[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1093380A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94102891.7

[51]Int.Cl[5]

C08L 33/12

[43]公开日 1994 年 10 月 12 日

[22]申请日 94.3.12

[30]优先权

[32]93.3.12 [33]FR[31]9302855

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 B·沃里明

P·海姆

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨厚昌

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 具有改善的热性能、基于聚甲基丙烯酸甲酯的抗冲击透明热塑组合物

[57]摘要

热塑组合物含有间同三单元百分含量高于或等于70%的聚甲基丙烯酸甲酯和多层结构的增强添加剂，其中至少有一层是由一种丙烯酸类弹性体构成的。该组合物是透明的，抗冲击且具有改善的热性能。

权利要求书

1．抗冲击透明热塑组合物，含有间同三单元百分含量高于或等于70%的甲基丙烯酸甲酯聚合物（PMMA）和一种多层结构的增强添加剂，其中至少有一层是由一种丙烯酸类弹性体构成的。

2．按照权利要求1的组合物，其特征在于该组合物含有40%－99%（重量）的甲基丙烯酸甲酯聚合物和1%－60%（重量）的增强添加剂。

3．按照权利要求1和2中任何一项的组合物，其特征在于所述PMMA含有高于或等于78%的间同三单元。

4．按照权利要求1至3中任一项的组合物，其特征在于所述PMMA是由阴离子聚合制得的。

5．按照权利要求1至4中任一项的组合物，其特征在于所述增强添加剂包括至少一个基于聚丙烯酸烷基酯或烷氧基烷基酯的弹性层，其中烷基含有1至8个碳原子。

6．含有按照权利要求1至5中任一项的组合物的耐热抗冲击制品。

7．按照权利要求6的制品，它是通过挤塑、或注塑或其它模塑方法制得的。

说　明　书

具有改善的热性能、基于聚甲基丙烯酸甲酯的抗冲击透明热塑组合物

本发明涉及具有良好机械强度特性（尤其冲击和挠曲强度）和良好热性能、同时又保持其优异透明度的基于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的组合物。

工业上用自由基聚合方法生产的聚甲基丙烯酸甲酯是一种用量不断增长的热塑塑料，这是因为它具有特殊的光学性能（光泽、很高的透明度，可见光透过率为92%）、硬度、热成形性、耐老化性能、耐腐蚀和耐大气试剂以及易于加工（切割、抛光、粘结、弯曲等）。

由于这种热塑性聚合物是刚性的，所以在各种变换阶段中和在其运输和使用过程中容易打破。

为了改善其冲击强度，可向其中加入基于弹性体材料的增强添加剂。这些添加剂通常是具有多层结构的聚合物物质，其中至少有一层是由一种折光指数调节到能得到一种透明材料的弹性体相组成。

这些添加剂可以以不同的数量加入。要确保正是添加剂中存在的弹性体相赋予了冲击强度，这种添加剂加入到刚性的热塑塑料中以便得到适当的弹性体比例。

但是，冲击强度的改善是以光学性能，机械强度，如挠曲强度，和热性能为代价而获得的。这些性能可用例如按AFNORT T51021标准所测量的维卡软化温度值来测定。

热性能得到改善的热塑性聚合物是已知的。其例子有用化学方法，例如通过酰亚胺化改性的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物，或者无规聚合物，例如甲基丙烯酸甲酯／α－甲基苯乙烯／N－环已基马来酰亚胺聚合物。

然而，这些聚合物都不能耐冲击。必须牢记它们的折射指数高，为了改善这种冲击强度，只有使用其中的弹性体相是基于聚丁二烯的那些添加剂才能得到透明材料。但是这种材料的良好耐老化性能会显著变差。

因此，本发明的主题是没有上述缺点并且兼备良好热性能、冲击和挠曲强度、透明性以及优异耐老化性能的基于聚甲基丙烯酸甲酯（ＰＭＭＡ）的组合物。

按照本发明的组合物是透明的热塑组合物，其中含有间同三单元百分含量高于或等于７０％的聚甲基丙烯酸甲酯和一种具有多层结构的增强添加剂，其中至少有一层是由一种丙烯酸类弹性体所组成。

