



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1989192 B

(45) 授权公告日 2010.10.20

(21) 申请号 200580025189.9
(22) 申请日 2005.07.18
(30) 优先权数据
102004036249.1 2004.07.26 DE
(85) PCT申请进入国家阶段日
2007.01.25
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2005/007789 2005.07.18
(87) PCT申请的公布数据
W02006/010518 DE 2006.02.02
(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司
地址 德国莱沃库森
(72) 发明人 C·鲁迪杰 R·戈尼 M·罗洛夫斯
J·洛纳 P·施沃茨
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 温宏艳 李连涛
(51) Int. Cl.
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
(56) 对比文件
JP 特开平 5-255569 A, 1993.10.05, 说明书
第 0003-0021.
US 5258215 A, 1993.11.02, 实施例 1, 表
A-B.
EP 0634445 A1, 1995.01.18, 说明书第 2 页
第 1-3 行, 第 3 页第 7-20 行, 第 4 页第 12-20 行,
第 6 页第 27-36、45-46 行, 第 7 页第 29-34 行, 第
9 页第 32-41 行.
EP 0269324 A2, 1988.06.01, 权利要求 1-6,
11-13.
JP 特开平 5-257002 A, 1993.10.08, 权利要
求 1.
US 4460733 A, 1984.07.17, 实施例 2-3, 表
2-3.
审查员 严艳
权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称
具有高光分散和高光传输的模塑体

(57) 摘要
本发明涉及由透明热塑性塑料(特别是聚碳酸酯)、二氧化硅基无机颗粒和丙烯酸酯基底上具有芯-壳形貌的聚合物颗粒的组合制成的组合物, 以及由该组合物制成的模塑体。

1. 一种组合物,包括 60-99.98 重量%透明热塑性塑料、0.01-20 重量%重均颗粒尺寸为 2-50 微米的二氧化硅基无机颗粒,和 0.01-20 重量%丙烯酸酯基底上具有芯-壳形貌的平均颗粒尺寸为 1-100 微米的聚合物颗粒。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其中二氧化硅基无机颗粒表示无定形硅酸,其在水悬浮液中显示 5-9 的 pH 值。
3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中透明热塑性塑料为芳香族聚碳酸酯。
4. 根据权利要求 3 的组合物,其中二氧化硅基无机颗粒表示无定形硅酸,其在水悬浮液中显示 5-9 的 pH 值,并且当无机颗粒以 5 重量%的量混配到聚碳酸酯中时根据 ISO 1133 导致 MVR 最多 100 立方厘米 /10 分钟的增加。
5. 根据权利要求 4 的组合物,其中无定形硅酸未经涂布。
6. 根据权利要求 1-5 之一的组合物用于制造模塑体的应用。
7. 通过共挤出生产多层模塑体的方法,其中至少一层由根据权利要求 1-5 之一的组合物制成。
8. 根据权利要求 1-5 之一的组合物得到的模塑体。
9. 根据权利要求 7 的方法得到的模塑体,其中相对于共挤出层,至少一个共挤出层包括 0.1-20 重量%的至少一种紫外线吸收剂。
10. 根据权利要求 8 或 9 的模塑体,其中模塑体为实心板。

具有高光分散和高光传输的模塑体

[0001] 本发明涉及由透明热塑性塑料（特别是聚碳酸酯）、二氧化硅基无机颗粒和丙烯酸酯基底上具有芯-壳形貌的聚合物颗粒的组合制成的组合物，以及由该组合物制成的模塑体。

[0002] 该组合物或模塑体同时显示出高度的光传输和光分散，并可用于同时需要高光传输和高光分散的多个领域。这种应用例如包括照明系统，其中通常使用精确的光源不应再以原样被感知，而应该是光线在较大面积均匀散射。这种照明系统可在房间、楼梯间、大厅或例如火车、汽车和飞机的运输工具内用作内部照明。

[0003] 例如在电子工业中，光分散板用于平板型屏幕（LCD 屏幕）的照明系统。在这种情况下，同时高光分散和高光传输也是大的优点。这种平板屏幕的照明系统还可通过侧面光连接（边缘照明体系）实现，或者在侧面光连接也不足够的较大屏幕尺寸时通过使用背光单元实现，其中扩散板后面的直射光必须以尽可能均匀的方式分布。

[0004] 由聚碳酸酯制成的、具有不同光分散添加剂的光散射透明制品为本领域已知。

[0005] 例如 EP-A 634 445 中公开了光分散组合物，其在丙烯酸乙酯基底上含有具有芯-壳形貌的与 TiO_2 结合的颗粒。

[0006] DE-A 22 51 708 中公开了硫酸钡在透明热塑性塑料中作为分散颜料的应用。

[0007] 光分散聚碳酸酯薄膜在平板型屏幕中的应用公开在 US2004/0066645 中。在这种情况下，聚丙烯酸酯、PMMA、聚四氟乙烯、聚烷基三烷氧基硅氧烷以及这些组分的混合物被提及作为光分散颜料。

[0008] 然而，已知的光分散混合物经常没有在指定光分散水平显示出足够的光传输。

[0009] 令人意外地发现，这些所需性能组合可由含有透明热塑性塑料特别是聚碳酸酯，和二氧化硅基无机颗粒和丙烯酸酯基底上具有芯-壳形貌的聚合物颗粒的组合得到。所述无机颗粒可根据普通混配技术无须进一步处理直接加入到聚碳酸酯中，或者可以进行涂布然后加入。由此产生的组合物意外地显示出非常高的光传输，同时具有预定的光分散。特别是在相同光分散水平上，与单独分散体颜料相比，无机和有机分散体颜料的组合具有更高水平的光传输。

[0010] 因此，本发明主题为含有 60-99.98 重量%透明热塑性塑料特别是聚碳酸酯、0.01-20 重量%、优选 0.1-10 重量%，特别优选 0.1-5 重量%的二氧化硅基无机颗粒，和 0.01-20 重量%优选 0.1-10 重量%或者最优选 0.1-5 重量%的丙烯酸酯基底上具有芯-壳形貌的聚合物颗粒的组合物。

