

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580009293.9

[51] Int. Cl.

B32B 27/28 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537223C

[22] 申请日 2005.5.17

[21] 申请号 200580009293.9

[30] 优先权

[32] 2004.5.14 [33] DE [31] 102004024429.4

[86] 国际申请 PCT/EP2005/005381 2005.5.17

[87] 国际公布 WO2005/110745 德 2005.11.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.22

[73] 专利权人 罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 T·阿恩特 U·纳姆里奇

N·多伊施 C·克罗默尔

[56] 参考文献

CN1025344C 1994.7.6

US20040086721A1 2004.5.6

CN1130284C 2003.12.10

DE10236045A1 2004.2.19

审查员 詹红彬

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和含氟聚合物组成的聚合物混合物

[57] 摘要

本发明涉及在任何点具有材料厚度至少 150 μm 的由塑料组成的模塑品, 所述模塑品包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料, 聚甲基丙烯酸甲酯基体, 包含在所述基体中的弹性体颗粒, 和含氟聚合物组成的聚合物混合物, 在此含氟聚合物在混合物中的比例是 30-95 重量%, 和由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物存在于具有连续材料厚度为至少 10 μm 的外层中, 其特征在于, 抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料由 20 至 70 重量%聚(甲基)丙烯酸酯基体和 30 至 80 重量%弹性体颗粒组成。

1. 一种由塑料制成的具有至少 $150\mu\text{m}$ 的材料厚度的模塑品或膜，该模塑品包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料，即聚(甲基)丙烯酸酯基体和分布其中的弹性体颗粒，以及含氟聚合物组成的聚合物混合物，在此所述含氟聚合物在混合物中的比例是 30 至 95 重量%，和由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的所述聚合物混合物存在于具有至少 $10\mu\text{m}$ 的连续材料厚度的外层中，

其特征在于

所述抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料由 20 至 70 重量%聚(甲基)丙烯酸酯基体和 80 至 30 重量%弹性体颗粒组成。

2. 权利要求 1 的模塑品或膜，其特征在于弹性体颗粒具有含有软弹性体相和接合在其上的硬相的核。

3. 权利要求 1 或 2 的模塑品或膜，其特征在于弹性体颗粒的平均颗粒直径是 10 至 1000 nm 。

4. 权利要求 1 或 2 的模塑品或膜，其特征在于它完全由聚合物混合物组成，所述混合物由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成。

5. 权利要求 4 的模塑品或膜，其特征在于材料厚度是 150 至 $10000\mu\text{m}$ 。

6. 权利要求 5 的模塑品或膜，其特征在于在 60°C 下储存 10 天之后的断裂伸长率是至少 150%。

7. 权利要求 5 的模塑品或膜，其特征在于在 60°C 下储存 10 天之后的断裂伸长率仍是没有 10 天热负荷时的值的至少 60%。

8. 权利要求 5 至 7 任一项的模塑品或膜，其特征在于膜存在于一种膜结构内，其中所述膜结构包括至少两个成拱形的并在边缘处相互熔接的包围一个空腔的膜。

9. 权利要求 1 或 2 的模塑品或膜，其特征在于它是复合模塑品，其除了包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的

聚合物混合物的层以外, 还包含与该聚合物混合物接合的其它可热塑性加工的塑料且所述聚合物混合物的层具有连续材料厚度为 10 至 150 μm 。

10. 权利要求 9 的模塑品或膜, 其特征在于所述其它塑料是聚甲基丙烯酸甲酯, 抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯, 聚碳酸酯, 聚苯乙烯, 丙烯酸酯/苯乙烯/丙烯腈接枝共聚物 (ASA), 苯乙烯-丙烯腈 (SAN), 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PETG), 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 塑料, 聚氯乙烯 (PVC) 塑料, 聚烯烃塑料, 环烯烃共聚物 (COC), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS), 或是不同种热塑性塑料的混合物 (共混物)。

11. 权利要求 9 的模塑品或膜, 其特征在于, 在由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下储存 10 天之后的开始形成裂纹时的伸长率除以没有热处理时的值所得比率为 0.5。

12. 权利要求 1 或 2 的模塑品或膜, 其特征在于它是复合模塑品, 其除了包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层以外, 还包含与该聚合物混合物接合的由高压压实的合成树脂浸渍纸或金属片材组成的高压层压板且所述聚合物混合物的层具有连续材料厚度为 10 至 150 μm 。

13. 权利要求 1 或 2 中所述的模塑品或膜, 其特征在于在由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中存在 0.01 至 10 重量%光稳定剂。

14. 一种生产权利要求 5 至 8 任一项的模塑品或膜的方法, 其利用热塑性加工, 尤其挤塑或注塑, 或利用溶剂流铸按已知方式进行。

15. 权利要求 5 至 8 任一项的模塑品或膜用作屋顶元件, 房屋正面元件, 作用于带有可折叠材料车顶或塑料车顶的汽车的折叠顶盖中的窗户的用途。

16. 一种生产权利要求 9 至 11 任一项中所述的复合模塑品的方法, 其按照本身已知的方式利用膜层压, 共挤出, 挤出涂覆, 镶嵌模

塑工艺或溶剂流铸工艺而进行。

17. 权利要求 9 至 11 中任一项中所述的复合模塑品用作屋顶元件, 房屋正面元件, 家用电器、通讯设备、业余爱好或运动设备的构件, 机身构件或机身构件的一部分, 或用于汽车、船或飞机构造中的构件, 例如机身饰板, 缓冲器, 挡泥板, 遮光板或装饰条的用途。

18. 权利要求 14 或 16 所述的生产方法, 其特征在于, 模塑品中在由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中存在 0.01 至 10 重量%光稳定剂。

19. 权利要求 15 或 17 所述的用途, 其特征在于, 模塑品中在由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中存在 0.01 至 10 重量%光稳定剂。

