



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120283002 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 08

(21) 申请号 202380084578.7

(22) 申请日 2023.10.25

(30) 优先权数据

2022-202436 2022.12.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.06.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038567 2023.10.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/135086 JA 2024.06.27

(71) 申请人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

(72) 发明人 齐之平裕策

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 杨薇

(51) Int.Cl.

C08G 59/20 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

C08G 65/18 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书35页

(54) 发明名称

可光固化的组合物、底涂层、层压体和显示装置

(57) 摘要

目的是提供一种在与基材的粘附方面是优异的并且易于施用的可光固化的组合物。本披露的可光固化的组合物包括第一环氧化合物,其是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷、第二环氧化合物、以及第三环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物,该第一环氧化合物具有相对于不包括溶剂的该组合物的总量按质量计30%至70%的含量。该可光固化的组合物优选地包括该第一环氧化合物、该第二环氧化合物和该氧杂环丁烷化合物。

1. 一种可光固化的组合物,其包含:
第一环氧化合物,该第一环氧化合物是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷;
第二环氧化合物;以及第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物,
该第一环氧化合物具有相对于可固化的化合物的总量按质量计30%至70%的含量。
2. 根据权利要求1所述的可光固化的组合物,其包含该第一环氧化合物、该第二环氧化合物和该氧杂环丁烷化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的可光固化的组合物,其中,该第二环氧化合物具有相对于该可固化的化合物的总量按质量计20%至60%的含量。
4. 根据权利要求1或2所述的可光固化的组合物,其中,该氧杂环丁烷化合物具有相对于该可固化的化合物的总量按质量计5%至25%的含量。
5. 一种底涂层,其是根据权利要求1或2所述的可光固化的组合物的固化产物。
6. 根据权利要求5所述的底涂层,其具有0.1至15 μm 的厚度。
7. 一种层压体,其包含:依次层压的基材、在该基材的至少一个表面上所形成的根据权利要求6所述的底涂层、以及硬涂层。
8. 根据权利要求7所述的层压体,其中,该基材是玻璃基材。
9. 根据权利要求7所述的层压体,其中,该硬涂层含有可固化的聚有机倍半硅氧烷树脂作为可固化的树脂。
10. 根据权利要求7所述的层压体,其中,该硬涂层的表面具有6H以上的铅笔硬度。
11. 根据权利要求7所述的层压体,其中,在该硬涂层的表面上以1 mm间隔以网格图案制作100个方格、将胶带贴附到其上并且将该胶带在90°方向上剥离之后,至少90个方格保留。
12. 一种显示装置,其设置有根据权利要求7所述的层压体。

可光固化的组合物、底涂层、层压体和显示装置

技术领域

[0001] 本披露涉及可光固化的组合物、由其固化产物构成的底涂层、层压体和光学装置。本申请要求于2022年12月19日在日本提交的日本专利申请号2022-202436的优先权,该专利申请的内容特此通过引用并入本文。

背景技术

[0002] 已知在透明度和外观很重要的制品(基材)(诸如电视机、计算机、智能手机等的显示器,以及用于此类显示器的膜)的表面上设置有硬涂层的构造用于改善耐刮擦性(换言之,防止由于磨损和刮擦造成的损坏的特性)的目的。

[0003] 特别地,当使用玻璃基材作为基材时,为了改善硬涂层与玻璃基材之间的粘附,其中在玻璃基材的表面上使用硅烷偶联剂的方法、改性玻璃表面的方法等是已知的(例如,非专利文献 1)。

[0004] 引文清单

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献 1:SUZUKI, Susumu, “Adhesion of Glass Coatings [玻璃涂层的粘附]”. Journal of the Surface Finishing Society of Japan [日本表面处理学会杂志], 第48卷, 第7期, 1997, 第698-702页

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 然而,处理基材的常规方法在与基材的粘附方面可能仍然不足。

[0009] 此外,已知为了展现在基材与硬涂层之间的粘附而在基材与硬涂层之间提供底涂层(层间粘合剂层)的构造。然而,存在以下问题,其中底涂层无法很好地贴合基材施用,导致收缩。因此,基材的类型可能受到限制,或可能需要特殊的施用方法来施用底涂层。

[0010] 本披露解决了以上问题,并且其目的是提供一种与基材的粘附优异和容易施用的可光固化的组合物。

[0011] 问题的解决方案

[0012] 本披露的诸位发明人已经发现包括以下的可光固化的组合物在与基材的粘附方面是优异的并且易于施用:第一环氧化合物(其是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷)、第二环氧化合物、以及第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物,第一环氧化合物具有相对于可固化的化合物的总量按质量计30%至70%的含量。已经基于这些发现完成了本披露。

[0013] 换言之,本披露提供了一种可光固化的组合物,其包括第一环氧化合物(其是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷)、第二环氧化合物、以及第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物,第一环氧化合物具有相对于不包括溶剂的组合物的总量按质量计30%至70%的含量。

[0014] 在以上构造的情况下,本披露具有与基材的优异粘附,可以容易地施用,并且当层压硬涂层时还可以具有优异的耐刮擦性。

[0015] 本披露的可光固化的组合物优选地包括以上所提及的第一环氧化合物、第二环氧化合物和氧杂环丁烷化合物。在以上构造的情况下,与基材的粘附、施用性和耐刮擦性(当层压硬涂层时)倾向于更好。

[0016] 第二环氧化合物优选地具有相对于可固化的化合物的总量按质量计20%至60%的含量。在以上构造的情况下,倾向于更容易施用至基材。

[0017] 氧杂环丁烷化合物优选地具有相对于可固化的化合物的总量按质量计5%至25%的含量。在以上构造的情况下,与基材的粘附倾向于更好。

[0018] 本披露还提供了一种底涂层,其是可光固化的组合物的固化产物。

[0019] 底涂层的厚度优选地是0.1至15 μm 。

[0020] 本披露还提供了一种层压体,其包括:依次层压的基材、在该基材的至少一个表面上所形成的底涂层、以及硬涂层。

[0021] 层压体优选地具有玻璃基材作为基材。

[0022] 对于以上层压体,优选的是,以上硬涂层含有可固化的聚有机倍半硅氧烷树脂作为可固化的树脂。

[0023] 对于以上层压体,优选的是,硬涂层表面具有6H以上的铅笔硬度。在以上构造的情况下,层压体倾向于具有足够的表面硬度和优异的耐刮擦性。

[0024] 优选的是,在层压体中,在该硬涂层的表面上以1 mm间隔以网格图案制作100个方格、将胶带贴附到其上并且将该胶带在90°方向上剥离之后,至少90个方格保留。在以上构造的情况下,底涂层和硬涂层可以在层压体中展现出足够的粘附。

[0025] 本披露还提供了一种设置有以上层压体的显示装置。

[0026] 发明的有利效果

[0027] 可光固化的组合物在与基材的粘附方面是优异的并且易于施用。此外,在其中硬涂层层压在由以上可光固化的组合物所形成的底涂层上的层压体中,底涂层和硬涂层展现出优异的粘附,同时可以赋予硬涂层表面足够的表面硬度,产生优异的耐刮擦性。

具体实施方式

[0028] 在本说明书中,术语“(甲基)丙烯酰基”意指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。术语“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0029] [可光固化的组合物]

[0030] 本披露的可光固化的组合物包括第一环氧化合物(其是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷)、第二环氧化合物、以及第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物,第一环氧化合物具有相对于可固化的化合物的总量按质量计30%至70%的含量。

[0031] <具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷(第一环氧化合物)>

[0032] 可光固化的组合物含有第一环氧化合物,其是以上所描述的具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷。第一环氧化合物是在分子中具有至少两个脂环族环氧基团并且进一步至少具有由硅氧烷键(Si-O-Si)构成的硅氧烷骨架的化合物。以上所提及的硅氧烷骨架包括环状硅氧烷骨架、直链或支链硅酮(直链或支链聚硅氧烷)、笼形和梯形聚倍半硅氧

烷等。在本披露中,在它们之中,具有环状硅氧烷骨架的化合物是优选的,因为可以实现容易的施用性和与基材的粘附两者。第一环氧化合物可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0033] 当第一环氧化合物是环状硅氧烷时,形成硅氧烷环的Si-O单元的数目(等于形成硅氧烷环的硅原子的数目)优选地是2至12并且更优选地4至8。

[0034] 第一环氧化合物的脂环族环氧基团意指在分子中环氧化的环状烯烃基团。“环氧化的环状烯烃基团”意指通过从环状烯烃(其中形成环的碳-碳键中的至少一个是碳-碳不饱和键的环状脂肪族烃)的至少一个碳-碳不饱和键被环氧化的结构去除一个氢原子所形成的基团(单价基团)。即,环氧化的环状烯烃基团包括脂肪族烃环结构和环氧基团的基团,其中环氧基团由构成脂肪族烃环的相邻两个碳原子和氧原子构成。

[0035] 环氧化的环状烯烃基团中的环状烯烃基团(被环氧化之前的形式)的实例可以包括环烯基,诸如环丙烯基(例如,2-环丙烯-1-基等)、环丁烯基(例如,2-环丁烯-1-基等)、环戊烯基(例如,2-环戊烯-1-基、3-环戊烯-1-基等)和环己烯基(例如,2-环己烯-1-基、3-环己烯-1-基等);环烷二烯基,诸如2,4-环戊二烯-1-基、2,4-环己二烯-1-基和2,5-环己二烯-1-基;多环基团,诸如二环戊烯基、二环己烯基和降冰片烯基;等。

[0036] 至少一个取代基可以键合至在以上环氧化的环状烯烃基团中形成环状烯烃基团的脂肪族烃环。作为以上所提及的取代基,例如,具有0至20的碳数目的取代基(更优选地具有0至10的碳数目的取代基)等,以及其更具体的实例可以包括卤素原子,诸如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子;羟基;烷氧基(优选地 C_{1-6} 烷氧基并且更优选地 C_{1-4} 烷氧基),诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基和异丁氧基;烯氧基(优选地 C_{2-6} 烯氧基并且更优选地 C_{2-4} 烯氧基),诸如烯丙氧基;芳氧基(优选地 C_{6-14} 芳氧基),其可以在诸如苯氧基、甲苯氧基、或萘氧基的芳族环上具有取代基诸如 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、卤素原子、或 C_{1-4} 烷氧基;芳烷氧基(优选地 C_{7-18} 芳烷氧基),诸如苄氧基和苯乙氧基;酰氧基(优选地 C_{1-12} 酰氧基),诸如乙酰氧基、丙酰氧基、(甲基)丙烯酰氧基和苯甲酰氧基;巯基;烷硫基(优选地 C_{1-6} 烷硫基并且更优选地 C_{1-4} 烷硫基),诸如甲硫基或乙硫基;烯硫基(优选地 C_{2-6} 烯硫基并且更优选地 C_{2-4} 烯硫基),诸如烯丙硫基;芳硫基(优选地 C_{6-14} 芳硫基),其可以在诸如苯硫基、甲苯硫基、或萘硫基的芳族环上具有取代基诸如 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、卤素原子、或 C_{1-4} 烷氧基;芳烷硫基(优选地 C_{7-18} 芳烷硫基),诸如苄硫基或苯乙硫基;羧基;烷氧基羰基(优选地 C_{1-6} 烷氧基羰基),诸如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基和丁氧基羰基;芳氧基羰基(优选地 C_{6-14} 芳氧基羰基),诸如苯氧基羰基、甲苯氧基羰基和萘氧基羰基;芳烷氧基羰基(优选地 C_{7-18} 芳烷氧基羰基),诸如苄氧基羰基;氨基;单-或二-烷基氨基(优选地单-或二- C_{1-6} 烷基氨基),诸如甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基和二乙基氨基;以及酰基氨基(优选地 C_{1-11} 酰基氨基),诸如乙酰基氨基、丙酰基氨基和苯甲酰基氨基;含氧杂环丁烷基的基团,诸如乙基氧杂环丁烷基;酰基,诸如乙酰基、丙酰基和苯甲酰基;氧代基团;这些中的两个以上任选地经由 C_{1-6} 亚烷基连接在一起的基团;等。

[0037] 在它们之中,环状烯烃基团优选地是具有5至12中任一个的碳数目的环状烯烃基团、更优选地具有5至12中任一个的碳数目的环烯基并且进一步优选地环己烯基。换言之,以上所提及的环氧化的环状烯烃基团优选地是通过使具有5至12中任一个的碳数目的环状烯烃基团环氧化所形成的基团、更优选地通过使具有5至12中任一个的碳数目的环烯基环氧化所形成的基团并且进一步优选地通过使环己烯基环氧化所形成的基团(环氧环己基

团)。第一环氧化合物可以具有一种环氧化的环状烯烃基团或其两种以上。

[0038] 以上第一环氧化合物在分子中具有环氧化的环状烯烃基团的数目不受特别限制,只要其至少是2并且优选地是2至6、更优选地3至5并且进一步优选地4。

[0039] 第一环氧化合物的实例可以包括2,4-二[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-2,4,6,6,8,8-六甲基-环四硅氧烷、4,8-二[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-2,2,4,6,6,8-六甲基-环四硅氧烷、2,4-二[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-6,8-二丙基-2,4,6,8-四甲基-环四硅氧烷、4,8-二[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-2,6-二丙基-2,4,6,8-四甲基-环四硅氧烷、2,4,8-三[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-2,4,6,6,8-五甲基-环四硅氧烷、2,4,8-三[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-6-丙基-2,4,6,8-四甲基-环四硅氧烷、2,4,6,8-四[2-(3-{氧杂双环[4.1.0]庚基})乙基]-2,4,6,8-四甲基-环四硅氧烷、具有环氧基团的倍半硅氧烷等。

