



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102365315 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 29

(21) 申请号 201080014119. 4 代理人 刘新宇 李茂家
(22) 申请日 2010. 03. 25 (51) Int. Cl.
(30) 优先权数据 C08G 77/16 (2006. 01)
2009-080355 2009. 03. 27 JP C08G 77/18 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 B32B 27/00 (2006. 01)
2011. 09. 27 B32B 27/36 (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据 C08J 7/04 (2006. 01)
PCT/JP2010/055276 2010. 03. 25 C09D 183/06 (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据
W02010/110389 JA 2010. 09. 30
(71) 申请人 旭硝子株式会社
地址 日本东京都
(72) 发明人 山本今日子 濑谷崇 宫岛达也
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所 (普通合伙) 11277

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 1 页

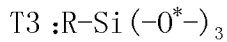
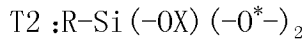
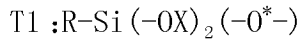
(54) 发明名称

有机聚硅氧烷和硬涂剂组合物以及具有硬涂层的树脂基板

(57) 摘要

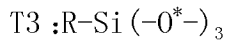
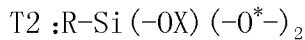
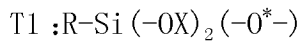
提供可通过在有机硅系硬涂剂组合物中使用其而提高所得硬涂层的耐擦伤性和耐候性的有机聚硅氧烷、和可在树脂基板表面上形成耐擦伤性和耐候性优异的硬涂层的硬涂剂组合物、以及具有耐擦伤性和耐候性优异的硬涂层的树脂基板和具有能弯曲使用的硬涂层的树脂基板。提供一种硬涂剂组合物,其含有主要以 T 单元为含硅键单元的有机聚硅氧烷 (a) 和主要以 T 单元为含硅键单元的有机聚硅氧烷 (b) 这两种,即, (a) 是三种 T 单元的比例为特定比例的有机聚硅氧烷, (b) 是其质均分子量为 (a) 的 1/10 ~ 1/1.5 倍的有机聚硅氧烷。提供上述有机聚硅氧烷 (a)。进而提供一种具有硬涂层的树脂基板,其具有上述组合物的固化物作为硬涂层。

1. 一种有机聚硅氧烷,其按单元个数的比例计,以 $T1 : T2 : T3 = 0 \sim 5 : 15 \sim 40 : 55 \sim 85$ 、且 $T3/T2 = 1.5 \sim 4.0$ 的比例含有下述 $T1 \sim T3$ 所示的含硅键单元,分子内的键合于硅原子的羟基的个数 (B) 与键合于硅原子的烷氧基的个数 (A) 的比例 (B)/(A) 按分子平均计为 12.0 以上,质均分子量为 800 ~ 8000,



式中,R表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价有机基团,X表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, O^* 表示连接 2 个硅原子的氧原子。

2. 一种硬涂剂组合物,其含有具有下述 $T1 \sim T3$ 所示的含硅键单元的有机聚硅氧烷 (a) 和具有下述 $T1 \sim T3$ 所示的含硅键单元的有机聚硅氧烷 (b),所述有机聚硅氧烷 (a) 是权利要求 1 所述的有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷 (b) 是具有所述有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量的 1/10 ~ 1/1.5 倍的质均分子量的有机聚硅氧烷,



式中,R表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价有机基团,X表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, O^* 表示连接 2 个硅原子的氧原子。

3. 根据权利要求 2 所述的硬涂剂组合物,其中,相对于组合物总量,含有 20 质量%以上的用于溶解所述有机聚硅氧烷 (a) 和所述有机聚硅氧烷 (b) 的溶剂。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的硬涂剂组合物,其中,所述有机聚硅氧烷 (b) 与所述有机聚硅氧烷 (a) 的含量的比例按质量比计为 1.5 ~ 30 倍。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的硬涂剂组合物,其中,相对于扣除了溶剂的组合物总量,所述有机聚硅氧烷 (a) 的含量为 1 ~ 35 质量%,所述有机聚硅氧烷 (b) 的含量为 40 ~ 65 质量%。

6. 根据权利要求 2 ~ 5 中的任一项所述的硬涂剂组合物,其进一步含有二氧化硅微粒 (c)。

7. 根据权利要求 2 ~ 6 中的任一项所述的硬涂剂组合物,其中,所述有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量为 1000 ~ 6000。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的硬涂剂组合物,其中,相对于扣除了溶剂的组合物总量,所述有机聚硅氧烷 (a) 的含量为 1 ~ 35 质量%,所述有机聚硅氧烷 (b) 的含量为 40 ~ 65 质量%,所述二氧化硅微粒 (c) 的含量为 1 ~ 50 质量%。

9. 根据权利要求 2 ~ 8 的任一项所述的硬涂剂组合物,其能得到下述式 (1) 所示的拉伸应力 σ 为 31Mpa 以下的固化覆膜,

[数学式 1]

$$\sigma = \frac{E \cdot h^2}{(1-\nu) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad \dots (1)$$

式 (1) 中,R是用薄膜应力测定装置在环境温度 25℃下测得的、硅片单独的曲率半径与

使用所述硅片制作的在表面具有固化覆膜的硅片试样的曲率半径之差 [m]，所述固化覆膜是使作为待测物的硬涂剂组合物在 120℃、1 小时的条件下固化而形成的， $E/(1/\nu)$ 是由硅片的弹性模量 E 、泊松比 ν 算出的双轴弹性模量（晶面 (100) : 1.805×10^{11} Pa）， h 是硅片的厚度 [m]， t 是固化覆膜的厚度 [m]。

10. 一种具有硬涂层的树脂基板，其在树脂基板的至少一面具有由权利要求 2～9 中的任一项所述的硬涂剂组合物的固化物构成的硬涂层。

11. 根据权利要求 10 所述的具有硬涂层的树脂基板，其中，所述硬涂层的厚度为 0.1～20 μm 。

12. 根据权利要求 10 所述的具有硬涂层的树脂基板，其为平板状，在常温下能弯曲使用。

13. 根据权利要求 12 所述的具有硬涂层的树脂基板，其中，所述弯曲使用是在容许曲率半径以上的条件下进行。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的具有硬涂层的树脂基板，其中，所述硬涂层的厚度为 0.1～6 μm 。

15. 根据权利要求 10～14 中的任一项所述的具有硬涂层的树脂基板，其中，所述树脂基板与所述硬涂层之间具有底涂层。

16. 根据权利要求 10～15 中的任一项所述的具有硬涂层的树脂基板，其中，所述树脂基板的材料是聚碳酸酯树脂。

有机聚硅氧烷和硬涂剂组合物以及具有硬涂层的树脂基板

技术领域

[0001] 本发明涉及有机聚硅氧烷和含有该有机聚硅氧烷的硬涂剂组合物以及具有使用该硬涂剂组合物而得到的硬涂层的树脂基板。

背景技术

[0002] 近年来,作为汽车等车辆用的窗玻璃、安装于房屋、大楼等建筑物的建材用的窗玻璃,代替迄今使用的无机玻璃板,对透明树脂板的需求高涨。尤其,对于汽车等车辆,为了轻量化而提出了将透明树脂板用于窗材料的方案,尤其,芳香族聚碳酸酯系的透明树脂板由于耐破坏性、透明性、轻量化、易加工性等优异而研究了其作为有前景的车辆用窗材料的使用。另外,在公共设施等的屋顶、阳台、车棚、拱廊、在高速道路的透光性隔音墙等建材用途中,其需求也在扩大。然而,这种透明树脂板在代替玻璃板使用时,在耐擦伤性、耐候性方面存在问题。因此,为了提高透明树脂板的耐擦伤性和耐候性,提出了使用各种硬涂剂、特别是有机硅系硬涂剂在透明树脂板的表面上形成覆膜的方案。

[0003] 作为这种方案的例子,专利文献 1 中记载了如下技术:在树脂玻璃用高分子基板上设置无机层,夹着该无机层设置含烷氧基硅烷的硬涂层。另外,专利文献 2 中记载了含有具有(甲基)丙烯酸官能性取代基和硅烷醇基的有机聚硅氧烷树脂的涂布剂组合物的技术。

[0004] 以上技术均为与可通过在透明树脂板上形成而赋予耐擦伤性和耐候性的有机硅系硬涂层相关的技术,专利文献 1 的技术是改善硬涂层的粘接性的技术,另外,专利文献 2 的技术是改善作为涂布剂组合物的保存稳定性(耐候性)的技术,而不是改善寻求进一步提高性能的有机硅系硬涂层的耐擦伤性和耐候性的技术。

[0005] 另一方面,对于上述建材用的透明树脂板,实施被称为冷成型(cold forming)的在常温下的强制弯曲加工、在弯曲的状态下使用(以下称为“弯曲使用”)这类的用途也在增加,在这种用途中也寻求显示耐溶剂性、耐化学品性等由硬涂膜的特性带来的优异性质、与上述技术相比性能进一步提高。而且,研究了使用具有具备一定程度的耐擦伤性、耐候性的有机硅系硬涂层的树脂基板。然而,具有有机硅系硬涂层的树脂基板不具有对常温下的强制弯曲的耐性,存在会由于硬涂膜上的裂纹的产生、树脂基板上的微小裂纹的集合(银纹,crazing)的产生等而发生透明性缺乏、硬涂膜剥离、机械强度降低的问题。

[0006] 为了将具有具备耐候性的有机硅系硬涂层的树脂基板用于弯曲用途或三维加工物品,需要涂布于预先弯曲加工好的树脂基板、或者使用具有可热成型的有机硅系硬涂层的树脂基板,但硬涂膜自身对于热应力和弯曲应力是极其敏感的,在将成型品冷却至室温后产生裂纹的情况较多。

[0007] 为了解决该问题,专利文献 3 中记载了塑料基体用的挠性有机硅涂料和可热成型的耐磨耗性的热塑性物品的制造方法的技术,但没有关于强制弯曲加工的具体记载。

[0008] 因此,寻求开发一种具有有机硅系硬涂层的树脂基板,该硬涂层具有能对由作为各种窗户材料、车辆用窗材料有前景的聚碳酸酯系树脂等构成的透明树脂基板赋予充分的

耐擦伤性和耐候性,且能够长期维持透明性、耐破坏性等其优异的特性;进而,还寻求开发一种具有能弯曲使用的有机硅系硬涂层的树脂基板,该硬涂层在耐擦伤性、耐候性的基础上还具有受机械应力作用时的抗裂性。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:日本特开 2007-313804 号公报

[0012] 专利文献 2:日本特开平 10-30068 号公报

[0013] 专利文献 3:日本特开平 2-150430 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明是为了解决上述现有技术所具有的问题而做出的,其目的在于提供可通过在有机硅系硬涂剂组合物中使用其而提高所得硬涂层的耐擦伤性和耐候性的有机聚硅氧烷、和可在树脂基板表面上形成耐擦伤性和耐候性优异的硬涂层的硬涂剂组合物、以及具有耐擦伤性和耐候性优异的硬涂层的树脂基板和具有在耐擦伤性、耐候性的基础上还具备受到机械应力作用时的抗裂性的能弯曲使用的有机硅系硬涂层的树脂基板。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明的有机聚硅氧烷的特征在于,其按单元个数的比例计,以 $T1 : T2 : T3 = 0 \sim 5 : 15 \sim 40 : 55 \sim 85$ 、且 $T3/T2 = 1.5 \sim 4.0$ 的比例含有下述 $T1 \sim T3$ 所示的含硅键单元,分子内的键合于硅原子的羟基的个数 (B) 与键合于硅原子的烷氧基的个数 (A) 的比例 (B)/(A) 按分子平均计为 12.0 以上,质均分子量为 800 ~ 8000,

[0018] $T1 : R-Si(-OX)_2(-O^*-)$

[0019] $T2 : R-Si(-OX)(-O^*-)_2$

[0020] $T3 : R-Si(-O^*-)_3$

[0021] 式中,R表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价有机基团,X表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, O^* 表示连接 2 个硅原子的氧原子。

[0022] 另外,本发明的硬涂剂组合物的特征在于,其含有具有下述 $T1 \sim T3$ 所示的含硅键单元的有机聚硅氧烷 (a) 和具有下述 $T1 \sim T3$ 所示的含硅键单元的有机聚硅氧烷 (b),所述有机聚硅氧烷 (a) 是上述本发明的有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷 (b) 是具有所述有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量的 1/10 ~ 1/1.5 倍的质均分子量的有机聚硅氧烷,

[0023] $T1 : R-Si(-OX)_2(-O^*-)$

[0024] $T2 : R-Si(-OX)(-O^*-)_2$

[0025] $T3 : R-Si(-O^*-)_3$

[0026] 式中,R表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价有机基团,X表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, O^* 表示连接 2 个硅原子的氧原子。

[0027] 另外,本发明的具有硬涂层的树脂基板的特征在于,其在树脂基板的至少一个面具有由上述本发明的硬涂剂组合物的固化物构成的硬涂层。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的有机聚硅氧烷可通过与其他特定结构的有机聚硅氧烷组合在有机硅系

硬涂剂组合物中使用而提高所得硬涂层的耐擦伤性和耐候性。根据本发明的硬涂剂组合物,可在树脂基板表面上形成耐擦伤性和耐候性优异的硬涂层,进而,可形成在耐擦伤性和耐候性的基础上还具有在受机械应力作用时的抗裂性的、能弯曲使用的硬涂层。另外,本发明的具有硬涂层的树脂基板具有优异的耐擦伤性和耐候性。

附图说明

[0030] 图 1 为在对具有硬涂层的树脂基板进行强制弯曲试验时使用的夹具的概观图。

[0031] 附图标记说明

[0032] 1...强制弯曲试验夹具,2...试验片,3...树脂基板,4...硬涂覆膜,L...固定长度 (mm)

具体实施方式

[0033] 以下说明本发明的实施方式。

[0034] 本发明的有机聚硅氧烷(以下称为有机聚硅氧烷(a))和在后述硬涂剂组合物中与本发明的有机聚硅氧烷组合使用的其他有机聚硅氧烷、即有机聚硅氧烷(b)均为主要由被称为 T 单元的含硅键单元构成的固化性的有机聚硅氧烷。

