

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月3日(03.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/044967 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C08G 59/02 (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/030424

(22) 国際出願日: 2021年8月19日(19.08.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-145083 2020年8月28日(28.08.2020) JP

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

(72) 発明者: 川原 寛弘 (KAWAHARA, Nobuhiro); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 足立 知子 (ADACHI, Tomoko); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 芝本 明弘 (SHIBAMOTO, Akihiro); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 前谷 臣治 (MAETANI, Shinji); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYORGANO SILSESQUIOXANE, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, HARD COAT FILM, ADHESIVE SHEET, AND LAMINATE

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

(57) Abstract: Provided is a polyorgano silsesquioxane with which a cured product having a high surface hardness and flexibility while also having a high heat resistance or the like can be formed, and which is suitable as a material for a hard coat film or an adhesive. This polyorgano silsesquioxane contains a cage-type silsesquioxane represented by the following composition formula (1). The peak area% of the cage-type silsesquioxane represented by the following composition formula (1) is 5% or more with respect to the peak area of all the components when detected using liquid chromatography and an evaporation light scattering detector. . Formula (1): $[R^1SiO_{3/2}]_8[R^1SiO_{2/2}(OR^c)]_1$

(57) 要約: 高い耐熱性等を有しつつ、高い表面硬度および屈曲性を有する硬化物を形成でき、ハードコートフィルムや接着剤の材料として好適なポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。下記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンを含むポリオルガノシルセスキオキサンであって、液体クロマトグラフィー-蒸発光散乱検出器を用いて検出したときの全構成成分のピーク面積に対する下記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンのピーク面積%が5%以上であるポリオルガノシルセスキオキサン。・式(1): $[R^1SiO_{3/2}]_8[R^1SiO_{2/2}(OR^c)]_1$

WO 2022/044967 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本開示は、ポリオルガノシルセスキオキサン、並びに該ポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物及びその硬化物、そして当該硬化物からなるハードコートフィルムに関する。また、本開示は、上記ポリオルガノシルセスキオキサンを含む組成物（接着剤用組成物）、並びに当該組成物を用いた接着シート及び積層物に関する。本願は、2020年8月28日に日本に出願した特願2020-145083号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ポリオルガノシルセスキオキサン（シルセスキオキサン）は、3官能性シランを加水分解することで得られるネットワーク型ポリマー又は多面体クラスタのことである。ポリオルガノシルセスキオキサンとしては、ランダム型やラダー型とともにかご型のシルセスキオキサンが知られている。かご型シルセスキオキサンは、シロキサン結合により三次元に閉環した構造を有し、シリカの立方体構造を中心に各頂点に有機官能基を持つ物質の総称である。当該立方体構造としては、主に、正六面体構造である8量体シルセスキオキサン（ T_8 ）、側錐五角柱構造である10量体シルセスキオキサン（ T_{10} ）が知られている。また、かご型シルセスキオキサンについては、耐熱性、耐候性、光学特性、寸法安定性などに優れる硬化物が得られるものとして数多くの研究がなされている。このようなかご型シルセスキオキサンについては、例えば下記特許文献1～3に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-334881号公報

特許文献2：特開2010-18664号公報

特許文献3：特開2014-101435号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上述のこれまでのかご型シルセスキオキサンから得られた硬化物は、硬度が不足する傾向があり、ハードコート向け材料として、あまり高い硬度が求められる用途には使用することができず、ハードコート向け材料としての用途が限られていた。また、従来のUVアクリルモノマーを使用したハードコート層を有するハードコートフィルムの鉛筆硬度は2H程度であり、未だ十分な表面硬度を有するものとは言えなかった。

[0005] 一般に、より硬度を高くするにはUVアクリルモノマーを多官能としたり、ハードコート層を厚膜化する方法が考えられるが、このような方法を採用した場合には、ハードコート層の硬化収縮が大きくなり、その結果、屈曲性に劣り、ハードコート層にクラックが発生してしまうという問題があった。

[0006] 従って、本開示の発明の目的は、かご型シルセスキオキサンの特徴である高い耐熱性等を有しつつ、高い表面硬度および屈曲性を有する硬化物であるハードコート層を形成でき、ハードコートフィルムの材料として好適なポリオルガノシルセスキオキサンを提供することにある。

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

さらに、本開示の発明の他の目的は、当該硬化性組成物の硬化物、及び当該硬化物であるハードコート層を有するハードコートフィルムを提供することにある。

さらに、本開示の発明の他の目的は、高い耐熱性及び可とう性に優れた硬化物（接着材）を形成できる接着剤用組成物（接着剤）、並びに、これを用いた接着シート及び積層物を提供することにある。

課題を解決するための手段

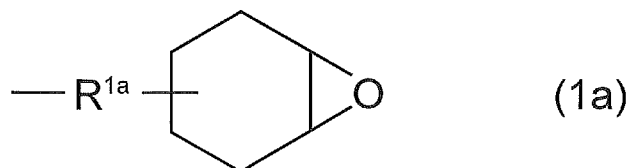
[0007] 本開示の発明者らは、特定の組成式を有するかご型シルセスキオキサン構造を一定量以上含むポリオルガノシルセスキオキサンによると、当該ポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物の硬化物が、優れた表面硬度及び屈曲性を有し、ハードコートフィルムにおけるハードコート層として非常に有用であることを見出した。また、本開示の発明者らは、上記ポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物が、高い耐熱性及び可とう性に優れた硬化物（接着材）を形成できる接着剤用組成物（接着剤）として好ましく使用できることを見出した。本開示は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0008] すなわち、本開示は、下記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサン（ T_9 ）を含み、液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器を用いて検出したときの全構成成分のピーク面積に対する T_9 のピーク面積％が５％以上であるポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

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

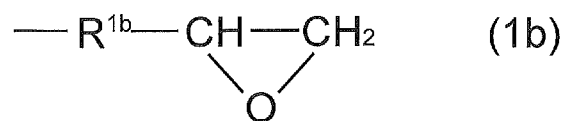
（式（１）中の R^1 は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 R^c は、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）

[0009] また、本開示は、前記の重合性官能基を含有する基が、下記式（１ a）
[化1]



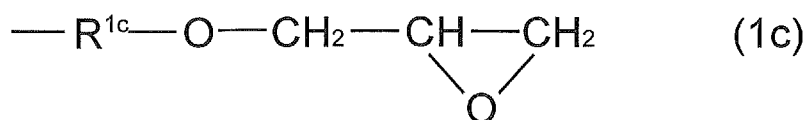
〔式（１ a）中、 R^{1a} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。〕
で表される基、下記式（１ b）

[化2]



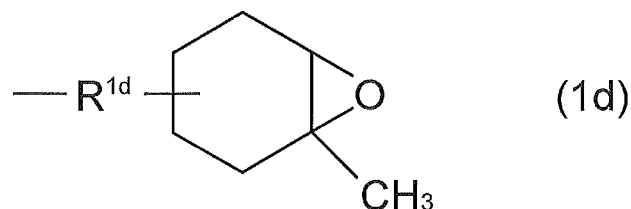
[式(1b)中、 R^{1b} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]
で表される基、下記式(1c)

[化3]



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

[化4]



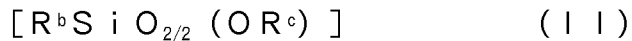
[式(1d)中、 R^{1d} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]
で表される基である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0010] また、本開示は、前記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンにおいて、 R^1 全体に対する重合性官能基を含有する基の割合が30%以上である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0011] また、本開示は、下記式(1)で表される構成単位と、下記式(11)で表される構成単位とのモル比[式(1)で表される構成単位/式(11)で表される構成単位]が1以上500以下である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。



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



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

[0012] また、本開示は、数平均分子量が 1000～50000 である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0013] また、本開示は、分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が 1.0～4.0 である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

[0014] また、本開示は、5%重量減少温度（ T_{d5} ）が、330℃以上である前記ポリオルガノシルセスキオキサンを提供する。

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

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

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

[0018] また、本開示は、ハードコート層形成用硬化性組成物である前記硬化性組成物を提供する。

[0019] さらに、接着剤用組成物である前記の硬化性組成物を提供する。

[0020] また、本開示は、前記硬化性組成物の硬化物を提供する。

[0021] また、本開示は、基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成されたハードコート層が積層され、前記ハードコート層が、前記硬化性組成物の硬化物であるハードコートフィルムを提供する。

- [0022] また、本開示は、基材と、該基材上の接着剤層とを有し、
前記接着剤層が、前記の硬化性組成物の層である接着シートを提供する。
- [0023] また、本開示は、3層以上で構成され、
2層の被接着層と、該被接着層の間の接着層とを有し、
前記接着層が、前記の硬化性組成物の硬化物の層である積層物を提供する。

発明の効果

- [0024] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンから得られた硬化物であるハードコート層は、かご型シルセスキオキサンの特徴である高い耐熱性等を有しつつ、高い表面硬度および屈曲性を有する。このため当該ハードコート層を有するハードコートフィルムを用いることにより、高い表面硬度および屈曲性を有する成型品（製品）を製造することができる。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを含むハードコートフィルムは屈曲性に優れるため、ロール状に巻き取って取り扱うことができ、当該ハードコート層を含むフィルムをロールトゥロールで取り扱うことが可能であるため、品質面とコスト面の両方において優れる。さらに、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを必須成分として含む硬化性組成物は、高い耐熱性及び可とう性に優れた硬化物（接着材）を形成できる接着剤用組成物（接着剤）としても好ましく使用できる。当該接着剤組成物を用いることにより、接着シート及び積層物を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]実施例1で得られた生成物（ポリオルガノシルセスキオキサン）の¹H-NMRチャートである。
- [図2]実施例1で得られた生成物（ポリオルガノシルセスキオキサン）の²⁹Si-NMRチャートである。
- [図3]実施例1で得られた生成物（ポリオルガノシルセスキオキサン）のHPLC-ELSDクロマトグラムチャートである。
- [図4]実施例1で得られた分取物の質量分析の結果である。

[図5]組成式 $C_{72}H_{122}NO_{23}Si_9$ の理論同位体パターンである。

[図6]本開示のハードコートフィルムの一実施形態を示す模式図（断面図）である。

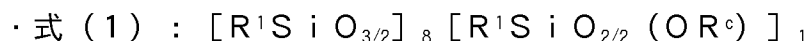
[図7]本開示の粘着シートの一実施形態を示す模式図（断面図）である。

[図8]本開示の積層物の一実施形態を示す模式図（断面図）である。

発明を実施するための形態

[0026] [ポリオルガノシルセスキオキサン]

本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、下記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサン（以下、単に「 T_9 」と称する場合がある）を含み、液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器（LC－ELSD）を用いて測定したときの全構成成分のピーク面積に対する T_9 のピーク面積％が５％以上（好ましくは６％以上、より好ましくは７％以上、より好ましくは８％以上、より好ましくは９％以上、より好ましくは１０％以上、より好ましくは１２％以上、より好ましくは１４％以上、より好ましくは１６％以上、より好ましくは１８％以上、より好ましくは２０％以上、より好ましくは２２％以上、より好ましくは２４％以上、より好ましくは２６％以上、より好ましくは２８％以上、より好ましくは３０％以上、より好ましくは３２％以上、より好ましくは３４％以上、より好ましくは３６％以上、より好ましくは３８％以上、より好ましくは４０％以上、さらに好ましくは４５％以上）である。当該比率が５％以上であると、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいて T_9 の割合が大きくなり、硬化物としたときの表面硬度をより向上させることができる。 T_9 のピーク面積％は、特に限定されないが、好ましくは９０％以下、より好ましくは８０％以下である。



[0027] 組成式（１）中の R^1 は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つ

が重合性官能基を含有する基である。組成式（１）中の R° は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。

[0028] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、特に限定されないが、上記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサン（ T_9 ）と、下記組成式（１－２）で表される構成単位を有するかご型シルセスキオキサン（以下、単に「 T_{10} 」と称する場合がある）の、液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器（ $LC-ELSD$ ）を用いて測定したときのピーク面積％の比率（ T_9/T_{10} ）が、好ましくは０．４以上、より好ましくは０．５以上、より好ましくは０．６以上、より好ましくは０．７以上、より好ましくは０．８以上、より好ましくは０．９以上、より好ましくは１以上、より好ましくは１．２以上、より好ましくは１．４以上、より好ましくは１．６以上、より好ましくは１．８以上、より好ましくは２以上、より好ましくは２．２以上、より好ましくは２．４以上、より好ましくは２．６以上、より好ましくは２．８以上、より好ましくは３以上、より好ましくは３．５以上、より好ましくは４以上、より好ましくは４．５以上、さらに好ましくは５以上である。上記 T_9 のピーク面積％が５％以上であり、且つ T_9/T_{10} の比率が０．４以上であると、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいて T_9 の割合が相対的に大きくなり、硬化物としたときの表面硬度と屈曲性の両方がより向上する傾向がある。 T_9/T_{10} は、特に限定されないが、好ましくは１０以下、より好ましくは９以下である。

[0029] $[R^aSiO_{3/2}]_{10}$ （１－２）

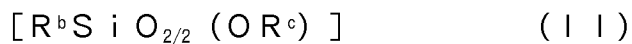
上記組成式（１－２）中の R^a は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。

[0030] 上記の液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器（ $LC-ELSD$ ）を用いて検出したときのピーク面積％は、例えば、後掲の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0031] 組成式 (1) 中の $[R^1SiO_{3/2}]$ で表される構成単位、及び組成式 (1-2) 中の $[R^aSiO_{3/2}]$ で表される構成単位、組成式 (3) 中の $[R^3SiO_{3/2}]$ で表される構成単位は、下記式 (1) で表される構成単位 (以下、本明細書で「T3体」と称する場合がある) に包含される。



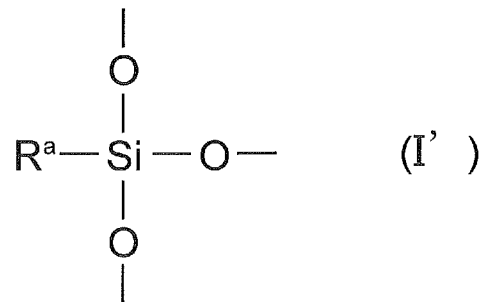
[0032] また、組成式 (1) 中の $[R^1SiO_{2/2}(OR^c)]$ で表される構成単位は、下記式 (11) で表される構成単位 (以下、本明細書で「T2体」と称する場合がある) に包含される。



