



(21) 申请号 202380054890.1

天野辽

(22) 申请日 2023.07.20

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(30) 优先权数据

2022-118693 2022.07.26 JP

专利代理师 杜丽利

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.20

(51) Int. Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/026538 2023.07.20

B32B 38/18 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024613 JA 2024.02.01

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

申请人 株式会社雷尼亚斯

(72) 发明人 吉井良介 后藤优太 土田和弘

通口浩一 岩井和史 足立真希

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

被覆物品及其制造方法

(57) 摘要

提供被覆物品,其具有树脂基材、在所述树脂基材上设置的底漆层、在所述底漆层上设置的硬涂层、和在所述硬涂层的表层部形成的光改性层,所述底漆层为包含(A)乙烯基系(共)聚合物和(B)具有规定的中值直径的无机粒子的底漆组合物的固化被膜,(A)乙烯基系(共)聚合物包含(A-1)具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物,所述底漆层的膜厚为1~20 μm,所述硬涂层为包含(a)有机硅树脂、(b)胶体二氧化硅、(c)紫外线吸收剂的有机硅组合物的固化被膜,所述硬涂层的膜厚为1~15 μm。

1. 被覆物品,其具有树脂基材、在所述树脂基材上设置的底漆层、在所述底漆层上设置的硬涂层、和在所述硬涂层的表层部形成的光改性层,

所述底漆层为包含(A)乙烯基系(共)聚合物:100质量份、和(B)采用动态光散射法测定的中值直径为1~100nm的无机粒子:1~19质量份的底漆组合物的固化被膜,

所述(A)乙烯基系(共)聚合物包含(A-1)具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物,所述底漆层的膜厚为1~20 μm ,

所述硬涂层为包含(a)将选自由下述式(1)表示的烷氧基硅烷及其(部分)水解缩合物中的至少一种(共)水解、缩合而成的有机硅树脂、(b)胶体二氧化硅、(c)紫外线吸收剂的有机硅组合物的固化被膜,所述硬涂层的膜厚为1~15 μm ,

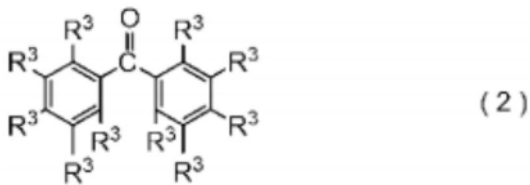


式中, R^1 各自独立地为氢原子、或者取代或未取代的一价烃基,多个 R^1 之间可相互键合以形成连接基, R^2 各自独立地为碳原子数1~3的烷基, m 为0、1或者2。

2. 根据权利要求1所述的被覆物品,其中,所述光改性层包含二氧化硅。

3. 根据权利要求1或2所述的被覆物品,其中,所述(c)紫外线吸收剂包括由下述通式(2)表示的反应性紫外线吸收剂及其(部分)水解缩合物,

[化1]



式中, R^3 各自独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~5的烷基或者由下述通式(3)表示的基团, R^3 中的至少一个为由下述通式(3)表示的基团,



式中, R^4 和 R^5 各自独立地为碳原子数1~5的烷基, j 为1~8的整数, k 为0~2的整数,星号*表示与邻接原子的键合。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的被覆物品,其中,所述硬涂层的采用纳米压痕法测定的表面硬度为0.10~0.50GPa。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的被覆物品,其中,(B)无机粒子包含选自二氧化硅、氧化锌、氧化钛和氧化铈中的一种以上的粒子。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆组合物包含(A-1)具有烷氧基甲硅烷基和紫外线吸收性基团的乙烯基系共聚物。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆组合物还包含(C)选自三嗪衍生物和二苯甲酮衍生物中的一种以上的紫外线吸收剂。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆组合物还包含(D)受阻胺系光稳定剂。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆层的膜厚为3~15 μm ,所述硬涂层的膜厚为3~13 μm 。

10. 被覆物品的制造方法,是根据权利要求1至9中任一项所述的被覆物品的制造方法,其包括对硬涂层的表面照射波长300nm以下的光线以在所述硬涂层的表层部形成光改性层

的工序。

被覆物品及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及被覆物品及其制造方法。更详细地说,涉及具有塑料等有机树脂基材、在所述基材上设置的底漆层、在所述底漆层上设置的硬涂层、和在所述硬涂层的表层部形成的光改性层的被覆物品及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为透明板玻璃的替代,逐渐广泛地进行使用非破碎性或者与玻璃相比耐破碎性大的透明材料。例如,由于塑料基材、特别是聚碳酸酯树脂等的透明性、抗冲击性、耐热性等优异,因此作为替代玻璃的结构构件,目前已用于建筑物、车辆等的窗用、仪表罩等各种用途。

[0003] 但是,与玻璃相比,由于耐擦伤性、耐候性等表面特性差,因此迫切希望改进聚碳酸酯树脂成型品的表面特性。

[0004] 作为在树脂成型品的表面赋予与玻璃同等的耐擦伤性的手段,在专利文献1中提出了如下方法:设置硅氧烷系硬涂层涂料产生的保护被膜,进而,采用真空紫外光对所述保护被膜的表面进行改性,形成光改性膜。另一方面,所述光改性膜如果将树脂成型品置于高温下,不能追随树脂的热膨胀,容易产生裂纹,在耐热性、耐候性上存在课题。

[0005] 在专利文献2和3中,提出了如下方法:在硅氧烷系硬涂层上放置网格掩模,从该网格掩模的上部进行光照射,从网格掩模的开口部将光照射于硬涂层,以与网格掩模的开口形状对应的形状,将光改性层和硅氧烷系硬涂层交替地形成在树脂基板表面,从而利用树脂基板的膨胀使光改性层受到的应力缓和,改善耐热性,希望更简易的制造方法。

[0006] 另外,在专利文献4中,报道了通过使包含丙烯酸系聚合物的底漆层的膜厚为 $10\mu\text{m}$ 以上或者形成相对于丙烯酸系聚合物100质量份包含二氧化硅粒子20~60质量份的底漆层,在其上形成硅氧烷系硬涂层和光改性层,从而改善了加热到 80°C 时的耐热性。

[0007] 另一方面,在底漆层的厚膜化和大量地添加了二氧化硅粒子的情况下,在耐候性试验时,产生裂纹,容易引起早期剥落、涂膜的白化等,在耐候性上存在课题。另外,有时对于聚碳酸酯树脂需要超过 100°C 的更高温下的耐热性。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第4536824号公报

[0011] 专利文献2:日本专利第6585758号公报

[0012] 专利文献3:国际公开第2020-044705号

[0013] 专利文献4:日本特开2016-030392号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供具有与玻璃匹敌的耐擦伤性、并

且具有优异的耐热性、耐候性的被覆物品。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人为了解决上述课题,深入研究,结果发现:在树脂基材上具有含有在分子结构中包含烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物的规定的底漆层、在所述底漆层上设置的规定的硅氧烷系硬涂层、和在所述硬涂层的表层部形成的光改性层的被覆物品兼具与玻璃匹敌的耐擦伤性和优异的耐热性、耐候性,完成了本发明。

[0018] 即,本发明提供:

[0019] 1.被覆物品,其具有树脂基材、在所述树脂基材上设置的底漆层、在所述底漆层上设置的硬涂层、和在所述硬涂层的表层部形成的光改性层,所述底漆层为包含(A)乙烯基系(共)聚合物:100质量份、和(B)采用动态光散射法测定的中值直径为1~100nm的无机粒子:1~19质量份的底漆组合物的固化被膜,所述(A)乙烯基系(共)聚合物包含(A-1)具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物,所述底漆层的膜厚为1~20 μm ,所述硬涂层为包含(a)将选自由下述式(1)表示的烷氧基硅烷及其(部分)水解缩合物中的至少一种(共)水解、缩合而成的有机硅树脂、(b)胶体二氧化硅、(c)紫外线吸收剂的有机硅组合物的固化被膜,所述硬涂层的膜厚为1~15 μm ;

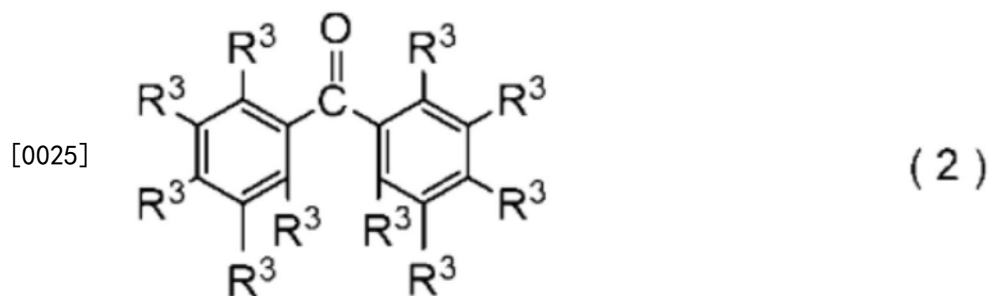
[0020] $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-m}$ (1)

[0021] (式中, R^1 各自独立地为氢原子、或者取代或未取代的一价烃基,多个 R^1 之间可相互键合以形成连接基, R^2 各自独立地为碳原子数1~3的烷基,m为0、1或者2。)

[0022] 2.根据1所述的被覆物品,其中,所述光改性层包含二氧化硅;

[0023] 3.根据1或2所述的被覆物品,其中,所述(c)紫外线吸收剂包含由下述通式(2)表示的反应性紫外线吸收剂及其(部分)水解缩合物,

[0024] [化1]



[0026] [式中, R^3 各自独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~5的烷基或者由下述通式(3)表示的基团, R^3 中的至少一个为由下述通式(3)表示的基团。

[0027] $*-\text{O}-(\text{CH}_2)_j-\text{SiR}^4_k(\text{OR}^5)_{3-k}$ (3)

[0028] (式中, R^4 和 R^5 各自独立地为碳原子数1~5的烷基,j为1~8的整数,k为0~2的整数。星号*表示与邻接原子的键合。)]

[0029] 4.根据1至3中任一项所述的被覆物品,其中,所述硬涂层的采用纳米压痕法测定的表面硬度为0.10~0.50GPa;

