40 años. Como mención, por ejemplo podríamos citar aquí a Schnell, "Química y física de los policarbonatos" Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, a D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H, Nouvertne, BAYER AG, "Policarbonatos" en la enciclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648 a 718 y finalmente a Dres. U. Grigo, K. Kirchner y P.R. Müller "Policarbonatos" en Becker/Braun, Manual de plásticos, tomo 3/1, policarbonatos, poliacetatos, poliésteres, ésteres de celulosa, editorial Carl Hanser, Munich, Viena 1992, páginas 117 a 299.

Los difenoles apropiados para la elaboración de los policarbonatos son por ejemplo la hidroquinona, la resorcina, el dihidroxidifenilo, el alcano-bis-(hidroxifenilo), el cicloalcano-bis.(hidroxifenilo), el sulfuro bis-(hidroxifenilo), el éter bis-(hidroxifenilo), la acetona bis-(hidroxifenilo), la sulfona bis-(hidroxifenilo), el sulfoxido bis-(hidroxifenilo), el diisopropilbenzol de α , α '-bis-(hidroxifenilo), así como sus compuestos alquilados nucleares y alogenados nucleares.

Entre los difenoles preferidos se encuentran el 4,4'-dihidroxidifenilo, el propano 2,2-bis-(4-hidroxifenilo), el 2-metilbutano 2,4-bis-(4-hidroxifenilo, el p-diisopropilbenceno 1,1-bis-(4-hidroxifenilo), propano 2,2-bis-(3-metil-4-hi-

7

10

35

30

droxifenilo, el propano 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenilo), el metano bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo), el propano 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo), sulfona bis-(3,5-difenilo-4-hidroxifenilo), el 2-metilbutano 2,4-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo), el p-diisopropilbenzol 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo), el propano 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenilo) y el 3,3,5-trimetilciclohexano 1,1-bis-(4-hidroxifenilo).

Entre los difenoles especialmente preferidos figuran, el propano 2,2-bis-(4-hidroxifenilo), el propano 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo), el propano 2,2-bis-(3,5-dibromo-hidroxifenilo), el ciclohexano 1,1-bis-(4-hidroxifenilo) y el 3,3,5-trimetilciclohexano 1,1-bis-(4-hidroxifenilo).

Estos y otros difenoles idóneos para el caso, se describen p.e. en US-A 3 028 635, US-A 2 999 835, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014 y US-A 2 999 846 em DE-A 1 570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956 y DE-A 3 832 396, en la monografía "H.Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Intercience Publishers, New York 1964", así como en JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 y JP-A 105550/1986, descritos.

En el caso de los policarbonatos homopolímeros, solo se emplea un difenol, mientras que en el caso de los carbonatos copolímeros de emplean varios difenoles.

Entre los derivados de los ácidos carboxílicos se pueden utilizar por ejemplo el fosgeno o el carbonato de difenilo.

Entre los rompedores de cadenas apropiados que pueden emplearse para la fabricación de los policarbonatos, figuran tanto los monofenoles como también los ácidos monocarboxílicos. Los monofenoles más indicados serán el propio fenol, los alquifenoles como el cresol, como el para-terc.-butilfenol, el p-n-octilfenol, el p-iso-octilfenol, el p-n-nonilfenol y el p-iso-nonilfenol, los alógenos como el p-clorofenol, el 2,4-diclorofenol, el p-bromofenol y 2,4,6-tribromo fenol 2,4,6-triyodofenol, p-yodofenol así como sus mezclas.

Como rompedor de cadenas preferido figura el p-terc.-butilfenol.

Otros ácidos monocarboxílicos apropiados son además los ácidos benzoico, los ácidos alquilbenzoicos y los ácidos halogenbenzoicos.

Los rompedores de cadena preferidos, son los fenoles de Fórmula (IV)

40 en donde

15

20

R es hidrógeno o un residuo alquilo C_1 - C_{30} , lineal o ramificado, siendo preferido el terbutilo o un residuo alquílico C_8 - y/o C_9 ramificado o sin ramificar.