[0040] 本披露的可光固化的组合物的第一环氧化合物含量优选地是相对于可固化的化合物的总量按质量计30%至70%、更优选地按质量计35%至65%并且进一步优选地按质量计40%至60%。当含量在以上范围内时,可光固化的组合物可以容易地施用至基材,并且所涂覆的基材具有优异的粘附。

[0041] <第二环氧化合物>

[0042] 可光固化的组合物含有除了第一环氧化合物之外的环氧化合物(在后文,另一种环氧化合物被称为“第二环氧化合物”)。通过包括以上第二环氧化合物,可以容易地将可光固化的组合物施用至基材。

[0043] 第二环氧化合物的实例可以包括除了以上所描述的第一环氧化合物之外的脂环族环氧化合物、脂肪族环氧化合物和芳族环氧化合物等。从与第一环氧化合物组合展现出对基材的施用性的观点来看,第二环氧化合物优选地是脂环族环氧化合物。

[0044] 作为其他脂环族环氧化合物,例如,可以提及由以下式(a1)表示的化合物。

[0045] [C1]

[0046] **R—X—R (a1)**

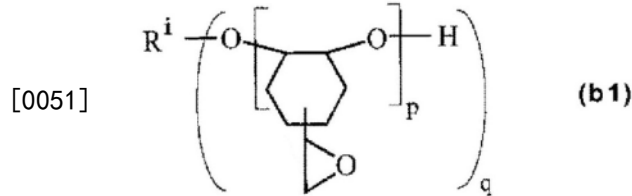
[0047] 在以上式(a1)中,R与以上所描述的环氧化的环状烯烃基团的相同。两个R可以彼此相同或不同。X表示单键或连接基团(具有至少一个原子的二价基团;不包括含有硅氧烷键的基团)。连接基团的实例可以包括二价烃基团、羰基、醚键、酯键、碳酸酯基团、酰胺基团、这些中的多个被连接的基团等。二价烃基团的实例可以包括二价脂肪族烃基团、二价脂环族烃基团和这些中的多个被键合的基团等。二价脂肪族烃基团的实例可以包括直链或支链的亚烷基(例如,具有1至6的碳数目的亚烷基),诸如亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基和四亚甲基等。二价脂环族烃基团的实例可以包括二价亚环烷基,诸如1,2-亚环戊基、1,3-亚环戊基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基和1,4-亚环己基等。由式(a1)表示的化合物的实例可以包括其中两个R都是环氧环己基团的化合物(特别地,其中两个环氧环己基团的4-位处(形成环氧基团的两个碳原子的位置被定义为1-位和2-位)的碳原子通过单键或经由二价烃基团连接的化合物等)。

[0048] 由以上式(a1)表示的脂环族环氧化合物的具体实例可以包括(3,4,3',4'-二环氧)联环己烷、双(3,4-环氧环己基甲基)醚、1,2-环氧-1,2-双(3,4-环氧环己-1-基)乙烷、2,2-双(3,4-环氧环己-1-基)丙烷、1,2-双(3,4-环氧环己-1-基)乙烷、双(3,4-环氧环己基

甲基)醚、3',4'-环氧环己基甲基3,4-环氧环己烷甲酸酯等。

[0049] 以上所提及的其他脂环族环氧化合物还包括具有通过单键直接键合至脂环族环的环氧基团的化合物、氢化的芳族缩水甘油基醚基环氧化合物等,诸如由式(b1)表示的化合物。

[0050] [C2]



[0052] 在式(b1)中, R^i 是通过从 q -价醇去除 q 个-OH基团所获得的基团,并且 p 和 q 各自表示自然数。 q -价醇 $[R^i-(OH)_q]$ 的实例可以包括多元醇(具有1至15的碳数目的醇),诸如2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇等。 q 优选地是1至6,并且 p 优选地是1至30。当 q 是至少2时,括号中(圆括号中)的至少两个基团中的 p 可以相同或不同。以上化合物的具体实例可以包括2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加合物,产品名称“EHPE 3150”(由大赛璐株式会社(Daicel Corporation)制造)等。

[0053] 氢化的芳族缩水甘油基醚基环氧化合物的实例可以包括双酚A环氧化合物的氢化化合物(氢化双酚A环氧化合物),诸如2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)环己基]丙烷、2,2-双[3,5-二甲基-4-(2,3-环氧丙氧基)环己基]丙烷及其多聚体;双酚F环氧化合物的氢化化合物(氢化双酚F环氧化合物),诸如双[o,o-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、双[o,p-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、双[p,p-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、双[3,5-二甲基-4-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷及其多聚体;氢化双酚环氧化合物;氢化苯酚酚醛清漆环氧化合物;氢化甲酚酚醛清漆环氧化合物;双酚A氢化甲酚酚醛清漆环氧化合物;氢化萘环氧化合物;由三苯酚甲烷所获得的环氧化合物的氢化环氧化合物等。

[0054] 脂肪族环氧化合物的实例可以包括不具有环结构的 q -价(q 是自然数)醇的缩水甘油基醚;单价或多价羧酸[例如,乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸、己二酸、癸二酸、马来酸、衣康酸等]的缩水甘油基酯;具有双键的脂肪和油的环氧化材料,诸如环氧化亚麻籽油、环氧化大豆油和环氧化蓖麻油;聚烯烃(包括聚二烯烃)的环氧化材料,诸如环氧化聚丁二烯;等。

[0055] 不具有环结构的 q -价醇的实例可以包括单价醇,诸如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇和1-丁醇;二价醇,诸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇;三价以上的多价醇,诸如甘油、二甘油、赤藓糖醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇;等。 q -价醇的实例可以包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烃多元醇等。

[0056] 芳族环氧化合物的实例可以包括通过双酚[例如,双酚A、双酚F、双酚S、茚双酚等]与表卤代醇之间的缩合反应所获得的表双型缩水甘油基醚环氧树脂;通过这些表双型缩水甘油基醚环氧树脂与以上双酚的进一步加成反应所获得的高分子量表双型缩水甘油基醚环氧树脂;通过酚[例如,苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、儿茶酚、双酚A、双酚F、双酚S等]和醛[例如,甲醛、乙醛、苯甲醛、羟基苯甲醛、水杨醛等]的缩合反应以产生多元醇,随后与

表卤代醇的缩合反应所获得的酚醛清漆烷基型缩水甘油基醚环氧树脂;环氧化合物,其中两个苯酚骨架键合至苄环的9-位并且缩水甘油基直接或经由亚烷氧基键合至从这些苯酚骨架的羟基去除氢原子的氧原子;等。

[0057] 本披露的可光固化的组合物的第二环氧化合物含量优选地是相对于可固化的化合物的总量按质量计20%至60%、更优选地按质量计25%至55%并且进一步优选地按质量计30%至50%。当含量在以上范围内时,可光固化的组合物可以容易地施用至基材。

[0058] <氧杂环丁烷化合物>

[0059] 作为本披露的可光固化的组合物中的一个实施例,可光固化的组合物除了第一环氧化合物和第二环氧化合物之外还含有氧杂环丁烷化合物。氧杂环丁烷化合物是在一个分子中具有至少一个氧杂环丁烷基作为阳离子可聚合基团的化合物,并且可以是具有至少两个氧杂环丁烷基的化合物。氧杂环丁烷化合物可以单独地使用或组合使用两种以上。包含以上氧杂环丁烷化合物倾向于使可光固化的组合物能够展现出与基材的良好粘附。

[0060] 以上氧杂环丁烷化合物的实例可以包括氧杂环丁烷(trimethylene oxide)、3,3-双(乙烯氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(羟基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧杂环丁烷、3-乙基-3-(己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(氯甲基)氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、双[[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)甲基]醚、4,4'-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基甲基]联环己烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基甲基]环己烷、3-乙基-乙基(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基甲基}氧杂环丁烷等。

[0061] 氧杂环丁烷化合物的含量优选地是相对于可固化的化合物的总量按质量计5%至25%、更优选地按质量计10%至20%。在以上范围内的氧杂环丁烷化合物的含量使得其更容易展现出与基材的粘附。

[0062] 除了以上氧杂环丁烷化合物之外,可光固化的组合物还可以含有第三环氧化合物和第四环氧化合物,其将在稍后描述。

[0063] <第三环氧化合物>

[0064] 作为本披露的可光固化的组合物的另一个实施例,除了以上所描述的第一环氧化合物和第二环氧化合物之外,优选的是包括不对应于以上第一环氧化合物并且是与以上第二环氧化合物不同的组分的第三环氧化合物。在以上可光固化的组合物中,具有更高含量的环氧化合物被称为第二环氧化合物,并且具有更低含量的环氧化合物被称为第三环氧化合物。

[0065] 以上第三环氧化合物的实例可以包括在不归入第一环氧化合物的环氧化合物之中除了用作第二环氧化合物的那些之外的环氧化合物,并且具体实例可以包括例示为以上第二环氧化合物的那些。

[0066] 特别地,作为以上第三环氧化合物,当包括脂环族环氧化合物作为第二环氧化合物时,优选的是包括脂肪族环氧化合物作为第三环氧化合物。包含以上脂肪族环氧化合物作为第三环氧化合物使得其更容易展现出与基材的粘附。作为脂肪族环氧化合物,可以使用例示为用于以上第二环氧化合物的脂肪族环氧化合物的那些。

[0067] 当包括第三环氧化合物时,第三环氧化合物内容物的含量优选地是相对于可固化

的化合物的总量按质量计5%至25%、更优选地按质量计7%至20%。在以上范围内的第三环氧化化合物的含量使得其更容易展现出与基材的粘附。

[0068] 以上可光固化的组合物可以进一步含有除了以上第一至第三环氧化合物之外的环氧化合物(后文称为“第四环氧化合物”)。作为以上第四环氧化合物,可以使用在不归入第一环氧化合物的环氧化合物之中除了用作第二和第三环氧化合物的那些之外的环氧化合物。换言之,在例示为以上第二环氧化合物的环氧化合物之中,除了用作第二和第三环氧化合物的那些之外的任何环氧化合物都可以用作第四环氧化合物。在可光固化的组合物中,第四环氧化合物是具有比第二环氧化合物和第三环氧化合物的含量更低的含量的环氧化合物。第四环氧化合物可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0069] 优选的是,可光固化的组合物进一步含有固化剂。作为固化剂,可以使用已知且常用的光阳离子聚合引发剂。固化剂可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0070] 光阳离子聚合引发剂的实例可以包括重氮盐化合物、碘鎓盐化合物、铈盐化合物、磷盐化合物、硒盐化合物、氧鎓盐化合物、铵盐化合物、溴盐化合物等。在本披露中,优选的是在它们之中使用铈盐化合物,因为可以形成具有优异可固化性的固化产物。

[0071] 光阳离子聚合引发剂的阴离子部分的实例可以包括 $[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]$ (在式中,Y表示苯基或联苯基,Phf是其中至少一个氢原子被选自全氟烷基、全氟烷氧基和卤素原子的至少一个取代的苯基,并且s是0至3的整数)、 BF_4^- 、 $[(Rf)_nPF_{6-n}]$ (Rf表示其中至少80%的氢原子被氟原子替代的烷基,并且n表示0至5的整数)、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、五氟羧基铈酸盐等。

[0072] 光阳离子聚合引发剂的实例可以包括(4-羟基苯基)甲基苄基铈四(五氟苯基)硼酸盐、4-(4-联苯基硫基)苯基-4-联苯基苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、4-(苯硫基)苯基二苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、[4-(4-联苯基硫基)苯基]-4-联苯基苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈三(五氟乙基)三氟磷酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈六氟磷酸盐、4-(4-联苯基硫基)苯基-4-联苯基苯基铈三(五氟乙基)三氟磷酸盐、双[4-(二苯基铈基)苯基]硫醚苯基三(五氟苯基)硼酸盐、[4-(2-硫杂蒽酮基硫基)苯基]苯基-2-硫杂蒽酮基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、4-(苯硫基)苯基二苯基铈六氟铈酸盐等。

[0073] 相对于包括在可固化的组合物中的所有阳离子可固化的化合物的总量(100质量份),所使用(配合的)的固化剂的量优选地是0.01至15质量份、更优选地0.03至10质量份、进一步优选地0.05至10质量份并且特别优选地0.1至5质量份。通过使用在以上范围内的固化剂,可以获得具有与基材的优异粘附的固化产物。

[0074] <其他化合物>

[0075] 本披露的可光固化的组合物可以含有除了以上化合物之外的化合物。其他化合物的实例可以包括溶剂、抗氧化剂、金属氧化物颗粒、橡胶颗粒、基于硅酮的或含氟的消泡剂、硅烷偶联剂、填料、增塑剂、抗静电剂、阻燃剂、着色剂、紫外线吸收剂、离子吸附剂、颜料、脱模剂等。这些各种添加剂的含量(配合量)优选地是可固化的组合物的总量(按质量计100%)的按质量计5%以下。

[0076] [底涂层]

[0077] 作为根据本披露的一个实施例,可以提及由可光固化的组合物的固化产物构成的底涂层。底涂层可以通过将以上可光固化的组合物施用在基材的至少一个表面上并且固化

来获得。

[0078] 基材可以包括单层或由相同或不同材料组成的多层。树脂基材、玻璃基材、金属基材等可以用于基材,并且从与底涂层的粘附的观点来看,玻璃基材是优选的。

[0079] 底涂层可以使用普通涂覆方法形成。例如,可以使用众所周知的方法,诸如浸渍、辊涂、凹版涂覆、逆向涂覆、气刀涂覆、逗号涂覆(comma coating)、模具涂覆、丝网印刷、喷涂、凹版胶印和有机气相沉积。固化处理的实例可以包括使用汞灯、氙灯、碳弧灯、金属卤化物灯、太阳光、电子束源、激光源、LED光源等的光照射。优选的是在其中总照射剂量应当是例如300至10000 mJ/cm²的范围内照射。可替代地,可以使用转移方法(诸如粘合剂转移、热转移、UV转移等)将通过以上形成方法预涂覆在另一个基材上的膜转移至基材。