20. 一种生产权利要求 12 中所述的复合模塑品的方法, 其按照本身已知的方式利用高压/高温压制工艺或在卷材涂装工艺中进行。

21. 权利要求 12 中所述的复合模塑品用作屋顶元件, 房屋正面元件, 家用电器、业余爱好或运动设备的构件, 机身构件或机身构件的一部分或用于汽车、船或飞机构造中的构件, 例如机身饰板、缓冲器、挡泥板、遮光板或装饰条的用途。

由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯 和含氟聚合物组成的聚合物混合物

技术领域

本发明涉及由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物。本发明进一步涉及由该聚合物混合物制成的膜，其生产方法和其作为表面保护膜的使用。

背景技术

EP 0 476 942 描述了一种由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物，其中在混合物中其含量可以是3至12重量%。由该聚合物混合物可生产用于聚氯乙烯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料构件的表面保护膜。这样可改进其耐气候老化性。

JP-OS 03 124754 A2 描述了由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和含氟聚合物组成的聚合物混合物制成的膜，其中所述含氟聚合物的比例可以是5至25重量%。

WO 00/37237 描述了一种用于生产膜的方法，该膜在至少一层中包含含氟聚合物和聚(甲基)丙烯酸酯。为了挤塑，所用的混合物包含10至90重量%PVDF和90至10重量%聚甲基丙烯酸甲酯，基于总体混合物的重量。

DE 102 36 045 A1 描述了一种用于生产具有厚度范围为20至1000 μm 的低取向热塑性膜的挤塑工艺。列举用于膜的合适材料还尤其包括由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物，在此其混合比例可以是10:90至90:10。提及了许多可能的用途，例如用作装饰膜、UV保护膜、干涂膜、光学数据载体的刮擦保护膜，以及数据载体材料，它们利用连续印刷工艺如凹版印刷、柔性版印刷、胶版印刷、数字印刷、丝网辊印刷、转移印刷工艺而印刷，

和/或按照连续层压和层合工艺如膜共层压,热塑性片材和型材的层合,包覆技术,卷材涂装工艺和/或连续涂覆工艺,如水铺展性涂覆,抗菌涂覆,自清洁涂覆,抗乱写涂覆,耐刮擦涂覆,导电性涂覆,视需要结合以压花工艺而加工。作为层压品膜的厚度的一个参考值给出的是100 μm 。

EP 1 093 911 A2 描述了耐冲击性多层保护膜,其由包含由含氟聚合物和丙烯酸类聚合物组成的混合物的暴露层和在其下方的可例如由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯组成的层。

EP 0 306 385 A1 描述了耐冲击性聚合物混合物。这些混合物可由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成。含氟聚合物的比例低于30重量%。对于弹性体颗粒,规定了40至500 nm的宽的尺寸范围。

JP 59127754 A2 和 JP 59127755 A2 描述了用于PVC-钢复合材料的耐气候老化保护膜。该保护膜由含有丙烯酸酯弹性体但不具有(甲基)丙烯酸酯基体的含氟聚合物组成。

发明内容

问题和解决方案

现有技术中的单个现有膜和复合膜,尤其是由与抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯混合的含氟聚合物组成的那些,具有优异的性能。尤其应该提及高耐气候老化性,良好的耐化学品性,对应力开裂腐蚀的高耐性和良好的机械韧性。它们因此特别适合户外使用。但已经发现,如果膜或复合体具有至少150, 200, 250 μm 或更多的材料厚度,基本上所有的这些膜,无论作为单个膜还是复合膜,尤其在户外应用和同时出现长期作用的热负荷的情况下,都或多或少地出现非所需的脆化。这限制了该膜,例如在相对温暖的地理区域或一般地在高温环境中的应用,尤其户外应用中的应用可能性。

因此,本发明的目的被认为是提供一种在长期热负荷之后没有出现脆化或只出现非常低的脆化的材料或模塑品,由其可制成材料厚度

至少 150 μm 或更高的单个膜和复合膜。

该目的通过一种由塑料制成的具有至少 150 μm 的材料厚度的模塑品而实现,该模塑品包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料,聚(甲基)丙烯酸酯基体和分布其中的弹性体颗粒,和含氟聚合物组成的聚合物混合物,在此所述含氟聚合物在混合物中的比例是 30 至 95 重量%,并且由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的所述聚合物混合物存在于具有至少 10 μm 的连续材料厚度的外层中,

其特征在于

抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料由 20 至 70 重量%聚(甲基)丙烯酸酯基体和 80 至 30 重量%弹性体颗粒组成。

本发明基于这样的认识:从材料厚度约至少 150 μm ,尤其是至少 200 μm 或至少 250 μm 起的由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料,聚(甲基)丙烯酸酯基体和分布其中的弹性体颗粒,和含氟聚合物组成的聚合物混合物倾向于与较薄构件相比提高的长时间脆化。该提高的长时间脆化倾向是独立于如下条件而出现:无论该模塑品是否完全由该聚合物混合物组成,或无论它们是否是其中由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物存在于具有至少 10 μm 的连续材料厚度的外层中的复合模塑品。在预期例如用作屋顶元件的暴露的单个膜方面,以及在配有由该聚合物混合物组成的保护膜 of 复合构件,例如汽车外部构件方面,增加的长时间脆化是一个问题。根据其性质和暴露情况,该构件可在几个月或几年之后变得不美观。因此需要降低这些构件或模塑品的长时间脆化倾向。

例如在完全由该聚合物混合物组成的膜的情况下,增加的长时间脆化倾向在实验上与断裂伸长率的下降相伴出现,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下储存 10 天之后明显低于没有 10 天热负荷时的值的 50%。在材料厚度低于 150 μm 或低于 100 μm 的薄膜的情况下,没有发现该实验相关性。在此,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下储存 10 天之后几乎没有出现断裂伸长率的相应下降。尽管这样,长时间脆化倾向的效果还发生在其中所述聚合物混合物存在于具有至少 10 μm 的连续材料厚度的外层中的复合模塑品。

