



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119768271 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202280099530.9

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2022.08.31

B32B 27/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/032802 2022.08.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/047806 JA 2024.03.07

(71) 申请人 株式会社雷尼阿斯

地址 日本广岛县

(72) 发明人 岩井和史

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

专利代理师 刘卓然

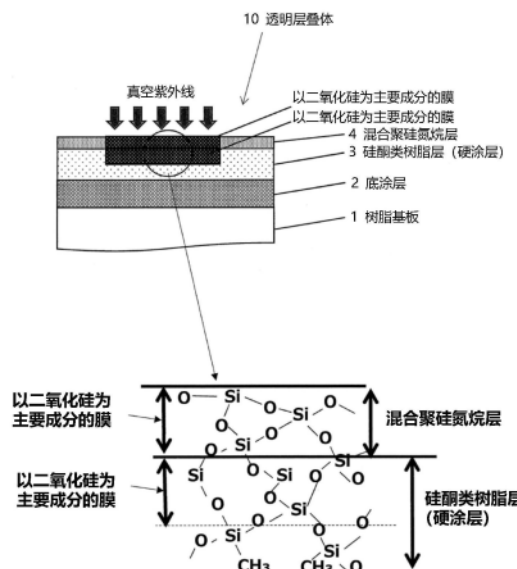
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

透明层叠体的制造方法

(57) 摘要

提供一种作为汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的风挡而使用的透视用或采光用的透明层叠体的制造方法。在树脂基板1上形成硅酮类树脂层3,在硅酮类树脂层3的表面涂布混合聚硅氮烷而形成固化的混合聚硅氮烷层4,所述混合聚硅氮烷以有机聚硅氮烷相对于全氢聚硅氮烷的固体成分比率(O/P比)为1wt%以上且25wt%以下的比率混合而成,通过从混合聚硅氮烷层4的上方照射波长200nm以下的真空紫外线,从而透过混合聚硅氮烷层4将硅酮类树脂层的一部分改性为二氧化硅的改性膜。



1. 一种透明层叠体的制造方法,其特征在于,
在树脂基板上形成硅酮类树脂层,
在所述硅酮类树脂层的表面涂布混合聚硅氮烷而形成固化的混合聚硅氮烷层,所述混合聚硅氮烷以有机聚硅氮烷相对于全氢聚硅氮烷的固体成分比率(O/P比)为1wt%以上且25wt%以下的比率混合而成,
通过从所述混合聚硅氮烷层的上方照射波长200nm以下的真空紫外线,从而透过所述混合聚硅氮烷层将硅酮类树脂层的一部分改性为二氧化硅的改性膜。
2. 根据权利要求1所述的透明层叠体的制造方法,其特征在于,使混合聚硅氮烷层的膜厚为11nm以上且小于565nm。
3. 根据权利要求1所述的透明层叠体的制造方法,其特征在于,所述真空紫外线的照射量为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 以上且 $8\text{J}/\text{cm}^2$ 以下。

透明层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及作为汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的风挡而使用的透视用或采光用的透明层叠体的制造方法。

背景技术

[0002] 汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的挡风玻璃在暴露于室外环境下或被雨刷器持续摩擦的环境下使用。聚碳酸酯等树脂基板比玻璃制的基板轻,有望取代玻璃制的基板作为透视用及采光用等的窗材料。树脂基板的成型性优异,另一方面,表面非常容易受伤。因此,为了使树脂基板在挡风玻璃那样的严酷环境中也能使用,在树脂基板上形成以二氧化硅为主要成分的改性膜,实现耐擦伤性的提高。该改性层通过在树脂基板的表面涂布形成丙烯酸树脂或硬涂层并形成硬质薄膜来进行。

[0003] 例如,根据专利文献1,通过浸渍涂布法涂布硅氧烷树脂,在其表面照射真空紫外线,由此形成以二氧化硅为主要成分的改性膜。根据该文献,公开了在将改性膜的膜厚增加到 $0.6\mu\text{m}$ 以上时产生裂纹的问题。

[0004] 根据专利文献2,作为车辆用的窗材,公开了一种如下的层叠体:在塑料基板上层叠包含硅氧烷类聚合物成分和有机类聚合物成分的硬涂层(I),在硬涂层(I)上进一步形成由聚硅氮烷(Polysilazane)转化而成的二氧化硅膜(II)。聚硅氮烷是以 $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ 为基本单元的可溶于有机溶剂的无机聚合物。

[0005] 在该专利文献的层叠体中,在硬涂层(I)内形成为,在与二氧化硅膜(II)接触的一侧相对较多地存在硅氧烷类聚合物成分,在基板一侧相对较多地存在有机类聚合物成分。这样的硬涂层(I)的形成是在涂布了硬涂层之后,通过活性能量射线照射使其固化而进行的。二氧化硅膜(II)的形成通过涂布含有聚硅氮烷的被覆组合物来进行。通过在与二氧化硅膜(II)接触的一侧相对较多地存在硅氧烷类聚合物成分,提高了与二氧化硅膜(II)的粘接性。

