

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01807158.9

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F265/06

C08F265/04 C08L 51/00

C08L 55/00 C08F220/10

C08L 33/12

[43] 公开日 2003 年 6 月 11 日

[11] 公开号 CN 1423665A

[22] 申请日 2001.1.29 [21] 申请号 01807158.9

[30] 优先权

[32] 2000.2.1 [33] IT [31] MI2000A000143

[86] 国际申请 PCT/EP01/00869 2001.1.29

[87] 国际公布 WO01/57102 英 2001.8.9

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.24

[71] 申请人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 F·吉贝尔蒂 A·安希勒里

S·比吉 U·莫舍蒂

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 丙烯酸聚合物组合物

[57] 摘要

丙烯酸聚合物的组合物, 所述组合物包括: A) 70—99.5%重量的基于由只含一个可通过自由基途径聚合的双键的单体, 其中至少 20%重量为(甲基)丙烯酸单体, 形成的均聚物或共聚物的热塑性树脂, B) 0.5—30%重量的具有低于 0°C 的起始玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的优选交联的高弹体, 在所述组合物中, 组分(B)以约 10—2,000nm 的球状和/或长颗粒的形式分散于树脂 A) 中, 组分 B) 的颗粒任选包括组分 A) 的颗粒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 丙烯酸聚合物组合物, 该组合物包括:

5 A) 70-99.5%重量、优选 80-99%重量、更优选 90-98%重量的基于由只含一个可通过自由基途径聚合的双键的单体, 其中至少 20%重量、优选至少 50%重量为(甲基)丙烯酸单体, 形成的均聚物或共聚物的热塑性树脂,

10 B) 0.5-30%重量、优选 1-20%重量、更优选 2-10%重量的高弹体, 优选交联, 具有低于 0°C、优选低于 -5°C、更优选低于 -10°C 的起始玻璃化转变温度(Tg) (ASTM D 3418-75),

在所述组合物中, 组分 B) 以球状和/或长颗粒的形式分散于树脂 A) 中, 通过电子显微镜(TEM 透射电子显微镜)测定颗粒 B) 的直径在约 10-2,000 nm 的范围, 在长颗粒的情况下所述直径为垂直于主轴的横向部分的直径, 组分 B) 的颗粒任选包括组分 A) 的颗粒。

15 2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组分 B) 的颗粒在包括组分 A) 时通常具有在 300-2,000 nm 范围的粒径, 包括在 B) 中的组分 A) 的颗粒通常具有低于 200 nm 的直径, 如上述测定。

3. 权利要求 1-2 的组合物, 所述组合物可通过挤出获得。

20 4. 权利要求 1-3 的组合物, 其中所述可用于含一个可通过自由基途径聚合的双键的组分 A) 的单体或(共聚)单体的混合物为(甲基)丙烯酸或其烷基或羟烷基酯, 其中所述烷基具有 1 到 8 个碳原子, 或其酰胺。

25 5. 权利要求 1-4 的组合物, 其中向所述组分 A) 的单体或向所述组分 A) 的(共聚)单体的混合物中加入另一种只具有一个可通过自由基途径聚合的双键的单体, 加入量通常不高于 80%重量, 优选不高于 50%。

6. 权利要求 1-5 的组合物, 其中所述组分 A) 的丙烯酸(共)聚合物为含至少 70%重量的甲基丙烯酸甲酯的丙烯酸(共)聚合物, 优选 PMMA 和甲基丙烯酸甲酯与(甲基)丙烯酸或其酯, 优选丙烯酸乙酯、

丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯或(甲基)丙烯酸的共聚物。

7. 权利要求 1-6 的组合物, 其中所述用作组分 B) 的高弹体是可通  
过聚合选自下面的一种或多种(共聚)单体获得的高弹体:

5 -丙烯酸酯, 其中其烷基具有 1 到 16 个碳原子, 优选 2 到 12 个碳  
原子,

-丙烯酸烷氧基-烷基酯, 其中所述烷基和烷氧基的碳原子总数为  
2-16、优选 3-15,

-具有双烯属不饱和键的单体,

10 -乙烯基单体, 基于组分 B) 的单体总量计, 所述单体的量不高于  
40%重量、优选不高于 30%重量。

8. 权利要求 1-7 的组合物, 其中所述组分 B) 包含具有至少两个双  
键的交联共聚单体, 相对于组分 B) 单体量计其量为 0-2%、优选 0-1%  
重量。

15 9. 权利要求 8 的组合物, 其中所述组分 B) 可包含 0-2% 含极性基  
团的交联单体。

10. 权利要求 1-9 的组合物, 其中所述高弹体 B) 具有相对于热塑  
性树脂 A) 来说 98-102%、优选 99-101% 的折射指数。

11. 权利要求 10 的组合物, 其中所述组分 A) 和 B) 的折射指数相  
等。

20 12. 可通过配混权利要求 1-11 的组合物与热塑性聚合物获得的组  
合物, 条件是所述高弹体 B) 的百分比相对于所述组合物总量计为约  
0.5-30%重量、优选约 1-20%重量并更优选约 2-10%重量。

13. 一种制备权利要求 1-11 的组合物的方法, 所述方法包括通过  
在悬浮液中的聚合方法形成珠粒和随后将这样获得的珠粒配混。

25 14. 权利要求 14 的方法, 其中所述获取珠粒的悬浮方法至少包括  
以下的步骤:

1) 通过在单体悬浮液中的聚合方法制备高弹体 B) 的珠粒, 任选在  
至少一种权利要求 8 和 9 中的定义 of 交联单体的存在下进行;

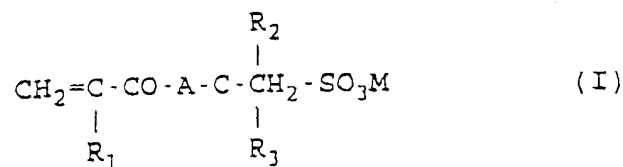
2) 在含步骤 1) 中获得的高弹体 B) 的珠粒的相同聚合悬浮液中进行形成热塑性聚合物 A) 的(共聚)单体的聚合。