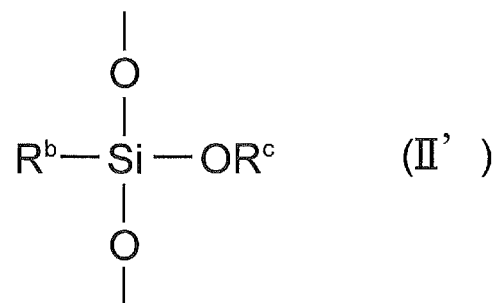
[0033] 上記式 (1) 中の R^a 、及び式 (11) 中の R^b は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。また、上記式 (11) 中の R^c は、炭素数 1~4 のアルキル基又は水素原子を示す。

[0034] 上記式 (1) で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式 (1') で表される。また、上記式 (11) で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式 (11') で表される。下記式 (1') で表される構造中に示されるケイ素原子に結合した 3 つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子 (式 (1') に示されていないケイ素原子) と結合している。一方、下記式 (11') で表される構造中に示されるケイ素原子の上と下に位置する 2 つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子 (式 (11') に示されていないケイ素原子) に結合している。即ち、上記 T3体及び T2体は、いずれも対応する加水分解性三官能シラン化合物の加水分解及び縮合反応により形成されるシルセスキオキサン構成単位 (いわゆる T 単位) である。

[化5]



[化6]



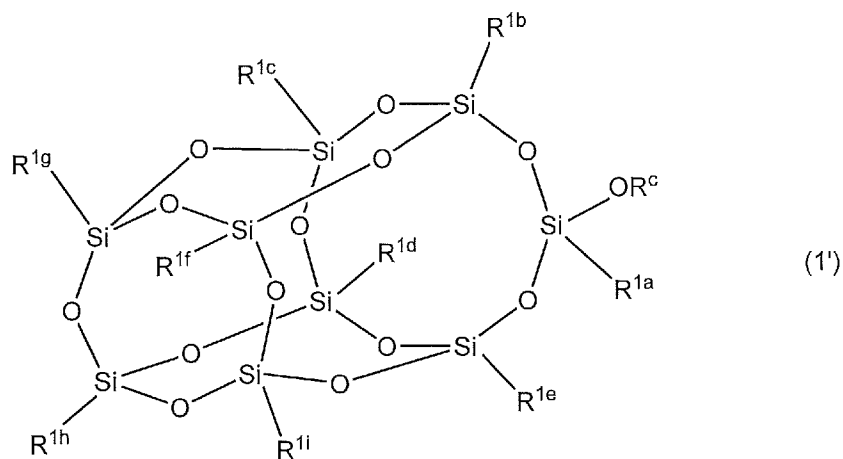
[0035] 上記式 (I') 中の R^a 、式 (II') 中の R^b 及び R^c は、前記と同じ基である。式 (I) 中の R^c におけるアルキル基は、一般的には、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの原料として使用した加水分解性シラン化合物におけるアルコキシ基（例えば、後述の式 (a) ~ (c) における $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ としてのアルコキシ基等）を形成するアルキル基に由来する。

[0036] 上記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサン (T_9) は、9つの Si (原子) を中心とし、各 Si が置換基として有機官能基 (R^1) とシラノール基又はそのエステル (OR^c) を有する構造であり、いわゆる不完全かご型シルセスキオキサンである。上記組成式 (1) 中の R^1 における重合性官能基を含有する基の数は、好ましくは 3 ~ 9、より好ましくは 5 ~ 9、さらに好ましくは 7 ~ 9、さらに好ましくは 9 (全てが重合性官能基を含有する基) である。

[0037] 上記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサンは、8つの $[\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}]$ で表される構成単位 (T3体) と1つの $[\text{R}^1\text{SiO}_{2/2}(\text{OR}^c)]$ で表される構成単位 (T2体) が、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を介し

て互いに結合してかご型の構造を形成するシルセスキオキサンである。上記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサンの具体的構造は、上記組成式（１）を満足する限り特に限定されないが、推定構造としては、例えば、下記式（１'）で表されるかご型シルセスキオキサンなどが挙げられる。

[0038] [化7]

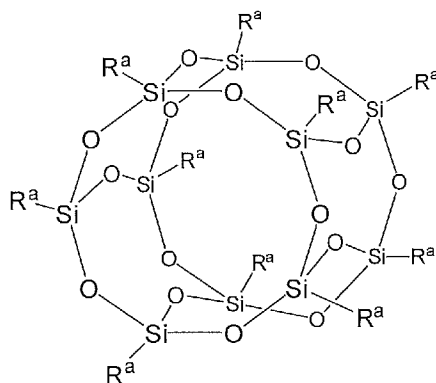


[0039] 式（１'）中の $R^{1a} \sim R^{1j}$ は、それぞれ独立して、組成式（１）における R^1 と同義である。式（１'）中の R^c も、組成式（１）における R^c と同義である。

[0040] 上記組成式（１－２）で表される構成単位を有するかご型シルセスキオキサン（ T_{10} ）は、１０個の Si （原子）を中心とし、各 Si が置換基として有機官能基（ R^a ）を有する構造であり、シラノール基又はそのエステルを有しない。

[0041] 上記組成式（１－２）で表されるかご型シルセスキオキサンは、１０つの $[R^aSiO_{3/2}]$ で表される構成単位（ T_3 体）が、シロキサン結合（ $Si-O-Si$ ）を介して互いに結合してかご型の構造を形成するシルセスキオキサンである。上記組成式（１－２）で表されるかご型シルセスキオキサンの具体的構造は、上記組成式（１－２）を満足する限り特に限定されないが、推定構造としては、例えば、下記式で表されるかご型シルセスキオキサンなどが挙げられる。

[化8]



[0042] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、上述の T_9 、 T_{10} 以外の他のシルセスキオキサンを含んでいてもよい。他のシルセスキオキサンとしては、例えば、 T_9 以外の不完全かご型シルセスキオキサン、 T_{10} 以外の完全かご型シルセスキオキサン、ラダー型シルセスキオキサン、ランダム型シルセスキオキサンなどが挙げられる。

[0043] 上記重合性官能基を含有する基における「カチオン重合性官能基」としては、カチオン重合性を有するものである限り特に限定されず、例えば、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、ビニルフェニル基等が挙げられる。

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

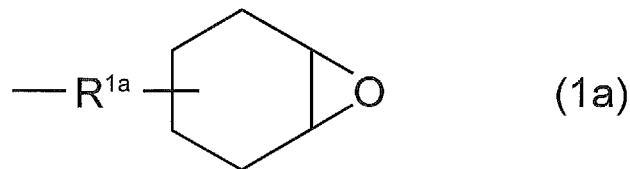
重合性官能基としては、硬化物の表面硬度（例えば、5 H 以上）の観点から、エポキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基等が好ましく、エポキシ基がさらに好ましい。

[0044] また、上述の T_9 において、 R^1 全体に対する重合性官能基を含有する基の割合（重合性官能基を含有する基の数を基準とした割合）は、例えば 30% 以上、好ましくは 50% 以上、より好ましくは 80% 以上である。上記割合は

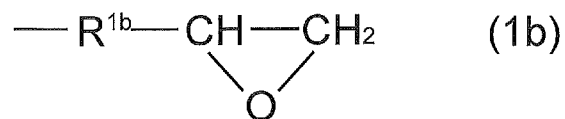
、硬化性組成物としたときの硬化性、硬化物の表面硬度の観点から高い方が良く、上記値以上であることが好ましい。

[0045] 上記組成式(1)中の R^1 、組成式(1-2)中の R^a 、上述の式(1)中の R^a 、及び上述の式(11)中の R^b における重合性官能基を含有する基としては、特に限定されないが、オキシラン環を有する公知乃至慣用の基が挙げられ、硬化性組成物の硬化性、硬化物の表面硬度や耐熱性の観点で、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、下記式(1c)で表される基、下記式(1d)で表される基が好ましく、より好ましくは下記式(1a)で表される基、下記式(1c)で表される基、さらに好ましくは下記式(1a)で表される基である。

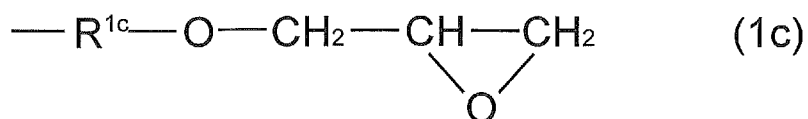
[化9]



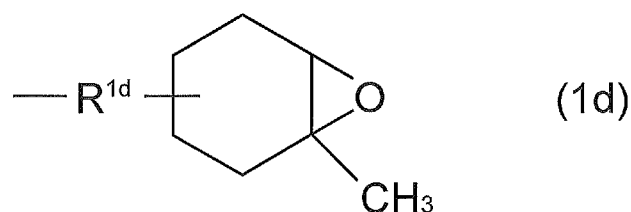
[化10]



[化11]



[化12]



- [0046] 上記式 (1 a) 中、 R^{1a} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、デカメチレン基等の炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。中でも、 R^{1a} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0047] 上記式 (1 b) 中、 R^{1b} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1b} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0048] 上記式 (1 c) 中、 R^{1c} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1c} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0049] 上記式 (1 d) 中、 R^{1d} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1d} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0050] 上記の重合性官能基を含有する基としては、上記式 (1 a) で表される基であって、 R^{1a} がエチレン基である基 [中でも、2 - (3' , 4' -エポキシシクロヘキシル) エチル基] が好ましい。
- [0051] 上記組成式 (1) 中の R^1 、組成式 (1 - 2) 中の R^a 、上述の式 (1) 中の

R^a、及び上述の式(11)中のR^bにおける置換若しくは無置換のアリール基におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0052] 上記組成式(1)中のR¹、組成式(1-2)中のR^a、上述の式(1)中のR^a、及び上述の式(11)中のR^bにおける置換若しくは無置換のアラルキル基における上記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0053] 上記組成式(1)中のR¹、組成式(1-2)中のR^a、上述の式(1)中のR^a、及び上述の式(11)中のR^bにおける置換若しくは無置換のシクロアルキル基におけるシクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0054] 上記組成式(1)中のR¹、組成式(1-2)中のR^a、上述の式(1)中のR^a、及び上述の式(11)中のR^bにおける置換若しくは無置換のアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0055] 上記組成式(1)中のR¹、組成式(1-2)中のR^a、上述の式(1)中のR^a、及び上述の式(11)中のR^bにおける置換若しくは無置換のアルケニル基におけるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

[0056] 上記組成式(1)及び上述の式(11)中のR^cにおける炭素数1~4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、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0057] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが含み得る上述のT₉、T₈、T₁₀及び他のシルセスキオキサンは、全て一般に[R-Si-O_{3/2}]で表されるシルセスキオキサン構成単位(いわゆるT単位)を含む。なお、上記式中のRは、一価の有機基を示し、以下においても同じである。シルセスキオキサン構成

単位は、対応する加水分解性三官能シラン化合物（具体的には、例えば、後述の式（a）～（c）で表される化合物）の加水分解及び縮合反応により形成できる。

[0058] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいて、上記式（I）で表される構成単位（T 3 体）と、上記式（I I）で表される構成単位（T 2 体）のモル比 [式（I）で表される構成単位／式（I I）で表される構成単位；T 3 体／T 2 体] は、特に限定されないが、例えば、1 以上 5 0 0 以下である。なお、 T_9 は、8 個の T 3 体と 1 個の T 2 体から構成され、 T_{10} は、1 0 個の T 3 体から構成される。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける T 3 体、及び T 2 体は、それぞれ、 T_9 、 T_{10} を構成する T 3 体と T 2 体を含み、更にこれら以外の全てのシルセスキオキサンを構成する T 3 体、T 2 体を含むものである。

[0059] 上記割合 [T 3 体／T 2 体] の下限値は、上記の通り 1 であり、好ましくは 2、より好ましくは 3、より好ましくは 4、より好ましくは 5、より好ましくは 6、より好ましくは 7、より好ましくは 8、さらに好ましくは 9、さらにより好ましくは 1 0 である。上記割合 [T 3 体／T 2 体] を 1 以上とすることにより、硬化物やハードコート層の表面硬度や接着性が著しく向上する。一方、上記割合 [T 3 体／T 2 体] の上限値は、上記の通り 5 0 0 であり、好ましくは 1 0 0、より好ましくは 5 0、より好ましくは 4 0、より好ましくは 3 0、より好ましくは 2 5、より好ましくは 2 0、より好ましくは 1 8、さらに好ましくは 1 6 である。上記割合 [T 3 体／T 2 体] を 5 0 0 以下とすることにより、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、粘度も抑制もされるため、取扱いが容易となり、ハードコート層として塗工しやすくなる。

[0060] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、上記シルセスキオキサン構成単位 $[R Si O_{3/2}]$ （T 単位）以外にも、さらに、 $[(R)_3 Si O_{1/2}]$ で表される構成単位（いわゆる M 単位）、 $[(R)_2 Si O_{2/2}]$ で表される構成単位（いわゆる D 単位）、及び $[Si O_{4/2}]$ で表される構成単位（いわゆる Q 単位

）からなる群より選択される少なくとも１種のシロキサン構成単位を有していてもよい。

[0061] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕は、例えば、 ^{29}Si -NMRスペクトル測定により求めることができる。 ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて、上記式（１）で表される構成単位（Ｔ３体）におけるケイ素原子と、上記式（１１）で表される構成単位（Ｔ２体）におけるケイ素原子とは、異なる位置（化学シフト）にシグナル（ピーク）を示すため、これらそれぞれのピークの積分比を算出することにより、上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕が求められる。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいて、 R^a が２－（３′，４′－エポキシシクロヘキシル）エチル基である上記式（１）で表される構造（Ｔ３体）におけるケイ素原子のシグナルは－６４～－７０ ppmに現れ、 R^b が２－（３′，４′－エポキシシクロヘキシル）エチル基である上記式（１１）で表される構造（Ｔ２体）におけるケイ素原子のシグナルは－５４～－６０ ppmに現れる。従って、この場合、－６４～－７０ ppmのシグナル（Ｔ３体）と－５４～－６０ ppmのシグナル（Ｔ２体）の積分比を算出することによって、上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕を求めることができる。

