(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102438830 A
(43)申请公布日 2012.05.02

(21)申请号 201080021272.X
(22)申请日 2010.05.04
(30)优先权数据
102009020937.9 2009.05.12 DE
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.11.14
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/002698 2010.05.04
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/130347 DE 2010.11.18
(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 H·普德莱纳 R·马莱卡
B·迈耶祖伯斯滕霍斯特 F·布克尔
K·迈耶
(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.
B32B 27/08(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
B32B 27/36(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54)发明名称

低温抗冲击的共挤出膜

(57)摘要

本发明涉及包含层(A)和层(B)的多层制品，其中层(A)包含聚(烷基)丙烯酸烷基酯且具有层厚度＜25μm，和层(B)包含聚碳酸酯，且层(A)和层(B)的总层厚度为20-500mm。

CN 102438830 A

1. 多层制品，其包含层 (A) 和层 (B)，其中层 (A) 包含抗冲击改性的聚（烷基）丙烯酸烷基酯并且层厚度＜ 25μm 和层 (B) 包含聚碳酸酯，并且层 (A) 和层 (B) 的总层厚度为 20-500mm。

2. 根据权利要求 1 的多层制品，其中层 (A) 的厚度＜ 20μm。

3. 根据权利要求 1 的多层制品，其中总层厚度为 25-100μm。

4. 根据权利要求 1 的多层制品，其中总层厚度为 25-40μm。

5. 根据权利要求 1 的多层制品，其中总层厚度为 80-450μm。

6. 根据权利要求 1 的多层制品，其中总层厚度为 120-380μm。

7. 根据权利要求 1 的多层制品，其中总层厚度为 360-410μm。

8. 根据权利要求 1 的多层制品，其中抗冲击改性的聚（烷基）丙烯酸烷基酯包含聚（烷基）丙烯酸烷基酯作为聚合物基质且包含核 / 壳抗冲击改性剂。

9. 根据权利要求 8 的多层制品，其中包含 5-60 重量％量（基于层 (A) 的总组合物）的抗冲击改性剂。

10. 根据权利要求 8 的多层制品，其中所述聚合物基质是聚甲基丙烯酸甲酯且抗冲击改性剂是如下所示 ：核是交联的聚甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸乙酯共聚物，中间壳是交联的聚丙烯酸丁酯 - 苯乙烯共聚物，且外壳是聚甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸乙酯共聚物。

11. 根据权利要求的多层制品，其中层 (B) 包含聚碳酸酯。

12. 根据权利要求 1 的多层制品用于生产物品的用途，其中该多层制品的聚（烷基）丙烯酸烷基酯 - 层 (A) 对于韧性 / 脆性转变（作为抗冲击性的量度）的临界坠落速度为 20 米 / 秒 -2.6 米 / 秒，在板贯穿试验中以 13 公斤的落体质量用 RoellAmsler 公司的落体冲击试验机 (IFW 420) 在 -30℃测定，冲子直径为 20mm。

13. 在建筑和汽车领域中的透明的板，包含根据权利要求 1 的多层制品。

低温抗冲击的共挤出膜

[0001] 本发明涉及包含第一和第二层的低温抗冲击多层膜，其中第二层包含聚碳酸酯，和其中第一层是抗冲击改性的聚丙烯酸烷基酯，其层厚度小于 25μm。此外，本发明涉及这种多层膜的制备，例如手机镜头，其包含了这种上述的多层模制品(Formkörper)。

[0002] 以下将举例概述多层膜的现有技术。

[0003] 在 WO2008/074525 中已经描述了 PC/PMMA 膜，其在室温经受用重 13.5g 的球的落球试验而没有破裂。关于这种复合膜在 -30℃的表现此申请没有给出任何提示。WO2008/074525 描述了带有聚碳酸酯的基底层和置于其上的聚（甲基）丙烯酸酯层的多层塑料制品，其中这种多层塑料制品的总厚度为 0.05mm-0.49mm 和 1.21mm-5mm，且聚（甲基）丙烯酸酯层厚的总厚度为这种多层塑料制品的总厚度的 5％ -50％，并且这两个层通过共挤出连接。这里所述的膜具有处于范围之外的层厚。

[0004] JP 2006-103169A 描述了一种带有 50-120μm 的丙烯酸树脂层和 0.5mm-1.2mm(500μm-1200μm) 的聚碳酸酯层的多层制品，因此处于这里要求保护的范围之外。

