



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977994 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200980110071. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 02. 27

C08L 75/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102008001596. 2 2008. 05. 06 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/052377 2009. 02. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/135702 DE 2009. 11. 12

(71) 申请人 赢创罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 U·努姆里驰 P·巴滕豪森

G·迪克豪特 C·格南腾

(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 11038

代理人 沈霞

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

包含热塑性聚氨酯 (TPU) 和抗冲击性聚 (甲基) 丙烯酸酯的塑料混合物

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种热塑性聚氨酯 A) 和至少一种经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B) 的塑料混合物, 其中所述经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯包含玻璃化转变温度为至少 70°C 的硬相和玻璃化转变温度为至多 -10°C 的韧性相, 所述韧性相的平均粒子尺寸是至多 130nm, 所述韧性相的至少一部分与所述硬相共价键接。

1. 包含至少一种热塑性聚氨酯 A) 和至少一种经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的塑料混合物, 其特征在于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 包含玻璃化转变温度为至少 70℃的硬相和玻璃化转变温度为最高 -10℃的韧性相, 所述韧性相的平均粒子尺寸是至多 130nm, 所述韧性相的至少一部分与所述硬相共价键接。

2. 根据权利要求 1 的塑料混合物, 其特征在于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的硬相包含至少 80 重量% 的衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元, 基于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的硬相的重量。

3. 根据权利要求 1 或 2 的塑料混合物, 其特征在于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的韧性相具有至少 50 重量% 的衍生自含 1-6 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元, 基于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的韧性相的重量。

4. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述硬相的至少 15 重量% 与所述韧性相共价键接。

5. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的与所述韧性相共价键接的硬相与所述韧性相的重量比是至少 1 : 10。

6. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述韧性相的平均粒子尺寸是至多 70nm。

7. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 具有至多 0.05 重量% 的水溶性成分。

8. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述聚氨酯 A) 包含至多 10 重量% 的具有芳族基团的重复单元。

9. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于聚氨酯 A) 与经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的重量比是 10 : 1-1 : 10。

10. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述塑料混合物包含不同于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的聚(甲基)丙烯酸酯 C)。

11. 根据权利要求 10 的塑料混合物, 其特征在于经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 与聚(甲基)丙烯酸酯 C) 的重量比是 10 : 1-1 : 10。

12. 根据权利要求 10 或 11 的塑料混合物, 其特征在于聚氨酯 A) 与聚(甲基)丙烯酸酯 C) 的重量比是 10 : 1-1 : 10。

13. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述塑料混合物具有至少一种 UV 吸收剂。

14. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述塑料混合物包含至少一种消光剂。

15. 根据权利要求 14 的塑料混合物, 其特征在于所述消光剂包含塑料粒子。

16. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述塑料混合物具有 10-60 重量% 聚氨酯 A) 和 10-60 重量% 经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B)。

17. 根据权利要求 16 的塑料混合物, 其特征在于所述塑料混合物由 10-40 重量% 聚氨酯 A), 10-40 重量% 经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B), 40-80 重量% 聚(甲基)丙烯酸酯 C) 和 0-30 重量% 添加剂组成。

18. 根据上述权利要求中至少一项的塑料混合物, 其特征在于所述塑料混合物的基于

层厚度 3mm 的试件在 D65 和 10° 下测量的透光率是至少 60%。

19. 制备根据权利要求 1-18 中至少一项的塑料混合物的方法, 其特征在于将至少一种热塑性聚氨酯 A) 和至少一种经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 配混。

20. 包含根据权利要求 1-18 中至少一项的塑料混合物的成型体。

21. 根据权利要求 20 的成型体, 其特征在于所述成型体是膜片。

22. 根据权利要求 20 或 21 的成型体, 其特征在于所述成型体具有包含根据权利要求 1-18 中至少一项的塑料混合物的涂层。

包含热塑性聚氨酯 (TPU) 和抗冲击性聚 (甲基) 丙烯酸酯的塑料混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含热塑性聚氨酯 (TPU) 和抗冲击性聚 (甲基) 丙烯酸酯的塑料混合物, 和这些混合物的制备方法。本发明另外描述了包含这些塑料混合物的成型体。

背景技术

[0002] 聚 (甲基) 丙烯酸酯, 尤其聚甲基丙烯酸甲酯, 是具有优异性能分布的塑料。然而, 这些塑料的低抗缺口冲击性是不利的。为了改进这种性能, 为聚甲基丙烯酸甲酯提供本身公知的抗冲改性剂。这些经抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯尤其描述在 EP-A0113924、EP-A0522351、EP-A0465049 和 EP-A0683028 中。然而, 这些组合物中的许多组合物显示显著的形成所谓的应力发白 (Wei β bruch) 的倾向。应力发白是当塑料受到弯曲应力时或在冲击作用下发生的塑料的混浊。具有低应力发白的基于 (甲基) 丙烯酸甲酯的抗冲击性塑料模塑组合物描述在 DE-A-3842796 中。

