



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103443182 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201180067769. X

(22) 申请日 2011. 12. 15

(30) 优先权数据

RM2010A000670 2010. 12. 17 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/072916 2011. 12. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/080398 DE 2012. 06. 21

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 A. 迈耶 M. 瓦格纳 J. 赖歇瑙尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08K 5/00(2006. 01)

C08K 5/34(2006. 01)

C09B 57/00(2006. 01)

C08L 69/00(2006. 01)

(56) 对比文件

DE 2148101 , 1973. 04. 05, 摘要和说明书第

1 页第 1 段、第 2 页第 1 段到第 4 页最后 1 段以及
实施例 3、4.

CN 101896555 A, 2010. 11. 24, 说明书第

【0001】段、第【0007】段 - 第【0022】段以及第
【0135】段、第【0139】段以及实施例 1.

CN 101896555 A, 2010. 11. 24, 说明书第

【0001】段、第【0007】段 - 第【0022】段以及第
【0135】段、第【0139】段以及实施例 1.

CN 101336268 A, 2008. 12. 31, 实施例 1-2、

说明书第 12 页第 2 段到第 13 页第 2 段.

CN 101263189 A, 2008. 09. 10, 说明书第 1 页

第 1-2 段、第 2 页第 1 段到第 3 页第 1 段、第 12 页
第 4 段、第 15 页最后 1 段到第 21 页第 1 段.

CN 101151321 A, 2008. 03. 26, 说明书摘要、

说明书第 1 页第 1 段、第 2 页第 7 段到第 3 页第 1
段以及第 8 页第 3 段到第 9 页第 3 段、第 13 页第
4 段到第 17 页第 1 段以及实施例 1.

CN 101151321 A, 2008. 03. 26, 说明书摘要、

说明书第 1 页第 1 段、第 2 页第 7 段到第 3 页第 1
段以及第 8 页第 3 段到第 9 页第 3 段、第 13 页第
4 段到第 17 页第 1 段以及实施例 1.

审查员 金柳欣

权利要求书4页 说明书18页

(54) 发明名称

具有高度老化稳定性的有机着色剂和着色的
聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及用于热塑性塑料的具有高的抗老
化颜色稳定性的有机着色剂。本发明进一步涉及
含有至少一种热塑性塑料和至少一种特定结构的
有机着色剂、优选至少两种有机着色剂的组合的
聚合物组合物。本发明进一步涉及根据本发明的
着色剂用于使聚合物组合物着色的用途,特别是
用于透明设置,诸如用于制备在建筑物、机动车和
轨道车辆或飞行器中使用的窗玻璃所要求的。

1. 透明热塑性聚合物组合物, 含有聚碳酸酯和选自如下结构的着色剂组合:

III. (1a) 和 / 或 (1b), (7)

IV. (1a) 和 / 或 (1b), (4), (7)

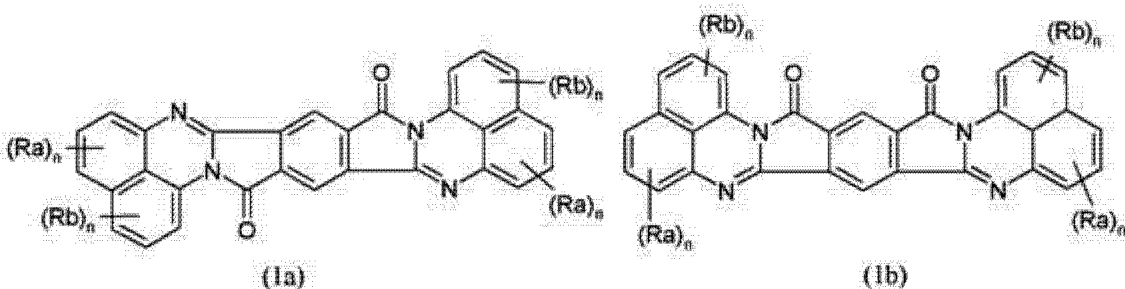
V. (1a) 和 / 或 (1b), (5), (7)

XIX. (6), (1a) 和 / 或 (1b), (7)

XXVI. (2a) 和 / 或 (2b), (7),

其中所述结构如下:

1a, 1b:

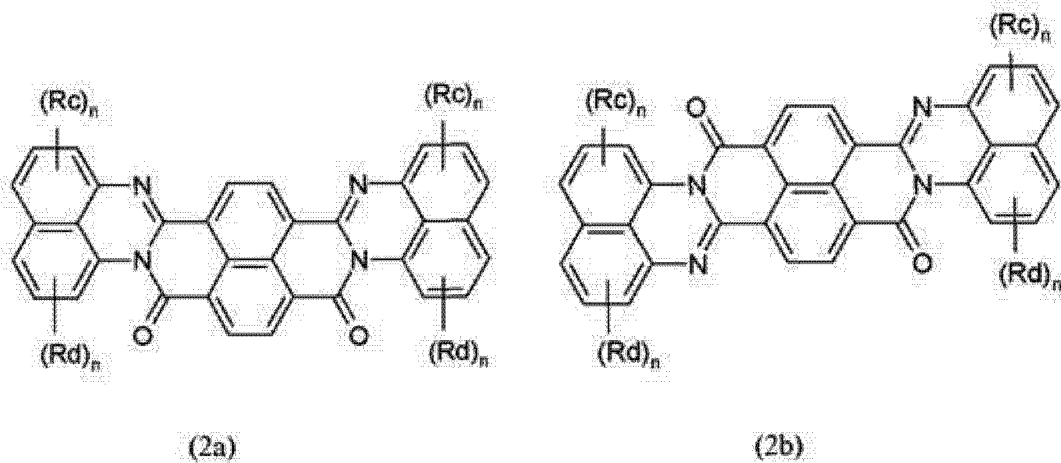


其中

-Ra 和 Rb 相互独立地表示直链或支化的烷基, 或卤素;

-n 与各个 R 独立地表示 0-3 的自然数, n=0 时的基团为氢;

2a, 2b:

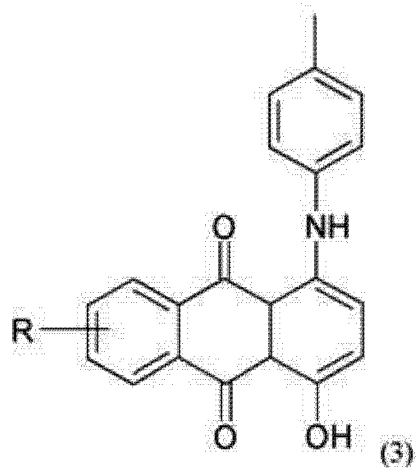


其中

-Rc 和 Rd 相互独立地表示直链或支化的烷基, 或卤素;

-n 与各个 R 独立地表示 0-3 的自然数, n=0 时的基团为氢;

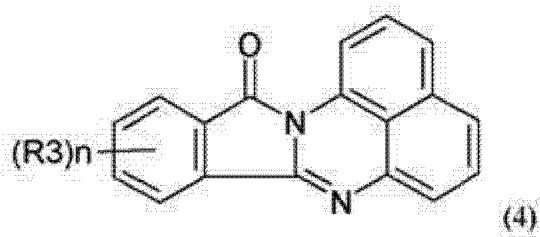
3:



其中

R 选自 H 和对 - 甲基苯基胺残基；

4：

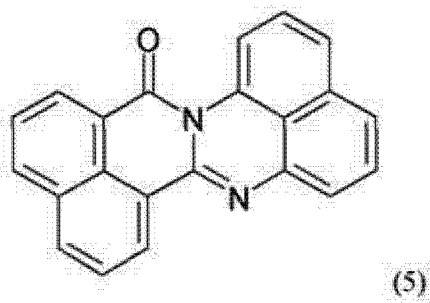


其中

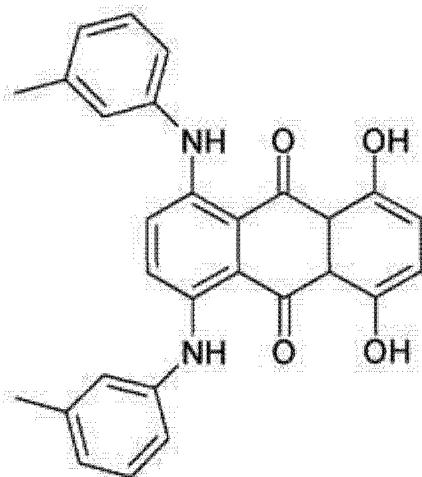
R3 是卤素；

n=4；

5：

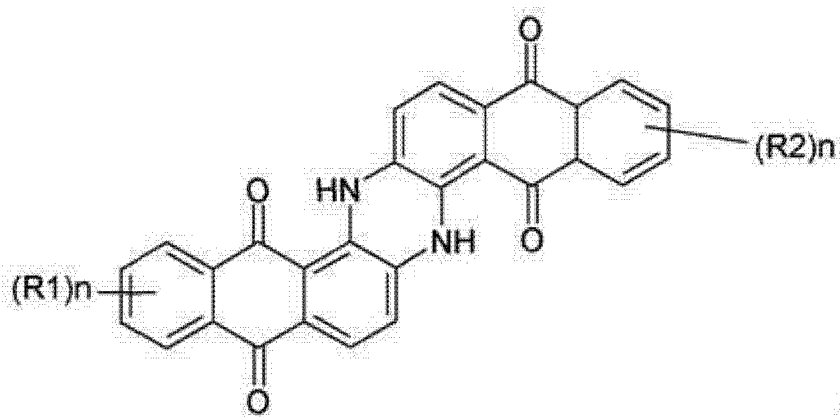


6：



(6)

