[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08L 27/06
//(C08L27/06,51:00)

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95117702.8

[45]授权公告日 2002 年 6 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1086403C

[22]申请日 1995.9.8
[21]申请号 95117702.8
[30]优先权
[32]1994.9.8 [33]US [31]300,851
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 K·P·罗兹库茨卡 J·E·韦尔
审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进冲击性能的聚氯乙烯组合物及其用途

[57]摘要

聚氯乙烯,当用核/壳冲击改性剂改进其冲击性能时(它的壳主 要由甲基丙烯酸 C1 - C4 烷基酯形成,它的核是丙烯酸丁酯和特 定组成范围的某些丙烯酸高级烷基酯单体的共聚物),与当冲击改 性剂的核基本上由丙烯酸丁酯单独形成或者基本上由丙烯酸高级 烷基酯单独形成时相比,显示了改善的韧性,尤其在较低改性剂使用量或在共混物较低试验温度条件下也是如此。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种改进冲击性能的聚氯乙烯组合物，包括:

a. 100 重量份含有至少 80%（重量）的氯乙烯单元的聚合物;

b. 2 至 30 重量份多级冲击改性剂，其中多级冲击改性剂的第一级占总级的 75 至 95%（重量），它包含

（1）60 至 80%（重量）的丙烯酸丁酯单元，

（2）20 至 40%（重量）的丙烯酸烷基酯单元，其中烷基基团含有 8－12 个碳原子，

（3）0.5 至 5.0% 重量的含有至少两个非共轭可共聚碳－碳双键的单体单元，并且所述包含至少两个非共轭可共聚碳－碳双键的单体含有至少一个下列结构的碳－碳双键:

$CH_2=CH-C(O)-O-$，$CH_2=C(CH_3)-C(O)-O$，或 $CH_2=CH-CH_2-O-$，

以及其中多级冲击改性剂的终级是一种含有至少 50%（重量）的甲基丙烯酸 C_1-C_4 烷基酯单元的共聚物.

2. 按权利要求 1 的聚氯乙烯组合物，其中氯乙烯聚合物是氯乙烯均聚物.

3. 按权利要求 1 的聚氯乙烯组合物，其中在烷基基团中包含 8－12 个碳原子的丙烯酸烷基酯是丙烯酸 2－乙基己基酯.

4. 按权利要求 1 的聚氯乙烯组合物，其中多级冲击改性剂的第一级基本上是甲基丙烯酸甲酯均聚物.

5. 按权利要求 1 的聚氯乙烯组合物，其中多级冲击改性剂的

终级是甲基丙烯酸甲酯与 0.3 至 1.0%（重量）的含有至少两个非共轭可共聚碳－碳双键的共聚用单体的聚合物.

6. 按权利要求 1 的聚氯乙烯组合物，其中第一级的粒径小于 400nm，且其中第一级共聚物占总级的 85－92%（重量）.

7. 按权利要求 1 的聚氯乙烯组合物，其中终级进一步包含 0.05 至 1.0%（重量）的硫醇键转移剂单元.

8. 权利要求 1 的聚氯乙烯组合物用于制备挤出或注射模压制品的用途.

U1·04·28

说　　明　　书

改进冲击性能的聚氯乙烯组合物及其用途

本发明涉及一种增韧的耐候性共混物，它是聚氯乙烯与以一种特定的丙烯酸共聚物橡胶为基础的核/壳冲击改进剂的共混物，这种共混物显示出意想不到的良好抗冲击性能。

用作(例如)管子、檐槽、板壁、窗框等的改进了冲击性能的聚氯乙烯(*PVC*)在暴露于诸如阳光、雨、冰雹、雨雪(霰)或喷淋水的自然环境的户外应用中，具有相当满意的抗冲击性能和外观保持性能。耐候性 *PVC* 的冲击改性剂近 20 多年来以商业途径获得，而且一般是以带有基于橡胶状聚丙烯酸烷基酯的橡胶级(*stage*) 的多级(甲基) 丙烯酸聚合物为基础，通常是聚丙烯酸正丁酯。

