



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I787508 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：108116361

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl. :            **B32B27/00 (2006.01)**            **G09F9/30 (2006.01)**  
                               **H01L27/32 (2006.01)**            **H05B33/02 (2006.01)**  
                               **H01L51/50 (2006.01)**

(30)優先權：2018/05/18      世界智慧財產權組織      PCT/JP2018/019400

(71)申請人：日商大賽璐股份有限公司(日本) DAICEL CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：橫山將史 YOKOYAMA, MASASHI (JP)；高橋啓司 TAKAHASHI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW	201522431A	TW	201706372A
TW	201813818A	CN	107867030A
CN	107880612A		

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：14 項      圖式數：6      共 87 頁

(54)名稱

積層膜及可折器件

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種具有較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性，且適宜作為可折器件之表面保護材之積層膜。

本發明之積層膜具有支持體、及積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件 1）及（條件 2）。

（條件 1）上述積層膜之樹脂層表面之 JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g 荷重）之鉛筆硬度為 F 以上。

（條件 2）下述彎曲耐久性試驗（1）中之彎曲耐久性（1）為 5 萬次以上。

彎曲耐久性試驗（1）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面成為凹陷之方向以彎曲半徑成為 2.5 mm 之方式彎曲 180°，並再次展開之動作設為 1 次，以 30~60 次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（1）之指標

無

I787508

【發明摘要】

【中文發明名稱】 積層膜及可折器件

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於提供一種具有較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性，且適宜作為可折器件之表面保護材之積層膜。

本發明之積層膜具有支持體、及積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件1）及（條件2）。

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上。

（條件2）下述彎曲耐久性試驗（1）中之彎曲耐久性（1）為5萬次以上。

彎曲耐久性試驗（1）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面成為凹陷之方向以彎曲半徑成為2.5 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（1）之指標

【英文】

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】 積層膜及可折器件

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具備較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性之積層膜及具備上述積層膜之可折器件。

### 【先前技術】

【0002】 為了進一步提高智慧型手機或平板等行動資訊終端之攜帶性，可摺疊之顯示器、觸控面板等可折器件之需求提高。可折器件為了提高攜帶性，必須以較小之彎曲半徑（例如彎曲半徑2.5 mm左右）彎曲為180°，而要求極高之彎曲性（可撓性）。又，可折器件係於摺疊之狀態下攜帶，且於使用時打開，使用後再次摺疊而反覆使用，故而亦要求較高之彎曲耐久性，即，即便反覆摺疊亦不會產生龜裂等之耐久性。

【0003】 於可折器件中使用有機EL等可撓性較高之圖像顯示裝置，但為了以於使用時於圖像顯示面不產生傷痕之方式賦予耐擦傷性，通常藉由利用於支持體膜形成有硬塗層之積層膜（硬塗膜）進行保護，而提高圖像顯示裝置之圖像顯示面之耐擦傷性（例如專利文獻1）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開2014-186210號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 然而，習知之硬塗膜雖然表面硬度與彎曲性優異，但有如下問題：若反覆摺疊則於硬塗層產生龜裂，彎曲耐久性較低，無法用作保護可折器件之表面的構件。

【0006】 因此，本發明之目的在於提供一種具有較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性，且適宜作為可折器件之表面保護材之積層膜。

又，本發明之另一目的在於提供一種具備上述積層膜之可折器件。

[解決課題之技術手段]

【0007】 即，本發明提供一種積層膜（1），其具有支持體、及積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：

該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件1）及（條件2）。

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上。

（條件2）下述彎曲耐久性試驗（1）中之彎曲耐久性（1）為5萬次以上。

彎曲耐久性試驗（1）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面成為凹陷之方向以彎曲半徑成為2.5 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（1）之指標

【0008】 又，本發明提供一種積層膜（2），其具有支持體、及積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：

該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件1）及（條件3）。

(條件1) 上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4 (1999) 中所規定的鉛筆硬度試驗 (750 g荷重) 之鉛筆硬度為F以上。

(條件3) 下述彎曲耐久性試驗 (2) 中之彎曲耐久性 (2) 為1萬次以上。

彎曲耐久性試驗 (2):

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面凸起之方向以彎曲半徑成為4.0 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性 (2) 之指標

**【0009】** 於上述積層膜 (1) 及 (2) 中，較佳為上述樹脂層 (於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層) 進而充分滿足下述 (條件4)。

(條件4) 於積層膜之樹脂層之面成為凸起之JIS K5600-5-1 (1999) 中所規定之圓筒形心軸試驗中，彎曲半徑為5 mm，且於樹脂層之面未產生龜裂

**【0010】** 於上述積層膜 (1) 及 (2) 中，較佳為上述樹脂層 (於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層) 之面的水接觸角為95°以上。

**【0011】** 於上述積層膜 (1) 及 (2) 中，較佳為上述樹脂層 (於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層) 充分滿足下述 (條件5)。

(條件5) 一邊利用#0000號之鋼絲絨施加1 kg/cm<sup>2</sup>之荷重，一邊於上述樹脂層之表面往返摩擦30次之耐鋼絲絨試驗中目測未產生傷痕。

**【0012】** 於上述積層膜 (1) 及 (2) 中，較佳為上述樹脂層 (於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層) 之霧度為1.0%以下。

**【0013】** 於上述積層膜 (1) 及 (2) 中，較佳為上述樹脂層係進而含有1種以上之硬化性化合物的硬化性組成物之硬化物，且硬化性化合物之至少1種為聚有機倍半矽氧烷 (polyorganosilsesquioxane)。

**【0014】** 於上述積層膜 (1) 及 (2) 中，較佳為上述硬化性組成物含有分

子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物。

【0015】 於上述積層膜(1)及(2)中，較佳為上述硬化性組成物進而含有硬化觸媒。

上述硬化觸媒可為光陽離子聚合起始劑。

上述硬化觸媒可為熱陽離子聚合起始劑。

【0016】 於上述積層膜(1)及(2)中，較佳為上述硬化性組成物進而含有含氟之光聚合性樹脂。

【0017】 於上述積層膜(1)及(2)中，較佳為上述支持體為透明支持體。

【0018】 又，本發明提供一種可折器件，其具備上述積層膜(1)或(2)。

【0019】 上述可折器件可為圖像顯示裝置。

於上述可折器件中，上述圖像顯示裝置可為有機電致發光顯示裝置。

[發明之效果]

【0020】 本發明之積層膜具有較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性。因此，本發明之積層膜可適宜地用作摺疊式圖像顯示裝置等可折器件之表面保護材。

## 【圖式簡單說明】

### 【0021】

圖1係表示本發明中之彎曲耐久性之試驗方法(R彎曲方法)(以沿樹脂層之面成為凹陷或凸起之方向彎曲半徑(R)成為2.5 mm或4.0 mm之方式將積層膜彎曲180°，並展開1次之動作)之示意圖(側視圖)。

圖2係放大表示圖1之(4)所得之圖。

圖3係於製造例1中所獲得之含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖4係於製造例1中所獲得之含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷之<sup>29</sup>Si-NMR圖。

圖5係於製造例2中所獲得之含環氧基之高分子量聚有機倍半矽氧烷之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖6係於製造例2中所獲得之含環氧基之高分子量聚有機倍半矽氧烷之<sup>29</sup>Si-NMR圖。

## 【實施方式】

### 【0022】 [積層膜]

本發明之積層膜之一態樣（以下，有時稱為「積層膜（1）」）係具有支持體、及積層於該支持體之至少一面之樹脂層者，其特徵在於：該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件1）及（條件2）。

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上。

（條件2）下述彎曲耐久性試驗（1）中之彎曲耐久性（1）為5萬次以上。

彎曲耐久性試驗（1）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面成為凹陷之方向以彎曲半徑成為2.5 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（1）之指標

【0023】 本發明之積層膜（1）具有極優異之表面硬度及彎曲耐久性，可適宜地用作有機EL顯示裝置等可折器件之表面保護材。

即，於本發明之積層膜（1）中，上述樹脂層充分滿足上述（條件1）及（條



件2)。

再者，於本發明之積層膜(1)中，於上述樹脂層積層於上述支持體之雙面之情形時，只要任一樹脂層充分滿足(條件1)及(條件2)即可，另一樹脂層可充分滿足(條件1)及/或(條件2)，亦可不充分滿足。

**【0024】** 上述條件1係表示本發明之積層膜(1)之樹脂層表面具有優異之表面硬度之條件。上述樹脂層表面之JIS K5600-5-4(1999)中所規定的鉛筆硬度試驗(750 g荷重)之鉛筆硬度為F以上，較佳為1 H以上，更佳為2 H以上，更佳為3 H以上，更佳為4 H以上，更佳為5 H以上，更佳為6 H以上，更佳為7 H以上，進而較佳為8 H以上，尤佳為9 H。若上述樹脂層表面之鉛筆硬度未達F，則存在本發明之積層膜(1)之表面硬度變得不充分，難以用作可折器件之表面保護材之情形。

**【0025】** 上述條件2係表示本發明之積層膜(1)具有優異之彎曲耐久性，即，即便反覆摺疊亦不易於樹脂層產生龜裂等不良情況之特性之條件，具體而言，係表示具有以樹脂層之面成為凹陷(內側)之方式反覆摺疊之情形時之耐久性(以下，有時稱為「彎曲耐久性(1)」)之條件。

**【0026】** 圖1係表示上述條件2所表示之彎曲耐久性試驗(1)中之自積層膜(1)(圖1之1)展開之狀態(圖1(1))，以沿樹脂層之面成為凹陷(內側)之方向(省略圖示)彎曲半徑(R)成為2.5 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作之1次之示意圖(側視圖)。圖2為圖1(4)之放大圖，R表示彎曲半徑。於彎曲耐久性試驗(1)中，能夠以彎曲半徑成為2.5 mm之方式將半徑2.5 mm之圓筒形心軸捲繞於積層膜(1)之樹脂層面之彎曲部而進行。於彎曲耐久性試驗(1)中，將於1分鐘內以30~60次之速度進行上述動作時直至於積層膜(1)之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性(1)之指標。

**【0027】** 本發明之積層膜(1)之彎曲耐久性試驗(1)中之彎曲耐久性(1)

為5萬次以上，較佳為6萬次以上，更佳為7萬次以上，更佳為8萬次以上，更佳為9萬次以上，更佳為10萬次以上，進而較佳為15萬次以上，尤佳為20萬次以上。若彎曲耐久性（1）未達5萬次，則存在本發明之積層膜（1）之彎曲耐久性（1）變得不充分，難以用作可折器件（尤其是向內側彎曲之顯示裝置等）之表面保護材之情形。

【0028】 作為本發明之積層膜之另一態樣（以下，有時稱為「積層膜（2）」），亦較佳為上述樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足上述（條件1）及下述（條件3）之態樣。

（條件3）下述彎曲耐久性試驗（2）中之彎曲耐久性（2）為1萬次以上。

彎曲耐久性試驗（2）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面凸起之方向以彎曲半徑成為4.0 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（2）之指標

【0029】 再者，於本發明之積層膜（2）中，於上述樹脂層積層於上述支持體之雙面之情形時，只要任一樹脂層充分滿足（條件1）及（條件3）即可，另一樹脂層可充分滿足（條件1）及/或（條件3），亦可不充分滿足。

【0030】 本發明之積層膜（2）之條件1中的鉛筆硬度試驗之測定方法及較佳之鉛筆硬度係與上述積層膜（1）相同。

【0031】 上述條件3係表示具有本發明之積層膜（2）之彎曲耐久性中之以樹脂層之面成為凸起（外側）之方式反覆摺疊之情形時之耐久性（以下，有時稱為「彎曲耐久性（2）」）之條件。用於彎曲耐久性（2）之彎曲耐久性試驗（2）除設為樹脂層之面成為凸起（外側）之方向，將彎曲半徑（R）設為4.0 mm以外，可於與上述彎曲耐久性試驗（1）相同之條件下進行測定。

【0032】 本發明之積層膜(2)之彎曲耐久性試驗(2)中之彎曲耐久性(2)為1萬次以上，更佳為2萬次以上，更佳為3萬次以上，更佳為4萬次以上，更佳為5萬次以上，更佳為6萬次以上，更佳為7萬次以上，更佳為8萬次以上，更佳為9萬次以上，更佳為10萬次以上，進而較佳為15萬次以上，尤佳為20萬次以上。若彎曲耐久性(2)未達1萬次，則存在本發明之積層膜(2)之彎曲耐久性(2)變得不充分，難以用作可折器件(尤其是向外側彎曲之顯示裝置等)之表面保護材之情形。

【0033】 本發明之積層膜(1)及積層膜(2)(以下，存在僅統稱為「本發明之積層膜」之情形)進而較佳為上述樹脂層(於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層)充分滿足上述(條件1)~(條件3)之全部之態樣。

【0034】 本發明之積層膜(包含積層膜(1)及積層膜(2)。下同)較佳為上述樹脂層(於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層)進而滿足以下之(條件4)。

(條件4)於積層膜之樹脂層之面成為凸起之JIS K5600-5-1(1999)中所規定之圓筒形心軸試驗中，彎曲半徑為5 mm，且於樹脂層之面未產生龜裂(以下，例如有時稱為「彎曲性為5 mm以下」)

【0035】 再者，於本發明之積層膜中，於上述樹脂層積層於上述支持體之雙面之情形時，只要任一樹脂層充分滿足(條件4)即可，另一樹脂層可充分滿足(條件4)，亦可不充分滿足。

【0036】 上述條件4係表示本發明之積層膜具有優異之彎曲性之條件。本發明之積層膜之彎曲性為5 mm以下，較佳為4.5 mm以下，更佳為4.0 mm以下，更佳為3.5 mm以下，更佳為3.0 mm以下，進而較佳為2.5 mm以下，尤佳為2.0 mm以下。若彎曲性超過5 mm，則存在本發明之積層膜之彎曲性變得不充分，難以

用作可折器件（尤其是向外側彎曲之顯示裝置等）之表面保護材之情形。

【0037】 本發明之積層膜較佳為上述樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）進而滿足以下之（條件5）。

（條件5）一邊利用#0000號之鋼絲絨施加1 kg/cm<sup>2</sup>之荷重，一邊於上述樹脂層之表面往返摩擦30次之耐鋼絲絨試驗中目測未產生傷痕（以下，例如有時稱為「耐擦傷性為30次以上」）

【0038】 再者，於本發明之積層膜中，於上述樹脂層積層於上述支持體之雙面之情形時，只要任一樹脂層充分滿足（條件5）即可，另一樹脂層可充分滿足（條件5），亦可不充分滿足。

【0039】 上述條件5係表示本發明之積層膜具有優異之耐擦傷性之條件。本發明之積層膜之耐擦傷性為30次以上，較佳為100次以上，更佳為200次以上，更佳為300次以上，更佳為500次以上，更佳為700次以上，進而較佳為1000次以上，尤佳為2000次以上。若耐擦傷性未達30次，則存在本發明之積層膜之耐擦傷性變得不充分，難以用作可折器件之表面保護材之情形。

【0040】 本發明之積層膜可具有支持體、樹脂層以外之層、例如錨定層、黏著劑層、低反射層、防污層、撥水層、撥油層、防霧層、保護膜層、印刷層、導電層、電磁波屏蔽層、紫外線吸收層、紅外線吸收層、藍光截止層等。上述樹脂層於上述支持體之表面，可僅形成於一部分表面，亦可形成於整個面。

【0041】 本發明之積層膜之霧度例如為7%以下，較佳為6%以下，更佳為5%以下，更佳為4%以下，進而較佳為3%以下，尤佳為2%以下，最佳為1%以下。再者，霧度之下限例如為0.1%。尤其藉由將霧度設為7%以下，例如有適於用於要求非常高之透明性之用途（例如觸控面板等顯示器之表面保護片等）之傾向。本發明之霧度例如藉由使用下述透明基材作為支持體，可容易地控制於上述範圍內。再者，於本說明書中，霧度可依據JIS K7136進行測定。

【0042】 本發明之積層膜之全光線穿透率例如為85%以上，較佳為90%以上。尤其藉由將全光線穿透率設為90%以上，例如有適於用於要求非常高之透明性之用途（例如觸控面板等顯示器之表面保護片等）之傾向。本發明之全光線穿透率例如藉由使用下述透明基材作為支持體，可容易地控制於上述範圍內。再者，於本說明書中，全光線穿透率可依據JIS K7361-1進行測定。

【0043】 本發明之積層膜之厚度（支持體/樹脂層之總厚度）例如可自1~10000  $\mu\text{m}$ 之範圍中適當加以選擇，較佳為10~1000  $\mu\text{m}$ ，更佳為15~800  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為20~700  $\mu\text{m}$ ，尤佳為30~500  $\mu\text{m}$ 。

【0044】 於本發明之積層膜中，樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）之面的水接觸角較佳為95°以上，更佳為96°以上，更佳為97°以上，更佳為98°以上，更佳為99°以上，更佳為100°以上，更佳為101°以上，更佳為102°以上，更佳為103°以上，進而較佳為104°以上，尤佳為105°以上。若水接觸角未達95°，則存在本發明之積層膜之防污性變得不充分，難以用作可折器件之表面保護材之情形。

【0045】 再者，於本發明之積層膜中，於上述樹脂層積層於上述支持體之雙面之情形時，只要任一樹脂層的水接觸角為95°以上即可，另一樹脂層的水接觸角並無限定，可為95°以上，亦可為未達95°。

【0046】 具備上述性能之本發明之積層膜可藉由下述支持體之材料之選擇及支持體之厚度之控制、以及控制樹脂層之成分或厚度、向支持體之積層方法而獲得。

【0047】 （支持體）

作為本發明之積層膜中之支持體，可使用塑膠基材、金屬基材、陶瓷基材、半導體基材、玻璃基材、紙基材、木基材（木製基材）、表面為塗裝表面之基材等公知或慣用之支持體，並無特別限定。其中，較佳為塑膠基材。上述支持體

可具有單層之構成，亦可具有多層（積層）之構成，其構成（構造）並無特別限定。

**【0048】** 構成上述塑膠基材之塑膠材料並無特別限定，可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）等聚酯；聚醯亞胺；聚碳酸酯；聚醯胺；聚縮醛；聚伸苯醚；聚伸苯硫醚；聚醚磺；聚醚醯酮；降苡烯系單體之均聚物（加成聚合物或開環聚合物等）、降苡烯與乙烯之共聚物等降苡烯系單體與烯烴系單體之共聚物（加成聚合物或開環聚合物等環狀烯烴共聚物等）、該等之衍生物等環狀聚烯烴；乙烯基系聚合物（例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等丙烯酸樹脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯樹脂（ABS樹脂）等）；亞乙烯基系聚合物（例如聚偏二氯乙烯等）；三乙醯纖維素（TAC）等纖維素系樹脂；環氧樹脂；酚樹脂；三聚氰胺樹脂；脲樹脂；順丁烯二醯亞胺樹脂；聚矽氧等各種塑膠材料。再者，上述塑膠基材可為僅利用1種塑膠材料構成者，亦可為利用2種以上之塑膠材料構成者。

**【0049】** 其中，作為上述塑膠基材，為了獲得透明性、彎曲耐久性優異之積層膜，較佳為使用透明性、彎曲耐久性優異之支持體（透明支持體），更佳為聚酯膜（尤其是PET、PEN）、聚醯亞胺膜、環狀聚烯烴膜、聚碳酸酯膜、TAC膜、PMMA膜，進而較佳為聚酯膜（尤其是PET、PEN）、聚醯亞胺膜。

**【0050】** 上述支持體（尤其是塑膠基材）視需要亦可含有抗氧化劑、紫外線吸收劑、耐光穩定劑、熱穩定劑、結晶成核劑、難燃劑、難燃助劑、填充劑、塑化劑、耐衝擊性改良劑、補強劑、分散劑、防靜電劑、發泡劑、抗菌劑等其他添加劑。再者，添加劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

**【0051】** 可對上述支持體（尤其是塑膠基材）之表面之一部分或全部實施粗化處理、易接著處理、靜電防止處理、噴砂處理（砂粗化處理）、電暈放電處理、電漿處理、化學蝕刻處理、水粗化處理、火焰處理、酸處理、鹼處理、氧

化處理、紫外線照射處理、矽烷偶合劑處理等公知或慣用之表面處理。再者，上述塑膠基材可為未延伸膜，亦可為延伸膜（單軸延伸膜、雙軸延伸膜等）。再者，作為支持體，可使用市售品。

