

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B05D 5/04
B05D 7/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808185. X

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308564A

[22] 申请日 1999. 6. 17 [21] 申请号 99808185. X
[30] 优先权
[32] 1998. 6. 30 [33] DE [31] 19829082. 9
[32] 1998. 6. 30 [33] DE [31] 19829081. 0
[86] 国际申请 PCT/EP99/04181 1999. 6. 17
[87] 国际公布 WO00/00297 德 2000. 1. 6
[85] 进入国家阶段日期 2001. 1. 2
[71] 申请人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 P · 比尔 P · 卡佩伦 J · 雷纳
S · 安德尔斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有水铺展性涂层的模制品
[57] 摘要
本发明涉及由热塑性材料制得的平面水分散性涂布的成形体及其制备方法和用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 制备由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品的方法，通过挤出、模制品冷却、将涂布剂施加于模制品上并干燥来进行，其特征在于，涂布剂以水基合成，且在平面模制品生产后借助于涂布辊立刻将其施加于平面模制品的至少一面上，其中所述辊优选以与要涂布的模制品的传送相反的方向旋转，然后进行干燥。

2. 制备由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品的方法，通过挤出、模制品冷却、将涂布剂施加于模制品上并干燥来进行，其特征在于涂布剂以水基合成，且在平面模制品生产后借助于槽纹涂布辊立刻将其施加于平面模制品的至少一面上，然后干燥。

3. 权利要求 2 的方法，其特征在于涂布辊由钢或橡胶制得。

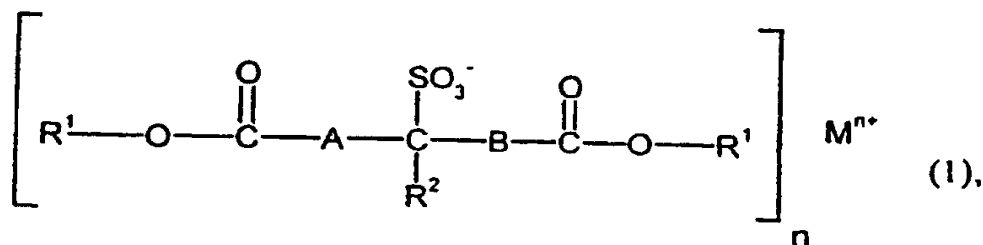
4. 权利要求 2 或 3 的方法，其特征在于涂布辊仅由连续的平面传输体驱动。

5. 权利要求 1~4 中之一的方法，其特征在于平面模制品是片或网膜。

6. 权利要求 1~5 中之一的方法，其特征在于平面模制品由透明热塑性塑料构成。

7. 权利要求 1~5 中之一的方法，其特征在于平面模制品由聚碳酸酯构成。

8. 权利要求 1~7 中之一的方法，其特征在于，涂布剂含有
A) 0.005~2 重量份的由通式(1)表示的化合物：



其中

R^1 是具有 1~30 个碳原子的烃残基，

R^2 是氢或具有 1~6 个碳原子的烃残基，

A 是单键或具有 1~30 个碳原子的二价烃残基，

B 是单键或具有 1~30 个碳原子的二价烃残基，

n 是 1、2、3 或 4 和

M^{n+} 是具有正电荷 n 的阳离子，

5 B) 1~20 重量份的金属或半金属的一种或几种水不溶性氧化
物，

C) 80~100 重量份的酸和水的混合物，其具有大于 90% 的水，
条件是，涂布剂的 pH 值小于 6。

9. 权利要求 1~8 中之一的方法，其特征在于涂布剂在模制品的
表面上施加的量是 3~15 g/m²。

10 10. 权利要求 1~9 中之一的方法，其特征在于，涂层在从室温
至 80℃ 的温度下干燥，然后在 90~155℃ 下退火。

11. 权利要求 1~10 中之一的方法，其特征在于，在挤出后，模
制品被冷却到水性涂料组合物的涂布温度。

15 12. 权利要求 11 的方法，其特征在于，模制品被冷却到 20~80
℃。

13. 由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品，可由
权利要求 1~12 中之一的方法获得。

20 14. 权利要求 13 的模制品的用途，用作汽车、温室、游泳馆、
露天大型运动场、火车站、厂房、屋顶、墙壁、灯罩、建筑物玻璃窗、
透光穹顶、面罩、眼镜、版画、广告墙、显示器、包装材料的或所有
类型向前运动器具用的挡风板的构成部分。

