

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580035903.2

[51] Int. Cl.

*C08F 220/14 (2006.01)*

*C08F 220/16 (2006.01)*

*C08L 33/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2007 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 101044175A

[22] 申请日 2005.10.29

[21] 申请号 200580035903.2

[30] 优先权

[32] 2004.12.16 [33] DE [31] 102004061126.2

[86] 国际申请 PCT/EP2005/011615 2005.10.29

[87] 国际公布 WO2006/063635 德 2006.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.19

[71] 申请人 罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 T·戈尔达克 K·科拉勒夫斯基

A·拉施茨

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

用于 PMMA 的 UV 稳定剂

[57] 摘要

本发明涉及含 UV 吸收剂的模塑组合物，其制备方法和用途。

1. 模塑组合物，其特征在于存在至少一种单体A，且它已与至少一种单体B通过自由基方法共聚合，该单体B具有预UV吸收剂基团并且通过暴露于UV光下在300到400nm的波长下具有显著增加的吸收。

2. 根据权利要求1的模塑组合物，其特征在于所述单体B在与单体A共聚之后，在暴露于UV光下，通过光致弗利斯重排形成邻羟基苯甲酰基结构。

3. 根据权利要求1和2的模塑组合物，其特征在于所述单体B包含丙烯酰基结构或甲基丙烯酰基结构或苯乙烯类结构。

4. 根据权利要求1-3的模塑组合物，其特征在于所述单体B是甲基丙烯酸对甲基苯酯。

5. 根据权利要求1-4的模塑组合物，其特征在于所述单体A选自能够自由基聚合的单体。

6. 根据权利要求5的模塑组合物，其特征在于所述单体A选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、取代或未取代的苯乙烯类单体和丙烯腈。

7. 由根据权利要求1-6的模塑组合物和至少一种其它聚合物组成的共混物。

8. 由根据权利要求1-7的模塑组合物制成的模制品。

9. 制备根据权利要求1的模塑组合物的方法，其特征在于通过自由基方法将至少一种单体A与至少一种单体B共聚合。

10. 根据权利要求1的模塑组合物用于建筑领域中，用于机动车辆、有轨车辆、船舶、飞行器、航天器和在广告技术中的用途。

11. 根据权利要求10的模塑组合物的用途，作为膜片、片材、片材上的共挤出层和机动车辆的外部部件。

## 用于PMMA的UV稳定剂

### 技术领域

本发明涉及含UV吸收剂的模塑组合物，它们的制备方法及其用途。

### 背景技术

因为UV辐射经常导致不希望的分解反应，所以经常将UV吸收性添加剂用于塑料中。这些在光谱的UV区中吸收并由此保护聚合物本身、塑料的其它成分或位于塑料下方的材料以免发生这一类型的反应。除了有利的保护功能之外，这些UV吸收剂还具有一系列缺点。例如，它们的吸收谱带延伸直到可见光区域，因此可见紫光和蓝光的部分被吸收，从而塑料获得泛黄色的色调。经常仅一小部分所使用的UV吸收剂是为满足保护功能实际上所需要的，因此这更加不令人满意。例如，当透明构件由UV-稳定化的模塑组合物组成时，就是这样的情况，但是由于稳定剂的吸收，UV光仅能穿透入最上层。位于较下层的UV吸收剂完全没有稳定功能，而是由于其如上所述在可见光区中的吸收而导致泛黄指数的增加。

对这一问题的常规解决方案是用包含UV吸收剂的漆层或共挤出模塑组合物层涂覆所述构件。然而，经常地，由于技术原因不能实现这类保护层的制造，或由于经济原因不希望附加的工艺步骤。

Lee等人[Polymer Degradation and Stability (聚合物降解和稳定性) 83 (2004) 435]描述了聚丙烯酸苯酯和聚(丙烯酸对甲基苯酯)用作PET的UV稳定剂。它们使用所提及单体的均聚物，将这些与PET混合，和混合物加工成旋涂薄膜和纤维。所使用的混合物是不透明的，因此还没有研究在UV或可见光区中的吸收。

在基础研究中，Li等人[Macromolecules 10 (1977) 840]研究了在固相中纯聚丙烯酸苯酯的光致弗利斯(Fries)重排。没有提到与MMA

的共聚合或利用吸收实现UV稳定化。

US 2003180542、EP 1115792 B1和EP 939093 B1描述了在聚酯和聚碳酸酯中使用具有光致弗利斯能力的基团作为预UV吸收剂。在此将间苯二酚作为二醇组分引入主链中。这些专利没有提到聚(甲基)丙烯酸酯。

EP 120608描述了用于涂覆应用的聚合物，其通过间苯二酚单苯甲酸酯的OH基团与聚合物的反应性基团反应而制备。在实施例1中，含甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物起反应。在UV光下，间苯二酚单苯甲酸酯基团可以在光致弗利斯重排中转化成邻羟基二苯甲酮基团，后者是有效的UV吸收剂。

然而，所述方法具有严重的缺点：采用这种预UV吸收剂，聚合物的制备仅能通过聚合物相似转变(polymer analog)方式进行，原因在于相应的甲基丙烯酸酯因为其自由基捕获作用会阻止自由基聚合反应。由于附加的工艺步骤，所以生成所需聚合物键合的预UV吸收剂的聚合物相似转变反应是不利的。另外，未完全反应的环氧基可能经历不希望的副反应，如水解和交联。所述方法因此不适合于模塑组合物。