此类改性剂(当与 *PVC* 共混时)的问题在于降低了共混物在较低试验和使用温度(如低于 0℃)下的冲击强度，和/或在于为获得可接受的冲击强度而需要高水平(用量)的较昂贵的冲击改性剂，但却在模量、热变形温度或共混物的其它所需物理性能方面受到损失。已经试图通过使用基于丙烯酸高级烷基(例如含有 8 至 12 个碳原子)酯的橡胶级来减轻这一问题，这些聚合物已知具有比聚丙烯酸丁酯较低的玻璃化温度。这些试图已经导致了 *PVC* 共混料中的聚合物比那些基于聚丙烯酸正丁酯的共混料具有更弱的冲击性能。

Gallagher，美国专利 3,969,431 公开了用 0.2 至 10%(重量)的多官能交联剂交联的、由 50 至 70%丙烯酸丁酯和 30 至 50%丙

烯酸 2— 乙基己基酯构成的乳液法共聚物用作悬浮法聚氯乙烯的基质以得到增韧产品，使人们认识到比在类似的组合物中使用少于 20% 的丙烯酸 2— 乙基己基酯时具有更好的抗冲击性能。然而此专利 (*US*3969431)没有教导或建议较高水平(含量)的丙烯酸 2—乙基己基酯不太令人满意，也没有教导或建议应用具有更小粒径且具有甲基丙烯酸 *C*1—*C*4 烷基酯终级(最后一级)的多级乳液聚合物。另外，这些改性剂需要氯乙烯的单独聚合，这就需要压力设备和花费高的安全控制措施。

因而，以前一直没有特意确定：关于获得改进的冲击强度这一问题的解决办法或更效地利用 *PVC* 的多级(甲基)丙烯酸酯冲击改性剂。现在我们已经发现，一种丙烯酸丁酯与丙烯酸高级烷基酯(在本文中所定义的)的窄组成范围的共聚物，优选地含有多官能共聚用单体及优选也具有比现有技术一般所讲的更小的粒径，可用作第一级橡胶状共聚物，当紧接着进行低水平(用量)的甲基丙烯酸甲酯的终级聚合反应时，它能得到易分离出来的粉末状改性剂，上述改性剂意想不到地赋予 *PVC* 耐候性配制物优异的耐冲击性能。

我们所发现的增韧共混物包括：

a. 100 份含有至少 80%(重量)的氯乙烯单元的聚合物；

b. 2 至 30 份多级冲击改性剂，其中多级冲击改性剂的第一级占总级的 80 至 95%(重量)，优选占总级的 85 至 92%(重量)，以及其中第一级是一种共聚物，优选其粒径小于 400*nm*，此共聚物包含：

1. 60 至 80%(重量)的丙烯酸丁酯单元，

2. 20 至 40%(重量)的丙烯酸烷基酯单元，其中烷基基团含有

8至12个碳原子，

3.选择性地，至多5%(重量)的含有至少两个非共轭可共聚的碳—碳双键的共聚用单体单元；

以及其中多级冲击改性剂的终级是一种含有至少50%(重量)，优选至少80%(重量)，更优选基本上为100%(重量)的甲基丙烯酸C1—C4烷基酯单元，优选为甲基丙烯酸甲酯单元的共聚物。

与具有相同组成和粒径的对照共混物相比，增韧共混物显示了优越的抗冲击性能，不同的是对照共混物的多级冲击改性剂的第一级基本上含有100%(重量)的丙烯酸丁酯单元或基本上含有100%(重量)的丙烯酸烷基酯单元，其中烷基基团含有8—12个碳原子。"基本上"意味着可以存在少量(优选少于约2重量%，例如0.3至1.0重量%)的其它共聚用单体，例如多官能共聚用单体。

在单独的最佳实施方案中，优选的是：氟乙烯聚合物为氟乙烯均聚物，或在烷基基团中含有8—12个碳原子的丙烯酸烷基酯为丙烯酸2—乙基己基酯，或含有至少两个非共轭可共聚的C—C双键的共聚用单体的存在量为0.5至1.0%(重量)。另一个实施方案就是终级聚合物还含有0.05至1.0%(重量)的硫醇链转移剂单元，例如烷基硫醇，巯基酯等等。

