



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I778131 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：107132489

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09D183/08 (2006.01)

B05D7/14 (2006.01)

B32B27/06 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/22 日本

2017-246132

2018/02/28 日本

2018-035070

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

日本

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

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201305280A1

TW 201410746A

TW 201446723A

審查人員：黃詩淳

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

矽氧烷系硬化性樹脂組成物、硬塗被膜的形成方法、硬化膜、積層體及積層體的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可實現短時間下的大氣硬化且有效用作耐擦傷性及透明性等優異的硬塗材的硬化性樹脂組成物。一種矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其特徵在於包含下述(A)成分與(B)成分的部分水解縮合物且為環氧當量(g/eq)為 200~4000 的部分水解縮合物：(A)成分，具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；(B)成分，具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物。



I778131

【發明摘要】

【中文發明名稱】矽氧烷系硬化性樹脂組成物、硬塗被膜的形成方法、硬化膜、積層體及積層體的製造方法

【中文】

本發明提供一種可實現短時間下的大氣硬化且有效用作耐擦傷性及透明性等優異的硬塗材的硬化性樹脂組成物。一種矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其特徵在於包含下述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物且為環氧當量（g/eq）為 200～4000 的部分水解縮合物：

（A）成分，具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；

（B）成分，具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】矽氧烷系硬化性樹脂組成物、硬塗被膜的形成方法、硬化膜、積層體及積層體的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有效用作耐擦傷性及透明性、低捲曲性等優異的硬塗材的矽氧烷系硬化性樹脂組成物。該組成物例如可應用於顯示器或筐體等電子零件、汽車的內裝飾或家電構件、建築構件等各種硬塗材中。

【先前技術】

【0002】 近年來，就輕量化或設計性的觀點而言，一直使用以作為金屬或玻璃的替代品的耐擦傷性高的硬塗材來保護樹脂基材表面的構件。關於硬塗材，通常於應保護的樹脂基材上塗佈硬塗液，作為此種硬塗液，大多使用丙烯酸系組成物。

丙烯酸系組成物通常藉由利用紫外線或電子束等活性能量線照射的自由基反應而成膜，因此可以短時間且低溫進行硬化，藉由所調配的樹脂組成而可保持韌性，因此廣泛用於塗料、接著劑等中。但是，於在大氣中進行利用自由基聚合反應的硬化的情況下，由於受到氧阻礙的影響，故而僅增量自由基聚合起始劑時，無法確保充分的耐擦傷性。因此，需要氮氣等惰性氣體環境的設備，關於此種特殊的設備，亦舉出製程成本變高等問題。

【0003】 相對於此，作為可實現通常的大氣硬化的硬化方法，可列舉於環氧樹脂或具有水解性矽烷基的矽氧烷系組成物中調配金

屬醯化物或硬化劑並以加熱或室溫使其硬化的方法，但於視樹脂基材而需要低溫條件下的硬化的情況下，存在為了獲得充分的硬化狀態而需要長時間的課題。

【0004】 另一方面，作為利用可以短時間進行硬化的光硬化的大氣硬化方法，報告有由單獨使用環氧樹脂或具有環氧基的烷氧基矽烷縮合物或併用該些所得的陽離子硬化材(專利文獻 1～專利文獻 3)。於任一者中，關於所使用的烷氧基矽烷縮合物，大多報告有陽離子硬化性高的使用脂環式環氧基的倍半矽氧烷。為此，作為縮合觸媒，為了防止環氧基的開環，較酸性觸媒下的水解縮合而言，應用鹼性觸媒下的水解縮合。通常而言，於鹼性觸媒下所合成的矽氧烷縮合物包含籠型、無規型、階梯型，其大多為籠型的剛直結構，進而，利用脂環式環氧基的交聯結構亦剛直，因此存在所獲得的膜的硬度高，另一方面脆的課題。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]WO2014/204010

[專利文獻 2]日本專利特開 2015-212353 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2015-053397 號公報

【發明內容】

【0006】 本發明是為了解決所述課題而成者，其目的在於提供一種可實現短時間下的大氣硬化且有效用作耐擦傷性及透明性、低捲曲性、柔軟性等優異的硬塗材的矽氧烷系硬化性樹脂組成物及

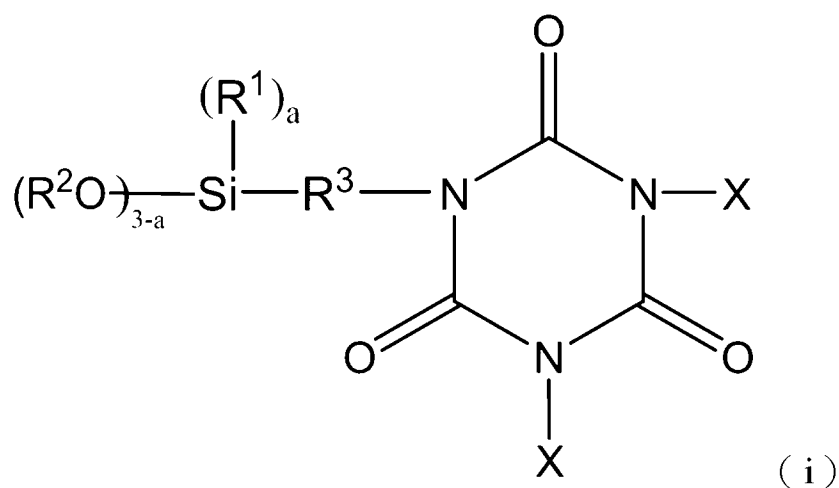
其硬塗液。

【0007】 本發明者等人為了達成所述目的而反覆進行努力研究，結果發現藉由包含特定的烷氧基矽烷的調配處方的矽氧烷系硬化性樹脂組成物而可解決所述課題，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明的第一態樣為一種矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其特徵在於包含下述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物，所述部分水解縮合物的環氧當量（g/eq）為 200～4000：

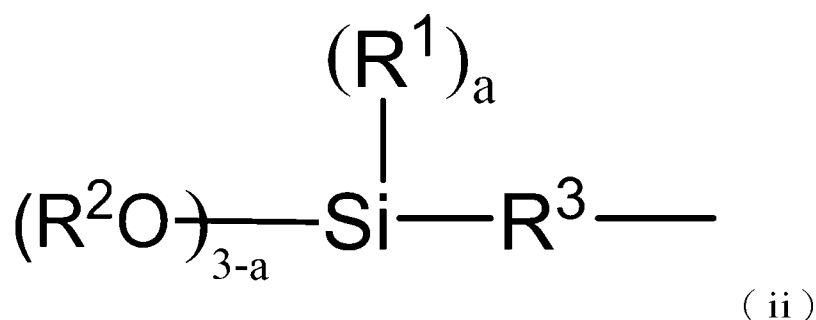
（A）成分，下述通式（i）所表示的具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；

[化 1]



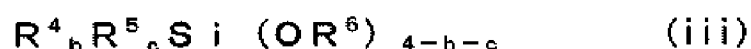
（式中， R^1 表示碳數 1～15 的有機基， R^2 表示氫原子或碳數 1～5 的烷基， R^3 表示碳數 1～6 的有機基， a 表示 0～2 的數， X 獨立地表示氫原子、碳數 1～15 的有機基或式（ii）所表示的矽烷基烷基）

[化 2]



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 a 的含義與所述式 (i) 相同)

(B) 成分，下述式 (iii) 所表示的具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；



(式中， R^4 、 R^5 均直接鍵結於 Si 上， R^4 表示包含環氧基或氧雜環丁烷基的碳數 1~15 的有機基， R^5 表示均不含環氧基及氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^6 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， b 、 c 分別表示 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 的數， $b+c$ 表示 $0 < b+c \leq 2$ 的數)。

【0009】 矽氧烷系硬化性樹脂組成物較佳為：(A) 成分與 (B) 成分的比為相對於 (B) 成分 1 莫耳而 (A) 成分 0.01 莫耳~7 莫耳。

【0010】 於本發明的第一態樣中，所述矽氧烷系硬化性樹脂組成

物的特徵在於為包含作為（C）成分的硬化觸媒及作為（D）成分的有機溶劑的硬塗液。

【0011】 於本發明的第一態樣中，一種硬塗被膜的形成方法，其特徵在於：將所述矽氧烷系硬化性樹脂組成物塗佈於基底層或基材上並加以乾燥後，藉由活性能量線照射或加熱而進行硬化。進而，亦可對其進行加熱處理。

【0012】 本發明的第二態樣為一種矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其特徵在於包含：所述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物、（C'）成分的光陽離子聚合起始劑及（E）成分的表面調整劑，所述部分水解縮合物的環氧當量（g/eq）為 200～4000：

（C'）成分，光陽離子聚合起始劑；

（E）成分，包含氟化合物、二甲基矽氧烷化合物或者該些的改質體或衍生物的表面調整劑。

【0013】 矽氧烷系硬化性樹脂組成物較佳為：（A）成分與（B）成分的比為相對於（B）成分 1 莫耳而（A）成分 0.01 莫耳～7 莫耳。

（E）成分較佳為具有和（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物形成共價鍵的反應性基的表面調整劑。

【0014】 於本發明的第二態樣中，所述矽氧烷系硬化性樹脂組成物包含作為（D）成分的可溶劑。

【0015】 於本發明的第二態樣中，一種硬塗被膜的形成方法，其特徵在於：將所述矽氧烷系硬化性樹脂組成物塗佈於基底層或基

材上並加以乾燥後，藉由活性能量線照射而進行硬化。進而，一種硬化膜，其是使所述矽氧烷系硬化性樹脂組成物硬化而成。

【0016】 本發明的第三態樣為一種積層體，其特徵在於包括硬質樹脂層及基材層，所述硬質樹脂層是由包含矽氧烷系硬化性樹脂、作為（C）成分的硬化觸媒及作為（D）成分的有機溶劑的硬塗液形成，所述矽氧烷系硬化性樹脂包含所述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物，所述部分水解縮合物的環氧當量為 200～4000（g/eq）。

