

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680045617.9

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101321830A

[22] 申请日 2006.9.22

[21] 申请号 200680045617.9

[30] 优先权

[32] 2005.10.5 [33] DE [31] 102005047615.5

[86] 国际申请 PCT/EP2006/009201 2006.9.22

[87] 国际公布 WO2007/039131 德 2007.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.4

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·鲁迪格 H·普德莱纳
J·罗纳 T·格鲁特-里茨
K·迈耶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

高亮度的光散射塑料组合物和其在平板显示器中的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种由透明塑料,尤其是聚碳酸酯,和光学密度不同于基质材料的光学密度的透明聚合物颗粒制成的塑料组合物,还涉及所述塑料组合物用于板,特别是平板显示器中的散射板的用途。本发明的组合物特征在于特别低的扩散颜料细粒部分。

1. 包含 80 - 99.9 重量%透明塑料和 0.01 - 20 重量%具有基本为 1 - 100 μm 的平均颗粒尺寸的聚合物颗粒的塑料组合物, 特征在于: 通过借助于原子力显微镜探测表面测量, 该塑料组合物的平均颗粒尺寸为 80 - 200nm 的颗粒的含量少于 20 个颗粒/100 μm^2 塑料组合物表面积, 优选少于 10 个颗粒/100 μm^2 , 特别优选少于 5 个颗粒/100 μm^2 。

2. 根据权利要求 1 的塑料组合物, 特征在于所述透明塑料是聚碳酸酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 的塑料组合物用于制备厚度为 1.0 - 4.0mm 的板的用途。

4. 包含根据权利要求 1 或 2 的塑料组合物的实心板。

5. 根据权利要求 1 - 4 的实心板, 特征在于它们还具有通过共挤出制得的层。

6. 根据权利要求 5 的实心板, 特征在于至少一个共挤出层包含 UV 吸收剂。

7. 根据权利要求 5 或 6 的实心板, 特征在于至少一个共挤出层包含润滑剂。

8. 根据权利要求 5 - 7 任一项的实心板, 特征在于其具有两个共挤出层, 该两个共挤出层位于实心板的相对侧。

9. 根据权利要求 5 - 8 的实心板, 特征在于每一共挤出层具有 10 - 100 μm 的厚度。

10. 根据权利要求 4 - 9 任一项的实心板作为平板显示器中的散射板的用途。

高亮度的光散射塑料组合物和其在平板显示器中的用途

本发明涉及一种由透明塑料，特别是聚碳酸酯，和光学密度不同于基质材料的透明聚合物颗粒组成的塑料组合物，并且涉及该塑料组合物用于板，特别是平板显示器(Flachbildschirm)中的扩散板(Diffusor-Platt)的用途。该组合物的特点在于特别低的散射颜料(Streupigment)细粒含量。

具有各种光散射添加剂的透明塑料的光散射半透明产品和由其制得的模塑件已经从现有技术中已知。

例如，EP-A634445 披露了包含具有核/壳形态的乙烯基丙烯酸酯基的聚合物颗粒与 TiO_2 的组合的光散射(lichtstreuend)组合物。

光散射聚碳酸酯薄膜在平板显示器中的应用描述于 US2004/0066645 中。其中提及的光散射颜料是聚丙烯酸酯、PMMA、聚四氟乙烯、聚烷基三烷氧基硅烷和这些组分的混合物。

JP09311205 描述了 PC/聚(4-甲基-1-戊烯)共混物作为基质材料用于背光单元中的扩散器(Diffusor)的用途。

JP03078701 描述了包含碳酸钙和二氧化钛作为散射颜料并且具有约 40%的光透射度的光散射 PC 板。

JP05257002 描述了具有二氧化硅散射颜料的光散射 PC 板。

JP10046022 描述了具有聚有机硅氧烷散射颜料的 PC 板。

JP08220311 描述了具有 5 - 25 μm 的共挤出扩散层 - 其包含丙烯酸系散射颜料，和热塑性塑料底层的两层板。其中使用的散射颜料具有 0.1 - 20 μm 的尺寸。

JP10046018 要求保护一种包含 0.01 - 1%交联的球形聚丙烯酸酯的 PC。

JP09011328 要求保护具有在挤出期间施加的凸起的槽脊结构(Rillenstruktur)的 PC 板。

JP2004/029091 描述了包含 0.3 - 20%散射颜料和 0.0005 - 0.1%光学增亮剂(optischer Aufheller)的 PC 散射板。

EP1404520 描述了包含全氟烷基磺酸盐作为抗静电剂的多层板。

US2004/0228141 描述了被提供有抗静电性能的具有 0.025 - 0.5mm

厚度的光散射 PC 薄膜，该 PC 薄膜包含氟化磷酸盐作为抗静电剂。

JP11-005241 描述了基于 PMMA 并且包含具有无机散射颜料的底层和具有抗静电剂的透明覆层的光散射板。

从现有技术中获知的散射板具有不令人满意的亮度，这特别与在所谓的背光单元中通常使用的薄膜组 (Foliensatz) 相关。为了评价光散射板对所谓的用于 LCD 平板显示器的背光单元的适用性，必须考虑整个系统的亮度。