进一步优选的是，含有至少两个非共轭可共聚的碳—碳双键的共聚用单体包含至少两个下列丙烯酸或烯丙基结构的碳—碳双键：$CH_2=CH-C(O)-O-$，$CH_2=C(CH_3)-C(O)-O$，或$CH_2=CH-CH_2-O-$。

这些共聚用单体的实例是二丙烯酸1,3—丁二醇酯、二丙烯酸1,4—丁二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基

丙烯酸烯丙酯等等，其它多官能共聚用单体也可以使用，例如二乙烯基苯，二甲基丙烯酸1,3—丁二醇酯等等。

为了便于采用凝结或喷雾干燥的办法进行分离，使存在高玻璃化温度的壳以及赋予外壳与PVC母料的相容性能，优选的是，多级冲击改性剂的最后一级是甲基丙烯酸甲酯的均聚物，它也可含有一种多官能团单体，正如以上定义的，多官能团单体的优选存在水平占多级聚合反应中所有单体的0.3至1.0%(重量)。

在另一个优选实施方案中，第一级共聚物的粒径小于150*nm*，第一级共聚物占总级的85—88%(重量)。可以通过凝聚作用，将这些改性剂从它们的乳液制剂中分离出来，以得到自由流动的具有理想冲击效能的粉末。

这些加成聚合物也用作工程树脂，例如芳族聚酯、聚碳酸酯等等的冲击改进剂。为此，它们可以含有热稳定剂，例如受阻酚、有机硫化合物、有机亚磷酸盐等，这些热稳定剂可以添加到已从乳液中分离出来的聚合物中。

本发明的加成聚合物用于改进聚氯乙烯均聚物或含80%或更多氯乙烯的聚氯乙烯共聚物性能是最有效的。共聚用单体可以是醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、乙烯等。当与聚氯乙烯(PVC)共混时，共混料也可包含一种或多种聚氯乙烯用的热稳定剂，例如：有机锡化合物、有机铅化合物、钡镉有机盐、钙锌有机盐等等。还可包含有助于从热金属表面脱离的润滑剂，例如：石蜡、烯烃聚合物、某些丙烯酸核/壳聚合物，以及包含用于促进熔融的加工助剂，例如高分子量的甲基丙烯酸甲酯共聚物。也可以包含着色剂、填料等。

此共混物在需要韧性(尤其在低温时)和耐候性的消光应用中

是有效的。应用包括(但并不限于):房屋用乙烯基板壁,建筑物用乙烯基型材,和建筑装饰用乙烯基泡沫,管等。通过乙烯基工业的已知技术就能进行有用物件的生产。可以直接从粉末共混料制成共混物,或者首先混合成用于模塑或挤出的粒料。可以利用常规用于乙烯基板壁型材的挤出设备或型材;如果还使用发泡剂的话,可以用适当的乙烯基专用发泡挤出装置制造高质量的发泡产品。

本发明的共混物也可用作制备注塑模制品的原材料,其原因是此共混物将会显示良好的耐候性和良好的热老化性能。

下面是制备和使用本发明改性剂的实施例。

实施例

实施例 1—10

这些实施例说明了改性剂中第一级弹性体的丙烯酸丁酯/丙烯酸 2—乙基己基酯共聚物组合物的意想不到的优点,此改进剂粒径为 250—300*nm*,有 20%(重量)聚甲基丙烯酸甲酯壳含量。

这一制备产品是下表中的实施例 2。按下列配方以乳液聚合法制备多级聚合物(*TMPTA* 是三丙烯酸三羟甲基丙烷酯,*BDA* 是二丙烯酸 1,3—丁二醇酯)。往装备有氮气吹扫装置、回流冷凝器和添加共聚用单体和引发剂的装置的适当搅拌反应器中,加入 1586 克去离子水和 0.4*ml* 加热到 45℃的冰醋酸,同时喷入氮气一小时。这时调节氮气以吹扫反应混合物上方的气体,将在 48 克水中的 1.6 克甲醛化次硫酸钠(*SSF*)(0.1%*BOM*(基于单体)),并搅拌 3 分钟。开始以 15 分钟逐渐加入引发剂原料,引发剂原料是在 54 克水中用 1.1 克浓度为 28%的十二烷基硫酸钠溶液乳化的 0.24*ml* 氢