7:



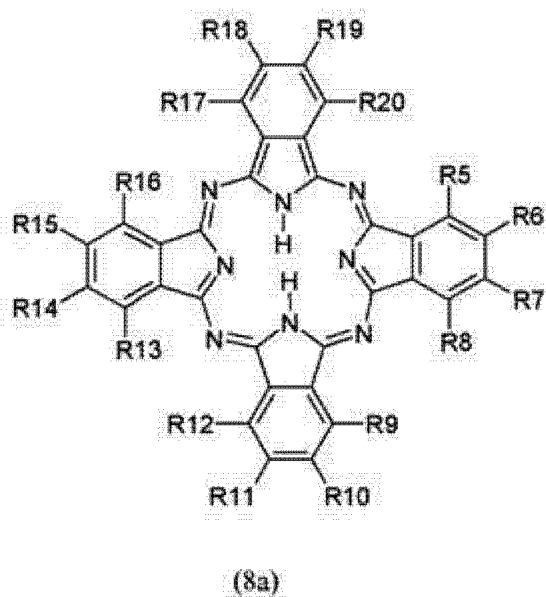
(7)

其中

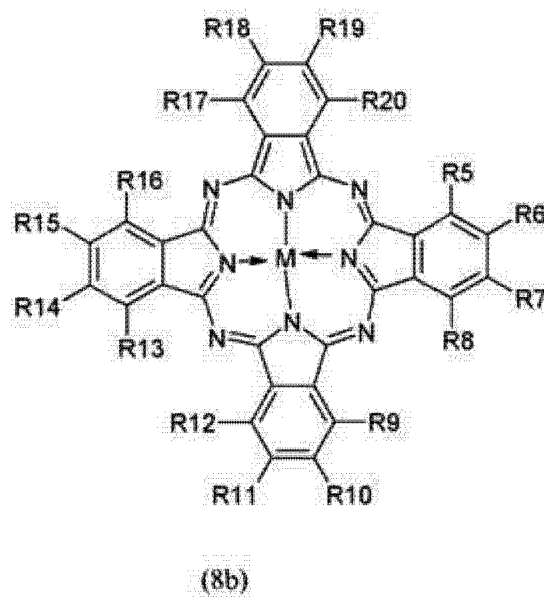
-R1 和 R2 相互独立地表示直链或支化的烷基,或卤素;

-n 表示 0-4 的自然数;

8a, 8b:



(8a)



(8b)

其中

- 基团 R(5-20) 相互独立地是氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、叔己基、氟、氯、溴、碘或 CN, 和

-M 选自铝、镍、钴、铁、锌、铜和锰,

所述组合物含有至少一种选自结构 1-3 的着色剂和至少一种选自结构 4-8 的着色剂;
所述结构 1-3 的着色剂与结构 4-8 的着色剂以 1:3-3:1 的比例存在。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于所述组合物含有至少一种结构 (1a)、(1b)、(2a)、(2b) 或 (7) 的着色剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于所述结构 (7) 的着色剂具有 2 l/kg - 10 l/kg 的堆体积, $5\text{ m}^2/\text{g}$ - $60\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 4-9 的 pH 值。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于所述组合物含有以 1:1 的异构体混合物形式的结构 (1a) 和 (1b) 和 / 或 (2a) 和 (2b) 的着色剂。

5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于所述组合物含有分别仅为纯异构体形式的结构 (1a) 和 (1b) 和 / 或 (2a) 和 (2b) 的着色剂。

6. 根据权利要求 1-5 之一限定的着色剂组合的用途, 用于制备抗老化稳定的、透明的、热塑性聚合物组合物。

7. 根据权利要求 1-5 之一的聚合物组合物, 其特征在于结构 (1a)、(1b)、(2a)、(2b)、(3) 和结构 (4)、(5)、(6)、(7)、(8a)、(8b) 在热塑性聚合物组合物中的用量根据特定的各组分基于总的聚合物组合物计为 0.000001 重量 %-1.000000 重量 %。

8. 根据权利要求 1-5 之一的聚合物组合物, 其特征在于其另外含有至少一种另外的组分, 所述组分选自包括无机或有机 IR 吸收剂、UV 吸收剂和炭黑的组。

9. 含有根据权利要求 1-5 之一限定的着色剂组合的车窗玻璃。

10. 根据权利要求 9 的车窗玻璃, 其特征在于其具有含 UV 吸收剂的耐刮擦涂层。

11. 根据权利要求 9 或 10 的车窗玻璃, 其特征在于所述窗玻璃是聚碳酸酯窗玻璃且通过暴露于 0.75W 的氙光在 3,000 小时的人工老化试验后色度值 E 的变化小于 5.0。

具有高度老化稳定性的有机着色剂和着色的聚合物组合物

[0001] 本发明涉及用于热塑性塑料的具有高的抗老化颜色稳定性的有机着色剂 (Farbmittel)。

[0002] 本发明进一步涉及含有至少一种热塑性塑料和至少一种特定结构的有机着色剂、优选至少两种有机着色剂的组合的聚合物组合物。

[0003] 本发明进一步涉及根据本发明的着色剂用于使聚合物组合物着色的用途,特别是用于诸如用于制备在建筑物、机动车和轨道车辆或飞行器中使用的窗玻璃 (Scheibe) 所要求的透明设置 (Einstellung)。

[0004] 本发明另外涉及一种用于制备含有根据本发明的着色剂或根据本发明的着色剂组合的热塑性聚合物组合物的方法。

[0005] 本发明进一步提供由根据本发明着色的热塑性聚合物组合物制备的产品、成形制品或成形物体。

[0006] 塑料的着色本身是已知的。

[0007] 尽管如此,迄今为止依然缺乏特别是用于透明设置的着色剂组合,所述着色剂组合提供可能的中性颜色设置 – 例如灰色 – 并且具有在高的光学要求下使用的优异的老化稳定性。对使用的着色剂组合有相应高要求的用途尤其包括用于汽车玻璃窗 (Verscheibung) 的透明的成品零件,所述零件根据用途可以被着色到不同的程度。由于机动车寿命长,在此情况下特别是在昂贵的汽车领域中重要的是在使用寿命时间内保持材料的所希望的高质量颜色印象 (Farbeindruck) 而没有显著的损失。

[0008] 由含有透明热塑性聚合物例如聚碳酸酯的组合物制备的玻璃窗为车辆领域和建筑物提供了相比于传统玻璃窗户的许多优点。这些包括例如提高的防破裂性能和 / 或节省重量,在汽车窗户情况下这使得在交通事故情况下乘客的安全性可以更高和燃料消耗更低。最后,包含透明热塑性聚合物的透明材料由于成型性较简单而有相当大的设计自由度。

[0009] 在机动车、轨道车辆和飞行器或在基础建设领域中使用的窗玻璃另外具有长寿命并且在此寿命期间应当不会变脆。另外颜色和透明性在所述寿命期间应当没有变化或只有轻微变化,正如在窗玻璃的适当 IR 保护处理中的 IR 保护性能,即热辐射保护的那样。玻璃窗必须另外具有足够的耐刮擦性。

[0010] 由于要求长寿命,常常使用玻璃作为窗用玻璃材料。玻璃对 UV 辐射不敏感,对刮擦敏感性低和在长时期内不会改变机械性能。因为无机氧化物例如氧化铁用作颜料和 IR 吸收剂,IR 和颜色性质在长时间内也保持几乎不变。然而,这种颜料不可能在热塑性材料中使用,因为它会导致相应基质变雾浊和 / 或分解。

[0011] 由于塑料具有上述优势,因此需要材料展现出热塑性材料的良好物理性质又具有相应着色玻璃的高颜色稳定性。

[0012] 在透明热塑性塑料中,例如基于聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的聚合物特别适合作为窗用玻璃材料。由于高韧度,聚碳酸酯特别具有对于这样的使用目的极好的性能特征。

[0013] 为了提高热塑性材料的长寿命,已知的是为这些热塑性塑料提供 UV 保护和 / 或耐

刮擦性涂层。另外已知大量具有高耐光性的着色剂。

[0014] 然而表明,如果要求格外高的颜色稳定性,现有技术中提到的热塑性组合物不太适合。例如如果玻璃窗户和热塑性材料的透明着色的窗玻璃建造在一起使用就是如此。这里发现玻璃的颜色稳定性比热塑性材料优越。如果这些材料建造在一起,则颜色偏差特别显著。