La cantidad de agente rompedor de cadenas a emplear, se dosificará preferentemente entre 0,1 Mol-% y 5 Mol-% referido a la masa molecular implicada en cada uno de los difenoles empleados. La adición de agente rompedor de cadena, puede realizarse durante o después del fosgenado.

Los ramificantes idóneos se consideran los conocidos de la química de los policarbonatos, esto es, las combinaciones tri o más de trifuncionales, especialmente aquellas con tres o más de tres grupos OH-fenólicos.

Ramificantes más apropiados son por ejemplo la floroglucina, hepteno-2-4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenilo), heptano 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenilo), benceno 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil), etano 1,1,1-tri-(4-hidroxifenilo), fenil-metano tri-(4-hidroxifenilo), propano 2,2-bis[4,4-bis-(4-hidroxifenilo)-ciclohexilo], fenol 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropilo), 4-metilfenol 2,6-bis-(2 hidroxi.5'-metil-benzilo), propano 2-(4-hidrofenilo)-2-(22,4-dihidroxifenilo, éster del ácido ortotereftálico hexa-(4(4-hidroxifenil-isopropil)-fenilo), metano tetra-(4-hidroxifenilo), metano tetra-(4-hidroxifenilo)-fenoxi) y benceno 1,4-bis-(4',4"-dihidroxi-trifenilo)-metilo) así como el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesino, cloruro de cianuro y 2-oxo-2,3-dihidroindol 3,3-bis-(3-metilo-4-hidroxifenilo).

Las cantidades de los ramificantes a agregar según según los casos, son preferentemente 0,05% Mol hasta 2% Mol, referido así mismo al peso molecular de cada uno de los difenoles empleados.

Los ramificantes pueden agregarse ya sea con los difenoles y los rompedores de cadena en la fase acuosa alcalina o bien disueltos en un disolvente orgánico antes del fosgenado. Cuando se trata del proceso de esterificación, los ramificantes se agregan con los difenoles.

Las formulaciones a las que se refiere el invento, pueden contener también los conocidos aditivos poliméricos, como p.e. el EP-A 0 839 623, WO 96/15102 y EP-A 0 500 496 especificados como estabilizantes UV, Antioxidantes

y desmoldeantes, así como también aquellos ignifugantes, fibras de vidrio, cargas, agentes espumantes, pigmentos, blanqueantes ópticos o colorantes conocidos en la bibliografía, y aplicarse en las dosificaciones habituales, según cada uno de los termoplásticos. Preferentemente se trata de cantidades según los casos hasta de 5% en peso prefiriéndose del 0,01 al 5% en peso referido a la cantidad de los compuestos, prefiriéndose especialmente del 0,01% en peso al 1% en peso referido a la cantidad de los compuestos. También son admisibles las mezclas de varios aditivos.

Según el presente invento, están especialmente indicados los absorbentes UV y los antioxidantes p.e. los especificados en los documentos EP-A 0 839 623, WO 96/15102 y EP-A 0 500 496.

Especialmente convenientes como absorbentes de ultravioletas son los benzotriazoles. La triacina, benzofenona, así como otras combinaciones como p.e. el cianoacrilato ariliado. Según el presente invento, se consideran especialmente indicados los hidro-benzotriazoles, como el benzotriazol 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbenzil)-2'-hidroxi-fenilo) (Tinuvin® 234, de Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), Tinuvin® 326 FL (Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), benzotriazol 2-(2'-hidroxi-5'-(tert-octil)fenilo) (Tinuvin® 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), el benzotriazol 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)-5'-(tert-butil)-fenilo) (Tinuvin® 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), el metano bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-tert-octilo) (Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), el 4,6-difenilo-1,3,5-triacina 2-(4-hexoxi-2-hidroxifenilo) (Tinuvin® 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), así como la benzofenona 2,4-dihidroxi-benzofenona (Chimasorb22®, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea).