[0005] 但是已表明，已知的丙烯酸酯 / 聚碳酸酯膜对于某些应用，特别是对于抗冲击性有着持续高要求的室外应用，例如窗玻璃 (Verscheibung)，没有足够的低温抗冲击性。

[0006] 本申请的目的在于，提供一种多层膜，其包含抗冲击改性的聚丙烯酸酯的第一层和包含聚碳酸酯的第二层，其中此多层膜在 -30℃仍是抗冲击的。

[0007] 在本申请中抗冲击的理解为多层膜的聚丙烯酸酯层经受住落球测试。对于这种膜的应用，在例如汽车里作为窗玻璃，相当于物体例如在行驶时在严重霜冻的情况下飞向车窗玻璃。在此情况下，车窗玻璃不允许脆裂。

[0008] 已发现，聚丙烯酸酯层不允许超过一定的层厚，并且抗冲击改性的聚丙烯酸酯特别适合于此。

[0009] 因此，本发明的主题在于包含第一层 (A) 和第二层 (B) 的多层制品，其中第一层 (A) 由聚（烷基）丙烯酸烷基酯制成且具有＜ 25μm，优选＜ 20μm，特别优选＜ 18μm 的层厚度，和第二层 (B) 包含聚碳酸酯。层 (A) 和层 (B) 可以为膜或共挤出层的形式。

[0010] 层 (A) 具有通常至少＞ 0μm，优选＞ 1μm 且特别＞ 2μm 的厚度。层 (A) 的厚度特别优选为 10-21μm，特别为 13-21μm。

[0011] 根据本发明的层 (A) 和层 (B) 通常有总层厚度 20-500μm。优选总层厚度一方面为 25-100μm，特别优选 25-40μm。另外优选的总层厚度为 80-450μm，特别优选 100-400μm，最特别优选 120-380μm 和特别是 180-320μm。对于汽车应用，特别是汽车窗玻璃，最特别优选的总层厚度是 360-410μm 的总层厚度。

[0012] 根据本发明的多层制品可以包含其他层，特别是 UV 保护层 (C)，其包含聚（烷基）丙烯酸烷基酯和 UV 稳定剂并且能够呈现为膜、共挤出层或固化漆层的形式。

[0013] 根据本发明的层 (A) 和 / 或层 (C) 包含作为聚合物基质的聚（烷基）丙烯酸烷基酯。在本发明中聚（烷基）丙烯酸烷基酯为均聚物、共聚物或三元共聚物，且优选包含丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1-C_{10} 烷基酯作为单体单元或它们的混合物。优选甲基丙烯酸的 C_1-C_4

烷基酯。特别优选甲基丙烯酸酯甲酯，其优选在单体混合物中的量为 50-100 重量%。共聚单体优选选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯（异于第一种单体），乙烯属不饱和单体，例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯和丙烯腈。支化剂同样可以加入到单体混合物。特别优选这样的聚（甲基）丙烯酸甲酯，其具有至少 80 重量%，优选至少 90 重量%的甲基丙烯酸甲酯单体份额和任选的 0 重量%-20 重量%，优选 0 重量%-10 重量%的另外的乙烯基类 (vinylisch) 可共聚的单体例如丙烯酸的 C_1-C_8 的烷基酯或甲基丙烯酸的 C_2-C_8 的烷基酯，例如并优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯以及甲基丙烯酸环己酯，和此外苯乙烯和苯乙烯衍生物，例如 α-甲基苯乙烯或对甲基苯乙烯。作为其它的共聚单体，丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基 -C_1-C_8 烷基酯是合适的。

[0014] 抗冲击改性的丙烯酸酯成型物料 (Formmass) 原则上由申请 WO2007/050230，WO2007/008304(EP1910464) 已知。

[0015] 特别优选的为抗冲击改性的聚（烷基）丙烯酸烷基酯。优选使用这样的抗冲击改性剂，使得基质和抗冲击改性剂的折射率 (RI) 一致或者说相同或几乎相同。抗冲击改性剂能够基于层的总重量，以 5-60 重量%，优选 8-40 重量%和特别优选 10-20 重量%的浓度使用。抗冲击改性剂具有核-壳颗粒结构，带有至少三层壳和一个坚硬的核（玻璃化转变温度 Tg ＞ 0℃，优选 Tg ＞ 25℃，更优选 Tg ＞ 40℃）。硬核可以为 Tg ＞ 0℃的固体聚合物。但是这个硬核也可以是少量的具有低 Tg 的橡胶核种子的组合，在其上形成了硬核。这样，例如少量的 5 重量%的橡胶核种子（其分散在硬核中）作为硬核被在本发明涵盖，只要这个组合表现如硬核即可。在一个实施方案中，这个核是交联的（“crosslinked”）聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物，中间层是交联的聚丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物，且外壳是聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物。