[0035] [有机聚硅氧烷]

[0036] 一般,有机聚硅氧烷由被称为 M 单元、D 单元、T 单元、Q 单元的含硅键单元构成。其中,固化性的有机聚硅氧烷是主要由 T 单元或 Q 单元构成的低聚物状的聚合物,有仅由 T 单元构成的聚合物、仅由 Q 单元构成的聚合物、由 T 单元与 Q 单元构成的聚合物。另外,这些聚合物有时还含有少量的 M 单元、D 单元。

[0037] 一般,在固化性的有机聚硅氧烷中,T 单元是具有 1 个硅原子、且具有键合于该硅原子的 1 个氢原子或一价有机基团以及 3 个键合于其他硅原子的氧原子(或能够键合于其他硅原子的官能团)的单元。键合于硅原子的一价有机基团是键合于硅原子的原子为碳原子的一价有机基团。能够键合于其他硅原子的官能团是羟基或通过水解而形成羟基的基团(以下称为水解性基团)。键合于其他硅原子的氧原子和能够键合于其他硅原子的官能团合计为 3 个,根据键合于其他硅原子的氧原子和能够键合于其他硅原子的官能团的数量不同,T 单元分类为被称为 T1、T2、T3 的三种单元。T1 的键合于其他硅原子的氧原子的数量为 1 个,T2 的该氧原子数为 2 个,T3 的该氧原子数为 3 个。在本说明书等中,用 O^* 表示键合于其他硅原子的氧原子,用 Z 表示能够键合于其他硅原子的一价官能团。

[0038] 此外,表示键合于其他硅原子的氧原子的 O^* 是在 2 个硅原子之间键合的氧原子,是用 Si-O-Si 表示的键中的氧原子。因此, O^* 在 2 个含硅键单元的硅原子之间存在 1 个。换言之, O^* 表示 2 个含硅键单元的 2 个硅原子所共有的氧原子。在后述的含硅键单元的化学式中,虽然以 O^* 键合于 1 个硅原子的方式表现,但该 O^* 是与其他含硅键单元的硅原子共有的氧原子,并不意味着 2 个含硅键单元以用 Si- O^* - O^* -Si 表示的键键合。

[0039] 前述 M 单元是具有 3 个上述有机基团和 1 个 O^* 的单元,D 单元是具有 2 个上述有机基团和 2 个 O^* (或 1 个 O^* 和 1 个 Z 基团)的单元,Q 单元是具有 0 个上述有机基团和 4 个 O^* (或 1~3 个 O^* 和 3~1 个 Z 基团的总共 4 个)的单元。各个含硅键单元由不具有键合于其他硅原子的氧原子(O^*)(仅具有 Z 基团)的化合物(以下也称为单体)形成。以下将形成 T 单元的单体称为 T 单体。同样也将形成 M 单元、D 单元、Q 单元的单体称为 M 单体、D

单体、Q 单体。

[0040] 单体用 $(R' -)_aSi(-Z)_{4-a}$ 表示。其中, a 表示 0 ~ 3 的整数, R' 表示氢原子或一价有机基团, Z 表示羟基或能够键合于其他硅原子的一价官能团。在该化学式中, a = 3 的化合物为 M 单体, a = 2 的化合物为 D 单体, a = 1 的化合物为 T 单体, a = 0 的化合物为 Q 单体。在单体中, Z 基团通常是水解性基团。另外, 在 R' 存在 2 个或 3 个时 (a 为 2 或 3 时), 多个 R' 可以不同。作为 R', 与后述优选的 R 为相同范畴的基团是优选的。

[0041] 固化性有机聚硅氧烷是通过将单体的一部分 Z 基团转换为 O^* 的反应而得到的。在有机聚硅氧烷为含有 2 种以上含硅键单元的共聚物时, 通常, 这些共聚物由各个相应的单体的混合物得到。在单体的 Z 基团为水解性基团时, Z 基团通过水解反应而转换为羟基, 接着, 通过键合于不同的硅原子的 2 个羟基之间的脱水缩合反应, 2 个硅原子经由氧原子 (O^*) 键合。固化性有机聚硅氧烷中残留有羟基 (或未水解的 Z 基团), 在固化性有机聚硅氧烷固化时, 这些羟基、Z 基团与上述同样地反应而固化。固化性有机聚硅氧烷的固化物是三维交联而成的聚合物, T 单元、Q 单元多的固化性有机聚硅氧烷的固化物为交联密度高的固化物。可认为, 固化时, 固化性有机聚硅氧烷的 Z 基团被转换为 O^* , 但一部分 Z 基团 (特别是羟基) 残留, 形成具有羟基的固化物。在高温下使固化性有机聚硅氧烷固化时, 有时也形成羟基基本没有残留的固化物。

[0042] 在单体的 Z 基团为水解性基团时, 作为该 Z 基团, 可列举出烷氧基、氯原子、酰氧基、异氰酸酯基等。在多数情况下, 作为单体使用 Z 基团为烷氧基的单体。烷氧基是与氯原子等相比反应性较低的水解性基团, 在使用 Z 基团为烷氧基的单体而得到的固化性有机聚硅氧烷中, 未反应的烷氧基与羟基一起作为 Z 基团存在的情况较多。单体的 Z 基团为反应性较高的水解性基团 (例如氯原子) 时, 使用该单体而得到的固化性有机聚硅氧烷中的 Z 基团其大部分为羟基。因此, 在通常的固化性有机聚硅氧烷中, 构成其的各单元中的 Z 基团由羟基构成或由羟基和烷氧基构成的情况较多。

[0043] [本发明的有机聚硅氧烷]

[0044] 本发明的有机聚硅氧烷 (a)、有机聚硅氧烷 (b) 是上述固化性有机聚硅氧烷。以下在没有特别说明的情况下, 将固化性的有机聚硅氧烷简称为有机聚硅氧烷。

[0045] 本发明的有机聚硅氧烷 (a)、有机聚硅氧烷 (b) 是主要由 T 单元构成的聚合物, 也可以是除了 T 单元以外还含有少量其他单元的聚合物。作为其他单元, D 单元和 Q 单元是优选的, Q 单元是特别优选的。本发明的有机聚硅氧烷 (a)、有机聚硅氧烷 (b) 是 T 单元数相对于 M 单元、D 单元、T 单元和 Q 单元的总数的比率为 50 ~ 100% 的有机聚硅氧烷, 该比率为 70 ~ 100% 的有机聚硅氧烷是优选的, 该比率为 90 ~ 100% 的有机聚硅氧烷是更优选的。进而, 作为有机聚硅氧烷 (a), T 单元的比率为 95 ~ 100% 的有机聚硅氧烷是特别优选的。通过使 T 单元的比率高, 可得到目标的固化物。M 单元、D 单元、T 单元、Q 单元的数量比率可以根据由 ^{29}Si -NMR 得到的峰面积比的值来计算。

[0046] 作为本发明的有机聚硅氧烷的有机聚硅氧烷 (a) 是具有下述 T1 ~ T3 所示的 T 单元的有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷 (b) 也是具有下述 T1 ~ T3 所示的 T 单元的有机聚硅氧烷。

[0047] T1 : $R-Si(-OX)_2(-O^*-)$

[0048] T2 : $R-Si(-OX)(-O^*-)_2$

[0049] $T_3 : R-Si(-O^*)_3$

[0050] (式中, R 表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价有机基团, X 表示氢原子或碳数 1 ~ 6 的烷基, O^* 表示连接 2 个硅原子的氧原子。)

[0051] 上述化学式中的 R 不限定于一种, T_1 、 T_2 、 T_3 可以分别含有多种 R。另外, 上述化学式中的 $-OX$ 表示羟基或烷氧基。 $-OX$ 在 T_1 和 T_2 之间可以相同也可以不同。 T_1 中的 2 个 $-OX$ 可以不同, 例如, 可以一个是羟基、另一个是烷氧基。另外, 在 2 个 $-OX$ 均为烷氧基时, 这些烷氧基可以是不同的烷氧基。不过, 如下所述, 通常 2 个烷氧基是相同的烷氧基。此外, 有机聚硅氧烷 (a) 与有机聚硅氧烷 (b) 是互不相同的有机聚硅氧烷, 上述化学式中的 R、 $-OX$ 在两个有机聚硅氧烷之间可以不同。

[0052] 此外, 以下将不具有键合 2 个硅原子的氧原子 (O^*)、仅具有 3 个 $-OX$ 的 T 单元称为 T_0 。 T_0 实际上相当于有机聚硅氧烷中含有的未反应的 T 单体, 不是含硅键单元。该 T_0 在 $T_1 \sim T_3$ 单元的分析中与 $T_1 \sim T_3$ 同样地测定。

[0053] 有机聚硅氧烷中的 $T_0 \sim T_3$ 可以通过核磁共振分析 ($^{29}Si-NMR$) 测定有机聚硅氧烷中的硅原子的键合状态来解析。 $T_0 \sim T_3$ 的数量之比由 $^{29}Si-NMR$ 的峰面积比来求出。有机聚硅氧烷分子中的 $-OX$ 可通过红外吸收分析来解析。键合于硅原子的羟基与烷氧基的数量之比由两者的红外吸收峰的峰面积比来求出。有机聚硅氧烷的质均分子量 M_w 、数均分子量 M_n 和分散度 M_w/M_n 是指通过凝胶渗透色谱法以聚苯乙烯为标准物质而测得的值。这种有机聚硅氧烷的特性不是指 1 个分子的特性, 而是求出的各分子的平均特性。

[0054] 在有机聚硅氧烷 (a)、有机聚硅氧烷 (b) 中, 1 分子中存在的多个 T_1 、 T_2 、 T_3 分别可以存在不同的两种以上。例如, 可以存在 R 不同的两种以上 T_2 。这种有机聚硅氧烷由两种以上 T 单体的混合物得到。例如, 可认为在由 R 不同的两种以上 T 单体的混合物得到的有机聚硅氧烷中存在 R 不同的各两种以上的 T_1 、 T_2 、 T_3 。由 R 不同的多种 T 单体的混合物得到的有机聚硅氧烷中的不同 R 的数量之比反映了作为 T 单元整体的、R 不同的 T 单体混合物的组成比。然而, T_1 、 T_2 、 T_3 各自中的 R 不同的单元的数量之比并不一定反映了 R 不同的 T 单体混合物的组成比。其原因是, 即使 T 单元中的 3 个 $-OX$ 相同, 但有时 T 单体、 T_1 、 T_2 的反应性会因 R 不同而不同。

[0055] 有机聚硅氧烷 (a) 和有机聚硅氧烷 (b) 优选由用 $R-Si(-OY)_3$ 表示的 T 单体中的至少一种来制造。在该式中, R 与上述 R 相同, Y 表示碳数 1 ~ 6 的烷基。Y 除了未取代的烷基以外还可以是烷氧基取代烷基等取代烷基。1 分子中的 3 个 Y 可以不同。然而, 通常 3 个 Y 是相同的烷基。Y 优选为碳数 1 ~ 4 的烷基, 更优选碳数为 1 或 2。作为具体的 Y, 可列举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基等。

[0056] R 是氢原子或碳数 1 ~ 10 的取代或未取代的一价有机基团。有机基团如前所述是指键合于硅原子的原子为碳原子的有机基团。

[0057] 作为未取代的一价有机基团, 可列举出烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基等烃基。作为这些烃基, 优选碳数 1 ~ 10 的烷基, 碳数 2 ~ 10 的烯基、炔基, 碳数 5 或 6 的环烷基, 碳数 6 ~ 10 的芳基, 或碳数 7 ~ 10 的芳烷基。具体而言, 可列举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、辛基、癸基、乙烯基、烯丙基、环己基、苯基、苄基、苯乙基等。

[0058] 作为取代的一价有机基团, 有环烷基、芳基、芳烷基等环上的氢原子被烷基取代了

的烃基,前述烃基的氢原子被卤素原子、官能团、含官能团的有机基团等取代了的取代有机基团等。作为官能团,羟基、巯基、羧基、环氧基、氨基、氰基等是优选的。作为卤素原子取代有机基团,氯烷基、多氟烷基等具有氯原子或氟原子的烷基是优选的。作为含官能团有机基团,烷氧基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、缩水甘油基、环氧环己基、烷基氨基、二烷基氨基、芳基氨基、N-氨基烷基取代氨基烷基等是优选的。尤其,氯原子、巯基、环氧基、氨基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基、烷基氨基、N-氨基烷基取代氨基烷基等是优选的。具有被官能团、含官能团有机基团等取代了的取代有机基团的 T 单体包括被称为硅烷偶联剂的范畴的化合物。

[0059] 作为取代有机基团的具体例子,可列举出以下有机基团:3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、3-巯基丙基、对巯基甲基苯基乙基、3-丙烯酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基、3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基、3-氨基丙基、N-苯基-3-氨基丙基、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基、2-氰基乙基。

[0060] 作为上述 R 特别优选的一价有机基团是碳数 1~4 的烷基。作为有机聚硅氧烷 (a) 和有机聚硅氧烷 (b),使用具有碳数 1~4 的烷基的 T 单体的一种或两种以上而得到的有机聚硅氧烷是优选的。另外,作为有机聚硅氧烷 (a) 和有机聚硅氧烷 (b),使用具有碳数 1~4 的烷基的 T 单体的一种以上与少量其他 T 单体而得到的有机聚硅氧烷也是优选的。其他 T 单体的比率相对于 T 单体总量优选为 30 摩尔%以下,特别优选为 15 摩尔%以下。作为其他 T 单体,被称为硅烷偶联剂的范畴的、具有被官能团、含官能团有机基团等取代了的取代有机基团的 T 单体是优选的。

[0061] 作为具有碳数 1~4 的烷基的 T 单体的具体例子,例如可列举出甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷。尤其,甲基三甲氧基硅烷或乙基三甲氧基硅烷是优选的。作为具有取代有机基团等的 T 单体的具体例子,例如可列举出下述化合物:

[0062] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氰基乙基三甲氧基硅烷。

[0063] 作为除了用 $R-Si(-OY)_3$ 表示的 T 单体以外的用 $(R')_aSi(-Z)_{4-a}$ 表示的 T 单体 ($a=3$),例如可列举出甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、3-环氧丙氧基丙基三氯硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷等。

