



(19)中華民國智慧財產局

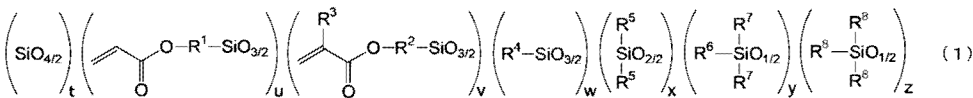
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202406993 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112121374 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 08 日
(51)Int. Cl. : C08G77/20 (2006.01) C08G77/06 (2006.01)
C08L83/07 (2006.01) C09D183/07 (2006.01)
C09D5/00 (2006.01)
(30)優先權：2022/06/10 日本 2022-094443
(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：尾關成美 OZEKI, NARUMI (JP)；岩瀬賢明 IWASE, YOSHIAKI (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：12 項 圖式數：0 共 63 頁

(54)名稱
倍半矽氧烷衍生物及其製造方法、硬化性組成物、硬塗劑、硬化物、硬塗層、以及基材
(57)摘要

一種倍半矽氧烷衍生物及其製造方法，該倍半矽氧烷衍生物是如式(1)表示，且硬化後所得的硬化物的 23℃時的彈性模數超過 4.0 GPa；一種硬化性組成物，其包含前述倍半矽氧烷衍生物及聚合起始劑；一種硬塗劑，其包含前述硬化性組成物；一種硬化物，其是使前述硬化性組成物硬化而成；一種硬塗層，其是使前述硬塗劑硬化而成；一種基材，其具備前述硬塗層。式(1)中，u 及 v 之中的至少任一方為正數。



無

【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】倍半矽氧烷衍生物及其製造方法、硬化性組成物、硬塗劑、硬化物、硬塗層、以及基材

【英文發明名稱】SILSESQUIOXANE DERIVATIVE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, CURABLE COMPOSITION, HARD COATING AGENT, CURED PRODUCT, HARD COATING, AND BASE MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本案是有關一種倍半矽氧烷衍生物及其製造方法、硬化性組成物、硬塗劑、硬化物、硬塗層、以及基材。

【先前技術】

【0002】 硬塗劑已使用於要求硬度的顯示器、框體等各種位置。硬塗劑中所使用的組成物已知有各種硬化性組成物，已知有例如多官能丙烯酸酯。

【0003】 將無機填料與有機樹脂混合而成的有機-無機複合組成物、有機單元與無機單元以奈米級來共存或化學鍵結而成的有機-無機混成材料亦正受到矚目。例如：作為這樣的有機-無機混成材料，已知有倍半矽氧烷衍生物。

【0004】 硬塗層的形成方法已知例如：使用習知各種塗佈方法來將硬化性組成物塗佈於基材後，將紫外線等活性能量線照射在所塗佈的硬化性組成物而使其硬化。若基材為薄膜狀，則能夠使用藉由捲對捲(roll-to-roll)法來進行

的塗佈及硬化方法。已知硬塗層的形成亦能夠應用奈米壓印法。

【0005】 例如：日本特開平10-030068號公報揭示一種塗佈劑組成物，其以有機聚矽氧烷樹脂作為主成分，該有機聚矽氧烷樹脂是藉由對具有水解性基的有機矽化合物，在不使用有機溶劑的情形下加入相對於該有機矽化合物100重量份為50～5,000重量份的水而使其水解來獲得，且數目平均分子量為500以上，且在全部矽中含有5～100 mol%的含有(甲基)丙烯酸官能性取代基的矽原子，並且含有30～100 mol%的 R^1SiX_3 (X為從羥基、水解性基及矽氧烷殘基之中選出的基，X之中的至少1個為矽氧烷殘基)表示的單元，前述 R^1SiX_3 的30～80 mol%為 $R^1Si(OH)Y_2$ (Y為矽氧烷殘基)表示的含有1個矽烷醇基的單元。

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決的問題]

正在尋求一種高硬度且低硬化收縮率的硬塗劑及倍半矽氧烷衍生物。

【0007】 日本特開平10-030068號公報揭示：將以有機聚矽氧烷樹脂作為主成分的塗佈劑塗佈於清淨的塑膠成形體、木材系製品、陶瓷、玻璃、金屬的表面後，照射高能量線而使(甲基)丙烯酸酯基聚合及硬化，然後加熱而使矽烷醇基縮合及硬化，藉此獲得經高硬度且耐候性等優異的硬

化被膜所被覆的物品。此外，日本特開平10-030068號公報揭示的塗佈劑組成物揭示：具有耐擦傷性、密合性、耐候性、阻燃性、保存安定性、可撓性，且能夠使其具有高硬度及可撓性的被膜形成於塑膠成形體、木材系製品、陶瓷、玻璃、金屬的表面。然而，未記載及暗示關於硬化收縮率。

(0008) 本案是鑒於上述而研創，目的在於提供：一種倍半矽氧烷衍生物及其製造方法，該倍半矽氧烷衍生物為低硬化收縮率且能夠製造硬度優異的硬化物；一種硬化性組成物，其包含此倍半矽氧烷衍生物；一種硬化物，其是使此硬化性組成物硬化而成；以及一種硬塗劑，其包含此倍半矽氧烷衍生物；一種硬塗層，其是使此硬塗劑硬化而成；及一種基材，其具備前述硬塗層。

〔解決問題的技術手段〕

(0009) 解決前述問題的技術手段包含下述態樣。

<1> 一種倍半矽氧烷衍生物，其是如下述式(1)表示，且硬化後所得的硬化物的23℃時的彈性模數超過4.0 GPa；

(0010)



(0011) 式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地為碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數3~10的伸環烷基、碳原子數6~10的伸芳基、或碳原子數7~12的伸芳烷基， R^3 為碳原子數

1 ~ 6 的烷基， R^4 及 R^5 分別獨立地為氫原子、碳原子數 1 ~ 20 的飽和或不飽和的烷基、碳原子數 3 ~ 8 的飽和或不飽和的環烷基、碳原子數 6 ~ 20 的芳基、或碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基， R^6 為具有乙烯性不飽和鍵及碳碳三鍵之中的至少一方的碳原子數 2 ~ 12 的有機基， R^7 及 R^8 分別獨立地為碳原子數 1 ~ 10 的烷基、碳原子數 6 ~ 10 的芳基、或碳原子數 7 ~ 10 的芳烷基，存在複數個的 R^5 可互為相同或不同，存在複數個的 R^7 可互為相同或不同，存在複數個的 R^8 可互為相同或不同， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地可結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代， t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及 z 分別獨立地為 0 或正數，且 u 及 v 之中的至少任一方為正數。

【0012】

< 2 > 如 < 1 > 所述的倍半矽氧烷衍生物，其硬化收縮率為 7.3 % 以下。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述的倍半矽氧烷衍生物，其中， t 、 x 及 z 為 0，且滿足 $0 \leq y / (u + v + w) \leq 0.5$ 。

< 4 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述的倍半矽氧烷衍生物，其中， t 、 y 及 z 為 0，且滿足 $0 \leq x / (u + v + w) \leq 0.5$ 。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的倍半矽氧烷衍生物，其中， u 及 v 分別獨立地為正數。

< 6 > 如 < 5 > 所述的倍半矽氧烷衍生物，其滿足 $0 < v / u \leq 1$ 。

< 7 > 一種硬化性組成物，其包含：< 1 > 至 < 6 > 中任一項所述的倍半矽氧烷衍生物；及聚合起始劑。

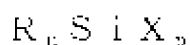
< 8 > 一種硬塗劑，其包含：< 7 > 所述的硬化性組成物。

< 9 > 一種硬化物，其是使< 7 > 所述的硬化性組成物硬化而成。

< 10 > 一種硬塗層，其是使< 8 > 所述的硬塗劑硬化而成。

< 11 > 一種基材，其具備：< 10 > 所述的硬塗層。

< 12 > 一種倍半矽氧烷衍生物的製造方法，其為製造< 1 > 至< 6 > 中任一項所述的倍半矽氧烷衍生物的方法，包括：對下述表示的至少1種有機矽化合物，使用有機溶劑並加入相對於前述有機矽化合物具有的水解性基的合計量為2 mol當量～30 mol當量的水而使其水解的步驟，



n表示0～3的整數，p表示1～4的整數，且n+p=4，R表示在前述倍半矽氧烷衍生物中經由碳原子來與矽原子鍵結的基，X表示水解性基。

[功效]

【0013】 根據本案，能夠提供：一種倍半矽氧烷衍生物及其製造方法，該倍半矽氧烷衍生物為低硬化收縮率且能夠製造硬度優異的硬化物；一種硬化性組成物，其包含此倍半矽氧烷衍生物；一種硬化物，其是使此硬化性組成物硬化而成；以及一種硬塗劑，其包含此倍半矽氧烷衍生物；一種硬塗層，其是使此硬塗劑硬化而成；及一種基材，其具備前述硬塗層。

【實施方式】

【0014】 以下詳細說明本案的實施方式。惟，本案並不受下述實施形態所限定。下述實施形態中，其構成要素（亦包含要素步驟等）除了有特別指明的情形以外，其餘皆非必要。數值及其範圍亦相同，並非用以限制本案。

本說明書中，使用「 $\sim$ 」來表示的數值範圍中包含「 $\sim$ 」前後所記載的數值來分別作為最小值及最大值。

在本說明書中分階段記載的數值範圍中，一個數值範圍中所記載的上限值或下限值可置換為其它分階段記載的數值範圍的上限值或下限值。此外，在本說明書中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值可置換為實施例中揭示的值。

此外，本說明書中，2種以上的較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0015】 本說明書中，式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地可結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代。例如 $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地可結構的一部分經下述基或鹵素原子所取代：烷基、芳基、芳烷基、乙烯基、環氧基、氧雜環丁烷基、羥基、胺基、烷胺基、芳胺基、芳烷胺基、銨基、硫醇基、異氰脲酸基、脲基、異氰酸基、羧基、酸酐基。

式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地可未經取代，例如： $R^1 \sim R^3$ 或 $R^6 \sim R^8$ （較佳為 $R^1 \sim R^3$ 及 $R^6 \sim R^8$ ）可未經取代。

(0016) [倍半矽氧烷衍生物]