该理论已得到发展：完全由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物组成的具有材料厚度至少 $150\mu\text{m}$ 的构件或模塑品在实践中在户外气候老化过程中或实验上在 60°C 下储存 10 天的过程中,在热负荷之后在机械应力下由于其由材料厚度阻碍的物料的横向收缩而增强地倾向于过早破坏。在其中所述聚合物混合物存在于具有至少 $10\mu\text{m}$ 的连续材料厚度的外层中的复合模塑品的情况下,该效果以类似方式出现,因为与基材的牢固接合在此以类似方式阻碍了外层中的聚合物混合物的横向收缩。在单个薄模塑品,例如膜的情况下,该效果在实践中或在实验上在 60°C 下储存 10 天的过程中都不会出现。在该认识的基础上,所要解决的问题一致地涉及由具有材料厚度至少 $150\mu\text{m}$ 的塑料组成的模塑品,它在具有连续材料厚度至少 $10\mu\text{m}$ 的外层中包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物,无论该模塑品是否完全由该聚合物混合物组成,还是它是具有由该聚合物混合物组成的薄外层的复合模塑品。

该问题的解决方案涉及对由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的混合比的选择,其中所述含氟聚合物在混合物中的比例是 30 至 95 重量%。另外,该抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料必须由 20 至 70 重量%聚(甲基)丙烯酸酯基体和 30 至 80 重量%弹性体颗粒组成。

在特别的实施方案中,这些弹性体颗粒具有平均颗粒直径 10 至 1000 nm , 20 至 600 nm , 30 至 500 nm 或 50 至 150 nm 。

这些措施整体上确保,材料厚度至少 $150\mu\text{m}$ 的完全由该聚合物混合物组成的构件在 60°C 下储存 10 天之后具有至少 150% 的足够断裂伸长率。在这种情况下,在 60°C 下储存 10 天之后的断裂伸长率仍是在没有 10 天热负荷时的值的至少 60%。

这些措施还适用于材料厚度至少 $150\mu\text{m}$ 的复合构件,其中由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物存在于具有连续材料厚度至少 $10\mu\text{m}$ 的外层中。但适用性的实验检验在此不通过测量在 60°C 下储存 10 天之后的断裂伸长率,而是通过测量在

该复合构件在 60℃下储存 10 天之后在外层中开始形成裂纹时的伸长率而进行。该值对于复合构件应该是在 60℃下的 10 天储存时的值的至少 50%。没有在 60℃下储存 10 天时的起始值对于复合构件是至少 100%。

发明详述

聚合物混合物

由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物,其特征在于含氟聚合物在混合物中的比例是 30 至 95 重量%,优选 40 至 80 重量%,尤其是 50 至 70 重量%。

抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料

该抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料由 20 至 70 重量%,优选 25 至 60 重量%和特别优选 30 至 50 重量%聚(甲基)丙烯酸酯基体,和 80 至 30 重量%,优选 75 至 40 重量%和特别优选 70 至 50 重量%弹性体颗粒组成。

在特别的实施方案中,弹性体颗粒的平均颗粒直径是 10 至 1000 nm, 20 至 600 nm, 30 至 500 nm 或 50 至 150 nm(例如,采用超离心法测量)。

分布在聚(甲基)丙烯酸酯基体中的弹性体颗粒优选具有含有软弹性体相和接合在其上的硬相的核。

抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料(imPMMA)的组成为由至少 80 重量%甲基丙烯酸甲酯单元和视需要 0 至 20 重量%可与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体单元聚合得到的一定比例基体聚合物,和基于交联聚(甲基)丙烯酸酯的分布在基体中的一定比例抗冲改性剂。

基体聚合物尤其由 80 至 100 重量%,优选 90-99.5 重量%的自由基聚合的甲基丙烯酸甲酯单元,和视需要 0-20 重量%,优选 0.5-10 重量%其它可自由基聚合的共聚单体,例如(甲基)丙烯酸-C₁至 C₄-烷基酯,尤其是丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯组成。基体的平均分子量 M_w(重均)优选为 90 000 g/mol 至 200 000 g/mol,尤其是 100

000 g/mol 至 150 000 g/mol (M_w 利用凝胶渗透色谱以聚甲基丙烯酸甲酯作为校正标准物而测定)。分子量 M_w 可, 例如, 通过凝胶渗透色谱或通过散射光法而测定(参见, 例如, H. F. Mark 等人, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (聚合物科学和工程大全), 第二版, 第 10 卷, 第 1 页及后几页, J. Wiley, 1989)。

优选的是由 90 至 99.5 重量%甲基丙烯酸甲酯和 0.5 至 10 重量%丙烯酸甲酯组成的共聚物。维卡软化温度 VET (ISO 306-B50) 可以是至少 90, 优选 95 至 112°C。

抗冲改性剂

聚甲基丙烯酸酯基体包含抗冲改性剂, 其例如可以是具有两或三壳结构的抗冲改性剂。

用于聚甲基丙烯酸酯塑料的抗冲改性剂是十分熟知的。抗冲改性的聚甲基丙烯酸酯模塑料的制备和结构例如描述于 EP-A 0 113 924, EP A 0 522 351, EP-A 0 465 049 和 EP-A 0 683 028。

抗冲改性剂

抗冲改性剂按照本身已知的方式通过成珠聚合反应或通过乳液聚合反应而制备, 且如此得到的交联颗粒可具有平均颗粒尺寸 10 至 1000 nm, 20 至 600 nm, 30 至 500 nm 或 50 至 150 nm。

这些颗粒一般由至少 40 重量%, 优选 50-70 重量%甲基丙烯酸甲酯, 20 至 40 重量%, 优选 25 至 35 重量%丙烯酸丁酯, 和 0.1 至 2 重量%, 优选 0.5 至 1 重量%交联单体, 例如多官能(甲基)丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸烯丙基酯, 和视需要其它单体, 例如 0 至 10 重量%, 优选 0.5 至 5 重量%甲基丙烯酸- C_1 - C_4 -烷基酯如丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯, 优选丙烯酸甲酯, 或其它可乙烯基聚合的单体, 例如苯乙烯组成。

