

(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
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/247756 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/20 (2006.01) C08F 299/08 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018229

(22) 国際出願日: 2024年5月16日(16.05.2024)

(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 2023-090431 2023年5月31日(31.05.2023) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 尾関 成美 (OZEKI, Narumi); 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP). 岩瀬 賢明 (IWASE, Yoshiaki); 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

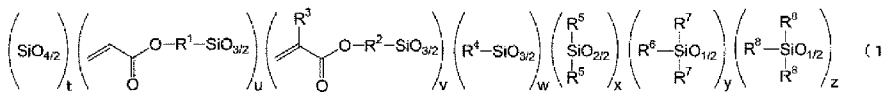
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SILSESQUIOXANE DERIVATIVE, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, HARD COATING AGENT, HARD COAT, ARTICLE, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: シルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物、ハードコート剤、ハードコート、物品、及び積層体



(57) Abstract: A silsesquioxane derivative according to the present disclosure is represented by formula (1), and has a condensation ratio of 72.0% or more and a curing shrinkage ratio of less than 8.9%.

(57) 要約: 本開示のシルセスキオキサン誘導体は、下記式(1)で表され、縮合率が72.0%以上、かつ、硬化収縮率が8.9%未満である。



WO 2024/247756 A1

明 細 書

発明の名称：

シルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物、ハードコート剤、ハードコート、物品、及び積層体

技術分野

[0001] 本開示は、シルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物、ハードコート剤、ハードコート、物品、及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 光学用途の基材として、例えば、シクロオレフィン（コ）ポリマー基板が用いられている。「シクロオレフィン（コ）ポリマー基板」は、シクロオレフィンコポリマーを含む基板及びシクロオレフィンポリマーを含む基板の少なくとも一方を示す。シクロオレフィン（コ）ポリマー基材の表面は、耐傷性が低いため、傷つき易いという欠点がある。傷つきを防止する為に、シクロオレフィン（コ）ポリマー基材の表面にハードコートが施される。しかし、シクロオレフィン（コ）ポリマー基材は密着性が悪いことが一般的に知られている難接着性基材の一つである。シクロオレフィン（コ）ポリマー基材の表面に前処理（例えば、プラズマ処理やプライマー処理等）をすることなく、密着が良いハードコートをシクロオレフィン（コ）ポリマー基材の表面に形成する技術は、ほとんど報告されていない。さらに、多様な環境下での使用においても性能が低下しないよう、コーティング剤には耐久性が求められている。

[0003] 耐久性が高いハードコートとして、シルセスキオキサン誘導体等の有機－無機ハイブリッド材料が知られている。シクロオレフィン（コ）ポリマー基材用のハードコートは、例えば、アルコキシシランやその加水分解物を含むハードコート剤を加熱によるゾルーゲル反応を利用して硬化させて得られる。

[0004] 特許文献1には、シクロオレフィン（コ）ポリマーに、コーティング組成

物（以下、「ハードコート剤組成物」ともいう）をコーティングし、140℃で1時間の加熱により、ゾルーゲル法で塗膜を硬化させたことが開示されている。前記ハードコート剤組成物は、オルガノアルコキシシラン、その加水分解物またはその部分加水分解物、コロイド状シリカ、水、および親水性有機溶媒を含有する。

[0005] 特許文献2には、基板材料としてノルボルネン系樹脂やシクロオレフィン系樹脂が挙げられている。実施例においては、基板基材（ガラスチップやシリコンチップ）に硬化性組成物（以下、「ハードコート剤組成物」ともいう）をコーティングし、170℃で2時間の加熱により、ゾルーゲル法で塗膜を硬化させたことが開示されている。前記ハードコート剤組成物は、フェニル基とメチル基を有するシルセスキオキサン誘導体、シリカ微粒子及びシランカップリング剤を含む。

[0006] 特許文献1：特開平3-122137号公報

特許文献2：国際公開第2021/060562号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1および特許文献2に開示の方法は、ハードコート剤組成物を基材にコーティングした後、硬化するために高温加熱を要する。そのため、基材は、これらの加熱温度に対して耐熱性を有する必要がある。加えて、硬化に時間を要するため生産性が低く、実用的ではなかった。

[0008] 本開示は、このような事情に鑑みてなされたものである。

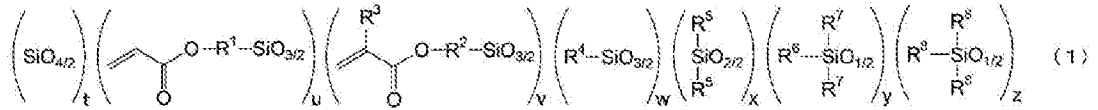
本開示の一実施形態は、高温加熱処理しない場合であっても、難接着性基材（例えば、シクロオレフィン（コ）ポリマー基材等）に対して優れた接着性及び耐候性を有するシルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物、ハードコート剤、ハードコート、物品、及び積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示には、以下の態様が含まれる。

<1> 下記式(1)で表され、縮合率が72.0%以上、かつ、硬化収縮率が8.9%未満であるシルセスキオキサン誘導体である。

[0010] [化1]



[0011] 式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキレン基、炭素原子数3~10のシクロアルキレン基、炭素原子数6~10のアリーレン基又は炭素原子数7~12のアラルキレン基であり、R³は炭素原子数1~6のアルキル基であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数3~8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基であり、R⁶はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数2~12の有機基であり、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基又は炭素原子数7~10のアラルキル基であり、複数存在するR⁵は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するR⁷は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するR⁸は互いに同一でも異なってもよく、R¹~R⁸はそれぞれ独立に、置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよく、t、u、v、w、x、y及びzはそれぞれ独立に0又は正の数であり、u及びvの少なくとも1つは正の数である。

<2> uが正の数であり、かつ、v、x及びyがそれぞれ独立に0又は正の数である<1>に記載のシルセスキオキサン誘導体である。

<3> u及びvが、それぞれ独立に正の数である<1>に記載のシルセスキオキサン誘導体である。

<4> <1>~<3>のいずれか1つに記載のシルセスキオキサン誘導体と、重合開始剤と、を含む硬化性組成物である。

<5> <4>に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物である。

<6> <4>に記載の硬化性組成物を含むハードコート剤である。

<7> <6>に記載のハードコート剤を硬化させてなるハードコートである。

<8> <7>に記載のハードコートを備えた物品（好ましくは基材）である。

<9> <7>に記載のハードコートと、基材と、を有する積層体である。

<10> 前記基材が、オレフィンポリマーを含む<9>に記載の積層体である。

発明の効果

[0012] 本開示の一実施形態によれば、高温加熱処理しない場合であっても、難接着性基材に対して優れた接着性及び耐候性を有するシルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物、ハードコート剤、ハードコート、物品、及び積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0014] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質の合計量を意味する。

本開示において「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程

と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

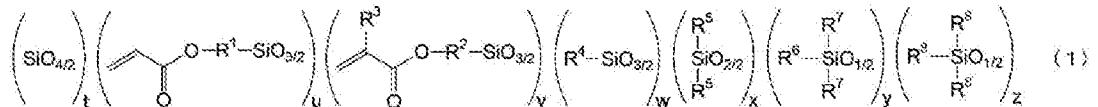
本開示において、「質量%」と「重量%」は同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

[0015] 「高温加熱処理」における「高温」とは、例えばコーティング剤を硬化させるゾルーゲル反応を進行させるために加える温度が挙げられる。前記高温は、例えば120℃以上であり、好ましくは130℃以上である。基材の軟化温度よりも高温加熱処理の温度が高い場合には、当該コーティング剤を用いてその基材に硬化物を形成することは好ましくない。

[0016] <シルセスキオキサン誘導体>

本開示のシルセスキオキサン誘導体は、下記式(1)で表され、縮合率が72.0%以上、かつ、硬化収縮率が8.9%未満である。

[0017] [化2]



[0018] 式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキレン基、炭素原子数3~10のシクロアルキレン基、炭素原子数6~10のアリーレン基又は炭素原子数7~12のアラルキレン基であり、R³は炭素原子数1~6のアルキル基であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数3~8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基であり、R⁶はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数2~12の有機基であり、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基又は炭素原子数7~10のアラルキル基であり、複数存在するR⁵は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するR⁷は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するR⁸は互いに同一でも異なってもよく、R¹~R⁸はそれぞれ独立に、置換基又はハロゲン

ン原子で構造の一部が置換されていてもよく、 t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z はそれぞれ独立に0又は正の数であり、 u 及び v の少なくとも1つは正の数である。

[0019] 本開示のシルセスキオキサン誘導体が、上記の効果を発揮する作用機構については明確ではないが、以下のように推測される。

シルセスキオキサン誘導体の縮合率を所定値以上とすることで、シルセスキオキサン誘導体中の水酸基及びアルコキシ基が適度な存在量となる。そのため、シルセスキオキサン誘導体は、極性が低くなり、疎水性が向上する。これにより、本開示のシルセスキオキサン誘導体を硬化させてなる硬化物（以下、単に「硬化物」ともいう）と、難接着性基材（例えば、疎水性基材）との接着性が向上すると推測される。

シルセスキオキサン誘導体の硬化収縮率を所定値未満とすることで、硬化物の界面応力が低減される。そのため、硬化物は、難接着性基材に対し優れた接着性及び耐候性を発揮すると推測される。