15 15. 权利要求 13-14 的方法, 其中所述高弹体组分 B) 含有丙烯酸酯, 其中其烷基具有等于或大于 4 的碳原子数, 或含具有至少两个双键的交联单体。

16. 权利要求 13-15 的方法, 其中所述聚合在溶解于单体中的自由基引发剂和稳定悬浮液用的悬浮剂的存在下进行。

17. 权利要求 16 的方法, 其中所述悬浮剂选自:

式(I)化合物的均聚物



10

-式中  $\text{R}_1 = \text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  可相同或不同且为  $\text{H}$  或可能时任选支化的  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基;  $\text{M}$  为碱金属或碱土金属或氨,  $\text{A}$  为  $\text{NH}$ 、氧或  $\text{NCH}_3$ ,

-式 I 化合物与不超过 40% 重量的丙烯酸单体的共聚物。

15 18. 权利要求 16-17 的方法, 其中所述悬浮剂的量相对于水相总重量计为 0.1-1.5%、优选 0.2-1% 重量。

19. 权利要求 16-18 的方法, 其中所述水聚合相至少部分可通过经自由基途径聚合的单体, 优选丙烯酸单体, 甚至是不同于用于本发明方法的单体的悬浮聚合方法获得的母液形成。

20 20. 权利要求 19 的方法, 其中所述母液的干残渣为 0.05-5% 重量、优选 0.05-1.5%。

21. 权利要求 13-20 的方法, 其中所述珠粒配混通过挤出进行。

22. 可通过配混权利要求 1-12 的组合物与耐冲击性添加剂获得的组合物。

25 23. 权利要求 22 的组合物, 其中所述耐冲击性添加剂的量为 10-50% 重量、优选 15-45% 重量, 剩余部分由包括组分 A) 和 B) 的权利要求

求 1-12 的组合物形成，任选加入一种或多种热塑性聚合物，条件是在剩余部分中所述高弹体 B) 的量为 0.5-30% 重量、优选 1-20% 并更优选 2-10% 重量。

24. 可通过权利要求 1-12 和 22-23 的组合物获得的制品，所述制  
5 品优选为平板、管和型材。

## 丙烯酸聚合物组合物

5 本发明涉及基于柔软性丙烯酸聚合物的组合物，即所述组合物具有改善的断裂伸长率，并且涉及它们的制备方法。

更具体地说，本发明的组合物显示出的机械性能(特别是弹性模量和抗老化性(抗紫外线))、热性能并且任选还有在透明材料中的光学性能与相应的丙烯酸(共)聚合物材料的相当，但是具有甚至超出一个数量级的改善的断裂伸长率。

10 在先有技术中知道目前已有基于具有良好机械性能、特别是柔软性或断裂伸长率的丙烯酸聚合物的材料。更具体地说，它们是例如在 EP 270,865、USP 3,985,703 中所述基于具有耐冲击性丙烯酸聚合物的组合物制备的材料。这些柔软性材料、特别是在所述欧洲专利中所述的那些材料是通过将等于或高于 20%重量的耐冲击性添加剂混入到丙烯酸(共)聚合物中来获得。这些先有技术的耐冲击性添加剂具有使获得的树脂与只由丙烯酸共聚物形成的材料相比显示出较低的弹性模量的缺点。用作耐冲击性添加剂的化合物是例如具有树脂核、丙烯酸橡胶中间层和(甲基)丙烯酸树脂外层的核-壳乳液。所述核可通过例如由交联的丙烯酸聚合物形成，中间层通过具有低于 25 °C、并优选低于 -10 °C 的玻璃化转变温度(Tg)的交联高弹体共聚物形成，外层通过接枝到橡胶的(甲基)丙烯酸树脂形成。

20 通过含耐冲击性添加剂的丙烯酸(共)聚合物获得的材料与丙烯酸(共)聚合物的材料相比具有较低的光学性能。例如一种典型的耐冲击性丙烯酸聚合物的组合物如下：

- a) 40-95%重量的由丙烯酸聚合物形成的热塑性树脂，
- b) 60-5%重量的具有多层结构的聚合物，该聚合物包括：
  - 5-60%重量的如 a)中定义的热塑性丙烯酸树脂核，

- 20-50%重量的由丙烯酸丁酯/苯乙烯 85/15 形成的交联高弹体形成的围绕所述核的第一层,

- 13-35%重量的构成外层的丙烯酸树脂。

5 按照先有技术, 作为丙烯酸(共)聚合物的耐冲击性添加剂来说可以使用具有非常低 Tg 并因此具有改善的机械性能的高弹体。这样在配混相中, 理论上可以使用低于上述 20%限度的量的添加剂。所述添加剂的例子有结构上类似于上述添加剂, 但以丁二烯(共)聚合物或 SBR 树脂(交联的苯乙烯/丁二烯共聚物)代替所述高弹体的由核-壳乳液形成的那些添加剂。但是这些添加剂与丙烯酸(共)聚合物的混合物  
10 同样损坏原料的光学性能和耐光性: 通常这些混合物的不透明性随连续的丙烯酸相和分散的弹性体相之间的折射指数差值的增加而呈正比例增加。使用上述添加剂与丙烯酸(共)聚合物的混合物获得的制品(如上所述)并不非常耐紫外线辐射, 因此如果长期暴露于阳光下会变得不透明和发脆。

15 因此需要得到相对于如下所述的先有技术组合物来说具有下面优点的基于丙烯酸(共)聚合物的组合物:

- 相对于丙烯酸(共)聚合物材料来说, 具有可比的光学性能、耐光性和耐磨性, 但具改善的断裂伸长率,

- 相对于含有耐冲击性添加剂的丙烯酸(共)聚合物组合物来说,  
20 具较低的模量损失和相等的断裂伸长率。

现在已经出乎意料和惊异地发现可以获得具有上述性能组合的丙烯酸聚合物组合物。

本发明的一个目的是丙烯酸聚合物组合物, 该组合物包括:

A) 70-99.5%重量、优选 80-99%重量、更优选 90-98%重量的基  
25 于由只含一个可通过自由基途径聚合的双键的单体(其中至少 20%重量、优选至少 50%重量为(甲基)丙烯酸单体)形成的均聚物或共聚物的热塑性树脂,