过氧化枯烯(*CHP*)。同时或者几乎同时，在15分钟内加入210克乳化共聚用单体混合物(*EMM*)，它包含30.7克浓度为28%的十二烷基硫酸钠溶液，460克水，1107.6克丙烯酸丁酯(*BA*)，478.4克丙烯酸2—乙基己基酯(2—*EHA*)，19.3克*BDA*，和60克冲洗水。

在保持三分钟以后，这时反应温度约为52℃，在12分钟内用0.48克*CHP*和420克*EMM*处理此反应物，然后在11分钟内用0.96克*CHP*和838克*EMM*处理，然后在4分钟内用0.48克*CHP*和420克*EMM*处理，然后再在5分钟内，用0.24克*CHP*和210克*EMM*进行处理。此时，反应温度约92℃。反应混合物保持1小时，然后追加0.32g*SSF*(在10克水中)和0.36g*CHP*。30分钟以后，转化率为97.8%（基于预期的固体）。冷却反应混合物。最终固体为99.3%，粒径为281*nm*。

将这种交联橡胶状胶乳"核"或第一级(970g)加到类似的反应器中，然后加热到48℃，同时用氮气轻微喷雾45分钟。调节氮气以进行吹扫，而且立即加入4.0克浓度为28%的十二烷基硫酸钠溶液，102克甲基丙烯酸甲酯和0.004*ml*(0.004% *BOM*)叔十二烷硫醇的乳化单体混合物，并搅拌此混合物5分钟。然后加入在30*ml*水中的*SSF*(0.09克)，用10*ml*水冲洗干净，持续搅拌34分钟，随后，加入在30*ml*水中的过硫酸钠(*NaPS*)(0.09克)，用10*ml*水冲洗干净。25分钟以后，达到最高温度，将混合物加热到60℃，且保持1小时，追加0.02克*SSF*(在5*ml*水中)和0.02克*NaPS*(在5*ml*水中)，而且使反应在60℃下再保持1小时。然后过滤和冷却聚合乳液。粒径为274毫微米(尽管在实验上小于起始的橡胶乳，但数值

在实验误差范围内且大约相同，这一点可从少量甲基丙烯酸甲酯在大量丙烯酸聚合物核上成层预料到）。

在入口温度为140℃，出口温度为60℃条件下，采用喷雾干燥法从乳液中分离聚合物。

以类似方法制备具有不同组成的橡胶核的冲击改进剂：实施例2中的比例为70/30，实施例3中的比例为50/50，实施例4中的比例为30/70，及实施例5中是一种2—*EHA*均聚物（二丙烯酸丁二醇酯除外）。以类似方法制备实施例1（*BA*均聚物），只是在第一级存在少量丙烯酸丁酯种子用以调整粒径。而且代替*BDA*使用浓度为1.1%的*TMPTA*。

可以采用类似方法制备核/壳聚合物，其中用烷芳基磺酸盐或二苯基醚磺酸盐代替*SLS*作为乳化剂。

冲击改进剂样品概括于表*I*中。橡胶状第一级的玻璃化温度（*Tg*）是从*Fox*方程计算得出的，忽略不计少量的交联共聚用单体，式中*W1*代表丙烯酸丁酯的重量百分数，*W2*代表丙烯酸2—乙基己基酯的重量百分数，*Tg1*为—55℃，*Tg2*为—85℃。就一切情况而论，第一级为全部两级改进剂的80%，第二级是甲基丙烯酸甲酯均聚物。

