(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 596 T2** 2004.11.25

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 092 736 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 596.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 121 272.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **05.10.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.04.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **07.01.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.11.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 285/00**

(30) Unionspriorität:
28932999 12.10.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
KURARAY CO., LTD, Kurashiki, Okayama, JP

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(72) Erfinder:
Naruse, Tatsuya, Kitakanbara-gun, Niigata-ken, 959-2653, JP; Hoshiba, Takao, Kitakanbara-gun, Niigata-ken, 959-2653, JP; Terada, Kazutoshi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305-0841, JP; Yamashita, Takashi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305-0841, JP; Katoh, Yuichi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305-0841, JP

(54) Bezeichnung: **Mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Anwendungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, und bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung dieser mehrphasig strukturierten Polymerteilchen und deren Verwendung. Spezieller bezieht sich die Erfindung auf mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, die mindestens zwei Kautschukkomponentenphasen (I), die wechselseitig benachbart zueinander sind und unterschiedliche Monomerzusammensetzungen aufweisen, und eine Harzphase (II), die Verformbarkeit in mindestens ihrem äußersten Teil aufweist, umfassen. Die Erfindung bezieht sich auf mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, die, wenn eine Monomermischung (i), die die Kautschukkomponentenphase (I) bildet, spezielle Bedingungen erfüllt, spezielle Funktionen aufweisen können, d. h. sie zeichnen sich nicht nur in der Flexibilität aus, sondern zeichnen sich ebenso in der Transparenz und den Rückverformungseigenschaften aus (ausgezeichnete Verformungsresteigenschaften). Sie bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung desselben, und auf ein Formmaterial und einen Film oder ein Blatt, die diese mehrphasig strukturierten Polymerteilchen umfassen.

[0002] Mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, ebenso als Kern-Hülle-Polymere bezeichnet, enthalten eine innere Phase einer Kautschukkomponente und eine äußere Phase eines thermoplastischen Harzkomponententeils, und werden zum Umwandeln von thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyvinylchlorid, Polyester und Acrylharzen usw., verwendet. Einige von diesen sind bekannt dafür, als Modifikationsmittel nützlich zu sein, um Festigkeit zu verleihen (US-Patent-Schrift Nr. 4730023, US-Patent-Schrift Nr. 3808180, US-Patent-Schrift Nr. 3843753 und vorläufige japanische Patentveröffentlichung Nr. 5-17654 (1993)).

[0003] Obwohl jedoch geformte Produkte, die sich in der Flexibilität auszeichnen, erhalten werden, wenn diese mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die zum Zweck des Verleihens von Festigkeit verwendet werden, unabhängig gebildet werden, ist deren Formbarkeit schlecht, da es eine kleine thermoplastische Harzkomponente gibt, die die äußere Phase bildet, und sie sind daher nicht sehr praktisch.

[0004] Wenn die Formbarkeit durch Erhöhen der thermoplastischen Harzkomponente dieser mehrphasig strukturierten Polymerteilchen verbessert wird, wird die Flexibilität geopfert und Rückverformungseigenschaften (niedrige Verformungsresteigenschaften) verringern sich.

[0005] Ferner ist es in mehrphasig strukturierten Polymerteilchen üblich, den Brechungsindex jeder Phase der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen übereinstimmend zu machen, um die Transparenz zu verbessern. Wenn jedoch der Glasübergangspunkt der Kautschukkomponentenphase verringert wird, um die Flexibilität, die geopfert wird, zurückzugewinnen, wird es schwierig, den Brechungsindex übereinstimmend zu machen, und eine gute Transparenz kann nicht erhalten werden.

[0006] Es ist daher ein Gegenstand dieser Erfindung, mehrphasig strukturierte Polymerteilchen bereitzustellen, die ein geformtes Produkt ergeben, das ausgezeichnete Rückverformungseigenschaften (niedrige Verformungsresteigenschaften) und Transparenz aufweist, wenn sie zu einem geformten Produkt geformt werden, während die gute Formbarkeit aufrechterhalten wird. Es ist ein anderer Gegenstand dieser Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung mehrphasig strukturierter Polymerteilchen bereitzustellen. Es ist noch ein anderer Gegenstand dieser Erfindung, Formungsanwendungen dieser mehrphasig strukturierten Polymerteilchen bereitzustellen.

[0007] Um die oben genannten Probleme zu lösen, führten die Erfinder verschiedene Untersuchungen durch. Es wurde herausgefunden, daß, wenn das Molekulargewicht der thermoplastischen Harzkomponente, die die äußere Phase der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen bildet, die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen und die Löslichkeit in Wasser des Monomers, das die Kernkomponentenphase bildet, bestimmte Bedingungen erfüllen, ausgezeichnete Rückverformungseigenschaften und Transparenz erhalten wurden. Weitere Überlegungen führten zur Formulierung der vorliegenden Erfindung.

[0008] Ein Gegenstand dieser Erfindung, wie zuvor genannt, wird erreicht, indem mehrphasig strukturierte Polymerteilchen (hierin nachstehend in einigen Fällen als mehrphasig strukturierte Polymerteilchen (A) bezeichnet) bereitgestellt werden, die:

(1) mindestens drei Phasen umfassen, die mindestens zwei der folgenden inneren Kautschukkomponentenphasen (I) und mindestens eine der folgenden thermoplastischen Harzkomponentenphasen (II) in mindestens dem äußersten Teil umfassen, wobei

(2) die Kautschukkomponentenphasen (I) Polymerphasen sind, welche durch Copolymerisation einer Monomermischung (i) hergestellt werden, welche 50 bis 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters und 49,99 bis 0 Gew.-% eines anderen monofunktionellen Monomers zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines polyfunk-

tionellen Monomers, welches zur Copolymerisation mit dem Acrylsäureester befähigt ist, umfaßt, wobei mindestens zwei der Kautschukkomponentenphasen (I) wechselseitig benachbart zueinander sind und wechselseitig unterschiedliche Monomereinheitenzusammensetzungen aufweisen,
(3) die thermoplastische Harzkomponentenphase (II) durch Copolymerisation einer Monomermischung (ii) hergestellt ist, welche 40 bis 99 Gew.-% eines Methacrylsäureesters und 60 bis 1 Gew.-% eines anderen Monomers, welches zur Copoylmerisation mit dem Methacrylsäureester befähigt ist, umfaßt,
(4) das Polymer, welches unter den thermoplastischen Harzkomponentenphasen (II) die in dem äußersten Teil gelegene Phase bildet, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 30.000 oder weniger, gemessen durch das GPC Verfahren, aufweist,
(5) das Verhältnis des Gesamtgewichtes der Kautschukkomponentenphasen (I) und des Gesamtgewichtes der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) in dem Bereich von 30/70 bis 80/20, ausgedrückt als Phase (I)/Phase (II), ist,
(6) der durchschnittliche Teilchendurchmesser 150 nm oder weniger ist,
(7) für alle diejenigen Phasen, die die Kautschukkomponentenphasen (I), welche wechselseitig benachbart zueinander sind, bilden, der absolute Wert der Differenz der Löslichkeit A_n der Monomermischung, die die n-te Phase aus dem innersten Teil bildet, in Wasser und der Löslichkeit A_{n+1} der Monomermischung, die die n+1-te Phase benachbart dazu bildet, in Wasser 0,36 oder weniger ist (wobei A_n die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist, und A_{n+1} die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n+1-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist), und
(8) der absolute Wert des Brechungsindex n_d(I) irgendeiner der Phasen in den Kautschukkomponentenphasen (I) und des Brechungsindex n_d(II) irgendeiner der Phasen in der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) weniger als 0,005 für alle Phasenkombinationen ist.

