



(21)申請案號：109103932

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C08F283/12 (2006.01)**

(30)優先權：2019/02/08 日本 2019-021376

2019/09/30 日本 2019-180136

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本) NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL
CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：齋藤憲 SAITO, TAKASHI (JP)；佐藤惠 SATOH, MEGUMI (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

光硬化性聚矽氧樹脂組成物及由其硬化成的聚矽氧樹脂成形體以及該成形體的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，減少了使包含聚矽氧樹脂、不飽和化合物及光聚合起始劑的光硬化性聚矽氧樹脂組成物硬化時所產生的氧阻礙的影響，且即便為低曝光量亦可提供充分的耐擦傷性與著色少的聚矽氧樹脂成形體。一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物及其成形體，其中所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物包含：將聚矽氧樹脂(A1)與不飽和化合物(A2)以1:99~99:1的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物(A)；以及0.01質量%溶液的光程長度1 cm、波長360 nm的光透過率未滿90%的光聚合起始劑(D)，所述不飽和化合物(A2)於分子中包含至少一個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂(A1)進行自由基共聚，所述A2的20質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，相對於所述聚矽氧樹脂組成物(A)而言所述D以0.1質量%以上且未滿20質量%進行調配。



202039608

【發明摘要】

【中文發明名稱】光硬化性聚矽氧樹脂組成物及由其硬化成的聚矽氧樹脂成形體以及該成形體的製造方法

【中文】

本發明提供一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，減少了使包含聚矽氧樹脂、不飽和化合物及光聚合起始劑的光硬化性聚矽氧樹脂組成物硬化時所產生的氧阻礙的影響，且即便為低曝光量亦可提供充分的耐擦傷性與著色少的聚矽氧樹脂成形體。一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物及其成形體，其中所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物包含：將聚矽氧樹脂（A1）與不飽和化合物（A2）以 1：99～99：1 的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物（A）；以及 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90% 的光聚合起始劑（D），所述不飽和化合物（A2）於分子中包含至少一個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂（A1）進行自由基共聚，所述 A2 的 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，相對於所述聚矽氧樹脂組成物（A）而言所述 D 以 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%進行調配。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光硬化性聚矽氧樹脂組成物及由其硬化成的聚矽氧樹脂成形體以及該成形體的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可獲得高耐擦傷性及透明性等優異的成形體的光硬化性聚矽氧樹脂組成物、以及由其硬化而獲得的作為三維交聯體的聚矽氧樹脂成形體。

【先前技術】

【0002】 近年來，於顯示器或移動設備、家電製品、汽車零件等所有領域中，對設計性或輕量化、薄型化的需求日益增強，作為該些的表面保護構件，可使用塑膠或輕量化金屬等來代替以往的玻璃或金屬。但是，塑膠或一部分輕量化金屬存在表面硬度低而容易受損的課題。因此，可使用設置有保護表面的硬塗層的方法。

【0003】 所述硬塗層大多使用丙烯酸系組成物。丙烯酸系組成物通常藉由利用紫外線或電子束等活性能量線照射而進行的自由基反應來成膜及硬化，因此可於短時間且低溫下硬化，藉由調配的樹脂組成可保持韌性，因此可廣泛用於塗料、接著劑等中。

【0004】 作為所述硬塗層的一例，本發明者等人著眼於具有籠型結構且具有反應性官能基的聚矽氧樹脂而進行了研究，發現藉由增加所述具有籠型結構的聚矽氧樹脂中的反應性官能基數且以特定比率調配可與其進行自由基共聚的不飽和化合物，可提供高表

面硬度、耐熱性、機械特性及尺寸穩定性等的平衡優異並且透明的聚矽氧樹脂成形體，揭示了其可較佳地用作無機玻璃的替代用途（專利文獻 1～專利文獻 2）。另外，關於所述具有籠型結構的聚矽氧樹脂的製造方法，特別是於專利文獻 3 中進行了揭示。

【0005】 然而，關於所述聚矽氧樹脂組成物，於在大氣中進行自由基聚合反應引起的硬化的情況下，受到氧阻礙的影響，因此硬化不進展，故難以獲得充分的耐擦傷性。為了改善大氣硬化性，通常光聚合起始劑使用高感度的材料且增加調配量或增加曝光量，但該些方法的課題是於硬化膜上殘留有光聚合起始劑的著色。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利第 4558643 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 5698566 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-143449 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

本發明的目的在於提供一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，於不需要遮斷氧的高價設備而亦適用於一般的塗敷設備等時，減少了使包含聚矽氧樹脂、不飽和化合物及光聚合起始劑的光硬化性聚矽氧樹脂組成物硬化時所產生的氧阻礙的影響，且即便為低曝光量亦可提供充分的耐擦傷性與著色少的聚矽氧樹脂成形體。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明者等人對所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物、特別是對其組成中的可進行自由基聚合的不飽和化合物與光聚合起始劑的組合進行了深入研究，結果發現，藉由調配規定量的包含羥基的化合物作為不飽和化合物，且使用規定量的特定的光聚合起始劑及較佳為特定的光增感劑，可解決所述課題，從而完成了本發明。

【0009】 即，本發明為一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，包含：
將聚矽氧樹脂（A1）與不飽和化合物（A2）以 1：99～99：1 的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物（A）；以及

0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑（D），

所述不飽和化合物（A2）於分子中包含至少一個- R^3 - $CR^4=CH_2$ 或- $CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或-O-C(=O)-基， R^4 表示氫原子或烷基]所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂（A1）進行自由基共聚，且所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物的特徵在於，

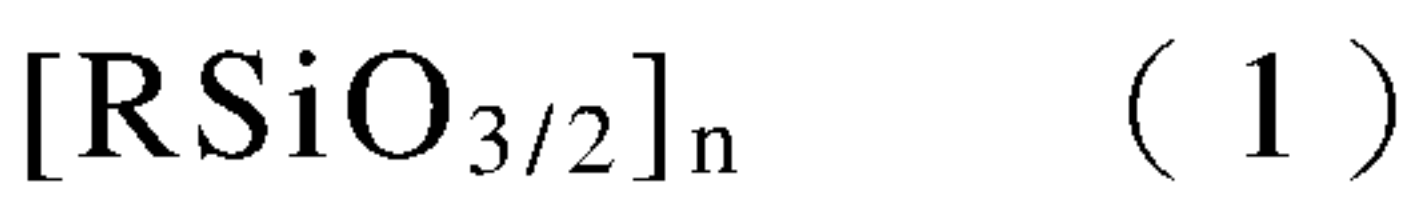
所述不飽和化合物（A2）的至少 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，

相對於所述聚矽氧樹脂組成物（A）而言光聚合起始劑（D）以 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%進行調配。

【0010】 所述不飽和化合物（A2）的 10 質量%～100 質量%可為於分子中包含至少兩個- R^3 - $CR^4=CH_2$ 或- $CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或-O-C(=O)-基， R^4 表示氫原子或烷基]所表示的不

飽和基的非聚矽氧型多官能不飽和化合物。

【0011】 所述聚矽氧樹脂（A1）可以由通式（1）



[其中，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，n 為 8、10 或 12]所表示且於結構單元中具有籠形結構的聚有機倍半矽氧烷為主成分。

【0012】 所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物可進而包含 0.01 質量% 溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90% 以上的光聚合起始劑（B）。此處，所述光聚合起始劑（B）可為羥基苯基酮系光聚合起始劑。

【0013】 所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物可進而包含 0.01 質量% 溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90% 以上的光增感劑（C）。此處，所述光增感劑（C）可為蔡系光增感劑。

【0014】 所述 0.01 質量% 溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90% 的光聚合起始劑（D）可為選自由 α-胺基苯烷基酮系光聚合起始劑、醯基氧化膦系光聚合起始劑及肟酯系光聚合起始劑所組成的群組中的一種以上的光聚合起始劑。

【0015】 另外，本發明為一種聚矽氧樹脂成形體，是使所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚並由其硬化而獲得。

【0016】 進而，本發明為一種聚矽氧樹脂成形體的製造方法，其

特徵在於，於大氣下對所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物照射活性能量線並進行自由基共聚而形成聚矽氧樹脂成形體。

[發明的效果]

【0017】 根據本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，可獲得具有高耐擦傷性、高透明性且具有高耐熱性的成形體，即便於大氣環境下亦可獲得充分的性能，因此例如適合作為顯示器、移動設備的框體、家電製品或汽車內飾材料、建築構件等各種用途的表面保護構件。

【實施方式】

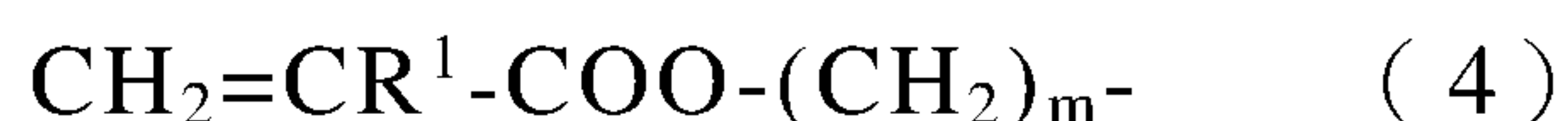
【0018】 以下，對本發明進一步進行說明。

本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物包含將聚矽氧樹脂（A1）（以下，亦稱為「本聚矽氧樹脂」）與不飽和化合物（A2）（以下，亦簡稱為「不飽和化合物」）以 A1：A2=1：99～99：1 的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物（A），所述不飽和化合物（A2）於分子中包含至少一個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂（A1）進行自由基共聚，所述不飽和化合物（A2）的至少 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，另外，除了所述聚矽氧樹脂組成物（A）以外，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言以 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%包含 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑（D）。