本案的倍半矽氧烷衍生物是如下述式(1)表示，且硬化後所得的硬化物的23℃時的彈性模數超過4.0 GPa。

(0017)



(0018) 式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地為碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數3~10的伸環烷基、碳原子數6~10的伸芳基、或碳原子數7~12的伸芳烷基， R^3 為碳原子數1~6的烷基， R^4 及 R^5 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~20的飽和或不飽和的烷基、碳原子數3~8的飽和或不飽和的環烷基、碳原子數6~20的芳基、或碳原子數7~20的芳烷基， R^6 為具有乙烯性不飽和鍵及碳碳三鍵之中的至少一方的碳原子數2~12的有機基， R^7 及 R^8 分別獨立地為碳原子數1~10的烷基、碳原子數6~10的芳基、或碳原子數7~10的芳烷基，存在複數個的 R^5 可互為相同或不同，存在複數個的 R^7 可互為相同或不同，存在複數個的 R^8 可互為相同或不同， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地可結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代， t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及 z 分別獨立地為0或正數，且 u 及 v 之中的至少任一方為正數。

(0019) 如上所述，習知倍半矽氧烷衍生物的硬化物的硬度及/或硬化收縮率不充分。

本發明人致力進行研究後，結果發現下述事實：藉由採用前述構成，即能夠提供一種倍半矽氧烷衍生物，其為低硬化收縮率且能夠製造硬度優異的硬化物。

我們推測：藉由前述式(1)中， u 及 v 之中的至少任一方為正數，且加入相對於有機矽化合物具有的水解性基的合計量為2 mol當量 $\sim$ 30 mol當量的水而使其水解，而硬化後能夠獲得適度的交聯結構，因此為低硬化收縮且能夠製造硬度優異的硬化物。

【0020】 此外，本案的倍半矽氧烷衍生物的儲存安定性及紫外線(以下亦稱為UV)等活性能量線硬化性亦優異。

【0021】 (硬化物的彈性模數)

本案的倍半矽氧烷衍生物的硬化後所得的硬化物的23℃時的彈性模數超過4.0 GPa，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及硬化時的捲曲抑制性的觀點來看，較佳是超過4.1 GPa，更佳是超過4.1 GPa且為9.0 GPa以下，再更佳為4.15 GPa以上且8.0 GPa以下，特佳為4.20 GPa以上且7.0 GPa以下。

【0022】 本案的倍半矽氧烷衍生物的硬化物的23℃時的彈性模數的測定方法是如下所述。再者，本案中，所謂能夠製造硬度優異的硬化物的倍半矽氧烷衍生物，是意指倍半矽氧烷衍生物的硬化物的彈性模數優異。

【0023】 <光硬化性塗佈劑的調製>

相對於要測定的倍半矽氧烷衍生物1質量份，添加2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮0.03質量份、丙二醇單丁基

醚 1 質量份，並使用自轉公轉攪拌機來將混合物攪拌，而調製光硬化性塗佈劑。

【0024】 <光硬化膜的製作>

使用 No.20 的棒塗佈器來將光硬化性塗佈劑塗佈於 TAC (三乙酸纖維素) 薄膜後，在 60℃ 將所塗佈的光硬化性塗佈劑乾燥 10 分鐘後，在下述條件下照射紫外線而使其硬化，而製作光硬化膜。若在前述塗佈條件下，則膜厚為約 10 μm 。

— 紫外線照射條件 —

燈：高壓汞燈 (EYE GRAPHICS 股份有限公司製 ECS-4011GX)

燈高度：10 cm

輸送帶速度：5.75 m/min

每 1 次操作的累計光量：360 mJ/cm^2 (UV-A，EIT 公司製 UV POWER PUCK II 的測定值)

環境：大氣中

操作次數：10 次

【0025】 <彈性模數的測定>

使用所得的光硬化膜，使用奈米壓頭 (Agilent Technologies 公司製，Nano Indenter G200，使用 Berkovich 壓頭)，在 23℃ 以應變速度 0.05/s 來進行壓入硬度測定。將壓入深度 500 nm ~ 800 nm 的模數值平均，而算出彈性模數。

【0026】 (硬化收縮率)

從硬度及硬化時的捲曲抑制性的觀點來看，本案的倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率以7.3%以下為佳，以7.0%以下較佳，以6.6%以下特佳。此外，硬化收縮率的下限值為0%。

【0027】 本案的倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率的測定方法是如下所述。

【0028】 <密度的測定>

對要測定的倍半矽氧烷衍生物，依據JIS K0061-7(2001)來進行密度測定。

【0029】 <光硬化性組成物的製作>

相對於要測定的倍半矽氧烷衍生物1質量份，添加2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮0.03質量份，並使用自轉公轉攪拌機來將混合物攪拌，而分別調製光硬化性組成物。

【0030】 <光硬化物的製作>

使光硬化性組成物流入脫模聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜上的矽氧製的模具中，並將脫模PET薄膜重疊後，以玻璃板來將該等夾住並固定後，在下述條件下照射紫外線而使其硬化，而製作光硬化物。

— 紫外線照射條件 —

燈：高壓汞燈(EYE GRAPHICS股份有限公司製ECS-4011GX)

燈高度：10 cm

輸送帶速度：5.75 m/min

每 1 次 操 作 的 累 計 光 量： 360 mJ/cm^2 (U V - A，E I T
公 司 製 U V P O W E R P U C K I I 的 測 定 值)

環 境：大 氣 中

操 作 次 數：20 次

【0031】 <光硬化物的密度的測定>

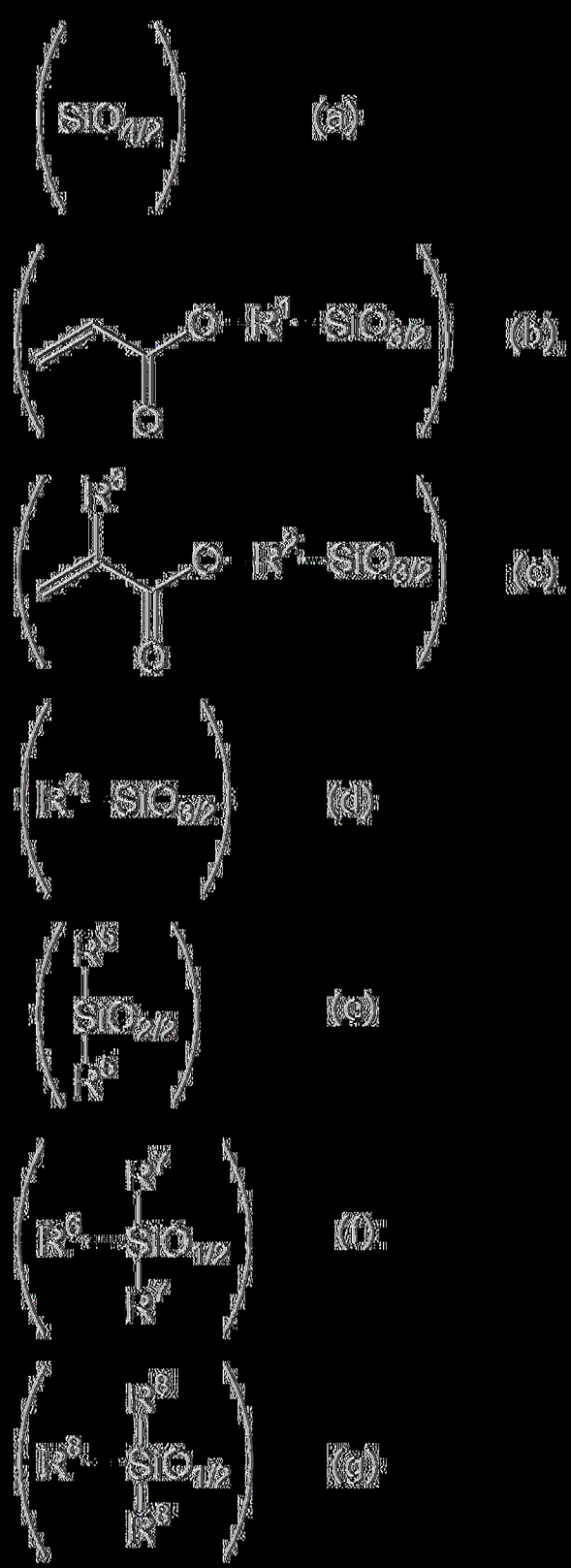
對 光 硬 化 物，依 據 J I S K 0 0 6 1 - 8 (2 0 0 1) 來 進 行 密 度
測 定。

【0032】 <硬化收縮率的算出>

依 照 (硬 化 物 密 度 - 硬 化 前 密 度) / 硬 化 前 密 度 $\times 100$ 來
算 出。

【0033】 將 本 案 的 倍 半 矽 氧 烷 衍 生 物 能 夠 包 含 的 各 構 成 單
元 像 下 述 這 樣 稱 為 構 成 單 元 (a) ~ (g)。

【0034】



(0035) 本案的倍半矽氧烷衍生物中，式(1)中，t、u、v、w、x、y及z分別獨立地為0或正數，且u及v之中的至少任一方為正數。換言之，本案的倍半矽氧烷衍生物包含

上述的構成單元(a)~(g)之中的構成單元(b)及構成單元(c)之中的至少一種，且可因應需要來包含構成單元(a)、構成單元(d)、構成單元(e)、構成單元(f)及構成單元(g)之中的至少1種。

【0036】 式(1)中，t、u、v、w、x、y及z表示構成單元(a)~(g)的mol比。再者，式(1)中，t、u、v、w、x、y及z表示式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物能夠包含的構成單元(a)~(g)的相對的mol比。mol比能夠例如：從本案的倍半矽氧烷衍生物的NMR(核磁共振)分析值求出。此外，在倍半矽氧烷衍生物的各原料的反應率明確時、或產率為100%時，能夠從其原料的饋入量求出。

