



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1863673 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200480029089.9

(22) 申请日 2004.09.15

(30) 优先权数据

10351535.6 2003.11.03 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.04.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/010298 2004.09.15

(87) PCT申请的公布数据

W02005/051657 DE 2005.06.09

(73) 专利权人 赢创罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

专利权人 斯诺普拉斯特克里普什有限公司

(72) 发明人 K·舒尔特斯 M·维克

K·阿尔布莱奇特 M·利佩尔

G·达辛格 E·雷恩海默

J·卡帕赫 A·赫勒鲍尔

(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 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1134346 A, 1996.10.30, 说明书全文.

US 20020054991 A1, 2002.05.09, 说明书全
文.

Nicolas Marin, Basil D. Favis.

Co-continuous morphology development
in partially miscible PMMA/PC blends.

polymer 43, 2002, 434723-4730.

审查员 李燕芳

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

由(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯制成
的多层膜

(57) 摘要

本发明涉及多层膜,其包括至少一个上层 a),
和由(甲基)丙烯酸酯共聚物组成的中间层 b),
和由聚碳酸酯组成的背衬层 c),其中上层 a) 包
含光稳定剂和由可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成
部分相容的混合物的(甲基)丙烯酸酯共聚物组
成,其中由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共
聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件
具有在 23℃下的断裂伸长率(ISO 527-2)为至少
75%,中间层 b) 包含染料和,视需要,光稳定剂和
由可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容的混
合物的相同的或不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物
组成,其中由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯
共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试
件具有在 23℃下的断裂伸长率(ISO 527-2)为至
少 75%,和背衬层 c) 由聚碳酸酯组成,其视需要
可包含最高至 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。本

发明还涉及该多层膜的生产和用途和由(甲基)
丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的部分相容的聚
合物混合物。

1. 多层膜,其包括至少一个上层 a),和包含(甲基)丙烯酸酯共聚物的一个中间层 b),以及包含聚碳酸酯的背衬层 c),

其特征在于,

a) 上层包含光稳定剂并包含可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件具有根据 ISO527-2 在 23℃下的断裂伸长率为至少 75%,

b) 中间层包含染料和非必要的光稳定剂,并包含相同的或不同的可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件具有根据 ISO 527-2 在 23℃下的断裂伸长率为至少 75%,

c) 背衬层包含聚碳酸酯,其非必要地包含最高至 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。

2. 根据权利要求 1 的多层膜,其特征在于(甲基)丙烯酸酯共聚物由以下单元组成:

a) 95 至 5 重量%甲基丙烯酸甲酯单元和非必要的 0 至 40 重量%的其它乙烯基单体单元和

b) 5 至 95 重量%的在酯基团中具有以下基团的(甲基)丙烯酸酯:

具有 5 至 12 个碳原子的环烷基或经多烷基取代的环烷基基团,其中所述基团非必要地经过非必要地是支化基团的具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基基团,或具有 2 至 4 个碳原子的氧亚烷基基团而与(甲基)丙烯酸的羧基残基键接。

3. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于(甲基)丙烯酸酯共聚物由 60 至 95 重量%甲基丙烯酸甲酯和 40 至 5 重量%甲基丙烯酸环己酯组成。

4. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于(甲基)丙烯酸酯共聚物根据 ISO 1628- 第 6 部分的在 25℃下在氯仿中的溶液粘度是 50 至 80ml/g。

5. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于(甲基)丙烯酸酯共聚物的根据 ISO 306-B50 的维卡软化温度 VET 是至少 105℃。

6. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于所述包含聚碳酸酯的背衬层 c) 的下方还存在非必要的粘附促进层,即底漆层,和非必要地被纤维增强的由塑料组成的层。

7. 根据权利要求 6 的多层膜,其特征在于由塑料组成的层通过背注塑或背发泡而施加且塑料类型包括丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物(ASA),聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚氨酯。

8. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于中间层具有不透明着色。

9. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于背衬层的聚碳酸酯具有平均分子量 M_w 为 35000 至 70000。

10. 根据权利要求 1 或 2 的多层膜,其特征在于(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯的选择使得由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件的根据 ISO 527-2 在 100℃下的断裂伸长率具有的相对值是所包含的聚碳酸酯的值的至少 90%。

11. 根据权利要求 10 的多层膜,其特征在于根据 ISO 527-2 在 100℃下的断裂伸长率的绝对值是 120%。

12. 根据权利要求 10 的多层膜,其特征在于由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚

物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件具有以下五种其它性能中的至少四种：

- I. 根据 ISO 306-B50 的维卡软化温度 VET 为至少 130℃
- II. 根据 ISO 527-2 在 23℃下的弹性模量为至少 2000MPa
- III. 根据 ISO 527-2 在 100℃下的弹性模量为至少 1800MPa
- IV. 根据 ISO 527-2 在 23℃下的断裂伸长率是所包含的聚碳酸酯的值的至少 70%
- V. 根据 ISO 1133, 230℃ /3.8kg 的熔体指数 MVR 为 0.5 至 2.0cm³/10min。

