



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522809 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 26

(21) 申请号 200780038166. 0

009J 183/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 01

009J 185/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

279352/2006 2006. 10. 13 JP

(56) 对比文件

CN 1486354 A, 2004. 03. 31, 权利要求 1-48.

US 4152509, 1979. 05. 01, 权利要求 1-11.

JP 特开 2003-253123 A, 2003. 09. 10, 权利要求 1-7.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 04. 13

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2007/069179 2007. 10. 01

审查员 胡新亮

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/044521 JA 2008. 04. 17

(73) 专利权人 日东纺绩株式会社

地址 日本福岛县

(72) 发明人 田邨进一

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C08L 83/00 (2006. 01)

C08L 85/00 (2006. 01)

C09D 183/00 (2006. 01)

C09D 185/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

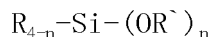
含金属醇盐缩合产物、有机硅烷化合物和硼化合物的聚合物组合物

(57) 摘要

一种聚合物组合物, 它包括: 通过使 (a) 式 $R_{4-n}-Si-(OR^{\prime})_n$ 表示的有机基硅烷化合物 [其中 R 表示含氨基的有机基团; $R^{\prime}$ 表示甲基、乙基或丙基; 和 n 是选自 1-3 的整数] 与 (b) 选自 H_3BO_3 和 B_2O_3 中的至少一种硼化合物反应获得的反应产物 (c); 和金属醇盐的缩合产物 (d)。

1. 一种聚合物组合物,它包括:

通过使 (a) 下式表示的有机基硅烷化合物:

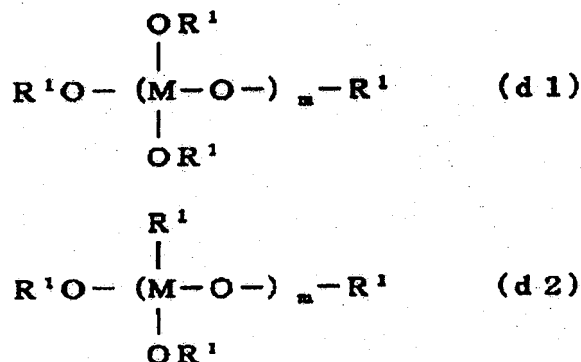


其中 R 表示为单氨基甲基、二氨基甲基、三氨基甲基、单氨基乙基、二氨基乙基、三氨基乙基、四氨基乙基、单氨基丙基、三氨基丙基、三氨基丙基、四氨基丙基、单氨基丁基、二氨基丁基、三氨基丁基或四氨基丁基的含氨基的有机基团;R' 表示甲基、乙基或丙基;和 n 是选自 1-3 的整数,

与 (b) 选自 H_3BO_3 和 B_2O_3 中的至少一种硼化合物反应获得的反应产物 (c);和

(d) 用选自下式 (d1) 和 (d2) 中的至少一种化学式表示的金属醇盐的缩合产物:

[Formula 1]



其中 R^1 独立地表示为甲基、乙基、丙基或丁基的烷基,其中所述烷基的一部分可以是氢;和 R^1 可以彼此相同或不同;m 是选自 2-20 的整数;和 M 表示选自 Si、Ti 和 Zr 中的至少一种金属,

其中反应产物 (c) 含有通过使组分 (a) 与组分 (b) 以 (a):(b) 的摩尔比为 1:0.02-8 下反应获得的反应产物,和该聚合物组合物相对于金属醇盐单体计算,包含用量为 2-50mol/mol 组分 (a) 的金属醇盐的缩合产物 (d)。

2. 权利要求 1 的聚合物组合物,其中相对于金属醇盐单体计算,包含用量为大于或等于 4mol/mol 组分 (a) 的金属醇盐的缩合产物 (d)。

3. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中用以上所示的化学式 (d1) 表示金属醇盐的缩合产物 (d),且它是四乙氧基硅烷或四甲氧基硅烷的缩合产物。

4. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中硼化合物 (b) 为通过在碳数为 1-7 的醇内溶解硼化合物制备的硼化合物的醇溶液形式的硼化合物。

5. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中组分 (a) 中的有机基硅烷化合物是选自 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷中的至少一种有机基硅烷化合物。

6. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中组分 (b) 中的硼化合物是 H_3BO_3 。

7. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中反应产物 (c) 是在没有经历其中添加水的水解步骤情况下,通过使组分 (a) 与组分 (b) 反应获得的反应产物。

8. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,进一步含有合成树脂 (e)。

9. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中该聚合物组合物是纤维状。
10. 权利要求 1 或 2 的聚合物组合物,其中聚合物组合物为颗粒。
11. 通过在小于或等于 1000℃的温度下煅烧权利要求 9 或 10 的聚合物组合物获得的基础材料。
12. 一种涂布剂,它含有权利要求 1-8 任何一项列出的聚合物组合物作为其主要组分。
13. 一种粘合剂,它含有权利要求 1-8 任何一项列出的聚合物组合物作为其主要组分。
14. 通过用权利要求 1-10 任何一项的聚合物组合物,权利要求 12 的涂布剂或权利要求 13 的粘合剂涂布无机或有机基础材料获得的 功能材料。
15. 通过在小于或等于 1000℃的温度下煅烧权利要求 14 的功能材料获得的玻璃基础材料,其中无机或有机基础材料是玻璃布。

含金属醇盐缩合产物、有机硅烷化合物和硼化合物的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含金属醇盐 (metal alkoxide) 的缩合产物和通过使有机基硅烷化合物与硼化合物反应获得的反应产物的聚合物组合物 ; 和使用这一聚合物组合物的涂布剂、粘合剂、玻璃基础材料和功能材料。

背景技术

[0002] 含金属醇盐, 例如四乙氧基硅烷 (TEOS) 和氨基硅烷化合物的涂布剂长久以来是已知的。然而, 这种涂布剂的成膜性能差, 且难以制备膜。此外, 通过使用这种涂布剂提供的膜强度 (硬度) 证明对于一些应用来说是不满意的。

[0003] 例如, 专利文献 1 公开了一种涂料树脂组合物, 它包括金属醇盐, 例如四乙氧基硅烷 (TEOS) 或其缩合物和氨基硅烷化合物。尽管使用这些金属醇盐缩合产物可提供成膜性能的改进, 但仍然存在改进所得膜硬度的空间。

专利文献 1 : JP-A-8-295826

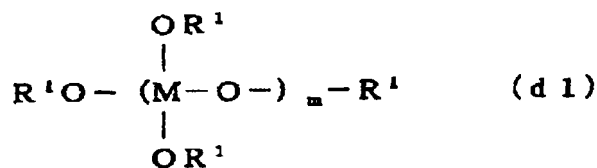
发明内容

本发明要解决的问题

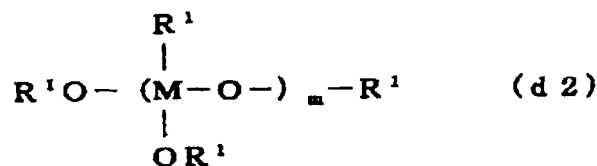
[0004] 发明人对该主题进行了集中研究, 结果发现, 添加硼酸到含金属醇盐和氨基硅烷化合物的涂布剂中可提供成膜性能的改进。进一步发现, 在使用金属醇盐作为单体的情况下, 若过量地添加单体, 则成膜性能劣化, 但在使用金属醇盐的缩合产物的情况下, 即使大量地添加缩合产物, 制成薄膜硬度很少发生下降。

[0005] 本发明提供可充当涂布剂用基础材料的聚合物组合物, 它具有优良的成膜性能且能提供所生产的膜满意的硬度 (韧度) ; 含这种聚合物组合物作为主要组分的涂布剂和粘合剂 ; 和使用上述聚合物组合物的基础材料, 玻璃基础材料和功能材料。解决该问题的方式

[0006] 本发明可解决上述问题, 并提供 : 一种聚合物组合物, 它包括 : 通过使 (b) 下式表示的有机基硅烷化合物 : $R_{4-n}-Si-(OR')_n$ (其中 R 表示含氨基的有机基团 ; R' 表示甲基、乙基或丙基 ; 和 n 是选自 1-3 的整数) 与 (c) 选自 H_3BO_3 和 B_2O_3 中的至少一种硼化合物反应获得的反应产物 (c) ; 和 (d) 用选自下式 (d1) 和 (d2) 中的至少一种化学式表示的金属醇盐的



缩合产物:[Formula 1]