原则上，背光单元 (直接光系统) 具有下述结构。其通常由外壳组成，在该外壳中取决于背光单元的尺寸而设置有不同数目的荧光管 - 所谓的 CCFL (冷阴极荧光灯)。外壳的内部装有光反射表面。在该照明系统上设置有具有 1 - 3mm 的厚度，优选 1.5 - 2mm 厚度的散射板。在散射板上设置有一组薄膜，其可以具有以下功能：光散射 (扩散薄膜)、环形偏振器、通过所谓的 BEF (亮度增强薄膜) 使光在朝前的方向上聚焦的聚焦装置和线型偏振器。线型偏振薄膜被直接设置在位于其上方的 LCD 显示器的下面。

传统上，用于光学应用的光散射塑料组合物通常包含直径为 1 - 50 微米，在一些情况下甚至高达 120 μ m 的无机或有机颗粒，即它们含有承担扩散和聚焦性能的散射中心。

根据现有技术，原则上可以使用具有高达至少 300 $^{\circ}$ C 的足够高的热稳定性以使得它们在透明塑料材料，优选聚碳酸酯的加工温度下不被破坏的任何丙烯酸酯作为透明散射颜料。另外，颜料必须不具有导致聚碳酸酯的聚合物链分解的任何官能度。

它们包括以下类型的核-壳丙烯酸酯：

例如可以非常成功地用于着色透明塑料的得自 Rohm & Haas 公司的 Paraloid® 或得自 Sekisui 公司的 Techpolymer®。大量不同的类型可从该生产线获得。优选使用得自 Paraloid 系列的核-壳丙烯酸酯。

具有 1 - 50 μ m 尺寸的颗粒特别适用于具有 350 - 800nm 的波长的光的光散射。尺寸为 10 - 200nm 的纳米级的颗粒对光散射产生可忽略的贡献并且因此将在光学性能中起到可忽略的作用。

现已完全惊奇地发现，由除了常用 μ m-尺寸的核-壳丙烯酸酯散射颗粒之外，包含特别少量的纳米级的颗粒的塑料组合物制成的聚碳酸酯板在 BLU 中展现出令人惊奇的高亮度同时表现出同样高程度的光散射。

与通常在背光单元 (BLU) 中使用的薄膜组结合, 该效果甚至更加明显。

没有一篇现有技术的专利文献论述了对应于根据本发明的塑料组合物的纳米级相的形成。因此也没有论述这些颗粒对于根据本发明的塑料组合物的光学性能的重要性。

正如现已惊奇地发现那样, 平均颗粒直径为 80 - 200nm 的颗粒的含量对 BLU 中的散射板的亮度 (Leuchtdicht) 具有特别不利的影响, 尽管这些颗粒不会对由雾度表示的散射作用具有任何影响。

因此, 本发明的主题是塑料组合物和由其制得的散射板, 该组合物包含折射率不同于基质材料的透明聚合物颗粒并且特征在于平均颗粒直径为 80 - 200nm 的纳米级颗粒的含量小于 20 个颗粒/ $100\mu\text{m}^2$ 塑料组合物表面积, 优选少于 10 个颗粒/ $100\mu\text{m}^2$, 特别优选少于 5 个颗粒/ $100\mu\text{m}^2$ 的值。

颗粒的数目/表面积借助于原子力显微镜 (AFM) 通过探测表面而测量。该方法是本领域技术人员已知的并且在实施例 1 中更详细描述。

本发明的一个优选实施方案是一种塑料组合物, 其由包含 80 - 99.99 重量%透明塑料, 优选聚碳酸酯, 和 0.01 - 20 重量%聚合物颗粒的组合物制成, 该聚合物颗粒具有基本为 1 - $50\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸, 该组合物的特征在于少于 20 个颗粒/ $100\mu\text{m}^2$ 塑料组合物表面积, 优选少于 10 个颗粒/ $100\mu\text{m}^2$, 特别优选少于 5 个颗粒/ $100\mu\text{m}^2$ 的值的颗粒尺寸为 80 - 200nm 的颗粒含量。

本发明的另一主题是一种制备根据本发明的塑料组合物的方法。

优选通过热塑性加工制备并且进一步加工根据本发明的塑料组合物。在热塑性加工期间通过剪切形成纳米级的聚合物颗粒。颗粒的剪切速率和机械稳定性可以进行适配并且对于本领域技术人员而言是已知的。然而由于它们的形态而优选使用核/壳丙烯酸酯, 因为它们产生根据本发明的塑料组合物。

本发明的另一主题还在于根据本发明的塑料组合物在板, 尤其是用于平板显示器中的散射板的制备, 特别是在 LCD 显示器的背光中的应用。

由根据本发明的塑料组合物制得的散射板具有高的透光度同时具有高的光散射度, 并且它们可以例如用于平板显示器 (LCD 显示器) 的照明系统中, 在该照明系统中高的光散射度以及同时高的透光度和使光