[0030] 5.根据1至4中任一项所述的被覆物品,其中,(B)无机粒子包含选自二氧化硅、氧化锌、氧化钛和氧化铈中的一种以上的粒子;

[0031] 6.根据1至5中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆组合物包含(A-1)具有烷氧

基甲硅烷基和紫外线吸收性基团的乙烯基系共聚物；

[0032] 7. 根据1至6中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆组合物还包含(C)选自三嗪衍生物和二苯甲酮衍生物中的一种以上的紫外线吸收剂；

[0033] 8. 根据1至7中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆组合物还包含(D)受阻胺系光稳定剂；

[0034] 9. 根据1至8中任一项所述的被覆物品,其中,所述底漆层的膜厚为3~15 μm ,所述硬涂层的膜厚为3~13 μm ；

[0035] 10. 被覆物品的制造方法,是根据1至9中任一项所述的被覆物品的制造方法,其包括对硬涂层的表面照射波长300nm以下的光线以在所述硬涂层的表层部形成光改性层的工序。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,能够提供具有与玻璃匹敌的耐擦伤性、并且具有优异的耐热性、耐候性的被覆物品。另外,根据本发明,在硬涂层的光改性时,不需要特殊的操作、器具,另外,光改性后,也不需要进行特殊的后处理。因此,对于各种形状的树脂基材,能够更简便地赋予优异的耐擦伤性、耐热性、耐候性。

具体实施方式

[0038] 以下对于本发明具体地说明。

[0039] 本发明的被覆物品是如下的被覆物品,其具有树脂基材、在所述树脂基材上设置的底漆层、在所述底漆层上设置的硬涂层、和在所述硬涂层的表层部形成的光改性层,所述底漆层为包含具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物的底漆组合物的固化被膜,所述硬涂层为包含(a)有机硅树脂、(b)胶体二氧化硅和(c)紫外线吸收剂的有机硅组合物的固化被膜。

[0040] 本发明的被覆物品的一个特征是在硬涂层中包含紫外线吸收剂。通过在硬涂层中包含紫外线吸收剂,如后所述,在对硬涂层采用光照射进行光改性时,防止光到达底漆层,抑制被膜的剥离和密合性的降低引起的耐擦伤性的恶化。

[0041] 另外,通过设置包含在分子结构中含有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物的底漆层,利用上述底漆层中含有的烷氧基甲硅烷基和/或通过其水解生成的硅烷醇基,赋予与硅氧烷系硬涂层中的硅氧烷的反应性,经由底漆层,基材与硬涂层的密合性提高,同时通过该烷氧基甲硅烷基和/或通过其水解生成的硅烷醇基交联,从而耐热性提高,显现优异的耐擦伤性和耐候性。

[0042] <树脂基材>

[0043] 作为本发明的被覆物品中的树脂基材,并无特别限定,但优选使用各种有机树脂基材,作为具体例,可列举出聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂、改性丙烯酸系树脂、聚氨酯树脂、硫尿烷树脂、卤代双酚A与乙二醇的缩聚物、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、含有卤代芳基的丙烯酸系树脂、含硫树脂等。这些中,优选聚碳酸酯树脂。

[0044] 进而,可列举出对这些树脂基材的表面进行了处理的产物、具体地进行了化成处理、电晕放电处理、等离子体处理、采用酸或碱液的处理等的产物。另外,也能够使用表层由与基材主体不同的种类的树脂形成的层叠体等。

[0045] 作为层叠体的具体例,可列举出采用共挤出法、层压法制造的在聚碳酸酯树脂基材的表层具备丙烯酸系树脂层或者聚氨酯树脂层的层叠体、在聚酯树脂基材的表层具备丙烯酸系树脂层的层叠体等。

[0046] <底漆层>

[0047] 本发明的被覆物品中的底漆层由包含下述(A)和(B)成分的底漆组合物的固化被膜构成。

[0048] (A) 乙烯基系(共)聚合物

[0049] (B) 采用动态光散射法测定的中值直径为100nm以下的无机粒子

[0050] [(A) 乙烯基系(共)聚合物]

[0051] (1) (A-1) 具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物

[0052] (A) 成分的乙烯基系(共)聚合物包含(A-1)具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物。作为(A-1)成分的具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物,例如可列举出经由Si-C键烷氧基甲硅烷基与主链键合的乙烯基系(共)聚合物等。作为这样的(共)聚合物,可列举出经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体的聚合物、或者、经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体与其他乙烯基系单体的共聚物。

[0053] 其中,经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体只要在一分子中含有1个乙烯基系聚合性官能团和1个以上的烷氧基甲硅烷基,则均能够使用。

[0054] 作为乙烯基系聚合性官能团,可列举出包含乙烯基、乙烯氧基、(甲基)丙烯酰氧基、(α -甲基)苯乙烯基等的碳原子数2~12的有机基。作为具体例,可列举出乙烯基、5-己烯基、9-癸烯基、乙烯氧基甲基、3-乙烯氧基丙基、(甲基)丙烯酰氧基甲基、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基、11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷基、乙烯基苯基(苯乙烯基)、异丙烯基苯基(α -甲基苯乙烯基)、乙烯基苯基甲基(乙烯基苄基)等。这些中,从反应性、获得容易性出发,优选(甲基)丙烯酰氧基丙基。应予说明,在本发明中,所谓(甲基)丙烯酰基,意指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0055] 作为烷氧基甲硅烷基中的烷氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。这些中,从水解性的控制的容易性和获得的容易性出发,优选甲氧基、乙氧基。

[0056] 作为上述烷氧基以外的与硅原子键合的取代基,可列举出甲基、乙基、正丙基、正己基、正癸基等烷基、苯基等芳基等。这些中,从获得的容易性出发,优选甲基。

[0057] 作为经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体,例如可列举出甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基十一烷基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基十一烷基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、苯乙烯基三甲氧基硅烷、苯乙烯基甲基二甲氧基硅烷、苯乙烯基三乙氧基硅烷等。

[0058] 这些中,从获得的容易性、处理性、交联密度、反应性等方面出发,优选甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二

甲基甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0059] (A) 成分中的烷氧基甲硅烷基量例如在烷氧基甲硅烷基为三甲氧基硅烷的情况下,相对于(A)成分整体,优选为1~50质量%,更优选为2~30质量%,进一步优选为3~15质量%。如果为1质量%以上,则由于上述乙烯基系(共)聚合物之间、与无机填料等的交联会充分形成硅氧烷网络,被膜的线膨胀系数降低,耐热性、耐久性进一步提高。进而,通过与硬涂层中的硅氧烷的反应,与硬涂层的密合性、耐候性进一步提高。另外,如果(A)成分中的烷氧基甲硅烷基量为50质量%以下,则交联密度没有过度升高,能够抑制过剩的硬度导致的粘接性的降低,抑制未反应的烷氧基甲硅烷基历时后交联导致的被膜裂纹的产生。

[0060] 作为可经由Si-C键键合有上述烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体共聚的其他乙烯基系单体,只要是可共聚的乙烯基系单体,则并无特别限制,可列举出(甲基)丙烯酸系单体、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、烷基乙烯基醚、烷基乙烯基酯、苯乙烯、它们的衍生物等。

[0061] 作为(甲基)丙烯酸酯及其衍生物的具体例,可列举出(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)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸异庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸4-叔-丁基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯等一元醇的(甲基)丙烯酸酯类;

[0062] (甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基丁酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯(乙二醇单元数优选为例如2~20的数。)、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯(丙二醇单元数优选为例如2~20的数。)等烷氧基(聚)亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸酯类;

[0063] (甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯(乙二醇单元数优选为例如2~20的数。)、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯(丙二醇单元数优选为例如2~20的数。)等一元或多元醇的单(甲基)丙烯酸酯类;

[0064] 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(乙二醇单元数优选为例如2~20的数。)、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(丙二醇单元数优选为例如2~20的数。)等多元醇的多(甲基)丙烯酸酯类;

[0065] 琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、琥珀酸二[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、己二酸二[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、邻苯

二甲酸单[2-(甲基)丙烯酸氧基乙基]酯、邻苯二甲酸二[2-(甲基)丙烯酸氧基乙基]酯等非聚合性多元酸与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的(聚)酯类;

[0066] (甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N-甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N-乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(N,N-二甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(N,N-二甲基氨基)丁酯等含有氨基的(甲基)丙烯酸酯类;

[0067] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯类等。

[0068] 另外,作为(甲基)丙烯腈的衍生物的具体例,可列举出 α -氯丙烯腈、 α -氯甲基丙烯腈、 α -三氟甲基丙烯腈、 α -甲氧基丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、偏二氰乙烯等。

[0069] 作为(甲基)丙烯酰胺的衍生物的具体例,可列举出N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氧基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙氧基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双(甲基)丙烯酰胺等。

[0070] 作为烷基乙烯基醚的具体例,可列举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、己基乙烯基醚等。

[0071] 作为烷基乙烯酯的具体例,可列举出甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等。

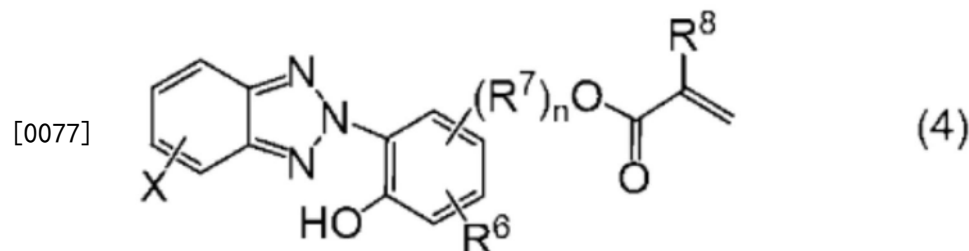
[0072] 作为苯乙烯及其衍生物的具体例,可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

[0073] 这些单体中,优选(甲基)丙烯酸酯类,更优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸4-叔-丁基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等,进一步优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0074] 这些单体能够单独地使用或者将2种以上混合使用。

