



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102558896 B

(45) 授权公告日 2016.02.10

(21) 申请号 201110337689.3

COBL 25/12(2006.01)

(22) 申请日 2011.10.31

COBL 55/02(2006.01)

(30) 优先权数据

61/408,203 2010.10.29 US

13/270,040 2011.10.10 US

(73) 专利权人 罗姆及哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 P.R. 范里南 V.D. 内利亚潘

S.S. 斯图尔特

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(56) 对比文件

CN 1305968 C, 2007.03.21,

US 5717033 A, 1998.02.10,

EP 0621291 A2, 1994.10.26,

EP 0110123 A1, 1984.06.13,

WO 94/05715 A1, 1994.03.17,

CN 1277979 A, 2000.12.27,

CN 1076462 A, 1993.09.22,

审查员 胡香玉

(51) Int. Cl.

COBL 101/00(2006.01)

COBL 33/12(2006.01)

COBL 27/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

热塑性组合物、其生产方法、以及由该组合物制得的制品

(57) 摘要

提供了热塑性组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:一种或多种热塑性聚合物;和2至20PHR的一种或多种降低光泽度的添加剂,其中各降低光泽度的添加剂包含玻璃化转变温度大于或等于40°C的(甲基)丙烯酸酯共聚物,该共聚物包含0.001至0.04PHM的源自一种或多种含有两个或更多个能够进行自由基聚合反应的烯键式不饱和基团的交联单体和/或接枝-连接剂的单元,其中由所述热塑性组合物制得的测试样品表现出下列性质中的一种或多种:(a) 光泽度小于65.75度角,和(b) 根据DIN 4768的粗糙度的组合,其中Ra大于或等于0.6微米,Rz大于或等于6微米并且Rmax大于或等于7微米。也提供了生产热塑性组合物的方法、由该热塑性组合物生产制品的方法以及这样的制品。

1. 热塑性组合物,包含以下物质的熔融共混产物:

包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分,所述热塑性聚合物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氯乙烯、氯化的聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乳酸、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、其共混物及其组合;和

2 至 20PHR 的第二组分,所述第二组分包含:

一种或多种降低光泽度的添加剂,其中各降低光泽度的添加剂包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物玻璃化转变温度大于或等于 40°C 且包含 50 至 95 重量%源自甲基丙烯酸甲酯的单元和 5 至 50 重量%源自丙烯酸乙酯和/或丙烯酸丁酯的单元,

其中所述各降低光泽度的添加剂的玻璃化转变温度大于或等于 40°C ;和

其中由所述热塑性组合物制得的测试样品表现出下列性质中的一种或多种:(a) 在 75 度角光泽度小于 65,和 (b) 根据 DIN 4768 的粗糙度的组合,其中 Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米并且 Rmax 大于或等于 7 微米;

其中 PHR 是指重量份每一百重量份第一组分, PHM 是指重量份每一百重量份所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的总重量。

2. 根据权利要求 1 的热塑性组合物,其中所述聚甲基丙烯酸酯为聚甲基丙烯酸甲酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述第二组分的降低光泽度的添加剂还包含一种或多种共聚物,该共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元及一种或多种其它共聚单体的单元,其中所述其它共聚单体选自苯乙烯、丙烯腈、其共混物及其组合。

4. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯单体单元选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₈烷基酯单体单元。

5. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述交联单体和/或接枝-连接剂包含两个或更多个能够进行自由基聚合反应的烯键式不饱和基团。

6. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述第二组分的聚合物颗粒的平均体积尺寸小于或等于 350nm。

7. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述第二组分的聚合物颗粒的平均体积尺寸为 70 至 250nm。

8. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述第二组分的一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物包含 65 至 85wt%源自甲基丙烯酸甲酯的单元和 35 至 15wt%源自丙烯酸乙酯的单元,此外其中所述降低光泽度的添加剂包含 0.002 至 0.015PHM 源自 EDGMA 的单元。

9. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物,其中所述热塑性组合物的冲击值为所述第一组分的冲击值的至少 90%。

10. 生产热塑性组合物的方法,包括以下步骤:

选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分,所述热塑性聚合物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚

丙烯酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氯乙烯、氯化的聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乳酸、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、其共混物及其组合；

选择第二组分,所述第二组分包含玻璃化转变温度大于或等于 40°C 的一种或多种降低光泽度的添加剂,其中所述一种或多种降低光泽度的添加剂包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯共聚物源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元,其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物包含 50 至 95 重量%源自甲基丙烯酸甲酯的单元和 5 至 50 重量%源自丙烯酸乙酯和 / 或丙烯酸丁酯的单元;和

将所述一种或多种降低光泽度的添加剂熔融加工到所述第一组分中,其中所述第二组分的存在量为 2 至 20PHR;

从而生产出所述热塑性组合物,其中由所述热塑性组合物制得的测试样品表现出下列性质中的一种或多种:(a) 在 75 度角的光泽度小于 65,和 (b) 根据 DIN 4768 的粗糙度的组合,其中 Ra 大于或等于 0.6 微米,Rz 大于或等于 6 微米并且 Rmax 大于或等于 7 微米;

其中 PHR 是指重量份每一百重量份第一组分,PHM 是指重量份每一百重量份所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的总重量。

11. 根据权利要求 10 的生产热塑性组合物的方法,其中所述聚甲基丙烯酸酯为聚甲基丙烯酸甲酯。

12. 形成制品的方法,包括以下步骤:

选择根据权利要求 1 或 2 的热塑性组合物;和

使所述热塑性组合物形成所述制品。

13. 权利要求 12 的方法,其中使所述热塑性组合物形成所述制品的步骤选自注塑、滚塑、热成型、压延、挤出、压塑、和吹塑。

14. 由根据权利要求 13 的方法形成的制品。

15. 根据权利要求 14 的制品,其中所述制品的光泽度与在使所述热塑性组合物形成所述制品的步骤过程中的剪切速率基本上无关。

热塑性组合物、其生产方法、以及由该组合物制得的制品

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性组合物、其生产方法、以及由该组合物制得的制品。

背景技术

[0002] 热塑性材料的很多应用需要低光泽度的表面,这些应用包括例如,具有木材状外表的热塑性面板。用来降低塑料表面光泽度的现有方法包括使用 5 至 15wt% 的 1 至 10 微米级无机填料和 / 或交联的聚合物颗粒塑料添加剂,基于塑料制剂(即,基础塑料或聚合物与所有的添加剂)的总重量。这样的无机和聚合物颗粒通常通过从塑料表面延伸提供粗糙表面(该表面破坏性地使光散射从而降低光泽度)降低表面光泽度。但是这样的添加剂往往显著地降低它们所添加到的塑料的耐冲击性。此外,这样的添加剂通常使最终的塑料制剂不透明。

[0003] 这种已知添加剂的另一个问题是无法保持低光泽度。特别地,这样的颗粒状添加剂当暴露于热量时往往由塑料物质覆盖,因为当在初始加工之后加热时,基质聚合物容易到处流动并覆盖在颗粒状添加剂上。例如,在热成型过程中,具有颗粒状添加剂的塑料的光泽度将显著增加。降低塑料表面光泽度的颗粒状添加剂法进一步受抛光的影响。耐抛光性是用来描述对由摩擦增加光泽度的耐受性的术语。也就是说,从塑料表面伸出的颗粒部分可以通过摩擦塑料表面移除或脱落,从而导致较为光滑的表面和增加的光泽度。非常需要下述塑料制剂:具有低表面光泽度、良好的耐冲击性、良好的耐抛光性,并且可以在初始加工之后进行热处理而其光泽度不会显著增加。而且,需要下述塑料制剂,其中降低光泽度的添加剂与热塑性聚合物基质相容从而在熔融加工中提供均匀的片材,所述添加剂特别是与以下物质相容的那些:聚甲基丙烯酸甲酯(“PMMA”),丙烯腈丁二烯苯乙烯聚合物(“ABS”),聚(苯乙烯-共聚-丙烯腈)(“SAN”),聚氯乙烯(“PVC”),丙烯腈/苯乙烯丙烯酸酯共聚物(“ASA”),氯化的聚氯乙烯(“CPVC”),聚乳酸(“PLA”),聚碳酸酯(“PC”),聚酯例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(“PET”)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(“PBT”)、和聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇(“PETG”)。

发明内容

[0004] 本发明是热塑性组合物、其生产方法、由该组合物制得的制品、以及生产这样的制品的方法。

[0005] 本发明的一种实施方式提供热塑性组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20 重量份每一百重量份第一组分(PHR)的第二组分,其包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM(重量份每一百重量份一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的总重量)的源自一种或多种交联单体和 / 或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度(T_g)大于或等于 40°C 并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40

密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米,并且在 75 度角的光泽度小于 65。

[0006] 本发明的可替换实施方式提供组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20PHR 的包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的 Tg 大于或等于 40°C,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)的在 75 度角的光泽度小于 65。

[0007] 在可替换的实施方式中,第二组分的降低光泽度的添加剂还包含一种或多种共聚物,该共聚物选自包含一个或多个苯乙烯类单体单元的其它聚合物和包含一个或多个(甲基)丙烯酸酯单体单元和一个或多个其它单体单元的(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯类共聚物,其中所述其它单体单元选自苯乙烯单体、丙烯腈单体、及其组合。