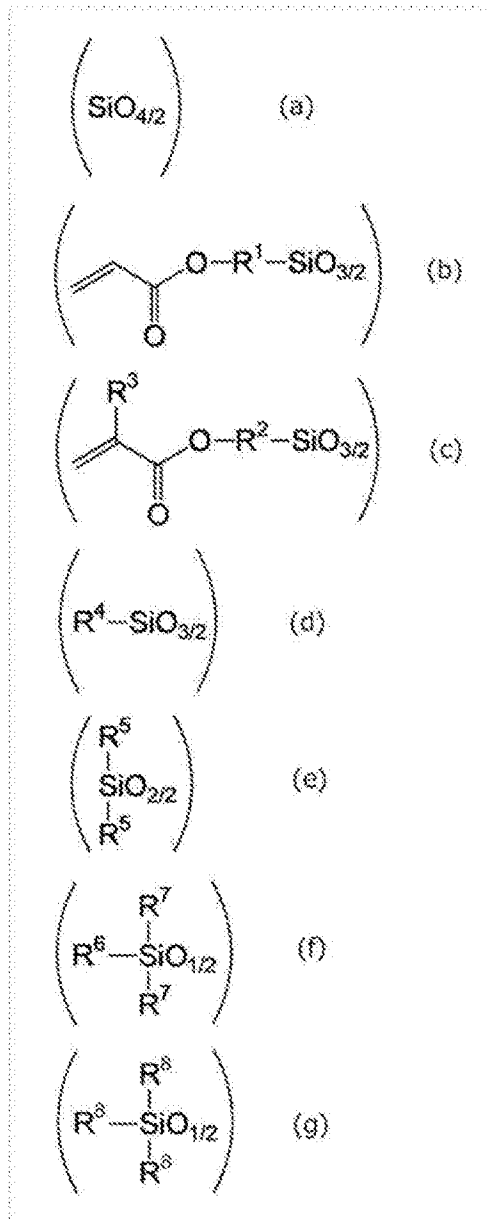
[0020] 本開示において、式（1）中の $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよい。例えば、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基、アンモニウム基、チオール基、イソシアヌレート基、ウレイド基、イソシアナート基、カルボキシ基、酸無水物基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよい。

式（1）中の $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に無置換であってもよい。例えば、 $R^1 \sim R^3$ 又は $R^6 \sim R^8$ （好ましくは、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^6 \sim R^8$ ）は、無置換であってもよい。

[0021] 以下、本開示のシルセスキオキサン誘導体が含まれる各構成単位を、以下のように（a）～（g）と称する。

[0022]

[化3]



[0023] 本開示のシルセスキオキサン誘導体では、式(1)中において、 t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z はそれぞれ独立に0又は正の数であり、 u 及び v の少なくとも1つは正の数である。つまり、本開示のシルセスキオキサン誘導体は、上記した構成単位(a)～(g)の内、構成単位(b)及び構成単位(c)の少なくとも一方を含み、必要に応じて構成単位(a)、構成単位(d)、構成単位(e)、構成単位(f)、及び構成単位(g)の少なくとも1つを含む。

[0024] 式(1)における t は、構成単位(a)～(g) (以下、「全構成単位」

ともいう) 100モルに対する構成単位 (a) のモルの比を表す。uは、全構成単位100モルに対する構成単位 (b) のモルの比を表す。vは、全構成単位100モルに対する構成単位 (c) のモルの比を表す。wは、全構成単位100モルに対する構成単位 (d) のモルの比を表す。xは、全構成単位100モルに対する構成単位 (e) のモルの比を表す。yは、全構成単位100モルに対する構成単位 (f) のモルの比を表す。zは、全構成単位100モルに対する構成単位 (g) のモルの比を表す。

例えば、モル比は、本開示のシルセスキオキサン誘導体のNMR (核磁気共鳴) 分析値から求めることができる。シルセスキオキサン誘導体の各原料の反応率が明らかなき、又は、収率が100%のときには、モル比は、その原料の仕込み量から求めることができる。

例えば、シルセスキオキサン誘導体の各構成単位のモル比は、重クロロホルム等に溶解した試料に対して¹H-NMR分析を行い、必要に応じて更に²⁹Si-NMR分析も行うことにより算出してもよい。

シルセスキオキサン誘導体をアルカリ等で構成単位に分解して構成単位の比率等からシルセスキオキサン誘導体の構造を推定してもよい。

必要に応じて公知の手法 (例えば、質量分析、又はIR (赤外吸収分光) 分析等) を組み合わせてシルセスキオキサン誘導体の各構成単位のモル比を求めてもよい。

[0025] 式 (1) における構成単位 (b) ~ (g) のそれぞれは、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。式 (1) における配列順序は、構成単位の組成を示し、シルセスキオキサン誘導体の配列順序を意味するものではない。したがって、本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位の縮合形態は、式 (1) の配列順でなくてよい。

以下、構成単位 (a) ~ (g) の詳細について説明する。

[0026] <<構成単位 (a)>>

本開示の構成単位 (a) は、Q単位である。「Q単位」とは、ケイ素原子1個に対してO_{1/2}を4個 (酸素原子として2個) 有する単位を意味する。

[0027] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位 (a) の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位 (a) のモル比 ($t / (t + u + v + w + x + y + z)$) は、接着性、及び耐候性の観点から、0.1以下であることが好ましく、0.05以下であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。「モル比が0であること」は、該当する構成単位を含んでいないことを意味しており、以下、同様のことを意味する。

[0028] <<構成単位 (b)>>

本開示の構成単位 (b) は、R¹を介してアクリロイルオキシ基がケイ素原子に結合しているT単位である。「T単位」とは、ケイ素原子1個に対してO_{1/2}を3個(酸素原子として1.5個)有する単位を意味する。

[0029] 構成単位 (b) において、R¹は、炭素原子数1~10のアルキレン基、炭素原子数3~10のシクロアルキレン基、炭素原子数6~10のアリーレン基又は炭素原子数7~12のアラルキレン基である。R¹は、炭素原子数1~10のアルキレン基又は炭素原子数3~10のシクロアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数1~10のアルキレン基であることがより好ましい。

[0030] 炭素原子数1~10のアルキレン基は、炭素原子数1~6のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数2~4のアルキレン基であることがより好ましく、プロピレン基であることが更に好ましい。炭素原子数1~10のアルキレン基は、直鎖であってもよく、分岐を有していてもよい。

炭素原子数3~10のシクロアルキレン基は、炭素原子数3~6のシクロアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数4~6のシクロアルキレン基であることがより好ましい。炭素原子数3~10のシクロアルキレン基は、分岐を有していてもよい。

[0031] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位 (b) の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位 (b) のモル比 ($u / (t + u + v + w + x + y + z)$) は、縮合率、及び硬化収縮率の観点から、0.20~0.99であることが好ましく、0.30~0.90であるこ

とがより好ましく、0.30~0.70であることが更に好ましく、0.45~0.65であることが特に好ましい。

全構成単位に占める構成単位 (b) のモル比は、0であってもよい。

[0032] 接着性、及び耐候性の観点から、 $u > v$ を満たすことが好ましい。0 < 構成単位 (b) のモル比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z))$ - 構成単位 (c) のモル比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z)) \leq 1$ を満たすことがより好ましい。0.05 \leq 構成単位 (b) のモル比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z))$ - 構成単位 (c) のモル比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z)) \leq 0.60$ を満たすことがさらに好ましい。0.10 \leq 構成単位 (b) のモル比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z))$ - 構成単位 (c) のモル比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z)) \leq 0.40$ を満たすことが特に好ましい。

[0033] <<構成単位 (c)>>

本開示の構成単位 (c) は、 R^2 を介して、水素原子が R^3 に置換されたアクリロイルオキシ基 (メタクリロイルオキシ基等) がケイ素原子に結合している T 単位である。

[0034] 構成単位 (c) において、 R^2 は、炭素原子数 1~10 のアルキレン基、炭素原子数 3~10 のシクロアルキレン基、炭素原子数 6~10 のアリーレン基又は炭素原子数 7~12 のアラルキレン基である。 R^2 の好ましい態様は、構成単位 (b) における R^1 と同様である。

[0035] 構成単位 (c) において、 R^3 は炭素原子数 1~6 のアルキル基である。炭素原子数 1~6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基が挙げられる。メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0036] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位 (c) の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位 (c) のモル比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z))$ は、縮合率、及び硬化収縮率の観点から、0~0.80であることが好ましく、0.05~0.70であることがよ

り好ましく、0.20~0.70であることが更に好ましく、0.35~0.55であることが特に好ましい。

全構成単位に占める構成単位(c)のモル比は、0であってもよい。

[0037] 式(1)において、u及びvの少なくとも1つは正の数である。硬化収縮率の観点から、u及びvはそれぞれ独立に、正の数であることが好ましい。

[0038] 全構成単位に占める構成単位(b)及び構成単位(c)の合計モル比($(u+v)/(t+u+v+w+x+y+z)$)は、接着性、及び耐候性の観点から、0.3~1.0であることが好ましく、0.5~1.0であることがより好ましく、0.7~1.0であることが更に好ましく、0.9~1.0であることが特に好ましい。

[0039] <<構成単位(d)>>

本開示の構成単位(d)は、R⁴がケイ素原子に結合しているT単位である。

[0040] 構成単位(d)において、R⁴は、水素原子、炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数3~8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基である。

[0041] 炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基は、直鎖であってもよく、分岐を有していてもよい。炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基は、炭素原子数1~10の飽和若しくは不飽和のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~10の飽和アルキル基であることがより好ましい。

[0042] 炭素原子数1~10の飽和アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基又はデシル基等が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0043] 炭素原子数1~10の不飽和アルキル基としては、例えば、ビニル基、2-プロペニル基、又はエチニル基等が挙げられる。