[0064] 在用 $(R')_aSi(-Z)_{4-a}$ 表示的 D 单体 ($a=2$) 中,2 个 R' 可以相同也可以不同。在相同的情况下,碳数 1~4 的烷基是优选的。在不同的情况下,一个 R' 是碳数 1~4 的烷基,另一个 R' 优选为被前述官能团、含官能团的有机基团等取代了的取代有机基团。另外,作为 Z 基团,碳数 1~4 的烷氧基、乙酰氧基等是优选的。作为 D 单体,例如可列举出下述化合物:

[0065] 二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙酰氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧

基硅烷、3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氰基乙基甲基二甲氧基硅烷。

[0066] 在用 $(R'-)_aSi(-Z)_{4-a}$ 表示的 Q 单体 ($a = 0$) 中,4 个 Z 基团可以不同,但通常为相同的。作为 Z 基团,碳数 1 ~ 4 的烷氧基是优选的,甲氧基或乙氧基是特别优选的。作为 Q 单体,例如可列举出下述化合物:

[0067] 四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四仲丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷。

[0068] 本发明的有机聚硅氧烷通过使上述 T 单体等部分水解缩合来得到。通常,通过将 T 单体等与水在溶剂中加热来进行该反应。反应体系中优选存在催化剂。可以通过调节单体的种类、水的量、加热温度、催化剂的种类、催化剂的量、反应时间等反应条件来制造目标的有机聚硅氧烷。另外,根据情况,可以使用市售的有机聚硅氧烷来制造目标的有机聚硅氧烷。另外,在本发明的有机聚硅氧烷 (b) 的情况下,还可以直接使用相应的市售的有机聚硅氧烷。

[0069] 作为上述催化剂,酸催化剂是优选的。作为酸催化剂,可列举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、亚硝酸、高氯酸、氨基磺酸等无机酸;甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、草酸、琥珀酸、马来酸、乳酸、对甲苯磺酸等有机酸。醋酸是特别优选的。作为上述溶剂,亲水性的有机溶剂是优选的,醇系溶剂是特别优选的。作为醇系溶剂,可列举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-乙氧基乙醇、4-甲基-2-戊醇、2-丁氧基乙醇等。对于反应温度,在存在催化剂的情况下,可以在室温下反应。通常,根据目的从 20 ~ 80°C 的反应温度中采用适当的温度。

[0070] 水解缩合反应是由 T0(T 单体)生成 T1、由 T1 生成 T2、由 T2 生成 T3 的反应。可认为缩合反应的反应速度按以下顺序依次变慢:由水解性基团的 1 个以上被转换为羟基的 T0 生成 T1 的缩合反应,由 2 个 -OX 中的至少一个为羟基的 T1 生成 T2 的缩合反应,由 -OX 为羟基的 T2 生成 T3 的缩合反应。即使考虑水解性基团的水解反应,也可认为随着反应的进行各单元的存在量的峰从 T0 向 T3 移动。在反应条件较温和时,可认为存在量的峰的移动比较有序地进行。另一方面,在反应条件比较激烈时,反应随机地进行,各单元的存在量的分布成平板状,相对于 T2、T3 的存在量,T0、T1 的存在量易于增多。如下所述,本发明的有机聚硅氧烷 (a) 是 T0、T1 的存在量较少且 T2 与 T3 的存在量之比在特定范围的较高分子量的有机聚硅氧烷,这种有机聚硅氧烷可以通过选择较温和的反应条件来制造。

[0071] 上述缩合反应的反应性根据 R 而变化,R 不同时,羟基的反应性也变化。通常,R 越小(例如在 R 为烷基时烷基的碳数越少),羟基的反应性越高。因此,优选考虑水解性基团的反应性与羟基的反应性的关系来选择 T 单体。

[0072] 此外,水解性基团转换为羟基的水解反应的速度会根据水解性基团的种类而变化,优选考虑与缩合反应的速度关系。例如,在 T2 的 OX 基团为烷氧基的情况下,其水解反应的速度过慢时,OX 基团为羟基的 T2 减少。同样地,水解反应的速度过慢时,OX 基团为羟基的 T1 减少。因此,变得难以得到有机聚硅氧烷中的羟基相对于烷氧基的存在量之比较高的物质。因此,作为 OX 基团的烷氧基优选反应性高的烷氧基,即优选碳数少的烷氧基,最优

选甲氧基。在水解性基团的反应性足够高时,不怎么由水解性基团的比例高的有机聚硅氧烷进行缩合反应,可以得到羟基比例高的有机聚硅氧烷。

[0073] [有机聚硅氧烷(a)]

[0074] 作为本发明的有机聚硅氧烷的有机聚硅氧烷(a)以 $T1 : T2 : T3 = 0 \sim 5 : 15 \sim 40 : 55 \sim 85$ 、且 $T3/T2 = 1.5 \sim 4.0$ 的比例含有 $T1 \sim T3$ 的各单元。另外,关于有机聚硅氧烷(a)中的OX基团,OX基团是OX基团为羟基的个数(B)与烷氧基的个数(A)的比例(B)/(A)按分子平均计为12.0以上。并且,有机聚硅氧烷(a)的质均分子量为800~8000。此外,有机聚硅氧烷(a)基本上不含作为T单体的 $T0$ 。

[0075] 关于构成有机聚硅氧烷(a)的 $T1$ 、 $T2$ 和 $T3$ 的比例,优选的是,在上述条件的基础上, $(T2+T3)/(T1+T2+T3)$ 在0.85~1.00的范围,更优选为0.90以上且低于1.00。另外,关于 $T3/T2$,优选的范围为2.0~4.0。

[0076] 通过以各分子的平均组成使构成有机聚硅氧烷(a)的 $T1$ 、 $T2$ 和 $T3$ 的比例在这种范围,从而,在将有机聚硅氧烷(a)与后述的有机聚硅氧烷(b)组合而用于本发明的硬涂剂组合物时,可以提高所得硬涂层的耐擦伤性和耐候性。

[0077] 有机聚硅氧烷(a)中的(B)/(A)是表示缩合反应性的参数,该值越大,即与烷氧基相比羟基的比例越大,则在将有机聚硅氧烷(a)与有机聚硅氧烷(b)组合而形成硬涂剂组合物时越能促进形成硬涂层时的固化反应。另外,在形成硬涂层时未反应而残留的烷氧基有导致硬涂层的耐擦伤性降低的担心,如果后固化进行,则还会成为微裂纹的原因,因此与烷氧基相比羟基的比例越高越好。有机聚硅氧烷(a)中的(B)/(A)为12.0以上,优选为16.0以上。此外,(A)可以是0。

[0078] (B)/(A)的值小于12.0时,与烷氧基相比羟基的比例过少,无法获得促进固化反应的效果,另外,有由于烷氧基的影响而导致耐擦伤性降低的担心,后固化进行而成为微裂纹的原因。即,(B)/(A)的值小于12.0时,在形成硬涂层时,由于一部分有机聚硅氧烷(a)未被导入由有机聚硅氧烷(a)与有机聚硅氧烷(b)的固化反应而形成的三维交联结构(网络)中而变得易于发生渗出等,因此会产生交联密度降低、无法获得耐磨耗性、固化难以充分进行等问题。

[0079] 有机聚硅氧烷(a)的质均分子量为800~8000,优选为1000~6000。通过使有机聚硅氧烷(a)的质均分子量在该范围,在将有机聚硅氧烷(a)与有机聚硅氧烷(b)组合而用于本发明的硬涂剂组合物时,能够充分提高所得硬涂层的耐擦伤性和耐候性。

[0080] 在本发明中,特别是为了得到在用于形成耐擦伤性优异的硬涂层的硬涂剂组合物中使用的本发明的有机聚硅氧烷(a),作为原料的水解性硅烷化合物,优选使用全部T单体中的70质量%以上为甲基三烷氧基硅烷,更优选烷氧基的碳数为1~4。不过,为了改善密合性、表现亲水性、拒水性等功能,也可以组合使用少量的除了甲基三烷氧基硅烷以外的T单体。

[0081] 作为制造有机聚硅氧烷(a)的方法,如上所述,在溶剂中、在酸催化剂的存在下使单体进行水解缩合反应。在这里,对于水解所需的水,相对于1当量单体,通常水为1~10当量,优选为1.5当量~7当量,进一步优选为3~5当量。在将单体水解和缩合时,也可以在存在胶态二氧化硅(后述)的反应体系中进行,在使用水分散型的胶态二氧化硅作为该胶态二氧化硅时,水由该分散液供给。酸催化剂的用量相对于100质量份单体优选为0.1~

50 质量份,特别优选为 1 ~ 20 质量份。作为溶剂,前述醇系溶剂是优选的,从所得有机聚硅氧烷 (a) 的溶解性良好的观点出发,具体而言,甲醇、乙醇、2- 丙醇、1- 丁醇或 2- 丁醇是特别优选的。

[0082] 通常,反应温度采用 20 ~ 40°C,反应时间采用 1 小时~数天。单体的水解缩合反应是放热反应,但优选体系的温度不超过 60°C。在这种条件下使水解反应充分进行,接着,为了使所得有机聚硅氧烷稳定,还优选在 40 ~ 80°C 下进行 1 小时~数天的缩合反应。

[0083] 有机聚硅氧烷 (a) 还可以由市售的有机聚硅氧烷来制造。由于市售的有机聚硅氧烷通常是烷氧基的比例高于羟基的有机聚硅氧烷,因此特别优选的是,使用除了上述 (B)/ (A) 以外与目标的有机聚硅氧烷 (a) 类似的市售有机聚硅氧烷,用水解反应来提高羟基的比例,从而制造有机聚硅氧烷 (a)。

[0084] 作为可用作有机聚硅氧烷 (a) 的原料的市售的有机聚硅氧烷,例如有作为甲基三甲氧基硅烷的部分水解缩合物的以下的有机聚硅氧烷。此外,“ND”这一记载表示,在使用日本电子公司制造的核磁共振分析仪 ECP400 (商品名) 测定 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰面积比时为检出限以下 (以下同样)。

[0085] 甲基系硅树脂 KR-220L (商品名,信越化学工业公司制造);T0 : T1 : T2 : T3 = ND : ND : 28 : 72, Si-OH/SiO-CH₃ = 11.7, 质均分子量 Mw = 4720, 数均分子量 Mn = 1200, Mw/Mn = 3.93。

[0086] 甲基系硅树脂 KR-500 (商品名,信越化学工业公司制造);T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 15 : 58 : 27, 通过 FT-IR 未确认到来源于 Si-OH 基团的峰,基本只存在 SiO-CH₃。Mw = 1240, Mn = 700, Mw/Mn = 1.77。

[0087] 在由如上所述的市售的有机聚硅氧烷来制造有机聚硅氧烷 (a) 时,优选在酸催化剂的存在下主要对市售的有机聚硅氧烷进行烷氧基的水解。例如可列举出下述方法等:在市售的有机聚硅氧烷中添加 0 ~ 10 倍量 (质量) 的溶剂,充分搅拌,接着添加 0.1 ~ 70 质量%左右浓度的酸水溶液,在 15 ~ 80°C、优选在 20 ~ 70°C 的温度下搅拌 1 ~ 24 小时。作为所使用的溶剂,可以使用水溶剂,此外还可使用添加有水的前述醇系溶剂。

[0088] [有机聚硅氧烷 (b)]

[0089] 本发明的硬涂剂组合物含有有机聚硅氧烷 (a) 和有机聚硅氧烷 (b)。有机聚硅氧烷 (b) 是具有有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量的 1/10 ~ 1/1.5 倍的质均分子量的有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷 (b) 是质均分子量小于与其组合的有机聚硅氧烷 (a) 的有机聚硅氧烷,具有前述 T1 ~ T3 单元。对 T1、T2、T3 的数量之比、T3/T2 的比例、(B)/ (A) 的比例没有特别限定。

[0090] 有机聚硅氧烷 (b) 的质均分子量优选为与其组合的有机聚硅氧烷 (a) 的 1/8 ~ 1/1.5 倍。有机聚硅氧烷 (b) 的质均分子量超过有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量的 1/1.5 倍时,换言之,有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量小于有机聚硅氧烷 (b) 的质均分子量的 1.5 倍时,所得硬涂层的韧性降低,会成为产生裂纹的主要原因。另外,有机聚硅氧烷 (b) 的质均分子量小于有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量的 1/10 倍时,换言之,有机聚硅氧烷 (a) 的质均分子量超过有机聚硅氧烷 (b) 的质均分子量的 10 倍时,所得硬涂层的耐擦伤性降低,无法得到具有充分的耐擦伤性的硬涂层。

[0091] 更优选的有机聚硅氧烷 (b) 是 T0、T1、T2 和 T3 所示的各含硅键单元按这些单元个

数的比例计在 $T0 : T1 : T2 : T3 = 0 \sim 5 : 0 \sim 50 : 5 \sim 70 : 10 \sim 90$ 的范围的有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷 (b) 中的 T0 和 T1 的比例大表示一般在制造该有机聚硅氧烷时原料单体的水解反应、缩合反应不充分。在有机聚硅氧烷 (b) 中, 如果 T0 和 T1 的比例大, 则在使用含有其与有机聚硅氧烷 (a) 的本发明的硬涂剂组合物来形成硬涂层时的热固化时, 裂纹的产生倾向于增多。另外, 一般在制造有机聚硅氧烷时, 如果原料单体的缩合反应过度进行, 则所得有机聚硅氧烷的 T3 的比例增高。在有机聚硅氧烷 (b) 中, 如果 T3 的比例增高至所需以上, 则在使用含有其与有机聚硅氧烷 (a) 的本发明的硬涂剂组合物来形成硬涂层时的热固化时, 会变得难以进行适当的交联反应, 因此, 有无法形成硬涂层的担心, 另外, 有时无法得到具有充分的耐擦伤性的硬涂层。

