

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103154127 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201180049249. 6

代理人 黄丽娟 陈英俊

(22) 申请日 2011. 10. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

10-2010-0100386 2010. 10. 14 KR

10-2011-0105364 2011. 10. 14 KR

10-2011-0105366 2011. 10. 14 KR

C08L 33/08 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08L 25/04 (2006. 01)

C08J 5/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 04. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2011/007681 2011. 10. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/050401 KO 2012. 04. 19

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 柳真英 刘兴植 金学新 崔银株

洪瑛峻

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

公司 11327

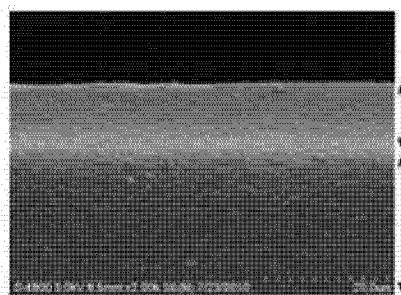
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

用于熔融工艺的树脂共混物

(57) 摘要

本发明提供了用于熔融工艺的树脂共混物、使用其制备树脂制品的方法和树脂制品。所述树脂共混物可以包含第一树脂和第二树脂,所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,且所述第二树脂的分子量分布为1~2.5。由于所述树脂共混物,可以改善树脂制品的表面特性并可以实现优异的耐划伤性。此外,因为制造树脂制品不需要额外地涂布,所以能够减少制造时间和/或成本,并且能够提高生产率。



第二树脂层

界面层

第一树脂层

1. 用于熔融工艺的树脂共混物,其包含:

第一树脂;和

第二树脂,所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,且所述第二树脂的分子量分布为 1 至 2.5。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,所述第二树脂的分子量分布为 1 至 2.3。

3. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,在 25℃ 所述第二树脂与所述第一树脂的表面能差为 0.1 至 35mN/m。

4. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,在 100 至 1000s⁻¹ 的剪切速率和所述树脂共混物的加工温度下,所述第二树脂与所述第一树脂的熔体粘度差为 0.1 至 3000pa*s。

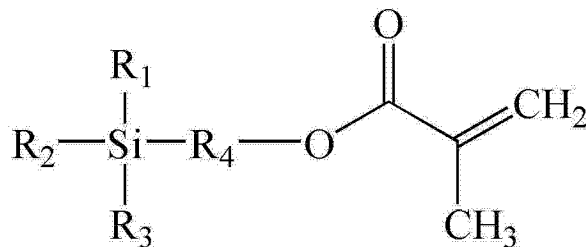
5. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,在 25℃ 所述第二树脂与所述第一树脂的溶解度参数差为 0.001 至 10.0(J/cm³)^{1/2}。

6. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,所述第二树脂的重均分子量为 30,000 至 200,000。

7. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,所述二氧化硅微粒为表面上用丙烯酸类化合物处理了的纳米二氧化硅微粒。

8. 根据权利要求 7 所述的树脂共混物,其中,与所述纳米二氧化硅微粒的表面结合的丙烯酸类化合物包括由以下化学式 1 表示的化合物:

[化学式 1]



其中,R₁、R₂ 和 R₃ 彼此相同或不同,R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地为含有 1 至 16 个碳原子的烷氧基,R₄ 为含有 1 至 16 个碳原子的亚烷基。

9. 根据权利要求 7 所述的树脂共混物,其中,所述纳米二氧化硅微粒的平均颗粒直径为 10 至 100nm。

10. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,所述第一树脂包括选自基于苯乙烯的树脂、基于聚烯烃的树脂、热塑性弹性体、基于聚氧化烯的树脂、基于聚酯的树脂、基于聚氯乙烯的树脂、基于聚碳酸酯的树脂、基于聚苯硫醚的树脂、基于乙烯醇的树脂、基于丙烯酸酯的树脂、工程塑料及其共聚物中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 所述的树脂共混物,其中,所述第二树脂还包含引入了选自如下中的至少一种有机官能团的树脂:含有 2 至 20 个碳原子的烷基;含有 5 至 40 个碳原子的脂环基;含有 6 至 40 个碳原子的芳基;含有 1 至 20 个碳原子的烷基,该烷基被含有 1 至 20 个碳原子的全氟烷基取代;含有 1 至 20 个碳原子的羟烷基;以及具有环氧基的含有 1 至 20 个碳原子的烷基。

12. 根据权利要求 11 所述的树脂共混物,其中,所述树脂包括选自基于(甲基)丙烯酸酯的树脂、基于环氧的树脂、基于氧杂环丁烷的树脂、基于异氰酸酯的树脂、基于硅的树脂、

基于氟的树脂及其共聚物中的至少一种。

13. 一种树脂粒,其包括:

包含第一树脂的核;和

包含第二树脂的壳,所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,且所述第二树脂的分子量分布为 1 至 2.5。

14. 一种制备树脂制品的方法,包括:

使权利要求 1 所述的树脂共混物熔融,形成熔体共混物;和

对上述熔体共混物进行加工。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,该方法还包括:

对由所述树脂共混物得到的熔融加工的产品进行固化。

16. 一种制备树脂制品的方法,包括:

使权利要求 13 所述的树脂粒熔融,形成熔体;和

对上述熔体进行加工。

17. 一种熔融加工的树脂制品,其包括:

第一树脂层;

第二树脂层,该第二树脂层形成于所述第一树脂层上;和

界面层,该界面层包含第一树脂和第二树脂且形成于所述第一树脂层和所述第二树脂层之间,

其中所述第二树脂层包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。

18. 根据权利要求 17 所述的树脂制品,其中通过红外光谱仪在所述第二树脂层的表面上检测到所述第一树脂层的组分。

用于熔融工艺的树脂共混物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于熔融工艺的树脂共混物 (resin blend)、树脂粒和使用它们制备树脂制品的方法以及由它们所得到的树脂制品,更具体而言,涉及用于熔融工艺的树脂共混物、树脂粒和使用它们制备树脂制品的方法以及由它们所得到的树脂制品,所述树脂共混物可以改善树脂制品的表面特性(例如耐划伤性)并提高制造效率,例如,减少加工时间、提高生产率以及降低制造成本,而不需要使用额外的表面涂布。

背景技术

[0002] 由于树脂优异的可加工性和例如拉伸强度、弹性模量、耐热性和抗冲击性等性质,它们被用于多种用途,例如汽车零件、头盔、电子装置零件、纺纱机零件、玩具或管道。

[0003] 特别是,因为直接与人体接触,所以用于家居室内装饰配件(home interior accessories)、汽车零件和玩具的树脂要求是环境友好的,并且具有优异的耐划伤性。但是,当暴露于外部环境中一段时间后,树脂通常被空气中的氧、臭氧和光降解,并且颜色容易发生变化。因此,树脂在耐候性和强度方面变得非常差,并且容易破碎。因此,通常使用通过应用额外的涂布或电镀工艺来补偿树脂的缺点并改善表面特性的方法。但是,这样的涂布或电镀工艺会劣化树脂制备工艺的效率和经济可行性,或者在树脂产品的加工或处理过程中产生有毒物质。

