



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 07 613 T3** 2004.04.01

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 828 772 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 07 613.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP96/02216**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 917 408.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/37531**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.05.1996**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **28.11.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.03.1998**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **05.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **20.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.04.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 265/06**

**C08F 285/00, C08L 51/00, C08L 33/04**

(30) Unionspriorität:

**95303525      24.05.1995      EP**

(73) Patentinhaber:

**Ineos Acrylics UK Ltd., Southampton, Hampshire,  
GB**

(74) Vertreter:

**Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336  
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FRASER, Muir, Ian, Yarm, Cleveland TS15 9FT, GB;  
TREADGOLD, Mark, Jonathan, Stockton on Tees,  
Cleveland TS16 9NH, GB**

(54) Bezeichnung: **SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE (METH)ACRYLPOLYMERE**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf schlagzähigkeits-modifizierte (Meth)acrylpolymeren und daraus gebildete Gegenstände.

[0002] (Meth)acrylpolymeren, zum Beispiel Poly(methylmethacrylat), PMMA, sind gut bekannt. Solche Polymeren sind jedoch oft relativ brüchig, d. h. sie sind nicht federnd und weisen eine schlechte Beständigkeit gegenüber einem plötzlichen Schlag auf, wodurch ihre allgemeine Verwendbarkeit eingeschränkt wird.

[0003] Herkömmlicherweise werden schlagzähigkeits-modifizierende Polymeren mit den (Meth)acrylpolymeren gemischt, um die Schlag(biege)festigkeit bzw. Schlagzähigkeit dieser Polymeren zu verbessern. Diese schlagzähigkeits-modifizierenden Polymeren besitzen typischerweise einen Tg, der kleiner als derjenige des (Meth)acrylpolymeren ist und üblicherweise weisen sie einen Tg von kleiner 0°C auf.

[0004] Üblicherweise werden die schlagzähigkeits-modifizierenden Polymeren in Form sogenannter mehrstufiger Kern-Schale-Teilchen hergestellt. Die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen werden zum Beispiel mit dem (Meth)acrylpolymer schmelzgemischt, um eine Zusammensetzung herzustellen, die 40 Gewichts-% der Kern-Schale-Teilchen enthält.

[0005] Außerordentliche Aktivitäten wurden auf das Erreichen einer optimalen Konfiguration, das heißt die Anzahl und die relative Dicke des Kerns und einer jeden Schale, verwandt, und auch auf die Zusammensetzung des Kerns und einer jeden Schale, um die Schlagzähigkeit der resultierenden Mischung zu maximieren. Solche Konfigurationen und Zusammensetzungen wurden in zunehmenden Maße ausgeklügelter und komplexer, was zu vergrößerten Schwierigkeiten und Kosten bei der Herstellung der Kern-Schale-Teilchen, und somit der resultierenden Mischungen, führte. Konsequenterweise werden schlagzähigkeits-modifizierte (Meth)acrylpolymeren oft nur für bestimmte Anwendungszwecke eingesetzt, wo die Nachfrage nach ihren besseren optischen Eigenschaften ihre im allgemeinen höheren Kosten überwiegt.

[0006] Die europäische Patentschrift EP-A-0606636 lehrt, daß ein (Meth)acrylpolymer mit bestimmten speziellen Polysiloxanen gemischt werden muß, um eine verbesserte Zähigkeit gegenüber derjenigen Zähigkeit zu erreichen, die durch die Zugabe eines Schlagfestmacher in Form einer dreistufigen Kern-Schale erhalten wird. Die offenbarten dreistufigen Kern-Schale-Teilchen bestehen aus einem inneren Kern aus PMMA, der mit 1,4-Butandiolmethacrylat vernetzt ist, einer ersten Schale aus einem Copolymer, das aus 82 Gew.-% n-Butylacrylat und 18 Gew.-% Styrol besteht, und einer zweiten Schale aus PMMA. Der innere Kern macht 15 Gew.-% des Teilchens aus; die erste Schale 65 Gew.-% des Teilchens; und die zweite Schale 20 Gew.-% des Teilchens. Die Kern-Schale-Teilchen werden mit einem Anteil von 40 Gew.-% mit einem (Meth)acrylpolymer gemischt. Das (Meth)acrylpolymer besteht aus einem Copolymer, das 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat enthält. Für den n-Butylacrylat/Styrol-Copolymergehalt der Mischung werden 26 Gew.-% berechnet. Verbesserungen der Kerbschlagzähigkeit von bis zu ungefähr 38% und ein maximaler Wert der Kerbschlagzähigkeit von 2,8 kJ.m<sup>-2</sup> sollen durch die zusätzliche Verwendung der spezifizierten Polysiloxane erreicht worden sein.

[0007] Die britische Patentschrift GB-A-2039496 ist auf die Herstellung und die Verwendung eines vierstufigen Kern-Schale-Teilchens gerichtet. Typischerweise sind der innere Kern und die zweite Schale ein Butylacrylat/Styrol-Copolymer, das 80 Gew.-% Butylacrylat, 18 Gew.-% Styrol und 2 Gew.-% Allylmethacrylat-Pfropfvernetzungsmittel enthält. Typischerweise ist die erste Schale ein Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymer, das 94,6 Gew.-% Methylmethacrylat, 5 Gew.-% Ethylacrylat und 0,4 Gew.-% Allylmethacrylat enthält. Die dritte Schale ist ein Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymer, das 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 5 Gew.-% Ethylacrylat enthält.