说明书

具有水铺展性涂层的模制品

5 本发明涉及由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品，并涉及它们的制备方法和用途。

应该理解术语“水铺展性”指的是一种表面的性能，其使得该表面与加在该表面上的水滴形成小于 20 度的接触角。因此水铺展性涂层是使表面具有这种性能的涂层。

10 具有水铺展性表面的模制品有这样的性能，它们的表面上的水并不是聚集成相互分离的滴，而是水滴铺展开来，且当它们接触时相互混合形成一个密闭层。因此，实现了在水湿润的表面上改进的光反射和透明模制品情况下的更好的光透射。另外，从模制品的下面滴水变得困难。特别是对于由热塑性塑料构成的各种玻璃化材料来说，需要阻止水滴形成的这些所谓的防水滴性能。在此类情况下需要的是，在
15 其上沉积的凝结水或冷凝水不以滴的形式流走，而是沿着材料的下坡在密闭层或至少在下边缘上的相连路线中流掉。

由疏水性表面表现出与水铺展性表面相反的性能。在疏水性表面上，如此表面上的水聚集成相互分离的水滴。

20 由文献中已知了大量尝试，以提供具有水铺展性层的塑料的疏水性表面。按照 DE-A 2161645，该类型的涂层由一种混合聚合物制得，所述混合聚合物由丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、羟烷基酯和季化氨基烷基酯与作为交联剂的甲基丙烯酰胺的羟甲基醚构成。它们首先吸水，经过溶胀，逐渐进入水铺展性状态。然而由于溶胀，涂层变软且对机械损伤敏感。

25 为了提高水铺展性涂层的机械强度，已经出现过将无机成分例如胶体金属氧化物特别是氧化铝或胶体二氧化硅插入到涂料组合物中 (EP-A 7681877 或 EP-A 7606193)。

30 为了获得较高的机械稳定性，已经开发了在亲水性粘合剂中具有亲水性无机成分的涂层。按照 JP-A 7681877，将聚氯乙烯膜或聚甲基丙烯酸甲酯膜覆盖在一涂层上，该涂层由作为亲水性硬成分的胶体氧化铝和作为粘合剂的聚乙烯醇和聚丙烯酸铵构成。然而，在用水溶胀的状态下，该涂层也对机械负载敏感。

也进行过将亲湿性试剂插入塑料的尝试，塑料本身可生产模制品。例如，按照 DE-A 2017002，由含有表面活性剂例如聚亚烷基二醇的塑料生产用于温室和类似调湿室的水铺展性覆盖物。该添加剂的水铺展性作用是不够的。同时也消弱了塑料的耐候性。

- 5 在 JP-A 7606193 中，具有由 95 份胶体二氧化硅和 5 份疏水性丙烯酸树脂的分散体构成的涂层的聚甲基丙烯酸酯片被推荐为上光剂。然而，该涂层的粘合性不是完全令人满意的。尤其是对于潮湿态来说是确实的。

- 10 按照 EP-A 51405，获得水铺展性涂层在塑料模制品上的较好粘合，该涂层具有一由两个层接合得到的覆盖物，两层都含有胶体二氧化硅、部分水解的聚硅氧烷和作为粘合剂的聚乙烯醇。硅与碳之比是下层大于上层。

- 15 一般来说，可能注意到，虽然由强亲水性覆盖物通常能够获得具有良好水铺展性的涂层，但是涂层一般在溶胀状态下太软。如果需要通过较强的交联或较弱的亲水性来减少该缺陷，则水铺展作用与机械敏感性同时下降。虽然二氧化硅和金属或半金属的各种其它氧化物具有高硬度和不溶胀的良好水润湿性的优点，但是它们的缺点是它们根本无法粘着。

- 20 为了将氧化物固定在塑料表面上而使用粘合剂，结果氧化物的润湿性和因此的涂层的水铺展作用下降，出现粘合剂的缺点：在亲水性粘合剂情况下具有机械敏感性，在疏水性粘合剂情况下水不充分铺展。

- 25 在 DE-A 3400079 中，建议通过一种具有极性基团的有机聚合物（其不溶于水且基本上不溶胀）的增粘层，以牢固地粘合方式将水铺展性层粘结在塑料模制品的疏水性表面上，该水铺展性层基本上完全由二氧化硅或胶粒大小的其它金属氧化物构成，所述层本身在塑料层上的粘结强度不足。

所有所述涂料的缺点是它们需要由有机溶剂中施用。

- 30 将现有技术中提及的涂料施加于由热塑性塑料构成的模制品上是复杂的。

就已经提及的现有技术来说，问题因而是使合理涂布工艺可用，该工艺在模制品生产之后立刻进行，即在线进行，且通过该工艺，即

使不提供增粘层也优选有可能施加含水涂布剂。另外，要保证模制品表面的均匀和平滑的涂层。本发明的目的是生产有用的平面模制品，其由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层，本发明的目的也是使可能变成实际应用。

