

Schlagzäh ausgerüstetes PMMA mit verbesserten optischen Eigenschaften

Die Erfindung betrifft eine schlagzäh ausgerüstete Formmasse, insbesondere schlagzähes PMMA mit verbesserten optischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, daraus erhältliche Formartikel sowie die Verwendung der

5 Formmasse und der Formartikel.

Es ist bereits seit langem bekannt, dass die Schlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere von Poly(meth)acrylat-Formmassen, verbessert werden kann, indem man der Formmasse eine geeignete Menge sogenannter

10 Schlagzähmodifizierer zusetzt. Dabei hat sich in der Technik der Einsatz von durch Emulsionspolymerisation hergestellten Schlagzähmodifizierungsmitteln, sogenannten Kern-Schale-Teilchen und/oder Kern-Schale-Schale-Teilchen durchgesetzt. Diese weisen im allgemeinen eine elastomere Phase auf, wobei bei einem Kern-Schale-Aufbau meist der Kern und bei einem Kern-Schale-Schale-Aufbau meist die auf den Kern aufgepfropfte erste Schale die elastomere Phase

15 darstellen.

Beispielsweise offenbart das US-Patent US 3 793 402 schlagzähe Formmassen, insbesondere auf Poly(meth)acrylat-Basis, welche 90 bis 4 Gew.-% eines mehrstufigen Kern-Schale-Schale-Teilchens mit einem harten Kern, einer elastomeren ersten Schale und einer harten zweiten Schale aufweisen. Typische

20 Hauptbestandteile des Kerns und der zweiten Schale sind Alkylmethacrylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methylmethacrylat. Die erste Schale ist im Wesentlichen aus Butadien, substituierten Butadienen und/oder Alkylacrylaten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest aufgebaut. Sie kann jedoch auch 0 bis 49,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%

25 copolymerisierbare Monomer-Einheiten, wie beispielsweise copolymerisierbare, monoethylenisch-ungesättigte Monomer-Einheiten, enthalten. Dabei ist gemäß

US 3 793 402 die Anwesenheit von 10 bis 25 Gew.-% copolymerisierbaren, monoethylenisch-ungesättigten Monomer-Einheiten, insbesondere von Styrol, ganz besonders vorteilhaft.

Die Herstellung der Kern-Schale-Schale-Teilchen erfolgt durch mehrstufige

- 5 Emulsionspolymerisation, wobei thermische Initiatoren, wie Persulfate oder Redox-Initiatorsysteme eingesetzt werden. Dabei soll die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 125°C, insbesondere im Bereich von 30 bis 95°C erfolgen.

In ähnlicher Weise beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 41 21 652 A1

- 10 Schlagzähmodifizierer für thermoplastische Kunststoffe, wie Polymethylmethacrylat, bestehend aus einem wenigstens dreiphasigen Emulsionspolymerisat, enthaltend
- A) einen harten Kern aus einem vernetzten Homo- oder Copolymerisat von ethylenisch-ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren;
- 15 B) einer in Gegenwart des Kernmaterials erzeugten Elastomerphase mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 10°C, die aufgebaut ist aus
- a) einem Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- b) wenigstens einem vernetzenden Comonomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen im Molekül;
- 20 c) Arylalkylacrylat oder -methacrylat;
- d) einer in Gegenwart der Elastomerphase erzeugten Hartphase aus einem Homo- oder Copolymerisat von ethylenisch-ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer Glasübergangstemperatur von wenigstens 50°C.

Eine exemplarisch in dieser Druckschrift angeführte Formmasse (Beispiel 3) weist eine Izod-Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur von $6,2 \text{ kJ/m}^2$, bei -10°C von $4,7 \text{ kJ/m}^2$ und bei -20°C von $3,7 \text{ kJ/m}^2$ auf. Die Vicat-Erweichungstemperatur der Formmasse beträgt dabei 97°C .

- 5 Die Herstellung der Kern-Schale-Schale-Teilchen erfolgt ebenfalls mittels mehrstufiger Emulsionspolymerisation, wobei Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat als Initiator eingesetzt werden und die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C , beispielsweise bei 50°C , durchgeführt wird.
- 10 Die deutsche Patentanmeldung DE 41 36 993 A1 offenbart schlagzähmodifizierte Formmassen, welche 10 bis $96 \text{ Gew.}\%$ eines Polymerisats auf Basis von Polymethylmethacrylat und 4 bis $90 \text{ Gew.}\%$ eines mehrstufigen Kern-Schale-Schale-Teilchens enthalten, wobei für die Herstellung des Kerns und der zweiten Schale jeweils eine Monomermischung eingesetzt wird, die im Wesentlichen
- 15 Methylmethacrylat enthält. Die Monomermischung für die erste Schale umfasst 60 bis $89,99 \text{ Gew.}\%$ Acrylsäurealkylester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Cycloalkylacrylate mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylrest und 10 bis $39,99 \text{ Gew.}\%$ Acrylsäure-phenyl-alkylester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile. Der
- 20 mittlere Teilchendurchmesser der Kern-Schale-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 50 bis 1000 nm , insbesondere im Bereich von 150 bis 400 nm .

Gemäß dieser Druckschrift werden die Kern-Schale-Schale-Teilchen durch ein mehrstufiges Saatlatex-Verfahren erhalten, bei welchem man Ammonium- oder Alkaliperoxodisulfate, wie Kaliumperoxodisulfat, oder

- 25 Initiatorkombinationssysteme als Polymerisationsinitiatoren einsetzt, wobei die

Polymerisationstemperatur im Fall der thermischen zu aktivierenden Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate bei 50 bis 100°C liegen soll.

- Das europäische Patent EP 0 828 772 B1 beschreibt die Schlagzähmodifizierung von Poly(meth)acrylaten mittels mehrstufiger Kern-Schale-Teilchen bzw. Kern-Schale-Schale-Teilchen, die aus einem Kern, einer ersten Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale bestehen und von vinyllisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens zwei gleich reaktiven Doppelbindungen frei sind. Dabei enthält der Kern ein erstes (Meth)acrylpolymer. Die erste Schale weist ein Polymer mit tiefer Glasübergangstemperatur auf, welches 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 26 Gew.-%, eines styrolischen Monomers und 75 bis 100 Gew.-% eines (Meth)acrylmonomers, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -75 und -5°C bildet, umfasst. Die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale enthält ein zweites (Meth)acrylpolymer, das dem ersten (Meth)acrylpolymer entsprechen oder von ihm verschieden sein kann. Der Gesamtdurchmesser der Kern-Schale-Teilchen bzw. Kern-Schale-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 250 bis 320 nm.

Die Herstellung der Kern-Schale-Teilchen bzw. Kern-Schale-Schale-Teilchen erfolgt wiederum durch mehrstufige Emulsionspolymerisation bei 80°C, wobei als Initiator ein Kaliumpersulfat eingesetzt wird.

- Die internationale Patentanmeldung WO 2004/056893 beschreibt effiziente Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen bzw. Kern-Schale-Schale-Teilchen. Als zur Schlagzähmodifizierung von Polyalkyl(meth)acrylat-Formmassen besonders geeignet werden Kern-Schale-Teilchen bzw. Kern-Schale-Schale-Teilchen mit einem Gesamtradius von 150,0 bis 250,0 nm beschrieben. Diese Schlagzähmodifizierer ermöglichen in möglichst geringen Mengen eine hinreichende Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit einer

Formmasse insbesondere bei Raumtemperatur, ohne dass gleichzeitig die anderen bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die Strangaufweitung, merklich verschlechtert werden. Die erhaltenen Formmasse weisen eine

- 5 Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179) bei 23°C von vorzugsweise mindestens 6,0 kJ/m² und einen Haze bei 23°C nach ASTM D 1003 (1997) von vorzugsweise maximal 2,5 % auf. Bei 80°C weisen die Formmassen jedoch deutlich schlechtere Haze-Werte, d. h. sichtbare Trübungen, auf.