[0080] 在用光照射完成之后,优选的是进一步进行退火处理以去除内部应变,并且例如,优选的是将层在100°C至200°C的温度下加热持续30分钟至约1小时。

[0081] 当在固化之后目视检查以上底涂层的外观时,优选的是能够施用至基材而没有任何收缩,并且更优选的是底涂层的表面可以均匀地施用而没有任何粗糙度。

[0082] 当根据JIS K 5600-5-6,用切割机刀片以1 mm的间隔刮擦底涂层来以网格图案制作100个方格、将胶带贴附到其上、然后将胶带在90°方向上剥离并且目视检查在底涂层的表面与胶带的粘附之后底涂层的表面是否被剥离时,优选的是至少90个方格保留,更优选的是至少95个方格保留,并且特别优选的是100个方格保留。至少90个方格保留在基材上的构造可以展现出在基材与底涂层之间的足够的粘附。

[0083] 底涂层的厚度优选地是0.1至15 μm并且更优选地1至10 μm。具有在以上范围内的厚度的底涂层可以展现出粘附并且使得当层压硬涂层时更容易改善硬涂层的表面硬度。

[0084] [层压体]

[0085] 作为根据本披露的一个实施例,可以提及包括基材、底涂层和硬涂层的层压体。层压体可以通过在形成于基材上的底涂层上进一步形成硬涂层来生产。层压体中的层压结构可以在基材的一侧的表面(一个表面)上形成并且可以在两侧的表面(两个表面)上形成。层压体可以具有除了底涂层和硬涂层之外的层。从展现出层压体的粘附的观点来看,优选的是依次层压的基材、底涂层和硬涂层。

[0086] 以上硬涂层优选地含有可固化的树脂,并且优选的是可固化的树脂含有具有由以下式(1)表示的结构单元的聚有机倍半硅氧烷(后文也称为“本披露的聚有机倍半硅氧烷”)。换言之,用于形成硬涂层的可固化的组合物(后文也称为“硬涂层剂”)优选地含有具有由以下式(1)表示的结构单元的聚有机倍半硅氧烷。如以下所描述的,硬涂层剂可以含有其他组分,诸如固化剂(特别是光阳离子聚合引发剂或光自由基可聚合引发剂)和抗氧化剂。

[0087] [C3]

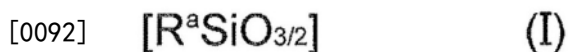
[0088] $[R^1SiO_{3/2}] \quad (1)$

[0089] [在式(1)中,R¹表示含有活性能量射线可固化的官能团的基团。]

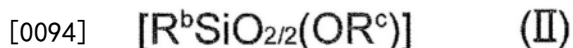
[0090] 本披露的聚有机倍半硅氧烷的特征在于具有由以上式(1)表示的结构单元。本披露的聚有机倍半硅氧烷优选地具有由以下式(I)表示的结构单元(其也可以被称为“T3形式”)和由以下式(II)表示的结构单元(其也可以被称为“T2形式”)。此外,本披露的聚

有机倍半硅氧烷优选地具有由以下所描述的式 (4) 表示的结构单元。

[0091] [C4]



[0093] [C5]



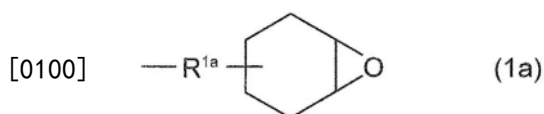
[0095] 由以上式 (1) 表示的结构单元是通常由 $[RSiO_{3/2}]$ 表示的倍半硅氧烷结构单元 (所谓的T单元)。以上式中的R表示氢原子或单价有机基团,并且同样适用于后文。由以上式 (1) 表示的结构单元通过相应的可水解三官能硅烷化合物 (具体地,例如,由以下式 (a) 表示的化合物) 的水解和缩合反应形成。

[0096] 式 (1) 中的 R^1 表示含有活性能量射线可固化的官能团的基团 (单价基团)。即,本披露的聚有机倍半硅氧烷是在分子中至少具有活性能量射线可固化的官能团的光阳离子可固化的化合物 (光阳离子可聚合化合物) 或光自由基可固化的化合物 (光自由基可聚合化合物)。

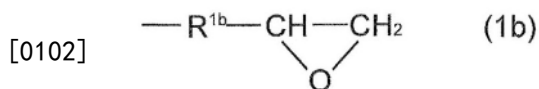
[0097] 在含有活性能量射线可固化的官能团的基团中的“光阳离子可聚合官能团”不受特别限制,只要其具有光阳离子可聚合性,并且其实例可以包括环氧基团、氧杂环丁烷基团、乙烯基醚基团、乙烯基苯基等。在含有活性能量射线可固化的官能团的基团中的“光自由基可聚合官能团”不受特别限制,只要其具有光自由基可聚合性,并且其实例可以包括 (甲基) 丙烯酰氧基、(甲基) 丙烯酰胺基团、乙烯基、乙烯基硫基等。从固化产物 (涂层膜) 的表面硬度 (例如,H以上) 的观点来看,环氧基团、(甲基) 丙烯酰氧基等作为活性能量射线可固化的官能团是优选的,并且环氧基团是特别优选的。

[0098] 含有环氧基团的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有环氧乙烷环的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物 (涂层膜) 的耐刮擦性和韧性的观点来看,由以下式 (1a) 表示的基团、由以下式 (1b) 表示的基团、由以下式 (1c) 表示的基团和由以下式 (1d) 表示的基团是优选的,由以下式 (1a) 表示的基团和由以下式 (1c) 表示的基团是更优选的,并且由以下式 (1a) 表示的基团是进一步优选的。

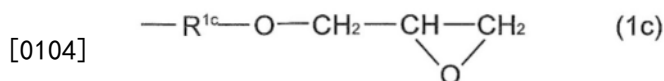
[0099] [C6]



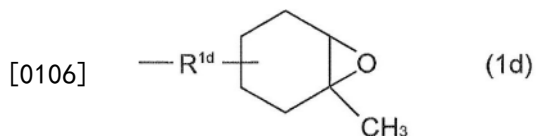
[0101] [C7]



[0103] [C8]



[0105] [C9]



[0107] 在式 (1a) 中, R^{1a} 表示直链或支链亚烷基。直链或支链亚烷基的实例可以包括具有1至10的碳数目的直链或支链亚烷基, 诸如亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基和十亚甲基。在它们之中, 从固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, R^{1a} 优选地是具有1至4中任一个的碳数目的直链亚烷基和具有3或4的碳数目的支链亚烷基, 更优选地亚乙基、三亚甲基、或亚丙基, 并且进一步优选地亚乙基或三亚甲基。

[0108] 在式 (1b) 中, R^{1b} 表示直链或支链亚烷基, 并且其实例包括与 R^{1a} 的相同的基团。在它们之中, 从固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, 作为 R^{1b} , 具有1至4中任一个的碳数目的直链亚烷基和具有3或4的碳数目的支链亚烷基是优选的, 亚乙基、三亚甲基和亚丙基是更优选的, 并且亚乙基和三亚甲基是进一步优选的。

[0109] 在式 (1c) 中, R^{1c} 表示直链或支链亚烷基, 并且其实例包括与 R^{1a} 相同的基团。在它们之中, 从固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, 作为 R^{1c} , 具有1至4中任一个的碳数目的直链亚烷基和具有3或4的碳数目的支链亚烷基是优选的, 亚乙基、三亚甲基和亚丙基是更优选的, 并且亚乙基和三亚甲基是进一步优选的。

[0110] 在式 (1d) 中, R^{1d} 表示直链或支链亚烷基, 并且其实例包括与 R^{1a} 相同的基团。在它们之中, 从固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, 作为 R^{1d} , 具有1至4中任一个的碳数目的直链亚烷基和具有3或4的碳数目的支链亚烷基是优选的, 亚乙基、三亚甲基和亚丙基是更优选的, 并且亚乙基和三亚甲基是进一步优选的。

[0111] 从固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, 作为式 (1) 中的 R^1 , 由以上式 (1a) 表示的基团(其中 R^{1a} 是亚乙基) [在它们之中, 2-(3', 4'-环氧环己基)乙基] 是特别优选的。

[0112] 含有氧杂环丁烷基团的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有氧杂环丁烷环的基团。其实例可以包括氧杂环丁烷基团本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个氧杂环丁烷基团取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, 3-氧杂环丁烷基、氧杂环丁烷-3-基甲基、3-乙基氧杂环丁烷-3-基甲基、2-(氧杂环丁烷-3-基)乙基、2-(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)乙基、3-(氧杂环丁烷-3-基甲氧基)丙基、3-(3-乙基氧杂环丁烷-3-基甲氧基)丙基等是优选的。

[0113] 含有乙烯基醚基团的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有乙烯基醚基团的基团。其实例可以包括乙烯基醚基团本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个乙烯基醚基团取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看, 乙烯氧基甲基、2-(乙烯氧基)乙基、3-(乙烯氧基)丙基等是优选的。

[0114] 含有乙烯基苯基的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有乙烯基

苯基环的基团。其实例可以包括乙烯基苯基本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个乙烯基苯基取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看,4-乙烯基苯基、3-乙烯基苯基、2-乙烯基苯基等是优选的。

[0115] 含有(甲基)丙烯酰氧基的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有(甲基)丙烯酰氧基的基团。其实例可以包括(甲基)丙烯酰氧基本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个(甲基)丙烯酰氧基取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看,2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基、3-((甲基)丙烯酰氧基)丙基等是优选的。

[0116] 含有(甲基)丙烯酰胺基团的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有(甲基)丙烯酰胺基团的基团。其实例可以包括(甲基)丙烯酰胺基团本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个(甲基)丙烯酰胺基团取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)耐刮擦性和韧性的观点来看,2-((甲基)丙烯酰胺基)乙基、3-((甲基)丙烯酰胺基)丙基等是优选的。

[0117] 含有乙烯基的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有乙烯基的基团。其实例可以包括乙烯基本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个乙烯基取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看,乙烯基、乙烯基甲基、2-乙烯基甲基和3-乙烯基丙基等是优选的。

[0118] 含有乙烯基硫基的基团的实例可以包括但不特别限于已知且常用的具有乙烯基硫基的基团。其实例可以包括乙烯基硫基本身和其中烷基(优选地具有1至10中任一个的碳数目的烷基并且更优选地具有1至5中任一个的碳数目的烷基)的一个或多个氢原子(通常至少一个并且优选地一个氢原子)被一个或多个乙烯基硫基取代的基团。从硬涂层剂的可固化性和固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看,乙烯基硫基甲基、2-(乙烯基硫基)乙基、3-(乙烯基硫基)丙基等是优选的。

[0119] 从固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性的观点来看,作为式(1)中的 R^1 ,包括环氧基团的基团和包括(甲基)丙烯酰氧基的基团是优选的,并且特别地,由以上式(1a)表示的基团(其中 R^{1a} 是亚乙基)[特别地,2-(3',4'-环氧环己基)乙基]、3-(丙烯酰氧基)丙基和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基是优选的。

[0120] 本披露的聚有机倍半硅氧烷可以仅具有一个由式(1)表示的结构单元或可以具有两个以上由式(1)表示的结构单元。

[0121] 除了由以上式(1)表示的结构单元之外,本披露的聚有机倍半硅氧烷还可以具有由以下式(2)表示的结构单元作为倍半硅氧烷结构单元 $[RSiO_{3/2}]$ 。

[0122] [C10]

[0123] $[R^2SiO_{3/2}]$ (2)

[0124] 由以上式 (2) 表示的结构单元是通常由 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 表示的倍半硅氧烷结构单元 (T 单元)。换言之,由以上式 (2) 表示的结构单元通过相应的可水解三官能硅烷化合物(具体地,例如,由以下式 (b) 表示的化合物)的水解和缩合反应形成。

[0125] 式 (2) 中的 R^2 表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基。芳基的实例可以包括苯基、甲苯基、萘基等。芳烷基的实例可以包括苄基、苯乙基等。环烷基的实例可以包括环丁基、环戊基、环己基等。烷基的实例可以包括直链或支链烷基,诸如甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基和异戊基。烯基的实例可以包括直链或支链烯基,诸如乙烯基、烯丙基、异丙烯基等。

[0126] 作为以上所提及的取代的芳基、取代的芳烷基、取代的环烷基、取代的烷基和取代的烯基,其中芳基、芳烷基、环烷基、烷基和烯基各自的部分或全部的氢原子或主链骨架被选自由以下组成的组的至少一个取代:醚基团、酯基团、羰基、硅氧烷基团、卤素原子(氟原子等)、丙烯酸类基团、甲基丙烯酰基、巯基、氨基和羟基 (hydroxy)。

[0127] 在它们之中,作为 R^2 ,取代或未取代的芳基、取代或未取代的烷基和取代或未取代的烯基是优选的,取代或未取代的芳基是更优选的,并且苯基是进一步优选的。

[0128] 在本披露的聚有机倍半硅氧烷中每种倍半硅氧烷结构单元(由式 (1) 表示的结构单元或由式 (2) 表示的结构单元)的比率可以酌情通过用于形成这些结构单元的原材料(可水解的三官能硅烷)的组成来调节。

[0129] 本披露的聚有机倍半硅氧烷可以具有至少一个选自由以下组成的组的硅氧烷结构单元:除了以上由式 (1) 表示的结构单元和由式 (2) 表示的结构单元之外的倍半硅氧烷结构单元 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 、由 $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ 表示的结构单元(所谓的M单元)、由 $[\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 表示的结构单元(所谓的D单元)和由 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 表示的结构单元(所谓的Q单元)。除了以上由式 (1) 表示的结构单元和由式 (2) 表示的结构单元之外的倍半硅氧烷结构单元的实例可以包括由以下式 (3) 表示的结构单元等。