[0092] 作为有机聚硅氧烷 (b), 与有机聚硅氧烷 (a) 同样, 可以由 T 单体等来制造。另外, 可以直接使用市售的有机聚硅氧烷作为有机聚硅氧烷 (b)。作为可用作有机聚硅氧烷 (b) 的市售的有机聚硅氧烷, 例如下述的有机聚硅氧烷。此外, “痕量”这一记载表示, 在使用日本电子公司制造的核磁共振分析仪 ECP400 (商品名) 测定 ^{29}Si -NMR 的峰面积比时为 0.01 以上且 0.25 以下 (以下同样)。

[0093] トスガード 510 (商品名, Momentive Performance Materials Inc. 制造); 分子量: $M_n = 1370, M_w = 1380, M_w/M_n = 1.01$ 。T 单元的个数: (M 单元与 D 单元与 Q 单元的各自的个数的总量) = 99.9 以上: ND。T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 2 : 36 : 62。

[0094] KP851 (商品名: 信越化学工业公司制造): $M_n = 1390, M_w = 1400, M_w/M_n = 1.01$, T 单元的个数: (M 单元与 D 单元与 Q 单元的各自的个数的总量) = 99.9 以上: ND。T0 : T1 : T2 : T3 = 痕量 : 21 : 58 : 21。

[0095] [硬涂剂组合物]

[0096] 本发明的硬涂剂组合物含有有机聚硅氧烷 (a) 和有机聚硅氧烷 (b)。作为本发明的硬涂剂组合物中的有机聚硅氧烷 (a) 和有机聚硅氧烷 (b) 的含量, 要取决于各成分的质量均分子量, 而相对于扣除了溶剂的组合物 (以下根据需要称为“不挥发成分”) 总量, 优选有机聚硅氧烷 (a) 的含量为 1 ~ 35 质量%、有机聚硅氧烷 (b) 的含量为 40 ~ 65 质量%, 更优选有机聚硅氧烷 (a) 的含量为 5 ~ 25 质量%、有机聚硅氧烷 (b) 的含量为 45 ~ 65 质量%。在本说明书中, 不挥发成分的量是指根据在 150°C 下放置 45 分钟之后的硬涂剂组合物的质量变化来测定的量。

[0097] 本发明的硬涂剂组合物中的不挥发成分中的有机聚硅氧烷 (a) 的含量低于 1 质量% 时, 所得硬涂层的韧性降低, 有时会变得容易由于长期使用而产生裂纹。而前述含量超过 35 质量% 时, 所得硬涂层的硬度有降低的倾向。另外, 本发明的硬涂剂组合物中的不挥发成分中的有机聚硅氧烷 (b) 的含量低于 40 质量% 时, 不挥发成分中的 (a) 成分、(b) 成分合计的有机聚硅氧烷的比例变得相对过低, 有时会变得难以通过有机聚硅氧烷的热固化来形成硬涂层, 或所得硬涂层会产生裂纹。另一方面, 有机聚硅氧烷 (b) 的含量超过 65 质量% 时, 所得硬涂层的韧性降低, 有时会变得容易由于长期使用而产生裂纹。

[0098] 此外, 本发明的硬涂剂组合物中的上述有机聚硅氧烷 (b) 相对于有机聚硅氧烷 (a) 的含量的比例按质量比计优选为 1.5 ~ 30 倍, 更优选为 2 ~ 15 倍。本发明的硬涂剂组合物通过以这种比例含有这二者, 使得由固化反应形成的有机聚硅氧烷三维交联结构形成 (a) 成分有机聚硅氧烷被部分地导入到有机聚硅氧烷 (b) 主体的三维交联结构中的构造,

能够使所得硬涂层的耐候性和耐擦伤性良好。

[0099] 在本发明的硬涂剂组合物中,除了含有上述有机聚硅氧烷(a)和有机聚硅氧烷(b)以外,还可以含有各种添加剂。例如,为了提高具有本发明的硬涂层的树脂基板的硬涂层的耐擦伤性,含有二氧化硅微粒(c)的硬涂剂组合物是优选的。因此,优选在硬涂剂组合物中配混胶态二氧化硅。此外,胶态二氧化硅是指二氧化硅微粒分散在水或甲醇、乙醇、异丁醇、丙二醇单甲醚等有机溶剂中而形成的物质。可以在制造本发明的硬涂剂组合物时适当配混胶态二氧化硅来制造含有二氧化硅微粒(c)的本发明的硬涂剂组合物。

[0100] 另外,二氧化硅微粒(c)也可以在上述有机聚硅氧烷(a)、有机聚硅氧烷(b)的制造过程中配混到原料的单体中。通过在含有胶态二氧化硅的反应体系中制造有机聚硅氧烷(a)、有机聚硅氧烷(b),可得到含有二氧化硅微粒(c)的有机聚硅氧烷(a)、有机聚硅氧烷(b)。例如可以在胶态二氧化硅中添加T单体和视需要而定的水、酸催化剂,并在胶态二氧化硅的分散介质中如上所述地制造有机聚硅氧烷(a)、有机聚硅氧烷(b)。可以使用这样得到的有机聚硅氧烷(a)、有机聚硅氧烷(b)来制造含有二氧化硅微粒(c)的本发明的硬涂剂组合物。

[0101] 本发明的硬涂剂组合物中使用的上述二氧化硅微粒(c)的平均粒径(BET法)优选为1~100nm。平均粒径超过100nm时,颗粒将光漫反射,因此所得硬涂层的雾度增大,有时在光学品质上不优选。进而,平均粒径特别优选为5~40nm。这是为了在赋予硬涂层以耐擦伤性的同时保持硬涂层的透明性。另外,胶态二氧化硅可以使用水分散型和有机溶剂分散型中的任意一种。优选使用水分散型。进而,特别优选使用在酸性水溶液中分散而成的胶态二氧化硅。此外,在胶态二氧化硅中还可以含有氧化铝溶胶、钛溶胶、氧化铈溶胶等二氧化硅微粒以外的无机质微粒。

[0102] 作为本发明的硬涂剂组合物中的二氧化硅微粒(c)的含量,相对于扣除了溶剂的组合物(不挥发成分)总量,优选为1~50质量%的量,更优选为5~40质量%的量。本发明的硬涂剂组合物中的不挥发成分中的二氧化硅微粒(c)的含量低于1质量%时,所得硬涂层有时无法确保充分的耐擦伤性,前述含量超过50质量%时,不挥发成分中的符合有机硅氧烷(a)、有机硅氧烷(b)合计的有机聚硅氧烷的比例变得过低,有下述担心:变得难以通过有机聚硅氧烷的热固化来形成硬涂层;所得硬涂层产生裂纹;二氧化硅微粒(c)之间发生聚集而使硬涂层的透明性降低;等。

[0103] 这样,作为本发明的硬涂剂组合物中的上述有机聚硅氧烷(a)、有机聚硅氧烷(b)和二氧化硅微粒(c)的含量,相对于扣除了溶剂的组合物总量,优选所述(a)的含量为1~35质量%、所述(b)的含量为40~65质量%、所述(c)的含量为1~50质量%,更优选所述(a)的含量为5~25质量%、所述(b)的含量为45~65质量%、所述(c)的含量为10~40质量%。如果使用使(a)~(c)的含量为前述范围的硬涂剂组合物,则可以得到在耐化学药品性、透明性、耐擦伤性和耐候性方面优选的硬涂层。

[0104] 对于本发明的硬涂剂组合物,为了提高在树脂基板上的涂布性,可以进一步含有消泡剂、粘性调节剂等添加剂;为了提高与树脂基板的密合性,可以进一步含有密合性赋予剂等添加剂;另外,为了提高在树脂基板上的涂布性和所得涂膜的平滑性,可以进一步含有流平剂作为添加剂。这些添加剂的配混量相对于有机聚硅氧烷(a)与有机聚硅氧烷(b)的总量100质量份优选为每种添加剂成分为0.01~2重量份的量。另外,本发明的硬涂剂组

合物在不损害本发明的目的范围内可以含有染料、颜料、填料等。

[0105] 本发明的硬涂剂组合物可以进一步含有固化催化剂。作为固化催化剂,可列举出脂肪族羧酸(甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸等)的锂盐、钠盐、钾盐等碱金属盐;苄基三甲基铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐等季铵盐;铝、钛、铈等的金属醇盐、螯合物;高氯酸铵、氯化铵、硫酸铵、醋酸钠、咪唑类及其盐、三氟甲基磺酸铵、双(三氟甲基磺酰基)溴甲基铵等。另外,固化催化剂的配混量相对于有机聚硅氧烷(a)与有机聚硅氧烷(b)的总量100质量份优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。固化催化剂的含量少于0.01质量份时,难以得到充分的固化速度,多于10质量份时,有时硬涂剂组合物的保存稳定性会降低,或会产生沉淀物。

[0106] 另外,为了抑制树脂基板黄变,本发明的硬涂剂组合物优选进一步含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,可列举出二苯甲酮系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂、苯并咪唑系紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂、水杨酸酯系紫外线吸收剂、亚苄基丙二酸酯系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂等。这些紫外线吸收剂可以使用一种,也可以将两种以上组合使用。另外,为了抑制上述紫外线吸收剂从硬涂膜中渗出,可以使用具有三烷氧基甲硅烷基的紫外线吸收剂。具有三烷氧基甲硅烷基的紫外线吸收剂在利用有机聚硅氧烷的热固化来形成硬涂层时通过水解反应被转换为羟基,接着通过脱水缩合反应被导入到硬涂层中,从而可以抑制紫外线吸收剂从硬涂膜中渗出。作为这种三烷氧基甲硅烷基,具体而言,可列举出三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等。硬涂剂组合物中的紫外线吸收剂的含量相对于有机聚硅氧烷(a)与有机聚硅氧烷(b)的总量100质量份优选为0.1~50质量份,特别优选为0.1~30质量份。

[0107] 此外,在本发明中,为了防止硬涂剂组合物在常温下凝胶化而提高保存稳定性,优选将硬涂剂组合物的pH调整至3.0~6.0,更优选调整至4.0~5.5。在pH为2.0以下或7.0以上的条件下,键合于硅原子的羟基极不稳定,因而不适于保存。作为调整pH的方法,可列举出添加酸、调整固化催化剂的含量等。作为酸,可列举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、亚硝酸、高氯酸、氨基磺酸等无机酸;甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、马来酸、乳酸、对甲苯磺酸等有机酸。

[0108] 本发明的硬涂剂组合物通常以将作为必要成分的有机聚硅氧烷(a)和有机聚硅氧烷(b)以及作为任选成分的各种添加剂等溶解、分散在溶剂中的形态来制备。前述硬涂剂组合物中的全部不挥发成分稳定地溶解、分散在溶剂中是必要的,因此,溶剂相对于上述组合物总量含有至少20质量%以上的醇,优选含有50质量%以上的醇。

[0109] 作为这种溶剂中使用的醇,甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、4-甲基-2-戊醇和2-丁氧基乙醇等是优选的,在这些当中,从有机聚硅氧烷(a)和有机聚硅氧烷(b)的溶解性良好的方面、在树脂基板上的涂布性良好的方面来看,沸点为80~160℃的醇是优选的。具体而言,乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、4-甲基-2-戊醇或2-丁氧基乙醇是优选的。

[0110] 另外,作为本发明的硬涂剂组合物中使用的溶剂,也包括:在制造有机聚硅氧烷(a)、聚有机硅氧烷(b)时伴随原料单体、例如烷基三烷氧基硅烷的水解所产生的低级醇等;为水分散型胶态二氧化硅中的水且不参与水解反应的水分;在使用有机溶剂分散系的

胶态二氧化硅时的其分散有机溶剂。

[0111] 此外,在本发明的硬涂剂组合物中,作为上述以外的溶剂,可以组合使用能与水/醇进行混溶的除醇以外的其他溶剂,作为这种溶剂,可列举出丙酮、乙酰丙酮等酮类;醋酸乙酯、醋酸异丁酯等酯类;丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二异丙基醚等醚类。

[0112] 在本发明的硬涂剂组合物中使用的溶剂的量相对于硬涂剂组合物中的全部不挥发成分 100 质量份优选为 50 ~ 3000 质量份,更优选为 150 ~ 2000 质量份。

[0113] 本发明的硬涂剂组合物通过具有上面所说明的组成而可以赋予将其固化而得到的固化覆膜以优异的耐擦伤性和耐候性。另外,由该本发明的硬涂剂组合物得到的固化覆膜只要在树脂基板上形成,即会成为有用的硬涂层。

[0114] 在本发明的硬涂剂组合物中,在通常进行的评价的基础上,作为评价其的指标,还使用所得固化覆膜所具有的、用以下方法求出的拉伸应力 (σ)。

[0115] 在本说明书中,作为评价硬涂剂组合物的指标使用的上述固化覆膜的拉伸应力 (σ) 具体而言是指:使用在环境温度 25℃ 下通过薄膜应力测定装置测得的固化覆膜形成前后的硅片的曲率半径的值和固化覆膜(固化后)的膜厚值,通过下式(1)所示的式子算出的应力值。其中,测定步骤在实施例中详述。

[0116] [数学式 1]

$$[0117] \quad \sigma = \frac{E \cdot h^2}{(1-\nu) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad \dots (1)$$

[0118] (式(1)中,R是用薄膜应力测定装置在环境温度 25℃ 下测得的、硅片单独的曲率半径(Rb)与使用所述硅片制作的在表面具有固化覆膜的硅片试样的曲率半径(Ra)之差(Rb-Ra) [m],所述固化覆膜是使作为待测物的硬涂剂组合物在 120℃、1 小时的条件下固化而形成的,E/(1/ ν)是由硅片的弹性模量 E、泊松比 ν 算出的双轴弹性模量(晶面(100): 1.805×10^{11} Pa),h 是硅片的厚度 [m],t 是固化覆膜的厚度 [m]。)

[0119] 通常,涂布有含有固化性的有机聚硅氧烷的硬涂剂组合物的树脂基板在从常温到低于树脂基板的热变形温度的温度条件下将前述硬涂剂组合物中含有的溶剂干燥、除去,然后加热,从而使前述硬涂剂组合物中的热固化性有机聚硅氧烷热固化、形成固化覆膜而成为具有硬涂层的树脂基板。在该热固化过程中,在前述硬涂剂组合物中含有的热固化性有机聚硅氧烷中,其具有的硅烷醇基(-Si-OH)之间发生脱水缩合反应,形成硅氧烷键(-Si-O-Si-),从而形成耐磨耗性优异的固化覆膜。