[0008] Die erste und dritte Schale repräsentieren zusammen 25 Gew.-% des Teilchens. Vergleichsbeispiele zeigen die Herstellung eines dreistufigen Kern-Schale-Teilchens. In dem dreistufigen Kern-Schale-Teilchen wurde der Butylacrylat/Styrol-Copolymer-Kern weggelassen, so daß die Teilchen nun einen Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Kern aufweisen und der Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Gehalt der Teilchen 25 bis 35 Gew.-% beträgt. Es wird gezeigt, daß dann, wenn die Teilchen mit einem Anteil von 50% mit einem (Meth)acrylpolymer gemischt werden, das aus 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 5 Gew.-% Ethylacrylat besteht, sich ein Butylacrylat/Styrol-Copolymergehalt in der Mischung von 37,5 Gew.-% (unter Verwendung der vierstufigen Kern-Schale-Teilchen) und von 27,5 Gew.-% (unter Verwendung der dreistufigen Kern-Schale-Teilchen) ergibt, wobei die vierstufigen Kern-Schale-Teilchen zu einer 26%igen Erhöhung der Schlagzähigkeit führten.

[0009] Die US-Patentschrift Nr. 5286801 lehrt, daß die Schlagzähigkeit eines (Meth)acrylpolymeren, das aus einem Copolymer besteht, das 99% Methylmethacrylat und 1% Methylacrylat enthält, durch die Verwendung eines fünfstufigen Kern-Schale-Teilchens verbessert wird, in dem der Kern, die zweite Schale und die vierte Schale aus einem Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymer gebildet sind, das 95,4 bis 95,8 Gew.-% Methylmethacrylat, 3,9 bis 4,6 Gew.-% Ethylacrylat und 0 bis 0,3 Gew.-% Allylmethacrylat enthält; und die ersten und dritten Schalen aus einem n-Butylacrylat/Styrol-Copolymer bestehen, das 80,4 Gew.-% Butylacrylat, 17,6 Gew.-% Styrol und 2 Gew.-% Allylmethacrylat enthält. Das Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymer repräsentiert 34,5 Gew.-% des Gesamtteilchens. Vergleichsbeispiele beziehen sich auf ein dreistufiges Kern-Scha-

le-Teilchen, in dem der Kern und die zweite Schale aus einem Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymer gebildet sind, das 95,9 bis 96 Gew.-% Methylmethacrylat, 4 Gew.-% Ethylacrylat und 0 bis 0,1 Gew.-% Allylmethacrylat enthält; und die erste Schale besteht aus einem n-Butylacrylat/Styrol-Copolymer, das 80,4 Gew.-% Butylacrylat, 17,6 Gew.-% Styrol und 2 Gew.-% Allylmethacrylat enthält. Das Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymer repräsentiert 35,5 Gew.-% des gesamten Teilchens. Wenn es in einem Anteil von 39% mit einem (Meth)acrylpolymer gemischt wird, ergibt sich ein n-Butylacrylat/Styrol-Gehalt von 25,5 Gew.-% (unter Verwendung der fünfstufigen Kern-Schale-Teilchen) und von 25,2 Gew.-% (unter Verwendung der dreistufigen Teilchen), wobei die besten fünfstufigen Kern-Schale-Teilchen eine Schlagbiegezugfähigkeit nach Charpy von 81 kJ.m<sup>-2</sup> ergaben, was eine Zunahme von 19% gegenüber derjenigen bedeutet, die durch die dreistufigen Vergleichskernteilchen erreicht wird.

[0010] Die europäische Patentschrift EP-A-0113924 lehrt, daß die Anwesenheit von definierten Polymerisations-Vernetzungsmitteln in der ersten Schale eines dreistufigen Kern-Schale-Teilchens zu einer Abnahme des Weißwerdens bei Belastung des entsprechenden synthetischen Harzes führt, wobei die Zunahme der Schlagzähigkeits-Modifikationseigenschaften, wie in der Technik für die Zugabe von mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen zu synthetischen Harzen bekannt ist, beibehalten wird. Die in dieser Erfindung beanspruchten Polymerisations-Vernetzungsmittel bestehen aus mindestens 0,2% polyfunktionellen Monomeren, wobei die Monomere drei oder mehr Acryl- und/oder Methacrylgruppen aufweisen.

[0011] A. C. Archer et al, Proceedings of the Churchill Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge, April 1994, analysierte die Wirkung, die die Anzahl der Stufen zusammen mit der Größe und dem Inhalt einer jeden Stufen von verschiedenen zwei- bis 4stufigen Kern-Schalen-Teilchen auf die Schlagzähigkeit von (Meth)acrylpolymeren, wie sie durch ein Copolymer, das 92 Mol-% (% mol/mol) Methylmethacrylat und 8 Mol-% Butylacrylat repräsentiert werden, ausübte. Die allgemeinen Schlußfolgerungen bestanden darin, daß die Schlagzähigkeit der Mischung mit zunehmendem Volumenanteil des n-Butylacrylat/Styrol-Copolymer rasch zunahm, solange bis der Volumenanteil in einem Bereich von 0,1 bis 0,2 lag. Eine Zunahme des Volumenanteils über 0,2 verursachte jedoch eine Abnahme der Schlagzähigkeit.

[0012] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß ein dreistufiges Kern-Schale-Teilchen erzeugt werden kann, das, wenn es in ein relativ brüchiges (Meth)acrylpolymer gemischt wird, der Mischung eine deutlich höhere Schlagzähigkeit verleiht als diejenige, die bislang mit herkömmlichen mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen in vergleichbaren Mischungen erreicht wurde.

