

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027834.6

[51] Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100436515C

[22] 申请日 2004.7.13

[21] 申请号 200480027834.6

[30] 优先权

[32] 2003.7.25 [33] DE [31] 10333927.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007712 2004.7.13

[87] 国际公布 WO2005/012405 德 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.24

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·-W·霍伊尔 R·维尔曼

S·布劳恩 C·吕迪格尔

M·勒洛夫斯 W·尼辛

S·安德斯 J·勒纳 R·戈尔尼

[56] 参考文献

US4163833 A 1979.8.7

EP0110221 A 1984.6.13

审查员 沙 柯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

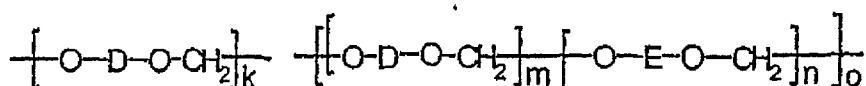
在聚碳酸酯上作为共挤保护层的聚甲醛

[57] 摘要

本发明涉及多层产品，特别是腹板或固体板，包含至少一种包含热塑性塑料的层和至少一种包含基于聚甲醛或共聚甲醛的热塑性塑料的层。并且公开的是包含聚甲醛或共聚甲醛和 UV 吸收剂的组合物。

1.多层产品,其包括基层和第二层,所述基层包含至少一种热塑性树脂,所述第二层包含热塑性聚甲醛或共聚甲醛。

2.根据权利要求1的多层产品,特征在于第二层包含具有以下通式(1a)或(1b)的聚甲醛或共聚甲醛,



1a

1b

其中基团 O-D-O 和 O-E-O 代表任意二酚根基团,其中-D-和-E-是具有6-40个C原子的芳基,该芳基能够包含一个或多个芳族或稠合的芳核,和能够包含作为桥连接的脂族基团,脂环族基团,芳核或杂原子,和其中k和o代表1-1500的整数和m代表分数z/o和n代表分数(o-z)/o,其中z代表0-o的数。

3. 根据权利要求2的多层产品,其中所述芳核包含杂原子。

4. 根据权利要求2的多层产品,其中所述芳核被C₁-C₁₂-烷基基团或卤素取代。

5.根据权利要求1的多层产品,其中基层含有选自聚碳酸酯,共聚碳酸酯,聚酯,共聚酯,聚酯碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的至少一种。

6.根据权利要求1的多层产品,其中基层含有选自基于双酚A的均聚碳酸酯,基于1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯,基于双酚A和1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯和基于双酚A和4,4'-二羟基联苯的共聚碳酸酯。

7.根据权利要求1的多层产品,其中第二层还包含1-20wt.%的UV吸收剂。

8.根据权利要求1的多层产品,其中第二层是10-500 μm厚。

9.通过共挤出制备根据权利要求1-8之一项的的多层产品的方法。

10.包含根据权利要求1-8之一项的的多层产品的产品。

在聚碳酸酯上作为共挤保护层的聚甲醛

本发明涉及多层产品，特别是多层片或固体片，包含至少一层包含透明热塑性塑料的层和至少一层包含基于聚甲醛或共聚甲醛的透明热塑性塑料的层和包含聚甲醛或共聚甲醛和 UV 吸收剂的组合物。

本发明还涉及生产这种多层产品，例如多层片或固体片的方法，和包含所述的多层片或固体片的其它产品。

例如，多层片通常在外面在一面或两面上提供 UV 共挤层，以保护它们不受 UV 光的损害（例如泛黄）。然而，以这种方式也可以保护其它多层产品不受 UV 光的损害。

涉及多层产品的现有技术总结如下：

EP-A 0 110 221 揭示了具有两聚碳酸酯层的片，其中一层包含至少 3wt.% 的 UV 吸收剂。这些片可以根据 EP-A 0 110 221 通过共挤制备。

EP-A 0 320 632 揭示了具有两热塑性材料，优选碳酸酯层的模制件，其中一层包含作为 UV 吸收剂的特别取代的苯并三唑。

EP-A 0 247 480 揭示了其中除了热塑性材料层外还存在支化聚碳酸酯层的多层片，其中聚碳酸酯层包含作为 UV 吸收剂的特别取代的苯并三唑。还揭示了通过共挤制备这些片。

EP-A 0 500 496 揭示了聚合物组合物，其借助特殊的三嗪对于 UV 光是稳定的和它们的多层体系中作为外层的应用。作为聚合物提到聚碳酸酯，聚酯，聚酰胺，聚缩醛，聚苯醚和聚硫醚。

然而，所有由现有技术已知的产品在每个方面，特别是关于对于 UV 光的长期稳定性没有产生令人满意的结果。

因此在现有技术的基础上，本目的是提供多层片，其比现有技术具有更好的性能，例如对于 UV 光改进的长期稳定性和在热-老化性能和抗水解性方面的改进。

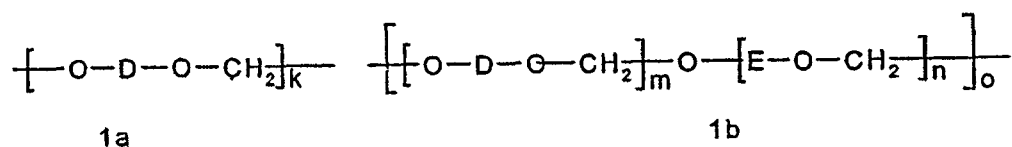
这就是本发明的目的。

该目的惊人地通过涂层实现，该涂层包含作为聚合物基体的聚甲醛或共聚甲醛。

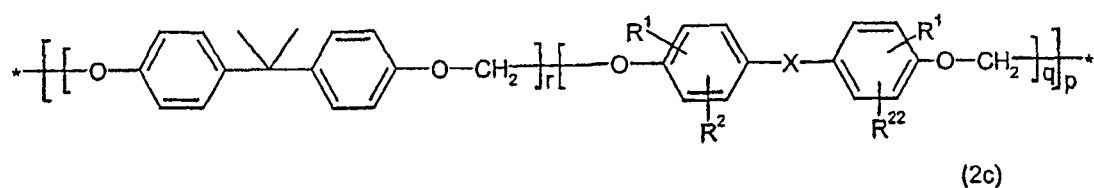
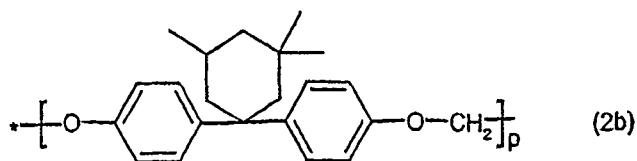
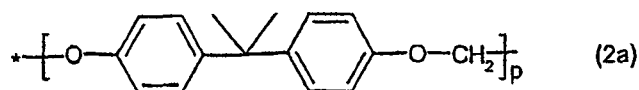
关于抗 UV 性和特别是关于明显更大的抗水解性，基于聚甲醛或共聚甲醛的产品涂层惊人的优于现有技术。

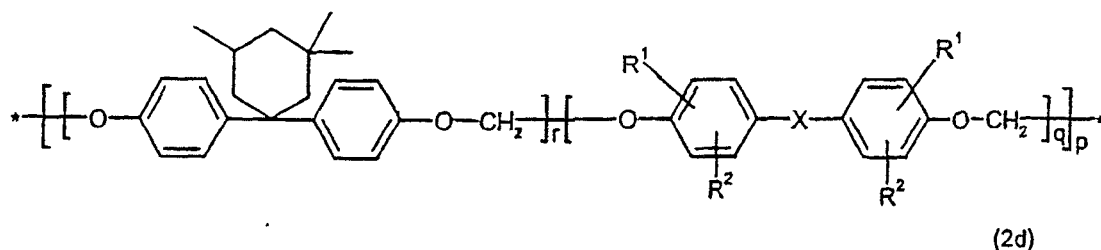
所以这是特别令人惊讶的，因为聚甲醛可以被认为是完全的缩醛，根据目前本领域技术人员的学说意见其高度易受水解的影响，至少是在酸环境中。然而，与此相反，聚甲醛涂层甚至对于酸溶液是水解稳定的并且甚至在更高温度下保持这样。

因此本申请提供了包含具有以下通式 (1a) 和/或 (1b) 的聚甲醛或共聚甲醛的涂料层，



其中基团 O-D-O 和 O-E-O 代表任意二酚根基团(Diphenolatreste)，其中-D和-E是具有 6-40 个 C 原子，优选 C₆-C₂₁ C 原子的芳族基团，其可以包含一个或多个芳族或稠合的、任选包含杂原子的芳核，并任选被 C₁-C₁₂-烷基基团或卤素取代和可以包含脂族基团，脂环族基团，芳核或杂原子作为桥连接和其中 k 代表 1-1500，优选 2-1000，特别优选 2-700 和非常特别优选 5-500 和最特别 5-300 的整数，o 代表 1-1500，优选 1-1000，特别优选 1-700 和非常特别优选 1-500 和最特别 1-300 的数，和 m 代表分数 z/o 和 n 代表分数 (o-z)/o，其中 z 代表 0-o 的数





优选的根据本发明的聚甲醛和共聚甲醛结构元素衍生自式 (2a), (2b), (2c) 和 (2d) 的一般结构, 其中括号描述了形成基础的二酚根基团, 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地代表 H, 线性或分支的 C_1 - C_{18} -烷基-或烷氧基基团, 卤素, 例如 Cl 或 Br 或代表任选取代的芳基-或芳烷基基团, 优选代表 H 或线性或分支的 C_1 - C_{12} -烷基-, 特别优选 H 或 C_1 - C_8 -烷基基团和最特别优选代表 H 或甲基,

X 代表单个键, C_1 - C_6 -亚烷基-, C_2 -到 C_5 -烷叉基 (alkyliden), C_5 - C_6 -环烷叉基 (cycloalkyliden) 基团, 其可以被 C_1 - C_6 -烷基, 优选甲基-或乙基基团取代, 或 C_6 -到 C_{12} -亚芳基基团, 其可以任选被进一步的包含杂原子的芳环稠合, 其中 p 代表 1-1500, 优选 2-1000, 特别优选 2-700 和非常特别优选 5-500 和最特别 5-300 的整数, p 代表 1-1500, 优选 1-1000, 特别优选 1-700, 非常特别优选 1-500 和最特别 1-300 的数和 q 代表分数 z/p 和 r 代表分数 $(p-z)/p$, 其中 z 代表 0-p 的数。

在式 (1) 和 (2) 中二酚根基团特别优选衍生自以下还提到的合适的二酚。

基于通式 (1) 的二酚的例子是氢醌, 间苯二酚, 二羟基联苯, 双-(羟基苯基)-烷, 双-(羟基苯基)-环烷, 双-(羟基苯基)-硫醚, 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)-二异丙基苯, 和它们的核-烷基化的和核-卤化的化合物和 α, ω -双-(羟基苯基)-聚硅氧烷。