Eine grundlegende Forderung an Formmassen für Produkte insbesondere für

- 10 Anwendungen wie Beleuchtung und (Automobil-)Verscheibungen ist jedoch optische Klarheit auch bei erhöhter Temperatur. Dabei werden Produkte mit einem Trübwert kleiner gleich 15,0 %, insbesondere unter 10,0 % und ganz besonders unter 6,0 % gemessen mittels Hazemeter BYK Gardner Hazegard-plus gemäß ASTM D 1003 (1997), als optisch klar angesehen.
- 15 Wünschenswert für die Formmassen, die zur Herstellung von Beleuchtung und (Automobil-)Verscheibungen dienen, sind daher eine deutlich reduzierte Haze-Zunahme bei erhöhter Temperatur. Die Anforderungen nach Zähigkeit in Kombination mit optischen Eigenschaften wie hohe Transparenz bei sehr niedrigem Haze-Wert selbst bei erhöhten Temperaturen müssen daher erfüllt
- 20 sein. Insbesondere beim Einsatz der Produkte in Beleuchtungsanwendungen mit Signaleinfärbungen sollte keine Farbortverschiebung aufgrund einer Trübungszunahme auftreten, was bisher den Einsatz schlagzäh modifizierter Formmassen limitierte.

Aufgabe der Erfindung war es daher eine Formmasse bereitzustellen, die eine

- 25 hohe Schlagzähigkeit und ein verbessertes Trübungsverhalten aufweist.

Überraschend wurde gefunden, dass die Formmasse gemäß Anspruch 1 und die Formartikel gemäß Anspruch 14 sowie die Verwendungen gemäß den Ansprüchen 16 bis 21 die gestellte Aufgabe lösen. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

- 5 Gegenstand des Patentes ist eine Formmasse, die jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht Folgendes umfasst:
- I. 10,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 15,0 bis 45,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 20,0 bis 40,0 Gew.-%, mindestens eines Kern-Schale-Schale-Teilchens,
 - II. 1,0 bis 90,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 85,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 1,0
 - 10 bis 80,0 Gew.-%, mindestens eines (Meth)acrylpolymer, III. 0,0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,0 bis 10 Gew.-%, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, und
 - IV. 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
- wobei sich die Gewichtsprozent der Komponenten I. bis IV. zu 100,0 Gew.-%
- 15 addieren und
- wobei II. oder die Mischung aus II., III. und/oder IV. so gewählt ist, dass sie einen Brechungsindex aufweist, der sich aus einer Messung gemäß ASTM D 542 um nicht mehr als 0,01, vorzugsweise nicht mehr als 0,002, bevorzugt nicht mehr als 0,001 Einheiten vom Brechungsindex von I. unterscheidet.
- 20 Das Kern-Schale-Schale-Teilchen, I., ist hergestellt oder herstellbar nach einem Verfahren, bei welchem man
- a) Wasser und Emulgator vorlegt,
 - b) 20,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung, umfassend die Komponenten A), B), C) und D), zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens
 - 25 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A), B), C) und D), polymerisiert,
 - c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung, umfassend die

Komponenten E), F) und G), zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E), F) und G), polymerisiert,

d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung, umfassend die

- 5 Komponenten H), I) und J), zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H), I) und J), polymerisiert,

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile der Zusammensetzungen b), c) und d) zu 100,0 Gewichtsteilen addieren.

- 10 Die Verfolgung des Reaktionsfortschritts der Polymerisation in jeden Schritt kann auf bekannte Weise, beispielsweise gravimetrisch oder mittels Gaschromatographie erfolgen.

In dem Verfahren zum Erhalten von I. werden im Schritt a) bevorzugt 90,00 bis 99,99 Gew.-Teile Wasser und 0,01 bis 10,00 Gew.-Teile Emulgator vorlegt, wobei

- 15 sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,00 Gewichtsteilen addieren.

In dem Verfahren zum Erhalten von I. können die Polymerisationen b), c) und/oder d) bei einer Temperatur im Bereich von größer 60 bis kleiner 90°C durchgeführt oder durch ein Redox-Initiator-System initiiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem Verfahren zum Erhalten von I.

- 20 jede Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von größer 60 bis kleiner 90°C durchgeführt oder jede Polymerisation durch ein Redox-Initiator-System initiiert. Bevorzugt wird in dem Verfahren zum Erhalten von I. jede Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von größer 60 bis kleiner 90°C durchgeführt.

Bei dem Verfahren zum Erhalten von I. erfolgt die Polymerisation in den Schritten b) bis d) in einer weiteren Ausführungsform bei einer Temperatur im Bereich von größer 70 bis kleiner 85°C, vorzugsweise im Bereich von größer 75 bis kleiner 85°C.

- 5 Die Initiierung kann mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren erfolgen. Geeignete organische Initiatoren sind beispielsweise Hydroperoxide, wie tert-Butyl-Hydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffperoxid sowie die Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und
- 10 Kaliumperoxodisulfat. Die genannten Initiatoren können sowohl einzeln als auch in Mischung verwendet werden. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation in den
- 15 Schritten b) bis d) unter Verwendung eines Peroxodisulfats, vorzugsweise unter Verwendung von Ammonium- und/oder Alkaliperoxodisulfat, initiiert.

Als Polymerisationsinitiator können z. B. 0,01 bis 0,5 Gew.-% an Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat, bezogen auf die Wasserphase, eingesetzt werden, wobei die Polymerisation bei Temperaturen von 20 bis 100°C ausgelöst wird.

- 20 Bevorzugt arbeitet man mit Redoxsystemen, beispielsweise aus 0,01 bis 0,05 Gew.-% organischen Hydroperoxiden und 0,05 bis 0,15 Gew.-% Rongalit® bei Temperaturen von 20 bis 80°C. Bei der Polymerisation der Hartphase wird in der Regel eine geeignete Menge eines Kettenübertragungsmittels, z. B. eines Mercaptans, mitverwendet, um das Molekulargewicht des
- 25 Hartphasenpolymerisats an das der Formmasse anzugleichen, die mit dem dreiphasigen Emulsionspolymerisat modifiziert werden soll.

Die Stabilisierung des Ansatzes kann mittels Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden erfolgen. Bevorzugt wird die Stabilisierung durch Emulgatoren, um eine niedrige Dispersionsviskosität zu erhalten. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis

5 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere A) bis J). Besonders geeignete Emulgatoren sind anionische und/oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen, insbesondere:

- 10 • Alkylsulfate, vorzugsweise solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten;
- 15 • Sulfonate, vorzugsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein;
- 20 • Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, vorzugsweise Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- Alkylarylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;

- Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, vorzugsweise Blockcopolymere, günstigerweise mit 8 bis 40 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

In dem Verfahren zum Erhalten von I. können anionische und/oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt werden.

- 5 Die Emulsionspolymerisation wird in einer Ausführungsform in Gegenwart von anionischen Emulgatoren durchgeführt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Paraffinsulfonaten, Alkylsulfosuccinaten und alkoxylierte und sulfierte Paraffinen.

- Bevorzugt werden Gemische aus anionischem Emulgator und nichtionischen Emulgator eingesetzt. Dabei haben sich Gemische aus einem Ester oder Halbestern der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest als anionischem Emulgator und einem Alkylpolyglykolether, bevorzugt mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten, als nichtionischem Emulgator in einem Gewichtsverhältnis von 8 : 1 bis 1 : 8 ganz besonders bewährt.
- 10
- 15

- Gegebenenfalls können die Emulgatoren auch in Mischung mit Schutzkolloiden eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide umfassen u. a. teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Stärken, Proteine, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrol-Maleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Falls Schutzkolloide eingesetzt werden, erfolgt dies vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A) bis J). Die Schutzkolloide können vor dem Start der Polymerisation vorgelegt oder zudosiert werden.
- 20
- 25

In einer bevorzugten Ausführungsform legt man in dem Verfahren zum Erhalten von I. eine wässrige Emulsion vor, welche einen Alkylalkohol mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält.

Der Initiator kann vorgelegt oder zudosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich,
5 einen Teil des Initiators vorzulegen und den Rest zudosieren.

Bevorzugt wird die Polymerisation durch Erhitzen des Ansatzes auf die Polymerisationstemperatur und Zudosierung des Initiators, vorzugsweise in wässriger Lösung, gestartet. Die Dosierungen von Emulgator und Monomeren können separat durchgeführt werden oder als Gemisch. Bei der Zudosierung von
10 Gemischen aus Emulgator und Monomer wird so vorgegangen, dass Emulgator und Monomer in einem dem Polymerisationsreaktor vorgeschalteten Mischer vorgemischt werden. Bevorzugt wird der Rest an Emulgator und der Rest an Monomer, welche nicht vorgelegt wurden, nach dem Start der Polymerisation getrennt voneinander zudosiert. Vorzugsweise wird mit der Dosierung 15 bis 35
15 Minuten nach dem Start der Polymerisation begonnen.

