

公告本

申請日期	88.6.16
案 號	88110061
類 別	609D 4/00, C09D 01/00

A4
C4

482817

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	光硬化性組成物及光硬化物
	英 文	PHOTOSETTING COMPOSITIONS AND PHOTASET ARTICLES
二、發明 人	姓 名	1. 關口學 2. 杉山直樹 3. 佐藤穗積
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國三重縣四日市市森之山町 1-13-203 2. 日本國茨城縣土浦市川口 2-13-28-506 3. 日本國茨城縣筑波市梅園 2 之 18 之 33
	姓 名 (名稱)	捷時雅股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	松本榮一

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

日本

- 1998 年 6 月 18 日 特願平 10-170885 (主張優先權)
- 1998 年 7 月 9 日 特願平 10-194817 (主張優先權)
- 1998 年 8 月 4 日 特願平 10-220512 (主張優先權)
- 1998 年 8 月 4 日 特願平 10-220513 (主張優先權)
- 1998 年 8 月 4 日 特願平 10-220514 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明之背景]

[技術領域]

本發明係有關光硬化性組成物和其光硬化物(下文
中，有時簡稱為硬化物或硬化膜)者。詳言之，本發明係
有關可適用於各種形狀之塑膠、金屬、陶瓷類、玻璃、木
材、紙等表面、且具有優異保存安定性之光硬化性組成物，
以及提供可獲得具備優異耐氣候性、耐熱性、透明性和耐
擦傷性之光硬化物的光硬化性組成物和其硬化物。

因此，本發明之光硬化性組成物或光硬化物(光硬化
膜)適用於金屬用塗料、石板材料用途等之膠料劑、塑膠
膜之硬質塗料、印刷紙之硬質塗料、地板及牆壁用磚之防
止污染膜、光學鏡片之硬質塗料、顯示元件之保護膜、防
止反射用膜、高反射膜、選擇性透過膜、纖維被覆強化材
料、光學立體造形用樹脂、光學透鏡、半導體用封裝劑、
半導體用絕緣膜、半導體用粘接劑、光學用粘接劑、印刷
板材料、光導波長用材料和光開關材料等用途。

[以往技藝]

已往，形成透明硬化膜之材料已知有熱硬化型聚矽氧
烷組成物，例如日本特開昭 53-12952 號公報等所揭示者。

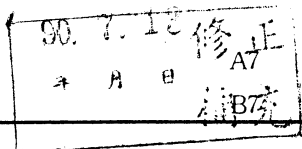
上述熱硬化型聚矽氧烷組成物所製得之硬化膜雖然具
有優異之耐氣候性及耐擦傷性，但是它必須在高溫下經長
時間加熱處理，因此，有生產力低或適用基材種類受到限
制等缺點。又，此種熱硬化型聚矽氧烷組成物在常溫下保
管時，其性能會降低，因此，必須在嚴格溫度管理下，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明(2)

低溫條件下存放。

另一方面，形成透明硬化膜之材料，尚知有利用紫外光等光線硬化之光硬化性丙烯酸系組成物。此種光硬化性丙烯酸系組成物，其光硬化速度快速，且能在常溫下硬化，因此利用在各種塑膠類之硬質塗布膜等領域。

然而，由於該光硬化性丙烯酸系組成物中之主成分為丙烯酸樹脂，與上述熱硬化型聚矽氧烷相較，具有耐熱性或耐氣候性較差等之缺點。又，光硬化性丙烯酸系組成物係利用自由基聚合反應之原理，因此容易受到大氣中氧氣之作用而使其活性自由基失去活性，容易造成硬化不良之結果。特別是這種硬化不良之現象在大氣中易受紫外光照射而發生。

因此，為了改良其耐氣候性和耐擦傷性，有人提議在矽烷化合物中導入乙烯基或環氧基等聚合性基之光硬化性組成物。例如，美國專利第 5,385,955 號公報揭示由含有環氧基之烷氧基矽烷、烷基烷氧基矽烷之加水分解產物、膠態二氧化矽，以及光引發劑所構成之光硬化性組成物。

然而，此種光硬化性組成物具有容易受水分影響及光硬化速度(光硬化性)遲緩的問題。因此，容易發生硬化不良，所得光硬化物之耐熱性或耐氣候性特性容易散亂的缺點存在。另一方面，若提升其光硬化速度，則發生光硬化性組成物之保存安定性降低之問題。

據此，日本之特開平 6-148895 號公報中揭示加入水和催化劑進行加水分解，再用疏水性有機溶劑或乾燥劑去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

除水和溶劑後所得之鹼可溶性矽氧烷聚合物與光產酸劑以及溶劑所構成之感光性樹脂組成物，利用矽氧烷聚合物本身之羥基進行光硬化反應。

然而，僅使用疏水性有機溶劑無法從感光性樹脂組成物中充分排除水分，另外，由於感光性樹脂組成物本身不含脫水劑，無法排除從外部侵入之水分或由矽氧烷聚合物經時性發生之水分所產生的影響。

[發明目的]

由上述可知已往之熱硬化型聚矽氧烷組成物，其硬化時間長而且必須高溫加熱處理，所以其適用基材種類受限制，而且有保存安定性不良之缺點。另一方面，已往之丙烯酸系樹脂或導入乙烯基或環氧基等聚合性基之矽樹脂所構成之光硬化性組成物，其光硬化性不足，所得光硬化物有耐氣候性或耐熱性不良等缺點存在。又，特開平 6-148895 號公報所揭示之感光性樹脂組成物也缺少光硬化性或保存安定性，又所製成之光硬化物有耐氣候性或耐熱性不良等缺點存在。

本發明研究者悉心檢討研究結果，發現藉調配加水分解性矽烷化合物，光產酸劑和脫水劑，可解決上述問題。亦即發現藉由添加脫水劑於光硬化性組成物中，能有效地去除光硬化性組成物中所含水分，加水分解性矽烷化合物本身縮合時所產生之水分，塗布工程中自大氣侵入的水分等，而顯著加速光硬化性組成物之光硬化反應，同時能長時間維持光硬化性組成物特性之安定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明()
4

據此，本發明之目的在提供光硬化速度迅速，具有優異之保存安定性、耐熱性、耐氣候性、耐擦傷性等特性，且能適用於塑膠等低耐熱性基材之光硬化性組成物和由其所獲得之光硬化物(包含光硬化膜)。

[發明之綜合說明]

本發明係有關含有下列(A)至(C)組成分之光硬化性組成物。

(A)下列一般式(1)所示加水分解性矽烷化合物和其加水分解產物或其中任意一種之化合物，



[一般式(1)中， R^1 示碳數為1至12之非加水分解性有機基，X示加水分解性基，p示0至3之整數。]，

(B)光產酸劑，

(C)脫水劑。

按照上述組成分構成之光硬化性組成物，可加速光硬化反應，同時可顯著提升保存安定性等。又，該光硬化性組成物無氧氣阻礙，在常溫下可以實施模型曝光處理。

又，當構成本發明之光硬化性組成物之際，宜添加(A)組成分以外之加水分解性矽烷化合物。具體言之，添加(D)組成分之下列一般式(2)所示之加水分解性矽烷化合物和其加水分解產物或其中之任意一種化合物，或添加(F)組成分之下列一般式(3)所示之含有加水分解性甲矽烷基之乙烯系聚合物，或添加(G)組成分之下列一般式(4)所示之加水分解性鈦化合物和其加水分解產物或其中任意一種之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

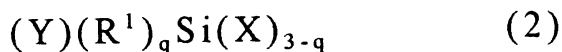
訂

後

五、發明說明(5)

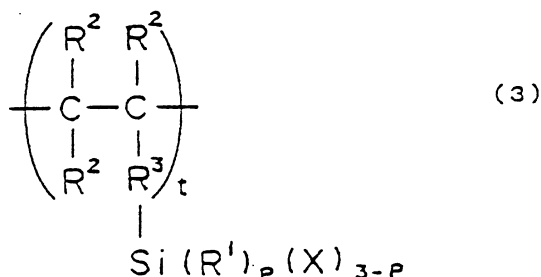
化合物為宜。

一般式(2)



[一般式(2)中， R^1 和 X 之意義和一般式(1)所示者相同， Y 示異氰酸基，氫硫基，環氧基，氧雜環丁烷基或丙烯醯基， q 示0至2之整數。]

一般式(3)



[一般式(3)中， R^2 分別獨立而示氫原子、鹵素原子或碳數為1至12之一價有機基， R^3 示單鍵或碳數為1至200之二價有機基， t 示1至1000之整數， R^1 ， X 和 p 之意義如同一般式(1)所示者相同。又，碳原子之兩末端分別與氫原子或自由基聚合引發劑之一部分等結合]。

一般式(4)



[一般式(4)中， X 之意義和一般式(1)所示者相同。]

又，構成本發明之光硬化性組成物之際，以分別添加(E)組成分之含氟聚合物，(H)組成分之金屬氧化物粒狀物亦宜。

又，構成本發明之光硬化性組成物之際，脫水劑係至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

少一種選自碳酸酯、縮醛類和羧酸酐之組群者選擇，而脫水劑之添加量對(A)組成分每 100 重量份，添加 0.1 至 100 重量份範圍，且脫水劑之沸點(在常壓條件下)在 40 至 200 °C 範圍內者為宜。

又，本發明之另一形態為提供將上述光硬化性組成物加以光硬化而成光硬化物或光硬化之方法。由於採用光硬化性或保存安定性優異之光硬化性組成物，所以可得均一特性，結果可提升光硬化物之耐氣候性或耐熱性等。

[圖式之簡單說明]

第 1 圖示光硬化性組成物中之聚鈦氧烷含量和光硬化物之折射率間之關係。

[發明之實施形態]

本發明之光硬化性組成物或其光硬化物之實施形態，就構成組成分或光硬化性組成物之性狀等觀點，具體說明如下。

第一種實施形態

本發明之第一種實施形態乃係含有加水分解性矽烷化合物之加水分解產物(A組成分)，光產酸劑(B組成分)和脫水劑(C組成分)所構成之光硬化性組成物。因此，藉對光產酸劑照射紫外光而產生酸(酸性活化型)，利用該酸可有效使(A)組成分之加水分解產物進行光硬化。

(1)加水分解性矽烷化合物之加水分解產物

①結構：

第一種實施形態中所使用之加水分解產物為一般式(1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

所示加水分解性矽烷化合物經加水分解而得之化合物。



[一般式(1)中， R^1 示碳數為1至12之非加水分解性有機基， X 示加水分解性基， p 示0至3之整數。]

該加水分解產物中，可殘留一部分未加水分解之加水分解性基(X)，此情況下成為加水分解性矽烷化合物和其加水分解產物之混合物。又，加水分解產物不僅指因加水分解反應而由烷氧基變成矽烷醇基之化合物，也包括一部分矽烷醇基互相縮合而成之局部縮合物。又，一般式(1)所示之加水分解性矽烷化合物，不一定要在調配光硬化性組成物之際，已經加水分解，只要在光照射過程中，至少有一部分之加水分解性基(X)會被加水分解即可。換言之，第一種實施形態之光硬化性組成物中，使用未事加水分解之加水分解性矽烷化合物時，可以事先添加水，使加水分解性基(X)加水分解，使之生成矽烷醇基而進行光硬化性組成物之光硬化處理。

②加水分解性基(X)

一般式(1)中之加水分解性基(X)，係指在無催化劑，過量水分之共存下，在室溫(25℃)至100℃範圍溫度下加熱時，能加水分解而產生矽烷醇基之基，或可形成矽氧烷縮合物之基。具體言之，例如氫原子，碳數為1至12之烷氧基，鹵素原子，胺基和羧基等。

又，一般式(1)中之加水分解性基(X)之下標字 p 示0至3之整數，其中以0至2之整數較宜，尤以1為最佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

又，一般式(1)中之有機基(R^1)為非加水分解性，可自本身為聚合性或非聚合性之有機基中選擇在加水分解性基(X)進行加水分解之條件下能安定存在性質者。

上述非聚合性之有機基(R^1)之例舉有烷基、芳基、芳烷基等。具體言之，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、辛基、重氫化烷基、鹵化烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基、重氫化芳基、鹵化芳基、苯甲基和苯乙基等。

又，聚合性之有機基(R^1)之例舉有自由基聚合性官能基和陽離子聚合性官能基。這種有機基(R^1)，不僅藉光產酸劑能使矽烷醇基發生硬化反應，也能使陽離子聚合性官能基之硬化反應同時發生。

③ 具體例舉

其次，就一般式(1)所示之加水分解性矽烷化合物(或簡稱為矽烷化合物)之具體例舉說明如下。首先，具有非聚合性有機基(R^1)之矽烷化合物，可列舉如四氯化矽烷、四胺基矽烷、四乙醯氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、四苯氧基矽烷、四苯甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷等四個加水分解性基所取代之矽烷化合物。

又，同樣地，可列舉如甲基三氯化矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三丁氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、五氟苯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

基矽烷、 d_3 -甲基三甲氧基矽烷、九氟丁基乙基三甲氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷等之三個加水分解性基所取代之矽烷化合物。

又，同樣地，亦可列舉如二甲基二氯化矽烷、二甲基二胺基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二丁基二甲氧基矽烷等之兩個加水分解性基所取代之矽烷化合物，或三甲基氯化矽烷、六甲基二矽胺烷、三甲基矽烷、三丁基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三丁基乙氧基矽烷等之一個加水分解性基所取代之矽烷化合物。

加水分解性基(X)中，其非加水分解性有機基中含有聚合性有機基(R^1)之矽烷化合物，可例舉如(甲基)丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、(甲基)丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、(甲基)丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、(甲基)丙烯氧基丙基三氯化矽烷、雙(甲基丙烯氧基丙基)二甲氧基矽烷等之(甲基)丙烯氧基矽烷化合物、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯化矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、二乙烯基二甲氧基矽烷、二乙烯基二乙氧基矽烷等之乙烯基矽烷；環氧丙基氧基三甲氧基矽烷、雙(環氧丙基氧基)二甲氧基矽烷， 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)乙基三乙氧基矽烷等之環氧基矽烷化合物；3-(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)丙基三甲氧基矽烷，3-(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)丙基三乙氧基矽烷等之氧雜環丁烷基矽烷化合物；氧雜環己基三甲氧基矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

烷，氧雜環己基三乙氧基矽烷等之具有6員環醚狀構造之矽烷化合物，上述化合物可單獨使用，或兩種以上混合調配使用。

加水分解性基(X)中，其加水分解性有機基中含有聚合性有機基(R¹)之矽烷化合物可例舉有四(甲基)丙烯基氧基矽烷，四個[2-(甲基)丙烯基氧基乙氧基]矽烷、四環氧丙基氧基矽烷、四個(2-乙烯基氧基乙氧基)矽烷、四個(2-乙烯基氧基丁氧基)矽烷、四個(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)矽烷、甲基三(甲基)丙烯基氧基矽烷、甲基[2-(甲基)丙烯基氧基乙氧基]矽烷、甲基-三環氧丙基氧基矽烷、甲基三個(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)矽烷等，上述化合物可單獨使用，或兩種以上調配混合使用。

