



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C08F 285/00* (2006.01)  
*C08L 33/08* (2006.01)  
*C08L 51/00* (2006.01)  
*C08L 33/10* (2006.01)  
*C08L 33/12* (2006.01)  
*C08L 25/08* (2006.01)  
*C08L 25/12* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005122604/04, 18.10.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.10.2003

(30) Конвенционный приоритет:  
19.12.2002 DE 10260089.9

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2006

(45) Опубликовано: 27.09.2008 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4513118 A, 23.04.1985. DE 4136993 A1, 13.05.1993. RU 2274647 C2, 20.04.2006. US 4521568 A, 04.06.1985. EP 0989144 A, 29.03.2000. US 2002/123568 A1, 05.09.2002. US 5314965 A, 24.05.1994.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
19.07.2005

(86) Заявка РСТ:  
EP 03/11543 (18.10.2003)

(87) Публикация РСТ:  
WO 2004/056893 (08.07.2004)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, ООО "Квашнин,  
Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

ШУЛЬТЕС Клаус (DE),  
ЗЮФКЕ Томас (DE),  
МЮЛЛЕР Райнер (DE),  
ШИКОВСКИ Хартмут (DE),  
ХЕСС Вернер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Рем ГмБХ унд Ко.КГ (DE)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения в водной дисперсии ядерно-оболочечных частиц, которые могут быть использованы для модифицирования ударной вязкости поли(мет)акрилатных формовочных масс. В соответствии со способом а) берут воду и эмульгатор, б) прибавляют от 25,0 до 45,0 частей массы первого состава, содержащего А) от 50,0 до 99,9 частей массы алкилметакрилатов, Б) от 0,0 до 40 частей массы алкилакрилатов, В) от 0,1 до 10,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и Г) от 0,0 до 8,0 частей массы стирольных мономеров, и полимеризуют, в) прибавляют от 35,0 до 55,0 частей массы второго состава, содержащего Д) от 80,0 до 100,0 частей массы (мет)акрилатов, Е) от 0,05 до 10,0 частей

массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и Ж) от 0,0 до 20,0 частей массы стирольных мономеров, и полимеризуют, г) прибавляют от 10,0 до 30,0 частей массы третьего состава, содержащего З) от 50,0 до 100,0 частей массы алкилметакрилатов, И) от 0,0 до 40,0 частей массы алкилакрилатов и К) от 0,0 до 10,0 частей массы стирольных мономеров, и полимеризуют. Способ отличается тем, что д) каждую полимеризацию проводят в интервале температур от 60 до 90°С и е) относительное содержание всех веществ выбирают так, чтобы общая масса компонент от А) до К) из расчета на общую массу водной дисперсии составляла более 50,0 мас.%. Представленным способом получили модификаторы ударной вязкости, которые при минимальном содержании приводят к

достаточному улучшению ударной вязкости на образцах формовочной массы с надрезом, не

ухудшая одновременно другие важные свойства формовочной массы. 4 н. и 13 з.п. ф-лы, 8 табл.

RU 2 3 3 4 7 6 4 C 2  
4 9 4 7 6 4

RU 2 3 3 4 7 6 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08F 285/00* (2006.01)  
*C08L 33/08* (2006.01)  
*C08L 51/00* (2006.01)  
*C08L 33/10* (2006.01)  
*C08L 33/12* (2006.01)  
*C08L 25/08* (2006.01)  
*C08L 25/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005122604/04, 18.10.2003**(24) Effective date for property rights: **18.10.2003**(30) Priority:  
**19.12.2002 DE 10260089.9**(43) Application published: **20.01.2006**(45) Date of publication: **27.09.2008 Bull. 27**(85) Commencement of national phase: **19.07.2005**(86) PCT application:  
**EP 03/11543 (18.10.2003)**(87) PCT publication:  
**WO 2004/056893 (08.07.2004)**Mail address:  
**105064, Moskva, a/ja 88, OOO "Kvashnin,  
Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**ShUL'TES Klaus (DE),  
ZJuFKE Tomas (DE),  
MJuLLER Rajner (DE),  
ShIKOVSKI Khartmut (DE),  
KhESS Verner (DE)**

(73) Proprietor(s):

**Rem GmbKh und Ko.KG (DE)**

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to technology of hull-kernel particles which can be used to modify impact strength of poly(met)akrylate moulding compositions. According to method a) water and emulsifier b) are added with 25.0 to 45.0 mass fractions of the first composition containing A) alkylmetacrylate 50.0 to 99.9 mass fractions, B) alkylakrylate 0.0 to 40 mass fractions, C) cohesive monomers 0.1 to 10.0 mass fractions, and D) styrene monomers 0.0 to 8.0 mass fractions, and polymerised, c) added 35.0 to 55.0 mass fractions of the second composition containing E) (met)akrylates 80.0 to 100.0 mass fractions, F) cohesive monomers 0.05 to 10.0 mass fractions, and G) styrene monomers 0.0 to 20.0 mass fractions, and polymerised, d) added 10.0 to 30.0 mass fractions of the third composition containing H) alkylmetakrylates 50.0 to 100.0 mass fractions I) alkylakrylates 0.0 to 40.0 mass

fractions and J) styrene monomers 0.0 to 10.0 mass fractions, and polymerised. Method is distinctive in that e) each polymerisation cycle is performed at temperature within 60 to 90°C and f) fractional content of all substances is selected so that total weight A) to J) per total weight of aqueous dispersion exceeds 50.0 mass %. Presented method is used to produce impact strength modifiers minimum content of which provides sufficient improvement of impact strength when tested on cut moulding composition samples, not degrading at the same time other important properties of moulding composition.

EFFECT: production of impact strength modifiers minimum content of which provides sufficient improvement of impact strength when tested on cut moulding composition samples, not degrading at the same time other important properties of moulding composition.

17 cl, 8 tbl

Настоящее изобретение относится к способу получения водных дисперсий. В частности, изобретение относится к способу получения в водной дисперсии ядерно-оболочечных частиц, которые могут быть использованы для модифицирования ударной вязкости поли(мет)акрилатных формовочных масс.

5 Уже давно известно, что ударная вязкость формовочных масс, в частности поли(мет)акрилатных формовочных масс, может быть улучшена путем прибавления к формовочной массе определенного количества так называемых модификаторов ударной вязкости. Для этого в технике получило распространение использование ядерно-оболочечных частиц и/или частиц из ядра с двойной оболочкой. В общем случае они  
10 включают эластомерную фазу, причем в ядерно-оболочечной структуре эластомерная фаза чаще всего составляет ядро, а в структуре из ядра с двойной оболочкой эластомерная фаза обычно представлена оболочкой, привитой к ядру.

Так, например, патент США №3793402 относится к ударновязким формовочным массам, в частности на поли(мет)акрилатной основе, которые содержат от 90 до 4 мас.%  
15 многослойных ядерно-оболочечных частиц с твердым ядром, эластомерной первой оболочкой и твердой второй оболочкой. Типичные основные составляющие части ядра и второй оболочки представлены алкилметакрилатами с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до четырех, в частности метилметакрилатом. Первая оболочка состоит в основном из бутадиена, замещенных бутадиенов и/или алкилакрилатов  
20 с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до восьми. Однако, она может также содержать от 0 до 49,9 мас.%, в частности от 0,5 до 30 мас.%, таких сополимеризующихся мономерных структурных единиц, как, например, сополимеризующиеся мономерные структурные единицы с одной этиленовой ненасыщенной связью. При этом в соответствии с патентом США №3793402 особое  
25 предпочтение отдается присутствию от 10 до 25 мас.% сополимеризующихся мономерных структурных единиц с одной этиленовой ненасыщенной связью, в частности стирола.

Общий диаметр ядерно-оболочечных частиц лежит в пределах от 100 до 300 нм.

Получение ядерно-оболочечных частиц проводят с помощью многоступенчатой эмульсионной полимеризации, используя при этом такие термические инициаторы, как  
30 персульфаты или окислительно-восстановительные иницирующие системы. При этом полимеризация должна протекать в интервале температур от 0 до 125°C, в частности в пределах от 30 до 95°C.

По аналогии с этим в заявке на патент ФРГ №4121652 A1 описываются модификаторы ударной вязкости для таких термопластичных пластмасс, как полиметилметакрилат,  
35 состоящие из по крайней мере одного трехфазного продукта эмульсионной полимеризации, содержащие

А) твердое ядро из продукта с сетчатой молекулярной структурой, получаемого гомо- или сополимеризацией полимеризующихся по радикальному механизму мономеров с этиленовыми ненасыщенными связями,

40 Б) полученную в присутствии ядерного материала эластомерную фазу с температурой стеклования не более 10°C, состоящую из

а) алкилового эфира акриловой кислоты с числом атомов углерода в алкильном остатке от 1 до 8,

45 б) по крайней мере одного образующего межмолекулярные связи сомономера с двумя или с несколькими полимеризующимися двойными связями в молекуле,

в) арилалкил-акрилата или -метакрилата,

г) твердой фазы, полученной в присутствии эластомерной фазы из продукта гомо- или сополимеризации полимеризующихся по радикальному механизму мономеров с этиленовыми ненасыщенными связями с температурой стеклования не менее 50°C.

50 В этой публикации в качестве примера приводится формовочная масса (пример 3), показывающая при комнатной температуре ударную вязкость (по Изоду) на образце с надрезом, равную 6,2 кДж/м, при -10°C - 4,7 кДж/м и при -20°C - 3,7 кДж/м. Викат-температура размягчения формовочной массы при этом равна 97°C.

Получение ядерно-оболочечных частиц осуществляют также с помощью многоступенчатой эмульсионной полимеризации, используя при этом в качестве инициатора пероксодисульфат щелочного металла или аммония, и проводят полимеризацию в интервале температур от 20 до 100°C, например при 50°C.

