



(10) 申请公布号 CN 116724076 A

(43) 申请公布日 2023.09.08

(21) 申请号 202180089357.X

(22) 申请日 2021.12.16

(30) 优先权数据

2021-007319 2021.01.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/046601 2021.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/158190 JA 2022.07.28

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小西翔太

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 车文

(51) Int.Cl.

C08K 3/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

甲基丙烯酸类树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种甲基丙烯酸类树脂组合物，所述甲基丙烯酸类树脂组合物含有甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子，在所述包覆粒子中，利用二氧化硅对二氧化硅复合氧化物粒子进行了包覆。所述甲基丙烯酸类树脂组合物能够进一步提高成型体的透明性和耐擦伤性，并且能够使透明性与耐擦伤性的平衡更良好。

1. 一种甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸类树脂组合物含有甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子,在所述包覆粒子中,利用二氧化硅对二氧化硅复合氧化物粒子进行了包覆。

2. 如权利要求1所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,所述二氧化硅复合氧化物为二氧化硅-二氧化钛复合氧化物。

3. 如权利要求1或2所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,所述包覆粒子的中值粒径为 $0.4\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,在 25°C 下对所述包覆粒子照射波长 589nm 的光线时,所述包覆粒子的折射率为 $1.474\sim 1.494$ 。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,所述包覆粒子的含量为 0.001 质量份~ 5 质量份。

6. 如权利要求5所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,所述包覆粒子的含量为 0.06 质量份~ 0.6 质量份。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸类树脂包含 85 质量%以上的衍生自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。

8. 一种甲基丙烯酸类树脂组合物,所述甲基丙烯酸类树脂组合物含有甲基丙烯酸类树脂和无机粒子,其中,

将该甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的宽度为 75mm 、长度为 90mm 、厚度为 3mm 的成型体满足下式(1)~(3):

$$\text{Haze}^0 < 4 \quad (1)$$

$$\text{Haze}^7 < 4 \quad (2)$$

$$\text{Haze}^{25}/\text{Haze}^7 < 3.2 \quad (3)$$

(在所述式(1)~(3)中,

Haze^0 表示使所述成型体成为绝对干燥状态时的雾度(%);

Haze^7 表示使所述成型体成为绝对干燥状态、接着在 80°C 的纯水中浸渍7天后的雾度(%);

Haze^{25} 表示使所述成型体成为绝对干燥状态、接着在 80°C 的纯水中浸渍25天后的雾度(%))。

9. 一种成型体,其中,所述成型体含有权利要求1~8中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物。

甲基丙烯酸类树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及甲基丙烯酸类树脂组合物及其成型体。

背景技术

[0002] 为了提高车辆用灯罩的透明性和耐擦伤性,已知在作为灯罩材料的树脂组合物中配合热塑性树脂(甲基丙烯酸类树脂)和二氧化硅复合氧化物粒子的方式(参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2020/022339号

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 根据上述专利文献1中公开的树脂组合物,虽然能够提高灯罩的透明性和耐擦伤性,并使透明性与耐擦伤性的平衡良好,但是认为对于透明性和耐擦伤性的兼顾还有进一步改善的余地。

[0008] 用于解决问题的手段

[0009] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现通过使树脂组合物中含有规定的粒子而能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0010] 因此,本发明提供下述[1]~[9]。

[0011] [1]一种甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸类树脂组合物含有甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子,在所述包覆粒子中,利用二氧化硅对二氧化硅复合氧化物粒子进行了包覆。

[0012] [2]如[1]所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,上述二氧化硅复合氧化物为二氧化硅-二氧化钛复合氧化物。

[0013] [3]如[1]或[2]所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,上述包覆粒子的中值粒径为 $0.4\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 。

[0014] [4]如[1]~[3]中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,在 25°C 下对所述包覆粒子照射波长 589nm 的光线时,所述包覆粒子的折射率为 $1.474\sim 1.494$ 。

[0015] [5]如[1]~[4]中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,上述包覆粒子的含量为 0.001 质量份~ 5 质量份。

[0016] [6]如[5]所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,上述包覆粒子的含量为 0.06 质量份~ 0.6 质量份。

[0017] [7]如[1]~[6]中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物,其中,上述甲基丙烯酸类树脂包含 85 质量%以上的衍生自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。

[0018] [8]一种甲基丙烯酸类树脂组合物,所述甲基丙烯酸类树脂组合物含有甲基丙烯

酸类树脂和无机粒子,其中,

[0019] 将该甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的宽度为75mm、长度为90mm、厚度为3mm的成型体满足下式(1)~(3):

$$[0020] \quad \text{Haze}^0 < 4 \quad (1)$$

$$[0021] \quad \text{Haze}^7 < 4 \quad (2)$$

$$[0022] \quad \text{Haze}^{25}/\text{Haze}^7 < 3.2 \quad (3)$$

[0023] (在上述式(1)~(3)中,

[0024] Haze^0 表示使上述成型体成为绝对干燥状态时的雾度(%);

[0025] Haze^7 表示使上述成型体成为绝对干燥状态、接着在80℃的纯水中浸渍7天后的雾度(%);

[0026] Haze^{25} 表示使上述成型体成为绝对干燥状态、接着在80℃的纯水中浸渍25天后的雾度(%))。

[0027] [9]一种成型体,其中,所述成型体含有[1]~[8]中任一项所述的甲基丙烯酸类树脂组合物。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明的甲基丙烯酸类树脂组合物,特别是在将其用作车辆用灯罩的材料的情况下,能够进一步提高灯罩的透明性和耐擦伤性,并且能够使透明性与耐擦伤性的平衡更良好。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的实施方式具体地进行说明。本发明不限于以下所示的具体的实施方式,能够在不脱离本发明的目的的范围内适当变更。

[0031] 1. 甲基丙烯酸类树脂组合物

[0032] 本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物含有甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子,所述包覆粒子通过利用二氧化硅包覆二氧化硅复合氧化物粒子而得到。以下,具体地进行说明。

[0033] (1) 甲基丙烯酸类树脂

[0034] 本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物含有的甲基丙烯酸类树脂为具有衍生自具有甲基丙烯酰基的单体的单体单元的聚合物。

[0035] 作为甲基丙烯酸类树脂,例如可以列举:仅包含衍生自具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯的单体单元的甲基丙烯酸类均聚物;包含大于等于85质量%且小于100质量%的衍生自具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯的单体单元和大于0质量%且小于等于15质量%的衍生自能够与具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯共聚的乙烯基单体的单体单元的甲基丙烯酸类共聚物。