[0130] [C11]

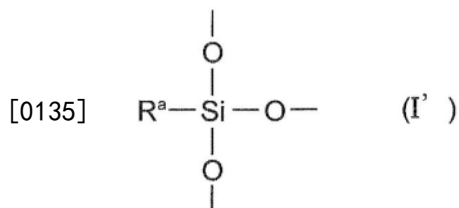
[0131] $[\text{HSiO}_{3/2}]$ (3)

[0132] 当本披露的聚有机倍半硅氧烷具有由以上式 (I) 表示的结构单元 (T3形式) 和由式 (II) 表示的结构单元 (T2形式) 时,比率 [T3形式/T2形式] 不受特别限制,并且可以酌情在例如5以上(例如,5以上且500以下)的范围内选择。比率 [T3形式/T2形式] 的下限优选地是20、更优选地21、还更优选地23并且进一步优选地25。当比率 [T3形式/T2形式] 是5以上时,固化产物(涂层膜)的表面硬度、耐刮擦性和韧性倾向于得到改善。同时,比率 [T3形式/T2形式] 的上限优选地是500、更优选地100、还更优选地50并且进一步优选地40。当比率 [T3形式/T2形式] 是500以下时,与硬涂层剂中其他组分的相容性得到改善,并且粘度得到抑制。因此,聚有机倍半硅氧烷易于处理并且易于作为硬涂层剂施用。

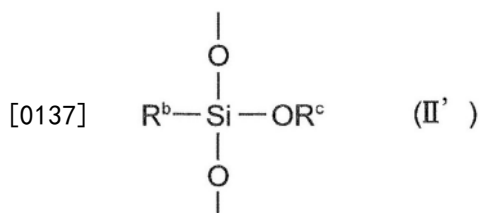
[0133] 如果更详细地描述由以上式 (I) 表示的结构单元,则其由以下式 (I') 表示。此外,如果更详细地描述由以上式 (II) 表示的结构单元,则其由以下式 (II') 表示。由以下式 (I') 表示的结构中所示出的键合至硅原子的三个氧原子各自键合至其他硅原子(在式 (I') 中未示出的硅原子)。同时,由式 (II') 表示的结构中所示出的位于硅原子上方

或下方的两个氧原子各自键合至其他硅原子(在式 (II') 中未示出的硅原子)。换言之, T3和T2形式两者都是通过相应的可水解三官能硅烷化合物的水解和缩合反应所形成的结构单元(T单元)。

[0134] [C12]



[0136] [C13]



[0138] 以上式 (I) 中的 R^a (同样适用于式 (I') 中的 R^a)和以上式 (II) 中的 R^b (同样适用于式 (II') 中的 R^b)各自表示含有活性能量射线可固化的官能团的基团、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氢原子。 R^a 和 R^b 的具体实例可以包括与上式 (1) 中的 R^1 和上式 (2) 中的 R^2 相同的那些。式 (I) 中的 R^a 和式 (II) 中的 R^b 各自衍生自键合至用作本披露的聚有机倍半硅氧烷的原材料的可水解三官能硅烷化合物中的硅原子的基团(除了烷氧基和卤素原子之外的基团;例如,以下所描述的式 (a) 至 (c) 中的 R^1 、 R^2 、氢原子等)。

[0139] 式 (II) 中的 R^c (同样适用于式 (II') 中的 R^c)表示氢原子或具有1至4中任一个的碳数目的烷基。具有1至4的碳数目的烷基的实例可以包括具有1至4的碳数目的直链或支链烷基,诸如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和异丁基。式 (II) 中的 R^c 中的烷基通常衍生自在用作用于本披露的聚有机倍半硅氧烷的原材料的可水解硅烷化合物中形成烷氧基(例如,作为以下所描述的 X^1 至 X^3 的烷氧基)的烷基。

[0140] 本披露的聚有机倍半硅氧烷中的比率[T3形式/T2形式]可以例如通过 ^{29}Si -NMR谱测量获得。在 ^{29}Si -NMR谱中,由于由以上式 (I) 表示的结构单元(T3形式)中的硅原子和由以上式 (II) 表示的结构单元(T2形式)中的硅原子在不同位置(化学位移)处示出信号(峰),因此以上比率[T3形式/T2形式]可以通过计算这些相应峰的积分比获得。具体地,例如,当本披露的聚有机倍半硅氧烷由以上式 (1) (其中 R^1 具有作为2-(3',4'-环氧环己基)乙基的结构单元)表示时,由以上式 (I) 表示的结构(T3形式)中硅原子的信号出现在-64至-70 ppm处,并且由以上式 (II) 表示的结构(T2形式)中硅原子的信号出现在-54至-60 ppm处。因此,在该情况下,以上比率[T3形式/T2形式]可以通过计算在-64至-70 ppm处的信号(T3形式)与在-54至-60 ppm处的信号(T2形式)的积分比来获得。当 R^1 是除了2-(3',4'-环氧环己基)乙基之外的含有活性能量射线可固化的官能团的基团时,[T3形式/T2形式]可以以相同的方式获得。

[0141] 本披露的聚有机倍半硅氧烷的 ^{29}Si -NMR谱可以使用例如以下装置和条件来测量。

[0142] 测量装置:产品名称“JNM-ECA 500NMR”(由日本电子株式会社(JEOL Ltd.)制造)

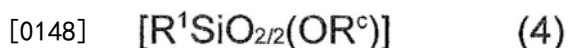
[0143] 溶剂:氘代氯仿

[0144] 累积次数:1800

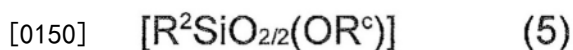
[0145] 测量温度:25°C

[0146] 本披露的聚有机倍半硅氧烷的以上比率[T3形式/T2形式]在以上范围内(例如,5以上且500以下)的情况意味着在本披露的聚有机倍半硅氧烷中相对于T3形式存在一定量的T2形式。此种T2形式的实例可以包括由以下式(4)表示的结构单元、由以下式(5)表示的结构单元、由以下式(6)表示的结构单元等。以下式(4)中的R¹和以下式(5)中的R²与以上式(1)中的R¹和以上式(2)中的R²相同。以下式(4)至(6)中的R^c各自表示氢原子或具有1至4的碳数目的烷基,正如式(II)中的R^c。

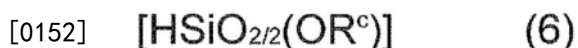
[0147] [C14]



[0149] [C15]



[0151] [C16]



[0153] 本披露的聚有机倍半硅氧烷可以具有笼形、不完全笼形、梯形、或无规倍半硅氧烷结构中的任一种、或这些倍半硅氧烷结构中的两种以上的组合。

[0154] 当本披露的聚有机倍半硅氧烷具有由式(4)表示的结构单元时,由以上式(1)表示的结构单元和由以上式(4)表示的结构单元相对于硅氧烷结构单元的总量[总硅氧烷组分单元:M、D、T和Q单元的总量](100 mol%)的比率(总量)不受特别限制,并且优选地是55 mol%至100 mol%、更优选地65 mol%至100 mol%并且进一步优选地80 mol%至99 mol%。55 mol%以上的比率可以改善硬涂层剂的可固化性并且显著地增强固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性。本披露的聚有机倍半硅氧烷中的每种硅氧烷结构单元的比率是例如由原材料的组成、或通过NMR谱测量等计算的。

[0155] 由以上式(2)表示的结构单元和由以上式(5)表示的结构单元相对于硅氧烷结构单元的总量[总硅氧烷组分单元:M、D、T和Q单元的总量](100 mol%)的比率(总量)不受特别限制,并且优选地是0 mol%至70 mol%、更优选地0 mol%至60 mol%、进一步优选地0 mol%至40 mol%并且特别优选地1 mol%至15 mol%。70 mol%以下的比率可以相对地增加由式(1)表示的结构单元和由式(4)表示的结构单元的比率,并且因此,硬涂层剂倾向于示出更高的可固化性,并且固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。

[0156] 在本披露的聚有机倍半硅氧烷中,由以上式(1)表示的结构单元、由以上式(2)表示的结构单元、由以上式(4)表示的结构单元和由以上式(5)表示的结构单元相对于硅氧烷结构单元的总量[总硅氧烷组分单元:M、D、T和Q单元的总量](100 mol%)的比率(总量)不受特别限制,并且优选地是60 mol%至100 mol%、更优选地70 mol%至100 mol%并且进一步优选地80 mol%至100 mol%。当比率是60 mol%以上时,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。

[0157] 通过凝胶渗透色谱法,基于标准聚苯乙烯的本披露的聚有机倍半硅氧烷的数均分子量(Mn)不受特别限制,并且可以在1000至50000的范围内酌情选择。数均分子量的下限优选地是1500、更优选地1800并且进一步优选地2000。通过将数均分子量设定为1000以上,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。相反地,数均分子量的上限优选地是50000、更优选地10000并且进一步优选地8000。通过将数均分子量设定为50000以下(例如,3000以下),与硬涂层剂中其他组分的相容性倾向于得到改善,并且固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。

[0158] 通过凝胶渗透色谱法,基于标准聚苯乙烯的本披露的聚有机倍半硅氧烷的分子量分布(Mw/Mn)不受特别限制,并且可以在1.0至4.0的范围内酌情选择。分子量分布的下限优选地是1.0、更优选地1.1并且进一步优选地1.2。当使分子量分布是1.1以上时,硬涂层剂可能呈液体形式,并且可处理性倾向于得到改善。相反地,分子量分布的上限优选地是4.0、更优选地3.0并且进一步优选地2.5。通过将分子量分布控制至4.0以下,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。

[0159] 本披露的聚有机倍半硅氧烷的数均分子量和分子量分布可以使用以下装置和条件测量。

[0160] 测量装置:产品名称“LC-20AD”(由岛津公司(Shimadzu Corporation)制造)

[0161] 柱:Shodex KF-801 ×2, KF-802和KF-803(由昭和电工集团(Showa Denko K.K.)制造)

[0162] 测量温度:40°C

[0163] 洗脱液:THF,样品浓度:按质量计0.1%至0.2%

[0164] 流速:1 mL/min

[0165] 检测器:UV-VIS检测器(商品名“SPD-20A”,由岛津公司(Shimadzu Corporation)制造)

[0166] 分子量:基于标准聚苯乙烯

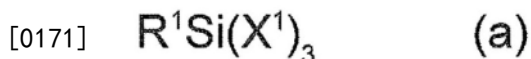
[0167] 在空气气氛下本披露的聚有机倍半硅氧烷的5%-重量损失温度(T_{d5})不受特别限制,并且优选地是330°C以上(例如,330°C至450°C)、更优选地340°C以上并且进一步优选地350°C以上。330°C以上的5%-重量损失温度倾向于改善固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性。特别地,当本披露的聚有机倍半硅氧烷具有5以上且500以下的以上比率[T3形式/T2形式]、1000至50000的数均分子量和1.0至4.0的分子量分布时,其5%-重量损失温度被控制至330°C以上。5%-重量损失温度是当以恒定的温度增加速率加热时使加热之前的重量的5%减少的温度,并且是耐热性的指标。以上5%-重量损失温度可以通过TGA(热重分析)以5°C/min的温度增加速率在空气气氛下测量。

[0168] 本披露的聚有机倍半硅氧烷可以通过已知且常用的聚硅氧烷制造方法制造而无任何特别限制。例如,聚有机倍半硅氧烷可以通过用于使一种或两种以上可水解硅烷化合物水解和缩合的方法来制造。然而,用于形成由以上所描述的式(1)表示的结构单元的可水解三官能硅烷化合物(由以下式(a)表示的化合物)必须用作必要的可水解硅烷化合物。

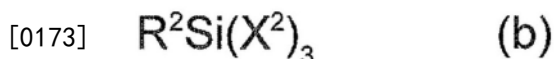
[0169] 更具体地,例如,本披露的聚有机倍半硅氧烷可以通过使由以下式(a)表示的化合物(其是用于形成本披露的聚有机倍半硅氧烷中的倍半硅氧烷结构单元(T单元)的可水

解硅烷化合物)和任选地由以下式 (b) 表示的化合物以及由以下式 (c) 表示的化合物水解和缩合的方法制造。

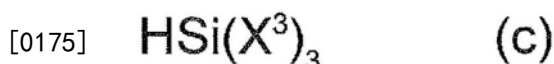
[0170] [C17]



[0172] [C18]



[0174] [C19]



[0176] 由式 (a) 表示的化合物是形成本披露的聚有机倍半硅氧烷中由式 (1) 表示的结构单元的化合物。式 (a) 中的 R^1 表示包括活性能量射线可固化的官能团的基团,正如式 (1) 中的 R^1 。换言之,作为式 (a) 中的 R^1 ,由以上式 (1a) 表示的基团、由以上式 (1b) 表示的基团、由以上式 (1c) 表示的基团和由以上式 (1d) 表示的基团是优选的,由以上式 (1a) 表示的基团和由以上式 (1c) 表示的基团是更优选的,由以上式 (1a) 表示的基团是进一步优选的,并且由以上式 (1a) 表示的基团(其中 R^{1a} 是亚乙基)[在它们之中,2-(3',4'-环氧环己基)乙基]是特别优选的。此外,作为如以上所描述的式 (a) 中的 R^1 ,3-(丙烯酰氧基)丙基和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基也是优选的。

[0177] 式 (a) 中的 X^1 表示烷氧基或卤素原子。 X^1 中烷氧基的实例可以包括具有1至4的碳数目的烷氧基,诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基和异丁氧基等。 X^1 中卤素原子的实例可以包括氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。在它们之中,作为 X^1 ,烷氧基是优选的,并且甲氧基和乙氧基是更优选的。这三个 X^1 可以彼此相同或不同。