【0019】 本發明中使用的本聚矽氧樹脂（A1）可使用公知的聚矽

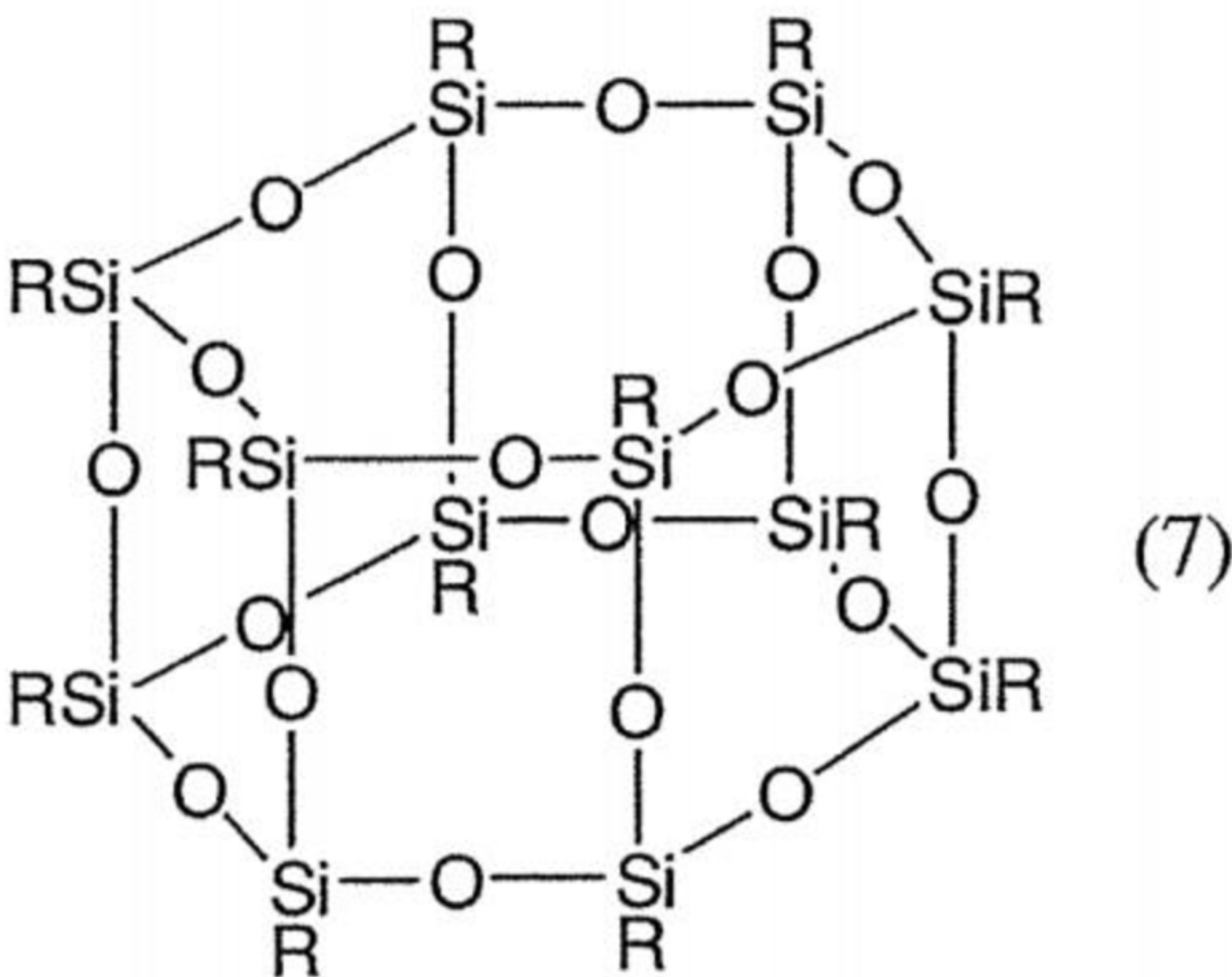
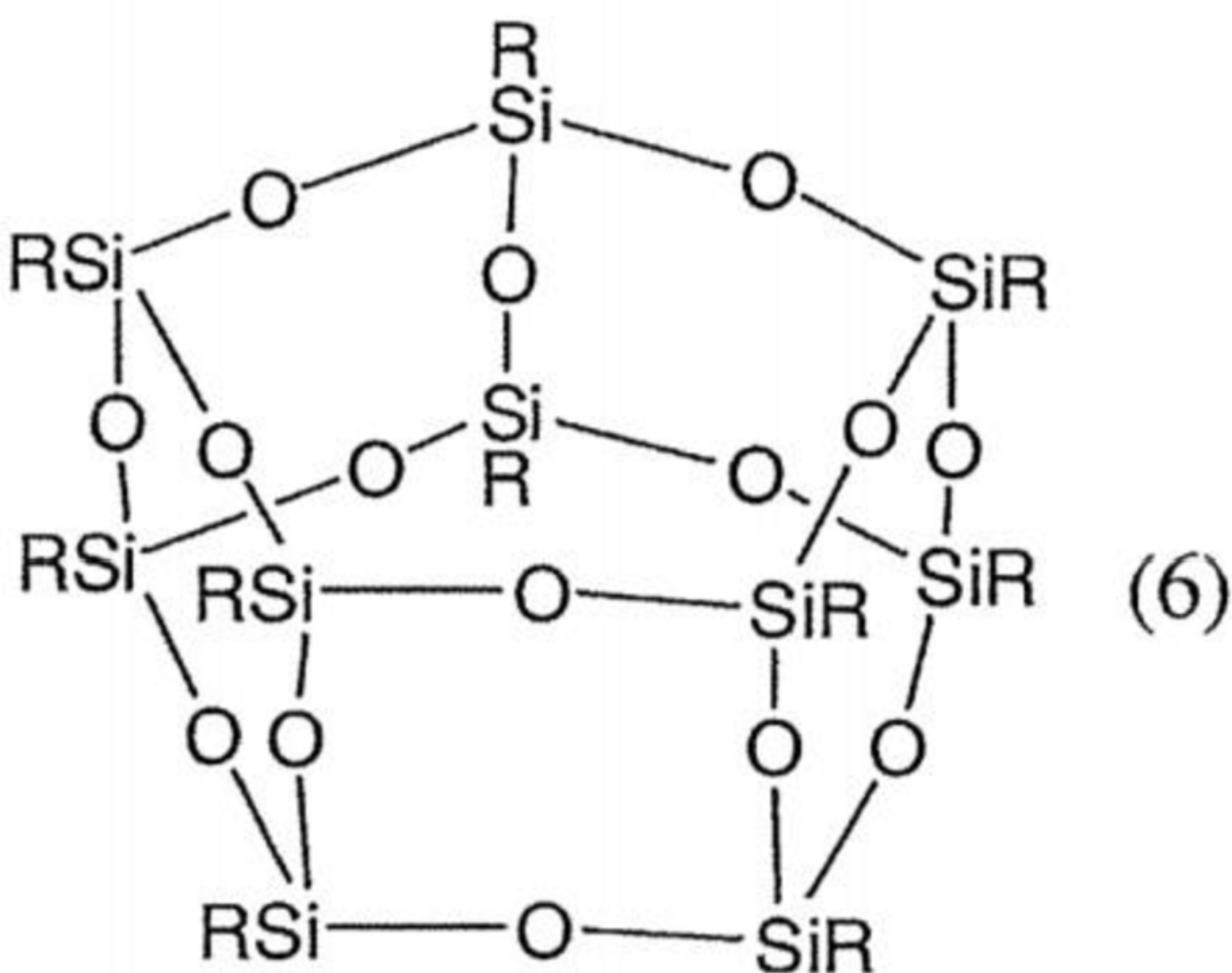
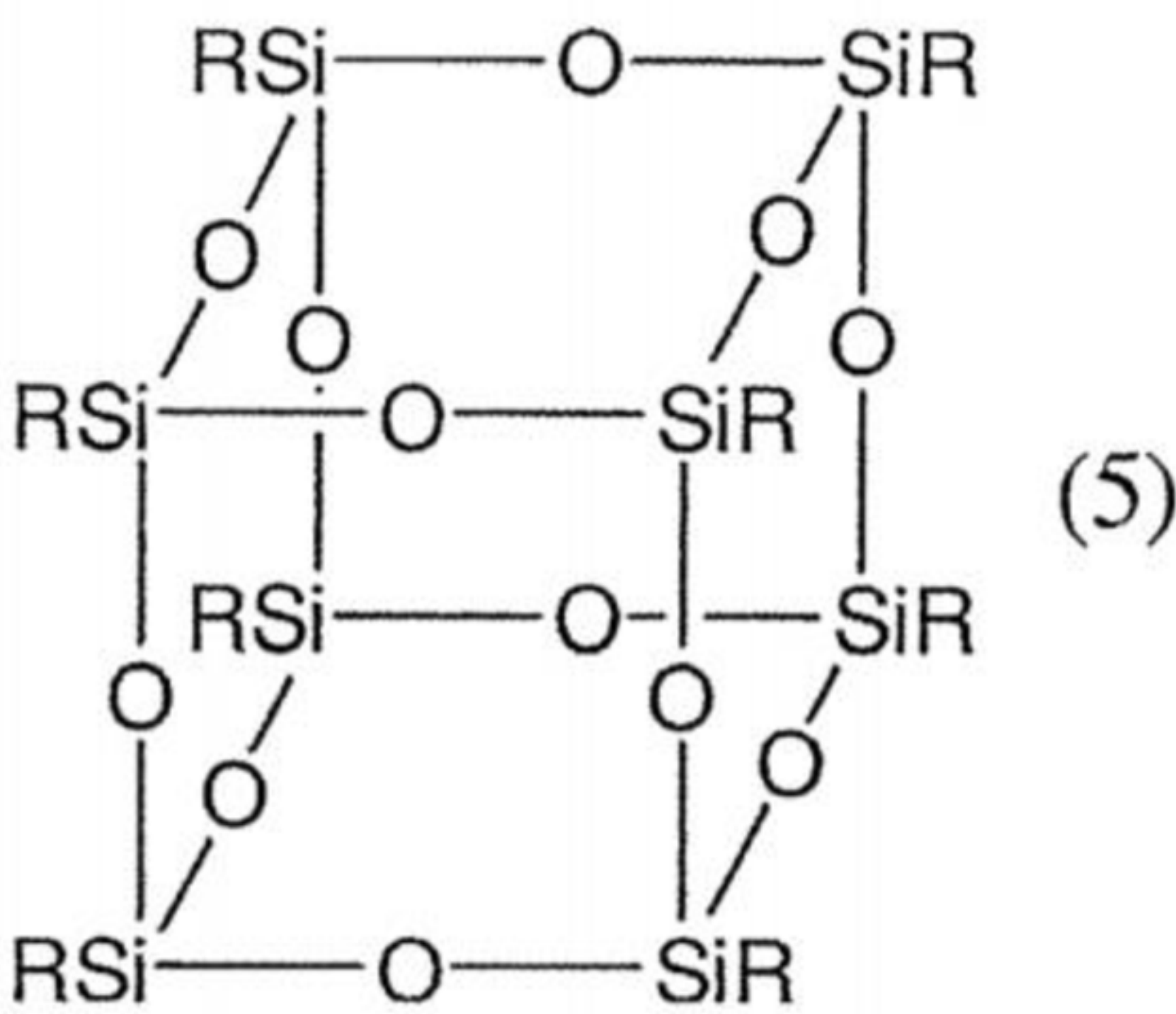
氧系樹脂，較佳的態樣為以由所述通式（1）所表示且於結構單元中具有籠形結構的聚有機倍半矽氧烷（亦稱為籠形聚有機倍半矽氧烷。將聚有機倍半矽氧烷亦稱為倍半矽氧烷）為主成分者。

通式（1）中，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，n 為 8、10 或 12。作為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，可列舉下述通式（4）所表示的基。通式（4）中，m 為 1~3 的整數，R¹ 為氫原子或甲基。



【0020】 所述聚矽氧樹脂含有於分子中的矽原子上具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基。作為通式（1）中的 n 為 8、10、12 的籠型聚有機倍半矽氧烷的具體結構，分別可列舉下述結構式（5）、（6）及（7）所表示的籠型結構體。再者，下述式中的 R 表示與通式（1）中的 R 為相同者。

【0021】 [化 1]



【0022】 此處，所述聚矽氧樹脂可藉由所述專利文獻 3 等所記載的方法製造。例如，可使 RSiX_3 所表示的矽化合物於極性溶媒及鹼性觸媒存在下進行水解反應，同時使其一部分縮合，使所得的水解生成物進而於非極性溶媒及鹼性觸媒存在下再縮合而獲得。

此處，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，具體而言為所述通式（4）所表示的基，另外，X 表示水解性基。若示出較佳的 R 的具體例，則可例示 3-甲基丙烯醯氧基丙基、甲基丙烯醯氧基甲基、3-丙烯醯氧基丙基。

【0023】 水解性基 X 若為具有水解性的基，則並無特別限定，可列舉烷氧基、乙醯氧基等，較佳為烷氧基。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基或異丙氧基、或者正丁氧基、異丁氧基或第三丁氧基等。甲氧基因反應性高而較佳。

【0024】 若示出 RSiX_3 所表示的矽化合物中的較佳的化合物，則可列舉：甲基丙烯醯氧基甲基三乙氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基甲基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三氯矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三氯矽烷。其中，較佳為使用原料容易獲取的 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。

【0025】 作為水解反應中使用的鹼性觸媒，可例示氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物、或者氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、氫氧化苄基三乙基銨等氫氧化銨鹽。該些中，就觸媒活性高的方面而言，可較佳地使用氫氧化四甲基銨。鹼性觸媒通常用作水溶液。

【0026】 關於水解反應條件，反應溫度較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。若反應溫度低於 0°C ，則反應速度變慢，水解性

基以未反應的狀態殘存，結果花費了大量的反應時間。另一方面，若高於 60°C ，則反應速度過快，因此進行複雜的縮合反應，結果促進水解生成物的高分子量化。另外，反應時間較佳為 2 小時以上。若反應時間不足 2 小時，則有水解反應未充分進行且水解性基以未反應的狀態殘存之虞。

【0027】 水解反應需要水的存在，其亦可由鹼性觸媒的水溶液供給，亦可以另外的水的形式加入。水的量可為足以水解水解性基的量以上，較佳為理論量的 1.0 倍量～1.5 倍量。另外，水解時必須使用有機極性溶媒，作為有機極性溶媒，可使用甲醇、乙醇、2-丙醇等醇類、或者其他有機極性溶媒。較佳為與水具有溶解性的碳數 1～6 的低級醇類，更佳為使用 2-丙醇。若使用非極性溶媒，則反應體系不均勻，水解反應未充分進行，未反應的水解性基殘存而欠佳。

【0028】 於水解反應結束後，分離水或含水的反應溶媒。水或含水的反應溶媒的分離可採用減壓蒸發等手段。為了充分去除水分或其他雜質，可採用添加非極性溶媒來溶解水解反應生成物，利用食鹽水等清洗所述溶液，然後利用無水硫酸鎂等乾燥劑進行乾燥等手段。若利用蒸發等手段分離非極性溶媒，則可回收水解反應生成物，若非極性溶媒可用作接下來的反應中使用的非極性溶媒，則無需將其分離。

【0029】 於水解反應中，與水解一起發生水解物的縮合反應。伴隨著水解物的縮合反應的水解生成物通常成為數量平均分子量為

1400～5000 的無色的黏性液體。水解生成物根據反應條件而不同，成為數量平均分子量為 1400～3000 的寡聚物，水解性基 X 的大部分、較佳為幾乎全部被取代為 OH 基，進而所述 OH 基的大部分、較佳為 95%以上進行縮合。水解生成物的結構為多種籠型、梯型、無規型的倍半矽氧烷，即使是採用籠型結構的化合物，完全籠型結構的比例亦少，主要是籠的一部分打開的不完全籠型結構。因此，藉由將該水解中獲得的水解生成物進而於鹼性觸媒存在下在有機溶媒中加熱而使矽氧烷鍵縮合（稱為再縮合），藉此選擇性地製造籠型結構的倍半矽氧烷。

【0030】 具體而言，以如下方式進行。即，如上所述，於水解反應結束後分離水或含水的反應溶媒後，於非極性溶媒及鹼性觸媒的存在下進行再縮合反應。關於再縮合反應的反應條件，反應溫度較佳為 100℃～200℃ 的範圍，進而更佳為 110℃～140℃。另外，若反應溫度過低，則無法獲得為了進行再縮合反應而言充分的驅動力而反應不進行。若反應溫度過高，則(甲基)丙烯鹽基有可能發生自聚合反應，因此需要抑制反應溫度或添加聚合抑制劑等。反應時間較佳為 2 小時～12 小時。非極性溶媒的使用量可為足以溶解水解反應生成物的量，鹼性觸媒的使用量相對於水解反應生成物而言，可為 0.1 質量%～10 質量%（wt%）的範圍內。

【0031】 作為非極性溶媒，只要是與水無溶解性的溶媒或者幾乎無溶解性的溶媒即可，較佳為烴系溶媒。所述烴系溶媒有甲苯、苯、二甲苯等沸點低的非極性溶媒。其中，較佳為使用甲苯。另

外，作為鹼性觸媒，可使用所述水解反應中使用的鹼性觸媒，可列舉氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銻等鹼金屬氫氧化物、或者氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、氫氧化苄基三乙基銨等氫氧化銨鹽，但較佳為於四烷基銨等非極性溶媒中為可溶性的觸媒。

【0032】 另外，再縮合中使用的水解生成物較佳為使用進行水洗、脫水並濃縮者，但亦可不進行水洗、脫水而使用。於所述反應時，水可存在，但不需要積極地加入，可限於鹼性觸媒溶液所帶入的水分程度。再者，於水解生成物的水解未充分進行的情況下，必須為水解殘存的水解性基所需的理論量以上的水分，但通常水解反應充分進行。於再縮合反應後，將觸媒水洗去除並濃縮，可獲得倍半矽氧烷混合物。所得的倍半矽氧烷混合物較佳為分子中的矽原子數與(甲基)丙烯醯基數相等。