[0009] Andere Gegenstände der Erfindung, wie zuvor genannt, werden erreicht durch:
(1) Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung mehrphasig strukturierter Polymerteilchen, umfassend mindestens drei Phasen, umfassend mindestens zwei innere Kautschukkomponentenphasen (I), welche wechselseitig benachbart zueinander sind und wechselseitig unterschiedliche Monomereinheitenzusammensetzungen aufweisen, und mindestens eine thermoplastische Harzkomponentenphase (II) in mindestens dem äußersten Teil, durch das Bilden von Phasen von dem Zentrumsteil zu dem äußeren Teil durch das Durchführen von Polymerisationsreaktionsschritten (a) zum Bilden der Kautschukkomponentenphasen (I) und von Polymerisationsreaktionsschritten (b) der thermoplastischen Komponentenphase (II) in einer vorbestimmten Reihenfolge,
(2) in den Polymerisationsreaktionsschritten (a) das Copolymerisieren einer Monomermischung (i), welche 50 bis 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters und 49,99 bis 0 Gew.-% eines anderen monofunktionellen Monomers zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomers, welches zur Copolymerisation mit dem Acrylsäureester befähigt ist, umfaßt, wobei mindestens zwei der Polymerisationsreaktionsschritte (a) eine Reihe von Polymerisationsreaktionsschritten unter Verwendung einer wechselseitig unterschiedlichen Monomermischung (i) sind,
(3) in den Polymerisationsreaktionsschritten (a) das Auswählen des Typs und der Menge der Monomere in der Monomermischung, so daß für alle diejenigen Phasen, die in den Kautschukkomponentenphasen (I) enthalten sind, welche wechselseitig benachbart zueinander sind, der absolute Wert der Differenz der Löslichkeit A_n der Monomermischung, die die n-te Phase aus dem innersten Teil bildet, in Wasser und der Löslichkeit A_{n+1} der Monomermischung, die die n+1-te dazu benachbarte Phase bildet, in Wasser 0,36 oder weniger ist (wobei A_n die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist, und A_{n+1} die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n+1-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist),
(4) in den Polymerisationsreaktionsschritten (b) das Copolymerisieren einer Monomermischung (ii), welche 40 bis 99 Gew.-% eines Methacrylsäureesters und 60 bis 1 Gew.-% eines anderen Monomers, welches zur Copolymerisation mit diesem Methacrylsäureester befähigt ist, umfaßt,
(5) in den Polymerisationsreaktionsschritten (b) das Durchführen einer Polymerisation, wobei ein Molekulargewichts-Einstellungsmittel in einem Verhältnis von 0,4 bis 10 Gew.-% relativ zu der Monomermischung (ii) zumindest in dem Polymerisationsreaktionsschritt zur Bildung der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) des äußersten Teils verwendet wird,
(6) das Auswählen des Typs und der Menge der Monomere, die die Monomermischung bilden, dergestalt, daß der absolute Wert der Differenz des Brechungsindex n_d(I) irgendeiner der Phasen in der Kautschukkomponentenphase (I) und der Brechungsindex n_d(II) irgendeiner der Phasen in der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) weniger als 0,005 für alle Phasenkombinationen ist,

(7) das Einstellen des Verhältnisses der Gesamtgewichte der Monomermischung (i) und der Monomermischung (ii), die in allen Polymerisationsreaktionsschritten verwendet werden, um in dem Bereich von 30/70 bis 80/20, ausgedrückt als Monomermischung (i)/Monomermischung (ii), zu sein, und
(8) das Einstellen der durchschnittlichen Teilchengröße der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, wenn alle Polymerisationsreaktionsschritte vollständig sind, auf 150 nm oder weniger.

[0010] Ein anderer Gegenstand dieser Erfindung, wie zuvor genannt, ist, mehrphasig strukturierte Polymerteilchen bereitzustellen, die durch das zuvor genannte Verfahren erhalten werden (hierin nachstehend in einigen Fällen als "mehrphasig strukturierte Polymerteilchen (A')" bezeichnet).

[0011] Ein anderer Gegenstand dieser Erfindung, wie zuvor genannt, wird erreicht, indem ein Formmaterial, das die zuvor genannten mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) oder (A') umfaßt, und einen Film oder ein Blatt, das die mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) oder (A') umfaßt, bereitgestellt wird.

[0012] Nachstehend wird diese Erfindung ausführlicher beschrieben. Die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) können durch das obige Herstellungsverfahren hergestellt werden, und in vielen Fällen überlappen sie mit den obigen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A'). Deshalb wird, vorausgesetzt es gibt keine anderweitige Beschreibung, davon ausgegangen, daß sich die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die nachstehend beschrieben werden, auf die mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) und die mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A') beziehen.

[0013] Die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen umfassen mindestens zwei Phasen einer Kautschukkomponente (I), die wechselseitig benachbart sind und wechselseitig unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, und mindestens eine thermoplastische Harzkomponentenphase (II) in mindestens dem äußersten Teil. Die Anzahl an Phasen, die die mehrphasig strukturierten Polymerteilchen bilden, kann mindestens drei, vier oder mehr sein. Im Fall einer Dreiphasenstruktur ist die Anordnung Phase (I) (innerste Phase)/Phase (I) (Zwischenphase)/Phase (II) (äußerste Phase), und im Fall einer Vierphasenstivktur kann die Anordnung beispielsweise Phase (I) (innerste Phase)/Phase (I) (Zwischenphase)/Phase (II) (Zwischenphase)/Phase(II) (äußerste Phase) oder Phase (II) (innerste Phase)/Phase (I) (Zwischenphase)/Phase (I) (Zwischenphase)/Phase (II) (äußerste Phase) sein. Von diesen wird im Hinblick auf die Leichtigkeit der Handhabung die Dreiphasenstruktur, Phase (I) (innerste Phase)/Phase (I) (Zwischenphase)/Phase (II) (äußerste Phase), bevorzugt.

[0014] Das Gesamtgewichtsverhältnis der Phase (I) und Phase (II) liegt in dem Bereich 30/70 bis 80/20, ausgedrückt als (I)/(II). Wenn der Anteil von Phase (I) kleiner als dieser Bereich ist, sind die Rückverformungseigenschaften der geformten Produkte, die durch Formen der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen erhalten werden, ungenügend, und wenn umgekehrt der Anteil von Phase (I) höher als dieser Bereich ist, verringert sich die Schmelzfließfähigkeit scharf, was eine nachteilige Wirkung auf die Formbarkeit hat.

[0015] Phase (I) der zuvor genannten mehrphasig strukturierten Polymerteilchen ist eine Polymerphase mit kautschukelastischen Eigenschaften, die durch Copolymerisation einer Monomermischung (i) gebildet wird, welche 50 bis 99,9 Gew.-% eines Acrylsäureesters und 49,99 bis 0 Gew.-% eines anderen monofunktionellen Monomers zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomers, welches zum Copolymerisieren mit diesem Acrylsäureester befähigt ist, umfaßt.

[0016] Spezielle Beispiele des Acrylsäureesters, der verwendet wird, um die Phase (I) zu bilden, sind Alkylester von Acrylsäuren, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, s-Butylacrylat, t-Buutylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Dodecylacrylat und Octadecylacrylat; Ester von Acrylsäure und Phenolen, wie Phenylacrylat; und Ester von Acrylsäure und aromatischen Alkoholen, wie Benzylacrylat. Der Acrylsäureester wird entweder allein verwendet oder zwei oder mehr werden in dem Bereich von 50 bis 99,9 Gew.-% relativ zu der Monomermischung (i), die verwendet wird, um die Phase (I) (zwei oder mehr Phasen (I) in den mehrphasig strukturierten Polymerteilchen) zu bilden, zusammengemischt. Wenn die Menge an Acrylsäureester weniger als 50 Gew.-% beträgt, verringert sich die Kautschukelastizität der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, und wenn sie 99,9 Gew.-% übersteigt, kann die Phasenstruktur der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen nicht gebildet werden, was beides nicht wünschenswert wäre.