表*I*

$$1/Tg=W_1/Tg_1+W_2/Tg_2$$

改进剂	BA/2-EHA，重量比	Tg	交联剂，重量百分数	粒径 nm
实施例1	100/0	-55	TMPTA，1.1	252
实施例2	70/30	-64	BDA，1.2	274
实施例3	50/50	-70	BDA，1.2	304
实施例4	30/70	-76	BDA，1.2	290
实施例5	0/100	-85	BDA，1.2	295

就辊炼得到的双螺杆板壁配方(*Siding formulation*)和用于缺口 *Izod* 冲击试验的压模样品来评价改进剂。配方包括 100 份 K—65*PVC*(在商用板壁配方中使用的中等分子量的均聚物),1.6 份二甲基锡 2—乙基己基巯基乙酸酯稳定剂,1.3 份硬脂酸钙,1.0 份石蜡,10 份二氧化钛,0.5 份高分子量(大约 1,000,000 道尔顿)甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯(90/10)加工助剂,1 份丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯润滑加工助剂,和 X 份冲击改进剂,其中 X 为 6、7 或 8。

使用缺口 *Izod* 试验方法,测量在指定试验温度下 10 个试条中韧性断裂的数目,而不是求出脆性和韧性断裂之间的平均值。

试验温度,phr	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
23℃,6phr	8	10	3	3	0
23℃,7phr	10	10	6	4	0
23℃,8phr	10	10	9	10	0
19℃,6phr	4	10	0	1	0
19℃,7phr	7	10	2	4	0
19℃,8phr	10	10	5	4	0
15℃,6phr	0	1	0	0	0
15℃,7phr	0	5	0	0	0
15℃,8phr	5	10	0	1	0
总共%韧性	60	84	28	30	0

phr：每百份树脂的份数

实施例 11

这个实施例说明了一种制备相似的基于 *BA*/2—*EHA* 共聚物橡胶核/壳聚合物的方法，但它具有较小的粒径及其具有 12%的外层或壳。往装备有氮气吹扫装置、回流冷凝器和添加共聚用单体和引发剂的装置的 20 升搅拌反应器中，加入 5888.7 克已加热到 55℃的水，用氮气喷雾。调节喷雾以进行吹扫，然后加入 87.4 克浓度为 0.125%的对亚硝基苯酚溶液，用 37.3 克水冲洗，随后加入 75.9 克浓度为 1.44%的酒石酸溶液，用 17.3 克水冲洗，然后再加入 7.8 克浓度为 28% 的十二烷基硫酸钠溶液，86.6 克水，并用 25.1 克水冲洗。

现在开始注射原料引发剂，活化剂和乳化了的单体混合物（*EMM*）。引发剂是叔丁基氢过氧化物，活化剂是甲醛化次硫酸钠（在 86.6 克水中溶有 5.7 克，加上 25.1 克水冲洗），及 *EMM* 是 3799 克丙烯酸丁酯，1628 克丙烯酸 2—乙基己基酯，38.3 克 *ALMA*（0.7%，以全部第一级单体为基准），3.4 克十二烷基硫酸钠（以浓度为 28%的溶液形式加入）和 1400 克水。*EMM* 先于引发剂加入。

注射#	EMM	t-BHP	加入时间
1	767.2	0.98	开始;在引发剂之后加入活化剂溶液。向EMM剩余物加入153.42克十二烷基硫酸钠,71.8克水和142.4克冲洗水
2	649.8	0.76	放热峰过后15分钟,冷却到53℃,添加注射#2。
3	2924.5	3.47	放热峰过后15分钟,冷却到53℃,添加注射#3。
4	2088	3.1	放热峰过后15分钟,冷却到57℃,添加注射#4(用91克水冲洗EMM)。

在添加注射#4之后的放热峰过后，维持反应3分钟。加入0.91克叔丁基氢过氧化物，0.6克甲醛化次硫酸钠和37.2克水，在调整温度到53℃以前，维持此反应1小时。

在反应器中保留这种交联橡胶乳"核"或第一级(13817g，43%固体)。制备745.3克甲基丙烯酸甲酯、26.6克十二烷基硫酸钠和941克冲洗水的预乳化混合物。将*EMM*加入到反应器内，搅拌10分钟，然后加入在37.25克水中的甲醛化次硫酸钠(1.13克)和37.25克冲洗水。搅拌3分钟，加入在37.25克水中的1.13克过硫酸钠和37.25克冲洗水。让反应放热；在放热温度下，加入在12.2克水中的0.38克甲醛化次硫酸钠和12.2克冲洗水，接着立即加入在12.2克水中的0.38克过硫酸钠和12.2克冲洗水。反应持续1个小时，冷却，及过滤凝胶，如果需要的话。最终粒径为140毫微米。