[0178] 由以上式 (b) 表示的化合物是形成本披露的聚有机倍半硅氧烷中由式 (2) 表示的结构单元的化合物。式 (b) 中的 R^2 表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基,正如式 (2) 中的 R^2 。换言之,作为式 (b) 中的 R^2 ,取代或未取代的芳基、取代或未取代的烷基和取代或未取代的烯基是优选的,取代或未取代的芳基是更优选的,并且苯基是进一步优选的。

[0179] 式 (b) 中的 X^2 表示烷氧基或卤素原子。 X^2 的具体实例可以包括例示为 X^1 的那些。在它们之中,作为 X^2 ,烷氧基是优选的,并且甲氧基和乙氧基是更优选的。这三个 X^2 可以彼此相同或不同。

[0180] 由以上式 (c) 表示的化合物是形成本披露的聚有机倍半硅氧烷中由式 (3) 表示的结构单元的化合物。以上式 (c) 中的 X^3 表示烷氧基或卤素原子。 X^3 的具体实例可以包括例示为 X^1 的那些。在它们之中,作为 X^3 ,烷氧基是优选的,并且甲氧基和乙氧基是更优选的。这三个 X^3 可以彼此相同或不同。

[0181] 除了由以上式 (a) 至 (c) 表示的那些之外的可水解硅烷化合物可以作为以上可水解硅烷化合物组合使用。其实例可以包括除了由以上式 (a) 至 (c) 表示的那些之外的可水解三官能硅烷化合物、形成M单元的可水解单官能硅烷化合物、形成D单元的可水解双官能硅烷化合物、形成Q单元的可水解四官能硅烷化合物等。

[0182] 可以根据本披露的聚有机倍半硅氧烷的期望结构酌情调节以上可水解硅烷化合物的使用量和组成。例如,所使用的由式 (a) 表示的化合物的量不受特别限制,并且优选地是相对于所使用的可水解硅烷化合物的总量(100 mol%) 55 mol%至100 mol%、更优选地65 mol%至100 mol%并且更优选地80 mol%至99 mol%。

[0183] 所使用的由式 (b) 表示的化合物的量不受特别限制,并且优选地是相对于所使用的可水解硅烷化合物的总量(100 mol%) 0 mol%至70 mol%、更优选地0 mol%至60 mol%、进一步优选地0 mol%至40 mol%并且特别优选地1 mol%至15 mol%。

[0184] 此外,由式 (a) 表示的化合物和由式 (b) 表示的化合物相对于待使用的可水解硅烷化合物的总量(100 mol%) 的比率(总量的比率) 不受特别限制,并且优选地是60 mol%至100 mol%、更优选地70 mol%至100 mol%并且进一步优选地80 mol%至100 mol%。

[0185] 当两种以上可水解硅烷化合物作为可水解硅烷化合物组合使用时,这些可水解硅烷化合物的水解和缩合反应可以同时地或顺序地进行。当以上反应顺序地进行时,进行这些反应的顺序不受特别限制。

[0186] 以上可水解硅烷化合物的水解和缩合反应可以在单个阶段中或在两个以上阶段中进行。例如,为了高效地生产具有小于20的以上比率[T3形式/T2形式]和/或小于2500的数均分子量的本披露的聚有机倍半硅氧烷(后文也称为“低分子量聚有机倍半硅氧烷”),水解和缩合反应优选地在单个阶段中进行。为了高效地生产具有20以上的以上比率[T3形式/T2形式]和/或2500以上的数均分子量的本披露的聚有机倍半硅氧烷(后文也称为“高分子量聚有机倍半硅氧烷”),水解和缩合反应在两个以上阶段中(优选地在两个阶段中)进行;即,使用以上低分子量聚有机倍半硅氧烷作为原材料进一步进行水解和缩合反应一次以上。以下描述了其中可水解硅烷化合物的水解和缩合反应在单个阶段中进行以获得低分子量聚有机倍半硅氧烷,并且使低分子量聚有机倍半硅氧烷进一步经受水解和缩合反应以获得高分子量聚有机倍半硅氧烷的实施例,但是本披露的聚有机倍半硅氧烷的制造方法不限于此。

[0187] 当本披露的水解和缩合反应在两个阶段中进行时,优选的是,第一阶段水解和缩合反应产生具有5以上且小于20的以上比率[T3形式/T2形式]和1000以上且小于2500的数均分子量的低分子量聚有机倍半硅氧烷,并且在第二阶段中,使所得低分子量聚有机倍半硅氧烷进一步经受水解和缩合反应以获得具有20以上且500以下的以上比率[T3形式/T2形式]和2500以上且50000以下的数均分子量的高分子量聚有机倍半硅氧烷。

[0188] 第一阶段水解和缩合反应可以在存在或不存在溶剂的情况下进行。在它们之中,优选的是在溶剂的存在下进行该过程。以上溶剂的实例可以包括芳族烃,诸如苯、甲苯、二甲苯和乙苯;醚,诸如二乙醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃和二噁烷;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮;酯,诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯;酰胺,诸如N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺;腈,诸如乙腈、丙腈、苄腈等;醇,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇;等。作为以上溶剂,在它们之中酮和醚是优选的。溶剂可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0189] 在第一阶段水解和缩合反应中所使用的溶剂的量不受特别限制,并且所使用的溶剂的量可以在相对于100质量份的可水解硅烷化合物的总量0至2000质量份的范围内根据期望的反应时间等酌情调节。

[0190] 优选的是,第一阶段水解和缩合反应在催化剂和水的存在下进行。催化剂可以是酸催化剂或碱催化剂,但为了抑制活性能量射线可固化的官能团诸如环氧基团的分解,碱催化剂是优选的。酸催化剂的实例可以包括无机酸,诸如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸和硼酸;磷酸酯;羧酸,诸如乙酸、甲酸和三氟乙酸;磺酸,诸如甲磺酸、三氟甲磺酸和对甲苯磺酸;固体酸,诸如活性白粘土;路易斯酸,诸如氯化铁等。碱催化剂的实例可以包括碱金属的氢氧化物,诸如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯;碱土金属的氢氧化物,诸如氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡;碱金属的碳酸盐,诸如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯;碱土金属的碳酸盐,诸如碳酸镁;碱金属的碳酸氢盐,诸如碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铯;碱金属的有机酸盐(例如,乙酸盐),诸如乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾和乙酸铯;碱土金属的有机酸盐(例如,乙酸盐),诸如乙酸镁;碱金属的醇盐,诸如甲醇锂、甲醇钠、乙醇钠、异丙醇钠、乙醇钾和叔丁醇钾;碱金属的酚盐,诸如苯酚钠;胺(叔胺等),诸如三乙胺、N-甲基哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯和1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯;含氮芳族杂环化合物,诸如吡啶、2,2'-联吡啶和1,10-菲咯啉;等。催化剂可以单独地使用或组合使用两种以上。还可以使用溶解或分散在水、溶剂等中的催化剂。

[0191] 在第一阶段水解和缩合反应中所使用的催化剂的量不受特别限制,并且所使用的催化剂的量可以在0.002至0.200摩尔/摩尔可水解硅烷化合物的总量的范围内酌情调节。

[0192] 在第一阶段水解和缩合反应中所使用的水的量不受特别限制,并且所使用的水的量可以在0.5至20摩尔/摩尔可水解硅烷化合物的总量的范围内酌情调节。

[0193] 在第一阶段水解和缩合反应中添加水的方式不受特别限制,并且可以分批或顺序地添加待使用的水的全部量(所使用的总量)。如果顺序地添加水,则可以连续地或间歇地添加水。

[0194] 作为用于第一阶段水解和缩合反应的反应条件,特别重要的是选择反应条件,使得在低分子量聚有机倍半硅氧烷中以上比率[T3形式/T2形式]是5以上且小于20。用于第一阶段水解和缩合反应的反应温度不受特别限制,并且优选地是40°C至100°C并且更优选地45°C至80°C。通过将反应温度控制在以上范围内,以上比率[T3形式/T2形式]倾向于被更高效地控制为5以上且小于20。用于第一阶段水解和缩合反应的反应时间不受特别限制,并且优选地是0.1至10小时并且更优选地1.5至8小时。第一阶段水解和缩合反应可以在常压下或在加压或减压下进行。用于第一阶段水解和缩合反应的气氛不受特别限制,并且可以是例如惰性气体气氛(诸如氮气或氩气气氛)、或存在氧气的气氛(诸如空气气氛),但惰性气体气氛是优选的。

[0195] 以上所描述的第一阶段水解和缩合反应产生低分子量聚有机倍半硅氧烷。在以上第一阶段水解和缩合反应完成之后,优选地将催化剂中和以抑制活性能量射线可固化的官能团的分解,诸如环氧基团的开环。低分子量聚有机倍半硅氧烷也可以借助于分离方法(诸如用水洗涤、用酸洗涤、用碱洗涤、过滤、浓缩、蒸馏、萃取、结晶、重结晶和柱色谱法)或通过将这些方法组合的分离手段来分离和纯化。

[0196] 通过使通过第一阶段水解和缩合反应所获得的低分子量聚有机倍半硅氧烷经受第二阶段水解和缩合反应,可以制造高分子量聚有机倍半硅氧烷。第二阶段水解和缩合反应可以在存在或不存在溶剂的情况下进行。当第二阶段水解和缩合反应在溶剂的存在下进行,可以使用针对第一阶段水解和缩合反应所列出的溶剂。作为用于第二阶段水解和缩

合反应的溶剂,含有用于第一阶段水解和缩合反应的反应溶剂、萃取溶剂等的低分子量聚有机倍半硅氧烷可以按原样使用或在去除溶剂中的一些的情况下使用。溶剂可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0197] 当在第二阶段水解和缩合反应中使用溶剂时,所使用的溶剂的量不受特别限制并且可以在相对于100质量份的低分子量聚有机倍半硅氧烷0至2000质量份的范围内根据期望的反应时间等酌情调节。

[0198] 优选的是,第二阶段水解和缩合反应在催化剂和水的存在下进行。以上催化剂可以是在水解和缩合反应的第一阶段中所列出的那些,并且为了抑制活性能量射线可固化的官能团诸如环氧基团的分解,催化剂优选地是碱催化剂并且进一步优选地碱金属的氢氧化物,诸如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯;以及碱金属的碳酸盐,诸如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯等。催化剂可以单独地使用或组合使用两种以上。还可以使用溶解或分散在水、溶剂等中的催化剂。

[0199] 在第二阶段水解和缩合反应中所使用的催化剂的量不受特别限制并且可以优选地在相对于低分子量聚有机倍半硅氧烷(1000000 ppm)0.01至10000 ppm的范围内、更优选地在0.1至1000 ppm的范围内酌情调节。

[0200] 在第二阶段水解和缩合反应中所使用的水的量不受特别限制并且可以优选地在相对于低分子量聚有机倍半硅氧烷(1000000 ppm)10至100000 ppm的范围内、更优选地在100至20000 ppm的范围内酌情调节。如果所使用的水的量大于100000 ppm,则高分子量聚有机倍半硅氧烷的比率[T3形式/T2形式]和数均分子量倾向于难以控制在规定的范围内。

[0201] 在第二阶段水解和缩合反应中添加水的方式不受特别限制,并且可以一次性批量添加或顺序地添加待使用的水的全部量(所使用的总量)。如果顺序地添加水,则可以连续地或间歇地添加水。

[0202] 作为用于第二阶段水解和缩合反应的反应条件,特别重要的是选择反应条件,使得在分子量聚有机倍半硅氧烷中以上比率[T3形式/T2形式]是20以上且500以下并且数均分子量是2500至50000。用于第二阶段水解和缩合反应的反应温度根据所使用的催化剂而变化并且不受特别限制,并且优选地是5°C至200°C并且更优选地30°C至100°C。通过将反应温度控制在以上范围内,比率[T3形式/T2形式]和数均分子量倾向于被更高效地控制在期望范围内。用于第二阶段水解和缩合反应的反应时间不受特别限制,并且优选地是0.5至1000小时并且更优选地1至500小时。通过在以上反应温度范围内进行水解和缩合反应,同时通过及时地取样监测比率[T3形式/T2形式]和数均分子量,也可以获得具有期望比率[T3形式/T2形式]和数均分子量的高分子量聚有机倍半硅氧烷。

[0203] 第二阶段水解和缩合反应可以在常压下或在加压或减压下进行。用于第二阶段水解和缩合反应的气氛不受特别限制,并且可以是例如惰性气体气氛(诸如氮气或氩气气氛)、或存在氧气的气氛(诸如空气气氛),但惰性气体气氛是优选的。

[0204] 高分子量聚合物聚有机倍半硅氧烷可以通过第二阶段水解和缩合反应获得。在以上第二阶段水解和缩合反应完成之后,优选地将催化剂中和以抑制活性能量射线可固化的官能团的分解,诸如环氧基团的开环。高分子量聚有机倍半硅氧烷也可以借助于分离方法(诸如用水洗涤、用酸洗涤、用碱洗涤、过滤、浓缩、蒸馏、萃取、结晶、重结晶和柱色谱法)或通过将这些方法组合的分离手段来分离和纯化。

[0205] 由于本披露的聚有机倍半硅氧烷具有以上所描述的构造,因此可以通过施用含有聚有机倍半硅氧烷作为必要组分的硬涂层剂并且使其固化来形成具有耐刮擦性和韧性的优异的固化产物(涂层膜)。

[0206] 在硬涂层剂中,本披露的聚有机倍半硅氧烷可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0207] 以上硬涂层剂中本披露的聚有机倍半硅氧烷的含量(配合量)不受特别限制,并且优选地是相对于硬涂层剂(不包括溶剂)的总量(按质量计100%)按质量计70%以上且小于按质量计100%、更优选地按质量计80%至99.8%并且进一步优选地按质量计90%至99.5%。通过将本披露的聚有机倍半硅氧烷的含量设定为按质量计70%以上,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。相反地,通过将本披露的聚有机倍半硅氧烷的含量设定为小于按质量计100%,可以包括固化剂,这倾向于允许硬涂层剂更高效地固化。