5 Заявка на патент ФРГ №4136993 A1 относится к модифицированным по ударной вязкости формовочным массам, которые содержат от 10 до 96 мас.% продукта полимеризации на основе полиметилметакрилата и от 4 до 90 мас.% многоступенчатых частиц из ядра с двойной оболочкой, причем для получения ядра и второй оболочки в каждом отдельном случае используют смесь мономеров, содержащую преимущественно метилметакрилат. Смесь мономеров для первой оболочки включает от 60 до 89,99 мас.% алкиловых эфиров акриловой кислоты с числом атомов углерода в алкильных остатках от 10 до 20 и/или циклоалкилакрилатов с числом атомов углерода в циклоалкильных остатках от пяти до восьми и включает от 10 до 39,99 мас.% фенол-алкиловых эфиров акриловой кислоты с числом атомов углерода в алкильных остатках от 10 до 15 одного до четырех, а также может включать другие составляющие части. Средний диаметр частиц из ядра с двойной оболочкой лежит в пределах от 50 до 1000 нм, в частности в пределах от 150 до 400 нм.

В соответствии с этой публикацией ядерно-оболочечные частицы получают многоступенчатым затравочно-латексным способом, при котором в качестве инициаторов используют пероксодисульфаты аммония или щелочных металлов, например пероксодисульфат калия, или комбинированные системы инициаторов, причем в случае термически активируемых пероксодисульфатов аммония и щелочных металлов температура полимеризации должна лежать в пределах от 50 до 100°C.

В заявке на европейский патент №0828772 B1 описывается модифицирование ударной вязкости поли(мет)акрилатов с помощью многоступенчатых ядерно-оболочечных частиц, которые состоят из ядра, первой оболочки и, в некоторых случаях, второй оболочки, и которые не содержат винильных ненасыщенных соединений с не менее чем двумя двойными связями с одинаковой реакционной способностью. При этом ядро содержит первоначально (мет)акрилатный полимер. Первая оболочка состоит из полимера с низкой температурой стеклования, который включает от 0 до 25 мас.%, в частности от 5 до 26 мас.% стирольного мономера, и от 75 до 100 мас.% (мет)акрилатного мономера, образующего гомополимер с температурой стеклования от -75 до -5°C. Вторая оболочка, если она имеется, содержит второй (мет)акрилатный полимер, который может соответствовать первому (мет)акрилатному полимеру или отличаться от него. Общий диаметр ядерно-оболочечных частиц лежит в пределах от 250 до 320 нм.

Получение ядерно-оболочечных частиц и в этом случае происходит при многоступенчатой эмульсионной полимеризации при 80°C, причем в качестве инициатора используют персульфат калия.

Чаще всего для получения ядерно-оболочечных частиц используют представленные выше способы, однако все они имеют недостаток, состоящий в том, что полимеризацию приходится проводить при сравнительно низкой, то есть не превышающей 50,0 мас.%, концентрации мономера для того, чтобы получить желаемый размер частиц с узким распределением по размеру частиц. В отличие от этого, полимеризация при высокой концентрации мономера приводит к более широкому разбросу в распределении частиц по размеру и к образованию больших количеств коагулята, который значительно ухудшает свойства материала ядерно-оболочечных частиц.

При практическом использовании, в частности при модифицировании ударной вязкости формовочных масс, ядерно-оболочечные частицы не могут быть использованы в виде водной дисперсии, их приходится выделять из водной дисперсии. В результате этого низкое содержание твердого вещества в водной дисперсии непосредственно сказывается отрицательным образом на возможном применении представленных выше ядерно-оболочечных частиц, поскольку для их отделения требуется большой расход энергии и других ресурсов. В соответствии с изложенным существует потребность в более

эффективных способах получения ядерно-оболочечных частиц.

Для модифицирования ударной вязкости формовочных масс наряду с продуктами эмульсионной полимеризации в отдельных случаях использовались также продукты суспензионной полимеризации. К ним относится, например, каучук с привитым

5 полиметилметакрилатом, сравнительно тонко распределенным в матрице формовочной массы, например, полиметилметакрилата. Эластомерная фаза состоит из продукта сополимеризации с сетчатой молекулярной структурой с низкой температурой стеклования, ниже 25°C, который обычно содержит в качестве основной компоненты алкилакрилатные  
10 структурные единицы с числом атомов углерода в алкильных остатках от одного до восьми, в частности бутилакрилатные структурные единицы. В отдельных случаях в качестве вязкой фазы используются также полибутадиен или сополимеры бутадиена.

Хотя за счет применения представленных выше модификаторов ударной вязкости уже может быть достигнуто заметное улучшение ударной вязкости на образцах с надрезом, это улучшение все же не полностью удовлетворяет требования многих областей применения.  
15 Так, в частности, для модифицирования ударной вязкости при комнатной температуре (23°C) требуется сравнительно большое количество этих модификаторов ударной вязкости, что в свою очередь приводит к значительному ухудшению других важных для практического применения свойств формовочной массы, в частности модуля упругости, вязкости  
20 расплава, Викат-температуры и способности к вытягиванию.

В соответствии с этим техника нуждается в модификаторах ударной вязкости, которые при минимальных количествах модификаторов ударной вязкости приводят к достаточному  
улучшению ударной вязкости на образцах формовочной массы с надрезом, в частности, при комнатной температуре, не ухудшая одновременно другие важные свойства  
25 формовочной массы, в частности, модуль упругости, вязкость расплава, Викат-температуру и способность к вытягиванию. При этом формовочная масса должна иметь ударную вязкость на образцах с надрезом по Шарпи (ISO 179) при 23°C в  
предпочтительном случае по крайней мере равную 6,0 кДж/м<sup>2</sup> и при -10°C в  
предпочтительном случае не менее 2,5 кДж/м<sup>2</sup>, модуль упругости (ISO 527-2) в  
30 предпочтительном случае более 1500 МПа, белесоватость по ASTM D 1003 (1997) в предпочтительном случае не более 2,5%, вязкость расплава в предпочтительном случае более 2000 Па·с и желательно не более 4500 Па·с, Викат-температуру размягчения в  
предпочтительном случае не менее 85°C, желательно не менее 93°C, пропускание (D 65/10°) по ДИН 5033/5036 в предпочтительном случае не менее 88,5%, а также способность  
35 к вытягиванию в предпочтительном случае в пределах от 0 до 20%.

Принимая во внимание уровень техники, задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы разработать модификаторы ударной вязкости для формовочных масс, в частности, для поли(мет)акрилатных формовочных масс, которые позволяют улучшать  
ударную вязкость на образце с надрезом из формовочных масс, в частности при комнатной  
40 температуре, не приводя при этом к заметному ухудшению других важных для практического применения свойств формовочной массы, в частности модуля упругости, вязкости расплава, Викат-температуры и способности образца к вытягиванию. При этом формовочные массы должны в предпочтительном случае иметь ударную вязкость на образце с надрезом по Шарпи (ISO 179) при 23°C не ниже 6,0 кДж/м<sup>2</sup> и при -10°C в  
45 предпочтительном случае не ниже 2,5 кДж/м<sup>2</sup>, модуль упругости (ISO 527-2) в предпочтительном случае более 1500 МПа, белесоватость по ASTM D 1003 (1997) в предпочтительном случае не более 2,5%, вязкость расплава в предпочтительном случае более 2000 Па·с и желательно не более 4500 Па·с, Викат-температуру размягчения в  
предпочтительном случае не менее 85°C, желательно не менее 90°C, в частности не  
50 менее 93°C, пропускание (D 65/10°) по ДИН 5033/5036 в предпочтительном случае не менее 88,5%, а также способность к вытягиванию в предпочтительном случае в пределах от 0 до 20%.

Еще одна задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы разработать

эффективный способ получения ядерно-оболочечных частиц, который, в частности, позволяет проводить менее трудоемкое выделение ядерно-оболочечных частиц.

Задача настоящего изобретения состояла также в том, чтобы наметить способ получения ядерно-оболочечных частиц, который может быть легко и с небольшими

5 капиталовложениями реализован в промышленном масштабе.

Кроме того, в основе настоящего изобретения лежала задача по разработке способа получения ядерно-оболочечных частиц с как можно более узким распределением по размерам частиц, в предпочтительном случае со значением  $U_{80}$  менее 0,22.

10 Задача настоящего изобретения состояла также в обнаружении способа получения ядерно-оболочечных частиц, в ходе которого образуется как можно меньше, в предпочтительном случае менее 5,0 мас.%, коагулята.

Кроме того, еще одна задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы представить способ получения ядерно-оболочечных частиц с радиусом, измеренным по Коултеру, в пределах от 150,0 до менее 250,0 нм. Поскольку такие ядерно-оболочечные

15 частицы лучше всего подходят для модифицирования ударной вязкости формовочных масс, в частности полиалкил(мет)акрилатных формовочных масс.

Эти задачи, а также другие не оговоренные особо задачи, которые, однако, легко и просто выводятся на основании обсуждавшихся во вводной части взаимосвязей, решаются

20 способом получения водной дисперсии со всеми признаками, приведенными в п.1 формулы изобретения. Целесообразные варианты соответствующего изобретению способа реализации защищаются подпунктами, ссылающимися на п.1. Относящийся к продукту п.11

предназначен для защиты получаемых с помощью этого способа ядерно-оболочечных частиц. Кроме того, изобретение относится к модифицированным по ударной вязкости поли(мет)акрилатным формовочным массам, которые содержат соответствующие

25 изобретению ядерно-оболочечные частицы, а также к предпочтительным областям применения этих формовочных масс.