[0017] Das polyfunktionelle Monomer, das verwendet wird, um die Phase (I) zu bilden, ist ein Monomer mit zwei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in dem Molekül, beispielsweise Ester von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Zimtsäure, und ungesättigte Alkohole, wie Allylal-

kohol oder Methallylalkohol, oder Glykole, wie Ethylenglykol oder Butandiol; und Ester von Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Maleinsäure, und die zuvor genannten ungesättigten Alkohole. Spezielle Beispiele sind Allylacrylat, Methallylacrylat, Allylmethacrylat, Methallylmethacrylat, Allylcinnamat, Methallylcinnamat, Diallylmaleat, Diallylphthalat, Diallylterephthalat, Diallylisophthalat, Divinylbenzen, Ethylendi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Von diesen polyfunktionellen Monomeren wird Allylmethacrylat besonders bevorzugt. In dem obigen ist "Di(meth)acrylat" ein allgemeiner Ausdruck, der sich auf "Diacrylat" und "Dimethacrylat" bezieht. Das polyfunktionelle Monomer wird entweder allein verwendet, oder zwei oder mehr werden zusammen in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% relativ zu der Monomermischung (i), die verwendet wird, um die Phase (I) zu bilden, verwendet. Wenn die Menge des polyfunktionellen Monomers größer als 10 Gew.-% ist, zeigen die mehrphasig strukturierten Polymerteilchen nicht länger Kautschukelastizität, und Rückverformungseigenschaften sind ungenügend, was nicht wünschenswert ist. Wenn andererseits die Menge des polyfunktionellen Monomers weniger als 0,01 Gew.-% beträgt, kann die Phase (I) nicht als Teilchenstruktur gebildet werden, was nicht wünschenswert wäre.

[0018] Um die Phase (I) zu bilden, können zusätzlich zu Acrylsäureestern und polyfunktionellen Monomeren andere monofunktionelle Monomere, die zur Copolymerisation mit Acrylsäureestern befähigt sind, ebenso gleichzeitig verwendet werden. Typische Beispiele dieser anderen monofunktionellen Monomere sind Methacrylsäureester, beispielsweise Alkylester von Methacrylsäure, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Myristylmethacrylat, Palmitylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylmethacrylat und Octadecylmethacrylat; Ester von Methacrylsäure und Phenolen wie Phenylmethacrylat, und Ester von Methacrylsäure und aromatischen Alkoholen, wie Benzylmethacrylat, aber andere Beispiele sind aromatische Vinylmonomere, wie Styren, alpha-Methylstyren, 1-Vinylnaphthalin, 3-Methylstyren, 4-Propylstyren, 4-Cyclohexylstyren, 4-Dodecylstyren, 2-Ethyl-4-benzylstyren, 4-(Phenylbutyl)styren und halogenierte Styrene; Cyanatvinylmonomere, wie Acrylnitril und Methacrylnitril; und konjugierte Dienmonomere, wie Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 2-Methyl-3-ethylbutadien, 1,3-Pentadien, 3-Methyl-1,3-pentadien, 2-Ethyl-1,3-pentadien, 1,3-Hexadien, 2-Methyl-1,3-hexadien, 3,4-Dimethyl-1,3-hexadien, 1,3-Heptadien, 3-Methyl-1,3-heptadien, 1,3-Octadien, Cyclopentadien, Chloropren und Myrcen. Diese Monomere werden entweder allein verwendet, oder zwei oder mehr werden zusammen in einem Anteil von 49,99 Gew.-% oder weniger relativ zu der Monomermischung (i), die verwendet wird, um die Phase (I) zu bilden, wenn notwendig, verwendet. Wenn der Anteil der obigen anderen monofunktionellen Monomere 49,99 Gew.-% übersteigt, ist die Witterungsbeständigkeit der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen ungenügend, was nicht wünschenswert wäre.

[0019] In den erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) sind mindestens zwei der Kautschukkomponentenphasen (I) wechselseitig benachbart zueinander und weisen wechselseitig unterschiedliche Monomerzusammensetzungen auf. Hier kennzeichnet der Ausdruck "Monomerzusammensetzung" den Typ und den quantitativen Anteil der Monomere, die das Copolymer der Kautschukkomponentenphasen bilden.

[0020] Die Phase (II) in den mehrphasig strukturierten Polymerteilchen ist eine Polymerphase mit thermoplastischen Eigenschaften, die durch Copolymerisation einer Monomermischung (ii) gebildet wird, welche 40 bis 99 Gew.-% eines Methacrylsäureesters und 60 bis 1 Gew.-% eines anderen Monomers, das zur Copolymerisation damit befähigt ist, umfaßt. Wenn die Menge von Methacrylsäureester weniger als 40 Gew.-% beträgt, ist die Witterungsbeständigkeit der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen ungenügend, und wenn sie größer als 99 Gew.-% ist, ist die Wärmestabilität ungenügend.

[0021] Spezielle Beispiele des Methacrylsäureesters, der verwendet wird, um die Phase (II) zu bilden, sind Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Myristylmethacrylat, Palmitylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylmethacrylat Octadecylmethacrylat, Phenylmethacrylat und Benzylmethacrylat, aber Methylmethacrylat wird bevorzugt.

[0022] Spezielle Beispiele des anderen Monomers, das zur Copolymerisation befähigt ist, das verwendet wird, um die Phase (II) zu bilden, sind Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, s-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Ocylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Dodecylacrylat und Octadecylacrylat; aromatische Vinylmonomere, wie Styren, alpha-Methylstyren, 1-Vinylnaphthalin, 3-Methylstyren, 4-Propylstyren, 4-Cyclohexylstyren, 4-Dodecylstyren, 2-Ethyl-4-benzylstyren, 4-(Phenylbutyl)styren und halogenierte Styrene; Cya-

natvinylmonomere, wie Acrylnitril und Methacrylnitril; Maleimidmonomere, wie Maleimid, N-Methylmaleimid, N-Ethylmaleimid, N-Propylmaleimid, N-Isopropylmaleimid, N-Cyclohexylmaleimid, N-Phenylmaleimid, N-(p-Bromphenyl)maleimid und N-(Chlorphenyl)maleimid; und die polyfunktionellen Monomere, die in dem obigen Beispiel gezeigt werden. Von diesen werden Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat und n-Butylacrylat bevorzugt.

[0023] In den erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) ist es wichtig, daß das zahlenmittlere Molekulargewicht des Copolymers, das mindestens die äußerste Phase der Teilchen in der darin enthaltenden Phase (II) bildet, 30.000 oder weniger beträgt, basierend auf der Messung durch GPC (Gelpermeationschromatographie). Wenn das zahlenmittlere Molekulargewicht 30.000 übersteigt, sind die Rückverformungseigenschaften der geformten Produkte, die durch Bilden der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen erhalten werden, ungenügend, und die Schmelzfließfähigkeit kann sich ebenso verringern. Bezüglich der unteren Grenze des zahlenmittleren Molekulargewichts, ist dies keine absolute Einschränkung, aber aus Sicht des Durchlaufs durch die Herstellungsschritte ist es wünschenswert, daß das zahlenmittlere Molekulargewicht nicht unter 1.000 fällt. Aus den beiden Gesichtspunkten der Rückverformungseigenschaften und dem Durchlauf durch die Herstellungsschritte wird es besonders bevorzugt, daß das zahlenmittlere Molekulargewicht in dem Bereich von 3.000 bis 20.000 liegt.

