



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102782033 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201080055090. 4

(22) 申请日 2010. 12. 01

(30) 优先权数据

102009057231. 7 2009. 12. 05 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/068629 2010. 12. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/067282 DE 2011. 06. 09

(73) 专利权人 拜尔知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 A. 迈耶 C. 吕里格 U. 布拉施克

M. 瓦格纳

(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 5/3467(2006. 01)

C08K 5/3492(2006. 01)

B32B 27/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1178527 A, 1998. 04. 08, 权利要求书.

CN 1334287 A, 2002. 02. 06, 权利要求书.

CN 1516719 A, 2004. 07. 28, 说明书全文.

CN 1358133 A, 2002. 07. 10, 权利要求书.

审查员 王丽娜

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

具有酚取代的三嗪衍生物的聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及含聚碳酸酯和特定量三嗪类化合物的组合物,其制备方法及其用于根据挤出工艺生产成形件,尤其具有光学品质的板材和管材的应用。

1. 组合物,其包含聚碳酸酯和 0.0001 重量% -0.1000 重量%的 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪。
2. 根据权利要求 1 的组合物,所述组合物另外包含 0.0001 重量% -10.0000 重量%的至少一种其它 UV 吸收剂。
3. 根据权利要求 2 的组合物,其中所述至少一种其它 UV 吸收剂选自包括苯并三唑类化合物和三嗪类化合物的化合物组。
4. 根据权利要求 3 的组合物,其中分别基于整个组合物计,所述组合物包含 0.0001 重量% -10.000 重量%的选自苯并三唑类化合物组中的至少一种 UV 吸收剂。
5. 根据权利要求 1 的组合物,其包含聚碳酸酯和 0.001 重量% -0.090 重量%的 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪。
6. 根据权利要求 3 的组合物,其中分别基于整个组合物计,所述组合物包含 0.0001 重量% -0.4000 重量%的选自苯并三唑类化合物组中的至少一种 UV 吸收剂。
7. 根据权利要求 3 的组合物,其中分别基于整个组合物计,所述组合物包含 0.001 重量% -0.050 重量%的选自苯并三唑类化合物组中的至少一种 UV 吸收剂。
8. 成型件,其包含根据前述权利要求之一的组合物。
9. 根据权利要求 8 的成型件,其特征在于,所述成型件以挤出方法或以注塑方法生产。
10. 根据权利要求 9 的成型件,其特征在于,所述成型件为单层的或多层的实心板、搭片板或瓦楞板,其中所述板的一层或多层包含权利要求 1-7 之一的组合物。
11. 根据权利要求 9 的成型件,其为多层板,其特征在于,含权利要求 1-7 之一的组合物的至少一层由共挤出制成。
12. 根据权利要求 1 或 2 的组合物用于生产具有高光学品质的成型件的应用。
13. 根据权利要求 1 或 2 的组合物用于生产挤出成型件的应用。

具有酚取代的三嗪衍生物的聚碳酸酯组合物

[0001] 本发明涉及含聚碳酸酯和一定量三嗪的组合物,其生产方法及其用于根据挤出工艺生产成形件,尤其具有光学品质的板材和管材应用。

[0002] 含三嗪化合物的聚合物模塑料本身是已知的且大量描述于文献中。因此,这样的化合物尤其应用于有机聚合物的稳定,特别是防止 UV 辐射的损害。具备这样的 UV 保护性对于在有气候要求的应用中使用的材料特别重要。

[0003] 例如 DE 19739797 描述了含 2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪和 2-(4-苯基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪类的化合物的稳定剂混合物。所述混合物用于稳定有机材料防止光、氧或热的损害。