## 发明内容

因此，本发明的目的是开发仅在暴露于UV辐射下时在UV区域显示吸收且相关的吸收拖尾在可见光区中的模塑组合物。

所述目的通过一种模塑组合物达到，其特征在于存在至少一种单体A，且它已与至少一种单体B通过自由基方法共聚合，该单体B具有预UV吸收剂基团并且通过暴露于UV光下在300到400nm的波长下具有显著增加的吸收。

本发明化合物可在固态聚合物中在暴露于UV下时进行光致弗利斯重排，在此重排产物具有所希望的UV吸收。

适合的单体B原则上是在与单体A共聚合之后在暴露于UV光下时进行光致弗利斯重排的任何化合物。在此形成邻羟基苯甲酰基结构。所使用的单体B优选是具有丙烯酰基结构或甲基丙烯酰基结构或苯乙

烯类结构的化合物，尤其优选甲基丙烯酸对甲基苯酯。然而，衍生物也是适合的，该衍生物可在对位还包含支化或未支化的 $C_1-C_{18}$ -烷基，或者 $-O-CH_3$ ，以代替甲基。

适合的单体A是选自能够自由基聚合的单体的化合物。尤其优选单体A选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、取代或未取代的苯乙烯类单体或丙烯腈。

单体B是不具有延伸入可见光区的吸收谱带的预UV吸收剂。由单体A和单体B生成的共聚产物的泛黄指数没有比由单体A组成的纯模塑组合物的泛黄指数显著更差。

具有UV吸收剂的常规材料总是具有更差的光学性能，原因在于所述吸收剂在可见光区工作。本发明材料的UV吸收仅在上层中发生。因为品质的一种量度还总是黄色着色，所以达到显著更好的外观结果。

令人惊奇地发现，选自具有丙烯酰基结构或甲基丙烯酰基结构或苯乙烯类结构的化合物，尤其优选甲基丙烯酸对亚甲基苯酯的单体B，可与选自能够自由基聚合的单体，优选选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、取代或未取代的苯乙烯类单体和丙烯腈，尤其优选甲基丙烯酸甲酯的单体A良好共聚合。另外，聚合产物可良好地热塑性加工。

已发现，可由单体A和单体B的共聚物与其它聚合物制备具有优异性能的共混物。

还发现，可进行受控的共聚合反应。例如，可制备核-壳型聚合物，它的结构包括，例如，硬核、橡胶弹性体中间层和由聚甲基丙烯酸甲酯组成的外壳。根据需要，预UV吸收剂可以共聚合入所述壳和/或所述中间层中。

另外，与聚合物的键合已经证明相对于纯物理混合引入而言是有利的，原因在于在加工过程中不会发生蒸发或渗出。另外，不存在从构件中迁移出来的风险。因此可以由本发明的模塑组合物或共混物制备各种各样的模制品。通常制备半成品，例如片材、板、块、型材、管子、软管、棒。

为了制备本发明的聚合物基体，在适合的溶剂中，非必要地，在

保护气体气氛下，通过自由基方法将至少一种单体A与至少一种单体B共聚合。添加常规的添加剂，例如适合的引发剂或调节剂。通常将反应混合物加热。为了制备共混物，也可以添加其它的聚合物。在聚合反应结束后，用适合的溶剂将聚合物沉淀出，干燥和进一步加工。也可以向反应混合物中添加染料，抗冲改性剂和添加剂，例如防火剂或阻燃剂、润滑剂或抗热氧化降解的添加剂。根据应用而定，制备模制品或半成品。也可以将模塑组合物或共混物施加到或共挤出到其它材料上。

除了所述溶液聚合方法之外，也可以使用其它的自由基聚合方法，例如乳液聚合、悬浮聚合或本体聚合，来制备本发明的模塑组合物。

本发明的模塑组合物具有宽的应用领域。它们可用于建筑领域，用于机动车辆、有轨车辆、飞行器、船舶、航天器和广告技术中。一个尤其优选的应用领域是膜片、片材、片材上的共挤出层和机动车辆的外部部件。

本发明的借助于光致弗利斯重排用于UV吸收的模塑组合物是共挤出方法的低成本替代方案，所述共挤出方法中也意于仅对上层提供UV吸收剂。另外，用本发明的材料可以制备显著更复杂的几何形状。

## 具体实施方式

下面给出的实施例是为了更好地说明本发明而给出，但是不适于将本发明限制到在此公开的特征。

## 实施例

### 实施例1

#### UV吸收剂共聚物的制备

在氩气下，在98℃下，于360分钟的时间段内，将溶于490.9g甲苯中的0.6g 2,2'-偶氮双(异丁腈)计量加入540g甲基丙烯酸甲酯、60g甲基丙烯酸-4-甲基苯酯和1.38g 3-巯基丙酸甲酯中。随后，继续

搅拌60分钟，将混合物冷却到大约50℃并用329.1g甲苯稀释（转化率100%，V.N.=46.3ml/g）。

在甲醇中将聚合物沉淀出并干燥（真空，120℃，4h）和加工成1mm厚的压制片材（加工温度：180℃）。

在日晒试验CPS/10（ATLAS Material Testing Technology GmbH, D-63589 Linsengericht-Altenhaßlau）中以60W/m<sup>2</sup>的功率（在300-400nm的波长范围中测量）辐射所述压制片材，并在下面列表列出的辐射时间之后进行测量。泛黄指数根据DIN 6167（D65/10°）测定。

辐射持续时间[h]	0	24	48	96	144	216	288
总透光率[%]	91.27	91.66	91.62	91.41	91.41	91.28	91.10
泛黄指数(D65/10)	1.68	1.29	1.39	1.64	1.77	2.15	2.43
在335nm下的透光率[%]	81.38	51.18	42.48	36.32	34.66	32.58	31.04