[0208] 本披露的聚有机倍半硅氧烷相对于以上硬涂层剂中光阳离子可固化的化合物或光自由基可固化的化合物的总量(按质量计100%)的比率不受特别限制,并且优选地是按质量计70%至100%、更优选地按质量计75%至98%并且进一步优选地按质量计80%至95%。通过将光阳离子可固化的化合物或光自由基可固化的化合物的含量设定为按质量计70%以上,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。

[0209] 硬涂层剂可以进一步含有固化剂用于促进通过用活性能量射线照射的固化反应。特别优选的是包括光阳离子聚合引发剂或光自由基聚合引发剂作为固化剂,因为直到产物变得无粘性的固化时间可以缩短。

[0210] 作为光阳离子聚合引发剂,可以使用与针对可光固化的组合物所列出的那些相同的光阳离子聚合引发剂。

[0211] 光自由基聚合引发剂是可以引发或促进光自由基可固化的化合物诸如本披露的聚有机倍半硅氧烷的光自由基聚合反应的化合物。

[0212] 光自由基聚合引发剂的实例可以包括二苯甲酮、苝基苯乙酮、苝基二甲基酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、二甲氧基苯乙酮、二甲氧基苯基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、二亚硫酸二苯酯、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、2,4-二乙基硫杂蒽酮、2-甲基-1-[4-(甲基)苯基]-2-吗啉基丙酮-1,1-羟基环己基苯基酮、2-氨基-2-苯甲酰基-1-苯基烷烃化合物诸如2-二甲基氨基-2-(4-吗啉基)苯甲酰基-1-苯基丙烷、四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、苝基、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、氨基苯衍生物诸如4,4-双-二乙基氨基二苯甲酮、咪唑化合物诸如2,2'-双(2-(氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、卤代甲基化的三嗪化合物诸如2,6-双(三氯甲基)-4-(4-甲氧基萘-1-基)-1,3,5-三嗪、卤代甲基噁二唑化合物诸如2-三氯甲基-5-(2-苯并呋喃-2-基-乙烯基)-1,3,4-噁二唑等。根据需要,可以添加光敏剂。

[0213] 在硬涂层剂中,固化剂可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0214] 硬涂层剂中固化剂的含量(配合量)不受特别限制,并且优选地是相对于本披露的聚有机倍半硅氧烷和其他活性能量射线可固化的化合物(其将在稍后描述)的总量(100质量份;活性能量射线可固化的化合物的总量)0.01至10.0质量份、更优选地0.05至5.0质量份并且还更优选地0.1至3.0质量份。通过将固化剂的含量设定为0.01质量份以上,固化反应可以高效地且充分地进行,并且固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。相反

地,通过将固化剂的含量设定为5.0质量份以下,硬涂层剂的保存期限得到进一步改善,并且固化产物(涂层膜)的着色倾向于被抑制。

[0215] 硬涂层剂可以进一步含有除了本披露的聚有机倍半硅氧烷之外的活性能量射线可固化的化合物(其可以被称为“其他活性能量射线可固化的化合物”)。其他活性能量射线可固化的化合物的实例可以包括除了本披露的聚有机倍半硅氧烷之外的光阳离子可固化的化合物(其可以被称为“其他光阳离子可固化的化合物”)和/或除了本披露的聚有机倍半硅氧烷之外的光自由基可固化的化合物(其可以被称为“其他光自由基可固化的化合物”)。

[0216] 作为其他光阳离子可固化的化合物,可以使用已知且常用的光阳离子可固化的化合物而无任何特别限制。其实例可以包括除了本披露的聚有机倍半硅氧烷之外的环氧化合物、氧杂环丁烷化合物、乙烯基醚化合物等。在硬涂层剂中,其他光阳离子可固化的化合物可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0217] 以上环氧化合物和氧杂环丁烷化合物的实例可以包括与以上所提及的可光固化的组合物中所描述的那些相同的化合物。

[0218] 作为乙烯基醚化合物,可以使用在分子中具有至少一个乙烯基醚基团的已知且常用的化合物而无任何特别限制。其实例可以包括2-羟基乙基乙烯基醚(乙二醇单乙烯基醚)、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基异丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基异丁基乙烯基醚、2-羟基异丁基乙烯基醚、1-甲基-3-羟基丙基乙烯基醚、1-甲基-2-羟基丙基乙烯基醚、1-羟基甲基丙基乙烯基醚、4-羟基环己基乙烯基醚、1,6-己二醇单乙烯基醚、1,6-己二醇二乙烯基醚、1,8-辛二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、1,3-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,3-环己烷二甲醇二乙烯基醚、1,2-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,2-环己烷二甲醇二乙烯基醚、对二甲苯二醇单乙烯基醚、对二甲苯二醇二乙烯基醚、间二甲苯二醇单乙烯基醚、间二甲苯二醇二乙烯基醚、邻二甲苯二醇单乙烯基醚、邻二甲苯二醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇单乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、四乙二醇单乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚、五乙二醇单乙烯基醚、五乙二醇二乙烯基醚、低聚(乙二醇)单乙烯基醚、低聚(乙二醇)二乙烯基醚、聚乙二醇单乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、二丙二醇单乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、三丙二醇单乙烯基醚、三丙二醇二乙烯基醚、四丙二醇单乙烯基醚、四丙二醇二乙烯基醚、五丙二醇单乙烯基醚、五丙二醇二乙烯基醚、低聚(丙二醇)单乙烯基醚、低聚(丙二醇)二乙烯基醚、聚丙二醇单乙烯基醚、聚丙二醇二乙烯基醚、异山梨醇二乙烯基醚、氧杂降冰片烯二乙烯基醚、苯基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、氢醌二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、双酚-A二乙烯基醚、双酚-F二乙烯基醚、羟基氧杂降冰片烷甲醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、二季戊四醇五乙烯基醚、二季戊四醇六乙烯基醚等。

[0219] 在硬涂层剂中,环氧化合物优选地作为除了本披露的聚有机倍半硅氧烷之外的其他光阳离子可固化的化合物组合使用。

[0220] 作为其他光自由基可固化的化合物,可以使用已知且常用的光自由基可固化的化合物而无任何特别限制。其实例可以包括除了本披露的聚有机倍半硅氧烷之外的在一个分

子中具有至少一个可光自由基聚合的基团(诸如(甲基)丙烯酸类基团、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基醚基团、乙烯基芳基和乙烯氧基羰基)的化合物。在硬涂层剂中,其他光自由基可固化的化合物可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0221] 在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酸类基团的化合物的实例可以包括1-丁烯-3-酮、1-戊烯-3-酮、1-己烯-3-酮、4-苯基-1-丁烯-3-酮、5-苯基-1-戊烯-3-酮等,以及这些的衍生物等。

[0222] 在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基的化合物的实例可以包括在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基的单体或低聚物。

[0223] 在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基的单体的实例可以包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸正丁氧基乙酯、丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、癸烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、1,1-双(丙烯酰氧基)乙基异氰酸酯、2-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)乙基异氰酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等,以及这些的衍生物等。

[0224] 在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基的低聚物的实例可以包括氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等。

[0225] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的实例可以包括聚碳酸酯氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、己内酯氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可以通过异氰酸酯化合物(其是通过多元醇和二异氰酸酯可获得的)与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体之间的反应获得。多元醇的实例可以包括聚碳酸酯二醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚己内酯多元醇。

[0226] 环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物可以例如通过低分子量双酚环氧树脂或酚醛清漆环氧树脂的环氧乙烷环与丙烯酸的酯化反应获得。

[0227] 聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物可以通过多元醇的脱水-缩合反应以获得在两个末端处具有羟基的聚醚低聚物,随后用丙烯酸酯化两个末端处的羟基来获得。

[0228] 聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可以例如通过多羧酸和多元醇的缩合以获得在两个末端处具有羟基的聚酯低聚物,随后用丙烯酸酯化两个末端处的羟基来获得。

[0229] 在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰氧基的低聚物的重均分子量优选地是100,000以下并且特别优选地500至50,000。

[0230] 在一个分子中具有至少一个(甲基)丙烯酸氨基的化合物的实例可以包括4-(甲基)丙烯酰吗啉、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺等,以及其衍生物等。

[0231] 在一个分子中具有至少一个乙烯基醚基团的化合物的实例可以包括3,3-双(乙氧基甲基)氧杂环丁烷、2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基异丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基异丁基乙烯基醚、2-羟基异丁基乙烯基醚、1-甲基-3-羟基丙基乙烯基醚、1-甲基-2-羟基丙基乙烯基醚、1-羟基甲基丙基乙烯基醚、4-羟基环己基乙烯基醚、1,6-己二醇单乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,3-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,2-环己烷二甲醇单乙烯基醚、对二甲苯二醇单乙烯基醚、间二甲苯二醇单乙烯基醚、邻二甲苯二醇单乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、三乙二醇单乙烯基醚、四乙二醇单乙烯基醚、五乙二醇单乙烯基醚、低聚(乙二醇)单乙烯基醚、聚乙二醇单乙烯基醚、二丙二醇单乙烯基醚、三丙二醇单乙烯基醚、四丙二醇单乙烯基醚、五丙二醇单乙烯基醚、低聚(丙二醇)单乙烯基醚、聚丙二醇单乙烯基醚等,以及这些的衍生物等。

[0232] 在一个分子中具有至少一个乙烯基芳基的化合物的实例可以包括苯乙烯、二乙烯基苯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、羟基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、4-乙烯基苯基乙酸酯、(4-乙烯基苯基)二羟基硼烷、N-(4-乙烯基苯基)马来酰亚胺等,以及这些的衍生物等。

[0233] 在一个分子中具有至少一个乙烯基氧基羰基的化合物的实例可以包括甲酸异丙酯、乙酸异丙酯、丙酸异丙酯、丁酸异丙酯、异丁酸异丙酯、己酸异丙酯、戊酸异丙酯、异戊酸异丙酯、乳酸异丙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、环己烷甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、一氯乙酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等,以及其衍生物等。

[0234] 在硬涂层剂中,其他活性能量射线可固化的化合物可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0235] 当以上硬涂层剂含有其他活性能量射线可固化的化合物时,其含量(配合量)不受特别限制,并且含量优选地是相对于本披露的聚有机倍半硅氧烷和其他活性能量射线可固化的化合物的总量(按质量计100%;活性能量射线可固化的化合物的总量)按质量计3%至50%、更优选地按质量计5%至40%并且还更优选地按质量计7%至30%。通过将其他活性能量射线可固化的化合物的含量降低至按质量计50%以下,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和韧性倾向于更高。相反地,通过将其他活性能量射线可固化的化合物的含量设定为按质量计3%以上,可以赋予硬涂层剂或固化产物(涂层膜)期望的性能(例如,硬涂层剂的快速固化或粘度调节等)。

[0236] 当以上硬涂层剂含有乙烯基醚化合物(特别地,在分子中具有至少一个羟基的乙烯基醚化合物)时,其含量(配合量)不受特别限制,并且优选地是相对于本披露的聚有机倍半硅氧烷和其他活性能量射线可固化的化合物的总量(按质量计100%;活性能量射线可固化的化合物的总量)按质量计0.01%至10%、更优选地按质量计0.05%至9%并且还更优选地按质量计1%至8%。通过将乙烯基醚化合物的含量控制在以上范围内,固化产物(涂层膜)的表面硬度倾向于更高,并且即使当用活性能量射线(例如,紫外线)的照射剂量低时也倾向于获得具有非常高表面硬度的固化产物(涂层膜)。特别地,通过将分子中具有至少一个羟基的乙烯基醚化合物的含量控制至以上范围,固化产物(涂层膜)的表面硬度倾向于特别高。

[0237] 硬涂层剂优选地含有抗氧化剂。当硬涂层剂含有抗氧化剂时,固化产物(涂层膜)可以得到更大改善。

[0238] 作为抗氧化剂,可以使用已知且常用的抗氧化剂而无任何特别限制。其实例可以包括酚类抗氧化剂(酚类化合物)、受阻胺抗氧化剂(受阻胺化合物)、磷抗氧化剂(磷化合物)、含硫抗氧化剂(含硫化合物)等。

[0239] 酚类抗氧化剂的实例可以包括单酚类,诸如2,6-二-叔丁基-对甲酚、丁基化羟基苯甲醚、2,6-二-叔丁基-对乙基苯酚和硬脂基- β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯;双酚类,诸如2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)和3,9-双[1,1-二甲基-2- β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷;聚合酚类,诸如1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯、四[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、双[3,3'-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸酯]二醇酯、1,3,5-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、生育酚;等。

[0240] 受阻胺抗氧化剂的实例可以包括双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、甲基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。

[0241] 磷抗氧化剂的实例可以包括亚磷酸酯,诸如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸苯基二异癸酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(十八烷基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(2,4-二-叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯和双[2-叔丁基-6-甲基-4-(2-(十八烷氧基羰基)乙基)苯基]亚磷酸氢酯;氧杂磷杂菲氧化物,诸如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等。

[0242] 含硫抗氧化剂的实例可以包括十二烷硫醇、二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯等。

[0243] 在它们之中,优选的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂、磷抗氧化剂和含硫抗氧化剂。特别地,酚类抗氧化剂是优选的。在硬涂层剂中,抗氧化剂可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0244] 当硬涂层剂含有抗氧化剂时,其含量(配合量)不受特别限制,并且优选地是相对

于硬涂层剂中活性能量射线可固化的化合物的总量(100质量份)0.05至5质量份并且更优选地0.1至3质量份。如果抗氧化剂含量小于0.05质量份,则固化产物(涂层膜)可能不充足。相反地,如果抗氧化剂含量超过5质量份,则固化产物(涂层膜)可能容易着色。

