

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056892 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 265/04,
265/06, 285/00, C08L 51/00, 55/02, 33/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011541

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2003 (18.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 60 065.1 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTES, Klaus
[DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 17, 65197 Wies-
baden (DE). MÜLLER, Reiner [DE/DE]; Schillerstrasse
12, 64584 Biebesheim (DE). SPIESS, Andreas [DE/DE];
Steinweg 55a, 64807 Dieburg (DE). ALBRECHT, Klaus

[DE/DE]; Vogelsbergstrasse 43, 55129 Mainz (DE).
HÖSS, Werner [DE/DE]; Hohe Bergstrasse 43, 63150
Heusenstamm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

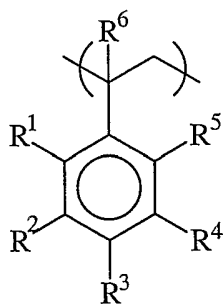
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CORE AND SHELL PARTICLE FOR MODIFYING IMPACT RESISTANCE OF A MOULDABLE POLY(METH)ACRYLATE MATERIAL

(54) Bezeichnung: KERN-SCHALE-TEILCHEN ZUR SCHLAGZÄHMODIFIZIERUNG VON POLY(METH)ACRYLAT-FORMMASSEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a core and shell particle comprising a core, a first shell and eventually a second shell. Said core consists of at least 75.0 mass % (meth)acrylate repeating units with respect to the total mass thereof. The first shell has an internal glass transition temperature of 30 °C. The second shell consists of at least 75.0 mass % (meth)acrylate repeating units with respect to the total mass thereof. The first shell contains the following elements with respect to the total mass thereof: E) 92,0 to 98,0 mass % (meth)acrylate repeating units and F) 2,0 to 8,0 mass % styrene repeating units of the formula (i), wherein groups from R¹ to R⁶ are defined in the claim and the mass percentages of E) and F) are summarised in such a way that they form 100 mass %. The radius of the core and shell particle, including the eventual second shell, which is measured using the Coulter principle ranges from 160,0 to 240,0 nm. A method for producing the core and shell particle

on a mouldable material containing it and for using said core and shell particle is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kern-Schale-Teilchen, das einen Kern, eine erste Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale aufweist, wobei: i) der Kern, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 75,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst; ii) die erste Schale eine Glasübergangstemperatur kleiner 30 °C aufweist; iii) die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 75,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst; iv) die erste Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, die nachstehenden Bestandteile umfasst: E) 92,0 bis 98,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten und F) 2,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I), wobei die Reste R¹ bis R⁶ gemäss der Beschreibung definiert sind und sich die Gewichtsprozente von E) und F) zu 100,0 Gew.-% addieren, v) der Radius des Kern-Schale-Teilchens inklusive der gegebenenfalls vorhandenen zweiten Schale, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von grösser 160,0 bis 240,0 nm liegt. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchens, eine Formmasse enthaltend Kern-Schale-Teilchen sowie deren Verwendung.

WO 2004/056892 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kern-Schale-Teilchen zur Schlagzähmodifizierung von Poly(meth)acrylat-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Kern-Schale-Teilchen, Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen, Formmassen enthaltend Kern-Schale-Teilchen sowie deren Verwendung. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Kern-Schale-Teilchen, welche zur Schlagzähmodifizierung von Poly(meth)acrylat-Formmassen eingesetzt werden können. Es ist bereits seit langem bekannt, dass die Kerbschlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere von Poly(meth)acrylat-Formmassen, verbessert werden kann, indem man der Formmasse eine geeignete Menge sogenannter Schlagzähmodifizierer zusetzt. Dabei hat sich der Einsatz von Kern-Schale-Teilchen mit einer oder zwei Schalen in der Technik durchgesetzt. Diese weisen im allgemeinen eine elastomere Phase auf, wobei bei einem Kern-Schale-Teilchen mit einer Schale meist der Kern und bei einem Kern-Schale-Teilchen mit zwei Schalen meist die auf den Kern aufgepfropfte erste Schale die elastomere Phase darstellen.

Beispielsweise offenbart das US-Patent US 3 793 402 schlagzähe Formmassen, insbesondere auf Poly(meth)acrylat-Basis, welche 90 bis 4 Gew.-% eines mehrstufigen Kern-Schale-Teilchens mit einem harten Kern, einer elastomeren ersten Schale und einer harten zweiten Schale aufweisen. Typische Hauptbestandteile des Kerns und der zweiten Schale sind Alkylmethacrylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methylmethacrylat. Die erste Schale ist im wesentlichen aus Butadien, substituierten Butadienen und/oder Alkylacrylaten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest aufgebaut. Sie kann jedoch auch 0 bis 49,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% copolymerisierbare Monomer-Einheiten, wie beispielsweise copolymerisierbare,

monoethylenisch-ungesättigte Monomer-Einheiten, enthalten. Dabei ist gemäß US 3 793 402 die Anwesenheit von 10 bis 25 Gew.-% copolymerisierbaren, monoethylenisch-ungesättigten Monomer-Einheiten, insbesondere von Styrol, ganz besonders vorteilhaft. Der Gesamtdurchmesser der Kern-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 100 bis 300 nm.

In ähnlicher Weise beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 41 21 652 A1 Schlagzähmodifizierer für thermoplastische Kunststoffe, wie Polymethylmethacrylat, bestehend aus einem wenigstens dreiphasigen Emulsionspolymerisat, enthaltend

- A) einen harten Kern aus einem vernetzten Homo- oder Copolymerisat von ethylenisch-ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren;
- B) einer in Gegenwart des Kernmaterials erzeugten Elastomerphase mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 10°C, die aufgebaut ist aus
 - a) einem Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
 - b) wenigstens einem vernetzenden Comonomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen im Molekül;
 - c) Arylalkylacrylat oder -methacrylat;
 - d) einer in Gegenwart der Elastomerphase erzeugten Hartphase aus einem Homo- oder Copolymerisat von ethylenisch-ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer Glasübergangstemperatur von wenigstens 50 °C.

Eine exemplarisch in dieser Druckschrift angeführte Formmasse (Beispiel 3) weist eine Izod-Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur von 6,2 kJ/m²,

bei -10 °C von 4,7 kJ/m² und bei -20 °C von 3,7 kJ/m² auf. Die Vicat-Erweichungstemperatur der Formmasse beträgt dabei 97 °C.

