



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020400
(43) 공개일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/20 (2006.01) C08F 299/08 (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 77/20 (2013.01)
C08F 299/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7036562

(22) 출원일자(국제) 2023년06월05일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년10월31일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/020903

(87) 국제공개번호 WO 2023/238835
국제공개일자 2023년12월14일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-094443 2022년06월10일 일본(JP)

(71) 출원인
도아고세이가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1코

(72) 발명자
오제키, 나루미
일본, 4550026 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와초, 8, 씨/오 도아고세이가부시키가이샤
이와세, 요시아키
일본, 4550026 아이치, 나고야시, 미나토구, 쇼와초, 8, 씨/오 도아고세이가부시키가이샤

(74) 대리인
특허법인 수

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **실세스퀴옥산 유도체 및 그 제조 방법, 경화성 조성물, 하드 코팅제, 경화물, 하드 코팅 및 기재**

(57) 요약

식(1)로 나타나고, 경화 후에 얻어지는 경화물의 23°C에서의 탄성률이 4.0 GPa를 초과하는 실세스퀴옥산 유도체 및 그 제조 방법, 상기 실세스퀴옥산 유도체와 중합 개시제를 포함하는 경화성 조성물, 상기 경화성 조성물을 포함하는 하드 코팅제, 상기 경화성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물, 상기 하드 코팅제를 경화시켜서 이루어지는 하드 코팅, 상기 하드 코팅을 구비하는 기재. 식(1) 중, u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/70 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

C09D 183/04 (2013.01)

명세서

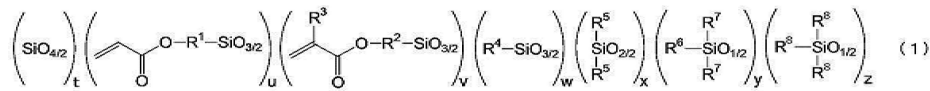
청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 나타나고,

경화 후에 얻어지는 경화물의 23℃에서의 탄성률이 4.0 GPa를 초과하는,
실세스퀴옥산 유도체.

[화학식 1]



[식(1) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기, 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬렌기이고, R³은 탄소 원자수 1~6의 알킬기이며, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기, 탄소 원자수 6~20의 아릴기, 또는 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기이고, R⁶은 에틸렌성 불포화 결합 및 탄소 탄소 삼중 결합의 적어도 한쪽을 가지는 탄소 원자수 2~12의 유기기이며, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기이고, 복수 존재하는 R⁵는 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 복수 존재하는 R⁷은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 복수 존재하는 R⁸은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, R¹~R⁸은 각각 독립적으로, 치환기 또는 할로겐 원자로 구조의 일부가 치환되어 있어도 좋고, t, u, v, w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 0 또는 양의 수이며, u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

경화 수축율이 7.3% 이하인, 실세스퀴옥산 유도체.

청구항 3

제1항에 있어서,

t, x 및 z가 0이고, 또한 0 ≤ y/(u+v+w) ≤ 0.5를 만족시키는, 실세스퀴옥산 유도체.

청구항 4

제1항에 있어서,

t, y 및 z가 0이고, 또한 0 ≤ x/(u+v+w) ≤ 0.5를 만족시키는, 실세스퀴옥산 유도체.

청구항 5

제1항에 있어서,

u 및 v가 각각 독립적으로 양의 수인, 실세스퀴옥산 유도체.

청구항 6

제5항에 있어서,

0 < v/u ≤ 1을 만족시키는, 실세스퀴옥산 유도체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 실세스퀴옥산 유도체와, 중합 개시제를 포함하는, 경화성 조성물.

청구항 8

제7항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는 하드 코팅제.

청구항 9

제7항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물.

청구항 10

제8항에 기재된 하드 코팅제를 경화시켜서 이루어지는 하드 코팅.

청구항 11

제10항에 기재된 하드 코팅을 구비하는 기재.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

R_nSiX_p (n 은 0~3의 정수를 나타내고, p 는 1~4의 정수를 나타내며, $n+p=4$ 이고, R 은 상기 실세스퀴옥산 유도체에 있어서, 규소 원자에 탄소 원자를 통해서 결합하는 기를 나타내며, X 는 가수분해성기를 나타낸다.)로 나타나는 적어도 1종의 유기 규소 화합물을, 유기용매를 사용하여, 상기 유기 규소 화합물이 가지는 가수분해성기의 함계량에 대해서 2몰 당량~30몰 당량의 물을 더하여 가수분해하는 공정을 포함하는, 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 실세스퀴옥산 유도체 및 그 제조 방법, 경화성 조성물, 하드 코팅제, 경화물, 하드 코팅 및 기재(基材)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하드 코팅제는 경도가 요구되는 디스플레이, 케이스 등 다양한 곳에 사용되고 있다. 하드 코팅제에 이용하는 조성물로서는 여러 가지 경화성 조성물이 알려져 있고, 예를 들면 다관능 아크릴레이트가 알려져 있다.

[0003] 유기 수지에 무기 필러를 혼합한 유기-무기 합성조성물, 유기 유닛과 무기 유닛이 나노 오더로 공존 혹은 화학 결합한 유기-무기 하이브리드 재료도 주목받고 있다. 예를 들면, 이러한 유기-무기 하이브리드 재료로서 실세스퀴옥산 유도체가 알려져 있다.

[0004] 하드 코팅층의 형성 방법으로서, 예를 들면 공지의 다양한 도포 방법을 이용하여 기재에 경화성 조성물을 도포한 후, 도포된 경화성 조성물에 자외선 등의 활성 에너지선을 조사해서 경화시키는 점이 알려져 있다. 기재가 필름 형상이면 롤투롤법에 따른 도포 및 경화 방법을 이용할 수 있다. 하드 코팅층의 형성에는 나노임프린트(Nanoimprint)법도 적용할 수 있는 점이 알려져 있다.

[0005] 예를 들면, 일본 특개평 10-030068호 공보에는, 가수분해성기를 가지는 유기 규소 화합물을, 유기용매를 사용하지 않고, 당해 유기 규소 화합물 100 중량부에 대해서 50~5,000 중량부의 물을 더하여 가수분해함으로써 얻을 수 있으며, 수평균 분자량이 500 이상이고, 전체 규소 중에 (메타)아크릴 관능성 치환기를 함유하는 규소 원자를 5~100 몰% 함유하는 동시에, R^1SiX_3 (X 는 수산기, 가수분해성기 및 실록산 잔기 중에서 선택되는 기이고, X 중

적어도 1개는 실록산 잔기이다)으로 나타나는 단위를 30~100 몰% 함유하며, 상기 R^1SiX_3 의 30~80 몰%가 $R^1Si(OH)Y_2$ (Y는 실록산 잔기)로 나타나는 실라놀기를 1개 함유하는 단위인 오르가노폴리실록산 수지를 주성분으로 하는 코팅제 조성물이 개시되어 있다.

발명의 내용

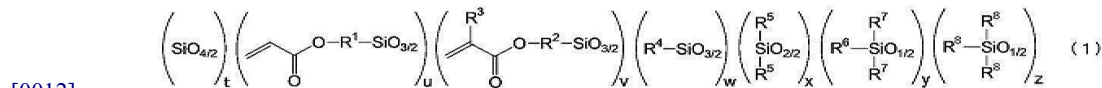
해결하려는 과제

- [0006] 고경도이면서 또한 저경화 수축율의 하드 코팅제 및 실세스퀴옥산 유도체가 요구되고 있다.
- [0007] 일본 특개평 10-030068호 공보에는, 오르가노폴리실록산 수지를 주성분으로 하는 코팅제를, 청정한 플라스틱 성형체, 목재계 제품, 세라믹스, 유리, 금속의 표면에 도공한 후, 고에너지선을 조사해서 (메타)아크릴기를 중합 및 경화시키고, 그 다음, 가열해서 실라놀기를 축합 및 경화시킴으로써, 고경도로 내후성(耐候性) 등이 뛰어난 경화 피막으로 피복된 물품을 얻는 것이 개시되어 있다. 또한, 일본 특개평 10-030068호 공보에 개시된 코팅제 조성물은, 내찰상성(耐擦傷性), 밀착성, 내후성, 난연성, 보존 안정성, 가요성(可撓性)을 가지고, 플라스틱 성형체, 목재계 제품, 세라믹스, 유리, 금속의 표면에 고경도이면서 또한 가요성을 가지는 피막을 형성시킬 수 있는 점이 개시되어 있다. 그러나, 경화 수축율에 관한 기재도 시사도 없다.
- [0008] 본 개시는 상기에 비추어 이루어진 것으로, 저경화 수축율이면서 또한, 경도가 뛰어난 경화물을 제조할 수 있는 실세스퀴옥산 유도체 및 그 제조 방법, 이 실세스퀴옥산 유도체를 포함하는 경화성 조성물 및 이것을 경화해서 이루어지는 경화물, 및 이 실세스퀴옥산 유도체를 포함하는 하드 코팅제, 이것을 경화시켜서 이루어지는 하드 코팅 및 상기 하드 코팅을 구비하는 기재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위한 수단에는, 이하의 양태가 포함된다.
- [0010] <1> 하기 식(1)로 나타나고, 경화 후에 얻어지는 경화물의 23℃에서의 탄성률이 4.0 GPa를 초과하는 실세스퀴옥산 유도체.

[0011] [화학식 1]



- [0013] [식(1) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기, 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬렌기이고, R^3 은 탄소 원자수 1~6의 알킬기이며, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기, 탄소 원자수 6~20의 아릴기, 또는 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기이고, R^6 은 에틸렌성 불포화 결합 및 탄소 탄소 삼중 결합의 적어도 한쪽을 가지는 탄소 원자수 2~12의 유기기이며, R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기이고, 복수 존재하는 R^5 는 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 복수 존재하는 R^7 은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 복수 존재하는 R^8 은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, R^1 ~ R^8 은 각각 독립적으로, 치환기 또는 할로젠 원자로 구조의 일부가 치환되어 있어도 좋고, t, u, v, w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 0 또는 양의 수이며, u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이다.]
- [0014] <2> 경화 수축율이 7.3% 이하인 <1>에 기재된 실세스퀴옥산 유도체.
- [0015] <3> t, x 및 z가 0이고, 또한 $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.5$ 를 만족시키는, <1> 또는 <2>에 기재된 실세스퀴옥산 유도체.
- [0016] <4> t, y 및 z가 0이고, 또한 $0 \leq x/(u+v+w) \leq 0.5$ 를 만족시키는, <1> 또는 <2>에 기재된 실세스퀴옥산 유도체.

- [0017] <5> u 및 v가 각각 독립적으로 양의 수인, <1>~<4>의 어느 하나에 기재된 실세스퀴옥산 유도체.
- [0018] <6> $0 < v / u \leq 1$ 을 만족시키는, <5>에 기재된 실세스퀴옥산 유도체.
- [0019] <7> <1>~<6>의 어느 하나에 기재된 실세스퀴옥산 유도체와 중합 개시제를 포함하는 경화성 조성물.
- [0020] <8> <7>에 기재된 경화성 조성물을 포함하는 하드 코팅제.
- [0021] <9> <7>에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물.
- [0022] <10> <8>에 기재된 하드 코팅제를 경화시켜서 이루어지는 하드 코팅.
- [0023] <11> <10>에 기재된 하드 코팅을 구비하는 기재.
- [0024] <12> R_nSiX_p (n은 0~3의 정수를 나타내고, p는 1~4의 정수를 나타내며, $n+p=4$ 이고, R은 상기 실세스퀴옥산 유도체에 있어서, 규소 원자에 탄소 원자를 통해서 결합하는 기를 나타내며, X는 가수분해성기를 나타낸다.)로 나타나는 적어도 1종의 유기 규소 화합물을, 유기용매를 사용하여, 상기 유기 규소 화합물이 가지는 가수분해성기의 함계량에 대해서 2몰 당량~30몰 당량의 물을 더하여 가수분해하는 공정을 포함하는, <1>~<6>의 어느 하나에 기재된 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법.