(2)光產酸劑

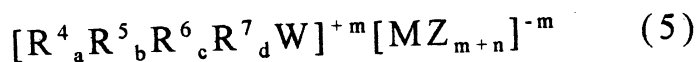
①定義

第一種實施形態之光硬化性組成物中所使用之光產酸劑(B組成分)乃指藉照射光等能源之輻射光線，能釋出可使(A)組成分之加水分解性矽烷化合物光硬化(交聯)之酸性活性物質之化合物。

②光產酸劑之種類

光產酸劑可例舉如一般式(5)所示結構之鎢鹽或一般式(6)所示結構之磺酸衍生物。

一般式(5)



[一般式(5)中，陽離子為鎢離子，W示S、Se、Te、

五、發明說明 (11)

P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl 或 $-N \equiv N$ ， R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 可為相同或不同之有機基，a、b、c 和 d 分別示 0 至 3 之整數， $(a+b+c+d)$ 等於 W 之價數。又，M 示鹵化物配位化合物 $[MX_{m+n}]$ 中構成中心原子之金屬或非金屬，例如 B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co 等。Z 示 F、Cl、Br 等鹵素原子或芳基，m 示鹵化物配位化合物離子之正電荷，n 示 M 之原子價。]

一般式(6)



[一般式(6)中，Q 示一價或二價之有機基， R^8 示碳數為 1 至 12 之一價的有機基，s 示 0 至 1，下標字 t 示 1 或 2。]

③ 光產酸劑之添加量

光產酸劑之添加量並無特別限制，一般對(A)組成分 100 重量份，使用 0.1 至 15 重量份範圍為較宜。光產酸劑之添加量未滿 0.1 重量份時，光硬化性降低，可能發生無法獲得充分硬化速度之情形。相反地，光產酸劑之添加量超過 15 重量份時，所得硬化物之耐氣候性或耐熱性有降低之趨勢。

因此，就光硬化性和所得硬化物之耐氣候性等之良好均衡性觀點而言，光產酸劑之添加量，以 100 重量份之(A)組成分計，使用 1 至 10 重量份範圍為較宜。

(3) 脫水劑

① 定義

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

第一種實施形態之光硬化性組成物中所使用之脫水劑，乃指藉化學反應可轉換為水以外物質的化合物或藉物理性吸附或包埋而達成脫水目的，且不影響光硬化性和保存安定性之化合物。

直言之，係藉含有上述脫水劑，可在不損及光硬化性組成物之耐氣候性或耐熱性之下，提升保存安定性或光硬化性等相反特性。其原因雖然未必確實，但是藉脫水劑能有效吸收自外部侵入之水份，可以提升光硬化性組成物之保存安定性。另一方面，因光硬化反應之縮合反應中，所產生之水分依序被脫水劑有效吸收，據此推測得以改善光硬化性組成物之光硬化性。

②脫水劑種類

第一種實施形態中所使用之脫水劑種類並無特別限制，但以有機化合物而言，係至少一種選自由碳酸酯、縮醛類(包括縮酮類)和羧酸酐所成組群之化合物為宜。又，以無機化合物而言，具有脫水功能之陶瓷粉狀物也適用。這些脫水劑具有優異之脫水功能，添加少量就能有效發揮脫水劑之機能。

又，做為脫水劑之羧酸酯類，可由羧酸原酸酯或羧酸甲矽烷基酯等之中選擇使用。

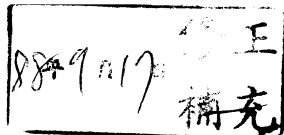
上述羧酸原酸酯之較佳例舉有原甲酸甲酯、原甲酸乙酯、原甲酸丙酯、原甲酸丁酯、原乙酸甲酯、原乙酸乙酯、原乙酸丙酯、原乙酸丁酯、丙原酸甲酯和原丙酸乙酯等。又，上述羧酸原酸酯中，顯示較佳脫水效果，可提升保存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

檢



五、發明說明 (13)

安定性或光硬化性之觀點而言，本發明中以使用原甲酸酯做為脫水劑最佳。

又，較佳之羧酸甲矽烷基酯之例舉有乙酸三甲基甲矽烷酯、乙酸三丁基甲矽烷酯、甲酸三甲基甲矽烷酯、草酸三甲基甲矽烷酯等。

又，羧酸酯中以採用羧酸原酸酯為較宜。羧酸原酸酯能有效率地吸收水分，且本身可進行加水分解。又，羧酸原酸酯之加水分解所產生之化合物屬中性。因此，羧酸原酸酯可表現優異之脫水效果，且能提升保存安定性或光硬化性。

又，縮醛類之較佳例舉有：丙酮、甲乙基酮、二乙基酮、甲異丁基酮、環己酮、乙醛、丙醛、苯甲醛等酮類和一元醇反應所得產物的乙醛縮二甲醇、乙醛縮二乙醇和乙醛縮二丙醇，或乙二醇等二元醇和酮類間所構成之縮醛類，以及由羧酸酯之甲矽烷化反應所製成之乙烯縮甲矽烷醇類。

上述縮醛類中，以丙酮縮二甲醇、丙酮縮二乙醇、甲乙基酮縮二甲醇、環己酮縮二甲醇和環己酮縮二乙醇等顯示最優異之脫水效果，就改善保存安定性或光硬化性之觀點而言，最適於作為本發明中之脫水劑使用。

又，較佳之羧酸酐之例舉有甲酸酐、乙酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、酞酸酐、苯甲酸酐、乙酸苯甲酸酐等。其中以乙酸酐、琥珀酸酐之脫水效果最佳而尤宜採用。

又，具有較佳脫水機能之陶瓷粉狀物之例舉有矽膠粒

五、發明說明 (14)

狀物、氧化鋁粒狀物、矽鋁粒狀物、活性白土、沸石等。這些陶瓷粉狀物對水顯示強力親和性，可發揮優異之脫水效果。

③ 脫水劑之性狀

脫水劑係自在常溫、常壓條件下為固體或液體，可溶解或分散在光硬化性組成物中，能發揮脫水效果之化合物中選擇使用。

又，上述脫水劑係選自有機化合物時，其沸點(在常壓條件下)以 40 至 200℃ 範圍者為宜。沸點在上述溫度範圍內時，在室溫(25℃)至 200℃ 之乾燥條件下能有效率地揮發。同時，脫水劑也容易去除。

另一方面，脫水劑係選自無機化合物時，以不影響光硬化性組成物之塗布性，透明性為條件，均勻分散而使用之。

④ 脫水劑之添加量

脫水劑之用量並無特別限制。一般，就(A)組成物 100 重量份計，使用 0.1 至 100 重量份範圍為宜。脫水劑之添加量未達 0.1 重量份時，有未能表現添加效果之趨勢，又，保存安定性或光硬化性之改善效果也有降低之傾向。相反地，脫水劑之添加量超過 100 重量份時，保存安定性或光硬化性之改進效果已達飽和之傾向。

因此，脫水劑之添加量，以 100 重量份之(A)組成分計，使用 0.5 至 50 重量份範圍為較宜，其中，尤以使用 1 至 10 重量份範圍為更佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

(4)添加劑等

第一種實施形態之光硬化性組成物中，在不影響本發明之目的或效果之範圍內，尚可含有自由基光聚合反應引發助劑、光增感劑、有機溶劑、聚合反應終止劑、聚合反應引發助劑、均染劑、觸變劑、濕潤性改良劑、界面活化劑、可塑劑、紫外光吸收劑、抗氧化劑、防止靜電劑、矽烷偶合劑、無機填充劑、染料、色料等單獨一種或兩種以上之組合。

(5)光硬化性組成物

①性狀

第一種實施形態之光硬化性組成物，其粘度以在 5 至 10,000cps(25℃)範圍內為宜。當粘度超過該範圍時，在形成均一塗膜時會發生困難。又，上述粘度可藉調配反應性稀釋劑或有機溶劑用量而適當調整之。

②塗布方法

又，使用光硬化性組成物時，一般採用塗布在基材(所適用材料)之方法。該光硬化性組成物之塗布方法，可採用浸漬法、噴霧法、棒塗法、輥塗法、旋轉塗法、簾流塗法、凹板印刷法、絲網印製法或注入法等各種方法。

③光照射

第一種實施形態中，以光照射光硬化性組成物之方法，並無特別限制，可採用各種方法。

例如使用高壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵化物燈、激發燈等光源，照射在塗膜全面上。另外，也可以利用雷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

射光或用透鏡，鏡面等所得之光束掃描照射在光硬化性組成物上。更可以利用備有規定圖案之透光部分的光罩，經由此光罩將非收束光照射在組成物上，或使用經多數光纖所紮束而成之導光材料，介由對應於該導光材料所規定圖案之光纖而將光照射在光硬化性組成物上。

又，經光硬化所得之光硬化物(光硬化膜)，視其需要可再加熱處理，一般，於室溫至基材或塗膜開始分解之溫度以下範圍，例如 50 至 200℃ 範圍溫度，加熱 5 分鐘至 72 小時為宜。如此光硬化後，再加熱處理可得耐熱性或耐氣候性更優異之光硬化物。

第二實施形態

本發明之第二種實施形態，乃係含有一般式(1)所示加水分解性矽烷化合物之加水分解產物之縮合物(A組成分)，含氟聚合物(E組成分)和光產酸劑(C組成分)之光硬化性組成物。以下就第二種實施形態中之特徵點含氟聚合物說明之。

(1)含氟聚合物之種類

第二種實施形態中所使用含氟聚合物之種類，祇要是分子內含有氟原子之聚合物，別無其他限制。例如氟化烯烴類、全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基烷基乙烯基醚、氟化烷基乙烯基醚、氟化烷氧基烷基乙烯基醚類、含氟(甲基)丙烯酸酯類等含氟單體之單獨一種或兩種以上調配所得之共聚物為適宜。

(2)共聚成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

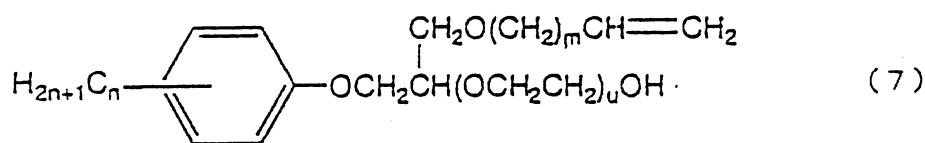
五、發明說明 (17)

又，當含氟聚合物聚合反應之際，所使用之共聚組成分以至少一種選自由含加水分解性甲矽烷基單體，含環氧基單體、含氧雜環丁烷基單體、含羥基單體以及含羧基單體所成組群之共聚成分進行共聚反應為宜。

以上述共聚成分進行共聚反應，可提升含氟聚合物和加水分解性矽烷化合物間之互溶性，更進而使含氟聚合物和加水分解性矽烷化合物發生反應。

又，含加水分解性甲矽烷基之單體可使用一般式(7)所示非離子性反應性乳化劑亦宜。

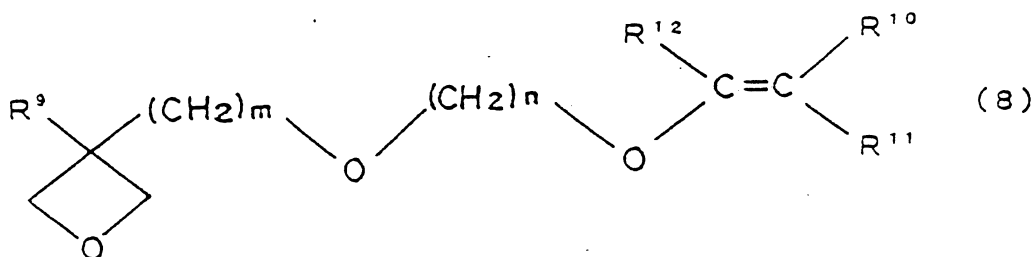
一般式(7)



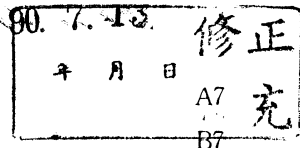
[一般式(7)中，n示1至20之整數，m示1至10之整數，u示1至50之整數。]

又，含氧雜環丁烷基之單體之較佳例舉為下列一般式(8)所示之氧雜環丁烷化合物。

一般式(8)



[一般式(8)中，取代基 R^9 示氫原子、烷基、氟原子、



五、發明說明 (18)

氟化烷基、烯丙基、芳基、呋喃基或噻吩基，取代基 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 分別示氫原子或碳數為 1 至 6 之烷基， m 和 n 分別示 1 至 10 之整數。]

另外，為提升收率，或容易調節含氟量之觀點，尚可使用上述以外之共聚成分，例如烷基乙烯基醚類、環烷基乙烯基醚類、羧酸乙烯酯類、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等進行共聚合反應亦宜。

(3)含氟量

含氟聚合物中含氟量並無特別限制，一般，為 3 重量 % 以上含量，其中以 5 至 60 重量 % 範圍之含氟量為較宜。含氟聚合物中之含氟量低於 3 重量 % 時，用於防止反射膜時其反射防止性降低，要在廣範圍內變化折射率有困難化之傾向。

又，含氟聚合物中之含氟量，藉調整聚合反應時之含氟單體之使用量(含氟比率)或種類可容易掌控之。又，含氟聚合物中之含氟量可藉茜素配位劑(Alizarin Complexon)法測定之。

(4)固有粘度

含氟聚合物之固有粘度(在 N,N -二甲基乙醯胺中，於 25°C 下所測定之粘度稱為固有粘度，下文中皆同。)亦無特別限制，一般在例如 0.05 至 2.5dl/g 範圍為較宜。

其原因為當含氟聚合物之固有粘度低於 0.05dl/g 時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

所得硬化膜之機械強度有不足之傾向。相對地，當固有粘度超過 2.5dl/g 時，光硬化性組成物之塗布性會降低，有難以形成均一厚度薄膜之傾向而不宜。

因此，考慮含氟聚合物之機械強度和薄膜形成性之平衡觀點，含氟聚合物之固有粘度以 0.1 至 2.0dl/g 範圍內為較佳。

(5)重量平均分子量

含氟聚合物之重量平均分子量並無特別限制，一般在 1,000 至 1,000,000 範圍內為宜。其理由在含氟聚合物之重量平均分子量在 1,000 以下時，對於底材之粘貼力有降低傾向而不宜。相反地，重量平均分子量超過 1,000,000 時，含氟聚合物和加水分解性矽烷化合物之互溶性有降低傾向亦不宜。

因此，考慮對底材粘貼力之改善以及和加水分解性矽烷化合物之互溶性的平衡有更良好之觀點，含氟聚合物之重量平均分子量以 3,000 至 500,000 範圍為較佳，其中以 5,000 至 300,000 範圍為更佳。

