[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 279/02 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800110.9

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345878C

[22] 申请日 2002.1.15 [21] 申请号 02800110.9
[30] 优先权
[32] 2001.1.16 [33] JP [31] 007174/01
[86] 国际申请 PCT/JP2002/000195 2002.1.15
[87] 国际公布 WO2002/055571 日 2002.7.18
[85] 进入国家阶段日期 2002.9.16
[73] 专利权人 钟渊化学工业株式会社
地址 日本大阪
[72] 发明人 大沼永 川井秀纪 角仓护
[56] 参考文献
CN1233670A 1999.11.3
US5321056 1994.6.14
审查员 贺 芳

[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
代理人 郭建新

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

冲击强度改进剂和含有该改进剂的无定形聚酯树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及利用芯壳型冲击强度改进剂来提供提高了冲击强度的无定形聚酯树脂组合物，其中所述芯壳型冲击强度改进剂包括：(A)40－90 重量份的由丁二烯基共聚物制成的芯；(B)5－40 重量份的内层壳，该内层壳是通过聚合包括带有羟基或烷氧基的(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物制备的；和(C)5－20 重量份的外层壳，该外层壳是通过聚合含有芳族乙烯基单体的单体混合物制备的。

1. 一种芯壳型冲击强度改进剂，它包括：（A）40-90 重量份的由丁二烯基共聚物制成的芯，其中共聚物是通过聚合含有 30-100％重量的丁二烯单体、0-70％重量的芳族乙烯基单体、0-10％重量的可共聚乙烯基单体和 0-5％重量的可交联单体的单体混合物制备的；（B）5-40 重量份的内层壳，该内层壳是通过聚合含有 60-98％重量的芳族乙烯基单体、2-40％重量的带有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸酯单体和 0-20％重量的可共聚的乙烯基单体的单体混合物制备的；和（C）5-20 重量份的外层壳，该外层壳是通过聚合含有 10-100％重量的芳族乙烯基单体、0-90％重量的其中烷基具有 1-8 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯和 0-50％重量的可共聚乙烯基单体的单体混合物来制备的，其中使（A）、（B）和（C）的总量为 100 重量份。

2. 一种无定形聚酯树脂组合物，以无定形聚酯树脂组合物的总重量计，它包括 1-40％重量的权利要求 1 的冲击强度改进剂和 60-99％重量的无定形聚酯树脂。

冲击强度改进剂和含有该改进剂的无定形聚酯树脂组合物

发明领域

本发明涉及无定形聚酯树脂组合物。更具体地说，本发明涉及新型无定形聚酯树脂组合物，它含有芯壳型冲击强度改进剂并具有极好的透明性和冲击强度。

背景技术

无定形聚酯树脂组合物由于具有优异的透明性、机械性能和气体阻隔性能，因此主要被广泛地应用于包装材料例如瓶子和片材。随着最近朝着复杂形状的大尺寸容器方面发展的趋势，要求提高这些组合物的冲击强度。为了提高聚酯树脂组合物的冲击强度，曾经尝试添加纤维状无机填料，由此达到了提高冲击强度的一定效果。也曾经经常地尝试向聚酯树脂组合物中添加橡胶聚合物和含有橡胶的聚合物来提高冲击强度。特别是，业已公知，具有包裹在玻璃态聚合物中的橡胶态聚合物颗粒的芯壳型冲击强度改进剂对提高冲击强度是有效的。当向无定形聚酯树脂组合物中添加这些纤维状无机填料或芯壳型冲击强度改进剂时，冲击强度能够被有效地提高。然而，此时无定形聚酯树脂组合物的透明性被严重地破坏。也就是说，优异的冲击强度和高的透明性几乎不能同时达到。

当向无定形聚酯树脂组合物中添加这些纤维状无机填料或芯壳型冲击强度改进剂时，冲击强度能够被有效地提高。然而，此时无定形聚酯树脂组合物的透明性被严重地破坏。也就是说，优异的冲击强度和高的透明性几乎不能同时达到，因此，迄今为止还不能得到令人满意的结果。

日本专利2,079,959公开了芯壳型聚合物作为结晶聚对苯二甲酸亚烷基酯例如聚对苯二甲酸丁二醇酯的改进剂，其中所述芯壳型聚合物具有在芯的表面上带环氧基团的芯，和不含有环氧基团、或不含有任何与芯上的环氧基团反应的官能团的壳。然而，该文献既没有公开也没有建

议保持无定形聚酯树脂组合物高透明性的任何有效方法.

