



(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 202432260 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112147014 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 04 日

(51)Int. Cl. : *B05D1/38 (2006.01)* *B05D3/02 (2006.01)*
 B05D3/06 (2006.01) *B05D5/08 (2006.01)*
 B05D7/00 (2006.01) *B05D7/02 (2006.01)*
 B05D7/24 (2006.01) *C03C17/30 (2006.01)*
 C08J7/04 (2020.01)

(30)優先權：2022/12/06 日本 2022-195243

(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：9 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱

附有硬塗層之積層體的製造方法

(57)摘要

一種附有硬塗層之積層體的製造方法，其依序具有以下步驟：底漆塗佈步驟，其在基材上塗佈包含矽烷偶合劑、有機溶劑及水之底漆；乾燥步驟，其使底漆乾燥，而形成底漆層；硬塗劑塗佈步驟，其在底漆層上塗佈硬塗劑；以及，硬化步驟，其使硬塗劑硬化，而形成硬塗層；相對於底漆，矽烷偶合劑的含量 x (質量%)為 $1 < x < 15$ ，相對於底漆，前述有機溶劑與前述水合計的含量 y (質量%)為 $85 < y < 99$ ，並且，有機溶劑與矽烷偶合劑的含有比率 z (有機溶劑/矽烷偶合劑)為 $z \leq 36$ ，有機溶劑與水的含有比率 u (有機溶劑/水)以質量比計為 $1/5 \leq u \leq 5/1$ 。



【發明摘要】

【中文發明名稱】附有硬塗層之積層體的製造方法

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING LAMINATE WITH HARD COAT LAYER

【中文】

一種附有硬塗層之積層體的製造方法，其依序具有以下步驟：底漆塗佈步驟，其在基材上塗佈包含矽烷偶合劑、有機溶劑及水之底漆；乾燥步驟，其使底漆乾燥，而形成底漆層；硬塗劑塗佈步驟，其在底漆層上塗佈硬塗劑；以及，硬化步驟，其使硬塗劑硬化，而形成硬塗層；相對於底漆，矽烷偶合劑的含量 x (質量%) 為 $1 < x < 15$ ，相對於底漆，前述有機溶劑與前述水合計的含量 y (質量%) 為 $85 < y < 99$ ，並且，有機溶劑與矽烷偶合劑的含有比率 z (有機溶劑 / 矽烷偶合劑) 為 $z \leq 36$ ，有機溶劑與水的含有比率 u (有機溶劑 / 水) 以質量比計為 $1/5 \leq u \leq 5/1$ 。

【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】 附有硬塗層之積層體的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING LAMINATE WITH HARD COAT LAYER

【技術領域】

【0001】 本揭示有關一種附有硬塗層之積層體的製造方法。

【先前技術】

【0002】 有時對於玻璃基材、樹脂基材等基材藉由硬塗劑形成硬塗層，以賦予功能性。作為硬塗劑，廣泛使用了多官能丙烯酸酯。

例如：專利文獻1中揭示了「一種光學記錄媒體用基板的製造方法，是在玻璃基板上使用2P法來設置硬化型樹脂製的導引溝槽和預先格式化信號而製造光學記錄媒體用基盤的方法，該製造方法的特徵在於，在該玻璃基板上設置該硬化型樹脂製的導引溝槽和預先格式化信號前預先對該玻璃基板表面施行UV/O₃清洗及/或電漿清洗，繼而施行矽烷偶合劑處理」。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0003】

專利文獻1：日本特開平10-030068號公報

【發明內容】**[發明所欲解決的問題]**

【0004】 在專利文獻1等技術中，為了形成底漆層，需要
在高溫進行加熱30分鐘以上。

另一方面，近年來為了高效率地製造附有硬塗層之積層體，要求底漆層形成時間的短時間化。

然而，如果實行底漆層形成時間的短時間化，則基材與硬塗層的密接性會下降。

【0005】 因此，本揭示的目的在於提供一種附有硬塗層之積層體的製造方法，即使縮短底漆層形成時間，基材與硬塗層的密接性仍高，且該製造方法為高效率。

[解決問題的技術手段]

【0006】 用以解決前述問題的手段包括以下態樣。

< 1 >

一種附有硬塗層之積層體的製造方法，該附有硬塗層之積層體依序具備基材、底漆層及硬塗層，該製造方法的特徵在於，具有以下步驟：

底漆塗佈步驟，其在前述基材上塗佈包含矽烷偶合劑、有機溶劑及水之底漆；

乾燥步驟，其使前述底漆乾燥，而形成前述底漆層；

硬塗劑塗佈步驟，其在前述底漆層上塗佈硬塗劑；以及，

硬化步驟，其使前述硬塗劑硬化，而形成硬塗層；

相對於前述底漆，前述矽烷偶合劑的含量 x (質量%) 為 $1 < x < 15$ ，

相對於前述底漆，前述有機溶劑與前述水合計的含量 y (質量%) 為 $85 < y < 99$ ，

並且，前述有機溶劑與前述矽烷偶合劑的含有比率 z (有機溶劑/矽烷偶合劑) 為 $z \leq 36$ ，前述有機溶劑與前述水的含有比率 u (有機溶劑/水) 以質量比計為 $1/5 \leq u \leq 5/1$ 。

< 2 >

如 < 1 > 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述矽烷偶合劑是選自由具有胺基之矽烷偶合劑、具有(甲基)丙烯酸酯基之矽烷偶合劑、及具有環氧丙基之矽烷偶合劑所組成之群組中的至少1種。

< 3 >

如 < 1 > 或 < 2 > 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述有機溶劑是選自由醇系溶劑、酮系溶劑、醚系溶劑、及腈系溶劑所組成之群組中的至少1種。

< 4 >

如 < 1 > ~ < 3 > 中任一項所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，藉由基於 JIS K 5600-5-6 將前述基材與硬塗層加以黏合來實行的棋盤格剝離試驗而得的剩餘格子率為 $60 \sim 100\%$ 。

< 5 >

如 < 1 > ~ < 4 > 中任一項所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述基材是選自由玻璃基材、聚醯亞胺樹脂基材、硫胺甲酸酯樹脂基材、聚醯胺樹脂基材、環聚烯烴樹脂基材、及聚烯烴樹脂基材所組成之群組中的至少 1 種。

< 6 >

如 < 1 > ~ < 5 > 中任一項所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述基材是玻璃基材。

< 7 >

如 < 1 > ~ < 6 > 中任一項所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，在前述底漆塗佈步驟前具有對前述基材施行電漿處理之電漿處理步驟。

< 8 >

如 < 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，在 50℃ ~ 150℃ 的溫度實行 1 分鐘 ~ 20 分鐘的前述乾燥步驟。

< 9 >

如 < 1 > ~ < 8 > 中任一項所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述硬塗劑含有包含倍半矽氧烷衍生物之硬化型組成物。

[發明的功效]

【0007】 根據本揭示，能夠提供一種附有硬塗層之積層體的製造方法，即使縮短底漆層形成時間，基材與硬塗層的密接性仍高，且該製造方法為高效率。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0008】 以下詳細說明本揭示的實施方式。但是，本揭示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，並非用以限制本揭示。

本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍中包含「～」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。

【0009】 < 附有硬塗層之積層體的製造方法 / 附有硬塗層之積層體 >

本揭示的附有硬塗層之積層體的製造方法是製造附有硬塗層之積層體的方法，該附有硬塗層之積層體依序具備基材、底漆層及硬塗層，該製造方法的特徵在於，具有以下步驟：底漆塗佈步驟，其在基材上塗佈包含矽烷偶合

劑之底漆；乾燥步驟，其使底漆乾燥，而形成底漆層；硬塗劑塗佈步驟，其在底漆層上塗佈硬塗劑；以及，硬化步驟，其使硬塗劑硬化，而形成硬塗層。而且，將底漆的分量設為規定範圍。

【0010】 本揭示的附有硬塗層之積層體的製造方法能夠成為一種附有硬塗層之積層體的製造方法，即使縮短底漆層形成時間，基材與硬塗層的密接性仍高，且該製造方法為高效率。

這是因為，認為藉由使用此組成的底漆，能夠促進底漆中的矽烷偶合劑的水解反應、以及與基材表面的縮合。

【0011】 以下說明本揭示的附有硬塗層之積層體的製造方法的詳細內容。

【0012】 [底漆塗佈步驟]

底漆塗佈步驟係在基材上塗佈底漆。

【0013】 (底漆的組成等)

底漆包含矽烷偶合劑、有機溶劑及水。

【0014】 — 矽烷偶合劑 —

作為矽烷偶合劑，可列舉一個分子中具有矽原子且具有烷氧基和有機官能基(乙烯基、環氧基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、胺基等官能基)的矽烷偶合劑。

從硬塗層的高硬度化的觀點來看，作為矽烷偶合劑，以2官能以上的矽烷偶合劑為佳。尤其，作為矽烷偶合劑，以選自由具有胺基之矽烷偶合劑、具有(甲基)丙烯醯基之

矽烷偶合劑、及具有環氧丙基之矽烷偶合劑所組成之群組中的至少1種為佳。

作為矽烷偶合劑，具體而言，可列舉：胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯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-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等。

【0015】 — 有機溶劑 —

作為有機溶劑，可列舉能夠溶解矽烷偶合劑且呈水溶性的溶劑。

從液穩定性及乾燥性的觀點來看，作為有機溶劑，以選自由醇系溶劑、酮系溶劑、醚系溶劑、及腈系溶劑所組成之群組中的至少1種為佳。

作為有機溶劑，具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、丙酮、丙二醇單甲基醚、四氫呋喃、乙腈、及2-丙醇、甲基異丁酮、甲乙酮等。

【0016】 — 水 —

作為水，可列舉例如：蒸餾水、離子交換水、超過濾水、純水等。

【0017】 (底漆中的各成分的量)

從即便使底漆層形成時間短時間化，基材與硬塗層的密接性仍變高的觀點來看，底漆中的各成分的量設為下述範圍。

相對於底漆 100 質量%，矽烷偶合劑的含量 x (質量%) 以 $1 < x < 15$ 為佳，以 $2 < x < 11$ 較佳，以 $2.2 < x < 11$ 更佳。

相對於底漆，有機溶劑和水合計的含量 y (質量%) 以 $85 < y < 99$ 為佳，以 $89 < y < 98$ 較佳，以 $89 < y < 97.8$ 更佳。

相對於底漆，有機溶劑的含有比率 z (質量%) 以 $z \leq 36$ 為佳，以 $z \leq 35$ 較佳，以 $z \leq 30$ 更佳。

有機溶劑與水的含有比率 u (有機溶劑 / 水) 以質量比計以 $1/5 \leq u \leq 5/1$ 為佳，以 $1/4 \leq u \leq 5/1$ 較佳，以 $1/3 \leq u \leq 5/1$ 更佳。

【0018】 (底漆的塗佈方法)

底漆的塗佈方法能夠採用習知的塗佈方法(棒式塗佈法、繞線棒(Mayer bar)式塗佈機法、塗敷器法、刮刀法、輥式塗佈機法、模具塗佈機法、缺角輪塗佈機法、凹版塗佈法、微凹版塗佈法、輥刷法、噴塗法、氣刀塗佈法、含浸法、簾幕式塗佈法、噴墨法等)。

【0019】 (基材)

作為基材，無特別限制，可列舉例如：由木材、金屬、無機材料、塑膠、紙、纖維、及布帛等所構成之基材。

作為金屬，可列舉例如：銅、銀、鐵、鋁、矽、矽鋼、及不鏽鋼等。作為無機材料，可列舉例如：氧化鋁、氧化矽、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋅、氧化銦錫、氧化鎵等金屬氧化物；氮化鋁、氮化鎵、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。

作為塑膠的具體例，可列舉例如：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、降莢烯系樹脂、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、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚胺酯(p o l y u r e t h a n e)樹脂、及玻璃環氧樹脂等複合樹脂；各種纖維強化樹脂等。

作為纖維，可列舉例如：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。

這些材料可單獨使用，亦可將2種以上組合或混合或複合化來使用。

【0020】 其中，以選自由玻璃基材、聚醯亞胺樹脂基材、硫胺甲酸酯樹脂基材、聚醯胺樹脂基材、環聚烯烴樹脂基材、及聚烯烴樹脂基材所組成之群組中的至少1種為佳，以玻璃基材為佳。一般而言，玻璃基材與藉由包含倍半矽氧烷衍生物之硬塗劑所形成的硬塗層有密接性較低的傾向。然而，藉由使底漆層介置於玻璃基材與硬塗層之間，從而即使在玻璃基材上設置硬塗層，玻璃基材與硬塗層的密接性仍變高。

【0021】 再者，基材的形狀無特別限制，可列舉例如：板狀、片狀、膜狀、棒狀、球狀、纖維狀、粉末狀、透鏡狀及其它規則的形狀或不規則的形狀等。

【0022】 [電漿處理步驟]

可在底漆塗佈步驟前具有對基材施行電漿處理之基材。藉由實施電漿處理步驟，來對基材表面進行清洗和親水化。藉此，基於底漆層的基材與硬塗層的密接性進一步提高，容易提高硬塗層的硬度。

電漿處理能夠採用習知的條件的電漿處理(真空電漿處理及大氣壓電漿處理等)。

再者，電漿處理是包含電暈放電處理、輝光放電處理、電弧放電處理之處理。

【0023】 [乾燥步驟]

乾燥步驟係使底漆乾燥，而形成底漆層。

在乾燥步驟中，例如：從抑制基材與硬塗層的密接性下降並且進行底漆層形成時間的短時間化的觀點來看，以使底漆在 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度乾燥 1 分鐘 $\sim$ 20 分鐘為佳。

再者，底漆層的厚度以 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 為佳，以 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 較佳。

【0024】 [硬塗劑塗佈步驟]

硬塗劑塗佈步驟係在底漆層上塗佈硬塗劑。

【0025】 (硬塗劑)

硬塗劑例如：含有包含聚合性化合物之硬化型組成物。可因應需要來包含各種成分(以下亦稱為「其它成分」)。

【0026】 (聚合性化合物)

作為聚合性化合物，可列舉：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)、具有乙烯醚基的化合物(乙烯醚化合物)等。

其中，從耐熱性、耐候性、硬度的觀點來看，以倍半矽氧烷衍生物較佳。

【0027】 (倍半矽氧烷衍生物)

作為倍半矽氧烷衍生物，可列舉習知的倍半矽氧烷衍生物(例如：具有相對於 1 個矽原子具有 3 個 $\text{O}_{1/2}$ 的 T 單元之倍半矽氧烷衍生物)。

倍半矽氧烷衍生物可為具有T單元以及以下的至少1種單元之倍半矽氧烷衍生物：相對於1個矽原子具有1個 $\text{O}_{1/2}$ 的M單元、相對於1個矽原子具有2個 $\text{O}_{1/2}$ 的D單元、及相對於1個矽原子具備4個 $\text{O}_{1/2}$ (以氧原子計為2個)的Q單元。

倍半矽氧烷衍生物以具有反應性基(環氧丙基、氧雜環丁烷基、(甲基)丙烯醯基等)之倍半矽氧烷衍生物為佳。

(0028) 尤其，從硬塗膜的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及UV硬化性的觀點來看，作為倍半矽氧烷衍生物，以下述式(1)或式(2)表示的倍半矽氧烷衍生物為佳。

(0029) 式(1)表示的倍半矽氧烷衍生物，



(0030) 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

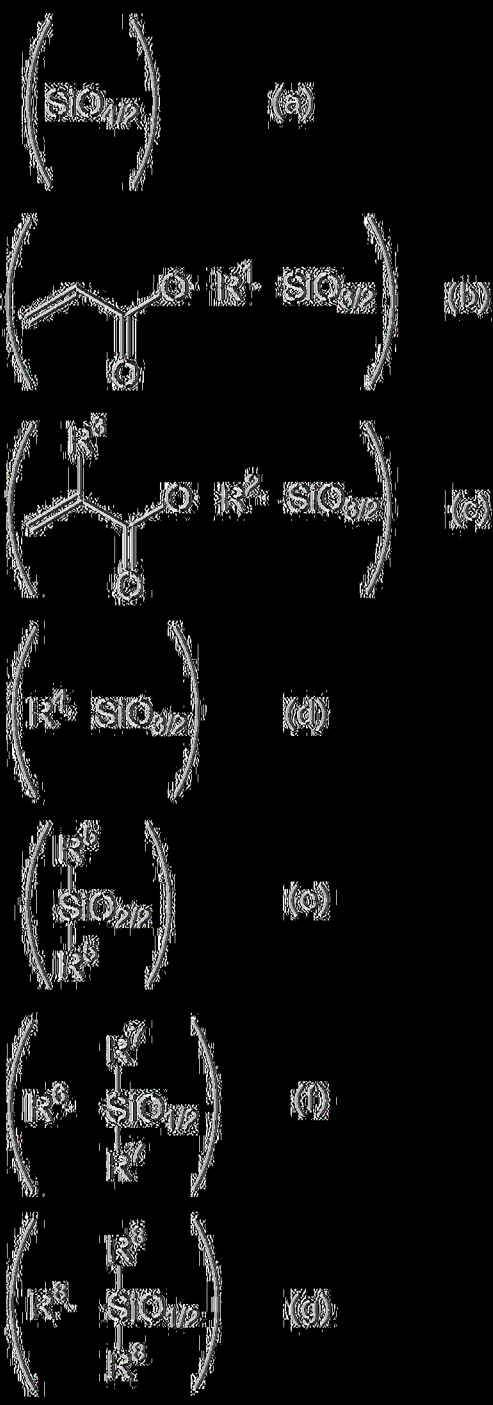
或不同，存在複數個的 R^7 可互為相同或不同，存在複數個的 R^8 可互為相同或不同， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立地可結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代， t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及 z 分別獨立地為 0 或正數，且 u 及 v 之中的至少任一方為正數。

【0031】 此處，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團或鹵素原子所取代：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。

【0032】 將式(1)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)。

【0033】



(0034) 在式(1)的倍半矽氧烷衍生物中，式(1)中，1、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，式(1)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1種，且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。

【0035】 式(1)中，t、u、v、w、x、y及z表示構成單元(a)～(g)的莫耳比。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)的相對的莫耳比。莫耳比能夠從式(1)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莫耳比，可對使其溶於氘代氯仿等中而成的樣品，進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，並因應需要來進一步亦進行 $^{29}\text{Si-NMR}$ 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莫耳比。

【0036】 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，並非意指倍半矽氧烷衍生物的排列順序。因此，式(1)中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。

【0037】 — — 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，Q單元意指相對於1個矽原子具有4個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0038】 式(1)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硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(a)在全部構成單元中所佔的莫耳比($t/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0更佳。此處，莫耳比為0意指不包含與其相符的構成單元，以下意指相同意義。

【0039】 — — 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，T單元意指相對於1個矽原子具有3個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0040】 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。

【0041】 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。

【0042】 式 (1) 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：從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及 UV 硬化性的觀點來看，構成單元 (b) 在全部構成單元中所佔的莫耳比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z))$ 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莫耳比可為 0。

【0043】 此外，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、及儲存穩定性的觀點來看，較佳是滿足 $u > v$ ，更佳是滿足構成單元 (b) 的莫耳比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z)) >$ 構成單元 (c) 的莫耳比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z)) + 0.05$ ，特佳是滿足構成單元 (b) 的莫耳比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z)) >$ 構成單元 (c) 的莫耳比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z)) + 0.10$ 。

【0044】 — — 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。

【0045】 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。

【0046】 構成單元(c)中， R^3 為碳原子數1～6的烷基。作為碳原子數1～6的烷基，可列舉例如：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。

【0047】 式(1)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：從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及UV硬化性的觀點來看，構成單元(c)在全部構成單元中所佔的莫耳比($v/(t+u+v+w+x+y+z)$)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莫耳比可為0。

【0048】 式(1)中，u及v之中的至少任一方為正數，從硬塗層的硬度的觀點來看，u及v較佳是分別獨立地為正數。

【0049】 從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、UV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莫耳比($(u+v)/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.3～1為佳，以0.5～1較佳，以0.7～1更佳，以0.9～1特佳。

【0050】 — 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。

【0051】 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。

【0052】 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。

【0053】 作為碳原子數1~10的飽和烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、及癸基等。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以甲基或乙基為佳，以甲基較佳。

【0054】 作為碳原子數1~10的不飽和烷基，可列舉例如：乙烯基、2-丙烯基、乙炔基等。

【0055】 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。

【0056】 碳原子數6~20的芳基以碳原子數6~10的芳基為佳。

【0057】 作為碳原子數6~20的芳基，可列舉例如：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

而成的基團、及萘基。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯基為佳。

【0058】 碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基以碳原子數 7 ~ 10 的芳烷基為佳。

【0059】 作為碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基，可列舉例如：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團等。可列舉例如：苯甲基及苯乙基等；從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯甲基為佳。

【0060】 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，作為 R^4 ，可列舉例如：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。

【0061】 式(1)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：從硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(d)在全部構成單元中所佔的莫耳比($w/(t+u+v+w+x+y+z)$)以 0.1 以下為佳，以 0.05 以下較佳，以 0 更佳。

【0062】 — 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，D單元意指相對於1個矽原子具有2個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0063】 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。

【0064】 式(1)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：從硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(e)在全部構成單元中所佔的莫耳比($x/(t+u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0以下更佳。另一方面，從倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率及硬塗層的耐彎曲性的觀點來看，x以正數為佳。

【0065】 — — 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，M單元意指相對於1個矽原子具有1個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0066】 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。

【0067】 作為具有乙烯性不飽和鍵的碳原子數2~12的有機基，可列舉例如：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。從硬塗層的硬度的觀點來看，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。

【0068】 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。

【0069】 作為碳原子數1～10的烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、及癸基等。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以甲基或乙基為佳，以甲基較佳。

【0070】 作為碳原子數6～10的芳基，可列舉例如：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團、及萘基。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯基為佳。

【0071】 碳原子數7～10的芳烷基，可列舉例如：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團等。可列舉例如：苯甲基及苯乙基等；從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯甲基為佳。

【0072】 式(1)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：從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及UV硬化性的觀點來看，構成單元(f)在全部構成單元中所佔的莫耳比 $(y/(t+u+v+w+x+y+z))$ 以0.5以下為佳，以0.3以下較佳，以0.1以下更佳。

【0073】 — — 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。

【0074】 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。

【0075】 式(1)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：從硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(g)在全部構成單元中所佔的莫耳比 $(z/(t+u+v+w+x+y+z))$ 以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0更佳。

【0076】 — — 其它構成單元(h) — —

式(1)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。作為碳原子數1

~ 6 的烷基的具體例，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、及己基。

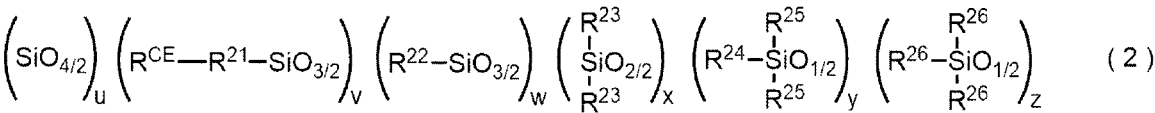
【0077】 構成單元(h)為後述的矽化合物中所含的水解性基亦即烷氧基、或反應溶劑中所含的醇類與矽化合物的水解性基取代而產生的烷氧基，可為在不水解或不進行縮聚的情形下殘留在分子內的基團，或者亦可為水解後在不進行縮聚的情形下殘留在分子內的羥基。

【0078】 式(1)中，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及UV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，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及UV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 $0 \leq y / (u + v + w) \leq 0.3$ ，進一步更佳是滿足 $0 \leq y / (u + v + w) \leq 0.1$ 。

【0079】 式(1)中，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、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，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、硬度、儲存穩定性、及UV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 $0.1 \leq v / u \leq 1$ ，進一步更佳是滿足 $0.2 \leq v / u \leq 1$ ，特佳是滿足 $0.3 \leq v / u \leq 1$ 。

【0080】 — 式(2)表示的倍半矽氧烷衍生物 —

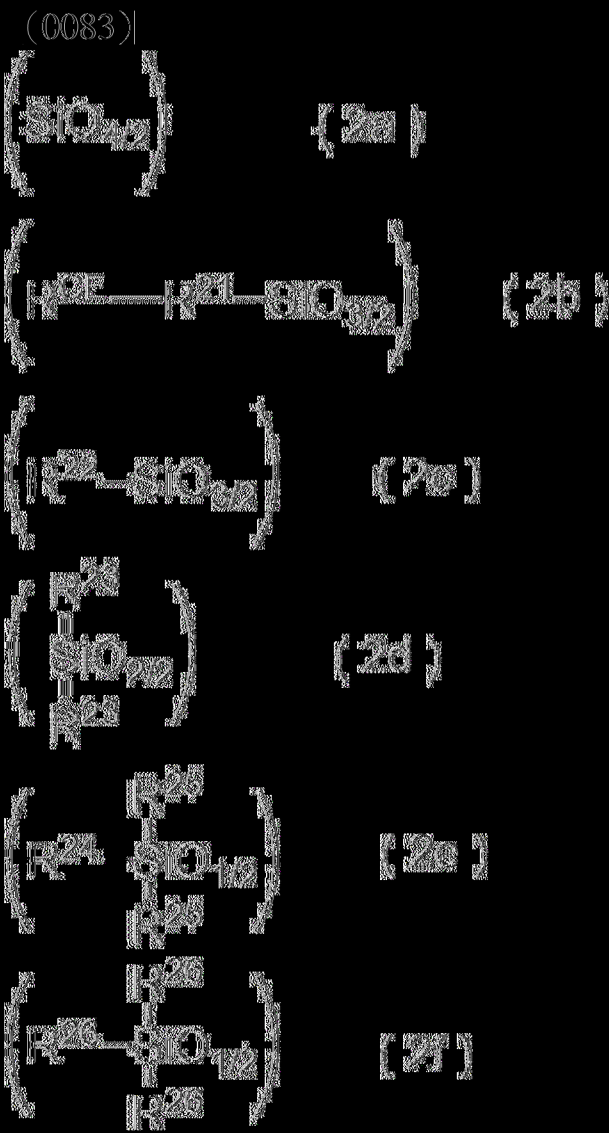


式(2)中， R^{CE} 分別獨立地為具有環狀醚結構的基團， R^{21} 分別獨立地為碳原子數1～10的伸烷基、碳原子數3～10的伸環烷基、碳原子數6～10的伸芳基或碳原子數7～12的伸芳烷基， R^{22} 及 R^{23} 分別獨立地為氫原子、碳原子數1～20的飽和或不飽和的烷基、碳原子數3～8的飽和或不飽和的環烷基、碳原子數6～20的芳基或碳原子數7～20的芳烷基， R^{24} 分別獨立地為具有環狀醚結構的碳原子數2～12的有機基， R^{25} 及 R^{26} 分別獨立地為碳原子數1～10的烷基、碳原子數6～10的芳基或碳原子數7～10的芳烷基，存在複數個的 R^{23} 可互為相同或不同，存在複數個的 R^{25} 可互為相同或不同，存在複數個的 R^{26} 可互為相同或不同， $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ 分別獨立地可結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代， v 為正數， u 、 w 、 x 、 y 及 z 分別獨立地為0或正數。

【0081】 式(2)中的 R^{CE} 及 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ 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^{CE} 及 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ 分別獨立地可結構的一部分經下述基團或鹵素原子所取代：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、鉍基、硫醇基、異氰脲酸基、脲基、異氰酸基、羧基、酸酐基。

式(2)中的 $R^{2.1} \sim R^{2.6}$ 分別獨立地可未經取代，例如：
 R^{CH} 、 $R^{2.1}$ 或 $R^{2.4} \sim R^{2.6}$ (較佳為 R^1 及 $R^{2.4} \sim R^{2.6}$)可未經取代。

(0082)| 將式(2)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(2a)~(2f)。



(0084)| 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中，式(2)中， v 為正數， u 、 w 、 x 、 y 及 z 分別獨立地為0或正數。換言之，式(2)的倍半矽氧烷衍生物包含上述的構成單元(2a)~(2f)之中的構成單元(2b)，且因應需要來包含構成單元

(2 a)、構成單元(2 c)、構成單元(2 d)、構成單元(2 e)及構成單元(2 f)之中的至少1種。

【0085】 式(2)中的u、v、w、x、y及z表示構成單元(2 a)~(2 f)的莫耳比。再者，式(2)中，u、v、w、x、y及z表示式(2)表示的倍半矽氧烷衍生物能夠包含的構成單元(2 a)~(2 f)的相對的莫耳比。莫耳比能夠從式(2)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莫耳比，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 ^{29}Si -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莫耳比。

【0086】 式(2)中的構成單元(2 b)~(2 f)的各個構成單元，可僅為1種，且亦可為2種以上。此外，式(2)中的配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，式(2)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(2)的排列順序所示。

以下說明構成單元(2 a)~(2 f)的詳細內容。

【0087】 (構成單元(2a))

構成單元(2a)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，Q單元意指相對於1個矽原子具有4個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0088】 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(2a)的比例無特別限定。例如：從倍半矽氧烷衍生物的黏度及硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(2a)在全部構成單元中所佔的莫耳比($u/(u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0更佳。此處，莫耳比為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。

【0089】 (構成單元(2b))

構成單元(2b)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)且具有環狀醚結構的基團經由 R^{21} 來與矽原子鍵結在一起的T單元。再者，T單元意指相對於1個矽原子具有3個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0090】 構成單元(2b)中，從硬塗層的硬度及壓痕彈性模數、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及、UV硬化性的觀點來看， R^{CE} 分別獨立地以具有氧雜環丁烷的基團及/或具有環氧結構的基團為佳，以具有氧雜環丁烷的基團較佳。

此外，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及合成容易性的觀點來看， R^{CE} 分別獨立地以經由氧原子來與 R^{21} 鍵結在一起的基團為佳。

R^{CE} 可僅具有 1 個環狀醚結構，亦可具有 2 個以上環狀醚結構，從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率的觀點來看，以僅具有 1 個環狀醚結構為佳。

作為 R^{CE} ，具體而言，可列舉：3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基、環氧丙氧基、3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基、3-氧雜環丁烷基甲氧基等。

【0091】 構成單元(2b)中， R^{21} 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^{21} 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。

【0092】 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。

【0093】 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(2b)的比例無特別限定。例如：從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及 UV 硬化性的觀點來看，構成單元(2b)在全部構成單元中所佔的莫耳比 $(v/(u+v+w+x+y+z))$ 以 0.3～1 為佳，以 0.5～1 較佳，以 0.7～1 更佳，以 0.9～1 特佳。

【0094】 (構成單元(2c))

構成單元(2c)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 $R^{2,2}$ 與矽原子鍵結在一起的T單元。

【0095】 構成單元(2c)中， $R^{2,2}$ 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。

【0096】 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。

【0097】 作為碳原子數1～10的飽和烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基等。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以甲基或乙基為佳，以甲基較佳。

【0098】 作為碳原子數1～10的不飽和烷基，可列舉例如：乙烯基、2-丙烯基、乙炔基等。

【0099】 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。

【0100】 碳原子數6～20的芳基以碳原子數6～10的芳基為佳。

【0101】 作為碳原子數6～20的芳基，可列舉例如：苯基、苯基的氫原子的1個以上經碳原子數1～10的烷基所

取代而成的基團、及萘基。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯基為佳。

【0102】 碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基以碳原子數 7 ~ 10 的芳烷基為佳。

【0103】 作為碳原子數 7 ~ 20 的芳烷基，可列舉例如：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團等。可列舉例如：苯甲基及苯乙基等；從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯甲基為佳。

【0104】 當 R^{22} 表示的結構的一部分經取代基或鹵素原子所取代時，作為 R^{22} ，可列舉例如：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、對苯乙炔基、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。

【0105】 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(2c)的比例無特別限定。例如：從硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(2c)在全部構成單元中所佔的莫耳比($w/(u+v+w+x+y+z)$)以 0.1 以下為佳，以 0.05 以下較佳，以 0 更佳。

【0106】 (構成單元(2d))

構成單元(2d)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^{23} 與矽原子鍵結在一起的D單元。再者，D單元意指相對於1個矽原子具有2個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0107】 構成單元(2d)中， R^{23} 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(2d)中，存在複數個的 R^{23} 可互為相同或不同。 R^{23} 的較佳態樣與構成單元(2c)中的 R^{22} 相同。

【0108】 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(2d)的比例無特別限定。例如：從硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(2d)在全部構成單元中所佔的莫耳比($x/(u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0更佳。另一方面，從倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率及硬塗層的耐屈曲性的觀點來看，x以正數為佳。

【0109】 (構成單元(2e))

構成單元(2e)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^{24} 及2個 R^{25} 與矽原子鍵結在一起的M單元。再者，M單元意指相對於1個矽原子具有1個 $O_{1/2}$ 的單元。

【0110】 構成單元(2e)中， R^{24} 分別獨立地為具有環狀醚結構的碳原子數2～12的有機基。

作為 R^{24} ，以構成單元(2b)中的 $R^{CE}-R^{21}-$ 為佳。此外，較佳態樣亦與構成單元(2b)中的 R^{CE} 及 R^{21} 的較佳態樣相同。

【0111】 構成單元(2e)中， R^{25} 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(2e)中，存在複數個的 R^{25} 可互為相同或不同。

【0112】 作為碳原子數1～10的烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基等。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以甲基或乙基為佳，以甲基較佳。

【0113】 作為碳原子數6～10的芳基，可列舉例如：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團、及萘基。從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯基為佳。

【0114】 作為碳原子數7～10的芳烷基，可列舉例如：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團等。可列舉例如：苯甲基及苯乙基等；從硬塗層的耐熱性及硬度的觀點來看，以苯甲基為佳。

【0115】 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(2e)的比例無特別限定。例如：從硬塗層的硬度、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、儲存穩定性、及UV硬化性的觀點來看，構成單元(2e)在全部構成單元中所佔的莫耳比($y/(u+v+w+x+y+z)$)以0.5以下為佳，以0.3以下較佳，以0.1以下更佳。

【0116】 (構成單元(2f))

構成單元(2f)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^{26} 與矽原子鍵結在一起的M單元。

【0117】 構成單元(2f)中， R^{26} 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(2f)中，存在複數個的 R^{26} 可互為相同或不同。 R^{26} 的較佳態樣與構成單元(2e)中的 R^{25} 相同。

【0118】 式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的構成單元(2f)的比例無特別限定。例如：從硬塗層的硬度的觀點來看，構成單元(2f)在全部構成單元中所佔的莫耳比($z/(u+v+w+x+y+z)$)以0.1以下為佳，以0.05以下較佳，以0更佳。

【0119】 (其它構成單元(g))

式(2)的倍半矽氧烷衍生物可進一步包含($R^7O_{1/2}$)來作為不含Si的構成單元(以下亦稱為構成單元(g))。

此處， R^7 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。作為碳原子數1～6的烷基的具體例，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、及己基。

【0120】 構成單元(g)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，可為在不水解或不進行縮聚的情形下殘留在分子內的基團，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。

【0121】 式(2)中，從硬塗層的硬度及壓痕彈性模數、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、及儲存穩定性的觀點

來看，較佳是 u 、 y 及 z 為 0 且 w 及 x 分別獨立地為 0 或正數，更佳是 u 、 w 、 x 、 y 及 z 為 0。此外，式(2)中，從硬塗層的硬度及壓痕彈性模數、以及倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、及儲存穩定性的觀點來看，較佳是滿足 $0 \leq x / (v + w) \leq 0.5$ ，更佳是滿足 $0 \leq x / (v + w) \leq 0.3$ ，進一步更佳是滿足 $0 \leq x / (v + w) \leq 0.1$ 。

【0122】（倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量）

倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量（以下亦稱為「 M_w 」）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，倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量（ M_w ）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。

具體而言，倍半矽氧烷衍生物的重量平均分子量（ M_w ）是用以下方式進行測定。具體而言，利用凝膠滲透層析儀（東曹股份有限公司製造的 HLC-8320GPC（商品名），以下簡稱「GPC」），於四氫呋喃溶劑中，在 40℃，使用 GPC 管柱「TSK gel SuperMultiporeHZ-M」（商品名，東曹股份有限公司製造）來分離，並根據滯留時間計算標準聚苯乙烯換算的分子量。

【0123】（倍半矽氧烷衍生物的黏度）

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 $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 更佳，以 $2,000 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 特佳。

再者， 25°C 時的黏度意指使用 E 型黏度計（錐板型黏度計；例如：東機產業股份有限公司製 TVE22H 型黏度計）來測得的值。

【0124】（倍半矽氧烷衍生物的製造方法）

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。

【0125】 其中，式(1)或式(2)的倍半矽氧烷衍生物的製造方法較佳是包括：對 $R_n Si X_p$ (n 表示 $0 \sim 3$ 的整數， p 表示 $1 \sim 4$ 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團， X 表示水解性基)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 莫耳當量 ~ 30 莫耳當量的水而使其水解的步驟（以下亦稱為「水解步驟」），

此處，在式(1)的倍半矽氧烷衍生物的情況下，作為 R ，可適當列舉例如：式(1)的倍半矽氧烷衍生物中的經由碳原子來與矽原子鍵結的基團 ($H_2C = CHCOO - R^1 -$ 、 $H_2C = C(R^3)COO - R^2 -$ 及 $R^4 \sim R^8$ 等)。

另一方面，在式(2)的倍半矽氧烷衍生物的情況下，可適當列舉式(2)的倍半矽氧烷衍生物中的經由碳原子來與矽原子鍵結的基團 ($R^{C^E} - R^{21} -$ 及 $R^{22} \sim R^{26}$ 等)。

X可適當列舉例如：烷氧基、矽烷氧基、或鹵素原子；更可適當列舉例如：烷氧基、或矽烷氧基。

【0126】 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，進一步進行所獲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。

【0127】 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，進一步進行所獲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，而儲存穩定性更良好。

【0128】 式(1)或式(2)的倍半矽氧烷衍生物的製造方法較佳是具備：在使有機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。

【0129】 以下說明用於式(1)的倍半矽氧烷衍生物的製造方法的有機矽化合物。

作為前述有機矽化合物中的具有丙烯醯基之物，可列舉例如：(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。

【0130】 作為前述有機矽化合物中的具有甲基丙烯醯基之物，可列舉例如：(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。

【0131】 作為藉由水解而能夠獲得2個構成單元(f)的有機矽化合物，可列舉例如：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、乙炔基二甲基甲氧基矽烷等。

【0132】 作為藉由水解而能夠獲得構成單元(a)的矽化合物，可列舉例如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

【0133】 以下說明用於式(2)的倍半矽氧烷衍生物的製造方法的有機矽化合物。

作為前述有機矽化合物中的具有氧雜環丁烷基之物，可列舉例如：(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基丙基)三乙氧基矽烷及(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-氧雜環丁烷基甲氧基丙基)三氯矽烷。

【0134】 作為前述有機矽化合物中的具有環氧基之物，可列舉例如：(環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷、(環氧丙氧基丙基)三乙氧基矽烷及2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷。

【0135】 作為藉由水解而能夠獲得2個構成單元(2e)的有機矽化合物，可列舉：除了1,3-雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(環氧丙氧基丙基)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、乙炔基二甲基甲氧基矽烷等。

【0136】 作為藉由水解而能夠獲得構成單元(2a)的矽化合物，可列舉例如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

【0137】 以下說明用於式(1)及式(2)的倍半矽氧烷衍生物的製造方法的雙方的有機矽化合物。

作為在前述有機矽化合物中n為3且p為1的化合物，可列舉例如：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、3-乙基-3-[{3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基}甲基]氧雜環丁烷等。

【0138】 作為在前述有機矽化合物中 n 為 2 且 p 為 2 的化合物，可列舉例如：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-脲基丙基甲基二烷氧基矽烷、3-異氰酸基丙基甲基二乙氧基矽烷、(3-丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯氧基丙基)甲基二乙氧基矽烷等。

【0139】 作為在前述有機矽化合物中 n 為 1 且 p 為 3 的化合物，可列舉例如：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、二甲基苯基甲氧基矽烷等。

【0140】 水解步驟中，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。

作為醇類，無特別限定，可列舉例如：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。

【0141】 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。

作為醇類以外的有機溶劑，可列舉例如：二甲苯、甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚等。

【0142】 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莫耳當量～30莫耳當量的水而使其水解並進一步進行縮合。

此處，當製造式(1)的倍半矽氧烷衍生物時，水解步驟中，從所獲得的倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、硬度、儲存穩定性、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莫耳當量～8莫耳當量為佳，以1.9莫耳當量～7莫耳當量較佳，以2.0莫耳當量～7莫耳當量更佳，以2.2莫耳當量～7莫耳當量特佳，以2.4莫耳當量～6莫耳當量最佳。

另一方面，當製造式(2)的倍半矽氧烷衍生物時，水解步驟中，從所獲得的倍半矽氧烷衍生物的硬化收縮率、硬度、儲存穩定性、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 2 莫耳當量～8 莫耳當量為佳，以 2.2 莫耳當量～7 莫耳當量較佳，以 2.4 莫耳當量～6 莫耳當量特佳。

【0143】 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(莫耳)，觸媒的使用量以相當於 0.01 莫耳%～20 莫耳%的量為佳，以相當於 0.1 莫耳%～10 莫耳%的量較佳。

【0144】 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，式(1)或式(2)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。

【0145】 藉由在式(1)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，即能夠使產生的式(1)或式(2)的倍半矽氧烷衍生物的穩定性提高。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。

【0146】 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。

【0147】 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團，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烷基，亦可包含酸等加成在不飽和烴基等而成的基團。作為其具體例，可列舉例如：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。作為其含有比例，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烴基的有機基的量為50莫耳%以下，則在實施本揭示上不會造成妨礙，以30莫耳%以下為佳，以10莫耳%以下較佳。式(A)及式(B)中雖然皆例示T單元，但亦可為相同的D單元、M單元等。

【0148】 此外，式(2)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環狀醚結構而開環而成的基團，並且亦可包含具有環狀醚結構的有機基分解而產生的羥烷基，亦可包含酸等加成在不飽和烴基等而成的基團。作為其具體例，可列舉例如：式(2)的一部分中含有下述式(2a)表示的結構及/或式(2b)表示的結構之物。作為其含有比例，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結構或環氧結構的有機基、具有原本的(甲基)丙烯醯基的有機基、或具有原本的不飽和烴基的有機基的量為50莫

耳%以下，則在實施本揭示上不會造成妨礙，以30莫耳%以下為佳，以10莫耳%以下較佳。式(2a)及式(2b)中雖然皆例示E單元，但亦可為相同的D單元、M單元等。



(0151) (倍半矽氧烷衍生物以外的聚合性化合物)

硬塗劑可包含或不包含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」)。

作為其它聚合性化合物，只要是能夠在倍半矽氧烷衍生物及聚合起始劑的存在下進行聚合反應的化合物，則無特別限定。作為其它聚合性化合物，可列舉：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)、具有乙烯醚基的化合物(乙烯醚化合物)等。

(0152) (甲基)丙烯酸酯化合物無特別限制，可列舉例如：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」)。

【0153】 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)丙烯酸鹽氧基乙酯等具有羧基的單官能(甲基)丙烯酸酯等。

【0154】 作為多官能(甲基)丙烯酸酯，可列舉例如：

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。

【0155】 作為多官能(甲基)丙烯酸酯，亦能夠使用胺酯(甲基)丙烯酸酯。

作為胺酯(甲基)丙烯酸酯，可列舉例如：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；有機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。

【0156】 此處，作為多元醇，可列舉例如：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。

作為低分子量多元醇，可列舉例如：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。

作為聚醚多元醇，可列舉例如：聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等。

作為聚酯多元醇，可列舉例如：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。

【0157】 作為有機多異氰酸酯，可列舉例如：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。

作為含羥基的(甲基)丙烯酸酯，可列舉例如：(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。

【0158】 作為具有乙烯性不飽和基的化合物，是前述(甲基)丙烯酸酯化合物以外的一分子中具有1個乙烯性不飽和基的化合物，作為乙烯性不飽和基，可列舉例如：具有(甲基)丙烯醯基、馬來醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基、或乙烯基的化合物((甲基)丙烯酸、丙烯酸的麥可(Michael)加成型二聚物、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。

【0159】 作為環氧化合物，可列舉例如：單官能環氧化合物、多官能環氧化合物等。

作為含氧雜環丁烷基的化合物，可列舉例如：單官能氧雜環丁烷化合物、多官能氧雜環丁烷化合物等。

作為乙烯基醚化合物，可列舉例如：單官能乙烯基醚化合物、多官能乙烯基醚化合物等。

作為此等化合物，可使用例如：日本特開 2011-42755 號公報中所記載的化合物。

【0160】 （聚合性化合物的含量）

相對於硬塗劑總量，聚合性化合物的含量以 1～95 質量% 為佳，以 10～80 質量% 較佳。

【0161】 （聚合起始劑）

硬塗劑所含有的硬化型組成物可包含聚合起始劑。聚合起始劑係因應倍半矽氧烷衍生物的種類來使用習知的聚合起始劑。作為聚合起始劑，能夠應用例如：光聚合起始劑及熱聚合起始劑。

具體而言，當應用式(1)的倍半矽氧烷衍生物作為倍半矽氧烷衍生物時，作為聚合起始劑，能夠應用例如：光自由基聚合起始劑及熱自由基聚合起始劑。

另一方面，當應用式(2)的倍半矽氧烷衍生物作為倍半矽氧烷衍生物時，作為聚合起始劑，能夠應用例如：光陽離子聚合起始劑及熱陽離子聚合起始劑。

【0162】 作為光自由基聚合起始劑，可列舉例如：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-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-2-二甲胺基-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。

【0163】 熱自由基聚合起始劑無特別限制，可列舉例如：過氧化物及偶氮系起始劑。

【0164】 作為過氧化物，可列舉例如：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、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。

【0165】 作為偶氮系起始劑，可列舉例如：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。

【0166】 作為光陽離子聚合起始劑，可列舉：銻鹽、銻鹽、重氮鹽、硒鹽、吡啶鎘鹽、二茂鐵鹽、鎘鹽等鎘鹽。其中，以銻鹽或銻鹽為佳。

當光陽離子聚合起始劑為銻鹽或銻鹽時，作為相對陰離子，可列舉： BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等。

【0167】 作為前述銻鹽，可列舉：肆(五氟苯基)硼酸三枯基銻、六氟磷酸二苯基銻、六氟鎘酸二苯基銻、四氟硼酸二苯基銻、肆(五氟苯基)硼酸二苯基銻、六氟磷酸雙(十二烷基苯基)銻、六氟鎘酸雙(十二烷基苯基)銻、四氟硼酸雙(十二烷基苯基)銻、肆(五氟苯基)硼酸雙(十二烷基苯基)銻、六氟磷酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基銻、六氟鎘酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基銻、四氟硼酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基銻、肆(五氟苯基)硼酸4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基銻等。

此外，上述銻鹽亦能夠使用市售品，具體而言，可列舉例如：Momentive Performance Materials Japan

公司製造的「UV9380C」(商品名)、Solvay Japan公司製造的「PHOTOINITIATOR2074」(商品名)、富士軟片和光純藥股份有限公司製造的「WPI-116」(商品名)及「WPI-113」(商品名)等。

【0168】 作為前述銻鹽，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]硫醚肆(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、肆(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、肆(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]硫醚肆(五氟苯基)硼酸鹽等。

此外，銻鹽亦能夠使用市售品，具體而言，可列舉例如：日本陶氏化學公司製造的「CYRACURE UVI-6990」(商品名)、「CYRACURE UVI-6992」(商品名)及「CYRACURE UVI-6974」、ADEKA股份有限公司製造的「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)、富士軟片和光純藥股份有限公司製造的「WPAG-370」(商品名)及「WPAG-638」(商品名)等。

【0169】 作為前述重氮鹽，可列舉：六氟銻酸重氮苯、六氟磷酸重氮苯、六氟硼酸重氮苯等。

【0170】 作為熱陽離子聚合起始劑，可列舉：銻鹽、鎘鹽、四級銨鹽等。其中，以銻鹽為佳。

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

【0171】 作為前述銻鹽，可列舉：四氟硼酸三苯基銻、六氟銻酸三苯基銻、六氟硼酸三苯基銻、六氟硼酸三(4-甲氧基苯基)銻、六氟硼酸二苯基(4-苯硫基苯基)銻等。

此外，前述銻鹽亦能夠使用市售品，具體而言，可列舉例如：ADEKA股份有限公司製造的「ADEKA OPTON CP-66」(商品名)及「ADEKA OPTON CP-77」(商品名)、三新化學工業股份有限公司製造的「SAN-AID SI-60L」(商品名)、「SAN-AID SI-80L」(商品名)及「SAN-AID SI-100L」(商品名)等。

【0172】 作為前述鎘鹽，可列舉：六氟銻酸乙基三苯基鎘、六氟銻酸四丁基鎘等。

作為前述四級銨鹽，可列舉：六氟銻酸N,N-二甲基-N-苯甲基苯銨、四氟硼酸N,N-二乙基-N-苯甲基苯銨、六氟銻酸N,N-二甲基-N-苯甲基吡啶鎘、N,N-二乙基-N-苯甲基吡啶鎘三氟甲磺酸、六氟銻酸N,N-二甲基

- N - (4 - 甲 氧 基 苯 甲 基) 吡 啶 鎘 、 六 氟 鎘 酸 N , N - 二 乙 基
 - N - (4 - 甲 氧 基 苯 甲 基) 吡 啶 鎘 、 六 氟 鎘 酸 N , N - 二 乙 基
 - N - (4 - 甲 氧 基 苯 甲 基) 甲 苯 鎘 、 六 氟 鎘 酸 N , N - 二 甲 基
 - N - (4 - 甲 氧 基 苯 甲 基) 甲 苯 鎘 等 。

【0173】 相對於倍半矽氧烷衍生物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。

【0174】 (其它成分)

作為硬塗劑中能夠包含的其它成分，無特別限定，可列舉例如：溶劑、樹脂、聚矽氧、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。

硬塗劑可包含：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。

【0175】 硬塗劑可包含溶劑，亦可不包含溶劑。

作為溶劑，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。

【0176】 (硬塗劑的塗佈方法)

硬塗劑的塗佈方法能夠採用習知的塗佈方法(棒式塗佈機法、繞線棒式塗佈機法、塗敷器法、刮刀法、輥式塗

佈機法、模具塗佈機法、缺角輪塗佈機法、凹版塗佈法、微凹版塗佈法、輥刷法、噴塗法、氣刀塗佈法、含浸法、簾幕式塗佈法、噴墨法等)。

【0177】 [硬化步驟]

硬化步驟係使硬塗劑硬化，而形成硬塗層。

在硬化步驟中，例如：藉由照射活性能量線照射(紫外線照射等)及加熱的至少一方來使硬塗劑硬化。藉此，使硬塗劑硬化，而能夠形成硬塗層。

【0178】 在硬化步驟中，依硬塗劑的聚合性化合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)是依硬塗劑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。

以下說明應用倍半矽氧烷衍生物作為硬塗劑的聚合性化合物時的適當的硬化條件。

【0179】 (活性能量線硬化方法)

當硬塗劑為活性能量線硬化性硬塗劑時，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。活性能量線可列舉例如：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。

紫外線照射裝置可列舉例如：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。

對硬塗劑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。

照射能量應該因應活性能量線的種類、硬塗劑的調配組成等來適當設定。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 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 7,000\text{ mJ/cm}^2$ 的方式設定照光時間。累計光量更佳為 $200\text{ mJ/cm}^2 \sim 5,000\text{ mJ/cm}^2$ ，進一步更佳為 $500\text{ mJ/cm}^2 \sim 4,000\text{ mJ/cm}^2$ 。若累計光量在前述範圍內，則硬塗劑的硬化會順利地進行，而能夠容易獲得均勻的硬化物。

【0180】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硬塗劑浸入至具有在照光時會成為陰暗處的部位的基材中等後，照光，而首先使能夠照到光的部位的硬塗劑硬化，然後加熱而使無法照到光的部位的硬塗劑硬化。這樣的基材無特別限制，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的形狀的基材，亦可為此等形狀之中的2種以上組合而成的形狀。

【0181】 （熱硬化方法）

當硬塗劑為熱硬化性硬塗劑時，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。

硬化時間是依硬塗劑的熱聚合起始劑的種類及其它成分的含有比例等來適當選擇，以10分鐘 $\sim$ 360分鐘為佳，以30分鐘 $\sim$ 300分鐘較佳，以60分鐘 $\sim$ 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、無龜裂等的均勻的硬化膜。

再者，硬塗層的厚度以 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 為佳，以 $1 \sim 70 \mu\text{m}$ 較佳。

【0182】 經由以上步驟，能夠獲得本揭示的附有硬塗層之積層體。

此處，本揭示的附有硬塗層之積層體的基材與硬塗層的密接性高。具體而言，較佳是：即使是在對於積層體以將硬塗層設為內側的方式以5mm的曲率半徑重複實行了5萬次 180° 彎曲試驗的情況下，仍不會發生龜裂。藉此，基材與硬塗層的密接性高，硬塗層為高硬度。

[實施例]

【0183】 以下依照實施例及比較例來具體說明本揭示。本揭示並不受下述實施例所限定。

【0184】 < 合成例 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 mol)、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(99.3 g, 0.4 mol)、2-丙醇(64.6 g)及氫醌(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 mmol)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莫耳倍。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(S1)170 g。藉由對S1的¹H-NMR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，25℃時的黏度為6,270 mPa·s，重量平均分子量(M_w)為2,010。

【0185】 < 底漆的製作 >

藉由以下方式調製底漆：按照表1，對於作為矽烷偶合劑的3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司社製造的「KBM-903」(商品名))、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司社製

造的「KBM-503」(商品名))或N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司社製造的「KBM-603」(商品名))添加作為有機溶劑的甲醇(MeOH)或丙酮、作為pH調整劑的乙酸、及作為水的純水，並使用自轉公轉攪拌機來將混合物攪拌。再者，各成分的量比設為如表1所記載。

【0186】 [硬塗劑的製作]

藉由以下方式分別調製光硬化性的硬塗劑：按照表1，相對於合成例1中獲得的倍半矽氧烷衍生物或多官能丙烯酸酯(東亞合成製造的「ARONIX(註冊商標)M-405(商品名)」)1質量份，添加2-羥基-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。

【0187】 [積層體的製作]

對作為基材的載玻片(松浪硝子工業公司製造的「S1225」(商品名))實行電暈放電處理後，使用No.8的棒式塗佈機來塗佈上述底漆，以表1所示的溫度/時間加以加熱、乾燥，而形成厚度1 μm 以下的底漆層。然後，使用No.8的棒式塗佈機來塗佈光硬化性的硬塗劑，在送風烘箱中以60℃進行加熱5分鐘來使溶劑蒸發後，在以下條件下照射紫外線來使其硬化，而形成厚度5 μm 的硬塗層。

再者，實施例1、6、7、11及比較例1、2中亦製作了未實施電暈放電處理之積層體。

【0188】 — 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：10次

【0189】 [棋盤格剝離試驗]

對於所獲得的積層體的硬塗層，依據
JISK5600-5-6(1999)來實行棋盤格剝離試驗。結果係
按照下式計算而得。

式：剩餘格子率(%) = [(非剝離格子數) / (總格子
數)] × 100

【0190】 [表1]

No.	底漆/質量%							底漆成分比					底漆乾燥條件		硬塗劑	棋盤格剝離 剩餘格子率/%	
	KBM-903	KBM-503	KBM-603	MeOH	內酮	水	乙酸	x	y	z	u	℃	min.	有電量		無電量	
實施例1	3	0	0	80	0	17		3	97	26.7	4.7	110	10	合成例1	100	100	
實施例2	3	0	0	80	0	16	1	3	96	26.7	5	110	10	合成例1	100		
實施例3	5	0	0	78.4	0	16.6		5	95	15.7	4.7	110	10	合成例1	100		
實施例4	10	0	0	74.2	0	15.8		10	90	7.4	4.7	110	10	合成例1	100		
實施例5	3	0	0	80	0	17		3	97	26.7	4.7	150	2	合成例1	60		
實施例6	3	0	0	73	0	24		3	97	24.3	3	150	2	合成例1	100	100	
實施例7	3	0	0	65	0	32		3	97	21.7	2	150	2	合成例1	100	100	
實施例8	3	0	0	49	0	48		3	97	16.3	1	150	2	合成例1	100		
實施例9	3	0	0	48	0	44.8	1	3	96	16	1	150	2	合成例1	100		
實施例10	3	0	0	17	0	80		3	97	5.7	0.2	150	2	合成例1	100		
實施例11	3	0	0	0	73	24		3	97	24.3	3	150	2	合成例1	100	100	
實施例12	3	0	0	0	49	48		3	97	16.3	1	150	2	合成例1	100		
實施例13	0	3	0	80	0	16.9	0.1	3	96.9	26.7	4.7	80	2	合成例1	100		
實施例14	0	3	0	80	0	16	1	3	96	26.7	5	80	2	合成例1	100		
實施例15	0	0	3	80	0	17		3	97	26.7	4.7	110	10	合成例1	100		
實施例16	0	0	3	49	0	48		3	97	16.3	1	150	2	合成例1	100		
比較例 1	2.2	0	0	80	0	17.8		2.2	97.8	30.4	4.5	110	30	M-405	92	88	
比較例 2	2.2	0	0	80	0	17.8		2.2	97.8	30.4	4.5	110	30	合成例1	100	100	
比較例 3	2.2	0	0	80	0	17.8		2.2	97.8	30.4	4.5	110	15	M-405	56		
比較例 4	1	0	0	81.6	0	17.4		1	98	31.6	4.7	110	10	合成例1	52		
比較例 5	15	0	0	70.1	0	14.9		15	85	4.7	4.7	110	2	合成例1	16		
比較例 6	3	0	0	0	0	97		3	97	0	0	150	2	合成例1	0		

【0191】 上述結果中，由比較例 1、2 與比較例 3 的比對可知，當加長底漆的乾燥時間時，基材與硬塗層的密接性提

升；當縮短底漆的乾燥時間時，基材與硬塗層的密接性惡化。

由實施例1～10可知，當將底漆的組成設在適當的範圍內時，即使縮短底漆的乾燥時間，基材與硬塗層的密接性亦會提升。

由實施例11、12可知，即使改變底漆的有機溶劑的種類，基材與硬塗層的密接性亦會提升。

由實施例1、6、7、11可知，即使未對基材施行電漿處理(電暈放電處理)，基材與硬塗層的密接性亦會提升。

由實施例2、9、13、14可知，即使不在底漆中加入pH調整劑(乙酸)，基材與硬塗層的密接性亦會提升。

【0192】 <根據有無底漆層來進行的棋盤格剝離試驗>

表1所示的實施例1中，如表2所示，除了將基材變更為聚醯亞胺樹脂片(UBE股份有限公司製造的「UPILEX」(商品名))、聚醯胺樹脂膜(TP技研股份有限公司製造的「6Nylon」(商品名))或硫胺甲酸酯樹脂膜(三井化學公司製造的「MR-8」(商品名))以外，其餘與實施例1同樣地進行，而製作積層體。此外，如表2所示，亦製作了未在基材與硬塗層之間形成底漆層之積層體。

然後，對於所得的積層體實施上述棋盤格剝離試驗。

【0193】 [表2]

No.	基材	有無底漆層	棋盤格剝離 剩餘格子率/%
實施例1	載玻片	有	100
實施例17	聚醯亞胺樹脂片	有	100
實施例18	聚醯胺樹脂膜	有	100
實施例19	硫胺甲酸酯膜	有	100
比較例7	載玻片	無	0
比較例8	聚醯亞胺樹脂片	無	0
比較例9	聚醯胺樹脂膜	無	0
比較例10	硫胺甲酸酯膜	無	0

【0194】 上述結果中，由實施例1、17～19與比較例7～10的比對可知，當在基材與硬塗層之間具有底漆層時，基材與硬塗層的密接性提升。

【0195】 藉由參照來將日本國專利申請案第2022-195243號的揭示內容整體援用於本說明書中。

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。

【符號說明】

無

【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】 一種附有硬塗層之積層體的製造方法，該附有硬塗層之積層體依序具備基材、底漆層及硬塗層，該製造方法的特徵在於，具有以下步驟：

底漆塗佈步驟，其在前述基材上塗佈包含矽烷偶合劑、有機溶劑及水之底漆；

乾燥步驟，其使前述底漆乾燥，而形成前述底漆層；

硬塗劑塗佈步驟，其在前述底漆層上塗佈硬塗劑；以及，

硬化步驟，其使前述硬塗劑硬化，而形成硬塗層；

相對於前述底漆，前述矽烷偶合劑的含量 x (質量%) 為 $1 < x < 15$ ，

相對於前述底漆，前述有機溶劑與前述水合計的含量 y (質量%) 為 $85 < y < 99$ ，

並且，前述有機溶劑與前述矽烷偶合劑的含有比率 z (有機溶劑/矽烷偶合劑) 為 $z \leq 36$ ，前述有機溶劑與前述水的含有比率 u (有機溶劑/水) 以質量比計為 $1/5 \leq u \leq 5/1$ 。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述矽烷偶合劑是選自由具有胺基之矽烷偶合劑、具有(甲基)丙烯醯基之矽烷偶合劑、及具有環氧丙基之矽烷偶合劑所組成之群組中的至少 1 種。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述有機溶劑是選自由醇系溶劑、酮系

溶劑、醚系溶劑、及腈系溶劑所組成之群組中的至少 1 種。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，藉由基於 J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 將前述基材與硬塗層加以黏合來實行的棋盤格剝離試驗而得的剩餘格子率為 6 0 ~ 1 0 0 %。

【請求項 5】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述基材是選自由玻璃基材、聚醯亞胺樹脂基材、硫胺甲酸酯樹脂基材、聚醯胺樹脂基材、環聚烯烴樹脂基材、及聚烯烴樹脂基材所組成之群組中的至少 1 種。

【請求項 6】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述基材是玻璃基材。

【請求項 7】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，在前述底漆塗佈步驟前具有對前述基材施行電漿處理之電漿處理步驟。

【請求項 8】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，在 5 0 ° C ~ 1 5 0 ° C 的溫度實行 1 分鐘 ~ 2 0 分鐘的前述乾燥步驟。

【請求項 9】 如請求項 1 所述之附有硬塗層之積層體的製造方法，其中，前述硬塗劑含有包含倍半矽氧烷衍生物之硬化型組成物。