

(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
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/170771 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 283/12 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002072
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 18 日(18.04.2016)
- (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 2015-089382 2015 年 4 月 24 日(24.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩佐 淳司(IWASA, Junji); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 2 番 1 9 号アドレシビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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: COMPOSITION FOR FORMING ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE

(54) 発明の名称: 有機無機複合体形成用組成物

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a composition for forming an organic-inorganic composite, which forms an organic-inorganic composite that has excellent adhesion to a base, excellent yellowing resistance against heat and excellent yellowing resistance against light, while having high surface hardness and high transparency. A composition for forming an organic-inorganic composite according to the present invention contains the following components: (a) an organosilicon compound represented by formula (I) R_nSiX_{4-n} and/or a condensation product thereof; (b) at least one photosensitive compound which is selected from the group consisting of metal complexes, organic acid salts of metals, metal compounds having two or more hydroxyl groups or hydrolyzable groups, hydrolysis products of these compounds and condensation products of these compounds, and which is sensitive to light having a wavelength of 350 nm or less; (c) a benzyl methyl ketal-based photopolymerization initiator; and (d) an electro-magnetic radiation curable compound.

(57) 要約: 基材との密着性、耐熱黄変性、及び耐光黄変性に優れ、かつ高い表面硬度と透明性を有する有機無機複合体を形成する有機無機複合体形成用組成物を提供することを課題とする。本発明の有機無機複合体形成用組成物は、以下の成分を含有する。 a) 式 (I) R_nSiX_{4-n} で表される有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物 b) 金属錯体、金属有機酸塩、2 以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の 350 nm 以下の波長の光に感応する光感応性化合物、 c) ベンジルメチルケタール系光重合開始剤、及び d) 電磁線硬化性化合物

WO 2016/170771 A1

明 細 書

発明の名称：有機無機複合体形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、有機成分と無機成分を１層中に含有し、かつ、表面側が無機化した有機無機複合体の形成用組成物に関する。

本願は、２０１５年４月２４日に出願された日本国特許出願第２０１５－０８９３８２号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 現在、市販品のシラン系コート剤の原料としては、主として３官能のシランが用いられており、かかる３官能シランにより、適度な硬さと柔軟性を持つポリシロキサンが形成される。しかしながら、３官能シランの膜では、まだハードコート性が不足しており、それを補うために、３官能シランに、４官能シランやコロイダルシリカを混合することにより補っているが、膜を硬くすれば、ヒビ割れやすくなり、密着性が悪くなるという問題がある。例えば、シラン系のコート剤としては、エポキシ基を有する３官能アルコキシシラン化合物を含有する防汚膜形成用組成物が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

[0003] 本発明者らはこれまでに、光感応性化合物の存在下で有機ケイ素化合物に紫外線を照射することにより、表面が非常に高い硬度を有すると共に、内部及び裏面側が適当な硬度を有しつつ、かつ基材との密着性に優れた有機無機複合体を提供し（特許文献２）、さらに、ポリシロキサン系の有機無機複合体に紫外線硬化性樹脂であるアクリレート系樹脂を配合することにより、表面が非常に高い硬度を有すると共に、基材との密着性及び耐湿性に優れた有機無機複合体を提供してきた（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平１０－１９５４１７号公報

特許文献2：WO 2006／088079号パンフレット

特許文献3：WO 2008／069217号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来の有機無機複合体は、シラノール縮合触媒である金属化合物や酸等を含むため、形成された有機無機複合体には金属化合物由来の黄着色が生じるという問題があった。本発明は、表面硬度を保ちつつ、従来よりも黄着色の少ない有機無機複合体を形成できる有機無機複合体形成用組成物を提供することを目的とする。

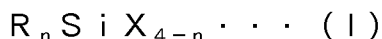
課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、光重合開始剤としてベンジルメチルケタール系光重合開始剤を用いると、シラノール縮合触媒である金属化合物との錯体形成による変質が起こらず、薄膜を形成した際に黄着色を低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0007] すなわち、本発明は、

(1)

a) 式 (1)



(式 (1) 中、Rは式 (1) 中のSiに炭素原子が直接結合する有機基を表し、Xは夫々水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき各Rは同一でも異なってもよく、(4-n)が2以上のとき各Xは同一でも異なってもよい。) で表され、かつ、

i) 式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメーター (SP1) が、電磁線硬化性化合物のFedorsの推算法により求められた溶解パラメーター (SP2) よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物 (Si1) の少なくとも1種からなる有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、又は、

ii) 式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメ

ータ（S P 1）が、電磁線硬化性化合物のF e d o r sの推算法により求められた溶解パラメータ（S P 2）よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物（S i 1）の少なくとも1種と、