[0120] 在用于使硬涂剂组合物干燥和固化的升温过程中,借助由溶剂的蒸发产生的毛细作用力和在涂膜内进行的上述脱水缩合反应,凝胶膜(涂膜)致密化,其体积减少率达到数十%。凝胶膜不是理想弹性体,但如果将其近似为弹性体,则在涂膜在面内方向被树脂基板约束的状态下因固化而收缩时,在涂膜的面内方向上会积累应变。结果,会在所得固化覆膜的面内方向上产生拉伸应力。该拉伸应力越大,则固化覆膜越容易产生裂纹、从树脂基板的剥离等。

[0121] 在本说明书中,将拉伸应力用上述式(1)数值化,用于评价硬涂剂组合物。如上述式(1)所示,形成固化覆膜前后的硅片的曲率半径之差 R 由硅片的厚度 h、硅片的弹性模量 E、硅片的泊松比 ν 、固化覆膜的膜厚 t、拉伸应力 (σ) 来决定。如果在形成在硅片的单面的固化覆膜的面内方向上产生拉伸应力 (σ),则如可从上述式(1)看出的那样,在固化覆膜

的面内方向上产生的应力 (σ) 越大, 则前述曲率半径之差 R 越大, 即作为固化覆膜的基材的硅片的翘曲越大。

[0122] 因此, 如果测出形成固化覆膜前后的硅片的曲率半径 R_b 、 R_a 和固化覆膜的膜厚 t , 则可求出固化覆膜的拉伸应力 (σ)。此外, 形成有固化覆膜的硅片的曲率半径 R_a 可以如下求出: 在上述固化条件下在单晶硅片的单面形成固化覆膜, 使用薄膜应力测定装置在形成有该固化覆膜的晶片表面上用激光进行扫描, 根据反射光的方向读出 R_a , 从而求出。

[0123] 形成上述固化覆膜后的硅片的曲率半径 R_a 根据用于形成固化覆膜的硬涂剂组合物的种类和固化条件等而可取到各种值。即, 根据用于形成固化覆膜的硬涂剂组合物的种类和固化条件等的不同, 通过前述式 (1) 算出的固化覆膜的拉伸应力 (σ) 也会是各种各样的值。因此, 通过将固化覆膜的固化条件设定为特定的条件, 可以通过固化覆膜的拉伸应力 (σ) 来评价硬涂剂组合物。在上述式 (1) 中, 作为所使用的固化覆膜的固化条件, 使用 120°C 、1 小时。根据该固化条件, 不论硬涂剂组合物的种类如何, 热固化均完成, 即, 可以说几乎全部的硅烷醇基均通过脱水缩合而消失、形成硅氧烷键。

[0124] 对于本发明的硬涂剂组合物, 拉伸应力值通过前述式 (1) 算出。使用该组合物得到的固化覆膜的拉伸应力 (σ) 优选为 31MPa 以下。如果是该拉伸应力 (σ) 为 31MPa 以下这样的硬涂剂组合物, 则通过使用其在树脂基板的表面形成由硬化覆膜构成的硬涂层, 可以充分抑制形成在该树脂基板的表面上的硬涂层产生裂纹、抑制硬涂层从树脂基板上剥离。结果, 可以得到具有耐候性优异的硬涂层的树脂基板。

[0125] 在这里, 对于本发明的硬涂剂组合物, 拉伸应力值通过上述式 (1) 算出。使用该组合物得到的固化覆膜的拉伸应力 (σ) 超过 31MPa 时, 有下述担心: 使用该硬涂剂组合物在树脂基板的表面上形成的硬涂层会产生裂纹, 或硬涂层会从树脂基板剥离。另外, 在车辆窗户等弯曲形状的成型体的情况下, 使用具有残余应力的树脂成型体作为树脂基板时, 有下述担心: 树脂无法耐受硬涂层的拉伸应力, 树脂基板上会产生被称为银纹 (craze) 的裂纹。此外, 在将具有硬涂层的树脂基板作为车辆窗户安装在车辆上的情况下, 树脂基板因风压等而变弯时, 形成在树脂基板的表面上的硬涂层变得易于产生裂纹。上述拉伸应力 (σ) 的上限值优选为 30MPa , 特别优选为 28MPa 。另外, 作为前述拉伸应力 (σ) 的下限值, 适宜为 1MPa , 优选为 10MPa , 特别优选为 20MPa 。

[0126] [本发明的具有硬涂层的树脂基板]

[0127] 本发明的具有硬涂层的树脂基板可以如下制造: 将上述本发明的硬涂剂组合物涂布在后述的树脂基板上形成涂膜, 并使前述涂膜中的固化性化合物固化来形成硬涂层, 从而制造。作为硬涂剂组合物的涂布方法, 没有特别限定, 可列举出喷涂法、浸涂法、流涂法等通常的涂覆方法。优选根据涂覆方法来适当调整硬涂剂组合物的粘度、固体成分浓度等。

[0128] 涂布在树脂基板上的硬涂剂组合物通常在常温~低于树脂基板的热变形温度的温度条件下干燥、除去溶剂, 然后加热固化。所述热固化反应在树脂基板的耐热性不产生问题的范围内以较高温度进行时, 可以更快地完成固化, 因而优选。然而, 例如, 在使用具有甲基作为一价有机基团的有机聚硅氧烷的情况下, 加热固化时的温度为 250°C 以上时, 甲基会因热分解而脱离, 因而不优选。因此, 作为固化温度, 优选为 $50 \sim 200^\circ\text{C}$, 特别优选为 $80 \sim 160^\circ\text{C}$, 尤其优选为 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 。固化时间优选为 10 分钟~4 小时, 特别优选为 20 分钟~3 小时, 尤其优选为 30 分钟~2 小时。

[0129] 在树脂基板的表面上涂布硬涂剂组合物而形成的涂膜的厚度（固化前的厚度）取决于组合物的固体成分浓度。优选的是，考虑固体成分浓度等来进行适当调整以使固化后的膜厚在规定的范围内。

[0130] 施涂在树脂基板上的硬涂层的膜厚在固化后的状态下优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $20\ \mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下，特别优选为 $2\ \mu\text{m}$ 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下。硬涂层的膜厚过小时，即使是使用了上述本发明的硬涂剂组合物的硬涂层，也难以确保充分的耐擦伤性。另一方面，硬涂层的膜厚过大时，有易于产生裂纹、剥离的担心。因此，为了确保充分的耐擦伤性并且抑制裂纹、剥离产生，硬涂层的膜厚优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $20\ \mu\text{m}$ 以下。

[0131] 这样得到的本发明的具有硬涂层的树脂基板由于由上述硬涂层构成的覆膜具有优异的耐擦伤性和耐候性，因此作为汽车等车辆用的窗玻璃、安装于房屋、大楼等建筑物的建材用的窗玻璃是有用的。

[0132] 另外，根据本发明的具有硬涂层的树脂基板，即使在通过被称为冷成型的在常温下的强制弯曲加工将平板状的基板弯曲成规定的曲率半径并在该状态下使用时，即在用于所谓的“弯曲使用”时，也具有对弯曲的耐性，可以充分抑制硬涂层中的裂纹的产生、树脂基板上的微小裂纹的集合（银纹，crazing）的产生等。

[0133] 即，本发明提供平板状的、足可进行这种常温下的弯曲使用的具有硬涂层的树脂基板。在这里，常温一般是指不特别进行加热或冷却的平常的温度，在本说明书中，将大致 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度范围被称为“常温”。此外，作为本发明的具有硬涂层的树脂基板可在常温下弯曲使用的弯曲范围，可列举出到形成硬涂层的树脂基板可在常温下强制弯曲加工的弯曲条件为止，具体而言，到该树脂基板的容许曲率半径以上的弯曲条件为止。在这里，容许曲率半径是指树脂基板能够弯曲多少来使用的指标值，由构成树脂基板的树脂的种类和树脂基板的厚度来决定。例如，在树脂基板由聚碳酸酯树脂构成时，容许曲率半径用 $R = 180t$ (t 为树脂基板的厚度 [mm]) 表示。

[0134] 此外，在如上所述地弯曲使用本发明的具有硬涂层的树脂基板时，施涂在树脂基板上的硬涂层的膜厚在固化后的状态下优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $6\ \mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $5\ \mu\text{m}$ 以下，特别优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $4\ \mu\text{m}$ 以下。在上述弯曲条件下，即在 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度范围下的该树脂基板的容许曲率半径以上的弯曲条件下使用本发明的具有硬涂层的树脂基板的情况下，上述硬涂层的膜厚小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 时，有时硬涂覆膜从树脂基板剥离，另外，超过 $6\ \mu\text{m}$ 时，有时在弯曲加工时或在弯曲状态下的使用过程中硬涂层会产生裂纹。

[0135] 对于本发明的具有硬涂层的树脂基板，为了进一步提高耐摩擦性、膜强度，可以在上述具有硬涂层的树脂基板的硬涂层上施涂主要成分为 SiO_2 的面涂层。作为主要成分为 SiO_2 的面涂层的形成方法，优选应用在上述硬涂层上涂覆聚（全氢化）硅氮烷并固化的方法、蒸镀、溅射等方法。

[0136] < 树脂基板 >

[0137] 对于作为本发明中使用的树脂基板的材料的树脂，可列举出聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、芳香族聚酯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚芳酯树脂、卤化双酚 A 与乙二醇的缩聚物、丙烯酸聚氨酯树脂、含卤化芳基的丙烯酸类树脂等。

[0138] 在这些当中,芳香族系聚碳酸酯树脂等聚碳酸酯树脂或聚甲基丙烯酸甲酯系丙烯酸类树脂等丙烯酸类树脂是优选的,聚碳酸酯是更优选的。进而,在聚碳酸酯树脂中,双酚A系聚碳酸酯树脂是尤其优选的。此外,树脂基板可以含有两种以上上述这样的热塑性树脂,也可以是使用这些树脂层叠2层以上而成的层叠基板。另外,对树脂基板的形状没有特别限定,可以是平板,也可以是弯曲的。此外,树脂基板的色调优选为无色透明或着色透明的。

[0139] 另外,本发明的具有硬涂层的树脂基板在用于上述0~80℃的温度范围下的该树脂基板的容许曲率半径以上的弯曲条件下时,树脂基板的形状是平板。对于作为树脂基板的材料的树脂,从容许曲率半径的方面来看,聚碳酸酯树脂是优选的。此外,树脂基板的厚度优选为1~200mm,更优选为1~50mm。

[0140] <底涂层>

[0141] 对于本发明的具有硬涂层的树脂基板,可以在树脂基板与上述硬涂层之间具有底涂层,为了提高树脂基板与硬涂层的密合性,优选具有底涂层。对底涂层没有特别限定,在本发明中,优选通过将含有丙烯酸系聚合物、紫外线吸收剂和溶剂的底漆组合物涂布在树脂基板上并使其干燥来形成。

[0142] 作为这种丙烯酸系聚合物,以选自具有烷基的碳数为6以下的烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一种为“主要单体”(具体而言,相对于原料单体总体为90~100摩尔%,以下相同)的均聚物或这些单体之间的共聚物是优选的。另外,上述主要单体与除主要单体以外的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯中的至少一种的共聚物也是优选的。作为前述除主要单体以外的单体,可列举出具有碳数7以上的烷基、碳数12以下的环烷基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯。另外,还可以与这些单体一起使用少量的具有含官能团的烷基(例如羟烷基)的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚而得到的共聚物。作为上述环烷基,可列举出环己基、4-甲基环己基、4-叔丁基环己基、异冰片基、二环戊基、二环戊烯氧基乙基等。

[0143] 在这些当中,作为本发明中使用的丙烯酸系聚合物,优选的是,以选自甲基丙烯酸烷基酯中的一种或两种以上为主要单体单元进行聚合而得到的聚合物。此外,优选的是,以选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯等中的烷基碳数为6以下的甲基丙烯酸烷基酯的一种或两种以上为主要单体进行聚合而得到的均聚物或共聚物,更优选的是,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸乙酯等的均聚物,与选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸异丁酯中的一种或两种以上的共聚物。

[0144] 除此以外,也可以采用选自介由C-Si键键合有水解性甲硅烷基和/或SiOH基团的丙烯酸系单体中的一种以上聚合/共聚而得到的丙烯酸系聚合物。

[0145] 作为前述丙烯酸系单体,可列举出3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0146] 另外,用于形成底涂层的这些丙烯酸系聚合物优选质均分子量为20000以上,更优选为50000以上,优选使用1百万以下的丙烯酸系聚合物。质均分子量在该范围的丙烯酸系聚合物可充分发挥作为底涂层的密合性、强度性能,是优选的。

[0147] 在底涂层中,为了抑制树脂基板黄变,可以含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收

剂,可以使用与上述本发明的硬涂层组合物中含有的紫外线吸收剂同样的物质。这些可以使用一种,也可以将两种以上组合使用。底涂层中的紫外线吸收剂的含量相对于丙烯酸系聚合物等树脂成分 100 质量份优选为 1 ~ 50 质量份,特别优选为 1 ~ 30 质量份。

[0148] 底涂层可以进一步含有光稳定剂。作为光稳定剂,可列举出受阻胺类;双(辛基苯基)硫化镍、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙醇镍络合物、二丁基二硫代氨基甲酸镍等镍络合物。这些可以将两种以上组合使用。底涂层中的光稳定剂的含量相对于丙烯酸系聚合物等树脂成分 100 质量份优选为 0.1 ~ 50 质量份,特别优选为 0.5 ~ 10 质量份。

[0149] 在用于形成底涂层的底漆组合物中,通常含有溶剂。作为溶剂,只要是可以稳定地溶解前述丙烯酸系聚合物的溶剂,则没有特别限定。具体而言,可列举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸甲氧基乙酯等酯类;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲氧基乙醇、4-甲基-2-戊醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、双丙酮醇等醇类;正己烷、正庚烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、汽油、轻油、灯油等烃类;乙腈、硝基甲烷、水等。这些可以将两种以上组合使用。