[0036] 在此,“具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯”是指由 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (R为碳原子数1~4的烷基)表示的化合物。“能够与具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯共聚的乙烯基单体”是指能够与具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯共聚且具有乙烯基的单体。

[0037] 作为上述具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯,例如可以列举:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲

基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯和甲基丙烯酸异丁酯。上述具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯优选为甲基丙烯酸甲酯。上述甲基丙烯酸烷基酯可以单独使用,也可以使用两种以上。

[0038] 作为上述能够与具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯共聚的乙烯基单体,例如可以列举:甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸单甘油酯等甲基丙烯酸酯(其中,不包括具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯);丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸单甘油酯等丙烯酸酯;丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、马来酸酐、衣康酸酐等不饱和羧酸或它们的酸酐;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯等含氮单体;烯丙基缩水甘油基醚、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯等含环氧基单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯类单体。

[0039] 在本实施方式中,甲基丙烯酸烷基酯优选为甲基丙烯酸甲酯,本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物优选包含85质量%以上的衍生自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。

[0040] 在本实施方式中,在25℃下照射波长589nm的光线时,甲基丙烯酸类树脂的折射率与包覆粒子的折射率之差优选为0.03以下,更优选为0.02以下,进一步优选为0.01以下。特别优选甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子的折射率相同。如果进一步减小甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子的折射率之差,特别是将甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子的折射率之差调节为0.03以下,则能够进一步提高成型体的透明性,进而能够得到透明性和耐擦伤性这两者均优异的成型体。

[0041] 甲基丙烯酸类树脂的折射率能够通过临界角法、V形块法和浸液法等以往公知的任意适当的测定方法测定。

[0042] 作为甲基丙烯酸类树脂的制造方法,可以列举将具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯和根据需要的能够与具有碳原子数1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯共聚的乙烯基单体作为单体成分并通过本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等进行聚合的方法,优选本体聚合法。

[0043] 本体聚合法由于不使用聚合稳定剂,因此能够得到外观更优异的甲基丙烯酸类树脂。另外,与悬浮聚合的情况不同,本体聚合的聚合温度高于100℃,结果,甲基丙烯酸类树脂的间同规整度容易降低,因此甲基丙烯酸类树脂的流动性进一步增加。在连续地进行本体聚合的情况下,例如能够通过连续地抽出在将上述单体成分和根据需要的聚合引发剂、链转移剂等连续地供给到反应容器中的同时使其在反应容器内滞留规定时间而得到的部分聚合物而进行,因此能够有效地聚合而制造甲基丙烯酸类树脂。

[0044] 在本发明的甲基丙烯酸类树脂组合物中所含的甲基丙烯酸类树脂的利用本体聚合法的制造中,聚合温度优选为110℃~190℃。

[0045] 在上述甲基丙烯酸类树脂的制造方法中,例如可以使用聚合引发剂、链转移剂等添加剂。作为聚合引发剂,例如能够使用自由基引发剂。

[0046] 作为自由基引发剂,例如可以列举:偶氮二异丁腈、偶氮双(二甲基戊腈)、偶氮二环己腈、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化辛酰、过氧

化2,4-二氯苯甲酰、过氧化异丁基、乙酰基过氧化环己基磺酰、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二异丁酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化二碳酸二正丁酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化2-乙基己酸叔戊酯、过氧化乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化-2-乙基己酸1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔戊酯、过氧化2-乙基己基碳酸叔丁酯、过氧化烯丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异丙基单碳酸1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异壬酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异壬酸1,1,2-三甲基丙酯、过氧化苯甲酸叔丁酯等有机过氧化物等。

[0047] 聚合引发剂可以单独仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0048] 聚合引发剂能够根据要合成的甲基丙烯酸类树脂、使用的原料单体的种类等选择。作为自由基引发剂,优选其聚合温度下的半衰期在1分钟以内的聚合引发剂。

[0049] 在本实施方式中,链转移剂可以为单官能和多官能的链转移剂中的任一种链转移剂。作为链转移剂,具体而言,例如可以列举:正丙硫醇、异丙硫醇、正丁硫醇、叔丁硫醇、正己硫醇、正辛硫醇、2-乙基己基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等烷基硫醇;苯硫醇、硫代甲酚等芳香族硫醇;巯基乙醇等碳原子数18以下的硫醇类;乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、山梨醇等多元醇类;利用巯基乙酸或3-巯基丙酸将羟基酯化而得到的化合物;1,4-二氢萘、1,4,5,8-四氢萘、 β -萘品烯、萘品油烯、1,4-环己二烯、硫化氢等。链转移剂可以单独仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0050] 链转移剂的种类和使用量能够根据要合成的甲基丙烯酸类树脂、使用的单体成分的种类等适当选择。作为链转移剂,优选正辛硫醇或正十二烷基硫醇。

[0051] 除了上述单体成分、聚合引发剂、链转移剂等以外,例如还可以使用脱模剂、丁二烯橡胶和丁苯橡胶(SBR)等橡胶状聚合物、热稳定剂、紫外线吸收剂等。

[0052] 在此,脱模剂为用于提高甲基丙烯酸类树脂组合物的成型性的成分。热稳定剂为用于抑制甲基丙烯酸类树脂的热分解的成分。紫外线吸收剂为用于抑制甲基丙烯酸类树脂的由紫外线引起的劣化的成分。

[0053] 在本实施方式中,对脱模剂没有特别限制。作为脱模剂,例如可以列举:高级脂肪酸酯、高级脂肪族醇、高级脂肪酸、高级脂肪酸酰胺和高级脂肪酸金属盐。需要说明的是,脱模剂可以单独仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0054] 相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,脱模剂的使用量优选设定为0.01质量份~1.0质量份,更优选设定为0.01质量份~0.50质量份。需要说明的是,在本发明的甲基丙烯酸类树脂组合物含有两种以上的甲基丙烯酸类树脂的情况下,“100质量份的甲基丙烯酸类树脂”是指两种以上的甲基丙烯酸类树脂的合计量。

[0055] 在本实施方式中,对热稳定剂没有特别限制。作为热稳定剂,例如可以列举:受阻酚类热稳定剂、含磷热稳定剂或有机二硫化物化合物。其中,优选有机二硫化物化合物。需要说明的是,热稳定剂可以单独仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0056] 相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,热稳定剂的使用量优选为1质量ppm~