[0013] Dementsprechend bezieht sich die Erfindung unter einem ersten Aspekt auf ein mehrstufiges Kern-Schale-Teilchen, das aus einem Kern, einer ersten Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale besteht, von ungesättigten Vinylverbindungen bzw. vinyllisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens zwei gleich reaktiven Doppelbindungen frei ist, worin

(i) der Kern ein erstes (Meth)acrylpolymer enthält;

(ii) die erste Schale ein Polymer mit tiefem Tg enthält, das die nachstehenden Bestandteile umfaßt:

(a) 14 bis 25 Gew.-% eines styrolischen Monomers und

(b) mindestens 75 Gew.-% eines (Meth)acrylmonomers, das zur Bildung eines Homopolymer mit einem Tg zwischen -75°C und -5°C geeignet ist, wobei das (Meth)acrylmonomer aus mindestens einem C<sub>3-8</sub>-Alkylacrylat und/oder mindestens einem C<sub>7-14</sub>-Alkylmethacrylat ausgewählt ist.

und wobei das Volumen der ersten Schale mehr als 65 Volumen-% des kombinierten Volumens aus dem Kern und der ersten Schale ausmacht;

(iii) die zweite Schale, wenn sie vorhanden ist, ein zweites (Meth)acrylpolymer enthält, das dem ersten (Meth)acrylpolymer entsprechen oder von ihm verschieden sein kann; und

(iv) der Kern und die erste Schale zusammen 0,5 bis 1,0 Gewichts-% eines Pflropfvernetzungsmitteils enthalten, wobei das erste (Meth)acrylpolymer ein Copolymer ist, das 80 bis 99 Gewichts-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten und 1 bis 20 Gewichts-% von mindestens einer C<sub>1-4</sub>-Alkylacrylat-Wiederholungseinheit enthält; und wobei die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen in Kombination mit der ersten Schalendicke, die in einem Bereich von 50 bis 80 nm liegt, einen Kerndurchmesser in einem Bereich von 120 bis 170 nm aufweisen.

[0014] Unter einem zweiten Aspekt liefert die Erfindung eine Zusammensetzung, die eine Matrix aus einem dritten (Meth)acrylpolymer umfaßt, die Reste der Kern-Schale-Teilchen enthält, die aus einer Vielzahl von mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen erhältlich sind, wie sie in dem ersten Aspekt der Erfindung definiert wurden, und wobei während der Bildung der Zusammensetzung jede zweite Schale, die zu Beginn anwesend ist, von den mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen abgestreift werden kann, wodurch die Reste im wesentlichen in Form von zweistufigen Kern-Schale-Teilchen vorliegen, die aus dem Kern und der ersten Schale bestehen.

[0015] Unter einem dritten Aspekt liefert die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Formartikels, wobei das Verfahren das Schmelzmischen eines dritten (Meth)acrylpolymer mit einer ausreichenden Menge eines Schlagfestmachers umfaßt, der im wesentlichen aus einer Vielzahl von mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen besteht, wie sie in dem ersten Aspekt der Erfindung definiert wurden, um eine schlagzähigkeits-modifizierte Mischung herzustellen, die einen Volumenanteil des Polymer mit tiefem Tg von mindestens 0,225 auf-

