



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202248300 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：111104247

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl.：

*C08G77/18 (2006.01)**C08G77/20 (2006.01)**C09D183/06 (2006.01)**C09D183/07 (2006.01)**C09D7/40 (2018.01)**C09D5/00 (2006.01)**C23C14/02 (2006.01)**C23C14/08 (2006.01)**C23C14/20 (2006.01)**B32B9/04 (2006.01)**B32B15/08 (2006.01)**B32B27/06 (2006.01)**B32B27/16 (2006.01)**B32B27/28 (2006.01)**B05D1/38 (2006.01)**B05D3/06 (2006.01)**B05D5/00 (2006.01)**B05D7/02 (2006.01)**C08J7/04 (2020.01)*

(30)優先權：2021/02/05

日本

2021-017829

(71)申請人：日商東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：岩瀬賢明 IWASE, YOSHIKI (JP)；古田尚正 FURUTA, NAOMASA (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 85 頁

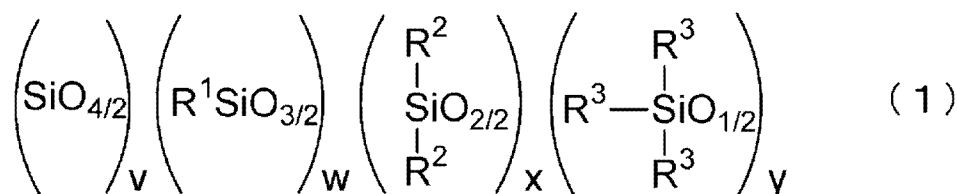
(54)名稱

無機物質層積層用底塗劑組成物、其硬化物及其製造方法

(57)摘要

本發明是一種無機物質層積層用底塗劑組成物，其塗佈於樹脂基材上，以利用乾式成膜法於樹脂基材上積層無機物質層，其特徵在於，包含由下述式(1)表示之聚矽氧烷化合物、以及自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑。

An undercoating agent composition for layering an inorganic substance layer, the composition being coated on a resin base material for layering the inorganic substance layer on the resin base material by a dry film formation method, in which the composition includes a polysiloxane compound represented by the following Formula (1) and at least one of a radical polymerization initiator or a cationic polymerization initiator.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 無機物質層積層用底塗劑組成物、其硬化物及其製造方法

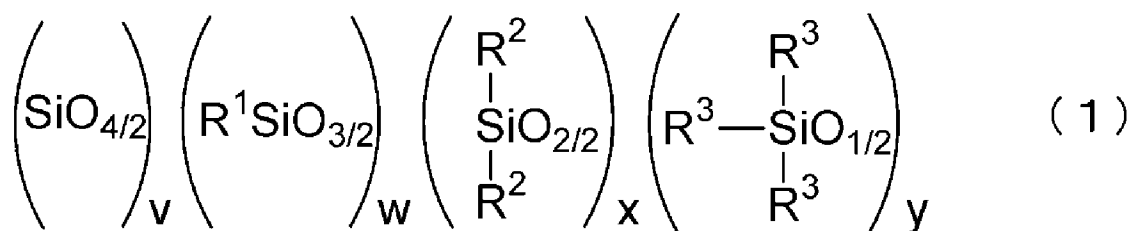
【英文發明名稱】 UNDERCOATING AGENT COMPOSITION FOR LAYERING INORGANIC SUBSTANCE LAYER, CURED PRODUCT THEREOF, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

【中文】

本發明是一種無機物質層積層用底塗劑組成物，其塗佈於樹脂基材上，以利用乾式成膜法於樹脂基材上積層無機物質層，其特徵在於，包含由下述式(1)表示之聚矽氧烷化合物、以及自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑。

【英文】

An undercoating agent composition for layering an inorganic substance layer, the composition being coated on a resin base material for layering the inorganic substance layer on the resin base material by a dry film formation method, in which the composition includes a polysiloxane compound represented by the following Formula (1) and at least one of a radical polymerization initiator or a cationic polymerization initiator.



【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】無機物質層積層用底塗劑組成物、其硬化物及其製造方法

【英文發明名稱】UNDERCOATING AGENT COMPOSITION FOR LAYERING INORGANIC SUBSTANCE LAYER, CURED PRODUCT THEREOF, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種無機物質層積層用底塗劑組成物、其硬化物及其製造方法，且關於一種包含無機物質層積層用硬化物、樹脂基材及無機物質層之積層體。更詳細而言，本發明關於一種包含聚矽氧烷化合物及聚合起始劑之無機物質層積層用底塗劑組成物。該無機物質層積層用底塗劑組成物的硬化物於製作例如顯示器基板、觸控面板、附帶電極之薄膜及透鏡等情況，用作無機物質層積層用底塗層。

【先前技術】

【0002】 近年來，為了對樹脂基材的表面賦予或提升耐候性、耐化學藥品性、硬度、耐擦傷性、耐久性、耐熱性、導電性、氣體阻隔性、防污性及抗反射性等各種功能，提出有利用乾式成膜法等來積層無機物質層。

【0003】 於日本特開2009-178904號公報中，揭示有一種修飾印刷薄膜積層體，其特徵在於，包括：塑膠薄膜，其玻璃轉移溫度為70℃以上；透明樹脂層，其於該塑膠薄膜上使包含具有光硬化性的籠型矽倍半氧烷樹脂之光硬化

性樹脂組成物硬化而成；及，表面修飾膜層，其進而於該透明樹脂層表面上利用濺鍍法積層而成。

【0004】 於日本特開2010-274562號公報中，揭示有一種氣體阻隔積層體，其特徵在於，具有一組以上的下述組合：有機化合物層；形成於該有機化合物層上之含有聚矽倍半氧烷之層；及，氧化物無機化合物層，其進而藉由化學蒸鍍法而形成於該含有聚矽倍半氧烷之層上。

【0005】 於日本特開2013-035274號公報中，揭示有一種積層體，其特徵在於，其是在聚碳酸酯樹脂基材上依次積層硬化塗膜層及無機物質層而成，該硬化塗膜層是由含有具有(甲基)丙烯醯氧基之矽倍半氧烷化合物、光聚合起始劑及含不飽和基之矽系表面調整劑之活性能量線硬化型底漆組成物所形成，該無機物質層是藉由乾式成膜方法所形成且包含氧化矽化合物。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 然而，對於日本特開2009-178904號公報、日本特開2010-274562號公報、及日本特開2013-035274號公報中所揭示之將包含矽倍半氧烷之組成物的硬化物作為底漆層(primer layer)之積層體而言，與積層於其上之無機物質層的密接性仍然不充分，於實用方面存在問題。

【0007】 根據本發明的一實施方式，提供一種無機物質層積層用底塗劑組成物、其硬化物、使用其之積層體及該等

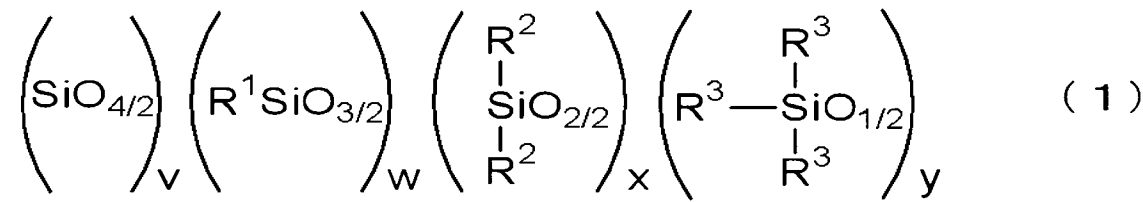
的製造方法，能夠提供一種與利用乾式成膜法所積層之無機物質層的密接性良好的硬化物（底漆層）。

[解決問題之技術手段]

【0008】 本發明包括下述[1]至[11]之態樣。

[1]一種無機物質層積層用底塗劑組成物，其塗佈於樹脂基材上，以利用乾式成膜法於樹脂基材上積層無機物質層，其特徵在於，包含由下述式(1)表示之聚矽氧烷化合物、以及自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑。

【0009】



【0010】 式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地表示碳數1～10之烷基、碳數7～10之芳烷基、碳數6～10之芳基、碳數2～8之不飽和烴基、或者具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基，該烷基、芳烷基、芳基、不飽和烴基、(甲基)丙烯醯基、環氧基及氧雜環丁基可經選自由鹵素原子、羥基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基氧基及氧基所組成之群組中的至少一種取代， R^1 、 R^2 及 R^3 之中的至少一個為具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基， R^1 、 R^2 及 R^3 可相互相同亦可不同；式(1)中， v 、 w 、 x 及 y 分別意指於 v 、 w 、 x 及 y 合計量中的比例， w 表示1以下的正數， v 、 x 及 y 分別獨立地表示0或小於1的正數。

[2]如前述[1]所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，該式(1)中的 x 為正數。

[3]如前述[1]或[2]所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，該乾式成膜法為物理蒸鍍法。

[4]如前述[1]至[3]中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，滿足 $0.3 \leq \{w/(v+w+x+y)\} \leq 1.0$ 且 $0 \leq \{x/(v+w+x+y)\} \leq 0.7$ 。

[5]如前述[1]至[3]中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，滿足 $0.5 \leq \{w/(v+w+x+y)\} \leq 1.0$ 且 $0 \leq \{y/(v+w+x+y)\} \leq 0.5$ 。

[6]如前述[1]至[5]中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，該聚矽氧烷化合物於 25°C 的黏度為 $10 \sim 1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

[7]一種無機物質層積層用硬化物，其是使如前述[1]至[6]中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物硬化而成。

[8]一種積層體，其包含如前述[7]所述之無機物質層積層用硬化物、樹脂基材及無機物質層。

[9]如前述[8]所述之積層體，其中，於劃格剝離試驗中的該無機物質層對於該無機物質層積層用硬化物的密接性評價中，25格中有5格以下剝離。

[10]一種如前述[7]所述之無機物質層積層用硬化物的製造方法，其包括以下步驟：對如上述[1]至[6]中任一項所

述之無機物質層積層用底塗劑組成物照射活性能量線使之硬化。

[11]一種如上述[8]或[9]所述之積層體的製造方法，其包括以下步驟：對如前述[1]至[6]中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物照射活性能量線使之硬化。

(發明的效果)

【0011】 根據本發明的一實施方式，提供一種無機物質層積層用底塗劑組成物、其硬化物、使用其之積層體及該等的製造方法，能夠提供一種與利用乾式成膜法所積層之無機物質層的密接性良好的硬化物（底漆層）。

【實施方式】

【0012】 以下，對本發明更詳細地進行說明。

再者，若無特別明示，「%」意指「重量%」，「份」意指「重量份」，「ppm」意指「重量ppm」。並且，於本發明中，表示數值範圍之「下限～上限」的表述，表示「下限以上且上限以下」，「上限～下限」的表述表示「上限以下且下限以上」。即，表示包括上限及下限在內的數值範圍。進而，於本發明中，下述較佳態樣中的兩個以上的組合亦為較佳態樣。

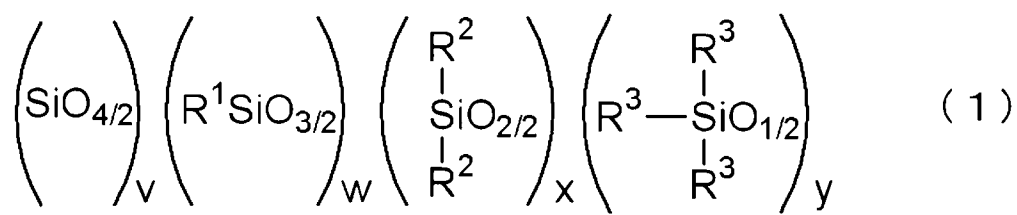
【0013】 以下，對聚矽氧烷化合物、聚合起始劑、無機物質層積層用底塗劑組成物、硬化物、積層體、以及硬化物及積層體的製造方法進行說明。

【0014】 1.聚矽氧烷化合物

本發明的聚矽氧烷化合物由下述式(1)表示，至少具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基，w為1以下的正數。

此處，(甲基)丙烯醯基意指丙烯醯基或甲基丙烯醯基，以下亦指相同含義。

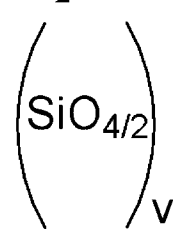
【0015】



【0016】 將本發明的聚矽氧烷化合物可具有之各構成單元分別稱為構成單元(a)～(d)，以下予以說明。

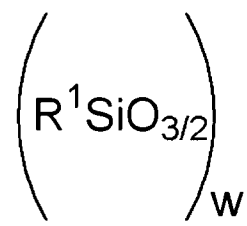
【0017】 構成單元(a)：(SiO_{4/2})_v

【0018】



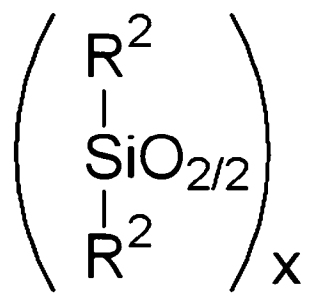
【0019】 構成單元(b)：(R¹SiO_{3/2})_w

【0020】



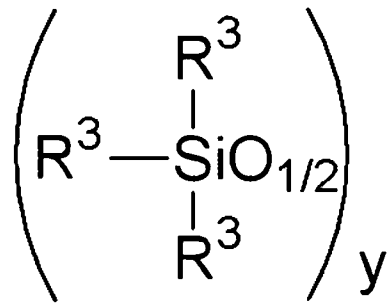
【0021】 構成單元(c)：(R²₂SiO_{2/2})_x

【0022】



【0023】 構成單元(d)：(R³₃SiO_{1/2})_y

【0024】



【0025】 本發明的聚矽氧烷化合物可包含上述構成單元(a)～(d)。

式(1)中，v、w、x及y分別意指於v、w、x及y合計量中的比例，w表示1以下的正數，v、x及y分別獨立地表示0或小於1的正數。

即，式(1)中的v、w、x及y表示各構成單元於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比。換言之，如下所述。

v/(v + w + x + y)表示構成單元(a)於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比率，

w/(v + w + x + y)表示構成單元(b)於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比率，

x/(v + w + x + y)表示構成單元(c)於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比率，

$y/(v+w+x+y)$ 表示構成單元(d)於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比率。

再者，式(1)中， v 、 w 、 x 及 y 表示式(1)所表示之本發明的聚矽氧烷化合物所含有之各構成單元的相對莫耳比。即，莫耳比為式(1)所表示之各構成單元的重複次數的相對比。莫耳比可由本發明的聚矽氧烷化合物的核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)分析值求得。並且，於本發明的聚矽氧烷化合物的各原料的反應率明確時、或產率為100%時，可由該原料的添加量求得。

【0026】 關於式(1)中的構成單元(a)、(b)、(c)及(d)，其分別對應之構成單元可僅為一種，亦可為兩種以上。例如，對應於構成單元(a)之構成單元可存在一種，亦可存在兩種以上。並且，式(1)中的排列順序表示構成單元的組成，而非意指其排列順序。因此，本發明的聚矽氧烷化合物中的構成單元的縮合形態並非必須為式(1)的排列順序。

【0027】 1-1. 構成單元(a)： $(SiO_{4/2})_v$

構成單元(a)是相對於一個矽原子包括四個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為兩個)的所謂Q單元。再者，所謂Q單元意指相對於一個矽原子具有四個 $O_{1/2}$ 的單元。

本發明的聚矽氧烷化合物中的構成單元(a)的比例即($v/(v+w+x+y)$)為0或小於1的正數。若考慮本發明的聚矽氧烷化合物的黏度及其硬化物的柔軟性，則於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比率($v/(v+w+x+y)$)較佳為