5 根据本发明，所述目的通过下面实现：通过挤出、模制品冷却、将涂布剂施加于模制品上并干燥来生产由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品的方法，其特征在于涂布剂以水基合成，且在平面模制品生产后借助于涂布辊立刻将其施加于平面模制品的至少一面上并干燥，该辊优选以与要涂布的模制品的传送相反的方向旋
10 转(下文简称为“工艺A”)，也通过提供由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品，其能够按照该工艺获得，并用作汽车、温室、游泳馆、露天大型运动场、火车站、厂房、屋顶、墙壁、灯罩、建筑物玻璃窗、透光穹顶、面罩、眼镜、版画、广告墙、显示器、包装材料的或所有类型向前运动器具用的挡风板的构成部分。

15 令人惊奇地，使用本发明的上述在线工艺，如果涂布辊(借助于所述辊将水性涂料组合物施加于模制品的表面上)以与涂布的模制品的运输相反的方向旋转，则在模制品上有可能获得特别均匀的涂层和非常平坦的涂布表面。

另外，本发明的目的通过下面实现：通过挤出、模制品冷却、将
20 涂布剂施加于模制品上并干燥来生产由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品的方法，其特征在于涂布剂以水基合成，且在平面模制品生产后借助于槽纹涂布辊立刻将其施加于平面模制品的至少一面上并干燥(下文简称为“工艺B”)，也通过提供由热塑性塑料构成并具有水铺展性涂层的平面模制品，其能够按照该工艺获得，
25 并用作汽车、温室、游泳馆、露天大型运动场、火车站、厂房、屋顶、墙壁、灯罩、建筑物玻璃窗、透光穹顶、面罩、眼镜、版画、广告墙、显示器、包装材料的或所有类型向前运动器具用的挡风板的构成部分。

令人惊奇地，使用本发明的上述在线工艺，如果使用作为涂布辊
30 的槽纹涂布辊(借助于所述辊将水性涂料组合物施加于模制品的表面上)，在模制品上有可能获得特别均匀的涂层和非常平坦的涂布表面。

本发明意义上的槽纹涂布辊是在其表面呈现细螺紋状突出或凹陷的涂布辊。本发明的槽纹涂布辊优选由钢或橡胶制成，其直径优选是 0.5 ~ 25 cm、特别优选是 0.8 ~ 2 cm。在特别优选的方式中，所述辊由高等级钢棒构成，该棒具有均匀间隔的高等级钢螺紋。因此，

- 5 例如可以使用购自 BYK-Gardner GmbH, D-82534 Geretsried(德国)的 Spiral-Rakel(螺旋状刮片)或购自 Erichsen GmbH & Co.KG, D-58675 Hemer(德国)的所谓“K-Stab”(K-棒)。因为按照本发明涂布辊优选自身没有驱动器，仅通过要涂布的平面模制品的连续移动而被驱动，所以涂层的使用具有远比已知工艺诀窍小的故障倾向。
- 10 例如利用计量装置、优选泵使涂布辊装满水性涂料组合物。收集容器优选安装在涂料组合物装载和涂布的区域，其中收集产生的任何剩余的涂料组合物并将其送回到计量装置中，使得能够非常经济和环保地进行本发明的工艺。

- 通过本发明的挤出工艺，片材、优选网状片材或网膜优选由热塑性材料特别是塑料粒料制得，其通过挤出进行常规成形。在这方面，
- 15 已经证明按照本发明的工艺，在挤出后将模制品冷却到水性涂料组合物的涂布温度是理想的，所述温度优选是 20 ~ 80℃，特别优选是 40 ~ 70℃。

- 为了涂布，理想地是要涂布的模制品以一种皮带转速运行，该速度使得水性涂料组合物以 3 ~ 15 g/m² 的量施加于模制品的表面上。
- 20 涂布后，模制品经过干燥区，其中涂层优选在室温 ~ 80℃ 下被干燥，接着经过硬化区，其中涂层在 90 ~ 155℃、优选 120 ~ 150℃ 下被退火。

