



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113396169 A

(43) 申请公布日 2021.09.14

(21) 申请号 202080012462.9

(22) 申请日 2020.02.07

(30) 优先权数据

2019-021376 2019.02.08 JP

2019-180136 2019.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/004911 2020.02.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/162615 JA 2020.08.13

(71) 申请人 日铁化学材料株式会社

地址 日本东京中央区日本桥一丁目13番1
号(邮编:103-0027)

(72) 发明人 斋藤宪 佐藤惠

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 贺财俊 臧建明

(51) Int.Cl.

C08F 290/00 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

光硬化性硅酮树脂组合物及其硬化成的
硅酮树脂成形体以及所述成形体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种光硬化性硅酮树脂组合物，减少了使包含硅酮树脂、不饱和化合物及光聚合引发剂的光硬化性硅酮树脂组合物硬化时所产生的氧阻碍的影响，且即便为低曝光量也可提供充分的耐擦伤性与着色少的硅酮树脂成形体。一种包含：将硅酮树脂(A1)与在分子中包含至少一个 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不饱和基且可与所述硅酮树脂(A1)进行自由基共聚的不饱和化合物(A2)以1:99~99:1的质量比例调配成的硅酮树脂组合物(A)；以及0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未达90%的光聚合引发剂(D)，所述A2的20质量%以上为含有羟基的不饱和化合物，相对于所述硅酮树脂组合物(A)而言所述D以0.1质量%以上且未达20质量%进行调配的光硬化性硅酮树脂组合物及其成形体。

1. 一种光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于包含:

将硅酮树脂(A1)与在分子中包含至少一个 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (其中, R^3 表示亚烷基、次烷基或 $-O-C(=O)-$ 基, R^4 表示氢原子或烷基)所表示的不饱和基且能够与所述硅酮树脂(A1)进行自由基共聚的不饱和化合物(A2)以1:99~99:1的质量比例调配成的硅酮树脂组合物(A);以及

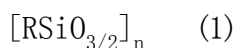
0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未达90%的光聚合引发剂(D),且所述光硬化性硅酮树脂组合物中,

所述不饱和化合物(A2)的至少20质量%以上为含有羟基的不饱和化合物,

相对于所述硅酮树脂组合物(A)而言光聚合引发剂(D)以0.1质量%以上且未达20质量%进行调配。

2. 根据权利要求1所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,所述不饱和化合物(A2)的10质量%~100质量%为在分子中包含至少两个 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (其中, R^3 表示亚烷基、次烷基或 $-O-C(=O)-$ 基, R^4 表示氢原子或烷基)所表示的不饱和基的非硅酮型多官能不饱和化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,所述硅酮树脂(A1)以由通式(1)



(其中,R为具有(甲基)丙烯酰基的有机官能基,n为8、10或12)所表示且在结构单元中具有笼形结构的聚有机倍半硅氧烷为主成分。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,进而包含0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光聚合引发剂(B)。

5. 根据权利要求4所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光聚合引发剂(B)是羟基苯基酮系光聚合引发剂。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,进而包含0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光增感剂(C)。

7. 根据权利要求6所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光增感剂(C)为蔡系光增感剂。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的光硬化性硅酮树脂组合物,其特征在于,0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未达90%的光聚合引发剂(D)是选自 α -氨基苯烷基酮系光聚合引发剂、氧化膦系光聚合引发剂及肟酯系光聚合引发剂所组成的群组中的一种以上的光聚合引发剂。

9. 一种硅酮树脂成形体,是使如权利要求1至8中任一项所述的光硬化性硅酮树脂组合物进行自由基共聚并由其硬化而获得。

10. 一种硅酮树脂成形体的制造方法,其特征在于,在大气下对如权利要求1至8中任一项所述的光硬化性硅酮树脂组合物照射活性能量线并进行自由基共聚而形成硅酮树脂成形体。

光硬化性硅酮树脂组合物及其硬化成的硅酮树脂成形体以及所述成形体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可获得高耐擦伤性及透明性等优异的成形体的光硬化性硅酮树脂组合物、以及由其硬化而获得的作为三维交联体的硅酮树脂成形体。

背景技术

[0002] 近年来,在显示器或移动设备、家电制品、汽车零件等所有领域中,对设计性或轻量化、薄型化的需求日益增强,作为这些的表面保护构件,可使用塑料或轻量化金属等来代替以往的玻璃或金属。但是,塑料或一部分轻量化金属存在表面硬度低而容易受损的课题。因此,可使用设置有保护表面的硬涂层的方法。

[0003] 所述硬涂层大多使用丙烯酸系组合物。丙烯酸系组合物通常通过利用紫外线或电子束等活性能量线照射而进行的自由基反应来成膜及硬化,因此可在短时间且低温下硬化,通过调配的树脂组成可保持韧性,因此可广泛用于涂料、接着剂等中。

[0004] 作为所述硬涂层的一例,本发明人等人着眼于具有笼型结构且具有反应性官能基的硅酮树脂而进行了研究,发现通过增加所述具有笼型结构的硅酮树脂中的反应性官能基数且以特定比率调配可与其进行自由基共聚的不饱和化合物,可提供高表面硬度、耐热性、机械特性及尺寸稳定性等的平衡优异并且透明的硅酮树脂成形体,公开了其优选地用作无机玻璃的替代用途(专利文献1~专利文献2)。另外,关于所述具有笼型结构的硅酮树脂的制造方法,特别是在专利文献3中进行了公开。

[0005] 然而,关于所述硅酮树脂组合物,于在大气中进行自由基聚合反应引起的硬化的情况下,受到氧阻碍的影响,因此硬化不进展,故难以获得充分的耐擦伤性。为了改善大气硬化性,通常光聚合引发剂使用高感度的材料且增加调配量或增加曝光量,但这些方法的课题是在硬化膜上残留有光聚合引发剂的着色。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第4558643号公报

[0009] 专利文献2:日本专利第5698566号公报

[0010] 专利文献3:日本专利特开2004-143449号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于提供一种光硬化性硅酮树脂组合物,在不需要遮断氧的高价设备而也适用于一般的涂敷设备等时,减少了使包含硅酮树脂、不饱和化合物及光聚合引发剂的光硬化性硅酮树脂组合物硬化时所产生的氧阻碍的影响,且即便为低曝光量也可提供充分的耐擦伤性与着色少的硅酮树脂成形体。

[0013] 解决问题的技术手段

[0014] 本发明人等人对所述光硬化性硅酮树脂组合物、特别是对其组成中的可进行自由基聚合的不饱和化合物与光聚合引发剂的组合进行了深入研究, 结果发现, 通过调配规定量的包含羟基的化合物作为不饱和化合物, 且使用规定量的特定的光聚合引发剂及优选为特定的光增感剂, 可解决所述课题, 从而完成了本发明。

[0015] 即, 本发明为一种光硬化性硅酮树脂组合物, 其特征在于包含:

[0016] 将硅酮树脂 (A1) 与在分子中包含至少一个 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (其中, R^3 表示亚烷基、次烷基或 $-O-C(=O)-$ 基, R^4 表示氢原子或烷基) 所表示的不饱和基且可与所述硅酮树脂 (A1) 进行自由基共聚的不饱和化合物 (A2) 以 1:99~99:1 的质量比例调配成的硅酮树脂组合物 (A); 以及

[0017] 0.01 质量% 溶液的光程长度 1cm、波长 360nm 的光透过率未达 90% 的光聚合引发剂 (D), 且所述光硬化性硅酮树脂组合物中,

[0018] 所述不饱和化合物 (A2) 的至少 20 质量% 以上为含有羟基的不饱和化合物,

[0019] 相对于所述硅酮树脂组合物 (A) 而言光聚合引发剂 (D) 以 0.1 质量% 以上且未达 20 质量% 进行调配。

[0020] 所述不饱和化合物 (A2) 的 10 质量%~100 质量% 可为在分子中包含至少两个 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (其中, R^3 表示亚烷基、次烷基或 $-O-C(=O)-$ 基, R^4 表示氢原子或烷基) 所表示的不饱和基的非硅酮型多官能不饱和化合物。

[0021] 所述硅酮树脂 (A1) 可以由通式 (1)

[0022] $[RSiO_{3/2}]_n$ (1)

[0023] (其中, R 为具有 (甲基) 丙烯酰基的有机官能基, n 为 8、10 或 12) 所表示且在结构单元中具有笼形结构的聚有机倍半硅氧烷为主成分。

[0024] 所述光硬化性硅酮树脂组合物可进而包含 0.01 质量% 溶液的光程长度 1cm、波长 360nm 的光透过率为 90% 以上的光聚合引发剂 (B)。此处, 所述光聚合引发剂 (B) 可为羟基苯基酮系光聚合引发剂。

[0025] 所述光硬化性硅酮树脂组合物可进而包含 0.01 质量% 溶液的光程长度 1cm、波长 360nm 的光透过率为 90% 以上的光增感剂 (C)。此处, 所述光增感剂 (C) 可为蔡系光增感剂。

[0026] 所述 0.01 质量% 溶液的光程长度 1cm、波长 360nm 的光透过率未达 90% 的光聚合引发剂 (D) 可为选自 α -氨基苯烷基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂及脲酯系光聚合引发剂所组成的群组中的一种以上的光聚合引发剂。

[0027] 另外, 本发明为一种硅酮树脂成形体, 是使所述光硬化性硅酮树脂组合物进行自由基共聚并由其硬化而获得。

[0028] 进而, 本发明为一种硅酮树脂成形体的制造方法, 其特征在于, 在大气下对所述光硬化性硅酮树脂组合物照射活性能量线并进行自由基共聚而形成硅酮树脂成形体。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明的光硬化性硅酮树脂组合物, 可获得具有高耐擦伤性、高透明性且具有高耐热性的成形体, 即便在大气环境下也可获得充分的性能, 因此例如适合作为显示器、移动设备的框体、家电制品或汽车内饰材料、建筑构件等各种用途的表面保护构件。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明进一步进行说明。

[0032] 本发明的光硬化性硅酮树脂组合物包含将硅酮树脂(A1)(以下,也称为“本硅酮树脂”)与不饱和化合物(A2)(以下,也简称为“不饱和化合物”)以A1:A2=1:99~99:1的质量比例调配成的硅酮树脂组合物(A),所述不饱和化合物(A2)在分子中包含至少一个 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ 所表示的不饱和基且可与所述硅酮树脂(A1)进行自由基共聚,所述不饱和化合物(A2)的至少20质量%以上为含有羟基的不饱和化合物,另外,除了所述硅酮树脂组合物(A)以外,相对于硅酮树脂组合物(A)而言以0.1质量%以上且未达20质量%包含0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未达90%的光聚合引发剂(D)。

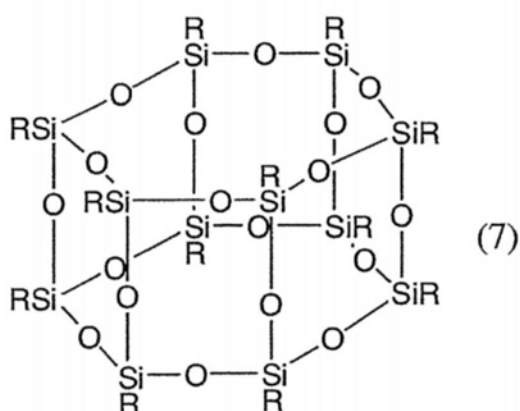
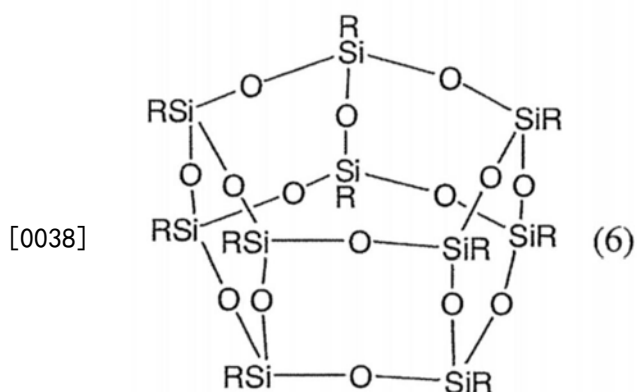
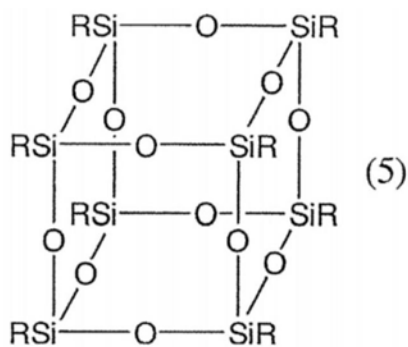
[0033] 本发明中使用的本硅酮树脂(A1)可使用现有的硅酮系树脂,优选的方式为由所述通式(1)所表示且在结构单元中具有笼形结构的聚有机倍半硅氧烷(也称为笼形聚有机倍半硅氧烷。将聚有机倍半硅氧烷也称为倍半硅氧烷)为主成分者。

[0034] 通式(1)中,R为具有(甲基)丙烯酰基的有机官能基,n为8、10或12。作为具有(甲基)丙烯酰基的有机官能基,可列举下述通式(4)所表示的基。通式(4)中,m为1~3的整数, R^1 为氢原子或甲基。

[0035] $CH_2=CR^1-COO-(CH_2)_m-$ (4)

[0036] 所述硅酮树脂含有在分子中的硅原子上具有(甲基)丙烯酰基的有机官能基。作为通式(1)中的n为8、10、12的笼型聚有机倍半硅氧烷的具体结构,分别可列举下述结构式(5)、(6)及(7)所表示的笼型结构体。再者,下述式中的R表示与通式(1)中的R为相同者。

[0037] [化1]



[0039] 此处,所述硅酮树脂可通过所述专利文献3等所记载的方法制造。例如,可使 RSiX_3 所表示的硅化合物在极性溶媒及碱性催化剂存在下进行水解反应,同时使其一部分缩合,使所得的水解生成物进而在非极性溶媒及碱性催化剂存在下再缩合而获得。此处,R为具有(甲基)丙烯酰基的有机官能基,具体而言为所述通式(4)所表示的基,另外,X表示水解性基。若示出优选的R的具体例,则可例示3-甲基丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基、3-丙烯酰氧基丙基。

[0040] 水解性基X若为具有水解性的基,则并无特别限定,可列举烷氧基、乙酰氧基等,优选为烷氧基。作为烷氧基,可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基、或者正丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基等。甲氧基因反应性高而优选。

[0041] 若示出 RSiX_3 所表示的硅化合物中的优选的化合物,则可列举:甲基丙烯酰氧基甲

基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷。其中,优选为使用原料容易获取的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0042] 作为水解反应中使用的碱性催化剂,可例示氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯等碱金属氢氧化物、或者氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵等氢氧化铵盐。这些中,就催化剂活性高的方面而言,可优选地使用氢氧化四甲基铵。碱性催化剂通常用作水溶液。

[0043] 关于水解反应条件,反应温度优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,更优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。若反应温度低于 0°C ,则反应速度变慢,水解性基以未反应的状态残存,结果花费了大量的反应时间。另一方面,若高于 60°C ,则反应速度过快,因此进行复杂的缩合反应,结果促进水解生成物的高分子量化。另外,反应时间优选为2小时以上。若反应时间不足2小时,则有水解反应未充分进行且水解性基以未反应的状态残存之虞。

[0044] 水解反应需要水的存在,其也可由碱性催化剂的水溶液供给,也可以另外的水的形式加入。水的量可为足以水解水解性基的量以上,优选为理论量的1.0倍量 $\sim$ 1.5倍量。另外,水解时必须使用有机极性溶媒,作为有机极性溶媒,可使用甲醇、乙醇、2-丙醇等醇类、或者其他有机极性溶媒。优选为与水具有溶解性的碳数1 $\sim$ 6的低级醇类,更优选为使用2-丙醇。若使用非极性溶媒,则反应体系不均匀,水解反应未充分进行,未反应的水解性基残存而欠佳。

[0045] 在水解反应结束后,分离水或含水的反应溶媒。水或含水的反应溶媒的分离可采用减压蒸发等手段。为了充分去除水分或其他杂质,可采用添加非极性溶媒来溶解水解反应生成物,利用食盐水等清洗所述溶液,然后利用无水硫酸镁等干燥剂进行干燥等手段。若利用蒸发等手段分离非极性溶媒,则可回收水解反应生成物,若非极性溶媒可用作接下来的反应中使用的非极性溶媒,则无需将其分离。

[0046] 在水解反应中,与水解一起发生水解物的缩合反应。伴随着水解物的缩合反应的水解生成物通常成为数量平均分子量为1400 $\sim$ 5000的无色的粘性液体。水解生成物根据反应条件而不同,成为数量平均分子量为1400 $\sim$ 3000的寡聚物,水解性基X的大部分、优选为几乎全部被取代为OH基,进而所述OH基的大部分、优选为95%以上进行缩合。水解生成物的结构为多种笼型、梯型、无规型的倍半硅氧烷,即使是采用笼型结构的化合物,完全笼型结构的比例也少,主要是笼的一部分打开的不完全笼型结构。因此,通过将所述水解中获得的水解生成物进而在碱性催化剂存在下在有机溶媒中加热而使硅氧烷键缩合(称为再缩合),由此选择性地制造笼型结构的倍半硅氧烷。

[0047] 具体而言,以如下方式进行。即,如上所述,在水解反应结束后分离水或含水的反应溶媒后,在非极性溶媒及碱性催化剂的存在下进行再缩合反应。关于再缩合反应的反应条件,反应温度优选为 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围,进而更优选为 $110^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。另外,若反应温度过低,则无法获得为了进行再缩合反应而言充分的驱动力而反应不进行。若反应温度过高,则(甲基)丙烯酰基有可能发生自聚合反应,因此需要抑制反应温度或添加聚合抑制剂等。反应时间优选为2小时 $\sim$ 12小时。非极性溶媒的使用量可为足以溶解水解反应生成物的量,碱性催化剂的使用量相对于水解反应生成物而言,可为0.1质量% $\sim$ 10质量%(wt%)的

范围内。

[0048] 作为非极性溶媒,只要是与水无溶解性的溶媒或者几乎无溶解性的溶媒即可,优选为烃系溶媒。所述烃系溶媒有甲苯、苯、二甲苯等沸点低的非极性溶媒。其中,优选为使用甲苯。另外,作为碱性催化剂,可使用所述水解反应中使用的碱性催化剂,可列举氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯等碱金属氢氧化物、或者氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵等氢氧化铵盐,但优选为在四烷基铵等非极性溶媒中为可溶性的催化剂。

[0049] 另外,再缩合中使用的水解生成物优选为使用进行水洗、脱水并浓缩的水解生成物,但也可不进行水洗、脱水而使用。在所述反应时,水可存在,但不需要积极地加入,可限于碱性催化剂溶液所带入的水分程度。再者,在水解生成物的水解未充分进行的情况下,必须为水解残存的水解性基所需的理论量以上的水分,但通常水解反应充分进行。在再缩合反应后,将催化剂水洗去除并浓缩,可获得倍半硅氧烷混合物。所得的倍半硅氧烷混合物优选为分子中的硅原子数与(甲基)丙烯酰基数相等。

[0050] 以所述方式获得的倍半硅氧烷混合物根据反应条件或水解生成物的状态而不同,认为构成成分是多种笼型倍半硅氧烷为整体的70%以上且剩余为梯形、无规交联型的倍半硅氧烷。由于这些难以分离且花费大量功夫,因此在本发明中在使用通式(1)所表示的笼型倍半硅氧烷的情况下,优选为使用含有70%以上的多种笼型倍半硅氧烷的倍半硅氧烷。再者,若笼型倍半硅氧烷含量为70%以上,则所得的效果并无差异。多种笼型倍半硅氧烷的构成成分中,通式(5)所表示的T8为20%~40%,通式(6)所表示的T10为40%~50%,且其他成分为通式(7)所表示的T12。T8通过将倍半硅氧烷混合物在20℃以下放置,可作为针状结晶析出并分离。再者,关于笼型倍半硅氧烷的含有比例,例如可使用凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)或液相色谱质谱仪(liquid Chromatograph Mass Spectrometer, LC-MS)等进行确认。

[0051] 所述硅酮树脂可为T8~T12的混合物,也可为由其分离或浓缩T8等的一个或两个以上而成者,但并不限于通过所述制法获得的硅酮树脂。关于含有所述硅酮树脂的本硅酮树脂(A1),如后所述以与不饱和化合物成为A1:A2=1:99~99:1、优选为3:97~80:20的质量比例的方式进行调配。所述A1优选为可以在光硬化性硅酮树脂组合中成为2.5质量%~75质量%的方式进行调配。

[0052] 在硅酮树脂组合物(A)中,关于可与本硅酮树脂(A1)共聚的不饱和化合物(A2),至少其20质量%以上为含有羟基的不饱和化合物,另外,含有至少一个以上不饱和基。

[0053] 所述不饱和基由 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (其中, R^3 表示亚烷基、次烷基或 $-O-C(=O)-$ 基, R^4 表示氢原子或烷基)所表示。在 R^3 为亚烷基、次烷基的情况下,这些的碳数优选为1~6,在 R^4 为烷基的情况下,优选为甲基。

[0054] 不饱和化合物(A2)优选为含有10质量%~100质量%具有两个以上或三个以上所述不饱和基的多官能不饱和化合物。通过调配所述多官能不饱和化合物,可获得高表面硬度的成形体。多官能不饱和化合物优选为不含硅原子的非硅酮型化合物。

[0055] 在所述多官能不饱和化合物中,作为含有羟基的不饱和化合物,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。这些在分子中具有羟基,因此通过利用羟基的相互作用使分子间的距离缩短而产生的自由基

与双键迅速反应,由此硬化速度提高,在氧与自由基的反应前进行自由基聚合,因此可抑制氧引起的硬化阻碍。如上所述,硅酮树脂组合物(A)中调配的不饱和化合物(A2)的20质量%以上必须为含有羟基的不饱和化合物,优选为A2中的30质量%以上可为含有羟基的不饱和化合物。若低于所述范围,则分子间的相互作用的效果会减弱。调配的上限并无特别上限,但若超过60质量%,则抑制氧阻碍的效果几乎未上升。

[0056] 另一方面,作为不含羟基的不饱和化合物,可例示三羟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,除这些以外,也可使用如下化合物等:将利用乙烯、异丙烯等二醇或 γ -丁内酯等对季戊四醇、二季戊四醇的一部分或全部的羟基进行改性而获得的骨架的末端羟基全部进一步利用 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (其中, R^3 表示亚烷基、次烷基或 $-O-C(=O)-$ 基, R^4 表示氢原子或烷基)所表示的不饱和基进行改性的化合物等。或者,可例示氨基甲酸酯丙烯酸酯、丙烯酸共聚物丙烯酸酯等。另外,这些多官能不饱和化合物或不含羟基的不饱和化合物等可分别单独使用,也可混合使用两种以上。

[0057] 另外,在所述不饱和化合物(A2)中,可在不降低表面硬度的范围内调配反应性的单官能或其他二官能单体(不饱和化合物)。作为单官能单体,可例示苯乙烯、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯等。作为其他二官能单体,可例示三丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯等。

[0058] 单官能单体或其他二官能单体优选为在所述不饱和化合物(A2)中含有20质量%以下,更优选为10质量%以下。若以多于20质量%进行调配,则存在表面硬度降低的倾向,因此欠佳。

[0059] 再者,本说明书中,将调配有所述硅酮树脂(A1)与所述不饱和化合物(A2)者称为硅酮树脂组合物(A),将在所述硅酮树脂组合物(A)中调配有后述的光聚合引发剂(B)、光增感剂(C)和/或光聚合引发剂(D)(以及根据需要的其他添加剂等)者称为本发明的光硬化性硅酮树脂组合物。

[0060] 关于调配的方法,可先调配硅酮树脂(A1)与不饱和化合物(A2),或者可同时调配硅酮树脂(A1)、不饱和化合物(A2)、后述的光聚合引发剂(B)与光增感剂(C)和/或光聚合引发剂(D),调配的顺序任意。另外,如后所述,本发明的光硬化性硅酮树脂组合物中可含有各种添加剂,但这些的调配顺序也为任意。

[0061] 本发明的光硬化性硅酮树脂组合物中使用的光聚合引发剂(D)必须使用0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未达90%且在长波长区域具有吸收的光聚合引发剂。作为所述光聚合引发剂(D),优选为可列举选自 α -氨基苯烷基酮系光聚合引发剂、氧化膦系光聚合引发剂及脲酯系光聚合引发剂所组成的群组中的一种以上的光聚合引发剂,其中,更优选为使用光裂解效率高的 α -氨基苯烷基酮系光聚合引发剂。作为 α -氨基苯烷基酮系光聚合引发剂的具体化合物,可例示2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等。作为调配量,相对于硅酮树脂组合物(A)而言为0.1质量%以上且未达20质量%。就光硬化性与透明性(着色性)的观点而言,相对于硅酮树脂组合物(A)而言优选为0.1质量%~10质量%的范围,特别是就透明性(着色性)的观点而

言,更优选为0.1质量%以上且未滿5质量%,最优选为0.1质量%~1质量%的范围。若未滿0.1质量%,则光硬化性的感度低,无法获得充分的硬度的硬化物。另外,若为20质量%以上,则存在着色变强的倾向。另外,为了调整光硬化性或透明性,可组合氧化膦系及脲酯系光聚合引发剂,也可单独使用。作为氧化膦系光聚合引发剂的具体的化合物,可例示双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦等。另外,作为脲酯系光聚合引发剂的具体的化合物,可例示乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰基脲)、1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲酰基脲)]等。进而,在相对于硅酮树脂组合物(A)而言使用0.1质量%~1质量%的较少的所述光聚合引发剂(D)的情况下,特别是就光硬化性的观点而言,优选为并用后述的光增感剂(C)。

[0062] 另外,本发明的光硬化性硅酮树脂组合物中,也可使用如下的光聚合引发剂(B)与光增感剂(C)。

[0063] 此处,作为本发明的光硬化性硅酮树脂组合物中使用的光聚合引发剂(B),优选为使用0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上且在可见光区域无吸收的透明性高的光聚合引发剂。作为所述光聚合引发剂(B),优选为可列举羟基苯基酮系光聚合引发剂,作为具体的化合物,可例示1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮等。作为调配量,就光硬化性与透明性的观点而言,相对于硅酮树脂组合物(A)而言为1质量%~10质量%的范围、优选为3质量%~10质量%的范围。若未滿1质量%,则光硬化性的感度的提高效果低,无法获得所期待的硬度提高效果。另外,若超过10质量%,则存在着色变强的倾向,有时未反应的光聚合引发剂会渗出,因此优选为在所述范围内使用。另外,为了调整光硬化性或透明性,也可组合多个羟基苯基酮系光聚合引发剂。

[0064] 另外,作为本发明的光硬化性硅酮树脂组合物中使用的光增感剂(C),优选为使用0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上且在可见光区域无吸收的透明性高的光增感剂。作为所述光增感剂(C),优选为可优选地列举蔡系光增感剂,作为具体的化合物,可例示1,4-二甲氧基蔡、1,4-二乙氧基蔡、1,4-二(正丙氧基)蔡或1,4-二(异丙氧基)蔡、2,6-二甲氧基蔡、2,6-二乙氧基蔡、2,6-二(正丙氧基)蔡或2,6-二(异丙氧基)蔡等。作为调配量,就光硬化性与透明性的观点而言,相对于硅酮树脂组合物(A)而言为0.1质量%~3质量%的范围、优选为0.5质量%~3质量%的范围。若未滿0.5质量%,则不会发挥增感剂的提高效果,无法获得所期待的硬度提高效果。另外,若超过3质量%,则存在着色变强的倾向,因此优选为在所述范围内使用。为了调整光硬化性或透明性,也可组合多个蔡系光增感剂。

[0065] 在以量产为目的的实际的制造步骤中,就生产性、安全性的方面而言,硬涂层理想的是在大气环境下而非氮气环境下形成,因此使用如光聚合引发剂(D)那样的光裂解效率高的引发剂。这些总的来说原本就着色,或者在耐候试验下具有容易变色的性质,因此无法大量地使用。另一方面,以光聚合引发剂(B)为代表的无着色的引发剂的感度容易不足,硬涂层表面因氧阻碍而硬化不足。因此,如上所述,必须使用特定量的光聚合引发剂(D),但在减少光聚合引发剂(D)的使用量的情况下,就光硬化性的观点而言,特别是通过并用光增感剂(C)来弥补感度不足,并且可以低曝光量进行硬化,通过在着色少的范围内使用高感度的

光聚合引发剂(D),可改善硬涂层表面的氧阻碍的影响且提高耐擦伤性。

[0066] 可在不脱离本发明的目的的范围内在本发明的光硬化性硅酮树脂组合物中添加各种添加剂。作为各种添加剂,可例示有机/无机填料、塑化剂、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、抗静电剂、脱模剂、发泡剂、成核剂、着色剂、荧光增白剂、交联剂、分散助剂、树脂成分等。

[0067] 本发明的光硬化性硅酮树脂成型体可通过对所述光硬化性硅酮树脂组合物照射可见光线或紫外线或电子束等活性能量线而使其硬化来制造,优选为通过照射波长10nm~400nm的紫外线或波长400nm~700nm的可见光线,可获得硬化后的成型体。所使用的光的波长并无特别限制,特别是可优选地使用波长200nm~400nm的近紫外线。作为可用作紫外线产生源的灯,可例示低压水银灯(输出功率:0.4W/cm~4W/cm)、高压水银灯(40W/cm~160W/cm)、超高压水银灯(173W/cm~435W/cm)、金属卤素灯(80W/cm~160W/cm)等。

[0068] 作为通过光照射等活性能量线的照射而获得成型体(硅酮树脂共聚物或硬化物)的方法,可为氧遮断环境下或大气环境下的任一种,但本发明的组合物即便为在大气环境下的聚合硬化,也可获得良好的成型体,因此优选为可在大气环境下进行。例如可例示如下方法等:在具有任意的模穴形状且由石英玻璃等透明原材料构成的模具内注入本发明的光硬化性硅酮树脂组合物,利用紫外线灯照射紫外线来进行聚合硬化,使其自模具脱模,由此制造所期望的形状的成型体的方法;或者在不使用模具的情况下,例如在移动的钢带上使用刮刀或辊状的涂布机涂布本发明的光硬化性硅酮树脂组合物,利用紫外线灯使其聚合硬化,由此制造片状的成型体的方法等。

[0069] 成型体的形状为任意,可为薄膜或涂膜等。所述成型体可使本发明的光硬化性硅酮树脂组合物进行自由基共聚而获得。本发明的成型体或硬化物为三维交联聚合物,在所述情况下,可采用与热硬化性树脂同样的成型硬化法。

[0070] 进而,可例示如下方法:在聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate,PET)、金属板、玻璃等各种基材上涂布本发明的光硬化性硅酮树脂组合物,或者利用各种溶剂进行稀释后涂布,由此在基材表面形成作为硬涂层被膜的成型体的方法。具体而言,可列举流延法、辊涂法、棒涂法、喷雾涂布法、气刀涂布法、旋涂法、流涂法、帘涂法及浸渍法。再者,涂敷膜厚考虑到干燥、紫外线灯引起的硬化后的形成膜厚,根据固体成分浓度进行调整。在固体成分浓度的调整中使用溶剂的情况下,优选为在涂布后通过干燥等去除溶剂。干燥温度设为所使用的基材不变形的条件,就生产性的观点而言,干燥时间优选为1小时以下。另外,就耐擦伤性及附着性的观点而言,硬涂层被膜的厚度为0.5 μ m~100 μ m,优选为1 μ m~60 μ m。

[0071] 以所述方式获得的本发明的硅酮树脂成型体的铅笔硬度(依据日本工业标准(Japanese Industrial Standards,JIS)K5600)为2H以上,优选为3H以上,优选为耐擦伤性在钢棉试验中在至少500g负荷下不会受损。另外,优选为无色透明,黄色度(YI)的值未滿2,更优选为未滿1,进而优选为未滿0.8。

[0072] 实施例

[0073] 以下,示出本发明的实施例。再者,下述的实施例中使用的硅酮树脂是通过下述的合成例所示的方法而获得。

[0074] [合成例1]

[0075] 在具备搅拌机、滴加漏斗、温度计的反应容器中,装入作为溶媒的2-丙醇(IPA) 40ml与作为碱性催化剂的5%氢氧化四甲基铵水溶液(TMAH(tetramethylammonium hydroxide)水溶液)。向滴加漏斗中加入IPA15ml与3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MTMS:东丽道康宁(Toray Dow Corning)·硅酮股份有限公司制造的SZ-6300) 12.69g,一边对反应容器进行搅拌,一边在室温下花费30分钟滴加MTMS的IPA溶液。在MTMS滴加结束后,不加热而搅拌2小时。在搅拌2小时后,在减压下去除溶媒,利用甲苯50ml溶解。将反应溶液利用饱和食盐水水洗至成为中性后,利用无水硫酸镁脱水。将无水硫酸镁过滤分离并进行浓缩,由此获得25.8g的水解生成物(倍半硅氧烷)。所述倍半硅氧烷是可溶于各种有机溶剂的无色粘性液体。

[0076] 其次,在具备搅拌机、迪恩-斯达克(Dean-Stark)、冷却管的反应容器中加入所述获得的倍半硅氧烷20.65g、甲苯82ml及10%TMAH水溶液3.0g,慢慢加热,蒸馏去除水。进一步加热至130℃,在回流温度下使甲苯进行再缩合反应。此时的反应溶液的温度为108℃。在甲苯回流后搅拌2小时后,结束反应。将反应溶液利用饱和食盐水水洗至成为中性后,利用无水硫酸镁脱水。将无水硫酸镁过滤分离并进行浓缩,由此获得18.77g的作为目标物的笼形倍半硅氧烷(混合物)。所得的笼形倍半硅氧烷(S1)是可溶于各种有机溶剂的无色粘性液体。

[0077] 对再缩合反应后的反应物进行液相色谱分离后的质谱分析,结果确认了在所述结构式(5)、(6)及(7)的分子结构中相对于以R为甲基丙烯酰基者带有铵离子的分子离子,构成比例为T8:T10:T12:其他约为2:4:1:3,可确认为以笼形结构为主成分的硅酮树脂。再者,T8、T10及T12分别对应于式(5)、(6)及(7)中以R为甲基丙烯酰基者。

[0078] [光透过率测定]

[0079] 光聚合引发剂与光增感剂的0.01质量%溶液的光透过率使用分光光度计(岛津制作所制造的UV3600)、光程长度1cm的硼硅酸玻璃制单元进行了测定。溶媒及参考使用丙二醇单甲醚测定波长360nm的光透过率。以后,光透过率的记载表示通过本方法测定的值。

[0080] [实施例1]

[0081] 将合成例1中所得的在所有硅原子上具有甲基丙烯酰基的笼型硅酮树脂(S1):25质量份、作为含有羟基的丙烯酸酯的季戊四醇五丙烯酸酯(OH1,日本化药(股)制造的卡亚拉得(KYARAD)DPHA中含有35质量%):26.25质量份、不含羟基的季戊四醇六丙烯酸酯(a1,日本化药(股)制造的卡亚拉得(KYARAD)DPHA中含有65质量%):48.75质量份、作为光聚合引发剂(B)的1-羟基-环己基苯基酮(B1,光透过率96.3%,IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)184):7.5质量份、作为光增感剂(C)的1,4-二乙氧基萘(光透过率98.6%,川崎化成工业制造的安特拉库(ANTHRACURE)UVS-2171):0.5质量份、作为光聚合引发剂(D)的2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮(D1,光透过率87.4%,IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)907):0.75质量份混合,获得透明的光硬化性硅酮树脂组合物。

[0082] 其次,将所得的光硬化性硅酮树脂组合物:50质量份、丙二醇单甲醚:50质量份、氟系表面调整剂:1质量份混合,在大气中,使用棒涂机以厚度成为20μm的方式将所述混合物浇铸(流延)至PET基材(厚度250μm)中。将其在60℃下干燥10分钟后,使用30W/cm的高压水银灯,以1000mJ/cm²的累计曝光量使其硬化,获得在PET基材表面形成厚度10μm的硅酮树脂成形体的层而成的PET层叠体试验片。

[0083] 各种特性的评价利用以下方法进行测定。评价结果如表1所示。

[0084] [耐擦伤性]

[0085] 使用#0000钢棉在负荷 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 的负荷下对PET层叠体试验片进行10次往复试验，目视评价伤痕的条数。进而，也评价在负荷 $1000\text{g}/\text{cm}^2$ 的负荷下进行1000次往复试验时的伤痕的条数，所述负荷 $1000\text{g}/\text{cm}^2$ 、1000次往复试验时的结果在表1～表2中在括号中表示。

[0086] ○：无伤痕

[0087] Δ：有未满10条的伤痕

[0088] ×：有10条以上的伤痕

[0089] [铅笔硬度]

[0090] 关于PET层叠体试验片，依据JIS K 5600，使用三菱铅笔UNI，以750g负荷、45度的角度进行刮削，目视判定无损伤的硬度。

[0091] ○：2H以上

[0092] ×：未满足2H

[0093] [着色性]

[0094] 关于PET层叠体试验片，使用分光光度计（岛津制作所制造的UV3600），以PET基材为空白进行YI测定并进行判定。

[0095] ◎：YI未满足0.8

[0096] ○：YI为0.8以上且未满足1.0

[0097] Δ：YI为1.0以上且未满足2.0

[0098] ×：YI为2.0以上

[0099] [外观]

[0100] 关于PET层叠体试验片，通过目视判定其外观。

[0101] ○：无异常

[0102] ×：确认到异物、表面性不良

[0103] [实施例2～11及比较例1～2]

[0104] 除了将调配组成设为表1及表2所示的重量比例以外，与实施例1同样地获得在表面形成有树脂成形体的层而成的PET层叠体试验片。然后，与实施例1同样地进行评价。

[0105] [实施例12]

[0106] 将合成例1中所得的在所有硅原子上具有甲基丙烯酰基的笼型硅酮树脂(S1)：25质量份、作为含有羟基的丙烯酸酯的季戊四醇五丙烯酸酯(OH1，日本化药(股)制造的卡亚拉得(KYARAD)DPHA中含有35质量%)：26.25质量份、不含羟基的季戊四醇六丙烯酸酯(a1，日本化药(股)制造的卡亚拉得(KYARAD)DPHA中含有65质量%)：48.75质量份、作为光聚合引发剂(D)的2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮(D1，光透过率87.4%，IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)907)：8质量份混合，获得透明的光硬化性硅酮树脂组合物。

[0107] 其次，将所得的光硬化性硅酮树脂组合物：50质量份、丙二醇单甲醚：50质量份、氟系表面调整剂：1质量份混合，在大气中，使用棒涂机以厚度成为 $20\mu\text{m}$ 的方式将所述混合物浇铸(流延)至PET基材(厚度 $250\mu\text{m}$)中。将其在 60°C 下干燥10分钟后，使用 $30\text{W}/\text{cm}$ 的高压水银灯，以 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的累计曝光量使其硬化，获得在PET基材表面形成厚度 $10\mu\text{m}$ 的硅酮树脂

成形体的层而成的PET层叠体试验片。

[0108] 各种特性的评价利用以下方法进行测定。评价结果如表3所示。

[0109] [耐擦伤性]

[0110] 使用#0000钢棉在负荷500g/cm²的负荷下对PET层叠体试验片进行10次往复试验，目视评价伤痕的条数。

[0111] ○：无伤痕

[0112] Δ：有未满10条的伤痕

[0113] ×：有10条以上的伤痕

[0114] [铅笔硬度]

[0115] 关于PET层叠体试验片，依据JIS K 5600，使用三菱铅笔UNI，以750g负荷、45度的角度进行刮削，目视判定无损伤的硬度。

[0116] ○：2H以上

[0117] ×：未满足2H

[0118] [着色性]

[0119] 关于PET层叠体试验片，使用分光光度计（岛津制作所制造的UV3600），以PET基材为空白进行YI测定并进行判定。

[0120] ◎：YI未满足0.8

[0121] ○：YI为0.8以上且未满足1.0

[0122] Δ：YI为1.0以上且未满足2.0

[0123] ×：YI为2.0以上

[0124] [外观]

[0125] 关于PET层叠体试验片，通过目视判定其外观。

[0126] ○：无异常

[0127] ×：确认到异物、表面性不良

[0128] [实施例13~19及比较例3~7]

[0129] 除了将调配组成设为表3及表4所示的重量比例以外，与实施例12同样地获得在表面形成有树脂成形体的层而成的PET层叠体试验片。

[0130] 表中的缩略语如下所述。

[0131] S1：合成例1中所得的硅酮树脂

[0132] OH1：二季戊四醇五丙烯酸酯（日本化药（股）制造的卡亚拉得（KAYARAD）DPHA中含有35质量%）

[0133] a1：二季戊四醇六丙烯酸酯（日本化药（股）制造的卡亚拉得（KAYARAD）DPHA中含有65质量%）

[0134] OH2：季戊四醇三丙烯酸酯（共荣社化学（股）制造的莱特丙烯酸酯（Light Acrylate）PE-3A中含有60质量%）

[0135] a2：季戊四醇四丙烯酸酯（共荣社化学（股）制造的莱特丙烯酸酯（Light Acrylate）PE-3A中含有40质量%）

[0136] a3：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（新中村化学（股）制造的A-TMPT）

[0137] a4：二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯（共荣社化学（股）制造的莱特丙烯酸酯（Light

Acrylate) DCP-A)

[0138] U1:氨基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物(新中村化学(股)制造的UA-122P)

[0139] B1:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光聚合引发剂1-羟基-环己基苯基酮(光透过率96.3%,IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)184)

[0140] B2:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光聚合引发剂2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮(光透过率96.0%,IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)127)

[0141] C:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率为90%以上的光增感剂1,4-二乙氧基萘(光透过率98.6%,川崎化成工业制造的安特拉库(ANTHRACURE)UVS-2171)

[0142] D1:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未满足90%的光聚合引发剂2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮(光透过率87.4%,IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)907)

[0143] D2:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未满足90%的光聚合引发剂双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(光透过率66.5%,IGM公司制造的欧米拉得(Omnirad)819)

[0144] D3:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未满足90%的光聚合引发剂乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰基肟)(光透过率1.5%,巴斯夫(BASF)公司制造的艳佳固(Irgacure)0XE02)

[0145] P:氧基-苯基-乙酸2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯与氧基-苯基-乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯的混合物(IGM(股)制造的欧米拉得(Omnirad)754)

[0146] E:0.01质量%溶液的光程长度1cm、波长360nm的光透过率未满足90%的光增感剂9,10-二乙氧基蒽(光透过率2.0%,川崎化成工业制造的安特拉库(ANTHRACURE)UVS-1101)

[0147] Q1:卤素系阻燃剂(第一工业制药制造的皮罗古德(PYROGUARD)SR-720N)

[0148] Q2:荧光增白剂(巴斯夫(BASF)制造的汀普鲁(Tinopal)0B)

[0149] 不饱和化合物合计:不饱和化合物的合计量(质量份)

[0150] OH合计:含有羟基的不饱和化合物的合计量(质量份)

[0151] OH比例:不饱和化合物中含有羟基的不饱和化合物的比例(质量%)

[0152] [表1]

[0153]

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
		1	2	3	4	5	6	7
调配	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
不饱和化合物合计		75	75	90	90	90	90	90
OH 合计		26.25	26.25	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
OH 比例		35%	35%	41%	41%	41%	41%	41%
评价	耐擦伤性	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)	○ (○)
	铅笔硬度	○	○	○	○	○	○	○
	着色性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	外观	○	○	○	○	○	○	○

[0154] [表2]

[0155]

		实施例	比较例	实施例	实施例	实施例	比较例
		8	1	9	10	11	2
调配	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
不饱和化合物合计		90	75	75	75	75	75
OH 合计		36.5	0	26.25	26.25	26.25	10.5
OH 比例		41%	0%	35%	35%	35%	14%
评价	耐擦伤性	○ (○)	× (×)	Δ (Δ)	○ (○)	○ (○)	Δ (Δ)
	铅笔硬度	○	×	○	○	○	○
	着色性	◎	○	○	○	○	○
	外观	○	○	○	○	○	○

[0156] [表3]

[0157]

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
		12	13	14	15	16	17	18
调配	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
不饱和化合物合计		75	75	75	75	75	97	97
OH 合计		26.25	45	28.5	28.5	28.5	41.45	41.45
OH 比例		35%	60%	38%	38%	38%	43%	43%
评价	耐擦伤性	○	○	○	○	○	○	○
	铅笔硬度	○	○	○	○	○	○	○
	着色性	○	○	○	○	○	○	○
	外观	○	○	○	○	○	○	○

[0158] [表4]

[0159]

		实施例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例
		19	3	4	5	6	7
调配	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
不饱和化合物合计		97	97	75	75	75	97
OH 合计		41.45	41.45	0	10.5	26.25	41.45
OH 比例		43%	43%	0%	14%	35%	43%
评价	耐擦伤性	○	○	×	×	×	○
	铅笔硬度	○	○	×	○	×	○
	着色性	○	×	○	○	×	×
	外观	○	○	○	○	○	×