【0033】 以所述方式獲得的倍半矽氧烷混合物根據反應條件或水解生成物的狀態而不同，認為構成成分是多種籠型倍半矽氧烷為整體的 70%以上且剩餘為梯形、無規交聯型的倍半矽氧烷。由於該些難以分離且花費大量功夫，因此於本發明中在使用通式(1)所表示的籠型倍半矽氧烷的情況下，較佳為使用含有 70%以上的多種籠型倍半矽氧烷的倍半矽氧烷。再者，若籠型倍半矽氧烷含量為 70%以上，則所得的效果並無差異。多種籠型倍半矽氧烷的構成成分中，通式(5)所表示的 T8 為 20%~40%，通式(6)所表示的 T10 為 40%~50%，且其他成分為通式(7)所表示的 T12。

T8 藉由將倍半矽氧烷混合物於 20°C 以下放置，可作為針狀結晶析出並分離。再者，關於籠型倍半矽氧烷的含有比例，例如可使用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）或液相層析質譜儀（liquid Chromatograph Mass Spectrometer，LC-MS）等進行確認。

【0034】 所述聚矽氧樹脂可為 T8～T12 的混合物，亦可為由其分離或濃縮 T8 等的一個或兩個以上而成者，但並不限定於藉由所述製法獲得的聚矽氧樹脂。關於含有所述聚矽氧樹脂的本聚矽氧樹脂（A1），如後所述以與不飽和化合物成為 A1：A2=1：99～99：1、較佳為 3：97～80：20 的質量比例的方式進行調配。所述 A1 較佳為可以於光硬化性聚矽氧樹脂組成物中成為 2.5 質量%～75 質量%的方式進行調配。

【0035】 於聚矽氧樹脂組成物（A）中，關於可與本聚矽氧樹脂（A1）共聚的不飽和化合物（A2），至少其 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，另外，含有至少一個以上不飽和基。

所述不飽和基由 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或 $-O-C(=O)-$ 基， R^4 表示氫原子或烷基] 所表示。於 R^3 為伸烷基、亞烷基的情況下，該些的碳數較佳為 1～6，於 R^4 為烷基的情況下，較佳為甲基。

【0036】 不飽和化合物（A2）較佳為含有 10 質量%～100 質量%具有兩個以上或三個以上所述不飽和基的多官能不飽和化合物。藉由調配所述多官能不飽和化合物，可獲得高表面硬度的成形

體。多官能不飽和化合物較佳為不含矽原子的非聚矽氧型化合物。

於所述多官能不飽和化合物中，作為含有羥基的不飽和化合物，可例示季戊四醇三丙烯酸酯、二甲基丙烯酸甘油酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯等。該些於分子中具有羥基，因此藉由利用羥基的相互作用使分子間的距離縮短而產生的自由基與雙鍵迅速反應，藉此硬化速度提高，於氧與自由基的反應前進行自由基聚合，因此可抑制氧引起的硬化阻礙。如上所述，聚矽氧樹脂組成物（A）中調配的不飽和化合物（A2）的 20 質量%以上必須為含有羥基的不飽和化合物，較佳為 A2 中的 30 質量%以上可為含有羥基的不飽和化合物。若低於所述範圍，則分子間的相互作用的效果會減弱。調配的上限並無特別上限，但若超過 60 質量%，則抑制氧阻礙的效果幾乎未上升。

【0037】 另一方面，作為不含羥基的不飽和化合物，可例示三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。另外，除該些以外，亦可使用如下化合物等：將利用乙烯、異丙烯等二醇或 γ -丁內酯等對季戊四醇、二季戊四醇的一部分或全部的羥基進行改質而獲得的骨架的末端羥基全部進一步利用 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或 $-O-C(=O)-$ 基， R^4 表示氫原子或烷基] 所表示的不飽和基進行改質的化合物等。或者，可例示胺基甲酸酯丙烯酸酯、丙烯酸共聚物丙烯酸酯等。另外，該些多官能不飽和化合物或不含羥基的不飽和化合物等可分別單獨使用，亦可混合使用兩種以上。

【0038】 另外，於所述不飽和化合物（A2）中，可於不降低表面硬度的範圍內調配反應性的單官能或其他二官能單體（不飽和化合物）。作為單官能單體，可例示苯乙烯、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯啉酮、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯等。作為其他二官能單體，可例示三丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、雙酚 A 二縮水甘油醚二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯等。

單官能單體或其他二官能單體較佳為於所述不飽和化合物（A2）中含有 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。若以多於 20 質量%進行調配，則存在表面硬度降低的傾向，因此欠佳。

【0039】 再者，本說明書中，將調配有所述聚矽氧樹脂（A1）與所述不飽和化合物（A2）者稱為聚矽氧樹脂組成物（A），將於所述聚矽氧樹脂組成物（A）中調配有後述的光聚合起始劑（B）、光增感劑（C）及/或光聚合起始劑（D）（以及根據需要的其他添加劑等）者稱為本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物。

關於調配的方法，可先調配聚矽氧樹脂（A1）與不飽和化合物（A2），或者可同時調配聚矽氧樹脂（A1）、不飽和化合物（A2）、後述的光聚合起始劑（B）與光增感劑（C）及/或光聚合起始劑（D），調配的順序任意。另外，如後所述，本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中可含有各種添加劑，但該些的調配順序亦為任意。

【0040】 本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中使用的光聚合起始劑（D）必須使用 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%且於長波長區域具有吸收的光聚合起始劑。作為所述光聚合起始劑（D），較佳為可列舉選自由 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑、氧化膦系光聚合起始劑及肟酯系光聚合起始劑所組成的群組中的一種以上的光聚合起始劑，其中，更佳為使用光裂解效率高的 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑。作為 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑的具體的化合物，可例示 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉代苯基)-丁酮-1、2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等。作為調配量，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言為 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%。就光硬化性與透明性（著色性）的觀點而言，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言較佳為 0.1 質量%~10 質量%的範圍，特別是就透明性（著色性）的觀點而言，更佳為 0.1 質量%以上且未滿 5 質量%，最佳為 0.1 質量%~1 質量%的範圍。若未滿 0.1 質量%，則光硬化性的感度低，無法獲得充分的硬度的硬化物。另外，若為 20 質量%以上，則存在著色變強的傾向。另外，為了調整光硬化性或透明性，可組合氧化膦系及肟酯系光聚合起始劑，亦可單獨使用。作為氧化膦系光聚合起始劑的具體的化合物，可例示雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦等。另外，作為肟酯系光聚合起始劑的具體的化合物，可例示乙酮,1-[9-乙基

-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙醯基肟)、1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲醯基肟)]等。進而，於相對於聚矽氧樹脂組成物(A)而言使用0.1質量%~1質量%的較少的所述光聚合起始劑(D)的情況下，特別是就光硬化性的觀點而言，較佳為併用後述的光增感劑(C)。

【0041】另外，本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中，亦可使用如下的光聚合起始劑(B)與光增感劑(C)。

此處，作為本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中使用的光聚合起始劑(B)，較佳為使用0.01質量%溶液的光程長度1cm、波長360nm的光透過率為90%以上且於可見光區域無吸收的透明性高的光聚合起始劑。作為所述光聚合起始劑(B)，較佳為可列舉羥基苯基酮系光聚合起始劑，作為具體的化合物，可例示1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮等。作為調配量，就光硬化性與透明性的觀點而言，相對於聚矽氧樹脂組成物(A)而言為1質量%~10質量%的範圍、較佳為3質量%~10質量%的範圍。若未滿1質量%，則光硬化性的感度的提高效果低，無法獲得所期待的硬度提高效果。另外，若超過10質量%，則存在著色變強的傾向，有時未反應的光聚合起始劑會滲出，因此較佳為於所述範圍內使用。另外，為了調整光硬化性或透明性，亦可組合多個羥基苯基酮系光聚合起始劑。

【0042】 另外，作為本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中使用的光增感劑（C），較佳為使用 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上且於可見光區域無吸收的透明性高的光增感劑。作為所述光增感劑（C），較佳為可較佳地列舉萘系光增感劑，作為具體的化合物，可例示 1,4-二甲氧基萘、1,4-二乙氧基萘、1,4-二(正丙氧基)萘或 1,4-二(異丙氧基)萘、2,6-二甲氧基萘、2,6-二乙氧基萘、2,6-二(正丙氧基)萘或 2,6-二(異丙氧基)萘等。作為調配量，就光硬化性與透明性的觀點而言，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言為 0.1 質量%～3 質量%的範圍、較佳為 0.5 質量%～3 質量%的範圍。若未滿 0.5 質量%，則不會發揮增感劑的提高效果，無法獲得所期待的硬度提高效果。另外，若超過 3 質量%，則存在著色變強的傾向，因此較佳為於所述範圍內使用。為了調整光硬化性或透明性，亦可組合多個萘系光增感劑。

【0043】 於以量產為目的的實際的製造步驟中，就生產性、安全性的方面而言，硬塗層理想的是於大氣環境下而非氮氣環境下形成，因此使用如光聚合起始劑（D）般的光裂解效率高的起始劑。該些總的來說原本就著色，或者於耐候試驗下具有容易變色的性質，因此無法大量地使用。另一方面，以光聚合起始劑（B）為代表的無著色的起始劑的感度容易不足，硬塗層表面因氧阻礙而硬化不足。因此，如上所述，必須使用特定量的光聚合起始劑（D），但於減少光聚合起始劑（D）的使用量的情況下，就光硬化性的觀點而言，特別是藉由併用光增感劑（C）來彌補感度不足，並且可

以低曝光量進行硬化，藉由於著色少的範圍內使用高感度的光聚合起始劑（D），可改善硬塗層表面的氧阻礙的影響且提高耐擦傷性。

【0044】 可於不脫離本發明的目的的範圍內於本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中添加各種添加劑。作為各種添加劑，可例示有機/無機填料、塑化劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗氧化劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑、脫模劑、發泡劑、成核劑、著色劑、螢光增白劑、交聯劑、分散助劑、樹脂成分等。

【0045】 本發明的光硬化性聚矽氧樹脂成形體可藉由對所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物照射可見光線或紫外線或電子束等活性能量線而使其硬化來製造，較佳為藉由照射波長 10 nm~400 nm 的紫外線或波長 400 nm~700 nm 的可見光線，可獲得硬化後的成形體。所使用的光的波長並無特別限制，特別是可較佳地使用波長 200 nm~400 nm 的近紫外線。作為可用作紫外線產生源的燈，可例示低壓水銀燈（輸出功率：0.4 W/cm~4 W/cm）、高壓水銀燈（40 W/cm~160 W/cm）、超高壓水銀燈（173 W/cm~435 W/cm）、金屬鹵素燈（80 W/cm~160 W/cm）等。

【0046】 作為藉由光照射等活性能量線的照射而獲得成形體（聚矽氧樹脂共聚物或硬化物）的方法，可為氧遮斷環境下或大氣環境下的任一種，但本發明的組成物即便為於大氣環境下的聚合硬化，亦可獲得良好的成形體，因此較佳為可於大氣環境下進行。例如可例示如下方法等：於具有任意的模穴形狀且由石英玻璃等

透明素材構成的模具內注入本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，利用紫外線燈照射紫外線來進行聚合硬化，使其自模具脫模，藉此製造所期望的形狀的成形體的方法；或者於不使用模具的情況下，例如於移動的鋼帶上使用刮刀或輥狀的塗佈機塗佈本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，利用紫外線燈使其聚合硬化，藉此製造片狀的成形體的方法等。

成形體的形狀為任意，可為薄膜或塗膜等。所述成形體可使本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚而獲得。本發明的成形體或硬化物為三維交聯聚合物，於該情況下，可採用與熱硬化性樹脂同樣的成形硬化法。

【0047】 進而，可例示如下方法：於聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、金屬板、玻璃等各種基材上塗佈本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，或者利用各種溶劑進行稀釋後塗佈，藉此於基材表面形成作為硬塗層被膜的成形體的方法。具體而言，可列舉流延法、輥塗法、棒塗法、噴霧塗佈法、氣刀塗佈法、旋塗法、流塗法、簾塗法及浸漬法。再者，塗敷膜厚考慮到乾燥、紫外線燈引起的硬化後的形成膜厚，根據固體成分濃度進行調整。於固體成分濃度的調整中使用溶劑的情況下，較佳為於塗佈後藉由乾燥等去除溶劑。乾燥溫度設為所使用的基材不變形的條件，就生產性的觀點而言，乾燥時間較佳為 1 小時以下。另外，就耐擦傷性及附著性的觀點而言，硬塗層被膜的厚度為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $1\ \mu\text{m}$

～60 μm。

以所述方式獲得的本發明的聚矽氧樹脂成形體的鉛筆硬度（依據 JISK5600）為 2H 以上，較佳為 3H 以上，較佳為耐擦傷性於鋼棉試驗中於至少 500 g 負荷下不會受損。另外，較佳為無色透明，黃色度（YI）的值未滿 2，更佳為未滿 1，進而佳為未滿 0.8。

[實施例]

【0048】 以下，示出本發明的實施例。再者，下述的實施例中使用的聚矽氧樹脂是藉由下述的合成例所示的方法而獲得者。

【0049】 [合成例 1]

於具備攪拌機、滴加漏斗、溫度計的反應容器中，裝入作為溶媒的 2-丙醇（IPA）40 ml 與作為鹼性觸媒的 5% 氫氧化四甲基銨水溶液（TMAH（tetramethylammonium hydroxide）水溶液）。向滴加漏斗中加入 IPA 15 ml 與 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷（MTMS：東麗道康寧（Toray Dow Corning）·聚矽氧股份有限公司製造的 SZ-6300）12.69 g，一邊對反應容器進行攪拌，一邊於室溫下花費 30 分鐘滴加 MTMS 的 IPA 溶液。於 MTMS 滴加結束後，不加熱而攪拌 2 小時。於攪拌 2 小時後，於減壓下去除溶媒，利用甲苯 50 ml 溶解。將反應溶液利用飽和食鹽水水洗至成為中性後，利用無水硫酸鎂脫水。將無水硫酸鎂過濾分離並進行濃縮，藉此獲得 25.8 g 的水解生成物（倍半矽氧烷）。所述倍半矽氧烷是可溶於各種有機溶劑的無色黏性液體。

