

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 83/16 (2006.01)

C09D 183/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00803745.0

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318509C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00803745.0

[30] 优先权

[32] 1999.12.16 [33] JP [31] 357190/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/008929 2000.12.15

[87] 国际公布 WO2001/044371 日 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.13

[73] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 樋口俊彦 近藤聪 涩谷崇

下田博司 山本博嗣

[56] 参考文献

JP11-116815 1999.4.27

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

聚硅氮烷组合物以及具有该固化材料的涂覆成形制品

[57] 摘要

本发明提供了紫外线吸收性好、固化时不产生颜色的聚硅氮烷组合物，以及基材表面具有该固化物的涂覆成形制品。聚硅氮烷组合物含有聚硅氮烷和分子内有三嗪骨架的紫外线吸收剂。涂覆成形制品在至少一部分基材表面上有聚硅氮烷组合物的固化物层。

1. 一种聚硅氮烷组合物，它包含 100 质量份的聚硅氮烷和 0.01-50 质量份的紫外线吸收剂，所述紫外线吸收剂是 2-、4-、6-位含芳环取代基的 1,3,5-三嗪型化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的聚硅氮烷组合物，其特征在于，聚硅氮烷组合物还含有具有一个以上可聚合官能团的化合物。
3. 根据权利要求 2 所述的聚硅氮烷组合物，其特征在于，所述化合物是具有两个以上可聚合官能团的多官能化合物。
4. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚硅氮烷组合物，其特征在于，所述可聚合官能团是活性能量射线可固化的可聚合官能团。
5. 根据权利要求 1、2、3 或 4 所述的聚硅氮烷组合物，其特征在于，所述可聚合的紫外线吸收剂是可聚合的三嗪化合物。
6. 一种涂覆成形制品，它具有权利要求 1、2、3、4 或 5 中定义的聚硅氮烷组合物固化物层，该制品包含基材以及在至少一部分基材表面上形成的聚硅氮烷组合物固化物层。
7. 根据权利要求 6 所述的涂覆成形制品，其特征在于，所述聚硅氮烷组合物固化物层是通过置于室温、加热或用活性能量射线辐照形成的层。
8. 根据权利要求 6 所述的涂覆成形制品，其特征在于，所述聚硅氮烷组合物固化物层是用紫外线辐照形成的层。

聚硅氮烷组合物以及具有该固化材料的涂覆成形制品

技术领域

本发明涉及含有聚硅氮烷组合物以及防止固化时着色的特定紫外线吸收剂的组合物，以及具有从该组合物固化物形成的紫外吸收性能优秀的层的涂覆成形品。

技术背景

硅膜作为耐热性、耐磨耗性、耐蚀性、绝缘性好的膜，可用于各种用途。以前，形成硅膜的方法有 CVD 法、溶液-凝胶法、PVD 法等，但是最近，已经开发出涂布并固化聚硅氮烷等前体聚合物的方法。

获得固化膜的通常方法是将紫外线吸收剂加入聚硅氮烷中，以使从聚硅氮烷形成的硅膜具有紫外线吸收性质。日本专利公开公报平 7-252453 中揭示了加入诸如氧化锌等无机紫外线吸收剂作为紫外线吸收剂的方法。

然而，上述日本专利公开公报平 7-252453 中记载的方法有组合物稳定性不够、且固化物透明度不够的问题。

另一方面，当用有机紫外线吸收剂作为紫外线吸收剂时，组合物的稳定性没有问题，固化物不产生雾度，但是当采用通常的二苯甲酮紫外线吸收剂或苯并三唑紫外线吸收剂时，固化物会产生发黄的问题。

本发明的目的是提供吸收紫外线性能优良、硬化时着色少的聚硅氮烷组合物以及基材表面上形成该固化物的涂覆的成形制品。

发明揭示

为了解决上述着色问题，本发明者作了深入地研究，发现利用具有特定构造的紫外线吸收剂可以避免该着色问题，从而完成了本发明。

因此，本发明的一个特征是聚硅氮烷组合物含有聚硅氮烷以及分子内有三嗪骨架的紫外线吸收剂。聚硅氮烷组合物最好还含有具有至少一个可聚合官能团的化合物。该化合物宜为具有 2 个以上可聚合官能团的多官能化合物。另外，可聚合官能团宜有活性能量射线固化性。