[0003] 还有已知包含聚 (甲基) 丙烯酸酯和聚氨酯的塑料混合物。由这种混合物同样获得具有改进的抗缺口冲击性的塑料。基于聚 (甲基) 丙烯酸酯和聚氨酯的混合物的互穿网络尤其描述在 US 3,700,752 ;US5,539,053 和 EP-A-0272975 中。缺点是通常不能以热塑性方式加工这些塑料。

[0004] 另外从出版物 WO 2007/057242 中已知包含热塑性聚氨酯和聚甲基丙烯酸甲酯的透明塑料混合物。这些塑料已经显示良好的性能分布。然而, 持久需要对这种塑料的性能作出进一步改进。举例来说, 这些塑料显示裂纹扩展, 其不满足许多要求。WO 2007/057242 中描述的混合物另外具有应力发白的倾向。

发明内容

[0005] 鉴于现有技术, 本发明的目的则是提供具有改进的性能分布的塑料。包含这种塑料的成型体应该尤其显示特别低的裂纹扩展。这种塑料还应该能够用于制备具有低的应力发白倾向的成型体。这种塑料还应该能够加工成具有优异机械性能, 例如具有高的拉伸模量和高的断裂伸长率的成型体。

[0006] 本发明的另一个目的是提供可以用于制备具有高的抗缺口冲击性的成型体的塑料。这种性能在此还应该在低温下得到保持。

[0007] 这种塑料应该尤其能够通过热塑性方法加工并显示高的耐候性, 尤其高的耐 UV 性。此外, 本发明的另一个目的是, 分别提供具有高光泽和高透明性的塑料和可由其获得的成型体。包含这种塑料的成型体还应该可采用常规方法印刷。

[0008] 这种塑料在此应该可以尽可能低的成本获得。

[0009] 通过具有权利要求 1 的所有特征的塑料混合物达到了这些目的, 此外还达到了其它虽然没有明确说明但是可以容易地从本文介绍时讨论的上下文中推导或推断出的目的。本发明的塑料混合物的适宜的改进在引用权利要求 1 的从属权利要求中要求保护。至于这

些塑料和成型体的制备方法,权利要求 19 和 20 的主题分别提供了所基于的目的的解决方案。

[0010] 本发明因此提供包含至少一种热塑性聚氨酯 A) 和至少一种经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 的塑料混合物,其特征在于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 包含玻璃化转变温度为至少 70°C 的硬相和玻璃化转变温度为最高 -10°C 的韧性相,所述韧性相的平均粒子尺寸是至多 130nm,所述韧性相的至少一部分与所述硬相共价键接。

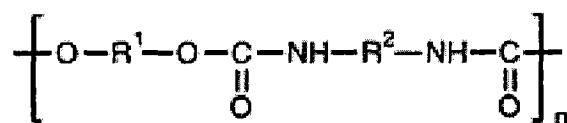
[0011] 由此以不可预见的方式成功提供具有改进的性能分布的塑料。本发明的塑料混合物尤其可以经加工而获得显示特别低的裂纹扩展和低的应力发白倾向的成型体。包含本发明塑料混合物的成型体还具有优异的机械性能,例如高的拉伸模量、高的断裂伸长率和高的抗缺口冲击性。令人惊奇地,这些性能甚至在低温下仍被保持。

[0012] 本发明的塑料混合物可以通过热塑性方法加工并且显示高的耐候性,尤其是高的耐 UV 性。根据一个优选的实施方案,本发明的塑料混合物可以经加工获得具有高光泽和高透明性的膜片或其它成型体。采用本发明塑料混合物的成型体还可以采用常规方法印刷。

[0013] 本发明的塑料混合物可以经济地制备,其中所述塑料混合物的制备或加工不伴随有不可接受的环境或健康危险。

[0014] 本发明的塑料混合物包含至少一种热塑性聚氨酯 A)。聚氨酯 (PUR) 是在其大分子中重复单元通过氨基甲酸酯基团 -NH-CO-O- 连接的聚合物。聚氨酯通常如下所示通过二元醇或更多元醇和异氰酸酯的聚加成而获得:

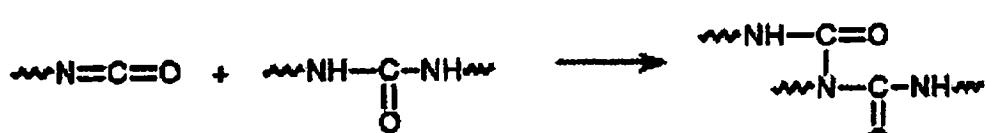
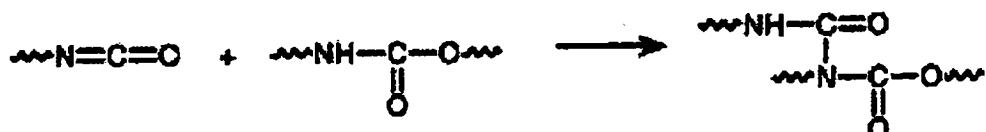
[0015]



[0016] 这里 R¹ 和 R² 可以是低分子量的脂族或芳族基团,或这些基团本身已经是聚合物型脂族或芳族基团。工业上重要的 PUR 由聚酯二醇和 / 或聚醚二醇和例如甲苯-2,4- 或 -2,6- 二异氰酸酯 (TDI, R² = C₆H₃-CH₃)、4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯) (MDI, R² = C₆H₄-CH₂-C₆H₄)、4,4'-亚甲基二环己基异氰酸酯 (HMDI, R² = C₆H₁₀-CH₂-C₆H₁₀) 或六亚甲基二异氰酸酯 [HDI, R² = (CH₂)₆] 制备。

[0017] 通常可以在没有使用溶剂的情况下或者在惰性有机溶剂中合成 PUR。通常用于所述聚加成反应的催化剂是某些胺或有机锡化合物。以等摩尔比使用双官能醇和异氰酸酯导致得到线性 PUR。在同时使用更高官能的起始材料时,或者在存在过量的异氰酸酯时,产生支化和交联的产物,在这种情况下,异氰酸酯基团分别与氨基甲酸酯基团或脲基团反应而形成脲基甲酸酯结构和缩二脲结构,例如以下:

[0018]



[0019] 相应地,视起始材料的选择和化学计量比例而定,产生机械性能非常不同的 PUR,其尤其作为粘合剂和漆 (P. 树脂) 的成分、离聚物、用于轴承部件、滚筒、轮胎、辊的热塑性材料,和呈纤维形式的或多或少硬的弹性体 (弹性纤维,缩写 PUE 用于这些弹性纤维或斯潘德克斯纤维),或聚醚或聚酯型氨基甲酸酯橡胶 (根据 DIN ISO 1629 :1981-10, 缩写分别为 EU 和 AU) 而用于多种多样的可能的应用;还参见聚氨酯橡胶、聚氨酯漆和聚氨酯树脂。PUR 尤其还被描述在 Kunststoffe 85, 1616 (1995), Batzer 3, 158-170 Batzer 3, 158-170 ;Domininghaus (5.), 第 1140 页及后续页;Encycl. Polym. Sci. Eng. 13, 243-303 ;Houben-Weyl 20/2, 1561-1721 中。

[0020] 术语“热塑性”是本领域公知的,其中该术语是指尤其可以通过挤出方法和 / 或注塑方法加工的塑料。

[0021] 所使用的热塑性聚氨酯 A) 优选是具有高比例脂族化合物单元的产物。这样的聚氨酯 A) 优选包含至多 10 重量%, 尤其优选至多 5 重量% 具有芳族基团的重复单元。

[0022] 根据本发明,塑料混合物包含至少一种经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B)。对于本发明目的,术语“聚 (甲基) 丙烯酸酯”是指可经由 (甲基) 丙烯酸酯的自由基聚合获得的聚合物。优选的经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B) 包含至少 40 重量%, 尤其优选至少 60 重量%, 非常尤其优选至少 80 重量% 的衍生自 (甲基) 丙烯酸酯的重复单元。聚 (甲基) 丙烯酸酯优选可以经由自由基聚合获得。相应地,重复单元的重量比例由用于制备该聚合物的相应的单体的重量比例得到。

[0023] 表述“(甲基) 丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,以及这两者的混合物。这些单体是公知的。它们尤其包括衍生自饱和醇的 (甲基) 丙烯酸酯,例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸戊酯和 (甲基) 丙烯酸 2- 乙基己酯;衍生自不饱和醇的 (甲基) 丙烯酸酯,例如 (甲基) 丙烯酸油基酯、(甲基) 丙烯酸 2- 丙炔酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸乙烯酯;(甲基) 丙烯酸芳基酯,例如 (甲基) 丙烯酸苄酯或 (甲基) 丙烯酸苯酯,其中在每一情形下,所述芳基可以是未取代的或者具有至多 4 个取代基;(甲基) 丙烯酸环烷基酯,例如 (甲基) 丙烯酸 3- 乙烯基环己酯、(甲基) 丙烯酸冰片酯;(甲基) 丙烯酸羟烷基酯,例如 (甲基) 丙烯酸 3- 羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 3,4- 二羟丁酯、(甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2- 羟丙酯;二醇二 (甲基) 丙烯酸酯,例如 (甲基) 丙烯酸 1,4- 丁二醇酯;醚醇的 (甲基) 丙烯酸,例如 (甲基) 丙烯酸四氢糠基酯、(甲基) 丙烯酸乙烯基氧基乙氧基乙酯;(甲基) 丙烯酸的酰胺和腈,例如 N-(3- 二甲基氨基丙基)(甲