美国专利5,321,056公开了冲击强度改进剂与无定形芳族聚酯的共混物，其中所述改进剂能够赋予高透明性和高的悬臂梁式缺口冲击强度.其中公开的冲击强度改进剂是芯壳型聚合物，它具有主要含有二烯烃和芳族乙烯基单体的橡胶态聚合物的芯和主要含有芳族乙烯基单体和带有羟基的单体的壳.尽管冲击强度确实能够通过向芯中引入含有羟基的单体而得到提高，但是提高效果并不是那样的高，并且光学透明性还远远不足.此外，在熔混步骤还观察到高的粘度，这在模塑性能中产生问题.

作为用于无定形芳族聚酯的冲击强度改进剂，日本专利未审公开34327/2000公开了芯壳型聚合物，它具有主要含有二烯烃和芳族乙烯基单体的橡胶态聚合物的芯，主要含有芳族乙烯基单体的中间态，和主要含有（甲基）丙烯酸羟烷基酯单体和芳族乙烯基单体的壳.尽管冲击强度能够通过向壳的外层中引入具有羟基的单体而得到提高，但是提高效果没有那样好，并且光学透明性也远远不足.尽管日本专利未审公开34327/2000公开的这些改进剂明显提高了透明和无定形芳族聚酯的冲击强度，但是仍然需要能够赋予很好平衡的冲击强度和光学透明性的改进剂.

发明的描述

本发明目的是提供无定形聚酯树脂组合物，它既具有优异的透明性又具有优异的冲击强度.

为了解决这些问题，本发明人进行了深入研究.结果，他们发现了芯壳型冲击强度改进剂，它具有由丁二烯基共聚物构成的芯和含有羟基或烷氧基的内层壳.

因此，本发明涉及:

1.芯壳型冲击强度改进剂，它包含:（A）40-90重量份的由丁二烯基共聚物制成的芯，其中共聚物是通过聚合含有30-100％重量的丁二烯单体、0-70％重量的芳族乙烯基单体、0-10％重量的可共聚乙烯基单体和0-5％重量的可交联单体的单体混合物制备的;（B）5-40重量份的内层壳，该内层壳是通过聚合含有60-98％重量的芳族乙烯基单体、2-40

%重量的带有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸酯单体和0-20%重量的可共聚的乙烯基单体的单体混合物制备的；和（C）5-20重量份的外层壳，该外层壳是通过聚合含有10-100%重量的芳族乙烯基单体、0-90%重量的其中烷基具有1-8个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯和0-50%重量的可共聚乙烯基单体的单体混合物来制备的，由此使（A）、（B）和（C）的总量为100重量份；和

2.无定形聚酯树脂组合物，它包含1-40%重量的上述冲击强度改进剂和60-99%重量的无定形聚酯树脂。

实施本发明的最好模式

根据本发明的芯壳型冲击强度改进剂的芯（A），是通过聚合含有30-100%重量、优选40-90%重量、更优选50-80%重量的丁二烯单体，0-70%重量、优选10-60%重量、更优选20-50%重量的芳族乙烯基单体，0-10%重量的可与这些单体共聚的乙烯基单体和0-5%重量的可交联单体的单体混合物来制备的。从强度的角度看，优选使用丁二烯单体。然而，从透明性的观点看，最好是使用不超过90%重量的丁二烯单体，这是由于其反射率大大不同于无定形聚酯树脂组合物的反射率。还希望丁二烯单体的含量不低于40%重量，这是由于表达强度的效果更优越。因此，优选使用40-90%重量，更优选50-80%重量的丁二烯单体。芳族乙烯基单体是指在一个分子中具有乙烯基双键和一个或多个苯核的化合物。尽管本发明并不局限于下面这些实例，但是特定的实例包括芳族乙烯基单体例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、4-丙氧基苯乙烯、4-丁氧基苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三氯代苯乙烯、乙烯基甲苯、溴代苯乙烯、二溴代苯乙烯、三溴代苯乙烯、乙烯基萘、异丙烯基萘、异丙烯基联苯和二乙烯基苯。由于橡胶颗粒的反射率能够通过使用这种芳族乙烯基单体而提高，并因此非常接近无定形聚酯树脂组合物的反射率，因此从透明性的角度看，优选使用10%重量或更多、更优选20%重量或更多的芳族乙烯基单体。为了保持强度，优选使用60%重量或更少、更优选50%重量或更少的芳

