



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 663 574 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 29 D 9/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	1631/84	㉗ Inhaber:	Röhm GmbH, Darmstadt (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	30.03.1984		
㉓ Priorität(en):	08.04.1983 DE 3312611	㉘ Erfinder:	Liebler, Ralf, Dr. Dipl.-Chem., Darmstadt (DE) Besecke, Siegmund, Dr. Dipl.-Chem., Seeheim-Jugenheim (DE) Munzer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., Bensheim 1 (DE)
㉔ Patent erteilt:	31.12.1987		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	31.12.1987	㉙ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Verfahren zur Herstellung UV-geschützter mehrschichtiger Kunststoff-Formkörper.**

⑤⑦ Die Herstellung mehrschichtiger Kunststoff-Formkörper erfolgt durch Koextrusion thermoplastischer Formmassen. Mindestens eine der Schichten wird gegen UV-Licht geschützt, indem diese Schicht aus einer thermoplastischen Formmasse extrudiert wird, welche ganz oder überwiegend aus einem Copolymerisat von Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisen, mit weiteren Monomeren besteht.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Kunststoffkörper durch Koextrusion thermoplastischer Formmassen, wobei mindestens eine der Schichten gegen UV-Licht geschützt werden soll und mindestens eine der Schichten gegen UV-Licht schützende Bestandteile enthält, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht aus einer thermoplastischen Formmasse extrudiert wird, welche ganz oder überwiegend aus einem Copolymerisat von Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisen, mit weiteren Monomeren besteht.

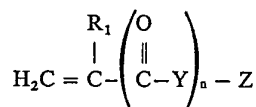
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht schützende Bestandteile enthaltende Schicht als äusserste Schicht extrudiert wird und sich unmittelbar an die gegen UV-Licht zu schützende Schicht anschliesst.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht zu schützende Schicht aus Polycarbonat besteht.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat von Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisen mit weiteren Monomeren ein Acrylharz darstellt.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht schützenden Monomere im Wellenlängenbereich von 250 bis 350 nm, in einer Konzentration von 0,002 Gew.-% in Chloroform und einer Schichtdicke d von 5 mm, eine Absorption von nicht weniger als 10% des eingestrahnten Lichtes aufweisen.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht schützende Bestandteile enthaltenden Monomere radikalisch polymerisationsfähige, ungesättigte Verbindungen der Formel



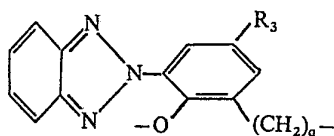
sind,

worin R_1 für Wasserstoff oder einen Methylrest, Y für Sauerstoff oder einen Rest



worin R_2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, und n für Null oder 1 steht, und Z

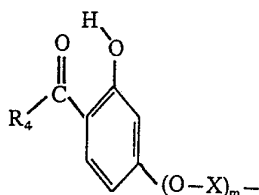
(a) einen 2-Hydroxyphenyl-Benzotriazolrest



worin R_3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und q für Null oder für eine Zahl von 1 bis 4

steht, und die Bindung von Z über den Sauerstoff oder $-(\text{CH}_2)_q-$ oder direkt am Phenylrest erfolgt, wobei die jeweils freibleibende Position mit Wasserstoff besetzt sein soll, und im Phenylrest gegebenenfalls noch Halogensubstituenten vorhanden sind, und der Benzotriazolrest durch einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sein kann,

(b) einen Rest der Formel

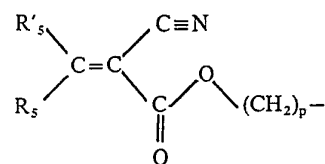


worin m für Null oder 1, X für einen gegebenenfalls mit Hydroxygruppen substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

2

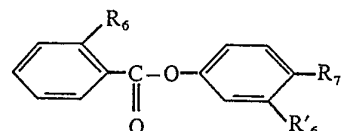
und R_4 für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Methylrest steht,

(c) einen -Cyano- β,β -diphenylrest



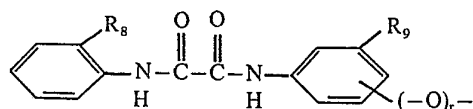
worin p für einen Zahl von 1 bis 4 und R_5 und R'_5 für einen gegebenenfalls mit einem C_1 - C_4 -Alkylrest substituierten Phenylrest stehen,

(d) einen OH-haltigen Benzoessäureesterrest der Formel



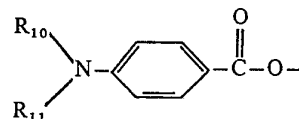
worin einer der beiden Reste R_6 oder R'_6 für eine Hydroxygruppe, der jeweils andere für Wasserstoff und R_7 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen und die Verknüpfung über eine der nicht substituierten Positionen an einem der Phenylreste erfolgen kann,

(e) einen Oxalanilidrest der Formel



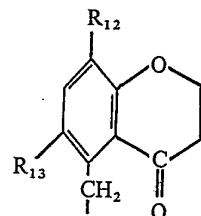
worin R_8 und R_9 für Wasserstoff oder einen Alkylrest bzw. Alkoxyrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen und r für Null oder 1 stehen und die Bindung von Z direkt an jeder nicht anderweitig substituierten Position an jeden der Phenylreste erfolgen kann oder, sofern r für 1 steht, über $-(\text{O})_r-$, mit der Massgabe, dass bei r = 1 und direkter Bindung von Z am Phenylrest die freie Position am Sauerstoff und bei r = 0 die freie Position am Phenylrest mit Wasserstoff besetzt ist,

(f) einen p-Aminobenzoestersäurerest der Formel



worin R_{10} und R_{11} Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten,

(g) einen 6,8-Dialkyl-4-oxo-5-chromanylrest der Formel



worin R_{12} und R_{13} für Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,

mit der Massgabe, dass der unter a), e) und f) definierte Rest Z nicht über einen diesen Reste zugehörigen Sauerstoff gebunden ist, wenn n für 1 steht, bedeutet.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht schützenden Monomere in Anteilen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3-12 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, aus der die gegen UV-schützende Bestandteile enthaltende Schicht extrudiert wird, enthalten sind.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht, welche die gegen UV-Licht schützen-

den Bestandteile enthält, eine Dicke von 10-100 μ , vorzugsweise 15 bis 25 μ , besitzt.