13. 生产根据权利要求 1 至 12 中任一项的多层膜的方法,其按照本身已知的方式通过共挤塑层 a), b) 和 c) 而进行。

14. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于粉碎膜废料并直接用作背衬层 c) 或在熔体中混入用于背衬层 c) 的材料,并将层 a), b) 和背衬层 c) 的熔体共挤出得到多层膜,在此该过程非必要地进行多次,条件是背衬层 c) 必须不包含多于 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。

15. 根据权利要求 1 至 12 中任一项的多层膜用于家用设备、通讯设备、业余爱好设备或运动设备,或在汽车、船或飞机制造中的机身部件或机身部件的构件的外表面的用途。

16. 由(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的部分相容聚合物混合物,其特征在于,由于聚合物的部分相容性,由该聚合物混合物制成的试件在透过观察中看起来不是透明的而是半透明的,且由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件的根据 ISO 527-2 在 100℃下的断裂伸长率具有的相对值是所包含的聚碳酸酯的值的至少 90%。

17. 根据权利要求 16 的部分相容聚合物混合物,其特征在于在具有由这两种部分相容聚合物组成的层结构的模塑件的情况下,该部分相容聚合物混合物位于在两种部分相容聚合物之间的界面处,和/或在由这两种部分相容聚合物形成的混合物组成的整个模塑件或这种模塑件的一部分的情况下,该部分相容聚合物混合物是全部由该部分相容聚合物混合物组成的整个模塑件或这种模塑件的一部分。

18. 根据权利要求 16 或 17 的部分相容聚合物混合物,其特征在于它在根据权利要求 1 至 12 中任一项的多层膜中存在于层 b) 与背衬层 c) 之间的层边界中和,非必要地,存在于背衬层 c) 中,只要该背衬层 c) 包含最高至 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。

由（甲基）丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯制成的多层膜

[0001] 本发明涉及由（甲基）丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯构成的多层膜，其生产方法，以及用途，和由（甲基）丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的部分相容的聚合物混合物。

现有技术

[0002] 在 Kunststoffe 8/2003, 第 84-87 页 (© Carl Hanser 出版社, München (www.kunststoffe.de), 93 年度) 中在文章 "Folie statt Lackierung (代替涂漆的膜)" 中, Grefenstein, A. 和 Kaymak, K. 描述了用于机动车车身外部部件的材料技术, 该部件基于由 ASA (丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物), ASA/PC (丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物/聚碳酸酯), ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯) 和 SAN 组成的背衬层 (具有含 UV 的外层和在其下方的颜色层的多层结构膜)。所述外层可由 PMMA 或 SAN (苯乙烯-丙烯腈共聚物) 共挤出。膜可用各种塑料, 如聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚氨酯背注塑或背发泡, 在此合适的例子是用玻璃纤维增强的体系。

[0003] DE 37 19 239 A1 描述了由（甲基）丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的透明、可热塑性加工的聚合物混合物。这些是相容的聚合物混合物。提及, 例如, 具有 5 至 50 重量% 甲基丙烯酸环己酯和具有 η_{spec}/c 为 40 至 45 ml/g 的甲基丙烯酸甲酯共聚物在整个合金范围内可与双酚 A 聚碳酸酯, 如具有 η_{spec}/c (在氯仿中测定) 为 43 ml/g 的 Makrolon® 1189 相容。得到玻璃般透明的聚合物。

[0004] DE 38 37 589 A1 描述了用于聚碳酸酯的包含 UV 吸收剂的甲基丙烯酸酯保护层。要求保护多层塑料制品, 其具有由多于 50 重量% 芳族聚碳酸酯组成的核层和, 施加到其上的包含 UV 吸收剂的由（甲基）丙烯酸酯共聚物组成的可还被其它层覆盖的层。所建议的合适的（甲基）丙烯酸酯共聚物是可与聚碳酸酯形成相容混合物的那些。由此例如实现（甲基）丙烯酸酯共聚物层在聚碳酸酯背衬上的良好粘附。所述可与聚碳酸酯相容的（甲基）丙烯酸酯共聚物可, 例如, 是指由 80 重量% 甲基丙烯酸甲酯和 20 重量% 甲基丙烯酸环己酯形成的共聚物。对聚碳酸酯, 以及对（甲基）丙烯酸酯共聚物的理解是一般性的和非常广义的, 在此简化地归因于, 任何比率的组分的混合物都是彼此相容的。