[0062] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの ^{29}Si -NMRスペクトルは、例えば、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「Brucker AVANCE（６００MHz）」（Brucker製）

溶媒：重クロロホルム

積算回数：８０００回

測定温度：２５℃

サンプル：ポリオルガノシルセスキオキサン／アセチルアセトンクロム（１１１）／重クロロホルム（１％テトラメチルシラン）＝２．０：０．１０：４．０（重量比）

[0063] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕

が、１以上のように上記割合であることは、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいてＴ３体に対してＴ２体の存在量が同等であるか、相対的に少なく、シラノールの加水分解・縮合反応が進行していることを意味する。

[0064] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）は、例えば１０００～５００００であり、好ましくは１１００～４００００、より好ましくは１２００～３００００である。数平均分子量を下限以上とすることにより、硬化物の耐熱性、耐擦傷性、接着性がより向上する。一方、数平均分子量を上限以下とすることにより、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、硬化物の耐熱性がより向上する。

[0065] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度（ M_w/M_n ）は、例えば１．０～４．０であり、好ましくは１．１～３．０、より好ましくは１．２～２．５である。分子量分散度を４．０以下とすることにより、硬化物の表面硬度や接着性がより高くなる。一方、分子量分散度を１．０以上とすることにより、液状となりやすく、取り扱い性が向上する傾向がある。

[0066] なお、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量、分子量分散度は、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「ＬＣ－２０ＡＤ」（（株）島津製作所製）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ ＫＦ－８０１×２本、ＫＦ－８０２、及びＫＦ－８０３（昭和電工（株）製）

測定温度：４０℃

溶離液：ＴＨＦ、試料濃度０．１～０．２重量％

流量：１ｍＬ／分

検出器：ＲＩ検出器（昭光サイエンス（株）製）

分子量：標準ポリスチレン換算

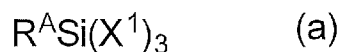
[0067] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの空気雰囲気下における５％重

量減少温度 (T_{d5}) は、特に限定されないが、 330°C 以上（例えば、 330°C ～ 450°C ）が好ましく、より好ましくは 340°C 以上、さらに好ましくは 350°C 以上である。5%重量減少温度が 330°C 以上であることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが、上記割合 [T 3 体 / T 2 体] が1以上500以下であって、数平均分子量が1000～50000、分子量分散度が1.0～4.0であるものは、その5%重量減少温度は 330°C 以上である。なお、5%重量減少温度は、一定の昇温速度で加熱した時に加熱前の重量の5%が減少した時点での温度であり、耐熱性の指標となる。上記5%重量減少温度は、TGA（熱重量分析）により、空気雰囲気下、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定することができる。

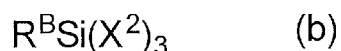
[0068] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、公知乃至慣用のポリシロキサンの製造方法により製造することができ、特に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。但し、上記加水分解性シラン化合物としては、上述のT₃の構成単位を形成するための加水分解性三官能シラン化合物として下記式（a）で表される化合物を必須の加水分解性シラン化合物として使用する必要がある。

[0069] より具体的には、例えば、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおけるシルセスキオキサン構成単位（T単位）を形成するための加水分解性シラン化合物として、下記式（a）で表される化合物、必要に応じてさらに、下記式（b）で表される化合物、下記式（c）で表される化合物を、加水分解及び縮合させる方法により、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを製造できる。

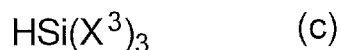
[化13]



[化14]



[化15]



[0070] 上記式 (a) で表される化合物は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける T_9 の構成単位を形成するための必須の化合物であり、即ち、式 (a) 中の R^A は、重合性官能基を含有する基である。式 (a) 中の R^A としては、上記式 (1 a) で表される基、上記式 (1 b) で表される基、上記式 (1 c) で表される基、上記式 (1 d) で表される基が好ましく、より好ましくは上記式 (1 a) で表される基、上記式 (1 c) で表される基、さらに好ましくは上記式 (1 a) で表される基、さらに好ましくは上記式 (1 a) で表される基であって、 R^{1a} がエチレン基である基 [中でも、2 - (3', 4' - エポキシシクロヘキシル) エチル基] である。

[0071] 上記式 (a) 中の X^1 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^1 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^1 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^1 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3 つの X^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0072] 上記式 (b) で表される化合物は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける T_9 の構成単位を形成する化合物である。式 (b) 中の R^B は、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、又は、置換若しくは無置換のアルケニル基を示す。式 (b) 中の R^2 としては、

置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは置換若しくは無置換のアリール基、さらに好ましくはフェニル基である。

[0073] 上記式 (b) 中の X^2 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^2 の具体例としては、 X^1 として例示したものが挙げられる。中でも、 X^2 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^2 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0074] 上記式 (c) で表される化合物は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける T_9 の $[HSiO_{3/2}]$ で表される構成単位を形成する化合物である。上記式 (c) 中の X^3 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^3 の具体例としては、 X^1 として例示したものが挙げられる。中でも、 X^3 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^3 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0075] 上述の式 (a) ~ (c) で表される化合物は、 T_9 の構成単位のほか、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが含有しうる他のシルセスキオキサン（例えば、 T_9 以外の不完全かご型シルセスキオキサン、 T_{10} などの完全かご型シルセスキオキサン、ラダー型シルセスキオキサン、ランダム型シルセスキオキサン）の構成単位を形成する原料化合物でもある。

[0076] 上記加水分解性シラン化合物としては、上記式 (a) ~ (c) で表される化合物以外の加水分解性シラン化合物を併用してもよい。例えば、上記式 (a) ~ (c) で表される化合物以外の加水分解性三官能シラン化合物、M単位を形成する加水分解性単官能シラン化合物、D単位を形成する加水分解性二官能シラン化合物、Q単位を形成する加水分解性四官能シラン化合物等が挙げられる。

[0077] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望する本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの構造に応じて適宜調整できる。例えば、上記式 (a) で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量 (100モル%) に対して、30~100モル%が

好ましく、55～100モル%が好ましく、より好ましくは65～100モル%、さらに好ましくは80～99モル%である。

[0078] また、上記式（b）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、0～70モル%が好ましく、より好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは0～40モル%、特に好ましくは1～15モル%である。

[0079] さらに、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対する式（a）で表される化合物と式（b）で表される化合物の割合（総量の割合）は、特に限定されないが、60～100モル%が好ましく、より好ましくは70～100モル%、さらに好ましくは80～100モル%である。

[0080] また、上記加水分解性シラン化合物として2種以上を併用する場合、これらの加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、同時に行うこともできるし、逐次行うこともできる。上記反応を逐次行う場合、反応を行う順序は特に限定されない。

[0081] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を行う際の反応条件としては、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記T₉のピーク面積%が5%以上となるような反応条件を選択することが重要である。

[0082] 加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うこともできるし、非存在下で行うこともできる。中でも溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール等が挙げられる。上記溶媒としては、上述のT₉のピーク面積%を5%以上に制御しやすいという観点から、ケトン、エーテル、ア

ミド、アルコールが好ましく、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、N，N－ジメチルアセトアミド、イソプロピルアルコールがより好ましく、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフランがさらに好ましい。なお、溶媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0083] 加水分解及び縮合反応における溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量100重量部に対して、0～2000重量部の範囲内で、所望の反応時間や使用する溶媒の種類等に応じて、適宜調整することができるが、上述のT₉のピーク面積%を5%以上に制御しやすいという観点から、200～1500重量部が好ましく、300～1000重量部がより好ましい。

[0084] 加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、酸触媒であってもアルカリ触媒であってもよいが、エポキシ基等の重合性官能基の分解を抑制するためにはアルカリ触媒が好ましい。上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエ

トキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウム *t*-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、*N*-メチルピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。上述のT₉のピーク面積%を5%以上に制御しやすいという観点から、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アミン類が好ましく、アルカリ金属炭酸塩がより好ましく、炭酸カリウムがさらに好ましい。なお、触媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0085] 加水分解及び縮合反応における上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.000001~0.2000モルの範囲内で、適宜調整することができるが、上述のT₉のピーク面積%を5%以上に制御しやすいという観点から、0.00001~0.10モルが好ましく、0.0001~0.05モルがより好ましい。

[0086] 加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.5~20モルの範囲内で、適宜調整することができるが、上述のT₉のピーク面積%を5%以上に制御しやすいという観点から、1~15モルが好ましく、2~10モルがより好ましい。

[0087] 加水分解及び縮合反応における上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。

[0088] 加水分解及び縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、上述のT₉のピーク面積%を5%以上に制御しやすいという観点から、20~100℃が好

ましく、より好ましくは45～80℃であり、さらに好ましくは30～80℃であり、さらに好ましくは40～70℃である。加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.1～10時間が好ましく、より好ましくは1.5～8時間である。また、加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、特に限定されず、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0089] 上記の加水分解及び縮合反応により、ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環等の重合性官能基の分解を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、得られたポリオルガノシルセスキオキサンを、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0090] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、上記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサン(T_9)を多く含むため、従来のポリオルガノシルセスキオキサンに比べて、(数平均)分子量を高くしつつ柔軟な構造を有する傾向がある。さらに、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいて T_9 の割合が大きくなると、 T_9 が有する $Si-O-R^\circ$ がさらに別の T_9 などの $Si-O-R^\circ$ と縮合したり、別の T_9 、 T_8 、 T_{10} などが有する重合性官能基と反応する架橋点となり、架橋密度が高まると考えられる。よって、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物の硬化物は、高い表面硬度かつ耐熱性を有し、屈曲性及び加工性に優れる。しかしながら、これらのメカニズムは推定に過ぎず、本開示がこれらのメカニズムに限定されると解釈されるべきではない。

[0091] [硬化性組成物]

本開示の硬化性組成物は、上述の本開示のポリオルガノシルセスキオキサ

ンを必須成分として含む硬化性組成物（硬化性樹脂組成物）である。後述のように、本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒（好ましくは光カチオン重合開始剤）や表面調整剤あるいは表面改質剤等のその他の成分を含んでもよい。本開示の硬化性組成物において本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0092] 本開示の硬化性組成物における本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量（配合量）は、特に限定されないが、溶媒を除く硬化性組成物の全量（100重量%）に対して、70重量%以上、100重量%未満が好ましく、より好ましくは80～99.8重量%、さらに好ましくは90～99.5重量%である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を70重量%以上とすることにより、硬化物の硬度がより向上する傾向がある。一方、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を100重量%未満とすることにより、硬化触媒を含有させることができ、これにより硬化性組成物の硬化をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0093] 本開示の硬化性組成物に含まれるカチオン硬化性化合物の全量（100重量%）に対する本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量は、70～100重量%が好ましく、より好ましくは75～98重量%、さらに好ましくは80～95重量%である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を70重量%以上とすることにより、硬化物の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。

[0094] 本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒を含むことが好ましい。中でも、よりタックフリーとなるまでの硬化時間が短縮できる点で、硬化触媒として光又は熱重合開始剤を含むことが好ましく、カチオン重合開始剤を含むことがさらに好ましい。本開示の硬化性組成物において硬化触媒は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0095] 上記カチオン重合開始剤は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン等

のカチオン硬化性化合物のカチオン重合反応を開始乃至促進することができる化合物である。上記カチオン重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）、熱カチオン重合開始剤（熱酸発生剤）等が挙げられる。

[0096] 上記光カチオン重合開始剤としては、公知乃至慣用の光カチオン重合開始剤を使用することができ、例えば、スルホニウム塩（スルホニウムイオンとアニオンとの塩）、ヨードニウム塩（ヨードニウムイオンとアニオンとの塩）、セレニウム塩（セレニウムイオンとアニオンとの塩）、アンモニウム塩（アンモニウムイオンとアニオンとの塩）、ホスホニウム塩（ホスホニウムイオンとアニオンとの塩）、遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0097] 上記スルホニウム塩としては、例えば、[4-（4-ビフェニルチオ）フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム塩、トリ-p-トリルスルホニウム塩、トリ-o-トリルスルホニウム塩、トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム塩、1-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、2-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、トリス（4-フルオロフェニル）スルホニウム塩、トリ-1-ナフチルスルホニウム塩、トリ-2-ナフチルスルホニウム塩、トリス（4-ヒドロキシフェニル）スルホニウム塩、ジフェニル[4-（フェニルチオ）フェニル]スルホニウム塩、4-（p-トリルチオ）フェニルジ-（p-フェニル）スルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩；ジフェニルフェナシルスルホニウム塩、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム塩、ジフェニルベンジルスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩等のジアリールスルホニウム塩；フェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩等のモノアリールスルホニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウム塩、フェナ

シルテトラヒドロチオフェニウム塩、ジメチルベンジルスルホニウム塩等のトリアルキルスルホニウム塩等が挙げられる。

[0098] 上記ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウム塩としては、例えば、ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウムヘキサフルオロホスファート等を使用できる。

[0099] 上記ヨードニウム塩としては、例えば、商品名「UV9380C」（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、ビス（4-ードデシルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロアンチモネート45%アルキルグリシジルエーテル溶液）、商品名「RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074」（ローディア・ジャパン（株）製、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート＝〔（1-メチルエチル）フェニル〕（メチルフェニル）ヨードニウム）、商品名「WP1-124」（和光純薬工業（株）製）、ジフェニルヨードニウム塩、ジ-*p*-トリルヨードニウム塩、ビス（4-ードデシルフェニル）ヨードニウム塩、ビス（4-メトキシフェニル）ヨードニウム塩等が挙げられる。

[0100] 上記セレニウム塩としては、例えば、トリフェニルセレニウム塩、トリ-*p*-トリルセレニウム塩、トリ-*o*-トリルセレニウム塩、トリス（4-メトキシフェニル）セレニウム塩、1-ナフチルジフェニルセレニウム塩等のトリアリールセレニウム塩；ジフェニルフェナシルセレニウム塩、ジフェニルベンジルセレニウム塩、ジフェニルメチルセレニウム塩等のジアリールセレニウム塩；フェニルメチルベンジルセレニウム塩等のモノアリールセレニウム塩；ジメチルフェナシルセレニウム塩等のトリアルキルセレニウム塩等が挙げられる。