발명의 효과

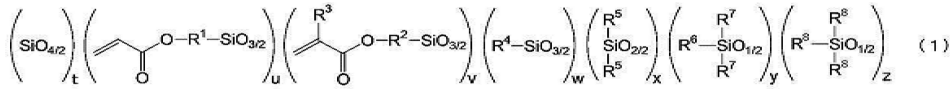
- [0025] 본 개시에 의하면, 저경화 수축율이면서 또한, 경도가 뛰어난 경화물을 제조할 수 있는 실세스퀴옥산 유도체 및 그 제조 방법, 이 실세스퀴옥산 유도체를 포함하는 경화성 조성물 및 이것을 경화시켜서 이루어지는 경화물, 및 이 실세스퀴옥산 유도체를 포함하는 하드 코팅제, 이것을 경화시켜서 이루어지는 하드 코팅 및 상기 하드 코팅을 구비하는 기재를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 개시를 실시하기 위한 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 다만, 본 개시는 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시형태에 있어서, 그 구성 요소(요소 단계 등도 포함한다)는, 특별히 명시한 경우를 제외하고 필수는 아니다. 수치 및 그 범위에 대해서도 마찬가지이며, 본 개시를 제한하는 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서에서 '~'를 이용하여 나타난 수치 범위에는, '~'의 전후에 기재되는 수치가 각각 최소치 및 최대치로서 포함된다.
- [0028] 본 명세서 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에서, 하나의 수치 범위로 기재된 상한치 또는 하한치는, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한치 또는 하한치로 치환되어도 좋다. 또한, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에서, 그 수치 범위의 상한치 또는 하한치는 실시예에 나타나 있는 수치로 치환되어도 좋다.
- [0029] 또한, 본 명세서에서 2 이상의 바람직한 양태의 조합은 더욱 바람직한 양태이다.
- [0030] 본 명세서에 있어서, 식(1) 중의 $R^1 \sim R^8$ 은, 각각 독립적으로 치환기 또는 할로젠 원자로 구조의 일부가 치환되어 있어도 좋다. 예를 들면, $R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 비닐기, 에폭시기, 옥세타닐기, 수산기, 아미노기, 알킬 아미노기, 아릴 아미노기, 아랄킬 아미노기, 암모늄기, 티올기, 이소시아누레이트기, 우레이도기, 이소시아네이트기, 카르복시기, 산무수물기 또는 할로젠 원자로 구조의 일부가 치환되어 있어도 좋다.
- [0031] 식(1) 중의 $R^1 \sim R^8$ 은, 각각 독립적으로 무치환이어도 좋고, 예를 들면, $R^1 \sim R^3$ 또는 $R^6 \sim R^8$ (바람직하게는, $R^1 \sim R^3$ 및 $R^6 \sim R^8$)은 무치환이어도 좋다.
- [0032] [실세스퀴옥산 유도체]
- [0033] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는, 하기 식(1)로 나타나고, 경화 후에 얻어지는 경화물의 23℃에서의 탄성률이 4.0 GPa를 초과한다.

[0034] [화학식 2]

[0035]



[0036]

[식(1) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기, 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬렌기이고, R³은 탄소 원자수 1~6의 알킬기이며, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기, 탄소 원자수 6~20의 아릴기, 또는 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기이고, R⁶은 에틸렌성 불포화 결합 및 탄소 탄소 삼중 결합의 적어도 한쪽을 가지는 탄소 원자수 2~12의 유기기이며, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기이고, 복수 존재하는 R⁵는 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 복수 존재하는 R⁷은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 복수 존재하는 R⁸은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋으며, R¹~R⁸은 각각 독립적으로, 치환기 또는 할로겐 원자로 구조의 일부가 치환되어 있어도 좋고, t, u, v, w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 0 또는 양의 수이며, u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이다.]

[0037]

상술한 바와 같이, 종래의 실세스퀴옥산 유도체는, 그 경화물의 경도 및/또는 경화 수축율이 충분하지 않았다.

[0038]

본 발명자가 열심히 검토한 결과, 상기 구성을 채택함으로써, 저경화 수축율이면서 또한 경도가 뛰어난 경화물을 제조할 수 있는 실세스퀴옥산 유도체를 제공할 수 있다는 점을 발견하였다.

[0039]

상기 식(1)에서의 u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이고, 또한 유기 규소 화합물이 가지는 가수분해성기의 함계량에 대해서 2몰 당량~30몰 당량의 물을 더하여 가수분해함으로써, 경화 후에 적당한 가교 구조를 얻을 수 있고, 그렇기 때문에, 저경화 수축이면서 또한 경도가 뛰어난 경화물을 제조할 수 있다고 추정하고 있다.

[0040]

또한, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는, 저장 안정성 및 자외선(이하, UV라고도 칭한다.) 등의 활성 에너지선 경화성도 뛰어나다.

[0041]

(경화물의 탄성률)

[0042]

본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 경화 후에 얻어지는 경화물의 23℃에서의 탄성률이 4.0 GPa를 초과하고, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 경화시의 컬 억제성의 관점에서, 4.1 GPa를 초과하는 것이 바람직하고, 4.1 GPa 초과 9.0 GPa 이하인 것이 보다 바람직하며, 4.15 GPa 이상 8.0 GPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 4.20 GPa 이상 7.0 GPa 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0043]

본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 경화물의 23℃에서의 탄성률 측정 방법은 이하와 같다. 또한, 본 개시에 있어서, 경도가 뛰어난 경화물을 제조할 수 있는 실세스퀴옥산 유도체란, 실세스퀴옥산 유도체의 경화물의 탄성률이 뛰어난 것을 의미한다.

[0044]

< 광경화성 코팅제의 조제 >

[0045]

측정하는 실세스퀴옥산 유도체 1 질량부에 대해서, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 0.03 질량부, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 1 질량부를 첨가하고, 혼합물을 자전 공전 믹서로 교반함으로써 광경화성 코팅제를 조제한다.

[0046]

< 광경화막의 제작 >

[0047]

TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름에, No. 20의 바 코터를 이용하여 광경화성 코팅제를 도포한 후, 도포된 광경화성 코팅제를 60℃에서 10분간 건조한 후에 이하의 조건으로 자외선을 조사하여 경화시켜서, 광경화막을 제작한다. 상기 도포 조건이면, 막 두께는 약 10 μm이다.

[0048]

-자외선 조사 조건-

[0049]

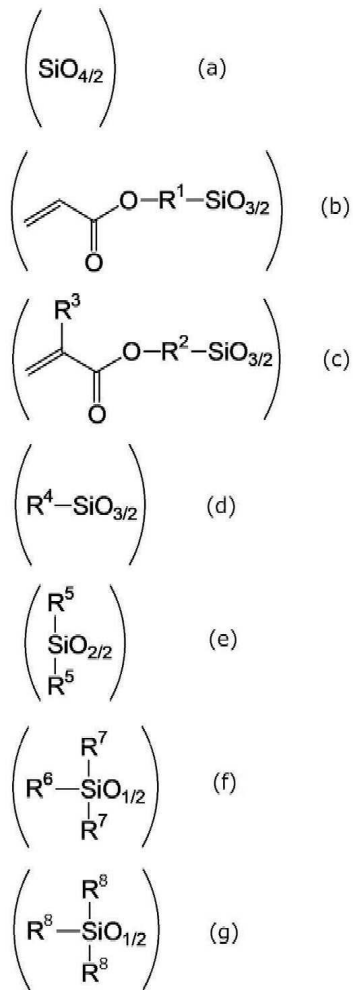
램프: 고압 수은등(아이그래픽스(주) 제조 ECS-4011GX)

[0050]

램프 높이: 10 cm

- [0051] 컨베이어 속도: 5.75 m/min
- [0052] 1 패스당 적산 광량: 360 mJ/cm^2 (UV-A, EIT사 제조 UV POWER PUCK II의 측정값)
- [0053] 분위기: 대기중
- [0054] 패스 회수: 10회
- [0055] <탄성률 측정>
- [0056] 얻어진 광경화막을 이용하여 나노인덴터(Agilent Technologies사 제조, Nano Indenter G200, 베르코비치 (Berkovich) 압자 사용)에 의해서, 23℃에서, 변형 속도 0.05/s로 압입 경도를 측정한다. 압입 깊이 500 nm~800 nm의 모듈러스(Modulus)값을 평균하여, 탄성률을 산출한다.
- [0057] (경화 수축율)
- [0058] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 경화 수축율은, 경도 및 경화시의 컬 억제성의 관점에서, 7.3% 이하인 것이 바람직하고, 7.0% 이하인 것이 보다 바람직하며, 6.6% 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 경화 수축율의 하한치는 0%이다.
- [0059] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 경화 수축율의 측정 방법은 이하와 같다.
- [0060] <밀도 측정>
- [0061] 측정하는 실세스퀴옥산 유도체에 대해서, JIS K0061-7(2001)에 따라서 밀도를 측정한다.
- [0062] <광경화성 조성물의 제작>
- [0063] 측정하는 실세스퀴옥산 유도체 1 질량부에 대해서, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 0.03 질량부를 첨가하고, 혼합물을 자전 공전 믹서로 교반함으로써 광경화성 조성물을 각각 조제한다.
- [0064] <광경화물의 제작>
- [0065] 이형 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 위의 실리콘제 형틀에 광경화성 조성물을 흘려 넣고, 이형 PET 필름을 중첩시켜서 그것들을 유리판에 끼워서 고정된 후, 이하의 조건으로 자외선을 조사하여 경화시켜서, 광경화물을 제작한다.
- [0066] -자외선 조사 조건-
- [0067] 램프: 고압 수은등(아이그래픽스(주) 제조 ECS-4011GX)
- [0068] 램프 높이: 10 cm
- [0069] 컨베이어 속도: 5.75 m/min
- [0070] 1 패스당 적산 광량: 360 mJ/cm^2 (UV-A, EIT사 제조 UV POWER PUCK II의 측정값)
- [0071] 분위기: 대기중
- [0072] 패스 회수: 20회
- [0073] <광경화물의 밀도 측정>
- [0074] 광경화물에 대해서, JIS K0061-8(2001)에 따라서 밀도를 측정한다.
- [0075] <경화 수축율의 산출>
- [0076] (경화물 밀도-경화 전 밀도)/경화 전 밀도 X 100에 근거하여 산출한다.
- [0077] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체가 포함할 수 있는 각 구성 단위를, 이하와 같이 구성 단위 (a)~(g) 로 칭한다.

[0078] [화학식 3]



[0079]

[0080] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서는, 식(1) 중에서, t, u, v, w, x, y 및 z는 각각 독립적으로 0 또는 양의 수이고, u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이다. 즉, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는, 상기 구성 단위 (a)~(g) 중, 구성 단위 (b) 및 구성 단위 (c)가 적어도 한쪽을 포함하고, 필요에 따라서 구성 단위 (a), 구성 단위 (d), 구성 단위 (e), 구성 단위 (f) 및 구성 단위 (g)의 적어도 1개를 포함해도 좋다.

[0081] 식(1)에서의 t, u, v, w, x, y 및 z는 구성 단위 (a)~(g)의 몰비를 나타낸다. 또한, 식(1)에 있어서, t, u, v, w, x, y 및 z는, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체가 포함할 수 있는 구성 단위 (a)~(g)의 상대적인 몰비를 나타낸다. 몰비는 예를 들면, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 NMR(핵자기 공명) 분석치로부터 구할 수 있다. 또한, 실세스퀴옥산 유도체의 각 원료의 반응률이 분명할 때, 또는 수율이 100%일 때에는, 그 원료의 투입량으로부터 구할 수 있다.