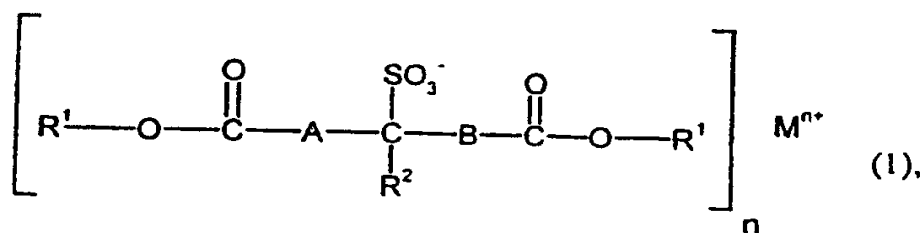
- 对于挤出的模制品的运输，可以使用已知的装置例如带有或没有
- 25 导出辊的运输带。干燥和退火也可用已知装置进行，优选借助于热空气、红外辐射器或通过热的直接作用。

涂布平面模制品的一个表面后，也可以涂布其它面，例如将模制品翻转并再进行一次涂布操作。

在被涂布到所需的程度后，有利地分离涂布的模制品。

- 30 合适地用于本发明工艺中的涂布剂特别是以水基合成的涂布剂，其含有

A) 0.005 ~ 2 重量份的由通式(1)表示的化合物：



其中

R^1 是具有1~30个碳原子的烃残基,

R^2 是氢或具有1~6个碳原子的烃残基,

A是单键或具有1~30个碳原子的二价烃残基,

B是单键或具有1~30个碳原子的二价烃残基,

n是1、2、3或4和

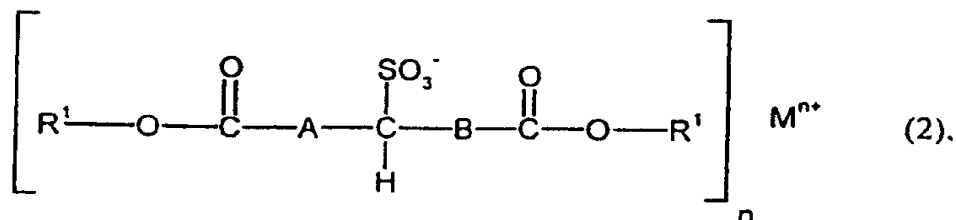
M^{n+} 是具有正电荷n的阳离子,

B) 1~20重量份的金属或半金属的一种或几种水不溶性氧化物,

C) 80~100重量份的酸和水的混合物, 其具有大于90%的水, 条件是, 涂布剂的pH值小于6.

在由通式(1)表示的化合物的情况中(其被用作本发明涂布剂的组分A), 讨论的是磺化二羧酸二酯。它们可以或是以游离酸(即 $n=1$ 且 $\text{M}^{n+}=\text{H}^+$)或是以盐的形式被使用。在使用盐的情况中, 它们可以是任意阳离子的盐。例如可以提及的是: 元素阳离子、有机或无机分子阳离子, 或有机或无机配合物阳离子。也可以使用各种阳离子的混合物。

通式(1)的优选化合物是由通式(2)表示的化合物:



其中

R^1 是具有1~30个碳原子的脂族烃残基,

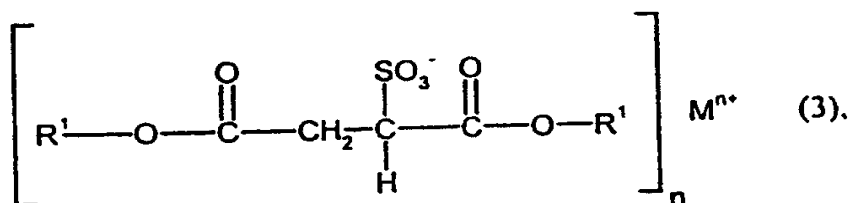
A是单键或具有1~3个碳原子的二价脂族烃残基,

B是单键或具有1~3个碳原子的二价脂族烃残基,

n是1或2和

5 M^{n+} 是具有正电荷n的阳离子。

通式(1)的特别优选化合物是由通式(3)表示的化合物:



其中

10 R^1 是具有1~30个碳原子的脂族烃残基,

n是1或2和

M^{n+} 是具有正电荷n的阳离子。

15 这些之中,碱金属盐或碱土金属盐或其混合物是优选的。碱金属盐是特别优选的。作为例子,可以提及的是磺化琥珀酸-双-(2-乙基己基酯)-钠盐。

由通式(1)表示的化合物能够由已知方法制备。其中一些可商购。

20 为了生产涂布剂,由通式(1)表示的化合物可以纯物质被使用,或以任意溶剂或溶剂混合物中的溶液形式被使用。它们优选以溶液形式被使用。例如可以使用由 Daniel Products Company, Inc., New Jersey, USA 生产的商购产品 Dapro®U99。该产品是 40 g 磺化琥珀酸-双-(2-乙基己基酯)-钠盐在 43 g 2-丁氧基乙醇、4 g 乙醇、3 g 水和 10 g 聚乙二醇脂肪酸酯(基本上是基于聚乙二醇油酸酯、聚乙二醇棕榈酸酯和聚乙二醇硬脂酸酯的混合物)中的溶液。