[0075] 另外,作为(A-1)成分,能够使用使后述的(C)紫外线吸收剂与乙烯基系共聚物化学键合而成的产物。这种情况下,上述聚合物例如能够通过使在分子内具有紫外线吸收性基团的(甲基)丙烯酸系单体共聚而得到。作为上述具有紫外线吸收性基团的(甲基)丙烯酸系单体,可列举出由下述通式(4)表示的苯并三唑系化合物等。

[0076] [化2]



[0078] 式中, X为氢原子或者氯原子, R^6 为氢原子、甲基或者碳原子数4~8的叔烷基, R^7 为单键或者直链状或分支链状的碳原子数2~10的亚烷基, R^8 表示氢原子或者甲基。

[0079] 在上述通式(4)中, 作为 R^6 的碳原子数4~8的叔烷基, 可列举出叔丁基、叔戊基、叔己基、叔庚基、叔辛基、二叔辛基等。

[0080] 作为 R^7 的碳原子数2~10的亚烷基, 直链状或者分支链状均可, 例如可列举出亚乙基、三亚甲基、亚丙基、四亚甲基、1,1-二甲基四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基等。

[0081] 作为由上述通式(4)表示的苯并三唑系化合物的具体例, 例如可列举出2-(2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基)丙烯酰氧基甲基苯基)-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-甲基-5'-(8-(甲基)丙烯酰氧基辛基)苯基]-2H-苯并三唑等。

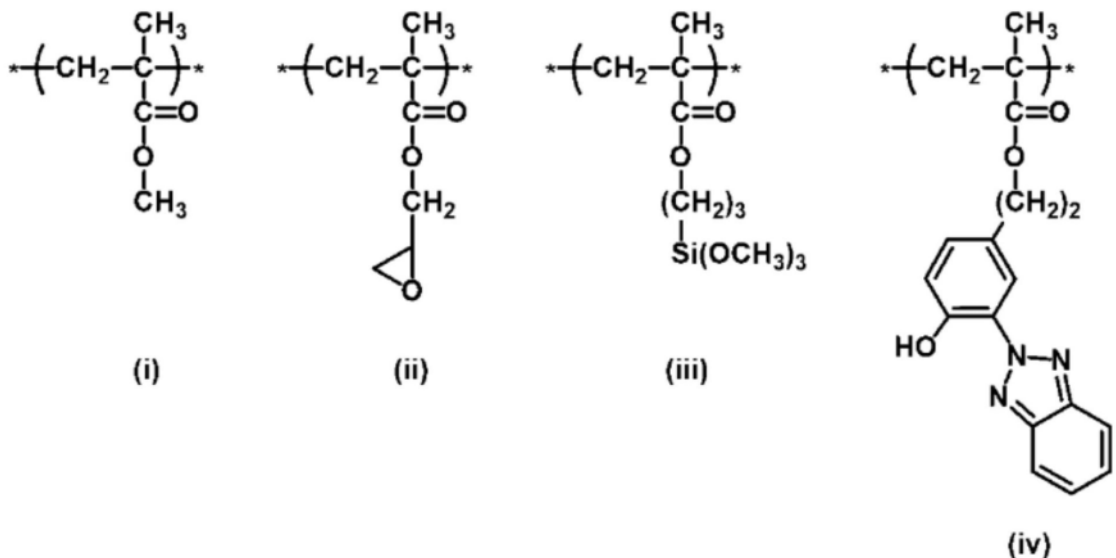
[0082] 与乙烯基系共聚物键合的紫外线吸收性基团的量优选在(A-1)成分的乙烯基系共聚物中为1~20质量%, 更优选为5~15质量%。在包含1质量%以上的上述紫外线吸收性基团的情况下, 由于紫外性吸收特性变得良好, 耐候性变得良好, 因此优选。在包含20质量%以下的情况下, 由于能够防止被膜的白化, 耐裂纹性变得良好, 因此优选。

[0083] (A-1)成分可单独使用1种, 也可将2种以上并用。

[0084] 作为(A-1)成分, 特别优选具有下述结构单元(i)~(iii)的聚合物。另外, 也能够优选使用具有烷氧基甲硅烷基和紫外线吸收性基团的乙烯基系共聚物, 更优选包含下述结构单元(i)~(iv)的聚合物。

[0085] 再有, (A-1)成分中所含的各结构单元的顺序是任意的, (A-1)成分可以是交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物的任一种。

[0086] [化3]



[0088] (式中, 星号*表示与邻接的结构单元的键合。)

[0089] (A-1)成分通过在含有上述单体的溶液中加入选自过氧化二枯基、过氧化苯甲酰等过氧化物类和偶氮二异丁腈等偶氮化合物中的自由基聚合用引发剂, 在加热下(例如在50~150°C、特别地70~120°C下用1~10小时、特别地3~8小时)使其聚合反应而得到。

[0090] 再有, (A-1) 成分的乙烯基系(共)聚合物的采用凝胶渗透色谱(GPC)得到的聚苯乙烯换算重均分子量优选50000~1000000,更优选60000~800000。如果分子量为1000000以下,则粘度不会过度升高,处理性更优异,如果为50000以上,则抑制被膜的白化等外观不良,获得更优异的粘接性、耐久性、耐候性。

[0091] (2) (A-2) 不含烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物

[0092] 另外,本发明的底漆组合物可包含(A-2)不含烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物。

[0093] 作为上述不含烷氧基甲硅烷基的乙烯基系(共)聚合物,并无特别限制,通过使除上述经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体以外的单体(共)聚合而得到。

[0094] 作为成为(A-2)成分的原料的除经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体以外的单体,可列举出与作为(A-1)成分中除经由Si-C键键合有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系单体以外的可共聚的其他单体例示的单体同样的单体,对于具体例,也可列举出同样的实例。

[0095] 成为(A-2)成分的原料的乙烯基系单体,可单独使用1种这些单体,也可将2种以上并用。

[0096] 这些中,优选(甲基)丙烯酸酯类,更优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯氧基乙酯等,进一步优选(甲基)丙烯酸甲酯。

[0097] 对反应温度、时间、聚合引发剂等聚合条件并无特别限定,可在公知的条件下进行,例如,通过使用选自过氧化二枯基、过氧化苯甲酰等过氧化物类和偶氮二异丁腈等偶氮化合物中的自由基聚合用引发剂,例如在50~150°C、特别地70~120°C下使其反应1~10小时、特别地3~8小时而容易地得到。

[0098] 作为(A-2)成分,可使用市售品,作为其具体例,可列举出三菱人造丝(株)制Dianal(注册商标)BR-85、BR-88、LR-1065等(甲基)丙烯酸酯树脂等。

[0099] (A-2)成分可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0100] (A-2)成分的采用GPC得到的聚苯乙烯换算的重均分子量优选50000~1000000,更优选60000~800000。如果分子量过大,则有时粘度过度升高,难以合成,或者变得难以处理,如果过小,则有时引起被膜的白化等外观不良,或者得不到充分的粘接性、耐久性、耐候性。

[0101] 在将(A-1)成分和(A-2)成分并用的情况下,(A-1)成分和(A-2)成分整体的采用GPC得到的聚苯乙烯换算的重均分子量优选6000~1000000,更优选50000~800000。如果分子量过大,则有时粘度过度升高,难以合成,或者变得难以处理,如果过小,则有时引起被膜的白化等外观不良,或者得不到充分的粘接性、耐久性、耐候性。

[0102] 另外,在将(A-1)成分与(A-2)成分并用的情况下,(A-1)成分与(A-2)成分的质量混合比优选(A-1):(A-2)=3:1~1:3,更优选(A-1):(A-2)=2:1~1:2,进一步优选(A-1):(A-2)=3:2~2:3。如果(A-1)的配合量过多,则有时引起被膜的白化等外观不良,或者得不到充分的粘接性、耐久性、耐候性,如果(A-2)的配合量过多,则有时粘度过度升高,难以处

理,另外,被膜的粘接性、耐久性和耐候性变得不充分。

[0103] [(B)无机粒子]

[0104] (B)成分为采用动态光散射法测定的中值直径为1~100nm的无机粒子。作为上述无机粒子,例如能够将二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化锌、氧化钛等公知的无机氧化物等的粒子单独能够1种或者将2种以上组合使用。这些中,优选二氧化硅、氧化锌、氧化钛和氧化铈的粒子。

[0105] 通过使用上述粒子,从而能够提高被膜的硬度、耐擦伤性。此外,通过使用氧化铈、氧化锆、氧化锌、氧化钛等的粒子,从而能够进一步提高紫外线屏蔽能力。在上述粒子中,特别是二氧化硅粒子和/或氧化锌粒子因被膜外观、耐候性良好而优选。

[0106] 上述无机粒子采用动态光散射法测定的体积粒度分布中的中值直径为1~100nm,优选3~50nm,更优选5~40nm。如果中值直径超过100nm,则由于可见区域的光散射,被膜的透明性不足,另外,在不到1nm的情况下,被膜的硬度、耐擦伤性、耐候性差。

[0107] 应予说明,在本发明中,在动态光散射法的测定中,能够使用ナNanotracs UPA-EX150(日机装(株)制)等装置。

[0108] 上述无机粒子的配合量相对于上述(A)成分的乙烯基系(共)聚合物100质量份,为1~19质量份,优选3~16质量份,更优选5~15质量份。如果不到1质量份,则耐候性不足,另外,如果超过19质量份,则发生被膜的密合性降低、白化等被膜外观不良,在耐候性试验时容易产生裂纹,耐候性变差。

[0109] 出于防止树脂基材的黄变、表面劣化的目的,上述底漆组合物优选包含(C)紫外线吸收剂、和作为紫外线稳定剂的(D)受阻胺系光稳定剂。

[0110] [(C)紫外线吸收剂]

[0111] 如上所述,(C)成分的紫外线吸收剂可以以与(A-1)成分的乙烯基系(共)聚合物化学键合的形式被包含,也可作为添加剂被包含。在作为添加剂引入的情况下,优选二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、氰基丙烯酸酯衍生物、三嗪衍生物等。作为具体例,可列举出2,4-二羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正十二烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正苄氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二乙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二丁氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮;2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)苯并三唑;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)苯酚、Tinuvin400(BASF公司制)、Tinuvin405(BASF公司制)、Tinuvin460(BASF公司制)、Tinuvin477(BASF公司制)、Tinuvin479(BASF公司制)、Tinuvin1577ED(BASF公司制)、Tinuvin1600(BASF公司制)等。

