



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I676649 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：104131136

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(51) Int. Cl. : C08L33/12 (2006.01)

(30) 優先權：2014/09/24 歐洲專利局 14186197.1

(71) 申請人：德商贏創羅恩有限責任公司(德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)  
德國(72) 發明人：朵塞爾 盧卡斯 DOESSEL, LUKAS FRIEDRICH (DE)；米勒 雷納 MUELLER,  
REINER (DE)；哈斯 瓦納 HOESS, WERNER (DE)；克里奇 朱利安 KLITSCH,  
JULIAN (DE)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 200415182

CN 101402774A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 52 頁

(54) 名稱

具有改善之性質形貌的經耐衝擊改質之模塑組成物

(57) 摘要

本發明關於一種具有改善之性質形貌(尤其是高溫下者)的經耐衝擊改質之模塑組成物，尤其是經耐衝擊改質之 PMMA，關於可從其獲得之模塑物件及該模塑組成物和模塑物件之用途。

The invention relates to an impact-modified moulding composition, especially impact-modified PMMA, having an improved profile of properties, especially also at elevated temperatures, to moulded articles obtainable therefrom and to the use of the moulding composition and the moulded article.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

具有改善之性質形貌的經耐衝擊改質之模塑組成物

Impact-modified moulding composition having an improved profile of properties

## 【技術領域】

本發明關於具有改善之性質形貌（包括良好的光學性質）的經耐衝擊改質之模塑組成物，尤其是經耐衝擊改質之 PMMA，關於可從其獲得之模塑物件及該模塑組成物和模塑物件之用途。

## 【先前技術】

長久以來，知道模塑組成物（尤其是聚（甲基）丙烯酸酯模塑組成物）的耐衝擊性可藉由在模塑組成物中添加適當量的稱為衝擊性改質劑者而獲得改善。使用藉乳化聚合反應製得之已知為核-殼粒子及/或核-殼-殼粒子的衝擊性改質劑已成為工業上的既定做法。它們通常具有彈性相，彈性相通常是核-殼結構中之核，且通常為接枝在核-殼-殼結構中之核上的第一殼。

例如，US 專利 US 3 793 402 揭示經耐衝擊改質之模塑組成物，尤其是以聚（甲基）丙烯酸酯為主者，其具有 4%至 90%之具有硬核、彈性第一殼和硬第二殼的多階段

核-殼-殼粒子。該核和第二殼的典型主要組分為烷基中具 1 至 4 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，尤其是甲基丙烯酸甲酯。第一殼基本上由丁二烯、經取代的丁二烯及/或烷基中具有 1 至 8 個碳原子的丙烯酸烷酯形成。然而，其亦可包含 0 至 49.9 重量%，尤其是 0.5 至 30 重量%之可共聚的單體單元，例如根據 US 3 793 402 之可共聚的單乙烯系不飽和單體單元，10 至 25 重量%可共聚的單乙烯系不飽和單體單元（尤其是苯乙烯）之存在，是非常特別有利的。

核-殼-殼粒子係藉多階段乳化聚合，使用熱引發劑（諸如過硫酸鹽或氧化還原引發劑系統）製造。該聚合反應意欲在 0 至 125°C 範圍，尤其是在 30 至 95°C 範圍的溫度下進行。

類似地，德國專利申請案 DE 41 21 652 A1 揭示用於熱塑聚合物（如聚甲基丙烯酸甲酯）之衝擊性改質劑，其由包含下列的至少三相乳化聚合物所組成

- A) 硬核，其由乙烯系不飽和自由基可聚合的單體之交聯均-或共聚物組成；
- B) 彈性體相，其已在核材料存在下製得、具有不超過 10 °C 之玻璃轉移溫度且其由下列所形成
  - a) 烷基中具有 1 至 8 個碳原子的丙烯酸的烷酯；
  - b) 至少一種分子中具有二或更多個可聚合雙鍵的交聯共聚單體；
  - c) 丙烯酸芳基烷酯或甲基丙烯酸芳基烷酯；
  - d) 硬質相，其係在彈性體相存在下製得且由具有至少 50

°C 之玻璃轉移溫度的乙烯系不飽和自由基可聚合單體之均-或共聚物組成。

此公開 DE 41 21 652 A1 中以舉例的方式列出模塑組成物（實例 3）具有於室溫為  $6.2 \text{ kJ/m}^2$ ，於  $-10^\circ\text{C}$  為  $4.7 \text{ kJ/m}^2$ ，且於  $-20^\circ\text{C}$  為  $3.7 \text{ kJ/m}^2$  的 Izod 切口耐衝擊性。此模塑組成物的 Vicat 軟化點為  $97^\circ\text{C}$ 。

核-殼-殼粒子同樣係藉使用鹼金屬過氧二硫酸鹽或過氧二硫酸銨作為引發劑並於  $20$  至  $100^\circ\text{C}$  的溫度範圍下（例如於  $50^\circ\text{C}$  下）進行聚合之多階段乳化聚合來製造。

德國專利申請案 DE 41 36 993 A1 揭示經耐衝擊改質之模塑組成物，其包含  $10$  至  $96$  重量%以聚甲基丙烯酸甲酯為主的聚合物和  $4$  至  $90$  重量%多階段核-殼-殼粒子，其係使用基本上包含甲基丙烯酸甲酯單體混合物製造核和第一殼。用於第一殼之單體混合物包含  $60$  至  $89.99$  重量%之烷基中具  $1$  至  $20$  個碳原子的丙烯酸烷酯及/或環烷基中具  $5$  至  $8$  個碳原子的丙烯酸環烷酯和  $10$  至  $39.99$  重量%之烷基中具  $1$  至  $4$  個碳原子的丙烯酸苯基烷酯，和隨意地其他組分。核-殼-殼粒子的平均粒徑在  $50$  至  $1000 \text{ nm}$  的範圍，特別在  $150$  至  $400 \text{ nm}$  的範圍。

根據此公開，核-殼-殼粒子係藉多階段晶種乳膠方法獲得，其中使用過氧二硫酸銨或鹼金屬過氧二硫酸鹽（如過氧二硫酸鉀）、或引發劑組合系統作為聚合反應引發劑，其中在須要熱活化之過氧二硫酸銨或鹼金屬過氧二硫酸鹽的情況中，聚合溫度確定為  $50$  至  $100^\circ\text{C}$ 。

歐洲專利 EP 0 828 772 B1 描述聚（甲基）丙烯酸酯之衝擊改質，其係利用多階段核-殼粒子或核-殼-殼粒子，其由核、第一殼和隨意地第二殼所組成且不含具有至少二個相同反應性的雙鍵之乙烯系不飽和化合物。該核含有第一（甲基）丙烯酸系聚合物。第一殼包括具有低玻璃轉移溫度之聚合物，該聚合物包含 0 至 25 重量%，特別是 5 至 26 重量%之苯乙烯系單體和 75 至 100 重量%之（甲基）丙烯酸系單體，該單體形成具有介於 -75 和 5°C 之間的玻璃轉移溫度均聚物。任何存在的第二殼含有第二（甲基）丙烯酸系聚合物，其可與第一（甲基）丙烯酸系聚合物相當或不同。核-殼粒子或核-殼-殼粒子的總直徑在從 250 至 320 nm 之範圍。

核-殼粒子或核-殼-殼粒子係依次藉由多階段乳化聚合反應在 80°C 下使用過硫酸鉀作為引發劑而製得。

WO 2004/056893 描述一種用於製造核-殼粒子或核-殼-殼粒子的有效方法。具有 150.0 至 250.0 nm 總半徑的核-殼粒子或核-殼-殼粒子特別適合用於聚（甲基）丙烯酸酯模塑組成物之衝擊性改質。WO 2004/056893 揭示一種製造具有聚合物在水分散液中之固體含量超過 50 重量%同時具有令人驚訝的低凝聚物形成的核-殼粒子或核-殼-殼粒子之方法。

熟習該工業領域的技術人員清楚地知道：經常需要將最高達 40 重量%之已知核-殼-殼粒子添加至模塑組成物基底，以達到足夠高的耐衝擊性。然而，添加該高量的核-

殼-殼粒子，第一導致整個模塑組成物的 Vicat 軟化溫度之降低，及第二增加熔化黏度。此使得該等模塑組成物難以利用於某些使用領域（例如射出模塑中的大/薄壁元件）。因此，熟習該項技術者希望模塑組成物具有足夠的耐熱變形性且 Vicat 軟化溫度因此要足夠高，並且另外希望模塑組成物具有足夠低的熔化黏度，即高熔體體積流動速率，記錄為 MVR。

此外，對於用於產物（特別是用於應用（諸如鑲嵌玻璃（glazing））之模塑組成物的基本要求為具有足夠的光學透明度，且尤其是高溫下。具有根據 ASTM D1003（1997）利用濁度計 BYK Gardner Hazegard-plus 在 23°C 下測定的小於或等於 3.0%，尤其是小於或等於 2.0%，特別是小於或等於 1.5%和非常特別是小於或等於 1.0%的濁度之產物被視為具有足夠的光學透明度。關於在 80°C 下之濁度，根據 ASTM D1003（1997）利用濁度計 BYK Gardner Hazegard-plus 在 80°C 下測定的小於或等於 21.0%，尤其是小於或等於 20.0%，特別是小於或等於 18.0%和非常特別是小於或等於 16.0%之濁度值，被視為具有足夠的光學透明度。

用於製造照明和鑲嵌玻璃（glazing）之模塑組成物的理想特徵因此為明顯減少在高溫下之濁度增加，而同時保持足夠良好的耐衝擊性。尤其是在產物使用於具有信號色彩之照明應用的情況下，沒有因為濁度增加而產生之色彩位置的偏移，該偏移限制經耐衝擊改質之模塑組成物的使

用到期日。

用於製造大及/或薄壁耐衝擊元件之模塑組成物以及所得元件本身的理想特徵為良好耐熱變形性，尤其是當彼等 - 模塑組成物及/或元件 - 暴露於高溫下，甚至可能經歷長時間。