其次，於具備攪拌機、迪恩-斯達克（Dean-Stark）、冷卻管的

反應容器中加入所述獲得的倍半矽氧烷 20.65 g、甲苯 82 ml 及 10%TMAH 水溶液 3.0 g，慢慢加熱，蒸餾去除水。進一步加熱至 130℃，於回流溫度下使甲苯進行再縮合反應。此時的反應溶液的溫度為 108℃。於甲苯回流後攪拌 2 小時後，結束反應。將反應溶液利用飽和食鹽水水洗至成為中性後，利用無水硫酸鎂脫水。將無水硫酸鎂過濾分離並進行濃縮，藉此獲得 18.77 g 的作為目標物的籠形倍半矽氧烷（混合物）。所得的籠形倍半矽氧烷（S1）是可溶於各種有機溶劑的無色黏性液體。

對再縮合反應後的反應物進行液相層析分離後的質譜分析，結果確認了於所述結構式（5）、（6）及（7）的分子結構中相對於以 R 為甲基丙烯醯基者帶有銨離子的分子離子，構成比例為 T8：T10：T12：其他約為 2：4：1：3，可確認為以籠形結構為主成分的聚矽氧樹脂。再者，T8、T10 及 T12 分別對應於式（5）、（6）及（7）中以 R 為甲基丙烯醯基者。

【0050】 [光透過率測定]

光聚合起始劑與光增感劑的 0.01 質量%溶液的光透過率使用分光光度計（島津製作所製造的 UV3600）、光程長度 1 cm 的硼矽酸玻璃製單元進行了測定。溶媒及參考使用丙二醇單甲醚測定波長 360 nm 的光透過率。以後，光透過率的記載表示藉由本方法測定的值。

【0051】 [實施例 1]

將合成例 1 中所得的於所有矽原子上具有甲基丙烯醯基的籠

型聚矽氧樹脂 (S1)：25 質量份、作為含有羥基的丙烯酸酯的二期戊四醇五丙烯酸酯 [OH1，日本化藥（股）製造的卡亞拉得（KAYARAD）DPHA 中含有 35 質量%]：26.25 質量份、不含羥基的二期戊四醇六丙烯酸酯 [a1，日本化藥（股）製造的卡亞拉得（KAYARAD）DPHA 中含有 65 質量%]：48.75 質量份、作為光聚合起始劑（B）的 1-羥基-環己基苯基酮（B1，光透過率 96.3%，IGM 公司製造的歐米拉得（Omnirad）184）：7.5 質量份、作為光增感劑（C）的 1,4-二乙氧基萘（光透過率 98.6%，川崎化成工業製造的安特拉庫（ANTHRACURE）UVS-2171）：0.5 質量份、作為光聚合起始劑（D）的 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮（D1，光透過率 87.4%，IGM 公司製造的歐米拉得（Omnirad）907）：0.75 質量份混合，獲得透明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物。

【0052】 其次，將所得的光硬化性聚矽氧樹脂組成物：50 質量份、丙二醇單甲醚：50 質量份、氟系表面調整劑：1 質量份混合，於大氣中，使用棒塗機以厚度成為 20 μm 的方式將該混合物澆鑄（流延）至 PET 基材（厚度 250 μm ）中。將其於 60℃ 下乾燥 10 分鐘後，使用 30 W/cm 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm^2 的累計曝光量使其硬化，獲得於 PET 基材表面形成厚度 10 μm 的聚矽氧樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。

【0053】 各種特性的評價利用以下方法進行測定。評價結果如表 1 所示。

[耐擦傷性]

使用#0000 鋼棉於負荷 500 g/cm^2 的負荷下對 PET 積層體試驗片進行 10 次往復試驗，目視評價傷痕的條數。進而，亦評價於負荷 1000 g/cm^2 的負荷下進行 1000 次往復試驗時的傷痕的條數，所述負荷 1000 g/cm^2 、1000 次往復試驗時的結果於表 1～表 2 中於括號中表示。

○：無傷痕

△：有未滿 10 條的傷痕

×：有 10 條以上的傷痕

【0054】 [鉛筆硬度]

關於 PET 積層體試驗片，依據 JIS K 5600，使用三菱鉛筆 UNI，以 750 g 負荷、45 度的角度進行刮削，目視判定無損傷的硬度。

○：2H 以上

×：未滿 2H

【0055】 [著色性]

關於 PET 積層體試驗片，使用分光光度計（島津製作所製造的 UV3600），以 PET 基材為空白進行 YI 測定並進行判定。

◎：YI 未滿 0.8

○：YI 為 0.8 以上且未滿 1.0

△：YI 為 1.0 以上且未滿 2.0

×：YI 為 2.0 以上

【0056】 [外觀]

關於 PET 積層體試驗片，藉由目視判定其外觀。

○：無異常

×：確認到異物、表面性不良

【0057】 [實施例 2～實施例 11 及比較例 1～比較例 2]

除了將調配組成設為表 1 及表 2 所示的重量比例以外，與實施例 1 同樣地獲得於表面形成有樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。然後，與實施例 1 同樣地進行評價。

【0058】 [實施例 12]

將合成例 1 中所得的於所有矽原子上具有甲基丙烯酸酯基的籠型聚矽氧樹脂 (S1)：25 質量份、作為含有羥基的丙烯酸酯的二期戊四醇五丙烯酸酯 [OH1，日本化藥 (股) 製造的卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA 中含有 35 質量%]：26.25 質量份、不含羥基的二期戊四醇六丙烯酸酯 [a1，日本化藥 (股) 製造的卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA 中含有 65 質量%]：48.75 質量份、作為光聚合起始劑 (D) 的 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮 (D1，光透過率 87.4%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 907)：8 質量份混合，獲得透明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物。

【0059】 其次，將所得的光硬化性聚矽氧樹脂組成物：50 質量份、丙二醇單甲醚：50 質量份、氟系表面調整劑：1 質量份混合，於大氣中，使用棒塗機以厚度成為 20 μm 的方式將該混合物澆鑄 (流延) 至 PET 基材 (厚度 250 μm) 中。將其於 60℃ 下乾燥 10 分鐘後，使用 30 W/cm 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm² 的累計曝

光量使其硬化，獲得於 PET 基材表面形成厚度 10 μm 的聚矽氧樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。

【0060】 各種特性的評價利用以下方法進行測定。評價結果如表 3 所示。

[耐擦傷性]

使用#0000 鋼棉於負荷 500 g/cm^2 的負荷下對 PET 積層體試驗片進行 10 次往復試驗，目視評價傷痕的條數。

○：無傷痕

△：有未滿 10 條的傷痕

×：有 10 條以上的傷痕

[鉛筆硬度]

關於 PET 積層體試驗片，依據 JIS K 5600，使用三菱鉛筆 UNI，以 750 g 負荷、45 度的角度進行刮削，目視判定無損傷的硬度。

○：2H 以上

×：未滿 2H

[著色性]

關於 PET 積層體試驗片，使用分光光度計（島津製作所製造的 UV3600），以 PET 基材為空白進行 YI 測定並進行判定。

◎：YI 未滿 0.8

○：YI 為 0.8 以上且未滿 1.0

△：YI 為 1.0 以上且未滿 2.0

×：YI 為 2.0 以上

[外觀]

關於 PET 積層體試驗片，藉由目視判定其外觀。

○：無異常

×：確認到異物、表面性不良

【0061】 [實施例 13～實施例 19 及比較例 3～比較例 7]

除了將調配組成設為表 3 及表 4 所示的重量比例以外，與實施例 12 同樣地獲得於表面形成有樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。

【0062】 表中的縮略語如下所述。

S1：合成例 1 中所得的聚矽氧樹脂

OH1：二季戊四醇五丙烯酸酯[日本化藥（股）製造的卡亞拉得（KAYARAD）DPHA 中含有 35 質量%]

a1：二季戊四醇六丙烯酸酯[日本化藥（股）製造的卡亞拉得（KAYARAD）DPHA 中含有 65 質量%]

OH2：季戊四醇三丙烯酸酯[共榮社化學（股）製造的萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）PE-3A 中含有 60 質量%]

a2：季戊四醇四丙烯酸酯[共榮社化學（股）製造的萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）PE-3A 中含有 40 質量%]

a3：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯[新中村化學（股）製造的 A-TMPT]

a4：二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯[共榮社化學（股）製造的

萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）DCP-A]

U1：胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物[新中村化學（股）製造的 UA-122P]

B1：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光聚合起始劑 1-羥基-環己基苯基酮(光透過率 96.3%，IGM 公司製造的歐米拉得（Omnirad）184）

B2：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光聚合起始劑 2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮（光透過率 96.0%，IGM 公司製造的歐米拉得（Omnirad）127）

C：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光增感劑 1,4-二乙氧基萘（光透過率 98.6%，川崎化成工業製造的安特拉庫（ANTHRACURE）UVS-2171）

D1：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮（光透過率 87.4%，IGM 公司製造的歐米拉得（Omnirad）907）

D2：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑 雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦（光透過率 66.5%，IGM 公司製造的歐米拉得（Omnirad）819）

D3：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑 乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯

基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙醯基肟)(光透過率 1.5%，巴斯夫 (BASF) 公司製造的豔佳固 (Irgacure) OXE02)

P：氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基]-乙酯與氧基-苯基-乙酸 2-[2-羥基-乙氧基]-乙酯的混合物 (IGM (股) 製造的歐米拉得 (Omnirad) 754)

E：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光增感劑 9,10-二乙氧基蒽 (光透過率 2.0%，川崎化成工業製造的安特拉庫 (ANTHRACURE) UVS-1101)

Q1：鹵素系阻燃劑 (第一工業製藥製造的皮羅古德 (PYROGUARD) SR-720N)

Q2：螢光增白劑 (巴斯夫 (BASF) 製造的汀普魯 (Tinopal) OB)

不飽和化合物合計：不飽和化合物的合計量 (質量份)

OH 合計：含有羥基的不飽和化合物的合計量 (質量份)

OH 比例：不飽和化合物中含有羥基的不飽和化合物的比例 (質量%)

【0063】 [表 1]

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
		1	2	3	4	5	6	7
調配	S1	25	25	10	10	10	10	10
	OH1	26.25	26.25	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
	OH2	0	0	12	12	12	12	12
	a1	48.75	48.75	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
	a2	0	0	8	8	8	8	8
	a3	0	0	0	0	0	0	0
	a4	0	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0	0
	B1	7.5	0	7.5	7.5	5	0	0
	B2	0	7.5	0	0	0	5	5
	C	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1
	D1	0.75	0.75	0.5	0.25	0.75	0.75	0.75
	D2	0	0	0.25	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0.05	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0	7
	Q2	0	0	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		75	75	90	90	90	90	90
OH 合計		26.25	26.25	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
OH 比例		35%	35%	41%	41%	41%	41%	41%
評價	耐擦傷性	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)
	鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○
	著色性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	外觀	○	○	○	○	○	○	○

【 0064】 [表 2]

		實施例	比較例	實施例	實施例	實施例	比較例
		8	1	9	10	11	2
調配	S1	10	25	25	25	25	25
	OH1	24.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
	OH2	12	0	0	0	0	0
	a1	45.5	0	48.75	48.75	48.75	19.5
	a2	8	0	0	0	0	0
	a3	0	75	0	0	0	45
	a4	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0
	B1	0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	B2	5	0	0	0	0	0
	C	1	0.5	0	0.5	0	0.5
	D1	0.75	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75
	D2	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0.5	0
	Q1	0	0	0	0	0	0
	Q2	0.1	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		90	75	75	75	75	75
OH 合計		36.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
OH 比例		41%	0%	35%	35%	35%	14%
評價	耐擦傷性	○ (○)	× (×)	Δ (Δ)	○ (○)	○ (○)	Δ (Δ)
	鉛筆硬度	○	×	○	○	○	○
	著色性	◎	○	○	○	○	○
	外觀	○	○	○	○	○	○

【 0065】 [表 3]

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
		12	13	14	15	16	17	18
調配	S1	25	25	25	25	25	3	3
	OH1	26.25	0	10.5	10.5	10.5	23.45	23.45
	OH2	0	45	18	18	18	18	18
	a1	48.75	0	19.5	19.5	19.5	43.55	43.55
	a2	0	30	12	12	12	12	12
	a3	0	0	15	0	0	0	0
	a4	0	0	0	15	0	0	0
	U1	0	0	0	0	15	0	0
	B1	0	0	3	3	3	0	0
	B2	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0	0
	D1	8	8	5	5	5	8	8
	D2	0	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0	7
	Q2	0	0	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		75	75	75	75	75	97	97
OH 合計		26.25	45	28.5	28.5	28.5	41.45	41.45
OH 比例		35%	60%	38%	38%	38%	43%	43%
評價	耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○
	著色性	○	○	○	○	○	○	○
	外觀	○	○	○	○	○	○	○

【 0066 】 [表 4]

		實施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		19	3	4	5	6	7
調配	S1	3	3	25	25	25	3
	OH1	23.45	23.45	0	10.5	26.25	23.45
	OH2	18	18	0	0	0	18
	a1	43.55	43.55	0	19.5	48.75	43.55
	a2	12	12	0	0	0	12
	a3	0	0	75	45	0	0
	a4	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0
	B1	0	0	0	0	0	0
	B2	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0
	D1	8	20	8	8	0	30
	D2	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	8	0
	E	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0
	Q2	0.1	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		97	97	75	75	75	97
OH 合計		41.45	41.45	0	10.5	26.25	41.45
OH 比例		43%	43%	0%	14%	35%	43%
評價	耐擦傷性	○	○	×	×	×	○
	鉛筆硬度	○	○	×	○	×	○
	著色性	○	×	○	○	×	×
	外觀	○	○	○	○	○	×

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，包含：

將聚矽氧樹脂（A1）與不飽和化合物（A2）以 1：99～99：1 的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物（A）；以及

0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑（D），

所述不飽和化合物（A2）於分子中包含至少一個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂（A1）進行自由基共聚，其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或 $-O-C(=O)-$ 基， R^4 表示氫原子或烷基，且所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物的特徵在於，