族乙烯基单体．尽管本发明的可共聚乙烯基单体并不局限于下面这些化合物，但是可共聚的乙烯基单体的实例包括1－8个碳原子的醇的（甲基）丙烯酸酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯和（甲基）丙烯酸丁酯，（甲基）丙烯腈，（甲基）丙烯酸，（甲基）丙烯酸苯酯，乙烯基氰化物例如亚乙烯基二氰酸酯，和1,2-二氰基乙烯和马来酰亚胺化合物。尽管本发明的可交联单体并不局限于下列这些化合物，但是可交联单体的实例包括二乙烯基苯单乙二醇二甲基丙烯酸酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯。可交联单体的用量优选为0－5％重量，这是由于用量超过5％将降低冲击强度。

除非另作说明，后文中术语“％重量”是指基于各组分A、B或C的总量，或无定形聚酯树脂组合物总重量的“％重量”．表达方式“X含量为0－Y％”是指X或者不存在，或者高于0％，为Y％或更低。

本发明芯壳型冲击强度改进剂中的内层壳（B），是通过聚合含有60－98％重量的芳族乙烯基单体、2－40％重量的含有带有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸酯的单体和0－20％重量的可与这些单体共聚的乙烯基单体的单体混合物制备的．为了通过聚合制备内层壳，单体混合物可以通过不受限制的任意方法加入。例如，为此可以采用连续的一步加入法或两步加入法。构成内层壳的芳族乙烯基单体是每个分子中带有一个乙烯基双键和一个或多个苯核的化合物．尽管本发明并不局限于这些化合物，但是特殊的实例包括芳族乙烯基单体例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、4-丙氧基苯乙烯、4-丁氧基苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三氯代苯乙烯、乙烯基甲苯、溴代苯乙烯、二溴代苯乙烯、三溴代苯乙烯、乙烯基萘、异丙烯基萘和异丙烯基联苯。从透明性的角度看，优选使用这种芳族乙烯基单体，这是由于它能够提高壳的反射率并由此使之非常接近无定形聚酯树脂组合物的反射率。尽管本发明并不局限于下列这些化合物，但是含有带有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸酯单体的实例包括：羟基丙烯酸酯例如丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯，羟基甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸羟乙酯

和甲基丙烯酸羟丙酯，烷氧基丙烯酸酯例如丙烯酸甲氧基乙酯和丙烯酸乙氧基乙酯，以及烷氧基甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲氧基乙酯和甲基丙烯酸乙氧基乙酯。优选在内层壳中使用这种单体来提高无定形聚酯树脂和芯壳型改进剂间的界面粘合性能。还优选在熔混步骤中调整粘度的增加。尽管本发明并不局限于下述这些化合物，但是可共聚合的乙烯基单体的实例包括1－8个碳原子的醇的（甲基）丙烯酸酯例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯和（甲基）丙烯酸丁酯，（甲基）丙烯腈，（甲基）丙烯酸，（甲基）丙烯酸苯酯，乙烯基氰化物例如亚乙烯基二氰酸酯，和1,2-二氰基乙烯和马来酰亚胺化合物。

本发明芯壳型冲击强度改进剂中使用的外层壳（C），是通过聚合含有10－100％重量的芳族乙烯基单体、0－90％重量的（甲基）丙烯酸烷基酯和0－50％重量的可共聚合的乙烯基单体的单体混合物来制备的。为了通过聚合制备外层壳，单体混合物可以通过不受限制的任意方法加入。例如，为此可以采用连续的一步加入法或两步加入法。尽管本发明并不局限于下述这些化合物，但是构成外层壳的（甲基）丙烯酸烷基酯是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯。从提高在无定形聚酯树脂组合物中的分散性的角度看，优选使用这样的（甲基）丙烯酸酯。尽管本发明并不局限于下述这些化合物，但是芳族乙烯基单体的实例包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、4-丙氧基苯乙烯、4-丁氧基苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三氯代苯乙烯、乙烯基甲苯、溴代苯乙烯、二溴代苯乙烯、三溴代苯乙烯、乙烯基萘、异丙烯基萘和异丙烯基联苯。从透明性的角度看优选使用这种芳族乙烯基单体，这是由于通过它能够使壳的反射率非常接近无定形聚酯树脂组合物的反射率。尽管本发明并不局限于下述这些化合物，但是可共聚的乙烯基单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈、丙烯腈、乙烯基氰化物例如亚乙烯基二氰酸酯和1,2-二氰基乙烯和马来酰亚胺化合物。本发明的芯壳型冲击强度改进剂具有内层壳

和外层壳。提供内层壳是为了使芯壳型冲击强度改进剂的反射率接近于无定形聚酯树脂组合物的反射率，并提高无定形聚酯树脂和芯壳型冲击强度改进剂间的界面粘合性能。提供外层壳是为了提高芯壳型冲击强度改进剂在无定形聚酯树脂组合物中的分散性。