[0008] 本发明的可替换的实施方式提供热塑性组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和包含一种或多种芯/壳聚合物的第二组分,其中所述一种或多种芯/壳聚合物包括,交联的芯,该芯包含 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元和一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 10°C 的共聚物,和一个或多个 Tg 等于或大于 60°C 的热塑性壳,其中所述壳任选地包含 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元,其中所述一个或多个壳的总量占一种或多种芯/壳聚合物的总重量的 5 至 50wt%。

[0009] 在本发明的另一种实施方式中,所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物包括一种或多种选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₈烷基酯单体单元及其组合的单体,其中所述一种或多种苯乙烯类共聚物包括一种或多种选自苯乙烯单体、丙烯腈单体、及其组合的单体,并且其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯类共聚物包括源自一种或多种选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₈烷基酯单体单元及其组合的单体以及一种或多种选自苯乙烯单体、丙烯腈单体、及其组合的单体的单元并且任选地包括 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂及其组合的单元。在本发明另一种可替换的实施方式中,第二组分的聚合物颗粒体积平均尺寸小于或等于 350nm。

[0010] 在本发明可替换的实施方式中,第二组分的聚合物颗粒体积平均尺寸为 70 至 250nm。

[0011] 在本发明可替换的实施方式中,所述一种或多种降低光泽度的添加剂的一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物包含 50 至 95 重量%源自甲基丙烯酸甲酯的单元和 5 至 50 重量%源自丙烯酸乙酯和/或丙烯酸丁酯单元的单元。在本发明可替换的实施方式中,第二组分的一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物包含 65 至 85 重量%源自甲基丙烯酸甲酯的单元和 35 至 15wt%源自丙烯酸乙酯的单元,而且其中所述降低光泽度的添加剂包含 0.002 至 0.015PHM 源自 EDGMA 的单元。

[0012] 在本发明可替换的实施方式中,本发明的热塑性组合物的冲击值为所述第一组分的冲击值的至少 90%。

[0013] 本发明的可替换的实施方式提供生产热塑性组合物的方法,包括以下步骤:选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;选择包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40℃;将所述第二组分熔融加工到所述第一组分中,其中第二组分的存在量为 2 至 20PHR;从而生产出所述热塑性组合物,其中由该热塑性组合物制得的测试样品根据 DIN4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米。

[0014] 本发明的可替换的实施方式提供生产热塑性组合物的方法,包括以下步骤:选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;选择包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM(份每一百份单体,基于一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的重量)源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40℃;将所述第二组分熔融加工到所述第一组分中,其中第二组分的存在量为 2 至 20PHR;从而生产出所述热塑性组合物,其中由该热塑性组合物制得的测试样品当以 75 度的角度测量时的光泽度小于 65。

[0015] 本发明的可替换的实施方式提供形成制品的方法,包括以下步骤:选择本发明的热塑性组合物;和使所述热塑性组合物形成制品。

[0016] 在本发明可替换的实施方式中,使所述热塑性组合物形成所述制品的步骤选自注塑、滚塑、热成型、压延、挤出、压塑、和吹塑。

[0017] 本发明的另一种可替换实施方式提供由本发明的方法形成的制品。

[0018] 在本发明可替换的实施方式中,由本发明的热塑性组合物制备的制品和/或根据本发明的方法制备的制品的光泽度与在使热塑性组合物形成制品的步骤过程中的剪切速率基本上无关。

[0019] 在本发明可替换的实施方式中,所述第一组分的一种或多种热塑性聚合物选自 PMMA、聚(苯乙烯-共聚-丙烯腈)、丙烯腈丁二烯苯乙烯聚合物、聚酰胺、聚丙烯酸酯、热塑性聚酯、聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乳酸、聚甲基丙烯酸酯、丙烯腈/苯乙烯丙烯酸酯共聚物(ASA)、聚苯乙烯、其共混物及其组合。

[0020] 在本发明可替换的实施方式中,由热塑性组合物制得的测试样品在 75 度角的光泽度小于或等于 65。

[0021] 在本发明可替换的实施方式中,由所述热塑性组合物制得的测试样品在将测试样品热成型之后的光泽度的增加不多于 10%。

[0022] 在本发明可替换的实施方式中,交联和/或接枝单体选自二乙烯基苯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸烯丙基酯,邻苯二甲酸二烯丙基酯,二烯丙基丙烯酰胺,(异)氰脲酸酯三烯丙基酯,偏苯三甲酸三烯丙基酯,(聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,(聚)四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇五(甲基)丙烯

酸酯,包含两个或更多个具有不同反应性的非共轭双键的接枝-连接单体例如甲基丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯和丙烯酰氧基丙烯酸烯丙基酯,及其组合。

[0023] 本发明的另一种可替换实施方式提供热塑性组合物,其基本上由以下物质的熔融共混产物组成:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20PHR 的包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40°C,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米,并且在 75 度角的光泽度小于 65。

[0024] 本发明的再另一种可替换实施方式提供热塑性组合物,包含以下物质的熔融共混产物:基本上由一种或多种热塑性聚合物组成的第一组分;和 2 至 20PHR 的包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40°C,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米,并且在 75 度角的光泽度小于 65。

[0025] 本发明的再另一种可替换实施方式提供热塑性组合物,包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和基于 100 重量份的第一组分 2 至 20PHR 的第二组分,该第二组分基本上由一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物组成,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40°C,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米,并且在 75 度角的光泽度小于 65。

[0026] 本发明的再另一种可替换实施方式提供组合物,其基本上由以下物质的熔融共混产物组成:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20PHR 的包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40°C,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)在 75 度角的光泽度小于 65。

[0027] 本发明的再另一种可替换实施方式提供组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:基本上由一种或多种热塑性聚合物组成的第一组分;和 2 至 20PHR 的包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变

温度大于或等于 40℃,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)在 75 度角的光泽度小于 65。

[0028] 本发明的可替换的实施方式提供组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20PHR 的基本上由一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物组成的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40℃,并且其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)在 75 度角的光泽度小于 65。

[0029] 本发明的可替换的实施方式提供热塑性组合物,其基本上由以下物质的熔融共混产物组成:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和包含一种或多种芯/壳聚合物的第二组分,其中所述一种或多种芯/壳聚合物包括,交联的芯,该芯包含 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元和一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 10℃的共聚物,和一个或多个 Tg 等于或大于 60℃的热塑性壳,其中所述壳任选地包含 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元,其中所述一个或多个壳的总量占一种或多种芯/壳聚合物的总重量的 5 至 50wt%。

[0030] 本发明的可替换的实施方式提供热塑性组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:基本上由一种或多种热塑性聚合物组成的第一组分;和包含一种或多种芯/壳聚合物的第二组分,其中所述一种或多种芯/壳聚合物包括,交联的芯,该芯包含 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元和一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 10℃的共聚物,和一个或多个 Tg 等于或大于 60℃的热塑性壳,其中所述壳任选地包含 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元,其中所述一个或多个壳的总量占一种或多种芯/壳聚合物的总重量的 5 至 50wt%。

[0031] 本发明的可替换的实施方式提供生产热塑性组合物的方法,其基本上由以下步骤组成:选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;选择包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40℃;将所述第二组分熔融加工到所述第一组分中,其中第二组分的存在量为 2 至 20PHR;从而生产出所述热塑性组合物,其中由该热塑性组合物制得的测试样品根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米。

[0032] 本发明的可替换的实施方式提供生产热塑性组合物的方法,其基本上由以下步骤组成:选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;选择包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于

或等于 40℃;将所述第二组分熔融加工到所述第一组分中,其中第二组分的存在量为 2 至 20PHR;从而生产出所述热塑性组合物,其中由该热塑性组合物制得的测试样品在 75 度角的光泽度小于 65。

附图说明

[0033] 针对说明本发明的目的,在附图中显示了示例性的形式;但是应该理解的是,本发明并不限于所示的精确排列和方式。

[0034] 图 1 是本发明实施例 1-4 的热塑性组合物在 60 度角的光泽度与交联剂含量的关系图。

具体实施方式

[0035] 本发明提供热塑性组合物、其生产方法、由该组合物制得的制品。

[0036] 本发明提供热塑性组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20 重量份每一百重量份第一组分 (PHR) 的第二组分,其包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM(份每一百份单体,基于一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的总重量)的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40℃,和其中由该热塑性组合物制得的测试样品(即 2 英寸宽和 40 密耳厚,通过挤出通过膜模头制得)根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米,并且在 75 度角的光泽度小于 65。

[0037] 根据本发明的热塑性组合物包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分。用于第一组分的示例性的热塑性聚合物包括但不限于、PMMA、SAN、ASA、ABS、聚酰胺、聚芳酯、热塑性聚酯(例如, PET、PETG、和 PBT)、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、氯化的聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乳酸、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、其共混物、及其组合。

[0038] 热塑性组合物包含 2 至 20PHR 的第二组分,基于 100 份的第一组分。本申请包括并公开了 2 至 20PHR 的所有单个数值和子范围;例如,第二组分的 PHR 可以为 2、3、7、9、11、13、15、17 或 19PHR 的下限值至 5、7、10、12、14、17、或 20PHR 的上限值。例如,第二组分的 PHR 可以为 2 至 20PHR,或在可替换的实施方式中,为 3 至 9PHR,或在可替换的实施方式中,为 7 至 19PHR。