在朝着观察者的方向上聚焦极其重要。这类平板显示器的照明系统可以用侧面光输入（边缘光系统）或者在较大屏幕尺寸的情形中在侧面光输入不再充足的情况下借助于背光单元（BLU）进行，其中在散射板后面的直接照明必须尽可能均匀地被散射板分散（直接光系统）。

合适的塑料是任何透明的热塑性塑料：聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯（PMMA；得自 Röhm 公司的 Plexiglas®）、环烯烃共聚物（COC；得自 Ticona 公司的 Topas®；得自 Nippon Zeon 公司的 Zeonex®或得自 Japan Synthetic Rubber 公司的 Apel®）、聚砜（得自 BASF 的 Ultrason®或得自 Solvay 公司的 Udel®）、聚酯例如 PET 或 PEN、聚碳酸酯、聚碳酸酯/聚酯共混物例如 PC/PET、聚碳酸酯/聚环己基甲醇环己烷二羧酸酯（PCCD；得自 GE 公司的 Xylecs®）、聚碳酸酯/PBT。

优选使用聚碳酸酯。

用于制备根据本发明的塑料组合物的合适聚碳酸酯是任何已知的聚碳酸酯。它们是均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。

通过在由光散射校正的在二氯甲烷中或者相等重量数量的苯酚/邻-二氯苯的混合物中测量相对溶液粘度，合适的聚碳酸酯优选具有 18,000 - 40,000，优选 26,000 - 36,000 并且尤其为 28,000 - 35,000 的平均分子量 $\overline{M}_w$ 。

聚碳酸酯的制备优选通过相界面方法或熔融酯交换方法进行并且在下文中使用相界面方法示例性描述。

聚碳酸酯尤其通过相界面方法制备。用于聚碳酸酯合成的该方法在文献中多次描述；举例来说，可以参考 H.Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 9 卷, Interscience Publishers, New York 1964 第 33 页起, Polymer Reviews, 10 卷, “Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods”, Paul W.Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, VIII 章, 325 页, Dres.U.Grigo、K.Kircher 和 P.-R.Müller “Polycarbonates”, Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, 118-145 页, 和 EP-A 0517044。

根据该方法，预先放置在含水碱性溶液（或悬浮液）中的双酚（或不同的双酚混合物）的二钠盐的光气化在惰性有机溶剂或溶剂混合物的存在下进行，其形成第二相。借助于合适的催化剂使主要存在于有机相

中的所得低聚碳酸酯缩合形成溶于有机相中的高分子量聚碳酸酯。最后，将有机相分离并且通过各种后处理步骤从其中分离聚碳酸酯。

用于制备将根据本发明使用的聚碳酸酯的合适的二酚的例子是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟基苯基)链烷烃、双(羟基苯基)环烷烃、双(羟基苯基)硫化物、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜、双(羟基苯基)亚砜、 α,α' -双(羟基苯基)二异丙苯和它的烷基化、在环上烷基化和在环上卤代的化合物。

优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-丙基]苯、1-双(4-羟基苯基)环己烷和 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)和其混合物。

特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷和 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)和其混合物。

这些和另一些合适的二酚描述于例如 US-A-PS 2999835、3148172、2991273、3271367、4982014 和 2999846，德国公开文献 1570703、2063050、2036052、2211956 和 3832396，法国专利文献 1561518、专著“H.Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 第 28 页起; 第 102 页起”以及“D. G. Legrand, J. T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 第 72 页起”中。

在均聚碳酸酯的情形下仅使用一种二酚，在共聚碳酸酯的情形下使用多种二酚，对于使用的双酚而言，当然可能像加入合成中的所有其他化学物质和辅助物质那样被来自它们自身的合成、处理和储存的杂质污染，尽管希望用尽可能干净的原料加工。

调节分子量所需的单官能链终止剂例如酚或烷基酚，特别是苯酚、对叔丁基苯酚、异辛基苯酚、异丙基苯酚、它们的氯碳酸酯或单羧酸的

酸氯或者这些链终止剂的混合物与一种或多种双苯酚盐一起送入反应或者在任何所希望的时间点下加入合成中，条件是光气或氯碳酸端基仍然存在于反应混合物中或者在酸氯化物和氯碳酸酯作为链终止剂的情形下条件是形成的聚合物的足够酚类端基可获得。然而优选地，在光气化之后在当不再存在光气但还没有计量加入催化剂的位置或时间下将一种或多种链终止剂加入，或者在催化剂之前与催化剂一起或与催化剂平行计量加入。

将被使用的任何支化剂或支化剂混合物被以相同的方式但通常在链终止剂之前加入合成中。常规使用三酚或四元酚或者三或四羧酸的酸氯化物，或者多元酚或酸氯化物的混合物。

可以使用的具有三个或多于三个的酚属羟基的一些化合物的例子是：

间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双(4,4-双(4-羟基苯基)环己基)丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷。

其他三官能化合物中的一些是 2,4-二羟基苯甲酸、苯均三酸、氰尿酸酰氯和 3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