2000质量ppm。为了由甲基丙烯酸类树脂组合物制造成型体,在将甲基丙烯酸类树脂组合物(更详细而言,脱挥后的甲基丙烯酸类树脂组合物)成型时,为了提高成型效率,有时将其成型温度设定得高。在这样的情况下,当配合热稳定剂时,能够更有效地进行树脂组合物的成型。

[0057] 作为紫外线吸收剂,例如可以列举:二苯甲酮类紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂、苯并三唑类紫外线吸收剂、丙二酸酯类紫外线吸收剂、草酰苯胺类紫外线吸收剂。紫外线吸收剂可以单独仅使用一种,也可以组合使用两种以上。其中,优选苯并三唑类紫外线吸收剂、丙二酸酯类紫外线吸收剂、草酰苯胺类紫外线吸收剂。

[0058] 相对于甲基丙烯酸类树脂组合物中所含的甲基丙烯酸类树脂100质量份,紫外线吸收剂的使用量优选设定为5质量ppm~1000质量ppm。

[0059] (2) 包覆粒子

[0060] 本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物包含包覆粒子,在所述包覆粒子中,利用二氧化硅对二氧化硅复合氧化物粒子进行了包覆。

[0061] “二氧化硅复合氧化物粒子”为能够成为本实施方式的“包覆粒子”的核的粒子状体。在此,“二氧化硅复合氧化物”是指二氧化硅中的硅(Si)元素的一部分被其它元素置换而得到的氧化物,换言之,是指硅和其它元素一起形成了均匀结构的氧化物。

[0062] 这样的二氧化硅复合氧化物的结构能够利用TEM-EDX(透射电子显微镜-能量色散X射线光谱法)、X射线吸收精细结构(XAFS)光谱等进行分析。

[0063] 上述“其它元素”为除了硅和氧以外的元素,只要是能够与硅一起形成均匀结构的氧化物粒子的元素,就没有特别限制。

[0064] 作为上述“其它元素”,例如可以列举从元素周期表第2族到元素周期表第14族的元素。作为“其它元素”,优选为钛、锆、铝、锌、铬、锰、镁、铈、硼、铁、镉和锡。作为上述“其它元素”,更优选钛、锆或铝,进一步优选钛。

[0065] 作为上述二氧化硅复合氧化物粒子的具体例子,可以列举:二氧化硅-二氧化钛复合氧化物粒子、二氧化硅-氧化锆复合氧化物粒子和二氧化硅-氧化铝复合氧化物粒子。

[0066] 上述二氧化硅复合氧化物粒子优选为二氧化硅-二氧化钛复合氧化物粒子或二氧化硅-氧化锆复合氧化物粒子,更优选为二氧化硅-二氧化钛复合氧化物粒子。

[0067] 在本实施方式中,对二氧化硅复合氧化物粒子的形状没有特别限制。二氧化硅复合氧化物粒子例如可以为近似球形、长方体形、具有多个角的粉碎状等形状。二氧化硅复合氧化物粒子的形状优选为近似球形,更优选为真球形。

[0068] 在本实施方式中,二氧化硅复合氧化物粒子的平均一次粒径通常为0.1 μm 以上且2.0 μm 以下,优选为0.2 μm 以上且2.0 μm 以下,更优选为0.3 μm 以上且2.0 μm 以下,进一步优选为0.4 μm 以上且2.0 μm 以下。

[0069] 在此,二氧化硅复合氧化物粒子的平均一次粒径例如能够通过从利用扫描电子显微镜得到的粒子的观测图像中读取而测定。如果将二氧化硅复合氧化物粒子的平均一次粒径设定在上述范围内,则能够制造耐擦伤性和透明性这两者均优异的成型体。在此,一次粒子是指作为构成二氧化硅复合氧化物粒子的最小单位的粒子。

[0070] 二氧化硅复合氧化物粒子的平均粒径(直径)通常为0.1 μm 以上且2.0 μm 以下,优选为0.2 μm 以上且2.0 μm 以下,更优选为0.3 μm 以上且2.0 μm 以下,进一步优选为0.4 μm 以上且

2.0 μm 以下。

[0071] 二氧化硅复合氧化物粒子的平均粒径例如能够通过激光衍射散射法测定。通过将二氧化硅复合氧化物粒子的平均粒径设定在上述范围内,能够提高将本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体的耐擦伤性和透明性这两者。

[0072] 在本说明书中,平均粒径是指中值粒径(d_{50}) (以下称为中值粒径)。

[0073] 在本实施方式中,二氧化硅复合氧化物粒子的折射率(在25 $^{\circ}\text{C}$ 下照射波长589nm的光线时的折射率)优选为1.47以上且1.60以下,更优选为1.47以上且1.52以下,进一步优选为1.47以上且1.50以下。

[0074] 二氧化硅复合氧化物粒子的折射率能够通过改变二氧化硅复合氧化物粒子中的硅与其它元素的组成比而调节为任意适当的折射率。

[0075] 需要说明的是,二氧化硅复合氧化物粒子的折射率能够通过浸液法等以往公知的任意适当的方法测定。

[0076] 如果二氧化硅复合氧化物粒子的折射率在上述范围内,则能够进一步提高将本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体的透明性。

[0077] 二氧化硅复合氧化物粒子能够通过焰熔法、火焰水解法、溶胶-凝胶法等以往公知的任意适当的制造方法制造。

[0078] 本实施方式的包覆粒子具有已经说明的二氧化硅复合氧化物粒子的表面被二氧化硅包覆的形态。

[0079] 在此,“包覆”不仅包括二氧化硅复合氧化物粒子的整个表面被二氧化硅完全覆盖的方式,还包括二氧化硅复合氧化物粒子的表面中的仅一部分被二氧化硅覆盖的方式。

[0080] 对由能够构成本实施方式的包覆粒子的表面的二氧化硅构成的层(以下称为表面二氧化硅层)厚度没有特别限制。

[0081] 表面二氧化硅层的厚度能够考虑将本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体的透明性和耐擦伤性的平衡等而调节为任意适当的厚度。

[0082] 表面二氧化硅层的厚度例如优选设定为1nm~30nm,更优选设定为3nm~15nm。

[0083] 表面二氧化硅层的厚度例如能够通过调节表面二氧化硅层的原料量与二氧化硅复合氧化物粒子的比表面积之比而调节。

[0084] 另外,表面二氧化硅层的厚度例如能够通过基于原料的投入组成比的计算而求出,此外,也能够通过利用透射型电子显微镜的观察而求出。

[0085] 在此,利用透射型电子显微镜的观察能够通过如下方式进行:将本实施方式的包覆粒子包埋在例如丙烯酸类树脂、环氧树脂中,然后利用以往公知的任意适当的研磨方法进行研磨,从而使包覆粒子的截面露出。