[0112] 这些有机系紫外线吸收剂可单独使用1种,也可将2种以上并用,优选将2种以上并用,特别优选将三嗪衍生物和二苯甲酮衍生物并用。

[0113] 在使用紫外线吸收剂的情况下,其配合量相对于上述(A)成分100质量份,优选合计为2~50质量份,更优选10~30质量%。如果为2质量份以上,则耐候性进一步提高,另外,在50质量份以下的情况下,能够抑制被膜的密合性降低、白化等被膜外观不良。

[0114] 作为紫外线吸收剂,在使用三唑啉衍生物的情况下,相对于上述(A)成分100质量份,优选1~10质量份,更优选2~5质量份。在包含1质量份以上的三唑啉衍生物的情况下,紫外性吸收特性变得良好,耐候性变得良好,因此优选。在包含10质量份以下的情况下,能够防止被膜的白化,耐裂纹性变得良好,因此优选。

[0115] 作为紫外线吸收剂,在使用二苯甲酮衍生物的情况下,相对于上述(A)成分100质量份,优选7~40质量份,更优选10~25质量份。在包含7质量份以上的二苯甲酮衍生物的情况下,紫外性吸收特性变得良好,耐候性变得良好,因此优选。在包含40质量份以下的情况下,能够防止被膜的白化,耐裂纹性变得良好,因此优选。

[0116] [(D)受阻胺系光稳定剂]

[0117] 上述底漆组合物优选包含(D)受阻胺系光稳定剂。特别地,优选在分子内具有1个以上的环状受阻胺结构、与本发明中使用的底漆组合物的相容性良好、另外低挥发性的受阻胺系光稳定剂。

[0118] 作为受阻胺系光稳定剂的具体例,可列举出3-十二烷基-1-(2,2',6,6'-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、N-甲基-3-十二烷基-1-(2,2',6,6'-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、N-乙酰基-3-十二烷基-1-(2,2',6,6'-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、癸二酸双(2,2',6,6'-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2',6,6'-五甲基-4-哌啶基)酯、四(2,2',6,6'-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2',6,6'-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、Tinuvin123(BASF公司制)、Tinuvin249(BASF公司制)、Tinuvin622-SF(BASF公司制)、Tinuvin765(BASF公司制)、1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2',6,6'-四甲基-哌啶醇和十三醇的缩合物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7',9,9'-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4,5]癸烷-2,4-二酮、1,2,3,4-丁烷四羧酸与1,2,6,6'-五甲基-4-哌啶醇和 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧杂螺[5,5']十一烷)二乙醇的缩合物、1,2,3,4-丁烷四羧酸与2,2',6,6'-五甲基-4-哌啶醇和 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧杂螺[5,5']十一烷)二乙醇的缩合物。另外,出于使光稳定剂固定化的目的,可列举出日本特公昭61-56187号公报中的硅烷化改性的光稳定剂,例如2,2,6,6-四甲基哌啶子基-4-丙基三甲氧基硅烷、2,2',6,6'-四甲基哌啶子基-4-丙基甲基二甲氧基硅烷、2,2',6,6'-四甲基哌啶子基-4-丙基三乙氧基硅烷、2,2',6,6'-四甲基哌啶子基-4-丙基甲基二乙氧基硅烷、以及它们的(部分)水解物等。这些光稳定剂能够单独使用1种,或者将2种以上混合使用。这些中,优选中性型受阻胺系光稳定化剂(TINUVIN249、BASF日本(株)制)。

[0119] 在使用受阻胺系光稳定剂的情况下,其配合量相对于上述(A)成分100质量份,优选0.1~10质量份,更优选0.5~7质量份,进一步优选1~5质量%。如果为0.1质量份以上,则耐候性变得良好,因此优选,另外,在为10质量份以下的情况下,能够抑制被膜的密合性降低、白化等被膜外观不良,因此优选。

[0120] [(E)溶剂]

[0121] 上述底漆组合物可包含溶剂。作为溶剂,只要将上述的成分溶解或者分散,则并无特别限定,优选极性高的有机溶剂。

[0122] 作为有机溶剂的具体例,能够列举出甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、环己醇、双丙酮醇等醇类;乙酰酮、甲基丙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、双丙酮醇等酮类;二丙基醚、二丁基醚、茴香醚、二噁烷、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单

甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等醚类；醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸环己酯等酯类等，能够使用从这些中选择的1种或者2种以上的混合物。这些中，优选醚类，更优选丙二醇单甲基醚。

[0123] 在使用溶剂的情况下，作为其配合量，为使上述底漆组合物的固体成分浓度优选为1~50质量%、更优选为5~30质量%的量。如果为该范围外，有时在将该组合物固化而成的被膜中产生不利情形。即，如果为不到上述范围的浓度，则有时在被膜中容易产生流挂、翘曲、斑点，得不到所需的硬度、耐擦伤性。另外，如果为超过上述范围的浓度，有可能容易产生被膜的发白(blushing)、白化、裂纹。

[0124] [其他成分]

[0125] 在上述底漆组合物中，在不阻碍本发明的效果的范围内，根据需要，可添加(B)无机粒子成分的分散剂等。

[0126] 作为分散剂，可列举出阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、硅烷偶联剂等与粒子表面具有反应性的各种硅烷化合物或者硅氧烷化合物等。

[0127] 上述底漆组合物通过在保存中或使用中吸水，乙烯基系(共)聚合物(A)中的烷氧基硅烷基水解，有时保存稳定性降低。为了防止其发生，可添加脱水剂。

[0128] 作为脱水剂的具体例，可列举出原甲酸甲酯、原甲酸乙酯、原乙酸乙酯等原羧酸酯；二环己基碳二亚胺等二烷基碳二亚胺；二氧化硅凝胶、分子筛等固体吸附剂等。

[0129] 在上述底漆组合物中，在不阻碍本发明的效果的范围内，根据需要，可添加流平剂、金属粉、抗氧化剂、红外线反射性/吸收性赋予剂、可挠性赋予剂、抗静电剂、防污性赋予剂、拒水性赋予剂等。

[0130] 上述底漆组合物从保存稳定性的方面出发，液体的pH优选为2~8，更优选为3~6。如果pH为该范围外，有时贮存性降低。

[0131] 对pH的调节方法并无特别限定，也能够添加pH调节剂，调节到上述范围。在底漆组合物的pH在上述范围外时，如果与该范围相比为酸性侧，则可添加氨、乙二胺等碱性化合物调节pH，如果为碱性侧，则可使用盐酸、硝酸、醋酸、柠檬酸等酸性化合物调节pH。

[0132] 本发明中使用的底漆组合物能够通过按照常规方法将上述各成分混合而得到。

[0133] 另外，通过将得到的底漆组合物在树脂基材上涂布，进行固化，从而能够形成底漆层。

[0134] 其中，作为底漆组合物的涂布方法，例如可列举出毛刷涂布、喷涂、浸渍、流涂、辊涂、帘式涂布、旋涂、刮刀涂布等各种涂布方法。

[0135] 就涂布上述底漆组合物后的固化方法而言，可在空气中放置使其风干，也可加热。对固化温度、固化时间并无特别限定，例如，优选在基材的耐热温度以下加热10分钟~2小时，更优选在80~135℃下加热30分钟~2小时。

[0136] 就底漆层的厚度而言，为了满足被膜的硬度、耐擦伤性、长期稳定的密合性、和不产生裂纹，需要为1~20μm，优选3~15μm，更优选5μm以上且不到10μm。如果膜厚为不到1μm，则紫外线屏蔽能力不足，发生被膜的剥离等，如果膜厚超过20μm，则在被膜中产生裂纹。

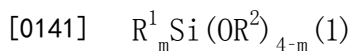
[0137] <硬涂层>

[0138] 本发明的被覆物品具有在底漆层上形成的硬涂层。

[0139] 本发明的被覆物品中的硬涂层为包含下述(a)~(c)成分的有机硅组合物的固化

被膜。

[0140] (a) 使选自由下述式(1)：



[0142] (式中, R^1 各自独立地为氢原子、或者取代或未取代的一价烃基, R^2 各自独立地为碳原子数1~3的烷基, m 为0、1或2。)

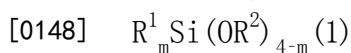
[0143] 表示的烷氧基硅烷及其(部分)水解缩合物中的至少一种(共)水解、缩合而成的有机硅树脂,

[0144] (b) 胶体二氧化硅,

[0145] (c) 紫外线吸收剂

[0146] [(a)成分]

[0147] (a) 成分为使选自由下述通式(1)表示的烷氧基硅烷及其(部分)水解缩合物中的至少一种(共)水解、缩合而成的有机硅树脂。



[0149] 式中, R^1 各自独立地为氢原子、或者取代或未取代的碳原子数1~12的一价烃基, 多个 R^1 之间可相互键合以形成连接基, R^2 各自独立地为碳原子数1~3的烷基, m 为0、1或2。

[0150] R^1 的一价烃基可为直链状、分支状、环状的任一种, 可列举出碳原子数1~12、优选碳原子数1~8、更优选碳原子数1~6的烷基; 碳原子数3~12、优选碳原子数3~8、更优选碳原子数3~6的环烷基; 碳原子数2~12、优选碳原子数2~8、更优选碳原子数2~6的烯基; 碳原子数6~12、优选碳原子数6~8的芳基等。

[0151] 作为 R^1 的一价烃基的具体例, 例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基; 环戊基、环己基等环烷基; 乙烯基、烯丙基等烯基; 苯基等芳基等。

[0152] 另外, 这些基团的氢原子的一部分或者全部可被其他的取代基取代, 作为其具体例, 能够例示氯甲基、 γ -氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤素取代烃基; γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基、 γ -缩水甘油氧基丙基、3,4-环氧环己基乙基、 γ -巯基丙基、 γ -氨基丙基、 γ -异氰酸酯基丙基等(甲基)丙烯酰氧基、环氧基、巯基、氨基、异氰酸酯基取代烃基等。另外, 也能够例示多个异氰酸酯基取代烃基之间键合的异氰脲酸酯基。