25 在为了生产本发明的涂布剂而使用溶液形式的由通式(1)表示的化合物的情况中,可以推断所述涂布剂含有除所述三种组分 A、B 和 C 之外的其它物质,即由通式(1)表示的化合物的溶液所使用的溶剂。由通式(1)表示的化合物的溶液优选的浓度应该是 5~95 wt%、特别

优选 10~90 wt%且更特别优选 20~60 wt%。

作为本发明的金属或半金属的水不溶性氧化物，优选使用元素周期表中第 3 或 4 主族或第 2、3、4、5、6、7 或 8 副族元素的氧化物。作为例子，可以提及的是：氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化铈、氧化锌、氧化锡、氧化铬、氧化铟、氧化锆和氧化铁以及颜料、特别是透明颜料。本发明的氧化物可含有少量的其它元素作为掺杂剂。

使用元素周期表中第 3 或 4 主族的金属或半金属的氧化物是特别优选的。作为例子，可以提及的是：氧化铝或氧化硅。

使用元素周期表中第 4 主族的金属或半金属的氧化物是更特别优选的。其中二氧化硅是最优选的。

本发明的金属或半金属的氧化物优选以溶胶-即含水胶体溶液的形式被使用，其浓度优选为 10~50 质量%的金属氧化物，其平均粒径优选小于 5 μm 。

本发明溶胶中氧化物粒子优选的平均粒径小于 200 nm，特别优选是 5~100 nm。通过超速离心机测定粒径。

本发明的酸与水的混合物含有多于 90%的水。其优选含有多于 95%的水，更特别优选多于 98%的水。其可含有有机或无机酸。优选使用弱酸。弱酸是具有 pK_a 值大于 2 的那些酸。特别优选使用脂族羧酸。更特别优选使用乙酸。

本发明的涂布剂含有 0.005~2 重量份、优选 0.01~0.5 重量份且特别优选 0.05~0.4 重量份的组分 A。

本发明的涂布剂含有 1~20 重量份、优选 2~20 重量份且特别优选 3~8 重量份的组分 B。

本发明的涂布剂的 pH 值小于 6、优选小于 5。

本发明的涂布剂可任选含有其它成分，例如为了将基质更好润湿的表面活性剂和有机溶剂，以及流动控制剂或消泡剂。

本发明涂布剂的生产优选如下进行：制备所用的金属或半金属氧化物在水中的溶胶，或将商购溶胶用水稀释到在本发明涂布剂中所需的浓度，接着，有利地，例如通过加入乙酸来调节弱酸性 pH，并加入对涂布剂预先规定量的本发明涂布剂的组分 A。

有利地，过滤涂布剂和任选地还有被任选使用的金属或半金属氧化物的溶胶，使得各个组合物仅含有粒径优选小于 5 μm 的粒子。

为了获得起始疏水性塑料模制品的充分的水铺展性和机械稳定性涂层，施加水性涂料组合物的量应该是 3~15、优选 6~12 g/m² 表面，以便使退火层具有优选为 0.2~0.3 μm 的层厚度。

按照本发明的工艺，特别是由聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、
5 聚苯乙烯、聚氯乙烯或聚碳酸酯构成的透明模制品，能够用水铺展性覆盖物永久性地进行最终涂饰，通过使用已经提到的涂布剂，该覆盖物是完全均匀和平滑的。这样最终涂饰的带有防滴落性能的模制品特别适合用作任何类型的玻璃的替代物，优选用于屋顶、墙壁、灯罩、建筑物玻璃窗、透光穹顶、面罩、眼镜、版画、广告墙、显示器、包
10 装材料或所有类型向前运动器具用的挡风板。

适于涂布的热塑性塑料例如在 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Carl Hanser Verlag, München, Vienna 中有述。所述塑料可含有添加剂。