[0005] 由于其良好粘附作用而被选择作为用于聚碳酸酯塑料的保护层的甲基丙烯酸酯共聚物与衍生自双酚 A 的聚碳酸酯形成相容混合物, 这是根据按 "转变温度方法" 和按 "光学方法" 的标准, 如对于相容聚合物混合物所要求的和描述于聚合物手册 (第二版, Copyright C 1975, John Wiley & Sons) 中的章节 "相容聚合物", III, 211。这些相容混合物可进一步特征在于其 LCST 特性 (D. R. Paul, 聚合物共混物和混合物, 1985, 第 1-3 页; Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston Lancaster; Kirk-Othmer, 第三版, 第 18 卷, 第 443-478 页, J. Wiley 1982), 其具有 $\geq 120^\circ\text{C}$, 尤其 $\geq 150^\circ\text{C}$ 的低分相温度。为此由实验方法测定浊点 (T_{tr}) (浊化温度), 例如在 Kofler 加热工作台上 (Chem. Ing.-Technik 1950, 第 289 页), 该值表征混合物的从均相到非均相的相转变, 其取决于定性和定量的混合物组成。

[0006] 目的和解决方案

[0007] 本发明目的是要提供一种应满足高要求,尤其在用于机动车车身外部部件的场合中存在的那种高要求的多层膜。尤其是应实现具有高数值的在 23 和 100℃ 下的弹性模量 (ISO527-2) 和在 23℃ 和 100℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 的材料的良好的机械性能。其它要求是高耐候性和高耐化学品性,以及高耐温性。但另外,膜材料废品应该也是可再利用的。这不仅从环境保护方面考虑是期望的,而且也能够有效地利用在加工过程中作为切割脚料产生的膜废料。

[0008] 该目的通过一种多层膜而实现,该膜包括至少一个上层 a) 和由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物组成的一个中间层 b), 以及由聚碳酸酯组成的背衬层 c), 其特征在于

[0009] a) 上层包含光稳定剂和由可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物组成,其中由组成为 20 重量% (甲基) 丙烯酸酯共聚物和 80 重量% 聚碳酸酯的混合物制成的试件具有在 23℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 为至少 75%,

[0010] b) 中间层包含染料和,如果合适,光稳定剂,和由相同的或不同的可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物组成,其中由组成为 20 重量% (甲基) 丙烯酸酯共聚物和 80 重量% 聚碳酸酯的混合物制成的试件具有在 23℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 为至少 75%,

[0011] c) 背衬层由聚碳酸酯组成,其如果合适,可包含最高至 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。

[0012] 本发明以由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的如描述于 DE38 37 589 A1 和 DE 37 19 239 A1 的相容聚合物混合物为原料。但已经表明,在那些出版物中详细描述的可相容的聚合物混合物不适用于提供具有力求的高材料要求,尤其是机械性能 (弹性模量和断裂伸长率) 的多层膜。现已发现,所提出的目标当根据权利要求将聚合物组分加以调节从而使得 (甲基) 丙烯酸酯共聚物可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物时则可实现。聚合物的部分相容性在此足以仍确保 (甲基) 丙烯酸酯共聚物在聚碳酸酯背衬层上的足够好的粘附作用。与部分相容性相伴出现的透明度损失可以容忍,因为反正对于力求的应用领域仅考虑着色的多层膜。本发明进一步提供一种用于生产多层膜的方法,和其用途。

[0013] (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯在此彼此匹配,使得由组成为 20 重量% (甲基) 丙烯酸酯共聚物和 80 重量% 聚碳酸酯的混合物制成的试件在 23℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 是至少 75%。

[0014] 在 23℃ 下至少 75% 的如此限定的断裂伸长率 (ISO 527-2) 是对多层膜的可机械荷载性的相对高的基本要求。

[0015] 背衬层 c) 可,如果合适,包含最高至 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。混合物的部分相容性在此是允许回收膜废料而同时物理-化学或机械性能不会过强地变差或改变的的决定性先决条件。本发明还提供由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的部分相容聚合物混合物,这些混合物当然对开头所讨论的目的的解决方案有重要贡献。

[0016] 发明描述

[0017] 本发明提供一种多层膜,包括至少一个上层 a) 和由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物组成的一个中间层 b), 以及由聚碳酸酯组成的背衬层 c)。层 a), b) 和 c) 可包含常规添加剂和助剂。

[0018] 上层 a)

[0019] 上层 a) 包含至少一种光稳定剂和由可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物组成, 其中由组成为 20 重量% (甲基) 丙烯酸酯共聚物和 80 重量% 聚碳酸酯的混合物制成的试件在 23℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 是至少 75%。

[0020] 部分相容混合物

[0021] 部分相容聚合物混合物由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成, 其特征在于, 由于聚合物的部分相容性, 由该聚合物混合物制成的试件在透过观察 (Durchsicht) 中看起来不是透明的而是半透明的, 即变浊地透光的, 且由组成为 20 重量% (甲基) 丙烯酸酯共聚物和 80 重量% 聚碳酸酯的混合物制成的试件的在 100℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 具有的相对值为所包含的聚碳酸酯的值的至少 90%。

[0022] 半透明性例如表现为与透明模塑件相比较明显降低的透光度。

[0023] 由相等比例的部分相容的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯形成的混合物构成的试件的对日光的透光度 (标准光源类型 D65, 10°) τ_{D65} (参见, 例如, DIN 5033/5036) 可以是例如 25 至 65%。