熟習該項技術者因此知道決定模塑組成物是否適合於所欲用途的幾個參數：

- 耐衝擊性
- 耐熱變形性
- 熔化黏度
- 濁度。

熟習該項技術者也知道各種其中可單獨影響參數之方式：

- a) 耐衝擊性可藉由增加衝擊改質劑的量來改善。模塑組成物量的減少導致耐衝擊性的降低。給予相同重量的核-殼-殼粒子，耐衝擊性之增加特別可藉由增加核-殼-殼粒子的尺寸或藉由明顯增加具有比模塑組成物本身低很多的  $T_g$  之共聚單體的比率來達成。但是此對光學性質（濁度）具有副作用。根據先前技術，普遍認為：具有低半徑，特別是具有  $<150\text{nm}$  半徑，的衝擊改質劑不是非常適合，因為透過其之添加，對於增加模塑組成物基底（尤其是 PMMA 模塑組成物）之耐衝擊性，可達到之衝擊改善程度低。
- b) 耐熱變形性：衝擊改質劑含有具有比模塑組成物本身

低很多的  $T_g$  之共聚單體。添加因此總是導致整體降低耐熱變形性（Vicat 軟化溫度）。為了對抗此效應，可減少衝擊改質劑的重量或減少具有比模塑組成物本身低很多的  $T_g$  之共聚單體的比率，雖然此導致耐衝擊性的劣化。

- c) 熔化黏度：為了達成較低熔化黏度，可減少衝擊改質劑含量，雖然此再次惡化模塑組成物的耐衝擊性。此之一替代方法為增加衝擊改質劑的尺寸。然而，結果，濁度再次受到不利影響。
- d) 濁度：為了很好的濁度值，模塑組成物中應使用最小尺寸和最小比率的衝擊改質劑。然而，此將犧牲耐衝擊性，如 a) 項中已經討論者。

熟習該項技術者因此知道：有多種方式可最佳化經耐衝擊改質之（PMMA）模塑組成物的性質，但當特定性質得到改善時，其他性質則被不利地影響。然而，理想的是其中所有的性質符合最小要求之解決方案。

### 【發明內容】

以本發明所解決的問題因此為提供一種具有最大耐衝擊性並組合最大耐熱變形性和最小熔化黏度及最小濁度（在室溫下和在加熱時）之模塑組成物所解決的問題。

所解決之一特別問題為提供一種滿足下列要求之模塑組成物（較佳為 PMMA 模塑組成物）的其它問題：

- 在  $23^{\circ}\text{C}$  下之至少  $40.0 \text{ kJ/m}^2$  之根據 ISO 179 的 Charpy

耐衝擊性及

- 在 23°C 下  $\leq 3\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及
- 在 80°C 下  $\leq 21\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及
- $\geq 98^\circ\text{C}$  之根據 DIN ISO 306 (1994 年 8 月) 的 Vicat 軟化溫度及
- $\geq 1.0 \text{ cm}^3/10\text{min}$  之根據 ISO 1133 (230°C ; 3.8 kg) 的熔體體積流速 (= MVR)。

所解決之一特別問題為提供一種滿足下列要求之模塑組成物 (較佳為 PMMA 模塑組成物) 所解決的問題：

- 在 23°C 下之至少  $80.0 \text{ kJ/m}^2$  之根據 ISO 179 的 Charpy 耐衝擊性及
- 在 23°C 下  $\leq 1.5\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及在 80°C 下  $\leq 18\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及
- $\geq 100^\circ\text{C}$  之根據 DIN ISO 306 (1994 年 8 月) 的 Vicat 軟化溫度及
- $\geq 2.5 \text{ cm}^3/10\text{min}$  之根據 ISO 1133 (230°C ; 3.8 kg) 的熔體體積流速 (= MVR)。

沒有明確陳述但可從本文所討論的關連中導出或從這些明顯可知的此等問題和其它問題係由根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物和根據申請專利範圍第 10 項之模塑物件，以及根據申請專利範圍第 12 和 13 項之用途令人驚訝地解決。較佳實施態樣係詳細說明於申請專利範圍附屬項中。

本專利因此提供一種模塑組成物，較佳為 PMMA 模

塑組成物，其包含在各情況中以其總重量為基準計之下列：

I. 10.0 重量%至 $\leq$  35.0 重量%，較佳為 12.0 重量%至 33.0 重量%，又較佳為 14.0 重量%至 30.0 重量%，極佳為 15.0 重量%至 25.0 重量%之至少一種核-殼-殼粒子（定義如下），

II. 1.0 重量%至 90.0 重量%，較佳為 1.0 重量%至 85.0 重量%，又較佳為 1.0 重量%至 80.0 重量%之至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物，

III. 0.0 重量%至 45 重量%，較佳為 0.0 重量%至 30.0 重量%，更佳 0.0 重量%至 10.0 重量%之苯乙烯-丙烯腈共聚物，及

IV. 0.0 重量%至 10.0 重量%之其他添加劑，

其中成分 I.至 IV.的重量百分比共計 100.0 重量%，及

其中 II.，或 II.、III.及/或 IV.之混合物係經選擇以使得其具有與 I.的折射率之差異不超過 0.01 單位，較佳為不超過 0.002 單位，更佳為不超過 0.001 單位的折射率，其得自根據 ISO 489（方法 A）之測量。

折射率的測量係根據 ISO 489（方法 A）進行。所有測量係在使用 1-溴萘作為浸漬液之厚度 3 mm 成型體上進行。

成型體之製造：

a) 在核-殼-殼粒子的情況下：

使用核-殼-殼粒子製造用於測量之壓製板（厚度 3

mm，直徑 50 mm，在 100 kN、210°C 下製造，壓製時間 20 分鐘）。

b) 在基本模塑組成物 (= 基質聚合物；對應於 II. 或 II.、III. 及 / 或 IV. 之混合物) 的情況下：

根據 ISO 294 在 Battenfeld BA 射出模塑機上於 250°C 熔化溫度下射出模塑一射出模塑板，從而獲得具有 65 mm×40 mm×3 mm 尺寸之成型體。

在本發明的情況下所使用之核-殼-殼粒子 I. 係或可藉由下述方法製造，其中

a) 初始進料水和乳化劑，

b) 添加 20.0 至 45.0 重量份之包含成分 A)、B)、C) 和 D) 的第一組成物並予聚合至最高達以成分 A)、B)、C)、和 D) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

c) 添加 35.0 至 55.0 重量份之包含成分 E)、F) 和 G) 的第二組成物並予聚合至最高達以成分 E)、F)、和 G) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

d) 添加 10.0 至 30.0 重量份之包含成分 H)、I) 和 J) 的第三組成物並予聚合至最高達以成分 H)、I)、和 J) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

其中組成物 b)、c) 和 d) 之所述重量比率共計 100.0 重量份，

其中所有物質 A) 至 J) 的相對比率係經選擇以獲得具有藉 Coulter 方法測定之總半徑在 > 125.0 nm 且 < 180 nm 範

圍，較佳為在  $> 128.0 \text{ nm}$  且  $< 160 \text{ nm}$  範圍，更佳為在  $> 135.0 \text{ nm}$  且  $< 150 \text{ nm}$  範圍的核-殼-殼粒子，及其中 I. 之方法中的各聚合係在  $> 60$  至  $< 95$   $^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $> 70^{\circ}\text{C}$  且  $< 90^{\circ}\text{C}$ ，又較佳為  $\geq 75$  且  $\leq 85^{\circ}\text{C}$  的範圍之溫度下進行。

各步驟中之聚合反應的進展可以已知的方式（例如藉由重量分析方式或利用氣相層析）進行監測。

本發明因此提供（根據申請專利範圍第 1 項）一種模塑組成物，其包含在各情況中以其總重量為基準計：

I. 10.0 重量%至  $\leq 35.0$  重量%，較佳為 12.0 重量%至 33.0 重量%，又較佳為 14.0 重量%至 30.0 重量%，極佳為 15.0 重量%至 25.0 重量%之至少一種核-殼-殼粒子，其係或可藉由下述方法製造，其中

a) 初始進料水和乳化劑，

b) 添加 20.0 至 45.0 重量份之第一組成物，其包含：

A) 50.0 至 99.9 重量份，較佳為 71.0 至 99.9 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

B) 0.0 至 40.0 重量份，較佳為 0.0 至 19.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯，

C) 0.1 至 10.0 重量份之交聯單體，其中 C 較佳為甲基丙烯酸烯丙酯或其中 C 包含甲基丙烯酸烯丙酯到至少 50 重量%的程度，較佳到至少 65 重量%的程度，更佳到至少 80 重量%的程度，又較佳為到至少 90 重量%的程度，在各情況下以 C 的總重量為基準計，及

D) 0.0 至 8.0 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體，



其中基團  $R^1$  至  $R^5$  各自獨立地表示氫、鹵素、 $C_{1-6}$ -烷基或  $C_{2-6}$ -烯基且基團  $R^6$  為氫或具有 1 至 6 個碳原子的烷基，

並予聚合至最高達以成分 A)、B)、C)、和 D) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

c) 添加 35.0 至 55.0 重量份之第二組成物，其包含：

E) 80.0 至 100.0 重量份之(甲基)丙烯酸酯，其中 E 較佳為丙烯酸丁酯或其中 E 包含丙烯酸丁酯到至少 50 重量%的程度，較佳為到至少 65 重量%的程度，更佳到至少 80 重量%的程度，又較佳為到至少 90 重量%的程度，在各情況中以 E 之總重為基準計，

F) 0.05 至 5.0 重量份之交聯單體，其中 F 較佳為甲基丙烯酸烯丙酯或其中 F 包含甲基丙烯酸烯丙酯到至少 50 重量%的程度，較佳為到至少 65 重量%的程度，更佳到至少 80 重量%的程度，又較佳為到至少 90 重量%的程度，在各情況中以 F 之總重為基準計，及