所述不飽和化合物（A2）的至少 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，

相對於所述聚矽氧樹脂組成物（A）而言光聚合起始劑（D）以 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%進行調配。

【請求項 2】如請求項 1 所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，其中所述不飽和化合物（A2）的 10 質量%～100 質量%為於分子中包含至少兩個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不飽和基的非聚矽氧型多官能不飽和化合物，其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或 $-O-C(=O)-$ 基， R^4 表示氫原子或烷基。

【請求項 3】如請求項 1 或請求項 2 所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，其中所述聚矽氧樹脂（A1）以由通式（1）所表示且於結構

單元中具有籠形結構的聚有機倍半矽氧烷為主成分，



其中，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，n 為 8、10 或 12。

【請求項 4】如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，進而包含 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光聚合起始劑（B）。

【請求項 5】如請求項 4 所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，其中 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光聚合起始劑（B）是羥基苯基酮系光聚合起始劑。

【請求項 6】如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，進而包含 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光增感劑（C）。

【請求項 7】如請求項 6 所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，其中 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光增感劑（C）為蔡系光增感劑。

【請求項 8】如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，其中 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑（D）是選自由 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑、氧化膦系光聚合起始劑及肟酯系光聚合起

始劑所組成的群組中的一種以上的光聚合起始劑。

【請求項 9】一種聚矽氧樹脂成形體，是使如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚並由其硬化而獲得。

【請求項 10】一種聚矽氧樹脂成形體的製造方法，其特徵在於，於大氣下對如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的光硬化性聚矽氧樹脂組成物照射活性能量線並進行自由基共聚而形成聚矽氧樹脂成形體。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光硬化性聚矽氧樹脂組成物及由其硬化成的聚矽氧樹脂成形體以及該成形體的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可獲得高耐擦傷性及透明性等優異的成形體的光硬化性聚矽氧樹脂組成物、以及由其硬化而獲得的作為三維交聯體的聚矽氧樹脂成形體。

【先前技術】

【0002】 近年來，於顯示器或移動設備、家電製品、汽車零件等所有領域中，對設計性或輕量化、薄型化的需求日益增強，作為該些的表面保護構件，可使用塑膠或輕量化金屬等來代替以往的玻璃或金屬。但是，塑膠或一部分輕量化金屬存在表面硬度低而容易受損的課題。因此，可使用設置有保護表面的硬塗層的方法。

【0003】 所述硬塗層大多使用丙烯酸系組成物。丙烯酸系組成物通常藉由利用紫外線或電子束等活性能量線照射而進行的自由基反應來成膜及硬化，因此可於短時間且低溫下硬化，藉由調配的樹脂組成可保持韌性，因此可廣泛用於塗料、接著劑等中。

【0004】 作為所述硬塗層的一例，本發明者等人著眼於具有籠型結構且具有反應性官能基的聚矽氧樹脂而進行了研究，發現藉由增加所述具有籠型結構的聚矽氧樹脂中的反應性官能基數且以特定比率調配可與其進行自由基共聚的不飽和化合物，可提供高表

面硬度、耐熱性、機械特性及尺寸穩定性等的平衡優異並且透明的聚矽氧樹脂成形體，揭示了其可較佳地用作無機玻璃的替代用途（專利文獻 1～專利文獻 2）。另外，關於所述具有籠型結構的聚矽氧樹脂的製造方法，特別是於專利文獻 3 中進行了揭示。

【0005】 然而，關於所述聚矽氧樹脂組成物，於在大氣中進行自由基聚合反應引起的硬化的情況下，受到氧阻礙的影響，因此硬化不進展，故難以獲得充分的耐擦傷性。為了改善大氣硬化性，通常光聚合起始劑使用高感度的材料且增加調配量或增加曝光量，但該些方法的課題是於硬化膜上殘留有光聚合起始劑的著色。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利第 4558643 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 5698566 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-143449 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

本發明的目的在於提供一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，於不需要遮斷氧的高價設備而亦適用於一般的塗敷設備等時，減少了使包含聚矽氧樹脂、不飽和化合物及光聚合起始劑的光硬化性聚矽氧樹脂組成物硬化時所產生的氧阻礙的影響，且即便為低曝光量亦可提供充分的耐擦傷性與著色少的聚矽氧樹脂成形體。

[解決課題之手段]

第 2 頁，共 32 頁(發明說明書)

097475pif1_主修 1_無劃線

【0008】 本發明者等人對所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物、特別是對其組成中的可進行自由基聚合的不飽和化合物與光聚合起始劑的組合進行了深入研究，結果發現，藉由調配規定量的包含羥基的化合物作為不飽和化合物，且使用規定量的特定的光聚合起始劑及較佳為特定的光增感劑，可解決所述課題，從而完成了本發明。

【0009】 即，本發明為一種光硬化性聚矽氧樹脂組成物，包含：

將聚矽氧樹脂（A1）與不飽和化合物（A2）以 1：99～99：1 的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物（A）；以及

0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑（D），

所述不飽和化合物（A2）於分子中包含至少一個- R^3 - $CR^4=CH_2$ 或- $CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或-O-C(=O)-基， R^4 表示氫原子或烷基]所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂（A1）進行自由基共聚，且所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物的特徵在於，

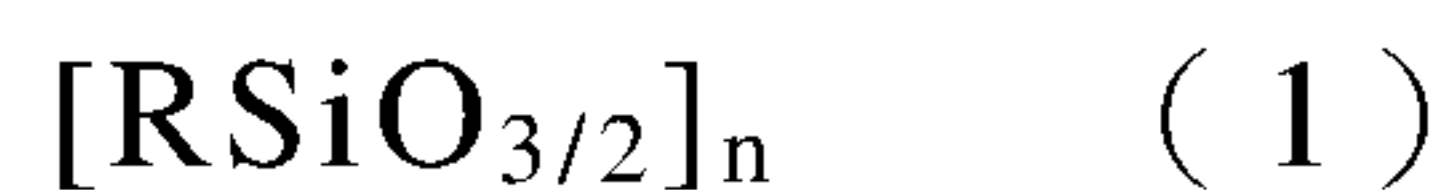
所述不飽和化合物（A2）的至少 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，

相對於所述聚矽氧樹脂組成物（A）而言光聚合起始劑（D）以 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%進行調配。

【0010】 所述不飽和化合物（A2）的 10 質量%～100 質量%可為於分子中包含至少兩個- R^3 - $CR^4=CH_2$ 或- $CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或-O-C(=O)-基， R^4 表示氫原子或烷基]所表示的不

飽和基的非聚矽氧型多官能不飽和化合物。

【0011】 所述聚矽氧樹脂（A1）可以由通式（1）



[其中，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，n 為 8、10 或 12]所表示且於結構單元中具有籠形結構的聚有機倍半矽氧烷為主成分。

【0012】 所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物可進而包含 0.01 質量% 溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90% 以上的光聚合起始劑（B）。此處，所述光聚合起始劑（B）可為羥基苯基酮系光聚合起始劑。

【0013】 所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物可進而包含 0.01 質量% 溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90% 以上的光增感劑（C）。此處，所述光增感劑（C）可為蔡系光增感劑。

【0014】 所述 0.01 質量% 溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90% 的光聚合起始劑（D）可為選自由 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑、醯基氧化膦系光聚合起始劑及脲酯系光聚合起始劑所組成的群組中的一種以上的光聚合起始劑。

【0015】 另外，本發明為一種聚矽氧樹脂成形體，是使所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚並由其硬化而獲得。

【0016】 進而，本發明為一種聚矽氧樹脂成形體的製造方法，其

特徵在於，於大氣下對所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物照射活性能量線並進行自由基共聚而形成聚矽氧樹脂成形體。

[發明的效果]

【0017】 根據本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，可獲得具有高耐擦傷性、高透明性且具有高耐熱性的成形體，即便於大氣環境下亦可獲得充分的性能，因此例如適合作為顯示器、移動設備的框體、家電製品或汽車內飾材料、建築構件等各種用途的表面保護構件。

【實施方式】

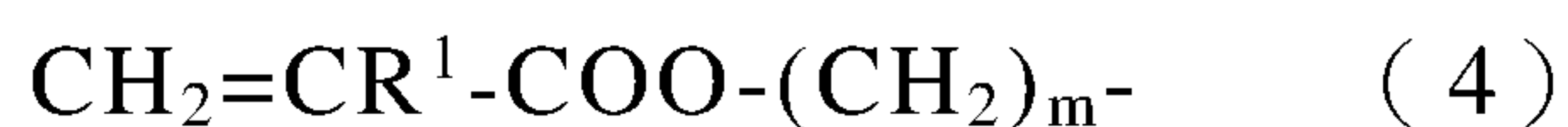
【0018】 以下，對本發明進一步進行說明。

本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物包含將聚矽氧樹脂（A1）（以下，亦稱為「本聚矽氧樹脂」）與不飽和化合物（A2）（以下，亦簡稱為「不飽和化合物」）以 A1：A2=1：99～99：1 的質量比例調配成的聚矽氧樹脂組成物（A），所述不飽和化合物（A2）於分子中包含至少一個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不飽和基且可與所述聚矽氧樹脂（A1）進行自由基共聚，所述不飽和化合物（A2）的至少 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，另外，除了所述聚矽氧樹脂組成物（A）以外，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言以 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%包含 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑（D）。