[0024] Die durchschnittliche Teilchengröße der erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen beträgt 150 nm oder weniger. Wenn sie größer als 150 nm ist, sind die Rückverformungseigenschaften ungenügend. Bezüglich der unteren Grenze der durchschnittlichen Teilchengröße besteht keine besondere Einschränkung, aber aus Sicht der Leichtigkeit der Bildung einer vorbestimmten Phasenstruktur der mehrphasig strukturieren Polymerteilchen wird es bevorzugt, daß die durchschnittliche Teilchengröße mindestens 30 nm beträgt.

[0025] In den erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) ist es in allen der Phasen der darin enthaltenden Kautschukkomponentenphasen (I) wichtig, daß der Typ und die Gewichtsfraktionen der Monomere in den Monomermischungen so ausgewählt werden, daß der absolute Wert der Differenz der Löslichkeit A_n der Monomermischung in der n-ten Phase in Wasser und der Löslichkeit A_{n+1}, der Monomermischung in der dazu benachbarten n+1-ten Phase in Wasser 0,36 oder weniger beträgt.

[0026] A_n ist die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers der Monomermischung, die die n-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O), und A_{n+1} die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers der Monomermischung, die die n+1-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O).

[0027] Wenn der absolute Wert von A_{n+1} 0,36 übersteigt, verringert sich die Transparenz der geformten Produkte, die durch Bilden der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen erhalten werden.

[0028] In den erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen (A) ist es wichtig, daß der Typ und die Gewichtsfraktionen der Monomere in den Monomermischungen, die die Phasen bilden, so ausgewählt werden, daß der absolute Wert der Differenz des Brechungsindex n_d(I) des Copolymers von irgendeiner der Phasen (I) und des Brechungsindex n_d(II) des Copolymers von irgendeiner der Phasen (II) weniger als 0,005 für alle Kombinationen der Phasen (I) und der Phasen (II) beträgt.

[0029] Es ist wünschenswert, daß die absolute Differenz n_d(I)–n_d(II) 0,001 nicht übersteigt. Wenn der absolute Wert von n_d(I)–n_d(II) 0,005 oder mehr beträgt, verringert sich die Transparenz der geformten Produkte, die durch Bilden der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen erhalten werden.

[0030] Die Zusammensetzungen der Monomere, die die Phasen (I) und die Phasen (II) bilden, sind dergestalt, daß die Phase (I) aus einer Polymerkomponente mit Kautschukelastizität gebildet wird, die Phase (II) aus einer Polymerkomponente mit Verformbarkeit gebildet wird, und die Bedingungen können experimentell in dem Bereich der Typen und Gebrauchsanteilen der zuvor genannten Monomere geeignet ausgewählt werden, um die obigen Bedingungen zu erfüllen. Bezüglich der zwei oder mehr Kautschukkomponentenphasen in Phase (I), die wechselseitig benachbart sind und wechselseitig unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, ist es aus Sicht der Transparenz der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen wünschenswert, daß die Typen und Mengen von Monomeren so eingestellt werden, daß eine Kautschukkomponentenphase auf der Außenseite einer Gruppe von benachbarten Kautschukkomponentenphasen ein Brechungsindex-Zwischenprodukt zwischen dem Brechungsindex der daran benachbarten Kautschukkomponentenphase auf der Innenseite und dem Brechungsindex der benachbarten thermoplastischen Harzkomponentenphase außerhalb der äußersten

Kautschukkomponentenphase aufweist. Es ist ebenso aus Sicht der Erhöhung der Zugfestigkeit der erhaltenen geformten Produkte wünschenswert, daß in zwei benachbarten Kautschukkomponentenphasen (I) die Gewichtsfraktion des Acrylsäureesters in der Monomermischung der inneren Kautschukkomponentenphase niedriger als die Gewichtsfraktion des Acrylsäureesters in der Monomermischung der äußeren Kautschukkomponentenphase ist.

[0031] Die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen können durch jedes bekannte Verfahren zur Herstellung mehrphasig strukturierter Polymerteilchen, die drei oder mehrere Phasen mit mindestens zwei Kautschukkomponentenphasen, die wechselseitig benachbart sind und wechselseitig unterschiedliche Zusammensetzungen auf der Innenseite aufweisen, und mindestens eine thermoplastische Harzkomponentenphase im äußersten Teil umfassen, durch stetiges Bilden von Phasen von dem Zentrumsteil zu der Außenseite durch das Durchführen eines Polymerisationsreaktionsschrittes, um eine Kautschukkomponentenphase zu bilden, und eines Polymerisationsreaktionsschrittes, um eine thermoplastische Harzphase in einer vorbestimmten Reihenfolge zu bilden, hergestellt werden. Jedoch ist in bezug auf die folgenden Punkte Vorsicht geboten.

(1) In den Polymerisationsreaktionsschritten (a) zum Bilden der Kautschukkomponentenphasen (I) wird die Monomermischung (i), welche 50 bis 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters und 49,99 bis 0 Gew.-% eines anderen monofunktionellen Monomers zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomers, welches zur Copolymerisation mit dem Acrylsäureester befähigt ist, umfaßt, copolymerisiert, und mindestens zwei der Polymerisationsreaktionsschritte (a) sind eine Reihe von Polymerisationsschritten unter Verwendung der Monomermischung (i), in der die Monomerzusammensetzungen wechselseitig unterschiedlich sind.

(2) In den Polymerisationsreaktionsschritten (a) zum Bilden der Kautschukkomponentenphasen (I) werden für alle der Phasen in den Kautschukkomponentenphasen (I), die wechselseitig benachbart sind, der Typ und die Mengen der Monomermischungen so ausgewählt, daß der absolute Wert der Differenz der Löslichkeit A_n der Monomermischung in der n-ten Phase in Wasser und der Löslichkeit A_{n+1} der Monomermischung in der dazu benachbarten n+1-ten Phase in Wasser 0,36 oder weniger beträgt.

A_n ist die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion in jedem Monomer der Monomermischung, die die n-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O), und A_{n+1} ist die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion in jedem Monomer der Monomermischung, die die n+1-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O).

(3) In den Polymerisationsreaktionsschritten (b) zum Bilden der thermoplastischen Harzkomponente (II) wird die Monomermischung (ii), welche 40 bis 99 Gew.-% eines Methacrylsäureesters und 60 bis 1 Gew.-% eines anderen Monomers, welches zur Copolymerisation mit diesem Methacrylsäureester befähigt ist, umfaßt, copolymerisiert.

(4) Von den Polymerisationsreaktionsschritten (b) wird mindestens in dem Polymerisationsreaktionsschritt zum Bilden der thermoplastischen Harzkomponentenphase in dem äußersten Teil die Polymerisationsreaktion unter Verwendung eines Molekulargewichts-Einstellungsmittels in einem Bereich von 0,4 bis 10 Gew.-% relativ zu der Monomermischung (ii) durchgeführt.

(5) Der Typ und die Mengen der Monomere in der Monomermischung werden so ausgewählt, daß der absolute Wert der Differenz des Brechungsindex n_d(I) von allen Phasen in den Kautschukkomponentenphasen (I) und des Brechungsindex n_d(II) von allen Phasen in der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) weniger als 0,005 für alle Phasenkombinationen beträgt.

(6) Das Verhältnis des Gesamtgewichtes der Monomermischung (i) und des Gesamtgewichtes der Monomermischung (ii), die in allen Polymerisationsreaktionsschritten verwendet werden, wird eingestellt, um in dem Bereich von 30/70 bis 80/20, ausgedrückt als Monomermischung (i)/Monomermischung (ii), zu sein.

(7) Die durchschnittliche Teilchengröße der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen wird, wenn alle Polymerisationsreaktionsschritte vollständig sind, so kontrolliert, daß sie 150 nm oder weniger beträgt.