[0101] 上記アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩、エチルトリメチルアンモニウム塩、ジエチルジメチルアンモニウム塩、トリエチルメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリメチル-*n*-プロピルアンモニウム塩、トリメチル-*n*-ブチルアンモニウム塩等のテ

トラアルキルアンモニウム塩；N，N－ジメチルピロリジウム塩、N－エチル－N－メチルピロリジウム塩等のピロリジウム塩；N，N’－ジメチルイミダゾリニウム塩、N，N’－ジエチルイミダゾリニウム塩等のイミダゾリニウム塩；N，N’－ジメチルテトラヒドロピリミジウム塩、N，N’－ジエチルテトラヒドロピリミジウム塩等のテトラヒドロピリミジウム塩；N，N－ジメチルモルホリニウム塩、N，N－ジエチルモルホリニウム塩等のモルホリニウム塩；N，N－ジメチルピペリジニウム塩、N，N－ジエチルピペリジニウム塩等のピペリジニウム塩；N－メチルピリジニウム塩、N－エチルピリジニウム塩等のピリジニウム塩；N，N’－ジメチルイミダゾリウム塩等のイミダゾリウム塩；N－メチルキノリウム塩等のキノリウム塩；N－メチルイソキノリウム塩等のイソキノリウム塩；ベンジルベンゾチアゾニウム塩等のチアゾニウム塩；ベンジルアクリジウム塩等のアクリジウム塩等が挙げられる。

[0102] 上記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム塩、テトラ－p－トリルホスホニウム塩、テトラキス（2－メトキシフェニル）ホスホニウム塩等のテトラアリールホスホニウム塩；トリフェニルベンジルホスホニウム塩等のトリアリールホスホニウム塩；トリエチルベンジルホスホニウム塩、トリブチルベンジルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリエチルフェナシルホスホニウム塩等のテトラアルキルホスホニウム塩等が挙げられる。

[0103] 上記遷移金属錯体イオンの塩としては、例えば、（ η 5－シクロペンタジエニル）（ η 6－トルエン） Cr^+ 、（ η 5－シクロペンタジエニル）（ η 6－キシレン） Cr^+ 等のクロム錯体カチオンの塩；（ η 5－シクロペンタジエニル）（ η 6－トルエン） Fe^+ 、（ η 5－シクロペンタジエニル）（ η 6－キシレン） Fe^+ 等の鉄錯体カチオンの塩等が挙げられる。

[0104] 上述の塩を構成するアニオンとしては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、スルホン酸アニオン（トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペン

タフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン等)、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン化スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、アルミン酸イオン、ヘキサフルオロビスマス酸イオン、カルボン酸イオン、アリールホウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

[0105] 上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレニーイオン錯体、第4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

[0106] 上記アリールスルホニウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩等が挙げられる。本開示の硬化性組成物においては、例えば、商品名「SP-66」、「SP-77」（以上、(株)ADEKA製）；商品名「サンエイドS1-60L」、「サンエイドS1-80L」、「サンエイドS1-100L」、「サンエイドS1-150L」（以上、三新化学工業（株）製）等の市販品を使用することができる。上記アルミニウムキレートとしては、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）等が挙げられる。また、上記三フッ化ホウ素アミン錯体としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素イミダゾール錯体、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体等が挙げられる。

[0107] 本開示の硬化性組成物における上記硬化触媒の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンと後述のその他のカチオン硬化性化合物との総量100重量部に対して、0.01～3.0重量部が好ましく、より好ましくは0.05～3.0重量部、さらに好ましくは0.1～1.0重量部（例えば、0.3～1.0重量部）である。硬化触媒の含有量を0.01重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。一方、硬化触媒の含有量を3.0重量部以下とすることにより、

硬化性組成物の保存性がいっそう向上したり、硬化物の着色が抑制される傾向がある。

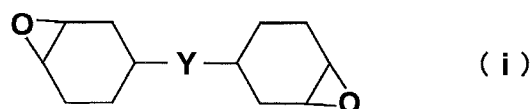
[0108] 本開示の硬化性組成物は、さらに、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン以外のカチオン硬化性化合物（「その他のカチオン硬化性化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他のカチオン硬化性化合物としては、公知乃至慣用のカチオン硬化性化合物を使用することができ、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。なお、本開示の硬化性組成物においてその他のカチオン硬化性化合物は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0109] 上記エポキシ化合物としては、分子内に1以上のエポキシ基（オキシラン環）を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）、芳香族エポキシ化合物（芳香族エポキシ樹脂）、脂肪族エポキシ化合物（脂肪族エポキシ樹脂）等が挙げられる。

[0110] 上記脂環式エポキシ化合物としては、分子内に1個以上の脂環と1個以上のエポキシ基とを有する公知乃至慣用の化合物が挙げられ、特に限定されないが、例えば、分子内に脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（「脂環エポキシ基」と称する）を有する化合物、脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物、分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物（グリシジルエーテル型エポキシ化合物）等が挙げられる。

[0111] 上記脂環エポキシ基を有する化合物としては、例えば下記式（i）で表される化合物が挙げられる。

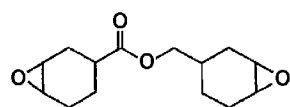
[化16]



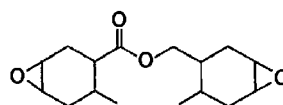
- [0112] 上記式 (i) 中、Y は単結合又は連結基 (1 以上の原子を有する二価の基) を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基等が挙げられる。
- [0113] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が 1 ~ 18 の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基 (シクロアルキリデン基を含む) 等が挙げられる。
- [0114] 上記炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基 (「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある) におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数 2 ~ 8 の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基である。
- [0115] 上記式 (i) で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、(3, 4, 3', 4'-ジエポキシ) ビシクロヘキシル、下記式 (i-1) ~ (i-10) で表される化合物等が挙げられる。なお、下記式 (i-5)、(i-7) 中の l、m は、それぞれ 1 ~ 30 の整数を表す。下記式 (i-5) 中の R' は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であり、中でも、メチレン基、エ

チレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数 1～3 の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式 (i-9)、(i-10) 中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ 1～30 の整数を示す。また、上記式 (i) で表される脂環式エポキシ化合物としては、その他、例えば、2, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロパン、1, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エタン、2, 3-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) オキシラン、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル等が挙げられる。

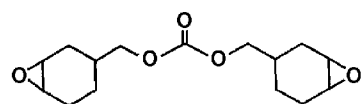
[化17]



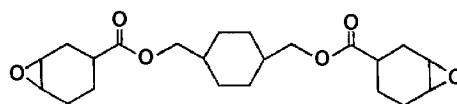
(i-1)



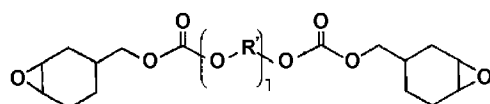
(i-2)



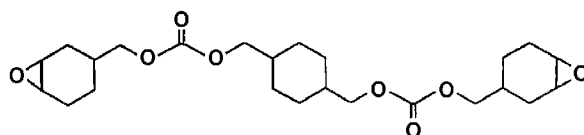
(i-3)



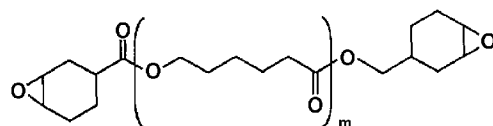
(i-4)



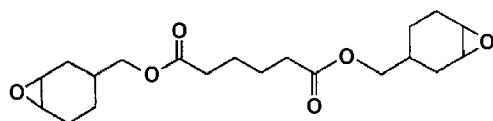
(i-5)



(i-6)

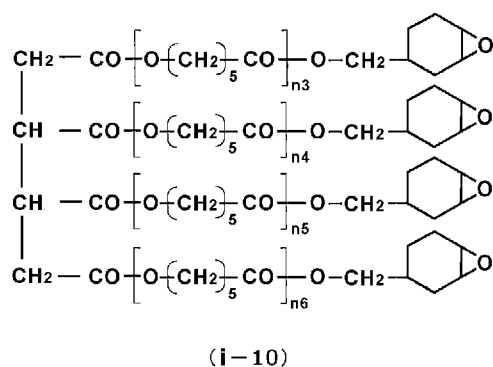
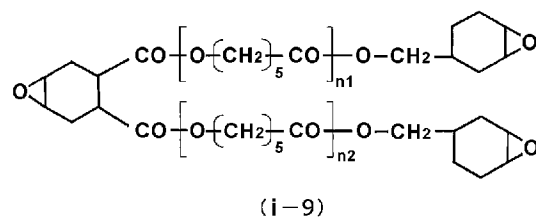


(i-7)



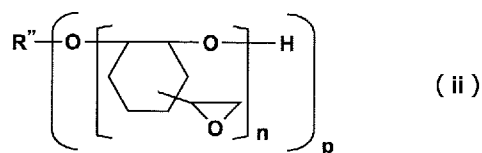
(i-8)

[化18]



[0116] 上記の脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式 (i i) で表される化合物等が挙げられる。

[化19]



[0117] 式 (i i) 中、 R'' は、 p 価のアルコールの構造式から p 個の水酸基 ($-OH$) を除いた基 (p 価の有機基) であり、 p 、 n はそれぞれ自然数を表す。 p 価のアルコール [$R'' (-OH)_p$] としては、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノール等の多価アルコール (炭素数 1~15 のアルコール等) 等が挙げられる。 p は 1~6 が好ましく、 n は 1~30 が好ましい。 p が 2 以上の場合、それぞれの () 内 (外側の括弧内) の基における n は同一でもよく異なってもよい。上記式 (i i) で表される化合物としては、具体的には、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの 1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル) シクロヘキサン付加物 [例えば

、商品名「EHPE3150」（（株）ダイセル製）等」等が挙げられる。

[0118] 上記の分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物としては、例えば、脂環式アルコール（好ましくは、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルが挙げられる。脂環式アルコールのグリシジルエーテルとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールA型エポキシ化合物）、ビスフェノールF型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールF型エポキシ化合物）、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAの水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物、水素化ナフタレン型エポキシ化合物、トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水素化エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物の水素化エポキシ化合物等が挙げられる。

[0119] 上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール類と、エピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；これらのエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を上記ビスフェノール類とさらに付加反応させることにより得られる高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール類とアルデヒドとを縮合反応させて得られる多価アルコール類を、さらにエピハロヒドリンと縮合反応させることにより得られるノボラック・アルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フルオレン環の9位に2つのフェノール骨格が結合し、かつこれらフェノール骨格のヒドロキシ基から水素原子を除いた酸素原子に、それぞれ、直接又はアルキレンオキシ基を介してグリシジル基が結合しているエポキシ化合物等が挙げられる。

[0120] 上記脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、q 価の環状構造を有しないアルコール（q は自然数である）のグリシジルエーテル；一価又は多価カルボン酸〔例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等〕のグリシジレステル；エポキシ

化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油等の二重結合を有する油脂のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン等のポリオレフィン（ポリアルカジエンを含む）のエポキシ化物等が挙げられる。

[0121] 上記オキセタン化合物としては、分子内に1以上のオキセタン環を有する公知乃至慣用の化合物が挙げられる。上記ビニルエーテル化合物としては、分子内に1以上のビニルエーテル基を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができる。

[0122] 本開示の硬化性組成物におけるその他のカチオン硬化性化合物の含有量（配合量）は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンとその他のカチオン硬化性化合物との総量に対して、50重量%以下（例えば、0～50重量%）が好ましく、より好ましくは30重量%以下（例えば、0～30重量%）、さらに好ましくは10重量%以下である。その他のカチオン硬化性化合物の含有量を50重量%以下（好ましくは10重量%以下）とすることにより、硬化物の耐擦傷性がより向上する傾向がある。一方、その他のカチオン硬化性化合物の含有量を10重量%以上とすることにより、硬化性組成物や硬化物に対して所望の性能（例えば、硬化性組成物に対する速硬化性や粘度調整等）を付与することができる場合がある。

[0123] 本開示の硬化性組成物におけるビニルエーテル化合物（好ましくは、分子内に1個以上の水酸基を有するビニルエーテル化合物）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンとその他のカチオン硬化性化合物との総量に対して、0.01～10重量%が好ましく、より好ましくは0.05～9重量%、さらに好ましくは1～8重量%である。ビニルエーテル化合物の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の表面硬度がより高くなり、活性エネルギー線（例えば、紫外線）の照射量を低くした場合であっても表面硬度が非常に高い硬化物が得られる傾向がある。好ましくは、分子内に1個以上の水酸基を有するビニルエーテル化合物の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の表面硬度が高くなることに加えて、その耐熱黄変性もいっそう向上する傾向がある。

[0124] 本開示の硬化性組成物は、さらに、その他任意の成分として、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、硬化助剤、溶剤（有機溶剤等）、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤、重金属不活性化剤など）、難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤など）、難燃助剤、補強材（他の充填剤など）、核剤、カップリング剤（シランカップリング剤等）、滑剤、ワックス、可塑剤、離型剤、耐衝撃改良剤、色相改良剤、透明化剤、レオロジー調整剤（流動性改良剤など）、加工性改良剤、着色剤（染料、顔料など）、帯電防止剤、分散剤、表面調整剤（消泡剤、レベリング剤、ワキ防止剤など）、表面改質剤（スリップ剤など）、艶消し剤、消泡剤、抑泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、光増感剤、発泡剤などの慣用の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0125] 本開示の硬化性組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を室温で又は必要に応じて加熱しながら攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本開示の硬化性組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する１液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた２以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、２液系）の組成物として使用することもできる。

[0126] 本開示の硬化性組成物は、特に限定されないが、常温（約２５℃）で液体であることが好ましい。より具体的には、本開示の硬化性組成物は、溶媒２０％に希釈した液〔好ましくは、メチルイソブチルケトンの割合が２０重量％である硬化性組成物（溶液）〕の２５℃における粘度として、３００～２