Die deutsche Patentanmeldung DE 41 36 993 A1 offenbart schlagzähmodifizierte Formmassen, welche 10 bis 96 Gew.-% eines Polymerisats auf Basis von Polymethylmethacrylat und 4 bis 90 Gew.-% eines mehrstufigen Kern-Schale-Schale-Teilchens enthalten, wobei für die Herstellung des Kerns und der zweiten Schale jeweils eine Monomermischung eingesetzt wird, die im wesentlichen Methylmethacrylat enthält. Die Monomermischung für die erste Schale umfasst 60 bis 89,99 Gew.-% Acrylsäurealkylester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Cycloalkylacrylate mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylrest und 10 bis 39,99 Gew.-% Acrylsäurephenyl-alkylester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile. Der mittlere Teilchendurchmesser der Kern-Schale-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 50 nm bis 1000 nm, insbesondere im Bereich von 150 nm bis 400 nm.

Das europäische Patent EP 0 828 772 B1 beschreibt die Schlagzähmodifizierung von Poly(meth)acrylaten mittels mehrstufiger Kern-Schale-Teilchen, die aus einem Kern, einer ersten Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale bestehen und von vinylisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens zwei gleich reaktiven Doppelbindungen frei sind. Dabei enthält der Kern ein erstes (Meth)acrylpolymer. Die erste Schale weist ein Polymer mit tiefer Glasübergangstemperatur auf, welches 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 26 Gew.-%, eines styrolischen Monomers und 75 bis 100 Gew.-% eines (Meth)acrylmonomers, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -75 °C und -5° C bildet, umfasst. Die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale enthält ein zweites (Meth)acrylpolymer, das dem ersten (Meth)acrylpolymer entsprechen oder

von ihm verschieden sein kann. Der Gesamtdurchmesser der Kern-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 250 nm bis 320 nm.

Neben den Emulsionspolymerisaten werden vereinzelt auch Suspensionspolymerisate zur Schlagzähmodifizierung von Formmassen eingesetzt. Hier liegt der Kautschuk mit beispielsweise Polymethylmethacrylat gefropft relativ fein verteilt in der Matrix der Formmasse, beispielsweise Polymethylmethacrylat, vor. Die elastomere Phase besteht aus einem meist vernetzten Copolymerisat mit niedriger Glasübergangstemperatur kleiner 25 °C, welche üblicherweise Alkylacrylat-Einheiten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat-Einheiten, als Hauptkomponente aufweisen. Vereinzelt werden auch Polybutadien oder Polybutadien-Copolymere als Zähphase eingesetzt.

Obwohl schon unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Schlagzähmodifizierer eine deutliche Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit erreicht werden kann, ist diese jedoch für viele Anwendungen noch nicht vollkommen befriedigend. So erfordert insbesondere die Schlagzähmodifizierung bei tiefen Temperaturen eine verhältnismäßig große Menge dieser Schlagzähmodifizierer, welches wiederum zu einer deutlichen Verschlechterung der anderen, für die Anwendung bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere des E-Moduls, der Schmelzviskosität, der Vicat-Temperatur und der Strangaufweitung, führt.

Von der Technik werden daher Schlagzähmodifizierer gefordert, welche bei möglichst geringen Mengen an Schlagzähmodifizierer eine hinreichende Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit einer Formmasse, insbesondere bei tiefen Temperaturen ermöglicht, ohne dass gleichzeitig die anderen bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die

Strangaufweitung, merklich verschlechtert werden. Dabei soll die Formmasse eine Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei 23 °C vorzugsweise größer 6,0 kJ/m², ein E-Modul vorzugsweise größer 1450 MPa, eine Schmelzviskosität vorzugsweise größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s, eine Vicat-Temperatur vorzugsweise größer 93 °C sowie eine Strangaufweitung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 % aufweisen.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Schlagzähmodifizierer für Formmassen, insbesondere für Poly(meth)acrylat-Formmassen, zur Verfügung zu stellen, welche eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, ermöglichen, ohne gleichzeitig die anderen, für die Anwendung bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die Strangaufweitung, merklich zu verschlechtern. Dabei sollten die Formmassen eine Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei 23 °C vorzugsweise größer 6,0 kJ/m², ein E-Modul vorzugsweise größer 1450 MPa, eine Schmelzviskosität vorzugsweise größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s, eine Vicat-Temperatur vorzugsweise größer 93 °C sowie eine Strangaufweitung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 % aufweisen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schlagzähmodifizierer anzugeben, welche auf einfache Art und Weise, im industriellen Maßstab und kostengünstig herstellbar sind.

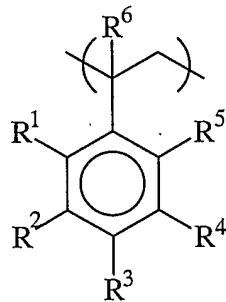
Der vorliegenden Erfindung lag auch die Aufgabe zugrunde,

Anwendungsgebiete und Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Schlagzähmodifizierer anzugeben.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Kern-Schale-Teilchen mit allen Merkmalen des vorliegenden Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Der Anspruch der Verfahrenskategorie schützt eine bevorzugte Herstellungsweise des erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchens. Weiterhin werden schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Formmassen, welche erfindungsgemäße Kern-Schale-Teilchen enthalten, sowie bevorzugte Einsatzgebiete dieser Formmassen beansprucht.

Dadurch, dass man ein Kern-Schale-Teilchen bereitstellt, welches aus einem Kern, einer ersten Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale besteht, wobei:

- i) der Kern, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 75,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst;
- ii) die erste Schale eine Glasübergangstemperatur kleiner 30 °C aufweist;
- iii) die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 75,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst;
- iv) die erste Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, die nachstehenden Bestandteile umfasst:
 - E) 92,0 bis 98,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten und
 - F) 2,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei die Reste R¹ bis R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, eine C₁₋₆-Alkylgruppe oder eine C₂₋₆-Alkenylgruppe bezeichnen und der Rest R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

wobei sich die Gewichtsprozentanteile von E) und F) zu 100,0 Gew.-% addieren,

v) der Radius des Kern-Schale-Teilchens inklusive der gegebenenfalls vorhandenen zweiten Schale, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von größer 160,0 bis 240,0 nm liegt,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, einen Schlagzähmodifizierer für Formmassen, insbesondere für Poly(meth)acrylat-Formmassen zugänglich zu machen, welcher eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, ermöglicht, ohne gleichzeitig die anderen, für die Anwendung bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die Strangaufweitung, merklich zu verschlechtern. Dabei weisen erfindungsgemäß besonders geeignete Formmassen eine Kerbschlagzähigkeit nach Izod bei 23 °C vorzugsweise größer 6,0 kJ/m², ein E-Modul vorzugsweise größer 1450 MPa, eine Schmelzviskosität vorzugsweise größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s, eine Vicat-Temperatur vorzugsweise größer 93 °C sowie eine Strangaufweitung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 % auf.