本发明的芯壳型冲击强度改进剂含有40－90重量份的芯（A），5－40重量份的内层壳（B）和5－20重量份的外层壳（C）。当这些组分的含量分别在上述范围之外时，作为树脂改进剂的透明性和冲击强度的平衡被破坏。进一步地，它含有50－80重量份的芯（A），10－30重量份的内层壳（B）和8－15重量份的外层壳（C）（即总量为100重量份）。当这些组分的含量分别超过这些范围时，作为树脂改进剂的透明性和冲击强度的平衡多少易于被破坏。

尽管对芯壳型冲击强度改进剂的颗粒大小没有特别限制，但是优选为0.05-0.5μm，这是由于当颗粒大小不小于0.05μm时，冲击强度能够大大地提高，而当它不超过0.5μm时，保持了透明性。为了将丁二烯基共聚物的颗粒大小控制在所需的水平，可以使用下列方法：如日本专利公开12158/1968所述，通过使用水溶性电解质，在接枝聚合过程中聚结来增大聚合物颗粒的方法，或者如日本专利未审公开012704/1996所述，使用含有酸基的乳胶的方法，其中所述乳胶是由（甲基）丙烯酸酯和不饱和酸的共聚物制成的。

根据本发明改进的无定形聚酯树脂的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸戊二醇酯和具有2种源于二醇的单元（例如乙二醇和环己烷二甲醇）或2种源于二基本酸的单元（例如对苯二甲酸和间苯二甲酸）的共聚酯，例如Eastman Kodak制备的PETG（例如，聚对苯二甲酸（乙二醇－共－1,4－环己烷二甲醇）酯）。这种聚酯可以通过缩聚多元醇组分（例如乙二醇）和二羧酸组分（例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸）来制备。两种或多种聚酯的混合物也包括在该范围内。

本发明的芯壳型冲击强度改进剂可以通过例如乳液聚合、悬浮聚合或溶液聚合来制备。其中，乳液聚合是优选的。换句话说，本发明的芯

壳型冲击强度改进剂可以通过以公知方式进行的公知的乳液聚合方法来制备。

芯壳型冲击强度改进剂（1）和无定形聚酯或共聚酯（2）的混合比根据目的而改变。合适的是使用1－40％重量的芯壳型冲击强度改进剂（1）和60－99％重量的无定形聚酯或共聚酯（2）。本发明的组合物能够由芯壳型冲击强度改进剂（1）和无定形聚酯或共聚酯（2）利用不受限制的公知方法来制备。

当然，除了无定形聚酯树脂和芯壳型冲击强度改进剂之外，本发明的组合物可以适当地含有通常用于无定形聚酯树脂组合物中的另外的组分，例如纤维状无机填料和颜料。

为了制备本发明的树脂组合物，可以使用包括下列步骤的方法：分别预先制备无定形聚酯树脂和芯壳型冲击强度改进剂，然后通过利用例如Henschel混合器或转鼓的常规混合方法进行混合，然后利用常规成形设备例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里密炼机或热辊成形。本发明的树脂组合物还可含有常规添加剂例如抗氧剂、热稳定剂、耐光改进剂、UV吸收剂、润滑剂、增塑剂、脱模剂、抗静电剂、滑动性能改进剂和色料。

实施例

为了进一步说明而绝非限制本发明组合物，给出下面的实施例。这些实施例中，通过下述方法评价各种物理性能。除非另作说明，所有份数和％是指重量份和％重量。

向100份无定形共聚酯树脂（Eastman Kodak制备的EASTER 6763）中，加入5份芯壳型冲击强度改进剂和1份润滑剂并预混合。然后将混合物用8英寸热辊（Kansai Roll K.K制造）进行熔融捏合形成片材。将所得片材加压成形得到用于透明性测试的样片和用于悬臂梁冲击强度测试的另一样片。悬臂梁冲击强度是根据JIS K－7110在室温（23℃）下测试的。将样片成形为缺口样品（3mm）。透明性是根据ASTM D－1003测试的。将样片成形为一个样品（3mm）。