[0086] 包覆粒子的中值粒径(直径)通常为0.1 μm 以上且2.0 μm 以下(0.1 μm ~2.0 μm),优选为0.2 μm 以上且2.0 μm 以下(0.2 μm ~2.0 μm),更优选为0.3 μm 以上且2.0 μm 以下(0.3 μm ~2.0 μm),进一步优选为0.4 μm 以上且2.0 μm 以下(0.4 μm ~2.0 μm)。

[0087] 包覆粒子的中值粒径例如能够通过激光衍射散射法测定。

[0088] 通过将包覆粒子的中值粒径设定在上述范围内,能够提高将本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体的耐擦伤性和透明性这两者。

[0089] 在本实施方式中,包覆粒子的折射率(在25 $^{\circ}\text{C}$ 下照射波长589nm的光线时的折射

率) 优选为1.470以上且1.600以下(1.470~1.600),更优选为1.474以上且1.520以下(1.474~1.520),进一步优选为1.474以上且1.494以下(1.474~1.494)。

[0090] 包覆粒子的折射率例如能够通过使用波长589.3nm的光线(钠D线)的浸液法等以往公知的任意适当的方法测定。

[0091] 如果将包覆粒子的折射率设定在上述范围内,则能够进一步提高将本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体的透明性。

[0092] 在本实施方式中,利用二氧化硅包覆二氧化硅复合氧化物粒子的表面而得到的包覆粒子例如能够通过如下方法制造:向使二氧化硅复合氧化物粒子分散在碱性醇溶液中而得到的液体中滴加硅酸四乙酯,并使硅酸四乙酯的水解产物在二氧化硅复合氧化物粒子的表面上析出。

[0093] 为了除去粒子中所含的水分、有机物等,进一步对以这样的方式制造的包覆粒子进行加热(预煅烧)处理。对该加热处理的温度没有特别限制。从抑制粒子彼此的烧结从而使单分散性良好的观点考虑,加热处理的温度优选设定为900℃~1200℃,更优选设定为950℃~1100℃。另外,对加热处理所需要的时间没有特别限制。加热处理的时间优选设定为30分钟~10小时。

[0094] 当将中值粒径为1μm以下的例如二氧化硅粒子等在1000℃以上的温度下进行加热处理时,有时粒子彼此烧结从而粒子的单分散性降低。但是,如果像本实施方式的包覆粒子一样利用化学惰性的二氧化硅包覆二氧化硅复合氧化物粒子的表面,则即使在1000℃以上的温度下进行加热处理,也能够使粒子的单分散性良好。

[0095] 相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂,本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物中所含的包覆粒子的含量优选为0.001质量份以上且5质量份以下(0.001质量份~5质量份),更优选为0.01质量份以上且5质量份以下(0.01质量份~5质量份),进一步优选为0.01质量份以上且1质量份以下(0.01质量份~1质量份),特别优选为0.03质量份以上且0.45质量份以下(0.03质量份~0.45质量份)。甲基丙烯酸类树脂组合物中的包覆粒子的含量例如能够使用ICP-AES法测定。

[0096] 另外,可以将对甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子进行熔融混炼时的包覆粒子的配合浓度作为含量。配合浓度的值和含量的值大致相同。从准确性的观点考虑,包覆粒子的含量优选通过ICP-AES法测定。

[0097] 通过将包覆粒子的含量设定为0.001质量份以上,能够制成具有高耐擦伤性的将甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体。另外,通过将包覆粒子的含量设定为5质量份以下,能够制成具有高透明性的成型体。

[0098] 如果将包覆粒子的含量设定在上述范围内,则能够提高将本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体的耐擦伤性和透明性这两者,还能够提高耐水性。

[0099] (3) 其它成分

[0100] 本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物除了含有已经说明的甲基丙烯酸类树脂和包覆粒子以外,可以根据需要还含有其它成分。作为其它成分,例如可以列举:紫外线吸收剂、抗氧化剂、脱模剂、防静电剂和阻燃剂。

[0101] 作为紫外线吸收剂的例子,可以列举:二苯甲酮类紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂、苯并三唑类紫外线吸收剂、丙二酸酯类紫外线吸收剂和草酰苯胺类紫外线

吸收剂。

[0102] 作为抗氧化剂的例子,可以列举:酚类抗氧化剂、含硫抗氧化剂和含磷抗氧化剂。

[0103] 作为脱模剂的例子,可以列举:高级脂肪酸酯、高级脂肪族醇、高级脂肪酸、高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸金属盐和脂肪酸衍生物。

[0104] 作为防静电剂的例子,可以列举:导电性无机粒子、叔胺、季铵盐、阳离子型丙烯酸酯衍生物和阳离子型乙烯基醚衍生物。

[0105] 作为阻燃剂的例子,可以列举:环状氮化合物、含磷阻燃剂、含硅阻燃剂、笼状倍半硅氧烷或其部分断裂结构体、和二氧化硅类阻燃剂。

[0106] 2. 甲基丙烯酸类树脂组合物的制造方法

[0107] 作为本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物的制造方法的例子,可以列举通过以往公知的任意适当的方法对上述甲基丙烯酸类树脂、包覆粒子、根据需要的上述其它成分(紫外线吸收剂、抗氧化剂、脱模剂、防静电剂、阻燃剂等)进行混炼的方法。在本实施方式中,对混炼的条件没有特别限制。混炼的条件能够设定为考虑了所选择的成分、其量、性状等的任意适当的条件。

[0108] 具体而言,本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物能够通过如下方法制造:相对于100质量份的所准备的甲基丙烯酸类树脂,加入规定量的包覆粒子和根据需要选择的上述其它成分并混合,然后使用以往公知的任意适当的挤出机(例如双螺杆挤出机)进行熔融混炼。

[0109] 熔融混炼的条件例如能够将挤出机的从原料投入口到出口之间的温度设定为200℃~270℃。

[0110] 在如上所述进行熔融混炼后,例如从挤出机中以线状挤出,进行水冷而使其凝固,并利用线料切割机切割成所希望的长度,由此能够得到颗粒状的甲基丙烯酸类树脂组合物。