Zugleich lassen sich durch Einsatz der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen eine Reihe wichtiger Vorteile erzielen. Hierzu gehören unter anderem:

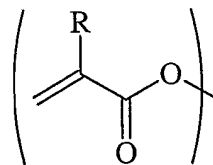
- ⇒ Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen werden Formmassen mit deutlich verbesserten Kerbschlagzähigkeit-Werten, insbesondere bei tiefen Temperaturen kleiner 0 °C, zweckmäßigerweise Formmassen mit einer Kerbschlagzähigkeit nach Izod gemäß ISO 180 größer 3,7 kJ/m² bei -20 °C, zugänglich.
- ⇒ Im Vergleich mit herkömmlichen Schlagzähmodifizierern reichen deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen aus, um Formmassen mit vergleichbaren Kerbschlagzähigkeiten bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei -20 °C, zu erhalten.
- ⇒ Die erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen können auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig hergestellt werden.
- ⇒ Die auf erfindungsgemäße Weise schlagzähmodifizierten Formmassen zeichnen sich durch ein deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei -20 °C, aus. Dies prädestiniert sie für Anwendungen bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen kleiner 0 °C.

Die vorliegende Erfindung betrifft Kern-Schale-Teilchen, welche einen Kern, eine erste Schale und gegebenenfalls eine zweite Schale aufweisen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen gegebenenfalls weitere Schalen umfassen, obwohl sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung solche Kern-Schale-Teilchen besonders bewährt haben, welche aus einem Kern, einer ersten Schale und vorzugsweise einer zweiten Schale bestehen.

Der Begriff "Kern-Schale-Teilchen" ist aus dem Stand der Technik bestens bekannt und bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymerisate, welche durch mehrstufige Emulsionspolymerisation erhältlich sind. Dieses Verfahren ist in dem Stand der Technik bereits seit langem bekannt und wird beispielsweise in Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), S. 1150 ff. ausgeführt und erläutert. Weitere wertvolle Hinweise kann der Fachmann auch den Druckschriften US 3 793 402, DE 41 21 652 A1, DE 41 36 993 A1, EP 828 772 A1 entnehmen, auf deren Offenbarung hiermit explizit Bezug genommen wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist der Kern, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 75 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten auf.

Dabei bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Erfindungen die Schreibweise "(Meth)acrylate" Acrylate, Methacrylate sowie Mischungen aus beiden. Sie umfassen somit Verbindungen, welche mindestens eine Gruppe der folgenden Formel aufweisen



wobei R Wasserstoff oder einen Methylrest kennzeichnet. Zu ihnen gehören insbesondere Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate.

Vorzugsweise umfasst der Kern, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, A) 50,0 bis 99,9 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 75,0 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 80,0 bis 99,0 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,0 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12,

insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

B) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 24,9 Gew.-%,

zweckmäßigerweise 1,0 bis 29,9 Gew.-% insbesondere 1,0 bis 14,9

Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20,

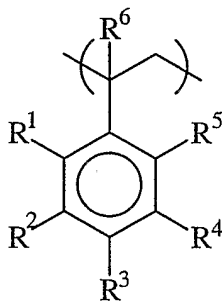
vorzugsweise 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8, insbesondere 1

bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

C) 0,1 bis 2,0 Gew.-% vernetzende Wiederholungseinheiten und

D) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen

Formel (I)



(I)

wobei sich die angegebenen Gewichtsprozent vorzugsweise zu 100,0 Gew.-% ergänzen.

Dabei sind die Verbindungen A), B), C) und D) natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfassen die Verbindungen A) und B) keine vernetzenden Monomere C).

Die Reste R¹ bis R⁵ bezeichnen jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff. Der Rest R⁶ kennzeichnet Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff. Besonders geeignete Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexylgruppen sowie Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

Somit umfassen styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I) wiederkehrende Struktureinheiten, welche durch Polymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel (Ia) erhältlich sind.



Geeignete Monomere der allgemeinen Formel (Ia) umfassen insbesondere Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie beispielsweise α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an dem Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

Unter den oben erwähnten Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten (A) werden wiederkehrende Struktureinheiten verstanden, welche durch Polymerisation von Estern der Methacrylsäure erhältlich sind. Geeignete Ester der Methacrylsäure umfassen insbesondere Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, sec-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat, 2-Octylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Nonylmethacrylat, 2-Methyloctylmethacrylat, 2-tert.-Butylheptylmethacrylat, 3-iso-Propylheptylmethacrylat, Decylmethacrylat, Undecylmethacrylat, 5-Methylundecylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, 2-Methyldodecylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, 5-Methyltridecylmethacrylat, Tetradeacylmethacrylat, Pentadeacylmethacrylat,

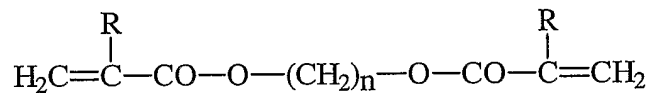
Hexadecylmethacrylat, 2-Methylhexadecylmethacrylat, Heptadecylmethacrylat, 5-iso-Propylheptadecylmethacrylat, 5-Ethyloctadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Nonadecylmethacrylat, Eicosylmethacrylat, Cycloalkylmethacrylate, wie beispielsweise Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexylmethacrylat, Cycloheptylmethacrylat, Cyclooctylmethacrylat, Bornylmethacrylat und Isobornylmethacrylat.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Kern, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Unter den oben erwähnten Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten (B) werden wiederkehrende Struktureinheiten verstanden, welche durch Polymerisation von Estern der Acrylsäure erhältlich sind. Geeignete Ester der Acrylsäure umfassen insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, 2-Octylacrylat, Ethylhexylacrylat, Nonylacrylat, 2-Methyl-octylacrylat, 2-tert.-Butylheptylacrylat, 3-iso-Propylheptylacrylat, Decylacrylat, Undecylacrylat, 5-Methylundecylacrylat, Dodecylacrylat, 2-Methyldodecylacrylat, Tridecylacrylat, 5-Methyltridecylacrylat, Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Hexadecylacrylat, 2-Methylhexadecylacrylat, Heptadecylacrylat, 5-iso-Propylheptadecylacrylat, 5-Ethyloctadecylacrylat, Octadecylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat, Cycloalkylacrylate, wie beispielsweise Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexylacrylat, Cycloheptylacrylat, Cyclooctylacrylat, Bornylacrylat und Isobornylacrylat.