Weiterhin ist es für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, dass die Vorlage ein sogenanntes „Saatlatex“ enthält, welches vorzugsweise durch Polymerisation von Alkyl(meth)acrylaten erhältlich ist.

Bevorzugt legt man eine wässrige Emulsion a) vor, welche ein Saatlatex enthält.
20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Saatlatex vorlegt, welches einen Teilchendurchmesser, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 10,0 bis 40,0 nm aufweist.

Diese kleinen Radien können nach einer definierten Aufpolymerisation des Saatlatex, bei der eine Schale um den Saatlatex aufgebaut wird und die Radien der so hergestellten Teilchen nach dem Coulter-Verfahren gemessen wurden, berechnet werden. Dieses in der Literatur bekannte Verfahren zur Partikelgrößen-

5 Bestimmung beruht auf der Messung des elektrischen Widerstands, der sich beim Durchtritt von Teilchen durch eine enge Messöffnung in charakteristischer Weise ändert. Weitere Details können beispielsweise Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995) entnommen werden.

Zu dem Saatlatex werden die Monomerbestandteile des eigentlichen Kerns, d. h.

10 die erste Zusammensetzung, vorzugsweise unter solchen Bedingungen zugegeben, dass die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der ersten Verfahrensstufe entstehende Polymerisat schalenförmig um das Saatlatex herum gelagert. Analog werden die Monomerbestandteile des ersten Schalenmaterials (zweite Zusammensetzung) unter solchen Bedingungen zu dem

15 Emulsionspolymerisat zugegeben, dass die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der zweiten Stufe entstehende Polymerisat schalenförmig um den bestehenden Kern herum gelagert. Diese Vorgehensweise ist für jede weitere Schale entsprechend zu wiederholen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

20 werden die erfindungsgemäßen Kern-Schale-Schale-Teilchen durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren erhalten werden, bei dem man anstatt des Saatlatex einen langkettigen, aliphatischen Alkohol, vorzugsweise mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, emulgiert vorlegt. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird Stearylalkohol als langkettiger, aliphatischer Alkohol

25 verwendet. Die Kern-Schale-Schale-Struktur wird analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise durch schrittweise Zugabe und Polymerisation der entsprechenden Monomere unter Vermeidung der Bildung neuer Teilchen

erhalten. Weitere Einzelheiten zum Polymerisationsverfahren kann der Fachmann den Patentschriften DE 3343766, DE 3210891, DE 2850105, DE 2742178 und DE 3701579 entnehmen.

Unabhängig von der konkreten Vorgehensweise hat es sich jedoch im Rahmen
5 der vorliegenden Erfindung in dem Verfahren zum Erhalten von I. als ganz besonders günstig erwiesen, die zweite (gemäß c)) und die dritte (gemäß d)) Zusammensetzung nach Maßgabe des Verbrauchs zuzudosieren.

Die Einstellung der Kettenlängen, insbesondere der (Co)Polymerisate der zweiten Schale (dritte Zusammensetzung), kann durch Polymerisation des Monomers
10 bzw. des Monomerengemisches in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen, wie insbesondere von den dafür bekannten Mercaptanen, wie beispielsweise n-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, 2- Mercaptoethanol oder 2-Ethylhexylthioglycolat, Pentaerythritetrathioglycolat, wobei die Molekulargewichtsregler im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%
15 bezogen auf das Monomerengemisch, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.-% auf das Monomerengemisch eingesetzt werden (vgl. beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, „Acryl- und Methacrylverbindungen“, Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1. Seite 66, Georg
20 Thieme, Heidelberg, 1961 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 29611, J. Wiley, New York, 1978). Bevorzugt wird als Molekulargewichtsregler n-Dodecylmercaptan eingesetzt.

Gemäß der Erfindung sind in dem Verfahren zum Erhalten von I. die relativen Anteile aller Substanzen A) bis J) derart gewählt, dass man Kern-Schale-Schale-
25 Teilchen mit einem Gesamtradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren im

Bereich von 70,0 bis 125,0 nm, vorzugsweise im Bereich von 85 bis 110,0 nm, bevorzugt im Bereich von 90,0 bis 105,0 nm, erhält.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es besonders vorteilhaft in dem Verfahren zum Erhalten von I., die relativen Anteile aller Substanzen A) bis J)

- 5 derart zu wählen, dass das Gesamtgewicht der Substanzen A) bis J), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion mindestens 30 Gew.-% ist und vorzugsweise zwischen 40 und 50 Gew.-% ist.

Dabei bezeichnet der Begriff „Koagulat“ in diesem Zusammenhang wasserunlösliche Bestandteile, welche vorzugsweise durch Filtration der

- 10 Dispersion zweckmäßigerweise über eine Filtermanschette mit eingespanntem Filtergewebe Nr. 0.90 DIN 4188 abfiltriert werden können. Das erfindungsgemäße Kern-Schale-Schale-Teilchen kann aus der Dispersion beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefrierkoagulation, Ausfällen durch Elektrolytzusatz oder durch mechanische oder thermische Belastung, wie sie gemäß DE 27 50 682 A1 oder
- 15 US 4 110 843 mittels eines Entgasungsextruders durchführbar ist, gewonnen werden. Das Verfahren der Sprühtrocknung ist am gebräuchlichsten, obwohl die anderen genannten Verfahren den Vorzug haben, dass dabei die wasserlöslichen Polymerisationshilfsstoffe wenigstens teilweise von dem Polymerisat abgetrennt werden.

- 20 Die erste Zusammensetzung gemäß b) für die Kern-Schale-Schale-Teilchen, I., umfasst

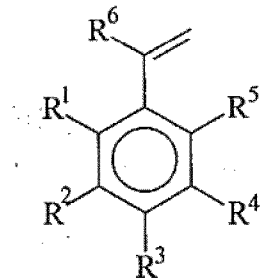
A) 50,0 bis 99,9 Gew.-Teile, vorzugsweise 71,0 bis 99,9 Gew.-Teile, Alkylmethacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

- 25 B) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 29,0 Gew.-Teile, Alkylacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im

Alkylrest,

C) 0,1 bis 10,0 Gew.- Teile vernetzende Monomere und

D) 0,0 bis 8,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)



(I).

- 5 Die Reste R¹ bis R⁵ bezeichnen jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, eine C₁₋₆-Alkylgruppe oder eine C₂₋₆-Alkenylgruppe, vorzugsweise Wasserstoff. Der Rest R⁶ kennzeichnet Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff. Besonders geeignete Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlestoffatomen
- 10 sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexylgruppen sowie Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

- Somit umfassen styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I) Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie beispielsweise α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem
- 15 Alkylsubstituenten an dem Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

In einer Ausführungsform umfasst die erste Zusammensetzung

- A) 75,0 bis 99,9 Gew.-Teile, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-Teile,
- 20 Alkylmethacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- B) 0,0 bis 24,9 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 14,9 Gew.- Teile, Alkylacrylate

mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

C) 0,1 bis 5,0 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile, vernetzende Monomere und

- 5 D) 0,0 bis 8,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I), wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,0 Gew.-Teile addieren.

Erfindungsgemäß sind die Verbindungen A), B), C) und D) voneinander verschieden, insbesondere umfassen die Verbindungen A) und B) keine vernetzenden Monomere C).

- 10 Unter den oben erwähnten Alkylmethacrylaten (A) werden Ester der Methacrylsäure verstanden, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, sec-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat, 2-Octylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat,
- 15 Nonylmethacrylat, 2-Methyl-octylmethacrylat, 2-tert-Butylheptylmethacrylat, 3-iso-Propylheptylmethacrylat, Decylmethacrylat, Undecylmethacrylat, 5-Methylundecylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, 2-Methyldodecylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, 5-Methyltridecylmethacrylat, Tetradecylmethacrylat, Pentadecylmethacrylat, Hexadecylmethacrylat, 2-Methylhexadecylmethacrylat,
- 20 Heptadecylmethacrylat, 5-iso-Propylheptadecylmethacrylat, 5-Ethyl-octadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Nonadecylmethacrylat, Eicosylmethacrylat, Cycloalkylmethacrylate, wie beispielsweise Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexylmethacrylat, Cycloheptylmethacrylat, Cyclooctylmethacrylat,
- 25 Bornylmethacrylat und Isobornylmethacrylat.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erste Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis D), mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, insbesondere

5 mindestens 85 Gew.-% Methylmethacrylat.