[0016] 通常，抗冲击改性剂的平均颗粒大小＜ 225 纳米且优选为 50-200 纳米，通过原子力显微镜 (AFM) 确定。

[0017] 在一个优选的实施方案中，核是交联的聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物，中间层是交联的聚丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物，且外层是聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物。

[0018] 抗冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯在 Arkema 公司的商标 Altuglas® 下获得。

[0019] 此抗冲击改性的层可以包含另外的添加剂如稳定剂、增塑剂、填料、染料、颜料、抗氧化剂、抗静电剂、表面活性剂、调色剂。

[0020] 对于根据本发明的多层制品的第二层 (B)，合适的聚碳酸酯为所有已知的聚碳酸酯，其可以为均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。

[0021] 其优选具有平均分子量 $\overline{M}_w$ 18000-40000，优选 22000-36000 和特别为 24000-33000，通过测量以光散射法校正的在 25℃在二氯甲烷或相同重量的苯酚 / 邻二氯苯的混合物中的相对溶液粘度得到。

[0022] 为制备聚碳酸酯，参阅了例如 " Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, 纽约, 伦敦, 悉尼 1964 "，和 " D.C.PREVORSEK, B.T.DEBONA 和 Y.KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, ' Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers '，Journal of Polymer Science, Polymer

Chemistry Edition，第 19 卷，75-90(1980) ″，和 ″ D.Freitag，U.Grigo，P.R.Müller，N.Nouvertne，BAYER AG，′ Polycarbonates′，Encyclopedia of Polymer Science and Engineering，第 11 卷，第二版，1988，第 648-718 页″和最后″ Dres.U.Grigo，K.Kircher 和 P.R.Müller ′ Polycarbonate ′，Becker/Braun，Kunststoff-Handbuch，第 3/1 册，Polycarbonate，Polyacetale，Polyester，Celluloseester，Carl Hanser Verlag 慕尼黑，维也纳 1992，第 117-299 页″。

[0023] 作为原料化合物优选使用的化合物为通式为 HO-Z-OH 的双酚类，其中 Z 是 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。

[0024] 对于制备聚碳酸酯合适的二羟基芳基化合物为式 (1) 的那些

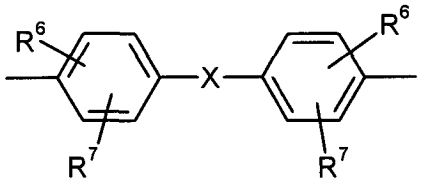
[0025] HO-Z-OH (1)

[0026] 其中，

[0027] Z 是有 6-30 个 C- 原子的芳族基团，其可以包含一个或多个芳族环，可被取代和可以包含脂肪族或脂环族基团或烷基芳基或杂原子作为桥键 (Brückenglieder)。

[0028] 优选式 (1) 中的 Z 代表式 (1a) 的基团

[0029]



[0030] 其中

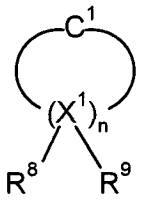
[0031] R^6 和 R^7 相互独立地表示 H，C_1-C_{18} 的烷基，C_1-C_{18} 的烷氧基，卤素，例如 Cl 或 Br，或各自任选经取代的芳基或芳烷基，优选 H 或 C_1-C_{12} 的烷基，特别优选 H 或 C_1-C_8 的烷基和最特别优选 H 或甲基，和

[0032] X 表示单键，$-SO_2-$，-CO-，-O-，-S-，C_1- 至 C_6 的亚烷基，C_2- 至 C_5- 的烷叉基，或 C_5- 至 C_6- 的环烷叉基，其可以用 C_1- 至 C_6- 的烷基，优选甲基或乙基取代，此外表示 C_6- 至 C_{12}- 的亚芳基，其可以任选地与其它包含杂原子的芳族环稠合。

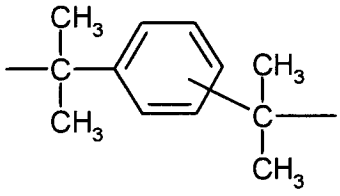
[0033] 优选 X 表示单键，C_1 至 C_5 的亚烷基，C_2 至 C_5 的烷叉基，或 C_5 至 C_6 的环烷叉基，-O-，-SO-，-CO-，-S-，$-SO_2-$，