按照本发明，特别可将任何聚碳酸酯涂布。

15 本发明中适合的聚碳酸酯可以是均聚碳酸酯，也可能是共聚碳酸酯。还可使用适合于本发明中的聚碳酸酯的混合物。

聚碳酸酯可被芳族聚酯碳酸酯部分或全部代替。

聚碳酸酯也可含有聚硅氧烷嵌段。其制备例如描述于 US-A 3,821,315、US-A 3,189,662 和 US-A 3,832,419 中。

20 优选的聚碳酸酯是基于通式(4)的双酚的那些：



其中 Z 是具有 6~30 个碳原子的二价有机残基，其含有一个或多个芳基。

25 通式(4)双酚的例子是对应于下面的双酚：二羟基联苯、双-(羟苯基)链烷烃、双-(羟苯基)环烷烃、双-(羟苯基)硫醚、双-(羟苯基)醚、双-(羟苯基)酮、双-(羟苯基)砜、双-(羟苯基)亚砜和 α, α'-双-(羟苯基)-二异丙基苯。

所述的双酚的衍生物(其例如由于在所述双酚的芳环上的烷基化或卤化作用而可得到)，也是通式(4)的双酚的例子。

30 通式(4)的双酚的例子特别是下面的化合物：氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-甲烷、双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-砜、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-对/间-二异丙

基苯、1,1-双-(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双-(4-羟苯基)-3,3-二甲基环己烷、1,1-双-(4-羟苯基)-4-甲基环己烷、1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(3-甲基-4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷(即双酚 A)、2,2-双-(3-氯-4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、 α, α' -双-(4-羟苯基)-邻-二异丙基苯、 α, α' -双-(4-羟苯基)-间-二异丙基苯(即双酚 M)和 α, α' -双-(4-羟苯基)-对-二异丙基苯。

特别优选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。

已经描述过的通式(4)的双酚可根据已知方法生产,例如由相应的苯酚和酮来生产。

生产所述双酚的方法描述于例如 H. Schnell 的题为“聚碳酸酯的化学和物理”,聚合物综述,第 9 卷,pp77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964 的论文和 US-A 3028635、US-A 3062781、US-A 2999835、US-A 3148172、US-A 2991273、US-A 3271367、US-A 4982014、US-A 2999846、DE-A 1570703、DE-A 2063050、DE-A 2036052、DE-A 2211956、DE-A 3832396 和 FR-A 1561518 以及申请号为 62039/1986、62040/1986 和 105550/1986 的日本公开申请中。

1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的生产描述于例如 US-A 4,982,014 中。

聚碳酸酯可按照已知方法生产。生产聚碳酸酯的合适的方法例如是,按照相界面方法由双酚与光气制备,或按照均相方法、所谓的吡啶方法由双酚与光气制备,或按照熔融酯基转移方法由双酚与碳酸酯制备。这些生产方法描述于例如 H. Schnell 的题为“聚碳酸酯的化学和物理”,聚合物综述,第 9 卷,pp31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964 的论文中。已提及

的生产方法也描述于 D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, 聚合物科学和工程大全, 第 11 卷, 第二版, 1988, p.648-718 中的“聚碳酸酯”, 和 U. Grigo, K. Kirchner and P.R. Müller 在 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Vienna 1992, p.117-299 中的“聚碳酸酯”中。

熔融酯基转移方法特别描述于 H. Schnell 的题为“聚碳酸酯的化学和物理”, 聚合物综述, 第 9 卷, pp44-51, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964 的论文中和 DE-A 1031512、US-A 3022272、US-A 5,340,905 和 US-A 5399659 中。

能够被用于由熔融酯基转移方法生产聚碳酸酯中的碳酸二酯例如是, 具有两个芳基残基的碳酸二芳基酯, 其中每一残基优选具有 6~14 个碳原子。基于酚或烷基取代的酚的碳酸二酯例如碳酸二苯酯或碳酸二甲苯酯是被优选使用的。

适合于本发明的聚碳酸酯优选具有重均摩尔质量($\overline{M}_w$) (其例如通过超速离心法或散光测试来测定) 为 10,000~200,000 g/mol。它们特别优选的重均摩尔质量是 12,000~80,000 g/mol。

本发明的聚碳酸酯的平均摩尔质量例如以已知方式通过合适量的链中止剂来调节。

合适的链中止剂是一元酚和一元羧酸。合适的一元酚例如是苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚、枯基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚, 以及长链烷基苯酚例如 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚, 或烷基取代基中总数为 8~20 个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚, 例如 3,5-二叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚或 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。合适的一元羧酸是苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