[0082] 예를 들면, 실세스퀴옥산 유도체의 각 구성 단위의 몰비에 대해서는, 중클로로포름 등에 용해한 시료에 대해서 ¹H-NMR 분석을 실시하고, 필요에 따라서 추가로 ²⁹Si-NMR 분석도 실시하여 산출해도 좋다.

[0083] 알칼리 등으로 구성 단위로 분해하여 구성 단위의 비율 등으로부터 원래의 실세스퀴옥산 유도체 구조를 추정해도 좋다.

[0084] 필요에 따라서, 질량 분석, IR(적외 흡수 분광) 분석 등 공지的方法을 조합하여 실세스퀴옥산 유도체의 각 구성 단위의 몰비를 구해도 좋다.

[0085] 식(1)에서의 구성 단위 (b)~(g)의 각각에 대해서는, 1종뿐이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다. 또한, 식(1)에서의 배열 순서는 구성 단위의 조성을 나타내는 것으로, 실세스퀴옥산 유도체의 배열 순서를 의미하는 것은 아니다. 따라서, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위의 축합 형태는, 반드시 식(1)의 배열순서 대로

가 아니어도 좋다.

- [0086] 이하, 구성 단위 (a)~(g)의 상세에 대해서 설명한다.
- [0087] (구성 단위 (a))
- [0088] 구성 단위 (a)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 4개(산소 원자로서 2개) 구비하는 Q단위이다. 또한, Q단위란, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 4개 가지는 단위를 의미한다.
- [0089] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (a)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (a)의 몰비($t/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 실세스퀴옥산 유도체의 점도 및 경화물로 했을 때의 경도의 관점에서, 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이하인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 더욱 바람직하다. 여기서, 몰비가 0인 것은, 해당하는 구성 단위를 포함하지 않는 것을 의미하고, 이하, 동일한 것을 의미한다.
- [0090] (구성 단위 (b))
- [0091] 구성 단위 (b)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 3개(산소 원자로서 1.5개) 구비하고, R^1 을 통해서 아크릴로일 옥시기가 규소 원자에 결합하는 T단위이다. 또한, T단위란 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 3개 가지는 단위를 의미한다.
- [0092] 구성 단위 (b)에 있어서, R^1 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기, 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬렌기이다. R^1 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.
- [0093] 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 2~4의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하며, 프로필렌기인 것이 더욱 바람직하다. 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기는 직쇄여도 좋고, 분기를 가지고 있어도 좋다.
- [0094] 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기는 탄소 원자수 3~6의 시클로 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 4~6의 시클로 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기는 분기를 가지고 있어도 좋다.
- [0095] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (b)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (b)의 몰비($u/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, 0.2~0.99인 것이 바람직하고, 0.3~0.9인 것이 보다 바람직하며, 0.3~0.7인 것이 더욱 바람직하고, 0.45~0.65인 것이 특히 바람직하다.
- [0096] 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (b)의 몰비는 0이어도 좋다.
- [0097] 또한, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, $u > v$ 를 만족시키는 것이 바람직하고, 구성 단위 (b)의 몰비($u/(t+u+v+w+x+y+z)$) > 구성 단위 (c)의 몰비($v/(t+u+v+w+x+y+z)$) + 0.05를 만족시키는 것이 보다 바람직하며, 구성 단위 (b)의 몰비($u/(t+u+v+w+x+y+z)$) > 구성 단위 (c)의 몰비($v/(t+u+v+w+x+y+z)$) + 0.10을 만족시키는 것이 특히 바람직하다.
- [0098] (구성 단위 (c))
- [0099] 구성 단위 (c)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 3개(산소 원자로서 1.5개) 구비하고, R^2 를 통해서, 수소 원자가 R^3 으로 치환된 아크릴로일옥시기(메타크릴로일옥시기 등)가 규소 원자에 결합하는 T단위이다.
- [0100] 구성 단위 (c)에 있어서, R^2 는, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 3~10의 시클로 알킬렌기, 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬렌기이다. R^2 의 바람직한 양태는 구성 단위 (b)에서의 R^1 과 동일하다.
- [0101] 구성 단위 (c)에 있어서, R^3 은 탄소 원자수 1~6의 알킬기이다. 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 및 헥실기를 들 수 있고, 메틸기 및 에틸기가 바람직하며, 메틸기가

보다 바람직하다.

- [0102] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (c)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (c)의 몰비($v/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, 0~0.8인 것이 바람직하고, 0.05~0.7인 것이 보다 바람직하며, 0.2~0.7인 것이 더욱 바람직하고, 0.35~0.55인 것이 특히 바람직하다.
- [0103] 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (c)의 몰비는 0이어도 좋다.
- [0104] 식(1)에 있어서, u 및 v의 적어도 어느 1개는 양의 수이고, 경화물로 했을 때의 경도의 관점에서, u 및 v는 각각 독립적으로 양의 수인 것이 바람직하다.
- [0105] 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (b) 및 구성 단위 (c)의 합계 몰비($(u+v)/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성, UV 등의 활성 에너지선 경화성 및 점도의 관점에서, 0.3~1인 것이 바람직하고, 0.5~1인 것이 보다 바람직하며, 0.7~1인 것이 더욱 바람직하고, 0.9~1인 것이 특히 바람직하다.
- [0106] (구성 단위 (d))
- [0107] 구성 단위 (d)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 3개(산소 원자로서 1.5개) 구비하고, R^4 가 규소 원자에 결합하는 T단위이다.
- [0108] 구성 단위 (d)에 있어서, R^4 는, 수소 원자, 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기, 탄소 원자수 6~20의 아릴기, 또는 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기이다.
- [0109] 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기는 직쇄여도 좋고, 분기를 가지고 있어도 좋다. 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기는 탄소 원자수 1~10의 포화 또는 불포화의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1~10의 포화 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0110] 탄소 원자수 1~10의 포화 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 및 데실기 등을 들 수 있다. 내열성 및 경화물의 경도의 관점에서는, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0111] 탄소 원자수 1~10의 불포화 알킬기로서는, 예를 들면, 비닐기, 2-프로펜일기, 에틸닐기 등을 들 수 있다.
- [0112] 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기는 분기를 가지고 있어도 좋다. 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기는, 탄소 원자수 4~6의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0113] 탄소 원자수 6~20의 아릴기는, 탄소 원자수 6~10의 아릴기인 것이 바람직하다.
- [0114] 탄소 원자수 6~20의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 페닐기의 수소 원자의 하나 이상이 탄소 원자수 1~10의 알킬기로 치환된 기, 및 나프틸기를 들 수 있다. 내열성 및 경화물의 경도의 관점에서는 페닐기가 바람직하다.
- [0115] 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기는, 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기인 것이 바람직하다.
- [0116] 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~10의 알킬기의 수소 원자의 하나가 페닐기 등의 아릴기로 치환된 기 등을 들 수 있다. 예를 들면, 벤질기 및 페네틸기 등을 들 수 있고, 내열성 및 경화물의 경도의 관점에서는 벤질기가 바람직하다.
- [0117] R^4 로 나타나는 구조의 일부가 치환기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있는 경우, R^4 로서는, 예를 들면, 3-글리시독시프로필기, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기, 3-(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시프로필기, 3-히드록시프로필기, 3-아미노프로필기, 3-디메틸아미노프로필기, 3-히드록시프로필기, 3-아미노프로필기의 염산염, 3-디메틸아미노프로필기의 염산염, p-스티릴기, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기, N-페닐-3-아미노프로필기, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필기의 염산염, 3-우레이도프로필기, 3-메르캅토프로필기, 3-이소시아네이트프로필기, 3-카르복시프로필기 및 3-클로로프로필기를 들 수 있다.
- [0118] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (d)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (d)의 몰비($w/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화물로 했을 때의 경도의 관점에서, 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이하인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 더욱 바람직하다.
- [0119] (구성 단위 (e))

- [0120] 구성 단위 (e)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 2개(산소 원자로서 1개) 구비하고, 2개의 R^5 가 규소 원자에 결합하는 D단위이다. 또한, D단위란, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 2개 가지는 단위를 의미한다.
- [0121] 구성 단위 (e)에 있어서, R^5 는, 수소 원자, 탄소 원자수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기, 탄소 원자수 3~8의 포화 또는 불포화의 시클로 알킬기, 탄소 원자수 6~20의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~20의 아랄킬기이다. 구성 단위 (d)에 있어서, 복수 존재하는 R^5 는 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. R^5 의 바람직한 양태는 구성 단위 (d)에서의 R^4 와 동일하다.
- [0122] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (e)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (e)의 몰비($x/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화물로 했을 때의 경도의 관점에서, 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.025 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.005 이하인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 경화 수축율 및 내굴곡성의 관점에서, x는 양의 수인 것이 바람직하고, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (e)의 몰비($x/(t+u+v+w+x+y+z)$)는 0.005 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.025 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0123] (구성 단위 (f))
- [0124] 구성 단위 (f)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 1개(산소 원자로서 0.5개) 구비하고, 1개의 R^6 및 2개의 R^5 가 규소 원자에 결합하는 M단위이다. 또한, M단위란, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 1개 가지는 단위를 의미한다.
- [0125] 구성 단위 (f)에 있어서, R^6 은, 에틸렌성 불포화 결합 및 탄소 탄소 삼중 결합의 적어도 한쪽을 가지는 탄소 원자수 2~12의 유기기이다.
- [0126] 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 탄소 원자수 2~12의 유기기로서는, 예를 들면, 비닐기, 오르토스티릴기, 메타스티릴기, 파라스티릴기, 아크릴로일옥시메틸기, 메타크릴로일옥시메틸기, 2-아크릴로일옥시에틸기, 2-메타크릴로일옥시에틸기, 3-아크릴로일옥시프로필기, 3-메타크릴로일옥시프로필기, 8-아크릴로일옥시옥틸기, 8-메타크릴로일옥시옥틸기, 1-프로펜일기, 2-프로펜일기, 1-메틸에테닐기, 1-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 4-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1-페닐에테닐기, 2-페닐에테닐기, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 3-부티닐기, 1-펜티닐기, 4-펜티닐기, 3-메틸-1-부티닐기 및 페닐부티닐기를 들 수 있다. 경화물로 했을 때의 경도의 관점에서, 비닐기, 2-프로펜일기, 오르토스티릴기, 메타스티릴기 또는 파라스티릴기가 바람직하고, 비닐기가 보다 바람직하다.
- [0127] 구성 단위 (f)에 있어서, R^7 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기이다. 구성 단위 (f)에 있어서, 복수 존재하는 R^7 은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다.
- [0128] 탄소 원자수 1~10의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 및 데실기 등을 들 수 있다. 내열성 및 경화물의 경도의 관점에서는, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0129] 탄소 원자수 6~10의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 페닐기의 수소 원자의 하나 이상이 탄소 원자수 1~4의 알킬기로 치환된 기, 및 나프틸기를 들 수 있다. 내열성 및 경화물의 경도의 관점에서는 페닐기가 바람직하다.
- [0130] 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~4의 알킬기의 수소 원자의 하나가 페닐기 등의 아릴기로 치환된 기 등을 들 수 있다. 예를 들면, 벤질기 및 페네틸기 등을 들 수 있고, 내열성 및 경화물의 경도의 관점에서는 벤질기가 바람직하다.
- [0131] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (f)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (f)의 몰비($y/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, 0.5 이하인 것이 바람직하고, 0.3 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.1 이하인 것이 더욱 바람직하다. 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (f)의 몰비($y/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 0이어도 좋고, 0.001 이상이어도 좋다.
- [0132] (구성 단위 (g))