[0004] 因此,人们已经提出了多种不使用涂布或电镀工艺的方法来改善塑性树脂的特性,例如耐划伤性、耐热性和耐候性。例如,有人提出向树脂中添加无机粒子的方法来改善树脂的物理性质,例如耐磨性和硬度。但是,该方法会劣化树脂的可加工性、冲击强度和亮度特性。虽然还有人提出另外添加具有优异的耐划伤性或耐热性的树脂来改善塑性树脂的表面特性的方法,但是根据该方法,在注塑产品以后需要额外的工艺(例如固化工艺),并且例如耐候性、耐热性和耐划伤性的物理性质可能没有提高至产品所要求的程度。

[0005] 由于这些原因,需要一种在不使用对塑料树脂涂布或电镀工艺的情况下增加工艺的效率和经济可行性并且改善制品的机械和表面特性的方法。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明提供了用于熔融工艺的树脂共混物。该树脂共混物可以改善树脂制品的表面特性,例如耐划伤性。此外,因为制造树脂制品不需要涂布或电镀,所以能够减少制造时间和/或制造成本,并且能够提高生产率。

[0008] 本发明还提供了利用所述用于熔融工艺的树脂共混物的树脂粒。

[0009] 本发明还提供了使用所述用于熔融工艺的树脂共混物制备树脂制品的方法。

[0010] 本发明还提供了具有改善的表面特性例如耐划伤性的树脂制品。

[0011] 技术方案

[0012] 在一个实施方案中,所述用于熔融工艺的树脂共混物包含:第一树脂;和第二树

脂,所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,且所述第二树脂的分子量分布(PDI)为1至2.5。

[0013] 在另一个实施方案中,所述树脂粒包括:包含第一树脂的核;和包含第二树脂的壳,所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,且所述第二树脂的分子量分布为1至2.5。

[0014] 在另一个实施方案中,所述制备树脂制品的方法包括使所述树脂共混物熔融以形成熔体共混物和对该熔体共混物进行加工。

[0015] 在另一个实施方案中,所述熔融加工的树脂制品包括:第一树脂层;第二树脂层,该第二树脂层形成于第一树脂层上;以及界面层,该界面层包含第一树脂和第二树脂并形成于所述第一树脂层和所述第二树脂层之间。此处,所述第二树脂层包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。

[0016] 在另一个实施方案中,所述熔融加工的树脂制品包括:第一树脂层;和第二树脂层,其形成于第一树脂层上。通过红外(IR)光谱仪从第二树脂层的表面检测到第一树脂层的组分,并且第二树脂层包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。

[0017] 下面将详细描述根据本发明实施方案的用于熔融工艺的树脂共混物、树脂粒、使用它们制备树脂制品的方法和树脂制品。

[0018] 在本发明中,共混物可以是第一树脂和第二树脂均匀共混在一种基质中的共混物,或者是由第一树脂组成的树脂粒和由第二树脂组成的树脂粒均匀共混的共混物。第一树脂和第二树脂均匀共混在一种基质中的共混物指的是第一和第二树脂均匀共混在一种树脂粒中,并因此以组合物的类型存在。

[0019] 熔融工艺或熔体加工可以指在树脂共混物的熔融温度(T_m)或更高温度下使树脂共混物熔融以形成熔体共混物并使用该熔体共混物形成所需产品的工艺。例如,熔融工艺可以包括注塑、挤出、纤维纺丝和发泡等。

[0020] 层分离或分层可以指基本上由一种树脂形成的一个层设置或排列在基本上由另一种树脂形成的另一层上。基本上由一种树脂形成的层可以指在整个层中连续地存在一种类型的树脂,而没有在该层中形成海-岛结构。海-岛结构可以指相分离的树脂部分地分布在树脂共混物中。此外,“基本上由...形成”可以指在层中存在一种树脂或一种树脂的含量丰富。在层分离中,两个层可以是分开的,或当必要时,三个或更多个层可以是分开的。

[0021] 本发明人发现,在包含第一树脂和具有耐划伤性的第二树脂的用于熔融工艺的树脂共混物中,由于树脂间物理性质的差异,可以观察到层分离,并且在挤出或注塑工艺过程中或之后不使用额外工艺的情况下,使用所述层分离选择性地包覆树脂粒或树脂制品的表面,由此完成了本发明。

[0022] 特别是,因为第二树脂与第一树脂相比具有不同的物理性质,例如较低的熔体粘度,所以在例如挤出或注塑的熔融工艺中可以容易地进行层分离,并且可容易地设置或分布第二树脂与环境空气相邻。因此,当使用所述用于熔融工艺的树脂共混物时,在不使用额外涂布工艺的情况下可以由所述第二树脂形成树脂粒或树脂制品的表面层。因此,可以解决由涂布或电镀工艺所导致的问题,例如,制造时间和成本的增加,用于改善硬度或防污性能的涂布剂的处理,并且可以改善所制备的树脂粒或树脂制品的表面特性和耐划伤性。

[0023] 树脂共混物的层分离可以由第一和第二树脂之间物理性质的差异和 / 或第二树脂的分子量分布而引起。这里,不同的物理性质可以包括,例如,表面能、熔体粘度和溶解度参数。

[0024] 在一个实施方案中,用于熔融工艺的树脂共混物包括第一树脂和第二树脂。所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物且具有 1 至 2.5 的分子量分布 (PDI)。

[0025] 所述第二树脂的分子量分布 (PDI) 为 1 至 2.5,优选为 1 至 2.3。

[0026] 当第二树脂的分子量分布大于 2.5 时,第二树脂的低分子量部分导致第一树脂容易与第二树脂混合,或者第二树脂的高分子量部分导致熔融状态混合物中的第二树脂的流动性降低,难以发生层分离。

[0027] 在 25°C 第一和第二树脂之间的表面能差可以为 0.1 至 35mN/m,优选为 1 至 30mN/m,更优选为 1 至 20mN/m。在所述树脂共混物的情况中,在熔融工艺后,将熔融加工后的树脂共混物暴露于环境空气中。此时,所述树脂共混物具有移动性。所以,可以将第二树脂设置在邻近环境空气的位置以形成树脂制品的表面层,因为与第一树脂相比,表面能较小的第二树脂可以具有疏水性,并且移动以与环境空气接触。因此,当表面能差非常小时,因为在熔融状态混合物中的第二树脂难以穿过树脂共混物的聚合物基质,所以熔融加工后的树脂共混物不容易发生层分离。另外,当表面能差非常大时,第一和第二树脂不能彼此粘附,并因此可能脱离开。