[0011] 对于生产本发明的模塑体而言合适的透明热塑性塑料例如为聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚酯、共聚酯、聚碳酸酯和聚酯或共聚酯的共混物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、苯乙烯丙烯腈共聚物或其混合物，然而优选聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚酯、共聚酯、聚碳酸酯和聚酯或共聚酯的透明共混物，特别优选聚碳酸酯。

[0012] 用于生产本发明所述多层制品的合适的聚碳酸酯为全部已知的聚碳酸酯。其为均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。

[0013] 通过在二氯甲烷或含有相同重量量的苯酚/邻二氯苯的混合物中根据光散射测

量相对溶液粘度计算,合适的聚碳酸酯优选具有 18,000-40,000,优选 26,000-36,000,最优选 28,000-35,000 的平均分子量 \overline{M}_w 。

[0014] 参考资料中用于生产聚碳酸酯的例子为“Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964”、“D. D. C. PREVORSEK, B. T. DEBONA, 和 Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, ‘Synthesis of Poly(ester) carbonate Copolymers’ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 第 19 卷, 75-90 (1980)”、“D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, ‘Polycarbonates’ in Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷, 第二版, 1988, 第 648-718 页”, 和 “Dr. U. Grigo, Dr. K. Kircher, and Dr. P. R. Müller ‘Polycarbonates’ in Becker/Braun, Kunststoff Handbook, 第 3/1 卷, Polycarbonates, Polyacetals, Polyester, Cellulose ester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, 第 117-299 页”。

[0015] 聚碳酸酯的生产优选根据相界面方法或熔融酯交换方法进行,并且在随后将以相界方法示例性描述。

[0016] 作为初始化合物,优选使用通式 HO-Z-OH 的双酚化合物,其中 Z 为具有 6-30 个碳原子的含有一个或多个芳族基的二价有机部分。

[0017] 这些化合物的例子为属于下组的双酚:二羟基联苯、双(羟苯基)链烷烃、茛满双酚、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)砜、双(羟苯基)酮和 α, α' -双(羟苯基)-二异丙基苯。

[0018] 上述化合物中特别优选的双酚为双酚 A、四烷基双酚 A、4,4-(间亚苯基二异丙基)联苯酚(双酚 M)、4,4-(对苯基二异丙基)联苯酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC),以及其混合物。

[0019] 根据本发明,所用双酚化合物优选与碳酸化合物特别是光气进行反应,或者在熔融酯交换方法的情况下与碳酸二苯酯或碳酸二甲酯反应。

[0020] 聚酯碳酸酯优选通过与先前所述双酚、至少一种芳族二羧酸和可能的碳酸等价物反应得到。合适的芳族二羧酸为例如邻苯二酸、对苯二酸、间苯二酸、3,3'-或 4,4'-二苯基二羧酸,以及二苯甲酮二羧酸。聚碳酸酯中部分碳酸根,例如高达 80 摩尔%,优选 20-50 摩尔%的碳酸根可被芳族二羧酸酯基取代。

[0021] 在相界面方法中,使用的惰性有机溶剂例如为二氯甲烷、各种二氯乙烷和氯丙烷化合物、四氯甲烷、三氯甲烷、氯苯和氯甲苯,然而优选使用氯苯或二氯甲烷,或二氯甲烷和氯苯的混合物。

[0022] 相界面反应可通过例如叔胺特别是 N-烷基哌啶或其盐的催化剂促进。优选使用三丁胺、三乙胺和 N-乙基哌啶。在熔融酯交换方法的情况下,优选使用 DE-A 42 38 123 中提及的催化剂。

[0023] 聚碳酸酯可通过使用少量支化剂有意地以控制方式支化。一些合适的支化剂为:间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-庚烷-2,4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基-异

丙基)-苯酚、2,6-双-(2-羟基-5'-甲基苯基)-4-甲酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、六-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯基)邻对苯二酸酯、四-(4-羟基苯基)甲烷、四-(4-(4-羟基苯基-异丙基)苯氧基)甲烷、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯、2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酸氯 3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶、1,4-双-(4',4''-二羟基三苯基)-甲基)苯,并且特别为 1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷和双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0024] 基于所用双酚,0.05-2 摩尔%的支化剂或支化剂混合物可以视需要与双酚一起使用,或者在随后的合成步骤中加入。

[0025] 作为链终止剂,对于每摩尔双酚优选使用量为 1-20 摩尔%,优选 2-10 摩尔%的酚类,例如苯酚、烷基酚,例如甲酚和 4-叔丁基苯酚、氯苯酚、溴苯酚、枯基苯酚或其混合物。优选使用苯酚、4-叔丁基苯酚和枯基苯酚。

[0026] 链终止剂或支化剂可单独加入到合成中,或者可与双酚一起加入到合成中。

[0027] 根据熔融酯交换方法生产聚碳酸酯的实例如 DE-A 42 38 123 中所述。

[0028] 本发明优选的聚碳酸酯为基于双酚 A 的均聚碳酸酯、基于 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯,以及基于两种单体双酚 A 和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯,和基于两种单体双酚 A 和 4,4'-二羟基联苯(DOD)的共聚碳酸酯。

[0029] 特别优选基于双酚 A 的均聚碳酸酯。

[0030] 根据本发明使用的基于二氧化硅的无机颗粒 a) 例如是并优选无定形硅酸,其在水悬浮液中显示出 5-9、优选 6-8 的 pH 值。

[0031] 使用的二氧化硅基无机颗粒的重均颗粒尺寸为 1-100 微米,优选 2-50 微米,特别优选 5-20 微米。

[0032] 特别优选的二氧化硅基无机颗粒为无须其它处理可以混配到聚碳酸酯并且不会导致明显聚碳酸酯分解的那些。如果当二氧化硅基无机颗粒以 5 重量%混配到聚碳酸酯,MVR 没有增加超过 100 立方厘米/10 分钟(根据 ISO 1133),该条件满足本发明情况。