- [0044] 炭素原子数3～8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基は、分岐を有していてもよい。炭素原子数3～8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基は、炭素原子数4～6の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基であることが好ましい。
- [0045] 炭素原子数6～20のアリール基は、炭素原子数6～10のアリール基であることが好ましい。
- [0046] 炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、フェニル基の水素原子の1つ以上が炭素原子数1～10のアルキル基で置換された基、又はナフチル基が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、フェニル基が好ましい。
- [0047] 炭素原子数7～20のアラルキル基は、炭素原子数7～10のアラルキル基であることが好ましい。
- [0048] 炭素原子数7～20のアラルキル基としては、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基の水素原子の1つがアリール基（例えば、フェニル基など）で置換された基等が挙げられる。炭素原子数7～20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基又はフェネチル基等が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、ベンジル基が好ましい。
- [0049] R^4 で表される構造の一部が置換基又はハロゲン原子で置換されている場合、 R^4 としては、例えば、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-アミノプロピル基、3-ジメチルアミノプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-アミノプロピル基の塩酸塩、3-ジメチルアミノプロピル基の塩酸塩、p-スチリル基、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピル基の塩酸塩、3-ウレイドプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアナートプロピル基、3-カルボキシプロピル基又は3-クロロプロピル基が挙げられる。

[0050] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位 (d) の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位 (d) のモル比 ($w / (t + u + v + w + x + y + z)$) は、接着性、及び耐候性の観点から、0.10以下であることが好ましく、0.05以下であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

[0051] <<構成単位 (e)>>

構成単位 (e) は、2つのR⁵がケイ素原子に結合しているD単位である。

「D単位」とは、ケイ素原子1個に対してO_{1/2}を2個(酸素原子として1個)有する単位を意味する。

[0052] 構成単位 (e) において、R⁵は、水素原子、炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数3~8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基である。構成単位 (e) において、複数存在するR⁵は互いに同一でも異なってもよい。R⁵の好ましい態様は、構成単位 (d) におけるR⁴と同様である。

[0053] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位 (e) の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位 (e) のモル比 ($x / (t + u + v + w + x + y + z)$) は、接着性、及び耐候性の観点から、0.4以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.1以下であることが更に好ましく、0であることが更に好ましい。一方、硬化収縮率の観点から、xは正の数であることが好ましい。

[0054] <<構成単位 (f)>>

本開示の構成単位 (f) は、1つのR⁶及び2つのR⁵がケイ素原子に結合しているM単位である。「M単位」とは、ケイ素原子1個に対してO_{1/2}を1個(酸素原子として0.5個)有する単位を意味する。

[0055] 構成単位 (f) において、R⁶は、エチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数2~12の有機基である。

- [0056] エチレン性不飽和結合を有する炭素原子数2～12の有機基としては、例えば、ビニル基、オルトスチリル基、メタスチリル基、パラスチリル基、アクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシメチル基、2-アクリロイルオキシエチル基、2-メタクリロイルオキシエチル基、3-アクリロイルオキシプロピル基、3-メタクリロイルオキシプロピル基、8-アクリロイルオキシオクチル基、8-メタクリロイルオキシオクチル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルエテニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、4-ペンテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、1-フェニルエテニル基、2-フェニルエテニル基、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、4-ペンチニル基、3-メチル-1-ブチニル基又はフェニルブチニル基が挙げられる。シルセスキオキサン誘導体を硬化物としたときの硬度の観点から、ビニル基、2-プロペニル基、オルトスチリル基、メタスチリル基又はパラスチリル基が好ましく、ビニル基がより好ましい。
- [0057] 構成単位(f)において、R⁷は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基又は炭素原子数7～10のアラルキル基である。構成単位(f)において、複数存在するR⁷は互いに同一でも異なってもよい。
- [0058] 炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基又はデシル基等が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。
- [0059] 炭素原子数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、フェニル基の水素原子の1つ以上が炭素原子数1～4のアルキル基で置換された基、又はナフチル基が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、フェニル基が好ましい。
- [0060] 炭素原子数7～10のアラルキル基としては、例えば、炭素原子数1～4のアルキル基の水素原子の1つがアリール基(例えば、フェニル基など)で

置換された基等が挙げられる。炭素原子数7～10のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基又はフェネチル基等が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、ベンジル基が好ましい。

[0061] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位(f)の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位(f)のモル比($y / (t + u + v + w + x + y + z)$)は、接着性、及び耐候性の観点から、0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.1以下であることが更に好ましい。

[0062] <<構成単位(g)>>

構成単位(g)は、3つのR⁸がケイ素原子に結合しているM単位である。

[0063] 構成単位(g)において、R⁸は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基又は炭素原子数7～10のアラルキル基である。構成単位(g)において、複数存在するR⁸は互いに同一でも異なってもよい。R⁸の好ましい態様は、構成単位(f)におけるR⁷と同様である。

[0064] 本開示のシルセスキオキサン誘導体における構成単位(g)の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位(g)のモル比($z / (t + u + v + w + x + y + z)$)は、接着性、及び耐候性の観点から、0.10以下であることが好ましく、0.05以下であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

[0065] <<その他の構成単位(h)>>

本開示のシルセスキオキサン誘導体は、更にSiを含まない構成単位として(R⁹O_{1/2}) (以下、構成単位(h)とも称する)を含んでいてもよい。

R⁹は水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基である。炭素原子数1～6のアルキル基は、脂肪族基及び脂環族基のいずれでもよく、又、直鎖状及び分岐状のいずれでもよい。炭素原子数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基が挙げられる。

[0066] 構成単位(h)は、後述するケイ素化合物に含まれる加水分解性基である

アルコキシ基、又は、反応溶媒に含まれるアルコールがケイ素化合物の加水分解性基と置換して生成したアルコキシ基である。構成単位 (h) は、加水分解又は重縮合せずに分子内に残存したものであってもよい。構成単位 (h) は、加水分解後、重縮合せずに分子内に残存した水酸基であってもよい。

[0067] 式 (1) 中、t 及び z は 0 であり、かつ、w、x 及び y はそれぞれ独立に、0 又は正の数であることが好ましく、t、w、x、y 及び z は 0 であることがより好ましい。

式 (1) 中、 $0 \leq y / (u + v + w) \leq 0.5$ を満たすことが好ましい。 $0 \leq y / (u + v + w) \leq 0.3$ を満たすことがより好ましい。 $0 \leq y / (u + v + w) \leq 0.2$ を満たすことがさらに好ましい。

[0068] 式 (1) 中、u が正の数であり、かつ、v、x 及び y がそれぞれ独立に 0 又は正の数であることが好ましい。

[0069] 式 (1) 中、u 及び v が、それぞれ独立に正の数であることが好ましい。

u 及び v は、それぞれ独立に正の数であり、かつ、 $0.1 \leq v / u \leq 1$ を満たすことが好ましい。 $0.2 \leq v / u \leq 1$ を満たすことがより好ましい。 $0.3 \leq v / u \leq 1$ を満たすことがさらに好ましい。

[0070] (縮合率)

本開示のシルセスキオキサン誘導体の縮合率は、72.0%以上である。接着性、及び耐候性の観点から、縮合率は、75.0%以上であることが好ましく、78.0%以上であることがより好ましい。縮合率は、98%以下であることが好ましく、95%以下であることがより好ましく、90%以下であることがさらに好ましい。縮合率が72.0%未満であると、接着性が低下してしまう。縮合率が98%以下であることにより、粘度、溶剤への溶解性、及び/又は塗工性を良好に維持しやすく、接着性は、より優れる。

[0071] 本開示のシルセスキオキサン誘導体の縮合率は、 $^{29}\text{Si-NMR}$ (nuclear magnetic resonance) 測定でのM1単位、D1単位、D2単位、T1単位、T2単位、T3単位、Q1単位、Q2単位、Q3単位、及びQ4単位のピーク積分値の比から算出することができる。

具体的に、前記縮合率は下記式（a）～（c）に従って算出される。

[0072] 式（a）：縮合率（％）＝〔縮合したシロキサン結合に相当するケイ素の積分値／縮合可能な全シロキサン結合に相当するケイ素の積分値〕×100

例えば、T3単位の積分値を〔T3〕と表す。

式（b）：縮合したシロキサン結合に相当するケイ素の積分値＝〔M1〕×1＋〔D1〕×1＋〔D2〕×2＋〔T1〕×1＋〔T2〕×2＋〔T3〕×3＋〔Q1〕×1＋〔Q2〕×2＋〔Q3〕×3＋〔Q4〕×4

式（c）：縮合可能な全シロキサン結合に相当するケイ素の積分値＝（〔M0〕＋〔M1〕）×1＋（〔D0〕＋〔D1〕＋〔D2〕）×2＋（〔T0〕＋〔T1〕＋〔T2〕＋〔T3〕）×3＋（〔Q0〕＋〔Q1〕＋〔Q2〕＋〔Q3〕＋〔Q4〕）×4

[0073] 式中、〔M0〕及び〔M1〕は、シルセスキオキサン誘導体の²⁹S i-NMRスペクトルにおいて、下記のM0及びM1に帰属されるケイ素原子のピーク積分値を表す。M0及びM1に帰属されるケイ素原子は、1官能の有機ケイ素化合物に帰属されるケイ素原子である。

〔D0〕、〔D1〕及び〔D2〕は、シルセスキオキサン誘導体の²⁹S i-NMRスペクトルにおいて、下記のD0、D1及びD2に帰属されるケイ素原子のピーク積分値を表す。下記のD0、D1及びD2に帰属されるケイ素原子は、2官能の有機ケイ素化合物に帰属されるケイ素原子である。

〔T0〕、〔T1〕、〔T2〕、及び〔T3〕は、シルセスキオキサン誘導体の²⁹S i-NMRスペクトルにおいて、下記T0、T1、T2、及びT3に帰属されるケイ素原子のピーク積分値を表す。下記T0、T1、T2、及びT3に帰属されるケイ素原子は、3官能の有機ケイ素化合物に帰属されるケイ素原子である。