- weist, und um danach die schlagzähigkeits-modifizierte Mischung zu formen, um einen Formartikel mit einer Schlagbiegezugfähigkeit nach Charpy gemäß ISO 179-1982(E) von mindestens  $50 \text{ kJ.m}^{-2}$  herzustellen.
- [0016] Unter einem vierten Aspekt stellt die Erfindung einen Formartikel zur Verfügung, der aus einer Zusammensetzung gebildet ist, die von Polysiloxanen frei ist, eine Matrix aus einem dritten (Meth)acrylpolymer umfaßt, und Reste von Kern-Schale-Teilchen enthält, die aus einer Vielzahl von mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen erhältlich sind, wie sie in dem ersten Aspekt der Erfindung definiert wurden, und wobei während der Bildung der Zusammensetzung jede zweite Schale, die zu Beginn anwesend ist, von den mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen abgestreift werden kann, wodurch die Reste im wesentlichen in Form von zweistufigen Kern-Schale-Teilchen vorliegen, die aus dem Kern und der ersten Schale bestehen, und in ausreichender Menge auftreten, so daß der Formartikel eine Schlagbiegezugfähigkeit nach Charpy gemäß ISO 179-1982(E) von mindestens  $50 \text{ kJ.m}^{-2}$  aufweist.
- [0017] Die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen weisen ein kugelförmiges Aussehen und einen Gesamtdurchmesser, der die wahlweise zweite Schale, wenn sie auftritt, einschließt, in einem Bereich von 250 nm bis 320 nm, und insbesondere von 270 bis 300 nm auf. Im allgemeinen werden gemäß dem vierten Aspekt der Erfindung bessere optische Eigenschaften der Formartikel erhalten, wenn der Gesamtdurchmesser in einem Bereich von 240 bis 260 nm liegt, und insbesondere 250 nm beträgt.
- [0018] Der Kern des mehrstufigen Kern-Schale-Teilchens weist einen Durchmesser in einem Bereich von 120 bis 170 nm, insbesondere in einem Bereich von 120 bis 130 nm, auf.
- [0019] Die erste Schale umhüllt den Kern und weist eine relative einheitliche Dicke in einem Bereich von 50 bis 80 nm, insbesondere in einem Bereich von 50 bis 60 nm, z. B. 55 nm, auf.
- [0020] Die Kombination aus dem Durchmesser des Kerns der mehrstufigen Kern-Schalen-Teilchens und der Dicke der ersten Schale wird so gewählt, daß das Volumen der ersten Schale mehr als 65 Volumen-% des kombinierten Volumens aus dem Volumen des Kerns und der Schale ausmacht. Bevorzugt macht das Volumen der ersten Schale mindestens 75%, insbesondere mindestens 80% und speziell 80 bis 90%, z. B. 85 Volumen-% des kombinierten Volumens aus dem Volumen des Kerns und der ersten Schale aus. Die wahlweise zweite Schale umhüllt bevorzugt die erste Schale und dient dazu, die Handhabungseigenschaften der mehrstufigen Kern-Schalen-Teilchen zu verbessern, wenn sie in Masse auftreten. Insbesondere dient die zweite Schale, wenn sie vorhanden ist, zur Verbesserung der Fließeigenschaften der Teilchen.
- [0021] Das erste (Meth)acrylpolymer ist bevorzugt ein relativ starres (Meth)acrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens  $20^\circ\text{C}$ . Bevorzugte Polymere davon schließen ein: Homopolymere eines Monomers, das aus  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylmethacrylat, d. h. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat und Butylmethacrylat; Glycidylmethacrylat; Isobornylmethacrylat; Cyclohexylmethacrylat ausgewählt ist; Copolymere, die mindestens eines der vorstehenden Monomere enthalten, einschließlich solcher Copolymerer, die einen kleineren Anteil eines anderen Monomers enthalten, das aus mindestens einem  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylacrylat ausgewählt ist. Besonders bevorzugte erste (Meth)acrylpolymere sind Copolymere, die 80 bis 99 Gewichts-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten und 1 bis 20 Gewichts-% Ethyl- und/oder Butylacrylat-Wiederholungseinheiten enthalten. Besonders bevorzugte erste (Meth)acrylpolymere enthalten ungefähr 6 Gewichts-% Butylacrylat, was zu Formartikeln mit überraschend hohen Kerbschlagzähigkeiten führt.
- [0022] Die zweiten und dritten (Meth)acrylpolymere sind bevorzugt aus den bevorzugten Polymeren und Copolymeren des ersten (Meth)acrylpolymer ausgewählt. Die ersten und zweiten (Meth)acrylpolymere sind desweiteren bevorzugt aus den bevorzugten Polymeren und Copolymeren ausgewählt. Besonders bevorzugt ist es, wenn das erste und zweite (Meth)acrylpolymer aus dem gleichen bevorzugten Polymer oder Copolymer bestehen.
- [0023] Das (Meth)acrylmonomer, das zur Bildung eines Homopolymers mit einer Glasübergangstemperatur in einem Bereich von  $-75$  bis  $-5^\circ\text{C}$  in der Lage ist, wird aus mindestens einem  $\text{C}_{3-8}$ -Alkylacrylat und/oder mindestens einem  $\text{C}_{7-14}$ -Alkylmethacrylat ausgewählt. Bevorzugt ist das (Meth)acrylmonomer zur Bildung eines Homopolymers mit einer Glasübergangstemperatur in einem Bereich von  $-65$  bis  $-10^\circ\text{C}$  und insbesondere in einem Bereich von  $-65$  bis  $-15^\circ\text{C}$  geeignet. Bevorzugte (Meth)acrylmonomere schließen deshalb Butylacrylat und Dodecylmethacrylat ein.
- [0024] Das styrolische Monomer dient in erster Linie zur Anpassung des Brechungsindex der Kern-Schale-Teilchen an diejenigen des dritten (Meth)acrylpolymer. In dem Fall, in dem solch eine Anpassung nicht kritisch ist, können der besondere Typ und die Menge des styrolischen Polymer beträchtlich variiert werden. Das styrolische Monomer bildet jedoch 14 bis 25 Gewichts-% und insbesondere 16 bis 24 Gewichts-% des Polymer der ersten Schale.
- [0025] Wo die Anpassung des Brechungsindex nicht kritisch ist, können relativ geringe Anteile an styrolischem Monomer, z. B. weniger als 14%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, verwendet werden, um die physikalischen Eigenschaften der Formartikel (wie sie mittels einer Kerbschlagzähigkeitsprüfung nach Izod und einer Schlagzähigkeitsprüfung nach Charpy gemessen werden) bei relativ tiefen Temperaturen, z. B.  $-20^\circ\text{C}$ , zu verbessern, obwohl die physikalischen Eigenschaften bei der üblicherweise höheren Prüfungstemperatur, d. h.  $23^\circ\text{C}$ , etwas abnehmen.

[0026] Geeigneterweise kann das styrolische Monomer aus Styrol, alpha-Methylstyrol, Monochlorstyrol, Butylstyrol, Acrylonitril und Methacrylonitril ausgewählt sein. Bevorzugt besteht das styrolische Monomer aus Styrol.

[0027] Das Pfpfvernetzungsmittel kann aus den Allyl- und Methallylestern von Acryl- oder Methacrylsäure ausgewählt sein. Bevorzugt ist das Pfpfvernetzungsmittel Allylmethacrylat. Das Pfpfvernetzungsmittel kann im Kern und in der ersten Schale mit dem selben Gewichtsprozentsatz auftreten.

[0028] Bevorzugt enthält der Kern 0,2 bis 0,6 Gewichts-% Pfpfvernetzungsmittel und die erste Schale enthält 0,8 bis 1,2 Gew.-% Pfpfvernetzungsmittel. Desweiteren ist bevorzugt, daß die zweite Schale, wenn sie vorhanden ist, kein zusätzliches Pfpfvernetzungsmittel enthält.

[0029] Obwohl allgemein die Meinung vertreten wird, daß andere Arten von Vernetzungsmitteln, wie vinyllisch ungesättigte Verbindungen mit mindestens zwei gleich reaktiven Doppelbindungen einem Pfpfvernetzungsmittel äquivalent sind, werden in der Erfindung solche Vernetzungsmittel nicht verwendet. Somit sind die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen der Erfindung im wesentlichen von solchen Vernetzungsmitteln frei.