[0006] 专利文献3是涉及在太阳能电池、液晶等电子器件中使用的柔性阻隔性薄膜的技术。根据该技术,涉及在邻接层上涂布含有聚硅氮烷的组合物的涂布液后,通过实施基于真空紫外线照射的改性处理,形成包含无机物的阻隔层。另外,根据该文献,通过设置邻接层,在真空紫外线照射前的聚硅氮烷涂布膜中不生成硅醇基等,通过之后的真空紫外线照射,切断聚硅氮烷的分子键,进行涂膜表面的陶瓷化(二氧化硅改性)。而且,在聚硅氮烷层的膜厚为 150nm 时,在 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ (SiO_2 热氧化膜换算值)左右的区域,制作在深度方向上存在 2nm 以上的、Si、N、O原子的比率大致恒定的连续区域的膜。

[0007] 此外,在该文献中,作为聚硅氮烷,特别优选全氢聚硅氮烷,但也教导将全氢聚硅氮烷和有机聚硅氮烷混合使用。然而,在实施例中还示出了全氢聚硅氮烷的例子。

[0008] 在专利文献4的透明层叠体的制造方法中,在形成于树脂基板上的硅酮类树脂层的表面涂布以聚硅氮烷为主要成分的组合物的涂布液,使其固化而制成转化为二氧化硅的固化聚硅氮烷层,通过从固化聚硅氮烷层的上方照射波长 200nm 以下的真空紫外线,从而透过固化聚

硅氮烷层将硅酮类树脂层的一部分改性为二氧化硅的改性膜。通过对硅酮类树脂层照射真空紫外线而挥发的气体由于固化聚硅氮烷层的气体阻隔性而扩散到树脂基板内,从而不使表面粗糙而产生损伤,在超级紫外线加速老化试验(SUV,日文:超促進耐候試験)中提高了裂纹、剥离的性能。

[0009] 在该文献中,作为聚硅氮烷,优选全氢聚硅氮烷,但也教导了有机聚硅氮烷的选择可能性。然而,在实施例中仅示出了全氢聚硅氮烷的例子。

[0010] 又,全氢聚硅氮烷是指下述通式(化1)的R1、R2及R3全部为氢原子的聚硅氮烷(也称为PHPS)。另外,有机聚硅氮烷是指与下述通式(化1)的Si键合的氢部分中一部分被烷基、烯基、环烷基、芳基、烷基甲硅烷基、烷基氨基或烷氧基等替换的聚硅氮烷(也称为OPSZ)。

[0011] [化1]

[0012] $-\text{Si}(\text{R}1)(\text{R}2)-\text{N}(\text{R}3)-$

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本专利第4536824号公报

[0016] 专利文献2:日本专利第6256858号公报

[0017] 专利文献3:日本专利第5935263号公报

[0018] 专利文献4:日本特开2020-104462号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的技术问题

[0020] 在专利文献4中,通过使真空紫外线到达固化聚硅氮烷层与硅酮类树脂层的界面而引起界面反应,从而透过固化聚硅氮烷层将硅酮类树脂层的一部分改性为二氧化硅的改性膜,从而改善了密合性,结果显示,与对未涂布聚硅氮烷的硅酮类树脂层照射真空紫外线的情况相比,耐候性、耐热性提高。

[0021] 本申请人为了进一步提高耐候性、耐热性而进行了深入的研究。另外,在该文献中,推荐的聚硅氮烷的膜厚为10nm~100nm,在这样的极窄的范围内,针对汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的风挡的大面积且曲面管理膜厚的品质是需要成本的,因此也研究了其改善。

[0022] 本发明的目的在于提供一种作为汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的风挡而使用的透视用或采光用的透明层叠体的制造方法。

[0023] 用于解决技术问题的手段

[0024] 本发明的透明层叠体的制造方法,其特征在于,在树脂基板上形成硅酮类树脂层,在所述硅酮类树脂层的表面涂布混合聚硅氮烷而形成固化的混合聚硅氮烷层,所述混合聚硅氮烷以有机聚硅氮烷相对于全氢聚硅氮烷的固体成分比率(O/P比)为1wt%以上且25wt%以下的比率混合而成,通过从所述混合聚硅氮烷层的上方照射波长200nm以下的真空紫外线,从而透过所述混合聚硅氮烷层将硅酮类树脂层的一部分改性为二氧化硅的改性膜。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,发现与有机聚硅氮烷单独的情况相比,通过将有机聚硅氮烷与全氢