(其中 R^1 独立地表示烷基,其中所述烷基的一部分可以是氢;和 R^1 可以彼此相同或不同; m 是选自 2-20 的整数;和 M 表示选自 Si、Ti 和 Zr 中的至少一种金属)。

[0007] 本发明还涉及含以上所述的聚合物组合物和合成树脂的聚合物组合物。本发明进一步涉及以上所述的聚合物组合物,它的形状为纤维或颗粒。本发明还涉及含以上所述的聚合物组合物作为主要组分的涂布剂或粘合剂。本发明进一步涉及通过用以上所述的聚合物组合物、涂布剂或粘合剂涂布无机或有机基础材料获得的功能材料。本发明还涉及由以上所述的聚合物组合物或功能材料获得的玻璃基础材料。

[0008] 本发明另外涉及通过在 1000℃或低于 1000℃的温度下煅烧以上所述的纤维或颗粒聚合物组合物或功能材料获得的基础材料或玻璃基础材料。发明优点

[0009] 根据本发明获得的聚合物材料和聚合物组合物可作为涂布剂或粘合剂施加到陶瓷和玻璃产品上,其具有优良的成膜性能和充足的硬度。上述组合物也可通过添加合成树脂用作树脂的硬涂布剂。

具体实施方式

[0010] (详细说明)当组分(a)(有机基硅烷化合物)和组分(b)(硼化合物)彼此混合时,它们反应,形成清澈和粘稠液体,和该液体在数分钟到数十分钟内硬化。这可作如下解释:硼化合物通过组分(a)内氨基的介导(medium)充当交联剂,引起这些组分聚合,从而导致形成粘稠液体及其硬化产物。组分(a)为液体。在本发明中,在组分(a)和组分(b)的反应中没有使用水。

[0011] 组分(a)是含氨基的硅烷化合物,它用下式表示: $\text{R}_{4-n}\text{-Si-(OR}^1\text{)}_n$ (其中 R 表示含氨基的有机基团; R^1 表示甲基、乙基或丙基;和 n 是选自 1-3 的整数。)

[0012] 此处, R 表示含氨基的有机基团,其实例包括,但不限于,单氨基甲基、二氨基甲基、三氨基甲基、单氨基乙基、二氨基乙基、三氨基乙基、四氨基乙基、单氨基丙基、二氨基丙基、三氨基丙基、四氨基丙基、单氨基丁基、二氨基丁基、三氨基丁基、四氨基丁基,和具有碳数比以上提及的那些大的烷基或芳基的有机基团。在这些有机基团当中,特别优选 γ -氨基丙基、氨基乙基和氨基丙基,其中最优选 γ -氨基丙基。

[0013] 在组分(a)的化学式内 R^1 表示甲基、乙基或丙基,其中优选甲基和乙基。

[0014] 在组分(a)的化学式内,字母 n 是选自 1-3 的整数,优选 2 或 3,最优选 3。因此, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和 $\text{N-(}\beta\text{-(氨基乙基)-}\gamma\text{-氨基丙基三甲氧基硅烷)}$ 尤其优选作为组

分 (a)。

[0015] 组分 (b) 是选自 H_3BO_3 和 B_2O_3 中的至少一种硼化合物。组分 (b) 优选是 H_3BO_3 。

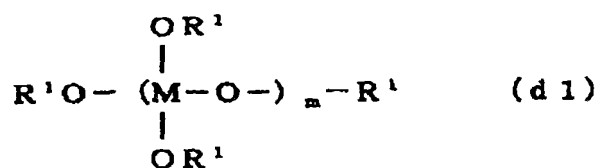
[0016] 反应中所使用的组分 (a) 和 (b) 二者的用量可任意地决定,但优选调节它们,以便以每摩尔组分 (a) 计,组分 (b) 的用量为大于或等于 0.02mol,更优选 0.02-8mol,甚至更优选 0.02-5mol,仍更优选 0.2-5mol。当组分 (b) 的用量小于 0.02mol/mol 组分 (a) 时,硬化所要求的时间可能延长或者混合物可能不充分地硬化。当组分 (b) 的用量超过 8mol 时,组分 (b) 可在组分 (a) 内保持不溶解。

[0017] 可合适地选择本发明聚合物组合物中组分 (a) 和 (b) 的混合条件 (温度、混合时间、混合方法等)。在室温的常见条件下,混合变为清澈和粘稠的液体,且在数分钟到数十分钟内硬化。硬化所要求的时间和所得反应产物 (c) 的粘度和刚度随反应中所使用的硼化合物的比例而不同。

[0018] 优选作为醇溶液提供硼化合物 (b),所述醇溶液通过在碳数为 1-7 的醇内溶解硼化合物而制备。碳数为 1-7 的醇的实例包括甲醇、乙醇,各种丙醇,各种丁醇,和甘油,其中优选甲醇、乙醇和异丙醇。使用这种醇溶液可缩短在组分 (a) 内溶解组分 (b) 所要求的时间。在醇中硼化合物的浓度越高,则溶液的处理更优选。

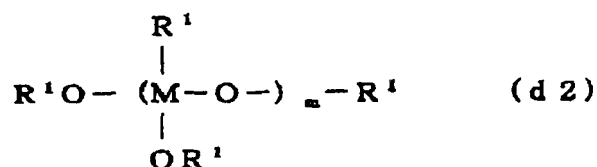
[0019] 上述反应产物优选是通过使组分 (a) 和组分 (b) 在没有经历使用水进行水解步骤的情况下获得的反应产物。

[0020] 本发明的聚合物组合物除了含有以上所述的通过使组分 (a) 和组分 (b) 反应获得的反应产物 (c) 以外,还含有用下式 (d1) 和 (d2) 中的至少一个表示的金属醇盐的缩合产



物 (d) : [Formula 2]

(其中 R^1 独



立地表示烷基,其中所述烷基的一部分可以是氢;和 R^1 可以彼此相同或不同; m 是选自 2-20 的整数;和 M 表示选自 Si、Ti 和 Zr 中的至少一种金属)。

[0021] 在组分 (a) 和 (b) 之间反应的过程中或之后添加组分 (d)。添加组分 (d) 有助于提高产物的硬度,同时改进其电和化学性能。此外,由于通过添加组分 (d),该组合物被制成粘稠液体,因此它可制成纤维或膜。

[0022] 所添加的金属醇盐缩合产物或组分 (d) 的用量优选每摩尔组分 (a) 为 2-50mol,更优选大于或等于 4mol,基于金属醇盐单体的重量计算。当组分 (d) 的用量太大时,产物的硬度倾向于下降。另一方面,当组分 (d) 的用量太小时,由于 Si 含量低导致可出现硬度下降和 / 或产物的化学耐久性问题。

[0023] 在组分 (d) 的化学式内的 R^1 独立地表示烷基,其中所述烷基的一部分可以是氢,

和 R^1 可以彼此相同或不同。具体地, R^1 是甲基、乙基、丙基、丁基或其中碳数等于或大于这些基团的其他烷基, 其中优选甲基和乙基。

[0024] 在组分 (d) 的化学式内的 m 是选自 2-20 的整数, 优选 3-10, 最优选 5。

[0025] 在组分 (d) 的化学式内的 M 表示选自 Si、Ti 和 Zr 中的至少一种金属, 其中优选 Si 和 Zr, 最优选 Si。

[0026] 作为构成组分 (d) 的金属醇盐单体单元, 可例举四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、丁基三丁氧基硅烷、四甲氧基钛、四乙氧基钛、四丙氧基钛、四丁氧基钛、甲基三甲氧基钛、乙基三乙氧基钛、丙基三丙氧基钛、丁基三丁氧基钛、四甲氧基锆、四乙氧基锆、四丙氧基锆、四丁氧基锆、甲基三甲氧基锆、乙基三乙氧基锆、丙基三丙氧基锆和丁基三丁氧基锆。

[0027] 在组分 (d) 用以上所示的式 (d1) 表示的情况下, 它优选是四乙氧基硅烷的缩合产物 (五聚体) 或四甲氧基硅烷的缩合产物 (五聚体)。在组分 (d) 用以上所示的式 (d2) 表示的情况下, 它优选是乙基三乙氧基硅烷的缩合产物 (五聚体) 或甲基三甲氧基硅烷的缩合产物 (五聚体)。