【0017】 本發明的積層體的硬質樹脂層與基材可介隔包含單層或多層的樹脂層而積層，亦可於基材上形成表面處理層。

【0018】 本發明的另一態樣為一種硬塗被膜的製造方法，其特徵在於：將包含所述矽氧烷系硬化性樹脂組成物的硬塗液塗佈於基材或樹脂層或者經表面處理的基材上並加以乾燥後，藉由活性能量線照射或加熱而進行硬化。藉此，可於基材層上視需要介隔樹脂層而形成包含硬塗被膜的硬質矽氧烷樹脂層，從而成為於表面形成有硬塗被膜的積層體。

本發明的另一態樣為一種硬化膜，其是使所述矽氧烷系硬化性樹脂組成物硬化而成。

【實施方式】

【0019】 本發明的矽氧烷系硬化性樹脂組成物包含所述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物。該部分水解縮合物的環氧當量為 200～4000（g/eq）。本發明的矽氧烷系硬化性樹脂組成物可僅

包含所述部分水解縮合物，亦可包含其他成分。

【0020】 本發明的矽氧烷系硬化性樹脂組成物較佳為和（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物一同包含（C）成分的硬化觸媒、（C'）成分的光陽離子聚合起始劑、（D）成分的有機溶劑、（E）成分的表面調整劑，進而亦可包含（A）成分～（E）成分以外的成分。

【0021】 （A）成分為所述通式（i）所表示的具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物。縮合物或硬化物因具有異氰脲酸酯環結構的（A）成分而成為多分支結構，因此認為鍵三維地擴展得長，脆度得到改善。

於通式（i）中， R^1 表示碳數 1～15 的有機基， R^2 表示氫原子或碳數 1～5 的烷基， R^3 表示碳數 1～6 的有機基， a 表示 0～2 的數， X 獨立地表示氫原子、碳數 1～15 的有機基或式（ii）所表示的矽烷基烷基。於式（i）與式（ii）中，共同的記號具有相同的含義。

於 R^1 、 R^2 、 R^3 及 X 中，於該些為有機基的情況下，較佳為烴基，更佳為烷基、烯基、環烷基。再者，於碳數為 6 以上的情況下，可為芳香族烴基。

作為 X ，較佳為至少一個為式（ii）所表示的矽烷基烷基，更佳為兩個 X 均為式（ii）所表示的矽烷基烷基。 a 較佳為 0 或 1。

【0022】 此處，所謂所述部分水解縮合物，是指二聚體以上且為烷氧基矽烷基的一部分水解並部分縮合而具有烷氧基矽烷基或經

基的縮合物。另一方面，完全水解縮合物是藉由如下方式來進行區別：羥基因縮合反應而基本被消耗，從而不進行進一步的縮合反應。

【0023】 作為通式(i)所表示的具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷的例子，可列舉：1,3,5-三(甲基二甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5-三(甲基二乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5-三(三甲氧基矽烷基乙基)異氰脲酸酯、1,3-(二-2-丙烯-1-基)-5-(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1-(2-丙烯-1-基)-3,5-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1-縮水甘油基甲基-3,5-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3-雙(縮水甘油基甲基)-5-(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1-縮水甘油基甲基-3-(2-丙烯-1-基)-5-(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3-二甲基-5-(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯等。較佳為 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5-三(甲基二乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5-三(三甲氧基矽烷基乙基)異氰脲酸酯。

【0024】 所述(B)成分為作為所述式(iii)所表示的具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物的矽氧烷樹脂。認為藉由具有環氧基或氧雜環丁烷基的(B)成分而耐擦傷性或保存穩定性得到改善。

【0025】 於式(iii)中， R^4 為包含環氧基或氧雜環丁烷基的碳數 1~15、較佳為碳數 1~10 的有機基。 R^5 為均不含環氧基及氧雜環

丁烷基的碳數 1~10、較佳為碳數 1~4 的有機基。 R^6 表示氫原子或碳數 1~5、較佳為碳數 1~2 的烷基。作為 R^4 、 R^5 中的有機基，較佳為烷基，作為 R^4 中的有機基，較佳為於末端具有縮水甘油基、脂環環氧基、氧雜環丁烷基的烷基。 R^4 中的有機基的碳數的計算中，不含環氧基或氧雜環丁烷基所具有的碳數。於包含環氧基或氧雜環丁烷基所具有的碳數的情況下，使所述碳數增加 2 至 3。

【0026】 於式 (iii) 中， b 、 c 分別表示 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 的數（平均值）， $b+c$ 滿足 $0 < b+c \leq 2$ 。 $4-b-c$ 較佳為 2 或 3 的數。 b 較佳為 0.1 以上。

【0027】 作為式 (iii) 所表示的具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷，例如可例示 3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、4-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基(2-乙基)丙基三甲氧基矽烷、4-縮水甘油基丁基三甲氧基矽烷、8-縮水甘油氧基辛基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]丙基三甲氧基矽烷等具有環狀醚的矽烷化合物。較佳為 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]丙基三甲氧基矽烷。

【0028】 關於式 (iii) 的烷氧基矽烷的部分水解縮合物，與式 (i) 的烷氧基矽烷同樣地，對其進行部分水解而獲得。

【0029】 調配比例（莫耳比）較佳為相對於（B）成分 1 莫耳而（A）成分 0.01 莫耳～7 莫耳，更佳為 0.01 莫耳～1.5 莫耳。

【0030】 （A）成分與（B）成分的部分水解縮合物為包含（A）成分與（B）成分的混合物的部分水解縮合物。於包含（A）成分與（B）成分的混合物中，只要不阻礙本發明的目的，則可包含其他矽烷化合物或其（部分）水解物。

作為其他矽烷化合物，例如可列舉：甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、對苯乙烯基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷等烷氧基矽烷。該些有機矽烷可單獨使用或併用兩種以上來使用。

【0031】 （A）成分與（B）成分的部分水解縮合物為包含（A）成分與（B）成分的混合物的部分水解縮合物。水解較佳為進行至烷氧基全部水解而成為 OH 基的程度，但 Si-OH 基縮合而成為矽

氧烷鍵的縮合為部分進行的狀態。若縮合過度進行，則進行凝膠化而無法溶解或分散於溶媒中。另外，亦可為如下者：將（A）成分、（B）成分單獨部分水解後，進行混合，進而進行水解縮合而成者。

【0032】 該些水解縮合物為矽氧烷樹脂，其平均分子量（ M_w ）較佳為 300～60000，更佳為 400～30000。

【0033】 （A）成分與（B）成分的部分水解縮合物具有環氧基或氧雜環丁烷基，且環氧當量為 200～4000，較佳為 200～1000，更佳為 200～500。根據該環氧當量，亦可計算分子量。

於本發明中，所述部分水解縮合物不含水解時所添加的觸媒或溶劑、未反應而殘留的水、縮合中所產生的水，是指部分水解縮合中產生的含 Si 的化合物、所謂的矽氧烷樹脂成分。

關於環氧當量（g/eq），若環氧當量未滿下限，則耐擦傷性或保存穩定性會降低。若環氧當量超過上限，則所獲得的膜變脆而韌性降低。於本發明的樹脂組成物中，所謂環氧當量，是指具有一當量的環氧基的矽氧烷樹脂的質量，不含溶劑等的質量。再者，即便於（B）成分具有氧雜環丁烷基而非環氧基的情況下，氧雜環丁烷當量亦成為與環氧當量相同的值，因此可理解為環氧當量。

再者，亦可藉由與（B）成分一同添加環氧樹脂來調整組成物中的環氧當量。作為此種環氧樹脂，可使用通用的二官能環氧樹脂例如雙酚型環氧樹脂或多官能環氧樹脂例如苯酚酚醛清漆環氧樹脂。

【0034】 關於進行水解的方法，為了獲得鏈狀的矽氧烷結構，可利用 pH 值 1~7、較佳為 pH 值 2~5 的酸性水使溶液水解。該 pH 值調整中，可使用鹽酸、硝酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸、檸檬酸、馬來酸、苯甲酸、丙二酸、戊二酸、甘醇酸、甲磺酸、甲苯磺酸等有機酸或無機酸。另外，亦可使用於表面具有羧酸基或磺酸基的陽離子交換樹脂等。所述酸或酸觸媒的使用量較佳為相對於產物（部分水解縮合物）而為 0.0001 重量%~20 重量%。

【0035】 於水解反應中，需要水的存在。關於水的量，若為對於將所述矽烷化合物中的水解性基（的一部分）水解而言充分量以上即可，較佳為相當於水解性基的數量的理論量（莫耳）的 0.5 倍莫耳~2.0 倍莫耳的量。更佳為 0.7 倍莫耳~1.5 倍莫耳。另外，於以水溶液的形式添加酸或觸媒的情況下，將其水加入至計算中。於水少的情況下，無法進行充分的水解，於水多的情況下，因殘存的水而塗敷性或乾燥效率降低。

【0036】 與水解同時產生所生成的矽醇基的脫水縮合反應，從而成為矽氧烷樹脂組成物。進行該縮合的溫度為常溫或 120℃ 以下的加熱下，更佳為 30℃ 以上、100℃ 以下。於溫度低的情況下，存在水解及縮合反應的時間變長而生產性變低的擔憂，於溫度超過範圍而高的情況下，存在變得不溶的擔憂。