例如：對於倍半矽氧烷衍生物的各構成單元的mol比，可對使其溶於氘代氯仿等中而成的樣品，進行¹H-NMR分析，並因應需要來進一步亦進行²⁹Si-NMR分析來算出。

可以鹼等來分解成構成單元後從構成單元的比例等推測原本的倍半矽氧烷衍生物的結構。

可因應需要來將質量分析、IR(紅外吸收分光)分析等習知方法組合來求出倍半矽氧烷衍生物的各構成單元的mol比。

【0037】 關於式(1)中的構成單元(b)~(g)的各個構成單元，可僅為1種，且亦可為2種以上。此外，式(1)中的排列順序是表示構成單元的組成，並非是意指倍半矽氧烷衍生物的排列順序。因此，本案的倍半矽氧烷衍生物中的構

成單元的縮合形態可不一定是如同式(1)的排列順序所示。

以下說明構成單元(a)~(g)的詳細內容。

【0038】 (構成單元(a))

構成單元(a)為相對於1個矽原子具備4個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為2個)的Q單元。再者，所謂Q單元，是意指相對於1個矽原子具有4個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0039】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(a)的比例無特別限定。例如：從倍半矽氧烷衍生物的黏度及設為硬化物時的硬度的觀點來看，構成單元(a)在全部構成單元中所佔的mol比($t/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0更佳。此處，mol比為0是意指不包含與其相符的構成單元，以下是意指相同意義。

【0040】 (構成單元(b))

構成單元(b)為相對於1個矽原子具備3個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為1.5個)且丙烯醯氧基經由 R^1 來與矽原子鍵結在一起的T單元。再者，所謂T單元，是意指相對於1個矽原子具有3個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0041】 構成單元(b)中， R^1 為碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數3~10的伸環烷基、碳原子數6~10的伸芳基、或碳原子數7~12的伸芳烷基。 R^1 以碳原子數1~10的伸烷基或碳原子數3~10的伸環烷基為佳，以碳原子數1~10的伸烷基較佳。

【0042】 碳原子數 1 ~ 10 的伸烷基以碳原子數 1 ~ 6 的伸烷基為佳，以碳原子數 2 ~ 4 的伸烷基較佳，以伸丙基更佳。碳原子數 1 ~ 10 的伸烷基可為直鏈，亦可具有分枝。

碳原子數 3 ~ 10 的伸環烷基以碳原子數 3 ~ 6 的伸環烷基為佳，以碳原子數 4 ~ 6 的伸環烷基較佳。碳原子數 3 ~ 10 的伸環烷基可具有分枝。

【0043】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元 (b) 的比例無特別限定。例如：從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，構成單元 (b) 在全部構成單元中所佔的 mol 比 ($u / (t + u + v + w + x + y + z)$) 以 0.2 ~ 0.99 為佳，以 0.3 ~ 0.9 較佳，以 0.3 ~ 0.7 更佳，以 0.45 ~ 0.65 特佳。

構成單元 (b) 在全部構成單元中所佔的 mol 比可為 0。

【0044】 此外，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，較佳是滿足 $u > v$ ，更佳是滿足構成單元 (b) 的 mol 比 ($u / (t + u + v + w + x + y + z)$) $>$ 構成單元 (c) 的 mol 比 ($v / (t + u + v + w + x + y + z)$) + 0.05，特佳是滿足構成單元 (b) 的 mol 比 ($u / (t + u + v + w + x + y + z)$) $>$ 構成單元 (c) 的 mol 比 ($v / (t + u + v + w + x + y + z)$) + 0.10。

【0045】 (構成單元 (c))

構成單元 (c) 為相對於 1 個矽原子具備 3 個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為 1.5 個) 且氫原子經取代成 R^3 的丙烯醯氧基 (甲基丙烯醯氧基等) 經由 R^2 來與矽原子鍵結在一起的 T 單元。

【0046】 構成單元(c)中， R^2 為碳原子數1～10的伸烷基、碳原子數3～10的伸環烷基、碳原子數6～10的伸芳基、或碳原子數7～12的伸芳烷基， R^2 的較佳態樣與構成單元(b)中的 R^1 相同。

【0047】 構成單元(c)中， R^3 為碳原子數1～6的烷基。碳原子數1～6的烷基可舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、及己基，以甲基及乙基為佳，以甲基較佳。

【0048】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(c)的比例無特別限定。例如：從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及UV等活性能量線硬化性的觀點來看，構成單元(c)在全部構成單元中所佔的mol比($v/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0～0.8為佳，以0.05～0.7較佳，以0.2～0.7更佳，以0.35～0.55特佳。

構成單元(c)在全部構成單元中所佔的mol比可為0。

【0049】 式(1)中，u及v之中的至少任一方為正數，從設為硬化物時的硬度的觀點來看，u及v較佳是分別獨立地為正數。

【0050】 從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、UV等活性能量線硬化性、及黏度的觀點來看，構成單元(b)與構成單元(c)在全部構成單元中所佔的合計mol比($(u+v)/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.3～1為佳，以0.5～1較佳，以0.7～1更佳，以0.9～1特佳。

【0051】 (構成單元(d))

構成單元(d)為相對於1個矽原子具備3個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為1.5個)且 R^4 與矽原子鍵結在一起的T單元。

【0052】 構成單元(d)中， R^4 為氫原子、碳原子數1~20的飽和或不飽和的烷基、碳原子數3~8的飽和或不飽和的環烷基、碳原子數6~20的芳基、或碳原子數7~20的芳烷基。

【0053】 碳原子數1~20的飽和或不飽和的烷基可為直鏈，亦可具有分枝。碳原子數1~20的飽和或不飽和的烷基以碳原子數1~10的飽和或不飽和的烷基為佳，以碳原子數1~10的飽和烷基較佳。

【0054】 碳原子數1~10的飽和烷基可舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、及癸基等。從耐熱性及硬化物的硬度的觀點來看，以甲基或乙基為佳，以甲基較佳。

【0055】 碳原子數1~10的不飽和烷基可舉例如：乙烯基、2-丙烯基、乙炔基等。

【0056】 碳原子數3~8的飽和或不飽和的環烷基可具有分枝。碳原子數3~8的飽和或不飽和的環烷基以碳原子數4~6的飽和或不飽和的環烷基為佳。

【0057】 碳原子數6~20的芳基以碳原子數6~10的芳基為佳。

【0058】 碳原子數6~20的芳基可舉例如：苯基、苯基的氫原子的1個以上經碳原子數1~10的烷基所取代而成的

基、及萘基。從耐熱性及硬化物的硬度的觀點來看，以苯基為佳。

【0059】 碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基以碳原子數 7 ~ 10 的芳烷基為佳。

【0060】 碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基可舉例如：碳原子數 1 ~ 10 的烷基的氫原子的 1 個經苯基等芳基所取代而成的基等。可舉例如：苯甲基及苯乙基等，從耐熱性及硬化物的硬度的觀點來看，以苯甲基為佳。

【0061】 當 R^4 表示的結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代時， R^4 可舉例如：3-縮水甘油氧基丙基、2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基丙基、3-羥基丙基、3-胺基丙基、3-二甲胺基丙基、3-羥基丙基、3-胺基丙基的鹽酸鹽、3-二甲胺基丙基的鹽酸鹽、對苯乙烯基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基、N-苯基-3-胺基丙基、N-(乙烯基苯甲基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基的鹽酸鹽、3-脲基丙基、3-巰基丙基、3-異氰酸基丙基、3-羧基丙基、及 3-氯丙基。

【0062】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(d)的比例無特別限定。例如：從設為硬化物時的硬度的觀點來看，構成單元(d)在全部構成單元中所佔的 mol 比($w/(t+u+v+w+x+y+z)$)以 0.1 以下為佳，以 0.05 以下較佳，以 0 更佳。

【0063】 (構成單元(e))

構成單元(e)為相對於1個矽原子具備2個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為1個)且2個 R^5 與矽原子鍵結在一起的D單元。再者，所謂D單元，是意指相對於1個矽原子具有2個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0064】 構成單元(e)中， R^5 為氫原子、碳原子數1~20的飽和或不飽和的烷基、碳原子數3~8的飽和或不飽和的環烷基、碳原子數6~20的芳基、或碳原子數7~20的芳烷基。構成單元(d)中，存在複數個的 R^5 可互為相同或不同。 R^5 的較佳態樣與構成單元(d)中的 R^4 相同。

【0065】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(e)的比例無特別限定。例如：從設為硬化物時的硬度的觀點來看，構成單元(e)在全部構成單元中所佔的mol比($x/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0.025以下較佳，以0.005以下較佳，以0以下更佳。另一方面，從硬化收縮率及耐彎曲性的觀點來看，x以正數為佳，構成單元(e)在全部構成單元中所佔的mol比($x/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.005以上較佳，以0.025以上更佳。

【0066】 (構成單元(f))

構成單元(f)為相對於1個矽原子具備1個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為0.5個)且1個 R^6 及2個 R^5 與矽原子鍵結在一起的M單元。再者，所謂M單元，是意指相對於1個矽原子具有1個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0067】 構成單元(f)中， R^6 為具有乙烯性不飽和鍵及碳碳三鍵之中的至少一方的碳原子數2～12的有機基。

【0068】 具有乙烯性不飽和鍵的碳原子數2～12的有機基可舉例如：乙烯基、鄰苯乙烯基、間苯乙烯基、對苯乙烯基、丙烯醯氧基甲基、甲基丙烯醯氧基甲基、2-丙烯醯氧基乙基、2-甲基丙烯醯氧基乙基、3-丙烯醯氧基丙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、8-丙烯醯氧基辛基、8-甲基丙烯醯氧基辛基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、4-戊烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-苯基乙烯基、2-苯基乙烯基、乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、4-戊炔基、3-甲基-1-丁炔基、及苯乙炔基。從設為硬化物時的硬度的觀點來看，以乙烯基、2-丙烯基、鄰苯乙烯基、間苯乙烯基、或對苯乙烯基為佳，以乙烯基較佳。

【0069】 構成單元(f)中， R^7 為碳原子數1～10的烷基、碳原子數6～10的芳基、或碳原子數7～10的芳烷基。構成單元(f)中，存在複數個的 R^7 可互為相同或不同。

【0070】 碳原子數1～10的烷基可舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、及癸基等。從耐熱性及硬化物的硬度的觀點來看，以甲基或乙基為佳，以甲基較佳。