[0028] 本发明的聚合物组合物除了含有组分 (d) 以外, 还可含有金属醇盐单体。由于与组分 (d) 的缩合产物相比, 金属醇盐单体的粘度低, 因此引入金属醇盐单体的优点是, 提高所得聚合物组合物对基础材料的粘合性, 但注意若增加金属醇盐单体的含量到例如等于或高于组分 (d) 的含量的这一程度的话, 则当使涂布膜变厚时, 成膜性能可能劣化。以每摩尔组分 (a) 计, 所使用的金属醇盐单体的用量优选为小于或等于 10mol, 更优选 0.1-5mol。当金属醇盐单体的用量小于 0.1mol 时, 证明难以获得添加它所希望的效果。当金属醇盐单体的含量超过 5mol 时, 所得组合物可能浑浊。

[0029] 金属醇盐单体内金属的实例包括, 但不限于, Si、Ta、Nb、Ti、Zr、Al、Ge、B、Na、Ga、Ce、V、Ta、P 和 Sb。优选 Si、Ti 和 Zr, 特别优选 Si 和 Ti, 因为这一组分优选是液体。在金属醇盐单体内例举的醇盐 (烷氧基) 是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基和比以上提及的那些的碳数大的其他烷氧基。在这些烷氧基当中, 优选甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基, 和特别优选甲氧基和乙氧基。更优选的金属醇盐单体是与组分 (d) 的单体单元相同的那些, 其中甚至更优选四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷。

[0030] 本发明的聚合物组合物可进一步含有合成树脂和 / 或二醇基化合物 (组分 (e))。在组分 (a) 和 (b) 之间反应之中或之后, 除了添加组分 (d) 以外, 还可添加组分 (e)。添加组分 (e) 提供所得反应产物抗龟裂性且使得该聚合物组合物能用于树脂硬涂布剂上。

[0031] 本发明中没有特别定义可用作组分 (e) 的合成树脂, 和可使用例如热固性树脂, 热塑性树脂和紫外固化树脂。更具体地, 可使用聚合度 (分子量) 宽泛范围的合成树脂, 其中包括例如丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚酯树脂、氨基树脂、聚氨酯树脂、呋喃树脂、硅氧烷树脂, 和这些树脂的改性变体。在这些合成树脂当中, 优选环氧树脂、二季戊四醇六丙烯酸酯、环氧基丙烯酸酯、硅氧烷树脂、乙烯酯树脂、聚乙烯基缩丁醛、聚乙烯醇和类似物。本发明中也没有规定可用作组分 (e) 的二醇基化合物; 可使用例如聚己内酯二醇、1,6-己二醇、聚碳酸酯二醇和聚酯二醇, 其中特别优选聚酯二醇。

[0032] 基于组合物的总量, 所使用的组分 (e) 的用量优选小于或等于 50wt%, 更优选 1-40wt%。若组分 (e) 小于 1wt%, 则可能难以获得添加以上提及的组分 (e) 的效果。若组

分 (e) 超过 40wt%，则可能需要添加树脂固化剂，且不可能获得高的硬度。

[0033] 当在本发明的聚合物组合物内包含组分 (e) 时，优选抑制金属醇盐的缩合产物（即组分 (d)）的含量。当包含组分 (e) 且组分 (d) 的含量高时，获得本发明的聚合物组合物所需的固化时间倾向于延长，从而产生延长的湿度固化时间的问题。在这一情况下，具体地，每摩尔组分 (a) 所添加的组分 (d) 的用量优选为 2-20 摩尔，这以金属醇盐单体的重量来计算。

[0034] 通过将本发明的聚合物组合物形成为纤维，可获得具有优良耐热性和耐化学性的非织造织物。诸如熔体纺丝、离心和静电纺纱之类的方法可用于形成纤维。

[0035] 通过使本发明的聚合物组合物造粒，它可用作无机填料。可例如通过其中将聚合物组合物制成球形的方法进行造粒，和通过喷洒或其中通过旋涂和粉碎，形成薄膜的方法硬化。

[0036] 可通过煅烧，提高通过在 1000℃ 或低于 1000℃ 的温度下煅烧本发明的纤维或颗粒聚合物组合物获得的基础材料的密度，且它可用作无机填料。特别地，通过煅烧颗粒形式的聚合物组合物，可提高 Si 含量。

[0037] 本发明的聚合物组合物除了含有以上提及的组分以外，还可根据组合物的使用目的，含有必须的物质，例如着色剂、防霉剂、光催化物质、防锈剂、防腐蚀剂、藻类控制剂、拒水剂、传导材料、热射线吸收剂、热射线反射材料和类似物。

[0038] 可通过在基础材料内包含本发明的聚合物组合物作为主要组分，获得涂布剂或粘合剂。

[0039] 可通过用本发明的聚合物组合物、涂布剂或粘合剂涂布无机或有机基础材料，获得功能材料。各种材料，例如木材、石头、塑料和纺织品可用作无机或有机基础材料。通过用本发明的聚合物组合物如此涂布无机或有机基础材料，可产生抗静电效果，氧气与水蒸气的阻挡效果和瑕疵密封效果。特别地，通过在布料，例如玻璃布上施加仍然为液态或糖浆状态下的本发明的聚合物组合物，可容易地获得填补 (filled-up) 布料或耐热布料。本发明的聚合物组合物即使粘度小于或等于 1 泊，也可施加到涂层上，结果通过在基础材料内浸渍聚合物组合物，可改性基础材料的质量，同时保持其固有性能完整。此外，与常规的有机粘合剂相比，通过在本发明的聚合物组合物内包含光催化剂制备的粘合剂不那么容易随着时间分解。此外，通过用本发明的聚合物组合物涂布基础材料，提供具有耐热性和电绝缘的基础材料表面。而且，通过添加无机粉末，例如氧化铝、二氧化硅或玻璃粉，可获得高等级的无机粘合剂，所述无机粘合剂甚至在大于或等于 1000℃ 的温度下可施加且甚至在常温下显示出高的粘合力。类似地，通过添加金属粉或金属离子，可获得传导涂料或传导粘合剂。当希望使制剂着色时，可添加金属离子、有机着色剂或有机荧光剂。这可大大地减少有机荧光剂的变色。此外，可添加无机或有机抗菌剂或防霉剂将该制剂用作卫生材料。

[0040] 再者，通过在 1000℃ 或低于 1000℃ 的温度下煅烧通过用本发明的聚合物组合物涂布基础材料，例如玻璃纤维布料或玻璃布而获得的功能材料，可获得具有无机涂布膜的玻璃基础材料。

[0041] 根据本发明提供的涂布剂可用于光显示器材料和器件的硬涂层。例如，它可用于液晶器件的硬涂层（例如，AG·AR 膜，TAC 膜，极化膜，独立膜 (separate film)，透明电极，滤色器，取向膜，相差膜，等离子片材，扩散器，光导板，反射器和类似物）和用于等离子显

示器体系内的 PC 和 PP 涂层的硬涂层。

[0042] 本发明的聚合物组合物也可用作光催化剂的粘合剂,因为它具有无机材料(Si)的骨架,且这种粘合剂分解和劣化的倾向比由有机材料制造的粘合剂(具有碳骨架)小。

[0043] 本发明的聚合物组合物可进一步含有近红外阻断材料(组分(c1))。传导金属氧化物和近红外吸收颜料可被引证作为这种近红外阻断材料的实例。添加组分(c1)使得该组合物可截断近红外线。

[0044] 没有对可用作组分(c1)的传导金属氧化物进行特别限定,可使用例如选自 Au、Ag、Ni、Cu、In、Sn 和 Sb 中的至少一种金属的氧化物,优选选自 ITO(氧化铟锡)和 ATO(氧化锑锡)中的至少一种氧化物。

[0045] 对于透光的材料来说,重要的是,这种材料没有显示出可见光的反射和吸收且还能抑制光的散射。因此,为了最小化光的散射,优选该材料由尺寸为光波长 1/2,亦即平均小于或等于 200nm 的超微颗粒组成。

[0046] 通过膜的雾度(散射的光组分相对于全部透射的光之比)来判断由涂料组合物获得的膜的透明度。当膜的雾度超过 2%时,膜具有浑浊的感觉,因此,为了提供膜透明度,优选抑制雾度到小于或等于 2%。在使用折射指数为约 2 的 ITO 或 ATO 的超微颗粒获得小于或等于 2%的雾度的情况下,优选使用平均尺寸小于或等于 100nm 的分散颗粒。然而,应当注意,若平均粒度太小,则尽管透明度增加,但膜阻断近红外线的能力可能下降,结果为了获得在一定数值以上的近红外阻断能力,不希望分散超微颗粒到它们的平均粒度小于或等于 10nm 的这一程度。因此,鉴于透明度和近红外线阻断能力之间的平衡,优选控制平均粒度在合适的范围内。