Preferentemente se aplicarán absorbentes de UV en cantidades según los casos entre 0,01% en peso y 10% en peso, prefiriéndose de 0,01% en peso y 1% en peso, pero a ser posible entre 0,01 a 1% en peso y prefiriéndose muy especialmente las aplicaciones entre 0,2 y 0,6% en peso.

20

45

Es conveniente que como impurezas el contenido de iones presentes en las composiciones a las que se refiere el presente invento, sea inferior a 10 ppm, siendo en cualquier caso preferible que estos contenidos se situasen por debajo de 5 ppm.

Las medidas a tomar para la elaboración de los policarbonatos termoplásticos, son las habituales conocidas por los especialistas. Las composiciones a las que se refiere el presente invento, pueden transformarse siguiendo los métodos usuales, como p.e. el prensado en caliente, la hilatura, la extrusión o el moldeo por inyección, en productos, es decir en objetos moldeados, como p.e. piezas para juguetes, pero también fibras láminas, cintas, planchas, placas alveolares, recipientes, tubos y demás perfiles. Interesante es también la aplicación de sistemas de varias capas. El doblado puede efectuarse simultáneamente o después de moldear el elemento básico, p.e. por coextrusión o bien por inyección de multicomponentes. La incorporación puede también efectuarse sobre el elemento base, p.e. por laminación con una película o bien por recubrimiento con una disolución.

Los compuestos a los que se refiere el presente invento, pueden transformarse en productos, para los que, p.e. las formulaciones se transforman por extrusión en granulados y este granulado según los casos, tras la adición de los arriba mencionados aditivos, podrá volver a transformarse mediante los procedimientos de moldeo por inyección o extrusión permitiendo obtener de forma conocida los más diversos productos.

Los compuestos a los que se refiere el presente invento, pueden transformarse en productos, para lo cual de forma conocida como sucede particularmente con los polímeros termoplásticos transparentes aislado se extrusionan dando lugar a un granulado y a partir de este granulado, según los casos, tras la adición de aditivos, se transforman por el método conocido de moldeo por inyección en diversos artículos. Los compuestos pueden así mismo, manipularse en un mezclador interno.

Los compuestos a los que se refiere el invento, pueden por otra parte todavía contener los usuales estabilizantes térmicos. Como estabilizantes térmicos están especialmente indicados según el presente invento: los fenoles inhibidos, por ejemplo el propianato octadecilo-3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroxifenilo (Irganox® 1076, Ciba Spezialty, Basel, Suiza). Por otra parte, según el presente invento, están especialmente indicados los termoestabilizantes a base de fosfitos, especialmente el fosfito tris(2,4-di-tert-butil-fenilo) (Irgafos® Ciba Spezialty, Basilea, Suiza)o bien la fosfina, como p.e. la trifenilfosfina.

Las formulaciones a las que refiere el invento, pueden contener los usuales productos desmoldeantes. Especialmente indicados como agentes desmoldeantes están el tetra estearato de pentaeritrita (PETS) o el monoestearato de glicerina (GMS).

Los productos elaborados preferentemente a los que refiere el presente invento, son las planchas, las láminas, los acristalamientos, por ejemplo los techos de automóvil, los techados o bien los acristalamientos de edificios, que contienen o compuestos a los que se refiere el presente invento. Otros componentes de los productos a los que se refiere el presente invento, pueden contener junto a las formulaciones a las que se eluden, p.e. otros materiales, distintos de los que se hace referencia en el presente invento. Así p.e. los acristalamientos pueden disponer de materiales de junta, en los bordes de los mismos. Los techos pueden admitir p.e., componentes metálicos como tornillos o similares que sirven para la fijación de los elementos de los techos.