根据上述发明，得到紫外线吸收性好而且固化时着色少的聚硅氮烷组合物。

本发明另一个特点是具有基材以及一层上述聚硅氮烷组合物固化物的涂覆成形制品，其中在至少一部分基材表面上形成了聚硅氮烷组合物的固化物层。

上述聚硅氮烷组合物的固化物层宜通过置于室温、加热或用活性能量射线辐照来形成。由于固化时着色的抑制效果很好，因此最好是用紫外线照射来形成该层。

根据上述发明，得到了在基材表面至少一部分上有紫外线吸收性好而且没有着色的透明固化物层的涂覆的成形制品。

发明实施最佳方式

聚硅氮烷是具有至少 2 个(-Si-N-)重复单元的聚合物。硅原子(四价)的其余 2 个键或氮原子(三价)的其余 1 个键分别与氢原子或有机基团(如烷基)结合。

用于本发明的聚硅氮烷可以仅仅含有上述重复单元的线状结构，也可含有硅原子的其余两个键之一或两者与氮原子的其余一个键结合形成的环状结构。

聚硅氮烷在氧气存在下分解，氮原子被氧原子取代，形成二氧化硅，充分固化的聚硅氮烷固化物变成基本上不含氮原子的二氧化硅。与从可水解的硅烷化合物形成的二氧化硅相比，从聚硅氮烷形成的二氧化硅形成了更致密的二氧化硅。例如，全氢聚硅氮烷形成的二氧化硅比从四烷氧基硅烷形成的二氧化硅更致密，且诸如耐磨性等表面性质优良。

因此，本发明中所用的聚硅氮烷宜为基本上不含有机基团的聚硅氮烷(全氢聚硅氮烷)、硅原子与烷氧基等可水解基团结合的聚硅氮烷、硅原子与烷基等有机基团结合的聚硅氮烷。其中，全氢聚硅氮烷是特别佳的，因为其固化温度低，固化后获得的固化物致密。

另一方面，在硅原子与烷基、三甲基甲硅烷基等有机基团结合的聚硅氮烷情况下，含有从该聚硅氮烷形成的有机基团的二氧化硅在诸如耐磨性等表面性质方面比从全氢聚硅氮烷形成的二氧化硅差，但是由于它提供了坚韧的固化物，因此根据其用途它有时比全氢聚硅氮烷更宜采用。

在硅原子与有机基团结合的聚硅氮烷中，有机基团宜为烃基团或卤化烃基团，特别佳的是烷基等烃基。这些有机基团的碳原子数没有特别限制，但是宜有较少的碳原子数，碳原子数宜在 20 以下，更佳的在 4 以下。

另外，聚硅氮烷可以具有上述链状、环状或交联结构，一个分子内也可同时有多个结构。聚硅氮烷组合物可用单独一种聚硅氮烷，或两种以上的聚硅氮烷混合物。

另外，聚硅氮烷的数均分子量宜为 200-50000。数均分子量不满 200，则难以获得均一的固化物；数均分子量超过 50000，则聚硅氮烷难以溶解在溶剂中，因此不好。

本发明的聚硅氮烷组合物含有分子内有三嗪骨架的紫外线吸收剂(下称“紫外线吸收剂(a)”)作为必要组分。

如上所述,当采用以往采用的二苯甲酮型紫外线吸收剂或苯并三唑型紫外线吸收剂时,聚硅氮烷固化时产生着色,该着色程度在聚硅氮烷通过紫外线辐照来固化时特别显著。另一方面,当采用紫外线吸收剂(a)时,几乎没有这样的着色。

产生着色的原因认为是聚硅氮烷固化时产生诸如氨气的碱性物质与二苯甲酮型紫外线吸收剂或苯并三唑型紫外线吸收剂发生相互作用。本发明所用的紫外线吸收剂(a)难以与聚硅氮烷固化时产生的诸如氨气等碱性物质相互作用,因此能防止这种着色现象。因此,通过将紫外线吸收剂(a)加入聚硅氮烷组合物中,可赋予固化物紫外线吸收性且没有着色。

另外,当紫外线吸收剂(a)是具有可聚合官能团的可聚合的三嗪化合物时,紫外线吸收剂不会渗出固化物层表面,与基材的粘合性也很好。

上述紫外线吸收剂(a)宜为在 2、4、6 位有含芳环取代基的 1,3,5-三嗪型化合物。特别佳的化合物是至少一个含芳环取代基是羟基苯基(可具有羟基以外的取代基),且其它含芳环取代基存在时该取代基是苯基(可具有诸如羟基除外的烷基等取代基)的化合物。

因此,作为紫外线吸收剂(a),最佳的化合物是 2、4、6 位具有两个苯基(可被烷基取代)和一个羟基苯基(可具有羟基以外的取代基)的 1,3,5-三嗪化合物。

另外,较佳的可聚合三嗪化合物是具有(甲基)丙烯酰基作为可聚合官能团的化合物。例如,具有三嗪骨架和作为活性氢基团的羟基的化合物以及具有(甲基)丙烯酰基和异氰酸酯基的化合物的反应产物是较佳的。

下面列举了较佳的紫外线吸收剂(a)的具体例子。

2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-[4-(2-羟基-3-十三烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-(4-己氧基-2-羟基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪, 1 摩尔 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 1 摩尔异氰酸甲基丙烯酰氧基乙酯的反应产物,旭电化株式会社生产的反应性紫外线吸收剂(型号:[T-672],[T-813])等。