【0052】 上述支持體之厚度例如為1~1000  $\mu\text{m}$ 左右，較佳為5~500  $\mu\text{m}$ ，更佳為10~400  $\mu\text{m}$ ，更佳為15~400  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為20~300  $\mu\text{m}$ ，尤佳為25~200  $\mu\text{m}$ 。

【0053】 本發明之支持體之霧度例如為7%以下，較佳為6%以下，更佳為5%以下，更佳為4%以下，進而較佳為3%以下，尤佳為2%以下，最佳為1%以下。再者，霧度之下限例如為0.1%。尤其藉由將霧度設為7%以下，例如有適於用於要求非常高之透明性之用途（例如觸控面板等顯示器之表面保護片等）之傾向。

【0054】 本發明之支持體之全光線穿透率例如為85%以上，較佳為90%以上。尤其藉由將全光線穿透率設為90%以上，例如有適於用於要求非常高之透明性之用途（例如觸控面板等顯示器之表面保護片等）之傾向。

【0055】 （樹脂層）

於本發明中上述樹脂層係利用下述硬化性組成物之硬化物形成。即，樹脂層係由利用該硬化性組成物形成之硬化物所構成之層，係充分滿足上述（條件1）及（條件2）或（條件3）、較佳為充分滿足上述（條件4）及/或（條件5）之層。再者，上述樹脂層可藉由下述積層膜之製造方法，利用硬化性組成物製作。

【0056】 關於上述樹脂層之厚度，就表面硬度與耐擦傷性之觀點而言，例如為1~100  $\mu\text{m}$ ，較佳為2~80  $\mu\text{m}$ ，更佳為3~60  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為5~50  $\mu\text{m}$ ，最佳為10~40  $\mu\text{m}$ 。於樹脂層之厚度薄於1  $\mu\text{m}$ 之情形時，存在無法維持較高之表面硬度之情形。又，於樹脂層之厚度厚於100  $\mu\text{m}$ 之情形時，容易發生產生較大之捲曲等不良情況。

【0057】 上述樹脂層之霧度例如為1.0%以下，較佳為0.5%以下，更佳為

0.1%以下。再者，樹脂層之霧度之下限例如為0.1%。尤其藉由將上述樹脂層之霧度設為1.0%以下，例如有適於用於要求非常高之透明性之用途（例如觸控面板等顯示器之表面保護片等）之傾向。樹脂層之霧度可藉由自上述積層膜（支持體/樹脂層）之霧度減去支持體之霧度所得之差而求出。

**【0058】** 上述樹脂層之全光線穿透率例如為85%以上，較佳為90%以上。藉由將全光線穿透率設為85%以上，例如有適於用於要求非常高之透明性之用途（例如觸控面板等顯示器之表面保護片等）之傾向。樹脂層之全光線穿透率例如可藉由如下方法而求出：使於硬化後之厚度成為與本發明之積層膜之樹脂層相同之厚度之方式將上述硬化性組成物塗佈於脫模基材並使之硬化，於剝離硬化膜後，依據JIS K7361-1進行測定。

**【0059】** 上述樹脂層之表面之平滑性亦較優異，算術平均粗糙度 $R_a$ 於依據JIS B0601之方法中，例如為0.1~20 nm，較佳為0.1~10 nm，更佳為0.1~5 nm。

**【0060】** 上述樹脂層可僅積層於上述支持體之一面，亦可積層於雙面。於樹脂層積層於支持體之雙面之情形時，可為相同之樹脂層，亦可為不同之樹脂層。又，於樹脂層積層於支持體之雙面之情形時，一樹脂層只要充分滿足上述（條件1）及（條件2）或（條件3），較佳為充分滿足上述（條件4）及/或（條件5）即可，另一樹脂層可充分滿足（條件1~5）中之任一種以上，亦可不充分滿足。

**【0061】** （硬化性組成物）

用以形成本發明之積層膜中之樹脂層之硬化性組成物並無特別限定，可並無特別限定地採用公知之硬塗膜之硬塗層中所使用者，具體而言，可利用含有1種以上之硬化性化合物的硬化性組成物之硬化物而形成。

**【0062】** 作為構成上述硬化性組成物之硬化性化合物，可並無特別限定地採用用以形成公知之硬塗膜之硬塗層之成分，例如可列舉：(甲基)丙烯酸酯化合



物、陽離子硬化性聚矽氧樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、乙烯醚樹脂、氧環丁烷樹脂等。為了充分滿足本發明之積層膜之上述性能（條件1~5），較佳為陽離子硬化性聚矽氧樹脂。

【0063】 上述陽離子硬化性聚矽氧樹脂較佳為含有聚有機倍半矽氧烷之態樣，具體而言，較佳為利用含有「具有下述式（1）所表示之構成單元之聚有機倍半矽氧烷（以下，有時稱為「本發明之聚有機倍半矽氧烷）」之硬化性組成物（以下，有時稱為「本發明之硬化性組成物）」形成。



[式（1）中， $R^1$ 表示含有陽離子聚合性官能基之基]

【0064】 本發明之硬化性組成物係含有上述本發明之聚有機倍半矽氧烷作為必需成分之硬化性組成物（硬化性樹脂組成物），係用作用以形成本發明之積層膜中之樹脂層之硬化性組成物者。如下所述，本發明之硬化性組成物可進而含有硬化觸媒（尤其是光陽離子聚合起始劑、自由基聚合性起始劑）、或分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物、含氟之光聚合性樹脂、表面調整劑或表面改質劑等其他成分。

【0065】 （聚有機倍半矽氧烷）

本發明之聚有機倍半矽氧烷之特徵在於：具有上述式（1）所表示之構成單元。

又，本發明之聚有機倍半矽氧烷較佳為具有下述式（1）所表示之構成單元（有時稱為「T3體」）、與下述式（II）所表示之構成單元（有時稱為「T2體」）。

進而，本發明之聚有機倍半矽氧烷較佳為具有下述式（4）所表示之構成單元。



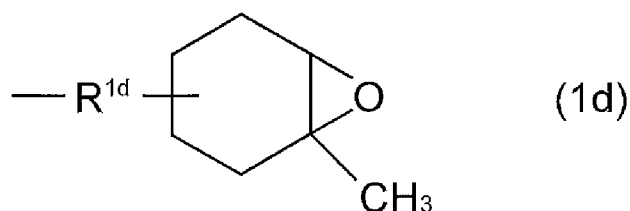
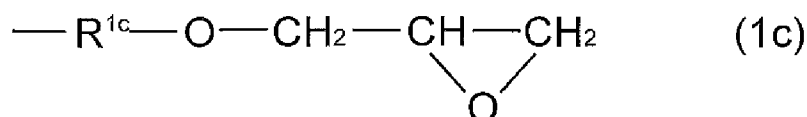
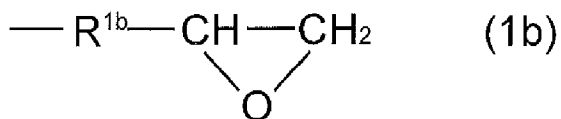
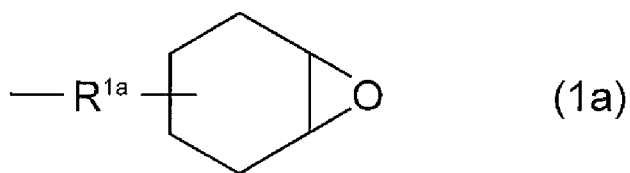
【0066】 上述式(1)所表示之構成單元通常為 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 所表示之倍半矽氧烷構成單元(所謂T單位)。再者，上述式中之R表示氫原子或一價有機基，於以下亦相同。上述式(1)所表示之構成單元係藉由對應之水解性三官能矽烷化合物(具體而言，例如，下述式(a)所表示之化合物)之水解及縮合反應而形成。

【0067】 式(1)中之 $\text{R}^{\text{I}}$ 表示含有陽離子聚合性官能基之基(一價基)。即，本發明之聚有機倍半矽氧烷係分子內至少具有陽離子聚合性官能基之陽離子硬化性化合物(陽離子聚合性化合物)。

【0068】 作為上述含有陽離子聚合性官能基之基中的「陽離子聚合性官能基」，只要係具有陽離子聚合性者，則並無特別限定，例如可列舉：環氧基、氧環丁烷基、乙烯醚基、乙烯苯基等。

作為陽離子聚合性官能基，就樹脂層之表面硬度(例如F以上)之觀點而言，尤佳為環氧基。

【0069】 作為上述含有陽離子聚合性官能基之基，可列舉具有環氧乙烷環之公知或慣用之基，並無特別限定，就硬化性組成物之硬化性、硬化物(樹脂層)之表面硬度或耐熱性之觀點而言，較佳為下述式(1a)所表示之基、下述式(1b)所表示之基、下述式(1c)所表示之基、下述式(1d)所表示之基，更佳為下述式(1a)所表示之基、下述式(1c)所表示之基，進而較佳為下述式(1a)所表示之基。



【0070】 上述式(1a)中， $R^{1a}$ 表示直鏈或支鏈狀之伸烷基。作為直鏈或支鏈狀之伸烷基，例如可列舉：亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、十亞甲基等碳數1~10之直鏈或支鏈狀之伸烷基。其中，作為 $R^{1a}$ ，就硬化物(樹脂層)之表面硬度或硬化性之觀點而言，較佳為碳數1~4之直鏈狀之伸烷基、碳數3或4之支鏈狀之伸烷基，更佳為伸乙基、三亞甲基、伸丙基，進而較佳為伸乙基、三亞甲基。

【0071】 上述式(1b)中， $R^{1b}$ 表示直鏈或支鏈狀之伸烷基，可例示與 $R^{1a}$ 同樣之基。其中，作為 $R^{1b}$ ，就硬化物(樹脂層)之表面硬度或硬化性之觀點而言，較佳為碳數1~4之直鏈狀之伸烷基、碳數3或4之支鏈狀之伸烷基，更佳為伸乙基、三亞甲基、伸丙基，進而較佳為伸乙基、三亞甲基。

【0072】 上述式(1c)中， $R^{1c}$ 表示直鏈或支鏈狀之伸烷基，可例示與 $R^{1a}$ 同樣之基。其中，作為 $R^{1c}$ ，就硬化物(樹脂層)之表面硬度或硬化性之觀點而言，較佳為碳數1~4之直鏈狀之伸烷基、碳數3或4之支鏈狀之伸烷基，更佳為

仲乙基、三亞甲基、仲丙基，進而較佳為仲乙基、三亞甲基。

【0073】 上述式(1d)中， $R^{1d}$ 表示直鏈或支鏈狀之伸烷基，可例示與 $R^{1a}$ 同樣之基。其中，作為 $R^{1d}$ ，就硬化物(樹脂層)之表面硬度或硬化性之觀點而言，較佳為碳數1~4之直鏈狀之伸烷基、碳數3或4之支鏈狀之伸烷基，更佳為仲乙基、三亞甲基、仲丙基，進而較佳為仲乙基、三亞甲基。

【0074】 作為式(1)中之 $R^1$ ，尤佳為下述基：上述式(1a)所表示之基，且 $R^{1a}$ 為仲乙基[其中尤其為，2-(3',4'-環氧環己基)乙基]。

【0075】 作為含有上述氧環丁烷基之基，可列舉具有氧環丁烷環之公知或慣用之基，並無特別限定，例如可列舉：氧環丁烷基本身、利用氧環丁烷基取代烷基(較佳為碳數1~10、更佳為碳數1~5之烷基)之氫原子(通常為1個以上，且較佳為1個氫原子)而成之基。就硬化性組成物之硬化性、硬化物(樹脂層)之耐熱性之觀點而言，較佳為3-氧環丁基、氧環丁烷-3-基甲基、3-乙基氧環丁烷-3-基甲基、2-(氧環丁烷-3-基)乙基、2-(3-乙基氧環丁烷-3-基)乙基、3-(氧環丁烷-3-基甲氧基)丙基、3-(3-乙基氧環丁烷-3-基甲氧基)丙基等。

【0076】 作為含有上述乙烯醚基之基，可列舉具有乙烯醚基之公知或慣用之基，並無特別限定，例如可列舉：乙烯醚基本身、利用乙烯醚基取代烷基(較佳為碳數1~10、更佳為碳數1~5之烷基)之氫原子(通常為1個以上，且較佳為1個氫原子)而成之基。就硬化性組成物之硬化性、硬化物(樹脂層)之耐熱性之觀點而言，較佳為乙烯氧基甲基、2-(乙烯氧基)乙基、3-(乙烯氧基)丙基等。

【0077】 作為含有上述乙烯苯基之基，可列舉具有乙烯苯基之公知或慣用之基，並無特別限定，例如可列舉：乙烯苯基本身、利用乙烯苯基取代烷基(較佳為碳數1~10、更佳為碳數1~5之烷基)之氫原子(通常為1個以上，且較佳為1個氫原子)而成之基。就硬化性組成物之硬化性、硬化物(樹脂層)之耐熱性之觀點而言，較佳為4-乙烯苯基、3-乙烯苯基、2-乙烯苯基等。

【0078】 本發明之聚有機倍半矽氧烷可為僅具有1種上述式(1)所表示之構成單元者，亦可為具有2種以上之上述式(1)所表示之構成單元者。

【0079】 關於本發明之聚有機倍半矽氧烷，作為倍半矽氧烷構成單元 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ ，除可具有上述式(1)所表示之構成單元以外，亦可具有下述式(2)所表示之構成單元。



【0080】 上述式(2)所表示之構成單元通常為 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 所表示之倍半矽氧烷構成單元(T單位)。即，上述式(2)所表示之構成單元係藉由對應之水解性三官能矽烷化合物(具體而言，例如，下述式(b)所表示之化合物)之水解及縮合反應而形成。

【0081】 上述式(2)中之 $\text{R}^2$ 表示經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之烷基、或經取代或未經取代之烯基。作為上述芳基，例如可列舉：苯基、甲苯基、萘基等。作為上述芳烷基，例如可列舉苄基、苯乙基等。作為上述環烷基，例如可列舉：環丁基、環戊基、環己基等。作為上述烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、正丁基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基等直鏈或支鏈狀之烷基。作為上述烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、異丙烯基等直鏈或支鏈狀之烯基。

【0082】 作為上述取代芳基、取代芳烷基、取代環烷基、取代烷基、取代烯基，可列舉：上述芳基、芳烷基、環烷基、烷基、烯基之各者中之氫原子或主鏈骨架之一部分或全部經選自由醚基、酯基、羰基、矽氧烷基、鹵素原子(氟原子等)、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、巰基、胺基及羥基(hydroxyl)所組成之群中之至少1種取代之基。

【0083】 其中，作為 $R^2$ ，較佳為經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基，更佳為經取代或未經取代之芳基，進而較佳為苯基。

【0084】 本發明之聚有機倍半矽氧烷中之上述各倍半矽氧烷構成單元(式(1)所表示之構成單元、式(2)所表示之構成單元)之比率可根據用以形成該等構成單元之原料(水解性三官能矽烷)之組成而適當加以調整。

【0085】 本發明之聚有機倍半矽氧烷除具有上述式(1)所表示之構成單元及式(2)所表示之構成單元以外，亦可進而具有選自由上述式(1)所表示之構成單元及式(2)所表示之構成單元以外之倍半矽氧烷構成單元 $[R\text{SiO}_{3/2}]$ 、 $[R_3\text{SO}_{1/2}]$ 所表示之構成單元(所謂M單元)、 $[R_2\text{SiO}_{2/2}]$ 所表示之構成單元(所謂D單元)及 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 所表示之構成單元(所謂Q單元)所組成之群中之至少1種矽氧烷構成單元。再者，作為上述式(1)所表示之構成單元及式(2)所表示之構成單元以外之倍半矽氧烷構成單元，例如可列舉下述式(3)所表示之構成單元等。

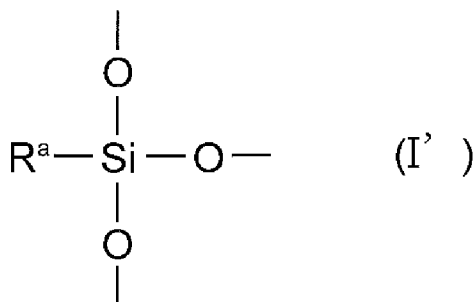


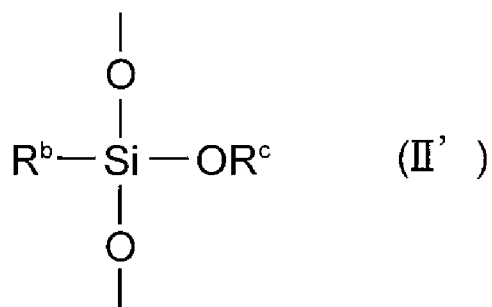
【0086】 於本發明之聚有機倍半矽氧烷具有上述式(I)所表示之構成單元(T3體)、與上述式(II)所表示之構成單元(T2體)之情形時，其比率 $[\text{T3體}/\text{T2體}]$ 並無特別限定，例如可自5以上(例如5以上且500以下)之範圍中適當加以選擇。本發明之聚有機倍半矽氧烷之一態樣之上述比率 $[\text{T3體}/\text{T2體}]$ 之下限值較佳為5，更佳為6，進而較佳為7，且上限值較佳為未達20，更佳為18，更佳為16，進而較佳為14。藉由將上述比率 $[\text{T3體}/\text{T2體}]$ 設為5以上，有樹脂層之表面硬度提高之傾向。藉由將上述比率 $[\text{T3體}/\text{T2體}]$ 設為未達20(較佳為18以下)，與硬化性組成物中之其他成分之相溶性提高，亦抑制黏度，故而容易使用，且容

易塗敷。

【0087】 本發明之聚有機倍半矽氧烷之另一態樣之上述比率[T3體/T2體]之下限值較佳為20，更佳為21，更佳為23，進而較佳為25，且上限值較佳為500，更佳為100，更佳為50，進而較佳為40。藉由將上述比率[T3體/T2體]設為20以上，除表面硬度或密接性提高以外，於製成未硬化或半硬化之樹脂層時之表面容易變得不黏著，耐黏連性提高，而容易捲取成輓。另一方面，藉由將上述比率[T3體/T2體]設為500以下，與硬化性組成物中之其他成分之相溶性提高，亦抑制黏度，故而容易使用，且容易塗敷。

【0088】 再者，若更詳細地記載上述式(I)所表示之構成單元，則係由下述式(I')所表示。又，若更詳細地記載上述式(II)所表示之構成單元，則係由下述式(II')所表示。下述式(I')所表示之結構中所表示之與矽原子鍵結之3個氧原子分別與其他矽原子(式(I')中未表示之矽原子)鍵結。另一方面，下述式(II')所表示之結構中所表示之位於矽原子之上與下之2個氧原子分別與其他矽原子(式(II')中未表示之矽原子)鍵結。即，上述T3體及T2體均為藉由對應之水解性三官能矽烷化合物之水解及縮合反應而形成之構成單元(T單元)。





【0089】 上述式 (I) 中之 $\text{R}^a$  (式 (I') 中之 $\text{R}^a$ 亦相同) 及式 (II) 中之 $\text{R}^b$  (式 (II') 中之 $\text{R}^b$ 亦相同) 分別表示含有陽離子聚合性官能基之基、經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基、或氫原子。作為 $\text{R}^a$ 及 $\text{R}^b$ 之具體例，可例示與上述式 (1) 中之 $\text{R}^1$ 、上述式 (2) 中之 $\text{R}^2$ 相同者。再者，式 (I) 中之 $\text{R}^a$ 及式 (II) 中之 $\text{R}^b$ 分別源自與用作本發明之聚有機倍半矽氧烷之原料之水解性三官能矽烷化合物中之矽原子鍵結之基 (烷氧基及鹵素原子以外之基；例如下述式 (a) ~ (c) 中之 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、氫原子等)。

【0090】 上述式 (II) 中之 $\text{R}^c$  (式 (II') 中之 $\text{R}^c$ 亦相同) 表示氫原子或碳數1~4之烷基。作為碳數1~4之烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等碳數1~4之直鏈或支鏈狀之烷基。式 (II) 中之 $\text{R}^c$ 中之烷基通常源自形成用作本發明之聚有機倍半矽氧烷之原料之水解性矽烷化合物中之烷氧基 (例如作為下述 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ 之烷氧基等) 之烷基。

【0091】 本發明之聚有機倍半矽氧烷之上述比率[T3體/T2體]例如可藉由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 光譜測定而求出。於 $^{29}\text{Si-NMR}$ 光譜中，上述式 (I) 所表示之構成單元 (T3體) 中之矽原子與上述式 (II) 所表示之構成單元 (T2體) 中之矽原子於不同之位置 (化學位移) 顯示訊號 (波峰)，故而藉由算出該等各波峰之積分比，而求出上述比率[T3體/T2體]。具體而言，例如，於本發明之聚有機倍半矽氧烷係由上述式 (1) 所表示，且具有 $\text{R}^1$ 為2-(3',4'-環氧環己基)乙基之構成單元之情形時，上述式 (I) 所表示之結構 (T3體) 中之矽原子之訊號係於-64~-70 ppm