优选的抗冲改性剂是可具有两或三层的核-壳结构并通过乳液聚合反应而得到的聚合物颗粒(参见, 例如, EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 和 EP-A 0 683 028)。这些乳液聚合物的合适的颗粒尺寸是, 例如, 10-150 nm, 优选 20 至 120 nm, 特别优选 50-100

nm。

具有一个核和两个壳的三层或三相结构可具有以下性能。最内(硬)壳可例如基本上由甲基丙烯酸甲酯,低比例的共聚单体,例如丙烯酸乙酯,和交联剂级分,例如甲基丙烯酸烯丙基酯构成。中间(软)壳可例如由丙烯酸丁酯和视需要苯乙烯构成,而最外(硬)壳基本上通常对应于导致与基体的相容性和良好接合的基体聚合物。抗冲改性剂中的聚丙烯酸丁酯比例对于抗冲改性作用是决定性的和优选为20至40重量%,特别优选25至35重量%。

抗冲改性的聚甲基丙烯酸酯模塑料

在挤出机中,抗冲改性剂和基体聚合物可熔体混合,得到抗冲改性的聚甲基丙烯酸酯模塑料。排出的材料一般首先被切成粒料。这可利用挤塑或注塑而进一步加工得到模塑品,如膜,型材,片材或注塑构件。

根据 EP 0 528 196 A1 的两相抗冲改性剂

优选,尤其对于膜生产,但不限于此,使用原则上从 EP 0 528 196 A1 中得知的体系,它是一种组成如下的两相的抗冲改性聚合物:

a1) 10 至 95 重量%的玻璃化转变温度 T_{mg} 高于 70°C 的连续硬相,其组成为

a11) 80 至 100 重量%(基于 a1) 甲基丙烯酸甲酯和

a12) 0 至 20 重量%一种或多种的其它烯属不饱和、可自由基聚合的单体,和

a2) 90 至 5 重量%玻璃化转变温度 T_{mg} 低于 -10°C 的韧相,它分布在硬相内,且组成为

a21) 50 至 99.5 重量%丙烯酸- C_1 - C_{10} -烷基酯(基于 a2),

a22) 0.5 至 5 重量%具有两个或更多个烯属不饱和、可自由基聚合的基团的交联单体,和

a23) 任选的其它烯属不饱和、可自由基聚合的单体,

其中至少 15 重量%的硬相 a1) 共价键接至韧相 a2) 上。

两相抗冲改性剂可通过在水中的两阶段乳液聚合反应而得到,例

如描述于 DE-A 38 42 796。在第一阶段中，得到由至少 50 重量%，优选多于 80 重量%的丙烯酸低级烷基酯组成的韧相 a2)，这使得该相的玻璃化转变温度 T_{mg} 低于 -10°C 。所用的交联单体 a22) 是二醇的(甲基)丙烯酸酯，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯或 1, 4-丁二醇二甲基丙烯酸酯，具有两个乙烯基或烯丙基基团的芳族化合物，例如二乙烯基苯，或具有两个烯属不饱和、可自由基聚合的基团的其它交联剂，例如作为接枝交联剂的甲基丙烯酸烯丙基酯。作为具有三个或更多个不饱和、可自由基聚合的基团，如烯丙基基团或(甲基)丙烯酰基基团的交联剂的例子可提及氰脲酸三烯丙基酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，和季戊四醇四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯。用于此的其它例子在 US 4, 513, 118 中给出。

在 a23) 中提及的烯属不饱和、可自由基聚合的单体可例如是丙烯酸或甲基丙烯酸和其具有 1-20 个碳原子的烷基酯，只要它们尚未被提及，其中烷基基团可以是直链、支链或环状的。另外，a23) 可包含可与丙烯酸烷基酯 a21) 共聚的其它可自由基聚合的脂族共聚单体。但应该排除显著比例的芳族共聚单体如苯乙烯， α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯，因为它们导致模塑料 A 的非所需性能，尤其是在气候老化方面。

在第一阶段中生产韧相时，必须精确地注意调节颗粒尺寸和其多分散性。韧相的颗粒尺寸基本上取决于乳化剂的浓度。有利地，颗粒尺寸可通过使用种子胶乳而控制。平均颗粒尺寸(重均)低于 130 nm，优选低于 70 nm，和颗粒尺寸的多分散性 U_{80} 低于 0.5 (U_{80} 通过对由超离心测定的颗粒尺寸分布进行积分处理而计算。 $U_{80} = [(r_{90} - r_{10}) / r_{50}] - 1$ ，其中 r_{10} 、 r_{50} 、 r_{90} = 10、50、90% 的颗粒半径低于该值和 90、50、10% 的颗粒半径高于该值时的平均积分颗粒半径)，优选低于 0.2 的颗粒使用基于水相计为 0.15 至 1.0 重量%的乳化剂浓度而实现。对于阴离子乳化剂，例如尤其优选的烷氧基化和硫酸化石蜡，该情况尤其适用。所用的聚合反应引发剂是，例如，0.01 至 0.5 重量%碱金属过二硫酸盐或过二硫酸铵，基于水相，聚合反应在温度 20 至 100°C 下引发。优选在温度 20 至 80°C 下使用氧化还原体系，例如 0.01 至 0.05 重量%有

机氢过氧化物和 0.05 至 0.15 重量%羟甲基亚磺酸钠的组合。

至少 15 重量%共价键接至韧相 a2) 上的硬相 a1) 具有玻璃化转变温度至少 70℃并且可仅由甲基丙烯酸甲酯组成。作为共聚单体 a12)，最高至 20 重量%的一种或多种其它烯属不饱和、可自由基聚合的单体可存在于硬相中，其中(甲基)丙烯酸烷基酯，优选具有 1 至 4 个碳原子的丙烯酸烷基酯的用量使得不会达不到上述玻璃化转变温度。