优选的支化剂是 3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷。

在相界面合成中使用的催化剂是叔胺，特别是三乙胺、三丁胺、三辛胺、N-乙基哌啶、N-甲基哌啶、N-异丙基/正丙基哌啶；季铵盐例如四丁铵/四丁基苄铵/四乙基铵-氢氧化物/氯化物/溴化物/硫酸氢盐/四氟硼酸盐；以及对应于铵化合物的磷𬨐化合物。作为典型的相界面催化剂，这些化合物描述于文献中、可商购获得并且是本领域技术人员已知的。同样在光气化之前可以任选地将催化剂单独、以混合物或者同时和依次加入合成中，但优选在引入光气之后计量加入，除非使用𬨐化合物或𬨐化合物的混合物用作催化剂，在该情形下优选在计量加入光气之前加入催化剂。可以将所述一种或多种催化剂以物质形式计量加入、在惰性溶剂中计量加入，优选在聚碳酸酯合成中使用的溶剂中，或者在叔胺为它们与酸，优选无机酸，尤其是盐酸的铵盐形式的情形下以水溶液的形式计量加入。当使用多种催化剂时或者当将催化剂总量的部分数量计量加

入时，当然可以在不同的位置下或在不同的时间下使用不同的计量方法。基于使用的双酚的摩尔数，使用的催化剂总量为 0.001 - 10mol%，优选 0.01 - 8mol%，特别优选 0.05 - 5mol%。

此外，还可以根据已知的在熔体中的聚碳酸酯方法 - 所谓的熔体酯交换方法由碳酸二芳酯和二酚制备聚碳酸酯，该方法例如描述于 WO-A 01/05866 和 WO-A 01/05867 中。另外，酯交换方法（乙酸酯方法和苯酯方法）描述于例如 US-A 3494885、4386186、4661580、4680371 和 4680372，EP-A 26120、26121、26684、28030、39845、39845、91602、97970、79075、146887、156103、234913 和 240301 以及 DE-A 1495626 和 2232977 中。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯是合适的。为了根据本发明制备共聚碳酸酯，作为组分 A，也可以使用 1 - 25 重量%，优选 2.5 - 25 重量%（基于将使用的二酚的总量）的具有羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的（参见例如 US 专利 3419634）或者可以通过文献中已知的方法制备。包含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述于例如 DE-OS 3334782 中。

除了双酚 A 的均聚碳酸酯之外，优选的聚碳酸酯是双酚 A 与基于双酚的摩尔总数为至多 15mol% 的不同于作为优选或特别优选而提及的那些的双酚，特别是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、1,3-二羟基苯的共聚碳酸酯。

同样合适的是特别地描述于 WO2000/26275 中的聚酯碳酸酯和嵌段共聚酯碳酸酯。用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二卤化物优选为间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚 4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酸二氯化物。

特别优选间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二氯化物以 1:20 - 20:1 的比例的混合物。

在聚酯碳酸酯的制备中，进一步同时使用碳酰卤，优选光气作为双官能酸衍生物。

作为用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂，除了已经提及的单酚之外，还考虑了其的氯碳酸酯和可任选地被 C1-C22 烷基或者被卤原子取代的芳族单羧酸的酸氯化物，以及脂族 C2-C22 单羧酸酰氯。

在酚类链终止剂的情形下基于二酚的摩尔数并且在单羧酸酰氯链

终止剂的情形下基于二羧酸二酰氯的摩尔数，链终止剂的数量在每一情形下为 0.1 - 10mol%。

芳族聚酯碳酸酯还可以包含引入其中的芳族羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯既可以是线型的也可以以已知的方式支化（在这方面还参见 DE-OS 2940024 和 DE-OS 3007934）。

可以例如将具有 3 或更多官能的羧酰氯例如苯均三酸三氯化物、氰尿酸三氯化物、3,3',4,4'-苯甲酮四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物或者苯均四酸四氯化物以 0.01 - 1.0mol% 的量（基于使用的二羧酸二酰氯），或者具有 3 或更多官能的酚，例如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-2,4,4-庚烯、二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四-(4-[4-羟基苯基异丙基]苯氧基)甲烷、1,4-双[4,4'-(二羟基三苯基)甲基]苯以基于使用的二酚为 0.01 - 1.0mol% 的量作为支化剂使用。酚类支化剂可以与二酚一起预先放置，而酸氯化物支化剂则可以与酸二氯化物一起引入。

该热塑性芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元的比例可以任意变化。

基于酯基和碳酸酯基团的总和，碳酸酯基团的比例优选为至多 100mol%，特别为至多 80mol%，特别优选至多 50mol%。

含于芳族聚酯碳酸酯中的酯和碳酸酯可以嵌段或无规分布的形式存在于缩聚物中。

该芳族聚酯碳酸酯的相对溶液粘度 (η_{rel}) 为 1.18 - 1.4，优选 1.22 - 1.3（在 25°C 下在于 100ml 二氯甲烷溶液中的 0.5g 聚酯碳酸酯溶液中测量）。

热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独或者以彼此的任何所希望的混合物使用。

在本发明范围内的共聚碳酸酯特别为具有约 10,000 - 200,000，优选 20,000 - 80,000 的平均分子量 M_w （在预先校正之后通过凝胶色谱测量）并且具有约 75 - 97.5 重量%，优选 85-97 重量%的芳族碳酸酯结构单元含量和约 25-2.5 重量%，优选 15-3 重量%的聚二有机硅氧烷结构单元含