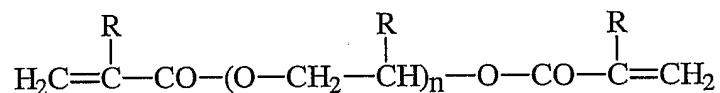
Unter den oben erwähnten vernetzenden-Wiederholungseinheiten (C) werden wiederkehrende Struktureinheiten verstanden, welche durch Polymerisation von vernetzenden Monomeren erhältlich sind. Geeignete vernetzende Monomere umfassen insbesondere alle die Verbindungen, welche in der Lage sind, unter den vorliegenden Polymerisationsbedingungen eine Vernetzung herbeizuführen. Hierzu gehören insbesondere

(a) Difunktionelle (Meth)acrylate, vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise zwischen 3 und 20 bezeichnet, insbesondere Di(meth)acrylate des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und des Eicosandiols;

Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14 bedeutet, insbesondere Di(meth)acrylate des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylglycols und des Tetradecapropylenglycols.

Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'- Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Biphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-

methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

- (b) Tri- oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, insbesondere Trimethylolpropantri(meth)acrylate und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.
- (c) Pfropfvernetzer mit mindestens zwei unterschiedlich reaktiven C-C-Doppelbindungen, insbesondere Allylmethacrylat und Allylacrylat;
- (d) aromatische Vernetzer, insbesondere 1,2-Divinylbenzol, 1,3-Divinylbenzol und 1,4-Divinylbenzol.

Vorzugsweise erfolgt die Auswahl der Gewichtsanteile der Bestandteile A) bis D) des Kerns derart, dass der Kern eine Glasübergangstemperatur T_g von mindestens 10 °C, vorzugsweise von mindestens 30 °C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Weiterhin kann die Glasübergangstemperatur T_g auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123 (1956) gilt:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht und T_{g_n} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n bezeichnet. Weitere hilfreiche Hinweise kann der Fachmann dem Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) entnehmen, welche T_g -Werte für die geläufigsten Homopolymerisate angibt.

Die erste Schale der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen weist eine Glasübergangstemperatur kleiner 30°C , vorzugsweise kleiner 10°C , insbesondere im Bereich von 0 bis -75°C , auf. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates, wie vorstehend bereits erwähnt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt und/oder mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden.

Die erste Schale umfasst, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, die nachstehenden Bestandteile:

- E) 92,0 bis 98,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten und
- F) 2,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),

wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100 Gew.-% addieren.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die erste Schale

- E-1) 90,0 bis 97,9 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat- und/oder Dodecylmethacrylat-Wiederholungseinheiten, und
- E-2) 0,1 bis 2,0 Gew.-% vernetzende Wiederholungseinheiten,
- F) 2,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),

wobei sich die Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teilen addieren.

Dabei sind die Verbindungen E-1), E-2) und F) natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfassen die Verbindungen E-1) keine vernetzenden Monomere E-2).

Die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale umfasst, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 75 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten. Sie enthält vorzugsweise

G) 50,0 bis 100,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

H) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

I) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I), wobei die angegebenen Gewichtsprozent vorzugsweise zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zweite Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin erfolgt die Auswahl der Bestandteile der zweiten Schale günstigerweise derart, dass die zweite Schale eine Glasübergangstemperatur T_g von mindestens 10 °C, vorzugsweise von mindestens 30 °C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates, wie vorstehend bereits erwähnt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt und/oder mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden.

Der Gesamtradius des Kern-Schale-Teilchens inklusive der gegebenenfalls vorhandenen zweiten Schale liegt im Bereich von größer 160 bis 240 nm, vorzugsweise im Bereich von 170 bis 220 nm, insbesondere im Bereich von 175 bis 210 nm. Dabei wird der Gesamtradius gemäß dem Coulter-Verfahren bestimmt. Dieses in der Literatur bekannte Verfahren zur Partikelgrößen-Bestimmung beruht auf der Messung des elektrischen Widerstands, der sich beim Durchtritt von Teilchen durch eine enge Messöffnung in charakteristischer Weise ändert. Weitere Details können beispielsweise Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995) entnommen werden.

Weiterhin hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,

- i) der Kern 5,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 15,0 bis 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 25,0 bis 45,0 Gew.-%, insbesondere 30,0 bis 40,0 Gew.-%,
- ii) die erste Schale 20,0 bis 75,0 Gew.-%, vorzugsweise 30,0 bis 60,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 35,0 bis 55,0 Gew.-%, insbesondere 40,0 bis 50 Gew.-%, und
- iii) die zweite Schale 0,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 40,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 10,0 bis 30,0 Gew.-%, insbesondere 15,0 bis 25,0 Gew.-%,

ausmacht, wobei sich die Gewichtsprozentage vorzugsweise zu 100,0 Gew.-% addieren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen kann auf an sich bekannte Weise, beispielsweise mittels mehrstufiger Emulsionspolymerisation erfolgen. Zweckmäßigerweise erfolgt sie durch ein Verfahren, bei welchem man Wasser und Emulgator vorlegt. Dabei enthält die Vorlage vorzugsweise 90,00 bis 99,99 Gew.-Teile Wasser und 0,01 bis 10,00 Gew.-Teile Emulgator, wobei sich die angegebenen

Gewichtsteile günstigerweise zu 100,00 Gewichtsteilen addieren.