[0111] 3. 成型体

[0112] 本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物能够通过以往公知的任意适当的成型方法进行成型而制成任意形状的成型体(关于成型体的制造方法将在后面叙述)。即,本实施方式的成型体含有已经说明的甲基丙烯酸类树脂组合物。

[0113] 在本实施方式中,对成型体的形状、厚度等尺寸没有特别限制。成型体的厚度优选为0.5mm以上且8mm以下,更优选为1mm以上且6mm以下,进一步优选为1mm以上且4mm以下。通过将成型体的厚度设定在上述范围内,能够制成透明性优异的成型体。

[0114] 另外,能够使用本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物形成构成层叠体的层。即,本实施方式的成型体包含层叠体,所述层叠体包含含有已经说明的甲基丙烯酸类树脂组合物的层。

[0115] 作为本实施方式的成型体的、将含有甲基丙烯酸类树脂和无机粒子的甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的宽度为75mm、长度为90mm、厚度为3mm的成型体满足下式(1)~(3)。

$$[0116] \quad \text{Haze}^0 < 4 \quad (1)$$

$$[0117] \quad \text{Haze}^7 < 4 \quad (2)$$

$$[0118] \quad \text{Haze}^{25} / \text{Haze}^7 < 3.2 \quad (3)$$

[0119] 在上述式(1)～(3)中，

[0120] Haze⁰表示使成型体成为绝对干燥状态时的雾度(%)。

[0121] Haze⁷表示使成型体成为绝对干燥状态、接着在80℃的纯水中浸渍7天后的雾度(%)。

[0122] Haze²⁵表示使成型体成为绝对干燥状态、接着在80℃的纯水中浸渍25天后的雾度(%)。

[0123] 在此，“无机粒子”除了包含已经说明的包覆粒子以外，还能够包含含有满足上述要件的无机材料的粒子。

[0124] 另外，绝对干燥状态是指如下状态：通过将成型体在温度80℃、压力100mmHg以下的环境下静置120小时以上而进行干燥，与120小时前的重量相比，成型体的重量变化量小于0.05%，并且成型体的雾度的变化量小于120小时前的雾度的5%。

[0125] (1)雾度及其测定方法

[0126] 在本实施方式中，成型体的雾度能够按照能够应用于雾度为40%以下的对象的JIS K7136(对应于ISO 14782:Plastics-Determination of Haze for transparent materials(塑料-测定透明材料的雾度))测定。以下，具体地进行说明。

[0127] 首先，雾度(haze)是指在通过作为本实施方式的成型体的试验片的透射光中，因前向散射而偏离入射光0.044弧度(2.5°)以上的透射光的百分率。

[0128] 在本实施方式中，雾度能够利用以往公知的任意适当的装置进行测定。作为用于测定雾度的装置，例如可以列举具有稳定的光源、连接光学系统、具有开口部的积分球和光度计的装置。光度计优选由光接收器、信号处理装置和显示装置或记录仪构成。

[0129] 在雾度的测定中使用对通过将上述甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体进行切割而得到的多个试验片。试验片的尺寸以大小足以覆盖积分球的入口开口和补偿开口作为条件，没有限制。

[0130] 首先，对于试验片，在测定雾度之前，按照ISO291在温度(23℃±2℃)、相对湿度(50%±10%)的条件下进行状态调节15分钟。

[0131] 接着，根据需要用于测定的装置设置在保持在温度(23℃±2℃)、相对湿度(50%±10%)的条件下的气氛中，在测定前放置足够的时间而使其达到热平衡。

[0132] 接着，将试验片设置在装置中，观测透过试验片的入射光的光通量，并通过下式计算出雾度(%)。

[0133] 式：雾度 = $[(\tau_4/\tau_2) - \tau_3(\tau_2/\tau_1)] \times 100$

[0134] 在上式中，

[0135] τ_1 表示入射光的光通量，

[0136] τ_2 表示透过试验片的总光通量，

[0137] τ_3 表示在装置中散射的光通量，

[0138] τ_4 表示在装置和试验片中散射的光通量。

[0139] (2)耐擦伤性的评价

[0140] 本实施方式的成型体的耐擦伤性能够基于耐擦伤性试验前后的雾度(折射率)的变化进行评价。

[0141] (擦伤试验)

[0142] 在评价成型体的耐擦伤性时,通过使用钢丝绒摩擦成型体的表面而进行擦伤试验。

[0143] 首先,如已说明的那样,将用于试验的成型体在高温、减压下静置而使其成为绝对干燥状态。

[0144] 具体而言,例如能够通过将成型体静置于在使用真空泵减压至85mmHg~90mmHg的同时将温度调节至80℃的烘箱内而使其成为绝对干燥状态。

[0145] 接着,为了使成为绝对干燥状态的成型体达到平衡状态,例如在温度80℃、相对湿度35%的环境中静置13天。

[0146] 需要说明的是,在此,关于擦伤试验前的成型体,预先如上所述按照JIS K7136测定初始的雾度。

[0147] 接着,进行擦伤试验。具体而言,将钢丝绒(型号:#0000)以14kPa的载荷按压在成型体的表面上,沿与构成钢丝绒的纤维的延伸方向正交的方向以15cm/秒的速度往复摩擦11次,由此实施擦伤。

[0148] 接着,对于擦伤试验后的成型体,如上所述按照JIS K7136测定雾度。

[0149] (Δ 雾度的计算)

[0150] 根据如上所述测定的擦伤试验前后的成型体的雾度,计算出擦伤试验前后的雾度的变化量、即 Δ 雾度(单位:%)。

[0151] 在此,在本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物中,相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂的含量,将包覆粒子的含量设为a质量份,此时,将通过下式计算出的值定义为 Δ 雾度阈值(单位:%)。

[0152] 式: $-1.43 \times \ln(a) - 0.7$

[0153] 在本实施方式的甲基丙烯酸类树脂组合物中,如果包覆粒子的含量更多,则通常成型体的 Δ 雾度的值更小。因此, Δ 雾度阈值为用于考虑到包覆粒子的含量而更实质性地评价成型体的耐擦伤性的成为基准的值。

[0154] 在本实施方式中,在 Δ 雾度的值低于 Δ 雾度阈值的情况下,即使包覆粒子的含量为少量,也被评价为成型体的耐擦伤性有效地提高。

[0155] 更具体而言,在本实施方式中,在 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值为1.00以上的情况下,被评价为“耐擦伤性未提高”,在 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值小于1.00的情况下,被评价为“耐擦伤性提高”,在 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值为0.80以下的情况下,被评价为“耐擦伤性进一步提高”。