另外,紫外线吸收剂(a)在本发明聚硅氮烷组合物中的含量宜为,对于 100 质量份聚硅氮烷,0.01-50 质量份,更佳的为 0.1-20 质量份。

另外,在本发明聚硅氮烷组合物中,除了上述基本组分外,通常还含有使聚硅氮烷溶解的溶剂。该溶剂例如有脂族烃、脂环族烃、芳族烃等烃类,卤代烃类,脂族醚、

脂环族醚等醚类。具体而言，烃类有戊烷、己烷、异己烷、甲基戊烷、庚烷、异庚烷、辛烷、异辛烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等，卤代烃例如有二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、溴仿、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷等，醚例如有乙醚、异丙醚、四氢吡喃等。

在采用这些溶剂时，为了调节聚硅氮烷的溶解度或溶剂的蒸发速度，可将多种溶剂混合。另外，溶剂的用量根据用途、聚硅氮烷的结构或平均分子量等而异，最好配制使固体含量浓度在 0.5-80%(质量)范围内。

聚硅氮烷固化得到二氧化硅通常是采用称为“煅烧”的加热方法。在本发明的涂覆的成形制品中，当采用合成的树脂作为基材时，由于很难在高于基材耐热温度下使聚硅氮烷加热固化，因此该煅烧温度受到限制。在这种情况下，为了降低聚硅氮烷的煅烧温度，通常采用催化剂。这样，根据催化剂所用的种类或数量，煅烧可在较低的温度下进行，在一些情况下甚至可在室温下使聚硅氮烷固化。

另外，进行煅烧的气氛宜为含有氧气的气氛，如空气。通过在这样的气氛下对聚硅氮烷进行煅烧，如上所述，氮原子被氧原子取代，形成二氧化硅。另外，通过在含有充足含量的氧的气氛中煅烧聚硅氮烷，形成了较为致密的二氧化硅。除该方法外，日本专利公开公报平 7-223867 中记载了也可用水或水蒸气处理来在低温下进行固化。

上述催化剂宜为使聚硅氮烷在低温下固化的催化剂，例如日本专利公开公报平 7-196986 中记载的从金、银、钯、铂等金属的细颗粒制得的金属催化剂，或是日本专利公开公报平-5-93275 中记载的上述金属催化剂的羧酸配合物。

另外，可采用如日本专利公开公报平 9-31333 中记载的方法，用聚硅氮烷涂布基材，使其与催化剂溶液(具体是胺的水溶液)接触或使其在胺水溶液蒸气下暴露一段时间，而不是预先把催化剂加入聚硅氮烷组合物中。

当将催化剂加入聚硅氮烷组合物中时，催化剂的加入量宜为 100 质量份聚硅氮烷的 0.01-10 质量份，更佳的为 0.05-5 质量份。如果催化剂添加量不满 0.01 质量份，则预计不能获得充分的催化效果。如果催化剂添加量超过 10 质量份，则容易产生凝集，损害透明度。

另外，在日本专利公开公报平 11-181290 中记载了在光致游离基发生剂存在下利用活性能量射线的照射来加速聚硅氮烷固化。通过优化活性能量射线或光致游离基发生剂的辐照条件，即使没有上述催化剂，也可通过活性能量射线辐照来使聚硅氮烷固化。

另外，当采用合成树脂作为涂覆成形制品基材时，或当要求固化物坚韧时，聚硅氮烷组合物中宜加入具有一个以上可聚合官能团的化合物(下称“可聚合化合物”)。

对于该化合物,具有两个以上可聚合官能团的多官能团化合物(下称“多官能团化合物(b)”)是特别佳的。另外,上述可聚合官能团宜为可用活性能量射线来固化的可聚合官能团。因此,对于聚硅氮烷组合物中所含的化合物,具有一个以上可通过活性能量射线来固化的可聚合官能团的化合物是较佳的,具有两个以上可通过活性能量射线来固化的可聚合官能团的化合物是特别佳的。

通过添加该化合物,与合成树脂基材的粘合性得到提高,固化物层上很难产生裂纹。当要求固化物层有一定程度的硬度或耐划伤性时,宜采用具有2个以上可用活性能量射线来固化的可聚合官能团的多官能化合物。多官能化合物中的术语“多官能”意味着有2个以上可聚合官能团,下述的“单官能化合物”指具有1个可聚合官能团的化合物。

上述多官能化合物(b)可采用一种化合物,或多种化合物。当采用多种化合物时,它们可以是各种不同的丙烯酰基氨基甲酸酯化合物的组合,也可以是丙烯酰基氨基甲酸酯与没有氨基甲酸酯键的丙烯酸酯化合物的组合。

下面,在本说明书中,丙烯酰基和甲基丙烯酰基统称为“(甲基)丙烯酰基”。同样,“(甲基)丙烯酰氧基”、“(甲基)丙烯酸”、“(甲基)丙烯酸酯”等有相同的表述方式。在这些基团或化合物中,较佳的是具有丙烯酰基(如丙烯酰氧基、丙烯酸、丙烯酸酯等)的化合物。

活性能量射线可固化的可聚合官能团例如有(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等不饱和的基团,或具有该不饱和基团的基团,较佳的是(甲基)丙烯酰基。因此,作为多官能化合物(b),具有2个以上选自(甲基)丙烯酰基一种以上的可聚合官能团的化合物是较佳的。更佳的,具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物(即多元醇等具有2个以上羟基的化合物与(甲基)丙烯酸的聚酯)是较佳的。