实施例 1

将 200 份纯净水、1.5 份油酸钠、0.002 份硫酸亚铁、0.005 份亚乙基二胺四乙酸二钠、0.2 份甲醛合次硫酸氢钠、0.2 份磷酸三钾、76 份丁二烯、24 份苯乙烯、1.0 份二乙烯基苯和 0.1 份二异丙基苯氢过氧化物加入到安装有搅拌器的聚合反应器中，在 50℃下聚合 15 小时得到橡胶胶乳(a)，其聚合转化率为 99%，平均颗粒大小为 0.07μm. 将 180 份该橡胶胶乳(a)（固含量 60 份）与 200 份纯净水、0.002 份硫酸亚铁、0.004 份亚乙基二胺四乙酸二钠和 0.1 份甲醛合次硫酸氢钠混合. 然后，将 30 份苯乙烯、3 份甲基丙烯酸羟乙酯和 0.2 份枯基氢过氧化物的液体混合物在 60℃下连续加入其中，聚合 1 小时得到内层壳。该聚合物转化率为 99%。内层壳聚合完成后，将 5 份苯乙烯、2 份甲基丙烯酸甲酯和 0.2 份枯基氢过氧化物的液体混合物在 60℃下连续地加入其中，并聚合 1 小时得到外层壳。这样就制备了芯壳型冲击强度改进剂胶乳。外层壳的聚合物转化率为 98%。将由此得到的芯壳型冲击强度改进剂胶乳利用氢氯酸固化、加热、洗涤、脱水并干燥，得到粉末状芯壳型冲击强度改进剂。

实施例 2

将实施例 1 相同方法制备的 180 份橡胶胶乳(a)（固含量 60 份）与 200 份纯净水、0.002 份硫酸亚铁、0.004 份亚乙基二胺四乙酸二钠和 0.1 份甲醛合次硫酸氢钠混合. 然后，将 30 份苯乙烯、3 份甲基丙烯酸羟乙酯和 0.2 份枯基氢过氧化物的液体混合物在 60℃下连续加入其中，聚合 1 小时得到内层壳。该聚合物转化率为 99%。内层壳聚合完成后，将 5 份苯乙烯、2 份丙烯腈和 0.2 份枯基氢过氧化物的液体混合物在 60℃下连续地加入其中，并聚合 1 小时得到外层壳。这样就制备了芯壳型冲击强度改进剂胶乳。外层壳的聚合物转化率为 98%。将由此得到的芯壳型冲击强度改进剂胶乳利用氢氯酸固化、加热、洗涤、脱水并干燥，得到粉末状芯壳型冲击强度改进剂。

对比实施例 1

将实施例 1 相同方法制备的 180 份橡胶胶乳(a)（固含量 60 份）与 200 份纯净水、0.002 份硫酸亚铁、0.004 份亚乙基二胺四乙酸二钠和 0.1

份甲醛合次硫酸氢钠混合．然后，将30份苯乙烯和0.2份枯基氢过氧化物的液体混合物在60℃下连续加入其中，聚合1小时得到内层壳．内层壳聚合完成后，将5份苯乙烯、5份甲基丙烯酸甲酯和0.2份枯基氢过氧化物的液体混合物在60℃下连续地加入其中，并聚合1小时得到外层壳。这样就制备了芯壳型冲击强度改进剂胶乳．将由此得到的芯壳型冲击强度改进剂胶乳利用氢氯酸固化、加热、洗涤、脱水并干燥，得到粉末状芯壳型冲击强度改进剂．

对比实施例2

将实施例1相同方法制备的180份橡胶胶乳(a)（固含量60份）与200份纯净水、0.002份硫酸亚铁、0.004份亚乙基二胺四乙酸二钠和0.1份甲醛合次硫酸氢钠混合．然后，将30份苯乙烯和0.2份枯基氢过氧化物的液体混合物在60℃下连续加入其中，聚合1小时得到内层壳．内层壳聚合完成后，将5份苯乙烯、2份甲基丙烯酸甲酯、3份甲基丙烯酸羟乙酯和0.2份枯基氢过氧化物的液体混合物在60℃下连续地加入其中，并聚合1小时得到外层壳。这样就制备了芯壳型冲击强度改进剂胶乳。将由此得到的芯壳型冲击强度改进剂胶乳利用氢氯酸固化、加热、洗涤、脱水并干燥，得到粉末状芯壳型冲击强度改进剂。

表1显示了这些样品的评价结果。

表1

	改进剂（份）	悬臂梁冲击强度（J/m）	透光率（%）	浊度（%）
实施例1	5	850	72	10
实施例2	5	950	75	8
对比实施例1	5	800	65	18
对比实施例2	5	900	65	17

工业应用性

根据本发明，能够在不严重破坏无定形聚酯树脂的光学性能的情况下，得到具有改进的冲击强度的无定形聚酯树脂组合物，该树脂在工业上是非常有用的。