[0033] 二氧化硅基无机颗粒的生产主要公开在 Hollemann-Wiberg(第 101 版)或 the Römpp Lexicon Chemie-第 2.0 版,Stuttgart/New York,Georg Thieme Verlag 1999。

[0034] 其可由原料砂子合成得到,并且还称为无定形硅酸。在第一步中,将石英砂和碱金属碳酸盐在约 1300°C 一起熔融。然后所得碱金属硅酸盐在高温高压(例如 150°C 和 5 巴压力)下溶解在过热水中。所述无定形硅酸可通过无机酸沉淀该碱金属硅酸盐水溶液制备。先形成胶质的初级颗粒,其在渐进反应中附聚并且最终形成附聚物。在根据这种生产方法(湿法)得到二氧化硅颗粒的情况下,当形成二氧化硅颗粒时重要的是在颗粒中存在尽可能少量的碱性夹杂物。这一方面表现在水性悬浮液中二氧化硅悬浮液的 pH 值为 5-9,优选 6-8,另一方面这些颗粒在聚碳酸酯中的 MVR 的增加量不高于 100 立方厘米/10 分钟(根据 ISO 1133)。

[0035] 作为生产所述二氧化硅基无机颗粒的第二方法,存在热解生产过程。在此方法中,通过与氯反应由(铁)硅得到的四氯化硅在氢气和氧气的氢氧气体火焰中分解。由于具有游离硅烷醇基这些颗粒具有高亲水性,并且可通过与例如氯硅烷反应而疏水化。对于通过

热解法得到的颗粒,颗粒中必须不能存在较大碱性或酸性夹杂物。这一方面再次表现在水性悬浮液中二氧化硅悬浮液的 pH 值为 5-9,优选 6-8,另一方面这些颗粒在聚碳酸酯中的 MVR 的增加量不高于 100 立方厘米 /10 分钟(根据 ISO 1133)。

[0036] 所述二氧化硅基无机颗粒特征在于 0.2-1.2 克 / 毫升的体积密度和 1-100 微米的重均颗粒尺寸,重均颗粒尺寸优选 2-50 微米,特别优选 5-20 微米。所述颗粒的纯度可为 90% 之上,优选超过 95%,特别优选超过 99% 的二氧化硅。根据 Karl Fischer 法测定(160°C),含水率小于 10%,优选小于 5%,特别优选小于 2%。颗粒的形状可为圆形或长轴对短轴比小于 10 的椭圆形。

[0037] 如果施加硅酮涂层,所述二氧化硅基无机颗粒与聚碳酸酯的相容性将会进一步改善。与聚碳酸酯的较高相容性表现在:与由未涂布二氧化硅基无机颗粒制成的相应混合物相比,由用聚碳酸酯涂布的二氧化硅基无机颗粒制成的混合物的更低的 MVR。

[0038] 作为硅酮涂层,例如可使用聚甲基氢硅氧烷,其可使用常规方法施加到先前所述的二氧化硅基无机颗粒上。

[0039] 根据本发明使用的在丙烯酸酯基底上具有芯-壳形貌的聚合物颗粒优选 EP-A 634 445 中公开的那些。

[0040] 聚合物颗粒 b) 具有橡胶状乙烯基聚合物芯部。所述橡胶状乙烯基聚合物可为任意单体的均聚物或共聚物,其具有至少一个乙烯类不饱和基团,并且能够在水介质中在乳液聚合条件下以本领域技术人员已知方式加成聚合。这些单体列于 US 4 226 752 第 3 栏第 40-62 行。

[0041] 相对于橡胶型乙烯基聚合物的总重量,橡胶状乙烯基聚合物优选含有至少 15%,更优选至少 25%,最优选至少 40% 的聚合丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳烃、或任选经取代的丁二烯,以及 0-85%,更优选 0-75%,最优选 0-60% 的一种或多种共聚乙烯基单体。

[0042] 优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯为丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,烷基中优选含有 1-18,特别优选 1-8,并且最优选 2-8 个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基,或己基、庚基或辛基。烷基可为直链或支链。优选的丙烯酸烷基酯为丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯。最优选的丙烯酸烷基酯为丙烯酸丁酯。

[0043] 其它合适的丙烯酸酯例如为二丙烯酸 1,6-己二醇酯、甲基丙烯酸乙基硫代乙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、二丙烯酸新戊二醇酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸苄酯。

[0044] 优选的单乙烯基芳烃为苯乙烯或 α -甲基苯乙烯,其任选在芳环上被烷基(例如甲基、乙基或叔丁基)取代,或被卤素取代,例如氯代苯乙烯。

[0045] 如果取代的话,丁二烯优选带有一个或多个含有 1-6 个碳原子的烷基或一个或多个卤素原子,最优选带有一个或多个甲基和 / 或一个或多个氯原子的丁二烯。优选取代的丁二烯为 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯和 2,3-二甲基-1,3-丁二烯。

[0046] 橡胶状乙烯基聚合物可含有一个或多个(共)聚丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳烃和 / 或任选取代的丁二烯。这些单体可以与一种或多种其它可共聚乙烯基聚合

物共聚合,例如二丙酮丙烯酰胺、乙烯基萘、4- 乙烯基苯甲醇、苯甲酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、己酸乙烯基酯、乙烯氯、乙烯基油酸酯、马来酸二甲酯、马来酸酐、富马酸二甲酯、乙烯基磺酸、乙烯基磺酰胺、甲基乙烯基磺酸酯、N- 乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡啶、二乙烯基苯、乙酸乙烯基酯、叔碳酸乙烯基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、N- 甲基甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺或 N-(异丁氧基甲基)- 丙烯酰胺。