[0153] 这些中, 在需要耐擦伤性、耐候性的用途中使用的情况下, 优选烷基, 在需要韧性、染色性的情况下, 优选环氧基、(甲基)丙烯酰氧基、异氰脲酸酯基取代烃基。

[0154] 作为 R^2 的碳原子数1~3的烷基, 例如能够例示甲基、乙基、正丙基、异丙基。这些中, 如果考虑水解、缩合的反应性高和生成的醇 R^2OH 的蒸气压高、容易馏除等, 优选甲基、乙基。

[0155] 上述式(1)中, 在 $m=0$ 的情况下, 作为由通式: $Si(OR^2)_4$ 表示的四烷氧基硅烷及其部分水解缩合物(a-0)的具体例, 可列举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四甲氧基硅烷的部分水解缩合物(商品名“MSilicate 51”、多摩化学工业(株)制、商品名“MSI51”、Colcoat Co., Ltd.制造、商品名“MS51”、“MS56”、三菱化学(株)制)、四乙氧基硅烷的部分水解缩合物(商品名“Silicate 35”、“Silicate 45”、多摩化学工业(株)制、商品名“ESI40”、“ESI48”、Colcoat Co., Ltd.制造)、四甲氧基硅烷与四乙氧基硅烷的共部分水解缩合物(商品名“FR-3”、多摩化学工业(株)制、商品名“EMSi48” Colcoat Co., Ltd.制造)等。

[0156] 上述式(1)中,在 $m=1$ 的情况下,作为由通式: $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的三烷氧基硅烷(a-1)及其部分水解缩合物的具体例,可列举出氢三甲氧基硅烷、氢三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三乙氧基硅烷、全氟辛基乙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、异氰酸酯基之间键合的三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、甲基三甲氧基硅烷的部分水解缩合物(商品名“KC-89S”、“X-40-9220”、信越化学工业(株)制)、甲基三甲氧基硅烷与 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的部分水解缩合物(商品名“X-41-1056”、信越化学工业(株)制)等。

[0157] 上述式(1)中,在 $m=2$ 的情况下,作为由通式: $R^1_2Si(OR^2)_2$ 表示的二烷氧基硅烷及其(部分)水解缩合物(a-2)的具体例,可列举出甲基氢二甲氧基硅烷、甲基氢二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、甲基丙基二甲氧基硅烷、甲基丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0158] (a)成分的有机硅树脂只要将所述(a-0)、(a-1)和(a-2)成分以任意的比例使用并制备即可,进而,要提高保存稳定性、耐擦伤性、耐裂纹性时,相对于(a-0)、(a-1)和(a-3)的合计的Si原子数,优选以来自(a-0)的硅原子数为0~50%、来自(a-1)的硅原子数为50~100%、来自(a-2)的硅原子数为0~50%的比例使用,更优选以来自(a-0)的硅原子数为0~30%、来自(a-1)的硅原子数为70~100%、来自(a-2)的硅原子数为0~30%的比例使用。此时,如果成为主成分的(a-1)为50%以上,则固化性良好,另外,固化膜的硬度变得适度,因此优选。

[0159] (a)成分的有机硅树脂的制造时,只要使(a-0)、(a-1)和(a-2)成分采用公知的方法(共)水解、缩合即可。例如,通过使(a-0)、(a-1)和(a-2)成分的烷氧基硅烷或其(部分)水解缩合物或者它们的混合物在pH为1~7.5、优选2~7的水中(共)水解、缩合,从而得到有机硅树脂。此时,可使用在水中使二氧化硅溶胶等金属氧化物微粒分散而成的产物。为了调节到该pH区域和为了促进水解,可将氟化氢、盐酸、硝酸、甲酸、醋酸、丙酸、草酸、柠檬酸、马来酸、苯甲酸、丙二酸、戊二酸、乙醇酸、甲磺酸、甲苯磺酸等无机酸和有机酸、或在表面具有羧酸基或磺酸基的阳离子交换树脂等固体酸催化剂、或者酸性的水分散二氧化硅溶胶等水分散金属氧化物微粒用于催化剂。另外,水解时可使将二氧化硅溶胶等金属氧化物微粒在水

或者有机溶剂中分散而成的产物共存。

[0160] 在水解工序中,水的使用量相对于(a-0)、(a-1)和(a-2)成分的合计100质量份,优选20~3000质量份。过剩的水的使用有可能不仅引起装置效率的降低,而且制成最终的组合物的情况下,也引起残存的水的影响导致的涂布性、干燥性的降低。进而,为了提高保存稳定性、耐擦伤性、耐裂纹性,优选50质量份以上且不到150质量份。

[0161] 水解工序可在烷氧基硅烷或者其(部分)水解缩合物中滴入或者投入水,或者相反地,可在水中滴入或者投入烷氧基硅烷或者其(部分)水解缩合物。这种情况下,反应溶剂可含有有机溶剂,但优选不含有有机溶剂。这是因为,越含有有机溶剂,得到的有机硅树脂的分子量越具有变小的倾向。

[0162] 缩合工序只要接着水解工序连续地进行即可,通常,在液温为常温或者100°C以下的加热下进行。在比100°C高的温度下,有时胶凝。进而,通过在80°C以上、常压或者减压下将水解生成的醇馏除,从而能够促进缩合。进而,出于促进缩合的目的,可添加碱性化合物、酸性化合物、金属螯合化合物等缩合催化剂。

[0163] 在缩合工序之前或者中间,出于调整缩合的进行程度和浓度的目的,可添加有机溶剂,另外,可添加使二氧化硅溶胶等金属氧化物微粒在水或者有机溶剂中分散而成的产物。一般地,有机硅树脂随着缩合的进行,形成高分子量,在水、生成醇中的溶解性降低,因此作为添加的有机溶剂,优选将有机硅树脂充分溶解、沸点为80°C以上的极性较高的有机溶剂。

[0164] 作为这样的有机溶剂的具体例,可列举出异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、环己醇、双丙酮醇等醇类;甲基丙基酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、双丙酮醇等酮类;二丙基醚、二丁基醚、茴香醚、二噁烷、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等醚类;醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸环己酯等酯类等。

[0165] 得到的有机硅树脂的GPC分析中的聚苯乙烯换算重均分子量优选1500~50000,更优选2000~20000。如果分子量为1500以上,则被膜的韧性优异,能够抑制裂纹的产生,如果分子量为50000以下,则能够抑制硬度过度降低、被膜中的树脂相分离导致的被膜白化。

[0166] [(b)成分]

[0167] (b)成分胶体二氧化硅。(b)成分的胶体二氧化硅优选二氧化硅在水、有机溶剂的介质中呈胶体分散的形态的二氧化硅,可使用市售的水分散、有机分散型。

[0168] 具体地,可列举出日产化学(株)制SNOWTEX-0、0S、040、0L、甲醇二氧化硅溶胶、IPA-ST、IBA-ST、PMA-ST、MEK-ST等。

[0169] 作为二氧化硅,从得到的硬涂层的透明性和硬度的方面出发,优选采用动态光散射法测定的中值直径为5~50nm的二氧化硅。

[0170] 胶体二氧化硅的配合量在使(a)成分为100质量份时,以固体成分换算计,优选为3~100质量份,更优选为6~50质量份,进一步优选为10~30质量份。

[0171] [(c)成分]

[0172] (c)成分紫外线吸收剂。作为(c)成分的紫外线吸收剂,可列举出二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、氰基丙烯酸酯衍生物、三嗪衍生物等。

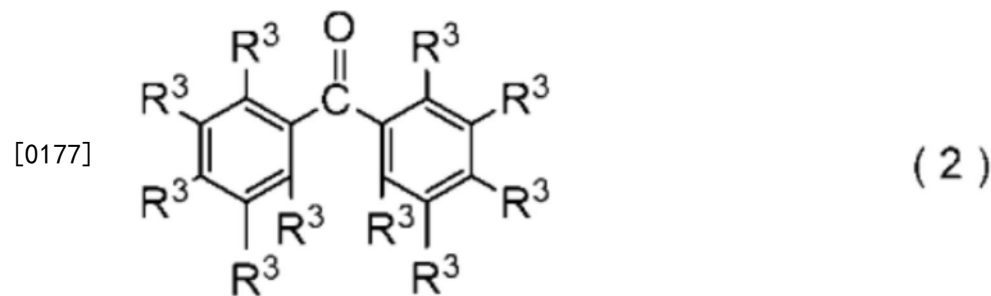
[0173] 作为其具体例,可列举出2,4-二羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲

酮、2-羟基-4-正-十二烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二乙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二丁氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮;2-(2-羟基-5-叔-丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔-辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔-丁基苯基)苯并三唑;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)苯酚、Tinuvin400 (BASF公司制)、Tinuvin405 (BASF公司制)、Tinuvin460 (BASF公司制)、Tinuvin477 (BASF公司制)、Tinuvin479 (BASF公司制)、Tinuvin1577ED (BASF公司制)、Tinuvin1600 (BASF公司制)等,此外,能够使用上述化合物的一部分被烷氧基甲硅烷基取代的硅烷偶联剂型的反应性紫外线吸收剂。

[0174] 这些中,优选上述化合物的一部分被烷氧基甲硅烷基取代的硅烷偶联剂型的反应性紫外线吸收剂。通过使用上述反应性紫外线吸收剂,从而将紫外线吸收性基团固定在硬涂层内,通过抑制紫外线吸收剂历时而析出,从而对于白化、裂纹的抑制有效。

[0175] 上述反应性紫外线吸收剂优选为由下述通式(2)表示的、具有一个以上的烷氧基甲硅烷基的二苯甲酮衍生物。

[0176] [化4]



[0178] 式中, R^3 各自独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~5的烷基或者由下述通式(3)表示的基团, R^3 中的至少一个为由下述通式(3)表示的基团。