[0028] 表面能差可以指第一和第二树脂之间的表面能差或者第一和第二树脂层之间的表面能差。

[0029] 此外,在 100 至 1000s⁻¹ 的剪切速率和所述树脂共混物的加工温度下,所述第一树脂和所述第二树脂之间的熔体粘度差可以为 0.1 至 3000pa*s,优选为 1 至 2000pa*s。当熔体粘度差非常小时,因为第一树脂容易与第二树脂混合,树脂共混物的层分离不能容易地发生。当熔体粘度差非常大时,第一和第二树脂不能彼此粘附,并因此可能脱离开。

[0030] 熔体粘度可以使用毛细管流量计测量,并且是指在预定加工温度和剪切速率 (/s) 下的剪切粘度 (Pa*s)。

[0031] 所述剪切速率为当加工树脂共混物时施加的剪切速率,并且可以根据加工方法进行控制。

[0032] 所述加工温度是对树脂共混物进行加工的温度。例如,当对树脂共混物进行例如挤出或注塑的加工时,加工温度为进行挤出或注塑的温度。加工温度可以根据进行挤出或注塑的树脂进行控制。例如,包含由 ABS 树脂组成的第一树脂和通过聚合基于甲基丙烯酸甲酯的单体获得的第二树脂的树脂共混物的加工温度可以是 210 至 240°C。

[0033] 熔体粘度差可以指第一和第二树脂之间的熔体粘度差或者第一和第二树脂层之间的熔体粘度差。

[0034] 此外,在 25°C 所述第一树脂和所述第二树脂之间的溶解度参数差为 0.001 至 10.0(J/cm³)^{1/2},优选为 0.01 至 5.0(J/cm³)^{1/2},更优选为 0.01 至 3.0(J/cm³)^{1/2}。溶解度参数是树脂的固有特性,显示根据各个树脂分子的极性的溶解能力,并且各个树脂的溶解度参数通常是已知的。当溶解度参数差非常小时,因为第一树脂容易与第二树脂混合,树脂共混物的层分离不能容易地发生。当溶解度参数差非常大时,第一和第二树脂不能彼此粘附,并因此可能脱离开。

[0035] 溶解度参数差可以指第一和第二树脂之间的溶解度参数差或者第一和第二树脂层之间的溶解度参数差。

[0036] 同时,所述用于熔融工艺的树脂共混物中的第二树脂的重均分子量(Mw)为30,000至200,000,优选为50,000至150,000。

[0037] 当上述重均分子量小于30,000时,第一树脂容易与第二树脂混合,而当上述重均分子量大于200,000时,第二树脂的移动性降低,并因此难以发生层分离。

[0038] 同时,所述第一树脂主要决定所需树脂制品的物理性质,并且可以根据所需树脂制品的种类和工艺条件进行选择。作为第一树脂,可以使用合成树脂而没有限制,但是可以包括基于苯乙烯的树脂,例如基于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的树脂、基于聚苯乙烯的树脂、基于丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)的树脂或基于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的树脂;基于聚烯烃的树脂,例如基于高密度聚乙烯的树脂、基于低密度聚乙烯的树脂或基于聚丙烯的树脂;热塑性弹性体,例如基于酯的热塑性弹性体或基于烯烃的热塑性弹性体;基于聚氧化烯的树脂,例如基于聚甲醛的树脂或基于聚氧乙烯的树脂;基于聚酯的树脂,例如基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的树脂或基于聚对苯二甲酸丁二醇酯的树脂;基于聚氯乙烯的树脂;基于聚碳酸酯的树脂;基于聚苯硫醚的树脂;基于乙烯醇的树脂;基于聚酰胺的树脂;基于丙烯酸酯的树脂;工程塑料;或其共聚物或混合物。

[0039] 同时,所述用于熔融工艺的树脂共混物可以显示与上述第一树脂在物理性质方面的差异,并且还包括能够为所需树脂制品的表面提供某种功能的特定的树脂,例如耐磨树脂、防沾污树脂、耐指纹树脂、有色树脂、珠光树脂、高光泽树脂、无光泽树脂、阻隔树脂或其混合物。

[0040] 所述第二树脂如上所述显示与第一树脂在物理性质方面的差异,并且可以为所需树脂制品的表面提供优异的耐划伤性。

[0041] 所述第二树脂可以包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。由于丙烯酸类共聚物包含二氧化硅微粒,所制备的制品可以具有改善的表面硬度或耐划伤性。

[0042] 所述含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物可以由基于丙烯酸酯的树脂、基于甲基丙烯酸酯的树脂或它们的衍生物来合成,并且可以处于与二氧化硅微粒共聚或交联的状态。

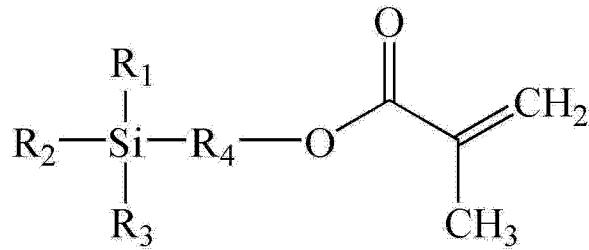
[0043] 同时,所述二氧化硅微粒可以为表面用丙烯酸类化合物处理了的纳米二氧化硅微粒。具体地,所述二氧化硅微粒可以为表面接枝(graft)了预定的丙烯酸类化合物的纳米二氧化硅微粒。

[0044] 因此,所述含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物可以为丙烯酸类共聚物与表面用丙烯酸类化合物处理了的纳米二氧化硅微粒的共聚物,且所述第二树脂可以包含所述含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物、交联剂或它们的混合物。

[0045] 接枝到纳米二氧化硅微粒表面的丙烯酸类化合物可包括由以下化学式1表示的化合物。

[0046] [化学式1]

[0047]



[0048] 在化学式 1 中, R_1 、 R_2 和 R_3 彼此相同或不同, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为含有 1 至 16 个碳原子的烷氧基, R_4 为含有 1 至 16 个碳原子的亚烷基。

[0049] 优选地, 所述烷氧基可以含有 1 至 12 个碳原子或 1 至 6 个碳原子, 所述亚烷基可以含有 1 至 12 个碳原子或 1 至 6 个碳原子。

[0050] 所述丙烯酸类化合物的例子可以包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0051] 所述纳米二氧化硅微粒可以具有 10-100nm 的平均颗粒直径。当所述纳米二氧化硅微粒的平均颗粒直径太小时, 由表面处理过的二氧化硅微粒所引起的表面硬度或耐划伤性的改善可能不太显著。另外, 当所述纳米二氧化硅微粒的平均颗粒直径太大时, 可降低表面特性或透明性。

[0052] 此外, 相对于 100 重量份的所述第二树脂的主要组分丙烯酸类共聚物, 第二树脂可以包含 1-50 重量份的表面接枝了丙烯酸类化合物的二氧化硅微粒。当所述二氧化硅微粒的量太小时, 表面硬度或耐划伤性的改善可能不太显著。另外, 当所包含的二氧化硅微粒的量大于 50 重量份时, 可降低第二树脂制备中的稳定性。