Las formulaciones a las que se refiere el invento, son aplicables universalmente como productos transparentes, en donde pretenden evitarse los efectos de la conductividad térmica. Especialmente apropiadas son las aplicaciones en

componentes para el automóvil, como p.e. en elementos para acristalamientos, en techos solares o para vidrios difusores. Así mismo están especialmente indicadas para aplicarse como placas extrusionadas, como p.e. en placas macizas, planchas dobles alveolares o planchas multialveolares, a elegir también con una o varias capas coextrusionadas para acristala-miento de edificios o bien invernaderos, así como para aplicaciones de piezas inyectadas en forma de recipientes para productos alimenticios, componentes de aparatos eléctricos y lentes de gafas, p.e. incluso para gafas de protección.

Ejemplos

Para la elaboración de probetas, se escogió un policarbonato sin estabilizar y sin aditivar (Makrolon® 2808 con una masa molecular M_w de aprox. 28.000 y un Makrolon® 3208 con una masa molecular M_w de aprox. 31.000, ambos productos de Bayer AG, Leverkusen) con los cuales se preparó un compuesto a 300°C en un extruder, con una cantidad determinada de aditivos para finalmente proceder a su granulado. A partir de este granulado, se confeccionaron a continuación planchas de muestra de colores de (76 mm x 50 mm x 2.5 mm) por el procedimiento de moldeo por inyección.

Como medida para la transmisión en la región visible de la luz, se determinó el Valor-LTA (transmisión lumínica total); como medida para la permeabilidad de la energía solar total del Valor-TDS (transmisión solar directa. El objetivo consistió en alcanzar un Valor-TDS lo más bajo posible junto con un simultáneo Valor-LTA lo más alto posible. Los espectros de transmisión se midieron con un espectrómetro UV-VIS-NIR convencional "lamda 9" de la firma Perkin Elmer. Con él pudo determinarse el Valor-LTA y el Valor-TDS según la norma SAE J1796.

Ejemplo 1

2.5

Aquí se agregaron a 1400 ml de agua, 140 g de cloruro de indio (III) (0,63 mol, sin agua) 18 g de cloruro de estaño (IV) x 5 H₂O y 5,6 g de caprolactama, procediéndose a su agitación. Tras conseguir una solución clara, se calentó a unos 50°C. Tras alcanzar la temperatura se agregaron agitando enérgicamente 105 ml de solución de hidróxido de amonio (25%). La suspensión se continuó agitando a una temperatura de 50°C durante otras 24 horas. Cuando hubo precipitado completamente se agregaron a la mezcla todavía otros 280 ml de una solución de hidróxido de amonio. Aquí apareció un poso blanco de hidróxido de indio que fue centrifugado (30 min. A 4000 Rev./min.). El polvo fue secado en la estufa de secado al vacío a 190°C hasta que pudo observarse una ligera coloración amarilla del polvo. El polvo seco fue finamente desmenuzado en mortero (Mörser), distribuido en cubetas de cristalización y colocado en un horno de gas de formilación. El horno fue evacuado, y luego ventilado con nitrógeno. El horno se caldeó a una velocidad de caldeo de 250°C/hora hasta 250°C con un flujo de nitrógeno de 200 litros/hora. Esta temperatura se mantuvo durante 60 minutos bajo la atmósfera de gas de formilación, con un flujo de gas de 300 litros/hora. Luego se enfrió el horno bajo atmósfera de nitrógeno hasta temperatura ambiente (duración aprox. 5 horas). De todo esto resultó un polvo ITO de color pardo oscuro. A continuación a 100 partes de una suspensión al 20% de este polvo ITO en etanol, se agregaron 20 partes de n-octadecilo trimetoxisilano y se sometió a un baño ultrasónico durante 1 min. Finalmente se extrajo por destilación el disolvente a 60°C y 100 mbar. Aquí se obtuvo óxido de indio-estaño (ITO) a escala nanométrica con un tamaño de partícula promedio inferior a 50 nm.