【0037】 出於對所述水解及縮合的反應速度及所生成的樹脂組成物的分子量進行調整的目的，可混合各種有機溶媒。例如，作為醇類，可列舉甲醇、乙醇、丁醇、異丁醇、異丙醇、丙醇、第

三丁醇、第二丁醇、苄醇；作為酮類，可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮、二丙酮醇；作為酯系，可列舉乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸戊酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸丁酯；作為醚類，可列舉異丙醚、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑；作為二醇類，可列舉乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇；作為二醇酯系，可列舉乙二醇單乙醚乙酸酯、甲氧基丙基乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯；作為二醇醚系，可列舉二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丁基二甘醇、甲基三甘醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇單丁醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚丙酸酯、二丙二醇甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚；作為芳香族烴系，可列舉苯、甲苯、二甲苯。該些有機溶媒可單獨使用或併用兩種以上來使用。

【0038】 於將進行水解的成分的整體量設為 100 重量份的情況下，有機溶劑的混合量較佳為 10 重量份～2000 重量份。其中，於（B）成分的調配量多的情況下，亦可於不使用有機溶劑的無溶劑的狀態下進行水解及縮合。

【0039】 本發明的第一態樣中的樹脂組成物亦可僅為所述部分水解縮合物，部分水解縮合物具有環氧基或氧雜環丁烷基，並且亦為環氧樹脂類，因此可以（C）成分的形式調配用以使其硬化的硬化觸媒。

硬化觸媒（C）可應用藉由加熱或活性能量線照射而產生酸或鹼的硬化劑（酸產生劑或鹼產生劑）或硬化促進劑。作為產生酸或鹼的硬化劑，可列舉：重氮鎘鹽、鎂鹽、銻鹽、磷鹽、硒鹽、氧鎘鹽、鉍鹽。

作為熱酸產生劑或光酸產生劑，具體而言，可例示桑艾德（San-Aid）SI 系列（三新化學公司製造）、TA 系列或 CPI 系列（桑阿普勞（San Apro）公司製造）、艾迪科阿克爾斯（ADEKA ARKLS）SP 系列（艾迪科（ADEKA）公司製造）、WPI 系列（和光純藥公司製造）等。作為光鹼產生劑，具體而言，可列舉：WPBG 系列（和光純藥公司製造）、O0395、A2502（東京化成工業公司製造）、EIPBG（艾依巴依瓷（EIWEISS）公司製造）等。

於利用活性能量線的硬化的情況下，亦可併用組合發揮效果的增感劑或自由基聚合起始劑等光起始助劑或敏化劑（sensitizer）。作為利用加熱的硬化促進劑，可列舉：胺加合物系、醯肼系、咪唑系。具體而言，可例示：阿米屈爾（AJICURE）PN 系列（味之素精細科技（Ajinomoto Fine Techno）公司製造）、富士屈爾（FUJICURE）FXR 系列（托卡（TOKA）公司製造）、咪唑化合物系列（四國化成公司製造）等。

【0040】相對於所述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物 100 重量份，（C）成分的添加量較佳為 0.1 重量份～10 重量份的範圍。

若不滿足該範圍，則交聯變得不充分而彈性係數降低，並無

法獲得所期望的表面硬度。即便超過該範圍來添加，亦不能期望反應率的進一步提高。

【0041】 本發明的第二態樣中的樹脂組成物中，(A)成分與(B)成分的部分水解縮合物具有環氧基或氧雜環丁烷基，並且亦為環氧樹脂類，因此以(C')成分的形式調配用以使其硬化的光陽離子聚合起始劑。

光陽離子聚合起始劑(C')亦為藉由活性能量線照射而產生酸(陽離子)的酸產生劑。例如，可列舉：重氮鎢鹽、鎢鹽、銦鹽、鎢鹽、鎢鹽、鎢鹽、鎢鹽、鎢鹽。

因此，具體而言，所述桑艾德(San-Aid)SI系列(三新化學公司製造)、TA系列或CPI系列、IK系列(桑阿普勞(San Apro)公司製造)、艾迪科阿克爾斯(ADEKA ARKLS)SP系列(艾迪科(ADEKA)公司製造)、WPI系列(和光純藥工業公司製造)、豔佳固(Irgacure)系列(巴斯夫(BASF)公司製造)等與其相當。

其中，於為厚膜且需要透明性的情況下，較佳為鎢鹽。具體而言，可例示：IK-1(桑阿普勞(San Apro)公司製造)、WPI113、WPI116、WPI170、WPI124(和光純藥工業公司製造)、Irg250(巴斯夫(BASF)公司製造)等。

進而，亦可併用與起始劑組合發揮效果的增感劑或自由基聚合起始劑等光起始助劑或敏化劑。

【0042】 (C')成分的添加量與(C)成分的硬化觸媒同樣地，相對於所述(A)成分與(B)成分的部分水解縮合物 100 重量份，

較佳為 0.1 重量份～10 重量份、更佳為 1 重量份～7 重量份的範圍。若不滿足該範圍，則交聯變得不充分而彈性係數降低，並無法獲得所期望的表面硬度。即便超過該範圍來添加，亦不能期望反應率的進一步提高。再者，於第二態樣中，於與後述的表面調整劑(E)成分一同調配的情況下，藉由設為 1 重量份以上的範圍，可實現耐擦傷性的進一步提高。

【0043】 本發明的第二態樣中的樹脂組成物含有(E)成分的表面調整劑。表面調整劑是出於提高成膜時的調平性與耐擦傷性的目的而調配。作為表面調整劑，使用氟化合物或二甲基矽氧烷化合物、或者該些化合物的改質體或衍生物(亦包含寡聚物或聚合物)。具體而言，可例示：FZ-2123、57 添加物(ADDITIVE)(東麗道康寧(Toray-Dow corning)公司製造)、KP124、KP109、KP110、KP121、KP106、KP112、KP625(信越化學工業公司製造)、BYK306、BYK307、BYK310、BYK313、BYK333、BYK342(畢克(BYK)公司製造)、R40、R41、R43、R94(迪愛生(DIC)公司製造)、珀利弗洛(Polyflow)401、珀利弗洛(Polyflow)402、珀利弗洛(Polyflow)404(共榮社化學公司製造)等。

【0044】 進而，作為用以長期間保持耐擦傷性的表面調整劑(E)，較佳為具有組入至(A)成分與(B)成分的部分水解縮合物的交聯的反應性基的結構。作為反應性基，可列舉甲醇基或矽醇基等羟基或者環氧基或巰基，更佳為經該些反應性基改質的氟化合物或二甲基矽氧烷化合物。

【0045】 具體而言，可例示：KF-1001、KF1002、KF2001、KF-105、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003、X-22-167B、KF9701、X22-173、X-22-170、X-22-9002(信越化學工業公司製造)、L-7604、8029 添加物 (ADDITIVE)、8054 添加物 (ADDITIVE)、8211 添加物 (ADDITIVE)、8526 添加物 (ADDITIVE) (東麗道康寧 (Toray-Dow corning) 公司製造)、BYK370、BYK375、BYK377、畢克施璐切安 (BYKSILCEAN) 3700、畢克施璐切安 (BYKSILCEAN) 3701、畢克施璐切安 (BYKSILCEAN) 3720 (畢克 (BYK) 公司製造) 等。

【0046】 相對於所述 (A) 成分與 (B) 成分的部分水解縮合物 100 重量份，(E) 成分的添加量較佳為 0.01 重量份～5 重量份、更佳為 0.05 重量份～2 重量份的範圍。

若不滿足該範圍，則無法提高成膜時的調平性與耐擦傷性。即便超過該範圍來添加，亦不能期望進一步提高，反而存在阻礙其他物性的擔憂。

【0047】 本發明的矽氧烷系硬化性樹脂組成物藉由包含作為 (D) 成分的有機溶劑，可製成硬塗液。(D) 成分為有機溶劑。作為有機溶劑，可例示與水解時所混合的有機溶媒相同者，可與水解時所混合的溶媒相同，亦可不同。相對於所述部分水解縮合物 100 重量份，(D) 成分的調配量較佳為 10 重量份～5000 重量份，更佳為 100 重量份～1000 重量份。再者，(D) 成分的調配量為亦包含水解時所混合的溶媒的量在內的量。

【0048】 硬塗被膜的 formed 理想為將包含所述各成分的硬塗液塗佈於基材或底漆層（primer layer）上後，進行乾燥，然後藉由紫外線照射而使其光硬化。該硬化是環氧基或氧雜環丁烷基進行聚合而引起，此外，亦有助於環氧基或氧雜環丁烷基與矽醇基的加成反應及由矽醇基的縮合所引起的交聯反應。於光硬化後，為了使矽醇基的縮合充分進行，亦可設置加熱硬化步驟。

【0049】 於本發明的組成物中，視需要可調配其他成分。作為其他成分，可例示：環氧樹脂、丙烯酸樹脂、有機/無機填料、塑化劑、阻燃劑、熱穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、紫外線遮蔽劑、潤滑劑、抗靜電劑、脫模劑、發泡劑、成核劑、著色劑、交聯劑、分散助劑、以及出於促進反應的目的的其他樹脂成分例如其他矽氧烷系樹脂、有機丙烯酸酯或乙烯基化合物等。於調配丙烯酸樹脂或有機丙烯酸酯的情況下，較佳為併用光自由基聚合起始劑，作為表面調整劑，理想為調配合丙烯酸基的氟化合物或二甲基矽氧烷化合物或者該些的改質體。