B) 0.5-30%重量、优选 1-20%重量、更优选 2-10%重量的高弹体,

优选交联，具有低于 0℃、优选低于-5℃、更优选低于-10℃的起始玻璃化转变温度(Tg) (ASTM D 3418-75)，

在所述组合物中，组分 B)以球状和/或长颗粒的形式分散于树脂 A)中，通过电子显微镜(TEM 透射电子显微镜)测定颗粒 B)的直径在约 10-2,000 nm 的范围，在长颗粒的情况下所述直径为垂直于主轴的横向部分的直径，组分 B)的颗粒任选包括组分 A)的颗粒。

优选组分 B)的颗粒可包括组分 A)。在这种情况下，组分 B)的颗粒通常具有在 300-2,000 nm 范围的粒径，包括在 B)中的组分 A)的颗粒通常具有低于 200 nm 的直径(如上述测定)。

通常本发明的组合物优选可通过挤出获得。所述组合物可以是颗粒形式或者半成品制品如平板、管和型材。颗粒通常具有 1 到 7 mm 的熟知的粒径，形状为人们熟悉的如圆柱状、透镜状。

可用于含一个可通过自由基途径聚合的双键的组分 A)的单体或(共聚)单体混合物有例如(甲基)丙烯酸或其烷基或羟烷基酯(其中所述烷基具有 1 到 8 个碳原子)或其酰胺。可提及的例子有(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸酰胺。也可使用这些单体的混合物。

对于组分 A)的单体或对于组分 A)的(共聚)单体的混合物来说，可任选加入另一种只具有一个可通过自由基途径聚合的双键的单体，如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯腈、N-烷基或 N-芳基马来酰胺(分别具有 1 到 10 个碳原子的烷基和 6 到 12 个碳原子的芳基)，其量通常不高于 80%重量，优选不高于 50%重量。

优选的组分 A)的丙烯酸(共)聚合物为含至少 70%重量的甲基丙烯酸甲酯的丙烯酸(共)聚合物，如 PMMA 和甲基丙烯酸甲酯与(甲基)丙烯酸或其酯(优选丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯或(甲基)丙烯酸)的共聚物。

满足上述 Tg 而可用作组分 B) 的优选高弹体的例子有可通过聚合选自以下的一种或多种(共聚)单体获得的高弹体:

5 -丙烯酸酯, 其中烷基具有 1 到 16 个碳原子、并优选 2 到 12 个碳原子, 如丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等,

-丙烯酸烷氧基-烷基酯, 其中烷基和烷氧基的碳原子总数为 2-16、并优选 3-15; 例如丙烯酸 2-甲氧基乙酯,

10 -具有双烯属不饱和键的单体, 如丁二烯或取代的丁二烯, 例如异戊二烯、氯丁二烯、2,3-二甲基丁二烯; 乙烯基单体, 如苯乙烯和其衍生物, 例如甲基-和乙基-苯乙烯(其中烷基在邻位或对位),  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 单-、二-、三-、四-、五-卤苯乙烯, 其中所述卤素为 Cl、F, 基于组分 B) 的单体总量计, 所述单体的量不高于 40% 重量, 优选不高于 30% 重量。

15 优选作为组分 B) 的高弹体为含 5-30% 重量, 并优选 10-20% 重量的苯乙烯的丙烯酸丁酯或 2-乙基己酯或辛酯。

20 为了便于聚合时组分 B) 的交联, 当组分 B) 交联时其可任选包含具有至少两个双键的交联共聚单体, 相对于组分 B) 单体量计其量为 0-2%、并优选 0-1% 重量。这些共聚单体的例子有(甲基)丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二-、三-、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、三乙烯基苯等。

聚合后用于交联的共聚单体仍可具有一些未反应的双键。

25 为了提高聚合后和获得颗粒或半成品制品时(如在挤出阶段中)所述弹性体 B) 链中的交联度, 可向组分 B) 加入在聚合中作为固化部位的含极性类型官能基的交联单体, 基于组分 B) 单体的总量计其量为 0-2% 重量。这些单体的例子有(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酰胺。

根据形成高弹体单体的不同，如果 B) 的共聚单体包含丙烯酸酯，交联可在没有加入交联单体的情况下进行，其中烷基具有大于或等于 4 的碳原子数，优选 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>，例如丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯。

- 5 如果用本发明的组合物获得的聚合物材料必须透明，那么必须选择高弹体 B) 的单体组合物以使高弹体具有相对于热塑性树脂 A) 98-102%、并优选 99-101% 的折射指数。

优选两组分 A) 和 B) 的折射指数相等。

- 10 本发明的另一目的是可通过配混上述本发明的组合物与先有技术已知的热塑性聚合物获得的组合物，所述热塑性聚合物相同或不同于组分 A) 的热塑性树脂，例如聚甲基丙烯酸甲酯(如 Altuglas®)、聚氯乙烯、丙烯酸聚合物、苯乙烯聚合物、聚对苯二甲酸丁二酯 PBT 或聚对苯二甲酸乙二酯 PET、聚碳酸酯 PC、甲酰胺，条件是在这样获得的组合物中高弹体 B) 的百分比相对于组合物总量计为约 0.5-30%  
15 重量、优选约 1-20% 重量并更优选约 2-10% 重量。在这种情况下，通过组分 A) 和 B) 聚合形成的珠粒与所述热塑性聚合物混合配混。

优选通过挤出来进行配混。

本发明的组合物可通过下面方法制备。

- 20 本发明的另一目的是制备本发明组合物的方法，所述方法包括通过在悬浮液中的聚合方法形成珠粒和随后将这样获得的珠粒配混。

获得珠粒的悬浮方法至少包括以下的步骤：

- 1) 通过在单体悬浮液中的聚合方法制备高弹体 B) 的珠粒，任选在至少一种如上定义的发联单体的存在下进行；
- 2) 在含步骤 1) 中获得的高弹体 B) 的珠粒的相同聚合悬浮液中进行形成热塑性聚合物 A) 的(共聚)单体的聚合，所述(共聚)单体选自上面所述的单体。  
25