基)丙烯酰胺、N-(二乙基膦酰基)(甲基)丙烯酰胺、1-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-2-丙醇;含硫的甲基丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸乙基亚硫酰基乙酯、(甲基)丙烯酸4-氰硫基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基磺酰基乙酯、(甲基)丙烯酸氯硫基甲酯、(甲基)丙烯酸甲基亚硫酰基甲酯、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)硫醚;多官能的(甲基)丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0024] 可以根据本发明使用的(聚)甲基丙烯酸酯B)除(甲基)丙烯酸酯之外还可以具有衍生自共聚单体的重复单元。

[0025] 它们尤其包括:1-烯烃,例如1-己烯、1-庚烯;支化烯烃,例如乙烯基环己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二异丁烯、4-甲基-1-戊烯;丙烯腈;乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯;苯乙烯,在侧链中具有烷基取代基的取代苯乙烯例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯,在环上具有烷基取代基的取代苯乙烯,如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤代苯乙烯,例如一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯;杂环乙烯基化合物,如2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基噻啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基咔唑、3-乙烯基咔唑、4-乙烯基咔唑、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷(vinylloxolan)、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷(vinylthiolan)、乙烯基噻唑和氢化的乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和氢化的乙烯基噁唑;乙烯基和异戊二烯基醚;马来酸衍生物,例如马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺;和二烯烃,例如二乙烯基苯。

[0026] 一般用于制备所述聚(甲基)丙烯酸酯B)的这些共聚单体的量是0-60重量%,优选0-40重量%,尤其优选0-20重量%,基于所述单体的重量,并且所述化合物可以单独地或作为混合物形式使用。

[0027] 可以根据本发明使用的聚(甲基)丙烯酸酯B)具有玻璃化转变温度为至少70°C的硬相和玻璃化转变温度为最高-10°C的韧性相,其中所述韧性相的平均粒子尺寸是至多130nm,并且所述韧性相的至少一部分与所述硬相共价键接。相应地,韧性相以粒子形式存在于塑料混合物中,其中包围这些粒子的连续相,尤其是硬相,可以包含进一步的聚(甲基)丙烯酸酯和/或热塑性聚氨酯。粒子的直径在此小于或等于130nm,其中优选的塑料混合物具有粒子尺寸小于或等于70nm的韧性相,其中粒子尺寸基于加权平均直径。存在于塑料混合物中的韧性相的多分散性(Einheitlichkeit)优选是0.5或更低。多分散性小于或等于0.2是尤其优选的。韧性相粒子的高均一性尤其导致特别透明的塑料。

[0028] 待根据本发明使用的经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的韧性相的玻璃化转变温度是至多-10°C。所述韧性相的玻璃化转变温度优选小于或等于-20°C。

[0029] 玻璃化转变温度可能受用于制备韧性相的单体的性质和比例影响。所述聚合物的玻璃化转变温度Tg在此可以按已知的方式利用差示扫描量热法(DSC)测定。玻璃化转变温度Tg还可以利用Fox方程近似地预先计算。根据Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 第123页(1956),适用的是:

$$[0030] \frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

[0031] 其中 x_n 是单体 n 的质量分数 (重量% /100), Tg_n 是单体 n 的均聚物的玻璃化转变温度 (开尔文)。其它有用信息可由本领域技术人员从 Polymer Handbook, 第二版, J. Wiley & Sons, New York (1975) 获得, 该文献给出了最常见均聚物的 Tg 值。

[0032] 所述经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B) 的韧性相适宜地可以具有至少 50 重量%, 优选至少 60 重量% 的衍生自含 1-6 个碳原子的丙烯酸烷基酯的重复单元, 基于所述经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B) 的韧性相的重量。这些优选使用的单体尤其包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯和丙烯酸己酯, 在此尤其优选丙烯酸丁酯。