Ejemplo 2

Se utilizó óxido de indio- estaño (ITO) recién preparado a escala nanométrica según el ejemplo 1. Aparte se fundió Makrolon® 2808, a 280°C en un extruder de doble eje. Luego se adicionaron un 0,8% en peso (ejemplo 2a) o bien un 1,5% en peso (ejemplo 2b) de ITO a escala nanométrica, directamente en el material en fase fundida de policarbonato. El material polimérico fue enfriado y granulado. El granulado se secó en la estufa de secado por vacío a 80°C y se transformó en una máquina de moldeo por inyección a 280°C confeccionando probetas con unas dimensiones de 60 mm x 60 mm x 2 mm.

Ejemplo 3

50

100 partes de Makrolon[®] 2808 se mezclaron con 0,3 partes de benzotriazol 2'-hidroxi-3'-(2-butil-5'-(tert-butil)-fenilo) (Tinuvin[®] 350, de Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), 0,47 partes de ITO recién preparado según el ejemplo 1, 0,0012 partes de Projet 830 NP (Avecia, Manchester, UK) 0,0025 partes de Kupfer (II) -29H,31H ftalocianina 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxi-29H,31H (Aldrich, D-89555 Steinheim, Alemania) y 0,0096 partes de Vanadyl -2,3 naftalocianina-5,14,23,32-tetrafenilo (Aldrich) a 280°C para preparar un compuesto y como en el ejemplo 2 transformarlo en plaquitas muestras de colores.

60 Ejemplo 4

100 partes de Makrolon[®] 2808 se mezclaron con 0,3 partes de benzotriazol 2'-hidroxi-3'-(2-butil)-5'-(tert-butil) fenilo) (Tinuvin[®] 350 de Ciba Spezialitätenchemie, Basilea, Suiza), 0,33 partes de ITO recién elaborado según el ejemplo 1, 0,0053 partes de Kupfer (II) -29H,31H ftalocianina 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxi (Aldrich) y 0,00122 partes de Vanadyl naftalocianina 5,14,23,32-tetrafenil-2,3 (Aldrich), para confeccionar un compuesto a 280°C y como en el ejemplo 2 para transformarlo en plaquetas de muestra de colores.

Ejemplo 5

100 partes de Makrolon[®] 3208 se mezclaron con 0,0068 partes de Vanadyl 2,3-Naftalocianina 5,14,23,32-tetrafenilo (Aldrich), 0,0072 partes de Kupfer (II) 29H,31H-ftalocianina 1,4,11,15,18,22,25-octabutoxi (Aldrich) 0,0038 partes Vanadyl 29H,31H-ftalocianina 2,9,16,23-tetrafenoxi (Aldrich) y 0,27 partes benzotriazol 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbenzilo)-2'-hidroxi-fenilo) (Tinuvin[®] 234 de Ciba Spezialitätenchemie, Basilea, Suiza) procediéndose a la confección de un compuesto a 300°C y posterior transformación en plaquetas muestra de colores de 2 mm de espesor.

Ejemplo 6

10

20

100 partes de Makrolon® 2808 se mezclaron con 0,3% de benzotriazol 2'-hidroxi-3'-(2-butil)5'-(tert-butilo)-fenilo) (Tinuvin® 350 de Ciba Spezialitätenchemie, Basilea, Suiza), procediéndose a la confección de un compuesto y posterior transformación como en el ejemplo 2, en plaquetas de muestras de colores.

5 Ejemplo 7

Los valores LTA y TDS se determinaron según la norma SAE J1796. Los valores LTA y TDS obtenidos de los ejemplos 2 a 6, se relacionan en la tabla 1.

TABLA 1

Valore LTA y TDS de los ejemplos 2-6

25	Ejemplo	LTA (en %)	TDS (en %)
	2a	65	42
30	2b	58	31
	3	71	37
	4	70	37
35	5	68	49
	6	90	86

Los valores LTA y TDS de la tabla 1, muestran que los ejemplos 3 y 4 a los que se refiere el presente invento son superiores con respecto a los demás. El Valor-TDS es en los ejemplos 3 y 4 el más bajo si dejamos aparte el ejemplo 2b, que presenta un Valor-LTA excesivamente bajo (condición exigida para los acristalamientos de automóviles un LTA mínimo del 70% o superior). El Makrolon® sin modificar (ejemplo 6) presenta un Valor-LTA muy elevado, sin embargo también un valor TDS excesivamente alto). Comparando con los ejemplos 2a y 2b, en los ejemplos 3 y 4 siguientes precisan mucho menos ITO (efecto sinergético).