Die Stabilisierung von Kunststoffen gegenüber den schädlichen Einflüssen von UV-Strahlung hat sich in vielen Fällen als notwendig erwiesen. Dies gilt auch für die durch gute Lichtdurchlässigkeit, mechanische Festigkeit und hohe Wärmeformbeständigkeit ausgezeichneten Polycarbonate. Bereits in der Monographie «Polycarbonates» von W.F. Christopher & D.W. Fox (Reinhold Publishing Corporation, New York) wird auf die Struktureigenschaft des PC hingewiesen, selbst als UV-Absorber zu wirken. Bis zu einer Schichttiefe von 0,07 bis 0,11 cm kann sich die abbauende Wirkung der UV-Strahlung erstrecken. In diesen Schichten zeigt sich der Effekt häufig zunächst als Verbildung an. Es wird weiter festgestellt, dass die bekannten UV-Stabilisatoren bei den für die Extrusion und den Schmelzprozess notwendigen Temperaturen mit Polycarbonat-Harzen nicht kompatibel sind.

Unter gewissen Voraussetzungen kann Bisphenol-A-Polycarbonat mit einer Anzahl handelsüblicher UV-Stabilisatoren wirksam stabilisiert werden. Am besten bewährt haben sich die farbschwachen Benzotriazol-derivate, gefolgt von einigen Derivaten des Benzophenons. Diese werden naturgemäss bevorzugt für die UV-Stabilisierung von ungefärbtem oder transparent gefärbtem Bisphenol-A-Polycarbonat verwendet. Der Zusatz der UV-Stabilisatoren zur Polymerschmelze bringt jedoch Stabilitäts- und Dispergierprobleme mit sich. Bei Zusatz von Fremdstoffen wie z.B. UV-Absorbern besteht die Gefahr, dass die mechanischen Eigenschaften leiden. Ferner dürfen die hohen Verarbeitungstemperaturen (bis etwa 330° C) nicht zum Verlust der UV-Stabilisierung führen.

In der US-PS 3 043 709 wird das Überziehen des polymeren Substrats mit einem UV-Absorber und nachfolgendem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts vorgeschlagen. Im Zuge des Verfahrens soll der Absorber in die Oberfläche des polymeren Substrats eindringen. Allerdings kann das Erhitzen in der Praxis nicht nur das Eindringen des UV-Absorbers, sondern auch dessen Zersetzung oder Verfärbung bewirken.

Gemäss der DE-OS 19 53 276 wird deshalb ein Schutz des PC dadurch erreicht, dass man mindestens eine der Oberflächen mit einem Film aus einem Acrylatcopolymerisat abdeckt, dessen Dicke 0,025 bis 0,25 mm beträgt und der 0,25 bis 5,0 Gew.-% eines UV-Absorptionsmittels, bezogen auf das Gewicht des Acrylatfilms in gleichmässig dispergierter Form enthält.

In der US-PS 3 582 398 wird ein mit Polymethylmethacrylat (PMMA) beschichtetes Polycarbonat beansprucht, wobei die Beschichtungsmasse vorzugsweise einen UV-Absorber enthält. Die Beschichtung geschieht durch Aufbringen einer Lösung des PMMA in einem inerten, flüchtigen Lösungsmittel und Verdampfen des Lösungsmittels.

Aus der GB-PS 2 028 228 ist die Beschichtung von Polycarbonatplatten mit PMMA-Schichten, die UV-Absorption enthalten, durch Koextrusion bekannt.

Polymerisationsfähige, im UV-Bereich absorbierende Monomere sind bereits bekannt [vgl. z.B. S. Yoshida, O. Vogl, «Makromol. Chem.» 183, 259-279 (1982)].

Sie gehören im allgemeinen den Klassen der bereits bewährten UV-Absorber an; sie sind meist vom 2-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxyphenylbenzotriazol, der α -Cyano- β -Phenylzimtsäure, 4-Aminobenzoessäure, Salicylsäure, Oxalaniliden abgeleitet und enthalten polymerisationsfähige Einheiten wie eine Vinyl-, Allyl-, Acryloyl- bzw. Methacryloylgruppe. Sie können als Bestandteile gewisser Polymerisate bzw. Copolymerisate eine stabilisierende Wirkung ausüben. Der Literatur lässt sich die Stabilisierung von Polyethylen durch Pfropfcopolymerisation mit UV-absorbierenden Monomeren entnehmen. In «Chem. Abstr.» 93, 72 000d. wird die Stabilisierung von LD-Polyäthylen durch Oberflächenpfropfung mit 2-Hydroxy-4-(3-methacryl-

oxy-2-hydroxypropoxy)-benzophenon empfohlen (gemäss «Chem. Abstr.» 94, 140 375C eignet sich dafür auch N-Methacryloylbenzoxazolinon); ähnliches Handeln geht aus «Chem. Abstr.» 94, 48206q hervor. Oberflächenpfropfung von PVC mit 2-Hydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-benzophenon ist Gegenstand einer Arbeit in «Chem. Abstr.» 86, 121979k. Copolymere von Chloropren und Styrol mit 2-Benzothiazolthiol-methacrylat können gemäss «Chem. Abstr.» 95, 63499b hergestellt werden. Sie dienen als Vulkanisationsbeschleuniger für Neopren und SKS-30-Rubber. Die Stabilisierung von PVC mit Benzthiazolinthion-Methacrylat wird in «Chem. Abstr.» 92, 59614f gelehrt.