0.6 以下，更佳為 0.3 以下，進而較佳為 0。此處，莫耳比為 0 意指不含該構成單元，以下含義相同。

【0028】 1-2. 構成單元 (b) : $(R^1 Si O_{3/2})_w$

構成單元 (b) 是相對於一個矽原子包括三個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為 1.5 個) 的 T 單元，且具有鍵結於矽原子之 R^1 。

R^1 表示碳數 1 ~ 10 之烷基、碳數 7 ~ 10 之芳烷基、碳數 6 ~ 10 之芳基、碳數 2 ~ 8 之不飽和烴基、或者具有 (甲基) 丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基。

該烷基、芳烷基、芳基、不飽和烴基、(甲基) 丙烯醯基、環氧基及氧雜環丁基可經選自由鹵素原子、羥基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基氧基及氧基所組成之群組中的至少一種取代。

式 (1) 所表示之聚矽氧烷化合物中的 R^1 、 R^2 及 R^3 之中的至少一個為具有 (甲基) 丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基， R^1 、 R^2 及 R^3 可相互相同亦可不同，當一分子中存在複數個對應於 R^1 之基時，複數個 R^1 可相互相同亦可不同。

並且，式 (1) 所表示之聚矽氧烷化合物中的 R^1 、 R^2 及 R^3 之中的至少一個為具有 (甲基) 丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基，較佳為至少一個為具有 (甲基) 丙烯醯基或氧雜環丁基之一價有機基，更佳為至少一個為具有丙烯醯基或氧雜環丁基之一價有機基，進而較佳為至少一個為具有丙烯醯基之一價有機基。

R^1 中的碳數 1 ~ 10 之烷基、碳數 7 ~ 10 之芳烷基、及碳數 2 ~ 8 之不飽和烴基可為直鏈狀，亦可為分支狀，亦可具有環結構。

(0029) 作為 R^1 中的碳數 1 ~ 10 之烷基，並無特別限制，較佳為碳數 1 ~ 4 之烷基，更佳為甲基。

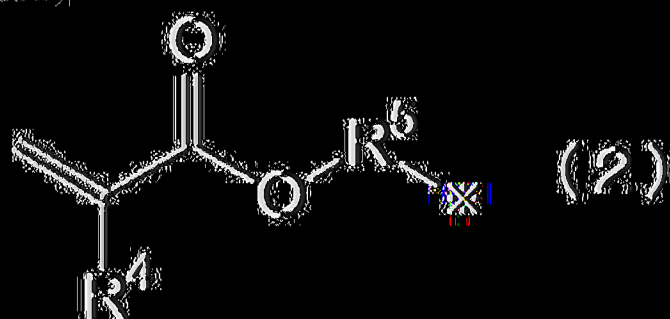
作為 R^1 中的碳數 7 ~ 10 之芳烷基，並無特別限制，較佳為苯基烷基，更佳為苯基。

作為 R^1 中的碳數 6 ~ 10 之芳基，並無特別限制，較佳為苯基。

作為 R^1 中的碳數 2 ~ 8 之不飽和烴基，並無特別限制，較佳為乙烯基、烯丙基、乙炔基或苯乙烯基，更佳為乙烯基。

(0030) 作為 R^1 中的包含(甲基)丙烯酸基之一價有機基，並無特別限制，較佳為下述式(2)所表示之基。再者，本發明中所謂「(甲基)丙烯酸基」意指丙烯酸基及甲基丙烯酸基兩者。

(0031)

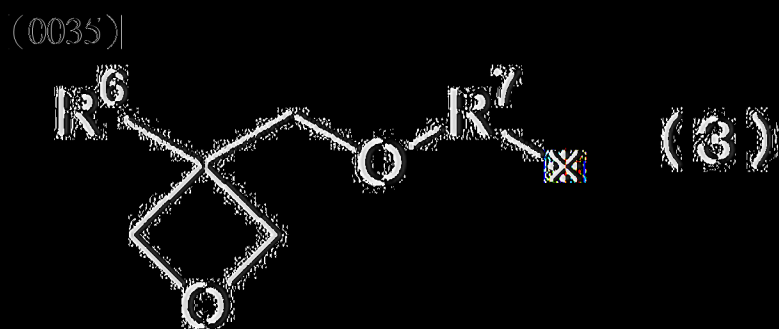


(0032) 式(2)中， R^4 表示氫原子或甲基， R^5 表示碳數 1 ~ 10 之伸烷基，※表示鍵結部位。

(0033)| 作為式(2)中的 R^5 ，並無特別限制，較佳為碳數2～8之仲烷基，更佳為丙烯基。

作為 R^1 中的包含環氧基之一價有機基，並無特別限制，較佳為縮水甘油氧基烷基，更佳為縮水甘油氧基丙基。

(0034)| 作為 R^1 中的包含氧雜環丁基之一價有機基，並無特別限制，較佳為下述式(3)所表示之基。



(0036)| 式(3)中， R^6 表示氧原子或碳數1～6之烷基， R^7 表示碳數1～10之仲烷基，※表示鍵結部位。

(0037)| 作為式(3)中的 R^6 ，並無特別限制，較佳為氧原子、甲基或乙基，更佳為乙基。

作為式(3)中的 R^7 ，並無特別限制，較佳為碳數2～8之仲烷基，更佳為丙烯基。

(0038)| 本發明的聚矽氧烷化合物中的構成單元(b)的比例並無特別限制，若考慮本發明的聚矽氧烷化合物及其硬化物的耐候性、耐化學藥品性、硬度、耐擦傷性、耐久性、耐熱性及/或抗氧化性，則於構成單元(a)～(d)中所佔之莫耳比($w/(v+w+x+y)$)為1以下的正數，較佳為0.3～1.0，更佳為0.5～0.95，進而較佳為0.6～0.9。

(0039)| 1-3.構成單元(c)： $(R^2_2SiO_{2/2})_x$

構成單元(c)是相對於一個矽原子包括兩個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為一個)的所謂D單元。再者,所謂D單元意指相對於一個矽原子具有兩個 $O_{1/2}$ 的單元。

R^2 分別獨立地表示碳數1~10之烷基、碳數7~10之芳烷基、碳數6~10之芳基、碳數2~8之不飽和烴基、或者具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基。

該烷基、芳烷基、芳基、不飽和烴、(甲基)丙烯醯基、環氧基及氧雜環丁基可經選自由鹵素原子、羥基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基氧基及氧基所組成之群組中的至少一種取代。

式(1)所表示之聚矽氧烷化合物中的 R^1 、 R^2 及 R^3 之中的至少一個為具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基, R^1 、 R^2 及 R^3 可相互相同亦可不同,一分子中的 R^2 可相互相同亦可不同。作為該等各取代基,可列舉與就上述構成單元(b)的 R^1 所例示之基相同的取代基。

構成單元(c)為D單元,有助於提升本發明的聚矽氧烷化合物的低黏度化及其硬化物的柔軟性、耐熱性及/或抗氧化性。

就耐熱性、原料的易獲得性、及對硬化物賦予柔軟性的觀點而言,較佳為 R^2 分別獨立地表示甲基或苯基,更佳為甲基。

【0040】 本發明的聚矽氧烷化合物中的構成單元(c)的比例即 $(x/(v+w+x+y))$ 為0或小於1的正數。若考慮本發明的聚矽氧烷化合物的低黏度化及其硬化物的硬度、耐擦

傷性、耐候性及/或柔軟性，則於構成單元(a)~(d)中所佔之莫耳比($x/(v+w+x+y)$)較佳為 $0 \leq \{x/(v+w+x+y)\} \leq 0.7$ ，更佳為 $0.05 \sim 0.6$ ，進而較佳為 $0.1 \sim 0.5$ 。其中，於 $x=0$ 時，上述構成單元(b)中的 R^1 及下述構成單元(d)中的 R^3 的至少一個為具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基。

尤其當 $x/(v+w+x+y)$ 的值處於上述 $0.05 \sim 0.6$ 的範圍內時，硬化物與無機物質層的密接性特別良好，且所獲得之積層體的無機物質層亦顯示出良好的耐擦傷性，從而兼具該兩物性，故較佳。

【0041】 1-4. 構成單元(d)： $(R^3_3SiO_{1/2})_z$

構成單元(d)是相對於一個矽原子包括一個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為0.5個)的所謂M單元。再者，所謂M單元意指相對於一個矽原子具有一個 $O_{1/2}$ 的單元。

R^3 分別獨立地表示碳數1~10之烷基、碳數7~10之芳烷基、碳數6~10之芳基、碳數2~8之不飽和烴基、或者具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基。

該烷基、芳烷基、芳基、不飽和烴基、(甲基)丙烯醯基、環氧基及氧雜環丁基可經選自由鹵素原子、羥基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基氧基及氧基所組成之群組中的至少一種取代。

式(1)所表示之聚矽氧烷中的 R^1 、 R^2 及 R^3 之中的至少一個為具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基， R^1 、 R^2 及 R^3 可相互相同亦可不同，一分子中的

R^3 可相互相同亦可不同。作為該等各取代基，可列舉與就上述構成單元(b)的 R^1 所例示之基相同的取代基。

構成單元(d)為M單元，有助於提升本發明的聚矽氧烷化合物的低黏度化及其硬化物的柔軟性。

就耐熱性、原料的易獲得性、底塗劑組成物的硬化性、及/或對硬化物賦予柔軟性的觀點而言，較佳為 R^3 分別獨立地表示甲基、苯基或乙烯基，進而較佳為甲基或乙烯基。

【0042】 本發明的聚矽氧烷化合物中的構成單元(d)的比例即($y/(v+w+x+y)$)為0或小於1的正數。若考慮本發明的聚矽氧烷化合物的低黏度化及其硬化物的硬度、耐候性及/或柔軟性，則於構成單元(a)~(d)中所佔之莫耳比($y/(v+w+x+y)$)較佳為 $0 \leq \{y/(v+w+x+y)\} \leq 0.5$ ，更佳為 $0 \sim 0.4$ ，進而較佳為 $0 \sim 0.3$ 。其中，於 $y=0$ 時，上述構成單元(b)中的 R^1 及上述構成單元(c)中的 R^2 的至少一個為具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基。

【0043】 1-5. 其他構成單元(e)

本發明的聚矽氧烷化合物可進而包括($R^8O_{1/2}$)作為不含Si之構成單元(以下稱為構成單元(e))。

此處， R^8 為氫原子或碳原子數1~6之烷基，可為脂肪族基及脂環族基中的任一種，並且，可為直鏈狀及分支狀中的任一種。作為烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基等。

【0044】 該構成單元是下述原料單體所含之水解性基即烷氧基、或者反應溶劑中所含之醇取代原料單體的水解性基而生成之烷氧基，並且是不發生水解、聚縮合而殘存於分子內之基、或水解後不發生聚縮合而殘存於分子內之羥基。

【0045】 1 - 6 . 分子量等

本發明的聚矽氧烷化合物的重量平均分子量(以下亦稱為「 M_w 」)並無特別限制，較佳為處於300~10,000的範圍內。該聚矽氧烷化合物本身為液體，且為適於操作之低黏性，易溶於有機溶劑，其溶液的黏度亦易於處理，保存穩定性優異。 M_w 更佳為500~8,000，進而較佳為600~7,000，尤佳為700~6,000。

再者，本發明中的 M_w 意指使用聚苯乙烯作為標準物質，對藉由凝膠滲透層析術(gel permeation chromatography, GPC)測得之分子量進行換算所得之值。 M_w 例如可於下述[實施例]中的測定條件下求出。

【0046】 本發明的聚矽氧烷化合物的狀態並無特別限制，可列舉例如液體、固形物及半固形物等。本發明的聚矽氧烷化合物較佳為液體，其黏度並無特別限制，例如於25℃的黏度較佳為10~1,000,000 mPa·s，更佳為100~100,000 mPa·s，進而較佳為300~30,000 mPa·s，更進一步較佳為400~10,000 mPa·s，且尤佳為500~5,000 mPa·s。尤其當10,000 mPa·s以下時，由於在無溶劑系中的塗佈等施工性亦優異，且不會向環境中排放有機溶劑，耐環境性亦優異，故較佳。並且，若為低黏度，

則塗佈並硬化而成之無機物質積層用底塗層的表面易變得平滑，於無機物質層的積層方面亦較佳。

再者，本發明中所謂黏度，意指使用E型黏度計（錐板型黏度計，例如東機產業股份有限公司（Tokai Sangyo Co., Ltd）的TVE22H型黏度計）於25℃時所測得之值。

【0047】 2. 本發明的聚矽氧烷化合物的製造方法

本發明的聚矽氧烷化合物可藉由公知方法製造。聚矽氧烷化合物的製造方法並無特別限制，例如於日本特開平11-116682號公報、日本特開2000-044689號公報、WO2004/076534號國際公開手冊、WO2009/090916號國際公開手冊、WO2009/131038號國際公開手冊、WO2012/090707號國際公開手冊、WO2013/031798號國際公開手冊等中，詳細揭示有聚矽氧烷的製造方法。

【0048】 本發明的聚矽氧烷化合物，例如可藉由以下方法製造。

即，本發明的聚矽氧烷化合物的製造方法可包括縮合步驟，該縮合步驟是在適當的反應溶劑中，藉由使用適當的酸或鹼作為反應觸媒之縮合，進行提供該式(1)中的構成單元的原料單體的水解、聚縮合反應。於該縮合步驟中，例如可使用：形成構成單元(a)(Q單元)之具有四個矽氧烷鍵生成基之矽化合物（以下稱為「Q單體」）、形成構成單元(b)(T單元)之具有三個矽氧烷鍵生成基之矽化合物（以下稱為「T單體」）、形成構成單元(c)(D單元)之具有兩個矽氧烷鍵生成基之矽化合物（以下稱為「D單體」）及

具有一個矽氧烷鍵生成基之形成構成單元(d)(M單元)之矽化合物(以下稱為「M單體」)。

【0049】 本發明的聚矽氧烷化合物的製造方法較佳為包括蒸餾去除步驟，該蒸餾去除步驟是在存在反應溶劑的情況下，使原料單體進行水解、聚縮合反應後，將反應液中的反應溶劑、副產物、殘留單體及水等蒸餾去除。並且，亦可適宜地包括利用水等將反應溶液或反應濃縮液予以洗淨之洗淨步驟。

【0050】 2-1.原料單體

作為原料單體之Q單體、T單體、D單體及M單體所含之矽氧烷鍵生成基為羥基及/或水解性基。其中，作為水解性基，可列舉鹵素基、烷氧基及矽烷氧基等。於縮合步驟中，就水解性良好，不生成酸副產物之方面而言，水解性基較佳為烷氧基，更佳為碳原子數1~3之烷氧基。並且，關於M單體，就原料的易獲得性方面而言，水解性基較佳為矽烷氧基，可使用由兩個構成單元(d)組成之二矽氧烷。

【0051】 於縮合步驟中，對應於各構成單元之Q單體、T單體及D單體的矽氧烷鍵生成基較佳為烷氧基，M單體所含之矽氧烷鍵生成基較佳為烷氧基或矽烷氧基。並且，對應於各構成單元之單體可單獨使用，亦可組合使用兩種以上。

【0052】 作為提供構成單元(a)之Q單體，可列舉四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷及四丁氧基矽烷等。

【0053】 作為提供構成單元(b)之T單體，可列舉三甲氧基乙烯基矽烷、三乙氧基乙烯基矽烷、三氯乙烯基矽烷、三

甲氧基烯丙基矽烷、三乙氧基乙炔基矽烷、(對苯乙烯基)三甲氧基矽烷、(對苯乙烯基)三乙氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)三乙氧基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)三乙氧基矽烷、(8-甲基丙烯醯氧基辛基)三甲氧基矽烷、(8-丙烯醯氧基辛基)三甲氧基矽烷、3-乙基-3-[{3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、3-乙基-3-[{3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、3-{3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基}氧雜環丁烷、(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)三乙氧基矽烷、{2-(3,4-環氧環己基)乙基}三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三氯矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三氯矽烷、苄基三乙氧基矽烷及苄基三氯矽烷等。