[0030] Die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen der Erfindung können zu Zusammensetzungen verarbeitet werden, die ein wie vorstehend definiertes drittes (Meth)acrylpolymer enthalten. Typischerweise werden solche Zusammensetzungen durch Schmelzmischen der Kern-Schale-Teilchen mit dem dritten (Meth)acrylpolymer gebildet. Um eine deutliche Erhöhung der Schlagzähigkeit zu erreichen, beträgt der Volumenanteil des Polymers mit dem tiefen Tg in der Zusammensetzung mindestens 0,225, bevorzugt mindestens 0,25 und liegt insbesondere zwischen 0,275 und 0,35. Ungeachtet der Tatsache, daß bedeutende Erhöhungen der Schlagzähigkeit erreicht werden können, besteht ein weiterer Vorteil der mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen der Erfindung darin, daß der herkömmliche Grad an Schlagzähigkeit unter Verwendung geringerer Mengen an Kern-Schale-Teilchen erreicht werden kann.

[0031] Üblicherweise wird während der Bildung der Zusammensetzung, und insbesondere während der Extrusion oder der Formung der Zusammensetzung, jede zweite Schale, die zu Beginn vorhanden ist, von den mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen abgestreift. Somit liegen die Reste der mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen in der Zusammensetzung, egal ob am Anfang eine zweite Schale vorhanden oder nicht vorhanden war, im wesentlichen in Form zweistufiger Kern-Schale-Teilchen vor, die aus dem Originalkern und der ersten Schale bestehen. Diese Reste können durch das Aufbringen eines geeigneten Färbemittels auf eine Probe der Zusammensetzung, dergestalt, daß das Polymer mit dem tiefen Tg sowohl gegenüber dem Kern als auch dem dritten (Meth)acrylpolymer als kontrastierendes Band gezeigt wird, identifiziert werden. Der Volumenanteil des Polymers mit dem tiefen Tg kann dann aus der durchschnittlichen Dicke der Bänder des angefärbten Polymers und der Anzahl solcher Bänder innerhalb einer bekannten Probenfläche ermittelt werden.

[0032] Die Zusammensetzungen können dann verwendet werden, um Formartikel herzustellen. Die Formartikel besitzen eine Schlagbiegegeizähigkeit nach Charpy gemäß ISO 179-1982(E) von mindestens 50 kJ.m<sup>-2</sup>, zum Beispiel von mindestens 60 kJ.m<sup>-2</sup>, noch typischer von größer 70 kJ.m<sup>-2</sup>, zum Beispiel von größer 80 kJ.m<sup>-2</sup>, und am nützlichsten in einem Bereich von 80 oder 90 bis 120 kJ.m<sup>-2</sup>. Desweiteren können solche Formartikel auch eine Kerbschlagzähigkeit nach Izod gemäß ISO 180A von mindestens 3 kJ.m<sup>-2</sup>, zum Beispiel von mindestens 5 kJ.m<sup>-2</sup>, zeigen.

[0033] Wenn das erste (Meth)acrylpolymer, das den Kern der mehrstufigen Teilchen der Erfindung bildet und ungefähr 4 bis 8 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 4 bis 6 Gew.-%, z. B. ungefähr 6 Gew.-% Butylacrylat enthält, verwendet wird, können Formartikel mit Kerbschlagzähigkeiten nach Izod gemäß ISO 180A von mindestens 7 kJ.m<sup>-2</sup>, zum Beispiel von mindestens 8 kJ.m<sup>-2</sup>, und noch typischer von 8 bis 10 kJ.m<sup>-2</sup> hergestellt werden. Solche Zusammensetzungen zeigen auch eine überraschende Verbesserung in einem Fallgewichtsversuch, dem Instrument Falling Weight Impact nach ISO 6603/2 von unter 2 J für Zusammensetzungen, die weniger als 4 Gewichts-% Butylacrylat enthalten, bis zu mindestens 3 J und insbesondere von mindestens 3,5 J für Zusammensetzungen, die 4 bis 8 Gew.-% Butylacrylat enthalten. Die vorstehenden Verbesserungen der Eigenschaften der Formartikel sind unerwartet, da der Kern der mehrstufigen Teilchen üblicherweise nicht als der Teil der mehrstufigen Teilchen angesehen wird, der den Formartikel mit Verbesserungen solcher physikalischer Eigenschaften versieht.

[0034] Wie bei der Verwendung herkömmlicher Zusammensetzungen können Additive, wie Antioxidantien und Wärmestabilisatoren, in die Zusammensetzungen eingearbeitet sein. Andere Schlagfestmacher, insbesondere die Polysiloxane vom Stand der Technik sind jedoch nicht erforderlich, um wesentlich verbesserte Schlagzähigkeiten zu erreichen.

[0035] Die Erfindung wird desweiteren unter Bezugnahme auf die nachstehenden Beispiele erläutert.

[0036] Die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen wurden mittels Emulsionspolymerisation unter Anwendung der nachstehenden allgemeinen Verfahrensvorschriften hergestellt.

#### Saatmaterial (seed)

[0037] Demineralisiertes Wasser (1900 cm<sup>3</sup>) wurde in einen 5 Liter-Kolben gegeben. Saat- bzw. Ausgangs-

materialien, die Methylmethacrylatmonomer, Butylacrylatmonomer, Allylmethacrylatmonomer und Aerosol-OT 75%, das von Cytec Ltd. erhältlich ist, enthielten, wurden in ein Glasfläschen eingewogen und dann zu dem Kolben gegeben. Der Kolben wurde langsam mit Stickstoff gespült und erwärmt, um eine stabile Temperatur von 80 °C zu erreichen. Ein Kaliumpersulfatinitiator wurde dann zugegeben.