Благодаря тому, что был разработан способ получения водной дисперсии, в соответствии с которым

а) берут воду и эмульгатор,

30 б) прибавляют от 25,0 до 45,0 частей массы первого состава, содержащего

А) от 50,0 до 99,9 частей массы из расчета на В) различных алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,

Б) от 0,0 до 40 частей массы из расчета на В) различных алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,

35 В) от 0,1 до 10,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и

Г) от 0,0 до 8,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I)

40

причем остатки от  $R^1$  до  $R^5$  в каждом отдельном случае независимо друг от друга означают атом водорода, галогена, алкильную группу с числом атомов углерода от одного до шести или алкенильную группу с числом атомов углерода от двух до шести и остаток  $R^6$

50 означает атом водорода или алкильную группу с числом атомов углерода от одного до шести, и полимеризуют до степени превращения не менее 85,0 мас.% из расчета на общую массу компонент А), Б), В) и Г),

- в) прибавляют от 35,0 до 55,0 частей массы второго состава, содержащего  
Д) от 80,0 до 100,0 частей массы (мет)акрилатов,  
Е) от 0,05 до 10,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и  
Ж) от 0,0 до 20,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I),  
5 и полимеризуют до степени превращения не менее 85,0 мас.% из расчета на общую массу компонент Д), Е) и Ж),  
г) прибавляют от 10,0 до 30,0 частей массы третьего состава, содержащего  
З) от 50,0 до 100,0 частей массы алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,  
10 И) от 0,0 до 40,0 частей массы алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати и  
К) от 0,0 до 10,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I),  
и полимеризуют до степени превращения не менее 85,0 мас.% из расчета на общую массу компонент З), И) и К),  
15 при этом указанные части массы составов б), в) и г) в сумме составляют 100,0 частей массы, причем  
способ отличается тем, что  
д) каждую полимеризацию проводят в интервале температур от более 60°C до менее 90°C и  
20 е) относительное содержание всех веществ выбирают таким, чтобы общая масса компонент от А) до К) из расчета на общую массу водной дисперсии была более 50,0 мас.%,  
удаётся путем, который нельзя было легко представить себе заранее, сделать доступным способ, который позволяет проводить эффективное получение ядерно-оболочечных частиц в водной дисперсии. При этом благодаря высокому содержанию твердого вещества в водной дисперсии значительно облегчается выделение ядерно-оболочечных частиц по сравнению с обычно используемыми способами.  
25 Кроме того, благодаря соответствующему изобретению способу проведения процесса достигается ряд других преимуществ. К ним, наряду с другими, относятся перечисляемые далее преимущества:  
30 → Возможность реализации соответствующего изобретению способа в промышленном масштабе с небольшими капиталовложениями без особых осложнений.  
→ Получаемые с помощью соответствующего изобретению способа ядерно-оболочечные частицы отличаются узким распределением частиц по размеру, в  
35 предпочтительном случае со значением  $U_{80}$  менее 0,22.  
→ Образование коагулята при реализации соответствующего изобретению способа практически полностью подавлено.  
→ В частности, соответствующий изобретению способ подходит для получения ядерно-оболочечных частиц с радиусом частиц, определенным способом Коултера, в пределах от  
40 150,0 до менее 250,0 нм.  
→ Благодаря соответствующему изобретению способу получают средство, модифицирующее ударную вязкость формовочных масс, в частности, поли(мет)акрилатных формовочных масс, которое делает возможным улучшение ударной вязкости формовочных масс на образце с надрезом, в частности при комнатной  
45 температуре, не приводя при этом к заметному ухудшению других важных для практического применения свойств формовочной массы, в частности модуля упругости, вязкости расплава, Викат-температуры, и к вытягиванию. При этом особо удачные соответствующие изобретению формовочные массы имеют ударную вязкость на образце с  
50 надрезом по Шарпи (ISO 179) при 23°C в предпочтительном случае не ниже 6,0 кДж/м<sup>2</sup> и при -10°C в предпочтительном случае не ниже 2,5 кДж/м<sup>2</sup>, модуль упругости (ISO 527-2) в предпочтительном случае более 1500 МПа, белесоватость по ASTM D 1003 (1997) в предпочтительном случае не более 2,5%, вязкость расплава в предпочтительном случае

более 2000 Па·с и желательно не более 4500 Па·с, Викат-температуру размягчения в предпочтительном случае не менее 85°C, в более предпочтительном случае не менее 90°C, желательно не менее 93°C, пропускание (D 65/10°) по DIN 5033/5036 в предпочтительном случае не менее 88,5%, а также способность к вытягиванию в предпочтительном случае в пределах от 0 до 20%.

→ Благодаря применению соответствующих изобретению ядерно-оболочечных частиц становятся доступными формовочные массы с заметно улучшенными показателями ударной вязкости на образце с надрезом, в частности при низких температурах, менее 0°C, в лучшем случае это формовочные массы с ударной вязкостью на образце с надрезом по Изоду в соответствии с ISO 180 не менее 3,5 кДж/м<sup>2</sup> при -10°C.

→ В сравнении с обычными модификаторами ударной вязкости для получения формовочных масс со сравнимыми показателями ударной вязкости на образцах с надрезом при комнатной температуре, в частности при 23°C, достаточно заметно меньших количеств соответствующих изобретению ядерно-оболочечных частиц.

→ Формовочные массы с модифицированной соответствующим изобретению способом ударной вязкостью отличаются заметно улучшенным комплексом свойств при комнатной температуре, в частности при 23°C. Это предопределяет их использование при таких температурах, в частности в интервале температур от 0 до 50°C.

В соответствии с настоящим изобретением осуществляется получение водной дисперсии способом, в основе которого лежат вода и эмульгатор. При их загрузке берут в предпочтительном случае от 90,00 до 99,99 частей массы воды и от 0,01 до 10,00 частей массы эмульгатора, причем указанные части массы в оптимальном случае составляют в сумме 100,00 частей массы.

Затем к этой загрузке последовательно прибавляют в приведенном далее порядке:

б) от 25,0 до 45,0 частей массы первого состава и проводят полимеризацию до степени превращения не менее 85 мас.%, в предпочтительном случае не менее 90,0 мас.%, в более предпочтительном случае не менее 95,0 мас.%, в частности не менее 99 мас.%, в каждом случае из расчета на общую массу компонент А), Б), В) и Г);

в) от 35,0 до 55,0 частей массы второго состава и проводят полимеризацию до степени превращения не менее 85 мас.%, в предпочтительном случае не менее 90,0 мас.%, в более предпочтительном случае не менее 95,0 мас.%, в частности не менее 99 мас.%, в каждом случае из расчета на общую массу компонент Д), Е) и Ж);

г) от 10,0 до 30,0 частей массы третьего состава и проводят полимеризацию до степени превращения не менее 85 мас.%, в предпочтительном случае не менее 90,0 мас.%, в более предпочтительном случае не менее 95,0 мас.%, в частности не менее 99 мас.%, в каждом случае из расчета на общую массу компонент Ж), З) и К);

причем указанные части массы в сумме составляют 100,0 частей массы.

Понятие полимеров по сути настоящего изобретения относится к соединениям, которые в сравнении с каждым отдельным исходным соединением от А) до К), так называемым мономером, имеют не менее чем десятикратную молекулярную массу.

Контроль за ходом реакции полимеризации на каждой стадии может осуществляться известными способами, например гравиметрически или с помощью газовой хроматографии.

Первый состав содержит

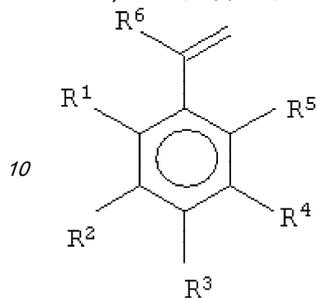
А) от 50,0 до 99,9 частей массы, в целесообразном случае от 60,0 до 99,9 частей массы, в предпочтительном случае от 75,0 до 99,9 частей массы, в частности от 85,0 до 99,5 частей массы, алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в частности от одного до восьми;

Б) от 0,0 до 40 частей массы, в предпочтительном случае от 0,0 до 24,9 частей массы, в частности от 0,1 до 14,9 частей массы алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от

одного до двенадцати, в частности от одного до восьми;

В) от 0,1 до 10,0 частей массы, в предпочтительном случае от 0,1 до 5,0 частей массы, в частности от 0,1 до 2,0 частей массы, мономеров, образующих межмолекулярные связи, и

5 Г) от 0,0 до 8,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I)



(I)

15 причем указанные части массы в сумме составляют 100,0 частей массы.

При этом, конечно, соединения А), Б), В) и Г) отличаются друг от друга, в частности соединения А) и Б) не включают мономеры В), образующие межмолекулярные связи.

Остатки от R<sup>1</sup> до R<sup>5</sup> в каждом отдельном случае независимо друг от друга означают атом водорода, галогена, в частности атомы фтора, хлора или брома, или алкильную группу с числом атомов углерода от одного до шести, в предпочтительном случае означают атом водорода. Остаток R<sup>6</sup> означает атом водорода или алкильную группу с числом атомов углерода от одного до шести, в предпочтительном случае атом водорода. Наиболее подходящими алкильными группами с числом атомов углерода от одного до шести являются метильная, этильная, н-пропильная, изопропильная, н-бутильная, втор-бутильная, трет-бутильная, н-пентильная, н-гексильная группы, а также циклопентильная и циклогексильная группы.

В то же время в число стирольных мономеров общей формулы (I) входят стирол, замещенные стиролы с одним алкильным заместителем в боковой цепи, например α-метилстирол и α-этилстирол, замещенные стиролы с одним алкильным заместителем в кольце, например винилтолуол и п-метилстирол, галогензамещенные стиролы, например монохлорстиролы, дихлорстиролы, трибромстиролы и тетрабромстиролы.

В число упоминавшихся выше алкилметакрилатов (А) входят сложные эфиры метакриловой кислоты, например метилметакрилат, этилметакрилат, пропилметакрилат, изопропилметакрилат, н-бутилметакрилат, втор-бутилметакрилат, трет-бутилметакрилат, пентилметакрилат, гексилметакрилат, гептилметакрилат, октилметакрилат, 2-октилметакрилат, этилгексилметакрилат, нонилметакрилат, 2-метилоктилметакрилат, 2-трет-бутилгептилметакрилат, 3-изопропилгептилметакрилат, децилметакрилат, ундецилметакрилат, 5-метилундецилметакрилат, додецилметакрилат, 2-метилдодецилметакрилат, тридецилметакрилат, 5-метилтридецилметакрилат, тетрадецилметакрилат, пентадецилметакрилат, гексадецилметакрилат, 2-метилгексадецилметакрилат, гептадецилметакрилат, 5-изопропилгептадецилметакрилат, 5-этилоктадецилметакрилат, октадецилметакрилат, нонадецилметакрилат, эйкозилметакрилат, такие циклоалкилметакрилаты, как, например циклопентилметакрилат, циклогексилметакрилат, 3-винил-2-бутил-циклогексилметакрилат, циклогептилметакрилат, циклооктилметакрилат, борнилметакрилат и изоборнилметакрилат.