【0054】 作為提供構成單元(c)之D單體，可列舉二甲氧基甲基乙烯基矽烷、二甲氧基乙基乙烯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷、甲基乙烯基二氯矽烷、二甲氧基烯丙基甲基矽烷、二甲氧基烯丙基乙基矽烷、二乙氧基乙炔基甲基矽烷、二乙氧基乙炔基乙基矽烷、(對苯乙烯基)二甲氧基甲基矽烷、(對苯乙烯基)二甲氧基乙基矽烷、(對苯乙烯基)

二乙氧基甲基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)二甲氧基甲基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)二乙氧基甲基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)二乙氧基甲基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)二乙氧基乙基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)二甲氧基甲基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)二乙氧基甲基矽烷、(8-甲基丙烯醯氧基辛基)二甲氧基甲基矽烷、(8-丙烯醯氧基辛基)二甲氧基甲基矽烷、3-乙基-3-[{3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、3-乙基-3-[{3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、3-{3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基}氧雜環丁烷、(3-縮水甘油氧基丙基)二甲氧基甲基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)二甲氧基乙基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)二乙氧基甲基矽烷、{2-(3,4-環氧環己基)乙基}二甲氧基甲基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、二甲氧基二乙基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、二乙氧基二乙基矽烷、二丙氧基二甲基矽烷、二丙氧基二乙基矽烷、二異丙氧基二甲基矽烷、二氯二甲基矽烷、二乙氧基甲基丙基矽烷、二甲氧基丁基甲基矽烷、二乙氧基辛基甲基矽烷、二甲氧基癸基甲基矽烷、二甲氧基環己基甲基矽烷、二乙氧基環己基甲基矽烷、二甲氧基甲基苯基矽烷、二乙氧基甲基苯基矽烷、甲基苯基二氯矽烷、二甲氧基苳基甲基矽烷、二乙氧基苳基甲基矽烷及苳基甲基二氯矽烷等。

進而，具有能夠進行水解、縮合反應之矽醇基及/或烷氧基矽烷基的D單元寡聚物即所謂聚矽氧，亦可作為本發明

中的提供構成單元(c)之D單體，而用作式(1)所表示之聚矽氧烷化合物的製造原料。可列舉例如末端矽醇型二甲基聚矽氧、末端甲氧基型二甲基聚矽氧、末端具有矽醇與甲氧基兩者之二甲基聚矽氧、末端矽醇型甲基苯基聚矽氧、末端甲氧基型甲基苯基聚矽氧及末端具有矽醇及甲氧基兩者之甲基苯基聚矽氧等，其分子量可任意選擇。並且，該等原料聚矽氧中亦可包含環狀矽氧烷。

【0055】 作為提供構成單元(d)之M單體，除藉由水解而提供兩個構成單元(d)之六甲基二矽氧烷、六乙基二矽氧烷、六丙基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷以外，可列舉甲氧基三甲基矽烷、乙氧基三甲基矽烷、丙氧基三甲基矽烷、異丙氧基三甲基矽烷、乙氧基二甲基乙基矽烷、甲氧基二甲基苯基矽烷、乙氧基二甲基苯基矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、三甲基氯矽烷、二甲基乙烯基矽醇、三甲基矽醇、三乙基矽醇、三丙基矽醇、三丁基矽醇、乙氧基二甲基丙基矽烷、甲氧基丁基二甲基矽烷、乙氧基辛基二甲基矽烷、甲氧基癸基二甲基矽烷、甲氧基環己基二甲基矽烷、甲氧基苈基二甲基矽烷、苈基二甲基氯矽烷、甲氧基二甲基乙烯基矽烷、甲氧基二乙基乙烯基矽烷、乙氧基二甲基乙烯基矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、甲氧基烯丙基二甲基矽烷、乙氧基乙炔基二甲基矽烷、(對苯乙烯基)甲氧基二甲基矽烷、(對苯乙烯基)乙氧基二甲基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)甲氧基二甲基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)乙氧基二甲基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)

甲氧基二甲基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)乙氧基二甲基矽烷、(8-甲基丙烯醯氧基辛基)甲氧基二甲基矽烷、(8-丙烯醯氧基辛基)甲氧基二甲基矽烷、3-乙基-3-[{3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、3-乙基-3-[{3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、3-{3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基}氧雜環丁烷、(3-縮水甘油氧基丙基)甲氧基二甲基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)乙氧基二甲基矽烷及{2-(3,4-環氧環己基)乙基}甲氧基二甲基矽烷等。

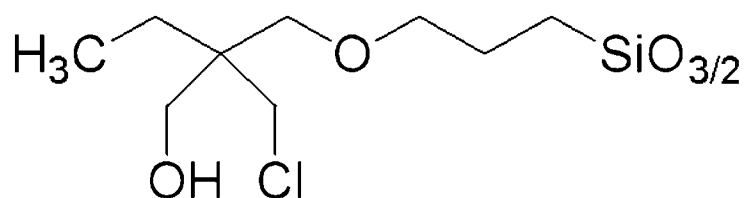
【0056】 作為與原料單體反應而提供構成單元(e)之化合物，可列舉水、以及甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇及2-丁醇等醇。

【0057】 作為原料單體之Q單體、T單體、D單體及M單體的添加比例，根據本發明的聚矽氧烷化合物中的目標式(1)的 $v \sim y$ 的值來適當設定即可。

【0058】 並且，式(1)所表示之聚矽氧烷化合物，可包含源自用於製造之單體的側鏈官能基之中的對氧雜環丁基及環氧基加成有酸等且經開環之基，亦可包含具有(甲基)丙烯醯基之一價有機基分解所生成之羥基烷基，亦可包含對不飽和烴基等加成有酸等之基。作為其具體例，例如為式(1)的一部分包含下述式(A)所表示之結構及/或式(B)所表示之結構之基，其含量為源自原料的原本的具有氧雜環丁基之一價有機基、或具有(甲基)丙烯醯基之一價有機基之中的50莫耳%以下即可，較佳為30莫耳%以下，更佳為10莫

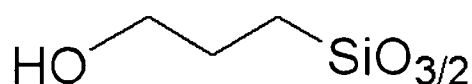
耳 % 以下。關於式 (A) 及式 (B)，雖均例示了 T 單元，但同樣亦可為 D 單元及 M 單元。

【0059】



(A)

【0060】



(B)

【0061】 2 - 2 . 反應溶劑

於縮合步驟中，可使用醇作為反應溶劑。醇是通式 R - OH 所表示之狹義的醇，是除醇性羥基以外不具有其他官能基之化合物。

作為醇，並無特別限定，作為其具體例，可例示甲醇、乙醇、1 - 丙醇、2 - 丙醇、2 - 丁醇、2 - 戊醇、3 - 戊醇、2 - 甲基 - 2 - 丁醇、3 - 甲基 - 2 - 丁醇、環戊醇、2 - 己醇、3 - 己醇、2 - 甲基 - 2 - 戊醇、3 - 甲基 - 2 - 戊醇、2 - 甲基 - 3 - 戊醇、3 - 甲基 - 3 - 戊醇、2 - 乙基 - 2 - 丁醇、2,3 - 二甲基 - 2 - 丁醇、環己醇及碳原子數 7 ~ 10 之二級或三級醇等。該等之中，較佳為使用 2 - 丙醇、2 - 丁醇、2 - 戊醇、3 - 戊醇、3 - 甲基 - 2 - 丁醇、環戊醇、2 - 己醇、3 - 己醇、3 - 甲基 - 2 - 戊醇及環己醇等二級醇。

於縮合步驟中，可將組合使用該等醇之中的一種或兩種以上。更佳的醇是於縮合步驟中可溶解所需濃度之水的化合物。此種性質之醇是在20℃時每100 g醇中的水的溶解度為10 g以上之化合物。

【0062】 關於縮合步驟所使用之醇，藉由相對於包括水解、聚縮合反應過程中追加投入部分在內的全部反應溶劑的合計量，使用0.5質量%以上，可抑制所生成之本發明的聚矽氧烷化合物的凝膠化。較佳的使用量為1質量%以上且60質量%以下，進而較佳為3質量%以上且40質量%以下。

【0063】 縮合步驟中所使用之反應溶劑可僅為醇，進而亦可設為與至少一種副溶劑的混合溶劑。副溶劑可為極性溶劑及非極性溶劑之中的任一種，亦可為兩者的組合。作為極性溶劑，較佳為碳原子數2～20之二醇、醚、醯胺、酮、酯及溶纖劑等。

【0064】 作為非極性溶劑，並無特別限定，可列舉脂肪族烴、脂環式烴、芳香族烴、氯化烴等。作為此種非極性溶劑，並無特別限定，例如正己烷、異己烷、環己烷、庚烷、甲苯、二甲苯及二氯甲烷等與水共沸，故較佳，若將該等化合物併用，則於縮合步驟後，藉由蒸餾自包含聚矽氧烷化合物之反應混合物去除反應溶劑時，可高效地蒸餾去除水分。作為非極性溶劑，作為芳香族烴之二甲苯因沸點相對較高，故尤佳。

【0065】 2-3.用於水解反應之水及觸媒

縮合步驟中的水解、聚縮合反應，是在存在水的情況下進行。

用於使原料單體所含之水解性基水解的水的量，相對於水解性基較佳為 0.5 ~ 5 倍莫耳，更佳為 1 ~ 2 倍莫耳。

並且，原料單體的水解、聚縮合反應，可於無觸媒的條件下進行，亦可使用觸媒。當使用觸媒時，通常可使用酸觸媒或鹼觸媒。作為酸觸媒，並無特別限制，可列舉例如：硫酸、硝酸、鹽酸及磷酸等無機酸；甲酸、乙酸、草酸及對甲苯磺酸等有機酸。作為鹼觸媒，並無特別限制，可列舉例如氨、氫氧化四甲基銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉及碳酸鉀等。

觸媒的使用量相對於原料單體所含之矽原子的合計量，較佳為相當於 0.01 ~ 20 莫耳 % 之量，更佳為相當於 0.1 ~ 10 莫耳 % 之量。

【0066】 2-4. 其他添加劑

縮合步驟中的水解、聚縮合反應的完畢，可藉由各公報等中所記載之方法適當進行檢測。再者，於本發明的聚矽氧烷化合物的製造中的縮合步驟中，可向反應系中添加助劑。

作為助劑，可列舉例如抑制反應液之起泡的消泡劑、防止反應罐或攪拌軸上之水垢附著的水垢控制劑及聚合抑制劑等。該等助劑的使用量任意，較佳為相對於反應混合物中的本發明的聚矽氧烷化合物濃度為 1 ~ 100 重量 % 左右。

【0067】 2-5. 反應溶劑等的蒸餾去除

藉由在本發明的聚矽氧烷化合物的製造中的縮合步驟後包括蒸餾去除步驟，可提升所生成之本發明的聚矽氧烷化合物的穩定性，該蒸餾去除步驟是將縮合步驟中獲得之反應液中所含之反應溶劑及副產物、殘留單體、水及觸媒等蒸餾去除。蒸餾去除通常可於常壓或減壓下進行，且通常可於常溫下或加熱下進行，亦可於冷卻下進行。

並且，於蒸餾去除反應溶劑等之前，可將殘留之觸媒加以中和。亦可將反應液或中和後的反應液水洗後，蒸餾去除溶劑等，或者將反應液或中和後的反應液濃縮後進行水洗。水洗可使用純水及飽和食鹽水等通常使用之水介質。

【0068】 3. 聚合起始劑

作為本發明的無機物質層積層用底塗劑組成物所含之聚合起始劑，並無特別限制，可使用聚合反應時所使用之公知聚合起始劑，可根據使用情況任意地選擇使用活性能量線聚合起始劑及/或熱聚合起始劑。就生產性的觀點而言，活性能量線聚合起始劑由於使式(1)所表示之聚矽氧烷化合物於相對較短的時間內硬化，故更佳。

當聚合性基為(甲基)丙烯醯基等自由基聚合性基時，較佳為使用自由基聚合起始劑，當聚合性基為氧雜環丁基及環氧基等陽離子聚合性基時，較佳為使用陽離子聚合起始劑。

【0069】 本發明的無機物質層積層用底塗劑組成物所含之聚合起始劑的量，相對於式(1)所表示之聚矽氧烷化合物

100重量份，較佳為0.01～20重量份，更佳為0.1～10重量份，進而較佳為1～5重量份。

【0070】 3-1.活性能量線自由基聚合起始劑

本發明所使用之活性能量線自由基聚合起始劑並無特別限制，可列舉例如：苯偶醯二甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、低聚[2-羥基-2-甲基-1-[4-1-(甲基乙烯基)苯基]丙酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)]苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮及2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)丁烷-1-酮等苯乙酮系化合物；安息香、安息香乙醚、安息香異丙醚及安息香異丁醚等安息香化合物；二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、甲基-2-二苯甲酮、1-[4-(4-苯甲醯基苯硫基)苯基]-2-甲基-2-(4-甲基苯磺醯基)丙烷-1-酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮及4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物；雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦及雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等醯基氧化膦化合物；以及噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、異丙基噻噸酮、1-氯-4-丙基噻噸酮、

3 - [3 , 4 - 二 甲 基 - 9 - 側 氧 基 - 9 H - 噻 噸 酮 - 2 - 基 - 氧 基] - 2 - 羥 基 丙 基 - N , N , N - 三 甲 基 氯 化 銨 及 氟 噻 噸 酮 等 噻 噸 酮 系 化 合 物 等 。

作為上述以外的化合物，可列舉苺基、次膦酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基酯、苯甲醯甲酸甲酯、乙基蒽酮、菲醌及樟腦醌等。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0071】 3 - 2 . 熱 自 由 基 聚 合 起 始 劑

本發明所使用之熱自由基聚合起始劑並無特別限制，可列舉例如過氧化物及偶氮系起始劑。

【0072】 作為過氧化物的具體例，可列舉：過氧化氫；過硫酸鈉、過硫酸銨、過硫酸鉀等無機過氧化物；1,1-雙(第三丁基過氧基)2-甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧基)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)環己烷、2,2-雙(4,4-二丁基過氧基環己基)丙烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)環十二烷、第三己基過氧化異丙基單碳酸酯、過氧化順丁烯二酸第三丁酯、過氧化3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化月桂酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(間甲苯醯基過氧基)己烷、第三丁基過氧化異丙基單碳酸酯、第三丁基過氧化2-乙基己基單碳酸酯、過氧化苯甲酸第三己酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧化乙酸第三丁酯、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、過氧化苯甲酸第三丁酯、4,4-雙(第

三丁基過氧基)戊酸正丁酯、過氧化間苯二甲酸二第三丁酯、 α, α' -雙(第三丁基過氧基)二異丙基苯、過氧化二異丙基、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、第三丁基異丙基過氧化物、二第三丁基過氧化物、過氧化氫對薄荷烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3、二異丙基苯過氧化氫、第三丁基三甲基矽烷基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、過氧化氫異丙基、第三己基過氧化氫、第三丁基過氧化氫等有機過氧化物。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0073】 作為偶氮系起始劑的具體例，可列舉2,2'-偶氮雙異丁腈、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2-(胺甲醯基偶氮基)異丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、偶氮二第三辛烷、偶氮二第三丁烷等偶氮化合物，該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

並且，亦可藉由與氧化還原聚合起始系組合，而發生氧化還原反應，該氧化還原聚合起始系是將過氧化物、與抗壞血酸、抗壞血酸鈉、異抗壞血酸鈉、酒石酸、檸檬酸、甲醛次硫酸的金屬鹽、硫代硫酸鈉、亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、偏亞硫酸氫鈉、氯化鐵(III)等還原劑加以併用。