Unter den oben erwähnten Alkylacrylaten (B) werden Ester der Acrylsäure verstanden, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, 2-Octylacrylat, Ethylhexylacrylat,

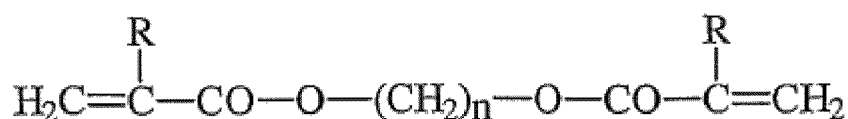
10 Nonylacrylat, 2-Methyl-octylacrylat, 2-tert-Butylheptylacrylat, 3-iso-Propylheptylacrylat, Decylacrylat, Undecylacrylat, 5-Methylundecylacrylat, Dodecylacrylat, 2-Methyldodecylacrylat, Tridecylacrylat, 5-Methyltridecylacrylat, Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Hexadecylacrylat, 2-ethylhexadecylacrylat, Heptadecylacrylat, 5-iso-Propylheptadecylacrylat, 5-Ethyl-octadecylacrylat,

15 Octadecylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat, Cycloalkylacrylate, wie beispielsweise Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexylacrylat, Cycloheptylacrylat, Cyclooctylacrylat, Bornylacrylat und Isobornylacrylat.

Vernetzende Monomere (C) umfassen alle die Verbindungen, welche in der Lage

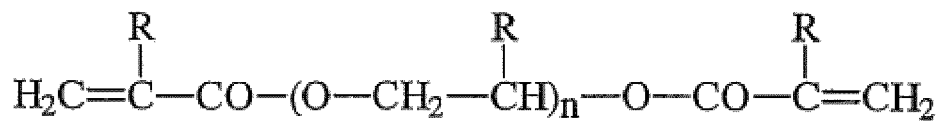
20 sind, unter den vorliegenden Polymerisationsbedingungen eine Vernetzung herbeizuführen. Hierzu gehören insbesondere

(a) Difunktionelle (Meth)acrylate, vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise zwischen 3 und 20 bezeichnet, insbesondere Di(meth)acrylate des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und des Eicosandiols;

5 Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14 bedeutet, insbesondere Di(meth)acrylate des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylglycols und des Tetradecapropylenglycols;

- Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'- Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Bisphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan; und
- (b) Tri- oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, insbesondere Trimethylolpropantri(meth)acrylate und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.
- (c) Pfropfvernetzer mit mindestens zwei unterschiedlich reaktiven C-C-Doppelbindungen, insbesondere Allylmethacrylat und Allylacrylat;
- (d) aromatische Vernetzer, insbesondere 1,2-Divinylbenzol, 1,3-Divinylbenzol und 1,4-Divinylbenzol.

Vorzugsweise erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Monomere A) bis D) der ersten Zusammensetzung derart, dass das durch die Polymerisation der ersten Zusammensetzung erhältliche Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g von mindestens 10°C, vorzugsweise von

- 5 mindestens 30°C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Weiterhin kann die Glasübergangstemperatur T_g auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123 (1956) gilt:

10
$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

- wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht und T_{g_n} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n bezeichnet. Weitere hilfreiche Hinweise kann der Fachmann dem Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) entnehmen, welche T_g -
15 Werte für die geläufigsten Homopolymerisate angibt.

Die zweite Zusammensetzung gemäß c) für die Kern-Schale-Schale-Teilchen, I., umfasst

- E) 80,0 bis 100,0 Gew.-Teile (Meth)acrylate,
F) 0,05 bis 5,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und
20 G) 0,0 bis 25,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I).

Erfindungsgemäß sind die Verbindungen E), F) und G) voneinander verschieden, insbesondere umfassen die Verbindungen E) keine vernetzenden Monomere F).

In einer besonderen Ausführungsform umfasst die zweite Zusammensetzung

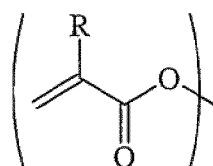
E) 92,0 bis 98,0 Gew.-Teile (Meth)acrylate,

F) 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und

G) 8,0 bis 20,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),

5 wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teile addieren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen (Meth)acrylate Acrylate, Methacrylate sowie Mischungen aus beiden. Sie umfassen somit Verbindungen, welche mindestens eine Gruppe der folgenden Formel aufweisen



10

wobei R Wasserstoff oder einen Methylrest kennzeichnet. Zu ihnen gehören insbesondere die vorstehend genannten Alkylacrylate und Alkylmethacrylate. Weiterhin haben sich auch Arylalkylacrylate, insbesondere Benzyl-, Phenylethyl-, Phenylpropyl-, Phenylpentyl- und/oder Phenylhexylacrylat, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als besonders nützlich erwiesen. Sie werden vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E) und F), eingesetzt.

15

Die vernetzenden Monomere F) umfassen erfindungsgemäß die vorstehend genannten vernetzenden Monomere C).

20

Bevorzugt umfasst E) Alkylacrylate mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Alkylmethacrylate mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die zweite Zusammensetzung

E) 90,0 bis 97,9 Gew.-Teile Alkylacrylate mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Alkylmethacrylate mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

5 insbesondere Butylacrylat und/oder Dodecylmethacrylat,

F) 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und

G) 0,0 bis 20,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 8,0 bis 20,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I), wobei sich die Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teilen addieren.

- 10 Weiterhin erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Monomere E), F) und G) der zweiten Zusammensetzung günstigerweise derart, dass das durch die Polymerisation der zweiten Zusammensetzung erhältliche Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g kleiner 30°C , vorzugsweise kleiner 10°C , insbesondere im Bereich von 0 bis -75°C , aufweist. Dabei kann die
- 15 Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates, wie vorstehend bereits erwähnt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt und/oder mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden.

Die dritte Zusammensetzung gemäß d) für die Kern-Schale-Schale-Teilchen, I., umfasst

- 20 H) 50,0 bis 100,0 Gew.-Teile Alkylmethacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

I) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile Alkylacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

J) 0,0 bis 10,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I).

- 25 Die dritte Zusammensetzung enthält in einer bevorzugten Ausführungsform H) 60,0 bis 100,0 Gew.-Teile, bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-Teile, insbesondere

85,0 bis 99,5 Gew.- Teile, Alkylmethacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

I) 0,0 bis 25,0 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.- Teile, Alkylacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im

5 Alkylrest,

J) 0,0 bis 10,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 8,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teile addieren.

10 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die dritte Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H) bis J), mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% Methylmethacrylat.

15 Weiterhin erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Monomere H), I) und J) der dritten Zusammensetzung günstigerweise derart, dass das durch die Polymerisation der dritten Zusammensetzung erhältliche Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g von mindestens 10°C, vorzugsweise von mindestens 30°C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des
20 Polymerisates, wie vorstehend bereits erwähnt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt und/oder mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden.

Das Kern-Schale-Schale-Teilchen I. dient zur Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von harten thermoplastischen Kunststoffen, die mit der

25 Hartphase verträglich sind, vorzugsweise in den erfindungsgemäßen

Formmassen, wie Poly(meth)acrylat-Formmassen, insbesondere Polymethylmethacrylat.