[0150] 溶剂的量相对于丙烯酸系聚合物等树脂成分 100 质量份优选为 50 ~ 10000 质量份,特别优选为 100 ~ 10000 质量份。此外,底漆组合物中的不挥发成分(固体成分)的含量相对于组合物总量优选为 0.5 ~ 75 质量%,特别优选为 1 ~ 40 质量%。

[0151] 上述底漆组合物可以进一步含有流平剂、消泡剂、粘性调节剂等添加剂。

[0152] 作为将底漆组合物涂布在树脂基板上的方法,没有特别限定,可列举出喷涂法、浸涂法、流涂法等。另外,对于干燥的加热条件没有特别限定,优选为 50 ~ 140℃ 下 5 分钟 ~ 3 小时。

[0153] 对于使用上述底漆组合物在树脂基板上形成的底涂层,底涂层的膜厚过小时,有时提高树脂基板与硬涂层的密合性的效果会变得不充分,因此为对于将树脂基板与硬涂层充分粘接并保持前述添加剂的必要量而言必要的膜厚即可。作为这种底涂层的厚度,优选为 0.1 μm 以上且 10 μm 以下,特别优选为 2 μm 以上且 5 μm 以下。

[0154] 本发明的具有硬涂层的树脂基板在具有底涂层时,通过在这样形成的底涂层上与上述同样地形成硬涂层,可以制造本发明的具有硬涂层的树脂基板。

[0155] 这样得到的本发明的具有硬涂层的树脂基板具有优异的耐候性和耐擦伤性。关于耐擦伤性,具体而言,对于本发明的具有硬涂层的树脂基板的硬涂层表面,依照 JIS K5600(5.9) 进行使载荷 500g 的磨耗轮旋转 500 次的泰伯磨耗试验时的、试验后相对于试验前的雾度的增加量为 20% 以下是优选的。

[0156] 实施例

[0157] 以下通过实施例来进一步详细说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。其中,例 1 ~ 34 为实施例,例 35 ~ 51 为比较例。另外,在本实施例中,有机聚硅氧烷的评价按照以下所示的项目和方法来进行。

[0158] (1) 键合于硅原子的羟基的个数 (B) / 键合于硅原子的烷氧基的个数 (A)

[0159] 以下,由于在实施例中使用的有机聚硅氧烷只有具有键合于硅原子的甲氧基 (SiO-CH₃) 作为键合于硅原子的烷氧基的有机聚硅氧烷,因此,作为上述 (B) / (A),使用通过以下方法求出的 Si-OH/SiO-CH₃ 比。

[0160] 使用红外吸收光谱仪 (FT-IR, Thermo Fisher Scientific K.K. 制造, 型式: Avatar/Nicolet FT-IR360), 由 2860cm^{-1} 附近的来源于 SiO-CH_3 的吸收和 900cm^{-1} 附近的来源于 Si-OH 的吸收的面积比求出 Si-OH/SiO-CH_3 比。

[0161] (2) 有机聚硅氧烷中的硅原子的键合状态的分析

[0162] 对于有机聚硅氧烷中的硅原子的键合状态, 具体而言, 对于 M 单元、D 单元、T 单元、Q 单元的存在的比例以及 T0 ~ T3 的存在比, 使用核磁共振分析仪 ($^{29}\text{Si-NMR}$: 日本电子公司制造, ECP400) 由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰面积比分别求出。测定条件如下: 使用聚四氟乙烯 (PTFE) 制 $10\text{mm}\phi$ 样品管, 探头: T10, 共振频率 79.42MHz , 脉冲宽度 $10\mu\text{sec}$, 等待时间 20sec , 累积次数 1500 次, 弛豫试剂: 0.1 质量% 的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 外部标准试样: 四甲基硅烷。另外, 来源于各结构的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的化学位移在甲基系有机聚硅氧烷的情况下如下。

[0163] (M 单元 ~ Q 单元)

[0164] M 单元: $15 \sim 5\text{ppm}$,

[0165] D 单元: $-15 \sim -25\text{ppm}$,

[0166] T 单元: $-35 \sim -75\text{ppm}$,

[0167] Q 单元: $-90 \sim -130\text{ppm}$ 。

[0168] (T0 ~ T3)

[0169] T0: $-40 \sim -41\text{ppm}$,

[0170] T1: $-49 \sim -50\text{ppm}$,

[0171] T2: $-57 \sim -59\text{ppm}$,

[0172] T3: $-66 \sim -70\text{ppm}$ 。

[0173] (3) 数均分子量 M_n 、质均分子量 M_w 和分散度 M_w/M_n

[0174] 通过凝胶渗透色谱 (GPC, Waters 公司制造的 Waters2695, RI 检测, 柱: Styragel 保护柱 +HR1+HR4+HR5E, 洗脱剂: 氯仿) 来求出。

[0175] [1] 有机聚硅氧烷 (a) 的合成

[0176] (例 1)

[0177] 在 0.2L 的烧瓶中添加甲基系硅树脂 KR-220L (商品名, 信越化学工业公司制造, $\text{Si-OH/SiO-CH}_3 = 11.7$, 各 T 单元的存在比为 $T0 : T1 : T2 : T3 = \text{ND} : \text{ND} : 28 : 72$, $M_n = 1200$, $M_w = 4720$, $M_w/M_n = 3.93$) (10g) 和 1-丁醇 (10g), 充分搅拌, 添加醋酸 (10g)、离子交换水 (10g), 进一步充分搅拌。将该溶液在 25°C 下搅拌 1 小时, 得到有机聚硅氧烷 (a) “MSi-1”。将含有该 MSi-1 的溶液 (MSi-1 浓度: 25 质量%) 直接用于后述的 [3] 硬涂剂组合物的制备。

[0178] 对于所得 MSi-1, 通过 FT-IR 来与作为原料的 KR-220L 进行比较, 结果确认到来源于 SiO-CH_3 基团的峰减少和来源于 Si-OH 基团的峰增加。由 FT-IR 的峰面积比求出的 MSi-1 的 Si-OH/SiO-CH_3 比为 18.4 。MSi-1 由 T 单元构成, 由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的化学位移求出的各 T 单元的存在比为 $T0 : T1 : T2 : T3 = \text{ND} : 0.9 : 27.6 : 71.5$ 。另外, MSi-1 的 M_n 为 1200 、 M_w 为 4720 、 M_w/M_n 为 3.93 。

[0179] (例 2)

[0180] 除了将反应温度变更为 40°C 以外, 通过与例 1 同样的方法得到含有有机聚硅氧烷 (a) “MSi-2”的溶液 (MSi-2 浓度: 25 质量%)。将该溶液直接用于后述的 [3] 硬涂剂组合

物的制备。

[0181] 对于所得MSi-2,通过FT-IR来与作为原料的KR-220L进行比较,结果确认到来源于SiO-CH₃基团的峰减少和来源于Si-OH基团的峰增加。由FT-IR的峰面积比求出的MSi-2的Si-OH/SiO-CH₃比为58.7。MSi-2由T单元构成,由²⁹Si-NMR的化学位移求出的各T单元的存在比为T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 痕量 : 25.1 : 74.6。另外,MSi-2的Mn为1230、Mw为4160、Mw/Mn为3.83。

[0182] (例3)

[0183] 除了将反应温度变更为70℃以外,通过与例1同样的方法得到含有有机聚硅氧烷(a)“MSi-3”的溶液(MSi-3浓度:25质量%)。将该溶液直接用于后述的[3]硬涂剂组合物的制备。

[0184] 对于所得MSi-3,通过FT-IR来与作为原料的KR-220L进行比较,结果确认到来源于SiO-CH₃基团的峰减少和来源于Si-OH基团的峰增加。由FT-IR的峰面积比求出的该MSi-3的Si-OH/SiO-CH₃比为40.6。MSi-3由T单元构成,由²⁹Si-NMR的化学位移求出的各T单元的存在比为T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 痕量 : 22.8 : 77.0。另外,MSi-3的Mn为1140、Mw为3750、Mw/Mn为3.28。

[0185] (例4)

[0186] 除了将作为原料的KR-220L变更为甲基系硅树脂KR-500(信越化学工业公司制造,通过FT-IR未确认到来源于Si-OH基团的峰,基本仅为SiO-CH₃。各T单元的存在比为T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 15 : 58 : 27, Mn = 700, Mw = 1240, Mw/Mn = 1.77)以外,通过与例2同样的方法得到有机聚硅氧烷(a)“MSi-5”。将含有该MSi-5的溶液(MSi-5浓度:25质量%)直接用于后述的[3]硬涂剂组合物的制备。

[0187] 对于所得MSi-5,通过FT-IR来与作为原料的KR-500进行比较,结果确认到来源于SiO-CH₃基团的峰减少和来源于Si-OH基团的峰出现。由FT-IR的峰面积比求出的MSi-5的Si-OH/SiO-CH₃比为41.0。MSi-5由T单元构成,由²⁹Si-NMR的化学位移求出的各T单元的存在比为T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 1.1 : 30.1 : 68.8。MSi-5的Mn为520、Mw为1150、Mw/Mn为2.22。

[0188] (例5)

[0189] 除了将反应温度变更为70℃以外,通过与例4同样的方法得到含有有机聚硅氧烷(a)“MSi-6”的溶液(MSi-6浓度:25质量%)。将该溶液直接用于后述的[3]硬涂剂组合物的制备。

[0190] 对于所得MSi-6,通过FT-IR来与作为原料的KR-500进行比较,结果确认到来源于SiO-CH₃基团的峰减少和来源于Si-OH基团的峰出现。由FT-IR的峰面积比求出的MSi-6的Si-OH/SiO-CH₃比为39.2。MSi-6由T单元构成,由²⁹Si-NMR的化学位移求出的各T单元的存在比为T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 0.8 : 28.9 : 70.3。MSi-6的Mn为490、Mw为1120、Mw/Mn为2.28。

[0191] (例35)

[0192] 除了将作为原料的KR-220L变更为甲基系硅树脂KR-500(信越化学工业公司制造,通过FT-IR未确认到来源于Si-OH基团的峰,基本仅为SiO-CH₃。各T单元的存在比为T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 15 : 58 : 27, Mn = 700, Mw = 1240, Mw/Mn = 1.77)以外,通

过与例 1 同样的方法得到有机聚硅氧烷“MSi-4”。将含有该 MSi-4 的溶液 (MSi-4 浓度 :25 质量%) 直接用于后述的 [3] 硬涂剂组合物的制备。

[0193] 对于所得 MSi-4, 通过 FT-IR 来与作为原料的 KR-500 进行比较, 结果确认到来源于 SiO-CH₃ 基团的峰减少和来源于 Si-OH 基团的峰出现。由 FT-IR 的峰面积比求出的 MSi-4 的 Si-OH/SiO-CH₃ 比为 15.3。MSi-4 具有以 T 单元为主的键结构, 由 ²⁹Si-NMR 的化学位移求出的各 T 单元的存在比为 T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 15.1 : 59.0 : 25.8, T1 : T2 : T3 在本发明的有机聚硅氧烷 (a) 的范围外。MSi-4 的 Mn 为 590、Mw 为 1120、Mw/Mn 为 1.90。

[0194] (例 36)

[0195] 甲基系硅树脂 KR-220L (信越化学工业公司制造, Si-OH/SiO-CH₃ = 11.7, 各 T 单元的存在比为 T0 : T1 : T2 : T3 = ND : ND : 28 : 72, Mn = 1200, Mw = 4720, Mw/Mn = 3.93) 是 Si-OH/SiO-CH₃ 在本发明的有机聚硅氧烷 (a) 的范围外的有机聚硅氧烷, 以此作为例 36 的有机聚硅氧烷, 用于以下的 [3] 硬涂剂组合物的制备。

[0196] (例 37)

[0197] 甲基系硅树脂 KR-500 (信越化学工业公司制造, 通过 FT-IR 未确认到来源于 Si-OH 基团的峰, 基本仅为 SiO-CH₃。各 T 单元的存在比为 T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 15 : 58 : 27, Mn = 700, Mw = 1240, Mw/Mn = 1.77) 是 Si-OH/SiO-CH₃ 和 T1 : T2 : T3 均在本发明的有机聚硅氧烷 (a) 的范围外的有机聚硅氧烷, 以此作为例 37 的有机聚硅氧烷, 用于以下的 [3] 硬涂剂组合物的制备。

[0198] 将这样得到的各例的有机聚硅氧烷的结构特性汇总于表 1。

[0199] [表 1]

[0200]

	有机聚硅氧烷 简称	SiOH/SiOCH ₃	T0	T1	T2	T3	T3/T2	Mn	Mw	Mw/Mn
例 1	MSi-1	18.4	ND	0.9	27.6	71.5	2.6	1200	4720	3.93
例 2	MSi-2	58.7	ND	痕量	25.1	74.6	3.0	1230	4160	3.38
例 3	MSi-3	40.6	ND	痕量	22.8	77.0	3.4	1140	3750	3.28
例 4	MSi-5	41.0	ND	1.1	30.1	68.8	2.3	520	1150	2.22
例 5	MSi-6	39.2	ND	0.8	28.9	70.3	2.4	490	1120	2.28
例 35	MSi-4	15.3	ND	15.1	59.0	25.8	0.4	590	1120	1.90
例 36	KR-220L	11.7	ND	ND	28.0	72.0	2.6	1200	4720	3.93
例 37	KR-500	0	ND	15.0	58.0	27.0	0.4	700	1240	1.77
参考例	PSi-1 有机聚硅氧 烷(b)	—	ND	2.0	54.0	44.0	0.8	400	670	1.68

表中，“ND”表示为检出限以下，“痕量”表示 0.01 以上且 0.25 以下的微量。

[0201] [2] 有机聚硅氧烷 (b) (PSi-1) 的合成和有机聚硅氧烷 (b) 组合物溶液的制备

[0202] 在 1L 的烧瓶中投加 200g 具有约 15nm 的平均粒径的水分散胶态二氧化硅 (pH3.1, 二氧化硅微粒固体成分 35 质量%) 和 0.2g 醋酸, 添加 138g 甲基三甲氧基硅烷。搅拌 1 小时之后, 组合物的 pH 稳定在 4.5。将该组合物在 25℃ 下熟化 4 天来确实地使其在二氧化硅-甲醇水分散液中形成部分水解缩合物。