0000 mPa・s が好ましく、より好ましくは 500～10000 mPa・s、さらに好ましくは 1000～8000 mPa・s である。上記粘度を 300 mPa・s 以上とすることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度を 20000 mPa・s 以下とすることにより、硬化性組成物の調製や取り扱いが容易となり、また、硬化物中に気泡が残存しにくくなる傾向がある。なお、本開示の硬化性組成物の粘度は、粘度計（商品名「MCR 301」、アントンパール社製）を用いて、振り角 5 %、周波数 0.1～100 (1/s)、温度：25℃の条件で測定される。

[0127] [硬化物]

本開示の硬化性組成物におけるカチオン硬化性化合物（本開示のポリオルガノシルセスキオキサン等）の重合反応を進行させることにより、該硬化性組成物を硬化させることができ、硬化物（「本開示の硬化物」と称する場合がある）を得ることができる。硬化の方法は、周知の方法より適宜選択でき、特に限定されないが、例えば、活性エネルギー線の照射、及び／又は、加熱する方法が挙げられる。上記活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等のいずれを使用することもできる。中でも、取り扱い性に優れる点で、紫外線が好ましい。

[0128] 本開示の硬化性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させる際の条件（活性エネルギー線の照射条件等）は、照射する活性エネルギー線の種類やエネルギー、硬化物の形状やサイズ等に応じて適宜調整することができ、特に限定されないが、紫外線を照射する場合には、例えば 1～1000 mJ/cm²程度とすることが好ましい。なお、活性エネルギー線の照射には、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ、レーザー等を使用することができる。活性エネルギー線の照射後には、さらに加熱処理（アニール、エージング）を施してさらに硬化反応を進行させることができる。

[0129] 一方、本開示の硬化性組成物を加熱により硬化させる際の条件は、特に限定されないが、例えば、30～200℃が好ましく、より好ましくは 50～

190℃である。硬化時間は適宜設定可能である。

[0130] 本開示の硬化性組成物は上述のように、硬化させることによって、高い表面硬度かつ耐熱性を有し、屈曲性及び加工性に優れた硬化物を形成できる。従って、本開示の硬化性組成物は、好ましくは、ハードコートフィルムにおけるハードコート層を形成するための「ハードコート層形成用硬化性組成物」（「ハードコート液」や「ハードコート剤」等と称される場合がある）として好ましく使用できる。また、本開示の硬化性組成物をハードコート層形成用硬化性組成物として用い、該組成物より形成されたハードコート層を有するハードコートフィルムは、高硬度及び高耐熱性を維持しながら、可とう性を有し、ロールトゥロールでの製造や加工に好適である。

[0131] [ハードコートフィルム]

本開示のハードコートフィルムは、基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、上記ハードコート層が、本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）により形成されたハードコート層（本開示の硬化性組成物の硬化物層）である。図6は、本開示のハードコートフィルムの一実施形態を示す模式図（断面図）である。1はハードコートフィルム、11はハードコート層、12は基材を示す。

[0132] なお、本開示のハードコートフィルムにおける本開示のハードコート層は、上記基材の一方の表面（片面）のみに形成されていてもよいし、両方の表面（両面）に形成されていてもよい。

[0133] また、本開示のハードコートフィルムにおける本開示のハードコート層は、上記基材のそれぞれの表面において、一部のみに形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。

[0134] 本開示のハードコートフィルムにおける基材は、ハードコートフィルムの基材であって、本開示のハードコート層以外を構成する部分をいう。上記基材としては、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材、紙基材、木材（木製基材）、表面が塗装表面である基材等

の公知乃至慣用の基材を用いることができ、特に限定されない。中でも、プラスチック基材（プラスチック材料により構成された基材）が好ましい。なお、上記プラスチック基材などの基材は、市販品を使用することもできる。

[0135] 中でも、上記プラスチック基材としては、耐熱性、成形性、機械強度に優れた基材を用いることが好ましく、より好ましくはポリエステルフィルム（好ましくは、PET、PEN）、環状ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、TACフィルム、PMMAフィルムである。

[0136] 上記基材の厚みは、特に限定されないが、例えば、0.01～10000 μm の範囲から適宜選択することができる。

[0137] 本開示のハードコートフィルムにおける本開示のハードコート層は、本開示のハードコートフィルムにおける少なくとも一方の表面層を構成する層であり、本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を硬化させることにより得られる硬化物（樹脂硬化物）により形成された層（硬化物層）である。

[0138] 本開示のハードコート層の厚み（基材の両面に本開示のハードコート層を有する場合は、それぞれのハードコート層の厚み）は、特に限定されないが、1～200 μm が好ましく、より好ましくは3～150 μm である。好ましくは、本開示のハードコート層は、薄い場合（例えば、厚み5 μm 以下の場合）であっても、表面の高硬度を維持すること（例えば、鉛筆硬度をH以上とすること）が可能である。また、厚い場合（例えば、厚み50 μm 以上の場合）であっても、硬化収縮等に起因するクラック発生等の不具合が生じにくいため、厚膜化によって鉛筆硬度を著しく高めること（例えば、鉛筆硬度を9H以上とすること）が可能である。

[0139] 本開示のハードコート層のヘイズは、特に限定されないが、50 μm の厚みの場合で、1.5%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下である。なお、ヘイズの下限は、特に限定されないが、例えば、0.1%である。ヘイズを好ましくは1.0%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護

シート等)への使用に適する傾向がある。本開示のハードコート層のヘイズは、J I S K 7 1 3 6 に準拠して測定することができる。

[0140] 本開示のハードコート層の全光線透過率は、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ の厚みの場合で、 85% 以上が好ましく、より好ましくは 90% 以上である。なお、全光線透過率の上限は、特に限定されないが、例えば、 99% である。全光線透過率を 85% 以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコート層の全光線透過率は、J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定することができる。

[0141] 本開示のハードコートフィルムは、さらに、本開示のハードコート層表面に表面保護フィルムを有していてもよい。

[0142] 本開示のハードコートフィルムは、公知乃至慣用のハードコートフィルムの製造方法に準じて製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、上記基材の少なくとも一方の表面に本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を塗布し、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物（硬化性組成物層）を硬化させることにより製造できる。硬化性組成物を硬化させる際の条件は、特に限定されず、例えば、上述の硬化物を形成する際の条件から適宜選択可能である。

[0143] 好ましくは、本開示のハードコートフィルムにおける本開示のハードコート層は、屈曲性（可とう性）及び加工性に優れた硬化物を形成できる本開示の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）より形成されたハードコート層であるため、本開示のハードコートフィルムは、ロールトゥロール方式での製造が可能である。本開示のハードコートフィルムをロールトゥロール方式で製造することにより、その生産性を著しく高めることが可能である。本開示のハードコートフィルムをロールトゥロール方式で製造する方法としては、公知乃至慣用のロールトゥロール方式の製造方法を採用することができ、特に限定されないが、例えば、ロール状に巻いた基材を繰り出す工程（工程A）と、繰り出した基材の少なくとも一方の表面に本開示の硬化

性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を塗布し、次いで、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物（硬化性組成物層）を硬化させることにより本開示のハードコート層を形成する工程（工程B）と、その後、得られたハードコートフィルムを再びロールに巻き取る工程（工程C）とを必須の工程として含み、これら工程（工程A～C）を連続的に実施する方法等が挙げられる。なお、当該方法は、工程A～C以外の工程を含んでいてもよい。

[0144] 本開示のハードコートフィルムの厚みは、特に限定されず、1～10000 μ mの範囲から適宜選択することができる。

[0145] 本開示のハードコートフィルムの本開示のハードコート層表面の鉛筆硬度は、5H以上が好ましく、より好ましくは6H以上、さらに好ましくは7H以上である。なお、鉛筆硬度は、JIS K5600-5-4に記載の方法に準じて評価することができる。

[0146] 本開示のハードコートフィルムのヘイズは、特に限定されないが、1.5%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下である。なお、ヘイズの下限は、特に限定されないが、例えば、0.1%である。ヘイズを好ましくは1.0%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコートフィルムのヘイズは、例えば、基材として上述の透明基材を使用することによって容易に上記範囲に制御することができる。なお、ヘイズは、JIS K7136に準拠して測定することができる。

[0147] 本開示のハードコートフィルムの全光線透過率は、特に限定されないが、85%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。なお、全光線透過率の上限は、特に限定されないが、例えば、99%である。全光線透過率を90%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本開示のハードコートフィルムの全光線透過率は、例

えば、基材として上述の透明基材を使用することによって容易に上記範囲に制御することができる。なお、全光線透過率は、JIS K 7361-1に準拠して測定することができる。

[0148] 本開示のハードコートフィルムは、高耐熱性を維持しながら、高硬度及び可とう性を有し、ロールトゥロール方式での製造や加工が可能であるため、高い品質を有し、生産性にも優れる。好ましくは、本開示のハードコート層表面に表面保護フィルムを有する場合には、打ち抜き加工性にも優れる。このため、このような特性が要求されるあらゆる用途に好ましく使用することができる。本開示のハードコートフィルムは、例えば、各種製品における表面保護フィルム、各種製品の部材又は部品における表面保護フィルム等として使用することもできるし、また、各種製品やその部材又は部品の構成材として使用することもできる。上記製品としては、例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイなどの表示装置；タッチパネルなどの入力装置；太陽電池；各種家電製品；各種電気・電子製品；携帯電子端末（例えば、ゲーム機器、パソコン、タブレット、スマートフォン、携帯電話等）の各種電気・電子製品；各種光学機器等が挙げられる。また、本開示のハードコートフィルムが各種製品やその部材又は部品の構成材として使用される態様としては、例えば、タッチパネルにおけるハードコートフィルムと透明導電フィルムの積層体等に使用される態様等が挙げられる。

[0149] 本開示の硬化性組成物を硬化させることにより得られる硬化物は、上述の表面硬度、耐熱性、可とう性、及び加工性の点で優れるのみならず、さらに、被着体に対する優れた接着性及び密着性を発揮する。従って、本開示の硬化性組成物は、接着剤（「接着剤用組成物」と称する場合がある）としても好ましく使用できる。本開示の硬化性組成物を接着剤用組成物として得られる接着剤は、硬化させることにより、表面硬度、耐熱性、可とう性、加工性、接着性、及び密着性に優れた接着材へと転化させることができる。上記接着剤は、例えば、本開示の硬化性組成物が硬化触媒として光カチオン重合開始剤を含む場合には光硬化性接着剤として、熱カチオン重合開始剤を含む場

合には熱硬化性接着剤として使用することができる。

[0150] 本開示の硬化性組成物（接着剤用組成物）を用いることにより、基材と、該基材上の接着剤層とを少なくとも有する接着シートであって、上記接着剤層が本開示の硬化性組成物の層（「本開示の接着剤層」と称する場合がある）である接着シート（「本開示の接着シート」と称する場合がある）を得ることができる。図7は、本開示の接着シートの一実施形態を示す模式図（断面図）である。2は接着シート、21は接着剤層、22は基材を示す。

[0151] 本開示の接着シートには、シート状のみならず、フィルム状、テープ状、板状等のシート状に類する形態が包含される。本開示の接着シートは、特に限定されないが、例えば、基材に本開示の硬化性組成物を塗布し、さらに、必要に応じて乾燥させることによって得ることができる。塗布の方法は特に限定されず、周知慣用の手段を利用することができる。また、乾燥の手段や条件も特に限定されず、溶媒等の揮発分をできるだけ除去できる条件を設定することができ、周知慣用の手段を用いることができる。

[0152] 本開示の接着シートは、基材の片面側のみに接着剤層を有する片面接着シートであってもよいし、基材の両面側に接着剤層を有する両面接着シートであってもよい。本開示の接着シートが両面接着シートである場合、少なくとも一方の接着剤層が本開示の接着剤層であればよく、他方は、本開示の接着剤層であってもよいし、その他の接着剤層であってもよい。

[0153] 本開示の接着シートにおける基材としては、周知慣用の基材（接着シートに使用される基材）を使用することができ、特に限定されないが、例えば、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材、紙基材、木材、表面が塗装表面である基材等が挙げられ、具体的には、本開示のハードコートフィルムにおける基材と同様のものが例示される。また、本開示の接着シートにおける基材は、いわゆる剥離ライナーであってもよく、例えば、本開示のハードコートフィルムにおける表面保護フィルムと同様のものを使用することもできる。なお、本開示の接着シートは、基材を1層のみ有するものであってもよいし、2層以上有するものであってもよい。

。また、上記基材の厚みは特に限定されず、例えば、 $1 \sim 10000 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。

[0154] 本開示の接着シートは、本開示の接着剤層を1層のみ有するものであってもよいし、2種以上有するものであってもよい。また、本開示の接着剤層の厚みは、特に限定されず、例えば、 $0.1 \sim 10000 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。その他の接着剤層（本開示の接着剤層以外の接着剤層）についても同様である。

[0155] 本開示の接着シートは、基材と接着剤層以外にも、その他の層（例えば、中間層、下塗り層等）を有するものであってもよい。

[0156] 本開示の硬化性組成物（接着剤用組成物）を用いることにより、3層以上（少なくとも3層）で構成される積層物（積層体）であって、2層の被接着層と、これらの被接着層の間に位置する接着層（上記被接着層同士を接着する層）とを少なくとも有し、上記接着層が本開示の硬化性組成物の硬化物の層（「本開示の接着層」と称する場合がある）である積層物（「本開示の積層物」と称する場合がある）を得ることができる。図8は、本開示の接着シートの一実施形態を示す模式図（断面図）である。3は積層物、31は接着剤層（硬化物）、32、33は被接着剤層を示す。

[0157] 本開示の積層物は、特に限定されないが、例えば、一方の被接着層に本開示の接着剤層を形成し（例えば、本開示の接着シートにおける接着剤層と同様に形成できる）、さらに、当該接着剤層に対して他方の被接着層を貼り合わせ、その後、光照射や加熱等によって本開示の接着剤層を硬化させることによって、得ることができる。また、本開示の積層物は、例えば、本開示の接着シートが片面接着シートである場合には、本開示の接着シートを被接着層に貼り合わせ、次いで、光照射や加熱等によって上記接着シート中の本開示の接着剤層を硬化させることによって、得ることができる。この場合、本開示の接着シートにおける基材が被接着層に当たる積層物が得られる。さらに、本開示の積層物は、例えば、本開示の接着シートが両面接着シートであって基材が剥離ライナーである場合には、本開示の接着シートを一方の被接