4-Vinyl- α -cyan- β -phenyl-zimtsäurevinylester wird als Monomer für Homo- und Copolymerisate mit Styrol und Methylmethacrylat (MMA) beschrieben («Chem. Abstr.» 95, 187714n); desgleichen wurde 6,8-Dimethyl-4-oxo-5-chromanymethylacrylat mit MMA oder mit Vinylchlorid copolymerisiert («Chem. Abstr.» 95, 95740y). Aus der DE-OS 15 20 458 ist ein Mischpolymerisat aus α -Olefinen und einem o-Hydroxybenzophenon-(meth)-acrylat bekannt. Diese Mischpolymerisate sollen sich u.a. zur Herstellung von selbsttragenden Filmen, Filmen auf Trägern u.ä. eignen. Ebenfalls 2-Hydroxybenzophenon-Derivate mit (Meth)acryloyloxy-Gruppen in 4-Position werden als Comonomere mit Styrol, Acrylnitril und/oder MMA empfohlen («Chem. Abstr.» 96, 53957f).

Die Copolymerisation des 6,8-Dimethyl-4-oxo-5-chromanymethylacrylats, u.a. mit MMA ist in «Chem. Abstr.» 90, 169084z beschrieben. Nach «Europ. Polym. J.» 1977, (13) 915-19 («Chem. Abstr.» 88, 191967v) kann 4-Benzoyl-3-hydroxyphenylacrylat mit ABS copolymerisiert werden.

In der US-PS 4 260 768 werden 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-alkylphenolacrylester als copolymerisierbare UV-Absorber, z.B. mit Styrol oder Vinylpyrrolidon empfohlen.

Copolymerisierbare 4-Acryloyloxybenzyl-1-alkyl-1-phenylhydrazine werden in US-PS 4 247 714 und 4-Alkoxy-2'-acryloylbenzazine werden in US-PS 4 260 809 als UV-Stabilisatoren beschrieben. Weitere Comonomere sind 2-Cyan-(3,3-diphenylacryloxy)alkylenethylenether (US-PS 4 202 834) und Acrylsäureester (US-PS 4 178 303). Auch sterisch gehinderte Piperidin-Derivate sind vorgeschlagen worden (DE-OS 26 51 511, DE-OS 22 58 752, DE-OS 20 40 983, DE-OS 23 52 606).

Die DE-OS 31 21 385 beschreibt beschichtete Gegenstände bestehend aus einem festen Substrat, auf dessen Oberfläche eine Grundierschicht und eine gehärtete Deckschicht aus einem, mit einem mit kolloidalem Siliciumdioxid gefüllten, wärmestabilen Organopolysiloxan aufgebracht sind. Das Grundiermittel für das Siloxan enthält u.a. 2-10 Gew.-% Teile eines hochmolekularen thermoplastischen Methacrylesterpolymerisats oder Mischpolymerisats, ausgewählt aus unter anderen Mischpolymerisaten von C₁-C₆-Alkylmethacrylat und einem Reaktionsprodukt aus Glycidylmethacrylat und einem Hydroxybenzophenon-UV-Abschirmmittel. Auf die Verwendung von UV-Absorbern im Zuge einer Silikonbeschichtung von Thermoplasten sind auch die DE-OS 31 20 870, 31 20 847, 31 20 848 und 31 20 853 ausgerichtet.

Die Technik suchte, wie sich aus der grossen Zahl der einschlägigen Arbeiten ablesen lässt, offenbar die Lösung der Probleme in der Entwicklung stets neuer, verbesserter UV-Absorber oder weiterer Primersysteme für die Beschichtung von Kunststoffen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problematik sei am Beispiel des Polycarbonats näher erläutert.

Die Bemühungen der Technik, Polycarbonat gegen die schädlichen Auswirkungen von UV-Strahlung zu schützen, bestehen entweder im Zusatz von UV-Absorbern zum PC selbst oder in dessen Beschichtung mit UV-absorbierend ausgerüsteten Schichten. Beide Vorgehensweisen reissen — wie die Praxis zeigt — fast ebenso viele neue Probleme auf, wie sie lösen. Da ist einerseits die mangelhafte Kompatibilität der vorhandenen UV-Absorber mit Polycarbonat bei den unvermeidlich hohen Temperaturen der PC-Verarbeitung. Andererseits lohnt sich der Aufwand bei der Beschichtung (z.B. durch Koextrudieren, Lackierung, Kaschieren usw.) nur dann, wenn damit

auch ein zuverlässig reproduzierbarer, effektiver Schutz gewährleistet ist.