优选的二酚是例如 4,4'-二羟基联苯 (DOD), 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷 (双酚 A), 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (双酚 TMC), 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷, 2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷, 1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷, 1,4-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯, 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, 2,2-双-(3-氯-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)-砒，2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷，2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷和 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷。

特别优选的二酚例如是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚 A)，4,4'-二羟基联苯(DOD)，1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)，2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷，1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷，2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷，2,2-双-(3,5-二溴-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)。

非常特别优选的是 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)，4,4'-二羟基联苯(DOD)，1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

二酚可以单独或以彼此的混合物使用；包括均聚甲醛和共聚甲醛。二酚由文献中是已知的或可以通过文献中已知的方法制备。(参见 H.J.Buysch 等, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 纽约 1991, 第五版, 19 卷, 348 页)。

对于用作共挤涂料层中的材料的聚甲醛酚，优选酚例如苯酚，烷基苯酚如甲酚和 4-叔丁基苯酚，氯酚，溴酚，对异丙基酚或其混合物以每 mol 双酚 1-20mol%，优选 2-10 mol% 的量作为链终止剂。优选苯酚，4-叔丁基苯酚或对异丙基酚。

例如，通过溶剂方法制备具有式(1a)和(1b)或(2a-d)的聚甲醛和共聚甲醛，特征在于在碱，优选氢氧化钠或氢氧化钾存在的条件，在 30-160℃ 的温度下二酚和链终止剂与二氯甲烷或 α, α -二氯甲苯在二氯甲烷或 α, α -二氯甲苯和合适的高沸点溶剂，例如 N-甲基-吡咯烷酮(NMP)，二甲基甲酰胺(DMF)，二甲基亚砒(DMSO)，N-甲基己内酰胺(NMC)，氯苯，二氯苯，三氯苯或四氢呋喃(THF)的均相混合物中反应。优选的高沸点溶剂是 NMP, DMF, DMSO 和 NMC，特别优选 NMP, NMC, DMSO 并最特别优选 NMP 和 NMC。反应可以以几个阶段进行。有机溶剂的中性洗涤后在或通过粗产物与溶解环状化合物的溶剂，例如丙酮的分级捏合通过沉淀方法进行任选要求的环状杂质的分离。环状杂质几乎完全溶解于溶剂中并几乎可以通过分级捏合和改变溶剂完全分离掉。通过使用例如大约 10 升丙酮，

其例如分 5 部分添加到大约 6kg 质量的聚甲醛中，捏合后可以取得明显 1% 以下的环状含量。

环状聚甲醛和共聚甲醛也可以通过沉淀方法在合适的溶剂中分离掉，该溶剂作为希望的聚合物的非溶剂和作为不希望环状化合物的溶剂。这些优选是醇或酮。

反应温度是 30℃-160℃，优选 40℃-100℃，特别优选 50℃-80℃ 和最特别优选 60℃-80℃。

本发明还提供了为制备多层产品，例如共挤物，例如多层片的聚甲醛和共聚甲醛的应用，这些多层片本身和进一步的通过共挤制备这些多层片的方法，和包含这些聚甲醛或共聚甲醛和 UV 吸收剂的组合物。

本发明还提供了包含所述的多层片或其它基于聚甲醛的涂覆产品的产品。该产品，其例如包含所述的多层片，优选自玻璃窗，玻璃暖房，温室，阳台，车库，公共汽车候车亭，屋顶，隔断墙，付费公用电话亭，交通标志，广告板，显示器，发光元件，光生伏打模型和太阳能收集器。

根据本发明的多层产品具有许多优点。特别地，它具有基于聚甲醛的 UV 保护层在长期抗性方面，特别是对于抗 UV 性和抗水解性取得了显著改进的优点。另外，片可以容易地和不昂贵地制备，可获得所有的起始材料并且所有的起始材料是不昂贵的。在根据本发明的多层产品中，剩余的聚碳酸酯的正面性能，例如它的好的光学和机械性能不受损害，或仅仅可忽略地地受到损害。

根据本发明的多层产品相对于现有技术还具有优点。根据本发明的多层产品可以通过共挤制备。这相对于通过涂漆制备的产品提供了优点。因此在共挤中没有如它们在涂漆中那样的溶剂蒸发。

另外，漆的存储稳定性受限制。共挤不具有该缺点。

另外，漆要求昂贵的技术。例如，当使用有机溶剂时它们要求防爆装置，溶剂的再循环，和因此工厂的高投资。共挤不具有该缺点。

本发明优选的实施方案是所称的多层片，其中基层由聚碳酸酯和/或共聚碳酸酯和/或聚酯和/或共聚酯和/或聚酯碳酸酯和/或聚甲基丙烯酸甲酯和/或聚丙烯酸酯和/或聚碳酸酯和聚酯的共混物和/或聚甲基丙烯酸甲酯组成并且共挤层由聚甲醛或共聚甲醛或这些与（共）聚碳酸

酯和/或(共)聚酯的共混物组成。

根据本发明,优选这样的多层产品,其中共挤层还包含 0-20% UV 吸收剂并且是 10-500 μm 厚。

多层片可以是双层片,三层片,四层片等。多层片也可以具有不同的型材,例如 X 型材或 XX 型材。另外,多层片也可以是波纹状的多层片。

本发明优选的实施方案是两层片,由聚碳酸酯层和由聚甲醛或共聚甲醛或聚碳酸酯-聚甲醛共混物的共挤层构成。

本发明进一步优选的实施方案是三层片,该片由作为基层的聚碳酸酯层和在其上面的两共挤层构成,该共挤层每一个相同地或不同地由聚甲醛或共聚甲醛或聚碳酸酯-聚甲醛共混物构成。

在特别的实施方案中,多层产品是透明的。

在根据本发明的多层片中的基体材料和共挤层可以包含添加剂。

共挤层可以特别包含 UV 吸收剂和脱模剂。

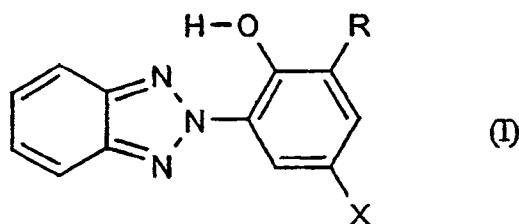
UV 吸收剂或其混合物通常以 0-20wt.% 的浓度存在。优选 0.1-20wt.%, 特别优选 2-10wt.% 和最特别优选 3-8wt.%. 通常使用这些量,但必须单独由本领域技术人员通过几个取决于 UV 吸收剂的例行试验确定。如果存在两个或多个共挤层,在这些层中 UV 吸收剂的比例也可能是不同的。

本申请同样提供了聚甲醛或共聚甲醛和 UV 吸收剂的相应组合物。

对于各个 UV 吸收剂以上通常给出的和以下给出的 UV 吸收剂的量同样适用于这些组合物。

以下给出了 UV 吸收剂的例子,其可以根据本发明使用,和它们在涂层中优选的浓度。

a) 具有下式 (I) 的苯并三唑衍生物:

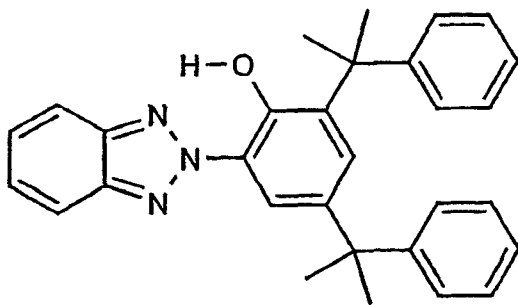


在式(I)中 R 和 X 是相同的或不同的并且表示 H 或烷基或烷基芳基。

这里优选 Tinuvin 329, 其中 X=1,1,3,3-四甲基丁基和 R=H

Tinuvin 350, 其中 X=叔丁基和 R=2-丁基

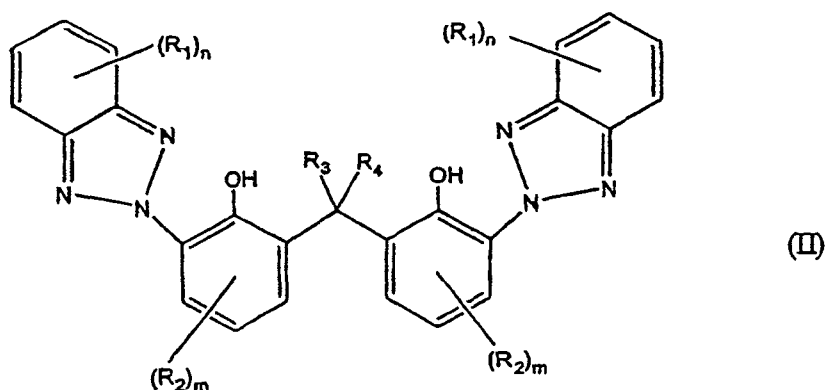
Tinuvin 234, 其中 X=R=1,1-二甲基-1-苯基。



Tinuvin 234

优选范围: 0.00001-1.5wt.% 至 2-20wt.%, 特别优选 0.01-1.0wt.% 至 3-10wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 4-8wt.%.

b) 具有下式(II)的二聚苯并三唑衍生物:



在式(II)中 R^1 和 R^2 是相同的或不同的并且表示 H, 卤素, C_1 - C_{10} -烷基, C_5 - C_{10} -环烷基, C_7 - C_{13} -芳烷基, C_6 - C_{14} -芳基, $-OR^5$ 或 $-(CO)-O-R^5$, 其中 $R^5=H$ 或 C_1 - C_4 -烷基。

在式(II)中 R^3 和 R^4 也是相同的或不同的并且表示 H, C_1 - C_4 -烷基, C_5 - C_6 -环烷基, 苄基或 C_6 - C_{14} -芳基。

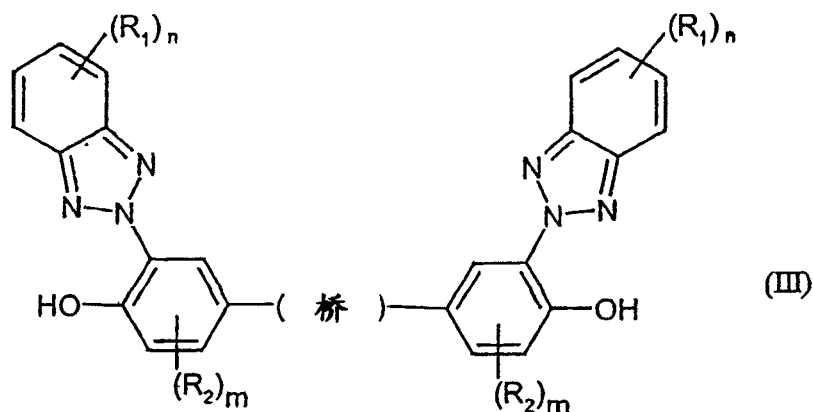
在式(II)中 m 表示 1, 2 或 3 和 n 是 1, 2, 3 或 4。

优选 Tinuvin 360, 其中 $R^1=R^3=R^4=H$; $n=4$; $R^2=1,1,3,3$ -四甲基丁

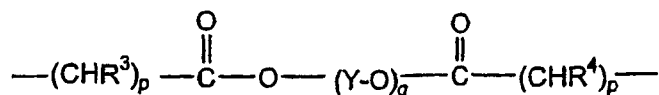
基; $m=1$.