量的聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物，该嵌段共聚物由包含 α,ω -双羟基芳氧基端基并且具有 5 - 100, 优选 20 - 80 的聚合度 Pn 的聚二有机硅氧烷制备。

该聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段聚合物也可以是聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物与常规的不含聚硅氧烷的热塑性聚碳酸酯的混合物，该混合物中聚二有机硅氧烷结构单元的总含量约为 2.5 - 25 重量%。

这类聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物特征在于它们一方面在聚合物链中包含芳族碳酸酯结构单元 (1) 并且另一方面包含含芳氧基端基的聚二有机硅氧烷 (2)。

这类聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物例如从 US-PS 3189662、US-PS3821325 和 US-PS3832419 中获知。

优选的聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物例如根据两相界面方法 (在这方面参见 H.Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates Polymer Rev. IX 卷, 第 27 页起, Interscience Publishers New York 1964) 任选地以常规的数量同时使用支化剂将包含 α,ω -双羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷与其他二酚一起反应而制备, 双官能酚类反应物的比例被选择为使得根据本发明的芳族碳酸酯结构单元和二有机硅氧基单元的含量由其得到。

这类包含 α,ω -双羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷例如从 US3419634 中获知。

将根据本发明使用的具有核-壳形态的基于丙烯酸酯的聚合物颗粒例如并且优选为披露于 EP-A 634445 中的那些。

该聚合物颗粒具有橡胶态乙烯基聚合物核。该橡胶态乙烯基聚合物可以是具有至少一个乙烯属的不饱和基团的任何单体的均或共聚物, 并且被本领域技术人员已知为在含水介质中乳液聚合的条件下进入加成聚合。这类单体在 US4226752, 3 栏, 40-62 行中列出。

基于橡胶态乙烯基聚合物的总重量, 该橡胶态乙烯基聚合物优选包含至少 15%, 更优选至少 25%, 最优选至少 40% 的聚合的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳烃和任选取代的丁二烯以及 0 - 85%, 更优选 0 - 75%, 最优选 0 - 60% 的一种或多种共聚的乙烯基单体。

优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是在烷基中含有优选 1 - 18, 特别优选 1 - 8, 最优选 2 - 8 个碳原子例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、

正丁基、仲丁基或叔丁基或者己基、庚基或辛基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。该烷基可以是线型或支化的。优选的丙烯酸烷基酯是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯。最优选的丙烯酸烷基酯是丙烯酸丁酯。

其他合适的丙烯酸酯的例子是 1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙基硫代乙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、二丙烯酸新戊二醇酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸苄酯。

优选的单乙烯基芳烃是苯乙烯或 α -甲基苯乙烯，它们任选地在芳环上被烷基例如甲基、乙基或叔丁基，或者被卤素取代，例如氯苯乙烯。

如果取代，则丁二烯优选被一个或多个包含 1-6 个碳原子的烷基或者被一个或多个卤素，最优选被一个或多个甲基和/或一个或多个氯原子取代。优选的丁二烯是 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯和 2,3-二甲基-1,3-丁二烯。

该橡胶态乙烯基聚合物可以包括一种或多种(共)聚合的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳烃和/或任选取代的丁二烯。这些单体可与一种或多种其他可共聚的乙烯基聚合物共聚，这些聚合物例如为二丙酮丙酰胺、乙烯基萘、4-乙烯基苄醇、苯甲酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、己酸乙烯基酯、氯乙烯、油酸乙烯基酯、马来酸二甲酯、马来酸酐、富马酸二甲酯、乙烯基磺酸、乙烯基磺酰胺、乙烯基磺酸甲酯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、二乙烯基苯、乙酸乙烯基酯、叔碳酸乙烯基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、N-甲基甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺或 N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺。

基于核的总重量，一种或多种上述单体任选地与 0-10%，优选 0-5%的可共聚多官能交联剂和/或与 0-10%，优选 0-5%的可共聚多官能接枝交联剂反应。如果使用交联单体，则基于核单体的总重量，其优选以 0.05-5%，更优选 0.1-1%的含量使用。交联单体是专业领域中公知的并且它们通常具有类似聚乙烯的不饱和度，其中乙烯属的不饱和基团具有接近相同的反应性，例如为二乙烯基苯、三乙烯基苯、1,3-或 1,4-三醇-丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯、乙二醇-二或三甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，例如乙二醇-二甲基丙烯酸酯或-二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸

酯或二丙烯酸酯、1,3-或 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯或者最优选 1,3-或 1,4-丁二醇二丙烯酸酯。如果使用接枝交联单体,则基于核单体的总重量,其优选以 0.1-5%,更优选 0.5-2.5%的含量使用。接枝交联单体是专业领域公知的,并且它们通常是具有足够低反应活性的不饱和基团以使得在其聚合之后可以保留在核中的显著残余不饱和度的类似聚乙烯的不饱和单体。优选的接枝交联剂是可共聚的 α,β -乙烯属的不饱和羧酸或二羧酸的烯丙酯、甲基烯丙酯或巴豆酯,例如甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯和丙酸烯丙基丙烯酸酯,最优选甲基丙烯酸烯丙酯。