- [0133] 구성 단위 (g)는, 규소 원자 1개에 대해서 $O_{1/2}$ 를 1개(산소 원자로서 0.5개) 구비하고, 3개의 R^8 이 규소 원자에 결합하는 M단위이다.
- [0134] 구성 단위 (g)에 있어서, R^8 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~10의 아랄킬기이다. 구성 단위 (g)에 있어서, 복수 존재하는 R^8 은 서로 동일해도 좋고 달라도 좋다. R^8 의 바람직한 양태는 구성 단위 (f)에서의 R^7 과 동일하다.
- [0135] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서의 구성 단위 (g)의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전체 구성 단위에서 차지하는 구성 단위 (g)의 몰비($z/(t+u+v+w+x+y+z)$)는, 경화물로 했을 때의 경도의 관점에서, 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이하인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 더욱 바람직하다.
- [0136] (그 외의 구성 단위 (h))
- [0137] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는, 추가로 Si를 포함하지 않는 구성 단위로서 ($R^9O_{1/2}$)를 포함하고 있어도 좋다 (이하, 구성 단위 (h)라고도 칭한다).
- [0138] 여기서, R^9 는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기이다. 탄소 원자수 1~6의 알킬기는, 지방족기 및 지환족기의 어느 하나여도 좋고, 또한, 직쇄상 및 분기상의 어느 하나여도 좋다. 탄소 원자수 1~6의 알킬기의 구체적인 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 및 헥실기를 들 수 있다.
- [0139] 구성 단위 (h)는, 후술하는 규소 화합물에 포함되는 가수분해성기인 알콕시기, 또는 반응 용매에 포함되는 알코올이 규소 화합물의 가수분해성기와 치환하여 생성한 알콕시기이고, 가수분해 또는 중축합하지 않고 분자 내에 잔존한 것이어도 좋으며, 혹은, 가수분해 후, 중축합하지 않고 분자 내에 잔존한 수산기여도 좋다.
- [0140] 식(1) 중, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, t, x 및 z는 0이고, 또한 w 및 y는 각각 독립적으로, 0 또는 양의 수인 것이 바람직하며, t, w, x, y 및 z는 0인 것이 보다 바람직하다. 또한, 식(1) 중, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하고, $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.3$ 을 만족시키는 것이 보다 바람직하며, $0 \leq y/(u+v+w) \leq 0.1$ 을 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0141] 또는, 식(1) 중, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, t, y 및 z는 0이고, 또한 w 및 x는 각각 독립적으로, 0 또는 양의 수인 것이 바람직하다. 또한, 식(1) 중, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, $0 \leq x/(u+v+w) \leq 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하고, $0 \leq x/(u+v+w) \leq 0.3$ 을 만족시키는 것이 보다 바람직하며, $0 \leq x/(u+v+w) \leq 0.1$ 을 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0142] 식(1) 중, 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 경화성의 관점에서, u 및 v는 각각 독립적으로 양의 수인 것이 바람직하다.
- [0143] 또한, u 및 v는 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 UV 등의 활성 에너지선 경화성의 관점에서, $0 < v/u \leq 1$ 을 만족시키는 것이 바람직하고, $0.1 \leq v/u \leq 1$ 을 만족시키는 것이 보다 바람직하며, $0.2 \leq v/u \leq 1$ 을 만족시키는 것이 더욱 바람직하고, $0.3 \leq v/u \leq 1$ 을 만족시키는 것이 특히 바람직하다.
- [0144] (실세스퀴옥산 유도체의 중량 평균 분자량)
- [0145] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 중량 평균 분자량(이하, 'Mw'라고도 칭한다.)은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 300~30,000이어도 좋으며, 500~15,000이어도 좋고, 700~10,000이어도 좋으며, 1,000~5,000이어도 좋다.
- [0146] 또한, 본 개시에서의 Mw는, GPC(겔 침투 크로마토그래피)에 의해 측정된 분자량을 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용하여 환산한 값을 의미한다. Mw의 측정 조건으로서는, 예를 들면, 후술하는 [실시예]에서의 측정 조건을 이용할 수 있다.
- [0147] (실세스퀴옥산 유도체의 점도)
- [0148] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체에서는, 25℃에서의 점도는, 10 mPa·s~50,000 mPa·s인 것이 바람직하고, 100 mPa·s~40,000 mPa·s인 것이 보다 바람직하며, 1,000 mPa·s~30,000 mPa·s인 것이 더욱 바람직하고, 2,000

mPa · s~20,000 mPa · s인 것이 특히 바람직하다.

- [0149] 또한, 본 개시에서 25℃에서의 점도란, E형 점도계(콘플레이트형 점도계. 예를 들면, 도키 산업(주) 제조 TVE22H형 점도계)를 사용하여 측정된 값을 의미한다.
- [0150] (실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법)
- [0151] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법은 국제 공개 2013/031798호 등에서 폴리실록산의 제조 방법으로서 상세하게 개시되어 있다.
- [0152] 그 중에서도, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법은, R_nSiX_p (n은 0~3의 정수를 나타내고, p는 1~4의 정수를 나타내며, $n+p=4$ 이고, R은 상기 실세스퀴옥산 유도체에서 규소 원자에 탄소 원자를 통해서 결합하는 기를 나타내며, X는 가수분해성기를 나타낸다.)로 나타나는 적어도 1종의 유기 규소 화합물을, 유기용매를 사용하여, 상기 유기 규소 화합물이 가지는 가수분해성기의 합계량에 대해서 2몰 당량~30몰 당량의 물을 더하여 가수분해하는 공정(이하, '가수분해 공정'이라고도 한다.)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0153] R로서는 상기 실세스퀴옥산 유도체에서의 규소 원자에 탄소 원자를 통해서 결합하는 기($H_2C=CHCOO-R^1$ -, $H_2C=C(R^3)COO-R^2$ - 및 R^4-R^8 등)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0154] X는 알콕시기, 실릴옥시기 또는 할로겐 원자를 바람직하게 들 수 있고, 알콕시기 또는 실릴옥시기를 보다 바람직하게 들 수 있다.
- [0155] 가수분해 공정에 있어서는, 상기 유기 규소 화합물의 가수분해뿐만 아니라, 상기 유기 규소 화합물 및 필요에 따라서 다른 규소 화합물의 가수분해 및 중축합 반응을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0156] 또한, 가수분해 공정에 있어서는, 상기 유기 규소 화합물 및 필요에 따라서 다른 규소 화합물의 가수분해 및 중축합 반응을 실시하여 중간 생성물인 실세스퀴옥산 유도체를 얻은 후, 얻어진 중간 생성물과, 상기 유기 규소 화합물 등과의 가수분해 및 중축합 반응을 추가로 실시해도 좋다.
- [0157] 상술한 바와 같이 중간 생성물을 얻는 경우, 상기 유기 규소 화합물 및 필요에 따라서 다른 규소 화합물의 가수분해 및 중축합 반응을 실시한 후, 얻어지는 중간 생성물과 상기 유기 규소 화합물에서 n이 3이면서 또한 p가 1인 화합물과의 가수분해 및 중축합 반응을 추가로 실시해도 좋다. 이에 따라, 말단 부분이 상기 유기 규소 화합물에서 n이 3이면서 또한 p가 1인 화합물에 유래하는 구성 단위 (f)로 밀봉된 실세스퀴옥산 유도체를 바람직하게 합성할 수 있고, 실세스퀴옥산 유도체의 점도 상승이 억제되어, 저장 안정성이 보다 양호해진다.
- [0158] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법은, 규소 화합물을 반응 용매의 존재하에, 가수분해 및 중축합 반응시킨 후, 반응액 중의 반응 용매, 부생물, 잔류 모노머 및 물 등을 류거(溜去)시키는 류거 공정을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0159] 상기 유기 규소 화합물 중에서, 아크릴로일기를 가지는 것으로서는, 예를 들면, (3-아크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)트리에톡시실란 및 (8-아크릴로일옥시옥틸)트리메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)트리클로로실란을 들 수 있다.
- [0160] 상기 유기 규소 화합물 중에서, 메타크릴로일기를 가지는 것으로서는, 예를 들면, (3-메타크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란, (3-메타크릴로일옥시프로필)트리에톡시실란 및 (8-메타크릴로일옥시옥틸)트리메톡시실란, (3-메타크릴로일옥시프로필)트리클로로실란을 들 수 있다.
- [0161] 가수분해에 의해서 2개의 구성 단위 (f)를 주는 유기 규소 화합물로서는, 1,3-디비닐테트라메틸디실록산, 1,3-비스(p-스티릴)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아크릴로일옥시프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-메타크릴로일옥시프로필)테트라메틸디실록산 등 외에, 메톡시디메틸비닐실란, 에톡시디메틸비닐실란, 클로로디메틸비닐실란, 디메틸비닐실라놀, (3-아크릴로일옥시프로필)디메틸메톡시실란, (3-메타크릴로일옥시프로필)디메틸메톡시실란, p-스티릴디메틸메톡시실란 및 에틸디메틸메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0162] 가수분해에 의해 구성 단위 (a)를 주는 규소 화합물로서는, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0163] 상기 유기 규소 화합물에서 n이 3이면서 또한 p가 1인 화합물로서는, 예를 들면, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에

톡시실란, 벤질트리메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, p-스티릴 트리메톡시실란, 에틸닐트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리 메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리에톡시실 릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸- 3-아미노프로필트리메톡시실란의 염산염, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리스(트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필트리 메톡시실란, 3-에틸-3-[[3-(트리메톡시실릴)프로폭시]메틸]옥세탄 및 3-에틸-3-[[3-(트리에톡시실릴)프로폭시] 메틸]옥세탄 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 유기 규소 화합물에서 n이 2이면서 또한 p가 2인 화합물로서는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 프로필메틸디메톡시실란, 옥틸메틸디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실 란, 벤질메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 알릴메틸디메톡시실란, p-스티 릴메틸디메톡시실란, 에틸닐메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프 로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란의 염산염, 3-우레이도프로필메틸디알콕시실란, 3-이소시아네이트프로필메틸디에톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)메 킬디메톡시실란, 및 (3-메타크릴옥시프로필)메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0165] 상기 유기 규소 화합물에서 n이 1이면서 또한 p가 3인 화합물로서는, 예를 들면, 헥사메틸디실록산, 트리메틸메 톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸클로로실란 및 디메틸페닐메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0166] 가수분해 공정에서는 반응 용매로서 특별히 한정은 없지만, 유기용매로서 알코올을 이용하는 것이 바람직하다. 알코올은 일반식 R-OH로 나타나는, 협의의 알코올이고, 알코올성 수산기 외에는 관능기를 갖지 않는 화합물이다.

[0167] 알코올로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-부탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 시클로펜탄올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 2-에틸-2-부탄올, 2,3-디메틸-2-부탄올 및 시클로헥산올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2-프로판올, 2-부탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 3-메틸-2-부탄올, 시클로펜탄올, 2-헥산올, 3-헥산올, 3-메틸-2-펜탄올 및 시클로헥산올 등의 제2급 알코올이 바람직하다.

[0168] 가수분해 공정에서는, 이들 알코올을 1종 또는 2종 이상 조합해서 이용해도 좋다.

[0169] 가수분해 공정에서 이용하는 유기용매는, 알코올뿐이어도 좋고, 추가로 적어도 1 종류의 부용매(副溶媒)와의 혼 합 용매로 해도 좋다. 부용매는 극성 용매 및 비극성 용매의 어느 하나여도 좋고, 양자의 조합이어도 좋다.

[0170] 알코올 이외의 유기용매로서는, 자일렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 및 프로필렌글리콜모노메틸에 테르 등을 들 수 있다.