50

55

60

REIVINDICACIONES

- 1. Formulaciones que contienen
- a) un polímero termoplástico transparente y
- b) partículas de óxido seleccionadas entre óxido de indio, en las que de un 2 a un 30% de los átomos de indio fueron sustituidos por átomos de estaño, y entre óxido de indio en los que de un 10 a un 70% de átomos de oxígeno, fueron sustituidos por átomos de fluor, en donde el tamaño de partícula promedio de las partículas de óxido es menor de 200 nm, y en donde la superficie de las partículas de óxido han sido modificadas con un polivinilbutiral o con un compuesto de la Fórmula general (I)

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

en donde

5

20

30

- R^1 = Es un sustituyente de alquilo con 6 a 30 átomos de carbono
- R² = Es un sustituyente de alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, sustituyente alcoxi con 1 a 30 átomos de carbono, cloro, bromo o bien yodo
- R³ = Es un sustituyente de alquilo con 1 a 30 átomos de carbono o sustituyente alcoxi con 1 a 30 átomos de carbono, cloro, bromo, yodo o bien,
 - R⁴ = Es un sustituyente de alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, cloro, bromo, yodo, y
 - c) un absorbente orgánico de radiación NIR.
 - 2. Formulación según la reivindicación 1, en donde el absorbente orgánico de radiaciones NIR es un compuesto de la Fórmula general (II)

35 40 x_{15} x_{13} x_{12} x_{10} $x_{$

en donde

- M es un núcleo metálico cualquiera a elegir o bien hidrógeno y
 - X₁ a X₁₆ son independientes entre sí, hidrógeno, alógenos, residuos alifáticos, residuos aromáticos, residuos alcoxi, residuos ariloxi, -S-alquilo, -S-arilo, -NH-alquilo, -NH-arilo, -N-alquilo₂, N-Arilo₂, -NHCO-alquilo o bien -NHCO-arilo,

 (Π)

3. Formulación según la reivindicación 1, en donde el absorbente orgánico de radiación NIR es un compuesto de la fórmula (III)

65

60

en donde

20

M es un núcleo metálico cualquiera a elegir o bien hidrógeno y

- X₁ a X₂₄ son independientemente entre sí, hidrógeno, alógenos, residuos alifáticos, residuos aromáticos, residuos alcoxi, residuos ariloxi, -S-alquilo, -S-arilo, -NH-alquilo, -NH-arilo, -N-alquilo₂, -N-arilo₂, -NHCO-alquilo o -NHCO-arilo
 - 4. Formulación según una de las reivindicaciones de 1 a 3, en donde los compuesto de la Fórmula general (I) presentan un sustituyente de alquilo con 6 a 20 átomos de alquilo como sustituyente R¹.
- 5. Procedimiento para la elaboración de compuestos según una de las reivindicaciones de 1 a 4, por adición de partículas de óxido y de absorbentes orgánicos de radiación NIR, juntos o separados, durante o después de la polimerización del polímero termoplástico transparente, al polímero termoplástico transparente o bien a los monómeros, a partir de los cuales se polimeriza el polímero termoplástico transparente.
- 6. Aplicación de los compuestos según una de las reivindicaciones de 1 a 4, para la transformación en placas, láminas, acristalamientos, techados u otros artículos.
 - 7. Procedimiento para la elaboración de productos a partir de las formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo la transformación de estas formulaciones o compuestos mediante procedimientos de moldeo por extrusión o de inyección.
 - 8. Productos conteniendo los compuestos según una de las reivindicaciones de 1 a 4.
- 9. Placas, láminas, acristalamientos o techados, conteniendo los compuestos a los que se hace referencia en una de las reivindicaciones de 1 a 4.

50

55

60