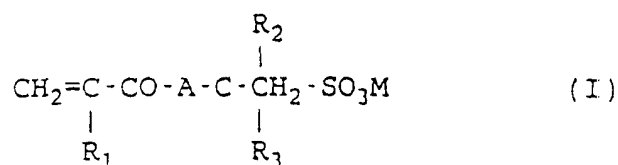
如果在高弹体单体中含有单体例如上述的丙烯酸酯(其中烷基具有等于或大于 4 的碳原子数)或含具有至少两个双键的发联单体，在

第二步中产生的本发明组合物的组分 A) 的热塑性树脂可接枝在高弹性组分 B) 上。

本发明一种优选的用于在悬浮液(优选水溶液)中聚合组分 A) 和 B) 的单体在溶解于单体中的自由基引发剂和稳定悬浮液用的悬浮剂的存在下进行。可提及的有例如无机或有机悬浮剂。后者中，可提及的有聚合有机化合物如聚乙烯醇、含(甲基)丙烯酸的丙烯酸共聚物、羧甲基纤维素等。

优选的悬浮剂如下：

- 式(I)的化合物的均聚物



10

式中  $\text{R}_1 = \text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ； $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  可相同或不同、为 H 或可能时任选支化的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  烷基；M 为碱金属或碱土金属或氨；A 为 NH、氧或  $\text{NCH}_3$ ，

- 式 I 化合物与不超过 40% 重量的丙烯酸单体的共聚物。

15

通常悬浮剂的量相对于水相总量计为 0.1-1.5% 重量、优选 0.2-1% 重量。

优选水聚合相至少部分可通过经自由基途径聚合的单体(优选丙烯酸单体，甚至是不同于用于本发明方法的单体)的悬浮聚合方法获得的母液形成。

20

通过在水悬浮液中的聚合方法获得的母液是指在分离出(共)聚合物珠粒后(例如通过离心或过滤进行)剩余的水相。

25

在悬浮液中的所述水相或聚合母液包含由悬浮剂和由以 15 微米以下粒径的颗粒形式存在的聚合物化合物(不能通过常用于回收聚合产物的方法分离)形成的有机相。所述有机相的量可以在 160°C 的温度下蒸发掉小部分的母液(如约 10 g)直到获得完全干燥的残渣，以干残渣重量测得。所述残渣通常为 0.05-5% 重量，优选 0.05-1.5% 重量。

在残渣中的丙烯酸聚合物部分通过用丙酮萃取所述残渣、蒸发掉溶剂并测定干产物重量来测定。其差值为悬浮剂的量。

因此母液包含少量的有机化合物并主要由水组成。

5 聚合悬浮液中任选加入新鲜的悬浮剂以便使得该组分的总浓度为0.05-1%重量、优选0.15-0.8%重量。

在制备 B)的水相悬浮聚合(方法的步骤 1))中,通常采用水相与单体的比率为 1.5:1-20:1(重量计)、优选 2:1-10:1(重量计),在溶解于单体中的自由基聚合引发剂的存在下操作。可以在没有链转移剂存在下操作。反应温度为引发剂分解的温度,通常为 50-120℃。

10 在制备 A)的水相悬浮聚合(方法的步骤 2))中,通常采用水相与单体的比率为 1:1-10:1(重量计)、优选 1.4:1-6:1(重量计),在链转移剂和自由基聚合引发剂的存在下操作,所选的链转移剂和自由基聚合引发剂均可溶于单体中。反应温度为引发剂分解的温度,通常为 50-120℃。

15 作为自由基引发剂来说,可提及的有过氧化物,例如过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧二乙基乙酸酯或不稳定的偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈。

20 作为链转移剂,可使用具有线形或分支的 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>、优选 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷基的烷基硫醇,例如正丁烷硫醇、正辛烷硫醇、正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、环己烷硫醇、蒎烷硫醇。

优选的式(I)悬浮剂或其与丙烯酸单体的共聚物描述于通过引用并入本文的专利申请 EP 457,356。具体地说式(I)的化合物可以是例如 2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、2-丙烯酰胺基丙磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-乙磺酸钠。

25 可与式(I)的化合物共聚的丙烯酸单体可以是例如(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸的碱金属或碱土金属盐、(甲基)丙烯酸与 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 脂肪醇的酯、丙烯腈。

可提及的其它悬浮剂有聚乙烯醇、羟烷基纤维素、含至少 60%(甲

基)丙烯酸的聚(甲基)丙烯酸均聚物和共聚物、聚乙烯基磺酸等。

用上述悬浮聚合方法获得的珠粒在用水洗并干燥后进行配混(优选通过挤出)以获得具有按照本发明的组成的颗粒、板或半成品制品。

如上述,按上述聚合方法获得的珠粒可任选通过如将热塑性聚合物例如聚甲基丙烯酸酯和聚氯乙烯的混合物挤出来配混,前提是在最终混合物中高弹体 B)的百分比为上述的一种。

如上述,本发明组合物具有改善的断裂伸长率。但是这些组合物并不显示出良好的耐冲击性。

本发明组合物可通过加入已知的耐冲击性添加剂而具有耐冲击性。令人惊异和出乎意料的是所获得的耐冲击性能优于在已知的耐冲击性添加剂基础上获得的耐冲击性能。

此外本发明申请人已经出乎意料和惊异地发现通过配混(优选通过挤出)如上定义的本发明组合物与已知的耐冲击性添加剂获得的组合物提供了改善耐冲击性的组合物。这些组合物也可以在聚合中获得的本发明组合物珠粒为原料,与已知的耐冲击性添加剂混合,并随后配混(如挤出)来获得。上面获得的抗冲击组合物可加入到热塑性树脂、然后配混(例如挤出)而获得具改善的耐冲击性的热塑性树脂。该结果是相当令人惊异和出乎意料的,因为其耐冲击性也优于含等量或更高量已知耐冲击性添加剂的热塑性树脂组合物的耐冲击性。