硬相 a1) 的聚合反应在第二阶段中同样，在乳液中使用例如也用于韧相 a2) 的聚合反应的常规助剂的条件下进行。

在一个优选实施方案中，硬相包含数量为 0.1 至 10 重量%，优选 0.5 至 5 重量%的低分子量和/或共聚合的 UV 吸收剂，基于作为硬相中的共聚单体组分 a12) 的成分的 A。尤其描述于 US 4 576 870 中的可聚合 UV 吸收剂的例子可提及 2-(2'-羟基苯基)-5-甲基丙烯酰氨基苯并三唑或 2-羟基-4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮。低分子量 UV 吸收剂可以是，例如 2-羟基二苯甲酮或 2-羟基苯基苯并三唑或水杨酸苯基酯的衍生物。一般来说，低分子量 UV 吸收剂的分子量低于 2×10^3 (g/mol)。特别优选的是具有在加工温度下的低挥发性和与聚合物 A 的硬相 a1) 的均相混溶性的 UV 吸收剂。

光稳定剂

光稳定剂应该理解为是指 UV 吸收剂，UV 稳定剂和自由基清除剂。

视需要存在的 UV 稳定剂是，例如，二苯甲酮的衍生物，其取代基，如羟基和/或烷氧基基团通常在 2-和/或 4-位。这些包括 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮，2,4-二羟基二苯甲酮，2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮，2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮，2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮，2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮。另外，取代的苯并三唑非常合适作为 UV 防护添加剂，对此尤其包括 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑，2-[2-羟基-3,5-二(α , α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑，2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑，2-(2-羟基-3,5-丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑，2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑，2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑，2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三

唑, 2-(2-羟基-3-仲丁基-5-叔丁基苯基)苯并三唑和 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑, 苯酚, 2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)]。

除了苯并三唑, 也可使用选自 2-(2'-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类, 例如苯酚, 2-(4,6-二苯基-1,2,5-三嗪-2-xy)-5-(己基氧基)的 UV 吸收剂。

进一步可用的 UV 稳定剂是 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙基酯, 2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰双苯胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰双苯胺和取代的苯甲酸苯基酯。

光稳定剂或 UV 稳定剂可在待稳定的聚甲基丙烯酸酯组合物中作为如上所述的低分子量化合物存在。但 UV-吸收基团也可在与可聚合 UV 吸收化合物, 例如二苯甲酮衍生物或苯并三唑衍生物的丙烯酰基, 甲基丙烯酰基或烯丙基衍生物共聚反应之后共价键接到基体聚合物分子中。UV 稳定剂, 在此其也可以是化学上不同的 UV 稳定剂的混合物, 其比例一般是 0.01 至 10 重量%, 尤其是 0.01 至 5 重量%, 尤其 0.02 至 2 重量%, 基于层 a) 的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

作为自由基清除剂/UV 稳定剂的一个例子, 可以提及称作 HALS (位阻胺光稳定剂) 的空间位阻胺。它们可用于抑制涂料和塑料中, 尤其是聚烯烃塑料中的老化过程(Kunststoffe(塑料), 74(1984)10, 第 620 至 623 页; Farbe+Lack(油漆与涂料), 96 年度, 9/1990, 第 689-693 页)。存在于 HALS 化合物中的四甲基哌啶基团是其稳定化作用的原因。该类化合物可以是未取代的或在哌啶氮上被烷基或酰基取代的。空间位阻胺在 UV 区域中不吸收。它们清除所形成的自由基, 而 UV 吸收剂却不能这样。也可作为混合物形式使用的稳定化作用的 HALS 化合物的例子是:

癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,5-二酮, 琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 聚(N-β-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶琥珀酸酯)或癸二酸双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶

基)酯。

含氟聚合物

在本发明中，含氟聚合物应理解为是指可通过其双键上存在至少一个氟取代基的烯属不饱和单体的自由基的聚合反应而得到的聚合物。在此还包括共聚物。这些共聚物可，除了一种或多种含氟单体以外，还包含可与这些含氟单体共聚的其它单体。优选的含氟聚合物是聚偏二氟乙烯(PVDF)。

含氟单体尤其包括氯三氟乙烯，氟乙烯基磺酸，六氟异丁烯，六氟丙烯，全氟乙烯基甲基醚，四氟乙烯，氟乙烯和偏二氟乙烯。其中，偏二氟乙烯是尤其优选的。

对本发明重要的是，含氟聚合物可被挤出成膜。因此，分子量可在宽范围内变化，如果使用助剂或共聚物。一般来说，含氟聚合物的重均分子量为 100 000 至 200 000，优选 110 000 至 170 000，但这无意于进行限制。

模塑品

a) 完全由所述聚合物混合物组成的模塑品

本发明模塑品可在其聚合物组成方面完全由所述聚合物混合物组成，所述混合物由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成。一般来说，以本身已知的方式，还存在常规添加剂、助剂和/或填料，例如热稳定剂，UV 稳定剂，UV 吸收剂，抗氧化剂和/或着色剂，颜料或有机染料。优选存在不多于 10 重量%，特别优选不多于 5 重量%，尤其是不多于 2 重量%的常规添加剂、助剂和/或填料。如果合适，模塑品也可根本不含添加剂、助剂和/或填料。