[0047] 相对于芯部总重量,一种或多种上述单体可任选与 0-10%,优选 0-5%可共聚多官能交联剂和 / 或 0-10%,优选 0-5%可共聚多官能接枝交联剂进行反应。如果使用交联单体,其优选以芯部单体总重量的 0.05-5%,更优选以 0.1-1%的含量使用。交联单体在本技术领域内公知并且通常具有聚乙烯类不饱和性质,其中聚乙烯类不饱和基团具有几乎相同的反应性,例如二乙烯基苯、三乙烯基苯、1,3- 或 1,4- 二醇丙烯酸或甲基丙烯酸酯、二醇二或三甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯,例如乙二醇二甲基丙烯酸酯或二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯或二丙烯酸酯、1,3- 或 1,4- 丁二醇二甲基丙烯酸酯,或最优选 1,3- 或 1,4- 丁二醇二丙烯酸酯。如果使用接枝交联单体,优选以芯部单体总重量的 0.1-5%,更优选以 0.5-2.5%的含量使用。接枝交联单体在本技术领域内公知并且通常为聚乙烯类不饱和单体,其具有足够低的不饱和基团反应性,由此能够存在明显剩余的不饱和性质,其在聚合后留在芯部。优选的接枝交联剂为 α , β - 烯属不饱和羧酸或二羧酸的可共聚的烯丙酯、甲代烯丙酯或巴豆酯,例如甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯和烯丙基丙烯酰氧基丙酸酯,然而最优选甲基丙烯酸烯丙酯。

[0048] 聚合物颗粒 b) 最优选含有橡胶状丙烯酸烷基酯聚合物的芯部,其中烷基具有 2-8 个碳原子,相对于芯部的总重量任选与 0-5%交联剂和 0-5%接枝交联剂共聚。橡胶状丙烯酸烷基酯优选与多达 50%的一种或以上的可共聚合乙烯基单体进行共聚,乙烯基单体例如如上所述那些。合适的交联和接枝交联单体为本领域技术人员所熟知,并且优选 EP-A 0 269 324 中记载的那些。

[0049] 聚合物颗粒 b) 芯部可含有剩余低聚物材料,其在聚合工艺中使用以产生聚合物颗粒,然而这种低聚物材料具有足够的分子量以防止其散射或防止其在加工和使用期间浸出。

[0050] 聚合物颗粒 b) 含有一个或多个外壳。这些一个或多个外壳优选由乙烯基均聚物或乙烯基共聚物制备。用于制备外壳的合适的单体列于 US 4 226 752 第 4 栏第 20-46 行中,该文献引用于此作为参考。所述一个或多个外壳优选为由甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基芳烃、羧酸乙烯基酯、丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸制得的聚合物。

[0051] 优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯为丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,烷基中优选含有 1-18,更优选含有 1-8,并且最优选含有 2-8 个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基、2- 乙基己基或己基、庚基或辛基。烷基可为直链或支链。优选的丙烯酸烷基酯为丙烯酸乙酯。其它可用的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯为先前对于芯部提及的那些,然而优选甲基丙烯酸 -3- 羟丙酯。最优选的丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸甲酯。

[0052] 优选的乙烯基芳烃为苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯,苯环上任选被例如甲基、乙基或叔丁基的烷基取代,或被卤素取代,例如氯代苯乙烯。

[0053] 优选的羧酸乙烯基酯为乙酸乙烯基酯。

[0054] 壳中优选含有至少 15%,更优选至少 25%,最优选至少 40%经聚合甲基丙烯酸

酯、丙烯酸酯或单乙烯基芳烃,和 0-85%,更优选 0-75%,最优选 0-60%的一种或多种乙烯基共聚单体,例如其它甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、丙烯酸烷基酯、丙烯酸芳基酯、烷基丙烯酰胺和芳基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酰亚胺和 / 或丙烯酸烷基酯、丙烯酸芳基酯和甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯,其被例如卤素、烷氧基、烷硫基、氰基烷基或氨基的一个或多个取代基取代。合适的乙烯基共聚单体的例子前面给出。两个或多个单体可共聚合。

[0055] 壳聚合物中可含有先前芯部聚合物所述类型的交联剂和 / 或接枝交联剂。

[0056] 壳聚合物优选占总颗粒重量的 5-40%,更优选 15-35%。

[0057] 基于聚合物的总重量,聚合物颗粒 b) 中含有至少 15%,优选 20-80%,更优选 25-60%,并且最优选 30-50% 聚合丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。优选的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯如前面所述。丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯组分可存在聚合物颗粒 b) 的芯部和 / 或壳部。芯部和 / 或壳部中丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的均聚物是有用的,然而(甲基)丙烯酸烷基酯优选与一种或多种其它类型的(甲基)丙烯酸烷基酯和 / 或一种或多种其它乙烯基聚合物,优选与上述物质共聚。聚合物颗粒 b) 最优选含有由聚(丙烯酸丁酯)制成的芯部和由聚(甲基丙烯酸甲酯)制成的壳或多个壳。

[0058] 聚合物颗粒 b) 可用于提供具有光分散性质的热塑性聚合物。聚合物颗粒 b) 芯部和壳部的折射率 n 优选在热塑性聚合物折射率的 ± 0.25 单位,更优选在 ± 0.18 单位,并且最优选 ± 0.12 单位。聚合物颗粒 b) 芯部和壳部的折射率 n 优选与热塑性聚合物折射率相差 ± 0.003 单位,更优选相差 ± 0.01 单位,并且最优选相差 ± 0.05 单位。折射率根据 ASTM D 542-50 和 DIN 53 400 测量。

[0059] 聚合物颗粒 b) 通常具有至少 0.5 微米,优选至少 2 微米,更优选 2-50 微米,最优选 2-15 微米的平均颗粒尺寸。“平均颗粒尺寸”将被理解为算术平均值。优选至少 90%,最优选至少 95% 的聚合物颗粒 b) 具有超过 2 微米的直径。聚合物颗粒 b) 优选为易流动粉末。