[0179] * -O-(CH₂)_j-SiR_k⁴(OR⁵)_{3-k} (3)

[0180] (式中, R^4 和 R^5 各自独立地为碳原子数1~5的烷基,j为1~8的整数,k为0~2的整数。星号*表示与邻接原子的键合。)

[0181] 上述式(2)中, R^3 的烷基为碳原子数1~5,优选碳原子数1~3,直链状、分支状均可,作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基等。

[0182] 再有, R^3 中的至少一个为由上述通式(3)表示的基团。通过具有由上述通式(3)表示的基团,从而将紫外线吸收剂在硬涂层内固定化,通过抑制历时而析出,从而对于硬涂层的白化、裂纹的抑制有效。

[0183] 另外, R^3 中的至少一个为羟基,由于紫外线吸收性变得更良好,因此优选, R^3 中除由上述通式(3)表示的基团和羟基以外优选为氢原子。

[0184] 上述式(3)中, R^4 和 R^5 的碳原子数1~5的烷基优选为碳原子数1~3,作为其具体例,可分别列举出与 R^3 中例示的基团同样的基团。这些中, R^4 优选甲基、乙基。另外,如果考虑水解、缩合的反应性高和生成的醇 R^5OH 的蒸气压高、馏除的容易性等, R^5 优选甲基、乙基。

[0185] j为1~8的整数,从原料的获得容易性的观点出发,优选1~3的整数,优选j=3。

[0186] k为0~2的整数,特别地,k=0时,由于水解、缩合的反应性升高,被膜的耐擦伤性提高,因此优选。

[0187] 在由上述通式(2)表示的二苯甲酮衍生物中,优选2-羟基-4-三甲氧基甲硅烷基丙氧基二苯甲酮。

[0188] (c)成分的配合量相对于(a)成分100质量份,优选0.1~10质量份,更优选0.2~5质量份。

[0189] [固化催化剂]

[0190] 在上述有机硅组合物中,优选包含促进有机硅树脂(a)中所含的硅烷醇基、烷氧基等可缩合基团缩合的反应的固化催化剂。

[0191] 作为固化催化剂的具体例,可列举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、丙酸钠、丙酸钾、醋酸钠、醋酸钾、甲酸钠、甲酸钾、三甲基苄基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四甲基醋酸铵、正己胺、三丁胺、二氮杂双环十一碳烯(DBU)、双氰胺等碱性化合物类;钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、乙酰丙酮钛、三异丁氧基铝、三异丙氧基铝、三(乙酰丙酮)铝、二异丙氧基(乙酰乙酸乙酯)铝、高氯酸铝、氯化铝、辛酸钴、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮锡、辛酸二丁基锡、月桂酸二丁基锡等含金属化合物类;对甲苯磺酸、三氯醋酸等酸性化合物类等。这些中,特别优选丙酸钠、醋酸钠、甲酸钠、三甲基苄基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三(乙酰丙酮)铝、二异丙氧基(乙酰乙酸乙酯)铝。

[0192] 在使用固化催化剂的情况下,其配合量只要是对于使(a)成分的有机硅树脂固化有效的量即可,并无特别限定,具体地,相对于有机硅树脂的固体成分,优选0.0001~1质量%,更优选为0.0005~0.1质量%。如果为0.0001质量%以上,固化充分,如果为1质量%以下,能够抑制被膜的裂纹产生、耐水性的降低。

[0193] [溶剂]

[0194] 优选在上述有机硅组合物中含有溶剂。作为溶剂,可列举出与上述底漆组合物中使用的溶剂同样的溶剂。在使用溶剂的情况下,其配合量为使有机硅组合物中的固体成分浓度优选为5~40质量%、更优选为10~35质量%的量。

[0195] [其他成分]

[0196] 上述有机硅组合物在不损害本发明的效果的范围内,根据需要,可包含pH调节剂、流平剂、增稠剂、颜料、染料、二氧化硅以外的金属氧化物粒子、金属粉、抗氧化剂、紫外线稳定剂、红外线反射性/吸收性赋予剂、可挠性赋予剂、抗静电剂、防污性赋予剂、拒水性赋予剂等。

[0197] 本发明中使用的有机硅组合物能够通过按照常规方法将上述各成分混合而得到。

[0198] 另外,通过将得到的有机硅组合物在上述底漆层上涂布,进行固化,从而能够形成硬涂层。

[0199] 作为有机硅组合物涂布方法,可列举出与对于底漆组合物例示的方法同样的方法。

[0200] 作为涂布了上述有机硅组合物后的固化方法,可在空气中放置并使其风干,也可加热。对固化温度、固化时间并无特别限定,例如,优选在基材的耐热温度以下加热10分钟

~2小时,更优选在80~135°C下加热30分钟~2小时。

[0201] 对得到的硬涂层的厚度并无特别限制,为了满足被膜的硬度、耐擦伤性、长期稳定的密合性和不产生裂纹,必须为1~15 μm ,优选3~13 μm ,更优选5~10 μm 。如果厚度不到1 μm ,则紫外线屏蔽能力不足,发生被膜的剥离等,另外,被膜的硬度和耐擦伤性不足。另外,如果膜厚超过15 μm ,则在被膜中产生裂纹。

[0202] [硬涂层的硬度]

[0203] 上述硬涂层优选采用纳米压痕法测定的表面硬度为0.10~0.50GPa,更优选为0.20~0.40GPa,进一步优选0.25~0.35GPa。作为测定这样的被膜的弹性模量的装置,可列举出纳米压痕仪(Hysitron Triboindenter, Bruker Japan KK制造; ENT-NEXUS、Elionix, Inc. 制造)等。

[0204] 在表面硬度为0.10GPa以上的情况下,形成了光改性层时的耐磨损性变得良好,因此优选。在表面硬度为0.50GPa以下的情况下,能够用硅氧烷系硬涂层有效地缓和耐热试验、耐候性试验时光改性层从树脂基材受到的应力,因此耐裂纹性提高,被膜的耐热性、耐候性变得良好,因此优选。

[0205] 再有,在本发明中,上述硬度是使用纳米压痕仪(ENT-NEXUS、(株)Elionix, Inc. 制造)、在室温23°C环境下将Berkovich型压头用压入载荷0.5mN压入硅氧烷系硬涂层表面时得到的数据采用专用软件解析的结果得到的值。

[0206] <光改性层>

[0207] 本发明的被覆物品具有在硬涂层的表层部形成的光改性层。

[0208] 本发明的被覆物品中的光改性层优选为对上述硬涂层的表面照射波长300nm以下的光线而得到的以二氧化硅作为主成分的硬质薄膜层。

[0209] 已知具有300nm以下的短波长光的能量能够将有机高分子的键合链切断,将构成在基材上形成的硬涂层中的侧链官能团的C-H、Si-C、Si-O-Si键依次选择性地切断,进而,使该开裂的氧原子与硅原子再键合,将硬涂层的一部分改性为以二氧化硅作为主成分的硬质薄膜层。

[0210] 作为300nm以下的短波长的真空紫外线的光源,可列举出准分子激光器、准分子灯、低压汞灯等。作为准分子激光器,可列举出具有126nm的波长的Ar₂激光器、具有157nm的波长的F₂激光器、具有193nm的波长的ArF准分子激光器、具有248nm的波长的KrF准分子激光器、具有307nm的波长的XeCl准分子激光器等。其中,300nm以下的真空紫外线的光源为Ar₂激光器、F₂激光器、ArF激光器、KrF准分子激光器。另外,准分子灯存在作为波长的126nm(Ar₂)、146nm(Kr₂)、165nm(ArBr)、172nm(Xe₂)、175nm(ArCl)、193nm(ArF)、207nm(KrBr)、222nm(KrCl)、253nm(XeCl)、283nm(XeBr)、308nm(XeCl)。在本发明中,优选使用F₂激光器、Xe准分子灯。

[0211] 对紫外线照射方法并无特别限制,例如可列举出在大气或者氮、氩等非活性气氛下使用上述光源将波长300nm以下的紫外线照射于硬涂层的方法等。累积光量优选0.1J/cm²以上,更优选0.5J/cm²以上。

[0212] 光改性层的膜厚优选0.1~1.0 μm ,更优选0.2~0.8 μm ,进一步优选0.3~0.6 μm 。在膜厚为0.1 μm 以上的情况下,耐磨损性变得良好,因此优选。另外,在膜厚为1.0 μm 以下的情况下,耐热性、耐候性变得良好,因此优选。

[0213] <其他层>

[0214] 本发明的被覆物品在上述光改性层上可进一步具有紫外线吸收层、印刷层、记录层、红外线屏蔽层、压敏粘合层、无机蒸镀膜层等。

[0215] 本发明的被覆物品的被膜的可见光透过性是特征之一。作为其指标,能够采用被膜的雾度(雾度(Haze))的值评价。由于膜厚越大雾度越大,因此在本发明中膜厚20 μm 以下的雾度优选2.0以下,更优选1.5以下,进一步优选1.0以下。被膜的雾度例如能够采用浊度计NDH2000(日本电色工业(株)制)测定。

[0216] 本发明的被覆物品的被膜与基材的良好的密合性为特征之一。作为其指标,能够采用按照JIS K5400的棋盘格剥离试验评价。使用剃刀刀片,在被膜中以2mm间隔形成纵、横各6根切痕,制作25个棋盘格,使Cellotape(注册商标、(Nichiban Co.,Ltd.制)良好地粘附后,在90°跟前方向上急剧地剥离时,就被膜没有剥离而残存的网格数(X)而言,用X/25表示时的网格数(X)的值越接近25,可以说密合性越良好。另外,将具有固化被膜的基材在100°C的水中煮沸2小时,进行同样的网格试验,能够作为耐水密合性的指标。

[0217] 本发明的被覆物品的耐擦伤性优异为特征之一。作为其指标,能够采用Taper磨损试验中的试验前后的雾度差(ΔHz)评价。按照ASTM1044,在Taper磨损试验机中安装磨损轮CS-10F,在将测定载荷500gf下1000转后的雾度时的 ΔHz (%点)用(试验后的雾度(%))-(试验前的雾度(%))评价的情况下,膜厚20 μm 以下的 ΔHz 优选为10分以下,更优选为5分以下,进一步优选为2分以下。在该领域中,在上述试验中雾度差(ΔHz)为2分以下的情况下,一般判断具有与玻璃同等以上的耐擦伤性。