又，含氟聚合物之重量平均分子量可利用 GPC(凝膠滲透色譜)法，測定換算為聚苯乙烯之分子量。

(6)玻璃轉移溫度

含氟聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)並無特別限制，一般在 -100 至 120℃ 範圍內為宜。其理由為含氟聚合物之玻璃轉移溫度低於 -100℃ 時，含氟聚合物之凝聚力降低，對於底材之粘貼力有下降之傾向而不宜。相反地，玻璃轉移溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

度超過 120℃ 時，對於底材之粘貼力也有降低傾向而不宜。

因此，考慮提昇含氟聚合物之凝聚力或對於底材之粘貼力間之良好平衡觀點，含氟聚合物之玻璃轉移溫度在 -80 至 100℃ 範圍內為較宜，其中尤以在 -40 至 50℃ 範圍為更佳。

又，含氟聚合物之玻璃轉移溫度可藉示差熱掃描型熱量計(DSC)在氮氣流中，以升溫速度 10℃/每分鐘之條件下測定之。

(7)含氟聚合物之自由基聚合

上述含氟聚合物可在自由基聚合引發劑(自由基發生劑)之共存下，使含氟單體等進行自由基引發聚合反應而製成。此種自由基聚合法可採用例如，乳化聚合法、懸濁聚合法、塊狀聚合法及溶液聚合法等。又，自由基聚合方法之聚合操作可視目的而從分批式、半連續式、連續式等方法中適當選擇採用之。

又，含氟聚合物之自由基引發聚合反應之際，所採用自由基聚合引發劑以下列一般式(9)所示含偶氮基之聚矽氧烷化合物為宜。採用這種自由基聚合引發劑可引發聚合反應之外，同時可以容易地導入矽氧烷與所得含氟聚合物結合。

一般式(9)

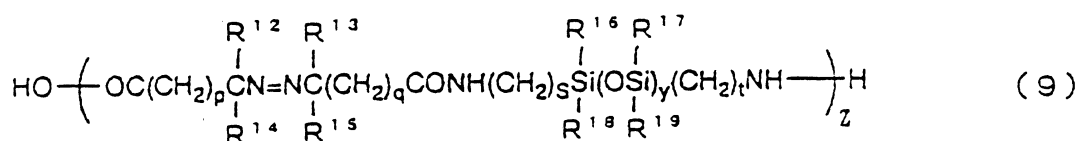
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

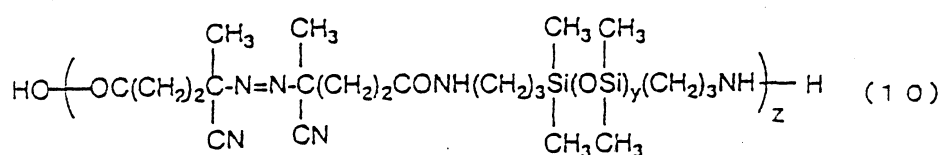
五、發明說明 (21)



[一般式(9)中， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{16} 至 R^{19} 示碳數為1至6之一價基， R^{14} 和 R^{15} 示 $-\text{CN}$ 或 $-\text{COOH}_3$ ， p 、 q 、 s 、 y 、 t 示1至6之整數， z 示1至20之整數。]

又，一般式(9)所示化合物中，具體而言，以下列一般式(10)所示化合物為較宜。

一般式(10)



[一般式(10)中， y 和 z 之意義如同一般式(9)中所示。]

第三種實施形態

本發明之第三種實施形態，乃係含有一般式(1)所示加水分解性矽烷化合物之加水分解產物中之縮合物(A組成分)，A組成分以外之含加水分解性甲矽烷基之乙烯系聚合物(F組成分，下文中或簡稱為含甲矽烷基乙烯系聚合物。)以及光產酸劑(C組成分)之光硬化性組成物。以下就第三種實施形態之特徵點F組成分說明之。

(1)含甲矽烷基乙烯系聚合物之種類和其製造方法

含甲矽烷基乙烯系聚合物如同上述一般式(3)所示，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

其定義為在分子中至少具有一個加水分解性甲矽烷基之乙烯單體之聚合物。一般式(3)中之加水分解性甲矽烷基和一般式(1)中之加水分解性甲矽烷基相同。

又，含甲矽烷基乙烯系聚合物可由乙烯系聚合物和加水分解性甲矽烷基反應而製得，其中以採用例如下述第一種製造方法或第二種製造方法為宜。

(第一種製造方法)

第一種製造方法係由具有加水分解性甲矽烷基之聚合性不飽和單體進行聚合反應，或由具有加水分解性甲矽烷基之聚合性不飽和單體和不具有加水分解性甲矽烷基之聚合性不飽和單體進行共聚合反應之製造方法。

(第二種製造方法)

第二種製造方法係由具有反應性有機基之乙烯系聚合物和具有加水分解性甲矽烷基之化合物進行化學反應之製造方法。具體而言，可採用下列方法。

- 1)在過渡金屬催化劑之共存下，對具有不飽和雙鍵之聚合物以三烷氧基矽烷進行加成之氫化甲矽烷化反應。
- 2)對含有環氧基之聚合物以具有氫硫基或胺基之烷氧基矽烷類進行加成反應之方法。
- 3)對具有羥基之聚合物以具有異氰酸基之烷氧基矽烷反應藉尿烷結合而甲矽烷化之方法。

(2)添加量

含甲矽烷基乙烯系聚合物之添加量並無特別限制，一

五、發明說明(23)

般以(A)組成分 100 重量份計，使用 1 至 10,000 重量份範圍為宜。其理由乃當含甲矽烷基乙烯系聚合物之添加量在 1 重量份以下時，對於底材之粘貼性或柔軟性，甚至耐藥物性有降低之情形而不宜，相反地，當添加量大於 10,000 重量份時，光硬化性組成物之光硬化性，或所得光硬化物之耐氣候性會降低而不宜。因此，考慮對於底材之粘貼性，和所得硬化物之耐氣候性等之良好平衡觀點，含甲矽烷基乙烯系聚合物之添加量，以(A)組成分 100 重量份計，在 5 至 200 重量份範圍為宜，其中以 10 至 100 重量份範圍內為更佳。

(3)重量平均分子量

含甲矽烷基乙烯系聚合物之重量平均分子量也沒有特別限制，一般以 1,000 至 1,000,000 範圍內為宜。其理由在含甲矽烷基乙烯系聚合物之重量平均分子量低於 1,000 時，柔軟性會降低，相反地，重量平均分子量超過 1,000,000 時，硬化膜會缺少透明性而不宜。因此，考慮改善對底材之粘附性和光硬化膜之透明性的良好平衡觀點，含甲矽烷基乙烯系聚合物之重量平均分子量在 3,000 至 500,000 範圍內為較宜，其中尤以 5,000 至 50,000 範圍內為更佳。又，含甲矽烷基乙烯系聚合物之重量平均分子量可藉 GPC 法，測定換算為聚苯乙烯之分子量。

(4)玻璃轉移溫度

含甲矽烷基乙烯系聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)並無特別限制，一般在 -100 至 120℃ 範圍內為宜。其原因在當含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

甲矽烷基乙烯系聚合物之玻璃轉移溫度低於 -100°C 時，乙烯系聚合物之凝聚力下降，對於底材之粘貼性也有降低傾向，相反地，其玻璃轉移溫度超過 120°C 時，含甲矽烷基乙烯系聚合物變成剛硬，對於底材之粘貼性同樣也有下降之情形。因此，考慮提昇含甲矽烷基乙烯系聚合物之凝聚力或對於底材之粘貼性更良好平衡觀點，含甲矽烷基乙烯系聚合物之玻璃轉移溫度在 -80 至 100°C 範圍內為較宜，其中尤以在 -40 至 50°C 範圍內為更佳。又，含甲矽烷基乙烯系聚合物之玻璃轉移溫度可用 DSC 在氮氣流中，升溫速度每分鐘 10°C 之條件下測定之。

第四種實施形態

本發明之第四種實施形態，乃係含有一般式(1)所示加水分解性矽烷化合物之加水分解產物中之縮合物(A組成分)，具有氧雜環丁烷基之加水分解性矽烷化合物(D組成分，下文中或稱為氧雜環丁烷化合物。)和光產酸劑(C組成分)之光硬化性組成物。下面就第四種實施形態中之特徵點具有氧雜環丁烷基之加水分解性矽烷化合物說明之。

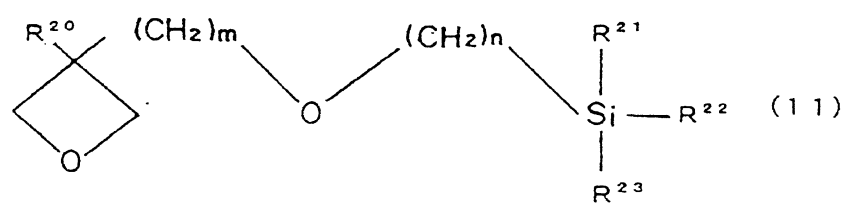
(1)種類

氧雜環丁烷化合物之種類，祇要是分子內分別具有加水分解性基和氧雜環丁烷基的化合物皆可，但是以一般式(11)所示化合物或下列一般式(12)所示化合物，或其中任意一種之化合物為宜。

一般式(11)

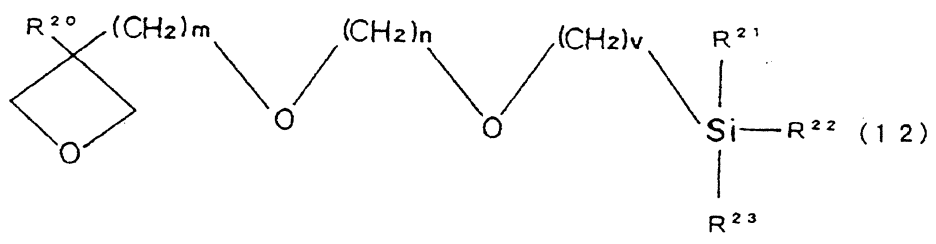
修正
A7
B7

五、發明說明 (25)



[一般式(11)中，取代基 R^{20} 示氫原子、烷基、氟原子、氟化烷基、烯丙基、芳基、呋喃基或噻吩基，取代基 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 分別示加水分解性基， m 和 n 分別示 1 至 10 之整數。]

一般式(12)



[一般式(12)中，取代基 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} ， m 和 n 之意義分別如同一般式(11)所述， v 示 1 至 10 之整數。]

(2)具體例

又，一般式(11)所示氧雜環丁烷化合物之具體例舉有
[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-三乙氧基矽烷、
[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-三甲氧基矽烷、
[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-甲基二乙氧基矽烷、
[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-甲基二甲氧基矽烷、
[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙基二乙氧基矽烷、
[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙基二甲氧基矽烷、
[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (26)

三乙氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-三甲氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-甲基二乙氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-甲基二甲氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙基二乙氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙基二甲氧基矽烷、[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丁基]-三乙氧基矽烷、[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丁基]-三甲氧基矽烷、[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丁基]-甲基二乙氧基矽烷、[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丁基]-甲基二甲氧基矽烷、[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丁基]-乙基二乙氧基矽烷、[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丁基]-乙基二甲氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-丙氧基丙基]-三乙氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-丙氧基丙基]-三甲氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-丙氧基丙基]-甲基二乙氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-丙氧基丙基]-甲基二甲氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-丙氧基丙基]-乙基二乙氧基矽烷、[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)-丙氧基丙基]-乙基二甲氧基矽烷等。

又，一般式(12)所示具有加水分解性基之氧雜環丁烷化合物之更具體例舉有 2-[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙氧基乙基三甲氧基矽烷、2-[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙氧基乙基三乙氧基矽烷、2-[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙氧基乙基二甲氧基矽烷等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

88-9-17 修正
補充

A7

B7

五、發明說明 (27)

基矽烷、2-[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-乙氧基乙基甲基二乙氧基矽烷等。

(3)加水分解性基

氧雜環丁烷化合物中之加水分解性基並無特別限制，但以經加水分解後能產生矽醇基(-SiOH)等者為宜。因此，氧雜環丁烷化合物以具有可能產生矽醇基的加水分解性基者，亦即具有加水分解性甲矽烷基者為較佳。

據此，當氧雜環丁烷化合物具有加水分解性甲矽烷基時，其加水分解性基(即一般式(11)和一般式(12)中之 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23})和水反應，或在併用酸、鹼或其他催化劑等條件下，和水反應可產生矽醇基。

氧雜環丁烷化合物中之加水分解性基之例舉有烷氧基，乙醯氧基等羧酸酯基；氯基等鹵素基；氨基甲矽烷基；肟基；氫基等。其中以烷氧基為較佳，尤以碳數為1至6之烷氧基為最佳。

又，一般式(11)和一般式(12)中之加水分解性基 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 分別各自獨立，可相同或不同。

(4)添加量

氧雜環丁烷化合物之添加量並無特別限制，但是對於A組成分100重量份計，以添加1至250重量份範圍內為宜。其原因在於當氧雜環丁烷化合物之添加量低於1重量份時，不能發揮其添加效果之情形可能發生，相反地，添加量超過250重量份時，保存安定性或塗布性有下降之可能而不宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (28)

因此，就確實能獲得添加效果以及更佳保存安定性之觀點而言，氧雜環丁烷化合物之添加量以金屬氧化物粒狀物 100 重量份計，宜在 5 至 200 重量份範圍內為佳，10 至 100 重量份範圍內為更佳。

第五種實施形態

本發明之第五種實施形態乃係含有加水分解性矽烷化合物之加水分解產物(A組成分)，光產酸劑(B組成分)，脫水劑(C組成分)以及加水分解性鈦化合物(H組成分，下文中或簡稱為鈦化合物。)之光硬化性組成物。添加鈦化合物可降低所得硬化膜之硬化收縮率。同時也能改進硬化膜之機械強度，例如提高楊氏模量(yomg's modnlas)之值，可提升耐擦傷性。

(1)結構

鈦化合物中之加水分解產物為如上述一般式(4)所示可產生鈦醇基之鈦化合物。

一般式(4)中，y所示之四個加水分解性基可分別獨自示相同構造，或不同構造之基。具體的加水分解性基(y)之種類，可採用與一般式(1)中所示加水分解性基(x)相同構造者。因此，加水分解性基(y)之種類不再詳述。

又，加水分解性基(y)和一般式(I)中之加水分解性基(x)同樣可以有若干未加水分解者殘存，或一部分鈦醇基互相縮合而成局部縮合物。

又，加水分解性基(y)之加水分解條件可採用與一般式(1)中之加水分解性基(x)同樣之條件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