[0038] Nach 30 Minuten war die Saatmaterial-Stufe beendet und eine Probe von ungefähr 0,5 cm<sup>3</sup> wurde in 4 cm<sup>3</sup> demineralisiertes Wasser pipettiert, um eine anschließende Teilchengröße-Analyse durchzuführen.

#### Zugabematerial 1 (feed)

[0039] Während der Saatmaterial-Stufe wurden zusätzliche Mengen der Reagentien in den gleichen Anteilen, wie sie zuvor verwendet worden waren, in ein zweites Glasfläschen eingewogen, um das Zugabematerial 1 herzustellen.

[0040] Nach der Saatmaterial-Stufe wurde eine weitere Menge des Kaliumpersulfatinitiators in den Kolben gegeben und anschließend das Zugabematerial 1. Der Kolben wurde weiterhin auf 80°C gehalten.

[0041] Nach 15 Minuten war die Polymerisation beendet und der Kern der Kern-Schale-Teilchen war gebildet worden.

#### Zugabematerial 2

[0042] Während der Saatmaterial 1-Stufe wurden die Reagentien, die für die Bildung der ersten Schale (Butylacrylat-Monomer, Styrol-Monomer, Allylmethacrylat-Monomer und Aerosol-OT 75) erforderlich waren, in ein drittes Glasfläschen eingewogen, um das Zugabematerial 2 herzustellen.

[0043] Eine zusätzliche Menge Kaliumpersulfatinitiator wurde dann zu dem Kolben gegeben, der die zuvor gebildeten Kerne enthielt, und danach das Zugabematerial 2. Wie zuvor wurde die Polymerisation bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt und war nach 60 Minuten beendet, um die erste Schale des Kern-Schale-Teilchens zu bilden.

#### Zugabematerial 3

[0044] Nach der Zugabematerial 2-Stufe wurden die Reagentien, die zur Bildung der zweiten Schale (Methylmethacrylat-Monomer und Butylacrylat-Monomer) erforderlich waren, in ein viertes Glasfläschen eingewogen, um das Zugabematerial 3 herzustellen.

[0045] Eine abschließende Menge des Kaliumpersulfatinitiators wurde dann zu dem Kolben gegeben und danach das Zugabematerial 3. Die Polymerisation wurde erneut bei 80°C durchgeführt und war nach 15 Minuten beendet, wodurch die erwünschten Kern-Schale-Teilchen in Form eines Polymerlatex hergestellt wurden.

#### Koagulation

[0046] Um die Handhabung der Kern-Schale-Teilchen zu erleichtern, wurde eine Koagulationsstufe auf dem Polymerlatex durchgeführt.

[0047] Ein 10 Liter-Kolben wurde mit 6 Litern demineralisiertem Wasser, zu dem 100 g Magnesiumsulfat-Hep-tahydrat gegeben worden waren, gefüllt. Der Inhalt wurde dann auf eine Temperatur von 75°C erwärmt. Während der Inhalt mit hoher Scherkraft gerührt wurde, wurde der Polymerlatex bei einer Temperatur von 80°C in den Kolben gegossen. Nach der Zugabe des Latex wurde der Inhalt auf eine Temperatur von 95°C erwärmt und 15 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten, um den Koagulationsprozeß zu vervollständigen.

[0048] Nach der Koagulation wurde es dem Polymer gestattet auf Umgebungstemperatur abzukühlen, beispielsweise über Nacht. Das abgekühlte Polymer wurde dann mittels Zentrifugierens getrocknet/gewaschen, gefolgt von einem Waschen mit 4 Litern demineralisiertem Wasser. Das Trocknungs/Wasch-Verfahren wurde zweimal wiederholt. Nach der letzten Zentrifugierung wurde das Polymer in einem Ofen bei einer Temperatur von 80°C 24 Stunden lang getrocknet.

#### Formung

[0049] Das getrocknete koagulierte Polymer wurde dann mit einer geeigneten Menge eines (Meth)acrylpoly-mers mit Spritzgießqualität gemischt, das aus einem Copolymer besteht, das 97 Gew.-% Methylmethacrylat und 3 Gew.-% Ethylacrylat enthält.

[0050] Die resultierende Mischung wurde dann auf einem Clextra<sup>TM</sup>-Doppelschneckenextruders zu einer Schnur extrudiert. Eine Schneidvorrichtung wurde in Reihe mit dem Extruder betrieben, um Schnitzel herzu-stellen, die für einen Spritzguß geeignet waren.

[0051] Die Schnitzel wurden unter Verwendung einer Demag<sup>TM</sup>-Kniehebel-Schließflugeräts (Temag<sup>TM</sup>-togg-

le-lock machine) zu Prüfkörpern in Form eines HDT-Stabes mit Abmessungen von 120 mm × 10 mm × 4 mm und eines 3 mm dicken Scheibchens mit einem Durchmesser von 4,5 Inch (11,43 cm) spritzgegossen.

#### Prüfung

[0052] Der HDT-Stab wurde zur Ermittlung des Schlagbiege Zähigkeit-Verhaltens nach Charpy so in einem "Zwick" 5102-Meflinstrument verwendet, daß sich eine Spannweite von 70 mm ergab, und so orientiert, daß der 4 mm-Rand die Stoßfläche darstellte, um einen Schlag von einem 4 J-Kopf aufzunehmen.