Zu dieser Vorlage werden dann schrittweise in der folgenden Reihenfolge

- b) die Monomere für den Kern in den gewünschten Verhältnissen zugegeben und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 95,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, polymerisiert,
- c) die Monomere für die erste Schale in den gewünschten Verhältnissen zugegeben und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 95,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, polymerisiert,
- d) gegebenenfalls die Monomere für die zweite Schale in den gewünschten Verhältnissen zugegeben und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 95,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, polymerisiert.

Dabei bezeichnen Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung Verbindungen, welche im Vergleich mit der jeweiligen Ausgangsverbindung A) bis I), dem sogenannten Monomer, mindestens das zehnfache Molekulargewicht aufweisen.

Die Verfolgung des Reaktionsfortschrittes der Polymerisation in jeden Schritt kann auf bekannte Weise, beispielsweise gravimetrisch oder mittels Gaschromatographie erfolgen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation in den Schritten b) bis d) vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 100 °C durchgeführt.

Dabei haben sich Polymerisationstemperaturen im Bereich von größer 60 bis kleiner 90 °C, zweckmäßigerweise im Bereich von größer 70 bis kleiner 85 °C, vorzugsweise im Bereich von größer 75 bis kleiner 85 °C, als ganz besonders günstig erwiesen.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren. Geeignete organische Initiatoren sind beispielsweise Hydroperoxide, wie tert.-Butyl-Hydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffperoxid sowie die Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Geeignete Redox-Initiatorsysteme sind beispielsweise Kombinationen von tertiären Aminen mit Peroxiden oder Natriumdisulfit und Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und Kaliumperoxodisulfat, oder besonders bevorzugt Peroxide. Weitere Details können der Fachliteratur, insbesondere H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, NewYork, 1978 entnommen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz von organischen und/oder anorganischen Initiatoren besonders bevorzugt.

Die genannten Initiatoren können sowohl einzeln als auch in Mischung verwendet werden. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt. Man kann auch bevorzugt die Polymerisation mit einem Gemisch verschiedener Polymerisationsinitiatoren unterschiedlicher Halbwertszeit durchführen, um den Radikalstrom im Verlauf der Polymerisation sowie bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen konstant zu halten.

Die Stabilisierung des Ansatzes erfolgt vorzugsweise mittels Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden. Bevorzugt wird die Stabilisierung durch Emulgatoren, um eine niedrige Dispersionsviskosität zu erhalten. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere A) bis I). Besonders geeignete Emulgatoren sind anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen, insbesondere:

- * Alkylsulfate, vorzugsweise solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten;
- * Sulfonate, vorzugsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein;
- * Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, vorzugsweise Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten;
- * Alkylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- * Alkylarylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- * Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, vorzugsweise Blockcopolymere, günstigerweise mit 8 bis 40 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Gemische aus anionischem Emulgator und nichtionischen Emulgator eingesetzt. Dabei haben sich Gemische aus einem Ester oder Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest als anionischem Emulgator und einem Alkylpolyglykolether, bevorzugt mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten, als nichtionischem Emulgator in einem Gewichtsverhältnis von 8 : 1 bis 1 : 8 ganz besonders bewährt.

Gegebenenfalls können die Emulgatoren auch in Mischung mit Schutzkolloiden eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide umfassen u. a. teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Stärken, Proteine, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrol-Maleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Falls Schutzkolloide eingesetzt werden, erfolgt dies vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A) bis I). Die Schutzkolloide können vor dem Start der Polymerisation vorgelegt oder zudosiert werden.

Der Initiator kann vorgelegt oder zudosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich, einen Teil des Initiators vorzulegen und den Rest zudosieren.

Bevorzugt wird die Polymerisation durch Erhitzen des Ansatzes auf die Polymerisationstemperatur und Zudosierung des Initiators, vorzugsweise in wässriger Lösung, gestartet. Die Dosierungen von Emulgator und Monomeren können separat durchgeführt werden oder als Gemisch. Bei der Zudosierung von Gemischen aus Emulgator und Monomer wird so vorgegangen, dass Emulgator und Monomer in einem dem Polymerisationsreaktor vorgeschalteten Mischer vorgemischt werden. Bevorzugt wird der Rest an Emulgator und der Rest an Monomer, welche

nicht vorgelegt wurden, nach dem Start der Polymerisation getrennt voneinander zudosiert. Vorzugsweise wird mit der Dosierung 15 bis 35 Minuten nach dem Start der Polymerisation begonnen.

Weiterhin ist es für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, dass die Vorlage ein sogenanntes "Saatlatex" enthält, welches vorzugsweise durch Polymerisation von Alkyl(meth)acrylaten erhältlich ist und darüber hinaus günstigerweise einen Teilchenradius, im Bereich von 3,0 bis 20,0 nm aufweist. Diese kleinen Radien können nach einer definierten Aufpolymerisation des Saatlatex, bei der eine Schale um den Saatlatex aufgebaut wird und die Radien der so hergestellten Teilchen nach dem Coulter-Verfahren gemessen wurden, berechnet werden. Dieses in der Literatur bekannte Verfahren zur Partikelgrößen-Bestimmung beruht auf der Messung des elektrischen Widerstands, der sich beim Durchtritt von Teilchen durch eine enge Messöffnung in charakteristischer Weise ändert. Weitere Details können beispielsweise Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995) entnommen werden.

Zu dem Saatlatex werden die Monomerbestandteile des eigentlichen Kerns, d. h. die erste Zusammensetzung, vorzugsweise unter solchen Bedingungen zugegeben, dass die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der ersten Verfahrensstufe entstehende Polymerisat schalenförmig um das Saatlatex herum gelagert. Analog werden die Monomerbestandteile des ersten Schalenmaterials (zweite Zusammensetzung) unter solchen Bedingungen zu dem Emulsionspolymerisat zugegeben, dass die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der zweiten Stufe entstehende Polymerisat schalenförmig um den bestehenden Kern herum gelagert. Diese Vorgehensweise ist für jede weitere Schale entsprechend zu wiederholen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren erhalten werden, bei dem man anstatt des Saatlatexes einen langkettigen, aliphatischen Alkohol, vorzugsweise mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, emulgiert vorlegt. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird Stearylalkohol als langkettiger, aliphatischer Alkohol verwendet. Die Kern-Schale-Struktur wird analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise durch schrittweise Zugabe und Polymerisation der entsprechenden Monomere unter Vermeidung der Bildung neuer Teilchen erhalten. Weitere Einzelheiten zum Polymerisationsverfahren kann der Fachmann den Patentschriften DE 3343766, DE 3210891, DE 2850105, DE 2742178 und DE 3701579 entnehmen.