G) 0.0 至 25.0 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體，

並予聚合至最高達以成分 E)、F)、和 G) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

d) 添加 10.0 至 30.0 重量份之第三組成物，其包含：

H) 50.0 至 100.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

I) 0.0 至 40.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯和

J) 0.0 至 10.0 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體，並予聚合至最高達以成分 H)、I)、和 J) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

其中組成物 b)、c) 和 d) 之所述重量比率共計 100.0 重量份，

其中所有物質 A) 至 J) 的相對比率係經選擇以獲得具有藉 Coulter 方法測定之總半徑在  $> 125.0 \text{ nm}$  且  $< 180 \text{ nm}$  範圍，較佳為在  $> 128.0 \text{ nm}$  且  $< 160 \text{ nm}$  範圍，更佳為在  $> 135.0 \text{ nm}$  且  $< 150 \text{ nm}$  範圍的核-殼-殼粒子，及

其中 I. 之方法中的各聚合係在  $> 60$  至  $< 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ，較佳為  $> 70^\circ\text{C}$  且  $< 90^\circ\text{C}$ ，又較佳為  $\geq 75$  且  $\leq 85^\circ\text{C}$  的範圍之溫度下進行；

II. 1.0 重量%至 90.0 重量%，較佳為 1.0 重量%至 85.0 重量%，又較佳為 1.0 重量%至 80.0 重量%之至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物，

III. 0.0 重量%至 45 重量%，較佳為 0.0 重量%至 30 重量%，更佳 0.0 重量%至 10.0 重量%之苯乙烯-丙烯腈共聚物，及

IV. 0.0 重量%至 10.0 重量%之其他添加劑，

其中成分 I) 至 IV) 的重量百分比共計 100.0 重量%，及其中 II.，或 II.、III.及/或 IV.之混合物係經選擇以使得當根據 ISO 489 (方法 A) 測量時，其折射率與 I.的折射率之差異不超過 0.01 單位，較佳為不超過 0.002 單位，更佳為不超過 0.001 單位。

根據本發明的此模塑組成物就所要性質而言在各方面得到改善。首先，根據本發明的模塑組成物中之至少一種衝擊改質劑，較佳為根據本發明的 PMMA 模塑組成物，已就其核和二個殼的組成物進行具體地選擇。此外，此最佳化的衝擊改質劑必須係或可藉由所述的熱聚合方法在至少  $>60^{\circ}\text{C}$  下製造。根據本發明的模塑組成物中，較佳在根據本發明的 PMMA 模塑組成物中之衝擊改質劑的重量比率係限制於最大 35 重量%。即使具有衝擊改質劑之相對比率小於先前技術中一般所報導者的模塑組成物因此以根據本發明的模塑組成物的形式存在，根據本發明的此模塑組成物關於其耐衝擊性具體地達到出乎意料地高的值。這是特別完全令人驚訝的，因為用於根據本發明之用途的衝擊改質劑具有比較小的粒子半徑，即介於 125 和 180 nm 之間，較佳為 128 和 160 nm 之間的半徑。模塑組合物就其組分而言另外已匹配相關折射率。匹配衝擊改質劑與周圍基質的折射率尤其對濁度值具有正面影響。

具有根據本發明的又較佳之實施態樣為根據上述說明之模塑組成物，其特徵在於 I.之核-殼-殼粒子的第二組成物包含大於 8.0 重量份且最高達 19.95 重量份，較佳為

15.0 至 19.95 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體，作為 G)。

此外，根據上述說明之根據本發明的模塑組成物較佳地其特徵在於 I.之核-殼-殼粒子的第二組成物具有  $T_g < -10^\circ\text{C}$ 。又較佳地，根據本發明的此模塑組成物同樣地具有 I.之核-殼-殼粒子的第一組成物，其具有  $T_g > 80^\circ\text{C}$ 。同樣較佳地，根據本發明的模塑組成物，其中 I.之核-殼-殼粒子的第二組成物具有  $T_g < -10^\circ\text{C}$ ，同樣地具有 I.之核-殼-殼粒子的第三組成物，其具有  $T_g > 80^\circ\text{C}$ 。極佳地，根據本發明的模塑組成物其特徵在於 I.之核-殼-殼粒子的第二組成物具有  $T_g < -10^\circ\text{C}$ ，I.之核-殼-殼粒子的第一組成物具有  $T_g > 80^\circ\text{C}$  和 I.之核-殼-殼粒子的第三組成物具有  $T_g > 80^\circ\text{C}$ 。

聚合 b)、c) 及/或 d) 可使用用於乳化聚合的標準引發劑引發。適當有機引發劑例如為氫過氧化物，諸如氫過氧化三級丁基或氫過氧化異丙苯。適當無機引發劑為過氧化氫和過氧二硫酸之鹼金屬和銨鹽，尤其是過氧二硫酸鈉和過氧二硫酸鉀。該等引發劑可單獨地使用或以混合物使用。前驅物可單獨地使用或以混合物使用。彼等以特定階段中的單體總重量為基準計之使用量較佳為 0.05 至 3.0 重量%。

在另一較佳實施態樣中，在步驟 b) 至 d) 中之聚合係使用過氧二硫酸鹽，較佳地使用過氧二硫酸銨及/或鹼金屬過氧二硫酸鹽來引發。

所使用之聚合反應引發劑以水相為基準計可（例如）為 0.01 重量%至 0.5 重量%之鹼金屬過氧二硫酸鹽或過氧二硫酸銨，在 60 至 95°C 之溫度下引發聚合。較佳者為以氧化還原系統（例如，由 0.01 至 0.05 重量%之有機氫過氧化物和 0.05 至 0.15 重量% Rongalit®組成）在 70 至 85 °C 之溫度下操作。在硬質相的聚合中，通常也使用適當量的鏈轉移劑（如硫醇），以使得硬質相聚合物的分子量匹配待以三相乳化聚合物改質之模塑組成物的分子量。

可初始進料或計量引入引發劑。此外，也可能初始進料一部分的引發劑和計量引入其餘。

混合物可用乳化劑及/或保護性膠體安定。較佳者為藉乳化劑安定以獲得低分散液黏度。

在用於獲得 I.之方法中，可使用陰離子及/或非離子乳化劑。

在用於獲得 I.之方法中，在步驟 a) 中，較佳地初始進料 90.00 至 99.99 重量份的水和 0.01 至 10.00 重量份的乳化劑，其中所述重量比率共計 100.00 重量份。

乳化劑的總量以單體 A) 至 J) 的總重量為基礎計較佳為 0.1 重量%至 5 重量%，尤其是 0.5 重量%至 3 重量%。特別適合的乳化劑係陰離子及/或非離子乳化劑及其混合物，特別是：

- 硫酸烷酯，較佳為彼等烷基中具有 8 至 18 個碳原子者）、烷基中具有 8 至 18 個碳原子及具有 1 至 50 個環氧乙烷單元的烷基和烷芳基醚硫酸酯；

- 磺酸酯，較佳為烷基中具有 8 至 18 個碳原子的烷基磺酸酯，烷基中具有 8 至 18 個碳原子的烷芳基磺酸酯、磺酸基丁二酸與一元醇或烷基中具有 4 至 15 個碳原子的烷基酚的酯和單酯；這些醇或烷基酚亦可隨意地經 1 至 40 個環氧乙烷單元加以乙氧化；
- 磷酸的部分酯和其鹼金屬鹽和銨鹽，較佳為烷基和烷芳基中具有 8 至 20 個碳原子及具有 1 至 5 個環氧乙烷單元的磷酸烷酯及磷酸烷基芳酯；
- 烷基聚二醇醚，較佳為烷基中具有 8 至 20 個碳原子及 8 至 40 個環氧乙烷單元者；
- 烷芳基聚二醇醚，較佳為烷基和烷芳基具有 8 至 20 個碳原子及具有 8 至 40 個環氧乙烷單元者；
- 環氧乙烷-環氧丙烷共聚物，較佳為嵌段共聚物，有利地具有 8 至 40 個環氧乙烷或環氧丙烷單元。

在本發明之一實施態樣中，乳化聚合係在選自由下列所組成之陰離子乳化劑存在下進行：石蠟磺酸酯、磺酸基琥珀酸烷酯及烷氧基化和磺化石蠟。

較佳者為使用陰離子乳化劑和非離子乳化劑之混合物。已發現非常特別有用的混合物為磺酸基丁二酸與一元醇或烷基中具有 4 至 15 個碳原子的烷基酚之酯或單酯作為陰離子乳化劑及烷基聚二醇醚（較佳為烷基中具有 8 至 20 個碳原子及具有 8 至 40 個環氧乙烷單元）作為非離子乳化劑之於 8：1 至 1：8 重量比的混合物。

隨意地，該乳化劑亦可以與保護性膠體之混合物使

用。適當的保護性膠體尤其包括經部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯啉酮、羧甲基、甲基、羥乙基或羥丙基纖維素、澱粉、蛋白質、聚（甲基）丙烯酸、聚（甲基）丙烯酸醯胺、聚乙烯基磺酸、三聚氰胺-甲醛磺酸酯，萘-甲醛磺酸酯，苯乙烯-順丁烯二酸和乙烯基醚-順丁烯二酸共聚物。如果使用保護性膠體，則彼等用量以單體 A) 至 J) 總量計較佳為 0.01 至 1.0 重量%。保護性膠體可在聚合反應開始之前初始進料，或可計量加入。

在一較佳實施態樣中，在用於獲得 I. 之方法中，初始進料含有烷基中具有 12 至 20 個碳原子的烷基醇之水性乳液。

較佳地，該聚合係藉由將該混合物加熱至聚合溫度，並計量加入該起始劑而開始，較佳於水溶液中。乳化劑和單體的計量添加可分開或以混合物進行。在計量加入乳化劑和單體之混合物的情況下，該程序為在連接聚合反應器上游的混合器中預混合乳化劑和單體。較佳地，未初始進料的其餘乳化劑和其餘單體在聚合反應開始之後分別地計量添加。較佳地，該計量添加係在聚合反應開始 15 至 35 分鐘後開始。

