

380152

公告本

87.10.14 修正
年 月 日
補充

申請日期	85.9.26
案 號	85111810
類 別	C09D183/04, 161/66

A4
C4Int. Cl⁶

(以上各欄由本局填註)

380152

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	形成耐磨性被膜之被覆組成物 (87年10月14日修正)
	英 文	COATING COMPOSITION FOR FORMING THE ABRASION-RESISTENT COATING-FILM
二、發明 創作人	姓 名	1. 福島 洋 2. 田村 操 3. 竹本 脩 4. 米倉 克實
	國 籍	1-4 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 愛知縣名古屋市東區砂田橋4丁目1番60號 三菱レイヨン株式會社 商品開發研究所內 2-4 同上所
	姓 名 (名稱)	三菱麗陽股份有限公司 (三菱レイヨン株式會)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區京橋二丁目3番19號
三、申請人	代 表 人 姓 名	田口 榮一

-1-

380152

公告本

87.10.14 修正
年 月 日
補充

申請日期	85.9.26
案 號	85111810
類 別	C09D183/04, 161/06

Int. Cl⁶A4
C4

380152

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	形成耐磨性被膜之被覆組成物 (87年10月14日修正)
	英 文	COATING COMPOSITION FOR FORMING THE ABRASION-RESISTENT COATING-FILM
二、發明 創作人	姓 名	1. 福島 洋 2. 田村 操 3. 竹本 脩 4. 米倉 克實
	國 籍	1-4 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 愛知縣名古屋市東區砂田橋4丁目1番60號 三菱レイヨン株式會社 商品開發研究所內 2-4 同上所
	姓 名 (名稱)	三菱麗陽股份有限公司 (三菱レイヨン株式會)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區京橋二丁目3番19號
三、申請人	代 表 人 姓 名	田口 榮一

-1-

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
1995年 9月 20日 特願平 7-264712號

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(2)

按照此方法，雖可得具備高度耐磨性的塑膠成型品，但在耐久性和耐候性方面尚未能令人滿意，又因被膜的主成份為上述矽烷化合物的部份水解縮合物與膠體氧化矽組成之塗料，故密接性不充分。

為得改良密接性的被膜，對塑膠成型品預先實施丙烯酸系或矽酮系等底塗處理，呈現該成型品與底塗的密接性，再將上述塗料塗佈於底塗層上加以硬化，而開發出改善該底塗層與被覆材層之密接性。可是，此塗佈法的處理步驟複雜，未賦有令人滿意的性能。又因塗佈硬化時間長，經濟上不利，生產性亦劣。

此缺點之改善方法，在特表昭 57-500984 號（美國專利第 4348462 號）公報中，揭示將膠體氧化矽和含少量具有異丁烯醯氧基或縮水甘油基的烷氧基矽烷為主成份，做為非甲矽烷基丙烯酸酯，當做提高與塑膠成型品表面密接性的紫外線硬化性塗料，並將此塗料塗佈於塑膠成型品表面，再照射紫外線加以硬化，而得具有耐磨性被膜之塑膠成型品之方法。另特開昭 58-1756 號（美國專利第 4455205、4486504 和 4491508 號）公報，揭示含少量膠體氧化矽、甲矽烷丙烯酸酯之加水分解物為主成份的多官能丙烯酸酯之光聚合引發劑，而不含有實質上非聚合性有機溶劑之被覆材料組成物，又特開平 4-214743 號（美國特許第 5258225 和 5426131 號）公報，揭示含有少量以自由基聚合物矽烷加以化學改質之膠體氧化矽為主成份的多官能丙烯酸酯，和特定構造的多官能丙烯酸胺基甲

五、發明說明(1)

技術範疇

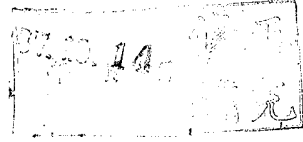
本發明係關於可形成耐磨性被膜之被覆組成物，以及該被膜所被覆之物品，尤指利用活性能量射線照射，可在基材表面形成透明性、耐磨性、表面平滑性、耐熱性、耐藥品性、耐久性、耐候性，以及與基材之密接性優良的交聯硬化被膜所構成耐磨性被膜之被覆組成物，以及該被膜所被覆物品。

背景技術

聚異丁烯酸甲酯樹脂、聚異丁烯醯亞胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚烯烴樹脂等合成樹脂成型品，比玻璃製品輕，而耐衝擊性優。另有透明性良好且成型加工容易等各種優點。近年來，應用在汽車用窗材、前燈、尾燈等，以及建築用窗材、高速公路防音牆等各種範疇。

反之，此等合成樹脂成型品，由於表面耐磨性不足，與其他硬物體或砂塵等接觸、摩擦、刮擦時，表面容易損傷。表面發生損傷，會顯著降低成型品的商品價值，短期間內即無法使用，故亟需改良表面耐磨性。而做成上述汽車用材料使用時，尤以耐候性為重要條件。

關於合成樹脂成型品此類缺點的改良方法，就習知加以種種研究，有例如將烷基三烷氧基矽烷為主成份的矽烷化合物之部份水解縮合物與膠體氧化矽組成之塗料，塗佈於成型品成份，再經加熱處理，形成交聯硬化被膜之耐磨性改良方法（美國專利4006271號說明書）。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

(式中 X^1 , X^2 和 X^3 表示丙烯醯基、異丁烯醯基、氫或烷基，其中至少其二具有丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基， R^4 , R^5 和 R^6 為氧化烯基或聚氧化烯基) 所示聚(甲基)丙烯醯氧基烷基異氰酸酯 30~90 重量份，和 (b-2) 一分子中具有至少二個(甲基)丙烯醯氧基，具備脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯 10~70 重量份(惟 (b-1) 成份和 (b-2) 成份合計為 100 重量份) 組成之單體混合物 45~95 重量份，以及

(C) 光聚合引發劑 0.01~5 重量份(惟 (A)~(C) 成份合計 100 重量份)。

發明之較佳實施例

茲就本發明形成耐磨性被膜之被覆組成物(以下簡稱被覆組成物)的組成份說明如下。

關於紫外線硬化性矽酮成份(A)

(A) 成份的紫外線硬化性矽酮，係由 (a-1) 成份的膠體氧化矽微粒，以 (a-2) 成份的上述通式 (I) 所示自由基聚合物矽烷化合物或其水解物，加以化學改質。

以下詳述 (a-1) 成份和 (a-2) 成份：

(a-1) 成份

(a-1) 成份的膠體氧化矽微粒，係將一次粒徑 1~200 nm 的無水矽酸超微粒，分散於水或有機溶劑。

膠體氧化矽所用分散溶劑，有水；甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、異丁醇、正丁醇等醇系溶劑；乙二醇等多元醇系溶劑；乙基溶纖素、丁基溶纖素等多元醇衍生物

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

按照此方法，雖可得具備高度耐磨性的塑膠成型品，但在耐久性和耐候性方面尚未能令人滿意，又因被膜的主成份為上述矽烷化合物的部份水解縮合物與膠體氧化矽組成之塗料，故密接性不充分。

為得改良密接性的被膜，對塑膠成型品預先實施丙烯酸系或矽酮系等底塗處理，呈現該成型品與底塗的密接性，再將上述塗料塗佈於底塗層上加以硬化，而開發出改善該底塗層與被覆材層之密接性。可是，此塗佈法的處理步驟複雜，未賦有令人滿意的性能。又因塗佈硬化時間長，經濟上不利，生產性亦劣。

此缺點之改善方法，在特表昭 57-500984 號（美國專利第 4348462 號）公報中，揭示將膠體氧化矽和含少量具有異丁烯醯氧基或縮水甘油基的烷氧基矽烷為主成份，做為非甲矽烷基丙烯酸酯，當做提高與塑膠成型品表面密接性的紫外線硬化性塗料，並將此塗料塗佈於塑膠成型品表面，再照射紫外線加以硬化，而得具有耐磨性被膜之塑膠成型品之方法。另特開昭 58-1756 號（美國專利第 4455205、4486504 和 4491508 號）公報，揭示含少量膠體氧化矽、甲矽烷丙烯酸酯之加水分解物為主成份的多官能丙烯酸酯之光聚合引發劑，而不含有實質上非聚合性有機溶劑之被覆材料組成物，又特開平 4-214743 號（美國特許第 5258225 和 5426131 號）公報，揭示含有少量以自由基聚合物矽烷加以化學改質之膠體氧化矽為主成份的多官能丙烯酸酯，和特定構造的多官能丙烯酸胺基甲

五、發明說明(6)

；丁酮、甲基異丁基甲酮、二丙酮醇等酮系溶劑；2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、四氫呋喃丙烯酸酯等單體類，其中以C₃以下醇系溶劑在與(a-2)成份的化學改質反應步驟方面尤佳。

此等膠體氧化矽按已知方法產銷中，一次粒徑以1~200nm為佳，而以5~80nm尤佳。粒徑在1nm以下時，在由(a-2)成份的化學改質反應步驟中引起凝膠化，而一次粒徑超過200nm時，由含氧化矽微粒的被覆組成物形成之硬化被膜，會降低透明性，故不宜。

膠體氧化矽對本發明被覆組成物所形成硬化被膜的耐磨性，有顯著的改善作用，尤其是矽砂等微粒，對硬化被膜的耐磨性有很大改善效果。然而，膠體氧化矽單獨分散於紫外線硬化型被覆材組成物中時，其分散性相當不足，使用此被覆組成物時，對合成樹脂成型品表面之密接性不佳。

在本發明中，由於使用膠體氧化矽經(a-2)成份化學改質者，得以顯著改善上述難題。尤其是(a-1)成份與(a-2)成份的反應度愈高，所得(A)成份與(B)成份的相容性愈佳，可提高硬化被膜的耐磨性、耐候性、耐久生。

(a-2)成份：

上述通式(I)所示(a-2)成份之自由基聚合物矽烷化合物，或其水解物，與(a-1)成份之膠體氧化矽反應，可提高與(B)成份的多官能(甲基)丙烯酸酯之相容性。

五、發明說明(3)

酸乙酯組成之紫外線硬化型被覆材組成物。

形成此等耐磨性被膜被覆組成物，與可實施底塗處理的基材之密接性優良，可試圖縮短塗佈硬化時間，惟所形成被膜發生渾濁，難以獲得完全透明的硬化被膜，同時，耐候性與耐磨性等的耐久性不充分平衡。

本發明人等，就上述問題進行原因解析，發現由於膠體氧化矽與自由基聚合性矽烷化合物之縮合反應不充分，成為所得化學改質過膠體氧化矽與多官能丙烯酸酯相溶性不佳之原因，如特開平3-275769號公報所示，提供一種光聚合性被覆材組成物，由含有藉(甲基)丙烯醯氧基矽烷進行充分縮合反應而化學改質的膠體氧化矽之雙(丙烯醯氧基乙基)羥乙基異氰酸酯，和光聚合引發劑所組成。

由此被覆組成物形成的硬化被膜，而渾濁，而是透明、光學特性良好、具有摩耗試驗、鋼綿試驗等耐磨性和耐候性較好之特徵，惟熱循環試驗時，在硬化被膜有發生龜裂的問題，成為未具有充分特性之紫外線硬化型被覆材。