[0171] 가수분해 공정에서의 가수분해 및 축합 반응은, 물의 존재하에서 진행한다.

[0172] 가수분해 공정에 있어서, 상기 유기 규소 화합물이 가지는 가수분해성기의 합계량에 대해서 1.5몰 당량~30몰 당 량의 물을 더하여 가수분해하고, 추가로 축합을 실시하는 것이 바람직하다.

[0173] 또한, 가수분해 공정에서 물의 첨가량은, 얻어지는 실세스퀴옥산 유도체의 경화 수축율, 경도, 저장 안정성 및 경화시의 컬 억제성의 관점에서, 상기 유기 규소 화합물이 가지는 가수분해성기의 합계량에 대해서, 1.7몰 당량 ~8몰 당량인 것이 바람직하고, 1.9몰 당량~7몰 당량인 것이 보다 바람직하며, 2.0몰 당량~7몰 당량인 것이 더욱 바람직하고, 2.2몰 당량~7몰 당량인 것이 특히 바람직하며, 2.4몰 당량~6몰 당량인 것이 가장 바람직하다.

[0174] 또한, 규소 화합물의 가수분해 및 중축합 반응은 무촉매로 실시해도 좋고, 촉매를 사용해서 실시해도 좋다. 촉 매를 이용하는 경우는, 황산, 질산, 염산 및 인산 등의 무기산; 포름산, 아세트산, 옥살산 및 파라톨루엔술폰산 등의 유기산으로 예시되는 산 촉매, 암모니아, 수산화 테트라 메틸 암모늄, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨 및 탄산 칼륨 등의 염기 촉매 등이 바람직하게 이용되고, 산 촉매가 보다 바람직하게 이용된다.

[0175] 촉매의 사용량은 규소 화합물에 포함되는 규소 원자의 합계량(몰)에 대해서, 0.01 몰%~20 몰%에 상당하는 양인 것이 바람직하고, 0.1 몰%~10 몰%에 상당하는 양인 것이 보다 바람직하다.

[0176] 가수분해 공정에서의 가수분해 및 중축합 반응의 종료는, 각종 공보 등에 기재되는 방법으로 적절하게 검출할

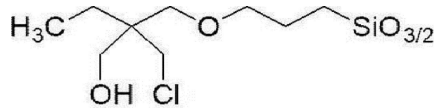
수 있다. 또한, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법의 가수분해 공정에서는, 반응계에 조제(助劑)를 첨가할 수 있다.

[0177] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체 제조에서의 가수분해 공정 후, 상술한 류거 공정을 구비함으로써, 생성한 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체의 안정성을 향상시킬 수 있다. 류거는 상압 또는 감압하에서 실시할 수 있고, 상온하 또는 가열하에서 실시할 수 있으며, 냉각하에서 실시할 수도 있다.

[0178] 실세스퀴옥산 유도체의 제조 방법은, 류거 공정 전에 촉매를 중화하는 중화 공정을 구비할 수 있다. 또한, 중화에 의해 생성한 염을 수세(水洗) 등에 의해 제거하는 공정을 구비할 수도 있다.

[0179] 또한, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체는, 원료로서 제조에 사용한 규소 화합물 유래의 측쇄 관능기 중에서, 옥세타닐기 또는 에폭시기에 산 등이 부가되어 개환한 기를 포함하고 있어도 좋고, 또한 (메타)아크릴로일기를 가지는 유기기가 분해하여 생성한 히드록시알킬기를 포함하고 있어도 좋으며, 불포화 탄화수소기 등에 산 등이 부가된 기를 포함하고 있어도 좋다. 그 구체적인 예로서는, 예를 들면, 식(1)의 일부에 하기 식(A)로 나타나는 구조 및/또는 식(B)로 나타나는 구조가 포함되는 것을 들 수 있다. 그 함유 비율로서는, 원료인 규소 화합물에 유래하는 원래의 옥세타닐기 또는 에폭시기를 가지는 유기기, 원래의 (메타)아크릴로일기를 가지는 유기기, 혹은 원래의 불포화 탄화수소기를 가지는 유기기에 상당하는 양에 대해서 50 몰% 이하이면, 본 개시를 실시하는데 지장이 없고, 30 몰% 이하인 것이 바람직하며, 10 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 식(A) 및 식(B)에서는, 모두 T단위를 예시했지만, 동일한 D단위, M단위 등이어도 좋다.

[0180] [화학식 4]



(A)

[0181]

[0182] [화학식 5]



(B)

[0183]

[0184] [경화성 조성물]

[0185] 본 개시의 경화성 조성물은, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체와 중합 개시제를 포함한다. 본 개시의 경화성 조성물은 하드 코팅제로서 바람직하게 이용할 수 있다.

[0186] 본 개시의 경화성 조성물은 필요에 따라서 여러 가지 성분(이하, '그 외의 성분'이라고도 칭한다)을 포함하고 있어도 좋다.

[0187] (중합 개시제)

[0188] 중합 개시제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 광중합 개시제 및 열중합 개시제를 들 수 있다. 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 광라디칼 중합 개시제를 들 수 있다.

[0189] 열중합 개시제로서는, 예를 들면, 열라디칼 중합 개시제를 들 수 있다.

[0190] 광중합 개시제 및 열중합 개시제로서는 공지의 화합물을 이용해도 좋다.

[0191] 광라디칼 중합 개시제로서는, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 디에톡시아세트페논, 올리고[2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판] 및 2-히드록시-1-[4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)벤질]페닐]-2-메틸-프로판-1-온 등의 아세트페논계 화합물; 벤조페논, 4-페닐벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논 및 4-벤조일-4'-메틸디페닐설피드 등의 벤조페논계 화합물; 메틸벤조일포메이트, 옥시페닐아세트산2-[2-옥소-2-페닐아세톡시에톡시]에틸에스테르 및 옥시페닐아세트산2-[2-히드록시에톡시]에틸에스테르 등의 α-케토에스테르계 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드 등의 포스핀 옥사이드계 화합물; 벤조

인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 및 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인계 화합물; 티타노센계 화합물; 1-(4-(4-벤조일페닐설파닐)페닐)-2-메틸-2-(4-메틸페닐술폰페닐)프로판-1-온 등의 아세트페논/벤조페논 하이브리드계 광개시제; 1-(4-페닐티오페닐)-2-(0-벤조일옥심)-1,2-옥탄디온 등의 옥심에스테르계 광중합 개시제; 및 캄페리논 등을 들 수 있다. 이것들은 1종만 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

- [0192] 열라디칼 중합 개시제에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 과산화물 및 아조계 개시제를 들 수 있다.
- [0193] 과산화물로서는, 과산화 수소; 과황산 나트륨, 과황산 암모늄, 과황산 칼륨 등의 무기 과산화물; 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)2-메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 2,2-비스(4,4-디-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로도데칸, t-헥실퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시말레산, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(m-톨루오일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시2-에틸헥실모노카보네이트, t-헥실퍼옥시벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시아세테이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, t-부틸퍼옥시벤조에이트, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 디-t-부틸퍼옥시이소프탈레이트, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, t-부틸트리메틸실릴퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, t-헥실하이드로퍼옥사이드, 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물을 들 수 있다.
- [0194] 이것들은 1종만 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0195] 아조계 개시제로서는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2-페닐아조-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조디-t-옥탄, 및 아조디-t-부탄 등의 아조 화합물을 들 수 있고, 이것들은 1종만 이용해도 좋으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0196] 또한, 과산화물과, 아스코르브산, 아스코르브산 나트륨, 에리소르빈산 나트륨, 주석산, 시트르산, 포름알데히드 설피시레이트의 금속염, 티오 황산 나트륨, 아황산 나트륨, 중아황산 나트륨, 메타 중아황산 나트륨, 염화제2철 등의 환원제를 병용한 레독스 중합 개시제와 조합함으로써 레독스 반응으로 하는 것도 가능하다.
- [0197] 본 개시의 경화성 조성물에서 중합 개시제의 함유량은, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 100 질량부에 대해서, 0.01 질량부~20 질량부인 것이 바람직하고, 0.1 질량부~10 질량부인 것이 보다 바람직하며, 1 질량부~5 질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0198] (그 외의 성분)
- [0199] 그 외의 성분으로서, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 용매, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 이외의 중합성 화합물, 수지, 실리콘, 모노머, 필러, 계면활성제, 대전 방지제(예를 들면, 도전성 폴리머), 레벨링제, 광중합제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 내열성 향상제, 안정제, 윤활제, 안료, 염료, 가소제(可塑劑), 현탁제, 밀착성 부여제, 나노 입자, 나노 섬유, 나노 시트 등을 들 수 있다. 본 개시의 경화성 조성물은 테트라알콕시실란류, 트리알콕시실란류, 디알콕시실란류, 모노알콕시실란류 및 디실록산류 등의 실란계 반응성 희석제 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0200] 본 개시의 경화성 조성물은 용매를 포함하고 있어도 좋고, 용매를 포함하지 않아도 좋다.
- [0201] 용매로서는, 예를 들면, 지방족계 탄화수소 용매, 방향족계 탄화수소 용매, 염소화 탄화수소 용매, 알코올 용매, 에테르 용매, 아마이드 용매, 케톤 용매, 에스테르 용매 및 셀로솔브 용매 등의 각종 유기용매를 들 수 있다.
- [0202] 본 개시의 경화성 조성물은, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 이외의 중합성 화합물(이하, '그 외의 중합성 화합물'이라고도 칭한다.)을 포함하고 있어도 좋고, 포함하지 않아도 좋다.
- [0203] 그 외의 중합성 화합물로서는, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 및 중합 개시제의 존재하에서 중합 반응 가능한 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 그 외의 중합성 화합물로서는, 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 이외의 실세스퀴옥산 유도체, (메타)아크릴레이트 화합물, 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물, 에폭시 화합물(에폭시기를 가지는 화합물), 옥세타닐기를 가지는 화합물(옥세타닐기 함유 화합물), 및 비닐에테르기를 가

지는 화합물(비닐에테르 화합물) 등을 들 수 있다.

- [0204] 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 이외의 실세스퀴옥산 유도체로서는, T단위만으로 이루어지는 실세스퀴옥산 유도체, T단위 및 D단위를 포함하는 실세스퀴옥산 유도체 등을 들 수 있다.
- [0205] (메타)아크릴레이트 화합물에 특별히 제한은 없고, 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물(이하, '단관능 (메타)아크릴레이트'라고도 칭한다), 및 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물(이하, '다관능 (메타)아크릴레이트'라고도 칭한다)을 들 수 있다.
- [0206] 단관능 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면,
- [0207] 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 및 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트;
- [0208] 시클로헥실(메타)아크릴레이트, tert-부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 및 트리시클로데칸메틸올(메타)아크릴레이트 등의 지환식 기를 가지는 단관능 (메타)아크릴레이트;
- [0209] 벤질(메타)아크릴레이트, 및 페닐(메타)아크릴레이트의 방향족 기를 가지는 단관능 (메타)아크릴레이트;
- [0210] 페놀에틸렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트, 페놀프로필렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트, 변성 노닐페놀에틸렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트, 및 노닐페놀프로필렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트, 파라쿠밀페놀의 알킬렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트, 오르토펜페놀(메타)아크릴레이트, 및 오르토펜페놀의 알킬렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트 등의 페놀 유도체의 알킬렌옥사이드 부가물의 (메타)아크릴레이트;
- [0211] 2-에틸헥실카르비톨(메타)아크릴레이트 등의 알콕시 알킬기를 가지는 단관능 (메타)아크릴레이트;
- [0212] 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 및 N-(2-(메타)아크릴옥시에틸)헥사히드로프탈이미드 등의 복소환을 가지는 단관능 (메타)아크릴레이트;
- [0213] 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 및 히드록시헥실(메타)아크릴레이트 등의 히드록실알킬(메타)아크릴레이트;
- [0214] 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트 등의 히드록실기 및 방향족 기를 가지는 단관능 (메타)아크릴레이트;
- [0215] 디에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트; 및
- [0216] ω-카르복시폴리카프로락톤 모노(메타)아크릴레이트, 및 프탈산 모노히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 카르복시기를 가지는 단관능 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0217] 다관능 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면,
- [0218] 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트;
- [0219] 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트;
- [0220] 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 네오펜틸글리콜의 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 비스페놀 A의 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 비스페놀 A의 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 수소 첨가 비스페놀 A의 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판알릴에테르디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0221] 다관능 (메타)아크릴레이트로서는 우레탄(메타)아크릴레이트를 사용할 수도 있다.
- [0222] 우레탄(메타)아크릴레이트로서는, 유기 폴리이소시아네이트와 히드록실기 함유 (메타)아크릴레이트를 부가 반응시킨 화합물, 유기 폴리이소시아네이트와 폴리올과 히드록실기 함유 (메타)아크릴레이트를 부가 반응시킨 화합

물 등을 들 수 있다.