实施例12—18

以相似的方法，但在5升反应器中制备若干样品。在这一系列中，对于大多数操作，在开始时十二烷基硫酸钠的存在量为0.05%。稍微调高*EHA*含量，在整个系列中以得到恒定粒径为140*nm*。另外，以橡胶核级中丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸烯丙基酯的重量为基准，甲基丙烯酸烯丙基酯的用量为0.7%，及与用于第二级的乳化单体混合物一起加入0.3%的正十二烷硫醇。

实施例19

此实施例说明分离和试验程序。以下列方法从乳液中分离聚合物(例如实施例11—18的聚合物)：

制备浓度为0.575%的氯化钙水溶液(1200g)，将溶液加热到

40℃。采取迅速搅拌的措施。单独地用去离子水将乳液稀释到30%固体含量，而且单独将其中600克加热到40℃。然后在60秒内，将已加热的乳液加到迅速搅拌的$CaCl_2$溶液中。然后将此混合物加热到80℃，且保持15分钟。冷却混合物，用过滤方法除去凝固聚合物，然后再用水冲洗聚合物。在*PVC*的任何评价之前，在80℃条件下将聚合物干燥2小时，在流化床干燥器中约为2小时。

以下列方法，以双螺杆板壁配方评价*PVC*中的从实施例11—18得到的聚合物，双螺杆板壁配方是指一种配方，它适合于采用双螺杆挤出机挤出一种用于户外板壁的片材和型材。使用高分子量(*Fikentscher K*=67)*PVC*均聚物。所有物料的重量以*PHR*(每100份*PVC*树脂的份数)来表示。按照下面所叙述的制备用作缺口*Izod*冲击试验的压模样品。有机锡稳定剂(*OTS*)主要是二甲基锡双(2—乙基己基巯基乙酸酯)。石蜡被认为是聚乙烯蜡。丙烯酸类加工助剂(*APA*)为高分子量(1,000,000以上)90/10 *MMA/EA*共聚物，此共聚物广泛用作*PVC*的加工助剂。*PVC*的润滑加工助剂(*LPA*)为由低分子量(<400,000)丙烯酸丁酯/苯乙烯核和大约化学当量的较高分子量(>500,000)*MMA*聚合物壳组成的核/壳聚合物。

在适当的转鼓或搅拌装置中，通过以特定的次序混合各成分，加热到110℃，然后低速冷却，而制备共混料。由于在一个操作过程即将结束时加入冲击改进剂，因此也可制备不含冲击改进剂的母料，然后制备各种含有不同量的同种冲击改进剂或含有相同量的不同冲击改进剂的共混料。用于每一次辊炼实验的粉末总用量约为240克。

TSSF母料

成份	份数	加入温度，℃，	加入顺序
PVC，K=67	100	23	1
OTS	1.6	55	2
硬脂酸钙	1.3	65	3
石蜡	1	65	4
APA	0.5	82	5
LPA	1	82	6
冲击改进剂	变量	82	7
TiO_2	10	93	8

上述共混料分别在辊直径为 15cm，辊宽度为 33cm 的已加热的双辊辊炼机上辊炼。开始时辊隙宽度约为 0.3mm，经过 4 分钟以后，辊隙宽度分开为约 0.64mm。前辊转速为 26rpm，后辊转速为 20rpm。温度为 180℃。共混料经约 1 分钟辊炼达到塑化状态，切割和重新辊炼需花费 3 分钟时间。