【0050】 作為形成硬塗被膜的方法，例如可列舉：流涎法、輥塗法、棒塗法、噴霧塗佈法、氣刀塗佈法、旋塗法、流塗法、簾塗法及浸漬法。再者，塗敷膜厚是考慮到乾燥、利用活性能量線的照射的硬化後的形成膜厚，藉由固體成分濃度來調整。

【0051】 於硬塗液的塗佈後，較佳為藉由乾燥等而將溶劑去除。乾燥溫度設為所使用的基材不發生變形的條件，就生產性的觀點而言，乾燥時間較佳為 1 小時以下。

【0052】 就耐擦傷性及附著性的觀點而言，硬塗被膜的厚度為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

【0053】 硬塗被膜形成步驟中，於使用光活性的硬化觸媒的情況下，活性能量線較佳為於照度為 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 以上且累計光量為 $1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上的條件下進行照射。於照射量低的情況下，交聯形成不充分，且無法獲得所期望的耐擦傷性的性能。

【0054】 於利用活性能量線的照射的硬化後，亦可實施加熱處理。硬化溫度設為所使用的基材不發生變形的條件，為了促進矽氧烷樹脂的水解縮合而進行，進而，為了使所產生的酸或鹼擴散來促進環氧基或氧雜環丁烷基的硬化反應而進行。溫度條件為 $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ，較佳為 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 。

【0055】 作為本發明的第三態樣的積層體是於基材層上視需要介隔另一樹脂層而形成作為硬塗被膜的硬質矽氧烷樹脂層而成。

硬塗被膜是由包含矽氧烷系硬化性樹脂、硬化觸媒（C）及有機溶劑（D）的硬塗液形成，所述矽氧烷系硬化性樹脂包含所述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物。

【0056】 作為基材，可應用熱塑性樹脂、硬化性樹脂、金屬、玻璃、木材、紙、石的任一種。具體而言，作為熱塑性樹脂，可列舉：聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂、聚甲基甲基丙烯酸、聚乙烯醇、聚偏二氯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯胺、聚縮醛、聚苯醚、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚偏二氟乙烯、聚砒、聚醚砒、聚苯硫醚、聚

芳酯、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚醯亞胺、液晶聚合物、聚四氟乙烯、環烯烴共聚物、彈性體等。作為硬化性樹脂，可列舉：酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、醯亞胺樹脂、矽氧烷樹脂、氟樹脂等。作為金屬，可列舉：鋁、鎂、銅、鐵等的鋼板或該些的合金鋼板、各種鍍敷鋼板。作為木材，可列舉：櫟樹（*Zelkova serrata*）、日本扁柏（*Chamaecyparis obtusa*）、柳杉（*Cryptomeria japonica*）、赤松（*Pinus densiflora*）、非洲杜花棟（*Avodire*）、花梨木（*Rosewood*）、胡桃木（*Walnut*）、柚木（*teak*）、桃花心木（*Mahogany*）、白橡木（*white oak*）、鐵木（*ironwood*）、櫻桃木、山毛櫟（*Fagus crenata*）、楓木（*maple*）、橡膠木（*rubber wood*）、栗子木、山胡桃木、枹櫟、水曲柳（*Fraxinus mandshurica*）、松木（*pine*）、木蘭木（*magnolia*）等各種木材。作為紙，可列舉源自人工纖維素纖維；源自桉樹、相思樹等木材；源自大麻、楮、竹等非木材，進而可列舉其與無機微粒子的複合物、或包含與樹脂的複合物者等。作為玻璃，可列舉：浮法玻璃（*float glass*）、強化玻璃、耐熱玻璃、防火玻璃、圖案玻璃、顏色玻璃、夾層玻璃（*laminated glass*）、熱線反射玻璃等各種玻璃。作為石，可列舉：火成岩、堆積岩、變質岩等天然石或人工大理石等。

【0057】 出於賦予接著性或耐候性等功能性或者設計性的目的，亦可於硬質樹脂層與基材之間介隔單層或多層的樹脂層，於該樹脂層為單層的情況下，可使用適合於基材的市售的底漆材或

接著材、印刷材等硬化性樹脂，於該樹脂層為多層的情況下，可使用適合於基底樹脂層的市售的底漆材或接著材、印刷材等硬化性樹脂。作為樹脂，可例示：丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚脲樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、矽氧烷樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂等。作為所述樹脂層的樹脂種類，具體而言，例示下述樹脂種類，但並無特別限定。

【0058】 作為丙烯酸樹脂，較佳為將包含分子量 500 以下的多官能丙烯酸單體的丙烯酸組成物硬化而成的硬化樹脂。作為多官能丙烯酸單體，可列舉多官能(甲基)丙烯酸酯，較佳為例如於分子內具有兩個或三個的(甲基)丙烯酸基的多官能丙烯酸酯，可列舉：脂肪族丙烯酸酯、脂環式丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯等。另外，於包含多官能丙烯酸單體的丙烯酸組成物中，理想為包含具有環氧基的化合物，更理想為環氧丙烯酸酯等含環氧基的多官能丙烯酸單體。

【0059】 作為所述多官能(甲基)丙烯酸酯的具體例，可列舉：1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二環戊基二羥甲基二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇型環氧丙烯酸酯、三羥甲基丙烷型環氧丙烯酸酯、使異氰酸酯與具有羥基的丙烯酸酯反應而得的胺基甲酸酯丙烯酸酯等。該些(甲基)丙烯酸酯可單獨使用，亦可混合兩種以上來使用。

【0060】 在將所述丙烯酸組成物硬化時，較佳為添加作為聚合起始劑的光聚合起始劑，相對於樹脂組成物的合計 100 重量份，光聚合起始劑的添加量較佳為 0.1 重量份～10 重量份的範圍。若不滿足該範圍，則交聯變得不充分而彈性係數降低，並無法獲得所期望的表面硬度。反之，即便超過該範圍而含有，亦不能期望反應率的進一步提高。

【0061】 作為胺基甲酸酯樹脂，可列舉脂肪族或芳香族的聚酯多元醇化合物與二異氰酸酯化合物、三異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物或者三聚氰胺樹脂的硬化樹脂。

【0062】 作為所述多元醇，例如可列舉：將多元酸與多元醇縮聚而獲得的聚酯多元醇；將 ϵ -己內酯、 γ -戊內酯等內酯類開環聚合而獲得的聚酯多元醇；作為環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等環氧烷、四氫呋喃、烷基取代四氫呋喃等環狀醚的聚合體或者該些的兩種以上的共聚物的聚醚多元醇等。

【0063】 作為聚異氰酸酯化合物，可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、氫化 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、伸二甲苯基二異氰酸酯、氫化伸二甲苯基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯 (tolidine diisocyanate)、對苯二異氰酸酯、反式環己烷 1,4-二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯 (lysine diisocyanate)、四甲基二甲苯二異氰酸酯、離胺酸酯三異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,8-二異氰酸酯-4-異氰酸酯甲基辛烷、

1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、二環庚烷三異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二環戊二烯二異氰酸酯、降冰片烯二異氰酸酯等。

【0064】 胺基甲酸酯樹脂亦可具有所述反應性基以外的反應性基，例如可列舉：胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、巰基、環氧基等。

【0065】 作為聚脲樹脂，可列舉多胺與聚異氰酸酯的硬化樹脂。作為多胺，具有至少兩個以上的胺基，可為一級胺、二級胺、三級胺，可列舉：脂肪族胺、芳香族胺、改質胺。具體而言，可列舉：1,2-二胺基丙烷、1,5-二胺基-2-甲基戊烷、1,3-二胺基戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,6-二胺基己烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、3-(環己基胺基)丙胺、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷、異佛爾酮二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3,3'-[1,4-丁烷二基雙-(氧基)雙]-1-丙烷胺、薄荷烷二胺、二乙三胺、二丙三胺、雙(六亞甲基)三胺、二乙四胺、三乙四胺、四乙五胺、二乙三胺、三乙四胺、二丙二胺、二乙基胺基丙胺、N-胺基乙基哌嗪、薄荷烯二胺、異氟二胺、間二甲苯二胺、間苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒等。關於聚異氰酸酯，可列舉所述胺基甲酸酯樹脂中所記載者相同者。

【0066】 作為環氧樹脂，可列舉利用異氰酸酯或三聚氰胺樹脂使具有至少兩個以上的環氧基的環氧樹脂硬化而得的硬化性樹脂，可使用脂肪族環氧、芳香族環氧、改質環氧等公知的含環氧基的樹脂。具體而言，可列舉：雙酚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹

脂、芳香族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂等。作為雙酚型環氧樹脂，可例示：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂等及該些的溴化物、水添加物。作為酚醛清漆型環氧樹脂，可例示苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等。作為芳香族環氧樹脂，可例示三苯酚甲烷三縮水甘油醚等。作為改質環氧樹脂，可列舉：使乾性油脂脂肪酸與含環氧基的樹脂的環氧基的一部分反應而得的環氧酯樹脂、使含有丙烯酸或甲基丙烯酸等的聚合性不飽和單體成分與各種含環氧基的樹脂的環氧基反應而得的環氧丙烯酸酯樹脂、使聚異氰酸酯化合物與多元醇化合物與具有羥基的含環氧基的樹脂反應而得的胺基甲酸酯改質含環氧基的樹脂、使聚氧伸烷基化合物與具有羥基的含環氧基的樹脂反應而得的聚氧伸烷基改質含環氧基的樹脂等。