最优选地,该聚合物颗粒包含任选地与基于核的总重量为 0-5%交联剂和 0-5%接枝交联剂共聚的橡胶态丙烯酸烷基酯聚合物的核,其中该烷基具有 2-8 个碳原子。该橡胶态丙烯酸烷基酯优选与至多 50%的一种或多种可共聚乙烯基单体例如上述那些共聚。合适的交联和接枝交联单体是本领域技术人员公知的,并且它们优选为描述于 EP-A 0269324 中的那些。

聚合物颗粒的核可以包含在聚合方法中使用以使聚合物颗粒溶胀的残余低聚物材料,但这类低聚物材料具有足够的分子量以防止其扩散或放置其在加工或使用期间被浸出。

该聚合物颗粒包含一个外壳或多个外壳。该一个外壳或该多个外壳优选由乙烯基均或共聚物制备。用于制备一个外壳/多个外壳的合适的单体列于 US 专利 No.4226752, 4 栏, 20-46 行中, 参考其中给出的信息。一个外壳或多个外壳优选是甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基芳烃、乙烯基羧酸酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸的聚合物。

优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是在烷基中优选含有 1-18, 更优选 1-8, 最优选 2-8 个碳原子例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基、2-乙基己基或者己基、庚基或辛基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。该烷基可以是线型或支化的。优选的丙烯酸烷基酯是丙烯酸乙酯。可以使用的其他丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是上文中提及的用于核的那些, 优选甲基丙烯酸 3-羟丙基酯。最优选的甲基丙烯酸烷基酯是甲基丙烯酸甲酯。

优选的乙烯基芳烃是苯乙烯或 α -甲基苯乙烯, 它们任选地在芳环上被烷基例如甲基、乙基或叔丁基取代, 或者被卤素取代的, 例如氯苯乙

烯。

优选的乙烯基羧酸酯是乙酸乙烯酯。

该一个/多个外壳优选包含至少 15%，更优选至少 25%，最优选至少 40%的聚合的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或单乙烯基芳烃，和 0 - 85%，更优选 0 - 75%，最优选 0 - 60%的一种或多种乙烯基共聚单体，例如被一个或多个取代基例如卤素、烷氧基、烷基硫基、氰基烷基或氨基取代的其他甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、丙烯酸烷基酯、丙烯酸芳基酯、烷基-和芳基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酰亚胺和/或烷基-和芳基丙烯酸酯和-甲基丙烯酸酯。合适的乙烯基共聚单体的例子已经在上文中给出。两种或多种单体可以共聚。

外壳聚合物可以包含上面涉及核聚合物所述类型的交联剂和/或接枝交联剂。

外壳聚合物优选占总的颗粒重量的 5 - 40%，更优选 15 - 35%。

基于聚合物的总重量，聚合物颗粒包含至少 15%，优选 20 - 80%，更优选 25 - 60%，最优选 30 - 50%的聚合的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。优选的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯已经在上文中描述。该丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯组分可以存在于聚合物颗粒的核和/或一个/多个外壳中。在核和/或一个/多个外壳中可以使用丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的均聚物，但优选将(甲基)丙烯酸烷基酯与一种或多种其他类型的(甲基)丙烯酸烷基酯和/或一种或多种其他乙烯基聚合物，优选与上面列出的那些共聚。最优选地，聚合物颗粒包含聚(丙烯酸丁酯)的核和聚(甲基丙烯酸甲酯)的一个外壳或多个外壳。

聚合物颗粒可用于将光散射性能赋予透明的塑料，优选聚碳酸酯。聚合物颗粒的核和一个/多个外壳的折射率 n 优选处于聚碳酸酯的折射率的 ± 0.25 个单位内，更优选处于 ± 0.18 个单位内，最优选处于 ± 0.12 个单位内。相对于聚碳酸酯的折射率，核和一个/多个外壳的折射率 n 优选不接近于 ± 0.003 个单位，更优选不接近于 ± 0.01 个单位，最优选不接近于 ± 0.05 个单位。折射率根据标准 ASTM D 542-50 和/或 DIN 53400 测量。相应地，如果使用其它的基质材料，则折射率差值具有相同的值。

聚合物颗粒通常具有至少 0.5 微米，优选至少 2 微米，更优选 2 - 50 微米，最优选 2 - 15 微米的平均颗粒直径(Durchschnittsteilchendurchmesser)。措

词“平均颗粒直径”将被理解为是指数均的。优选地，至少 90%，最优选至少 95%的聚合物颗粒具有超过 2 微米的直径。聚合物颗粒是优选为压实形式的自由流动粉末。

聚合物颗粒可以已知的方式制备。一般而言，将核聚合物的至少一种单体组分进行乳液聚合，从而形成乳液聚合物颗粒。该乳液聚合物颗粒与自身或者与核聚合物的一种或多种其它的单体组分一起溶胀，并且一种/多种单体在乳液聚合物颗粒中聚合。可以重复溶胀和聚合的步骤，直到颗粒生长至所希望的核尺寸。核聚合物颗粒悬浮于第二含水单体乳液中，并且在第二乳液中在该核聚合物上由一种或多种单体聚合成聚合物外壳。可以将一个外壳或多个外壳聚合在核聚合物上。核/外壳聚合物颗粒的制备描述于 EP-A 0269324 和 US 专利 3,793,402 和 3,808,180 中。