[0156] 因此,在本实施方式中,成型体的 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值优选小于1.00,更优选为0.80以下,进一步优选为0.71以下。

[0157] 在本实施方式中,成型体的初始的雾度优选小于4%,更优选为2.4%以下,进一步优选为2.0%以下。

[0158] 另外,在本实施方式中,成型体的 Δ 雾度优选为3.88%以下,更优选为3.40%以下,进一步优选为2.32%以下。

[0159] (3)耐水性的评价

[0160] 本实施方式的成型体的耐水性能够基于耐水性试验前后的雾度的变化进行评价。

[0161] 在本实施方式中,“成型体的耐水性”是指通过与水(包括空气中的水分)的接触引起的经时的“成型体的雾度变差”、即“成型体的透明性降低”的发生难易度。

[0162] 在本说明书中,将供于耐水性试验的成型体的雾度表示为“Haze^x”。

[0163] 在此,X表示将成为绝对干燥状态的成型体在80℃的纯水中浸渍的天数,Haze⁰表示成为绝对干燥状态的初始的成型体且未进行在纯水中浸渍的成型体的雾度。

[0164] 在本实施方式中,成型体的耐水性试验能够通过如下方式进行:将成为绝对干燥状态的成型体在80℃的纯水中浸渍X天而使其成为吸水状态,然后对于成为吸水状态的成型体,如已说明的那样,按照JIS K7136测定雾度。

[0165] 在成型体中所含的甲基丙烯酸类树脂通常通过在80℃的纯水中浸渍7天而吸水率(吸水状态)达到平衡。当甲基丙烯酸类树脂的吸水率达到平衡时,成型体中的含水量增加,因此包覆粒子(无机粒子)的折射率因吸水而变化,进而甲基丙烯酸类树脂与包覆粒子(无机粒子)的折射率之差也可能变化。

[0166] 因此,成型体的耐水性优选通过Haze⁰(未进行在纯水中浸渍的初始的雾度)、Haze⁷(进行了7天在纯水中浸渍后的雾度)和Haze²⁵(进行了25天在纯水中浸渍后的雾度)/Haze⁷这3个指标进行评价。

[0167] 如果Haze⁰和Haze⁷这两者均小于4%,则绝对干燥状态的成型体和吸水状态的成型体这两者中所含的甲基丙烯酸类树脂与包覆粒子(无机粒子)的折射率之差小,可以说无论成型体中的含水量如何,透明性都高,因此能够评价为成型体的耐水性优异。另外,如果Haze²⁵/Haze⁷小于3.2,则可以说由吸水引起的经时的包覆粒子(无机粒子)的折射率的变化小,因此能够评价为成型体的耐水性优异。

[0168] 因此,Haze²⁵/Haze⁷优选小于3.2,更优选为2.2以下,进一步优选为1.9以下。

[0169] 另外,在本实施方式中,Haze⁰优选小于4%,更优选为1.4%以下,进一步优选为1.1%以下。

[0170] 此外,Haze⁷优选小于4%,更优选为3.7%以下,进一步优选为2.1%以下。

[0171] 此外,Haze²⁵优选小于4.2%,更优选为4.0%以下,进一步优选为3.3%以下。

[0172] 4. 成型体的制造方法

[0173] 作为本实施方式的成型体的制造方法,例如可以列举使用以往公知的任意适当的成型机将已经说明的甲基丙烯酸类树脂组合物成型的方法。对本实施方式的成型体的制造方法没有特别限制。作为本实施方式的成型体的制造方法的例子,可以列举:挤出成型法和注射成型法。

[0174] 由于能够得到形状复杂的成型体,因此作为本实施方式的成型体的制造方法,例如优选使用注射成型法,所述注射成型法使用注射成型机作为成型机,并且通过向成型机的模具内注射甲基丙烯酸类树脂组合物而进行成型。

[0175] 以下,关于本实施方式的成型体的制造方法,以利用注射成型法的制造方法为例进行说明。

[0176] 本实施方式的成型体的制造方法包含以下工序:准备甲基丙烯酸类树脂组合物的工序;和通过将准备的甲基丙烯酸类树脂组合物注射成型而制成成型体的工序。以下,对各工序具体地进行说明。

[0177] (1) 准备甲基丙烯酸类树脂组合物的工序

[0178] 本工序为准备用于供于注射成型机的甲基丙烯酸类树脂组合物的工序。关于“甲基丙烯酸类树脂组合物”,如已经说明的,因此省略其详细的说明。

[0179] 在本实施方式中,在通过注射成型法制造成型体时,从进一步提高制造效率的观点考虑,甲基丙烯酸类树脂组合物优选制成已经说明的颗粒状。颗粒状的甲基丙烯酸类树脂组合物的形状、尺寸等能够考虑所使用的注射成型装置、应用的条件而在任意适当的范围内设定。

[0180] (2)通过将甲基丙烯酸类树脂组合物注射成型而制成成型体的工序

[0181] 本工序为利用注射成型机将甲基丙烯酸类树脂组合物制成成型体的工序。

[0182] 具体而言,本工序通过如下方式进行:使甲基丙烯酸类树脂组合物成为熔融状态,通过将其注射到注射成型机所具有的模具的腔内而进行填充并成型,接着进行冷却,然后将使甲基丙烯酸类树脂组合物成型而得到的成型体从模具中剥离并取出。

[0183] 更具体而言,成型体能够通过如下方式制造:将颗粒状的甲基丙烯酸类树脂组合物从注射成型机具有的料斗投入到料筒内,然后在使螺杆旋转的同时使甲基丙烯酸类树脂组合物熔融,然后使螺杆后退,由此在料筒内填充规定量的甲基丙烯酸类树脂组合物,通过使螺杆前进而在施加压力的同时将熔融的甲基丙烯酸类树脂组合物以规定的注射温度和规定的注射速度注射到模具的腔内,由此进行填充,保持压力一定时间直至模具充分冷却,然后打开模具,从模具中剥离并取出成型体。

[0184] 在本实施方式中,制造成型体时的条件能够适当设定,没有特别限制。在本实施方式中,例如,通过在将注射成型机的料筒内的温度设定为约200℃~约270℃、将压力保持设定为约80MPa、将模具温度设定为约60℃、将冷却时间设定为约45秒的条件下进行注射成型,能够制造所期望的形状的成型体。