[0218] 本发明的被覆物品的良好的耐热性为特征之一。作为耐热性试验的一例,可列举出采用在110°C的烘箱中保存100~1000小时,每隔100小时观察试验片的外观的方法来评价的方法。本发明的被覆物品优选在200小时试验后在被膜中也不产生裂纹、剥落,更优选在500小时试验后在被膜中也不产生裂纹、剥落,最优选在1000小时试验后在被膜中也不产生裂纹、剥落。

[0219] 本发明的被覆物品的良好的耐候性为特征之一。作为其指标,能够采用被膜的耐候性试验中的被膜外观变化来确定。作为耐候性试验的一例,可列举出通过使用岩崎电气(株)制EYE SUPER UV TESTER W-151,将4小时紫外线照射(照射强度90 mW/cm^2 、黑板温度63°C、湿度70%)、4小时暗黑(黑板温度63°C、湿度90%)、4小时结露(黑板温度30°C、湿度95%)的12小时作为1个循环,每隔10个循环120小时观察试验片的状态从而评价的方法。作为观察方法,能够使用目视或者显微镜进行评价。对能够以这样的目的使用的显微镜并无特别限定,例如可列举出激光显微镜(KEYANCE(株)制、装置名“VK-8710”)。

[0220] 在上述耐候性试验中,优选360小时试验后在被膜中也没有产生裂纹、剥落,更优选在480小时试验后在被膜中也没有产生裂纹、剥落,进一步优选在600小时试验后在被膜中也没有产生裂纹、剥落。

[0221] 再有,在上述耐候性试验中,试验时间的1/3为光照射试验,其强度为900 W/m^2 。将900 W/m^2 的强度的紫外光照射了1小时的情形的累积能量成为0.9 kWh/m^2 ,按照组装单元的变换的规则,其等于3.24MJ(兆焦耳)。因此,上述的SUV试验600小时后的累积照射量成为600(试验时间) \times 1/3(光照射试验的比例) \times 3.24($\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) \approx 648(MJ/m^2)。

[0222] 本发明中的耐候性试验的试验条件环境能够任意地设定,试验条件和室外暴露的

相关性能够容易地估计。例如,如果使用紫外线照度计(EYE紫外线照度计UVP365-1、岩崎电气(株)制)测定室外的紫外线量,可知为 $1 \times 10^1 \text{W/m}^2$ (在群馬县安中市松井田町在晴天时的春分日的正午测定的情况下)。日本的年日照时间的平均值为约2000小时,因此在日本的1年的累积照射量能够估计为约 $2000(\text{h}/\text{年}) \times 1(\text{年}) \times 10(\text{W/m}^2) = 20(\text{kWh/m}^2) \approx 72(\text{MJ/m}^2)$ 。因此,上述SUV试验600小时后的累积照射量由下述式,相当于在日本约9年在室外使用时样品受到的累积照射量。 $648(\text{MJ/m}^2, 600\text{小时试验后的累积照射量}) / 72(\text{MJ/m}^2 \cdot \text{年}, \text{日本的年光照射量}) \approx 9(\text{年})$ 。室外的环境依赖于纬度、气候而变化,因此试验条件可根据固化被膜的使用环境,适当地改变。

[0223] 实施例

[0224] 以下示出合成例、实施例和比较例,对本发明具体地说明,本发明并不受下述的实施例限制。应予说明,在下述的例子中,%表示质量%,份表示质量份,Me表示甲基。另外,重均分子量采用以标准聚苯乙烯为基准的凝胶渗透色谱(GPC)测定。

[0225] [1]乙烯基系共聚物(A-1)的合成

[0226] [合成例1]

[0227] <具有紫外线吸收性基团和烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物(A-1-1)的合成>

[0228] 在具备搅拌器、冷凝器和温度计的2升烧瓶中装入作为溶剂的醋酸异丁酯126g和异丙醇126g,在氮气流下加热到 80°C 。在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 下历时1.5小时向其中滴入预先制备的单体混合溶液(将 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷90g、甲基丙烯酸甲酯270g、甲基丙烯酸缩水甘油酯22.5g、作为紫外线吸收性基团的RUVA-1(2-[2'-羟基-5'-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑(RUVA-93、大冢化学(株)制)67.5g、作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)1g混合而成的混合物),进而在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 下搅拌了5小时。然后放置冷却,投入双丙酮醇367g,使反应停止。

[0229] 得到的具有紫外线吸收性基团和烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物(A-1-1)中的紫外线吸收性基团的比例为10.2质量%,三甲氧基甲硅烷基的比例为10.2质量%,重均分子量为87800。

[0230] [合成例2]

[0231] <具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物(A-1-2)的合成>

[0232] 除了变为表1所示的组成以外,进行与合成例1同样的操作,得到了具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物(A-1-2)。得到的共聚物中的三甲氧基甲硅烷基的比例为9.4质量%,重均分子量为60800。

[0233] [表1]

合成例		1	2
具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物		A-1-1	A-1-2
[0234] 配混量(质量份)	MPTMS	90	50
	RUVA-1	67.5	0
	MMA	270	190
	GMA	22.5	18

[0235] (注)

- [0236] MPTMS: γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0237] RUVA-1:2-[2'-羟基-5'-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑 (RUVA-93、大冢化学(株)制)
- [0238] MMA: 甲基丙烯酸甲酯
- [0239] GMA: 甲基丙烯酸缩水甘油酯
- [0240] [2] 紫外线吸收剂的合成
- [0241] [合成例3]
- [0242] <反应性紫外线吸收剂(c-1)的合成>
- [0243] 在反应器中使4-烯丙氧基-2-羟基二苯甲酮(阿尔德里奇公司制) 25.4g (0.1摩尔) 在70mL的甲苯中悬浮。在其中加入铂催化剂PL50-T(信越化学工业(株)制) 0.05g, 使温度上升到65°C, 加入三甲氧基硅烷29.3g (0.24摩尔)。在80°C下搅拌了2小时后, 将反应混合物冷却, 加入5g Wakogel C-100, 使铂催化剂吸附后, 过滤, 将溶剂采用减压浓缩除去, 得到了红色的油状物34.8g (0.092摩尔)。
- [0244] 主成分的¹H-NMR波谱与2-羟基-4-三甲氧基甲硅烷基丙氧基二苯甲酮的结构一致。将得到的化合物缩写为反应性紫外线吸收剂(c-1)。
- [0245] [3] 有机硅组合物的制备
- [0246] [合成例4]
- [0247] <有机硅组合物(HC-1)的制备>
- [0248] 在具备搅拌器、冷凝器和温度计的500毫升烧瓶中加入甲基三甲氧基硅烷48g、合成例3中得到的反应性紫外线吸收剂(c-1) 1.2g, 边搅拌边维持在20°C, 向其中添加水分散胶体二氧化硅(SNOWTEX 0、日产化学(株)制、平均粒径15~20nm、SiO₂:20%含有品) 29.4g 和醋酸8.2g、水30g, 搅拌。
- [0249] 进而, 在60°C下搅拌3小时后, 添加了正丁醇45g后, 在常压下将副产的甲醇和一部分的水的合计72g馏除。其次, 得到了采用异丙醇稀释以使固体成分浓度成为30质量%的溶液。
- [0250] 其次, 对于上述溶液30g, 添加作为流平剂的聚醚改性有机硅KP-341(信越化学工业(株)制) 0.02g, 添加作为固化催化剂的10质量%氢氧化四丁基铵水溶液0.1g, 在室温下搅拌1小时, 采用滤纸过滤, 从而将沉淀物除去, 得到了有机硅组合物(HC-1)。
- [0251] [比较合成例1]
- [0252] <不含紫外线吸收剂的有机硅组合物(HC-2)的制备>
- [0253] 除了没有添加反应性紫外线吸收剂(c-1)以外, 进行与合成例4同样的操作, 得到了不含紫外线吸收剂的有机硅组合物(HC-2)。
- [0254] [4] 底漆组合物的制备
- [0255] [制备例1~8、比较制备例1~6]
- [0256] 在以表2和表3所示的组成(固体成分换算、质量份)、按照常规方法配合的组合物中加入作为脱水剂的原甲酸乙酯(F-1) 调节浓度在组合物中成为5质量%, 加入作为流平剂的LE-604(G-1) 调节浓度在组合物中成为500质量ppm, 加入丙二醇单甲基醚(E-1) 调节浓度全部固体成分浓度成为20质量%, 得到了底漆组合物。
- [0257] 再有, 制备例、实施例和比较例中使用的缩写中合成例中没有说明的缩写如下所

述。

[0258] <(A-2)成分>

[0259] A-2-1:聚甲基丙烯酸甲酯树脂(Dianal BR-88、三菱人造丝(株)制、Mw:576,900、Tg:105°C)

[0260] A-2-2:聚甲基丙烯酸甲酯树脂(Dianal BR-85、三菱人造丝(株)制、Mw:263,800、Tg:105°C)

[0261] <(B)无机粒子>

[0262] B-1:二氧化硅的丙二醇单甲基醚分散液(PMA-ST、固体成分浓度30%、一次粒径10~15nm、日产化学(株)制)

[0263] B-2:氧化锌的醇分散液(ZNTANB15WT%-E34、固体成分浓度15%、一次粒径10~15nm、CIK NanoTek Corporation制造)

[0264] <(C)紫外线吸收剂>

[0265] C-1:2-[2-羟基-4-(1-辛氧基羰基乙氧基)苯基]-4,6-双(4-苯基苯基)-1,3,5-三嗪(TINUVIN479、BASF日本(株)制)

[0266] C-2:2,4-二羟基二苯甲酮(Seesorb 106、Shipro Kasei Kaisha,Ltd.制造)

[0267] <(D)受阻胺系光稳定剂>

[0268] D-1:中性型受阻胺系光稳定剂(TINUVIN249、BASF日本(株)制)