此外，就本發明目的而言，特別有利的是該初始進料含有所謂的"晶種乳膠"，較佳係藉由聚合（甲基）丙烯酸烷酯所製得。

較佳者為初始進料一種含有晶種乳膠之水性乳液 a)。在一較佳實施態樣中，初始進料一種具有以 Coulter

方法測得之粒徑在從 10.0 至 40.0 nm 之範圍的晶種乳膠。

此等小半徑可在界定聚合施於晶種乳膠上之後（此期間在該晶種乳膠周圍逐漸形成外殼）計算，並以 Coulter 方法測量所產生之粒子的半徑。文獻中已知的粒子大小測量之方法係以電阻測量為基礎，當粒子通過窄測量孔口時，電阻以特性方式改變。例如在 *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 43, 553-566 (1995) 中可找到進一步細節。

實際核的單體組分（即，第一組成物）較佳係在該等防止新粒子形成的條件下加至晶種乳膠中。以此方式，第一方法中所形成的聚合物以環繞晶種乳膠的殼形式沉積。類似地，第一個殼材料的單體組分（第二組成物）係在該等防止新粒子形成的條件下加至乳液聚合物中。以此方式，在第二階段中所形成的聚合物以環繞存在的核之殼形式沉積。每一另外的殼應對應地重覆此程序。

在本發明之另一較佳實施態樣中，根據本發明的核-殼-殼粒子係藉由乳化聚合方法獲得，其中非晶種乳膠，長鏈脂族醇（較佳為具有 12 至 20 個碳原子）係以乳化形式初始進料。在此方法之一較佳實施態樣中，使用硬脂醇作為長鏈脂族醇。核-殼-殼結構係類似於上述程序藉由對應單體的逐步添加和聚合並同時防止形成新粒子而獲得。熟習該項技術者可在專利說明書 DE 3343766、DE 3210891、DE 2850105、DE 2742178 與 DE 3701579 中找到聚合方法的進一步細節。

然而，無論特定程序，在本發明的情況下，在獲得 I

之方法中，已發現特別有利的是該第二（根據 c））與第三（根據 d））組成物係根據彼等之消耗而計量加入。

鏈長，尤其是第二殼（第三組成物）之（共）聚合物的鏈長，可藉單體或單體混合物在分子量調節劑（鏈轉移劑）諸如（特別是）已知用於此目的之硫醇（例如正丁基硫醇、正十二烷基硫醇、2-巰基乙醇或硫醇乙酸 2-乙基己酯，或四硫醇乙酸季戊四醇酯）存在下之聚合來調整，其中該分子量調節劑通常使用量以單體混合物為基礎計為 0.05 重量%至 5 重量%之量，使用量以單體混合物為基礎計較佳為 0.1 重量%至 2 重量%之量及使用量更佳為 0.2 重量%至 1 重量%（參見，例如，H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen" [丙烯酸系和甲基丙烯酸系化合物]，Springer, Heidelberg, 1967；Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [有機化學的方法]，第 XIV/1. 冊第 66 頁，Georg Thieme, Heidelberg, 1961 或 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology，第 1 冊，第 29611 頁，J. Wiley, New York, 1978）。較佳者為使用正十二基硫醇作為分子量調節劑。

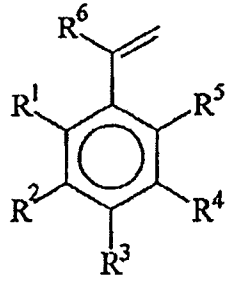
根據本發明，在用於獲得 I. 之方法中，所有物質 A) 至 J) 的相對比率係經選擇以獲得具有藉 Coulter 方法測定之總半徑在  $> 125.0 \text{ nm}$  且  $< 180 \text{ nm}$  範圍，較佳為在  $> 128.0 \text{ nm}$  且  $< 160 \text{ nm}$  範圍，更佳為在  $> 135.0 \text{ nm}$  且  $< 150 \text{ nm}$  範圍的核-殼-殼粒子。

為了本發明之目的，在用於獲得 I.之方法中，特別有利的是：以物質 A) 至 J) 的總重量以水性分散液的總重量為基準計為至少 30 重量%且較佳介於 40 至 50 重量%之間的方式選擇所有物質 A) 至 J) 的相對比率。

術語“凝聚物 (coagulate)”在此方面係指水不溶性組分，其較佳可藉由適當地通過配有 DIN 4188 第 0.90 號過濾織物的濾篩過濾分散液而移除。本發明之核-殼-殼粒子可 (例如) 藉由噴霧乾燥、冷凍凝聚、藉由添加電解質而沉澱或藉由機械或熱應力 (根據 DE 27 50 682 A1 或 US 4 110 843 藉排氣擠出機實施) 而從分散液獲得。即使所述其他方法具有從其中的聚合物至少部分分離水溶性聚合輔助劑的優點，噴霧乾燥法仍為最常用者。

根據 I.之核-殼-殼粒子的 b) 之第一組成物包含

- A) 50.0 至 99.9 重量份，較佳為 71.0 至 99.9 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，
- B) 0.0 至 40.0 重量份，較佳為 0.0 至 19.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的丙烯酸烷酯，
- C) 0.1 至 10.0 重量份的交聯單體及
- D) 0.0 至 8.0 重量份的通式 (I) 之苯乙烯系單體



(I)。

R<sup>1</sup> 至 R<sup>5</sup> 基團各自獨立地為氫、鹵素（尤其是氟、氯或溴），C<sub>1-6</sub>-烷基或 C<sub>2-6</sub>-烯基，較佳為氫。R<sup>6</sup> 基團指示氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基，較佳為氫。特別適合之具有 1 至 6 個碳原子的烷基為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基與環戊基及環己基。

因此，通式 (I) 的苯乙烯系單體包括苯乙烯、側鏈具有烷基取代基之經取代的苯乙烯（例如 α-甲基苯乙烯和 α-乙基苯乙烯）、環上具有烷基取代基之經取代的苯乙烯（諸如乙基甲苯和對-甲基苯乙烯）、鹵化苯乙烯（例如單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯）。

在用於根據本發明之用途的 I-之核-殼-殼粒子的一特定具體實施例中，第一組成物包含

A) 75.0 至 99.9 重量份，尤其是 85.0 至 99.8 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

B) 0.0 至 24.9 重量份，尤其是 0.1 至 14.9 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的丙烯酸烷酯，

C) 0.1 至 5.0 重量份，尤其是 0.1 至 2.0 重量份) 的交聯單體及

D) 0.0 至 8.0 重量份的通式 (I) 之苯乙烯系單體，其中所述重量比率共計 100.0 重量份。

根據本發明，化合物 A)、B)、C) 和 D) 彼此不同的，特別是化合物 A) 和 B) 不包括任何交聯單體 C)。

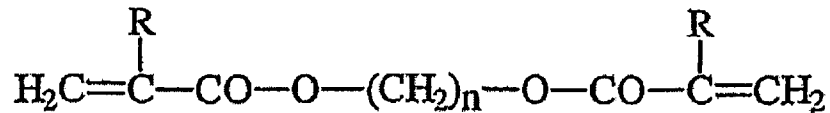
上述甲基丙烯酸烷酯 (A) 係理解為意指甲基丙烯酸的酯類，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸二級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸 2-辛酯、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸 2-甲基辛酯、甲基丙烯酸 2-三級丁基庚酯、甲基丙烯酸 3-異丙基庚酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸 5-甲基十一酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸 2-甲基十二酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸 5-甲基十三酯、甲基丙烯酸十四酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸 2-甲基十六酯、甲基丙烯酸十七酯、甲基丙烯酸 5-異丙基十七酯、甲基丙烯酸 5-乙基十八酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十九酯、甲基丙烯酸二十酯、甲基丙烯酸環烷酯，例如，甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸 3-乙烯基-2-丁基環己酯、甲基丙烯酸環庚酯、甲基丙烯酸環辛酯、甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸異苄酯。

在本發明一特佳具體實施例中，第一組成物包含，以成分 A) 至 D) 總重計，至少 50 重量%，（適當地至少 60 重量%，較佳地至少 75 重量%，尤其是至少 85 重量%）之甲基丙烯酸甲酯。

上述丙烯酸烷酯（B）係理解為意指丙烯酸的酯類，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸二級丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-辛酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸 2-甲基辛酯、丙烯酸 2-三級丁基庚酯、丙烯酸 3-異丙基庚酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一酯、丙烯酸 5-甲基十一酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸 2-甲基十二酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸 5-甲基十三酯、丙烯酸十四酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸 2-乙基十六酯、丙烯酸十七酯、丙烯酸 5-異丙基十七酯、丙烯酸 5-乙基十八酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸十九酯、丙烯酸二十酯、丙烯酸環烷酯，例如，丙烯酸環戊酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸 3-乙基-2-丁基環己酯、丙烯酸環庚酯、丙烯酸環辛酯、丙烯酸苡酯和丙烯酸異苡酯。

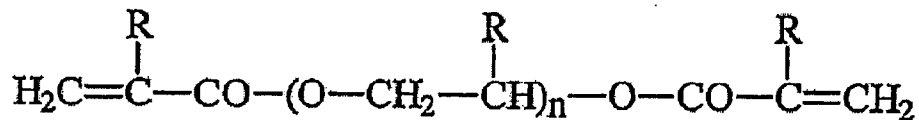
交聯單體（C）包含所有能夠在本聚合條件下產生交聯的化合物。這些尤其包括

（a）二官能性（甲基）丙烯酸酯，較佳地下述通式之化合物：



其中 R 為氫或甲基，及 n 為大於或等於 2，較佳為從 3 至 20 的正整數，尤其是丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇和二十烷二醇（eicosanediol）的二（甲基）丙烯酸酯；