[0034] 或表示式 (1b) 或 (1c) 的基团之一

[0035]



(1b)



(1c)

[0036] 其中，

[0037] 对于每个 X^1，R^8 和 R^9 可独立地选择，相互独立地表示氢或者 C_1- 至 C_6 的烷基，优选氢、甲基或乙基，和

[0038] X^1 表示碳，和

[0039] n 表示 4-7 的整数，优选 4 或 5，前提条件是，在至少一个原子 X^1 上，R^8 和 R^9 同时是烷基。

[0040] 例如这样的化合物为双酚，其属于二羟基二苯基类，双（羟苯基）烷烃，二氢化茚双酚，双（羟苯基）醚，双（羟苯基）砜类，双（羟苯基）酮和 α，α'- 双（羟苯基）- 二异丙基苯。

[0041] 特别优选属于上述化合物组的双酚是双酚 A，四烷基双酚 A，4,4-（间 - 亚苯基二异丙基）二苯酚（双酚 M），4,4-（对 - 亚苯基二异丙基）二苯酚，N- 苯基 - 靛红双酚，1,1- 双 -(4- 羟苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷 (BP-TMC)，2- 烃基 -3,3- 双 (4- 羟芳基）苯并 [c] 吡咯酮以及任选的它们的混合物。特别优选基于双酚 A 的均聚碳酸酯和基于单体双酚 A 和 1,1- 双 -(4- 羟苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷的共聚碳酸酯。根据本发明使用的双酚化合物与碳酸化合物，特别是光气，或在熔融 - 酯交换方法中与二苯基碳酸酯或碳酸二甲酯反应。

[0042] 最特别优选属于上述化合物组的双酚为双酚 A，四烷基双酚 A，4,4-（间 - 亚苯基二异丙基）二苯酚（双酚 M），4,4-（对 - 亚苯基二异丙基）二苯酚，1,1- 双 -(4- 羟苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷 (BP-TMC) 以及任选的它们的混合物。

[0043] 聚酯碳酸酯优选通过已提及的双酚，至少一种芳族二元羧酸和任选的碳酸等价物得到。适合的芳族二元羧酸为例如邻苯二甲酸，对苯二甲酸，间苯二甲酸，3,3'- 或 4,4'- 二苯基二元羧酸和二苯酮二元羧酸。一部分，至多 80mol%，优选 20-50mol% 的聚碳酸酯中的碳酸酯基团可以通过芳族二元羧酸酯基团替代。

[0044] 聚碳酸酯的制备优选按照相界面法或熔融 - 酯交换法进行并且以相界面法为例描述于下文中。

[0045] 在相界面法应用的惰性有机溶剂使用例如二氯甲烷，不同的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与氯苯的混合物。

[0046] 相界面反应可通过催化剂如叔胺，特别是 N- 烷基哌啶或鎓盐加速。特别使用三丁

胺，三乙胺和 N- 乙基哌啶。如果是熔融 - 酯交换法，则优选使用在 DE-A 4238123 中提及的催化剂。

[0047] 聚碳酸酯可以通过有意地并有控制地使用少量的支化剂支化。一些合适的支化剂为：间苯三酚，4,6- 二甲基 -2,4,6- 三 (4- 羟苯基)- 庚 -2- 烯；4,6- 二甲基 -2,4,6- 三 (4- 羟苯基)- 庚烷；1,3,5- 三 -(4- 羟苯基)- 苯；1,1,1- 三 -(4- 羟苯基)- 乙烷；三 -(4- 羟苯基)- 苯基甲烷；2,2- 双 -[4,4- 双 -(4- 羟苯基)- 环己基]- 丙烷；2,4- 双 -(4- 羟苯基 - 异丙基)- 苯酚；2,6- 双 -(2- 羟基 -5’- 甲基 - 苄基)-4- 甲基苯酚；2-(4- 羟苯基)-2-(2,4- 二羟基苯基)- 丙烷；六 -(4-(4- 羟苯基 - 异丙基)- 苯基)- 对苯二甲酸酯 (Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)- orthoterephthalsäureester)；四 -(4- 羟苯基)- 甲烷；四 -(4-(4- 羟苯基 - 异丙基) 苯氧基)- 甲烷；α，α’，α”- 三 -(4- 羟苯基)-1,3,5- 三异丙基苯；2,4- 二羟基苯甲酸；1,3,5- 苯三酸；氰脲酰氯；3,3- 双 -(3- 甲基 -4- 羟苯基)-2- 氧代 -2,3- 二羟基吲哚；1,4- 双 -(4’,4”- 二羟基三苯基)- 甲基)- 苯和特别为：1,1,1- 三 -(4- 羟苯基)- 乙烷和双 (3- 甲基 -4- 羟苯基)-2- 氧代 -2,3- 二羟基吲哚。