[0053] 同时, 第二树脂可以还包含其中引入了体积大于预定体积的庞大有机官能团的树脂, 并且该庞大有机官能团可以降低第二树脂的熔体粘度。因此, 在熔融态混合物中的第二树脂可以更容易地移动以与环境空气接触, 并且在例如挤出或注塑的熔融工艺中可以容易地进行层分离。另外, 通过引入庞大有机官能团, 所述第二树脂可以具有比在挤出或注塑过程中热交联后更高的玻璃化转变温度。因此, 可以提高最终制品的表面硬度。

[0054] 作为庞大有机官能团的实例, 可以包括含有 2 至 20 个碳原子的烷基; 含有 5 至 40 个碳原子的脂环基; 含有 6 至 40 个碳原子的芳基; 含有 1 至 20 个碳原子的烷基, 该烷基被含有 1 至 20 个碳原子的全氟烷基取代; 含有 1 至 20 个碳原子的羟烷基; 具有环氧基的含有 1 至 20 个碳原子的烷基。

[0055] 优选地, 所述烷基可以含有 2 至 20 个碳原子, 2 至 12 个碳原子或 2 至 6 个碳原子; 所述脂环基可以含有 5 至 40 个碳原子或 5 至 16 个碳原子; 所述芳基可以含有 6 至 40 个碳原子或 6 至 20 个碳原子。

[0056] 因此, 所述第二树脂可以包含 a) 丙烯酸类共聚物和 b) 树脂的共聚物、交联剂或它们的混合物。此处, a) 丙烯酸类共聚物可以为含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物, 优选为含有表面用丙烯酸类化合物处理了的纳米二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。另外, b) 树脂可以为其中引入了庞大有机官能团的树脂。

[0057] 其中引入了庞大有机官能团的树脂的种类没有特殊限制。例如, 可以优选地使用基于 (甲基) 丙烯酸酯的树脂、基于环氧的树脂、基于氧杂环丁烷的树脂、基于异氰酸酯的树脂、基于硅的树脂、基于氟的树脂及其共聚物。

[0058] 所述基于(甲基)丙烯酸酯的树脂是通过使作为主要成分的丙烯酰基或甲基丙烯酰基单体聚合形成的树脂,所述丙烯酰基或甲基丙烯酰基单体可以包括但不限于:甲基丙烯酸烷基酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸十八酯;丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯或丙烯酸十八酯;或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸缩水甘油酯。

[0059] 所述基于环氧的树脂是含有环氧基团的树脂,并且可以是但不限于双酚型,例如双酚 A、双酚 F、双酚 S 或其加氢加合物(hydro additive);酚醛型,例如苯酚酚醛树脂或甲酚酚醛树脂;含氮环型,例如异氰脲酸三缩水甘油酯或乙内酰脲;脂环型;脂族型;芳族型,例如萘或联苯;缩水甘油基型,例如缩水甘油醚、缩水甘油胺或缩水甘油酯;二环型,例如二环戊二烯;酯型;或醚酯型。

[0060] 所述基于氧杂环丁烷的树脂是通过使具有至少一个氧杂环丁烷环的氧杂环丁烷单体聚合形成的树脂,并且可以是但不限于 1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯,二[1-乙基(3-氧杂环丁基)]甲基醚,或聚氧杂环丁烷化合物,例如苯酚酚醛氧杂环丁烷(phenol novolac oxetane)、对苯二甲酸酯二氧杂环丁烷(terephthalate bisoxetane)或亚联苯基二氧杂环丁烷(biphenylene bisoxetane)。

[0061] 所述基于异氰酸酯的树脂是含有异氰酸酯基的树脂,并且可以是但不限于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0062] 所述基于硅的树脂为包含由硅氧烷键(其为硅-氧键)连接的主链的树脂,并且可以是但不限于聚二甲基硅氧烷(PDMS)。

[0063] 所述基于氟的树脂为含有氟原子的树脂,并且可以包括但不限于聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF)或聚氟乙烯(PVF)。

[0064] 同时,所述第二树脂可以具有热固化官能团和 UV 固化官能团之一或两者。当第二树脂中包含热固化官能团时,由于在挤出或注塑中形成的交联而可以使硬度增加。

[0065] 相对于 100 重量份的第一树脂,所述用于熔融工艺的树脂共混物包含第二树脂的量可以为 0.1 至 50 重量份,优选为 1 至 20 重量份。

[0066] 相对于 100 重量份的第一树脂,当包含第二树脂的量小于 0.1 重量份时,不发生层分离。当包含第二树脂的量大于 50 重量份时,由于第二树脂的高成本导致树脂制品的制造成本增加。

[0067] 所述用于熔融工艺的树脂共混物可以制备成树脂粒。使用该树脂共混物制备的树脂粒可以具有如下结构:第一树脂可以设置在树脂粒的中间,而第二树脂可以是与第一树脂层分离的,并设置成包围第一树脂并形成树脂粒的壳。

[0068] 根据本发明的一个示例性实施方案,可以提供一种树脂粒,该树脂粒包括:包含第一树脂的核;和包含第二树脂的壳。所述第二树脂包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物且具有 1 至 2.5 的分子量分布。

[0069] 已经详细地描述了第一和第二树脂,因此将省略更详细的描述。

[0070] 同时,根据本发明的另一个示例性实施方案,可以提供一种制备树脂制品的方法,该方法包括:使所述用于熔融工艺的树脂共混物熔融以形成熔体共混物;和对该熔体共混

物进行加工。

[0071] 如上所述,因为与第一树脂相比,第二树脂具有更低的表面能或熔体粘度,所以在所述树脂共混物的挤出或注塑过程中会发生层分离,并且由于该层分离,树脂粒或树脂制品的表面会被选择性地包覆而不需要额外的工艺。

[0072] 特别是,在熔融态混合物中的第二树脂可以更容易地移动以与环境空气接触,并且在例如挤出或注塑的熔融工艺中可以容易地进行层分离。另外,由于所述第二树脂包括含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,因此可以提供具有改善的表面特性例如表面硬度和耐划伤性的树脂制品。

[0073] 可以通过挤出将所述用于熔融工艺的树脂共混物制备成树脂粒。另外,可以通过挤出将所述树脂共混物制备成树脂粒,然后通过例如注塑的熔融工艺加工成树脂制品。或者,可以通过注塑将所述树脂共混物直接制备成树脂制品。

[0074] 可以根据在所述树脂共混物的挤出或注塑中使用的第一和第二树脂的种类来改变要施加的温度。

[0075] 所述制备树脂制品的方法可以还包括对通过熔融加工所述树脂共混物得到的产品(即由所述树脂共混物获得的熔融加工产品)进行固化。在例如挤出或注塑的工艺后,可以还进行热固化和紫外(UV)固化之一或两者。在必要时,可以在所述工艺后进行化学处理。

[0076] 同时,所述制备树脂制品的方法可以还包括在对所述用于熔融工艺的树脂共混物进行熔融加工之前制备第二树脂。作为制备第二树脂的实例,有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合或乳液聚合。