【0019】 本發明中使用的本聚矽氧樹脂（A1）可使用公知的聚矽

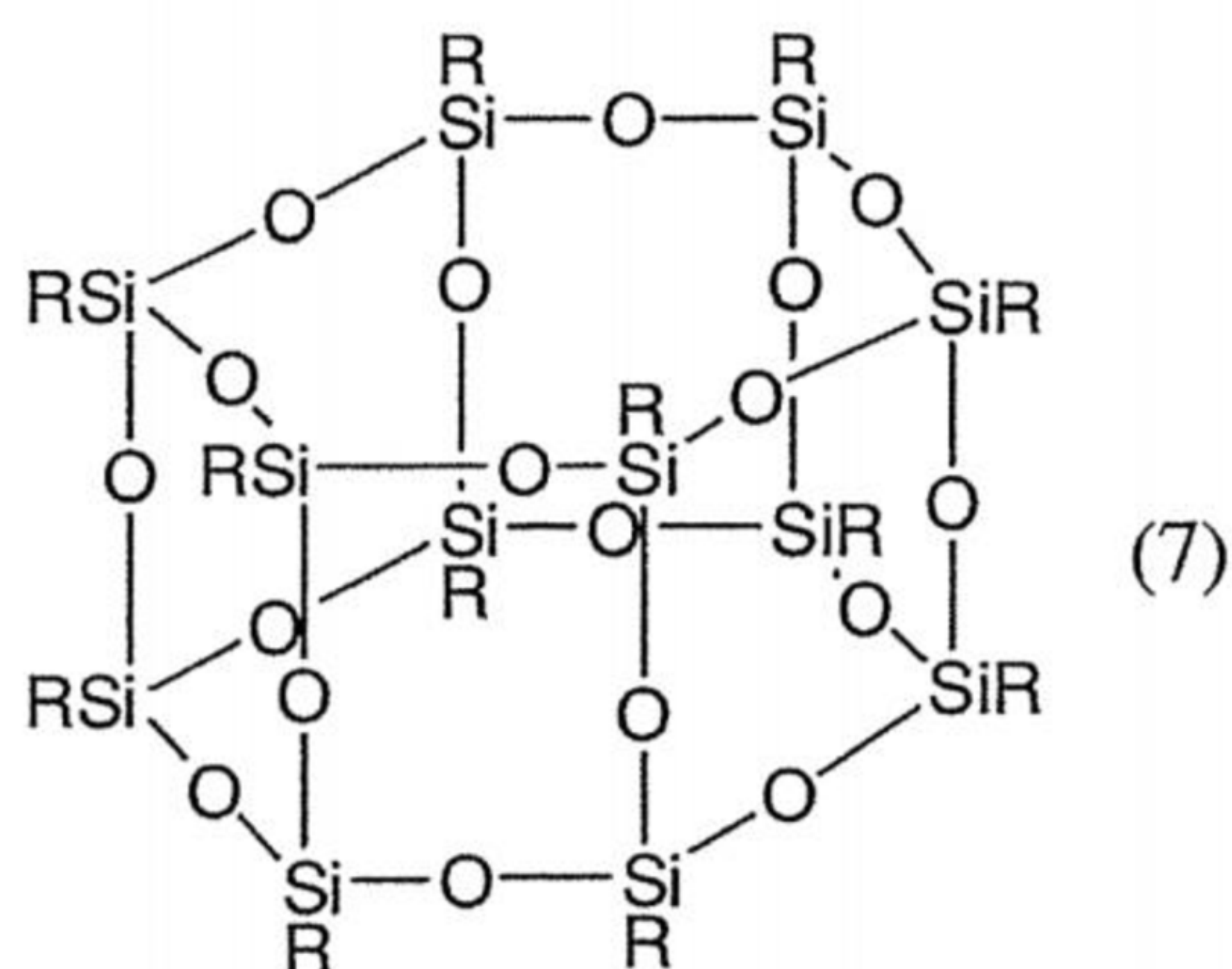
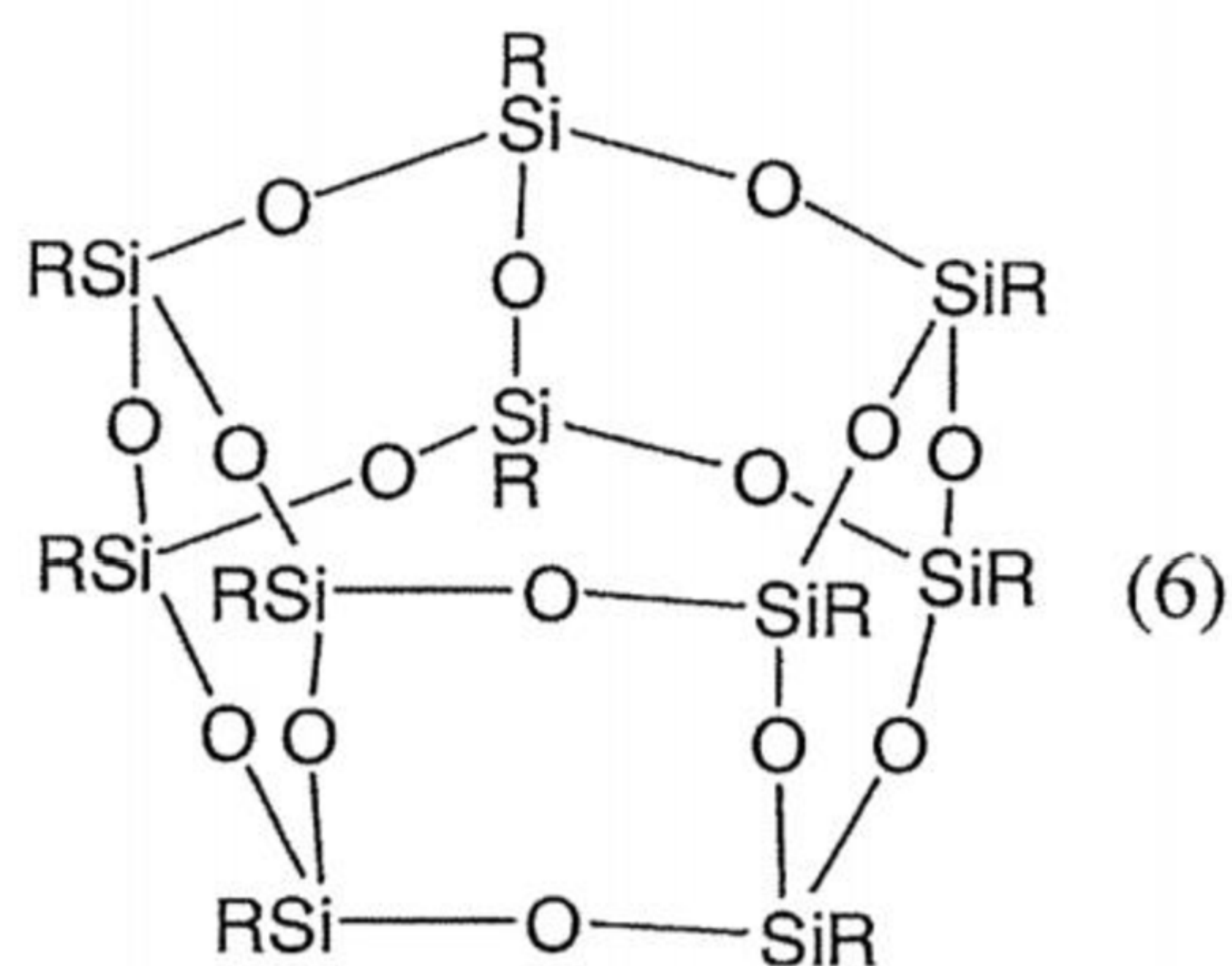
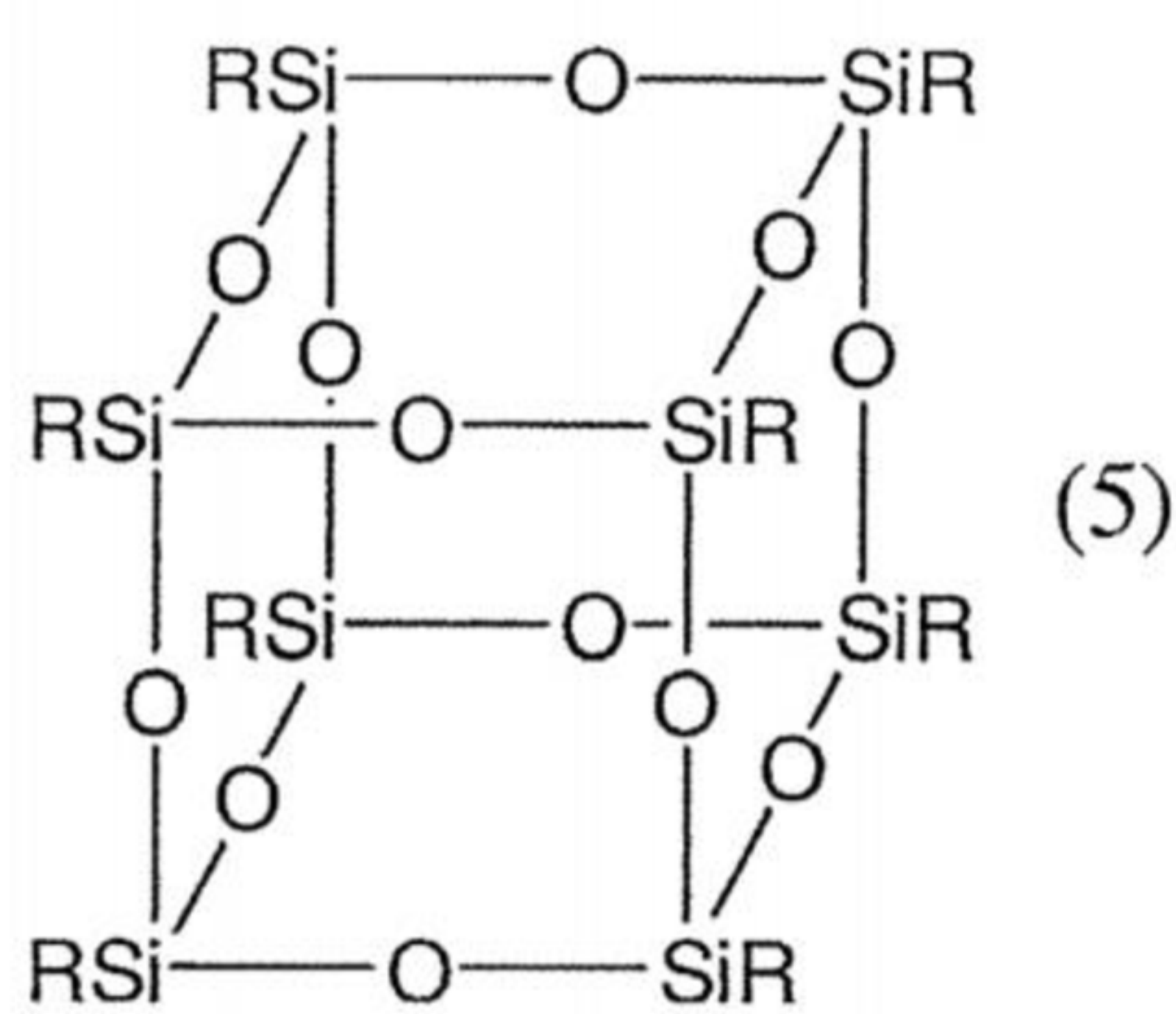
氧系樹脂，較佳的態樣為以由所述通式（1）所表示且於結構單元中具有籠形結構的聚有機倍半矽氧烷（亦稱為籠形聚有機倍半矽氧烷。將聚有機倍半矽氧烷亦稱為倍半矽氧烷）為主成分者。

通式（1）中，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，n 為 8、10 或 12。作為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，可列舉下述通式（4）所表示的基。通式（4）中，m 為 1~3 的整數，R¹ 為氫原子或甲基。



【0020】 所述聚矽氧樹脂含有於分子中的矽原子上具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基。作為通式（1）中的 n 為 8、10、12 的籠型聚有機倍半矽氧烷的具體結構，分別可列舉下述結構式（5）、（6）及（7）所表示的籠型結構體。再者，下述式中的 R 表示與通式（1）中的 R 為相同者。

【0021】 [化 1]



【0022】 此處，所述聚矽氧樹脂可藉由所述專利文獻 3 等所記載的方法製造。例如，可使 RSiX_3 所表示的矽化合物於極性溶媒及鹼性觸媒存在下進行水解反應，同時使其一部分縮合，使所得的水解生成物進而於非極性溶媒及鹼性觸媒存在下再縮合而獲得。

此處，R 為具有(甲基)丙烯醯基的有機官能基，具體而言為所述通式（4）所表示的基，另外，X 表示水解性基。若示出較佳的 R 的具體例，則可例示 3-甲基丙烯醯氧基丙基、甲基丙烯醯氧基甲基、3-丙烯醯氧基丙基。

【0023】 水解性基 X 若為具有水解性的基，則並無特別限定，可列舉烷氧基、乙醯氧基等，較佳為烷氧基。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基或異丙氧基、或者正丁氧基、異丁氧基或第三丁氧基等。甲氧基因反應性高而較佳。

【0024】 若示出 RSiX_3 所表示的矽化合物中的較佳的化合物，則可列舉：甲基丙烯醯氧基甲基三乙氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基甲基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三氯矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三氯矽烷。其中，較佳為使用原料容易獲取的 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。

【0025】 作為水解反應中使用的鹼性觸媒，可例示氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉍等鹼金屬氫氧化物、或者氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、氫氧化苄基三乙基銨等氫氧化銨鹽。該些中，就觸媒活性高的方面而言，可較佳地使用氫氧化四甲基銨。鹼性觸媒通常用作水溶液。

【0026】 關於水解反應條件，反應溫度較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。若反應溫度低於 0°C ，則反應速度變慢，水解性

基以未反應的狀態殘存，結果花費了大量的反應時間。另一方面，若高於 60℃，則反應速度過快，因此進行複雜的縮合反應，結果促進水解生成物的高分子量化。另外，反應時間較佳為 2 小時以上。若反應時間不足 2 小時，則有水解反應未充分進行且水解性基以未反應的狀態殘存之虞。

【0027】 水解反應需要水的存在，其亦可由鹼性觸媒的水溶液供給，亦可以另外的水的形式加入。水的量可為足以水解水解性基的量以上，較佳為理論量的 1.0 倍量～1.5 倍量。另外，水解時必須使用有機極性溶媒，作為有機極性溶媒，可使用甲醇、乙醇、2-丙醇等醇類、或者其他有機極性溶媒。較佳為與水具有溶解性的碳數 1～6 的低級醇類，更佳為使用 2-丙醇。若使用非極性溶媒，則反應體系不均勻，水解反應未充分進行，未反應的水解性基殘存而欠佳。

【0028】 於水解反應結束後，分離水或含水的反應溶媒。水或含水的反應溶媒的分離可採用減壓蒸發等手段。為了充分去除水分或其他雜質，可採用添加非極性溶媒來溶解水解反應生成物，利用食鹽水等清洗所述溶液，然後利用無水硫酸鎂等乾燥劑進行乾燥等手段。若利用蒸發等手段分離非極性溶媒，則可回收水解反應生成物，若非極性溶媒可用作接下來的反應中使用的非極性溶媒，則無需將其分離。

【0029】 於水解反應中，與水解一起發生水解物的縮合反應。伴隨著水解物的縮合反應的水解生成物通常成為數量平均分子量為

1400～5000 的無色的黏性液體。水解生成物根據反應條件而不同，成為數量平均分子量為 1400～3000 的寡聚物，水解性基 X 的大部分、較佳為幾乎全部被取代為 OH 基，進而所述 OH 基的大部分、較佳為 95%以上進行縮合。水解生成物的結構為多種籠型、梯型、無規型的倍半矽氧烷，即使是採用籠型結構的化合物，完全籠型結構的比例亦少，主要是籠的一部分打開的不完全籠型結構。因此，藉由將該水解中獲得的水解生成物進而於鹼性觸媒存在下在有機溶媒中加熱而使矽氧烷鍵縮合（稱為再縮合），藉此選擇性地製造籠型結構的倍半矽氧烷。

【0030】 具體而言，以如下方式進行。即，如上所述，於水解反應結束後分離水或含水的反應溶媒後，於非極性溶媒及鹼性觸媒的存在下進行再縮合反應。關於再縮合反應的反應條件，反應溫度較佳為 100℃～200℃ 的範圍，進而更佳為 110℃～140℃。另外，若反應溫度過低，則無法獲得為了進行再縮合反應而言充分的驅動力而反應不進行。若反應溫度過高，則(甲基)丙烯鹽基有可能發生自聚合反應，因此需要抑制反應溫度或添加聚合抑制劑等。反應時間較佳為 2 小時～12 小時。非極性溶媒的使用量可為足以溶解水解反應生成物的量，鹼性觸媒的使用量相對於水解反應生成物而言，可為 0.1 質量%～10 質量%（wt%）的範圍內。

【0031】 作為非極性溶媒，只要是與水無溶解性的溶媒或者幾乎無溶解性的溶媒即可，較佳為烴系溶媒。所述烴系溶媒有甲苯、苯、二甲苯等沸點低的非極性溶媒。其中，較佳為使用甲苯。另

外，作為鹼性觸媒，可使用所述水解反應中使用的鹼性觸媒，可列舉氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銻等鹼金屬氫氧化物、或者氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苳基三甲基銨、氫氧化苳基三乙基銨等氫氧化銨鹽，但較佳為於四烷基銨等非極性溶媒中為可溶性的觸媒。

【0032】 另外，再縮合中使用的水解生成物較佳為使用進行水洗、脫水並濃縮者，但亦可不進行水洗、脫水而使用。於所述反應時，水可存在，但不需要積極地加入，可限於鹼性觸媒溶液所帶入的水分程度。再者，於水解生成物的水解未充分進行的情況下，必須為水解殘存的水解性基所需的理論量以上的水分，但通常水解反應充分進行。於再縮合反應後，將觸媒水洗去除並濃縮，可獲得倍半矽氧烷混合物。所得的倍半矽氧烷混合物較佳為分子中的矽原子數與(甲基)丙烯醯基數相等。

【0033】 以所述方式獲得的倍半矽氧烷混合物根據反應條件或水解生成物的狀態而不同，認為構成成分是多種籠型倍半矽氧烷為整體的 70%以上且剩餘為梯形、無規交聯型的倍半矽氧烷。由於該些難以分離且花費大量功夫，因此於本發明中在使用通式(1)所表示的籠型倍半矽氧烷的情況下，較佳為使用含有 70%以上的多種籠型倍半矽氧烷的倍半矽氧烷。再者，若籠型倍半矽氧烷含量為 70%以上，則所得的效果並無差異。多種籠型倍半矽氧烷的構成成分中，通式(5)所表示的 T8 為 20%~40%，通式(6)所表示的 T10 為 40%~50%，且其他成分為通式(7)所表示的 T12。