[0004] WO 99/55471 A 描述了使用羟苯基均三嗪类作为 UV 吸收剂,按照等离子体方法在有机或无机基材上制备 UV-吸收涂层。

[0005] 在 WO 96/28431 A 中公开了将联苯基取代的三嗪作为有机聚合物的稳定剂,以防止光、氧或热的损害,例如应用于纺织纤维材料或防晒剂中。

[0006] WO 01/62821 A1 公开了与低聚 UV 吸收剂(其还包括具有三嗪结构的那些)的开环易位聚合。

[0007] DE 197 39 748 A1 描述了基于多层的彩色照相记录材料,其中至少一层所述层含有三嗪结构的 UV 吸收剂。

[0008] US-A 2003/0236327 的主题是得自聚烯烃、聚酯或聚酰胺的厚度小的透明制品。通过使用羟苯基三嗪类 UV 吸收剂稳定了所述聚合物,以免受光、氧或热的作用或腐蚀性化学试剂的作用。

[0009] DE 19739781 A1 公开了具有环状缩水甘油醚取代基的羟苯基三嗪类型的化合物、一种合成的含此种化合物的稳定剂混合物及其用于稳定有机材料的应用。

[0010] EP 825226 A2 描述了覆膜形成少的聚碳酸酯组合物,其包含具有 170°C 熔点的取代的芳基亚磷酸酯和具有至少 140°C 熔点的取代的三嗪的组合。其以 1-7 重量%,优选 3-4 重量%的对三嗪的需要量明显大于在本发明中所要求保护的量(0.0001 重量%-0.1000 重量%)。

[0011] 在现有技术中没有描述 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪在挤出材料中的应用以及一定浓度的 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪与其它基于苯并三唑和/或基于三嗪的 UV 吸收剂的组合用于挤出材料。

[0012] 具有特别气候要求的热塑性塑料的应用的例子是用于建筑窗玻璃的热塑性塑料板材。这里不同的板材类型例如实心板、搭片板(Stegplatten)、双层搭片板(Doppelstegplatten)、瓦楞板、型材、多层层压件或其它实施方式均可发挥作用。

[0013] 但是,使用已知的基于三嗪的低分子量添加剂的问题是,该物质易于倾向于在加工条件下排放气体或从待加工的材料逸出,并因此会例如导致在加工机器上覆膜形成。因此,在滚轧辊上生产实心板或搭片板时会例如形成这种低分子量物质的沉积物。通常此问题因另外的低分子量成分如源自待加工的聚合物的低聚物,以及例如脱模剂和阻燃剂而加剧。特别在需要高 UV 防护的材料的情况中,例如在挤出制品如实心板或双层搭片板的情况

中,UV 吸收剂的比例和品质起着决定性的作用。

[0014] 因此存在研发聚碳酸酯组合物的目的,所述聚碳酸酯组合物具有小的排放气体或形成覆膜的倾向,并且除了注塑件以外尤其适合用于挤出制品如实心板或搭片板或者适合用于相应的共挤出板。对此,尤其适合的应该是这样的 UV 吸收剂,其在 UV 防护连同低挥发性方面表现出高效性。但是,已经可以非常令人吃惊地证明,在聚碳酸酯组合物中,根据本发明添加 0.0001 重量% -0.1000 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪减少了蒸发倾向并因此相对于未添加的聚碳酸酯减少了覆膜的形成,尽管根据本发明的三嗪不是聚合物化合物。因此,0.0001 重量% -0.1000 重量%,优选 0.001 重量% -0.090 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪作为排放抑制剂起作用。此外,已令人吃惊地发现,某些含一定浓度的特殊 UV 吸收剂的聚碳酸酯组合物特别有效地保护聚碳酸酯免于 UV 辐射,并且同时具有非常低的排放气体或覆膜形成倾向。甚至如果使用特别难挥发的 UV 吸收剂,也不能由此认为根据本发明的组合物具有这种小的蒸发倾向。

[0015] 因此,根据本发明的组合物特别适合用于制备热塑性加工的,即挤出或注塑的具有良好光学品质和风蚀稳定性的成型件,且尤其是挤出成型件如板材或管材。在本发明范围内,具有良好光学品质意指在风蚀前、风蚀过程中和风蚀后由于添加剂的蒸发倾向在成型件上的覆膜形成。尤其可以制备具有高透射度, > 75% 和 > 80% 的透明组合物和可由此生产根据本发明的成型件。