[0077] 在悬浮聚合方法中,第二树脂可以如下制备:将树脂和二氧化硅微粒分散在反应介质中,在反应溶剂中加入并混合添加剂(例如链转移剂、引发剂和分散稳定剂),并在40°C或更高的温度下使该混合物聚合。所述树脂为选自基于(甲基)丙烯酸酯的树脂、基于环氧的树脂、基于氧杂环丁烷的树脂、基于异氰酸酯的树脂、基于硅的树脂、基于氟的树脂及其共聚物中的至少一种的树脂。所述二氧化硅微粒可以为表面用丙烯酸类化合物处理了的二氧化硅微粒。

[0078] 所述反应介质可以是已知常规用于制备合成树脂、聚合物或共聚物的任意一种介质而没有限制。该反应介质的实例可以是甲基异丁基酮或蒸馏水。

[0079] 所述表面用丙烯酸类化合物处理了的二氧化硅微粒可以优选为表面接枝了丙烯酸类化合物的二氧化硅微粒,并且可以将二氧化硅微粒以分散在有机溶剂中的状态加入反应介质中。

[0080] 此外,所述制备树脂制品的方法可以还包括将其中引入了庞大有机官能团的树脂分散于反应介质中。具体地,所述制备树脂制品的方法可以还包括将其中引入了选自如下中的至少一种有机官能团的树脂分散于反应介质中:含有2至20个碳原子的烷基;含有5至40个碳原子的脂环基;含有6至40个碳原子的芳基;含有1至20个碳原子的烷基,该烷基被含有1至20个碳原子的全氟烷基取代;含有1至20个碳原子的羟烷基;具有环氧基的含有1至20个碳原子的烷基。

[0081] 所述可以加到反应溶剂中的链转移剂可以是但不限于:烷基硫醇,例如正丁基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇或异丙基硫醇;芳基硫醇;卤素化合物,例如四氯化

碳；或芳族化合物，例如 α -甲基苯乙烯二聚物或 α -乙基苯乙烯二聚物。

[0082] 所述引发剂为聚合引发剂，其可以是但不限于：过氧化物，例如辛酰基过氧化物、癸酰基过氧化物或月桂基过氧化物；或偶氮类化合物，例如偶氮二异丁腈或偶氮二(2,4-二甲基)戊腈。

[0083] 所述反应介质中可以包含的分散稳定剂可以是但不限于：有机分散剂，例如聚乙烯醇、聚烯烃-马来酸或纤维素；或无机分散剂，例如磷酸三钙。

[0084] 上面已经详细地描述了第一和第二树脂，因此将省略对它们的进一步描述。

[0085] 同时，根据本发明的另一个示例性实施方案，提供一种熔融加工的树脂制品，其包括：第一树脂层；形成于第一树脂层上的第二树脂层；和形成于第一树脂层和第二树脂层之间的界面层。此处，所述界面层包含第一树脂和第二树脂。另外，所述第二树脂层包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。

[0086] 由包括特定的第一和第二树脂的树脂共混物制备的树脂制品可以包括分层结构，其中第一树脂层设置在内部而第二树脂层在其周围形成。由于表面能或熔体粘度的差异，与第一树脂相比较，所述树脂共混物中包含的第二树脂可以具有更高的疏水性。因此，可以在例如挤出或注塑的熔融工艺中容易地进行层分离，并且可以容易地将第二树脂设置在邻近环境空气的位置。因此，可以提供这样的树脂制品，其中第一树脂层设置在内部而第二树脂层在其周围形成。由于该树脂制品可以具有改善的机械和表面特性，特别是具有改善的表面硬度和耐划伤性，因此可以省掉改善表面特性的涂布或涂漆工艺，可以减少生产时间和生产成本并且可以提高最终产品的生产率。

[0087] 特别是，第二树脂可以包含表面用丙烯酸类化合物处理了的二氧化硅微粒，优选为表面接枝了丙烯酸类化合物的二氧化硅微粒。因此，如上所述，所述树脂制品可以具有改善的耐划伤性或表面硬度。

[0088] 所述树脂制品具有本领域还未知的新型结构。该树脂制品以这样的结构形成，第一树脂层通过界面层与第二树脂层分离，且第二树脂层暴露于环境空气中。通过普通树脂的挤出和注塑工艺不能形成这种结构，因此难以实现由该结构带来的效果。

[0089] 第一树脂层可以指基本上包括第一树脂并设置在树脂制品内部的部分。第二树脂层可以指基本上包括第二树脂并设置在树脂制品表面上，并因此为树脂制品的表面提供某种功能（例如改善的表面硬度或耐划伤性）的部分。

[0090] 同时，所述树脂制品可以包括界面层，该界面层包含第一树脂和第二树脂的共混物，并形成于第一树脂层和第二树脂层之间。界面层可充当在分层的第二树脂层之间形成的边界，并包含第一和第二树脂的共混物。该共混物可以这样的方式存在，第一树脂与第二树脂物理或化学粘合，且第一树脂层可以通过该共混物与第二树脂层粘合。

[0091] 如上所述，所述树脂制品可以具有这样的结构，第一树脂层通过界面层与第二树脂层分离，且第二树脂层暴露于环境空气中。例如，该树脂制品可以具有第一树脂层、界面层和第二树脂层依次层叠的结构，或者可以具有如下结构：设置第一树脂层，并在第一树脂层的上面和下面设置界面层和第二树脂层。或者，树脂制品可以具有这样的结构，其中以各种三维形状（例如，球形、圆形、多面体形和片状形状）形成的第一树脂层，依次被界面层和第二树脂层包围。

[0092] 同时，在样品经过低温冲击测试和使用 THF 蒸汽蚀刻样品的横截面后，可以使用

扫描电子显微镜 (SEM) 观察第一树脂层、第二树脂层和界面层。为了观察第一树脂层、第二树脂层和界面层并测量每一层的厚度,使用薄片切片装置用金刚石刀切割样品,以得到平滑的横截面,并使用相比于第一树脂能够更选择性地溶解第二树脂的溶液蚀刻该平滑的横截面。根据第一树脂和第二树脂的含量将该蚀刻的横截面溶解至不同的深度水平,当通过 SEM 以从其表面 45 度角观察横截面时,由于明暗度差异可以观察到第一树脂层、第二树脂层和界面层,并且可以测量它们的厚度。在本发明中,使用 1, 2- 二氯乙烷溶液 (10 体积 %, EtOH 中) 作为更选择性地溶解第二树脂的溶液,但是仅仅作为实例。因此,可以使用对第二树脂比对第一树脂具有更高的溶解性的任何溶液而没有限制,且该溶液可以根据第二树脂的种类和组成而变化。

[0093] 界面层的厚度可为第二树脂层和界面层的总厚度的 0.01% ~ 95%, 优选为 0.1% ~ 70%。当界面层的厚度为第二树脂层和界面层的总厚度的 0.01% ~ 95% 时,第一和第二树脂层的界面粘合强度优异。因此,第一和第二树脂层不会脱离开,且由第二树脂层产生的表面特性可以得到显著提高。另一方面,当界面层的厚度过度小于第二树脂层和界面层的总厚度时,第一和第二树脂层之间的粘合强度降低,并因此这两层可能会脱离。然而,当界面层的厚度非常厚时,第二树脂层的表面特性的改善可能不明显。