式（1）中のRのF e d o r sの推算法により求められた溶解パラメータ（S P 1）が、前記溶解パラメータ（S P 2）より1.6未満小さい又は前記溶解パラメータ（S P 2）と等しいか大きい有機ケイ素化合物（S i 2）の少なくとも1種とからなり、

前記有機ケイ素化合物（S i 1）と前記有機ケイ素化合物（S i 2）のモル比S i 1 : S i 2が5 : 5 ~ 10 : 0である有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、

b）金属錯体、金属有機酸塩、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の350nm以下の波長の光に感応する光感応性化合物、

c）ベンジルメチルケタール系光重合開始剤、及び

d）電磁線硬化性化合物

を含有する有機無機複合体形成用組成物；

（2）光感応性化合物の金属がT i、A l、Z r、又はS nである、（1）に記載の有機無機複合体形成用組成物；

（3）ベンジルメチルケタール系光重合開始剤が2，2'-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オンである、（1）又は（2）に記載の有機無機複合体形成用組成物；

（4）電磁線硬化性化合物が（メタ）アクリレート系化合物である、（1）又は（2）に記載の有機無機複合体形成用組成物；に関する。

[0008] さらに、

（5）基材に（1）～（4）のいずれかに記載の有機無機複合体形成用組成物を塗布して得られる積層体；に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、基材との密着性、耐熱黄変性、及び耐光黄変性に優れ、かつ高い表面硬度と透明性を有する有機無機複合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] (1) 有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物

本発明の有機ケイ素化合物は、以下の式(1)で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種以上からなる有機ケイ素化合物である。また、本発明の有機ケイ素化合物の縮合物とは、有機ケイ素化合物同士が加水分解縮合してシロキサン結合を形成した2量体等である。

[0011] $R_n SiX_{4-n} \cdots (1)$

[0012] 式(1)中、Rは式(1)中のSiに炭素原子が直接結合する有機基を表し、Xは夫々水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき各Rは同一でも異なってもよく、(4-n)が2以上のとき各Xは同一でも異なってもよい。

[0013] ここで、Rで表される「Siに炭素原子が直接結合する有機基」としては、「置換されていてもよい炭化水素基」又は「ポリマー部分を含む炭化水素基」を挙げることができる。

上記「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基としては、通常、炭素数1～30の炭化水素基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基等が挙げられる。

好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基である。

[0014] また、上記「炭化水素基」は、酸素原子、窒素原子、又はケイ素原子を含んでいてもよい。

[0015] 「炭素数1～10のアルキル基」としては、具体的には、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、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0016] 「炭素数3～8のシクロアルキル基」としては、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

[0017] 「炭素数2～10のアルケニル基」としては、具体的には、ビニル基、1-プロペン-1-イル基、2-プロペン-1-イル基、1-プロペン-2-イル基、1-ブテン-1-イル基、2-ブテン-1-イル基、3-ブテン-1-イル基、1-ブテン-2-イル基、3-ブテン-2-イル基、1-ペンテン-1-イル基、4-ペンテン-1-イル基、1-ペンテン-2-イル基、4-ペンテン-2-イル基、3-メチル-1-ブテン-1-イル基、1-ヘキセン-1-イル基、5-ヘキセン-1-イル基、1-ヘプテン-1-イル基、6-ヘプテン-1-イル基、1-オクテン-1-イル基、7-オクテン-1-イル基等が挙げられる。

[0018] 「炭素数3～8のシクロアルケニル基」としては、具体的には、1-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロペンテン-1-イル基、1-シクロヘキセン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基、3-シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。

[0019] 「炭素数2～10のアルキニル基」としては、具体的には、エチニル基、1-プロピン-1-イル基、2-プロピン-1-イル基、1-ブチン-1-イル基、3-ブチン-1-イル基、1-ペンチン-1-イル基、4-ペンチン-1-イル基、1-ヘキシン-1-イル基、5-ヘキシン-1-イル基、1-ヘプチン-1-イル基、1-オクチン-1-イル基、7-オクチン-1-イル基等が挙げられる。

[0020] 「シクロアルキルアルキル基」としては、炭素数3～10のシクロアルキル基と炭素数1～10のアルキル基の結合した基が挙げられる。

「アリール基」は、単環又は多環のアリール基を意味し、多環アリール基の場合は、完全不飽和環に加え、部分飽和環を有する基も包含する。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アズレニル基、インデニル基、インダニル基、テトラリニル基等が挙げられ、炭素数6～10のアリール基が好ましい。

「アリールアルキル基」としては、炭素数6～10のアリール基と炭素数1～10のアルキル基が結合した基が挙げられる。

「アリールアルケニル基」としては、炭素数6～10のアリール基と炭素数2～10のアルケニル基が結合した基が挙げられる。

[0021] 「酸素原子を有する炭化水素基」としては、アルコキシアルキル基；エポキシ基、エポキシアルキル基、グリシジルオキシアルキル基等のオキシラン環（エポキシ基）を有する基；アクリロキシメチル基、メタクリロキシメチル基等が挙げられる。

[0022] ここで、「アルコキシアルキル基」としては、炭素数1～6のアルコキシ基と炭素数1～6のアルキル基が結合した基が挙げられる。具体的には、メトキシメチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、エトキシブチル基等が挙げられる。

「エポキシアルキル基」としては、炭素数3～10のエポキシアルキル基が好ましく、具体的には、グリシジル基、グリシジルのメチル基、2-グリシジルのエチル基、3-グリシジルのプロピル基、4-グリシジルのブチル基、3, 4-エポキシブチル基、4, 5-エポキシペンチル基、5, 6-エポキシヘキシル基等のエポキシ基を含む直鎖状のアルキル基； β -メチルグリシジル基、 β -エチルグリシジル基、 β -プロピルグリシジル基、2-グリシジルのプロピル基、2-グリシジルのブチル基、3-グリシジルのブチル基、2-メチル-3-グリシジルのプロピル基、3-メチル-2-グリシジルのプロピル基、3-メチル-3, 4-エポキシブチル基、3-エチル-3, 4-エポキシブチル基、4-メチル-4, 5-エポキシペンチル基、5-メチル-5, 6-エポキシヘキシル基等のエポキシ基を含む分岐鎖状のアルキル基等が挙げら

れる。

グリシジルオキシアルキル基としては、具体的には、グリシジルオキシメチル基、グリシジルオキシプロピル基等が挙げられる。

[0023] 「窒素原子を有する炭化水素基」としては、 $-NR'_2$ （式中、 R' は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、各 R' は互いに同一でも相異なってもよい。）を有する炭化水素基、又は $-N=CR''_2$ （式中、 R'' は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、各 R'' は互いに同一でも相異なってもよい。）を有する炭化水素基が挙げられる。

[0024] 例えば、 $-NR'_2$ を有する炭化水素基としては、具体的には、アミノメチル基、1-アミノエチル基、N-メチルアミノメチル基等が挙げられる。 $-N=CR''_2$ を有する基としては、具体的には、 $-CH_2N=CHCH_3$ 基、 $-CH_2N=C(CH_3)_2$ 基、 $-CH_2CH_2N=CHCH_3$ 基、 $-CH_2N=CHPh$ 基、 $-CH_2N=C(Ph)CH_3$ 基等が挙げられる。

[0025] 上記「置換されていてもよい」の置換基としては、ハロゲノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジルオキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、 $-NR'_2$ を有する基（式中、 R' は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、各 R' は互いに同一でも相異なってもよい。）等を挙げることができる。

[0026] 詳しくは、上記「置換されていてもよい」の置換基としては、ハロゲノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～6のアルコキシ基、エポキシ基、グリシジルオキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、 $-NR'_2$ を有する基（式中、 R' は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を表し、各 R' は互いに同一でも相異なってもよい。）等を挙げることができる。アルキル基、アルケニル基、アリール基としては、Rにおけるものと同じ炭化水素基が挙げられる。

「炭素数1～6のアルコキシ基」としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブ

トキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基等が挙げられる。

「ハロゲノ基」としては、具体的には、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基等が挙げられる。

[0027] 上記のうち、ビニル基、オキシラン環（エポキシ基）を有する基、 $-NR'_2$ を有する基、又は $-N=CR'_2$ を有する基は、有機無機複合体の表面の無機化の観点からは、好ましい基である。