多官能化合物(b)也可以是一个分子中具有两种以上可聚合官能团的化合物。多官能化合物一个分子中的可聚合官能团数量在2个以上,该上限没有特别限制,但通常宜为2-50个,特别佳的为3-30个。

在本发明的聚硅氮烷组合物中,也可含有两种以上多官能化合物作为多官能化合物(b)。

另外,上述多官能化合物(b)可以是具有除可聚合官能团外的各种官能团或键的化合物。例如,化合物可以有羟基、羧基、卤原子、氨基甲酸酯键、醚键、酯键、硫醚键、酰氨键、二有机硅氧烷键等。特别佳的是(1)具有氨基甲酸酯键的含(甲基)丙烯酰基的化合物(即丙烯酰基氨基甲酸酯)和(2)没有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物。

(1)对于具有氨基甲酸酯键的含(甲基)丙烯酰基的化合物(下称“丙烯酰基氨基甲酸酯”),例如是下列化合物①-③:

①具有(甲基)丙烯酰基的化合物(X1)与具有两个以上异氰酸酯基的化合物(下称聚异氰酸酯)的反应产物。

②上述化合物(X1)与具有两个以上羟基的化合物(X2)以及聚异氰酸酯的反应产物,和

③具有(甲基)丙烯酰基和异氰酸酯基团的化合物(X3)和上述化合物(X2)的反应产物。

在上述反应产物①-③中,可以存在羟基,但是异氰酸酯基宜不存在。因此,在制备这些反应产物时,所有反应原料中的羟基总摩尔数宜等于或大于异氰酸酯基的摩尔数。

上述化合物(X1)可以是具有(甲基)丙烯酰基和羟基各一个的化合物、具有两个以上(甲基)丙烯酰基和一个羟基的化合物、具有一个(甲基)丙烯酰基和两个以上羟基的化合物、具有两个以上(甲基)丙烯酰基和羟基的化合物。具体地说,例如日本专利公开公报平 11-240103 中第 0025 段记载的化合物。

另外,化合物(X1)可以是具有一个以上环氧基的化合物和(甲基)丙烯酸发生开环反应的产物。环氧基和(甲基)丙烯酸之间的反应使环氧基开环,形成酯键和羟基,并形成具有(甲基)丙烯酰基和羟基的化合物。另外,作为具有一个以上环氧基的化合物的环氧基开环形成含有羟基的化合物,它也可转变成(甲基)丙烯酸酯。

具有一个以上环氧基的化合物宜为称为环氧树脂的聚环氧化物。作为聚环氧化物,其例如有具有多元酚-多缩水甘油醚(如双酚 A-二缩水甘油醚)等具有两个以上缩水甘油基的化合物或脂环族环氧化合物。另外,有环氧基的(甲基)丙烯酸酯与有羟基或羧基的化合物的反应产物可用作化合物(X1)。有环氧基的(甲基)丙烯酸酯例如是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

上述反应产物①或②中的聚异氰酸酯可以是通常的单体状聚异氰酸酯或预聚物状化合物,如聚异氰酸酯聚合物、改性体或含有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。

日本专利公开公报平 11-240103 第 0031 段中具体列举了单体状聚异氰酸酯。

另一方面,聚合物是三聚物(三聚异氰酸酯改性体)、二聚物、碳化二亚胺改性体。改性体有用三羟甲基丙烷等多元醇改性得到的氨基甲酸酯改性体、缩二脲改性体、脲基甲酸酯改性体、脲改性体等。

另外,预聚物状化合物例如有聚异氰酸酯和下述的聚乙二醇或聚酯多元醇等多元醇反应得到的含有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。这些聚异氰酸酯能两种以上合

用。

在本发明中，聚异氰酸酯宜为不产生黄色的聚异氰酸酯(异氰酸酯基不与芳环直接相连的聚异氰酸酯)。具体例子是日本专利公开公报平 11-240103 第 0032 段记载的聚异氰酸酯。

上述化合物(X2)是多元醇或与多元醇相比分子量较高的多羟基化合物。

多元醇宜为有 2-20 个羟基的多元醇，特别佳的是有 2-15 个羟基的多元醇。多元醇可以是脂族多元醇，也可以是脂环族多元醇或有芳环的多元醇。

有芳环的多元醇例如是多元醇类的烯化氧加成物、具有芳环的聚环氧化物开环物(如多元酚-多缩水甘油醚等)。

上述多元醇例如记载在日本专利公开公报平 11-240103 第 0035 段中。

高分子多羟基化合物有聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚醚酯型多元醇、聚碳酸酯多元醇等。另外，含有羟基的乙烯基聚合物也可用作多元醇。这些多元醇或多羟基化合物可两种以上合用。