[0047] 所使用的组分(c1)中的传导金属氧化物的用量没有特别限定,但以每 100 重量份含通过使组分(a)与组分(b)反应获得的反应产物的聚合物组合物计,优选 0.5-50 重量份,更优选 1-20 重量份,甚至更优选 2-10 重量份。

[0048] 没有对用作组分(c1)中的近红外吸收颜料进行特别限制,只要它具有近红外吸收能力即可。可使用例如选自偶氮基、铝基、蒽醌基、菁基、二铵基(diimonium-based)、二醇金属络合物基、nosquarilium 基和酞菁基近红外吸收颜料中的至少一种近红外吸收颜料。在这些近红外吸收颜料当中,优选二铵基和酞菁基颜料。这种近红外吸收颜料的典型实例是[双(4-叔丁基-1,2-二苯硫酚)铜-四正丁基铵](由 Sumitomo Fine Chemical Co., Ltd. 生产的 BBT)、1,1,5,5-四[4-(二乙基氨基)苯基]-1,4-戊二烯-3-illium-对甲苯磺酸盐(由 Showa Denko KK 生产的 Karenz IR-T),和酞菁化合物(由 Yamamoto Chemical Industries Co., Ltd. 生产的 TKR-2040)。

[0049] 在组分(c1)中的近红外吸收颜料是可溶于溶剂,例如低级醇或醚的颜料情况下,可通过在这种溶剂内溶解颜料制备的溶液形式在本发明的涂料组合物内引入颜料。在颜料不溶于这种溶剂的情况下,可在涂料组合物内以原样形式,例如颗粒形式引入颜料。当组分(c1)中的近红外吸收颜料包含在这种颗粒形式内时,优选使用平均尺寸与组分(c1)中的传导金属氧化物相同的颗粒。

[0050] 用作组分(c1)的近红外吸收颜料的用量没有具体规定,但在其中使用溶液形式的颜料情况下,以每 100 重量份含通过使组分(a)与组分(b)反应获得的反应产物的聚合物组合物计,其用量优选为大于或等于 0.01 重量份,更优选 0.1-50 重量份,甚至更优选

0.2-25 重量份,特别是 0.5-15 重量份。在其中组分 (c1) 中的近红外吸收颜料以固体形式,例如颗粒形式使用时,以每 100 重量份含通过使组分 (a) 与组分 (b) 反应获得的反应产物的聚合物组合物计,其用量优选为 0.1-50 重量份,更优选 0.5-25 重量份,甚至更优选 1-15 重量份。

[0051] 可使用传导金属氧化物和近红外吸收颜料的结合物作为组分 (c1)。

[0052] 可在不需要复杂步骤,例如水解(水解在溶胶-凝胶方法中是必要的)的情况下,且在不要长时间工序的情况下,生产含有组分 (c1) 的本发明聚合物组合物。还可生产耐候性高、光学性能(例如透明度)优良和具有硬质涂布能力的近红外阻断涂料组合物。所得涂料组合物可施加到玻璃、陶瓷和透明塑料产品上。

[0053] 替代以上所述的组分 (c1),或除了以上所述的组分 (c1) 以外,本发明的聚合物组合物可进一步含有防锈功能赋予剂(防锈剂)(组分 (c2) 和 / 或组分 (c3))。

[0054] 通过引入防锈功能赋予剂(防锈剂),提供具有防锈功能的本发明聚合物组合物。该组合物可进一步含有选自咪唑基氮杂环化合物、三唑基氮杂环化合物、四唑基氮杂环化合物、吡唑基氮杂环化合物和这些化合物的盐中的至少一种化合物作为组分 (c2)。

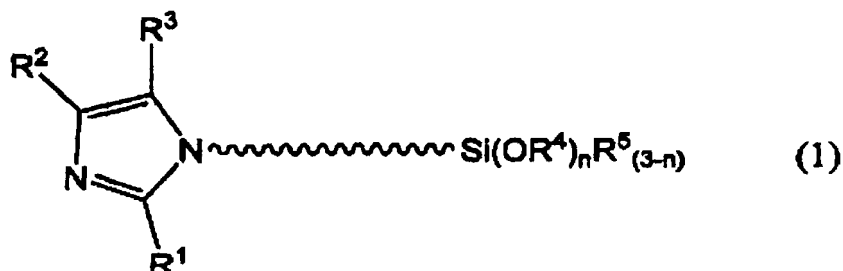
[0055] 作为组分 (c2),可引证下述化合物作为实例:2-甲基-4,5-二苄基咪唑、2-甲基-4-(4-氯苄基甲基)咪唑、2-苄基-4-(4-甲基苄基甲基)咪唑、3-羟基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-吡唑、3-甲基-5-羟基吡唑、4-氨基吡唑、5-苄基-1,2,3,4-四唑、1-(3-氨基苄基)-1,2,3,4-四唑、1-(4-羟基苄基)-1,2,3,4-四唑和这些化合物的盐。这些化合物和盐可单独或者以它们任何两种或多种的混合物形式使用。

[0056] 3-氨基-1,2,4-三唑和 2-苄基-4-(4-甲基苄基甲基)咪唑优选用作组分 (c2)。

[0057] 在本发明的聚合物组合物中,组分 (c2) 的添加量优选为 1-50wt%,更优选 5-30wt%。防锈性能取决于组合物内防锈剂的浓度,但当组分 (c2) 的用量小于 1wt%时,没有充分地提供预期的防锈效果。此外,当组分 (c2) 的用量超过 50wt%时,防锈能力达到饱和,这表明添加超过 50wt%的组分 (c2) 在经济上是非所需的。

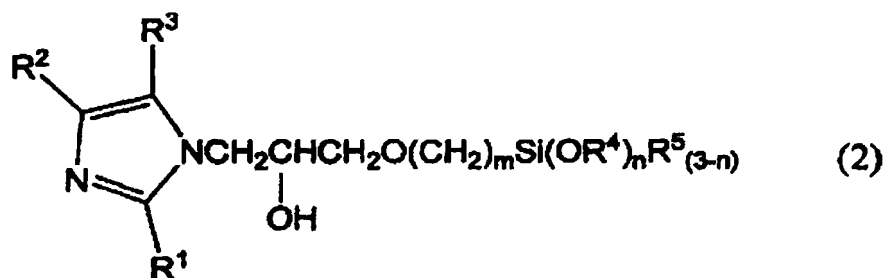
[0058] 在本发明组合物中,可作为组分 (c3) 包含咪唑硅烷化合物。例如,用下式 (1) 表示的咪唑硅烷化合物,其酸和盐的衍生物,以及它们中两种或更多种的混合物可用作组分 (c3)。

[Formula 3]

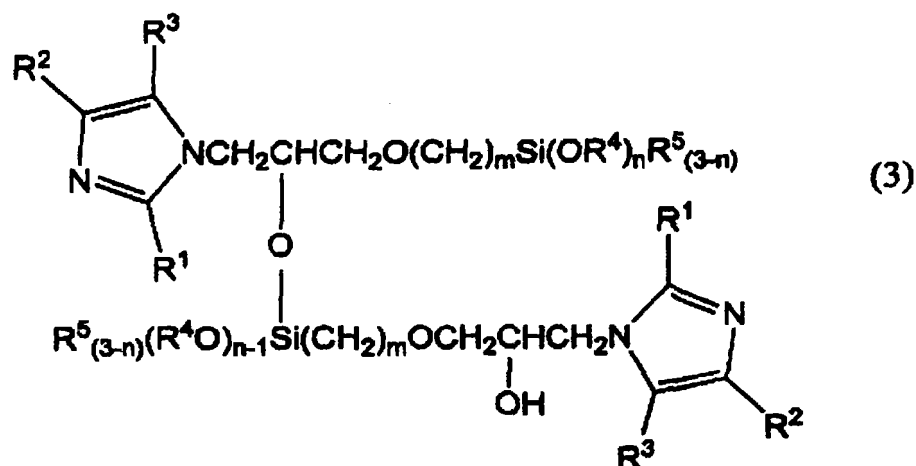


(其中,例如 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地表示氢、乙烯基、C1-C20 烷基、苄基、苯基或由其衍生的基团;可结合 R^2 和 R^3 形成芳环; R^4 和 R^5 独立地表示 C1-C20 烷基;N-Si 键表示有机基团;和 n 是数值 0-3。)