[0245] 优选的是,硬涂层剂含有在一个分子中具有至少一个可热聚合官能团和至少一个可光聚合官能团的化合物(其在后文可以被称为“化合物A”)。当以上硬涂层剂含有化合物A连同本披露的聚有机倍半硅氧烷时,当形成为固化产物时交联密度可以有效地增加,并且可以容易地赋予固化产物(涂层膜)高表面硬度和优异的性能。

[0246] 化合物A的“可热聚合官能团”不受特别限制,只要其是通过热量赋予化合物A可聚合性的官能团。其实例可以包括羟基、环氧基团、氧杂环丁烷基团、乙烯基醚基团等。从本披露的涂层膜的表面硬度的观点来看,羟基和环氧基团是优选的。当化合物A具有至少两个可热聚合官能团时,这些可热聚合官能团可以彼此相同或不同。

[0247] 化合物A的“可光聚合官能团”不受特别限制,只要其是通过光(例如,紫外线)赋予化合物A可聚合性的官能团。其实例可以包括(甲基)丙烯酰基、乙烯基等。从本披露的涂层膜的表面硬度的观点来看,(甲基)丙烯酰基是优选的。当化合物A具有两个以上可光聚合官能团时,这些可光聚合官能团可以彼此相同或不同。

[0248] 化合物A在一个分子中具有的可热聚合官能团的数目不受特别限制,只要其至少是1,并且例如,1至5是优选的,1至3是更优选的,并且1或2是进一步优选的。化合物A在一个分子中具有的可光聚合官能团的数目不受特别限制,只要其至少是1,并且例如,1至5是优选的,1至3是更优选的,并且1或2是进一步优选的。

[0249] 化合物A的可热聚合官能团的官能团当量不受特别限制,并且优选地是50至500、更优选地80至480并且还更优选地120至450。如果官能团当量小于50,则固化产物(涂层膜)可能不充足。相反地,如果官能团当量超过500,则固化产物(涂层膜)的表面硬度可能降低。化合物A的可热聚合官能团的官能团当量可以通过以下式计算。

[0250] [可热聚合官能团的官能团当量] = [化合物A的分子量]/[化合物A中可热聚合官能团的数目]

[0251] 化合物A的可光聚合官能团的官能团当量不受特别限制,并且优选地是50至500、更优选地80至480并且还更优选地120至450。如果官能团当量小于50,则固化产物(涂层膜)可能不充足。相反地,如果官能团当量超过500,则固化产物(涂层膜)的表面硬度可能降低。化合物A的可光聚合官能团的官能团当量可以通过以下式计算。

[0252] [可光聚合官能团的官能团当量] = [化合物A的分子量]/[化合物A中可光聚合官能团的数目]

[0253] 化合物A的具体实例可以包括在一个分子中具有环氧基团和/或羟基和(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、三丙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯(通过使三丙二醇二缩水甘油醚的两个环氧基团与(甲基)丙烯酸反应所获得的化合物)、三丙二醇二缩水甘油醚半(甲基)丙烯酸酯(通过使三丙二醇二缩水甘油醚的一个环氧基团与(甲基)丙烯酸反应所获得的化合物)、双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯(通过使双酚A二缩水甘油醚的两个环氧基团与(甲基)丙烯酸反应所获得的化合物)、双酚A环氧半(甲基)丙烯酸酯(通过使双酚A二缩水甘油醚的一个环氧基团与(甲基)丙烯酸或其衍生物反应所获得的化合物)、双酚F环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚F环氧

物的总量(活性能量射线可固化的化合物的总量)1.0至100质量份、更优选地1.3至75质量份并且进一步优选地1.5至50质量份。通过将化合物A的含量设定为1质量份以上,固化产物(涂层膜)倾向于得到改善。相反地,通过将化合物A的含量设定为100质量份以下,固化产物(涂层膜)的表面硬度倾向于被维持。

[0257] 以上硬涂层剂优选地含有含氟可光聚合树脂。含氟可光聚合树脂是在分子中具有含氟基团(诸如氟代脂肪族烃骨架)和可光聚合官能团的树脂(低聚物)。当硬涂层剂含有含氟可光聚合树脂连同本披露的聚有机倍半硅氧烷和化合物A时,硬涂层剂具有有效地增加当形成固化产物时涂层膜表面的交联密度、改善固化产物(涂层膜)的外观(诸如表面平滑度)并且改善表面硬度、耐刮擦性和耐污性的特性。特别地,当将含氟可光聚合树脂与化合物A一起配合在硬涂层剂中时,效果是显著的。

[0258] 含氟可光聚合树脂的可光聚合官能团可以与以上化合物A的“可光聚合官能团”相同。从本披露的涂层膜的耐刮擦性和耐污性的观点来看,(甲基)丙烯酰基是优选的。当含氟可光聚合树脂具有两个以上可光聚合官能团时,这些可光聚合官能团可以彼此相同或不同。

[0259] 以上含氟可光聚合树脂在一个分子中具有的可光聚合官能团的数目不受特别限制,只要其至少是1,并且例如,1至5是优选的,并且1至3是更优选的。

[0260] 含氟可光聚合树脂的“含氟基团”不受特别限制,只要其具有氟原子,并且其实例可以包括具有氟代脂肪族烃骨架的那些。氟代脂肪族烃骨架的实例可以包括 C_{1-10} 氟代烷烃,诸如氟代甲烷、氟代乙烷、氟代丙烷、氟代异丙烷、氟代丁烷、氟代异丁烷、氟代叔丁烷、氟代戊烷和氟代己烷等。

[0261] 在这些氟代脂肪族烃骨架中,氢原子中的一些被氟原子取代就足够了。由于可以改善涂层膜的耐刮擦性、滑移特性和耐污性,因此其中所有氢原子被氟原子取代的全氟脂肪族烃骨架是优选的。

[0262] 此外,氟代脂肪族烃骨架可以形成聚氟代亚烷基醚骨架,其是经由醚键的重复单元。作为重复单元的氟代脂肪族烃基团可以是选自 C_{1-4} 氟代亚烷基诸如氟代亚甲基、氟代亚乙基、氟代亚丙基和氟代亚异丙基组成的组的至少一种。聚氟代亚烷基醚单元的重复数目(聚合度)是例如10至3000、优选地30至1000并且更优选地50至500。

[0263] 除了以上所描述的“可光聚合官能团”和“含氟基团”之外,含氟可光聚合树脂还可以具有含硅酮基团。当含氟可光聚合树脂进一步具有含硅酮基团时,与本披露的聚有机倍半硅氧烷的亲和力得到改善,并且固化产物(涂层膜)的表面硬度、耐刮擦性和耐污性倾向于得到进一步改善。含硅酮基团是具有聚有机硅氧烷骨架的基团,其可以用M单元、D单元、T单元、或Q单元形成的聚有机硅氧烷,但通常优选地使用D单元形成的聚有机硅氧烷。作为聚有机硅氧烷的有机基团,通常使用 C_{1-4} 烷基和芳基,并且通常使用甲基和苯基(特别地,甲基)。硅氧烷单元的重复数目(聚合度)是例如2至3000、优选地3至2000并且更优选地5至1000。

[0264] 这些含氟可光聚合树脂可以单独地使用或组合使用两种以上。

[0265] 以上硬涂层剂中含氟可光聚合树脂的含量(配合量)不受特别限制,并且例如是相对于作为固体含量的100质量份的本披露的聚有机倍半硅氧烷和其他活性能量射线可固化的化合物的总量(活性能量射线可固化的化合物的总量)0.01至15质量份、优选地0.02至10

质量份、更优选地0.03至5质量份并且进一步优选地0.04至3质量份。通过将含氟可光聚合树脂的含量设定为0.01质量份以上,固化产物(涂层膜)的耐刮擦性和耐污性倾向于得到改善。

[0266] 优选的是硬涂层剂含有表面调理剂。作为以上表面调理剂,可以使用出于消泡、流平、防止起泡等目的而添加的已知且常用的化合物。

[0267] 作为消泡剂、流平剂和防起泡剂,可以使用例如由选自以下主要成分构成的水性或非水性化合物,聚合物主要成分(诸如丁二烯、丙烯酸类和烯烃)或硅酮主要成分(诸如硅酮和氟改性的硅酮)。

[0268] 以上硬涂层剂中表面调理剂的含量(配合量)不受特别限制,并且例如是相对于作为固体含量的100质量份的本披露的聚有机倍半硅氧烷和其他活性能量射线可固化的化合物的总量(活性能量射线可固化的化合物的总量)0.01至15质量份、优选地0.05至10质量份、更优选地0.1至5质量份并且进一步优选地0.2至3质量份。通过将表面调理剂的含量设定为0.01质量份以上,固化产物(涂层膜)的流平特性倾向于得到改善。

[0269] 硬涂层剂可以优选地进一步含有溶剂。溶剂不受特别限制,只要这些溶剂可以溶解本披露的聚有机倍半硅氧烷和可以根据需要使用的添加剂,并且不抑制聚合。

[0270] 优选的是使用可以赋予适用于施用至硬涂层的流动性并且可以通过在可以抑制聚合的进展的温度下加热容易地去除的溶剂,并且优选的是使用一种或两种以上具有170°C以下的沸点(在1 atm下)的溶剂(例如,芳族溶剂,诸如甲苯、二甲苯和均三甲苯;酯,诸如乙酸丁酯;酮,诸如甲基异丁基酮和环己酮;醚,诸如丙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚乙酸酯;等等)。

[0271] 溶剂优选地在硬涂层剂中非挥发物成分的浓度是例如按质量计约5%至100%、优选地按质量计10%至80%并且特别优选地按质量计20%至70%的范围内使用,因为施用性优异。然而,所使用的添加量不限于以上范围,并且待添加的最佳量应当被选择为具有可以实现合理的膜厚度的粘度。即,如果所使用的溶剂的量过量,则硬涂层剂的粘度倾向于是低的,并且其倾向于难以形成具有适当膜厚度的涂层膜。相反地,如果所使用的溶剂的量太小,则硬涂层剂的粘度倾向于太高,并且其倾向于难以均匀地施用至玻璃替代物基材。

[0272] 以上硬涂层剂还可以含有作为其他任选组分的常用添加剂,包括无机填料,诸如沉淀二氧化硅、湿法二氧化硅、气相二氧化硅、煅烧二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、玻璃、石英、铝硅酸盐、氧化铁、氧化锌、碳酸钙、炭黑、碳化硅、氮化硅和氮化硼;用有机硅化合物(诸如有机卤代硅烷、有机烷氧基硅烷、或有机硅氮烷)处理的无机填料;有机树脂细粉末,诸如硅酮树脂、环氧树脂和氟树脂;导电金属粉末(诸如银和铜)的填料;固化助剂;稳定剂(光稳定剂、热稳定剂、重金属钝化剂等);紫外线吸收剂(三嗪紫外线吸收剂、苯并三唑紫外线吸收剂、二苯甲酮紫外线吸收剂、氧基二苯甲酮紫外线吸收剂、水杨酸酯紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯紫外线吸收剂);阻燃剂(磷阻燃剂、含卤素阻燃剂、无机阻燃剂等),阻燃助剂;增强剂(其他填料等);成核剂;偶联剂(硅烷偶联剂等);润滑剂;蜡;增塑剂;脱模剂;冲击改善剂;色调改善剂;透明度增强剂;流变改性剂(流动改性剂等)、可加工性改善剂;着色剂(染料、颜料等);抗静电剂;分散剂;表面改性剂(滑移剂等);消光剂;消泡剂;抑泡剂;脱泡剂;抗微生物剂;防腐剂;粘度调整剂;增稠剂;光敏剂;发泡剂等。这些添加剂可以单独地使用或可以以两种或更多种的组合使用。

[0273] 尽管不受特别限制,但硬涂层剂可以通过将以上组分在室温下或在加热下(如果有必要的话)搅拌和混合来制备。硬涂层剂可以用作其中每种组分被预混合并且按原样使用的单组分组合物,或用作在使用之前将单独地储存的两种以上组分以预定比率混合的多组分(例如,双组分)组合物。

[0274] 以上硬涂层剂不受特别限制并且在常温(约25°C)下优选地是液体。更具体地,硬涂层剂具有优选地300至20000 mPa·s、更优选地500至10000 mPa·s并且进一步优选地1000至8000 mPa·s的粘度,该粘度是用溶剂稀释至20%的溶液[特别地,具有按质量计20%的甲基异丁基酮的比例的硬涂层剂溶液]的在25°C下的粘度。通过将以上粘度设定为300 mPa·s以上,则固化产物(涂层膜)倾向于得到进一步改善。相反地,通过将以上粘度设定为20000 mPa·s以下,硬涂层剂的制备和处理倾向于更容易,并且气泡倾向于不保留在固化产物(涂层膜)中。以上硬涂层剂的粘度使用粘度计(产品名称“MCR 301”,由安东帕公司(Anton Paar Ltd.)制造)以5%的摆动角、0.1至100(1/s)的频率和25°C的温度测量。

[0275] 具有基材、底涂层和硬涂层的三层结构的层压体可以通过由已知且常用的方法在底涂层上施用如此制备的硬涂层剂并且固化来生产。

[0276] 以上硬涂层的涂覆和固化方法可以以与以上底涂层所例示的相同方式进行。当施加紫外线以使硬涂层固化时,累积照射剂量优选地是例如约1至5000 mJ/cm²。

[0277] 具体的固化条件不受特别限制,并且例如,以上硬涂层剂首先优选地在60°C以上、更优选地在120°C以上并且还更优选地在150°C以上的条件下进行热处理(预烘烤)持续10秒以上、更优选地持续30秒以上并且还更优选地持续60秒以上;接下来,将产物用紫外线照射(照射条件(照射剂量):优选地300 mJ/cm²以上;照射强度:100 mW/cm²以上);并且最后,将硬涂层剂在优选地120°C以上下热处理(老化),优选地持续0.5小时以上以使硬涂层剂固化。然而,固化条件不限于该范围。预烘烤温度和时间以及老化温度和时间可以根据所使用的溶剂酌情选择,并且紫外线照射条件也可以根据所使用的固化剂酌情选择。