本發明人等就上述問題進行原因解析，發現原因在於藉膠體氧化矽和(甲基)丙烯醯氧基矽烷化合物充分進行縮合反應時，經化學改質的膠體氧化矽和雙(丙烯醯氧基乙基)羥乙基異氰酸酯之相溶性，可以改進到相當程度，惟相溶性仍未達充分程度，因此在形成硬化被膜的過程中，無法充分抑制二成份的相分離。

五、發明說明(14)

油醚、縮水甘油基異丁烯酸酯等，單環氧化合物與丙烯酸或異丁烯酸之加成反應物；聚乙二醇、聚丙二醇之單(甲基)丙烯酸酯；聚己內酯二醇之單(甲基)丙烯酸酯，本發明中C₄以下的羥烷基(甲基)丙烯酸酯，以與(A)成份相溶性優者為佳，尤以2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、2-羥丁基丙烯酸酯、4-羥丁基丙烯酸酯。

聚異氰酸酯、各種二醇、與含羥基的(甲基)丙烯酸酯之反應，是在二月桂酸正丁基錫等系觸媒存在下，使用異氰酸酯基和羥基大約等量，在60~70℃加熱數小時。反應物一般多為高黏性，宜在反應中或反應完成後，以有機溶劑或其他稀釋單體加以稀釋。

本發明(b-1)成份，雖可用上述聚異氰酸酯化合物與含羥基的(甲基)丙烯酸酯反應所得聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，惟就與(A)成份的相溶性觀點言，以下述通式(Ⅲ)所示聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯為佳。其中特別是相對於異佛爾酮二異氰酸酯1莫耳，以羥烷基(甲基)丙烯酸酯2~2.5莫耳加以反應而得聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，由此所得硬化被膜的耐熱性和耐候性優為佳。

此莫耳比在2以下時，聚異氰酸酯成份含有剩餘未反應，殘餘異氰酸酯會與水份反應生成尿素，則硬化被膜隨時間變化，發生膜變黃等不當情形。此莫耳比在2.5以上時，由於含羥基的(甲基)丙烯酸酯剩餘過多，硬化被膜會親水化，使耐水性或耐候性惡化。

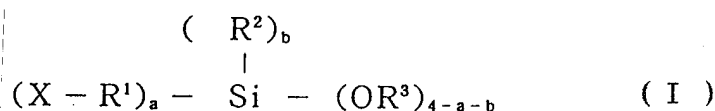
五、發明說明 (4)

發明之揭示

本發明基於上述觀點，藉併用聚(丙烯醯氧基烷基)異氰酸酯與具有脂環式骨架的聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，做為多官能丙烯酸酯，即可充分抑制硬化被膜中膠體氧化矽的相分離，在熱循環試驗中不發生龜裂，可形成具有優良耐熱性的硬化被膜，同時可形成格外提高耐磨性和耐候性平衡的被膜之被覆組成物，而完成本發明。

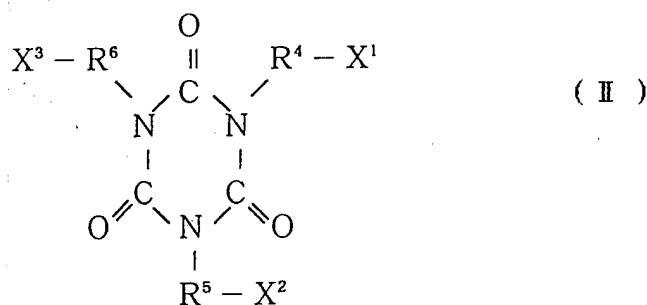
即，本發明形成耐磨性被膜之被覆組成物，及該被膜所被覆物品，係包括：

(A) 由 (a-1) 膠體氧化矽微粒 40-90 重量% (指固體成份)，以 (a-2) 如下通式 (I)



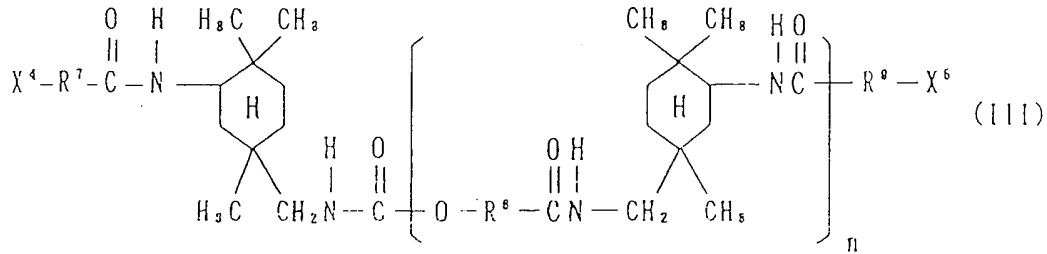
(式中 X 為 $CH_2=CH-COO-$ 基， $CH_2C(CH_3)-COO-$ 基或 $CH_2=CH-$ 基， R^1 為 C_8 以下烷撐基， R^2 ， R^3 為 $C_1 - 8$ 烷基，a 為 1 ~ 3 正整數，b 為 0 ~ 2 正整數，惟 a+b 為 1 ~ 3 正整數) 所示自由基聚合性矽烷化合物，或其水解物 10~60 重量% (指固體成份) 化學改質過之紫外線硬化性矽酮 1 ~ 50 重量份 (指固體成份)。

(B) 由 (b-1) 下列通式 (II)



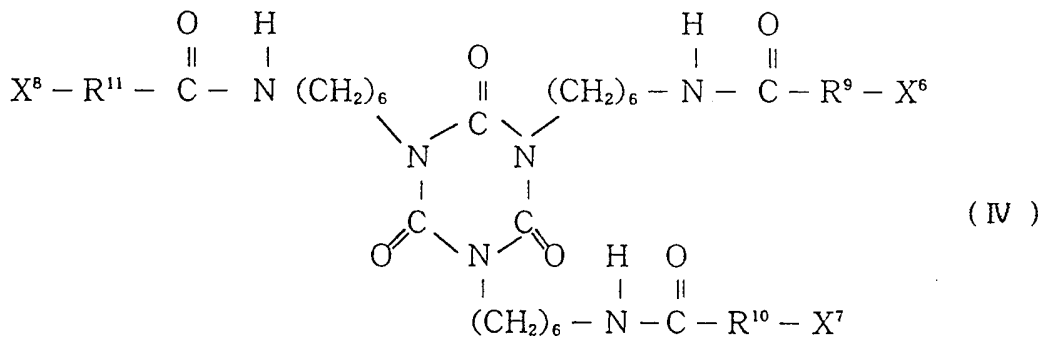


五、發明說明 (15)



式中 X⁴ , X⁵ 代表丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基, R⁷ , R⁸ 代表烷撐氧基或聚烷撐氧基, n 代表 0 ~ 5 的整數。

又, (b-2) 成份以使用如下通式 (IV) 所示聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯為佳。



式中 X⁶ , X⁷ 和 X⁸ 為丙烯醯氧基與異丁烯醯氧基, R⁹ , R¹⁰ 和 R¹¹ 為烷撐氧基或聚烷撐氧基。

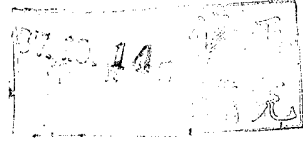
此等(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯可以一種或二種混合使用。

(b-1) 成份與 (b-2) 成份的使用比例, 按重量比 (b-1) / (b-2) = 30 ~ 90 / 10 ~ 70, 以 40 ~ 80 / 20 ~ 60 (合計 100 重量份) 為佳。使用比例不符上述範圍時, 例如 (b-2) 成份在 70 重量份以上時, 硬化被膜的耐磨性或密接性會下降, 另一方面, 在 10 重量份以下時, 與紫外線硬化性矽酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準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

五、發明說明(5)

(式中 X^1 , X^2 和 X^3 表示丙烯醯基、異丁烯醯基、氫或烷基，其中至少其二具有丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基， R^4 , R^5 和 R^6 為氧化烯基或聚氧化烯基) 所示聚(甲基)丙烯醯氧基烷基異氰酸酯 30~90 重量份，和 (b-2) 一分子中具有至少二個(甲基)丙烯醯氧基，具備脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯 10~70 重量份(惟 (b-1) 成份和 (b-2) 成份合計為 100 重量份) 組成之單體混合物 45~95 重量份，以及

(C) 光聚合引發劑 0.01~5 重量份(惟 (A)~(C) 成份合計 100 重量份)。

發明之較佳實施例

茲就本發明形成耐磨性被膜之被覆組成物(以下簡稱被覆組成物)的組成份說明如下。

關於紫外線硬化性矽酮成份(A)

(A) 成份的紫外線硬化性矽酮，係由 (a-1) 成份的膠體氧化矽微粒，以 (a-2) 成份的上述通式(I)所示自由基聚合物矽烷化合物或其水解物，加以化學改質。

以下詳述 (a-1) 成份和 (a-2) 成份：

(a-1) 成份

(a-1) 成份的膠體氧化矽微粒，係將一次粒徑 1~200 nm 的無水矽酸超微粒，分散於水或有機溶劑。

膠體氧化矽所用分散溶劑，有水；甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、異丁醇、正丁醇等醇系溶劑；乙二醇等多元醇系溶劑；乙基溶纖素、丁基溶纖素等多元醇衍生物

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



五、發明說明 (21)

濟性方面言，一般使用紫外線燈。具體而言，有低壓水銀燈、高壓水銀燈、超過壓水銀燈、氙燈、甲基鹵燈等。照射氛圍氣體以空氣為宜，亦可用氮、氫等惰性氣體。

合成樹脂成型品表面塗佈本發明被覆組成物後，在以紫外線放射能加以硬化之前，為提高對硬化被膜基材的密接性，可用紅外線或熱風乾燥爐，於20~120℃加熱處理1~60分鐘。

本發明被覆組成物可用於做為基材的各種合成樹脂成型品表面之改質，惟此合成樹脂成型品有習知改善耐磨性或耐候性等所需各種熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂。具體例有聚異丁烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚芳基化物樹脂、聚異丁烯醯亞胺樹脂、聚芳基二乙二醇碳酸酯樹脂等。尤其是聚異丁烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚異丁烯醯亞胺樹脂、透明性優良，且對耐磨性改良有強烈要求時，用做本發明被覆組成物的基材特具效果。合成樹脂成型品有由此等樹脂製成的片狀成型品、膜狀成型品、各種射出成型品等。

茲以實施例詳述本發明，而下述實施例和比較例中，「份」表示重量份。

再者，實施例和比較例中的評估按下述進行。

實施例

1. 耐磨性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

；丁酮、甲基異丁基甲酮、二丙酮醇等酮系溶劑；2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、四氫呋喃丙烯酸酯等單體類，其中以C₃以下醇系溶劑在與(a-2)成份的化學改質反應步驟方面尤佳。