聚硅氮烷混合,向硅酮类树脂层的涂布变得容易。接着,研究从涂布并固化的混合聚硅氮烷层的上方照射波长200nm以下的真空紫外线时的混合聚硅氮烷层的膜厚,通过使膜厚小于565nm,可以得到SUV耐候性优异的透明层叠体。由于可以扩大混合聚硅氮烷层的膜厚的范围,所以对于汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的风挡的大面积和曲面,可以提高生产率并管理膜厚的品质。

[0027] 另外,通过使紫外线照射后的聚硅氮烷层的膜厚为100nm~300nm,能够得到SUV耐候性优异的透明层叠体。

附图说明

[0028] 图1是表示通过旋涂将有机聚硅氮烷涂布在硅酮类树脂层上的例子的图。

[0029] 图2是示意性地表示通过本发明的改性方法制造的透明层叠体的剖面的图。

[0030] 图3是表示SUV耐候性、耐热试验的结果的图。

[0031] 图4是表示改变O/P比时的耐磨耗性的试验结果的图。

[0032] 图5是表示催化剂对SUV耐候性的影响的试验结果的图。

[0033] 图6是表示关于增加真空紫外线的照射量的影响的试验结果的图。

[0034] 图7是表示针对各膜厚的耐热性试验、SUV耐候性试验、泰伯磨耗试验(Taber abrasion test)的结果的图。

具体实施方式

[0035] 全氢聚硅氮烷形成无机覆膜,而有机聚硅氮烷形成无机有机混合覆膜。有机聚硅氮烷的覆膜中包含有机成分,因此与全氢聚硅氮烷的无机覆膜相比,韧性提高,即使在膜厚变厚的情况下,也有望抑制裂纹的产生。

[0036] 因此,发明人使用有机聚硅氮烷,如专利文献4所示,在形成于树脂基板上的硅酮类树脂层的表面涂布以有机聚硅氮烷为主要成分的组合物,使其固化,制成转化为二氧化硅的混合聚硅氮烷层,尝试从混合聚硅氮烷层的上方照射波长200nm以下的真空紫外线,对所制作的试样进行评价。

[0037] 图1表示通过旋涂将有机聚硅氮烷涂布在硅酮类树脂层上的例子。涂布对象的硅酮类树脂层是通过浸渍涂布法涂布硅氧烷树脂并固化而形成的硬涂层,所述硅氧烷树脂是以烷氧基硅烷为基料、将经由缩合反应得到的硅氧烷溶胶水解而得到的。所使用的有机聚硅氮烷从默克股份两合公司(Merck KGaA)的DURAZANE1000类列(DURAZANE是该公司的注册商标)中选择了1033。DURAZANE1033是液状低粘性、不需要溶剂的树脂。

[0038] 根据专利文献3,有机聚硅氮烷通过具有甲基等烷基而改善了与基底基材的粘接性,但在申请人的试验中,DURAZANE1033被弹开成为水珠状而不能成膜。试验的试样是将溶剂加入到原液的DURAZANE1033(图1C,100wt%)中并将DURAZANE1033的比例制备为25wt%(图1A)、50wt%(图1B)的试样。这样,有机聚硅氮烷实际上难以涂布到硅酮类树脂层上。又,图1D是公认的化学式。

[0039] 接着,发明人发现,与有机聚硅氮烷单独的情况相比,通过将有机聚硅氮烷与全氢聚硅氮烷混合,向硅酮类树脂层的涂布变得容易。即使在将有机聚硅氮烷固体成分与全氢聚硅氮烷固体成分按重量计的有机/无机比(O/P比)制备为3倍(相对于有机聚硅氮烷固体

成分的重量为300,全氢聚硅氮烷固体成分的重量为100)的情况下,也能够通过旋涂在上述硅酮类树脂层上以3000rpm(1分钟)成膜出膜厚100nm的膜。这里使用的全氢聚硅氮烷是三和化学株式会社(サンワ化学株式会社)的TRESMILE#100-15(TRESMILE(トレスマイル)是三和化学株式会社的注册商标)。

[0040] 然后,研究了通过使用将有机聚硅氮烷与全氢聚硅氮烷混合的试样(以下称为混合聚硅氮烷),在形成于树脂基板上的硅酮类树脂层的表面涂布混合聚硅氮烷,使其固化而制成转化为二氧化硅的混合聚硅氮烷层,从混合聚硅氮烷层的上方照射波长200nm以下的真空紫外线,透过混合聚硅氮烷层将硅酮类树脂层的一部分改性为二氧化硅的改性膜。