【0074】 3-3.活性能量線陽離子聚合起始劑

本發明所使用之活性能量線陽離子聚合起始劑並無特別限制，可列舉例如銻鹽、銻鹽、重氮鎢鹽、硒鹽、吡啶鎢鹽、二茂鐵鹽及鎘鹽等鎢鹽。該等之中，較佳為銻鹽及銻鹽。

當活性能量線陽離子聚合起始劑為鎢鹽或銻鹽時，作為相對陰離子，可列舉例如 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 及 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等。

【0075】 作為上述鎢鹽，可列舉四(五氟苯基)硼酸(三異丙苯基)鎢、六氟磷酸二苯基鎢、六氟銻酸二苯基鎢、四氟硼酸二苯基鎢、四(五氟苯基)硼酸二苯基鎢、六氟磷酸雙(十二烷基苯基)鎢、六氟銻酸雙(十二烷基苯基)鎢、四氟硼酸雙(十二烷基苯基)鎢、四(五氟苯基)硼酸雙(十二烷基苯基)鎢、六氟磷酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎢、六氟銻酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎢、四氟硼酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎢、四(五氟苯基)硼酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎢等。

並且，上述鎢鹽亦可使用市售品，具體而言，可列舉例如通用電氣東芝有機矽公司(GE Toshiba Silicones Co., Ltd.)製造之「UV-9380C」(商品名)、羅地亞公司(Rhodia Corp.)製造之「RHODOSIL PHOTOINITIATOR 2074」(商品名)、富士軟片和光純藥公司(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)製造之「WPI-116」(商品名)及「WPI-113」(商品名)等。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0076】 作為上述銻鹽，可列舉雙[4-(二苯基銻基)苯基]硫醚雙六氟磷酸鹽、雙[4-(二苯基銻基)苯基]硫醚雙六氟銻酸鹽、雙[4-(二苯基銻基)苯基]硫醚雙四氟硼酸鹽、雙

[4 - (二 苯 基 銻 基) 苯 基] 硫 醚 四 (五 氟 苯 基) 硼 酸 鹽 、 六 氟 磷酸 二 苯 基 - 4 - (苯 硫 基) 苯 基 銻 、 六 氟 銻 酸 二 苯 基 - 4 - (苯 硫 基) 苯 基 銻 、 四 氟 硼 酸 二 苯 基 - 4 - (苯 硫 基) 苯 基 銻 、 四 (五 氟 苯 基) 硼 酸 二 苯 基 - 4 - (苯 硫 基) 苯 基 銻 、 六 氟 磷酸 三 苯 基 銻 、 六 氟 銻 酸 三 苯 基 銻 、 四 氟 硼 酸 三 苯 基 銻 、 四 (五 氟 苯 基) 硼 酸 三 苯 基 銻 、 雙 [4 - (二 (4 - (2 - 羥 基 乙 氧 基)) 苯 基 銻 基) 苯 基] 硫 醚 雙 六 氟 磷酸 鹽 、 雙 [4 - (二 (4 - (2 - 羥 基 乙 氧 基)) 苯 基 銻 基) 苯 基] 硫 醚 雙 六 氟 銻 酸 鹽 、 雙 [4 - (二 (4 - (2 - 羥 基 乙 氧 基)) 苯 基 銻 基) 苯 基] 硫 醚 雙 四 氟 硼 酸 鹽 、 雙 [4 - (二 (4 - (2 - 羥 基 乙 氧 基)) 苯 基 銻 基) 苯 基] 硫 醚 四 (五 氟 苯 基) 硼 酸 鹽 等 。

並且，銻鹽亦可使用市售品，具體而言，可列舉例如陶氏化學日本公司 (Dow Chemical Japan Ltd.) 製造之「Cyracure UVI-6990」（商品名）、「Cyracure UVI-6992」（商品名）及「Cyracure UVI-6974」、ADEKA公司製造之「Adeka Optomer SP-150」（商品名）、「Adeka Optomer SP-152」（商品名）、「Adeka Optomer SP-170」（商品名）及「Adeka Optomer SP-172」（商品名）等。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0077】 作為上述重氮鎘鹽，可列舉苯重氮鎘六氟銻酸鹽、苯重氮鎘六氟磷酸鹽及苯重氮鎘六氟硼酸鹽等。該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0078】 3-4. 熱陽離子聚合起始劑

本發明所使用之熱陽離子聚合起始劑並無特別限制，可列舉例如銻鹽、磷鹽及四級銨鹽等。該等之中，較佳為銻鹽。

作為熱陽離子聚合起始劑中之相對陰離子，可列舉例如 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等。

【0079】 作為上述銻鹽，可列舉三苯基銻四氟化硼、三苯基銻六氟化銻、三苯基銻六氟化砷、三(4-甲氧基苯基)銻六氟化砷、二苯基(4-苯基噻吩基)銻六氟化砷等。

並且，上述銻鹽亦可使用市售品，具體而言，可列舉例如 ADEKA 公司製造之「Adeka Opton CP-66」（商品名）及「Adeka Opton CP-77」（商品名）、三新化學工業公司（SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.）製造之「San-Aid SI-60L」（商品名）、「San-Aid SI-80L」（商品名）及「San-Aid SI-100L」（商品名）等。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0080】 作為上述磷鹽，可列舉乙基三苯基磷六氟化銻、四丁基磷六氟化銻等。

作為上述四級銨鹽，可列舉 N,N-二甲基-N-苄基苯銨六氟化銻、N,N-二乙基-N-苄基苯銨四氟化硼、N,N-二甲基-N-苄基吡啶鎘六氟化銻、N,N-二乙基-N-苄基吡啶鎘三氟甲磺酸鹽、N,N-二甲基-N-(4-甲氧基苄基)吡啶鎘六氟化銻、N,N-二乙基-N-(4-甲氧基苄基)吡啶鎘六氟化

銻、N,N-二乙基-N-(4-甲氧基苄基)甲苯銻六氟化銻、N,N-二甲基-N-(4-甲氧基苄基)甲苯銻六氟化銻等。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0081】 4. 無機物質層積層用底塗劑組成物

本發明的無機物質層積層用底塗劑組成物(以下亦稱為「本發明的組成物」)，包含本發明的聚矽氧烷化合物、以及自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑。

本發明的聚矽氧烷化合物於流動性及硬化性方面優異，並且如下述般利用乾式成膜法積層於硬化物表面而成之無機物質層的密接性優異，且硬化物的耐熱性、耐擦傷性及/或硬度優異。因此，本發明的組成物可用作底塗劑，塗佈於樹脂基材上，以利用乾式成膜法於樹脂基材上積層無機物質層。

本發明的組成物包含該聚矽氧烷化合物、以及自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑，但可視需要調配各種成分(以下稱為「其他成分」)。

作為其他成分，較佳為能夠與聚矽氧烷化合物一併聚合之聚合性化合物即(甲基)丙烯酸酯化合物、陽離子聚合性化合物、及具有乙烯性不飽和基之化合物、自由基聚合抑制劑、抗氧化劑、溶劑、耐熱性提升劑以及聚矽氧等。

以下，對其他成分進行說明。

【0082】 4-1.(甲基)丙烯酸酯化合物

本發明的組成物含有該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物，進而可調配具有丙烯醯基或甲基丙烯醯基之化合物(以

下稱為(甲基)丙烯酸酯化合物)等,以調整由本發明的組成物形成之硬化物的耐擦傷性及硬度等物性、或調整本發明的組成物的黏度及硬化性等。

【0083】 該(甲基)丙烯酸酯化合物並無特別限制,可列舉具有一個(甲基)丙烯醯基之化合物(以下稱為「單官能(甲基)丙烯酸酯」)、及具有兩個以上(甲基)丙烯醯基之化合物(以下稱為「多官能(甲基)丙烯酸酯」)。

【0084】 作為單官能(甲基)丙烯酸酯,可列舉例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;

(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、及(甲基)丙烯酸三環癸烷羥甲酯等具有脂環式基之單官能(甲基)丙烯酸酯;

(甲基)丙烯酸苄酯、及(甲基)丙烯酸苯酯等具有芳香族基之單官能(甲基)丙烯酸酯;

苯酚環氧乙烷加成物之(甲基)丙烯酸酯、苯酚環氧丙烷加成物之(甲基)丙烯酸酯、改性壬基苯酚環氧乙烷加成物之(甲基)丙烯酸酯、及壬基苯酚環氧丙烷加成物之(甲基)丙烯酸酯、對枯基苯酚之環氧烷加成物之(甲基)丙烯酸酯、鄰苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、及鄰苯基苯酚之環氧烷加成物之(甲基)丙烯酸酯等苯酚衍生物之環氧烷加成物之(甲基)丙烯酸酯;

2-乙基己基卡必醇(甲基)丙烯酸酯等具有烷氧基烷基之單官能(甲基)丙烯酸酯;

(甲基)丙烯酸四氫糠酯、及 N-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)六氫鄰苯二甲醯亞胺等具有雜環之單官能(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、及(甲基)丙烯酸羥己酯等(甲基)丙烯酸羥烷基酯；

(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯等具有羥基及芳香族基之單官能(甲基)丙烯酸酯；

二乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇單(甲基)丙烯酸酯等烷二醇單(甲基)丙烯酸酯；以及

ω -羧基聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯及鄰苯二甲酸單羥基乙酯(甲基)丙烯酸酯等具有羧基之單官能(甲基)丙烯酸酯等。

作為多官能(甲基)丙烯酸酯，可列舉二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性新戊二醇之二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性雙酚 A 之二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性雙酚 A 之二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性氫化雙酚 A 之二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷烯丙醚二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲

基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六丙烯酸酯等。

【0085】 作為多官能(甲基)丙烯酸酯，亦可使用(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯。

作為(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯，可列舉使有機多異氰酸酯與含羥基之(甲基)丙烯酸酯進行加成反應所得之化合物、及使有機多異氰酸酯、多元醇與含羥基之(甲基)丙烯酸酯進行加成反應所得之化合物。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上，亦可併用不同種類的化合物。

【0086】 此處，作為多元醇，可列舉低分子量多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇等。

作為低分子量多元醇，可列舉乙二醇、丙二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇及3-甲基-1,5-戊二醇等。

作為聚醚多元醇，可列舉聚丙二醇及聚1,4-丁二醇等。

作為聚酯多元醇，可列舉該等低分子量多元醇及/或聚醚多元醇、與己二酸、琥珀酸、鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸及對苯二甲酸等二元酸或其酸酐等酸成分的反應物。該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上，亦可併用不同種類的化合物。

【0087】 作為有機多異氰酸酯，可列舉甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、4,4'-

二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,6-己二異氰酸酯、及異佛酮二異氰酸酯等。

作為含羥基之(甲基)丙烯酸酯，可列舉(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4-羥基丁酯等(甲基)丙烯酸羥烷基酯、及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸之環氧烷3莫耳加成物之二(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇五丙烯酸酯等含羥基之多官能(甲基)丙烯酸酯等。該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上，亦可併用不同種類的化合物。

【0088】 當於本發明的組成物中進而包含(甲基)丙烯酸酯化合物時，其調配比例並無特別限制，相對於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物100重量份，(甲基)丙烯酸酯化合物的調配比例較佳為100重量份以下，更佳為50重量份以下，進而較佳為20重量份以下。就與無機物質層的密接性的觀點而言，(甲基)丙烯酸酯化合物的調配比例較佳為較低，較佳為10重量%以下的含量，更佳為5重量%以下，進而較佳為1重量%以下的含量。

【0089】 4-2.(甲基)丙烯酸酯化合物以外的具有乙烯性不飽和基之化合物

基於在無溶劑條件下使用時降低黏度、或提高與被黏著體的密接性等目的，本發明的組成物中亦可加入該(甲基)丙烯酸酯化合物以外的一分子中具有一個乙烯性不飽和基之化合物。

作為上述乙烯性不飽和基，較佳為(甲基)丙烯醯基、順丁烯二醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基或乙烯基。

作為該具有乙烯性不飽和基之化合物的具體例，可列舉(甲基)丙烯酸、丙烯酸之麥可加成型之二聚物、N-(2-羥基乙基)檸康醯亞胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、丙烯醯基嗎啉、N-乙烯基吡咯啉酮及N-乙烯基己內醯胺等。

該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0090】 並且，當於本發明的組成物中包含該具有乙烯性不飽和基之化合物時，就無機物質層的密接性及耐候性的觀點而言，相對於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物的總重量，具有乙烯性不飽和基之化合物的調配比例較佳為10重量%以下，更佳為5重量%以下，進而較佳為1重量%以下。

【0091】 4-3. 陽離子聚合性化合物

本發明的組成物於式(1)所表示之聚矽氧烷包括具有環氧基或氧雜環丁基之一價有機基時，較佳為含有該聚矽氧烷以外的陽離子聚合性化合物，以提升硬化物的硬度或與被黏著物的密接力。

該陽離子聚合性化合物是該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物以外的具有陽離子聚合性之化合物，可列舉例如環氧化合物(具有環氧基之化合物)、其他具有氧雜環丁基之化合物(其他含氧雜環丁基之化合物)、具有乙烯基醚基之化合物(乙烯基醚化合物)等。該等化合物可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

環氧化合物於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物至少具有氧雜環丁基時，由於發揮出使該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物中的氧雜環丁基順利地進行陽離子聚合之效果，故尤佳。

【0092】 作為該環氧化合物，可列舉單官能環氧化合物、多官能環氧化合物等。

作為多官能環氧化合物，可列舉二環戊二烯二氧化物、檸檬烯二氧化物、4-乙烯基環己烯二氧化物、3,4-環氧環己基羧酸(3,4-環氧環己基)甲酯(例如，大賽璐(Diacel)股份有限公司製造之「Celloxide 2021P」(商品名))、己二酸二(3,4-環氧環己基)酯、雙酚A型環氧樹脂、鹵化雙酚A型環氧樹脂、氫化雙酚A型環氧樹脂、雙酚S二縮水甘油基醚、雙酚F型環氧樹脂、1,6-己二醇二縮水甘油基醚、聚1,4-丁二醇二縮水甘油基醚、聚丁二烯的兩末端經縮水甘油基醚化之化合物、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、間甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、對甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚、季戊四醇四縮水甘油基醚、聚丁二烯的內部環氧化物、大賽璐股份有限公司製造之「Epofriend」(商品名)等苯乙烯-丁二烯共聚物中的雙鍵經部分環氧化之化合物、KRATON公司製造之「L-207」(商品名)等包括乙烯-丁烯共聚物部及異戊二烯聚合物部之嵌段共聚物中的異戊二烯聚合物部經部分環氧化之化合物、大賽璐股份有限公司製造之「EHPE3150」(商品名)等4-乙烯基環己

烯氧化物的開環聚合物中乙烯基經環氧化之結構之化合物、Mayaterials公司製造之「Q8系列」中的「Q-4」等具有縮水甘油基之籠狀矽倍半氧烷、Mayaterials公司製造之「Q8系列」中的「Q-5」等具有環氧基之脂環型籠狀矽倍半氧烷、含環氧基之矽倍半氧烷化合物及環氧化植物油等。

就耐候性的觀點而言，本發明的組成物更佳為含有多官能環氧化合物。

【0093】 並且，作為單官能環氧化合物，可列舉1,2-環氧十六烷等 α -烯烴環氧化物、苯基縮水甘油基醚、2-乙基己基縮水甘油基醚、十二烷基縮水甘油基醚及甲基丙烯酸縮水甘油酯等。

【0094】 作為其他含氧雜環丁基之化合物，可列舉單官能氧雜環丁烷化合物及多官能氧雜環丁烷化合物等。

作為多官能氧雜環丁烷化合物，可列舉1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯(XDO)、二[2-(3-氧雜環丁基)丁基]醚(DOX)、1,4-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯(HQOX)、1,3-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯(RSOX)、1,2-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯(CTOX)、4,4'-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]聯苯(4,4'-BPOX)、2,2'-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]聯苯(2,2'-BPOX)、3,3',5,5'-四甲基[4,4'-雙(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]聯苯(TM-BPOX)、2,7-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]聯苯(2,7-BPOX)等。