本发明中所用的刚性热塑性聚合物是间同三单元百分含量至少为７０％，较好７５％的聚甲基丙烯酸甲酯。这种聚合物可用任何已知工艺制造，例如用自由基低温聚合法制造。

本申请公司的法国专利说明书Ｎｏ．２６７９２３９（１９９１年７月１９日）叙述了制备具有高比例间同三单元ＰＭＭＡ的一种具体的适宜工艺。该工艺在于采用阴离子聚合法使甲基丙烯酸甲酯单体较好在一种非极性介质中在含有下列组分的引发体系存在下进行聚合制备ＰＭＭＡ：（１）通式为Ｒ－Ｍ的一种引发剂，其中Ｍ是一碱金属或碱土金属，Ｒ是含有２－６个碳原子的直链或支化烷基，或芳基或芳烷基；（２）一种含有烷氧基的通式为Ｒ′ＯＭ′碱金属醇化物，

其中M′是一种碱金属，R′的通式为R^1（OR^2）m，其中R^1是含有1－6个碳原子的直链或支化烷基，芳烷基或烷芳基,R^2是含有2－4个碳原子的直链或支化的亚烷基，m是个整数1、2或3。

要与间同PMMA一起使用的增强添加剂可以是具有多层（≥2）结构的任何聚合物，其中至少有一层是由弹性体组成。

因此，可以使用一种具有“软－硬”形态的两层产品，其中弹性的第一层（芯）主要是基于聚（丙烯酸烷基酯），而外层则由含有至少50%（重量）的甲基丙烯酸烷基酯的单体混合物进行聚合所生成的一种刚性热塑性物质构成，参见专利FR－A－2，092，389。

也可以使用一种“硬－软－硬”型结构的添加剂（参见专利FR－A－2，159，822），其中的非弹性的第一层（芯）是以选自用来形成作为要向其中加入这种添加剂的基体的刚性热塑性聚合物的那些单体为原料进行聚合而形成的，其中的中间弹性层主要是一种丙烯酸烷基酯－苯乙烯共聚物，而其中的外层是由生成该刚性热塑性聚合物的单体为原料进行聚合而构成的。

可用于本发明的另一种添加剂是EP－A－270865文献中所述的那种添加剂。这种添加剂是由一种含有基于用一种丙烯酸类树脂紧密混合的交联弹性体的中心（芯）层的多层结构的聚合物构成的，任选地，所述第一层丙烯酸类树脂接枝到形成该芯子的聚合物上，第二层交联弹性体接枝到所述第一层树脂上，而第三层丙烯酸类树脂接枝到由交联弹性体构成的第二层上。

具体来说，EP－A－270865文献中所述的添加剂是由5－60%（重量）的中心层、0－55%（重量）的丙烯酸类树脂用于形成第一层、20－50%（重量）的交联弹性体，用于形成第

二层以及15－35%（重量）的丙烯酸类树脂，用于构成外层。

在芯层中弹性体的量例如在0.01－10%（重量）之间。

该文献中所用的丙烯酸类树脂可以是甲基丙烯酸烷基酯的一种均聚物和／或这些酯与少量的丙烯酸烷基和／或烷氧基烷基酯（其中该烷基含有1－8个碳原子）和／或乙烯基单体，如苯乙烯及其衍生物的一种共聚物。例如可以使用0－25%（重量）的丙烯酸酯与甲基丙烯酸甲酯一起聚合。

交联弹性体选自玻璃化温度等于或低于25℃的产品。这些弹性体例如可由丙烯酸的烷基酯或烷氧基烷基酯制得，其中的烷基含有1－8个碳原子，或者可由含有烯类不饱和的单体，如丁二烯或取代的丁二烯制得。

按照本发明的组合物可以包含40－99%（重量）的间同PMMA和1－60%（重量）的增强添加剂，较好包含65－95%的PMMA和5－35%的添加剂。

这些组合物可以含有其它常用添加剂，如防止由于氧化加热、或紫外光而发生降解的稳定剂，染料、颜料等。

这种组合物特别是可以用来制备挤塑片材、和由注塑或其它模塑方法制得的制品。这些产品具有良好的耐热性能和改善的冲击强度。

下列实例旨在说明本发明，而无限制的含义。

实例1

用75%（重量）间同PMMA和25%增强添加剂制备一种增强热塑组合物。该间同PMMA是按上述法国专利说明书No.2679237所述工艺用阴离子聚合方法制得的，其特性如下：