[0041] 在专利文献4中,观察到以下现象:当由具有硅氧烷键的聚合物形成硅酮类树脂层(硬涂层)并照射真空紫外线时,聚合物的有机物从硅酮类树脂层的表面挥发,以二氧化硅为主要成分的改性膜的表面的粗糙度变大。对于3nm以下的最初表面粗糙度(Rmax),当照射能量达到8400mJ/cm²时,表面粗糙度(Rmax)超过10nm。基于金属卤化物灯的超级紫外线加速老化试验(SUV)的结果表明,随着照射能量的增加和表面粗糙度变大,出现开裂、剥离的时间会变短。为了进一步提高SUV耐候性的性能,减少其表面的粗糙度成为一种对策。

[0042] 当在照射真空紫外线前的比较例的表面上进一步涂布混合聚硅氮烷时,表面的粗糙度会平滑化。而且,即使照射真空紫外线,其表面粗糙度(Rmax)也在3nm以下,几乎没有变化。因此,发明人研究了通过使用混合聚硅氮烷,与单独使用全氢聚硅氮烷的情况相比(专利文献4),耐候性、耐热性是否提高,或者即使耐候性、耐热性为相同程度,是否通过能够成为比专利文献4中推荐的聚硅氮烷的膜厚(10~100nm)更大的膜厚值,从而能够降低膜厚的品质管理的成本。

[0043] 图2是示意性地表示通过本发明的改性方法制造的透明层叠体10的剖面的图。由树脂基板1、在其上形成的底涂层2、在其上形成的硅酮类树脂层3、以及在其上形成的混合聚硅氮烷层4构成。

[0044] 作为树脂基板1,没有特别的限制,作为原材料,可以优选列举丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚芳酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或苯乙烯类聚合物等树脂,或者各种烯烃类树脂。

[0045] 作为底涂层2,是为了提高树脂基板1与硅酮类树脂层3的密合性、提高耐冲击性等目的而设置的,但在本发明中,也具有消除在树脂基板1的表面产生的伤痕的效果。这样的底涂层2例如可以通过浸渍涂布法涂布聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯丙烯酸酯树脂等各树脂,并固化而形成。

[0046] 硅酮类树脂层3,具体而言,可以通过浸渍涂布法涂布硅氧烷树脂并固化而形成,所述硅氧烷树脂是以烷氧基硅烷为基料、将经由缩合反应得到的硅氧烷溶胶水解而得到的。又,作为硅酮类树脂层3,也可以使用具有硅氧烷键的其他聚合物。其他具有硅氧烷键的聚合物包括具有硅氧烷键的丙烯酸聚合物等。但是,在使用具有硅氧烷键的丙烯酸聚合物的情况下,不需要底涂层2。

[0047] 混合聚硅氮烷层4是将有机聚硅氮烷与全氢聚硅氮烷混合,为了调整膜厚、调整粘度等,用适当溶剂稀释后的混合聚硅氮烷用浸渍法、流涂法、喷雾法、旋涂法等涂布在硅酮类树脂层3上,使其固化,从而转化为二氧化硅膜而得到的。混合聚硅氮烷的固化可以是在室温下放置几天(在申请人的实验中,在固化时间(10分钟至3天)、固化温度(常温至120℃)

下不能检测出显著的差异)。

[0048] 从混合聚硅氮烷层4的上方照射波长200nm以下的真空紫外线,例如氙准分子灯(真空紫外线、波长172nm)。真空紫外线透过混合聚硅氮烷层4,从混合聚硅氮烷层4与硅酮类树脂层3的界面将硅酮类树脂层3改性为以二氧化硅为主要成分的膜。以二氧化硅为主要成分的改性膜由混合聚硅氮烷层4的二氧化硅膜的膜厚和由硅酮类树脂层3改性的二氧化硅膜的膜厚构成。

[0049] (实验例1)

[0050] 作为有机聚硅氮烷使用DURAZANE1033,作为全氢聚硅氮烷使用三和化学株式会社的TRESMILE#100-15。

[0051] 将有机聚硅氮烷与全氢聚硅氮烷混合,制作7种有机/无机的固体成分比(O/P的重量比:O/P比)不同的试样:O/P比1wt%(有机g/无机g=1g/100g)、5wt%(有机g/无机g=5g/100g)、10wt%(有机g/无机g=10g/100g)、25wt%(有机g/无机g=25g/100g)、50wt%(有机g/无机g=50g/100g)、75wt%(有机g/无机g=75g/100g)、90wt%(有机g/无机g=90g/100g)。又,由于TRESMILE#100-15利用溶剂稀释至5wt%来销售,因此O/P比不是包含溶剂的比,而是除去溶剂后的固体成分的比。

[0052] 进一步,将它们用二丁基醚稀释至5%。

[0053] 制作图2所示的硅酮类树脂层3,在硅酮类树脂层3的表面以3000rpm进行1分钟的旋涂,使其固化,形成膜厚100nm的混合聚硅氮烷层4。

[0054] (比较例1)