[0185] 在本实施方式中,注射成型机的料筒内的温度优选设定为200℃~270℃,更优选设定为220℃~260℃。

[0186] 在本实施方式中,注射成型机中的压力保持(MPa)优选设定为10MPa~100MPa,更优选设定为20MPa~90MPa。

[0187] 在本实施方式中,注射成型机的模具温度(℃)优选设定为30℃~80℃,更优选设定为50℃~70℃。

[0188] 在本实施方式中,冷却时间(秒)为在模具中将填充在模具内的腔内的熔融状态的甲基丙烯酸类树脂组合物保持压力并冷却的时间。冷却时间优选设定为20秒~150秒,更优选设定为30秒~60秒。

[0189] 5.成型体的用途

[0190] 本实施方式的成型体具有高透明性和耐擦伤性,还具有优异的耐水性,因此例如能够适当地用作汽车、摩托车等车辆用灯罩。

[0191] 作为车辆用灯罩,可以列举:前照灯(车头灯)、尾灯(后灯)、制动灯(停车灯)、方向指示灯(转向灯)、雾灯(雾灯)、示宽灯、倒车灯的罩等。

[0192] 实施例

[0193] 以下,通过实施例对本发明更具体地进行说明。本发明不限于实施例。

[0194] <无机粒子的中值粒径的测定>

[0195] 无机粒子(二氧化硅复合氧化物粒子和包覆粒子)的中值粒径通过激光衍射散射法测定(单位:μm)。

[0196] <无机粒子的折射率nD的测定>

- [0197] 无机粒子的折射率nD通过使用波长589.3nm的光线(钠D线)的浸液法测定。
- [0198] <成型体的透明性的测定>
- [0199] 关于成型体的透明性,按照JIS K7136在23℃下测定成型体的雾度(单位:%)。
- [0200] 将在实施例和比较例中使用的无机粒子示于下表1中。
- [0201] [表1]

无机粒子	二氧化硅复合氧化物粒子	包覆	中值粒径(μm)	折射率nD(-)
SiTi07488-S	二氧化硅-二氧化钛	有(二氧化硅)	0.75	1.488
SiTi07485-S	二氧化硅-二氧化钛	有(二氧化硅)	0.77	1.485
SiTi07483-S	二氧化硅-二氧化钛	有(二氧化硅)	0.76	1.483
SiTi07488	二氧化硅-二氧化钛	无	0.77	1.488
SiTi07484	二氧化硅-二氧化钛	无	0.76	1.484
SiTi07482	二氧化硅-二氧化钛	无	0.76	1.482

- [0202] [表1]
- [0203] <甲基丙烯酸类树脂A的制造>
- [0204] 向具有搅拌器的聚合反应器中分别连续地供给97.5质量份的甲基丙烯酸甲酯与2.5质量份的丙烯酸甲酯的混合物、0.016质量份的1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷和0.16质量份的正辛硫醇,在175℃下将平均滞留时间设定为43分钟而进行了聚合反应。
- [0205] 接着,将从聚合反应器中流出的反应液(部分聚合物)预热,然后将反应液供给到脱挥挤出机中,将未反应的单体成分气化并回收,同时得到了颗粒状的甲基丙烯酸类树脂A。
- [0206] 在所得到的甲基丙烯酸类树脂A中,衍生自甲基丙烯酸甲酯的单体单元为97.5质量%,衍生自丙烯酸甲酯的单体单元的含量为2.5质量%,并且按照JIS K7210(ISO 1133)测定的甲基丙烯酸类树脂A的熔体流动速率(MFR)为2g/10分钟。
- [0207] [实施例1]
- [0208] <甲基丙烯酸类树脂组合物的制造(熔融混炼)>
- [0209] 将如上所述制造的甲基丙烯酸类树脂A和相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂A为0.03质量份的量的作为包覆粒子的SiTi07488-S作为原料投入并混合,然后使用双螺杆挤出机(型号:TEX30SS-30AW-2V,日本制钢所株式会社制造)在以下的混炼条件下进行熔融混炼,以线状挤出,进行水冷而使其凝固,并利用线料切割机进行切割,由此得到了颗粒状的甲基丙烯酸类树脂组合物。将无机粒子(包覆粒子)及其添加量示于表2中。
- [0210] (熔融混炼的条件)
- [0211] 关于挤出机的温度,对于从原料投入口到出口之间相互分离地配置的8个加热器,从原料投入口侧起分别设定为200℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、250℃。螺杆转速和原料的投入速度如下所述。
- [0212] 螺杆转速:200rpm
- [0213] 原料的投入速度:14kg/小时
- [0214] <成型体的制造(注射成型)>
- [0215] 使用注射成型机(EC130SXII-4A,东芝机械株式会社制造)在下述成型条件下将所得到的颗粒状的甲基丙烯酸类树脂组合物成型为长度150mm×宽度90mm×厚度3.0mm的平

板状,从而得到了成型体。

[0216] (注射成型的条件)

[0217] 关于料筒内的温度,对于从原料投入口到出口之间相互分离地配置的5个加热器,从原料投入口侧起分别设定为60℃、230℃、240℃、250℃、250℃。其它成型条件如下所述。

[0218] 注射速度:90mm/秒

[0219] 最大注射压力:200MPa

[0220] 压力保持:80MPa

[0221] 模具温度:60℃

[0222] 冷却时间:45秒

[0223] 将所得到的成型体在80℃的烘箱内静置16小时,然后用4小时缓慢冷却至40℃,如下所述进行关于耐擦伤性的评价。

[0224] (成型体的耐擦伤性的评价)

[0225] 进行通过使用钢丝绒摩擦成型体的表面而实施擦伤的擦伤试验。

[0226] 首先,将用于测定的成型体在温度80℃、压力100mmHg以下的环境下静置而使其成为绝对干燥状态。具体而言,通过将成型体静置于在使用真空泵减压至压力为100mmHg以下、例如约85mmHg~约90mmHg的同时将温度调节为80℃的烘箱内而使其成为绝对干燥状态。

[0227] 然后,在温度80℃、相对湿度35%的环境中静置13天。然后,将#0000的钢丝绒以14kPa的载荷按压在成型体的表面上,沿与钢丝绒的纤维的延伸方向正交的方向以15cm/秒的速度往复摩擦11次,从而实施擦伤。