【0067】 作為酚樹脂，可列舉酚醛清漆型樹脂與可溶酚醛型樹脂，較佳為可溶酚醛型樹脂，較佳為與環氧樹脂併用。

【0068】 矽氧烷樹脂為不含於本發明的申請專利範圍的鍵結有一個以上的矽氧烷鍵的階梯型、無規型、籠型、梯型等硬化性樹脂，可列舉：含烷氧基的矽氧烷、含矽醇基的矽氧烷、含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷、含環氧基的矽氧烷、含巯基的矽氧烷、含胺基的矽氧烷、含苯乙烯基的矽氧烷、含異氰酸酯基的矽氧烷、含脲基的矽氧烷、含乙烯基的矽氧烷、含硫醚基的矽氧烷等。該些反應性官能基可單獨存在或混合存在兩個以上。

【0069】 作為聚醯亞胺樹脂，可使用由酸酐與芳香族二胺衍生的樹脂、由酸酐與脂肪族二胺衍生的樹脂或併用兩種以上的所述樹脂，於樹脂層存在多層的情況下，為了不損及基底層或基材的外觀，較佳為透明聚醯亞胺樹脂。為均苯四甲酸二酐（Pyromellitic Dianhydride，PMDA）、萘-2,3,6,7-四羧酸二酐（Naphthalene-2,3,6,7-Tetracarboxylic Dianhydride，NTCDA）、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride，BPDA）、環己烷四羧酸二酐、仲苯基雙(偏苯三甲酸單酯酐)、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、二苯甲酮-3,4,3',4'-四羧酸二酐、二苯基砒-3,4,3',4'-四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,4'-(2,2'-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐等。另一方面，作為二胺，可列舉：間苯二胺、對苯二胺、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基醚、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-二胺基二苯基砒、2,2'-雙(4-胺基苄基氧基苯基)丙烷、雙〔4-(4-胺基苯氧基)苯基〕砒、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、9,9-雙(4-胺基苯基)茆等。

【0070】 於本發明的積層體中，關於所述樹脂層中所使用的樹脂組成物，出於促進硬化的目的，於光硬化的情況下，較佳為併用光聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑，於熱硬化的情況下，較佳為併用熱聚合起始劑、熱酸產生劑、胺系硬化劑、己內酯系硬化劑等。作為該些硬化促進劑的調配量，相對於樹脂組成物 100 重量份，較佳為 0.1 重量份至 20 重量份，理想為 0.1 重量份至 10 重量份。

【0071】 所述樹脂層中所使用的樹脂組成物理想為溶解於溶劑中而以溶液的形式塗佈於基材等來形成層後，進行硬化。

作為溶劑，以固體成分濃度調整、分散穩定性提高、塗佈性提高、對於基材的密接性提高等為目的，可列舉有機溶媒。例如，作為醇類，可列舉甲醇、乙醇、丁醇、異丁醇、異丙醇、丙醇、第三丁醇、第二丁醇、苄醇；作為酮類，可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮、二丙酮醇；作為酯系，可列舉乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸戊酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸丁酯；作為醚類，可列舉異丙醚、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑；作為二醇類，可列舉乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇；作為二醇酯系，可列舉乙二醇單乙醚乙酸酯、甲氧基丙基乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯；作為二醇醚系，可列舉二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丁基二甘醇、甲基三甘醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇單丁醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚丙酸酯、二丙二醇甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚；作為碳酸氫系，可列舉苯、甲苯、二甲苯、正己烷、環己烷、庚烷；作為其他有機溶媒，可列舉 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等。該些有機溶媒可單獨使用或併用兩種以上來使用。

【0072】 關於樹脂層於基材上的形成方法，可塗佈各種樹脂的溶

液並加以乾燥後，藉由加熱或活性能量線照射的任一者來形成。作為硬化條件，只要形成於之後進行塗敷的硬塗被膜形成步驟中不產生白濁或溶出的程度的交聯即可，較佳為不完全形成交聯。

【0073】 作為形成樹脂層的方法，例如可列舉：流涎法、輥塗法、棒塗法、噴霧塗佈法、氣刀塗佈法、旋塗法、流塗法、簾塗法及浸漬法。再者，塗敷膜厚是考慮到乾燥與硬化後的形成膜厚，藉由固體成分濃度來調整。

【0074】 出於改善柔軟性或密接性等的目的，亦可於所述樹脂層中混合熱塑性樹脂、橡膠粒子等。作為調配量，理想為於不損及硬化性樹脂的硬化性的範圍內進行調配，理想為相對於硬化性樹脂 100 重量份而熱塑性樹脂為 0 重量份～50 重量份。

【0075】 於本發明的積層體中，基材亦可進行表面處理而形成表面處理層。基材的表面處理為出於藉由與硬質樹脂層或樹脂層化學鍵結、靜電鍵結或者由凹凸所引起的增黏效果來賦予接著性的目的而實施者，可列舉通常的增黏處理、偶合劑處理、紫外線照射處理、電漿處理、電暈放電處理、噴砂處理、毛刷處理、研磨處理、蝕刻處理、化成處理、陽極氧化等。

【0076】 於基材為樹脂的情況下，樹脂基材視需要亦可實施賦予金屬光澤的無機材料的薄膜被膜或電子電路等各種配線。

【0077】 本發明的積層體於表面具備包含硬質矽氧烷樹脂層的硬塗被膜，因此耐擦傷性及透明性優異，而且可藉由短時間下的大氣硬化而形成，因此可應用於各種用途。例如，可應用於觸控

面板、導電性膜、抗反射膜、反射膜、擴散膜、防飛散膜、保護膜、前面板、筐體、鈕、感測器等的顯示器或電子機器構件、或窗、儀錶面板、內外裝飾、分區窗、風擋、頭燈、電容器、絕緣膜、熱線遮蔽膜、加飾·轉印膜等車輛構件、家具的門或表面構件、地板用裝飾材料、門、窗框、窗、牆壁、門把手、屋頂、門口地板、瓷磚、橋樑、防水片、窗戶膜、調光膜等建築或土木構件；透鏡或偏光板、波長轉換元件、感測器等光學構件、或家電製品的鈕或表面構件、或太陽電池或風力發電、燃料電池、壓電膜等能量相關構件；緩衝塗層、非導電性膜、覆蓋膜、脫模膜、抗蝕層等半導體構件、或卡、噴墨用紙、感熱紙、標記膜、設計膜、看板、廣告、裝飾用原材料、標識標誌、印表機用供用品、複寫機輥、熱封口機等的記錄或圖形構件、或廚房櫃台、水槽、化妝台、浴槽的周壁或天花板等廚房·衛生構件、或室內外所使用的各種硬塗材中。

[實施例]

【0078】 以下，基於實施例及比較例，對本發明進行更具體說明，但本發明並不限定於以下實施例。

【0079】 合成例 1

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中放入 1.2 g (1.9 毫莫耳) 的 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯 (信越化學工業公司製造：KBM9659) 與 26.0 g (0.1 莫耳) 的 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (信越化學工業公司製造：KBM-403) 並加

以攪拌，向滴液漏斗中投入 6.4 g 的 0.05%鹽酸水溶液（水分量：水解性基的 1 倍莫耳），於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 11 g 的丙二醇單甲醚（Propylene Glycol Monomethyl Ether，PGME），從而獲得作為目標物的部分水解縮合物的溶液（矽氧烷樹脂溶液 A1）。所獲得的部分水解縮合物的環氧當量為 220。

【0080】 合成例 2

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中添加放入 16.5 g（0.027 莫耳）的 KBM9659 與 1.0 g（0.004 莫耳）的 KBM-403、5.9 g 的 PGME，並加以攪拌，向滴液漏斗中投入 4.7 g 的 0.05%鹽酸水溶液，於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃而攪拌 1 小時後，進行冷卻而獲得作為目標物的矽氧烷縮合物（矽氧烷樹脂溶液 A2）。所獲得的反應物的環氧當量為 3890。

【0081】 合成例 3

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中放入 21.7 g（0.035 莫耳）的 KBM9659 與 2.5 g（0.1 莫耳）的 KBM-403 並加以攪拌，向滴液漏斗中投入 11.6 g 的 0.05%鹽酸水溶液，於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 17.6 g 的 PGME，從而獲得作為目標物的矽氧烷縮合物（矽氧烷樹脂溶液 A3）。所獲得的反應物的環氧當量為 422，分子量為 43600。

【0082】 合成例 4

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中投入 30.0 g（0.12 莫耳）的 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷（夏麥特（XIAMETER）OFS6030：東麗道康寧公司製造），向滴液漏斗中投入 9.3 g 的 0.05%鹽酸水溶液，於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 5.8 g 的 PGME，從而獲得作為目標物的矽氧烷縮合物（矽氧烷樹脂溶液 A4，分子量 1000）。

【0083】 實施例 1～實施例 4 及比較例 1

以表 1 所示的比例（重量份）調配所述合成例中所獲得的矽氧烷樹脂溶液 A1～矽氧烷樹脂溶液 A4、聚合起始劑及溶劑，從而獲得矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H1～矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H5。

此處，用作硬化觸媒的 CPI-100（桑阿普勞（San Apro））為光酸產生劑、WPBG-266（和光純藥）為光鹼產生劑、SI-80（三新化學工業）為陽離子聚合起始劑、Irg184（巴斯夫（BASF））為自由基光聚合起始劑，且溶劑為 PGME。

【0084】 [表 1]

實施例	組成物	矽氧烷樹脂溶液（份）		硬化觸媒（份）		溶劑（份）
1	H1	A-1	40	CPI-100	0.8	60
2	H2	A-2	40	CPI-100	0.8	60
3	H3	A-3	40	WPBG-266	0.8	60
4	H4	A-3	40	SI-80	0.8	60
比較例 1	H5	A-4	40	Irg184	0.8	60