[0055] 对硅酮类树脂层3直接照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的真空紫外线,从硅酮类树脂层3的上部改性为以二氧化硅为主要成分的膜。

[0056] (比较例2)

[0057] 对硅酮类树脂层3涂布作为全氢聚硅氮烷的TRESMILE#100-15,照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的真空紫外线,从硅酮类树脂层3的上部改性为以二氧化硅为主要成分的膜。又,如前所述,TRESMILE#100-15原本是被溶剂稀释为5wt%的化学试剂。该比较例2是根据专利文献4所记载的技术制作的试样。

[0058] 对以上的试样进行基于金属卤化物灯的超级紫外线加速老化试验(SUV耐候性),测定到产生开裂、膜的剥离为止的时间。在SUV耐候性试验中,将照射、黑暗、水喷雾进行组合,每120小时检查是否产生开裂、膜的剥离(图中为每120小时的数据)。SUV耐候性目标为1200小时,耐热试验目标为1000小时。

[0059] SUV耐候性、耐热试验的结果如图3所示。

[0060] 在图3的A中,关于SUV耐候性的目标时间1200小时,比较例1未达到目标时间,但比较例2达到了。

[0061] 在O/P比为1wt%以上且25wt%以下的情况下,能够达到目标时间。另一方面,当O/P比超过25wt%时,可见到O/P比的效果下降到与比较例2(仅全氢聚硅氮烷,0wt%)的情况相同程度的倾向。其结果,关于SUV耐候性,O/P比的优选范围为1wt%以上且25wt%以下。

[0062] 图4是改变O/P比时的耐磨耗性的试验结果。图中,“硬涂层”是不实施混合聚硅氮烷的涂布的例子。其中,对于第二“硬涂层”以后的例子,通过真空紫外线照射进行改性处理。比较例2是第二“硬涂层”。

[0063] 通过真空紫外线照射得到 Δ HAZE $\leq 2\%$, 发现O/P比不依赖于泰伯磨损试验的结果。

[0064] (实验例2)

[0065] 为了使硅酮类树脂层3上涂布的混合聚硅氮烷固化, 有时使用催化剂。在使用含有催化剂的混合聚硅氮烷的情况下, 研究了催化剂对SUV耐候性的影响。图5示出了代表性金属催化剂: 乙酸钡和胺类催化剂: 4,4-三亚甲基双-(1-甲基哌啶) 的结果。所使用的混合聚硅氮烷通过形成O/P比为5wt% (有机g/无机g=5g/100g)、膜厚为100nm的混合聚硅氮烷层4来进行实验。

[0066] 从乙酸钡的结果(图5的A)和4,4-三亚甲基双-(1-甲基哌啶)的结果(图5的B)来看, 未发现由催化剂的种类导致的差异, 另外确认, 只要催化剂量为0.5%以下, 则对SUV耐候性没有影响。又, 设想用于聚硅氮烷固化的催化剂如下。

[0067] 胺类:

[0068] 氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、三正丙胺、正丁胺、异丁胺、二正丁胺、二异丁胺、三正丁胺、正戊胺、二正戊胺、三正戊胺、二环己胺、苯胺、2,4-二甲基吡啶、4,4-三亚甲基双(1-甲基哌啶)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、N,N-二甲基哌嗪、顺-2,6-二甲基哌嗪、反-2,5-二甲基哌嗪、4,4-亚甲基双(环己胺)、硬脂胺、1,3-二-(4-哌啶基)丙烷、N,N-二甲基丙醇胺、N,N-二甲基己醇胺、N,N-二甲基辛醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、1-哌啶乙醇、4-哌啶醇。

[0069] 有机酸类:

[0070] 乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸

[0071] 金属类:

[0072] 钡、乙酸钡、乙酰丙酮钡、丙酸钡、镍、乙酰丙酮镍、银、乙酸银、乙酰丙酮银、铂、乙酰丙酮铂、钪、乙酰丙酮钪、羰基钪、金、铜、乙酰丙酮铜、乙酰丙酮铝、三(乙酰乙酸乙酯)铝

[0073] (实验例3)

[0074] 研究了增加真空紫外线照射量的影响。所使用的混合聚硅氮烷通过形成O/P比为5wt% (有机g/无机g=5g/100g)、膜厚为100nm的混合聚硅氮烷层4来进行实验。

[0075] 泰伯试验基于ASTM D1044进行。

[0076] 另外, 雨刷器(Wiper/ワイパー) 试验中的条件如下。

[0077] 用400nm长的雨刷器, 以5mm/min(7.3g/min) 的恒定流量将沙粒散布(JIS试验用粉末, 1种(硅砂, 粒径45 μm ~300 μm) 到雨刷器范围的正中间。990次往返(试验时间: 30min \times 33次往返/min)。