[0024] 部分相容混合物又在光学上不同于由聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯组成的不相容的混合物, 区别是后者是不透光地不透明的, 具有珍珠样光泽 (透光度 < 25%)。

[0025] (甲基) 丙烯酸酯共聚物

[0026] 可与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物可由以下单元组成:

[0027] a) 95 至 5 重量%, 优选 93 至 50 重量%, 尤其是 90 至 70 重量% 甲基丙烯酸甲酯单元和, 如果合适, 0 至 40 重量%, 优选 0 至 10 重量%, 但尤其优选 0 重量% 的其它乙烯基单体单元和

[0028] b) 5 至 95 重量%, 优选 7 至 50 重量%, 尤其是 10 至 30 重量% 的可在酯基团中具有以下基团的 (甲基) 丙烯酸酯:

[0029] 具有 5 至 12 个碳原子的环烷基或经多个烷基取代的环烷基基团, 其中所述基团可经过也可以是支化基团的具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基基团, 或具有 2 至 4 个碳原子的氧亚烷基基团而与 (甲基) 丙烯酸的羧基残基键接。

[0030] 合适的单体 b) 的例子是:

[0031] 甲基丙烯酸环戊基酯,

[0032] 丙烯酸环己酯, 甲基丙烯酸环己酯,

[0033] 甲基丙烯酸 -3, 3, 5- 三甲基环己酯,

[0034] 丙烯酸 -4- 叔丁基环己酯, 甲基丙烯酸 -4- 叔丁基环己酯,

[0035] 甲基丙烯酸 -3- 环己基丙酯。

[0036] 优选的是由 60 至 95 重量%, 尤其优选 70 至 90 重量% 甲基丙烯酸甲酯和 40 至 5 重量%, 尤其优选 30 至 10 重量% 甲基丙烯酸环己酯组成的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物。

[0037] 优选的是具有在 25℃ 下在氯仿中的溶液粘度 (ISO 1628- 第 6 部分) 是 50 至 80ml/g, 尤其优选 55 至 70ml/g 的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物。

[0038] (甲基) 丙烯酸酯共聚物的维卡软化温度 VET (ISO 306-B50) 优选为至少 105℃, 尤其优选至少 106℃, 尤其是至少 107℃。

[0039] (甲基)丙烯酸酯共聚物的 MVR 值优选与层 c) 的熔体相同,和特别优选比其更高,而且(甲基)丙烯酸酯共聚物的 MVR 值尤其可以是 0.8 至 2.0,优选 1.0 至 1.8。

[0040] 光稳定剂

[0041] 光稳定剂意于指 UV 吸收剂,UV 稳定剂和自由基捕获剂。

[0042] 必非要包含的 UV 稳定剂的例子是其取代基,如羟基和 / 或烷氧基基团主要在 2- 和 / 或 4- 位上的二苯酮的衍生物。其中包括 2- 羟基 -4- 正辛氧基二苯酮,2,4- 二羟基二苯酮,2,2' - 二羟基 -4- 甲氧基二苯酮,2,2' ,4,4' - 四羟基二苯酮,2,2' - 二羟基 -4,4' - 二甲氧基二苯酮,2- 羟基 -4- 甲氧基二苯酮。此外,非常合适的 UV 防护添加剂是取代的苯并三唑,其中尤其包括 2-(2- 羟基 -5- 甲基苯基) 苯并三唑,2-[2- 羟基 -3,5- 二(α, α - 二甲基苄基) 苯基] 苯并三唑,2-(2- 羟基 -3,5- 二叔丁基苯基) 苯并三唑,2-(2- 羟基 -3-5- 丁基 -5- 甲基苯基) -5- 氯苯并三唑,2-(2- 羟基 -3,5- 二叔丁基苯基) -5- 氯苯并三唑,2-(2- 羟基 -3,5- 二叔戊基苯基) 苯并三唑,2-(2- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 苯并三唑,2-(2- 羟基 -3- 仲丁基 -5- 叔丁基苯基) 苯并三唑和 2-(2- 羟基 -5- 叔辛基苯基) 苯并三唑;苯酚,2,2' - 亚甲基双 [6-(2H- 苯并三唑 -2- 基) -4-(1,1,3,3- 四甲基丁基)]。

[0043] 除了苯并三唑外,也可使用例如以 2-(2' - 羟基苯基) -1,3,5- 三嗪类 UV 吸收剂,如苯酚,2-(4,6- 二苯基 -1,2,5- 三嗪 -2- 基(xy)) -5-(己基氧基)。

[0044] 此外可以使用的 UV 稳定剂是 2- 氰基 -3,3- 二苯基丙烯酸乙基酯,2- 乙氧基 -2' - 乙基 -N,N' - 草酰二苯胺,2- 乙氧基 -5- 叔丁基 -2' - 乙基 -N,N' - 草酰二苯胺和取代的苯甲酸苯基酯。