[0028] また、式（１）中、*n*は、１又は２を表し、*n*が１のものが特に好ましい。 *n*が２のとき、各*R*は同一でも相異なってもよい。

[0029] 式（１）において、*X*は、水酸基又は加水分解性基を表す。式（１）の（４－*n*）が２以上のとき、各*X*は同一でも相異なってもよい。加水分解性基とは、例えば、無触媒、過剰の水の共存下、２５℃～１００℃で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成できる基や、シロキサン縮合物を形成できる基を意味し、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基、アミノ基若しくは置換アミノ基等を挙げることができ、炭素数１～４のアルコキシ基又は炭素数１～６のアシルオキシ基が好ましい。

[0030] 「炭素数１～４のアルコキシ基」としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

「炭素数１～６のアシルオキシ基」（ただし、炭素数にはカルボニル基の炭素を含まない）として、具体的には、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

「ハロゲノ基」としては、具体的には、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基等が挙げられる。

[0031] 式（１）で表される有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メ

チルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリプトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルジメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシー-n-プロピルトリメトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)-n-プロピルトリメトキシシラン、4-オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリス[(メタ)アクリロキシ]シラン、メチルトリス[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン、メチルトリグリシジルオキシシラン、メチルトリス(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシー-n-プロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシー-n-プロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシー-n-プロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0032] Rがポリマー部分を含む炭化水素基である有機ケイ素化合物とは、重合性官能基を有する有機ケイ素化合物を、必要に応じて他の重合性官能基を有する単量体と共重合させて得られるポリマーを表し、3-メタクリロキシプロ

ピルトリメトキシシランと、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、又はメタクリル酸等と共重合して得られるポリマー等が挙げられる。

また、Rがポリマー部分を含む炭化水素基である有機ケイ素化合物の別な例としては、高分子反応で、有機ケイ素部分を導入して得られるポリマーを示し、ポリメタクリル酸に対して、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを反応させて、側鎖にアルコキシシラン部位を導入したポリマー、1, 2-ポリブタジエン側鎖二重結合にトリメトキシヒドロシラン等によるヒドロシリル化によりシリル基を導入したポリマー等が挙げられる。

重合性官能基を有する有機ケイ素化合物と重合可能な単量体としては、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸および無水マレイン酸等の酸無水物；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ化合物；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ化合物；(メタ)アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド化合物；アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルのイソシアヌレート等が挙げられる。

また、高分子反応により、有機ケイ素部分を導入することが可能なポリマーとしては、具体的には、ポリ(メタ)アクリル酸、p-ヒドロキシスチレン、ポリブタジエン等が挙げられる。

[0033] 有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物の配合量は、有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、光感応性化合物、光重合開始剤、及び電磁線硬化性化合物の全固形分に対して、2～98質量%、好ましくは5～50質量%、更

に好ましくは5～30質量%である。

また、有機ケイ素化合物の縮合物の平均粒子径は2 nm～100 nmが好ましく、5 nm～30 nmであることがより好ましい。平均粒子径が100 nmより大きい場合、形成用組成物自体が不安定となりゲル化し易くなり、また得られる有機無機複合体が白濁する。平均粒子径が2 nmより小さい場合は、塗膜性に悪影響が出る場合がある。

[0034] (2) 光感应性化合物

本発明の光感应性化合物は、金属錯体、金属有機酸塩、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の350 nm以下の波長の光に感应する光感应性化合物である。

本発明の光感应性化合物は、シラノール縮合を触媒し、有機ケイ素化合物の縮合に寄与する。

[0035] 350 nm以下の波長の光とは、350 nm以下のいずれかの波長の光を成分とする光源を用いてなる光、好ましくは、350 nm以下のいずれかの波長の光を主成分とする光源を用いてなる光、すなわち、最も成分量の多い波長が350 nm以下の光源を用いてなる光を意味する。

[0036] 上記金属錯体としては、水酸基若しくは加水分解性基を有する金属錯体であることが好ましく、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属錯体であることがより好ましい。なお、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が2以上であることを意味する。また、前記金属錯体としては、 β -ケトカルボニル化合物、 β -ケトエステル化合物、及び α -ヒドロキシエステル化合物が配位した化合物が好ましく、具体的には、アセト酢酸メチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル等の β -ケトエステル類；アセチルアセトン、ヘキサノン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサ

ン-2, 4-ジオン等の β -ジケトン類；グリコール酸、乳酸等のヒドロキシカルボン酸等が配位した化合物が挙げられる。

[0037] 上記金属有機酸塩は、金属イオンと有機酸から得られる塩であり、有機酸としては、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸等のカルボン酸類；スルホン酸、スルフィン酸等の含硫黄有機酸；フェノール化合物；エノール化合物；オキシム化合物；イミド化合物；芳香族スルホンアミド；等の酸性を呈する有機化合物が挙げられる。

[0038] また、上記2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物は、上記金属錯体及び上記金属有機酸塩以外のものであり、例えば、金属水酸化物や、金属n-プロポキシド、金属イソプロポキシド、金属n-ブトキシド等の金属アルコラート等を挙げることができる。

[0039] 上記金属錯体、上記金属有機酸塩、又は上記2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物における加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基が挙げられ、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアシルオキシ基が好ましい。なお、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が2以上であることを意味する。

[0040] 2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び／又は縮合物としては、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物1モルに対して、0.5モル以上の水を用いて加水分解したものであることが好ましく、0.5～2モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。

[0041] また、金属錯体の加水分解物及び／又は縮合物としては、金属錯体1モルに対して、5～100モルの水を用いて加水分解したものであることが好ましく、5～20モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。

[0042] また、金属有機酸塩の加水分解物及び／又は縮合物としては、金属有機酸塩1モルに対して、5～100モルの水を用いて加水分解したものであるこ

とが好ましく、5～20モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。

[0043] また、これら金属錯体、金属有機酸塩、又は2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物における金属としては、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、スズ（Sn）、タンタル（Ta）、亜鉛（Zn）、タングステン（W）、鉛（Pb）等が挙げられ、これらの中でもチタン（Ti）、アルミニウム（Al）、ジルコニウム（Zr）、スズ（Sn）が好ましく、特にチタン（Ti）が好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上用いることもできる。

[0044] 本発明において用いる光感応性化合物は、加水分解物及び／又は縮合物であることが好ましく、特に、金属錯体の加水分解物及び／又は縮合物が好ましく、その平均粒径としては、20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましい。これにより、有機無機複合体の透明性を向上させることができる。

[0045] 光感応性化合物の含有量としては、その種類にもよるが、一般的に、有機ケイ素化合物中のSiに対して、光感応性化合物中の金属原子が0.01～0.5モル当量、好ましくは0.05～0.2モル当量であることが好ましい。

[0046] （3）ベンジルメチルケタール系光重合開始剤

本発明で用いるベンジルメチルケタール系光重合開始剤は、波長が375nmから420nmの光を含むエネルギー線に対して吸光係数が小さい光重合開始剤であり、例えば2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン（BASF製「Irgacure（登録商標）651」）等が挙げられる。

[0047] 本発明において用いられる光重合開始剤の配合量は、電磁線硬化性化合物に対して、0.01～20質量%配合することが好ましく、0.1～10質量%が、さらに好ましい。

[0048] なお、本発明においては、必要に応じて増感剤を添加することができる、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、*N*，*N*-ジメチルベンジルアミン、及び4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等が使用できる。

[0049] （４）電磁線硬化性化合物

本発明の電磁線硬化性化合物は、前記光重合開始剤の存在下、電磁線の照射により重合反応を起こす官能基を有する化合物又は樹脂である。

電磁線としては、紫外線、*X*線、放射線、イオン化放射線、電離性放射線（ α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、電子線）を用いることができ、350 nm以下の波長を含む光が好ましい。

電磁線の照射には、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプ、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ等の公知の装置を用いて行うことができ、照射する光源としては、150～350 nmの範囲のいずれかの波長の光を含む光源であることが好ましく、250～310 nmの範囲のいずれかの波長の光を含む光源であることがより好ましい。

また、有機無機複合体形成用組成物を十分に硬化させるために照射する光の照射光量は、0.1～100 J/cm²程度であり、組成物の硬化効率（照射エネルギーと組成物の硬化程度の関係）を考慮すると、0.4～10 J/cm²程度であることが好ましく、0.4～5 J/cm²程度であることがより好ましい。

[0050] 電磁線硬化性化合物としては、具体的には、（メタ）アクリレート系化合物を含むビニル化合物、エポキシ樹脂等が挙げられる。電磁線の照射により重合反応を起こす官能基の数は、1個以上であれば特に限定はない。

[0051] （メタ）アクリレート系化合物としては、具体的には、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）

アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリスチリル（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジアクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー等が挙げられるが、好ましくはポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシポリ（メタ）アクリレートであり、より好ましくは、ポリウレタン（メタ）アクリレートである。