[0039] 在热塑性组合物的一些实施方式中,第二组分的一种或多种降低光泽度的添加剂的体积平均聚合物粒度为 70 至 350nm。本申请包括并公开了 70 至 350nm 的所有单个数值;例如,第二组分的聚合物粒度可以为 350、300、250、200、150、100、或 80nm 的下限值至 70、100、150、200、250、300 或 340nm 的上限值。例如,平均聚合物颗粒尺寸可以为 70 至 350nm,或在可替换的实施方式中,为 70 至 250nm,或在可替换的实施方式中,为 70 至 150nm,或在可替换的实施方式中,为 70 至 100nm,或在可替换的实施方式中,为 100 至 350nm,或在可替换的实施方式中,为 150 至 350nm,或在可替换的实施方式中,为 100 至 250nm,或在可替换的实施方式中,为 300 至 350nm。

[0040] 所述一种或多种降低光泽度的添加剂包含 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联

单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元。本申请使用的术语“一种或多种多官能的交联单体和 / 或接枝 - 连接剂”是指可以存在一种或多种交联单体, 可以存在一种或多种接枝 - 连接剂或者可以存在一种或多种交联单体与一种或多种接枝 - 连接剂的组合。本申请使用的术语“交联单体”和“接枝 - 连接剂”是指包含两个或更多个能够进行自由基聚合反应的烯键式不饱和基团的单体单元。本申请包括并公开了 0.001 至 0.04PHM 的所有单个数值和子范围; 例如, 源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单体的存在量可以为 0.001、0.003、0.005、0.006 或 0.009PHM 的下限值至 0.04、0.03、0.02、0.01、或 0.008PHM 的上限值。例如, 源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元的 PHM 可以为 0.001 至 0.04PHM, 或在可替换的实施方式中, 为 0.003 至 0.03PHM, 或在可替换的实施方式中, 为 0.005 至 0.02PHM。

[0041] 用于降低光泽度的添加剂的交联单体是包含两个或更多个能够参与聚合反应的反应性基团的单体。示例性的交联单体包括但不限于二乙烯基苯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA), 丁二醇二甲基丙烯酸酯 (BGDMA), 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸烯丙基酯, 其共混物, 及其组合。在一些实施方式中, 第二组分可以包含 0.001 至 0.04PHM 源自交联单体的单元, 所述交联单体选自二乙烯基苯; 烯丙基化合物, 包括对苯二甲酸二烯丙基酯、二烯丙基丙烯酸酰胺、(异)氰脲酸酯三烯丙基酯、和偏苯三甲酸三烯丙基酯; (聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯化合物, 包括 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、和二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0042] 用于降低光泽度的添加剂的接枝 - 连接剂是多烯键式不饱和单体, 该单体可与存在于第二组分中的单不饱和单体共聚, 并且包含两个或更多个具有不同反应性的非共轭双键, 实例为甲基丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯和丙烯酰氧基丙烯酸烯丙基酯。优选的接枝 - 连接剂是甲基丙烯酸烯丙基酯。

[0043] 第二组分的降低光泽度的添加剂包含经 DSC 的第二次加热测得的玻璃化转变温度大于或等于 40°C 的(甲基)丙烯酸酯共聚物。本申请包括并公开了大于 40°C 的所有单个数值和子范围; 例如, 第二组分的(甲基)丙烯酸酯共聚物的玻璃化转变温度可以为 40、45、50、55、60、70、80、90、或 100°C 的下限值。例如, 玻璃化转变温度可以为大于 40°C, 或在可替换的实施方式中, 玻璃化转变温度可以为大于 55°C。本申请通篇使用的“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。

[0044] 在本发明的一些实施方式中, 第二组分的降低光泽度的添加剂可以进一步包含一种或多种选自包含一个或多个苯乙烯类单体单元的苯乙烯类聚合物的共聚物。

[0045] 在本发明的一些实施方式中, 第二组分的降低光泽度的添加剂可以进一步包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯 / 苯乙烯类共聚物, 该共聚物包含源自一个或多个选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₈烷基酯的(甲基)丙烯酸酯单体单元和一个或多个苯乙烯类单体单元。

[0046] 用于第二组分的降低光泽度的添加剂的示例性的其它单体单元包括苯乙烯、丙烯腈、其共混物及其组合。

[0047] 用于第二组分的降低光泽度的添加剂的(甲基)丙烯酸酯共聚物包括一个或多个

(甲基)丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯单体单元,其实例不受限制地为丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸苄基酯、其共混物、及其组合。

[0048] 由本发明的热塑性组合物制得的测试样品根据 DIN 4768 测得的粗糙度为, R_a 大于或等于 0.6 微米, R_z 大于或等于 6 微米和 R_{max} 大于或等于 7 微米。本申请包括并公开了 R_a 大于 0.6 微米的所有单个数值和子范围;例如, R_a 可以为 0.6、0.7、0.8、0.9、或 1.0 微米的下限值。本申请包括并公开了 R_z 大于 6 微米的所有单个数值和子范围;例如, R_z 可以为 6、7、8、9、或 10 微米的下限值。本申请包括并公开了 R_{max} 大于 7 微米的所有单个数值和子范围;例如, R_{max} 可以为 7、8、9、10、或 11 微米的下限值。

[0049] 本发明热塑性组合物的另一种实施方式包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和 2 至 20PHR 的包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元的(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 40°C 的共聚物;其中由该热塑性组合物制得的测试样品的 75 度角光泽度小于 65。

[0050] 本发明的另一种实施方式提供热塑性组合物,其包含以下物质的熔融共混产物:包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;和包含一种或多种芯/壳聚合物的第二组分,其中所述一种或多种芯/壳聚合物包括交联的芯,该芯包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元和 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 10°C 的共聚物,和一个或多个 T_g 等于或大于 60°C 的热塑性壳,其中所述壳任选地包含 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元。芯的重量百分比可以为 50 至 95wt%,而所述一个或多个壳的重量百分比可以为 5 至 50wt%,基于一种或多种芯/壳聚合物的总重量。本申请包括并公开了芯在一种或多种芯/壳聚合物中的含量的所有单个数值和子范围;例如,所述芯占一种或多种芯/壳聚合物总重量的重量百分比的下限值可以为 50、60、70、80、或 90wt%;并且其上限值可以为 55、65、75、85、或 95wt%。芯在一种或多种芯/壳聚合物中的含量可以为 50 至 95wt%;或在可替换的实施方式中为 55 至 75wt%;或在可替换的实施方式中,为 65 至 35wt%;或在可替换的实施方式中,为 50 至 65wt%,基于一种或多种芯/壳聚合物的总重量。本申请包括并公开了一个或多个壳在一种或多种芯/壳聚合物中的含量的所有单个数值和子范围;例如,所述一个或多个壳占一种或多种芯/壳聚合物总重量的重量百分比的下限值可以为 5、15、25、35、或 45wt%;并且其上限值可以为 15、25、35、45、或 50wt%。一个或多个壳在一种或多种芯/壳聚合物中的含量可以为 5 至 50wt%;或在可替换的实施方式中为 25 至 45wt%;或在可替换的实施方式中,为 15 至 35wt%;或在可替换的实施方式中,为 35 至 50wt%,基于一种或多种芯/壳聚合物的总重量。

[0051] 热塑性组合物包含第一组分,其中第一组分包含一种或多种如上文所述的热塑性聚合物。热塑性组合物包含 2 至 20PHR 第二组分,其中第二组分包含一种或多种芯/壳聚合物。本申请包括并公开了 2 至 20PHR 的所有单个数值;例如,第二组分的存在量可以为 2、8、12、15、或 17PHR 的下限值至 3、5、8、10、13、15、17 或 20PHR 的上限值。

[0052] 在一些实施方式中,芯/壳聚合物的体积平均颗粒尺寸为 70 至 350nm。本申请包

括并公开了 70 至 350nm 的所有单个数值和子范围 ;例如,平均聚合物颗粒尺寸可以为 70、100、150、200、250 或 300nm 的下限值至 100、200、250、300、或 350nm 的上限值。例如,平均聚合物颗粒尺寸可以为 70 至 350nm,或在可替换的实施方式中,为 70 至 250nm,或在可替换的实施方式中,为 70 至 150nm,或在可替换的实施方式中,为 70 至 100nm,或在可替换的实施方式中,为 100 至 350nm,或在可替换的实施方式中,为 150 至 350nm,或在可替换的实施方式中,为 100 至 250nm,或在可替换的实施方式中,为 300 至 350nm。

[0053] 一种或多种芯 / 壳聚合物包括交联的芯和任选地交联的热塑性壳。芯 / 壳聚合物可以经乳液聚合工艺制得,该工艺制得交联的芯和任选地交联的热塑性壳。

[0054] 芯包括交联的芯,该芯包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元和 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 10°C 的共聚物。关于用于芯的(甲基)丙烯酸酯共聚物的描述与在上文中关于降低光泽度的添加剂的描述相同。

[0055] 芯 / 壳颗粒包括一个或多个玻璃化转变温度大于或等于 60°C 的热塑性壳。本申请包括并公开了大于或等于 60°C 的所有范围和子范围 ;例如,热塑性壳的 T_g 可以等于或大于 65°C ;在可替换的实施方式中,等于或大于 70°C ;在可替换的实施方式中,等于或大于 75°C ;在可替换的实施方式中,等于或大于 80°C ;或在可替换的实施方式中,等于或大于 85°C 。