又，加水分解性鈦化合物中之加水分解性基(y)和一般式(1)中之加水分解性矽烷化合物之矽醇基亦可行縮聚反應。

(2)具體例

一般式(4)所示加水分解性鈦化合物(或簡稱為鈦化合物)之具體例說明如下：

上述鈦化合物，可列舉如一般式(4)中之四個加水分解性基(y)分別為非聚合性加水分解性基之鈦化合物。更具體言之，諸如鄰-烯丙氧基(聚乙烯氧基)三異丙氧基鈦、烯丙基乙醯乙酸三異丙氧基鈦、雙(三乙醇胺)二異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、氯化三異丙氧基鈦、雙(2,4-戊二酸)二正丁氧基鈦、二氯二乙氧基鈦、雙(2,4-戊二酸)二異丙氧基鈦、雙(四甲基庚二酸)二異丙氧基鈦、雙(乙基乙酸)二異丙氧基鈦、四乙氧基鈦、四個(2-乙基己氧基)鈦、四異丁氧基鈦、四異丙氧基鈦、乳酸鈦、四甲氧基鈦、四甲氧基丙氧基鈦、四甲基苯氧基鈦、四正壬氧基鈦、雙(2,4-戊二酸)鈦氧化物、四正丙氧基鈦、四硬脂基氧基鈦、四個(雙-2,2-(烯丙氧基甲基)丁氧基)鈦、三正丁基錫氧基三異丙氧基鈦、三(異硬脂醯基)異丙氧基鈦、四個(三甲基甲矽烷氧基)鈦等。

另外，一般式(4)所示四個加水分解性基(y)中，至少有一個加水分解性基係聚合性之鈦化合物也同樣可包括在例舉中。更具體言之，例如甲基丙烯氧基三異丙氧基鈦、2-甲基丙烯氧基乙醯乙酸三異丙氧基鈦、甲基丙烯氧基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

氧基三異丙氧基鈦、2-甲氧基乙氧基乙氧基三甲基丙烯酸鈦等。

又，光聚合性組成物經光硬化作用所得之硬化膜中，如欲得高折射率(1.60 以上)者時，可採用上述鈦化合物中之例如四甲氧基鈦，四乙氧基鈦，四正丙氧基鈦，四異丙氧基鈦，四正丁氧基鈦等加水分解性基之碳數較少者，或四甲基苯氧基鈦等加水分解性基中含有苯環者為宜。

另一方面，光聚合性組成物經光硬化作用所得之硬化膜中，欲得折射率較低(1.60 以下)者時，可採用上述鈦化合物中之例如四正壬氧基鈦，四硬脂基氧基鈦、四個[雙-2,2-(烯丙基氧基甲基)丁氧基]鈦、三(異硬脂醯基)異丙氧基鈦等加水分解性基之碳數較多者為宜。

(3)添加量

鈦化合物之添加量(含量比率)並無特別限制，然而以(A)組成分/(G)組成分之重量比在 99/1 至 1/99 範圍內為宜。其原因在當鈦化合物之添加量低於(A)組成分/(G)組成分之重量比 99/1 時，可能會產生不易調整折射率之問題，相反地，超過 1/99 時，可能會發生光硬化性或保存安定性降低之情形。

因此，鈦化合物之添加量以(A)組成分/(G)組成分之重量比計，在 90/10 至 10/90 範圍內為宜，其中以 80/20 至 20/80 範圍內為較佳。尤以 70/30 至 30/70 範圍內為最佳。

第六種實施形態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(31)

本發明之第六種實施形態乃係含有加水分解性矽烷化合物之加水分解產物(A組成分)，光產酸劑(B組成分)，脫水劑(C組成分)以及二氧化矽粒狀物(I組成分)之光硬化性組成物。藉由添加二氧化矽粒狀物可降低所得硬化膜之硬化收縮。另外，也能提硬化膜之機械強度，例如提高楊氏模量之值，增進耐擦傷性。

(1)添加量

二氧化矽粒狀物之添加量並無特別限制，然而對於A組成分100重量份計，以添加10至250重量份範圍內為宜。

當二氧化矽粒狀物之添加量低於10重量份時，其添加效果輕微，相反地，添加量超過250重量份時，保存安定性和塗布性有下降之傾向而不宜。

因此，就確能獲得添加效果以及較優保存安定性之之觀點而言，二氧化矽粒狀物之添加量，對A組成分100重量份計，以添加20至200重量份為較佳，其中尤以添加30至150重量份範圍為更佳。

(2)種類

二氧化矽粒狀物之種類，只要以二氧化矽為主成分之粒狀物即可採用，含有二氧化矽以外之其他組成分亦可。上述二氧化矽以外之組成分的例舉為鹼金屬氧化物，鹼土金屬氧化物以及鈦、鋯、鋁、硼、錫、磷等之氧化物。

又，二氧化矽粒狀物之平均粒徑以0.001至20 μ m範圍內為宜。如以利用二氧化矽粒狀物做為形成透明之光硬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(32)

化性組成物或硬化膜為目的時，其平均粒徑以 0.001 至 0.2 μ m 範圍內為較宜，其中尤以 0.001 至 0.01 μ m 範圍內為更佳。

又，選擇二氧化矽粒狀物時，將二氧化矽粒狀物之折射率(溫度 25 $^{\circ}$ C，Na-D 線，以下皆同)和光硬化性組成物之折射率之差距限制在 0.02(-)以下為宜。據此，可提升硬化膜之透明性。

又，二氧化矽粒狀物之比表面積以 0.1 至 3,000 m^2/g 範圍內為宜，其中以 10 至 1,500 m^2/g 範圍內為更佳。

又，二氧化矽粒狀物之形狀雖然無特別限制，但以從球狀，中空狀，多孔質狀，棒狀，板狀，纖維狀或不定形狀中至少選擇一種形狀為宜。由分散性較佳等觀點而言，以利用球狀之二氧化矽粒狀物為較佳。

(3)二氧化矽粒狀物之使用方法

二氧化矽粒狀物之使用方法並無特別限制，例如可以在乾燥狀態下使用，或於水中或有機溶劑中之分散狀態下使用之。

又，產業界以周知之微粒狀二氧化矽粒狀物分散液當做膠態二氧化矽直接使用。特別在追求透明性為目的時，以使用上述膠態二氧化矽為宜。

當膠態二氧化矽之分散溶劑為水時，其氫離子濃度之 pH 值，在 2 至 13 範圍內為宜，其中尤以 pH 3 至 7 範圍內為更佳。

又，當膠態二氧化矽之分散溶劑為有機溶劑時，該溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
88年9月17日
補充

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (33)

劑可使用甲醇，異丙醇，乙二醇，丁醇，乙二醇單丙醚，甲乙基酮，甲異丁基酮，甲苯，二甲苯，二甲基甲醯胺等，或與可和上述溶劑互溶之有機溶劑或水之混合物也可採用。上述分散溶劑中，以使用甲醇，異丙醇，甲乙基酮，二甲苯等為佳。

第七種實施形態

本發明之第七種實施形態乃係含有加水分解性矽烷化合物之加水分解產物(A組成分)，光產酸劑(B組成分)，脫水劑(C組成分)以及反應性稀釋劑之光硬化性組成物。藉添加反應性稀釋劑，降低所得硬化膜之硬化收縮，而可掌控硬化膜之機械性強度。再者，利用自由基聚合性之反應性稀釋劑時，另外藉添加自由基引發劑，還可以調節光硬化性組成物之光反應性。又，採用陽離子聚合性之反應性稀釋劑時，可以調節光反應性或機械特性。

(1)添加量

反應性稀釋劑之添加量雖無特別限制，但是對於(A)組成分 100 重量份計，添加 0.1 至 50 重量份為宜。當反應性稀釋劑用量低於 0.1 重量份時，有無法發揮添加效果之傾向。相反地，用量超過 50 重量份時，所得硬化膜之耐氣候性有降低傾向而不宜。因此，反應性稀釋劑之調配量在 1 至 30 重量份範圍內為較宜，尤以在 2 至 20 重量份範圍內為更佳。

(2)反應性稀釋劑之種類

其次，就反應性稀釋劑種類說明之，該反應性稀釋劑

五、發明說明 (34)

以陽離子聚合性單體和乙烯系不飽和單體或調配二者中之任意一種單體為宜。

上述反應性稀釋劑之陽離子聚合性單體乃指與光產酸劑共存下，經光照射引發聚合反應或交聯反應之有機化合物。因此，可列舉如環氧化合物，氧雜環丁烷化合物，噁茂烷化合物，環狀縮醛化合物，環狀內酯化合物，硫化乙烯化合物，硫雜環丁烷化合物，乙烯醚化合物，環氧化合物和內酯間之反應生成物的螺環原酸酯化合物，乙烯系不飽和化合物，環狀醚化合物，環狀硫醚化合物，乙烯化合物等。上述陽離子聚合性單體可單獨使用，或二種以上混合使用。

又，反應性稀釋劑中之乙烯系不飽和單體其定義為分子中具有乙烯性不飽和鍵($C=C$)之化合物，區分為一分子中具有一個乙烯性不飽和鍵之單官能單體，以及一分子中具有二個以上之乙烯性不飽和鍵之多官能單體。

[實施例]

本發明藉實施例說明如下，但本發明不受實施例之記載內容所局限不待說明。又，實施例中，各組成分之調配量若無特別說明時，皆指重量份。

實施例 1

(光硬化性組成物之製造)

附有攪拌機之容器中，加入甲基三甲氧基矽烷(80.0g, 0.558mol)和導電率為 $8 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ 之離子交換水(16.0g, 0.889mol)之後，在 $60^{\circ}C$ 溫度，加熱攪拌 6 小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

時之反應條件下，進行甲基三甲氧基矽烷之加水分解。繼之，滴加甲基異丁基酮(下文中簡稱為 MIBK)，並同時蒸餾去除加水分解之副產物甲醇。然後調整最終固形物成分為 22 重量%，獲得含有本發明之(A)組成分的聚矽氧烷之溶液(下文中，簡稱為聚矽氧烷溶液(1))。就所得聚矽氧烷溶液(1)，使用 GPC 測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量而得 1500 之值。

繼之，於所得聚矽氧烷溶液(1)(固形物和溶劑)每 100 重量份，添加(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，(C)組成分之脫水劑原甲酸甲酯 3.0 重量份而得光硬化性組成物。

又，表 1 中，本發明之(A)組成物標示為聚矽氧烷溶液，係指含有(A)組成分之聚矽氧烷之溶液。又，後續之實施例中，如無特別聲明，皆調整在固形物濃度為 22 重量%，又，表 1 等中，含有(A)組成分之聚矽氧烷溶液標記為本發明之(A)組成分。

(光硬化性組成分之評估)

(1)光硬化性

所得光硬化性組成物，在大氣條件下，使用棒塗布機在石英板上塗布形成 3 μ m 之塗膜。

所形成之塗膜，在大氣條件下，25 $^{\circ}$ C 溫度中，分別以曝光量為 100mJ/cm²(照射時間 1 秒鐘)，200mJ/cm²(照射時間 2 秒鐘)和 300mJ/cm²(照射時間 3 秒鐘)，利用歐克製作股份有限公司之傳送型高壓水銀燈(2kw)照射紫外光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (36)

而形成硬化膜。就所得硬化膜，以手指觸覺測定其表面粘性，按下列標準評估其光硬化性。其結果示於表 1 中。

評估標準：

◎ 示 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光後，硬化膜無表面粘性。

○ 示 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光後，硬化膜無表面粘性。

△ 示 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光後，硬化膜無表面粘性。

× 示 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光後，硬化膜有表面粘性。

(2) 透明性

光硬化性組成物旋轉塗布在石英板上之後，使用前述傳送型高壓水銀燈，照射紫外光，其曝光量保持在 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，而形成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之硬化膜。繼之，使用分光光度計測定波長 550nm 之光透過率(T%)，由所得光透過率按下列基準評估其透明性。其結果示於表 1 中。

評估標準：

○ 示光透過率在 95% 以上。

△ 示光透過率在 80 至 95% 未滿範圍。

× 示光透過率未滿 80%。

(3) 耐氣候性

光硬化性組成物旋轉塗布在石英板上後，利用前述傳送型高壓水銀燈，照射紫外光使其曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，而形成膜厚 $5\mu\text{m}$ 之硬化膜。就所得硬化膜，按照日本工業標準(JIS)之 D0205 所示方法(濕度 50%，溫度 63°C ，降雨 18 分鐘/120 分鐘照光條件)，使用陽光碳弧光燈型耐光性試驗機進行促進耐氣候試驗。經 1000 小時之促進耐氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (37)

候試驗之後，以目視觀察硬化膜之外觀，按照下列標準評估其耐氣候性。又，同時按照 JIS K7103 所示方法用 ΔYI 值測定其黃變率，同樣評估其耐氣候性。其結果示於表 1 中。

評估標準：

- 示無外觀上(裂變等)變化，或 ΔYI 值在 2 以下。
- × 示有外觀上(裂變等)變化，或 ΔYI 值超過 2 以上。

(4)耐熱性

光硬化性組成物旋轉塗布在矽膠片上之後，利用前述傳送型高壓水銀燈，照射紫外光，曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，而形成膜厚 $5\mu\text{m}$ 之硬化膜。所得硬化膜分別在 250°C 和 400°C 之熱風乾燥器中保存 1 小時後，使用 50 倍率之顯微鏡觀察塗膜外觀有無異常，按照下列標準評估其耐熱性。其結果示於表 1 中。

評估標準：

- ◎ 示在 400°C 加熱下無裂變。
- 示在 250°C 加熱下無裂變。
- × 示在 250°C 加熱下有裂變。

(5)耐擦傷性

光硬化性組成物旋轉塗布於石英板上之後，使用前述傳送型高壓水銀燈，照射紫外光，曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，而形成膜厚 $3\mu\text{m}$ 之硬化膜。所得硬化膜之鉛筆硬度按照 JIS K5400 所示方法測定，據以評估其耐擦傷性。又，其判斷乃以目視觀察其表面之擦傷而進行。其結果示於表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(38)

(6) 折射率

光硬化性組成物以棒塗布機塗布在鐵氟隆膜片上後，使用前述傳送型高壓水銀燈照射紫外光，其曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，形成膜厚 $20\mu\text{m}$ 之硬化膜，所得硬化膜在 25°C 之測定溫度下，使用阿貝氏折射計測定其對 Na-D 線之折射率。其結果為 1.417。

(7) 保存安定性

光硬化性組成物於 40°C 溫度下，分別在 1 個月和 3 個月後，以目視觀察其外觀變化(有無增加粘性)，再測定上述(1)之光硬化性，按照下列標準評估其保存安定性。其結果示於表 1 中。

評估標準：

◎ 示經過 3 個月後，未觀察到外觀變化或光硬化性變化。

○ 示經過 1 個月後，未觀察到外觀變化或光硬化性之變化。

× 示經過 1 個月後，已觀察到外觀變化或光硬化性之降低。

由上述結果可瞭解，藉添加脫水劑(C 組成分)，不僅可提升光硬化性組成物之保存安定性，也確知有提高光硬化性之效果。又，所得硬化膜也確證具有優異之耐氣候性，耐擦傷性和耐熱性。上述效果與以下比較例 1 之結果相對照則更為明顯。