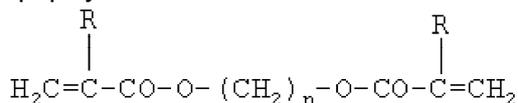
В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения первый состав содержит не менее 50 мас.%, в целесообразном случае не менее 60 мас.%, в предпочтительном случае не менее 75 мас.%, в частности не менее 85 мас.% метилметакрилата из расчета на общую массу компонент от А) до Г).

В число упоминавшихся выше алкилакрилатов (Б) входят сложные эфиры акриловой кислоты, например метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, изопропилакрилат, н-

бутилакрилат, втор-бутилакрилат, трет-бутилакрилат, пентилакрилат, гексилакрилат, гептилакрилат, октилакрилат, 2-октилакрилат, этилгексилакрилат, нонилакрилат, 2-метилоктилакрилат, 2-трет-бутилгептилакрилат, 3-изопропилгептилакрилат, децилакрилат, ундецилакрилат, 5-метилундецилакрилат, додецилакрилат, 2-метилдодецилакрилат, тридецилакрилат, 5-метилтридецилакрилат, тетрадецилакрилат, пентадецилакрилат, гексадецилакрилат, 2-метилгексадецилакрилат, гептадецилакрилат, 5-изопропилгептадецилакрилат, 5-этилоктадецилакрилат, октадецилакрилат, нонадецилакрилат, эйкозилакрилат, такие циклоалкилакрилаты, как, например, циклопентилакрилат, циклогексилакрилат, 3-винил-2-бутил-циклогексилакрилат, циклогептилакрилат, циклооктилакрилат, борнилакрилат и изоборнилакрилат.

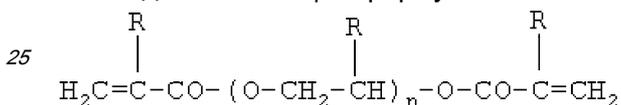
В число образующих межмолекулярные связи мономеров (В) входят все соединения, которые в соответствующих процессе полимеризации условиях могут приводить к образованию сетчатой структуры. К ним, в частности, относятся

а) дифункциональные (мет)акрилаты, в предпочтительном случае соединения общей формулы



где R означает атом водорода или метильную группу и n означает целое положительное число, равное двум или большее двух, в предпочтительном случае оно принимает значения от 3 до 20, в частности, это ди(мет)акрилаты пропандиола, бутандиола, гександиола, октандиола, нонандиола, декандиола и эйкозандиола;

соединения общей формулы



где R означает атом водорода или металную группу и n означает целое положительное число от 1 до 14, в частности это ди(мет)акрилаты этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, тетраэтиленгликоля, додекаэтиленгликоля, тетрадекаэтиленгликоля, пропиленгликоля, дипропиленгликоля и тетрадекапропиленгликоля;

ди(мет)акрилат глицерина, 2,2'-бис[n-(γ-метакрилокси-β-гидроксипропокси)фенил-пропан] или бис-ГМА, диметакрилат бисфенола А, ди(мет)акрилат неопентилгликоля, 2,2'-ди-(4-метакрилоксиполиэтоксифенил)пропан с числом этоксигрупп в молекуле от двух до десяти и 1,2-бис(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)бутан;

б) три- или полифункциональные (мет)акрилаты, в частности три(мет)акрилат триметилпропана и тетра(мет)акрилат пентаэритрита;

в) соединения, образующие сетчатую структуру в процессе привитой сополимеризации, содержащие не менее двух двойных С-С-связей с различной реакционной способностью, в частности аллилметакрилат и аллилакрилат;

г) ароматические соединения, используемые для образования сетчатой структуры, в частности 1,2-дивинилбензол, 1,3-дивинилбензол и 1,4-дивинилбензол.

В предпочтительном случае выбор мономеров или, соответственно, выбор соотношения частей масс мономеров от А) до Г) первого состава проводят так, чтобы полимер, образующийся при полимеризации первой смеси мономеров, имел температуру стеклования  $T_g$  не менее 10°C, в предпочтительном случае не менее 30°C. При этом температура стеклования продукта полимеризации  $T_g$  может быть определена известным способом с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того, примерное значение температуры стеклования  $T_g$  может быть также предварительно рассчитано с помощью уравнения Фокса. Это уравнение (Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, стр. 123 (1956)) имеет вид

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

где  $x_n$  означает массовую долю (мас.%/100) мономера  $n$  и  $T_g$  означает температуру стеклования в Кельвинах гомополимера на основе мономера  $n$ . Другие полезные указания специалист может получить из Polymer Handbook, 2-е изд., J. Wiley & Sons, Нью-Йорк (1975), где приведены значения  $T_g$  для самых разных продуктов гомополимеризации.

5 Вторая смесь мономеров содержит

Д) от 80,0 до 100,0 частей массы, в предпочтительном случае от 92,0 до 98,0 частей массы, по отношению к Е) различных (мет)акрилатов,

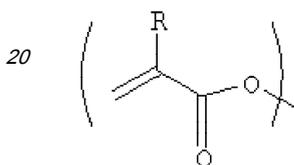
Е) от 0,05 до 10 частей массы, в предпочтительном случае от 0,1 до 2,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и

10 Ж) от 0,0 до 20,0 частей массы, в предпочтительном случае от 8,0 до 20,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I),

причем в предпочтительном случае указанные части массы в сумме составляют 100,0 частей массы.

15 При этом, конечно, соединения Д), Е) и Ж) отличаются друг от друга, в частности соединения Д) не включают образующие межмолекулярные связи мономеры Е).

В рамках настоящего изобретения понятие (мет)акрилатов включает акрилаты, метакрилаты, а также их смеси. В соответствии с этим в их число входят соединения, которые включают по крайней мере одну группу формулы



25 причем R означает атом водорода или металльный остаток. К ним относятся, в частности, названные выше алкилакрилаты и алкилметакрилаты. Кроме того, очень полезными для реализации поставленных в настоящем изобретении целей оказались также арилалкилакрилаты, в частности бензил-, фенилэтил-, фенилпропил-, фенилпентил- и/или фенилгексил-акрилат. В предпочтительном случае их используют в количестве от 0,1 до 40,0 мас.% из расчета на общую массу компонент Д) и Е).

30 Образующие межмолекулярные связи мономеры (Е) в соответствии с изобретением включают названные выше образующие межмолекулярные связи мономеры В).

В рамках наиболее предпочтительного варианта реализации настоящего изобретения вторая смесь мономеров содержит

35 Д) от 90,0 до 97,9 частей массы алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от трех до восьми и/или алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от семи до четырнадцати, в частности бутилакрилат и/или додецилметакрилат,

Е) от 0,1 до 2,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и

40 Ж) от 0,0 до 20,0 частей массы, в предпочтительном случае от 8,0 до 20,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I),

причем в предпочтительном случае указанные части массы в сумме составляют 100,0 частей массы.

45 Кроме того, выбор мономеров или, соответственно, выбор соотношения частей масс мономеров Д), Е) и Ж) второго состава в оптимальном случае проводят так, чтобы полимер, образующийся при полимеризации второго состава, имел температуру стеклования  $T_g$  менее  $30^\circ\text{C}$ , в предпочтительном случае менее  $10^\circ\text{C}$ , в частности в пределах от 0 до  $-75^\circ\text{C}$ . При этом температура стеклования  $T_g$  продукта полимеризации может быть определена, как упоминалось выше, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и/или предварительно приближенно вычислена с помощью уравнения Фокса.

50 Третий состав содержит

З) от 50,0 до 100,0 частей массы, в предпочтительном случае от 60,0 до 100,0 частей массы, в более предпочтительном случае от 75,0 до 100,0 частей массы, в частности от

85,0 до 99,5 частей массы, алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в частности от одного до восьми,

И) от 0,0 до 40,0 частей массы, в предпочтительном случае от 0,0 до 25,0 частей массы, в частности от 0,1 до 15,0 частей массы, алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в частности от одного до восьми, и

К) от 0,0 до 10,0 частей массы, в предпочтительном случае от 0,0 до 8,0 мас.%, стирольных мономеров общей формулы (I),  
10 причем в предпочтительном случае указанные части массы в сумме составляют 100,0 частей массы.

В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения третий состав содержит не менее 50 мас.%, в целесообразном случае не менее 60 мас.%, в предпочтительном случае не 75 мас.%, в частности не менее 85 мас.%,  
15 метилметакрилата, из расчета на общую массу компонент от З) до К).

Кроме того, выбор мономеров или, соответственно, выбор соотношения частей масс мономеров З), И) и К) третьего состава в оптимальном случае проводят так, чтобы полимер, образующийся при полимеризации третьего состава, имел температуру стеклования  $T_g$  не менее 10°C, в предпочтительном случае не менее 30°C. При этом  
20 температура стеклования  $T_g$  продукта полимеризации может быть определена, как упоминалось выше, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и/или предварительно приближенно вычислена с помощью уравнения Фокса.

Согласно соответствующему изобретению способу полимеризация на стадиях от б) до г) протекает в температурном интервале от более 60 до менее 90°C, в целесообразном  
25 случае в пределах от более 70 до менее 85°C, в предпочтительном случае в пределах от более 75 до менее 85°C.

Инициирование осуществляется за счет обычно используемых для эмульсионной полимеризации инициаторов. Подходящими органическими инициаторами являются, например, такие гидропероксиды, как трет-бутилгидропероксид или гидропероксид кумола.  
30 Подходящими неорганическими инициаторами являются пероксид водорода, а также соли пероксодисерной кислоты со щелочными металлами и ее аммонийные соли, в частности пероксодисульфат натрия и калия. Названные инициаторы могут быть использованы в качестве единственных инициаторов или в виде их смеси. В предпочтительном случае их используют в количестве от 0,05 до 3,0 мас.% из расчета на общую массу мономеров на  
35 соответствующей стадии.