着層に貼り合わせ、剥離ライナーを剥離し、次いで、露出させた接着剤層に対して他方の被接着層を貼り合わせ、その後、光照射や加熱等によって本開示の接着剤層を硬化させることによって、得ることができる。但し、本開示の積層物の製造方法は、これらの方法に限定されない。

[0158] 本開示の積層物における被接着体は特に限定されず、例えば、本開示のハードコートフィルムにおける基材と同様のものが例示される。なお、本開示の積層物は、被接着体を2層のみ有するものであってもよいし、3層以上有するものであってもよい。また、被接着体の厚みは特に限定されず、例えば、 $1 \sim 100000 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。被接着体は、厳密な層状の形態を有していなくてもよい。

[0159] 本開示の積層物は、本開示の接着層を1層のみ有するものであってもよいし、2種以上有するものであってもよい。また、本開示の接着層の厚みは、特に限定されず、例えば、 $0.1 \sim 10000 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択できる。

[0160] 本開示の積層物は、上記被接着体と本開示の接着層以外にも、その他の層（例えば、中間層、下塗り層、その他の接着層等）を有するものであってもよい。

[0161] 本開示の硬化性組成物（接着剤用組成物）は、上述の本開示の接着シートや本開示の積層物を得るための用途に限定されず、所望の物品（部品等）同士を接着する各種用途に使用することができる。

[0162] 本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

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

実施例

[0163] 以下に、実施例に基づいて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれ

らの実施例により限定されるものではない。生成物の数平均分子量、分子量分散度については、以下のGPC条件で測定した。生成物の ^1H -NMRスペクトルについては、以下の条件で測定した。

[0164] また、生成物における前記組成式(1)で表されるかご型シルセスキオキサン(T_9)の面積%、前記組成式(1-2)で表される構成単位を有するかご型シルセスキオキサン(T_{10})の面積%については、以下のHPLC-ELSD条件で測定し、さらにHPLC-ELSDで得られたチャート上の最も大きなピークに関して分取を実施した。生成物におけるT2体とT3体の割合[T3体/T2体]の測定は、Brucker AVANCE(600MHz)による ^{29}Si -NMRスペクトル測定により行った。また、上述の分取物における質量分析は、四重極-飛行時間型質量分析計(Waters社製、製品名「Xevo G2-XS QToF」)を用いて行った。

[0165] [GPC条件]

測定装置 : 商品名「GPCセミマイクロシステム」((株)島津製作所製)
検出器 : RI検出器(昭光サイエンス(株)製)
カラム : KF-G4A(ガードカラム)、KF-602、及びKF-603(昭光サイエンス(株)製)
流速 : 0.6 mL/min
測定温度 : 40 °C
測定時間 : 13 min
注入量 : 20 μL
溶離液 : THF、試料濃度0.1~0.2重量%
分子量 : 標準ポリスチレン換算

[0166] [^1H -NMR条件]

測定装置 : 商品名「ECA-500(500MHz)」(日本電子製)
溶媒 : 重クロロホルム
積算回数 : 16回
測定温度 : 25 °C

[0167] [HPLC-ELSD条件]

測定装置 : Alliance 2695 (Waters社製)

検出器 : PL-ELS2100 (Polymer Laboratories社製)

検出条件 : ELSD (Evap : 70℃、Neb : 50℃、Gas : 1.60)

カラム : YMC-TriartPFP 3 μ m 4.6 ϕ ×150mm + SunShell RP Guard Filter

溶離液 : (A) 超純水、(B) THF/ACN = 4/6

グラジエント条件 : (A) / (B) = 30 / 70 (0 min) → 30 min → (A) / (B) = 0 / 100 (10 min)

流速 : 1 mL/min

カラム温度 : 25℃

注入量 : 10 μ L

分析時間 : 30 min

[0168] [実施例1 : エポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造]

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた1000ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下で2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（以下「EMS」と称する）99.2重量部と、フェニルトリメトキシシラン（以下「PMS」と称する）0.806重量部、をメチルイソブチルケトン（MIBK）400重量部に溶解し、水73.2重量部を加えた。この混合物を窒素雰囲気下60℃まで昇温したのち、5%炭酸カリウム水溶液11.2重量部を5分かけて滴下した。60℃で5時間反応させたのち、MIBKと5%NaCl水溶液を加え分液し、有機層を分離した。この有機層を6回水洗したのち、減圧下溶媒を留去し、無色透明の生成物を得た。得られた生成物を上述のGPC条件で分析したところ、数平均分子量（ M_n ）1561、分子量分散度（ M_w/M_n ）1.52であった。また、得られた生成物を上述のHPLC-ELSD

条件で分析したところ、クロマトグラムにおいて保持時間約 5.8 秒のピークが T_9 に相当し、保持時間約 7.5 秒のピークが T_{10} に相当するものであった。それぞれの全体のピーク面積に対する面積%の値から、組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサン (T_9) の面積%は 25.3%、組成式 (1-2) で表される構成単位を有するかご型シルセスキオキサン (T_{10}) の面積%は 4.45%、 T_9/T_{10} は 5.69 であった。上記生成物の ^{29}Si -NMR スペクトルから算出される T_2 体と T_3 体の割合 [T_3 体/ T_2 体] は 6.00 であった。

得られた生成物の ^1H -NMR チャートを図 1、 ^{29}Si -NMR チャートを図 2、HPLC-ELSD 分析のクロマトグラムチャートを図 3 にそれぞれ示す。また、得られた生成物を上記の HPLC-ELSD 条件にて保持時間約 5.8 秒のピークを分取し、得られた分取物の質量分析結果 (ESI-MS スペクトル) を図 4、得られた分取物について、分子式が $\text{C}_{72}\text{H}_{122}\text{NO}_{23}\text{Si}_9$ (全ての R^1 が 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である組成式 (1) に相当) であると仮定した場合の理論同位体パターンを図 5 にそれぞれ示す。理論同位体パターンとの比較から、保持時間約 5.8 秒のピークは T_9 と同定できる。

[0169] [実施例 2～12、比較例 1、2]

触媒、反応溶媒の種類及び量、水の量、反応温度を表 1 のとおり変更したこと以外は実施例 1 と同様に合成した。表 1 に触媒、反応溶媒及びその量 (重量部)、水の量 (重量部)、反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布、上記組成式 (1) で表されるかご型シルセスキオキサン (T_9) の面積%、前記組成式 (1-2) で表される構成単位を有するかご型シルセスキオキサン (T_{10}) の面積%、及び [T_9/T_{10}] を示す。なお、表 1 の反応溶媒における DMAc はジメチルアセトアミドであり、THF はテトラヒドフラン、IPA はイソプロピルアルコールであり、触媒における DBU は 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデック-7-エン、TMAOH はトリメチルアンモニウムヒドロキシドである。

[0170] [ハードコートフィルムの作製]

上記実施例1～12及び比較例1、2で得られたポリオルガノシルセスキオキサンの濃度が60重量部になるようにメチルイソブチルケトン（MIBK）（関東化学（株）製）を加えたのち、レベリング剤（商品名「S-243」、AGCセイミケミカル（株）製）0.5重量部、光カチオン重合開始剤（商品名「CPI-210S」、サンアプロ（株）製）1重量部の混合溶液を調製し、これを硬化性組成物とした。

上記で得られたそれぞれの硬化性組成物を、PEN（ポリエチレンナフタレート）フィルム（商品名「テオネックス」（登録商標）、帝人デュポンフィルム（株）製、厚み50 μ m）上に、硬化後のハードコート層の厚みが30又は10 μ mとなるように塗布した後、120℃のオーブン内で10分間放置（プレベイク）し、次いで紫外線を照射した（照度120W/cm²、速度4.5M/min、ウシオ電機製、製品名「UVH-0251C-2200」）。最後に120℃で30分間熱処理（エージング）することによって、それぞれのハードコート層を有するフィルム（ハードコートフィルム）を作製した。

[0171] [評価]

上記で得た実施例1～12及び比較例1、2から得られたハードコートフィルムについて、以下の方法により耐屈曲性と鉛筆硬度について評価をした。評価結果を表1に示す。

[0172] （耐屈曲性：円筒形マンドレル法）

上記で得たハードコートフィルム（厚み10 μ m）の耐屈曲性を、円筒形マンドレルを使用してJIS K5600-5-1に準じて試験を行い、評価した。直径が2, 3, 及び5mmのマンドレルを用い、ハードコート層が内側（in fold）および外側（out fold）になるように試験を行った。内側（in fold）は、直径2mmのマンドレルを使用して試験を行い、ハードコート層の割れが見られなかった場合を○、割れが見られた場合を×とした。外側（out fold）は、直径3mm、直径5mmのマ

ドリルを使用して試験を行い、ハードコート層の割れが見られなかった場合を○、割れが見られた場合を×とした。結果を表1に示す。

[0173] (表面硬度：鉛筆硬度)

上記で得たハードコートフィルム（厚み30 μ m）における表面（ハードコート層の表面）の鉛筆硬度を、JIS K5600-5-4に準じて評価した。なお、荷重は750gで行った。結果を表1に示す。

[0174] (耐熱性：5%重量減少温度 (T_{d5}))

生成物の T_{d5} （5%重量減少温度）は、TGA（熱重量分析）により、以下の測定条件で測定した。

(測定条件)

測定装置：TG-DTA 6200/日立ハイテクサイエンス

雰囲気： N_2

温度範囲：25 $^{\circ}C$ ～550 $^{\circ}C$

昇温速度：10 $^{\circ}C/min$

サンプルパン：A1

[0175]

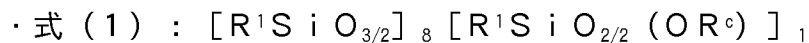
[表1]

(表1)

	触媒	溶媒 (重量部)	水量/ 重量部	反応温度 /°C	Mn	分子量 分布	T _g 比 面積%	T ₁₀ 比 面積%	T _g /T ₁₀	鉛筆硬度	マンドレル試験			T ₀₅ /°C
											infold 2mmΦ	outfold 5mmΦ	outfold 3mmΦ	
実施例1	K ₂ CO ₃	MIBK (400)	73.2	60	1561	1.52	25.3	4.45	5.69	9H	○	○	×	360.6
実施例2	K ₂ CO ₃	MIBK (400)	73.2	70	1540	1.72	23.0	7.86	2.93	9H	○	○	×	358.1
実施例3	K ₂ CO ₃	MIBK (400)	73.2	80	1513	1.86	19.6	13.0	1.52	7H	○	○	×	356.5
実施例4	K ₂ CO ₃	THF (400)	73.2	50	1331	1.63	26.7	7.32	3.65	7H	○	○	×	364.9
実施例5	K ₂ CO ₃	acetone (320) MIBK (80)	73.2	50	1815	2.08	8.47	8.47	1.00	7H	○	○	×	—
実施例6	K ₂ CO ₃	acetone (240) MIBK (160)	73.2	50	1625	1.95	11.7	9.32	1.25	8H	○	○	○	—
実施例7	K ₂ CO ₃	IPA (400)	73.2	50	1905	2.02	13.5	6.75	2.00	6H	○	○	×	—
実施例8	K ₂ CO ₃	acetone (400)	146	50	2842	1.96	5.75	13.2	0.435	6H	○	○	×	371.3
実施例9	K ₂ CO ₃	acetone (400)	22.0	50	1972	2.05	10.3	11.1	0.928	7H	○	○	×	360.3
実施例10	K ₂ CO ₃	acetone (400)	44.0	50	2093	2.07	10.4	4.85	2.15	9H	○	○	×	368.1
実施例11	KOH	MIBK (400)	73.2	60	1631	1.78	15.6	10.5	1.48	9H	○	○	×	—
実施例12	K ₂ CO ₃	acetone (700)	73.2	50	1695	1.74	15.1	14.8	1.02	9H	○	○	×	367.4
比較例1	K ₂ CO ₃	acetone (100)	73.2	50	5927	4.66	1.43	1.67	0.856	4H	○	○	×	339.9
比較例2	TMAOH	MIBK (100)	17.2	50	2244	2.30	3.85	3.87	0.994	4H	○	○	×	—

[0176] 以下、本開示に係る発明のバリエーションを記載する。

〔付記１〕 下記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサンを含み、液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器を用いて検出したときの全構成成分のピーク面積に対する下記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサンのピーク面積％が５％以上（好ましくは６％以上、より好ましくは７％以上、より好ましくは８％以上、より好ましくは９％以上、より好ましくは１０％以上、より好ましくは１２％以上、より好ましくは１４％以上、より好ましくは１６％以上、より好ましくは１８％以上、より好ましくは２０％以上、より好ましくは２２％以上、より好ましくは２４％以上、より好ましくは２６％以上、より好ましくは２８％以上、より好ましくは３０％以上、より好ましくは３２％以上、より好ましくは３４％以上、より好ましくは３６％以上、より好ましくは３８％以上、より好ましくは４０％以上、さらに好ましくは４５％以上）であるポリオルガノシルセスキオキサン。

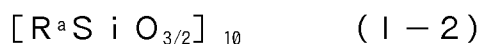


（式（１）中の R^1 は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも１つが重合性官能基を含有する基である。 R^c は、炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示す。）

〔付記２〕 上記ピーク面積％が９０％以下（好ましくは８０％以下）である付記１に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記３〕 上記組成式（１）で表されるかご型シルセスキオキサン（ T_9 ）と、下記組成式（１－２）で表される構成単位を有するかご型シルセスキオキサン（ T_{10} ）の、液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器（ＬＣ－ＥＬＳＤ）を用いて測定したときのピーク面積％の比率（ T_9/T_{10} ）が０．４以上、（好ましくは０．５以上、より好ましくは０．６以上、より好ましくは０．７以上、より好ましくは０．８以上、より好ましくは０．９以上、より好ましくは１以上、より好ましくは１．２以上、より好ましくは１．４以上、