优选范围: 0.00001-1.5wt.%至 2-20wt.%, 特别优选 0.01-1.0wt.% 至 3-10wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 4-8wt.%.

b1) 具有下式 (III) 的二聚苯并三唑衍生物:



其中桥意思是



R^1 , R^2 , m 和 n 具有式 (II) 中给出的意思并且

p 是 0-3 的整数,

q 是 1-10 的整数,

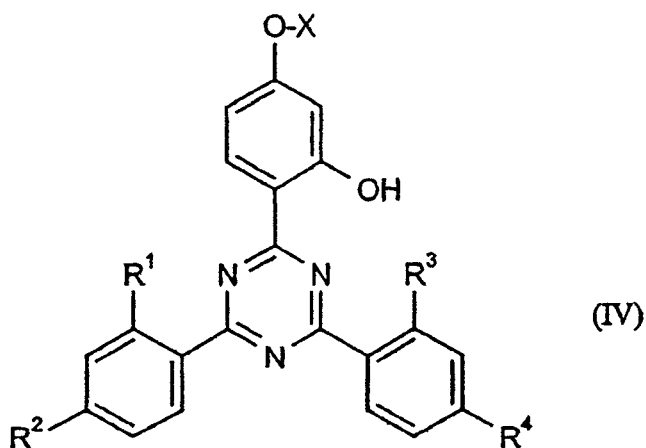
Y 等同于 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$ 或 $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 和

R^3 和 R^4 具有式 (II) 中给出的意思.

优选 Tinuvin 840, 其中 $\text{R}^1=\text{H}$; $n=4$; R^2 =叔丁基; $m=1$; R^2 位于 OH 基团的邻位; $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$; $p=2$; $\text{Y}=-\text{CH}_2)_5-$; $q=1$.

优选范围: 0.00001-1.5wt.%至 2-20wt.%, 特别优选 0.01-1.0wt.% 至 3-10wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 4-8wt.%.

c) 根据下式 (IV) 的三嗪衍生物:



其中

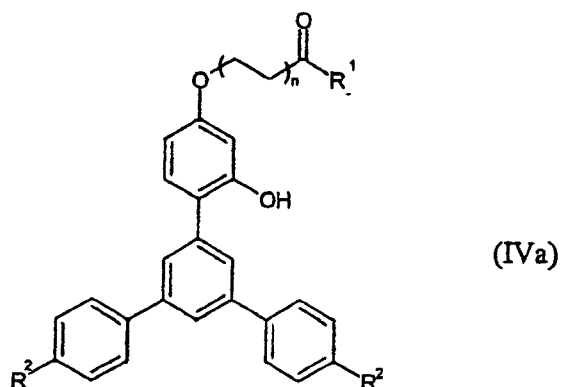
R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 在式 (IV) 中是相同的或不同的并且是 H 或烷基或 CN 或卤素和 X 等同于烷基。

优选 Tinuvin 1577, 其中 $R^1=R^2=R^3=R^4=H$; X=己基。

Cyasorb UV-1164, 其中 $R^1=R^2=R^3=R^4=$ 甲基; X=辛基。

优选范围: 0.00001-1.0wt.% 至 1.5-10wt.%, 特别优选 0.01-0.8wt.% 至 2-8wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 3-7wt.%。

d) 具有下式 (IVa) 的三嗪衍生物:



其中

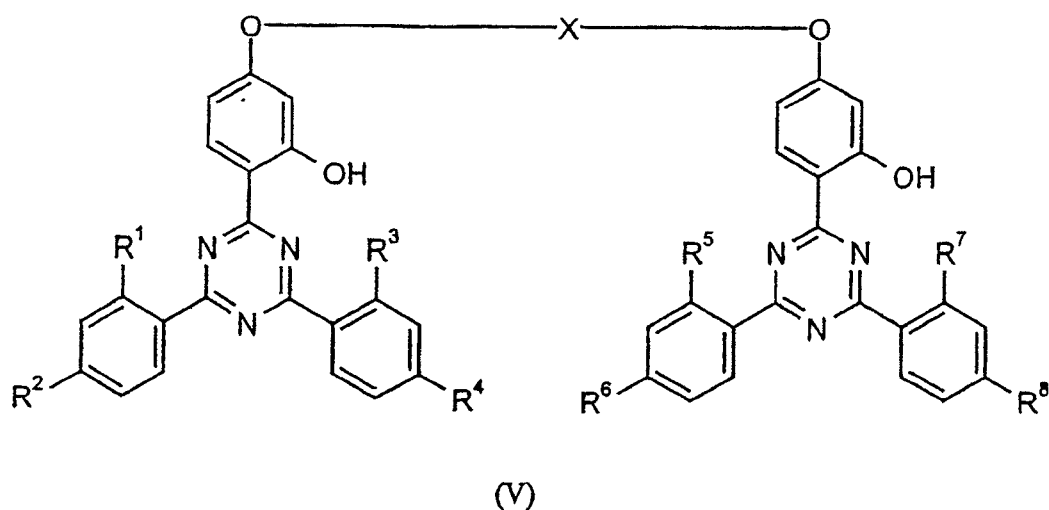
R^1 表示等同于 C_1 -烷基— C_{17} -烷基

R^2 表示等同于 H 或 C_1 -烷基— C_4 -烷基和

n 等于 0-20。

优选范围: 0.00001-1.0wt.% 至 1.5-10wt.%, 特别优选 0.01-0.8wt.% 至 2-8wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 3-7wt.%。

e) 具有下式 (V) 的二聚三嗪衍生物:



其中

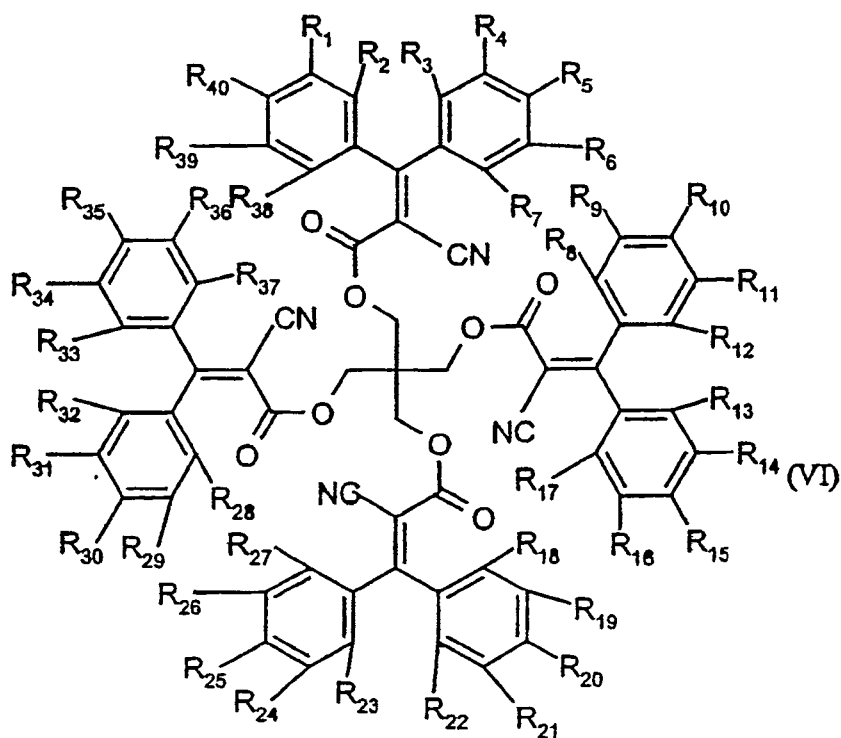
在式 (V) 中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 和 R^8 可以是相同的或不同的并且表示 H 或烷基或 CN 或卤素

和

X 等同于烷基或 $-(CH_2CH_2-O-)_n-C(=O)-$.

优选范围: 0.00001-1.0wt.% 至 1.5-10wt.%, 特别优选 0.01-0.8wt.% 至 2-8wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 3-7wt.%.

f) 具有下式 (VI) 的氰基丙烯酸二芳基酯:



其中

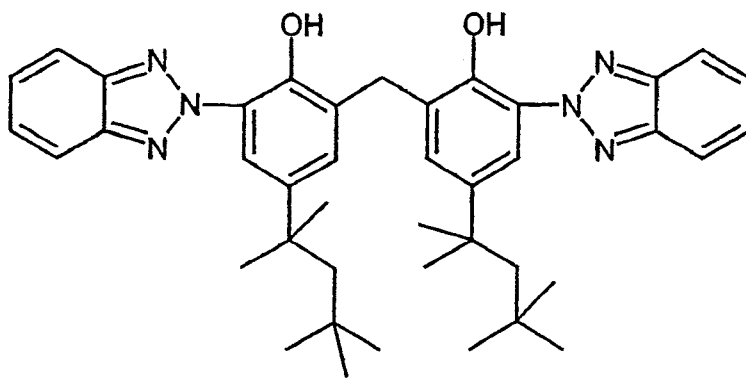
R_1-R_{40} 可以是相同的或不同的并且表示 H, 烷基, CN 或卤素.

这里优选 Uvinul 3030, 其中 $R_1-R_{40}=H$.

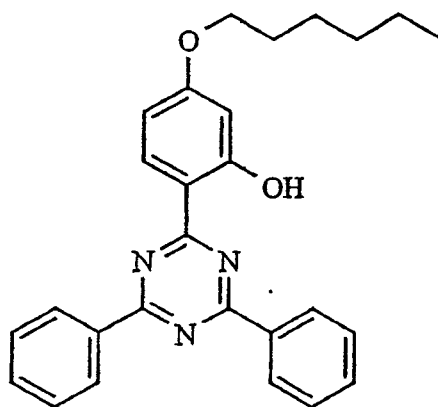
优选范围: 0.00001-1.5wt.% 至 2-20wt.%, 特别优选 0.01-1.0wt.% 至 3-10wt.%, 最特别优选 0.1-0.5wt.% 至 4-8wt.%.

最特别优选选自以下的 UV 吸收剂: Tinuvin 360, Tinuvin 1577 和 Uvinul 3030.