Es bestand daher die Aufgabe, empfindlichen Kunststoff-Formkörpern wie zum Beispiel aus Polycarbonat Schutz vor den schädlichen Folgen der UV-Einwirkung zu verleihen und die Witterungsbeständigkeit zu verbessern, ohne die Verluste an UV-Absorber und die resultierenden Unsicherheiten hinsichtlich der effektiv vorhandenen Schutzwirkung in Kauf nehmen zu müssen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Aus der Aufgabenstellung wird deutlich, dass im allgemeinen der Anlass zur Beschichtung der für das vorliegende Verfahren vorgesehenen (zu schützenden) Kunststoffsubstrate von deren Empfindlichkeit gegenüber UV-Bestrahlung herrührt. In allen übrigen Belangen wie den mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit, genügen die Kenndaten der zu schützenden thermoplastischen Kunststoffe im grossen und ganzen den Anforderungen der Technik, ausgenommen vielfach die Kratzfestigkeit.

(Die erfindungsgemäss hergestellten mehrschichtigen Kunststoff-Formkörper können in gewissen Fällen noch in an sich bekannter Weise mit einer Kratzfestbeschichtung versehen werden.)

Die erfindungsgemäss erhältlichen, mehrschichtigen Kunststoff-Formkörper werden demnach den mittels der Extrusionstechnik herstellbaren bekannten Formkörpern wie Kunststofftafeln, -platten, -scheiben, -folien, aber auch komplexen Formkörpern wie den sogenannten Stegdoppel- oder Stegdreifachplatten (DE-OS 1609 777) entsprechen bis auf die kennzeichnenden Merkmale der vorliegenden Ansprüche. Im einfachsten Falle lassen sich die erfindungsgemäss herstellbaren mehrschichtigen Kunststoff-Formkörper als primär aus dem zu schützenden Kunststoff (als die Form bestimmenden Hauptbestandteil) bestehend betrachten, auf dessen potentiell dem UV-Licht ausgesetzter Oberfläche mittels Koextrusion eine gegen UV-Licht schützende Schicht lt. Kennzeichnung im Anspruch 1 aufgebracht ist. Im Minimum bestehen die mehrschichtigen Kunststoff-Formkörper daher aus zwei, gegebenenfalls auch aus drei Schichten, nämlich der zu schützenden Schicht als die Form bestimmenden Hauptbestandteil und eine bzw. zwei jeweils deren Oberfläche deckenden (und die gegen UV-Licht schützenden Bestandteile enthaltenden) Schichten. Im Rahmen der bekannten Extrusionstechniken kann jedoch auch der die Form bestimmende Hauptbestandteil seinerseits in mehreren Schichten extrudiert sein, die dann in der Regel aus unter sich verschiedenen, thermoplastischen Formmassen gebildet werden, die untereinander kompatibel oder gegebenenfalls unter Verwendung von Haftvermittlern koextrudierbar sind. Die zu schützende Schicht besitzt im allgemeinen eine Dicke vom gegebenenfalls Sub-mm bis zum cm-Bereich je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck von der Folie bis hin zur Platte, Tafel etc.

Die die gegen UV-Licht schützenden Bestandteile enthaltende Schicht besitzt in der Regel nur einen Bruchteil der Dicke der übrigen Schichten. Ihre Dicke wird einerseits durch ihre Schutzfunktion vorgezeichnet (ausreichende Dicke um darunterliegenden Schichten genügend Schutz vor UV-Licht zu gewähren), andererseits durch die Anforderungen an Haftung und mechanisches sowie optisches Verhalten und drittens durch die Verarbeitungsbedingungen bei der Koextrusion. Die Schutzfunktion ist ihrerseits abhängig von Art und Menge der im Copolymerisat P enthaltenen UV-Absorber. Als Richtwert kann eine Schichtdicke von 10-100 μ , vorzugsweise 15-25 μ , angenommen werden.

Als Materialien für die Koextrusion eignen sich die bekannten extrusionsfähigen thermoplastischen Formmassen, insbesondere Polycarbonat (PC), Polyacrylate, Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PU), Polyamide, Olefincopolymerisate, Styrolpolymerisate, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate (EVA), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (ABS).

Als thermoplastische Formmassen aus denen die gegen UV-Licht schützenden Schichten aufgebaut sind, eignen sich solche, die (aufgrund ihrer «normalen» Monomerenzusammensetzung) mit den

gegen UV-Licht schützende Bestandteile aufweisenden Monomeren-co- bzw. pfropfpolymerisierbar sind. Diese thermoplastischen Formmassen bestehen vorzugsweise gänzlich aus den Copolymerisaten P, sie können aber auch in Abmischung mit verträglichen Polymerisaten, z.B. des gleichen Grundtyps (d.h. ohne die gegen UV-Licht schützende Bestandteile aufweisenden Monomeren) vorliegen und/oder übliche Zuschlagsstoffe enthalten. In jedem Fall überwiegt der Anteil der Copolymerisate P gewichtsmässig in den thermoplastischen Formmassen, aus welchen die schützende Schicht aufgebaut ist.

In erster Linie seien als Grundtypen für die erfindungsgemäss verwendeten Copolymerisate «P» Polyacrylate, PVC, Olefinpolymerisate, Styrolpolymerisate und ABS-Kunststoffe genannt.