[0060] 聚合物颗粒 b) 可根据已知方法制备。通常,芯部聚合物的至少一种单体组分在形成乳液聚合物颗粒的条件下进行乳液聚合。乳液聚合物颗粒与相同或一种或多种芯部聚合物的其它单体组分溶胀,并且单体在乳液聚合物颗粒内部聚合。可重复溶胀和聚合步骤直到颗粒尺寸达到所需芯部尺寸。芯部聚合物颗粒悬浮在第二含水单体乳液中,并且聚合物壳在第二乳液中由单体聚合在聚合物颗粒上。一个或多个壳可聚合在芯部聚合物上。芯部 / 壳部聚合物颗粒的制备如 EP-A 0 269324、US 专利 3,793,402 和 US 专利 3,808,180 所述。

[0061] 根据本发明的组合物制成的模塑体,其为本发明的另一主题,可通过挤出或注塑法产生。在大面积实心板的情形,通过注塑该生产出于技术原因是不经济的。在这些情形下,优选挤出方法。对于挤出工艺,聚碳酸酯颗粒进料到挤出机中,并且在挤出机塑炼体系中熔融。塑料熔融物通过宽缝式喷嘴压出并由此成型,在平滑轧光机的的辊隙中形成所需最终形态,并通过交替在光滑辊上冷却和通过空气冷却而定形。用于挤出的具有较高熔体粘度的聚碳酸酯通常具有 260-320°C 的熔融温度,并且相应设定塑炼圆筒的圆筒温度和喷嘴温度。

[0062] 通过在宽缝式喷嘴上部使用一个或多个侧向挤出机和合适的熔体适配器,不同组成的聚碳酸酯熔融物可在彼此上下形成层,由此产生多层实心板(例如参见 EP-A 0 110

121 和 EP-A 0 110 238)。

[0063] 本发明的模塑体的基底层和视需要的共挤出层可含有其它添加剂,例如紫外线吸收剂,以及其它常用的加工助剂,特别是脱模剂和助熔剂以及对于聚碳酸酯常用的稳定剂,特别是热稳定剂,还有抗静电剂、色素、光学增亮剂和无机颜料。每一层中可存在不同的添加剂或添加剂浓度。

[0064] 所述共挤出层特别可以含有紫外线吸收剂和脱模剂。

[0065] 合适的稳定剂例如为膦、亚磷酸酯或含硅稳定剂,以及 EP-A 0 500496 中所述的其它化合物。实例为三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯-二亚膦酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和三芳基亚磷酸酯。特别优选三苯膦和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0066] 合适的脱模剂的例子为一至六元醇特别是甘油、季戊四醇或 Guerbet 醇的酯或偏酯。

[0067] 一元醇的例子为硬脂醇、棕榈醇和 Guerbet 醇,二元醇的例子为乙二醇;三元醇的例子为甘油,四元醇的例子为季戊四醇和中赤藓糖醇,五元醇的例子为阿拉伯醇、核糖醇和木糖醇。六元醇的例子为甘露糖醇、葡萄糖醇(山梨糖醇)和卫矛醇。

[0068] 所述酯优选饱和脂族 C₁₀-C₃₆ 单羧酸和视需要的羟基单羧酸,优选与饱和、脂族 C₁₄-C₃₂ 单羧酸和视需要的羟基单羧酸的单酯、二酯、三酯、四酯、五酯和六酯,或这些酯的混合物。

[0069] 根据制造过程,市场上可买到的脂肪酸酯特别是季戊四醇和甘油的脂肪酸酯可含有 < 60% 的各种偏酯。

[0070] 具有 10-36 个碳原子的饱和脂族单羧酸的例子为癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、花生酸、山萘酸、二十四烷酸、二十六烷酸和褐煤酸。

[0071] 具有 14-22 个碳原子的饱和脂族单羧酸的例子为肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、花生酸和山萘酸。

[0072] 特别优选的是例如棕榈酸、硬脂酸和羟基硬脂酸的饱和脂族单羧酸。

[0073] 饱和脂族 C₁₀-C₃₆ 羧酸和脂肪酸酯或者为文献中已知的那些,或者可通过相应文献中所述的方法制备。用于季戊四醇脂肪酸酯的例子为先前所述的特别优选的单羧酸。

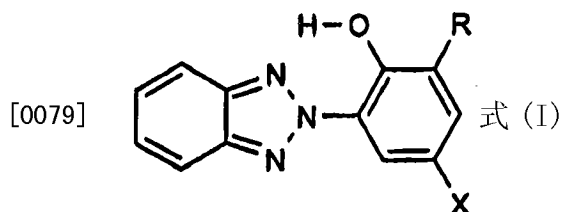
[0074] 尤其优选季戊四醇和甘油与硬脂酸和棕榈酸的酯。

[0075] 还特别优选的是 Guerbet 醇和甘油与硬脂酸、棕榈酸和视需要的羟基硬脂酸的酯。

[0076] 合适的抗静电剂的例子为阳离子活性化合物,例如季铵盐、磷盐或铈盐;阴离子活性化合物,例如碱金属或碱土金属形式的烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、羧酸盐;以及非离子化合物,例如聚乙二醇酯、聚乙二醇醚、脂肪酸酯和乙氧基脂肪胺。优选的抗静电剂为非离子化合物。

[0077] 合适的紫外线吸收剂的例子为:

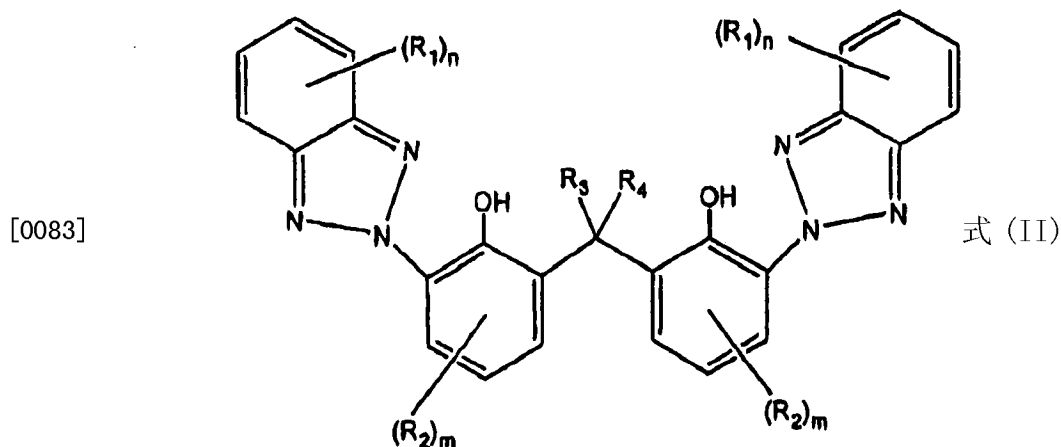
[0078] a) 根据式 (I) 的苯并三唑衍生物:



[0080] 式 (I) 中, R 和 X 相同或不同并且表示 H 和烷基或烷芳基。

[0081] 优选 X = 1,1,3,3-四甲基丁基并且 R = H 的 Tinuvin 329、X = 叔丁基并且 R = 2-丁基的 Tinuvin 350 和 X = R = 1,1-二甲基-1-苯基的 Tinuvin 234。

[0082] b) 根据式 (II) 的二聚苯并三唑衍生物:



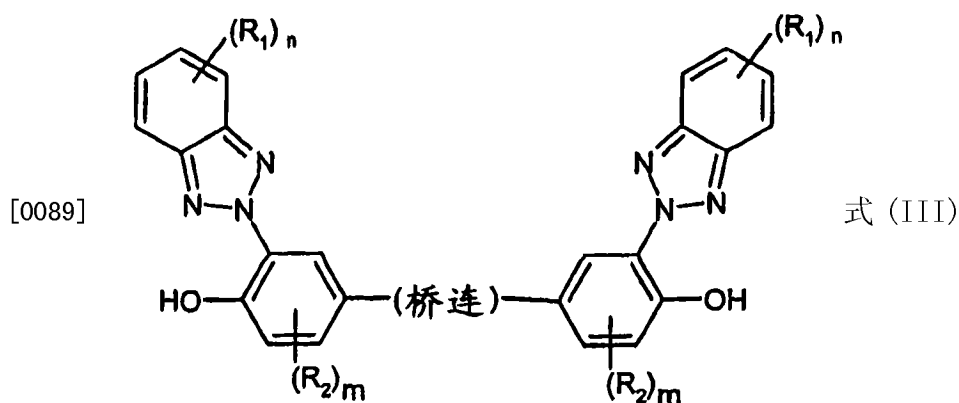
[0084] 在式 (II) 中, R^1 和 R^2 相同或不同并且表示 H、卤素、 C_1-C_{10} -烷基、 C_5-C_{10} -环烷基、 C_7-C_{13} -芳烷基、 C_6-C_{14} -芳基、 $-OR^5$ 或 $-(CO)-O-R^5$, 其中 $R^5 = H$ 或 C_1-C_4 -烷基。

[0085] 在式 (II) 中, R^3 和 R^4 也相同或不同并且表示 H、 C_1-C_4 -烷基、 C_5-C_6 -环烷基、苄基或 C_6-C_{14} -芳基。

[0086] 在式 (II) 中, m 表示 1、2 或 3, 并且 n 表示 1、2、3 或 4。

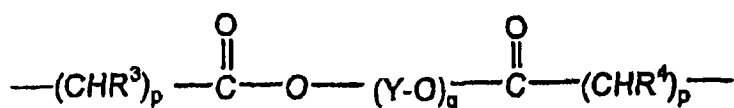
[0087] 优选 $R^1 = R^3 = R^4 = H$; $n = 4$; $R^2 = 1,1,3,3$ -四甲基丁基; $m = 1$ 的 Tinuvin 360。

[0088] b1) 根据式 (III) 的二聚苯并三唑衍生物:



[0090] 其中桥连表示:

[0091]



[0092] R^1 、 R^2 、m 和 n 具有式 (II) 中相同定义,

[0093] p 为 0-3 的整数,

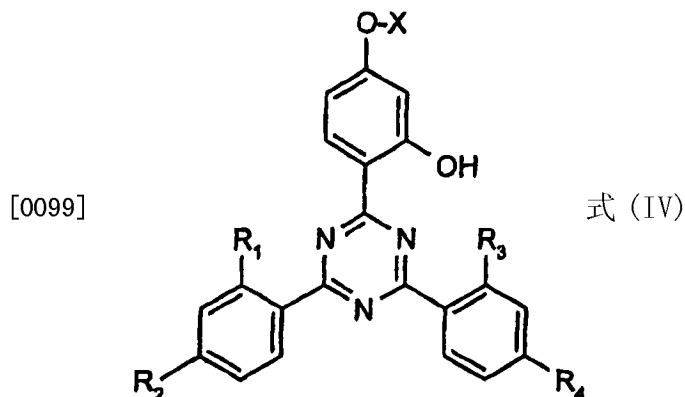
[0094] q 为 1-10 的整数,

[0095] Y = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 或 $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$, 并且

[0096] R^3 和 R^4 具有式 (II) 中相同定义。

[0097] 优选 $\text{R}^1 = \text{H}$; $n = 4$; $\text{R}^2 =$ 叔丁基; $m = 1$; R^2 连接到羟基的邻位; $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; $p = 2$; $Y = -(\text{CH}_2)_5-$; $q = 1$ 的 Tinuvin 840。