[0278] 以上硬涂层剂可以通过涂覆和固化形成具有高耐刮擦性、表面硬度和韧性的硬涂层,如以上所描述的。以该方式生产的层压体可以改善硬涂层的表面硬度,同时提供优异的粘附。

[0279] 硬涂层的厚度优选地是0.5至50 μm、更优选地1至40 μm并且特别优选地3至30 μm。0.5 μm以上的表面硬度使得其更容易改善表面硬度。

[0280] 层压体的硬涂层的表面的铅笔硬度优选地是6H以上、优选地7H以上并且特别优选地8H以上。铅笔硬度可以根据JIS K 5600-5-4(750 g载荷)中所描述的方法评价。在6H以上的铅笔硬度的情况下,以上层压体倾向于具有足够的表面硬度和优异的耐刮擦性。

[0281] 当根据JIS K 5600-5-6,用切割机刀片以1 mm的间隔从硬涂层侧刮擦层压体来以网格图案制作100个方格、将胶带贴附到其上、然后将胶带在90°方向上剥离并且目视检查在涂层的表面与胶带的粘附之后涂层的表面是否被剥离时,优选的是至少90个方格保留,更优选的是至少95个方格保留,并且特别优选的是100个方格保留。当至少90个方格保留在层压体上时,可以证实硬涂层和底涂层展现出足够的粘附。

[0282] [显示装置]

[0283] 作为本披露的一个实施例,可以提及设置有以上层压体的显示装置。在以上显示装置中,以上层压体被布置成使得例如硬涂层构成可见侧表面。以上显示装置不受特别限

制,并且其实例包括显示装置,诸如有机EL显示装置、无机EL显示装置和液晶显示装置。由于硬涂层的表面具有足够的铅笔硬度,因此以上显示装置的表面不太可能被刮擦。显示装置还可以用作可以弯曲、缠绕等的柔性显示器。

[0284] 本说明书中披露的每个实施例可以与本说明书中披露的任何其他特征相结合。每个实施例中的每个构造、其组合等都是说明性的,并且在不偏离本披露的精神的情况下,可以酌情进行构造的添加、省略和其他修改。本披露不受实施例的限制,而仅受权利要求的范围的限制。

[0285] 实例

[0286] 在后文,将基于实例详细描述本披露的一个实施例。

[0287] 实例1至6和对比实例1至9

[0288] 制备具有表1中所列出的配合比率的混合溶液并且将其用作可光固化的组合物。使用线棒#12将以上所获得的可光固化的组合物施用至玻璃基材(载玻片)的表面,使得在固化之后厚度将是10 μm ,并且然后使用LED灯以3000 mJ/cm^2 的强度用紫外线照射表面。然后通过烘箱在150 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理30分钟来生产底涂层。

[0289] [评价]

[0290] 对所制备的底涂层进行以下评价。表1示出了结果。表1中的标记“-”表示样品未被评价,或样品无法被评价。

[0291] (1) 粘附测试

[0292] 根据JIS K 5600-5-6,用切割机刀片以1 mm的间隔刮擦底涂层来以网格图案制作100个方格、贴附胶带并且将胶带在90 $^{\circ}$ 方向上剥离,并且目视检查在涂层的表面与胶带的粘附之后涂层的表面是否被剥离。将其中至少90个方格粘附的情况评价为○,并且将仅小于90个方格粘附的情况评价为×。

[0293] (2) 外观(收缩)

[0294] 当目视检查以上底涂层时,可以在玻璃基材上进行均匀涂覆的情况被评价为◎,可以涂覆玻璃基材的情况被评价为○,并且在玻璃基材上发生收缩的情况被评价为×。

[0295] [表1]

[0296]

表 1

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	对比实例 1	对比实例 2	对比实例 3	对比实例 4	对比实例 5	对比实例 6	对比实例 7	对比实例 8	对比实例 9
具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷	40	50	40	30	50	50	20					40	100		50
	50	40	50				70	50	70	50		50			
脂环族环氧化物					40									20	
			10			40		40						80	40
脂肪族环氧化物				50			10		20	40	40				
	10	10		20	10	10		10	10	10	10				
氧杂环丁烷化合物 光引发剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	○	○	○	○	◎	◎	○	×	×	×	×	○	×	×	○
评价	○	○	○	○	○	○	×	-	-	-	-	×	-	-	×
	粘附														

[0297] 以下详细描述了表1中所列出的成分中的每种。

[0298] KR-470:由信越化学工业株式会社 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 制造的产品

名称“KR-470”(具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷)

[0299] A-1:3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯(脂环族环氧化合物)

[0300] A-2:3,4,3',4'-二环氧联环己烷(脂环族环氧化合物)

[0301] YX 7400N:由三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)制造的产品名称“YX 7400N”(脂肪族环氧化合物)

[0302] Epolite 1600:由共荣社化学株式会社(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)制造的产品名称“Epolite 1600”,1,6-己二醇缩水甘油基醚(脂肪族环氧化合物)

[0303] OXT-101:由东亚合成株式会社(Toagosei Co., Ltd.)制造的产品名称“OXT-101”(氧杂环丁烷化合物)

[0304] CPI-101A:由San-Apro Ltd.制造的产品名称“CPI-101A”(光聚合引发剂)

[0305] 生产实例1

[0306] (聚有机倍半硅氧烷的生产)

[0307] 向配备有温度计、搅拌器、回流冷却器和氮气入口管的1000-mL烧瓶(反应容器)中装入277.2 mmol (68.30 g)的2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3.0 mmol (0.56 g)的苯基三甲氧基硅烷和275.4 g的丙酮,并且将温度升高至50°C。在5分钟内,向所得混合物中添加7.74 g的5%碳酸钾溶液(作为碳酸钾,2.8 mmol),随后经20分钟添加2800.0 mmol (50.40 g)的水。在添加期间无显著的温度增加发生。此后,在氮气流下进行缩聚反应持续5小时,同时温度保持在50°C下。

[0308] 此后,在冷却反应溶液的同时添加137.70 g的甲基异丁基酮和100.60 g的5%盐水。将溶液转移至1 L分液漏斗中,并且再次添加137.70 g的甲基异丁基酮,并且将溶液用水洗涤。在分离之后,将水层去除,并且将下层液体用水洗涤直至其变成中性。在将上层分离之后,将溶剂在1 mmHg和50°C的条件下从上层液体中蒸馏出以得到75.18 g的含有按质量计23%的甲基异丁基酮的澄清、无色液体产物(含环氧基团的低分子量聚有机倍半硅氧烷:SQ1)。

[0309] 产物的分析发现数均分子量是2235,并且分子量分布是1.54。由²⁹Si-NMR谱计算的以上产物的T2形式与T3形式之间的比率[T3形式/T2形式]是11.9。通过¹H-NMR和²⁹Si-NMR检查所得含环氧的低分子量聚有机倍半硅氧烷。

[0310] 在以下条件下确定产物的分子量:泵:Shimadzu LC-20AD,检测器:Shodex RI-504,柱:Shodex GPC KF-602和KF-603,柱:Shodex GPC KF-G,溶剂:THF,以及测量条件:40°C。产物的T2与T3形式之间的比率[T3形式/T2形式]通过²⁹Si-NMR光谱法使用JEOL ECA 500 (500 MHz)测量。

[0311] (硬涂层剂的制备)

[0312] 将每种材料与含环氧基团的低分子量聚有机倍半硅氧烷(SQ1)混合,使得组分比率是表2中所列出的那些,以制备硬涂层剂。

[0313] [表2]

表 2

	材料名称	固体含量%	组分比率%
可固化的化合物	SQ1	77	60.18
	200PA-E5	100	1.05
	Epolite 1600N	100	4.97
自由基聚合引发剂	Omnirad 127	100	0.1
阳离子聚合引发剂	CPI-310FG	100	0.39
抗氧化剂	ADK STAB AO-20	100	0.13
含氟可光聚合的树脂	FT602A	50	0.03
表面调理剂	KY1203	20	0.37
溶剂	MIBK		4.81
	MEK		27.97

[0314]

[0315] 以下详细描述了表2中所使用的成分中的每种。

[0316] 200PA-E5:产品名称“Epoxy Ester 200PA-E5”,由共荣社化学株式会社(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)制造(在一个分子中具有至少一个可热聚合官能团和至少一个可光聚合官能团的化合物)

[0317] Epolite 1600N:由共荣社化学株式会社(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)制造的产品名称“Epolite 1600N”(其他光阳离子可固化的化合物)

[0318] Omnirad 127:产品名称“Omnirad 127”,由IGM Resins B.V.制造(光自由基聚合引发剂)

[0319] CPI-310FG:产品名称“CPI-310FG”,由San-Apro Ltd.制造(光阳离子聚合引发剂)

[0320] ADK STAB AO-02:产品名称“ADK STAB AO-02”,由ADEKA Corporation制造(抗氧化剂)

[0321] FT 602A:商品名称“Ftergent 602”,由NEOS Co. Ltd.制造(含氟可光聚合树脂)

[0322] KY 1203:产品名称“KY 1203”,由信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)制造(表面调理剂)

[0323] MIBK:甲基异丁基酮(溶剂)

[0324] MEK:甲基乙基酮(溶剂)

[0325] 实例7至12

[0326] 在实例1至6中生产的底涂层上,使用线棒#24进一步施用在生产实例1中生产的硬涂层剂,使得在固化之后硬涂层的厚度将是20 μm ,然后在80°C下在烘箱中放置1分钟,在120°C下在烘箱中放置2分钟,并且然后使用高压汞灯以300 mJ/cm^2 的强度用紫外线照射。此后,将硬涂层剂在烘箱中在120°C下热处理60分钟以使硬涂层剂固化,由此制备实例7至12的层压体。

[0327] [评价]

[0328] 对以上层压体进行以下评价。表3示出了结果。

[0329] (1) 粘附测试

[0330] 在层压体的硬涂层表面上进行与在底涂层上进行的相同的粘附测试,并且将至少90个方格粘附的情况评价为○,并且将仅小于90个方格粘附的情况评价为×。

[0331] (2) 铅笔硬度

[0332] 根据JIS K 5600-5-4(750 g载荷)测量硬涂层表面的铅笔硬度。

[0333] [表3]

表 3

		实例 7	实例 8	实例 9	实例 10	实例 11	实例 12
基材		载玻片					
[0334]	底涂层	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6
硬涂层		生产实例 1					
评价	铅笔硬度	9H	8H	7H	6H	9H	7H
	粘附	×	×	○	○	○	○

[0335] 如表1中所示,本披露的可光固化的组合物包括第一环氧化合物(其是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷)、第二环氧化合物、以及第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物,第一环氧化合物具有相对于不包括溶剂的组合物的总量按质量计30%至70%的含量。证实了在该构造的情况下,组合物可以容易地施用至基材并且示出优异的粘附(实例1至6)。相反地,发现如果不包括或过量包括以上第一环氧化合物,则在基材上的施用性较差(对比实例2至5和7)。如果第一环氧化合物含量小,则施用至基材是可能的,但与基材的粘附较差(对比实例1)。此外,在不包括第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物的实例中,可以容易地涂覆在基材上,但与基材的粘附较差(对比实例8和9)。

[0336] 此外,如表3中所示,底涂层和硬涂层被层压在基材上的本披露的实例的层压体展现出高铅笔硬度和优异的耐刮擦性(实例7和12)。

[0337] 以下描述了附属于本披露的发明的变体。

[0338] [附录1]

[0339] 一种可光固化的组合物,其包括:

[0340] 第一环氧化合物,该第一环氧化合物是具有至少两个脂环族环氧基团的有机硅氧烷;第二环氧化合物;以及第三环氧化合物或氧杂环丁烷化合物,

[0341] 该第一环氧化合物具有相对于可固化的化合物的总量按质量计30%至70%的含量。

[0342] [附录2]

[0343] 根据附录1所述的可光固化的组合物,其包括该第一环氧化合物、该第二环氧化合物和该氧杂环丁烷化合物。

[0344] [附录3]

[0345] 根据附录1或2所述的可光固化的组合物,其中,该第二环氧化合物具有相对于该可固化的化合物的总量按质量计20%至60%的含量。

[0346] [附录4]

[0347] 根据附录1至3中任一项所述的可光固化的组合物,其中,该氧杂环丁烷化合物具有相对于该可固化的化合物的总量按质量计5%至25%的含量。

[0348] [附录5]

[0349] 一种底涂层,其是根据附录1至4中任一项所述的可光固化的组合物固化产物。

- [0350] [附录6]
- [0351] 根据附录5所述的底涂层,其具有0.1至15 μm 的厚度。
- [0352] [附录7]
- [0353] 一种层压体,其包括:依次层压的基材、在该基材的至少一个表面上所形成的根据附录5或6所述的底涂层、以及硬涂层。
- [0354] [附录8]
- [0355] 根据附录7所述的层压体,其中,该基材是玻璃基材。
- [0356] [附录9]
- [0357] 根据附录7或8所述的层压体,其中,该硬涂层含有可固化的聚有机倍半硅氧烷树脂作为可固化的树脂。
- [0358] [附录10]
- [0359] 根据附录7至9中任一项所述的层压体,其中,该硬涂层表面具有6H以上的铅笔硬度。
- [0360] [附录11]
- [0361] 根据附录7至10中任一项所述的层压体,其中,在该硬涂层的表面上以1 mm间隔以网格图案制作100个方格、将胶带贴附到其上并且将该胶带在90°方向上剥离之后,至少90个方格保留。
- [0362] [附录12]
- [0363] 一种显示装置,其设置有根据附录7至11中任一项所述的层压体。