[0056] 在一些实施方式中,一个或多个热塑性壳主要由 MMA 单体单元组成。本申请通篇使用的术语“主要”表示大于 55 至小于 100 重量%,基于热塑性壳的总重量。本申请包括并公开了大于 55 至小于 100 重量%的所有单个范围和子范围 ;例如,一个或多个热塑性壳可以包含的任选地交联的 MMA 含量为,大于 55、70、80、或 90 重量%的下限值至 99、90、85、或 75 重量%的上限值。例如,热塑性壳可以包含源自 55 至 99 重量% MMA 的单元 ;或在可替换的实施方式中,为 70 至 85 重量% ;或在可替换的实施方式中,为 80 至小于 100 重量%,基于热塑性壳的总重量。

[0057] 所述一个或多个热塑性壳可以进一步包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯共聚物、一种或多种(甲基)丙烯酸酯 / 苯乙烯类共聚物、一种或多种苯乙烯类共聚物、或其组合,所有的这些可以包括关于降低光泽度的添加剂所描述的这些选项。

[0058] 在本发明热塑性壳组合物的某些实施方式中,一个或多个热塑性壳的(甲基)丙烯酸酯共聚物包含 50 至 95 重量%的甲基丙烯酸甲酯单元和 5 至 50 重量%丙烯酸乙酯和 / 或丙烯酸丁酯的单元。本申请使用的术语“丙烯酸乙酯和 / 或丙烯酸丁酯”表示仅存在丙烯酸乙酯、仅存在丙烯酸丁酯、或存在丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的组合。

[0059] 在本发明热塑性组合物的又一其它实施方式中,一个或多个热塑性壳的(甲基)丙烯酸酯共聚物包含 68 至 72wt%源自甲基丙烯酸甲酯的单元和 28 至 32wt%源自丙烯酸乙酯的单元。

[0060] 在一些实施方式中,所述一个或多个壳可以进一步包含 0.001 至 0.014PHM 源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元。本申请包括并公开了 0.001 至 0.04PHM 的所有范围和子范围 ;例如,源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元的存在量可以为 0.04、0.03、0.02、0.01、或 0.008PHM 的上限值至 0.001、0.003、0.005、0.006 或 0.009PHM 的下限值。例如,源自一种或多种交联单体和 / 或接枝 - 连接剂的单元在一个或多个壳中的存在量可以为 0.001 至 0.04PHM,或在可替换的实施方式中,为 0.003 至 0.03PHM,或在可

替换的实施方式中,为 0.005 至 0.02PHM。

[0061] 本发明的另一种实施方式提供生产热塑性组合物的方法,包括:选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;选择包含一种或多种降低光泽度的添加剂共聚物的第二组分,其中各降低光泽度的添加剂共聚物包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和 0.001 至 0.04PHM 源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物;其中各降低光泽度的添加剂共聚物的玻璃化转变温度大于或等于 40℃;将所述第二组分熔融加工到所述第一组分中,其中第二组分的存在量为 2 至 20PHR;从而生产出所述热塑性组合物,其中由该热塑性组合物制得的测试样品根据 DIN 4768 的粗糙度为, Ra 大于或等于 0.6 微米, Rz 大于或等于 6 微米和 Rmax 大于或等于 7 微米。

[0062] 在本发明的另一种实施方式中,生产热塑性组合物的方法包括以下步骤:选择包含一种或多种热塑性聚合物的第一组分;选择包含一种或多种聚合物的第二组分,其中所述聚合物包含交联的芯,该芯包含源自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的单元和 0.001 至 0.04PHM 的源自一种或多种交联单体和/或接枝-连接剂的单元,所述两种单元可聚合得到玻璃化转变温度大于或等于 10℃的(甲基)丙烯酸酯共聚物,和一个或多个玻璃化转变温度大于或等于 60℃的热塑性壳;和将所述第二组分熔融捏合到所述第一组分中。

[0063] 在本发明的一些实施方式中,由热塑性组合物制得的制品根据 ASTM D523 测得的光泽度与在熔融捏合过程中的剪切速率基本上无关。本申请所使用的术语“基本上与剪切速率无关”表示在挤出机 rpm 增加 5 倍的过程中,在 75 度角的光泽度的变化不超过 10 个光泽度单位。在一些实施方式中,本发明的热塑性组合物在将该热塑性组合物热成型为制品之后根据 ASTM D523 测得的光泽度的增加量不多于 10%。

[0064] 本发明还提供包括一种或多种本发明热塑性组合物的制品。本申请公开的热塑性组合物可以用于制造以下产品的耐用制品:汽车、建筑物、医学品、食品和饮料、电力设备、器具、商业机器、和消费者市场。在一些实施方式中,热塑性组合物用于制造挠性耐用部件或制品,选自窗户型材(window profiles)、住宅壁板(house siding)、家用器具、和汽车内外装饰。此外,本发明的热塑性组合物也可以形成消费品和体育用品。

[0065] 热塑性组合物可以用于以已知的聚合物工艺制备这些耐用部件或制品,所述工艺例如挤出(例如,片材挤出和型材挤出);模塑(例如,注塑、滚塑、和吹塑);和吹塑膜和流延膜工艺。通常,挤出是下述工艺,通过该工艺聚合物被连续推进沿螺杆穿过高温和高压的区域,在该区域使聚合物熔融和压缩,并最终从模头挤出。挤出机可以是单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、盘式挤出机或柱塞式挤出机。模头可以是膜模头、吹塑膜模头、片材模头、管模头(pipe die)、管道模头(tubing die)或型材挤出模头。

[0066] 注塑也广泛用于制造多种用于各种应用的塑料部件。通常,注塑是下述工艺,通过该工艺使聚合物熔融并在高压下注入到模具(该模具的形状与所需形状相反)中,从而形成具有所需形状和尺寸的部件。模具可以由金属例如钢和铝制成。

[0067] 模塑通常为下述工艺,通过该工艺使聚合物熔融并进入模具(该模具的形状与所需形状相反),从而形成具有所需形状和尺寸的部件。模塑可以是无压的或压力辅助的。

[0068] 滚塑是通常用于生产空心塑料产品的方法。通过使用另外的模塑后操作,可以如其它模塑和挤出技术一样有效地制备复杂组件。滚塑与其它加工方法的不同之处在于,加热、熔融、成型、和冷却阶段均发生在将聚合物置于模具中之后,因此在成型过程中不施用

外部压力。

[0069] 吹塑可以用于制备空心塑料容器。该方法包括将软化的聚合物置于模具中心,使用吹销 (blow pin) 使聚合物对抗模具壁膨胀,和通过冷却使产物凝固。存在三种常用类型的吹塑:挤出吹塑、注射吹塑、和拉伸吹塑。注射吹塑可以用来加工不能挤出的聚合物。拉伸吹塑可以用于难以吹塑结晶的聚合物和可结晶的聚合物例如聚丙烯。

[0070] 与仅由第一组分热塑性聚合物制得的制品相比,由本发明的热塑性组合物制得的制品表现较低的光泽度。具体地,由本发明的热塑性组合物形成的制品在 75 度角根据 ASTM D523 测得的光泽度小于或等于 65。

[0071] 由本申请描述的热塑性组合物制得的制品的冲击强度并未显著小于仅由第一组分热塑性聚合物制得的制品的冲击强度。具体地,由本发明的热塑性组合物形成的制品根据 ASTM D4226 测得的冲击强度为由在不含第二组分的情况下的第一组分热塑性聚合物制得的制品的冲击强度的至少 90%。

[0072] 本发明的热塑性组合物可以进一步包括另外的添加剂,该添加剂包括但不限于抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、填料、阻燃剂、颜料、主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、加工助剂、抗冲改性剂、紫外线稳定剂、增塑剂、其共混物、及其组合。本发明的热塑性组合物可以包含任何量的添加剂。本发明的热塑性组合物可以包含总重量为大于 0 至小于 60wt% 的这些添加剂,基于包括这些添加剂的本发明的热塑性组合物的重量。本申请包括并公开了约 0 至约 60wt% 的所有单个数值和子范围;例如,本发明的热塑性组合物可以包含总重量为 0 至 60wt% 的添加剂;或在可替换的实施方式中,为 0 至 50wt%;或在可替换的实施方式中,为 0 至 30wt%;或在可替换的实施方式中,为 0 至 20wt%;或在可替换的实施方式中,为 0 至 10wt%;或在可替换的实施方式中,为 0 至 5wt%。

[0073] 本申请所使用的术语 PHR 是指重量份每一百重量份树脂。例如,10PHR 添加剂是指 10 重量份添加剂每 100 重量份树脂。更特别地,例如,10PHR 添加剂可以表示 10 磅添加剂每 100 磅树脂。本申请所使用的术语 PHM 是指份每一百份单体。例如,包含 (甲基) 丙烯酸酯单体单元的芯 / 壳聚合物中的 0.04PHM 交联单体表示芯 / 壳聚合物包含 0.04 份每 100 份的 (甲基) 丙烯酸酯单体。

[0074] 实施例

[0075] 表 1 列出了用于制备本发明实施例和对比例的各组分的来源和组成。

[0076] 表 1

[0077]

组分	组成	来源
DOWFAX™ 2A1	烷基二苯醚二磺酸酯阴离子表面活性剂	Dow Chemical Company
PARALOID™ LFR-2006	抗冲改性的 PMMA/丙烯酸酯共聚物	Dow Chemical Company
PLEXIGLAS™ VS-100	PMMA 共聚物	Altuglas International