實施例 2 至 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (39)

藉實施例 2 至 4 探討光產酸劑之種類和添加量，脫水劑之種類、敏化劑之種類和添加量之影響。亦即，按照實施例 1 所示相同方法，調製聚矽氧烷溶液(1)，然後按照表 1 中所示組成分分別調製實施例 2 至 4 之光硬化性組成物，繼之，按照實施例 1 所示相同方法，就所得光硬化性組成物，評估其光硬化性或保存安定性等。

由實施例 2 至 4 之結果可瞭解，即使改變脫水劑(C 組成分)之種類，也能確保光硬化性組成物之優異的保存安定性或光硬化性，以及硬化膜之耐氣候性、耐擦傷性和耐熱性。

實施例 5 至 6

(光硬化性組成物之製造)

藉實施例 5 至 6 探討加水分解性矽烷化合物之種類，光產酸劑之種類和添加量，反應性稀釋劑之影響。亦即，於附設攪拌機之容器中，加入甲基三甲氧基矽烷(79.92g，0.588 莫耳)和 3-(3-甲基-3-氧雜環丁烷甲氧基)丙基三乙氧基矽烷(5.30g，0.0173mol)，以及導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(16.34g，0.908 莫耳)之後，在 60℃ 溫度下加熱攪拌 6 小時而行加水分解。繼之，滴加 MIBK，並同時藉蒸餾去除加水分解時之副產物甲醇和乙醇。然後，獲得作為本發明(A)組成分之含有聚矽氧烷之溶液(下文中，簡稱為聚矽氧烷溶液(2))。所得聚矽氧烷溶液(2)藉 GPC 測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量，而得 2000 之值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

繼之，在實施例 5 中，就所得聚矽氧烷溶液(2)每 100 重量份，加入(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，(C)組成分脫水劑的原甲酸甲酯 3.0 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.01 重量份，而調製得光硬化性組成物。

另在實施例 6 中，聚矽氧烷溶液(2)每 100 重量份，分別加入(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，綠化學股份有限公司製品之光產酸劑 ND1-105 0.1 重量份。又，聚矽氧烷溶液(5)每 100 重量份，加入(C)組成分脫水劑的原甲酸甲酯，3.0 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.01 重量份，反應性稀釋劑之環氧基單體 2.2 重量份而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

所得之光硬化性組成物，依與實施例 1 相同之方法分別進行光硬化性或保存安定性等之評估。所得結果示於表 1 中。

實施例 7

(光硬化性組成物之製造)

實施例 7 中探討膠態二氧化矽之影響。亦即，於附設攪拌機之容器中裝入甲基三甲氧基矽烷(330.0g，2.426 莫耳)，分散於甲醇之膠狀二氧化矽(190.0g，二氧化矽含量為 30%，日產化學股份有限公司製品，甲醇矽溶膠)，以及導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(70.0g，3.889 莫耳)之後，在 60℃ 溫度下加熱攪拌 6 小時而行加水分解。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)

繼之，滴加 MIBK，並同時蒸餾去除加水分解時之副產物甲醇。然後獲得本發明(A)組成分之含有聚矽氧烷之溶液(下文中，簡稱為聚矽氧烷溶液(3))。就所得聚矽氧烷溶液(3)，藉 GPC 測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量結果，獲得 1500 之值。又，聚矽氧烷溶液(3)中之固形物中之二氧化矽含量為 26 重量%。

然後，按照聚矽氧烷溶液(3)每 100 重量份，分別加入(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份。(C)組成分脫水劑的原甲酸甲酯 3.0 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.01 重量份而調製得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

就所得光硬化性組成物，按照實施例 1 所示相同方法評估其光硬化性或保存安定性等。所得結果示於表 2 中。

由上述結果可知，藉二氧化矽粒狀物之配合，確可更加提昇硬化膜之耐擦傷性。又，其效果由實施例 7 之結果，加上上述實施例 6 及下述實施例 8 之結果可更明確得知。

實施例 8

(光硬化性組成物之製造)

實施例 8 中，進一步探討膠態二氧化矽之影響。於附有攪拌機之容器中置入甲基三甲氧基矽烷(53.28g，0.3918 莫耳)和分散於甲醇之膠狀二氧化矽(133.2g)，二氧化矽含量為 30%，日產化學股份有限公司製品，甲醇矽溶膠)和導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(11.28g，0.627 莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)

耳)之後，在 60℃ 溫度下，加熱攪拌 6 小時而行加水分解。然後，滴加甲基異丁基酮(以下簡稱 MIBK)，並同時蒸餾去除加水分解之副產物甲醇，製得本發明(A)組成分之含有聚矽氧烷之溶液(下文中，簡稱為聚矽氧烷溶液(4)。所得聚矽氧烷溶液(4)，藉 GPC 測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量，而得 1800 之值。又該聚矽氧烷溶液(4)固形物中之二氧化矽含量為 60 重量%。

繼之，聚矽氧烷溶液(4)每 100 重量份，分別添加(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，(C)組成分脫水劑的原甲酸甲酯 3.0 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.01 重量份而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

按照實施例 1 所示相同方法，就所得光硬化性組成物評估其光硬化性或保存安定性等。所得結果示於表 2。

實施例 9

(光硬化性組成物之製造)

實施例 9 中，探討膠態二氧化矽和加水分解性矽烷化合物種類之影響。於附設有攪拌機之容器中，置入甲基三甲氧基矽烷(79.92g, 0.588 莫耳)和 3-(3-甲基-3-氧雜環丁烷甲氧基)丙基三乙氧基矽烷(5.30g, 0.0173 莫耳)以及分散於甲醇之膠狀二氧化矽(30.0g, 二氧化矽含量為 30%。日產化學股份有限公司製品，甲醇矽溶膠)和導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(16.34g, 0.908 莫耳)之後，在 60℃ 溫度下，加熱攪拌 6 小時而行加水分解。然後，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

滴加 MIBK，並同時蒸餾去除加水分解時之副產物甲醇，而得本發明(A)組成分之含有聚矽氧烷之溶液(下文中，簡稱為聚矽氧烷溶液(5))。就所得聚矽氧烷溶液(5)藉 GPC 測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量為 1,300 之值。該聚矽氧烷溶液(5)之固形物中之二氧化矽含量為 26 重量 %。

然後，按照聚矽氧烷溶液(5)每 100 重量份，分別添加(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，(C)組成分脫水劑的原乙酸甲酯 3.0 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.03 重量份而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

按照實施例 1 所示相同方法，就所得光硬化性組成物評估其光硬化性或保存安定性等。所得結果示於表 2 中。

比較例 1

按照實施例 1 所示相同方法調製得聚矽氧烷溶液(1)。然後按照所得聚矽氧烷溶液(1)每 100 重量份，添加光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份而得光硬化性組成物。換言之，比較例 1 和實施例 1 不同，並未使用脫水劑。然後，按照實施例 1 所示相同方法，就所得光硬化性組成物評估其光硬化性或保存安定性等，其結果分別示於表 1 中。

與實施例 1 相比較之結果可知，比較例 1 中沒有添加脫水劑，因此，光硬化性組成物之光硬化性或保存安定性確有相對降低之情形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(44)

比較例 2

按照實施例 5 所示相同方法，調製得聚矽氧烷溶液(2)。然後，按照所得聚矽氧烷溶液(2)每 100 重量份，分別添加光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，旭電化工業股份有限公司製品之光產酸劑(SP-170)0.1 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.01 重量份，旭電化工業股份有限公司製品之環氧基單體 KBR2110 2.2 重量份而得光硬化性組成物。就所得該光硬化性組成物，按照實施例 1 所示方法，評估其光硬化性或保存安定性等。

其結果，由於比較例 2 中未添加脫水劑，確知其光硬化性組成物之光硬化性或保存安定性，或硬化膜之耐擦傷性有降低情形。

實施例 10

(光硬化性組成物之製造)

實施例 10 中，評估無溶劑系之光硬化性組成物。於附設有攪拌機之容器中置入甲基三甲氧基矽烷(79.92g，0.588 莫耳)，3-(3-甲基-3-氧雜環丁烷甲氧基)丙基三乙氧基矽烷(5.30g，0.0173 莫耳)和導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(16.34g，0.908 莫耳)之後，在 60°C 溫度下，加熱攪拌 6 小時而行加水分解。繼之，未添加有機溶劑下，在 40°C，1mmHg 條件下蒸餾去除加水分解之副產物甲醇和乙醇。

然後，獲得本發明(A)組成分之聚矽氧烷(下文中，簡稱為聚矽氧烷(6))。測定所得聚矽氧烷(6)之粘度結果，得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(45)

400cps(測定溫度為 25℃)之值。又，所得聚矽氧烷(6)藉 GPS 測定換算成聚苯乙烯之重量平均分子量為 2000。

然後，按照所得聚矽氧烷(6)每 100 重量份，分別添加(B)組成分之光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，(C)組成分脫水劑的甲酸甲酯 3.0 重量份，敏化劑之二乙基硫雜蒽酮 0.03 重量份而得光硬化性組成物。所得光硬化性組成物，按照實施例 1 所示相同方法評估其光硬化性等。

由所得結果可瞭解在無溶劑下，也能獲得具有優異之光硬化性或保存安定性之光硬化性組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (46)

表 1

		實 施 例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
(A)組成分									
聚矽氧烷溶液(1)		100	100	100	100			100	
聚矽氧烷溶液(2)						100	100		100
(B)組成分									
光產酸劑(1)		0.7		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
光產酸劑(2)			1.4				0.1		
(C)組成分									
原甲酸甲酯		3	3			3	3		
原乙酸甲酯				3					
丙酮縮二乙醇					3				
敏化劑									
二溴化蒽			0.7						
二乙基硫雜蒽酮				0.01	0.01	0.01	0.01		0.01
反應性稀釋劑									
環氧基單體									2.2
評 估	光硬化性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐氣候性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	鉛筆硬度	3H	3H	4H	4H	4H	3H	3H	H
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (47)

表 2

		實 施 例			
		7	8	9	10
(A)組成分		100	100	100	100
聚矽氧烷溶液(3)					
聚矽氧烷溶液(4)					
聚矽氧烷溶液(5)					
聚矽氧烷(6)					
(B)組成分		0.7	0.7	0.7	0.7
光產酸劑(1)					
(C)組成分		3	3	3	3
原甲酸甲酯					
敏化劑		0.01	0.01	0.03	0.03
二乙基硫雜蒽酮					
評 估	光硬化性	◎	◎	◎	◎
	透明性	○	○	○	○
	耐氣候性	○	○	○	○
	耐熱性	◎	◎	◎	◎
	鉛筆硬度	4H	7H	3H	4H
	保存安定性	○	○	○	◎

實施例 11

實施例 11 中，藉光硬化性組成物之曝光評估其圖案顯像性。亦即，將實施例 1 中裝製得之光硬化性組成物藉旋轉塗布法塗布在矽膠片上面，然後在 100℃ 預烘培 10 分鐘而形成膜厚為 3μm 之塗膜。該塗膜上載置圖案面罩，利用高壓水銀燈，以曝光量 50mJ/cm²，曝光在紫外光下。繼之，使用 MIBK 洗淨(顯像)未曝光部分，然後乾燥塗膜。用顯微鏡觀察所得塗膜圖案形狀之結果，可確認圖案光罩最小幅度為 2μm 之圖案得以顯像且再現性良好。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(48)

又，使用鹼性顯像液四甲基銨氫氧化物之甲醇溶液(5重量%)替代 MIBK，按照相同方法操作顯像，乾燥之。其結果，所得塗膜之圖案形狀，使用顯微鏡觀察可確認圖案光罩之最小幅度 $2\mu\text{m}$ 之圖案可顯像，且其再現性良好。

實施例 12

(光硬化性組成物之製造)

實施例 12 中，探討(G)成分之加水分解性鈦化合物之添加效果。於附設有攪拌機之容器中置入苯基三甲氧基矽烷(101.2g, 0.51 莫耳)和導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(14.8g, 0.82 莫耳)之後。在 60°C 溫度下，加熱攪拌 6 小時而進行苯基三甲氧基矽烷之加水分解。繼之，滴加 MIBK，並同時蒸餾去除加水分解之副產物甲醇。然後，調整最終固形分為 22 重量%，而得本發明(A)組成分之含有聚矽氧烷之溶液(下文中，簡稱為聚矽氧烷溶液(7))。就所得聚矽氧烷溶液(7)藉 GPC 測定其換算成苯乙烯之重量平均分子量之結果為 1500 之值。

然後，在附設有攪拌機且經氮氣置換之容器中置入四丁氧基鈦(129.3g, 0.38 莫耳)之後，在 85°C 溫度下加熱攪拌，再利用滴加漏斗以 1 小時之時間滴加溶解有導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水(13.1g, 0.73 莫耳)之丁醇(257.5g)之後，在 85°C 溫度下，加熱攪拌 2 小時。然後利用旋轉型蒸散機蒸餾去除溶劑和加水分解之副產物丁醇，而得白色結晶(63.4g)。然後，添加 MIBK，調整最終固形分為 22 重量%，而得本發明(G)組成分之含有聚鈦氧烷之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (49)

溶液(下文中，簡稱為聚鈦氧烷溶液(1))。

然後分別將聚矽氧烷溶液(7)(固形分和溶劑)26 重量份，聚鈦氧烷溶液(1)(固形分和溶劑)74 重量份，光產酸劑(薩妥瑪公司製品，CD1012)0.7 重量份，脫水劑之原甲酸甲酯(簡稱為 OFM)3.0 重量份混合均勻，而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

就所得光硬化性組成物，按照實施例 1 所示相同方法評估其光硬化性或保存安定性等，同時就硬化膜之折射率或紫外光遮蔽性，按照下述方法測定之。所得結果示於表 3 和第 1 圖中。

(1)折射率

將光硬化性組成物藉旋轉塗布法塗布在矽膠片上之後，使用上述傳送型高壓水銀燈，以曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，照射紫外光，而形成膜厚 $0.15\mu\text{m}$ 之硬化膜。所得硬化膜在波長 633nm 處之折射率，藉橢圓對稱儀測定之。

又，第 1 圖中示有關光硬化性組成物中之聚鈦氧烷含量改變時之折射率。其中虛線示與本實施例同樣使用苯基三甲氧基矽烷(簡稱為 PTMS)者，實線示使用甲基三甲氧基矽烷(簡稱為 MTMS)者。由第 1 圖之曲線可瞭解，僅改變甲基三甲氧基矽烷所構成之聚矽氧烷和四丁氧基鈦所構成之聚鈦氧烷之混合比率，即很容易變更折射率成為低於 1.60 之較低值。

(2)紫外光遮蔽性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (50)

將光硬化性組成物利用旋轉塗布法塗布在石英板上之後，利用上述傳送型高壓水銀燈，以曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，形成厚度 $0.3\mu\text{m}$ 之硬化膜。繼之，利用分光光度計，測定波長為 320nm 之光透過率(T%)，由所得光透過率按照下列標準評估紫外光遮蔽性。其結果示於表 3 中。