本发明模塑品可以是，例如具有膜厚度为 150 至 2000 μm ，优选 200 至 1000 μm ，特别优选 300 至 500 μm 的膜。

本发明膜可具有至少 250%，优选至少 280%，尤其是至少 300% 的没有在 60℃ 下储存 10 天时的断裂伸长率。

本发明膜可具有至少 150%，优选至少 175%，尤其是 200% 的在 60℃ 下储存 10 天之后的断裂伸长率。

本发明膜在 60℃ 下储存 10 天之后的断裂伸长率可以仍然是没有 10 天热负荷时的值的至少 60%，优选至少 70%，尤其是至少 80%。该膜可，例如，存在于膜结构内，其中所述膜结构包括至少两个成拱形的并在边缘处相互熔接的膜，该膜包围一个空腔。这样的膜从建筑物如已知的“伊甸园工程”中是已知的。

本发明模塑品或膜可按照本身已知的方式利用热塑性加工，尤其挤塑或注塑而制成。

本发明模塑品或膜可例如，用作屋顶元件，房屋正面元件，用于带可折叠材料车顶或塑料车顶的汽车的折叠顶盖中的窗户。

b) 复合模塑品

本发明模塑品可以是复合模塑品，其除了包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层以外，它还包含与该聚合物混合物接合的其它可热塑性加工的塑料，且由聚合物混合物构成的层具有连续材料厚度为 10 至 100 μm ，优选 20 至 80 μm 。

一般来说，包含聚合物混合物的层以及在其下方的任选的其它塑料还以一种本身已知的方式包含常规添加剂、助剂和/或填料，例如热稳定剂，UV 稳定剂，UV 吸收剂，抗氧化剂和/或着色剂，颜料或有机染料。优选存在不多于 10 重量%，特别优选不多于 5 重量%，尤其是不多于 2 重量%的常规添加剂、助剂和/或填料。如果合适，塑料也可根本不包含任何添加剂、助剂和/或填料。由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中特别优选包含 0.01 至 10 重量%光稳定剂。

存在于复合模塑品中的其它塑料可以是聚甲基丙烯酸甲酯，抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯，丙烯酸酯/苯乙烯/丙烯腈接枝共聚物(ASA)，苯乙烯-丙烯腈(SAN)，聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)，聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)塑料，聚氯乙烯(PVC)塑料，聚烯烃塑料，环烯烃共聚物(COC)，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)或不同的热塑性塑料的混合物(共混物)。

本发明复合模塑品在由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中具有开始形成裂纹时的伸长率至少100%，优选120%，特别优选150%（供料原样），和，在60℃下储存10天之后，该值的至少50%，优选至少60%，尤其是至少70%。

本发明复合模塑品可按照本身已知的方式利用膜层压，共挤出，挤出涂覆，镶嵌模塑工艺或溶剂流铸工艺而制成。

本发明复合模塑品可例如用作屋顶元件，房屋正面元件，家用电器、通讯设备、业余爱好或运动设备的构件，在汽车、船或飞机构造中的机身构件或机身构件的一部分，例如车身饰板，缓冲器，挡泥板，遮光板或装饰条。

膜和其生产

膜可由本发明聚合物混合物按照本身已知的方式通过挤塑而制成。合适的工艺是，例如，根据DE 102 36 045 A1或根据WO 00/37237的那些。首先制备抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和含氟聚合物的混合物。

一般来说，含氟聚合物、抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯是市售的。

尤其优选的混合物包含30至95重量%，优选40至80重量%，特别优选50至70重量%含氟聚合物，优选聚偏二氟乙烯(PVDF)，和70至5重量%，优选60至20重量%和特别优选50至30重量%抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯，在此这些值基于总体混合物。优选的PVDF可作为均聚物和/或共聚物形式使用。

可挤出的聚合物混合物可视需要包含低比例，例如0至20重量%，优选0至10重量%或0至5重量%的与含氟聚合物和与抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯都可混溶的其它聚合物。这些尤其包括聚碳酸酯，聚酯，聚酰胺，聚酰亚胺，聚氨酯和聚醚。膜特别优选主要地(98至100重量%)或仅由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和含氟聚合物组成。

不同物质的混溶性是指各组分形成没有可归因于相分离的浊度的均相混合物。

另外，膜可包含本技术领域普遍已知的添加剂。这些尤其包括抗

静电剂，抗氧化剂，染料，阻燃剂，填料，光稳定剂和有机磷化合物如亚磷酸酯或膦酸酯，颜料，气候老化稳定剂和增塑剂。

根据本发明，可以使用所有已知的光稳定剂，尤其 UV 吸收剂。特别优选的是苯并三唑和羟基苯基三嗪型 UV 吸收剂。

非常特别优选的是基于三嗪的 UV 吸收剂。这些 UV 吸收剂具有特别长的耐久性和是特别气候老化稳定的。另外，它们具有优异的吸收特性。

在用于生产膜的工艺中，优选首先制备包含至少一种抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和一种含氟聚合物的干混合物。

在本发明中，干混是指，在进一步工艺过程中不必须从该混合物中去除溶剂。允许存在无需进一步处理或可在挤出机中通过减压而从混合物中分离的溶剂残余。混合可在公知的用于此目的的常规装置中进行。混合进行时的温度低于混合物的凝胶温度。该步骤优选在室温下进行。

该混合物可例如挤出到温度低于 40℃ 的辊上，在此成形为膜。将聚合物挤塑成膜是公知的并例如描述于 Kunststoffs-extrusionstechnik II (塑料挤出技术 II)，Hanser 出版社，1986，第 125 页及后几页。将来自挤出机模头的热熔体提供到单个的冷却辊(骤冷辊)上。这些冷却辊是本技术领域公知的，其中抛光辊用于得到高光泽。在根据本发明的工艺中，也可使用除了冷却辊之外的其它辊。另外的辊首先接收在第一辊(冷却辊)上冷却的熔体，在此得到单层膜，该膜可具有另外的层。

为了使所形成的膜基本上没有杂质，将过滤器设置在熔体进入模头过程的上游。过滤器的筛孔尺寸一般由所用的起始原料决定和因此可在宽范围内变化。但一般来说，该值是 300 μm 至 20 μm 。也可在模头入口的上游排布具有多个不同筛孔尺寸的滤网的过滤器。这些过滤器是本技术领域公知的和可购得的。所附的实施例可用作对本领域技术人员而言的进一步依据。