[0203] 该组合物的不挥发成分为 40 质量%, 所得有机聚硅氧烷 (以下称为有机聚硅氧烷 (b) “PSi-1”) 具有以 T 单元为主的键结构 (T 单元的个数: M 单元与 D 单元与 Q 单元各自的个数的总量 = 100 : 0), 由 ²⁹Si-NMR 的化学位移求出的各 T 单元的存在比为

T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 2 : 54 : 44。在所得有机聚硅氧烷中几乎不存在单体状的 T0 体 $[R-Si(OH)_3]$ (R 为一价有机基团), 确认到原料的甲基三甲氧基硅烷基本被完全转换为低聚物状的有机聚硅氧烷。所得有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 的 Mn 为 400、Mw 为 670、Mw/Mn 为 1.68。作为参考例, 将有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 的各种结构特性示于表 1 的最下面一栏。

[0204] 在上述得到的有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 溶液 (含二氧化硅微粒 (c)) 100 质量份中添加 4 质量份二苯甲酮系紫外线吸收剂, 在 25°C 下熟化 24 小时以上。使用 1-丁醇、异丙醇作为稀释溶剂, 制备不挥发成分为 25 质量% (150°C, 45 分钟)、粘度为 4.4mPa·s 的有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 组合物溶液。

[0205] [3] 硬涂剂组合物的制备和评价

[0206] (例 6 ~ 15) 硬涂剂组合物 HC-1 ~ HC-6、HC-8 ~ HC-11 的制备

[0207] 在含有上述 [1] 中得到的例 1-5 的有机聚硅氧烷 (a): 有机聚硅氧烷 (a)MSi-1 ~ MSi-3、MSi-5、MSi-6 的溶液中, 以表 2 所示的量 (质量%) 配混上述 [2] 中得到的有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 组合物溶液, 充分混合, 从而得到硬涂剂组合物 HC-1 ~ HC-6、HC-8 ~ HC-11 (例 6 ~ 15)。

[0208] [表 2]

[0209]

例	硬涂剂 组合物 简称	PSi-1 溶液 (质量%)	PSi-1溶液中固体成分 (质量%)			有机聚硅 氧烷 (a) 溶液 (质量%)	固体成分: 有机聚硅氧烷 (a) (质量%)					分子比 (b)/(a)	
			有机聚硅 氧烷 (b) PSi-1	二氧化 硅颗粒	紫外 吸收剂		例1 MSi-1	例2 MSi-2	例3 MSi-3	例4 MSi-4	例5 MSi-5		例6 MSi-6
例6	HC-1	80	13.4	5.8	0.8	20	5	-	-	-	-	-	0.14
例7	HC-2	95	16.0	6.8	0.95	5	-	1.25	-	-	-	-	0.16
例8	HC-3	90	15.1	6.5	0.9	10	-	2.5	-	-	-	-	0.16
例9	HC-4	80	13.4	5.8	0.8	20	-	5	-	-	-	-	0.16
例10	HC-5	75	12.6	5.4	0.75	25	-	6.25	-	-	-	-	0.16
例11	HC-6	80	13.4	5.8	0.8	20	-	-	5	-	-	-	0.18
例12	HC-8	95	16.0	6.8	0.95	5	-	-	-	1.25	-	-	0.58
例13	HC-9	90	15.1	6.5	0.9	10	-	-	-	2.5	-	-	0.58
例14	HC-10	80	13.4	5.8	0.8	20	-	-	-	5	-	-	0.58
例15	HC-11	80	13.4	5.8	0.8	20	-	-	-	-	-	5	0.60

[0210] (例 38 ~ 41)

[0211] 在含有上述 [1] 中得到的例 35 ~ 37 的有机聚硅氧烷:有机聚硅氧烷 MSi-4 的溶液、甲基系硅树脂 KR-220/1-丁醇溶液 (浓度:25 质量%)、甲基系硅树脂 KR-500/1-丁醇

溶液（浓度：25 质量%）的溶液中，以表 3 所示的量（质量%）配混上述 [1] 中得到的有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 组合物溶液，充分混合，从而得到硬涂剂组合物 HC-7、HC-13、HC-14（例 38、40、41）。另外，以上述 [1] 中得到的有机聚硅氧烷 (b)PSi-1 组合物溶液为 HC-12（例 39）。

[0212] [表 3]

[0213]

例	硬涂剂组合物简称	PSi-1 溶液 (质量%)	PSi-1 溶液中固体成分 (质量%)			有机聚硅氧烷溶液 (质量%)	固体成分：有机聚硅氧烷 (质量%)			分子量比 (b)/(a)
			有机聚硅氧烷 (b) PSi-1	二氧化硅颗粒	紫外线吸收剂		例35 MSI-4	36 KR220L	例37 KR500	
例38	HC-7	80	13.4	5.8	0.8	20	5	--	--	0.60
例39	HC-12	100	16.8	7.2	1.0	--	--	--	--	--
例40	HC-13	80	13.4	5.8	0.8	20	--	5	--	0.14
例41	HC-14	80	13.4	5.8	0.8	20	--	--	5	0.54

固体成分：有机聚硅氧烷 (质量%)

[0214] (硬涂剂组合物的拉伸应力(σ)的测定)

[0215] 对于使用上述例 6 ~ 15 中得到的硬涂剂组合物和例 38 ~ 41 中得到的硬涂剂组合物而得到的固化覆膜,用以下方法进行拉伸应力(σ)的测定。

[0216] 将外径 4 英寸、厚度 $525 \pm 25 \mu\text{m}$ 的硅片以定位边(orientation flat)为基准容纳于薄膜应力测定装置 FLX-2320(KLA Tencor 公司制造)内的规定位置,然后在环境温度 25°C 下测定该硅片的曲率半径 R_b 。

[0217] 测量后,取出硅片,使用旋涂法在硅片上涂布上述例 6 中得到的硬涂剂组合物 HC-1,然后在 120°C 下加热 1 小时使之固化而形成固化覆膜。使用干涉膜厚测定装置 Solid Lambda Thickness(Spectra Co-op 公司制造),在折射率 1.46 的条件下测量形成在硅片上的硬化覆膜的膜厚,结果为 $2.2 \mu\text{m}$ 。

[0218] 此外,对于在树脂基板的表面上涂布硬涂剂组合物 HC-1 而得到的涂膜,固化条件如下确定:通过红外吸收谱测定装置(Avatar/Nicolet FT-IR360, Thermo Fisher Scientific K.K. 制造),使用全反射法来确认波数 910cm^{-1} 附近的由硅烷醇基产生的吸收峰的消失,从而确定。

[0219] 对于这样得到的表面上具有固化覆膜的硅片试样,与上述测量硅片单独的曲率半径(R_b)的情况相同,在环境温度 25°C 下测量曲率半径(R_a)。

[0220] 使用上述测得的 R_a 、 R_b 以及以下所说明的各因子来算出下述式(1)所示的拉伸应力(σ)。

[0221] [数学式 2]

$$[0222] \quad \sigma = \frac{E \cdot h^2}{(1-\nu) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad \dots (1)$$

[0223] (式(1)中, R 是用薄膜应力测定装置在环境温度 25°C 下测得的、硅片单独的曲率半径(R_b)与使用所述硅片制作的在表面具有固化覆膜的硅片试样的曲率半径(R_a)之差($R_b - R_a$) [m],所述固化覆膜是使作为待测物的硬涂剂组合物在 120°C 、1 小时的条件下固化而形成的, $E/(1-\nu)$ 是由硅片的弹性模量 E 、泊松比 ν 算出的双轴弹性模量(晶面(100): $1.805 \times 10^{11}\text{Pa}$), h 是硅片的厚度 [m], t 是固化覆膜的厚度 [m]。)

[0224] 与上述同样地,分别使用例 7 ~ 15 中得到的涂布剂组合物和例 38 ~ 41 中得到的硬涂剂组合物来制作表面上具有固化覆膜的硅片试样,测量其曲率半径,算出拉伸应力(σ)。结果示于表 4。

[0225] [表 4]

[0226]

	硬涂剂组合物 简称	硅片上固化 覆膜膜厚(μm)	拉伸应力 (MPa)
例6	HC-1	2.2	24.1
例7	HC-2	2.2	29.1
例8	HC-3	2.5	26.1
例9	HC-4	2.5	25.6
例10	HC-5	2.4	27.3
例11	HC-6	2.4	25.3
例12	HC-8	2.3	28.5
例13	HC-9	1.9	28.1
例14	HC-10	2.3	25.7
例15	HC-11	2.1	26.2
例38	HC-7	2.1	26.8
例39	HC-12	1.9	31.9
例40	HC-13	2.7	24.5
例41	HC-14	2.5	26.3

[0227] [4] 具有硬涂层的树脂基板的制作

[0228] [例 16]

[0229] 在厚度 3mm 的聚碳酸酯树脂板 (CARBOGLASS(注册商标) Polish Clear(商品名, 旭硝子株式会社制造)) 上, 以浸渍方式涂覆丙烯酸系底漆 SHP470 (Momentive Performance Materials Inc. 制造, 固体成分 10 质量% 溶液), 使得干燥后的膜厚为 4~5 μm , 使用设定为 120 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环式干燥器进行 30 分钟的加热干燥, 形成底涂层。接着, 以浸渍方式涂布硬涂剂组合物 HC-1, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 20 分钟之后, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 1 小时, 制作具有硬涂层的树脂基板的样品。硬涂层的膜厚为 3 μm 。该样品在聚碳酸酯板的两面形成有丙烯酸系底涂层和硬涂层。

[0230] [例 17~34]

[0231] 以浸渍方式涂布上述 [3] 中制备的硬涂剂组合物 HC-2~HC-6、HC-8~HC-11, 使得固化后的硬涂层的膜厚为表 5 所示的膜厚, 除此以外, 用与例 1 同样的方法制作具有硬涂层的树脂基板的样品。

[0232] [例 42~49]

[0233] 除了以表 6 所示的膜厚涂布上述 [3] 中制备的硬涂剂组合物 HC-7、HC-12~HC-14(例 38~41) 以外, 用与例 16 同样的方法制作具有硬涂层的树脂基板的样品。

[0234] [例 50、51]

[0235] 为了比较, 作为具有市售的有机硅系硬涂层的聚碳酸酯板, 使用在厚度 5mm 的聚碳酸酯板上依次形成有底涂层和有机硅系硬涂层的 EC100XX(商品名, TSUTSUNAKA PLASTIC INDUSTRY Co., Ltd. 制造)(例 50)、以及在厚度 3mm 的聚碳酸酯板上依次形成有底涂层和

有机硅系硬涂层的 LEXAN(注册商标) MARGUARD MR10(商品名, SABIC Innovative Plastics 公司制造)(例 51)。

[0236] [5] 具有硬涂层的树脂基板样品的评价

[0237] 对于上述 [4] 的各例中得到的具有硬涂层的树脂基板样品, 进行下述项目的评价。具体而言, 使用例 16 ~ 例 49 中得到的树脂基板样品, 进行初始外观、密合性、耐擦伤性和耐久性(耐水性、耐湿性、耐热性)的试验。关于其评价结果, 例 16 ~ 34 示于表 5, 例 42 ~ 例 49 示于表 6。另外, 使用例 16 ~ 例 25 和例 42 ~ 例 46 中得到的树脂基板样品进行耐候性试验。结果示于表 7。此外, 关于使用例 26 ~ 例 34 和例 47 ~ 例 51 中得到的树脂基板样品进行的强制弯曲试验, 其评价结果示于表 8。

[0238] <1> 外观

[0239] 以目视观察硬涂覆膜(将底涂层与硬涂层合在一起的覆膜整体称为“硬涂覆膜”), 判定有无异常。

[0240] ○: 无异常

[0241] ×: 硬涂覆膜有裂纹

[0242] <2> 膜厚

[0243] 使用干涉膜厚测定装置(Spectra Co-op 公司制造, Solid Lambda Thickness)测定各样品中的硬涂层的膜厚。此时, 折射率使用 $n = 1.46$ 的值。

[0244] <3> 耐擦伤性

[0245] 依照 JIS K5600(5.9), 在泰伯磨耗试验机(东洋精机制作所制造, 型式: ROTARY ABRASION TESTER)上安装磨耗轮 CALIBRASE(注册商标)CS-10F(TABER 公司制造), 测定在 500g 载荷下旋转 500 次后的雾度(haze), 以试验后与试验前的雾度差 ΔH_{500} 为耐擦伤性。雾度依据 JIS K7105(6.4), 用雾度计(Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造, 型式: HGM-2)测定。

[0246] <4> 密合性

[0247] 依照 JIS K5600(5.6), 使用剃刀片, 以 1mm 的间隔在硬涂覆膜上刻划出纵、横各 11 条切口来制作 100 个棋盘格, 使 Cellotape(NICHIBAN CO., LTD. 制造, CT24)充分附着, 然后进行剥离试验。将硬涂覆膜未剥离而残留的格子数(X)表示为 X/100。

[0248] <5> 耐水性

[0249] 对于将样品在 40℃ 的温水中浸渍 30 天之后的裂纹、剥离的有无、白浊, 评价外观变化和密合性。

[0250] <6> 耐湿性

[0251] 对于将样品在 50℃、95% RH 的恒温槽中放置 30 天之后的硬涂覆膜的裂纹、剥离的有无、白浊, 评价外观变化和密合性。

[0252] <7> 耐热性

[0253] 对于将样品在 110℃ 的热风循环式烘箱中加热 30 天之后的硬涂覆膜的裂纹、剥离的有无, 评价外观变化和密合性。

[0254] <8> 耐候性

[0255] 使用光源采用金属卤化物灯的加速耐候性试验机(DAIPLA WINTES CO., LTD. 制造; Daippla Metal Weather KU-R4), 对例 16 ~ 例 25 和例 42 ~ 例 46 中得到的树脂基板样

品连续施加光的照射、结露、黑暗这三种条件,以目视评价经过 792 小时后和经过 996 小时后的硬涂覆膜的裂纹的有无和剥离(耐候抗裂性)。对于在 792 小时以前观察到硬涂覆膜的裂纹或剥离的样品,记录其时间。此外,关于耐候抗裂性的评价,在耐候性试验前也实施。另外,测定耐候性试验前/后的泛黄度和黄变度 ΔYI 、雾度(haze)和雾度差 ΔH 。