此等膠體氧化矽按已知方法產銷中，一次粒徑以1~200nm為佳，而以5~80nm尤佳。粒徑在1nm以下時，在由(a-2)成份的化學改質反應步驟中引起凝膠化，而一次粒徑超過200nm時，由含氧化矽微粒的被覆組成物形成之硬化被膜，會降低透明性，故不宜。

膠體氧化矽對本發明被覆組成物所形成硬化被膜的耐磨性，有顯著的改善作用，尤其是矽砂等微粒，對硬化被膜的耐磨性有很大改善效果。然而，膠體氧化矽單獨分散於紫外線硬化型被覆材組成物中時，其分散性相當不足，使用此被覆組成物時，對合成樹脂成型品表面之密接性不佳。

在本發明中，由於使用膠體氧化矽經(a-2)成份化學改質者，得以顯著改善上述難題。尤其是(a-1)成份與(a-2)成份的反應度愈高，所得(A)成份與(B)成份的相容性愈佳，可提高硬化被膜的耐磨性、耐候性、耐久生。

(a-2)成份：

上述通式(I)所示(a-2)成份之自由基聚合物矽烷化合物，或其水解物，與(a-1)成份之膠體氧化矽反應，可提高與(B)成份的多官能(甲基)丙烯酸酯之相容性。

87.10.14
修正
禮元

A7
B7

五、發明說明 (22)

(1) 推拔磨耗試驗

根據 ASTM D-1044, 在磨輪 CS-10F, 負荷 500 克, 轉數 500 周期的條件下, 進行磨耗試驗。磨耗後, 試料使用中洗劑洗淨, 以渾濁計測定濁度。耐磨性以 (磨耗後濁度 - 磨耗前濁度) 表示。

(2) 鋼綿試驗

取 #000 鋼綿 (日本鋼綿公司製品, 商標名龐斯達) 裝於 1cm^2 的圓形墊, 保持在往復式磨耗試驗機台上, 此墊置於試料表面, 在負荷 1000 克下進行 50 周期磨耗。此試料採用中性洗劑, 以渾濁計測量濁度。耐磨性以 (磨耗後濁度 - 磨耗前濁度) 表示。

2. 密接性

試料表面用剪刀在縱橫分別以 11 條 1.5mm 間隔, 壓入基材形成 100 個凹點數, 取玻璃紙膠帶 (寬 25mm, 尼奇潘公司製品) 對凹點數壓接, 向上急速剝離。

密接性的評估, 是以殘留凹點數 / 全部凹點數 (100) 表示。

3. 外觀

(1) 透明性

A 法

按照 ASTM D-1003, 使用渾濁計測量濁度。

B 法

在暗處, 以鹵素燈為光源的光 (裝置: ESCA 照明裝置 I-050 型, 三菱螺縲公司製品) 照射試料表面, 按下述基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

(a-2) 成份可用具有利用紫外線照射顯示聚合活性之丙烯醯氧基、異丁烯醯氧基或乙烯基之矽烷化合物，因使用此矽烷化合物而化學改質之膠體氧化矽，即紫外線硬化性矽酮(A)，因與(B)成份的多官能(甲基)丙烯酸酯經紫外線聚合，而形成化學鍵，使所得硬化被膜強韌。由本發明被覆組成物形成的硬化被膜，即使以鋼綿等金屬纖維等擦拭時，可充分耐受，耐磨性的改善效果大。

(a-2) 成份的具體例選自例如3-異丁烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲基矽烷、2-異丁烯醯氧基乙基三甲氧基矽烷、2-丙烯醯氧基乙基三甲氧基矽烷、3-異丁烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、2-異丁烯醯氧基乙基三乙氧基矽烷、2-丙烯醯氧基乙基三乙氧基矽烷、3-異丁烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等至少一種矽烷化合物，或其水解物。

上述化合物中以3-異丁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-異丁烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷選出的至少一種矽烷化合物，或其水解物尤佳。

此等矽烷化合物的水解物，相對於矽烷化合物1莫耳，在醇溶劑等有機溶劑存在下或不存在下，可視需要添加0.5~6莫耳的0.001~0.1N鹽酸或乙酸水溶液等水解



五、發明說明(23)

準評估透明性。

○ ---- 透明，硬化被膜無渾濁(濁度 0 ~ 0.2%)

△ ---- 硬化被膜有少許渾濁(濁度 0.3 ~ 0.6%)

× ---- 硬化被膜有明顯渾濁(濁度 0.7%以上)

(2) 龜裂

用目視觀察，按下述基準判定。

○ ---- 不發生龜裂

△ ---- 發生少數龜裂

× ---- 發生許多龜裂

4. 耐熱性

試料在 130℃ 熱風爐中放 200 小時後，外觀以目視觀察，以評估耐熱性。

○ ---- 無變化

△ ---- 稍微發生小龜裂

× ---- 發生無數龜裂

5. 耐候性試驗

使用陽光測候計(斯卡試驗機公司製品，WEL-SUN-DC 型)，在黑板溫度 63℃ 條件，以照射降雨 12 分鐘、照射 48 分鐘為 1 周期的試驗條件，進行 2000 小時的加速暴露試驗。曝光完成的試料，以濁度表示透明性，以目視觀察被膜的龜裂，再評估密接性。

(A) 成份的合成

合成例 1：紫外線硬化性矽酮(SC-1)之合成

於設有攪拌機、溫度計及冷凝器之 3 公升四口燒瓶，

五、發明說明(8)

觸媒，按常法在常溫或加熱下攪拌等得之。

其次，就自由基聚合性矽烷化合物或其水解物經化學改質的膠體氧化矽之紫外線硬化性矽酮(A)製法，加以說明。

關於此紫外線硬化性矽酮(A)的製法，與特開平7-109355號公報所揭示製法相同，於此說明之外，詳細可參見該公報內容。

(A)成份是在(a-1)成份的膠體氧化矽和(a-2)成份的自由基聚合性矽烷化合物，或其水解物存在下，將膠體氧化矽中的分散媒質，以及水解產生的低級醇，在常壓或減壓下，與甲苯等非極性溶劑共沸餾出，分散媒質以非極性溶劑取代後，於加熱下脫水縮合反應製成。

首先，於(a-1)成份的膠體氧化矽和(a-2)成份的自由基聚合物矽烷化合物之混合物，添加水解觸媒，藉常法在常溫或加熱下攪拌等，進行矽烷化合物之水解。其次，膠體氧化矽中的分散媒質和水解生成的低級醇，在常壓或減壓下與非極性溶劑共沸餾出，分散媒質換成非極性溶劑後，在60~150℃，最好是80~130℃的溫度，保持固體濃度30~90重量%，最好是50~80重量%，攪拌反應0.5~10小時。此時，縮合反應所生水，宜與非極性溶劑共沸餾除。此反應為提高(a-1)成份與(a-2)成份反應度的優良方法。此外，為促進化學改質反應，可用酸、鹼、鹽等觸媒。

由此製法製成，經矽烷化合物加以化學改質的膠體氧

五、發明說明(24)

計量異丙醇氧化矽溶膠(分散媒質為異丙醇, SiO_2 濃度為30重量份, 一次粒徑為12 nm, 商品名為IPA-ST, 日產化學工業公司製品)(以下簡稱IPA-ST)2000份, 和3-異丁烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(商品名為TSL-8370, 東芝矽酮公司製品)(以下簡稱TSL-8370)382份, 在攪拌中加溫, 開始揮發成份回流, 同時徐徐滴加0.001N的鹽酸水溶液139份, 滴加完成後, 於回流下攪拌2小時, 進行水解。水解完成後, 在常壓狀態餾出醇、水等揮發成份, 到固體成份(IPA-ST的 SiO_2 600份和TSL-8370為317份合計917份)濃度約60%時, 追加甲苯600份, 將醇、水等與甲苯一同共沸餾出。

再者, 分數次追加甲苯1500份, 進行完全溶解置換, 成為甲苯分散系, 此時的固體成份濃度約40重量份。又, 在甲苯餾出中, 於110℃進行反應4小時, 使固體成份濃度約60重量%。所得紫外線硬化性矽酮(以下簡稱SC-1), 為黃色狀牛頓流體之透明黏液, 25℃黏度為20厘泊。固體成份濃度為加熱殘餘成份61重量%。加熱殘餘成份是以(加熱後的重量(克)/加熱前重量(克)) \times 100(重量%)表示, 加熱條件為在105℃經3小時。

合成例2: 紫外線硬化性矽酮(SC-2)之合成

除IPA-ST改為2290份, TSL-8370改為295份外, 進行與合成例1同樣操作, 合成紫外線硬化性矽酮(SC-2)。所得紫外線硬化性矽酮(SC-2)係黃色性牛頓流體之透明黏液, 25℃黏度為14厘泊。固體成份濃度係加熱殘餘成

五、發明說明(9)

化矽之紫外線硬化性矽酮(A)，是將具有親水性表面的膠體氧化矽表面，以自由基聚合性矽烷化合物或其水解物被覆而疏水化，可提高與本發明特定多官能丙烯酸酯構成的單體混合物(B)之相溶性，由此被覆組成物形成的被膜透明性良好。尤其是即使形成厚被膜，被膜幾乎不渾濁，故最適光學用物品。如前所述，(a-1)成份與(a-2)成份的反應度愈高，(A)成份與(B)成份之相溶性愈高，可增加膠體氧化矽表面以自由基聚合物矽烷化合物或其水解物加以化學改質，即加以被覆的程度，則疏水性愈高。

實施上述反應所用非極性溶劑，係基於介電常數、偶極能係數或氫鍵參變數而選擇，廣義而言，本發明以具有中度極性的溶劑為佳。例如，在20℃的介電常數在2~10範圍之非極性溶劑，為本發明中的較佳溶劑。

非極性溶劑的具體例，有苯、甲苯、二甲苯、乙苯、環己烷等烴類；三氯乙烯、四氯乙烯等鹵化烴類；1,4-二噁烷、二丁醚等醚類；甲基異丁基甲酮等酮類；乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯等酯類；乙二醇單丁醚等多元醇衍生物。另，不飽和乙烯系化合物可以例如一分子中具有一個以上(甲基)丙烯醯氧基之單體，做為非極性溶劑。此等非極性溶劑中，使用芳香族烴類對(a-1)成份和(a-2)成份之反應較佳，尤以甲苯為最佳溶劑。

反應中固體濃度以30~90重量%範圍為佳，固體濃度

五、發明說明(25)

份為61重量%。

合成例3：紫外線硬化性矽酮(SC-3)之合成

除IPA-ST改為1637份，TSL-8370改為491份外，進行與合成例1同樣操作，合成紫外線硬化性矽酮(SC-3)。所得紫外線硬化性矽酮(SC-3)為黃色性牛頓流體之透明黏液，在25℃黏度為42厘泊。且固體成份濃度係加熱殘餘成份為61重量%。

(B) 成份

(b-1) 成份的合成

合成例4：二丙烯酸胺基甲酸乙酯(UPA-1)之合成

於設有攪拌桿、溫度計的1公升三口燒瓶，計量2-羥乙基丙烯酸酯243.6份，二月桂酸二正丁基錫0.23份，氫醌單甲醚0.3份，在55℃攪拌，經3小時滴加異佛爾酮二異氰酸酯222.0份。滴加完成後，為了再於70℃繼續反應8小時，提高黏度，使用乙酸正丁酯稀釋，得最終固體成份濃度為90重量%的二丙烯酸胺基甲酸乙酯(UPA-1)。