[0094] 第二树脂层的厚度可以为树脂制品的总厚度的 0.01% ~ 60%, 优选为 0.1% ~ 40%, 更优选为 1% ~ 20%。当第二树脂层具有在预定范围内的厚度时,可以向树脂制品的表面提供预定的功能。此处,当第二树脂层的厚度非常薄时,可能难以充分地改善树脂制品的表面特性,而当第二树脂层的厚度非常厚时,第二树脂的机械特性可能体现到树脂制品上,并因此可能改变第一树脂的机械特性。

[0095] 上面已经详细地描述了第一和第二树脂层中包含的第一和第二树脂、以及第二树脂中包含的含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,因此将省略对它们的进一步描述。

[0096] 同时,根据本发明的另一个示例性实施方案,可以提供熔融加工的树脂制品,其包括第一树脂层和在第一树脂层上形成的第二树脂层。此处,通过红外 (IR) 光谱仪从第二树脂层的表面检测到第一树脂层的组分,且该第二树脂层包含含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物。

[0097] 所述树脂制品的结构,即通过红外 (IR) 光谱仪从第二树脂层的表面检测到第一树脂层的组分的结构,是全新的并且在本领域还未知。通常,在涂布工艺中,难以从第二树脂层的表面检测到第一树脂层的组分。

[0098] 第二树脂层的表面是指暴露于环境空气而不是第一树脂层的表面。

[0099] 此外,第一树脂层的组分指第一树脂层中包含的至少一种组分。

[0100] 上面已经详细地描述了第一和第二树脂层中包含的第一和第二树脂、以及第二树脂中包含的含有二氧化硅微粒的丙烯酸类共聚物,因此将省略对它们的进一步描述。

[0101] 根据本发明的另一个示例性的实施方案,可以提供包含熔融加工的树脂制品的汽车零件、头盔、电子装置零件、纺纱机零件、玩具或管道。

[0102] 有益效果

[0103] 根据本发明,可以提供用于熔融工艺的树脂共混物、使用该树脂共混物制备树脂制品的方法以及由该树脂共混物所制备的树脂制品。所述树脂共混物可以改善树脂制品的机械和表面特性。此外,因为制造树脂制品不需要额外的涂布,所以能够减少制造时间和 /

或成本,并且能够提高生产率。

附图说明

[0104] 图 1 为 SEM 图像,图示了根据实施例 1,用能够选择性地溶解第二树脂的溶液处理后熔融加工的树脂制品的横截面图像。

具体实施方式

[0105] 将参照下面的实施例详细地描述本发明。但是,本发明并不限于下面的实施例。

[0106] 实验例 1 :表面能的测量

[0107] 根据 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) 方法,使用液滴形状分析仪 (Kruss, DSA100) 测量由实施例和比较例获得的第一树脂和第二树脂的表面能。

[0108] 更具体而言,将所述第一树脂或第二树脂溶解在甲基乙基酮溶剂中以具有 15wt% 的浓度,然后利用棒涂法涂布在 LCD 玻璃上。在 60℃ 的烘箱中将涂布后的 LCD 玻璃预干燥 2 分钟,然后在 90℃ 干燥 1 分钟。

[0109] 在干燥 (或固化) 后,在 25℃ 将去离子水和二碘甲烷分别滴在经涂覆的表面上 10 次,以得到接触角的平均值,然后通过将数值代入 OWRK 方法中计算表面能。

[0110] 实验例 2 :熔体粘度的测量

[0111] 使用毛细管流变仪 1501 (Gottfert) 测量由实施例和比较例获得的第一树脂和第二树脂的熔体粘度。

[0112] 更具体而言,在将毛细管模头 (capillary die) 连接到圆筒上以后,将所述第一树脂或第二树脂分成 3 份放入圆筒中。在 240℃ 的操作温度下测量根据 100 至 1000s⁻¹ 剪切速率的剪切粘度 (pa*s)。

[0113] 实验例 3 :溶解度参数的测量

[0114] 虽然有几种测量和计算溶解度参数的方法,但是在下面的实施例和比较例中,使用已知的方法,即 Van Krevelen 法 [参考 Bicerano, J., Prediction of Polymer Properties, 第三版, Marcel Dekker Inc., 纽约 (2002), 其公开内容通过引用全部并入本文], 在 25℃ 计算溶解度参数。根据 Van Krevelen 法,溶解度参数使用基团贡献理论 (group contribution theory) 来计算,并如下面的公式所定义:

[0115]

$$\delta (\text{溶解度参数}) = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$$

[0116] 在上述公式中, E_{coh} 为内聚能, V 是分子体积, e_{coh} 为内聚能密度。内聚能 (E_{coh}) 如下定义:

[0117]
$$E_{coh} = 10570.9 \times (\chi^0 - \chi^0) + 9072.8 \times (2 \times \chi^1 - \chi^1) + 10182 \times N_{VKH}$$

[0118] 在上述公式中, χ^0 , χ^1 , χ^0 和 χ^1 为连接性指数, N_{VKH} 为关联项 (correlation term)。根据公开文献 [Bicerano, J., Prediction of Polymer Properties, 第三版, Marcel

Dekker Inc., 纽约 (2002)] 计算各个变量。

[0119] 实验例 4 :横截面特征的观察

[0120] 在实施例和比较例中制备的样品经受低温冲击测试。然后,使用 THF 蒸汽对样品的断裂面进行蚀刻,并使用 SEM 观察层分离的横截面。

[0121] 同时,为了测量分层的第一树脂层、第二树脂层和界面层的厚度,使用薄片切片装置 (Leica EM FC6) 在 -120°C 下用金刚石刀切割以下实施例和比较例的样品,从而得到平滑的横截面。将具有切割的平滑横截面的样品部分浸入 1, 2- 二氯乙烷溶液 (10 体积 %, EtOH 中) 中蚀刻 10 秒,然后用蒸馏水洗涤。根据第一树脂和第二树脂的含量将蚀刻的横截面部分溶解至不同的深度水平,并且可以使用 SEM 观察到。即,当以从表面 45° 角观察横截面时,由于明暗度差异,可以观察到第一树脂层、第二树脂层和界面层,并且可以测量每一层的厚度。

[0122] 实验例 5 :测量铅笔硬度的实验

[0123] 使用铅笔硬度测试仪 (Chungbuk Tech) 在 500g 的固定负荷下测量实施例和比较实施例中样品的铅笔硬度。用标准铅笔 (Mitsubishi ;6B 至 9H 级) 以 45° 固定角度在样品表面上制造划痕,由此观察表面的变化率 (ASTM3363)。铅笔硬度的值为由进行 5 次测试得到的结果的平均值。

[0124] 实验例 6 :分子量分布 (PDI) 的测量

[0125] 在下面条件下使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量分子量分布 :