[0059] 用上式 (1) 表示的咪唑硅烷化合物的更具体实例是用下式 (2)、(3)、(4)、(5) 和 (6) 表示的那些:[Formula 4]



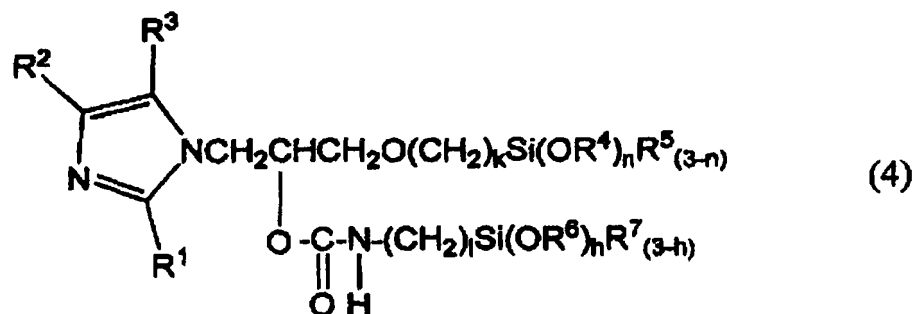
[Formula 5]



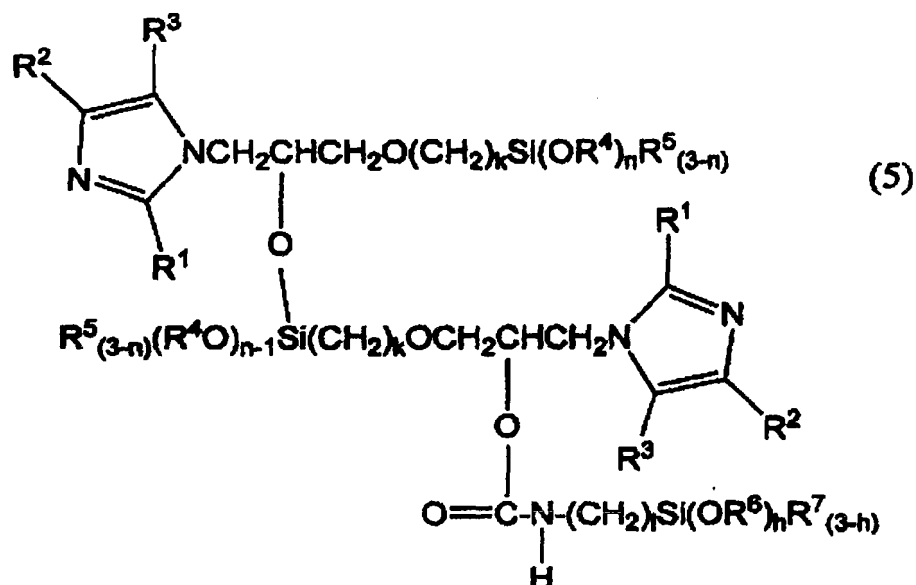
(在上式 (2) 和 (3) 中,例如, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地表示氢、乙烯基、C1-C20 烷基、苄基、苯基或由其衍生的基团; R^2 和 R^3 可结合形成芳环;优选 R^1 表示氢、C1-C20 烷基、苄基、苯基或由其衍生的基团;和优选 R^2 表示氢、乙烯基、C1-C5 烷基、苄基、苯基或由其衍生的基团; R^4 和 R^5 独立地表示 C1-C5 烷基,优选 C1-C3 烷基,等;m 是数值 0-10,优选例如 3;和在式 (2) 中, n 是数值 0-3,而在式 (3) 中, n 的数值为 1-3。)

[0060]

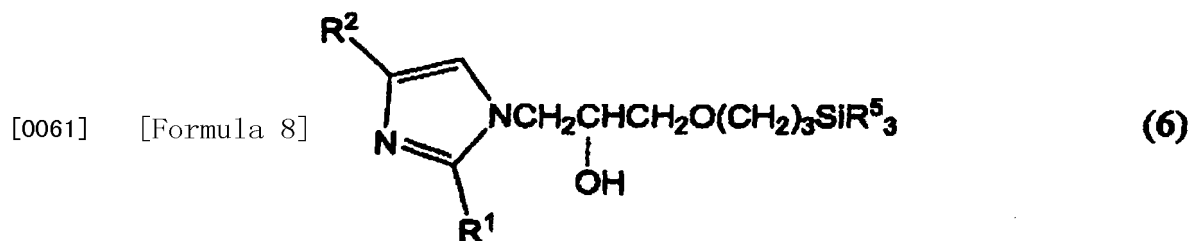
[Formula 6]



[Formula 7]

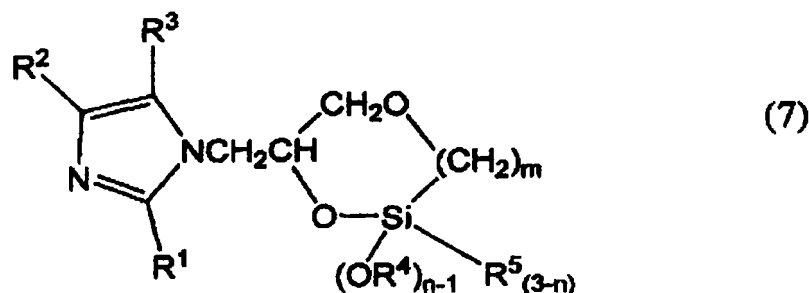


(在上式 (4) 和 (5) 中, 例如 R^1 表示氢或 C1-C20 烷基; R^2 表示氢、乙烯基或 C1-C5 烷基; R^3 表示氢、乙烯基或 C1-C20 烷基, 优选氢; R^2 和 R^3 可结合形成芳环; R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地表示 C1-C3 烷基; h 表示整数 1-3; l 和 k 独立地表示整数 1-5; 和在式 (4) 中, n 表示数值 0-3, 而在式 (5) 中表示数值 1-3。)



(在式 (6) 中, 例如 R^1 表示氢或 C1-C20 烷基; R^2 表示氢、乙烯基或 C1-C5 烷基; R^5 表示 C1-C5, 优选 C1-C3 烷基。)

[0062] 用作组分 (c3) 的另一候选化合物是下式 (7) 表示的咪唑硅烷化合物, 其酸和盐的衍生物, 以及这些化合物的两种或更多种的混合物。[Formula 9]



(在式 (7) 中, 例如, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地表示氢、乙烯基、C1-C20 烷基, 苄基、苯基或由其衍生的基团; R^2 和 R^3 可结合形成芳环; 优选地 R^1 表示氢、C1-C20 烷基、苄基、苯基或由其衍生的基团, 优选 R^2 表示氢、乙烯基、C1-C5 烷基。苄基、苯基或由其衍生的基团, 和优选 R^3 表示氢; R^4 和 R^5 独立地表示 C1-C5, 优选 C1-C3 烷基; m 是数值 1-10, 优选 3, 和 n 是数值 1-3。)

[0063] 可例如通过使具体的咪唑化合物与具体的环氧丙氧基硅烷化合物反应, 制备用以

上所示的化学式 (2)、(3)、(6) 和 (7) 表示的组分 (c3) 的咪唑硅烷化合物。没有特别规定这种具体的咪唑化合物,但其实例包括咪唑、2-取代咪唑、4-取代咪唑、5-取代咪唑、2,4-取代二咪唑、4,5-取代二咪唑、4,5-取代二咪唑和 2,4,5-取代三咪唑。在它们当中,咪唑、2-烷基咪唑、2,4-二烷基咪唑和 4-乙烯基咪唑可引证作为典型化合物。其优选实例是咪唑;2-烷基咪唑,例如 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-丙基咪唑、2-丁基咪唑、2-十一烷基咪唑和 2-十七烷基咪唑;2,4-二烷基咪唑,例如 2,4-二甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基-4-丙基咪唑、2-甲基-4-丁基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二乙基咪唑、2-乙基-4-丙基咪唑、2-乙基-4-丁基咪唑、2-丙基-4-甲基咪唑、2-丙基-4-乙基咪唑、2,4-二丙基咪唑、2-丙基-4-丁基咪唑、2-丁基-4-甲基咪唑、2-丁基-4-乙基咪唑、2-丁基-4-丙基咪唑和 2,4-二丁基咪唑;和 4-乙烯基咪唑。更优选的实例是咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑和 4-乙烯基咪唑。2,4-取代的二咪唑和 2,4,5-取代的三咪唑的实例包括 2-甲基-4,5-二苄基咪唑、2-甲基-4-(4-氯苯基甲基)咪唑和 2-苯基-4-(4-甲基苯基甲基)咪唑。