出現，上述式（II）所表示之結構（T2體）中之矽原子之訊號係於-54~-60 ppm 出現。因此，於該情形時，藉由算出-64~-70 ppm之訊號（T3體）與-54~-60 ppm 之訊號（T2體）之積分比，可求出上述比率[T3體/T2體]。於R<sup>1</sup>為2-(3',4'-環氧環己基)乙基以外之含有陽離子聚合性官能基之基之情形時，亦能夠以同樣之方式 求出[T3體/T2體]。

【0092】 本發明之聚有機倍半矽氧烷之<sup>29</sup>Si-NMR光譜例如可藉由下述裝置及條件進行測定。

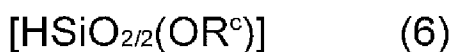
測定裝置：商品名「JNM-ECA500NMR」（日本電子股份有限公司製造）

溶劑：氘氯仿

累計次數：1800次

測定溫度：25°C

【0093】 於本發明之聚有機倍半矽氧烷之上述比率[T3體/T2體]為上述範圍（例如5以上且500以下）之情形時，係指於本發明之聚有機倍半矽氧烷中相對於T3體存在一定量之T2體。作為此種T2體，例如可列舉：下述式（4）所表示之構成單元、下述式（5）所表示之構成單元、下述式（6）所表示之構成單元等。下述式（4）中之R<sup>1</sup>及下述式（5）中之R<sup>2</sup>分別與上述式（1）中之R<sup>1</sup>及上述式（2）中之R<sup>2</sup>相同。下述式（4）~（6）中之R<sup>c</sup>與式（II）中之R<sup>c</sup>相同，表示氫原子或碳數1~4之烷基。



【0094】 本發明之聚有機倍半矽氧烷可具有籠型、不完全籠型、梯型、無規型中之任一種倍半矽氧烷結構，亦可組合具有該等倍半矽氧烷結構之2種以上。

【0095】 於本發明之聚有機倍半矽氧烷具有上述式(4)所表示之構成單元之情形時，上述式(1)所表示之構成單元及上述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元之總量[全部矽氧烷構成單元；M單元、D單元、T單元及Q單元之總量](100莫耳%)之比率(總量)並無特別限定，較佳為55~100莫耳%，更佳為65~100莫耳%，進而較佳為80~99莫耳%。藉由將上述比率設為55莫耳%以上，硬化性組成物之硬化性提高，又，硬化物(樹脂層)之表面硬度或接著性明顯增高。再者，本發明之聚有機倍半矽氧烷中之各矽氧烷構成單元之比率例如可藉由原料之組成或NMR光譜測定等而算出。

【0096】 本發明之聚有機倍半矽氧烷中之上述式(2)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元之總量[全部矽氧烷構成單元；M單元、D單元、T單元及Q單元之總量](100莫耳%)之比率(總量)並無特別限定，較佳為0~70莫耳%，更佳為0~60莫耳%，進而較佳為0~40莫耳%，尤佳為1~15莫耳%。藉由將上述比率設為70莫耳%以下，可相對地增加式(1)所表示之構成單元及式(4)所表示之構成單元之比率，故而有硬化性組成物之硬化性提高，硬化物(樹脂層)之表面硬度或接著性進一步增高之傾向。另一方面，藉由將上述比率設為1莫耳%以上，有硬化物(樹脂層)之阻氣性提高之傾向。

【0097】 本發明之聚有機倍半矽氧烷中之上述式(1)所表示之構成單元、上述式(2)所表示之構成單元、上述式(4)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元之總量[全部矽氧烷構成單元；M單元、D單元、T單元及Q單元之總量](100莫耳%)之比率(總量)並無特別限定，

較佳為60~100莫耳%，更佳為70~100莫耳%，進而較佳為80~100莫耳%。藉由將上述比率設為60莫耳%以上，有硬化物（樹脂層）之表面硬度或接著性進一步增高之傾向。

**【0098】** 本發明之聚有機倍半矽氧烷之利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量（ $M_n$ ）並無特別限定，例如可自1000~50000之範圍中適當加以選擇。本發明之聚有機倍半矽氧烷之一態樣之數量平均分子量之下限值較佳為1000，更佳為1100，且上限值較佳為3000，更佳為2800，進而較佳為2600。藉由將數量平均分子量設為1000以上，有硬化物（樹脂層）之耐熱性、耐擦傷性、接著性進一步提高之傾向。藉由將數量平均分子量設為3000以下，有與硬化性組成物中之其他成分之相溶性提高，硬化物（樹脂層）之耐熱性進一步提高之傾向。

**【0099】** 本發明之聚有機倍半矽氧烷之另一態樣之數量平均分子量之下限值較佳為2500，更佳為2800，進而較佳為3000，且上限值較佳為50000，更佳為10000，進而較佳為8000。藉由將數量平均分子量設為2500以上，除硬化物（樹脂層）之耐熱性、耐擦傷性、接著性提高以外，於製成未硬化或半硬化之樹脂層時之表面容易變得不黏著，耐黏連性提高，容易捲取成輓。藉由將數量平均分子量設為50000以下，有與硬化性組成物中之其他成分之相溶性提高，硬化物（樹脂層）之耐熱性進一步提高之傾向。

**【0100】** 本發明之聚有機倍半矽氧烷之利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算之分子量分散度（ $M_w/M_n$ ）並無特別限定，可自1.0~4.0之範圍中適當加以選擇。分子量分散度之下限值較佳為1.0，更佳為1.1，進而較佳為1.2。藉由將分子量分散度設為1.1以上，有容易成為液狀，使用性提高之傾向。另一方面，分子量分散度之上限值較佳為4.0，更佳為3.0，進而較佳為2.5（例如較佳為3.0，更佳為2.0，進而較佳為1.9）。藉由將分子量分散度設為4.0以下（例如3.0以下），

有硬化物（樹脂層）之表面硬度或接著性進一步增高之傾向。

【0101】 再者，本發明之聚有機倍半矽氧烷之數量平均分子量、分子量分散度可藉由下述裝置及條件進行測定。

測定裝置：商品名「LC-20AD」（島津製作所股份有限公司製造）

管柱：Shodex KF-801×2根、KF-802及KF-803（昭和電工股份有限公司製造）

測定溫度：40℃

溶離液：THF、試樣濃度0.1～0.2重量%

流量：1 mL/min

偵測器：UV-VIS偵測器（商品名「SPD-20A」、島津製作所股份有限公司製造）

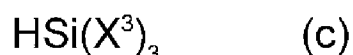
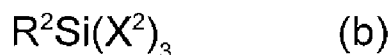
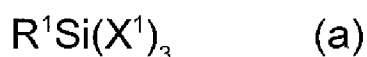
分子量：標準聚苯乙烯換算

【0102】 本發明之聚有機倍半矽氧烷於空氣環境下之5%重量減少溫度（ $T_{d5}$ ）並無特別限定，較佳為330℃以上（例如330～450℃），更佳為340℃以上，進而較佳為350℃以上。藉由5%重量減少溫度為330℃以上，有硬化物（樹脂層）之耐熱性進一步提高之傾向。尤其是藉由本發明之聚有機倍半矽氧烷之上述比率[T3體/T2體]為5以上且500以下，數量平均分子量為1000～50000，分子量分散度為1.0～4.0者，而將其5%重量減少溫度控制為330℃以上。再者，5%重量減少溫度係以一定之升溫速度加熱時，於減少了加熱前之重量之5%的時間點之溫度，成為耐熱性之指標。上述5%重量減少溫度可藉由TGA（熱重量分析），於空氣環境下，於升溫速度5℃/min之條件下測定。

【0103】 本發明之聚有機倍半矽氧烷可藉由公知或慣用之聚矽氧烷之製造方法而製造，並無特別限定，例如可藉由使1種或2種以上之水解性矽烷化合物進行水解及縮合之方法而製造。其中，作為上述水解性矽烷化合物，必須使用用以形成上述式（1）所表示之構成單元之水解性三官能矽烷化合物（下述式

(a) 所表示之化合物) 作為必需之水解性矽烷化合物。

【0104】 更具體而言, 例如藉由使作為用以形成本發明之聚有機倍半矽氧烷中之倍半矽氧烷構成單元 (T單元) 之水解性矽烷化合物的下述式 (a) 所表示之化合物、進而視需要之下述式 (b) 所表示之化合物、下述式 (c) 所表示之化合物進行水解及縮合之方法, 可製造本發明之聚有機倍半矽氧烷。



【0105】 上述式 (a) 所表示之化合物係形成本發明之聚有機倍半矽氧烷中之式 (1) 所表示之構成單元之化合物。式 (a) 中之 $R^1$ 與上述式 (1) 中之 $R^1$ 相同, 表示含有陽離子聚合性官能基之基。即, 作為式 (a) 中之 $R^1$ , 其係較佳為上述式 (1a) 所表示之基、上述式 (1b) 所表示之基、上述式 (1c) 所表示之基、上述式 (1d) 所表示之基, 更佳為上述式 (1a) 所表示之基、上述式 (1c) 所表示之基, 進而較佳為上述式 (1a) 所表示之基, 尤佳為上述式 (1a) 所表示, 且 $R^{1a}$ 為伸乙基之基[其中尤其為, 2-(3',4'-環氧環己基)乙基]。

【0106】 上述式 (a) 中之 $X^1$ 表示烷氧基或鹵素原子。作為 $X^1$ 中之烷氧基, 例如可列舉: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等碳數1~4之烷氧基等。又, 作為 $X^1$ 中之鹵素原子, 例如可列舉: 氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中, 作為 $X^1$ , 較佳為烷氧基, 更佳為甲氧基、乙氧基。再者, 3個 $X^1$ 可分別相同, 亦可不同。

【0107】 上述式 (b) 所表示之化合物係形成本發明之聚有機倍半矽氧烷

中之式(2)所表示之構成單元之化合物。式(b)中之 $R^2$ 與上述式(2)中之 $R^2$ 相同，表示經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之烷基、或經取代或未經取代之烯基。即，作為式(b)中之 $R^2$ ，較佳為經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基，更佳為經取代或未經取代之芳基，進而較佳為苯基。

**【0108】** 上述式(b)中之 $X^2$ 表示烷氧基或鹵素原子。作為 $X^2$ 之具體例，可列舉作為 $X^1$ 而例示者。其中，作為 $X^2$ ，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。再者，3個 $X^2$ 可分別相同，亦可不同。

**【0109】** 上述式(c)所表示之化合物係形成本發明之聚有機倍半矽氧烷中之式(3)所表示之構成單元之化合物。上述式(c)中之 $X^3$ 表示烷氧基或鹵素原子。作為 $X^3$ 之具體例，可列舉作為 $X^1$ 而例示者。其中，作為 $X^3$ ，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。再者，3個 $X^3$ 可分別相同，亦可不同。

**【0110】** 作為上述水解性矽烷化合物，可併用上述式(a)~(c)所表示之化合物以外之水解性矽烷化合物。例如可列舉：上述式(a)~(c)所表示之化合物以外之水解性三官能矽烷化合物、形成M單元之水解性單官能矽烷化合物、形成D單元之水解性二官能矽烷化合物、形成Q單元之水解性四官能矽烷化合物等。

**【0111】** 上述水解性矽烷化合物之使用量或組成可根據所需之本發明之聚有機倍半矽氧烷之結構而適當加以調整。例如，上述式(a)所表示之化合物之使用量並無特別限定，相對於所使用之水解性矽烷化合物之總量(100莫耳%)，較佳為55~100莫耳%，更佳為65~100莫耳%，進而較佳為80~99莫耳%。

**【0112】** 又，上述式(b)所表示之化合物之使用量並無特別限定，相對於所使用之水解性矽烷化合物之總量(100莫耳%)，較佳為0~70莫耳%，更佳

為0~60莫耳%，進而較佳為0~40莫耳%，尤佳為1~15莫耳%。

【0113】 進而，式(a)所表示之化合物與式(b)所表示之化合物相對於所使用之水解性矽烷化合物之總量(100莫耳%)之比率(總量之比率)並無特別限定，較佳為60~100莫耳%，更佳為70~100莫耳%，進而較佳為80~100莫耳%。

【0114】 又，於併用2種以上作為上述水解性矽烷化合物之情形時，該等水解性矽烷化合物之水解及縮合反應可同時進行，亦可逐次進行。於逐次進行上述反應之情形時，進行反應之順序並無特別限定。

【0115】 上述水解性矽烷化合物之水解及縮合反應能夠以1階段進行，亦可分成2階段以上進行。例如，為了高效率地製造上述比率[T3體/T2體]未達20及/或數量平均分子量未達2500之本發明之聚有機倍半矽氧烷(以下，有時稱為「低分子量聚有機倍半矽氧烷」)，較佳為以1階段進行水解及縮合反應。又，為了高效率地製造上述比率[T3體/T2體]為20以上及/或數量平均分子量為2500以上之本發明之聚有機倍半矽氧烷(以下，有時稱為「高分子量聚有機倍半矽氧烷」)，較佳為以2階段以上(較佳為2階段)進行水解及縮合反應，即，將上述低分子量聚有機倍半矽氧烷作為原料，進而進行1次以上之水解及縮合反應。以下，對藉由以1階段進行水解性矽烷化合物之水解及縮合反應而獲得低分子量聚有機倍半矽氧烷，進而使低分子量聚有機倍半矽氧烷進行水解及縮合反應，而獲得高分子量聚有機倍半矽氧烷之態樣進行說明，但本發明之聚有機倍半矽氧烷之製造方法並不限定於此。

【0116】 於以2階段進行本發明之水解及縮合反應之情形時，較佳為於第1階段之水解及縮合反應中，可獲得上述比率[T3體/T2體]為5以上且未達20，數量平均分子量為1000以上且未達2500之低分子量聚有機倍半矽氧烷，且於第2階段中，藉由進而使該低分子量聚有機倍半矽氧烷進行水解及縮合反應，可獲得上

述比率[T3體/T2體]為20以上且500以下，數量平均分子量為2500以上且50000以下之高分子量聚有機倍半矽氧烷。

**【0117】** 第1階段之水解及縮合反應可於溶劑之存在下進行，亦可於非存在下進行。其中較佳為於溶劑之存在下進行。作為上述溶劑，例如可列舉：苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烴；二乙醚、二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷等醚；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等酯；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺；乙腈、丙腈、苯甲腈等腈；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇等。作為上述溶劑，其中，較佳為酮、醚。再者，溶劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

**【0118】** 第1階段之水解及縮合反應中之溶劑之使用量並無特別限定，可相對於水解性矽烷化合物之總量100重量份，於0~2000重量份之範圍內，根據所需之反應時間等適當加以調整。

**【0119】** 第1階段之水解及縮合反應較佳為於觸媒及水之存在下進行。上述觸媒可為酸性觸媒，亦可為鹼性觸媒，為了抑制環氧基等陽離子聚合性官能基之分解，較佳為鹼性觸媒。作為上述酸性觸媒，例如可列舉：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等無機酸；磷酸鹽；乙酸、甲酸、三氟乙酸等羧酸；甲磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸等磺酸；活性白土等固體酸；氯化鐵等路易斯酸等。作為上述鹼性觸媒，例如可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銫等鹼金屬之氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇等鹼土金屬之氫氧化物；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻等鹼金屬之碳酸鹽；碳酸鎂等鹼土金屬之碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫銻等鹼金屬之碳酸氫鹽；乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銻等鹼金屬之有機酸鹽（例如乙酸鹽）；乙酸鎂等鹼土金屬之有機酸鹽（例如乙酸鹽）；甲醇鋰、甲醇鈉、乙醇鈉、異丙醇鈉、乙醇鉀、第三丁醇鉀等鹼金屬之烷氧化物；酚鈉等鹼金屬之酚鹽；三乙



基胺、N-甲基哌啶、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二吡雙環[4.3.0]壬-5-烯等胺類（三級胺等）；吡啶、2,2'-聯吡啶、1,10-啡啉等含氮芳香族雜環化合物等。再者，觸媒可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。又，觸媒亦可於溶解或分散於水或溶劑等中之狀態下使用。

**【0120】** 第1階段之水解及縮合反應中之上述觸媒之使用量並無特別限定，可相對於水解性矽烷化合物之總量1莫耳，於0.002~0.200莫耳之範圍內適當加以調整。

**【0121】** 第1階段之水解及縮合反應時之水之使用量並無特別限定，可相對於水解性矽烷化合物之總量1莫耳，於0.5~20莫耳之範圍內適當加以調整。

**【0122】** 第1階段之水解及縮合反應中之上述水之添加方法並無特別限定，可一次添加所使用之水之總量（全部使用量），亦可逐次地添加。於逐次地添加時，可連續地添加，亦可間斷地添加。

**【0123】** 作為第1階段之水解及縮合反應之反應條件，尤其重要的是選擇如低分子量聚有機倍半矽氧烷之上述比率[T3體/T2體]成為5以上且未達20之反應條件。第1階段之水解及縮合反應之反應溫度並無特別限定，較佳為40~100℃，更佳為45~80℃。藉由將反應溫度控制為上述範圍，有可更有效率地將上述比率[T3體/T2體]控制為5以上且未達20之傾向。又，第1階段之水解及縮合反應之反應時間並無特別限定，較佳為0.1~10小時，更佳為1.5~8小時。又，第1階段之水解及縮合反應可於常壓下進行，亦可於加壓下或於減壓下進行。再者，第1階段之水解及縮合反應時之環境並無特別限定，例如可為氮氣環境、氬氣環境等非活性氣體環境下、空氣下等氧存在下等中之任一種，較佳為非活性氣體環境下。

**【0124】** 藉由上述第1階段之水解及縮合反應，可獲得低分子量聚有機倍半矽氧烷。於上述第1階段之水解及縮合反應之結束後，為了抑制環氧基之開環

等陽離子聚合性官能基之分解，較佳為對觸媒進行中和。又，例如可藉由水洗、酸洗淨、鹼洗淨、過濾、濃縮、蒸餾、萃取、晶析、再結晶、管柱層析法等分離手段、或組合有該等之分離手段等將低分子量聚有機倍半矽氧烷分離精製。

**【0125】** 藉由使藉由第1階段之水解及縮合反應而獲得之低分子量聚有機倍半矽氧烷進行第2階段之水解及縮合反應，可製造高分子量聚有機倍半矽氧烷。

第2階段之水解及縮合反應可於溶劑之存在下進行，亦可於非存在下進行。於在溶劑之存在下進行第2階段之水解及縮合反應之情形時，可使用於第1階段之水解及縮合反應中所列舉之溶劑。作為第2階段之水解及縮合反應之溶劑，可直接使用含有第1階段之水解及縮合反應之反應溶劑、萃取溶劑等之低分子量聚有機倍半矽氧烷、或將一部分蒸餾去除所得者。再者，溶劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

**【0126】** 於在第2階段之水解及縮合反應中使用溶劑之情形時，其使用量並無特別限定，可相對於低分子量聚有機倍半矽氧烷100重量份，於0~2000重量份之範圍內，根據所需之反應時間等適當加以調整。

**【0127】** 第2階段之水解及縮合反應較佳為於觸媒及水之存在下進行。上述觸媒可使用第1階段之水解及縮合反應中所列舉之觸媒，為了抑制環氧基等陽離子聚合性官能基之分解，較佳為鹼性觸媒，進而較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銫等鹼金屬之氫氧化物；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銫等鹼金屬之碳酸鹽。再者，觸媒可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。又，觸媒亦可於溶解或分散於水或溶劑等中之狀態下使用。

**【0128】** 第2階段之水解及縮合反應中之上述觸媒之使用量並無特別限定，可相對於低分子量聚有機倍半矽氧烷(1000000 ppm)，於較佳為0.01~10000 ppm、更佳為0.1~1000 ppm之範圍內適當加以調整。

【0129】 第2階段之水解及縮合反應時之水之使用量並無特別限定，可相對於低分子量聚有機倍半矽氧烷（1000000 ppm），於較佳為10~100000 ppm、更佳為100~20000 ppm之範圍內適當加以調整。若水之使用量大於100000 ppm，則有高分子量聚有機倍半矽氧烷之比率[T3體/T2體]或數量平均分子量不易控制為特定之範圍之傾向。

【0130】 第2階段之水解及縮合反應中之上述水之添加方法並無特別限定，可一次添加所使用之水之總量（全部使用量），亦可逐次地添加。於逐次地添加時，可連續地添加，亦可間斷地添加。

【0131】 作為第2階段之水解及縮合反應之反應條件，尤其重要的是選擇如高分子量聚有機倍半矽氧烷之上述比率[T3體/T2體]成為20以上且500以下，且數量平均分子量成為2500~50000之反應條件。第2階段之水解及縮合反應之反應溫度係根據所使用之觸媒而變動，並無特別限定，較佳為5~200°C，更佳為30~100°C。藉由將反應溫度控制為上述範圍，有可更有效率地將上述比率[T3體/T2體]、數量平均分子量控制為所需之範圍之傾向。又，第2階段之水解及縮合反應之反應時間並無特別限定，較佳為0.5~1000小時，更佳為1~500小時。

又，藉由一邊於上述反應溫度之範圍內進行水解及縮合反應，一邊適時進行取樣，並一邊監視上述比率[T3體/T2體]、數量平均分子量，一邊進行反應，亦可獲得具有所需之比率[T3體/T2體]、數量平均分子量之高分子量聚有機倍半矽氧烷。

【0132】 第2階段之水解及縮合反應可於常壓下進行，亦可於加壓下或於減壓下進行。再者，第2階段之水解及縮合反應時之環境並無特別限定，例如可為氮氣環境、氬氣環境等非活性氣體環境下、空氣下等氧存在下等中之任一種，較佳為非活性氣體環境下。

【0133】 藉由上述第2階段之水解及縮合反應，可獲得高分子量聚有機倍

半矽氧烷。於上述第2階段之水解及縮合反應之結束後，為了抑制環氧基之開環等陽離子聚合性官能基之分解，較佳為對觸媒進行中和。又，例如可藉由水洗、酸洗淨、鹼洗淨、過濾、濃縮、蒸餾、萃取、晶析、再結晶、管柱層析法等分離手段、或組合有該等之分離手段等將高分子量聚有機倍半矽氧烷分離精製。

**【0134】** 本發明之聚有機倍半矽氧烷由於具有上述構成，故而使含有該聚有機倍半矽氧烷作為必需成分之硬化性組成物硬化而成之樹脂層被賦予較高之表面硬度及優異之彎曲耐久性，容易形成充分滿足上述（條件1~5）之樹脂層。

**【0135】** 於本發明之硬化性組成物中，本發明之聚有機倍半矽氧烷可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

**【0136】** 本發明之硬化性組成物中之本發明之聚有機倍半矽氧烷之含量（摻含量）並無特別限定，相對於除溶劑以外之硬化性組成物之總量（100重量%），較佳為50重量%以上且未達100重量%，更佳為60~99重量%，進而較佳為70~95重量%。藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷之含量設為50重量%以上，有硬化物（樹脂層）之表面硬度或接著性進一步提高之傾向。另一方面，藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷之含量設為未達100重量%（例如95重量%以下），可含有硬化觸媒、下述分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物、環氧化合物或含氟之光聚合性樹脂等，藉此有可更有效率地進行硬化性組成物之硬化，並且表面硬度・彎曲耐久性提高之傾向。

**【0137】** 本發明之聚有機倍半矽氧烷相對於本發明之硬化性組成物中所含之陽離子硬化性化合物之總量（100重量%）之比率並無特別限定，較佳為60~99重量%，更佳為65~98重量%，進而較佳為70~95重量%。藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷之含量設為60重量%以上，有硬化物（樹脂層）之表面硬度或接著性進一步提高之傾向。另一方面，藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷之含量設為99重量%以下，可含有下述分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以

上之光聚合性官能基之化合物或環氧化合物等，藉此有表面硬度・彎曲耐久性提高之傾向。

**【0138】** (硬化觸媒)

本發明之硬化性組成物較佳為進而含有硬化觸媒。其中，就可進一步縮短至變得不黏著為止之硬化時間之方面而言，尤佳為含有陽離子聚合起始劑或自由基聚合起始劑作為硬化觸媒。

**【0139】** 上述陽離子聚合起始劑係可開始或促進本發明之聚有機倍半矽氧烷等陽離子硬化性化合物之陽離子聚合反應之化合物。作為上述陽離子聚合起始劑，並無特別限定，例如可列舉光陽離子聚合起始劑（光酸產生劑）、熱陽離子聚合起始劑（熱酸產生劑）等。

**【0140】** 作為上述光陽離子聚合起始劑，可使用公知或慣用之光陽離子聚合起始劑，例如可列舉：銻鹽（銻離子與陰離子之鹽）、銻鹽（銻離子與陰離子之鹽）、硒鹽（硒離子與陰離子之鹽）、鉍鹽（鉍離子與陰離子之鹽）、鎘鹽（鎘離子與陰離子之鹽）、過渡金屬錯合物離子與陰離子之鹽等。該等可單獨使用一種或組合兩種以上而使用。

**【0141】** 作為上述銻鹽，例如可列舉：[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銻三(五氟乙基)三氟磷酸鹽、三苯基銻鹽、三對甲苯基銻鹽、三鄰甲苯基銻鹽、三(4-甲氧基苯基)銻鹽、1-萘基二苯基銻鹽、2-萘基二苯基銻鹽、三(4-氟苯基)銻鹽、三-1-萘基銻鹽、三-2-萘基銻鹽、三(4-羥基苯基)銻鹽、二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻鹽、4-(對甲苯硫基)苯基二(對苯基)銻鹽等三芳基銻鹽；二苯基苯甲醯甲基銻鹽、二苯基4-硝基苯甲醯甲基銻鹽、二苯基苄基銻鹽、二苯基甲基銻鹽等二芳基銻鹽；苯基甲基苄基銻鹽、4-羥基苯基甲基苄基銻鹽、4-甲氧基苯基甲基苄基銻鹽等單芳基銻鹽；二甲基苯甲醯甲基銻鹽、苯甲醯甲基四氫噻吩鎘(phenacyl tetrahydrothiophenium)鹽、二甲基苄基銻鹽等三烷基銻鹽等。

【0142】 作為上述二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻鹽，例如可使用二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻六氟銻酸鹽、二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻六氟磷酸鹽等。

【0143】 作為上述銻鹽，例如可列舉：商品名「UV9380C」(Momentive Performance Materials Japan LLC製造、雙(4-十二烷基苯基)銻=六氟銻酸鹽45%烷基縮水甘油醚溶液)、商品名「RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074」(Rhodia Japan股份有限公司製造、四(五氟苯基)硼酸鹽=[(1-甲基乙基)苯基](甲基苯基)銻)、商品名「WPI-124」(和光純藥工業股份有限公司製造)、二苯基銻鹽、二對甲苯基銻鹽、雙(4-十二烷基苯基)銻鹽、雙(4-甲氧基苯基)銻鹽等。

【0144】 作為上述硒鹽，例如可列舉：三苯基硒鹽、三對甲苯基硒鹽、三鄰甲苯基硒鹽、三(4-甲氧基苯基)硒鹽、1-萘基二苯基硒鹽等三芳基硒鹽；二苯基苯甲醯甲基硒鹽、二苯基苄基硒鹽、二苯基甲基硒鹽等二芳基硒鹽；苯基甲基苄基硒鹽等單芳基硒鹽；二甲基苯甲醯甲基硒鹽等三烷基硒鹽等。

【0145】 作為上述銻鹽，例如可列舉：四甲基銻鹽、乙基三甲基銻鹽、二乙基二甲基銻鹽、三乙基甲基銻鹽、四乙基銻鹽、三甲基-正丙基銻鹽、三甲基-正丁基銻鹽等四烷基銻鹽；N,N-二甲基吡咯啉銻鹽、N-乙基-N-甲基吡咯啉銻鹽等吡咯啉銻 (pyrrolidinium) 鹽；N,N'-二甲基咪唑啉銻鹽、N,N'-二乙基咪唑啉銻鹽等咪唑啉銻 (imidazolinium) 鹽；N,N'-二甲基四氫嘧啶銻鹽、N,N'-二乙基四氫嘧啶銻鹽等四氫嘧啶銻 (tetrahydropyrimidinium) 鹽；N,N-二甲基嗎福啉銻鹽、N,N-二乙基嗎福啉銻鹽等嗎福啉銻 (morpholinium) 鹽；N,N-二甲基哌啶銻鹽、N,N-二乙基哌啶銻鹽等哌啶銻 (piperidinium) 鹽；N-甲基吡啶銻鹽、N-乙基吡啶銻鹽等吡啶銻 (pyridinium) 鹽；N,N'-二甲基咪唑銻鹽等咪唑銻 (imidazolium) 鹽；N-甲基喹啉銻鹽等喹啉銻 (quinolium) 鹽；N-甲基異喹啉銻鹽等異喹啉銻鹽；苄基苯并噻唑銻鹽等噻唑銻 (thiazonium) 鹽；苄基吡啶銻鹽等吡啶銻 (acridinium) 鹽等。

【0146】 作為上述磷鹽，例如可列舉：四苯基磷鹽、四對甲苯基磷鹽、四(2-甲氧基苯基)磷鹽等四芳基磷鹽；三苯基苄基磷鹽等三芳基磷鹽；三乙基苄基磷鹽、三丁基苄基磷鹽、四乙基磷鹽、四丁基磷鹽、三乙基苯甲醯甲基磷鹽等四烷基磷鹽等。

【0147】 作為上述過渡金屬錯合物離子之鹽，例如可列舉： $(\eta^5\text{-環戊二烯基})(\eta^6\text{-甲苯})\text{Cr}^+$ 、 $(\eta^5\text{-環戊二烯基})(\eta^6\text{-二甲苯})\text{Cr}^+$ 等鉻錯合物陽離子之鹽； $(\eta^5\text{-環戊二烯基})(\eta^6\text{-甲苯})\text{Fe}^+$ 、 $(\eta^5\text{-環戊二烯基})(\eta^6\text{-二甲苯})\text{Fe}^+$ 等鐵錯合物陽離子之鹽等。

【0148】 作為構成上述鹽之陰離子，例如可列舉： $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、磺酸根陰離子（三氟甲磺酸根陰離子、五氟乙磺酸根陰離子、九氟丁磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子、對甲苯磺酸根陰離子等）、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、過鹵酸根離子、鹵化磺酸根離子、硫酸根離子、碳酸根離子、鋁酸根離子、六氟鈹酸根離子、羧酸根離子、芳基硼酸根離子、硫氰酸根離子、硝酸根離子等。

【0149】 作為上述熱陽離子聚合起始劑，例如可列舉：芳基銻鹽、芳基鎳鹽、丙二烯-離子錯合物、四級銨鹽、鋁螯合物、三氟化硼胺錯合物等。

【0150】 作為上述芳基銻鹽，例如可列舉六氟銻酸鹽等。於本發明之硬化性組成物中，例如可使用商品名「SP-66」、「SP-77」（以上為ADEKA股份有限公司製造）；商品名「San-Aid SI-60L」、「San-Aid SI-80L」、「San-Aid SI-100L」、「San-Aid SI-150L」（以上為三新化學工業股份有限公司製造）等市售品。作為上述鋁螯合物，例如可列舉乙醯乙酸乙基鋁二異丙酯、三(乙基乙醯乙酸)鋁等。又，作為上述三氟化硼胺錯合物，例如可列舉：三氟化硼單乙基胺錯合物、三氟化硼咪唑錯合物、三氟化硼哌啶錯合物等。

【0151】 再者，於本發明之硬化性組成物中，硬化觸媒可單獨使用一種，

亦可組合兩種以上而使用。

**【0152】** 本發明之硬化性組成物中之上述硬化觸媒之含量(摻含量)並無特別限定,相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷100重量份,較佳為0.01~3.0重量份,更佳為0.05~3.0重量份,進而較佳為0.1~1.0重量份(例如為0.3~1.0重量份)。藉由將硬化觸媒之含量設為0.01重量份以上,有可有效率地充分地進行硬化反應,硬化物(樹脂層)之表面硬度或接著性進一步提高之傾向。另一方面,藉由將硬化觸媒之含量設為3.0重量份以下,有硬化性組成物之保存性進一步提高,或抑制硬化物(樹脂層)之著色之傾向。

**【0153】** (分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物)

本發明之硬化性組成物較佳含有分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物(以下,有時稱為「化合物A」)。藉由本發明之硬化性組成物含有本發明之聚有機倍半矽氧烷及化合物A,可有效地提高製成硬化物時之交聯密度,容易對硬化物(樹脂層)賦予較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性。

**【0154】** 化合物A所具有之「熱聚合性官能基」只要為藉由熱對化合物A賦予聚合性之官能基,則並無特別限定,例如可列舉:羥基、環氧基、氧環丁基、乙烯醚基等,就本發明之樹脂層之表面硬度、彎曲耐久性之觀點而言,較佳為羥基、環氧基。再者,於化合物A具有2個以上之熱聚合性官能基之情形時,該等熱聚合性官能基可分別相同,亦可不同。

**【0155】** 化合物A所具有之「光聚合性官能基」只要係藉由光(例如紫外線)對化合物A賦予聚合性之官能基,則並無特別限定,例如可列舉(甲基)丙烯酸醯基、乙烯基等,就本發明之樹脂層之表面硬度、彎曲耐久性之觀點而言,較佳為(甲基)丙烯酸醯基。再者,於化合物A具有2個以上之光聚合性官能基之情形



時，該等光聚合性官能基可分別相同，亦可不同。

**【0156】** 只要化合物A於1分子內所具有之熱聚合性官能基之數量為1個以上即可，並無特別限定，例如較佳為1~5個，更佳為1~3個，進而較佳為1個或2個。又，只要化合物A於1分子內所具有之光聚合性官能基之數量為1個以上即可，並無特別限定，例如較佳為1~5個，更佳為1~3個，進而較佳為1個或2個。

**【0157】** 化合物A之熱聚合性官能基之官能基當量並無特別限定，較佳為50~500，更佳為80~480，進而較佳為120~450。若上述官能基當量未達50，則存在硬化物（樹脂層）之彎曲耐久性變得不充分之情形。另一方面，若上述官能基當量超過500，則存在硬化物（樹脂層）之表面硬度降低之情形。再者，化合物A之熱聚合性官能基之官能基當量可藉由下述式算出。

[熱聚合性官能基之官能基當量]=[化合物A之分子量]/[化合物A所具有之熱聚合性官能基之數量]

**【0158】** 化合物A之光聚合性官能基之官能基當量並無特別限定，較佳為50~500，更佳為80~480，進而較佳為120~450。若上述官能基當量未達50，則存在硬化物（樹脂層）之彎曲耐久性變得不充分之情形。另一方面，若上述官能基當量超過500，則存在硬化物（樹脂層）之表面硬度降低之情形。再者，化合物A之光聚合性官能基之官能基當量可藉由下述式算出。

[光聚合性官能基之官能基當量]=[化合物A之分子量]/[化合物A所具有之光聚合性官能基之數量]

**【0159】** 作為化合物A，具體而言，例如可列舉：(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、三丙二醇二縮水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯（使(甲基)丙烯酸與三丙二醇二縮水甘油醚之兩個環氧基反應而獲得之化合物）、三丙二醇二縮水甘油醚半(甲基)丙烯酸酯（使(甲基)丙烯酸與三丙二醇二縮

水甘油醚之一個環氧基反應而獲得之化合物)、雙酚A環氧二(甲基)丙烯酸酯(使(甲基)丙烯酸與雙酚A二縮水甘油醚之兩個環氧基反應而獲得之化合物)、雙酚A環氧半(甲基)丙烯酸酯(使(甲基)丙烯酸或其衍生物與雙酚A二縮水甘油醚之一個環氧基反應而獲得之化合物)、雙酚F環氧二(甲基)丙烯酸酯、雙酚F環氧半(甲基)丙烯酸酯、雙酚S環氧二(甲基)丙烯酸酯、雙酚S環氧半(甲基)丙烯酸酯等1分子內具有環氧基及/或羥基與(甲基)丙烯醯基之化合物;(甲基)丙烯酸3-氧環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-3-氧環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-乙基-3-氧環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-丁基-3-氧環丁基甲酯、(甲基)丙烯酸3-己基-3-氧環丁基甲酯等1分子內具有氧環丁基與(甲基)丙烯醯基之化合物;(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-乙基氧基甲基丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-3-乙基氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1,1-二甲基-2-乙基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙基氧基丁酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙基氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-乙基氧基環己酯、(甲基)丙烯酸6-乙基氧基己酯、(甲基)丙烯酸4-乙基氧基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸3-乙基氧基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基氧基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸對乙基氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸間乙基氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸鄰乙基氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基異丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基乙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基異丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基異丙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基乙氧基異丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基異丙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基異丙氧基異丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氧基乙氧基乙氧基)丙酯、

(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基異丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基異丙氧基異丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基異丙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基異丙氧基異丙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(異丙烯氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(異丙烯氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(異丙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(異丙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇單乙烯醚、(甲基)丙烯酸聚丙二醇單乙烯醚等1分子內具有乙烯醚基與(甲基)丙烯醯基之化合物等。

【0160】 就硬化物(樹脂層)之彎曲耐久性及表面硬度之觀點而言,作為化合物A,較佳為於1分子內具有作為熱聚合性官能基之環氧基及/或羥基、與作為光聚合性官能基之(甲基)丙烯醯基之化合物,具體而言,較佳為(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、三丙二醇二縮水甘油醚半(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧半(甲基)丙烯酸酯、雙酚F環氧半(甲基)丙烯酸酯、雙酚S環氧半(甲基)丙烯酸酯等。

【0161】 再者,本發明之硬化性組成物中化合物A可單獨使用一種,亦可組合兩種以上而使用。化合物A可藉由公知之方法而製造,例如可藉由使1分子內具有2個以上之熱聚合性官能基(例如環氧基、羥基)之化合物之該熱聚合性官能基之一部分與具有光聚合性官能基之羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸等)或其衍生物反應之方法等而獲得。又,作為上述化合物A,例如可使用商品名「Lightester G」、「Epoxy Ester 200PA」、「Epoxy Ester 200PA-E5」(以上為共榮社化學股份有限公司製造)、商品名「NK OLIGO EA1010N」(新中村化學工業股

份有限公司製造)等市售品。

**【0162】** 本發明之硬化性組成物中之上述化合物A之含量(摻含量)並無特別限定,以固形物成分計,相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷100重量份,較佳為1~100重量份,更佳為3~75重量份,進而較佳為5~50重量份。藉由將化合物A之含量設為1重量份以上,有硬化物(樹脂層)之彎曲耐久性進一步提高之傾向。另一方面,藉由將化合物A之含量設為100重量份以下,有可維持硬化物(樹脂層)之表面硬度之傾向。

**【0163】** (含氟之光聚合性樹脂)

本發明之硬化性組成物較佳含有含氟之光聚合性樹脂。含氟之光聚合性樹脂為分子內具有氟脂肪族烴骨架等含氟之基與光聚合性官能基之樹脂(低聚物)。藉由本發明之硬化性組成物含有本發明之聚有機倍半矽氧烷或化合物A及含氟之光聚合性樹脂,可有效地提高製成硬化物時之樹脂層表面之交聯密度,具有提高硬化物(樹脂層)之表面之平滑性等外觀,提高表面硬度、耐擦傷性及防污性之性質。尤其是藉由將含氟之光聚合性樹脂與化合物A一併摻合至本發明之硬化性組成物中,其效果變得顯著。

**【0164】** 作為含氟之光聚合性樹脂所具有之光聚合性官能基,可列舉與上述化合物A所具有之「光聚合性官能基」相同者,就本發明之樹脂層之耐擦傷性、防污性之觀點而言,較佳為(甲基)丙烯酸酯基。再者,於含氟之光聚合性樹脂具有2個以上之光聚合性官能基之情形時,該等光聚合性官能基可分別相同,亦可不同。

**【0165】** 只要上述含氟之光聚合性樹脂於1分子內所具有之光聚合性官能基之數量為1個以上即可,並無特別限定,例如較佳為1~5個,更佳為1~3個。

**【0166】** 上述含氟之光聚合性樹脂所具有之「含氟之基」只要係具有氟原子者,則並無特別限定,例如可列舉具有氟脂肪族烴骨架者。作為氟脂肪族烴

骨架，例如可列舉：氟甲烷、氟乙烷、氟丙烷、氟異丙烷、氟丁烷、氟異丁烷、氟第三丁烷、氟戊烷、氟己烷等氟 $C_{1-10}$ 烷烴等。

【0167】 該等氟脂肪族烴骨架只要至少一部分氫原子被取代為氟原子即可，就可提高樹脂層之耐擦傷性、滑動性及防污性之觀點而言，較佳為所有氫原子被取代為氟原子之全氟脂肪族烴骨架。

【0168】 進而，氟脂肪族烴骨架可形成作為經由醚鍵之重複單元之聚氟伸烷基醚骨架。作為重複單元之氟脂肪族烴基可為選自由氟亞甲基、氟伸乙基、氟伸丙基、氟伸異丙基等氟 $C_{1-4}$ 伸烷基所組成之群中之至少1種。聚氟伸烷基醚單元之重複數（聚合度）例如為10~3000，較佳為30~1000，更佳為50~500。

【0169】 上述含氟之光聚合性樹脂除上述「光聚合性官能基」、「含氟之基」以外，亦可具有含聚矽氧之基。藉由含氟之光聚合性樹脂進而具有含聚矽氧之基，有與本發明之聚有機倍半矽氧烷之親和性提高，進而提高硬化物（樹脂層）之表面硬度、耐擦傷性、防污性之傾向。含聚矽氧之基係具有聚有機矽氧烷骨架之基，只要為由M單元、D單元、T單元、Q單元形成之聚有機矽氧烷即可，通常，較佳地使用由D單元形成之聚有機矽氧烷。作為聚有機矽氧烷之有機基，通常使用 $C_{1-4}$ 烷基、芳基，通用的是甲基、苯基（尤其是甲基）。矽氧烷單元之重複數（聚合度）例如為2~3000，較佳為3~2000，更佳為5~1000。

【0170】 作為上述含氟之光聚合性樹脂，可使用市售品，例如可使用商品名「MEGAFAC RS-56」、「MEGAFAC RS-75」、「MEGAFAC RS-72-K」、「MEGAFAC RS-76-E」、「MEGAFAC RS-76-E」、「MEGAFAC RS-76-NS」、「MEGAFAC RS-78」、「MEGAFAC RS-90」（以上為DIC股份有限公司製造）；商品名「Ftergent 601AD」、「Ftergent 601ADH2」、「Ftergent 602A」、「Ftergent 650AC」、「Ftergent 681」（以上為NEOS股份有限公司製造）等。

【0171】 該等含氟之光聚合性樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而

使用。

【0172】 本發明之硬化性組成物中之上述含氟之光聚合性樹脂之含量(摻含量)並無特別限定，以固形物成分計，相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷100重量份，例如為0.01~15重量份，較佳為0.05~10重量份，更佳為0.01~5重量份，進而較佳為0.2~3重量份。藉由將含氟之光聚合性樹脂之含量設為0.01重量份以上，有硬化物(樹脂層)之耐擦傷性、防污性進一步提高之傾向。

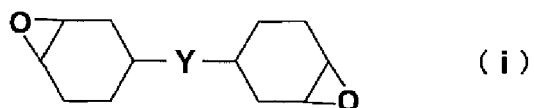
【0173】 (環氧化合物)

上述硬化性組成物可含有本發明之聚有機倍半矽氧烷以外之環氧化合物(以下，有時簡稱為「環氧化合物」)。藉由除本發明之聚有機倍半矽氧烷以外還含有環氧化合物，可形成具有較高之表面硬度，柔軟性、可撓性及加工性優異之硬化物(樹脂層)。

【0174】 作為上述環氧化合物，可使用分子內具有1個以上之環氧基(環氧乙烷環)之公知慣用之化合物，並無特別限定，可列舉：脂環式環氧化合物(脂環式環氧樹脂)、芳香族環氧化合物(芳香族環氧樹脂)、脂肪族環氧化合物(脂肪族環氧樹脂)等。其中，較佳為脂環式環氧化合物。

【0175】 作為上述脂環式環氧化合物，可列舉分子內具有1個以上之脂環與1個以上之環氧基之公知慣用之化合物，並無特別限定，例如可列舉：(1)分子內具有下述環氧基(稱為「脂環環氧基」)之化合物，該環氧基由構成脂環之鄰接之2個碳原子與氧原子所構成；(2)環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物；(3)分子內具有脂環及縮水甘油醚基之化合物(縮水甘油醚型環氧化合物)等。

【0176】 作為上述(1)分子內具有脂環環氧基之化合物，可自公知慣用者之中任意選擇而使用。其中，作為上述脂環環氧基，較佳為環氧環己烷基，尤佳為下述式(i)所表示之化合物。



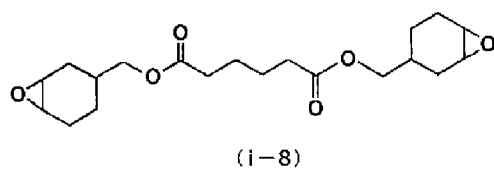
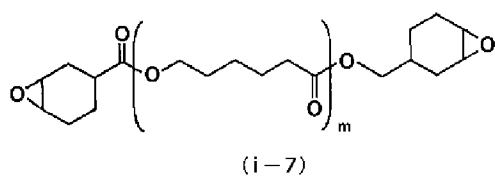
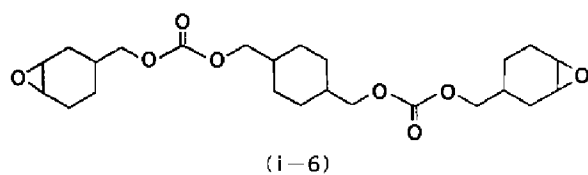
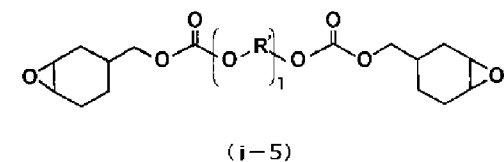
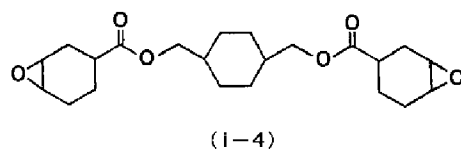
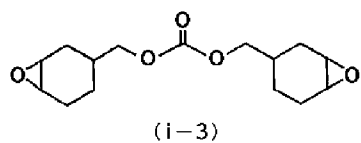
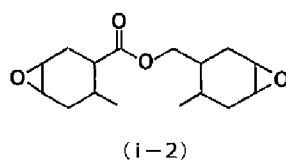
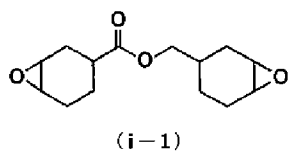
【0177】 上述式 (i) 中，Y 表示單鍵或連結基（具有 1 個以上之原子之二價基）。作為上述連結基，例如可列舉：二價烴基、碳-碳雙鍵之一部分或全部經環氧化之伸烯基、羰基、醚鍵、酯鍵、碳酸酯基、醯胺基、該等複數個連結而成之基等。式 (i) 中之環己烷環之氫原子之 1 個以上可經碳數 1~6 之烷基等取代基取代。

【0178】 作為上述二價烴基，可列舉碳數為 1~18 之直鏈或支鏈狀之伸烷基、二價脂環式烴基等。作為碳數為 1~18 之直鏈或支鏈狀之伸烷基，例如可列舉：亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等。作為上述二價脂環式烴基，例如可列舉：1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、亞環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、亞環己基等二價伸環烷基（包含亞環烷基）等。

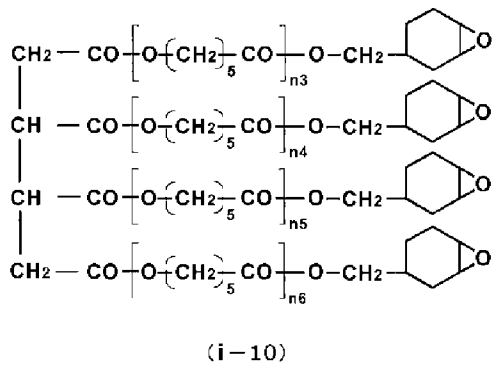
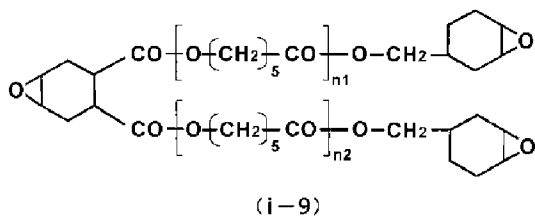
【0179】 作為上述碳-碳雙鍵之一部分或全部經環氧化之伸烯基（有時稱為「環氧化伸烯基」）中之伸烯基，例如可列舉：乙烯基、伸丙烯基、1-伸丁烯基、2-伸丁烯基、伸丁二烯基、伸戊烯基、伸己烯基、伸庚烯基、伸辛烯基等碳數 2~8 之直鏈或支鏈狀之伸烯基等。尤其是作為上述環氧化伸烯基，較佳為碳-碳雙鍵之全部經環氧化之伸烯基，更佳為碳-碳雙鍵之全部經環氧化之碳數 2~4 之伸烯基。

【0180】 作為上述式 (i) 所表示之脂環式環氧化合物之代表性例，可列舉(3,4,3',4'-二環氧基)聯環己烷、下述式 (i-1) ~ (i-10) 所表示之化合物等。再者，下述式 (i-5)、(i-7) 中之 1、m 分別表示 1~30 之整數。下述式 (i-5) 中之 R' 為碳數 1~8 之伸烷基，其中，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基等碳數 1~3 之直鏈或支鏈狀之伸烷基。下述式 (i-9)、(i-10) 中之 n1~n6 分別表示 1

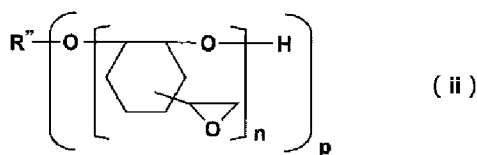
~30之整數。又，作為上述式 (i) 所表示之脂環式環氧化合物，此外例如可列舉：2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、1,2-雙(3,4-環氧環己基)乙烷、2,3-雙(3,4-環氧環己基)環氧乙烷、雙(3,4-環氧環己基)甲基醚等。







【0181】 作為上述（2）環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物，例如可列舉下述式（ii）所表示之化合物等。



【0182】 式（ii）中，R''表示自p元醇之結構式去除p個羟基（-OH）所得之基（p價有機基），p、n分別表示自然數。作為p元醇[R''(OH)<sub>p</sub>]，可列舉2,2-雙(羟基甲基)-1-丁醇等多元醇（碳數1~15之醇等）等。p較佳為1~6，n較佳為1~30，於p為2以上之情形時，各（）內（外側之括弧內）之基中之n可相同亦可不同。作為上述式（ii）所表示之化合物，具體而言，可列舉：2,2-雙(羟基甲基)-1-丁醇之1,2-環氧-4-(2-環氧乙烷基)環己烷加成物[例如可使用商品名「EHPE3150」（Daicel股份有限公司製造）等]等。

【0183】 作為上述（3）分子內具有脂環及縮水甘油醚基之化合物，例如可列舉脂環式醇（尤其是脂環式多元醇）之縮水甘油醚。更詳細而言，例如可列舉：使2,2-雙[4-(2,3-環氧丙氧基)環己基]丙烷、2,2-雙[3,5-二甲基-4-(2,3-環氧丙氧基)環己基]丙烷等雙酚A型環氧化合物氫化而成之化合物（氫化雙酚A型環氧

化合物)；使雙[鄰,鄰-(2,3-環氧丙氧基)環己基]甲烷、雙[鄰,對-(2,3-環氧丙氧基)環己基]甲烷、雙[對,對-(2,3-環氧丙氧基)環己基]甲烷、雙[3,5-二甲基-4-(2,3-環氧丙氧基)環己基]甲烷等雙酚F型環氧化合物氫化而成之化合物(氫化雙酚F型環氧化合物)；氫化聯苯酚型環氧化合物；氫化苯酚酚醛清漆型環氧化合物；氫化甲酚酚醛清漆型環氧化合物；雙酚A之氫化甲酚酚醛清漆型環氧化合物；氫化萘型環氧化合物；由三酚甲烷獲得之環氧化合物之氫化環氧化合物；下述芳香族環氧化合物之氫化環氧化合物等。

【0184】 作為上述芳香族環氧化合物，例如可列舉：藉由雙酚類[例如，雙酚A、雙酚F、雙酚S、萘雙酚等]與表鹵醇(epihalohydrin)之縮合反應而獲得之Epi-Bis型縮水甘油醚型環氧樹脂；藉由使該等Epi-Bis型縮水甘油醚型環氧樹脂與上述雙酚類進而進行加成反應而獲得之高分子量Epi-Bis型縮水甘油醚型環氧樹脂；藉由使酚類[例如，苯酚、甲酚、二甲苯酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚A、雙酚F、雙酚S等]與醛[例如，甲醛、乙醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、柳醛等]進行縮合反應而獲得之多元醇類進而與表鹵醇進行縮合反應所獲得之酚醛清漆·烷基型縮水甘油醚型環氧樹脂；使於萘環之9位鍵結有2個苯酚骨架，且自該等苯酚骨架之羥基去除氫原子所得之氧原子分別直接或經由伸烷氧基鍵結有縮水甘油基之環氧化合物等。

【0185】 作為上述脂肪族環氧化合物，例如可列舉：不具有q價環狀結構之醇(q為自然數)之縮水甘油醚；一元或多元羧酸[例如，乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸、己二酸、癸二酸、順丁烯二酸、伊康酸等]之縮水甘油酯；環氧化亞麻籽油、環氧化大豆油、環氧化蓖麻油等具有雙鍵之油脂之環氧化物；環氧化聚丁二烯等聚烯烴(包含聚二烯烴)之環氧化物等。再者，作為上述不具有q價環狀結構之醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇等一元醇；乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、

三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等二元醇；甘油、二甘油、赤藻糖醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、山梨糖醇等三多以上之多元醇等。又，q元醇可為聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烴多元醇等。

【0186】 上述環氧化合物可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。作為環氧化合物，就硬化物（樹脂層）之表面硬度、彎曲性、彎曲耐久性等觀點而言，較佳為脂環式環氧化合物，更佳為（2）環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物，尤佳為上述式（ii）所表示之化合物[例如可使用商品名「EHPE3150」（Daicel股份有限公司製造）等]。

【0187】 關於上述環氧化合物之含量（摻含量），相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷之總量100重量份，例如為0.5~100重量份，較佳為1~80重量份，更佳為5~50重量份。藉由將上述環氧化合物之含量設為0.5重量份以上，有硬化物（樹脂層）之表面硬度進一步增高，柔軟性、可撓性、加工性、彎曲耐久性更優異之傾向。另一方面，藉由將上述環氧化合物之含量設為100重量份以下，有硬化物之耐擦傷性進一步提高之傾向。

【0188】 （表面具有含(甲基)丙烯醯基之基之二氧化矽粒子）

本發明之硬化性組成物可含有「表面具有含(甲基)丙烯醯基之基之二氧化矽粒子」。表面具有含(甲基)丙烯醯基之基之二氧化矽粒子藉由在二氧化矽粒子之表面存在無數羥基（Si-OH基），且於硬化時該羥基與上述本發明之聚有機倍半矽氧烷進行反應，而提高聚有機倍半矽氧烷於硬化後之交聯密度。又，藉由在硬化時複數個上述二氧化矽粒子中之(甲基)丙烯醯基彼此進行鍵結，而提高硬化後之交聯密度。藉由如此提高硬化後之交聯密度，而提高樹脂層中之耐擦傷性。又，若於樹脂層上設置具有防污性或低反射性等功能之層（功能層），則存在樹脂層與功能層之密接性較弱，而產生功能層之剝離之情形，而存在無所謂再塗

佈性之情形。然而，若使用上述二氧化矽粒子，則可賦予再塗佈性，又，亦可改善對於樹脂層表面之設置上述功能層時之加工性（加工適性）。

【0189】 進而，認為，上述二氧化矽粒子藉由表面具有(甲基)丙烯酸醯基，可賦予硬化性組成物之穩定性。上述所謂穩定性係指於硬化前之硬化性組成物之製備階段中，上述二氧化矽粒子與聚有機倍半矽氧烷進行反應，硬化性組成物之黏度不會明顯上升（凝膠化）或固化。於使用於表面不具有含(甲基)丙烯酸醯基之基等官能基之通常之二氧化矽粒子（ $\text{SiO}_2$ 粒子）之情形時，有二氧化矽粒子彼此凝聚，硬化性組成物進行凝膠化之虞。上述二氧化矽粒子可具有(甲基)丙烯酸醯基以外之官能基（例如聚矽氧改質基）。再者，(甲基)丙烯酸醯基為丙烯酸醯基（丙烯酸基）及甲基丙烯酸醯基（甲基丙烯酸基）之總稱。

【0190】 上述二氧化矽粒子可使用分散於水或有機溶劑等公知或慣用之通常之分散介質之狀態之分散液（dispersion）。又，可使用使具有含(甲基)丙烯酸醯基之基之矽烷偶合劑與二氧化矽粒子反應而成者作為上述二氧化矽粒子。作為上述二氧化矽粒子，例如可使用商品名「BYK-LPX22699」、「NANOBYK-3650」、「NANOBYK-3651」、「NANOBYK-3652」（以上為BYK-Chemie Japan股份有限公司製造）。

【0191】 上述二氧化矽粒子之粒徑例如為1~100 nm，較佳為3~50 nm，更佳為5~30 nm。

【0192】 於本發明之硬化性組成物含有表面具有含(甲基)丙烯酸醯基之基之二氧化矽粒子之情形時，其比率相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷100重量份，例如為0.01~20重量份，較佳為0.05~15重量份，更佳為0.01~10重量份，進而較佳為0.2~5重量份。藉由將上述二氧化矽粒子之比率設為0.01重量份以上，可使樹脂層表面之外觀變得良好，可賦予充分之再塗佈性。又，藉由將二氧化矽粒子之比率設為20重量份以下，可提高樹脂層之表面硬度。

**【0193】** (矽丙烯酸酯)

本發明之硬化性組成物可含有「矽丙烯酸酯」。矽丙烯酸酯（聚矽氧丙烯酸酯）係至少具有矽原子與(甲基)丙烯醯基之添加劑之一種。上述矽丙烯酸酯可具有(甲基)丙烯醯基以外之官能基（例如羥基）。上述矽丙烯酸酯可為矽二丙烯酸酯、矽三丙烯酸酯、矽四丙烯酸酯、矽五丙烯酸酯、矽六丙烯酸酯、矽七丙烯酸酯、矽八丙烯酸酯。上述矽丙烯酸酯藉由與上述聚有機倍半矽氧烷一併用於硬化性組成物中，可有效地提高製成樹脂層時之樹脂層表面之交聯密度，具有提高樹脂層之表面之平滑性等外觀，提高表面硬度、耐擦傷性及防污性之性質。再者，(甲基)丙烯醯基為丙烯醯基（丙烯酸基）及甲基丙烯醯基（甲基丙烯酸基）之總稱。

**【0194】** 上述矽丙烯酸酯可使用分散於有機溶劑（例如丙酮、甲苯、甲醇、乙醇）等公知或慣用之通常之分散介質之狀態之分散液（dispersion）。作為矽丙烯酸酯，例如可使用商品名「KRM8479」、「EBECRYL 350」、「EBECRYL 1360」（Daicel-allnex股份有限公司製造）。

**【0195】** 於本發明之硬化性組成物含有上述矽丙烯酸酯之情形時，其比率相對於上述聚有機倍半矽氧烷100重量份，例如為0.01~15重量份，較佳為0.05~10重量份，更佳為0.01~5重量份，進而較佳為0.2~3重量份。藉由將上述矽丙烯酸酯之比率設為0.01重量份以上，可提高製成樹脂層時之耐擦傷性與防污性。又，藉由將矽丙烯酸酯之比率設為15重量份以下，可進一步提高製成樹脂層時之表面硬度。

**【0196】** 就進一步提高樹脂層之外觀，提高表面硬度，提高耐擦傷性之方面而言，較佳為使用矽丙烯酸酯與表面具有含(甲基)丙烯醯基之基之二氧化矽粒子兩者。關於含有矽丙烯酸酯與上述二氧化矽粒子之兩者之情形時之矽丙烯酸酯與上述二氧化矽粒子之合計之比率，相對於上述聚有機倍半矽氧烷100重量

份，例如為0.01～20重量份，較佳為0.05～15重量份，更佳為0.01～10重量份，進而較佳為0.2～5重量份。藉由將上述比率設為0.01重量份以上，可提高製成樹脂層時之耐擦傷性。又，藉由將上述比率設為20重量份以下，可進一步提高製成樹脂層時之表面硬度。