[0078]

		division of Arkema
LURAN™ 358N SAN	苯乙烯丙烯腈共聚物	BASF Corp.
TELURLAN™ GP-22 ABS	丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物	BASF Corp.
PARALOID™ EXL-5136	粒度 5 微米的交联丙烯酸类共聚物颗粒	Dow Chemical Company
PARALOID™ KF-710	粒度为 10 至 30 微米的交联的苯乙烯/ 丙烯酸酯共聚物颗粒	Dow Chemical Company
OxyVinyls™ 222	聚氯乙烯粉末(PVC)	OxyVinyls LP, Dallas Tx
ADVASTAB™ TM-181	PVC 的锡稳定剂	Dow Chemical Company
ADVALUBE™ B-3314	PVC 的润滑剂	Dow Chemical Company
OMYACARB™ UFT	碳酸钙填料	Omya Inc.
TI-PURE™ R-960	二氧化钛	The du Pont Chemical Co
PARALOID™ K-120N	PVC 的丙烯酸类加工助剂	Dow Chemical Company
PARALOID™ K-175	PVC 的丙烯酸类加工助剂	Dow Chemical Company

[0079] 本发明实施例 1-4 和对比例 1 :交联剂含量对降低光泽度性质的影响

[0080] 添加到本发明实施例 1-4 中每一实施例的第二组分根据以下过程制备,这是两步乳液聚合法。添加到本发明实施例 1-4 中每一实施例的第二组分的组成的变化在于 EGDMA 的量,并且其总组成为 84PHR MMA/4PHRBMA/12PHR BA/ 可变量 (PHM) 的 EGDMA。

[0081] 将 1400 克去离子水和 0.10 克氢氧化钠装入到五升圆底玻璃反应器中。以 100rpm 搅拌玻璃反应器的内容物并将其加热至 40℃ 同时以干燥氮气鼓泡 30 分钟。将 10 克 (49.74% 固体) 的 Dowfax 2A1 表面活性剂、0.14 克 EDTA 二钠盐、和 0.05 克硫酸铁七水合物添加到玻璃反应器中。使温度保持在 40(±2)℃。然后将由以下组分组成的单体乳液混合物添加到玻璃反应器中:(1) 566 克甲基丙烯酸甲酯、27 克甲基丙烯酸丁酯、81 克丙烯酸丁酯、和可变量的乙二醇二甲基丙烯酸酯 (“EGDMA”) 在 500 克水中的溶液;(2) 1 克过硫酸钠在 20 克水中的溶液,和 (3) 0.11 克甲醛次硫酸钠在 10 克水中的溶液。使玻璃反应器的温度保持在 40(±2)℃。用于本发明实施例 1、2、3、和 4 中每一实施例的第二组分分别使用 0.14、0.034、0.07、和 0.14PHM 的 EDGMA 制备。如上制备用于对比例 1 的第二组分,所不同的是不使用 EGDMA。

[0082] 将得到的玻璃反应器中胶乳冷却至 40℃ 并向胶乳中添加 43 克 (49.74% 固体) 的 DOWFAX 2A1 表面活性剂。然后将以下组分的混合物添加到反应器中:(1) 816 克甲基丙烯酸

甲酯、39 克甲基丙烯酸丁酯、116 克丙烯酸丁酯、和可变量的 EGDMA 和 ;(2) 0.44 克叔丁基氢过氧化物、和 0.36 克甲醛次硫酸钠在 10 克水中的溶液。在这次添加过程中会产生热量,使胶乳混合物的峰值温度保持约 10 分钟。在峰值温度的保持期间,添加包含 5.5 克 Dowfax2A1 和 15 克 5% 过硫酸钠的溶液。在添加完这些之后,使混合物的温度保持在峰值温度 15 分钟,然后冷却至 40°C。然后通过粗平布过滤器 (cheeseclothfilter) 将胶乳混合物从玻璃反应器中排出。通过在 50°C 的真空烘箱中干燥 40 小时或直至湿气含量小于 0.5wt% 来分离第二组分。用于本发明实施例 1、2、3、和 4 中每一实施例的第二组分通过在工艺的该步骤中分别添加 0.0025、0.005、0.01、和 0.020PHM 的 EDGMA 而制备。

[0083] 第二组分样品在 PVC 制剂中使用 Haake 锥形双螺杆挤出机挤出。区域 1 设定在 165°C;区域 2 设定在 175°C;区域 3 设定在 175°C。RPMS 设定在 40,并且使用模头间隙为 30 密耳的 2 英寸模头。模头设定在 175°C。表 2 中所示的 PVC 制剂在本申请称为 PVC 母料。

[0084] 表 2

[0085]

物料	PHR
OXYVINYLS™ 222	100
ADVASTAB™ TM-181	1.2
ADVALUBE™ B-3314	2.7
OMYACARB™ UFT	3
TI-PURE™ R-960	9
PARALOID™ K-120N	1
PARALOID™ K-175	0.5
总和	117.4

[0086] 该母料制剂在高速混合机中共混,然后将第二组分以基于 PVC 树脂 (即, OxyVinyls™ 222) (50 克第二组分和 1174 克 PVC 母料) 5PHR 的量添加到母料中。表 3 提供了本发明实施例 (本发明实施例) 1-4 和对比例 (对比例) 1 中每一实施例根据 ASTM D523 的光泽度试验结果。

[0087] 表 3

[0088]

实施例	第二组分中的 PHM EGDMA	光泽度, 60° 角
对比例 1	-	70.4
本发明实施例 1	0.0025	42.0

本发明实施例 2	0.005	30.1
本发明实施例 3	0.01	31.5
本发明实施例 4	0.02	60.5

[0089] 从表 3 可以看出,当 EGDMA 交联剂的量增加时,本发明热塑性共混物的表面光泽度经历最小值。因此,对于该热塑性共混物组合物和方法,EGDMA 的最佳含量为 0.005 至 0.01PHM EGDMA。但是,较高含量的 EGDMA 显示出比不包含第二组分的对比例 1 低的光泽度。

[0090] 本发明实施例 5-9 和对比例 2-3:

[0091] 本发明实施例 5-10 和对比例 2 的光泽度试验通过将如下所讨论的第二组分共混进抗冲改性的丙烯酸类树脂 PARALOID™ LFR-2006 (其为抗冲改性的 PMMA/ 丙烯酸酯共聚物) 中进行。

[0092] 通过袋混合 (bag mixing) 将 10PHR 的每种第二组分与 100 份 PARALOID™ LFR-2006 粉末混合。然后使用 Haake 锥形双螺杆挤出机以下列条件挤出得到的共混物:区域 1 设定在 165℃;区域 2 设定在 185℃;区域 3 设定在 185℃;螺杆在 100rpm 操作;使用间隙为 35 密耳的 2 英寸模头;和模头温度为 185℃。第二组分的组成为 70wt% MMA/30wt% EA/ 可变份 (PHM)EGDMA,如下指定。

[0093] 用于本发明实施例 5-9 和对比例 2 的第二组分根据对比例 1 中描述的通用过程制备,所不同的是交联剂的含量如表 4 中所列的变化。

[0094] 表 4 提供本发明实施例 5-9 和对比例 2-3 的光泽度和其它性质。

[0095] 表 4

[0096]

实施例	PHM EGDMA	光泽度, 75 度角	在 DPM 中的 5%溶液的溶 液粘度	溶液%透射比 600 nm/1cm 槽	落锤冲击 In-lb/40 密耳
-----	--------------	---------------	---------------------------	------------------------	---------------------

[0097]

对比例 3	0	118	--	--	39
对比例 2	0	78	5040	100	52
本发明实施例 5	0.012	29	600	29.3	45
本发明实施例 6	0.05	95	36	3.9	39
本发明实施例 7	0.1	102	28	6.9	40
本发明实施例 8	0.2	107	12	1.4	42
本发明实施例 9	0.4	110	12	0.7	42

[0098] 从表 4 可以看出,在高于 0.05PHM EGDMA 的含量,光泽度几乎增加至对比例 3 (其不包含第二组分) 的水平。随交联剂含量 (即 EGDMA 含量) 升高,溶液粘度降低,这是因为

聚合物变得较不可溶, 聚合物在该溶剂中不膨胀过大。溶液的不透明性也随着交联剂含量增加而增加, 这再次证明了当交联剂含量增加时, 聚合物的溶解度变小。第二组分未损害耐冲击性, 这由表 4 中所示的冲击试验结果证实。

[0099] 本发明实施例 10-11 : 热塑性共混物中降低光泽度的添加剂含量的影响

[0100] 如下所述的第二组分 (70wt% MMA/30wt% EA/0.01PHM EGDMA) 分别以基于树脂 Parloid™LFR-2006 为 5PHR 和 10PHR 的量添加从而分别形成本发明实施例 10 和 11。

[0101] 本发明实施例 10 和 11 的第二组分根据实施例 1 中描述的通用过程制备。由此制备的聚合物的组成为 70wt% MMA/30wt% EA/0.01PHM EGDMA。

[0102] 以下表 5 中的数据说明, 光泽度的降低值与制剂中第二组分的含量成比例, 而该第二组分的含量未不利地影响耐冲击性。

[0103] 表 5

[0104]