按照本发明的耐冲击性组合物包括 10-50%重量、优选 15-45%重量的已知耐冲击性添加剂,其余部分为包括组分 A)和 B)的本发明组合物形成,任选加入一种或多种先有技术的热塑性聚合物,条件是在剩余部分中高弹体 B)为 0.5-30%重量、优选 1-20%重量、更优选 2-10%重量。可使用任何已知的耐冲击性添加剂。优选使用已知的具有核/壳结构的耐冲击性添加剂。核/壳结构是指高弹体颗粒被起颗粒和含所述颗粒的基材之间的相容剂作用的接枝树脂层覆盖的结构。所述高弹体颗粒可任选包含热塑性树脂核,其中可任选含有高弹体核。

作为可与上述抗冲击组合物一起使用的热塑性聚合物,可使用丙

烯酸聚合物、PVC、苯乙烯聚合物、聚对苯二甲酸丁二酯 PBT 或聚对苯二甲酸乙二酯 PET、聚碳酸酯 PC、聚酰胺等。

一种优选的获得具有耐冲击性热塑性树脂的方法在于只进行一次配混。可先混合：

- 5
- 通过在本发明组合物的悬浮液中聚合获得珠粒，
  - 已知的耐冲击性添加剂，
  - 热塑性树脂，

然后接着进行配混，优选通过挤出实施。

后面将报道一些举例说明而非限制性的实施例。

10

#### 实施例 1

在反应器中加入 120 份 40%重量的 NaOH 溶液和 630 份去离子水。缓慢加入 250 份 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)，另外用少量苏打或 AMPS 将 pH 调节到 7-8。将氮气通入溶液赶走氧气后，

15 加热到 50℃。

当溶液达到该温度后，顺序加入 0.075 份过硫酸钾和 0.025 份偏亚硫酸钠。约 60 分钟后，聚合反应完成。然后将溶液用约 4,000 份去离子水稀释，获得 160℃下干残渣为 5.5%重量的溶液，25℃下测得的布洛克菲尔德粘度为 4 Pa·S。

20

#### 实施例 2 (对比实施例)

按照先有技术制备母液和丙烯酸共聚物：使用含按照实施例 1 制备的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的钠盐均聚物的溶液作为悬浮剂悬浮聚合甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。

25

在配有搅拌器和外夹套的加压密封反应器中，加入 193 份去离子水和 7 份实施例 1 获得的溶液(相当于 0.2 份的悬浮剂)。通过氮气流去除氧气并将溶液加热到 80℃。然后加入 100 份通氮气流冷脱氧的混合物，该混合物由 96 份甲基丙烯酸甲酯、4 份丙烯酸乙酯、0.25

份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、0.12份正丁烷硫醇组成。将反应器气密封接、用氮气加压至50 KPa并连续搅拌，将混合物在120分钟内逐渐加热到110°C。在110°C保持15秒钟并然后冷却。

获得的树脂的组成如下：甲基丙烯酸甲酯96%，丙烯酸乙酯4%。

5 通过离心从母液分离聚合物珠粒、用去离子水洗涤并在炉中干燥。

收集含约0.6%干残渣的母液(0.2%为悬浮剂，其余为乳液中颗粒形式的丙烯酸聚合物)，再用于随后的测试中。

10 用双螺杆挤出机在250°C挤出颗粒形式的珠粒，并将挤出产物注塑获得具有下面特征的透明材料：

- 弯曲弹性模量：3,250 MPa (ISO 178)
- 张力屈服应变：73 MPa (ISO R 527)
- 拉伸断裂伸长率：3%(ISO R 527)
- 在室温下具3 mm厚度样品的透光率：92% (ASTM D 1003)
- 15 - 在室温下具3 mm厚度样品的雾度：1.5% (ASTM D 1003)

“变色”：缺

如下进行测定。在阳光下通过旋转直接观察一片模塑产品。取决于旋转方式当所述模塑产品片具蓝色或黄色色调时发生“变色”现象。

20 注塑出哑铃形试验片(ISO 294, 3167)并进行弹性模量(ISO 178)、断裂伸长率(ISO R 527)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)测定。

表征结果报告于表1和表2。

25 实施例3

按照本发明制备含80%组分A)和20%组分B)的丙烯酸聚合物的组合物

步骤1) 使用来自实施例2中所述聚合的母液，加入新鲜悬浮剂

作为水悬浮溶液，在丙烯酸丁酯和苯乙烯(组分 B))的悬浮液中聚合。

在反应器中加入 196 份实施例 2 的母液连同 4 份实施例 1 中获得的溶液，获得具 0.7%干残渣 (悬浮剂+母液中所含的聚合物)的溶液。将该溶液加热到 80℃，并加入 20 份经氮气冷脱氧的有机混合物(由  
5 81.6 份丙烯酸丁酯、18.4 份苯乙烯、0.25 份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯形成)。

按照实施例 2 中所述的方法进行聚合。

步骤 2) 在甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯(组分 A))的悬浮液中聚  
合

10 在已经进行 B)的聚合的悬浮液中加入 80 份经氮气流冷脱氧的有机混合物，由 96 份甲基丙烯酸甲酯、4 份丙烯酸乙酯、0.25 份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、0.12 份正丁硫醇形成。

按照实施例 2 中所述的方法进行聚合。

15 通过离心从母液中分离出珠粒形式的聚合物，用去离子水洗涤并在炉中干燥。

获得的珠粒具有下面的组成：

- 80%重量的组分 A)，由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯形成，

20 - 20%重量的组分 B)，由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯形成。

### 实施例 3a

按照本发明制备含 95%组分 A)和 5%组分 B)的丙烯酸聚合物的组合物

25 步骤 1) 使用来自实施例 2 中所述聚合的母液，加入新鲜悬浮剂作为水悬浮溶液，在丙烯酸丁酯和苯乙烯(组分 B))的悬浮液中聚合。

在反应器中加入 196 份实施例 2 的母液连同 4 份实施例 1 中获得的溶液，获得具 0.7%干残渣 (悬浮剂 + 母液中所含的聚合物)的溶液。

将该溶液加热到 80℃ 并加入 5 份经氮气冷脱氧的有机混合物(由 81.6 份丙烯酸丁酯、18.4 份苯乙烯、0.25 份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯形成)。