下述通式之化合物：



其中 R 為氫或甲基及 n 為 1 至 14 的正整數，尤其是乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、十二乙二醇、十四乙二醇、丙二醇、二丙二醇和十四丙二醇的二（甲基）丙烯酸酯；

二（甲基）丙烯酸甘油酯、2,2'-雙〔對-（ $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基- $\beta$ -羥基丙氧基）苯基丙烷〕或雙-GMA、雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、每個分子具有 2 至 10 個乙氧基的 2,2'-二（4-甲基丙烯醯氧基聚乙氧基苯基）丙烷和 1,2-雙（3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基）丁烷；

（b）三或多官能性（甲基）丙烯酸酯，尤其是三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯和季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯；

（c）具有至少兩個反應性不同之 C-C 雙鍵之接枝交聯

劑，尤其是甲基丙烯酸烯丙酯和丙烯酸烯丙酯；及

(d) 芳族交聯劑，尤其是 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯和 1,4-二乙烯基苯。

較佳地，以可藉由第一組成物的聚合獲得之聚合物具有至少 10°C，較佳為地至少 30°C 的玻璃轉移溫度  $T_g$  之方式選擇第一組成物的單體或單體 A) 至 D) 之重量比率。聚合物的玻璃轉移溫度  $T_g$  在此可以已知方式藉差示掃描卡計 (DSC) 測定。此外，玻璃轉移溫度  $T_g$  亦可藉 Fox 等方程式事先大約計算。根據 Fox T.G., Bull.Am. Physics Soc.1, 3, p.123 (1956)：

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

其中  $x_n$  為單體 n 之質量分率 (重量%/100)，及  $T_{gn}$  表示單體 n 之均聚物的玻璃轉移溫度 (K)。熟習該項技術者可於 Polymer Handbook (第 2 版, J. Wiley & Sons, New York (1975)) 中發現其他有用的指示，該書給予最常用之均聚物的  $T_g$  值。

根據本發明，除非另有具體說明，否則下文具體數字係關於利用 Fox 方程式之測量。

根據 I. 之核-殼-殼粒子的 c) 之第二組成物包含  
E) 80.0 至 99.95 重量份的 (甲基) 丙烯酸酯，  
F) 0.05 至 5.0 重量份的交聯單體及  
G) 0.0 至 19.95 重量份的通式 (I) 之苯乙烯系單體。

根據本發明，化合物 E)、F) 和 G) 彼此不同；特別地，化合物 E) 不包括任何交聯單體 F)。

在一特殊實施態樣中，I.之核-殼-殼粒子的該第二組成物包含

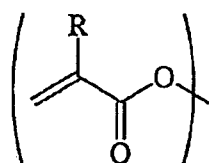
E) 80.0 至 91.9 重量份的 ( 甲基 ) 丙烯酸酯，

F) 0.1 至 2.0 重量份的交聯單體及

G) 8.0 至 19.9 重量份的通式 ( I ) 之苯乙烯系單體，

其中所述重量比率較佳共計 100.0 重量份。

在本發明的情況下，( 甲基 ) 丙烯酸酯係指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，以及該二者之混合物。彼等因此包括具有至少一個下式基團之化合物：



其中 R 表示氫或甲基。此等尤其是包括上述丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯。此外，也已發現丙烯酸烷芳酯，尤其是丙烯酸苯甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基戊基及/或苯基己基酯，對於本發明目的特別有用。彼等的用量以成分 E) 和 F) 之總重量為基準計較佳在從 0.1 重量%至 40.0 重量%之範圍。

根據本發明，該交聯單體 F) 包含上述交聯單體 C) 。

較佳地，E) 包含烷基中具有 3 至 8 個碳原子之丙烯酸烷酯及/或烷基中具有 7 至 14 個碳原子之甲基丙烯酸烷酯。

在本發明之一非常特佳實施態樣中，I.之核-殼-殼粒

子的第二組成物包含

E) 90.0 至 99.9 重量份的烷基中具有 3 至 8 個碳原子之丙烯酸烷酯及/或烷基中具有 7 至 14 個碳原子之甲基丙烯酸烷酯，尤其是丙烯酸丁酯及/或甲基丙烯酸十二酯，

F) 0.1 至 2.1 重量份的交聯單體及

G) 0.0 至 9.9 重量份，較佳為 8.0 至 9.9 重量份的通式 (I) 之苯乙烯系單體，其中該重量比率較佳共計 100.0 重量份。

此外，第二組成物之單體和單體 E)、F) 和 G) 的重量比率係以可藉由第二組成物的聚合獲得之聚合物具有小於 30°C，較佳為小於 10°C，尤其是在從 0 至 -75°C 之範圍的玻璃轉移溫度  $T_g$  之方式有利地選擇。在此可能測定聚合物之玻璃轉移溫度  $T_g$ ，如上已述者，利用微差掃描熱量法 (DSC) 及/或事先利用 FOX 方程式大致計算。根據本發明，經由 FOX 方程式進行測定。

根據 I. 之核-殼-殼粒子的 d) 之第三組成物包含

H) 50.0 至 100.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

I) 0.0 至 40.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的丙烯酸烷酯和

J) 0.0 至 10.0 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體。

在一較佳實施態樣中，I. 之核-殼-殼粒子的第三組成物含有

H) 60.0 至 100.0 重量份，較佳為 77.0 至 99.9 重量份，尤

其是 85.0 至 99.5 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

I) 0.0 至 30.0 重量份，尤其是 0.1 至 15.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，尤其是 1 至 8 個碳原子的丙烯酸烷酯，

J) 0.0 至 10.0 重量份，較佳為 0.0 至 8.0 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體，

其中述重量比率佳共計 100.0 重量份。

在本發明之一特佳實施態樣中，I.之核-殼-殼粒子的第三組成物以成分 H) 至 J) 之總重量為基準計含有至少 50 重量%，適當為至少 60 重量%，較佳為至少 75 重量%，尤其是至少 85 重量%之甲基丙烯酸甲酯。

此外，第三組成物之單體和單體 H)、I) 和 J) 的重量比率係以可藉由第三組成物的聚合獲得之聚合物具有至少 10°C，較佳為至少 30°C 之玻璃轉移溫度  $T_g$  的方式有利地選擇。在此可能測定聚合物之玻璃轉移溫度  $T_g$ ，如上已述者，利用微差掃描熱量法 (DSC) 及/或事先利用 FOX 方程式大致計算。除非另有說明，所述測定係利用 FOX 方程式進行。

該核-殼-殼粒子 I.用於改善與硬質相相容之硬熱塑性塑膠 (較佳在根據本發明的模塑組成物中，諸如聚(甲基)丙烯酸酯模塑組成物，尤其是聚甲基丙烯酸甲酯) 的耐衝擊性。

較佳地，II.中的該至少一種(甲基)丙烯酸系聚合物

在各情況中以其總重量為基準計包含：

a) 52.0 重量%至 100.0 重量%之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，有利為 1 至 8 個，尤其是 1 至 4 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯重覆單元，

b) 0.0 重量%至 40.0 重量%之烷基中具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 12 個，有利為 1 至 8 個，尤其是最多至 1 至 4 個碳原子的丙烯酸烷酯重覆單元及

c) 0.0 重量%至 8.0 重量%之通式 (I) 的重覆苯乙烯系單元，

其中重量百分比共計 100.0 重量%。

更佳地，II.中的該至少一種(甲基)丙烯酸系聚合物在各情況中以其總重量為基準計包含：

a) 68.0 重量%至 100.0 重量%，較佳為 75.0 重量%至 99.9 重量%，尤其是 85.0 重量%至 99.5 重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子，較佳為 1 至 12 個，有利為 1 至 8 個，尤其是 1 至 4 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯重覆單元，

b) 0.0 重量%至 25.0 重量%，較佳為 0.1 重量%至 17.0 重量%，尤其是 0.5 重量%至 15.0 重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子，較佳為 1 至 12 個，有利為 1 至 8 個，尤其是最多至 1 至 4 個碳原子的丙烯酸烷酯重覆單元及

c) 0.0 重量%至 8.0 重量%之通式 (I) 的重覆苯乙烯系單元，

其中重量百分比共計 100.0 重量%。

在本發明之另一特佳實施態樣中，II.中的至少一種

(甲基)丙烯酸系聚合物，以其總重為基準計，含有至少 50.0 重量%，適當為至少 60.0 重量%，較佳為至少 75.0 重量%，尤其是至少 85.0 重量%之甲基丙烯酸烷酯重覆單元。

在本發明之另一同樣較佳實施態樣中，II.中的至少一種(甲基)丙烯酸系聚合物含有  $\leq 8$  重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯重覆單元，較佳為  $\leq 6$  重量%，又較佳為  $\leq 4$  重量%，極佳為  $\leq 2$  重量%，最佳為  $\leq 1$  重量%，在各情況中以 II.中的(甲基)丙烯酸系聚合物之總重量為基礎計。更佳地，丙烯酸烷酯重覆單元為丙烯酸甲酯重複單元。

此外，II.中的至少一種(甲基)丙烯酸系聚合物較佳具有在從 10 000 至 1 000 000 g/mol 之範圍，較佳為在從 50 000 至 500 000 g/mol 之範圍，尤其是在從 60 000 至 100 000 g/mol 之範圍的數量平均分子量。分子量在此可例如利用以聚苯乙烯標準品校準之凝膠滲透層析法測定。

最佳地，組分 II.包含二或多種不同的(甲基)丙烯酸系聚合物。在至少一種其他(甲基)丙烯酸系聚合物存在的情況下，尤佳者為此(甲基)丙烯酸系聚合物具有低分子量。當低分子量(甲基)丙烯酸系聚合物具有在從 1000 至 70 000 g/mol 之範圍，較佳為在從 5000 至 60 000 g/mol 之範圍的數量平均分子量時，其為特佳者。以(甲基)丙烯酸系聚合物 II.之總重量為基準計，低分子量(甲基)丙烯酸系聚合物可佔 2%-20 重量%，較佳為 5%-