- [0223] 단관능 (메타)아크릴레이트, 다관능 (메타)아크릴레이트 등은 1종만 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수도 있으며, 다른 종류의 것을 병용할 수도 있다.
- [0224] 여기서, 폴리올로서는, 저분자량 폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있다.
- [0225] 저분자량 폴리올로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산디메틸올 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 등을 들 수 있다.
- [0226] 폴리에테르폴리올로서는, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0227] 폴리에스테르폴리올로서는, 이들 저분자량 폴리올 및/또는 폴리에테르폴리올과, 아디프산, 숙신산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 및 테레프탈산 등의 2염기산 또는 그 무수물 등의 산 성분과의 반응물을 들 수 있다.
- [0228] 이것들은 1종만 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수도 있으며, 다른 종류의 것을 병용할 수도 있다.
- [0229] 유기 폴리이소시아네이트로서는, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 및 이소포론다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0230] 히드록실기 함유 (메타)아크릴레이트로서는, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트; 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 이소시아누르산의 알킬렌옥사이드 3몰 부가물의 디(메타)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트 등의 히드록실기 함유 다관능 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0231] 이것들은 1종만 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수도 있으며, 다른 종류의 것을 병용할 수도 있다.
- [0232] 본 개시의 경화성 조성물에 있어서, (메타)아크릴레이트 화합물이 병용되는 경우에는, 그 배합 비율은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 식(1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 100 질량부에 대한 (메타)아크릴레이트 화합물의 배합 비율은 0 질량부~100 질량부가 바람직하고, 0 질량부~50 질량부가 보다 바람직하며, 0 질량부~20 질량부가 더욱 바람직하다. 무기물질충과의 밀착성의 관점에서는, (메타)아크릴레이트 화합물의 배합 비율은 낮은 것이 바람직하고, 함유하지 않거나 또는 조성물 전량에 대해서 10 질량% 이하의 함유량인 것이 바람직하며, 함유하지 않거나 또는 조성물 전량에 대해서 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 함유하지 않거나 또는 조성물 전량에 대해서 1 질량% 이하의 함유량인 것이 더욱 바람직하며, 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0233] 상기 (메타)아크릴레이트 화합물 이외의 1 분자 중에 1개의 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물을 경화성 조성물에 첨가해도 좋다.
- [0234] 상기 에틸렌성 불포화기로서는, (메타)아크릴로일기, 말레이미드기, (메타)아크릴아미드기 또는 비닐기가 바람직하다.
- [0235] 상기 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물의 구체적인 예로서는, (메타)아크릴산, 아크릴산의 마이클 부가형 다이머, N-(2-히드록시에틸)시트라콘이미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 아크릴로일모르폴린, N-비닐피롤리돈 및 N-비닐카프로락탐 등을 들 수 있다.
- [0236] 이것들은 1종만 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0237] 에폭시 화합물로서는, 단관능 에폭시 화합물 및 다관능 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0238] 옥세타닐기 함유 화합물로서는, 단관능 옥세탄 화합물 및 다관능 옥세탄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0239] 비닐에테르 화합물로서는, 단관능 비닐에테르 화합물 및 다관능 비닐에테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0240] 이들 화합물로서, 예를 들면, 일본 특개 2011-42755호 공보에 기재된 화합물을 이용해도 좋다.
- [0241] 실리콘으로서, 특별히 제한은 없고, 공지된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 폴리디메틸실리콘, 폴리디페닐실리콘 및 폴리메틸페닐실리콘 등을 들 수 있고, 그 말단 및/또는 측쇄에 관능기를 가지고 있는 것이 바람직하다. 상기 관능기로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, (메타)아크릴로일기, 에폭시기, 옥세타닐기, 비닐기, 수산기, 카르복시기, 아미노기 및 티올기 등을 들 수 있다.

- [0242] 본 개시의 경화성 조성물이 그 외의 중합성 화합물을 포함하는 경우, 그 외의 중합성 화합물의 함유량은, 식 (1)로 나타나는 실세스퀴옥산 유도체 100 질량부에 대해서, 0.01 질량부~100 질량부인 것이 바람직하고, 0.1 질량부~50 질량부인 것이 보다 바람직하며, 1 질량부~25 질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0243] [경화물]
- [0244] 본 개시의 경화물은, 본 개시의 경화성 조성물을 경화시켜서 이루어진다. 예를 들면, 본 개시의 경화성 조성물에 활성 에너지선을 조사하거나, 혹은 본 개시의 경화성 조성물을 가열함으로써 본 개시의 경화물을 얻을 수 있다.
- [0245] 본 개시의 경화성 조성물을 경화하는 경우, 당해 경화성 조성물을 기재에 도포한 후라도 좋다.
- [0246] 본 개시의 경화성 조성물은 용매를 포함해도 좋고, 포함하지 않아도 좋다. 용매를 포함하는 경우에는, 용매를 제거하고 나서 경화시키는 것이 바람직하다.
- [0247] 본 개시의 경화성 조성물을 기재에 도포하는 경우, 경화성 조성물의 도포 방법은 특별히 제한되지 않는다. 도포 방법으로서, 예를 들면, 캐스트법, 스핀 코팅법, 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 플로우 코팅법 및 그라비아 코팅법 등 통상의 도공 방법을 들 수 있다.
- [0248] 본 개시의 경화성 조성물을 도포하는 두께에 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 설정된다.
- [0249] 본 개시의 경화성 조성물이 도포되는 기재로서는, 특별히 제한은 없고, 목재, 금속, 무기 재료, 플라스틱, 종이, 섬유 및 포백(布帛) 등을 들 수 있다.
- [0250] 금속으로서, 구리, 은, 철, 알루미늄, 실리콘, 규소강 및 스테인리스 등을 들 수 있다. 무기 재료로서는, 산화 알루미늄, 산화 규소, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 아연, 인듐 주석 산화물, 산화 갈륨 등의 금속 산화물, 질화 알루미늄, 질화 갈륨, 질화 규소 등의 금속 질화물, 탄화 규소 및 질화 붕소 등의 세라믹, 모르타르, 콘크리트 및 유리 등을 들 수 있다.
- [0251] 플라스틱의 구체적인 예로서는, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리카보네이트 수지, 에폭시 수지, 나일론, 아라미드 등의 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 4불화 에틸렌 수지 등의 불소 수지, 가교 폴리에틸렌 수지 등의 폴리올레핀 수지, 염화비닐리덴 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 시클로올레핀폴리머(COP), 시클로올레핀코폴리머(COC), 아세테이트계 수지, 폴리아릴레이트, 셀로판, 노보넨계 수지, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 등의 아세틸셀룰로오스 수지, 폴리클로로프렌, 폴리페닐렌술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리우레탄 수지 및 유리 에폭시 수지 등의 복합 수지, 각종 섬유 강화 수지 등을 들 수 있다.
- [0252] 섬유로서는, 천연 섬유, 재생 섬유, 반합성 섬유, 금속 섬유, 유리 섬유, 카본 섬유, 세라믹 섬유 및 공지의 화학 섬유 등을 들 수 있다. 포백은 직포여도 좋고 부직포여도 좋으며, 예를 들면, 상술한 섬유를 이용해서 제작할 수 있다.
- [0253] 이들 재료는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하거나 혼합하거나 복합화해서 이용해도 좋다.
- [0254] 기재의 형상에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 판 형상, 시트 형상, 필름 형상, 막대 형상, 구 형상, 섬유 형상, 분말 형상, 렌즈 형상 및 그 외의 규칙적 또는 불규칙적인 형상 등을 들 수 있다.
- [0255] (경화 방법)
- [0256] 본 개시에 있어서, 경화성 조성물이 활성 에너지선 경화성인지, 및/또는 열경화성인지에 따라서, 그 경화 방법 및 경화 조건이 선택된다. 또한, 경화 조건(활성 에너지선 경화성의 경우는, 예를 들면, 광원의 종류 및 광조사량 등이고, 열경화성의 경우는, 가열 온도 및 가열 시간 등이다.)은, 본 조성물에 함유되는 중합 개시제의 종류, 양 및 다른 중합성 화합물의 종류 등에 따라서 적절하게 선택된다.
- [0257] (1) 활성 에너지선 경화 방법
- [0258] 본 조성물이 활성 에너지선 경화성 조성물인 경우, 그 경화 방법으로서, 공지의 활성 에너지선 조사 장치 등에 의해서 활성 에너지선 조사를 실시하면 된다. 활성 에너지선으로서, 전자선 및 자외선, 가시광선, 및 X선 등의 광(光) 등을 들 수 있고, 광(光)이 바람직하며, 저렴한 장치를 사용할 수 있는 관점에서, 자외선이 보다 바람직하다.