[0033] 根据本发明, 韧性相的至少一部分与硬相共价键接。有利的是, 硬相的至少 5 重量%, 优选至少 15 重量%, 尤其优选至少 20 重量% 与韧性相共价键接。韧性相与硬相的共价键接可以尤其经由在经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B) 的韧性相的制备过程中使用交联单体而达到。交联单体是具有两个、三个或更多个可自由基聚合的基团的化合物。

[0034] 它们尤其包括含两个双键的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如衍生自不饱和醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如 (甲基) 丙烯酸 2-丙炔酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸乙烯基酯, 此外还有衍生自二元醇或更多元醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如二醇二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯和聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,3-丁二醇 (甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁二醇 (甲基) 丙烯酸酯、1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、甘油二 (甲基) 丙烯酸酯和二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯; 含三个或更多个双键的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如甘油三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯和二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯。

[0035] 通常区别为所谓的交联剂 (Kreuzvernetzern) 和接枝交联剂 (Pfropfvernetzern)。交联剂包括包含至少两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单体。接枝交联剂是指除了包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基还包含具有明显更低的聚合倾向的烯属不饱和基团, 一般是烯丙基的单体。

[0036] 韧性相优选包含至少 0.5 重量%, 优选至少 1 重量% 衍生自交联单体的重复单元, 基于韧性相的重量。在此, 优选接枝交联剂或其分子中包含三个或更多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单体。衍生自接枝交联剂或其分子中包含三个或更多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单体的重复单元的比例尤其优选是 1-4 重量%, 基于韧性相的重量。分子中包含两个 (甲基) 丙烯酰基的单体可以有利地以比例 0.05-2 重量%, 以重复单元的形式在韧性相中存在。

[0037] 因为韧性相经由其与硬相共价键接的重复单元衍生自在韧性相的制备过程中使用的单体, 所以这些重复单元的重量计算入韧性相。

[0038] 优选的韧性相除了包含上述分别衍生自含 1-6 个碳原子的丙烯酸烷基酯和交联单体的重复单元以外, 还包含衍生自其它单体的重复单元。这些单体尤其包括分别不同于含 1-6 个碳原子的丙烯酸烷基酯和交联单体的上述 (甲基) 丙烯酸酯。

[0039] 经抗冲改性的聚 (甲基) 丙烯酸酯 B) 除了包含韧性相以外, 还包含至少一个与所述韧性相共价键接的硬相。所述硬相的玻璃化转变温度是至少 70°C, 优选至少 80°C。如已经描述的那样, 可以经由用于制备硬相的单体的选择而调节玻璃化转变温度。

[0040] 所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的硬相优选包含至少80重量%，尤其优选至少90重量%衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元，基于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的硬相的重量。优选的经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的硬相可以除了包含甲基丙烯酸甲酯以外还包含至多20重量%共聚单体。

[0041] 根据本发明的塑料混合物的一个有利的改进方案，与所述韧性相共价键接的硬相与所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的韧性相的重量比可以是至少1：10，尤其优选至少1：5，非常尤其优选至少1：1。

[0042] 所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)有利地具有至多0.1重量%，尤其优选至多0.05重量%水溶性成分，基于所述经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的重量。低比例的水溶性成分尤其可以经由经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)的制备过程中的后处理方法达到。通过这种措施尤其可以降低暴露于湿气中时对混浊的敏感性。

[0043] 优选使用的经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)具有低比例的芳族基团，尤其是苯乙烯。由此令人惊奇地可以改进耐候性。尤其有利的经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)是具有至多10重量%，尤其优选至多2重量%，非常尤其优选至多0.5重量%的衍生自含芳族基团的单体，尤其是苯乙烯单体的重复单元的那些。

[0044] 根据本发明使用的经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯B)尤其可以经由已知的乳液聚合方法获得，该方法尤其描述在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(乌尔曼工业化学大全)，第五版中。一般为此制备水相，其除了水以外还包含常规添加剂，尤其是乳化剂和保护性胶体，以使乳液稳定化。

[0045] 两相或更多相乳液聚合物是按常规方式经由在水相中的两阶段或更多阶段的乳液聚合制备。在第一阶段中，制备韧性相。虽然原则上可以应用已知的使用种子胶乳或使用逐步添加单体的方法，但是根据本发明所需的性能可以最佳地经由其中将用于韧性相的单体混合物全部乳化和聚合的方法达到。

[0046] 韧性相的粒子尺寸尤其取决于乳化剂的浓度。平均粒子尺寸(加权平均值)低于130nm，优选低于70nm，且粒子尺寸的多分散性低于0.5，优选低于0.2的粒子在0.15-1.0重量%的乳化剂浓度下获得，基于水相。在较低乳化剂量的情况下获得较大的平均粒子尺寸，在较大乳化剂量的情况下获得较高的多分散性。在乳液聚合开始时，粒子形成的阶段越短，多分散性越低，即粒子尺寸的均一性越大。