上述多元醇或含羟基的乙烯基聚合物例子具体在日本专利公开公报平 11-240103 第 0036、0037 段中有所记载。

另外，上述化合物(X3)例如是(甲基)丙烯酸 2-异氰酸基乙酯、甲基丙烯酰基异氰酸酯等。

(2)没有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物宜为与上述化合物(X2)同样方式的具有两个以上羟基的化合物与(甲基)丙烯酸的聚酯。较佳的具有两个以上羟基的化合物是上述多元醇或多羟基化合物。另外，较佳的是(甲基)丙烯酸与具有两个以上环氧基的化合物的反应产物——(甲基)丙烯酸酯化合物。

这样，不含氨基甲酸酯键的多官能化合物具体例子是①日本专利公开公报平 11-240103 第 0039 段中记载的脂族多元醇的(甲基)丙烯酸酯，②同一公报第 0040 段中记载的有三嗪环或芳环的多元醇或多元酚的(甲基)丙烯酸酯，和③同一公报第 0041 段中记载的含羟基化合物烯化氧加成物的(甲基)丙烯酸酯，含羟基化合物-己内酯加成物的(甲基)丙烯酸酯，以及聚亚烷基多元醇的(甲基)丙烯酸酯。

在本发明中，为了赋予聚硅氮烷组合物固化物足够的耐磨性，较佳的是至少一部分(较佳的至少 30%(质量)，更佳的至少 50%(质量))可聚合的化合物是具有三个以上可用活性能量射线来固化的官能团的多官能化合物。

因此，较佳的多官能化合物(b)具体是下列丙烯酰基氨基甲酸酯和没有氨基甲酸酯键的多官能化合物。

丙烯酰基氨基甲酸酯宜为下列化合物 1)或 2)。1)季戊四醇或其聚合物聚季戊四醇

和聚异氰酸酯和(甲基)丙烯酸羟基烷酯的反应产物,即,有三个以上(较佳的有 4-20 个)活性能量射线可固化的可聚合官能团的丙烯酰基氨基甲酸酯化合物。2)季戊四醇或聚季戊四醇与含羟基的聚(甲基)丙烯酸酯及聚异氰酸酯的反应产物,即,有三个以上(较佳的有 4-20 个)活性能量射线可固化的可聚合官能团的丙烯酰基氨基甲酸酯化合物。

没有氨基甲酸酯键的多官能化合物宜为季戊四醇型聚(甲基)丙烯酸酯或异氰脲酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯。季戊四醇型聚(甲基)丙烯酸酯是季戊四醇或聚季戊四醇和(甲基)丙烯酸的聚酯(较佳的有 4-20 个活性能量射线可固化的可聚合官能团)。另外,异氰脲酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯包括 1 摩尔异氰脲酸三(羟基烷)酯与 1-6 摩尔己内酯或烯化氧加成获得的加成物与(甲基)丙烯酸的聚酯(较佳的有 2-3 个可用活性能量射线固化的可聚合官能团)。较佳的是,将这些较佳的多官能化合物以及其它具有两个以上活性能量射线可固化的可聚合官能团的其它多官能化合物(尤其是多元醇的聚(甲基)丙烯酸酯)组合使用。这些较佳的多官能化合物的用量宜为多官能化合物(b)总量的 30%(质量)以上,更佳的为 50%(质量)以上。

另外,除上述多官能化合物(b)外,还可含有具有一个可聚合官能团的单官能化合物。该单官能化合物宜为具有一个活性能量射线可固化的可聚合官能团的单官能化合物。较佳的单官能化合物是具有(甲基)丙烯酰基的化合物,特别佳的是具有丙烯酰基的化合物。

在本发明的聚硅氮烷组合物中,当采用上述单官能化合物时,单官能化合物相对于多官能化合物(b)与单官能化合物的总量的比例没有特别限制,但是较佳的在 60%(质量)以下,特别佳的在 30%(质量)以下。如果单官能化合物的比例超过 60%(质量),固化物的硬度将不利地降低,耐磨性将变得不充分。

较佳的上述单官能化合物例如是分子中有一个(甲基)丙烯酰基的化合物,另外,该化合物中还可有羟基、环氧基等官能团。更佳的单官能化合物是(甲基)丙烯酸的酯,即(甲基)丙烯酸酯。具体的单官能化合物例如是日本专利公开公报平 11-240103 第 0049 段中记载的那些化合物。

在本发明中,当聚硅氮烷组合物含有诸如多官能化合物(b)等可聚合的化合物时,为了使该可聚合化合物固化,组合物宜含有光聚合引发剂。另外,即使当聚硅氮烷组合物不含可聚合化合物时,加入光聚合引发剂并用紫外线辐照也可加速聚硅氮烷的固化。

至于光聚合引发剂,可使用众所周知的光聚合引发剂,尤其是容易市售购得的化合物。另外,可采用多种光聚合引发剂。

上述光聚合引发剂例如有芳基酮型光聚合引发剂(如苯乙酮类、二苯甲酮类、烷基氨基二苯甲酮类、苯偶酰类、苯偶姻类、苯偶姻醚类、苯偶酰二甲基酮缩醇类、苯甲酰苯甲酸酯类、 α -酰氧基酯类等)、含硫型光聚合引发剂(例如硫醚类、噻吨酮类等)、酰氧基化磷型光聚合引发剂、二酰基氧化磷型光聚合引发剂以及其它光聚合物引发剂。光聚合引发剂可以和诸如胺的光增感剂组合使用。具体例如在日本专利公开公报平 11-240103 第 0081-0085 段中记载的那些化合物。