【0071】 碳原子數6～10的芳基可舉例如：苯基、苯基的氫原子的1個以上經碳原子數1～4的烷基所取代而成的

基、及萘基。從耐熱性及硬化物的硬度的觀點來看，以苯基為佳。

【0072】 碳原子數 7 ~ 10 的芳烷基可舉例如：碳原子數 1 ~ 4 的烷基的氫原子的 1 個經苯基等芳基所取代而成的基等。可舉例如：苯甲基及苯乙基等，從耐熱性及硬化物的硬度的觀點來看，以苯甲基為佳。

【0073】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(f)的比例無特別限定。例如：從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，構成單元(f)在全部構成單元中所佔的 mol 比 ($y / (t + u + v + w + x + y + z)$) 以 0.5 以下為佳，以 0.3 以下較佳，以 0.1 以下更佳。構成單元(f)在全部構成單元中所佔的 mol 比 ($y / (t + u + v + w + x + y + z)$) 可為 0，亦可為 0.001 以上。

【0074】 (構成單元(g))

構成單元(g)為相對於 1 個矽原子具備 1 個 $O_{1/2}$ (以氧原子計為 0.5 個) 且 3 個 R^8 與矽原子鍵結在一起的 M 單元。

【0075】 構成單元(g)中， R^8 為碳原子數 1 ~ 10 的烷基、碳原子數 6 ~ 10 的芳基、或碳原子數 7 ~ 10 的芳烷基。構成單元(g)中，存在複數個的 R^8 可互為相同或不同。 R^8 的較佳態樣與構成單元(f)中的 R^7 相同。

【0076】 本案的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(g)的比例無特別限定。例如：從設為硬化物時的硬度的觀點來看，構成單元(g)在全部構成單元中所佔的 mol 比 ($z / (t +$

$u + v + w + x + y + z$)) 以 0.1 以下為佳，以 0.05 以下較佳，以 0 更佳。

【0077】 (其它構成單元(h))

本案的倍半矽氧烷衍生物可進一步包含($R^9O_{1/2}$)來作為不含 Si 的構成單元(以下亦稱為構成單元(h))。

此處， R^9 為氫原子或碳原子數 1～6 的烷基。碳原子數 1～6 的烷基可為脂肪族基及脂環族基之中的任一種，並且可為直鏈狀及分枝狀之中的任一種。碳原子數 1～6 的烷基的具體例可舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、及己基。

【0078】 構成單元(h)為後述的矽化合物中所含的水解性基亦即烷氧基、或反應溶劑中所含的醇類與矽化合物的水解性基取代而產生的烷氧基，可為在不水解或進行縮聚的情形下殘留在分子內的基，或者亦可為水解後在不進行縮聚的情形下殘留在分子內的羥基。

【0079】 式(1)中，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，較佳是 t、x 及 z 為 0 且 w 及 y 分別獨立地為 0 或正數，更佳是 t、w、x、y 及 z 為 0。此外，式(1)中，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，較佳是滿足 $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.5$ ，更佳是滿足 $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.3$ ，再更佳是滿足 $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.1$ 。

【0080】 或者，式(1)中，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，較佳是 t、

y 及 z 為 0 且 w 及 x 分別獨立地為 0 或正數。此外，式(1)中，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，較佳是滿足 $0 \leq x / (u + v + w) \leq 0.5$ ，更佳是滿足 $0 \leq x / (u + v + w) \leq 0.3$ ，再更佳是滿足 $0 \leq x / (u + v + w) \leq 0.1$ 。

【0081】式(1)中，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 硬化性的觀點來看，u 及 v 較佳是分別獨立地為正數。

此外，從硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及 UV 等活性能量線硬化性的觀點來看，u 及 v 較佳是滿足 $0 < v / u \leq 1$ ，更佳是滿足 $0.1 \leq v / u \leq 1$ ，再更佳是滿足 $0.2 \leq v / u \leq 1$ ，特佳是滿足 $0.3 \leq v / u \leq 1$ 。

【0082】(倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量)

本案的倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量(以下亦稱為「Mw」)無特別限定，例如：可為 300 ~ 30,000，亦可為 500 ~ 15,000，亦可為 700 ~ 10,000，亦可為 1,000 ~ 5,000。

再者，本案中，Mw 是意指使用聚苯乙烯來作為標準物質來將藉由 GPC(凝膠滲透層析法)來測得的分子量換算而得的值。Mw 的測定條件能夠使用例如後述[實施例]中的測定條件。

【0083】(倍半矽氧烷衍生物的黏度)

本案的倍半矽氧烷衍生物中，25℃時的黏度以 10 mPa · s ~ 50,000 mPa · s 為佳，以 100 mPa · s ~

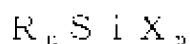
40,000 mPa · s 較佳，以 1,000 mPa · s ~ 30,000 mPa · s 更佳，以 2,000 mPa · s ~ 20,000 mPa · s 特佳。

再者，本案中，所謂 25℃ 時的黏度，是意指使用 E 型黏度計（錐板型黏度計；例如東機產業股份有限公司製 TVE 22H 型黏度計）來測得的值。

【0084】（倍半矽氧烷衍生物的製造方法）

本案的倍半矽氧烷衍生物能夠以習知方法來製造。倍半矽氧烷衍生物的製造方法已在國際公開 2013/031798 號等中詳細揭示來作為聚矽氧烷的製造方法。

【0085】 其中，本案的倍半矽氧烷衍生物的製造方法較佳是包括：對下述表示的至少 1 種有機矽化合物，使用有機溶劑並加入相對於前述有機矽化合物具有的水解性基的合計量為 2 mol 當量 ~ 30 mol 當量的水而使其水解的步驟（以下亦稱為「水解步驟」），



n 表示 0 ~ 3 的整數，p 表示 1 ~ 4 的整數，且 n + p = 4，R 表示在前述倍半矽氧烷衍生物中經由碳原子來與矽原子鍵結的基，X 表示水解性基。

R 較合適可舉例如：前述倍半矽氧烷衍生物中的經由碳原子來與矽原子鍵結的基（ $H_2C = CHCOO - R^1 -$ 、 $H_2C = C(R^3)COO - R^2 -$ 及 $R^4 \sim R^8$ 等）。

X 較合適可舉例如：烷氧基、矽烷氧基、或鹵素原子，更合適可舉例如：烷氧基、或矽烷氧基。

【0086】 水解步驟中，較佳是：不僅前述有機矽化合物的水解，且亦進行前述有機矽化合物及因應需要的其它矽化合物的水解及縮聚反應。

此外，水解步驟中，可在進行前述有機矽化合物及因應需要的其它矽化合物的水解及縮聚反應而獲得中間產物亦即倍半矽氧烷衍生物後，進一步進行所得的中間產物進一步與前述有機矽化合物等的水解及縮聚反應。

【0087】 當如前所述獲得中間產物時，可在進行前述有機矽化合物及因應需要的其它矽化合物的水解及縮聚反應後，進一步進行所得的中間產物與在前述有機矽化合物中 n 為 3 且 p 為 1 的化合物的水解及縮聚反應。藉此，能夠較合適地合成一種倍半矽氧烷衍生物，其末端部分經以源自在前述有機矽化合物中 n 為 3 且 p 為 1 的化合物的構成單元 (f) 所密封，而會抑制倍半矽氧烷衍生物的黏度上升，而儲存安定性更良好。

【0088】 本案的倍半矽氧烷衍生物的製造方法較佳是具備：在使矽化合物在反應溶劑存在下進行水解及縮聚反應後使反應液中的反應溶劑、副產物、殘留單體及水等餾除的餾除步驟。

【0089】 前述有機矽化合物中的具有丙烯醯基之物可舉例如：(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、及(8-丙烯醯氧基辛基)三甲氧基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)三氯矽烷。

【0090】 前述有機矽化合物中的具有甲基丙烯醯基之物可舉例如：(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、及(8-甲基丙烯醯氧基辛基)三甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)三氯矽烷。

【0091】 藉由水解而能夠獲得2個構成單元(f)的有機矽化合物可舉例如：除了1,3-二乙烯基四甲基二矽氧烷、1,3-雙(對苯乙烯基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-丙烯醯氧基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-甲基丙烯醯氧基丙基)四甲基二矽氧烷等以外，還有甲氧基二甲基乙烯基矽烷、乙氧基二甲基乙烯基矽烷、氯二甲基乙烯基矽烷、二甲基乙烯基矽烷醇、(3-丙烯醯氧基丙基)二甲基甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)二甲基甲氧基矽烷、對苯乙烯基二甲基甲氧基矽烷、及乙炔基二甲基甲氧基矽烷等。

【0092】 藉由水解而能夠獲得構成單元(a)的矽化合物可舉例如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

【0093】 在前述有機矽化合物中n為3且p為1的化合物可舉例如：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯甲基三甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、乙炔基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-

縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苯甲基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷的鹽酸鹽、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷、參(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-乙基-3-[{3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷、及3-乙基-3-[{3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷等。

【0094】 在前述有機矽化合物中n為2且p為2的化合物可舉例如：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、丙基甲基二甲氧基矽烷、辛基甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、苯甲基甲基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、烯丙基甲基二甲氧基矽烷、對苯乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙炔基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(乙烯基苯甲基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷的鹽酸鹽、3-脲基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰酸基丙基甲基二甲乙氧基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧

基矽烷、及(3-甲基丙烯醯氧基丙基)甲基二乙氧基矽烷等。

【0095】 在前述有機矽化合物中 n 為 1 且 p 為 3 的化合物可舉例如：六甲基二矽氧烷、三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三甲基氯矽烷、及二甲基苯基甲氧基矽烷等。

【0096】 水解步驟中，反應溶劑無特別限定，較佳是使用作為有機溶劑的醇類。醇類為通式 $R-OH$ 表示的狹義的醇類，為除了醇性羥基以外不具有官能基的化合物。

醇類無特別限定，可舉例如：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、及環己醇等。此等中，以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-丁醇、及環己醇等二級醇類為佳。

水解步驟中，可使用此等醇類 1 種或組合使用此等醇類 2 種以上。

【0097】 水解步驟中所使用的有機溶劑可僅為醇類，且亦可進一步設為與至少 1 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，且亦可為兩者的組合。

醇類以外的有機溶劑可舉例如：二甲苯、甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、及丙二醇單甲基醚等。