[0015] 着色剂褪色不仅导致颜色性能变化,而且导致发生较高的能量透过,因为大约 50% 通过窗玻璃透过的能量来自于太阳光谱的可见光范围。尤其是在汽车和建筑玻璃窗领域中后者是所不希望的,因为具体的内部温度由此受到影响。

[0016] 另外可能需要在中性颜色中配置成形制品的着色,因为内部或内部陈设的氛围受强烈着色窗玻璃的影响。通常,中性的灰色是优选的。在某些实施方案中,着色可以向蓝-灰、绿-灰、红-灰或黄-灰变化。

[0017] 该组合物必须是在用于热塑性塑料的常规温度下可加工的,而在加工过程中没有颜色或其它光学性能显著变化。

[0018] 现有技术中许多染料已经被描述成特别耐光性的并因此是稳定的。所谓的 Macrolex 着色剂 (Lanxess datasheets; Technical Information, Lanxess Deutschland GmbH, Functional Chemicals, High Performance Additives, Colorants, 51369 Leverkusen, 德国) 例如 Macrolex Blue RR (Solvent Blue 97), Macrolex Violet 3R (Solvent Violet 36) 的耐光性 (根据 DIN EN ISO 4892-2 在 1/3 标准深度用 1%TiO₂ (对于苯乙烯用 2%TiO₂)测定;用 0.05 % 着色剂透明着色;用 8-级蓝色等级进行评价) 被分类为 7-8 (8=最大值),其中所述着色剂意欲用于聚碳酸酯中。但是发现在本实验的情况下,在聚碳酸酯组合物中,形式上被分类为耐光性的着色剂并不显示根据本发明的老化稳定性。

[0019] 反之,已经发现只有非常少数的特定结构的着色剂是适合的。特别地,特定组合适合于实现本发明。

[0020] 因此,目的是提供用于热塑性聚合物的具有高度颜色老化稳定性的着色剂或着色剂组合。在此情况下,着色的热塑性聚合物组合物的目视颜色印象在使用寿命期间应当仅仅稍微变化。

[0021] 在此另外本发明的目的是满足在透明着色的热塑性聚合物组合物情况下的下列必要条件。

[0022] 通过暴露于 0.75W 的氙光在 3,000 小时的人工老化试验后色度值 ΔE 的变化小于 5.0,优选小于 4.0,特别优选小于 3.0。另外,目视颜色印象应当也没有变化,这特别是指条纹和高颜色浓度的点。

[0023] 在特定的实施方案中,具有的色度值为 $a^* = 0 \pm 5$ 和 $b^* = 0 \pm 5$,特别是 $a^* = 0 \pm 4$ 和 $b^* = 0 \pm 4$ 的中性灰色是优选的。

[0024] 在本发明的情况下,透明性要理解为是指当通过例如相应的成形制品形式的透明材料观察时,背景可以清楚地看到。仅仅对光透明,例如在通过起霜的玻璃背景仅仅模糊地显示的情况下,就不能描述该相应的材料为透明的。在本发明情况下的透明热塑性聚合物或热塑性聚合物组合物另外在老化之前具有的初始雾浊度小于 5.0%,优选 4.0%,更优选小于 3.0%,特别优选小于 2.0%。

[0025] 本发明的另一目的是提供一种用于制备含有根据本发明的有机着色剂或有机着

色剂组合的热塑性聚合物组合物的方法。

[0026] 另外本发明的目的是提供用于制备多层制品、成形制品和成品零件的含有至少一种有机着色剂或一种有机着色剂组合的着色的热塑性聚合物组合物。

[0027] 令人惊讶的是,通过根据本发明的有机着色剂或根据本发明的有机着色剂组合和使用根据本发明的有机着色剂或根据本发明的有机着色剂组合制备的根据本发明的热塑性聚合物组合物已经可以实现该目的。

[0028] 根据本发明的着色剂或着色剂组合是下面的着色剂或组合(逗号要读作“和”):

[0029] I. (1a) 和 / 或 (1b), (4), (2a) 和 / 或 (2b)

[0030] II. (1a) 和 / 或 (1b), (5), (2a) 和 / 或 (2b)

[0031] III. (1a) 和 / 或 (1b), (7)

[0032] IV. (1a) 和 / 或 (1b), (4), (7)

[0033] V. (1a) 和 / 或 (1b), (5), (7)

[0034] VI. (4), (2a) 和 / 或 (2b)

[0035] VII. (5), (2a) 和 / 或 (2b)

[0036] VIII. (2a) 和 / 或 (2b), (4), (6)

[0037] IX. (2a) 和 / 或 (2b), (5), (6)

[0038] X. (3), (4)

[0039] XI. (3), (5)

[0040] XII. (3), (4), (6)

[0041] XIII. (3), (5), (6)

[0042] XIV. (3), (4), (7)

[0043] XV. (3), (5), (7)

[0044] XVI. (3), (4), (2a) 和 / 或 (2b)

[0045] XVII. (3), (5), (2a) 和 / 或 (2b)

[0046] XVIII. (6), (1a) 和 / 或 (1b)

[0047] XIX. (6), (1a) 和 / 或 (1b), (7)

[0048] XX. (1a) 和 / 或 (1b), (8)

[0049] XXI. (7), (4)

[0050] XXII. (7), (5)

[0051] XXIII. (1a) 和 / 或 (1b),

[0052] XXIV. (2a) 和 / 或 (2b),

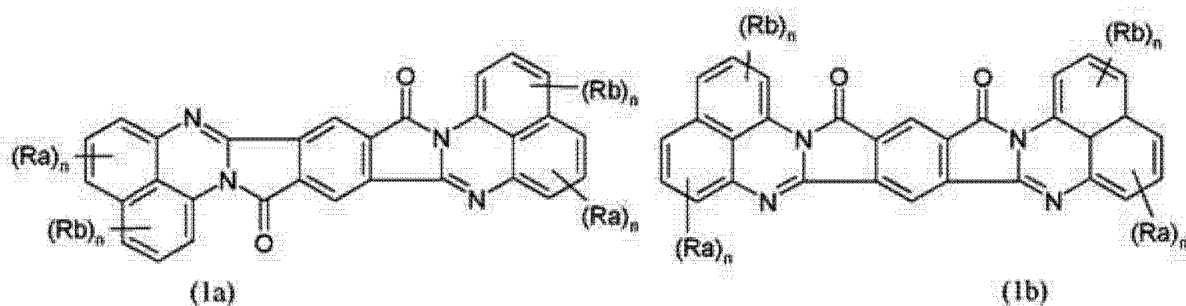
[0053] XXV. (7)

[0054] XXVI. (2a) 和 / 或 (2b), (7),

[0055] 其中上述结构如下定义:

[0056] a)

[0057]



[0058] 其中

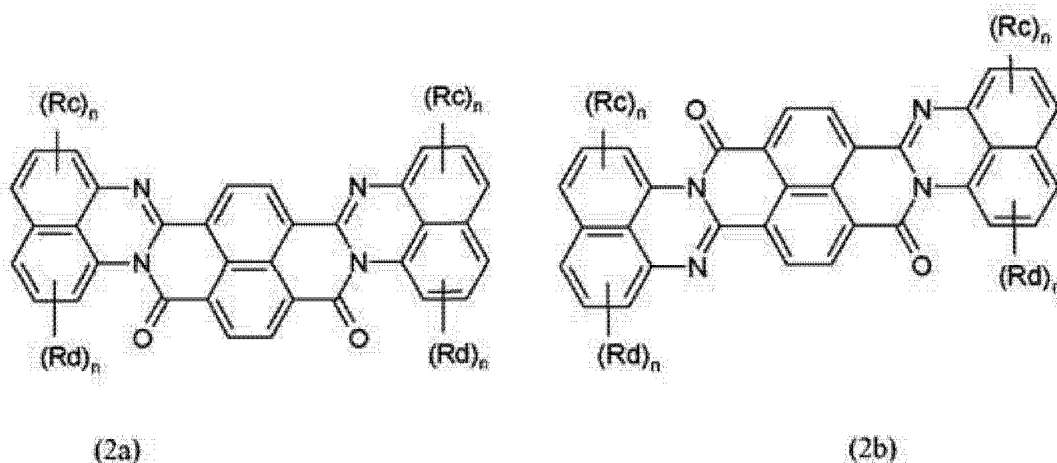
[0059] -Ra 和 Rb 相互独立地表示直链或支化的烷基,或卤素,优选地甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、叔己基 (hexyl) 或 Cl,更优选甲基、Cl,并特别优选 Cl。

[0060] -n 与各个 R 独立地表示 0-3 的自然数, n=0 时的基团为氢。

[0061] 在一个优选的实施方案中, Ra 和 / 或 Rb 为 Cl 并处于相对于带有胺官能度的碳原子的邻位和 / 或对位,例如二-邻氯萘基、二-邻、单对氯萘基、和单邻萘基。此外,在优选实施方案中, Ra 和 Rb 分别表示叔丁基,它优选处于相对于带有氮官能度的碳原子的间位。

[0062] 在特别优选的实施方案中,在所有环中 n=0,使得每个 Ra 和 Rb=H。

[0063]