按照实施例 2 中所述的方法进行聚合。

5 在聚合结束时获得的产物不溶于氯仿，但是在这种溶剂中膨胀，达到其初始体积的 10 倍以上。

这表明该产物具有低的交联度。

步骤 2) 在甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯(组分 A))的悬浮液中聚合

10 在已经进行 B) 的聚合的悬浮液中加入 95 份经氮气流冷脱氧的有机混合物，由 96 份甲基丙烯酸甲酯、4 份丙烯酸乙酯、0.25 份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、0.12 份正丁硫醇形成。

按照实施例 2 中所述的方法进行聚合。

15 通过离心从母液中分离出聚合物珠粒，用去离子水洗涤并在炉中干燥。

获得的珠粒具有下面的组成：

- 95%重量的组分 A)，由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯组成，

20 - 5%重量的组分 B)，由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯组成。

采用双螺杆挤出机在 250℃ 下挤出颗粒状珠粒。

注塑出哑铃形试验片(ISO 294, 3167)，并进行弹性模量(ISO 178)、断裂伸长率(ISO R 527)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)测定。

25 表征结果报告于表 1 和表 2。

用能切割 10 微米以下厚度切条的工具切割样品。将这样获得的样品用四氧化锇处理以备电子显微镜检测，在形态上区分高弹体 B) 与热塑性树脂 A)。在电子显微镜中可以注意到热塑性树脂形成连续

相，其中球状和长条状高弹体颗粒分散其中。长条颗粒具有 10-2,000 nm 垂直于颗粒较长轴的横向直径。此外在具较大尺寸的 300-400nm-2,000nm 的高弹体颗粒中，观察到所包括的树脂颗粒具有 50-100 nm 的直径。

5

### 实施例 3b

按照本发明制备含 80%组分 A)和 20%组分 B)的丙烯酸聚合物的组合物

10 步骤 1) 使用按照实施例 1 制备的含 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的钠盐均聚物的溶液作为水悬浮溶液，在丙烯酸丁酯和苯乙烯(组分 B))的悬浮液中聚合。

15 在反应器中加入 184 份去离子水和 16 份实施例 1 中获得的溶液(相当于 0.4 份悬浮剂)。将该溶液加热到 80℃并加入 20 份经氮气冷脱氧的有机混合物，由 81.6 份丙烯酸丁酯、18.4 份苯乙烯、0.25 份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯形成。

按照实施例 2 中所述的方法进行聚合。

步骤 2) 在甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯(组分 A))的悬浮液中聚合

20 在已经进行 B)的聚合的悬浮液中加入 80 份经氮气流冷脱氧的有机混合物，由 96 份甲基丙烯酸甲酯、4 份丙烯酸乙酯、0.25 份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、0.12 份正丁硫醇形成。

按照实施例 2 中所述的方法进行聚合。

通过离心从母液中分离出聚合物珠粒，用去离子水洗涤并在炉中干燥。

25 获得的珠粒具有下面的组成:

- 80%重量的组分 A)，由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯形成，

- 20%重量的组分 B)，由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯

形成。

高弹体组分 B)包含作为共聚单体的丙烯酸的酯-丙烯酸丁酯。然后将热塑性树脂的聚合物链接枝到高弹体核上。这通过测量从珠粒去除组分 A)后保持连接到组分 B)的甲基丙烯酸甲酯的量表明。所述分析用下面步骤实施。

5 将 10 g 珠粒(相当于 2 g 组分 B))浸渍于约 200 ml 丙酮中。保持搅拌该悬浮液 2-3 小时。在这些条件下热塑性树脂溶解于溶剂中而高弹体则不溶。将其过滤,用丙酮洗涤固体物并在炉中于 70-80°C 下干燥去除溶剂。用核磁共振(NMR)分析样品。连接到高弹体 B)的组分 A)的甲基丙烯酸甲酯的量相对于组分 B)计为 1.5%重量或相对于珠粒(组分 A + B)计为 0.3%重量。

#### 实施例 4

15 将 25 重量份实施例 3 获得的珠粒与 75 重量份实施例 2 中获得的丙烯酸树脂混合,并用双螺杆挤出机在 250°C 以颗粒形式挤出。

获得的产物具有下面组成:

- 95%重量的组分 A),由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯形成,

20 - 5%重量组分 B),由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯形成。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167),并测定弹性模量(ISO 178)、断裂伸长率(ISO R 527)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。

结果报告于表 1 和表 2。

25 用能切割 10 微米以下厚度切条的工具切割样品。将这样获得的样品用四氧化钬处理以备电子显微镜检测,以区分高弹体 B)与热塑性树脂 A)。在电子显微镜中可以注意到热塑性树脂形成连续相,其中球状和长条状高弹体颗粒分散其中。长条颗粒具有 10-2,000 nm 垂

直于颗粒较长轴的横向直径。此外在具较大尺寸的 300-400nm-2,000nm 的高弹体颗粒中，观察到所包括的树脂颗粒具有 50-100 nm 的直径。

#### 5 实施例 5

将 10 重量份在实施例 3 中获得的珠粒与 90 重量份在实施例 2 中获得的丙烯酸树脂混合，并用双螺杆挤出机在 250℃ 下以颗粒形式挤出。

所得的产物具有以下组成：

10 - 98%重量的组分 A)，由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯形成，

- 2%重量的组分 B)，由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯形成。

15 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)和断裂伸长率(ISO R 527)。

结果报告于表 1。

20 用能切割 10 微米以下厚度切条的工具切割样品。将这样获得的样品用四氧化锇处理以备电子显微镜检测，以区分高弹体 B)与热塑性树脂 A)。在电子显微镜中可以注意到热塑性树脂形成连续相，其中球状和长条状高弹体颗粒分散其中。长条颗粒具有 10-2,000 nm 垂直于颗粒较长轴的横向直径。