【0085】 硬塗被膜的形成及評價

藉由旋塗法而分別將以所述表 1 的比例所調配的矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H1、矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H2、矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H3、矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H5 塗佈於 PET 基材（厚度 100 μm 、長度 10 cm、寬度 10 cm）上，於 80℃ 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm² 的高壓水銀燈，以 400 mJ/cm² 累計曝光量（365 nm 換算）來成膜。

關於實施例 4 的矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H4，藉由旋塗法而塗佈於 PET 基材（厚度 100 μm 、長度 10 cm、寬度 10 cm）上，於 80℃ 下乾燥 6 分鐘後，進而於 100℃ 下加熱 30 分鐘來成膜。

【0086】 硬塗被膜的評價**【0087】 [耐擦傷性試驗 1]**

針對成形有硬塗被膜的膜試驗片，使用 #0000 鋼絲絨於負荷 1.0 kg 下進行 10 次往返試驗，藉由目視來評價劃傷的條數。

○：劃傷為 0 以上、未滿 5 條

△：劃傷為 5 條以上、未滿 10 條

×：劃傷為 10 條以上

【0088】 [附著性]

針對成形有硬塗被膜的膜試驗片，使用剃刀片於塗膜上以 2

mm 間隔切入縱、橫各 11 條的切痕而製成 100 個網格，使透明膠帶附著後，藉由目視來觀察以 60 度的角度猛地剝下時的剝離的有無，並以剝離格子數/100 格子來評價。

- ：0/100
- ×：1/100～100/100

【0089】 將所述結果示於表 2 中。

[表 2]

實施例	樹脂組成物	耐擦傷性試驗 1	附著性
1	H1	○	○
2	H2	○	○
3	H3	○	○
4	H4	○	○
比較例 1	H5	×	○

【0090】 合成例 5

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中放入 1.2 g(1.9 毫莫耳) 的 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯(信越化學工業公司製造：KBM9659) 與 26.0 g (0.1 莫耳) 的 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造：KBM-403) 並加以攪拌，向滴液漏斗中投入 6.4 g 的 0.05%鹽酸水溶液(水分量：水解性基的 1 倍莫耳)，於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 11 g 的丙二醇單甲醚(PGME)，從而獲得作為目標物的部分水解縮合物的溶液(矽氧烷樹脂溶液 A5)。所獲得的部分水解縮合物的環氧當

量為 1300。

【0091】 合成例 6

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中放入 1.1 g(1.8 毫莫耳)的 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯(信越化學工業公司製造: KBM9659)與 25.0 g(0.1 莫耳)的 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造: KBM-303)並加以攪拌,向滴液漏斗中投入 5.9 g 的 0.05%鹽酸水溶液(水分量: 水解性基的 1 倍莫耳),於室溫下,一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後,升溫至 60℃而攪拌 1 小時後,進行冷卻並添加 11 g 的丙二醇單甲醚(PGME),從而獲得作為目標物的部分水解縮合物的溶液(矽氧烷樹脂溶液 A6)。所獲得的部分水解縮合物的環氧當量為 1000。

【0092】 實施例 5~實施例 14 及比較例 2

以表 3 所示的比例(重量份)調配所述合成例中所獲得的矽氧烷樹脂溶液 A5~矽氧烷樹脂溶液 A6、環氧樹脂 E1、光陽離子聚合起始劑、表面調整劑及溶劑,從而獲得矽氧烷系硬化性樹脂組成物(硬塗液)H6~矽氧烷系硬化性樹脂組成物(硬塗液)H16。

【0093】 示出表 3 的記號。

A5: 合成例 5 中所獲得的含 3-縮水甘油氧基丙基的矽氧烷共縮合物

A6: 合成例 6 中所獲得的含 2-(3,4-環氧環己基)乙基的矽氧烷共縮合物

E1：環氧樹脂：賽羅西德 (Celloxide) 2021P (大賽璐 (Daicel) 公司製造)

IK-1：二芳基鏷·(Rf)_nPF_{6-n} 鹽 (桑阿普勞 (San Apro) 公司製造)

WPI170：二芳基鏷·PF₆ 鹽 (和光純藥工業公司製造)

WPI116：二芳基鏷·SbF₆ 鹽 50%碳酸伸丙酯溶液 (和光純藥工業公司製造)

CPI100P：三芳基銻·PF₆ 鹽 50%碳酸伸丙酯溶液 (桑阿普勞 (San Apro) 公司製造)

CPI101A：三芳基銻·SbF₆ 鹽 50%碳酸伸丙酯溶液 (桑阿普勞 (San Apro) 公司製造)

R43：含氟基·含親油性基的寡聚物 (迪愛生 (DIC) 公司製造)

KF6003：甲醇改質二甲基矽氧烷 (信越化學工業公司製造)

BYK375：聚醚酯改質含羥基的聚二甲基矽氧烷 (畢克 (BYK) 公司製造)

BYK377：聚醚改質含羥基的聚二甲基矽氧烷 (畢克 (BYK) 公司製造)

PGME：1-甲氧基-2-丙醇 (關東化學公司製造)

【0094】 [表 3]

	實施例										比較例
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	2

樹脂組成物	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16
A5	40	40	40	40	40	40	40	40		40	
A6									40		
E1											40
IK-1	2										
WPI170		2						2	2		
WPI116			2								
CPI100P				2	2	2				2	2
CPI101A							1				
R43	0.1	0.1	0.1	0.1							0.1
KF6003					0.1						
BYK375						0.1		0.1	0.1		
BYK377							0.1				
PGME	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60

【0095】 硬塗被膜的形成

藉由旋塗法而將實施例 5～實施例 14 及比較例 2 中所獲得的矽氧烷系硬化性樹脂組成物 H6～矽氧烷系硬化性樹脂組成物 H16 塗佈於 PET 基材（厚度 100 μm 、長度 10 cm、寬度 10 cm）上，於 80℃ 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm² 的高壓水銀燈，以 400 mJ/cm² 累計曝光量（365 nm 換算）來成膜，從而獲得膜厚 10 μm 的膜試驗片。

【0096】 硬塗被膜（膜試驗片）的評價

【0097】 [黃色度]

針對膜試驗片，使用紫外線-可見光分光光度計（UV-VIS SPECTROPHOTOMETER）UV-3600Plus（島津製作所製造），並以 PET 基材為參照來進行測定。

【0098】 [耐擦傷性試驗 1]

如上所述。

[耐擦傷性試驗 2]

針對膜試驗片，使用#0000 鋼絲絨於負荷 1.5 kg 下進行 10 次往返試驗，藉由目視來評價劃傷的條數。

- ：劃傷為 0 條
- ×：劃傷為 1 條以上

【0099】 將所述結果示於表 4 中。

【0100】 [表 4]

	實施例										比較例
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	2
樹脂組成物	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16
黃色度 (YI)	0.7	0.7	0.7	1.5	1.5	1.5	0.9	0.7	0.7	1.5	1.3
耐擦傷性試驗 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐擦傷性試驗 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0101】 繼而，對將本發明的申請專利範圍的矽氧烷系硬化性樹脂組成物用作硬塗液，並於各種基材上形成硬塗被膜而成的積層體的實施例進行敘述。

【0102】 合成例 7

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中放入 2.5 g(4.0 毫莫耳) 的 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯 (信越化學工業公司製造：KBM9659) 與 26.0 g (0.1 莫耳) 的 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (信越化學工業公司製造：KBM-403) 並加以攪拌，向滴液漏斗中投入 6.7 g 的 0.05%鹽酸水溶液 (水分量：水解性基的 1 倍莫耳)，於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加

結束後，升溫至 60℃ 而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 11 g 的丙二醇單甲醚（PGME），從而獲得作為目標物的部分水解縮合物的溶液（矽氧烷樹脂溶液 A7）。所獲得的部分水解縮合物的環氧當量為 220。

【0103】 合成例 8

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中放入 2.5 g (4.0 毫莫耳) 的 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯（信越化學工業公司製造：KBM9659）與 26.0 g (0.1 莫耳) 的 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷（信越化學工業公司製造：KBM-303）並加以攪拌，向滴液漏斗中投入 6.7 g 的 0.05%鹽酸水溶液（水分量：水解性基的 1 倍莫耳），於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃ 而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 11 g 的丙二醇單甲醚（PGME），從而獲得作為目標物的部分水解縮合物的溶液（矽氧烷樹脂溶液 A8）。所獲得的部分水解縮合物的環氧當量為 250。

【0104】 合成例 9

向具備攪拌機、滴液漏斗、溫度計的反應容器中投入 30.0 g (0.12 莫耳) 的 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷（夏麥特（XIAMETER）OFS6030：東麗道康寧公司製造），向滴液漏斗中投入 9.3 g 的 0.05%鹽酸水溶液，於室溫下，一邊進行攪拌一邊添加。滴加結束後，升溫至 60℃ 而攪拌 1 小時後，進行冷卻並添加 5.8 g 的 PGME，從而獲得作為目標物的矽氧烷縮合物（矽氧烷樹

脂溶液 A9)。

【0105】 製備例 1～製備例 5

以表 5 所示的比例（重量份）調配所述合成例中所獲得的矽氧烷樹脂溶液 A7～矽氧烷樹脂溶液 A9、聚合起始劑及溶劑，從而獲得矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H17～矽氧烷系硬化性樹脂組成物（硬塗液）H21。