从辊炼机上切下来热的 PVC，以在所有的层中保持剪切或辊压方向不变的方式进行折叠和压制。在折叠以后，将片材放置在 3mm ×165mm ×254mm 的金属模具内，在加热的 Carver 模压机中或按下表相同条件进行模压：

Carver模压条件

时间，分	压力，Kg	温度，℃
3	9090	180
2	63640	180
5	63640	用模板内的冷却水从180℃冷却

从辊炼料中，以机器辊炼方向（片材辊压方向，不垂直于辊炼方向）切下 *Izod* 冲击试条（3*mm*×13*mm*×63.5*mm*，缺口直径为 0.25*mm*）。根据 *ASTM D*—256，在不同温度条件下测试样品。记录所吸收的总能量和断裂性质（与完好的进行比较，铰接方式或韧性方式）。

Izod试验条件

标号	温度，℃	添加剂，每百份树脂的份数
A	13	6
B	11	7
C	13	7
D	-5	16
E	-10	16
F	15	6
G	15	7
H	19	6

表 III

实施例#	在核中的EHA%	在第一级中的SLS	IZOD A,% 韧性	IZOD B,% 韧性	IZOD C,% 韧性	IZOD D,% 韧性	IZOD E,% 韧性 (能量,KJ/m)
11	30	0.05	75		95		
12	0	0.05	0	7	82		
13	20	0.05	38	44	93	86	0 (4.9)
14	30	0.05	19	38	86		
15	40	0.05	7	75	93	100	0 (6.1)
16	50	0.05	0	32	93		
17	70	0.07	0	0	25		
18	100	0.12			0	14	0 (4.5)

可以看出，尽管在不同用量的改进剂或试验温度下，存在一些不一致性，但是与 2—*EHA* 均聚物或者丙烯酸丁酯均聚物相比，此共聚物一直具有更好的性能，在丙烯酸酯核料中占 20—40%（重量）的丙烯酸 2—乙基己基酯的优点是明显的。此 *PVC* 共混物良好的冲击数值和加工性能就能很好地预言在商用板壁和型材应用中具有良好的性能。

实施例 20—22

采用实施例 12—18 方法的派生形式，制得了在组成（*BA/EHA* 比例）上进一步的派生物，核和壳 *ALMA*。通过从少数在引发步骤所形成的颗粒开始的滋生工艺来控制粒径大小。正十二烷硫醇以 0.4%级（*stage*）存在，并加入到以净材料（未乳化）加入的单体中。在第二级没有多官能团单体。又一次说明了共聚合核组合物比丙烯酸 2—乙基己基酯均聚物更优越。

表 IV

实施例*	核中的EHA%	在第一级中的ALMA%	粒径,nm	IZOD F,% 韧性 (能量J/m)	IZOD G,% 韧性 (能量J/m)	IZOD H,% 韧性 (能量J/m)
20	100	0.7	140	0 (3.9)	100 (23.8)	100 (26.9)
21	40	0.7	140	85 (4.1)	100 (26.9)	100 (29.2)
22	100	0.7	300	0	0	0
23	40	0.7	300	0	30	80
24	100	1.1	300	0	0	15
25	70	0.9	270	0	20	60

实施例 26—35

这些实施例进一步说明了用由与实施例 20—25 相类似的方法制造的聚合物的派生物改进这些共聚物材料的冲击强度的趋向。在这里象粒径一样，又改变了第一级(核)内的 *ALMA* 的百分率。在两种情况下，示出了具有 80%的而不是 88%的橡胶含量的添加剂。

表 V

实施例*	核中的EHA% #-80%核	在第一级中的ALMA%	粒径,nm	IZOD F,% 韧性 (能量J/m)	IZOD G,% 韧性 (能量J/m)	IZOD A,% 韧性 (能量J/m)
26	40	0.3	140	45	65	
27	100	0.3	140	10	20	
28	40	1.1	90	100		70
29	100	1.1	90	55	50	
30	40	0.3	90	0	20	
31	70	0.7	115	83	35	
32 (#)	40	1.1	150	20	80	
33 (#)	40	1.1	90	75		45
34	40	1.1	140	100		60
35	100	1.1	140	50	55	