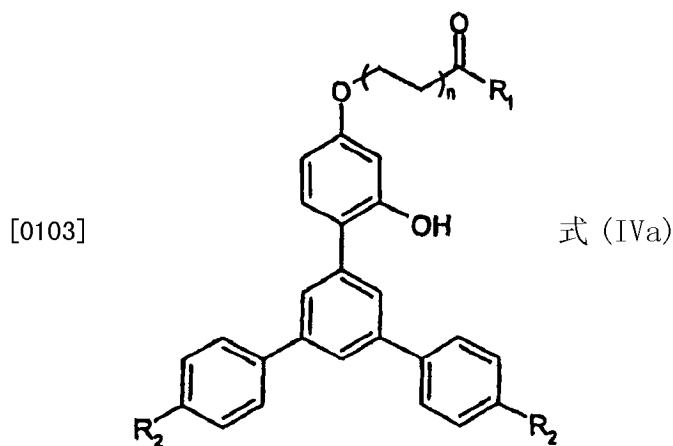
[0098] c) 根据式 (IV) 的三嗪衍生物:



[0100] 其中式 (IV) 中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且表示 H 和烷基或 CN 或卤素, 并且 X = 烷基。

[0101] 优选 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; X = 己基的 Tinuvin 1577 和 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 =$ 甲基; X = 辛基的 Cyasorb UV-1164。

[0102] d) 式 (IVa) 的三嗪衍生物:



[0104] 其中

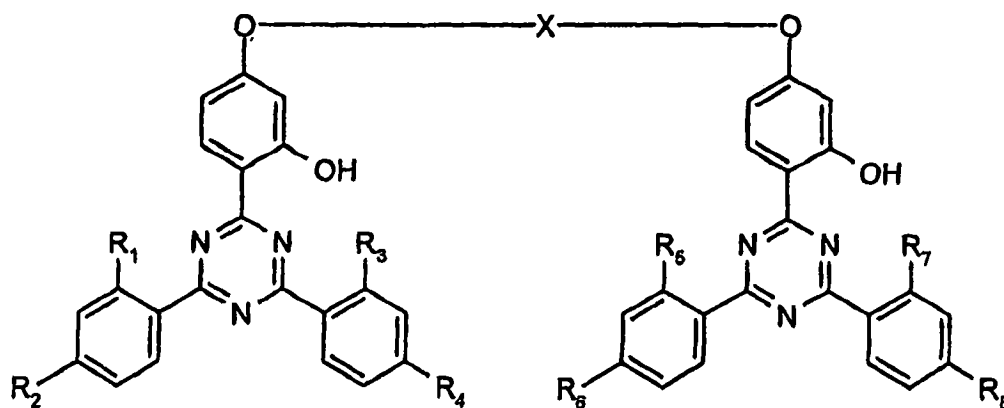
[0105] $\text{R}^1 = \text{C}_1-\text{C}_{17}$ 烷基,

[0106] $\text{R}^2 = \text{H}$ 或 C_1-C_4 烷基, 并且

[0107] $n = 0-20$ 。

[0108] e) 式 (V) 的二聚三嗪衍生物:

[0109]



[0110] 式 (V)

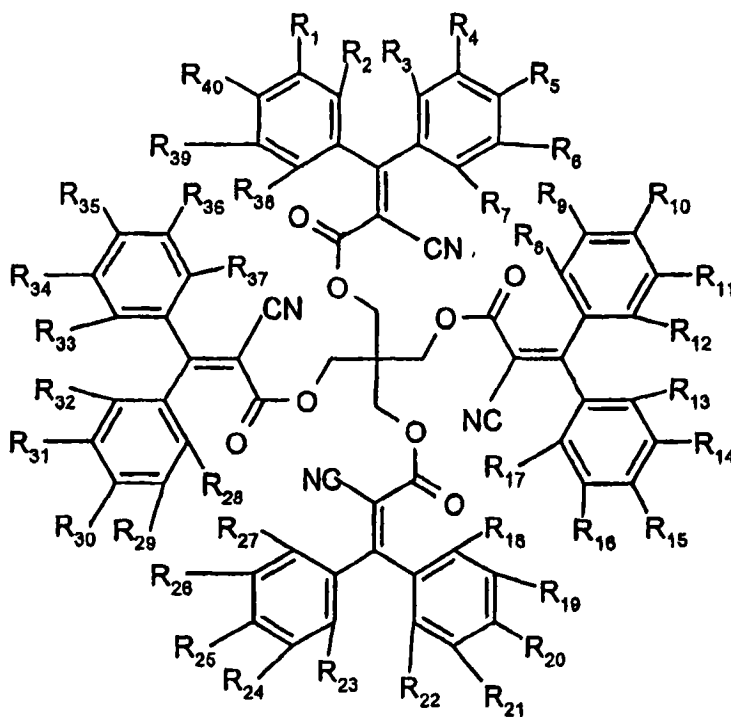
[0111] 其中,

[0112] 式 (V) 中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同并且表示 H 或烷基或 CN 或卤素, 并且

[0113] $X =$ 烷基或 $-(CH_2CH_2-O)_n-C(=O)-$ 。

[0114] f) 式 (VI) 的二芳基氰基丙烯酸酯

[0115]



[0116] 式 (VI)

[0117] 其中 R^1 - R^{40} 可相同或不同并且表示 H、烷基、CN 或卤素。

[0118] 优选 R^1 - $R^{40} = H$ 的 Uvinul 3030。

[0119] 前面提及的紫外线吸收剂为本领域技术人员所公知并且其中部分可从市场上买到。

[0120] 实施例

[0121] 由 95% 购自 Bayer Material Science 公司的 Makrolon 3108 550115 和 5% 购自 Grace 公司的 Sylobloc 41 组成的混合物 (Compound) 的 MVR 测量用来确定聚碳酸酯分解。

[0122] 上述混合物在 300 °C 显示出 38 立方厘米 /10 分钟的 MVR (ISO113), 然而纯

Makrolon 3108 550115 具有 6 立方厘米 /10 分钟的 MVR。

[0123] 实施例 1

[0124] 根据以下组成制备混合物：

[0125] • 99 重量 % 购自 Bayer Material Science 公司的聚碳酸酯 Makrolon3108 550115。

[0126] • 1 重量 % 购自 Rohm&Haas 公司的颗粒尺寸为 2-15 微米并且平均颗粒尺寸为 8 微米的具有丁二烯 / 苯乙烯芯部和甲基丙烯酸甲酯外壳的芯 - 壳颗粒 Paraloid EXL 5137。