[0016] 在本发明中,所有的重量百分比数据(重量%) - 前已述及和下述的 - 均为基于整个组合物的重量计的百分比含量。

[0017] 本发明也涉及含聚碳酸酯和 0.0001 重量% -0.1000 重量%, 优选 0.001 重量% -0.090 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪,特别优选 0.001 重量% -0.070 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪的组合物及其根据挤出方法用于制造成型件,尤其用于制造具有高光学品质的板材和管材的应用。

[0018] 此外,本发明涉及含聚碳酸酯和 0.0001 重量% -0.1000 重量%, 优选 0.001 重量% -0.090 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪以及 0.0001 重量% -10.0000 重量% 含量的另外的选自苯并三唑类化合物和 / 或三嗪类化合物的 UV 吸收剂的组合物,所述组合物被用于以挤出方法制造成型件,尤其制造具有高光学品质的板材和管材。

[0019] 所述组合物尤其适合用于制造这样的成型件上的共挤出层。

[0020] 本发明另外涉及用于制造根据本发明的组合物的方法,其特征在于,将聚碳酸酯和 0.0001 重量% -0.1000 重量%, 优选 0.001 重量% -0.090 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪以及任选的另外的选自苯并三唑类化合物和 / 或三嗪类化合物的 UV 吸收剂以 0.0001 重量% -10.0000 重量% 的含量合并、混合并均化,其中尤其是均化优选在熔体中在剪切力作用下进行。在熔融均化前,任选使用粉末预混物进行合并和混合。也可以使用由在合适溶剂中的混合组分的溶液制备的预混物,其中任选在溶液中均化并随后除去溶剂。

[0021] 在本发明范围内已发现,含聚碳酸酯和 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)

苯基-1,3,5-三嗪的组合物以一定的量的比例生成具有小的蒸发倾向的材料,并且同时出色地防止了有害的UV辐射的影响。相较于没有2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪的调节,特别在有另外的根据本发明的UV吸收剂如苯并三唑类化合物和其它的三嗪类化合物存在时,减少了总蒸发。所述组合物尤其适用于挤出件如板材或膜的基底材料或作为共挤出层的基底材料。

[0022] 因此,本发明涉及含聚碳酸酯和优选0.0001重量%-0.1000重量%,优选0.001重量%-0.090重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪的组合物。此外,本发明涉及含聚碳酸酯和0.0001重量%-0.1000重量%,优选0.001重量%-0.090重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪以及0.0001重量%-10.0000重量%含量的另外的选自苯并三唑类化合物和/或三嗪类化合物的UV吸收剂的组合物。

[0023] 此外,本发明涉及含聚碳酸酯和优选0.0001重量%-0.10重量%,优选0.001重量%-0.05重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪的组合物用于生产成型件,尤其是用于以挤出方法生产具有高光学品质的板材和管材的应用以及所述成型件及其生产方法本身。

[0024] 本发明也涉及用于制造根据本发明的组合物的方法,其特征在于,将聚碳酸酯和0.0001重量%-0.1000重量%,优选0.001重量%-0.090重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪合并、混合并均化,其中均化尤其优选在熔体中在剪切力作用下进行。任选地,在熔融均化前,所述组合物使用粉末预混物进行合并和混合。也可以使用由在合适溶剂中的混合组分的溶液制备预混物,其中任选在溶液中均化并随后除去溶剂。

[0025] 用于制备根据本发明的组合物的根据本发明的方法的特征也可以是,将聚碳酸酯和0.0001重量%-0.1000重量%,优选0.001重量%-0.090重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪以及另外的选自苯并三唑类化合物和/或三嗪类化合物的UV吸收剂以0.0001重量%-10.0000重量%的含量合并和混合,任选在溶液中,其中任选均化并除去溶剂。

[0026] 制备根据本发明的塑料组合物合适的聚碳酸酯是所有已知的聚碳酸酯。它们是均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。

[0027] 所述合适的聚碳酸酯具有10000-50000,优选10000-40000且尤其是16000-40000的平均分子量 \bar{M}_w , 通过经由光散射校准测量在二氯甲烷中或在相同重量量的苯酚/邻二氯苯混合物中的相对溶液粘度得到。