[0032] Es gibt keine besondere Begrenzung auf das verwendete Polymerisationsverfahren, und Emulsionspolymerisation, seifenfreie Emulsionspolymerisation, Voremulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Massepolymerisation, Lösungspolymerisation oder eine Kombination aus diesen kann beispielsweise gemäß der normalen bekannten Polymerisationstechniken zur Herstellung mehrphasig strukturierter Polymerteilchen verwendet werden.

[0033] Beispielsweise können bei der Emulsionspolymerisation die mehrphasig strukturierten Polymerteilchen durch Durchführen der Polymerisation erhalten werden, um jede Phase gemäß bekannter Techniken zu bilden. Es gibt keine besondere Einschränkung auf die Temperatur der Emulsionspolymerisation, aber ein allgemeiner Bereich beträgt 0 bis 100°C. Das hier verwendete Emulsionsmittel kann ein Alkalimetallsalz einer aliphatischen Säure, wie Natriumoleat, Natriumlaurat oder Natriumstearat; ein Schwefelsäureestersalz eines

aliphatischen Alkohols, wie Natriumlaurylsulfat; ein Harzsäuresalz, wie Kaliumrosinat; eine Alkylarylsäure, wie Dodecylbenzensulfonat; oder ein Phosphorsäureestersalz, wie Natriumpolyoxyethylenalkylphosphat, sein. Diese können allein verwendet werden, oder es können zwei oder mehr in Kombination verwendet werden. Der Polymerisationsinitiator, der bei der Emulsionspolymerisation verwendet wird, ist im allgemeinen ein Radikalpolymerisationsinitiator. Spezielle Beispiele des Radikalpolymerisationsinitiators sind Peroxide, wie Perschwefelsäuresalze, Azo-bis-isobutyronitril und Benzoylperoxid, die allein verwendet werden. Der Radikalpolymerisationsinitiator kann ebenso ein Redoxinitiator sein, der durch eine Kombination aus einem organischen Hydroperoxid, wie Cumenhydroperoxid, Düsopropylbenzenhydroperoxid und Paramenthanhydroperoxid, mit einem Reduktionsmittel, wie einem Übergangsmetallsalz, gebildet wird.

[0034] Wie oben beschrieben, können vorbestimmte Polymerphasen in Schritten vom Zentrum zur Außenseite der Teilchen durch nacheinander Polymerisieren vorbestimmter Mengen an vorbestimmten Monomermischungen gemäß bekannter Emulsionspolymerisationstechniken gebildet werden. Um jedoch die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen herzustellen, ist es wichtig, daß in mindestens dem Polymerisationsreaktionsschritt zum Bilden der äußersten Phase ein Molekulargewichts-Einstellungsmittel in einem Verhältnis im Bereich von 0,4 bis 10 Gew.-% relativ zu der in diesem Schritt verwendeten Monomermischung (ii) verwendet wird. Normalerweise liegt bei der Herstellung von mehrphasig strukturierten Polymerteilchen die Menge des Molekulargewichts-Einstellungsmittels, das bei der Polymerisationsreaktion zum Bilden der thermoplastischen Harzkomponentenphase in dem äußersten Teil verwendet wird, normalerweise in der Größenordnung von 0 bis 0,3 Gew.-% relativ zu dem Monomer, aber wenn die Menge weniger als 0,4 Gew.-% beträgt, ist in diesem Fall das zahlenmittlere Molekulargewicht der thermoplastischen Harzkomponente dieser Phase zu hoch, sind die Rückverformungseigenschaften der geformten Produkte, die durch Bilden der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen erhalten werden, ungenügend, und können die Formfließfähigkeitseigenschaften ebenso ungenügend sein. Für den Zweck dieser Erfindung ist die Menge des Molekulargewichts-Einstellungsmittels ausreichend, wenn es höchstens 10 Gew.-% beträgt. Selbst wenn eine größere Menge verwendet wird, gibt es keine weitere Verbesserung der Rückverformungseigenschaften, und wenn sich die Restmenge des Molekulargewichts-Einstellungsmittels in den mehrphasig strukturierten Polymerteilchen erhöht, ist es unerwünscht.

[0035] Spezielle Beispiele des Molekulargewichts-Einstellungsmittels sind Mercaptane, wie n-Octylmercaptan, t-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan und Mercaptoethanol; Terpenmischungen aus Terpenolen, Dipenten, t-Terpenen und kleine Mengen von anderen cyclischen Terpenen; und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid. Von diesen werden Alkylmercaptane wie n-Octylmercaptan bevorzugt.

[0036] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die durch Emulsionspolymerisation erhalten werden, wird durch Polymerisationsbedingungen, wie die Zugabemenge des Emulsionsmittels, beeinflußt, so kann die durchschnittliche Teilchengröße der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die endgültig erhalten werden, leicht auf 150 nm oder weniger durch geeignete Auswahl dieser Bedingungen kontrolliert werden.

[0037] Nach der Emulsionspolymerisation können die Trennung und Extraktion der so hergestellten mehrphasig strukturierten Polymerteilchen aus dem Polymerisationsreaktionssystem ebenso gemäß bekannter Techniken durchgeführt werden, beispielsweise kann Säuerungskoagulation, Aussalzkoagulation, Sprühtrocknungs- oder Gefrierkoagulation verwendet werden. Es macht nichts, wenn es etwas Interteilchenhaftung zwischen den getrennten, extrahierten mehrphasig strukturierten Polymerteilchen in der äußersten Phase, die die thermoplastische Harzkomponente umfaßt, gibt.

[0038] Die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen weisen Verformbarkeit in der äußersten Phase auf, und können ebenso wegen ihrer ausgezeichneten Schmelzfließfähigkeit thermisch verformt werden. Durch Extrudieren, variable Extrusion, Spritzgießen, Blasformen, Kalandrierformen, Formpressen, Vakuumformen, Schäumen, zweifarbiges Formen mit einem anderen Harz, Doppelphasenformen oder Verbundormen bei 180 bis 280°C können sie beispielsweise zu geformten Produkten irgendeiner Form, wie Pulver, Pellets, Platten, Filme oder Blätter, Rohre, Hohlformen oder Schachtelformen, geformt werden, oder können als Oberflächenbeschichtungen für andere Materialien verwendet werden. Da die geformten Produkte ausgezeichnete Rückverformungseigenschaften und Transparenz aufweisen, können sie günstig als weiche, transparente Materialien für Anwendungen, wie weiche Teile von Autoinnenausstattung; elektrische Komponenten, wie Schalterdeckel und Kontaktbildschirme; optische blattbildende Linsen- oder Prismenmuster, wie rückreflektierende Blätter; Verpackungsfilme; Tischmatten; und Polster zum Bespannen von Innentürfüllkörpern und Treppenhausschienen verwendet werden.

[0039] Da die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen Verformbarkeit in der äußersten Phase aufweisen, können sie verwendet werden, um Harzzusammensetzungen der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen mit Kunstharzen zu bilden, und als Harzmodifikationsmittel, um die Schlagfestigkeit von Kunstharzen oder dergleichen zu verbessern.