#### 实施例 6

25 将 5 重量份在实施例 3 中获得的珠粒与 95 重量份在实施例 2 中获得的丙烯酸树脂混合，并用双螺杆挤出机在 250℃ 下以颗粒形式挤出。

所获得产物具有以下组成：

- 99%重量的组分 A)，由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙

烯酸乙酯形成，

- 1%重量的组分 B)，由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯形成。

5 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)和断裂伸长率(ISO R 527)。

结果报告于表 1。

10 用能切割 10 微米以下厚度切条的工具切割样品。将这样获得的样品用四氧化钬处理以备电子显微镜检测，以区分高弹体 B)与热塑性树脂 A)。在电子显微镜中可以注意到热塑性树脂形成连续相，其中球状和长条状高弹体颗粒分散其中。长条颗粒具有 10-2,000 nm 垂直于颗粒较长轴的横向直径。

#### 实施例 7 (对比实施例)

15 将 8.9 kg 在实施例 2 中获得的丙烯酸热塑性树脂与 1.1 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20(17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分即热塑性树脂/MPD 之间的重量比率为 89/11。将所得混合物用双螺杆挤出机在 250°C 以颗粒形式挤出，得到先有技术的耐冲击性热塑性树脂。

20 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)和断裂伸长率(ISO R 527)。

结果报告于表 1。

#### 实施例 8 (对比实施例)

25 将 5.8 kg 在实施例 2 中获得的热塑性树脂与 4.2 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20(17 栏)制备的先有技术的丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/MPD 之间的重量比率为 58/42。用双

螺杆挤出机在 250℃ 将所得混合物以颗粒形式挤出，得到按照先有技术的耐冲击性热塑性树脂。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)和断裂伸长率(ISO R 527)。

5

实施例 9 (对比实施例)

将 8.5 kg 在实施例 2 中获得的热塑性树脂与 1.5 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

10

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 85/15。

用双螺杆挤出机在 250℃ 将所得的混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。结果报告于表 2。

15

实施例 10 (对比实施例)

将 7.5 kg 在实施例 2 中获得的热塑性树脂与 2.5 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

20

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 75/25。

用双螺杆挤出机在 250℃ 将所得的混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。结果报告于表 2。

25

实施例 11 (对比实施例)

将 6.5 kg 在实施例 2 中获得的热塑性树脂与 3.5 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 65/35。

用双螺杆挤出机在 250℃ 将所得的混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、  
卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO  
5 179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 实施例 12

将 8.5 kg 在实施例 3a 中获得的珠粒形式的本发明混合物与 1.5 kg  
按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐  
10 冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 85/15。

用双螺杆挤出机在 250℃ 将所得混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、  
卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO  
15 179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 实施例 13

将 7.5 kg 在实施例 3a 中获得的珠粒形式的本发明混合物与 2.5 kg  
按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐  
20 冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 75/25。

用双螺杆挤出机在 250℃ 将所得混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、  
卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO  
25 179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 实施例 14

将 6.5 kg 在实施例 3a 中获得的珠粒形式的本发明混合物与 3.5 kg  
按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐

冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 65/35。

用双螺杆挤出机在 250℃将所得混合物以颗粒形式挤出。

5 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、  
卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO  
179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 实施例 15

10 将 8.5 kg 在实施例 4 中获得的挤出颗粒形式的混合物与 1.5 kg 按  
照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲  
击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 85/15。

用双螺杆挤出机在 250℃将所得混合物以颗粒形式挤出。

15 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、  
卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO  
179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 实施例 16

20 将 7.5 kg 在实施例 4 中获得的挤出颗粒形式的混合物与 2.5 kg 按  
照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲  
击性添加剂(MPD)混合。

两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 75/25。

用双螺杆挤出机在 250℃将所得混合物以颗粒形式挤出。

25 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、  
卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO  
179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 实施例 17

将 6.5 kg 在实施例 4 中获得的挤出颗粒形式的混合物与 3.5 kg 按

照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

两种组分, 即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 65/35。

用双螺杆挤出机在 250℃将所得混合物以颗粒形式挤出。

- 5 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167), 并测定弹性模量(ISO 178)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。结果报告于表 2。

### 实施例 18

- 10 将 25 重量份在实施例 3b 中获得的珠粒与 75 重量份在实施例 2 中获得的丙烯酸树脂混合, 并用双螺杆挤出机在 250℃下以颗粒形式挤出。

获得的产物具有下面组成:

- 15 - 95%重量的组分 A), 由重量比率为 96/4 的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯形成,
- 5%重量的组分 B), 由重量比率为 82/18 的丙烯酸丁酯/苯乙烯形成。

- 20 注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167), 并测定弹性模量(ISO 178)、断裂伸长率(ISO R 527)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。

结果报告于表 1 和表 2。

- 25 用能切割 10 微米以下厚度切条的工具切割样品。将这样获得的样品用四氧化锇处理以备电子显微镜检测, 并区分高弹体组分 B)与热塑性树脂 A)。在电子显微镜中可以注意到热塑性树脂形成连续相, 其中球状和长条状高弹体颗粒分散其中。长条颗粒具有 10-2,000 nm 垂直于颗粒较长轴的横向直径。此外在具较大尺寸的直径为 300-400nm-2,000nm 的高弹体颗粒中, 观察到所包括的树脂颗粒具有大约 50-100 nm 的直径。

### 实施例 19

将 8.5 kg 在实施例 18 中获得的挤出颗粒形式的混合物与 1.5 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

5 两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 85/15。

用双螺杆挤出机在 250℃所得到的混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。结果报告于表 2。

10

### 实施例 20

将 7.5 kg 在实施例 18 中获得的挤出颗粒形式的混合物与 2.5 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

15 两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 75/25。

用双螺杆挤出机在 250℃将所得混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO 179/1eA)。结果报告于表 2。

20

### 实施例 21

将 6.5 kg 在实施例 18 中获得的挤出颗粒形式的混合物与 3.5 kg 按照 USP-A-3,793,402 的实施例 20 (17 栏)制备的先有技术丙烯酸耐冲击性添加剂(MPD)混合。