[0028] 聚碳酸酯的生产优选根据相界面法或熔融酯交换法进行,所述方法在文献中多有记载。

[0029] 对于相界面法可参见例如H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, 第9卷, Interscience Publishers, New York 1964第33页及以后, Polymer Reviews, 第10卷, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, 第VIII章, 第325页, Dres. U. Grigo, K. Kircher和P.R- Müller

“Polycarbonate”, Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第3/1卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag 慕尼黑, 维也纳 1992, 第118-145页和EP-A 0 517 044。

[0030] 熔融酯交换法例如描述于Encyclopedia of Polymer Science, 第10卷(1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, 第9卷, John Wiley and Sons, Inc. (1964) 以及在专利文献DE-B 10 31 512和US-B 6 228 973中。

[0031] 所述聚碳酸酯优选通过双酚化合物与碳酸化合物尤其是光气或在熔融酯交换法中与碳酸二苯酯或碳酸二甲酯的反应来制备。这里, 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(双酚TMC)的共聚碳酸酯。这些和可用于合成聚碳酸酯的其它双酚或二元醇化合物尤其公开于WO-A 2008037364(第7页, 21行至第10页, 5行), EP-A 1 582 549([0018]至[0034]), WO-A 2002026862(第2页, 20行至第5页, 14行), WO-A 2005113639(第2页, 第1页至第7页, 20行)。

[0032] 所述聚碳酸酯可为直链的或支链的。也可以使用支化和非支化的聚碳酸酯的混合物。

[0033] 对于聚碳酸酯合适的支化剂由文献已知并例如描述于专利文献US-B 4 185 009和DE-A 25 00 092中(根据本发明的3,3-双-(4-羟芳基-羟吡啶类化合物, 参见各文件全文), DE-A 42 40 313(参见第3页, 33-55行), DE-A 19 943 642(参见第5页, 25-34行)和US-B 5 367 044以及其中引用的文献。此外, 使用的聚碳酸酯也可以是固有支化的, 其中这里在生产聚碳酸酯范围内不添加支化剂。固有支化的一个例子是所谓的Fries-结构, 如其公开在EP-A 1506249中用于熔融聚碳酸酯。

[0034] 此外, 在制备聚碳酸酯时可以使用链终止剂。作为链终止剂, 优选使用酚类如苯酚、烷基苯酚如甲酚和4-叔丁基苯酚、氯苯酚、溴苯酚、枯基苯酚或其混合物。

[0035] 聚酯碳酸酯通过已提及的双酚、至少一种芳族二元羧酸和任选的碳酸等价物的反应获得。合适的芳族二元羧酸例如是邻苯二甲酸、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。

[0036] 在聚碳酸酯中一部分, 最多80mol%, 优选20-50mol%的碳酸酯基团可以由芳族二元羧酸基团替代。

[0037] 根据本发明的均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯还可以已知的方式例如通过混配混合加入其它塑料如芳族聚酯例如聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯酰胺、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯例如聚(甲基)丙烯酸烷基酯和这里尤其是聚甲基丙烯酸甲酯、聚缩醛、聚氨酯、聚烯烃、含卤聚合物、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚硅氧烷、聚苯并咪唑、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酚醛树脂、醇酸树脂、环氧树脂、聚苯乙烯、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酰基衍生物的共聚物、基于丙烯腈/丁二烯/苯乙烯的接枝聚合物或基于丙烯酸酯橡胶的接枝共聚物(例如参见描写于EP-A640655中的接枝聚合物)或者硅橡胶。

[0038] 也可以通常的量在所述根据本发明的聚碳酸酯以及任选的其它存在的塑料中加入对于热塑性塑料常规的添加剂如填料、UV稳定剂、热稳定剂、抗静电剂和颜料; 任选地,