[0064] 其中

[0065] -Rc 和 Rd 相互独立地表示直链或支化的烷基,或卤素,优选地甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、叔己基 (hexyl) 或 Cl,更优选甲基、Cl,并特别优选 Cl。

[0066] -n 与各个 R 独立地表示 0-3 的自然数, n=0 时的基团为氢。

[0067] 在一个优选的实施方案中, Rc 和 / 或 Rd 为 Cl 并处于相对于带有胺官能度的碳原子的邻位和 / 或对位,例如二-邻氯萘基、二-邻、单对氯萘基、和单邻萘基。此外,在优选实施方案中, Rc 和 Rd 分别表示叔丁基,它优选处于相对于带有氮官能度的碳原子的间位。

[0068] 在一个特别优选的实施方案中,在所有环中 n=0,使得每个 Rc 和 Rd=H。

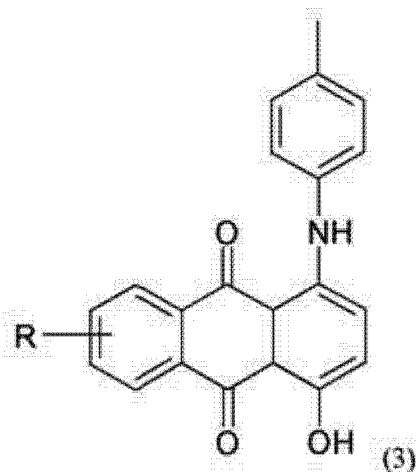
[0069] 结构 (1a) 和 (1b), 和 (2a) 和 (2b) 表现为相互异构体。各异构体可以单独或以混合物使用。在一个具体的实施方案中,使用 (1a) 和 (1b) 或 (2a) 和 (2b) 的 1:1 异构体混合物 (基于异构体混合物中异构体的量计,重量%)。

[0070] 这种着色剂的制备例如已经描述于 DE 2148101 或 WO 2009 074504 A1 中。

[0071] 根据本发明的组合物优选地含至少一种结构 (1a)、(1b)、(2a) 和 (2b) 的染料, 其中特别优选结构 (1a) 和 (1b) 的着色剂。

[0072] 在另外的实施方案中, 结构 (1a)、(1b)、(2a) 和 (2b) 分别纯的异构体使用, 其中所述纯的异构体例如可以通过制备型 PHLC 获得。

[0073]



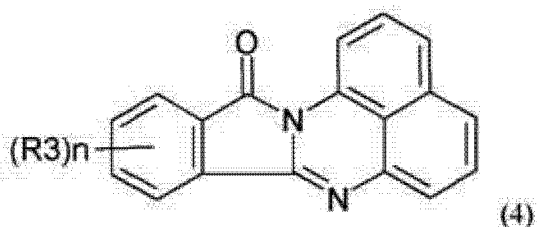
[0074] R 选自 H 和对 - 甲基苯基胺残基 ; 优选 R=H。

[0075] 该类着色剂例如由 Lanxess AG 以商品名 Macrolex® Violet B 可得到。在特别的实施方案中, 不使用结构 (3) 的着色剂。

[0076] 和

[0077] b)

[0078]

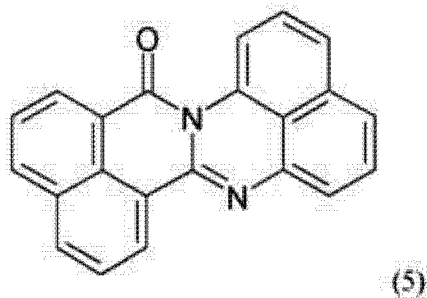


[0079] 其中 R3 优选表示卤素和特别优选 Cl, 特别优选 n=4。其中 n=0, 从而 R3=H 的实施方案是进一步优选的。

[0080] 这种着色剂例如可以从 Lanxess AG 以 Macrolex® Orange 3G 或 Macrolex® Red EG 获得。

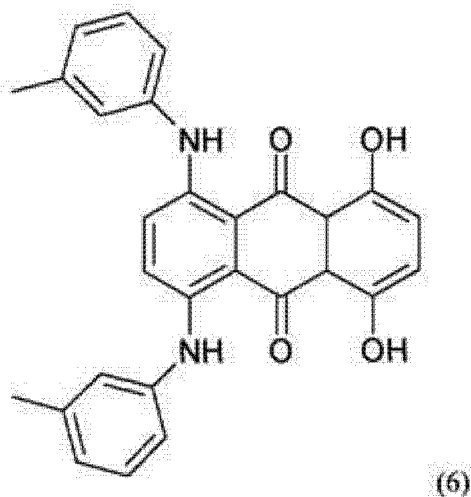
[0081] 在此情况下, 当 R3 表示 Cl 并且 n=4 时, 可以使用结构 (5) 的着色剂代替结构 (4) 的着色剂以便实现相同的颜色性能。

[0082]



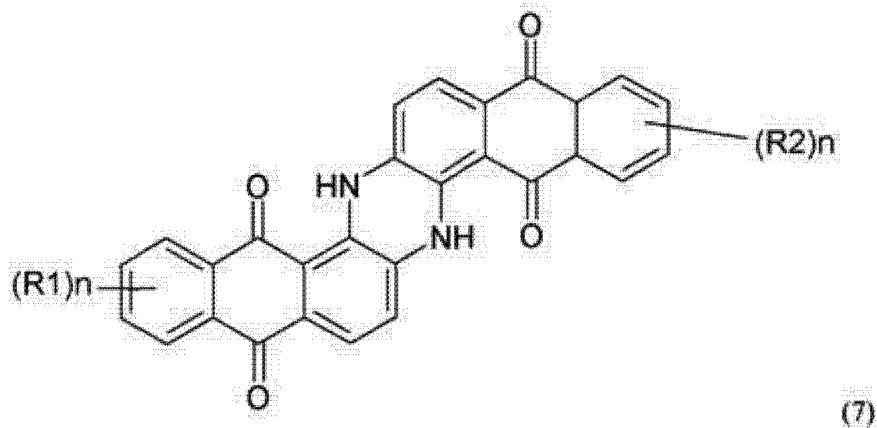
[0083] 这种着色剂例如可以从 Lanxess AG 以商品名 Macrolex® Red E2G 获得。

[0084]



[0085] 这种染料例如可以从 Lanxess AG 以商品名 Macrolex 获得。

[0086]



[0087] 其中

[0088] -R1 和 R2 相互独立地表示直链或支化的烷基,或卤素,优选地甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、叔己基 (hexyl) 或 Cl,更优选甲基、Cl,并特别优选 Cl。

[0089] -n 表示 0-4 的自然数。

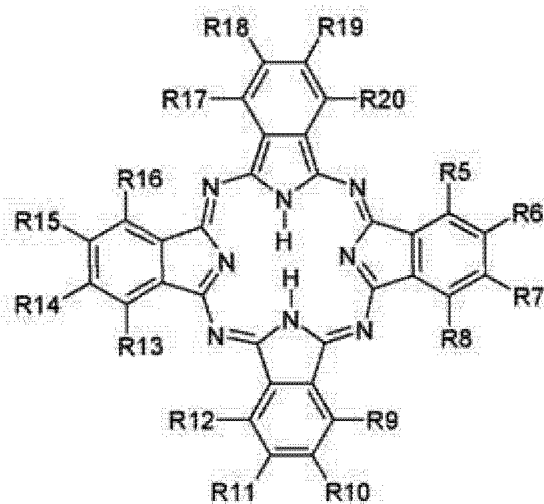
[0090] 在一个特别优选的实施方案中,在所有环中 n=0,使得每个 R1 和 R2=H。

[0091] 此结构 (7) 的着色剂由 BASF AG 的 Paliogen 蓝色系列的市购可得。

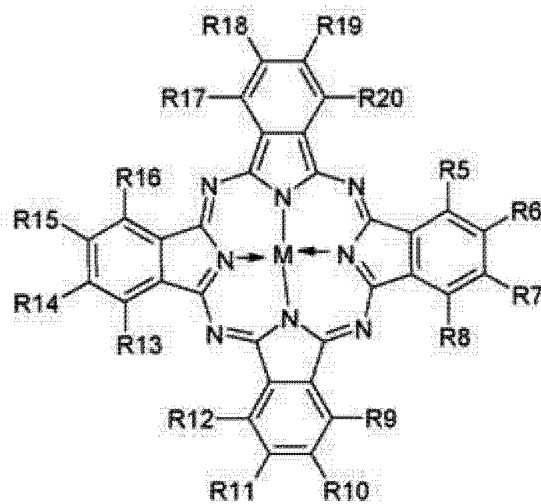
[0092] 如果使用结构 (7) 的着色剂,具有的堆体积 (根据 DIN ISO 787-11 测定) 为 2 l/

kg - 10 l/kg, 优选 3 l/kg - 8 l/kg, 比表面积 (根据 DIN 66132 测定) 为 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ - $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ - $55 \text{ m}^2/\text{g}$, 和 pH (根据 DIN ISO 787-9 测定) 为 4 - 9 的颜料是特别优选使用的。

[0093]



(8a)



(8b)