〔Q0〕、〔Q1〕、〔Q2〕、〔Q3〕及び〔Q4〕は、シルセスキオキサン誘導体の²⁹S i-NMRスペクトルにおいて、下記Q0、Q1、Q2、Q3、及びQ4に帰属されるケイ素原子のピーク積分値を表す。下記Q0、Q1、Q2、Q3、及びQ4に帰属されるケイ素原子は、4官能の有機ケ

イ素化合物に帰属されるケイ素原子である。

M0：他のケイ素原子とは酸素を介して結合していないケイ素原子

M1：1つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

D0：他のケイ素原子とは酸素を介して結合していないケイ素原子

D1：1つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

D2：2つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

T0：他のケイ素原子とは酸素を介して結合していないケイ素原子

T1：1つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

T2：2つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

T3：3つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

Q0：他のケイ素原子とは酸素を介して結合していないケイ素原子

Q1：1つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

Q2：2つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

Q3：3つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

Q4：4つのケイ素原子と酸素を介して結合しているケイ素原子

[0074] (硬化収縮率)

本開示のシルセスキオキサン誘導体の硬化収縮率は、8.9%未満である。界面応力が低減する観点から、硬化収縮率は、8.5%以下が好ましく、7.5%以下がより好ましく、6.5%以下が更に好ましい。硬化収縮率が8.9%以上であると、硬化物と基材との接着性は、低下してしまう。硬化収縮率は、特に限定されないが、0%とすることができる。

[0075] シルセスキオキサン誘導体の硬化収縮率は、JIS K0061-8 (2001) に則って密度測定を行い、下記式 (d) に従って算出される値である。

式 (d) : 硬化収縮率 (%) = [(硬化物密度 - 硬化前密度) / 硬化前密度] × 100

式 (d) 中、「硬化前密度」とは、シルセスキオキサン誘導体の密度を示す。

硬化収縮率（％）の測定方法は、実施例に記載の方法と同様である。

[0076] (好ましい態様)

本開示のシルセスキオキサン誘導体では、

モル比 $(u / (t + u + v + w + x + y + z))$ が 0.45 ~ 0.65 であり、

モル比 $(v / (t + u + v + w + x + y + z))$ が 0.35 ~ 0.55 であり、

モル比 $(t / (t + u + v + w + x + y + z))$ 、モル比 $(w / (t + u + v + w + x + y + z))$ 、モル比 $(x / (t + u + v + w + x + y + z))$ 、モル比 $(y / (t + u + v + w + x + y + z))$ 及びモル比 $(z / (t + u + v + w + x + y + z))$ の各々が 0 であり、かつ

縮合率が 78.0% 以上であることと、硬化収縮率が 7.5% 以下であることとの少なくとも一方が満たされることが好ましい。

これにより、本開示のシルセスキオキサン誘導体は、高温加熱処理ではない加熱処理（例えば、110℃）及び活性エネルギー線硬化処理のいずれの方法でも、難接着性基材に対して優れた接着性及び耐候性を有する硬化物を形成することができる。

[0077] <シルセスキオキサン誘導体の製造方法>

本開示のシルセスキオキサン誘導体は、公知の方法で製造することができる。シルセスキオキサン誘導体の製造方法は、国際公開第 2013/031798 号等においてポリシロキサンの製造方法として詳細に開示されている。

[0078] 中でも、本開示のシルセスキオキサン誘導体の製造方法は、加水分解工程を含むことが好ましい。加水分解工程は、少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物と、有機溶媒との混合液に、水を加えて加水分解する。

前記有機ケイ素化合物は、 $R_n Si X_p$ で表される。n は 0 ~ 3 の整数を表す。p は 1 ~ 4 の整数を表す。n + p = 4 である。R は前記シルセスキオキサン誘導体においてケイ素原子に炭素原子を介して結合する基を表す。X は

加水分解性基を表す。

Rとしては、前記シルセスキオキサン誘導体におけるケイ素原子に炭素原子を介して結合する基 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}-\text{R}^1-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COO}-\text{R}^2-$ 及び $\text{R}^4\sim\text{R}^8$ 等) が好適に挙げられる。

Xは、アルコキシ基、シリルオキシ基、又は、ハロゲン原子が好適に挙げられ、アルコキシ基、又は、シリルオキシ基がより好適に挙げられる。

水の添加量は、前記有機ケイ素化合物が有する加水分解性基の合計量に対して、0.36モル当量～30モル当量である。

[0079] 加水分解工程においては、前記有機ケイ素化合物の加水分解だけでなく、前記有機ケイ素化合物、及び、必要に応じ、他のケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行うことが好ましい。

加水分解工程においては、前記有機ケイ素化合物及び必要に応じて他のケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行って中間生成物であるシルセスキオキサン誘導体を得た後、得られた中間生成物と前記有機ケイ素化合物等との加水分解及び重縮合反応を更に行ってもよい。

[0080] 前述のように中間生成物を得る場合、前記有機ケイ素化合物及び必要に応じて他のケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行った後、得られる中間生成物と前記有機ケイ素化合物においてnが3かつpが1である化合物との加水分解及び重縮合反応を更に行ってもよい。これにより、末端部分が前記有機ケイ素化合物においてnが3かつpが1である化合物に由来する構成単位(f)で封止されたシルセスキオキサン誘導体を好適に合成することができ、シルセスキオキサン誘導体の粘度上昇が抑制され、貯蔵安定性がより良好となる。

[0081] 本開示のシルセスキオキサン誘導体の製造方法は、留去工程を更に含むことが好ましい。留去工程は、有機ケイ素化合物を、反応溶媒の存在下に、加水分解及び重縮合反応させた後に、反応液中の反応溶媒、副生物、残留モノマー及び水等を留去させる。

[0082] 前記有機ケイ素化合物のうち、アクリロイル基を有するものとしては、例

例えば、（3-アクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（3-アクリロイルオキシプロピル）トリエトキシシラン及び（8-アクリロイルオキシオクチル）トリメトキシシラン、又は（3-アクリロイルオキシプロピル）トリクロロシランが挙げられる。

[0083] 前記有機ケイ素化合物のうち、メタクリロイル基を有するものとしては、例えば、（3-メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（3-メタクリロイルオキシプロピル）トリエトキシシラン及び（8-メタクリロイルオキシオクチル）トリメトキシシラン、又は（3-メタクリロイルオキシプロピル）トリクロロシランが挙げられる。

[0084] 加水分解により2つの構成単位（f）を与える有機ケイ素化合物としては、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス（p-スチリル）テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス（3-アクリロイルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス（3-メタクリロイルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、メトキシジメチルビニルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、クロロジメチルビニルシラン、ジメチルビニルシラノール、（3-アクリロイルオキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（3-メタクリロイルオキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、p-スチリルジメチルメトキシシラン、又はエチニルジメチルメトキシシラン等が挙げられる。

[0085] 加水分解により構成単位（a）を与えるケイ素化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、又はテトラエトキシシラン等が挙げられる。

[0086] 前記有機ケイ素化合物においてnが3かつpが1である化合物としては、例えば、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、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、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、ベンジルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、エチニルトリメトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-エチル-3-[{3-(トリメトキシシリル)プロポキシ}メチル]オキセタン、又は3-エチル-3-[{3-(トリエトキシシリル)プロポキシ}メチル]オキセタン等が挙げられる。

[0087] 前記有機ケイ素化合物においてnが2かつpが2である化合物としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジジエトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ベンジルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、p-スチリルメチルジメトキシシラン、エチニルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランの塩酸塩、3-ウレイドプロピルメチルジアルコキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、又は(3-メタクリロキシプロピル)メチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0088] 前記有機ケイ素化合物においてnが1かつpが3である化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、又はジメチルフェニルメトキシシラン等が挙げられる。

[0089] 加水分解工程においては、反応溶媒として特に限定はないが、有機溶媒としてアルコールを用いることが好ましい。アルコールは、一般式R-OHで表される化合物である。当該アルコールは、狭義のアルコールである。当該アルコールは、アルコール性水酸基の他には官能基を有さない。

アルコールとしては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、シクロペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2-エチル-2-ブタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール又はシクロヘキサノール等が挙げられる。これらの中でも、第2級アルコールが好ましい。第2級アルコールとしては、例えば、2-プロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、シクロペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、3-メチル-2-ペンタノール又はシクロヘキサノール等が挙げられる。

加水分解工程においては、これらのアルコールを1種又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0090] 加水分解工程で用いる有機溶媒は、アルコールのみであってよいし、アルコールと少なくとも1種類の副溶媒との混合溶媒であってよい。副溶媒は、極性溶媒及び非極性溶媒のいずれでもよいし、両者の組み合わせでもよい。

アルコール以外の有機溶媒としては、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、又はプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0091] 加水分解工程における加水分解及び縮合反応は、水の存在下にて進行する。

加水分解工程において、水の添加量は、縮合率、及び硬化収縮率の観点から、有機ケイ素化合物が有する加水分解性基の合計量に対し、0.36モル当量～30モル当量であることが好ましく、0.4モル当量～8モル当量であることがより好ましく、0.5モル当量～7モル当量であることが更に好ましく、0.55モル当量～6モル当量であることが特に好ましく、0.6モル当量～4モル当量であることが最も好ましい。

[0092] ケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応は、無触媒で行ってもよいし、触媒を使用して行ってもよい。触媒を用いる場合は、無機酸（例えば、硫酸、硝酸、塩酸又はリン酸等）、酸触媒（例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸又はパラトルエンスルホン酸等）、塩基触媒（例えば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウム等）などが好ましく用いられる。酸触媒がより好ましく用いられる。