[0045] 光稳定剂或 UV 稳定剂可以作为如上给出的低分子量化合物的形式存在于所要稳定的聚甲基丙烯酸酯组合物中。但也可在与可聚合 UV 吸收化合物,如二苯酮衍生物或苯并三唑衍生物的丙烯酰基、甲基丙烯酰基或烯丙基衍生物共聚反应之后使 UV- 吸收基团共价键接在基质聚合物分子内。UV 稳定剂的比例,其中它们也可以是化学上不同的 UV 稳定剂的混合物,一般是 0.01 至 10 重量%,尤其 0.01 至 5 重量%,特别是 0.02 至 2 重量%,基于层 a) 的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0046] 在此可以提及的自由基捕获剂 /UV 稳定剂的例子是空间位阻胺,称作 HALS(位阻胺光稳定剂)。它们可用于抑制在油漆和塑料中,尤其在聚烯烃塑料中的老化过程(Kunststoffe,74(1984)10,第 620-623 页;Farbe+Lack,96 年度,9/1990,第 689-693 页)。存在于 HALS 化合物中的四甲基哌啶基团确保稳定化作用。这类化合物在哌啶氮上可以没有取代,也可以在其上用烷基或酰基取代。空间位阻胺在 UV 范围内不吸收。它们捕获生成的自由基,这再次是 UV 吸收剂所不能具有的功能。

[0047] 也可以混合物形式使用的起稳定化作用的 HALS 化合物的例子是:

[0048] 癸二酸双(2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基) 酯,8- 乙酰基 -3- 十二烷基 -7,7,9,9- 四甲基 -1,3,8- 三氮杂螺 [4.5] 癸烷 -2,5- 二酮,琥珀酸双(2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基) 酯,聚(N-β- 羟基乙基 -2,2,6,6- 四甲基 -4- 羟基哌啶琥珀酸酯),或癸二酸双(N- 甲基 -2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基) 酯。

[0049] 本发明聚合物混合物中的自由基捕获剂 /UV 稳定剂的用量是 0.01 至 15 重量%,尤其 0.02 至 10 重量%,尤其是 0.02 至 5 重量%,基于层 a) 的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0050] 中间层 b)

[0051] 中间层包含染料和可有可无的光稳定剂,和由与层 a) 相同或不同的能够与背衬层 c) 的聚碳酸酯形成部分相容混合物的(甲基)丙烯酸酯共聚物组成,其中由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件在 23℃下的断裂伸长率(ISO 527-2)是至少 75%。

[0052] 中间层优选具有不透明着色,如是黑色或灰色的。合适的染料或颜料是本领域熟练技术人员已知的。

[0053] 适用于层 a) 的(甲基)丙烯酸酯共聚物因此也适用于层 b)。

[0054] 背衬层 c)

[0055] 背衬层 c) 由聚碳酸酯组成。与基本上由(甲基)丙烯酸酯共聚物组成但,如果合适,也可包含影响 MVR 值的添加剂或助剂的层 a) 或 b) 的熔体相比,背衬层 c) 的聚碳酸酯的 MVR 值(ISO 1133, 230℃ /3.8kg) 优选高出不多于 30%,或更低。按该要求,仅具有较高分子量或至少具有相对高水平支化的聚碳酸酯适用于本发明目的,它们一般与从许多标准应用中已知的低分子量聚碳酸酯相比满足相对高的机械要求。

[0056] (甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯之间的优选 MVR 值比率另外有利于通过共挤塑工艺而生产,因为与熔体 a) 和 b) 之间的 MVR 值差通过排除在熔体中太容易流动的聚碳酸酯而受到限制。

[0057] 如果合适,背衬层 c) 可包含最高至 30 重量%的层 a) 和 b) 的材料。

[0058] 聚碳酸酯的 MVR 值优选与层 a) 或 b) 的熔体相同,和特别优选比其更低。尤其是,聚碳酸酯的 MVR 值可以是 0.2 至 2.0,优选 0.5 至 1.8。

[0059] 背衬层的聚碳酸酯的平均分子量 M_w 可以是 35 000 至 70000(g/mol)。例如,分子量可通过差示扫描色谱(DSC)方法或通过凝胶色谱根据校准标准物或校准直线而测定。

[0060] 添加剂和助剂

[0061] 层 a), b) 和 c) 可包含常规添加剂和助剂。可以提及润滑剂,如季戊四醇硬脂酸酯或硬脂醇,所述光稳定剂,以及热氧化稳定剂或工艺稳定剂。例如,可从塑料添加剂手册(第五版,编者为 Hans Zweifel, Hanser Publishers München, Carl Hanser 出版社, München, 2001) 找到本领域熟练技术人员已知的常规添加剂和助剂的列表。

[0062] 多层膜

[0063] 对用于多层膜中的(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯的选择使得由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件的在 100℃下的断裂伸长率(ISO 527-2)具有的相对值是所包含的聚碳酸酯的值的至少 90%。