【0098】 水解步驟中的水解及縮聚反應是在水存在下進行。

水解步驟中，較佳是：加入相對於前述有機矽化合物具有的水解性基的合計量為 1.5 mol 當量 $\sim 30 \text{ mol}$ 當量的水而使其水解並進一步進行縮合。

此外，水解步驟中，從所得的倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、硬度、儲存安定性、及硬化時的捲曲抑制性的觀點來看，相對於前述有機矽化合物具有的水解性基的合計量，水的添加量以 1.7 mol 當量 $\sim 8 \text{ mol}$ 當量為佳，以 1.9 mol 當量 $\sim 7 \text{ mol}$ 當量較佳，以 2.0 mol 當量 $\sim 7 \text{ mol}$ 當量更佳，以 2.2 mol 當量 $\sim 7 \text{ mol}$ 當量特佳，以 2.4 mol 當量 $\sim 6 \text{ mol}$ 當量最佳。

【0099】 此外，矽化合物的水解及縮聚反應可不使用觸媒來進行，且亦可使用觸媒來進行。當使用觸媒時，較佳是使用：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所例示的酸觸媒；氨、氫氧化四甲銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉及碳酸鉀等鹼觸媒等，更佳是使用酸觸媒。

相對於矽化合物中所含的矽原子的合計量 (mol)，觸媒的使用量以相當於 $0.01 \text{ mol}\%$ $\sim 20 \text{ mol}\%$ 的量為佳，以相當於 $0.1 \text{ mol}\%$ $\sim 10 \text{ mol}\%$ 的量較佳。

【0100】 水解步驟中的水解及縮聚反應的結束能夠以各種公報等中所記載的方法來適當偵測。再者，本案的倍半矽

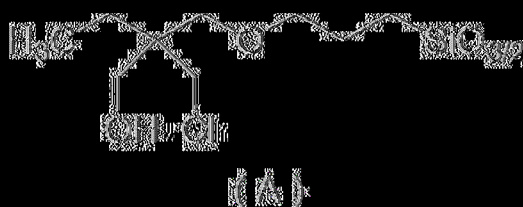
氧烷衍生物的製造方法的水解步驟中，能夠在反應系統中添加助劑。

【0101】藉由在本案的倍半矽氧烷衍生物的製造中的水解步驟後，具備前述餾除步驟，即能夠使產生的本案的倍半矽氧烷衍生物的安定性提高。餾除能夠在常壓或減壓下進行，能夠在常溫下或加熱下進行，亦能夠在冷卻下進行。

【0102】倍半矽氧烷衍生物的製造方法能夠在餾除步驟前具備：對觸媒進行中和的中和步驟。此外，亦能夠具備：將藉由中和來產生的鹽藉由水洗等來去除的步驟。

【0103】此外，式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物可包含：酸等加成在源自在製造時使用來作為原料的矽化合物的側鏈官能基之中的氧雜環丁烷基或環氧基而開環而成的基，並且亦可包含具有(甲基)丙烯醯基的有機基分解而產生的羥基烷基，亦可包含酸等加成在不飽和羥基等而成的基。其具體例可舉例如：式(1)的一部分中含有下述式(A)表示的結構及/或式(B)表示的結構之物。其含有比例只要相對於相當於源自原料亦即矽化合物的具有原本的氧雜環丁烷基或環氧基的有機基、具有原本的(甲基)丙烯醯基的有機基、或具有原本的不飽和羥基的有機基的量為50 mol %以下，則在實施本案上不會造成妨礙，以30 mol %以下為佳，以10 mol %以下較佳。式(A)及式(B)中雖皆例示T單元，但亦可為相同的D單元、M單元等。

【0104】



(0105)



(0106) [硬化性組成物]

本案的硬化性組成物包含：本案的倍半矽氧烷衍生物；及聚合起始劑。本案的硬化性組成物能夠較合適地使用來作為硬塗劑。

本案的硬化性組成物可因應需要來包含各種成分(以下亦稱為「其它成分」)。

(0107) (聚合起始劑)

聚合起始劑無特別限定，可舉例如：光聚合起始劑及熱聚合起始劑。光聚合起始劑可舉例如：光自由基聚合起始劑。

熱聚合起始劑可舉例如：熱自由基聚合起始劑。

光聚合起始劑及熱聚合起始劑可使用習知化合物。

(0108) 光自由基聚合起始劑可舉例如：2,2,2-三(甲氧基)-1,2,2-三苯基乙-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(N-嗎啉基)丙-1-酮、2-苯甲基-2,2-二(甲胺基)-1-(4-(N-嗎啉基)苯基)丁-1-酮、二乙氧基苯乙酮、寡聚[2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]及2-

羥基 - 1 - { 4 - [4 - (2 - 羥基 - 2 - 甲基丙醯基) 苯甲基] 苯基 } -
 2 - 甲基丙 - 1 - 酮等苯乙酮系化合物；二苯甲酮、4 - 苯基二
 苯甲酮、2,4,6 - 三甲基二苯甲酮及 4 - 苯甲醯基 - 4' - 甲基
 二苯基硫醚等二苯甲酮系化合物；苯甲醯基甲酸甲酯、羥
 苯基乙酸 2 - [2 - 酮基 - 2 - 苯基乙醯氧基乙氧基] 乙酯及羥苯
 基乙酸 2 - [2 - 羥基乙氧基] 乙酯等 α - 酮酯系化合物；
 2,4,6 - 三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙 (2,4,6 - 三甲基
 苯甲醯基) 苯基氧化膦、雙 (2,6 - 二甲氧基苯甲醯基) -
 2,4,4 - 三甲基戊基氧化膦等氧化膦系化合物；安息香、安
 息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚及安息香異
 丁基醚等安息香系化合物；二茂鈦系化合物；1 - (4 - (4 -
 苯甲醯基苯硫基) 苯基) - 2 - 甲基 - 2 - (4 - 甲基苯基亞磺醯
 基) 丙 - 1 - 酮等苯乙酮 / 二苯甲酮混成系光起始劑；1 - (4 -
 苯基噻吩基) - 2 - (O - 苯甲醯基肟) - 1,2 - 辛二酮等肟酯系光
 聚合起始劑；以及樟腦醯等。此等可僅使用 1 種，亦能夠
 併用 2 種以上。

【0109】 熱自由基聚合起始劑無特別限制，可舉例如：過
 氧化物及偶氮系起始劑。

【0110】 過氧化物可舉例如：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 (三級丁基過氧
 基) 2 - 甲基環己烷、1,1 - 雙 (三級己基過氧基) - 3,3,5 - 三
 甲基環己烷、1,1 - 雙 (三級己基過氧基) 環己烷、1,1 - 雙
 (三級丁基過氧基) - 3,3,5 - 三甲基環己烷、1,1 - 雙 (三級
 丁基過氧基) 環己烷、2,2 - 雙 (4,4 - 二 (三級丁基過氧基)

環己基)丙烷、1,1-雙(三級丁基過氧基)環十二烷、三級己基過氧基異丙基單碳酸酯、過氧馬來酸三級丁酯、過氧3,5,5-三甲基己酸三級丁酯、過氧月桂酸三級丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(間甲苯甲醯基過氧基)己烷、三級丁基過氧基異丙基單碳酸酯、三級丁基過氧基2-乙基己基單碳酸酯、過氧苯甲酸三級己酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧乙酸三級丁酯、2,2-雙(三級丁基過氧基)丁烷、過氧苯甲酸三級丁酯、4,4-雙(三級丁基過氧基)戊酸正丁酯、間苯二甲酸二(三級丁基過氧酯)、 α,α' -雙(三級丁基過氧基)二異丙基苯、二枯烯基過氧化物(dicumyl peroxide)、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、三級丁基枯烯基過氧化物、二(三級丁基)過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3、二異丙基苯氫過氧化物、三級丁基三甲基矽烷基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、枯烯氫過氧化物、三級己基氫過氧化物、及三級丁基氫過氧化物等有機過氧化物。

此等可僅使用1種，亦能夠併用2種以上。

【0111】 偶氮系起始劑可舉例如：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)異丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、偶氮二(三級辛烷)、偶氮二(三級丁烷)等偶氮化合物，此等可僅使用1種，亦能夠併用2種以上。

此外，亦能夠藉由與氧化還原聚合起始系組合來設為氧化還原反應，該氧化還原聚合起始系是將下述併用而成：過氧化物；及抗壞血酸、抗壞血酸鈉、異抗壞血酸鈉、酒石酸、檸檬酸、甲醛次硫酸氫的金屬鹽、硫代硫酸鈉、亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、偏亞硫酸氫鈉、氯化鐵等還原劑。

【0112】 在本案的硬化性組成物中，相對於式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物100質量份，聚合起始劑的含量以0.01質量份～20質量份為佳，以0.1質量份～10質量份較佳，以1質量份～5質量份更佳。

【0113】 (其它成分)

其它成分無特別限定，可舉例如：溶劑、式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物以外的聚合性化合物、樹脂、矽氧、單體、填料、界面活性劑、抗靜電劑(例如導電性聚合物)、塗平(leveling)劑、光敏化劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、耐熱性提高劑、安定劑、潤滑劑、顏料、染料、塑化劑、懸浮劑、密合性賦予劑、奈米粒子、奈米纖維、奈米薄片等。本案的硬化性組成物可包含：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。

【0114】 本案的硬化性組成物可包含溶劑，亦可不包含溶劑。

溶劑可舉例如：脂肪族系烴溶劑、芳香族系烴溶劑、氯化烴溶劑、醇類溶劑、醚類溶劑、醯胺類溶劑、酮類溶劑、酯類溶劑、及賽璐蘇溶劑等各種有機溶劑。

【0115】 本案的硬化性組成物可包含亦可不包含式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物以外的聚合性化合物(以下亦稱為「其它聚合性化合物」)。

其它聚合性化合物只要為在式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物及聚合起始劑存在下能夠進行聚合反應的化合物，則無特別限定。其它聚合性化合物可舉例如：式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物以外的倍半矽氧烷衍生物、(甲基)丙烯酸酯化合物、具有乙烯性不飽和基的化合物、環氧化合物(具有環氧基的化合物)、具有氧雜環丁烷基的化合物(含氧雜環丁烷基的化合物)、及具有乙烯基醚基的化合物(乙烯基醚化合物)等。