还可以通过加入外部脱模剂、流动剂和 / 或阻燃剂改善脱模性、流动性和 / 或阻燃性(例如亚磷酸烷基和芳基酯、磷酸烷基和芳基酯、烷基和芳基磷烷、低分子量羧酸烷基和芳基酯、卤素化合物、盐、白垩、石英粉、玻璃纤维和碳纤维、颜料及其组合)。这样的化合物例如描写于 WO 99/55772, 第 15 - 25 页, EP 1 308 084 和 "Plastics Additives Handbook" 相应章节中, 编辑 Hans Zweifel, 第五版 2000, Hanser Publishers, 慕尼黑。

[0039] 这里, 分别基于整个组合物计, 以 0.0001 重量% -0.1000 重量%, 优选 0.001 重量% -0.090 重量% 的根据本发明的量来使用 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪。在一个另外的实施方式中, 基于整个组合物计, 所述组合物包含 0.0001 重量% -10.0000 重量% 含量的至少一种另外的 UV 吸收剂, 所述 UV 吸收剂选自包括苯并三唑类化合物和 / 或三嗪类化合物的化合物组。在所述另外的 UV 吸收剂是苯并三唑类化合物的情况中, 分别基于整个组合物的重量计, 在根据本发明的某些实施方式中可以优选 0.0001 重量% -0.4000 重量% 的使用量, 和特别优选 0.0001 重量% -0.0500 重量% 的使用量。

[0040] 在本发明范围内, 另外的三嗪类的 UV 吸收剂应理解为意指例如 2-[2-羟基-4-(2-乙基己基)氧基]苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪(CAS No. 204583-39-1)、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)-苯酚(CAS No. 147315-50-2)、2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-[2-羟基-3-(辛氧基)丙基]-苯酚(CAS No. 214692-65-6) 以及 2,4-双(4-联苯基)-6-[2-羟基-4-[(辛氧基羰基)亚乙氧基]苯基]-均三嗪(CAS No. 304671-49-6), 其中不应将本发明限制于上述列举中。

[0041] 在本发明范围内, 另外的苯并三唑类的 UV 吸收剂应理解为例如 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1-二甲基乙基)-6-(1-甲基丙基)-苯酚(CAS No. 36437-37-3)、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚(CAS No. 103597-45-1)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚(CAS No. 3147-75-9)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚(CAS No. 70321-86-7)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚(CAS No. 3846-71-7), 其中不应将本发明限制于上述列举中。

[0042] 制备所述组合物:

[0043] 含聚碳酸酯和 0.0001 重量% -0.1000 重量%, 优选 0.001 重量% -0.090 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪的组合物的制备用常用的添加方法通过 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪与聚碳酸酯的合并、混合和均化来进行, 其中均化特别优选在熔体中在剪切力作用下进行。任选地, 所述合并和混合可在熔融均化前使用粉末预混物进行。也可以使用由在合适溶剂中的混合成分的溶液来制备的预混物, 其中任选地在溶液中均化并且随后除去溶剂。在这样的情况下, 所述组合物可用常用装置如螺杆挤出机(例如双螺杆挤出机, ZSK)、捏合机、Brabender 或 Banbury 研磨机合并、混合、均化并随后挤出。挤出后, 可将挤出物冷却并粉碎。也可以将各成分预混, 然后将剩余的原料单独地和 / 或还混合地加入。在一个进一步的实施方式中, 在挤出时可使用含一种或多种根据本发明的 UV 吸收剂的所谓的再生原料。

[0044] 所述再生原料通过研磨或粉碎基于聚碳酸酯的挤出的板形成, 所述挤出的板例如由于高品质要求不适用于某些应用。

[0045] 制备共挤出板：

[0046] 由基层和任选的一层或任选的多层覆盖层形成的板在本发明范围内优选通过（共）挤出制备。为了挤出，将任选例如借助于干燥预处理的热塑性塑料粒料引入挤出机并且在挤出机的塑炼体系中熔融。然后将所述塑料熔体通过宽缝喷嘴或搭片板喷嘴挤压并由此成形，在压光机的辊隙中被赋予所希望的最终的形状，并通过压光辊和周围空气的交替冷却而定形。调节聚碳酸酯挤出必需的温度，其中通常可按制造商的数据进行。用于挤出的具有高熔融粘度的聚碳酸酯例如通常在 260°C - 320°C 的熔融温度进行加工，相应地调节塑化机筒的机筒温度以及喷嘴温度。