Unabhängig von der konkreten Vorgehensweise hat es sich jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, die zweite und die dritte Monomermischung nach Maßgabe des Verbrauchs zuzudosieren.

Die Einstellung der Kettenlängen, insbesondere der (Co)Polymerisate der zweiten Schale, kann durch Polymerisation des Monomers bzw. des Monomerengemisches in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen, wie insbesondere von den dafür bekannten Mercaptanen, wie beispielsweise n-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptoethanol oder 2-Ethylhexylthioglycolat, Pentaerythrittetrathioglycolat; wobei die Molekulargewichtsregler im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Monomerengemisch, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.-% auf das Monomerengemisch eingesetzt werden (vgl. beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer,

Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1. Seite 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 296ff, J. Wiley, New York, 1978). Bevorzugt wird als Molekulargewichtsregler n-Dodecylmercaptan eingesetzt.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise mittels initiiertes Nachpolymerisation.

Da sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Herstellung von wässrigen Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt größer 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, eignet, wählt man die relativen Anteile aller Substanzen zweckmäßigerweise derart, dass das Gesamtgewicht der Monomere, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, größer 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise größer 51,0 Gew.-%, vorzugsweise größer 52,0 Gew.-%, ist. Zu den in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen Substanzen gehören neben den Monomeren auch alle anderen eingesetzten Substanzen, wie Wasser, Emulgator, Initiator, ggf. Regler und Schutzkolloide usw..

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen zeichnen sich einen niedrigen Koagulatgehalt aus, welcher, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, vorzugsweise weniger als 5,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise weniger als 3,0 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-% ist. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige Dispersion, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, zweckmäßigerweise weniger als 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,10 Gew.-% oder weniger, Koagulat auf.

Dabei bezeichnet der Begriff "Koagulat" in diesem Zusammenhang wasserunlösliche Bestandteile, welche vorzugsweise durch Filtration der Dispersion zweckmäßigerweise über eine Filtermanschette mit eingespanntem Filtergewebe Nr. 0.90 DIN 4188 abfiltriert werden können.

Das erfindungsgemäße Kern-Schale-Teilchen kann aus der Dispersion beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefrierkoagulation, Ausfällen durch Elektrolytzusatz oder durch mechanische oder thermische Belastung, wie sie gemäß DE 27 50 682 A1 oder US 4 110 843 mittels eines Entgasungsextruders durchführbar ist, gewonnen werden. Das Verfahren der Sprühtrocknung ist am gebräuchlichsten, obwohl die anderen genannten Verfahren den Vorzug haben, dass dabei die wasserlöslichen Polymerisationshilfsstoffe wenigstens teilweise von dem Polymerisat abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Kern-Schale-Teilchen dient zur Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von harten thermoplastischen Kunststoffen, die mit der Hartphase verträglich sind, vorzugsweise von Poly(meth)acrylat-Formmassen, insbesondere von Polymethylmethacrylat.

Die Poly(meth)acrylat-Formmassen enthalten vorzugsweise weitere Polymere, um die Eigenschaften in geeigneter Weise zu modifizieren. Hierzu gehören insbesondere Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate und Polyvinylchloride. Diese Polymere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Copolymere, die von den zuvor genannten Polymere ableitbar sind, den Formmassen beigefügt werden. Zu diesen gehören insbesondere Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), die vorzugsweise den Formmassen in einer Menge von bis zu 45 Gew.-% beigefügt werden.

Besonders bevorzugte Styrol-Acrylnitril-Copolymere können durch die Polymerisation von Mischungen erhalten werden, die aus 70,0 bis 92,0 Gew.-% Styrol 8,0 bis 30,0 Gew.-% Acrylnitril und 0,0 bis 22,0 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, bestehen.

In der Regel werden 100 Teilen der zu modifizierenden Formmasse 10 bis 60 Teile des Schlagzäh-Modifizierungsmittels zugemischt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Formmasse enthalten, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht,:

- A) 1,0 bis 50,0 Gew.-% mindestens eines Kern-Schale-Teilchens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9;
- B) 1,0 bis 99,0 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylpolymer,
- C) 0,0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 45 Gew.-%, Styrol-Acrylnitril-Copolymere und
- D) 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe

wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.

Dabei umfasst das (Meth)acrylpolymer, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, vorzugsweise

- a) 50,0 bis 100,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- b) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),
wobei sich die Gewichtsprocente zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das (Meth)acrylpolymer, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 85,0 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin weist das (Meth)acrylpolymer vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 1.000 bis 100.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 50.000 bis 500.000 g/mol auf. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Derartige Mischungen können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Man kann beispielsweise die Dispersion des Kern-Schale-Teilchens mit einer wässrigen Dispersion der Abmischkomponente vermischen und die Mischung koagulieren, die Wasserphase abtrennen und das Koagulat zu einer Formmasse verschmelzen. Bei diesem Verfahren lässt sich eine besonders gleichmäßige Vermischung der beiden Massen erzielen. Die Komponenten können auch getrennt hergestellt und isoliert und in Form ihrer Schmelzen oder als Pulver oder Granulate gemischt und in einem Mehrschneckenextruder oder auf einem Walzenstuhl homogenisiert werden.

Übliche Zusätze können in jeder dazu geeigneten Verarbeitungsstufe zugemischt werden. Dazu zählen u. a. Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsfasern, Gleitmittel, UV-Schutzmittel usw..