[0126] 仪器 :由 Agilent Technologies 生产的 1200 系列

[0127] 色谱柱 :由 Polymer Laboratories 生产的 2PLgel mixed Bs

[0128] 溶剂 :THF

[0129] 柱温 : 40°C

[0130] 样品浓度 : 1mg/mL , 100L 进样

[0131] 标准品 :聚苯乙烯 (Mp:3900000, 723000, 316500, 52200, 31400, 7200, 3940 或 485)

[0132] 使用由 Agilent Technologies 提供的化学工作站 (ChemStation) 作为分析程序,并使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n),然后由公式 M_w/M_n 计算分子量分布。

[0133] 实验例 7 :测量硬度的实验

[0134] 根据 ASTM D256,测量从实施例和比较例得到的样品的硬度。具体地,利用摆锤的重量损坏具有 V- 型缺口的样品,使用冲击试验机 (Impact104, Tinius Olsen) 测量损坏样品所需的能量。测量 5 次 $1/8''$ 和 $1/4''$ 样品,并得到结果的平均值。

[0135] 实验例 8 :通过 IR 光谱仪的表面分析

[0136] 使用装备有 Varian FTS-7000 光谱仪 (Varian, USA) 和碲镉汞 (MCT) 检测器的 UMA-600 红外显微镜进行实验,使用 Win-IR PR03.4 软件 (Varian, USA) 进行光谱检测和数据处理。实验条件如下 :

[0137] - 折射率为 4.0 的锗 (Ge)ATR 晶体

[0138] - 通过衰减全反射 (Attenuated Total Reflection) 得到的中红外光谱的光谱分辨率为 : 8cm^{-1} 且 16 次扫描的范围为 : $4000\text{cm}^{-1} \sim 600\text{cm}^{-1}$ 。

[0139] - 内参考波段 :丙烯酸酯的羰基 ($\text{C}=\text{O}$ str., $\sim 1725\text{cm}^{-1}$)

[0140] -第一树脂的起始组分:丁二烯化合物[C=C str., ($\sim 1630\text{cm}^{-1}$) 或=C-H面外 vib. ($\sim 970\text{cm}^{-1}$)]

[0141] 计算峰值强度比 [$I_{\text{BD}}(\text{C}=\text{C})/I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$] 和 [$I_{\text{BD}}(\text{面外})/I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$], 并在同一样品的不同区域进行 5 次光谱检测, 计算平均值和标准偏差。

[0142] 实施例 1

[0143] (1) 第二树脂的制备

[0144] 将 520g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸叔丁酯、108g 纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:20nm, 固体含量:37wt%)、2.4g 正十二烷基硫醇和 1427g 甲基异丁基酮放入 3 升反应器中。当反应介质内部的温度达到 65°C 后, 再向其中加入 2.4g 偶氮二异丁腈, 并使混合物进行聚合反应 18 小时。另外, 将完成聚合的反应介质与甲醇混合, 在收集沉淀的树脂后, 将沉淀的树脂在烘箱中干燥, 从而得到第二树脂。

[0145] 所述纳米二氧化硅分散溶液是通过将 20nm 的二氧化硅分散在甲基异丁基酮中制备的。此处, 所述二氧化硅是表面接枝了 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的二氧化硅。

[0146] (2) 树脂共混物和使用该树脂共混物的树脂制品的制备

[0147] 在将 93 重量份的第一树脂(由 60wt% 的甲基丙烯酸甲酯、7wt% 的丙烯腈、10wt% 的丁二烯和 23wt% 的苯乙烯组成的热塑性树脂)与 7 重量份的第二树脂共混之后, 使用双螺杆挤出机(Leistritz)在 240°C 挤出该共混物, 由此得到树脂粒。然后, 使用 EC100 Φ 30 注塑机(ENGEL)在 240°C 对上述树脂粒进行注塑, 由此得到厚度为 3200 μm 的样品。

[0148] (3) 样品物理性质的测量

[0149] 作为所得样品的物理性质的测量结果, 显示第二树脂层的厚度为 79 μm 、界面层的厚度为 24 μm 、表面能差为 1.1mN/m, 熔体粘度差为 298pa*s, 溶解度参数差为 $0.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 由 GPC 得到的第二树脂的重均分子量为 100K, 且其分子量分布为 2.1。另外, IZOD1/8'' 情况下的硬度为 6.5kg $\cdot\text{cm}/\text{cm}$, IZOD1/4'' 情况下的硬度为 6.1kg $\cdot\text{cm}/\text{cm}$, 铅笔硬度为 3H, 且发生了层分离。

[0150] 通过红外光谱仪测量的峰值强度比 [$I_{\text{BD}}(\text{C}=\text{C})/I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$] 具有 0.0122 的平均值和 0.0004 的标准偏差, 峰值强度比 [$I_{\text{BD}}(\text{面外})/I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$] 具有 0.411 的平均值和 0.0026 的标准偏差。

[0151] 实施例 2

[0152] (1) 第二树脂的制备

[0153] 除了使用甲基丙烯酸环己酯代替甲基丙烯酸叔丁酯外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到第二树脂。

[0154] (2) 树脂共混物和使用该树脂共混物的树脂制品的制备

[0155] 除了使用 7 重量份的上面所得的第二树脂以外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到厚度为 3200 μm 的样品。

[0156] (3) 样品物理性质的测量

[0157] 作为所得样品的物理性质的测量结果, 显示第二树脂层的厚度为 76 μm 、界面层的厚度为 23 μm 、表面能差为 1.4mN/m, 熔体粘度差为 401pa*s, 溶解度参数差为 $0.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 由 GPC 得到的第二树脂的重均分子量为 100K, 且其分子量分布为 1.9。另外, IZOD1/8'' 情

况下的硬度为 $6.3\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$, IZOD1/4'' 情况下的硬度为 $6.2\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$, 铅笔硬度为 2.5H, 且发生了层分离。

[0158] 实施例 3

[0159] (1) 第二树脂的制备

[0160] 除了使用纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:50nm, 固体含量:37wt%)代替纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:20nm, 固体含量:37wt%)以外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到第二树脂。

[0161] (2) 树脂共混物和使用该树脂共混物的树脂制品的制备

[0162] 除了使用 7 重量份的上面所得的第二树脂以外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到厚度为 $3200\mu\text{m}$ 的样品。

[0163] (3) 样品物理性质的测量

[0164] 作为所得样品的物理性质的测量结果, 显示第二树脂层的厚度为 $75\mu\text{m}$ 、界面层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 、表面能差为 $1.0\text{mN}/\text{m}$ 、熔体粘度差为 $388\text{pa}\cdot\text{s}$ 、溶解度参数差为 $0.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 由 GPC 得到的第二树脂的重均分子量为 100K, 且其分子量分布为 2.2。另外, IZOD1/8'' 情况下的硬度为 $7.1\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$, IZOD1/4'' 情况下的硬度为 $6.9\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$, 铅笔硬度为 2.5H, 且发生了层分离。