触媒の使用量は、ケイ素化合物に含まれるケイ素原子の合計量（モル）に対して、0.01モル%～20モル%に相当する量であることが好ましく、0.1モル%～10モル%に相当する量であることがより好ましい。

[0093] 加水分解工程における加水分解及び重縮合反応の終了は、各種公報等に記載される方法で適宜検出することができる。本開示のシルセスキオキサン誘導体の製造方法の加水分解工程においては、反応系に助剤を添加することができる。

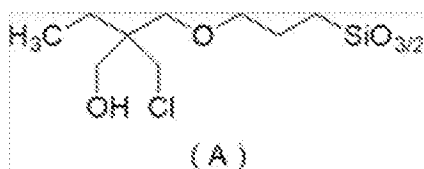
[0094] 本開示のシルセスキオキサン誘導体の製造方法では、加水分解工程の実施後、前述の留去工程を実施することにより、生成した本開示のシルセスキオキサン誘導体の安定性を向上させることができる。留去は、常圧又は減圧下で行うことができ、常温下又は加熱下で行うことができ、冷却下で行うこともできる。

[0095] シルセスキオキサン誘導体の製造方法は、留去工程の実施前に、触媒を中

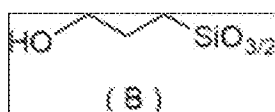
和する中和工程を備えることができる。シルセスキオキサン誘導体の製造方法は、中和により生成した塩を水洗などにより除去する工程を備えることもできる。

[0096] 式(1)で表されるシルセスキオキサン誘導体(以下、単に「シルセスキオキサン誘導体」ともいう)は、原料として製造に使用したケイ素化合物由来の側鎖官能基のうち、オキセタニル基又はエポキシ基に酸等が付加して開環した基を含んでいてもよい。シルセスキオキサン誘導体は、(メタ)アクリロイル基を有する有機基が分解して生成したヒドロキシアルキル基を含んでいてもよい。シルセスキオキサン誘導体は、不飽和炭化水素基等に酸等が付加した基を含んでいてもよい。その具体例としては、例えば、式(1)の一部に下記式(A)で表される構造及び/又は下記式(B)で表される構造が含まれるものが挙げられる。その含有割合は、原料であるケイ素化合物に由来する有機基(すなわち、元のオキセタニル基又はエポキシ基を有する有機基、元の(メタ)アクリロイル基を有する有機基、又は元の不飽和炭化水素基を有する有機基)に相当する量に対して、50モル%以下であれば、本開示を実施するうえで差し支えない。前記含有割合は、30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。式(A)及び式(B)では、いずれもT単位を例示したが、同様のD単位、又はM単位等であってもよい。

[0097] [化4]



[0098] [化5]



[0099] <硬化性組成物>

本開示の硬化性組成物は、本開示のシルセスキオキサン誘導体と、重合開

始剤と、を含む。本開示の硬化性組成物は、必要に応じて、更に、種々の成分（以下、「その他の成分」とも称する）を含んでいてもよい。

[0100] <<重合開始剤>>

重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、光重合開始剤又は熱重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、例えば、光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

熱重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。

光重合開始剤及び熱重合開始剤の各々は、公知の化合物を用いてもよい。

[0101] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、

2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、オリゴ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン〕又は2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン等のアセトフェノン系化合物；

ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン又は4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルファイド等のベンゾフェノン系化合物；

メチルベンゾイルフォルメート、オキシフェニル酢酸2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル又はオキシフェニル酢酸2-[2-ヒドロキシエトキシ]エチルエステル等の α -ケトエステル系化合物；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、又はビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等のフォスフィンオキシド系化合物；

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル又はベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；

チタノセン系化合物；

1-(4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル)-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルフィニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン/ベンゾフェノンハイブリッド系光開始剤；

1-(4-フェニルチオフェニル)-2-(O-ベンゾイルオキシム)-1, 2-オクタジオン等のオキシムエステル系光重合開始剤；又は

カンファーキノン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併せて用いてもよい。

[0102] 熱ラジカル重合開始剤に特に制限はなく、例えば、過酸化物又はアゾ系開始剤が挙げられる。

[0103] 過酸化物としては、例えば、

過酸化水素；

過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、又は過硫酸カリウム等の無機過酸化物；

1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオ

キシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*m*-トルオイルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3, ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、又はジラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併せて用いてもよい。

[0104] アゾ系開始剤としては、アゾ化合物が挙げられる。アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾジ-*t*-オクタン、アゾジ-*t*-ブタン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併せて用いてもよい。

[0105] 過酸化物と、還元剤とを併用したレドックス重合開始系と組み合わせることによりレドックス反応とすることも可能である。還元剤としては、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、酒石酸

、クエン酸、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、又は塩化第二鉄等が挙げられる。

[0106] 本開示の硬化性組成物にて、重合開始剤の含有量は、シルセスキオキサン誘導体100質量部に対して、0.01質量部～20質量部であることが好ましく、0.1質量部～10質量部であることがより好ましく、1質量部～5質量部であることが更に好ましい。

[0107] <その他成分>

本開示の硬化性組成物は、重合性開始剤と、シルセスキオキサン誘導体と以外に本開示の効果を損なわない範囲でその他成分を含んでもよい。

本開示のその他成分としては、特に限定されず、例えば、溶媒、シルセスキオキサン誘導体以外の重合性化合物、樹脂、シリコーン、モノマー、フィラー、界面活性剤、帯電防止剤（例えば導電性ポリマー）、レベリング剤、光増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、安定剤、潤滑剤、顔料、染料、可塑剤、懸濁剤、密着性付与剤、ナノ粒子、ナノファイバー、又はナノシート等が挙げられる。本開示の硬化性組成物は、シラン系反応性希釈剤等を含んでもよい。シラン系反応性希釈剤としては、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類、モノアルコキシシラン類又はジシロキサン類等が挙げられる。

[0108] 溶媒としては、例えば、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、例えば、脂肪族系炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒又はセロソルブ溶媒等が挙げられる。

本開示の硬化性組成物には、溶媒を含んでもよく、溶媒を含んでいなくてもよい。

[0109] その他重合性化合物としては、シルセスキオキサン誘導体及び重合開始剤の存在下にて重合反応可能な化合物であれば特に限定されない。その他重合性化合物としては、シルセスキオキサン誘導体以外のシルセスキオキサン誘

導体、(メタ)アクリレート化合物、エチレン性不飽和基を有する化合物、エポキシ化合物(エポキシ基を有する化合物)、オキセタニル基を有する化合物(オキセタニル基含有化合物)、又はビニルエーテル基を有する化合物(ビニルエーテル化合物)等が挙げられる。

本開示の硬化性組成物は、シルセスキオキサン誘導体以外の重合性化合物(以下、「その他重合性化合物」とも称する。)を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

[0110] シルセスキオキサン誘導体以外のシルセスキオキサン誘導体としては、T単位のみからなるシルセスキオキサン誘導体、又はT単位及びD単位を含むシルセスキオキサン誘導体等が挙げられる。

[0111] (メタ)アクリレート化合物に特に制限はなく、1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(以下、「単官能(メタ)アクリレート」とも称する)、又は2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(以下、「多官能(メタ)アクリレート」とも称する)が挙げられる。

[0112] 単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、又は2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、又はトリシクロデカンメチロール(メタ)アクリレート等の脂環式基を有する単官能(メタ)アクリレート；

ベンジル(メタ)アクリレート、又はフェニル(メタ)アクリレートの芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート；

フェノールエチレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、フェノールプロピレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、変性ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、パラクミルフェノー

ルのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、オルトフェニルフェノール（メタ）アクリレート、又はオルトフェニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート等のフェノール誘導体のアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート；

2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル基を有する単官能（メタ）アクリレート；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、又はN-(2-(メタ)アクリロキシエチル)ヘキサヒドロフタルイミド等の複素環を有する単官能（メタ）アクリレート；

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、又はヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート；

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基又は芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート；

ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、又はトリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；並びに

ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、又はフタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカルボキシ基を有する単官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0113] 多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、

ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、又はテトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート；

ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、又はテトラプロピレングリコールジ（メタ）

アクリレート等のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート；

1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールのジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性水添ビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンアリルエーテルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート又はジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

[0114] 多官能（メタ）アクリレートとしては、ウレタン（メタ）アクリレートを使用することもできる。

ウレタン（メタ）アクリレートとしては、有機ポリイソシアネートとヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートを付加反応させた化合物、又は有機ポリイソシアネートとポリオールとヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとを付加反応させた化合物等が挙げられる。

単官能（メタ）アクリレート、多官能（メタ）アクリレート等は、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用することもでき、異なる種類のものを併用することもできる。

[0115] ポリオールとしては、低分子量ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメチロール、又は3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等が挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、ポリプロピレングリコール、又はポリ

テトラメチレングリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール及び／又はポリエーテルポリオールと、酸成分との反応物が挙げられる。酸成分としては、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸又はテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併せて用いてもよい。

[0116] 有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとしては、

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、又は4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸のアルキレンオキサイド3モル付加物のジ（メタ）アクリレート又はジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併せて用いてもよい。

[0117] 本開示の硬化性組成物において、（メタ）アクリレート化合物が併用される場合には、その配合割合は、特に制限されない。シルセスキオキサン誘導体100質量部に対する（メタ）アクリレート化合物の配合割合は、0質量部～100質量部であることが好ましく、0質量部～50質量部であることがより好ましく、0質量部～20質量部であることが更に好ましい。無機物質層との密着性の観点からは、（メタ）アクリレート化合物の配合割合は低い方が好ましい。詳しくは、組成物全量に対する（メタ）アクリレート化合物の配合割合は、0質量部～10質量部であることが好ましく、0質量部～