合成例5：二丙烯酸胺基甲酸乙酯(UPA-2)之合成

於設有攪拌桿、溫度計的1公升三口燒瓶，計量十二丁二醇(商品名為PTG-550，保土谷化學工業公司製品，分子量850)425份，二月桂酸二正丁基錫0.43份，氫醌單甲醚0.4份，在55℃攪拌中，經3小時滴加異佛爾酮二異氰酸酯222份。滴加完成後，再於70℃反應3小時，然後調至60℃，在2小時內滴加2-羥乙基丙烯酸酯

五、發明說明(10)

在30重量%以下時，即溶劑超過70重量%時，膠體氧化矽(a-1)和自由基聚合性矽烷化合物(a-2)之反應不充分，含有由此方法製成的矽烷化合物加以化學改質的膠體氧化矽之被覆組成物，所得硬化被膜的透明性不佳。

另一方面，固體濃度超過90重量%時，發生急速反應，會發生形成凝膠等問題。

(a-1)成份和(a-2)成份的反應溫度以60~150℃範圍為佳。反應溫度在60℃以下時，反應進行不充分，需要長時間反應，另一方面超過150℃時，會發生矽烷醇以外的反應，也有發生形成凝膠等的問題。

反應步驟中的膠體氧化矽(a-1)固體成份，與自由基聚合物矽烷化合物(a-2)固體成份(換算為矽烷醇)之使用比例，按重量比為 $(a-1)/(a-2)=42\sim 90/10\sim 60$ ，以 $50\sim 80/20\sim 50$ (合計100重量份)為佳。二者使用比例在上述範圍以外時，例如膠體氧化矽(a-1)超過90重量份時，反應系會起白濁，發生形成凝膠等問題，含有以此製法所得化合物加以化學改質的膠體氧化矽之被覆組成物，所形成硬化被膜容易發生龜裂。

另一方面，膠體氧化矽(a-1)量在40重量份以下，反應不充分時，由含有所得膠體氧化矽的被覆組成物所形成硬化被膜，所形成硬化被膜的耐磨性或透明性會下降。

膠體氧化矽(a-1)以自由基聚合性矽烷化合物(a-2)加以化學改質的紫外線硬化性矽酮(A)，為改善本發明被覆組成物所形成硬化被膜之耐磨性、耐候性、耐久性

五、發明說明 (26)

122 份。由於黏度升高，添加乙酸正丁酯 193 份，在 70℃ 反應 5 小時，得固體成份濃度 80 重量% 的二丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-2)。

合成例 6：三丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-3) 之合成

於設有攪拌桿、溫度計的 2 公升三口燒瓶，計量 2-羥乙基丙烯酸酯 365.4 份，二月桂酸二正丁基錫 0.45 份，氫醌單甲醚 0.4 份，在 55℃ 攪拌中，於 3 小時滴加呈六甲撐二異氰酸酯三聚物具有異三聚氰酸骨架之三異氰酸酯 (商品名杜拉呢特 TPA-100，旭化成工業公司製品) 543.1 份。滴加完成後，再繼續於 70℃ 反應 8 小時，由於黏度上升，使用乙酸正丁酯稀釋，最終得固體成份濃度 90 重量% 之三丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-3)。

合成例 7：脂肪族丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-4) 之合成

於設有攪拌桿、溫度計的 2 公升三口燒瓶，計量 2-羥乙基丙烯酸酯 243.6 份，二月桂酸二正丁基錫 0.21 份，氫醌單甲醚 0.27 份，在 55℃ 攪拌中，於 3 小時內滴加六甲撐二異氰酸酯 168 份，滴加完成後，再於 70℃ 繼續反應 8 小時，得二丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-4)。

實施例 1

調製表 1 所示組成之被覆組成物。使用此被覆組成物，在異丁烯酸樹脂射出成型板 (商標名艾克里貝特 VH，色調 001，清徹，三菱螺縲公司製品) 噴塗 3mm 厚，在室溫自然乾燥 5 分鐘後，在乾燥機中 80℃ 加熱乾燥 5 分鐘。其次，將乾燥試料在空氣氛圍中，使用高壓水銀燈，

五、發明說明(11)

的成份。

(A) 成份被覆組成物中的使用比例，使固體成份量在(A) ~ (C) 成份構成的被覆組成物中佔有1 ~ 50重量份，以10 ~ 40重量份為佳。由(A)成份的使用比例在1重量份以下的被覆組成物所形成塗膜，未能獲得充分的耐磨性、耐候性、耐久性的改善效果，另一方面，由該(A)成份含量超過50重量份的被覆組成物所形成硬化被膜，確定會發生龜裂。

關於(B)成份(單體混合物)

(B) 成份在(A)成份為紫外線硬化性矽酮的本發明被覆組成物中，可以提高分散安定性，係以不引起相分離而加以均勻分散之重要成份。

以(B)成份為主，構成(b-1)成份和(b-2)成份。

(b-1) 成份

(b-1) 成份為上述通式(II)所示聚(甲基)丙烯醯氧基烷基異氰酸酯，為對本發明被覆組成物所形成硬化被膜，保持高度耐磨性，改善硬化被膜強韌性和密接性的成份。

(b-1) 成份之具體例有三(丙烯醯氧基乙基)異氰酸酯、三(異丁烯醯氧基乙基)異氰酸酯、三(2-丙烯醯氧基丙基)異氰酸酯、三(2-異丁烯醯氧基丙基)異氰酸酯、雙(丙烯醯氧基乙基)羥乙基異氰酸酯、雙(異丁烯醯氧基乙基)羥乙基異氰酸酯、雙(2-丙烯醯氧基丙基)-2-乙氧基丙基異氰酸酯、雙(2-異丁烯醯氧基丙基)-2-羥丙

修正
年月日
補充
87.10.14

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

照射 $1,000 \text{ mJ/cm}^2$ (波長 $320-380 \text{ nm}$ 的紫外線積算能) 的紫外線，得硬化被膜的膜厚為 $10 \mu \text{ m}$ 的耐磨性異丁烯酸樹脂板。性能評估結果如表 2 所示。

實施例 2 ~ 13, 比較例 1 ~ 8

調製表 1 所示組成之被覆組成物。使用此被覆組成物，於聚碳酸酯樹脂成型板 (雷奇杉 LS-2, 色調 111, 清澈, 通用電氣公司製品) 噴塗 3 mm 厚，在室溫自然乾燥 5 分鐘後，在乾燥機中 80°C 加熱乾燥 5 分鐘。其次，乾燥之試料在空氣氛圍氣中，使用高壓水銀燈，照射 $2,000 \text{ mJ/cm}^2$ (波長 $320 \sim 380 \text{ nm}$ 的紫外線積算能) 的紫外線，得硬化被膜的膜厚 $10 \mu \text{ m}$ 的耐磨性聚碳酸酯樹脂板。性能評價結果如表 2 所示。

比較例 9

除實施例 2 的 UPA-1 改用 24 克的 UPA-4 外，與實施例 2 同樣，得硬化被膜的膜厚為 $10 \mu \text{ m}$ 的耐磨性樹脂板。性能評估結果如表 2 所示。

表 1 中所示縮寫符號表示如下化合物。

UPA-1: 具有脂環式骨架之二(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

UPA-2: 具有脂環式骨架之二(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

UPA-3: 芳香族以外的環狀脂肪族聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

UPA-4: 直鏈狀脂肪族聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

五、發明說明 (12)

基異氰酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異氰酸酯、三(異丁烯醯氧基乙基)異氰酸酯、雙(丙烯醯氧基乙基)-2-羥基乙氧基乙基異氰酸酯、雙(異丁烯醯氧基乙氧基乙基)-2-羥基乙氧基乙基異氰酸酯，可一種或二種以上混合使用。

此等聚(甲基)丙烯醯氧基烷基異氰酸酯當中，以雙(丙烯醯氧基乙基)羥乙基異氰酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異氰酸酯，對硬化被膜的強韌性、耐候性、耐久性的改善效果大，故特佳。

(b-2) 成份

(b-2) 成份為一分子中至少含有二個(甲基)丙烯醯氧基，具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，可提高在(A)成份為紫外線硬化性矽酮的本發明被覆組成物中的分散安定性，為防止本發明被覆材所形成硬化被膜中紫外線硬化性矽酮(A)的相分離最有效成份，得以改善本發明被覆組成物所形成硬化被膜的強韌性、可撓性、耐龜裂性、耐熱性、耐候性，同時改善硬化被膜的透明性。

本發明所用(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，由於與紫外線硬化性矽酮(A)的相溶性優，即使形成厚被膜，仍可得透明的硬化被膜。

具有脂環式骨格的聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯(b-2)，有含羥基的(甲基)丙烯酸酯與具有脂環或骨架且分子內具有二個以上異氰酸酯的聚異氰酸酯化合物之胺基甲

修正
87.10.14 補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



訂



五、發明說明 (28)

TAEIC: 三(丙烯醯氧基乙基)異氰酸酯(商品名為艾洛尼克斯 M-135, 東亞合成化學工業公司製品)

BAEIC: 雙(丙烯醯氧基乙基)經乙基異氰酸酯(商品名為艾洛尼克斯 M-215, 東亞合成化學工業公司製品)

NDDA: 1,9-壬二醇二丙烯酸酯(商品名為碧斯考特 #260, 大阪有機化學工業公司)

APO: 2,4,6-三甲基苯醯二苯基氧化磷(商品名為 Lucirin-TPO, BASF公司製品)

MPG: 甲基苯基二經乙酸酯(商品名為拜枯阿 55, 施多福公司製品)

UVA: 2-(經基-5-特丁基苯基)苯並三嗪(商品名奇奴賓-PS, 汽嘉吉公司製品),

HALS: 雙(2,2,6,6-四甲基-4-哢基)癸二酸酯(商品名為莎諾爾 LS-770, 三共公司製品)

溶劑 1: 異丁醇

溶劑 2: 乙酸正丁醇

溶劑 3: 1-甲氧基-2-丙醇

溶劑 4: 甲苯

五、發明說明(13)

酸乙酯化反應生成物，以及具有脂環式骨架且分子內具有二個以上異氰酸酯的聚異氰酸酯，與多元醇、聚醚、聚酯、聚醯胺系二元醇反應，合成加成物後，於此剩餘的末端異氰酸酯基，以含羥基的(甲基)丙烯酸酯加成所得胺基甲酸乙酯化反應生成物。

具有脂環式骨架的聚異氰酸酯化合物具體例，有異佛爾酮二異氰酸酯、三(6-異氰酸根絡六甲撐)異氰酸酯、4,4'-亞甲雙(環己基)異氰酸酯、甲基環己烷-2,4-二異氰酸酯、甲基環己烷-2,6-異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸根絡甲基)環己烷等聚異氰酸酯單體，以及縮二脲三聚物，還有與各種多元醇的加成物等，以異佛爾酮異氰酸酯，或六甲撐二異氰酸酯環化加成物三聚物之三(6-異氰酸根絡六甲撐)異氰酸酯，以及1,3-雙(異氰酸根絡甲基)環己烷為佳。