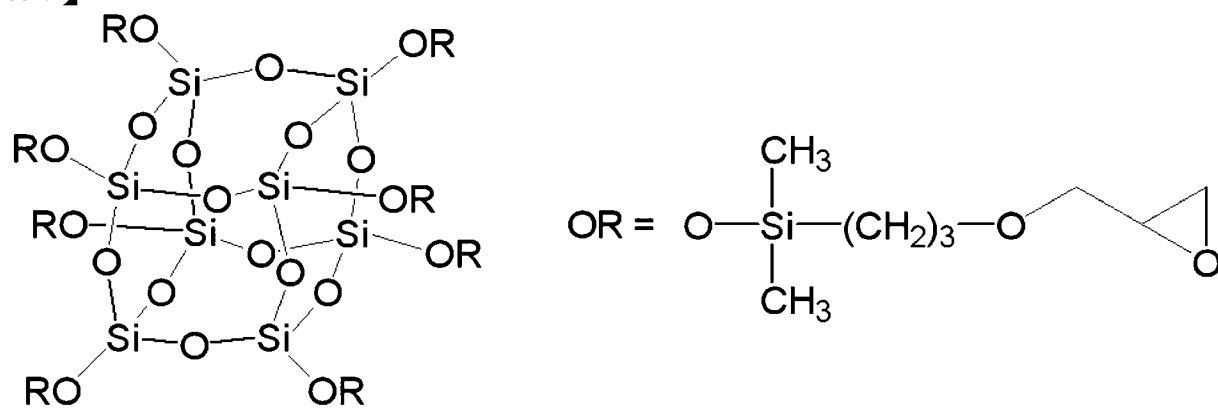
基]萘(2,7-NpDOX)、1,6-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷(OFH-DOX)、3(4),8(9)-雙[(1-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基甲基]-三環[5.2.1.0^{2.6}]癸烷、1,2-雙[2-[(1-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]乙硫基]乙烷、4,4'-雙[(1-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]硫基二苯硫醚、2,3-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基甲基]降莖烷(NDMOX)、2-乙基-2-[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基甲基]-1,3-0-雙[(1-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]-丙烷-1,3-二醇(TMPTOX)、2,2-二甲基-1,3-0-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲基]-丙烷-1,3-二醇(NPGOX)、2-丁基-2-乙基-1,3-0-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲基]-丙烷-1,3-二醇、1,4-0-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲基]-丁烷-1,4-二醇、2,4,6-0-三[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲基]三聚氰酸、雙酚A及3-乙基-3-氯甲基氧雜環丁烷(以下簡稱為「OXC」)的醚化物(BisAOX)、雙酚F及OXC的醚化物(BisFOX)、苯酚酚醛清漆及OXC的醚化物(PNOX)、甲酚酚醛清漆及OXC的醚化物(CNOX)、氧雜環丁基矽倍半氧烷(OX-SQ)及3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷的矽烷氧化物(OX-SC)等。

【0095】 並且，作為單官能氧雜環丁烷化合物，可列舉3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷(EHOX)、3-乙基-3-(十二矽烷氧基甲基)氧雜環丁烷(OXR-12)、3-乙基-3-(十八矽烷氧基甲基)氧雜環丁烷(OXR-18)、3-乙

基 - 3 - (苯 氧 基 甲 基) 氧 雜 環 丁 烷 (P O X) 及 3 - 乙 基 - 3 - 羥 基 甲 基 氧 雜 環 丁 烷 (O X A) 等 。

【0096】 該 等 之 中 ， 較 佳 為 二 環 戊 二 烯 二 氧 化 物 、 檸 檬 烯 二 氧 化 物 、 4 - 乙 烯 基 環 己 烯 二 氧 化 物 、 3 , 4 - 環 氧 環 己 烷 羧 酸 3 ' , 4 ' - 環 氧 環 己 基 甲 酯 、 己 二 酸 二 (3 , 4 - 環 氧 環 己 基) 酯 、 及 含 環 氧 基 之 矽 倍 半 氧 烷 化 合 物 ， 更 佳 為 3 , 4 - 環 氧 環 己 烷 羧 酸 3 ' , 4 ' - 環 氧 環 己 基 甲 酯 、 及 下 述 含 環 氧 基 之 矽 倍 半 氧 烷 化 合 物 。 並 且 ， 就 提 升 無 機 物 質 層 的 密 接 性 的 觀 點 而 言 ， 尤 佳 為 含 環 氧 基 之 矽 倍 半 氧 烷 化 合 物 及 含 環 氧 基 之 聚 矽 氧 化 合 物 等 具 有 環 氧 基 之 有 機 - 無 機 混 合 化 合 物 。

【0097】



【0098】 作 為 上 述 乙 烯 基 醚 化 合 物 ， 可 列 舉 單 官 能 乙 烯 基 醚 化 合 物 及 多 官 能 乙 烯 基 醚 化 合 物 等 。

作 為 多 官 能 乙 烯 基 醚 化 合 物 ， 可 列 舉 環 己 烷 二 甲 醇 二 乙 烯 基 醚 、 三 乙 二 醇 二 乙 烯 基 醚 及 酚 醛 清 漆 型 二 乙 烯 基 醚 等 。

並 且 ， 作 為 單 官 能 乙 烯 基 醚 化 合 物 ， 可 列 舉 羥 乙 基 乙 烯 基 醚 、 羥 丁 基 乙 烯 基 醚 、 十 二 烷 基 乙 烯 基 醚 、 丙 烯 基 醚 丙 二 醇 碳 酸 酯 及 環 己 基 乙 烯 基 醚 等 。

【0099】 當本發明的陽離子硬化性組成物含有該陽離子聚合性化合物時，該陽離子聚合性化合物的含量並無特別限定，相對於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物100重量份，較佳為0.1～100重量份，更佳為0.1～50重量份，進而較佳為1～25重量份。若陽離子聚合性化合物的含量為該範圍內，則本發明的組成物的硬化性及所獲得之硬化物的硬度等優異。

並且，當於本發明的組成物中包含該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物以外的陽離子聚合性化合物時，就無機物質層的密接性的觀點而言，相對於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物的總重量，較佳為25重量%以下的含量，更佳為10重量%以下的含量，進而較佳為5重量%以下的含量。

【0100】 4-4.有機聚合物

基於以廉價成分使硬化收縮率降低之目的等，本發明的組成物中亦可調配有機聚合物。

作為適宜的聚合物，可列舉(甲基)丙烯酸系聚合物，作為適宜的構成單體，可列舉甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸環己酯及N-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)四氫鄰苯二甲醯亞胺等。

【0101】 並且，當於本發明的組成物中包含該有機聚合物時，就無機物質層的密接性及耐候性的觀點而言，相對於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物的總重量，較佳為10重量%以下的含量，更佳為5重量%以下的含量，進而較佳為1重量%以下的含量。

【0102】 4 - 5 . 自由基聚合抑制劑及抗氧化劑

基於提高保存穩定性或熱穩定性之目的，本發明的組成物中亦可添加自由基聚合抑制劑或抗氧化劑。

所使用之聚合抑制劑或抗氧化劑並無特別限定，可使用公知的自由基捕獲劑。

作為自由基聚合抑制劑的具體例，可列舉對苯二酚或對苯二酚單甲基醚等苯酚系化合物。

作為抗氧化劑的具體例，可列舉2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚或2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚、季戊四醇四(3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)等受阻酚系抗氧化劑、及3-羥基苯硫酚等。並且，可列舉 α -亞硝基- β -萘酚、對苯醌及銅鹽等。進而，亦可使用富士軟片和光純藥股份有限公司製造之N-亞硝基苯基羥基胺鋁鹽、或住友化學股份有限公司(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)製造之丙烯酸2-[1-(2-羥基-3,5-二第三戊基苯基)乙基]-4,6-二第三戊基苯酯等。該等可僅使用一種，亦可混合使用兩種以上。

並且，亦可一併添加4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚等硫系二次抗氧化劑、或磷系二次抗氧化劑等。

【0103】 4 - 6 . 溶劑

本發明的組成物為液狀時，可直接塗佈於基材表面，亦可視需要利用溶劑加以稀釋而使用。當使用溶劑時，較佳為溶解本發明的聚矽氧烷化合物的溶劑，可列舉例如脂肪族系烴溶劑、芳香族系烴溶劑、氯化烴溶劑、醇溶劑、醚

溶劑、醯胺溶劑、酮溶劑、酯溶劑及溶纖劑溶劑等各種有機溶劑。

作為有機溶劑，並無特別限制，可列舉例如：甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇等醇；丙二醇單甲醚等烷二醇單烷基醚；甲苯及二甲苯等芳香族化合物；丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯；丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等酮；二丁基醚等醚；以及N-甲基吡咯啉酮等。該等可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

當使用溶劑時，較佳為於本發明的組成物硬化之前，使塗佈而成之膜所含之溶劑揮發。溶劑的揮發可於空氣中進行，亦可於惰性氣體氛圍中進行。為使溶劑揮發，可進行加熱，此時的加熱溫度較佳為小於100℃。

【0104】 4-7.耐熱性提升劑

本發明的組成物可包含耐熱性提升劑。

作為耐熱性提升劑，並無特別限制，可使用公知的化合物，可列舉例如三(2-乙基己酸)鐵(III)等2-乙基己酸鐵、三(2-乙基己酸)銻(III)等2-乙基己酸銻、以及四(2-乙基己酸)銻(IV)及雙(2-乙基己酸)氧化銻(IV)等2-乙基己酸銻等有機羧酸金屬鹽、及氧化鐵、氧化銻以及氧化銻等金屬氧化物等。

耐熱性提升劑的使用比例並無特別限制，相對於本發明的聚矽氧烷化合物的合計量100重量份，例如為0~10,000重量ppm，例如為1~1,000重量ppm，例如為5~500重量ppm，例如為10~300重量ppm。

藉由添加耐熱性提升劑，可進行熱重量減少溫度上升或降低之抑制、於加熱下及常溫下使用及保管時介電常數降低之抑制、絕緣性降低之抑制、龜裂發生之抑制、以及著色抑制等。

【0105】 4 - 8 . 聚矽氧

本發明的組成物可包含聚矽氧。

作為聚矽氧，並無特別限制，可使用公知的化合物，可列舉例如聚二甲基聚矽氧、聚二苯基聚矽氧、聚甲基苯基聚矽氧等，亦可於其末端及/或側鏈具有官能基。作為上述官能基，並無特別限制，可列舉例如(甲基)丙烯醯基、環氧基、氧雜環丁基、乙烯基、羥基、羧基、胺基、巰基等。

聚矽氧的使用比例並無特別限制，相對於本發明的聚矽氧烷化合物的合計量100重量份，例如為0~100重量份，例如為1~50重量份，例如為5~40重量份，例如為5~30重量份。

【0106】 4 - 9 . 上述以外的其他成分

本發明的組成物中可視需要調配上述成分以外的成分作為其他成分。

具體而言，亦可含有界面活性劑類、抗靜電劑類（例如導電性聚合物類）、聚矽氧系聚合物及含氟原子之聚合物等調平劑類、光增感劑類、紫外線吸收劑類、穩定劑類、潤滑劑類、顏料類、染料類、塑化劑類、懸浮劑類、奈米粒子、奈米纖維、奈米片材及二氧化矽或氧化鋁等各種填料等任意的其他補助劑。並且，亦可含有四烷氧基矽烷類、

三烷氧基矽烷類、二烷氧基矽烷類、單烷氧基矽烷類及二矽氧烷類等矽烷系反應性稀釋劑等。

【0107】 5. 樹脂基材

為積層本發明的無機物質層而使用之樹脂基材並無特別限制，可列舉例如聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS) 樹脂、聚醯胺樹脂、丙烯酸系樹脂、偏二氯乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂 (Polycarbonate, PC)、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Terephthalate, PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Naphthalate, PEN) 及聚鄰苯二甲酸丁二醇酯 (Polybutylene Terephthalate, PBT) 等聚酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚丙烯腈樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl Methacrylate, PMMA) 等聚甲基丙烯酸酯等丙烯酸系樹脂、環烯烴聚合物 (Cyclo Olefin Polymer, COP)、環烯烴共聚物 (Cyclo Olefin Copolymer, COC)、乙酸酯系樹脂、氟乙烯系樹脂、聚芳酯、賽璐玢 (cellulophane)、聚醚砜、降莖烯系樹脂、及三乙醯基纖維素 (Triacetyl Cellulose, TAC) 等乙醯基纖維素樹脂等樹脂或各種纖維強化樹脂 (Fiber Reinforce Plastic, FRP) 等塑膠材料等。

並且，作為樹脂基材，較佳為根據使用用途而具有適當物性。例如就耐熱性的觀點而言，可列舉熔點，較佳為

150℃以上，更佳為200℃以上。例如就光學特性的觀點而言，可列舉濁度（霧度）、雙折射率、折射率等。例如霧度（ASTM D1003）較佳為2%以下，更佳為0.5%以下。例如延遲（平行偏光鏡旋轉法）較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為5以下。例如折射率較佳為1.48以上。

例如就光學特性的觀點而言，適宜為聚碳酸酯樹脂及聚甲基丙烯酸甲酯。就氣體阻隔性的觀點而言，適宜為聚對苯二甲酸乙二醇酯。

進而，作為此種樹脂基材，較理想為使用與本發明的底塗劑組成物的塗佈性及與其硬化物的密接性優異的樹脂基材，為進一步提升本發明的無機物質層積層用硬化物的密接性，例如可使用對樹脂基材的表面實施電暈放電處理、紫外線照射處理及電漿處理等表面活性處理而獲得者。

並且，本發明所使用之樹脂基材的形狀並無特別限制，例如根據用途而任意地選擇膜、片材、透鏡及板等。

【0108】 6. 無機物質層

作為本發明中的無機物質層，只要利用乾式成膜方法來形成即可，無特別限制，可列舉例如以具有Si、Ti、Zn、Al、Ga、In、Ce、Bi、Sb、B、Zr、Sn、Ta、Ag及Pt等元素之至少一種以上的各種金屬或金屬氧化物、氮化物及硫化物等為主成分的層。

作為形成無機物質層的材料，具體而言，例如作為低折射率材料，可列舉氟化鈉、冰晶石(cryolite)、錐冰晶石(chiolite)、氟化鋰、氟化鎂、氟化鋁、氟化鈣、氟化鋇、

氟化鋯、二氧化矽、氟化鋇、氟化釷等，作為中等折射率材料，可列舉 O L - B（二氧化矽與三氧化二鋁的混合物）、氟化鏷、氟化釹、氟化釷、氟化鈾、氧化鋁、氧化鎢、氧化鎂、氟化鉛、一氧化矽、氧化鏷、氧化釷、氧化釷、氧化銻、氧化銻、氧化鉬、氟化鈦、氧化鐳等，作為高折射率材料，可列舉氧化銻、氧化錫、氧化鉛、氧化鈾、氧化鋯、氧化銻、氧化鋅、氧化鈾、O S - 5（氧化鋯與二氧化鈦的混合物）、氧化釹、氧化鈾、硫化鋅、三氧化二鈦、五氧化三鈦、一氧化鈦、二氧化鈦、矽、鍺等，作為金屬，可列舉銀、鋁、金、鉻、銅、鉛、銻、鉍、鎳、鉑、鈮、鈦、鎢等，並且，作為其他功能劑，可列舉氧化鍺、氧化銻錫 (Indium Tin Oxide, ITO)、MS-DC100、MS-SY 等。