【0116】 式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物以外的倍半矽氧烷衍生物可舉例如：僅由T單元所構成的倍半矽氧烷衍生物、包含T單元及D單元的倍半矽氧烷衍生物等。

【0117】 (甲基)丙烯酸酯化合物無特別限制，可舉例如：具有1個(甲基)丙烯酸酯基的化合物(以下亦稱為「單官能(甲基)丙烯酸酯」)、及具有2個以上的(甲基)丙烯酸酯基的化合物(以下亦稱為「多官能(甲基)丙烯酸酯」)。

【0118】 單官能(甲基)丙烯酸酯可舉例如：

(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)丙烯酸烷酯；

(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、及三環癸烷甲醇(甲基)丙烯酸酯等具有脂環式基的單官能(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸苯甲酯、及(甲基)丙烯酸酯苯酯等具有芳香族基的單官能(甲基)丙烯酸酯；

苯酚環氧乙烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、苯酚環氧丙烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、改質壬基苯酚環氧乙烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、及壬基苯酚環氧丙烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、對枯烯基苯酚的環氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、鄰苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、及鄰苯基苯酚的環氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯等酚類衍生物的環氧烷加成物的(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的單官能(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的單官能(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、及(甲基)丙烯酸羥基己酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯；

(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯等具有羥基及芳香族基的單官能(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(甲基)丙烯酸酐氧基乙酯等具有羧基的單官能(甲基)丙烯酸酯等。

【0119】 多官能(甲基)丙烯酸酯可舉例如：

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)丙烯酸酯等聚乙二醇二(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)丙烯酸酯等聚丙二醇二(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、環氧乙烷改質新戊二醇的二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚 A 的二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚 A 的二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質氫化雙酚 A 的二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷烯丙基醚二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三(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。

【0120】 多官能(甲基)丙烯酸酯亦能夠使用胺酯(甲基)丙烯酸酯。

胺酯(甲基)丙烯酸酯可舉例如：使有機多異氰酸酯與含羥基的(甲基)丙烯酸酯進行加成反應而成的化合物；有多異氰酸酯與多元醇與含羥基的(甲基)丙烯酸酯進行加成反應而成的化合物等。

單官能(甲基)丙烯酸酯、多官能(甲基)丙烯酸酯等可僅使用1種，亦能夠併用2種以上，亦能夠併用不同種類。

【0121】 此處，多元醇可舉例如：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。

低分子量多元醇可舉例如：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。

聚醚多元醇可舉例如：聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等。

聚酯多元醇可舉例如下述物的反應物：此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酐等酸成分。

此等可僅使用1種，亦能夠併用2種以上，亦能夠併用不同種類。

【0122】 有機多異氰酸酯可舉例如：甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、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、六亞甲基二異氰酸酯、及異佛酮二異氰酸酯等。

含羥基的(甲基)丙烯酸酯可舉例如：(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)丙烯酸羥基烷酯；季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸的環氧烷3 mol加成物的二(甲基)丙烯酸酯、及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等含羥基的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

此等可僅使用1種，亦能夠併用2種以上，亦能夠併用不同種類。

【0123】 本案的硬化性組成物中，當併用(甲基)丙烯酸酯化合物時，其調配比例無特別限制，例如：(甲基)丙烯酸酯化合物相對於前述式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物100質量份的調配比例以0質量份～100質量份為佳，以0質量份～50質量份較佳，以0質量份～20質量份更佳。從與無機物質層之間的密合性的觀點來看，(甲基)丙烯酸酯化合物的調配比例較低較佳，較佳是不含或者為相對於組成物總量為10質量％以下的含量，更佳是不含或者為相對於組成物總量為5質量％以下的含量，再更佳是不含或者為相對於組成物總量為1質量％以下的含量，特佳是不含。

【0124】 可在硬化性組成物中添加前述(甲基)丙烯酸酯化合物以外的1分子中具有1個乙烯性不飽和基的化合物。

前述乙烯性不飽和基以(甲基)丙烯醯基、馬來醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基、或乙烯基為佳。

具有乙烯性不飽和基的化合物的具體例可舉例如：
(甲基)丙烯酸、丙烯酸的麥可(Michael)加成型的二聚物、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-乙醯基己內醯胺等。

此等可僅使用1種，亦能夠併用2種以上。

【0125】 環氧化合物可舉例如：單官能環氧化合物、及多官能環氧化合物等。

含氧雜環丁烷基的化合物可舉例如：單官能氧雜環丁烷化合物、及多官能氧雜環丁烷化合物等。

乙烯基醚化合物可舉例如：單官能乙烯基醚化合物、及多官能乙烯基醚化合物等。

此等化合物可使用例如：日本特開2011-42755號公報中所記載的化合物。

矽氧無特別限制，能夠使用習知物，可舉例如：聚二甲基矽氧、聚二苯基矽氧、及聚甲基苯基矽氧等，較佳是其末端及/或側鏈具有官能基。前述官能基無特別限制，可舉例如：(甲基)丙烯醯基、環氧基、氧雜環丁烷基、乙烯基、羥基、羧基、胺基、及硫醇基等。

【0126】 當本案的硬化性組成物包含其它聚合性化合物時，相對於式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物100質量份，其它聚合性化合物的含量以0.01質量份～100質量份為佳，以0.1質量份～50質量份較佳，以1質量份～25質量份更佳。

【0127】 [硬化物]

本案的硬化物是使本案的硬化性組成物硬化而成。例如：將活性能量線照射在本案的硬化性組成物、或將本案的硬化性組成物加熱，即能夠獲得本案的硬化物。

【0128】 當使本案的硬化性組成物硬化時，可為將該硬化性組成物塗佈於基材後。

本案的硬化性組成物可包含或不包含溶劑。當包含溶劑時，較佳是將溶劑去除後再使其硬化。

【0129】 當將本案的硬化性組成物塗佈於基材時，硬化性組成物的塗佈方法無特別限制。塗佈方法可舉例如：澆鑄法、旋轉塗佈法、棒塗佈法、浸漬塗佈法、噴霧塗佈法、輥塗佈法、流動塗佈法、及凹版塗佈法等一般的塗佈方法。

塗佈本案的硬化性組成物的厚度無特別限制，是依目的來適當設定。

要塗佈本案的硬化性組成物的基材無特別限制，可舉例如：木材、金屬、無機材料、塑膠、紙、纖維、及布帛等。

金屬可舉例如：銅、銀、鐵、鋁、矽、矽鋼、及不鏽鋼等。無機材料可舉例如：氧化鋁、氧化矽、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋅、氧化銻錫、氧化鎳等金屬氧化物；氮化鋁、氮化鎳、氮化矽等金屬氮化物；碳化矽、及氮化硼等陶瓷；砂漿、混凝土、及玻璃等。

塑膠的具體例可舉例如：聚甲基丙基酸甲酯等丙烯酸系樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、環氧樹脂、耐綸、芳醯胺等聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、四氟乙烯樹脂等氟樹脂、交聯聚乙烯樹脂等聚烯烴樹脂、偏二氯乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(A B S)樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚丙烯腈樹脂、環烯烴聚合物(C O P)、環烯烴共聚物(C O C)、乙酸酯系樹脂、聚丙烯酸酯、賽璐玢、降冰片烯系樹脂、三乙酸纖維素(T A C)等乙酸纖維素樹脂、聚氯丁二烯、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚醚醚酮、聚胺酯(polyurethane)樹脂、及玻璃環氧樹脂等複合樹脂；各種纖維強化樹脂等。

纖維可舉例如：天然纖維、再生纖維、半合成纖維、金屬纖維、玻璃纖維、碳纖維、陶瓷纖維、及習知化學纖維等。布帛可為織布或不織布，能夠使用例如前述纖維來製作。

此等材料可單獨使用，亦可將2種以上組合或混合或複合化來使用。

基材的形狀無特別限制，可舉例如：板狀、薄片狀、薄膜狀、棒狀、球狀、纖維狀、粉末狀、透鏡狀、及其它規則或不規則的形狀等。

【0130】（硬化方法）

本案例中，依硬化性組成物為活性能量線硬化性及/或為熱硬化性，來選擇其硬化方法及硬化條件。此外，硬化

條件(當為活性能量線硬化性時，為例如光源的種類及照光量等，當為熱硬化性時，為加熱溫度及加熱時間等)是依本組成物中所含的聚合起始劑的種類、量及其它聚合性化合物的種類等來適當選擇。

【0131】 (1)活性能量線硬化方法

當本組成物為活性能量線硬化性組成物時，其硬化方法只要藉由習知活性能量線照射裝置等來進行活性能量線照射即可。活性能量線可舉例如：電子束、及紫外線、可見光線以及X射線等光等，以光為佳，從能夠使用低價的裝置的觀點來看，以紫外線較佳。

紫外線照射裝置可舉例如：低壓汞燈、中壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、金屬鹵素燈、紫外線(UV)無電極燈、化學燈、黑光燈、微波激發汞燈、及發光二極體(LED)等。

對塗佈本組成物而成的被膜的照光強度只要因應目的、用途等來選擇即可，對活性能量線聚合起始劑(當為光硬化性時稱為光聚合起始劑)的活性化有效的光波長區(雖會因光聚合起始劑的種類而異，但較佳是使用 $220\text{ nm} \sim 460\text{ nm}$ 的波長的光)的照光強度以 $0.1\text{ mW/cm}^2 \sim 1000\text{ mW/cm}^2$ 為佳。

此外，照射能量應該因應活性能量線的種類、調配組成等來適當設定。對前述被膜的照光時間亦只要因應目的、用途等來選擇即可，較佳是以使表示為前述光波長區的照光強度及照光時間的乘積的累計光量成為10

$\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 7,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的方式設定照光時間。累計光量更佳為 $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，再更佳為 $500 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 4,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。若累計光量在前述範圍內，則組成物的硬化會順利地進行，而能夠容易獲得均勻的硬化物。

【0132】此外，亦能夠在光硬化前及/或後適當組合加熱硬化。

亦能夠例如進行二階段硬化，該二階段硬化是在使本組成物浸入至具有在照光時會成為陰暗處的部位の基材中等後，照光，而首先使能夠照到光的部位の本組成物硬化，然後加熱而使無法照到光的部位の本組成物硬化。這樣的基材無特別限制，可舉例如：布帛狀、纖維狀、粉末狀、多孔質狀及凹凸狀等複雜的形狀の基材，亦可為此等形狀之中的2種以上組合而成的形狀。

【0133】（2）熱硬化方法

當本組成物為熱硬化性組成物時，其硬化方法及硬化條件無特別限定。

硬化溫度以 $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 為佳，以 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 較佳，以 $110^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 更佳。硬化溫度可將溫度設為一定，且亦可使其升溫。亦可將升溫與降溫組合。

硬化時間是依熱聚合起始劑の種類及其它成分の含有比例等來適當選擇，以10分鐘～360分鐘為佳，以30分鐘～300分鐘較佳，以60分鐘～240分鐘更佳。藉由在前

述較佳的條件下使組成物硬化，即能夠形成無膨脹、龜裂等的均勻的硬化膜。

【0134】（倍半矽氧烷衍生物等的用途）

本案的硬化物由於硬度優異，故能夠應用於硬塗層、光學構件等。此外，使包含本案的硬化性組成物的硬塗劑硬化，即能夠獲得硬度優異的硬塗層。本案的硬塗劑可設置於基材上，例如：使塗佈於基材上的硬塗劑硬化，即能夠獲得具備硬塗層的基材。本案的硬塗劑可因應需要來包含各種成分。

本案的硬化物或硬塗層的耐候性優異。我們推測其原因為：起因於本案的倍半矽氧烷衍生物為低硬化收縮率，而本案的硬化物或硬塗層與基材之間的界面的殘留應力降低，而密合性提高，而在嚴苛的條件中密合性亦不容易降低。

本案的倍半矽氧烷衍生物為低黏度，且能夠製造硬度優異的硬化物。藉由為低黏度，而無溶劑時的塗佈性優異，並且即使使用溶劑，亦能夠減少其使用量。

本案的倍半矽氧烷衍生物由於為低黏度，故能夠合適地用於要求低黏度的用途。例如：黏著劑用途、噴墨、3D列印等印刷用途、塗佈劑用途、奈米列印用途等。此外，當應用於奈米列印用途時，本案的倍半矽氧烷衍生物由於為低黏度，故微細轉印性優異。此外，本案的倍半矽氧烷衍生物由於能夠以無溶劑來使用，故能夠在流入至模具中後直接使其硬化。

可將本案的倍半矽氧烷衍生物與填料、其它聚合性化合物等併用來使用。此外，本案的倍半矽氧烷衍生物由於為低黏度，故亦能夠與大量的填料混合。

【0135】 本案的硬化物、或本案的硬塗層的23℃時的彈性模數較佳是超過4.0 GPa，更佳是超過4.1 GPa，再更佳是超過4.1 GPa且9.0 GPa以下，特佳為4.15 GPa以上且8.0 GPa以下，最佳為4.20 GPa以上且7.0 GPa以下。

[實施例]

【0136】 以下依照實施例及比較例來具體說明本案。本案並不受下述實施例所限定。

【0137】 (重量平均分子量的測定)

各實施例及各比較例中的倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量(Mw)是以下述方式進行而進行測定。具體而言，使用凝膠滲透層析儀(TOSOH股份有限公司製，HLC-8320GPC，以下省略為「GPC」)，在四氫呋喃溶劑中，在40℃，使用GPC管柱「TSK gel SuperMultiporeHZ-M」(TOSOH股份有限公司製)來分離，並從滯留時間算出標準聚苯乙烯換算的分子量。

【0138】 (黏度的測定)

對各實施例及各比較例中的倍半矽氧烷衍生物，使用東機產業股份有限公司製TVE22H型黏度計來測定25℃時的黏度。

【0139】 (密度的測定)

對各實施例及各比較例中的倍半矽氧烷衍生物，依據 J I S K 0 0 6 1 - 7 來進行密度測定。

【0140】（倍半矽氧烷衍生物的各構成單元的 m o l 比的算出）

對各實施例及各比較例中的倍半矽氧烷衍生物的各構成單元的 m o l 比，對溶於氘代氯仿中的樣品進行 ^1H -N M R 分析，並因應需要來進一步亦進行 ^{29}Si -N M R 分析來算出。

【0141】 < 實施例 1 >
(倍半矽氧烷衍生物的合成)

量取 (3-丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷 (140.6 g, 0.6 m o l)、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 (99.3 g, 0.4 m o l)、2-丙醇 (64.6 g) 及氫醯 (0.085 g) 至安裝有溫度計、滴液漏斗及攪拌翼的 1 L 的 4 頸圓底燒瓶中，並在水浴中在約 30℃ 充分攪拌。另外將 35% 鹽酸 (1.0 g, 以氯化氫計為 9.6 m m o l) 及純水 (150.7 g) 混合，而調製水溶液。一面從滴液漏斗費時約 1 小時將調製成混合液而成的水溶液滴入，一面將反應液攪拌後，在室溫靜置一晚。相對於原料有機矽化合物的水解性基的合計量，水的添加量是設為 2.8 m o l 倍。然後，一面將反應液加熱直到 60℃ 為止，一面將反應液中的溶劑等減壓餾除，而獲得無色透明液體的倍半矽氧烷衍生物 1 (S 1) 170 g。藉由對 S 1 的 ^1H -N M R 分析，而確認到各構成單元已如同原料的饋入比般定量地導入。關於所合成的倍半矽氧烷衍

生物 1，25℃時的黏度為 6,270 mPa·s，重量平均分子量 (Mw) 為 2,010。

【0142】 < 實施例 2 ~ 9 >

除了像表 1 這樣變更原材料的饋入量取代實施例 1，並適當變更溶劑等的量以外，其餘與實施例 1 同樣地進行，而獲得倍半矽氧烷衍生物 2 ~ 9 (S2 ~ S9)。再者，在實施例 5 ~ 7、9 中，是使用 1,3-二乙烯基四甲基二矽氧烷來作為用以構成倍半矽氧烷衍生物的 M 單元的原料。

關於所合成的倍半矽氧烷衍生物 2 ~ 9，合成時的水添加量、倍半矽氧烷衍生物中的各構成單元的 mol 比、25℃時的黏度及重量平均分子量 (Mw) 是如表 1 所示。

【0143】 < 實施例 10 ~ 12 >

除了像表 1 這樣變更原材料的饋入量取代實施例 1，並適當變更溶劑等的量以外，其餘與實施例 1 同樣地進行，而獲得倍半矽氧烷衍生物 10 ~ 12 (S10 ~ S12)。再者，在實施例 10 ~ 12 中，是使用二甲基二甲氧基矽烷來作為用以構成倍半矽氧烷衍生物的 D 單元的原料。

關於所合成的倍半矽氧烷衍生物 10 ~ 12，合成時的水添加量、倍半矽氧烷衍生物中的各構成單元的 mol 比、25℃時的黏度及重量平均分子量 (Mw) 是如表 1 所示。

【0144】 < 比較例 1、3 及 4 >

除了像表 1 這樣變更原材料的饋入量取代實施例 1，並適當變更溶劑等的量以外，其餘與實施例 1 同樣地進行，

而獲得倍半矽氧烷衍生物 C 1 、 C 3 及 C 4 (S C 1 、 S C 3 及 S C 4) 。

關於所合成的倍半矽氧烷衍生物 C 1 、 C 3 及 C 4 ，合成時的水添加量、倍半矽氧烷衍生物中的各構成單元的 m o l 比、25℃時的黏度及重量平均分子量 (M w) 是如表 1 所示。

【0145】 < 比較例 2 >

依據日本特開平 10 - 030068 號公報中所記載的實施例 1 的方法，在不使用有機溶劑來作為反應溶劑的情形下，合成倍半矽氧烷衍生物 C 2 (S C 2) 。關於所合成的倍半矽氧烷衍生物 9 ，合成時的水添加量、倍半矽氧烷衍生物中的各構成單元的 m o l 比、25℃時的黏度及重量平均分子量 (M w) 是如表 1 所示。

【0146】 (儲存安定性的評估)

對各實施例及各比較例中的倍半矽氧烷衍生物，分別秤量各 1 g 至 9 m L 螺旋管瓶中，並在 60℃ 的恆溫槽內靜置 7 日後，與前述同樣地進行而分別測定 25℃ 時的黏度 (換言之，測定實施加速試驗後的倍半矽氧烷衍生物的黏度) 。儲存安定性是依照加速試驗前後的增黏率 ((試驗後黏度) / (試驗前黏度)) ，以下述基準來進行評估。結果是如表 1 所示。

－ 評估基準 －

A : 未達 1.3

B : 1.3 以上或凝膠成分產生

【0147】（光硬化性組成物的調製）

相對於所合成的倍半矽氧烷衍生物 1 質量份，添加 2 - 羟基 - 2 - 甲基 - 1 - 丙 - 1 - 酮 0.03 質量份，並使用自轉公轉攪拌機來將混合物攪拌，而分別調製光硬化性組成物。各光硬化性組成物中，由於在合成各倍半矽氧烷衍生物時已藉由餾除來將溶劑等去除，故各光硬化性組成物實質上不包含溶劑。

【0148】（光硬化物的製作）

使以前述方式進行而調製的光硬化性組成物流入至脫模聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜上的矽氧製的模具中，並將脫模 PET 薄膜重疊後，以玻璃板來將該等夾住並固定後，以下述條件來將紫外線照射在各光硬化性組成物而使其硬化，而製作光硬化物。

－ 紫外線照射條件 －

燈：高壓汞燈 (EYE GRAPHICS 股份有限公司製 ECS - 4011GX)

燈高度：10 cm

輸送帶速度：5.75 m/min

每 1 次操作的累計光量：360 mJ/cm² (UV - A，EIT 公司製 UV POWER PUCK II 的測定值)