加成物合成所用多元醇無特別限制，其具體例有乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、甘油等烷基多元醇，及其聚醚多元醇；多元醇與多元酸合成之聚酯多元酸、聚己內酯多元酯等聚酯多元醇等。

含羥基之(甲基)丙烯酸酯具體例，有2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基異丁烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、2-羥丙基異丁烯酸酯、2-羥丁基丙烯酸酯、2-羥丁基異丁烯酸酯、4-羥丁基丙烯酸酯、4-羥丁基異丁烯酸酯等羥烷基(甲基)丙烯酸酯，丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘

五、發明說明(14)

油醚、縮水甘油基異丁烯酸酯等，單環氧化合物與丙烯酸或異丁烯酸之加成反應物；聚乙二醇、聚丙二醇之單(甲基)丙烯酸酯；聚己內酯二醇之單(甲基)丙烯酸酯，本發明中C₄以下的羥烷基(甲基)丙烯酸酯，以與(A)成份相溶性優者為佳，尤以2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、2-羥丁基丙烯酸酯、4-羥丁基丙烯酸酯。

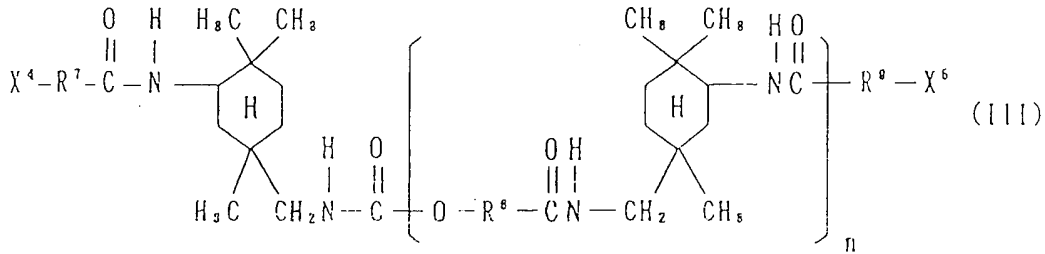
聚異氰酸酯、各種二醇、與含羥基的(甲基)丙烯酸酯之反應，是在二月桂酸正丁基錫等系觸媒存在下，使用異氰酸酯基和羥基大約等量，在60~70℃加熱數小時。反應物一般多為高黏性，宜在反應中或反應完成後，以有機溶劑或其他稀釋單體加以稀釋。

本發明(b-1)成份，雖可用上述聚異氰酸酯化合物與含羥基的(甲基)丙烯酸酯反應所得聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，惟就與(A)成份的相溶性觀點言，以下述通式(Ⅲ)所示聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯為佳。其中特別是相對於異佛爾酮二異氰酸酯1莫耳，以羥烷基(甲基)丙烯酸酯2~2.5莫耳加以反應而得聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，由此所得硬化被膜的耐熱性和耐候性優為佳。

此莫耳比在2以下時，聚異氰酸酯成份含有剩餘未反應，殘餘異氰酸酯會與水份反應生成尿素，則硬化被膜隨時間變化，發生膜變黃等不當情形。此莫耳比在2.5以上時，由於含羥基的(甲基)丙烯酸酯剩餘過多，硬化被膜會親水化，使耐水性或耐候性惡化。

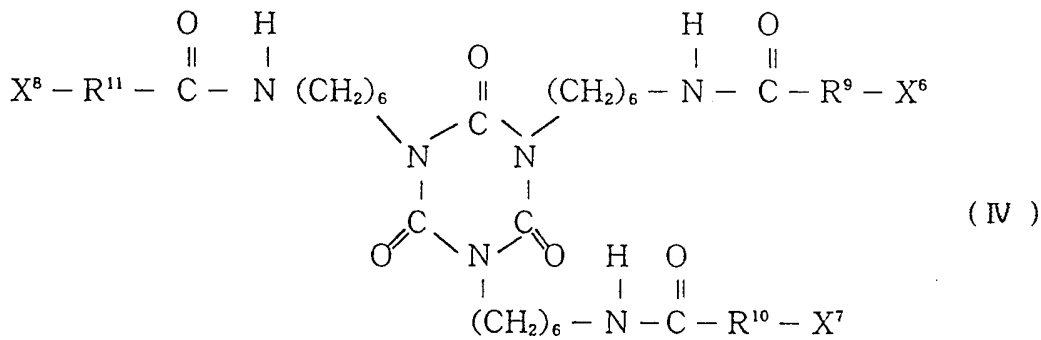
中華民國 44 年 10 月 14 日

五、發明說明 (15)



式中 X⁴，X⁵ 代表丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基，R⁷，R⁸ 代表烷撐氧基或聚烷撐氧基，n 代表 0 ~ 5 的整數。

又，(b-2) 成份以使用如下通式 (IV) 所示聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯為佳。



式中 X⁶，X⁷ 和 X⁸ 為丙烯醯氧基與異丁烯醯氧基，R⁹，R¹⁰ 和 R¹¹ 為烷撐氧基或聚烷撐氧基。

此等(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯可以一種或二種混合使用。

(b-1) 成份與 (b-2) 成份的使用比例，按重量比 (b-1) / (b-2) = 30 ~ 90 / 10 ~ 70，以 40 ~ 80 / 20 ~ 60 (合計 100 重量份) 為佳。使用比例不符上述範圍時，例如 (b-2) 成份在 70 重量份以上時，硬化被膜的耐磨性或密接性會下降，另一方面，在 10 重量份以下時，與紫外線硬化性矽酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(16)

(A) 的相溶性降低，由如此組成的被覆組成物所形成硬化被膜，其透明性下降。

為改善硬化被膜的密接性，可撓性、強韌性、耐候性、耐久性，在本發明被覆組成物中可以混配一分子中含有一個以上(甲基)丙烯酸酯氧基之單體。具體而言，可用特開平7-109355號公報所載單體，其中以併用如下通式(V)所示烷二醇二(甲基)丙烯酸酯(b-3)為佳：



式中 R^{12} 表示 $C_4 - 12$ 支鏈和直鏈烴， X^9 ， X^{10} 為丙烯酸酯基或異丁烯酯基。

通式(V)中，尤其是硬化被膜的密接性改善效果大的較佳具體例，有1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯。

(b-3) 成份的使用比例，對(B)成份100重量份中，可用20重量份以下範圍，以2~20重量份範圍為佳，而以5~15重量份範圍更好。

此(b-3)成份超過20重量份時，硬化被膜的耐磨性或硬化性降低，同時與紫外線硬化性矽酮(A)的相溶性下降，硬化被膜的透明性降低。

(B)成份的使用比例，在(A)~(B)成份組成的被覆組成物100重量份中，佔45~95重量份，以60~90重量份為佳。(B)成份使用比例在45重量份以下時，得不到充分的強韌性、密接性、耐熱性、耐候性；超出95重量份時，耐磨性降低。

五、發明說明(17)

關於(C)成份(光聚合性引發劑)

本發明被覆組成物含有光聚合引發劑(C)成份。

(C)成份的具體例有苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻丁醚、丙酮、丁酮、丁偶姻、苯甲偶姻、苯偶醢、苯酮、對甲氧基苯酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、甲基苯基二羥乙酸酯、乙基苯基二羥乙酸酯、4,4-雙(二甲胺基苯酮)、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮-1、1-羥基環己基苯基甲酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙酮-1等碳醢化合物；四甲基秋蘭姆二硫化物等硫化物；偶氮雙異丁腈、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈等偶氮化合物；苯醢過氧、二特丁基過氧等過氧化合物；2,4,6-三甲基苯醢二苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯醢)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等醢基氧化膦化合物。

較佳引發劑例為苯酮、甲基苯基二羥乙酸、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮-1、1-羥基環己基苯基甲酮、2,4,6-三甲基苯醢二苯基氧化膦，可單獨使用或二種併用。

(C)成份的使用比例，在(A)~(C)成份組成的被覆組成物100重量份中，佔0.01~5重量份，以0.1~3重量份為佳。(C)成份的使用比例超過5重量份時，硬化被膜帶色，耐候性降低。在0.01重量份以下時，聚合反應不充分。

以上(A)~(C)成份為構成本發明被覆組成物的必要成份，再者，為改善耐候性、耐久性之目的，本發明被

五、發明說明(18)

覆組成物可添加紫外線吸收劑為(D)成份，和光安定劑為(E)成份。

(D)成份的紫外線吸收劑無特別限制，只要能均勻溶化組成物，且耐候性良好，即可使用，惟就對組成物的良好溶解性和耐候性改善效果方面看，以苯酮系、苯並三唑系、水楊酸苯酯系、苯甲酸苯酯系衍生之化合物，其最大吸收波長在240~380nm範圍之紫外線吸收劑為佳。尤其是組成物可含多量之觀點言，以苯酮系紫外線吸收劑為佳，而以防止碳酸酯等基材變質而言，則以苯並三唑系紫外線吸收劑為佳。

紫外線吸收劑具體例有2-羥基苯酮、5-氯-2-羥基苯酮、2,4-二羥基苯酮、2-羥基-4-甲氧基苯酮、2-羥基-4-辛氧基苯酮、4-十二烷氧基-2-羥基苯酮、2-羥基-4-十八烷氧基苯酮、2,2-二羥基-4-甲氧基苯酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基苯酮、水楊酸苯酯、對特丁基水楊酸苯酯、對-(1,1,3,3-四甲基丁基)水楊酸苯酯、3-羥基苯甲酸苯酯、1,3-二苯甲酸苯酯、2-(2-羥基-5-甲基苯基)苯並三唑、2-(2-羥基-3,5-二特丁基苯基)-3-氯苯並三唑、2-(2-羥基-3,5-二特丁基苯基)苯並三唑、2-(2-羥基-5-特辛基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-異丁烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯並三唑、雙(2,4-二甲基苯基)-(2-羥基)-4-(3-十四烷氧基-2-羥基丙氧基)苯三嗪等，可一種或二種以上組合使用。

上述中以使用選自2-(2-羥基-5-特丁基苯基)苯並三

五、發明說明(19)

唑、2-(2'-羥基-5'-異丁烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯並三唑、雙(2,4-二甲基苯基)-(2-羥基)-4-(3-十四烷氧基-2-羥基丙氧基)苯三嗪至少一種為佳。

紫外線吸收劑使用量，對(A~(C)成份所組成被覆組成物100重量份，以3~10重量份範圍為佳，在3重量份以下時，添加效果不充分，10重量份以上時，硬化被膜的耐磨性降低。

又，做為(E)成份之光安定劑，可用位阻胺系光安定劑。此光安定劑可與紫外線吸收劑併用，進一步提高硬化被膜的耐候性。位阻系光安定劑的具體例，有雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2-(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)-2-正丁基蘋果酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)等，惟其中以雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯為最好。光安定劑的用量，相對於(A)~(C)成份所組成被覆組成物100重量份，以0.05~1重量份範圍為佳。