Стабилизацию реакционной массы осуществляют с помощью эмульгаторов и/или защитных коллоидов. Предпочтение отдается стабилизации с помощью эмульгаторов для того, чтобы получить дисперсию с невысокой вязкостью. В предпочтительном случае  
40 общее количество эмульгатора составляет от 0,1 до 5 мас.%, в частности от 0,5 до 3 мас.%, из расчета на общую массу мономеров от А) до К). Особое предпочтение отдается анионным или неионогенным эмульгаторам и их смесям, в частности

- алкилсульфатам, в предпочтительном случае алкилсульфатам с числом атомов углерода в алкильном остатке от восьми до восемнадцати, сульфатам оксиэтилированных спиртов и оксиэтилированных алкилфенолов с числом атомов углерода в алкильном  
45 остатке от восьми до восемнадцати и с числом этиленоксидных структурных единиц от одной до пятидесяти;

- сульфонатам, в предпочтительном случае алкилсульфонатам с числом атомов углерода в алкильном остатке от восьми до восемнадцати, алкиларилсульфонатам с числом атомов углерода в алкильном остатке от восьми до восемнадцати, эфирам и  
50 неполным эфирам сульфоянтарной кислоты с одноатомными спиртами или с алкилфенолами с числом атомов углерода в алкильном остатке от четырех до пятнадцати; в соответствующих случаях эти спирты или алкилфенолы могут быть также оксиэтилированными и включать от одной до сорока этиленоксидных структурных единиц;

- неполным эфирам фосфорной кислоты, а также их солям со щелочными металлами и их аммониевыми солями, в предпочтительном случае алкил- и алкиларил-фосфатам с числом атомов углерода в алкильном или, соответственно, в алкиларильном остатке от

5 - алкиловым эфирам полигликолей, в предпочтительном случае с числом атомов углерода в алкильном остатке от восьми до двадцати и с числом этиленоксидных структурных единиц от восьми до сорока;

10 - алкиларильным эфирам полигликолей, в предпочтительном случае с числом атомов углерода в алкильном и, соответственно, в алкиларильном остатке от восьми до двадцати и с числом этиленоксидных структурных единиц от восьми до сорока;

- сополимерам этиленоксида и пропиленоксида, в предпочтительном случае блок-сополимерам, в оптимальном случае с числом этиленоксидных и, соответственно, пропиленоксидных структурных единиц от восьми до сорока.

15 В соответствии с изобретением предпочтение отдается использованию смесей, состоящих из анионного эмульгатора и неионогенного эмульгатора. При этом лучше всего зарекомендовали себя смеси из полного или неполного эфира сульфоянтарной кислоты с одноатомными спиртами или с алкилфенолами с числом атомов углерода в алкильном остатке от четырех до пятнадцати в качестве анионного эмульгатора и алкиловых эфиров полигликолей с числом атомов углерода в алкильном остатке в предпочтительном случае

20 от восьми до двадцати и с числом этиленоксидных структурных единиц от восьми до сорока в качестве неионогенного эмульгатора при соотношении масс от 8:1 до 1:8. В соответствующих случаях эмульгаторы могут быть использованы и в смеси с защитными коллоидами. В число подходящих для этого защитных коллоидов входят наряду с другими частично омыленные поливинилацетаты, поливинилпирролидоны,

25 карбоксиметил-, метил-, гидроксипропил-, гидроксипропил-целлюлоза, крахмалы, белки, поли-(мет)акриловая кислота, поли(мет)акриламид, поливинилсульфоновые кислоты, меламинаформальдегидные сульфонаты, нафталинформальдегидные сульфонаты, сополимеры стирола и малеиновой кислоты и сополимеры простых виниловых эфиров и малеиновой кислоты. В случае использования защитных коллоидов их в предпочтительном

30 случае берут в количестве от 0,01 до 1,0 мас.% из расчета на общее количество мономеров от А) до К). Защитные коллоиды могут быть добавлены в начале полимеризации или же их можно добавлять постепенно по ее ходу.

Инициатор может быть добавлен в исходную смесь или же его можно добавлять постепенно. Кроме того, можно также часть инициатора добавлять в исходную смесь, а

35 остаток добавлять постепенно. В предпочтительном случае полимеризацию начинают, нагревая исходную смесь до температуры полимеризации и прибавляя инициатор, который в предпочтительном случае находится в виде раствора в воде. Прибавление эмульгатора и мономеров можно проводить отдельно или в виде их смеси. Добавление смесей эмульгатора и мономера

40 проводят так, чтобы эмульгатор и мономер предварительно смешивались, проходя через предшествующий реактору полимеризации смеситель. В предпочтительном случае остаток эмульгатора и остаток мономера, которые не были загружены вначале, после начала полимеризации подают отдельно. В предпочтительном случае добавление начинают

45 через 15-35 минут после начала полимеризации. Кроме того, для целей, преследуемых настоящим изобретением, особенно предпочтительно, когда начальная загрузка содержит так называемый "затравочный"

латекс, который в предпочтительном случае может быть получен полимеризацией алкил(мет)акрилатов; в оптимальном случае радиус его частиц лежит в пределах от 3,0

до 20,0 нм, в предпочтительном случае в пределах от 5,0 до 20,0 нм. Эти маленькие

50 радиусы могут быть вычислены после определенной полимеризации на поверхности частиц затравочного латекса, в процессе которой вокруг частиц затравочного латекса образуется оболочка, и у получившихся таким образом частиц измеряют радиус по способу Коултера. Этот известный по литературным источникам способ определения размеров

частиц основан на измерении электрического сопротивления, которое характеристическим образом изменяется при прохождении частиц через узкое калиброванное отверстие. Другие детали могут быть почерпнуты, например, из работы Nachr. Chem. Tech. Lab.43, 553-566 (1995).

5 Мономеры, представляющие собой составляющие части самого ядра, то есть первый состав, прибавляют к затравочному латексу в условиях, которые исключают образование новых частиц. В результате этого образующийся на первой стадии процесса продукт полимеризации откладывается в виде оболочки вокруг затравочного латекса. По аналогии с этим мономеры, представляющие собой составляющие части материала первой  
10 оболочки (второй состав), прибавляют к продукту эмульсионной полимеризации в таких условиях, которые исключают образование новых частиц. В результате этого образующийся на второй стадии продукт полимеризации откладывается в виде оболочки вокруг существующего ядра. Эту методику проведения процесса следует соответственно повторять для получения каждой новой оболочки.

15 В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения соответствующие изобретению ядерно-оболочечные частицы получают способом эмульсионной полимеризации, при осуществлении которого вместо затравочного латекса на начальной стадии загружают в эмульгированном виде длинноцепочечный алифатический спирт, в предпочтительном случае он содержит от двенадцати до двадцати  
20 атомов углерода. В предпочтительном варианте реализации этого способа в качестве длинноцепочечного алифатического спирта используют стеариловый спирт. Ядерно-оболочечную структуру получают по аналогии с представленной выше методикой проведения процесса в результате постадийного прибавления и полимеризации соответствующих мономеров, когда исключается образование новых частиц. С другими  
25 деталями способа полимеризации специалист может ознакомиться по материалам патентов ФРГ №3343766, №3210891, №2850105, №2742178 и №3701579.

И все же независимо от конкретного способа проведения процесса в рамках настоящего изобретения наилучшие результаты получаются при добавлении второй и третьей смеси мономеров по мере их расходования.

30 Регулировка длин цепей, в частности, у продуктов (со)полимеризации второй оболочки (третий состав) может осуществляться путем полимеризации мономера или, соответственно, смеси мономеров в присутствии таких регуляторов молекулярных масс, как, в частности, известные в этой области меркаптаны, например, н-бутилмеркаптан, н-додецилмеркаптан, 2-меркаптоэтанол или 2-этилгексилтиогликолят,  
35 пентаэритриттетрагликолят, причем в общем случае регуляторы молекулярных масс используют в количествах от 0,05 до 5 мас.% из расчета на смесь мономеров, в предпочтительном случае в количестве от 0,1 до 2 мас.%, в наиболее предпочтительном случае в количествах от 0,2 до 1 мас.% из расчета на смесь мономеров (см., например, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer,  
40 Гейдельберг, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, T. XIV/1. стр.66, Georg Thieme, Гейдельберг, 1961 или Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, T.1, стр.296 и сл, J.Wiley, Нью-Йорк, 1978). В предпочтительном случае в качестве регулятора молекулярных масс используют н-додецилмеркаптан.

45 Для удаления остаточных мономеров после окончания полимеризации могут быть использованы известные способы деполимеризации, например иницируемая деполимеризация.

Поскольку соответствующие изобретению способы могут быть использованы в первую очередь для получения водных дисперсий с высоким содержанием твердых веществ, превышающим 50 мас.% из расчета на общую массу водной дисперсии, относительные  
50 пропорции всех веществ выбирают так, чтобы общая масса компонент от А) до К) превышала 50,0 мас.% из расчета на общую массу водной дисперсии, целесообразно, когда она превышает 51,0 мас.%, в предпочтительном случае она более 52,0 мас.%. К учитываемым в этой связи веществам наряду с мономерами от А) до К) относятся также

все другие используемые вещества, например вода, эмульгатор, инициатор, регулятор и защитные коллоиды, если они использовались, и др.

Кроме того, для преследуемых настоящим изобретением целей особенно предпочтительно, когда относительные пропорции компонент выбирают так, чтобы  
5 получались ядерно-оболочечные частицы с общим радиусом, измеренным по способу Коултера, в пределах от 150,0 до менее 250,0 нм, в предпочтительном случае в пределах от 170,0 до 220,0 нм.

Получаемые соответствующим изобретению способом водные дисперсии отличаются низким содержанием коагулята, которого в предпочтительном случае не должно быть  
10 больше 5,0 мас.% из расчета на общую массу водной дисперсии, целесообразно, когда его менее 3,0 мас.%, в частности, когда его менее 1,5 мас.%. В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения водная дисперсия содержит менее 1,0 мас.% коагулята из расчета на ее общую массу, в предпочтительном случае менее 0,5 мас.%, более предпочтительно, когда его менее 0,25 мас.%, в  
15 частности, когда его 0,1 мас.% или еще меньше.

Понятие "коагулят" в данной связи относится к нерастворимым в воде составляющим частям, которые в предпочтительном случае могут быть отделены путем фильтрации дисперсии через соответствующую фильтрующую манжету, обтянутую фильтровальной тканью №0.90 по DIN 4188.