[0064] 没有具体地规定以上提及的具体环氧丙氧基硅烷化合物,所述环氧丙氧基硅烷化合物可与具体的咪唑化合物反应制备组分 (c3) 中的咪唑硅烷化合物。这种环氧丙氧基硅烷化合物包括例如 3-环氧丙氧基烷基三烷氧基硅烷、3-环氧丙氧基烷基二烷氧基烷基硅烷、3-环氧丙氧基烷基烷氧基二烷基硅烷和 3-环氧丙氧基烷基三烷基硅烷。在这些化合物当中,优选 3-环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷,例如 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷;3-环氧丙氧基丙基二烷氧基烷基硅烷,例如 3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷;3-环氧丙氧基丙基烷氧基二烷基硅烷,例如 3-环氧丙氧基丙基乙氧基二甲基硅烷;和 3-环氧丙氧基丙基三烷基硅烷,例如 3-环氧丙氧基丙基三甲基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙基硅烷和 3-环氧丙氧基丙基三丙基硅烷。

[0065] 可通过使具体的咪唑化合物、具体的环氧丙氧基硅烷化合物和具体的异氰酸酯基硅烷化合物反应,生产用以上所示的式 (4) 和 (5) 表示的组分 (c3) 的咪唑硅烷化合物。这种具体的咪唑化合物和具体的环氧丙氧基硅烷化合物的实例可与以上提及的那些相同。具体的异氰酸酯基硅烷化合物的实例包括异氰酸烷酯基二烷氧基烷基硅烷、异氰酸烷酯基烷氧基二烷基硅烷、异氰酸烷酯基三烷氧基硅烷,和异氰酸烷酯基三烷基硅烷。在这些化合物当中,优选例如异氰酸丙酯基二烷氧基烷基硅烷,例如 3-异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷;异氰酸丙酯基烷氧基二烷基硅烷;异氰酸丙酯基三烷氧基硅烷;和异氰酸丙酯基三烷基硅烷。

[0066] $N\{3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基\}-4,5-$ 二氢咪唑和类似物也可引证作为用作组分 (c3) 的候选化合物。

[0067] 作为例如用组分 (c3) 中的式 (1) 或式 (7) 表示的咪唑硅烷化合物的酸和盐的衍生物,有机或无机酸衍生物可引证作为实例,和羧酸可作为有机酸的实例。

[0068] 在本发明的聚合物组合物内包含用量优选 3-50wt%,更优选 5-20wt% 的组分 (c3)。组合物的防锈能力取决于组合物内防锈剂的浓度,但当组分 (c3) 的含量小于 1wt% 时,发现难以产生所打算的防锈效果。此外,添加超过 50wt% 的组分 (c3) 在经济上是不利的,因为防锈能力达到了饱和。

[0069] 本发明还能提供金属表面处理方法,所述方法包括用含水溶性胺磺酸聚合物的酸

性水溶液清洁金属表面,和用含以上所述的组分(c2)和/或组分(c3)的聚合物组合物涂布清洁过的金属表面。

[0070] 这一金属表面处理方法是防锈处理,它包括其中用含水溶性胺磺酸聚合物的酸性水溶液清洁待处理的金属表面的防锈预处理步骤,和其中用以上所述的聚合物组合物涂布清洁过的金属表面的基本防锈处理步骤。

[0071] 以上所述的金属表面处理方法可用的金属包括例如,铁及其合金,例如铸铁、碳钢和不锈钢;铜及其合金,例如黄铜和铜镍合金;锌及其合金;铝及其合金;镁及其合金;镍及其合金;铬及其合金;和含这些金属的金属产品。

[0072] 作为上述金属表面处理方法所使用的水溶性胺磺酸聚合物,可引证选自聚胺磺、二烯丙基胺碳酸酯-二氧化硫共聚物、二烯丙基胺乙酸酯-二氧化硫共聚物,和二烯丙基二甲基氯化铵-马来酸-二氧化硫三元共聚物的至少一种化合物。

[0073] 没有规定这些水溶性胺磺酸聚合物的物理和化学性能,例如分子量和单体组成,例如这些聚合物的重均分子量范围可以是2000-100,000。

[0074] 也没有具体地规定制备含水溶性胺磺酸聚合物的酸性水溶液的方式。可例如通过在水或酸,例如盐酸、硫酸或混合酸中溶解水溶性胺磺酸聚合物,制备这一溶液。没有限制水溶性胺磺酸聚合物在酸性水溶液内的浓度,但例如优选为1-50wt%,更优选1-10wt%。当水溶性胺磺酸聚合物在酸性水溶液内的浓度小于1wt%时,可证明难以产生金属表面所需的防锈效果。在上述溶液内超过50wt%的聚合物浓度在经济上来说是不利的。

[0075] 没有规定在上述处理方法中用酸性水溶液清洁金属表面的方式,但可使用例如其中将由特定金属制成的箔、板或产品部件浸渍在酸性水溶液内或者用酸性水溶液喷洒的方法。这一金属表面清洁步骤(酸清洁步骤)可除去金属表面上的锈皮或氧化物层,以活化该表面。此外,通过这一步骤,引起在水溶性胺磺酸聚合物内的氨基和二氧化硫沉积在微极化的金属表面上,在金属表面上形成防腐膜,这有助于抑制酸腐蚀。

[0076] 在上述处理工艺中通过以上所述的金属表面清洁步骤(酸清洁步骤)清洁的金属表面上涂布本发明聚合物组合物的步骤是防锈处理步骤,且没有规定其方式,但例如可使用其中通过喷洒或刷涂,用该聚合物组合物涂布金属表面,或者在聚合物组合物的液体或其溶液内浸渍金属表面的方法。没有限制涂布温度,但例如可使用从室温到100℃的温度以供涂布。涂布之后可接着干燥。没有规定干燥温度,但例如室温到200℃可以作为合适的干燥温度。也没有限制干燥时间,但作为干燥时间的标准,事实是要注意在进行干燥的情况下,可在短时间内,例如数分钟到数十分钟完成干燥,直到防锈膜不发粘。也没有规定涂层厚度,但例如可通过改变聚合物组合物的浓度进行涂布操作,形成厚度为数微米到数十微米的涂层,在这一范围内的涂层厚度可得到所需的涂层功能和性能。

[0077] 此外,通过用含组分(c2)和/或组分(c3)的聚合物组合物涂布通过含水溶液胺磺酸聚合物的酸性溶液清洁的金属表面(即,在预防锈处理步骤中,金属表面进行过活化处理),可提供9H水平的铅笔硬度,260℃的焊料耐热性(这由于是氨基、二氧化硫、官能酯基、SiO键或BO键等的作用导致的),和温度最多200℃的抗氧化性,且这还使得在防锈处理之后,可提高对装饰涂层的粘合性。关于性能,这一涂层在表面硬度、对金属的粘合性和耐腐蚀性方面可很好地与铬酸盐处理的相当,以致这一表面涂层可优于铬酸盐处理的方法。

[0078] 此外,通过包含组分(c2)和/或组分(c3),可在没有要求复杂步骤,例如在溶

胶-凝胶方法中所需的水解等的情况下,获得具有高的耐候性、优良的光学性能(例如,透明度)以及优良的硬涂层和防锈性能的聚合物组合物。此外,可将含组分(c2)和/或组分(c3)的聚合物组合物或防锈涂料组合物施加到玻璃、陶瓷、金属、塑料等上。以上所述的金属表面处理方法使得在预防锈处理步骤中可满足提供表面活化和耐腐蚀性两种要求,所述预防锈处理步骤包括用通过共混水溶性胺磺酸聚合物与酸腐蚀抑制剂制备的酸性溶液清洁金属表面,且通过在以上所述的聚合物组合物内硼硅酸盐基体的作用,还能产生下述效果:提供耐热性和抗氧化性的改进,涂布膜表面的铅笔硬度改进,耐腐蚀性改进(这是由于用组分(c2)中的氮杂环化合物和/或组分(c3)中的咪唑硅烷化合物改性和综合(integrated)的防锈能力导致的),通过氨基或二氧化硫基的作用,改进防锈涂层和金属之间的粘合性,和改进防锈涂布膜和涂布材料的官能团之间的粘合性。因此,这一金属表面处理在得到例如镁及其合金的表面硬度和耐腐蚀性的改进,铜及其合金的表面硬度的改进,焊料耐热性和抗氧化性的改进,具有装饰涂层的金属产品的耐磨性的改进方面显示出优良的功能和能力。此外,由于具有这种改进的功能和能力的使用本发明聚合物组合物的金属表面处理方法在功能和能力方面可相当于铬酸盐处理,因此这一方法尤其具有工业优势,因为从环境保护的角度考虑,它可提供铬酸盐处理的替代品。