25 两种组分，即热塑性树脂/添加剂之间的重量比率为 65/35。

用双螺杆挤出机在 250℃将所得混合物以颗粒形式挤出。

注塑出哑铃形样品(ISO 294, 3167)，并测定弹性模量(ISO 178)、卡毕无缺口耐冲击性(ISO 179/1fU)和卡毕缺口耐冲击性(ISO

179/1eA)。结果报告于表 2。

#### 对表 1 数据的评述

5 表 1 表明用本发明的组合物制备的材料(实施例 3a、4、5、6 和 18)基本上保持了热塑性丙烯酸材料(实施例 2)的弹性模量,但是断裂伸长率更长。

虽然按照实施例 3a、4 和 18 获得的组合物以不同方式获得,包含相同量高弹体 B)的这些来自所述实施例的复合物的机械性能实际上相同。

10 此外所述表显示了以 58:42 的重量比率(对比实施例 8)混合实施例 2 的热塑性树脂和常规的耐冲击性添加剂(MPD),模量值比实施例 2 的丙烯酸材料下降了约 60、断裂伸长率与高弹体含量为 5%重量(基于树脂总量)的本发明的实施例 3a、4 或 18 的相比只有其的约 20%。

15 如果按照对比实施例 7(耐冲击性添加剂 MPD 含量为 11%重量)那样,为了提高材料的弯曲模量而降低在组合物中的耐冲击性添加剂的量,那么可以观察到相对于本发明的实施例 3a、4 或 18 的组合物材料(相对于对比实施例 7 的组合物来说包含更高量的丙烯酸共聚物)来说断裂伸长率降低的百分数为约 80%。

#### 20 对表 2 数据的评述

25 表 2 表明用本发明的组合物,并混合按照先有技术制备的耐冲击性添加剂(实施例 12、13 和 14)制备的材料或混合先有技术的耐冲击性添加剂和热塑性树脂(实施例 15、16、17、19、20 和 21)制备的材料(两种材料的耐冲击性添加剂量相等)的弹性模量与通过挤出热塑性丙烯酸树脂与相同耐冲击性添加剂获得的材料(参照对比实施例 9、10 和 11)的弹性模量基本相等。

本发明组合物的耐冲击性(卡毕缺口耐冲击性和卡毕无缺口耐冲击性)明显较高。

对比实施例 11 表明通过混合重量比率为 65/35 的按照实施例 2 获得的先有技术热塑性树脂与常规耐冲击性添加剂(MPD)，模量值降低到为实施例 2 的热塑性树脂的约 38%，但是耐冲击性(卡毕缺口耐冲击性)升高了 186%。

5 实施例 13 显示通过混合本发明的组合物与低于对比实施例 11 用量的一定量的相同耐冲击性添加剂(MPF)(组合物/MPD 比率为 75:25)，弯曲弹性模量(相对于实施例 2 的热塑性树脂的差降低到 26%)和耐冲击性(卡毕缺口耐冲击性)均提高。

10 实施例 14 显示通过混合本发明的组合物与相同量用于对比实施例 11 的相同耐冲击性添加剂(MPD)，获得了如同对比实施例 11 的相同模量值的降低(38%)，但是耐冲击性(卡毕缺口耐冲击性)更高。

表 2 还显示按照下面实施例获得的本发明组合物：

- 12、15 和 19；

- 13、16 和 20；

15 - 14、17 和 21；

这些组合物各包含相同重量分数的耐冲击性添加剂(MPD)和相同重量百分比的高弹体，但是用不同方式制备，它们具有实际相同的机械性能(弯曲模量、卡毕缺口耐冲击性、卡毕无缺口耐冲击性)。

20 这些结果证实本发明的组合物的机械性能独立于制备方法，但是取决于高弹体组分 B)的存在量和取决于耐冲击性添加剂(MPD)的量。

表 1

在通过挤出表中所示组合物制备的颗粒获得的注塑哑铃形样品上测定的机械性能(ISO 294, 3167)				
实施例	组合物 比率和重量百分比	弯曲模量 MPa	张力屈服 值 MPa	断裂伸 长率 %
2 对比实施例	丙烯酸热塑性树脂(对比实施 例) 按照本发明的组合物	3250	73	3
3a	组分 A)/B) 95/5	2960	67	52
18	组分 A)/B) 95/5	2950	66	51
4	按照本发明的树脂 A)+B)+丙烯酸树脂 混合物实施例 3/实施例 2 组分 B) 5%	2950	67	50
5	混合物实施例 3/实施例 2 组分 B) 2%	3080	71	11
6	混合物实施例 3/实施例 2 组分 B) 1%	3170	72	6
7 对比实施例	按照先有技术的耐冲击性树脂 (对比实施例) 混合物实施例 2/MPD 89/11	2950	66	10
8 对比实施例	混合物实施例 2/MPD 58/42	1940	44	40

表 2

在通过挤出表中所示组合物制备的颗粒获得的注塑哑铃形样品上测定的机械性能(ISO 294, 3167)				
实施例	组合物 比率和重量百分比	弯曲模量 MPa	Charpy unnotch. KJ/m <sup>2</sup>	卡毕缺口 耐冲击性 KJ/m <sup>2</sup>
2 对比实施例	丙烯酸热塑性树脂(对比实施例)	3250	16	1.4
3a	本发明的组合物 组分 B):5%	2960	19	1.4
4	混合物实施例 3/实施例 2 组分 B) 5%	2950	18	1.4
9 对比实施例	按照先有技术的耐冲击性树脂 (对比实施例) 混合物实施例 2/MPD 85/15	2550	30	2.2
10 对比实施例	混合物实施例 2/ MPD 75/25	2300	39	3.0
11 对比实施例	混合物实施例 2/MPD 65/35	2000	45	4.0
12	本发明的耐冲击性树脂 组分 A)+B)+MPD 混合物实施例 3a/MPD 85/15	2600	35	3.1
13	混合物实施例 3a/MPD 75/25	2350	45	4.6
14	混合物实施例 3a/MPD 65/35	2000	70	5.5
15	本发明的耐冲击性树脂 组分 A)+B)+MPD+热塑性树脂 混合物实施例 4/MPD 85/15	2650	36	3.1
16	混合物实施例 4/MPD 75/25	2350	46	4.5
17	混合物实施例 4/MPD 65/35	2000	70	5.5
19	混合物实施例 18/MPD85/15	2600	35	3.1
20	混合物实施例 18/MPD75/25	2340	45	4.6
21	混合物实施例 18/MPD65/35	2000	71	5.4