[0228] 如上所述,按照JIS K7136测定擦伤试验前后的成型体的雾度,并计算出擦伤性试验前后的雾度的变化量(Δ 雾度(单位:%))。

[0229] 在此,将相对于100质量份的甲基丙烯酸类树脂、包覆粒子的含量为a质量份的情况下的“ $-1.43 \times \ln(a) - 0.7$ ”定义为 Δ 雾度阈值(单位:%)。

[0230] 在 Δ 雾度低于 Δ 雾度阈值的情况下,表示即使添加少量的包覆粒子,成型体的耐擦伤性也有效地提高。

[0231] 因此,在 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值为1.00以上的情况下,评价为“耐擦伤性未提高(\times :不合格)”,在 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值小于1.00的情况下,评价为“耐擦伤性提高(\circ :良)”,在 Δ 雾度/ Δ 雾度阈值为0.80以下的情况下,评价为“耐擦伤性进一步提高(\odot :优)”。需要说明的是,在 Δ 雾度为10%以上的情况下,耐擦伤性显著变差,因此无论 Δ 雾度阈值如何,均判断为(\times :不合格)。将结果示于表2中。

[0232] [实施例2~10]

[0233] 除了如表2所示改变无机粒子(包覆粒子)及其添加量以外,与实施例1同样地制造了成型体,并对耐擦伤性进行了评价。将结果示于下表2中。

[0234] [比较例1~9]

[0235] 除了如表2所示改变无机粒子(二氧化硅复合氧化物粒子)及其添加量以外,与实施例1同样地制造了成型体,并对耐擦伤性进行了评价。将结果示于下表2中。

[0236] [比较例10]

[0237] 除了未添加无机粒子以外,与实施例1同样地制造了成型体,并对耐擦伤性进行了

评价。将结果示于下表2中。

[0238] [表2]

	无机粒子	无机粒子 添加量 (质量份)	初始的 雾度 (%)	Δ 雾度 (%)	Δ 雾度 阈值 (%)	Δ 雾度 / Δ 雾度 阈值(-)	耐擦伤性	
	实施例1	SiTi07488-S	0.03	0.4	3.05	4.31	0.71	◎
	实施例2	SiTi07488-S	0.1	0.4	2.32	2.59	0.89	○
	实施例3	SiTi07488-S	0.3	0.6	0.82	1.02	0.80	◎
	实施例4	SiTi07485-S	0.03	0.5	3.88	4.31	0.90	○
	实施例5	SiTi07485-S	0.1	1.1	1.70	2.59	0.66	◎
	实施例6	SiTi07485-S	0.3	1.7	0.98	1.02	0.96	○
	实施例7	SiTi07483-S	0.03	0.5	3.40	4.31	0.79	◎
	实施例8	SiTi07483-S	0.1	1.0	1.20	2.59	0.46	◎
[0239]	实施例9	SiTi07483-S	0.3	2.0	0.40	1.02	0.39	◎
	实施例10	SiTi07483-S	0.45	2.4	0.30	0.44	0.68	◎
	比较例1	SiTi07488	0.03	0.3	5.65	4.31	1.31	×
	比较例2	SiTi07488	0.1	0.5	2.77	2.59	1.07	×
	比较例3	SiTi07488	0.3	0.8	1.32	1.02	1.29	×
	比较例4	SiTi07484	0.03	0.3	5.58	4.31	1.29	×
	比较例5	SiTi07484	0.1	0.5	4.38	2.59	1.69	×
	比较例6	SiTi07484	0.3	1.1	1.22	1.02	1.19	×
	比较例7	SiTi07482	0.03	0.4	4.75	4.31	1.10	×
	比较例8	SiTi07482	0.1	0.6	2.90	2.59	1.12	×
	比较例9	SiTi07482	0.3	1.7	1.03	1.02	1.01	×
	比较例10	-	-	0.2	19.45	-	-	×

[0240] 对实施例1~10以及比较例3、6、9和10的成型体,如下所述进行了耐水性的评价。

[0241] (成型体的耐水性的评价)

[0242] 首先,通过切削成宽度75mm、长度90mm、厚度3mm的条状而制作了作为平板的成型体。

[0243] 接着,对所得到的成型体进行干燥处理直至成为绝对干燥状态。具体而言,将成型体静置于在使用真空泵减压至100mmHg以下的同时将温度调节为80℃的烘箱内,在观测成型体的重量变化的同时使其干燥24天,由此使其成为绝对干燥状态。在此,对于成型体的从第19天到第24天(120小时)的重量变化,所有成型体均小于0.05%,雾度的变化均小于5%。因此,判断成型体在第24天达到了“绝对干燥状态”。

[0244] 进行如下耐水性试验:将成为绝对干燥状态的成型体在80℃的纯水中浸渍7天或25天而使其成为吸水状态,然后按照JIS K7136测定23℃下的雾度(单位:%)。

[0245] 成型体的耐水性以Haze⁰(未进行在纯水中浸渍的初始的雾度)、Haze⁷(进行了在纯水中浸渍7天后的雾度)和Haze²⁵(进行了在纯水中浸渍25天后的雾度)/Haze⁷这三个指标进行评价。将结果示于下表3中。

[0246] [表3]

[0247]

	无机粒子	无机粒子添加量 (质量份)	Haze ⁰	Haze ⁷	Haze ²⁵	Haze ²⁵ /Haze ⁷
实施例1	SiTi07488-S	0.03	0.3	0.6	1.0	1.7
实施例2	SiTi07488-S	0.1	0.3	1.3	2.0	1.5
实施例3	SiTi07488-S	0.3	0.8	3.7	4.2	1.1
实施例4	SiTi07485-S	0.03	0.3	0.5	1.4	2.8
实施例5	SiTi07485-S	0.1	0.5	0.9	2.7	3.0
实施例6	SiTi07485-S	0.3	1.1	2.1	4.0	1.9
实施例7	SiTi07483-S	0.03	0.4	0.4	1.0	2.5
实施例8	SiTi07483-S	0.1	0.8	0.7	1.9	2.7
实施例9	SiTi07483-S	0.3	1.4	1.5	3.3	2.2
实施例10	SiTi07483-S	0.45	2.7	1.5	3.0	2.0
比较例3	SiTi07488	0.3	0.7	2.5	8.5	3.4
比较例6	SiTi07484	0.3	1.3	1.7	9.5	5.6
比较例9	SiTi07482	0.3	1.8	1.8	10.6	5.9
比较例10	-	0	0.3	0.5	1.3	2.6