Ganz besonders bevorzugt im Rahmen der Erfindung ist eine Formmasse enthaltend jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht:

5

- I. 10,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 15,0 bis 45,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 20,0 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Kern-Schale-Schale-Teilchens hergestellt oder herstellbar nach einem Verfahren bei welchem man

10

a) Wasser und Emulgator vorlegt,

b) 20,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung enthaltend:

A) 50,0 bis 99,9 Gew.- Teile, vorzugsweise 71,0 bis 99,9 Gew.- Teile, Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

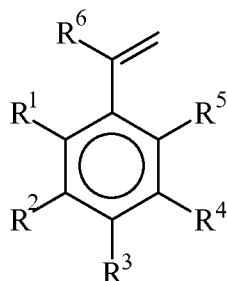
15

B) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 29,0 Gew.- Teile, Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

C) 0,1 bis 10,0 Gew.- Teile vernetzende Monomere und

D) 0,0 bis 8,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel

(I)



(I)

20

wobei die Reste R^1 bis R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, eine C_{1-6} -Alkylgruppe oder eine C_{2-6} -Alkenylgruppe

bezeichnen und der Rest R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A), B), C) und D),

5 polymerisiert,

c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung enthaltend:

E) 80,0 bis 100,0 Gew.- Teile (Meth)acrylate

F) 0,05 bis 5,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und

10 G) 0,0 bis 25,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E), F) und G), polymerisiert,

15 d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung enthaltend:

H) 50,0 bis 100,0 Gew.- Teile Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

20 I) 0,0 bis 40,0 Gew.- Teile Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

J) 0,0 bis 10,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)

25 zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H), I) und J), polymerisiert,

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile der Zusammensetzungen b), c) und d) zu 100,0 Gewichtsteilen addieren,

30 wobei die relativen Anteile aller Substanzen A) bis J) derart gewählt sind, dass man Kern-Schale-Schale-Teilchen mit einem Gesamtradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 70,0 bis 125,0

nm, vorzugsweise im Bereich von 85,0 bis 110,0 nm, bevorzugt im Bereich von 90,0 bis 105,0 nm, erhält;

- 5 II. 1,0 bis 90,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 85,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 1,0 bis 80,0 Gew.-%, mindestens eines (Meth)acrylpolymer, III. 0,0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,0 bis 10,0 Gew.-%, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, und IV. 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe

10 wobei sich die Gewichtsprozent der Komponenten I) bis IV) zu 100,0 Gew.-% addieren und

wobei II., oder die Mischung aus II., III. und/oder IV. so gewählt ist, dass sie einen Brechungsindex aufweist, der sich bei einer Messung gemäß ASTM D 542 um nicht mehr als 0,01, vorzugsweise um nicht mehr als 0,002, bevorzugt um nicht mehr als 0,001, Einheiten vom Brechungsindex von I. unterscheidet.

15

Bevorzugt umfasst das mindestens eine (Meth)acrylpolymer gemäß II., jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,

- a) 52,0 bis 100,0 Gew.-% Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest, 20 b) 0,0 bis 40,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),
wobei sich die Gewichtsprozente zu 100,0 Gew.-% addieren.

- 5 Besonders bevorzugt umfasst das mindestens eine (Meth)acrylpolymer gemäß II., jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,
- a) 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1
10 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- b) 0,0 bis 25,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- 15 c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),
wobei sich die Gewichtsprozente zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das mindestens eine (Meth)acrylpolymer gemäß II., bezogen
20 auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 85,0 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin weist das mindestens eine (Meth)acrylpolymer gemäß II. vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 1.000 bis 100.000.000
25 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 50.000 bis 500.000 g/mol auf. Dabei kann das Molekulargewicht,

beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Ganz besonders bevorzugt umfasst der Bestandteil II. zwei oder mehr unterschiedliche (Meth)acrylpolymeren. Insbesondere bevorzugt ist, dass bei dem

5 Vorliegen von mindestens einem weiteren (Meth)acrylpolymer dieses (Meth)acrylpolymer niedermolekular ist. Besonders bevorzugt ist, wenn das niedermolekulare (Meth)acrylpolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 1.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 5.000 bis 60.000 g/mol, besitzt. Das niedermolekulare (Meth)acrylpolymer kann einen

10 Anteil von 2 - 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acrylpolymeren II., ausmachen. Mit dem anteiligen Zusetzen eines niedermolekularen (Meth)acrylpolymeren wird die Verarbeitbarkeit der im gesamten erzielten Formmasse im Spritzguss oder im Spritzprägen verbessert. Dem Fachmann sind gängige Fließverbesserer in der Form von

15 niedermolekularen (Meth)acrylpolymeren bekannt.

Bevorzugt kann das mindestens eine (Meth)acrylpolymer gemäß II. auch als mindestens ein Copolymer, vorzugsweise als mindestens ein Hoch-Tg-Copolymer, vorliegen. Unter "Hoch-Tg" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden, dass das Hoch-Tg-Copolymer eine höhere Tg

20 (Glasübergangstemperatur) als Polymethylmethacrylat, vorzugsweise mindestens 110°C, bevorzugt mindestens 115°C, weiter bevorzugt mindestens 120°C, und besonders bevorzugt sogar mindestens 125°C, gemessen gemäß Differentialrasterkalorimetrie unter Stickstoff-Atmosphäre nach ISO 11357. Eine „Hoch-Tg“-Zusammensetzung kann entweder sein a) ein „Hoch-Tg“-Copolymer

25 aus Methylmethacrylat und mindestens einem anderen Monomer, wobei das resultierende Copolymer eine Tg größer als die des Polymethylmethacrylats von ca. 105°C aufweist, oder b) eine Mischung aus einem (Meth)acrylpolymer und

- mindestens einem mischbaren, halb mischbaren oder kompatiblen Polymer, wobei bei einem mischbaren Polymer die Gesamt-Tg oder bei einem halb mischbaren Polymer mindestens eine der Tg größer als 110°C ist, oder c) Polymethylmethacrylat mit einem höheren Grad an Syndiotaktizität als statistisch
- 5 polymerisiertes PMMA.

- Geeignete Monomere, die in einem Copolymer eine höhere Tg verleihen können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Methacrylsäure, Acrylsäure, Itaconsäure, substituierte Styrole, Alpha-Methylstyrol, Maleinsäureanhydrid, Isobornylmethacrylat, Norbornyl-methacrylat, t-Butylmethacrylat,
- 10 Cyclohexylmethacrylate, substituierte Cyclohexylmethacrylate, Vinylcyclohexan, Phenylmethacrylate, Acrylamide, N-Isopropylacrylamide, Methacrylamide, substituierte Maleimide, Glutarimide und Maleimide.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formmasse bis zu 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Copolymere gemäß III., insbesondere 1,0 bis
- 15 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse. Besonders bevorzugt sind die Styrol-Acrylnitril-Copolymere gemäß III. durch Polymerisation einer Mischung erhalten und/oder erhältlich, die aus
- 70 bis 92 Gew.-% Styrol
- 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
- 20 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, besteht.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weitere Zusatzstoffe gemäß IV., insbesondere Polymere, enthalten, um die Eigenschaften in geeigneter Weise zu modifizieren.

Übliche Zusatzstoffe gemäß IV. können in jeder dazu geeigneten Verarbeitungsstufe zugemischt werden. Zu diesen üblichen Zusatzstoffen zählen u. a. Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsfasern, Gleitmittel, UV-Schutzmittel usw.

- 5 Bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmasse kann diese Formmasse 0,1 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 4,0 Gew.-%, eines weiteren Polymerisates (AP) als Zusatzstoff gemäß IV. enthalten, welches im Vergleich mit dem mindestens einen (Meth)acrylpolymer gemäß II., ein um mindestens 10 %, vorzugsweise
- 10 mindestens 50 %, insbesondere mindestens 100 %, höheres Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aufweist. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

- Erfindungsgemäß besonders geeignete Polymerisate (AP) umfassen, jeweils
- 15 bezogen auf ihr Gesamtgewicht, vorzugsweise
- a) 52,0 bis 100,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im
- 20 Alkylrest,
- b) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 0,0 bis 32,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 17,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- 25 c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),
- wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymerisat (AP), bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 85,0 Gew.-%

5 Methymethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin weist das Polymerisat (AP) vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 10.000 bis 100.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 50.000 bis 5.000.000 g/mol, zweckmäßigerweise im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 250.000 bis 600.000
10 g/mol auf. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Andere geeignete Polymerisate (AP) sind Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate und Polyvinylchloride. Die Polymere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäße Formmasse kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Man kann beispielsweise die Dispersion des Kern-Schale-Schale-Teilchens I. mit einer wässrigen Dispersion der Abmischkomponente vermischen und die Mischung koagulieren, die Wasserphase abtrennen und das Koagulat zu einer Formmasse verschmelzen. Bei diesem Verfahren lässt sich eine besonders
20 gleichmäßige Vermischung der beiden Massen erzielen. Die Komponenten können auch getrennt hergestellt und isoliert und in Form ihrer Schmelzen oder als Pulver oder Granulate gemischt und in einem Mehrschneckenextruder oder auf einem Walzenstuhl homogenisiert werden.

Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Formmasse Folgendes auf:

25 a. eine Charpy-Schlagzähigkeit nach ISO 179 von mindestens 40,0 kJ/m²,

vorzugsweise von mindestens 60,0 kJ/m², bevorzugt von mindestens 80,0 kJ/m² bei 23°C und

b. einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von maximal 15,0 % bei 80°C, vorzugsweise von maximal 10,0 % bei 80°C, bevorzugt von maximal 8,0 % bei

5 80°C, weiter bevorzugt von maximal 5,0 % bei 80°C, hat.

Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist ein Formartikel, der aus der erfindungsgemäßen Formmasse erhältlich ist.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich insbesondere zur Herstellung von Formartikeln, zweckmäßigerweise mit einer Wanddicke über 1 mm, wie

10 extrudierten Bahnen von 1 bis 10 mm Dicke, die sich gut stanzen lassen und beispielsweise zur Herstellung bedruckbarer Blenden für Elektrogeräte brauchbar sind, oder zur Herstellung von gespritzten Formkörpern hoher Qualität, z. B. Kraftfahrzeugscheiben. Dünnere Folien von beispielsweise 50 µm Dicke können ebenfalls daraus hergestellt werden.

15 Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Formartikel Folgendes auf:

a. eine Charpy-Schlagzähigkeit nach ISO 179 von mindestens 40,0 kJ/m², vorzugsweise von mindestens 60,0 kJ/m², bevorzugt von mindestens 80,0 kJ/m² bei 23°C und

b. einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von maximal 15,0 % bei 80°C,

20 vorzugsweise von maximal 10,0 % bei 80°C, bevorzugt von maximal 8,0 % bei 80°C, weiter bevorzugt von maximal 5,0 % bei 80°C, hat.

Aufgrund der überraschenderweise gefundenen Eigenschaften einer deutlich reduzierten Haze-Zunahme bei erhöhter Temperatur eignen sich die Produkte insbesondere für Anwendungen, wie Beleuchtung und Verschleißungen. Bei

Einsatz der Produkte in Beleuchtungsanwendungen mit Signaleinfärbungen ist keine Farbortverschiebung aufgrund einer Trübungszunahme zu erwarten.

Ein weiteres Einsatzgebiet für das erfindungsgemäß schlagzäh modifizierte PMMA ist für Automobilverscheibung gegeben. Es werden die Anforderungen
5 nach Zähigkeit in Kombination mit optischen Eigenschaften wie hohe Transparenz bei sehr niedriger Haze selbst bei erhöhten Temperaturen erfüllt.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmasse sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Formartikels.

Insbesondere betrifft sie die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmasse
10 zur Herstellung von Verscheibungen, vorzugsweise von Verscheibungen von Kraftfahrzeugen und/oder Schienenfahrzeugen, Gebäuden oder Maschinen. Weiterhin betrifft sie bevorzugt die Verwendung zur Herstellung von Displays für Kommunikationsgeräte, insbesondere PDAs, Mobiltelefone, Handys, vorzugsweise Smartphones; Tablet-PCs; TV-Geräte; Küchengeräte und andere
15 elektronische Geräte. Alternativ betrifft sie die Verwendung zur Herstellung von Leuchtenabdeckungen, vorzugsweise für Raumbeleuchtungen oder Automobilbeleuchtungseinrichtungen.

Insbesondere betrifft sie weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Formartikels als Verscheibungen, vorzugsweise als Verscheibungen von
20 Kraftfahrzeugen und/oder Schienenfahrzeugen, Gebäuden oder Maschinen. Weiterhin betrifft sie bevorzugt die Verwendung als Displays für Kommunikationsgeräte, insbesondere PDAs, Mobiltelefone, Handys, vorzugsweise Smartphones; Tablet-PCs; TV-Geräte; Küchengeräte und andere elektronische Geräte. Alternativ betrifft sie die Verwendung als

Leuchtenabdeckungen, vorzugsweise für Raumbeleuchtungen oder Automobilbeleuchtungseinrichtungen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

5 Kern-Schale-Schale-Teilchen I.

Beispiel 1

Herstellung des Saatlatex

Ein Saatlatex wurde mittels Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung enthaltend 98 Gew.-% Ethylacrylat und 2 Gew.-%

- 10 Allylmethacrylat hergestellt. Diese im Durchmesser ca. 20 nm großen Partikel lagen zu ca. 10 Gew.-% in Wasser vor.

Herstellung der Kern-Schale-Schale-Teilchen

Alle im Folgenden beschriebenen Kern-Schale-Schale-Teilchen wurden mittels Emulsionspolymerisation gemäß der nachfolgenden Herstellungsvorschrift A

- 15 (erfindungsgemäße Beispiele B1, B2, B3, B4 sowie B5) bzw. der nachfolgenden Herstellungsvorschrift B (Vergleichsbeispiel VB1) hergestellt. Dabei wurden die in Tabelle 1 angegebenen Emulsionen (i) bis (iii) eingesetzt.

Beispiele B1, B2, B3, B4 und B5

Herstellung der Kern-Schale-Schale-Teilchen durch Herstellungsverfahren A

Bei 83°C (Kessel-Innentemperatur) wurden unter Rühren 1,711 kg Wasser in einem Polymerisationskessel vorgelegt. Es erfolgte eine Zugabe von 1,37 g Natriumcarbonat und Saatlatex. Anschließend wurde die Emulsion (i) über 1 h zudosiert. 10 min nach Zulaufende der Emulsion (i) wurde die Emulsion (ii) über
5 einen Zeitraum von ca. 2 h zudosiert. Anschließend wurde ca. 60 min nach Zulaufende der Emulsion (ii) Emulsion (iii) über einen Zeitraum von ca. 1 h zudosiert. 30 min nach Zulaufende der Emulsion (iii) wurde auf 30°C abgekühlt.

Zur Separation der Kern-Schale-Schale-Teilchen wurde die Dispersion über 2 Tage bei -20°C eingefroren, danach wieder aufgetaut und die koagulierte
10 Dispersion über ein Filtergewebe abgetrennt. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte bei 50°C im Trockenschrank (Dauer: ca. 3 Tage). Die Teilchengröße der Kern-Schale-Schale-Teilchen (s. Tabelle 2) wurde mit Hilfe eines Nano-Sizer® N5 von Coulter bestimmt, wobei die Partikel in Dispersion vermessen wurden.

Vergleichsbeispiel VB1

15 Herstellung der Kern-Schale-Schale-Teilchen durch Herstellungsverfahren B

Bei 52°C (Kessel-Innentemperatur) wurden unter Rühren 1,711 kg Wasser in einem Polymerisationskessel vorgelegt und 0,10 g Essigsäure, 0,0034 g Eisen(II)sulfat, 0,69 g Natriumdisulfit sowie der Saatlatex zugegeben. Anschließend wurde die Emulsion (i) über 1,5 h zudosiert. 10 min nach
20 Zulaufende der Emulsion (i) wurde 7,46 g Natriumdisulfit gelöst in 100 g Wasser zugegeben und die Emulsion (ii) über einen Zeitraum von ca. 2,5 h zudosiert. Anschließend wurden ca. 30 min nach Zulaufende der Emulsion (ii) 0,62 g Natriumdisulfit gelöst in 50 g Wasser zugegeben und die Emulsion (iii) wurde über einen Zeitraum von ca. 1,5 h zudosiert. 30 min nach Zulaufende der
25 Emulsion (iii) wurde auf 30°C abgekühlt.

- Zur Separation der Kern-Schale-Schale-Teilchen wurde die Dispersion über 2 Tage bei -20°C eingefroren, danach wieder aufgetaut und die koagulierte Dispersion über ein Filtergewebe abgetrennt. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte bei 50°C im Trockenschrank (Dauer: ca. 3 Tage). Die Teilchengröße der
- 5 Kern-Schale-Schale-Teilchen (s. Tabelle 2) wurde mit Hilfe eines Nano-Sizer® N5 von Coulter bestimmt, wobei die Partikel in Dispersion vermessen wurden.