[0064] 对用于多层膜中的(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯的选择优选使得由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件的在 100℃下的断裂伸长率(ISO 527-2)优选具有的绝对值是 120%或更高。

[0065] 对用于多层膜中的(甲基)丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯的选择特别优选使得由组成为 20 重量%(甲基)丙烯酸酯共聚物和 80 重量%聚碳酸酯的混合物制成的试件满足以下五种其它性能中的至少四种:

[0066] I. 维卡软化温度 VET(ISO 306-B50) 为至少 130℃

[0067] II. 在 23℃下的弹性模量(ISO 527-2) 为至少 2000MPa

[0068] III. 在 100℃下的弹性模量(ISO 527-2) 为至少 1800MPa

[0069] IV. 在 23℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 至少是所包含的聚碳酸酯的值的 70%

[0070] V. 熔体指数 MVR (ISO 1133, 230℃ / 3.8kg) 为 0.5 至 2.0 cm³/10min。

[0071] 在聚碳酸酯层 c) 的下方, 可视需要还存在粘附促进层 (底漆层) 和由塑料, 如丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物 (ASA), 聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚氨酯组成的层, 所述塑料可视需要被玻璃纤维增强, 尤其是短纤维增强, 长纤维增强, 或碳纤维增强。

[0072] 这优选是由视需要增强的塑料组成的层, 所述层通过背注塑或背发泡而施加。

[0073] 方法

[0074] 多层膜可按照本身已知的方式通过上漆, 层压, 但优选通过层 a), b) 和 c) 的共挤塑而制成。如果背衬层 c) 由其 MVR 值 (ISO 1133, 230℃ / 3.8kg) 比具有 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的层 a) 或 b) 的熔体高出不多于 30%, 优选不多于 20%, 尤其优选相同或更低的聚碳酸酯组成, 这尤其是可能的。尤其是, 该聚碳酸酯的 MVR 值可以是 0.2 至 2.0, 优选 0.5 至 1.8。

[0075] 层 a) 和 b) 中的每层可具有层厚度为 5 至 200 μm, 优选 10 至 130 μm。背衬层可具有层厚度, 例如为 100 至 5000 μm。膜的宽度可以是, 例如, 100 至 2000mm。

[0076] 再利用

[0077] 本发明多层膜的结构使得可进行如下方法: 其中粉碎膜废料并将它直接用作背衬层 c) 或将它在熔体中混入用于背衬层 c) 的材料, 如纯聚碳酸酯中, 并由熔体 a), b) 和背衬层 c) 的, 或用于背衬层 c) 的熔体共挤出成多层膜, 在此该过程可进行多次, 条件是背衬层 c) 不能包含多于 30 重量% 的层 a) 和 b) 的材料。

[0078] 如果要再利用膜材料, 如其层 a) 和 b) 占 20 重量% 和仅由聚碳酸酯组成的层 c) 因此占 80 重量% 的切割引起的废料, 则该材料可直接用于新背衬层 c) 的熔体, 其因此包含 20 重量% 的层 a) 和 b) 的材料。在该比例下, 由此制备的背衬层或新多层膜的性能仍不受显著损害。再利用该材料的另选方法还有, 将它以相对小的比例混入预计用于背衬层的聚碳酸酯熔体中。

[0079] 用途

[0080] 本发明多层膜可尤其用于家用设备、通讯设备、业余爱好设备或运动设备, 或在汽车、船或飞机制造中的机身部件或机身部件的构件的外表面。

[0081] 部分相容聚合物混合物

[0082] 本发明因此提供由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯组成的部分相容聚合物混合物, 其特征在于, 由于聚合物的部分相容性, 由该聚合物混合物制成的试件在透过观察中看起来不是透明的而是半透明的, 即变浊地透光的, 且由组成为 20 重量% (甲基) 丙烯酸酯共聚物和 80 重量% 聚碳酸酯的混合物制成的试件的在 100℃ 下的断裂伸长率 (ISO 527-2) 具有的相对值是所包含的聚碳酸酯的值的至少 90%。

[0083] 由聚合物之一在混合物中的比例是至少 5 重量%, 优选至少 10 重量% 或至少 20 重量% 明显导致有利的部分相容性性能。

[0084] 半透明性, 例如, 表现为与透明模塑件相比明显降低的透光度。

[0085] 相等比例的部分相容的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物和聚碳酸酯形成的混合物构成的试件的对日光的透光度 (标准光源类型 D65, 10°) τ_{D65} (参见, 例如, DIN 5033/5036) 可以是例如 25 至 65%。

[0086] 在具有由这两种部分相容聚合物组成的层结构的模塑件的情况下,如在本发明多层膜的情况下,部分相容混合物位于聚合物之间的界面处。在界面中的部分相容性,雾度,通过肉眼多数情况下不可辨别,但可例如在光学显微镜下观察薄切片时而看出。