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Formmasse, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 4,0 Gew.-%, eines weiteren Polymerisates (AP), welches im Vergleich mit dem (Meth)acrylpolymer ein um mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 50 %, insbesondere mindestens 100 % höheres Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aufweist. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Polymerisate (AP) umfassen, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, vorzugsweise

- a) 50,0 bis 100,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- b) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),

wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymerisat (AP), bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 85,0 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin weist das Polymerisat (AP) vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 10.000 bis 100.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 50.000 bis 5.000.000 g/mol, zweckmäßigerweise im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 250.000 bis 600.000 g/mol auf. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Abmischungen der Kern-Schale-Teilchen, insbesondere mit Polymethylmethacrylat, eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formkörpern, zweckmäßigerweise mit einer Wanddicke über 1 mm, wie extrudierten Bahnen von 1 bis 10 mm Dicke, die sich gut stanzen lassen und beispielsweise zur Herstellung bedruckbarer Blenden für Elektrogeräte brauchbar sind, oder zur Herstellung von gespritzten Formkörpern hoher Qualität, z. B. Kraftfahrzeugscheiben. Dünnere Folien von beispielsweise 50 μ m Dicke können ebenfalls daraus hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formartikel zeichnen sich

- * vorzugsweise durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85 °C, bevorzugt von mindestens 90 °C und besonders bevorzugt von mindestens 93 °C,
- * vorzugsweise durch eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA) nach ISO 180 von mindestens 5,8 kJ/m², günstigerweise größer 6,0 kJ/m², bei 23 °C und vorzugsweise von mindestens 3,7 kJ/m² bei -20°C und
- * vorzugsweise durch einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1450 MPa

aus.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Formkörper als Spiegelgehäuse oder Spoiler eines Fahrzeugs, als Rohr, als eine Folie für Sportartikel, als Abdeckung oder als Bauelement eines Kühlschranks eingesetzt.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne dass hierdurch eine Beschränkung des Erfindungsgedankens erfolgen soll.

I. Kern-Schale-Teilchen

A. Herstellung des Saatlatex

Ein Saatlatex wurde mittels Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung enthaltend 98 Gew.-% Ethylacrylat und 2 Gew.-% Allylmethacrylat hergestellt. Diese im Durchmesser ca. 20 nm großen Partikel lagen zu ca. 10 Gew.-% in Wasser vor.

B. Herstellung der Kern-Schale-Teilchen

Alle im folgenden beschriebenen Kern-Schale-Teilchen wurden mittels Emulsionspolymerisation gemäß der nachfolgenden allgemeinen Herstellungsvorschrift hergestellt. Dabei wurden die in Tabelle 1 angegebenen Emulsionen I bis III eingesetzt.

Bei 83 °C (Kessel-Innentemperatur) wurden unter Rühren 19,416 kg Wasser in einem Polymerisationskessel vorgelegt. Es erfolgte eine Zugabe von 16,2 g Natriumcarbonat und 73 g Saatlatex. Anschließend wurde die Emulsion I über 1 h zudosiert. 10 min nach Zulaufende der Emulsion I wurde die Emulsion II über einen Zeitraum von ca. 2 h zudosiert. Anschließend wurde ca. 90 min nach Zulaufende der Emulsion II Emulsion III über einen Zeitraum von ca. 1 h zudosiert. 30 min nach Zulaufende der Emulsion III wurde auf 30 °C abgekühlt.

Zur Separation der Kern-Schale-Teilchen wurde die Dispersion über 2 d bei -20 °C eingefroren, danach wieder aufgetaut und die koagulierte Dispersion über ein Filtergewebe abgetrennt. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte bei 50 °C im Trockenschrank (Dauer: ca. 3 d).

Die Teilchengröße der Kern-Schale-Teilchen (s. Tabelle 2) wurde mit Hilfe eines Coulter N4 Gerätes bestimmt, wobei die Partikel in Dispersion vermessen wurden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der einzelnen Emulsionen (alle Angaben in [g])

	VB1	VB2	B1	B2	B3
Emulsion I					
Wasser	8109,65	8109,65	8109,65	8109,65	8109,65
Natriumpersulfat	8,24	8,24	8,24	8,24	8,24
Aerosol OT 75	65,88	65,88	65,88	65,88	65,88
Methylmethacrylat	14216,72	14216,72	14216,72	14216,72	14216,72
Ethylacrylat	593,6	593,6	593,6	593,6	593,6
Allylmethacrylat	29,68	29,68	29,68	29,68	29,68
Emulsion II					
Wasser	7081,18	7081,18	7081,18	7081,18	7081,18
Natriumpersulfat	18,59	18,59	18,59	18,59	18,59
Aerosol OT 75	84,71	84,71	84,71	84,71	84,71
Butylacrylat	15454,8	18793,8	17839,8	17744,4	17649
Styrol	3453,48		954	954	954
Allylmethacrylat	171,72	286,2	286,2	381,6	477
Emulsion III					
Wasser	2992,59	2992,59	2992,59	2992,59	2992,59
Natriumpersulfat	8,24	8,24	8,24	8,24	8,24
Aerosol OT 75	10,59	10,59	10,59	10,59	10,59
Methylmethacrylat	7632	7632	7632	7632	7632
Ethylacrylat	848	848	848	848	848

II. Formmassen

A. Abmischung der Formmassen

Eine Formmasse auf Polymethylmethacrylat-Basis, PLEXIGLAS® 7 N (Fa. Röhm GmbH & Co. KG, Darmstadt) wurde mit den jeweiligen Kern-Schale-Teilchen mittels Extruder abgemischt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 2 dokumentiert.

B. Prüfung der Formmassen

Aus den abgemischten Formmassen wurden Prüfkörper hergestellt. Die Formmassen bzw. die entsprechenden Prüfkörper wurden gemäß den folgenden Messmethoden geprüft:

- Schmelzviskosität η_s (220 °C/5 MPa): DIN 54811 (1984)
- Strangaufweitung B: DIN 54811 (1984)
- Vicat-Erweichungstemperatur (16 h/80 °C): DIN ISO 306 (Aug. 1994)
- Izod - Kerbschlagzähigkeit: ISO 180 (1993)
- Charpy - Kerbschlagzähigkeit: ISO 179 (1993)
- E-Modul: ISO 527-2

Die Ergebnisse der Prüfungen sind ebenfalls in Tabelle 2 zu sehen.

Man erkennt eindeutig die Vorteile der erfindungsgemäßen Abmischungen gegenüber den herkömmlich schlagzähmodifizierten Formmassen (Vergleich A und B):

⇒ Bei vergleichbarem Gehalt der Kern-Schale-Teilchen (< 40 Gew.-%) liegt die Kerbschlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Formmassen bei -20 °C deutlich höher als die der Vergleichsformmassen. Dabei weisen alle Mischungen eine vergleichbare Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur auf.