本發明被覆組成物可視需要另含有機溶劑、氧化防止劑、黃變防止劑、上藍材料、顏料、勻化劑、消泡劑、增黏劑、沈降防止劑、帶電防止劑、防濁劑等各種添加劑。

用做(F)成份的有機溶劑，可對本發明被覆組成物提高均勻溶解性、分散安定性、以及與基材之密接性和被膜之平滑性、均勻性等，相對於(A)~(E)成份的合計

五、發明說明 (20)

量 100 重量份，(F) 成份佔 100~500 重量份，以 150~300 重量份範圍使用為佳。

此有機溶劑 (F) 雖不特別限定，惟具體而言，可選自醇系、烴系、鹵化烴系、醚系、酮系、酯系、多元醇衍生物等有機溶劑之至少一種。尤其是從被覆組成物的均勻溶解性，分散安定性、還有與基材之密接性和硬化被膜之平滑性、均勻性等各方面看來，有機溶劑 (F) 最好是由醇系有機溶劑 (f-1) 20~50 重量%、乙酸酯系有機溶劑 (f-2) 20~50 重量%、烷撐氧基烷基醇系有機溶劑 (f-3) 5~30 重量% 組合。

更具體之，以使用 (f-1) 成份為選自異丁醇、正丁醇之至少一種，(f-2) 成份為選自乙酸正丁酯、乙酸異丁酯之至少一種，(f-3) 成份為選自 3-甲氧基-1-丙醇、3-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-2-丁醇之至少一種，組合所得有機溶劑的混合物尤佳。

本發明被覆組成物在基材塗佈的方法不限制，可用刷塗、噴塗、浸塗、旋塗、刮塗等常法進行。

被覆組成物的塗佈量，以硬化被膜塗佈成膜厚 3~30 μm ，更好是 5~25 μm ，最好是 8~20 μm 範圍為佳。膜厚在 3 μm 以下時，得不到充分的耐磨性，超過 30 μm 時，與基材的密接性會降低，被膜容易發生龜裂。

於基材所塗佈被膜之硬化手段，可用照射 α ， β ， γ 射線等活性能量線之已知方法，惟本發明被覆組成物的硬化手段，以使用紫外線為佳。紫外線發生源，就實用經



五、發明說明 (21)

濟性方面言，一般使用紫外線燈。具體而言，有低壓水銀燈、高壓水銀燈、超過壓水銀燈、氙燈、甲基鹵燈等。照射氛圍氣體以空氣為宜，亦可用氮、氫等惰性氣體。

合成樹脂成型品表面塗佈本發明被覆組成物後，在以紫外線放射能加以硬化之前，為提高對硬化被膜基材的密接性，可用紅外線或熱風乾燥爐，於20~120℃加熱處理1~60分鐘。

本發明被覆組成物可用於做為基材的各種合成樹脂成型品表面之改質，惟此合成樹脂成型品有習知改善耐磨性或耐候性等所需各種熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂。具體例有聚異丁烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚芳基化物樹脂、聚異丁烯醯亞胺樹脂、聚芳基二乙二醇碳酸酯樹脂等。尤其是聚異丁烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚異丁烯醯亞胺樹脂、透明性優良，且對耐磨性改良有強烈要求時，用做本發明被覆組成物的基材特具效果。合成樹脂成型品有由此等樹脂製成的片狀成型品、膜狀成型品、各種射出成型品等。

茲以實施例詳述本發明，而下述實施例和比較例中，「份」表示重量份。

再者，實施例和比較例中的評估按下述進行。

實施例

1. 耐磨性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

87.10.14
修正
禮元

A7
B7

五、發明說明 (22)

(1) 推拔磨耗試驗

根據 ASTM D-1044, 在磨輪 CS-10F, 負荷 500 克, 轉數 500 周期的條件下, 進行磨耗試驗。磨耗後, 試料使用中洗劑洗淨, 以渾濁計測定濁度。耐磨性以 (磨耗後濁度 - 磨耗前濁度) 表示。

(2) 鋼綿試驗

取 #000 鋼綿 (日本鋼綿公司製品, 商標名龐斯達) 裝於 1cm^2 的圓形墊, 保持在往復式磨耗試驗機台上, 此墊置於試料表面, 在負荷 1000 克下進行 50 周期磨耗。此試料採用中性洗劑, 以渾濁計測量濁度。耐磨性以 (磨耗後濁度 - 磨耗前濁度) 表示。

2. 密接性

試料表面用剪刀在縱橫分別以 11 條 1.5mm 間隔, 壓入基材形成 100 個凹點數, 取玻璃紙膠帶 (寬 25mm, 尼奇潘公司製品) 對凹點數壓接, 向上急速剝離。

密接性的評估, 是以殘留凹點數 / 全部凹點數 (100) 表示。

3. 外觀

(1) 透明性

A 法

按照 ASTM D-1003, 使用渾濁計測量濁度。

B 法

在暗處, 以鹵素燈為光源的光 (裝置: ESCA 照明裝置 I-050 型, 三菱螺縲公司製品) 照射試料表面, 按下述基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明 (23)

準評估透明性。

○ ---- 透明，硬化被膜無渾濁 (濁度 0 ~ 0.2%)

△ ---- 硬化被膜有少許渾濁 (濁度 0.3 ~ 0.6%)

× ---- 硬化被膜有明顯渾濁 (濁度 0.7% 以上)

(2) 龜裂

用目視觀察，按下述基準判定。

○ ---- 不發生龜裂

△ ---- 發生少數龜裂

× ---- 發生許多龜裂

4. 耐熱性

試料在 130℃ 熱風爐中放 200 小時後，外觀以目視觀察，以評估耐熱性。

○ ---- 無變化

△ ---- 稍微發生小龜裂

× ---- 發生無數龜裂

5. 耐候性試驗

使用陽光測候計 (斯卡試驗機公司製品，WEL-SUN-DC 型)，在黑板溫度 63℃ 條件，以照射降雨 12 分鐘、照射 48 分鐘為 1 周期的試驗條件，進行 2000 小時的加速暴露試驗。曝光完成的試料，以濁度表示透明性，以目視觀察被膜的龜裂，再評估密接性。

(A) 成份的合成

合成例 1：紫外線硬化性矽酮 (SC-1) 之合成

於設有攪拌機、溫度計及冷凝器之 3 公升四口燒瓶，



五、發明說明(24)

計量異丙醇氧化矽溶膠(分散媒質為異丙醇, SiO_2 濃度為30重量份, 一次粒徑為12 nm, 商品名為IPA-ST, 日產化學工業公司製品)(以下簡稱IPA-ST)2000份, 和3-異丁烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(商品名為TSL-8370, 東芝矽酮公司製品)(以下簡稱TSL-8370)382份, 在攪拌中加溫, 開始揮發成份回流, 同時徐徐滴加0.001N的鹽酸水溶液139份, 滴加完成後, 於回流下攪拌2小時, 進行水解。水解完成後, 在常壓狀態餾出醇、水等揮發成份, 到固體成份(IPA-ST的 SiO_2 600份和TSL-8370為317份合計917份)濃度約60%時, 追加甲苯600份, 將醇、水等與甲苯一同共沸餾出。

再者, 分數次追加甲苯1500份, 進行完全溶解置換, 成為甲苯分散系, 此時的固體成份濃度約40重量份。又, 在甲苯餾出中, 於110℃進行反應4小時, 使固體成份濃度約60重量%。所得紫外線硬化性矽酮(以下簡稱SC-1), 為黃色狀牛頓流體之透明黏液, 25℃黏度為20厘泊。固體成份濃度為加熱殘餘成份61重量%。加熱殘餘成份是以(加熱後的重量(克)/加熱前重量(克)) \times 100(重量%)表示, 加熱條件為在105℃經3小時。

合成例2: 紫外線硬化性矽酮(SC-2)之合成

除IPA-ST改為2290份, TSL-8370改為295份外, 進行與合成例1同樣操作, 合成紫外線硬化性矽酮(SC-2)。所得紫外線硬化性矽酮(SC-2)係黃色性牛頓流體之透明黏液, 25℃黏度為14厘泊。固體成份濃度係加熱殘餘成

五、發明說明(25)

份為61重量%。

合成例3：紫外線硬化性矽酮(SC-3)之合成

除IPA-ST改為1637份，TSL-8370改為491份外，進行與合成例1同樣操作，合成紫外線硬化性矽酮(SC-3)。所得紫外線硬化性矽酮(SC-3)為黃色性牛頓流體之透明黏液，在25℃黏度為42厘泊。且固體成份濃度係加熱殘餘成份為61重量%。

(B) 成份

(b-1) 成份的合成

合成例4：二丙烯酸胺基甲酸乙酯(UPA-1)之合成

於設有攪拌桿、溫度計的1公升三口燒瓶，計量2-羥乙基丙烯酸酯243.6份，二月桂酸二正丁基錫0.23份，氫醌單甲醚0.3份，在55℃攪拌，經3小時滴加異佛爾酮二異氰酸酯222.0份。滴加完成後，為了再於70℃繼續反應8小時，提高黏度，使用乙酸正丁酯稀釋，得最終固體成份濃度為90重量%的二丙烯酸胺基甲酸乙酯(UPA-1)。

合成例5：二丙烯酸胺基甲酸乙酯(UPA-2)之合成

於設有攪拌桿、溫度計的1公升三口燒瓶，計量十二丁二醇(商品名為PTG-550，保土谷化學工業公司製品，分子量850)425份，二月桂酸二正丁基錫0.43份，氫醌單甲醚0.4份，在55℃攪拌中，經3小時滴加異佛爾酮二異氰酸酯222份。滴加完成後，再於70℃反應3小時，然後調至60℃，在2小時內滴加2-羥乙基丙烯酸酯

五、發明說明 (26)

122 份。由於黏度升高，添加乙酸正丁酯 193 份，在 70℃ 反應 5 小時，得固體成份濃度 80 重量% 的二丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-2)。

合成例 6：三丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-3) 之合成

於設有攪拌桿、溫度計的 2 公升三口燒瓶，計量 2-羥乙基丙烯酸酯 365.4 份，二月桂酸二正丁基錫 0.45 份，氫醌單甲醚 0.4 份，在 55℃ 攪拌中，於 3 小時滴加呈六甲撐二異氰酸酯三聚物具有異三聚氰酸骨架之三異氰酸酯 (商品名杜拉呢特 TPA-100，旭化成工業公司製品) 543.1 份。滴加完成後，再繼續於 70℃ 反應 8 小時，由於黏度上升，使用乙酸正丁酯稀釋，最終得固體成份濃度 90 重量% 之三丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-3)。

合成例 7：脂肪族丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-4) 之合成

於設有攪拌桿、溫度計的 2 公升三口燒瓶，計量 2-羥乙基丙烯酸酯 243.6 份，二月桂酸二正丁基錫 0.21 份，氫醌單甲醚 0.27 份，在 55℃ 攪拌中，於 3 小時內滴加六甲撐二異氰酸酯 168 份，滴加完成後，再於 70℃ 繼續反應 8 小時，得二丙烯酸胺基甲酸乙酯 (UPA-4)。