为了得到具有高质量的膜，另外有利地使用尤其纯的原料。

PVDF 在高于约 240℃ 的温度下递增地形成凝胶(来自 Solvay 公司的制造商数据)。这些凝胶颗粒仅可通过过滤相对差地去除。因此,需要避免可能的凝胶形成。因此,挤塑在尽可能远低于凝胶温度的温度下进行。为了生产具有低含量凝胶体的膜,也提供其平均颗粒尺寸是,例如,0.2 mm 的粉状 PVDF 供应形式。这些在挤出机的剪切场中更完全地被粉碎。

但温度应该足够高,使得该混合物可被挤出得到具有优异的表面质量和尽可能低的浊度的膜。最佳温度例如取决于混合物的组成和因此可在宽范围内变化。但混合物在进入模头之前的优选温度是 150 至 210℃,特别优选 180 至 200℃。在这种情况下,混合物的温度必须在整个成型工艺过程中保持低于凝胶温度。

将熔融混合物压入模头所采用的压力可例如利用螺杆的速度来控制。压力一般是 40 至 100 巴,但这对根据本发明的工艺没有任何限制。按照本发明可得到膜所采用的速度因此大于 5 m/min,尤其是大于 10 m/min,但这无意于对根据本发明的工艺产生限制。关于一般工艺参数的其它信息由本领域技术人员从所附的实施例中获得。

为了使所得膜具有高表面质量和低浊度,必不可少的是,模头的温度选择为高于模头入口上游的混合物的温度但低于凝胶温度。

模头温度优选设定为比模头入口上游的混合物温度高 5 至 20%,特别优选 10 至 20% 和非常特别优选 12 至 18%。因此,模头的优选温度是 160℃ 至 235℃,特别优选 200℃ 至 230℃ 和非常特别优选 210℃ 至 220℃。

一旦得到膜之后,可将它与其它膜层压。这些膜可用于保护含 PVDF/imPMMA 的层。另外,由此可使对膜的进一步加工更容易,因为这些塑料膜可对在随后工艺中被喷雾到该膜上或该膜处的树脂具有尤其高的粘附能力。

可施用到含 PVDF/imPMMA 的层上例如用于保护或改进粘附能力的这些层特别优选尤其由聚酯如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),和聚烯烃如聚氯乙烯(PVC),聚丙烯(PP),聚乙

烯(PE), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS), ABS/ASA 共混物(ASA=丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物), 聚碳酸酯和聚酰胺, 和这些聚合物的混合物组成。

含 PVDF/imPMMA 的膜也可具有颜料或印刷有染料。也可在这些膜上实现金属效果。这些工艺是本领域技术人员已知的和例如称作凹版印刷、凹版涂覆和微凹版涂覆。

又可将可用于改进随后施用的聚合物的粘附性的其它层施用到具有装饰或其它装饰品的该层上。

这些层通过共层压的施加可在室温下或在稍微升高的温度下进行, 使得不损害含 PVDF/PMMA 的层的表面质量和浊度。这些工艺是本技术领域公知的, 例如描述于 Kunststoffextrusionstechnik II, Hanser 出版社, 1986, 第 320 页及后几页。

尤其有利的是, 前述步骤, 即含 PVDF/PMMA 的膜的生产, 印刷和与其它层的层压, 一般可在连续工艺中进行。

但本发明工艺不应局限于与其它膜的共层压。相反, 这些层也可通过溶剂涂覆(溶剂流铸)或通过挤出涂覆(挤出流铸)而施加, 例如描述于专利申请 WO 96/40480 和 WO 88/07416 和 US 专利说明书 4 902 557。

对本领域技术人员显而易见的是, 这些层可以各种不同的排布被拼合成多层膜。这些膜之一可因此具有多个不同顺序的装饰层/印刷层。另外, 多层膜也可包含粘合剂层, 其可用于粘结不同种塑料的层或用于将膜固定到所要保护的制品上。

膜的性能

本发明膜可具有厚度为 150 至 2000 μm , 优选 200 至 1500 μm , 特别优选 400 至 1000 μm 。

断裂伸长率的测定

对性能表征特别重要的有或没有热负荷时的断裂伸长率的值可通过以下方法测定。

断裂伸长率在 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 50% 相对湿度下根据 ISO 527-3/2/100 (在厚度最大至 100 μm 的情况下) 或根据 ISO 527/1B/50 (在厚度大于 100 μm

的情况下)测定。在这两种情况下,拉伸速度因此是100%/min。材料的断裂伸长率在供料原样下,和在加热烘箱中,通常在60℃下储存10天之后测定。在热储存之后的断裂伸长率除以供料原样下的断裂伸长率所得比率越小,热储存导致脆化的程度越大。

在膜厚度至少150 μm ,例如至少200至2000 μm 的情况下,以供料原样状态刚被挤出的膜的断裂伸长率是200至300%。

在60℃下储存10天之后,断裂伸长率仍是至少150%,优选至少180%,特别优选至少200%,尤其是至少250%。

如果膜厚度为大于150 μm 直至例如,2000 μm 或更多,优选200至750 μm ,则膜在60℃下储存10天之后的断裂伸长率仍是没有在60℃下热负荷10天时的值的至少60%,优选至少70%。

在抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯和含氟聚合物的非本发明混合比例下,在30至95重量%含氟聚合物的范围之外,例如在含氟聚合物比例为25或更低或高于95重量%或更高的情况下,如果构件具有至少150 μm 的材料厚度,则膜在60℃下储存10天之后的断裂伸长率的值令人惊奇地相对高程度地下降。发生显著的和非所需的脆化,其尤其在户外应用和同时热暴露的情况下,例如在相对温暖的地理区域中,变得明显不利。