[0078] 图6示出了结果。当真空紫外线的照射量达到10J/cm²以上时, 在SUV耐候性和耐热试验中产生开裂或剥离。因此, 真空紫外线的照射量优选为2J/cm²以上且小于10J/cm²。

[0079] 又, 在专利文献4中, 在单独使用全氢聚硅氮烷的膜厚为88nm的情况下, 当真空紫外线的照射量为2.9J/cm²以上时, 可见到泰伯试验的结果变差的倾向, 但在本次的实验例2中, 在膜厚为100nm的聚硅氮烷层4的情况下, 通过增加真空紫外线的照射量, 泰伯试验的结果变得良好。当真空紫外线的照射量为10J/cm²时, 泰伯试验、雨刷器试验的项目中达到 Δ HAZE $\leq 1\%$ 。这是与专利文献4的情况相反的结果。因此, 在专门用于泰伯试验的耐性的用途中, 即使真空紫外线的照射量为10J/cm²以上也有利用的可能性。

[0080] (实验例4)

[0081] 在以上的实验中,混合聚硅氮烷层4的膜厚为100nm,针对除此之外的膜厚也进行了耐热性试验、SUV耐候性试验、泰伯磨损试验。结果示于图7。为5wt% (有机g/无机g=5g/100g),真空紫外线的照射量为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0082] 对于耐热性试验,当混合聚硅氮烷层4的膜厚为565nm时,未达到作为目标的1000小时。另外,对于SUV耐候性,当混合聚硅氮烷层4的膜厚为772nm时,未达到作为目标的1200小时。因此,为了使耐热性、SUV耐候性满足目标,膜厚优选小于565nm。另一方面,即使混合聚硅氮烷层4的膜厚为11nm,对于SUV耐候性也达到了作为目标的1200小时。因此,混合聚硅氮烷层4的膜厚可以为11nm以上且小于565nm。

[0083] 根据本实施例,发现与有机聚硅氮烷单独的情况相比,通过将有机聚硅氮烷与全氢聚硅氮烷混合,向硅酮类树脂层3的涂布变得容易。接着,研究了从涂布并固化的混合聚硅氮烷层4的上方照射波长200nm以下的真空紫外线时的混合聚硅氮烷层4的膜厚,发现如果膜厚小于565nm,则能够得到SUV耐候性优异的透明层叠体。在专利文献4中,如果单独使用全氢聚硅氮烷,则100nm为能够加厚膜厚的极限,但以在100g的全氢聚硅氮烷中混合5g有机聚硅氮烷的比例(5wt%),能够飞跃性地增大膜厚。由于能够扩大混合聚硅氮烷层的膜厚的范围,所以对于汽车、铁路等的车辆、飞机、船舶等运输设备的风挡的大面积和曲面,可以提高生产率来管理膜厚的品质。

[0084] 另外,根据本实施例,对有机聚硅氮烷与全氢聚硅氮烷的O/P比进行了研究,发现如果是O/P比为1wt%以上且25wt%以下的混合聚硅氮烷层4,则能够得到SUV耐候性优异的透明层叠体。

[0085] 在本实施例中,作为波长200nm以下的真空紫外线,能够使用由波长157nm(F2激光)、172nm(Xe2)、193nm(ArF)的准分子激光或准分子灯得到的光。通过使真空紫外线向硅酮类树脂层3的侵入深度比混合聚硅氮烷层4的厚度大,能够在硅酮类树脂层3侧形成具有较大比例的二氧化硅膜。