並且，亦可列舉例如高硬度且絕緣性優異的類鑽碳（以下稱為 DLC）膜層。DLC 膜是以碳間的 sp^3 鍵為主體之非晶結構的碳膜，非常硬，具有低摩擦係數、耐磨損性、耐腐蝕性及氣體阻隔性，為絕緣性優異的鑽石狀碳膜。

【0109】 作為本發明中的無機物質層，只要為至少一層以上即可，可為複數層。當無機物質層為複數層時，該等的積層順序及無機物質層的種類亦無特別限制。並且，作為無機物質層，可為紫外線吸收層或功能性層等各種功能層。

【0110】 當以無機物質層的一層作為 DLC 層時，就具有上述性能而言，較佳為積層有該金屬氧化物層且積層為最表層。

【0111】該等無機物質層是根據用途而任意地選擇。

【0112】 本發明中的無機物質層的積層方法只要為乾式成膜方法，則無特別限制，可列舉例如電阻加熱蒸鍍、電子束加熱蒸鍍、高頻感應加熱蒸鍍等真空蒸鍍、分子束磊晶法、離子束沈積、離子鍍、濺鍍、雷射剝蝕等物理氣相沈積法(以下亦稱為「PVD」或物理蒸鍍法(Physical Vapor Deposition))、或熱CVD、電漿CVD、光CVD、磊晶CVD、原子層CVD、catCVD、有機金屬CVD等化學氣相沈積法(以下亦稱為「CVD」或化學蒸鍍法(Chemical Vapor Deposition))等乾式成膜方法，較佳為物理蒸鍍法。

此處所謂乾式成膜方法是指以氣相或熔解狀態對材料表面進行處理，通常亦稱為乾式製程。

【0113】 無機物質層的厚度並無特別限制，可根據目的或用途而任意地設定，例如就無機物質層的耐擦傷性的觀點而言，較佳為5 nm以上，更佳為50 nm以上，進而較佳為100 nm以上，進而較佳為150 nm以上。無機物質層的厚度的上限並無特別限定，較佳為25 μm以下，更佳為15 μm以下，進而較佳為10 μm以下。為調整無機物質層的厚度，於物理蒸鍍中調整處理時間等即可。

【0114】 根據本發明的積層體由於以上述方式積層而成之無機物質層為無機物，故可具有有機物被膜所不具備之優異的外觀、耐候性及耐擦傷性，且與該無機物質層積層用硬化物的密接性優異，耐候性、耐水性及耐擦傷性非常優異。

【0115】 8. 無機物質層積層用底塗劑組成物及其硬化物的製造方法

本發明的硬化性組成物可藉由將原料成分混合而獲得。混合時使用公知的混合機等即可。具體而言，可列舉反應用燒瓶、換罐式混合機、行星式混合機、分散機、亨舍爾混合機、捏合機、油墨輥、擠出機、三輥研磨機、砂磨機等。

本發明的組成物是將本發明的組成物塗佈至適當的樹脂基材上等之後，通常藉由照射活性能量線之方法、加熱之方法、併用活性能量線照射及加熱之方法等方法，使聚合性基反應進行，藉此進行硬化。

本發明的組成物可包含溶劑，亦可不含溶劑，當包含溶劑時，如上所述通常於去除溶劑後用於硬化。

【0116】 8-1. 硬化性組成物

本發明的組成物包含該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物、以及該自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑。亦可進而包含該其他成分。當包含溶劑作為其他成分時，通常於本發明的組成物硬化前藉由乾燥等方式去除溶劑後獲得硬化物，而製成底塗層。因此，於本發明的組成物中，除溶劑以外的全部成分之中，該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物所佔的比例較佳為50重量份以上，更佳為70重量份以上，進而較佳為90重量份以上。藉由設為上述較佳範圍，可獲得與無機物質層的密接性良好的硬化物。

當混合溶劑時，其使用量是根據目的而任意地設定，並無特別限制，例如相對於該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物100重量份，可設為1~20,000重量份，更佳為10~1,000重量，進而較佳為50~500重量份。

【0117】 8-2.塗佈方法

將本發明的組成物塗佈於樹脂基材之方法並無特別限制，可根據基材的構成材料及形狀等而適宜地選擇。例如可使用澆鑄法、旋轉塗佈法、棒塗法、浸漬塗佈法、噴塗法、輥塗法、流塗法及凹版塗佈法等通常的塗敷方法。本發明的組成物的塗佈厚度並無特別限制，可根據目的而任意地設定，較佳為0.1~100 μm ，更佳為0.5~50 μm ，進而較佳為1~10 μm 。

【0118】 8-3.硬化方法

於本發明中，根據硬化性組成物為活性能量線硬化性及/或熱硬化性，而選擇其硬化方法及硬化條件。並且，硬化條件（當為活性能量線硬化時，例如為光源的種類及光照射量等，當為熱硬化時，為加熱溫度及加熱時間等）是根據本發明的組成物中所含有之聚合起始劑的種類、量及其他聚合性化合物的種類等而適宜地選擇。

【0119】 (1)活性能量線硬化方法

當本發明的組成物為活性能量線硬化性組成物時，作為其硬化方法，利用公知的活性能量線照射裝置等進行活性能量線照射即可。作為活性能量線，可列舉電子束、及紫

外線、可見光線以及X線等光等，較佳為光，紫外線由於可使用廉價的裝置，故更佳。

作為紫外線照射裝置，可列舉低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、紫外線(UV)無電極燈、化學燈、黑光燈、微波激發水銀燈及發光二極體(LED)等。

對塗佈有本發明的組成物之被膜的光照射強度，根據目的或用途等而選擇即可，對活性能量線聚合起始劑（當為光硬化時，稱為光聚合起始劑）的活化有效的光波長區域（根據光聚合起始劑的種類而異，較佳為使用220～460 nm的波長的光）中的光照射強度較佳為0.1～1000 mW/cm²。

並且，照射能量應當根據活性能量線的種類及調配組成而適宜設定，對上述被膜的光照射時間亦根據目的或用途等而選擇即可，較佳為以該光波長區域中的光照射強度及光照射時間的積所表示之累計光量成為10～7,000 mJ/cm²之方式設定。更佳為200～5,000 mJ/cm²，進而較佳為500～3500 mJ/cm²。若累計光量為該範圍，則組成物的硬化會順利地進行，可容易地獲得均勻的硬化物。

【0120】 並且，於光硬化之前及/或之後，亦可適宜組合加熱硬化。

例如可進行兩階段硬化，使具有照射光時成為陰影之部位的基材含浸本發明的組成物等之後照射光，使光照射部位的本發明的組成物先硬化，其後加熱使光照射不到的部

位的本發明的組成物硬化。此種基材並無特別限制，可列舉例如布帛狀、纖維狀、粉末狀、多孔質狀及凹凸狀等複雜形狀之基材，亦可為將該等形狀之中的兩種以上組合而成之形狀。

【0121】 (2) 熱硬化方法

當本發明的組成物為熱硬化性組成物時，其硬化方法及硬化條件並無特別限定。

硬化溫度較佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為 $110^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。並且，硬化溫度可設為固定溫度，亦可升溫。此外，亦可組合升溫與降溫。

硬化時間根據熱聚合起始劑的種類及其他成分的含有比例等而適宜地選擇，較佳為 $10 \sim 360$ 分鐘，更佳為 $30 \sim 300$ 分鐘，進而較佳為 $60 \sim 240$ 分鐘。藉由在該較佳條件下使被膜硬化，可形成不發生隆起、龜裂等的均勻硬化膜。

【0122】 8-4. 硬化物物性

使本發明的組成物硬化而獲得之硬化物（於本說明書中亦簡稱為「本發明的硬化物」），與樹脂基材的密接性及與無機物質層的密接性優異。密接性指標並無特別限制，可採用公知指標，可列舉例如利用劃格剝離試驗 (cross cut method) 等的評價指標。當採用劃格剝離試驗時，可依據 JIS K 5600-5-6 (ISO-2409) 對積層體的無機物質層評價密接性。

並且，本發明的硬化物的硬度優異。硬度的指標並無特別限制，可採用公知指標，可列舉例如利用鉛筆硬度試驗及耐擦傷性試驗（刮痕試驗）等的評價指標。

並且，本發明的硬化物的透明性、耐著色性、耐紫外線性、柔軟性、樹脂基材追隨性、耐候性、耐化學藥品性、耐擦傷性、耐久性、耐熱性等方面優異。

本發明的硬化物是使以該式(1)所表示之聚矽氧烷化合物為主成分之組成物硬化而獲得，本發明的聚矽氧烷化合物包含T單元，較佳為進而包含D單元及/或M單元，故硬化物中的SiO含有率即硬化物中所含之無機成分的含有率較高，因此與積層於其上之無機物質層的密接性優異。包含D單元及/或M單元之本發明的硬化物的柔軟性或樹脂基材追隨性更優異，故較佳。並且，包含D單元及/或M單元之本發明的硬化物的表面平滑性更優異，故較佳。

藉由根據目的或用途，平衡性良好地適當調節本發明的聚矽氧烷的各構成成分比、尤其是構成單元(b)及構成單元(c)的組成比，使本發明的聚矽氧烷化合物硬化而獲得之本發明的硬化物，可平衡性良好地表現出與樹脂基材的密接性、與無機物質層的密接性、硬度、柔軟性及樹脂基材追隨性等物性。

【0123】 9. 積層體

本發明的積層體包含上述本發明的硬化物、樹脂基材及無機物質層。本發明的積層體較佳為包含至少一層該樹脂基材、積層於其上之使本發明的無機物質層積層用底塗劑

組成物硬化而成之無機物質層積層用硬化物、及進而積層於其上之至少一層上述無機物質層。其構成並無特別限制，可根據目的或用途等而任意地選擇。例如當樹脂基材為膜時，可於其單面依次積層有本發明的硬化物與無機物質層，並且，亦可於膜的兩面分別依次積層有本發明的硬化物與無機物質層。

【0124】 10.用途

本發明的積層體的用途並無特別限定，可列舉例如：客車、卡車、機車、公車等汽車車體的外板部；汽車零件；行動電話、聲訊機器等家庭電氣製品的外板部等；其中較佳為汽車車體的外板部及汽車零件。

並且，可用於光學元件、液晶顯示器或有機EL顯示器等顯示裝置、半導體裝置、薄膜太陽電池等各種裝置中的要求防濕性的部位或零件、食品、衣料品、電子零件等的包裝所使用之包裝材料。

並且，可作為用作顯示器基板、觸控面板、附帶透明電極之薄膜、透鏡片、光波導路、太陽電池基板、光碟、各種透明基板等的修飾膜之修飾印刷薄膜積層體來使用。

無機物質層及積層體所具有之功能並無特別限制，可列舉例如抗反射、防霧、氣體阻隔、硬塗、耐擦傷、耐磨損、設計、抗靜電、導電、耐濕、耐候、耐光、防水、防油、防污、抗菌、抗病毒、抗生物活性、耐紫外線、耐宇宙輻射、耐氧電漿、耐原子態氧等。

[實施例]

【0125】 以下，基於實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明並不限於以下實施例。

再者，重量平均分子量（以下亦稱為 M_w ）是藉由凝膠滲透層析術（以下稱為「GPC」）於異丙醇溶劑中在 40°C 時使用經連結之 GPC 管柱「TSK gel G4000HX」及「TSK gel G2000HX」（東曹股份有限公司（Tosoh Co., Ltd）製造）進行分離，並使用標準聚苯乙烯由滯留時間而算出。

並且，所獲得之聚矽氧烷化合物的各構成單元的莫耳比，是將試樣溶解於重氯仿進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，視需要進而進行 $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析而算出。烷氧基矽烷單體是定量地進行反應而被導入至聚矽氧烷化合物，但源於二矽氧烷單體的 M 單元的導入率並未根據聚矽氧烷化合物的組成而定量地導入。

黏度是使用東機產業股份有限公司製造之 TVE22H 於 25°C 時使用錐板進行測定。

【0126】 [聚矽氧烷化合物的合成]

<合成例 1>

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用鹽酸，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 1。將聚矽氧烷化合物 1 的組成比、 M_w 及黏度（ 25°C ）的結果示於表 1。

【0127】 <合成例 2>

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、作為 D 單體之兩末端矽醇型聚二甲基矽氧烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用氫氧化四甲基銨，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 2。將聚矽氧烷化合物 2 的組成比、M_w 及黏度 (25 °C) 的結果示於表 1。

【0128】 < 合成例 3 ~ 7 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、作為 D 單體之二甲氧基二甲基矽烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用鹽酸，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 3 ~ 7。所生成之聚矽氧烷化合物的各構成單元的莫耳比均如原料單體的添加比。將各聚矽氧烷化合物的組成比、M_w 及黏度 (25 °C) 的結果示於表 1。

【0129】 < 合成例 8 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、作為 M 單體之 1,1,3,3 - 四甲基 - 1,3 - 二乙烯基二矽氧烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用鹽酸，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 8。1,1,3,3 - 四甲基 - 1,3 - 二乙烯基二矽氧烷是定量地進行反應而導入至聚矽氧烷化合物 8。將聚矽氧烷化合物 8 的組成比、M_w 及黏度 (25 °C) 的結果示於表 1。

【0130】 < 合成例 9 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用鹽酸，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 9。將聚矽氧烷化合物 9 的組成比、M w 及黏度 (2 5 ° C) 的結果示於表 1。

【0131】 < 合成例 1 0 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、作為 D 單體之兩末端矽醇型聚二甲基矽氧烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用氫氧化四甲基銨，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 1 0。將聚矽氧烷化合物 1 0 的組成比、M w 及黏度 (2 5 ° C) 的結果示於表 1。

【0132】 < 合成例 1 1 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、作為 D 單體之二甲氧基二甲基矽烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用鹽酸，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 1 1。將聚矽氧烷化合物 1 1 的組成比、M w 及黏度 (2 5 ° C) 的結果示於表 1。

【0133】 < 合成例 1 2 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3 - 乙基 - 3 - [{ 3 - (三甲氧基矽烷基) 丙氧基 } 甲基] 氧雜環丁烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用氫氧化四甲基銨，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得

聚矽氧烷化合物 12。將聚矽氧烷化合物 12 的組成比、M_w 及黏度(25℃)的結果示於表 1。

【0134】 < 合成例 13 >

原料矽烷單體使用作為 T 單體之 3-乙基-3-[{3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、作為 D 單體之兩末端矽醇型聚二甲基矽氧烷，反應溶劑使用異丙醇，觸媒使用氫氧化四甲基銨，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，去除溶劑等，以無色透明液體的形式獲得聚矽氧烷化合物 13。將聚矽氧烷化合物 13 的組成比、M_w 及黏度(25℃)的結果示於表 1。

【0135】 < 合成例 14 >

原料矽烷單體使用作為 Q 單體之四甲氧基矽烷、作為 T 單體之 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，反應溶劑使用 1-丙醇，觸媒使用氫氧化四甲基銨，並依據公知方法進行水解、聚縮合反應後，將反應液中和，對生成物進行分液萃取，去除溶劑等，以無色固形物的形式獲得聚矽氧烷化合物 14。將聚矽氧烷化合物 14 的組成比及 M_w 的結果示於表 1。再者，由於為固形物，故未測定黏度。

【0136】 將合成例 1～14 中所獲得之各聚矽氧烷化合物的組成、各構成單元的莫耳比、M_w 及黏度(25℃)匯總於表 1。

【0137】 [表 1]