复合体的性能

除了包含由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层以外,复合模塑品还包含与该聚合物混合物接合的其它可热塑性加工的塑料,在此所述聚合物混合物层具有连续材料厚度为10至100 μm ,尤其是30-90 μm 。复合模塑品可具有至少150 μm ,例如200-5000 μm 的任意总厚度或材料厚度。

对性能表征特别重要的在由抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料和含氟聚合物组成的聚合物混合物的层中,在裂纹开始形成时的伸长率值可随后通过以下方法测定。作为用于该测试方法的基材的材料优选选择其断裂伸长率高于面层中开始形成裂纹时的伸长率的塑料;合适的材料是,例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯,LD或HD-聚乙烯。

开始形成裂纹时的伸长率在 23℃和 50%相对湿度下在根据 ISO 527/1B/50 的拉伸试验中测定。在拉伸试验过程中, 聚合物混合物层必须按照合适的方式照射, 使得面层中裂纹的出现可通过眼睛视觉检测。记录在面层中出现第一裂纹时的即时伸长率。拉伸试验使用五个试样进行。合适的试样例如具有总厚度 1 mm 至 2 mm。将开始形成裂纹时的伸长率的平均值随后作为结果给出。

开始形成裂纹时的伸长率在供料原样下, 和在加热烘箱中, 通常在 60℃下储存 10 天之后测定。在热储存之后的开始形成裂纹时的伸长率除以供料原样情况下的开始形成裂纹时的伸长率所得比率越小, 热储存导致面层脆化的程度越大。

具体实施方式

实施例

不同厚度的膜通过挤塑而制成。

所用的起始原料是:

抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯(imPMMA):

所用抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料由 33 重量%聚(甲基)丙烯酸酯基体和 67 重量%弹性体颗粒组成, 该颗粒具有平均颗粒直径为 60 nm。分布在聚(甲基)丙烯酸酯基体中的弹性体颗粒具有含有软弹性体相和在其上接合的硬相的核。

聚偏二氟乙烯(PVDF)

PVDF KT 1000 是 VDF 均聚物; 制造商: Kureha Chemicals, 日本将聚合物干混并挤出成膜。

弹性体颗粒含量的测定

粉碎待研究的材料(粒料可直接使用), 并用分析天平(精度 0.1 mg)将约 1 至 2 g 的量精确称重到 150 ml 玻璃烧杯中。样品在搅拌(磁力搅拌器)下在约 50℃下溶解在约 80 ml 丙酮中, 在此出现不溶性弹性体相所导致的明显浑浊。

将如此得到的浑浊聚合物溶液在实验室天平(精度 0.1 g)上定量分配入 4 个离心机烧杯(钢, 分别 30-50 ml)中, 这样其最终重量在每种情况下彼此相差最大 0.1 g。将它们加入离心机(在冷却下, 至少 35000 g)的转子中和在约 21 000 rpm(相对离心加速度(RZB)约 41 000)下离心至少 30 分钟。

将烧杯中现已澄清的上层溶液倾倒除去, 在预称重的称量玻璃瓶中浓缩, 并在干燥箱中在减压下干燥至恒定质量(=丙酮可溶性比例)。

将沉淀物同样定量转移到称量玻璃瓶中并按照相同方式干燥至恒定质量(=丙酮不可溶比例)。

质量比例由称重值计算:

$$\begin{aligned} \text{a) 丙酮可溶性比例 [\%]} &= \frac{\text{最后称重量 [g]} \cdot 100\%}{\text{起始称重量 [g]}} \\ \text{b) 丙酮不可溶比例 [\%]} &= \frac{\text{最后称重量 (沉淀物) [g]} \cdot 100\%}{\text{起始称重量 [g]}} \end{aligned}$$

根据存在于模塑品中的含氟聚合物的种类, 可对于进一步评价区分两种情况, 其例如可通过几个简单的初步实验(溶解度试验)或通过对于丙酮不可溶级分的元素分析(氟测定)而区分:

1) 含氟聚合物完全可溶于丙酮

如此测定的丙酮不可溶比例对应于弹性体颗粒含量和基于整个模塑品。对本领域技术人员而言, 如果合适, 可以例如通过元素分析并结合以光谱方法和/或 Zeisel 烷氧基测定法, 并随后基于抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料级分计的弹性体颗粒含量而没有任何问题地测定在模塑品中含氟聚合物的比例。

2. 含氟聚合物不溶于或不完全可溶于丙酮:

测定可视需要在其中含氟聚合物完全溶解的不同于丙酮的其它溶剂中进行。

如果不可能找到一种其中含氟聚合物完全溶解的溶剂, 那么如此测定的丙酮不可溶级分是弹性体颗粒和不可溶含氟聚合物的混合物和基于整个模塑品计。对于本领域技术人员而言, 同样可没有任何问题地测定弹性体颗粒在丙酮不可溶级分(沉淀物)中的比例, 例如通过元

素分析并结合以光谱方法和/或 Zeisel 烷氧基测定法，并随后基于以抗冲改性的聚(甲基)丙烯酸酯塑料级分计的弹性体颗粒含量而测定含氟聚合物的比例。

比例[重量%]							
实施例	PMMA [%]	PVDF [%]	膜厚度 [μm]	PMMA 级分的弹性体 颗粒含量 [%]	没有热负荷时的 断裂伸长率 [%]	在 60℃下 10 天之后的断 裂伸长率 [%]	在热负荷之后/没有热 负荷时的比率 [%]
A	30	70	500	65	262	177	68
A-Vg1	30	70	500	0	293	14	5
B	30	70	250	65	299	292	98
B-Vg1	30	70	250	0	442	7	2
C-Vg1	30	70	50	65	355	305	86
D-Vg1	30	70	50	0	393	321	82
E	40	60	200	60	273	205	75
F	40	60	200	40	357	292	82
G	40	60	200	20	331	9	3

Vg1=对比例

“PMMA”是指标准 PMMA 或抗冲改性的 PMMA