[0165] 实施例 4

[0166] (1) 第二树脂的制备

[0167] 除了使用 440g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸叔丁酯、326g 纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:20nm, 固体含量:37wt%)、2.4g 正十二烷基硫醇和 1289g 甲基异丁基酮代替 520g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸叔丁酯、108g 纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:20nm, 固体含量:37wt%)、2.4g 正十二烷基硫醇和 1427g 甲基异丁基酮以外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到第二树脂。

[0168] (2) 树脂共混物和使用该树脂共混物的树脂制品的制备

[0169] 除了使用 7 重量份的上面所得的第二树脂以外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到厚度为 $3200\mu\text{m}$ 的样品。

[0170] (3) 样品物理性质的测量

[0171] 作为所得样品的物理性质的测量结果, 显示第二树脂层的厚度为 $80\mu\text{m}$ 、界面层的厚度为 $22\mu\text{m}$ 、表面能差为 $1.2\text{mN}/\text{m}$ 、熔体粘度差为 $260\text{pa}\cdot\text{s}$ 、溶解度参数差为 $0.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 由 GPC 得到的第二树脂的重均分子量为 95K, 且其分子量分布为 2.2。另外, IZOD1/8'' 情况下的硬度为 $4.5\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$, IZOD1/4'' 情况下的硬度为 $4.3\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$, 铅笔硬度为 3H, 且发生了层分离。

[0172] 比较例 1

[0173] (1) 第二树脂的制备

[0174] 除了使用 560g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸苯酯、2.4g 正十二烷基硫醇和 1495g 甲基异丁基酮代替 520g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸叔丁酯、108g 纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:20nm, 固体含量:37wt%)、2.4g 正十二烷基硫醇和 1427g 甲基异丁基酮以外, 通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到第二树脂。

[0175] (2) 树脂共混物和使用该树脂共混物的树脂制品的制备

[0176] 除了使用 7 重量份的上面所得的第二树脂以外,通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到厚度为 3200 μm 的样品。

[0177] (3) 样品物理性质的测量

[0178] 作为所得样品的物理性质的测量结果,显示第二树脂层的厚度为 79 μm 、界面层的厚度为 24 μm 、表面能差为 1.1mN/m,熔体粘度差为 390pa*s,溶解度参数差为 0.5(J/cm³)^{1/2},由 GPC 得到的第二树脂的重均分子量为 100K,且其分子量分布为 2.1。另外,IZOD1/8'' 情况下的硬度为 8.5kg·cm/cm,IZOD1/4'' 情况下的硬度为 8.9kg·cm/cm,铅笔硬度为 2H,且发生了层分离。

[0179] 比较例 2

[0180] (1) 第二树脂的制备

[0181] 除了使用 560g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸叔丁酯、0.8g 正十二烷基硫醇、1495g 甲基异丁基酮和 1.6g 偶氮二异丁腈代替 520g 甲基丙烯酸甲酯、240g 甲基丙烯酸叔丁酯、108g 纳米二氧化硅分散溶液(二氧化硅的平均颗粒直径:20nm,固体含量:37wt%)、2.4g 正十二烷基硫醇、1427g 甲基异丁基酮和 2.4g 偶氮二异丁腈以外,通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到第二树脂。

[0182] (2) 树脂共混物和使用该树脂共混物的树脂制品的制备

[0183] 除了使用 7 重量份的上面所得的第二树脂以外,通过与实施例 1 中所述的相同的方法得到厚度为 3200 μm 的样品。

[0184] (3) 样品物理性质的测量

[0185] 作为所得样品的物理性质的测量结果,显示表面能差为 1.0mN/m,熔体粘度差为 2200pa*s,溶解度参数差为 0.7(J/cm³)^{1/2},由 GPC 得到的第二树脂的重均分子量为 245K,且其分子量分布为 5.3。另外,IZOD1/8'' 情况下的硬度为 8.9kg·cm/cm,IZOD1/4'' 情况下的硬度为 9.0kg·cm/cm,铅笔硬度为 H,且没有发生层分离。

[0186] 比较例 3

[0187] 在将 100 重量份的第一树脂的树脂粒(由 60wt% 的甲基丙烯酸甲酯、7wt% 的丙烯腈、10wt% 的丁二烯和 23wt% 的苯乙烯组成的热塑性树脂)在烘箱中干燥后,使用 EC100 Φ 30 注塑机(ENGEL)在 240℃对上述树脂粒进行注塑,由此得到样品。

[0188] 通过以下步骤在样品上形成硬涂层:使用 Mayer 棒 #9 通过涂布由发明人制备的防污硬涂层溶液(包含多官能聚丙烯酸酯)(17.5wt%DPHA、10wt%PETA、1.5wt% 甲基丙烯酸全氟己基乙酯、5wt% 的来自 SK cytech 的丙烯酸聚氨酯 EB1290、45wt% 甲基乙基酮、20wt% 异丙醇和 1wt% 作为 UV 引发剂的来自 Ciba 的 IRGACURE184)来形成层,在 60-90℃下干燥涂层 4 分钟以形成涂膜,并通过用 3000mJ/cm² 强度的紫外辐射固化涂膜。

[0189] 该硬涂层的铅笔硬度为 3H,通过红外光谱仪检测到的峰值强度比 [$I_{\text{BD}}(\text{C}=\text{C})/I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$] 和 [$I_{\text{BD}}(\text{面外})/I_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$] 的平均值和标准偏差分别为 0。

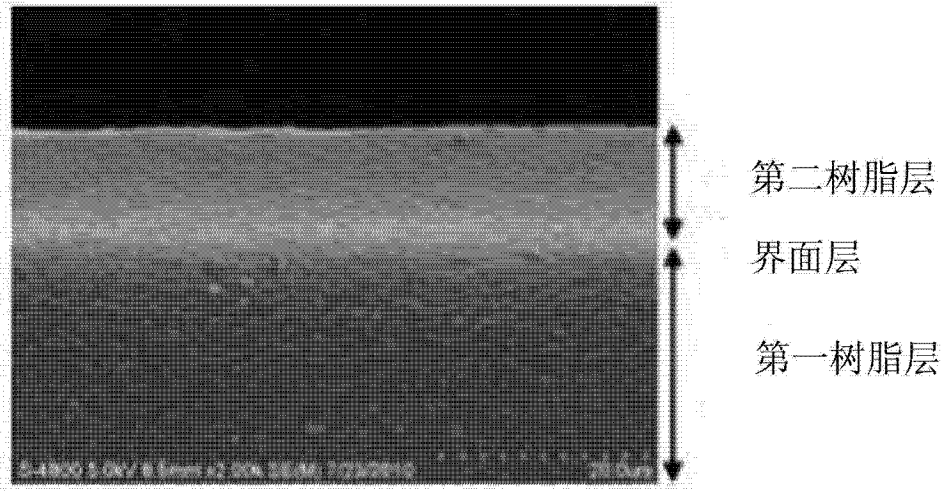


图 1