Соответствующие изобретению ядерно-оболочечные частицы могут быть получены из дисперсии, например, путем сушки с распылением, коагуляции вымораживанием, осаднением за счет прибавления электролита или за счет использования механической или термической нагрузки, как это представлено, например, в заявке на патент ФРГ №2750682 A1 или в патенте США №4110843 с использованием дегазирующего экструдера.  
25 Чаще всего используют способ сушки с распылением, хотя другие названные способы имеют преимущество, заключающееся в том, что с их помощью от продукта полимеризации по крайней мере частично отделяются растворимые в воде вспомогательные вещества, использовавшиеся при полимеризации.

Соответствующая изобретению ядерно-оболочечная частица служит для улучшения ударной вязкости на образце с надрезом твердых термопластичных пластмасс, с твердой фазой которых она совместима, в предпочтительном случае это поли(мет)акрилатные формовочные массы, в частности полиметилметакрилат.

Поли(мет)акрилатные формовочные массы в предпочтительном случае содержат другие полимеры для того, чтобы соответствующим образом модифицировать их свойства. К ним  
35 относятся, в частности, полиакрилонитрилы, полистиролы, простые полиэфиры, сложные полиэфиры, поликарбонаты и поливинилхлориды. Эти полимеры могут быть использованы по отдельности или в виде смесей, причем в рамках наиболее предпочтительного варианта реализации настоящего изобретения к формовочным массам добавляют сополимеры, которые являются производными названных выше полимеров. В частности, к ним  
40 относятся стирол-акрилонитрильные сополимеры, которые в предпочтительном случае добавляют к формовочным массам в количестве до 45 мас.%.

Особое предпочтение отдается стирол-акрилонитрильным сополимерам, которые могут быть получены при полимеризации смесей, состоящих из

от 70,0 до 92,0 мас.% стирола,  
45 от 8,0 до 30,0 мас.% акрилонитрила и  
от 0,0 до 22,0 мас.% других сомономеров, в каждом отдельном случае из расчета на общую массу полимеризующихся мономеров.

Как правило, к 100 частям модифицируемой формовочной массы примешивают от 10 до 60 частей средства, модифицирующего ударную вязкость.

50 В соответствии с изобретением наибольшее предпочтение отдается формовочным массам, содержащим:

А) от 1,0 до 50,0 мас.% по крайней мере одного типа ядерно-оболочечных частиц, соответствующих хотя бы одному из п.п. формулы изобретения от 1 до 9;

Б) от 1,0 до 99,0 мас.% по крайней мере одного (мет)акрильного полимера;

В) от 0,0 до 45,0 мас.%, в предпочтительном случае от 1,0 до 45,0 мас.%, стирол-акрилонитрильных сополимеров и

Г) от 0,0 до 10,0 мас.% других добавок,

5 в каждом отдельном случае из расчета на общую массу, при этом проценты массы в сумме составляют 100,0 мас.%.

При этом в предпочтительном случае (мет)акрильный полимер включает в каждом отдельном случае из расчета на его общую массу

а) от 50,0 до 100,0 мас.%, в целесообразном случае от 60,0 до 100,0 мас.%, в особо  
10 предпочтительном случае от 75,0 до 100,0 мас.%, в частности от 85,0 до 99,5 мас.% алкилметакрилатных повторяющихся структурных единиц с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в целесообразном случае от одного до восьми, в частности от одного до четырех;

15 б) от 0,0 до 40,0 мас.%, в предпочтительном случае от 0,0 до 25,0 мас.%, в частности от 0,1 до 15,0 мас.% алкилакрилатных повторяющихся структурных единиц с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в целесообразном случае от одного до восьми, в частности от одного до четырех и

20 в) от 0,0 до 8,0 мас.% стирольных повторяющихся структурных единиц общей формулы (I),

при этом проценты массы в сумме составляют 100,0 мас.%.

В соответствии наиболее предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения (мет)акрильный полимер содержит из расчета на его общую массу не менее  
25 50,0 мас.%, в целесообразном случае не менее 60,0 мас.%, в предпочтительном случае не менее 75,0 мас.%), в частности не менее 85,0 мас.% метилметакрилатных повторяющихся структурных единиц.

Кроме того, (мет)акрильный полимер в предпочтительном случае имеет среднечисловое значение молекулярной массы в пределах от 1000 до 100000000 г/моль, в более  
30 предпочтительном случае в пределах от 10000 до 1000000 г/моль, в частности в пределах от 50000 до 500000 г/моль. При этом молекулярная масса может быть определена, например, с помощью гель-проникающей хроматографии с калибровкой по полистиролу.

Подобные смеси могут быть получены различными способами. Можно, например, смешивать дисперсию ядерно-оболочечных частиц с водной дисперсией подмешиваемой  
35 компоненты и коагулировать эту смесь, отделять водную фазу и сплавлять коагулят в формовочную массу. При таком способе достигается особенно равномерное смешение обеих масс. Компоненты могут быть также получены и выделены каждая по отдельности, смешаны в виде их расплавов, или в виде порошков, или же в виде гранулятов и гомогенизированы с помощью многочервячного экструдера или в вальцовом смесителе.

40 Другие добавки могут быть подмешаны на любой подходящей для этого стадии переработки. К ним, наряду с другими, относятся красители, пигменты, наполнители, упрочняющие волокна, средства, облегчающие скольжение, средства для защиты от УФ-излучения и др.

В рамках наиболее предпочтительного варианта реализации настоящего изобретения  
45 формовочная масса содержит от 0,1 до 10,0 мас.%, в предпочтительном случае от 0,5 до 5,0 мас.%, в частности от 1,0 до 4,0 мас.%, в каждом отдельном случае из расчета на ее общую массу, еще одного продукта полимеризации (AP), который в сравнении с (мет)акрильным полимером имеет превосходящую на не менее чем 10% среднечисловую молекулярную массу, в предпочтительном случае ее значение больше на не менее чем  
50 50%, в частности на не менее чем 100%. При этом молекулярная масса может быть определена, например, с помощью гель-проникающей хроматографии с калибровкой по полистиролу.

В соответствии с изобретением наиболее подходящие продукты полимеризации (AP)

включают, в каждом отдельном случае из расчета на их общую массу, в предпочтительном случае

а) от 50,0 до 100,0 мас.%, в целесообразном случае от 60,0 до 100,0 мас.%, в особо предпочтительном случае от 75,0 до 100,0 мас.%, в частности от 85,0 до 99,5 мас.%

5 алкилметакрилатных повторяющихся структурных единиц с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в целесообразном случае от одного до восьми, в частности от одного до четырех,

б) от 0,0 до 40,0 мас.%, в предпочтительном случае от 0,0 до 25,0 мас.%, в 10 частности от 0,1 до 15,0 мас.%, алкилакрилатных повторяющихся структурных единиц с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до двенадцати, в целесообразном случае от одного до восьми, в частности от одного до четырех, и

в) от 0,0 до 8,0 мас.% стирольных повторяющихся структурных единиц общей формулы 15 (I),

при этом проценты массы в сумме составляют 100,0 мас.%.  
 В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом реализации настоящего

изобретения продукт полимеризации (AP) содержит из расчета на его общую массу не менее 50,0 мас.%, в целесообразном случае не менее 60,0 мас.%, в предпочтительном 20 случае не менее 75,0 мас.%, в частности не менее 85,0 мас.% метилметакрилатных повторяющихся структурных единиц.

Кроме того, продукт полимеризации (AP) в предпочтительном случае имеет среднечисловое значение молекулярной массы в пределах от 10000 до 100000000 г/моль, в более предпочтительном случае в пределах от 50000 до 5000000 г/моль, в 25 целесообразном случае в пределах от 100000 до 1000000 г/моль, в частности в пределах от 250000 до 600000 г/моль. При этом молекулярная масса может быть определена, например, с помощью гель-проникающей хроматографии с калибровкой по полистиролу.

Смеси ядерно-оболочечных частиц, в частности с полиметилметакрилатом, подходят, в частности, для получения формованных тел, у которых в целесообразном случае толщина 30 стенок превышает 1 мм, например экструдированных полос с толщиной от 1 до 10 мм, которые хорошо перерабатываются штамповкой и могут быть с успехом использованы, например, для изготовления экранов с надпечаткой для электроприборов или же для получения литевых формованных тел высокого качества, например стекол для автомобилей. Из них могут быть получены и более тонкие пленки толщиной, например, 50 35 мкм.

Формованные изделия, получаемые в соответствии с изобретением, отличаются - в предпочтительном случае Викат-температурой размягчения по ISO 306 (B 50) не менее 85°C, в более предпочтительном случае не менее 90°C и в наиболее предпочтительном случае не менее 93°C,

40 - в предпочтительном случае ударной вязкостью на образце с надрезом по Шарпи (ISO 179) при 23°C не ниже 6,0 кДж/м<sup>2</sup> и в более предпочтительном случае не ниже 2,5 кДж/м<sup>2</sup>, в частности не ниже 2,5 кДж/м<sup>2</sup> при -10°C, и

- в предпочтительном случае модулем упругости по ISO 527-2 на менее 1500 МПа,

45 - в предпочтительном случае белесоватостью по ASTM D 1003 (1997) предпочтительно не более 2,5%,

- в предпочтительном случае вязкостью расплава по DIN 54811 (1984) более 2000 Па·с и желательно не более 4500 Па·с,

- в предпочтительном случае пропусканием (D 65/10°) по DIN 5033/5036 не менее 50 88,5%, а также

- в предпочтительном случае способностью к вытягиванию по DIN 54811 (1984) в пределах от 0 до 20%.

В рамках особо предпочтительного варианта реализации настоящего изобретения соответствующие изобретению формованные изделия используют в качестве корпусов

зеркал или спойлеров автомобиля, в качестве трубы, в качестве облицовки или конструкционного элемента холодильника.

Следующие далее примеры и примеры сравнения предназначены для иллюстрации настоящего изобретения, вследствие чего они не могут служить основанием для

5 ограничения замысла изобретения.

I. Ядерно-оболочечные частицы

A. Получение затравочного латекса

Затравочный латекс получают путем эмульсионной полимеризации состава мономеров, содержащего 98 мас.% этилакрилата и 2 мас.% аллилметакрилата. Содержание этих

10 частиц диаметром около 20 нм в воде составляет около 10 мас.%.