より好ましくは1.6以上、より好ましくは1.8以上、より好ましくは2以上、より好ましくは2.2以上、より好ましくは2.4以上、より好ましくは2.6以上、より好ましくは2.8以上、より好ましくは3以上、より好ましくは3.5以上、より好ましくは4以上、より好ましくは4.5以上、さらに好ましくは5以上)である付記1又は2に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。



(式(1-2)中の R^a は、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。)

[付記4] 上記ピーク面積%の比率(T_9/T_{10})が、10以下(好ましくは9以下)である付記3に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記5] 上記組成式(1)中の R^1 における重合性官能基を含有する基の数は、3~9(好ましくは5~9、さらに好ましくは7~9、さらに好ましくは9)である付記1~4のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記6] 上記重合性官能基を含有する基はカチオン重合性官能基(好ましくはエポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、又はビニルフェニル基)を含む付記1~5のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

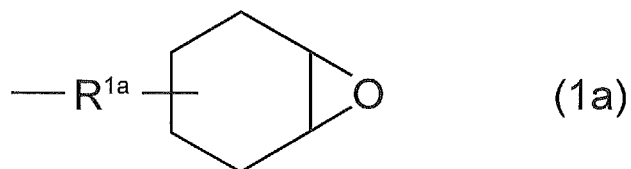
[付記7] 上記重合性官能基を含有する基はラジカル重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、又はビニルチオ基)を含む付記1~6のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記8] 上記重合性官能基として、エポキシ基、又は(メタ)アクリルオキシ基を含む付記1~7のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記 9] 上記 T₉において、R¹全体に対する重合性官能基を含有する基の割合が30%以上（好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上）である付記1～8のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

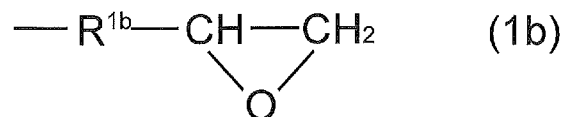
[付記 10] 上記の重合性官能基を含有する基が、下記式（1a）

[化1]



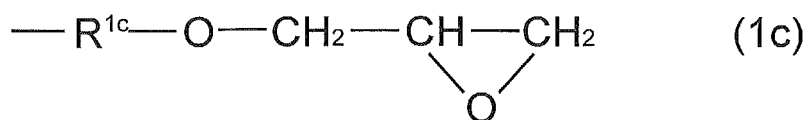
[式（1a）中、R^{1a}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]
で表される基、下記式（1b）

[化2]



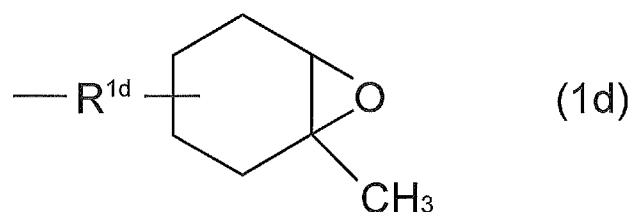
[式（1b）中、R^{1b}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。]
で表される基、下記式（1c）

[化3]



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

[化4]



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

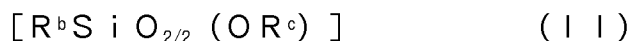
で表される基である付記1～9のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記11] 上記式(1a)、(1b)、(1c)、及び(1d)中の、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、及び R^{1d} は直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、又は炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、又はプロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、又はトリメチレン基）である付記10に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[付記12] 下記式(1)で表される構成単位(T3体)と、下記式(11)で表される構成単位(T2体)のモル比[式(1)で表される構成単位／式(11)で表される構成単位；T3体／T2体]が1以上（好ましくは2以上、より好ましくは3以上、より好ましくは4以上、より好ましくは5以上、より好ましくは6以上、より好ましくは7以上、より好ましくは8以上、より好ましくは9以上、さらに好ましくは10以上）である、付記1～11のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。



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



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

[付記13] 上記(T3体)と(T2体)のモル比[T3体／T2体]は

500以下（好ましくは100以下、より好ましくは50以下、より好ましくは40以下、より好ましくは30以下、より好ましくは25以下、より好ましくは20以下、より好ましくは18以下、さらに好ましくは16以下）である付記12に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記14〕 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）が1000～50000（好ましくは1100～40000、より好ましくは1200～30000）である付記1～13のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記15〕 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度（ M_w/M_n ）は、1.0～4.0（好ましくは1.1～3.0、より好ましくは1.2～2.5）である付記1～14のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記16〕 空気雰囲気下における5%重量減少温度（ T_{d5} ）は、330℃以上（例えば330～450℃、好ましくは340℃以上、より好ましくは350℃以上）である付記1～15のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

〔付記17〕 付記1～16のいずれか1つに記載のポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物。

〔付記18〕 上記ポリオルガノシルセスキオキサンの含有量（配合量）が、溶媒を除く硬化性組成物の全量（100重量%）に対して、70～100重量%（好ましくは80～99.8重量%、より好ましくは90～99.5重量%）である付記17に記載の硬化性組成物。

〔付記19〕 カチオン硬化性化合物の全量（100重量%）に対する上記ポリオルガノシルセスキオキサンの含有量は、70～100重量%（好ましくは75～98重量%、より好ましくは80～95重量%）である付記17又は18に記載の硬化性組成物。

〔付記20〕 硬化触媒を含む付記17～19のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔付記 2 1〕 上記硬化触媒として光重合開始剤又は熱重合開始剤を含む付記 2 0 に記載の硬化性組成物。

〔付記 2 2〕 上記硬化触媒としてカチオン重合開始剤を含む付記 2 0 又は 2 1 に記載の硬化性組成物。

〔付記 2 3〕 上記カチオン重合開始剤が、光カチオン重合開始剤、又は熱カチオン重合開始剤である付記 2 2 に記載の硬化性組成物。

〔付記 2 4〕 上記光カチオン重合開始剤は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、セレニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、及び遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩からなる群より選ばれる 1 以上の光カチオン重合開始剤である付記 2 3 に記載の硬化性組成物。

〔付記 2 5〕 上記熱カチオン重合開始剤は、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレンーイオン錯体、第 4 級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、及び三フッ化ホウ素アミン錯体からなる群より選ばれる 1 以上の熱カチオン重合開始剤である付記 2 3 に記載の硬化性組成物。

〔付記 2 6〕 上記硬化触媒の含有量は、カチオン硬化性化合物の総量 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 ～ 3. 0 重量部（好ましくは 0. 0 5 ～ 3. 0 重量部、より好ましくは 0. 1 ～ 1. 0 重量部、さらに好ましくは 0. 3 ～ 1. 0 重量部）である付記 2 0 ～ 2 5 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 2 7〕 上記ポリオルガノシルセスキオキサン以外のその他のカチオン硬化性化合物を含有する付記 1 7 ～ 2 6 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 2 8〕 上記その他のカチオン硬化性化合物が、上記ポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、及びビニルエーテル化合物からなる群より選ばれる 1 以上の化合物である付記 2 7 に記載の硬化性組成物。

〔付記 2 9〕 上記エポキシ化合物が脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、又は脂肪族エポキシ化合物である付記 2 8 に記載の硬化性組成物

。

〔付記 30〕 上記その他のカチオン硬化性化合物の含有量は、上記ポリオルガノシルセスキオキサンと上記その他のカチオン硬化性化合物との総量に対して、50重量%以下（好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下）である付記 27～29 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物

。

〔付記 31〕 常温（約 25℃）で液体である付記 17～30 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 32〕 溶媒 20%に希釈した液〔好ましくは、メチルイソブチルケトンの割合が20重量%である硬化性組成物（溶液）〕の25℃における粘度が、300～20000 mPa・s（好ましくは500～10000 mPa・s、より好ましくは1000～8000 mPa・s）である付記 17～31 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 33〕 ハードコート層形成用硬化性組成物である付記 17～32 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 34〕 ハードコート層形成用硬化性組成物としての付記 17～32 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物の使用。

〔付記 35〕 接着剤用硬化性組成物である付記 17～32 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

〔付記 36〕 接着剤用硬化性組成物としての付記 17～32 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物の使用。

〔付記 37〕 付記 17～33、又は 35 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物の硬化物。

〔付記 38〕 基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、上記ハードコート層が付記 33 に記載の硬化性組成物の硬化物であるハードコートフィルム。

〔付記 39〕 上記基材がプラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材、紙基材、木材、又は表面が塗装表面である基

材である付記 38 に記載のハードコートフィルム。

[付記 40] 上記ハードコート層の厚みが $1 \sim 200 \mu\text{m}$ (好ましくは $3 \sim 150 \mu\text{m}$) である付記 38 又は 39 に記載のハードコートフィルム。

[付記 41] 上記ハードコート層の厚さが $50 \mu\text{m}$ 場合のヘイズが 1.5% 以下 (好ましくは 1.0% 以下) である付記 38 ～ 40 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 42] 上記ハードコート層の厚さが $50 \mu\text{m}$ 場合のヘイズが 0.1% 以上である付記 38 ～ 41 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 43] 上記ハードコート層の厚さが $50 \mu\text{m}$ 場合の全光線透過率が 85% 以上 (好ましくは 90% 以上) である付記 38 ～ 42 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 44] 上記ハードコート層表面に表面保護フィルムを有する付記 38 ～ 43 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 45] 上記ハードコート層表面の鉛筆硬度は、 5H 以上 (好ましくは 6H 以上、より好ましくは 7H 以上) である付記 38 ～ 44 のいずれか 1 つに記載のハードコートフィルム。

[付記 46] 基材と、該基材上の接着剤層とを有し、上記接着剤層が付記 35 に記載の硬化性組成物の層である接着シート。

[付記 47] 基材と、該基材上の接着剤層とを有する接着シートにおける、上記接着剤層としての付記 35 に記載の硬化性組成物の使用。

[付記 48] 3 層以上で構成され、2 層の被接着層と、該被接着層の間に接着層を有し、上記接着層が付記 35 に記載の硬化性組成物の硬化物の層である積層物。

産業上の利用可能性

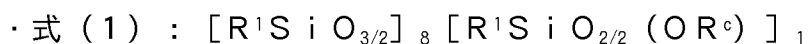
[0177] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンはハードコートフィルム、若しくは接着シート原料として利用可能である。

符号の説明

[0178]	1	ハードコートフィルム
	1 1	ハードコート層
	1 2	基材
	2	粘着シート
	2 1	粘着剤層
	2 2	基材
	3	積層物
	3 1	粘着剤層（硬化物）
	3 2、3 3	被粘着剤層

請求の範囲

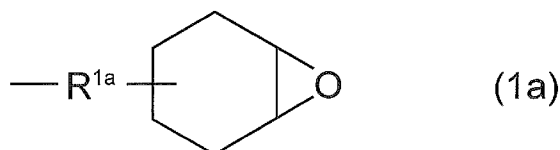
〔請求項1〕 下記組成式（1）で表されるかご型シルセスキオキサンを含み、液体クロマトグラフィー－蒸発光散乱検出器を用いて検出したときの全構成成分のピーク面積に対する下記組成式（1）で表されるかご型シルセスキオキサンのピーク面積％が5％以上であるポリオルガノシルセスキオキサン。



（式（1）中の R^1 は、それぞれ独立して、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子であり、少なくとも1つが重合性官能基を含有する基である。 R^0 は、炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。）

〔請求項2〕 前記の重合性官能基を含有する基が、下記式（1a）

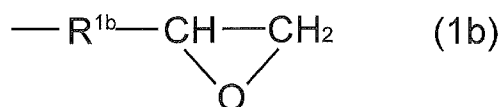
〔化1〕



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

で表される基、下記式（1b）

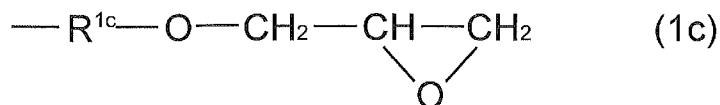
〔化2〕



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

で表される基、下記式（1c）

[化3]

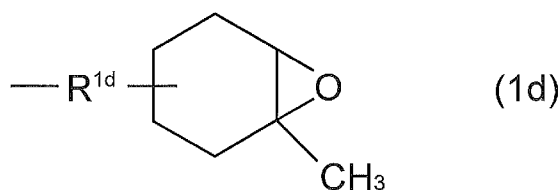


[式（1c）中、R^{1c}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。

]

で表される基、又は、下記式（1d）

[化4]



[式（1d）中、R^{1d}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。

]

で表される基である請求項1に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

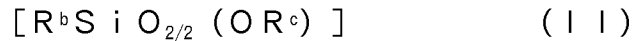
[請求項3] 前記組成式（1）で表されるかご型シルセスキオキサンにおいて、R¹全体に対する重合性官能基を含有する基の割合が30%以上である請求項1又は2に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。

[請求項4] 下記式（I）で表される構成単位と、下記式（II）で表される構成単位のモル比〔式（I）で表される構成単位／式（II）で表される構成単位〕が1以上500以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。



[式（I）中、R^aは、重合性官能基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置

換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す]