10 重量%的比率。比率添加低分子量（甲基）丙烯酸系聚合物改善在射出模塑或射出壓縮模塑中整體上所達成之模塑組成物的加工性。熟習該項技術者知道低分子量（甲基）丙烯酸系聚合物形式之標準流動改善劑。

較佳地，II.中的至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物亦可為至少一種共聚物的形式，較佳為至少一種高  $T_g$  共聚物。在本發明的情況下"高- $T_g$ "係理解為係指具有高於聚甲基丙烯酸甲酯之  $T_g$ （玻璃轉移溫度），較佳為至少  $110^\circ\text{C}$ ，更佳為至少  $115^\circ\text{C}$ ，又較佳為至少  $120^\circ\text{C}$ ，及甚尤佳至少  $125^\circ\text{C}$ （其係根據 ISO 11357 在氮氛圍下利用微差掃描熱量法測得）的  $T_g$  共聚物。"高- $T_g$ "組成物可為 a) 甲基丙烯酸甲酯和至少一種其它單體之"高- $T_g$ "共聚物，所得共聚物具有約  $105^\circ\text{C}$  之大於聚甲基丙烯酸甲酯的  $T_g$  之  $T_g$ ，或 b)（甲基）丙烯酸系聚合物和至少一種可互溶、半互溶或可相容的聚合物之混合物，在可互溶的聚合物的情況中之總  $T_g$ ，或在半互溶的聚合物的情況中之至少一個  $T_g$  大  $110^\circ\text{C}$ ；或 c) 具有度（syndiotacticity）高於無規（randomly）聚合的 PMMA 之聚甲基丙烯酸甲酯。

共聚物中可賦予較高  $T_g$  之單體包括（但不限於）甲基丙烯酸、丙烯酸、伊康酸、經取代之苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、順丁烯二酐、甲基丙烯酸異苄酯、甲基丙烯酸降苄酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸環己基酯、經取代之甲基丙烯酸環己基酯、乙烯基環己烷、甲基丙烯酸苯酯、丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、經取

代之順丁烯二亞醯胺、戊二亞醯胺和順丁烯二亞醯胺。

在一較佳實施態樣中，根據本發明的模塑組成物以模塑組成物之總重量為基準計含有最高達 45 重量%，尤其是 1.0 重量%至 45 重量%的 III.中之苯乙烯-丙烯腈共聚物。更佳地，III.中之苯乙烯-丙烯腈共聚物係及/或可藉由聚合由下列所組成的混合物而獲得：

70 重量%至 92 重量%之苯乙烯，

8 重量%至 30 重量%之丙烯腈及

0 重量%至 22 重量%之其他共聚單體，在各情況中以該混合物總重為基準計。

根據本發明的模塑組成物可含有 IV.中之其他添加劑，尤其是聚合物，以便以適合的方式修改性質。

IV.中之常用添加劑可在適合於該目的任何加工階段進行添加。此等常用添加劑包括染料、顏料、填料、強化纖維、潤滑劑、UV 穩定劑、等等。

以根據本發明的模塑組成物之總重量為基準計，此模塑組成物可含有 0.1 重量%至 10 重量%，較佳為 0.5 重量%至 5.0 重量%，尤其是 1.0 重量%至 4.0 重量%之其它聚合物（AP）作為根據 IV.的添加劑，其與 II.中的至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物比較，具有高至少 10%，較佳為至少 50%，尤其是至少 100%之重量平均分子量。分子量在此可例如利用以聚苯乙烯標準品校準之凝膠滲透層析法測定。

根據本發明特別適合之聚合物（AP），在各情況中

以其總重量為基準計，較佳包含

a) 52.0 重量%至 100.0 重量%，適當為 60.0 重量%至 100.0 重量%，較佳為 75.0 重量%至 99.9 重量%，尤其是 85.0 重量%至 99.5 重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子，較佳為 1 至 12 個，有利為 1 至 8 個，尤其是 1 至 4 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯重覆單元，

b) 0.0 重量%至 40.0 重量%，適當為 0.0 重量%至 32.0 重量%，較佳為 0.1 重量%至 17.0 重量%，尤其是 0.5 重量%至 7.0 重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子，較佳為 1 至 12 個，有利為 1 至 8 個，尤其是 1 至 4 個碳原子的丙烯酸烷酯重覆單元，及

c) 0.0 重量%至 8.0 重量%之通式 (I) 的重覆苯乙烯系單元，

其中重量百分比共計 100.0 重量%。

在本發明之一特佳實施態樣中，聚合物 (AP)，以其總重為基準計，含有至少 50.0 重量%，適當為至少 60.0 重量%，較佳為至少 75.0 重量%，尤其是至少 85.0 重量%之甲基丙烯酸烷酯重覆單元。

此外，聚合物 (AP) 較佳具有在從 10 000 至 100 000 000 g/mol 之範圍，較佳為在從 50 000 至 5 000 000 g/mol 之範圍，有利為在從 100 000 至 1 000 000 g/mol 之範圍，尤其是在從 250 000 至 600 000 g/mol 之範圍的重量平均分子量。分子量在此可例如利用以聚苯乙烯標準品校準之凝膠滲透層析法測定。

其它適合的聚合物（AP）為聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚四氟乙烯和聚氯乙烯。聚合物可單獨使用或以混合物使用。

根據本發明的模塑組成物可以各種方式製造。例如，可能以混合核-殼-殼粒子 I 的分散液與摻合成分的水性分散液並凝聚該混合物，移除水相並凝結凝聚物以形成模塑組成物。在此方法中，可能達成該二種組成物之特別均勻的混合。該等成分也可單獨製造和分離並以其熔體的形式或以粉末或顆粒混合及在多螺桿擠出機中或在輥磨機中均勻化。

較佳地，根據本發明的模塑組成物具有下列：

- a. 在  $23^{\circ}\text{C}$  下之至少  $40.0\text{ kJ/m}^2$ ，較佳為至少  $60.0\text{ kJ/m}^2$ ，更佳為至少  $80.0\text{ kJ/m}^2$  之根據 ISO 179 的 Charpy 耐衝擊性及
- b. 在  $23^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 3\%$ ，較佳為在  $23^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 2\%$ ，又較佳為在  $23^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 1.5\%$ ，極佳為在  $23^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 1.0\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及在  $80^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 21\%$ ，較佳為在  $80^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 20\%$ ，又較佳為在  $80^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 18\%$ ，極佳為在  $80^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 16\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度，及
- c.  $\geq 98^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $\geq 99^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ，極佳為  $\geq 102^{\circ}\text{C}$  之根據 DIN ISO 306 (1994 年 8 月) 的 Vicat 軟化溫度，及
- d.  $\geq 1.5\text{ cm}^3/10\text{min}$ ，較佳為  $\geq 2.0\text{ cm}^3/10\text{min}$ ，又較佳為

$\geq 2.5 \text{ cm}^3/10\text{min}$  之根據 ISO 1133 (230°C ; 3.8 kg) 的熔體體積流速 (MVR)。

在本發明的情況下，根據本發明的模塑組成物之濁度總是在 3 mm 射出模塑件上測定。

本申請案另外提供一種可從根據本發明的模塑組成物獲得之模塑物件。

根據本發明的模塑組成物尤其適合於製造模塑物件，適當地具有壁厚超過 1 mm，諸如 1 至 10 mm 厚度之擠出片，其具有對模切之良好順應性且可用於（例如）製造電器用可印刷蓋板，或用於製造高品質射出模塑件，例如機動車面板。同樣可以由其製造具有（例如）50  $\mu\text{m}$  厚度之較薄的薄膜。

較佳地，根據本發明的模塑物件具有下列：

- a. 在 23°C 下之至少 40.0  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ，較佳為至少 60.0  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ，更佳為至少 80.0  $\text{kJ}/\text{m}^2$  之根據 ISO 179 的 Charpy 耐衝擊性及
- b. 在 23°C 下  $\leq 3\%$ ，較佳為在 23°C 下  $\leq 2\%$ ，又較佳為在 23°C 下  $\leq 1.5\%$ ，極佳為在 23°C 下  $\leq 1.0\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及在 80°C 下  $\leq 21\%$ ，較佳為在 80°C 下  $\leq 20\%$ ，又較佳為在 80°C 下  $\leq 18\%$ ，極佳為在 80°C 下  $\leq 16\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度，及
- c.  $\geq 98^\circ\text{C}$ ，較佳為  $\geq 99^\circ\text{C}$ ，更佳為  $\geq 100^\circ\text{C}$ ，極佳為  $\geq 102^\circ\text{C}$  之根據 DIN ISO 306 (1994 年 8 月) 的 Vicat 軟

化溫度，及

- d.  $\geq 1.5 \text{ cm}^3/10\text{min}$ ，較佳為  $\geq 2.0 \text{ cm}^3/10\text{min}$ ，又較佳為  $\geq 2.5 \text{ cm}^3/10\text{min}$  之根據 ISO 1133 (230°C ; 3.8 kg) 的熔體體積流速 (MVR)。

在本發明的情況下，根據本發明的模塑物件之濁度係在所製造之 3 mm 射出模塑件上測量 (該射出模塑件係藉由將模塑物件再造粒及接將彼等射出模塑以產生所要之模塑件而獲得)。

因為已經驚奇地發現明顯降低在高溫下之濁度增加的性質，該產物尤其適合於諸如照明和鑲嵌玻璃的應用。當該產物使用於具有信號顏色之照明應用時，由於濁度增加，所以可預期彩色位置沒有位移。