[0079] 替代以上所述的组分(c1)-(c3)或除该组分(c1)-(c3)以外,本发明的聚合物组合物还可进一步含有传导率赋予剂(传导材料)(组分(c4))。

[0080] 通过引入组分(c4),使本发明的聚合物组合物得到传导率。

[0081] 组分(c4)可以是选自碳纳米管和聚合物有机半导体中的至少一种物质。

[0082] 组分(c4)中的碳纳米管预期作为新型材料是有价值的,它的强度高、电导率和热导率良好,且滑动特征优良,和它构成了本发明的重要部分。

[0083] 组分(c4)中的碳纳米管(下文称为“CNT”)是具有6元环网络结构的材料的通用术语(graphene片材),它由具有单层或多层共轴的管状形状的碳组成。单层碳纳米管被简称为单壁纳米管(SWNT),和多层碳纳米管被称为多壁纳米管(MWNT)。特别地,双层碳纳米管被称为双壁纳米管(DWNT)。

[0084] 可使用各类CNT,但为了共混方便,优选使用在分子水平下,在醇内分散的CNT。为了维持材料固有的性能,例如传导率和透明度,最优选单壁纳米管(SWNT)。

[0085] 关于其6元环的布局,在网络内5元或7元环之比,直径、长度和分子量,没有具体地规定本发明中所使用的CNT,但例如优选使用直径0.4-10nm和长度10-1,000nm的CNT。

[0086] 没有规定待引入的CNT量,它应足够地引入用量能提供聚合物组合物所要求的传导率(抗静电性能)的CNT。具体地,以每100重量份以上所述的聚合物组合物内的其他组分(不包括组分(c4))计,可添加用量优选1-10重量份,更优选2-7重量份的CNT。

[0087] 组分(c4)中的聚合物有机半导体也称为传导聚合物。常规的聚合物材料具有不允许电通过的性质,但最近在研究聚乙炔性能当中,开发了各类聚合物有机半导体,和实际应用开始被认真讨论。许多常规的聚合物有机半导体不溶于溶剂中,但最近开发了可溶于各类溶剂的一些类型的聚合物有机半导体。此外,聚合物有机半导体的传导性能得到显著改进,和它们的应用领域在以电子部件为中心扩张。

[0088] 没有具体地规定用作组分(c4)的聚合物有机半导体,即传导聚合物,但优选它是选自聚苯胺、polyparaphenylene、聚对亚苯基亚乙烯基、聚咪唑、聚苯并咪唑、聚噻吩、聚苯

并噻吩、聚乙炔、聚吡咯和通过引入取代基到所述聚合物的骨架内而获得的其他聚合物,或这些聚合物任何两种或更多种的混合物和 / 或共聚物中的至少一种聚合物。

[0089] 当组分 (c4) 中的聚合物有机半导体是聚乙炔时,共轭双键倾向于易于空气氧化,使得组合物变得活泼,以至使用聚乙炔在本发明中不是尤其优选的。

[0090] 可用作组分 (c4) 的聚合物有机半导体的更优选的实例是聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯、其衍生物,和这些聚合物引入掺杂剂的变体。可单独使用这些聚合物。可用作组分 (c4) 的聚合物有机半导体的特别优选的实例是通过在其导体内引入掺杂剂获得的聚苯胺和 / 或聚合物。

[0091] 没有具体地规定本发明中可用的掺杂剂,但优选使用质子酸掺杂剂,所述质子酸掺杂剂包括无机酸,例如盐酸、硫酸、硝酸和高氯酸;有机酸,例如苯磺酸、对甲苯磺酸、间硝基苯甲酸和三氯乙酸;和聚合物酸,例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基硫酸。可单独或者以其中的任何两种或更多种的混合物形式使用这些掺杂剂。没有规定所使用的掺杂剂用量,但优选 1-50% 的掺杂。

[0092] 没有具体地规定用作组分 (c4) 的聚合物有机半导体,即传导聚合物的用量,但为了在抗静电区域内提供具有透明度、硬涂层性能和尤其传导性的产品,以每 100 重量份聚合物组合物内除组分 (c4) 以外的组分计,添加用量优选 1-10 重量份,更优选 2-7 重量份的聚合物有机半导体。当希望提供甚至更好传导率同时透明度折衷 (compromise) 时,以每 100 重量份聚合物组合物内除组分 (c4) 以外的组分计,添加用量优选 10-70 重量份,更优选 15-50 重量份的聚合物有机半导体。

[0093] 通过包含组分 (c4),可在不需要复杂步骤,例如溶胶-凝胶方法中要求的水解情况下,获得具有高耐热性、优良光学性能,例如透明度、硬涂层性能和传导率的聚合物组合物。含组分 (c4) 的聚合物组合物当用作涂布剂时,可通过在树脂膜、片材和树脂模塑产品的至少一侧上施加涂布剂,提供树脂产品高的功能。该组合物也可用于形成防腐蚀膜。

[0094] 替代或除了以上所述的组分 (c1)-(c4) 以外,本发明的聚合物组合物还可进一步含有光催化功能赋予剂 (光催化材料) (组分 (c5))。

[0095] 通过引入组分 (c5),可赋予本发明的聚合物组合物光催化功能。

[0096] 可例举具有光催化活性的氧化物半导体作为组分 (c5)。

[0097] 二氧化钛 (锐钛矿) 首先被开发作为具有高的光催化活性的氧化物半导体,和尤其在紫外区域内,它的高光催化活性被证明。

[0098] 二氧化钛是典型的氧化物半导体,当它接收光能量时,本身变为能量负载状态,结果从暴露于光下的表面中释放电子,从而显示出光催化功能。

[0099] 最近,开发了当暴露于可见光下时,显示出高光催化活性的氧化物半导体和氮化物半导体,和使用光催化剂的范围得到扩大。

[0100] 没有具体地规定可用作组分 (c5) 的具有光催化活性的氧化物半导体的类型,但可当暴露于波长为 380nm 或以上的可见光下时可诱导光催化功能的那些氧化物半导体 (光催化剂) 可引证作为优选实例。因此,用作组分 (c5) 的具有光催化活性的氧化物半导体优选是可见光应答类型的光催化剂。

[0101] 此外,可用作组分 (c5) 的氧化物半导体可以用对以上所述的光催化功能呈惰性的保护材料涂布一部分粒子表面的那些,或者是用氮原子和 / 或硫原子部分替代的那

些。

[0102] 当暴露于波长为 380nm 或以上的可见光下时可出现光催化功能的粒子氧化物半导体的实例包括 Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 、 WO_3 、 Fe_2TiO_3 、 PbO 、 V_2O_5 、 FeTiO_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_3 、 SrTiO_3 、 ZnO 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 KTaO_3 、 SnO_2 和 ZrO_2 。这些氧化物半导体优选是粒子。

[0103] 这些氧化物半导体的改性变体,即通过对传导氧化物,例如氧化钛、氧化锡、氧化锌、钛酸锶、氧化钨、氧化锆、氧化铌、氧化铁、氧化铜、钛酸铁、氧化镍和氧化铋进行改性处理,以便当暴露于可见光下时能形成光催化功能而获得的那些也可用作组分 (c5)。

[0104] 可通过例如 JP-A-2004-143032 和 JP-A-2001-212457 等中的方法,生产这些氧化物半导体。

[0105] 没有规定用作组分 (c5) 的氧化物半导体的形式,它可以是例如粉末、通过在极性溶剂,例如醇内分散半导体形成的有机溶剂溶胶,或胶体。

[0106] 在组分 (c5) 中的氧化物半导体为溶胶或胶体形式的情况下,在组合物内其固体浓度优选小于或等于 40wt%。这种氧化物半导体的初级粒度优选小于或等于 200nm,特别是小于或等于 100nm。当初级粒度超过 200nm 时,所生产的组合物的透明度可能低,和其雾度可超过 2。