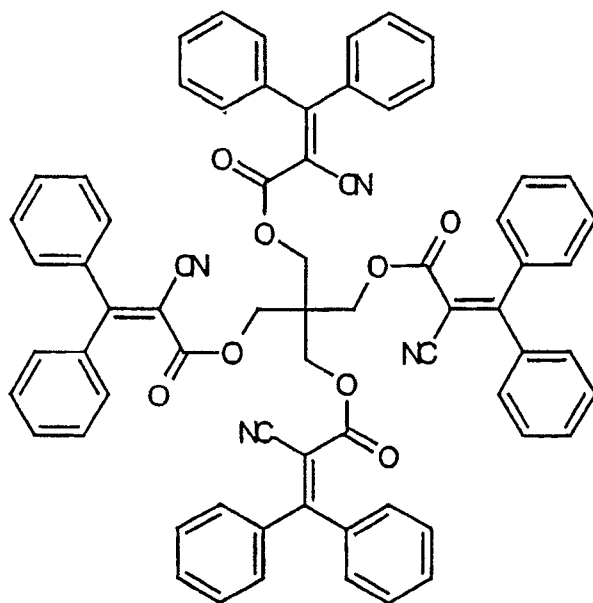
Tinuvin 360:



Tinuvin 1577



Uvinul 3030



所述的 UV 吸收剂可商购。

除了 UV 稳定剂，层可以包含其它常规加工辅助剂，特别是脱模剂和流动促进剂和聚碳酸酯中常规使用的稳定剂，特别是热稳定剂和染料，荧光增白剂和无机颜料。

除了聚甲醛和共聚甲醛层所有已知的聚碳酸酯层作为进一步的层是合适的，特别是作为根据本发明的多层产品的基层。

合适的聚碳酸酯是例如均聚碳酸酯，共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。

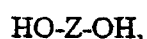
它们优选具有 18,000-40,000，优选 26,000-36,000 和特别是 28,000-35,000 的平均分子量 $\bar{M}_w$ ，通过在二氯甲烷中或在通过光散射校准的等重量苯酚/邻-二氯苯混合物中测定相对溶液粘度测定。

为制备聚碳酸酯，参考例如“Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 卷 9, Interscience Publishers, 纽约, 伦敦, 悉尼, 1964”和参考“D.C.PREVORSEK, B.T.DEBONA 和 Y.KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, 新泽西 07960, 在 Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 卷 19, 75-90(1980)中的‘Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers’”和参考“D.Freitag, U.Grigo, P.R.Müller, N.Nouvertne, BAYER AG, 在 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 卷 11, 第二版, 1988, 648-718 页中的‘Polycarbonates’”和最后参考“在 Dres.U.Grigo, K.Kircher 和

P.R.Müller, Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 卷 3/1, Polycarbonate, Polyacetal, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag 慕尼黑, 维也纳 1992, 117-299 页中的 'Polycarbonate' ”.

聚碳酸酯优选通过相界面方法或熔融酯交换方法制备, 制备可以通过以下相界面方法的例子解释.

优选用作起始化合物的化合物是具有以下通式的二酚



其中

Z 是具有 6-30 个碳原子的二价有机基团, 其包含一个或多个芳族基团.

这种化合物的例子是属于以下的二酚: 二羟基联苯, 双-(羟基苯基)-烷, 1,2-二氢化茚二酚, 双-(羟基苯基)-醚, 双-(羟基苯基)-砜, 双-(羟基苯基)-酮和 α, α' -双-(羟基苯基)-二异丙基苯.

特别优选的二酚, 其属于以上提到的化合物, 是双酚 A, 四烷基双酚 A, 1,3-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯 (双酚 M), 1,1-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯, 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (BP-TMC) 和任选其混合物.

根据本发明使用的二酚化合物优选与碳酸化合物, 特别是光气, 或以熔体酯交换方法与碳酸二苯基酯或碳酸二甲基酯反应.

聚酯碳酸酯优选通过前面已提到的二酚, 至少一种芳族二羧酸和任选碳酸等同物反应获得. 合适的芳族二羧酸是例如邻苯二甲酸, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 3,3'或 4,4'-联苯二甲酸和二苯甲酮二甲酸. 在聚碳酸酯中一部分, 最高 80mol%, 优选 20-50mol%的碳酸酯基团可以被芳族二羧酸酯基团取代.

在相界面方法中使用的情性有机溶剂是例如二氯甲烷, 各种二氯乙烷和氯丙烷化合物, 四氯甲烷, 三氯甲烷, 氯苯和氯甲苯; 优选氯苯或二氯甲烷或二氯甲烷和氯苯的混合物.

相界面反应可以通过催化剂, 例如叔胺, 特别是 N-烷基哌啶或鎓盐加速. 优选使用三丁基胺, 三乙基胺和 N-乙基哌啶. 在熔体酯交换方法方法中, 优选使用在 DE-A 4238123 中提到的催化剂.

聚碳酸酯可以以刻意设计的和受控的方式通过使用少量支化作用

剂支化。一些合适的支化作用剂是，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；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；六-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯基)-邻对苯二甲酸酯；四-(4-羟基苯基)-甲烷；四-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯氧基)-甲烷； $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三-(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯；2,4-二羟基-苯甲酸；1,3,5-苯三酸；氰尿酸氯；3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶；1,4-双-(4',4''-二羟基三苯基)-甲基-苯和特别是1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷和双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

基于使用的二酚，任选共用的0.05%-2mol%的支化作用剂或支化作用剂的混合物可以与二酚一起使用，但也可以在合成的后阶段加入。

优选酚，例如苯酚，烷基苯酚，例如甲酚和4-叔丁基苯酚，氯苯酚，溴苯酚，对异丙基酚或其混合物可以以每mol双酚1-20mol%，优选2-10mol%的量用作链终止剂。优选苯酚，4-叔丁基苯酚和对异丙基酚。

链终止剂和支化作用剂可以分开但也可以与二酚一起加入到合成中。

例如在DE-A 42 38 123中公开了通过熔体酯交换方法制备聚碳酸酯。

优选的聚碳酸酯是基于双酚A的均聚碳酸酯，基于1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯和基于两种单体双酚A和1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯和基于两种单体双酚A和4,4'-二羟基联苯(DOD)的共聚碳酸酯。

特别优选基于双酚A的均聚碳酸酯。

在根据本发明的产品中使用的所有热塑性塑料可以包含稳定剂。合适的稳定剂是例如磷，亚磷酸酯，或含硅稳定剂或在EP-A 0 500 496中公开的其它化合物。例子是亚磷酸三苯基酯，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-二亚膦酸酯和亚磷酸三芳基酯。特别优选三苯膦和三-(2,4-二-叔丁基苯基)亚膦酸酯。

稳定剂也可以存在于根据本发明的多层片的所有层中。这表示在所称的基体中和在所称的共挤层中。在每一层中可以存在不同的添加剂和添加剂浓度。

进一步地,根据本发明的多层片可以包含 0.01-0.5wt.%的一-六元醇,特别是甘油,季戊四醇或格尔伯特醇的酯或偏酯。

一元醇是例如硬脂醇,棕榈醇和格尔伯特醇。

二元醇是例如乙二醇。

三元醇是例如丙三醇。

四元醇是例如季戊四醇和内消旋赤藓醇(Mesoerythrit)。

五元醇是例如阿糖醇,核糖醇和木糖醇。

六元醇是例如甘露糖醇,葡萄糖醇(山梨醇)和半乳糖醇。

酯优选是饱和的脂族 C_{10} - C_{36} -羧酸和任选羟基-羧酸,优选与饱和的,脂族 C_{14} - C_{32} -羧酸和任选羟基-羧酸的单酯,二酯,三酯,四酯,五酯和六酯或其混合物,特别是统计混合物。

可商购的脂肪酸酯,特别是季戊四醇和丙三醇的脂肪酸酯可以包含 <60%的不同偏酯,这取决于制备方法。

具有 10-36 个碳原子的饱和的脂族羧酸是,例如癸酸,月桂烷酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,羟基硬脂酸,花生酸,二十二烷酸,二十四烷酸,二十六烷酸和二十九烷酸,

优选的具有 14-22 个碳原子的饱和脂族羧酸是例如肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,羟基硬脂酸,花生酸和二十二烷酸。

特别优选合适的是饱和脂族羧酸,例如棕榈酸,硬脂酸和羟基硬脂酸。

饱和的脂族 C_{10} - C_{36} -羧酸和脂肪酸酯本身由文献是已知的或可以通过文献已知的方法制备。季戊四醇脂肪酸酯的例子是以上提到的特别优选的一羧酸的那些。

特别优选季戊四醇和丙三醇与硬脂酸和棕榈酸的酯。

特别优选格尔伯特醇和丙三醇与硬脂酸和棕榈酸和任选羟基硬脂酸的酯。

这些酯可以存在于基体中和共挤层中。在每一层中可以存在不同

的添加剂或浓度。

根据本发明的多层片可以包含抗静电剂。

抗静电剂的例子是阳离子活性化合物，例如季铵-，磷-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，以碱金属-或碱土金属盐形式的羧酸盐，非离子型化合物，例如聚乙二醇酯，聚乙二醇醚，脂肪酸酯，乙氧基化的脂肪胺。优选的抗静电剂是非离子型化合物。

这些抗静电剂可以存在于基体中和共挤层中。在每一层中可以存在不同的添加剂或浓度。它们优选在共挤层中使用。

根据本发明的多层片可以包含有机染料，无机有色颜料，荧光染料，特别优选荧光增白剂。

这些染料可以存在于基体中和共挤层中。在每一层中可以存在不同的添加剂或浓度。

所有用于制备根据本发明的多层片的模塑组合物，它们的原料和溶剂可以自其制备和存贮中被杂质污染，目标是尽可能与干净的起始材料一起操作。

模塑组合物的各个组分可以以已知的方法相继或同时进行和甚至在室温下和在升温下混合。

优选以已知的方法通过在约 200-330℃ 的温度下在常规装置，例如内部捏合机，单螺旋挤出机和双轴挤出机中聚合物颗粒与添加剂混合，例如通过熔融混炼或熔融挤出或通过聚合物溶液与添加剂的溶液混合和之后以已知的方法蒸发溶剂向用于根据本发明的多层片的模塑组合物中加入添加剂，特别是 UV 吸收剂和其它前面提到的添加剂。在模塑组合物中添加剂的比例可以在广的范围内变化并取决于希望的模塑组合物的性能。在模塑组合物中添加剂的总比例优选最高达相对于模塑组合物重量的约 20wt.%，优选 0.2-12wt.%。

可以向模塑组合物中加入 UV 吸收剂，例如通过 UV 吸收剂和任选其它前面提到的添加剂的溶液与塑料的溶液在合适的有机溶剂，例如 CH_2Cl_2 ，卤代烷，卤代芳族化合物，氯苯和二甲苯中混合。之后物质混合物优选以已知的方法通过挤出均化；溶液混合物优选以已知的方法通过蒸发掉溶剂接着通过挤出，例如混炼除去。