[0094] 基团 R(5-20) 相互独立地是氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、叔己基 (hexyl)、氟、氯、溴、碘、CN。

[0095] R(5-20) 优选地在所有位置都相同。R(5-20) 更优选地在所有位置都是 H。在另一个实施方案中, R(5-20) 在所有位置都是 Cl。

[0096] M 优选是铝 (其中 R=H: 铝酞菁, CAS:14154-42-8)。镍 (其中 R=H: 镍酞菁, CAS:14055-02-8), 钴 (其中 R=H: 钴酞菁, CAS:3317-67-7), 铁 (其中 R=H: 铁酞菁, CAS:132-16-1), 锌 (其中 R=H: 锌酞菁, CAS:14320-04-08), 铜 (其中 R=H: 铜酞菁, CAS:147-14-8; 其中 R=H 和 Cl: 聚氯-铜酞菁, CAS:1328-53-6; 其中 R=Cl: 十六氯酞菁, CAS:28888-81-5; 其中 R=Br: 十六溴酞菁, CAS:28746-04-5), 锰 (其中 R=H: 锰酞菁, CAS:14325-24-7)。

[0097] M = Cu 和 R = H 的组合对于所有位置都是特别优选的。由 BASF AG Ludwigshafen 的 Heliogen® Blue K 6911D 或 Heliogen® Blue K 7104 KW 可得到结构 (8b) 的化合物, 其中 M=Cu 和 R(5-20)=H。

[0098] 结构 (8a) 的化合物例如由 BASF AG, Ludwigshafen 的 Heliogen® Blue L 7460 可得到。

[0099] 在结构 (4)、(6)、(7) 和 (8a) 或 (8b) 中, 特别优选使用结构 (4)、(7) 和 (8b), 其中如上所述, 可以在所述必要条件下用结构 (5) 代替结构 (4)。使用结构 (7) 的着色剂是非常特别优选的。在本发明具体的实施方案中, 关于根据本发明的有机着色剂特别优选只使用结构 (7) 的着色剂。

[0100] 特别优选的一组着色剂组合不含结构 (3) 的着色剂。

[0101] 然而在一个可选的实施方案中, 优选使用分别具有至少一种选自组 a) 和 b) 的着色剂的着色剂组合, 在特定的实施方案中可以使用与此有偏差的根据 XXI 和 XXII 的着色剂

组合。

[0102] 在此情况下,在组分 a) 和 b) 中优选提到的明确的着色剂结构相应地优选在这些特别适合的着色剂组合中使用。

[0103] 在另外的优选实施方案中,结构 1-3 的着色剂与结构 4-8 的着色剂以 1:3-3:1 的比例存在,优选以 1:2-2:1 的比例存在。

[0104] 在本发明范围内作为组分 a) 和 b) 公开的有机着色剂在热塑性聚合物组合物中基于具体的单独组分可以以 0.000001 重量 % 至 1.000000 重量 %, 优选 0.00005 重量 % 至 0.50000 重量 % 并特别优选 0.0001 重量 % 至 0.1000 重量 % 的量使用。

[0105] 在用于透明着色的热塑性聚合物组合物的特殊实施方案中,根据本发明的有机着色剂在热塑性聚合物组合物中基于具体的单独组分可以以 0.00001 重量 % 至 0.30000 重量 %, 优选 0.00005 重量 % 至 0.10000 重量 % 并特别优选 0.00010 重量 % 至 0.05000 重量 % 的量使用。

[0106] 这里所述以重量 % 表示的量是基于所得的含有根据本发明的有机着色剂或有机着色剂组合的聚合物组合物。

[0107] 在优选的实施方案中,根据本发明的着色剂组合物仅包含上述结构 1-8 的化合物。

[0108] 含有根据本发明的有机着色剂或有机着色剂组合的根据本发明的热塑性聚合物组合物在此基于聚合物组分 c)。

[0109] 聚合物组分 c) 含有:

[0110] 热塑性塑料, 优选透明热塑性塑料, 优选聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、芳族聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、PET/ 环己烷二甲醇共聚物 (PETG)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、环聚烯烃、聚- 或共聚丙烯酸酯和聚或共聚甲基丙烯酸甲酯, 如聚或共聚甲基丙烯酸甲酯 (例如 PMMA) 以及与苯乙烯的共聚物, 例如透明聚苯乙烯 / 丙烯腈 (PSAN)、热塑性聚氨酯、基于环状烯烃的聚合物 (例如 TOPAS®, Ticona 的商业产品), 更优选聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、芳族聚酯或聚甲基丙烯酸甲酯或所提及的组分的混合物, 且特别优选聚碳酸酯和共聚碳酸酯, 其中透明热塑性塑料的加入量为与所有其它组分一起得到 100 重量 %。

[0111] 若干透明热塑性聚合物的混合物也是可以的, 尤其是如果它们可透明地相互溶解, 其中在具体的实施方案中优选聚碳酸酯与 PMMA (更优选与 <2 重量 % 的 PMMA) 或聚酯的混合物。

[0112] 另外的具体的实施方案在此情况下含有聚碳酸酯与 PMMA 的混合物, 其中基于聚碳酸酯的量计含有小于 2.0 %, 优选小于 1.0 %, 更优选小于 0.5 %, 其中含有至少 0.01% 的 PMMA, 在此 PMMA 优选具有 < 40,000 g/mol 的摩尔量。在一个特别优选的实施方案中, PMMA 的含量基于聚碳酸酯的量计为 0.2 % 并特别优选为 0.1 %, 其中 PMMA 优选具有 < 40,000 g/mol 的分子量。

[0113] 备选的另外的具体实施方案含有 PMMA 与聚碳酸酯的混合物, 其中基于 PMMA 的量计含有小于 2%, 优选小于 1%, 更优选小于 0.5 %, 再更优选其中 0.2 % 和特别优选 0.1 % 的聚碳酸酯。

[0114] 用于制备根据本发明的塑料组合物的适合的聚碳酸酯是所有已知的聚碳酸酯。这

些碳酸酯是均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。

[0115] 适合的聚碳酸酯优选具有平均分子量 M_n 10,000–50,000, 优选 14,000–40,000 和特别是 16,000–32,000, 通过凝胶渗透色谱测定, 用聚碳酸酯校正。聚碳酸酯的制备优选通过界面法或熔融酯交换法进行, 所述方法在文献中在许多情况下已进行了描述。

[0116] 界面法例如参考 H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 p. 33 ff.; Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Chap. VIII, p. 325; Dres. U. Grigo, K. Kircher 和 P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, 第 118–145 页和参考 EP 0 517 044 A1。

[0117] 熔融酯交换法例如在 Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) 和在专利说明书 DE-B 10 31 512 和 US-B 6 228 973 中进行了描述。

[0118] 聚碳酸酯优选由双酚化合物与碳酸化合物, 特别是光气或在熔融酯交换法的情况下与碳酸二苯基酯或碳酸二甲基酯的反应获得。

[0119] 这里特别优选的是基于双酚 A 的均聚碳酸酯和基于单体双酚 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。

[0120] 可用于聚碳酸酯合成的这些和其它双酚或二醇化合物特别公开于 WO 2008037364 A1 (第 7, 1.21–第 10 页, 1.5), EP 1 582 549 A1 ([0018]–[0034]), WO 2002026862 A1 (第 2 页, 1.20–第 5 页, 1.14), WO 2005113639 A1 (第 2 页第 1 行–第 7 页第 20 行)。

[0121] 所述聚碳酸酯可以是直链的或支化的。也可以使用这些支化和未支化聚碳酸酯的混合物。

[0122] 用于聚碳酸酯的适合的支化剂由文献已知并描述于, 例如专利说明书 US-B 4 185 009 和 DE 25 00 092 A1 (根据本发明的 3,3-双-(4-羟基芳基)-羟吡啶, 分别参见整个文件)、DE 42 40 313 A1 (参见第 3 页第 33–55 页)、DE 19 943 642 A1 (参见第 5 页第 25–34 页) 和 US-B 5 367 044 中以及其中引用的文献中。

[0123] 使用的聚碳酸酯另外也可以是固有支化的, 在此在聚碳酸酯制备的情况下不用加入支化剂。固有支化的实例是所谓的 Fries 结构, 如在 EP 1 506 249 A1 中对于熔体聚碳酸酯所公开的。

[0124] 在聚碳酸酯制备中可以另外使用链终止剂。优选使用酚如苯酚、烷基酚如甲酚和 4-叔丁基苯酚、氯苯酚、溴苯酚、枯基酚或它们的混合物作为链终止剂。

[0125] 基于聚合物组分 c) 的根据本发明的热塑性聚合物组合物除了根据本发明组分 a) 和 b) 的有机着色剂或有机着色剂组合之外, 在此也可以任选地含有另外的组分。这些包括:

[0126] d) 任选地 0.000 重量%–0.015 重量%, 优选 0.00150 重量%–0.01500 重量%, 更优选 0.00180 重量%–0.01100 重量% 并特别优选 0.00200 重量%–0.00900 重量% 的至少一种