[0256] 在这里,前述照射的条件是:在照度 $90\text{mW}/\text{cm}^2$ 、黑板温度 63°C 、相对湿度 70% 的条件下照射 4 小时;前述结露的条件是:不照射光,在相对湿度 98% 的条件下使黑板温度从 70°C 自然冷却至 30°C 并保持 4 小时;前述黑暗的条件是:不照射光,在黑板温度 70°C 、相对湿度 90% 的条件下保持 4 小时。

[0257] <8-1> 耐候抗裂性

[0258] 以目视观察耐候性试验前(初始)/耐候性试验后的硬涂覆膜的外观,根据下述基准判定有无异常。

[0259] ○:无异常

[0260] ×:硬涂覆膜有裂纹

[0261] ××:硬涂覆膜发生剥离

[0262] <8-2> 泛黄度和黄变度 ΔYI

[0263] 由耐候性试验前(初始)、经过 792 小时后、经过 996 小时后的投射光谱的测定结果来计算泛黄度,所述测定结果依照 JISK7105(6.3)的透射测定方法用分光光度计(岛津制作所制造,SolidSpec-3700DUV)测得。以耐候性试验前的泛黄度为 YI_0 ,以经过 792 小时后与试验前的泛黄度之差为 ΔYI_{792} ,以经过 996 小时后与试验前的泛黄度之差为 ΔYI_{996} 。作为判定基准,如果 $\Delta YI \leq +5$ 则判定为合格。

[0264] <8-3> 雾度(haze)(单位:%)和雾度差 ΔH

[0265] 依照 JIS K7105(6.4),用雾度计(Suga Test Instruments Co.,Ltd. 制造,HGM-2)测定耐候性试验前(初始)、经过 792 小时后、经过 996 小时后的雾度(haze)。评价试验后与试验前的雾度差(ΔH)。以耐候性试验前的雾度为 H_0 ,以经过 792 小时后与试验前的雾度之差为 ΔH_{792} ,以经过 996 小时后与试验前的雾度之差为 ΔH_{996} 。作为判定基准,如果 $\Delta H \leq +5\%$ 则判定为合格。

[0266] <9> 强制弯曲试验

[0267] 使用图 1 中示出了外观图的强制弯曲试验夹具,用以下方法对例 26~例 34 和例 47~例 51 中得到的树脂基板样品进行强制弯曲试验。

[0268] 聚碳酸酯板的冷成型法中的相对于各板厚的容许曲率半径 R 在常温下用以下的式(I)来表示。

[0269] $R = 180t \cdots (I)$

[0270] (式中, t 是聚碳酸酯基板的厚度 [mm]。)

[0271] 根据该式来确定具有硬涂层的树脂基板样品的试验片长度和固定长度(图 1 中,用“L”表示),针对聚碳酸酯板的每种厚度制作图 1 所示的强制弯曲试验夹具 1。对于使用了 3mm 厚的聚碳酸酯板的、具有硬涂层的聚碳酸酯板样品,准备固定长度 $L = 185\text{mm}$ 的强制弯曲夹具,将切断成 $20\text{mm} \times 186\text{mm}$ 的试验片 2 固定在该夹具上。对于使用了 5mm 厚的聚碳酸酯板的、具有硬涂层的聚碳酸酯板样品,准备固定长度 $L = 246\text{mm}$ 的强制弯曲夹具,将切断成 $20\text{mm} \times 247\text{mm}$ 的试验片 2 固定在该夹具上。

[0272] 将弯曲固定于强制弯曲夹具 1 上的具有硬涂层的聚碳酸酯板样品放入到温度 80°C、相对湿度 95% 的恒温恒湿槽中, 进行保持在该状态下的加速试验作为强制弯曲试验, 评价以下的 240 小时后的强制弯曲外观判定、强制弯曲裂纹耐性。

[0273] <9-1>240 小时后的强制弯曲外观判定

[0274] 观察 240 小时后的硬涂覆膜有无裂纹和聚碳酸酯基板有无微小裂纹的集合 (银纹, crazing), 根据下述基准, 以目视判断有无异常。此外, 试验中使用的上述 [4] 的各例中得到的具有硬涂层的树脂基板样品在作为树脂基板 3 的聚碳酸酯基板的两面形成有由底涂层和硬涂层构成的硬涂覆膜 4。对于硬涂覆膜的裂纹的产生, 如果在至少一面的硬涂覆膜产生则判定为“×”。另外, 银纹 (crazing) 是由于硬涂覆膜的拉伸应力而产生的。

[0275] ○ : 无异常

[0276] × : 硬涂覆膜有裂纹

[0277] ×× : 聚碳酸酯基板有银纹 (crazing)

[0278] <9-2> 强制弯曲裂纹耐性

[0279] 对于在 240 小时后的外观判定中没有问题的例子, 继续试验来研究硬涂覆膜的裂纹产生时间, 对本发明的具有硬涂层的树脂基板的优越性进行判定。

[0280] 另外, 对于强制弯曲试验中使用的例 26 ~ 例 34 和例 47 ~ 例 51 中得到的树脂基板样品, 用 996 小时的负荷时间进行与上述耐候性试验同样的试验, 评价耐候抗裂性。对于在 996 小时以前观察到硬涂覆膜的裂纹或剥离的样品, 记录其时间。

[0281] [表 5]

[0282]

	硬涂剂组合物 (简称)	膜厚 (μm)	初始		耐擦伤性 ΔT ₅₀₀ (%)	耐水性		耐湿性		耐热性	
			外观	密合性		外观	密合性	外观	密合性	外观	密合性
例 16	HC-1	3	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 17	HC-2	3	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 18	HC-3	4	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 19	HC-4	3	○	100/100	8.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 20	HC-5	3	○	100/100	9.5	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 21	HC-6	3	○	100/100	6.6	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 22	HC-8	4	○	100/100	5.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 23	HC-9	4	○	100/100	5.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 24	HC-10	3	○	100/100	5.5	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 25	HC-11	3	○	100/100	6.0	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 26	HC-2	2	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 27	HC-2	4	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 28	HC-2	8	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 29	HC-3	3	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 30	HC-4	2	○	100/100	8.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 31	HC-5	2	○	100/100	9.5	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 32	HC-8	2	○	100/100	5.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 33	HC-9	2	○	100/100	5.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例 34	HC-10	3	○	100/100	5.3	○	100/100	○	100/100	○	100/100

[0283] [表 6]

[0284]

	硬涂剂组合物 (简称)	膜厚 (μm)	初始		耐擦伤性 ΔH ₉₀₀ (%)	耐水性		耐湿性		耐热性	
			外观	密合性		外观	密合性	外观	密合性	外观	密合性
例42	HC-7	3	○	100/100	5.0	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例43	HC-12	3	○	100/100	6.6	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例44	HC-12	4	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	×	-
例45	HC-13	3	○	100/100	7.9	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例46	HC-14	3	○	100/100	6.7	○	100/100	○	100/100	×	-
例47	HC-12	2	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例48	HC-13	2	○	100/100	7.9	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例49	HC-14	2	○	100/100	6.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100

[0285] [表 7]

[0286]

	膜厚 (μm)	初始物性			耐候性试验 792 小时后		耐候性试验 996 小时后			
		耐候抗 裂性	Y_b	H_b (%)	耐候抗 裂性	ΔY_{792}	ΔH_{792} (%)	耐候抗 裂性	ΔY_{996}	ΔH_{996} (%)
例16	3	○	0.71	0.3	○	+0.59	+0.1	○	+0.80	+0.1
例17	3	○	0.61	0.3	○	+0.59	+0.2	○	+0.65	+0.2
例18	4	○	0.99	0.2	○	-0.06	+0.3	○	+0.64	+0.7
例19	3	○	0.64	0.2	○	+0.55	+0.3	○	+0.83	+0.3
例20	3	○	0.80	0.3	○	+0.44	+0.2	○	+0.90	+0.4
例21	3	○	0.66	0.2	○	+0.32	+0.2	○	+0.90	+0.5
例22	4	○	0.96	0.2	○	+0.05	+0.2	○	+0.29	+0.5
例23	4	○	0.94	0.2	○	+0.19	+0.3	○	+0.48	+0.7
例24	3	○	0.64	0.2	○	+0.24	+0.5	○	+0.97	+0.3
例25	3	○	0.64	0.2	○	+0.33	+0.3	○	+1.00	+0.3
例42	3	○	1.13	0.5	○	-0.18	+0.3	○	-	-
例43	3	○	0.92	0.4	○	+0.02	+0.4	○	-	-
例44	4	○	1.58	0.3	○	+0.21	+0.2	○	-	-
例45	3	○	0.60	0.2	○	+0.27	+0.2	○	-	-
例46	3	○	0.65	0.3	○	-	-	○	-	-

[0287] [表 8]

[0288]

	膜厚 (μm)	耐候性试验 (996小时后) 耐候抗裂性	强制弯曲试验	
			240小时后外观	裂纹产生时间(小时)
例26	2	○	○	>1000
例27	4	○	○	792
例28	8	○	×	48
例29	3	○	○	>1000
例30	2	○	○	>1000
例31	2	○	○	>1000
例32	2	○	○	>1000
例33	2	○	○	>1000
例34	3	○	○	>1000
例47	2	×	××	216
例48	2	×	×	60
例49	2	×	×	60
例50	—	××	××	100
例51	—	×	×	64

[0289] 如表7所示,对于作为比较例的例42~46的样品,在耐候性试验792小时或996小时时硬涂覆膜产生了裂纹,硬涂覆膜的外观判定为“×”,是不合格的。另外,如表8所示,对于作为比较例的例47~例49的样品,在耐候性试验996小时时硬涂覆膜产生了裂纹或剥离,对于市售产品的例50、51的样品,在耐候性试验396小时时硬涂覆膜产生了裂纹或覆膜,是不合格的。另一方面,作为实施例的例16~34的耐候性试验996小时后的硬涂覆膜的外观判定为“○”,可知其耐候抗裂性优于例42~51。此外,作为实施例的例16~25的黄变度 ΔYI 和雾度差 ΔH 也没有问题。

[0290] 如表6所示,作为比较例的例42~49在初始外观、密合性、耐擦伤性上没有问题,进而,例42、43、45、47~49在各种耐久性试验中也保持了耐水性、耐湿性、耐热性,但如上所述,在耐候性试验996小时时是不合格的,因此,显示了本发明的硬涂剂组合物的优越性。

[0291] 作为比较例的例47~49在初始外观、耐擦伤性上没有问题,但强制弯曲试验240小时后外观判定为“×”或“××”,是不合格的。另一方面,作为实施例的例26、27、29~34的强制弯曲试验240小时后外观判定为“○”,可知其耐强制弯曲性也优于比较例。继续试验,结果,硬涂覆膜上产生的裂纹产生时间也大幅延长,例27为792小时,例26、29~34为1000小时以上,因此,显示了本发明的具有硬涂层的树脂基板的优越性。

[0292] 关于硬涂剂组合物与例 26、27 相同的例 28 (均使用 HC-2), 硬涂层的膜厚为 $8\ \mu\text{m}$, 初始外观、耐擦伤性、耐候性试验没有问题, 强制弯曲试验 240 小时后外观判定为“×”, 可知其不适合强制弯曲使用。

[0293] 由以上结果可以看出, 根据本发明的硬涂剂组合物, 可得到具有如下硬涂层的树脂基板, 该硬涂层保持了耐擦伤性、耐水性、耐湿性, 与以往相比耐热性、耐候抗裂性更优异, 光学性能 (黄变度 ΔYI 、雾度差 ΔH) 上没有问题, 且耐候性提高。另外, 可知, 根据本发明的硬涂剂组合物, 可得到具有对强制弯曲的耐性的硬涂层的树脂基板。可考虑这是因为, 通过添加本发明的有机聚硅氧烷 (a), 可以抑制在硬涂剂组合物中的有机聚硅氧烷 (b) 热固化时的应力产生。另外, 可认为, 由此可以赋予硬涂覆膜中以挠性, 通过具有对于受到热应力、弯曲应力作用时的龟裂的抵抗力而得到了耐弯曲性。

[0294] 产业上的可利用性

[0295] 本发明的具有硬涂层的树脂基板可以作为安装于汽车、各种交通工具的车辆用窗玻璃、安装于房屋、大楼等建筑物的建材用窗玻璃使用。此外, 可以应用于在常温下强制弯曲加工而使用的建材用途。

[0296] 此外, 将 2009 年 3 月 27 日提交的日本特许出愿 2009-080355 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容引用至此, 作为本发明的说明书的公开内容而并入。

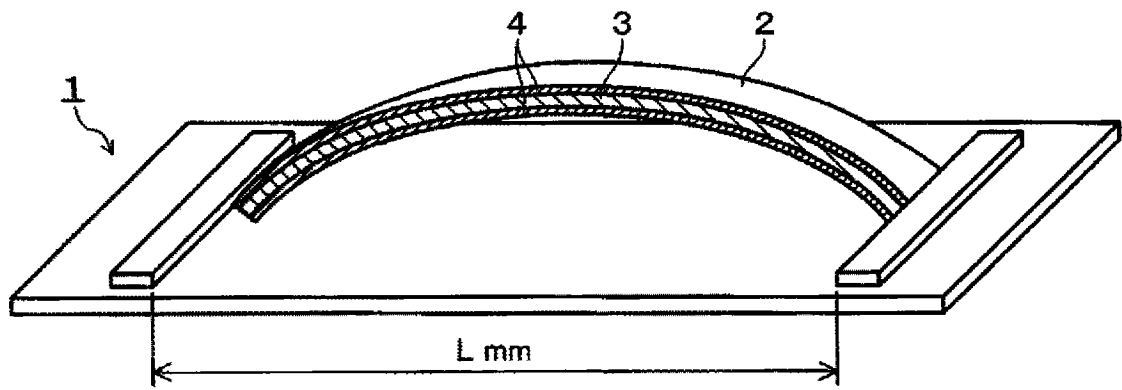


图 1