根據本發明的經耐衝擊改質之模塑組成物的用途之另一領域為汽車鑲嵌玻璃。符合對韌性的要求且組合耐熱變形性和光學性質諸如高透明度再加上甚至在高溫下之非常低的濁度。

本發明因此係關於根據本發明的模塑組成物和根據本發明的模塑物件之用途。

更具體而言，本發明係關於根據本發明的模塑組成物的用途，其係用於以射出模塑製造大及/或薄壁元件和用於製造玻璃板/鑲嵌玻璃 (例如機動車燈用玻璃罩，即頭燈或尾燈；汽車燈用有色玻璃罩)；用於必須符合特別是有關故意破壞、熱穩定性和良好可加工性之高要求的建築物內部及/或外部照明之進一步改變的照明應用)。

因為常為大尺寸和低壁厚，所以在藉由射出模塑或射出壓縮模塑製造該等模塑件中，熔化模塑組成物具有良好流動性質為一特別常見的要求。

根據本發明的模塑組成物之用途，其係用於製造所述汽車燈用有色玻璃罩為尤其相關的，因為此等有色玻璃罩必須符合根據 SAE 和 ECE 之色彩位置相關的官方法律規定。

本發明進一步關於根據本發明的模塑組成物之用途，其係用於製造用於通訊裝置，尤其是於 PDA、行動電話，較佳為智慧型手機；平板 PC；TV 裝置；廚房設備或其他電子裝置的顯示器。

尤佳地，本發明進一步關於根據本發明的模塑組成物之用途，其係用於以射出模塑製造與熱介質及/或熱輻射（例如光耦合）進行接觸且其因此必須滿足高要求（尤其是關於熱穩定性）之大及/或薄壁元件。

更具體而言，本發明進一步關於根據本發明的模塑物件之用途，於來自射出模塑的經耐衝擊改質且大及/或薄壁元件之形式，玻璃板/鑲嵌玻璃（例如機動車燈用玻璃罩，即頭燈或尾燈；汽車燈用有色玻璃罩）；用於必須符合特別是有關故意破壞、熱穩定性和良好可加工性之高要求的建築物內部及/或外部照明之進一步改變的照明應用）。

本發明進一步關於根據本發明的模塑物件之用途，為用於通訊裝置，尤其是於 PDA、行動電話，較佳為智慧型

手機；平板 PC；TV 裝置；廚房設備或其他電子裝置的顯示器之形式。

以下實施例意在詳細說明本發明。

## 【實施方式】

### 實例

#### 核-殼-殼粒子 I. (CE1-3 和 IE1-3)

##### 晶種乳膠之製造

利用含有 98 重量%之丙烯酸乙酯和 2 重量%之甲基丙烯酸烯丙酯的單體組成物之乳化聚合製造晶種乳膠。此等具有直徑約 20 nm 之粒子係以約 10 重量%濃度之存在於水中。

##### 核-殼-殼粒子之製造

根據下述製備方法 A (發明例 IE1、IE2、IE3 和比較例 CE1) 或下述製備方法 B (比較例 CE2 和 CE3) 利用乳化聚合製造下述所有核-殼-殼粒子。此係使用表 1 中所指定之乳液 (i) 至 (iii) 進行。

#### 發明例 IE1、IE2、IE3 和比較例 CE1

##### 藉由製備方法 A 製造殼-殼-殼粒子

在 83°C (內槽溫度) 下，將 1.711 kg 水初始進料於攪拌聚合槽中。添加 1.37 g 碳酸鈉和晶種乳膠。其後，經 1 h 的過程計量加入乳液 (i)。乳液 (i) 的進料已結束

後 10 min，經約 2 h 的過程計量加入乳液 (ii)。其後，乳液 (ii) 的進料已結束後 60 min，經約 1 h 的過程計量加入乳液 (iii)。乳液 (iii) 的進料已結束後 30 min，將混合物冷卻至 30°C。

為了分離核-殼-殼粒子，將分散液在 -20°C 下冷凍 2 天，然後再解凍，並利用濾布將凝聚的分散液分離。將固體在乾燥箱中於 50°C 下乾燥（經約 3 天）。利用 Coulter Nano-Sizer© N5，藉由分析分散液中的粒子測定核-殼-殼粒子的粒徑（參見表 2）。

比較例 CE2 和 CE3

藉由製備方法 B 製造殼-殼-殼粒子

在 52°C 下（內槽溫度），將 1.711 kg 水初始進料於攪拌聚合槽中並添加 0.10 g 乙酸、0.0034 硫酸鐵 (II)、0.69 g 亞硫酸氫鈉和晶種乳膠。其後，經 1.5 h 的過程計量加入乳液 (i)。乳液 (i) 的進料已結束後 10 min，添加溶於 100g 水中之 7.46 g 亞硫酸氫鈉及經約 2.5 h 的過程計量加入乳液 (ii)。其後，乳液 (ii) 的進料已結束後 30 min，添加溶於 50g 水中之 0.62 g 亞硫酸氫鈉及經約 1.5 h 的過程計量加入乳液 (iii)。乳液 (iii) 的進料已結束後 30 min，將混合物冷卻至 30°C。

為了分離核-殼-殼粒子，將分散液在 -20°C 下冷凍 2 天，然後再解凍，並利用濾布將凝聚的分散液分離。將固體在乾燥箱中於 50°C 下乾燥（經約 3 天）。利用 Coulter

Nano-Sizer© N5，藉由分析分散液中的粒子測定核-殼-殼粒子的粒徑（參見表 2）。

表 1：個別乳液之總結(所有數字以[g]表示)

	IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
晶種乳膠	15.00	12.00	5.00	28.00	5.00	13.00
乳液(i)						
水	878.70	878.70	878.70	878.70	732.69	732.69
過硫酸鈉	0.70	0.70	0.70	0.70	0.51	0.51
Aerosol OT75	5.60	5.60	5.60	5.60	4.67	4.67
甲基丙烯酸甲酯	1071.62	1071.62	1071.62	1071.62	703.47	703.47
丙烯酸乙酯	44.74	44.74	44.74	44.74	29.40	29.40
甲基丙烯酸烯丙酯	2.24	2.24	2.24	2.24	2.21	2.21
乳液(ii)						
水	606.90	606.90	606.90	606.90	628.65	628.65
過硫酸鈉	1.58	1.58	1.58	1.58	1.44	1.44
Aerosol OT75	7.20	7.20	7.20	7.20	7.46	7.46
丙烯酸丁酯	1160.63	1160.63	1160.63	1160.63	1219.72	1219.72
苯乙烯	256.00	256.00	256.00	256.00	262.87	262.87
甲基丙烯酸烯丙酯	21.57	21.57	21.57	21.57	19.53	19.53
乳液(iii)						
水	404.30	404.30	404.30	404.30	381.56	381.56
過硫酸鈉	0.70	0.70	0.70	0.70	0.44	0.44
Aerosol OT75	1.08	1.08	1.08	1.08	1.34	1.34
甲基丙烯酸甲酯	614.27	614.27	614.27	614.27	920.45	920.45
丙烯酸乙酯	24.93	24.93	24.93	24.93	38.35	38.35

### 模塑組成物之摻合

本發明實例 4、5、7、8 和 10 及比較例 1、2、3、6、9、11、12 和 13

利用擠出機以不同比率的熔體將以為聚甲基丙烯酸甲酯主之基本模塑組成物（PLEXIGLAS® 7N 或 PLEXIGLAS® 8N（來自 Evonik Industries AG, Darmstadt））與特定核-殼-

殼粒子 IE1-IE3 或 CE1-CE3 摻合，所使用之基本模塑組成物在各情況中對應於（甲基）丙烯酸系聚合物 II。

利用翻轉混合器將各混合物之組分劇烈地混合 3 分鐘且接著引進具有 35 mm 的 Stork 螺桿直徑的單螺桿壓出機的進料斗。在 235°C 的熔融溫度下擠出成分，並將擠出物從擠出機模頭排出，在水浴中冷卻且切碎，以產生均勻顆粒大小的粒料。

根據 ISO 294，在 Battenfeld BA 500 射出模塑機中，使用所得顆粒射出模塑試樣。為了測定耐衝擊性，在 250°C 下射出模塑 80 mm×10 mm×4 mm 尺寸的 ISO 試樣。為了測定光學性質，在 250°C（大於熔融溫度）下射出模塑 65 mm×40 mm×3 mm 尺寸的板。

個別實施例和比較例的組成物記錄在表 2 中。

模塑組成物及由此製得的試樣之測試

藉由以下測試方法測試模塑組成物，即對應的試樣：

- Vicat 軟化溫度（B50，16 h/80°C）：DIN ISO 306（1994 年 8 月）
- Charpy 耐衝擊性：ISO 179（1993）
- 彈性模數：ISO 527-2
- 透射（D 65/10°）：DIN 5033/5036
- 濁度（濁度計 BYK Gardner Hazegard-plus）：ASTM D 1003（1997）
- MVR（230°C，3.8 kg）：ISO 1133

測試結果顯示於表 2 中。顯而易見根據本發明的摻合物超越比較例的習用經耐衝擊改質之模塑組成物的優點。根據本發明的摻合物具有例如即使在較高溫度（80°C）下之根據 ASTM D1003 測定的低濁度值。相較於比較例，根據本發明的模塑組成物也產生高耐衝擊性，且沒有惡化模塑組成物的其他重要性質，尤其是 Vicat 軟化溫度、熔體體積流速和彈性模數。在此方面所得之一些值甚至改善優於已知的模塑組成物。