[0269] <(E)溶剂>

[0270] E-1:丙二醇单甲基醚

[0271] <(F)脱水剂>

[0272] F-1:原甲酸乙酯

[0273] <(G)流平剂>

[0274] G-1:LE-604(共荣社化学(株)制)

[0275] [5]被覆物品的制造

[0276] [实施例1~8、比较例1~4]

[0277] 将上述制备例和比较制备例中得到的各底漆组合物采用浸涂法涂布在将表面清洁化的聚碳酸酯树脂板(厚度5mm、制品名:Takiron PC透明-1600型、Takiron Co.,Ltd.制造),形成5~10 μ m固化被膜,在130°C下加热固化90分钟,从而形成了底漆层。

[0278] 将得到的试验片放置冷却到室温后,进而,在该底漆层上采用浸涂法将表2和表3中记载的有机硅组合物(合成例4或者比较合成例1中制作的HC-1或者HC-2)涂布,形成5 μ m以上且不到10 μ m的固化被膜,成为,在120°C下固化60分钟,从而形成了硅氧烷系硬涂层。

[0279] 其次,使用波长172nm的Xe₂型准分子灯,在N₂气氛下对硅氧烷系硬涂层表面进行光照射以使光照射量成为2J/cm²,制作了膜厚0.1~0.4 μ m的光改性层。

[0280] [比较例5]

[0281] 除了采用浸涂法涂布以使底漆层的膜厚成为22 μ m、硬涂层的膜厚成为16 μ m以外,与上述实施例1~8、比较例1~4同样地得到了比较例5的试验片。

[0282] [比较例6]

[0283] 除了没有形成光改性层以外,与上述实施例1~8、比较例1~4同样地得到了比较例6的试验片。

[0284] [6]被覆物品的物理性质评价

[0285] 将上述实施例和比较例中得到的被覆物品作为试验片,评价了各种物理性质。将结果示于表2和表3。

[0286] (1)被膜的表面硬度:

[0287] 本发明中的被膜的硬度采用使用了纳米压痕仪(ENT-NEXUS、Elionix, Inc.制造)的纳米压痕法求得。

[0288] 具体地,将上述实施例和比较例中制作的在最表面具有硅氧烷系硬涂层的树脂基材切割为15mm×15mm,在专用的样品固定用基材(10mm×10mm、厚度1mm)涂布瞬间粘接剂(Aron Alpha速效多用途、东亚合成(株)制造),将上述样品的基材侧与上述固定用基材粘接,从而得到了测定样品。

[0289] 将得到的测定样品固定于专用的样品固定台,以使硅氧烷系硬涂层侧与压头相接,在室温23°C环境下将Berkovich型压头压入被膜表面,采用专用软件解析直至载荷成为0.5mN压入时得到的数据,从而求出了被膜的表面硬度。

[0290] 在各样品中对于不同的3点,进行同样的操作,从而求出表面硬度,算出其平均值。

[0291] (2)初期被膜外观:

[0292] 对于试验片,通过目视观察了被膜外观。

[0293] (3)透明性:

[0294] 采用雾度计(NDH2000、日本电色工业(株)制)测定了被膜的雾度。

[0295] (4)一次密合性:

[0296] 按照JIS K5400,使用剃刀刀片,在试验片中以2mm间隔形成纵、横各6根切痕,制作25个棋盘格,使市售的透明胶带良好地密合后,在90°跟前方向上急剧地剥离时,将被膜没有剥离而残存的网格数(X)用X/25表示。

[0297] (5)耐水性和耐水密合性:

[0298] 将试验片在沸腾水中浸渍了2小时后,与上述(4)同样地进行了密合性试验。

[0299] (6)耐擦伤性:

[0300] 按照ASTM1044,在Taper磨损试验机中安装磨损轮CS-10F,测定了在载荷500gf下1000转后的雾度。耐擦伤性 ΔHz (%分)用(试验后的雾度(%))-(试验前的雾度(%))表示。

[0301] (7)耐热性:

[0302] 将试验片放入110°C的烘箱,观察经过1000小时后的被膜外观,用下述的标准评价。

[0303] ○:无异常

[0304] ×:在被膜中有裂纹

[0305] (8)耐候性:SUV促进耐候性试验:

[0306] 在与国际公开第2020/066993号中记载的条件相同的条件下评价了耐候性。即,使用岩崎电气(株)制的促进耐候性试验机Super UV Tester(SUV),将4小时照射(照射强度90mW/cm²、黑板温度63°C、湿度70%)、4小时暗黑(黑板温度63°C、湿度90%)、4小时结露(黑板温度30°C、湿度95%)的12小时作为1个循环,确认600小时(50个循环)试验后的被膜裂纹和被膜剥离的有无,按照下述标准评价。

[0307] [耐候被膜裂纹]

[0308] 用下述的标准评价了耐候性试验后的被膜外观。

[0309] ○:无异常

[0310] ×:有裂纹

[0311] [耐候被膜剥离]

[0312] 用下述的标准评价了耐候性试验后的被膜的状态。

[0313] ○:无异常

[0314] ×:剥离

[0315] [表2]

[0316]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	
制备例 (底漆组合物)	1	2	3	4	5	6	7	8	
配混量 (质量份、 以固体成分 换算)	A-1-1	200	200	100	-	-	-	-	
	A-1-2	-	-	-	100	100	66	134	100
	A-2-1	-	-	100	100	100	134	66	34
	A-2-2	-	-	-	-	-	-	-	66
	B-1	21	34	21	21	-	-	-	-
	B-2	-	-	-	-	21	21	21	21
	C-1	-	-	-	7	7	7	7	7
	C-2	-	-	-	34	34	34	34	34
	D-1	-	-	7	7	7	7	7	7
(A)成分全体的Mw	87, 800	87, 800	475, 000	483, 300	475, 000	475, 000	547, 000	345, 800	
(A)成分中的 Si(OMe) ₃ 基量 (质量%)	10.2	10.2	4.7	5.1	4.7	4.7	3.1	6.3	
层叠的有机硅组合物	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	
光改性处理	○	○	○	○	○	○	○	○	
[评价结果]									
表面硬度 (GPa)	0.29	0.31	0.29	0.27	0.29	0.29	0.28	0.28	
初期被膜外观	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	
透明性 Haze (%)	0.8	0.9	0.8	0.3	0.6	0.6	0.8	0.6	
1次密合性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
耐水密合性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
耐擦伤性 ΔHz	1.6	1.5	1.5	1.8	1.5	1.8	1.6	1.6	
耐热性	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐候性 (600小时)	被膜裂纹	○	○	○	○	○	○	○	
	被膜剥离	○	○	○	○	○	○	○	

[0317] [表3]

比较例		1	2	3	4	5	6
比较制备例 (底漆组合物)		1	2	3	4	5	6
配混量 (质量份、以 固体成分换 算)	A-1-1	-	-	200	200	200	200
	A-1-2	-	-	-	-	-	-
	A-2-1	200	200	-	-	-	-
	A-2-2	-	-	-	-	-	-
	B-1	21	21	21	50	21	21
	B-2	-	-	-	-	-	-
	C-1	7	7	-	-	-	-
	C-2	34	34	-	-	-	-
	D-1	7	7	-	-	-	-
(A) 成分的Mw		576,900	576,900	87,800	87,800	87,800	87,800
(A)成分中的Si(OMe) ₃ 基量 (质量%)		0	0	10.2	10.2	10.2	10.2
层叠的有机硅组合物		HC-1	HC-2	HC-2	HC-1	HC-1	HC-1
光改性处理		○	○	○	○	○	×
[评价结果]							
表面硬度 (GPa)		0.28	0.33	0.35	0.33	0.28	0.30
初期被膜外观		无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常
透明性 Haze (%)		0.4	0.6	0.5	1.2	0.8	0.6
1次密合性		25/25	0/25	0/25	20/25	25/25	25/25
耐水密合性		0/25	0/25	0/25	25/25	25/25	25/25
耐擦伤性 Δ Hz		1.8	13.3	12.8	1.6	1.9	12.8
耐热性		×	×	○	○	×	○
耐候性 (600小时)	被膜裂纹	-*	-*	-*	×	×	○
	被膜剥离	×	×	×	○	○	○

[0318] *由于被膜剥离而无法确认

[0319] 如表2所示,在满足本发明的必要特征的实施例1~8的被覆物品中,被膜的透明性、与聚碳酸酯树脂基材的密合性良好,耐擦伤性 Δ Hz为2点以下,显示优异的耐擦伤性。此外,可知耐热试验后、SUV耐候性试验后都无被膜裂纹和剥离,兼具优异的耐热性和耐候性。

[0320] 另一方面,如表3所示,在如比较例1、比较例2那样使用了不具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物的情况下,在耐热试验后产生裂纹,在SUV耐候性试验后发生了被膜的剥离。由此表明,具有上述烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物具有使包含光改性层的被覆物品的耐热性和耐候性提高的效果。

[0321] 另外,即使在如比较例3那样使用了具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚物的情况下,在硬涂层中不含紫外线吸收剂的情况下,虽然耐热性良好,但耐擦伤性恶化,在SUV耐候性试验后,发生了被膜的剥离。认为这是因为,由于在硬涂层中不含紫外线吸收剂,因此光改性时的照射光到达底漆层,使底漆层劣化,从而被膜的密合性恶化。

[0322] 在如比较例4那样大量导入了无机粒子的情形、如比较例5那样膜厚过厚的情形下,底漆层的热膨胀性和应力缓和性的平衡崩溃,发生了密合性的恶化,在耐热试验、耐候性试验中早期产生了裂纹。

[0323] 另外,在如比较例6那样,在底漆成分中使用具有烷氧基甲硅烷基的乙烯基系共聚

物,将含有紫外线吸收剂的硅氧烷系硬涂层层叠的情况下,虽然耐热性和SUV耐候性变得良好,但由于不具有光改性层,因此耐擦伤性没有变得良好。

[0325] 由上述结果可知,满足本发明的必要特征的实施例1~8的被覆物品兼具优异的被膜的透明性、耐擦伤性、耐热性、耐候性。