[0048] 基于使用的双酚，任选的同时使用的 0.05-2mol％的支化剂或支化剂的混合物可以和双酚一起使用，但是也可以在合成的后面的阶段加入。

[0049] 作为链终止剂优选酚类如苯酚，烷基苯酚如甲酚和 4- 叔丁酚，氯酚，溴酚，枯基酚或者它们的混合物，以 1-20mol％，优选 2-10mol％每摩尔双酚的量使用。优选苯酚，4- 叔丁酚或枯基酚。

[0050] 链终止剂和支化剂可以分开，或者，但是也可以和双酚一起加入合成中。

[0051] 根据熔融 - 酯交换法制备聚碳酸酯例如描述在 DE-A 4238123 中。

[0052] 根据本发明优选的用于根据本发明的多层制品的第二层的聚碳酸酯是基于双酚 A 的均聚碳酸酯，基于 1,1- 双 -(4- 羟苯基)-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- 羟苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷的共聚碳酸酯。

[0053] 特别优选基于双酚 A 的均聚碳酸酯。

[0054] 聚碳酸酯可以包含稳定剂。合适的稳定剂为例如膦，亚磷酸酯或含硅的稳定剂和其它的在 EP-A 0500496 中描述的化合物。例如提及三苯基亚磷酸酯，二苯基烷基亚磷酸酯，苯基二烷基亚磷酸酯，三 -(壬基苯基) 亚磷酸酯，四 -(2,4- 叔丁苯基)-4,4’- 亚联苯基 - 二亚膦酸酯和三芳基亚磷酸酯。特别优选三苯基膦和三 -(2,4- 二 - 叔丁苯基) 亚磷酸酯。

[0055] 此外，根据本发明的多层制品的包含聚碳酸酯的第二层 (B) 可以包含 0.01-0.5 重量％的一元至六元醇，特别是甘油、季戊四醇或格尔伯特醇 (Guerbetalkohol) 的酯或偏酯。

[0056] 一元醇是例如硬脂醇、十六烷醇和格尔伯特醇类。

[0057] 二元醇例如乙二醇。

[0058] 三元醇例如甘油。

[0059] 四元醇例如季戊四醇和中赤藓糖醇。

[0060] 五元醇例如阿糖醇、核糖醇和木糖醇。

[0061] 六元醇例如甘露醇、山梨醇 (山梨糖醇) 和半乳糖醇。

[0062] 酯优选为单酯、二酯、三酯、四酯、五酯、六酯或者它们的混合物，尤其是饱和的、脂肪族的 C_{10}-C_{36} 的一元羧酸和任选的羟基－一元羧酸，优选与饱和的、脂肪族的 C_{14}-C_{32} 的一元羧酸和任选的羟基－一元羧酸的统计混合物。

[0063] 商业可获得的脂肪酸酯，特别是季戊四醇和甘油的脂肪酸酯，可以包含由于生产而引起的＜ 60％的不同的偏酯。

[0064] 10-36 个碳原子的饱和的、脂肪族的一元羧酸是例如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、花生酸、二十二碳烷酸、二十四烷酸、蜡酸和褐煤酸。

[0065] 14-22 个碳原子的优选饱和的、脂肪族的一元羧酸是例如肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、羟基硬脂酸，花生酸和二十二碳烷酸。

[0066] 特别优选饱和的、脂肪族的一元羧酸，例如棕榈酸、硬脂酸和羟基硬脂酸。

[0067] 饱和的、脂肪族的 C_{10}-C_{36} 的一元羧酸和脂肪酸酯是作为文献已知的或者根据已知文献可制备的。季戊四醇脂肪酸酯的实例是特别优选的上述的一元羧酸的那些。