Tabelle 1: Zusammenfassung der einzelnen Emulsionen (alle Angaben in [g])

	B1	B2	B3	B4	B5	VB1
Saatlatex	93,00	58,00	28,00	20,00	16,00	5,00
Emulsion (i)						
Wasser	878,70	878,70	878,70	878,70	878,70	732,69
Natriumpersulfat	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,51
Aerosol OT75	5,60	5,60	5,60	5,60	5,60	4,67
Methylmethacrylat	1071,62	1071,62	1071,62	1071,62	1071,62	703,47
Ethylacrylat	44,74	44,74	44,74	44,74	44,74	29,40
Allylmethacrylat	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,21
Emulsion (ii)						
Wasser	606,90	606,90	606,90	606,90	606,90	628,65
Natriumpersulfat	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,44
Aerosol OT75	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,46
Butylacrylat	1160,63	1160,63	1160,63	1160,63	1160,63	1219,72
Styrol	256,00	256,00	256,00	256,00	256,00	262,87
Allylmethacrylat	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	19,53
Emulsion (iii)						
Wasser	404,30	404,30	404,30	404,30	404,30	381,56
Natriumpersulfat	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,44
Aerosol OT75	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,34
Methylmethacrylat	614,27	614,27	614,27	614,27	614,27	920,45
Ethylacrylat	24,93	24,93	24,93	24,93	24,93	38,35

Abmischung der Formmassen

Beispiele 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 und 10 sowie Vergleichsbeispiel 6

Es wurde eine niedermolekulare Formmasse (NF) mit einem M_w von ca. 50 000 g/mol bestehend aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat- und 15 Gew.-% Methylacrylat-Einheiten hergestellt.

Ferner wurde die Formmasse Altuglas® HT 121 (Fa. Arkema, Frankreich) bereit gestellt, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnet (Hoch-TG-Formmasse enthaltend Methacrylsäure).

Eine Formmasse auf Polymethylmethacrylat-Basis, PLEXIGLAS® 7N (Fa. Evonik Industries AG, Darmstadt) ggf. gemischt mit einem Anteil an der obigen niedermolekularen Formmasse (NF) und/oder mit einem Anteil an Altuglas® HT 121 oder eine Formmasse auf Polymethylmethacrylat-Basis, PLEXIGLAS® 8H (Fa. Evonik Industries AG, Darmstadt), wurde mit den jeweiligen Kern-Schale-Schale-Teilchen B1-B5 bzw. VB1 mittels Extruder abgemischt, wobei die eingesetzte Formmasse bzw. abgemischte Formmasse jeweils dem (Meth)acrylpolymeren II. entsprach. Die Zusammensetzungen der einzelnen Beispiele und des Vergleichsbeispiels sind in Tabelle 2 dokumentiert.

In einem 10 l Mischbehälter wurden 4 kg des jeweiligen (Meth)acrylpolymeren II. und 2450 g des jeweiligen Kern-Schale-Schale-Teilchen I. (38 Gew.-%) eingewogen. Die Mischung wurde 3 Minuten mittels eines Taumelmischers intensiv gemischt und dann in den Trichter eines Einschneckenextruder Stork mit 35 mm Schneckendurchmesser gegeben. Bei einer Schmelzetemperatur von

235°C wurden die Komponenten gemischt, aus der Extruderdüse Stränge abgezogen, im Wasserbad gekühlt und zu Gleichkorngranulat granuliert.

Vom erhaltenen Granulat wurden auf einer Spritzgießmaschine Battenfeld BA 500 Probekörper gemäß ISO 294 spritzgegossen. Zur Bestimmung der

- 5 Schlagzähigkeit wurden Probekörper der Abmessung 80x10x4 mm bei 250°C spritzgegossen. Zur Bestimmung optischer Eigenschaften wurden Plättchen 65x40x3mm bei 250°C Schmelzetemperatur spritzgegossen.

Prüfung der Formmassen

Aus den abgemischten Formmassen wurden Prüfkörper hergestellt. Die

- 10 Formmassen bzw. die entsprechenden Prüfkörper wurden gemäß den folgenden Messmethoden geprüft:

- Vicat-Erweichungstemperatur (B50, 16 h/80°C): DIN ISO 306 (Aug. 1994)
- Charpy-Schlagzähigkeit: ISO 179 (1993)
- E-Modul: ISO 527-2
- 15 • Transmission (D 65/10°): DIN 5033/5036
- Haze (Hazemeter BYK Gardner Hazegard-plus): ASTM D 1003 (1997)
- MVR (230°C, 3,8Kg): ISO 1133

- Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 zu sehen. Man erkennt eindeutig die Vorteile der erfindungsgemäßen Abmischungen gegenüber den herkömmlich schlagzähmodifizierten Formmassen des Vergleichsbeispiels 6. Die erfindungsgemäßen Abmischungen weisen auch bei höherer Temperatur (80°C)
- 5 niedrige Haze-Werte von weniger als 5%, bestimmt nach ASTM D1003, auf. Dabei bieten die erfindungsgemäßen Formmassen jedoch ein Zähigkeitsniveau und eine Schlagzähigkeit wie die bekannten Formmassen (Vergleichsbeispiel 6), ohne die anderen wichtigen Eigenschaften der Formmassen, insbesondere die Vicat-Erweichungstemperatur und den E-Modul zu verschlechtern. Teilweise sind
- 10 die diesbezüglich erhaltenen Werte sogar gegenüber den bekannten Formmassen verbessert (vgl. Beispiel 10).

Tabelle 2: Prüfergebnisse der schlagzähmodifizierten Formmassen (bei einer Abmischung mit 38 Gew.-% Kern-Schale-Schale-Teilchen I. in (Meth)acrylpolymer II.)

	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6
Kern-Schale-Schale-Teilchen	B1	B2	B3	B4	VB1
Formmasse	7N	7N	7N	8H	7N
Teilchenradius [nm]	72	88	101	116	165
Vicat [°C]	97,5	97,8	97,9	99,6	99,6
Charpy-SZ @ 23°C [kJ/m ²]	49,4	71,3	91,5	96,7	95,9
Lichttransmission	91,3	91,4	91,5	91,3	91,0
Haze @ 23°C [%]	0,71	0,56	0,68	1,3	1,9
Haze @ 60°C [%]	1,35	1,22	1,57	5,4	5,2
Haze @ 80°C [%]	2,04	2,34	3,71	11,8	22,4
E-Modul [MPa]	2043	1946	1943	2220	1828
MVR [cm ³ /10min]	1,00	1,16	1,59	0,5	1,83

	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Kern-Schale-Schale-Teilchen	B3	B3	B3	B5
Formmasse	7N + 10 Gew.-% NF	Altuglas® HT 121	Altuglas® HT 121 + 10 Gew.-% NF	7N
Teilchenradius [nm]	101	101	101	122
Vicat [°C]	95,9	106,7	105,6	96,1
Charpy-SZ @ 23°C [kJ/m²]	92,3	89,4	62,8	107,9
Lichttransmission	91,0	90,8	89,9	91,5
Haze @ 23°C [%]	1,1	1,4	1,4	0,9
Haze @ 60°C [%]	2,1	4,5	4,8	5,6
Haze @ 80°C [%]	4,6	8,4	8,5	9,7
E-Modul [MPa]	1923	2191	2097	1875
MVR [cm³/10min]	2,35	0,53	0,88	1,68

Figur 1 zeigt die Prüfergebnisse für die Charpy-Schlagzähigkeit und die Haze-Werte bei 23°C sowie bei 80°C der schlagzähmodifizierten Formmassen (bei einer Abmischung mit 38 Gew.% Kern-Schale-Schale-Teilchen I. in der jeweiligen Formmasse) der Beispiele 2, 3, 4 und 10 sowie Vergleichsbeispiel 6.

In der Figur 1 wie auch in Tabelle 2 ist die deutlich reduzierte Haze-Zunahme der erfindungsgemäßen Formmassen bei erhöhter Temperatur zu erkennen, weshalb sie sich für Anwendungen wie Beleuchtung und Verscheibungen eignen.