特别佳的光聚合引发剂包括 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮, 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷, 苯甲酰基二苯基氧化磷, 2,6-二甲基苯甲酰基二苯基氧化磷, 二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷, 二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次磷酸乙酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次磷酸甲酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基磷酸异丙酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基磷酸二甲酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基磷酸二乙酯等。

本发明聚硅氮烷组合物中的光聚合引发剂的量,相对于 100 质量份可聚合化合物而言,是 0.01-20 质量份,更好的为 0.1-10 质量份。

另外,本发明的聚硅氮烷组合物如果需要可添加功能性添加剂。功能性添加剂例如包括选自无机紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、热聚合防止剂、均化剂、消泡剂、增粘剂、防沉降剂、颜料、着色染料、红外线吸收剂、荧光增白剂、分散剂、防污剂、防锈剂、导电性微粒、抗静电剂、如防雾剂等表面活性剂、固化催化剂的一种以上的功能性添加剂。

较佳的光稳定剂是通常用作合成树脂光稳定剂的受阻胺型光稳定剂。受阻胺型光稳定剂具体例子是日本专利公开公报平 11-240103 第 0094 段中记载的化合物和下列化合物。

N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)十二烷基琥珀酰亚胺、1-[(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧乙基]-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸盐、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷四羧酸盐、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)二(三癸基)丁烷四羧酸盐、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)二(三癸基)丁烷四羧酸盐、3,9-二[1,1-二甲基-2-{三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧羰基)丁基羰基氧}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-二[1,1-二甲基-2-{三(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧羰基)丁基羰基氧}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,5,8,12-四[4,6-二{N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基氨基}-1,3,5-三嗪-2-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二甲酯缩合物、2-叔辛基氨基-4,6-二氯-s-三嗪/N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺缩合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-

4-吡啶基)六亚甲基二胺/二溴乙烷缩合物等。

抗氧化剂例如包括受阻酚型抗氧化剂如 2,6-二-叔丁基-对-甲酚、磷型抗氧化剂如亚磷酸三苯酯等。均化剂例如包括硅氧烷树脂型均化剂、丙烯酸树脂型均化剂等。

消泡剂例如包括硅氧烷树脂型消泡剂如聚二甲基硅氧烷等。增粘剂例如包括聚甲基丙烯酸甲酯型聚合物、氢化蓖麻油型化合物、脂族酸酰胺型化合物等。

颜料例如包括诸如缩合多环有机颜料、酞菁型有机颜料等有机着色颜料，诸如二氧化钛、氧化钴、钼铬红、钛黑等无机颜料。着色染料的例子包括有机溶剂可溶性偶氮型金属络合物染料、有机溶剂可溶性酞菁型染料等。

红外线吸收剂例如包括聚甲炔型、酞菁型、金属络合物型、铵(aminium)型、二𰇇型(diimonium)、蒽醌型、二硫醇金属络合物型、萘醌型、吡啶酚型、偶氮型或三芳基甲烷型化合物。荧光增白剂例如包括香豆素型荧光增白剂、噁唑型荧光增白剂如 2,5-二(5'-叔丁基苯并噁唑基-(2'))苯硫酚等。

防污剂例如包括硅氧烷树脂型防污剂、氟树脂型防污剂等。防锈剂例如包括二氧化硅、多磷酸盐、磷酸盐、钼酸盐、磷钼酸盐、肌醇六磷酸、肌醇六磷酸盐、磷酸、磷酸盐等。导电细颗粒例如包括诸如锌、铝、镍等的金属粉末、磷酸铁、掺锡氧化锡等。

防静电剂例如包括非离子型防静电剂、阳离子型防静电剂、阴离子型防静电剂等。防雾剂例如包括非离子型表面活性剂等。

本发明的聚硅氮烷可通过使组合物单独固化来制成成形制品，但是通常是将该组合物涂在至少一部分基材表面上固化形成涂覆的成形制品。

在本发明中，聚硅氮烷组合物的固化物层厚度因可聚合化合物的加入量而异，较佳的为 0.1-100 微米，更佳的为 1-50 微米。另外，在基材表面上涂布聚硅氮烷组合物来获得涂覆的成形制品的场合下也一样。另一方面，当不含可聚合化合物时，聚硅氮烷组合物的固化物厚度宜为 0.1-10 微米，更佳的为 0.1-3 微米。如果固化物层厚度小于上述范围，不能获得满意的紫外线吸收性。而如果固化物层厚度超过上述范围，则固化物层产生裂纹的可能性会不利地提高。

本发明中所用基材没有特别限制，可使用玻璃、合成树脂、陶瓷、金属等。至于合成树脂，例如可以使用芳香族聚碳酸酯型树脂、聚甲基丙烯酸甲酯型树脂(丙烯酸树脂)、聚苯乙烯型树脂、聚酯型树脂等。