5質量部であることがより好ましく、0質量部～1質量部であることが更に好ましく、0質量部であることが特に好ましい。

[0118] 前記(メタ)アクリレート化合物以外の1分子中に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物を硬化性組成物に添加してもよい。

前記エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、マレイミド基、(メタ)アクリルアミド基、又はビニル基が好ましい。

前記エチレン性不飽和基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸、アクリル酸のマイケル付加型のダイマー、N-(2-ヒドロキシエチル)シトラコンイミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併せて用いてもよい。

[0119] エポキシ化合物としては、単官能エポキシ化合物、又は多官能エポキシ化合物等が挙げられる。

オキセタニル基含有化合物としては、単官能オキセタン化合物、又は多官能オキセタン化合物等が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、単官能ビニルエーテル化合物、又は多官能ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

これらの化合物として、例えば、特開2011-42755号公報に記載の化合物を用いてもよい。

シリコーンとしては、特に制限はなく、公知のものが使用できる。シリコーンとしては、例えば、ポリジメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン、又はポリメチルフェニルシリコーン等が挙げられる。シリコーンは、その末端及び/又は側鎖に官能基を有しているものが好ましい。前記官能基としては、特に制限はなく、例えば、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、ビニル基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、又はチオール基等が挙げられる。

[0120] 本開示の硬化性組成物がその他重合性化合物を含む場合、その他重合性化

合物の含有量は、シルセスキオキサン誘導体100質量部に対して、0.01質量部～100質量部であることが好ましく、0.1質量部～50質量部であることがより好ましく、1質量部～25質量部であることが更に好ましい。

[0121] <硬化物>

本開示の硬化物は、本開示の硬化性組成物を硬化させてなる。本開示の硬化物は、例えば、本開示の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射することで得られる。本開示の硬化物は、例えば、本開示の硬化性組成物を加熱することで得られる。本開示の硬化性組成物を硬化する場合、前記の硬化性組成物を基材に塗布した後に硬化性組成物の塗布物を硬化してよい。

[0122] 硬化性組成物を硬化させて得られた硬化物、又は硬化性組成物を含むハードコート剤を硬化させて得られたハードコートの23℃における弾性率は、2.5GPa以上であることが好ましく、3.0GPa以上であることがより好ましく、3.5GPa以上であることが特に好ましい。弾性率は、10.0GPa以下であることが好ましく、9.5GPa以下であることがより好ましく、9.0GPa以下であることが特に好ましい。

弾性率が2.5GPa以上であると、硬化物、及びハードコートの硬度が向上するおそれがある。弾性率が10.0以下であると、硬化物、及びハードコートの柔軟性が向上するおそれがある。

[0123] <<硬化性組成物の硬化方法>>

本開示の硬化性組成物を硬化させる方法としては、活性エネルギー線硬化方法、又は熱硬化方法等が挙げられる。中でも、生産効率の観点及び基材の適用範囲の観点から、活性エネルギー硬化法が好ましい。

硬化条件は、特に制限はない。活性エネルギー線硬化方法の場合は、例えば、光源の種類及び光照射量等を適宜変更することで、所望の硬度を有する硬化物を得ることができる。熱硬化方法の場合は、加熱温度及び加熱時間等を適宜変更することで、所望の硬度を有する硬化物を得ることができる。本組成物に含有される重合開始剤の種類、量及び他の重合性化合物の種類等は

、硬化方法により、適宜、選択される。

[0124] (1) 活性エネルギー線硬化方法

本組成物が、活性エネルギー線硬化性組成物である場合、その硬化方法としては、公知の活性エネルギー線照射装置等によって活性エネルギー線照射を行えばよい。活性エネルギー線としては、電子線、又は光（例えば、紫外線、可視光線又はX線等）等が挙げられる。光が好ましく、安価な装置を使用できる観点から、紫外線がより好ましい。

[0125] 紫外線照射装置としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線（UV）無電極ランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯又は発光ダイオード（LED）等が挙げられる。

[0126] 本組成物を塗布した被膜への光照射強度は、目的、及び用途等に応じて選択すればよく、活性エネルギー線重合開始剤（光硬化性の場合、光重合開始剤と称する。）の活性化に有効な光波長領域（光重合開始剤の種類によって異なるが、好ましくは220nm～460nmの波長の光が用いられる。）における光照射強度は、 $0.1\text{ mW/cm}^2 \sim 1000\text{ mW/cm}^2$ であることが好ましい。

照射エネルギーは、活性エネルギー線の種類、配合組成等に応じて適宜設定すべきものである。前記被膜への光照射時間は、目的、及び用途等に応じて選択すればよい。積算光量が、 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 7,000\text{ mJ/cm}^2$ となるように光照射時間が設定されることが好ましい。積算光量は、前記光波長領域における光照射強度及び光照射時間の積で表される。積算光量は、 $200\text{ mJ/cm}^2 \sim 5,000\text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $500\text{ mJ/cm}^2 \sim 4,000\text{ mJ/cm}^2$ が更に好ましい。積算光量が前記範囲にあれば、組成物の硬化が円滑に進行し、均一な硬化物を容易に得ることができる。

[0127] 光硬化の実施前及び／又は実施後に、適宜、加熱硬化を組み合わせることもできる。

二段階硬化を行うこともできる。二段階硬化では、例えば、光を照射した際に、陰となる部位を持つ基材に、本組成物を染み込ませる等した後、光を照射して、光が当たる部位の本組成物をまず硬化し、その後、熱を加えて光の当たらない部位の本組成物を硬化させる。このような基材は、特に制限はなく、例えば、複雑な形状（例えば、布帛状、繊維状、粉末状、多孔質状又は凹凸状等）である基材が挙げられる。基材の形状は、これらの形状のうちの2つ以上が組み合わせられた形状であってもよい。

[0128] (2) 熱硬化方法

本組成物が、熱硬化性組成物である場合、その硬化方法及び硬化条件は、特に限定されない。

硬化温度は、80℃～200℃であることが好ましく、90℃～150℃であることがより好ましく、95℃～130℃であることが更に好ましく、100℃～120℃であることが特に好ましい。硬化温度は、温度を一定としてもよいし、昇温させてもよい。昇温と降温とを組み合わせてもよい。

硬化時間は、熱重合開始剤の種類及び他の成分の含有割合等により適宜選択され、10分～360分であることが好ましく、30分～300分であることがより好ましく、60分～240分であることが更に好ましい。前記の好ましい条件で組成物を硬化させることにより、膨れ、クラック等のない均一な硬化膜を形成することができる。

[0129] <<硬化性組成物の用途>>

本開示の硬化性組成物は、例えば、ハードコート剤、封止材、塗料、インク、レジスト、又は架橋剤等に用いることができる。

本開示の硬化性組成物は、高硬度の硬化物を形成できる観点から、ハードコート剤として好適に用いることができる。

[0130] <ハードコート剤及びハードコート>

本開示のハードコート剤は、既述の本開示の硬化性組成物を含む。本開示のハードコートは、本開示のハードコート剤を硬化させてなる。

本開示の硬化性組成物をハードコート剤として用いる場合、例えば、基材

に塗布し、必要に応じて乾燥することで、ハードコート剤からなる被膜を形成する。形成された被膜に活性エネルギー線硬化処理又は熱硬化処理を施して硬化させることにより、ハードコート剤が硬化されたハードコートを形成する。これにより、ハードコートを備える物品（好ましくは基材）が得られる。

[0131] 本開示の硬化物組成物を例えば基材に塗布する場合、硬化性組成物の塗布方法は特に制限されない。

塗布方法は、公知の塗工方法であってよい。塗布方法としては、例えば、キャスト法、スピコート法、バーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、フローコート法又はグラビアコート法等が挙げられる。

本開示の硬化性組成物を塗布する厚さは、特に制限はなく、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ である。

[0132] <物品>

本開示の物品は、既述の本開示のハードコートを備える。

物品は、表面の耐傷性が要求されるもの（例えば、基材、又は成形加工物等）を含む。

[0133] 本開示の硬化性組成物を用いてハードコートが設けられる基材としては、特に制限はない。基材としては、本開示の硬化性組成物が難接着性基材に対し優れた接着性を奏する点で、難接着性基材が好適であり、難接着性のプラスチック基材がより好ましい。

難接着性のプラスチックとしては、低極性のプラスチックが挙げられる。低極性のプラスチックとしては、例えば、オレフィンポリマーが好適に挙げられる。オレフィンポリマーとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、シクロオレフィンポリマー（COP）、又はシクロオレフィンコポリマー（COC）等が挙げられる。オレフィンポリマーの中でも、COP、又はCOCが特に好ましい。

[0134] 基材の形状は、特に制限はなく、例えば、板状、シート状、フィルム状、

棒状、球状、繊維状、粉末状、レンズ状及びその他の規則的又は不規則的な形状等が挙げられる。

[0135] <積層体>

本開示の積層体は、既述の本開示のハードコートと、基材と、を有する。

基材の詳細については、既述の物品の項における基材と同様であり、好ましい態様も同様である。積層体における基材は、オレフィンポリマーを含むことが好ましく、オレフィンポリマーについても、物品の項におけるオレフィンポリマーと同様であり、好ましい態様も同様である。

実施例

[0136] 次に、本開示を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。本開示は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0137] <シルセスキオキサン誘導体の合成>

(実施例 1 及び実施例 5)

温度計、滴下ロート及び攪拌翼を取り付けた 1 L の 4 つ口丸底フラスコを準備した。当該フラスコに、(3-アクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン (140.6 g、0.6 mol)、(3-メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン (99.3 g、0.4 mol)、2-プロパノール (64.6 g) 及びヒドロキノン (0.085 g) を量り取り、水浴中約 30°C でよく攪拌した。別途、35%塩酸 (1.0 g、塩化水素として 9.6 mmol) 及び純水 (150.7 g) を混合して水溶液を調製した。