**【0197】** (調平劑)

本發明之硬化性組成物可具有調平劑。作為上述調平劑，例如可列舉：聚矽氧系調平劑、氟系調平劑、具有羥基之聚矽氧系調平劑等。其中，調平劑係設為不含上述含氟之光聚合性樹脂者。

**【0198】** 作為上述聚矽氧系調平劑，可使用市售之聚矽氧系調平劑，例如可使用商品名「BYK-300」、「BYK-301/302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、「BYK-315」、「BYK-313」、「BYK-320」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345/346」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-3550」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」(以上為BYK-Chemie Japan股份有限公司製造)；商品名「AC FS 180」、「AC FS 360」、「ACS 20」(以上為Algin Chemie製造)；商品名「Polyflow KL-400X」、「Polyflow KL-400HF」、「Polyflow KL-401」、「Polyflow KL-402」、「Polyflow KL-403」、「Polyflow KL-404」(以上為共榮社化學股份有限公司製造)；商品名「KP-323」、「KP-326」、「KP-341」、「KP-104」、「KP-110」、「KP-112」(以上為信越化學工業股份有限公司製造)；商品名「LP-7001」、「LP-7002」、「8032 ADDITIVE」、「57 ADDITIVE」、「L-7604」、「FZ-2110」、「FZ-2105」、「67 ADDITIVE」、「8618 ADDITIVE」、「3 ADDITIVE」、「56 ADDITIVE」(以上為Dow Corning Toray股份有限公司製造)等市售品。

【0199】 作為上述氟系調平劑，可使用市售之氟系調平劑，例如可使用商品名「OPTOOL DSX」、「OPTOOL DAC-HP」（以上為Daikin Industries股份有限公司製造）；商品名「Surflon S-242」、「Surflon S-243」、「Surflon S-420」、「Surflon S-611」、「Surflon S-651」、「Surflon S-386」（以上為AGC Seimi Chemical股份有限公司製造）；商品名「BYK-340」（BYK-Chemie Japan股份有限公司製造）；商品名「AC110a」、「AC100a」（以上為Algin Chemie製造）；商品名「MEGAFAC F-114」、「MEGAFAC F-410」、「MEGAFAC F-444」、「MEGAFAC EXP TP-2066」、「MEGAFAC F-430」、「MEGAFAC F-472SF」、「MEGAFAC F-477」、「MEGAFAC F-552」、「MEGAFAC F-553」、「MEGAFAC F-554」、「MEGAFAC F-555」、「MEGAFAC R-94」、「MEGAFAC RS-72-K」、「MEGAFAC RS-75」、「MEGAFAC F-556」、「MEGAFAC EXP TF-1367」、「MEGAFAC EXP TF-1437」、「MEGAFAC F-558」、「MEGAFAC EXP TF-1537」（以上為DIC股份有限公司製造）；商品名「FC-4430」、「FC-4432」（以上為Sumitomo 3M股份有限公司製造）；商品名「Ftergent 100」、「Ftergent 100C」、「Ftergent 110」、「Ftergent 150」、「Ftergent 150CH」、「Ftergent A-K」、「Ftergent 501」、「Ftergent 250」、「Ftergent 251」、「Ftergent 222F」、「Ftergent 208G」、「Ftergent 300」、「Ftergent 310」、「Ftergent 400SW」（以上為NEOS股份有限公司製造）；商品名「PF-136A」、「PF-156A」、「PF-151N」、「PF-636」、「PF-6320」、「PF-656」、「PF-6520」、「PF-651」、「PF-652」、「PF-3320」（以上為北村化學產業股份有限公司製造）等市售品。

【0200】 作為上述具有羥基之聚矽氧系調平劑，例如可列舉：於聚有機矽氧烷骨架（聚二甲基矽氧烷等）之主鏈或側鏈導入有聚醚基之聚醚改質聚有機矽氧烷、於聚有機矽氧烷骨架之主鏈或側鏈導入有聚酯基之聚酯改質聚有機矽氧烷、向(甲基)丙烯酸系樹脂中導入有聚有機矽氧烷之聚矽氧改質(甲基)丙烯酸系樹脂等。該等調平劑中，羥基可具有聚有機矽氧烷骨架，亦可具有聚醚基、

聚酯基。作為此種調平劑之市售品，例如可使用商品名「BYK-370」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」等。

【0201】 於本發明之硬化性組成物含有上述調平劑之情形時，其比率相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷100重量份，例如為0.01~20重量份，較佳為0.05~15重量份，更佳為0.01~10重量份，進而較佳為0.2~5重量份。若調平劑之比率過少，則有樹脂層之表面平滑性降低之虞，若過多則有樹脂層之表面硬度降低之虞。

【0202】 本發明之硬化性組成物中，進而，作為其他任意成分，可含有沈澱二氧化矽、濕式二氧化矽、煙製二氧化矽 (fumed silica)、焙燒二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、玻璃、石英、鋁矽酸、氧化鐵、氧化鋅、碳酸鈣、碳黑、碳化矽、氮化矽、氮化硼等無機質填充劑、利用有機鹵矽烷、有機烷氧基矽烷、有機矽氮烷等有機矽化合物對該等填充劑進行了處理之無機質填充劑；聚矽氧樹脂、環氧樹脂、氟樹脂等有機樹脂微粉末；銀、銅等導電性金屬粉末等填充劑、硬化助劑、溶劑（有機溶劑等）、穩定劑（抗氧化劑、紫外線吸收劑、耐光穩定劑、熱穩定劑、重金屬減活劑等）、難燃劑（磷系難燃劑、鹵素系難燃劑、無機系難燃劑等）、難燃助劑、補強材（其他填充劑等）、成核劑、偶合劑（矽烷偶合劑等）、潤滑劑、蠟、塑化劑、脫模劑、耐衝擊改良劑、色相改良劑、透明化劑、流變調整劑（流動性改良劑等）、加工性改良劑、著色劑（染料、顏料等）、防靜電劑、分散劑、消泡劑、抗針孔劑、表面改質劑（滑劑 (slipping agent) 等）、消光劑、消泡劑、抑泡劑、脫泡劑、抗菌劑、防腐劑、黏度調整劑、增黏劑、光敏劑、發泡劑等慣用之添加劑。該等添加劑可單獨使用1種、或組合2種以上而使用。

### 【0203】 （硬化性組成物之製造方法）

本發明之硬化性組成物並無特別限定，可藉由將上述各成分一邊於室溫或



視需要加熱，一邊攪拌、混合而製備。再者，硬化性組成物可用作直接使用預先混合有各成分者之1液系之組成物，例如亦可用作於使用前以特定之比率混合分別預先保管之2種以上之成分而使用之多液系（例如為2液系）之組成物。

【0204】 本發明之硬化性組成物並無特別限定，較佳為於常溫（約25°C）為液體。更具體而言，上述硬化性組成物以稀釋為溶劑20%之液體[尤其是甲基異丁基酮之比率為20重量%之硬化性組成物（溶液）]於25°C之黏度計，較佳為300~20000 mPa·s，更佳為500~10000 mPa·s，進而較佳為1000~8000 mPa·s。藉由將上述黏度設為300 mPa·s以上，有樹脂層之耐熱性進一步提高之傾向。另一方面，藉由將上述黏度設為20000 mPa·s以下，有容易進行硬化性組成物之製備或使用，又，於樹脂層中不易殘留氣泡之傾向。再者，硬化性組成物之黏度係使用黏度計（商品名「MCR301」、Anton Paar公司製造），於擺動角5%、頻率0.1~100（1/s）、溫度：25°C之條件下進行測定。

【0205】 本發明中之樹脂層可藉由進行上述硬化性組成物中所含之陽離子硬化性化合物（本發明之聚有機倍半矽氧烷等）之聚合反應，使之硬化而獲得。

【0206】 為了進一步提高樹脂層之再塗佈性，可對樹脂層之表面進行藉由電暈放電照射而使表面改質之電暈放電處理、電漿放電處理、臭氧暴露處理、準分子處理等表面處理。其中，就可容易地提高再塗佈性之方面而言，更佳為電暈放電處理。

【0207】 電暈放電處理係藉由在較尖之電極（針電極）之周圍產生不均勻之電場，產生持續之放電，而對樹脂層表面進行加工之處理。電漿放電處理係藉由在大氣中進行放電，產生活化之正與負之帶電粒子，而對樹脂層表面進行加工之處理。臭氧暴露處理例如係於氧存在下藉由使用低壓水銀燈等之紫外線照射產生臭氧，而對樹脂層表面進行加工之處理。準分子處理係於真空狀態下

利用使用準分子燈之紫外線照射或雷射照射，而對樹脂層表面進行加工之處理。

【0208】 作為可設置於樹脂層上之功能層，例如可列舉具有耐擦傷性、耐磨耗性、防污性（耐污染性）、防指紋性、抗反射性（低反射性）等功能之層。功能層係於行動電話或智慧型手機等顯示裝置中之樹脂層中所使用之具有上述中所列舉之功能之通常之公知或慣用之功能層。作為構成功能層之材料，例如可列舉：丙烯酸系材料、氟系材料、聚矽氧系材料。作為於樹脂層上設置功能層之方法，可列舉利用與下述積層膜同樣之塗佈之方法、利用蒸鍍或濺鍍等之方法。

【0209】 （積層膜之製造方法）

本發明之積層膜可依據公知或慣用之硬塗膜之製造方法而製造，其製造方法並無特別限定，可藉由如下方法而製造：藉由向支持體之至少一面塗佈上述硬化性組成物，使硬化性組成物硬化而形成樹脂層。

【0210】 上述樹脂層之硬化方法可自周知之方法中適當加以選擇，例如可列舉活性能量線之照射及/或加熱之方法。作為上述活性能量線，例如亦可使用紅外線、可見光、紫外線、X射線、電子束、 $\alpha$ 射線、 $\beta$ 射線、 $\gamma$ 射線等中之任一種。其中，就使用性優異之方面而言，較佳為紫外線。

【0211】 上述樹脂層之利用活性能量線之照射之硬化條件可根據所照射之活性能量線之種類或能量、樹脂層之形狀或尺寸等而適當加以調整，並無特別限定，於照射紫外線之情形時，例如較佳為設為 $1\sim 1000\text{ mJ/cm}^2$ 左右。再者，活性能量線之照射例如可使用高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙燈、碳弧、金屬鹵化物燈、太陽光、LED燈、雷射等。於活性能量線之照射後，可進而實施加熱處理（退火、老化）而進而進行硬化反應。

【0212】 上述樹脂層中之利用加熱之硬化之條件並無特別限定，例如較佳為 $30\sim 200^\circ\text{C}$ ，更佳為 $50\sim 190^\circ\text{C}$ 。硬化時間可適當加以設定。

**【0213】** 本發明之積層膜由於係由可撓性及加工性優異之樹脂層所構成，故而能夠以輥對輥方式製造。藉由以輥對輥方式製造本發明之積層膜，可顯著提高其生產性。作為以輥對輥方式製造本發明之積層膜之方法，可採用公知或慣用之輥對輥方式之製造方法，並無特別限定，可列舉如下之方法等：包括捲出捲成輥狀之支持體之步驟（步驟A）；藉由向所捲出之支持體之至少一表面塗佈硬化性組成物，繼而，視需要藉由乾燥去除溶劑後，使該硬化性組成物硬化而形成樹脂層之步驟（步驟B）；及其後，再次將所獲得之積層物捲取為輥之步驟（步驟C）作為必需之步驟，並連續地實施該等步驟（步驟A~C）。再者，該方法亦可包括步驟A~C以外之步驟。

#### **【0214】 [可折器件]**

本發明之積層膜由於具有較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性，故而除通常之圖像顯示裝置之表面保護材以外，可適宜地用作反覆摺疊而使用之可折器件之表面保護材。

於可撓性器件中例如包含智慧型手機或平板或可佩戴式終端等行動資訊終端等，例如，本發明之積層膜包含該等可撓性器件用之顯示器（例如觸控面板、可佩戴式終端、有機EL顯示器等中所使用之顯示器）之保護膜、障壁膜、TFT基板等。本發明之可折器件由於具備彎曲耐久性優異之本發明之積層膜，故而即便反覆彎曲-伸展亦不會於樹脂層產生龜裂，可靠性優異。又，具備透明性優異之上述積層膜之行動資訊終端等可折器件之視認性優異。

#### **[實施例]**

**【0215】** 以下，基於實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不受該等實施例限定。再者，產物之分子量之測定係利用Alliance HPLC系統 2695（Waters製造）、Refractive Index Detector 2414（Waters製造）、管柱：Tskgel GMH<sub>HR</sub>-M×2（Tosoh股份有限公司製造）、保護管柱：Tskgel guard column H<sub>HR</sub>L（Tosoh股份

有限公司製造)、管柱烘箱: COLUMN HEATER U-620 (Sugai製造)、溶劑: THF、測定條件: 40°C 而進行。又, 產物中之T2體與T3體之比率[T3體/T2體]之測定係藉由利用JEOL ECA500 (500 MHz) 之<sup>29</sup>Si-NMR光譜測定而進行。

**【0216】 製造例1: 含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷之製造**

向安裝有溫度計、攪拌裝置、回流冷凝器及氮氣導入管之1000毫升之燒瓶(反應容器)中, 於氮氣氣流下添加2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷277.2毫莫耳(68.30 g)、苯基三甲氧基矽烷3.0毫莫耳(0.56 g)及丙酮275.4 g, 並升溫至50°C。向以上述方式所獲得之混合物中, 於5分鐘內添加5%碳酸鉀水溶液7.74 g(以碳酸鉀計為2.8毫莫耳)後, 歷時20分鐘添加水2800.0毫莫耳(50.40 g)。再者, 於添加之期間未產生顯著之溫度上升。其後, 於保持50°C之狀態下, 於氮氣氣流下進行縮聚反應5小時。

其後, 於將反應溶液冷卻之同時投入甲基異丁基酮137.70 g與5%鹽水100.60 g。將該溶液移至1 L之分液漏斗中, 再次投入甲基異丁基酮137.70 g, 並進行水洗。分液後, 抽出水層, 進行水洗直至下層液成為中性, 並分取上層液, 其後, 於1 mmHg、50°C之條件下自上層液中將溶劑蒸餾去除, 而獲得75.18 g之含有甲基異丁基酮23重量%之無色透明且液狀之產物(含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷)。

對產物進行分析, 結果數量平均分子量為2235, 分子量分散度為1.54。上述產物之根據<sup>29</sup>Si-NMR光譜算出之T2體與T3體之比率[T3體/T2體]為11.9。

分別將所獲得之含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷之<sup>1</sup>H-NMR圖示於圖3, 將<sup>29</sup>Si-NMR圖示於圖4。

**【0217】 製造例2: 含環氧基之高分子量聚有機倍半矽氧烷之製造**

向安裝有溫度計、攪拌裝置、回流冷凝器及氮氣導入管之1000毫升之燒瓶(反應容器)中, 於氮氣氣流下添加含有於製造例1中所獲得之含環氧基之低分

子量聚有機倍半矽氧烷之混合物 (75 g)，相對於含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷之實質含量添加氫氧化鉀100 ppm (5.6 mg)、水2000 ppm (112 mg)，於在80°C加熱18小時之時間點進行取樣並測定分子量，結果數量平均分子量Mn上升至6000，其後冷卻至室溫，添加甲基異丁基酮300 mL，並添加水300 mL，反覆水洗，藉此去除鹼成分並濃縮，如此獲得74.5 g之含有甲基異丁基酮25重量%之無色透明且液狀之產物 (含環氧基之高分子量聚有機倍半矽氧烷1)。

對產物進行分析，結果數量平均分子量為6176，分子量分散度為2.31。上述產物之根據<sup>29</sup>Si-NMR光譜算出之T2體與T3體之比率[T3體/T2體]為50.2。

分別將所獲得之含環氧基之高分子量聚有機倍半矽氧烷1之<sup>1</sup>H-NMR圖示於圖5，將<sup>29</sup>Si-NMR圖示於圖6。

#### 【0218】 實施例1：硬塗膜之製造

製作表1所示之摻合比之混合溶液，並使用其作為硬塗液 (硬化性組成物)。使用線棒塗佈器#14，將上述中所獲得之硬塗液以硬化後之硬塗層之厚度成為10 μm之方式塗佈至PEN膜 (商品名「Teonex Q65 HWA」、帝人股份有限公司製造) 之表面後，於150°C之烘箱中放置2分鐘，繼而，使用高壓水銀燈 (EYE GRAPHICS 股份有限公司製造) 以600 mJ/cm<sup>2</sup>之照度照射紫外線。其後，在150°C進行60分鐘熱處理，藉此使硬塗液之塗敷膜硬化，而製作具有硬塗層之硬塗膜。

#### 【0219】 [表1]

	材料名	固形物成分率 (%)	重量%
樹脂	製造例1	77	67.9
	200PA-E5	100	5.8
聚合起始劑	CPI-210S	100	1.2
含氟之光聚合性樹脂	FT601ADH2	25	0.9
溶劑	MIBK		16.2
	MEK		8.0

#### 【0220】 實施例2~5：硬塗膜之製造

將硬塗層之厚度變更為20~50  $\mu\text{m}$ ，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作硬塗膜。

**【0221】 實施例6：硬塗膜之製造**

使用表2所示之摻合比之硬塗液，將硬塗層之厚度變更為40  $\mu\text{m}$ ，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作硬塗膜。

[表2]

	材料名	固形物成分率 (%)	構成比率 (%)
樹脂	製造例1	77	54.7
	EHPE3150	100	4.7
	Lightester G	100	11.7
聚合起始劑	CPI-210S	100	1.2
含氟之光聚合性樹脂	RS-76-E	40	0.9
溶劑	MIBK		18.8
	MEK		8.0

**【0222】 實施例7：硬塗膜之製造**

使用表3所示之摻合比之硬塗液，將硬塗層之厚度變更為40  $\mu\text{m}$ ，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作硬塗膜。

[表3]

	材料名	固形物成分率 (%)	構成比率 (%)
樹脂	製造例1	77	66.7
	EHPE3150	100	2.1
	200PA-E5	100	4.9
聚合起始劑	CPI-210S	100	1.2
含氟之光聚合性樹脂	RS-76-E	40	0.9
溶劑	MIBK		16.2
	MEK		8.0

**【0223】 實施例8：硬塗膜之製造**

使用表4所示之摻合比之硬塗液，將硬塗層之厚度變更為40  $\mu\text{m}$ ，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作硬塗膜。

[表4]

	材料名	固形物成分率 (%)	構成比率 (%)
樹脂	製造例1	77	54.7
	EHPE3150	100	5.8
	EA-1010N	100	10.6
聚合起始劑	CPI-210S	100	1.2
含氟之光聚合性樹脂	RS-76-E	40	0.9
溶劑	MIBK		18.8
	MEK		8.0

**【0224】 比較例1~3：硬塗膜之製造**

使用表5所示之摻合比之硬塗液，將硬塗層之厚度變更為40 μm，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作硬塗膜。

[表5]

	材料名	固形物成分率 (%)	構成比率 (%)
樹脂	製造例1	77	82.3
	Celloxide 2021P	100	6.9
聚合起始劑	CPI-310PG	100	2.7
表面調整劑	Surflon S243	100	0.03
溶劑	MIBK		8.0

**【0225】** 對實施例、比較例中所獲得之硬塗膜進行以下之評價。將結果示於表6。

**【0226】** <霧度及全光線穿透率>

使用霧度計（日本電色工業股份有限公司製造、NDH-5000W）而測定上述中所獲得之硬塗膜之霧度及全光線穿透率。

**【0227】** <表面硬度（鉛筆硬度）>

依據JIS K5600-5-4（750 g荷重）評價上述中所獲得之硬塗膜中之硬塗層表面之鉛筆硬度。

**【0228】** <耐擦傷性>

對上述中所獲得之硬塗膜中之硬塗層表面，以荷重 $1000\text{ g/cm}^2$ 使#0000鋼絲絨往返，確認於硬塗層表面所產生之傷痕之有無，並以至於硬塗層之表面可確認到傷痕為止之次數評價耐擦傷性。再者，於即便往返1000次以上亦未能確認到傷痕之情形時係表示為「1 K<」。

**【0229】** <彎曲性(1)(圓筒形心軸法)>

關於上述中所獲得之硬塗膜之彎曲性，藉由硬塗表面成為凹陷(內側)之方式，使用圓筒形心軸，並依據JIS K5600-5-1，以於硬塗層之表面未產生龜裂之彎曲半徑(mm)評價彎曲性(1)。

**【0230】** <彎曲性(2)(圓筒形心軸法)>

關於上述中所獲得之硬塗膜之彎曲性，藉由硬塗表面成為凸起(外側)之方式，使用圓筒形心軸，並依據JIS K5600-5-1，以於硬塗層之表面未產生龜裂之彎曲半徑(mm)評價彎曲性(2)。

**【0231】** <連續彎曲耐久性(1)>

使用面狀體無負載U字伸縮試驗機(YUASA SYSTEM股份有限公司製造、Z-044)而測定上述中所獲得之硬塗膜之連續彎曲耐久性。測定係將硬塗層之面設為凹陷(內側)，於彎曲半徑 $2.5\text{ mm}$ 、 $30\sim 60$ 次/分鐘之速度進行，將至於硬塗層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性(1)(參照圖1、2)。再者，於即便為100000次以上亦未產生龜裂之情形時係表示為「100 K<」。

**【0232】** <彎曲耐久性(2)>

使用面狀體無負載U字伸縮試驗機(YUASA SYSTEM股份有限公司製造、Z-044)而測定上述中所獲得之硬塗膜之連續彎曲耐久性。測定係將硬塗層之面設為凸起(外側)，於彎曲半徑 $4.0\text{ mm}$ 、 $30\sim 60$ 次/分鐘之速度進行，將至於硬塗層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性(2)(參照圖1、2)。再者，於即便為100000次以上亦未產生龜裂之情形時係表示為「100 K<」。



## 【0233】 <水接觸角>

藉由液滴法測定上述中所獲得之硬塗膜之表面（硬塗層之表面）的水接觸角（°）。

【0234】 [表6]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	比較例1	比較例2	比較例3
膜厚 (μm)	10	20	30	40	50	40	40	40	30	40	50
霧度 (%)	1.2	1.4	1.6	1.7	1.8	1.5	1.7	1.2	1.5	1.6	1.6
全光線穿透率 (%)	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91
鉛筆硬度	3H	4H	5H	8H	9H	9H	8H	9H	3H	8H	9H
耐擦傷性	1K<	1K<	1K<	1K<	1K<	1K<	1K<	1K<	10~30	10~30	10~30
心軸	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm
彎曲性 (1)	2mm	2mm	2mm	2mm	4mm	4mm	2mm	3mm	10mm	12.5mm	16mm
彎曲性 (2)	100K<	100K<	100K<	100K<	100K<	100K<	100K<	100K<	30K~40K	30K~40K	30K~40K
彎曲耐久性 (1)	100K<	100K<	100K<	100K<	70K~80K	60K~70K	100K<	70K~80K	0	0	0
彎曲耐久性 (2)	105°	105°	105°	105°	105°	106°	106°	106°	81°	82°	82°
水接觸角											

【0235】 實施例、比較例中所使用之成分係如下所述。

[樹脂]

製造例1：製造例1中所獲得之含環氧基之低分子量聚有機倍半矽氧烷（本發明之聚有機倍半矽氧烷）

200PA-E5：商品名「Epoxy Ester200PA-E5」、三丙二醇二縮水甘油醚半(甲基)丙烯酸酯（分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物）、共榮社化學股份有限公司製造

Lightester G：商品名「Lightester G」、甲基丙烯酸縮水甘油酯（分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物）、共榮社化學股份有限公司製造

EA-1010N：商品名「NK OLIGO EA1010N」、雙酚A環氧半丙烯酸酯（分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物）、新中村化學工業股份有限公司製造

EHPE3150、商品名「EHPE3150」（環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物）、Daicel股份有限公司製造

Celloxide 2021P：商品名「Celloxide 2021P」、3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧基)環己烷羧酸酯、Daicel股份有限公司製造

[聚合起始劑]

CPI-310PG：商品名「CPI-310PG」、光陽離子聚合起始劑、San-Apro股份有限公司製造

CPI-210S：商品名「CPI-210S」、光陽離子聚合起始劑、San-Apro股份有限公司製造

[含氟之光聚合性樹脂]

FT601ADH2：商品名「Ftergent 601ADH2」、NEOS股份有限公司製造

RS-76-E：商品名「MEGAFAC RS-76-E」、DIC股份有限公司製造

[表面調整劑]

Surflon S243：商品名「Surflon S243」（氟系調平劑）、AGC Seimi Chemical  
股份有限公司製造

[溶劑]

MIBK：甲基異丁基酮

MEK：甲基乙基酮

【0236】 將上述中所說明之本發明之變化附記於以下。

[1]一種積層膜，其具有支持體、及

積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：

該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）  
充分滿足下述（條件1）及（條件2）。

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛  
筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上。

（條件2）下述彎曲耐久性試驗（1）中之彎曲耐久性（1）為5萬次以上。

彎曲耐久性試驗（1）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面成為凹陷之方向以彎曲半徑成為2.5  
mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行  
上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（1）  
之指標

[2]如上述[1]中所記載之積層膜，其中，上述鉛筆硬度為1 H以上（較佳為2 H  
以上，更佳為3 H以上，更佳為4 H以上，更佳為5 H以上，更佳為6 H以上，更佳  
為7 H以上，進而較佳為8 H以上，尤佳為9 H）。

[3]如上述[1]或[2]中所記載之積層膜，其中，上述彎曲耐久性（1）為6萬次

以上（較佳為7萬次以上，更佳為8萬次以上，更佳為9萬次以上，更佳為10萬次以上，進而較佳為15萬次以上，尤佳為20萬次以上）。

[4]一種積層膜，其具有支持體、及

積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：

該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件1）及（條件3）。

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上。

（條件3）下述彎曲耐久性試驗（2）中之彎曲耐久性（2）為1萬次以上。

彎曲耐久性試驗（2）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面凸起之方向以彎曲半徑成為4.0 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（2）之指標

[5]如上述[4]中所記載之積層膜，其中，上述鉛筆硬度為1 H以上（較佳為2 H以上，更佳為3 H以上，更佳為4 H以上，更佳為5 H以上，更佳為6 H以上，更佳為7 H以上，進而較佳為8 H以上，尤佳為9 H）。

[6]如上述[4]或[5]中所記載之積層膜，其中，上述彎曲耐久性（2）為2萬次以上（較佳為3萬次以上，更佳為4萬次以上，更佳為5萬次以上，更佳為6萬次以上，更佳為7萬次以上，更佳為8萬次以上，更佳為9萬次以上，更佳為10萬次以上，進而較佳為15萬次以上，尤佳為20萬次以上）。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）進而充分滿足下述（條件4）。

(條件4) 於積層膜之樹脂層之面成為凸起之JIS K5600-5-1 (1999) 中所規定之圓筒形心軸試驗中，彎曲半徑為5 mm (較佳為4.5 mm，更佳為4.0 mm，更佳為3.5 mm，更佳為3.0 mm，進而較佳為2.5 mm，尤佳為2.0 mm)，且於樹脂層之面未產生龜裂

[8]如上述[1]至[7]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層(於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層)之面的水接觸角為95°以上(較佳為96°以上，更佳為97°以上，更佳為98°以上，更佳為99°以上，更佳為100°以上，更佳為101°以上，更佳為102°以上，更佳為103°以上，進而較佳為104°以上，尤佳為105°以上)。

[9]如上述[1]至[8]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層(於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層)進而充分滿足下述(條件5)。

(條件5) 一邊利用#0000號之鋼絲絨施加1 kg/cm<sup>2</sup>之荷重，一邊於上述樹脂層之表面往返摩擦30次(較佳為100次，更佳為200次，更佳為300次，更佳為500次，更佳為700次，進而較佳為1000次，尤佳為2000次)之耐鋼絲絨試驗中目測未產生傷痕。

[10]如上述[1]至[9]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層(於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層)之霧度為1.0%以下(較佳為0.5%以下，更佳為0.1%以下)。

**【0237】** [11]如上述[1]至[10]中任一項所記載之積層膜，其霧度為7%以下(較佳為6%以下，更佳為5%以下，更佳為4%以下，進而較佳為3%以下，尤佳為2%以下，最佳為1%以下)。

[12]如上述[1]至[11]中任一項所記載之積層膜，其全光線穿透率為85%以上(較佳為90%以上)。

[13]如上述[1]至[12]中任一項所記載之積層膜，其厚度（支持體/樹脂層之總厚度）為1~10000（較佳為10~1000  $\mu\text{m}$ ，更佳為15~800  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為20~700  $\mu\text{m}$ ，尤佳為30~500  $\mu\text{m}$ ）。

【0238】 [14]如上述[1]至[13]中任一項所記載之積層膜，其中，上述支持體為聚酯膜（尤其是PET、PEN）、聚醯亞胺膜、環狀聚烯烴膜、聚碳酸酯膜、TAC膜、或PMMA膜（較佳為聚酯膜（尤其是PET、PEN）、或聚醯亞胺膜）。

[15]如上述[1]至[14]中任一項所記載之積層膜，其中，上述支持體之厚度為1~1000  $\mu\text{m}$ （較佳為5~500  $\mu\text{m}$ ，更佳為10~400  $\mu\text{m}$ ，更佳為15~400  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為20~300  $\mu\text{m}$ ，尤佳為25~200  $\mu\text{m}$ ）。

[16]如上述[1]至[15]中任一項所記載之積層膜，其中，上述支持體之霧度為7%以下（較佳為6%以下，更佳為5%以下，更佳為4%以下，進而較佳為3%以下，尤佳為2%以下，最佳為1%以下）。

[17]如上述[1]至[16]中任一項所記載之積層膜，其中，支持體之全光線穿透率為85%以上（較佳為90%以上）。

【0239】 [18]如上述[1]至[17]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層之厚度為1~100  $\mu\text{m}$ （較佳為2~80  $\mu\text{m}$ ，更佳為3~60  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為5~50  $\mu\text{m}$ ，最佳為10~40  $\mu\text{m}$ ）。

[19]如上述[1]至[18]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層之全光線穿透率為85%以上（較佳為90%以上）。

[20]上如上述[1]至[19]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層之算術平均粗糙度 $R_a$ 於依據JIS B0601之方法中為0.1~20 nm（較佳為0.1~10 nm，更佳為0.1~5 nm）。

【0240】 [21]如上述[1]至[20]中任一項所記載之積層膜，其中，上述樹脂層係含有1種以上之硬化性化合物的硬化性組成物之硬化物，且硬化性化合物之

至少1種為聚有機倍半矽氧烷。

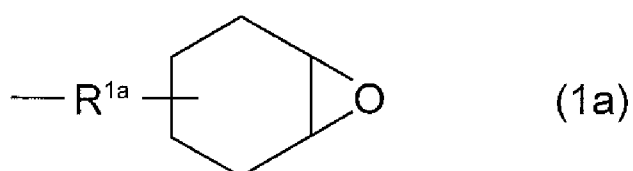
[22]如上述[21]中所記載之積層膜，其中，上述硬化性組成物含有：具有下述式(1)所表示之構成單元之聚有機倍半矽氧烷。



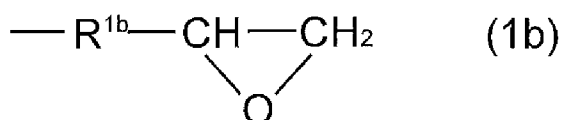
[式(1)中， $R^1$ 表示含有陽離子聚合性官能基之基]

[23]如上述[22]中所記載之積層膜，其中，上述陽離子聚合性官能基係選自由環氧基、氧環丁烷基、乙烯醚基及乙烯苯基所組成之群中之至少1種(較佳為環氧基)。

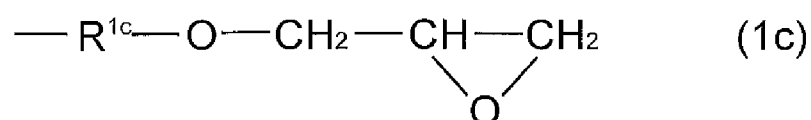
[24]如上述[22]或[23]中所記載之積層膜，其中，上述含有陽離子聚合性官能基之基係選自由下述式(1a)所表示之基、下述式(1b)所表示之基、下述式(1c)所表示之基及下述式(1d)所表示之基所組成之群中之至少1種(較佳為選自由下述式(1a)所表示之基及下述式(1c)所表示之基所組成之群中之至少1種，進而較佳為下述式(1a)所表示之基)。



[上述式(1a)中， $R^{1a}$ 表示直鏈或支鏈狀之伸烷基]

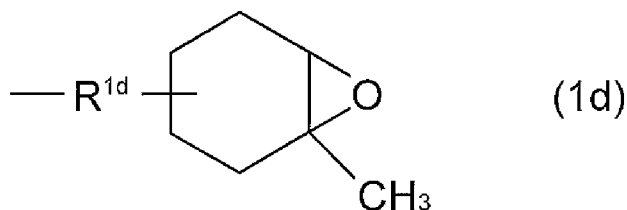


[上述式(1b)中， $R^{1b}$ 表示直鏈或支鏈狀之伸烷基]





[上述式 (1c) 中， $R^{1c}$  表示直鏈或支鏈狀之伸烷基]



[上述式 (1d) 中， $R^{1d}$  表示直鏈或支鏈狀之伸烷基]

[25] 如上述 [22] 至 [24] 中任一項所記載之積層膜，其中， $R^1$  為下述基：上述式 (1a) 所表示之基，且  $R^{1a}$  為伸乙基 [其中尤其為，2-(3',4'-環氧環己基)乙基]。

【0241】 [26] 如上述 [22] 至 [25] 中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷進而具有下述式 (2) 所表示之構成單元。



[上述式 (2) 中， $R^2$  表示經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之烷基、或經取代或未經取代之烯基]

[27] 如上述 [26] 中所記載之積層膜，其中，上述  $R^2$  為經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之烷基、或經取代或未經取代之烯基 (較佳為經取代或未經取代之芳基，更佳為苯基)。

[28] 如上述 [22] 至 [27] 中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷具有下述式 (I) 所表示之構成單元 (有時稱為「T3體」、與下述式 (II) 所表示之構成單元 (有時稱為「T2體」)。





[上述式 (I) 中之 $\text{R}^a$ 及式 (II) 中之 $\text{R}^b$ 分別表示含有陽離子聚合性官能基之基、經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之烯基、或氫原子。上述式 (II) 中之 $\text{R}^c$ 表示氫原子或碳數1~4之烷基]

[29]如上述[28]中所記載之積層膜，其中，上述式 (I) 所表示之構成單元 (T3體) 與上述式 (II) 所表示之構成單元 (T2體) 之比率[T3體/T2體]為5以上 (例如5以上且500以下)。

[30]如上述[29]中所記載之積層膜，其中，上述比率[T3體/T2體]之下限值為5 (較佳為6，進而較佳為7)，且上限值未達20 (較佳為18，更佳為16，進而較佳為14)。

[31]如上述[29]中所記載之積層膜，其中，上述比率[T3體/T2體]之下限值為20 (較佳為21，更佳為23，進而較佳為25)，且上限值為500 (較佳為100，更佳為50，進而較佳為40)。

[32]如上述[22]至[31]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷具有下述式 (4) 所表示之構成單元。



[式 (4) 中， $\text{R}^1$ 係與式 (1) 中者相同。 $\text{R}^c$ 係與式 (II) 中者相同]

[33]如上述[32]中所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷中之上述式 (1) 所表示之構成單元及上述式 (4) 所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元之總量 (100莫耳%) 之比率 (總量) 為55~100莫耳% (較佳為65~100莫耳%，進而較佳為80~99莫耳%)。

[34]如上述[22]至[33]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽

氧烷具有下述式(5)所表示之構成單元。



[式(5)中， $\text{R}^2$ 係與式(2)中者相同。 $\text{R}^c$ 係與式(II)中者相同]

[35]如上述[34]中所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷中之上述式(2)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元之總量(100莫耳%)之比率(總量)為0~70莫耳%(較佳為0~60莫耳%，更佳為0~40莫耳%，尤佳為1~15莫耳%)。

[36]如上述[32]至[35]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷中之上述式(1)所表示之構成單元、上述式(2)所表示之構成單元、上述式(4)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元之總量(100莫耳%)之比率(總量)為60~100莫耳%(較佳為70~100莫耳%，更佳為80~100莫耳%)。

[37]如上述[21]至[36]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷之數量平均分子量之下限值為1000(較佳為1100)，且上限值為3000(較佳為2800，更佳為2600)。

[38]如上述[21]至[36]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷之數量平均分子量之下限值為2500(較佳為2800，更佳為3000)，且上限值為50000(較佳為10000，更佳為8000)。

[39]如上述[21]至[38]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷之分子量分散度之下限值為1.0(較佳為1.1，更佳為1.2)。

[40]如上述[21]至[39]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷之分子量分散度之上限值為3.0(較佳為2.0，更佳為1.9)。

[41]如上述[21]至[39]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽

氧烷之分子量分散度之上限值為4.0（較佳為3.0，更佳為2.5）。

[42]如上述[21]至[41]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷於空氣環境下之5%重量減少溫度（ $T_{d5}$ ）為330°C以上（例如330~450°C，較佳為340°C以上，更佳為350°C以上）。

[43]如上述[21]至[42]中任一項所記載之積層膜，其中，上述硬化性組成物中之上述聚有機倍半矽氧烷之含量（摻含量）相對於除溶劑以外之硬化性組成物之總量（100重量%）為50重量%以上且未達100重量%（較佳為60~99重量%，更佳為70~95重量%）。

[44]如上述[21]至[43]中任一項所記載之積層膜，其中，上述聚有機倍半矽氧烷相對於上述硬化性組成物中所含之陽離子硬化性化合物之總量（100重量%）之比率為60~99重量%（較佳為65~98重量%，更佳為70~95重量%）。

**【0242】** [45]如上述[21]至[44]中任一項所記載之積層膜，其中，上述硬化性組成物進而含有硬化觸媒。

[46]如上述[45]中所記載之積層膜，其中，上述硬化觸媒為光陽離子聚合起始劑。

[47]如上述[45]中所記載之積層膜，其中，上述硬化觸媒為熱陽離子聚合起始劑。

[48]如上述[45]至[47]中任一項所記載之積層膜，其中，上述硬化觸媒之含量（摻含量）相對於上述聚有機倍半矽氧烷100重量份，為0.01~3.0重量份（較佳為0.05~3.0重量份，更佳為0.1~1.0重量份，進而較佳為0.3~1.0重量份）。

**【0243】** [49]如上述[21]至[48]中任一項所記載之積層膜，其中，上述硬化性組成物含有分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物（以下，有時稱為「化合物A」）。

[50]如上述[49]中所記載之積層膜，其中，上述化合物A所具有之「熱聚合

性官能基」係選自由羥基、環氧基、氧環丁基及乙烯醚基所組成之群中之至少1種（較佳為選自由羥基及環氧基所組成之群中之至少1種）。

[51]如上述[49]或[50]中所記載之積層膜，其中，上述化合物A所具有之「光聚合性官能基」係選自由(甲基)丙烯酸基及乙烯基所組成之群中之至少1種（較佳為(甲基)丙烯酸基）。

[52]如上述[49]至[51]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A於1分子內所具有之熱聚合性官能基之數量為1~5個（較佳為1~3個，更佳為1個或2個）。

[53]如上述[49]至[52]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A於1分子內所具有之光聚合性官能基之數量為1~5個（較佳為1~3個，更佳為1個或2個）。

[54]如上述[49]至[53]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A之熱聚合性官能基之官能基當量為50~500（較佳為80~480，更佳為120~450）。

[55]如上述[49]至[54]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A之光聚合性官能基之官能基當量為50~500（較佳為80~480，更佳為120~450）。

[56]如上述[49]至[55]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A係於1分子內具有作為熱聚合性官能基之環氧基及/或羥基、與作為光聚合性官能基之(甲基)丙烯酸基之化合物。

[57]如上述[49]至[56]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A係選自由(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、三丙二醇二縮水甘油醚半(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧半(甲基)丙烯酸酯、雙酚F環氧半(甲基)丙烯酸酯及雙酚S環氧半(甲基)丙烯酸酯所組成之群中之至少1種。

[58]如上述[49]至[57]中任一項所記載之積層膜，其中，上述化合物A之含量（摻含量）以固形物成分計，相對於上述聚有機倍半矽氧烷100重量份，為1~

100重量份（較佳為3～75重量份，更佳為5～50重量份）。

**【0244】** [59]如上述[21]至[58]中任一項所記載之積層膜，其中，上述硬化性組成物進而含有含氟之光聚合性樹脂。

[60]如上述[59]中所記載之積層膜，其中，上述含氟之光聚合性樹脂所具有之光聚合性官能基係選自由(甲基)丙烯醯基及乙烯基所組成之群中之至少1種（較佳為(甲基)丙烯醯基）。

[61]如上述[59]或[60]中所記載之積層膜，其中，上述含氟之光聚合性樹脂於1分子內所具有之光聚合性官能基之數量為1～5個（較佳為1～3個）。

[62]如上述[59]至[61]中任一項所記載之積層膜，其中，上述含氟之光聚合性樹脂所具有之含氟之基係具有氟脂肪族烴骨架之基。

[63]如上述[62]中所記載之積層膜，其中，上述氟脂肪族烴骨架形成作為經由醚鍵之重複單元之聚氟伸烷基醚骨架。

[64]如上述[59]至[63]中任一項所記載之積層膜，其中，上述含氟之光聚合性樹脂具有含聚矽氧之基。

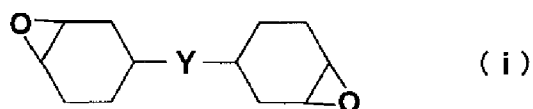
[65]如上述[59]至[64]中任一項所記載之積層膜，其中，上述含氟之光聚合性樹脂之含量（摻含量）以固形物成分計，相對於上述聚有機倍半矽氧烷100重量份，為0.01～15重量份（較佳為0.05～10重量份，更佳為0.01～5重量份，進而較佳為0.2～3重量份）。

**【0245】** [66]如上述[21]至[65]中任一項所記載之積層膜，其中，上述硬化性組成物進而含有上述聚有機倍半矽氧烷以外之環氧化合物（以下，有時簡稱為「環氧化合物」）。

[67]如上述[66]中所記載之積層膜，其中，上述環氧化合物係選自由脂環式環氧化合物、芳香族環氧化合物及脂肪族環氧化合物所組成之群中之至少1種（較佳為脂環式環氧化合物）。

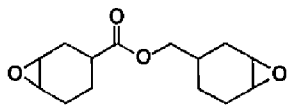
[68]如上述[67]中所記載之積層膜，其中，上述脂環式環氧化合物係選自由(1)分子內具有下述環氧基(稱為「脂環環氧基」)之化合物，該環氧基由構成脂環之鄰接之2個碳原子與氧原子所構成；(2)環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物；及(3)分子內具有脂環及縮水甘油醚基之化合物(縮水甘油醚型環氧化合物)所組成之群中之至少1種。

[69]如上述[68]中所記載之積層膜，其中，上述(1)分子內具有脂環環氧基之化合物為下述式(i)所表示之化合物。

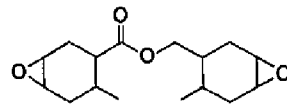


[上述式(i)中，Y表示單鍵或連結基(具有1個以上之原子之二價基)。式(i)中之環己烷環之氫原子之1個以上可經碳數1~6之烷基等取代基取代]

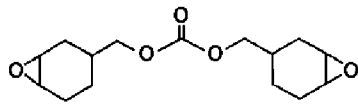
[70]如上述[69]中所記載之積層膜，其中，上述式(i)所表示之脂環式環氧化合物係選自由(3,4,3',4'-二環氧基)聯環己烷、2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、1,2-雙(3,4-環氧環己基)乙烷、2,3-雙(3,4-環氧環己基)環氧乙烷、雙(3,4-環氧環己基甲基)醚及下述式(i-1)~(i-10)所表示之化合物所組成之群中之至少1種。



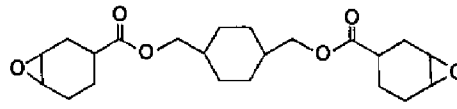
(i-1)



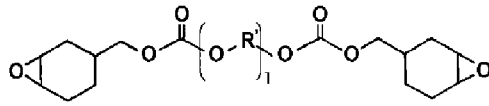
(i-2)



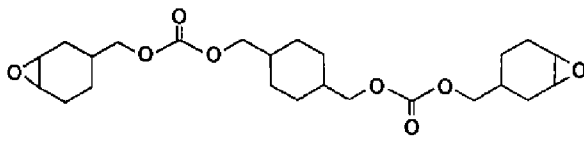
(i-3)



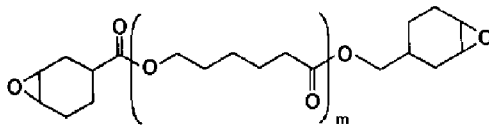
(i-4)



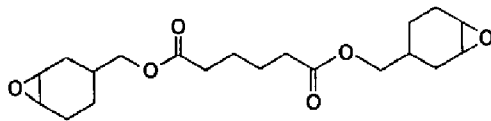
(i-5)



(i-6)

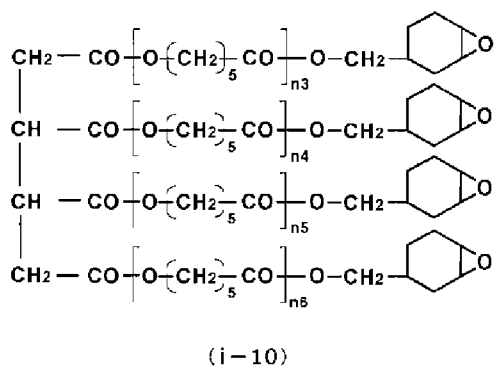
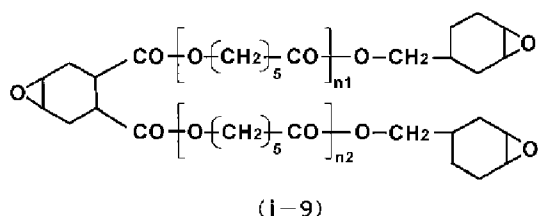


(i-7)



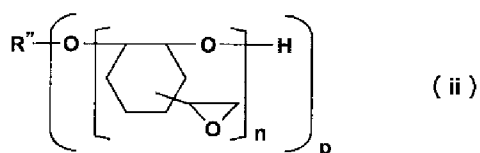
(i-8)





[上述式 (i-5)、(i-7) 中之 1、m 分別表示 1~30 之整數。上述式 (i-5) 中之 R' 表示碳數 1~8 之伸烷基。上述式 (i-9)、(i-10) 中之 n1~n6 分別表示 1~30 之整數]

[71] 如上述 [68] 至 [70] 中任一項所記載之積層膜，其中，上述 (2) 環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物為下述式 (ii) 所表示之化合物。



[式 (ii) 中，R'' 表示自 p 元醇之結構式去除 p 個羥基 (-OH) 所得之基 (p 價有機基)。p、n 分別表示自然數，於 p 為 2 以上之情形時，各 ( ) 內 (外側之括弧內) 之基中之 n 可相同亦可不同]

[72] 如上述 [68] 至 [71] 中任一項所記載之積層膜，其中，上述環氧化合物係 (2) 環氧基直接利用單鍵與脂環鍵結之化合物 (較佳為上述式 (ii) 所表示之化合物)。

[73] 如上述 [66] 至 [72] 中任一項所記載之積層膜，其中，上述環氧化合物之含量 (摻含量) 相對於上述聚有機倍半矽氧烷之總量 100 重量份，為 0.5~100 重

量份（較佳為1～80重量份，更佳為5～50重量份）。

【0246】 [74]如上述[1]至[73]中任一項所記載之積層膜，其中，上述支持體為透明支持體。

[75]一種可折器件，其具備上述[1]至[74]中任一項所記載之積層膜。

[76]如上述[75]中所記載之可折器件，其為圖像顯示裝置。

[77]如上述[76]中所記載之可折器件，其中，上述圖像顯示裝置為有機電致發光顯示裝置。

[產業上之可利用性]

【0247】 本發明之積層膜由於具有較高之表面硬度與優異之彎曲耐久性，故而適宜作為有機電致發光顯示裝置等可折器件之表面保護材。

#### 【符號說明】

##### 【0248】

1：積層膜

R：彎曲半徑

**【發明申請專利範圍】**

**【第1項】**一種積層膜，其具有支持體、及

積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：

上述樹脂層係含有1種以上之硬化性化合物的硬化性組成物之硬化物，

上述硬化性組成物含有

具有含環氧基之基之聚有機倍半矽氧烷（polyorganosilsesquioxane）、以及

分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合

物

作為硬化性化合物；

該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）

充分滿足下述（條件1）及（條件2），

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上，

（條件2）下述彎曲耐久性試驗（1）中之彎曲耐久性（1）為5萬次以上，  
彎曲耐久性試驗（1）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面成為凹陷之方向以彎曲半徑成為2.5 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（1）之指標。

**【第2項】**一種積層膜，其具有支持體、及

積層於該支持體之至少一面之樹脂層，其特徵在於：

上述樹脂層係含有1種以上之硬化性化合物的硬化性組成物之硬化物，

上述硬化性組成物含有

具有含環氧基之基之聚有機倍半矽氧烷、以及

111年7月28日 替換本

分子內具有1個以上之熱聚合性官能基與1個以上之光聚合性官能基之化合物

作為硬化性化合物；

該樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）充分滿足下述（條件1）及（條件3），

（條件1）上述積層膜之樹脂層表面之JIS K5600-5-4（1999）中所規定的鉛筆硬度試驗（750 g荷重）之鉛筆硬度為F以上，

（條件3）下述彎曲耐久性試驗（2）中之彎曲耐久性（2）為1萬次以上，  
彎曲耐久性試驗（2）：

將自積層膜展開之狀態，沿樹脂層之面凸起之方向以彎曲半徑成為4.0 mm之方式彎曲180°，並再次展開之動作設為1次，以30~60次/分鐘之速度進行上述動作時，將直至於積層膜之樹脂層產生龜裂為止之次數設為彎曲耐久性（2）之指標。

【第3項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）進而充分滿足下述（條件4），

（條件4）於積層膜之樹脂層之面成為凸起之JIS K5600-5-1（1999）中所規定之圓筒形心軸試驗中，彎曲半徑為5 mm，且於樹脂層之面未產生龜裂。

【第4項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）之面的水接觸角為95°以上。

【第5項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述樹脂層（於在上述支持體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層）進而充分滿足下述（條件5），

（條件5）一邊利用#0000號之鋼絲絨施加1 kg/cm<sup>2</sup>之荷重，一邊於上述樹脂層之表面往返摩擦30次之耐鋼絲絨試驗中目測未產生傷痕。

【第6項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述樹脂層（於在上述支持

111年7月28日 替換本

體之雙面積層有樹脂層之情形時為任一樹脂層)之霧度為1.0%以下。

【第7項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述硬化性組成物進而含有硬化觸媒。

【第8項】如請求項7所述之積層膜，其中，上述硬化觸媒為光陽離子聚合起始劑。

【第9項】如請求項7所述之積層膜，其中，上述硬化觸媒為熱陽離子聚合起始劑。

【第10項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述硬化性組成物進而含有含氟之光聚合性樹脂。

【第11項】如請求項1或2所述之積層膜，其中，上述支持體為透明支持體。

【第12項】一種可折器件，其具備請求項1或2所述之積層膜。

【第13項】如請求項12所述之可折器件，其為圖像顯示裝置。

【第14項】如請求項13所述之可折器件，其中，上述圖像顯示裝置為有機電致發光顯示裝置。

【發明圖式】

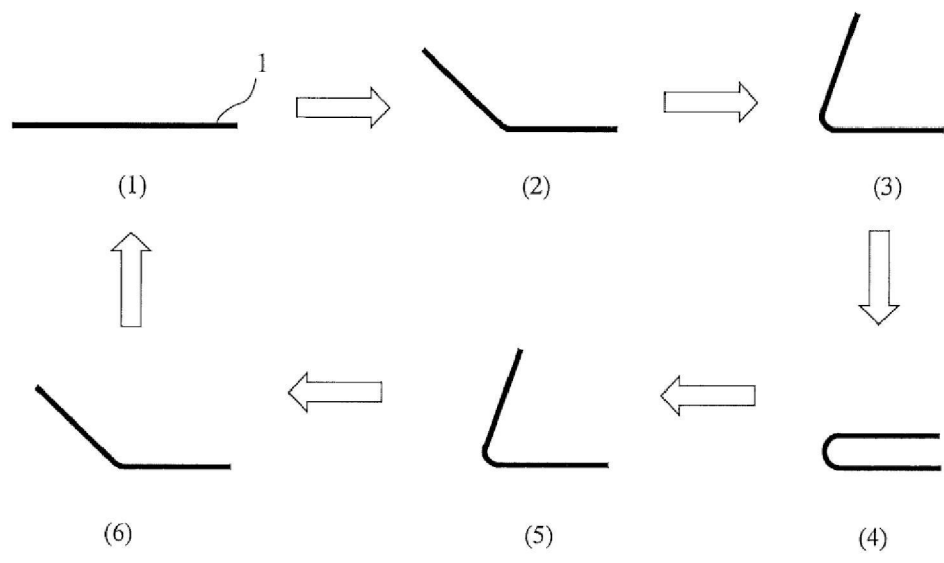
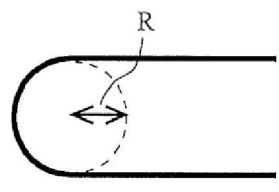


圖1



(4)

圖2

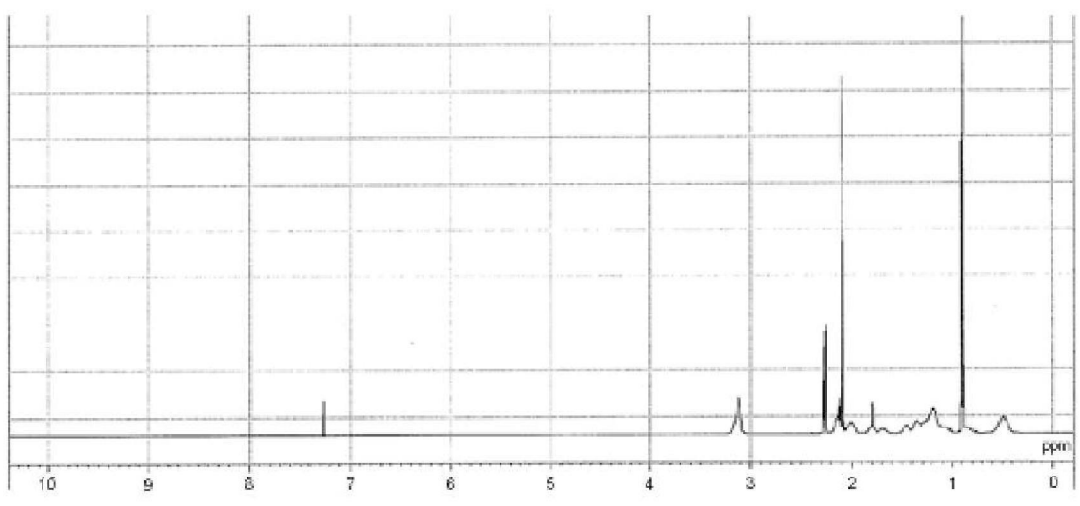


圖3

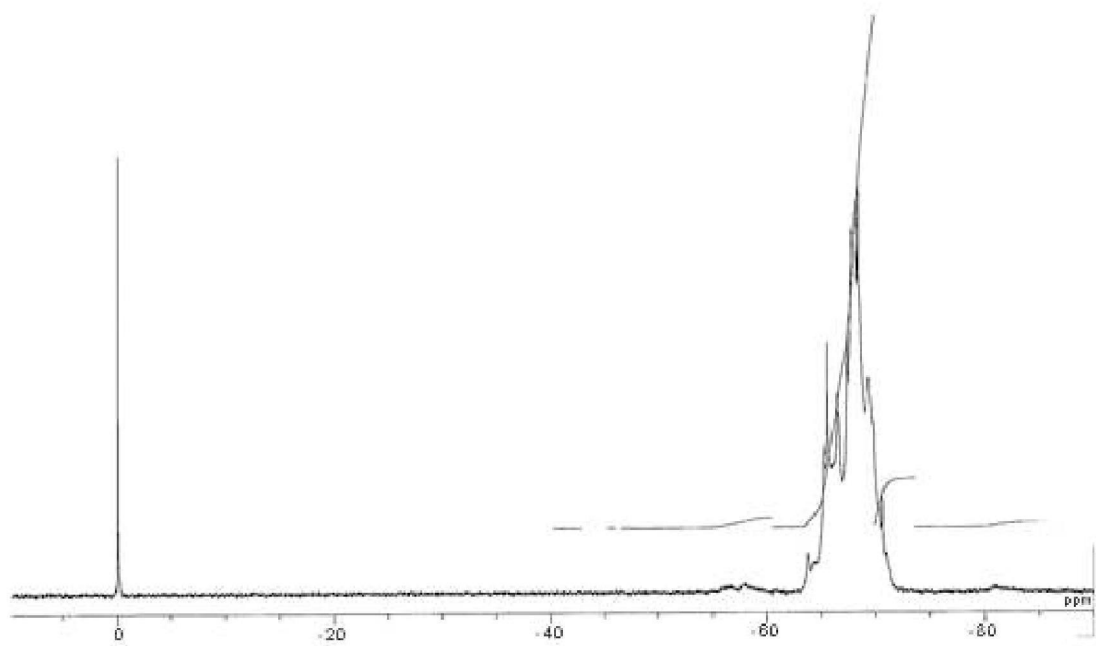


圖4

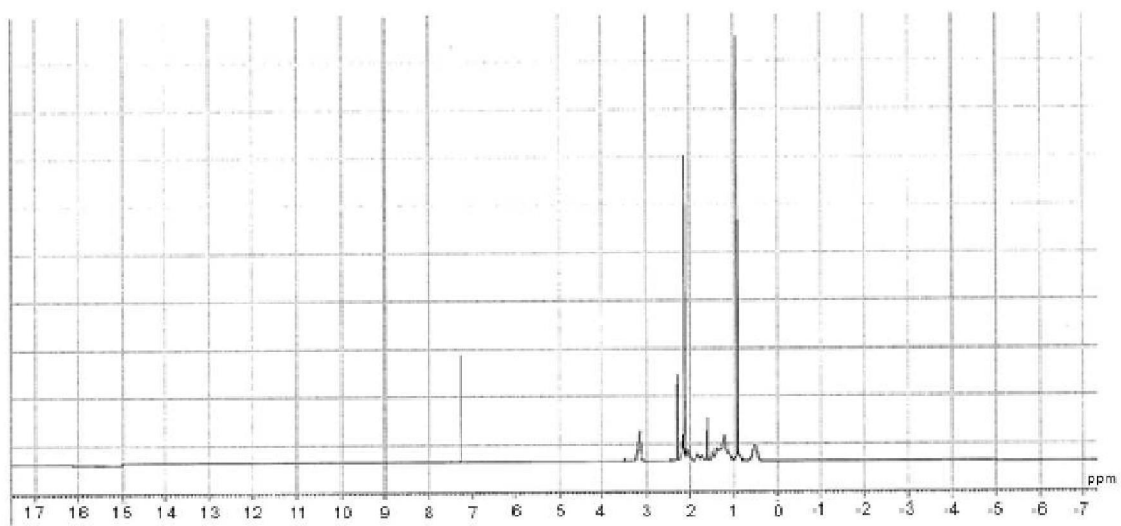


圖5

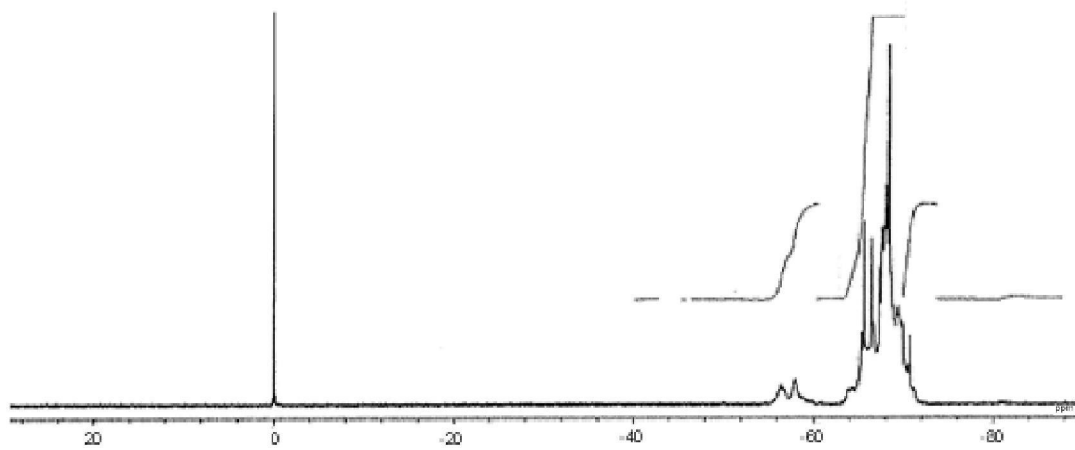


圖6