評估標準：

○ 示光透過率未滿 20%。

△ 示光透過率在 20%以上至 50%以下。

× 示光透過率在 50%以上。

實施例 13

(光硬化性組成物之製造)

實施例 13 中，探討與實施例 12 不同種類之加水分解性矽烷化合物，(G)組成分的加水分解性鈦化合物之添加效果。換言之，替代實施例 12 所用之苯基三甲氧基矽烷，改用甲基三甲氧基矽烷之外，其他皆按照實施例 12 所示相同方法，調製得聚矽氧烷溶液(8)。

繼之，將聚矽氧烷溶液(8)30 重量分，聚鈦氧烷溶液(1)70 重量份，光產酸劑(綠化學股份有限公司製品，ND1-105)0.7 重量份和原甲酸甲酯 3.0 重量份混合均勻，而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

評估光硬化性或保存安定性等，同時按照實施例 12 所示方法測定硬化膜之折射率或紫外光遮蔽性。所得結果

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明 (51)

示於表 3 和第 1 圖之實線中。所評估之光硬化性組成物具有優異之光硬化性和保存安定性。從光硬化性組成物所得硬化膜也確知具有優異之透明性，耐熱性和紫外光遮蔽性。

表 3

		實施例 12	實施例 13
(A)組成分			
聚矽氧烷溶液(7)		26	
聚矽氧烷溶液(8)			30
(G)組成分			
聚鈦氧烷溶液(1)		74	70
(B)組成分			
光產酸劑(1)		0.7	
光產酸劑(2)			0.7
(C)組成分			
原甲酸甲酯		3	3
評估	光硬化性	○	○
	透明性	○	○
	耐熱性	○	○
	保存安定性	◎	◎
	折射率	1.700	1.555
	紫外光遮蔽性	○	○

實施例 14

實施例 14 中，探討添加(F)組成分之含有加水分解性甲矽烷基之乙烯系聚合物(丙烯酸矽系聚合物)之效果。首先，按照實施例 1 所示相同方法，調製聚矽氧烷溶液(1)。又，在保持於溫度 50℃ 下之附設有攪拌機之容器中，添加入 100 重量份之甲乙基酮(簡稱為 MEK)，然後使用 1 小時時間滴加由 31 重量份之丙烯酸鹽嗎啉，57 重量份之異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (52)

冰片丙烯酸酯，9 重量份之四氫糠基丙烯酸酯，3 重量份之 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷和 1 重量份之偶氮雙(二甲基戊腈)(和光純藥工業股份有限公司製品，V-65)所構成之反應液。然後在 80℃ 溫度下，加熱攪拌 3 小時而得固形分為 50 重量%之丙烯基矽系聚合物溶液(1)。就所得丙烯基矽聚合物，藉 GPC 法測定換算成聚苯乙烯之重量平均分子量結果，得約 15,000 之值。

繼之，於附設有攪拌機之容器中，置入上述所得 318 重量份之聚矽氧烷溶液(1)，60 重量份之丙烯基矽系聚合物，12 重量份之原甲酸甲酯和 3 重量份之光產酸劑 CD1012(薩妥瑪公司製品)，並加以混合攪拌均勻而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

就所得上述光硬化性組成物，按照實施例 1 所示相同方法評估其光硬化性或保存安定性，同時按照下述方法測定耐污染性、耐藥物性、粘貼性、柔軟性等，所得結果示於表 4。

由表 4 之結果可瞭解，實施例 14 之光硬化性組成物確知具有優異之光硬化性或保存安定性。又，所得硬化膜也確知對於塑膠具有優異之粘貼性，還具有優異之柔軟性、透明性、耐氣候性、耐污染性和耐藥物性。

(1)耐污染性

按照日本工業標準 JIS K6902，使 6 種類之污染物質(咖啡、醬油、油性黑簽字筆(邊得股份有限公司製品)，藍色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (53)

墨水(白金鋼筆公司製品)，氯系洗劑(三寶，大日本除蟲菊公司製品)，50%咖哩溶液(SB食品公司製品)和硬化膜接觸24小時之後，水洗，然後從硬化膜之污染情形，按照下述標準評估其耐污染性。又，上述污染物質中，使用油性黑簽字筆時以乙醇替代水洗滌之。

評估標準：

○示水洗後外觀無變化。

×示水洗後，顯示變色、溶解等外觀上之異常。

(2)粘貼性

所得光硬化性組成物使用棒塗布機分別塗布在聚羧酸酯板、丙烯板(甲基丙烯酸甲酯)，PET(聚乙烯對苯二甲酸酯)膜片和硬質氯乙烯板之後，使用前述傳送型高壓水銀燈，以曝光量為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，而形成膜厚為 $5\mu\text{m}$ 之硬化膜。繼之，依據JIS K5400之棋盤面試驗，按照下述標準評估對於上述各種底材之粘貼性。

評估標準：

○示棋盤面100格都完全觀察不到剝落。

△示棋盤面100格中觀察有1至10格剝落。

×示棋盤面100格中觀察有10格以上剝落。

(3)耐藥物性

所得光硬化性組成物藉棒塗布機塗布在PET膜片上，用紫外光以曝光量為 $300\text{mj}/\text{cm}^2$ 照射而形成厚度為 $5\mu\text{m}$ 之硬化膜。然後，所得硬化膜用浸有溶劑(甲乙基酮、異丙醇、二甲苯)之布擦拭10次，乾燥溶劑之後，觀察塗膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (54)

有無發生外觀上之異常，而依照下述評估標準評估其耐藥物性。

評估標準：

○示使用甲乙基酮、異丙醇、二甲苯等所有溶劑，都觀察不到硬化膜有顯著溶解或變色情形。

×示使用甲乙基酮、異丙醇、二甲苯之任一種溶劑，觀察到顯著之溶解或變色現象。

(4) 柔軟性(軸心試驗法)

所得光硬化性組成物，使用棒塗布機塗布在長 10cm×寬 10cm×厚 120 μ m 之 PET 膜片上，以曝光量為 300mJ/cm² 照射紫外光，而形成膜厚度為 5 μ m 之硬化膜。然後將上述膜在分別捲在直徑為 1, 5, 8, 10mm 之金屬棒上，靜置 5 秒。繼之，用顯微鏡(倍率為 50 倍)觀察硬化膜之表面，由有無發生裂縫，按照下述基準評估其柔軟性。

評估標準：

◎示使用直徑為 1mm 之金屬棒時，未發生裂縫。

○示使用直徑為 5mm 之金屬棒時，未發生裂縫。

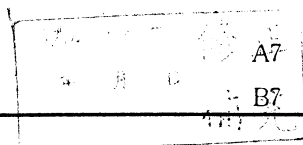
△示使用直徑為 10mm 之金屬棒時，未發生裂縫。

×示使用直徑為 10mm 之金屬棒時，發生裂縫。

實施例 15

(光硬化性組成物之製造)

實施例 15 中，探討含加水分解性甲矽烷基乙烯系聚合物之(F)組成分和加水分解性矽烷化合物之(A)組成分間縮合反應之效果。在容器中放入加溫至 50℃ 之 100 重量



五、發明說明 (55)

份之甲乙基酮溶液，然後使用 1 小時時間滴加由 60 重量份之甲基丙烯酸正丁酯，20 重量份之甲基丙烯酸甲酯，6 重量份之甲基丙烯酸羥基乙酯，6 重量份之 γ -甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷和 1.0 重量份之偶氮雙(二甲基戊腈)(和光純藥工業股份有限公司製品，V-65)所構成之溶液。然後加溫至 80°C ，拌攪 3 小時而得固形分 50 重量%之丙烯基矽系聚合物溶液(2)。所得丙烯基矽系聚合物溶液(2)，藉 GPC 法測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量之結果，得到約 15,000 之值。

其次，對於 60 重量份之丙烯基矽系聚合物溶液(2)，加入 140 重量份(1.029 莫耳)之甲基三甲氧基矽烷和 27.8 重量份(1.544 莫耳)之導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水，在 60°C 下加熱攪拌 5 小時，而得甲基三甲氧基矽烷和丙烯基矽系聚合物共縮合之組成物。對於上述組成物，一面連續滴加甲基異丁基酮，一面利用蒸餾甲醇之操作而以溶劑替代而得含甲基三甲氧基矽烷和丙烯基矽系聚合物之共縮合組成物(組成分 A/組成分 F=70/30 重量比)之共縮合溶液。就該共縮合溶液，藉 GPC 測定其換算成聚苯乙烯之重量平均分子量之結果，得約為 10,000 之值。

然後，將 100 重量份之甲基三甲氧基矽烷和丙烯基矽系聚合物之共縮合溶液(固形分濃度為 22%)，0.66 重量份之光產酸劑(三新化學公司製品，三愛得 S1100)以及 3 重量份之原甲酸甲酯加以混合，而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(56)

按照實施例 14 所示相同方法評估所得光硬化性組成物。其結果示於表 4。由該結果可知實施例 15 之光硬化性組成物確知具有優異之光硬化性或保存安定性。又，所得硬化物也確知對塑膠具有優異的粘貼性，另外，還具有優異之柔軟性、透明性、耐氣候性、耐污染性和耐藥品性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (57)

表 4

		實施例 14	實施例 15
(A)組成分 聚矽氧烷溶液(1)		318	
(F)組成分 丙烯酸矽系聚合物溶液(1)		60	
組成分(A/F) 丙烯酸矽系聚合物溶液(2)			100
組成分(B) 光產酸劑(1) 光產酸劑(3)		3.0	0.66
(C)組成分 原甲酸甲酯		12	3
評 估	光硬化性	○	○
	透明性 /	○	○
	耐熱性	○	○
	保存安定性	○	◎
	耐污染性	○	○
	咖啡	○	○
	醬油	○	○
	油性黑簽字筆	○	○
	藍墨水鹽酸洗淨劑	○	○
	50%咖哩溶液	○	○
	粘貼性		
	PC	○	○
	丙烯系材料	○	○
	PET	○	○
	硬質氯乙烯材料	○	○
耐藥物性		○	○
柔軟性		◎	◎

實施例 16

實施例 16 中，探討(H)組成分之金屬氧化物狀物之膠態二氧化矽和(D)組成分之含加水分解性甲矽烷基之氧雜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

90. 7. 10

A7

B7

五、發明說明 (58)

環丁烷化合物之添加效果。首先，按照下述方法獲得具有加水分解性甲矽烷基之氧雜環丁烷化合物。於附設有攪拌機之容量為 3L 之可分離型燒瓶中，分別置入 153g(1.5 莫耳)之 3-羥基甲基-3-甲基氧雜環丁烷，30g(0.09 莫耳)之四丁基溴化銨，726g(6 莫耳)之烯丙基溴，和 0.5L 之 50 重量%之氫氧化鉀水溶液，做為反應溶液(下文中，簡稱為反應溶液(1))。

繼之，將可分離型燒瓶內之溫度保持在 42℃ 下，強烈攪拌反應溶液(1)使反應 4 小時。反應結束後，從可分離型燒瓶中取出反應溶液(1)，以己烷為萃取溶劑進行萃取操作。所得萃取物經蒸餾精製，而得 183g(1.29 莫耳)之 3-烯丙氧基甲基-3-甲基氧雜環丁烷。

將所得 3-烯丙氧基甲基-3-甲基氧雜環丁烷(171g, 1.2 莫耳)和脫水甲苯(0.34L)以及氯化鉑酸/異丙醇混合物(重量比為 1/10, 0.15ml)置於 2L 容量之可分離型燒瓶中，做為反應溶液(下文中，簡稱為反應溶液(2))。

繼之，將可分離型燒瓶內之溫度保持在 70℃ 下，攪拌反應溶液(2)，同時分別滴加三乙氧基矽烷(197g, 1.2 莫耳)/脫水甲苯(0.16L)。滴加完後繼續保持在 70℃ 下，攪拌反應溶液(2)使進行反應 4 小時。反應結束後，從可分離型燒瓶中取出反應溶液(2)，經蒸餾精製而得 307g(1.0 莫耳)之[(3-甲基氧雜環丁烷-3-基)-甲氧基丙基]-三乙氧基矽烷(下文中，簡稱為矽烷化合物(A))。將上述矽烷化合物(A)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (59)

81g 和 7g 之離子交換水置於容量為 0.5L 之可分離型燒瓶中。繼之，於攪拌及在 60℃ 溫度之條件下使該矽烷化合物(A)加水分解 6 小時，再添加 112g 之甲基異丁基酮，而得固形分為 22 重量%之聚矽氧烷溶液(A)。

另外，在 0.5L 之可分離型燒瓶中，分別置入甲基三甲氧基矽烷(80g，下文中簡稱為矽烷化合物(B))和離子交換水(18g)。繼之，於攪拌及加熱至 60℃ 之條件下使矽烷化合物(B)加水分解 6 小時，再添加甲基異丁基酮(93g)，而得固形分為 22 重量%之聚矽氧烷溶液(B)。

然後，依序置入所得聚矽氧烷溶液(A)52.3g，聚矽氧烷溶液(B)220.5g，金屬氧化物粒狀物 MEK-ST(日產化學股份有限公司製品，甲基乙基酮分散性膠狀二氧化矽，平均粒徑為 0.01 至 0.015μm，二氧化矽濃度為 30 重量%)133.3 重量份，甲基異丁基酮 87.9g 和光產酸劑 SP170(旭電化股份有限公司製品)6.0g 於容器中，再藉攪拌機攪拌混合均勻，而得光硬化性組成物。

(光硬化性組成物之評估)

按照實施例 1 所示方法評估所得光硬化性組成物。由表 5 中所示結果可知實施例 16 之光硬化性組成物確知具有優異之光硬化性或保存安定性。又，所得之硬化膜對於塑膠具有優異之粘貼性，還確認具有優異之柔軟性、透明性，耐氣候性，耐污染性和耐藥品性。

實施例 17 和實施例 18

實施例 17 和 18 中，改變(H)組成分之金屬氧化物粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (60)

狀物之種類而製造光硬化性組成物。即，實施例 17 中，改用 MEK-ST 甲醇分散性二氧化鈦粒狀物 ST-01(石原技術公司製品，平均粒徑為 0.005 至 0.5 μ m 之粒狀物，使用聚氧化乙烯壬基苯基醚為分散劑，並藉玻璃珠研磨加以分散者，二氧化鈦濃度為 30 重量%)替代實施例 16 中之金屬氧化物粒狀物，而製成光硬化性組成物。

又，實施例 18 中，替代實施例 16 中之金屬氧化物粒狀物，改用異丙醇分散性氧化鋅(住友大阪水泥公司製品，固形分為 30 重量%)而製成光硬化性組成物。

所得光硬化性組成物，按照實施例 1 所示方法評估之。由表 5 中所示結果可知，實施例 17 和實施例 18 之光硬化性組成物確證具有優異之光硬化性和保存安定性。又，所得硬化物對於塑膠也具有優異之粘貼性，更確證具優異之柔軟性、透明性、耐氣候性、耐污染性和耐藥品性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (61)