[0040] Wenn die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen gebildet werden, können die Teilchen verschiedene andere Hilfsmittel in dem Maße enthalten, daß diese letzteren nicht die Vorteile der Erfindung beeinflussen (beispielsweise Kautschuke, Schmiermittel, Antioxidationsmittel, Weichmacher, Lichtstabilisatoren, Färbemittel, Antistatikmittel, Flammenschutzmittel usw.) oder Füllstoffe (Faserverstärkungsmaterialien, wie Glasfaser und anorganische Füllstoffe). Der Kautschuk kann beispielsweise ein Acrylkautschuk; ein Styren-TPE (thermoplastisches Elastomer), wie SEPS, SEBS oder SIS; oder ein Olefinkautschuk, wie IR, EPR oder EPDM sein. Das Schmiermittel kann beispielsweise Stearinsäure, Behensäure, Stearoamidsäure, Methylen-bis-stearoamid, Hydroxystearinsäuretriglycerid, Paraffinwachs, Ketonwachs, Octylalkohol oder hydriertes Öl sein. Das Antioxidationsmittel kann beispielsweise eine Phenolverbindung, wie 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, Stearyl-β-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat oder Triethylenglykol-bis-3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat; oder eine Aminverbindung, wie N,N-Di-2-napthyl-p-phenylendiamin, sein. Der Weichmacher kann beispielsweise ein Phthalsäureester, wie Di-2-ethylhexylphthalat oder Dibutylphthalat; ein Phosphorsäureester; ein Adipinsäureester oder Polyethylenglykol sein. Der Lichtstabilisator kann beispielsweise p-t-Butylphenylsalicylat, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-(2-Hydroxy-4-n-octoxylophenyl)benzotriazol sein. Das Färbemittel kann beispielsweise Titanoxid, Rußschwarz oder ein anderes anorganisches oder organisches Pigment sein. Das Antistatikmittel kann beispielsweise Stearoamidpropyldimethyl-β-hydroxyethylammoniumnitrat sein. Das Flammenschutzmittel kann beispielsweise ein Flammenschutzmittel vom Organohalogen-Typ, wie Tetrabrom-Bisphenol A, Decabromdiphenyloxid oder ein brominiertes Polycarbonat; oder ein Flammenschutzmittel vom nicht-Halogentyp, wie Antimonoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkborat oder Triglycylphosphat sein.

[0041] Diese Erfindung wird nun in bezug auf die speziellen Beispiele ausführlicher beschrieben, aber es sollte verstanden werden, daß die Erfindung darauf nicht beschränkt ist. Die Werte in den Beispielen wurden durch die folgenden Verfahren erhalten.

[0042] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen wurde durch Messung einer Probe, die aus Latex nach Beendigung der Polymerisation extrahiert wurde, unter Verwendung der dynamischen Lichtstreuungstechnik mit einem Laserteilchendurchmesseranalysator PAR-III (Otsuka Electronics Co., Ltd.) und Analysieren durch das kumulierende Verfahren festgestellt.

[0043] Die Zugreißfestigkeit, Streckbruchdehnung, Spannung (100%-Modul) bei 100-%-Dehnung und Dauerstreckdehnung wurden gemäß JIS K 6301 unter Verwendung eines Autograph AG-2000B (Shimadzu Co.) gemessen.

[0044] Die Härte wurde gemäß JIS K 6301 unter Verwendung eines Härtemessers vom A-Typ (Oscar Inc.) gemessen.

[0045] Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymerkomponente, die die äußerste Phase bildet, wurde durch Rühren einer Probe von mehrphasig strukturierten Polymerteilchen in Toluen bei Raumtemperatur in ausreichendem Maße und durch Anwenden von GPC auf die Lösung, die durch Zentrifugalabscheidung erhalten wird, gemessen.

[0046] Die Löslichkeit in Wasser bei 20°C der Monomerkomponenten (i), die die Kautschukkomponentenphase (I) bilden, war Methylmethacrylat, 1,6 g/100 g H_2O, n-Butylacrylat, 0,08 g/100 g H_2O und Styren, 0,04 g/100 g H_2O.

[0047] Die Brechungsindizes von jeder Phase wurden durch die Additivitätsregel gemäß dem Copolymerisations-Zusammensetzungs-Verhältnis unter Verwendung der Homopolymerwerte bei 20°C oder 23°C aus "POLYMER HANDBOOK, 3. Auflage", VI/S. 453 – 457, (Wiley Interscience, New York, 1989) (Polymethylmethacrylat, 1,4893, Poly-n-butylacrylat, 1,466, Polystyren, 1,59, Polymethylacrylat, 1,472) berechnet.

[0048] Die Trübung und die Gesamtlichtdurchlässigkeit wurden gemäß JIS K 7105 gemessen.

[Beispiel 1]

[0049] 2800 Gew.-teile destilliertes Wasser, 8,4 Gew.-teile Natriumdodecylbenzensulfonat als Emulsionsmittel und 1,7 Gew.-teile Natriumcarbonat wurden in ein Polymerisationsgefäß, welches mit einem Rührer, Kondensator und Tropftrichter ausgerüstet war, in einer Stickstoffatmosphäre gegeben, und das Gemisch wurde auf 80°C erwärmt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Danach wurden bei derselben Temperatur 0,7 Gew.-teile Kaliumperoxodisulfat zugegeben und eine Monomermischung, die 420 Gew.-teile n-Butylacrylat, 192,5 Gew.-teile Methylmethacrylat, 87,5 Gew.-teile Styren, 2,8 Gew.-teile Allylmethacrylat und 3,5 Gew.-teile Natriumpolyoxyethylenalkylphosphorsäure umfaßt, wurde 60 Minuten aus dem Tropftrichter getropft. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktion eine Stunde bei 80°C fortgesetzt, um die erste Phase zu bilden. Es wurde durch Gaschromatographie bestätigt, daß mindestens 99% jedes Monomers verbraucht worden sind.

[0050] Danach wurden 0,35 Gew.-teile Kaliumperoxodisulfat zu dem erhaltenen Copolymerlatex zugegeben, und eine Monomermischung, die 280 Gew.-teile n-Butylacrylat, 14 Gew.-teile Methylmethacrylat, 56 Gew.-teile Styren, 1,4 Gew.-teile Allylmethacrylat und 1,8 Gew.-teile Natriumpolyoxyethylenalkylphosphatumfaßt, wurde 30 Minuten aus dem Tropftrichter getropft. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktion eine Stunde bei 80°C fortgesetzt, um die zweite Phase zu bilden. Es wurde durch Gaschromatographie bestätigt, daß mindestens 99 % der Monomere verbraucht worden sind.

[0051] Danach wurden 0,35 Gew.-teile Kaliumperoxodisulfat zu dem erhaltenen Copolymerlatex zugegeben, und eine Monomermischung, die 332,5 Gew.-teile Methylmethacrylat, 17,5 Gew.-teile Methylacrylat, 3,5 Gew.-teile n-Octylmercapatan und 1,8 Gew.-teile Natriumpolyoxyethylenalkylphosphat umfaßt, wurde 30 Minuten aus dem Tropftrichter getropft. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktion eine Stunde bei 80°C fortgesetzt, und die Polymerisation wurde beendet durch Bestätigen durch Gaschromatographie, daß mindestens 99% der Monomere verbraucht worden sind. Dies bildete die dritte Phase. Die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen in dem erhaltenen Latex betrug 100 nm.

[0052] Bezüglich der Löslichkeit in Wasser der Monomermischung, die für die erste Phase der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen verwendet wurde, betrug A_1 0,6 × 0,08 (n-Butylacrylat) + 0,275 × 1,6 (Methylmethacrylat) + 0,125 × 0,04 (Styren) = 0,493, bezüglich der Monomermischung, die für die zweite Phase verwendet wurde, betrug A_2 0,8 × 0,08 (n-Butylacrylat) + 0,04 × 1,6 (Methylmethacrylat) + 0,16 × 0,04 (Styren) = 0,134, und $|A_1–A_2|$ (Absolutwert der Differenz von A_1 und A_2) betrug 0,359.

[0053] Die Differenz der Brechungsindizes der ersten Phase und dritten Phase der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen betrug 0,0005, und die Differenz der Brechungsindizes der zweiten Phase und der dritten Phase betrug 0,0017.