表 2：  
經耐衝擊改質之模塑組成物的測試結果(除了IE4 之外所利用之模塑組成物為Plexiglas® 7N)；  
IE4 中所利用之模塑組成物為Plexiglas® 8N)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	本發明 實例 4	比較例 6	本發明 實例 7	本發明 實例 8	比較例 9	本發明 實例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
核-殼-殼粒子	CE1	CE1	IE1	IE1	IE2	IE2	IE2	IE3	IE3	CE2	CE2	CE3
CSS粒子在模 塑組成物中之 比率[重量%]	38%	20%	38%	33%	38%	27%	20%	38%	20%	38%	20%	20%
粒子半徑[nm]	101	101	129	129	145	145	145	165	165	165	165	134
模塑組成物	7N	7N	7N	8N	7N	7N	7N	7N	7N	7N	7N	7N
Vicat [°C]	97.9	103.1	96.5	102	96.2	100.9	102.4	97	101.8	99.6	100.6	102.5
在 23°C 下之 Charpy IR [kJ/m <sup>2</sup> ]	91.5	28.4	114.5	103.9	123.6	105.3	85.3	130.1	90.9	95.9	57.4	34.8
透光率[%]	91.5	90.1	91.4	90.5	91.5	90.8	91.5	89.7	91.5	91	90.8	91.2
在 23°C 下之濁 度[%]	0.68	1.6	1	0.9	1.1	1	0.9	2.2	1.2	1.9	1.5	0.69
在 80°C 下之濁 度[%]	3.71	6.2	10.2	9.6	12.5	14.3	11.7	22.1	17.6	22.4	19.2	8.7
彈性模數 [MPa]	1943	2664	1898	2071	1610	2257	2610	1819	2412	1828	2384	2616
MVR [cm <sup>3</sup> /10min]	1.59	3.28	1.34	1.57	1.4	2.95	3.58	1.67	3.39	1.83	3.47	3.24

# 公告本

I676649

## 發明摘要

※申請案號：104131136

※申請日：104年09月21日

※IPC分類：

### 【發明名稱】(中文/英文)

具有改善之性質形貌的經耐衝擊改質之模塑組成物

Impact-modified moulding composition having an improved profile of properties

### 【中文】

本發明關於一種具有改善之性質形貌（尤其是高溫下者）的經耐衝擊改質之模塑組成物，尤其是經耐衝擊改質之 PMMA，關於可從其獲得之模塑物件及該模塑組成物和模塑物件之用途。

### 【英文】

The invention relates to an impact-modified moulding composition, especially impact-modified PMMA, having an improved profile of properties, especially also at elevated temperatures, to moulded articles obtainable therefrom and to the use of the moulding composition and the moulded article.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

## 申請專利範圍

1. 一種模塑組成物，其包含在各情況中以其總重量為基準計：

I. 10.0 重量%至≤ 35.0 重量%之至少一種核-殼-殼粒子，其係藉由下述方法製造，其中

a) 初始進料水和乳化劑，

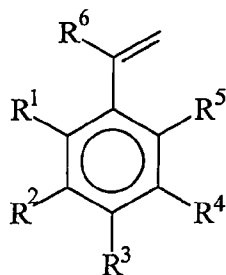
b) 添加 20.0 至 45.0 重量份之第一組成物，其包含：

A) 50.0 至 99.9 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

B) 0.0 至 40.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯，

C) 0.1 至 10.0 重量份之交聯單體和

D) 0.0 至 8.0 重量份之通式 (I) 的苯乙烯系單體，



(I)

其中基團 R<sup>1</sup> 至 R<sup>5</sup> 各自獨立地表示氫、鹵素、C<sub>1-6</sub>-烷基或 C<sub>2-6</sub>-烯基且基團 R<sup>6</sup> 為氫或具有 1 至 6 個碳原子的烷基，

並予聚合至最高達以成分 A)、B)、C)、和 D) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

c) 添加 35.0 至 55.0 重量份之第二組成物，其包含：

E) 80.0 至 100.0 重量份之 ( 甲基 ) 丙烯酸酯

F) 0.05 至 5.0 重量份之交聯單體和

G) 0.0 至 25.0 重量份之通式 ( I ) 的苯乙烯系單體，

並予聚合至最高達以成分 E) 、 F) 、 和 G) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

d) 添加 10.0 至 30.0 重量份之第三組成物，其包含：

H) 50.0 至 100.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯，

I) 0.0 至 40.0 重量份之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯和

J) 0.0 至 10.0 重量份之通式 ( I ) 的苯乙烯系單體，

並予聚合至最高達以成分 H) 、 I) 、 和 J) 的總重量為基準計為至少 85.0 重量%之轉化率，

其中組成物 b) 、 c) 和 d) 之所述重量比率的總和為 100.0 重量份，

其中所有物質 A) 至 J) 的相對比率係經選擇以獲得具有藉 Coulter 方法測定之總半徑在  $> 125.0 \text{ nm}$  且  $< 180 \text{ nm}$  範圍的核-殼-殼粒子，及

其中 I. 之方法中的各聚合係在  $> 60$  至  $< 95$  °C 的範圍之溫度下進行；

II. 1.0 重量%至 90.0 重量%之至少一種 ( 甲基 ) 丙烯酸系聚合物，

III. 0.0 重量%至 45 重量%之苯乙烯-丙烯腈共聚物，及  
IV. 0.0 重量%至 10.0 重量%之其他添加劑，  
其中成分 I) 至 IV) 的重量百分比共計 100.0 重量%，及  
其中 II.，或 II.、III.及/或 IV.之混合物係經選擇以使得當  
根據 ISO 489 (方法 A) 測量時，其折射率與 I.的折射率  
之差異不超過 0.01 單位。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中 I.  
之核-殼-殼粒子的該第二組成物包含，用作 G)，大於  
8.0 且最高達 19.95 重量份的通式 (I) 之苯乙烯系單體。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中 I.  
之核-殼-殼粒子的該第二組成物具有  $< -10^{\circ}\text{C}$  之  $T_g$ 。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中在  
用於獲得 I.之方法中，在步驟 b) 至 d) 中之聚合係藉由  
使用過氧二硫酸鹽。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中該  
模塑組成物具有

a. 在  $23^{\circ}\text{C}$  下之至少  $40.0 \text{ kJ/m}^2$  之根據 ISO 179 的  
Charpy 耐衝擊性及

b. 在  $23^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 3\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的  
濁度及在  $80^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 21\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁  
度，及

c.  $\geq 98^{\circ}\text{C}$  之根據 DIN ISO 306 (1994 年 8 月) 的菲  
卡 (Vicat) 軟化溫度，及

d.  $\geq 1.5 \text{ cm}^3/10\text{min}$  之根據 ISO 1133 ( $230^{\circ}\text{C}$  ; 3.8

kg) 的熔體體積流速 MVR。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中 II. 中的該至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物包含在各情況中以其總重量為基準計：

a) 52.0 重量%至 100.0 重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的甲基丙烯酸烷酯重覆單元，

b) 0.0 重量%至 40.0 重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯重覆單元及

c) 0.0 重量%至 8.0 重量%之通式 (I) 的重覆苯乙烯系單元，

其中重量百分比共計 100.0 重量%。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中 II. 中的該至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物，在各情況中以其總重量為基準計，含有  $\leq 8$  重量%之烷基中具有 1 至 20 個碳原子的丙烯酸烷酯重覆單元。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中該模塑組成物包含 III. 中之苯乙烯-丙烯腈共聚物，該苯乙烯-丙烯腈共聚物已藉由聚合由下列所組成的混合物而得：

70 重量%至 92 重量%之苯乙烯，

8 重量%至 30 重量%之丙烯腈及

0 重量%至 22 重量%之其他共聚單體，在各情況中以該混合物總重為基準計。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中該模塑組成物，以其總重為基準計，包含 0.1 至 10.0 重量%

之另外聚合物用作 IV.中之添加劑，其具有比 II.中的該至少一種（甲基）丙烯酸系聚合物高至少 10%的重量平均分子量。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中所有物質 A) 至 J) 的相對比率係經選擇以獲得具有藉 Coulter 方法測定之總半徑在  $> 125.0 \text{ nm}$  且  $< 150 \text{ nm}$  範圍的核-殼-殼粒子。

11. 一種可從根據申請專利範圍第 1 至 10 項中至少一項之模塑組成物獲得之模塑物件。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之模塑物件，其中該模塑物件具有

a. 在  $23^{\circ}\text{C}$  下之至少  $40.0 \text{ kJ/m}^2$  之根據 ISO 179 的 Charpy 耐衝擊性及

b. 在  $23^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 3\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度及在  $80^{\circ}\text{C}$  下  $\leq 21\%$  之根據 ASTM D 1003 (1997) 的濁度，及

c.  $\geq 98^{\circ}\text{C}$  之根據 DIN ISO 306 (1994 年 8 月) 的菲卡軟化溫度，及

d.  $\geq 1.5 \text{ cm}^3/10\text{min}$  之根據 ISO 1133 ( $230^{\circ}\text{C}$  ; 3.8 kg) 的熔體體積流速 MVR。

13. 一種根據申請專利範圍第 1 至 10 項中至少一項之模塑組成物之用途，其係

用於製造玻璃板/鑲嵌玻璃；

用於製造通訊裝置；平板 PC；TV 裝置；廚房設備和

其他電子裝置的顯示器；或

用於製造建築物內部及/或外部照明。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之用途，其中該玻璃板/鑲嵌玻璃包括機動車燈用玻璃罩。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之用途，其中該機動車燈用玻璃罩包括汽車燈用頭燈或尾燈或有色玻璃罩。

16. 根據申請專利範圍第 13 項之用途，其中該通訊裝置包括 PDA、行動電話、智慧型手機。

17. 一種根據申請專利範圍第 11 或 12 項之模塑物件之用途，其係

用作玻璃板/鑲嵌玻璃；

用作用於通訊裝置；TV 裝置；平板 PC；廚房設備或其他電子裝置的顯示器；或

用作建築物內部及/或外部照明。

18. 根據申請專利範圍第 17 項之用途，其中該玻璃板/鑲嵌玻璃包括機動車燈用玻璃罩。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之用途，其中該機動車燈用玻璃罩包括汽車燈用頭燈或尾燈或有色玻璃罩。

20. 根據申請專利範圍第 17 項之用途，其中該通訊裝置包括 PDA、行動電話、智慧型手機。