优选的链终止剂是苯酚、对叔丁基苯酚、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚和枯基苯酚。

链终止剂的量优选是相对于每一情况中所用双酚总量的 0.5~10 mol%。

适合于本发明的聚碳酸酯可按照已知方法被支化, 具体地说, 优

选通过引入三官能化支化剂或更高官能度的支化剂来完成。合适的支化剂例如是具有三个或三个以上酚基的那些，或具有三个或三个以上碳酸基团的那些。

合适的支化剂例如是间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烯-2、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)-对苯二酸酯、四-(4-羟苯基)-甲烷、四-(4-(4-羟苯基异丙基)-苯氧基)-甲烷和1,4-双-(4',4''-二羟基三苯基)-甲基苯，以及2,4-二羟基苯甲酸、1,3,5-苯三酸、氰尿酸氯、3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶、1,3,5-苯三酸酐氯和 α, α, α'' -三-(4-羟苯酚)-1,3,5-三异丙基苯。

优选的支化剂是3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷。

任选使用的支化剂的量优选是相对于所用双酚摩尔数的0.05 mol% ~ 2 mol%。

在按照相界面方法生产聚碳酸酯的情况中，支化剂可例如与双酚和链终止剂在碱性水相中一起提供，或将其溶解于有机溶剂中与碳酸衍生物一起加入。在酯基转移方法情况中，优选将支化剂与二羟基芳族化合物或双酚一起计量。

为了改进所述性能，可将惯用添加剂与本发明的聚碳酸酯掺混和/或将其用于模制品的表面。惯用添加剂例如是：填料、补强物质、稳定剂（例如UV稳定剂、热稳定剂、 γ -射线稳定剂）、抗静电剂、流动助剂、脱模剂、阻燃剂、染料和颜料。所述添加剂和其它合适的添加剂例如描述于Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3rd Edition, Hanser-Verlag, München Vienna, 1989中。

其它聚合物可与本发明的聚碳酸酯掺混，获得所谓的聚合物共混物。例如共混物可由本发明的聚碳酸酯与聚烯烃、特别是ABS聚合物制得。

通过下面的实施例更详细地说明本发明。

涂布剂的制备:涂布剂 A

在搅拌下向 416.7 g 完全脱盐的水中加入已经预先经过 5 μm 过滤器过滤的 83.3 g 硅溶胶 (Levasil[®] 300F, 由 Bayer AG 生产)。然后用 98% 乙酸将含水悬浮液调节到 pH 值为 4.8, 并与 1.5 g 的 Dapro[®] U99 (其为 40 g 磺化琥珀酸-双-(2-乙基己基酯)-钠盐在 43 g 2-丁氧基乙醇、4 g 乙醇、3 g 水和 10 g 聚乙二醇脂肪酸酯 (基本上是基于聚乙二醇油酸酯、聚乙二醇棕榈酸酯和聚乙二醇硬脂酸酯的混合物) 中的溶液)。

Levasil[®] 300F 是由 Bayer AG 生产的阴离子稳定溶胶, 其具有平均粒径为 7~8 nm 或比表面积为 300 m^2/g 。Levasil[®] 300F 具有固体含量为 30 质量%, pH 值约为 9.8。其含有少量的总计 $\leq 0.2 \text{ wt}\%$ 甲醛以防微生物侵袭。

涂布剂 B

以类似于涂布剂 A 制备的方式进行该制备。只是代替 Dapro[®] U99, 加入在 0.825 g 2-丁氧基乙醇中的 0.675 g 磺化琥珀酸-双-(2-乙基己基酯)-钠盐。

涂布剂 C

以类似于涂布剂 A 制备的方式进行该制备。只是代替所述溶液, 加入在 0.754 g 2-丁氧基乙醇和 0.0705 g 乙醇中的 0.621 g 磺化琥珀酸-双-(2-乙基己基酯)-钠盐、0.054 g 聚乙二醇 (数均摩尔质量: 1,000)。

涂布剂 D

以类似于涂布剂 C 制备的方式进行该制备。只是代替聚乙二醇, 加入 0.062 g 聚乙二醇脂肪酸酯 (基本上是基于聚乙二醇油酸酯、聚乙二醇棕榈酸酯和聚乙二醇硬脂酸酯的混合物)。

聚碳酸酯网状片材的涂布

由支化芳族聚碳酸酯 (相对溶液粘度为 1.315, 基于室温下 100 ml 二氯甲烷中的 0.5 g 聚碳酸酯的溶液来测定) 构成的网状片材 (其例如被用于温室的结构), 每一个用涂布剂 A~D 以流涂工艺在其一面上涂布, 接着在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 0.5 小时。层厚约 0.3 μm (由 ETA-Optik 生产的厚度计 ETA-SD-30; 干涉法)。涂层没有表面缺陷且没有干涉图

形。用水润湿是均匀的。水的接触角小于 1° 。

蒸汽试验(100℃)