Б. Получение ядерно-оболочечных частиц

Синтез ядерно-оболочечных частиц, характеристика которым дается далее, проводят в соответствии со способом получения А (соответствующие изобретению примеры Б1 и Б2), Б (примеры сравнения СБ1 и СБ2), В (примеры сравнения СБ3 и СБ4 в соответствии с

15 патентом США №3793402) или Г (примеры сравнения СБ5, СБ6 и СБ7 в соответствии с патентом ФРГ №4136993). При этом используют приведенные в таблице 1 эмульсии от I до III.

Б1. Способ получения А (соответствующие изобретению примеры)

При 83°C (температура в реакторе) в реактор для полимеризации при перемешивании

20 загружают 19,416 кг воды. Затем прибавляют 16,2 г карбоната натрия и 73 г затравочного латекса. После этого прибавляют эмульсию I в течение одного часа. Через 10 минут после окончания прибавления эмульсии I в течение примерно двух часов прибавляют эмульсию II. В заключение через примерно 90 минут после окончания прибавления эмульсии II в течение примерно одного часа прибавляют эмульсию III. Через

25 30 минут после окончания прибавления эмульсии III охлаждают до 30°C.

Для отделения ядерно-оболочечных частиц дисперсию в течение двух дней замораживают при -20°C, затем снова оттаивают и отделяют коагулировавшую дисперсию фильтрованием через ткань. Сушку твердого вещества проводят при 50°C в сушильном шкафу (в течение примерно трех дней). Другие детали представлены в таблице 1.

30 Размеры ядерно-оболочечных частиц (см. таблицу 2) измерены с помощью прибора Coulter N4, причем измерение проводят на частицах в диспергированном состоянии.

Б2. Способы получения Б (примеры сравнения СБ1 и СБ2)

При 52°C (температура в реакторе) в реактор для полимеризации при перемешивании

35 загружают 20,129 кг воды и прибавляют 1,18 г уксусной кислоты, 0,04 г сульфата железа (II), 12,9 г дисульфита натрия и 121,5 г затравочного латекса. После этого в течение 1,5 часов прибавляют эмульсию I. Через 10 минут после окончания прибавления эмульсии I прибавляют раствор 38,8 г дисульфита натрия в 1176 г воды и в течение примерно 2,5 часов прибавляют эмульсию II. В заключение через примерно 30 минут после окончания прибавления эмульсии II прибавляют раствор 12,9 г дисульфита натрия в 588,2 г воды и

40 в течение примерно 1,5 часов прибавляют эмульсию III. Через 30 минут после окончания прибавления эмульсии III охлаждают до 30°C и добавлением карбоната натрия устанавливают значение pH 8. Более высокое содержание твердого вещества в образующейся дисперсии чем 48% достичь не удастся, поскольку иначе наблюдается образование повышенного количества коагулята (более 1 мас.% от дисперсии).

45 Для отделения ядерно-оболочечных частиц дисперсию более двух дней замораживают при -20°C, затем снова оттаивают и отделяют коагулировавшую дисперсию фильтрованием через ткань. Сушку твердого вещества проводят при 50°C в сушильном шкафу (в течение примерно трех дней). Другие детали представлены в таблице 1.

50 Размеры ядерно-оболочечных частиц (см. таблицу 2) измерены с помощью прибора Coulter N4, причем измерение проводят на частицах в диспергированном состоянии.

Б3. Способ получения В (примеры сравнения в соответствии с патентом США №3793402)

Получение примеров сравнения СБ3 и СБ4 протекает в основном по аналогии с

примером 1 из патента США №3793402. Единственное отличие состоит в том, что соотношение мономеров первой оболочки согласовано с соответствующими изобретению примерами и дисперсии получены с использованием "трехкратной" загрузки ("triple-batch"), то есть мономеры для ядра, для первой и для второй оболочки в каждом

5  
отдельном случае загружают сразу и после этого проводят полимеризацию. Другие подробности синтеза приведены в таблицах 3 - 6. Полученные данные по содержанию твердого вещества и коагулята собраны в таблицу 7. При этом для определения содержания коагулята во всей дисперсии ее фильтруют через фильтровальную манжету VA с натянутой на нее фильтрующей тканью №0.90 DIN 4188. Образовавшийся осадок

10  
промывают водой до тех пор, пока она не станет прозрачной. Образовавшийся коагулят отжимают шпателем, переносят в предварительно взвешенный химический стакан и взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,1 г. Фильтрат также взвешивают на лабораторных весах с точностью до 1 г. Массу всей дисперсии определяют по сумме масс коагулята и фильтра.

15  
Коагулят (мас.%) =  $100 \times [\text{масса образовавшегося коагулята (г)}] / [\text{масса всей дисперсии (г)}]$

Радиусы полученных ядерно-оболочечных частиц и распределение их по размерам частиц приведены в таблице 8. При этом в данном случае для характеристики частиц по размерам использовались как прибор Coulter N4, так и аналитическая ультрацентрифуга.

20  
В дополнение к этому с помощью аналитической ультрацентрифуги определяют распределение частиц по размерам. Приведенные в таблице 8 данные имеют приведенные далее значения:

R10, R50, R90 - радиус ядерно-оболочечных частиц, содержащихся в дисперсии в количестве менее 10, 50 и, соответственно, 90 мас.%,

25  
 $U80 = (R90 - R10) / R50$  - мера однородности в распределении частиц по размерам, эта величина включает 80 мас.% ядерно-оболочечных частиц.

Б4. Способ получения Г (примеры сравнения в соответствии с патентом ФРГ №4136993)

Получение примеров сравнения СБ5, СБ6 и СБ7 проводят в основном в соответствии с примером 1 из патента ФРГ №4136993. Однако количество загруженной эмульсии снижают

30  
с 30 до 20 мас.% для того, чтобы установить тот же самый размер частиц в дисперсиях, что и в соответствующих изобретению примерах. Кроме того, на последней стадии прибавляют водный раствор инициатора. Другие подробности синтеза приведены в таблицах 3 - 6, характеристические показатели сведены в таблицы 7 и 8, проведено их сравнение с продуктом полимеризации Б1.

35  
В. Получение смесевой дисперсии

Смесевую дисперсию (содержание твердого вещества около 50 мас.%) получают путем эмульсионной полимеризации, в состав ее мономеров входят 95 мас.% метилметакрилата и 5 мас.% этилакрилата. Размер частиц соответствует 260 нм в диаметре (определение

40  
проведено на приборе Coulter N4), а значение J (мера молекулярной массы) составляет 203 мл/г (определение проведено в хлороформе при температуре 25°C, DIN ISO 1628-6).

II. Формовочные массы

A. Смешение формовочных масс

Формовочную массу на полиметилметакрилатной основе, PLEXIGLAS® 7N

(производства Rohm GMBH & Co. KG, Дармштадт) получают смешением с

45  
соответствующими ядерно-оболочечными частицами в экструдере. Составы по отдельным примерам и примеры сравнения приведены в таблицах 3-8.

Б. Испытания формовочных масс

Из полученных смешением формовочных масс получают образцы для испытаний.

Формовочные массы и соответствующие им образцы испытывают по приведенным далее

50  
методикам измерений:

- вязкость расплава  $\eta_s$  (220°C/5 МПа) по DIN 54811 (1984),

- способность к вытягиванию В: DIN 54811 (1984),

- Викат-температура размягчения (16 часов, 80°C) по DIN ISO 306 (август 1994),

- ударная вязкость на образце с надрезом по Изоду ISO 180 (1993),
- ударная вязкость на образце с надрезом по Шарпи ISO 179 (1993),
- модуль упругости по ISO 527-2,
- пропускание (D 65/10°) по DIN 5033/5036,

5 - белесоватость (Hazemeter ВУК Gardner Hazegard-plus) по ASTM D 1003 (1997).  
Результаты испытаний также приведены в таблице 2.

Она однозначно демонстрирует преимущества соответствующих изобретению смесевых составов А, Б, В и Г по сравнению с обычными формовочными массами с модифицированной ударной вязкостью (СБ А и СБ В).

10 При сравнимом содержании ядерно-оболочечных частиц (менее 40 мас.%) ударная вязкость на образце с надрезом по Шарпи при 23°С у соответствующих изобретению формовочных масс лежит значительно выше, чем у формовочных масс по примерам сравнения, а при -10°С они находятся на сравнимом уровне. Это относится также к оптическим свойствам (белесоватость, пропускание), к реологическим свойствам  
15 (вязкость расплава, способность к вытягиванию) и механическим свойствам (модуль упругости), которые также находятся на сравнимом уровне.

	СБ1	СБ2	Б1	Б2
Эмульсия I				
Вода	8823,5	8823,5	8109,65	8109,65
Персульфат натрия			8,24	8,24
Персульфат калия	9,4	9,4		
Aerosol OT 75	82,4	82,4	65,88	65,88
Метилметакрилат	8622,0	8276,1	14216,72	14216,72
25 Этилметакрилат		345,9	593,60	593,60
Аллилакрилат	25,9	25,9	29,68	29,68
Эмульсия II				
Вода	7140	7140	7081,18	7081,18
Персульфат натрия			18,59	18,59
Персульфат калия	28,2	28,2		
30 Aerosol OT 75	82,4	82,4	84,71	84,71
Бутилакрилат	14438	14438	15454,8	15454,8
Стирол	3004,2	3004,2	3453,48	3453,48
Аллилметакрилат	229,74	229,74	171,72	171,72
Эмульсия III				
35 Вода	4542,4	4542,4	2992,59	2992,59
Персульфат натрия			8,24	8,24
Персульфат калия	8,8	8,8		
Aerosol OT 75	15,3	15,3	10,59	10,59
Метилметакрилат	10828,8	10828,8	7632	7632
40 Этилакрилат	451,2	451,2	848	848
Додецилмеркалтан	39,5	39,5		

Таблица 2

Результаты испытаний модифицированных по ударной вязкости формовочных масс.