合成例	Q單元構成單元(a)	T單元構成單元(b)			D單元構成單元(c)	M單元構成單元(d)	v/(v+w+x+y)	w/(v+w+x+y)	x/(v+w+x+y)	y/(v+w+x+y)	Mw	黏度 mPa·s (25℃)
		Si-AC	Si-MAC	Si-OX								
1	-	1	-	-	-	-	0	1	0	0	2330	5990
2	-	0.64	-	-	0.36	-	0	0.64	0.36	0	4800	2920
3	-	0.90	-	-	0.10	-	0	0.90	0.10	0	1200	1350
4	-	0.80	-	-	0.20	-	0	0.80	0.20	0	1160	1080
5	-	0.64	-	-	0.36	-	0	0.64	0.36	0	1970	550
6	-	0.51	-	-	0.49	-	0	0.51	0.49	0	1740	500
7	-	0.31	-	-	0.69	-	0	0.31	0.69	0	1440	190
8	-	0.72	-	-	-	0.28	0	0.72	0	0.28	1250	390
9	-	-	1	-	-	-	0	1	0	0	1840	3370
10	-	-	0.62	-	0.38	-	0	0.62	0.38	0	5290	1430
11	-	-	0.62	-	0.38	-	0	0.62	0.38	0	1680	1250
12	-	-	-	1	-	-	0	1	0	0	2300	30000
13	-	-	-	0.59	0.41	-	0	0.59	0.41	0	1900	4400
14	0.50	-	0.50	-	-	-	0.50	0.50	0	0	19200	-

A C：3 - 丙烯醯氧基丙基

M A C：3 - 甲基丙烯醯氧基丙基

O X：3 - [(3 - 乙基氧雜環丁烷 - 3 - 基) 甲氧基] 丙基

M e：甲基

V i：乙烯基

【0138】< 參考例 1 >

直接使用東亞合成股份有限公司 (Toagosei Company, Limited) 製造之 Aronix M-405 (二季戊四醇五丙烯酸酯及二季戊四醇六丙烯酸酯) 。

【0139】< 實施例 1 >

(1) 光硬化性底塗劑組成物的製備

分別稱取合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1 10 g、作為光自由基聚合起始劑之 1 - 羟基環己基苯基酮 (I G M RESINS B.V. 製造之 Omnirad 184，以下亦稱為 Om184) 0.3 g 及作為溶劑之丙二醇單丁基醚乙酸酯 (以

下亦稱為 PGB) 10 g，置於 50 mL 小瓶中，利用自轉 - 公轉混合機進行攪拌混合使之溶解，藉此製備光硬化性底塗劑組成物。

(2) 於樹脂基材上之塗佈及光硬化

於作為樹脂基材之聚碳酸酯（以下亦稱為 PC）製之板（三菱瓦斯化學股份有限公司（Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.）製造之 Lupilon NF-2000、厚度 1 mm）上，使用棒式塗佈機塗佈上述(1)中所製備之光硬化性組成物，形成厚度約 5 μm 的被膜後，以 65 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 5 分鐘乾燥去除溶劑。然後於下述條件下進行紫外線照射，而製作硬化物。

[紫外線照射條件]

燈：80 W/cm 高壓水銀燈

燈高度：10 cm

輸送帶速度：5.7 m/min

光照射強度：700 mW/cm²

每次通過的累計光量：360 mJ/cm²

氛圍：大氣中

通過次數：9 次

(3) 無機物質層的積層

於上述(2)中所製作之光硬化物上，利用下述裝置及條件藉由濺鍍積層鉑。鉑層的厚度約為 10 nm。

[鉑濺鍍條件]

真空裝置股份有限公司 (VACUUM DEVICE CO., LTD.) 製造之 MSP-1S 磁控濺鍍機

放電電流：30 mA、製程時間：20 秒

(4) 無機物質層的密接性試驗：附著性 (cross cut method)

針對藉由上述 (1) ~ (3) 所製作之積層體的無機物質層，依據 JIS K 5600-5-6 (ISO-2409) 評價密接性。以 25 格之中的發生剝離的格數進行評價，剝離數越少表示密接性越高。實施例 1 中，剝離格數為 2 格。

再者，於本評價中，樹脂基材與底塗劑組成物的光硬化物之間沒有發生剝離者。

將本實施例的結果匯總於表 2。

【0140】 < 實施例 2 >

使用聚甲基丙烯酸甲酯（以下亦稱為 PMMA）製之板（三菱化學股份有限公司 (Mitsubishi Chemical Co., Inc.) 製造之 Acrylite L、厚度 1 mm）代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0141】 < 實施例 3 >

藉由離子鍍法積層 SiO_2 代替鉑作為無機物質層，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。 SiO_2 層的厚度約為 200 nm。將結果示於表 2。

【0142】 < 實施例 4 >

藉由離子鍍法積層 ZrO_2 代替鉑作為無機物質層，除此以外，以與實施例1相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。 ZrO_2 層的厚度約為200 nm。將結果示於表2。

【0143】 < 實施例5 >

使用合成例2中所獲得之聚矽氧烷化合物2代替合成例1中所獲得之聚矽氧烷化合物1，除此以外，以與實施例1相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0144】 < 實施例6 >

使用合成例2中所獲得之聚矽氧烷化合物2代替合成例1中所獲得之聚矽氧烷化合物1，除此以外，以與實施例4相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0145】 < 實施例7 >

使用合成例2中所獲得之聚矽氧烷化合物2代替合成例1中所獲得之聚矽氧烷化合物1，除此以外，以與實施例3相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0146】 < 實施例8 >

使用合成例3中所獲得之聚矽氧烷化合物3代替合成例1中所獲得之聚矽氧烷化合物1，除此以外，以與實施例1相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0147】 < 實施例 9 >

使用合成例 4 中所獲得之聚矽氧烷化合物 4 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0148】 < 實施例 10 >

使用合成例 5 中所獲得之聚矽氧烷化合物 5 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0149】 < 實施例 11 >

使用聚對苯二甲酸乙二醇酯（以下亦稱為 PET）製之板（C.I. 他喜龍股份有限公司（C.I. TAKIRON Corporation）製造、厚度 1 mm）代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與實施例 10 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0150】 < 實施例 12 >

使用尼龍 6（以下亦稱為 Nylon 6）製之板（TP 技研股份有限公司（TP Giken Co., Ltd.）製造、厚度 1 mm）代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與實施例 10 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0151】 < 實施例 13 >

使用合成例 5 中所獲得之聚矽氧烷化合物 5 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 3 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0152】 < 實施例 1 4 >

使用合成例 5 中所獲得之聚矽氧烷化合物 5 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0153】 < 實施例 1 5 >

使用合成例 6 中所獲得之聚矽氧烷化合物 6 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0154】 < 實施例 1 6 >

使用合成例 7 中所獲得之聚矽氧烷化合物 7 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0155】 < 實施例 1 7 >

使用合成例 8 中所獲得之聚矽氧烷化合物 8 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0156】 < 實施例 18 >

使用合成例 9 中所獲得之聚矽氧烷化合物 9 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0157】 < 實施例 19 >

使用聚甲基丙烯酸甲酯代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與實施例 18 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0158】 < 實施例 20 >

使用合成例 9 中所獲得之聚矽氧烷化合物 9 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0159】 < 實施例 21 >

使用合成例 10 中所獲得之聚矽氧烷化合物 10 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0160】 < 實施例 22 >

使用合成例 10 中所獲得之聚矽氧烷化合物 10 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 3 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0161】 < 實施例 2 3 >

使用合成例 1 0 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1 0 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0162】 < 實施例 2 4 >

使用合成例 1 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1 1 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0163】 < 實施例 2 5 >

使用聚對苯二甲酸乙二醇酯代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與實施例 2 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0164】 < 實施例 2 6 >

使用尼龍 6 代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與實施例 2 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0165】 < 實施例 2 7 >

使用合成例 1 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1 1 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 3 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0166】 < 實施例 2 8 >

使用合成例 11 中所獲得之聚矽氧烷化合物 11 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0167】 < 實施例 29 >

分別稱取合成例 12 中所獲得之聚矽氧烷化合物 12 9 g、大賽璐股份有限公司製造之 Celloxide 2021P (3,4-環氧環己烷羧酸 3',4'-環氧環己基甲酯，以下亦稱為 CEL2021P) 1 g、作為光陽離子聚合起始劑之 PHOTO INITIATOR 2074 (索爾維日本股份有限公司 (Solvay Japan, Ltd.) 製造，以下亦稱為 PI2074) 0.2 g 及作為溶劑之 PGB 10 g，置於 50 mL 小瓶中，利用自轉-公轉混合機進行攪拌混合使之溶解，而製備光硬化性底塗劑組成物。

使用該組成物，以與實施例 1 的 (2) ~ (4) 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將其結果示於表 2。

【0168】 < 實施例 30 >

使用合成例 13 中所獲得之聚矽氧烷化合物 13 代替合成例 12 中所獲得之聚矽氧烷化合物 12，除此以外，以與實施例 29 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0169】 < 實施例 31 >

使用合成例 9 中所獲得之聚矽氧烷化合物 9 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 3

相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0170】 < 實施例32 >

藉由離子鍍法積層 SiO_2 代替鉑作為無機物質層，除此以外，以與實施例29相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0171】 < 實施例33 >

使用合成例14中所獲得之聚矽氧烷化合物14代替合成例1中所獲得之聚矽氧烷化合物1，除此以外，以與實施例3相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表2。

【0172】 < 實施例34 >

(1) 熱硬化性底塗劑組成物的製備

分別稱取合成例11中所獲得之聚矽氧烷化合物11 10 g、作為熱自由基聚合起始劑之2-乙基過氧基己酸第三丁酯（日油股份有限公司（NOF CORPORATION）製造之Perbutyl O，以下亦稱為PBO）0.1 g及作為溶劑之PGB 10 g，置於50 mL小瓶中，利用自轉-公轉混合機進行攪拌混合使之溶解，藉此製備熱硬化性底塗劑組成物。

(2) 於樹脂基材上之塗佈及熱硬化

於作為樹脂基材之聚碳酸酯（以下亦稱為PC）製之板（三菱瓦斯化學股份有限公司製造之Iupilon NF-2000、厚度1 mm）上，使用棒式塗佈機塗佈上述(1)中所製備之熱硬化性組成物，形成厚度約5 μm 的被膜後，

以 65°C 加熱 5 分鐘乾燥去除溶劑。然後於恆溫機內以 120°C 加熱 1 小時，而製作硬化物。

(3) 無機物質層的積層

於上述(2)中所製作之熱硬化物上，藉由離子鍍法積層 ZrO_2 。

(4) 無機物質層的密接性試驗：附著性 (cross cut method)

針對藉由上述(1)～(3)所製作之積層體的無機物質層，依據 JIS K5600-5-6 (ISO-2409) 評價密接性。以 25 格之中的發生剝離的格數進行評價，剝離數越少表示密接性越高。實施例 34 中沒有發生剝離之格，即為 0 格。

再者，於本評價中，樹脂基材與底塗劑組成物的熱硬化物之間沒有發生剝離者。

將本實施例的結果示匯總於表 2。

【0173】 < 實施例 35 >

分別稱取合成例 13 中所獲得之聚矽氧烷化合物 13.9 g、CEL2021P 1 g、作為熱陽離子聚合起始劑之 San-Aid SI-100L (三新化學工業股份有限公司製造，以下亦稱為 SI100L) 0.1 g 及作為溶劑之 PGB 10 g，置於 50 mL 小瓶中，利用自轉-公轉混合機進行攪拌混合使之溶解，而製備熱硬化性底塗劑組成物。

使用該組成物，將無機物質層設為 SiO_2 ，除此以外，以與實施例 34 的(2)～(4)相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將其結果示於表 2。

【0174】 < 比較例 1 >

使用參考例 1 所記載之 M - 4 0 5 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0175】 < 比較例 2 ~ 4 >

使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯或尼龍 6 代替聚碳酸酯作為樹脂基材，除此以外，以與比較例 1 相同的方式製作積層體，並評價各無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0176】 < 比較例 5 >

使用參考例 1 所記載之 M - 4 0 5 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 3 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0177】 < 比較例 6 >

使用參考例 1 所記載之 M - 4 0 5 代替合成例 1 中所獲得之聚矽氧烷化合物 1，除此以外，以與實施例 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0178】 < 比較例 7 ~ 1 0 >

使用聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯或尼龍 6 作為樹脂基材，不設置無機物質積層用底塗層，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作積層體，並評價各無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0179】 < 比較例 1 1 >

不設置無機物質積層用底塗層，除此以外，以與實施例 3 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0180】 < 比較例 1 2 >

不設置無機物質積層用底塗層，除此以外，以與實施例 4 相同的方式製作積層體，並評價無機物質層的密接性。將結果示於表 2。

【0181】 (5) 溫水處理後的無機物質層的密接性試驗：附著性 (cross cut method)

< 實施例 3 6 ~ 4 1 >

將以實施例 3、實施例 3 1、實施例 2 2、實施例 2 7、實施例 3 2 及實施例 3 3 的方式製作之積層體，於 90℃ 的溫水中浸漬 2 小時後，於室溫下乾燥 17 小時（以下亦稱為「溫水處理後」），以與實施例 1 (4) 相同的方式評價各無機物質層的密接性。將結果示於表 3。

【0182】 < 比較例 1 3 及 1 4 >

將以比較例 5 及比較例 1 1 的方式製作之積層體，於 90℃ 的溫水中浸漬 2 小時後，於室溫下乾燥 17 小時，之後，以與實施例 1 (4) 相同的方式評價各無機物質層的密接性。將結果示於表 3。

【0183】 (6) 無機物質層的耐擦傷性試驗：刮痕試驗

< 實施例 4 2 >

針對使用聚矽氧烷化合物 1，使用 PC 作為樹脂基材，使用 SiO₂ 作為無機物質層，以上述實施例 3 的方式製作之積

層體的無機物質層，依據下述條件實施刮痕試驗而測定臨界負載值，從而評價無機物質層的耐擦傷性。

使用裝置：力士科股份有限公司(RHESCA Co., LTD.)
製造之微刮痕試驗機(CSR-5000)

劃針(stylus)(尖端針)直徑：25 μm

刮痕速度：10 $\mu\text{m}/\text{sec}$

振幅：100 μm

壓印負載：10 mN/sec

其結果為，臨界負載值為42.1 mN 。將結果示於表4。
該值越大表示耐擦傷性越高。

【0184】 <實施例43～56>

使用聚矽氧烷化合物1、5、9或11，使用PC、PMMA或PET作為樹脂基材，使用 SiO_2 或 ZrO_2 作為無機物質層，除此以外，以與實施例42相同的方式製作積層體，並評價各無機物質層的耐擦傷性。將結果示於表4。

【0185】 <實施例57>

使用聚矽氧烷化合物12，使用PC作為樹脂基材，以上述實施例29的方式於PC上形成無機物質積層用硬化物後，藉由離子鍍法積層 SiO_2 。針對所製作之積層體，以與實施例42相同的方式評價無機物質層的耐擦傷性。其結果為，臨界負載值為51.1 mN 。將結果示於表4。

【0186】 <實施例58>

使用聚矽氧烷化合物 13，除此以外，以與實施例 57 相同的方式對所製作之積層體評價無機物質層的耐擦傷性。其結果為，臨界負載值為 69.3 mN。將結果示於表 4。

【0187】 < 實施例 59 >

使用聚矽氧烷化合物 11，使用 PC 作為樹脂基材，以上述實施例 34 的方式於 PC 上形成無機物質積層用硬化物後，藉由離子鍍法積層 ZrO_2 。針對所製作之積層體，以與實施例 42 相同的方式評價無機物質層的耐擦傷性。其結果為，臨界負載值為 63.9 mN。將結果示於表 4。

【0188】 < 實施例 60 >

使用聚矽氧烷化合物 13，使用 PC 作為樹脂基材，以上述實施例 35 的方式於 PC 上形成無機物質積層用硬化物後，藉由離子鍍法積層 SiO_2 。針對所製作之積層體，以與實施例 42 相同的方式評價無機物質層的耐擦傷性。其結果為，臨界負載值為 68.7 mN。將結果示於表 4。