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

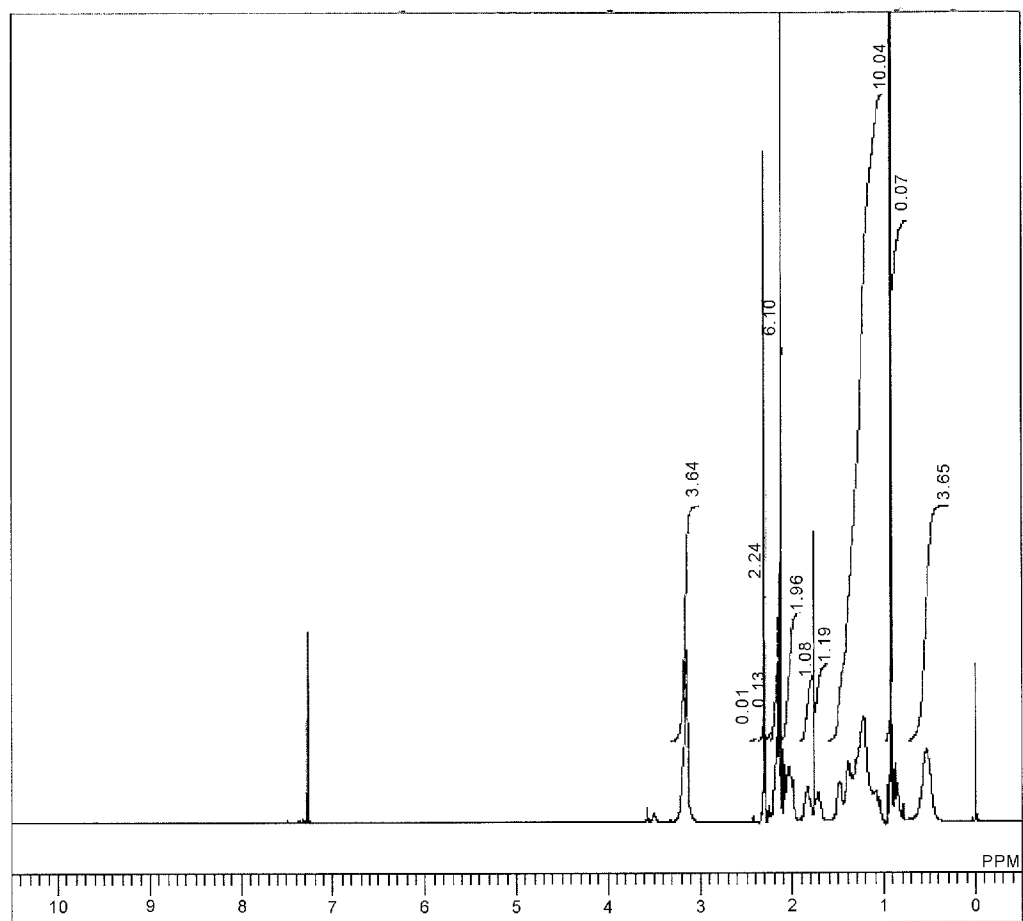
- [請求項5] 数平均分子量が1000～50000である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。
- [請求項6] 分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.0～4.0である請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。
- [請求項7] 5%重量減少温度（ T_{d5} ）が、330℃以上である請求項1～6のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサン。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のポリオルガノシルセスキオキサンを含む硬化性組成物。
- [請求項9] さらに、硬化触媒を含む請求項8に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 前記硬化触媒が、光又は熱重合開始剤である請求項9に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] ハードコート層形成用硬化性組成物である請求項8～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項12] 接着剤用組成物である請求項8～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項13] 請求項8～12のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項14] 基材と、当該基材の少なくとも一方の表面に形成されたハードコート層が積層され、前記ハードコート層が、請求項11に記載の硬化性組成物の硬化物であるハードコートフィルム。
- [請求項15] 基材と、該基材上の接着剤層とを有し、

前記接着剤層が、請求項 1 2 に記載の硬化性組成物の層である接着シート。

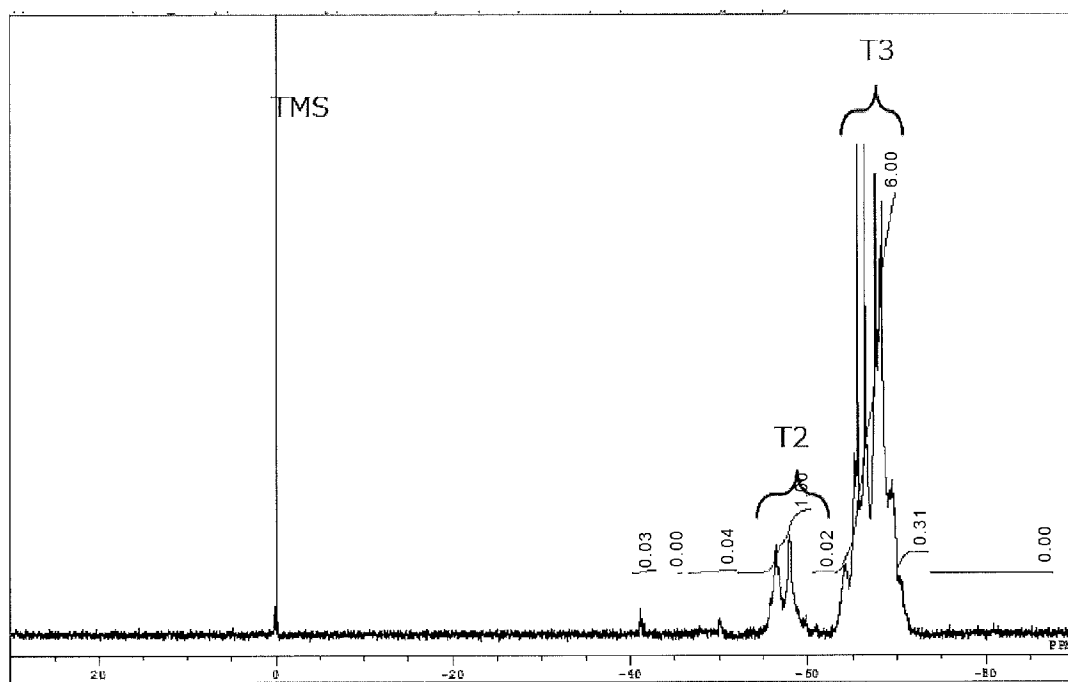
[請求項16]

3 層以上で構成され、
2 層の被接着層と、該被接着層の間の接着層とを有し、
前記接着層が、請求項 1 2 に記載の硬化性組成物の硬化物の層である積層物。

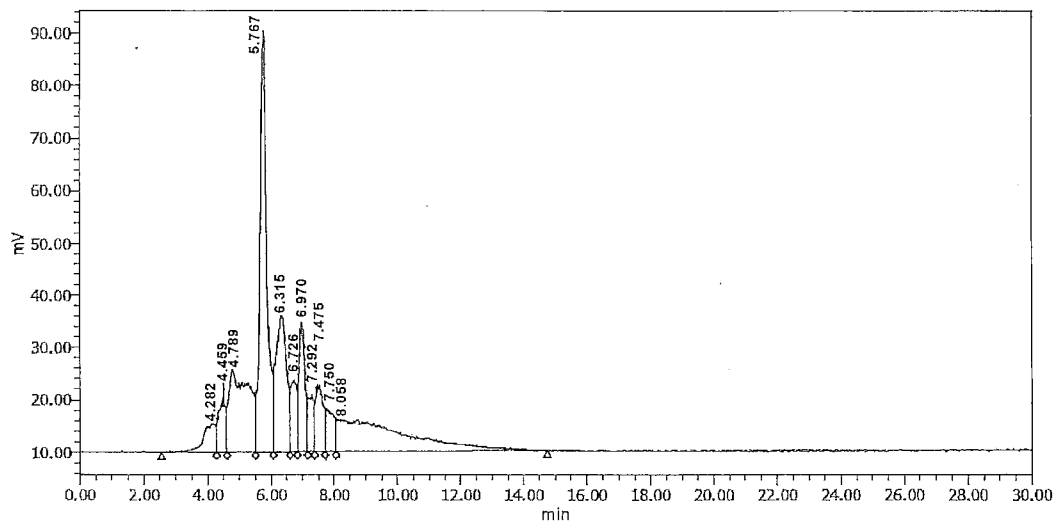
[図1]



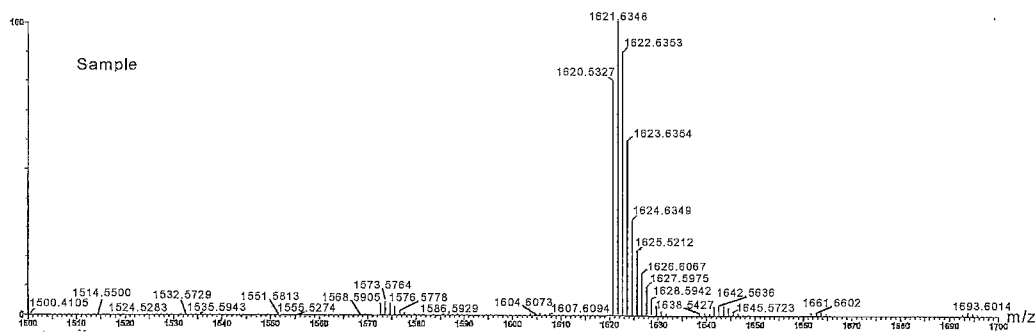
[図2]



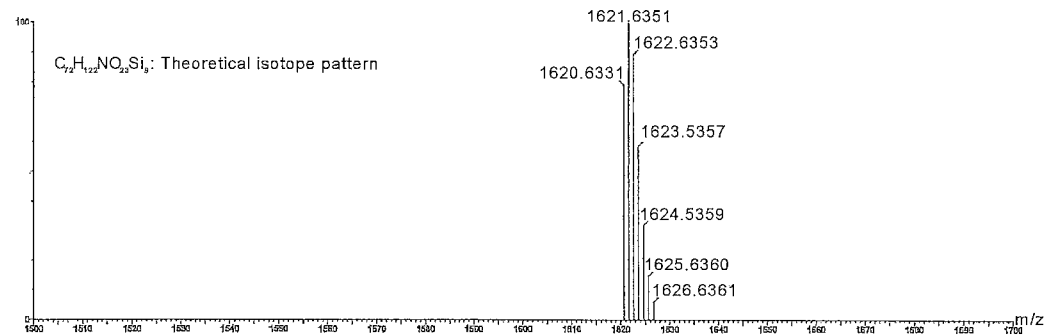
[図3]



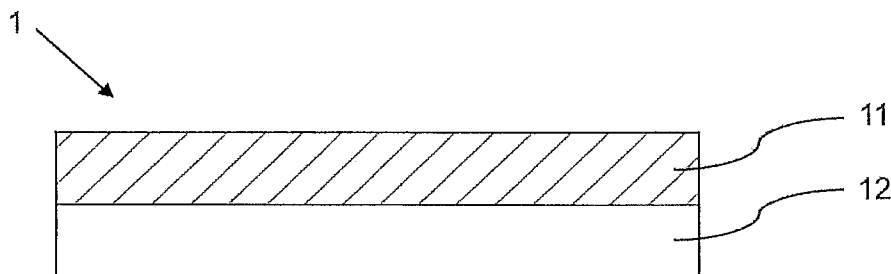
[図4]



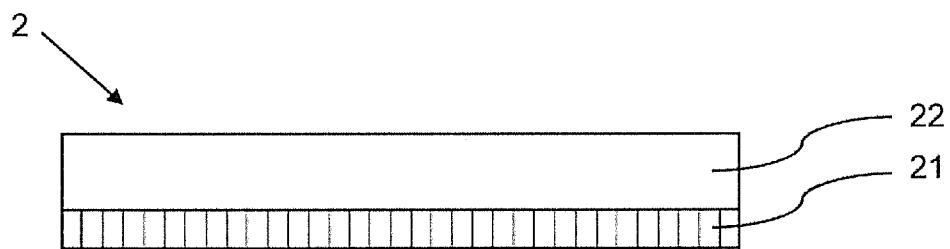
[図5]



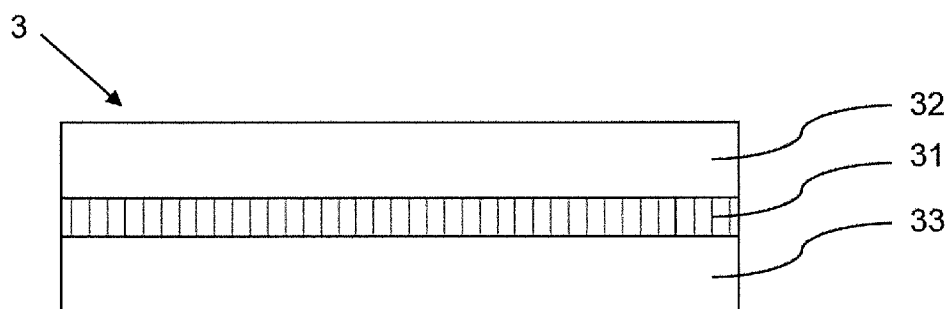
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/030424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/14</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 183/04</i> (2006.01)i FI: C08G59/02; C08G77/14; B32B27/00 101; B32B27/00 M; C09D183/04; C09J183/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/00; C08G59/02; C08G77/14; C09D183/04; C09J183/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/087686 A1 (DAICEL CORPORATION) 18 June 2015 (2015-06-18) claims 5-8, 11-15, 19, 20, paragraph [0063], examples 1-48, tables 1-5</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="height: 200px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2015/087686 A1 (DAICEL CORPORATION) 18 June 2015 (2015-06-18) claims 5-8, 11-15, 19, 20, paragraph [0063], examples 1-48, tables 1-5	1-16			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	WO 2015/087686 A1 (DAICEL CORPORATION) 18 June 2015 (2015-06-18) claims 5-8, 11-15, 19, 20, paragraph [0063], examples 1-48, tables 1-5	1-16									
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 12 October 2021		Date of mailing of the international search report 26 October 2021									
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/030424

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/087686	A1	18 June 2015	US 2016/0297933 A1 claims 5-8, 11-15, 19, 20, paragraph [0084], examples 1- 48 KR 10-2016-0063421 A CN 106459370 A TW 201529736 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C08G 59/02(2006.01)i; C08G 77/14(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09J 183/04(2006.01)i FI: C08G59/02; C08G77/14; B32B27/00 101; B32B27/00 M; C09D183/04; C09J183/04										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; C08G59/02; C08G77/14; C09D183/04; C09J183/04 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/087686 A1 (株式会社ダイセル) 18.06.2015 (2015 - 06 - 18) 請求項5-8, 11-15, 19, 20, [0063], 実施例1-48, 表1-5</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			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 2015/087686 A1 (株式会社ダイセル) 18.06.2015 (2015 - 06 - 18) 請求項5-8, 11-15, 19, 20, [0063], 実施例1-48, 表1-5	1-16		
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 2015/087686 A1 (株式会社ダイセル) 18.06.2015 (2015 - 06 - 18) 請求項5-8, 11-15, 19, 20, [0063], 実施例1-48, 表1-5	1-16								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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										
国際調査を完了した日 12.10.2021		国際調査報告の発送日 26.10.2021								
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 今井 督 4J 5812 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

PCT/JP2021/030424