實施例 1

調製表 1 所示組成之被覆組成物。使用此被覆組成物，在異丁烯酸樹脂射出成型板 (商標名艾克里貝特 VH，色調 001，清徹，三菱螺縲公司製品) 噴塗 3mm 厚，在室溫自然乾燥 5 分鐘後，在乾燥機中 80℃ 加熱乾燥 5 分鐘。其次，將乾燥試料在空氣氛圍中，使用高壓水銀燈，

修正
年月日
補充
87.10.14

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

訂

五、發明說明 (27)

照射 $1,000 \text{ mJ/cm}^2$ (波長 $320-380 \text{ nm}$ 的紫外線積算能) 的紫外線，得硬化被膜的膜厚為 $10 \mu\text{m}$ 的耐磨性異丁烯酸樹脂板。性能評估結果如表 2 所示。

實施例 2 ~ 13, 比較例 1 ~ 8

調製表 1 所示組成之被覆組成物。使用此被覆組成物，於聚碳酸酯樹脂成型板 (雷奇杉 LS-2, 色調 111, 清澈, 通用電氣公司製品) 噴塗 3 mm 厚，在室溫自然乾燥 5 分鐘後，在乾燥機中 80°C 加熱乾燥 5 分鐘。其次，乾燥之試料在空氣氛圍氣中，使用高壓水銀燈，照射 $2,000 \text{ mJ/cm}^2$ (波長 $320 \sim 380 \text{ nm}$ 的紫外線積算能) 的紫外線，得硬化被膜的膜厚 $10 \mu\text{m}$ 的耐磨性聚碳酸酯樹脂板。性能評價結果如表 2 所示。

比較例 9

除實施例 2 的 UPA-1 改用 24 克的 UPA-4 外，與實施例 2 同樣，得硬化被膜的膜厚為 $10 \mu\text{m}$ 的耐磨性樹脂板。性能評估結果如表 2 所示。

表 1 中所示縮寫符號表示如下化合物。

UPA-1: 具有脂環式骨架之二(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

UPA-2: 具有脂環式骨架之二(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

UPA-3: 芳香族以外的環狀脂肪族聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

UPA-4: 直鏈狀脂肪族聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯

修正
87.10.14 補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (28)

TAEIC: 三(丙烯醯氧基乙基)異氰酸酯(商品名為艾洛尼克斯 M-135, 東亞合成化學工業公司製品)

BAEIC: 雙(丙烯醯氧基乙基)脛乙基異氰酸酯(商品名為艾洛尼克斯 M-215, 東亞合成化學工業公司製品)

NDDA: 1,9-壬二醇二丙烯酸酯(商品名為碧斯考特 #260, 大阪有機化學工業公司)

APO: 2,4,6-三甲基苯醯二苯基氧化磷(商品名為 Lucirin-TPO, BASF公司製品)

MPG: 甲基苯基二脛乙酸酯(商品名為拜枯阿 55, 施多福公司製品)

UVA: 2-(脛基-5-特丁基苯基)苯並三嗪(商品名奇奴賓-PS, 汽嘉吉公司製品),

HALS: 雙(2,2,6,6-四甲基-4-哢基)癸二酸酯(商品名為莎諾爾 LS-770, 三共公司製品)

溶劑 1: 異丁醇

溶劑 2: 乙酸正丁醇

溶劑 3: 1-甲氧基-2-丙醇

溶劑 4: 甲苯

訂

五、發明說明(29)

表1 被覆組成物(重量%)

實施例	(A) 成份		(b-1) 成份		(b-2) 成份之固體成份				(B-3) 成份	(c) 成份	
	種類	固體成份	TAEIC	BAEIC	UPA-1	UPA-2	UPA-3	UPA-4	NDDA	MPG	APO
實施例1	SC-1	30	44	—	24	—	—	—	—	1	1
實施例2	SC-1	30	44	—	24	—	—	—	—	1	1
實施例3	SC-1	30	—	48	20	—	—	—	—	1	1
實施例4	SC-1	30	24	20	24	—	—	—	—	1	1
實施例5	SC-2	30	42	—	—	21	—	—	5	1	1
實施例6	SC-1	30	44	—	—	—	24	—	—	1	1
實施例7	SC-2	30	—	48	—	20	—	—	—	1	1
實施例8	SC-1	30	—	48	—	—	20	—	—	1	1
實施例9	SC-3	10	59	—	—	—	29	—	—	1	1
實施例10	SC-1	43	10	15	30	—	—	—	—	1	1
實施例11	SC-3	30	27	—	—	—	41	—	—	1	1
實施例12	SC-1	30	—	55	13	—	—	—	—	1	1
實施例13	SC-1	30	19	20	24	—	—	—	5	1	1
比較例1		—	49	—	49	—	—	—	—	1	1
比較例2	SC-1	70	14	—	14	—	—	—	—	1	1
比較例3	SC-1	30	68	—	—	—	—	—	—	1	1
比較例4	SC-1	30	—	68	—	—	—	—	—	1	1
比較例5	SC-1	30	34	34	—	—	—	—	—	1	1
比較例6	SC-1	30	—	—	68	—	—	—	—	1	1
比較例7	SC-1	30	—	—	—	68	—	—	—	1	1
比較例8	SC-1	30	—	—	—	—	68	—	—	1	1
比較例9	SC-1	30	44	—	—	—	—	24	—	1	1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明 (30)

實施例 2 ~ 13 和比較例 1 ~ 8，係對表 1 的被覆組成物 100 重量份，添加 UVA 5 重量份和 HALS 0.2 重量份。

表 1 的被覆組成物都是以溶劑 1/溶劑 2/溶劑 3/溶劑 4 = 40/30/20/10 (重量%) 比例的溶劑混合物稀釋，將被覆組成物調整為固體成份 40%。

比較例 4 相當於特開平 3-275769 號之實施例，比較例 9 為使用脂肪族(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯之例，相當於特開平 4-214743 號之實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明 (31)

表2 性能評估結果

實施例	1. 耐磨性		2. 密接性	3. 外觀			4. 耐熱性	5. 耐候性		
	推 拔 磨耗性	鋼 綿 磨耗性		透 明 性		龜 裂		透 明 性	密 接 性	龜 裂
				A 法	B 法					
實施例1	13.5	0.7	100/100	0.1	○	○	○	3.2	100/100	○
實施例2	14.6	1.0	100/100	0.2	○	○	○	2.0	100/100	○
實施例3	17.0	2.0	100/100	0.2	○	○	○	2.2	100/100	○
實施例4	15.5	1.5	100/100	0.2	○	○	○	2.3	100/100	○
實施例5	15.7	1.4	100/100	0.2	○	○	○	2.1	100/100	○
實施例6	12.5	0.7	100/100	0.2	○	○	○	2.7	100/100	○
實施例7	18.0	2.4	100/100	0.2	○	○	○	2.4	100/100	○
實施例8	15.7	1.2	100/100	0.2	○	○	○	2.6	100/100	○
實施例9	22.5	2.5	100/100	0.2	○	○	○	2.0	100/100	○
實施例10	10.0	0.8	100/100	0.1	○	○	○	2.6	100/100	○
實施例11	13.7	1.1	100/100	0.1	○	○	○	2.0	100/100	○
實施例12	16.2	1.7	100/100	0.3	○	○	○	3.1	100/100	○
實施例13	15.9	1.6	100/100	0.2	○	○	○	2.0	100/100	○
比較例1	45.0	8.8	100/100	0.2	○	○	○	3.2	100/100	○
比較例2	6.5	0.2	65/100	0.2	○	△	×	25	100/100	×
比較例3	12.3	0.9	100/100	0.5	△	○	△	4.5	100/100	△
比較例4	15.6	1.3	100/100	0.7	×	○	△	2.3	100/100	○
比較例5	14.0	1.1	100/100	0.6	△	○	△	2.2	100/100	○
比較例6	25.0	4.5	0/100	0.1	○	○	○	2.3	100/100	○
比較例7	27.0	5.5	0/100	0.1	○	○	○	2.1	100/100	○
比較例8	22.0	3.5	0/100	0.1	○	○	○	3.0	100/100	○
比較例9	14.5	0.9	100/100	0.5	△	○	×	4.4	100/100	△

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(32)

產業上的利用價值

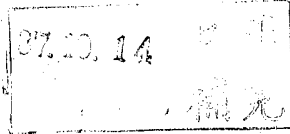
本發明被覆組成物不但硬化性優良，合成樹脂成型品的耐磨性改善效果亦優，可用於強烈要求耐久性，耐候性的汽車相關組件，尤指前燈透鏡、尾燈、側燈等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象



四、中文發明摘要(發明之名稱：形成耐磨性被膜之被覆組成物)

一種形成耐磨性被膜之被覆組成物，包括(A)膠體氧化矽微粒與特定矽烷化合物經化學改質反應所得紫外線硬化性矽酮，(B)包含具有特定異氰酸酯骨架之(甲基)丙烯酸酯，和具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯之單體混合物，以及(C)光聚合引發劑。

由於併用具脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，做為(B)成份，並使用提高化學改質反應度之(A)成份，可以改善(A)成份與(B)成份的相溶性，而得具有優良耐磨性、耐候性、耐久性之硬化被膜。

英文發明摘要(發明之名稱：COATING COMPOSITION FOR FORMING THE ABRASION-RESISTENT COATING-FILM)

Coating composition for forming the abrasion-resistant coating-film comprising (A) UV-curable silicone obtained by reacting the colloidal silica fine particles with chemical-modified silane compound; (B) admixture including the (meth) acrylate having a specific skeleton of isocyanate and the urethane poly(meth) acrylate having an alicyclic skeleton; and (C) photopolymerization initiator.

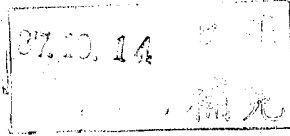
By incorporating the urethane poly(methyl) acrylate as content (B) and using the content (A) for enhancing the degree of chemically modified reacting, the miscibility between contents (A) and (B) is improved to acquire the cured coating-film having excellent abrasion-resistance, weather-resistance and durability. -2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱：形成耐磨性被膜之被覆組成物)

一種形成耐磨性被膜之被覆組成物，包括(A)膠體氧化矽微粒與特定矽烷化合物經化學改質反應所得紫外線硬化性矽酮，(B)包含具有特定異氰酸酯骨架之(甲基)丙烯酸酯，和具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯之單體混合物，以及(C)光聚合引發劑。

由於併用具脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，做為(B)成份，並使用提高化學改質反應度之(A)成份，可以改善(A)成份與(B)成份的相溶性，而得具有優良耐磨性、耐候性、耐久性之硬化被膜。

英文發明摘要(發明之名稱：COATING COMPOSITION FOR FORMING THE ABRASION-RESISTENT COATING-FILM)

Coating composition for forming the abrasion-resistant coating-film comprising (A) UV-curable silicone obtained by reacting the colloidal silica fine particles with chemical-modified silane compound; (B) admixture including the (meth) acrylate having a specific skeleton of isocyanate and the urethane poly(meth) acrylate having an alicyclic skeleton; and (C) photopolymerization initiator.