[0054] Dieser Latex wurde durch Abkühlen für 24 Stunden bei –30°C gefrierkoaguliert, und das Koagulat wurde geschmolzen und extrahiert. Nach 2 Tagen Trocknen unter vermindertem Druck bei 50°C wurden koagulierte, pulverisierte Dreiphasen-Polymerteilchen [A-1] erhalten.

[0055] Ein Blatt mit einer Dicke von 3,0 mm wurde bei 200°C unter Verwendung einer Kompaktiermaschine aus dem erhaltenen pulverisierten A-1 hergestellt, und verschiedene Messungen wurden durchgeführt.

[0056] Die erhaltenen Meßergebnisse werden in Tabelle 2 und Tabelle 3 gezeigt.

[Beispiele 2 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5]

[0057] Koagulierte pulverisierte Dreiphase-Polymerteilchen [A-2]–[A-4] und [B-1]–[B-5] wurden durch eine Polymerisationsreaktion, Koagulation und Trocknen in identischer Weise zu dem zuvor genannten Beispiel 1 erhalten, außer daß die Menge an Natriumdodecylbenzensulfonat, die zu dem Reaktionssystem zugegeben wurde, und die Monomermischungszusammensetzungen, die verwendet wurden, um die Phasen zu bilden, welche in Tabelle 1 gezeigt werden, verwendet wurden.

[0058] Ein Blatt mit einer Dicke von 3,0 mm wurde bei 200°C unter Verwendung einer Kompaktiermaschine aus den erhaltenen pulverisierten Polymerteilchen hergestellt, und verschiedene Messungen wurden durchgeführt.

[0059] Die erhaltenen Meßergebnisse werden in Tabelle 2 und Tabelle 3 gezeigt.

[Tabelle 1]

	Typ	DBS Zugabe-menge (Teile)	Monomerzusammensetzung der ersten Phase (Teile)	Monomerzusammensetzung der zweiten Phase (Teile)	Monomerzusammensetzung der dritten Phase (Teile)
Beispiel 1	[A-1]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =192,5/420/87,5/2,8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1,4	MMA/MA/n-OM =332,5/17,5/3,5
Beispiel 2	[A-2]	14	MMA/BA/St/ALMA =211,75/462/96,25/3,1	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1,4	MMA/MA/n-OM =266/14/2,8
Beispiel 3	[A-3]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =105/490/105/2,8	BA/St/ALMA =297,5/52,5/1,4	MMA/BA/n-OM =304,5/45,5/3,5
Beispiel 4	[A-4]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =39,06/504/86,94/2,5	MMA/BA/St/ALMA =3,5/297,5/49/1,4	MMA/BA/n-OM =365,4/54,6/4,2
Vergleichs-beispiel 1	[B-1]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =175/420/105/2,8	BA/St/ALMA =280/70/1,4	MMA/MA/n-OM =332,5/17,5/3,5
Vergleichs-beispiel 2	[B-2]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =140/420/140/2,8	BA/St/ALMA =270/80/1,4	MMA/MA/n-OM =332,5/17,5/3,5
Vergleichs-beispiel 3	[B-3]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =192,5/420/87,5/2,8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1,4	MMA/MA =332,5/17,5
Vergleichs-beispiel 4	[B-4]	8,4	MMA/BA/St/ALMA =192,5/420/87,5/2,8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1,4	MMA/MA/n-OM =332,5/17,5/0,88
Vergleichs-beispiel 5	[B-5]	5,0	MMA/BA/St/ALMA =192,5/420/87,5/2,8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1,4	MMA/MA/n-OM =332,5/17,5/3,5

[0060] Die Symbole, die in der Tabelle 1 verwendet werden, sind wie folgt.

Natriumdodecylbenzensulfonat	DBS
Methylmethacrylat	MMA
Methylacrylat	MA
n-Butylacrylat	BA
Styren	St
Allylmethacrylat	ALMA
n-Octylmercaptan	n-OM

[Tabelle 2]

	mehrphasig strukturierte Polymerteilchen						
	Typ	Phasenverhältnis: Phase 1/Phase 2/Phase 3 (Gew.-%)	Löslichkeitsdifferenz von Phase 1 und Phase 2	Brechungsindexdifferenz von Phase 1 und Phase 3	Brechungsindexdifferenz von Phase 2 und Phase 3	zahlenmittleres Molekulargewicht der äußersten Phase	durchschnittliche Teilchengröße (mm)
Beispiel 1	[A-1]	50/25/25	0,359	0,0005	0,0017	10.000	100
Beispiel 2	[A-2]	55/25/20	0,359	0,0005	0,0017	10.000	90
Beispiel 3	[A-3]	50/25/25	0,228	0,0018	0,0017	10.000	100
Beispiel 4	[A-4]	45/25/30	0,079	0,0017	0,0027	10.000	100
Vergleichsbeispiel 1	[B-1]	50/25/25	0,382	0,0020	0,0023	10.000	95
Vergleichsbeispiel 2	[B-2]	50/25/25	0,305	0,0070	0,0059	10.000	98
Vergleichsbeispiel 3	[B-3]	50/25/25	0,359	0,0005	0,0017	Messung nicht möglich	100
Vergleichsbeispiel 4	[B-4]	50/25/25	0,359	0,0005	0,0017	35.000	95
Vergleichsbeispiel 5	[B-5]	50/25/25	0,359	0,0005	0,0017	11.000	170

[Tabelle 3]

	Ergebnisse der Messung der physikalischen Eigenschaften						
	Dauerstreckdehnung (%)	Härte (JIS A)	Zugfestigkeit (MPa)	100-%-Modul (MPa)	Streckdehnung (%)	Trübung (%)	Gesamtlichtdurchlässigkeit (%)
Beispiel 1	10	70	10	4,5	230	0,3	92,5
Beispiel 2	10	68	9	4,0	250	0,4	92,1
Beispiel 3	14	60	12	5,5	230	0,6	91,8
Beispiel 4	11	73	11	5,0	240	0,5	92,0
Vergleichsbeispiel 1	15	71	13	3,5	240	3,0	90,8
Vergleichsbeispiel 2	25	71	13	4,5	220	11,5	74,6
Vergleichsbeispiel 3	60	94	15	9,0	200	0,3	92,5
Vergleichsbeispiel 4	50	91	14	8,5	200	0,3	92,5
Vergleichsbeispiel 5	55	87	14	7,0	200	0,4	92,1

[0061] In der obigen Tabelle 2 bedeutet die Erwähnung "Messung nicht möglich" bei dem "zahlenmittleren Molekulargewicht" der "mehrphasig strukturierten Polymerteilchen", daß das zahlenmittlere Molekulargewicht nicht durch das GPC Verfahren unter diesen Bedingungen gemessen werden konnte, da das Molekulargewicht zu hoch war.

[0062] Aus der obigen Tabelle 3 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die erhalten werden, wenn die Differenz der Löslichkeit in Wasser der Monomermischungen, die die benachbarten Kautschukkomponentenphasen (I) bilden, und die Differenz der Brechungsindizes der Kautschukkomponentenphasen (I) und der thermoplastischen Harzkomponentenphasen (II) in den Beispielen 1 bis 4 spezielle Bedingungen erfüllen, im Vergleich zu mehrphasig strukturierten Polymerteilchen der Vergleichsbeispiele 1 und 2, die diese speziellen Bedingungen nicht erfüllen, verbesserte Transparenz aufwiesen. Es geht ebenfalls hervor, daß für die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die erhalten wurden, wenn ein spezielles Molekulargewichts-Einstellungsmittel verwendet wurde, da die Dauerstreckdenhung klein ist, die Rückverformungseigenschaften im Vergleich zu den mehrphasig strukturierten Polymerteilchen der Vergleichsbeispiele 3 bis 5, die sich von denen der Erfindung in dem zahlenmittleren Molekulargewicht und der durchschnittlichen Teilchengröße der Polymerkomponenten, die die äußerste Phase bilden, unterscheiden, stärker verbessert wurden. Ferner geht hervor, daß, da die erfindungsgemäßen mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, die in den Beispiele 1 bis 4 erhalten wurden, ausgezeichnete Flexibilität, niedrige Zugfestigkeit und hohe Dehnbarkeit aufweisen, deren mechanischen Eigenschaften ebenso sehr gut sind.