Die Auswahl der Kunststoffe zur Koextrusion geschieht nach den Kriterien des Standes der Technik. Die Kompatibilität der Kunststoffe unter dem Aspekt der gegenseitigen Haftung bei der Koextrusion lässt sich z.B. der Arbeit von J.E. Johnson in «Kunststoffberater» 10, 538-541 (1976) entnehmen. So zeigen Olefine gutes Haftvermögen untereinander und gegenüber EVA, ferner Styrole gegenüber ABS, Butadien-Styrol-Kautschuk, EVA, weiter Polyvinylchlorid gegenüber ABS, PV, EVA und Acrylaten, schliesslich Acrylate gegenüber ABS, PVC und Polycarbonaten. Natürlich ist die Haftung gleichartiger Materialien untereinander in der Regel gut.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile aufweisen, enthalten in der Regel Gruppen, die eine Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 350 nm unter Standardbedingungen (Konzentration 0,002 Gew.-% in Chloroform/zur Spektroskopie und bei 5 mm Schichtdicke) von nicht weniger als 10% gewährleisten. Sie sind definitionsgemäss von den aromatischen Bausteinen üblicher Thermoplasten, wie z.B. Polycarbonat, Polystyrol usw. verschieden.

Der Einbau der gegen UV-Licht schützende Reste enthaltenden Monomeren (in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3-12 Gew.-%, speziell 5-10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren) in das Copolymerisat P kann nach den an sich bekannten Polymerisationsregeln erfolgen; in gewisser Abhängigkeit von dem chemischen Charakter der Monomeren. Die polymerisationsfähige Einheit stellt in der Regel eine Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Allylgruppe dar, die in an sich bekannter Weise der radikalischen Polymerisation zugänglich sind.

Besonders günstig gestaltet sich der Einbau der Monomeren der Formel I (vgl. Anspruch 6). Soweit die Monomeren der Formel I Halogensubstituenten tragen können, soll es sich um Brom- oder Chlorsubstituenten handeln. Besonders genannt seien als Vertreter der Formel I(a) die 2-Hydroxyphenylbenzotriazolverbindungen, beispielsweise die gemäss US-PS 3 159 646 und US-PS 3 399 173 hergestellt werden können.

Genannt seien:

2-(2'-Hydroxy-3'-methacryloylamidomethyl-5'-alkyl-phenyl)-benzotriazol (alkyl = z.B. Methyl oder Octyl),
2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacryloylamidobenzotriazol,
2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacryloylamidomethylbenzotriazol,
ferner 2-(2-Hydroxy-5-vinylphenyl)-2H-benzotriazol.

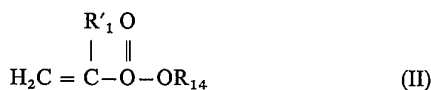
Weiter seien hervorgehoben die Vertreter der Formel I(b), insbesondere Derivate der 2-Hydroxybenzophenone z.B. wie sie nach der US-PS 3 107 199 zugänglich sind, speziell das 2-Hydroxy-4-methacryloxybenzophenon, das 2-Hydroxy-4-acryloxybenzophenon, das 2-Hydroxy-4-methacryloxy-5-tert.-butylbenzophenon, das 2-Hydroxy-4-methacryloxy-2',4'-dichlorbenzophenon, das 2-Hydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)benzophenon, 4-(Allyloxy)-2-hydroxybenzophenon, 3-Allyl-2-hydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-vinylbenzophenon, ferner Derivate des Hydroxyacetophenons, zugänglich gemäss BE-PS 629 480.

Ferner seien Vertreter der Formel I(c) hervorgehoben, insbesondere Vinylverbindungen wie 4-Ethyl- α -cyano- β -phenylzimtsäurevinylester und ungesättigte Ether wie (2-Cyan-3,3-diphenylacryloxy)alkylenethylenäther und (Meth)-Acrylsäurederivate wie (2-Cya-

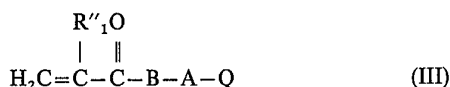
no-3,3-diphenylacryloxy)alkylenacrylsäureester, 2-(Acryloyl)oxyethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat.

Die Herstellung der genannten Monomeren der Formel I ist aus der Literatur bekannt bzw. diese Monomeren können nach bekannten Verfahren oder in Analogie zu an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Der Anteil der Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteil im Molekülverband aufweisen, insbesondere der Verbindungen der Formel I, liegt bei 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%, speziell 5-10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren, die die gegen UV-Licht schützende Bestandteile enthaltende thermoplastische Formmasse ausmachen (= im speziellen Fall 0,1-20 Gew.-% der Monomeren des Copolymerisats P).

Von besonderer Bedeutung ist die Ausführungsart, bei der das Copolymerisat P ein Acrylharz darstellt. Diese Acrylharze sind (in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik) extrudionsfähige Polymerisate, Copolymerisate aus einerseits einem oder mehreren Estern der Acryl- und/oder der Methacrylsäure der allgemeinen Formel II



worin R'₁ für Wasserstoff oder Methyl, R₁₄ einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder einen Phenylrest oder Aralkylrest mit 7-12 Kohlenstoffatomen steht, in Anteilen von 70 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Acrylharz (Copolymerisat P) und gegebenenfalls Monomeren der allgemeinen Formel III



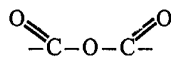
worin R''₁ für Wasserstoff oder Methyl, B für einen Rest —O— oder



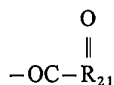
A für einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Q für eine Hydroxy-, Methoxy- bis Hexyloxy- oder für eine Gruppe —NR₁₆R₁₇ steht, wobei R₁₅ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₁₆ und R₁₇ Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Acrylharz (Copolymerisat P) und gegebenenfalls Monomere aus der Gruppe der Formel IV



worin R₁₉ für eine Nitrilgruppe, eine gegebenenfalls mit einem C₁-C₄-Alkylrest substituierte Phenylgruppe oder eine —CH₂=CH₂-Gruppe und R₂₀ Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet und R₁₈ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R₁₉ eine Anhydridgruppe



bildet, wobei R₂₀ gleichzeitig für Wasserstoff stehen soll oder worin R₁₉ eine Gruppe



bedeutet, worin R₂₁ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass in diesem Falle R₁₈ und R₂₀ für Wasserstoff stehen, in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Acrylharz (Copolymerisat P) zusätzlich zu den Monomeren der Formel I, mit der Massgabe, dass

die Vicat-Erweichungstemperatur (nach DIN 53 460) des aus den Monomeren I, II und gegebenenfalls III, oder/und IV hergestellten Polymerisats P den Wert 65° C nicht unterschreitet.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate des Methylmethacrylats (MMA) mit Verbindungen der Formel I und speziell mit weiteren Comonomeren der Formel II, beispielsweise dem Methyl-ester der Acrylsäure sowie dem Ethyl-, Butyl-, Ethylhexyl-, Phenylethylestern der Acryl- und/oder der Methacrylsäure. Im allgemeinen liegt der Anteil an Methylmethacrylat bei mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise bei 65-90 Gew.-%, insbesondere 75 ± 10 Gew.-%, der Anteil an weiteren Comonomeren der Formel II bei 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5-25 Gew.-%, speziell 18 ± 5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat P.

Als Comonomere können weiter Verbindungen der Formeln III anwesend sein, beispielsweise Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat bzw. -methacrylat, die entsprechenden Alkylether, insbesondere die Methyl- und Ethylether in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Anteilen von 5-20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat P.

Schliesslich können auch noch ein oder mehrere Comonomere der Formeln IV im Copolymerisat vorhanden sein, insbesondere Acrylnitril, Styrol oder/und dessen Alkylderivate wie α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Maleinsäureanhydrid, in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, wobei der Anteil der einzelnen Monomeren der Formel IV im allgemeinen bei 2-15 Gew.-% liegt.

Die Copolymerisate P können jedoch auch überwiegend auf anderen Monomeren der Formel II als MMA, z.B. Ethylmethacrylat, Isobutylmethacrylat u.ä. aufgebaut sein.

Das die Formmasse bildende Acrylharz kann auch eine Abmischung des Copolymerisats P mit anderen Poly(meth)acrylaten darstellen, beispielsweise mit den durch Polymerisation bzw. Copolymerisation der Monomeren der Formeln II-IV (in Proportionen, die dem Copolymerisat P ohne Monomeren der Formel I entsprechen) hergestellten Polymerisaten, wobei im allgemeinen der Gehalt der Monomeren der Formel I in der gesamten Formmasse, aus welcher die schützende Schicht gebildet wird, 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-%, nicht unterschreitet.

Üblicherweise liegen die Molekulargewichte der Acrylharze, speziell der Copolymerisate P im Bereich 10 000 bis 500 000, vorzugsweise 120-220 000. Die spezifische Dichte liegt bei 1,3 bis 2,3.

Als gegen UV-Licht zu schützendes Substrat sei im Zusammenhang mit Acrylharzen als Schutzschicht insbesondere Polycarbonat genannt.

Unter Polycarbonaten seien wie üblich die Kondensationsprodukte der Kohlensäure mit Diolen verstanden, insbesondere mit Dioxidiphenylalkanen mit einem Molgewicht oberhalb ca. 12 000 verstanden. Besonders genannt seien die vom (4,4'-Dihydroxydiphenyl)-2,2-propan und seinen am Kern durch Halogen oder Alkyl substituierten Derivate abgeleiteten Polymeren (vgl. US-PS 3 582 398 und R. Vieweg und L. Goerden, «Kunststoff-Handbuch», Bd. VIII, Carl Hanser Verlag, München, 1972).

Als Herstellungsverfahren für die thermoplastischen Formmassen, speziell die Copolymerisate P, kommen alle für die Herstellung konventioneller Formmassen bekannten Polymerisationsverfahren in Betracht. Dies sind vor allem diskontinuierliche und kontinuierliche Substanzpolymerisation (Winnacker-Küchler: «Chemische Technologie», Bd. 6, Organische Technologie II, Seite 414, Carl Hanser, 1982) und die Suspensionspolymerisation (Schildknecht/Skeist: «Polymerization Processes», Volume 29 of High Polymers, Wiley-Interscience 1977, S. 133).

Als Initiatoren werden Azoverbindungen (Prototyp Azoisobuttersäurenitril AIBN) oder organische Peroxide, wie Diarylperoxide oder Perester (Prototyp: Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid) (weniger jedoch Peroxidcarbonate wegen Reaktivität gegenüber den als Regler verwendeten Mercaptanen bzw. Thioäthern) verwendet. Art und Menge des verwendeten Initiators sind im wesentlichen von der Art des gewählten Polymerisationsverfahrens abhängig. Die Dosierung liegt in der Regel zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf

die Gesamtheit der Monomeren. Zur Molekulargewichtseinstellung werden vor allem bei PMMA-Formmassen Mercaptane, z.B. Alkylmercaptane oder Ester der Thioglykol- oder Mercaptopropionsäure mit ein- oder multifunktionellen Alkoholen in Mengen zwischen 0,1 und 1 %, in der Regel zwischen 0,2 und 0,5 % [Gew.-%] verwendet. Als Gleit- oder Formtrennmittel dienen wie üblich länger-kettige Alkohole, Ester oder Carbonsäuren, z.B. Stearylalkohol bzw. Stearinsäure. Auch bezüglich sonstiger Zusätze, wie Antioxidantien, Flammfestmacher usw. liegen bei den PMMA-Formmassen keine besonderen Einschränkungen vor.

Das Verfahren sei am Fall einer diskontinuierlich geführten Substanzpolymerisation näher erläutert:

Die Zusätze werden zweckmässig im Monomerengemisch gelöst, die Lösung in Folienbeutel verfüllt (analog BE-PS 695 342) und im Wasserbad bei ca. 50° C innerhalb ca. 22 h polymerisiert. Zur Erhöhung des Endumsatzes wird die Polymerisation zweckmässig bei noch erhöhter Temperatur (ca. 110° C) etwa im Trockenschrank über ca. 10 h hinweg fortgeführt.

Das Polymerisat kann anschliessend in üblicher Weise zerkleinert und anschliessend beispielsweise mit Hilfe eines Extruders entgast werden.

Die Herstellung mehrschichtiger Kunststoff-Formkörper durch Koextrusion kann in Anlehnung an den Stand der Technik (GB-PS 2 028 228, J.E. Johnson in «Kunststoffberater» loc. cit., D. Djordjević in «Die Neue Verpackung» 6/78, S. 1041-1046) durchgeführt werden. Man verwendet z.B. Mehrmaterialdüsen des üblichen Typs (vgl. «Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe», W. Michaeli, Hanser Verlag 1979). Die als Ausgangsmaterialien verwendeten thermoplastischen Formmassen werden in der für die Extrusion geeigneten Form und Qualität, z.B. als Granulat oder Pulver eingesetzt. Die aufzubringende Thermoplastschicht hat als Schutzschicht in der Regel eine Dicke von 10-100 µ, vorzugsweise 15-25 µ. Die Herstellung beschichteter Stegdoppel- und Stegdreifachplatten wird ebenfalls unter Benutzung der dafür entwickelten Extrusionstechnologie durchgeführt.

Durch die Verwendung der gegen UV-schützenden Bestandteile in Form von polymerisationsfähigen Monomeren können die üblicherweise bei Verwendung von UV-Absorbern auftretenden Nachteile vermieden werden. Abdampfen bei der Verarbeitung und bei der Bewitterung wird somit ausgeschlossen.

So bleiben auch die bei der Koextrusion von beschichteten Stegdoppel- bzw. Stegdreifachplatten üblicherweise auftretenden Probleme wie Niederschlagbildung des UV-Absorbers auf dem Kalibrator und nachfolgend Beeinträchtigung der Oberflächenqualität der Platten, Erosion der Plattenoberfläche u.ä. aus.

Die Verwendung z.B. der Monomeren der Formel I bringt überraschenderweise bei der Koextrusion der sie enthaltenen Formmassen gewöhnlich keine Probleme mit sich, d.h. weder Verträglichkeits- noch Homogenitätsprobleme. Die Hafteigenschaften, die gewöhnlich aufgrund des Auswanderns von Bestandteilen in die Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung beeinträchtigt werden, sind un-

eingeschränkt gut. Auch keine nachteilige Weichmacherwirkung wird beobachtet. Schliesslich werden die optischen und mechanischen Qualitäten des beschichteten Materials nicht negativ beeinflusst. Auch bei längerer Bewitterung bleiben Oberfläche und Bewitterung korrosionsfrei. Auch die Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln ist hervorzuheben. Vorteilhaft wirkt sich auch die einfache Handhabbarkeit und leichte Einmischbarkeit der Monomeren der Formel I in die Monomeren der Formeln II bzw. III und IV bzw. gegebenenfalls in Präpolymerisate derselben aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

1. Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Copolymerisate P I

72 Gew.-Teile Methylmethacrylat, 18 Gew.-Teile Butylmethacrylat und 10 Gew.-Teile 2-(α-Cyano-β,β-diphenylacryloyloxi)-ethyl-1-methacrylat (= Monomer IA) werden nach Zugabe von 0,36 Teilen Dodecylmercaptan und 0,2 Teilen Dilauroylperoxid bei 50° C innerhalb 22 h im Wasserbad polymerisiert. Nach dem Tempern (10 h, 110° C) liegt ein klares, leicht gelb gefärbtes Material mit einer reduzierten Viskosität

$$\frac{\eta_{sp}}{c}$$

von 65 ml/g (20°, CHCl₃) vor. (Die Messung von

$$\frac{\eta_{sp}}{c}$$

wurde generell bei 20° C in CHCl₃ durchgeführt [ml/g]. Zur Messmethode vgl. Zeitschrift f. Elektrochemie 1937, S. 479). In analoger Weise können die folgenden Copolymerisate hergestellt werden (Tabelle I), wobei für die gegen UV-Licht schützenden Bestandteile im Molekül aufweisenden Monomeren (Verbindungen der Formel I) folgende Kurzbezeichnungen verwendet werden:

Monomer IA: 2-(α-Cyano-β,β-diphenylacryloyloxi)ethyl-1-methacrylat

IB: 2-(2'-Hydroxy-3'-methacrylamidomethyl-5'-octylphenyl)benzotriazol

IC: 2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxi)propoxibenzophenon

ID: α-Cyano-β,β-diphenylacryloyloxi)ethyl-1-methacrylamid

IE: 2-Hydroxy-4-methacryloyloxibenzophenon

IF: 2-Hydroxy-4-acryloyloxiethyloxibenzophenon

IG: N-(4-Methacryloylphenol)-N'-(2-ethylphenyl)oxalsäurediamid (Typ SANDUVOR® der Firma SANDOZ AG)