By incorporating the urethane poly(methyl) acrylate as content (B) and using the content (A) for enhancing the degree of chemically modified reacting, the miscibility between contents (A) and (B) is improved to acquire the cured coating-film having excellent abrasion-resistance, weather-resistance and durability. -2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 形成耐磨性被膜之被覆組成物)

一種形成耐磨性被膜之被覆組成物，包括(A)膠體氧化矽微粒與特定矽烷化合物經化學改質反應所得紫外線硬化性矽酮，(B)包含具有特定異氰酸酯骨架之(甲基)丙烯酸酯，和具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯之單體混合物，以及(C)光聚合引發劑。

由於併用具脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，做為(B)成份，並使用提高化學改質反應度之(A)成份，可以改善(A)成份與(B)成份的相溶性，而得具有優良耐磨性、耐候性、耐久性之硬化被膜。

英文發明摘要(發明之名稱: COATING COMPOSITION FOR FORMING THE ABRASION-RESISTENT COATING-FILM)

Coating composition for forming the abrasion-resistant coating-film comprising (A) UV-curable silicone obtained by reacting the colloidal silica fine particles with chemical-modified silane compound; (B) admixture including the (meth) acrylate having a specific skeleton of isocyanate and the urethane poly(meth) acrylate having an alicyclic skeleton; and (C) photopolymerization initiator.

By incorporating the urethane poly(methyl) acrylate as content (B) and using the content (A) for enhancing the degree of chemically modified reacting, the miscibility between contents (A) and (B) is improved to acquire the cured coating-film having excellent abrasion-resistance, weather-resistance and durability. -2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 形成耐磨性被膜之被覆組成物)

一種形成耐磨性被膜之被覆組成物，包括(A)膠體氧化矽微粒與特定矽烷化合物經化學改質反應所得紫外線硬化性矽酮，(B)包含具有特定異氰酸酯骨架之(甲基)丙烯酸酯，和具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯之單體混合物，以及(C)光聚合引發劑。

由於併用具脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯，做為(B)成份，並使用提高化學改質反應度之(A)成份，可以改善(A)成份與(B)成份的相溶性，而得具有優良耐磨性、耐候性、耐久性之硬化被膜。

英文發明摘要(發明之名稱: COATING COMPOSITION FOR FORMING THE ABRASION-RESISTENT COATING-FILM)

Coating composition for forming the abrasion-resistant coating-film comprising (A) UV-curable silicone obtained by reacting the colloidal silica fine particles with chemical-modified silane compound; (B) admixture including the (meth) acrylate having a specific skeleton of isocyanate and the urethane poly(meth) acrylate having an alicyclic skeleton; and (C) photopolymerization initiator.

By incorporating the urethane poly(methyl) acrylate as content (B) and using the content (A) for enhancing the degree of chemically modified reacting, the miscibility between contents (A) and (B) is improved to acquire the cured coating-film having excellent abrasion-resistance, weather-resistance and durability. -2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

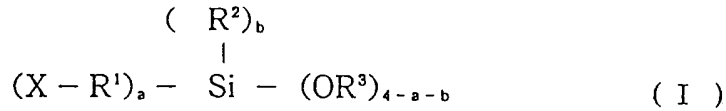
第 85111810 號「形成耐磨性被膜之被覆組成物」專利案

(87年 10月 14日 修正)

六 申請專利範圍：

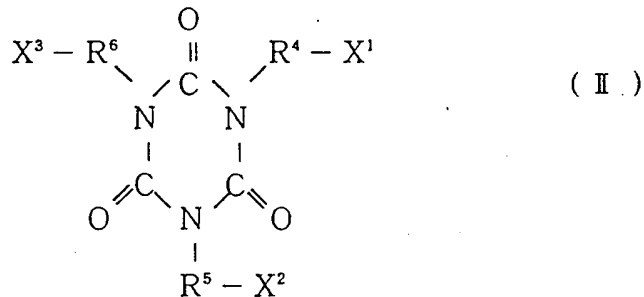
1. 一種形成耐磨性被覆之組成物，其特徵為，包括：

(A) 由 (a-1) 膠體氧化矽微粒 40~90 重量% (指固體成份)，以 (a-2) 如下通式 (I)



(式中 X 為 CH₂=CH-COO-基，CH₂C(CH₃)-COO-基或 CH₂=CH-基，R¹ 為 C₃ 以下烷撐基，R²，R³ 為 C₁ - 6 烷基，a 為 1~3 正整數，b 為 0~2 正整數，惟 a+b 為 1~3 正整數) 所示自由基聚合性矽烷化合物或其水解物 10~60 重量% (指固體成份) 化學改質過之紫外線硬化性矽酮 1~50 重量份 (指固體成份)，

(B) 由 (b-1) 下列通式 (II)



(式中 X¹，X²，X³ 表示丙烯醯基、異丁烯醯基、氫原子或烷基，其中至少其二具有丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基，R⁴，R⁵，R⁶ 為 C₁ - 6 烷基) 所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

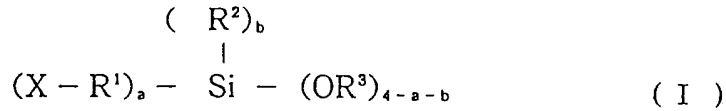
第 85111810 號「形成耐磨性被膜之被覆組成物」專利案

(87年 10月 14日 修正)

六 申請專利範圍：

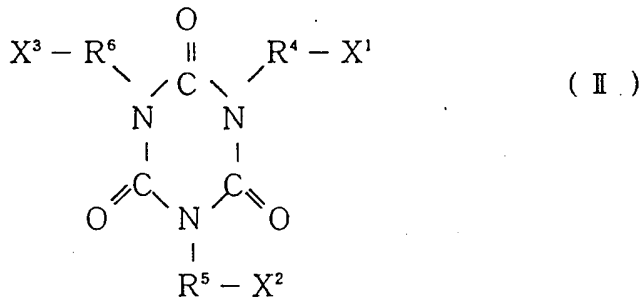
1. 一種形成耐磨性被覆之組成物，其特徵為，包括：

(A) 由 (a-1) 膠體氧化矽微粒 40~90 重量% (指固體成份)，以 (a-2) 如下通式 (I)



(式中 X 為 CH₂=CH-COO-基，CH₂C(CH₃)-COO-基或 CH₂=CH-基，R¹ 為 C₃ 以下烷撐基，R²，R³ 為 C₁ - 6 烷基，a 為 1~3 正整數，b 為 0~2 正整數，惟 a+b 為 1~3 正整數) 所示自由基聚合性矽烷化合物或其水解物 10~60 重量% (指固體成份) 化學改質過之紫外線硬化性矽酮 1~50 重量份 (指固體成份)，

(B) 由 (b-1) 下列通式 (II)



(式中 X¹，X²，X³ 表示丙烯醯基、異丁烯醯基、氫原子或烷基，其中至少其二具有丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基，R⁴，R⁵，R⁶ 為 C₁ - 6 烷基) 所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

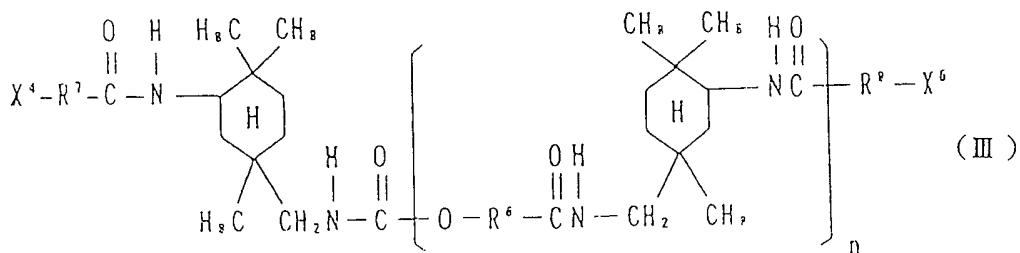
訂

六、申請專利範圍

示聚[(甲基)丙烯醯氧基烷基]異氰酸酯 30~90重量份，和 (b-2) 一分子中具有至少二個(甲基)丙烯醯氧基，具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯 10~70重量份(惟 (b-1) 成份和 (b-2) 成份合計為 100 重量份)組成之單體混合物 45~95重量份，以及

(C) 光聚合引發劑 0.01~5重量份，惟 (A)~(C) 成份合計量為 100 重量份者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之被覆組成物，其中相對於如申請專利範圍第 1 項之被覆組成物 100 重量份，混配 (D) 紫外線吸收劑 3~10 重量份，以及 (E) 位阻胺系光安定劑 0.05~2 重量份者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之被覆組成物，其中具有脂環式骨架之聚(甲基)丙烯酸胺基甲酸乙酯 (b-2)，具有如下通式 (III) 所示：



式中 X⁴，X⁵ 代表丙烯醯氧基或異丁烯醯氧基，R⁷，R⁸ 及 R⁹ 為代表氧化烷撐基或聚氧化烷撐基，n 為 0~5 整數。

4. 如申請專利範圍第 1 項之被覆組成物，其中具有脂環

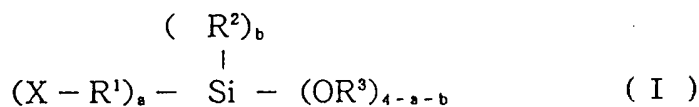
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第1項之被覆組成物，其中(C)成份之光聚合引發劑係由2,4,6-三甲基苯醌二苯基氧化膦和甲基苯基二羥乙酸酯二者組合使用者。
10. 如申請專利範圍第2項之被覆組成物，其中紫外線吸收劑係選自2-(2-羥基-5-特丁基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-異丁烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯並三唑、雙(2,4-二甲基苯基)-(2-羥基-4-(3-十四烷氧基-2-羥丙基氧)苯基)三嗪之至少一種者。
11. 如申請專利範圍第2項之被覆組成物，其中位阻胺系光安定劑係選自雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯之至少一種者。
12. 如申請專利範圍第1項之被覆組成物，包括：

(A) 由(a-1)膠體氧化矽微粒40~90重量% (指固體成份)，以(a-2)如下通式(I)



(式中X為CH₂=CH-COO-基，CH₂C(CH₃)-COO-基或CH₂=CH-基，R¹為C₈以下烷撐基，R²，R³為C₁-₆烷基，a為1~3正整數，b為0~2正整數，惟a+b為1~3正整數)所示自由基聚合性矽烷化合物或其水解物10~60重量% (指固體成份)化學改質過之紫外線硬化性矽酮1~50重量份(指固體成份)，

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第12項之被覆組成物，其中有機溶劑(F)係由(f-1)醇系有機溶劑20~50重量%，(f-2)乙酸酯系有機溶劑20~50重量%，(f-3)烷撐氧基烷醇系有機溶劑5~30重量%組合而成者。

14. 如申請專利範圍第12項之被覆組成物，其中有機溶劑(F)，係由選自(f-1)異丁醇、正丁醇之至少一種，(f-2)乙酸正丁酯、乙酸異丁酯之至少一種，(f-3)3-甲氧基-1-丙醇、3-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-2-丁醇之至少一種組合而成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