[0107] 基于组合物中的不挥发组分 (在 105°C 下加热 30 分钟不挥发的组分),添加用量优选 1-90wt%,更优选 3-50wt%,甚至更优选 5-30wt% 的氧化物半导体作为组分 (c5)。当用作组分 (c5) 的氧化物半导体的用量小于 1wt% 时,一旦暴露于可见光下,所产生的组合物可能无法显示出光催化作用。当所添加的氧化物半导体的用量超过 90wt% 时,若形成涂布膜,则可出现气阻 (choking),从而引起成膜性能劣化。

[0108] 因此,通过引入组分 (c5),可在不需要复杂步骤,例如溶胶-凝胶方法所要求的水解的情况下,获得具有高耐候性、优良的光学性能 (例如,透明度) 和优良的硬涂层性能,以及还具有光催化活性的聚合物组合物。含组分 (c5) 的聚合物组合物 (光催化涂料组合物) 可施加到玻璃、陶瓷、金属和塑料产品上。

[0109] 使本发明的聚合物组合物快干,并可通过喷洒,使其颗粒成球形。在使用用于涂料的组合物中,可添加各类溶剂,例如醇、酯和醚,以及表面活性剂。因此,除了以上提及的应用以外,本发明的聚合物组合物还发现可用于例如以下列出的用途: • 运动物品,例如钓鱼的滑轮组、高尔夫和棒球设备等的硬涂层和保护涂层。• 树脂、金属、木材、玻璃等的表面保护用蜡。• 蜡的底涂层。• 使用银离子或铜离子的防霉、抗菌和藻类控制剂。• 利用多孔涂布膜的拒水、亲水和除霜的涂层。• 使用锌片的防锈涂层。• 使用进行过拒水处理的粉末或拒水剂的拒水涂层。• 添加有铝粉的耐热涂层。• 添加有表面活性剂的亲水剂。• 喷墨印刷或涂布的制品用防褪色剂。• 使用表面亲水化的二氧化硅的防流挂剂。• 添加有荧光剂或光聚集剂 (light accumulating agent) 的荧光涂层。• 在织物或非织造织物内浸渍的磨蚀剂。• 用于石头、混凝土、陶瓷等的表面修补剂。• 绝缘保护膜。• 用于树脂和橡胶产品的渗透重整剂。• 用于生物分析的荧光试剂。• 在其内添加了填料,例如粒度为小于或等于 20 微米的丙烯酸类或二氧化硅填料的消光剂和指印防止剂。• 通过喷洒成球形颗粒的消光剂和指印防止剂,和无机填料。• 用于烘烤涂布的涂料材料。实施例

[0110] 通过显示本发明的实施方案来描述本发明。对于各实施例来说,通过以表 1-3 所示的摩尔比或重量比混合各组分,制备试样。使有机基硅烷化合物 (组分 (a)) 与硼化合物

(组分 (b)) 充分地反应, 然后添加其他组分 (例如组分 (d))。发现所添加的硼化合物用量越大, 则在硬化之前制剂的粘度越高, 和当硼化合物的用量下降时, 制剂的粘度相应地下降, 从而使得难以进行制剂的模塑。

[0111] 实施例 1 向 221g(1mol) γ -氨丙基三乙氧基硅烷中添加 61.8g(1mol) H_3BO_3 粉末, 并搅拌混合物 5 分钟。然后添加用量为 820g (相对于 TEOS 单体重量计算 5.5mol) 的硅酸乙酯 40 的五聚体 (由 COLCOAT CO., LTD. 生产) (即四乙氧基硅烷 (TEOS) 的五聚体), 并进一步搅拌该混合物 5 分钟, 然后允许静置, 制备试样。TEOS 的分子量为 208, 和所使用的组分 (d) (TEOS 的五聚体) 的平均分子量为 745。

[0112] 实施例 2 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是相对于 TEOS 单体的重量计算, 添加用量为 11mol 的组分 (d)。

[0113] 实施例 3 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是相对于 TEOS 单体的重量计算, 添加用量为 16.7mol 的组分 (d)。

[0114] 实施例 4 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是相对于 TEOS 单体的重量计算, 添加用量为 22mol 的组分 (d)。

[0115] 实施例 5 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是相对于 TEOS 单体的重量计算, 添加用量为 33.2mol 的组分 (5)。结果表明, 甚至当相对于 TEOS 单体的重量计算, 使用用量为 30mol 或更高的组分 (d) 时, 可很好地获得本发明的目的效果。

[0116] 对比例 1 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是不使用组分 (d), 和 TEOS 单体的使用量为 2500g (12mol)。所得硬化产品为白色, 缺少透明度, 且处于相分离状态, 和不可能获得致密且具有所需硬度的膜。

[0117] 对比例 2 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是不使用组分 (d), 和 TEOS 单体的使用量为 3333g (16mol)。所得硬化产品为白色, 并缺少透明度。

[0118] 对比例 3 以与实施例 1 相同的方式制备试样, 所不同的是不使用组分 (d), 和 TEOS 单体的使用量为 5000g (24mol)。所得硬化产品为白色, 并缺少透明度。

[0119] 评价方法 < 刚度 > 在软钢板上涂布每一试样, 并在 120℃ 下加热 1 小时, 和通过铅笔硬度测量并显示涂层硬度 (根据 JIS K540008. 4, 2)。< 硬化产品的外观 > 肉眼判断所得硬化产品的颜色等。

[0120] 表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3
(b) 组分硼化合物 : H_3BO_3	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol
(a) 组分氨基硅烷化合物 : $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol

(d) 组分 TEOS : Si(OC ₂ H ₅) ₄ 五聚 体,转化成单体 重量	5.5mol	11mol	16.7mol	22mol	33.2mol	TEOS 单体, 12mol	TEOS 单体, 16mol	TEOS 单体, 24mol
硬化产品	透明	透明	透明	透明	透明	白色	白色	白色
铅笔硬度	8H	6H	6H	4H	4H	6H	6H	4H

[0121] 实施例 6-11 向 221g(1mol) γ -氨丙基三乙氧基硅烷中加入 61.4g(0.8mol) H_3BO_3 粉末,并搅拌该混合物 5 分钟。然后添加用量为 745g(相对于 TEOS 单体的重量计算, 5.0mol) 的硅酸乙酯 40 的五聚体(由 COLCOAT CO.,LTD. 生产)作为组分(d),进一步搅拌该混合物 5 分钟,然后允许静置,制备试样。对于表 2 所示的各实施例来说,向 19 重量份所得溶液中添加用量为 1 重量份、2 重量份和 3 重量份的环氧树脂(由 Nagase Chemtec Co., Ltd. 生产的商品名“DetaNite CY-2321”)(实施例 6-8)或二季戊四醇六丙烯酸酯(由 Nagase Chemtec Co., Ltd. 生产)(实施例 9-11)。搅拌所得混合物并硬化,并测量产品的铅笔硬度。

[0122] 对比例 4 和 5 在对比例 4 中,将 30 重量份固化剂(由 Nagase Chemtec Co.,Ltd. 生产的商品名“HY956”)与 100 重量份环氧树脂(由 Nagase Chemtec Co., Ltd. 生产的商品名“DetaNite CY-232”)混合,并在 110°C 下固化混合物 1 小时。在对比例 5 中,将 3 重量份紫外固化剂(由 Ciba Speciality Chemicals Co.,Ltd. 生产的 Irgacure 184)与 100 重量份二季戊四醇六丙烯酸酯混合,并通过用紫外光辐照,固化该混合物。测量所得产品的铅笔硬度。

[0123] 根据表 2 显而易见的是,与单独使用固化剂作为组分(e)的树脂(对比例 4 和 5)相比,采用本发明的聚合物组合物获得刚度(铅笔硬度)的改进。

[0124] 表 2

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	对比例 4	对比例 5
制备的溶 液	19 重量份 (a): (b): (d)=1: 0. 8: 5mol 组分(a): γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 组分(b): H_3BO_3 粉末 组分(c): 硅酸乙酯 40 五聚体(由 COLCOAT Co. 生产)							
环氧树脂 DetaNite CY-232	1 重量 份	2 重量 份	3 重量 份				树 脂 + 固化剂	
二季戊四 醇六丙烯 酸酯				1 重量 份	2 重量 份	3 重量 份		树 脂 +UV 固 化剂
铅笔硬度	6H	6H	6H	8H	8H	6H	2H	6H

工业实用性

[0125] 本发明的聚合物组合物可用作涂布剂或粘合剂。通过施加该组合物到无机或有机基础材料上,可获得功能材料,和通过在玻璃布上施加该组合物,获得玻璃基础材料。