[0086] 符号说明

[0087] 1树脂基板

[0088] 2底涂层

[0089] 3硅酮类树脂层

[0090] 4混合聚硅氮烷层

[0091] 10透明层叠体。

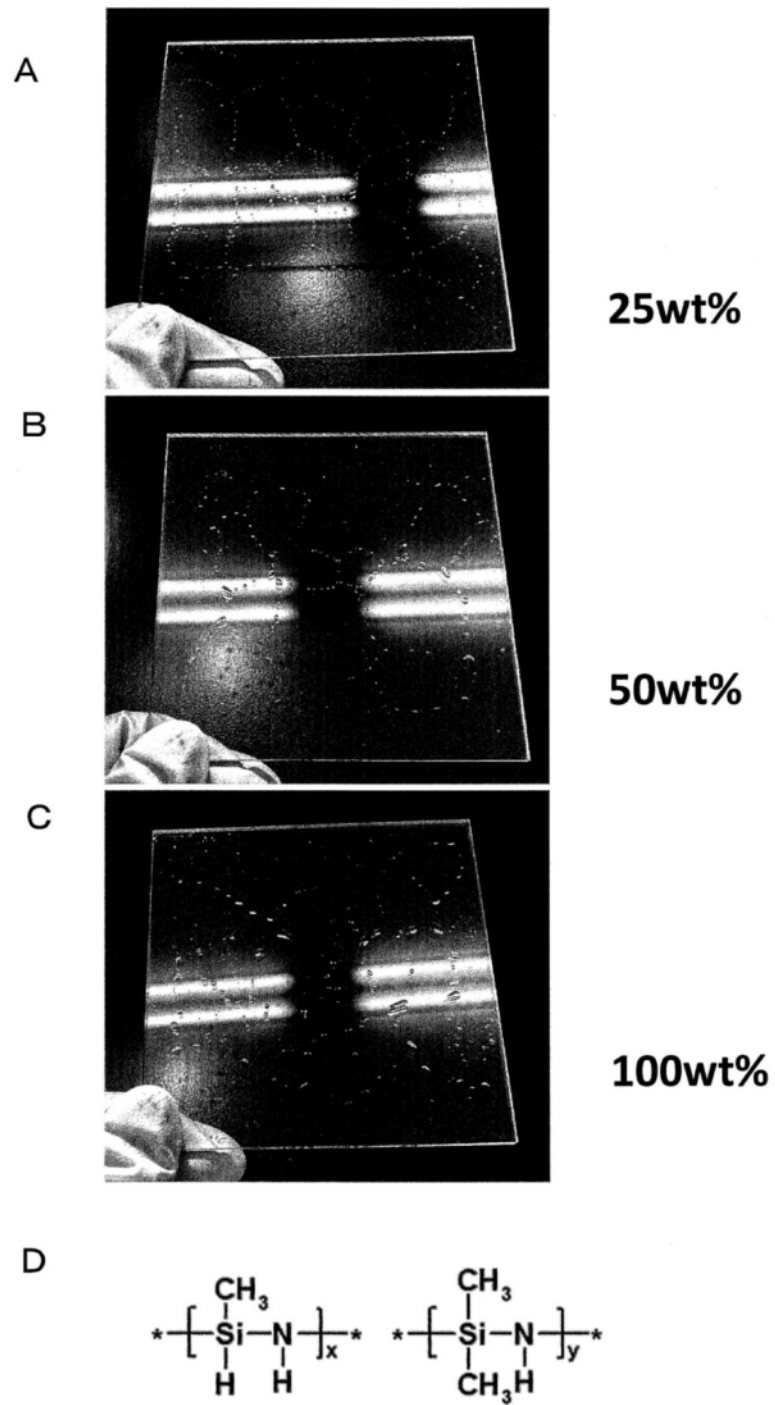


图1

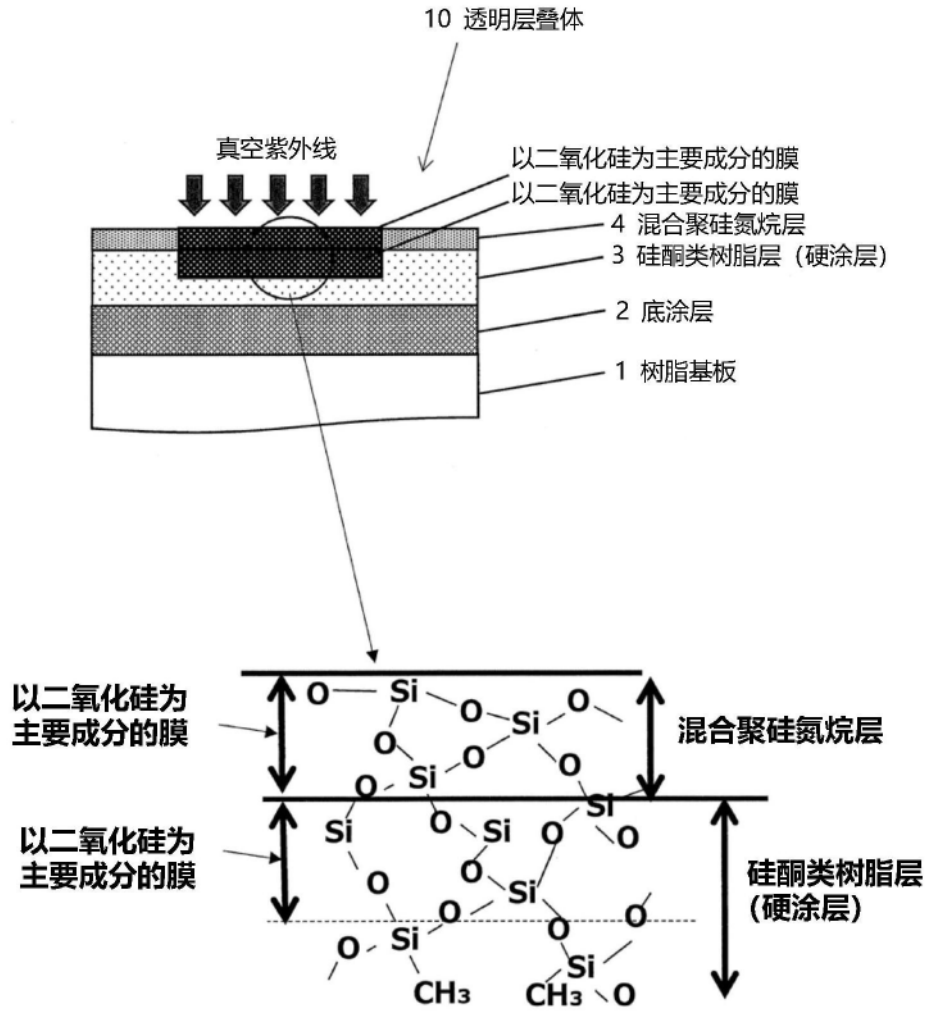


图2

比较例 1 比较例 2

↓ ↓

A

O/P比 (wt%)	-	0 (仅全氢聚硅 氮烷)	1
照射量(J/cm ²)	2	2	2
110°C/120°C 耐热	1000h/1000h	1000h/1000h	1000h/1000h
SUV耐候性	840h	1200h	1320h

B

O/P比 (wt%)	5	10	25
照射量 (J/cm ²)	2	2	2
110°C/120°C 耐热	1000h/1000h	1000h/1000h	1000h/1000h
SUV耐候性	1440h	1440h	1200h

聚硅氮烷层 4 的膜厚=100nm

C

O/P比 (wt%)	50	75	90
照射量 (J/cm ²)	2	2	2
110°C/120 °C耐热	1000h/1000h	1000h/1000h	1000h/1000h
SUV耐候性	1080h	1080h	1080h

聚硅氮烷层 4 的膜厚=100nm

图3

样品 有机/无机	照射量 (J/cm ²)	HAZE _{initial} (%)	HAZE _{1000cyc} (%)	ΔHAZE _{1000cyc} (%)
硬涂层	0	0.3	4.3	4.0
硬涂层	2	0.2	1.4	1.2
o/p 5wt%	2	0.2	1.5	1.3
o/p 25wt%	2	0.2	1.5	1.3
o/p 50wt%	2	0.3	1.2	0.9
o/p 75wt%	2	0.2	1.7	1.5
o/p 90wt%	2	0.2	1.7	1.5
o/p 150wt%	2	0.3	1.2	0.9
o/p 200wt%	2	0.4	1.6	1.2
o/p 300wt%	2	0.4	1.5	1.1

比较例 1

利用真空紫外线的改性处理