进一步令人惊奇地表明，使用少量荧光增亮剂使得亮度值能够进一步增加。

因此，本发明的一个实施方案提供了根据本发明的一种塑料组合物，该塑料组合物可以另外包含 0.001 - 0.2 重量%，优选约 1000ppm 的双苯并噁唑、苯基香豆素或双苯乙烯基联苯类型的荧光增亮剂。

一种特别优选的荧光增亮剂是得自 Ciba Spezialitätenchemie 公司的 Uvitex OB。

根据本发明的塑料组合物可以通过注塑或通过挤出制备。

在具有大面积的实心板的情形中，出于技术的原因，通过注塑的生产不能经济地进行。在这种情形下，优选挤出方法。为了挤出，将聚碳酸酯颗粒送入挤出机并且在挤出机的塑化系统中熔融。将塑料熔体压制通过宽缝喷嘴并且由此成型、在研光机（Glättkalander）的辊隙中将其带至所希望的最终形状，并且通过在光滑辊和在环境空气中交替冷却而使其形状固定。用于挤出的具有高熔体粘度的聚碳酸酯通常在 260 - 320 °C 的熔融温度下加工，并且因此调节塑化圆筒的圆筒温度和喷嘴温度。

通过在宽缝喷嘴的之前使用一个或多个侧挤出机（Seitenextruder）和合适的熔体接头（Schmelzeadapter），可以将具有不同组成的聚碳酸酯熔体彼此叠置并且因此制得多层板或薄膜（参见例如 EP-A 0110221 和 EP-A 0110238）。

根据本发明的成型体的底层（Basisschicht）和任选存在的一个或多个共挤出层可以另外包含添加剂，例如 UV 吸收剂和其他传统的加工助

剂，特别是脱模剂和流动剂以及常规用于聚碳酸酯的稳定剂，特别是热稳定剂，以及抗静电剂、荧光增亮剂。每一层中可以存在不同的添加剂或添加剂浓度。

在一个优选实施方案中，实心板的组合物另外包含 0.01 - 5 重量% 的选自苯并三唑衍生物、二聚的苯并三唑衍生物、三嗪衍生物、二聚的三嗪衍生物、氰基丙烯酸二芳酯类型的 UV 吸收剂。

特别地，该共挤出层可以包含 UV 吸收剂和脱模剂。

合适的稳定剂例如为磷、亚磷酸酯或含 Si 的稳定剂以及描述于 EP-A 0500496 中的另一些化合物。可以提及的例子包括亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、双(2,4-二异丙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和亚磷酸三芳酯。特别优选三苯基磷和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

合适的脱模剂为例如一元至六元醇，特别是甘油、季戊四醇或格尔伯特醇的酯或偏酯。

一元醇的例子是硬脂醇、棕榈醇和格尔伯特醇，二元醇的例子是乙二醇，三元醇的例子是甘油，四元醇的例子是季戊四醇和中赤藓糖醇，五元醇的例子是阿拉伯糖醇、核糖醇和木糖醇，六元醇的例子是甘露糖醇、葡糖醇（山梨醇）和半乳糖醇（Dulcitol）。

酯优选为饱和的脂族 C_{10} - C_{36} 单羧酸和任选的羟基单羧酸、更优选饱和的脂族 C_{14} - C_{32} 单羧酸和任选的羟基单羧酸的单酯、二酯、三酯、四酯、五酯和六酯或其混合物，特别是无规混合物。

由于它们的制备，可商购获得的特别是季戊四醇和甘油的脂肪酸酯可以包含 <60% 不同的偏酯。

具有 10 - 36 个碳原子的饱和脂族单羧酸例如为癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、二十烷酸、山萘酸、二十四烷酸、二十六烷酸和褐煤酸。

合适的抗静电剂的例子是阳离子活性化合物例如季铵盐、磷鎓盐或铈盐，阴离子活性化合物例如烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、碱或碱土金属盐形式的羧酸盐，非离子化合物例如聚乙二醇酯、聚乙二醇醚、脂肪酸酯、乙氧基化脂肪胺。优选的抗静电剂是非离子化合物。

下面的实施例意在解释本发明，并不限制本发明。

实施例

实施例 1 和 2 中提及的 2mm 实心板如下制备:

1. 使用传统双螺杆混配挤出机 (例如 ZSK 32) 在常规用于聚碳酸酯的 250 - 330 °C 的加工温度下制备混配物。

2. 用于制备任选共挤出的 2mm 实心板的机器和装置包括:

- 具有脱气装置的具有长度为 33D 的螺杆和 70mm 直径的主挤出机
- 用于施加覆层的具有长度为 25 D 的螺杆和 35mm 直径的共挤出机

- 具有 450mm 宽度的特殊共挤出宽缝喷嘴

- 研光机

- 辊道

- 提拉设备 (Abzugseinrichtung)

- 切割设备 (锯子) 和存放台 (Ablagetisch)

将基质材料聚碳酸酯颗粒送入主挤出机的装料斗中。各种材料的熔融和进给在圆筒/螺杆塑化系统中进行。使用另外的设备传送挤出的板、将它们切割至一定的长度并且存放它们。

下面类型的聚碳酸酯被用于下文中描述的实施例:

来自 Bayer MaterialScience 公司的 Makrolon® 3100 000000。

实施例 1

制备具有以下组成的化合物:

- 含量为 98.7 重量%的聚碳酸酯 Makrolon 3100
- 含量为 1.2 重量%的具有丁二烯/苯乙烯核和甲基丙烯酸甲酯壳的核-壳颗粒 Techpolymer XX-03EJ, 其具有 2 - 15 μm 颗粒尺寸和 8 μm 平均颗粒尺寸 (mittleren Teilchengrößen)。

- 含量为 0.1 重量%的热稳定剂三苯基磷。

由该混配物挤出没有共挤出层的 2mm 实心板。

实施例 2

由具有下面组成的混配物进行制备:

- 含量为 98.7 重量%的聚碳酸酯 Makrolon 3100

- 含量为 1.2 重量%的具有丁二烯/苯乙烯核和甲基丙烯酸甲酯壳的核-壳颗粒来自 Rohm&Haas 公司的 Paraloid EXL 5137, 其具有 2 - 15 μm 颗粒尺寸和 8 μm 平均颗粒尺寸 (mittleren Teilchengrößen)。

- 含量为 0.1 重量%的热稳定剂三苯基膦
由该化合物挤出没有共挤出层的 2mm 实心板。

在实施例 1 和 2 上的 AFM 试验

在可从 Digital Instruments 公司商购获得的原子力显微镜 (AFM) 上进行测量。

借助于原子力显微镜 (AFM) 探测实施例 1 和 2 中制备的散射板, 以获得其具有 80 - 200nm 尺寸的纳米级颗粒的含量。

在每一情形下在不同的位置在实施例 1 和 2 的两个不同的散射板样品上进行三次重复测量。由此确定以下颗粒数目。

表 1: 在 10 x 10 μm^2 面积上的 80 - 200nm 颗粒的数目

样品号	实施例 1 的散射板 (根据本发明)	实施例 2 的散射板 (不根据本发明)
1a	3	33
1b	2	30
1c	2	38
2a	3	28
2b	1	31
2c	3	32
平均值	2	34
标准偏差	1	5

从测量中清楚看出, 根据本发明的散射板包含明显更少的具有 80 - 200nm 平均颗粒尺寸 (mittleren Teilchengröße) 的颗粒。

实施例 1 和 2 的光学研究

根据以下标准并且使用以下测量仪器研究实施例 1 和 2 中列出的散射板, 以得出它们的光学性能:

为了在白色背景下测量透光率 ($Ty(D6510^\circ)$) 和反光率 ($Ry(D6510^\circ)$), 使用来自 Hunter Associates Laboratory, Inc. 的 Ultra Scan XE。另外, 使用该仪器进行确定黄度指数(黄度指数 $YI(D65, C2^\circ)$, ASTM E313)、x、y 色值 ($D65, C2^\circ$, CIE 标准色表) 和 L、a、b 色值 ($D65, C2^\circ$, CIELAB 色系, DIN 6174) 的测量。为了雾度测量(根据 ASTM D 1003), 使用来自 Byk-Gardner 公司的 Hazegard Plus。

亮度测量 (Leuchtdichtmessung) (发光度测量) 在来自 DS LCD 公司的背光单元 (BLU) ($LTA170WP$, 17" LCD TV 面板) 上借助于来自 Minolta 公司的 LS100 亮度计进行。将该量产型散射板从 BLU 中取出并且由实施例 1-6 中制备的 2mm 实心板代替。

表 2: 光学测量结果

	实施例 1	实施例 2
$Ty[\%](C2^\circ)$ Hunter Ultra Scan	63.26	64.52
$Ry[\%](C2^\circ)$ Hunter Ultra Scan	75.77	72.85
$YI(C2^\circ)$	-14.47	-12.20
$L^*(C2^\circ)$	83.58	84.24
$a^*(C2^\circ)$	-0.59	-0.46
$b^*(C2^\circ)$	-6.24	-5.34
雾度[%]	100	100
没有薄膜情况下的亮度[cd/m ²]	6100	6100
有薄膜情况下的亮度[cd/m ²]	7850	7550

在表中列出的两个实施例 1 和 2 中, 散射颜料的含量恒定。板的散射作用类似 (雾度 = 100%) 并且使用的基质材料也是相同的。尤其令人惊奇的, 与不具有传统使用的薄膜组的实施例 2 相比, 得自实施例 1 的散射板最初展现出相同的亮度, 但当施加薄膜组时可探测到明显的亮度优势。