

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97116824

※申請日期：97年05月07日

※IPC分類：C09D 143/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/10 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 底漆組成物及被覆物品
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 樋口浩一

(英) HIGUCHI, KOICHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 山谷正明

(英) YAMAYA, MASAOKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/05/07 ; 2007-122119 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97116824

※申請日期：97年05月07日

※IPC分類：C09D 143/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/10 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 底漆組成物及被覆物品
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 樋口浩一

(英) HIGUCHI, KOICHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 山谷正明

(英) YAMAYA, MASAOKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/05/07 ; 2007-122119 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或SiOH基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物，以及特定的有機聚矽氧烷(B)之底漆組成物，以及於基材被覆該組成物，於經硬化之底漆層的表面，層合聚矽氧烷系硬罩硬化膜所成之被覆物品。

【先前技術】

近年來，作為透明板玻璃之替代者，正廣泛地使用非破碎性或比玻璃的耐破碎性大的透明材料。例如塑膠基材，特別是聚碳酸酯樹脂等，由於透明性、耐衝擊性、耐熱性等優異，取代玻璃作為構造部材，目前正使用建築物或車輛等之窗用，儀器罩等種種用途。

然而，由於比玻璃的耐擦傷性、耐候性等表面特性差，期望改良聚碳酸酯樹脂成形品之表面特性，最近更冀望車輛的窗、道路用遮音壁等能耐受屋外暴露10年以上者。

聚碳酸酯樹脂成形品的耐候性的改良手段，已有提案於聚碳酸酯樹脂的表面層合耐候性優異之丙烯酸系樹脂薄膜的方法，或藉由共押出等於樹脂表面設置含有紫外線吸收劑之樹脂層的方法。

再者，聚碳酸酯樹脂成形品的耐擦傷性的改良方法，已有提案塗布聚有機矽氧烷系、蜜胺系等熱硬化性樹脂的

方法，或塗布多官能性丙烯酸系的光硬化性樹脂的方法。

另外，兼具耐候性及耐擦傷性之透明體的製造方法，已知日本專利特開昭 56-92059 號公報及特開平 1-149878 號公報(專利文獻 1 及 2)等揭示，透過添加有多量的紫外線吸收劑之下塗層而設置含有膠體二氧化矽(colloid silica)之聚矽氧烷塗料的保護被膜之紫外線吸收透明基板。

然而，於下塗層之多量紫外線吸收劑的添加，由於在基材或下塗層的上層塗佈含有膠體二氧化矽之聚矽氧烷塗料而使得與保護被膜的密著性差，加熱硬化步驟中，例如藉由揮發性而由組成物中去除，因此於屋外歷經長時間使用時，慢慢地紫外線吸收劑滲出(bleed out)而產生破裂，有白化或變黃之壞影響。再者，其上面之含有膠體二氧化矽之聚矽氧烷所乘之保護層被膜，由耐擦傷性的方面有無法添加多量紫外線吸收劑的問題。

再者，已知苯并三唑系紫外線吸收性乙烯系單體或二苯甲酮系紫外線吸收性乙烯系單體，與可與該單體共聚合之乙烯系單體之混合物作為塗料成分，使用其於合成樹脂等之表面形成保護塗膜(日本專利特開平 8-151415 號公報：專利文獻 3)。然而，該保護被膜係由乙烯系聚合物所成，於耐擦傷性有所限度。

進一步地，已知苯并三唑系紫外線吸收性乙烯系單體或二苯甲酮系紫外線吸收性乙烯系單體、含有烷氧基矽烷基之乙烯系單體、及可與該等單體共聚合之乙烯系單體之

共聚物作為塗料成分，可獲得保有對樹脂基材之密著性之同時賦予耐候性之多層積層樹脂成形品[日本專利特開 2001-114841 號公報、專利第 3102696 號公報、特開 2001-214122 號公報、特開 2001-47574 號公報(專利文獻 4 至 7)]。

含有該等共聚物之塗料作為下塗劑，於該被膜上形成含有膠體二氧化矽之聚矽氧烷樹脂被膜而可獲得賦予耐擦傷性及耐候性之被覆物品。雖然相當的改良其等與聚矽氧烷樹脂被膜的密著性及耐候性，但由於下塗層的烷氧基矽烷基的交聯網絡化無法充分地進行，未硬化的殘存烷氧基矽烷基或羥基矽烷基發生經時的後交聯，被膜容易產生歪斜之故，容易發生破裂或玻璃之不良情況，且長期的耐候性不充分。進一步地，被膜於激烈地環境溫度變化，特別是暴露於比較高溫度的變化，有透過上述後交聯而容易發生破裂之缺點。

進一步地，日本專利特開 2004-1393 號公報(專利文獻 8)中，以規定的基材與底漆層之丙烯酸系樹脂層之間的線膨脹率差異，以及底漆層與聚矽氧烷硬化層之間的線膨脹率差異，改良密著性與破裂性。然而，該底漆層中無法含有多量的紫外線吸收劑，長期的耐候性不充分。

[專利文獻 1]日本特開昭 56-92059 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 1-149878 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 8-151415 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2001-114841 號公報

[專利文獻 5]日本專利第 3102696 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2001-214122 號公報

[專利文獻 7]日本特開 2001-47574 號公報

[專利文獻 8]日本特開 2004-1393 號公報

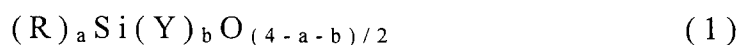
【發明內容】

[發明欲解決之問題]

本發明之目的為有鑑於上述情況，提供歷經長時間，無破裂、剝離、變黃等缺點，耐候性優異之用於形成保護被膜之底漆組成物，及使用該底漆組成物之被覆物品。

[用於解決課題之手段]

本發明者們為了達成上述目的而反覆致力研究的結果，發現含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及下述式(1)所示之有機聚矽氧烷(B)之底漆組成物，藉由硬化該組成物所形成之底漆層之線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之底漆組成物被覆於基材，可賦予長期耐候性，更較佳的，於由該組成物所成之底漆被膜上層合聚矽氧烷系硬質樹脂被膜，可合併賦予長期耐候性及耐擦傷性，而可解決上述課題



{式中，R 為含有相同或相異之胺基之一價烴基以外的碳數 1~18 之非取代或取代之一價烴基，Y 為相同或相異之烴基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，a、b 各自為滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數}。

亦即，本發明者們係針對可在聚碳酸酯等熱可塑性樹脂成形品可賦予長期耐候性之被膜的底漆組成物，進行種種檢討。

其結果，以含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及特定的有機聚矽氧烷(B)作為組成物構成成分之底漆組成物所成之被膜，藉由上述乙烯系聚合物(A)的水解性矽烷基及/或 SiOH 基彼此的矽氧烷交聯，或者上述乙烯系聚合物(A)的水解性矽烷基及/或 SiOH 基與上述有機聚矽氧烷(B)的水解性矽烷基及/或 SiOH 基彼此的矽氧烷交聯所形成之緻密的 3 次元交聯網絡，使線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，透過溫度差而膨脹收縮比以往的底漆更小。因此發現，被覆該底漆被膜表面之聚矽氧烷硬質系樹脂被膜，歷經長期而不發生破裂或剝離。

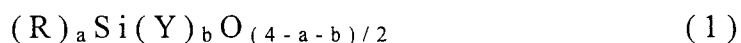
進一步地發現，上述乙烯系聚合物(A)於側鏈結合有有機系紫外線吸收性基，且由於該底漆組成物所成之被膜內交聯，藉由紫外線吸收性基經固定於被膜中，紫外線吸收性基之對被膜表面的移動極為難以產生，由變成無外觀

的白化現象或密著性的降低之點、對水、溶劑等的溶出流出無經時的紫外線吸收效果的降低之點、於高溫進行熱硬化處理亦無紫外線由被膜揮發之點而言，大幅地提升耐候性，且歷經長時間仍維持其機能。

再者，發現於本發明之底漆組成物所被覆之表面，設置有機聚矽氧烷系硬質保護塗布被覆層時，藉由於上述乙烯系聚合物(A)含有水解性矽烷基及/或 SiOH 基，以及於上述有機聚矽氧烷(B)含有水解性矽烷基及/或 SiOH 基，賦予與該有機聚矽氧烷系保護塗布被覆層之反應性而提升密著性，藉由使該水解性矽烷基及/或 SiOH 基交聯，提升耐熱性，可賦予優異之耐擦傷性及耐候性，而完成本發明。

從而，本發明提供下述所示之適合於形成耐候性保護被膜之底漆組成物，及被覆該組成物之被覆物品。

[I] 一種聚矽氧烷硬質被膜用底漆組成物，為含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及下述式(1)所示之有機聚矽氧烷(B)之底漆組成物，藉由硬化該組成物所形成之底漆層之線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下



{式中，R 為含有相同或相異之胺基之一價烴基以外的碳數 1~18 之非取代或取代之一價烴基，Y 為相同或相異之

經基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基， a 、 b 各自為滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數}。

[II] 一種聚矽氧烷硬質被膜用底漆組成物，為含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及藉由與[I]之有機聚矽氧烷(B)反應所得之複合體(C)之底漆組成物，其特徵係藉由硬化該組成物所形成之底漆層之線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

[III] 如[I]或[II]之底漆組成物，其中，該含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，為將水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結結合之乙烯系單體(a)、具有有機系紫外線吸收性基之乙烯系單體(b)、以及可共聚合之其他單體(c)所成之單體成分共聚合所得之乙烯系聚合物。

[IV] 如[I]至[III]之底漆組成物，其中，該有機聚矽氧烷(B)為重量平均分子量 $M_w 1,000$ 以上者。

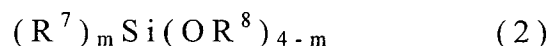
[V] 如[I]至[IV]之底漆組成物，其中，該有機聚矽氧烷(B)添加有膠體二氧化矽(D)。

[VI] 如[I]至[V]之底漆組成物，其中，該底漆組成物進一步含有於分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)。

[VII] 一種被覆物品，係於基材上，於被覆、硬化[I]至[VI]中任一項之底漆組成物所成之被膜表面，層合聚矽氧

烷硬質被膜所成者。

[VIII] 如 [VII] 之被覆物品，其中，該聚矽氧烷硬質被膜係由含有下式



(式中， R^7 為碳數 1~10 之有機基， R^8 為氫原子或 1 價之有機基， m 為 0、1 或 2)

所示有機氧矽烷之 1 種類以上的水解物或共水解物，以及膠體二氧化矽之硬塗布組成物所形成者。

[發明的效果]

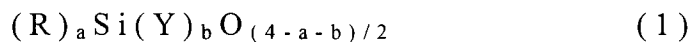
本發明之底漆組成物，由於被膜內可大量地保持有機系紫外線吸收性物質而使耐光性大幅地提升，進一步地，由於矽氧烷交聯而使有機系紫外線吸收性物質固定化於被膜內而防止紫外線析受劑的經時流失，再者乙烯系聚合物與有機聚矽氧烷藉由矽氧烷交聯所產生之複合物，由於成為線膨脹係數降低且富有耐候性之黏合劑，而賦予耐水性、耐溶劑性、耐光性優異之紫外線吸收性保護被膜。若將本底漆組成物被覆硬化於耐候性差的物品，可抑制物品的著色或劣化，而賦予良好的耐候性。

藉由施用本發明底漆組成物所成之被膜的塑膠物品，特別是聚碳酸酯樹脂，可賦予優異的透明性、耐候性，進一步地，由於被膜上層合聚矽氧烷系硬質被膜，可兼具耐

擦傷性及耐藥品性，為適合使用於車輛、飛機等運送機的窗，防風、建築物的窗，道路的遮音壁等屋外的用途者。

【實施方式】

本發明之底漆組成物的必須成分為於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及下述式(1)所示之有機聚矽氧烷(B)



{式中，R 為含有相同或相異之胺基之一價烴基以外的碳數 1~18 之非取代或取代之一價烴基，Y 為相同或相異之烴基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，a、b 各自為滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數}。

進一步地，本發明之底漆組成物的必須成分為上述乙烯系聚合物(A)與上述有機聚矽氧烷(B)反應所得之複合物(C)。

作為(A)成分之於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物，水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基的結合較佳為經由聚合物主鏈而結合。該等聚合物可共聚合水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結合之乙烯系單體(a)、具有紫外線吸收性基之乙烯系單體(b)、與可共聚合之其他單體

(c)所成之單體成分而獲得。

此處，(a) 水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結合之乙烯系單體，只要為一分子中含有 1 個乙烯聚合性官能基與 1 個以上的水解性矽烷基及/或 SiOH 基者即可，可使用任意者。

作為乙烯聚合性官能基，可例示含有乙烯基、乙烯基氧基、(甲基)丙烯基氧基、(α -甲基)苯乙烯基之碳數 2~12 的有機基。具體而言，可例示乙烯基、5-己烯基、9-癸烯基、乙烯基氧基甲基、3-乙烯基氧基丙基、(甲基)丙烯基氧基甲基、3-(甲基)丙烯基氧基丙基 11-(甲基)丙烯基氧基十一烯基、乙烯基苯基(苯乙烯基)、異丙烯基苯基(α -甲基苯乙烯基)、乙烯基苯基甲基(乙烯基苄基)作為具體例。由於反應性、容易取得，較佳使用(甲基)丙烯基氧基丙基。

作為水解性基，可例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等烷氧基，苯氧基，乙醯氧基等醯氧基，丁腈等腈基，胺基、甲基胺基等胺基，氯基等鹵基作為具體例。由水解性的調控容易、及取得的容易而言，可適合使用甲氧基、乙氧基等烷氧基。

上述取代基以外的取代基，可例示甲基、乙基、丙基、己基、癸基等烷基，苯基等。由容易取得而言，較佳使用甲基。

水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結合之乙

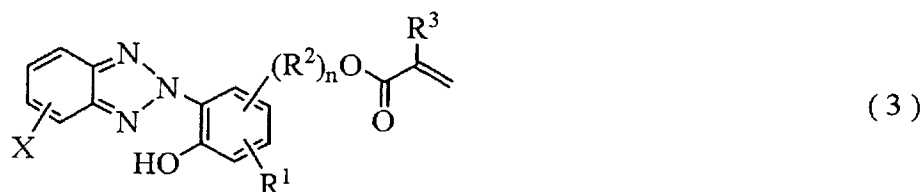
烯系單體(a)，例如可列舉甲基丙烯氧基甲基三甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基十一碳基三甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基丙基二甲基甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基甲基三乙氧基矽烷、丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、丙烯氧基丙基二甲基甲氧基矽烷、丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、丙烯氧基甲基三甲氧基矽烷、丙烯氧基十一碳基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、苯乙烯基三甲氧基矽烷、苯乙烯基甲基二甲氧基矽烷、苯乙烯基三乙氧基矽烷等。其等之中，由取得容易性、操作性、交聯密度及反應性等而言，較佳為甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基丙基二甲基甲氧基矽烷、丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷。

(a)之水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結合之乙烯系單體的量，以共聚合組成為 1~50 質量%，特別較佳為 3~40 質量%的範圍。未達 1 質量%時，與有機聚矽氧烷的交聯或藉由上述乙烯系共聚合物彼此的交聯之矽氧烷網絡的形成不充分，塗膜的線膨脹係數未充分降低，耐熱性、耐久性有未改良的情況。再者超過 50 質量%時，交聯密度過高而接著性降低，未反應之水解性基或 SiOH 基容易殘存，產生經時的交聯，有容易發生破裂的情況。

其次，說明具有有機系紫外線吸收性基之乙烯系單體 (b)。只要為分子內含有紫外線吸收性基與乙烯基聚合性基即可，可使用任意者。

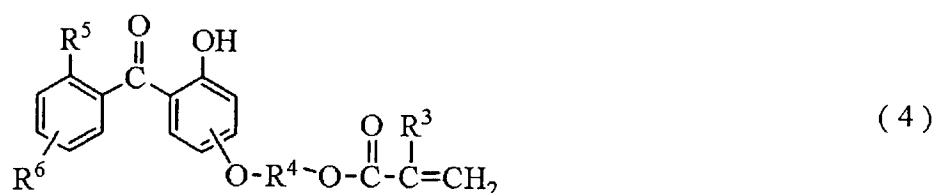
該等具有有機系紫外線吸收性基之乙烯系單體的具體例，例示為分子內具有有機系紫外線吸收性基之(甲基)丙烯酸系單體，可列舉下述通式(3)所表示之苯并三唑系化合物及通式(4)所表示之二苯甲酮系化合物。

【化1】



(式中，X 表示氫原子或氯原子； R^1 表示氫原子、甲基或碳數 4~8 的 3 級烷基； R^2 表示直鏈狀或分支鏈狀之碳數 2~10 的伸烷基； R^3 表示氫原子或甲基；n 為 0 或 1。)

【化2】



(式中 R^3 表示與上述相同意義； R^4 表示直鏈狀或分支鏈狀之碳數 2~10 的伸烷基； R^5 表示氫原子或羟基； R^6 表示氫原子、羟基或碳數 1~6 之烷氧基。)

上述通式(3)中， R^1 所示之碳數 4~8 的 3 級烷基，可列舉第三丁基、第三戊基、第三己基、第三庚基、第三辛基、二(第三辛基)等。

R^2 所示之直鏈狀或分支鏈狀之碳數 2~10 的伸烷基，例如可列舉伸乙基、三亞甲基、伸丙基、四亞甲基、1,1-二甲基四亞甲基、伸丁基、伸辛基、伸癸基等。

再者，上述通式(4)中， R^4 所示之直鏈狀或分支鏈狀之碳數 2~10 的伸烷基，可列舉與上述 R^2 所例示者為同樣者，或其等之部分氫原子經以鹵素原子取代之基。 R^6 所示之烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

上述通式(3)所表示之苯并三唑系化合物之具體例，例如可列舉 2-(2'-羥基-5'-(甲基)丙烯氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-(甲基)丙烯氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(2-(甲基)丙烯氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-3'-第三丁基-5'-(2-(甲基)丙烯氧基乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-3'-甲基-5'-(8-(甲基)丙烯氧基辛基)苯基]-2H-苯并三唑等。

上述通式(4)表示之二苯甲酮系化合物之具體例，例如可列舉 2-羥基-4-(2-(甲基)丙烯氧基乙氧基)二苯甲酮、2-羥基-4-(4-(甲基)丙烯氧基丁氧基)二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-(2-(甲基)丙烯氧基乙氧基)二苯甲酮、2,4-二羥基-4'-(2-(甲基)丙烯氧基乙氧基)二苯甲酮、2,2',4-三羥基-4'-(2-(甲基)丙烯氧基乙氧基)二苯甲酮、2-羥基-4-(3-(甲基)丙烯氧基-2-羥基丙氧基)二苯甲酮、2-羥基-4-(3-(甲基)丙烯氧基-1-羥基丙氧基)二苯甲酮等。

上述紫外線吸收性乙烯系單體，較佳為式(3)表示之苯并三唑系化合物，其中，較佳使用 2-[2'-羥基-5'-(2-(甲

基)丙烯氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑。

進一步地，上述紫外線吸收性乙烯系單體可 1 種單獨或 2 種以上混合使用。

具有有機系紫外線吸收性基之乙烯系單體(b)的使用量，已共聚合組成爲 1~30 質量%，特別較佳爲 3~25 質量%。未達 1 質量%時，無法獲得良好的耐候性，再者，超過 30 質量%時，塗膜的密著性降低，有引起白化等塗膜外觀不良的情況。

其次，與單體(a)及(b)可共聚合之其他單體(c)，只要爲可共聚合之單體即可並無特別限制，可列舉具有環狀阻胺構造之(甲基)丙烯系單體、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、烷基乙烯基醚、烷基乙烯基酯、苯乙烯、及其等之衍生物等。

具有環狀阻胺構造之(甲基)丙烯系單體之具體例，可列舉甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基酯、甲基丙烯酸 1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基酯等，亦可併用 2 種以上之該等的光安定劑。

(甲基)丙烯酸酯及其衍生物之具體例，可列舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸異己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸異庚酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)

)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸正十一碳酯、(甲基)丙烯酸正十二碳酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸 4-第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苣酯等 1 元醇的(甲基)丙烯酸酯類；

(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯(乙二醇單位數例如為 2~20)、(甲基)丙烯酸甲氧基丙二醇酯(丙二醇單位數例如為 2~20)等烷氧基(多)烷二醇的(甲基)丙烯酸酯類；

(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、單(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、單(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯(乙二醇單位數例如為 2~20)、單(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯(丙二醇單位數例如為 2~20)等多元醇的單(甲基)丙烯酸酯類；

乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(

甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯(乙二醇單位數例如為 2~20)、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯(丙二醇單位數例如為 2~20)等多元醇的多(甲基)丙烯酸酯類；

琥珀酸單[2-(甲基)丙烯酸鹽基氧基乙酯]、琥珀酸二[2-(甲基)丙烯酸鹽基氧基乙酯]、己二酸單[2-(甲基)丙烯酸鹽基氧基乙酯]、己二酸二[2-(甲基)丙烯酸鹽基氧基乙酯]、酞酸單[2-(甲基)丙烯酸鹽基氧基乙酯]、酞酸二[2-(甲基)丙烯酸鹽基氧基乙酯]等非聚合性多鹼基酸與(甲基)丙烯酸羥基烷基酯的(甲基)丙烯酸酯類；

(甲基)丙烯酸 2-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(N-甲基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(N,N-二甲基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(N-乙基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(N,N-二乙基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸 3-(N,N-二甲基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸 4-(N,N-二甲基胺基)乙酯等含有胺基的(甲基)丙烯酸酯類；

(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等含有環氧基的(甲基)丙烯酸酯類等。

再者，(甲基)丙烯腈之衍生物的具體例，可列舉 α -氯丙烯腈、 α -氯甲基丙烯腈、 α -三氟甲基丙烯腈、 α -甲氧基丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、氰化亞乙烯等。

(甲基)丙烯酸鹽基之具體例，可列舉 N-甲基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N-乙基(甲基)丙烯酸鹽基

胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲氧基(甲基)丙烯醯胺、N-乙氧基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙氧基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基乙基)(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-(2-甲基胺基)乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺等。

烷基乙烯基醚之具體例，可列舉甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、己基乙烯基醚等。

烷基乙烯基酯之具體例，可列舉蟻酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等。

苯乙烯及其衍生物之具體例，可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

該等單體中，較佳為(甲基)丙烯酸酯類，特佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸 4-第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯等。

可共聚合之其他單體(c)可單獨或混合 2 種以上使用前述單體。

可共聚合之其他單體(c)之使用量，以共聚合組成爲 20~98 質量%，特別較佳爲 35~94 質量%的範圍。單體(c)過多時，所得乙烯系共聚物彼此或與膠體二氧化矽的交聯不充分，塗膜的線膨脹係數不低而耐熱性、耐久性未改善，有無法獲得良好耐候性的情況；而過少時，交聯密度過高而接著性降低，有引起白化等塗膜外觀不良的情況。

上述乙烯系聚合物(A)中，水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結合之乙烯系單體(a)、含有有機系紫外線吸收性基之乙烯系單體(b)、與上述可共聚合之其他單體(c)之共聚合反應，系於含有該等單體之溶液中，添加由二異丙苯過氧化物、苄醯基過氧化物等過氧化物類或偶氮雙異丁腈等偶氮化合物所選出之自由基聚合用起始劑，於加熱下(50~150℃，特別是 70~120℃，1~10 小時，特別是 3~8 小時)反應而容易獲得。

又，該乙烯系聚合物藉由凝膠滲透層析(GPC)之聚苯乙烯換算重量平均分子量爲 1,000~300,000，特佳爲 5,000~250,000。分子量過大時黏度變過高而合成不易，有操作難的情況；而過小時引起塗膜的白化等外觀不良，有無法獲得充分的接著性、耐久性、及耐候性的情況。

說明本發明底漆組成物中其他必須成分之有機聚矽氧烷(B)。

有機聚矽氧烷(B)爲下述式(1)所表示，且只要爲藉由硬化本底漆組成物所形成之底漆層線膨脹係數爲 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下即可，並無特別限制。

$$(R)_a Si(Y)_b O_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

{式中，R 為含有相同或相異之胺基之一價烴基以外的碳數 1~18 之非取代或取代之一價烴基，Y 為相同或相異之烴基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，a、b 各自為滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數}。

此處，有機聚矽氧烷(B)由於分子內具有水解性矽烷基及/或 SiOH 基，藉由與(A)成分之乙烯系聚合物的水解性矽烷基及/或 SiOH 基之間的矽氧烷交聯而生成複合物。其結果，線膨脹係數降低為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

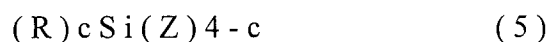
上述式(1)中，R 為含有相同或相異之胺基之一價烴基以外的碳數 1~18 之非取代或取代之一價烴基，例如可列舉烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烯基或該等烴基之部分氫原子為環氧基、(甲基)丙烯氧基、巰基所取代，或經由 O、S 等雜原子之有機基等；具體而言，可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、癸基、環己基等烷基，苯基、苯乙基等芳基，3-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等鹵化烷基，對-氟苯基等鹵化芳基，乙烯基、烯丙基、9-癸烯基、對-乙烯基苄基等烯基，3-環氧丙氧基丙基、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基、9,10-環氧基癸基等含有環氧基之有機基， γ -甲基丙烯氧基丙基、 γ -丙烯氧基丙基等含有(甲基)丙烯氧基之有機基， γ -巰

基丙基、對-巰基甲基苯基乙基等含有巰基之有機基等。其等之中，所得底漆組成使用於特別要求耐擦傷性或耐候性之用途的情況時較佳為烷基，要求密著性時較佳為環氧基或(甲基)丙烯氧基取代之烴基。

再者，Y 為相同或相異之烴基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，例如例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙醯氧基、異丙烯基等。其等之中，考慮有機聚矽氧烷(B)之反應性，較佳為甲氧基、乙氧基、異丙氧基。

a 及 b 各自為滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數，較佳為滿足 $0.2 \leq a \leq 1.7$ ， $0.1 \leq b \leq 2.7$ ， $0.3 \leq a + b \leq 3.7$ 之數。

(B)成分之有機聚矽氧烷，可藉由使用 1 種以上之下述通式(5)表示之矽烷化合物或其部分水解縮合物，以公知方法(共)水解縮合而製得，再者，該等矽烷化合物之(共)水解縮合物可使用 1 種單獨或 2 種以上的混合物。



{式中，R 與上述式(1)相同，Z 為相同或相異之碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，c 為 0~2 之整數。}

此處，上述式(5)中，R 例示與上述式(1)所例示之 R 為同樣者，其等之中，所得底漆組成使用於特別要求耐擦

傷性或耐候性之用途的情況時較佳為烷基，要求密著性時較佳為環氧基或(甲基)丙烯氧基取代之烴基。

再者，Z 為相同或相異之碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，例如例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙醯氧基、異戊烯基等。其等之中，考慮水解縮合的反應性高，以及生成醇或酮 Z-H 等蒸氣壓高，餾除的容易性等，較佳為甲基、乙基、異戊烯基。

滿足該等條件之矽烷化合物的具體例可列舉甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、乙基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三丙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷等三烷氧基或三醯氧基矽烷類，

以及甲基三甲氧基矽烷的部分水解縮合物(商品名「KC-89S」、「X-40-9220」信越化學工業公司製)、甲基三甲氧基矽烷與 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷的部分水解縮合物(商品名「X-41-1056」信越化學工業公司製)等。

再者，可列舉二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二(2-甲氧基乙氧基)矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基二異丙氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二(2-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基甲基二異丙氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙醯氧基矽烷、 γ -丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -丙基甲基二丙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基甲基二甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二乙氧基矽烷等二烷氧基矽烷或二醯氧基矽烷類等。

進一步地，四烷氧基矽烷類之例，可列舉甲基矽酸酯、乙基矽酸酯、正丙基矽酸酯等，以及四甲氧基矽烷的部分水解縮合物(商品名「M Silicate 51」多摩化學工業公司製、商品名「MSI51」Colcoat 公司製、商品名「MS51」

、「MS56」三菱化學公司製)、四乙氧基矽烷的部分水解縮合物(商品名「Silicate 35」、「Silicate 45」多摩化學工業公司製、商品名「ESI 40」、「ESI 48」Colcoat公司製)、四甲氧基矽烷與四乙氧基矽烷的部分水解縮合物(商品名「FR-3」多摩化學工業公司製、商品名「EMSi48」Colcoat公司製)等。

再者，可列舉雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、雙(三甲氧基矽烷基)己烷、雙(三甲氧基矽烷基)癸烷、雙(三乙氧基矽烷基)己烷、雙(三甲氧基矽烷基)苯、雙(三甲氧基矽烷基氧基二甲基矽烷基)苯等雙矽烷化合物。

例如，製得(B)成分之有機聚矽氧烷時，將上述式(5)之矽化合物或其部分水解縮合物的單獨或混合物，以 pH 爲 1~7、較佳 pH 爲 2~6、特佳 pH 爲 2~5 的水(共)水解。此時，亦可使用水中分散有膠體二氧化矽等金屬氧化物微粒子者。爲了調整爲該 pH 範圍而促進水解，亦可使用氟化氫、鹽酸、硝酸、蟻酸、醋酸、丙酸、草酸、檸檬酸、馬來酸、安息香酸、丙二酸、戊二酸、乙醇酸、甲磺酸、甲苯磺酸等有機酸及無機酸，或表面具有羧酸基或磺酸基之陽離子交換樹脂等固體酸觸媒，或觸媒分散有酸性的水分散膠體二氧化矽等水分散金屬氧化物微粒子。而水解時，水或有機溶劑中分散有膠體二氧化矽等金屬氧化物微粒子者亦可共存。

該水解中，水的使用量相對於上述式(5)之矽化合物及/或其部分水解縮合物之合計 100 質量份，只要爲水

20~3,000 質量份的範圍即可，使用過剩的水時，不僅裝置效率降低，作為最終的底漆組成物的情況，對(A)成分的乙烯系單體的溶解性亦降低，藉由殘存水的影響而恐有引起塗工性、乾燥性的降低之虞。考慮此情況，較佳為 50 質量份以上、200 質量份以下。水比 20 質量份更少時，所得有機聚矽氧烷的凝膠滲透層析(GPC)分析中，聚苯乙烯換算重量平均分子量為後述最適範圍的大小。

水解係將烷氧基矽烷或其部分水解縮合物中，滴下或投入水，亦可為相反地於水中，滴下或投入烷氧基矽烷或其部分水解縮合物。此時，雖亦可含有有機溶劑，但較佳為不含有有機溶劑。此係由於含有有機溶劑的程度，所得矽氧樹脂的 GPC 分析中聚苯乙烯換算重量平均分子量有變小的傾向。

製得(B)成分之有機聚矽氧烷時，接續上述水解，使其縮合為必要的。縮合可接續著水解而連續地進行，通常於液溫為常溫或 100℃以下的加熱下進行。比 100℃更高溫度時有凝膠化的情況。進一步地，80℃以上，於常壓或減壓下，藉由餾除水解所生成之醇或酮等，可促進縮合。再者，於促進縮合的目地，亦可添加鹼性化合物、酸性化合物、金屬螯合物等縮合觸媒。縮合步驟之前或之中，亦可以調整縮合的進行度及濃度為目地而添加有機溶劑，再者亦可添加水或有機溶劑中分散有膠體二氧化矽等金屬氧化物微粒子者。一般而言，有機聚矽氧烷進行縮合之同時，由於高分子量化而降低對水或所生成之醇的溶解性，作為

添加的有機溶劑，較佳為可溶解有機聚矽氧烷、沸點為80℃以上的極性比較高的有機溶劑。該等有機溶劑之具體例可列舉異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、二丙酮醇等醇類；甲基丙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、二丙酮醇等酮類；二丙基醚、二丁基醚、茴香醚、二噁烷、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯等醚類；醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸環己酯等酯類等。

由該縮合所得之有機聚矽氧烷的 GPC 分析中，聚苯乙烯換算重量平均分子量 M_w 較佳為 1,000 以上，再較佳為 1,000~50,000，更較佳為 1,500~20,000。分子量比該範圍更低時，塗膜的韌性低，有密著性不充分的傾向，另外，分子量過高時，對(A)成分之乙烯系聚合物的溶解性降低，由於塗膜中的樹脂為相分離而塗工性降低，有引起塗膜白化的情況。

再者，(B)成分之有機聚矽氧烷，進一步地亦可添加於水或有機溶劑經分散之膠體二氧化矽(D)。膠體二氧化矽的添加方法，可單純地添加於有機聚矽氧烷，亦可與上述之矽烷化合物預先混而水解縮合。再者，水分散膠體二氧化矽時，水解矽烷化合物時所需要之水的一部分或全部，亦可利用水分散膠體二氧化矽中的水。

該等水分散膠體二氧化矽例如可列舉 SNOWTEX O、SNOWTEX OS、SNOWTEX C、SNOWTEX20(任一者皆為日產化學工業公司製)、CATALOID SN、CATALOID SA、

CATALOID SI-30(任一者皆為觸媒化成工業公司製)。

有機溶劑中分散有膠體二氧化矽之有機溶劑可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、乙二醇、乙基溶纖素、丁基溶纖素、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二甲苯/正丁醇之混合物。其中，考慮對(A)成分之乙烯系聚合物的溶解性，較佳為乙二醇、乙基溶纖素、丁基溶纖素、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等。例如為市售商品，可列舉 PMA-ST、MEK-ST、MIBK-ST、IPA-ST-L、IPA-ST-MS、EG-ST-ZL、DMAC-ST-ZL、XBA-ST(任一者皆為日產化學工業公司製)、OSCAL1132、1332、1532、1722、ELCOM ST-1003SIV(任一者皆為觸媒化成工業公司製)。

再者，考慮底漆硬化被膜中的分散性及透明性，膠體二氧化矽的一次粒子徑較佳為 0.5~100nm。更較佳為 2~50nm。超過 100nm 時，膠體二氧化矽於底漆組成物中的分散安定性降低，有硬化被膜的透明性顯著降低的情況。

進一步地，膠體二氧化矽可單獨或混合 2 種以上使用。

經分散於水或有機溶劑之膠體二氧化矽中膠體二氧化矽的比例並無特別限定，以使用膠體二氧化矽成為 5~50 質量%，特別是 10~30 質量%的方式之經分散於水或有機溶劑者較佳。

再者，晶分散於水或有機溶劑之膠體二氧化矽，對有機聚矽氧烷(B)的添加量，相對於有機聚矽氧烷(B)的固形分 100 質量份，以含有 0~50 質量份膠體二氧化矽(D)的方式添加為較佳，更較佳為以含有 5~30 質量份的方式添加。膠體二氧化矽的添加量過少時，本發明之底漆組成物的線膨脹係數有不得不為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的情況，而過多時，所製得之被膜外觀有容易白化的情況。

本發明之底漆組成物中，上述於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)與上述有機聚矽氧烷(B)以及上述膠體二氧化矽(D)的調配量，相對於乙烯系聚合物(A)的樹脂分 100 質量份，含有 0.1~100 質量份之有機聚矽氧烷(B)以及上述膠體二氧化矽(D)的固形分為較佳，更較佳為含有 1~50 質量份。有機聚矽氧烷(B)及上述膠體二氧化矽(D)添加超過 100 質量份時，本發明之底漆組成物被覆層中交聯密度變過高，所得被膜的硬度變高，有與基材或層合於該被覆層表面的聚矽氧烷系被膜的密著性不良的情況。再者，未達 0.1 質量份時，所得被膜的交聯密度變低，該被覆層的線膨脹係數無法成為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，有無法獲得期待的密著性、耐破裂性的情況。

再者，本發明之底漆組成物亦可含有上述於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)與上述有機聚矽氧烷(B)反應之複合物(C)。預先使其反應而形成複合物，於硬化本發明之底漆組成

物時容易進行硬化，底漆層的線膨脹係數更為降低。

上述於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)與上述有機聚矽氧烷(B)的反應，係藉由於加熱下(30~120℃，特別是 40~80℃，0.5~12 小時，特別是 1~10 小時)進行，製得複合物(C)。此時，(A)成分與(B)成分的使用量，相對於(A)成分的樹脂分 100 質量份，(B)成分或(B)成分與(D)成分的固形分較 0.1~100 質量份，更較佳為使用 1~50 質量份，其中(A)成分及/或(B)成分的一部分反應即可。(A)成分的量過少{(B)成分的量過多}時，交聯密度過高，與基材或層合於該被覆層表面的聚矽氧烷系被膜的密著性不良，保存中容易有凝膠化的情況，(A)成分的量過多{(B)成分的量過少}時，交聯密度低，該被覆層的線膨脹係數無法成為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，有無法獲得期待的密著性、耐破裂性的情況。反應進行之同時，由本發明組成物所成之底漆被覆層的凝膠分率過高，線膨脹係數有降低的傾向。又，凝膠分率的測定方法如後文所述。

其次，本發明之底漆組成物，除了上述成分以外，亦可含有分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)。

說明使用作為(E)成分之分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)。藉由調配該分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)，於底漆組成物被覆層賦予良好的接著性，進一步地，由於與於側鏈結合有

水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)中的水解性矽烷基及/或 SiOH 基交聯，使被膜緻密化，且藉由有機矽化合物(E)中的氮原子，促進該等交聯反應而減低被膜中殘存的烷氧基矽烷基量，可抑制經時的後交聯所致之破裂，再者必要時所添加之紫外線吸收劑或光安定劑等可更有效率地固定化於底漆組成物塗膜層中。

該分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)，可列舉較佳為一分子內含有 1 個以上的氮原子以及 1 個以上的烷氧基矽烷基，更較佳為一分子內含有 1 個以上的氮原子以及 2 個以上的烷氧基矽烷基。該等化合物適合使用含有胺基之烷氧基矽烷、含有胺基之二(烷氧基矽烷)、含有醯胺基之烷氧基矽烷、含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷及矽烷基化劑的反應生成物經醯胺化者、含有胺基之烷氧基矽烷與二羧酸酐的反應生成物、含有胺基之烷氧基矽烷與(多)(甲基)丙烯酸系化合物的反應生成物、含有胺基之烷氧基矽烷與含有(甲基)丙烯基之烷氧基矽烷的反應生成物、含有胺基之烷氧基矽烷與多異氰酸酯化合物的反應生成物經醯胺化者、含三聚異氰酸酯環之(多)矽烷化合物等，更較佳期望為含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷及矽烷基化劑的反應生成物經醯胺化者、含有胺基之烷氧基矽烷與二羧酸酐的反應生成物。

使用作為該等成分之具體例例示為下述者，作為含有

胺基之烷氧基矽烷可例示 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-(三甲氧基矽烷基丙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(三乙氧基矽烷基丙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、2-(三甲氧基矽烷基丙基)胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、2-(三乙氧基矽烷基丙基)胺基乙基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙烯基苄基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷以及其等之鹽酸鹽等。

含有胺基之二(烷氧基矽烷)可例示雙(三甲氧基矽烷基丙基)胺等。

含有醯胺基之烷氧基矽烷可例示脲基丙基三甲氧基矽烷、脲基丙基三乙氧基矽烷、脲基丙基甲基二甲氧基矽烷、脲基丙基甲基二乙氧基矽烷等。

二羧酸酐可例示馬來酸酐、酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基取代四氫酞酸酐、甲基取代六氫酞酸酐、3,6-橋聯亞甲基四氫酞酸酐、甲基取代-3,6-橋聯亞甲基四氫酞酸酐等。

(多)(甲基)丙烯酸系化合物可例示甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等甲基丙烯酸烷基酯類，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸

烷基酯類，丙烯醯胺、丙烯腈、乙二醇二(甲基丙烯酸酯)等。

多醯胺化合物可例示伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙三胺、四伸乙五胺、六氫吡嗪等。

多異氰酸酯化合物可例示甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4'-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯-4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二異氰酸酯、聯茴香胺二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、反式-1,4-環己基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、二甲基三苯基甲烷四異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、三(異氰酸酯基苯基)硫代磷酸鹽等。

含有(甲基)丙烯基之烷氧基矽烷可例舉上述含有烷氧基矽烷基之丙烯系單體的例示化合物。

含三聚異氰酸酯環之(多)矽烷化合物，可例示三(三甲氧基矽烷基丙基)三聚異氰酸酯、雙(三甲氧基矽烷基丙基)烯丙基三聚異氰酸酯、三(乙氧基矽烷基丙基)三聚異氰酸酯。

含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷及矽烷基化劑的反應生成物經醯胺化者，可根據下述方法製造。此時，作為含有胺基之烷氧基矽烷，雖可列舉上述所例示者，由接著性、操作性之點而言，較佳為 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基

丙基甲基二甲氧基矽烷等。再者，此觸所使用之含有環氧基之烷氧基矽烷雖無特別限定，由反應性、操作性之點而言，較佳為 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基甲基二甲氧基矽烷。又，此觸所使用矽烷基化劑，可例示六甲基二矽烷基胺、N,N'-雙(三甲基矽烷基)甲醯胺、N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲等，其係保護於含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷反應所生成之 OH 基，防止 OH 基與烷氧基矽烷基的反應，而防止該反應生成物之經時變化者。

該含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷的反應，可於含有胺基之烷氧基矽烷與矽烷基化劑之混合物中滴下含有環氧基之烷氧基矽烷，可加熱反應，或者亦可使含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷反應，於該反應生成物中添加矽烷基化劑。反應條件雖可適宜選定，但較佳於 50~150℃、特佳 80~140℃，1~12 小時，特佳為 3~8 小時。

又，該反應中含有胺基之烷氧基矽烷與含有環氧基之烷氧基矽烷的調配比為環氧基/胺基(=N-H)的莫耳比未達 0.3 時，1 分子中關於交聯之烷氧基的數目過少而硬化性變弱，分子全體不擴展，面接著性變弱而使接著性變差，而該莫耳比超過 1.2 時，後述之醯胺化中可醯胺化之 =N-H 基殆盡而使耐水接著性變差，因此其較佳為 0.3~1.2 的範圍。

進一步地，該成分為該反應生成物之經醯胺化者，該醯胺化只要為例示之醋酸氯、醋酸溴、丙酸氯、醋酸酐、醋酸異丙酯、苯甲醯氯等羧酸的酸鹵化物，與酸酐、酸異丙酯化合物反應即可。

含有胺基之烷氧基矽烷與二羧酸酐的反應生成物，可根據下述方法製造。此時，含有胺基之烷氧基矽烷雖可列舉上述例示者，由接著性、安定性之點而言，較佳為 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、較佳為 3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷等。

再者，二羧酸酐雖可列舉上述例示者，由接著性、安定性之點而言，較佳為四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基取代四氫酞酸酐、甲基取代六氫酞酸酐、3,6-橋聯亞甲基四氫酞酸酐、甲基取代-3,6-橋聯亞甲基四氫酞酸酐等。

含有胺基之烷氧基矽烷與二羧酸酐的反應，可於二羧酸酐中滴下含有胺基之烷氧基矽烷而反應，或者相反地於含有胺基之烷氧基矽烷滴下二羧酸酐亦可反應。此時的反應條件可適宜選定，較佳為於 0~150℃，特別是 20~120℃，1~12 小時，特別是 2~8 小時。

又，該反應中含有胺基之烷氧基矽烷與二羧酸酐的調配比為胺基(-NH₂)/二羧酸酐的莫耳比未達 0.3 時，反應生成物中關於交聯之烷氧基的數目過少而硬化性變弱，同時密著性亦恐有降低之虞，而該莫耳比超過 1.8 時，藉由未反應之含有胺基之烷氧基矽烷得胺基，而使下塗劑組成物的保存安定性恐有降低之虞，因此其較佳為 0.3~1.8 的範

圍。

該分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)的調配量，相對於上述於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)的樹脂分 100 質量份，較佳含有(E)成分的固形分 0~50 質量份，更較佳含有 0.1~20 質量份。添加超過時，本發明之底漆組成物被覆層中交聯密度過高，有與基材或所層合之聚矽氧烷矽被膜的密著性不良的情況。

其次，說明本發明之底漆組成物中可任意添加之構成成分。

本發明之底漆組成物中，亦可調配熱可塑性乙烯系樹脂。藉由調配，於底漆組成物被膜可賦予可撓性，同時底漆組成物被膜藉受環境溫度變化，特別是可抑制於比較高溫度區域的相變化或軟化現象，可抑制底漆組成物被膜內部，以及層合時上層被膜與界面之變形，結果可防止上層之例如有機聚矽氧烷係保護被膜的破裂，進一步地於底漆組成物被膜本身可賦予耐熱性、耐水性。

該熱可塑性樹脂的調配量，相對於底漆組成物中的有效成分(以固形分換算之(A)成分與(B)成分之合計量，以下相同)100 質量份可為 0~50 質量份，調配時為 1~50 質量份，特別較佳為 3~45 質量份。添加超過 50 質量份時由於塗膜的交聯密度降低，有硬度降低的情況。

本發明之底漆組成物中，亦可添加分子內具有 1 個以上的環狀阻胺構造或阻胺構造之光安定劑。藉由添加，可

提升耐候性。所使用之光安定劑，較佳使用可溶解於所使用之溶劑，且與底漆組成物的相溶性好，而揮發性低者。

光安定劑之具體例，可列舉 3-十二碳基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2,5-二酮、N-甲基-3-十二碳基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2,5-二酮、N-乙醯基-3-十二碳基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2,5-二酮、癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯)、癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯)、肆(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、肆(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸與 2,2,6,6-四甲基-哌啶醇與十三碳醇的縮合物、8-乙醯基-3-十二碳基-7,7-9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺[4,5]癸烷-2,4-二酮、1,2,3,4-丁烷四羧酸與 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇與 $\beta, \beta, \beta, \beta'$ -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一碳)二乙醇之縮合物、1,2,3,4-丁烷羧酸與 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇與 $\beta, \beta, \beta, \beta'$ -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一碳)二乙醇之縮合物，再者，於固定化光安定劑的目的，可列舉日本專利特公昭 61-56187 號公報所揭示之矽烷化改質之光安定劑，例如 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-丙基三甲氧基矽烷、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-丙基甲基二甲氧基矽烷、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-丙基三乙氧基矽烷、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-丙基甲基二乙氧基矽烷，進一步地該等之(部分)水解物等，該等光安定劑亦可併用 2 種以上。

光安定劑的添加量，相對於底漆組成物中的有效成分

100 質量份可為 0~10 質量份，調配時，較佳為 1~10 質量份。添加超過 10 質量份時塗膜的密著性有降低的情況。

上述底漆組成物中，於不造成弊害的範圍，亦可添加有機系紫外線吸收劑。此時，較佳為與上述底漆組成物相容性良好之有機系紫外線吸收劑。特別是主骨架為羥基二苯甲酮系、苯并三唑系、氰基丙烯酸酯系、三嗪系之化合物衍生物。進一步地，亦可為於側鏈含有該等紫外線吸收劑之乙烯系聚合物等聚合物。具體而言，可例示 2,4-二羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羥基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羥基-4-正十二碳氧基二苯甲酮、2-羥基-4-正苄氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二乙氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二丁氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基-4'-丙氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基-4'-丁氧基二苯甲酮、2,3,4-三羥基二苯甲酮、2-(2-羥基-5-第三甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羥基-3,5-二-第三丁基苯基)苯并三唑、乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、2-(2-羥基-4-己基氧基苯基)-4,6-二苯基三嗪等。該等紫外線吸收劑亦可 2 種以上併用。

再者，上述底漆組成物中，於不造成弊害的範圍，亦可添加機能性之金屬氧化物微粒子。此時，只要為與底漆

組成物的相溶性、分散性良好，且被膜化時，不使被膜白濁且保持一定的透明性者即可。具體而言，可列舉氧化鈦、氧化鈾、氧化鋅、氧化錫、氧化鋯、氧化銻、氧化鎢、含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銾、氧化鐵、氧化鋁等單一或該等之複合金屬氧化物微粒子，以及該等之混合物。

上述金屬氧化物微粒子之調配量，相對於底漆組成物中的有效成分 100 質量份可為 0~30 質量份，調配時，較佳為 1~30 質量份。超過 30 質量份時，被膜的透明性有降低的情況。

上述底漆組成物，藉由溶劑任意的稀釋而使用。該溶劑可列舉二丙酮醇、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、異丁醇、異丙醇、正丁醇、正丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲苯、甲苯等。該底漆組成物，通常以上述溶劑稀釋，較佳以底漆組成物的有效成分濃度為 5~20 質量%的溶液使用。

再者，為了謀得塗膜的平滑化，亦可添加效果量之 Fluorad FC-4430(住友 3M 公司製)、KP-341(信越化學工業公司製)等氟系或矽氧系的界面活性劑。再者，為了促進該塗膜的硬化，亦可添加觸媒量的 neostan U-810(日東化成(股)製)、B-7(日本曹達(股)製)、Orgatix ZA-60、TC-200(松本製藥公司製)等交聯硬化觸媒。

該底漆組成物溶液，可塗佈於預先清淨化之塑膠薄膜等基材的表面，於室溫或加熱下蒸發上述稀釋溶劑，以形

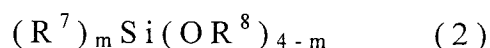
成厚度 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ ，較佳為 $1\sim 15\mu\text{m}$ 的塗膜。未達 $0.5\mu\text{m}$ 時，無法獲得所期望的耐候性，超過 $20\mu\text{m}$ 時，不僅塗工性降低，樹脂基材原本所有之機械的及光學的特性有降低的情況。

藉由加熱蒸發上述溶劑時，於常溫至基材的耐熱溫度的範圍，特別是於 $50\sim 140^\circ\text{C}$ 加熱 1 分鐘至 3 小時，特別是 5 分鐘至 2 小時為較佳。

再者，塗布方法並無特別限定，可藉由輥塗、浸漬塗佈、流體塗佈、棒塗、噴塗、旋塗等而進行。

硬化上述方式之本發明的底漆組成物，可形成線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下，特別是 $125 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下的底漆層。線膨脹係數過大時對於溫度變化，塗膜的膨脹或收縮的作用變大，層合聚矽氧烷硬質皮膜容易發生破裂，於界面的接著性降低。線膨脹係數的下限值並無特別限定，為 $0/^\circ\text{C}$ 以上，特別是 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以上。又，線膨脹係數的測定方法如後述者。

藉由如此所製得之本發明底漆組成物設置硬化被膜之塑膠薄膜、基板等塑膠成形品為初期接著性、耐熱性、耐溫水性、耐候性優異者，進一步地，於該底漆組成物被膜上，塗佈有機聚矽氧烷組成物，例如下述通式(2)所示有機矽氧烷之 1 種類以上的水解物或共水解物



(式中， R^7 為碳數 1~10 之有機基， R^8 為氫原子或 1 價之有機基， m 為 0、1 或 2)，

加熱硬化，特別是於 50~140℃ 加熱硬化 5 分鐘至 3 小時，由於該塑膠成形品於其表面塗佈本發明之底漆組成物，藉由該底漆塗膜與有機聚矽氧烷的相乘作用，接著性、耐磨耗性皆良好，而賦予耐候性優異之有利性。

上述有機聚矽氧烷的塗佈量，以加熱硬化後的厚度為 0.2~20 μm ，特別是成為 0.5~15 μm 的方式塗佈為較佳。過薄時有無法獲得所期望的硬度、耐磨耗性的情況，過厚時硬化後易發生破裂的情況。

又，塗布方法並無特別限定，可藉由輥塗、浸漬塗佈、流體塗佈、棒塗、噴塗、旋塗等而進行。

此處，上述式(2)中， R^7 之有機基為碳數 1~10 之未取代或取代之 1 價烴基，例如，可列舉烷基、芳基、鹵化烷基、鹵化芳基、烯基、或該等烴基之部分氫原子為環氧基、(甲基)丙烯醯氧基、巰基、胺基、氰基等所取代，或者經過 O、N、 NCH_3 等雜原子之有機基，具體而言，可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、癸基、環己基等烷基，苯基、苯乙基等芳基，3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等鹵化烷基，對-氯苯基等鹵化芳基，乙烯基、烯丙基、9-癸烯基、對-乙烯基苄基等烯基，3-環氧丙氧基丙基、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基、9,10-環氧基癸基等含有環氧基之有機基， γ -甲基丙烯氧基丙基、 γ -丙烯氧基丙基等含有(甲基)丙烯氧基之有機基

， γ -巰基丙基、對-巰基甲基苯基乙基等含有巰基之有機基， γ -胺基丙基、(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基等含有胺基之有機基， β -氰基乙基等含有氰基之有機基等。

再者， R^8 為氫原子或 1 價之有機基，有機基可列舉烷基、烯基、烷氧基烷基或醯基，較佳為烷基。具體而言，可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、苯基、異丙烯基、甲氧基乙基、乙醯基等。

滿足該等條件之矽烷化合物的具體例可列舉甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三丙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基甲基二甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷

、
 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、
 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基
 三甲氧基矽烷、 β -胺基乙基三甲氧基矽烷等三烷氧基或
 三醯氧基矽烷類，以及

二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二(2-
 甲氧基乙氧基)矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、二甲基二
 丙氧基矽烷、二甲基二異丙氧基矽烷、二甲基二丁氧基矽
 烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷
 、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二(2-甲氧基乙
 氧基)矽烷、乙烯基甲基二異丙氧基矽烷、苯基甲基二甲
 氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙醯氧基
 矽烷、 γ -丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -丙基甲基二乙氧基矽
 烷、 γ -丙基甲基二丙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基甲基二甲
 氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -丙
 烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二甲氧基
 矽烷、 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二
 甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(β -胺基
 乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 β -胺基乙基甲基
 二甲氧基矽烷等二烷氧基矽烷或二醯氧基矽烷類，

進一步地，四烷氧基矽烷類之例，可列舉甲基矽酸酯、乙
 基矽酸酯、正丙基矽酸酯、正丁基矽酸酯、第二丁基矽酸
 酯第三丁基矽酸酯等，以及

雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、雙(三甲氧基矽烷基)己烷、雙(

三甲氧基矽烷基)癸烷、雙(三乙氧基矽烷基)己烷、雙(三甲氧基矽烷基)苯、雙(三甲氧基矽烷基氧基二甲基矽烷基)苯等雙矽烷化合物。

該等矽烷化合物可使用 1 種以上(共)水解，再者，該等矽烷化合物之(共)水解物亦可使用 1 種單獨或 2 種以上之混合物。

上述矽烷化合物之(共)水解物，例如酸觸媒存在下，可將該矽烷化合物之低級醇溶液中添加水而進行水解而製得。低級醇可例示甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等。進一步地與該醇可併用之溶媒，可例示丙酮、乙醯基丙酮等酮類，醋酸乙酯、醋酸異丁酯等酯類，丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二異丙基醚等醚類。

再者，有機聚矽氧烷組成物中，添加 1~100nm 之膠體二氧化矽分散於水或甲醇、乙醇、異丁醇、丙二醇單甲基醚等醇中之膠體二氧化矽 5~70 質量%之含有膠體二氧化矽之有機聚矽氧烷(硬塗層組成物)而塗佈的方法，由於提升耐擦傷性而較佳。

膠體二氧化矽的添加方法，可單純地添加於有機聚矽氧烷組成物，亦可預先與上述之矽烷化合物混合而水解。再者，水分散膠體二氧化矽時，水解矽烷化合物時必要的水的一部分或全部，亦可例用水分散膠體二氧化系中的水而水解。

可添加於有機聚矽氧烷組成物之紫外線吸收劑，可列舉無機系者為氧化鈦、氧化鈾、氧化鋅、氧化錫、氧化鋯

、氧化銻、氧化鎢、含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銮、氧化鐵、二氧化矽、氧化鋁等單一或其等之複合金屬氧化物微粒子，以及其等之混合物；鈦、鋅、鋳等金屬螯合物，以及其等之(部份)水解物、縮合物；有機系者，主骨架為羥基二苯甲酮系、苯并三唑系、氰基丙烯酸酯系、三嗪系之化合物衍生物，於側鏈含有該等紫外線吸收劑之乙烯系聚合物等(共)聚合物等。

進一步地，上述有機聚矽氧烷組成物之硬化觸媒，亦可添加觸媒量之四級銨鹽，有機酸之鹼金屬鹽，鋁、鈦、鉻及鐵等之醇鹽或螯合物，過氯酸鹽，酸酐，多胺，路易士酸等。

本發明之底漆組成物，適合使用於各種塑膠材料，特別是適合使用於聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、胺酯樹脂、硫胺酯樹脂、鹵化雙酚 A 與乙二醇之縮聚合物、丙烯酸系胺酯樹脂、含有鹵化芳基之丙烯酸系樹脂、含硫樹脂、層合 2 層以上之該等樹脂之複合層合材料等。

經聚矽氧烷系硬質被膜被覆之塑膠材料，由於光學特性優異，可適合使用於作為光學材料。

[實施例]

以下，揭示合成例及實施例與比較例，具體說明本發明，但本發明不以下述實施例為限制者。又，下述例中「%」之表示為質量%，「份」表示質量份。再者，黏度為

根據 JIS Z 8803 於 25℃ 所測定之值。再者，重量平均分子量，係以標準聚苯乙烯為基準藉由凝膠滲透層析 (GPC) 而測定。

< 於側鏈結合有水解性矽烷基及 / 或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物 (A) 的合成 >

[合成例 1]

於配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 2 升燒瓶中，饋入作為溶劑之二丙酮醇 152g，於氮氣流下加熱至 80℃。於其中依序投入預先調製之單體混合溶液 (2-[2'-羥基-5'-(2-甲基丙烯氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑 (RUVA-93，大塚化學公司製) 67.5g、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 90g、甲基丙烯酸甲酯 270g、甲基丙烯酸縮水甘油酯 22.5g、二丙酮醇 350g) 混合者中之 240g 以及預先調製之作為聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈) 2.3g 溶解於二丙酮醇 177.7g 之溶液中之 54g。於 80℃ 反應 30 分鐘後，於 80~90℃ 以 1.5 小時同時滴下剩餘的單體混合溶液與剩餘的聚合起始劑。再於 80~90℃ 攪拌 5 小時。

所製得之於側鏈結合有三甲氧基矽烷基及有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物的黏度為 5,050 mPa·S，再者其共聚合物中的紫外線吸收性單體的含有量為 15%，三甲氧基矽烷基經過 C-Si 鍵結合於側鏈之乙烯系單體量為 20%。再者，以標準聚苯乙烯為基準藉由 GPC 分析之重量平均分子量為 60,800。由此所得之乙烯系聚合物 (溶液) 為

A-1。

[合成例 2、3，比較合成例 1、2]

以表 1 所示之組成，與合成例 1 同樣方式，製得乙烯系聚合物 A-2、3 及比較用乙烯系聚合物 RA-1、2。

<有機聚矽氧烷(B)的合成>

[合成例 4]

於配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 2 升燒瓶中饋入甲基三甲氧基矽烷 338g，攪拌下維持於 20℃，於其中添加水分散膠體二氧化矽(Snowtex O(平均粒子徑 15~20nm)，日產化學工業製，20%SiO₂ 含有品)98g、0.25N 醋酸水溶液 230g，攪拌 3 小時。再於 60℃攪拌 3 小時後，添加環己酮 300g，於常壓餾除副生成之甲醇。其次添加異丙醇 300g、0.25%四丁基銨氫氧化物之異丙醇溶液 134g，再以不揮發分(JIS K 6833)成為 20%之方式以異丙醇調整。所得之有機聚矽氧烷溶液的黏度為 4.1mm²/s，藉由 GPC 分析之重量平均分子量為 2,500。該者為有機聚矽氧烷 B-1。

[合成例 5]

於配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 2 升燒瓶中饋入甲基三甲氧基矽烷 302g，及 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷 97g，攪拌下維持於 20℃，於其中添加 0.25N 醋

酸水溶液 308g，攪拌 3 小時。再於 60℃ 攪拌 3 小時後，添加環己酮 300g，於常壓餾除副生成之甲醇。其次添加異丙醇 300g、0.25% 四丁基銨氫氧化物之異丙醇溶液 45g，再以不揮發分 (JIS K 6833) 成爲 20% 之方式以異丙醇調整。所得之有機聚矽氧烷溶液的黏度爲 $4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，藉由 GPC 分析之重量平均分子量爲 2,350。該者爲有機聚矽氧烷 B-2。

< 分子內含有氮原子與烷氧基矽烷基之有機矽化合物 (E) 的合成 >

[合成例 6]

於配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 2 升燒瓶中饋入 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 222g 與作爲矽烷基化劑之六甲基二矽烷基胺 242g，於氮氣流下加熱至 120℃，於其中滴下 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷 496g 而反應，於 120℃ 加熱攪拌 5 小時後，減壓下於 100℃ 除去低沸點成分，製得黏度 $1,387 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ 之黏稠化合物 862g。

其次，將該反應生成物 862g 與甲苯 862g 饋入配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 2 升燒瓶中，氮氣流下於室溫滴下醋酸酐 143g 而反應，於 110℃ 加熱攪拌 2 小時後，於 50℃ 滴下甲醇 141g，於 50℃ 加熱攪拌 1 小時，其次減壓下於 100℃ 除去低沸點成分，製得紅褐色透明之高黏稠化合物。

進行該化合物之紅外線光譜測定時，不確認 $3,000\text{cm}^{-1}$ 以上的區域有起因於 OH 基或 NH 基的吸收，而確認 $1,650\text{cm}^{-1}$ 以上之起因於醯胺基之強的吸收。

所製得化合物之不揮發分(JIS K 6833)以成為 25%之方式以丙二醇單甲基醚(PGM)稀釋者，為分子內含有氮原子與烷氧基矽烷基之化合物(溶液)E-1。

<有機聚矽氧烷矽硬塗層組成物的合成>

[合成例 7]

於配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 1 升燒瓶中饋入甲基三乙氧基矽烷 336g、異丙醇 94g，於冰冷下一邊攪拌一邊維持於 5°C 以下，於其中於冰冷下添加 5°C 以下之水分散膠體二氧化矽(Snowtex O(平均粒子徑 15~20nm)，日產化學工業製，20% SiO_2 含有品)283g，攪拌 3 小時，再於 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 攪拌 12 小時後，添加二丙酮醇 27g、丙二醇單甲基醚 50g。其次，加入 10%丙酸鈉水溶液 3g、作為均平劑之聚醚改質矽氧烷 KP-341(信越化學工業公司製)0.2g，再以醋酸調整 pH 為 6~7。接著，不揮發分(JIS K 6833)成為 20%之方式以異丙醇調整，於常溫熟成 5 日所製得之有機聚矽氧烷系硬塗層組成物的黏度為 $4.2\text{mm}^2/\text{s}$ ，藉由 GPC 分析之重量平均分子量為 1,100。該者為有機聚矽氧烷系硬塗層組成物 HC-1。

[合成例 8]

於配備有攪拌機、冷凝器及溫度計之 2 升燒瓶中饋入甲基參甲氧基矽烷 328g、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷 10g。一邊攪拌一邊維持於 20℃，於其中添加水分散膠體二氧化矽 (Snowtex O(平均粒子徑 15~20nm)，日產化學工業製，20%SiO₂ 含有品)98g，0.25N 的醋酸水溶液 230g，攪拌 3 小時。再於 60℃ 攪拌 3 小時後，添加環己酮 300g，於常壓餾除副生成之甲醇。其次，添加異丙醇 300g、0.25%四丁基胺氫氧化物之異丙醇溶液 134g、作為均平劑之聚醚改質矽氧烷 KP-341(信越化學工業公司製)0.5g，再以不揮發分(JIS K 6833)成為 20%之方式以異丙醇調整。由此所得之有機聚矽氧烷硬塗層組成物的黏度為 4.3mm²/s，藉由 GPC 分析之重量平均分子量為 2,300。該者為有機聚矽氧烷系硬塗層組成物 HC-2。

於側鏈結合有烷氧基矽烷基及有機系紫外線吸收性基之乙烯矽聚合物(A)的組成

[表 1]

(單位：份)

合成例	1	2	3	比較-1	比較-2
乙烯系聚合物	A-1	A-2	A-1	RA-1	RA-2
MPTMS	90	45	135	90	
RUVA-1	67.5	45			67.5
RUVA-2			112		
MMA	270	285	203	337.5	355
GMA	22.5	45		22.5	22.5
VIAc		25			
MHALS		5			5
饋料合計	450	450	450	450	450

(注)

MPTMS： γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷

RUVA-1：2-[2'-羥基-5'-(2-甲基丙烯氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑(RUVA-93，大塚化學公司製)

RUVA-2：2-羥基-4-(2-丙烯氧基乙基)二苯甲酮(BP-1A，大阪有機化學工業公司製)

MMA：甲基丙烯酸甲酯

GMA：甲基丙烯酸縮水甘油酯

VIAc：醋酸乙烯酯

MHALS：甲基丙烯酸 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯

[實施例 1 至 3，比較例 1 至 3]

以下列舉底漆組成物之實施例。又，實施例及比較例所使用之簡稱，於合成例未說明之簡稱係如下述。

<熱可塑性樹脂>

POL-1：聚甲基丙烯酸甲酯樹脂(Dianal BR-80，三菱Rayon公司製)之40%二丙酮醇溶液

< 有機系紫外線吸收劑 >

UVA-1：2-[2-羥基-4-(1-辛基氧基羰基乙氧基)苯基]-4,6-雙(4-苯基乙基)-1,3,5-三嗪(Tinvin 479，Ciba Specitality Chemicals 公司製)

UVA-2：2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮(Seesorb 106，SHIPRO 化成公司製)

< 無機矽紫外線吸收劑 >

UVA-3：氧化鋅微粒子之 15% 醇系溶劑分散液(ZNAP15WT%，C.I.化成公司製)

< 阻胺系光安定劑 >

HALS-1：N-乙醯基-3-十二碳基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2,5-二酮(Sandopan-3058 Liq. Clariant Japan 公司製)

再者，實施例中之各種物性的測定及評估係依以下之方法進行。

評估係進行本發明之底漆組成物之硬化被膜單獨，及該硬化被膜上依序硬化層合有機聚矽氧烷系硬塗層組成物層之層合膜之各種評估

(1) 凝膠分率：底漆組成物於玻璃板浸漬塗佈後，於 135℃ 硬化 1 小時。放冷後，測定初期底漆硬化被膜的質量。底漆硬化被膜全體於丙酮終於室溫浸漬 1 小時後，再度於 105℃ 乾燥 1 小時，測定丙酮抽出後之硬化被膜的質量。

凝膠分率係如下述所示。

凝膠分率(%)={ (丙酮抽出後之硬化被膜的質量)/(初期硬化被膜的質量) } $\times 100$

(2) 線膨脹係數：於氧化鋁杯秤取底漆組成物 1.5g，於室溫放置 8 小時，除去揮發成分。其次於熱板上於 80℃ 1 小時、130℃ 1 小時硬化。放冷至室溫後，由氧化鋁杯剝離底漆硬化被膜，起模為 15mm $\times$ 5mm 之試驗片(膜厚約 150 μ m)

分析機器：TMA7000(ULVAC 真空理工公司製之 Thermo Mechanical Analyzer)

溫度條件：25~150℃，5℃/分鐘升溫

荷重：5g

環境：空氣

測定：測定 3 次，將 35~45℃ 之溫度範圍的值平均。

(3) 初期塗膜外觀：以目視觀察底漆組成物及依序硬化層合之有機聚矽氧烷係硬塗層組成物層之層合膜的試驗片的塗膜外觀。

(4) 1 次密著性：根據 JIS K 5400，將試驗片以剃刀的刀刃，2mm 間隔的縱橫 6 條各縫隙切入作成 25 個棋盤眼，以市售之玻璃紙(Cellophane)黏著膠帶良好密著後，於 90 度靠近自己的方向急速剝離時，被膜未剝離之殘存之網眼數目(X)以 X/25 表示。

(5) 耐水性及耐水密著性：試驗片於沸騰水中浸漬 2 小時後，目視外觀觀察，以及進行與上述(2)同樣的密著性試驗。

(6) 耐擦傷性試驗：根據 ASTM1044，於 T-bar 磨耗試驗機裝設磨耗輪 CS-10F，於荷重 500g 下測定 500 次迴轉後之霧值。耐擦傷性(%)以(試驗後之霧值)-(試驗前之霧值)表示。

(7) 耐候性試驗：使用岩崎電器公司製之 Eye Super UV Tester，以[5 小時於 blackpanel 溫度 63℃，濕度 50%RH，照度 50mW/cm²，降雨 10 秒/1 小時]→[1 小時於 blackpanel 溫度 30℃，濕度 95%RH]作為 1 循環，重複該循環條件進行 250 小時及 500 小時的試驗。耐候性試驗前後，根據 JIS K 7103，目視或顯微鏡(倍率 250 倍)觀察變黃度，或耐候塗膜破裂及耐候塗膜剝離的狀態。

[耐候塗膜破裂]

耐候性試驗後的塗膜外觀以下述基準評估。

○：無異常

△：稍有破裂

×：塗膜全體破裂

[耐候塗膜剝離]

耐候性試驗後的塗膜狀態以下述基準評估。

○：無異常

△1：有機聚矽氧烷系硬塗層組成物層與底漆組成物層之間部分剝離

△2：底漆組成物層與基材之間部分剝離

×1：有機聚矽氧烷系硬塗層組成物層與底漆組成物層之間全面剝離

×2：底漆組成物層與基材之間全面剝離

表 2 及表 3 所示之組成(固形分換算)所調配之組成物，使全固形分濃度成為 10%之方式，以二丙酮醇與丙二醇單甲基醚之質量比率為 20/80 之混合溶劑調整而使用於塗佈。

所製得之各底漆組成物，於表面經清淨化之 0.5mm 聚碳酸酯樹脂板(Iupilon sheet，三菱 Engineering Plastics 公司製)，硬化塗膜約 6~8 μm 之方式以浸漬塗佈法塗佈後，於 135℃ 硬化 30 分鐘。再於該塗膜上，以合成例 5 及 6 所製作之含有膠體二氧化矽之有機聚矽氧烷組成物(HC-1、2)，作為添加劑而混合紫外線吸收劑(UVA-2、3)，硬化塗膜約 2~3 μm 之方式以浸漬塗佈法塗佈後，於 135℃ 硬化 1 小時。由此所得之塗膜作為試驗片，各種物性評估的結果示於表 2 及表 3。

[實施例 4、5]

表 2 所示之組成(固形分換算)所調配之組成物，使全固形分濃度成為 10%之方式，以二丙酮醇與丙二醇單甲基醚之質量比率為 20/80 之混合溶劑調整後，於 60℃ 加熱 3 小時，使乙烯系聚合物(A)與有機聚矽氧烷(B)反應，製得含複合物(C)之組成物。所製得之組成物使用於塗佈。該底漆組成物之硬化塗膜與實施例 1 至 3 同樣方式製作，同

樣地評估各種物性。結果示於表 2。

[比較例 4]

表 3 所示之組成(固形分換算)所調配之組成物，使全固形分濃度成為 10%之方式，以二丙酮醇與丙二醇單甲基醚之質量比率為 20/80 之混合溶劑調整後，於 60℃加熱 3 小時，使乙烯系聚合物(A)與含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)反應，製得含複合物之組成物。所製得之組成物使用於塗佈。該底漆組成物之硬化塗膜與實施例 1 至 5 同樣方式製作，同樣地評估各種物性。結果示於表 3。

[表 2]

組成(固形分換算)與被膜特性

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
(A)含有(烷氧基矽烷基+紫外線吸收性基)之乙烯系聚合物	A-1 100 份	A-2 100 份	A-3 100 份	A-1 100 份	A-1 100 份
(B)有機聚矽氧烷	B-1 8 份	B-2 10 份	B-2 100 份	B-1 18 份	B-1 35 份
(E)含有(N+烷氧基矽烷基)之有機矽化合物		E-1 2 份		E-1 1 份	
熱可塑性樹脂			POL-1 40 份		POL-1 5 份
添加劑		HALS-1 1 份		UVA-1 3 份	
有機聚矽氧烷系硬塗覆組成物	HC-2 100 份	HC-2 100 份	HC-1 100 份	HC-2 100 份	HC-1 100 份
添加劑		UVA-3 1 份		UVA-2 2 份	
評估結果					
加熱的有無	無	無	無	有	有
硬化被覆層之凝膠分率(%)	84	91	90	97	98
線膨脹係數($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	82	106	41	80	32
初期塗膜外觀	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常
1 次密著性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
耐水性外觀	無異常	無異常	無異常	無異常	無異常
耐水密著性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
耐擦傷性(%)	3	5	2	4	3
耐候性 250 小時後	變黃度	<1	<1	<1	<1
	塗膜破裂	○	○	○	○
	塗膜剝離	○	○	○	○
耐候性 500 小時後	變黃度	4	6	5	3
	塗膜破裂	○	○	○	○
	塗膜剝離	○	○	○	○

[表 3]

組成(固形分換算)與被膜特性

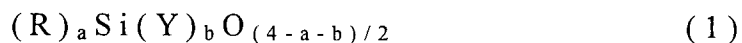
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)含有(烷氧基矽烷基+紫外線吸收性基)之乙烯系聚合物		RA-1 100 份	RA-2 100 份	A-1 100 份	A-2 100 份
(B)有機聚矽氧烷		B-1 8 份	B-1 18 份		
(E)含有(N+烷氧基矽烷基)之有機矽化合物					E-1 5 份
熱可塑性樹脂					
添加劑					HALS-1 1 份
有機聚矽氧烷系硬塗覆組成物		HC-1 100 份	HC-2 100 份	HC-1 100 份	HC-1 100 份
添加劑				UVA-1 2 份	
加熱的有無		無	無	無	有
硬化被覆層之凝膠分率(%)		75	47	36	90
線膨脹係數($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		90	145	230	186
初期塗膜外觀		無異常	無異常	無異常	無異常
1 次密著性		25/25	25/25	25/25	25/25
耐水性外觀		無異常	微白濁	微白濁	無異常
耐水密著性		25/25	15/25	25/25	25/25
耐擦傷性(%)		3	6	4	2
耐候性 250 小時後	變黃度	6	3	2	2
	塗膜破裂	○	×	△	○
	塗膜剝離	△2	×1	○	○
耐候性 500 小時後	變黃度	22	-	16	9
	塗膜破裂	×	-	×	△
	塗膜剝離	×2	-	×1,2	△1

五、中文發明摘要

發明之名稱：底漆組成物及被覆物品

本發明係提供歷經長時間無破裂、剝離、變黃等缺點，且耐候性優異之保護被膜形成用之底漆組成物以及使用其之被覆物品。

本發明之聚矽氧烷硬質被膜用底漆組成物為含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及下述式(1)所示之有機聚矽氧烷(B)之底漆組成物，藉由硬化該組成物所形成之底漆層之線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下



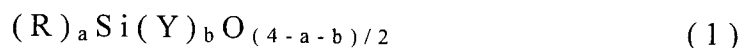
{R 為含有胺基之一價烴基以外之一價烴基，Y 為羥基、烷氧基、烷氧基烷氧基、醯氧基、烯氧基或異氰酸酯基，滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數}。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種聚矽氧烷硬質被膜用底漆組成物，為含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及下述式(1)所示之有機聚矽氧烷(B)之底漆組成物，藉由硬化該組成物所形成之底漆層之線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下



{式中，R 為含有相同或相異之胺基之一價烴基以外的碳數 1~18 之非取代或取代之一價烴基，Y 為相同或相異之烴基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 2~4 之烷氧基烷氧基、碳數 1~6 之醯氧基、碳數 1~6 之烯氧基或異氰酸酯基，a、b 各自為滿足 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < a + b < 4$ 之數}。

2. 一種聚矽氧烷硬質被膜用底漆組成物，為含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，以及藉由與申請專利範圍第 1 項之有機聚矽氧烷(B)反應所得之複合體(C)之底漆組成物，其特徵係藉由硬化該組成物所形成之底漆層之線膨脹係數為 $150 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項或 2 項之底漆組成物，其中，該含有於側鏈結合有水解性矽烷基及/或 SiOH 基與有機系紫外線吸收性基之乙烯系聚合物(A)，為將水解性矽烷基及/或 SiOH 基係經由 C-Si 鍵結結合之乙烯系單體(a)

、具有機系紫外線吸收性基之乙烯系單體(b)、以及可共聚合之其他單體(c)所成之單體成分共聚合所得之乙烯系聚合物。

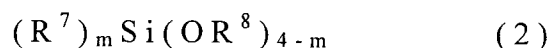
4. 如申請專利範圍第 1 項或 2 項之底漆組成物，其中，該有機聚矽氧烷(B)為重量平均分子量 $M_w 1,000$ 以上者。

5. 如申請專利範圍第 1 項或 2 項之底漆組成物，其中，該有機聚矽氧烷(B)添加有膠體二氧化矽(D)。

6. 如申請專利範圍第 1 項或 2 項之底漆組成物，其中，該底漆組成物進一步含有於分子內含有氮原子及烷氧基矽烷基之有機矽化合物(E)。

7. 一種被覆物品，係於基材上，於被覆、硬化申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之底漆組成物所成之被膜表面，層合聚矽氧烷硬質被膜所成者。

8. 如申請專利範圍第 7 項之被覆物品，其中，該聚矽氧烷硬質被膜係由含有下式



(式中， R^7 為碳數 1~10 之有機基， R^8 為氫原子或 1 價之有機基，m 為 0、1 或 2)

所示有機氧矽烷之 1 種類以上的水解物或共水解物，以及膠體二氧化矽之硬塗布組成物所形成者。

七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：