可以通过例如深拉或通过表面加工，例如通过配备耐划痕的漆，

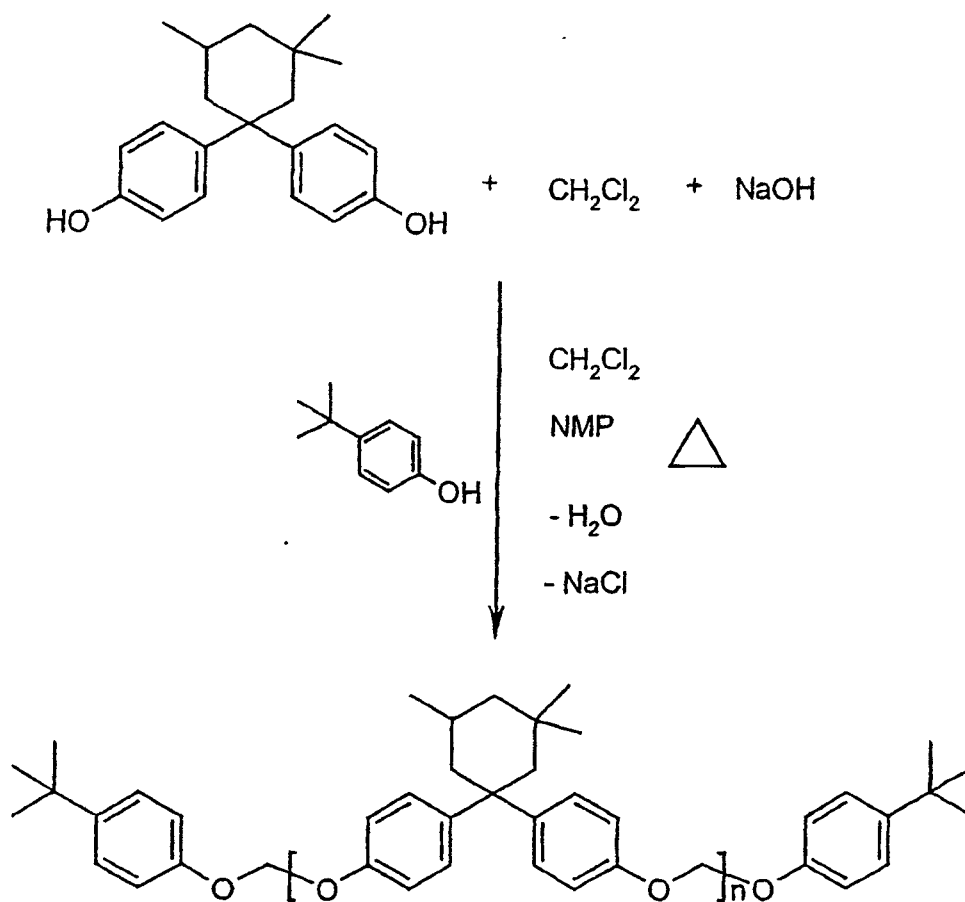
防水层和相似的操作加工根据本发明的多层片并且还可以由本发明提供通过这些方法制备的产品。

共挤本身由文献（例如 EP-A 0 110 221 和 EP-A 0 110 238）已知。在本案中加工优选按照如下进行。制备核心层和上层的挤出机与共挤接头连接。接头以这种方式建造，形成上层的熔体以薄层连接核心层的熔体。之后因此制备的多层熔体线材按照要求（多层片或固体片）在与它后面连接的喷嘴中定形。之后该熔体在受控的条件下以已知的方式通过压延（固体片）或真空校准（多层片）冷却并按定尺剪切。校准后，可以任选回火炉（Temperofen）以除去张力。喷嘴本身也可以以熔体在那里连接在一起的这种方式设计，而非在喷嘴的前面安装接头。

本发明进一步通过以下的实施例解释而未限制它们。根据本发明的实施例仅代表本发明优选的实施方案。

实施例实施例 1

由双酚 TMC 合成均聚甲醛:



向 28.7kg 二氯甲烷和 40.18kg N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入在 500ml 二氯甲烷中的 7kg (22.55mol) 双酚 TMC, 2.255kg (56.38mol) 氢氧化钠小片和 51.07 g (0.34mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后, 回流混合物 (78℃) 并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃ 后, 反应物料用 35 l 二氯甲烷和 20 l 去离子水稀释。物料在分离器中用水洗涤直至中性和不含盐 (电导率 $< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。由分离器分离掉有机相并且在蒸发容器 (Eindampfkessel) 中进行二氯甲烷到氯苯的溶剂更换。之后材料在 270℃ 的温度下在 ZSK 32 蒸发挤出机中挤出并之后造粒。该合成步骤进行两次。除去原料后, 获得了作为透明颗粒的总共 9.85kg 聚甲醛。这仍然包含作为杂质的低分子量环状甲醛。材料分成两部分并且每一部分

用大约 5 l 丙酮溶胀过夜。用几部分新丙酮捏合获得的组合物直到不再能检测到环状化合物。合并净化的材料并将其溶解在氯苯中后，再一次在 280℃ 的温度下在蒸发挤出机中挤出。除去原料后，获得了作为透明颗粒的总共 7.31kg 聚甲醛。

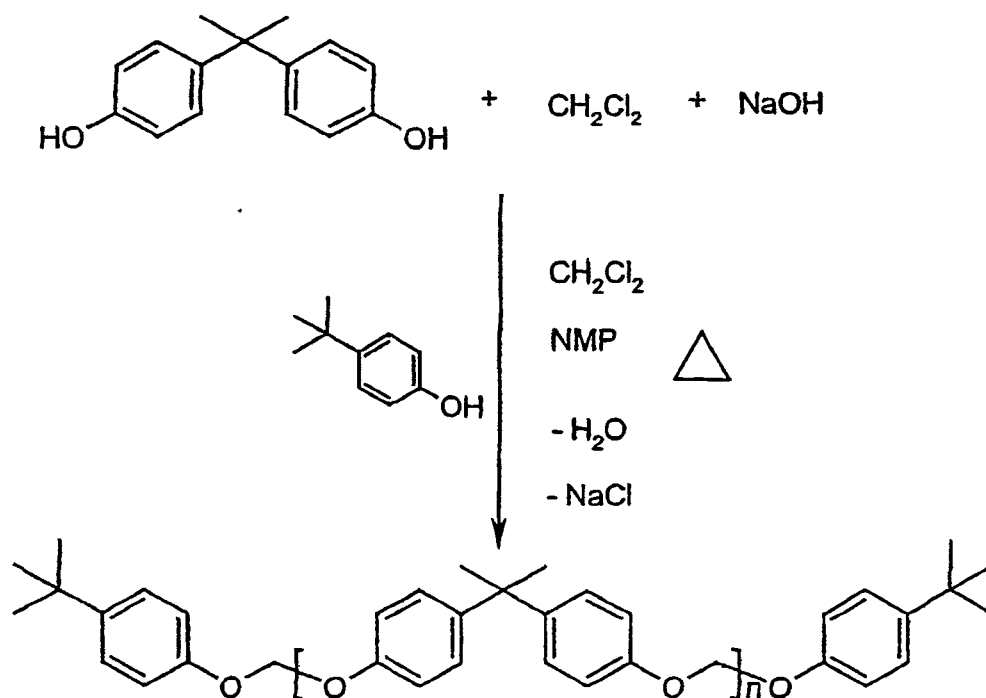
分析：

· 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=38345$, $M_n=20138$, $D=1.90$.

· 玻璃化转变温度 $T_g=170.8^\circ\text{C}$

· 在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中的相对溶液粘度=1.234

· 不存在来自通过 GPC 显示的聚合物的环状化合物 (在低分子量范围内的低聚物) 和 MALDI-TOF (与开链的类似物的摩尔质量比较的环状化合物摩尔质量)



实施例 2

由双酚 A 合成均聚甲醛：

向 28.7kg 二氯甲烷和 40.18kg N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入在 500ml 二氯甲烷中的 7kg (30.66mol) 双酚 A (Bayer AG), 3.066kg (76.65mol) 氢氧化钠小片和 69.4g (0.462mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后，回

流混合物 (78℃) 并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃ 后, 反应物料用 20 l 二氯甲烷和 20 l 去离子水稀释。物料在分离器中用水洗涤直至中性和不含盐 (电导率 $< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。由分离器分离掉有机相并且在蒸发容器中进行二氯甲烷到氯苯的溶剂更换。之后材料在 200℃ 的温度下在 ZSK 32 蒸发挤出机中挤出并之后造粒。该合成步骤进行两次。除去原料后, 获得了作为透明颗粒的总共 11.99kg 聚甲醛。

分析:

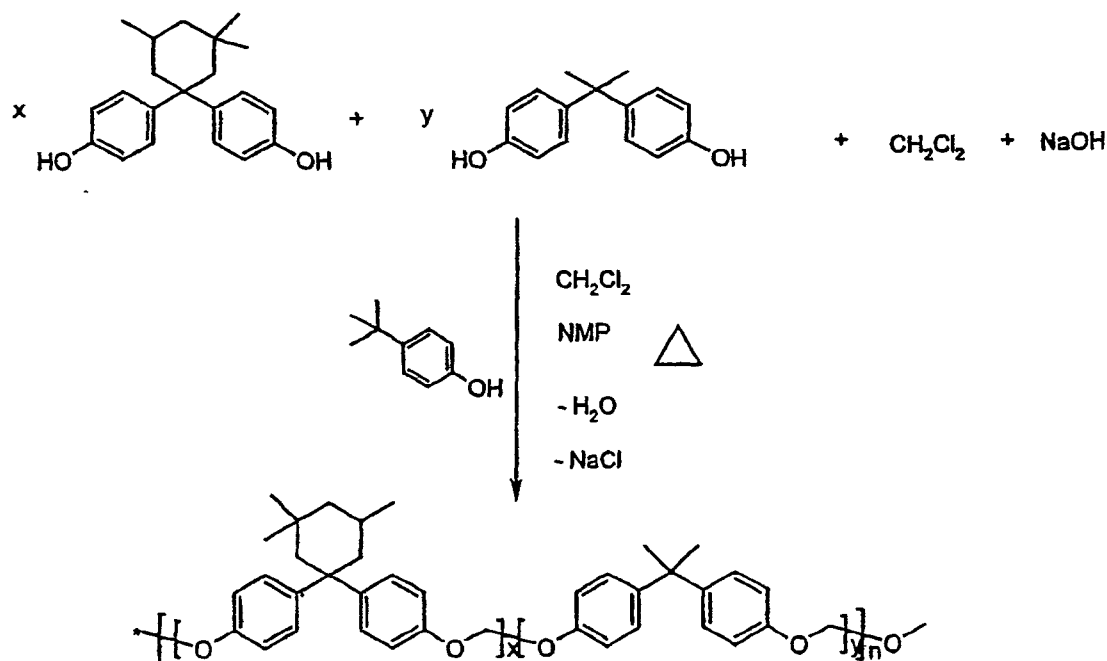
- 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=31732$, $M_n=3465$ 。这里未分离环状化合物。用丙酮溶胀材料是不可能的, 因此环状化合物的分离也是不可能的。