[0127] 实施例 2

[0128] 根据以下组成制备混合物：

[0129] • 99 重量 % 购自 Bayer Material Science 公司的聚碳酸酯 Makrolon3108 550115。

[0130] • 1 重量 % 购自 Grace 公司的颗粒尺寸为 7.5-11.6 微米的无定形硅酸 Sylobloc 41。

[0131] 实施例 3

[0132] 根据以下组成制备混合物：

[0133] • 98 重量 % 购自 Bayer Material Science 公司的聚碳酸酯 Makrolon3108 550115。

[0134] • 2 重量 % 购自 Rohm&Haas 公司的颗粒尺寸为 2-15 微米并且平均颗粒尺寸为 8 微米的具有丁二烯 / 苯乙烯芯部和甲基丙烯酸甲酯外壳的芯 - 壳颗粒 Paraloid EXL 5137。

[0135] 实施例 4

[0136] 根据以下组成制备混合物：

[0137] • 98 重量 % 购自 Bayer Material Science 公司的聚碳酸酯 Makrolon3108 550115。

[0138] • 2 重量 % 购自 Grace 公司的颗粒尺寸为 7.5-11.6 微米的无定形硅酸 Sylobloc 41。

[0139] 实施例 5

[0140] 根据以下组成制备混合物：

[0141] • 99 重量 % 购自 Bayer Material Science 公司的聚碳酸酯 Makrolon3108 550115。

[0142] • 0.5 重量 % 购自 Rohm&Haas 公司的颗粒尺寸为 2-15 微米并且平均颗粒尺寸为 8 微米的具有丁二烯 / 苯乙烯芯部和甲基丙烯酸甲酯外壳的芯 - 壳颗粒 Paraloid EXL 5137。

[0143] • 0.5 重量 % 购自 Grace 公司的颗粒尺寸为 7.5-11.6 微米的无定形硅酸 Sylobloc 41。

[0144] 实施例 6

[0145] 根据以下组成制备混合物：

[0146] • 98 重量 % 购自 Bayer Material Science 公司的聚碳酸酯 Makrolon3108 550115。

[0147] • 1 重量 % 购自 Rohm&Haas 公司的颗粒尺寸为 2-15 微米并且平均颗粒尺寸为 8 微米的具有丁二烯 / 苯乙烯芯部和甲基丙烯酸甲酯外壳的芯 - 壳颗粒 Paraloid EXL 5137。

[0148] • 1 重量%购自 Grace 公司的颗粒尺寸为 7.5-11.6 微米的无定形硅酸 Sylobloc 41。

[0149] 实施例 1-6 所述的混合物使用常规半方法混配,然后使用注塑法加工成 4 毫米厚的有色样板。光学数据根据 ASTM D1003、ASTM E313 和 DIN 5036 确定。相应光学值列于表 1。

[0150] 值得注意的是根据本发明的实施例 5 和 6 的光扩散能力,其中都含有芯/壳形貌的丙烯酸乙烯基酯基底上聚合物颗粒和无定形硅酸的组合,其没有象期望的那样处于含有无定形硅酸或聚合物颗粒的组合物之间,而是显示出与下面组合物几乎相同的光散射曲线,该组合物在芯/壳形貌的丙烯酸乙烯基酯基底上含有明显更大量的聚合物颗粒。在芯/壳形貌的丙烯酸乙烯基酯基底上具有 1% 聚合物颗粒的实施例 1 的样品的半值角为 51°。这表示从直射方向偏转 51° 的方向角时,光强度为直射方向光强度的 50%。在实施例 2 中,半值角仅仅为 26°。在实施例 5 中半值角为 49°,其几乎与实施例 1 的量相同。

[0151] 特别值得注意的是,实施例 5(41.9%) 的透光性比实施例 1(37.2%) 的透光性明显更高。描述光扩散的另一参数:分散能力可根据 DIN 5036 由该曲线得到。其根据下式计算:

[0152]

$$\text{分散能力}\% = \frac{(20^\circ\text{的光强度}) \times (70^\circ\text{的光强度})}{2 \times (5^\circ\text{的光强度})}$$

[0153] 在这方面,还明显的是实施例 1 和 5 的分散能力令人吃惊的在 55% 的相同水平。

[0154] 类似地也适用于实施例 3、4 和 6 中的情况。实施例 6(其中 1% 丙烯酸乙烯基酯基底上芯/壳形貌的聚合物颗粒与无定形硅酸组合)的透光性为 32.6%,其同样比实施例 3(31.2%) 的透光性显著更高,实施例 3 中仅仅使用 2% 丙烯酸乙烯基酯基底上具有芯/壳形貌的聚合物颗粒。实施例 6 的半值角(61°)甚至略微高于实施例 3 的半值角(60°)。分散能力差异更加明显:实施例 6 中 65%,明显高于实施例 3 中的 62%。

[0155] 表 1:由实施例 1-6 混合物制成的有色样板(4 毫米层厚度)的光学数据

[0156]

测量参数	标准	实施例 1	实施例 2	实施例 5	实施例 3	实施例 5	实施例 6
透光率 [%] (C2°)	ASTD D1003	37.2	63.4	41.9	31.2	47.7	32.6
黄度指数 (C2°)	ASTD E313	8.2	13.9	13.2	4.2	19.1	10.4
反射率 [%] (C2°)	DIN 5036	22.7	12.8	19.4	32.1	16.5	26.8
浊度 [%]	ASTD D1003	100	100	100	100	100	100
半值角 [°]	DIN 5036	52	26	49	60	41	61
5° 光强度 [%]	DIN 5036	98.0	96.0	99.0	98.0	98.0	98.0
20° 光强度 [%]	DIN 5036	87.0	58.0	87.0	93.0	80.0	93.0
70° 光强度 [%]	DIN 5036	21.0	4.0	22.0	28.0	12.0	34.0
分散能力 [%]	DIN 5036	55	32	55	62	47	65