[0087] 在由这两种部分相容聚合物形成的混合物组成的整个模塑件或这种模塑件的一部分的情况下,同样存在本发明部分相容聚合物混合物。

[0088] 在本发明多层膜的情况下,部分相容聚合物混合物在层 b) 与背衬层 c) 之间的层边界中存在和,如果合适,存在于层 c) 中,只要包含这些比例的层 a) 和 b)。

[0089] 实施例

[0090] 测试和测量

[0091] 符合标准的试件由掺入 UV 吸收剂的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物 1-4 和由聚碳酸酯类型 (PC 类型) 1-3, 以及由 (甲基) 丙烯酸酯共聚物 1-4 与 PC 类型 1-3 的 20/80 混合物通过注塑而制备。

[0092] 维卡软化温度 VET (ISO 306-B50)

[0093] 在 23°C 下的弹性模量 (ISO 527-2)

[0094] 在 100°C 下的弹性模量 (ISO 527-2)

[0095] 在 23°C 下的断裂伸长率 (ISO 527-2)

[0096] 在 100°C 下的断裂伸长率 (ISO 527-2)

[0097] 熔体指数 MVR (ISO 1133, 230°C /3.8kg)

[0098] 在 23°C 下的拉伸强度 (ISO 527-2)

[0099] 在 100°C 下的拉伸强度 (ISO 527-2)

[0100] (甲基) 丙烯酸酯共聚物 1-4 的制备

[0101] (甲基) 丙烯酸酯共聚物 1

[0102] 将 0.035 重量份过氧化二月桂酰, 0.01 重量份 2,2-双(叔丁基过氧)丁烷和 0.33 重量份十二烷基硫醇溶解在 90 重量份甲基丙烯酸甲酯和 10 重量份甲基丙烯酸环己酯中。将所得混合物填充入聚合反应隔槽中并脱气 10 分钟。聚合反应随后在 65°C 下在水浴中进行 5 小时,并随后在水浴温度 55°C 下进行 24 小时。在将聚合反应隔槽从水浴中取出之后,将聚合物在聚合反应隔槽中在 120°C 下在空气烘箱中再调温 10 小时。在 25°C 下聚合物在氯仿中的溶液粘度 (ISO 1628- 第 6 部分) 是 60ml/g(J 值)。维卡软化温度 VET (ISO 306-B50) 是 109.8°C。

[0103] (甲基) 丙烯酸酯共聚物 2

[0104] 将 0.035 重量份过氧化二月桂酰, 0.01 重量份 2,2-双(叔丁基过氧)丁烷和 0.33 重量份十二烷基硫醇溶解在 80 重量份甲基丙烯酸甲酯和 20 重量份甲基丙烯酸环己酯中。将所得混合物填充入聚合反应隔槽中并脱气 10 分钟。聚合反应随后在 65°C 下在水浴中进行 5 小时,并随后在水浴温度 55°C 下进行 24 小时。在将聚合反应隔槽从水浴中取出之后,将聚合物在聚合反应隔槽中在 120°C 下在空气烘箱中再调温 10 小时。在 25°C 下聚合物在氯仿中的溶液粘度 (ISO 1628- 第 6 部分) 是 60ml/g(J 值)。维卡软化温度 VET (ISO 306-B50) 是 107.2°C。

[0105] (甲基) 丙烯酸酯共聚物 3

[0106] 将 0.035 重量份过氧化二月桂酰, 0.01 重量份 2,2-双(叔丁基过氧)丁烷和 0.40

重量份十二烷基硫醇溶解在 90 重量份甲基丙烯酸甲酯和 10 重量份甲基丙烯酸环己酯中。将所得混合物填充入聚合反应隔槽中并脱气 10 分钟。聚合反应随后在 65℃ 下在水浴中进行 5 小时,并随后在水浴温度 55℃ 下进行 24 小时。在将聚合反应隔槽从水浴中取出之后,将聚合物在聚合反应隔槽中在 120℃ 下在空气烘箱中再调温 10 小时。在 25℃ 下在氯仿中的溶液粘度 (ISO 1628- 第 6 部分) 是 50ml/g(J 值)。

[0107] (甲基)丙烯酸酯共聚物 4

[0108] 将 0.035 重量份过氧化二月桂酰,0.01 重量份 2,2-双(叔丁基过氧)丁烷和 0.40 重量份十二烷基硫醇溶解在 80 重量份甲基丙烯酸甲酯和 20 重量份甲基丙烯酸环己酯中。将所得混合物填充入聚合反应隔槽中并脱气 10 分钟。聚合反应随后在 65℃ 下在水浴中进行 5 小时,并随后在水浴温度 55℃ 下进行 24 小时。在将聚合反应隔槽从水浴中取出之后,将聚合物在聚合反应隔槽中在 120℃ 下在空气烘箱中再调温 10 小时。在 25℃ 下在氯仿中的溶液粘度 (ISO 1628- 第 6 部分) 是 50ml/g(J 值)。