作为另一试验，进行蒸汽试验。将网状片材暴露于密闭的 100℃ 水蒸气气氛中。当水铺展作用消失且形成第一滴水滴时进行观测。

5 结果：

	涂布剂	蒸汽试验中涂层的使用寿命
实施例	A	超过 3 小时

模型-温室试验

10 将涂布的聚碳酸酯网状片材以 60° 角且被涂布面朝下与模型温室的顶板相连，使得通过观察小水滴的形成来比较水铺展性作用。通过热源将模型温室中的水蒸发，使得温度是 50℃，湿度是 100%。

将片材在这些条件下放置 6 小时，接着在 40℃ 干燥加热箱加热 4 小时。然后在模型温室和加热箱中总以变换的方式重复所述步骤，时间是直到水铺展性作用消失为止(由片材上水滴形成显然可知)。

结果：

	涂层	涂层的使用寿命(周期)
实施例 1	A	>80
实施例 2	B	>80
实施例 3	C	>80
实施例 4	D	>80
实施例 5	共聚丙烯酸酯/硅溶胶	>80
实施例 6	聚乙烯基吡咯烷酮/硅溶胶	15
实施例 7	表面活性剂/硅溶胶	15

15

关于在线涂布的实施例(按照“工艺 A”)

20 在 290℃ 使用单螺杆挤出机，将粒料支化双酚 A 聚碳酸酯(相对溶液粘度为 1.315，基于室温下 100 ml 二氯甲烷中的 0.5 g 聚碳酸酯的溶液来测定)挤出，形成厚度为 6 mm 和比重为 $1,3 \text{ kg/m}^3$ 的网状片材。校准后，用 Bürkle 生产的 Optiroller(辊涂器 SAL)(其具有一硬度为 50 Shore 的涂胶逆向旋转涂布辊)将具有实施例 1 的组成的水性涂料施加于网状片材上。辊的速度是 8 m/min，辊碾厚度为 238

- mm。通过泵调节所施加的量。在短的干燥距离为 1.5 m 后，进行涂层的退火。然后将网状片材锯断成单独的片。与起始片材相比较，涂布的片材表现出高亮度并具有优异的水铺展性能。涂层在胶带试验 (Tesafilm 试验) 中不能被分离。即使在 80 个周期后，在模型温室中
- 5 也没有监测出水铺展性的变化。

下面列出一系列试验的结果。

实施例	涂布温度 (℃)	施用的量 (g/㎡)	类型	退火 时间(分 钟)	温度(℃)	片材外观	水铺展性	模型-温室试验 (周期)
8	RT	10	大气	4	120	高亮度	非常好	>80
9	RT	7.2	大气	4	120	高亮度	非常好	>80
10	RT	10	大气	4	94	高亮度	非常好	>80
11	RT	10	红外线	2	138	高亮度	非常好	>80

RT = 室温

关于在线涂布的实施例(按照“工艺 B”)

5 在 290℃ 使用单螺杆挤出机, 将粒料支化双酚 A 聚碳酸酯(相对溶液粘度为 1.315, 基于室温下 100 ml 二氯甲烷中的 0.5 g 聚碳酸酯的溶液来测定)挤出, 形成厚度为 6 mm 和比重为 1.3 kg/m² 的网状片材。校准后, 在 60℃ 用计量泵和槽纹钢辊施加具有实施例 1 的组成的水性涂料。通过计量泵调节所施加的量。直接地在辊的上游以平面方式进行涂布。辊碾厚度为 10 mm。

10 在干燥距离约为 50 cm 后, 在最高达 130℃ 的温度并在循环空气段中进行涂层的退火 4 分钟。然后将网状片材锯断成单独的片。与起始片材相比较, 涂布的片材表现出提高的亮度并具有优异的水铺展性能。涂层在胶带试验(Tesafilm 试验)中不能被分离。即使在 80 个周期后, 在模型温室中也没有监测出水铺展性的变化。

下面列出一系列试验的结果:

实 施 例	涂布剂 ¹⁾ 的浓度	每英寸 槽的 数目	施加 的量 (g/m ²)	片材的 外观	水铺 展性	模型- 温室试验 (周期)
12	5	16	7.4	好的 亮度	非常好	>80
13	5	16	4.6	好的亮 度, 轻微 闪光	非常好	>80
14	10	16	4.6	好的 亮度	非常好	>80
15	10	32	4.6	好的 亮度	非常好	>80

15 ¹⁾ “涂布剂的浓度”指的是涂布剂中所有物质(非水)的含量, 以质量百分比表示。