- 玻璃化转变温度 $T_g=89^\circ\text{C}$

- 在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中的相对溶液粘度=1.237/1.239 (两次测定)

实施例 3

由双酚 TMC 和双酚 A 合成共聚甲醛:



向 28.7kg 二氯甲烷和 40.18kg N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入在 500ml 二氯甲烷中的 5.432kg (17.5mol) 双酚 TMC ($x=70\text{mol}\%$), 1.712kg (7.5mol) 双酚 A ($y=30\text{mol}\%$), 2.5kg (62.5mol)

氢氧化钠小片和 56.33g (0.375mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后, 回流混合物 (78℃) 并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃ 后反应物料用 35 l 二氯甲烷和 20 l 去离子水稀释。物料在分离器中用水洗涤直至中性和不含盐 (电导率 < 15 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。由分离器分离掉有机相并且在蒸发容器中进行二氯甲烷到氯苯的溶剂更换。之后材料在 280℃ 的温度下在 ZSK 32 蒸发挤出机中挤出并之后造粒。除去原料后, 获得了作为透明颗粒的总共 5.14kg 共聚甲醛。这仍然包含作为杂质的低分子量环状化合物。材料用大约 5 l 丙酮溶胀过夜。之后用几部分新丙酮捏合获得的组合物直到不再能检测到环状化合物。净化材料溶解于氯苯中并在 270℃ 的温度下在蒸发挤出机中挤出。除去原料后, 获得了作为透明颗粒的总共 3.11kg 聚甲醛。

分析:

- 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=39901$, $M_n=19538$, $D=2.04$ 。

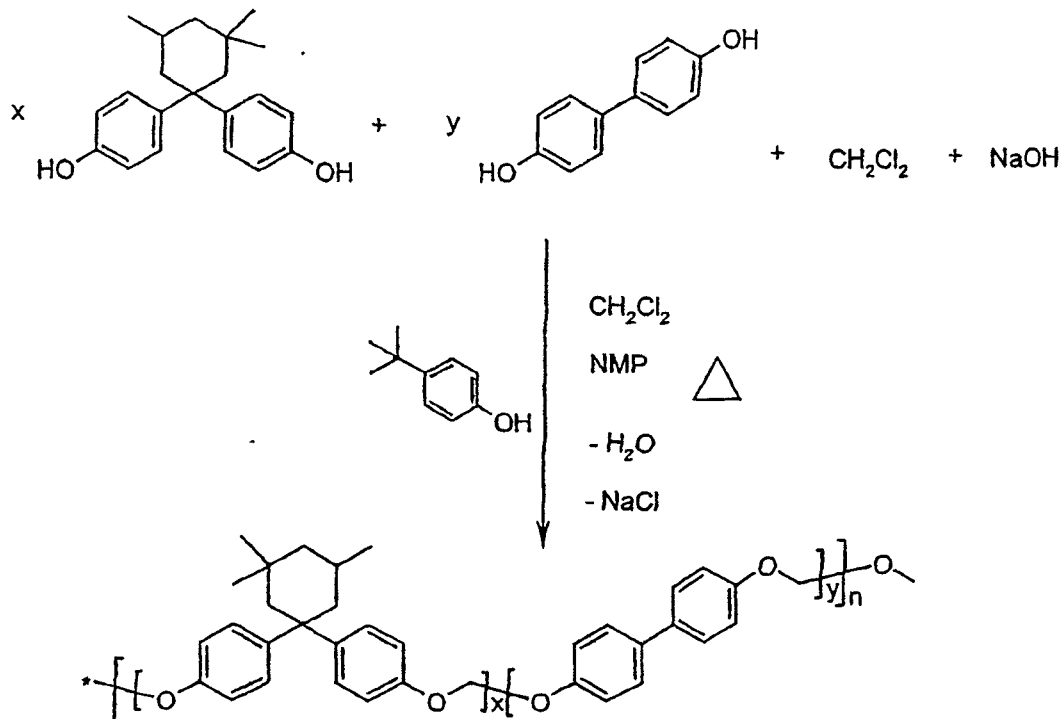
- 玻璃化转变温度 $T_g=148.2^\circ\text{C}$

- 在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中的相对溶液粘度=1.244/1.244 (颗粒)

- 在 CDCl_3 中的 $^1\text{H-NMR}$ 显示期望的单体 TMC/BPA 的加入比率 = 0.7/0.3 (环状脂族基团 (TMC) 对甲基基团 (BPA) 的化学位移的积分)。

实施例 4:

由双酚 TMC 和 4,4'-二羟基联苯 (DOD) 合成共聚甲醛:



向 12.0 l 二氯甲烷和 22.25kg N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入在 200ml 二氯甲烷中的 3.749kg (12.07mol) 双酚 TMC ($x=90\text{mol}\%$), 0.2497kg (1.34mol) 4,4'-二羟基联苯 (DOD) ($y=10\text{mol}\%$), 1.339kg (33.48mol) 氢氧化钠小片和 20.12g (0.134mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后回流混合物 (78℃) 并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃ 后, 反应物料用 35 l 二氯甲烷和 20 l 去离子水稀释。物料在分离器中用水洗涤直至中性和不含盐 (电导率 $<15\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。由分离器分离掉有机相并且在蒸发容器中进行二氯甲烷到氯苯的溶剂更换。之后材料在 280℃ 的温度下在 ZSK 32 蒸发挤出机中挤出并之后造粒。除去原料后, 获得了作为透明颗粒的总共 2.62kg 共聚甲醛。这仍然包含作为杂质的低分子量环状化合物。材料用大约 5 l 丙酮溶胀过夜。之后用几部分新丙酮捏合获得的组合物直到不再能检测到环状化合物。净化材料溶解于氯苯中并在 240℃ 的温度下在蒸发挤出机中挤出。除去原料后, 获得了作为透明颗粒的聚甲醛。

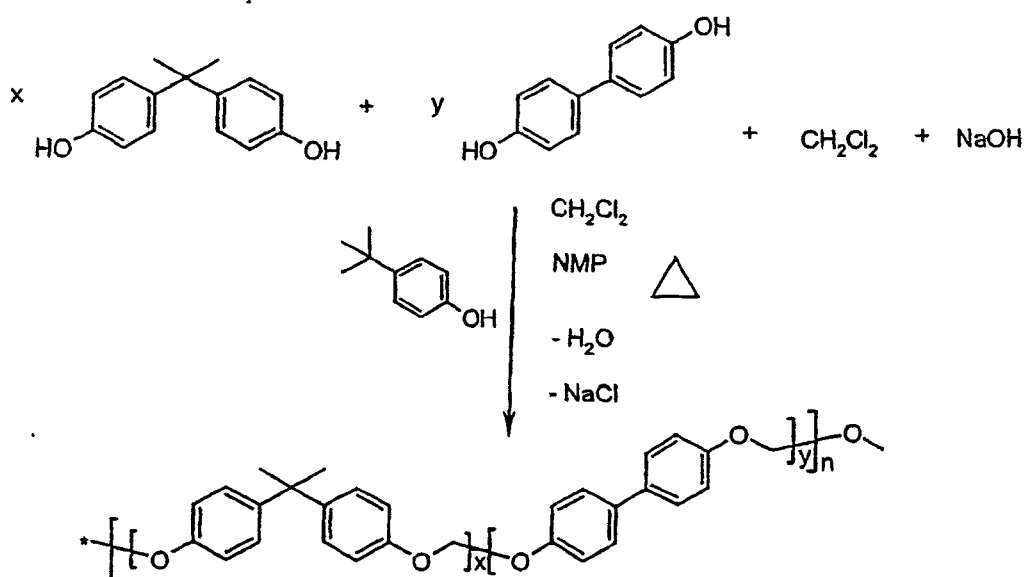
分析:

· 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=44287$, $M_n=17877$, $D=2.48$.

· 玻璃化转变温度 $T_g=167^\circ\text{C}$

实施例 5

由双酚 A 和 4,4'-二羟基联苯 (DOD) 合成共聚甲醛:



向 125ml 二氯甲烷和 225ml N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入 22.37g (0.0098mol) 双酚 A ($x=70\text{mol}\%$), 7.82g (0.0042mol) 4,4'-二羟基联苯 (DOD) ($y=30\text{mol}\%$), 14.0g (0.35mol) 氢氧化钠小片和 0.21g (0.0014mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后, 回流混合物 (78°C) 并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25°C 后, 反应物料用二氯甲烷和去离子水稀释。之后它用水洗涤直至中性和不含盐 (电导率 $< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。分离掉有机相。聚合物通过在甲醇中沉淀分离。用水和甲醇洗涤产物并在 80°C 下干燥后获得了作为白色聚合物丝的聚甲醛。

分析:

· 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=19057$, $M_n=4839$, $D=3.94$.

实施例 6:

来自实施例 2 的 BPA 聚甲醛的水解试验

通过负载以下的水解介质/温度条件和通过由在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中测定相对溶液粘度的取决于时间地测定分子量的变化进行水解试验:

水解介质: 0.1 N HCl/80℃

0.1 N NaOH/80℃

蒸馏水/大约 100℃

结果如下, 最高达 21 天的总负载时间 (在每一种情况下多次测定):

a) 水解介质: 0.1 N HCl/80℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.237/1.239 (无样品)
7	1.237/1.238/1.236/1.237/1.237/1.238
14	1.237/1.237/1.236/1.237/1.237/1.237
21	1.236/1.239/1.235/1.236/1.235/1.235

a) 水解介质: 0.1 N NaOH/80℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.237/1.239 (无样品)
7	1.237/1.238/1.237/1.237/1.236/1.237
14	1.237/1.237/1.236/1.236/1.236/1.236
21	1.236/1.236/1.236/1.236/1.236/1.235

a) 水解介质: 蒸馏水/大约 100℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.237/1.239 (无样品)
7	1.238/1.237/1.238/1.237/1.237/1.237
14	未测定
21	1.238/1.237/1.237/1.237/1.237/1.235

实施例 7:

来自实施例 3 的 TMC/BPA 共聚甲醛 (70/30) 的水解试验

通过负载以下的水解介质/温度条件和通过由在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中测定相对溶液粘度的取决于时间地测定分子量的变化进行水解试验:

水解介质: 0.1 N HCl/80℃

0.1 N NaOH/80℃

蒸馏水/大约 100℃

结果如下, 最高达 21 天的总负载时间 (在每一种情况下多次测定):

a) 水解介质: 0.1 N HCl/80℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.242 / 1.242 (无样品; 注塑成 80 × 10 × 4 的条后)
7	1.242 / 1.242 / 1.243 / 1.243 / 1.242 / 1.243
14	1.240 / 1.241 / 1.240 / 1.242 / 1.241 / 1.241
21	1.243 / 1.243 / 1.243 / 1.242 / 1.243 / 1.243

a) 水解介质: 0.1 N NaOH/80℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.242 / 1.242 (无样品)
7	1.243 / 1.242 / 1.243 / 1.243 / 1.243 / 1.243
14	1.240 / 1.241 / 1.241 / 1.241 / 1.242 / 1.242
21	1.242 / 1.242 / 1.243 / 1.242 / 1.243 / 1.242

a) 水解介质: 蒸馏水/大约 100℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.242 / 1.242 (无样品)
7	1.242 / 1.243 / 1.242 / 1.243 / 1.243 / 1.242
14	1.241 / 1.241 / 1.241 / 1.242 / 1.241 / 1.241
21	1.242 / 1.243 / 1.242 / 1.241 / 1.244 / 1.243

实施例 8:**TMC 聚甲醛的水解试验**

(来自实施例 1 的类似物, 但具有更大的分子量)

· 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=50311$, $M_n=21637$, $D=2.32$.