[0109] 光稳定剂

[0110] 在已经制备出(甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 后,将这些共聚物与 UV 吸收剂 Tinuvin® 360, Ciba 公司, (0.6 重量%) 一起造粒。

[0111] 为了比较,同时列出了一种与聚碳酸酯不相容的标准聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 模塑组合物(由 96 重量%甲基丙烯酸甲酯和 4 重量%丙烯酸甲酯形成的共聚物,平均分子量 M_w (重均) 为约 140 000g/mol)。

[0112] (甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 和标准聚甲基丙烯酸甲酯模塑组合物的性能总结在表 1 中。

[0113] (甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 与各种聚碳酸酯的混合物

[0114] 将与 UV 吸收剂配混的(甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 在双螺杆挤出机中与三种不同类型的购自 DOW 公司的市售聚碳酸酯按照重量比 20 : 80((甲基)丙烯酸酯共聚物比聚碳酸酯)配混。

[0115] PC 类型的名称是 :

[0116] • 聚碳酸酯类型 1(Calibre® 300-10)

[0117] • 聚碳酸酯类型 2(Calibre® 200-10)

[0118] • 聚碳酸酯类型 3(Calibre® 200-23)

[0119] 聚碳酸酯类型 1-3 和其与(甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 的混合物的性能总结在表 2 中。

[0120] 耐化学品性试验

[0121] 将掺入 UV 吸收剂的(甲基)丙烯酸酯共聚物 1 和 2,以及标准聚甲基丙烯酸甲酯模塑组合物(由 96 重量%甲基丙烯酸甲酯和 4 重量%丙烯酸甲酯形成的共聚物,平均分子量 M_w 约 140 000 (g/mol),与聚碳酸酯不相容)挤出得到片材,然后进行耐化学品性试验。

[0122] 本发明(甲基)丙烯酸酯共聚物 1 和 2 在关于酸性或碱性水溶液,以及胰酶溶液和汽油方面的耐化学品性可与标准聚甲基丙烯酸甲酯相当。另外,由本发明(甲基)丙烯酸酯共聚物 1 和 2 组成的挤出片材在暴露于乙醇/水溶液时的耐应力开裂性明显优于使用标准聚甲基丙烯酸甲酯制成的片材。

[0123] 表 1:(甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 和标准聚甲基丙烯酸甲酯模塑组合物的性能
[0124]

单体组成	标准 PMMA	(甲基)丙烯酸酯共聚物 1				(甲基)丙烯酸酯共聚物 2				(甲基)丙烯酸酯共聚物 3				(甲基)丙烯酸酯共聚物 4			
		重量 %	重量 %	单位		重量 %	重量 %	单位		重量 %	重量 %	单位		重量 %	重量 %	单位	
甲基丙烯酸甲酯						90				80				90			
甲基丙烯酸环己酯						10				20				10			
性能																	
J 值				ml/g		60				60				50			
VST				°C		104				109.8				107.2			
冲击强度				kJ/m ²		20				22.6				17.4			
弹性模量 (T=23°C)				MPa		3300				3300				3200			
弹性模量 (T=100°C)				MPa		780				960				960			
拉伸强度 (T=23°C)				MPa		70.3				71.2				56.4			
拉伸强度 (T=100°C)				MPa		20.3				23.7				24.2			

[0125] [0125] 表 2:聚碳酸酯类型 1-3 和其与 (甲基)丙烯酸酯共聚物 1-4 的混合物的性能
实施例 A-D:本发明,实施例 E-L:非本发明

[0126]

实施例A~U: 全及明, 实施例D~L: 部分及明

物理物			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
(甲基)丙烯酸酯类			1	2	1	2	1	2	3	4	3	4	3	4
比例			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PC类型														
1	重量%	100	80	80					80	80				
2	重量%	100			80	80					80	80		
3	重量%						80	80					80	80
性能	单位													
冲击强度	MPa	2335	2321	2350	2540	2547	2600	2600	2570	2590	2550	2550	2590	2610
(23℃)														
冲击强度	MPa	2080	2107	-	1910	1954	2059	-	-	-	-	-	-	-
(100℃)														
断裂伸长率	%	111	111	83.9	84	84	46	28	71.5	72.2	56.7	61.2	29.3	29.5
(T=23℃)														
断裂伸长率	%	129	120	-	127	133	129	-	-	-	-	-	-	-
(T=100℃)														
冲击强度	kJ/m ²	k.B.	k.B.	k.B.	k.B.	k.B.	223	k.B.	k.B.	k.B.	k.B.	k.B.	209	k.B.
(T=23℃)														
YST	℃	150	150	148.6	139.7	135.4	136.7	136.6	137.3	136.1	138.4	138.7	136.1	136.0
MFR	cm ³ /10 min	1.6	1.6	3.5	1.5	1.4	1.4	2.8	2.9	1.6	1.6	1.6	3.0	3.0

[0127] 缩与:k.B.:不断裂