IH: 4-Ethyl-α-cyano-β-phenylzimtsäurevinylester

IJ: 2-(2-Hydroxy-5-vinylphenyl)-2-benzotriazol

Tabelle I

Nr.	Copolymerisat P Zusammensetzung nach Verbindungen der Formeln II-IV [in Gew.-Teilen]	Verbindung der Formel I	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] (20^\circ\text{C}; \text{CHCl}_3)$
P 2	Methylmethacrylat [74], Butylmethacrylat [18],	IB [8]	62
P 3	Methylmethacrylat [73], Butylmethacrylat [20],	IC [7]	93
P 4	Methylmethacrylat [67], Butylmethacrylat [18],	Methylacrylat [3] Styrol [3] ID [9]	93
P 5	Methylmethacrylat [70], Methylacrylat [22],	IB [8]	138
P 6	Methylmethacrylat [68], Methylacrylat [20],	IE [12]	111
P 7	Methylmethacrylat [72], Ethylacrylat [18],	IA [10]	120
P 8	Methylmethacrylat [72], Ethylacrylat [18],	IF [10]	141
P 9	Methylmethacrylat [72,5], Butylacrylat [17,5],	IA [10]	153
P10	Methylmethacrylat [77], Butylacrylat [13],	IA [10]	110
P11	Methylmethacrylat [72], Butylacrylat [20],	IB [8]	137

Tabelle 1 - Fortsetzung

Nr.	Copolymerisat P Zusammensetzung nach Verbindungen der Formeln II-IV [in Gew.-Teilen]	Verbindung der Formel I	$\frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] (20^\circ\text{C; CHCl}_3)$
P12	Methylmethacrylat [77], Butylacrylat [15],	IB [8]	98
P13	Methylmethacrylat [85], 2-Ethylhexylmethacrylat [7],	IG [8]	137
P14	Methylmethacrylat [73], Phenylethylmethacrylat [17],	IH [10]	97
P15	Methylmethacrylat [82], Hydroxypropylmethacrylat [8],	IE [10]	89
P16	Methylmethacrylat [76], Ethoxyethylmethacrylat [15],	IF [9]	98
P17	Methylmethacrylat [76], Acrylnitril [13],	IG [11]	98
P18	Methylmethacrylat [65], Maleinsäureanhydrid [9], Styrol [13]	IJ [13]	74
P19	Ethylmethacrylat [90],	IA [10]	132
P20	Ethylmethacrylat [92],	IB [8]	120
P21	Isobutylmethacrylat [92],	IA [8]	136

Das Polymerisat wird zweckmässig auf einer Stift- oder Hammermühle zerkleinert und kann auf einem Entgasungsextruder (bei etwa 220-240° C) entgast werden.

2. Herstellung von Polycarbonat (PC)-Tafeln mit guter Transparenz und guten Witterungseigenschaften, die mit dem Copolymerisat P1 auf PMMA-Basis beschichtet sind.

Die gute Witterungsbeständigkeit wird erfindungsgemäss durch die Beschichtung mit einem dünnen Film aus dem Copolymerisat P1 erreicht, das als gegen UV-Licht schützenden Bestandteil 10 Gew.-% Monomer Ia (bezogen auf das thermoplastische PMMA-Harz) in einpolymerisierter Form enthält. Damit die Zähigkeitseigenschaften der PC-Tafeln weitgehend erhalten bleiben, soll die PMMA-Schicht nicht dicker als 30 µm sein, vorzugsweise wird sie auf 20 µ eingestellt.

Eine glasklare PC-Bahn, 400 mm breit und 3 mm dick, wird aus einer Koextrusionsdüse (Dreischichtdüse, siehe z.B. Mehrschichtdüsen in «Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe», W. Michaeli, Hanser Verlag 1979) bei einer Temperatur von 270° am Düsen Eintritt mit 0,4 m/min ausgeformt und gleichzeitig mit dem Copolymerisat P1 in der Düse beschichtet. Zur Steuerung der Dickenverteilung der PMMA-Schicht dient, wie üblich, ein einstellbarer Staubalken in der Düse.

Für die Speisung des PMMA-Extruders wird ein Granulat aus dem Copolymerisat P1 verwendet.

3. Herstellung von beschichteten Stegdoppel- bzw. Stegdreifachplatten

Unter Stegdoppel- bzw. Stegdreifachplatten (Hohlkammerprofilplatten) seien — wie bereits im Verkehr gebräuchlich — Profilplatten verstanden, bei denen zwei Gurtflächen mit gegebenenfalls einer Zwischenschicht durch regelmässig angebrachte Stege in gleichmässigem Abstand voneinander gehalten werden (vgl. DE-OS 16 09 777).

Eine glasklare Stegdoppelplatte mit 1200 mm Breite und 10 mm Dicke wird aus einer Koextrusionsdüse (Dreischichtdüse, vgl. Mehrschichtdüsen in «Extrusionsdüsen für Kunststoffe» loc. cit.) bei einer Temperatur von 270° C am Düsen Eintritt ausgeformt und gleichzeitig auf einer Aussenoberfläche mit dem Copolymerisat P1 beschichtet. Schichtdicke 25 µ. Die Bahngeschwindigkeit beträgt 0,8 m/min. Nach dem Verlassen der Düse wird der Strang in einem Vakuum-Kalibrator (Kalibrator Temperatur 70° C) unter die Glas-temperatur abgekühlt.

Die Kalibratorflächen bleiben belagsfrei. Die Oberflächenqualität entspricht einer Polycarbonat-Stegdoppelplatte ohne Beschichtung. Analog können auch Stegdreifachplatten hergestellt werden.