[0053] Das Scheibchen wurde in einem Fallgewichtsversuch, dem "instrumentated falling weight impact test" verwendet, in dem ein Pfeil von 12,7 mm, der mit einer Geschwindigkeit von 3 m.s<sup>-1</sup> herabfiel, eingesetzt wurde.

Durchmesser d. Kerns (nm)	Dicke d. 1. Schale (nm)	Gehalt d. 1. Schale d. Schale-Kern-Teilchen (Vol.-% v. Kern u. 1. Schale)	Pfropfvernetzungs-mittel in Kern und 1. Schale liegt in einem Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-%	Gehalt d. 1. Schale der Mischung (Volumen-anteil)	Charpy-Prüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )	Izod-Kerbprüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )
232	8,5	19	N	0,11	11,9	
232	14	29	N	0,15	9,4	
219	15	32	J	0,16	12,3	
254	19,5	35	J	0,18	19	
227	19	37	N	0,19	19,1	
230	27,5	47	J	0,23	24,3	
203	27	51	N	0,24	27,4	
197	28	53	J	0,25	27,5	
191	28	54	J	0,25	25,6	
208	31,5	55	N	0,25	14,7	
231	35	55	N	0,26	13,1	
228	37,5	57	J	0,27	20,2	
195	33	58	N	0,27	29,1	
197	40	64	N	0,29	26,5	
194	48,5	70	N	0,31	26,4	



Durchmesser d. Kerns (nm)	Dicke d. 1. Schale (nm)	Gehalt d. 1. Schale d. Schale-Kern-Teilchen (Vol.-% v. Kern u. 1. Schale)	Pfropfvernetzungs- mittel in Kern und 1. Schale liegt in einem Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-%	Gehalt d. 1. Schale der Mischung (Volumenanteil)	Charpy-Prüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )	Izod-Kerbprüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )
200	41,5	65	J	0,29	83,6	
188	45,5	69	J	0,3	86,6	
195	49,5	71	J	0,31	97,6	
174	46	72	J	0,31	92,8	
164	45	73	J	0,31	111,6	5,99
195	56	74	J	0,32	92,2	
198	59	75	J	0,32	91,6	
184	55,5	76	J	0,32	96,5	
188	59,5	77	J	0,33	76,5	
159	53,5	79	J	0,33	85	
175	60	79	J	0,33	95,5	
190	66	79	J	0,34	75,2	
157	56,5	80	J	0,33	96	
183	68	81	J	0,34	97,3	
149	55	81	J	0,33	90,7	8,4 *
150	55,5	81	J	0,33	100	
139	53,5	82	J	0,33	122,1	6,81
171	67	82	J	0,34	99	
150	62	84	J	0,34	100	8,13 *
159	66	84	J	0,34	97,3	
147	61	84	J	0,34	84,7	
150	67	85	J	0,35	98,8	

Durchmesser d. Kerns (nm)	Dicke d. 1. Schale (nm)	Gehalt d. 1. Schale d. Schale-Kern-Teilchen (Vol.-% v. Kern u. 1. Schale)	Pfropfvernetzungs-mittel in Kern und 1. Schale liegt in einem Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-%	Gehalt d. 1. Schale der Mischung (Volumen-anteil)	Charpy-Prüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )	Izod-Kerbprüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )
149	64,5	85	J	0,35	100	
170	73,5	85	J	0,35	77,2	
154	70,5	86	J	0,35	94,6	
152	74,5	87	J	0,36	74,6	
147	86	90	J	0,36	88	
109	98,5	95	J	0,38	79,1	8,97 *
103	105	96	J	0,38	84,1	9,28 *
108	105,5	96	J	0,38	81,7	
95	106	97	J	0,38	88,7	8,73 *

\* gibt die Anwesenheit von 6 Gew.-% in dem ersten (Meth)acryl-polymer an.

[0054] Auf die gleiche Weise wie vorstehend wurden weitere mehrstufige Teilchen hergestellt, in denen der Anteil des Butylacrylats im Kern und in der Schale variiert wurde. Die mehrstufigen Teilchen wiesen Kerne mit einem Durchmesser von ungefähr 126 nm, erste Schalen mit einer Dicke von ungefähr 55 nm und zweite Schalen mit einer Dicke von ungefähr 7 nm auf. Die erste Schale machte ungefähr 85 Volumen-% des Volumens aus Kern und erster Schale aus. Die mehrstufigen Teilchen wurden dann wie vorstehend mit 40 Gewichts-% gemischt und die resultierende Mischung wurde zur Herstellung geformter Prüfkörper verwendet. Es wurden die nachstehenden Ergebnisse erhalten:

Gewichts-% Butylacrylat	Fallendes Gewicht ISO 6603/2 (J)	Charpy-Prüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )	Izod-Kerbprüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )
0	1,9	53	4,2
1	1,4	68	7
4	4,9	82	8,3
6	3,7	75	7,5
8	4,6	82	7

[0055] Auf die gleiche Weise wie vorstehend wurden weitere mehrstufige Teilchen mit der nachstehenden Zusammensetzung und den nachstehenden Abmessungen hergestellt.

Stufe	Zusammensetzung (Gew.-%)				Durch- messer (nm)
	Methyl- methacrylat	Butyl- methacrylat	Allyl- methacrylat	Styrol	
Kern	93,5	6	0,5	0	148
Erste Schale	0	90	1	9	275
Zweite Schale	93,9	6,1	0	0	303

[0056] Diese mehrstufigen Teilchen wurden dann wie vorstehend mit 40 Gewichts-% gemischt und die Mischung zur Herstellung von Prüfkörpern verwendet. Die Ergebnisse der Prüfungen sind nachstehend angegeben und werden mit den Ergebnissen verglichen, die durch die Verwendung mehrstufiger Teilchen (noch innerhalb des Geltungsbereichs der Erfindung), in denen die Menge des Styrols in der ersten Schale auf 18% angehoben worden und die Menge des Butylacrylats entsprechend verringert worden war, erhalten worden waren.