表 5

		實施例		
		16	17	18
(H)組成分				
MEK-ST		133.3		
二氧化鈦溶膠			133.3	
氧化鋅溶膠				133.3
(A)組成分				
聚矽氧烷溶液(A)((D)組成分)		52.3	52.3	52.3
聚矽氧烷溶液(B)		220.5	220.5	220.5
(C)組成分				
原甲酸甲酯		25.0	25.0	25.0
(B)組成分				
光產酸劑(4)(SP-170)		6.0	6.0	6.0
有機溶劑				
甲基異丁基酮		62.9	62.9	62.9
評估	光硬化性	○	○	○
	透明性	○	○	○
	鉛筆硬度	4H	4H	4H
	保存安定性	○	◎	◎
	粘貼性			
	矽膠片	○	○	○
	PET	○	○	○
	丙烯酸系	△	△	△
	石英玻璃	○	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

實施例 19

實施例 19 中，評估含有硬化性金屬氧化物粒狀物之光硬化性組成物，於容量為 0.5L 之容器中，置入實施例 16 中所得矽烷化合物(A)7.8 重量份，MEK-ST(日產化學股份有限公司製品，甲乙基酮分散性膠狀二氧化矽，平均粒徑為 0.01 至 0.015 μ m，二氧化矽濃度為 30 重量%)86.7 重量份，離子交換水 1.4 重量份而成為混合液。該混合液

88年9月17日 修正
補充

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (62)

在 80℃ 溫度下，加熱攪拌 6 小時以進行反應，再添加原甲酸甲酯 2.8 重量份。然後在 80℃ 下，再加熱攪拌 1 小時，而得分散有硬化性金屬氧化物粒狀物之固形分濃度為 33.5 重量 % 之無色透明分散液(簡稱為硬化性金屬氧化物粒狀物(a)。

所得硬化性金屬氧化物粒狀物(a)153.7g 和聚矽氧烷溶液(B)220.5g 依序置於容器中，並用攪拌機混合均勻。然後加入光產酸劑 SP170(旭電化股份有限公司製品)6.0g 與甲基異丁基酮 94.8g，以及脫水劑之原甲酸甲酯 25g 而得光硬化性組成物。

就所得光硬化性組成物評估其光硬化性、粘貼性、透明性，硬度和保存安定性。由表 6 中所示結果可知實施例 19 之光硬化性組成物具有優異之光硬化性和保存安定性。又，所得硬化膜對於塑膠或無機物質具有優異之粘貼性。更確證具有優異之透明性和硬度。

實施例 20

實施例 20 中，改變光硬化性金屬氧化物粒狀物之種類而評估其光硬化性組成物。即，實施例 20 中，於容積為 0.5L 之可分離型燒瓶內置入矽烷化合物(A)7.8 重量份，甲醇分散性二氧化鈦粒狀物 ST-01(石原技術公司製品，平均粒徑為 0.005 至 0.02 μ m 之二氧化鈦粒狀物，以聚氧化乙烯壬基苯基醚為分散劑，藉玻璃珠研磨分散者。二氧化鈦濃度為 30 重量 %)86.7 重量份以及離子交換水 1.4 重量份所構成之混合液，然後在 80℃ 溫度下加熱攪拌 6 小

88.9.17
A7
B7

五、發明說明 (63)

時。繼之，加入原甲酸甲酯 2.8 重量份，再於 80℃ 溫度下，加熱攪拌 1 小時。而得分散有硬化性金屬氧化物粒狀物之無色透明的分散液(簡稱為硬化性金屬氧化物粒狀物 (b))。

就所得硬化性金屬氧化物粒狀物(b)評估其光硬化性、粘貼性，透明性，硬度以及保存性安定性。由表 6 中所示結果可知實施例 20 之光硬化性組成物當改變其硬化性金屬氧化物粒狀物種類時，確證仍然具有優異之光硬化性或保存安定性。又，所得硬化物對於塑膠或無機物質具優異之粘附性，更確證也具有優異之透明性和硬度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (64)

表 6

		實施例 19	實施例 20
硬化性金屬氧化物粒狀物			
硬化性金屬氧化物粒狀物(a)		153.7	
硬化性金屬氧化物粒狀物(b)			153.7
(A)組成分			
聚矽氧烷溶液(B)		220.5	220.5
(C)組成分			
原甲酸甲酯		25.0	25.0
(B)組成分			
光產酸劑(4)(SP-170)		6.0	6.0
有機溶劑			
甲基異丁基酮		94.8	94.8
評估	光硬化性	◎	○
	透明性	○	○
	鉛筆硬度	4H	4H
	保存安定性	◎	◎
	粘貼性		
	矽膠片	○	○
	PET	○	○
	丙烯酸系	△	△
	石英玻璃	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

實施例 21

實施例 21 中，探討(E)組成分之含氟聚合物之效果。具體而言，在容量為 1.0L，備有電磁攪拌機之不銹鋼製壓力釜中，先用氮氣充分取代容器中之大氣。然後加入乙酸乙酯(聚合反應用溶劑)300g，乙基乙烯基醚 21.9g，2-(3-甲基-氧雜環丁烷甲氧基)乙基乙烯基醚 34.9g，非離子性反應性乳化劑 NE-30(旭電化工業公司製品)10.0g 和自由基引發劑之含偶氮基之聚二甲基矽氧烷 VPS-1001(和光純

五、發明說明 (65)

藥工業股份有限公司製品)1.0g 和過氧化月桂醯 0.5g。然後，將上述共聚合組成分加以充分攪拌後，使用乾冰和甲醇冷卻至 -50°C ，再使用氮氣趕先反應系內之氧氣。繼之，導入六氟丙烯(氣體)91.4g 於高壓釜之後，提升釜內溫為 70°C 。到達 70°C 時之釜內壓力為 5.9kgf/cm^2 。

然後，高壓釜內之共聚組成分在攪拌下，保持於 70°C ，進行自由基聚合反應 20 小時，當高壓釜內之壓力降低到 2.5kgf/cm^2 時，以水冷卻高壓釜以終止其反應。確認高壓釜內之溫度降到室溫後，打開高壓釜排除未反應單體於反應體系外，同時取出含氟共聚合物溶液(聚合物溶液)。

將所得含氟共聚合物溶液投於大量之甲醇中，使含氟共聚合物析出。然後，用大量甲醇洗淨含氟共聚物，再於 50°C 下進行真空乾燥，而得具有羥基之含氟聚合物之精製物 127g(收率為 80%，下文中簡稱為共聚物(1))。

就所得共聚物(1)，按照下述評估項目分別重複測定五次。

① 重量平均分子量之測定

所得含氟共聚合物溶解於四氫呋喃，使成為濃度 0.5 重量%。繼之，使用 GPC 裝置 HLC-8020 型(東曹公司製品)，藉折射率計(RI)檢驗含氟共聚物從 GPC 分離管洗提所需時間，由所得洗提時間計算換算成聚苯乙烯之含氟共聚物之重量平均分子量。其結果含氟共聚合物之重量平均分子量為 48,000。

五、發明說明 (66)

②含氟量之測定

所得含氟共聚物之含氟量，係據茜素配位劑法測定之。其結果，所得含氟共聚物之含氟量為 44.2 重量 %。

③玻璃轉移溫度之測定

所得含氟共聚物之玻璃轉移溫度，使用 DSC 裝置 910 型(杜邦公司製品)，以每分鐘 10℃ 之升溫速度，在氮氣流條件下測定之。其結果，所得含氟共聚物之玻璃轉移溫度為 31℃。

另一方面，於附設有攪拌機之容器中，置入甲基三甲氧基矽烷(簡稱為 MTMS)80g 和導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水 16g 之後，在 60℃ 溫度下加熱攪拌 6 小時以進行 MTMS 之加水分解。然後，滴加甲基異丁基酮，並同時蒸餾去除加水分解時之副產物甲醇，最後獲得固形分濃度為 22 重量 % 之 MTMS 縮合物溶液(下文中，簡稱為縮合物(1))。

將所得縮合物(1)之甲基異丁基酮溶液(固形分濃度為 22 重量 %) 70g，共聚物(1)之甲基異丁基酮溶液(固形分濃度為 22 重量 %)30g，光產酸劑之三愛得 S1-100(三新化學工業股份有限公司製品)0.66g 以及脫水劑原甲酸甲酯 3.0g 置於附設有攪拌機之容器中，經攪拌混合均勻而得光硬化性組成物。就所得光硬化性組成物按照實施例 1 所示相同方法，評估其光硬化性或保存安定性，同時按照下述所示方法評估其製膜性、粘貼性、耐擦傷性、油性簽字筆油墨擦淨性、折射係數，反射防止性等。所得結果於表 7。

五、發明說明 (67)

(1)製膜性

所得光硬化性組成物在大氣條件下，使用棒塗布機塗布在石英板上，形成膜厚為 $3\mu\text{m}$ 之塗膜。然後，按照下述標準以目視評估光硬化性組成物之製膜性。其結果示於表 7 中。

評估標準：

○示可得均勻厚度之塗膜，觀察不到收縮現象。

△示塗膜厚度不均勻，仍觀察不到收縮現象。

×示觀察到收縮現象，得不到均勻塗膜。

(2)粘貼性

所得光硬化性組成物使用旋轉塗布機分別塗布在聚碳酸酯板，丙烯酸酯板(聚甲基丙烯酸甲酯)和 PET 薄膜(聚乙烯對苯二甲酸酯)之後，再用前述傳送型高壓水銀燈，以曝光量為 $300\text{mj}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，形成膜厚 $10\mu\text{m}$ 之硬化膜。繼之，按 JIS K5400 所記載棋盤面試驗法，依據下述標準評估對於上述各底材之粘貼性，其結果示於表 7 中。

評估標準：

◎示棋盤面 100 格中，完全看不到剝落情形。

○示棋盤面 100 格中，觀察到 1 至 10 個剝落現象。

△示棋盤面 100 格中，觀察到 11 至 20 個剝落現象。

×示棋盤面 100 格中，觀察到超過 20 個剝落現象。

(3)耐擦傷性

所得光硬化性組成物藉旋轉塗布法塗布於石英板上之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (68)

後，再用前述傳送型高壓水銀燈，以曝光量為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，而形成膜厚約 $2\mu\text{m}$ 之硬化膜。該硬化膜之表面用京歪布紙(十條京巴利公司製品)於荷重為 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 之條件下，重複拭 50 次，然後以目視觀察硬化膜表面上有無擦傷產生，再依據下述標準評估之。所得結果示於表 7 中。

評估標準：

- 示硬化膜上沒有剝離或擦傷情形。
- △ 示硬化膜表面上觀察到線狀擦傷處在 10 處以下。
- × 示硬化膜表面上觀察到線狀擦傷多達 10 處以上。

(4)油性油墨之擦淨性

所得光硬化性組成物旋轉塗布在石英板上後，再用前述傳送型高壓水銀燈以曝光量為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，形成膜厚約為 $2\mu\text{m}$ 之硬化膜。所得硬化膜表面以油性簽字筆(邊得公司製品)塗布 1cm^2 ，並放置 24 小時。然後再用京歪布紙(十條京巴利公司製品)擦拭，以目視觀察油墨擦淨情形，再依據下述標準評估之。其結果示於表 7 中。

評估標準：

- ◎ 示油墨完全擦拭清淨，不留任何痕跡。
- 示油墨擦淨，但留下痕跡。
- △ 示油墨無法完全擦淨，留有痕跡。
- × 示油墨明顯殘存。

(5)折射率

將光硬化性組成物旋轉塗布於矽膠片之後，使用前述

五、發明說明 (69)

傳送型高壓水銀燈，以曝光量為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，形成膜厚為 $0.12\mu\text{m}$ 之硬化膜。就所得硬化膜利用橢圓對稱測定儀測定 25°C 下之折射率(n^{25})。其結果示於表 7 中。

(6)反射防止性

將光硬化性組成物旋轉塗布於聚碳酸酯板(4mm 厚度)之後，使用前述傳送型高壓水銀燈以曝光量為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外光，形成膜厚為 $0.12\mu\text{m}$ 之硬化膜。所得硬化膜之反射率，使用直徑為 60mm 之積分球型分光光度儀 U-3410 型(日立製作所製品)測定。從所得之反射率按照下述標準評估其反射防止效果。其結果示於表 7 中。

評估標準：

- ◎ 示反射率在 2% 以下。
- 示反射率在 2% 以上至 3% 以下。
- △ 示反射率在 3% 以上至 5% 以下。
- × 示反射率在 5% 以上。

實施例 22

實施例 22 中，探討(E)組成分之含氟聚合物和(H)組成分之膠狀二氧化矽之效果，除另添加膠狀二氧化矽之外，其餘按照實施例 21 所示相同方法製造光硬化性組成物。亦即，於附設有攪拌機之容器中置入共聚物(1)之甲基異丁基酮溶液(固形分濃度為 22 重量%)30g，縮合物(1)之甲基異丁基酮溶液(固形分濃度為 22 重量%)70g，光產酸劑之三愛得 S1-100(三新化學工業公司製品)0.66g，脫水劑原甲酸甲酯 3.0g，以及甲醇分散性膠狀二氧化矽(日

五、發明說明 (70)

產化學公司製品)35g 之後，攪拌混合均勻而得光硬化性組成物。所得光硬化性組成物按照實施例 21 所示相同方法評估之。

實施例 23

實施例 23 中，除(E)組成分之含氟聚合物之外，另探討反應性稀釋劑之效果。除另添加作為陽離子聚合性單體之環氧化合物之外，其他按照實施例 21 所示相同方法製成光硬化性組成物。亦即，於附有攪拌機之容器內置入共聚物(1)之甲基異丁基溶液(固形分濃度為 22 重量%)30g，縮合物(1)之甲基異丁基酮溶液(固形分濃度為 22 重量%)70g，光產酸劑三愛得 S1-100(三新化學工業公司製品)0.66g，脫水劑甲酸甲酯 3.0g，環氧化合物 KRM2110(旭電化公司製品)10g 之後，攪拌混合均勻而得光硬化性組成物。所得光硬化性組成物按照實施例 21 所示相同方法評估之。

實施例 24

實施例 24 中，改用縮合物(2)替代實施例 21 中所使用之共聚物(1)和縮合物(1)，其他皆按照實施例 21 所示相同方法製造光硬化性組成物。所得光硬化性組成物按照實施例 21 所示相同方法評估之。

又，縮合物(2)係依照下述方法製成。首先將實施例 21 中聚合例所得具有羥基之含氟共聚物之共聚物(1)100g， γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷 20g，甲基異丁基酮 500g 和二丁基二月桂酸錫 0.01g 置於附有攪拌機之反應容器

五、發明說明 (71)