有机或无机 IR 吸收剂,以总的聚合物组合物中 IR 吸收剂的固含量计算。在一个特别的实施方案中,IR 吸收剂以优选 0.00350 重量 %-0.00850 重量 % 并特别优选 0.00400-0.00800 重量 % 的量使用,以总的聚合物组合物中 IR 吸收剂的固含量计算。在这方面,IR 吸收剂的固含量是指作为纯物质的 IR 吸收剂,而非含有该纯物质的悬浮液或其它配制剂。

[0127] 适合的 IR 吸收剂例如公开于 EP 1 559 743 A1、EP 1 865 027 A1、DE 10022037 A1、DE 10006208 A1 和意大利专利申请 RM2010A000225、RM2010A000227 和 RM2010A000228 中。

[0128] 在引用的文献中提到的 IR 吸收剂中,优选基于硼化物和钨酸盐的那些和 ITO- 和 ATO- 基吸收剂和它们的组合。

[0129] e) 任选地 0.00 重量 %-20.0 重量 %, 优选 0.05 重量 %-10.00 重量 %, 更优选 0.10 重量 %-1.00 重量 %, 甚至更优选 0.10 重量 %-0.50 重量 %, 和非常特别优选 0.10 重量 %-0.30 重量 % 的至少一种 UV 吸收剂。

[0130] 适合的 UV 吸收剂描述于例如 EP 1 308 084 A1、DE 102007011069 A1 和 DE 10311063 A1 中。

[0131] f) 任选地 0.0 重量 %-5.0 重量 %, 优选 0.01 重量 %-1.00 重量 % 的至少一种另外的添加剂。另外的添加剂是常规的聚合物添加剂,例如描述于 EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP-A 0 500 496 或 "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 第 5 版 2000, Hanser Verlag, 慕尼黑中的防火剂、荧光增白剂、流动改进剂、热稳定剂、无机颜料、脱模剂或加工助剂。在此情况下,已经作为本发明的组分 a)、b)、d) 和 e) 公开的物质清楚地不是组分 f) 的成分。

[0132] 该聚合物组合物任选地含有无机颜料,优选炭黑。该炭黑优选以细微分散形式存在于有机聚合物基质中并优选为纳米级的。合适的炭黑具有优选小于 100 纳米(nm),更优选小于 75 纳米,还更优选小于 50 纳米,和特别优选小于 40 纳米的平均粒度,其中该平均粒度优选大于 0.5 纳米,更优选大于 1 纳米,和特别优选大于 5 纳米。粒度通过 TEM(透射电子显微镜)测定。

[0133] g) 0 重量 %-50 重量 %, 优选 0 重量 %-35 重量 %, 更优选 0 重量 %-30 重量 %, 和特别优选 10 重量 %-30 重量 % 的填料和增强物质。

[0134] 用于聚合物组合物的填料和增强物质描述在例如 EP 1 624 012 A1、DE 3742881 A1、US 6860539 B2、US 20060105053 A1、DE 102006055479 A1、WO 2005030851 A1 和 WO 2008122359 A1 中。

[0135] 上述各量分别相对于总的聚合物组合物计。

[0136] 根据本发明的着色热塑性聚合物组合物含有在 I-XXVI 中公开的着色剂和组合中的至少一种着色剂或一种着色剂组合。

[0137] 优选地,根据本发明的着色热塑性聚合物组合物含有根据本发明的有机着色剂的组合,其中所述根据本发明的有机着色剂组合由选自针对组分 a) 给出的结构的至少一种着色剂和选自针对组分 b) 给出的结构的至少一种着色剂组成。

[0138] 更优选地,在根据本发明的着色热塑性聚合物组合物中明确地使用已经在本发明的公开内容中发现特别适合的着色剂组合。在此情况下,在组分 a) 和 b) 中优选提到的明确的着色剂结构相应地优选在这些特别适合的着色剂组合中使用。

[0139] 所述组合物必须是在用于热塑性塑料的常规温度下可加工的,即:在 300℃ 以上的温度,例如 350℃,而颜色或性能数据在加工过程中没有显著地变化。

[0140] 用常用的掺入方法通过合并、混合和均化来进行根据本发明的含有组分 a)-g) 的聚合物组合物的制备,其中该均化特别优选在熔体中在剪切力的作用下进行。合并和混合任选地在熔融均化之前,使用粉末预混物进行。

[0141] 也可以使用已经由混合组分在适合的溶剂中的溶液制备好的预混物,其中任选地在溶剂中均化并接着除去溶剂。

[0142] 特别地,在此可通过已知方法如尤其是作为母料引入根据本发明的组合物中的各组分。

[0143] 母料和粉末混合物或压实的预混物的使用特别适合于引入组分 a)、b)、d)、e) 和 f)。在此所有上述组分可以任选地预混。然而,作为备选,a) 和 b) 的预混物或 a)、b) 和 d) 的预混物以及任何需要的其它组合也是可以的。在所有情况下,为了在热塑性聚合物组合物制备中更容易计量加入,上述组分预混物优选用粉末状聚合物组分 c) 装填,使得形成容易处理的总体积。

[0144] 在一个特定的实施方案中,上述组分可以混合形成母料,其中优选在熔体中在剪切力作用下(例如在捏合机中或双螺杆挤出机中)进行混合。此方法提供的优点在于各组分被更好地分布在聚合物基质中。为了制备母料,优选选择也作为最终总聚合物组合物的主要组分的热塑性塑料作为聚合物基质。

[0145] 在这方面,可以将该组合物在常规装置,如螺杆挤出机(例如双螺杆挤出机, ZSK)、捏合机或 Brabender 或 Banbury 研磨机中合并、混合、均化并随后挤出。挤出之后,可以将挤出物冷却和粉碎。也可以预混各组分,然后分别添加和 / 或同样以混合物形式添加其余原料物质。

[0146] 根据本发明的聚合物组合物可以加工成产品或成形制品,其中如所述例如通过首先将该聚合物组合物挤出成颗粒,并将这些颗粒用已知的方式通过适合的方法粒加工成各种产品或成形制品。

[0147] 在此情况下,根据本发明的组合物可以例如通过热压、纺丝、吹塑、热成型、挤出或注射模塑转化成产品、成形制品或成形物体。使用多层体系也是令人感兴趣的。可以与基体成型同时或在基体成型后立即进行施加,例如通过共挤出或多组分注塑。但是,也可以在已成形的基体上进行施加,例如通过与薄膜层压或通过用溶液涂布。

[0148] 基础层和任选的顶层 / 多个顶层(多层体系)的片材或成形制品可以通过将薄膜(共)挤出、直接剥皮、直接涂覆、插入模塑、薄膜反向注射模塑(Folienhinterspritzen)或本领域熟练技术人员已知的其它适合的方法制备。

[0149] 注射模塑法是本领域技术人员已知的和描述于例如“Handbuch Spritzgießen”, Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, Munich; Vienna:Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1 或“Anleitung zum Bau von Spritzgiesswerkzeugen”, Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Vienna:Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2。

[0150] 挤出法是本领域技术人员已知的和例如对于共挤出,特别描述于 EP-A 0 110 221、EP-A 0 110 238 和 EP-A 0 716 919。对于转接器和模头方法的详情参见 Johannaber/Ast:“Kunststoff-Maschinenführer”, Hanser Verlag, 2000 和在 Gesellschaft

Kunststofftechnik 中:“Coextrudierte Folien und Platten:Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung”, VDI-Verlag, 1990.

[0151] 根据本发明优选的产品、成形制品或成形物体是玻璃窗,例如汽车窗、轨道车辆和飞行器窗、汽车天窗、安全屏、顶棚或建筑物窗玻璃、LED、汽车和建筑物内部区域的灯罩、户外灯罩,如路灯罩、观察装置罩、眼镜罩、用于显示器或电动机的挤出-和溶液薄膜、以及滑雪箔(Skifolien)、交通灯镜片,它们含有根据本发明的组合物。在此情况下,除了固体板(Massivplatten)之外,也可以使用双层板(Doppelstegplatten)或多层板。除了根据本发明的组合物之外,作为根据本发明的产品的其它组分,根据本发明的产品还可以包含,例如其它材料部分。

[0152] 在一个具体实施方式中,涂覆由本发明的组合物制成的制品。这种涂层用于保护该热塑性材料免受一般风化影响(例如日光损伤)和免受表面的机械损伤(例如划伤)并由此提高相应处理的制品的抵抗力。

[0153] 已知可借助各种涂层保护聚碳酸酯以防紫外辐射。这些涂层通常含有 UV 吸收剂。这些层同样提高相应制品的耐刮擦性。本发明的制品可带有一层或多层体系。它们可以在一面或两面上涂覆。在一个优选实施方式中,该制品含有含紫外线吸收剂的耐刮擦漆。在一个具体实施方式中,该多层产品包含至少一层含根据本发明的组合物的层、至少一层 UV 防护层和任选的耐刮擦涂层。

[0154] 在窗用玻璃材料的情况下,该制品在至少一面上带有至少一层耐刮擦涂层和/或防反射涂层。

实施例

[0155] 下面借助实施方案实例更详细地描述本发明,如果没有相反的描述,这里所述的测定方法用于本发明中所有的相应的参数。

[0156] 熔流速率:

[0157] 熔流速率(MVR)根据 ISO 1133 (在 300°C ;1.2 kg)测定。

[0158] 用 Perkin Elmer 的带有光度计球的 Lambda 900 分光仪根据 ASTM E1348,用 ASTM E308 中描述的加权因数和公式测定透过的颜色。

[0159] CIELAB 颜色坐标 L*、a*、b* 针对光类型 D65 型和 10° 正常观察器计算。

[0160] 透光率(Ty):

[0161] 在 Perkin Elmer 的带有光度计锥的 Lambda 900 光谱光度计上根据 ISO 13468-2 进行透过率测量(即:通过测量漫透射和直接透射测定总的透过率)。

[0162] 颜色变化:

[0163] ΔE 是根据 ASTM D 2244 检测的色差的计算值。在本实验中,使用 D 65/10° 类型的光。使用 ASTM D 2244 中的公式 7 用于计算 ΔE 值。

[0164] 老化:

[0165] 在 Atlas 的 Xenon CI 5000 老化试验仪上对着色试样片材(见试样制备)根据标准 ASTM G 155 通过暴露于氙光进行人工老化试验。使用两个硼硅酸盐滤片作为 UV 滤片。照射强度为在 340nm 下 0.75 W/m²/nm。黑色标准温度为 80°C,试样室温为 40°C。将试样每隔 120 分钟冲洗 18 分钟,在冲洗阶段期间也保持暴光开启。上述的老化方法在下面称为

Xe-Wom 0.75W。

[0166] 目视颜色印象：

[0167] 目视颜色印象通过着色试样片材（参见试样制备）用裸眼测定。为此，着色试样片材在日光下相对白色背景观察并相应地分类（对于分类参见表中试样和测量结果）。

[0168] 雾浊度：

[0169] 雾浊度根据 ASTM D 1003 用 BYK Gardner Haze Gard 进行测定。

[0170] 用于制备试样的材料：

[0171] 组分 a)

[0172] • 来自 A 的产物（所有 R=H, 见下面）用作通式 (1a、1b) 的着色剂。

[0173] • 来自 B 的产物（所有 R=H, 见下面）用作通式 (2a、2b) 的着色剂。

[0174] • 来自 Leverkusen 的 Lanxess AG 的 Macrolex Violet B (Solvent Violet 13, CAS No. 81-48-1) 用作通式 (3) 的着色剂。

[0175] 组分 b)

[0176] • 来自 Leverkusen 的 Lanxess AG 的 Macrolex Red EG (Solvent Red 135, CAS No. 20749-68-2) 用作结构 (4) 的着色剂。

[0177] • 来自德国 Ludwigshafen 67065 的 BASF SE 的 Paliogen Blue 6385（颜料蓝 60, CAS No. 81-77-6）用作结构 (7) 的着色剂。这种着色剂具有 7 l/kg 的堆密度, 6-9 的 pH 值和 40 m²/g 的比表面积。

[0178] • 来自德国 Ludwigshafen 67065 的 BASF SE 的 Heliogen Blue K 6911 D (CAS No. 147-14-8) 用作结构 (8b) 的着色剂。

[0179] 组分 c)

[0180] • 基于苯酚的具有端基的直链双酚 A 聚碳酸酯, 其熔流速率 (MVR) 为 6cm³/10min (根据 ISO 1033 在 300°C 和 1.2 kg 负荷下测量), 下面称为 PC1。

[0181] • 基于苯酚的具有端基的直链双酚 A 聚碳酸酯, 其 MVR 为 12.5cm³/10min (根据 ISO 1033 在 300°C 和 1.2 kg 负荷下测量), 下面称为 PC2。

[0182] • PC2 还含有由脱模剂、热稳定剂和 UV 稳定剂组成的添加剂混合物。季戊四醇四硬脂酸酯 (CAS 115-83-3) 用作脱模剂, 三苯基磷 (CAS 603-35-0) 用作热稳定剂, 和 Tinuvin® 329 (CAS 3147-75-9) 用作 UV 稳定剂。

[0183] 组分 d)

[0184] • 六硼化镧, LaB₆ (KHDS 06, 来自 Sumitomo Metal Mining, 日本, CAS No. 857255-66-4)。该产品以粉末分散体的形式存在。实施例中的重量数据基于产品 KHDS 06 计, 其中所使用的商业 KHDS 06 分散体中六硼化镧的固含量为 21.5 重量 %。

[0185] • 六硼化镧, LaB₆ (KHDS 872G2, 来自 Sumitomo Metal Mining, 日本, CAS No. 949005-03-2)。该产品以粉末分散体的形式存在。实施例中的重量数据基于产品 KHDS 872G2 计, 其中所使用的商业 KHDS 872G2 分散体中六硼化镧的固含量为 10.0 重量 %。

[0186] • 来自德国 Ludwigshafen, 67065 的 BASF SE 的 Lumogen IR 765 (夸特锐烯 (quaterrylene), CAS No. 943969-69-5)。

[0187] • 使用粉状分散体 (日本 Sumitomo Metal Mining 的 FMDS 874, 聚丙烯酸酯分散体, CAS No. 953384-75-3) 作为基于 AT0 的 IR 吸收剂, 其中分散体中 SnO₂:Sb 的固体含

量为 25 重量%。

[0188] 组分 f)

[0189] • 使用来自 Cabot Corp. 的 Black Pearls® 800 (CAS No. 1333-86-4) 作为纳米级炭黑(粒度大约 17 纳米)。

[0190] 用于对比比例的着色剂

[0191] 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 Macrolex Blue RR (比色指数: Solvent Blue 97; CAS: 32724-62-2) 用作不是根据本发明的另外的着色剂。

[0192] 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 Macrolex Violet 3R Gran. (比色指数: Solvent Violet 36; CAS No.: 61951-89-1) 用作不是根据本发明的另外的着色剂。

[0193] 通过配混制备热塑性聚合物组合物:

[0194] 使用实施例中所示的组分的量, 在 KraussMaffei Berstorff 的 ZE25 型双螺杆挤出机上进行添加剂的配混, 机壳温度 260°C 或物料温度 270°C 和 100rpm 的转动速度, 其中产量为 10kg/ 小时。为了更好地混合, 在此首先制备含有如下所提到的其它组分的 PC1 的粉末混合物(10 重量% 粉末混合物, 基于总组合物计)。将该粉末混合物在混配过程中计量加入 PC2 中。

[0195] 试样的制备:

[0196] 将颗粒在 120°C 下真空干燥 3 小时, 然后在带有 25 个注射单元的 Arburg 370 型注射模塑机上在物料温度 300°C 和模具温度 90°C 下进行加工, 得到尺寸 60 mm x 40 mm x Z mm 的着色的试样片材, Z 在这里为 3.2mm、4.0mm 或 5.0mm。

[0197] 制备组分 a) 的物质

[0198] 尤其是, 在根据本发明的实施例中使用通式 (1a)、(1b)、(2a) 和 (2b) 的结构。根据 DE 2148101 如下制备这些染料:

[0199] A. 制备 (1a) 和 (1b) 的 1:1 混合物 (重量%):

[0200] 将 5.62 g (0.025 mol) 的苯-1,2,4,5-四甲酸二酐和 7.99 g (0.05 mol) 的 1,8-二氨基萘在室温下导入到 75 ml 的 N-乙基吡咯烷酮中并将该混合物缓慢加热到 150°C。在此温度下搅拌 5 小时。冷却后, 加入 125 ml 水并将沉淀出的沉淀物滤出。将沉淀物悬浮在水中多次并以此方式洗涤。将沉淀物在 80°C 下在高真空下干燥。将 50ml 冰醋酸和 25ml 乙酸酐的混合物加入到干燥的沉淀物中。将混合物在回流下沸腾 4 小时。冷却后, 将反应混合物加到 500 ml 水中。滤出沉淀物, 用水洗涤和在 80°C 在高真空下干燥。得到 12.5g 淡紫色粉末。

[0201] B. 制备 (2a) 和 (2b) 的 1:1 混合物 (重量%):

[0202] 将 6.71 g (0.025 mol) 的萘-1,4,5,8-四甲酸二酐和 7.99 g (0.05 mol) 的 1,8-二氨基萘在室温下导入到 75 ml 的 N-乙基吡咯烷酮中并将该混合物缓慢加热到 150°C。在此温度下搅拌 5 小时。冷却后, 加入 152 ml 水并将沉淀出的沉淀物滤出。将沉淀物悬浮在水中多次并以此方式洗涤。将沉淀物在 80°C 下在高真空下干燥。将 50ml 冰醋酸和 25ml 乙酸酐的混合物加入到干燥的沉淀物中。将混合物在回流下沸腾 4 小时。冷却后, 将反应混合物加到 125ml 水中。滤出沉淀物, 用热水洗涤和在 80°C 在高真空下干燥。得到 13.7 g 淡紫色粉末。

[0203] 试样涂漆:

[0204] 使用产品 SHP470FT (Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT USA) 作为底漆。使用产品 AS 4700 (Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT USA) 作为保护性漆料。

