

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133079 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/14 (2006.01) C08G 59/02 (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01) C08G 77/06 (2006.01)
C08F 30/08 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08F 299/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057268
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 22 日(22.03.2012)
- (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 2011-079492 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2011-079494 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田 4
- 1 4 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 恵
(SATO Megumi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市
戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化
学株式会社内 Fukuoka (JP). 河谷 俊宏
(KAWATANI Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北
九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日
鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 湯浅 正敏
(YUASA Masatoshi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九
州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵
化学株式会社内 Fukuoka (JP). 安藤 秀樹(AN-
DOH Hideki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸

畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株
式会社内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際特許
事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031
東京都中央区京橋 2 - 8 - 2 1 金鳳堂ビル 9
階 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BASKET TYPE SILSESQUIOXANE RESIN, BASKET TYPE SILSESQUIOXANE COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: かご型シルセスキオキサン樹脂及びかご型シルセスキオキサン共重合体、並びにそれらの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a basket type silsesquioxane resin comprising a hydrolysis reaction step of hydrolyzing a silicon compound (a), a silicon compound (b) and a silicon compound (c) under the presence of a mixed solvent composed of water, an organic polar solvent and an organic nonpolar solvent as well as a basic catalyst, and condensing them together to obtain a basket type silsesquioxane resin, the mixed molar ratio of the (a), (b) and (c) being represented by the following formula (i), (i) a:b:c=n:m:k (In the formula, n, m and k are an integer that fulfills the following conditions; n≥1, m≥1, n+m+k is any one of 8, 10, 12 or 14.), and not comprising a step of heating to above 90°C after the hydrolysis reaction step.

(57) 要約: ケイ素化合物 (a)、ケイ素化合物 (b)、及びケイ素化合物 (c) を、水と有機極性溶媒と有機非極性溶媒とからなる混合溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解せしめると共に縮合せしめてかご型シルセスキオキサン樹脂を得る加水分解反応工程を備えており、前記 (a)、(b) 及び (c) の混合モル比が次式 (i) で表わされ、a : b : c = n : m : k (i) {式中、n、m、k は、次の条件を満たす整数を示す。n ≥ 1、m ≥ 1、n + m + k は 8、10、12、14 のいずれか} 且つ、前記加水分解反応工程後に 90°C を超えて加熱する工程を備えない、かご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

WO 2012/133079 A1

明 細 書

発明の名称：

かご型シルセスキオキサン樹脂及びかご型シルセスキオキサン共重合体、並びにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、かご型シルセスキオキサン樹脂及びかご型シルセスキオキサン共重合体、並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] シルセスキオキサン樹脂については、例えば、1995年発行の「Chem. rev.」の第95巻の第1409頁（非特許文献1）に記載されているように、ラダー構造（はしご型）、完全縮合型構造（かご型）、不完全縮合型構造（ランダム型）、及び、一定の構造を有さないアモルファス型の構造を有するシルセスキオキサンが報告されている。また、1991年発行の「Organometallics」の第10巻の第2526頁（非特許文献2）においては、シクロベンチルトリクロロシラン又はシクロヘキシルトリクロロシランをアセトン中で加水分解縮合することにより、不完全縮合構造のシルセスキオキサンが得られることが記載されている。

[0003] 前記完全縮合型構造（かご型）のシルセスキオキサンとは、複数の環状構造からなり、閉じた空間を形成するものを意味し、前記不完全縮合構造（ランダム型）のシルセスキオキサンとは、完全縮合構造の少なくとも一箇所以上が塞がれておらず、空間が閉じていないものを意味する。このようなシルセスキオキサン樹脂の中でも、かご型シルセスキオキサン樹脂は、剛直な骨格を有しているため、耐熱性、耐候性、光学特性、寸法安定性等に優れた材料として特に期待されている。

[0004] かご型シルセスキオキサン樹脂を製造する方法としては、例えば、特開2004-143449号公報（特許文献1）において、（メタ）アクリロイル基、グリシジル基及びビニル基のうちのいずれか一つを有するケイ素化合

物を有機極性溶媒下で加水分解反応せしめ、次いで、反応生成物を再縮合せしめる方法が記載されている。

[0005] また、かご型シルセスキオキサン樹脂又はその誘導体を用いた共重合体は、剛直な骨格を有するため、耐熱性、耐候性、光学特性、寸法安定性等に優れた材料として期待されている。このような共重合体の製造方法としては、例えば、2003年発行の「Chem. Mater.」の第15巻の第264～268頁（非特許文献3）において、不完全縮合構造のシルセスキオキサン（完全な8面体構造ではなく、少なくとも一箇所以上が開裂しており、空間が閉じていない構造のもの）をシロキサン結合で連結させる共重合体の製造方法が開示されている。この製造方法は、不完全なかご型シルセスキオキサンに有機金属化合物を介してアミン等を導入した後、芳香族イミド化合物やフェニルエーテル等で架橋する方法である。また、1993年発行の「Macromolecules」の第26巻の第2141～2142頁（非特許文献4）においては、不完全なかご型シルセスキオキサンが有しているシラノール基とアミノシラン等とを反応させた共重合体の製造方法が開示されている。

[0006] しかしながら、上記非特許文献3及び4に記載のシルセスキオキサン共重合体の製造方法では、得られる共重合体の構造が不明瞭で安定性に欠けるといった問題を有していた。また、このような製造方法により得られる共重合体においては、かご型シルセスキオキサンからなる主鎖にモノマーがグラフト重合され、それが架橋点となってゲル化される場合があるため、得られる成形体の成形性や透明性が劣り、さらに、耐熱性や耐候性が未だ十分ではないという問題を有していた。

[0007] また、特開2006-265243号公報（特許文献2）には、先ず、3つの加水分解性基を有するシラン化合物を1価のアルカリ金属水酸化物の存在下、有機溶媒中で加水分解することで反応活性基（ $-Si-ONa$ ）を有する不完全なかご型シルセスキオキサンを合成せしめ、次いで、この不完全なかご型シルセスキオキサンに対してジクロロシランを反応させることによ

りかご型シルセスキオキサンとジクロロシランの残基との共重合体を得る方法が開示されている。

[0008] さらに、特開2010-195986号公報（特許文献3）には、シラノール基を有する不完全なかご型シルセスキオキサンと有機ジオール化合物とをジクロロシランを添加して縮合反応せしめることにより共重合体を得る方法が開示されている。

[0009] また、特開2009-227863号公報（特許文献4）には、塩基性触媒を用いてシラノール基を含有するかご型シロキサン化合物にジアルコキシシランを付加させた後、前記シラノール基を縮合させることで共重合体を得る方法等が開示されている。

[0010] しかしながら、上記特許文献2及び3に記載の共重合体の製造方法では、塩等の副生成物が生成するという問題を有しており、上記特許文献2～4に記載の共重合体の製造方法においては、一度生成したかご型シルセスキオキサンを開裂させる工程が必要であるため、経済的に不利になるという傾向にあった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2004-143449号公報

特許文献2：特開2006-265243号公報

特許文献3：特開2010-195986号公報

特許文献4：特開2009-227863号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Ronald H. Baneyら、Chem. rev.、1995年、第95巻、第1409～1430頁

非特許文献2：Frank J. Feherら、Organometallics、1991年、第10巻、第2526～2528頁

非特許文献3：Michael E. Wrightら、Chem. Mater.、2003年、第15巻、第264～268頁

非特許文献4: Joseph D. Lichtenhanら、Macromolecules、1993年、第26巻、第2141～2142頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] かご型シルセスキオキサン樹脂は、分子構造を制御することにより、これをビルディングブロックとして用いたポリマーの構造を制御することができ、全く違った物性を持つポリマーを得ることが可能となる。しかしながら、上記特許文献1に記載されているかご型シルセスキオキサンの有する官能基は1分子中に1種であるため、反応方法が限定され、得られるポリマーの物性の選択性が狭いという点で未だ不十分であるということを本発明者らは見出した。
- [0014] また、上記特許文献1に記載されている製造方法において、(メタ)アクリロイル基のような炭素-炭素2重結合を含む基(以下、炭素-炭素2重結合基という)及びエポキシ基の2種の官能基をかご型シルセスキオキサン樹脂に導入することを試みても、生成物が不溶解性となり、かご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で得ることが困難であることを本発明者らは見出した。
- [0015] さらに、優れた耐熱性、耐候性、光学特性、及び成形性等を有する成形体を得るためには、材料となる共重合体において、かご型シルセスキオキサン骨格を主鎖とする他、さらに、例えば、芳香環を導入する方法や、炭素-炭素2重結合基のような硬化性官能基を導入して硬化性に優れた共重合体を得ることが挙げられる。しかしながら、上記特許文献2～4に記載の共重合体の製造方法においては、かご型シルセスキオキサン骨格を主鎖とする共重合体において、芳香環や硬化性官能基を含有する構造を容易に再現性よく得ることや、分子量やその構造を制御することについて未だ不十分であるということを本発明者らは見出した。
- [0016] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、1分子中に炭素-炭素2重結合基とエポキシ基とを有しており、ポリマーを製造

する際において反応や構造を容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン樹脂及び該かご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で製造する方法を提供することを目的とする。

[0017] また、本発明は、炭素－炭素 2 重結合基及び芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有するかご型シルセスキオキサン共重合体及び該かご型シルセスキオキサン共重合体の構造を容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、かご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法において、特定の構造を有するケイ素化合物を特定の組み合わせで混合し、水と有機極性溶媒と有機非極性溶媒とからなる混合溶媒及び塩基性触媒の存在下において反応せしめ、且つ、高温で加熱しないことにより、1 分子中に炭素－炭素 2 重結合を有する基とエポキシ基とを有するかご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で製造することができることを見出した。

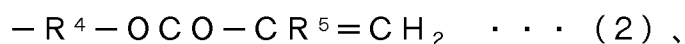
[0019] また、このようにして得られたかご型シルセスキオキサン樹脂と、芳香族ジオール化合物とを、重合触媒の存在下において特定の温度条件で重合反応せしめることにより、硬化性官能基である炭素－炭素 2 重結合基及び芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有する構造のかご型シルセスキオキサン共重合体が容易に且つ再現性よく得られることを見出した。さらに、該重合反応によれば、反応時間を調整するだけで容易に且つ任意にかご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量を調整することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

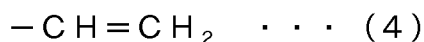
[0020] すなわち、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法は、

下記一般式 (1) :



{式 (1) 中、 R^1 は、下記一般式 (2) ~ (4) :





[式(2)～(3)中、 R^4 は、それぞれ独立にアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。]

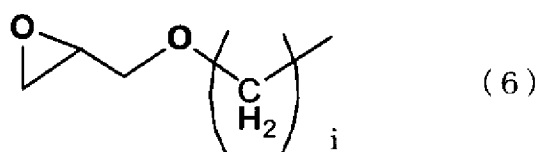
で表わされる基のうちのいずれか一種を示し、 X は加水分解性基を示す。}

で表わされるケイ素化合物(a)、下記一般式(5)：



{式(5)中、 R^2 は、下記一般式(6)：

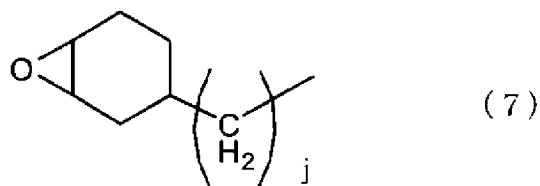
[0021] [化1]



[0022] [式(6)中、 i は1～3の整数を示す。]

で表わされる基又は下記一般式(7)：

[0023] [化2]



[0024] [式(7)中、 j は1～3の整数を示す。]

で表わされる基を示し、 X は加水分解性基を示す。}

で表わされるケイ素化合物(b)、及び下記一般式(8)：



[式(8)中、 R^3 は、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示し、 X は加水分解性基を示す。]

で表わされるケイ素化合物(c)を、水と有機極性溶媒と有機非極性溶媒とからなる混合溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解せしめると共に縮合せし

めてかご型シルセスキオキサン樹脂を得る加水分解反応工程を備えており、
前記ケイ素化合物（a）、前記ケイ素化合物（b）及び前記ケイ素化合物（c）の混合モル比（a : b : c）が下記式（i）：

$$a : b : c = n : m : k \quad \cdots (i)$$

{式（i）中、n、m及びkは下記式（ii）～（iv）：

$$n \geq 1 \quad \cdots (ii)、$$

$$m \geq 1 \quad \cdots (iii)、$$

$$n + m + k = h \quad \cdots (iv)$$

[式（iv）中、hは8、10、12及び14からなる群より選択されるいずれかの整数を示す。]

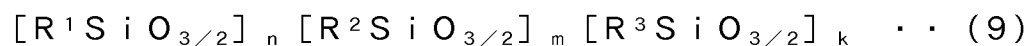
で表わされる条件を満たす整数を示す。}

で表わされ、且つ、

前記加水分解反応工程後に90℃を超えて加熱する工程が含まれないかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法である。

[0025] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法としては、前記加水分解反応工程の後に、前記加水分解反応後の溶液に50～90℃において再縮合処理を施す工程を更に備えることが好ましい。

[0026] また、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂は、下記一般式（9）：



[式（9）中、R¹は、上記一般式（2）～（4）で表わされる基のうちのいずれか一種を示し、R²は、上記一般式（6）で表わされる基又は上記一般式（7）で表わされる基を示し、R³は、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示し、n、m及びkは上記式（ii）～（iv）で表わされる条件を満たす整数を示し、n、m及びkがそれぞれ2以上の場合にはR¹R²、及びR³はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

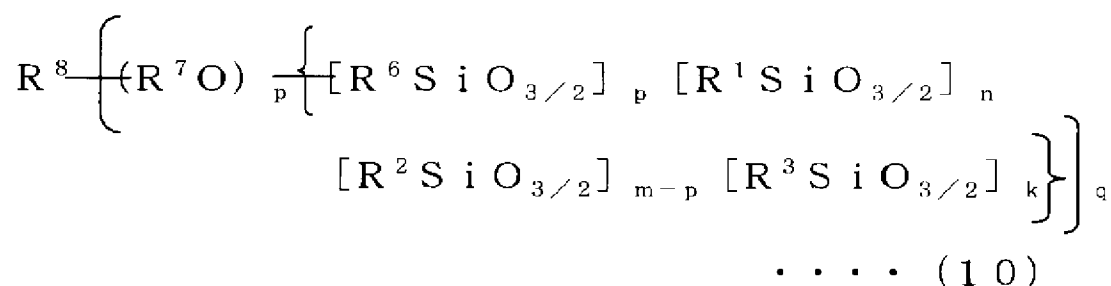
で表されるものである。

[0027] さらに、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法は、前記一般式（９）で表されるかご型シルセスキオキサン樹脂（Ａ）と、芳香族ジオール化合物（Ｂ）とを、第三アミン化合物、第四アンモニウム化合物、第三ホスフィン化合物及び第四ホスホニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の重合触媒（Ｃ）の存在下において、１００～１４０℃の温度条件で重合反応せしめてかご型シルセスキオキサン共重合体を得るものである。

[0028] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法においては、前記重合反応において、前記芳香族ジオール化合物（Ｂ）の水酸基の数と、前記かご型シルセスキオキサン樹脂（Ａ）のエポキシ基の数との比（水酸基の数：エポキシ基の数）が、０．５：１～１．３：１であることが好ましく、また、前記かご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量が５０００～４０００００であることが好ましい。

[0029] さらに、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体は、下記一般式（１０）：

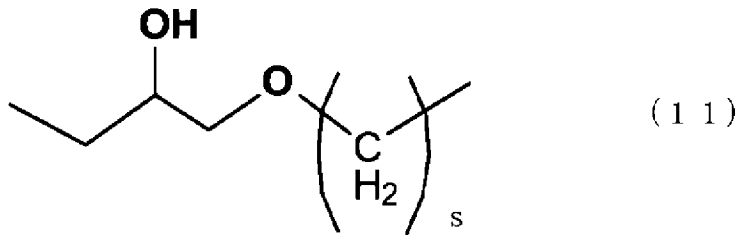
[0030] [化３]



[0031] {式（１０）中、 R^1 は、それぞれ独立に上記一般式（２）～（４）で表わされる基のうちのいずれか一種を示し、 R^2 は、それぞれ独立に上記一般式（６）で表わされる基又は上記一般式（７）で表わされる基を示し、 R^3 は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示し、 R^6 は、それぞれ独立に下記一般式（１１）：

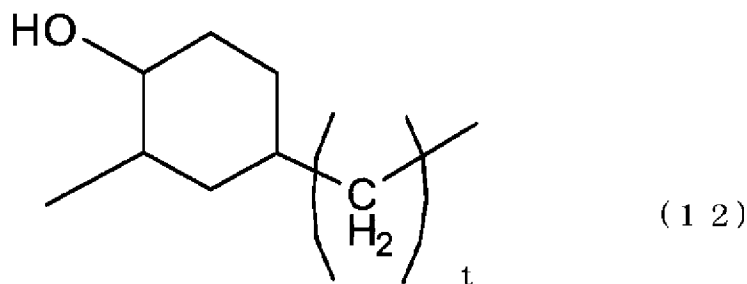
[0032]

[化4]

[0033] [式(11)中、 i は1～3の整数を示す。]

で表わされる2価の基又は下記一般式(12)：

[0034] [化5]

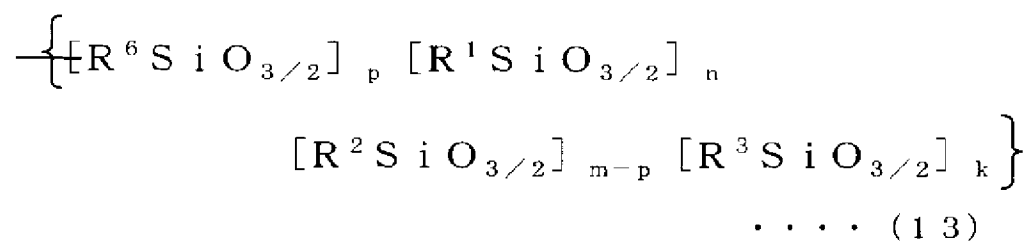
[0035] [式(12)中、 j は1～3の整数を示す。]

で表わされる2価の基を示し、 R^7 は、それぞれ独立に2価の芳香族炭化水素基を示し、 n 、 m 、 k 及び p は、上記式(i i)～(i v)及び下記式(v)：

$$1 \leq p \leq m \quad \dots (v)$$

で表わされる条件を満たす整数であり、 R^8 は、下記一般式(13)：

[0036] [化6]



[0037] [式(13)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 n 、 m 、 k 及び p は、前記 R^1 、前記 R^2 、前記 R^3 、前記 R^6 、前記 n 、前記 m 、前記 k 及び前記 p とそれぞれ同義であり、 n 、 m と p との差、 k 及び p がそれぞれ2以上の場合には R^1 、 R^2

、 R^3 、及び R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

で表わされる基又は水酸基を示し、 q は、3～400の整数を示す。}

で表されるものである。

[0038] なお、本発明の構成によって前記目的が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、(メタ)アクリロイル基等の炭素-炭素2重結合基を有する特定のケイ素化合物、エポキシ基を有する特定のケイ素化合物、及びアルキル基等を有するケイ素化合物をかご型シルセスキオキサン骨格を形成できる混合比で混合し、混合溶媒中で加水分解せしめると共に縮合せしめることにより、1分子中に炭素-炭素2重結合基とエポキシ基とが導入されたかご型シルセスキオキサン樹脂を得ることができる。また、加水分解反応後に90℃を超えて加熱する工程を含まないことにより、加水分解反応により生成したシラノール基とエポキシ基とが重合して不溶解性となることを抑制でき、かご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で得ることが可能になると本発明者らは推察する。

[0039] また、このような1分子中に異種官能基を有する本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂は、異なる官能基を段階的に重合させ、架橋密度を減少させることなく緻密な三次元網目構造を形成させることができるため、得られた成型体(硬化物)は交互貫入ポリマーを形成し、単独重合よりも優れた剛性及び靱性を有することができる。このような硬化物の製造方法としては、例えば、先ず、目的の構造を有するジオール化合物等を用いて、本発明により得られるかご型シルセスキオキサン樹脂のエポキシ基と該ジオール化合物の水酸基とを選択的に反応せしめ、目的の構造が導入された共重合体を形成させる。次いで、前記かご型シルセスキオキサン樹脂における炭素-炭素2重結合基同士をラジカル共重合反応せしめ、前記共重合体内及び／又は共重合体間を架橋させることにより、簡易に、より確実に、緻密な三次元網目構造を形成させることができると本発明者らは推察する。

[0040] 特に、このような共重合体の製造方法である本発明のかご型シルセスキオ

キサン共重合体の製造方法においては、硬化性官能基である前記炭素－炭素 2 重結合基とエポキシ基とを有する前記本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂を用いることにより、該炭素－炭素 2 重結合基が導入された共重合体を得ることができ、また、前記エポキシ基と芳香族ジオールとが選択的に反応して重付加反応するため、芳香環とかご型シルセスキオキサン骨格とが線状に連結され、芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有するかご型シルセスキオキサン共重合体を容易に得ることができる。さらに、この反応によれば、副反応がおこりにくく、塩等の副生成物もないので、精製等の後処理工程が容易である。

[0041] また、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法によれば、反応時間を調整するだけで容易に且つ任意にかご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量を調整することができる。さらに、前記かご型シルセスキオキサン樹脂におけるエポキシ基の数を調整することにより、かご型シルセスキオキサン共重合体の構造を制御することが可能であり、例えば、直鎖状の共重合体となるように制御すること等が可能である。

[0042] このようにして得られる本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体は、硬化性官能基である炭素－炭素 2 重結合基及び芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有しているため、前記炭素－炭素 2 重結合基をラジカル共重合反応せしめて前記共重合体内及び／又は共重合体間を架橋させることにより、簡易に、より確実に、緻密で剛直な三次元網目構造を形成させることができる。従って、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体を用いて得られる成形体（硬化物）は、優れた耐熱性、耐候性、光学特性、及び成形性を有することができると本発明者らは推察する。

発明の効果

[0043] 本発明によれば、1 分子中に炭素－炭素 2 重結合基とエポキシ基とを有しており、ポリマーを製造する際において反応や構造を容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン樹脂及び該かご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で製造する方法を提供することが可能となる。

[0044] また、本発明によれば、炭素－炭素2重結合基及び芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有するかご型シルセスキオキサン共重合体及び該かご型シルセスキオキサン共重合体の構造を容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]実施例1で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図2]実施例2で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図3]実施例3で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図4]実施例4で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図5]実施例5で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図6]比較例2で得られた組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図7]実施例6で得られた反応生成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図8]実施例6で得られた精製後の反応生成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図9A]実施例6で得られた精製後の反応生成物の¹H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図9B]図9Aの拡大図である。

[図10]実施例7で得られた反応生成物のGPCの結果を示すクロマトグラムである。

[図11]比較例3で得られた反応生成物のGPCの結果を示すクロマトグラム

である。

発明を実施するための形態

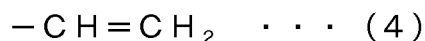
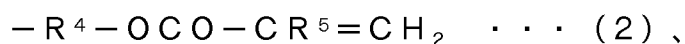
[0046] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。先ず、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法について説明する。

[0047] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法は、ケイ素化合物（a）、ケイ素化合物（b）、及びケイ素化合物（c）を、水と有機極性溶媒と有機非極性溶媒とからなる混合溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解せしめると共に縮合せしめてかご型シルセスキオキサン樹脂を得る加水分解反応工程を備えており、前記加水分解反応工程後に90℃を超えて加熱する工程が含まれないものである。

[0048] 本発明に係るケイ素化合物（a）は、下記一般式（1）：



で表わされる。前記式（1）中、 R^1 は、下記一般式（2）～（4）：



で表わされる基のうちのいずれか一種の炭素－炭素2重結合基を示す。本発明の製造方法においては、このような炭素－炭素2重結合基を有するケイ素化合物（a）を用いることにより、炭素－炭素2重結合基を有するかご型シルセスキオキサン樹脂を得ることができ、優れた耐熱性、耐候性、光学特性、及び成形性を有する硬化体をラジカル重合によって得ることが可能となる。

[0049] 前記式（2）～（3）中、 R^4 は、それぞれ独立にアルキレン基又はフェニレン基を示す。前記アルキレン基としては、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、かご型シルセスキオキサン樹脂を用いて硬化物を製造した場合に結合距離が短く熱的に安定となり、また、線膨張係数が十分に小さい硬化物が得られるという観点から、炭素数が1～3であることが好ましい。前記フェニレン基としては、例えば、無置換フェニレン基に加えて、低級アルキ

ル基を有する 1, 2-フェニレン基等が挙げられる。これらの中でも、 R^4 としては、原料の入手が容易であるという観点から、炭素数が 1~3 のアルキレン基が好ましく、硬化物を製造した場合に架橋間距離が大きくなり、線膨張係数が十分に小さい硬化物が得られるという観点から、プロピレン基がより好ましい。

[0050] また、前記式 (2) ~ (3) 中、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。前記アルキル基としては、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、ラジカル重合の反応性がより優れるという観点から、炭素数が 1~3 であることが好ましい。このような R^5 としては、ラジカル重合の反応性がさらに優れるという観点から、メチル基がより好ましい。本発明において、 R^1 としては、原料の入手が容易であり、硬化物を製造する場合のラジカル重合の反応性が高いという観点からは、メタクリロキシプロピル基が好ましい。

[0051] 前記式 (1) 中、 X は加水分解性基を示す。前記加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基等が挙げられる。中でも、加水分解反応において安定性及び簡易性に優れるという観点から、アルコキシ基であることが好ましい。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等が挙げられる。中でも、反応性が高いという観点から、メトキシ基であることが好ましい。

[0052] このようなケイ素化合物 (a) としては、例えば、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、 p -スチリルトリメトキシシラン、 p -スチリルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。中でも、原料の入手が容易であるという観点から、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

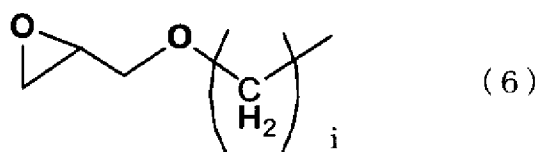
本発明に係るケイ素化合物（a）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、このような（メタ）アクリロイル基やビニル基のような炭素－炭素2重結合基を有するケイ素化合物（a）を用いることにより、前記炭素－炭素2重結合基を有するかご型シルセスキオキサン樹脂を得ることができる。

[0053] 本発明に係るケイ素化合物（b）は、下記一般式（5）：



で表わされる。前記式（5）中、 R^2 は、下記一般式（6）：

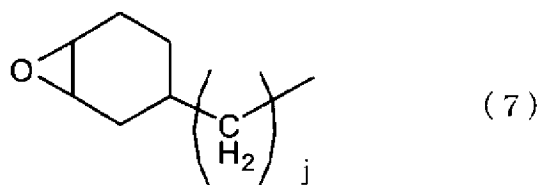
[0054] [化7]



[0055] [式（6）中、 i は1～3の整数を示す。]

で表わされる基又は下記一般式（7）：

[0056] [化8]



[0057] [式（7）中、 j は1～3の整数を示す。]

で表わされる基を示す。本発明の製造方法においては、このようなエポキシ基（OCC-C-）を有するケイ素化合物（b）を用いることにより、エポキシ基を有するかご型シルセスキオキサン樹脂を得ることができる。このような R^2 の中でも、原料の入手が容易であるという観点からは、グリシドキシプロピル基が好ましい。

[0058] 前記式（5）中、 X は加水分解性基である。前記加水分解性基としては、前記ケイ素化合物（a）において挙げたものと同様のものが挙げられ、中で

も、反応性が高いという観点から、メトキシ基であることが好ましい。

[0059] このようなケイ素化合物（b）としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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が好ましい。本発明に係るケイ素化合物（b）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] 本発明に係るケイ素化合物（c）は、下記一般式（8）：



で表わされる。前記式（8）中、 R^3 は、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示す。前記アルキル基としては、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、かご型シルセスキオキサン骨格がより効率的に形成されるという観点から、炭素数が2～10であることが好ましい。前記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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルエチル基等が挙げられ、中でも、入手が容易であるという観点から、シクロヘキシル基が好ましい。前記シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、中でも、入手が容易であるという観点から、シクロペンテニル基が好ましい。また、前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピル基等が挙げられ、中でも、好ましい前記加水分解性基と同様の基にするという観点から、メトキシ基が好ましい。さらに、前記アルキルシロキシ基としては、例えば、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基、ジメチルシロキシ基、*t*-ブチルジメチルシロキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 R^3 としては、入手が容易でかご型シルセスキオキサン骨格がより効率的に形成される傾向にあるという観点から、炭素数が2～10のアルキル基、フェニル基がより好ましい。

[0061] 前記式（8）中、Xは加水分解性基である。前記加水分解性基としては、

前記ケイ素化合物（a）において挙げたものと同様のものが挙げられ、中でも、反応性が高いという観点から、メトキシ基であることが好ましい。

[0062] このようなケイ素化合物（c）としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。本発明に係るケイ素化合物（c）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、前記ケイ素化合物（a）、前記ケイ素化合物（b）、及び前記ケイ素化合物（c）の混合モル比（a : b : c）が下記式（i）：

$$a : b : c = n : m : k \quad \cdots (i)$$

{式（i）中、*n*、*m*及び*k*は下記式（ii）～（iv）：

$$n \geq 1 \quad \cdots (ii)、$$

$$m \geq 1 \quad \cdots (iii)、$$

$$n + m + k = h \quad \cdots (iv)$$

[式（iv）中、*h*は8、10、12及び14からなる群より選択されるいずれかの整数を示す。]

で表わされる条件を満たす整数を示す。}

で表わされることが必要である。*n*、*m*及び*k*が前記式（ii）～（iv）で表わされる条件を満たすことにより、1つ以上の炭素-炭素2重結合基及び1つ以上のエポキシ基を有し、且つ、ほぼ完全に縮合したかご型構造の骨格を有するかご型シルセスキオキサン樹脂が得られるため、このかご型シルセスキオキサン樹脂を用いて簡易に、より確実に、緻密な三次元網目構造を形成させることができる。特に、得られたかご型シルセスキオキサン樹脂を

下記の本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法において芳香族ジオール化合物（B）と組み合わせて用いる場合に、効率的且つ容易に炭素－炭素2重結合基及び芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有するかご型シルセスキオキサン共重合体を得ることができる。

[0064] また、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、かご型シルセスキオキサン樹脂における炭素－炭素2重結合基の数とエポキシ基の数との比（全炭素－炭素2重結合基数：全エポキシ基数）が好ましい範囲（ $1.3 : 1 \sim 1 : 1.3$ （より好ましくは $1.2 : 2 \sim 2 : 1.2$ 、さらに好ましくは $1.2 : 2 \sim 1.0 : 3$ ））になる傾向にあるという観点から、 n と m との比（ $n : m$ ）が $1.3 : 1 \sim 1 : 1.3$ であることが好ましく、 $1.2 : 2 \sim 2 : 1.2$ であることがより好ましく、 $1.2 : 2 \sim 8 : 5$ であることがさらに好ましく、 $1.2 : 2 \sim 1.0 : 3$ であることが特に好ましい。 n の数が前記下限未満の場合にはかご型シルセスキオキサン樹脂を用いて硬化物を製造した場合に優れた成形性は得られるものの強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、かご型シルセスキオキサン樹脂を用いて硬化物を製造した場合に優れた剛性は得られるものの成形性が低下する傾向にある。また、 n と m との合計に対する k の比（ $n + m : k$ ）が $1 : 0 \sim 1 : 3$ であることが好ましい。

[0065] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法における加水分解反応においては水の存在が必要である。前記水の量としては、前記ケイ素化合物（a）～（c）における加水分解性基を加水分解するのに十分な質量以上であればよく、前記ケイ素化合物（a）～（c）の質量から算出される加水分解性基の数の理論量（モル）の $1.0 \sim 1.5$ 倍モルに相当する質量であることが好ましい。なお、前記水としては、後述する塩基性触媒の水溶液に含有される水を本発明に係る水として用いてもよい。

[0066] 本発明に係る有機極性溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類；アセトン；テトラヒドロフラン（THF）等が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用

いてもよい。中でも、縮合反応がより効率的に進行し、効率的にかご型シルセスキオキサン骨格が形成されるという観点から、水と溶解性のある炭素数 1～6 の低級アルコール類を用いることが好ましく、2-プロパノールを用いることがより好ましい。

[0067] 本発明に係る有機非極性溶媒としては、水と溶解性がないか、又はほとんど無いものであればよいが、炭化水素系溶媒であることが好ましい。前記炭化水素系溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の沸点の低い非極性溶媒が挙げられ、これらのうちの 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、沸点が低いために作業が容易になるという観点から、トルエンを用いることがより好ましい。

[0068] 前記水と前記有機極性溶媒と前記有機非極性溶媒とからなる混合溶媒において、前記有機極性溶媒と前記有機非極性溶媒との混合比（有機極性溶媒：有機非極性溶媒（質量比））としては、1：0.1～1：10 であることが好ましく、1：1～1：3 であることがより好ましい。前記有機極性溶媒の含有量が前記下限未満である場合には、反応系が均一にならず、加水分解反応が十分に進行せずに未反応の加水分解性基が残存する傾向にある。他方、前記上限を超える場合には、かご型シルセスキオキサン骨格形成の効率が低下し、得られる生成物が高分子量化する傾向にある。

[0069] 前記水と前記有機極性溶媒と前記有機非極性溶媒とからなる混合溶媒の使用量としては、前記ケイ素化合物（a）～（c）のモル濃度（モル／リットル：M）が 0.01～10 M の範囲であることが好ましい。

[0070] 本発明に係る塩基性触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド等の水酸化アンモニウム塩が挙げられる。本発明に係る塩基性触媒としては、これらのうちの 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、触媒活性が高い

という観点からテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが好ましい。このような塩基性触媒の使用量としては、前記ケイ素化合物（a）～（c）の合計質量に対して0.1～10質量%であることが好ましい。なお、前記塩基性触媒は、通常水溶液として使用されるため、この塩基性触媒の水溶液に含有される水を本発明に係る前記水として用いてもよい。

[0071] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、加水分解反応工程において、前記ケイ素化合物（a）、前記ケイ素化合物（b）、及び前記ケイ素化合物（c）を、前記水と有機極性溶媒と有機非極性溶媒とからなる混合溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解せしめると共に縮合せしめることにより目的のかご型シルセスキオキサン樹脂を得る。

[0072] 前記加水分解の反応条件としては、反応温度が0～50℃であることが好ましく、20～40℃であることがより好ましい。反応温度が前記下限未満の場合には、反応速度が遅くなるため加水分解性基が未反応の状態に残存してしまい、反応時間が長くなる傾向にある。他方、反応温度が前記上限を超える場合には、反応速度が速すぎるために複雑な縮合反応が進行し、結果として加水分解生成物の高分子量化が促進される傾向にある。また、前記加水分解の反応条件としては、反応時間が2時間以上であることが好ましい。反応時間が前記下限未満の場合には、加水分解反応が十分に進行せず加水分解性基が未反応の状態に残存してしまう傾向にある。

[0073] 本発明に係る加水分解反応工程においては、前記加水分解と共に加水分解物の縮合が起きる。したがって、前記加水分解により前記ケイ素化合物（a）～（c）における加水分解性基の大部分、好ましくはほぼ全部がOH基に置換され、前記縮合によりそのOH基の大部分、好ましくは95%以上が縮合されるため、前記加水分解反応工程において得られる生成物中にかご型シルセスキオキサン樹脂を得ることができる。

[0074] このようなかご型シルセスキオキサン樹脂の含有量としては、加水分解反応工程において得られる生成物全体に対して50質量%以上であることが好ましい。また、前記生成物において、かご型シルセスキオキサン樹脂の含有

量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したピーク面積の割合が50面積%以上であることが好ましい。

[0075] また、前記生成物は、反応条件により異なるが、数平均分子量が500～8000の範囲にある無色の粘性液体となる。また、反応条件により異なるが、前記数平均分子量としては、500～7000であることが好ましく、500～3000であることがより好ましい。また、前記生成物の分子量分布は、1.00～2.00であることが好ましい。化合物の分子量分布は通常、1.00～1.01の範囲にあることが好ましいが、分子量分布が前記範囲内にあれば、前記生成物をかご型シルセスキオキサン樹脂を含有する樹脂としてそのまま重合反応等に用いることができる傾向にある。

[0076] なお、このような生成物においては、本発明に係るかご型シルセスキオキサン樹脂の他に、反応の副生成物として、複数種の不完全なかご型のシルセスキオキサン樹脂、はしご型シルセスキオキサン樹脂、ランダム型シルセスキオキサン樹脂等が含有される。

[0077] また、本発明において、前記ピーク面積の割合、前記分子量分布及び前記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）（装置名：HLC-8320GPC（東ソー株式会社製）、溶媒：テトラヒドロフラン、カラム：TSK gel SuperH-RC（東ソー株式会社製）、温度：40℃、速度：0.6ml/min）を用いて測定され、標準ポリスチレン（商品名：TSK standard POLYSTYRENE、東ソー株式会社製）により換算することにより求められる。

[0078] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、前記加水分解反応工程で得られたかご型シルセスキオキサン樹脂を回収する回収工程を更に備えることが好ましい。前記回収方法としては、先ず、弱酸性溶液を用いて反応溶液を中性若しくは酸性よりに調整し、次いで、水を含有する前記混合溶媒を分離する方法が挙げられる。前記弱酸性溶液としては、硫酸希釈溶液、塩酸希釈溶液、クエン酸溶液、酢酸、塩化アンモニウム水溶液、リンゴ酸溶液、リン酸溶液、シュウ酸溶液等が挙げられる。また、前記混合溶

媒を分離する方法としては、反応溶液を食塩水等で洗浄して水分やその他の不純物を十分に除去した後、無水硫酸マグネシウム等の乾燥剤で乾燥させる等の方法を用いることができる。

[0079] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法としては、前記加水分解反応終了後に、前記かご型シルセスキオキサン樹脂を含有する前記生成物を、有機非極性溶媒及び塩基性触媒の存在下で加熱し、シロキサン結合を再縮合させる工程を更に備えることが好ましい。このような再縮合処理を施す工程を更に備えることにより、かご型シルセスキオキサン樹脂をより高収率で得ることができる。

[0080] 前記有機非極性溶媒としては、前記加水分解反応工程において記載した有機非極性溶媒と同様のものを挙げることができ、再縮合処理を施す工程の前に前記回収工程を行わない場合には、前記加水分解工程において用いたものをそのまま用いてもよい。このような有機非極性溶媒としては、トルエンを用いることが好ましい。前記有機非極性溶媒の使用量としては、前記生成物を溶解できる量であればよく、前記生成物の合計質量に対して0.1～20倍の質量であることが好ましい。

[0081] 前記塩基性触媒としては、前記加水分解反応工程において記載した塩基性触媒と同様のものを挙げることができ、再縮合処理を施す工程の前に前記回収工程を行わない場合には、前記加水分解工程において用いたものをそのまま用いてもよい。このような塩基性触媒としては、テトラアルキルアンモニウム等の非極性溶媒に可溶性の触媒を用いることが好ましい。このような塩基性触媒の量としては、前記生成物の0.01～10質量%であることが好ましい。

[0082] 前記再縮合の反応条件としては、反応温度が50～90℃であることが必要である。本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、前記加水反応工程後に、90℃を超えて加熱する工程を含まないことを特徴とする。反応温度が前記下限未満の場合には、再縮合反応をさせるために十分なドライビングフォースが得られず反応が進行しない。他方、反応温度が

前記上限を超える場合には、加水分解により置換されたOH基とエポキシ基とが重合反応するため、かご型シルセスキオキサン樹脂を得ることが困難になる。また、前記反応温度としては、60～80℃であることが特に好ましい。反応温度が前記下限未満の場合には、再縮合反応をさせるために十分なドライビングフォースが得られず反応が進行しない傾向にあり、他方、反応温度が前記上限を超える場合には、前記OH基とエポキシ基とが重合反応する可能性があるので、重合禁止剤等を添加する必要がある傾向にある。また、前記再縮合の反応条件としては、反応時間が1～10時間であることが好ましい。

[0083] また、再縮合処理を施す前記生成物は前記回収工程により洗浄及び乾燥され、更に濃縮されたものを用いることが好ましいが、これらの処理が施されていないともよい。また、前記再縮合反応において、水は存在してもよいが積極的に加える必要はなく、塩基性触媒溶液から供給される水分程度に留めることが好ましい。但し、前記加水分解が十分に行われていない場合は、残存する加水分解性基を加水分解するに必要な量（前記ケイ素化合物（a）～（c）の質量から算出される加水分解性基の数の理論量（モル）の1.0～1.5倍モルに相当する質量）以上の水を添加することが好ましい。

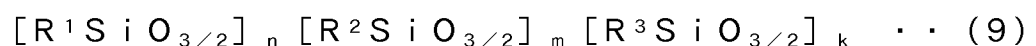
[0084] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法においては、前記再縮合処理を施す工程に次いで、更に前記回収工程を備えることにより、かご型シルセスキオキサン樹脂をより選択的に得ることができる。このようなかご型シルセスキオキサン樹脂の含有量としては、再縮合処理後の生成物全体に対して50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。また、前記再縮合処理後の生成物において、かご型シルセスキオキサン樹脂の含有量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したピーク面積の割合が50面積%以上であることが好ましく、60面積%以上であることがより好ましい。含有量が前記下限以上であれば、前記生成物をかご型シルセスキオキサン樹脂を含有する樹脂としてそのまま重合反応等に用いることができる傾向にある。

[0085] さらに、このようなかご型シルセスキオキサン樹脂を含有する再縮合生成物としては、分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ））が1.50以下であることが好ましく、1.03～1.10の範囲にあることがより好ましい。化合物の分子量分布は通常、1.00～1.01の範囲にあることが好ましいが、分子量分布が前記上限以下であれば、前記再縮合生成物をかご型シルセスキオキサン樹脂を含有する樹脂組成物としてそのまま重合反応等に用いることができる傾向にある。また、このような分子量分布であるとき、再縮合生成物の数平均分子量としては、600～2500であることが好ましく、1000～2000であることがより好ましい。

[0086] なお、前記ピーク面積の割合、前記分子量分布及び前記数平均分子量は、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて測定され、前記標準ポリスチレンにより換算することにより求められる。

[0087] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法によれば、炭素－炭素2重結合基とエポキシ基とを有しており、ポリマーを製造する際において反応や構造を容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン樹脂を得ることができる。

[0088] 次いで、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂について説明する。本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂は、下記一般式（9）：



で表わされることを特徴とするものである。本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂は、前記本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法により得ることができる。

[0089] 前記式（9）中、 R^1 は、上記式（1）中の R^1 と同義であり、 R^2 は、上記式（5）中の R^2 と同義であり、 R^3 は、上記式（8）中の R^3 と同義であり、 n 、 m 及び k は上記式（i i）～（i v）で表わされる条件を満たす整数を示し、 n 、 m 及び k がそれぞれ2以上の場合には R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0090] また、本発明に係るかご型シルセスキオキサン樹脂において、 n 、 m 及び

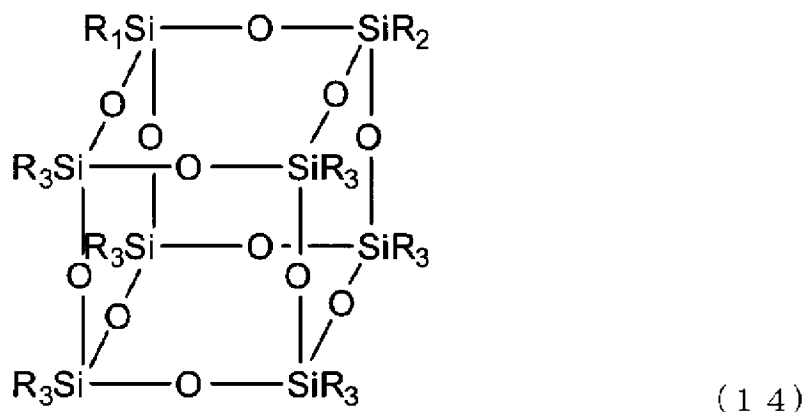
k としては、架橋密度が高く優れた機械強度を有する硬化物が得られるという観点から、下記式 (v i) :

$$(n+m) / k \geq 1 \quad \cdots (v i)$$

で表わされる条件を満たすことがより好ましい。さらに、n と m との比 (n : m) が 13 : 1 ~ 1 : 13 であることが好ましく、12 : 2 ~ 2 : 12 であることがより好ましく、12 : 2 ~ 10 : 3 であることがさらに好ましい。n の数が前記下限未満の場合にはかご型シルセスキオキサン樹脂を用いて硬化物を製造した場合に強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、かご型シルセスキオキサン樹脂を用いて硬化物を製造した場合に成形性が低下する傾向にある。

[0091] このような本発明に係るかご型シルセスキオキサン樹脂としては、例えば、上記一般式 (9) 中、n、m 及び k の和 (以下 h とする) が 8 であり、下記一般式 (14) :

[0092] [化9]

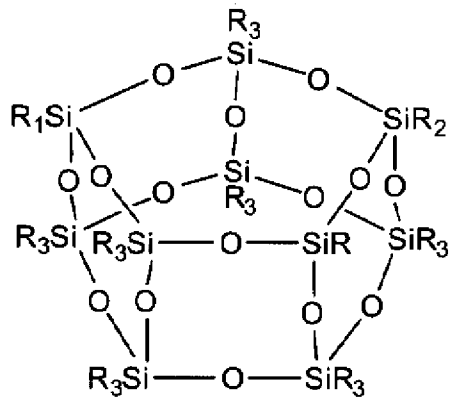


[0093] [式 (14) 中、R¹、R² 及び R³ は、上記式 (9) 中の R¹、R² 及び R³ とそれぞれ同義である。]

で表わされる化合物、上記一般式 (9) 中、h が 10 であり、下記一般式 (15) :

[0094]

[化10]

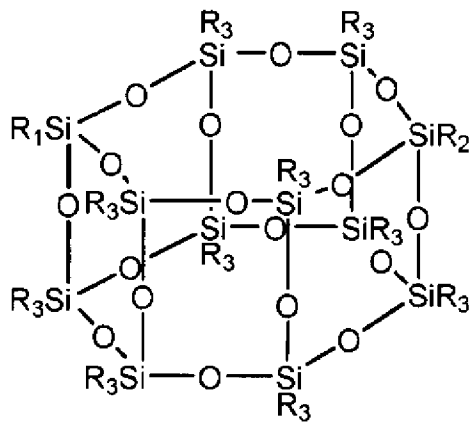


(1 5)

[0095] [式(15)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記式(9)中の R^1 、 R^2 及び R^3 とそれぞれ同義である。]

で表わされる化合物、上記一般式（９）中、 h が１２であり、下記一般式（１６）：

[0096] [化11]



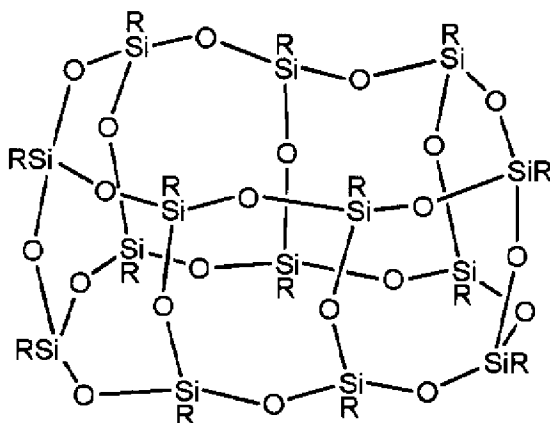
(1 6)

[0097] [式(16)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記式(9)中の R^1 、 R^2 及び R^3 とそれぞれ同義である。]

で表わされる化合物、上記一般式（９）中、 h が１４であり、下記一般式（１７）：

[0098]

[化12]



(17)

[0099] [式(17)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記式(9)中の R^1 、 R^2 及び R^3 とそれぞれ同義である。]

で表わされる化合物が挙げられる。

[0100] 本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂は、1分子中に炭素-炭素2重結合基及びエポキシ基を有するため、架橋密度を減少させることなく段階的な重合が可能であり、アクリレート樹脂及びエポキシ樹脂の両特性を有するため、硬化樹脂の耐熱性、熱安定性、耐薬品性、機械物性、成形性の向上に有効である。

[0101] 次いで、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法について説明する。本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法は、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂(A)と、芳香族ジオール化合物(B)とを、重合触媒(C)の存在下において、100～140℃の温度条件で重合反応せしめてかご型シルセスキオキサン共重合体を得ることを特徴とするものである。

[0102] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法に係るかご型シルセスキオキサン樹脂(A)は、上記一般式(9)で表わされるかご型シルセスキオキサン樹脂である。本発明においては、このような炭素-炭素2重結合基及びエポキシ基(OC-C-)を有するかご型シルセスキオキサン樹脂を用いることにより、優れた耐熱性、耐候性、光学特性、及び成形性を有

する硬化物をラジカル重合によって得ることが可能なかご型シルセスキオキサン共重合体を得ることができると共に、前記エポキシ基がジオール化合物（B）の水酸基と選択的に重合するため、効率よく芳香環及びかご型シルセスキオキサン骨格を有するかご型シルセスキオキサン共重合体を得ることができる。

[0103] また、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法においては、前記一般式（9）中の m の値によりかご型シルセスキオキサン共重合体の構造を制御することができる。例えば、直鎖状のかご型シルセスキオキサン共重合体を得ることができるという観点からは、前記 m としては、1～3であることがより好ましい。

[0104] さらに、前記かご型シルセスキオキサン樹脂における炭素－炭素2重結合基の数とエポキシ基の数との比（全炭素－炭素2重結合基数：全エポキシ基数）が13：1～1：13であることが好ましい。前記炭素－炭素2重結合基の含有量が前記下限未満である場合には、得られる硬化物の剛性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、得られる硬化物の成形性が低下する傾向にある。また、直鎖状のかご型シルセスキオキサン共重合体をより効率よく合成するという観点から、前記比（全炭素－炭素2重結合基数：全エポキシ基数）としては13：1～10：3であることがより好ましい。

[0105] なお、本発明において、前記かご型シルセスキオキサン樹脂における炭素－炭素2重結合基の数と全エポキシ基の数との比は、 $^1\text{H-NMR}$ （機器名：JNM-ECA400（日本電子株式会社製）、溶媒：クロロホルム- d 、温度：22.7℃、400MHz）を用いて測定された炭素－炭素2重結合基及びエポキシ基のピークの積分比から求めることができる。

[0106] また、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法において、前記かご型シルセスキオキサン樹脂としては、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法に係る芳香族ジオ

ール化合物（B）としては、p-フェニレン、m-フェニレン、スルホニルジフェニレン、及びカルボニルジフェニレンからなる群より選択されるいずれか一種の2価の芳香族炭化水素基に、2個のフェノール性水酸基が結合した構造を有する化合物であることが好ましい。このような芳香族ジオール化合物（B）としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールS（4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン）、ビスフェノールK（4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン）、ビスフェノールA、ビスフェノールF、メチルハイドロキノン、クロロハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビスフェノールACP、ビスフェノールL、ビスフェノールV等が挙げられる。中でも、入手が容易であるという観点から、ビスフェノールAが好ましい。また、本発明に係る芳香族ジオール化合物（B）としては1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0108] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法に係る重合触媒（C）としては、第三アミン化合物、第四アンモニウム化合物、第三ホスフィン化合物及び第四ホスホニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の重合触媒であることが必要である。このような重合触媒（C）を用いることにより、エポキシ化合物である前記かご型シルセスキオキサン樹脂（A）とジオール化合物である芳香族ジオール化合物（B）との共重合体が得られる。

[0109] 前記第三アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーsec-ブチルアミン、トリーn-ヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン等が挙げられる。

[0110] 前記第四アンモニウム化合物としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-プロピルアンモニウム、水酸化テトライソプロピルアンモニウム、水酸化テトラn-

ーブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、水酸化トリエチルベンジルアンモニウム等の水酸化第四アンモニウム化合物；塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラ n -プロピルアンモニウム、塩化テトライソプロピルアンモニウム、塩化テトラ n -ブチルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム等の塩化第四アンモニウム化合物；臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ n -プロピルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ n -ブチルアンモニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム等の臭化第四アンモニウム化合物；沃化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラエチルアンモニウム、沃化テトラ n -プロピルアンモニウム、沃化テトライソプロピルアンモニウム、沃化テトラ n -ブチルアンモニウム、沃化トリメチルベンジルアンモニウム、沃化トリエチルベンジルアンモニウムなどの沃化第四アンモニウム化合物等が挙げられる。

[0111] 前記第三ホスフィン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ n -ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリノニルフェニルホスフィン等が挙げられる。。

[0112] 前記第四ホスホニウム化合物としては、例えば、水酸化テトラメチルホスホニウム等の水酸化第四ホスホニウム化合物；塩化テトラメチルホスホニウム、塩化テトラ n -ブチルホスホニウム、塩化テトラフェニルホスホニウム、臭化テトラ n -ブチルホスホニウム、臭化メチルトリフェニルホスホニウム、臭化エチルトリフェニルホスホニウム、臭化 n -ブチルトリフェニルホスホニウム（ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド）等のハロゲン化第四ホスホニウム化合物；エチルトリフェニルホスホニウムアセテート等の酢酸第四ホスホニウム化合物などが挙げられる。

[0113] これらの重合触媒（C）の中でも、穏やかに重合が進行し、高分子量の共重合体得られるという観点から、臭化 n -ブチルトリフェニルホスホニウム等の第四ホスホニウム化合物が好ましい。また、本発明に係る重合触媒（

C) としては、1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0114] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法においては、前記芳香族ジオール化合物 (B) の水酸基数 (芳香族ジオール化合物の仕込み量 (g) / 水酸基当量 (g / eq)) と、前記かご型シルセスキオキサン樹脂 (A) のエポキシ基数 (かご型シルセスキオキサン樹脂の仕込み量 (g) / エポキシ当量 (g / eq)) との比 (水酸基数 : エポキシ基数) が、0.5 : 1 ~ 1.3 : 1 であることが好ましい。前記水酸基数の割合が前記下限未満の場合には未反応のエポキシ基が多数残留する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には未反応の水酸基が多数残留する傾向にある。また、前記比 (水酸基数 : エポキシ基数) としては、未反応残基を低減するという観点から、1.2 : 1 ~ 1 : 1.2 であることがより好ましい。

[0115] なお、前記エポキシ当量は J I S K 7 2 3 6 に基づいた方法により求めることができる。また、前記水酸基当量 (水酸基価ともいう) は、J I S K 0 0 7 0 に基づいた方法により求めることができる。

[0116] 前記重合触媒 (C) の使用量としては、前記芳香族ジオール化合物 (B) 1 モルに対して、0.001 ~ 10 モル% であることが好ましく、0.005 ~ 5 モル% であることがより好ましい。重合触媒 (C) の使用量が前記下限未満の場合には重合反応速度が遅く非経済的となる傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には重合反応速が早く反応を制御することが困難となる傾向にある。

[0117] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法においては、前記かご型シルセスキオキサン樹脂 (A)、前記芳香族ジオール化合物 (B) 及び前記重合触媒 (C) を混合して加熱することにより、前記かご型シルセスキオキサン樹脂 (A) におけるエポキシ基と、前記芳香族ジオール化合物 (B) における水酸基とを重合反応せしめて、前記かご型シルセスキオキサン樹脂 (A) 及び前記芳香族ジオール化合物 (B) からなる共重合体を得る。

[0118] 前記重合反応においては、更に重合溶媒を加えてもよい。前記重合溶媒と

しては、終始反応系を均一に保持できる溶媒であることが好ましく、例えば、トルエン、クロルベンゼン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソプロピルケトン、アセトフェノン、N，N－ジメチルフォルムアמיד、N，N－ジメチルアセトアמיד、N－メチルピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ピリジン等の非プロトン性有機溶剤が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。このような重合溶媒を用いる場合、その含有量は、重合反応させる混合物全体において50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。含有量が前記上限を超える場合には溶媒の割合が多くなり重合反応が遅くなるため、経済的に不利になる傾向にある。

[0119] なお、前記重合触媒（C）の添加時期は特に制限されず、反応混合物を加熱する前から添加してもよいし、反応混合物が所定の温度に達してから添加してもよい、また、前記重合触媒（C）の添加方法も特に制限されず、前記重合触媒（C）を単独で添加してもよいし、前記重合溶媒に溶解した溶液を添加してもよい。

[0120] 前記重合反応としては、不活性ガス雰囲気下において行うことが好ましい。前記不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。また、前記加熱温度としては、100～140℃の範囲であることが必要である。温度が前記下限未満の場合には前記かご型シルセスキオキサン樹脂（A）及び前記芳香族ジオール化合物（B）が重合せず、かご型シルセスキオキサン共重合体を得ることが困難である。他方、前記上限を超える場合には、炭素－炭素2重結合基の架橋反応やシロキサン結合の分解反応等の副反応が生じやすい。

[0121] また、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法においては、前記重合反応の反応時間を調整するだけで容易に且つ任意にかご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量を調整することができ、目的に応じた設計が可能である。このような反応時間としては、0.5～20時間であ

ることが好ましく、0.5～15時間であることがより好ましく、0.5～10時間であることがさらに好ましい。反応時間が前記下限未満の場合には、触媒の添加量にもよるが、目的の分子量のかご型シルセスキオキサン共重合体を得ることが困難となる傾向にある。他方、前記上限を超える場合には、炭素-炭素2重結合基の架橋反応やシロキサン結合の分解反応等の副反応が生じる傾向にあり、また、経済的にも不利となる傾向にある。さらに、前記重合反応は、常圧下で行っても加圧下で行ってもよいが、重合設備が安価になり経済的であるという観点から、本発明では常圧下で反応を行うことが好ましい。

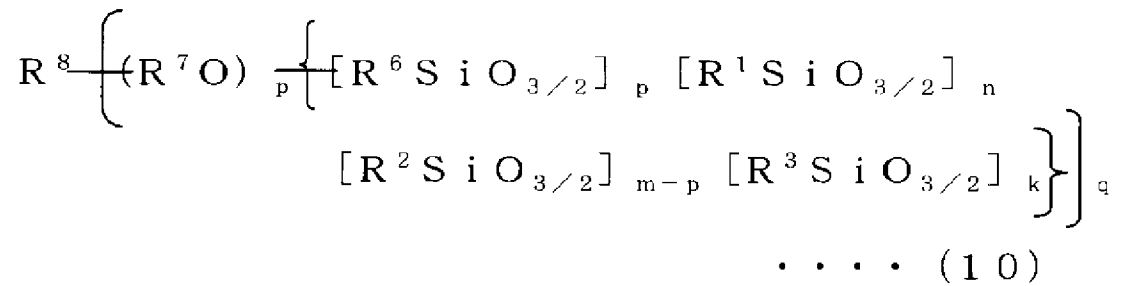
[0122] このような重合反応により得られた反応生成物中には、本発明に係るかご型シルセスキオキサン共重合体を得られる。このようなかご型シルセスキオキサン共重合体の含有量としては、反応生成物中に60質量%以上であることが好ましい。また、前記かご型シルセスキオキサン共重合体としては、重量平均分子量が5000～500000であることが好ましく、7000～400000であることがより好ましい。重量平均分子量が前記下限未満の場合には未反応のかご型シルセスキオキサン樹脂（A）及び芳香族ジオール化合物（B）が多数残留する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には得られる硬化物のハンドリング性が低下し成形が困難となる傾向にある。

[0123] なお、前記重量平均分子量は、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて測定され、前記標準ポリスチレンにより換算することにより求められる。

[0124] 次いで、本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体について説明する。
本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体は、下記一般式（10）：

[0125]

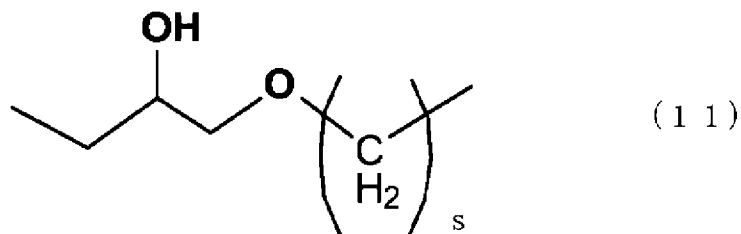
[化13]



[0126] で表わされることを特徴とするものである。本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体は、前記本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法により得ることができる。

[0127] 前記式(10)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、上記式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 と同義である。また、前記式(10)中、 R^6 は、それぞれ独立に下記一般式(11)：

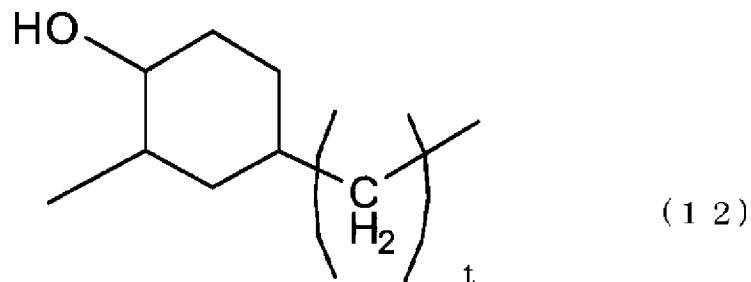
[0128] [化14]



[0129] [式(11)中、 s は1～3の整数を示す。]

で表わされる2価の基又は下記一般式(12)：

[0130] [化15]



[0131] [式(12)中、 t は1～3の整数を示す。]

で表わされる2価の基を示す。 R^6 は、前記かご型シルセスキオキサン樹脂（

A) に由来するかご型シルセスキオキサン骨格と前記芳香族ジオール化合物 (B) とを連結する基である。このような R^6 としては、原料の入手が容易であるという観点から、上記一般式 (11) で表わされる基がより好ましい。

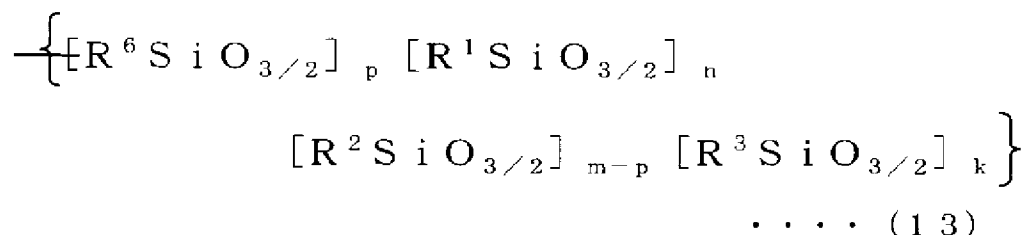
[0132] さらに、前記式 (10) 中、 R^7 は、それぞれ独立に 2 価の芳香族炭化水素基を示す。前記 2 価の芳香族炭化水素基とは、*p*-フェニレン、*m*-フェニレン、スルホニルジフェニレン、及びカルボニルジフェニレンからなる群より選択されるいずれか一種の基である。このような 2 価の芳香族炭化水素基としては、前記芳香族ジオール化合物 (B) として挙げた化合物から 2 個の水酸基を除いた残基が挙げられる。

[0133] また、前記式 (10) 中、 n 、 m 、 k 及び p は、上記式 (ii) ~ (iv) 及び下記式 (v) :

$$1 \leq p \leq m \quad \cdots (v)$$

で表わされる条件を満たす整数である。また、 R^8 は、下記一般式 (13) :

[0134] [化16]



[0135] [式 (13) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 n 、 m 、 k 及び p は、前記 R^1 、前記 R^2 、前記 R^3 、前記 R^6 、前記 n 、前記 m 、前記 k 及び前記 p とそれぞれ同義であり、 n 、 m と p との差、 k 及び p がそれぞれ 2 以上の場合には R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

で表わされる基又は水酸基を示す。

[0136] さらに、前記式 (10) 中、 q は、3~400 の整数を示す。 q の値が前記下限未満である場合には得られる硬化物の耐熱性、成形性が低下し、前記上限を超える場合には得られる硬化物のハンドリング性が低下し成形が困難となる。また、このような q の値としては、得られる硬化物のハンドリング

性がより優れるという観点から、5～300であることが特に好ましい。

[0137] 本発明のかご型シルセスキオキサン共重合体は、1分子中に少なくとも1以上の炭素-炭素2重結合基を有し、エポキシ基を有することもできるため、硬化樹脂の耐熱性、熱安定性、耐薬品性、機械物性、成形性の向上に有効である。

実施例

[0138] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例において、GPC、¹H-NMRの測定は以下に示す方法により行った。

[0139] (GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ))

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) (装置名: HLC-8320GPC (東ソー株式会社製)、溶媒: テトラヒドロフラン、カラム: TSK gel SuperH-RC (東ソー株式会社製)、温度: 40℃、速度: 0.6 ml/min) を用いて行った。各ピーク面積の割合、数平均分子量及び分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn)) は標準ポリスチレン (商品名: TSK standard POLYSTYRENE、東ソー株式会社製) による換算値として求めた。

[0140] (¹H-NMRの測定)

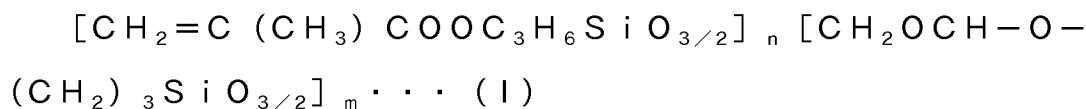
¹H-NMR測定器 (装置名: JNM-ECA400 (日本電子株式会社製)、溶媒: クロロホルム-d、温度: 22.7℃、400MHz) を用いて測定した。得られた各構成単位のピークの積分値を求め、これらの比から各官能基に由来するピーク同士の積分比を決定した。

[0141] (実施例1)

先ず、攪拌機、滴下漏斗、温度計を備えた反応容器に、溶媒として2-プロパノール (IPA) 180 ml、トルエン360 ml、塩基性触媒として5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH水溶液) 34.1 gを入れた。次いで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MTMS) (SZ6030、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

製) 111.76 g (0.45 モル) 及び 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GTMS) (KBM403、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) 35.48 g (0.15 モル) を混合して滴下漏斗に入れ、前記反応容器内に、攪拌しながら室温 (約 25℃) で 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、加熱することなくさらに 2 時間攪拌した。攪拌後の反応容器内の溶液 (反応溶液) に 5% クエン酸水溶液 11.4 g を添加して 10 分攪拌した後、飽和食塩水及び純水で中性になるまで水洗した。次いで、無水硫酸マグネシウム 20 g を添加して脱水し、前記無水硫酸マグネシウムを濾別した後にロータリーエバポレーターにより濃縮することでシルセスキオキサン樹脂組成物を 100.44 g 得た。この反応において、回収率は 96% であり、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物は種々の有機溶剤に可溶な無色の粘性液体であった。

[0142] 得られたシルセスキオキサン樹脂組成物の GPC の結果を示すクロマトグラムを図 1 に示す。図 1 中、ピーク 1 はランダム・はしご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク 2 はかご型シルセスキオキサン樹脂を示す。また、GPC の結果より求められたシルセスキオキサン樹脂組成物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n)、及び、シルセスキオキサン樹脂組成物に含まれる各化合物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を表 1 に示す。これらの結果から、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物中に、次式 (I) :



で表わされるかご型シルセスキオキサン樹脂 (但し、 n が 6 であり、 m が 2 である。) が得られたことが確認された。

[0143] (実施例 2)

先ず、攪拌機、滴下漏斗、温度計を備えた反応容器に、溶媒として 2-プロパノール (IPA) 180 ml、トルエン 360 ml、塩基性触媒として 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH 水溶液) 34

． 1 g を入れた。次いで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（MTMS）（SZ6030、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）111.76 g（0.45 モル）及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GTMS）（KBM403、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）35.48 g（0.15 モル）を混合して滴下漏斗に入れ、前記反応容器内に、攪拌しながら室温（約25℃）で2時間かけて滴下した。滴下終了後、加熱することなくさらに2時間攪拌した。

[0144] 攪拌後、反応容器から滴下漏斗を取り外して、新たに冷却管を備えた。反応容器内の溶液を70℃において3時間攪拌し、再縮合反応を行った。再縮合反応後の溶液（反応溶液）に中和剤として5%クエン酸水溶液11.4 g を添加して10分攪拌した後、飽和食塩水及び純水で中性になるまで水洗した。次いで、無水硫酸マグネシウム20 g を添加して脱水し、前記無水硫酸マグネシウムを濾別した後にロータリーエバポレーターにより濃縮することでシルセスキオキサン樹脂組成物を96.26 g 得た。この反応において、回収率は92%であり、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物は種々の有機溶剤に可溶な無色の粘性液体であった。

[0145] 得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムを図2に示す。図2中、ピーク1はランダム・はしご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク2はかご型シルセスキオキサン樹脂を示す。また、GPCの結果より求められたシルセスキオキサン樹脂組成物の数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）、及び、シルセスキオキサン樹脂組成物に含まれる各化合物の数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）を表1に示す。これらの結果から、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物中に、上記式（1）で表わされるかご型シルセスキオキサン樹脂（但し、 n が6であり、 m が2である。）が得られたことが確認された。

[0146] また、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行ったところ、メタクリロキシプロピル基に由来するピーク（5.54 ppm、6.09 ppm）及びグリシジル基に由来するピーク（2.59 ppm、2.

78 ppm) がそれぞれ検出された。これらのピーク積分比（メタクリロキシプロピル基：グリシジル基）は3.00：1.05であり、仕込み時のメタクリロキシプロピル基とグリシジル基とのモル比と同比率の官能基を有する縮合物が得られていることから、グリシジル基とシラノール基との反応が起こっていないことが確認された。

[0147] （実施例3）

2-プロパノール（IPA）を30ml、トルエンを60ml、5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH水溶液）を5.72gとし、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（MTMS）を12.418g（0.05モル）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GTMS）を11.817g（0.05モル）とし、更に、5%クエン酸水溶液を1.907gとしたこと以外は実施例2と同様にしてシルセスキオキサン樹脂組成物を15.51g得た。この反応において、回収率は90%であり、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物は種々の有機溶剤に可溶な無色の粘性液体であった。

[0148] 得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムを図3に示す。図3中、ピーク1はランダム・はしご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク2はかご型シルセスキオキサン樹脂を示す。また、GPCの結果より求められたシルセスキオキサン樹脂組成物の数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）、及び、シルセスキオキサン樹脂組成物に含まれる各化合物の数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）を表1に示す。これらの結果から、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物中に、上記式（1）で表わされるかご型シルセスキオキサン樹脂（但し、 n が4であり、 m が4である。）が得られたことが確認された。

[0149] （実施例4）

2-プロパノール（IPA）を30ml、トルエンを60ml、5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH水溶液）を5.702gとし、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（MTMS）を6

、209 g (0.025 モル)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GTMS) を17.726 g (0.075 モル) とし、更に、5%クエン酸水溶液を1.901 g としたこと以外は実施例2と同様にしてシルセスキオキサン樹脂組成物を15.16 g 得た。この反応において、回収率は90%であり、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物は種々の有機溶剤に可溶な無色の粘性液体であった。

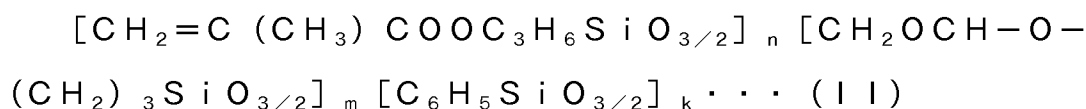
[0150] 得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムを図4に示す。図4中、ピーク1はランダム・はしご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク2はかご型シルセスキオキサン樹脂を示す。また、GPCの結果より求められたシルセスキオキサン樹脂組成物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n)、及び、シルセスキオキサン樹脂組成物に含まれる各化合物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を表1に示す。これらの結果から、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物中に、上記式(1)で表わされるかご型シルセスキオキサン樹脂(但し、 n が2であり、 m が6である。)が得られたことが確認された。

[0151] (実施例5)

2-プロパノール (IPA) を30 ml、トルエンを60 ml、5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH水溶液) を5.702 g とし、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MTMS) を24.836 g (0.1 モル)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GTMS) を11.817 g (0.05 モル) とし、フェニルトリメトキシシラン (PTMS) (LS2750、信越化学株式会社製) 9.916 g (0.05 モル) を更に滴下漏斗に入れ、また、5%クエン酸水溶液を1.907 g としたこと以外は実施例2と同様にしてシルセスキオキサン樹脂組成物を30.128 g 得た。この反応において、回収率は92%であり、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物は種々の有機溶剤に可溶な無色の粘性液体であった。

[0152] 得られたシルセスキオキサン樹脂組成物のGPCの結果を示すクロマトグ

ラムを図5に示す。図5中、ピーク1はランダム・はしご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク2はかご型シルセスキオキサン樹脂を示す。また、GPCの結果より求められたシルセスキオキサン樹脂組成物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n)、及び、シルセスキオキサン樹脂組成物に含まれる各化合物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を表1に示す。これらの結果から、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物中に、次式 (I I) :



で表わされるかご型シルセスキオキサン樹脂 (但し、 n が4であり、 m が2であり、 k が2である。) が得られたことが確認された。

[0153] (比較例1)

先ず、攪拌機、滴下漏斗、温度計を備えた反応容器に、溶媒として2-プロパノール (IPA) 30 ml、トルエン60 ml、塩基性触媒として5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH水溶液) 5.702 gを入れた。次いで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MTMS) 18.627 g (0.075モル) 及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GTMS) 5.913 g (0.025モル) を混合して滴下漏斗に入れ、前記反応容器内に、攪拌しながら室温 (約25℃) で2時間かけて滴下した。滴下終了後、加熱することなくさらに2時間攪拌してシルセスキオキサン樹脂組成物を得た。

[0154] 次いで、攪拌機、ディンスターク、冷却管を備えた反応容器に、得られたシルセスキオキサン樹脂組成物16.74 g、トルエン70 ml、10% TMAH水溶液2.851 gを入れ、徐々に加熱して水を除去した。更に130℃まで加熱してトルエンの還流温度で再縮合反応を行った。なお、このときの温度は108℃であった。トルエンの還流後、更に2時間攪拌した後、反応を終了とした。得られた反応溶液はゲル状であり、GPCの測定はできなかった。

[0155] (比較例2)

2-プロパノール (IPA) を用いなかったこと以外は実施例2と同様にして組成物を100.20g得た。得られた組成物のGPCの結果を示すクロマトグラムを図6に示す。図6中、ピーク1はランダム・はしご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク2はかご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク3は3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを示し、ピーク4は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを示す。GPCの結果から、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MTMS) 及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GTMS) のピークが検出され、かご型シルセスキオキサンの収率が低いことが確認された。また、GPCの結果より求められたシルセスキオキサン樹脂組成物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n)、及び、シルセスキオキサン樹脂組成物に含まれる各化合物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を表1に示す。

[0156]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
溶媒	IPA/ トルエン	IPA/ トルエン	IPA/ トルエン	IPA/ トルエン	IPA/ トルエン	IPA/ トルエン	トルエン
官能基比(モル比) (炭素-炭素2重結合:エポキシ基)	6:2	6:2	4:4	2:6	4:2	6:2	6:2
ランダム・はしご型 シルセスキオキサン樹脂	Mn (面積%) ピーク(Mw/Mn) 2753 (26.1) 1.07	2565 (16.0) 1.04	2403 (25.5) 1.07	2506 (31.7) 1.10	2674 (38.1) 1.15	—	2801 (5.6) 1.08
かご型 シルセスキオキサン樹脂	Mn (面積%) ピーク(Mw/Mn) 1441 (73.9) 1.02	1408 (84.0) 1.02	1306 (74.5) 1.02	1262 (68.3) 1.02	1209 (63.2) 1.02	—	1451 (24.5) 1.02
3-メタケリロキシプロピル トリメトキシシラン (MTMS)	—	—	—	—	—	—	464 (62.7) 1.00
3-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン (GTMS)	—	—	—	—	—	—	473 (6.2) 1.00
シルセスキオキサン樹脂 組成物	1646 (100) 1.128	1517 (100) 1.07	1486 (100) 1.123	1498 (100) 1.17	1430 (100) 1.20	—	—

[0157] 表1に示した結果から明らかなように、実施例1～5の製造方法により、

かご型シルセスキオキサン樹脂が高収率で得られることが確認された。また、比較例 1 の製造方法においては、かご型シルセスキオキサン樹脂が得られないことが確認された。比較例 1 の製造方法においては、加水分解反応工程後に高温に加熱したことによりシラノール基とグリシジル基とが反応したため、かご型シルセスキオキサン樹脂の縮合が困難であったと推察される。さらに、比較例 2 の製造方法においては、かご型シルセスキオキサン樹脂のピークの面積割合が小さく、かご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で得ることができないことが確認された。比較例 2 の製造方法においては、有機極性溶媒を用いなかったことにより反応系が均一にならず、加水分解反応が十分に進行しなかったため、かご型シルセスキオキサン樹脂の縮合が困難であったと推察される。

[0158] (実施例 6)

攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に、実施例 2 で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物 6.66 g (かご型シルセスキオキサン樹脂として 5.66 g (9.3 mmol)、エポキシ当量：717 g/eq) とビスフェノール A 1.05 g (9.2 mmol、水酸基当量：114 g/eq) とを装入し (水酸基の数：エポキシ基の数 = 0.92 : 1.00)、120℃ に加熱後、30 分間攪拌してビスフェノール A を溶解した。次いで、反応容器に 4% ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドを 0.077 g (400 ppm) 装入し、120℃ において 3.5 時間攪拌して反応生成物を得た。得られた反応生成物の GPC の結果を示すクロマトグラムを図 7 に示す。図 7 中、ピーク 1 はビスフェノール A、ピーク 2 はかご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク 3 はかご型シルセスキオキサン共重合体を示す。図 7 に示すように、かご型シルセスキオキサン共重合体を得られていることが確認された。また、得られたかご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量は 19200 であった。

[0159] また、反応時間 0.75、2、3、3.5 時間における反応生成物についてそれぞれ GPC 測定を行った。各反応時間におけるビスフェノール A、か

ご型シルセスキオキサン樹脂及び生成物（かご型シルセスキオキサン共重合体）の各ピークの面積比率をそれぞれ表2に示す。表2に示すように、反応時間が経過するにつれてビスフェノールAとかご型シルセスキオキサン樹脂の面積比率が減少し、生成物の面積比率が増加していることから、目的とするかご型シルセスキオキサン共重合体が得られていることが確認された。

[0160] [表2]

反応時間	(時間)	0.75	2	3	3.5
ビスフェノールA	面積比率(%)	23.7	20.9	17.3	14.8
かご型 シルセスキオキサン 樹脂	面積比率(%)	38.5	32.3	25.3	19.7
反応生成物 (かご型 シルセスキオキサン 共重合体)	面積比率(%)	37.8	46.8	57.3	64.5
	重量平均分子量 (Mw)	7200	8700	12800	23900

[0161] 次いで、得られた反応生成物（反応時間：3.5時間）7.80gをトルエン100mlに溶解し、水を添加して洗浄した後、減圧蒸留により溶媒を除去して粘性液体を得た。得られた粘性液体を、テトラヒドロフラン（THF）30mlに溶解し、ヘキサン150mlに滴下して再沈澱を行い、反応生成物の精製を行った。精製後の反応生成物は4.34gであり、収率は56%であった。

[0162] 精製後の反応生成物のGPCの結果を示すクロマトグラムを図8に示す。図8中、ピーク1はビスフェノールA、ピーク2はかご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク3はかご型シルセスキオキサン共重合体を示す。図8に示すように、かご型シルセスキオキサン共重合体を得られていることが確認された。また、得られたかご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量は22600であった。なお、このとき、未反応のビスフェノールAは面積比率で2.8%であった。

[0163] また、精製後の反応生成物の¹H-NMRスペクトルを図9A～図9Bに示す。図9A～図9Bに示すように、アクリル基に由来するピーク（5.5p

p m、6.0 p p m) 及び芳香環に由来するピーク (6.7 p p m、7.0 p p m) が検出され、この結果からも、得られた共重合体がかご型シルセスキオキサン樹脂とビスフェノール A との共重合体であることが確認された。

[0164] (実施例 7)

攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に、実施例 2 で得られたシルセスキオキサン樹脂組成物 8.92 g (かご型シルセスキオキサン樹脂として 7.59 g (12.4 mmol)、エポキシ当量: 718 g/eq)、ビスフェノール A 1.40 g (12.2 mmol、水酸基当量: 114 g/eq) 及びキシレン 2.58 g を装入し (水酸基の数: エポキシ基の数 = 0.86 : 1.00)、120℃ に加熱後、30 分間攪拌してビスフェノール A を溶解した。次いで、反応容器に 4% ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドを 0.103 g (400 p p m) 装入し、120℃ において 8 時間攪拌して反応生成物を得た。得られた反応生成物の GPC の結果を示すクロマトグラムを図 10 に示す。図 10 中、ピーク 1 はビスフェノール A、ピーク 2 はかご型シルセスキオキサン樹脂、ピーク 3 はかご型シルセスキオキサン共重合体を示す。図 10 に示すように、かご型シルセスキオキサン共重合体得られていることが確認された。また、得られたかご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量は 24500 であった。

[0165] (比較例 3)

4% ブチルトリフェニルホスホニウムブロミドを装入後の反応条件を 90℃ において 4 時間としたこと以外は実施例 6 と同様にして反応生成物を得た。得られた反応生成物の GPC の結果を示すクロマトグラムを図 11 に示す。図 11 中、ピーク 1 はビスフェノール A、ピーク 2 はかご型シルセスキオキサン樹脂を示す。図 11 に示すように、かご型シルセスキオキサン共重合体得られないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0166] 以上説明したように、本発明によれば、1 分子中に炭素-炭素 2 重結合基とエポキシ基とを有しており、ポリマーを製造する際において反応や構造を

容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン樹脂及び該かご型シルセスキオキサン樹脂を高収率で製造する方法を提供することが可能となる。

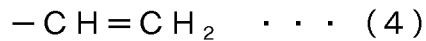
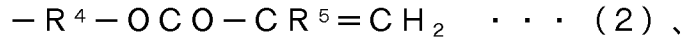
[0167] また、本発明のかご型シルセスキオキサン樹脂は、1分子中に炭素－炭素2重結合基及びエポキシ基を有するため、架橋密度を減少させることなく段階的な重合が可能であり、アクリレート樹脂及びエポキシ樹脂の両特性を有するため、硬化樹脂の耐熱性、熱安定性、耐薬品性、機械物性、成形性の向上に有効である。

[0168] さらに、本発明によれば、炭素－炭素2重結合基及び芳香環を含有するかご型シルセスキオキサン骨格を有するかご型シルセスキオキサン共重合体、並びに該かご型シルセスキオキサン共重合体の構造を容易に制御することができるかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法を提供することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）：

{式（１）中、 R^1 は、下記一般式（２）～（４）：

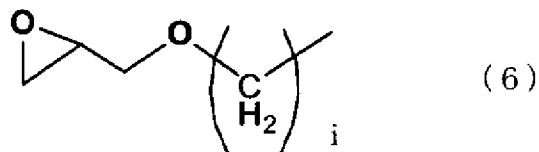
[式（２）～（３）中、 R^4 は、それぞれ独立にアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。]

で表わされる基のうちのいずれか一種を示し、 X は加水分解性基を示す。}

で表わされるケイ素化合物（a）、下記一般式（５）：

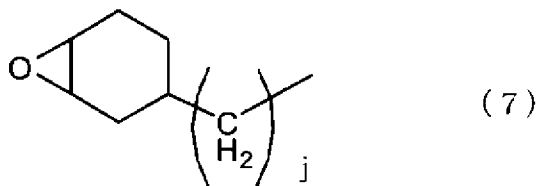
{式（５）中、 R^2 は、下記一般式（６）：

[化1]

[式（６）中、 i は１～３の整数を示す。]

で表わされる基又は下記一般式（７）：

[化2]

[式（７）中、 j は１～３の整数を示す。]で表わされる基を示し、 X は加水分解性基を示す。}

で表わされるケイ素化合物（b）、及び下記一般式（8）：



[式（8）中、 R^3 は、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示し、 X は加水分解性基を示す。]

で表わされるケイ素化合物（c）を、水と有機極性溶媒と有機非極性溶媒とからなる混合溶媒及び塩基性触媒存在下で加水分解せしめると共に縮合せしめてかご型シルセスキオキサン樹脂を得る加水分解反応工程を備えており、

前記ケイ素化合物（a）、前記ケイ素化合物（b）及び前記ケイ素化合物（c）の混合モル比（a : b : c）が下記式（i）：

$$a : b : c = n : m : k \quad \cdots (i)$$

{式（i）中、 n 、 m 及び k は、下記式（ii）～（iv）：

$$n \geq 1 \quad \cdots (ii)、$$

$$m \geq 1 \quad \cdots (iii)、$$

$$n + m + k = h \quad \cdots (iv)$$

[式（iv）中、 h は8、10、12及び14からなる群より選択されるいずれかの整数を示す。]

で表わされる条件を満たす整数を示す。}

で表わされ、且つ、

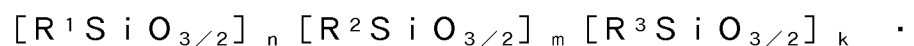
前記加水分解反応工程後に90℃を超えて加熱する工程が含まれないかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

[請求項2]

前記加水分解反応工程の後に、前記加水分解反応後の溶液に50～90℃において再縮合処理を施す工程を更に備える請求項1に記載のかご型シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

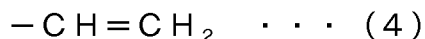
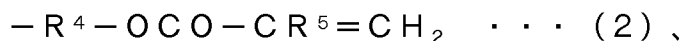
[請求項3]

下記一般式（9）：



・ (9)

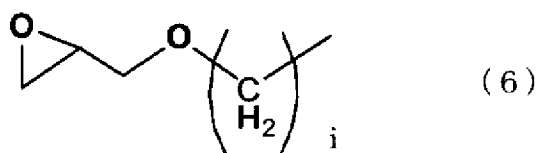
{式(9)中、 R^1 は、下記一般式(2)～(4)：



[式(2)～(3)中、 R^4 は、それぞれ独立にアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。]

で表わされる基のうちのいずれか一種を示し、 R^2 は、下記一般式(6)：

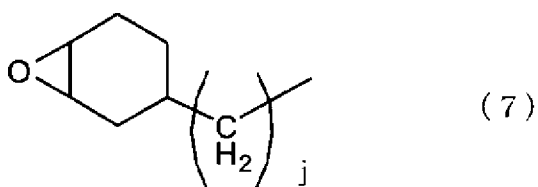
[化3]



[式(6)中、 i は1～3の整数を示す。]

で表わされる基又は下記一般式(7)：

[化4]



[式(7)中、 j は1～3の整数を示す。]

で表わされる基を示し、 R^3 は、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示し、 n 、 m 及び k は、下記式(i i)～(i v)：

$$n \geq 1 \quad \cdots (i i)、$$

$$m \geq 1 \quad \cdots (i i i)、$$

$$n + m + k = h \quad \cdots (i v)$$

[式 (i v) 中、h は 8、10、12 及び 14 からなる群より選択されるいずれかの整数を示す。]

で表わされる条件を満たす整数を示し、n、m 及び k がそれぞれ 2 以上の場合には R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。}

で表されるかご型シルセスキオキサン樹脂。

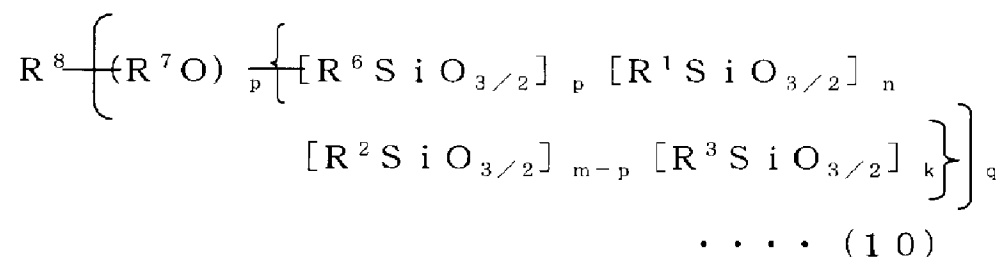
[請求項4] 請求項3に記載のかご型シルセスキオキサン樹脂 (A) と、芳香族ジオール化合物 (B) とを、第三アミン化合物、第四アンモニウム化合物、第三ホスフィン化合物及び第四ホスホニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の重合触媒 (C) の存在下において、 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度条件で重合反応せしめてかご型シルセスキオキサン共重合体を得るかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法。

[請求項5] 前記重合反応において、前記芳香族ジオール化合物 (B) の水酸基の数と、前記かご型シルセスキオキサン樹脂 (A) のエポキシ基の数との比 (水酸基の数 : エポキシ基の数) が、 $0.5 : 1 \sim 1.3 : 1$ である請求項4に記載のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記かご型シルセスキオキサン共重合体の重量平均分子量が $5000 \sim 400000$ である請求項4又は5に記載のかご型シルセスキオキサン共重合体の製造方法。

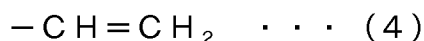
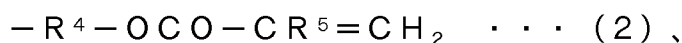
[請求項7] 下記一般式 (10) :

[化5]



{式(10)中、 R^1 は、それぞれ独立に下記一般式(2)～(4)

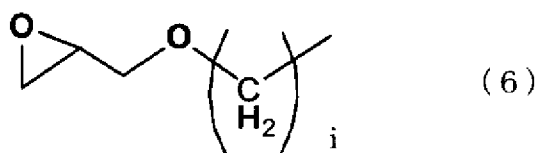
:



[式(2)～(3)中、 R^4 は、それぞれ独立にアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。]

で表わされる基のうちのいずれか一種を示し、 R^2 は、それぞれ独立に下記一般式(6)：

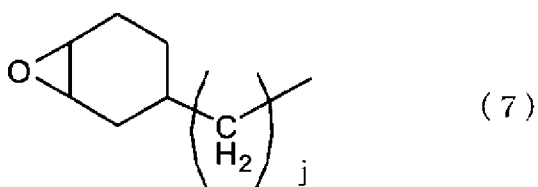
[化6]



[式(6)中、 i は1～3の整数を示す。]

で表わされる基又は下記一般式(7)：

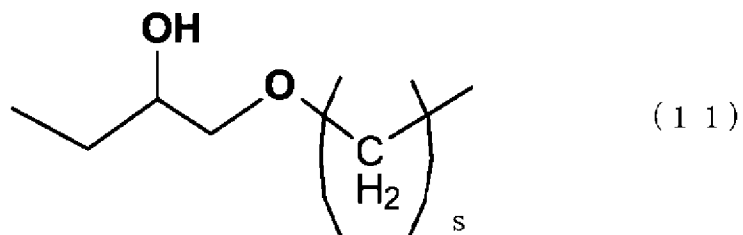
[化7]



[式(7)中、 j は1～3の整数を示す。]

で表わされる基を示し、 R^3 は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、水素原子、アルコキシ基及びアルキルシロキシ基からなる群より選択されるいずれか一種を示し、 R^6 は、それぞれ独立に下記一般式(11)：

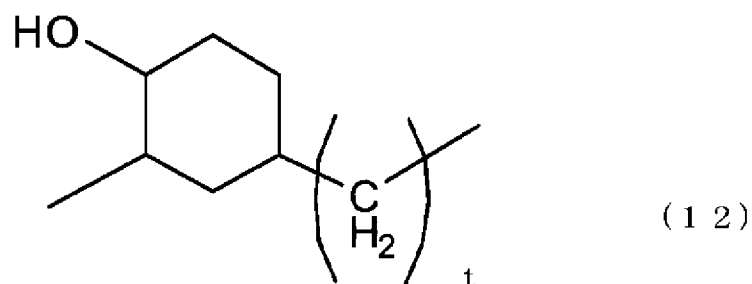
[化8]



[式 (1 1) 中、s は 1 ～ 3 の整数を示す。]

で表わされる 2 価の基又は下記一般式 (1 2) :

[化9]



[式 (1 2) 中、t は 1 ～ 3 の整数を示す。]

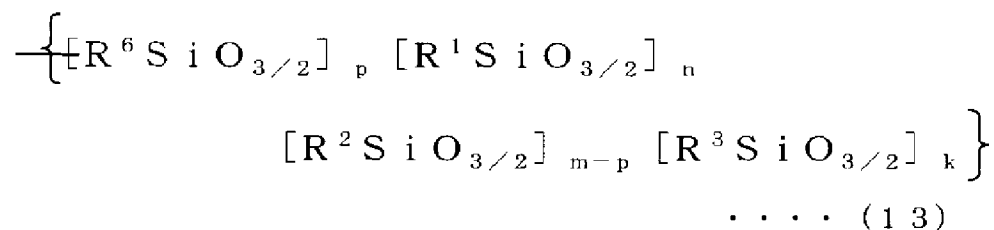
で表わされる 2 価の基を示し、 R^7 は、それぞれ独立に 2 価の芳香族炭化水素基を示し、n、m、k 及び p は、下記式 (i i) ～ (v) :

$$\begin{aligned}
 n &\geq 1 && \cdots (i i) 、 \\
 m &\geq 1 && \cdots (i i i) 、 \\
 n + m + k &= h && \cdots (i v) 、 \\
 1 &\leq p \leq m && \cdots (v)
 \end{aligned}$$

[式 (i v) 中、h は 8、10、12 及び 14 からなる群より選択されるいずれかの整数を示す。]

で表わされる条件を満たす整数であり、 R^8 は、下記一般式 (1 3) :

[化10]

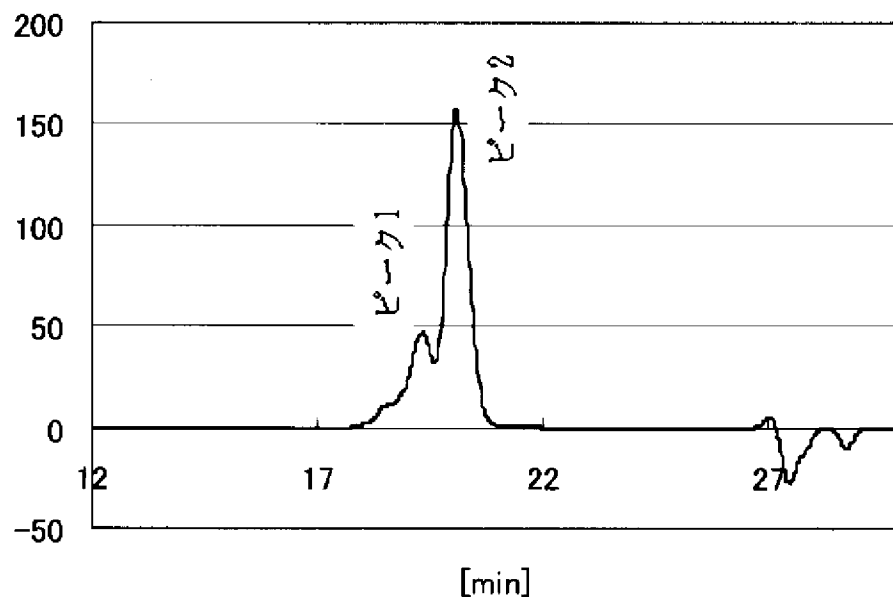


[式(13)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 n 、 m 、 k 及び p は、前記 R^1 、前記 R^2 、前記 R^3 、前記 R^6 、前記 n 、前記 m 、前記 k 及び前記 p とそれぞれ同義であり、 n 、 m と p との差、 k 及び p がそれぞれ2以上の場合には R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^6 はそれぞれ同一でも異なっているもよい。]

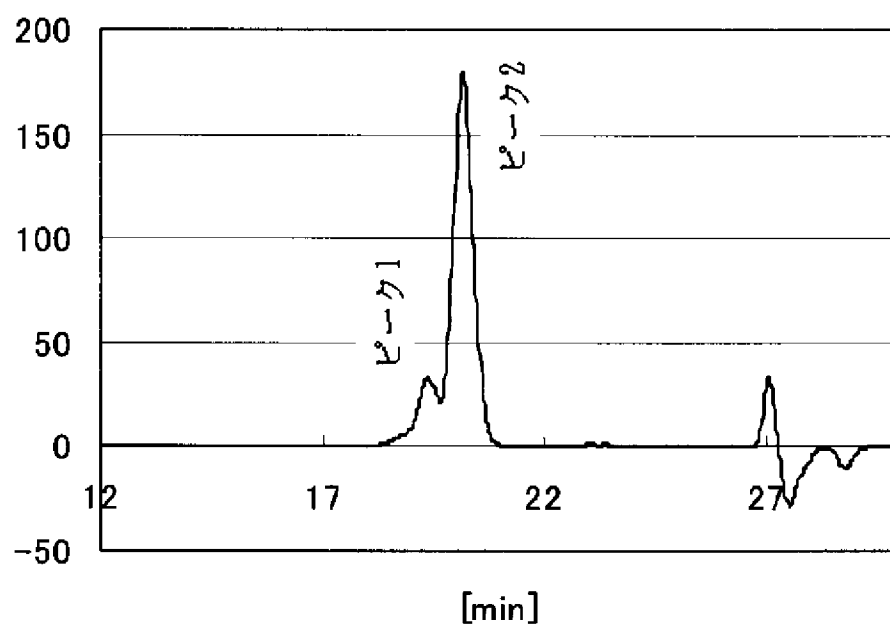
で表わされる基又は水酸基を示し、 q は、3～400の整数を示す。
}

で表されるかご型シルセスキオキサン共重合体。

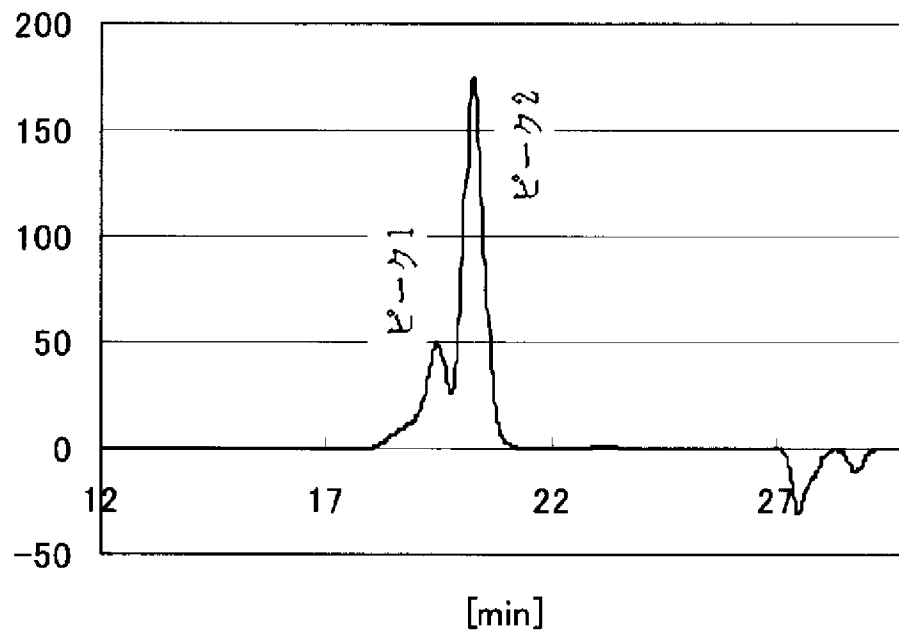
[図1]



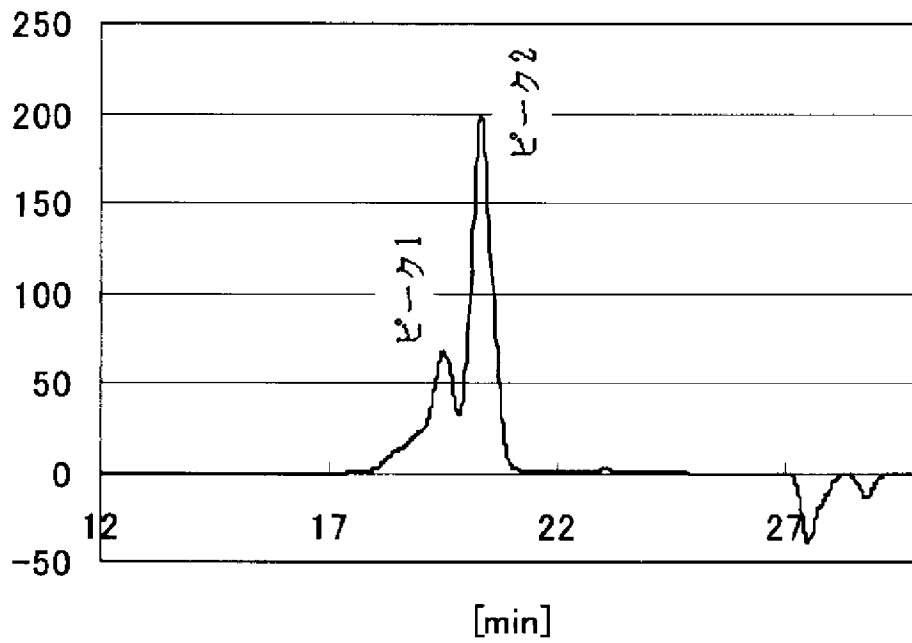
[図2]



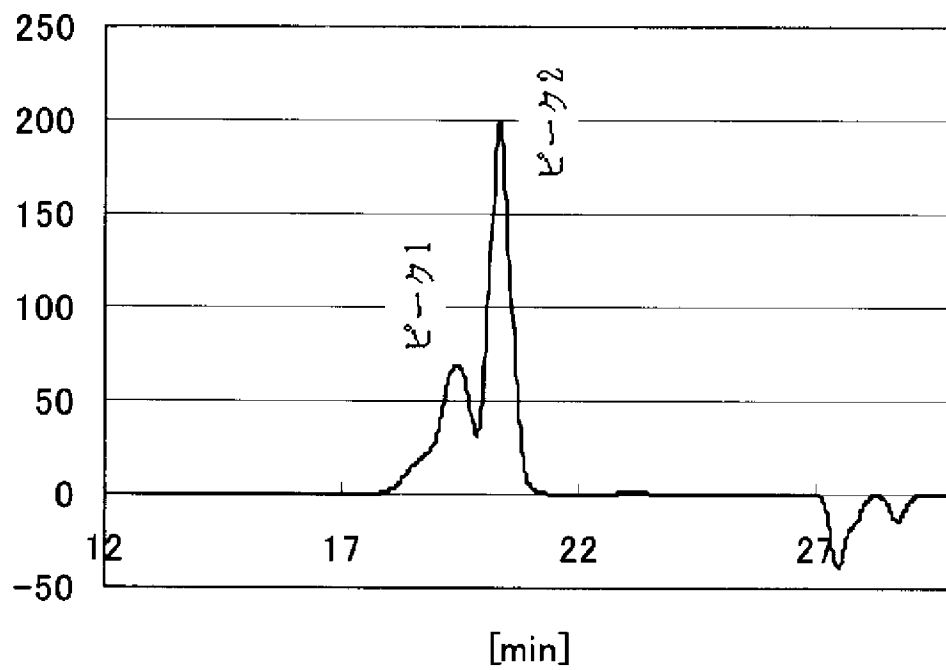
[図3]



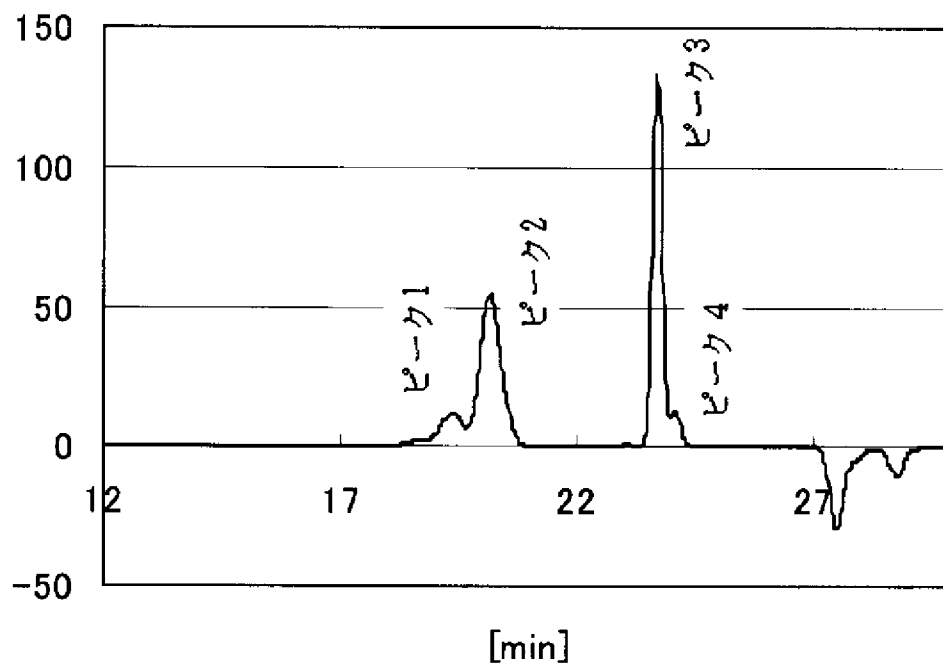
[図4]



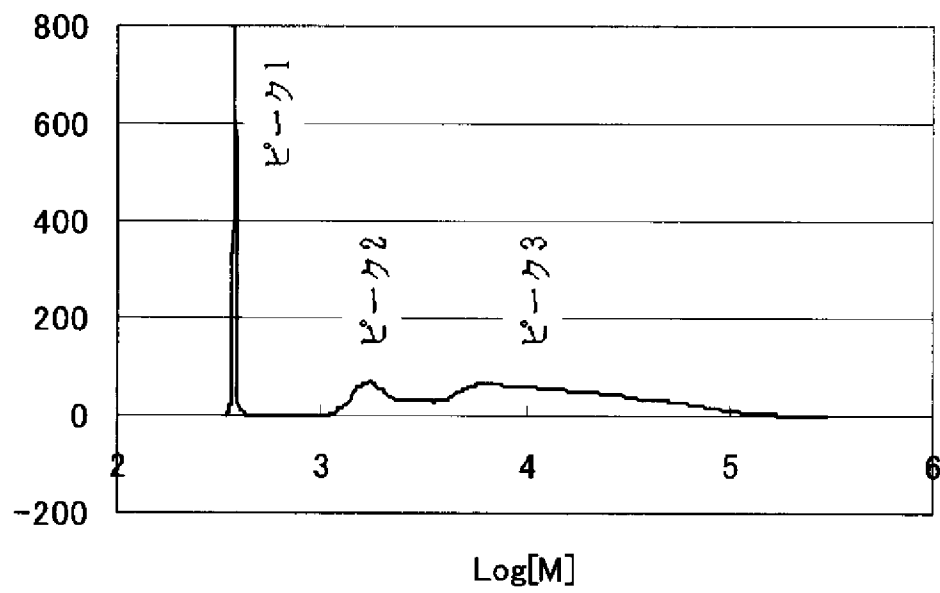
[図5]



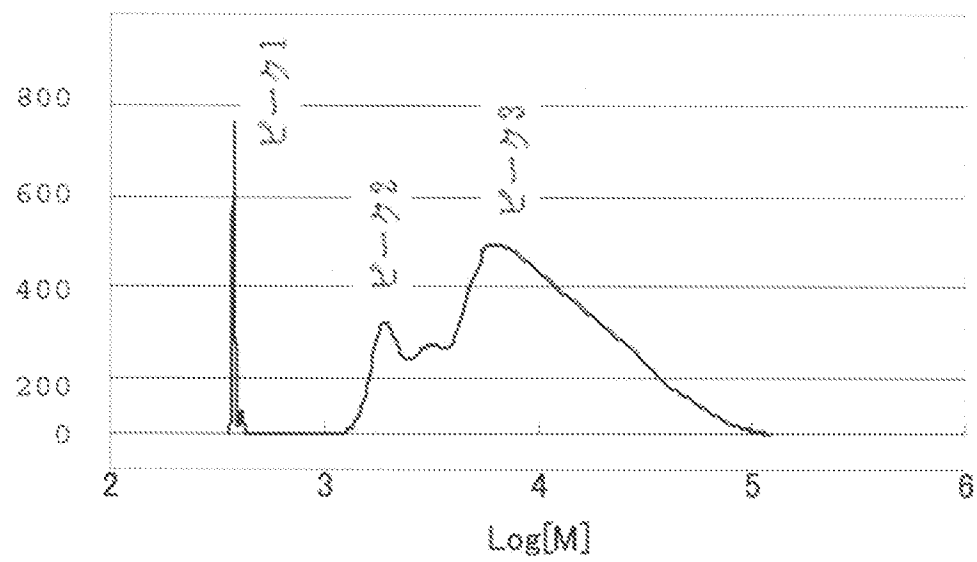
[図6]



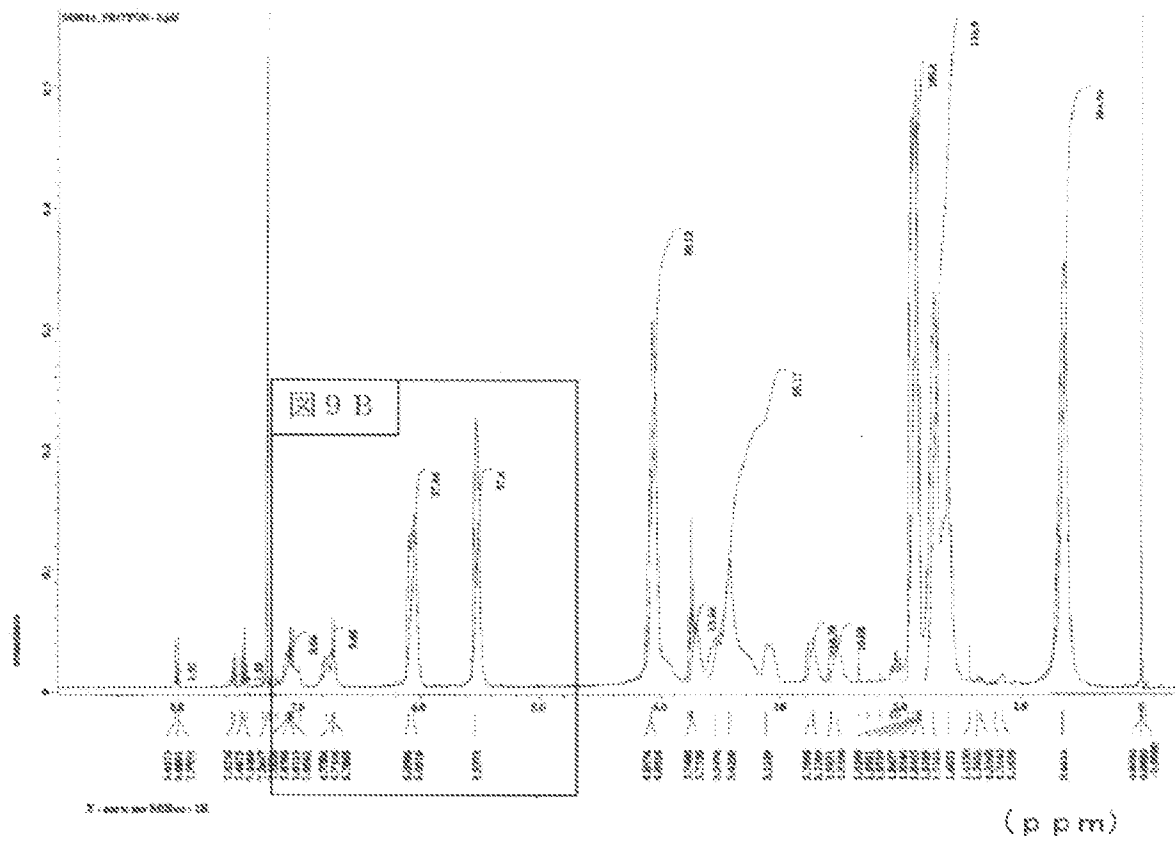
[図7]



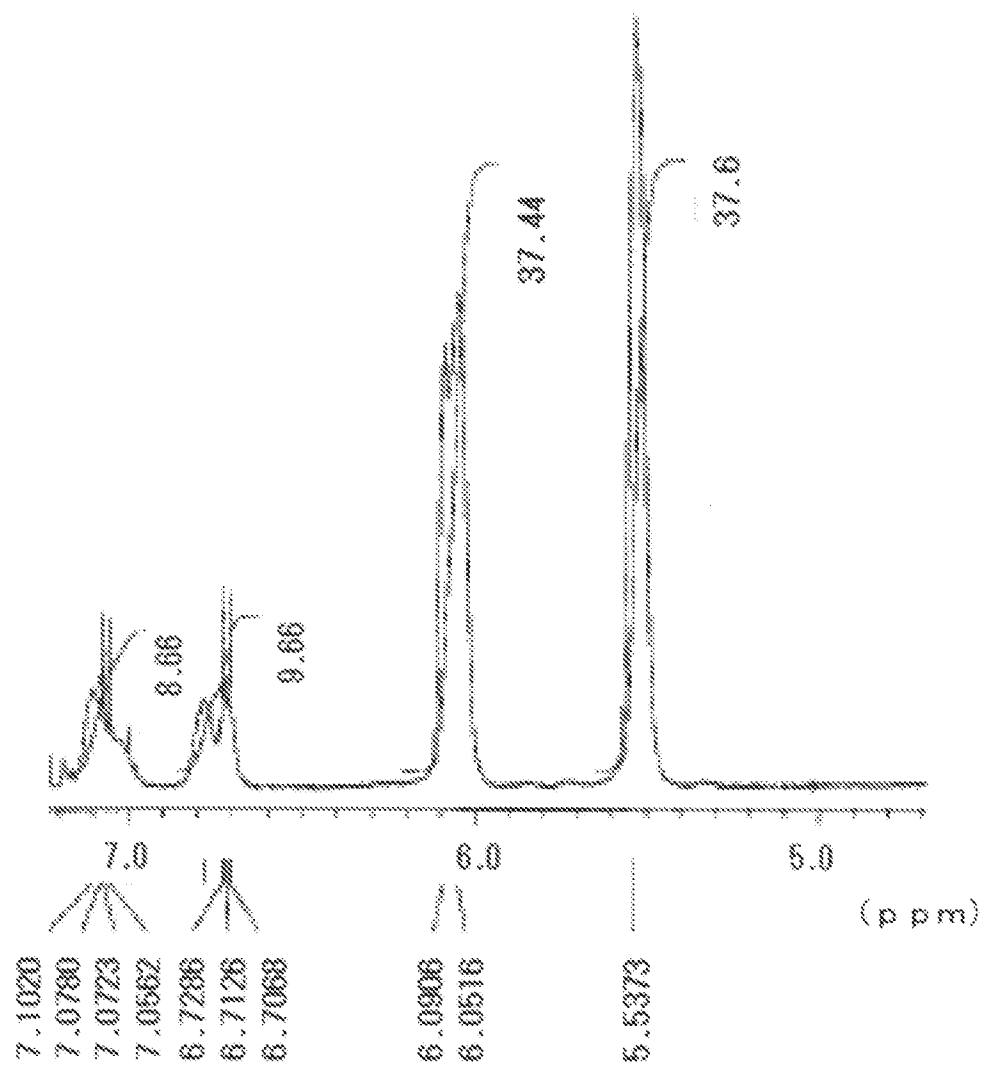
[図8]



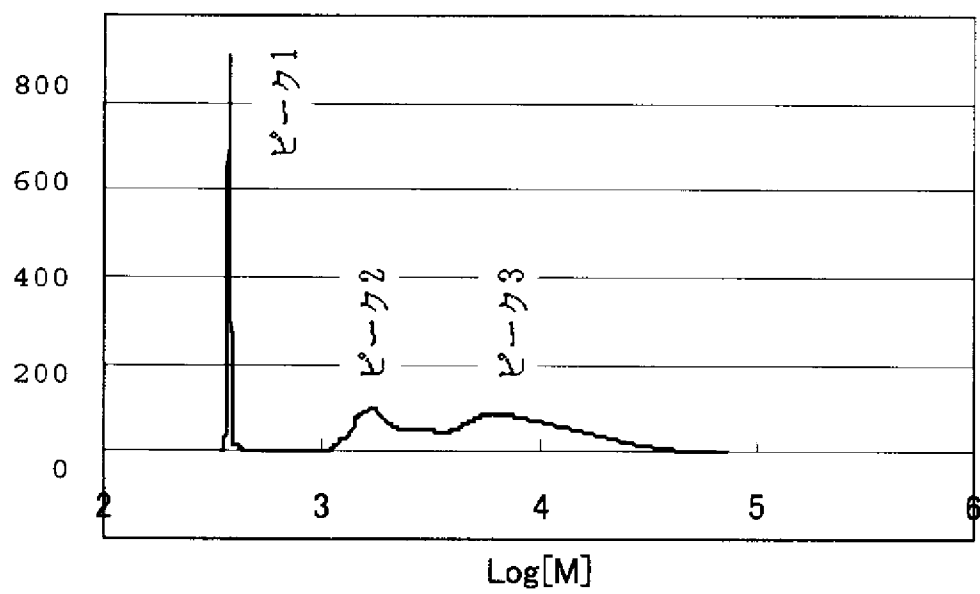
[図9A]



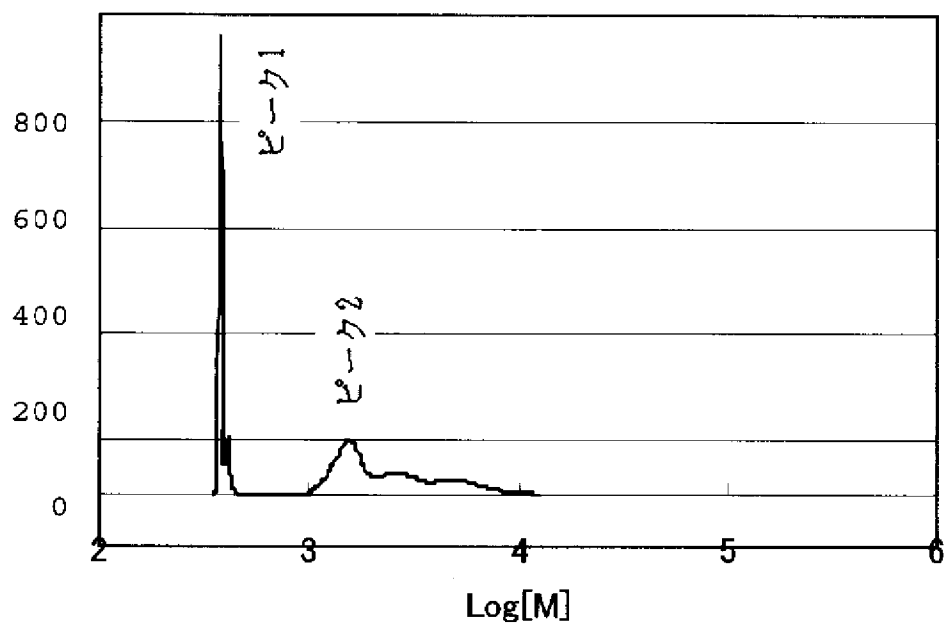
[図9B]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/14(2006.01)i, C07F7/21(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i, C08G59/02(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i

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)

C08G77/00-77/62, C07F7/21, C08G59/00-59/72, C08F30/08, C08F299/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-276501 A (Seiko Epson Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; paragraphs [0087] to [0089]; table 1 & US 2006/0222785 A1 & EP 1708015 A2	1-3 4-7
X A	JP 2009-167325 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), example 4 (Family: none)	3 1-2, 4-7
X A	WO 2009/119253 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), example 4 & TW 201000491 A	3 1-2, 4-7

☒ 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
14 June, 2012 (14.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/125707 A2 (DEGUSSA AG.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims; description, page 10; examples 1 to 2 & DE 102005024815 A	1-7
A	Mui Siang Soh, Adrian U. J. Yap, Alan Sellinger, Effect of chain modifications on the physicomechanical properties of silsesquioxane- based dental nanocomposites, Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials, Vol.85B, No.1, 2008, p.78-86	1-7
A	JP 2004-143449 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; examples & KR 10-2004-0029277 A & CN 1504494 A & TWB 00I338701	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/14(2006.01)i, C07F7/21(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i,
C08G59/02(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/00-77/62, C07F7/21, C08G59/00-59/72, C08F30/08, C08F299/08

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X A	JP 2006-276501 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 10. 12, 特許請求の範囲, [0087]~[0089], [表1] & US 2006/0222785 A1 & EP 1708015 A2	1-3 4-7
X A	JP 2009-167325 A (新日鐵化学株式会社) 2009. 07. 30, [実施例4] (ファミリーなし)	3 1-2, 4-7
X A	WO 2009/119253 A1 (新日鐵化学株式会社) 2009. 10. 01, [実施例4] & TW 201000491 A	3 1-2, 4-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 4 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
A	WO 2006/125707 A2 (DEGUSSA AG) 2006.11.30, 請求の範囲, 明細書第10頁, 実施例1～2 & DE 102005024815 A	1－7
A	Mui Siang Soh, Adrian U. J. Yap, Alan Sellinger, Effect of chain modifications on the physicomechanical properties of silsesquioxane-based dental nanocomposites, Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials, Vol.85B, No.1, 2008, p.78－86	1－7
A	JP 2004-143449 A (新日鐵化学株式会社) 2004.05.20, 特許請求の範囲, [実施例]欄 & KR 10-2004-0029277 A & CN 1504494 A & TWB 00I338701	1－7