Mn＝90，000

多分散指数（ＰＩ）＝２．５

间同三单元％＝７８％

Ｔｇ＝　１２８℃。

增强添加剂是一种丙烯酸类胶乳，其颗粒的平均直径约为２００毫微米，是一种四层结构，其制备方法如文献EP－A－２７０８６５实例２所述。该混合物用一种已知方法进行挤塑造粒。由所得颗粒进行注射模塑制得试片，并测定其冲击强度（缺口伊佐德）和挠曲强度以及维卡Ｂ温度。

冲击强度（缺口伊佐德）按ＩＳＯ１８０标准测定，挠曲强度（挠曲弹性模量）按ＩＳＯ　Ｒ３７８标准测定，维卡Ｂ温度按ＡＦＮＯＲＴ　Ｔ５１０２１标准测定。

挠曲模量＝１６００±１０兆帕

缺口伊佐德冲击强度＝７千焦耳／米^2

维卡Ｂ温度＝１１２℃

耐老化性能良好

该产品是透明的。

实例２（对比）

用相同的丙烯酸类胶乳以相同的比例按实例１方法制备一种增强热塑组合物。

热塑性聚合物是按照传统的悬浮聚合方法用自由基聚合制备的ＰＭＭＡ。这种ＰＭＭＡ含有５０％－６０％的间同三单元。

按实例１方法测定试片的机械性能和热性能，其结果如下：

挠曲模量＝１４１０±４０兆帕

缺口伊佐德冲击强度＝６千焦耳／米^2

维卡B温度＝１０２℃

耐老化性能良好

产品透明。

对比上述两个实例的产品可以发现，按照本发明的产品既保持了其透明性又具有更好的热性能、较高的挠曲模量和改善的冲击强度，这些都是指与间同含量较少的ＰＭＭＡ对比而言。

为了对比按照本发明的含有高Ｔｇ 和高间同三单元含量的PMMA的产品与高Ｔｇ 但不含间同立构体的丙烯酸类热塑聚合物，进行了一些试验。

实例３

按实例１方法进行操作，但用Ｔｇ 为１３２℃的部分酰亚胺化的ＰＭＭＡ代替间同立构的ＰＭＭＡ。

所制得的产品不透明。

按实例１所述方法测定的机械性能与热性能如下：

挠曲模量＝１５６０±２０兆帕

缺口伊佐德冲击强度＝３千焦耳／米^2

维卡Ｂ温度＝１１４℃

实例４

按实例１方法进行操作，但用一种Ｔｇ 为１３４℃的甲基丙烯酸甲酯／α－甲基苯乙烯／Ｎ－环己基马来酰亚胺的无规共聚物代替间同立构的ＰＭＭＡ。

所制得的产品不透明。

按实例１方法所测得的机械性能和热性能如下：

挠曲模量＝１５９０±２０兆帕

缺口伊佐德冲击强度＝4千焦耳／米^2

维卡B温度＝115℃

实例5

按实例1方法进行操作，但该组合物含有10%（重量）的增强添加剂和90%（重量）的由阴离子聚合得到的具有下列特征的PMMA：

Mn＝60，000

多分散性（PI）＝2．4

间同三单元%＝79%

Tg ＝128℃

机械性能和热性能列于表中。该产品是透明的且具有良好的耐老化性能。

实例6

按实例5方法进行操作，但该组合物含有70%（重量）的间同立构PMMA。

各项性能列于表中。该产品是透明的且具有良好的耐老化性能。

对比实例7和8

按实例2进行操作，但实例7的组合物含有90%（重量）的自由基聚合的PMMA和10%（重量）的胶乳，而实例8则含有70%（重量）的自由基聚合的PMMA和30%（重量）的胶乳。产品均为透明体，各项性能列于下表中。

实例	PMMA	Tg（℃）（1）	维卡 B	拉伸性能（2）			伊佐德冲击强度	
				蠕变强度 (3)MPa	蠕变伸长 (3)%	拉伸模量 MPa	无缺口（4） (J/m)	无缺口（5） (J/m²)
5	间同90%	128	115	65	6	3100	210	21,000
6	间同70%	128	111	52	6	2600	566	57,000
7	对比,自由基聚合90%	111	104	58	4	3000	172	17,000
8	对比,自由基聚合70%	111	101	47	5	2500	558	56,000

（1）热塑相的Tg
（2）按照NFT标准51034
（3）开始蠕变时的强度（兆帕）、伸长（%）
（4）ASTM标准D256
（5）ISO标准180