· 玻璃化转变温度 $T_g=172^\circ\text{C}$

· 在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中的相对溶液粘度=1.288/1.290

通过负载以下的水解介质/温度条件和通过由在二氯甲烷 (0.5g/100ml 溶液) 中测定相对溶液粘度的取决于时间地测定分子量的变化进行水解试验:

水解介质: 0.1 N HCl/80°C

0.1 N NaOH/80°C

蒸馏水/大约 100°C

结果如下, 最高达 21 天的总负载时间 (在每一种情况下多次测定):

a) 水解介质: 0.1 N HCl/80°C

时间 [天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.288 / 1.290 (无样品; 注塑成 $80 \times 10 \times 4$ 的条后)
7	1.291 / 1.290 / 1.289 / 1.288 / 1.288 / 1.290
14	1.288 / 1.288 / 1.289 / 1.289 / 1.288 / 1.288
21	1.288 / 1.288 / 1.289 / 1.289 / 1.289 / 1.289

a) 水解介质: 0.1 N NaOH/80°C

时间 [天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.288 / 1.290 (无样品)
7	1.289 / 1.289 / 1.290 / 1.290 / 1.289 / 1.289
14	1.287 / 1.289 / 1.288 / 1.289 / 1.286 / 1.287
21	1.287 / 1.288 / 1.294 / 1.294 / 1.288 / 1.288

a) 水解介质: 蒸馏水/大约 100℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.288 / 1.290 (无样品)
7	1.285
14	1.281
21	1.284

实施例 9:

聚碳酸酯 Makrolon® 2808, Bayer AG (参考试验) 的水解试验
通过负载以下的水解介质/温度条件和通过由在二氯甲烷
(0.5g/100ml 溶液) 中测定相对溶液粘度的取决于时间地测定分子量的
变化进行水解试验:

水解介质: 0.1 N HCl/80℃

0.1 N NaOH/80℃

蒸馏水/大约 100℃

结果如下, 最高达 21 天的总负载时间 (在每一种情况下多次测定):

a) 水解介质: 0.1 N HCl/80℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.284 / 1.289 (无样品; 注塑成 80 × 10 × 4 的条后)
7	1.282 / 1.280 / 1.281 / 1.283 / 1.278 / 1.280
14	1.280 / 1.281 / 1.278 / 1.279 / 1.280 / 1.280
21	1.275 / 1.276 / 1.276 / 1.276 / 1.277 / 1.277

a) 水解介质: 0.1 N NaOH/80℃

时间[天]	相对溶液粘度 η_{rel}
0	1.284 / 1.289 (无样品)
7	1.279 / 1.280 / 1.279 / 1.279 / 1.280 / 1.280
14	1.277 / 1.277 / 1.277 / 1.277 / 1.279 / 1.279
21	1.277 / 1.277 / 1.274 / 1.274 / 1.279 / 1.282

a) 水解介质: 蒸馏水/大约 100℃

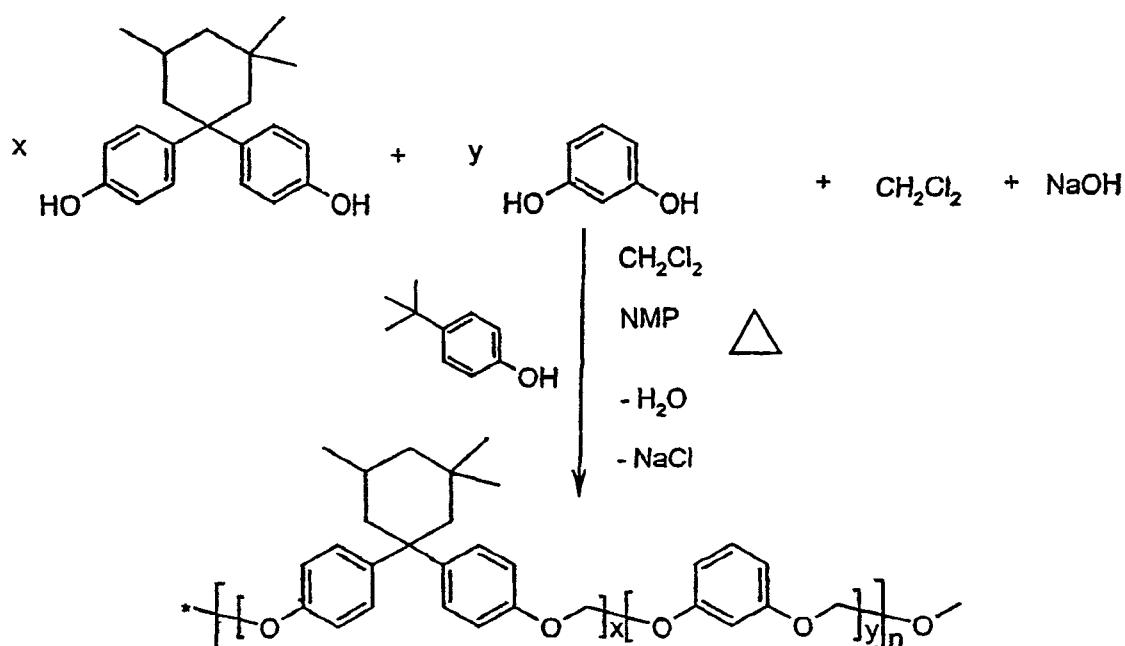
时间[天] 相对溶液粘度 η_{rel}

0	1.284 / 1.289 (无样品)
7	1.272
14	1.273
21	1.273

很清楚地看到聚碳酸酯的溶液粘度与聚甲醛的情况相比在水解负载后大大减少了。这意味着聚碳酸酯可以被更容易地降级并且比聚甲醛不稳定。因此聚甲醛共挤层作为片过早损伤的保护层。

实施例 10

由双酚 TMC 和间苯二酚合成共聚甲醛:



向 125ml 二氯甲烷和 225ml N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入 39.1g (0.126mol) 双酚 TMC ($x=90\text{mol}\%$), 1.542g (0.014mol) 间苯二酚 ($y=10\text{mol}\%$), 14.0g (0.35mol) 氢氧化钠小片和 0.21g (0.0014mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后回流混合物 (78℃) 并且在该温度下搅拌一

小时。冷却到 25℃后，反应物料用二氯甲烷和去离子水稀释。之后它用水洗涤直至中性和不含盐（电导率 $< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）。分离掉有机相。聚合物通过在甲醇中沉析分离。用水和甲醇洗涤产物，用丙酮分离掉环状化合物并在 80℃下干燥后获得了作为白色聚合物丝的聚甲醛。

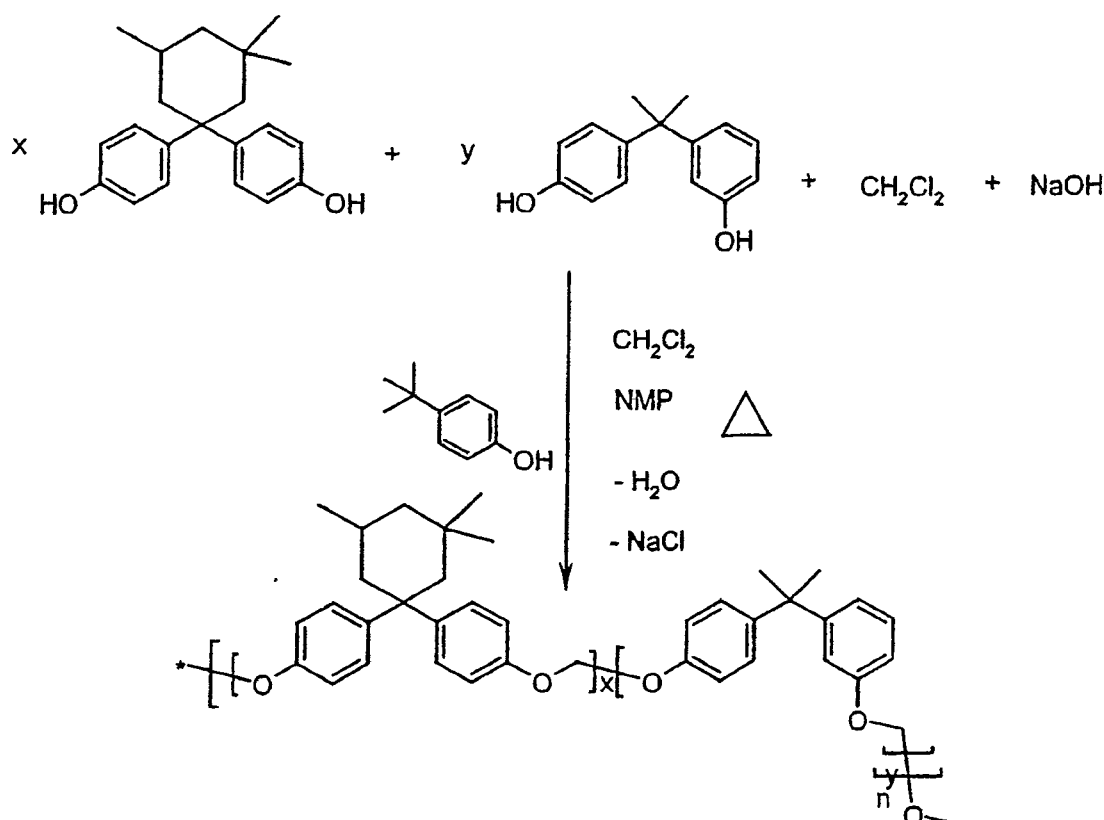
分析：

·通过 GPC（相对聚碳酸酯校准）分子量 $M_w=32008$, $M_n=12251$, $D=2.6$.