[0047] 通过使用一个或多个侧向挤出机和多通道喷嘴或在宽缝喷嘴前使用任选的合适的熔体转接头可使不同组成的热塑性塑料熔体相互叠置并因此生成多层的板材或膜（对于共挤出参见例如 EP-A 0 110 221、EP-A 0 110 238 和 EP-A 0 716 919，转接头和喷嘴方法的细节参见 Johannaber/Ast: "Kunststoff-Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 和 Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrudierte Folien und Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990）。

[0048] 在本发明范围内用于制造共挤出聚碳酸酯实心板的机器和装置详细描述在实施例中。

实施例

[0049] a) 测试

[0050] a. 1) 风蚀：生产的彩色图案板（光学品质；60 x 40 x 4 mm；粒料在 120°C 真空中干燥 3 小时，然后在注塑机上以 300°C 的物料温度和 90°C 的模具温度注射）由实施例 1-4 的材料和实施例 7-10 得到的板材在 Atlas Ci 65 A 老化试验机（Weatherometer）中按照 ISO4892-2A 在 340nm 处用 0.5W/m² 的辐射强度和 102:18 分钟的干燥 / 降雨循环进行。黑板温度为 65°C，样品室温为 42°C 且空气湿度为 50 ± 10%。

[0051] a. 2) 黄度指数 YI 用 Hunter UltraScanPRO 色度计来测量，并根据 ASTM E313 来计算。

[0052] a. 3) 通过测量冷凝物的量进行覆膜试验

[0053] 冷凝物的量通过称重有覆膜和无覆膜的铝箔进行。这里，覆膜的量定义如下：冷凝物的量，单位 % = （测量的箔重 - 测量前的箔重）/ 样品重量。

[0054] 方法详述：

[0055] 干燥（120°C，4 小时）以后，将 20g 粒料（实施例 1-6）如此装填到 80mm 直径和 15mm 深的小铝钵中，使小钵的底被粒料均匀覆盖。将此装填的小钵放入在为此预设的可电加热的金属盒的样品室（85mm 直径，50mm 深）中并用 0.03mm 厚，100mm 直径的铝箔封闭。在测量期间通过冷却板冷却挥发性成分，可以将挥发性成分冷凝在箔上。把冷却水的温度调节在 20°C。在测量时应注意，所述箔朝外将样品室良好地密闭。

[0056] 将所述金属盒在几分钟内加热至 300°C 温度。样品在此温度保持 4 小时，然后将检验装置降到环境温度。在到达环境温度后，除去铝箔，并用微量天平称量最终重量和计算对应于定义的冷凝量。

[0057] b) 制备 UV 吸收剂

[0058] b.1) 2-氯-4,6-二-联苯基-1,3,5-三嗪的制备

[0059] 在加热的玻璃装置中将 3.6g (0.147mol) 活化的镁屑悬浮于 50ml 无水 THF 中。加入碘的小颗粒。接着,在氩气下短时间加热至 60°C,然后关掉搅拌器和热源。然后小心滴加 34.3g (0.147mol) 溶于无水 THF 中的 4-溴联苯。随后将该混合物回流加热 2 小时。

[0060] 冷却后,将该格氏溶液以滴加的方式滴加(在约 50°C)进溶于 50ml 无水 THF 中的 9.2g (0.05mol) 氰脲酰氯的溶液中(在干燥的玻璃装置中)。4 小时后,加入 100ml 甲苯并在此混合物中加入 50ml 12% 的盐酸溶液。过滤出固体并用水洗涤残留物。得到 10.3g 米色晶体形式的产物。

[0061] b.2) 2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二-联苯基-1,3,5-三嗪的制备