[0047] 特别应该避免在聚合开始后重新形成粒子，在随后的乳化剂添加时可能是这样的情况。聚合速率也可能影响粒子尺寸和粒子尺寸的多分散性；如果自由基流太低，则多分散性太高，并且如果自由基流太高，则结果可能是对湿气的过高敏感性，特别是在采用过氧二硫酸盐引发聚合时。

[0048] 所提及的乳化剂浓度特别适用于常规阴离子乳化剂。它们包括例如，烷氧基化和硫酸化链烷属烃，它们是尤其优选的。

[0049] 所使用的聚合引发剂的实例是0.01-0.5重量%的碱金属过氧二硫酸盐或过氧二硫酸铵，基于水相，并且在20-100°C的温度下引发聚合。优选在20-80°C的温度下使用氧化还原体系，例如由0.01-0.05重量%有机氢过氧化物和0.05-0.15重量%Rongalit组成的氧化还原体系操作。

[0050] 正确聚合条件的选择可以通过在实验批料中平均粒子尺寸和粒子尺寸的多分散

性的测量而检测，并且如有必要，可以根据上述规则而改变。这两个测量变量可以按照已知方法由对成品胶乳进行超离心时的光散射测量的结果计算。

[0051] 可以采用已知的手段将含单体的相分散在水相中。它们尤其包括机械方法，此外还包括应用超声波。

[0052] 乳液聚合物以水性分散体形式产生，该水性分散体的固体含量是 30–60 重量% 并且基于固体计一般包含多于 0.05 重量% 的水溶性成分。如果希望这样的话，可以如下从乳液聚合物分离除去水溶性成分：使分散体凝结，从凝结物中分离除去液态水相，并使凝结物熔融而获得模塑组合物。

[0053] 对于这些操作工序，有利地使用挤出机，尤其是双螺杆排气挤出机。根据这一后处理方法，将分散体以液体形式泵送入挤出机并在高于乳液聚合物的玻璃化转变温度的温度下经由热和剪切力的共同作用来使之凝结。由于挤出机中主导的压力，水相甚至在 100°C 以上仍保持液态，并且在压力下经由挤出机内壁中的狭槽或筛板而与溶解的组分一起被分离移除。适合的方法和设备例如公开在 DE-A2750682 和 US-A4110843 中。水的可能残留含量可以按已知的方式在挤出机的排气区中蒸发掉。

[0054] 从挤出机排出熔融的模塑组合物并造粒，或成型为具有任何所需轮廓的挤出物，并冷却到低于软化点（玻璃化转变温度）。

[0055] 尤其优选的经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B) 的制备描述在 DE-A-3842796 中。

[0056] 为了制备本发明的塑料混合物，可以按已知的方式将热塑性聚氨酯 A) 与经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B) 配混。这种方法可以例如在挤出机中进行。

[0057] 本发明的优选的塑料混合物包含 10–60 重量%，尤其优选 15–40 重量% 聚氨酯 A) 和 10–60 重量%，优选 15–30 重量% 经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B)。聚氨酯 A) 与经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B) 的重量比优选可以是 10 : 1–1 : 10，尤其优选 3 : 1–1 : 3。

[0058] 本发明的塑料混合物除了包含热塑性聚氨酯 A) 和经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B) 以外还可以包含其它聚合物。它们尤其包括聚（甲基）丙烯酸酯、聚苯乙烯、含丙烯腈或马来酸酐的聚合物、聚丙烯腈、聚醚、聚酯、聚碳酸酯，此外还包括聚氯乙烯，其中尤其优选使用聚（甲基）丙烯酸酯。

[0059] 除热塑性聚氨酯和经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B) 之外还可以任选地存在于塑料混合物中的均聚物和 / 或共聚物的重均分子量 M_w 可以在宽范围内改变，在此分子量通常与模塑组合物的预计应用和加工方式匹配。然而，它一般在 20000–1000000g/mol，优选 50000–500000g/mol，尤其优选 80000–300000g/mol 的范围内，而不希望由此进行限制。

[0060] 如已经描述，对于本发明目的，聚（甲基）丙烯酸酯是指可经由（甲基）丙烯酸酯的自由基聚合获得的聚合物。可以任选使用的聚（甲基）丙烯酸酯 C) 不同于所述经抗冲改性的聚（甲基）丙烯酸酯 B)。优选的聚（甲基）丙烯酸酯 C) 包含至少 40 重量%，尤其优选至少 60 重量%，非常尤其优选至少 80 重量% 的衍生自（甲基）丙烯酸酯的重复单元。（聚）甲基丙烯酸酯 C) 除了包含（甲基）丙烯酸酯以外还可以包含衍生自共聚单体的重复单元。用于制备聚（甲基）丙烯酸酯 C) 的这些共聚单体的一般用量是 0–60 重量%，优选 0–40 重量%，尤其优选 0–20 重量%，基于单体的重量，其中所述化合物可以单独地使用或呈混合物形式使用。