[0068] 特别优选的是季戊四醇和甘油与硬脂酸和棕榈酸的酯。

[0069] 格尔伯特醇和甘油与硬脂酸和棕榈酸和任选的羟基硬脂酸的酯也是特别优选的。

[0070] 根据本发明的多层制品可以包含有机染料、无机色素、荧光染料和特别优选荧光增白剂。

[0071] 根据本发明选自板、膜和三维模塑件的多层制品。

[0072] 同样本发明提供了根据本发明的多层制品的应用，尤其是对视觉印象有持续的高要求的外部应用，例如窗玻璃。

[0073] 此外本发明提供了根据本发明的多层制品用于生产物品的应用，特别是建筑和汽车领域的透明的板，其中多层制品的聚（烷基）丙烯酸烷基酯层 (A) 具有对于韧性／脆性转变（作为抗冲击性的量度）20 米／秒 -2.6 米／秒，优选 15 米／秒 -2.6 米／秒的临界坠落速度，在板贯穿试验 (Plattendurchstoβversuch) 中以 13 公斤的落体质量用 RoellAmsler 公司的落体冲击试验机 (Instrumentiert Fallwerk)(IFW 420) 在 -30℃测定，冲子直径为 20mm。

[0074] 本发明将通过以下的实施例进一步阐释但不限于此。根据本发明的实施例只是本发明的优选实施方案。

实施例：

[0075] 共挤出模，结构为双酚 A 聚碳酸酯（型号 Makrolon ® 3108（高粘度 BPA-PC(MFR 6.5 克 /10 分钟，按照 ISO 1133 在 300℃和 1.2 公斤）无紫外稳定化））／丙烯酸酯层，Arkema 公司的 Altuglas DR2T TP 723（抗冲击改性的 PMMA，按照 ISO 1133(230℃ /3.8 公斤），MVR 为 1.3 克 /10 分钟，维卡软化点温度按照 ISO 306 为 87℃和 45％的断裂伸长率（按照 ISO 527-2)）或 Röhm GmbH&Co KG 的 Plexiglas 8N(PMMA，MVR 按照 ISO 1133 为 3 厘米 ^{3}/10 分钟）。

[0076] 实施例 1（根据本发明）：

[0077] 共挤出模的制备：

[0078] 为生产共挤出模使用的机器和设备包括：

[0079] －挤出机，带有直径为 60mm(D) 和长度为 33xD 的螺杆。此螺杆具有脱气段；

[0080] - 用于施加顶层的共挤出机，带有长度为 25D 和直径为 35mm 的螺杆

[0081] - 熔体泵 (Schmelzepumpe)；

[0082] - 导向头 (Umlenkkopf)；

[0083] - 专门的 450mm 宽的共挤出 - 宽槽喷嘴；

[0084] - 带水平辊布置的三辊 - 轧光机，其中第三个辊相对于水平位置可倾斜 +/-45° ；

[0085] - 辊道；

[0086] - 厚度测量

[0087] - 用以两面施加保护膜的装置；

[0088] - 牵拉机构；

[0089] - 卷绕台。

[0090] 基础颗粒供入主挤出机的装料漏斗。各种材料的熔融和输送分别在塑化系统的筒 / 螺杆中进行。两种材料熔体共同导入共挤出机喷嘴。熔体由喷嘴到达轧光机，其辊具有表 A 中所述的温度。在轧光机进行最终的成型和材料的冷却。一个橡胶辊用于膜表面一面的结构化。然后，膜通过牵拉机构输送，两面施加保护膜，然后进行膜的卷绕。

[0091] 选择下列工艺参数：

[0092] 表 A：

[0093]

主挤出机的温度	290℃ +/-5℃
共挤出机的温度	270℃ +/-5℃
导向头的温度	285℃ +/-5℃
喷嘴的温度	300℃ +/-5℃
主挤出机的转速	$60min^{-1}$
共挤出机的转速	$31min^{-1}$
辊 1 的温度	76℃
辊 2 的温度	73℃
辊 3 的温度	140℃
牵拉速度	14.6m/min

[0094] 主挤出机：

[0095] 聚碳酸酯 Makrolon®3108 550115，得自 Bayer MaterialScience 公司

[0096] 共挤出机

[0097] Altuglas DR2T TP 723（抗冲击改性的 PMMA，按照 ISO 1133(3.8kg)，MVR 为 0.8g/10min)，得自 Arkema 公司。

[0098] 由此在透明的聚碳酸酯层和透明的 PMMA 层上挤出具有平滑面的薄膜且总层厚为

250μm,其中基底层厚 235μm 且共挤出层厚 15μm。

[0099] 如此得到的透明涂层的厚度借助于 Eta Optik GmbH 公司的 Eta SD30 测定。

[0100] 实施例 2(根据本发明):

[0101] 薄膜-共挤出

[0102] 主挤出机:

[0103] 聚碳酸酯 Makrolon 3108 550115,得自 Bayer MaterialScience 公司

[0104] 共挤出机

[0105] Altuglas DR2T TP 723(抗冲击改性的 PMMA,按照 ISO 1133(3.8kg),MVR 为 0.8g/10min),得自 Arkema 公司。

[0106] 由此在透明的聚碳酸酯层和透明的 PMMA 层上挤出具有光滑面的薄膜且总层厚为 250μm,其中基底层厚 230μm 且共挤出层厚 20μm。

[0107] 由此获得的透明涂层的厚度借助于 Eta Optik GmbH 公司的 Eta SD30 测定。

[0108] 实施例 3(未根据本发明):

[0109] 薄膜-共挤出

[0110] 主挤出机:

[0111] 聚碳酸酯 Makrolon ® 3108 550115,得自 Bayer MaterialScience 公司

[0112] 共挤出机

[0113] Altuglas DR2T TP 723(抗冲击改性的 PMMA,按照 ISO 1133(3.8kg),MVR 为 0.8g/10min),得自 Arkema 公司。

[0114] 由此在透明的聚碳酸酯层 (B) 和透明的 PMMA 层 (B) 上挤出具有光滑面的薄膜且总层厚为 250μm,其中基底层 (B) 厚 225μm 且共挤出层 (A) 厚 25μm。

[0115] 由此得到的透明涂层的厚度借助于 Eta Optik GmbH 公司的 Eta SD30 测定。

[0116] 实施例 4(未根据本发明):

[0117] 薄膜-共挤出

[0118] 主挤出机:

[0119] 聚碳酸酯 Makrolon ® 3108 550115,得自 Bayer MaterialScience 公司

[0120] 共挤出机

[0121] Plexiglas 8N(PMMA 模塑料,按照 ISO 1133,MVR 为 $3cm^3/10min$),得自 Röhm GmbH&Co KG 公司。

[0122] 由此在透明的聚碳酸酯层和透明的 PMMA 层上挤出具有光滑面的薄膜且总层厚为 250μm,其中基底层厚 235μm 且共挤出层厚 15μm。

[0123] 由此得到的透明涂层的厚度借助于 Eta Optik GmbH 公司的 Eta SD30 测定。

[0124] 实施例 5(未根据本发明):

[0125] 薄膜-共挤出

[0126] 主挤出机:

[0127] 聚碳酸酯 Makrolon 3108 550115,得自 Bayer MaterialScience 公司

[0128] 共挤出机

[0129] Plexiglas 8N(PMMA 模塑料,按照 ISO 1133,MVR 为 $3cm^3/10min$),得自 Röhm GmbH&Co KG 公司。

[0130] 由此在透明的聚碳酸酯层和透明的 PMMA 层上挤出具有光滑面的薄膜且总层厚为 250μm，其中基底层 (B) 厚 230μm 且共挤出层 (A) 厚 20μm。

[0131] 由此得到的透明涂层的厚度借助于 Eta Optik GmbH 公司的 Eta SD30 测定。

[0132] 实施例 6（未根据本发明）：

[0133] 薄膜 - 共挤出

[0134] 主挤出机：

[0135] 聚碳酸酯 Makrolon ® 3108 550115，得自 Bayer MaterialScience 公司

[0136] 共挤出机

[0137] Plexiglas 8N(PMMA 模塑料，按照 ISO 1133，MVR 为 3cm^3/10min)，得自 Röhm GmbH&Co KG 公司。

[0138] 由此在透明的聚碳酸酯层和透明的 PMMA 层上挤出具有光滑面的薄膜且总层厚为 250μm，其中基底层厚 225μm 且共挤出层厚 25μm。

[0139] 由此得到的透明涂层的厚度借助于 Eta Optik GmbH 公司的 Eta SD30 测定。

[0140] 实施例 7：

[0141] 背面注塑 (Hinterspritzen)

[0142] 为在膜背面注塑工艺 (FIM ＝薄膜嵌入注塑）中评价，使用由实施例 1-6 得到的薄膜。实验在 Arburg 公司的注塑机上进行。Arburg Allrounder570C 具有最大 200 to 的闭合力且制造时间为 2003 年。薄膜置于注塑模中并且聚碳酸酯面用 Makrolon AL 2647 在 300℃背面注塑。填充时间为 2 秒并且注射压力测定为 1000bar。模具温度根据标准设定为 60℃。得到 3mm 后的背面注塑板。

[0143] 实施例 8：

[0144] 在板贯穿试验中在 -30℃确定韧性 / 脆性转变（临界冲击速度）

[0145] 板贯穿试验用 13 公斤落体质量以不同的冲击速度用 RoellAmsler 公司的落体冲击试验机 (IFW 420) 在 -30℃，冲子直径为 20mm，支架直径 40mm，冲击在所述的 (PC) 层 (PMMA- 层在拉应力区）和其背面上，即 PMMA- 层 (PC- 层在拉应力区）。

[0146] 临界冲击速度（在下文中也称作临界速度）是落体质量的速度，在此速度损害模式从韧性断裂（试样撕裂）转化为脆性断裂（冲击点碎裂或击穿）。

[0147] 下文中 TT- 韧性意为低温韧性

[0148] 表 1：

[0149]

样品名称		板 1 本发明	板 2 本发明	板 3 未根据本发明
供货形式	[mm²]	60x60	60x60	60x60
板厚度	[mm]	3	3	3
PC 膜厚度	[μm]	235	230	225
PMMA 类型		Altuglas DR2T	Altuglas DR2T	Altuglas DR2T
PMMA 层厚度	[μm]	15 (得自实施例 1 的膜)	20 (得自实施例 2 的膜)	25 (得自实施例 3 的膜)
TT-韧性				
PMMA 在拉应力区				
临界速度	[m/s]	9.8 ± 0.5	7.4 ± 0.5	< 2.6
PC 在拉应力区				
临界速度	[m/s]	> 13	> 13	> 13

[0150] 在 PMMA- 层上冲击 (PC 在拉应力区)：

[0151] • PC- 层在拉应力区，Altuglas 在所有条件下均表现出韧性（直至 13m/s)。

[0152] • PMMA 在拉应力区，只有 PMMA- 层厚为 25μm 及更高（板 3 作为对比例）的样品在试验中最小的可能冲击速度（< 2.5m/s) 失效，为脆性断裂。

[0153] 在 PC- 层上冲击 (PMMA 在拉应力区)：

[0154] •15μm 和 20μm PMMA- 层厚的板（根据本发明的板 1 和 2) 在 PMMA 拉应力区在实验中表现出韧性断裂行为。这些试样的临界速度（在此速度实现韧性 / 脆性转变）为 9.8 和 7.4m/s。

[0155] 表 2：

[0156]

样品名称		板 4 未根据本发明	板 5 未根据本发明	板 6 未根据本发明
供货形式	[mm²]	60x60	60x60	60x60
板厚度	[mm]	3	3	3
PC 膜厚度	[μm]	235	230	225
PMMA 类型		Plexiglas 8N	Plexiglas 8N	Plexiglas 8N
PMMA 层厚度	[μm]	15 (来自实施例 4 的膜)	20 (来自实施例 5 的膜)	25 (来自实施例 6 的膜)
TT-韧性 *PMMA，在拉应力区* 临界速度	[m/s]	3.5 ± 0.2	< 2.6	< 2.6
PC，在拉应力区 临界速度	[m/s]	> 13	> 13	3.5 ± 0.2

[0157] 如果在聚碳酸酯面上冲击，即 PMMA 面位于拉应力区，研究的 PC- 背面注塑的 PC/PMMA- 共挤出模（未根据本发明的对比实验（板 4、5 和 6），具有未抗冲击改性的 PMMA），在多轴向负载（板贯穿试验）在 -30℃和冲击速度为小于 3.5m/s 时已显示出脆性断裂。所用的 PMMA 层厚没有一个表现为韧性的。

[0158] 实施例 9：

[0159] 多层复合物（实施例 1）的研究，在 0.75W/m²/nm 在 340nm 老化 3000 小时：

[0160] 老化在 Atlas 公司的 Ci5000 中以照射强度 0.75W/m²/nm，340nm，在 102 ： 18 的干 / 湿 - 循环中进行。作为滤光片选择 boro/boro（日夜滤光），黑板温度为 70(±2)℃和试样室温为 55(±2)℃（干循环），根据 ASTMG 155。

[0161]

老化(小时)	黄度指数: 实施例 1 (抗冲击改性的 Altuglas 在 PC/PMMA 中)	黄度指数: 实施例 4 (对比) (均质的-PMMA 8N 在 PC/PMMA 中
0	1.30	1.45
323	1.75	2.22
600	2.70	3.55
925	3.75	5.11
1,200	4.88	6.55
1,500	6.27	8.93

[0162] 与所述教导相反,根据本发明的带有抗冲击改性的 PMMA 的共挤出膜对紫外光的耐受好于均质 -PMMA。