[0062] 将 8.9g (0.021mol) 的 2-氯-4,6-二-联苯基-1,3,5-三嗪(b.1) 悬浮于 100ml 甲苯中。加入一刮勺尖的 AlCl₃。将该溶液加热至 100°C。分批加入 2.35g (0.021mol) 间苯二酚。回流加热 12 小时。将冰/水浇入该反应混合物。过滤产物并用水洗涤。

[0063] ¹H-NMR (400 MHz; 四氯化碳-d₂): δ = 13.3 (s, 1 H); 8.70 - 8.65 (m, 5 H); 7.83 - 7.80 (m, 4 H); 7.70 - 7.65 (m, 4 H); 7.50 - 7.40 (m, 6 H); 6.53 - 6.50 (m, 2 H), 5.05 (s, 1 H)。

[0064] c) 配混和检验聚碳酸酯组合物:

[0065] 混配装置组成如下:

[0066] 组分的计量加入装置

[0067] • 螺杆直径为 53mm 的同向旋转双轴捏合机 (ZSK 53, Werner & Pfleiderer 公司),

[0068] • 用于熔体股线成形的孔式喷嘴,

[0069] • 用于冷却和固化所述股线的水浴,

[0070] • 制粒机。

[0071] 借助于上述配混装置生产下列组合物。这里,物料温度在每一情况下处于 330°C - 335°C。

[0072] 实施例 1 (对比实施例)

[0073] 根据 ISO1133 在 300°C 和 1.2kg 负荷下具有 6.5g/10 分钟的熔体流动指数(MFR), 基于双酚 A 的未进行添加的直链均聚碳酸酯, Bayer MaterialScience AG 的 Makrolon[®] 3108, 在 300°C 进行如上所述的覆膜试验。结果列于表 1 中。

[0074] 实施例 2 (对比实施例)

[0075] 将 99.95 重量%的 Bayer MaterialScience AG 的 Makrolon[®] 3108 与 0.05 重量%的 Ciba Inc. 的 Tinuvin[®] 1577 (2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)-苯酚 (CAS No. 147315-50-2)) 在上述条件下配混,且配混物进行如实施例 1 中所述的覆膜试验。结果列于表 1 中。

[0076] 实施例 3 (对比实施例)

[0077] 将 99.95 重量%的 Bayer MaterialScience AG 的 Makrolon[®] 3108 与 0.05 重量%的 Ciba Inc. 的 Tinuvin[®] 329 (2-(2'-羟基-5'-(叔辛基)-苯基)-苯并三唑 (CAS No. 3147-75-9)) 在上述条件下配混,且配混物进行如实施例 1 中所述的覆膜试验。

[0078] 实施例 4 (根据本发明的)

[0079] 将 99.95 重量%的 Bayer MaterialScience 公司的 Makrolon® 3108 与 0.05 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪在上述条件下配混,且配混物进行如实施例 1 中所述的覆膜试验。

[0080] 实施例 5 (根据本发明的)

[0081] 将 99.90 重量%的 Bayer MaterialScience 公司的 Makrolon® 3108 与 0.05 重量%的 Ciba Inc. 的 Tinuvin® 1577 (2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)-苯酚 (CAS No. 147315-50-2)) 和 0.05 重量%的 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪在上述条件下配混,且配混物进行如实施例 1 中所述的覆膜试验。

[0082] 实施例 6 (根据本发明的)

[0083] 将 99.90 重量%的 Bayer MaterialScience 公司的 Makrolon® 3108 与 0.05 重量%的 Ciba Inc. 的 Tinuvin® 329 (2-(2'-羟基-5'-(叔辛基)-苯基)-苯并三唑 (CAS No. 3147-75-9)) 和 0.05 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪在上述条件下配混,且配混物进行如实施例 1 中所述的覆膜试验。

[0084] 用实施例 1-6 的粒料进行的覆膜试验的结果列于表 1 中。

[0085] 表 1. 覆膜试验结果

[0086]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
覆膜的量 [%]	0.021	0.024	0.060	0.016	0.023	0.040