【0189】 < 比較例 15 ~ 19 >

使用參考例 1 所記載之 M-405 代替聚矽氧烷化合物，使用 PMMA 或 PET 作為樹脂基材，除此以外，以與上述比較例 5 或 6 相同的方式製作以 PC、PMMA 或 PET 為樹脂基材且以 SiO_2 或 ZrO_2 為無機物質層之積層體，以與上述實施例 42 相同的方式評價各無機物質層的耐擦傷性。將結果示於表 4。

【0190】 < 比較例 20 ~ 24 >

不使用參考例 1 所記載之 M - 4 0 5，除此以外，以與比較例 1 5 ～ 1 9 相同的方式評價各無機物質層的耐擦傷性。將結果示於表 4。

【0191】 [表 2]

	無機物質積層用底塗劑組成物						樹脂 基材	無機 物質層	密接性 試驗
	聚矽氧烷化合物			聚合性 化合物	聚合 起始劑	溶劑			25 格中發 生剝離的 格數
		聚合 性基	構成 單元						
實施 例 1	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PC	Pt	2
實施 例 2	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PMMA	Pt	3
實施 例 3	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	5
實施 例 4	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	4
實施 例 5	聚矽氧烷化合物 2	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	0
實施 例 6	聚矽氧烷化合物 2	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	1
實施 例 7	聚矽氧烷化合物 2	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	0
實施 例 8	聚矽氧烷化合物 3	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	1
實施 例 9	聚矽氧烷化合物 4	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	1
實施 例 10	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	1
實施 例 11	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PET	Pt	0
實施 例 12	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	Nylon 6	Pt	1
實施 例 13	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	1
實施 例 14	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	0
實施 例 15	聚矽氧烷化合物 6	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	1
實施 例 16	聚矽氧烷化合物 7	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	3
實施 例 17	聚矽氧烷化合物 8	AC	T,M	-	Om184	PGB	PC	Pt	2
實施 例 18	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PC	Pt	4
實施 例 19	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PMMA	Pt	3
實施 例 20	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	4
實施 例 21	聚矽氧烷化合物 10	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	0
實施 例 22	聚矽氧烷化合物 10	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	0

實施 例 23	聚矽氧烷化合物 10	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	0
實施 例 24	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	Pt	0
實施 例 25	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PET	Pt	1
實施 例 26	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	Nylon 6	Pt	2
實施 例 27	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	1
實施 例 28	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	0
實施 例 29	聚矽氧烷化合物 12	OX	T	CEL2021P	PI2074	PGB	PC	Pt	2
實施 例 30	聚矽氧烷化合物 13	OX	T,D	CEL2021P	PI2074	PGB	PC	Pt	0
實施 例 31	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	5
實施 例 32	聚矽氧烷化合物 12	OX	T	CEL2021P	PI2074	PGB	PC	SiO ₂	2
實施 例 33	聚矽氧烷化合物 14	MAC	Q,T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	5
實施 例 34	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	PBO	PGB	PC	ZiO ₂	0
實施 例 35	聚矽氧烷化合物 13	OX	T,D	CEL2021P	SI100L	PGB	PC	SiO ₂	0
比較 例 1	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PC	Pt	11
比較 例 2	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PMMA	Pt	6
比較 例 3	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PET	Pt	11
比較 例 4	-	-	-	M-405	Om184	PGB	Nylon 6	Pt	6
比較 例 5	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PC	SiO ₂	12
比較 例 6	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PC	ZiO ₂	7
比較 例 7	-	-	-	-	-	-	PC	Pt	14
比較 例 8	-	-	-	-	-	-	PMMA	Pt	9
比較 例 9	-	-	-	-	-	-	PET	Pt	14
比較 例 10	-	-	-	-	-	-	Nylon 6	Pt	13
比較 例 11	-	-	-	-	-	-	PC	SiO ₂	17
比較 例 12	-	-	-	-	-	-	PC	ZiO ₂	10

【0192】 [表 3]

	表 2 的對 應	無機物質積層用底塗劑組成物						樹 脂 基 材	無 機 物 質 層	密接性試驗	
		聚矽氧烷化合物			聚合性 化合物	聚合 起始劑	溶 劑			25 格中發生 剝離的格數	
			聚合 性基	構成 單元						溫水 處理 前	溫水 處理 後
實施 例 36	實施 例 3	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	5	4
實施 例 37	實施 例 31	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	5	5
實施 例 38	實施 例 22	聚矽氧烷化合物 10	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	0	0
實施 例 39	實施 例 27	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	1	1
實施 例 40	實施 例 32	聚矽氧烷化合物 12	OX	T	CEL2021P	PI2074	PGB	PC	SiO ₂	2	0
實施 例 41	實施 例 33	聚矽氧烷化合物 14	MAC	Q,T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	5	5
比較 例 13	比較 例 5	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PC	SiO ₂	12	25
比較 例 14	比較 例 11	-	-	-	-	-	-	PC	SiO ₂	17	25

【0193】 [表 4]

	無機物質積層用底塗劑組成物						樹脂 基材	無機 物質層	耐擦 傷性
	聚矽氧烷化合物			聚合性 化合物	聚合 起始劑	溶劑			臨界負載值 mN
		聚合 性基	構成 單元						
實施 例 42	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	42.1
實施 例 43	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PMMA	SiO ₂	95.2
實施 例 44	聚矽氧烷化合物 1	AC	T	-	Om184	PGB	PET	SiO ₂	59.2
實施 例 45	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	62.3
實施 例 46	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PMMA	SiO ₂	138.8
實施 例 47	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PET	SiO ₂	88.9
實施 例 48	聚矽氧烷化合物 5	AC	T,D	-	Om184	PGB	PMMA	ZrO ₂	114.1
實施 例 49	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	49.4
實施 例 50	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PMMA	SiO ₂	134.6
實施 例 51	聚矽氧烷化合物 9	MAC	T	-	Om184	PGB	PET	SiO ₂	78.3
實施 例 52	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	SiO ₂	71.1
實施 例 53	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PMMA	SiO ₂	146.4
實施 例 54	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PET	SiO ₂	81.5

實施例 55	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PC	ZrO ₂	64.1
實施例 56	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	Om184	PGB	PMMA	ZrO ₂	132.1
實施例 57	聚矽氧烷化合物 12	OX	T	CEL2021P	PI2074	PGB	PC	SiO ₂	51.1
實施例 58	聚矽氧烷化合物 13	OX	T,D	CEL2021P	PI2074	PGB	PC	SiO ₂	69.3
實施例 59	聚矽氧烷化合物 11	MAC	T,D	-	PBO	PGB	PC	ZiO ₂	63.9
實施例 60	聚矽氧烷化合物 13	OX	T,D	CEL2021P	SI100L	PGB	PC	SiO ₂	68.7
比較例 15	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PC	SiO ₂	95.6
比較例 16	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PMMA	SiO ₂	152.2
比較例 17	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PET	SiO ₂	64.4
比較例 18	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PC	ZrO ₂	56.0
比較例 19	-	-	-	M-405	Om184	PGB	PMMA	ZrO ₂	299.0
比較例 20	-	-	-	-	-	-	PC	SiO ₂	18.4
比較例 21	-	-	-	-	-	-	PMMA	SiO ₂	43.5
比較例 22	-	-	-	-	-	-	PET	SiO ₂	16.9
比較例 23	-	-	-	-	-	-	PC	ZrO ₂	50.8
比較例 24	-	-	-	-	-	-	PMMA	ZrO ₂	80.5

【0194】 由表 2 明確可知，本發明的無機物質層積層用底塗層均具有與樹脂基材及無機物質層的良好密接性。實施例 1 ～ 35 的與無機物質層的密接性 (0 ～ 5) ，與使用不含聚矽氧烷之底塗層時的比較例 1 ～ 6 的密接性 (6 ～ 12) 及不使用底塗層之比較例 7 ～ 12 的密接性 (9 ～ 17) 中的任一個相比，對各種樹脂基材及各種無機物質層均顯示出更優異的密接性。

並且，由表 2 可知，包含具有 T 單元及 D 單元作為構成單元之聚矽氧烷化合物的底塗層，與包含僅由 T 單元構成之聚矽氧烷化合物的底塗層相比，與無機物質層的密接性更優異。該情況藉由將除聚矽氧烷化合物以外的全部條件齊

備之情形加以比較而更明確地知曉，例如將實施例 1、3 及 4 與實施例 5～10 及 13～15 加以比較，將實施例 18 及 20 與實施例 21、23 及 24 加以比較，將實施例 29 與實施例 30 加以比較。

再者，實施例 16 由於與無機物質層的密接性為「3」，儘管優異，但與包括其他 T 單元及 D 單元的情況相比，密接性稍遜色，故可知 D 單元所佔比例即 $x/(v+w+x+y)$ 的值較佳為小於實施例 16 所含之聚矽氧烷化合物 7 時的 0.69。

【0195】 由表 3 明確可知，本發明的無機物質層積層用底塗層即便於溫水處理後亦均具有與樹脂基材及無機物質層的良好密接性。實施例 36～41 的與無機物質層的密接性(0～5)，與使用不含聚矽氧烷之底塗層時的比較例 13 的密接性(25)及不使用底塗層之比較例 14 的密接性(25)中的任一個相比，溫水處理後的密接性均更優異。

【0196】 由表 2～表 4 明確可知，本發明的無機物質層積層用底塗層均可兼顧與樹脂基材及無機物質層的良好密接性、與積層體的無機物質層的耐擦傷性，實用性優異。該情況例如根據與表 2 的實施例 3 相同的積層體的實施例 42、及作為其變化例之實施例 43～60 的結果而得以明確。對此，表 4 的比較例 15～19 均是使包含不含聚矽氧烷化合物之多官能性單體之硬化性組成物硬化而成，耐擦傷性有時較高，但與無機物質層的密接性不充分，並不實用。該情況由例如根據與表 2 的比較例 5 及 6 相同的積層體的比較例 15 及 18 的結果而得以明確。

並且，由表4可知，包含具有T單元及D單元作為構成單元之聚矽氧烷化合物的底塗層，與包含僅由T單元構成之聚矽氧烷化合物的底塗層相比，積層於其上之無機物質層的耐擦傷性更優異。該情況藉由將除聚矽氧烷化合物以外的全部條件齊備之情形加以比較而更明確地知曉，例如將實施例42～44與實施例45～47加以比較，將實施例49～51與實施例52～54加以比較，將實施例57與實施例58加以比較。

因此，包含具有T單元及D單元作為構成單元之聚矽氧烷化合物的底塗層，尤其兼顧與無機物質層的密接性、與所積層之無機物質層的耐擦傷性的兩物性且均較優異，從而實用性更優異。

[產業上之可利用性]

【0197】 作為本發明的積層體的用途，可列舉例如：客車、卡車、機車、公車等汽車車體的外板部；汽車零件；行動電話、聲訊機器等家庭電氣製品的外板部等。

並且，可用於光學元件、液晶顯示器或有機EL顯示器等顯示裝置、半導體裝置、薄膜太陽電池等各種裝置中的要求防濕性的部位或零件、食品、衣料品、電子零件等的包裝所使用之包裝材料。

並且，可作為用作顯示器基板、觸控面板、附帶透明電極之薄膜、透鏡片、光波導路、太陽電池基板、光碟、各種透明基板等的修飾膜之修飾印刷薄膜積層體來使用。

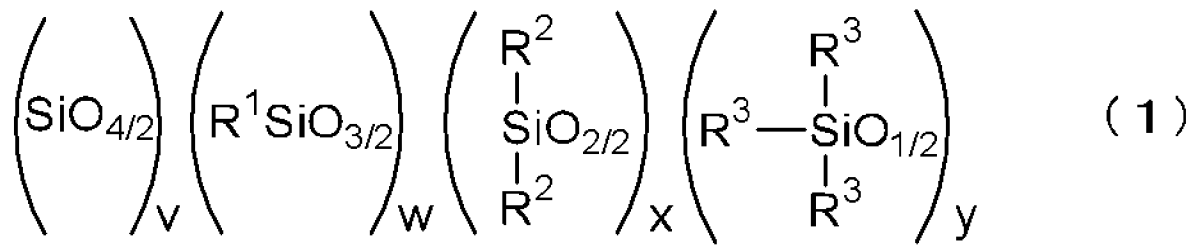
關於無機物質層或積層體所具有之功能，可列舉抗反射、防霧、氣體阻隔、硬塗、耐擦傷、耐磨損、設計、抗靜電、導電、耐濕、耐候、耐光、防水、防油、防污、抗菌、抗病毒、抗生物活性、耐紫外線、耐宇宙輻射、耐氧電漿、耐原子態氧等。

【0198】 2021年2月5日所申請之日本專利申請2021-017829號所揭示之內容整體作為參照而併入本說明書中。

關於本說明書中所記載之全部文獻、專利申請及技術規格，以與具體且個別地記載將各個文獻、專利申請及技術規格作為參照而併入之情形同等的程度作為參照而併入本說明書中。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種無機物質層積層用底塗劑組成物，其塗佈於樹脂基材上，以利用乾式成膜法於樹脂基材上積層無機物質層，其特徵在於，包含由下述式(1)表示之聚矽氧烷化合物、以及自由基聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑：



式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地表示碳數 1 ~ 10 之烷基、碳數 7 ~ 10 之芳烷基、碳數 6 ~ 10 之芳基、碳數 2 ~ 8 之不飽和烴基、或者具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基，該烷基、芳烷基、芳基、不飽和烴基、(甲基)丙烯醯基、環氧基及氧雜環丁基可經選自由鹵素原子、烴基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基氧基及氧基所組成之群組中的至少一種取代， R^1 、 R^2 及 R^3 之中的至少一個為具有(甲基)丙烯醯基、環氧基或氧雜環丁基之一價有機基， R^1 、 R^2 及 R^3 可相互相同亦可不同；式(1)中， v 、 w 、 x 及 y 分別意指於 v 、 w 、 x 及 y 合計量中的比例， w 表示 1 以下的正數， v 、 x 及 y 分別獨立地表示 0 或小於 1 的正數。

【請求項2】 如請求項1所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，該式(1)中的 x 為小於 1 的正數。

【請求項3】 如請求項1所述之無機物質層積層用底塗劑

組成物，其中，該乾式成膜法為物理蒸鍍法。

【請求項4】 如請求項1所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，滿足 $0.3 \leq \{w/(v+w+x+y)\} \leq 1.0$ 且 $0 \leq \{x/(v+w+x+y)\} \leq 0.7$ 。

【請求項5】 如請求項1所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，滿足 $0.5 \leq \{w/(v+w+x+y)\} \leq 1.0$ 且 $0 \leq \{y/(v+w+x+y)\} \leq 0.5$ 。

【請求項6】 如請求項1所述之無機物質層積層用底塗劑組成物，其中，該聚矽氧烷化合物於 25℃ 的黏度為 10 ~ 1,000,000 mPa·s。

【請求項7】 一種無機物質層積層用硬化物，其是使如請求項1至6中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物硬化而成。

【請求項8】 一種積層體，其包含如請求項7所述之無機物質層積層用硬化物、樹脂基材及無機物質層。

【請求項9】 如請求項8所述之積層體，其中，於劃格剝離試驗中的該無機物質層對於該無機物質層積層用硬化物的密接性評價中，25格中有5格以下剝離。

【請求項10】 一種如請求項7所述之無機物質層積層用硬化物的製造方法，其包括以下步驟：對如請求項1至6中任一項所述之無機物質層積層用底塗劑組成物照射活性能量線使之硬化。

【請求項11】 一種如請求項8或9所述之積層體的製造方法，其包括以下步驟：對如請求項1至6中任一項所述之

無機物質層積層用底塗劑組成物照射活性能量線使之硬化。