此處，用作硬化觸媒的 WPI-116（和光純藥公司製造）為光酸產生劑、WPBG-266（和光純藥公司製造）為光鹼產生劑、SI-80（三新化學工業公司製造）為陽離子聚合起始劑、Irg184（IGM 公司製造）為自由基光聚合起始劑，且溶劑為 PGME。

【0106】 [表 5]

製備例		1	2	3	4	5
硬塗液		H17	H18	H19	H20	H21
矽氧烷樹脂	A7	40		40	40	
	A8		40			
	A9					40
起始劑	WPI-116	0.8	0.8			
	WPBG-266			0.8		
	SI-80				0.8	
	Irg184					0.8
溶劑	PGME	60	60	60	60	60

【0107】 樹脂劑的製備

調配 30 重量份的二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯（共榮社化學公司製造：萊特丙烯酸酯（Light acrylate）DCP-A）、70 重量份的季戊四醇三丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯胺基甲酸酯預聚物

(共榮社化學公司製造：UA-306H)、3 重量份的作為聚合起始劑的雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(日本巴斯夫(BASF Japan)公司製造；豔佳固(Irgacure) 819)、333 重量份的作為溶劑的丙二醇單甲醚而獲得樹脂組成物(P-1)。

【0108】 表面處理劑的製備

調配 30 重量份的胺基矽烷系偶合劑 KBP-40(信越化學工業公司製造)、35 重量份的作為溶劑的乙醇、35 重量份的水而獲得表面處理組成物(S-1)。

【0109】 實施例 15

藉由旋塗法而將製備例 1 中所獲得的硬塗液 H17 塗佈於 PET 基材(厚度 100 μm 、長度 10 cm、寬度 10 cm)上，於 80°C 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm^2 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm^2 累計曝光量(365 nm 換算)來成膜，從而獲得於 PET 基材表面形成硬塗(HC)被膜而成的帶有 HC 被膜的 PET 積層體。

【0110】 實施例 16、實施例 17、比較例 3

除將硬塗液設為表 6 所示的組成以外，與實施例 15 同樣地獲得於 PET 基材表面形成硬塗被膜而成的帶有 HC 被膜的 PET 積層體。

【0111】 實施例 18

藉由旋塗法而將製備例 4 中所獲得的硬塗液 H20 塗佈於 PET 基材(厚度 100 μm 、長度 10 cm、寬度 10 cm)上，於 80°C 下乾

燥 6 分鐘後，進而於 100℃ 下加熱 30 分鐘而成膜，從而獲得於 PET 基材表面形成硬塗被膜而成的帶有 HC 被膜的 PET 積層體。

【0112】 實施例 19

藉由旋塗法而將樹脂組成物（P-1）的塗佈液塗佈於 PC 基材（厚度 3 mm、長度 10 cm、寬度 10 cm）上，於 80℃ 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm² 的高壓水銀燈，以 100 mJ/cm² 累計曝光量（365 nm 換算）來成膜樹脂層。繼而，藉由旋塗法而將製備例 1 中所獲得的硬塗液 H17 塗佈於樹脂層上，於 80℃ 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm² 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm² 累計曝光量（365 nm 換算）來成膜，從而獲得於 PC 基材上介隔樹脂層而形成硬塗被膜而成的帶有 HC 被膜的 PC 積層體。

【0113】 實施例 20

藉由旋塗法而將表面處理劑（S-1）的溶液塗佈於鋁板上，對鋁板進行表面處理，並於 100℃ 下乾燥 5 分鐘。繼而，藉由旋塗法而將製備例 1 中所獲得的硬塗液 H17 塗佈於樹脂層上，於 80℃ 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm² 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm² 累計曝光量（365 nm 換算）來成膜，從而獲得於經表面處理的鋁基材上形成硬塗被膜而成的帶有 HC 被膜的鋁積層體。

【0114】 實施例 21

藉由旋塗法而將製備例 1 中所獲得的硬塗液 H17 塗佈於鋁基

材（厚度 500 μm 、長度 10 cm、寬度 10 cm）上，於 80°C 下乾燥 6 分鐘後，於室溫下冷卻 5 分鐘。其後，於氧氣環境下，使用 2 kW/cm^2 的高壓水銀燈，以 1000 mJ/cm^2 累計曝光量（365 nm 換算）來成膜，從而獲得於鋁基材上形成硬塗被膜而成的帶有 HC 被膜的鋁積層體。

【0115】 硬塗被膜的評價

[耐擦傷性試驗 1]

針對成形有硬塗被膜的膜試驗片，使用#0000 鋼絲絨於負荷 1.0 kg 下進行 10 次往返試驗，藉由目視來評價劃傷的條數。

○：無劃傷

×：劃傷為 1 條以上

【0116】 [附著性]

針對成形有硬塗被膜的膜試驗片，使用剃刀片於塗膜上以 2 mm 間隔切入縱、橫各 11 條的切痕而製成 100 個網格，使透明膠帶附著後，藉由目視來觀察以 60 度的角度猛地剝下時的剝離的有無，並以剝離格子數/100 格子來評價。

○：0/100

△：1/100～50/100

×：50/100～100/100

【0117】 將所述結果示於表 6 中。

【0118】 [表 6]

實施例	15	16	17	18	19	20	21	比較例 3
硬塗液	H17	H18	H19	H20	H17	H17	H17	H21
樹脂層					P-1			
表面處理層						S-1		
基材	PET	PET	PET	PET	PC	鋁	鋁	PET
耐擦傷性試驗 1	○	○	○	○	○	○	○	×
附著性	○	○	○	○	○	○	△	○

[產業上的可利用性]

【0119】 本發明的矽氧烷系硬化性樹脂組成物可廣泛用作耐擦傷性及透明性等優異的塗料、硬塗材等。該組成物及硬塗液例如可廣泛用作顯示器或筐體等電子構件、汽車的內裝飾或家電構件、建築構件等各種硬塗材。

藉由將本發明的矽氧烷系硬化性樹脂組成物用作硬塗液，可實現短時間下的大氣硬化，且可提供於基材表面視需要介隔另一樹脂層而形成作為硬塗被膜的硬質矽氧烷樹脂層而成的積層體。該積層體例如可應用於顯示器或筐體等電子機器零件、內裝飾或窗等車輛構件、家具或建築構件、透鏡等光學構件、家電製品的表面構件、太陽電池等能量相關構件、緩衝塗層等半導體構件、記錄構件或設計膜等圖形構件、廚房櫃台或化妝台等衛生構件等、室內外所使用的各種硬塗材中。

【符號說明】

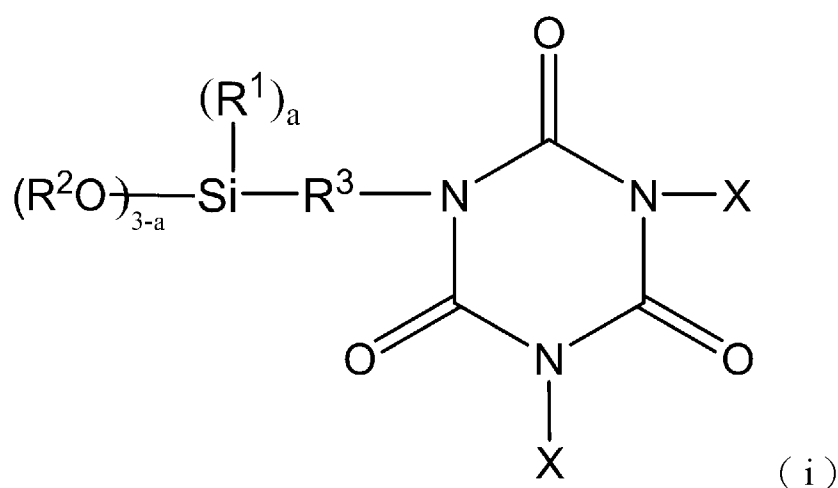
【0120】

無

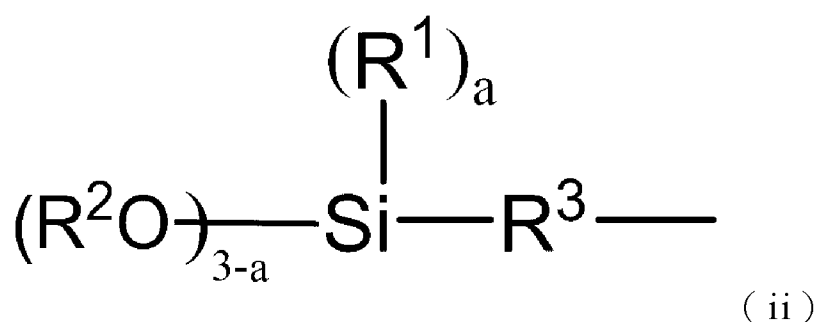
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其特徵在於包含下述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物，所述部分水解縮合物的環氧當量為 200～4000（g/eq）：

（A）成分，下述通式（i）所表示的具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；



（式中， R^1 表示碳數 1～15 的有機基， R^2 表示氫原子或碳數 1～5 的烷基， R^3 表示碳數 1～6 的有機基， a 表示 0～2 的數， X 獨立地表示氫原子、碳數 1～15 的烴基或式（ii）所表示的矽烷基烷基）



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 a 的含義與所述式 (i) 相同)