实施例	第二组分的 PHR	光泽度, 75 度角	落锤冲击 in-lb/40 密耳
对比例 3	0	120	42
本发明实施例 10	5	57	46
本发明实施例 11	10	30	48

[0105] 本发明实施例 12 和对比例 1、4、和 5 : 高交联程度和低交联程度对耐冲击性的影响

[0106] PARALOID™EXL-5136 (其为 5 微米高度交联的颗粒) 和 PARALOID™KF-710 (其为 10 至 30 微米高度交联的颗粒) 分别用来制备对比例 4 和 5。对比例 1 是不包含降低光泽度的添加剂的基础 PVC 制剂, 如表 2 所示。

[0107] 用于本发明实施例 12 的降低光泽度的添加剂根据以下过程制备 :

[0108] 将 1400 克去离子水和 0.10 克氢氧化钠装入到五升圆底玻璃反应器中。以 100rpm 搅拌混合物并将其加热至 40℃ 同时以氮气鼓泡 30 分钟。将 10 克 (49.74% 固体) Dowfax 2A1 表面活性剂和 0.14 克 EDTA 二钠盐和 0.05 克硫酸铁七水合物添加到反应器中。使温度保持在 40(±2)℃。将以下组分的混合物添加到反应器中 : (1) 472 克甲基丙烯酸甲酯和 202 克丙烯酸乙酯、和 0.1 克乙二醇二甲基丙烯酸酯 (2) 1 克过硫酸钠在 20 克水中的溶液, (3) 和 0.11 克甲醛次硫酸钠在 10 克水中的溶液。在观察到放热之后, 使其达到峰值温度, 然后使反应器在峰值温度保持约 10 分钟, 然后冷却至 40℃。

[0109] 然后, 将 43 克 (49.74% 固体) Dowfax 2A1 表面活性剂和以下组分的混合物添加到反应器中 : (1) 680 克甲基丙烯酸甲酯和 291 克丙烯酸乙酯、0.145 克乙二醇二甲基丙烯酸酯, (2) 0.44 克叔丁基氢过氧化物、和 0.36 克甲醛次硫酸钠在 10 克水中的溶液。在观察到放热之后, 使其达到峰值温度并在峰值温度保持约 10 分钟。在该温度保持期间, 将 5.5 克 Dowfax 2A1 和 15 克的 5% 过硫酸钠溶液添加到反应器中。随后将得到的胶乳冷却至 40℃。然后通过粗平布将反应器内容物排出。通过在 50℃ 的真空烘箱中干燥 40 小时或直至湿气含量小于 0.5wt% 来分离第二组分。将如上文所述制备的第二组分单独添加到本发明实施例 12 中并且不添加到对比例 1、4、和 5 中的任一项中。

[0110] 表 6 说明,在作为基质聚合物 PVC 中,本发明实施例 12 和对比例 5-7 的光泽度降低度和耐冲击性效果。PVC 以与本发明实施例 1-4 相同的方式挤出。

[0111] 表 6

[0112]

实施例	PHR 第二组分	光泽度, 20 度角	光泽度, 60 度 角	光泽度, 85 度角	落锤冲击 In-lb/40 密耳
对比例 1	0	21	72	82	140
本发明实施例 12	5	2.7	19	63	160
对比例 5	5	2.1	12	15	60 脆性失效(Brittle

[0113]

					Failure)
对比例 4	5	5.4	33	44	124 脆性失效

[0114] 表 6 说明,尽管光泽度可以使用大的高度交联的聚合物颗粒来降低,但是使用这样的材料降低热塑性共混物的耐落锤冲击性并且导致脆性失效。相反,用于本发明实施例 12 的轻度交联的第二组分同时降低了光泽度和保持了耐冲击性。

[0115] 本发明实施例 13-18 和对比例 3 :不同的交联剂单体

[0116] 这些实施例使用不同于 EGDMA 的交联单体,但是该交联单体的浓度提供了与由 0.012PHM EGDMA 提供的双键的摩尔数相等的摩尔数(即,摩尔当量)。

[0117] 本发明实施例 13-18 中的每一实施例以 10PHR 第二组分每 100 份 PARALOID™ LFR-2006 的量形成。本发明实施例 13-18 全部具有 70wt% MMA/30wt% EA/ 可变量的交联单体(表 7 中指定)的组成并且根据本发明实施例 1 中描述的通用过程制备。对比例 3 是不含第二组分的 PARALOID™LFR-2006。

[0118] 表 7

[0119]

实施例	光泽度, 75 度角	溶液粘度(cps)	%透明度 600 nm
对比例 3	109	-	-
本发明实施例 13 (0.012 EGDMA)	31	600	45.3
本发明实施例 14 (0.014 BGDMA)	36	1200	64
本发明实施例 15 (0.008 DVB)	42	520	37
本发明实施例 16 (0.0076 ALMA)	60	6680	96
本发明实施例 17 (0.014 TMPTA)	39	440	24
本发明实施例 18 (0.012 BGDA)	32	520	23

[0120] BGDMA = 丁二醇二甲基丙烯酸酯, DVB = 二乙烯基苯, ALMA = 甲基丙烯酸烯丙基酯, TMPTA = 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, BGDA = 丁二醇二丙烯酸酯。

[0121] 从表 7 中的信息可以看出, 多种交联剂可以用于形成用于本发明实施例 13-18 的第二组分, 而同时它们仍可达到降低光泽度的效果。

[0122] 本发明实施例 19

[0123] 检验挤出机 RPM (转每分钟) 对光泽度的影响。本发明实施例 19 按照关于本发明实施例 12 所描述的进行制备, 所不同的是, 用于本发明实施例 19 的第二组分的最终配方的最终组成比例为 70wt% MMA/30wt% EA/0.012PHM EGDMA。本发明实施例 19 通过将 10PHR 第二组分与 100 份 PARALOID™ LFR-2006 混合制备。挤出按照与本发明实施例 2-9 相同的过程进行, 所不同的是, 挤出机的 RPM 在 20 至 100 之间变化, 从而检验挤出机速度对光泽度降低度的影响。对比例 3 是不包含第二组分的 PARALOID™ LFR-2006。结果如表 8 所示。

[0124] 表 8

[0125]

挤出机 RPM	产量速率, 拆卸器 (Puller)设定值	光泽度, 75 度角 本发明实施例 19	光泽度, 75 度角 对比例 3
20	12	32.4	108.5
50	20	31.2	105.7
100	39	28.4	105.5

[0126] 表 8 说明, 挤出机 RPM 似乎不对本发明的热塑性组合物所达到的光泽度降低度具有任何明显的影响。因为光泽度不取决于挤出机 RPM (剪切速率和生产速率), 光泽度降低不可能由常规熔体断裂引起。在光泽度降低的熔体断裂机理中, 增加挤出速率会增加熔体断裂的量, 并且光泽度应该随着剪切速率增加而降低。

[0127] 本发明实施例 20 和对比例 3

[0128] 检验挤出机熔融温度对光泽度的影响。本发明实施例 20 按照以上关于本发明实施例 1 所描述的进行制备, 所不同的是用于本发明实施例 20 的第二组分的最终配方的最终组成比例为 70wt% MMA/30wt% EA/0.014PHMBGDMA。本发明实施例 20 通过将 PARALOID™ LFR-2006 与比例为 10PHR 的第二组分混合制备。本发明实施例 20 和对比例 3 按照与本发明实施例 2-9 相同的方式挤出, 所不同的是调节各区域得到表 9 中所示的熔融温度。

[0129] 表 9

熔融温度, °C	光泽度, 75 度角 本发明实施例 20	光泽度, 75 度角 对比例 3
185	37.5	102.1
199	32.7	---
219	29.9	---
229	31.5	114

[0131] 在光泽度降低的熔体断裂机理中, 预期光泽度会随温度升高而增加, 因为熔体断裂会随温度升高而减少。与熔体断裂光泽度降低机理相反, 升高的熔融温度表现出对由本发明实施例 20 所达到的光泽度降低度基本上无影响。

[0132] 本发明实施例 21-23 和对比例 6-8

[0133] 在多种基质聚合物中检验轻度交联的降低光泽度的添加剂的用途。表 10 列出了本发明实施例 21-23 的组成。对比例 6-8 是未添加第二组分的基质聚合物。用于本发明实施例 21-23 中每一实施例的第二组分使用实施例 1 中描述的方法制备, 所不同的是最终组成比例为 70wt% MMA/30wt% EA/0.01PHM EGDMA。在各情况下, 将 10PHR 第二组分添加到不同基质聚合物中, 并使用与本发明实施例 5-9 相同的过程进行挤出。

[0134] 表 10

[0135]

实施例	第一组分	第一组分的组成/来源	第二组分 (PHR)
对比例 6	Plcixglas ®VS-100	PMMA 共聚物, 得自 Arkema	0
本发明实施例 21	Plexiglas ® VS-100		10
对比例 7	Luran ® 358N	苯乙烯丙烯腈共聚物, 得自 BASF	0
本发明实施例 22	Luran ® 358N SAN		10
对比例 8	Telurlan ® GP-22	丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚	0

[0136]