[0061] 非常尤其优选使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。这些聚合物包含高比例的衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。用于制备聚甲基丙烯酸甲酯的混合物一般包含至少 50 重量%，优选至少 80 重量%，尤其优选至少 95 重量% 甲基丙烯酸甲酯，基于单体的重量。

[0062] 优选的 (聚) 甲基丙烯酸酯 C)，尤其优选聚甲基丙烯酸甲酯的重均分子量 M_w 是 20000–1000000g/mol，优选 50000–500000g/mol，尤其优选 80000–300000g/mol。

[0063] 根据本发明一个特别的方面，经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B) 与聚(甲基)丙烯酸酯 C) 的重量比可以是 10 : 1–1 : 10。

[0064] 聚氨酯 A) 与聚(甲基)丙烯酸酯 C) 的重量比可以有利地是 10 : 1–1 : 10。

[0065] 本发明的塑料混合物可以包含常规添加剂和添加物。它们包括染料、颜料、填料、增强纤维、润滑剂、消光剂、UV 稳定剂等。可聚合 UV 吸收剂同样可以用来改变塑料混合物的性能。它们可以例如与其它单体一起在硬相单体的聚合中聚合引入到乳液聚合物中。这些化合物还可以在聚(甲基)丙烯酸酯 C) 的制备中使用。

[0066] 包含至少一种 UV 吸收剂的塑料混合物尤其具有令人意外的优点。

[0067] 塑料混合物还可以包含消光剂。优选的消光剂尤其包括塑料粒子。

[0068] 尤其优选的塑料混合物由 10–40 重量%，尤其优选 15–30 重量% 聚氨酯 A)，10–40 重量%，尤其优选 15–30 重量% 经抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 B)，40–80 重量%，尤其优选 50–70 重量% 聚(甲基)丙烯酸酯 C) 和 0–30 重量% 添加剂组成。

[0069] 本发明的塑料混合物可以经加工而获得具有高透明性的成型体，例如膜片。塑料混合物和可由其获得的成型体各自优选可具有的透光率是至少 50%，优选至少 60%，非常尤其优选至少 70%。可以对层厚度 3mm 的试件在 D65 和 10° 下测量透光率 (测试标准:DIN 5033/5036)。

[0070] 塑料混合物还显示尤其低的开裂倾向，和高的耐裂纹扩展的稳定性。

[0071] 本发明塑料混合物可以用于制备具有优异性能的成型体。优选的成型体尤其是膜片。这种类型的膜片的特征在于持久的透明性，对热和冷的不敏感性，耐候性，低的泛黄和变脆，和低的在弯折或起皱时的应力发白，并因此适合例如作为帆布遮蓬、汽车车顶或船帆中的窗体。这些膜片还可以用于键盘的防护罩，尤其是便携式计算机或计算机键盘的防护罩，以保护它们免受环境影响，例如湿气。这些膜片的厚度通常小于 1mm，例如是 0.05–0.5mm。

[0072] 成型体还可以采用本发明的塑料混合物涂覆。一种重要的应用领域是在刚性、尺寸稳定的基材，例如金属片、纸板、刨花板、塑料片材等上形成厚度例如 0.05–0.5mm 的薄表面层。在这种情况下，韧性相的比例可以显著地更低并且模塑组合物因此更硬。对于此类覆盖物的制备，存在各种可利用的方法。例如，模塑组合物可以经挤出成膜片，并经平整和层合到基材上。可以通过挤出涂覆技术将挤出物施加于基材的表面上，并利用辊子进行平整。如果作为基材自身使用热塑性塑料，则可以将两种组合物共挤出而形成由本发明透明模塑组合物组成的表面层。

[0073] 所述塑料还可以用于 3D- 成形方法 (膜模压机；镶嵌模塑)。在此甚至可以在非常低的温度下形成复杂几何形状，而对塑料的性能没有任何不恰当的损害。

[0074] 一种特别的应用领域尤其是用于冬季运动中的成型体。例如，尤其是滑雪板或挡雪板可以涂覆有本发明塑料，其中为此也可以使用膜片。任何类型的铭牌，尤其是指示牌、