混合液に、調製した水溶液を、滴下ロートから約 1 時間かけて滴下しながら反応液を攪拌した後、室温で一晩静置した。水添加量は原料有機ケイ素化合物の加水分解性基の合計量に対し、2.8 モル倍とした (水の添加量 : 2.8 モル当量)。

その後、反応液を 60°C まで加熱しながら反応液中の溶媒等を減圧留去し、無色透明液体のシルセスキオキサン誘導体 1 及び 5 を、それぞれ 170 g 得た。¹H-NMR 分析により、シルセスキオキサン誘導体 1 及び 5 における各構成単位は、原料の仕込み比通りに定量的に導入されていることを確認し

た。

[0138] (実施例 2)

シルセスキオキサン誘導体合成時の水添加量を 1.0 モル当量に変更した以外は、実施例 1 及び実施例 5 と同様にして、シルセスキオキサン誘導体 2 を得た。

[0139] (実施例 3)

実施例 1 のシルセスキオキサン誘導体 1 の原料として用いた (3-メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン (構成単位 (c)) に代えて、ジメトキシジメチルシラン (構成単位 (e)) を用いた。原材料の仕込み量及びシルセスキオキサン誘導体合成時の水添加量を表 1 のように変更し、溶媒等の量も適宜変更した。

上記以外は、実施例 1 と同様にして、シルセスキオキサン誘導体 3 を得た。

[0140] (実施例 4)

シルセスキオキサン誘導体 1 の原料として、(3-アクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン (構成単位 (b)) のみを用いた。原材料の仕込み量及びシルセスキオキサン誘導体合成時の水添加量を表 1 のように変更し、溶媒等の量も適宜変更した。

上記以外は、実施例 1 と同様にして、シルセスキオキサン誘導体 4 を得た。

[0141] (実施例 6)

実施例 1 のシルセスキオキサン誘導体 1 の原料に加え、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン (構成単位 (f)) を用いた。原材料の仕込み量及びシルセスキオキサン誘導体合成時の水添加量を表 1 のように変更し、溶媒等の量も適宜変更した。

上記以外は、実施例 1 と同様にして、シルセスキオキサン誘導体 6 を得た。

[0142] (比較例 1)

シルセスキオキサン誘導体の原料として、（3-メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン（構成単位（c））のみを用いた。原材料の仕込み量及びシルセスキオキサン誘導体合成時の水添加量を表1のように変更し、溶媒等の量も適宜変更した。

上記以外は、実施例1と同様にして、比較用のシルセスキオキサン誘導体c1を得た。

[0143]（比較例2）

シルセスキオキサン誘導体の原料として、（3-アクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン（構成単位（b））のみを用いた。原材料の仕込み量及びシルセスキオキサン誘導体合成時の水添加量を表1のように変更し、溶媒等の量も適宜変更した。

上記以外は、実施例1と同様にして、比較用のシルセスキオキサン誘導体c2を得た。

[0144] <縮合率の算出>

縮合率を算出するにあたり、実施例1～実施例6、比較例1、及び比較例2のシルセスキオキサン誘導体について ^{29}Si -NMR測定を行い、スペクトルを得た。

^{29}Si -NMR測定により得られたスペクトルから、M1単位と、D1単位、及びD2単位からなるD単位と、T1単位、T2単位、及びT3単位からなるT単位とに該当する各ピークの積分値の比を用い、下記式（a）～（c）に従い算出した。

式（a）：縮合率（%）＝縮合したシロキサン結合に相当するケイ素の積分値／縮合可能な全シロキサン結合に相当するケイ素の積分値×100

式（b）：縮合したシロキサン結合に相当するケイ素の積分値＝[M1]×1+[D1]×1+[D2]×2+[T1]×1+[T2]×2+[T3]×3

式（c）：縮合可能な全シロキサン結合に相当するケイ素の積分値＝（[M0]+[M1]）×1+（[D0]+[D1]+[D2]）×2+（[T

$$0] + [T 1] + [T 2] + [T 3]) \times 3$$

[0145] <硬化収縮率の算出>

硬化収縮率の算出には、光硬化物（実施例 1～実施例 4、実施例 6、比較例 1、及び比較例 2）及び熱硬化物（実施例 5）を用いた。光硬化物及び熱硬化物の作製方法は、下記の通りである。

[0146] （光硬化性組成物の調製）

実施例 1～実施例 4、実施例 6、比較例 1、及び比較例 2 のシルセスキオキサン誘導体 1 質量部に対し、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 0.03 質量部を添加し、混合物を自転公転ミキサーで攪拌することで光硬化性組成物を得た。

[0147] （光硬化物の作製）

離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上のシリコン製の型に、光硬化性組成物を流し入れ、離型PETフィルムを重ね、それらをガラス板ではさみ、固定した。その後、以下の条件にて、固定された光硬化性組成物に紫外線を照射して硬化し、光硬化物を得た。

—紫外線照射条件—

ランプ	: 高圧水銀灯
ランプ高さ	: 10cm
コンベアスピード	: 5.75m/min
1パスあたりの積算光量	: 360mJ/cm ² (UV-A)
雰囲気	: 大気中
パス回数	: 20回

[0148] （熱硬化性組成物の調製）

実施例 5 のシルセスキオキサン誘導体 1 質量部に対し、ジラウロイルパーオキサイド 0.02 質量部を添加し、混合物を自転公転ミキサーで攪拌することで熱硬化性組成物を得た。

[0149] 離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上のシリコン製の型に、熱硬化性組成物を流し入れ、離型PETフィルムを重ね、それらをガ

ラス板ではさみ、固定した。その後、固定された熱硬化性組成物を110℃で4時間加熱して硬化し、熱硬化物を得た。

[0150] 上記より得られた光硬化物及び熱硬化物について、JIS K0061-8(2001)に則って密度測定を行った。得られた値を下記式に従い硬化収縮率を算出した。その結果を表1に示す。

式(d)：硬化収縮率(%) = [(硬化物の密度 - 硬化前密度) / 硬化前密度] × 100

式(d)中、「硬化前密度」とは、シルセスキオキサン誘導体の密度を示す。

[0151] <耐候性試験>

耐候性試験には、光硬化膜(実施例1~4、実施例6、比較例1、及び比較例2)及び熱硬化膜(実施例5)を用いた。光硬化膜及び熱硬化膜の作製方法は、下記の通りである。

[0152] (光硬化性コーティング液の調製)

シルセスキオキサン誘導体1質量部に対し、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.03質量部、プロピレングリコールモノブチルエーテル1質量部を添加し、混合物を得た。得られた混合物を自転公転ミキサーで攪拌することで光硬化性コーティング液を得た。

[0153] (光硬化膜の作製)

シクロオレフィンコポリマー(三井化学(株)製APL5015AL、三井化学(株)製APL5014DP)、又はシクロオレフィンポリマー(日本ゼオン(株)製ゼオネックス480R)にNo.8のバーコーターを用いて光硬化性コーティング液を塗布し、60℃で5分間乾燥させた。その後、塗布された光硬化性コーティング液に以下の条件にて紫外線を照射して、塗布された光硬化性コーティング液を硬化した。これにより、膜厚約5μmの光硬化膜を得た。

—紫外線照射条件—

ランプ : 高圧水銀灯

ランプ高さ	: 10 cm
コンベアスピード	: 5.75 m/min
1パスあたりの積算光量	: 360 mJ/cm ² (UV-A)
雰囲気	: 大気中
パス回数	: 10回

[0154] (熱硬化性コーティング液の調製)

シルセスキオキサン誘導体1質量部に対し、ジラウロイルパーオキサイド0.02質量部、プロピレングリコールモノブチルエーテル1質量部を添加し、混合物を得た。得られた混合物を自転公転ミキサーで攪拌することで熱硬化性コーティング液を得た。

[0155] (熱硬化膜の作製)

シクロオレフィンコポリマー(三井化学(株)製APL5015AL)にNo.8のバーコーターを用いて熱硬化性コーティング液を塗布し、大気雰囲気中、110℃で4時間加熱して、塗布された熱硬化性コーティング液を硬化した。これにより、膜厚約5μmの熱硬化膜を得た。なお、110℃の加熱処理は、高温加熱処理ではない。

[0156] 前記より得られた光硬化膜及び熱硬化膜に対し、JIS K5600-5-6に則って基盤目試験を行った。結果を耐候性試験前として表1に示す。

光硬化膜及び熱硬化膜に対し、85℃85%RH環境下に250時間静置した後、JIS K5600-5-6に則って基盤目試験を行った。結果を耐候性試験後として表1に示す。なお、表1中「-」は、試験を実施していないことを示す。

耐候性は、残マス率により評価し、残マス率は下記式(e)に従い算出した。

$$\text{式(e)} : \text{残マス率(\%)} = (\text{残マス数}) / (\text{マス数}) \times 100$$

残マス率が90%以上であった場合を「A」と評価した。残マス率が30%以上90%未満であった場合を「B」と評価した。残マス率が30%未満であった場合を「C」と評価した。

[0157] <鉛筆硬度試験>

前記より得られた光硬化膜及び熱硬化膜に対し、JIS K-5600-5-4 (1999) に則って鉛筆硬度試験を行った。その結果を表1に示す。表1中「-」は、試験を実施していないことを示す。

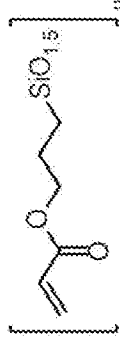
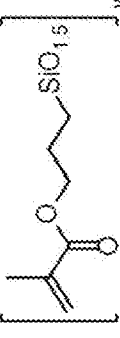
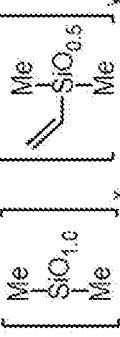

[0158] <弾性率測定>

前記より得られた光硬化膜及び熱硬化膜の弾性率は、以下のようにして測定した。

ナノインデントー (Agilent Technologies社製、Nano Indenter G200、バーコビッチ圧子使用) により、23℃において、ひずみ速度0.05/sで、押込み硬度測定を行った。押込み深さ100nm~400nmのModulus値を平均して、弾性率を算出した。結果を表1に示す。表1中「-」は、試験を実施していないことを示す。

[0159]

[表1]

					基材	製造日割離 耐熱性試験前	製造日割離 耐熱性試験後	鉛筆硬度	弾性率 (GPa)		
	u	v	x	y	硬化方式	縮合率 (%)	硬化収縮率 (%)				
実施例1	60	40	0	0	光	78.5	6.3	A	A	2H	4.3
実施例2	60	40	0	0	光	75.0	7.6	A	A	2H	3.8
実施例3	64.2	0	35.8	0	光	87.0	5.4	A	A	2H	2.7
実施例4	100	0	0	0	光	89.2	8.3	A	A	3H	4.2
実施例5	60	40	0	0	熱	78.5	6.3	A	A	2H	-
実施例6	60	29	0	11	光	81.0	6.7	A	A	2H	3.0
比較例1	0	100	0	0	光	71.4	7.4	C	-	-	-
比較例2	100	0	0	0	光	77.0	8.9	C	-	-	-

[0160] 表1に示すように、実施例1～実施例6のシルセスキオキサン誘導体は、高温加熱処理しない場合であっても、難接着性基材であるシクロオレフィンコポリマー、及びシクロオレフィンポリマーに対し、優れた接着性及び耐候性を有していることが示された。

一方、比較例1及び比較例2のシルセスキオキサン誘導体は、難接着性基材であるシクロオレフィンコポリマー、及びシクロオレフィンポリマーに対し、十分な接着性及び耐候性を有さないことが示された。

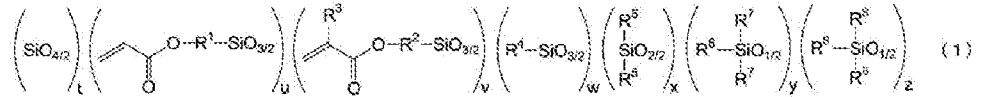
[0161] 2023年5月31日に出願された日本国特許出願2023-090431の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表され、縮合率が72.0%以上、かつ、硬化収縮率が8.9%未満であるシルセスキオキサン誘導体。

[化1]



[式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキレン基、炭素原子数3~10のシクロアルキレン基、炭素原子数6~10のアリーレン基又は炭素原子数7~12のアラルキレン基であり、R³は炭素原子数1~6のアルキル基であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~20の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数3~8の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数7~20のアラルキル基であり、R⁶はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数2~12の有機基であり、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基又は炭素原子数7~10のアラルキル基であり、複数存在するR⁵は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するR⁷は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するR⁸は互いに同一でも異なってもよく、R¹~R⁸はそれぞれ独立に、置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよく、t、u、v、w、x、y及びzはそれぞれ独立に0又は正の数であり、u及びvの少なくとも1つは正の数である。]

[請求項2] uが正の数であり、かつ、v、x及びyがそれぞれ独立に0又は正の数である請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[請求項3] u及びvが、それぞれ独立に正の数である請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[請求項4] 請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘

導体と、重合開始剤と、を含む硬化性組成物。

- [請求項5] 請求項4に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。
- [請求項6] 請求項4に記載の硬化性組成物を含むハードコート剤。
- [請求項7] 請求項6に記載のハードコート剤を硬化させてなるハードコート。
- [請求項8] 請求項7に記載のハードコートを備えた物品。
- [請求項9] 請求項7に記載のハードコートと、基材と、を有する積層体。
- [請求項10] 前記基材が、オレフィンポリマーを含む請求項9に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 77/20</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>C08F 299/08</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/06</i> (2006.01)i FI: C08G77/20; C08F299/08; B32B27/00 101; B32B27/32 C; C09D183/06		
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) C08G77/20; B32B27/00; B32B27/32; C08F299/08; C09D183/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/110966 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 June 2020 (2020-06-04) claims 1, 4, paragraphs [0019]-[0024], [0129]-[0169], [0299], examples 1-4, 7-11, tables 1-3	1-10
X	JP 2018-192704 A (DAICEL CORP.) 06 December 2018 (2018-12-06) claims 1, 11-14, paragraphs [0031], [0054], [0064], production examples 5, 6	1-10
X	WO 2018/212228 A1 (DAICEL CORP.) 22 November 2018 (2018-11-22) claims 6, 8-11, 16, paragraphs [0023], [0033], [0146], production example 2, example 4	1-10
X	JP 9-31343 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 04 February 1997 (1997-02-04) claim 1, paragraphs [0031]-[0056], [0085], examples 1-6	1-10
X	JP 2006-117850 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 11 May 2006 (2006-05-11) claim 1, experiment examples 1-4, 6-8, 10, table 1	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 02 July 2024		Date of mailing of the international search report 23 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018229

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102690416 A (JIANGSU HONGDA NEW MATERIAL CO., LTD.) 26 September 2012 (2012-09-26) claim 1, paragraphs [0002]-[0005], examples 1, 2	1-10
A	JP 2011-195750 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 06 October 2011 (2011-10-06)	1-10
A	JP 2012-62457 A (TOTTORI UNIVERSITY) 29 March 2012 (2012-03-29)	1-10
A	US 2021/0317331 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 14 October 2021 (2021-10-14)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/018229

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/110966	A1	04 June 2020	US 2021/0286107 A1 claims 1, 5, paragraphs [0081]- [0085], [0239]-[0297], [0577]- [0580], examples 1-4, 7-11, tables 1-3	
				CN 113167929 A	
JP	2018-192704	A	06 December 2018	(Family: none)	
WO	2018/212228	A1	22 November 2018	US 2020/0079910 A1 claims 6, 8-11, 16, paragraphs [0073], [0084], [0210], production example 2, example 4	
				CN 110621723 A	
				KR 10-2020-0007894 A	
				TW 201902997 A	
JP	9-31343	A	04 February 1997	(Family: none)	
JP	2006-117850	A	11 May 2006	(Family: none)	
CN	102690416	A	26 September 2012	(Family: none)	
JP	2011-195750	A	06 October 2011	(Family: none)	
JP	2012-62457	A	29 March 2012	(Family: none)	
US	2021/0317331	A1	14 October 2021	CN 113539082 A	
				KR 10-2280933 B1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/20(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C08F 299/08(2006.01)i; C09D 183/06(2006.01)i FI: C08G77/20; C08F299/08; B32B27/00 101; B32B27/32 C; C09D183/06</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G77/20; B32B27/00; B32B27/32; C08F299/08; C09D183/06</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	WO 2020/110966 A1 (富士フイルム株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 請求項1, 4, [0019]-[0024], [0129]-[0169], [0299], 実施例1-4, 7-11, 表1-3	1-10								
X	JP 2018-192704 A (株式会社ダイセル) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06) 請求項1, 11-14, [0031], [0054], [0064], 製造例5, 6	1-10								
X	WO 2018/212228 A1 (株式会社ダイセル) 22.11.2018 (2018 - 11 - 22) 請求項6, 8-11, 16, [0023], [0033], [0146], 製造例2, 実施例4	1-10								
X	JP 9-31343 A (株式会社日本触媒) 04.02.1997 (1997 - 02 - 04) 請求項1, [0031]-[0056], [0085], 実施例1-6	1-10								
X	JP 2006-117850 A (株式会社日本触媒) 11.05.2006 (2006 - 05 - 11) 請求項1, 実験例1-4, 6-8, 10, 表1	1-5								
X	CN 102690416 A (JIANGSU HONGDA NEW MATERIAL CO., LTD.) 26.09.2012 (2012 - 09 - 26) 請求項1, [0002]-[0005], 実施例1, 2	1-10								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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</p>										
国際調査を完了した日	02.07.2024	国際調査報告の発送日								
		23.07.2024								
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	今井 督 4J 5812									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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
A	JP 2011-195750 A (新日鐵化学株式会社) 06.10.2011 (2011 - 10 - 06)	1-10
A	JP 2012-62457 A (国立大学法人鳥取大学) 29.03.2012 (2012 - 03 - 29)	1-10
A	US 2021/0317331 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 14.10.2021 (2021 - 10 - 14)	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018229

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/110966	A1	04.06.2020	US	2021/0286107	A1	請求項1, 5, [0081]-[0085], [0239]-[0297], [0577]- [0580], 実施例1-4, 7-11, 表 1-3
				CN	113167929	A	
JP	2018-192704	A	06.12.2018	(ファミリーなし)			
WO	2018/212228	A1	22.11.2018	US	2020/0079910	A1	請求項6, 8-11, 16, [0073], [0084], [0210], 製造例2, 実 施例4
				CN	110621723	A	
				KR	10-2020-0007894	A	
				TW	201902997	A	
JP	9-31343	A	04.02.1997	(ファミリーなし)			
JP	2006-117850	A	11.05.2006	(ファミリーなし)			
CN	102690416	A	26.09.2012	(ファミリーなし)			
JP	2011-195750	A	06.10.2011	(ファミリーなし)			
JP	2012-62457	A	29.03.2012	(ファミリーなし)			
US	2021/0317331	A1	14.10.2021	CN	113539082	A	KR
					10-2280933	B1	