	9% Styrol in d. ersten Schale		18% Styrol in d. ersten Schale	
Prüf- temperatur	23 °C	-20 °C	23 °C	-20 °C
Izod-Kerbprüf. (kJ.m <sup>-2</sup> )	5,6	4,2	9,1	3,8
Charpy- Prüfung (kJ.m <sup>-2</sup> )	77	70	80	57

[0057] Es ist ersichtlich, daß die Verringerung der Styrolmenge in der ersten Schale die Tieftemperatureigenschaften der Formartikel verbessert.

### Patentansprüche

1. Mehrstufiges kugelförmiges Kern-Schale-Teilchen, das aus einem Kern, einer ersten Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale besteht, von vinylisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens zwei gleich reaktiven Doppelbindungen frei ist, worin:

(i) der Kern ein erstes (Meth)acrylpolymer enthält;

(ii) die erste Schale ein Polymer mit tiefem Tg enthält, das die nachstehenden Bestandteile umfaßt:

(a) 14 bis 25 Gew.-% eines styrolischen Monomers und

(b) mindestens 75 Gew.-% eines (Meth)acrylmonomers, das zur Bildung eines Homopolymer mit einem Tg zwischen -75°C und -5°C geeignet ist, wobei das (Meth)acrylmonomer aus mindestens einem C<sub>3-8</sub>-Alkylacrylat und/oder mindestens einem C<sub>7-14</sub>-Alkylmethacrylat ausgewählt ist.

und wobei das Volumen der ersten Schale mehr als 65 Volumen-% des kombinierten Volumens aus dem Kern und der ersten Schale ausmacht;

(iii) die zweite Schale, wenn sie vorhanden ist, ein zweites (Meth)acrylpolymer enthält, das dem ersten (Meth)acrylpolymer entsprechen oder von ihm verschieden sein kann; und

(iv) der Kern und die erste Schale zusammen 0,5 bis 1,0 Gewichts-% eines Pflöpfvernetzungsmittels enthalten, wobei das erste (Meth)acrylpolymer ein Copolymer ist, das 80 bis 99 Gewichts-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten und 1 bis 20 Gewichts-% von mindestens einer C<sub>1-4</sub>-Alkylacrylat-Wiederholungseinheit enthält; und wobei die mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen in Kombination mit der ersten Schalendicke, die in einem Bereich von 50 bis 80 nm liegt, einen Kerndurchmesser in einem Bereich von 120 bis 170 nm aufweisen.

2. Mehrstufiges Kern-Schale-Teilchen nach Anspruch 1, in dem das erste (Meth)acrylpolymer zwischen 4 und 8 Gewichts-% Butylacrylat-Wiederholungseinheiten enthält.

3. Mehrstufiges Kern-Schale-Teilchen nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, in dem das (Meth)acrylmonomer mindestens eines aus Butylacrylat und Dodecylmethacrylat ist.

4. Mehrstufiges Kern-Schale-Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem der Kern 0,2 bis 0,6 Gew.-% eines Pfropfvernetzungsmittels und die erste Schale 0,8 bis 1,2 Gewichts-% des Pfropfvernetzungsmittels enthält.

5. Zusammensetzung, die eine Matrix aus einem dritten (Meth)acrylpolymer umfaßt, die Reste von Kern-Schale-Teilchen enthält, die aus einer Vielzahl von mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind, erhältlich sind, wobei während der Bildung der Zusammensetzung jede zweite Schale, die am Anfang vorhanden ist, von den mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen abgestreift werden kann, wodurch die Reste im wesentlichen in Form von zweistufigen Kern-Schale-Teilchen vorliegen, die aus dem Kern und der ersten Schale bestehen.

6. Verfahren zur Herstellung eines Formartikels, wobei das Verfahren das Schmelz-Mischen eines dritten (Meth)acrylpolymer mit einer ausreichenden Menge eines Schlagfestmachers, der im wesentlichen aus einer Vielzahl an mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen besteht, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind, um eine schlagzähigkeitsmodifizierte Mischung zu bilden, die einen Volumenanteil des Polymers mit tiefem Tg von mindestens 0,225 enthält, und die anschließende Formung der schlagzähigkeits-modifizierten Mischung umfaßt, um einen Formartikel mit einer Schlagbiegegezhigkeit nach Charpy gemäß ISO 179-1982(E) von mindestens 50 kJ.m<sup>-2</sup> herzustellen.

7. Aus einer Zusammensetzung, die von Polysiloxanen frei ist, gebildeter Formartikel, die eine Matrix aus einem dritten (Meth)acrylpolymer umfaßt und die Reste von Kern-Schale-Teilchen enthält, die aus einer Vielzahl von mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind, erhältlich sind, wobei während der Bildung der Zusammensetzung jede zweite Schale, die am Anfang vorhanden ist, von den mehrstufigen Kern-Schale-Teilchen abgestreift werden kann, wodurch die Reste im wesentlichen in Form von zweistufigen Kern-Schale-Teilchen vorliegen, die aus dem Kern und der ersten Schale bestehen, und die in ausreichender Menge vorliegen, damit der Formartikel eine Schlagbiegegezhigkeit nach Charpy gemäß ISO 179-1982(E) von mindestens 50 kJ.m<sup>-2</sup> aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen