

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/032866 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 299/02 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) H01L 41/18 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032287

(22) 国際出願日: 2022年8月26日(26.08.2022)

(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 2021-139907 2021年8月30日(30.08.2021) JP
特願 2021-166019 2021年10月8日(08.10.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡田 穰 (OKADA Yutaka); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 古川 直樹 (FURUKAWA Naoki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 横田 弘 (YOKOTA Hiroshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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.

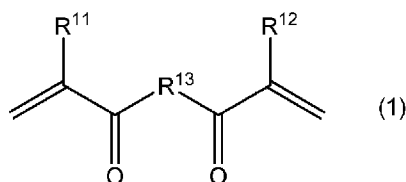
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物及びその硬化物、並びに圧電素子



(57) Abstract: This curable composition comprises piezoelectric particles and a compound represented by formula (1). In formula (1), R¹¹ and R¹² each independently represent a hydrogen atom or a methyl group, and R¹³ represents a divalent group having a polyoxyalkylene chain.

(57) 要約: 圧電体粒子と、下記式(1)で表される化合物と、を含有する硬化性組成物。式(1)中、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、R¹³はポリオキシアルキレン鎖を有する2価の基を表す。



WO 2023/032866 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物及びその硬化物、並びに圧電素子

技術分野

[0001] 本開示は、硬化性組成物及びその硬化物、並びに圧電素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、圧電素子は、ハプティクス用途、スピーカー用途等に広く用いられている。圧電素子には、用途によって、柔軟性（可撓性）が求められる場合がある。このような場合、例えば、高分子材料に圧電体粒子を分散させてフィルム状にした圧電フィルムが用いられる。例えば特許文献1には、高分子材料からなるマトリックス中に、圧電体粒子を分散してなる高分子複合圧電体において、圧電体粒子が、粒径が高分子圧電体の膜厚の0.25倍以上1倍以下の粒子を5vol%以上30vol%以下含むことを特徴とする高分子複合圧電体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-192120号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記の特許文献1に記載されているような高分子複合圧電体において、例えば、圧電特性を更に向上させようとする、圧電体粒子の含有量を増やすことが考えられるが、圧電体粒子の含有量が増えるほど、高分子複合圧電体が脆くなると共に硬くなり、柔軟性が損なわれる。このように、高分子複合圧電体において、圧電素子に好適な組成が十分に検討されておらず、改善の余地がある。

[0005] そこで、本発明の一側面は、圧電体粒子の含有量を増やした場合であっても柔軟性に優れる硬化物を形成可能な硬化性組成物を提供することを目的とする。

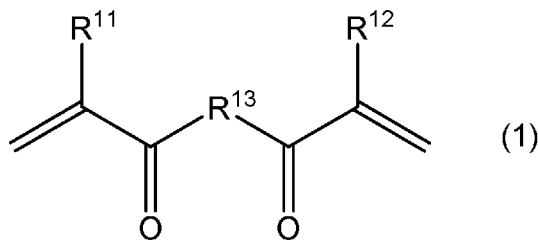
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、ポリオキシアルキレン鎖を有する特定の二官能モノマーと圧電体粒子とを併用した硬化性組成物が、圧電体粒子の含有量を増やした場合であっても柔軟性に優れる硬化物を形成可能であることを見出した。

[0007] 本発明は、以下の側面を含む。

[1] 圧電体粒子と、下記式(1)で表される化合物と、を含有する硬化性組成物。

[化1]



式(1)中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^{13} はポリオキシアルキレン鎖を有する2価の基を表す。

[0008] [2] 圧電体粒子の含有量が、硬化性組成物全量を基準として35体積%以上である、[1]に記載の硬化性組成物。

[3] ポリオキシアルキレン鎖がオキシエチレン基を含む、[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[4] ポリオキシアルキレン鎖がオキシプロピレン基を含む、[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[5] ポリオキシアルキレン鎖が、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基を含む共重合鎖である、[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

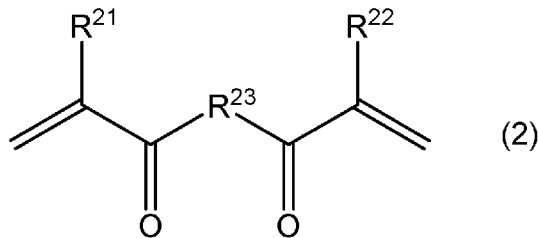
[6] 共重合鎖がランダム共重合鎖である、[5]に記載の硬化性組成物。

[0009] [7] 式(1)で表される化合物の重量平均分子量が5000以上である、[1]～[6]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[8] 式(1)で表される化合物の25℃における粘度が1000Pa・s以下である、[1]～[7]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[9] 下記式(2)で表される化合物を更に含有する、[1]～[8]のいずれかに記載の硬化性組成物。

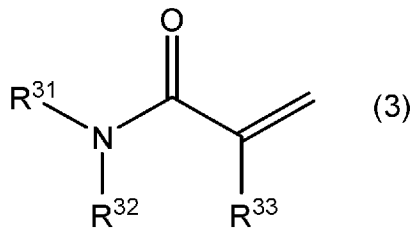
[化2]



式(2)中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^{23} はポリ(メタ)アクリレート鎖を有する2価の基を表す。

[10] 下記式(3)で表される化合物を更に含有する、[1]～[9]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化3]



式(3)中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{33} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0010] [11] [1]～[10]のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

[12] [11]に記載の硬化物を含む、圧電素子。

発明の効果

[0011] 本発明の一側面によれば、圧電体粒子の含有量を増やした場合であっても、柔軟性に優れる硬化物を形成可能な硬化性組成物を提供することができる。一側面において、この硬化性組成物は、圧電素子に用いるのに好適な硬化物を形成可能である。具体的には、一側面の硬化性組成物の硬化物は、高温環境下に置かれても圧電特性の低下を抑制できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

[0013] 本明細書における、「(メタ)アクリロイル」とは、「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味し、「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリル」等の類似表現においても同様である。

[0014] 本明細書における重量平均分子量 (M_w) 及び重量平均分子量と数平均分子量との比 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて以下の条件で測定され、ポリスチレンを標準物質として決定される値を意味する。

- ・測定機器：HLC-8320GPC (製品名、東ソー (株) 製)
- ・分析カラム：TSKgel SuperMultipore HZ-H (3本連結) (製品名、東ソー (株) 製)
- ・ガードカラム：TSKguardcolumn SuperMP (HZ)-H (製品名、東ソー (株) 製)
- ・溶離液：THF
- ・測定温度：25℃

[0015] 本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、圧電体粒子を含有する。圧電体粒子は、例えば、ペロブスカイト型又はウルツ鉱型の結晶構造を有するセラミックス粒子であってよい。圧電体粒子を構成するセラミックスとしては、例えば、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン酸鉛 (PLZT)、酸化亜鉛 (ZnO)、及び、チタン酸バリウムとビスマフェライト ($BiFe_3$) との固溶体 (BFBT) が挙げられる。

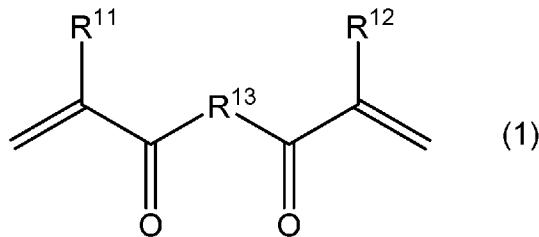
[0016] 圧電体粒子の平均粒子径は、例えば、 $0.05\mu m$ 以上、 $0.1\mu m$ 以上、又は $0.3\mu m$ 以上であってよく、 $50\mu m$ 以下、 $30\mu m$ 以下、又は $20\mu m$ 以下であってよい。圧電体粒子の平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (例えばLA-950V2 株式会社堀場製作所製)

により測定される。硬化性組成物は、互いに異なる平均粒子径を有する2種以上の圧電体粒子を含有してよい。

[0017] 圧電体粒子の含有量は、硬化性組成物全量を基準として、例えば30体積%以上であってよい。この硬化性組成物は後述する式(1)で表される化合物を含有することにより、圧電体粒子の含有量を増やした場合であっても柔軟性に優れる硬化物を形成可能である。したがって、圧電体粒子の含有量は、圧電特性を更に向上させるために、硬化性組成物全量を基準として、35体積%以上、40体積%以上、50体積%以上、55体積%以上、60体積%以上、又は65体積%以上であってもよい。圧電体粒子の含有量は、硬化性組成物全量を基準として、例えば、80体積%以下又は70体積%以下であってよい。

[0018] 硬化性組成物は、圧電体粒子に加えて、下記式(1)で表される化合物を含有する。

[化4]

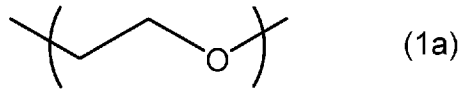


式(1)中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^{13} はポリオキシアルキレン鎖を有する2価の基を表す。

[0019] 一実施形態において、 R^{11} 及び R^{12} の一方が水素原子であり、かつ他方がメチル基であってよく、他の一実施形態において、 R^{11} 及び R^{12} の両方が水素原子であってよく、他の一実施形態において、 R^{11} 及び R^{12} の両方がメチル基であってよい。

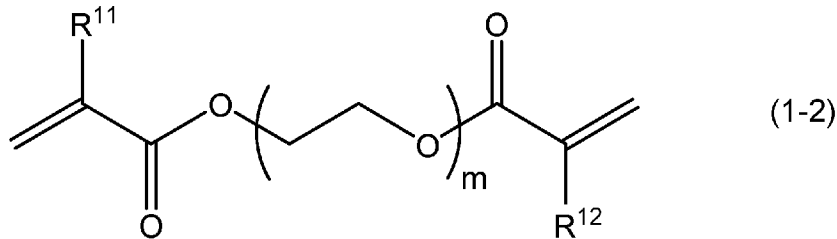
[0020] 一実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、下記式(1a)で表される構造単位を含む。これにより、硬化性組成物の粘度の過度な上昇を抑制しつつ、硬化物の強度を高めることができる。

[化5]



[0021] この場合、 R^{13} はポリオキシエチレン鎖を有する2価の基であってよく、式(1)で表される化合物は、好ましくは下記式(1-2)で表される化合物(ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート)である。

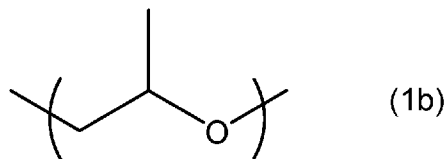
[化6]



式(1-2)中、 R^{11} 及び R^{12} は式(1)における R^{11} 及び R^{12} とそれぞれ同義であり、 m は2以上の整数である。

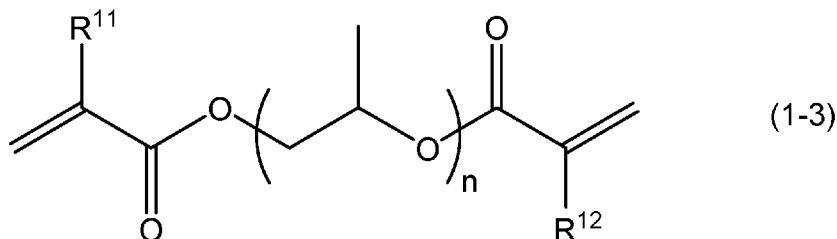
[0022] 他の一実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、下記式(1b)で表される構造単位を含む。これにより、硬化性組成物の取扱いを容易にすることができる。

[化7]



[0023] この場合、 R^{13} はポリオキシプロピレン鎖を有する2価の基であってよく、式(1)で表される化合物は、好ましくは下記式(1-3)で表される化合物(ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート)である。

[化8]



式(1-3)中、 R^{11} 及び R^{12} は式(1)における R^{11} 及び R^{12} とそれぞれ同義であり、 n は2以上の整数である。

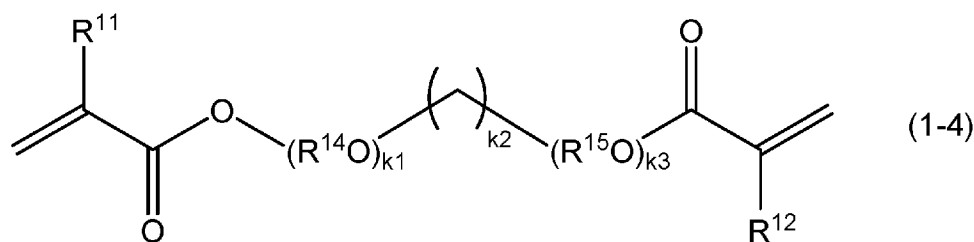
[0024] 他の一実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、式(1)で表される化合物の硬化物の強度と、硬化性組成物の取扱い性を両立させやすくする観点から、好ましくは、上述した、式(1a)で表される構造単位、及び式(1b)で表される構造単位を含む共重合鎖である。共重合鎖は、交互共重合鎖、ブロック共重合鎖、又はランダム共重合鎖のいずれであってもよい。共重合鎖は、式(1)で表される化合物の結晶性を更に低くし、硬化性組成物の取扱いを更に容易にできる観点から、好ましくはランダム共重合鎖である。

[0025] 上述した各実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖は、式(1a)で表される構造単位及び式(1b)で表される構造単位以外に、オキシテトラメチレン基、オキシブチレン基、オキシペンチレン基等の、炭素数4~5のオキシアルキレン基を構造単位として有していてもよい。

[0026] R^{13} は、上述したポリオキシアルキレン鎖に加えて、その他の有機基を更に有する2価の基であってもよい。その他の有機基は、ポリオキシアルキレン鎖以外の鎖状の基であってよく、例えば、メチレン鎖(-CH₂-を構造単位とする鎖)、ポリエステル鎖(-COO-を構造単位中に含む鎖)、ポリウレタン鎖(-OCON-を構造単位中に含む鎖)等であってよい。

[0027] 例えば、式(1)で表される化合物は、下記式(1-4)で表される化合物であってもよい。

[化9]



式(1-4)中、 R^{11} 及び R^{12} は式(1)における R^{11} 及び R^{12} とそれぞれ同義であり、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に炭素数2~5のアルキレン基

であり、 k_1 、 k_2 及び k_3 はそれぞれ独立に2以上の整数である。 k_2 は、例えば16以下の整数であってよい。

[0028] 複数存在する R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ、互いに同一であってよく、互いに異なってもよい。複数存在する R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ、好ましくは、エチレン基及びプロピレン基を含む。すなわち、 $(R^{14}O)_{k_1}$ で表されるポリオキシアルキレン鎖、及び $(R^{15}O)_{k_3}$ で表されるポリオキシアルキレン鎖は、それぞれ、好ましくは、オキシエチレン基（上記式(1a)で表される構造単位）、及びオキsproピレン基（上記式(1b)で表される構造単位）を含む共重合鎖である。

[0029] 上述した各実施形態において、ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数は、好ましくは100以上である。ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数が100以上であると、式(1)で表される化合物の主鎖が長くなることにより、硬化物の伸びが更に優れ、硬化物の強度も高めることができる。オキシアルキレン基の数は、式(1-2)における m 、式(1-3)における n 、式(1-4)における k_1 及び k_3 のそれぞれに相当する。

[0030] ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数は、より好ましくは、130以上、180以上、200以上、220以上、250以上、270以上、300以上、又は320以上である。ポリオキシアルキレン鎖におけるオキシアルキレン基の数は、600以下、570以下、又は530以下であってよい。

[0031] 式(1)で表される化合物の重量平均分子量は、硬化物がより低弾性で伸びに優れる観点から、好ましくは、5000以上、6000以上、7000以上、8000以上、9000以上、10000以上、11000以上、12000以上、13000以上、14000以上、又は15000以上である。式(1)で表される化合物の重量平均分子量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点から、好ましくは、100000以下、80000以下、60000以下、34000以下、31000以下、又は28000以下

下である。

[0032] 式(1)で表される化合物は、25℃で液状であってよい。この場合、式(1)で表される化合物の25℃における粘度は、塗布面に対して塗布しやすくする観点、硬化物の塗布面に対する密着性を高める観点から、好ましくは、1000 Pa・s以下、800 Pa・s以下、600 Pa・s以下、500 Pa・s以下、350 Pa・s以下、300 Pa・s以下、又は200 Pa・s以下である。式(1)で表される化合物の25℃における粘度は、0.1 Pa・s以上、0.2 Pa・s以上、0.3 Pa・s以上、1 Pa・s以上、2 Pa・s以上、又は3 Pa・s以上であってよい。

[0033] 式(1)で表される化合物は、25℃で固体状であってもよい。この場合、硬化性組成物の取扱い性を向上させる観点から、式(1)で表される化合物は、好ましくは、50℃で液状である。また、この場合、式(1)で表される化合物の50℃における粘度は、硬化性組成物の取扱い性を更に向上させる観点から、好ましくは100 Pa・s以下、より好ましくは50 Pa・s以下、更に好ましくは30 Pa・s以下、特に好ましくは20 Pa・s以下である。式(1)で表される化合物の50℃における粘度は、0.1 Pa・s以上、0.2 Pa・s以上、又は0.3 Pa・s以上であってよい。

[0034] 本明細書において、粘度は、JIS Z 8803に基づいて測定された値を意味し、具体的には、E型粘度計(例えば、東機産業(株)製、PE-80L)により測定された値を意味する。なお、粘度計の校正は、JIS Z 8809-JS 14000に基づいて行うことができる。式(1)で表される化合物の粘度は、当該化合物の重量平均分子量を調整することにより調整することができる。

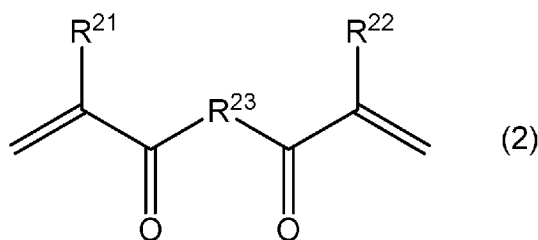
[0035] 式(1)で表される化合物の含有量は、硬化物がより伸びに優れる観点から、硬化性組成物全量を基準として、好ましくは、1質量%以上、1.5質量%以上、2質量%以上、2.5質量%以上、又は3質量%以上であり、例えば、10質量%以下、7質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

[0036] 硬化性組成物は、重合性化合物として、式(1)で表される化合物に加え

て、式（１）で表される化合物以外の他の重合性化合物を更に含有してもよい（詳細は後述する）。式（１）で表される化合物の含有量は、硬化物がより伸びに優れる観点から、式（１）で表される化合物及び他の重合性化合物の合計（以下、「重合性成分の含有量の合計」という）１００質量部に対して、好ましくは、５質量部以上、１０質量部以上、又は１５質量部以上であり、例えば、４０質量部以下、３０質量部以下、又は２０質量部以下であってよい。

[0037] 硬化性組成物は、硬化物の耐熱性を向上させる観点から、下記式（２）で表される化合物を更に含有してよい。

[化10]

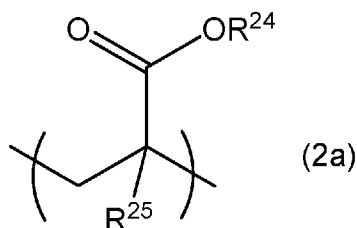


式（２）中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^{23} はポリ（メタ）アクリレート鎖を有する２価の基を表す。

[0038] 一実施形態において、 R^{21} 及び R^{22} の一方が水素原子であり、かつ他方がメチル基であってよく、他の一実施形態において、 R^{21} 及び R^{22} の両方が水素原子であってよく、他の一実施形態において、 R^{21} 及び R^{22} の両方がメチル基であってよい。

[0039] ポリ（メタ）アクリレート鎖は、下記式（２a）で表される構造単位を含む。

[化11]



式（２a）中、 R^{24} は水素原子又は１価の有機基を表し、 R^{25} は水素原子又

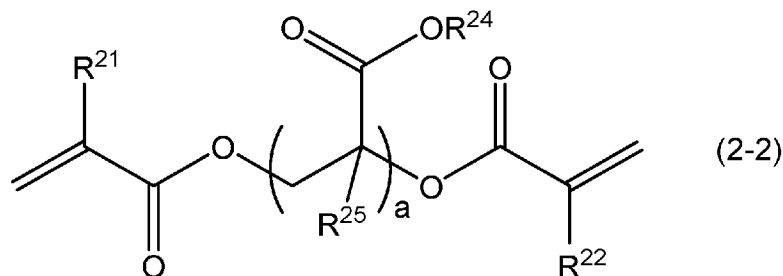
はメチル基を表す。

[0040] R²⁴で表される1価の有機基は、例えば、炭化水素基であってよく、酸素原子、窒素原子等を有する有機基であってもよい。炭化水素基は、鎖状であってよく、環（例えば芳香族環）を有していてもよい。炭化水素基の炭素数は、例えば、1以上であってよく、18以下であってよい。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルヘプチル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、フェニル基、トリル基、及びベンジル基が挙げられる。

[0041] 酸素原子を有する有機基としては、アルコキシ基を有する基、ヒドロキシル基を有する基、カルボキシル基を有する基、及びグリシジル基を有する基が挙げられる。酸素原子を有する有機基としては、例えば、2-メトキシエチル基、3-メトキシブチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、カルボキシル基、グリシジル基が挙げられる。窒素原子を有する有機基としては、例えばアミノ基、ニトリル基を有する基が挙げられる。窒素原子を有する有機基としては、例えば2-アミノエチル基、ニトリル基が挙げられる。R²⁴で表される1価の有機基は、一実施形態において、極性基を有する基であってよく、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する基であってよい。

[0042] 例えば、式(2)で表される化合物は、下記式(2-2)で表される化合物であってもよい。

[化12]



式(2-2)中、 R^{21} 及び R^{22} は式(2)における R^{21} 及び R^{22} とそれぞれ同義であり、 R^{24} 及び R^{25} は式(2a)における R^{24} 及び R^{25} と同義であり、 a は2以上の整数である。

[0043] 式(2)で表される化合物の重量平均分子量は、好ましくは、3000以上、4000以上、5000以上、6000以上、7000以上、8000以上、9000以上、10000以上、11000以上、12000以上、又は13000以上である。式(2)で表される化合物の重量平均分子量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点から、好ましくは、10000以下、80000以下、60000以下、34000以下、31000以下、又は28000以下である。式(2a)中の a は、式(2)で表される化合物の重量平均分子量が上記のような範囲となるような整数であってよい。

[0044] 式(2)で表される化合物の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、好ましくは、1.4以下又は1.2以下である。

[0045] 式(2)で表される化合物は、23℃で液状であってよい。この場合、式(2)で表される化合物の23℃における粘度は、塗布面に対して塗布しやすくする観点、硬化物の塗布面に対する密着性を高める観点から、1000 Pa·s以下、800 Pa·s以下、700 Pa·s以下、600 Pa·s以下、又は550 Pa·s以下である。式(2)で表される化合物の25℃における粘度は、5 Pa·s以上、10 Pa·s以上、15 Pa·s以上、20 Pa·s以上、25 Pa·s以上、30 Pa·s以上、又は35 Pa·s以上であってよい。

[0046] 式(2)で表される化合物のガラス転移温度(T_g)は、0℃以下、-10℃以下、又は-30℃以下であってよく、-60℃以上、-50℃以上、又は-40℃以上であってよい。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定により測定された値を意味する。

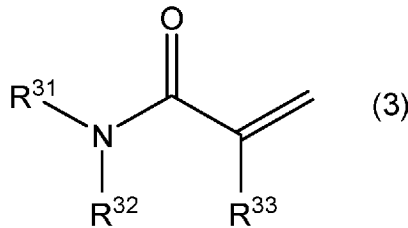
[0047] 式(2)で表される化合物の含有量は、硬化物の耐熱性を更に向上させる

観点から、硬化性組成物全量を基準として、好ましくは、0.3質量%以上、0.5質量%以上、又は1.0質量%以上であり、例えば、10質量%以下、7質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

[0048] 式(2)で表される化合物の含有量は、硬化物がより耐熱性に優れる観点から、重合性成分の含有量の合計100質量部に対して、好ましくは、3質量部以上、5質量部以上、又は10質量部以上であり、例えば、30質量部以下、20質量部以下、又は15質量部以下であってよい。

[0049] 硬化性組成物は、硬化物の伸び及び耐熱性を更に向上させる観点から、下記式(3)で表される化合物を更に含有してもよい。

[化13]



式(3)中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{33} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0050] 一実施形態において、 R^{31} 及び R^{32} の一方が水素原子であり、かつ他方が1価の有機基であってよく、他の一実施形態において、 R^{31} 及び R^{32} の両方が水素原子であってよく、他の一実施形態において、 R^{31} 及び R^{32} の両方が、互いに結合して環を形成していてもよい1価の有機基であってよい。

[0051] R^{31} 及び R^{32} が互いに結合して環を形成していない場合、1価の有機基は、例えば、1価の炭化水素基であってよく、アルキル基であってよい。1価の炭化水素基(アルキル基)の炭素数は、例えば、1以上であってよく、6以下であってよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。 R^{31} 及び R^{32} が互いに結合して環を形成していない場合の式(3)で表される化合物の例としては、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、及びジイソプロピルアク

リルアミドが挙げられる。

[0052] R^{31} 及び R^{32} は、好ましくは、互いに結合して環を形成している。この場合、当該環は、例えば、5員環、6員環、又は7員環であってよく、好ましくは6員環である。当該環は、窒素原子と R^{31} 及び R^{32} で表される基とで形成されており、当該窒素原子以外に、炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子等を含んでいてよく、好ましくは、炭素原子、水素原子及び酸素原子のみを含んでいる。すなわち、 R^{31} 及び R^{32} で表される基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子等を含む基であってよく、好ましくは、炭素原子、水素原子及び酸素原子のみを含む基であってよい。 R^{31} 及び R^{32} が互いに結合して環を形成している場合の式(3)で表される化合物の例としては、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-アクリロイルチオモルフォリン、N-アクリロイルオキサゾリン、N-アクリロイルチアゾリジン、N-アクリロイルイミダゾリジン、N-(メタ)アクリロイルピペラジン、N-ビニルピロリドン、及びN-ビニルカプロラクタムが挙げられる。

[0053] 式(3)で表される化合物の含有量は、硬化物の伸び及び耐熱性を更に向上させる観点から、硬化性組成物全量を基準として、好ましくは、0.1質量%以上、0.5質量%以上、又は1質量%以上であり、例えば、3質量%以下、2.5質量%以下、又は2質量%以下であってよい。

[0054] 式(3)で表される化合物の含有量は、硬化物の伸び及び耐熱性を更に向上させる観点から、重合性成分の含有量の合計100質量部に対して、好ましくは、1質量部以上、5質量部以上、又は7質量部以上であり、例えば、30質量部以下、20質量部以下、又は10質量部以下であってよい。

[0055] 硬化性組成物は、硬化性組成物の物性を調整すること等を目的として、上述した式(1)で表される化合物、式(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物と共重合可能な、他の重合性化合物を更に含有してもよい。

[0056] 他の重合性化合物は、例えば、式(3)で表される化合物以外の(メタ)アクリロイル基を一つ有する化合物であってよい。当該化合物は、例えば

、アルキル（メタ）アクリレートであってよい。他の重合性化合物は、一つの（メタ）アクリロイル基に加えて、芳香族炭化水素基、ポリオキシアルキレン鎖を含む基、ヘテロ環を含む基、アルコキシ基、フェノキシ基、シラン基を含む基、シロキサン結合を含む基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、又はエポキシ基を有する化合物であってよい。特に、硬化性組成物がアルキル（メタ）アクリレートを含むことにより、硬化性組成物の粘度を調整することができる。また、硬化性組成物が、（メタ）アクリロイル基に加えて、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、又はエポキシ基を有する化合物を含むことにより、硬化性組成物及びその硬化物の部材に対する密着性を更に向上できる。

[0057] アルキル（メタ）アクリレートにおけるアルキル基（（メタ）アクリロイル基以外のアルキル基部分）は、直鎖状であっても分岐状であっても脂環式であってもよい。アルキル基の炭素数は、例えば、1～30であってよい。アルキル基の炭素数は、1～11、1～8、1～6、又は1～4であってよく、12～30、12～28、12～24、12～22、12～18、又は12～14であってもよい。

[0058] 直鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、又はウンデシル（メタ）アクリレート等の炭素数1～11の直鎖状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート（ラウリル（メタ）アクリレート）、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート（セチル（メタ）アクリレート）、オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、ドコシル（メタ）アクリレート（ベヘニル（メタ）アクリレート）、テトラコシル（メタ）アクリレート、ヘキサコシル（メタ）

アクリレート、オクタコシル（メタ）アクリレート等の炭素数12～30の直鎖状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0059] 分岐状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、s-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート等の炭素数1～11の分岐状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、2-プロピルヘプチル（メタ）アクリレート、イソウンデシル（メタ）アクリレート、イソドデシル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、イソペンタデシル（メタ）アクリレート、イソヘキサデシル（メタ）アクリレート、イソヘプタデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、デシルテトラデカニル（メタ）アクリレート等の炭素数12～30の分岐状アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0060] 脂環式であるアルキル基（シクロアルキル基）を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,3,5-トリメ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、テルペン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0061] （メタ）アクリロイル基及び芳香族炭化水素基を有する化合物としては、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0062] （メタ）アクリロイル基、及びポリオキシアルキレン鎖を含む基を有する化合物としては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリブチ

レングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0063] （メタ）アクリロイル基、及びヘテロ環を含む基を有する化合物としては、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0064] （メタ）アクリロイル基及びアルコキシ基を有する化合物としては、2-メトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

[0065] （メタ）アクリロイル基及びフェノキシ基を有する化合物としては、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0066] （メタ）アクリロイル基、及びシラン基を含む基を有する化合物としては、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、10-アクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0067] （メタ）アクリロイル基、及びシロキサン結合を含む基を有する化合物としては、シリコーン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0068] （メタ）アクリロイル基及びハロゲン原子を有する化合物としては、トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロブチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロペンチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘプチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロノニルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロウンデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロドデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロトリデシルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロテトラデシルメチル（メタ）アクリレート、2-（トリフルオロメチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロエチル）エチル（メタ）アク

) アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0072] (メタ) アクリロイル基及びエポキシ基を有する化合物としては、例えば、(メタ) アクリル酸グリシジル、 α -エチル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル (メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸-4, 5-エポキシペンチル、(メタ) アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチル (メタ) アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、(メタ) アクリル酸-3-メチル-3, 4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸-4-メチル-4, 5-エポキシペンチル、(メタ) アクリル酸-5-メチル-5, 6-エポキシヘキシル、(メタ) アクリル酸- β -メチルグリシジル、 α -エチル (メタ) アクリル酸- β -メチルグリシジル等が挙げられる。

[0073] 他の重合性化合物の含有量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点、又は硬化性組成物の密着性をより高める観点から、硬化性組成物全量を基準として、好ましくは、2質量%以上、4質量%以上、6質量%以上、8質量%以上、又は10質量%以上であり、例えば、30質量%以下、20質量%以下、又は15質量%以下であってよい。

[0074] 他の重合性化合物の含有量は、硬化性組成物の粘度を調整しやすくする観点、又は硬化性組成物の密着性をより高める観点から、重合性成分の含有量の合計100質量部に対して、好ましくは、40質量部以上、50質量部以上、又は60質量部以上であり、例えば、90質量部以下、80質量部以下、又は70質量部以下であってよい。

[0075] 硬化性組成物は、重合開始剤を更に含有してもよい。重合開始剤は、例えば、熱によりラジカルを発生させる熱重合開始剤、光によりラジカルを発生させる光重合開始剤等であってよい。重合開始剤は、好ましくは熱重合開始剤である。

[0076] 硬化性組成物が熱重合開始剤を含有する場合、硬化性組成物に熱を加える

ことにより、硬化性組成物の硬化物を得ることができる。この場合、硬化性組成物は、好ましくは105℃以上、より好ましくは110℃以上、更に好ましくは115℃以上での加熱によって硬化させる硬化性組成物であってよく、例えば、200℃以下、190℃以下、又は180℃以下での加熱によって硬化させる硬化性組成物であってもよい。硬化性組成物を加熱する際の加熱時間は、硬化性組成物が好適に硬化するように、硬化性組成物の組成に応じて適宜選択されてよい。

[0077] 熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-ヘキシルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等の有機過酸化物などが挙げられる。熱重合開始剤は、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いられてよい。

[0078] 重合開始剤の含有量は、重合を好適に進行させる観点から、重合性成分の含有量の合計100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、更に好ましくは0.1質量部以上、特に好ましくは0.5質量部以上である。重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の硬化物における重合体の分子量が好適な範囲になると共に、分解生成物を抑制する観点から、重合性成分の含有量の合計100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

[0079] 硬化性組成物は、可塑剤を更に含有してもよい。硬化性組成物が可塑剤を含有することにより、硬化性組成物の密着性、及び硬化物の伸びを更に高めることができる。可塑剤としては、ブタジエンゴム、イソプレングム、シリコンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、ブ

チルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、アクリル樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂等のタッキファイヤー、又はポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

[0080] 可塑剤の含有量は、重合性成分の含有量の合計100質量部に対して、0.1質量部以上、1質量部以上、又は3質量部以上であってよく、20質量部以下、15質量部以下、又は10質量部以下であってよい。

[0081] 硬化性組成物は、硬化物の熱的信頼性を向上させる観点から、酸化防止剤を更に含有してもよい。酸化防止剤は、例えば、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系酸化防止剤、ベンゾエート系酸化防止剤、ヒンダートアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤等であってよく、好ましくはフェノール系酸化防止剤である。

[0082] フェノール系酸化防止剤は、例えばヒンダードフェノール構造（ヒンダードフェノール環）を有している。ヒンダードフェノール構造（ヒンダードフェノール環）は、例えば、フェノール環における水酸基に対してオルト位の位置の一方又は両方に t -ブチル基が結合した構造であってよい。フェノール系酸化防止剤は、このようなヒンダードフェノール環を1個以上有しており、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上、更に好ましくは4個以上有している。

[0083] 酸化防止剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、0.1質量%以上、0.2質量%以上、又は0.3質量%以上であってよく、5質量%以下、3質量%以下、又は1質量%以下であってよい。

[0084] 硬化性組成物は、必要に応じて、その他の添加剤を更に含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、表面処理剤（例えばシランカップリング剤）、分散剤、硬化促進剤、着色剤、結晶核剤、熱安定剤、発泡剤、難燃剤、制振剤、脱水剤、難燃助剤（例えば金属酸化物）等が挙げられる。その他の添加剤の含有量は、硬化性組成物全量基準で、0.1質量%以上であってよく、10質量%以下であってよい。

[0085] 上述した硬化性組成物は、硬化させて用いられる。すなわち、本発明の他

の一実施形態は、上述した硬化性組成物の硬化物である。硬化物は、例えば、上述した重合開始剤の種類に応じて、硬化性組成物を加熱及び／又は光照射することにより得られる。

[0086] 硬化物は、例えばシート状であってよい。シート状の硬化物の厚さは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以上、又は $50\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $2.0\ \text{mm}$ 以下、 $1.0\ \text{mm}$ 以下、又は $0.3\ \text{mm}$ 以下であってよい。

[0087] 上記硬化物は、圧電素子に好適に用いることができる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、上記硬化物を含む圧電素子である。上記硬化物は、圧電体粒子の含有量を増やした場合であっても柔軟性に優れている（引張弾性率の上昇を抑制できる）ため、圧電素子の柔軟性を確保しつつ、圧電特性を向上させることができる。また、一実施形態において、上記硬化物は、破断伸び率及び破断強度等の機械強度の点で優れている。

[0088] また、一実施形態において、上記硬化物は、高温環境下に置かれても圧電特性の低下を抑制できる。したがって、上記の硬化物を含む圧電素子は、従来の高分子材料を含む圧電素子（例えばP V D Fを含む圧電素子）と比較して、より高温領域でも優れた圧電特性を発揮し得る。

[0089] また、例えば、上記の硬化物を含む圧電素子は、耐熱性に優れている。上記の硬化物の5%重量減少温度は、例えば、 $250\ ^\circ\text{C}$ 以上、 $300\ ^\circ\text{C}$ 以上、又は $350\ ^\circ\text{C}$ 以上となり得る。上記の硬化物の $150\ ^\circ\text{C}$ で1時間保持後の重量減少率は、例えば、 1.0 重量%以下、 0.5 重量%以下、又は 0.2 重量%以下となり得る。なお、5%重量減少温度及び $150\ ^\circ\text{C}$ で1時間保持後の重量減少率は、実施例に記載の方法で測定される。

[0090] 圧電素子は、例えば、外力（圧力）が加えられることにより電荷を発生させる圧電素子（センサー等）であってよく、電圧が加えられることにより変位を発生させる圧電素子（アクチュエーター、発振子等）であってもよい。圧電素子は、例えば、ハプティクス用途、スピーカー用途等で用いられてよい。

実施例

[0091] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0092] 実施例では以下の各成分を用いた。

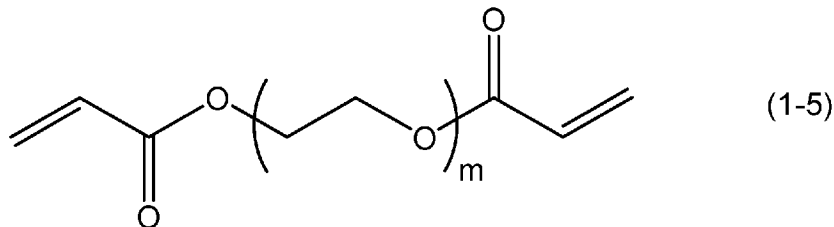
A-1：圧電体粒子（チタン酸バリウム、パルセラムBTE-UP（日本化学工業（株）製）、平均粒子径 $14\mu\text{m}$ ）

A-2：圧電体粒子（チタン酸バリウム、パルセラムBT-UP2（日本化学工業（株）製）、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）

A-3：圧電体粒子（チタン酸バリウム、パルセラムBTC-4FB（日本化学工業（株）製）、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ ）

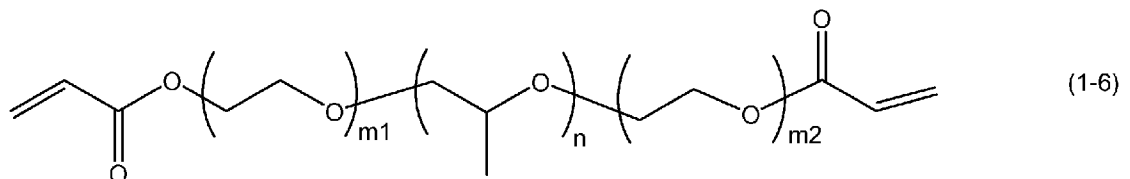
[0093] B-1：下記に示す手順で合成された下記式（1-5）で表される化合物（重量平均分子量：8000、式（1-5）中の m が概ね 180 ± 3 の整数である混合物、 50°C における粘度： $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ （ 25°C で固体））

[化14]



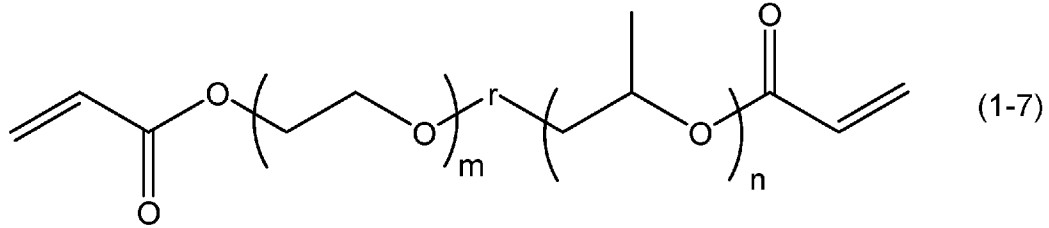
[0094] B-2：下記に示す手順で合成された式（1-6）で表される化合物（重量平均分子量：9400、式（1-6）中の m_1+m_2 が概ね 160 ± 5 、 n が概ね 38 ± 5 の整数である混合物、 50°C における粘度： $8\text{Pa}\cdot\text{s}$ （ 25°C で固体））

[化15]



[0095] B-3：下記に示す手順で合成された式（1-7）で表される化合物（重量平均分子量：16000、式（1-7）中の m が概ね 246 ± 5 、 n が概ね 105 ± 5 の整数である混合物、 25°C における粘度： $55\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）

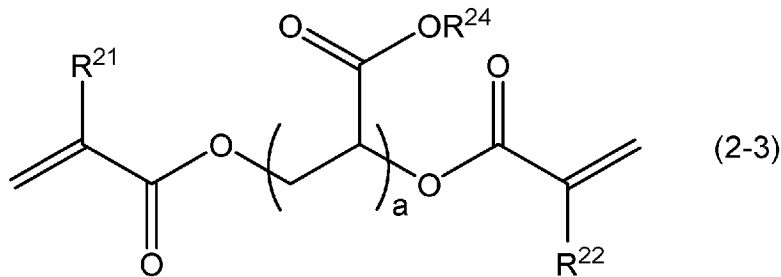
[化16]



式(1-7)中、 $-\text{r}-$ はランダム共重合を表す符号である。

[0096] C-1: 下記式(2-3)で表される化合物(RC100C、(株)カネカ製、重量平均分子量: 24000、式(2-3)中の R^{21} 及び R^{22} が水素原子又はメチル基であり、 R^{24} がアルキル基である化合物、 23°C における粘度: $160\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_g: -50^\circ\text{C}$)

[化17]



C-2: 上記式(2-3)で表される化合物(RC200C、(株)カネカ製、重量平均分子量: 18000、式(2-3)中の R^{21} 及び R^{22} が水素原子又はメチル基であり、 R^{24} が極性基である化合物、 23°C における粘度: $530\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_g: -39^\circ\text{C}$)

[0097] D-1: ヒドロキシブチルアクリレート (大阪有機化学工業(株)製)

D-2: 2-アクリロイルオキシエチルコハク酸 (新中村化学工業(株)製)

D-3: アクリロイルモルフォリン (KJケミカルズ(株)製)

D-4: イソデシルアクリレート (大阪有機化学工業(株)製)

D-5: メトキシポリエチレングリコールアクリレート (AM-90G、新中村化学工業(株)製)

D-6: エトキシ化- α -フェニルフェノールアクリレート (A-LEN-

10、新中村化学工業（株）製）

D-7：ウレタンアクリレート（UA-4200、新中村化学工業（株）製）

D-8：2官能ポリエチレングリコールアクリレート（A-200、新中村化学工業（株）製）

[0098] E-1：可塑剤（ロジンエステル、KE359、荒川化学工業）

F-1：酸化防止剤（フェノール系酸化防止剤、AO-60、（株）ADEKA製）

F-2：酸化防止剤（フェノール系酸化防止剤、AO-80、（株）ADEKA製）

G-1：熱重合開始剤（パーブチルO、日油（株）製）

G-2：熱重合開始剤（パーヘキシルO、日油（株）製）

[0099] [式（1-5）で表される化合物の合成]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、排出管及び加熱ジャケットから構成された500mLフラスコを反応器とし、ポリエチレングリコール#6000 120g、トルエン300gを反応器に加え、45℃、攪拌回転数250回/分で攪拌し、窒素を100mL/分で流し、30分攪拌した。その後、25℃に降温し、降温完了後、塩化アクリロイル2.9gを反応器に滴下し、30分攪拌した。その後、トリエチルアミン3.8gを滴下し、2時間攪拌した。その後、45℃に昇温し、2時間反応させた。反応液を濾過し、濾液を脱溶し、式（1-5）で表される化合物を得た。

[0100] [式（1-6）で表される化合物及び式（1-7）で表される化合物の合成]

式（1-5）で表される化合物の合成方法において、ポリエチレングリコール#6000 120gを、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（三洋化成（株）製「ニューポールPE78」 141g）に変更した以外は、同様の方法により式（1-6）で表される化合物を得た。また、式（1-5）で表される化合物の合成方法において、ポリエチレングリコ

ール#6000 120gを、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（分子量16000）240gに変更した以外は、同様の方法により式（1-7）で表される化合物を得た。

[0101] [硬化性組成物及び硬化物の作製]

表1に示す配合比で各成分を混合し、硬化性組成物を得た。次に、硬化性組成物を5cm×5cm×0.2mmの型枠（SUS板製）に充填し、SUS板で上蓋をした後に135℃の条件で15分間加熱して硬化させることにより、実施例1～7に係る硬化性組成物の硬化物（厚さ0.2mmのフィルム状硬化物）を得た。

[0102] [分極処理]

得られた各実施例のフィルム状硬化物を絶縁オイルに入れ、常温で10kV/mmの電界を180秒間印加することで、分極処理を行った。

[0103] [圧電定数 d_{33} の測定]

各実施例の分極処理後のフィルム状硬化物について、リードテクノ社製の d_{33} メーターを使用して圧電定数 d_{33} を測定した。より具体的には、 $\phi 8$ mm円筒状のピエゾメーターの端子にフィルム状硬化物を1Nで挟み、プレロードフォース1N、ロードフォース1.5Nの条件で、圧電定数 d_{33} を測定した。この d_{33} の測定を各実施例の分極処理後のフィルム状硬化物5枚について行い、測定された d_{33} の平均値を求めた、結果を表1に示す。

[0104] [引張弾性率の測定]

各実施例の分極処理後のフィルム状硬化物について、引っ張り試験機（（株）島津製作所製「Autograph EZ-TEST EZ-S」）を用いて、25℃における引張弾性率を測定した。より具体的には、0.2mm（厚さ）×5mm（幅）×30mm（長さ）のフィルム状硬化物について、チャック間距離20mm、引張速度5mm/分の条件で、JIS K7161に基づき引張弾性率を測定した。結果を表1に示す。測定された引張弾性率が50MPa以下であれば、柔軟性の低下を抑制できていると認められる。

[0105] [破断伸び率及び破断強度の測定]

各実施例の分極処理後のフィルム状硬化物について、引っ張り試験機（（株）島津製作所製「Autograph EZ-TEST EZ-S」）を用いて、25℃における破断伸び率及び破断強度を測定した。より具体的には、0.2mm（厚さ）×5mm（幅）×30mm（長さ）のフィルム状硬化物について、チャック間距離20mm、引張速度5mm／分の条件で、JIS K7161に基づき破断伸び率及び破断強度を測定した。結果を表1に示す。

[0106]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
A-1	78.20	76.50	72.25	78.20	76.50	72.25	72.25	72.25	68.00	68.00
A-2	9.20	13.50	12.75	9.20	13.50	12.75	8.50	8.50	12.00	8.00
A-3	4.60	-	-	4.60	-	-	4.25	4.25	-	4.00
B-1	-	-	-	1.46	-	-	-	-	-	-
B-2	-	1.90	-	-	1.90	-	-	-	-	-
B-3	1.46	-	2.70	-	-	2.70	2.70	2.70	3.60	3.60
C-1	0.66	0.77	-	0.66	0.77	-	-	-	-	1.50
C-2	-	-	1.27	-	-	1.27	1.25	1.25	1.70	-
D-1	0.70	0.90	1.31	0.70	0.90	1.31	1.31	1.31	1.74	1.80
D-2	0.01	0.01	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.02
D-3	0.70	0.85	1.30	0.70	0.85	1.30	1.30	1.30	1.70	1.70
D-4	4.20	2.59	7.95	4.20	2.59	7.95	6.00	6.50	8.20	6.00
D-5	-	2.61	-	-	2.61	-	-	-	-	-
D-6	-	-	-	-	-	-	-	1.45	2.40	-
D-7	-	-	-	-	-	-	1.95	-	-	2.30
D-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.30
E-1	-	0.30	0.45	-	0.30	0.45	0.45	-	-	0.30
F-1	0.45	0.60	0.90	-	0.60	-	0.90	0.90	-	1.20
F-2	-	-	-	0.45	-	0.90	-	-	1.20	-
G-1	0.08	0.12	0.18	0.08	-	0.18	0.18	0.18	-	0.24
G-2	-	-	-	-	0.12	-	-	-	0.24	-
圧電粒子の含有量(体積%)	66	60	49	66	60	49	49	49	40	40
圧電定数 d_{33} (pC/N)	78	71	57	78	72	61	56	59	50	49
引張弾性率 (MPa)	38	22	28	38	27	29	25	21	19	17
破断伸び率 (%)	25	43	118	25	45	120	107	115	143	157
破断強度 (MPa)	2.8	2.9	2.6	2.9	3.1	2.6	2.4	2.7	1.9	1.7

組成
(質量部)

[0107] [耐熱性の評価]

実施例 1～3 の分極処理後のフィルム状硬化物については、耐熱性を評価するために、5%重量減少温度及び150℃で1時間保持後の重量減少率を測定した。具体的には、5%重量減少温度は、示差熱重量同時測定装置（（株）日立ハイテクサイエンス製、TG/DTA6300）を用いて、窒素フロー：400 mL/分の条件で、25℃から500℃まで昇温速度：10℃/分で昇温し、昇温前のフィルム状硬化物の重量に対してフィルム状硬化物の重量が5%減少したときの温度（℃）として測定した。また、150℃で1時間保持後の重量減少率は、上記の示差熱重量同時測定装置を用いて、窒素フロー：400 mL/分の条件で、25℃から150℃まで昇温速度：10℃/分で昇温し、150℃で1時間保持したときに、昇温前のフィルム状硬化物の重量に対する150℃/1時間保持した後のフィルム状硬化物の重量の減少率（重量%）として測定した。結果を表2に示す。

[0108] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
5%重量減少温度(℃)	402.8	406.6	399.3
150℃/1時間保持後の重量減少率(重量%)	0.08	0.02	0.05

[0109] [高温環境下での圧電特性変化の評価]

実施例 2、3 及び 9 の分極処理後のフィルム状硬化物については、高温環境下での圧電特性を評価するために、各フィルム状硬化物を120℃の恒温槽内に96時間静置した。各フィルム状硬化物について、恒温槽内に入れる前の圧電定数 d_{33} を100%としたときの96時間後の圧電定数 d_{33} の値（%）を求めた。なお、圧電定数 d_{33} の測定方法は上述したのと同様である。結果を表3に示す。

[0110]

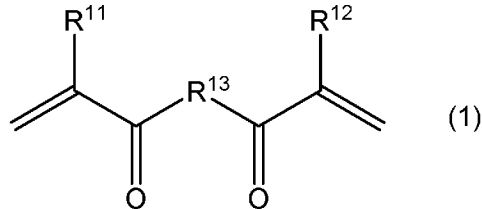
[表3]

	実施例 2	実施例 3	実施例 9
96 時間後の 圧電定数 d_{33} (%)	98.3	96.3	98.7

請求の範囲

[請求項1] 圧電体粒子と、
下記式（１）で表される化合物と、を含有する硬化性組成物。

[化1]



[式（１）中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^{13} はポリオキシアルキレン鎖を有する２価の基を表す。]

[請求項2] 前記圧電体粒子の含有量が、硬化性組成物全量を基準として35体積%以上である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記ポリオキシアルキレン鎖がオキシエチレン基を含む、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記ポリオキシアルキレン鎖がオキシプロピレン基を含む、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記ポリオキシアルキレン鎖が、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基を含む共重合鎖である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

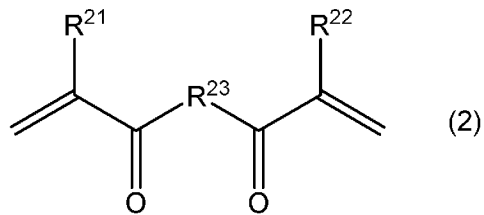
[請求項6] 前記共重合鎖がランダム共重合鎖である、請求項5に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記式（１）で表される化合物の重量平均分子量が5000以上である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記式（１）で表される化合物の25℃における粘度が1000 Pa・s以下である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 下記式（２）で表される化合物を更に含有する、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

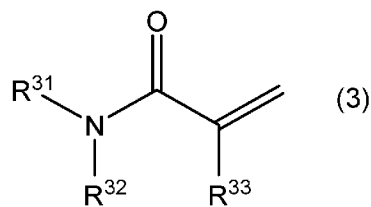
[化2]



[式(2)中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^{23} はポリ(メタ)アクリレート鎖を有する2価の基を表す。]

[請求項10] 下記式(3)で表される化合物を更に含有する、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[化3]



[式(3)中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{33} は、水素原子又はメチル基を表す。]

[請求項11] 請求項1又は2に記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項12] 請求項11に記載の硬化物を含む、圧電素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 299/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 292/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 41/18</i> (2006.01)i; <i>H01L 41/193</i> (2006.01)i FI: C08F299/02; C08F290/04; H01L41/18; C08F2/44 A; C08F292/00; H01L41/193; C08F290/06		
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) C08F299/02; C08F2/44; C08F290/04; C08F290/06; C08F292/00; H01L41/18; H01L41/193		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-167263 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 06 September 2012 (2012-09-06) claims, paragraphs [0085]-[0087], [0114]-[0116], examples	1-8, 10-12 9
X A	JP 2013-18842 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 31 January 2013 (2013-01-31) claims, paragraphs [0013]-[0018], [0063]-[0076], [0083]-[0085], examples	1-8, 10-12 9
X A	JP 2012-188507 A (KANEKA CORP.) 04 October 2012 (2012-10-04) claims, paragraphs [0071]-[0077], [0099], [0101], [0114]-[0121]	1-8, 10-12 9
X A	JP 2017-128688 A (KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2017 (2017-07-27) claims, paragraphs [0002], [0009], [0011], [0014]-[0021], examples	1-6, 8, 10-12 7, 9
<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 "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 19 October 2022		Date of mailing of the international search report 01 November 2022
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/JP2022/032287

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/107002 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) claims, paragraphs [0032]-[0049], [0066], [0067], examples	1-8, 10-12
A		9
A	JP 2017-122139 A (CEMEDINE CO., LTD.) 13 July 2017 (2017-07-13)	1-12
A	JP 2018-172565 A (KONISHI CO., LTD.) 08 November 2018 (2018-11-08)	1-12
A	WO 2019/235465 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 12 December 2019 (2019-12-12)	1-12
A	WO 2020/095858 A1 (KITAGAWA KOGYO CO., LTD.) 14 May 2020 (2020-05-14)	1-12
A	WO 2021/044260 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 11 March 2021 (2021-03-11)	1-12
E, X	WO 2022/181446 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 01 September 2022 (2022-09-01)	1-12
E, X	WO 2022/181454 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 01 September 2022 (2022-09-01)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/032287

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-167263	A	06 September 2012	(Family: none)	
JP	2013-18842	A	31 January 2013	(Family: none)	
JP	2012-188507	A	04 October 2012	(Family: none)	
JP	2017-128688	A	27 July 2017	JP 6022094	B1
				CN 106995515	A
				KR 10-2017-0088295	A
				TW 201736464	A
WO	2021/107002	A1	03 June 2021	WO 2021/106994	A1
				TW 202124519	A
				TW 202130681	A
JP	2017-122139	A	13 July 2017	(Family: none)	
JP	2018-172565	A	08 November 2018	(Family: none)	
WO	2019/235465	A1	12 December 2019	US 2021/0171683	A1
				CN 112166135	A
				KR 10-2021-0016531	A
				TW 202003670	A
WO	2020/095858	A1	14 May 2020	JP 2020-75952	A
				US 2022/0017740	A1
				EP 3878902	A1
				CN 113056514	A
WO	2021/044260	A1	11 March 2021	US 2022/0040914	A1
				WO 2020/079669	A1
				WO 2021/044258	A1
				WO 2021/044261	A1
				TW 202124604	A
				TW 202043014	A
				TW 202124593	A
WO	2022/181446	A1	01 September 2022	(Family: none)	
WO	2022/181454	A1	01 September 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 299/02(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 290/04(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 292/00(2006.01)i; H01L 41/18(2006.01)i; H01L 41/193(2006.01)i FI: C08F299/02; C08F290/04; H01L41/18; C08F2/44 A; C08F292/00; H01L41/193; C08F290/06</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））</p> <p>C08F299/02; C08F2/44; C08F290/04; C08F290/06; C08F292/00; H01L41/18; H01L41/193</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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <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>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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 A</td> <td>JP 2012-167263 A（三洋化成工業株式会社）06.09.2012（2012 - 09 - 06） 請求の範囲、0085-0087、0114-0116、実施例</td> <td>1-8, 10-12 9</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2013-18842 A（三洋化成工業株式会社）31.01.2013（2013 - 01 - 31） 請求の範囲、0013-0018、0063-0076、0083-0085、実施例</td> <td>1-8, 10-12 9</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2012-188507 A（株式会社カネカ）04.10.2012（2012 - 10 - 04） 請求の範囲、0071-0077、0099、0101、0114-0121</td> <td>1-8, 10-12 9</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2017-128688 A（共栄社化学株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27） 請求の範囲、0002、0009、0011、0014-0021、実施例</td> <td>1-6, 8, 10-12 7, 9</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 A	JP 2012-167263 A（三洋化成工業株式会社）06.09.2012（2012 - 09 - 06） 請求の範囲、0085-0087、0114-0116、実施例	1-8, 10-12 9	X A	JP 2013-18842 A（三洋化成工業株式会社）31.01.2013（2013 - 01 - 31） 請求の範囲、0013-0018、0063-0076、0083-0085、実施例	1-8, 10-12 9	X A	JP 2012-188507 A（株式会社カネカ）04.10.2012（2012 - 10 - 04） 請求の範囲、0071-0077、0099、0101、0114-0121	1-8, 10-12 9	X A	JP 2017-128688 A（共栄社化学株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27） 請求の範囲、0002、0009、0011、0014-0021、実施例	1-6, 8, 10-12 7, 9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X A	JP 2012-167263 A（三洋化成工業株式会社）06.09.2012（2012 - 09 - 06） 請求の範囲、0085-0087、0114-0116、実施例	1-8, 10-12 9															
X A	JP 2013-18842 A（三洋化成工業株式会社）31.01.2013（2013 - 01 - 31） 請求の範囲、0013-0018、0063-0076、0083-0085、実施例	1-8, 10-12 9															
X A	JP 2012-188507 A（株式会社カネカ）04.10.2012（2012 - 10 - 04） 請求の範囲、0071-0077、0099、0101、0114-0121	1-8, 10-12 9															
X A	JP 2017-128688 A（共栄社化学株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27） 請求の範囲、0002、0009、0011、0014-0021、実施例	1-6, 8, 10-12 7, 9															
<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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.11.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>岡部 佐知子 4J 4149</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2021/107002 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求の範囲、0032-0049、0066-0067、実施例	1-8, 10-12 9
A	JP 2017-122139 A (セメダイン株式会社) 13.07.2017 (2017 - 07 - 13)	1-12
A	JP 2018-172565 A (コニシ株式会社) 08.11.2018 (2018 - 11 - 08)	1-12
A	WO 2019/235465 A1 (出光興産株式会社) 12.12.2019 (2019 - 12 - 12)	1-12
A	WO 2020/095858 A1 (北川工業株式会社) 14.05.2020 (2020 - 05 - 14)	1-12
A	WO 2021/044260 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11)	1-12
E, X	WO 2022/181446 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 01.09.2022 (2022 - 09 - 01)	1-12
E, X	WO 2022/181454 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 01.09.2022 (2022 - 09 - 01)	1-12

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/JP2022/032287

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-167263 A	06.09.2012	(ファミリーなし)	
JP 2013-18842 A	31.01.2013	(ファミリーなし)	
JP 2012-188507 A	04.10.2012	(ファミリーなし)	
JP 2017-128688 A	27.07.2017	JP 6022094 B1 CN 106995515 A KR 10-2017-0088295 A TW 201736464 A	
WO 2021/107002 A1	03.06.2021	WO 2021/106994 A1 TW 202124519 A TW 202130681 A	
JP 2017-122139 A	13.07.2017	(ファミリーなし)	
JP 2018-172565 A	08.11.2018	(ファミリーなし)	
WO 2019/235465 A1	12.12.2019	US 2021/0171683 A1 CN 112166135 A KR 10-2021-0016531 A TW 202003670 A	
WO 2020/095858 A1	14.05.2020	JP 2020-75952 A US 2022/0017740 A1 EP 3878902 A1 CN 113056514 A	
WO 2021/044260 A1	11.03.2021	US 2022/0040914 A1 WO 2020/079669 A1 WO 2021/044258 A1 WO 2021/044261 A1 TW 202124604 A TW 202043014 A TW 202124593 A	
WO 2022/181446 A1	01.09.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/181454 A1	01.09.2022	(ファミリーなし)	