Insbesondere die Anforderungen nach Zähigkeit in Kombination mit optischen

Eigenschaften wie hohe Transparenz bei sehr niedrigem Haze selbst bei erhöhten Temperaturen, die an Automobilverscheibungen gestellt werden, werden erfüllt. In Beispiel 7 wird der Effekt des Zusatzes des niedermolekularen (Meth)acrylpolymeren bzw. des Fließverbesserers durch die deutliche

- 5 Beeinflussung des MVR gegenüber dem Vergleichsbeispiel 6 und den weiteren Beispielen aufgezeigt.

Patentansprüche

1. Formmasse enthaltend jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht:

I. 10,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 15,0 bis 45,0 Gew.-%, weiter bevorzugt

5 20,0 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Kern-Schale-Schale-Teilchens
hergestellt oder herstellbar nach einem Verfahren bei welchem man

a) Wasser und Emulgator vorlegt,

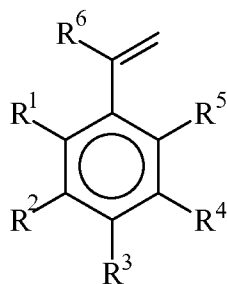
b) 20,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung enthaltend:

10 A) 50,0 bis 99,9 Gew.- Teile, vorzugsweise 71,0 bis 99,9 Gew.- Teile,
Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

B) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 29,0 Gew.- Teile,
Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

C) 0,1 bis 10,0 Gew.- Teile vernetzende Monomere und

15 D) 0,0 bis 8,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel
(I)



(I)

wobei die Reste R¹ bis R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,
ein Halogen, eine C₁₋₆-Alkylgruppe oder eine C₂₋₆-Alkenylgruppe
20 bezeichnen und der Rest R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis
6 Kohlenstoffatomen ist,

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A), B), C) und D), polymerisiert,

c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung enthaltend:

5

E) 80,0 bis 100,0 Gew.- Teile (Meth)acrylate

F) 0,05 bis 5,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und

G) 0,0 bis 25,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),

10

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E), F) und G), polymerisiert,

d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung enthaltend:

15

H) 50,0 bis 100,0 Gew.- Teile Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

I) 0,0 bis 40,0 Gew.- Teile Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

J) 0,0 bis 10,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)

20

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H), I) und J), polymerisiert,

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile der Zusammensetzungen b), c) und d) zu 100,0 Gewichtsteilen addieren,

25

wobei die relativen Anteile aller Substanzen A) bis J) derart gewählt sind, dass man Kern-Schale-Schale-Teilchen mit einem Gesamtradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 70,0 bis 125,0 nm, vorzugsweise im Bereich von 85,0 bis 110,0 nm, bevorzugt im

30

Bereich von 90,0 bis 105,0 nm, erhält;

- II. 1,0 bis 90,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 85,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 1,0 bis 80,0 Gew.-%, mindestens eines (Meth)acrylpolymeres,
- 5 III. 0,0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,0 bis 10,0 Gew.-%, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, und
- IV. 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe

wobei sich die Gewichtsprozentage der Komponenten I) bis IV) zu 100,0 Gew.-% addieren und

- wobei II., oder die Mischung aus II., III. und/oder IV. so gewählt ist, dass sie einen
- 10 Brechungsindex aufweist, der sich bei einer Messung gemäß ASTM D 542 um nicht mehr als 0,01, vorzugsweise um nicht mehr als 0,002, bevorzugt um nicht mehr als 0,001, Einheiten vom Brechungsindex von I. unterscheidet.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem
- 15 Verfahren gemäß I. jede Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von größer 60 bis kleiner 90 °C durchgeführt wird oder jede Polymerisation durch ein Redox-Initiator-System initiiert wird.
3. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche dadurch
- 20 gekennzeichnet, dass man in dem Verfahren zum Erhalten von I. die Polymerisation in den Schritten b) bis d) unter Verwendung eines Peroxodisulfates, vorzugsweise unter Verwendung von Ammonium- und/oder Alkaliperoxodisulfat, initiiert.
- 25 4. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse

- a. eine Charpy-Schlagzähigkeit nach ISO 179 von mindestens 40,0 kJ/m², vorzugsweise von mindestens 60,0 kJ/m², bevorzugt von mindestens 80,0 kJ/m², bei 23 °C und
- b. einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von maximal 15,0 % bei 80 °C, vorzugsweise von maximal 10,0 % bei 80 °C, bevorzugt von maximal 8 % bei 80 °C, weiter bevorzugt von maximal 5 % bei 80 °C, hat.
- 5
5. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Verfahren zum Erhalten von I. 90,00 bis 99,99 Gew.-Teile Wasser und 0,01 bis 10,00 Gew.-Teile Emulgator vorlegt werden, wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,00 Gewichtsteilen addieren.
- 10
6. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem Verfahren zum Erhalten von I. anionische oder nichtionische Emulgatoren einsetzt.
- 15
7. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem Verfahren zum Erhalten von I. eine wässrige Emulsion vorlegt, welche ein Saatlatex enthält.
- 20
8. Formmasse gemäß Anspruch 7, wobei man ein Saatlatex vorlegt, welches einen Teilchendurchmesser, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 10,0 bis 40,0 nm aufweist.
- 25
9. Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem Verfahren zum Erhalten von I. eine wässrige Emulsion vorlegt, welche einen Alkylalkohol mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält.
- 30

10. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem Verfahren zum Erhalten von I. die zweite und die dritte Monomermischung nach Maßgabe des Verbrauchs zudosiert.
- 5 11. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine (Meth)acrylpolymer gemäß II., jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,
- 10 a) 52,0 bis 100,0 Gew.-% Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- b) 0,0 bis 40,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)
- umfasst, wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.
- 15 12. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse Styrol-Acrylnitril-Copolymere gemäß III. enthält, wobei die Styrol-Acrylnitril-Copolymere durch Polymerisation einer Mischung erhalten wurden, die aus
- 70 bis 92 Gew.-% Styrol
- 20 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
- 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, besteht.
13. Formmasse gemäß mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass die Formmasse bezogen auf ihr Gesamtgewicht 0,1 bis 10,0 Gew.-% eines weiteren Polymerisates als Zusatzstoff gemäß IV. enthält, welches im Vergleich mit dem mindestens einen (Meth)acrylpolymer gemäß II. ein um mindestens 10 % höheres Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aufweist.

14. Formartikel erhältlich aus einer Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Formartikel gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der
- 5 Formartikel
- a. eine Charpy-Schlagzähigkeit nach ISO 179 von mindestens 40,0 kJ/m², vorzugsweise von mindestens 60,0 kJ/m², bevorzugt von mindestens 80,0 kJ/m², bei 23 °C und
 - 10 b. einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von maximal 15,0 % bei 80 °C, vorzugsweise von maximal 10,0 % bei 80 °C, bevorzugt von maximal 8 % bei 80 °C, weiter bevorzugt von maximal 5 % bei 80 °C, hat.
- 15 16. Verwendung einer Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Verschleißungen, vorzugsweise von Verschleißungen von Kraftfahrzeugen und/oder Schienenfahrzeugen, Gebäuden oder Maschinen.
- 20 17. Verwendung eines Formartikels gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15 als Verschleißung, vorzugsweise als Verschleißung von Kraftfahrzeugen und/oder Schienenfahrzeugen, Gebäuden oder Maschinen.
- 25 18. Verwendung einer Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Displays für Kommunikationsgeräte, insbesondere PDAs, Mobiltelefone, Handys, vorzugsweise Smartphones; Tablet-PCs; TV-Geräte; Küchengeräte und andere elektronische Geräte.
19. Verwendung eines Formartikels gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15 als Display für ein Kommunikationsgerät, insbesondere ein PDA, ein Mobiltelefon, ein Handy, vorzugsweise ein Smartphone; ein TV-Gerät; ein Tablet-PC; ein Küchengerät oder ein anderes elektronisches Gerät.

20. Verwendung einer Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Leuchtenabdeckungen, vorzugsweise für Raumbeleuchtungen oder Automobilbeleuchtungseinrichtungen.
21. Verwendung eines Formartikels gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15 als Leuchtenabdeckung, vorzugsweise für Raumbeleuchtungen oder Automobilbeleuchtungseinrichtungen.
- 5