Смесевого состав	СБ А	СБ Б	А	Б	В	Г*
Ядерно-оболочечные частицы	СБ1	СБ2	Б1	Б1	Б2	Б2
45 Радиус частиц [нм]			188	188	164	164
Содержание ядерно-оболочечных частиц в Plexiglas® 7N [мас. %]	39,9	39,3	38,4	35,7	38,4	38,4
Вязкость η <sub>sp</sub> [Па·с]	2120	2780	3210	3060	3210	3600
Способность к вытягиванию В [%]	21,4	11,0	3,8	6,9	5,6	12,6
Викат-температура размягчения [°С]	99,8	95,5	95,6	96,2	94,9	95
50 Ударная вязкость по Изоду						
23°С: [кДж/м <sup>2</sup> ]			6,2	6,1	6,4	6,0
-10°С: [кДж/м <sup>2</sup> ]			4,1	3,5	3,6	3,7
Ударная вязкость по Шарпи						
23°С: [кДж/м <sup>2</sup> ]	5,2	6,0	7,4	6,7		

-10°С: [кДж/м <sup>2</sup> ]	2,0	2,9	3,9	2,7		
Модуль упругости [МПа]	2180	1805	1660	1900		
Пропускание [%]	89,1	88,7	90,5		90,7	90,9
Белесоватость						
23°С: [%]	1,2	1,3	2,3	2,0	1,8	1,6
40°С: [%]	5,43	5,39	5,8	5,8	4,7	4,7

\* Со смесевой дисперсией (3 мас.% твердого вещества в смесевой дисперсии из расчета на твердое вещество в дисперсии).

10

Таблица 3						
Строение ядерно-оболочечных частиц						
	СБ3	СБ4	СБ5	СБ6	СБ7	Б1
Ядро	25,05	25,05	20	20	20	35
Первая оболочка	50,5	50,5	50	50	50	45
Вторая оболочка	25	25	30	30	30	20

15

Таблица 4						
Состав ядра						
	СБ3	СБ4	СБ5	СБ6	СБ7	Б1
Метилметакрилат	99,8	99,8	98,6	98,6	98,6	95,8
Метилакрилат			0,87	0,87	0,87	
Этилакрилат						4,0
Аллилметакрилат	0,2	0,2	0,52	0,52	0,52	0,2

20

Таблица 5						
Состав первой оболочки						
	СБ3	СБ4	СБ5	СБ6	СБ7	Б1
Бутилакрилат	81,1	81,1	80,1	80,1	80,1	81,0
Стирол	17,9	17,9	18,9	18,9	18,9	18,1
Аллилметакрилат	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9

25

Таблица 6						
Состав второй оболочки						
	СБ3	СБ4	СБ5	СБ6	СБ7	Б1
Метилметакрилат	96,0	96,0	96	96	96	90
Этилакрилат	4,0	4,0	4	4	4	10
Додецилмеркаптан						

30

**Таблица 7. Содержание твердого вещества и коагулята**

35

	СБ3	СБ4	СБ5	СБ6	СБ7	Б1
Содержание твердого вещества* [масс. %]	46,3	53	50,2	50,2	53	53
Содержание коагулята* [масс. %]	0,2	>25	0,12	0,16	20	0,1

40

\* в каждом отдельном случае из расчета на общую массу дисперсии

Таблица 8

45

Радиусы частиц						
	СБ3	СБ4	СБ5	СБ6	СБ7	Б1
R10 <sup>1</sup> [нм]	172	113	133			165
R50 <sup>1</sup> [нм]	163	123	145			180
R90 <sup>1</sup> [нм]	166	145	168			202
U80 <sup>1</sup>	0,08	0,26	0,25			0,21
Радиус частиц <sup>2</sup> [нм]	191	128	162			188
Радиус частиц <sup>2</sup> затравочных латексов и, соответственно, участвующей в полимеризации исходной эмульсии [нм]		59	64			10

50

<sup>1</sup> Ультрацентрифуга.

<sup>2</sup> Измерение проведено на приборе Coulter N4

## Формула изобретения

1. Способ получения водной дисперсии, в соответствии с которым

а) берут воду и эмульгатор,

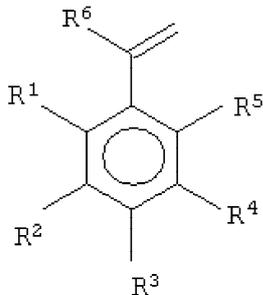
б) прибавляют от 25,0 до 45,0 частей массы первого состава, содержащего

5 А) от 50,0 до 99,9 частей массы алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,

В) от 0,0 до 40 частей массы алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,

10 В) от 0,1 до 10,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и

Г) от 0,0 до 8,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I)



(I)

15 причем остатки от R<sup>1</sup> до R<sup>5</sup> в каждом отдельном случае независимо друг от друга означают атом водорода, галогена, алкильную группу с числом атомов углерода от одного до шести или алкенильную группу с числом атомов углерода от двух до шести и остаток R<sup>6</sup> означает атом водорода или алкильную группу с числом атомов углерода от одного до 25 шести,

и полимеризуют до степени превращения не менее 85,0 мас.% из расчета на общую массу компонент А), Б), В) и Г),

в) прибавляют от 35,0 до 55,0 частей массы второго состава, содержащего

30 Д) от 80,0 до 100,0 частей массы алкил(мет)акрилатов,

Е) от 0,05 до 10,0 частей массы мономеров, образующих межмолекулярные связи, и

Ж) от 0,0 до 20,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I),

и полимеризуют до степени превращения не менее 85,0 мас.% из расчета на общую массу компонент Д), Е) и Ж),

35 г) прибавляют от 10,0 до 30,0 частей массы третьего состава, содержащего

З) от 50,0 до 100,0 частей массы алкилметакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,

И) от 0,0 до 40,0 частей массы алкилакрилатов с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати и

40 К) от 0,0 до 10,0 частей массы стирольных мономеров общей формулы (I), и

полимеризуют до степени превращения не менее 85,0 мас.% из расчета на общую массу компонент З), И) и К),

причем указанные части массы составов б), в) и г) в сумме составляют 100,0 частей массы,

отличающийся тем, что

45 д) каждую полимеризацию проводят в интервале температур от более 60 до менее 90°C и

е) относительное содержание всех веществ выбирают так, чтобы общая масса компонент от А) до К) из расчета на общую массу водной дисперсии была более 50,0 мас.%. 50

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают водную дисперсию, содержащую менее 5,0 мас.% коагулята из расчета на ее общую массу.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходной смеси загружают от 90,00 до 99,99 частей массы воды и от 0,01 до 10,00 частей массы эмульгатора, причем

указанные части массы в сумме составляют 100 частей массы.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют анионные или неионогенные эмульгаторы.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходная водная эмульсия дополнительно содержит затравочный латекс.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что загружаемый затравочный латекс имеет радиус частиц, измеренный по способу Коултера, в пределах от 5,0 до 20,0 нм.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходная водная эмульсия содержит алкиловый спирт с числом атомов углерода в алкильном остатке от двенадцати до двадцати.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимеризацию на стадиях от б) до г) инициируют с использованием пероксодисульфата, в предпочтительном случае с использованием пероксодисульфата аммония и/или щелочного металла.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что относительное содержание всех веществ выбирают так, чтобы получались ядерно-оболочечные частицы с общим радиусом, измеренным по способу Коултера, в пределах от 150,0 до менее 250,0 нм.

10. Способ по одному из пп.1 - 9, отличающийся тем, что вторую и третью смеси мономеров прибавляют по мере их расходования.

11. Ядерно-оболочечные частицы, получаемые из водной дисперсии способом по любому из пп.1-10 путем сушки с распылением, коагуляции вымораживанием, осаждением за счет прибавления электролита или за счет использования механической или термической нагрузки.

12. Формовочная масса, содержащая в каждом отдельном случае из расчета на ее общую массу

А) от 1,0 до 50,0 мас.% по крайней мере одних ядерно-оболочечных частиц по п.11;

Б) от 1,0 до 99,0 мас.% по крайней мере одного (мет)акрильного полимера;

В) от 0,0 до 45,0 мас.% стирол-акрилонитрильных сополимеров и

Г) от 0,0 до 10,0 мас.% добавок, таких, как красители, пигменты, наполнители, упрочняющие волокна, средства, облегчающие скольжение, и средства для защиты от УФ-излучения

при этом проценты массы в сумме составляют 100,0 мас.%.

13. Формовочная масса по п.12, отличающаяся тем, что (мет)акрильный полимер включает, в каждом отдельном случае из расчета на его общую массу,

а) от 60,0 до 100,0 мас.% алкилметакрилатных повторяющихся структурных единиц с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати,

б) от 0,0 до 40,0 мас.% алкилакрилатных повторяющихся структурных единиц с числом атомов углерода в алкильном остатке от одного до двадцати и

в) от 0,0 до 8,0 мас.% стирольных повторяющихся структурных единиц общей формулы (I),

при этом проценты массы в сумме составляют 100,0 мас.%.

14. Формовочная масса по п.12, отличающаяся тем, что формовочная масса содержит стирол-акрилонитрильные сополимеры, причем стирол-акрилонитрильные сополимеры получают в результате полимеризации смеси, состоящей из

от 70 до 92 мас.% стирола, от 8 до 30 мас.% акрилонитрила и

от 0 до 22 мас.% других сомономеров, в каждом отдельном случае из расчета на общую массу полимеризующихся мономеров.

15. Формовочная масса по одному из пп.12 - 14, отличающаяся тем, что из расчета на ее общую массу она содержит от 0,1 до 10,0 мас.% еще одного продукта полимеризации, среднечисловая молекулярная масса которого по сравнению с (мет)акрильным полимером

б) выше не менее чем на 10%.

16. Формованное изделие, получаемое из формовочной массы по одному из пп.12 - 15.

17. Формованное изделие по п.16, отличающееся тем, что формованное изделие характеризуется Викат-температурой размягчения по ISO 306 (В 50) не менее 85, в более

предпочтительном случае не менее 90 и в наиболее предпочтительном случае не менее 93°C, ударной вязкостью на образце с надрезом (Charpy 179/1eA) по ISO 179 не ниже 6,0 кДж/м<sup>2</sup> при 23°C и не ниже 2,5 кДж/м<sup>2</sup> при -10°C, модулем упругости по ISO 527-2 не менее 1500 МПа, белесоватостью по ASTM D 1003 (1997) не более 2,5%, пропусканием (D 65/10°) по DIN 5033/5036 не менее 88,5%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50