本发明的涂覆成形制品可根据其用途制成经弯曲加工的成形制品。在制成弯曲加工的成形制品时，宜在基材表面形成一层聚硅氮烷组合物的未固化物或部分固化物，然后对所得产品进行弯曲加工。另外，可以采用预先成形的基材，例如可以使用诸如

平板、波浪形板等板状基材，膜状基材和其它各种形状的基材。

本发明聚硅氮烷组合物的涂布方法没有特别限制，可采用众所周知的方法，例如包括浸涂法、流涂法、喷涂法、棒式刮涂法、凹版涂覆法、辊涂法、刀涂法、气刀涂布法、旋涂法、狭缝涂布法、微型凹版涂布法等。

在本发明中，可对涂布前的基材进行锉削、脱脂、等离子处理等表面处理，涂布前的基材表面也可用硅烷偶联剂进行涂底。通过采用这样的预处理，基材与聚硅氮烷组合物固化物层之间的粘合性得到提高。

当聚硅氮烷组合物含有溶剂时，可在涂布后干燥除去溶剂，然后用诸如紫外线等活性能量射线辐照、加热或使置于室温下来使涂覆的组合物固化。另外，通过与胺类或酸的水溶液或蒸气接触可加速固化。

用于使本发明聚硅氮烷组合物固化的活性能量射线没有特别限制，可使用紫外线、电子辐射或其它活性能量射线，紫外线是较佳的。紫外线源例如包括氙灯、脉冲氙灯、低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、碳弧灯、钨灯等。

根据本发明可得到能形成紫外线吸收性好的无色固化物的聚硅氮烷组合物。而且能得到基材至少一部分上具有紫外线吸收性好的透明的固化物层的涂覆成形制品。特别是，本发明的特征是用活性能量射线(尤其是紫外线)辐照可形成无色的固化物层。

实施例

下面参照实施例进一步描述本发明，但是本发明不局限于这些实施例。在下列实施例中，将石英玻璃、透明的芳族聚碳酸酯树脂板(厚 3 毫米、150 毫米×300 毫米)或不锈钢板(SUS304)作为基材。

根据下列方法测定并评价实施例 1-5、7-11 中获得的每个样品的各种物理性质。结果示于表 1。

[初期雾度]

用雾度计测定样品的雾度。

[初期黄色程度]

用比色计(Suga 试验机株式会社生产)测定样品两个部位的黄色程度值(YI)，用它们的平均值表示。

[紫外光透过率]

用分光光度计测定吸收光谱，测定 300 纳米下的紫外光透过率(%)。

[耐渗出(bleed out)性]

使样品在 60℃、95%相对湿度的恒温恒湿度条件下静置 30 天，观察固化物表面，

检查是否存在“渗出现象”。完全没有“渗出现象”的样品标记为○，稍有“渗出”的样品标记为△，明显有“渗出现象”的样品标记为×。

实施例 1

在 10 克低温可固化的全氢聚硅氮烷的二甲苯溶液(固体含量为 20%(质量)，东燃株式会社生产，商品名为“L110”)中加入 0.2 克 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，完全溶解获得涂布液 1。

用旋涂法将上述涂布液 1 涂布到石英玻璃上(湿厚度为 10 微米，以下相同)，在 120℃的热风循环烘箱中保温 1 小时。使该样品在 95℃、相对湿度 80%的环境下保持 3 小时，获得石英玻璃表面有层厚 2 微米的固化物层的样品。对该样品的固化层进行 IR(红外线吸收光谱)分析，确认样品的固化物层全部变为二氧化硅。

实施例 2

如下所示，改变例 1 中的样品制备方法。用与实施例 1 相同的方法制得样品，只是用不含催化剂的全氢聚硅氮烷的二甲苯溶液(固体含量为 20%(质量)，东燃株式会社生产，商品名“V110”)代替涂布液 1 中的全氢聚硅氮烷“L110”，使该样品在 25℃3%三乙胺水溶液浴中保持 3 分钟，而不是在 95℃和相对湿度 80%的环境下保持 3 小时。

实施例 3

在 10 克一部分与硅原子结合的氢原子被甲基取代的聚硅氮烷的二甲苯溶液(固体含量为 20%(质量)，东燃株式会社生产，商品名“NL710”)中，加入 0.2 克 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，使其完全溶解，获得涂布液 2。

用旋涂法将上述涂布液 2 涂布到石英玻璃上，在 120℃的热风循环烘箱中保温 1 小时。使该样品在 95℃、相对湿度 80%的环境下保持 3 小时，获得石英玻璃表面有层厚 2 微米的固化物层的样品。对该样品的固化层进行 IR 分析，确认固化物层全部变为二氧化硅。

实施例 4

将 54 克二甲苯、36 克二丁醚、2.0 克 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 0.4 克 2-甲基-1-{4-(甲硫基)苯基}-2-吗啉代丙-1-酮溶解在装有搅拌器和冷却管的四颈瓶内，添加 20 克异氰脲酸三(2-丙烯酰氧乙)