	ABS	物, 得自 BASF	
本发明实施例 23	Telurlan ® GP-22 ABS		10

[0137] 表 11

实施例	光泽度, 20 度角	光泽度, 60 度角	光泽度, 75 度角	落锤冲击 in-lb/40 密耳
对比例 6	67	132	140	太脆而无法测 试
本发明实施例 21	11	48	88	“ “
对比例 7	58	136	132	“ “
本发明实施例 22	0.8	6.6	28.1	“ “
对比例 8	51.5	95.4	100.8	60.5
本发明实施例 23	1	6.6	27.2	58.2

[0139] 表 11 包括本发明实施例 21-23 和对比例 6-8 中每一实施例的光泽度和耐冲击性。可以看出, 与不存在第二组分情况下的基质聚合物相比, 用于使用多种基质聚合物的本发明热塑性组合物的轻度交联的第二组分在显著降低光泽度方面有效。而且, 在至少 Telurlan GP-22 基质聚合物中, 不存在对耐冲击性的不利影响。如之前的本发明实施例所示, 基于 PVC 和抗冲改性的 PMMA 共聚物的本发明热塑性组合物也表现出了光泽度的降低和

良好的耐冲击性。

[0140] 本发明实施例 12 和对比例 3、5、和 9

[0141] 测试加热测试样品的影响（模拟热成型的影响），这通过测量在烘箱中在 165℃ 加热 20 分钟之前和之后挤出片材的光泽度来进行。挤出片材使用以下实施例制备：本发明实施例 12（以上描述）；对比例 9，其包含 LFR-2006 和 10PHR 的 PARALOID™ EXL-5136；对比例 5 如上所述，其包含 LFR-2006 和 5PHR 的 PARALOID™ KF-710；和对比例 3，其仅包含 PARALOID™ LFR-2006。该试验的结果列于表 12。在与对比例 9 和 5 中每一项的对比中，本发明实施例 12 显示了在加热之后光泽度未增加，而事实上，显示出在加热之后光泽度轻微降低。

[0142] 表 12

[0143]

实施例	初始光泽度, 75 度角	加热后的光泽度, 75 度角	光泽度的变化
对比例 3	112	108	- 4
本发明实施例 12	30	26	- 4
对比例 9	56	91	+ 35
对比例 5	64	88	+ 24

[0144] 对比例 10-16 和本发明实施例 13

[0145] 用于对比例 10-16 中每一个的第二组分根据以下过程制备：

[0146] 种子胶乳首先通过将 500 克去离子水和 0.04 克氢氧化钠装入到五升圆底玻璃反应器中制备。以 100rpm 搅拌反应器并将其加热至 40℃ 同时以干燥氮气鼓泡 30 分钟。将 4 克 (49.74% 固体) Dowfax 2A1、0.05 克 EDTA 钠、和 0.03 克硫酸铁七水合物添加到反应器中。使温度保持在 40(±2)℃。将以下组分的混合物添加到反应器中：(1) 117 克甲基丙烯酸甲酯、117 克甲基丙烯酸异丁酯和 12.3 克乙二醇二甲基丙烯酸酯，(2) 0.4 克过硫酸钠在 20 克水中的溶液，和 (3) 0.04 克甲醛次硫酸钠在 10 克水中的溶液。在观察到峰值温度之后，使峰值温度保持约 10 分钟。观察到的该胶乳的粒度为 186nm。

[0147] 对比例 10 根据以下过程制备：

[0148] 将 1100 克去离子水和 138 克种子（如上制备，以 36% 固体）装入到五升圆底玻璃反应器中。以 100rpm 搅拌反应器并将其加热至 40℃ 同时以干燥氮气鼓泡 30 分钟。将 4 克 (49.74% 固体) Dowfax 2A1 表面活性剂添加到反应器中。将温度调节为 79-81℃。在 4 小时的期间内将以下组分的混合物添加到反应器中：(1) 384 克甲基丙烯酸甲酯、165 克丙烯酸乙酯和 1.38 克乙二醇二甲基丙烯酸酯，(2) 2 克过硫酸钠在 60 克水中的溶液。然后使温度保持在 80℃ 达另外 120 分钟，之后通过 150 目过滤器将混合物从反应器中排出。

[0149] 对比例 11 和 12 分别使用 45 和 125 克上述胶乳种子制备。

[0150] 对于对比例 10-12 中每一个，第二组分以基于 LFR-2006 为 10PHR 的含量添加，所不同的是对比例 3 仅为 LFR-2006。

[0151] 本发明实施例 13 按照上述过程制备。

[0152] 对比例 20-23 (LTL4671/4672/4673/MLK8528) 的第二组分根据以下过程制备：

[0153] 将 450 克去离子水和 136 克作为种子胶乳的本发明实施例 13 的胶乳装入到圆底五升玻璃反应器中。以 100rpm 搅拌反应器并将其加热至 40(±2) °C 同时以干燥氮气鼓泡 30 分钟。将 3 克 (49.74% 固体) Dowfax 2A1 表面活性剂、0.05 克 EDTA 钠、和 0.03 克硫酸铁七水合物添加到反应器中。将温度调整为 40(±2) °C。将以下组分的混合物添加到反应器中：(1) 172 克甲基丙烯酸甲酯、74 克丙烯酸乙酯和 0.03 克乙二醇二甲基丙烯酸酯，(2) 0.4 克过硫酸钠在 60 克水中的溶液和 0.04 克甲醛次硫酸钠在 10 克水中的溶液。在观察到峰值温度之后，使反应器在峰值温度保持 10 分钟然后在收集样品之前冷却至 40 °C。

[0154] 因此，对比例 13-16 分别使用 136、25、15、和 3 克种子胶乳按照实施例 13 中描述的制备方法制备，实施例 13 的制备方法在以上描述过。

[0155] 表 13

[0156]

	粒度 Nm	光泽度, 75 度角	5% 溶 液 粘度 (cps)	%透射比 600 nm	落锤冲击 inch-lb/40 密 耳
对比例 3		119	-	-	41
对比例 10	356	110	42	8.6	37
对比例 11	505	112	30	1.3	38
对比例 12	855	75	50	31	30
本发明实施例 13	184	31	600	45.3	49
对比例 13	350	82	82	1.2	41
对比例 14	400	90	78	1.2	39
对比例 15	500	82	50	1.2	28
对比例 16	794	94	32	15	33

[0157] 对于对比例 10-12，当粒度增加时，光泽度开始下降，但是这种下降并不像本发明热塑性组合物例如本发明实施例 13 中的一样有效。这些实施例包含 0.25PHM 的 EGDMA 并且是适度交联的。

[0158] 对比例 13-16 根据制备本发明的热塑性组合物的方法制备，所不同的是它们使用较大的粒度制备。尽管粒度较大，但是对比例 13-16 并未显示出如光泽度降低机理（其依据较大颗粒伸出表面）所预期的光泽度的降低。

[0159] 表 14

[0160]

	粒度, Nm	Ra 微米	Rz 微米	Rmax 微米	光泽度,75/60 度角
对比例 3	-	0.107	1.7	2.6	119/115
本发明实施例 13 70 wt% MMA/30 wt%EA/0.012 PHM EGDMA	184	0.806	8.1	10.1	31/7.5
本发明实施例 15 70 wt%MMA/30 wt% EA/0.008 PHM DVB	200	0.752	7.3	9.0	42/10.7
本发明实施例 16 70 wt% MMA/30 wt %EA/ 0.0076 PHM ALMA	183	0.664	6.4	7.8	60/18.2
对比例 12 69.75 wt% MMA/30 wt% EA/0.25PHM EGDMA	855	0.299	3.1	3.6	75/34

[0161] 表 14 中各实施例包括含量为 10PHR 的第二组分 (基于 PARALOID™LFR-2006), 并且使用与本发明实施例 5-9 相同过程挤出。

[0162] 本发明实施例 24-27 和对比例 1 ; 聚合物 T_g 对降低光泽度性质的影响

[0163] 样品根据本发明实施例 13 描述的过程制备。MMA/EA 比在 86 : 14 至 60 : 40 的范围变化。本发明实施例 24-27 在表 2 的母料中各自包含 5PHR 第二组分 (基于 100 份 PVC)。

[0164] 为显示聚合物 T_g 对光泽度降低度的影响, 将添加剂添加到 PVC 母料制剂中并按照对比例 1 中所描述的进行挤出。本发明实施例 24-27 在母料中各自包含 5PHR 第二组分 (基于 100 份 PVC)。

[0165] 如表 15 所示, 当 T_g 降低时, 光泽度减小并且在约 60 °C 的计算的 T_g 处变平。T_g 使用 Gordon-Taylor 方程计算, 详述于 Penzel, E, Rieger, J, and Schneider, H. A., "The Glass Transition Temperature of Random Copolymers :1. Experimental Data and the Gordon Taylor Equation", Polymer, Vol. 38, No. 2, 1997, pp. 325-337。具体地 : $T_g = (T_{gA}w_A + KT_{gB}w_B) \div (w_A + Kw_B)$, 其中 w_A 和 w_B 是各均聚物的重量分数, 而 T_{gA} 和 T_{gB} 是各均聚物的玻璃化转变温度。T_{gA} 和 T_{gB} 的赋值使得 T_{gA} < T_{gB}。K 是取决于组成的常数, 其值列于上述参考文献中。

[0166] 表 15

[0167]