·玻璃化转变温度 $T_g=163^\circ\text{C}$

实施例 11

由双酚 TMC 和间-对-双酚 A 合成共聚甲醛：



向 125ml 二氯甲烷和 225ml N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）的溶剂混合物中加入 14.84g（0.065mol）双酚 TMC（ $x=50\text{mol}\%$ ），20.18g（0.065mol）间,对-双酚 A（3,4-异丙叉基二酚）（ $y=50\text{mol}\%$ ），14.0g（0.35mol）氢氧化钠小片和 0.21g（0.0014mol）细研磨的对-叔丁基苯酚（Aldrich），同时在氮保护气体下搅拌。均化后回流混合物（78℃）

并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃后，反应物料用二氯甲烷和去离子水稀释。之后它用水洗涤直至中性和不含盐（电导率 $< 15 \mu \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。分离掉有机相。聚合物通过在甲醇中沉析分离。用水和甲醇洗涤产物，用丙酮分离掉环状化合物并在 80℃下干燥后获得了作为白色聚合物丝的聚甲醛。

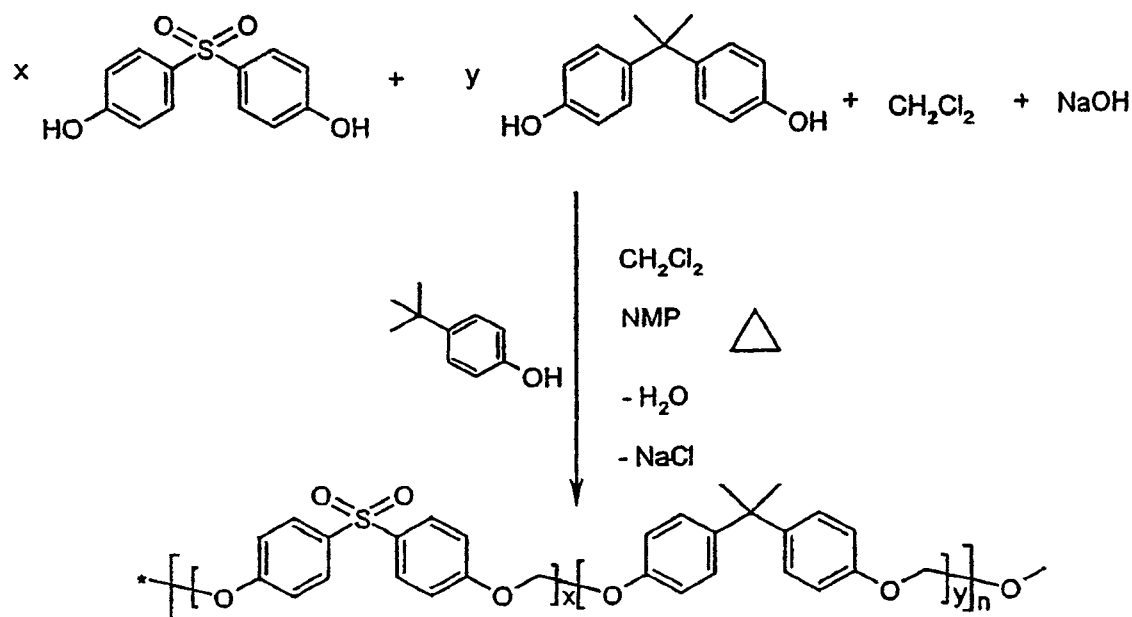
分析：

·通过 GPC（相对聚碳酸酯校准）分子量 $M_w=28254$, $M_n=16312$, $D=1.73$.

·玻璃化转变温度 $T_g=92^\circ\text{C}$

实施例 12

由双酚 A 和 4,4'-砒二酚合成共聚甲醛：



向 300ml 二氯甲烷和 570ml N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）的溶剂混合物中加入 36.29g（0.145mol）4,4'-砒二酚（ $x=50\text{mol}\%$ ），33.46g（0.145mol）双酚 A（ $y=50\text{mol}\%$ ），28.8g（0.72mol）氢氧化钠小片和 0.436g（0.0029mol）细研磨的对-叔丁基苯酚（Aldrich），同时在氮保护气体下搅拌。均化后回流混合物（78℃）并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃后，反应物料用二氯甲烷和去离子水稀释。之后它用水洗涤直至中性和不含盐（电导率 $< 15 \mu \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。分离掉有机相。聚

合物通过在甲醇中沉析分离。用水和甲醇洗涤产物，用丙酮分离掉环状化合物并在 80℃ 下干燥后获得了作为白色聚合物丝的聚甲醛。

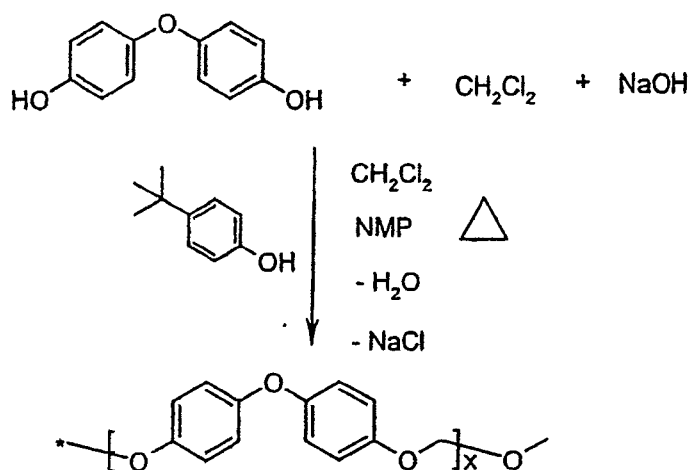
分析：

· 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=21546$, $M_n=7786$, $D=2.76$.

· 玻璃化转变温度 $T_g=131^\circ\text{C}$

实施例 13

由 4,4'-二羟基苯基醚合成聚甲醛：



向 125ml 二氯甲烷和 225ml N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的溶剂混合物中加入 28.30g (0.14mol) 4,4'-二羟基苯基醚 (Bayer AG), 14.0g (0.35mol) 氢氧化钠小片和 0.21g (0.0014mol) 细研磨的对-叔丁基苯酚 (Aldrich), 同时在氮保护气体下搅拌。均化后回流混合物 (78℃) 并且在该温度下搅拌一小时。冷却到 25℃ 后, 反应物料用二氯甲烷和去离子水稀释。之后它用水洗涤直至中性和不含盐 (电导率 $<15\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。分离掉有机相。聚合物通过在甲醇中沉析分离。用水和甲醇洗涤产物, 用丙酮分离掉环状化合物并在 80℃ 下干燥后获得了作为白色聚合物丝的聚甲醛。

分析：

· 通过 GPC (相对聚碳酸酯校准) 分子量 $M_w=24034$, $M_n=9769$, $D=2.46$.

· 玻璃化转变温度 $T_g=57^\circ\text{C}$

实施例 14:

固体片:

由以下组合物(模塑组合物)获得 3mm 厚的共挤固体片 A-D:

Makrolon® 3103 (来自 Bayer AG 的线性双酚 A 均聚碳酸酯, Leverkusen, 德国, 在 300℃ 下具有 6.5 g/10min 的熔体流动速率 MFR 和 1.2kg 负载(根据 ISO 1133 测定))用作片 A-D 的基体材料. Makrolon® 3103 包含 UV 吸收剂.

具有在表中给出的组合物的聚甲醛 A-D 用作共挤层, 基于具有溶液粘度 1.234 和 1.237 的 TMC 聚甲醛或 BPA 聚甲醛.

在每一种情况下共挤层的厚度为大约 50 μm.

下表总结了片的组成:

片	共挤层
A	包含 5wt.% 的 Tinuvin360* 的 TMC 聚甲醛
B	TMC 聚甲醛
C	包含 5wt.% 的 Tinuvin360 的 BPA 聚甲醛
D	BPA 聚甲醛

*)Tinuvin® 360 是 2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑基苯酚]并且可作为 Tinuvin® 360 从 Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim (德国) 商购.

实施例 15:

向来自实施例 2 的聚甲醛中添加 7wt.% 的 Tinuvin 360. 由该混合物制备 50 微米厚的膜(铸膜). 以相同的方式由具有 7wt.% 的 Tinuvin 360 的 Makrolon 3108 制备膜(参比样品 1).

这些膜通过涂覆(Plattieren)用作 4mm 厚的 Makrolon 2600 聚碳酸酯片的保护层. 不具有其它保护层的 Makrolon 2600 聚碳酸酯片作为进一步的参比样品 1 和 2.

包含 UV 吸收剂的聚甲醛样品和参比样品 1 和 2 在以下条件下在 Xenon WOM (Atlas) 中受到侵蚀 (Bewifferung):

用雨侵蚀：循环 102:18

照射强度：1400W/m²（在 300-800nm）

3.3W/m²（在 420nm）

0.9W/m²（在 340nm）

黑面板温度：85℃

内部温度：67℃

2000 小时的侵蚀后获得了下面的结果：

样品	T[%] 0 小时	T[%] 2000 小时	YI 0 小时	YI 2000 小时	Tr[%] 0 小时	Tr[%] 2000 小时
具有 UV 吸收剂的 聚甲醛	87	86.5 86.5	7	7 7	3	12 12
不具有 UV 吸收剂 的聚碳酸酯	87.5	54 64	7	33.5 34.5	1	69 80
具有 UV 吸收剂的 聚碳酸酯	87	86 86.5	7	7.5 9.5	3	19.5 20

T=透射

YI=泛黄指数

Tr=浊度（Trübung）

在空白样中，通过在显微镜下的观察也能检测到非常高程度的断裂形成。与此相比，在聚甲醛样品中未观察到断裂。

用于制备多层固体片的机器和装置描述如下：

装置由以下构成：

- 具有 33 D 的螺旋长度和 60mm 的直径的主挤出机，伴随脱气
- 共挤接头（Coexadapter）（Feedblocksystem）
- 具有 25 D 的螺旋长度和 30mm 直径的用于涂覆上层的共挤机
- 350mm 宽的特殊宽缝喷嘴
- 压光辊
- 辊压车
- 拉料装置
- 切割装置（锯）
- 接收桌

向主挤出机的填充漏斗中加入基体材料的聚碳酸酯，向共挤机中加入共挤材料。每一种材料的熔融和添加在各个增塑体系（圆柱/螺旋）中发生。在共挤接头中合并两材料熔体并且离开喷嘴和在研光机中冷却后形成复合结构。其它装置用于运输，按定尺剪切和接收共挤片。

之后目视检查获得的片。获得了适合于描述的应用的透明片。