交通示意标志和机动车辆的号码牌,也可以涂覆有本发明塑料混合物,其中为此也使用膜片,它们被施加于所述制品上。另外,经涂覆的透明塑料片材也是感兴趣的本发明的应用领域,所述塑料片材可以用作建筑物,例如温室的构成部分。

[0075] 抗冲击性模塑组合物,尤其是与聚甲基丙烯酸甲酯的共混物适合于制备壁厚大于1mm的成型体;例如适合于制备厚度1-10mm挤出幅料,所述挤出幅料可以良好冲压并且可以例如用于制备电器设备的可印刷遮光板,或用于制备高品质铸塑(gespritzten)成型体,例如机动车窗玻璃。

[0076] 下面将借助实施例和对比实施例进一步阐述本发明。

具体实施方式

[0077] 对比实施例1

[0078] 制备塑料混合物,其包含73重量%经抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯(可从Evonik Röhm GmbH以商品名Plex® ZK 5HC商购)和27重量%热塑性聚氨酯(可从Bayer AG以商品名Desmopan®商购)。这种经抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯不对应于权利要求1,在此这种类型的混合物从EP-A-0272975获知。

[0079] 由这种混合物经由冷却辊方法制备膜片。

[0080] 用于这一目的的挤出系统由单螺杆挤出机、熔体泵、具有 $240\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ 的出料口的宽隙缝式挤出模头、辊装置(L构型)、层压装置和卷取设备组成。在与所述宽隙缝式挤出模头的出料口大约25mm的距离处在中间布置冷却辊。该辊子的直径是100mm,宽度是300mm。辊表面的粗糙度 $R_a \leq 0.003 \mu\text{m}$,且 $R_{max} < 0.25 \mu\text{m}$,根据DIN 4768测量。冷却辊的温度设置在 $100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$,优选 $110^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ 。熔体流的温度为大约 240°C 。熔体膜大致沿切线靠近辊表面并包围该辊子大约 90° 。在包覆另外的后冷却辊后,膜片幅料的厚度经由横穿布置的无接触测量系统测定,并利用电子处理的信息,利用膨胀螺栓系统在整个宽度上调控模头的熔体分布。然后层压该膜片并卷起。所得膜片的厚度为大约 $150 \mu\text{m}$ 。

[0081] 为了测定机械性能,测量撕裂扩展力。沿挤出方向测得0.74N的值和相对于挤出方向的横向测得1N的值。还测定在室温下,在 -10°C 下和在 -30°C 下的公称断裂伸长率,其中所得值示于表1中。还在室温下,在 -10°C 下和在 -30°C 下进行应力发白试验,其中在每种情况下观察到应力发白。

[0082] 实施例1

[0083] 基本上重复对比实施例1,只是在此使用根据权利要求1的经抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯,它可以商品名Plex® 8943-F从Evonik Röhm GmbH获得。由这种混合物经由冷却辊方法制备的膜片的撕裂扩展力沿挤出方向是1.4N且相对于挤出方向的横向是1.7N。还测定在室温下,在 -10°C 下和在 -30°C 下的公称断裂伸长率,其中所得值示于表1中。还在室温下,在 -10°C 下和在 -30°C 下进行应力发白试验,没有应力发白发生。

[0084] 对比实施例2

[0085] 基本上重复对比实施例1,只是在此通过研光方法(Glättprozess)制备膜片。制备的膜片的撕裂扩展力沿挤出方向是0.65N。还测定在室温下,在 -10°C 下和在 -30°C 下的公称断裂伸长率,其中所得值示于表1中。还在室温下,在 -10°C 下和在 -30°C 下进行应力发白试验,其中在每种情况下观察到应力发白。

[0086] 实施例 2

[0087] 基本上重复实施例 1,只是在此通过研光方法制备膜片。制备的膜片的撕裂扩展力沿挤出方向是 1.5N。还测定在室温下,在 -10℃ 下和在 -30℃ 下的公称断裂伸长率,其中所得值示于表 1 中。还在室温下,在 -10℃ 下和在 -30℃ 下进行应力发白试验,而没有应力发白发生。

[0088] 表 1 :断裂伸长率试验的结果 (相对于挤出方向的横向)

[0089]

	室温	-10℃	-30℃
对比实施例 1	155.7	67.8	24.9
实施例 1	263.2	250.7	166.9
对比实施例 2	139.4	48.5	27.3
实施例 2	222.3	228.1	130.1

[0090] 表 1 :断裂伸长率试验的结果 (沿挤出方向)

[0091]

	室温	-10℃	-30℃
对比实施例 1	151.7	20.4	15.2
实施例 1	190.2	209.6	133.8
对比实施例 2	77.4	35	14.4
实施例 2	110.9	104.1	52.5