中，然後，於攪拌下，氮氣環境中以溫度 20°C 之條件使共聚物(1)和 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷反應 12 小時。繼之，取出所得反應液之一部份，於其中添加規定量之二丁胺，使之與反應液中未反應之 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷反應。然後使用 0.1N 鹽酸滴定未反應之二丁胺量，而求得未反應之 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷之量。其結果，確知反應液中之 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷完全消耗而確證 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷和共聚物(1)有充分反應。

又，將反應溶液之一部分塗布在氯化鈉板上，在氮氣環境中乾燥而形成塗膜。使用紅外光譜測定該塗膜之結果，看不到源自異氰酸基之吸收峰，另一方面，觀察到由異氰基反應而產生之尿烷基所造成之新吸收峰。

因此，由上述滴定和紅外光譜之結果，可確知 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷和共聚物(1)之反應終結，而獲得矽烷變性之含氟共聚物。

由上述已確證矽烷變性之含氟共聚物之反應溶液中，取其一部分投入大量甲醇中，使矽烷變性之含氟共聚物析出。然後，再用大量甲醇洗淨矽烷變性含氟共聚物，然後在 50°C 行真空乾燥，而得矽烷變性含氟聚合物之精製物(下文中，簡稱為共聚合物(1-a))。

然後，將上述共聚物(1-a)，甲基三甲基矽烷(MTMS)30g，導電率為 $8 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之離子交換水 28g 置於附有攪拌機之反應容器中，在 60°C 溫度下加熱攪拌 6

五、發明說明 (72)

小時，使共聚物(1-a)和 MTMS 進行縮合反應。繼之，一面滴加甲基異丁基酮，一面蒸餾去除加水分解之副產物甲醇，而得最終固形分濃度為 22 重量%之 MTMS 縮合物溶液(簡稱為縮合物(2))。所得光硬化性組成物按照實施例 21 所示相同方法評估之。

表 7

		實施例			
		21	22	23	24
(A)組成分					
共聚物(1)((E)組成分)		30	30	30	
縮合物(1)		70	70	70	
縮合物(2)					100
(B)組成分					
光產酸劑(1)(S1100)		0.66	0.66	0.66	0.66
(C)組成分					
原甲酸甲酯		3.0	3.0	3.0	3.0
(H)組成分					
膠狀二氧化矽			35	35	
反應性稀釋劑					
KBM2110				10	
評估	光硬化性	◎	◎	◎	○
	透明性	○	○	○	○
	耐氣候性	○	○	○	○
	保存安定性	○	○	○	○
	製膜性	○	○	○	○
	粘貼性				
	PC	◎	◎	◎	◎
	丙烯酸系	◎	○	◎	◎
	PET	◎	○	◎	◎
	耐擦傷性	○	○	○	○
	油性油墨擦淨性	◎	◎	◎	◎
	折射率	1.418	1.431	1.454	1.418
	反射防止性	◎	○	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

90. 7. 13 修正
年 月 日 充

A5
B5

附件四

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

光硬化性組成物及光硬化物

本發明係有關含有下列(A)至(C)組成分為特徵之光硬化性組成物。

(A)一般式(1)所示加水分解性矽烷化合物和其加水分解產物或其中之任意一種化合物，



[一般式(1)中，R¹示碳數為1至12之非加水分解性有機基，X示加水分解性基，p示0至3之整數。]

(B)光產酸劑

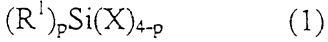
(C)脫水劑

據上述組成可提供具備光硬化速度迅速，具優異保存安定性、耐熱性、耐氣候性、耐擦傷性等特性，且能適用

英文發明摘要 (發明之名稱: PHOTOSETTING COMPOSITIONS AND PHOTOSET ARTICLES)

The present invention relates to a photosetting composition comprising the following components (A)~(C):

(A) a water-decomposable silane compound of formula (1) and the water-decomposed product thereof, or either of the two compounds,



[wherein R¹ represents a non-water-decomposable C1~12 organic group, X represents a water-decomposable group, p represents an integer of 0~3]

(B) photo-acid-generating agent,

(C) dehydrating agent.

The composition according to the above provides a photosetting composition and the photoaset article made from said composition which are characterized by excellent storage stability, thermo-resistance, climate-resistance and scratch-resistance, and are suitable for substrates with low thermo-resistance such as plastics.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

於塑膠等耐熱性低之基材的光硬化性組成物和由其製成之光硬化物。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

附件二



第 88110061 號專利申請案

申請專利範圍修正本

修正
(90年7月13日)
補充

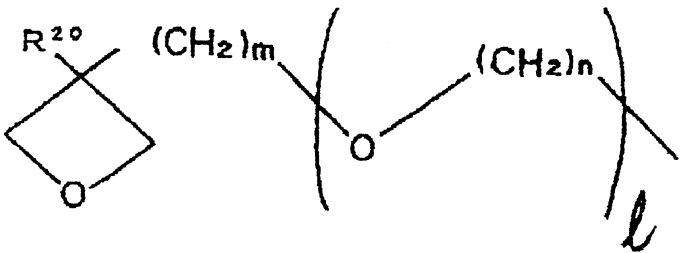
1. 一種光硬化性組成物，其特徵為含有下列(A)至(C)組成成分：

(A)一般式(1)所示加水分解性矽烷化合物和其加水分解產物或其中之任意一種化合物，



[一般式(1)中， R^1 示烷基、芳基、芳烷基、乙烯基、環氧丙基氧基、 $R^{30}-(CH_2)_n$ -或

(R^{30} 示乙氧基環烷基、(甲基)丙烯基氧基或異氰酸酯基， n 示1至10之整數)



(R^{20} 示氫原子、烷基、氟原子、氟化烷基、烯丙基、芳基、呋喃基或噻噁基， l 示1或2之整數， m 及 n 分別示1至10之整數)，

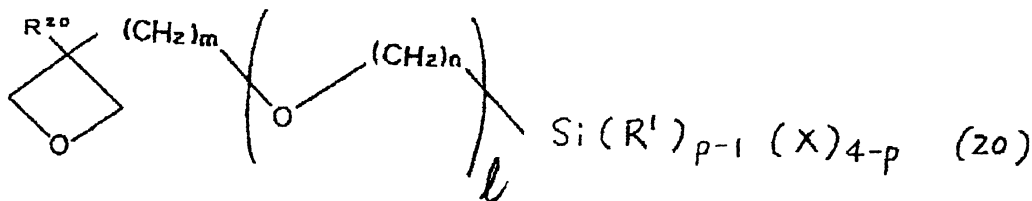
X 示氫原子、碳數為1至12之烷氧基、鹵素原子、胺基或羧基， p 示0至3之整數]，

(B)光產酸劑，以(A)組成分100重量份計，係使用0.1至15重量份，

(C)脫水劑，以(A)組成分100重量份計，係使用0.1至100重量份。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

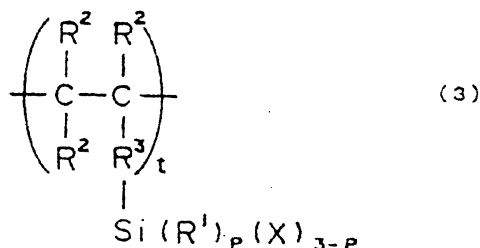
2. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性組成物，其特徵為另外含有(D)組成分，該(D)組成分係(A)組成分以外之下列一般式(20)所示之加水分解性矽烷化合物和其加水分解產物或其中之任意一種之化合物者，



[一般式(20)中， R^1 、 X 和 p 之意義如同一般式(1)中所示者， R^{20} 示氫原子、烷基、氟原子、氟化烷基、烯丙基、芳基、呋喃基或噻吩基， l 示 1 或 2 之整數， m 及 n 分別示 1 至 10 之整數]

以(A)組成分 100 重量份計，該(D)組成分係使用 10 至 100 重量份。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性組成物，其中另外含有(E)組成分，該(E)組成分係含氟聚合物，其含氟量為 5 至 60 重量%。
4. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性組成物，其中另外含有(F)組成分，該(F)組成分係(A)組成分以外之下列一般式(3)所示之含加水分解性甲矽烷基之乙烯系聚合物者，



[一般式(3)中， R^2 分別各自獨立代表氫原子，鹵素原子或碳數為1至12之一價有機基， R^3 示單鍵結合或 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-$ (n 為1至12之整數)， t 示重量平均分子量為3000至500000時之反覆數， R^1 、 X 和 p 之意義如同一般式(1)中所示者]

以(A)組成分100重量份計，該(F)組成分係使用10至100重量份。

5. 如申請專利範圍第1項之光硬化性組成物，其中另外含有(G)組成分，該(G)組成分係下列一般式(4)所示之加水分解性鈦化合物者，



[一般式(4)中， X 之意義如同一般式(1)中所示者]

該(G)組成分之含量為(A)組成分/(G)組成分之重量比為90/10至10/90。

6. 如申請專利範圍第1項之光硬化性組成物，其中另外含有金屬氧化物粒子之(H)組成分者。
7. 如申請專利範圍第1項之光硬化性組成物，其中另外含有反應性稀釋劑者。
8. 如申請專利範圍第1項之光硬化性組成物，其中脫水劑係至少一種選自碳酸酯、縮醛類和羧酸酐之組群者。
9. 如申請專利範圍第1項之光硬化性組成物，其中脫水劑在常壓之沸點係在40至200℃之範圍者。
10. 一種光硬化物，其特徵為由含有下列(A)至(C)組成分之光硬化性組成物經輻射照射而形成，

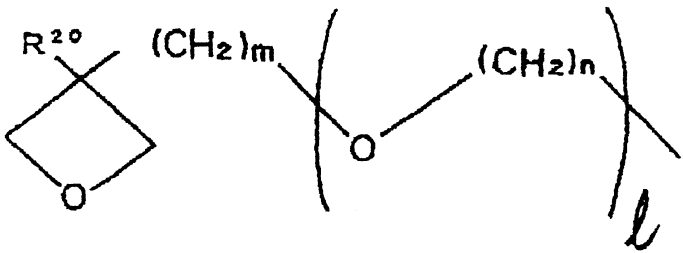
(A)一般式(1)所示之加水分解性矽烷化合物和其加

水分解產物或其中之任意一種化合物，



[一般式(1)中， R^1 示烷基、芳基、芳烷基、乙烯基、環氧丙基氧基、 $R^{30}-(CH_2)_n-$ 或

(R^{30} 示乙氧基環烷基、(甲基)丙烯基氧基或異氰酸酯基， n 示1至10之整數)



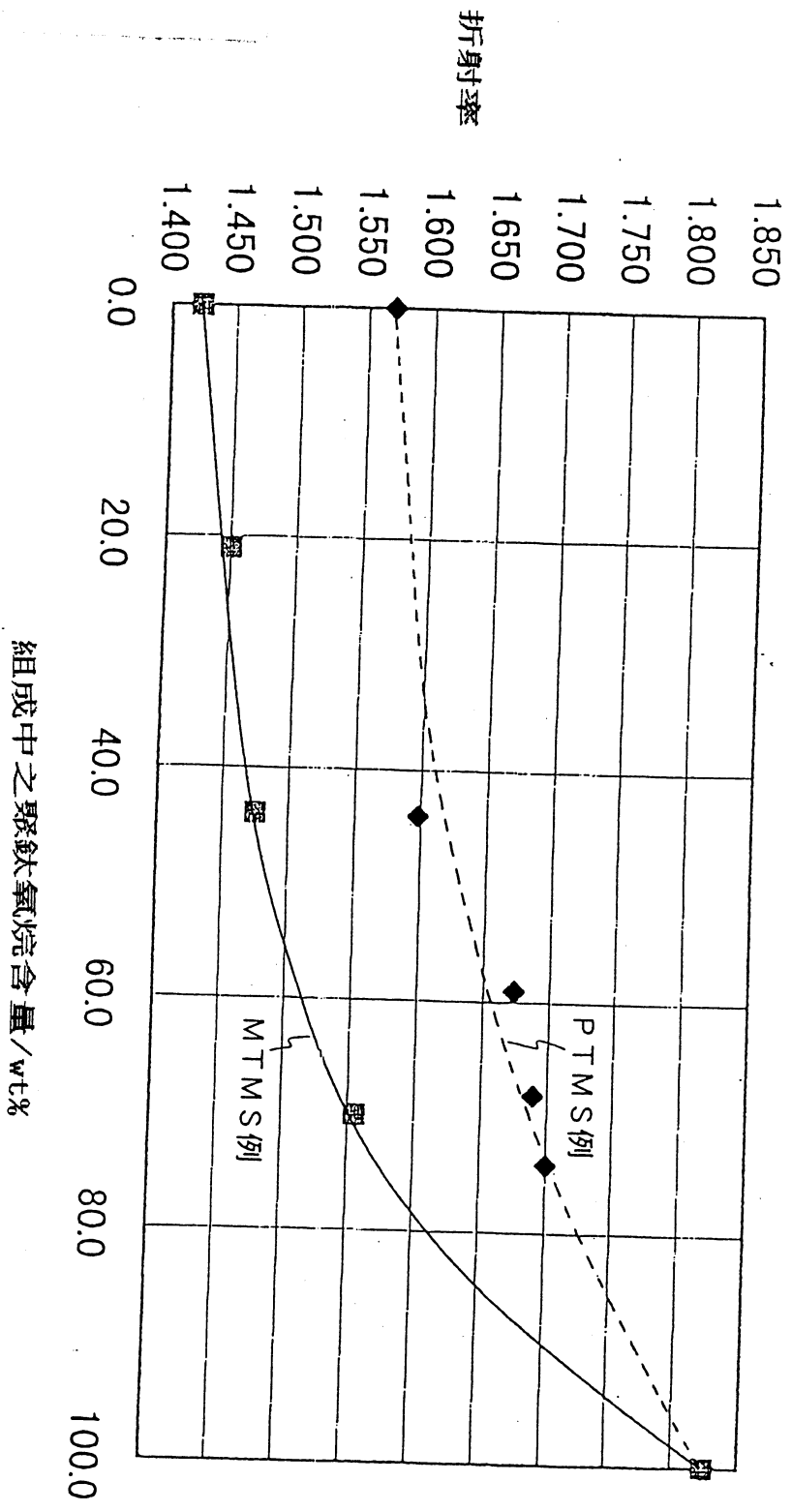
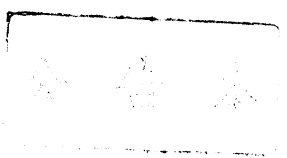
(R^{20} 示氫原子、烷基、氟原子、氟化烷基、烯丙基、芳基、呋喃基或噻吩基， l 示1或2之整數， m 及 n 分別示1至10之整數)，

X 示氫原子、碳數為1至12之烷氧基、鹵素原子、胺基或羧基， p 示0至3之整數]，

(B)光產酸劑，以(A)組成分100重量份計，係使用0.1至15重量份，

(C)脫水劑，以(A)組成分100重量份計，係使用0.1至100重量份。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製



第 1 圖