[0205] 根据漆料制造商详细技术说明,在气候控制的涂覆室内在 23-25℃ 和 40-48% 相对湿度下进行涂覆。

[0206] 试样用所谓的 Iso 布 (LymTech Scientific 的 LymSat®; 用 70 % 异丙醇和 30 % 去离子水饱和) 清洁,用异丙醇冲洗,在空气中干燥 30 分钟并用电离的空气吹。

[0207] 试样用流涂法手动涂覆。在此情况下,将底漆溶液由小部件上部边缘开始以纵向方向倾倒在片材上,而同时在片材上底漆的开始点在片材的宽度上从左到右引导。根据详细的制造商技术说明,将涂底漆的片材垂直悬吊在夹子上在空气中干燥直到灰尘干燥并在循环空气烘箱中固化(在空气中在室温下干燥 30 分钟并在 125℃ 下固化 30 分钟)。冷却到室温后,用 AS 4700 对涂底漆的表面进行涂覆。在空气中干燥直到灰尘干燥后,在 130℃ 在循环空气烘箱中进行固化 60 分钟。

[0208] 底漆层的厚度和面漆的厚度会影响老化性能。

[0209] 为了实现抗老化的足够和相当的保护性作用,下面实施例的底漆层厚度应当为 1.2-4.0 μm 且面漆厚度应当为 4.0-8.0 μm。在下面的结果列表中,底漆层厚度在正斜杠前给出,面漆层厚度在面漆层栏中在正斜杠后面给出。

[0210] 实施例 1 (对比例):

[0211] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述通过配混制备。

[0212] Macrolex Red EG (组分 b)): 0.00313 重量 %。

[0213] Macrolex Blue RR (用于对比例的着色剂): 0.00320 重量 %。

[0214] Lumogen IR 765 (组分 d)): 0.00180 重量 %。

[0215] KHDS 06 (组分 d)): 0.01350 重量 %。

[0216] BlackPearls 800 (组分 f)): 0.00144 重量 %。

[0217] PC1 (组分 c)): 9.97693 重量 %。

[0218] PC2 (组分 c)): 90.00000 重量 %。

[0219] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量 % 脱模剂、0.025 重量 % 热稳定剂和 0.200 重量 % UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。

[0220] 实施例 2 (对比例):

[0221] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:

[0222] Macrolex Red EG (组分 b)): 0.00335 重量 %。

[0223] Macrolex Blue RR (用于对比例的着色剂): 0.00315 重量 %。

[0224] Lumogen IR 765 (组分 d)): 0.00140 重量 %。

[0225] KHDS 872G2 (组分 d)): 0.06000 重量 %。

[0226] BlackPearls 800 (组分 f)): 0.00128 重量 %。

[0227] PC1 (组分 c)): 9.93082 重量 %。

[0228] PC2 (组分 c)): 90.00000 重量 %。

[0229] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量 % 脱模剂、0.025 重量 % 热稳定剂和 0.200 重量 % UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。

- [0230] 实施例 3 (对比例):
- [0231] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0232] Macrolex Red EG (组分 b)):0.002450 重量%。
- [0233] Macrolex Blue RR (用于对比例的着色剂):0.003090 重量%。
- [0234] Heliogen Blue K6911D (组分 b)):0.000095 重量%。
- [0235] KHDS 872G2 (组分 d)):0.057000 重量%。
- [0236] BlackPearls 800(组分 f)):0.001410 重量%。
- [0237] PC1(组分 c)):9.935955 重量%。
- [0238] PC2(组分 c)):90.000000 重量%。
- [0239] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0240] 实施例 4 (对比例):
- [0241] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0242] Macrolex Red EG (组分 b)):0.00550 重量%。
- [0243] Macrolex Blue BR (用于对比例的着色剂):0.00392 重量%。
- [0244] Heliogen Blue K6911D (组分 b)):0.00133 重量%。
- [0245] KHDS 06 (组分 d)):0.03130 重量%。
- [0246] BlackPearls 800(组分 f)):0.00167 重量%。
- [0247] PC1(组分 c)):9.95628 重量%。
- [0248] PC2(组分 c)):90.00000 重量%。
- [0249] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0250] 实施例 5 (对比例):
- [0251] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0252] Macrolex Red EG (组分 b)):0.00370 重量%。
- [0253] Macrolex Violet 3R Gran(用于对比例的着色剂):0.00240 重量%。
- [0254] Heliogen Blue K6911D (组分 b)):0.00230 重量%。
- [0255] KHDS 06 (组分 d)):0.03000 重量%。
- [0256] BlackPearls 800(组分 f)):0.00065 重量%。
- [0257] PC1(组分 c)):9.96095 重量%。
- [0258] PC2(组分 c)):90.00000 重量%。
- [0259] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0260] 实施例 6 (对比例):
- [0261] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0262] Macrolex Red EG (组分 b)):0.00470 重量%。
- [0263] Macrolex Violet 3R Gran(用于对比例的着色剂):0.00117 重量%。
- [0264] Heliogen Blue K6911D (组分 b)):0.00262 重量%。
- [0265] YMDS 874(组分 d)):0.10000 重量%。

- [0266] BlackPearls 800(组分 f)):0.00188 重量%。
- [0267] PC1(组分 c)):9.88963 重量%。
- [0268] PC2(组分 c)):90.00000 重量%。
- [0269] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0270] 实施例 7(根据本发明)
- [0271] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0272] Paliogen Blue L6385(组分 b)):0.00210 重量%。
- [0273] A. (1a) 和 (1b) 的 1:1 混合物(重量%)(组分 a)):0.00147 重量%。
- [0274] KHDS 872G2(组分 d)):0.07500 重量%。
- [0275] BlackPearls 800(组分 f)):0.00165 重量%。
- [0276] PC1(组分 c)):9.91978 重量%。
- [0277] PC2(组分 c)):90.00000 重量%。
- [0278] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0279] 实施例 8(根据本发明)
- [0280] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0281] Paliogen Blue L6385(组分 b)):0.00278 重量%。
- [0282] (1a) 和 (1b) 的 1:1 混合物(重量%)(组分 a)):0.00236 重量%。
- [0283] KHDS 872G2(组分 d)):0.07000 重量%。
- [0284] BlackPearls 800(组分 f)):0.00220 重量%。
- [0285] PC1(组分 c)):9.92266 重量%。
- [0286] PC2(组分 c)):90.00000 重量%。
- [0287] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0288] 实施例 9(根据本发明)
- [0289] 含有一定量的下面组分的聚合物组合物如上所述制备:
- [0290] Paliogen Blue L6385(组分 b)):0.00211 重量%。
- [0291] (1a) 和 (1b) 的 1:1 混合物(重量%)(组分 a)):0.00248 重量%。
- [0292] KHDS 872G2(组分 d)):0.09000 重量%。
- [0293] FMDS 874(组分 d)):0.12552 重量%。
- [0294] BlackPearls 800(组分 f)):0.00139 重量%。
- [0295] PC1(组分 c)):9.77850 重量%。
- [0296] PC2(组分 c)):90.00000 重量%。
- [0297] 在此 PC2 含有上面在 PC2 下列出的添加剂。在此 PC 2 含有 0.270 重量%脱模剂、0.025 重量%热稳定剂和 0.200 重量% UV 稳定剂,分别基于使用的 PC 2 的量计。
- [0298] 表 1:试样和测量结果

实施例	厚度 * [mm]	底漆 / 面漆 * [μm]	E 1,000 h **	E 2,000 h **	E 3,000 h **	目视颜色印象 3,000 h **	目视颜色印象 ***
1 (对比)	5.0	2.2/5.1	1.89	3.41	4.76	-	+
2 (对比)	5.0	1.7/5.6	1.88	3.60	5.10	-	+
3 (对比)	5.0	1.4/5.4	1.85	3.69	5.11	-	+
4 (对比)	3.2	1.8/4.3	3.01	5.30	7.29	--	+
5 (对比)	3.2	1.3/6.1	1.50	2.73	3.77	0	+
6 (对比)	4.0	2.8/4.2	1.44	2.64	3.71	0	+
实施例 7 (本发明)	5.0	1.6/6.1	0.82	1.34	1.74	+	+
实施例 8 (本发明)	3.2	1.4/6.4	0.94	1.29	1.69	+	+
实施例 9 (本发明)	3.2	1.5/6.3	1.02	1.80	2.91	+	+

[0299] * 试样的数据 ; ** 老化后 ; *** 老化前

[0300] + 令人愉快的 ; 0 足够的 ; - 差 ; -- 非常差。

[0301] 总之,发现只有根据本发明的混合物具有所要求的颜色稳定性 (ΔE)。

[0302] 对比例显示着色剂不能按照需要组合。对比例 1-6 的确显示了与根据本发明的实施例类似的颜色印象。尽管如此,这些实施例在老化之后显示了显著的和不希望的颜色偏差。纵使当某些情况下对比例含有在根据本发明的组合物中也使用的着色剂时,这些对比例也不是老化稳定的。因此令人惊奇地发现,只有使用根据本发明的着色剂组合才能导致需要的颜色稳定的聚合物组合物。