(B) 成分，下述式 (iii) 所表示的具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；



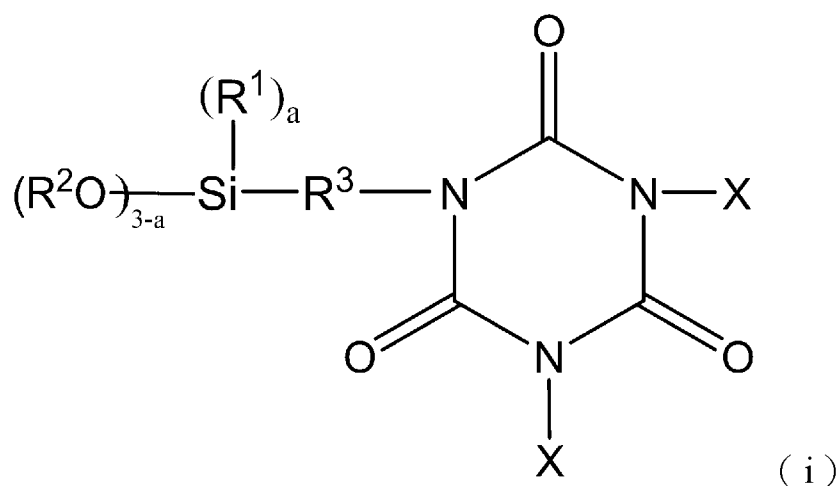
(式中， R^4 、 R^5 均直接鍵結於 Si 上， R^4 表示包含環氧基或氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^5 表示均不含環氧基及氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^6 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， b 、 c 分別表示 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 的數， $b+c$ 表示 $0 < b+c \leq 2$ 的數)。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其中 (A) 成分與 (B) 成分的比為相對於 (B) 成分 1 莫耳而 (A) 成分 0.01 莫耳~7 莫耳。

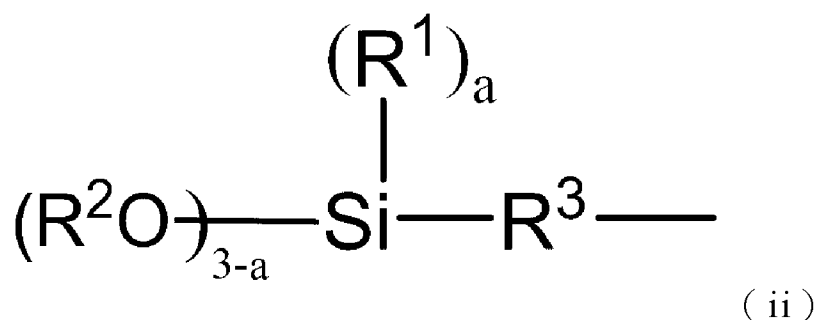
【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其為包含作為 (C) 成分的硬化觸媒及作為 (D) 成分的有機溶劑的硬塗液。

【第4項】一種矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其特徵在於包含：下述（A）成分與（B）成分的部分水解縮合物、（C'）成分的光陽離子聚合起始劑及（E）成分的表面調整劑，所述部分水解縮合物的環氧當量為 200～4000（g/eq）：

（A）成分，下述通式（i）所表示的具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；

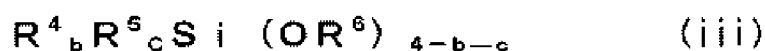


（式中， R^1 表示碳數 1～15 的有機基， R^2 表示氫原子或碳數 1～5 的烷基， R^3 表示碳數 1～6 的有機基， a 表示 0～2 的數， X 獨立地表示氫原子、碳數 1～15 的烴基或式（ii）所表示的矽烷基烷基）



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 a 的含義與所述式 (i) 相同)

(B) 成分，下述式 (iii) 所表示的具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；



(式中， R^4 、 R^5 均直接鍵結於 Si 上， R^4 表示包含環氧基或氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^5 表示均不含環氧基及氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^6 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， b 、 c 分別表示 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 的數， $b+c$ 表示 $0 < b+c \leq 2$ 的數)

(C') 成分，光陽離子聚合起始劑；

(E) 成分，包含氟化合物、二甲基矽氧烷化合物或者該些的改質體或衍生物的表面調整劑。

【第5項】如申請專利範圍第 4 項所述的矽氧烷系硬化性樹脂組成物，其中 (E) 成分為具有和 (A) 成分與 (B) 成分的部分水解縮合物形成共價鍵的反應性基的表面調整劑。

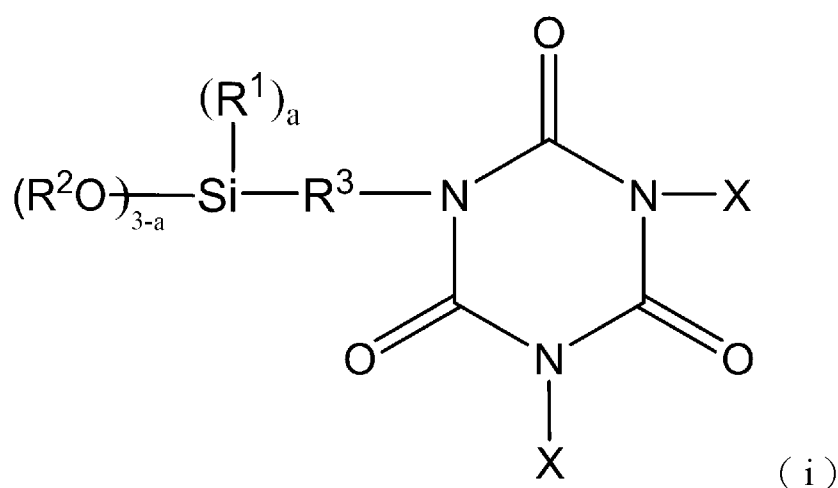
【第6項】一種硬塗被膜的形成方法，其特徵在於：將如申請專利範圍第 1 項或第 4 項所述的矽氧烷系硬化性樹脂組成物塗佈於基底層或基材上並加以乾燥後，藉由活性能量線照射而進行硬化。

【第7項】如申請專利範圍第 6 項所述的硬塗被膜的形成方法，其中於硬化後，進而進行加熱處理。

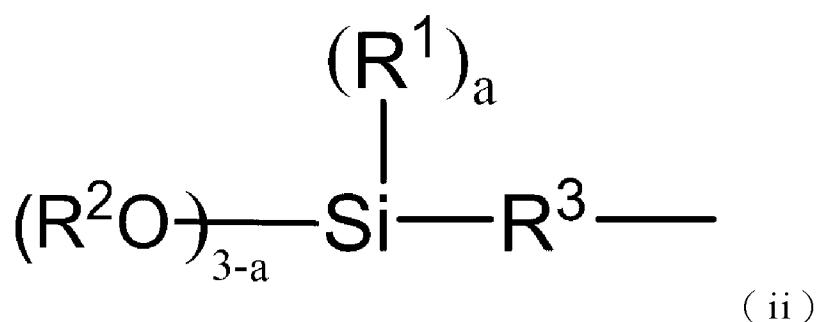
【第8項】一種硬化膜，其是使如申請專利範圍第 1 項或第 4 項所述的矽氧烷系硬化性樹脂組成物硬化而成。

【第9項】一種積層體，其特徵在於包括硬質矽氧烷樹脂層及基材層，所述硬質矽氧烷樹脂層是由包含矽氧烷系硬化性樹脂、作為 (C) 成分的硬化觸媒及作為 (D) 成分的有機溶劑的硬塗液形成，所述矽氧烷系硬化性樹脂包含下述 (A) 成分與 (B) 成分的部分水解縮合物，所述部分水解縮合物的環氧當量為 200 ~ 4000 (g/eq)；

(A) 成分，下述通式 (i) 所表示的具有異氰脲酸酯環結構的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；

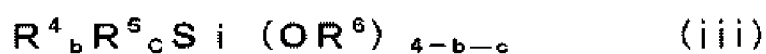


(式中， R^1 表示碳數 1~15 的有機基， R^2 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， R^3 表示碳數 1~6 的有機基， a 表示 0~2 的數， X 獨立地表示氫原子、碳數 1~15 的烴基或式 (ii) 所表示的矽烷基烷基)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 及 a 的含義與所述式 (i) 相同)

(B) 成分，下述式 (iii) 所表示的具有環氧基或氧雜環丁烷基的烷氧基矽烷或其部分水解縮合物；



(式中， R^4 、 R^5 均直接鍵結於 Si 上， R^4 表示包含環氧基或氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^5 表示均不含環氧基及氧雜環丁烷基的碳數 1~10 的有機基， R^6 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， b 、 c 分別表示 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 的數， $b+c$ 表示 $0 < b+c \leq 2$ 的數)。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述的積層體，其中硬質矽氧烷樹脂層與基材介隔包含單層或多層的樹脂層而積層。

【第11項】 如申請專利範圍第 9 項所述的積層體，其中介隔基材的表面處理層而積層。

【第12項】 如申請專利範圍第 10 項所述的積層體，其中樹脂層是併用丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚脲樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、矽氧烷樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂的單獨一種或兩種以上而成。

【第13項】 如申請專利範圍第 11 項所述的積層體，其中基材的表面處理層是利用選自增黏處理、偶合劑處理、紫外線照射處理、電漿處理、電暈放電處理、噴砂處理、毛刷處理、研磨處理、蝕刻處理、化成處理、陽極氧化中的處理來形成。

【第14項】 如申請專利範圍第 9 項所述的積層體，其中基材為熱塑性樹脂、硬化性樹脂、金屬、木材、紙、玻璃、石的任一者。

【第15項】 一種積層體的製造方法，其特徵在於：製造如申請專利範圍第 9 項所述的積層體，且所述方法是將硬塗液塗佈於基材上後，進行乾燥，然後藉由活性能量線照射或加熱而進行硬化。

【第16項】 如申請專利範圍第 15 項所述的積層體的製造方法，其中利用選自流塗法、輥塗法、棒塗法、噴塗法、旋塗法、簾塗法及浸漬法中的任一方法來塗敷硬塗液。