環境：大氣中

操作次數：20 次

【0149】（光硬化物的密度的測定）

對以前述方式進行而製得的光硬化物，依據 JIS K 0061-8 來進行密度測定。

【0150】（UV 硬化性的評估）

將 Hamamatsu Photonics 股份有限公司製 Lightning cure LC5 連接在 Anton Paar 公司製 MCR-301。藉由一面施加剪切應變一面將紫外線（UV）照射在如前所述調製的各光硬化性組成物，來記錄 UV 照射時的儲存彈性率的上升的變化，並評估各光硬化性組成物的 UV 硬化速度（UV 硬化性）。藉由使用 8 mmφ 平行板，在 25℃ 及氮氣氣流中的條件下，以 1 Hz 來施加應變 0.05%，來測定各光硬化性組成物的儲存彈性模數。使用高壓汞燈來作為 UV 光源，經由紅外線截止過濾器、帶通濾波器及減光濾鏡，而僅將 365 nm 的短波長照射在各光硬化性組成物。此時的 UV 照射強度為 10 mW/cm²。UV 硬化性是依照將 UV 照射 10 秒後的各光硬化性組成物的儲存彈性模數的值，以下述基準來進行評估。較優異的 UV 硬化性依序為 A > B > C。實驗結果是如表 1 所示。

－評估基準－

A：5.0 × 10⁶ Pa 以上

B：1.0 × 10⁶ Pa 以上且未達 5.0 × 10⁶ Pa

C：未達 1.0 × 10⁶ Pa

【0151】（光硬化性塗佈劑的調製）

相對於所合成的倍半矽氧烷衍生物 1 質量份，添加 2- 羟基 - 2 - 甲基 - 1 - 丙 - 1 - 酮 0.03 質量份、丙二醇單丁基醚 1

質量份，並使用自轉公轉攪拌機來將混合物攪拌，而分別調製光硬化性塗佈劑。

【0152】（光硬化膜的製作）

將以前述方式進行而調製的光硬化性塗佈劑分別塗佈於 $80\ \mu\text{m}$ 厚的 TAC (三乙酸纖維素) 薄膜。具體而言，使用 No. 20 的棒塗佈器來塗佈各光硬化性塗佈劑後，在 $60\ ^\circ\text{C}$ 將所塗佈的各光硬化性塗佈劑乾燥 10 分鐘後，在下述條件下照射紫外線而使其硬化，而製作光硬化膜。膜厚為約 $10\ \mu\text{m}$ 。

－ 紫外線照射條件 －

燈：高壓汞燈 (EYE GRAPHICS 股份有限公司製 ECS-4011GX)

燈高度： $10\ \text{cm}$

輸送帶速度： $5.75\ \text{m/min}$

每 1 次操作的累計光量： $360\ \text{mJ/cm}^2$ (UV-A，EIT 公司製 UV POWER PUCK II 的測定值)

環境：大氣中

操作次數：10 次

【0153】（鉛筆硬度試驗）

對以前述方式進行而製得的光硬化膜，依據 JIS K 5600-5-4 (1999) (ISO/DIS 15184：1996) 來進行鉛筆硬度試驗。實驗結果是如表 1 所示。

【0154】（彈性模數的測定）

以前述方式進行而製得的光硬化膜的彈性模數是以下述方式進行而進行測定。具體而言是使用奈米壓頭 (Agilent Technologies 公司製，Nano Indenter G200，使用 Berkovich 壓頭)，在 23℃ 以應變速度 0.05/s 來進行壓入硬度測定。將壓入深度 500 nm ~ 800 nm 的模數值平均，而算出彈性模數。實驗結果是如表 1 所示。

【0155】（硬化收縮率的算出）

依照 (硬化物密度－硬化前密度)/硬化前密度×100 來算出。結果是如表 1 所示。

【0156】（耐候性試驗）

除了使用 1 mm 厚的聚碳酸酯 (PC) 板 (Engineering Test Service 股份有限公司製 Lupilon) 來作為基材以外，其餘與前述光硬化膜的製作同樣地進行，而製作實施例 1 ~ 12 及比較例 1 ~ 4 的光硬化膜。對所製得的膜，使用 DAIPLA WINTES 股份有限公司製金屬耐候試驗機，來在下述條件下照射紫外線。

光源：金屬鹵素燈

照度：138 mW/cm²

照射時間：連續90小時，每隔2小時水淋浴2分鐘

溫度：63℃

濕度：70%

在照射紫外線前後藉由依據 JIS K5600-5-6 (1999) (ISO 2409：1992) 的交叉切割法，來評估棋

盤格剝離耐候性試驗前及棋盤格剝離耐候性試驗後的光硬化膜的密合性。將25格中的殘留格數為15以上設為A，將超過0且未達15設為B，將全部剝離設為C。

【0157】（綜合評估）

依照對實施例1～12及比較例1～4的儲存安定性、UV硬化性、彈性模數、硬化收縮率、鉛筆硬度、棋盤格剝離耐候性試驗前及棋盤格剝離耐候性試驗後的7種的評估結果，綜合評估是以下述評估基準來進行評估。綜合評估的結果是如表1所示。再者，對7種的各個評估結果的「優異」的各自的基準是設為如下所述，依照此基準來進行綜合評估。

－優異的基準－

- { 儲存安定性 } 評估為 A 。
- { UV 硬化性 } 評估為 A 。
- { 彈性模數 } 彈性模數超過 4.0 GPa 。
- { 硬化收縮率 } 硬化收縮率為 7.3 % 以下。

- { 鉛筆硬度 } 鉛筆硬度 $\geq 5H$ 。
- { 棋盤格剝離耐候性試驗前 } 評估為 A 。
- { 棋盤格剝離耐候性試驗後 } 評估為 A 。

－綜合評估的評估基準－

- S：7種全部的評估結果皆優異。
- A：7種評估結果之中的6種評估結果優異。
- B：7種評估結果之中的5種評估結果優異。

C：7 種評估結果之中的優異的評估結果為 4 種以下。

【0159】 如表 1 所示，與比較例 1～比較例 4 相比，實施例 1～實施例 12 中所得的倍半矽氧烷衍生物為更低硬化收縮率，且硬化物的硬度更優異。

此外，實施例 1～實施例 7 及實施例 9～實施例 12 中所得的倍半矽氧烷衍生物的儲存安定性亦優異。

並且，實施例 1～實施例 3 及實施例 5～實施例 12 中所得的倍半矽氧烷衍生物的 UV 硬化性亦優異。

並且，實施例 1～實施例 8 及實施例 10 中所得的倍半矽氧烷衍生物的硬化物的鉛筆硬度亦優異。

並且，實施例 1～實施例 12 中所得的倍半矽氧烷衍生物的硬化物的耐候性優異。

而且，與比較例 1～比較例 4 相比，實施例 1～實施例 12 中所得的倍半矽氧烷衍生物的儲存安定性、UV 硬化性、彈性模數、硬化收縮率、鉛筆硬度、棋盤格剝離耐候性試驗前及棋盤格剝離耐候性試驗後的綜合評估更優異。

【0160】 再者，藉由參照來將於 2022 年 6 月 10 日所申請的日本國專利申請案 2022-094443 號的揭示內容整體援用於本說明書中。此外，本說明書中所記載的全部文獻、專利申請案及技術規格是藉由參照來將各個文獻、專利申請案及技術規格具體地且與分別記載的情形相同程度地援用於本說明書中。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

(發明申請專利範圍)

(請求項1) 一種倍半矽氧烷衍生物，其是如下述式(1)表示，且

硬化後所得的硬化物的 -23°C 時的彈性模數超過 4.0 GPa ；



式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地為碳原子數 $1\sim 10$ 的伸烷基、碳原子數 $3\sim 10$ 的伸環烷基、碳原子數 $6\sim 10$ 的伸芳基、或碳原子數 $7\sim 12$ 的伸芳烷基， R^3 為碳原子數 $1\sim 6$ 的烷基， R^4 及 R^5 分別獨立地為氮原子、碳原子數 $1\sim 20$ 的飽和或不飽和的烷基、碳原子數 $3\sim 8$ 的飽和或不飽和的環烷基、碳原子數 $6\sim 20$ 的芳基、或碳原子數 $7\sim 20$ 的芳烷基， R^6 為具有乙烯性不飽和鍵及碳碳三鍵之中的至少一方的碳原子數 $2\sim 12$ 的有機基， R^7 及 R^8 分別獨立地為碳原子數 $1\sim 10$ 的烷基、碳原子數 $6\sim 10$ 的芳基、或碳原子數 $7\sim 10$ 的芳烷基，存在複數個的 R^5 可互為相同或不同，存在複數個的 R^7 可互為相同或不同，存在複數個的 R^8 可互為相同或不同， $\text{R}^1\sim \text{R}^8$ 分別獨立地可結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代， i 、 ii 、 v 、 w 、 x 、 y 及 z 分別獨立地為 0 或正數，且 ii 及 v 之中的至少任一方為正數。

(請求項2) 如請求項1所述的倍半矽氧烷衍生物，其硬化收縮率為 7.3% 以下。

【請求項3】 如請求項1所述的倍半矽氧烷衍生物，其中， t 、 x 及 z 為0，且滿足 $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.5$ 。

【請求項4】 如請求項1所述的倍半矽氧烷衍生物，其中， t 、 y 及 z 為0，且滿足 $0 \leq x/(u+v+w) \leq 0.5$ 。

【請求項5】 如請求項1所述的倍半矽氧烷衍生物，其中， u 及 v 分別獨立地為正數。

【請求項6】 如請求項5所述的倍半矽氧烷衍生物，其滿足 $0 < v/u \leq 1$ 。

【請求項7】 一種硬化性組成物，其包含：

請求項1至6中任一項所述的倍半矽氧烷衍生物；及
聚合起始劑。

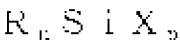
【請求項8】 一種硬塗劑，其包含：請求項7所述的硬化性組成物。

【請求項9】 一種硬化物，其是使請求項7所述的硬化性組成物硬化而成。

【請求項10】 一種硬塗層，其是使請求項8所述的硬塗劑硬化而成。

【請求項11】 一種基材，其具備：請求項10所述的硬塗層。

【請求項12】 一種倍半矽氧烷衍生物的製造方法，其為製造請求項1至6中任一項所述的倍半矽氧烷衍生物的方法，包括：對下述表示的至少1種有機矽化合物，使用有機溶劑並加入相對於前述有機矽化合物具有的水解性基的合計量為2 mol當量～30 mol當量的水而使其水解的步驟，



n 表示 0 ~ 3 的整數，p 表示 1 ~ 4 的整數，且 n + p = 4，R 表示在前述倍半矽氧烷衍生物中經由碳原子來與矽原子鍵結的基，X 表示水解性基。