T8 藉由將倍半矽氧烷混合物於 20°C 以下放置，可作為針狀結晶析出並分離。再者，關於籠型倍半矽氧烷的含有比例，例如可使用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）或液相層析質譜儀（liquid Chromatograph Mass Spectrometer，LC-MS）等進行確認。

【0034】 所述聚矽氧樹脂可為 T8～T12 的混合物，亦可為由其分離或濃縮 T8 等的一個或兩個以上而成者，但並不限定於藉由所述製法獲得的聚矽氧樹脂。關於含有所述聚矽氧樹脂的本聚矽氧樹脂（A1），如後所述以與不飽和化合物成為 A1：A2=1：99～99：1、較佳為 3：97～80：20 的質量比例的方式進行調配。所述 A1 較佳為可以於光硬化性聚矽氧樹脂組成物中成為 2.5 質量%～75 質量%的方式進行調配。

【0035】 於聚矽氧樹脂組成物（A）中，關於可與本聚矽氧樹脂（A1）共聚的不飽和化合物（A2），至少其 20 質量%以上為含有羥基的不飽和化合物，另外，含有至少一個以上不飽和基。

所述不飽和基由 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或 $-O-C(=O)-$ 基， R^4 表示氫原子或烷基] 所表示。於 R^3 為伸烷基、亞烷基的情況下，該些的碳數較佳為 1～6，於 R^4 為烷基的情況下，較佳為甲基。

【0036】 不飽和化合物（A2）較佳為含有 10 質量%～100 質量%具有兩個以上或三個以上所述不飽和基的多官能不飽和化合物。藉由調配所述多官能不飽和化合物，可獲得高表面硬度的成形

體。多官能不飽和化合物較佳為不含矽原子的非聚矽氧型化合物。

於所述多官能不飽和化合物中，作為含有羥基的不飽和化合物，可例示季戊四醇三丙烯酸酯、二甲基丙烯酸甘油酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯等。該些於分子中具有羥基，因此藉由利用羥基的相互作用使分子間的距離縮短而產生的自由基與雙鍵迅速反應，藉此硬化速度提高，於氧與自由基的反應前進行自由基聚合，因此可抑制氧引起的硬化阻礙。如上所述，聚矽氧樹脂組成物（A）中調配的不飽和化合物（A2）的 20 質量%以上必須為含有羥基的不飽和化合物，較佳為 A2 中的 30 質量%以上可為含有羥基的不飽和化合物。若低於所述範圍，則分子間的相互作用的效果會減弱。調配的上限並無特別上限，但若超過 60 質量%，則抑制氧阻礙的效果幾乎未上升。

【0037】 另一方面，作為不含羥基的不飽和化合物，可例示三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。另外，除該些以外，亦可使用如下化合物等：將利用乙烯、異丙烯等二醇或 γ -丁內酯等對季戊四醇、二季戊四醇的一部分或全部的羥基進行改質而獲得的骨架的末端羥基全部進一步利用 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ [其中， R^3 表示伸烷基、亞烷基或 $-O-C(=O)-$ 基， R^4 表示氫原子或烷基] 所表示的不飽和基進行改質的化合物等。或者，可例示胺基甲酸酯丙烯酸酯、丙烯酸共聚物丙烯酸酯等。另外，該些多官能不飽和化合物或不含羥基的不飽和化合物等可分別單獨使用，亦可混合使用兩種以上。

【0038】 另外，於所述不飽和化合物（A2）中，可於不降低表面硬度的範圍內調配反應性的單官能或其他二官能單體（不飽和化合物）。作為單官能單體，可例示苯乙烯、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯啉酮、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯等。作為其他二官能單體，可例示三丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、雙酚 A 二縮水甘油醚二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯等。

單官能單體或其他二官能單體較佳為於所述不飽和化合物（A2）中含有 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。若以多於 20 質量%進行調配，則存在表面硬度降低的傾向，因此欠佳。

【0039】 再者，本說明書中，將調配有所述聚矽氧樹脂（A1）與所述不飽和化合物（A2）者稱為聚矽氧樹脂組成物（A），將於所述聚矽氧樹脂組成物（A）中調配有後述的光聚合起始劑（B）、光增感劑（C）及/或光聚合起始劑（D）（以及根據需要的其他添加劑等）者稱為本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物。

關於調配的方法，可先調配聚矽氧樹脂（A1）與不飽和化合物（A2），或者可同時調配聚矽氧樹脂（A1）、不飽和化合物（A2）、後述的光聚合起始劑（B）與光增感劑（C）及/或光聚合起始劑（D），調配的順序任意。另外，如後所述，本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中可含有各種添加劑，但該些的調配順序亦為任意。

【0040】 本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中使用的光聚合起始劑（D）必須使用 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%且於長波長區域具有吸收的光聚合起始劑。作為所述光聚合起始劑（D），較佳為可列舉選自由 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑、氧化膦系光聚合起始劑及脲酯系光聚合起始劑所組成的群組中的一種以上的光聚合起始劑，其中，更佳為使用光裂解效率高的 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑。作為 α -胺基苯烷基酮系光聚合起始劑的具體的化合物，可例示 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉代苯基)-丁酮-1、2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等。作為調配量，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言為 0.1 質量%以上且未滿 20 質量%。就光硬化性與透明性（著色性）的觀點而言，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言較佳為 0.1 質量%~10 質量%的範圍，特別是就透明性（著色性）的觀點而言，更佳為 0.1 質量%以上且未滿 5 質量%，最佳為 0.1 質量%~1 質量%的範圍。若未滿 0.1 質量%，則光硬化性的感度低，無法獲得充分的硬度的硬化物。另外，若為 20 質量%以上，則存在著色變強的傾向。另外，為了調整光硬化性或透明性，可組合氧化膦系及脲酯系光聚合起始劑，亦可單獨使用。作為氧化膦系光聚合起始劑的具體的化合物，可例示雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦等。另外，作為脲酯系光聚合起始劑的具體的化合物，可例示乙酮,1-[9-乙基

-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙醯基肟)、1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲醯基肟)]等。進而，於相對於聚矽氧樹脂組成物(A)而言使用0.1質量%~1質量%的較少的所述光聚合起始劑(D)的情況下，特別是就光硬化性的觀點而言，較佳為併用後述的光增感劑(C)。

【0041】另外，本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中，亦可使用如下的光聚合起始劑(B)與光增感劑(C)。

此處，作為本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中使用的光聚合起始劑(B)，較佳為使用0.01質量%溶液的光程長度1 cm、波長360 nm的光透過率為90%以上且於可見光區域無吸收的透明性高的光聚合起始劑。作為所述光聚合起始劑(B)，較佳為可列舉羥基苯基酮系光聚合起始劑，作為具體的化合物，可例示1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮等。作為調配量，就光硬化性與透明性的觀點而言，相對於聚矽氧樹脂組成物(A)而言為1質量%~10質量%的範圍、較佳為3質量%~10質量%的範圍。若未滿1質量%，則光硬化性的感度的提高效果低，無法獲得所期待的硬度提高效果。另外，若超過10質量%，則存在著色變強的傾向，有時未反應的光聚合起始劑會滲出，因此較佳為於所述範圍內使用。另外，為了調整光硬化性或透明性，亦可組合多個羥基苯基酮系光聚合起始劑。

【0042】 另外，作為本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中使用的光增感劑（C），較佳為使用 0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上且於可見光區域無吸收的透明性高的光增感劑。作為所述光增感劑（C），可較佳地列舉萘系光增感劑，作為具體的化合物，可例示 1,4-二甲氧基萘、1,4-二乙氧基萘、1,4-二(正丙氧基)萘或 1,4-二(異丙氧基)萘、2,6-二甲氧基萘、2,6-二乙氧基萘、2,6-二(正丙氧基)萘或 2,6-二(異丙氧基)萘等。作為調配量，就光硬化性與透明性的觀點而言，相對於聚矽氧樹脂組成物（A）而言為 0.1 質量%~3 質量%的範圍、較佳為 0.5 質量%~3 質量%的範圍。若未滿 0.5 質量%，則不會發揮增感劑的提高效果，無法獲得所期待的硬度提高效果。另外，若超過 3 質量%，則存在著色變強的傾向，因此較佳為於所述範圍內使用。為了調整光硬化性或透明性，亦可組合多個萘系光增感劑。

【0043】 於以量產為目的的實際的製造步驟中，就生產性、安全性的方面而言，硬塗層理想的是於大氣環境下而非氮氣環境下形成，因此使用如光聚合起始劑（D）般的光裂解效率高的起始劑。該些總的來說原本就著色，或者於耐候試驗下具有容易變色的性質，因此無法大量地使用。另一方面，以光聚合起始劑（B）為代表的無著色的起始劑的感度容易不足，硬塗層表面因氧阻礙而硬化不足。因此，如上所述，必須使用特定量的光聚合起始劑（D），但於減少光聚合起始劑（D）的使用量的情況下，就光硬化性的觀點而言，特別是藉由併用光增感劑（C）來彌補感度不足，並且可

以低曝光量進行硬化，藉由於著色少的範圍內使用高感度的光聚合起始劑（D），可改善硬塗層表面的氧阻礙的影響且提高耐擦傷性。

【0044】 可於不脫離本發明的目的的範圍內於本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物中添加各種添加劑。作為各種添加劑，可例示有機/無機填料、塑化劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗氧化劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、抗靜電劑、脫模劑、發泡劑、成核劑、著色劑、螢光增白劑、交聯劑、分散助劑、樹脂成分等。

【0045】 本發明的光硬化性聚矽氧樹脂成形體可藉由對所述光硬化性聚矽氧樹脂組成物照射可見光線或紫外線或電子束等活性能量線而使其硬化來製造，較佳為藉由照射波長 10 nm~400 nm 的紫外線或波長 400 nm~700 nm 的可見光線，可獲得硬化後的成形體。所使用的光的波長並無特別限制，特別是可較佳地使用波長 200 nm~400 nm 的近紫外線。作為可用作紫外線產生源的燈，可例示低壓水銀燈（輸出功率：0.4 W/cm~4 W/cm）、高壓水銀燈（40 W/cm~160 W/cm）、超高壓水銀燈（173 W/cm~435 W/cm）、金屬鹵素燈（80 W/cm~160 W/cm）等。

【0046】 作為藉由光照射等活性能量線的照射而獲得成形體（聚矽氧樹脂共聚物或硬化物）的方法，可為氧遮斷環境下或大氣環境下的任一種，但本發明的組成物即便為於大氣環境下的聚合硬化，亦可獲得良好的成形體，因此較佳為可於大氣環境下進行。例如可例示如下方法等：於具有任意的模穴形狀且由石英玻璃等

透明素材構成的模具內注入本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，利用紫外線燈照射紫外線來進行聚合硬化，使其自模具脫模，藉此製造所期望的形狀的成形體的方法；或者於不使用模具的情況下，例如於移動的鋼帶上使用刮刀或輥狀的塗佈機塗佈本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，利用紫外線燈使其聚合硬化，藉此製造片狀的成形體的方法等。

成形體的形狀為任意，可為薄膜或塗膜等。所述成形體可使本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚而獲得。本發明的成形體或硬化物為三維交聯聚合物，於該情況下，可採用與熱硬化性樹脂同樣的成形硬化法。

【0047】 進而，可例示如下方法：於聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、金屬板、玻璃等各種基材上塗佈本發明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物，或者利用各種溶劑進行稀釋後塗佈，藉此於基材表面形成作為硬塗層被膜的成形體的方法。具體而言，可列舉流延法、輥塗法、棒塗法、噴霧塗佈法、氣刀塗佈法、旋塗法、流塗法、簾塗法及浸漬法。再者，塗敷膜厚考慮到乾燥、紫外線燈引起的硬化後的形成膜厚，根據固體成分濃度進行調整。於固體成分濃度的調整中使用溶劑的情況下，較佳為於塗佈後藉由乾燥等去除溶劑。乾燥溫度設為所使用的基材不變形的條件，就生產性的觀點而言，乾燥時間較佳為 1 小時以下。另外，就耐擦傷性及附著性的觀點而言，硬塗層被膜的厚度為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $1\ \mu\text{m}$

～60 μm 。

以所述方式獲得的本發明的聚矽氧樹脂成形體的鉛筆硬度（依據 JISK5600）為 2H 以上，較佳為 3H 以上，較佳為耐擦傷性於鋼棉試驗中於至少 500 g 負荷下不會受損。另外，較佳為無色透明，黃色度（YI）的值未滿 2，更佳為未滿 1，進而佳為未滿 0.8。

[實施例]

【0048】 以下，示出本發明的實施例。再者，下述的實施例中使用的聚矽氧樹脂是藉由下述的合成例所示的方法而獲得者。

【0049】 [合成例 1]

於具備攪拌機、滴加漏斗、溫度計的反應容器中，裝入作為溶媒的 2-丙醇（IPA）40 ml 與作為鹼性觸媒的 5% 氫氧化四甲基銨水溶液（TMAH（tetramethylammonium hydroxide）水溶液）。向滴加漏斗中加入 IPA 15 ml 與 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷（MTMS：東麗道康寧（Toray Dow Corning）·聚矽氧股份有限公司製造的 SZ-6300）12.69 g，一邊對反應容器進行攪拌，一邊於室溫下花費 30 分鐘滴加 MTMS 的 IPA 溶液。於 MTMS 滴加結束後，不加熱而攪拌 2 小時。於攪拌 2 小時後，於減壓下去除溶媒，利用甲苯 50 ml 溶解。將反應溶液利用飽和食鹽水水洗至成為中性後，利用無水硫酸鎂脫水。將無水硫酸鎂過濾分離並進行濃縮，藉此獲得 25.8 g 的水解生成物（倍半矽氧烷）。所述倍半矽氧烷是可溶於各種有機溶劑的無色黏性液體。

其次，於具備攪拌機、迪恩-斯達克（Dean-Stark）、冷卻管的

反應容器中加入所述獲得的倍半矽氧烷 20.65 g、甲苯 82 ml 及 10%TMAH 水溶液 3.0 g，慢慢加熱，蒸餾去除水。進一步加熱至 130℃，於回流溫度下使甲苯進行再縮合反應。此時的反應溶液的溫度為 108℃。於甲苯回流後攪拌 2 小時後，結束反應。將反應溶液利用飽和食鹽水水洗至成為中性後，利用無水硫酸鎂脫水。將無水硫酸鎂過濾分離並進行濃縮，藉此獲得 18.77 g 的作為目標物的籠形倍半矽氧烷（混合物）。所得的籠形倍半矽氧烷（S1）是可溶於各種有機溶劑的無色黏性液體。

對再縮合反應後的反應物進行液相層析分離後的質譜分析，結果確認了於所述結構式（5）、（6）及（7）的分子結構中相對於以 R 為甲基丙烯醯基者帶有銨離子的分子離子，構成比例為 T8：T10：T12：其他約為 2：4：1：3，可確認為以籠形結構為主成分的聚矽氧樹脂。再者，T8、T10 及 T12 分別對應於式（5）、（6）及（7）中以 R 為甲基丙烯醯基者。

【0050】 [光透過率測定]

光聚合起始劑與光增感劑的 0.01 質量%溶液的光透過率使用分光光度計（島津製作所製造的 UV3600）、光程長度 1 cm 的硼矽酸玻璃製單元進行了測定。溶媒及參考使用丙二醇單甲醚測定波長 360 nm 的光透過率。以後，光透過率的記載表示藉由本方法測定的值。

【0051】 [實施例 1]

將合成例 1 中所得的於所有矽原子上具有甲基丙烯醯基的籠

型聚矽氧樹脂 (S1)：25 質量份、作為含有羥基的丙烯酸酯的二期戊四醇五丙烯酸酯 [OH1，日本化藥 (股) 製造的卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA 中含有 35 質量%]：26.25 質量份、不含羥基的二期戊四醇六丙烯酸酯 [a1，日本化藥 (股) 製造的卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA 中含有 65 質量%]：48.75 質量份、作為光聚合起始劑 (B) 的 1-羥基-環己基苯基酮 (B1，光透過率 96.3%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 184)：7.5 質量份、作為光增感劑 (C) 的 1,4-二乙氧基萘 (光透過率 98.6%，川崎化成工業製造的安特拉庫 (ANTHRACURE) UVS-2171)：0.5 質量份、作為光聚合起始劑 (D) 的 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮 (D1，光透過率 87.4%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 907)：0.75 質量份混合，獲得透明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物。

【0052】 其次，將所得的光硬化性聚矽氧樹脂組成物：50 質量份、丙二醇單甲醚：50 質量份、氟系表面調整劑：1 質量份混合，於大氣中，使用棒塗機以厚度成為 20 μm 的方式將該混合物澆鑄 (流延) 至 PET 基材 (厚度 250 μm) 中。將其於 60°C 下乾燥 10 分鐘後，使用 30 W/cm 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm^2 的累計曝光量使其硬化，獲得於 PET 基材表面形成厚度 10 μm 的聚矽氧樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。

【0053】 各種特性的評價利用以下方法進行測定。評價結果如表 1 所示。

[耐擦傷性]

使用#0000 鋼棉於負荷 500 g/cm^2 的負荷下對 PET 積層體試驗片進行 10 次往復試驗，目視評價傷痕的條數。進而，亦評價於負荷 1000 g/cm^2 的負荷下進行 1000 次往復試驗時的傷痕的條數，所述負荷 1000 g/cm^2 、1000 次往復試驗時的結果於表 1～表 2 中於括號中表示。

○：無傷痕

△：有未滿 10 條的傷痕

×：有 10 條以上的傷痕

【0054】 [鉛筆硬度]

關於 PET 積層體試驗片，依據 JIS K 5600，使用三菱鉛筆 UNI，以 750 g 負荷、45 度的角度進行刮削，目視判定無損傷的硬度。

○：2H 以上

×：未滿 2H

【0055】 [著色性]

關於 PET 積層體試驗片，使用分光光度計（島津製作所製造的 UV3600），以 PET 基材為空白進行 YI 測定並進行判定。

◎：YI 未滿 0.8

○：YI 為 0.8 以上且未滿 1.0

△：YI 為 1.0 以上且未滿 2.0

×：YI 為 2.0 以上

【0056】 [外觀]

關於 PET 積層體試驗片，藉由目視判定其外觀。

○：無異常

×：確認到異物、表面性不良

【0057】 [實施例 2～實施例 11 及比較例 1～比較例 2]

除了將調配組成設為表 1 及表 2 所示的重量比例以外，與實施例 1 同樣地獲得於表面形成有樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。然後，與實施例 1 同樣地進行評價。

【0058】 [實施例 12]

將合成例 1 中所得的於所有矽原子上具有甲基丙烯醯基的籠型聚矽氧樹脂 (S1)：25 質量份、作為含有羥基的丙烯酸酯的二期戊四醇五丙烯酸酯 [OH1，日本化藥 (股) 製造的卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA 中含有 35 質量%]：26.25 質量份、不含羥基的二期戊四醇六丙烯酸酯 [a1，日本化藥 (股) 製造的卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA 中含有 65 質量%]：48.75 質量份、作為光聚合起始劑 (D) 的 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮 (D1，光透過率 87.4%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 907)：8 質量份混合，獲得透明的光硬化性聚矽氧樹脂組成物。

【0059】 其次，將所得的光硬化性聚矽氧樹脂組成物：50 質量份、丙二醇單甲醚：50 質量份、氟系表面調整劑：1 質量份混合，於大氣中，使用棒塗機以厚度成為 20 μm 的方式將該混合物澆鑄 (流延) 至 PET 基材 (厚度 250 μm) 中。將其於 60℃ 下乾燥 10 分鐘後，使用 30 W/cm 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm² 的累計曝

光量使其硬化，獲得於 PET 基材表面形成厚度 10 μm 的聚矽氧樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。

【0060】 各種特性的評價利用以下方法進行測定。評價結果如表 3 所示。

[耐擦傷性]

使用#0000 鋼棉於負荷 500 g/cm^2 的負荷下對 PET 積層體試驗片進行 10 次往復試驗，目視評價傷痕的條數。

○：無傷痕

△：有未滿 10 條的傷痕

×：有 10 條以上的傷痕

[鉛筆硬度]

關於 PET 積層體試驗片，依據 JIS K 5600，使用三菱鉛筆 UNI，以 750 g 負荷、45 度的角度進行刮削，目視判定無損傷的硬度。

○：2H 以上

×：未滿 2H

[著色性]

關於 PET 積層體試驗片，使用分光光度計（島津製作所製造的 UV3600），以 PET 基材為空白進行 YI 測定並進行判定。

◎：YI 未滿 0.8

○：YI 為 0.8 以上且未滿 1.0

△：YI 為 1.0 以上且未滿 2.0

×：YI 為 2.0 以上

[外觀]

關於 PET 積層體試驗片，藉由目視判定其外觀。

○：無異常

×：確認到異物、表面性不良

【0061】 [實施例 13～實施例 19 及比較例 3～比較例 7]

除了將調配組成設為表 3 及表 4 所示的重量比例以外，與實施例 12 同樣地獲得於表面形成有樹脂成形體的層而成的 PET 積層體試驗片。

【0062】 表中的縮略語如下所述。

S1：合成例 1 中所得的聚矽氧樹脂

OH1：二季戊四醇五丙烯酸酯[日本化藥（股）製造的卡亞拉得（KAYARAD）DPHA 中含有 35 質量%]

a1：二季戊四醇六丙烯酸酯[日本化藥（股）製造的卡亞拉得（KAYARAD）DPHA 中含有 65 質量%]

OH2：季戊四醇三丙烯酸酯[共榮社化學（股）製造的萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）PE-3A 中含有 60 質量%]

a2：季戊四醇四丙烯酸酯[共榮社化學（股）製造的萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）PE-3A 中含有 40 質量%]

a3：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯[新中村化學（股）製造的 A-TMPT]

a4：二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯[共榮社化學（股）製造的

萊特丙烯酸酯 (Light Acrylate) DCP-A]

U1：胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物[新中村化學（股）製造的 UA-122P]

B1：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光聚合起始劑 1-羥基-環己基苯基酮(光透過率 96.3%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 184)

B2：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光聚合起始劑 2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮 (光透過率 96.0%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 127)

C：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率為 90%以上的光增感劑 1,4-二乙氧基萘 (光透過率 98.6%，川崎化成工業製造的安特拉庫 (ANTHRACURE) UVS-2171)

D1：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮 (光透過率 87.4%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 907)

D2：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑 雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(光透過率 66.5%，IGM 公司製造的歐米拉得 (Omnirad) 819)

D3：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光聚合起始劑 乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯

基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙醯基肟)(光透過率 1.5%，巴斯夫 (BASF) 公司製造的豔佳固 (Irgacure) OXE02)

P：氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基]-乙酯與氧基-苯基-乙酸 2-[2-羥基-乙氧基]-乙酯的混合物 (IGM (股) 製造的歐米拉得 (Omnirad) 754)

E：0.01 質量%溶液的光程長度 1 cm、波長 360 nm 的光透過率未滿 90%的光增感劑 9,10-二乙氧基蒽 (光透過率 2.0%，川崎化成工業製造的安特拉庫 (ANTHRACURE) UVS-1101)

Q1：鹵素系阻燃劑 (第一工業製藥製造的皮羅古德 (PYROGUARD) SR-720N)

Q2：螢光增白劑 (巴斯夫 (BASF) 製造的汀普魯 (Tinopal) OB)

不飽和化合物合計：不飽和化合物的合計量 (質量份)

OH 合計：含有羥基的不飽和化合物的合計量 (質量份)

OH 比例：不飽和化合物中含有羥基的不飽和化合物的比例 (質量%)

【 0063 】 [表 1]

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
		1	2	3	4	5	6	7
調配	S1	25	25	10	10	10	10	10
	OH1	26.25	26.25	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
	OH2	0	0	12	12	12	12	12
	a1	48.75	48.75	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
	a2	0	0	8	8	8	8	8
	a3	0	0	0	0	0	0	0
	a4	0	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0	0
	B1	7.5	0	7.5	7.5	5	0	0
	B2	0	7.5	0	0	0	5	5
	C	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1
	D1	0.75	0.75	0.5	0.25	0.75	0.75	0.75
	D2	0	0	0.25	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0.05	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0	7
	Q2	0	0	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		75	75	90	90	90	90	90
OH 合計		26.25	26.25	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
OH 比例		35%	35%	41%	41%	41%	41%	41%
評價	耐擦傷性	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)
	鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○
	著色性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	外觀	○	○	○	○	○	○	○

【 0064】 [表 2]

		實施例	比較例	實施例	實施例	實施例	比較例
		8	1	9	10	11	2
調配	S1	10	25	25	25	25	25
	OH1	24.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
	OH2	12	0	0	0	0	0
	a1	45.5	0	48.75	48.75	48.75	19.5
	a2	8	0	0	0	0	0
	a3	0	75	0	0	0	45
	a4	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0
	B1	0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	B2	5	0	0	0	0	0
	C	1	0.5	0	0.5	0	0.5
	D1	0.75	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75
	D2	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0.5	0
	Q1	0	0	0	0	0	0
	Q2	0.1	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		90	75	75	75	75	75
OH 合計		36.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
OH 比例		41%	0%	35%	35%	35%	14%
評價	耐擦傷性	○ (○)	× (×)	Δ (Δ)	○ (○)	○ (○)	Δ (Δ)
	鉛筆硬度	○	×	○	○	○	○
	著色性	◎	○	○	○	○	○
	外觀	○	○	○	○	○	○

【 0065】 [表 3]

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
		12	13	14	15	16	17	18
調配	S1	25	25	25	25	25	3	3
	OH1	26.25	0	10.5	10.5	10.5	23.45	23.45
	OH2	0	45	18	18	18	18	18
	a1	48.75	0	19.5	19.5	19.5	43.55	43.55
	a2	0	30	12	12	12	12	12
	a3	0	0	15	0	0	0	0
	a4	0	0	0	15	0	0	0
	U1	0	0	0	0	15	0	0
	B1	0	0	3	3	3	0	0
	B2	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0	0
	D1	8	8	5	5	5	8	8
	D2	0	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0	7
	Q2	0	0	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		75	75	75	75	75	97	97
OH 合計		26.25	45	28.5	28.5	28.5	41.45	41.45
OH 比例		35%	60%	38%	38%	38%	43%	43%
評價	耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○
	著色性	○	○	○	○	○	○	○
	外觀	○	○	○	○	○	○	○

【 0066】 [表 4]

		實施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		19	3	4	5	6	7
調配	S1	3	3	25	25	25	3
	OH1	23.45	23.45	0	10.5	26.25	23.45
	OH2	18	18	0	0	0	18
	a1	43.55	43.55	0	19.5	48.75	43.55
	a2	12	12	0	0	0	12
	a3	0	0	75	45	0	0
	a4	0	0	0	0	0	0
	U1	0	0	0	0	0	0
	B1	0	0	0	0	0	0
	B2	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0
	D1	8	20	8	8	0	30
	D2	0	0	0	0	0	0
	D3	0	0	0	0	0	0
	P	0	0	0	0	8	0
	E	0	0	0	0	0	0
	Q1	0	0	0	0	0	0
	Q2	0.1	0	0	0	0	0
不飽和化合物合計		97	97	75	75	75	97
OH 合計		41.45	41.45	0	10.5	26.25	41.45
OH 比例		43%	43%	0%	14%	35%	43%
評價	耐擦傷性	○	○	×	×	×	○
	鉛筆硬度	○	○	×	○	×	○
	著色性	○	×	○	○	×	×
	外觀	○	○	○	○	○	×