酯和 100 克全氢聚硅氮烷“V110”，在氮气气氛、室温下搅拌 1 小时，获得涂布液 3。

用刮条涂布机将上述涂布液 3 涂布到芳族聚碳酸酯树脂板上(25 微米)，在 80℃ 的热风循环烘箱中保持 5 分钟。在空气气氛下，用 3000mJ/cm²(波长 300-390 纳米之间的紫外线累积能量值，以下相同)的高压水银灯照射该涂布样品，得到芳族聚碳酸酯树脂板表面上形成了层厚 5 微米的固化物层的样品。

实施例 5

在 10 克全氢聚硅氮烷“V110”中加入 0.2 克 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 0.04 克 2-甲基-1-{4-(甲硫基)苯基}-2-吗啉代丙-1-酮，完全溶解获得涂布液 4。

用旋涂法将上述涂布液 4 涂布到石英玻璃上(10 微米)，在 120℃ 的热风循环烘箱中保温 1 小时。在空气气氛下，用 3000mJ/cm² 的高压水银灯的紫外线照射该涂布样品，得到石英玻璃表面上形成了层厚 2 微米的固化物层的样品。该样品的固化物层经 IR 分析确认完全变成二氧化硅。

实施例 6

用旋涂法将涂布液 1 涂布到不锈钢板上，在 120℃ 的热风循环烘箱中保温 1 小时。在 95℃、相对湿度 80% 的环境下保持该样品 3 小时，得到不锈钢板表面上形成了层厚 1 微米的固化物层的样品。该样品的固化物层经 IR 分析确认完全变成二氧化硅。该样品的固化物层没有颜色，是透明的。

实施例 7

将 54 克二甲苯、36 克二丁醚、2.0 克 1 摩尔 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 1 摩尔异氰酸甲基丙烯酰氧乙酯的反应产物、0.4 克 2-甲基-1-{4-(甲硫基)苯基}-2-吗啉代丙-1-酮溶解在装有搅拌器和冷却管的四颈瓶内，添加 20 克异氰脲酸三(2-丙烯酰氧乙)酯和 100 克全氢聚硅氮烷“V110”，在氮气气氛、室温下搅拌 1 小时，获得涂布液 5。

用刮条涂布机将上述涂布液 5 涂布到芳族聚碳酸酯树脂板上(25 微米)，在 80℃ 的热风循环烘箱中保持 5 分钟。在空气气氛下，用 3000mJ/cm² 的高压水银灯的紫外线照射该涂布样品，得到芳族聚碳酸酯树脂板表面上形成了层厚 5 微米的固化物层的样品。

实施例 8

在 10 克全氢聚硅氮烷“V110”中，加入旭电化株式会社生产的 0.2 克反应性紫外线吸收剂(型号“T-672”)和 0.04 克 2-甲基-1-{4-(甲硫基)苯基}-2-吗啉代丙-1-酮，完全溶解得到涂布液 6。

用旋涂法将上述涂布液 6 涂布到石英玻璃上(10 微米)，在 120℃的热风循环烘箱中保温 1 小时。随后，在空气气氛下，用 3000mJ/cm² 的高压水银灯紫外线照射该涂布样品，得到石英玻璃表面上形成了层厚 2 微米的固化物层的样品。该样品的固化物层经 IR 分析确认完全变成二氧化硅。

实施例 9

如下所示，改变例 1 中的样品制备方法。用与实施例 1 相同的方法制得样品，只是用 2-(3,5-二-叔戊基-2-羟基苯基)-苯并三唑代替涂布液 1 中的 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

实施例 10

如下所示，改变例 4 中的样品制备方法。用与该实施例相同的方法制得样品，只是用 2-{2-羟基-5-(2-丙烯酰氧乙基)苯基}苯并三唑代替涂布液 3 中的 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

实施例 11

如下所示，改变例 5 中的样品制备方法。用与该实施例相同的方法制得样品，只是用 2-{2-羟基-5-(2-丙烯酰氧乙基)苯基}苯并三唑代替涂布液 4 中的 2-[4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

表 1

	初期雾度(%)	初期黄色程度	紫外线透过率(%)	耐渗出性
实施例 1	0.4	0.5	8	△
实施例 2	0.3	0.3	8	△
实施例 3	0.5	0.6	8	△
实施例 4	0.5	0.4	5	×
实施例 5	0.3	0.5	8	△
实施例 7	0.4	0.8	6	○
实施例 8	0.3	0.7	4	○
实施例 9	0.7	3.5	12	△
实施例 10	0.6	12.3	7	×
实施例 11	0.5	9.0	12	△

与采用了含有苯并三唑型紫外线吸收剂的聚硅氮烷组合物的固化物层(实施例 9-11)相比, 含有分子内有三嗪骨架的紫外线吸收剂的聚硅氮烷组合物所得到的固化物层(实施例 1-8)的黄色程度非常低, 基本上没有颜色。

另外, 用含有可聚合三嗪化合物的聚硅氮烷组合物获得的固化物层(实施例 7、实施例 8)有优良的耐渗出性。