图4

A

聚硅氮烷 Durazane 1033 / TRESMILE #300-20 (5wt%) 5wt%	催化剂浓度% <乙酸钡>				
	0	0.1	0.5	1	3
照射量(J/cm ²)	2	2	2	2	2
	○	○	○	△	△

○:SUV1200h以上 △:480h以上1080h以下 ×:小于480h

B

聚硅氮烷 Durazane 1033 / TRESMILE #300-20 (5wt%) 5wt%	催化剂浓度% <4,4-三亚甲基双-(1-甲基哌啶)>				
	0	0.1	0.5	1	3
照射量(J/cm ²)	2	2	2	2	2
	○	○	○	△	△

○:SUV1200h以上 △:480h以上1200h以下 ×:小于480h

图5

照射量(J/cm ²)	0	2	4	6	8	10
泰伯	×	○	○	○	○	◎
雨刷器	×	○	○	○	○	◎
SUV(1200h)	×	○	○	○	○	×
耐热(110°C1000h)	○	○	○	○	○	×

O/P 比 5wt% (有机 g/无机 g=5g/100g)

泰伯、雨刷器试验: ◎ $\Delta \text{HAZE}_{1000\text{cyc}} \leq 1\%$
 ○ $\Delta \text{HAZE}_{1000\text{cyc}} \leq 2\%$
 × $\Delta \text{HAZE}_{1000\text{cyc}} > 2\%$

SUV 耐候试验 1200h、耐热试验 110°C1000h: ○ 无开裂、剥离
 × 有开裂或剥离

图6

混合聚硅氮烷的膜厚 (nm)	照射量(J/cm ²)	110°C耐热性(h)	SUV耐候性(h)	泰伯磨耗试验 $\Delta \text{HAZE}_{1000\text{cyc}}$ (%)
0	2	1000以上	840	1.7
11	2	1000以上	1200	1.6
166	2	1000以上	1560	1.5
251	2	1000以上	1800	1.5
565	2	250	1680	1.4
772	2	250	840	1.4
1074	2	250	240	2.2

图7