Patentansprüche

1.
(1) Mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, umfassend mindestens drei Phasen, welche mindestens zwei der folgenden inneren Kautschukkomponentenphasen (I) und mindestens eine der folgenden thermoplastischen Harzkomponentenphasen (II) in mindestens dem äußersten Teil umfassen, wobei
(2) die Kautschukkomponentenphasen (I) Polymerphasen sind, welche durch Copolymerisation einer Monomermischung (i) hergestellt werden, welche 50 bis 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters und 49,99 bis 0 Gew.-% eines anderen monofunktionellen Monomers zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomers, welches zur Copolymerisation mit dem Acrylsäureester befähigt ist, umfasst, wobei mindestens zwei der Kautschukkomponentenphasen (I) wechselseitig benachbart zueinander sind und wechselseitig unterschiedliche Monomereinheitenzusammensetzungen aufweisen,
(3) die thermoplastische Harzkomponentenphase (II) durch Copolymerisation einer Monomermischung (ii) hergestellt ist, welche 40 bis 99 Gew.-% eines Methacrylsäureesters und 60 bis 1 Gew.-% eines anderen Monomers, welches zur Copolymerisation mit dem Methacrylsäureester befähigt ist, umfaßt,
(4) das Polymer, welches unter den thermoplastischen Harzkomponentenphasen (II) die in dem äußersten Teil gelegene Phase bildet, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 30.000 oder weniger, gemessen durch das GPC-Verfahren, aufweist,
(5) das Verhältnis des Gesamtgewichts der Kautschukkomponentenphasen (I) und des Gesamtgewichts der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) in dem Bereich von 30/70 bis 80/20, ausgedrückt als Phase (I)/Phase (II), ist,
(6) der durchschnittliche Teilchendurchmesser 150 nm oder weniger ist,
(7) für alle diejenigen Phasen, die die Kautschukkomponentenphasen (I), welche wechselseitig benachbart zueinander sind, bilden, der absolute Wert der Differenz der Löslichkeit A_n der Monomermischung, die die n-te Phase aus dem innersten Teil bildet, in Wasser und der Löslichkeit A_{n+1} der Monomermischung, die die n+1-te Phase benachbart dazu bildet, in Wasser, 0,36 oder weniger ist (wobei A_n die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist, und A_{n+1} die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n+1-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist), und
(8) der absolute Wert der Differenz des Brechungsindex n_d(I) irgendeiner der Phasen in den Kautschukkomponentenphasen (I) und des Brechungsindex n_d(II) irgendeiner der Phasen in der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) weniger als 0,005 für alle Phasenkombinationen ist.

2. Mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, wie in Anspruch 1 definiert, mit einer dreiphasigen Struktur, d.h. Phase (I) (innerste Phase)/Phase (I) (Zwischenphase)/Phase (II) (äußerste Phase).

3.
(1) Verfahren zum Herstellen mehrphasig strukturierter Polymerteilchen, umfassend mindestens drei Phasen, umfassend mindestens zwei innere Kautschukkomponentenphasen (I), welche wechselseitig benachbart zu-

einander sind und wechselseitig unterschiedliche Monomereinheitenzusammensetzungen aufweisen, und mindestens eine thermoplastische Harzkomponentenphase (II) in mindestens dem äußersten Teil, durch das Bilden von Phasen von dem Zentrumsteil zu dem äußeren Teil durch das Durchführen von Polymerisationsreaktionsschritten (a) zum Bilden der Kautschukkomponentenphasen (I) und von Polymerisationsreaktionsschritten (b) zum Bilden der thermoplastischen Komponentenphase (II) in einer vorbestimmten Reihenfolge,
(2) in den Polymerisationsreaktionsschritten (a) das Copolymerisieren einer Monomermischung (i), welche 50 bis 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters und 49,99 bis 0 Gew.-% eines anderen monofunktionellen Monomers zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomers, welches zur Copolymerisation mit dem Acrylsäureester befähigt ist, umfaßt, wobei mindestens zwei der Polymerisationsreaktionsschritte (a) eine Reihe von Polymerisationsreaktionsschritten unter Verwendung von einer wechselseitig unterschiedlichen Monomermischung (i) sind,
(3) in den Polymerisationsreaktionsschritten (a) das Auswählen des Typs und der Menge der Monomere in der Monomermischung dergestalt, daß für alle diejenigen Phasen, die in den Kautschukkomponentenphasen (I) enthalten sind, welche wechselseitig benachbart zueinander sind, der absolute Wert der Differenz der Löslichkeit A_n der Monomermischung, die die n-te Phase aus dem innersten Teil bildet, in Wasser und der Löslichkeit A_{n+1} der Monomermischung, die die n+1-te dazu benachbarte Phase bildet, in Wasser, 0,36 oder weniger ist (wobei A_n die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die die n-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist, und A_{n+1} die Summe der Produkte der Gewichtsfraktion jedes Monomers in der Monomermischung, die n+1-te Phase bildet, und der Löslichkeit des Monomers in Wasser bei 20°C (g/100 g H_2O) ist,
(4) in den Polymerisationsreaktionsschritten (b) das Copolymerisieren einer Monomermischung (ii), welche 40 bis 99 Gew.-% eines Methacrylsäureesters und 60-1 Gew.-% eines anderen Monomers, welches zur Copolymerisation mit diesen Methacrylsäureestern befähigt ist, umfaßt,
(5) in den Polymerisationsreaktionsschritten (b) das Durchführen einer Polymerisation, wobei ein Molekulargewichts-Einstellungsmittel in einem Verhältnis von 0,4 bis 10 Gew.-% relativ zu der Monomermischung (ii) zumindest in dem Polymerisationsreaktionsschritt zur Bildung der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) des äußersten Teils verwendet wird,
(6) das Auswählen des Typs und der Menge der Monomere, die die Monomermischung bilden dergestalt, daß der absolute Wert der Differenz des Brechungsindex n_d(I) irgendeiner der Phasen in der Kautschukkomponentenphase (I) und der Brechungsindex n_d(II) irgendeiner der Phasen in der thermoplastischen Harzkomponentenphase (II) weniger als 0,005 für alle Phasenkombinationen ist,
(7) das Einstellen des Verhältnisses des Gesamtgewichts der Monomermischung (i) und der Monomermischung (ii), die in allen Polymerisationsreaktionsschritten verwendet werden, um in dem Bereich von 30/70–80/20, ausgedrückt als Monomermischung (i)/Monomermischung (ii), zu sein, und
(8) das Einstellen der durchschnittlichen Teilchengröße der mehrphasig strukturierten Polymerteilchen, wenn alle Polymerisationsreaktionsschritte vollständig sind, auf 150 nm oder weniger.

4. Herstellungsverfahren, wie in Anspruch 3 definiert, wobei das Molekulargewichts-Einstellungsmittel ein Alkylmercaptan ist.

5. Mehrphasig strukturierte Polymerteilchen, erhalten durch ein wie in Anspruch 3 oder 4 definiertes Herstellungsverfahren.

6. Formungsmaterial, umfassend die wie in Anspruch 1, 2 oder 5 definierten mehrphasig strukturierten Polymerteilchen.

7. Folie oder Blatt, umfassend die wie in Anspruch 1, 2 oder 5 definierten mehrphasig strukturierten Polymerteilchen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen