

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年3月3日(03.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/044969 A1

(51) 国際特許分類:

*B32B 27/00* (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)  
*C08G 59/02* (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)  
*C08G 77/14* (2006.01)

〒1088230 東京都港区港南 2 - 1 8 - 1 株  
式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/030428

(22) 国際出願日: 2021年8月19日(19.08.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2020-145085 2020年8月28日(28.08.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大  
阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 川原 寛弘 (KAWAHARA, Nobuhiro);  
〒1088230 東京都港区港南 2 - 1 8 - 1  
株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 足立 知  
子 (ADACHI, Tomoko); 〒1088230 東京都港区  
港南 2 - 1 8 - 1 株式会社ダイセル内  
Tokyo (JP). 芝本 明弘 (SHIBAMOTO, Akihiro);

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO  
& CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅  
町 2 番 1 8 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: POLYORGANOSILSESQUIOXANE, CURABLE COMPOSITION, CURED OBJECT, HARDCOAT  
FILM, TRANSFER FILM, AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: ポリオルガノシルセスキオキサン、硬化性組成物、硬化物、ハードコ  
ートフィルム、転写用フィルム、及び接着シート

(57) Abstract: Provided is a polyorganosilsesquioxane which can give cured objects having the high heat resistance char-  
acteristic of polyorganosilsesquioxanes and having high surface hardness and flexing characteristics and which is suitable  
as a material for hardcoat films. This polyorganosilsesquioxane includes a silsesquioxane which is a product of conden-  
sation of two or more cage silsesquioxanes that include at least one cage silsesquioxane selected from the group consisting  
of cage silsesquioxanes represented by the following empirical formulae (1), (2), (3), and (4) and which has a molecular  
weight of 8,000 or lower. Formula (1):  $[R^1SiO_{3/2}]_8[R^1SiO_{2/2}(OR^c)]_1$  . Formula (2):  $[R^2SiO_{3/2}]_6[R^2SiO_{2/2}(OR^c)]_2$  .  
Formula (3):  $[R^3SiO_{3/2}]_8[R^3SiO_{2/2}(OR^c)]_2$  . Formula (4):  $[R^4SiO_{3/2}]_{10}[R^4SiO_{2/2}(OR^c)]_2$  [Symbols in the formulae are as  
described in the description.]

(57) 要約: ポリオルガノシルセスキオキサンの特徴である高い耐熱性を有しつつ、高い表面硬度および屈曲  
性を有する硬化物とすることができ、ハードコートフィルムの材料として好適なポリオルガノシルセスキ  
オキサンを提供する。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、下記組成式(1)、組成式(2)、  
組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも  
1種を含むかご型シルセスキオキサンが2以上縮合した縮合物であり、分子量が8000以下であるシ  
ルセスキオキサンを含む。・式(1):  $[R^1SiO_{3/2}]_8[R^1SiO_{2/2}(OR^c)]_1$  ・式(2):  $[R^2SiO_{3/2}]_6[R^2SiO_{2/2}(OR^c)]_2$  ・式(3):  $[R^3SiO_{3/2}]_8[R^3SiO_{2/2}(OR^c)]_2$  ・式(4):  
 $[R^4SiO_{3/2}]_{10}[R^4SiO_{2/2}(OR^c)]_2$  [式中の説明は、本明細書に記載のとおりである]

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

ポリオルガノシルセスキオキサン、硬化性組成物、硬化物、ハードコートフィルム、転写用フィルム、及び接着シート

### 技術分野

[0001] 本開示は、ポリオルガノシルセスキオキサン、並びに当該ポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物及びその硬化物、そして当該硬化物からなるハードコートフィルムに関する。本開示は、当該硬化性組成物をハードコート層として含む転写用フィルムに関する。また、本開示は、当該硬化性組成物を接着剤層として含む接着シートに関する。本願は、2020年8月28日に日本に出願した特願2020-145085号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] ポリオルガノシルセスキオキサン（シルセスキオキサン）は、3官能性シランを加水分解することで得られるネットワーク型ポリマー又は多面体クラスタのことである。シルセスキオキサンとしては、ランダム構造、ラダー構造、かご型構造を有するものが知られている。これまでに知られている分子量が例えば3000以上の高分子量のシルセスキオキサンは、その多くがランダム構造やラダー構造を有するものであった。このような高分子シルセスキオキサンについては、例えば下記特許文献1に記載されている。

[0003] また、かご型構造であるシルセスキオキサンは、シロキサン結合により三次元に閉環した構造を有し、シリカの立方体構造を中心に各頂点に有機官能基を持つ物質の総称である。当該立方体構造としては、主に、正六面体構造である8量体シルセスキオキサン（ $T_8$ ）、側錐五角柱構造である10量体シルセスキオキサン（ $T_{10}$ ）が知られている。このようなかご型シルセスキオキサンについては、例えば下記特許文献2に記載されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-35918号公報

特許文献2：特開2000-334881号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、これまでの高分子量のポリオルガノシルセスキオキサンやかご型シルセスキオキサンから得られた硬化物は、硬度が不足する傾向があり、折り曲げたときの屈曲性にも限界があった。よって、これまでの当該硬化物は、高硬度及び高い耐屈曲性が求められる用途に用いることができず、ハードコート向け材料としての用途が限られていた。また、これまでの高分子シルセスキオキサンは、分子量が高くなるにつれて有機溶剤などの溶剤に溶けにくく、ハードコート向け材料等への加工が困難となるという問題があった。

[0006] 従って、本開示の発明の目的は、ポリオルガノシルセスキオキサンの特徴である高い耐熱性を有しつつ、高い表面硬度および耐屈曲性を有する硬化物とすることができ、ハードコートフィルム of 材料として好適なポリオルガノシルセスキオキサンを提供することにある。また、高分子量のポリオルガノシルセスキオキサンでありながら、有機溶剤などの溶剤への高い溶解性を有するポリオルガノシルセスキオキサンを提供することにある。

[0007] また、本開示の発明の目的は、当該ポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物を提供することにある。

さらに、当該硬化性組成物の硬化物、当該硬化物であるハードコート層を有するハードコートフィルムを提供することにある。

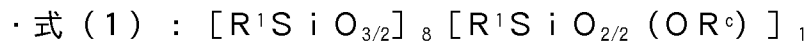
さらに、本開示の発明の他の目的は、当該硬化性組成物を含むハードコート層を有する転写フィルムを提供することにある。

また、本開示の発明の他の目的は、当該硬化性組成物を含む接着剤層を有する接着シートを提供することにある。

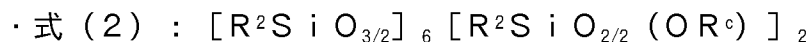
### 課題を解決するための手段

[0008] 本開示の発明者らは、特定の組成式を有するかご型シルセスキオキサンの2以上が縮合した構造を有し、分子量が8000以下であるシルセスキオキサンを含む硬化性組成物の硬化物が、高い耐熱性を有しつつ、優れた表面硬度及び耐屈曲性を有し、ハードコートフィルムや転写用フィルムにおけるハードコート層、接着シートにおける接着剤層として非常に有用であることを見出した。また、該シルセスキオキサンは高分子量でありながら、有機溶剤などの溶剤への高い溶解性を有することも見出した。本開示の発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

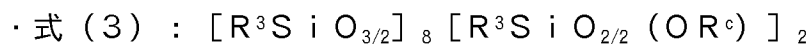
[0009] すなわち、本開示は、下記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むかご型シルセスキオキサンが2以上縮合した縮合物であり、分子量が8000以下であるシルセスキオキサンを含むポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。



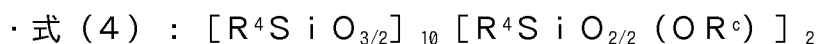
(式(1)中の $R^1$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)



(式(2)中の $R^2$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)



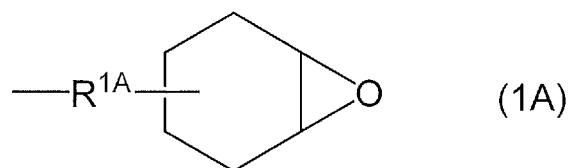
(式(3)中の $R^3$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)



(式(4)中の $R^4$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

[0010] また、本開示は、前記の重合性官能基を含有する基が、下記式(1A)

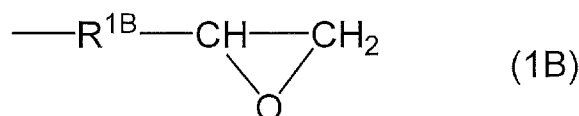
[化1]



[式(1a)中、 $R^{1A}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]

で表される基、下記式(1B)

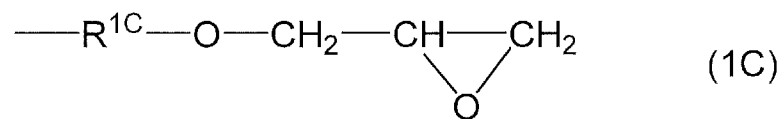
[化2]



[式(1b)中、 $R^{1B}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]

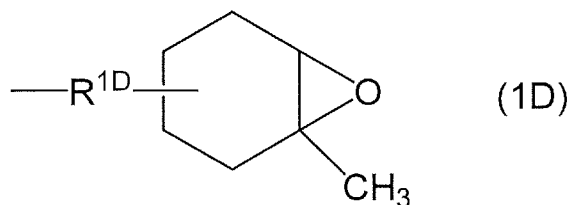
で表される基、下記式(1C)

[化3]



[式(1c)中、R<sup>1c</sup>は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]  
で表される基、又は、下記式(1D)

[化4]



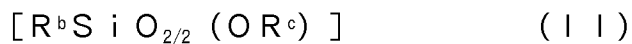
[式(1d)中、R<sup>1d</sup>は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]  
で表される基である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0011] また、本開示は、前記組成式(1)中のR<sup>1</sup>、組成式(2)中のR<sup>2</sup>、組成式(3)中のR<sup>3</sup>、及び組成式(4)中のR<sup>4</sup>全体に対する重合性官能基を含有する基の割合が30%以上である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0012] また、本開示は、下記式(1)で表される構成単位と、下記式(11)で表される構成単位モル比[式(1)で表される構成単位/式(11)で表される構成単位]が1以上500以下である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。



[式(1)中、R<sup>a</sup>は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す]



[式(11)中、 $R^b$ は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。 $R^c$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す]

[0013] また、本開示は、数平均分子量が2000～50000である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0014] また、本開示は、分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.0～4.0である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0015] また、本開示は、前記ポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物を提供する。

[0016] また、本開示は、さらに、硬化触媒を含む前記硬化性組成物を提供する。

[0017] また、本開示は、前記硬化触媒が、光又は熱重合開始剤である前記硬化性組成物を提供する。

[0018] また、本開示は、さらに、重合安定剤を含有する前記硬化性組成物を提供する。

[0019] また、本開示は、ハードコート層形成用硬化性組成物である前記硬化性組成物を提供する。

[0020] また、本開示は、接着剤用硬化性組成物である前記硬化性組成物を提供する。

[0021] また、本開示は、前記硬化性組成物の硬化物を提供する。

[0022] また、本開示は、基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成された前記硬化物であるハードコート層が積層されたハードコートフィルムを提供する。

[0023] また、本開示は、基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された離型層上に、前記の硬化性組成物を含む層であるハードコート層が積層された転写用フィルムを提供する。

[0024] また、本開示は、前記ハードコート層上に、アンカーコート層及び接着剤層が、この順でさらに積層される前記転写用フィルムを提供する。

[0025] また、本開示は、さらに、少なくとも1層の着色層を含む前記転写用フィルムを提供する。

[0026] また、本開示は、前記ハードコート層の厚さが3～150 $\mu$ mである前記転写用フィルムを提供する。

[0027] また、本開示は、基材と、該基材上の少なくとも一方の面に前記硬化性組成物を含む層である接着剤層とを有する接着シートを提供する。

[0028] また、本開示は、基材と、該基材上の少なくとも一方の面に、シランカップリング剤を含有するアンカーコート層及び前記の硬化性組成物を含む層である接着剤層を有し、前記接着剤層が前記アンカーコート層の表面上に設けられている接着シートを提供する。

### 発明の効果

[0029] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物から得られた硬化物（例えば、ハードコート層）は、高い耐熱性を有し、高い表面硬度および耐屈曲性を有する。このため当該ハードコート層を有するハードコートフィルムや転写用フィルムを用いることにより、高い表面硬度および耐屈曲性を有する成型品（製品）を製造することができる。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、高分子量のポリオルガノシルセスキオキサンでありながら、有機溶剤などの溶剤への高い溶解性を有する。このため本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを含むハードコートフィルムや転写用フィルムは、溶剤の使用量を少なくすることができ、さらに未硬化又は半硬化のハードコート層がタックフリーとなってロール状に巻き取って取り扱うことができ当該ハードコート層を含むフィルムをロールトゥロールで取り扱うことが可能であるため、品質面とコスト面の両方において優れる。さらに、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを必須成分として含む硬化性組成物は、高い耐熱性及び可とう性に優れた硬化物（接着材）を形成できるため、接着剤（例えば、積層半導体用硬化性組成物）としても好ましく使用

できる。

### 図面の簡単な説明

[0030] [図1]実施例1で得られた本開示のエポキシ基含有縮合シルセスキオキサン<sup>2</sup>の<sup>99</sup>S i-NMRスペクトルである。

[図2]実施例1で得られた本開示のエポキシ基含有縮合シルセスキオキサンのGPCチャートである。

[図3]実施例1で得られた本開示のエポキシ基含有縮合シルセスキオキサンのUPLC-MSチャートである。

[図4]実施例1で得られた本開示のエポキシ基含有縮合シルセスキオキサンのUPLC-MSチャートである。

[図5]分子式 $C_{144}H_{234}O_{45}Si_{18}$  ( $Z=2$ )のMSシミュレーションパターンである。

[図6]分子式 $C_{128}H_{210}O_{41}Si_{16}$  ( $Z=2$ )のMSシミュレーションパターンである。

[図7]実施例2で得られた本開示のエポキシ基含有縮合シルセスキオキサンの<sup>99</sup>S i-NMRスペクトルである。

[図8]実施例2で得られた本開示のエポキシ基含有縮合シルセスキオキサンのGPCチャートである。

[図9]本開示のハードコートフィルムの一実施形態を示す模式図（断面図）である。

[図10]本開示の転写用フィルムの一実施形態を示す模式図（断面図）である。

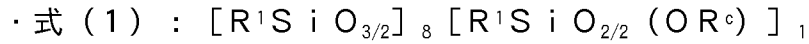
[図11]本開示の粘着シートの一実施形態を示す模式図（断面図）である。

### 発明を実施するための形態

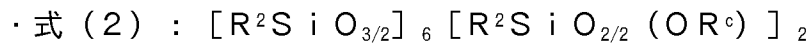
[0031] [ポリオルガノシルセスキオキサン]

本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、下記組成式（1）、組成式（2）、組成式（3）及び組成式（4）で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むかご型シルセスキオキサン

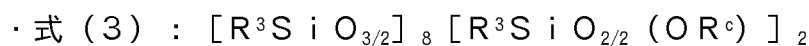
が2以上縮合した縮合物であり、分子量が8000以下（好ましくは1500～7500、より好ましくは1800～7000、さらに好ましくは2000～6500）であるシルセスキオキサン（以下、「本開示の縮合シルセスキオキサン」と称する場合がある）を含む。



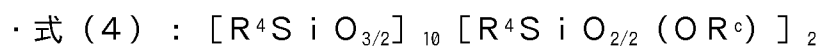
（式（1）中の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $\text{R}^c$ は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）



（式（2）中の $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $\text{R}^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）



（式（3）中の $\text{R}^3$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $\text{R}^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）



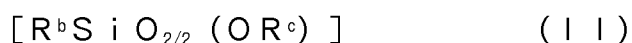
（式（4）中の $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若

しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。R<sup>o</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）

[0032] 組成式(1)中の $[R^1S \text{ i } O_{3/2}]$ で表される構成単位、組成式(2)中の $[R^2S \text{ i } O_{3/2}]$ で表される構成単位、組成式(3)中の $[R^3S \text{ i } O_{3/2}]$ で表される構成単位、及び組成式(4)中の $[R^4S \text{ i } O_{3/2}]$ で表される構成単位は、下記式(1)で表される構成単位(以下、本明細書で「T3体」と称する場合がある)に包含される。



[0033] また、組成式(1)中の $[R^1S \text{ i } O_{2/2} (OR^o)]$ で表される構成単位、組成式(2)中の $[R^2S \text{ i } O_{2/2} (OR^o)]$ で表される構成単位、組成式(3)中の $[R^3S \text{ i } O_{2/2} (OR^o)]$ で表される構成単位、及び組成式(4)中の $[R^4S \text{ i } O_{2/2} (OR^o)]$ で表される構成単位は、下記式(11)で表される構成単位(以下、本明細書で「T2体」と称する場合がある)に包含される。

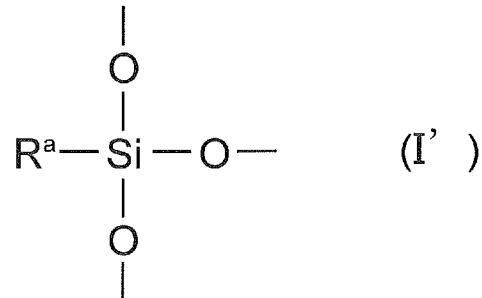


[0034] 上記式(1)中のR<sup>a</sup>、及び式(11)中のR<sup>b</sup>は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。また、上記式(11)中のR<sup>o</sup>は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。

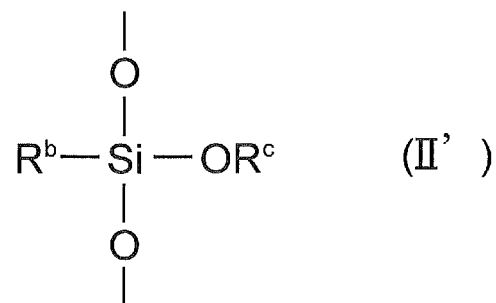
[0035] 上記式(1)で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式(1')で表される。また、上記式(11)で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式(11')で表される。下記式(1')で表される構造中に示されるケイ素原子に結合した3つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子(式(1')に示されていないケイ素原子)と結合している。一方、下記式(11')で表される構造中に示されるケイ素原子の上と下に位置する2つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子(式(11')に示されていないケ

イ素原子）に結合している。即ち、上記 T 3 体及び T 2 体は、いずれも対応する加水分解性三官能シラン化合物の加水分解及び縮合反応により形成されるシルセスキオキサン構成単位（いわゆる T 単位）である。

[化5]



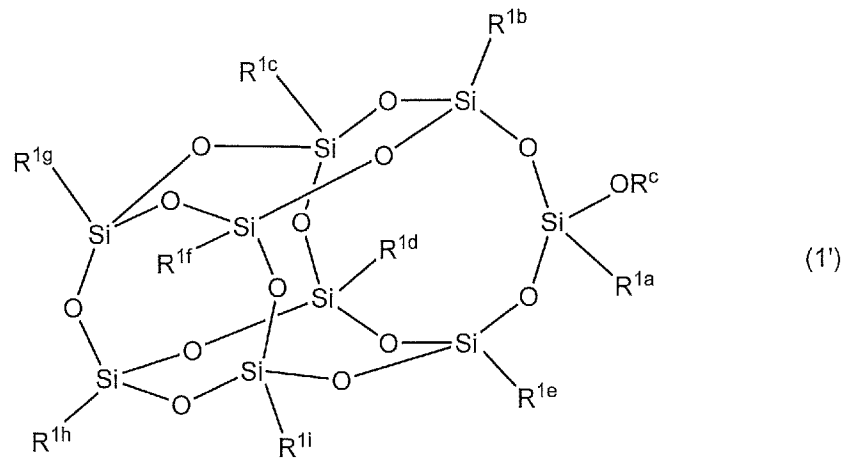
[化6]



[0036] 上記式 (I') 中の  $\text{R}^a$ 、式 (II') 中の  $\text{R}^b$  及び  $\text{R}^c$  は、前記と同じ基である。式 (II') 中の  $\text{R}^c$  におけるアルキル基は、一般的には、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの原料として使用した加水分解性シラン化合物におけるアルコキシ基（例えば、後述の式 (A) ~ (C) における  $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$  としてのアルコキシ基等）を形成するアルキル基に由来する。

[0037] 上記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンは、8つの  $[\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}]$  で表される構成単位 (T 3 体) と1つの  $[\text{R}^1\text{SiO}_{2/2}(\text{OR}^c)]$  で表される構成単位 (T 2 体) が、シロキサン結合 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) を介して互いに結合してかご型の構造を形成するシルセスキオキサンである。上記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンの具体的構造は、上記組成式 (1) を満足する限り特に限定されないが、例えば、下記式 (1') で表されるかご型シルセスキオキサンなどが挙げられる。

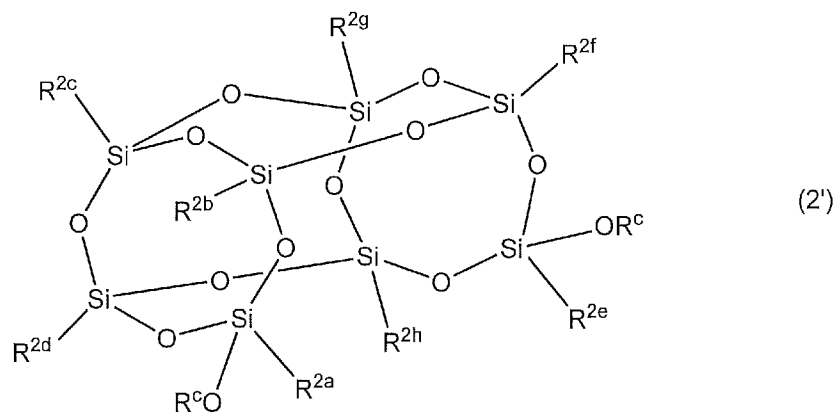
[0038] [化7]



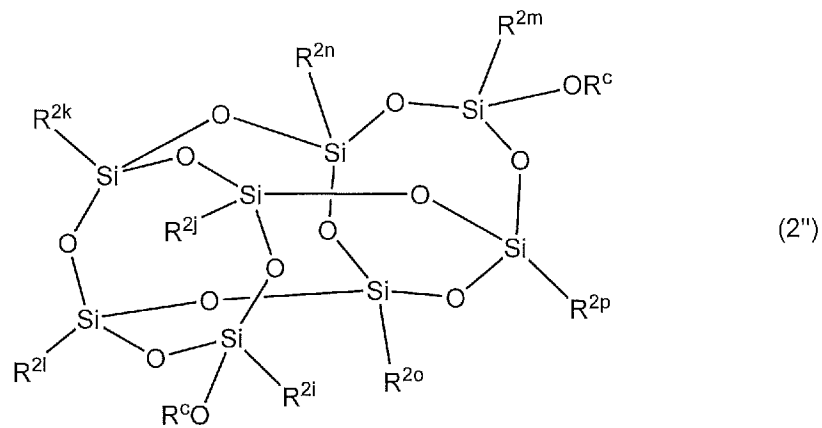
[0039] 式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ は、それぞれ独立して、組成式(1)における $R^1$ と同義である。式(1')中の $R^c$ も、組成式(1)における $R^c$ と同義である。

[0040] 上記組成式(2)で表されるかご型シルセスキオキサンは、6つの $[R^2SiO_{3/2}]$ で表される構成単位(T3体)と2つの $[R^2SiO_{2/2}(OR^c)]$ で表される構成単位(T2体)が、シロキサン結合( $Si-O-Si$ )を介して互いに結合してかご型の構造を形成するシルセスキオキサンである。上記組成式(2)で表されるかご型シルセスキオキサンの具体的構造は、上記組成式(2)を満足する限り特に限定されないが、例えば、下記式(2')又は(2'')で表されるかご型シルセスキオキサンなどが挙げられる。

[化8]



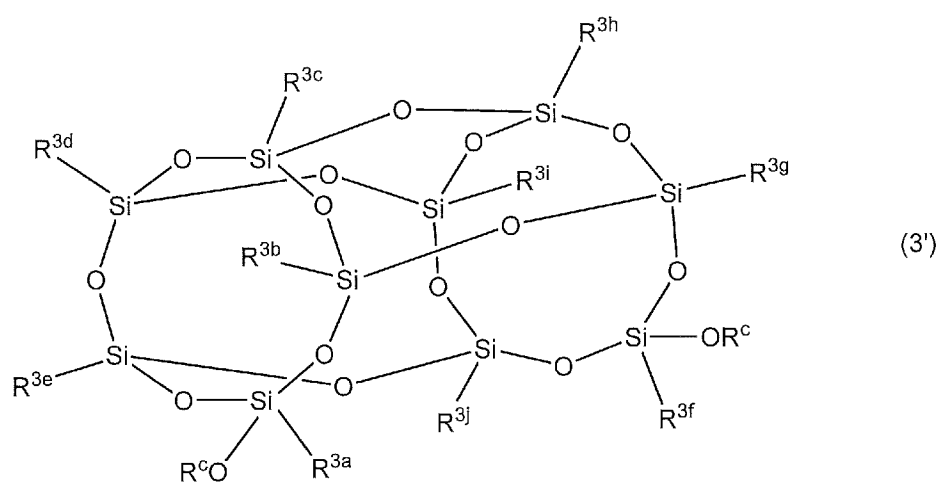
[化9]



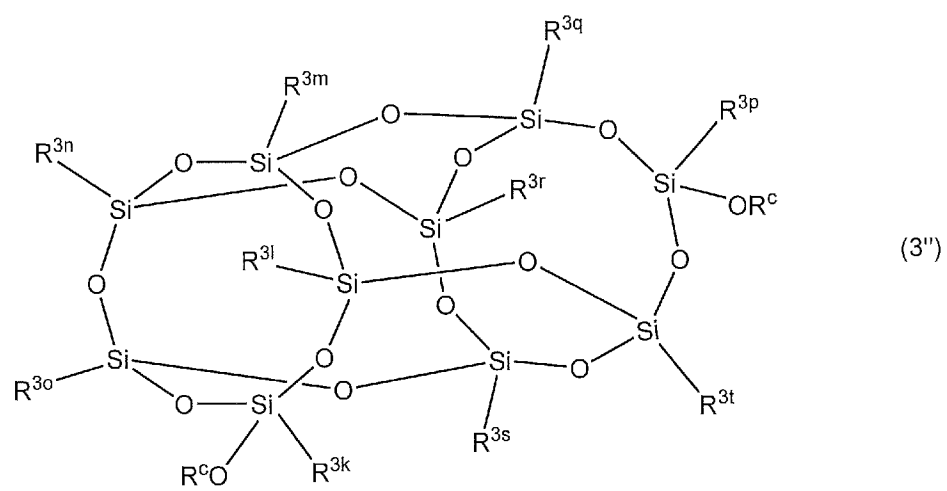
[0041] 式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ は、それぞれ独立して、組成式(2)における $R^2$ と同義である。式(2')、(2'')中の $R^c$ も、それぞれ独立して、組成式(2)における $R^c$ と同義である。

[0042] 上記組成式(3)で表されるかご型シルセスキオキサンは、8つの $[R^3SiO_{3/2}]$ で表される構成単位(T3体)と2つの $[R^3SiO_{2/2}(OR^c)]$ で表される構成単位(T2体)が、シロキサン結合( $Si-O-Si$ )を介して互いに結合してかご型の構造を形成するシルセスキオキサンである。上記組成式(3)で表されるかご型シルセスキオキサンの具体的構造は、上記組成式(3)を満足する限り特に限定されないが、例えば、下記式(3')、(3'')又は(3''')で表されるかご型シルセスキオキサンが挙げられる。

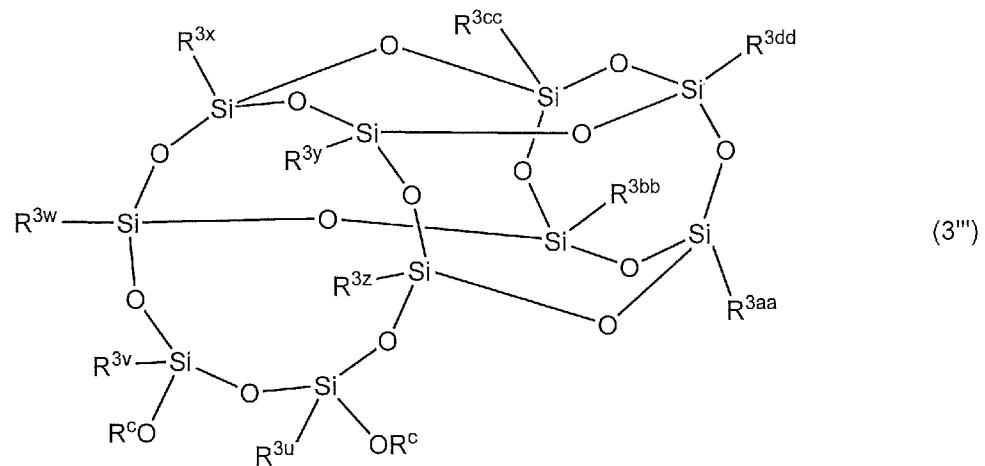
[化10]



[化11]



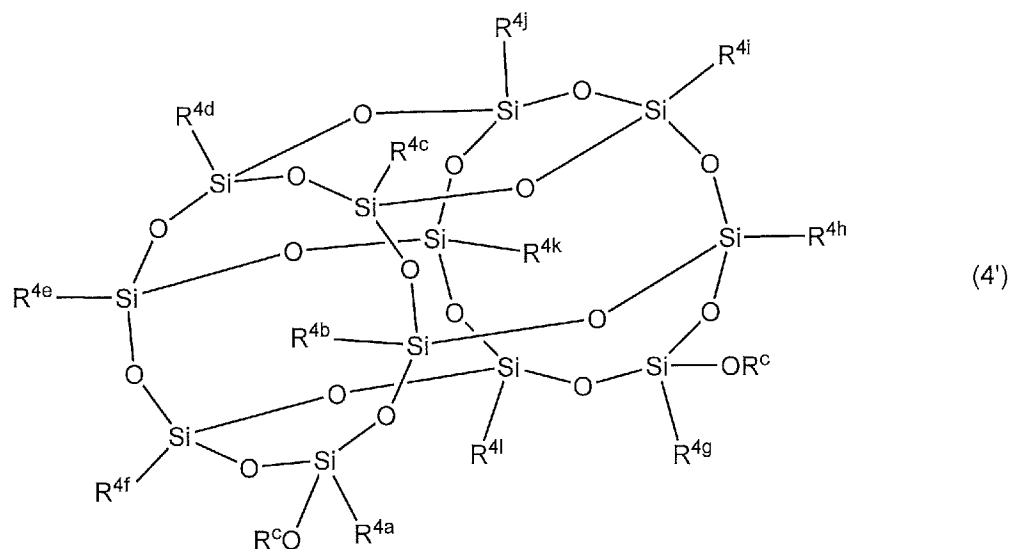
[化12]



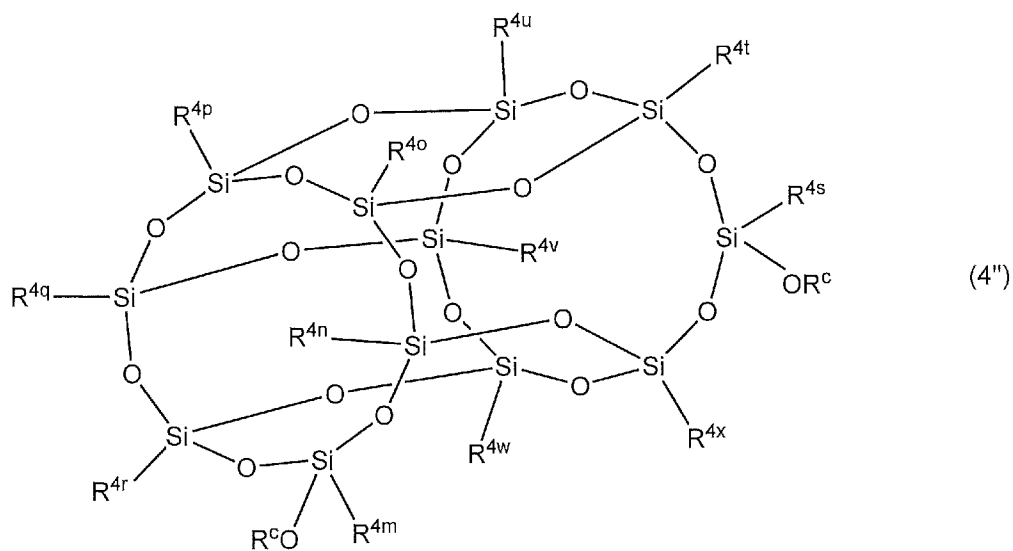
[0043] 式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ は、それぞれ独立して、組成式(3)における $R^3$ と同義である。式(3')、(3'')、式(3''')中の $R^c$ も、それぞれ独立して、組成式(3)における $R^c$ と同義である。

[0044] 上記組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンは、10個の $[R^4SiO_{3/2}]$ で表される構成単位(T3体)と2つの $[R^4SiO_{2/2}(OR^c)]$ で表される構成単位(T2体)が、シロキサン結合( $Si-O-Si$ )を介して互いに結合してかご型の構造を形成するシルセスキオキサンである。上記組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンの具体的構造は、組成式(4)を満足する限り特に限定されないが、例えば、下記式(4')又は(4'')で表されるかご型シルセスキオキサンが挙げられる。

[化13]



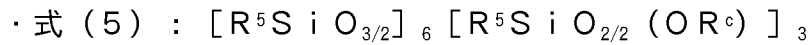
[化14]



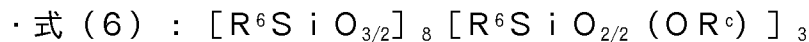
[0045] 式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ は、それぞれ独立して、組成式(4)における $R^4$ と同義である。式(4')、(4'')中の $R^c$ も、それぞれ独立して、組成式(4)における $R^c$ と同義である。

[0046] 本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)以外の組成式で表されるかご型シルセスキオ

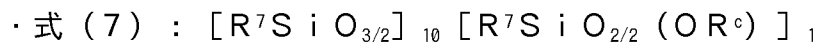
キサンを、本開示の発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。上記組成式（１）、組成式（２）、組成式（３）及び組成式（４）以外の組成式としては、例えば、以下の組成式（５）～（８）が挙げられる。



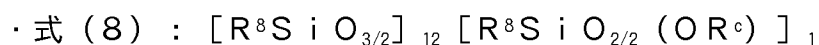
（式（５）中の $R^5$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）



（式（６）中の $R^6$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）



（式（７）中の $R^7$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）



（式（８）中の $R^8$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換

若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。R<sup>o</sup>は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）

[0047] 本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記組成式(1)～(8)で表されるかご型シルセスキオキサンが混在しているものも包含するものとする。すなわち、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)、組成式(4)、組成式(5)、組成式(6)、組成式(7)、及び組成式(8)で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むかご型シルセスキオキサンが2以上縮合した縮合物であってもよい。

[0048] なお、上記組成式(5)、組成式(6)のように、 $-OR^o$ で表される水酸基を3つ有するかご型シルセスキオキサンを含む場合であっても、そのうちの2つで縮合する場合は、本開示の縮合シルセスキオキサンに包含される。また、上記組成式(5)、組成式(6)の3つの $-OR^o$ で表される水酸基全てが縮合している場合であっても、本開示の発明の効果を損なわない限り、本開示の縮合シルセスキオキサンに包含されるものとする。

[0049] 上記重合性官能基を含有する基における「カチオン重合性官能基」としては、カチオン重合性を有するものである限り特に限定されず、例えば、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、ビニルフェニル基等が挙げられる。

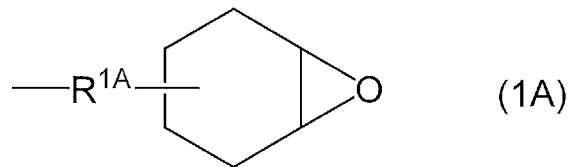
上記重合性官能基を含有する基における「ラジカル重合性官能基」としては、ラジカル重合性を有するものである限り特に限定されず、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルチオ基等が挙げられる。

重合性官能基としては、硬化物の表面硬度(例えば、4H以上)の観点から、エポキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基等が好ましく、エポキシ基がより好ましい。

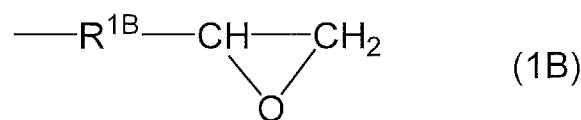
[0050] 上記組成式(1)中のR<sup>1</sup>、式(1')中のR<sup>1a</sup>～R<sup>1i</sup>、組成式(2)中のR<sup>2</sup>

、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(1)中の $R^a$ 、及び式(11)中の $R^b$ における重合性官能基を含有する基としては、特に限定されないが、エポキシ基を含む基が好ましく、硬化性組成物の硬化性、硬化物の表面硬度や耐熱性の観点で、下記式(1A)で表される基、式(1B)で表される基、式(1C)で表される基、式(1D)で表される基が好ましく、より好ましくは下記式(1A)で表される基、式(1C)で表される基、さらに好ましくは下記式(1A)で表される基である。

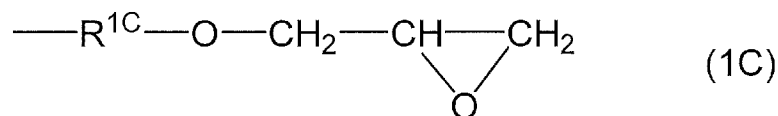
[化15]



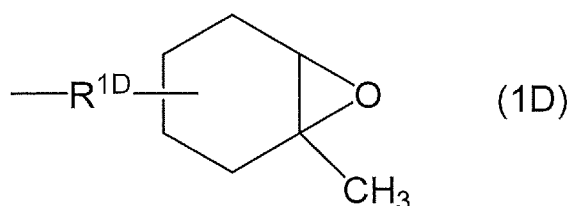
[化16]



[化17]



[化18]



[0051] 上記式(1A)中、 $R^{1A}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、デカメチレン基等の炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。中でも、 $R^{1A}$ としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0052] 上記式(1B)中、 $R^{1B}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 $R^{1A}$ と同様の基が例示される。中でも、 $R^{1B}$ としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0053] 上記式(1C)中、 $R^{1C}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 $R^{1A}$ と同様の基が例示される。中でも、 $R^{1C}$ としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0054] 上記式(1D)中、 $R^{1D}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 $R^{1A}$ と同様の基が例示される。中でも、 $R^{1D}$ としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖

状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0055] 上記組成式(1)中の $R^1$ 、式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(1)中の $R^a$ 、及び式(11)中の $R^b$ における重合性官能基を含有する基としては、エポキシ基を含む基が好ましく、上記式(1A)で表される基であって、 $R^{1A}$ がエチレン基である基[中でも、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基]がより好ましい。

[0056] 上記組成式(1)中の $R^1$ 、式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(1)中の $R^a$ 、及び式(11)中の $R^b$ の置換若しくは無置換のアリール基におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0057] 上記組成式(1)中の $R^1$ 、式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(1)中の $R^a$ 、及び式(11)中の $R^b$ の置換若しくは無置換のアラルキル基における上記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0058] 上記組成式(1)中の $R^1$ 、式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(1)中の $R^a$ 、及び式(11)中の $R^b$ の置換若しくは無置換のシクロアルキル基におけるシクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0059] 上記組成式(1)中の $R^1$ 、式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(1)中の $R^a$ 、及び式(11)中の $R^b$ の置換若しくは無置換のアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0060] 上記組成式(1)中の $R^1$ 、式(1')中の $R^{1a} \sim R^{1i}$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、式(2')中の $R^{2a} \sim R^{2h}$ 、式(2'')中の $R^{2i} \sim R^{2p}$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、式(3')中の $R^{3a} \sim R^{3j}$ 、式(3'')中の $R^{3k} \sim R^{3t}$ 、式(3''')中の $R^{3u} \sim R^{3z}$ 、 $R^{3aa} \sim R^{3dd}$ 、組成式(4)中の $R^4$ 、式(4')中の $R^{4a} \sim R^{4l}$ 、式(4'')中の $R^{4m} \sim R^{4x}$ 、及び式(1)中の $R^a$ 、組成式(5)中の $R^5$ 、組成式(6)中の $R^6$ 、組成式(7)中の $R^7$ 、組成式(8)中の $R^8$ 、式(11)中の $R^b$ の置換若しくは無置換のアルケニル基におけるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

[0061] 上記組成式(1)中の $R^1$ における重合性官能基を含有する基の数は、好ましくは3～9、より好ましくは5～9、さらに好ましくは7～9、さらにより好ましくは9(全てが重合性官能基を含有する基)である。上記組成式(2)中の $R^2$ における重合性官能基を含有する基は、好ましくは3～8、より好ましくは5～8、さらに好ましくは7～8、さらにより好ましくは8(全てが重合性官能基を含有する基)である。上記組成式(3)中の $R^3$ における重合性官能基を含有する基の数は、好ましくは3～10、より好ましくは5～10、さらに好ましくは7～10、さらにより好ましくは10(全てが重合性官能基を含有する基)である。上記組成式(4)中の $R^4$ における重合性官能基を含有する基の数は、好ましくは3～12、より好ましくは5～12、さらに好ましくは7～12、さらにより好ましくは12(全てが重合性官能基を含有する基)である。これらの重合性官能基を含有する基の数は、硬化性組成物としたときの硬化性、硬化物の表面硬度の観点から多い方がよい。

[0062] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいて、上記組成式(1)中の $R^1$ 、組成式(2)中の $R^2$ 、組成式(3)中の $R^3$ 、及び組成式(4)中の $R^4$ の全体に対する重合性官能基を含有する基(例えば、エポキシ基を含む基)の割合(重合性官能基を含有する基の数/ $R^1$ ～ $R^4$ 全体の数)は、例えば30%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上である。上記重合性官能基を含有する基の割合は、硬化性組成物としたときの硬化性、硬化物の表面硬度の観点から高い方が良く、上記値以上であることが好ましい。

[0063] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、上記式(1)で表される構成単位(T3体)と、上記式(11)で表される構成単位(T2体)のモル比[式(1)で表される構成単位/式(11)で表される構成単位; T3体/T2体]が、例えば1以上500以下である。なお、上記式(1)で表される構成単位及び式(11)で表される構成単位は、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)、及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキ

オキサンを構成する T 3 体と T 2 体を含み、更にこれら以外の全てシルセスキオキサン（完全かご型シルセスキオキサン、ラダー型シルセスキオキサン、ランダム型シルセスキオキサンなど）の T 3 体と T 2 体を含むものである。

[0064] 上記割合 [T 3 体 / T 2 体] の下限値は、上記の通り 1 であり、好ましくは 2、より好ましくは 3、より好ましくは 4、より好ましくは 6、より好ましくは 7、より好ましくは 8、より好ましくは 8、より好ましくは 10、より好ましくは 20、さらに好ましくは 40 である。上記割合 [T 3 体 / T 2 体] を 1 以上とすることにより、未硬化又は半硬化のハードコート層としたときの表面がタックフリーになりやすく、耐ブロッキング性が向上して、ロールに巻き取り取りやすくなり、耐屈曲性を有するハードコート層の成分として好ましく使用することができ、また、硬化物やハードコート層の表面硬度や接着性が著しく向上する。一方、上記割合 [T 3 体 / T 2 体] の上限値は、好ましくは 500、より好ましくは 400、より好ましくは 300、より好ましくは 100、より好ましくは 50、より好ましくは 40、より好ましくは 30、より好ましくは 25、より好ましくは 20、より好ましくは 18、さらに好ましくは 18 である。上記割合 [T 3 体 / T 2 体] を 500 以下とすることにより、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、粘度も抑制もされるため、取扱いが容易となり、ハードコート層として塗工しやすくなる。

[0065] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、上記シルセスキオキサン構成単位  $[R Si O_{3/2}]$  (T 単位) 以外にも、さらに、 $[(R)_3 Si O_{1/2}]$  で表される構成単位（いわゆる M 単位）、 $[(R)_2 Si O_{2/2}]$  で表される構成単位（いわゆる D 単位）、及び  $[Si O_{4/2}]$  で表される構成単位（いわゆる Q 単位）からなる群より選択される少なくとも 1 種のシロキサン構成単位を有していてもよい。なお、上記式 (1) で表される構成単位以外のシルセスキオキサン構成単位としては他に  $[H Si O_{3/2}]$  で表される構成単位が挙げられる。なお、上記式中の R は、水素原子又は一価の有機基を示す。

[0066] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合〔T 3体／T 2体〕は、例えば、 $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトル測定により求めることができる。 $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルにおいて、上記式（I）で表される構成単位（T 3体）におけるケイ素原子と、上記式（II）で表される構成単位（T 2体）におけるケイ素原子とは、異なる位置（化学シフト）にシグナル（ピーク）を示すため、これらそれぞれのピークの積分比を算出することにより、上記割合〔T 3体／T 2体〕が求められる。上記式（I）で表される構造（T 3体）におけるケイ素原子のシグナルは $-64 \sim -70 \text{ ppm}$ に現れ、上記式（II）で表される構造（T 2体）におけるケイ素原子のシグナルは $-54 \sim -60 \text{ ppm}$ に現れる。従って、この場合、 $-64 \sim -70 \text{ ppm}$ のシグナル（T 3体）と $-54 \sim -60 \text{ ppm}$ のシグナル（T 2体）の積分比を算出することによって、上記割合〔T 3体／T 2体〕を求めることができる。

[0067] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルは、例えば、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：「Brucker AVANCE（600MHz）」（Brucker製） 溶媒：重クロロホルム

積算回数：8000回

測定温度：25℃

サンプル：ポリオルガノシルセスキオキサン／アセチルアセトンクロム（II）／重クロロホルム（1％テトラメチルシラン）＝2.0：0.10：4.0（重量比）

[0068] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの上記割合〔T 3体／T 2体〕が1以上500以下であることは、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいてT 3体に対してT 2体の存在量が同等であるか、相対的に少なく、シラノールの加水分解・縮合反応がより進行していることを意味する。

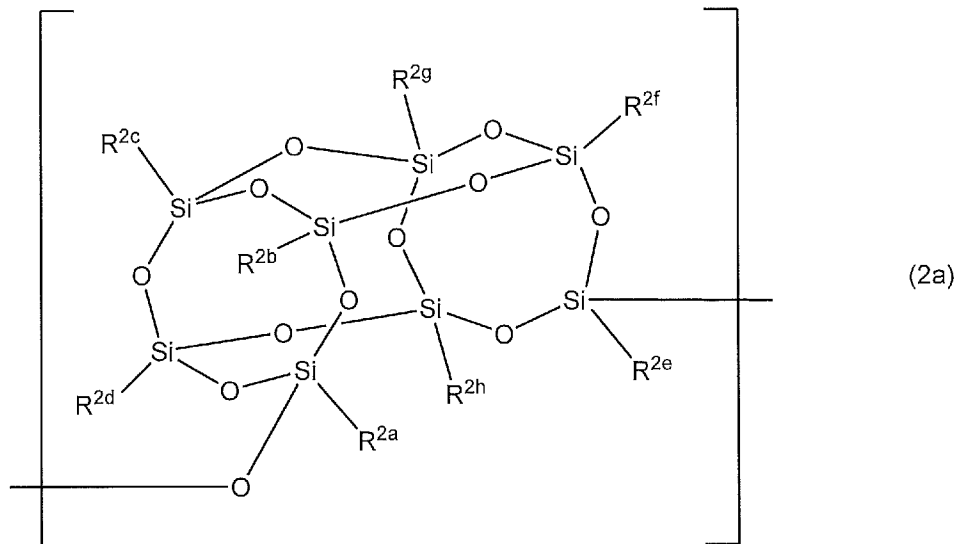
[0069] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける各シルセスキオキサン構成単位の割合は、これらの構成単位を形成するための原料（加水分解性三

官能シラン)の組成により適宜調整することが可能である。

- [0070] 上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種が2以上縮合した縮合物である本開示の縮合シルセスキオキサンとは、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンのうち、1種において2以上(例えば2~5、好ましくは2~3、より好ましくは2)、若しくは2種以上における2以上(例えば2~5、好ましくは2~3、より好ましくは2)が縮合したものである。ここで「縮合」とは、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)中の $-OR^\circ$ で表される水酸基( $-OR^\circ$ がアルコキシ基である場合は加水分解した水酸基)同士が、脱水してシロキサン結合( $Si-O-Si$ )を形成することを言う。
- [0071] 上記組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンは、分子内に2つの $-OR^\circ$ で表される基を有するため、これらが縮合した本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、これらのかご型構造が直線状につながった構造を有する。
- [0072] 上記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンは、分子内に1つのみの $-OR^\circ$ で表される基を有するため、上記のかご型構造が直線状につながった構造の末端部に縮合する。
- [0073] また、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を有せず、上記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンの2つが縮合したものであってもよい。
- [0074] 本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンに由来する各かご型構造単位の縮合形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。
- [0075] 例えば、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式(2')で表される

かご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式（2 a）で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

[化19]

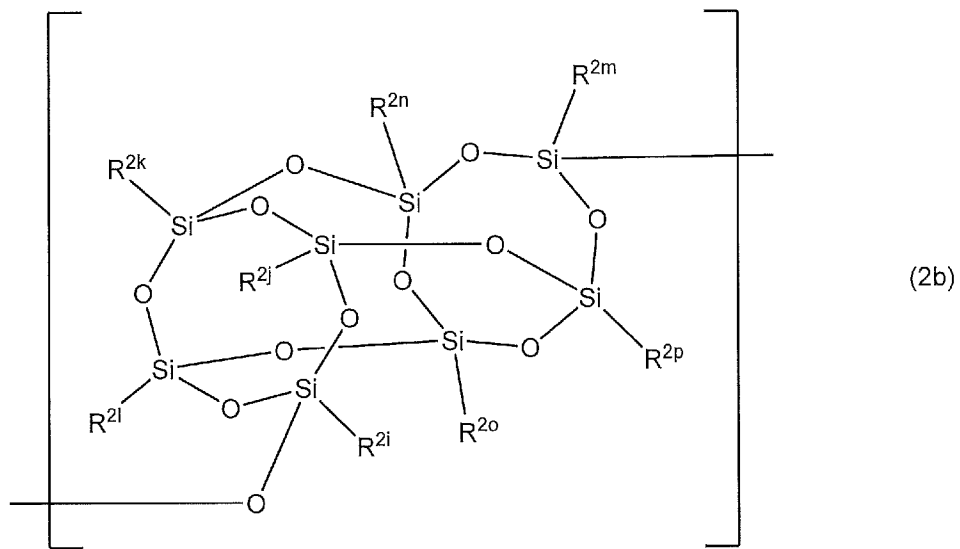


[0076] 上記式（2 a）中の各記号は、上記式（2'）と同義である。

また、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式（2''）で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式（2 b）で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

。

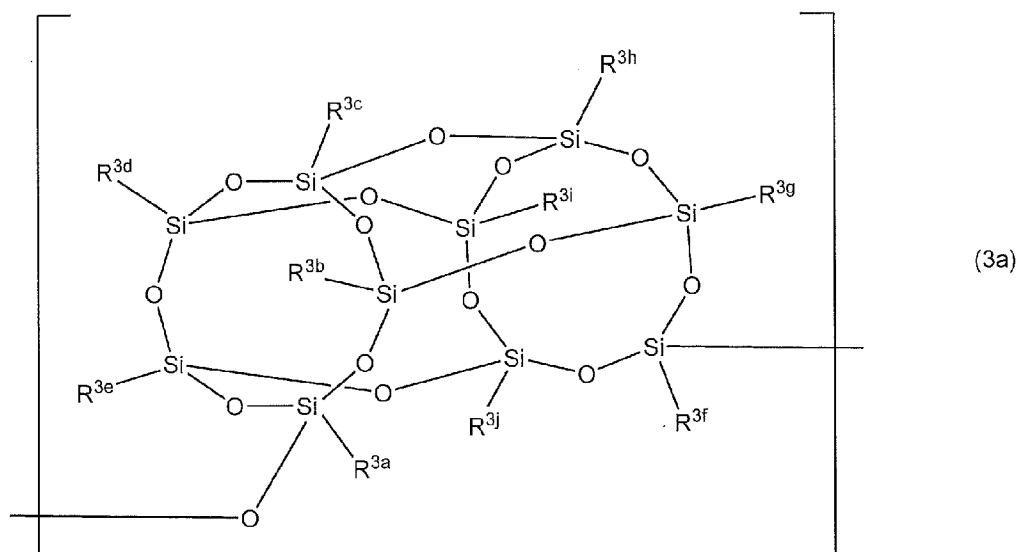
[化20]



[0077] 上記式 (2 b) 中の各記号は、上記式 (2'') と同義である。

例えば、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式 (3') で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式 (3 a) で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

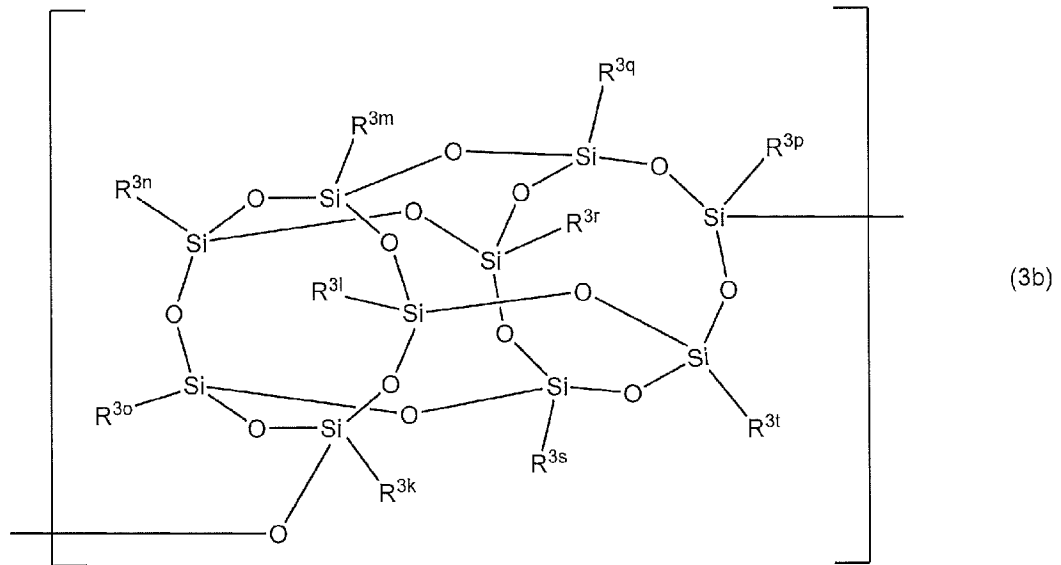
[化21]



[0078] 上記式 (3 a) 中の各記号は、上記式 (3') と同義である。

また、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式（3''）で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式（3b）で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

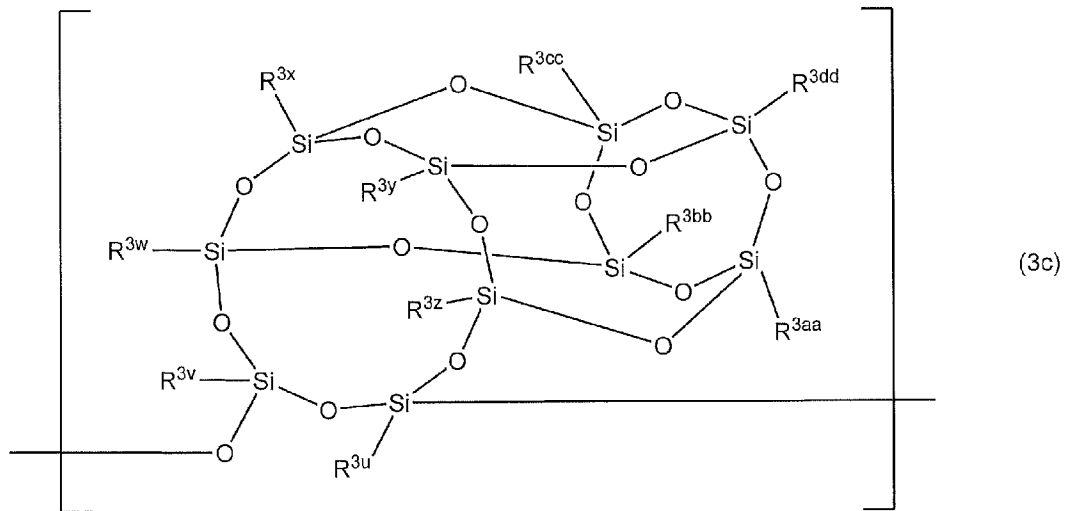
[化22]



[0079] 上記式（3b）中の各記号は、上記式（3''）と同義である。

また、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式（3'''）で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式（3c）で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

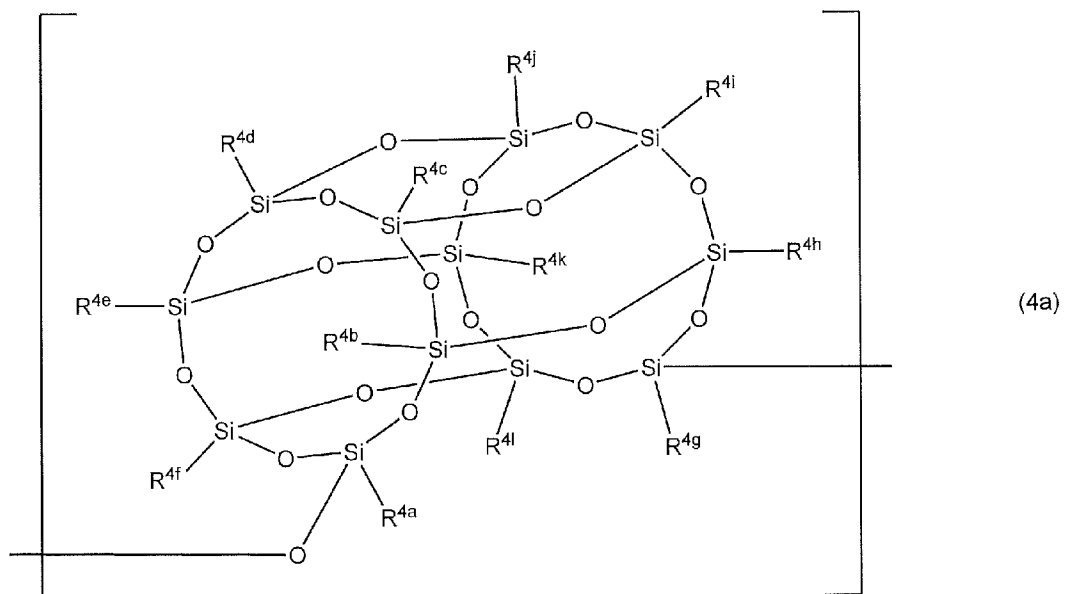
[化23]



[0080] 上記式 (3 c) 中の各記号は、上記式 (3'') と同義である。

例えば、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式 (4') で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式 (4 a) で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

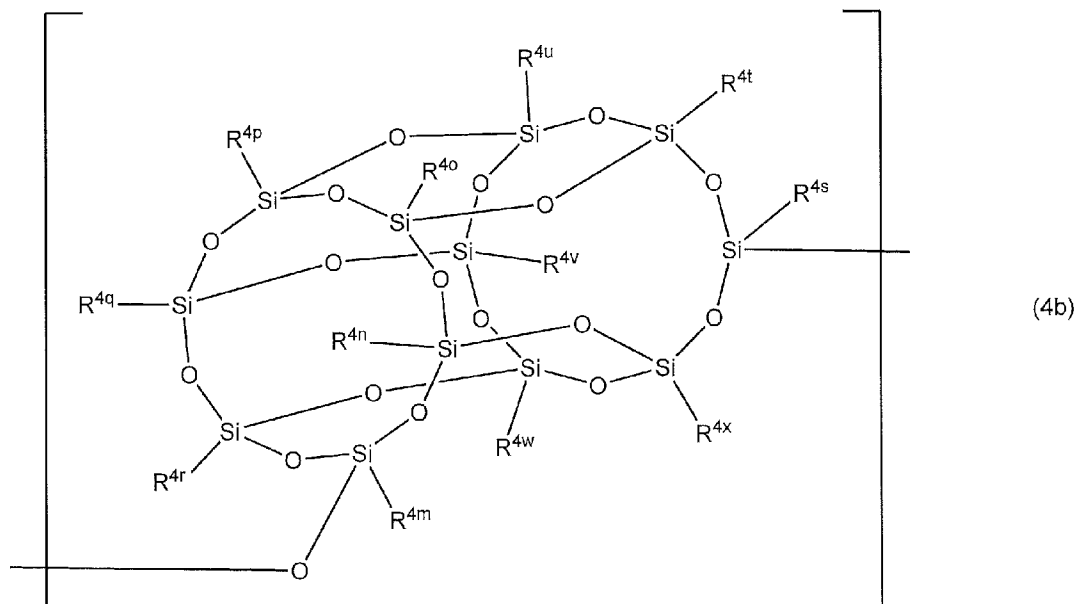
[化24]



[0081] 上記式 (4 a) 中の各記号は、上記式 (4') と同義である。

また、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式（４”）で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、分子内に下記式（４ｂ）で表されるかご型シルセスキオキサン構造の繰り返し構造を有する。

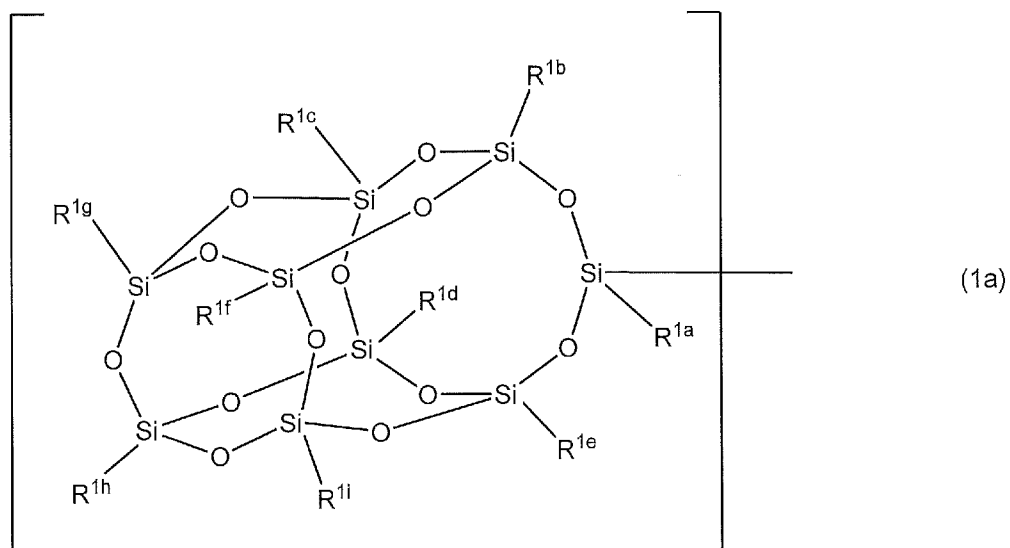
[化25]



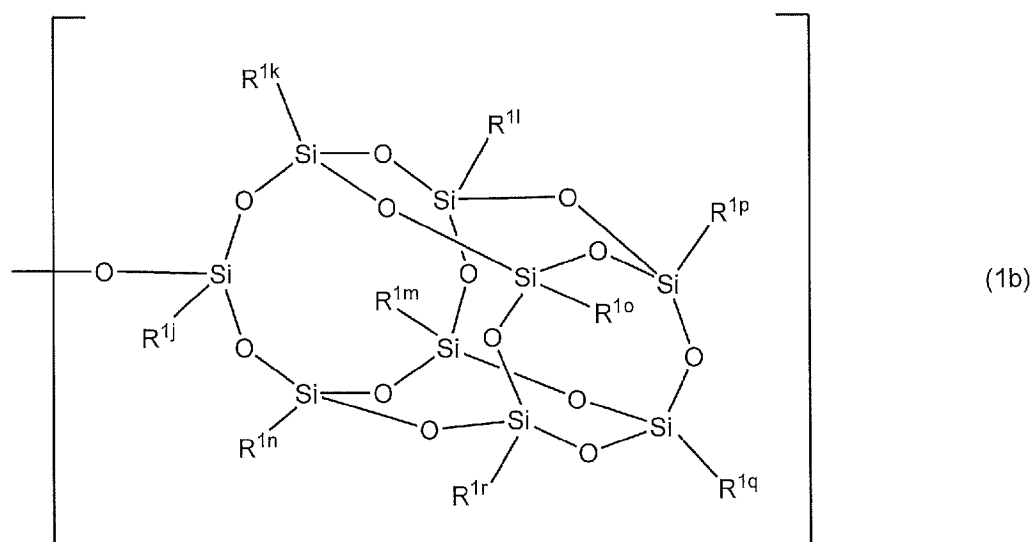
[0082] 上記式（４ｂ）中の各記号は、上記（４”）と同義である。

例えば、本開示の縮合シルセスキオキサンは、上記式（１’）で表されるかご型シルセスキオキサンに由来するかご型構造を含む場合、その両端又は一方の末端に下記式（１ａ）で表されるかご型シルセスキオキサン構造及び／又は下記式（１ｂ）で表されるかご型シルセスキオキサン構造を有する。

[化26]



[化27]



[0083] 上記式 (1 a) 中の各記号は、上記式 (1') と同義である。

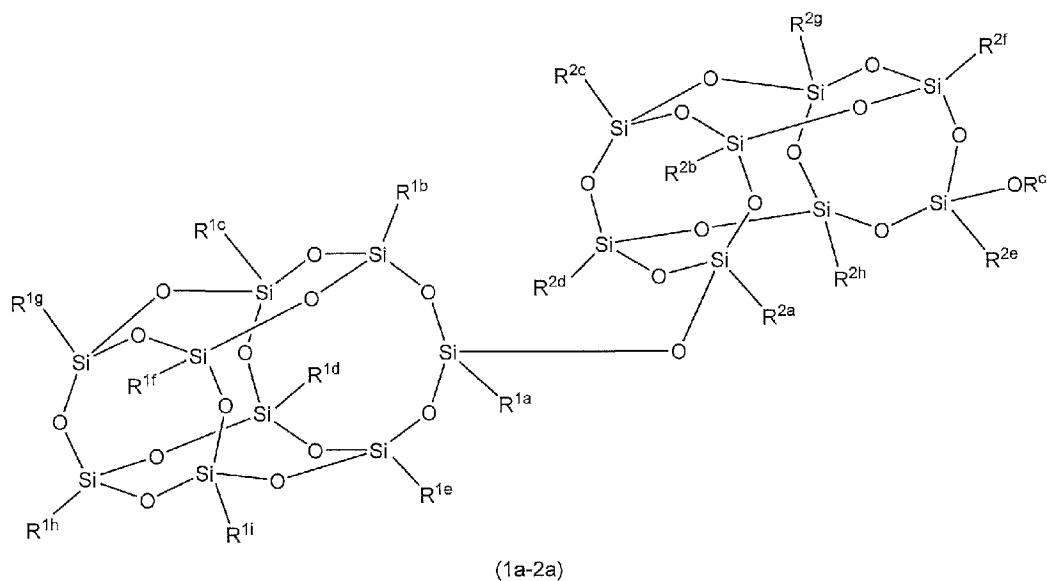
上記式 (1 b) 中の  $R^{1j} \sim R^{1r}$  は、上記 (1') 中の  $R^{1a} \sim R^{1i}$  と同義である。

[0084] 本開示の縮合シルセスキオキサンには、例えば、2つの組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンの縮合物など1種において2以上の縮合物、及び前記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンと前記組成式

(2) で表されるかご型シルセスキオキサンが縮合したものなど異種 2 以上の縮合物が含まれる。なかでも、本開示の縮合シルセスキオキサンは、1 つの前記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンともう 1 つの前記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンの縮合物、又は 1 つの前記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンと、組成式 (2)、組成式 (3) 及び組成式 (4) で表されるかご型シルセスキオキサンのうちのいずれか 1 種の縮合物が好ましい。

[0085] 本開示の縮合シルセスキオキサンのうち、1 つの前記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンと 1 つの前記組成式 (2) で表されるかご型シルセスキオキサンの縮合物であるシルセスキオキサンは、例えば、前記式 (1') 中の  $-OR^c$  で表される基と前記式 (2') 中の 2 つ  $-OR^c$  で表される基の 1 つが縮合して形成される下記式 (1a-2a) で表される縮合シルセスキオキサンが挙げられる。なお、式 (1a-2b) における置換基 ( $R^{1a} \sim R^{1i}$  及び  $R^{2a} \sim R^{2h}$ ) は、式 (1a) 及び式 (2b) におけるものと同様である。

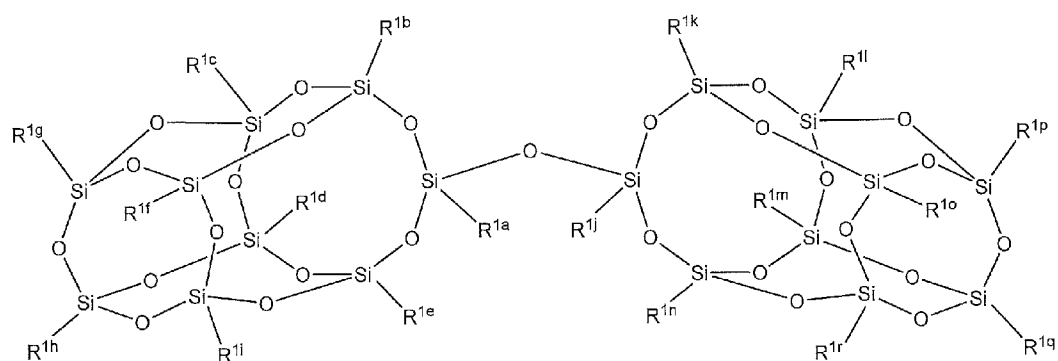
[化28]



[0086] 本開示の縮合シルセスキオキサンのうち、1 つの前記組成式 (1) で表さ

れるかご型シルセスキオキサンと他の1つの前記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンの縮合物であるシルセスキオキサンは、例えば、2つの前記式(1')中の $-OR^c$ で表される基同士が縮合して形成される下記式(1a-1b)で表される縮合シルセスキオキサンが挙げられる。なお、式(1a-1b)における置換基( $R^{1a} \sim R^{1r}$ )は、式(1a)及び式(1b)におけるものと同様である。

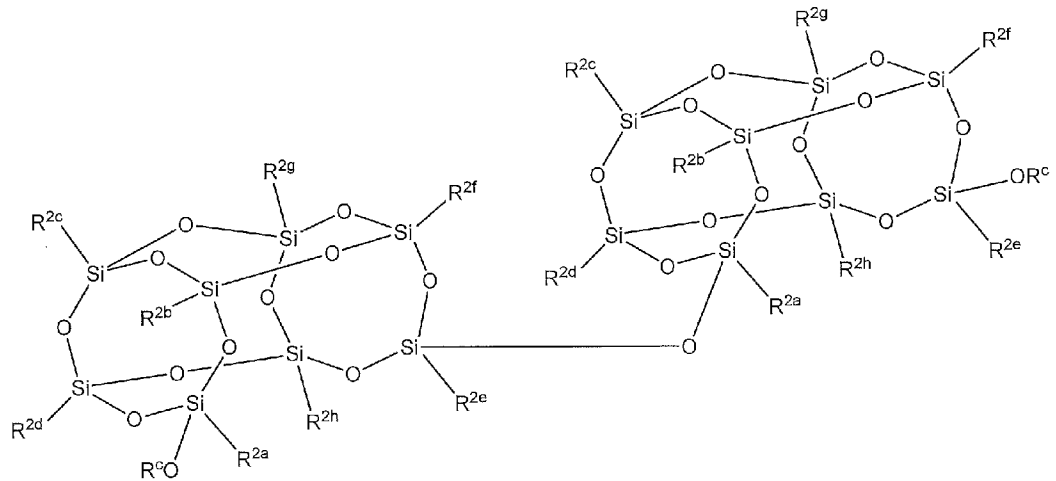
[化29]



(1a-1b)

[0087] 本開示の縮合シルセスキオキサンのうち、1つの前記組成式(2)で表されるかご型シルセスキオキサンと他の1つの前記組成式(2)で表されるかご型シルセスキオキサンの縮合物であるシルセスキオキサンは、例えば、2つの前記式(2')中の $-OR^c$ で表される基同士が縮合して形成される下記式(2a-2a)で表される縮合シルセスキオキサンが挙げられる。なお、式(2a-2a)における置換基( $R^{2a} \sim R^{2h}$ )は、式(2a)におけるものと同様である。

[化30]



(2a-2a)

[0088] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、本開示の縮合シルセスキオキサン以外に、正六面体構造などシリカの立体構造に全く開裂のないかご型（構造）シルセスキオキサン（即ち、完全かご型シルセスキオキサン）、例えば上記組成式（１）、組成式（２）、組成式（３）、組成式（４）などで表されるかご型シルセスキオキサンが縮合していないもの（即ち、不完全かご型シルセスキオキサン）などの単量体のかご型シルセスキオキサンを含んでもよい。なお、本明細書では、上記完全かご型シルセスキオキサンと不完全かご型シルセスキオキサンの両方を合わせて単量体かご型シルセスキオキサンと呼ぶものとする。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける、単量体かご型シルセスキオキサンの含有量は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン全量に対して、例えば５重量％以上、好ましくは１０重量％以上、より好ましくは２０重量％以上であり、例えば、５０重量％以下、好ましくは４０重量％以下、より好ましくは２０重量％以下である。上記単量体かご型シルセスキオキサンの含有量が、上記範囲にあると、硬化物としたときの表面硬度をより向上させることができる。

[0089] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、本開示の縮合シルセスキオキサン以外のかご型シルセスキオキサンを有していてもよい。また、本開示

のポリオルガノシルセスキオキサンは、かご型シルセスキオキサン以外にも、ラダー型やランダム型等のシルセスキオキサン構造を有していてもよい。また、これらシルセスキオキサン構造の2以上を組み合わせ有していてもよい。

[0090] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける、本開示の縮合シルセスキオキサンの含有量は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン全量に対して、20重量%以上（好ましくは25～90重量%、より好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは40～70重量%）である。かご型シルセスキオキサンの含有量は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン全量に対して、例えば40～99.5重量%、好ましくは45～98重量%、より好ましくは50～96重量%含む。

[0091] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ $M_n$ ）は、例えば2000～50000であり、好ましくは2500～40000、より好ましくは3000～30000である。数平均分子量を2000以上とすることにより、未硬化又は半硬化のハードコート層としたときの表面がタックフリーになりやすく、耐ブロッキング性が向上して、ロールに巻き取り取りやすくなる。よって、数平均分子量を2000以上とすることにより、インモールド射出成型の転写用フィルムのハードコート層の成分として好ましく使用することができ、また、硬化物の耐熱性、耐擦傷性、接着性がより向上する。一方、数平均分子量を50000以下とすることにより、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、硬化物の耐熱性がより向上する。

[0092] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度（ $M_w/M_n$ ）は、例えば1.0～4.0であり、好ましくは1.1～3.0、より好ましくは1.2～2.5である。分子量分散度を4.0以下とすることにより、溶媒に対する溶解性が良好となり、硬化物の表面硬度や接着性がより高くなる。一方、分子量分散度を1.1以上とすることにより、液状となりやすく、

取り扱い性が向上する傾向がある。

[0093] なお、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量、分子量分散度はGPC測定により求めることができる。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記の単量体かご型シルセスキオキサン及び縮合シルセスキオキサンの含有量は、GPC測定における対応するピークのエリア値の面積比から求めることができる。GPC測定は、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置 : 商品名「GPCセミマイクロシステム」( (株) 島津製作所製 )

検出器 : RI検出器 (昭光サイエンス (株) 製)

カラム : KF-G4A (ガードカラム)、KF-602、及びKF-603 (昭光サイエンス (株) 製)

流速 : 0.6 mL/min

測定温度 : 40℃

測定時間 : 13 min

注入量 : 20 µL

溶離液 : THF、試料濃度 0.1~0.2 重量%

分子量 : 標準ポリスチレン換算

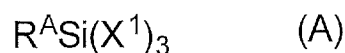
[0094] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの空気雰囲気下における5%重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) は、特に限定されないが、330℃以上 (例えば、330~450℃) が好ましく、より好ましくは340℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。5%重量減少温度が330℃以上であることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが、上記割合 [T3体/T2体] が1以上500以下であって、数平均分子量が2000~50000、分子量分散度が1.0~4.0であることにより、その硬化物の5%重量減少温度は330℃以上となる。なお、5%重量減少温度は、一定の昇温速度で加熱した時に加熱前の重量の5%が減少した時点での温度であり、耐熱性の指標となる。上記5%重量減少温

度は、TGA（熱重量分析）により、空気雰囲気下、昇温速度 5℃／分の条件で測定することができる。

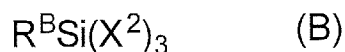
[0095] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、公知乃至慣用のポリシロキサンの製造方法により製造することができ、特に限定されないが、例えば、1 種又は 2 種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。但し、上記加水分解性シラン化合物としては、加水分解性三官能シラン化合物（下記式（a）で表される化合物）を必須の加水分解性シラン化合物として使用する必要がある。

[0096] より具体的には、例えば、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおけるシルセスキオキサン構成単位（T 単位）を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（a）で表される化合物、必要に応じてさらに、下記式（b）で表される化合物、下記式（c）で表される化合物を、加水分解及び縮合させる方法により、上記組成式（1）、組成式（2）、組成式（3）及び/又は組成式（4）で表されるかご型シルセスキオキサンを生成し、更なる加水分解及び縮合反応により、上記組成式（1）、組成式（2）、組成式（3）及び組成式（4）で表されるかご型シルセスキオキサンのうち、1 種において 2 以上、若しくは 2 種以上における 2 以上が縮合した本開示の縮合シルセスキオキサンを含む、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが製造できる。

[化31]



[化32]



[化33]



[0097] 上記式 (A) で表される化合物は、本開示の縮合シルセスキオキサンにおける  $[R^A S i O_{3/2}]$  又は  $[R^A S i O_{2/2} (OR^c)]$  で表される構成単位を形成する化合物である。式 (A) 中の  $R^A$  は、上記組成式 (1) 中の  $R^1$ 、組成式 (2) 中の  $R^2$ 、組成式 (3) 中の  $R^3$ 、組成式 (4) 中の  $R^4$  (即ち、かご型シルセスキオキサンにおける置換基) と同様に、重合性官能基を含有する基を示す。式 (A) 中の  $R^A$  としては、重合性官能基を含有する基として、上記式 (1 A) で表される基、上記式 (1 B) で表される基、上記式 (1 C) で表される基、上記式 (1 D) で表される基が好ましく、より好ましくは上記式 (1 A) で表される基、上記式 (1 C) で表される基、さらに好ましくは上記式 (1 A) で表される基、さらにより好ましくは上記式 (1 A) で表される基であって、 $R^{1A}$  がエチレン基である基 [中でも、2 - (3', 4' - エポキシシクロヘキシル) エチル基] である。

[0098] 上記式 (A) 中の  $X^1$  は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 $X^1$  におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基等が挙げられる。また、 $X^1$  におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも  $X^1$  としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3 つの  $X^1$  は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0099] 上記式 (B) で表される化合物は、本開示の縮合シルセスキオキサンにおける  $[R^B S i O_{3/2}]$  又は  $[R^B S i O_{2/2} (OR^c)]$  で表される構成単位を形成する化合物である。式 (B) 中の  $R^B$  は、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、又は、置換若しくは無置換のアルケニル基を示す。式 (B) 中の  $R^B$  としては、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは置換若しくは無置換のアリール基、さらに好まし

くはフェニル基である。

[0100] 上記式 (B) 中の  $X^2$  は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 $X^2$  の具体例としては、 $X^1$  として例示したものが挙げられる。中でも、 $X^2$  としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの  $X^2$  は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0101] 上記式 (C) で表される化合物は、本開示の縮合シルセスキオキサンにおける  $[HSiO_{3/2}]$  又は  $[HSiO_{2/2}(OR^o)]$  で表される構成単位を形成する化合物である。上記式 (C) 中の  $X^3$  は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 $X^3$  の具体例としては、 $X^1$  として例示したものが挙げられる。中でも、 $X^3$  としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの  $X^3$  は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0102] 上記加水分解性シラン化合物としては、上記式 (A) ~ (C) で表される化合物以外の加水分解性シラン化合物を併用してもよい。例えば、上記式 (A) ~ (C) で表される化合物以外の加水分解性三官能シラン化合物、M単位を形成する加水分解性単官能シラン化合物、D単位を形成する加水分解性二官能シラン化合物、Q単位を形成する加水分解性四官能シラン化合物等が挙げられる。

[0103] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望する本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの構造に応じて適宜調整できる。例えば、上記式 (A) で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量 (100モル%) に対して、30~100モル%が好ましく、55~100モル%がより好ましく、より好ましくは65~100モル%、さらに好ましくは80~99モル%である。

[0104] また、上記式 (B) で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量 (100モル%) に対して、0~70モル%が好ましく、より好ましくは0~60モル%、さらに好ましくは0~40モル%、さらにより好ましくは1~15モル%である。

- [0105] さらに、使用する加水分解性シラン化合物の全量（１００モル％）に対する式（Ａ）で表される化合物と式（Ｂ）で表される化合物の割合（総量の割合）は、特に限定されないが、６０～１００モル％が好ましく、より好ましくは７０～１００モル％、さらに好ましくは８０～１００モル％である。
- [0106] また、上記加水分解性シラン化合物として２種以上を併用する場合、これらの加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、同時に行うこともできるし、逐次行うこともできる。上記反応を逐次行う場合、反応を行う順序は特に限定されない。
- [0107] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、１段階で行ってもよいし、２段階以上に分けて行ってもよいが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを効率よく製造するためには、２段階以上（好ましくは、２段階）で加水分解及び縮合反応を行うことが好ましい。以下に、加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を２段階で行う態様について説明するが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法はこれに限定されない。
- [0108] 本開示の加水分解及び縮合反応を２段階で行う場合、好ましくは、第１段目の加水分解及び縮合反応で、上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕が１以上２０未満であり、数平均分子量が例えば１０００～３０００であるポリオルガノシルセスキオキサン（以下、「中間体ポリオルガノシルセスキオキサン」と称する）を得、第２段目で、該中間体ポリオルガノシルセスキオキサンを、さらに加水分解及び縮合反応に付すことにより、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを得ることができる。
- [0109] 第１段目の加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うこともできるし、非存在下で行うこともできる。中でも溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロ

ピル、酢酸ブチル等のエステル；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール等が挙げられる。上記溶媒としては、中でも、ケトン、エーテルが好ましい。なお、溶媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0110] 第1段目の加水分解及び縮合反応における溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量100重量部に対して、0～2000重量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、適宜調整することができる。

[0111] 第1段目の加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、酸触媒であってもアルカリ触媒であってもよいが、エポキシ基等の重合性官能基の分解を抑制するためにはアルカリ触媒が好ましい。上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウムt－ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェ

ノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。なお、触媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0112] 第1段目の加水分解及び縮合反応における上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.002～0.200モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0113] 第1段目の加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.5～20モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0114] 第1段目の加水分解及び縮合反応における上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。

[0115] 第1段目の加水分解及び縮合反応の反応条件としては、中間体ポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合[T3体/T2体]が1以上20未満となるような反応条件を選択することが重要である。第1段目の加水分解及び縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、40～100℃が好ましく、より好ましくは45～80℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、上記割合[T3体/T2体]をより効率的に1以上20未満に制御できる傾向がある。また、第1段目の加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.1～10時間が好ましく、より好ましくは1.5～8時間である。また、第1段目の加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、第1段目

の加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、特に限定されず、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0116] 上記第1段目の加水分解及び縮合反応により、中間体ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。上記第1段目の加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環等の重合性官能基の分解を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、中間体ポリオルガノシルセスキオキサンを、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。また、中間体ポリオルガノシルセスキオキサンを含む反応溶液を第1段目の加水分解及び縮合反応に供してもよい。

[0117] 第1段目の加水分解及び縮合反応により得られた中間体ポリオルガノシルセスキオキサンを、第2段目の加水分解及び縮合反応に付すことにより、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを製造することができる。

第2段目の加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うこともできるし、非存在下で行うこともできる。第2段目の加水分解及び縮合反応を溶媒の存在下で行う場合、第1段目の加水分解及び縮合反応で挙げられた溶媒を用いることができる。第2段目の加水分解及び縮合反応の溶媒としては、第1段目の加水分解及び縮合反応の反応溶媒、抽出溶媒等を含む中間体ポリオルガノシルセスキオキサンをそのまま、又は一部又は全部留去したものを用いてもよい。また、中間体ポリオルガノシルセスキオキサンを含む反応溶液に、第1段目の加水分解及び縮合反応に用いた溶媒よりも沸点が高い溶媒を加え、次いで加熱・留去することにより、溶媒を交代して行うこともできる。なお、溶媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

[0118] 第2段目の加水分解及び縮合反応において溶媒を使用する場合、その使用量は、特に限定されず、中間体ポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、0～2000重量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、

適宜調整することができる。

- [0119] 第２段目の加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、第１段目の加水分解及び縮合反応で挙げられた触媒を用いることができ、エポキシ基等の重合性官能基の分解を抑制するためには、好ましくはアルカリ触媒であり、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩である。なお、触媒は１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせ使用することもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。また、第１段目の加水分解及び縮合反応に用いた触媒をそのまま第２段目の加水分解及び縮合反応に用いることもできる。
- [0120] 第２段目の加水分解及び縮合反応における上記触媒の使用量は、特に限定されず、中間体ポリオルガノシルセスキオキサン（１００００００ppm）に対して、好ましくは０．０１～１００００ppm、より好ましくは０．１～１０００ppmの範囲内で、適宜調整することができる。
- [0121] 第２段目の加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、中間体ポリオルガノシルセスキオキサン（１００００００ppm）に対して、好ましくは１０～１０００００ppm、より好ましくは１００～２００００ppmの範囲内で、適宜調整することができる。水の使用量が１０００００ppmよりも大きいと、ポリオルガノシルセスキオキサンの割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕や数平均分子量が、所定の範囲に制御しにくくなる傾向がある。
- [0122] 第２段目の加水分解及び縮合反応における上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。また、第１段目の加水分解及び縮合反応に用いた水をそのまま用いるか、一部を留去した残りの水を用いることもできる。

[0123] 第2段目の加水分解及び縮合反応の反応条件としては、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合〔T3体／T2体〕が、20以上500以下、数平均分子量が2000～50000となるような反応条件を選択することが重要である。第2段目の加水分解及び縮合反応の反応温度は、使用する触媒により変動し、特に限定されないが、5～200℃が好ましく、より好ましくは30～150℃、さらに好ましくは80～120℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、上記割合〔T3体／T2体〕、数平均分子量をより効率的に所望の範囲に制御できる傾向がある。また、第2段目の加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.5～1000時間が好ましく、より好ましくは1～500時間、さらに好ましくは5～200時間である。

また、上記反応温度の範囲内にて加水分解及び縮合反応を行いながら適時サンプリングを行って、上記割合〔T3体／T2体〕、数平均分子量をモニターしながら反応を行うことによって、所望の割合〔T3体／T2体〕、数平均分子量を有する本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを得ることもできる。

[0124] 第2段目の加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、第2段目の加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、特に限定されず、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0125] 上記第2段目の加水分解及び縮合反応により、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。上記第2段目の加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環等の重合性官能基の分解を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0126] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、2以上のかご型シルセスキオキサンが直鎖状に縮合した構造の縮合シルセスキオキサンを含むため、従来のポリオルガノシルセスキオキサンに比べて、優れた硬化性を有する傾向があると考えられる。よって、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物の硬化物は、高い表面硬度かつ耐熱性に優れる。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、有機溶剤などの溶剤への溶解性に優れる。「2以上のかご型シルセスキオキサンが直鎖状に縮合」とは、上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)、及び/又は組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンの2以上が、3次元的ではなく、直列に縮合する結果、直鎖状の縮合物が形成されることを意味する。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが、上記組成式(5)、組成式(6)のように、 $-OR^{\circ}$ で表される水酸基を3つ有するかご型シルセスキオキサンを含む場合であっても、そのうちの2つで縮合する場合は、「2以上のかご型シルセスキオキサンが直鎖状に縮合」に該当し得る。なお、上記メカニズムは推定に過ぎず、本願発明がこれらのメカニズムに限定されると解釈されるべきではない。

[0127] [硬化性組成物]

本開示の硬化性組成物は、上述の本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを必須成分として含む硬化性組成物（硬化性樹脂組成物）である。後述のように、本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒（例えば、光カチオン重合開始剤、ラジカル重合性開始剤）や表面調整剤あるいは表面改質剤、重合安定剤、シランカップリング剤等のその他の成分を含んでいてもよい。本開示の硬化性組成物は、その用途に応じて、ハードコート層形成用硬化性組成物や接着剤用硬化性組成物（例えば、積層半導体用硬化性組成物）として用いることができる。本開示の硬化性組成物において本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0128] 本開示の硬化性組成物における本開示のポリオルガノシルセスキオキサン

の含有量（配合量）は、特に限定されないが、溶剤を除く硬化性組成物の全量（１００重量％）に対して、７０重量％以上、１００重量％未満が好ましく、より好ましくは８０～９９．８重量％、さらに好ましくは９０～９９．５重量％である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を７０重量％以上とすることにより、硬化物の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。一方、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を１００重量％未満とすることにより、硬化触媒を含有させることができ、これにより硬化性組成物の硬化をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0129] 本開示の硬化性組成物に含まれるカチオン硬化性化合物又はラジカル硬化性化合物の全量（１００重量％）に対する本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの割合は、特に限定されないが、７０～１００重量％が好ましく、より好ましくは７５～９８重量％、さらに好ましくは８０～９５重量％である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を７０重量％以上とすることにより、硬化物の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。

[0130] 本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒を含むことが好ましい。中でも、よりタックフリーとなるまでの硬化時間が短縮できる点で、硬化触媒として光又は熱重合開始剤を含むことが好ましく、カチオン重合開始剤又はラジカル重合開始剤を含むことがより好ましい。なお、本開示の硬化性組成物において硬化触媒は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0131] 上記カチオン重合開始剤は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン等のカチオン硬化性化合物のカチオン重合反応を開始乃至促進することができる化合物である。上記カチオン重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）、熱カチオン重合開始剤（熱酸発生剤）等が挙げられる。

[0132] 上記光カチオン重合開始剤としては、公知乃至慣用の光カチオン重合開始剤を使用することができ、例えば、スルホニウム塩（スルホニウムイオンと

アニオンとの塩)、ヨードニウム塩(ヨードニウムイオンとアニオンとの塩)、セレンニウム塩(セレンニウムイオンとアニオンとの塩)、アンモニウム塩(アンモニウムイオンとアニオンとの塩)、ホスホニウム塩(ホスホニウムイオンとアニオンとの塩)、遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0133] 上記スルホニウム塩としては、例えば、[4-(4-ビフェニルチオ)フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム塩、トリ-p-トリルスルホニウム塩、トリ-o-トリルスルホニウム塩、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム塩、1-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、2-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム塩、トリ-1-ナフチルスルホニウム塩、トリ-2-ナフチルスルホニウム塩、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム塩、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩、4-(p-トリルチオ)フェニルジ-(p-フェニル)スルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩；ジフェニルフェナシルスルホニウム塩、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム塩、ジフェニルベンジルスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩等のジアリールスルホニウム塩；フェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩等のモノアリールスルホニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウム塩、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム塩、ジメチルベンジルスルホニウム塩等のトリアルキルスルホニウム塩等が挙げられる。

[0134] 上記ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩としては、例えば、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロホスファート等を使用できる。

- [0135] 上記ヨードニウム塩としては、例えば、商品名「UV9380C」（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、ビス（４ードデシルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロアンチモネート４５％アルキルグリシジルエーテル溶液）、商品名「RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074」（ローディア・ジャパン（株）製、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート＝〔（１－メチルエチル）フェニル〕（メチルフェニル）ヨードニウム）、商品名「WP1-124」（和光純薬工業（株）製）、ジフェニルヨードニウム塩、ジ－ｐ－トリルヨードニウム塩、ビス（４ードデシルフェニル）ヨードニウム塩、ビス（４－メトキシフェニル）ヨードニウム塩等が挙げられる。
- [0136] 上記セレンウム塩としては、例えば、トリフェニルセレンウム塩、トリ－ｐ－トリルセレンウム塩、トリ－ｏ－トリルセレンウム塩、トリス（４－メトキシフェニル）セレンウム塩、１－ナフチルジフェニルセレンウム塩等のトリアリールセレンウム塩；ジフェニルフェナシルセレンウム塩、ジフェニルベンジルセレンウム塩、ジフェニルメチルセレンウム塩等のジアリールセレンウム塩；フェニルメチルベンジルセレンウム塩等のモノアリールセレンウム塩；ジメチルフェナシルセレンウム塩等のトリアルキルセレンウム塩等が挙げられる。
- [0137] 上記アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩、エチルトリメチルアンモニウム塩、ジエチルジメチルアンモニウム塩、トリエチルメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリメチルーｎ－プロピルアンモニウム塩、トリメチルーｎ－ブチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム塩；N，N－ジメチルピロリジウム塩、N－エチルーN－メチルピロリジウム塩等のピロリジウム塩；N，N’－ジメチルイミダゾリニウム塩、N，N’－ジエチルイミダゾリニウム塩等のイミダゾリニウム塩；N，N’－ジメチルテトラヒドロピリミジウム塩、N，N’－ジエチルテトラヒドロピリミジウム塩等のテトラヒドロピリミジウム塩；N，N－ジメチルモルホリニウム塩、N，N－ジエチルモルホリニウム塩等のモ

ルホリニウム塩；N，N－ジメチルピペリジニウム塩、N，N－ジエチルピペリジニウム塩等のピペリジニウム塩；N－メチルピリジニウム塩、N－エチルピリジニウム塩等のピリジニウム塩；N，N’－ジメチルイミダゾリウム塩等のイミダゾリウム塩；N－メチルキノリウム塩等のキノリウム塩；N－メチルイソキノリウム塩等のイソキノリウム塩；ベンジルベンゾチアゾニウム塩等のチアゾニウム塩；ベンジリアクリジウム塩等のアクリジウム塩等が挙げられる。

[0138] 上記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム塩、テトラ－p－トリルホスホニウム塩、テトラキス（2－メトキシフェニル）ホスホニウム塩等のテトラアリールホスホニウム塩；トリフェニルベンジルホスホニウム塩等のトリアリールホスホニウム塩；トリエチルベンジルホスホニウム塩、トリブチルベンジルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリエチルフェナシルホスホニウム塩等のテトラアルキルホスホニウム塩等が挙げられる。

[0139] 上記遷移金属錯体イオンの塩としては、例えば、（ $\eta$ 5－シクロペンタジエニル）（ $\eta$ 6－トルエン） $\text{Cr}^+$ 、（ $\eta$ 5－シクロペンタジエニル）（ $\eta$ 6－キシレン） $\text{Cr}^+$ 等のクロム錯体カチオンの塩；（ $\eta$ 5－シクロペンタジエニル）（ $\eta$ 6－トルエン） $\text{Fe}^+$ 、（ $\eta$ 5－シクロペンタジエニル）（ $\eta$ 6－キシレン） $\text{Fe}^+$ 等の鉄錯体カチオンの塩等が挙げられる。

[0140] 上述の塩を構成するアニオンとしては、例えば、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、スルホン酸アニオン（トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、p－トルエンスルホン酸アニオン等）、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン化スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、アルミン酸イオン、ヘキサフルオロビスマス酸イオン、カルボン酸イオン、アリールハウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

- [0141] 上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレンーイオン錯体、第4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。
- [0142] 上記アリールスルホニウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩等が挙げられる。本開示の硬化性組成物においては、例えば、商品名「SP-66」、「SP-77」（以上、（株）ADEKA製）；商品名「サンエイドS1-60L」、「サンエイドS1-80L」、「サンエイドS1-100L」、「サンエイドS1-150L」（以上、三新化学工業（株）製）等の市販品を使用することができる。上記アルミニウムキレートとしては、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）等が挙げられる。また、上記三フッ化ホウ素アミン錯体としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素イミダゾール錯体、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体等が挙げられる。
- [0143] 上記ラジカル重合開始剤は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン等のラジカル硬化性化合物のラジカル重合反応を開始乃至促進することができる化合物である。上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤等が挙げられる。
- [0144] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノンベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジフェニルジサルファイト、オルトベンゾイル安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬（株）製、商品名「カヤキュアEPA」等）、2,4-ジエチルチオキサンソン（日本化薬（株）製、商品名「カヤキュアDET X」等）、2-メチル-1-[4-(メチル)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1（チバガイギー（株）製、商品名「イルガキュア907」等）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニ

ルケトン（チバガイギー（株）製、商品名「イルガキュア184」等）、2-ジメチルアミノ-2-（4-モルホリノ）ベンゾイル-1-フェニルプロパン等の2-アミノ-2-ベンゾイル-1-フェニルアルカン化合物、テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、ベンジル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゼン誘導体、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール（保土谷化学（株）製、商品名「B-CIM」等）等のイミダゾール化合物、2,6-ビス（トリクロロメチル）-4-（4-メトキシナフタレン-1-イル）-1,3,5-トリアジン等のハロメチル化トリアジン化合物、2-トリクロロメチル-5-（2-ベンゾフラン2-イル-エテニル）-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチルオキサジアゾール化合物等を挙げることができる。また、必要に応じて、光増感剤を加えることができる。

- [0145] 熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド等（具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイル）パーオキシヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジブチルパーオキシヘキサン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、1,4-ジ（2-*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等）等の有機過酸化物類を挙げることができる。

[0146] 本開示の硬化性組成物における上記硬化触媒の含有量（配合量）は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン及び後述のその他のカチオン硬化性化合物の総量 100 重量部に対して、0.01～3.0 重量部が好ましく、より好ましくは 0.05～3.0 重量部、さらに好ましくは 0.1～1.0 重量部（例えば、0.3～1.0 重量部）である。硬化触媒の含有量を 0.01 重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。一方、硬化触媒の含有量を 3.0 重量部以下とすることにより、硬化性組成物の保存性がいっそう向上したり、硬化物の着色が抑制される傾向がある。

[0147] 本開示の硬化性組成物は、さらに、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン以外のカチオン硬化性化合物（「その他のカチオン硬化性化合物」と称する場合がある）及び／又は本開示のポリオルガノシルセスキオキサン以外のラジカル硬化性化合物（「その他のラジカル硬化性化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他のカチオン硬化性化合物としては、公知乃至慣用のカチオン硬化性化合物を使用することができ、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。なお、本開示の硬化性組成物においてその他のカチオン硬化性化合物は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

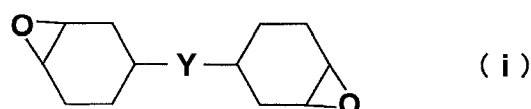
[0148] 上記エポキシ化合物としては、分子内に 1 以上のエポキシ基（オキシラン環）を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）、芳香族エポキシ化合物（芳香族エポキシ樹脂）、脂肪族エポキシ化合物（脂肪族エポキシ樹脂）等が挙げられる。

[0149] 上記脂環式エポキシ化合物としては、分子内に 1 個以上の脂環と 1 個以上のエポキシ基とを有する公知乃至慣用の化合物が挙げられ、特に限定されないが、例えば、（1）分子内に脂環を構成する隣接する 2 つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（「脂環エポキシ基」と称する）を有する

化合物；（２）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物；（３）分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物（グリシジルエーテル型エポキシ化合物）等が挙げられる。

[0150] 上記（１）分子内に脂環エポキシ基を有する化合物としては、下記式（ｉ）で表される化合物が挙げられる。

[化34]



[0151] 上記式（ｉ）中、Ｙは単結合又は連結基（１以上の原子を有する二価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基等が挙げられる。

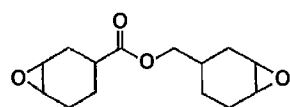
[0152] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

[0153] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、１－ブテニレン基、２－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数２～８の直鎖又は分岐鎖状の

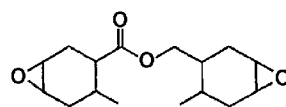
アルケニレン基等が挙げられる。上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2～4のアルケニレン基である。

[0154] 上記式(i)で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、(3, 4, 3', 4'－ジエポキシ)ビスクロヘキシル、下記式(i-1)～(i-10)で表される化合物等が挙げられる。なお、下記式(i-5)、(i-7)中のl、mは、それぞれ1～30の整数を表す。下記式(i-5)中のR'は炭素数1～8のアルキレン基であり、中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式(i-9)、(i-10)中のn<sub>1</sub>～n<sub>6</sub>は、それぞれ1～30の整数を示す。また、上記式(i)で表される脂環式エポキシ化合物としては、その他、例えば、2, 2－ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシル)プロパン、1, 2－ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシル)エタン、2, 3－ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシル)オキシラン、ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル等が挙げられる。

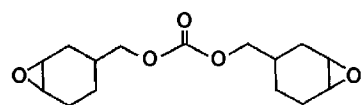
[化35]



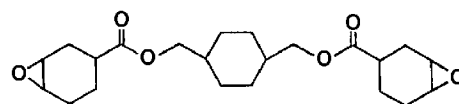
(i-1)



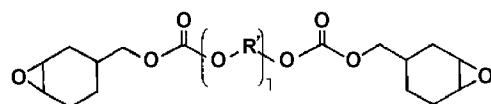
(i-2)



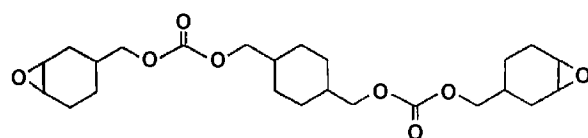
(i-3)



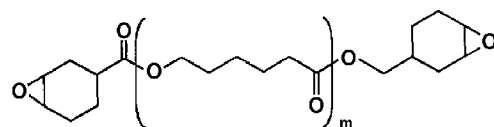
(i-4)



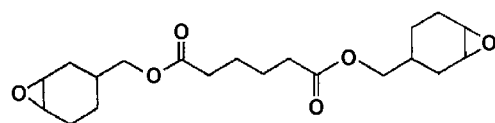
(i-5)



(i-6)

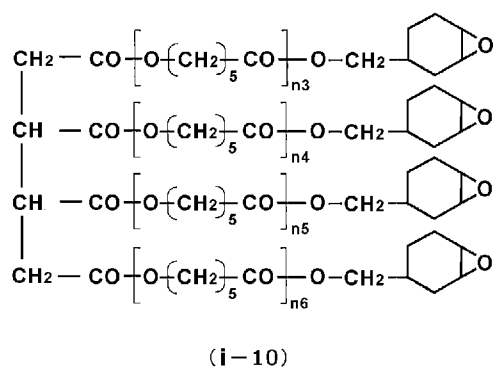
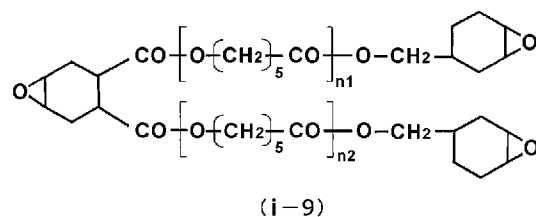


(i-7)



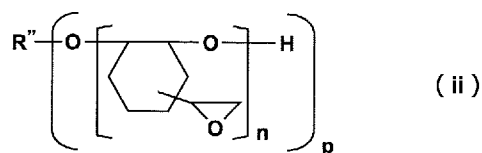
(i-8)

[化36]



[0155] 上述の(2)脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式(i i)で表される化合物等が挙げられる。

[化37]



[0156] 式(i i)中、R''は、p価のアルコールの構造式からp個の水酸基(—OH)を除いた基(p価の有機基)であり、p、nはそれぞれ自然数を表す。

p価のアルコール[R''(OH)<sub>p</sub>]としては、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノール等の多価アルコール(炭素数1~15のアルコール等)等が挙げられる。pは1~6が好ましく、nは1~30が好ましい。pが2以上の場合、それぞれの( )内(外側の括弧内)の基におけるnは同一でもよく異なってもよい。上記式(i i)で表される化合物としては、具体的には、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物[例えば、商

品名「EHPE3150」（（株）ダイセル製）等」等が挙げられる。

[0157] 上述の（３）分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物としては、例えば、脂環式アルコール（例えば、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルが挙げられる。より詳しくは、例えば、２，２－ビス〔４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン、２，２－ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパンなどのビスフェノールＡ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）；ビス〔*o*，*o*－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔*o*，*p*－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔*p*，*p*－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタンなどのビスフェノールＦ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＦ型エポキシ化合物）；水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；水素化フェノールノボラック型エポキシ化合物；水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールＡの水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；水素化ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水素化エポキシ化合物；下記芳香族エポキシ化合物の水素化エポキシ化合物等が挙げられる。

[0158] 上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール類と、エピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；これらのエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を上記ビスフェノール類とさらに付加反応させることにより得られる高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール類とアルデヒドとを縮合反応させて得られる多価アルコール類を、さらにエピハロヒドリンと縮合反応させることにより得られるノボラック・アルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フルオレン環の９位に２つのフェノール骨格が結合し、かつこれらフェノール骨格のヒドロキシ基から水素原子

を除いた酸素原子に、それぞれ、直接又はアルキレンオキシ基を介してグリシジル基が結合しているエポキシ化合物等が挙げられる。

[0159] 上記脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、 $q$  価の環状構造を有しないアルコール（ $q$  は自然数である）のグリシジルエーテル；一価又は多価カルボン酸のグリシジルエステル；エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油等の二重結合を有する油脂のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン等のポリオレフィン（ポリアルカジエンを含む）のエポキシ化物等が挙げられる。

[0160] 上記オキセタン化合物としては、分子内に 1 以上のオキセタン環を有する公知乃至慣用の化合物が挙げられる。上記ビニルエーテル化合物としては、分子内に 1 以上のビニルエーテル基を有する公知乃至慣用の化合物が挙げられる。

[0161] その他のラジカル硬化性化合物としては、公知乃至慣用のラジカル硬化性化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン以外の（メタ）アクリル化合物が挙げられる。上記（メタ）アクリル化合物としては、分子内に 1 以上の（メタ）アクリル基を有する公知乃至慣用の化合物が挙げられる。

[0162] 本開示の硬化性組成物におけるその他のカチオン硬化性化合物及び／又はその他のラジカル硬化性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン、その他のカチオン硬化性化合物とその他のラジカル硬化性化合物の総量（100重量％；カチオン硬化性化合物とラジカル硬化性化合物の全量）に対して、50重量％以下（例えば、0～50重量％）が好ましく、より好ましくは30重量％以下（例えば、0～30重量％）、さらに好ましくは10重量％以下である。

[0163] 本開示の硬化性組成物は、さらに、重合安定剤を含有していてもよい。重合安定剤は、カチオンをトラップすることによりカチオン重合の進行を抑制し、重合安定剤によるカチオンのトラップ能が飽和し、失活した段階で重合を進行させる作用を有する化合物である。本開示の硬化性組成物が重合安定

剤を含有することにより、塗布・乾燥して接着剤層を形成した後、長期に亘って重合の進行を抑制することができ、接着性が求められるタイミングで加熱することで優れた接着性を発現する、保存安定性に優れた接着剤層を形成することができる。本開示の硬化性組成物が、接着剤用硬化性組成物である場合、重合安定剤を含有することが好ましい。

[0164] 上記重合安定剤としては、例えば、ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ポリ（[6-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）イミノ-1，3，5-トリアジン-2，4-ジイル] [（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ] ヘキサメチレン [（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ]）、テトラキス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブタン-1，2，3，4-テトラカルボキシレート、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジニルベンゾエート、（ミックス2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル／トリデシル）-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、3，9-ビス（2，3-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2，4，8，10-テトラオキサ-3，9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン、ミックス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル／ $\beta$ ， $\beta$ ， $\beta'$ ， $\beta'$ -テトラメチル-3-9-[2，4，8，10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン] ジエチル）-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ（[6-N-モルホリル-1，3，5-トリアジン-2，4-ジイル] [（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ] ヘキサメチレン [（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ]）、[N-（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）-2-メチル-2-（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ] プロピオンアミド、商品名「LA-77」、「LA-67」、「LA-57」（以上、（株）ADEKA製）、商品名「TINUVIN123」、「TINUVIN152」（以上、チバ・ジャパン（株）製）等のヒンダードアミン系化合物や、（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニ

ウムメチルサルファイト（例えば、商品名「サンエイドSⅠ助剤」、三新化学工業（株）製）等のスルホニウム硫酸塩系化合物、商品名「アデカスタブPEP-36」（（株）ADEKA製）等のホスファイト系化合物等が挙げられる。中でも、接着剤の乾燥中の一部硬化をより起こりにくくし、硬化物の被接着体に対する接着性により優れる観点から、スルホニウム硫酸塩系化合物、ホスファイト系化合物が好ましい。

[0165] 上記重合安定剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。本開示の接着剤用硬化性組成物においては、中でも、2種以上の重合安定剤を含有することが好ましい。これにより、接着剤用硬化性組成物の保存安定性に顕著に優れ、接着剤の乾燥中の一部硬化をより一層起こりにくくし、硬化物の被接着体に対する接着性により一層優れる傾向がある。上記2種以上の重合安定剤として、スルホニウム硫酸塩系化合物、ホスファイト系化合物を少なくとも含有することが好ましい。

[0166] 本開示の硬化性組成物が上記重合安定剤を含有する場合、その含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン（その他のカチオン硬化性化合物を含む場合は、ポリオルガノシルセスキオキサンとその他のカチオン硬化性化合物の総量）100重量部に対して、0.005重量部以上が好ましく、好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.02～1重量部である。上記含有量が0.005重量部以上であると、接着剤の乾燥中の一部硬化をより起こりにくくし、硬化物の被接着体に対する接着性により優れる傾向がある。重合安定剤を2種以上用いる場合、重合安定剤の総量は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン（その他のカチオン硬化性化合物を含む場合は、ポリオルガノシルセスキオキサンとその他のカチオン硬化性化合物の総量）100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、より好ましくは0.2～1重量部である。

[0167] 本開示の硬化性組成物が上記重合安定剤及び硬化触媒を含有する場合、重合安定剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化触媒100重量部に対して、1重量部以上が好ましく、より好ましくは3～200重量部、

さらに好ましくは5～150重量部である。上記含有量が1重量部以上であると、接着剤の乾燥中の一部硬化をより起こりにくくし、硬化物の被接着体に対する接着性により優れる傾向がある。重合安定剤を2種以上用いる場合、重合安定剤の総量は、硬化触媒100重量部に対して、100～200重量部が好ましく、より好ましくは110～150重量部である。

[0168] 本開示の硬化性組成物には、好ましくは溶剤がさらに含有されていてもよい。溶剤としては、例えば、水、有機溶剤等が挙げられ、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン及び必要に応じて使用される添加物を溶解することができ、且つ重合を阻害しないものであれば特に制限されることはない。

[0169] 溶剤は、沸点（1気圧における）が170℃以下の溶剤（例えば、トルエン、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン等）を1種又は2種以上使用することが好ましい。

[0170] 溶剤は、硬化性組成物の用途に応じて適量使用すればよい。溶剤の使用量は、本開示の硬化性組成物に含まれる不揮発分の濃度として、例えば30～80重量％程度、好ましくは40～70重量％、より好ましくは50～60重量％である。溶剤の使用量が過剰であると、硬化性組成物の粘度が低くなり適度な膜厚の層を形成することが困難となる傾向がある。一方、溶剤の使用量が少なすぎると、硬化性組成物の粘度が高くなりすぎ、均一に塗布することが困難となる傾向がある。

[0171] 本開示の硬化性組成物は、さらに、その他任意の成分として、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉

末等の充填剤、硬化助剤、安定化剤、難燃剤、難燃助剤、補強材、核剤、滑剤、ワックス、可塑剤、離型剤、耐衝撃改良剤、色相改良剤、透明化剤、レオロジー調整剤、加工性改良剤、着色剤、帯電防止剤、分散剤、表面調整剤、表面改質剤、艶消し剤、消泡剤、抑泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、光増感剤、発泡剤などの慣用の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0172] 本開示の硬化性組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を室温で又は必要に応じて加熱しながら攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本開示の硬化性組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する1液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた2以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、2液系）の組成物として使用することもできる。

[0173] 本開示の硬化性組成物は、特に限定されないが、常温（約25℃）で液体であることが好ましい。より具体的には、本開示の硬化性組成物は、溶媒20％に希釈した液〔例えば、メチルイソブチルケトンの割合が20重量％である硬化性組成物（溶液）〕の25℃における粘度として、300～20000 mPa・sが好ましく、より好ましくは500～10000 mPa・s、さらに好ましくは1000～8000 mPa・sである。上記粘度を300 mPa・s以上とすることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度を20000 mPa・s以下とすることにより、硬化性組成物の調製や取り扱いが容易となり、また、硬化物中に気泡が残存しにくくなる傾向がある。なお、本開示の硬化性組成物の粘度は、粘度計（商品名「MCR 301」、アントンパール社製）を用いて、振り角5％、周波数0.1～100（1/s）、温度：25℃の条件で測定される。

[0174] [硬化物]

本開示の硬化性組成物におけるカチオン硬化性化合物又はラジカル硬化性化合物の重合反応を進行させることにより、該硬化性組成物を硬化させるこ

とができ、硬化物（「本開示の硬化物」と称する場合がある）を得ることができる。硬化の方法は、周知の方法より適宜選択でき、特に限定されないが、例えば、活性エネルギー線の照射、及び／又は、加熱する方法が挙げられる。上記活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等のいずれを使用することもできる。中でも、取り扱い性に優れる点で、紫外線が好ましい。

[0175] 本開示の硬化性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させる際の条件（活性エネルギー線の照射条件等）は、照射する活性エネルギー線の種類やエネルギー、硬化物の形状やサイズ等に応じて適宜調整することができ、特に限定されないが、紫外線を照射する場合には、例えば  $1 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  程度とすることが好ましい。なお、活性エネルギー線の照射には、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ、レーザー等を使用することができる。活性エネルギー線の照射後には、さらに加熱処理（アニール、エージング）を施してさらに硬化反応を進行させることができる。

[0176] 一方、本開示の硬化性組成物を加熱により硬化させる際の条件は、特に限定されないが、例えば、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$  が好ましく、より好ましくは  $50 \sim 190^\circ\text{C}$  である。硬化時間は適宜設定可能である。

[0177] 本開示の硬化性組成物は上述のように、硬化させることによって、高い表面硬度かつ耐熱性を有し、耐屈曲性及び加工性に優れた硬化物を形成できる。従って、本開示の硬化性組成物は、ハードコートフィルムにおけるハードコート層を形成するための「ハードコート層形成用硬化性組成物」（「ハードコート液」や「ハードコート剤」等と称される場合がある）や積層半導体用接着剤として好ましく使用できる。本開示の硬化性組成物をハードコート層形成用硬化性組成物として用い、該組成物より形成されたハードコート層を有するハードコートフィルムは、高硬度及び高耐熱性を維持しながら、可とう性を有し、ロールトゥロールでの製造や加工に好適である。また、本開示の硬化性組成物を接着性用硬化性組成物として用いた場合、低温で硬化し

て、耐クラック性、耐熱性、被接着体に対する接着性及び密着性に優れた硬化物を形成することができるため、冷熱衝撃を付与しても接着層にクラックや剥離が生じることがなく、信頼性を有する装置を形成することができる。

[0178] また、本開示の硬化性組成物は、基材上に設けた離型層上に塗工・乾燥させた未硬化又は半硬化のハードコート層の表面がタックフリーとなって、耐ブロッキング性が向上することから、ロール状に巻き取って取り扱うことが可能であり、さらに、該ハードコート層を成型品表面に転写・硬化させることにより、高い表面硬度を有するハードコート層を形成することができる。従って、本開示の硬化性組成物は、耐屈曲性に優れたハードコート層を形成するためのハードコート層形成用硬化性組成物としても好ましく使用することができる。

[0179] [ハードコートフィルム]

本開示のハードコートフィルムは、基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、上記ハードコート層が、本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）により形成されたハードコート層（本開示の硬化性組成物の硬化物層）である。図9は、本開示のハードコートフィルムの一実施形態を示す模式図（断面図）である。1はハードコートフィルム、11はハードコート層、12は基材を示す。

[0180] なお、本開示のハードコートフィルムにおけるハードコート層は、上記基材の一方の表面（片面）のみに形成されていてもよいし、両方の表面（両面）に形成されていてもよい。

[0181] また、本開示のハードコートフィルムにおけるハードコート層は、上記基材のそれぞれの表面において、一部のみに形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。

[0182] 本開示のハードコートフィルムにおける基材は、ハードコートフィルムの基材であって、ハードコート層以外を構成する部分をいう。上記基材としては、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス

基材、紙基材、木基材（木製基材）、表面が塗装表面である基材等の公知乃至慣用の基材を用いることができ、特に限定されない。中でも、プラスチック基材（プラスチック材料により構成された基材）が好ましい。

[0183] 上記プラスチック基材を構成するプラスチック材料は、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル；ポリイミド；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリアセタール；ポリフェニレンオキサイド；ポリフェニレンサルファイド；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ノルボルネン系モノマーの単独重合体（付加重合体や開環重合体等）、ノルボルネンとエチレンの共重合体等のノルボルネン系モノマーとオレフィン系モノマーの共重合体（付加重合体や開環重合体等の環状オレフィンコポリマー等）、これらの誘導体等の環状ポリオレフィン；ビニル系重合体（例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルスチレンーブタジエン樹脂（ABS樹脂）等）；ビニリデン系重合体（例えば、ポリ塩化ビニリデン等）；トリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ユリア樹脂；マレイミド樹脂；シリコーン等の各種プラスチック材料が挙げられる。なお、上記プラスチック基材は、1種だけのプラスチック材料により構成されたものであってもよいし、2種以上のプラスチック材料により構成されたものであってもよい。

[0184] 中でも、上記プラスチック基材としては、本開示のハードコートフィルムとして透明性に優れたハードコートフィルムを得ることを目的とする場合には、透明性に優れた基材（透明基材）を用いることが好ましく、より好ましくはポリエステルフィルム（例えば、PET、PEN）、環状ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、TACフィルム、PMMAフィルムである。

[0185] 上記プラスチック基材は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定剤、結晶核剤、難燃剤、難燃助剤、充填剤、可塑剤、耐衝

撃性改良剤、補強剤、分散剤、帯電防止剤、発泡剤、抗菌剤等のその他の添加剤を含んでいてもよい。なお、添加剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0186] 上記プラスチック基材は、単層の構成を有していてもよいし、多層（積層）の構成を有していてもよく、その構成（構造）は特に限定されない。例えば、上記プラスチック基材は、プラスチックフィルム of の少なくとも一方の表面に本開示のハードコート層以外の層（「その他の層」と称する場合がある）が形成された、「プラスチックフィルム／その他の層」又は「その他の層／プラスチックフィルム／その他の層」等の積層構成を有するプラスチック基材であってもよい。上記その他の層としては、例えば、本開示のハードコート層以外のハードコート層等が挙げられる。なお、上記その他の層を構成する材料としては、例えば、上述のプラスチック材料等が挙げられる。

[0187] 上記プラスチック基材の表面の一部又は全部には、粗化处理、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理（サンドマット処理）、コロナ放電処理、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理、シランカップリング剤処理等の公知乃至慣用の表面処理が施されていてもよい。なお、上記プラスチック基材は、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。

[0188] 上記プラスチック基材は、例えば、上述のプラスチック材料をフィルム状に成形してプラスチック基材（プラスチックフィルム）とする方法、必要に応じてさらに上記プラスチックフィルムに対して適宜な層（例えば、上記その他の層等）を形成したり、適宜な表面処理を施す方法等の、公知乃至慣用の方法により製造することができる。なお、上記プラスチック基材としては、市販品を使用することもできる。

[0189] 上記基材の厚みは、特に限定されないが、例えば、0.01～10000  $\mu\text{m}$  の範囲から適宜選択することができる。

[0190] 本開示のハードコートフィルムにおけるハードコート層は、本開示のハー

ドコートフィルムにおける少なくとも一方の表面層を構成する層であり、本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を硬化させることにより得られる硬化物（樹脂硬化物）により形成された層（硬化物層）である。

[0191] 本開示のハードコート層の厚み（基材の両面にハードコート層を有する場合は、それぞれのハードコート層の厚み）は、特に限定されないが、1～200  $\mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは3～150  $\mu\text{m}$  である。本開示のハードコート層は、薄い場合（例えば、厚み5  $\mu\text{m}$  以下の場合）であっても、表面の高硬度を維持すること（例えば、鉛筆硬度を3H以上とすること）が可能である。また、厚い場合（例えば、厚み50  $\mu\text{m}$  以上の場合）であっても、硬化収縮等に起因するクラック発生等の不具合が生じにくいため、厚膜化によって鉛筆硬度を著しく高めること（例えば、鉛筆硬度を9H以上とすること）が可能である。

[0192] ハードコート層のヘイズは、特に限定されないが、50  $\mu\text{m}$  の厚みの場合で、1.5%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下である。なお、ヘイズの下限は、特に限定されないが、例えば、0.1%である。ヘイズを1.0%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコート層のヘイズは、JIS K7136に準拠して測定することができる。

[0193] ハードコート層の全光線透過率は、特に限定されないが、50  $\mu\text{m}$  の厚みの場合で、85%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。なお、全光線透過率の上限は、特に限定されないが、例えば、99%である。全光線透過率を85%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコート層の全光線透過率は、JIS K7361-1に準拠して測定することができる。

[0194] 本開示のハードコートフィルムは、さらに、本開示のハードコート層表面

に表面保護フィルムを有していてもよい。本開示のハードコートフィルムが表面保護フィルムを有することにより、ハードコートフィルムの打ち抜き加工性がいっそう向上する傾向がある。このように表面保護フィルムを有する場合には、例えば、ハードコート層の硬度が非常に高く、打ち抜き加工時に基材からの剥離やクラックが発生しやすいものであっても、このような問題を生じさせることなくトムソン刃を使用した打ち抜き加工を行うことができる。上記表面保護フィルムとしては、公知乃至慣用の表面保護フィルムを使用することができる。

[0195] 本開示のハードコートフィルムは、公知乃至慣用のハードコートフィルムの製造方法に準じて製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、上記基材の少なくとも一方の表面に本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を塗布し、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物（硬化性組成物層）を硬化させることにより製造できる。硬化性組成物を硬化させる際の条件は、特に限定されず、例えば、上述の硬化物を形成する際の条件から適宜選択可能である。

[0196] 本開示のハードコートフィルムにおける本開示のハードコート層は、耐屈曲性及び加工性に優れた硬化物を形成できる本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）より形成されたハードコート層であるため、本開示のハードコートフィルムは、ロールトゥロール方式での製造が可能である。本開示のハードコートフィルムをロールトゥロール方式で製造することにより、その生産性を著しく高めることが可能である。本開示のハードコートフィルムをロールトゥロール方式で製造する方法としては、公知乃至慣用のロールトゥロール方式の製造方法を採用することができ、特に限定されないが、例えば、ロール状に巻いた基材を繰り出す工程（工程A）と、繰り出した基材の少なくとも一方の表面に本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を塗布し、次いで、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物（硬化性組成物層）を硬化させることにより本開示のハードコート層を形成する工程（工程B）と、その後、得られたハ

ードコートフィルムを再びロールに巻き取る工程（工程C）とを必須の工程として含み、これら工程（工程A～C）を連続的に実施する方法等が挙げられる。なお、当該方法は、工程A～C以外の工程を含んでいてもよい。

[0197] 本開示のハードコートフィルムの厚みは、特に限定されず、1～10000 $\mu$ mの範囲から適宜選択することができる。

[0198] 本開示のハードコートフィルムのハードコート層表面の鉛筆硬度は、4H以上が好ましく、より好ましくは5H以上、さらに好ましくは6H以上である。なお、鉛筆硬度は、JIS K5600-5-4に記載の方法に準じて評価することができる。

[0199] 本開示のハードコートフィルムのヘイズは、特に限定されないが、1.5%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下である。なお、ヘイズの下限は、特に限定されないが、例えば、0.1%である。ヘイズを1.0%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコートフィルムのヘイズは、例えば、基材として上述の透明基材を使用することによって容易に上記範囲に制御することができる。なお、ヘイズは、JIS K7136に準拠して測定することができる。

[0200] 本開示のハードコートフィルムの全光線透過率は、特に限定されないが、85%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。なお、全光線透過率の上限は、特に限定されないが、例えば、99%である。全光線透過率を90%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコートフィルムの全光線透過率は、例えば、基材として上述の透明基材を使用することによって容易に上記範囲に制御することができる。なお、全光線透過率は、JIS K7361-1に準拠して測定することができる。

[0201] 本開示のハードコートフィルムは、高硬度及び高耐熱性を維持しながら、

可とう性を有し、ロールトゥロール方式での製造や加工が可能であるため、高い品質を有し、生産性にも優れる。本開示のハードコート層表面に表面保護フィルムを有する場合には、打ち抜き加工性にも優れる。このため、このような特性が要求されるあらゆる用途に好ましく使用することができる。本開示のハードコートフィルムは、例えば、各種製品における表面保護フィルム、各種製品の部材又は部品における表面保護フィルム等として使用することもできるし、また、各種製品やその部材又は部品の構成材として使用することもできる。上記製品としては、例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイなどの表示装置；タッチパネルなどの入力装置；太陽電池；各種家電製品；各種電気・電子製品；携帯電子端末（例えば、ゲーム機器、パソコン、タブレット、スマートフォン、携帯電話等）の各種電気・電子製品；各種光学機器等が挙げられる。また、本開示のハードコートフィルムが各種製品やその部材又は部品の構成材として使用される態様としては、例えば、タッチパネルにおけるハードコートフィルムと透明導電フィルムの積層体等に使用される態様等が挙げられる。

#### [0202] [転写用フィルム]

本開示の転写用フィルム（転写用ハードコートフィルム）は、基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された離型層上に、未硬化又は半硬化のハードコート層とを有するフィルムであって、上記未硬化又は半硬化のハードコート層が、本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物（以下、「本開示のハードコート剤」と称する場合がある。）を含む層である。ここで、未硬化とは、本開示のハードコート層形成用硬化性組成物（ハードコート剤）に含まれる本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの重合性官能基が重合反応していない状態を意味する。また、半硬化とは、該重合性官能基の一部が重合反応し、未反応の重合性官能基が残存している状態を意味する。なお、本明細書においては、本開示の硬化性組成物（ハードコート剤）により形成された未硬化又は半硬化のハードコート層を、単に「ハードコート層」、成型品に転写・硬化されたハードコート層を、「硬化ハード

コート層」と称する場合がある。図10は、本開示の転写用フィルムの一実施形態を示す模式図（断面図）である。2は転写用フィルム、21は基材、22は離型層、23はハードコート層（未硬化又は半硬化のハードコート層）、24はアンカーコート層、25は着色層、26は接着剤層を示す。

[0203] 本開示の転写用フィルムにおける基材は、転写用フィルムの基材であって、本開示のハードコート層を含む転写層以外を構成する部分をいう。ここで、転写層とは、本開示の転写用フィルムにおいて、離型層が形成された基材を除いた層であり、成型品の表面に転写される部分をいう。

[0204] 上記基材としては、上記ハードコートフィルムで挙げた基材を用いることができるが、中でも基材としてはプラスチック基材（プラスチックフィルム）が好ましい。上記基材の厚みは、例えば、 $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ の範囲から適宜選択することができるが、成型性や形状追従性、取り扱い性等の観点から、 $2 \sim 250 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0205] 本開示の転写用フィルムにおける離型層は、本開示の転写用フィルムにおける基材の少なくとも一方の表面層を構成する層であり、転写層の基材からの剥離を容易に行うために設けられる層である。離型層を設けることで、転写用フィルムから転写層を確実にかつ容易に被転写体（成型品）へ転写させ、基材を確実に剥離することができる。

[0206] 本開示の転写用フィルムにおいて、離型層とハードコート層の剥離強度は、特に限定されるものではないが、 $30 \sim 500 \text{ mN} / 24 \text{ mm}$ が好ましく、より好ましくは $40 \sim 300 \text{ mN} / 24 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 200 \text{ mN} / 24 \text{ mm}$ である。剥離強度がこの範囲にあることにより、通常の実用時にはハードコート層が剥離することなく、成型品への転写と同時にハードコートを容易に剥離できる傾向がある。本開示のハードコート層と離型層の剥離強度は、JIS Z0237に準拠して測定することができる。

[0207] なお、本開示の転写フィルムにおける離型層は、上記基材の一方の表面（片面）のみに形成されていてもよいし、両方の表面（両面）に形成されてい

てもよい。また、本開示の転写用フィルムにおける離型層は、上記基材のそれぞれの表面において、一部のみに形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。

[0208] 離型層を形成する成分としては、公知公用の離型剤を特に制限なく使用することができ、例えば、不飽和エステル系樹脂、エポキシ系樹脂、エポキシメラミン系樹脂、アミノアルキド系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、セルロース系樹脂、尿素樹脂系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、パラフィン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂から選ばれる少なくとも一種を使用することができる。転写層において上記離型層と接する本開示のハードコート層との剥離性の観点から、前記離型層としては、メラミン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂が好ましく、2-ノルボルネン・エチレン共重合体等のシクロオレフィン共重合体樹脂（COC樹脂）がより好ましい。

[0209] 離型層を基材表面に形成する方法も、公知公用の離型処理法を特に制限なく使用することができる。例えば、上記樹脂を溶媒（例、メタノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン等）に分散又は溶解して、バーコート、メイヤーバーコート、グラビアコート、ロールコート等の公知のコーティング方法で塗工、乾燥し、80～200℃で加熱することにより、離型層を形成することができる。離型層の厚さも特に限定されず、通常、0.01～5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～3.0  $\mu\text{m}$ の範囲から選択できる。

[0210] 本開示の転写用フィルムにおけるハードコート層は、上記離型層における少なくとも一方の表面層を構成する層であり、本開示の硬化性組成物（ハードコート剤）を乾燥させた未硬化の層、又は一部硬化させた半硬化の層である。半硬化のハードコート層は、未硬化のハードコート層を上述の活性エネルギー線照射又は加熱により硬化を一部進行させることにより形成することができる。本開示の未硬化又は半硬化のハードコート層は、指を表面に接触させた際に樹脂が付着しない低タック性と優れた耐ブロッキング性を有し、

ロール状に巻回して取り扱うことが可能である。

[0211] なお、本開示の転写用フィルムにおけるハードコート層は、上記基材の一方の離型層（片面）のみに形成されていてもよいし、両方の離型層（両面）に形成されていてもよい。また、本開示の転写用フィルムにおける本開示のハードコート層は、上記離型層のそれぞれの表面において、一部のみに形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。

[0212] 本開示の転写用フィルムの離型層上にハードコート層を積層させる方法としては、特に限定されないが、公知の方法で離型層上に本開示の硬化性組成物（ハードコート剤）を塗工・乾燥させて未硬化のハードコート層を形成させるか、さらに未硬化のハードコート層に活性化エネルギー線照射又は加熱を行い半硬化のハードコート層を形成させる方法が挙げられる。本開示の硬化性組成物（ハードコート剤）の塗工方法としては、公知のコーティング方法を制限なく使用することができ、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等が挙げられる。ハードコート層を形成する際の加熱温度は、特に限定されないが、好ましくは50～200℃から適宜選択することができる。加熱時間も特に限定されないが、好ましくは1～60分から適宜選択することができる。ハードコート層に活性化エネルギー線を照射する条件は、特に限定されず、例えば、上述の硬化物を形成する際の条件から適宜選択可能である。

[0213] 本開示の転写用フィルムにおけるハードコート層の厚み（基材の両面にハードコート層を有する場合は、それぞれのハードコート層の厚み）は、特に限定されないが、1～200μmが好ましく、より好ましくは3～150μmである。ハードコート層が薄い場合（例えば、厚み5μm以下の場合）であっても、表面の高硬度を維持すること（例えば、鉛筆硬度を5H以上とすること）が可能である。また、厚い場合（例えば、厚み50μm以上の場合）であっても、硬化収縮等に起因するクラック発生等の不具合が生じにくいいため、厚膜化によって鉛筆硬度を著しく高めること（例えば、鉛筆硬度を9

H以上とすること)が可能である。

[0214] 本開示の転写用フィルムにおけるハードコート層のヘイズは、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ の厚みの場合で、 $1.5\%$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.0\%$ 以下である。なお、ヘイズの下限は、特に限定されないが、例えば、 $0.1\%$ である。ヘイズを $1.0\%$ 以下とすることにより、例えば、本開示の転写用フィルムを加飾フィルムとして使用する場合に、模様、絵柄等を鮮明に転写できるため好ましい。本開示のハードコート層のヘイズは、JIS K 7136に準拠して測定することができる。

[0215] 本開示の転写用フィルムにおけるハードコート層の全光線透過率は、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ の厚みの場合で、 $85\%$ 以上が好ましく、より好ましくは $90\%$ 以上である。なお、全光線透過率の上限は、特に限定されないが、例えば、 $99\%$ である。全光線透過率を $85\%$ 以上とすることにより、例えば、本開示の転写用フィルムを加飾フィルムとして使用する場合に、模様、絵柄等を鮮明に転写できるため好ましい。本開示のハードコート層の全光線透過率は、JIS K 7361-1に準拠して測定することができる。

[0216] 本開示の転写用フィルムは、好ましくは、ハードコート層上に、アンカーコート層及び接着剤層が、この順でさらに積層される。さらに、本開示の転写用フィルムを加飾フィルムとして使用する場合には、少なくとも1層の着色層が積層される。着色層の積層位置は特に限定されないが、好ましくは、アンカーコート層と接着剤層との間に1層又は2層以上積層される態様が好ましい。

[0217] 本開示の転写用フィルムにおけるアンカーコート層は、ハードコート層と、接着剤層又は着色層等との密着性を向上させるために設けられるものである。アンカーコート層は、着色層の模様、絵柄等を鮮明に転写するためには、透明又は半透明な層であることが好ましく、フェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン系樹脂（例えば、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、メチ

ルブチル混合エーテル化メラミン樹脂等)、エポキシ系樹脂(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、可撓性エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、高分子型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等)、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン系樹脂[例えば、イソシアネート基を2個以上持ったポリイソシアネート化合物( $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ )と、水酸基を2個以上持ったポリオール化合物( $\text{H}\text{O}-\text{R}'-\text{O}\text{H}$ )、ポリアミン( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}''-\text{NH}_2$ )、又は水などの活性水素( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{CONH}-$ など)を持った化合物などとの反応により得ることができるウレタン樹脂]、熱硬化性ポリイミド、シリコン樹脂等の熱硬化性樹脂や、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリル樹脂(例えば、アクリルポリオール系樹脂等)、塩化ゴム、ポリアミド樹脂、硝化綿樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂等の1種単独又は2種以上の混合物が用いられるが、エポキシ系樹脂が好ましい。

[0218] 上記アンカーコート用樹脂は、さらに、その他任意の成分として、ワックス、シリカ、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤などの慣用の添加剤を、本開示の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。これらの添加剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0219] アンカーコート層は、上記樹脂を溶媒に溶解した塗工液を、本開示のハードコート層上に、バーコート、メイヤーバーコート、グラビアコート、ロールコート等の公知のコーティング方法で塗布、乾燥して、必要により加熱して形成することができる。アンカーコート層を形成する際に加熱する場合の温度は、特に限定されないが、好ましくは $50\sim 200^\circ\text{C}$ から適宜選択することができる。加熱時間も特に限定されないが、好ましくは10秒 $\sim$ 60分から適宜選択することができる。

[0220] アンカーコート層の厚みは、通常、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である。

[0221] 本開示のアンカーコート層は、市販のアンカーコート剤を用いて形成してもよい。市販のアンカーコート剤としては、例えば、K 4 6 8 H P アンカー（東洋インキ株式会社製エポキシ樹脂系アンカーコート剤）、T M - V M A C（大日精化工業株式会社製アクリルポリオール樹脂系アンカーコート剤）などが挙げられる。

[0222] 本開示の転写用フィルムにおける接着剤層は、転写層（ハードコート層、所望により積層されるアンカーコート層、及び着色層を含む）を、接着性良く成型品に転写するために設けられるものである。接着剤層としては、感熱接着剤や加圧接着剤などで構成されるものが挙げられるが、本開示においては、必要に応じて加熱及び加圧によって、成型品に対する密着性を発現するヒートシール層であることが好ましい。接着剤層に用いられる樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などの樹脂の1種単独又は2種以上の混合物が用いられるが、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合樹脂が好ましい。

[0223] 本開示の接着剤層に用いられるアクリル系樹脂としては、例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート-ブチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート-スチレン共重合体などのアクリル系樹脂、フッ素などによる変性アクリル樹脂が挙げられ、これらを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。この他、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどの分子中に水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルと、を共重合させて得られる

アクリルポリオールを用いることもできる。また、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂としては、通常、酢酸ビニル含有量が5～20質量％程度、平均重合度350～900程度のものが用いられる。必要に応じ、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂にさらにマレイン酸、フマル酸などのカルボン酸を共重合させても良い。この他、副成分の樹脂として、必要に応じて、適宜その他の樹脂、例えば、熱可塑性ポリエステル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどの塩素化ポリオレフィン系樹脂などの樹脂を混合しても良い。

[0224] 接着剤層は、上記樹脂の1種又は2種以上の溶液又はエマルジョンなど塗布可能な形態にしたものを、バーコート、メイヤーバーコート、グラビアコート、ロールコート等の公知のコーティング方法で塗布、乾燥して、必要により加熱して形成することができる。接着剤層を形成する際に加熱する場合の温度は、好ましくは50～200℃から適宜選択することができる。加熱時間は、好ましくは10秒～60分から適宜選択することができる。

[0225] 接着剤層の厚みとしては、転写用フィルムを接着性良く、かつ効率的に成型品に転写し得るという点から、0.1～10μm程度が好ましく、0.5～5μmがより好ましい。

[0226] 接着剤層には、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物、サリシレート系化合物などの有機系の紫外線吸収剤や、また亜鉛、チタン、セリウム、スズ、鉄などの酸化物のような無機系の紫外線吸収能を有する微粒子の添加剤を配合してもよい。また、添加剤として、着色顔料、白色顔料、体質顔料、充填剤、帯電防止剤、酸化防止剤、蛍光増白剤なども適宜、必要に応じて使用することができる。

[0227] 上記接着剤としては、市販品を用いてもよい。市販の接着剤としては、例えば、K588HP接着グロスAワニス（東洋インキ株式会社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂系接着剤）、PSHP780（東洋インキ株式会社製アクリル樹脂系接着剤）などが挙げられる。

[0228] 本開示の転写フィルムにおける着色層は、絵柄層及び／又は隠蔽層を成型品に転写するための加飾フィルムとする場合に設けられるものである。ここで、絵柄層は、模様や文字などとパターン状の絵柄を表現するために設けられる層であり、隠蔽層は、通常全面ベタ層であり射出樹脂などの着色等を隠蔽するために設けられる層である。隠蔽層には、絵柄層の絵柄を引き立てるために絵柄層の内側に設けられる場合の外、それ単独で装飾層を形成する場合がある。

[0229] 本開示に係る絵柄層は、模様や文字などとパターン状の絵柄を表現するために設けられる層である。絵柄層の絵柄は任意であるが、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字などからなる絵柄を挙げることができる。

[0230] 着色層は、通常は、上記のハードコート層又はアンカーコート層に印刷インキでグラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写シートからの転写印刷、昇華転写印刷、インキジェット印刷などの公知の印刷法により形成することで、ハードコート層と接着剤層との間、又はアンカーコート層と接着剤層との間に形成することができる。着色層の厚みは、意匠性の観点から3～40  $\mu\text{m}$ が好ましく、10～30  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0231] 着色層の形成に用いられる印刷インキのバインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂、セルロース系樹脂などを好ましく挙げることができるが、アクリル系樹脂単独又はアクリル系樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂との混合物を主成分とするのが好ましい。これらの中では、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂又は別のアクリル系樹脂を混合すると印刷適性、成形適性がより良好となり好ましい。ここで、アクリル系樹脂としては、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート-ブチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート-スチレン共重合体などのアクリル系樹脂、フッ素

などによる変性アクリル樹脂が挙げられ、これらを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。この他、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどの分子中に水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルと、を共重合させて得られるアクリルポリオールを用いることもできる。また、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂としては、通常、酢酸ビニル含有量が5～20質量%程度、平均重合度350～900程度のものが用いられる。必要に応じ、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂にさらにマレイン酸、フマル酸などのカルボン酸を共重合させても良い。アクリル系樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂との混合比は、アクリル系樹脂／塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体樹脂＝1／9～9／1（質量比）程度である。この他、副成分の樹脂として、必要に応じて、適宜その他の樹脂、例えば、熱可塑性ポリエステル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどの塩素化ポリオレフィン系樹脂などの樹脂を混合しても良い。

[0232] 上記着色層に用いられる着色剤としては、アルミニウム、クロム、ニッケル、錫、チタン、リン化鉄、銅、金、銀、真鍮などの金属、合金、又は金属化合物の鱗片状箔粉からなるメタリック顔料、マイカ状酸化鉄、二酸化チタン被覆雲母、二酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、二酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、着色二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛などの箔粉からなる真珠光沢（パール）顔料、アルミン酸ストロンチウム、アルミン酸カルシウム、アルミン酸バリウム、硫化亜鉛、硫化カルシウムなどの蛍光顔料、二酸化チタン、亜鉛華、三酸化アンチモンなどの白色無機顔料、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラックなどの無機顔料、イソインドリノンイエロー、ハンザイエローA

、キナクリドンレッド、パーマネントレッド4 R、フタロシアニンブルー、インダスレンブルーRS、アニリンブラックなどの有機顔料（染料も含む）を1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0233] このような着色層は、本開示の転写用フィルムに意匠性を付与するために設けられる層であるが、意匠性を向上させる目的で、さらに金属薄膜層などを形成しても良い。金属薄膜層の形成は、アルミニウム、クロム、金、銀、銅などの金属を用いて、真空蒸着、スパッタリングなどの方法で製膜することができる。この金属薄膜層は全面に設けても、部分的にパターン状に設けても良い。

[0234] 着色層の形成に用いられる印刷インキは、上記成分の他に、沈降防止剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、増粘剤、消泡剤、滑剤などを適宜添加することができる。印刷インキは、上記成分を、通常溶剤に溶解又は分散した態様で提供される。溶剤としては、バインダー樹脂を溶解又は分散させるものであれば良く、有機溶剤及び／又は水を使用することができる。有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのエステル類、アルコール類が挙げられる。

[0235] 本開示の転写用フィルムは、上記の基材、離型層、ハードコート層、アンカーコート層、接着剤層、着色層の他に、所望に応じて、低反射層、帯電防止層、紫外線吸収層、近赤外線遮断層、電磁波吸収層などを任意の順番で積層させてもよい。

[0236] 本開示の転写用フィルムの厚みは、特に限定されず、1～10000 $\mu\text{m}$ の範囲から適宜選択することができるが、成型性や形状追従性、取り扱い性等の観点から、2～250 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～150 $\mu\text{m}$ がより好ましく、25～150 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0237] 本開示の転写用フィルムのハードコート層は、タックフリーで耐ブロッキング性に優れ、ロール状に巻き取って取り扱うことが可能であるため、イン

モールド射出成型の転写用フィルムとして、好適に用いることができる。例えば、固定金型と可動金型よりなる金型内に搬送ロールなどで本開示の転写用フィルムが連続的に搬送され、基材フィルム側が固定金型面と接し、適切な位置調整がなされた後に、可動金型が移動して型締めする。そして、あらかじめ熱により熔融させた熱可塑性樹脂を、高温高圧で金型内に転写用フィルムの転写層側より射出充填し、急冷した後で金型を開き、本開示のハードコート層が最表面に転写された成型品（インモールド成型品）を取り出すことができる。

[0238] 上記成形品の本開示のハードコート層が未硬化又は半硬化である場合は、該ハードコート層を活性エネルギー線の照射、及び／又は、加熱してハードコート層を硬化させてもよい。ハードコート層を活性エネルギー線の照射、及び／又は、加熱する際の条件は、特に限定されず、例えば、上述の硬化物を形成する際の条件から適宜選択可能である。

[0239] 本開示の転写用フィルムの転写層が成形品に転写された後に、成型品の最表面に本開示の硬化ハードコート層が形成されるため、成型品表面の鉛筆硬度を非常に高くすることができ、好ましくは5 H以上、より好ましくは6 H以上である。なお、鉛筆硬度は、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4に記載の方法に準じて評価することができる。

[0240] 本開示の転写用フィルムを使用してインモールド射出成型法により製造された成形品（インモールド成型品）は、表面硬度が非常に高く、絵柄、模様が鮮明に転写されるため、このような特性が要求されるあらゆる成型品に好ましく使用することができる。本開示の転写用フィルムは、例えば、自動車のダッシュボード等の車内外装品、家電製品の筐体等の高い表面硬度と耐擦傷性、意匠性、耐久性が要求される各種の外装成型品に好適に使用することができる。

[0241] [接着シート]

本開示の硬化性組成物（接着性用硬化性組成物、積層半導体用硬化性組成物）を用いることにより、基材の少なくとも一方の面に、本開示の硬化性組

成物から形成された接着剤層を有する接着シートを得ることができる。図 1 は、本開示の接着シートの一実施形態を示す模式図（断面図）である。3 は接着シート、31 は接着剤層、32 は基材、33 はアンカーコート層を示す。

[0242] 上記接着シートは、例えば、基材に本開示の硬化性組成物（接着性用硬化性組成物、積層半導体用硬化性組成物）を塗布し、さらに、必要に応じて乾燥させることによって得ることができる。塗布の方法は特に限定されず、周知慣用の手段を利用することができる。また、乾燥の手段や条件も特に限定されず、溶媒等の揮発分をできるだけ除去できる条件を設定することができる。周知慣用の手段を用いることができる。本開示の硬化性組成物が、セロキサイド 2021P（（株）ダイセル製）100 重量部に対して 1 重量部添加して得られる組成物の 130℃における熱硬化時間が 3.5 分以上である重合開始剤を含有する場合は、加熱乾燥することにより、硬化反応の進行を抑制しつつ、速やかに溶媒等の揮発分を除去して接着剤層を形成することができる。そのようにして得られた接着剤層は 50℃未満では接着性を有さず、半導体チップ等の電子部品へのダメージを抑制可能な温度で加熱することにより接着性を発現し、その後、速やかに硬化する特性を有する。上記接着シートには、シート状のみならず、フィルム状、テープ状、板状等のシート状に類する形態が包含される。

[0243] 上記接着シートは、基材の片面側のみに接着剤層を有する片面接着シートであってもよいし、基材の両面側に接着剤層を有する両面接着シートであってもよい。上記接着シートが両面接着シートである場合、少なくとも一方の接着剤層が本開示の硬化性組成物より形成された接着剤層であればよく、他方は、当該接着剤層であってもよいし、当該接着剤層以外の接着剤層（その他の接着剤層）であってもよい。

[0244] 本開示の接着シートにおける基材としては、周知慣用の基材（接着シートに使用される基材）を使用することができ、特に限定されないが、例えば、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材

、紙基材、木基材、表面が塗装表面である基材等が挙げられる。また、本開示の接着シートにおける基材は、いわゆる剥離ライナーであってもよい。尚、本開示の接着シートは、基材を1層のみ有するものであってもよいし、2層以上有するものであってもよい。また、上記基材の厚みは特に限定されず、例えば、1～10000 $\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。

[0245] 上記接着シートは、本開示の硬化性組成物から形成された接着剤層を1層のみ有するものであってもよいし、当該接着剤層を2種以上有するものであってもよい。また、上記接着シートにおける接着剤層の厚みは、特に限定されず、例えば、0.1～10000 $\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。

[0246] また、上記接着シートの別の態様として、シランカップリング剤及び本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを用いることにより、耐クラック性、耐熱性、被接着体に対する接着性及び密着性に優れる接着シートを得ることができる。具体的には、基材の少なくとも一方の面に、シランカップリング剤を含有するアンカーコート層、及び、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを含有する硬化性組成物により形成された接着剤層を有し、当該接着剤層が前記アンカーコート層の表面上に設けられている接着シートは、耐クラック性、耐熱性、被接着体に対する接着性及び密着性に優れる。

[0247] また、上記接着シートの別の態様において、上記アンカーコート層を1層のみ有するものであってもよいし、アンカーコート層を2種以上有するものであってもよい。また、アンカーコート層の厚みは、例えば、0.001～10000 $\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。

[0248] 上記接着シートは、基材、接着剤層、及びアンカーコート層以外にも、その他の層（例えば、中間層、下塗り層等）を有するものであってもよい。

[0249] 上記接着シートを用いることにより、接着シートの接着剤層に被接着層（被接着体）が貼付された積層物を得ることができる。そして、上記接着シートを使用して得られた当該積層物は、半導体チップの三次元積層体である場合、従来の半導体よりも高集積、省電力であるため、当該積層物を使用すれば、実装密度を向上させつつより小型で高性能な電子機器を提供することが

できる。

[0250] 本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。本開示は、実施形態によって限定されることなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

### 実施例

[0251] 以下に、実施例に基づいて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0252] 生成物の数平均分子量、分子量分散度の測定は、以下のGPC条件で測定した。また、生成物中の単量体かご型シルセスキオキサン、縮合シルセスキオキサンの含有量は、GPC測定における対応するピークのエリア値の面積比から求めた。また、生成物におけるT2体とT3体の割合〔T3体／T2体〕の測定は、Bruker製NMR（600MHz）による<sup>29</sup>Si-NMRスペクトル測定により行った。

[0253] [GPC条件]

測定装置 : 商品名「GPCセミマイクロシステム」（（株）島津製作所製）

検出器 : RI検出器（昭光サイエンス（株）製）

カラム : KF-G4A（ガードカラム）、KF-602、及びKF-603（昭光サイエンス（株）製）

流速 : 0.6 mL/min

測定温度 : 40 °C

測定時間 : 13 min

注入量 : 20 µL

溶離液 : THF、試料濃度0.1～0.2重量%

分子量 : 標準ポリスチレン換算

[0254] また、UPLC-MSは、以下の装置及び条件により行った。

## [UPLC条件]

測定装置：ACQUITY UPLC H-Class (Waters製)  
)

検出器、検出条件：下記のMS条件

カラム：ACQUITY UPLC HSS PFP 2.1×100mm  
m×1.8μm

移動相A：5mMギ酸アンモニウム水溶液

移動相B：アセトニトリル／THF＝6／4

洗浄溶媒：アセトニトリル／THF＝6／4

流速：0.35mL／min

サンプル温度：10℃

カラム温度：40℃

注入量：2.0μL

## [0255] [MS条件]

測定装置：Xevo-G2XS QTOFMS (Waters製)

イオン化モード：ESI positive (Sensitivity  
Mode)

測定法：MSE

キャピラリー電圧：3.2kV

コーン電圧：30V

ソースオフセット電圧：80V

脱溶媒ガス：1000L／hr (200℃)

コーンガス：50L／hr

イオン源ヒーター：80℃

スキャン範囲：m／z＝100－3000

スキャン時間：0.4sec

コリジョンエネルギー：30－50eV (MSE HighEnergy  
)

ロックマス：Leucine Enkephalin

[0256] 実施例 1：本開示のエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造  
(1)

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管、ディーンスターク管を取り付けた 1000 ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下で 2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン 277.2 ミリモル（68.30 g）、フェニルトリメトキシシラン 3.0 ミリモル（0.56 g）、及びアセトン 275.4 g を仕込み、50℃に昇温した。このようにして得られた混合物に、5%炭酸カリウム水溶液 7.74 g（炭酸カリウムとして 2.8 ミリモル）を 5 分で添加した後、水 2800.0 ミリモル（50.40 g）を 20 分かけて添加した。なお、添加の間、著しい温度上昇は起こらなかった。その後、50℃のまま、重縮合反応を窒素気流下で 5 時間行った。

その後、メチルイソブチルケトン 230.5 g を仕込み、減圧下で温度を 50℃から 90℃に昇温して系内のアセトン（0.0%）、メチルイソブチルケトン（30.32%）、水（0.23%）となるまで留去した。その後、90℃のまま 11 時間攪拌して、メチルイソブチルケトン 273.2 g 入れて、水 273.2 g で 5 回水洗を行い電気伝導度 1.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下にして濃縮を行い無色透明の液体 61.1 g を得た。生成物を分析したところ、数平均分子量は 4736、分子量分散度は 2.54、単量体かご型シルセスキオキサン（保持時間 7.6～8.3 分）の含有量は 6.7%、縮合シルセスキオキサン（保持時間 4.9～7.6 分）の含有量は 93.3%、[T3 体 / T2 体] は 46.5 であった。

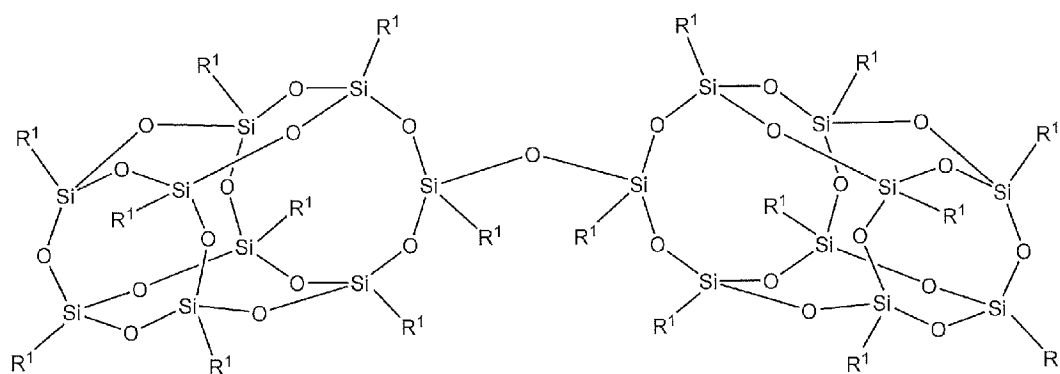
<sup>29</sup>Si-NMR スペクトルを図 1、GPC チャートを図 2 に示す。

[0257] 実施例 1 で得られたエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを上記 UPLC-MS 条件で測定した。保持時間 3.86 分及び 1.81 分に検出される MS スペクトルをそれぞれ図 3、図 4 に示す。図 5 に示す分子式  $\text{C}_{144}\text{H}_{234}\text{O}_{45}\text{Si}_{18}$ （Z=2）の MS シミュレーションパターン、図 6 に示す分子式

$C_{128}H_{210}O_{41}Si_{16}$  ( $Z=2$ ) のMSシミュレーションパターンとの比較から、保持時間 3.86 分のピークのシルセスキオキサンは、組成式 (1) (すべての  $R^1$  は、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基) で表されるかご型シルセスキオキサンの 2 つが縮合した縮合シルセスキオキサン、保持時間 1.81 分のピークのシルセスキオキサンは、組成式 (1) (すべての  $R^1$  は、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基) で表されるかご型シルセスキオキサンと組成式 (2) (すべての  $R^2$  は、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基) で表されるかご型シルセスキオキサンが縮合した縮合シルセスキオキサンであるとそれぞれ同定できる。保持時間 3.86 分及び 1.81 分のピークの縮合シルセスキオキサンの推定構造を下記に示す。

・保持時間 3.86 分のピークのシルセスキオキサン

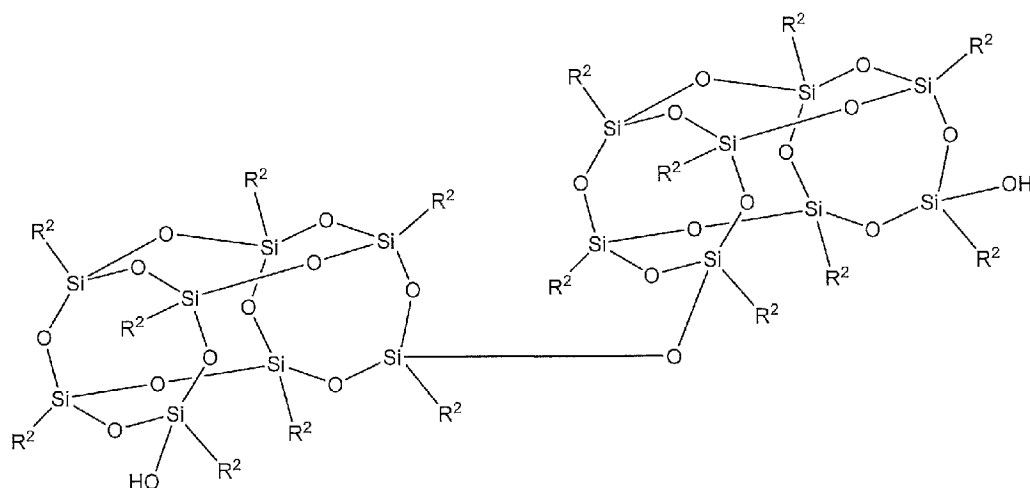
[化38]



[0258] 上記式中のすべての  $R^1$  は、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

・保持時間 1.81 分のピークのシルセスキオキサン

[化39]



上記式中のすべての $R^1$ 及び $R^2$ は、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

[0259] 実施例2：本開示のエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造  
(2)

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管、ディーンスターク管を取り付けた1000ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下で2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン277.2ミリモル（68.30g）、フェニルトリメトキシシラン3.0ミリモル（0.56g）、及びアセトン275.4gを仕込み、50℃に昇温した。このようにして得られた混合物に、5%炭酸カリウム水溶液7.74g（炭酸カリウムとして2.8ミリモル）を5分で添加した後、水2800.0ミリモル（50.40g）を20分かけて添加した。なお、添加の間、著しい温度上昇は起こらなかった。その後、50℃のまま、重縮合反応を窒素気流下で5時間行った。

その後、メチルイソブチルケトン230.5g仕込み、減圧下で温度を50℃から90℃に昇温して系内のアセトン（0.0%）、メチルイソブチルケトン（20.58%）、水（0.35%）となるまで留去した。その後、90℃のまま42時間攪拌して、メチルイソブチルケトン273.2g入れて

、水 273.2 g で 6 回水洗を行い電気伝導度  $1.5 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下にして濃縮を行い無色透明の液体 50.0 g を得た。生成物を分析したところ、数平均分子量は 9843、分子量分散度は 2.89、単量体かご型シルセスキオキサン（保持時間 7.6～8.3 分）の含有量は 1.9%、縮合シルセスキオキサン（保持時間 4.7～7.6 分）の含有量は 98.1%、[T3 体 / T2 体] は 196.2 であった。

$^{29}\text{Si}$  - NMR スペクトルを図 7、GPC チャートを図 8 に示す。

[0260] 比較例 1：エポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管、ディーンスターク管を取り付けた 1000 ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下でフェニルトリメトキシシラン 3.0 ミリモル（0.56 g）、及びアセトン 275.4 g を仕込み、50℃ に昇温した。このようにして得られた混合物に、5%炭酸カリウム水溶液 7.74 g（炭酸カリウムとして 2.8 ミリモル）を 5 分で添加した後、水 2800.0 ミリモル（50.40 g）を 20 分かけて添加した。また炭酸カリウム滴下開始と同時に 2-（3,4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン 277.2 ミリモル（68.30 g）を滴下し始めて、2 時間で滴下終了とした。なお、添加の間、著しい温度上昇は起こらなかった。その後、50℃ のまま、重縮合反応を窒素気流下で 5 時間行った。

その後、メチルイソブチルケトン 230.5 g 仕込み水（273.2 g）で 6 回水洗を行った。電気伝導度  $1.5 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下にして濃縮を行い白く濁った液体 50.0 g を得た。

[0261] [溶媒溶解性の評価]

上記実施例、比較例で得られた生成物 50～60 g にアセトン又はクロロホルム 2 L を加えて、溶媒溶解性を評価した。完全に溶解して清明な溶液になった場合を「完溶」、一部溶解せずに白く濁った場合を「白濁」と評価した。結果を表 1 に示す。

[0262]

[表1]

( 表 1 )

| サンプル  | アセトン | クロロホルム |
|-------|------|--------|
| 実施例 1 | 完溶   | 完溶     |
| 実施例 2 | 完溶   | 完溶     |
| 比較例 1 | 白濁   | 白濁     |

## [0263] 参考例 1 : ハードコートフィルムの製造

実施例 1 で得られたエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン 100 重量部、メチルイソブチルケトン（関東化学（株）製）20 重量部、及び硬化触媒 1（〔ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウム トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート〕）1 重量部の混合溶液を作製し、これをハードコート液（硬化性組成物）として使用する。

上記で得られるハードコート液を、PETフィルム（商品名「KEB03W」、帝人デュポンフィルム（株）製）上に、硬化後のハードコート層の厚さが5  $\mu\text{m}$  となるようにワイヤーバーを使用して流延塗布した後、70℃のオーブン内で10分間放置（プレベイク）し、次いで紫外線を照射する（照射条件（照射量）：312  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、照射強度：80  $\text{W}/\text{cm}^2$ ）。最後に80℃で2時間熱処理（エージング）することによって、上記ハードコート液の塗工膜を硬化させ、ハードコート層を有するハードコートフィルムを作製する。

[0264] 上記で得るハードコートフィルムについて、以下の方法により各種評価を行う。

## (1) ヘイズ及び全光線透過率

上記で得るハードコートフィルムのヘイズ及び全光線透過率を、ヘイズメータ（日本電色工業（株）製、NDH-300A）を使用して測定する。

## [0265] (2) 表面硬度（鉛筆硬度）

上記で得るハードコートフィルムにおけるハードコート層表面の鉛筆硬度

を、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準じて評価する。

[0266] (3) 耐熱性 (5 %重量減少温度 ( $T_{d5}$ ))

P E T フィルムの代わりにガラス板を用いること以外は、上記と同様の方法で得るハードコートフィルムにおけるハードコート層を、カッターを使用して約 5 m g 削り出してこれをサンプルとする。示差熱重量分析装置 (セイコーインスツル (株) 製、T G / D T A 6 3 0 0) を用いて、下記の条件で上記サンプルの 5 %重量減少温度を測定する。

測定温度範囲 : 2 5 ~ 5 5 0 °C

昇温速度 : 1 0 °C / 分

ガス雰囲気 : 窒素

[0267] (4) 耐擦傷性

上記で得るハードコートフィルムにおけるハードコート層表面に対し、# 0 0 0 0 スチールウールを荷重 1 0 0 0 g / c m<sup>2</sup>にて 1 0 0 往復させ、ハードコート層表面に付いた傷の有無及びその本数を確認し、以下の基準で耐擦傷性を評価する。

◎ (耐擦傷性が極めて良好) : 傷の本数が 0 本

○ (耐擦傷性が良好) : 傷の本数が 1 ~ 1 0 本

・ (耐擦傷性が不良) : 傷の本数が 1 0 本を超える

[0268] (5) 耐屈曲性 (円筒形マンドレル法) ; マンドレル試験による

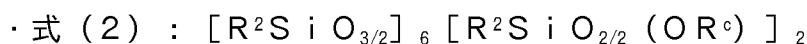
上記で得るハードコートフィルムの耐屈曲性を、円筒形マンドレルを使用して J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 に準じて評価する。

[0269] 以下、本開示に係る発明のバリエーションを記載する。

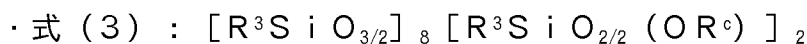
[付記 1] 下記組成式 (1)、組成式 (2)、組成式 (3) 及び組成式 (4) で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含むかご型シルセスキオキサンが 2 以上縮合した縮合物であり、分子量が 8 0 0 0 以下であるシルセスキオキサンを含むポリオルガノシルセスキオキサン。

・ 式 (1) :  $[R^1SiO_{3/2}]_8 [R^1SiO_{2/2}(OR^c)]_1$

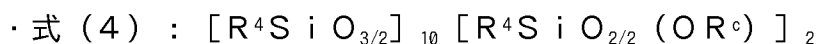
(式(1)中の $R^1$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)



(式(2)中の $R^2$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)



(式(3)中の $R^3$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)



(式(4)中の $R^4$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

[付記2] 上記シルセスキオキサンが、下記組成式(5)～(8)で表さ

れるかご型シルセスキオキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種がさらに縮合した縮合物である付記1に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

・式(5) :  $[R^5SiO_{3/2}]_6 [R^5SiO_{2/2}(OR^c)]_3$

(式(5)中の $R^5$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

・式(6) :  $[R^6SiO_{3/2}]_8 [R^6SiO_{2/2}(OR^c)]_3$

(式(6)中の $R^6$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

・式(7) :  $[R^7SiO_{3/2}]_{10} [R^7SiO_{2/2}(OR^c)]_1$

(式(7)中の $R^7$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

・式(8) :  $[R^8SiO_{3/2}]_{12} [R^8SiO_{2/2}(OR^c)]_1$

(式(8)中の $R^8$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換

若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。R<sup>c</sup>は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）

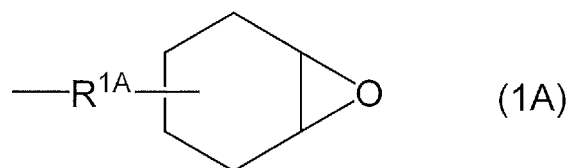
〔付記3〕 上記重合性官能基を含有する基がカチオン重合性官能基（好ましくはエポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、又はビニルフェニル基）である付記1又は2に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記4〕 上記重合性官能基を含有する基がラジカル重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、又はビニルチオ基）である付記1～3のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記5〕 上記重合性官能基がエポキシ基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基である付記1～4いずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記6〕 上記の重合性官能基を含有する基が、下記式（1A）

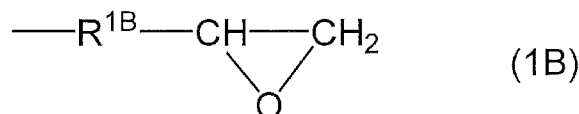
〔化1〕



〔式（1A）中、R<sup>1A</sup>は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。〕

で表される基、下記式（1B）

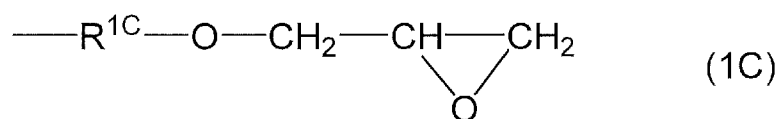
〔化2〕



〔式（1B）中、R<sup>1B</sup>は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。〕

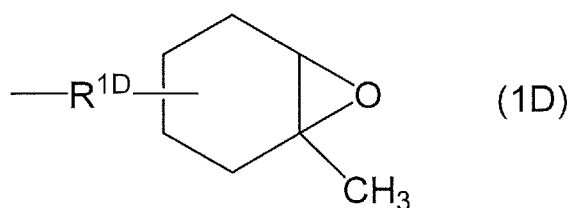
で表される基、下記式（1C）

[化3]



[式(1C)中、 $R^{1C}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]  
で表される基、又は、下記式(1D)

[化4]



[式(1D)中、 $R^{1D}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]  
で表される基である付記1～5いずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記7] 上記式(1A)、(1B)、(1C)、及び(1D)中の、 $R^{1A}$ 、 $R^{1B}$ 、 $R^{1C}$ 、及び $R^{1D}$ はそれぞれ炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、又は炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基（好ましくはエチレン基、トリメチレン基、又はプロピレン基、より好ましくはエチレン基、又はトリメチレン基）である付記6に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記8] 上記組成式(1)中の $R^1$ における重合性官能基を含有する基の数は3～9（好ましくは5～9、より好ましくは7～9、さらに好ましくは9）である付記1～7のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記9] 上記組成式(2)中の $R^2$ における重合性官能基を含有する基は3～8（好ましくは5～8、より好ましくは7～8、さらに好ましくは8）である付記1～8のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン

。

〔付記 1 0〕 上記組成式 (3) 中の  $R^3$  における重合性官能基を含有する基の数は 3 ~ 10 (好ましくは 5 ~ 10、より好ましくは 7 ~ 10、さらに好ましくは 10) である付記 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

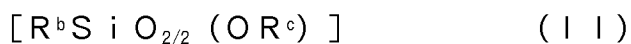
〔付記 1 1〕 記組成式 (4) 中の  $R^4$  における重合性官能基を含有する基の数は、好ましくは 3 ~ 12 (好ましくは 5 ~ 12、より好ましくは 7 ~ 12、さらに好ましくは 12) である付記 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記 1 2〕 上記組成式 (1) 中の  $R^1$ 、組成式 (2) 中の  $R^2$ 、組成式 (3) 中の  $R^3$ 、及び組成式 (4) 中の  $R^4$  の全体に対する重合性官能基を含有する基の割合が 30 % 以上 (好ましくは 50 % 以上、より好ましくは 80 % 以上) である付記 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記 1 3〕 下記式 (I) で表される構成単位 (T 3 体) と、下記式 (I I) で表される構成単位 (T 2 体) のモル比 [式 (I) で表される構成単位 / 式 (I I) で表される構成単位 ; T 3 体 / T 2 体] が、1 以上 (好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、より好ましくは 4 以上、より好ましくは 6 以上、より好ましくは 7 以上、より好ましくは 8 以上、より好ましくは 10 以上、より好ましくは 15 以上、さらに好ましくは 20 以上) である付記 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。



〔式 (I) 中、 $R^a$  は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す〕



〔式 (I I) 中、 $R^b$  は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換の

アリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアルケニル基を示す。R<sup>o</sup>は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す]

[付記14] 上記(T3体)と(T2体)のモル比[T3体/T2体]は500以下(好ましくは400以下、より好ましくは300以下、より好ましくは100以下、より好ましくは50以下、より好ましくは40以下、より好ましくは30以下、さらに好ましくは25以下)である付記13に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記15] 上記組成式(1)、組成式(2)、組成式(3)及び組成式(4)で表されるかご型シルセスキオキサンのうち、1種において2～5(好ましくは2～3、より好ましくは2)、若しくは2種以上における2～5(好ましくは2～3、より好ましくは2)が縮合したものである、付記1～14のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記16] 単量体かご型シルセスキオキサンを含む付記1～15のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記17] 単量体かご型シルセスキオキサンの含有量は、上記ポリオルガノシルセスキオキサン全量に対して5重量%以上(好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上)である付記1～16のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記18] 上記単量体かご型シルセスキオキサンの含有量は、上記ポリオルガノシルセスキオキサン全量に対して50重量%以下(好ましくは40重量%以下、より好ましくは20重量%以下)である付記17に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記19] 上記ポリオルガノシルセスキオキサンにおける、縮合シルセスキオキサンの含有量は、上記ポリオルガノシルセスキオキサン全量に対して、20重量%以上(好ましくは25～90重量%、より好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは40～70重量%)である付記1～18のい

いずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記20] 上記縮合シルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量 ( $M_n$ ) は2000~50000 (好ましくは2500~40000、より好ましくは3000~30000) である、付記19に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記21] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量 ( $M_n$ ) は2000~50000 (好ましくは2500~40000、より好ましくは3000~30000) である、付記1~20のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記22] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度 ( $M_w/M_n$ ) は1.0~4.0 (好ましくは1.1~3.0、より好ましくは1.2~2.5) である、付記1~21のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記23] 空気雰囲気下における5%重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) は330℃以上 (例えば、330~450℃、好ましくは340℃以上、さらに好ましくは350℃以上) である、付記1~22のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記24] 付記1~23のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサンを含有する硬化性組成物。

[付記25] ポリオルガノシルセスキオキサンの含有量が、溶剤を除く硬化性組成物の全量 (100重量%) に対して、70重量~100重量% (好ましくは80~99.8重量%、さらに好ましくは90~99.5重量%) である、付記24に記載の硬化性組成物。

[付記26] カチオン硬化性化合物又はラジカル硬化性化合物の全量 (100重量%) に対する上記ポリオルガノシルセスキオキサンの割合は、70~100重量% (好ましくは75~98重量%、より好ましくは80~95重量%) である、付記22又は23に記載の硬化性組成物。

〔付記 27〕 硬化触媒を含む、付記 24～26 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 28〕 上記硬化触媒として光重合開始剤又は熱重合開始剤を含む付記 27 に記載の硬化性組成物。

〔付記 29〕 上記硬化触媒としてカチオン重合開始剤又はラジカル重合開始剤を含む、付記 27 又は 28 に記載の硬化性組成物。

〔付記 30〕 上記カチオン重合開始剤は、光カチオン重合開始剤、又は熱カチオン重合開始剤である、付記 29 に記載の硬化性組成物。

〔付記 31〕 上記光カチオン重合開始剤は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、セレニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、及び遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩からなる群より選ばれる 1 以上の光カチオン重合開始剤である付記 30 に記載の硬化性組成物。

〔付記 32〕 上記熱カチオン重合開始剤は、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレンーイオン錯体、第 4 級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、及び三フッ化ホウ素アミン錯体からなる群より選ばれる 1 以上の化合物である付記 30 に記載の硬化性組成物。

〔付記 33〕 上記ラジカル重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤である付記 29 に記載の硬化性組成物。

〔付記 34〕 上記光ラジカル重合開始剤は、2-アミノ-2-ベンゾイル-1-フェニルアルカン化合物、イミダゾール化合物、ハロメチル化トリアジン化合物、及びハロメチルオキサジアゾール化合物からなる群より選ばれる 1 以上の光ラジカル重合開始剤である付記 33 に記載の硬化性組成物。

〔付記 35〕 上記熱ラジカル重合開始剤は、有機過酸化物類である付記 33 に記載の硬化性組成物。

〔付記 36〕 上記ポリオルガノシルセスキオキサン以外のその他のカチオン硬化性化合物及び／又は上記ポリオルガノシルセスキオキサン以外のその他のラジカル硬化性化合物を含む付記 27～35 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 3 7] 上記硬化触媒の含有量は、上記ポリオルガノシルセスキオキサン及び上記のその他のカチオン硬化性化合物の総量 100 重量部に対して、0.01～3.0 重量部（好ましくは 0.05～3.0 重量部、より好ましくは 0.1～1.0 重量部、さらに好ましくは 0.3～1.0 重量部）である付記 3 6 に記載の硬化性組成物。

[付記 3 8] 上記その他のカチオン硬化性化合物が、上記ポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、又はビニルエーテル化合物を含む付記 3 6 又は 3 7 に記載の硬化性組成物。

[付記 3 9] 上記エポキシ化合物が脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、又は脂肪族エポキシ化合物である付記 3 8 に記載の硬化性組成物。

[付記 4 0] 上記その他のラジカル硬化性化合物として、上記ポリオルガノシルセスキオキサン以外の（メタ）アクリル化合物を含む付記 3 6～3 9 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 1] 上記その他のカチオン硬化性化合物及び／又は上記その他のラジカル硬化性化合物の含有量（配合量）は、上記ポリオルガノシルセスキオキサン、上記その他のカチオン硬化性化合物、及び上記その他のラジカル硬化性化合物の総量に対して、50 重量％以下（好ましくは 30 重量％以下、より好ましくは 10 重量％以下）である付記 3 6～4 0 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 2] 重合安定剤を含有する付記 2 4～4 1 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 3] 上記重合安定剤として、ヒンダードアミン系化合物、スルホニウム硫酸塩系化合物、及びホスファイト系化合物からなる群より選ばれる 1 以上の重合安定剤である、付記 4 2 に記載の硬化性組成物。

[付記 4 4] 上記重合安定剤の含有量は、上記ポリオルガノシルセスキオキサン 100 重量部に対して、0.005 重量部以上（好ましくは 0.01～1.0 重量部、さらに好ましくは 0.02～1 重量部）である付記 4 2 又は

4 3 に記載の硬化性組成物。

[付記 4 5] 上記重合安定剤及び硬化触媒を含有し、重合安定剤の含有量は、硬化触媒 1 0 0 重量部に対して、1 重量部以上（好ましくは 3 ～ 2 0 0 重量部、より好ましくは 5 ～ 1 5 0 重量部）である付記 4 2 ～ 4 4 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 4] 溶剤を含有する付記 2 4 ～ 4 5 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 5] 上記溶剤は沸点が 1 7 0 °C 以下である付記 4 4 に記載の硬化性組成物。

[付記 4 6] 上記溶剤の使用量は、上記硬化性組成物に含まれる不揮発分の濃度として、3 0 ～ 8 0 重量%（好ましくは 4 0 ～ 7 0 重量%、より好ましくは 5 0 ～ 6 0 重量%）である付記 4 4 又は 4 5 に記載の硬化性組成物。

[付記 4 7] 常温（約 2 5 °C）で液体である付記 2 4 ～ 4 6 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 8] 2 5 °C における粘度として、3 0 0 ～ 2 0 0 0 0 m P a ・ s（好ましくは 5 0 0 ～ 1 0 0 0 0 m P a ・ s、より好ましくは 1 0 0 0 ～ 8 0 0 0 m P a ・ s）である付記 2 4 ～ 4 7 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 4 9] ハードコート層形成用硬化性組成物である付記 2 4 ～ 4 8 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 5 0] 接着剤用硬化性組成物である付記 2 4 ～ 4 8 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

[付記 5 1] 付記 2 4 ～ 5 0 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物の硬化物。

[付記 5 2] 基材と、付記 5 1 に記載の硬化物であるハードコート層とが積層されたハードコートフィルム。

[付記 5 3] 上記基材が、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材、紙基材、木材、又は表面が塗装表面である

基材である付記 5 2 に記載のハードコートフィルム。

[付記 5 4] 上記基材の厚みが、 $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ である付記 5 2 又は 5 3 に記載のハードコートフィルム。

[付記 5 5] 上記ハードコート層の厚みが  $1 \sim 200 \mu\text{m}$ （好ましくは  $3 \sim 150 \mu\text{m}$ ）である付記 5 2 ～ 5 4 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 5 6] 上記ハードコート層の厚さが  $50 \mu\text{m}$ のときのヘイズが  $1.5\%$ 以下（好ましくは  $1.0\%$ 以下）である付記 5 2 ～ 5 5 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 5 7] 上記ハードコート層の厚さが  $50 \mu\text{m}$ のときのヘイズが  $0.1\%$ 以上である付記 5 2 ～ 5 6 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 5 8] 上記ハードコート層の厚さが  $50 \mu\text{m}$ 場のときの全光線透過率が  $85\%$ 以上（好ましくは  $90\%$ 以上）である付記 5 2 ～ 5 7 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 5 9] 上記ハードコート層表面に表面保護フィルムを有する付記 5 2 ～ 5 8 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 6 0] 厚みが、 $1 \sim 10000 \mu\text{m}$ である付記 5 2 ～ 5 9 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 6 1] 基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された離型層上に、付記 4 9 に記載の硬化性組成物を含む層であるハードコート層が積層された転写用フィルム。

[付記 6 2] 上記離型層と上記ハードコート層の剥離強度が  $30 \sim 500 \text{ mN} / 24 \text{ mm}$ （好ましくは  $40 \sim 300 \text{ mN} / 24 \text{ mm}$ 、より好ましくは  $50 \sim 200 \text{ mN} / 24 \text{ mm}$ ）である付記 6 1 に記載の転写用フィルム。

[付記 6 3] 上記ハードコート層上に、アンカーコート層及び接着剤層が、この順でさらに積層される付記 6 1 又は 6 2 に記載の転写用フィルム。

[付記 6 4] 上記アンカーコート層の厚みは  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ （好ましく

は、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ）の範囲である付記 6 3 に記載の転写用フィルム。

〔付記 6 5〕 接着剤層の厚みは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ （好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ）である付記 6 1 ～ 6 4 のいずれか 1 つに記載の転写用フィルム。

〔付記 6 6〕 さらに、少なくとも 1 層の着色層を含む付記 6 1 ～ 6 5 のいずれか 1 つに記載の転写用フィルム。

〔付記 6 7〕 上記着色層は絵柄層及び／又は隠蔽層を成型品に転写するための加飾フィルムとする場合に設けられるものである付記 6 6 に記載の転写用フィルム。

〔付記 6 8〕 基材と、該基材の少なくとも一方の面に、付記 5 0 に記載の硬化性組成物を含む層である接着剤層とを有する接着シート。

〔付記 6 9〕 基材と、該基材の少なくとも一方の面に接着剤層とを有する接着シートにおける、付記 5 0 に記載の硬化性組成物の接着剤層への使用。

〔付記 7 0〕 基材と、該基材の少なくとも一方の面に、シランカップリング剤を含有するアンカーコート層及び付記 5 0 に記載の硬化性組成物を含む層である接着剤層とを有し、上記接着剤層が上記アンカーコート層の表面に設けられている接着シート。

〔付記 7 1〕 ハードコート層形成用硬化性組成物としての付記 2 2 ～ 4 8 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物の使用。

〔付記 7 2〕 接着剤用硬化性組成物としての付記 2 2 ～ 4 8 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物の使用。

〔付記 7 3〕 基材とハードコート層を有するハードコートフィルムにおけるハードコート層への付記 5 1 に記載の硬化物の使用。

〔付記 7 4〕 基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された離型層上にハードコート層が形成された転写用フィルムにおける、ハードコート層への付記 4 9 に記載の硬化性組成物の使用。

〔付記 7 5〕 基材と、該基材の少なくとも一方の面に、シランカップリング剤を含有するアンカーコート層及び接着剤層とを有し、上記接着剤層が上記アンカーコート層の表面に設けられている接着シートにおける、付記 5 0

に記載の硬化性組成物の接着剤層への使用。

### 産業上の利用可能性

[0270] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンはハードコートフィルム、若しくは接着シート原料として利用可能である。

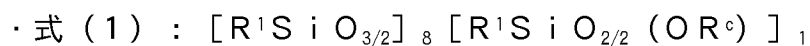
### 符号の説明

|        |     |                           |
|--------|-----|---------------------------|
| [0271] | 1   | ハードコートフィルム                |
|        | 1 1 | ハードコート層                   |
|        | 1 2 | 基材                        |
|        | 2   | 転写用フィルム                   |
|        | 2 1 | 基材                        |
|        | 2 2 | 離型層                       |
|        | 2 3 | ハードコート層（未硬化又は半硬化のハードコート層） |
|        | 2 4 | アンカーコート層                  |
|        | 2 5 | 着色層                       |
|        | 2 6 | 接着剤層                      |
|        | 3   | 粘着シート                     |
|        | 3 1 | 粘着剤層                      |
|        | 3 2 | 基材                        |
|        | 3 3 | アンカーコート層                  |

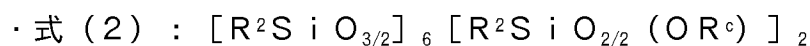
## 請求の範囲

### [請求項1]

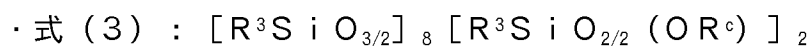
下記組成式（１）、組成式（２）、組成式（３）及び組成式（４）で表されるかご型シルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも１種を含むかご型シルセスキオキサンが２以上縮合した縮合物であり、分子量が８０００以下であるシルセスキオキサンを含むポリオルガノシルセスキオキサン。



（式（１）中の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 $\text{R}^\circ$ は、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）

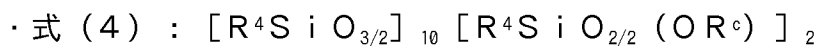


（式（２）中の $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 $\text{R}^\circ$ は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）



（式（３）中の $\text{R}^3$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 $\text{R}^\circ$ は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）

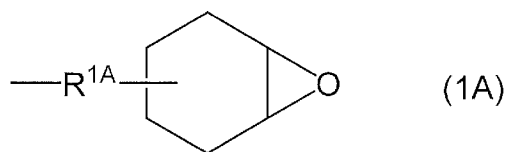
。)



(式(4)中の $R^4$ は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 $R^c$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

[請求項2] 前記の重合性官能基を含有する基が、下記式(1A)

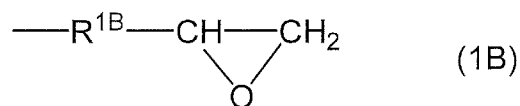
[化1]



[式(1A)中、 $R^{1A}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]

で表される基、下記式(1B)

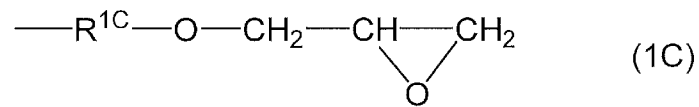
[化2]



[式(1B)中、 $R^{1B}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]

で表される基、下記式(1C)

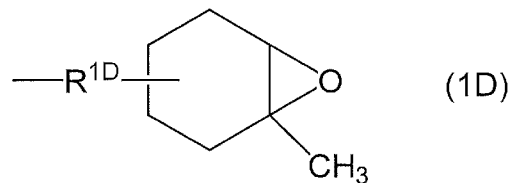
[化3]



[式 (1C) 中、 $R^{1C}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。  
]

で表される基、又は、下記式 (1D)

[化4]



[式 (1D) 中、 $R^{1D}$ は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。  
]

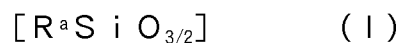
で表される基である請求項 1 に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[請求項3]

前記組成式 (1) 中の  $R^1$ 、組成式 (2) 中の  $R^2$ 、組成式 (3) 中の  $R^3$ 、及び組成式 (4) 中の  $R^4$ の全体に対する重合性官能基を含有する基の割合が 30% 以上である請求項 1 又は 2 に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[請求項4]

下記式 (I)



[式 (I) 中、 $R^a$ は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す]

で表される構成単位と、下記式 (II)



[式(11)中、 $R^b$ は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。 $R^c$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す]

で表される構成単位／式(1)で表される構成単位が1以上500以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[請求項5] 数平均分子量が2000～50000である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[請求項6] 分子量分散度(重量平均分子量／数平均分子量)が1.0～4.0である請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物。

[請求項8] さらに、硬化触媒を含む請求項7に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記硬化触媒が、光又は熱重合開始剤である請求項8に記載の硬化性組成物。

[請求項10] さらに、重合安定剤を含有する請求項7～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] ハードコート層形成用硬化性組成物である請求項7～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

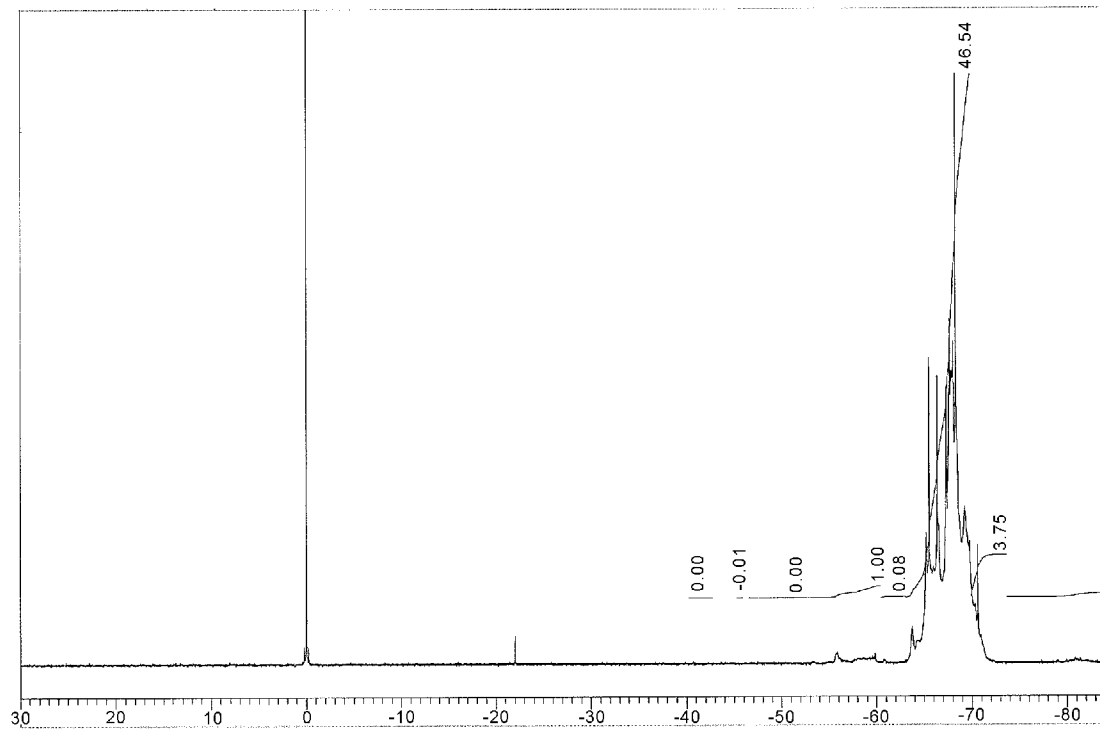
[請求項12] 接着剤用硬化性組成物である請求項7～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項13] 請求項7～12のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化物。

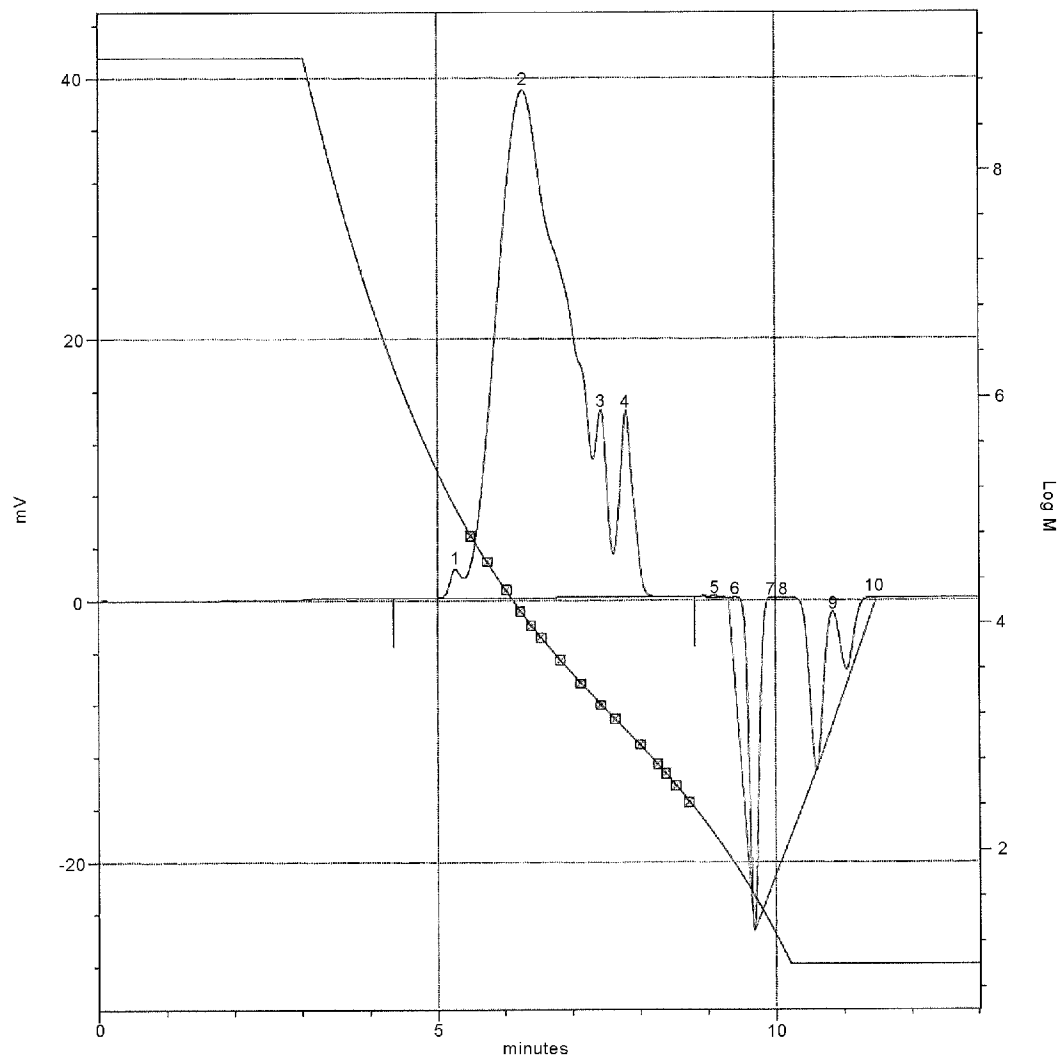
[請求項14] 基材と、請求項13に記載の硬化物であるハードコート層とが積層されたハードコートフィルム。

- [請求項15] 基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された離型層上に、請求項11に記載の硬化性組成物を含む層であるハードコート層が積層された転写用フィルム。
- [請求項16] 前記ハードコート層上に、アンカーコート層及び接着剤層が、この順でさらに積層される請求項15に記載の転写用フィルム。
- [請求項17] さらに、少なくとも1層の着色層を含む請求項15又は16に記載の転写用フィルム。
- [請求項18] 前記ハードコート層の厚さが3～150 $\mu\text{m}$ である請求項15～17のいずれか1項に記載の転写用フィルム。
- [請求項19] 基材と、該基材上の少なくとも一方の面に請求項12に記載の硬化性組成物を含む層である接着剤層とを有する接着シート。
- [請求項20] 基材と、該基材上の少なくとも一方の面に、シランカップリング剤を含有するアンカーコート層及び請求項12に記載の硬化性組成物を含む層である接着剤層を有し、前記接着剤層が前記アンカーコート層の表面上に設けられている接着シート。

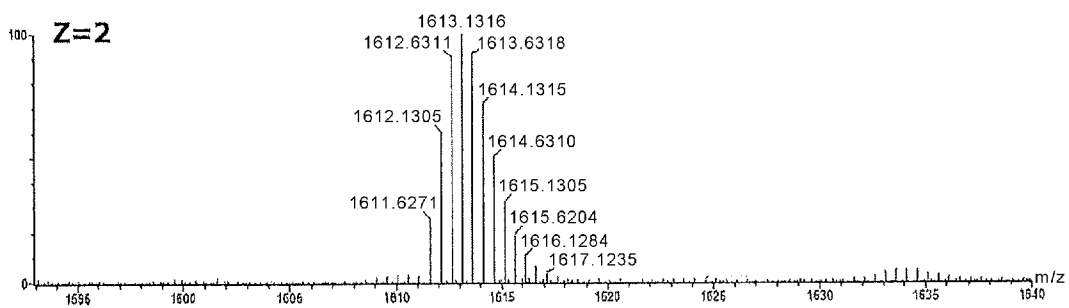
[図1]



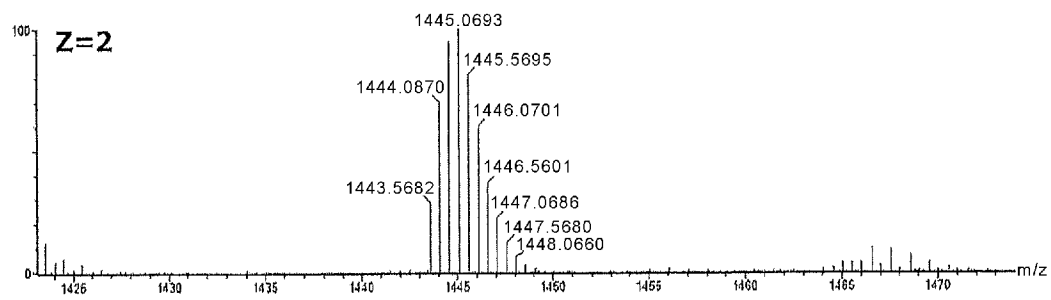
[図2]



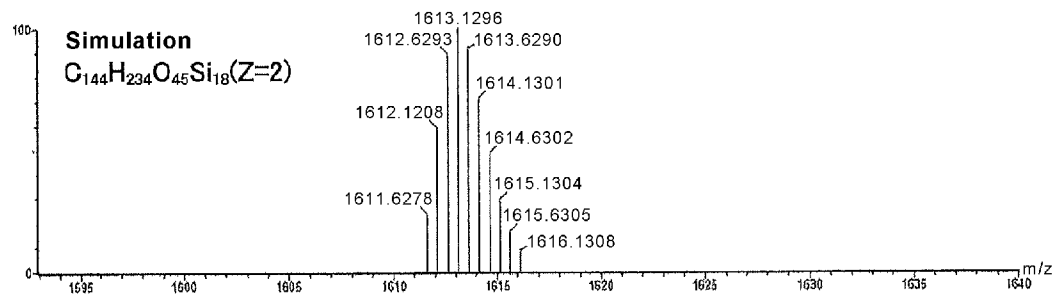
[図3]



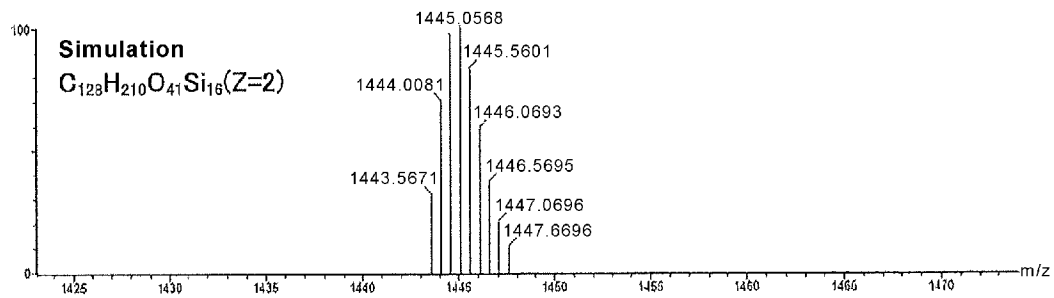
[図4]



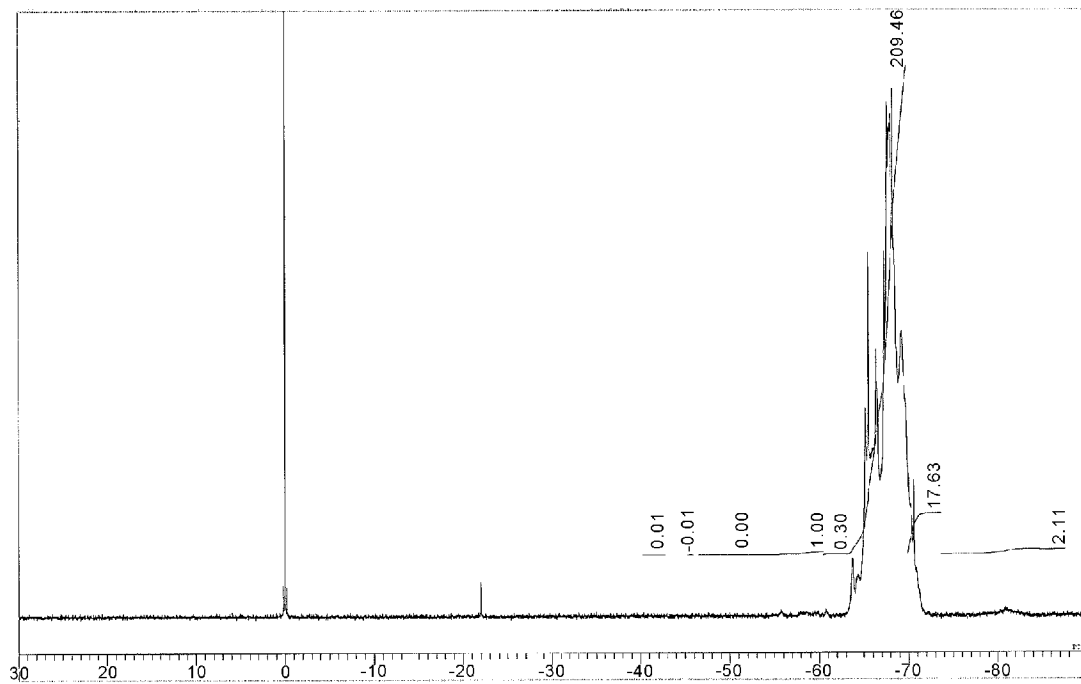
[図5]



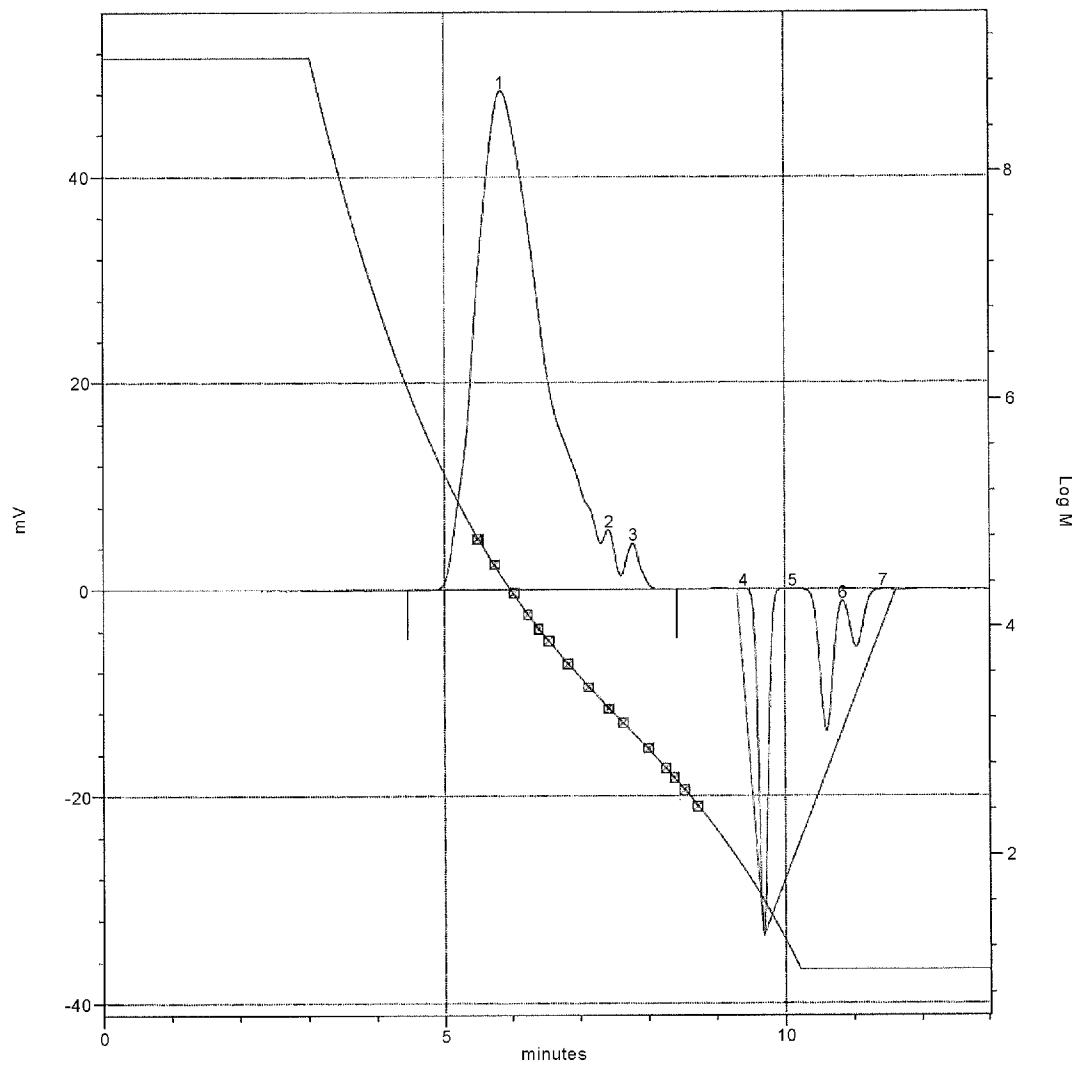
[図6]



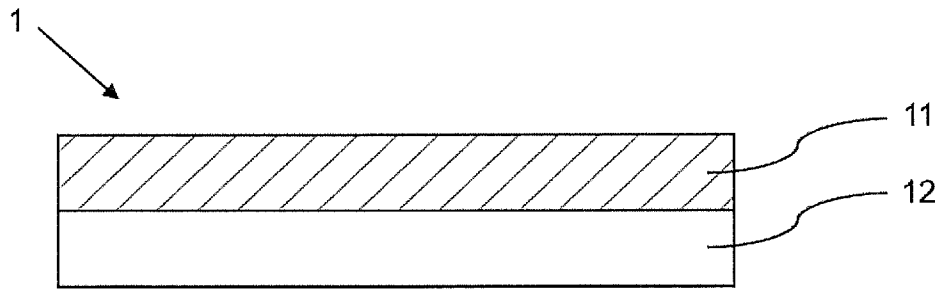
[図7]



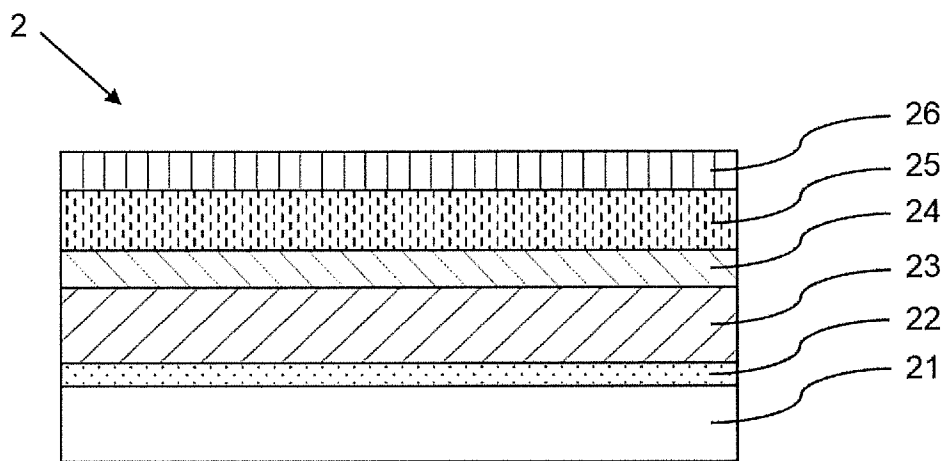
[図8]



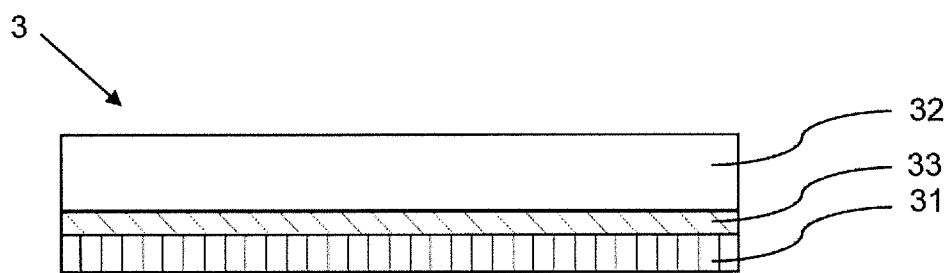
[図9]



[図10]



[図11]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/030428

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**B32B 27/00**(2006.01)i; **C08G 59/02**(2006.01)i; **C08G 77/14**(2006.01)i; **C09D 183/04**(2006.01)i; **C09J 183/04**(2006.01)i  
 FI: C08G59/02; C08G77/14; B32B27/00 101; B32B27/00 M; C09D183/04; C09J183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/00; C08G59/02; C08G77/14; C09D183/04; C09J183/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2018/212228 A1 (DAICEL CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22)<br>claims 6-11, 14-23, production example 1, examples 1-3, 5                                 | 1-9, 11, 13-18        |
| Y         |                                                                                                                                                                   | 10-12, 14-20          |
| X         | WO 2018/212233 A1 (DAICEL CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22)<br>claims 1, 6, 9, 15, 16, paragraphs [0165], [0166], production examples 1-4, examples 1-34 | 1-10, 12, 13, 19, 20  |
| Y         |                                                                                                                                                                   | 10-12, 14-20          |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**12 October 2021**

Date of mailing of the international search report

**26 October 2021**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/030428**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                                            |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|
| WO                                        | 2018/212228 | A1 | 22 November 2018                     | US                                                                                                 | 2020/0079910    | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | claims 6-11, 14-23, production<br>example 1, examples 1-3, 5                                       |                 |    |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN                                                                                                 | 110621723       | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | KR                                                                                                 | 10-2020-0007894 | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | TW                                                                                                 | 201902997       | A  |                                      |
| WO                                        | 2018/212233 | A1 | 22 November 2018                     | US                                                                                                 | 2020/0148926    | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | claims 1, 6, 9, 15, 16,<br>paragraphs [0219], [0220],<br>production examples 2-4,<br>examples 1-34 |                 |    |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP                                                                                                 | 3626795         | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN                                                                                                 | 110637074       | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | KR                                                                                                 | 10-2020-0007893 | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | TW                                                                                                 | 201903111       | A  |                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>B32B 27/00(2006.01)i; C08G 59/02(2006.01)i; C08G 77/14(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i;<br>C09J 183/04(2006.01)i<br>FI: C08G59/02; C08G77/14; B32B27/00 101; B32B27/00 M; C09D183/04; C09J183/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>B32B27/00; C08G59/02; C08G77/14; C09D183/04; C09J183/04<br>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                                                                                                                                                                                                                      |                                                                      |                      | 日本国実用新案公報    | 1922-1996年                                                      | 日本国公開実用新案公報                    | 1971-2021年                                      | 日本国実用新案登録公報                            | 1996-2021年                                                          | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994-2021年        |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922-1996年                                                           |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971-2021年                                                           |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996-2021年                                                           |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994-2021年                                                           |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                    | 関連する<br>請求項の番号       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2018/212228 A1 (株式会社ダイセル) 22.11.2018 (2018-11-22)                 | 1-9, 11, 13-18       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 請求項6-11, 14-23, 製造例1, 実施例1-3, 5                                      | 10-12, 14-20         |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2018/212233 A1 (株式会社ダイセル) 22.11.2018 (2018-11-22)                 | 1-10, 12, 13, 19, 20 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 請求項1, 6, 9, 15, 16, [0165]-[0166], 製造例1-4, 実施例1-34                   | 10-12, 14-20         |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                      |                      | * 引用文献のカテゴリー | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 |  | “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | “&” 同一パテントファミリー文献                                                    |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                      |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br>12.10.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 国際調査報告の発送日<br>26.10.2021                                             |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>今井 督 4J 5812<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |                      |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/030428

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                                                                   | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| WO   | 2018/212228 | A1 | 22.11.2018 | US 2020/0079910 A1<br>請求項6-11, 14-23, 製造例1,<br>実施例1-3, 5<br>CN 110621723 A<br>KR 10-2020-0007894 A<br>TW 201902997 A                                          |     |
| WO   | 2018/212233 | A1 | 22.11.2018 | US 2020/0148926 A1<br>請求項1, 6, 9, 15, 16, [0219]-<br>[0220], 製造例2-4, 実施例1-<br>34<br>EP 3626795 A1<br>CN 110637074 A<br>KR 10-2020-0007893 A<br>TW 201903111 A |     |