- [0259] 자외선 조사 장치로서는, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 헬라이드 램프, 자외선(UV) 무전극 램프, 케미컬 램프, 블랙 라이트 램프, 마이크로 웨이브 여기(勵起) 수은등 및 발광 다이오드(LED) 등을 들 수 있다.
- [0260] 본 조성물을 도포한 피막에 대한 광조사 강도는, 목적, 용도 등에 따라서 선택하면 되고, 활성 에너지선 중합 개시제(광경화성의 경우는, 광중합 개시제라고 칭한다.)의 활성화에 유효한 광파장 영역(광중합 개시제의 종류에 따라서 다르지만, 바람직하게는 220 nm~460 nm 파장의 빛이 이용된다.)에서의 광조사 강도는, $0.1 \text{ mW/cm}^2 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0261] 또한, 조사 에너지는 활성 에너지선의 종류, 배합 조성 등에 따라서 적절하게 설정해야 한다. 상기 피막에 대한 광조사 시간도 목적, 용도 등에 따라서 선택하면 되고, 상기 광파장 영역에서의 광조사 강도 및 광조사 시간의 곱으로 나타나는 적산 광량이, $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 7,000 \text{ mJ/cm}^2$ 가 되도록 광조사 시간이 설정되는 것이 바람직하다. 적산 광량은, $200 \text{ mJ/cm}^2 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ 가 보다 바람직하고, $500 \text{ mJ/cm}^2 \sim 4,000 \text{ mJ/cm}^2$ 가 더욱 바람직하다. 적산 광량이 상기 범위에 있으면, 조성물의 경화가 원활하게 진행되어, 균일한 경화물을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0262] 또한, 광경화 전 및/또는 후에, 적절하게 가열 경화를 조합할 수도 있다.
- [0263] 예를 들면, 빛을 조사했을 때에, 그늘이 되는 부위를 가지는 기재에, 본 조성물을 스며들도록 하는 등과 같이 한 후에 빛을 조사하여, 빛이 닿는 부위의 본 조성물을 우선 경화하고, 그 후, 열을 가하여 빛이 닿지 않는 부위의 본 조성물을 경화시키는 2단계 경화를 실시할 수도 있다. 이러한 기재에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 포백 형상, 섬유 형상, 분말 형상, 다공질 형상 및 요철 형상 등의 복잡한 형상인 기재를 들 수 있고, 이들 형상 중에서 2개 이상이 조합된 형상이어도 좋다.
- [0264] (2) 열경화 방법
- [0265] 본 조성물이 열경화성 조성물인 경우, 그 경화 방법 및 경화 조건은 특별히 한정되지 않는다.
- [0266] 경화 온도는 $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하며, $110^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 경화 온도는, 온도를 일정하게 해도 좋고, 승온시켜도 좋다. 승온과 강온을 조합해도 좋다.
- [0267] 경화 시간은 열중합 개시제의 종류 및 다른 성분의 함유 비율 등에 의해 적절하게 선택되며, 10분~360분이 바람직하고, 30분~300분이 보다 바람직하며, 60분~240분이 더욱 바람직하다. 상기 바람직한 조건으로 조성물을 경화 시킴으로써, 팽창, 균열 등이 없는 균일한 경화막을 형성할 수 있다.
- [0268] (실세스퀴옥산 유도체 등의 용도)
- [0269] 본 개시의 경화물은 경도가 뛰어나기 때문에, 하드 코팅, 광학 부재 등에 적용할 수 있다. 또한, 본 개시의 경화성 조성물을 포함하는 하드 코팅제를 경화시킴으로써 경도가 뛰어난 하드 코팅을 얻을 수 있다. 본 개시의 하드 코팅제는, 기재 위에 설치되어 있어도 좋고, 예를 들면, 기재 위에 도포된 하드 코팅제를 경화시킴으로써 하드 코팅을 구비하는 기재를 얻을 수 있다. 본 개시의 하드 코팅제는 필요에 따라서 여러 가지 성분을 포함하고 있어도 좋다.
- [0270] 본 개시의 경화물 또는 하드 코팅은 내후성이 뛰어나다. 이것은 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체가 저경화 수축율인 점에 기인하여, 본 개시의 경화물 또는 하드 코팅과 기재의 계면의 잔류 응력이 저감됨으로써, 밀착성이 향상되고, 가혹한 조건에서도 밀착성이 잘 저하되지 않기 때문이라고 추정된다.
- [0271] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는, 저점도이면서 또한 경도가 뛰어난 경화물을 제조할 수 있다. 저점도이기 때문에 무용매에서의 도포성이 뛰어나고, 또한 용매를 사용하는 경우라도 그 사용량을 절감할 수가 있다.
- [0272] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는 저점도이기 때문에, 저점도가 요구되는 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 접착제 용도, 잉크젯, 3D 프린트 등의 인쇄 용도, 코팅제 용도, 나노 프린트 용도 등에 적용 가능하다. 또한, 나노 프린트 용도에 적용한 경우, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는 저점도이기 때문에, 미세 전사성(轉寫性)이 뛰어나다. 또한, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는 무용매로 사용 가능하기 때문에, 형틀에 흘려 넣은 후, 그대로 경화시키는 것이 가능하게 된다.
- [0273] 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체를 필러, 다른 중합성 화합물 등과 병용해서 사용해도 좋다. 또한, 본 개시의 실세스퀴옥산 유도체는 저점도이기 때문에, 다량의 필러와 혼합하는 것도 가능하다.

- [0274] 본 개시의 경화물 또는 본 개시의 하드 코팅의 23℃에서의 탄성률은, 4.0 GPa를 초과하는 것이 바람직하고, 4.1 GPa를 초과하는 것이 보다 바람직하며, 4.1 GPa 초과 9.0 GPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 4.15 GPa 이상 8.0 GPa 이하인 것이 특히 바람직하며, 4.20 GPa 이상 7.0 GPa 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0275] **실시에**
- [0276] 그 다음, 본 개시를 실시예 및 비교예를 바탕으로 구체적으로 설명한다. 본 개시는 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0277] (중량 평균 분자량의 측정)
- [0278] 각 실시예 및 각 비교예에서의 실세스퀴옥산 유도체의 중량 평균 분자량(Mw)은 이하와 같이 하여 측정하였다. 구체적으로는, 겔 투과 크로마토그래피(도소(주) 제조, HLC-8320GPC, 이하 'GPC'로 줄인다)에 따라서, 테트라히드로푸란 용매 중, 40℃에서 GPC 컬럼 'TSK gel SuperMultiporeHZ-M'(도소(주) 제조)을 이용하여 분리하고, 머무름 시간(Retention Time)으로부터 표준 폴리스티렌 환산 분자량을 산출하였다.
- [0279] (점도 측정)
- [0280] 각 실시예 및 각 비교예에서의 실세스퀴옥산 유도체에 대해서, 도키 산업(주) 제조 TVE22H형 점도계를 이용하여 25℃에서의 점도를 측정하였다.
- [0281] (밀도 측정)
- [0282] 각 실시예 및 각 비교예에서의 실세스퀴옥산 유도체에 대해서, JIS K0061-7에 따라서 밀도를 측정하였다.
- [0283] (실세스퀴옥산 유도체의 각 구성 단위의 몰비 산출)
- [0284] 각 실시예 및 각 비교예에서의 실세스퀴옥산 유도체의 각 구성 단위의 몰비에 대해서는, 중클로로포름에 용해한 시료에 대해서 ¹H-NMR 분석을 실시하고, 필요에 따라서 추가로 ²⁹Si-NMR 분석도 실시함으로써 산출하였다.
- [0285] <실시예 1>
- [0286] (실세스퀴옥산 유도체의 합성)
- [0287] 온도계, 적하(滴下) 로트 및 교반 날개를 부착한 1 L의 4개구 둥근바닥 플라스크에, (3-아크릴로일옥시)프로필트리메톡시실란(140.6 g, 0.6 mol), 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(99.3 g, 0.4 mol), 2-프로판올(64.6 g) 및 히드로퀴논(0.085 g)를 측정하여 취하고, 수욕(水浴) 중, 약 30℃에서 잘 교반하였다. 별도 35% 염산(1.0 g, 염화수소로서 9.6 mmol) 및 순수(純水)(150.7 g)를 혼합하여 수용액을 조제하였다. 혼합액에 조제한 수용액을, 적하 로트로부터 약 1시간에 걸쳐서 적하하면서 반응액을 교반한 후, 실온에서 하룻밤 정치(靜置)하였다. 물의 첨가량은 원료 유기 규소 화합물의 가수분해성기의 합계량에 대해서, 2.8 몰배로 하였다. 그 후, 반응액을 60℃까지 가열하면서 반응액 중의 용매 등을 감압 류거(減壓留去) 하고, 무색 투명한 액체의 실세스퀴옥산 유도체 1(S1) 170 g을 얻었다. S1에 대한 ¹H-NMR 분석에 의해서, 각 구성 단위는 원료의 투입비대로 정량적으로 도입되고 있는 것을 확인하였다. 합성된 실세스퀴옥산 유도체 1에 대해서, 25℃에서의 점도는 6,270 mPa·s이고, 중량 평균 분자량(Mw)은 2,010이었다.
- [0288] <실시예 2~9>
- [0289] 원재료의 투입량을 실시예 1로 바꾸어 표 1과 같이 변경하고, 용매 등의 양을 적당히 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 실세스퀴옥산 유도체 2~9(S2~S9)를 얻었다. 또한, 실시예 5~7, 9에서는, 실세스퀴옥산 유도체의 M단위를 구성하는 원료로서 1,3-디비닐테트라메틸디실록산을 사용하였다.
- [0290] 합성된 실세스퀴옥산 유도체 2~9에 대해서, 합성시의 물 첨가량, 실세스퀴옥산 유도체에서의 각 구성 단위의 몰비, 25℃에서의 점도 및 중량 평균 분자량(Mw)을 표 1에 나타낸다.
- [0291] <실시예 10~12>
- [0292] 원재료의 투입량을 실시예 1로 바꾸어 표 1과 같이 변경하고, 용매 등의 양을 적당히 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 실세스퀴옥산 유도체 10~12(S10~S12)를 얻었다. 또한, 실시예 10~12에서는, 실세스퀴옥산 유도체의 D단위를 구성하는 원료로서 디메틸디메톡시실란을 사용하였다.
- [0293] 합성된 실세스퀴옥산 유도체 10~12에 대해서, 합성시의 물 첨가량, 실세스퀴옥산 유도체에서의 각 구성 단위의

몰비, 25℃에서의 점도 및 중량 평균 분자량(Mw)을 표 1에 나타낸다.

- [0294] <비교예 1, 3 및 4>
- [0295] 원재료의 투입량을 실시예 1로 바꾸어 표 1과 같이 변경하고, 용매 등의 양을 적당히 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 실세스퀴옥산 유도체 C1, C3 및 C4(SC1, SC3 및 SC4)를 얻었다.
- [0296] 합성된 실세스퀴옥산 유도체 C1, C3 및 C4에 대해서, 합성시의 물 첨가량, 실세스퀴옥산 유도체에서의 각 구성 단위의 몰비, 25℃에서의 점도 및 중량 평균 분자량(Mw)을 표 1에 나타낸다.
- [0297] <비교예 2>
- [0298] 일본 특개평 10-030068호 공보에 기재된 실시예 1의 방법에 따라서, 반응 용매로서 유기용매를 이용하지 않고, 실세스퀴옥산 유도체 C2(SC2)를 합성하였다. 합성된 실세스퀴옥산 유도체 9에 대해서, 합성시의 물 첨가량, 실세스퀴옥산 유도체에서의 각 구성 단위의 몰비, 25℃에서의 점도 및 중량 평균 분자량(Mw)을 표 1에 나타낸다.
- [0299] (저장 안정성의 평가)
- [0300] 각 실시예 및 각 비교예에서의 실세스퀴옥산 유도체에 대해서, 각 1 g을 9 mL 스크류관 규격병에 각각 칭량하고, 60℃의 항온조 내에서 7일간 정치한 후, 상기와 동일하게 하여 25℃에서의 점도를 각각 측정하였다 (즉, 가속 시험을 실시한 실세스퀴옥산 유도체의 점도를 측정하였다). 저장 안정성은 가속 시험 전후에서의 증점율((시험 후 점도)/(시험 전 점도))을 바탕으로, 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0301] -평가 기준-
- [0302] A: 1.3 미만
- [0303] B: 1.3 이상 또는 겔 성분 발생
- [0304] (광경화성 조성물의 조제)
- [0305] 합성된 실세스퀴옥산 유도체 1 질량부에 대해서, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 0.03 질량부를 첨가하고, 혼합물을 자전 공전 믹서로 교반함으로써 광경화성 조성물을 각각 조제하였다. 각 광경화성 조성물에서는, 각 실세스퀴옥산 유도체의 합성시에 용매 등이 류거에 의해 제거되어 있기 때문에, 각 광경화성 조성물은 실질적으로 용매를 포함하지 않는다.
- [0306] (광경화물의 제작)
- [0307] 이형 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 위의 실리콘제 형틀에, 상기와 같이 하여 조제한 광경화성 조성물을 흘려 넣고, 이형 PET 필름을 중첩시켜서 그것들을 유리판에 끼워서 고정한 후, 각 광경화성 조성물에 이하의 조건으로 자외선을 조사하여 경화시켜서, 광경화물을 제작하였다.
- [0308] -자외선 조사 조건-
- [0309] 램프: 고압 수은등(아이그래픽스(주) 제조 ECS-4011GX)
- [0310] 램프 높이: 10 cm
- [0311] 컨베이어 속도: 5.75 m/min
- [0312] 1 패스당 적산 광량: 360 mJ/cm²(UV-A, EIT사 제조 UV POWER PUCK II의 측정값)
- [0313] 분위기: 대기중
- [0314] 패스 회수: 20회
- [0315] (광경화물의 밀도 측정)
- [0316] 상기와 같이 하여 제작한 광경화물에 대해서, JIS K0061-8에 따라서 밀도 측정을 실시하였다.
- [0317] (UV 경화성의 평가)
- [0318] Anton Paar사 제조 MCR-301에 하마마쓰 포토닉스(주) 제조 Lightning cure LC5를 연결하였다. 상기와 같이 조제한 각 광경화성 조성물에 전단(剪斷) 비틀림을 가하면서 자외선(UV)을 조사함으로써, UV 조사 시의 저장 탄성을 상승의 거동을 기록하고, 각 광경화성 조성물의 UV 경화 속도(UV 경화성)를 평가하였다. 8mmφ 평행판

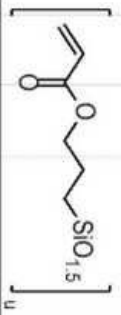

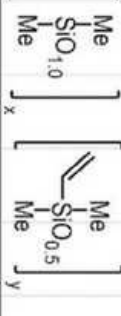
(parallel plate)을 이용하여 25℃ 및 질소 기류 중의 조건하에서, 1 Hz로 비틀림 0.05%를 가하여 각 광경화성 조성물의 저장 탄성률을 측정하였다. UV 광원으로서 고압 수은 램프를 사용하고, 열선 절단 필터, 대역 통과 필터(Band-pass filter) 및 감광 필터를 통하여, 365 nm의 단파장 만을 각 광경화성 조성물에 조사하였다. 이때의 UV 조사 강도는 10 mW/cm²였다. UV 경화성은, UV를 10초간 조사했을 때의 각 광경화성 조성물의 저장 탄성률 수치를 바탕으로, 이하의 기준으로 평가하였다. A>B>C의 순서로 UV 경화성이 뛰어나다. 실험 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0319] -평가 기준-
- [0320] A: 5.0 X 10⁶ Pa 이상
- [0321] B: 1.0 X 10⁶ Pa 이상 5.0 X 10⁶ Pa 미만
- [0322] C: 1.0 X 10⁶ Pa 미만
- [0323] (광경화성 코팅제의 조제)
- [0324] 합성된 실세스퀴옥산 유도체 1 질량부에 대해서, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 0.03 질량부, 프로필렌 글리콜모노부틸에테르 1 질량부를 첨가하고, 혼합물을 자전 공전 믹서로 교반함으로써 광경화성 코팅제를 각각 조제하였다.
- [0325] (광경화막의 제작)
- [0326] 80 μm 두께의 TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름에, 상기와 같이 하여 조제한 광경화성 코팅제를 각각 도포하였다. 구체적으로는, No. 20의 바 코터를 이용해서 각 광경화성 코팅제를 도포한 후, 도포된 각 광경화성 코팅제를 60℃에서 10분간 건조한 후에 이하의 조건으로 자외선을 조사하여 경화시켜서, 광경화막을 제작했다. 막 두께는 약 10 μm였다.
- [0327] -자외선 조사 조건-
- [0328] 램프: 고압 수은등(아이그래픽스(주) 제조 ECS-4011GX)
- [0329] 램프 높이: 10 cm
- [0330] 컨베이어 속도: 5.75 m/min
- [0331] 1 패스당 적산 광량: 360 mJ/cm²(UV-A, EIT사 제조 UV POWER PUCK II의 측정값)
- [0332] 분위기: 대기중
- [0333] 패스 회수: 10회
- [0334] (연필 경도 시험)
- [0335] 상기와 같이 하여 제작한 광경화막에 대해서, JIS K5600-5-4(1999)(ISO/DIS 15184:1996)에 따라서 연필 경도 시험을 실시하였다. 실험 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0336] (탄성률 측정)
- [0337] 상기와 같이 하여 제작한 광경화막의 탄성률은, 이하와 같이 하여 측정하였다. 구체적으로는, 나노인덴터(Agilent Technologies사 제조, Nano Indenter G200, 베르코비치 압자 사용)에 의해, 23℃에서 변형 속도 0.05/s로, 압입 경도 측정을 실시하였다. 압입 깊이 500 nm~800 nm의 모듈러스 값을 평균하여 탄성률을 산출하였다. 실험 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0338] (경화 수축율의 산출)
- [0339] (경화물 밀도-경화 전 밀도)/경화 전 밀도 X 100을 바탕으로 산출하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0340] (내후성 시험)
- [0341] 기재에 1 mm 두께의 폴리카보네이트(PC)판((주)엔지니어링 테스트 서비스 제조 유포론)을 사용한 것 이외에는, 상기 광경화막의 제작과 동일하게 하여, 실시예 1~12 및 비교예 1~4의 광경화막을 제작하였다. 제작한 막에 대

해서, 다이프라·윈테스(주) 제조 메탈 웨더 시험기를 이용하여, 하기 조건으로 자외선을 조사하였다.

- [0342] 광원: 메탈 헬라이드 램프
- [0343] 조도: 138 mW/cm^2
- [0344] 조사 시간: 90시간 연속, 2시간 간격으로 2분간 물 샤워
- [0345] 온도: 63°C
- [0346] 습도: 70%
- [0347] 자외선을 조사하는 전후로 JIS K5600-5-6(1999)(ISO 2409:1992)에 준거한 크로스 컷 법에 따라서, 바둑판눈 박리 내후성 시험 전 및 바둑판눈 박리 내후성 시험 후의 광경화막의 밀착성을 평가하였다. 25 매스 중에서의 남은 매스수가 15 이상인 것을 A, 0 초과 15 미만인 것을 B, 모두 박리한 것을 C로 하였다.
- [0348] (종합 평가)
- [0349] 실시예 1~12 및 비교예 1~4에 대한, 저장 안정성, UV 경화성, 탄성률, 경화 수축율, 연필 경도, 바둑판눈 박리 내후성 시험 전 및 바둑판눈 박리 내후성 시험 후의 7종류의 평가 결과를 바탕으로, 이하의 평가 기준으로 종합 평가하였다. 종합 평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 7종류 각각의 평가 결과에 대한 '뛰어나다'는 것의 각각의 기준은 이하와 같이 하고, 이것을 바탕으로 종합 평가를 실시하였다.
- [0350] -뛰어난 것의 기준-
- [0351] {저장 안정성} 평가가 A이다.
- [0352] {UV 경화성} 평가가 A이다.
- [0353] {탄성률} 탄성률이 4.0 GPa를 초과한다.
- [0354] {경화 수축율} 경화 수축율이 7.3% 이하이다.
- [0355] {연필 경도} 연필 경도가 $\geq 5\text{H}$ 이다.
- [0356] {바둑판눈 박리 내후성 시험 전} 평가가 A이다.
- [0357] {바둑판눈 박리 내후성 시험 후} 평가가 A이다.
- [0358] -종합 평가의 평가 기준-
- [0359] S: 7종류 모든 평가 결과가 뛰어나다.
- [0360] A: 7종류의 평가 결과 중에서, 6종류의 평가 결과가 뛰어나다.
- [0361] B: 7종류의 평가 결과 중에서, 5종류의 평가 결과가 뛰어나다.
- [0362] C: 7종류의 평가 결과 중에서, 뛰어난 평가 결과는 4종류 이하이다.

[0363] [표 1]

	[]				[]				[]							
	u	v	x	y	물첨가량(물 당량)	Mw	Mw/Mn	점도 (mPa·s)	저장 안정성	UV 경화성	탄성률 (GPa)	경화 수축률 (%)	연필 경도	바둑판 내후성 시험 전	바둑판 내후성 시험 후	종합 평가
비교예 4	0.6	0.4	0	0	1.0	1,470	1.184	4,390	A	A	3.9	7.6	≤4H	A	C	C
실시에 1	0.6	0.4	0	0	2.8	2,010	1.293	6,270	A	A	4.3	6.3	≥5H	A	A	S
실시에 2	0.6	0.4	0	0	3.0	2,330	1.325	7,010	A	A	4.3	6.2	≥5H	A	A	S
실시에 3	0.6	0.4	0	0	3.5	2,540	1.365	8,150	A	A	4.2	6.2	≥5H	A	A	S
실시에 8	0.6	0.4	0	0	2.5	2,060	1.401	4,370	B	A	4.1	6.2	≥5H	A	A	A
실시에 9	0.595	0.4	0	0.005	2.0	2,020	1.263	5,840	A	A	4.1	7.3	≤4H	A	B	B
실시에 5	0.595	0.4	0	0.005	2.5	2,200	1.301	6,390	A	A	4.2	6.6	≥5H	A	A	S
실시에 6	0.595	0.4	0	0.005	2.7	2,680	1.381	6,590	A	A	4.3	6.3	≥5H	A	A	S
실시에 7	0.595	0.4	0	0.005	2.8	2,070	1.315	6,410	A	A	4.3	6.2	≥5H	A	A	S
실시에 4	0.5	0.5	0	0	2.8	2,000	1.295	6,330	A	B	4.3	6.2	≥5H	A	A	A
비교예 1	1	0	0	0	1.0	2,330	1.377	5,990	A	A	3.6	8.9	≤4H	A	C	C
비교예 2	1	0	0	0	2.5	2,490	1.442	4,780	B	A	2.8	6.4	≤4H	A	A	C
비교예 3	0	1	0	0	1.0	1,310	1.132	4,050	A	C	4.0	7.4	≤4H	A	C	C
실시에 10	0.595	0.4	0.005	0	2.8	2,980	1.443	6,270	A	A	4.2	6.2	≥5H	A	A	S
실시에 11	0.585	0.39	0.025	0	2.8	2,560	1.390	6,130	A	A	4.1	6.1	≤4H	A	A	A
실시에 12	0.585	0.39	0.025	0	3.0	3,730	1.575	6,710	A	A	4.1	6.1	≤4H	A	A	A

- [0364]
- [0365] 표 1에 나타내듯이, 실시예 1~실시에 12에서 얻어진 실세스퀴옥산 유도체는, 비교예 1~비교예 4와 비교하여, 저경화 수축율이면서 또한 경화물의 경도가 뛰어난 것이었다.
- [0366] 또한, 실시예 1~실시에 7 및 실시예 9~실시에 12에서 얻어진 실세스퀴옥산 유도체는, 저장 안정성도 뛰어난 것이었다.
- [0367] 또한, 실시예 1~실시에 3 및 실시예 5~실시에 12에서 얻어진 실세스퀴옥산 유도체는, UV 경화성도 뛰어난 것이었다.
- [0368] 또한, 실시예 1~실시에 8 및 실시예 10에서 얻어진 실세스퀴옥산 유도체는, 경화물의 연필 경도도 뛰어난 것이었다.
- [0369] 또한, 실시예 1~실시에 12에서 얻어진 실세스퀴옥산 유도체는, 경화물의 내후성이 뛰어난 것이었다.
- [0370] 그리고, 실시예 1~실시에 12에서 얻어진 실세스퀴옥산 유도체는, 비교예 1~비교예 4와 비교하여, 저장 안정성, UV 경화성, 탄성률, 경화 수축율, 연필 경도, 바둑판는 박리 내후성 시험 전 및 바둑판는 박리 내후성 시험 후

의 종합 평가가 뛰어난 것이었다.

[0371]

또한, 2022년 6월 10일에 출원된 일본 특허 출원 2022-094443호의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 반영된다. 또한, 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원 및 기술 규격은 각각의 문헌, 특허출원 및 기술 규격이 참조에 의해 반영되는 것이 구체적이면서 또한 각각에 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서에서 참조에 의해 반영된다.