	Tg	光泽度, 60 度
对比例 1: 无添加剂		72
本发明实施例 24: 86 wt% MMA/14 wt% EA/0.015 PHM EGDMA	80.5	60
本发明实施例 25: 80 wt% MMA/20 wt% EA/0.015 PHM EGDMA	74.3	34
本发明实施例 26: 70 wt% MMA/30 wt% EA/0.015 PHM EGDMA	60.9	19
本发明实施例 27: 60 wt% MMA/40 wt% EA/0.015 PHM EGDMA	48.6	17

[0168] 本发明实施例 28-35 和对比例 3 :使用芯 / 壳颗粒,其中各芯的 Tg 不同

[0169] 为通过例如喷雾干燥的方法将粉末从乳液中分离出来,有利的是使颗粒上具有高 Tg(大于 60°C)壳,使得在储存过程中粉末不会聚集成固体。对于 Tg 小于 60°C 的聚合物而言这是个特别的问题。

[0170] 在本发明实施例 29-35 中,首先制备芯聚合物,然后将 PMMA 的壳置于芯上。本发明实施例 28 无壳仅有芯。可以使用或不使用交联单体制备壳。在以下实施例中,壳的 Tg 为 105°C。芯聚合物通过本发明实施例 13 所描述的通用过程制备,所不同的是使用不同的 MMA 与 EA 的比例从而得到目标 Tg。交联的或未交联的 MMA 的壳层通过以下过程添加:

[0171] 将 1300 克使用关于本发明实施例 1 所描述的方法制备的胶乳和 3 克 Dowfax 2A1 在玻璃反应器中混合,其中所述胶乳包含 520 克聚合物且组成为 80PHR MMA/20PHR EA/0.012PHM EGDMA。以 100rpm 搅拌玻璃反应器的内容物并将其加热至 74-76°C 同时以干燥氮气鼓泡 30 分钟。在 60 分钟的期间内将以下组分的混合物进料到反应器中而同时使温度保持在 74 至 76°C:(1)0.14 克过硫酸钠在 30 克水中的溶液(2)90 克 MMA 和 0.01 克 EGDMA。在进料完成之后,使反应混合物在 75°C 保持另外 30 分钟,冷却至 40°C,过滤并冷冻干燥。在本发明实施例 33-35 中,表 16 中描述的样品以相同的过程并且不使用 EGDMA 交联剂来制备。第二组分以 10PHR 每 100 份 PARALOID™ LFR-2006 的比率添加并且按照本发明实施例 5-9 中所述进行挤出。

[0172] 表 16

[0173]

	光泽度, 75 度角	芯 Tg	5%溶液粘度 (cps)	%透射比 600 nm
对比例 3 PARALOID™ LFR-2006, 不含添加剂	120		-	-
本发明实施例 28 70 wt% MMA/30 wt% EA/0.012 EGDMA	33		600	45.3
本发明实施例 29 芯 85%(80 wt% MMA/20 wt% EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt% MMA/0.012 PHM EGDMA)	29	74.3	112	21
本发明实施例 30 芯 85%(70.6 wt% MMA/29.4 wt% EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt% MMA/0.012 PHM EGDMA)	25	61.7	158	22.4
本发明实施例 31 芯 85%(60 wt% MMA/40 wt% EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt% MMA/0.012 PHM EGDMA)	26	48.6	216	39.5
本发明实施例 32 芯 85%(49.4 wt% MMA/50.6 wt% EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt% MMA/0.012 PHM EGDMA)	23	36.7	272	51.8
本发明实施例 33 芯 85%(60 wt% MMA/40 wt%	31	48.6	-	-

[0174]

EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt%MMA, 不含交联剂)				
---	--	--	--	--

[0175] 表 16 的续

[0176]

	光泽度, 75 度角	芯 Tg	5%溶液粘度 (cps)	%透射比 600 nm
本发明实施例 34 芯 85%(49.4 wt% MMA/50.6 wt% EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt% MMA, 不含交联剂)	29	36.7	-	-
本发明实施例 35 芯 85%(24.7 wt% MMA/75.3 wt% EA/0.012 PHM EGDMA) 壳 15%(100 wt% MMA, 不含交联剂)	39	12.4		

[0177] 测试方法

[0178] 聚合物粒度

[0179] 聚合物粒度使用非常稀的水分散体即胶乳（稀释至 0.001 % 固体）以 BI90 (Brookhaven Instruments, Holtsville, NY) 粒度检测器, 利用动态光散射 (15° 和 90° 散射角) 和激光光源测量。信号由光电二极管阵列检测, 数据使用机内相关器分析。

[0180] 光泽度

[0181] 光泽度根据 ASTM D523 测量。具体地, 光泽度在测试样品上使用 Byk-Gardner 手握式微型光泽计测量。光泽度使用 20、60、75、和 85 度光泽计几何结构测量。对于没有颜色的样品, 在测量光泽度之前, 将黑色背景放在测试样品下面。测量值为三次读数的平均值。

[0182] 溶液粘度

[0183] 通过震荡过夜将聚合物样品溶解在二(丙二醇)甲基醚(97%纯度, 得自 Aldrich Chemical) 中作为 5% 溶液。4 盎司直形瓶 (straight walled bottles) 用于盛装 90 克的全部溶液。将溶解的聚合物在 25°C 的水浴中放置 20 分钟, 然后使用 Brookfield RVT 粘度计测量粘度。以 100rpm 使用心轴 5。

[0184] 透射百分比

[0185] 将为测量溶液粘度而制备的 5% 溶液放在可见光分光光度计的程长为 1cm 的槽中。相对于纯溶剂的空白样读取透射百分比。

[0186] 冲击性

[0187] 冲击性根据 ASTM 4226, 即落锤冲击, 在 2 英寸宽约 40 密耳厚的聚合物的挤出条带上测量。使用 Gardener 落锤冲击检测器和 21b 的砝码。落锤具有 0.5 英寸的直径和圆形

末端。记录引起条带的任何破坏所需的以英寸计的高度。用测微计测量条带的厚度。冲击值 = (以英寸计的高度 × 21b × 40) ÷ (条带厚度) = in-lb/40 密耳。

[0188] 表面粗糙度

[0189] 用于试验的样品条带通过如有关实施例中描述的挤出进行制备。切割尺寸大约为 3×5cm 的部分并将其粘到附有双面胶带的 5cm×9cm 铝板上。在该部分的侧面周围施用另外的胶带,从而使它们尽可能保持平整。样品喷镀有 Au/Pd 从而提高反射率。Wyko NT 1000 光学轮廓曲线仪 (Optical Profilometer) 用于检验在表 17 中所列实验条件下的表面粗糙度。使用 10x 的放大率,每次扫描覆盖大约 0.25mm²的面积。检验各部分的五个位置。仪器的软件根据 DIN4768 计算下列粗糙度测量结果:Ra(平均高度);Rz(10 个最高点的平均值 - 10 个最低点的平均值);和 Rmax(最大高度 - 最小高度)。

[0190] 表 17

[0191]

光学轮廓曲线仪	
仪器	Wyko NT 1000
模式	VSI
放大率	2.5x, 10x
速度	3x
反向扫描 (Backscan)	30-100 μm
扫描长度	300-360 μm
喷镀	Au/Pd 80sec. w/Ladd Hummer 6.6

[0192] 不透明度

[0193] 不透明度通过对溶液的视觉检查确定,其等级为 1 至 10。等级 1 表示完全澄清的溶液,而等级 10 表示不透明的溶液。

[0194] DSC

[0195] 玻璃化转变在 TA Instruments Q1000 差示扫描量热计中使用密封在小铝盘中的聚合物的小样 (5-20mg) 测量。将盘放在 DSC 设备中,并通过以 10°C/min 的速率从室温扫描至至多 180°C 记录其热流响应。观察到的玻璃化转变温度为热流曲线中的特征位移。

[0196] 本发明可以以不背离其精神和本质特征的其它形式实施,因此,当指明本发明的范围时,应该参考所附权利要求,而不是参考前述说明书。

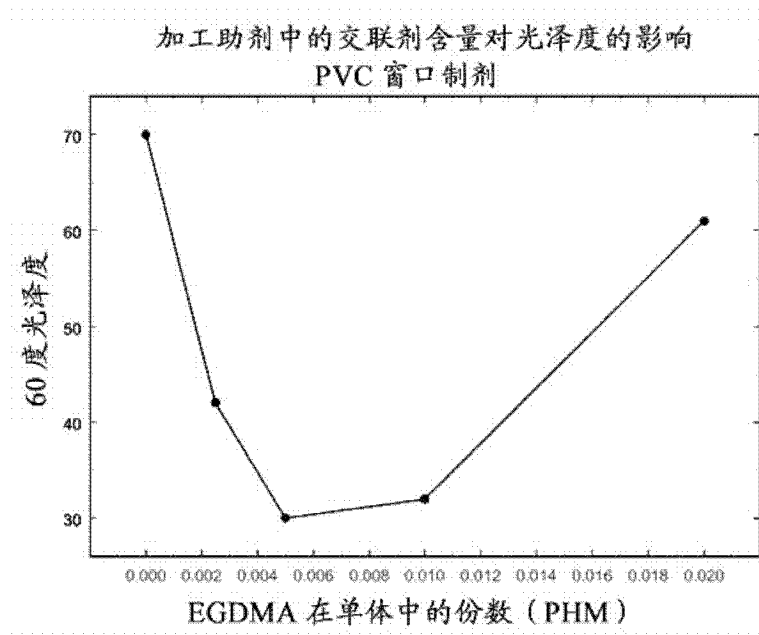


图 1