[0087] 黄度指数的改变 (ΔYI) 对风蚀持续时间的依赖性展现在下表 2 中。YI 的测量在 Hunter UltraScanPRO 色度计上进行。

[0088] 表 2. 彩色图案板的黄度值的改变 [黄度指数 (ΔYI)] 对风蚀持续时间的依赖性

[0089]

时间, 小时	0	700	5600
实施例 1	0.0	8.9	20.64
实施例 2	0.0	3	13.04
实施例 3	0.0	3.5	14.79
实施例 4	0.0	1.3	9.82

[0090] d) 具有共挤出层的聚碳酸酯实心板的生产和检验

[0091] d.1) 使用的材料

[0092] 作为实心板基层的材料均使用由 99.95 重量% Makrolon® 3108 和 0.05 重量% Tinuvin® 329 配混的材料。与其它上述配混物的生产相反,此配混物的生产用常用的双螺杆配混挤出机 (ZSK32) 在 280-335°C 的聚碳酸酯常用的加工温度下进行。

[0093] Makrolon® 3108 以及实施例 2、3 和 4 的聚碳酸酯组合物分别用于制备用于聚碳酸酯实心板的单侧共挤出层。

[0094] 下列材料被用于单侧共挤出层:

[0095] 实施例 7 (对比实施例)

[0096] 使用 Makrolon® 3108。

[0097] 实施例 8 (对比实施例)

[0098] 使用实施例 2 的含 0.05 重量% Tinuvin® 1577 的配混物。

[0099] 实施例 9 (对比实施例)

[0100] 使用实施例 3 的含 0.05 重量% Tinuvin®329 的配混物。

[0101] 实施例 10 (根据本发明的)

[0102] 使用实施例 4 的含 0.05 重量% 2-(2,4-二羟基)苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪的配混物。

[0103] d.2) 共挤出工艺说明

[0104] 具有单侧 50 μm 厚的共挤出层的 4mm 聚碳酸酯实心板用下列机器和装置制成：

[0105] - 带排气的具有长度 33D 和直径 70mm 的螺杆的主挤出机

[0106] - 两层共挤出转接头(固定转接头, Bexsol, 意大利)

[0107] - 用于施加覆盖层的共挤出机, 所述共挤出机具有长度 25D 和直径 35mm 的螺杆

[0108] - 具有 430mm 宽的特殊共挤出-宽缝喷嘴

[0109] - 压光机

[0110] - 辊道

[0111] - 牵引装置

[0112] - 定长切料装置(锯)

[0113] - 收料桌。

[0114] 如下制备单侧配备有共挤出层的实心板：

[0115] 将基底材料的聚碳酸酯粒料引入主挤出机的装填漏斗并经由机筒/螺杆熔融和输送。主挤出机的各壳的温度为 230°C -290°C, 生成的物料温度为约 300°C。轴的转速为 50-56 转/分钟。将单侧共挤出层的材料经由共挤出机的装填漏斗引入。共挤出机的物料温度为约 285°C。

[0116] 借助于喷嘴挤出的板材具有约 4mm 的厚度和 400mm 的板宽。

[0117] d.3) 板材的检验

[0118] 将板材锯成尺寸为 60 x 40 x 4 mm 的小板并严格如实施例 1-4 的配混物的彩色图案板一般风蚀(具有共挤出层的一侧朝向气候老化灯)。

[0119] 黄度指数的改变 (ΔYI) 对风蚀持续时间的依赖性展现在下表 3 中：

[0120] 表 3. 共挤出板的黄度值的改变 [黄度指数 (ΔYI)] 对风蚀持续时间的依赖性

[0121]

时间, 小时	0	700	2800
实施例 7	0.0	3.6	11.1
实施例 8	0.0	3.3	10.2
实施例 9	0.0	3.7	11.3
实施例 10	0.0	3.1	9.6

[0122] 实施例证明了二羟基三嗪在挤出板中作为 UV 防护剂的高的有效性。同时, 通过使用二羟基三嗪获得了小的蒸发倾向。这不仅在仅使用此种化合物时有效, 而且在与其它 UV 吸收剂, 尤其是与苯并三唑类化合物和 / 或其它三嗪化合物结合时也有效。