- ⇒ Auch eine Zähphase ohne Styrol führt zu keiner Verbesserung der Kältekerbschlagzähigkeit der entsprechenden Formmassen.
- ⇒ Die gute Kältekerbschlagzähigkeit wird erreicht, ohne die anderen wichtigen Eigenschaften der Formmassen, insbesondere die Viskosität, die Vicat-Erweichungstemperatur und den E-Modul zu verschlechtern.
- ⇒ Im Vergleich zu den in den Patenten DE 22 53 689, DE 41 21 652 und DE 41 36 993 offenbarten Formmassen wird eine deutlich geringere Menge an Kern-Schale-Teilchen benötigt, um eine vergleichbare Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen zu erreichen.

Tabelle 2: Prüfergebnisse der schlagzähmodifizierten Formmassen

Abmischung	Vergleich	Vergleich	A	B	C
	A	B			
Kern-Schale-Teilchen	VB1	VB2	B1	B2	B3
Teilchenradius [nm]	190	168	190	176	178
Gehalt an Kern-Schale-Teilchen in Plexiglas® 7N [Gew.-%]	38,4	38,4	38,6	38,8	39
Viskosität η_s [Pa s]	3210	3160	3510	3400	3850
Strangaufweitung B [%]	3,8	5	3,5	1,4	0,9
Vicat-Erweichungstemperatur [°C]	95,6	95,9	98	98,5	98,3
Izod - Kerbschlagzähigkeit					
23°C: [kJ/m ²]	6,2	3,8	6,4	6,4	6,4
-10°C: [kJ/m ²]	4,1		4,6	4,8	4,7
-20°C: [kJ/m ²]	2,7	1,7	3,9	4,3	4,3
Charpy - Kerbschlagzähigkeit					
23°C: [kJ/m ²]	7,4		7,3	7,4	7,4
-10°C: [kJ/m ²]	3,9		4,9	4,7	5,0
-20°C: [kJ/m ²]	2,9		4,0	4,7	4,6
E-Modul [MPa]	1660		1550	1620	1650

Patentansprüche

1. Kern-Schale-Teilchen, das einen Kern, eine erste Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale aufweist, wobei:
- i) der Kern, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 75,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst;
 - ii) die erste Schale eine Glasübergangstemperatur kleiner 30 °C aufweist;
 - iii) die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 75,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten umfasst;
- dadurch gekennzeichnet, dass
- iv) die erste Schale, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, die nachstehenden Bestandteile umfasst:
- E) 92,0 bis 98,0 Gew.-% (Meth)acrylat-Wiederholungseinheiten und
 F) 2,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)



wobei die Reste R¹ bis R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, eine C₁₋₆-Alkylgruppe oder eine C₂₋₆-Alkenylgruppe bezeichnen und der Rest R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,
 wobei sich die Gewichtsprozentage von E) und F) zu 100,0 Gew.-% addieren,

und dass

- v) der Radius des Kern-Schale-Teilchens inklusive der gegebenenfalls vorhandenen zweiten Schale, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von größer 160,0 bis 240,0 nm liegt.
2. Kern-Schale-Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,
- i) der Kern 5,0 bis 50,0 Gew.-%,
 - ii) die erste Schale 20,0 bis 75,0 Gew.-% und
 - iii) die zweite Schale 0,0 bis 50,0 Gew.-%
- ausmacht, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.
3. Kern-Schale-Teilchen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,
- A) 50,0 bis 99,9 Gew.-% Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - B) 0,0 bis 40,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - C) 0,1 bis 2,0 Gew.-% vernetzende Wiederholungseinheiten und
 - D) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)
- umfasst, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.

4. Kern-Schale-Teilchen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, 80,0 bis 99,0 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten und 1,0 bis 20,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.
5. Kern-Schale-Teilchen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schale, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht,
 - E-1) 90,0 bis 97,9 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - E-2) 0,1 bis 2,0 Gew.-% vernetzende Wiederholungseinheiten und
 - F) 2,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)umfasst, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.
6. Kern-Schale-Teilchen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest Butylacrylat- und/oder Dodecylmethacrylat-Wiederholungseinheiten sind.
7. Kern-Schale-Teilchen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine zweite Schale aufweist, welche, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht,
 - G) 50,0 bis 100,0 Gew.-% Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

- H) 0,0 bis 40,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- I) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)
- umfasst, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.
8. Kern-Schale-Teilchen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern eine Glasübergangstemperatur von mindestens 30 °C aufweist.
9. Kern-Schale-Teilchen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine zweite Schale aufweist, welche eine Glasübergangstemperatur von mindestens 30 °C aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung eines Kern-Schale-Teilchens gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine mehrstufige Emulsionspolymerisation durchführt.
11. Formmasse enthaltend jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht:
- A) 1,0 bis 50,0 Gew.-% mindestens eines Kern-Schale-Teilchens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9;
- B) 1,0 bis 99,0 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylpolymeres,
- C) 0,0 bis 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Copolymere, und
- D) 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe
- wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.

12. Formmasse gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acryl)polymer, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,
- a) 50,0 bis 100,0 Gew.-% Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - b) 0,0 bis 40,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
 - c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)
- umfasst, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.
13. Formmasse gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse Styrol-Acrylnitril-Copolymere enthält, wobei die Styrol-Acrylnitril-Copolymere durch Polymerisation einer Mischung erhalten wurden, die aus
- 70 bis 92 Gew.-% Styrol
 - 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
 - 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, besteht.
14. Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 10 Gew.-% eines weiteren Polymerisates enthält, welches im Vergleich mit dem (Meth)acrylpolymer B) ein um mindestens 10 % höheres Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aufweist.
15. Formartikel erhältlich aus einer Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14.

16. Formartikel gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Formartikel eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85 °C, bevorzugt von mindestens 90 °C und besonders bevorzugt von mindestens 93 °C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA) nach ISO 180 von mindestens 5,8 kJ/m² bei 23 °C und von mindestens 3,7 kJ/m² bei -20°C, einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa, aufweist.

17. Formartikel gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Spiegelgehäuse oder ein Spoiler eines Fahrzeugs, ein Rohr, eine Folie für Sportgeräte, eine Abdeckung oder ein Bauelement eines Kühlschranks ist.