[0052] エポキシ（メタ）アクリレートは、低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラックエポキシ樹脂のオキシラン環とアクリル酸とのエステル化反応により得ることができる。

ポリエステル（メタ）アクリレートは、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる、両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基をアクリル酸でエステル化することにより得られる。また、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基をアクリル酸でエステル化することにより得られる。

ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物であり、ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

[0053] また、アクリレート系化合物以外のビニル化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、スチレン、不飽和ポリエステル等が挙げられ、エポキシ樹脂としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオ

キサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート等が挙げられる。

電磁線硬化性化合物の分子量は、有機無機複合体形成用組成物中に溶解する限り限度はないが、通常は質量平均分子量として５００～５０，０００、好ましくは１，０００～１０，０００である。

[0054] 本発明において用いられる電磁線硬化性化合物の配合量は、有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、光感応性化合物、光重合開始剤、及び電磁線硬化性化合物の全固形分に対して、２～９８質量％、好ましくは５～９５質量％である。

[0055] （５）F e d o r s の推算法により求められた溶解パラメーターに基づく有機ケイ素化合物と電磁線硬化性化合物の組合せ

本発明に用いる有機ケイ素化合物は、式（１）中のRのF e d o r s の推算法により求められた溶解パラメータ（S P １）が、電磁線硬化性化合物のF e d o r s の推算法により求められた溶解パラメータ（S P ２）よりも１．６以上小さい有機ケイ素化合物（S i １）であることが好ましい。S P １とS P ２の差は、１．６～８．５が好ましく、１．６～７．２がより好ましい。

本発明において用いる有機ケイ素化合物は、更にS P １がS P ２よりも１．６未満小さい有機ケイ素化合物、又はS P １がS P ２よりも大きい有機ケイ素化合物（S i ２）を含んでいても良く、S i １とS i ２との比（S i １：S i ２）は、５：５～１０：０であり、好ましくは、９：１～１０：０である。

[0056] すなわち、本発明の有機無機複合体形成用組成物は、上記有機ケイ素化合物に加えて、前記光感応性化合物、前記ベンジルメチルケタール系光重合開始剤、及び前記電磁線硬化性化合物を含有する。

[0057] 有機ケイ素化合物は、電磁線硬化性化合物の種類に応じて異なる。有機ケイ素化合物及び電磁線硬化性化合物の溶解パラメータ（S P 値）はF e d o r s の推算法に基づき計算することができるから、あらかじめ計算されたS

P 値を基に、有機ケイ素化合物と電磁線硬化性化合物の組み合わせを決定することができる。

前記式（1）において、 n が 2 であり、かつ、 R が異なる場合、数値が大きい方の S P 値を前記 S P 1 として、電磁線硬化性化合物との組み合わせを決定する。

[0058] 本発明に用いることができる有機ケイ素化合物の一例を S P 値と共に以下の表 1 に列記する。

[0059]

[表1]

No.	化合物名	SP値
1	ビニルトリクロロシラン	7.00
2	ビニルトリメトキシシラン	7.00
3	ビニルトリエトキシシラン	7.00
4	ビニルトリブトキシシラン	7.00
5	ビニルトリイソプロポキシシラン	7.00
6	アリルトリメトキシシラン	7.47
7	3-ブテニルトリメトキシシラン	7.72
8	ジビニルジアミノシラン	7.00
9	ジビニルジクロロシラン	7.00
10	ジビニルジアセトキシシラン	7.00
11	ジビニルジメトキシシラン	7.00
12	ジアリルジメトキシシラン	7.47
13	ジ3-ブテニルジメトキシシラン	7.72
14	ビニルメチルジメトキシシラン	7.00
15	ビニルエチルジエトキシシラン	7.00
16	メチルトリ(メタ)アクリロキシシラン	5.80
17	メチルトリス[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン	5.80
18	メチルトリグリシジロキシシラン	5.80
19	メチルトリス(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)シラン	5.80
20	メチルトリクロロシラン	5.80
21	メチルトリメトキシシラン	5.80
22	メチルトリエトキシシラン	5.80
23	メチルトリブトキシシラン	5.80
24	エチルトリメトキシシラン	6.82
25	エチルトリイソプロポキシシラン	6.82
26	エチルトリ(n-ブトキシ)シラン	6.82
27	n-ブチルトリメトキシシラン	7.55
28	ジメチルジアミノシラン	5.80
29	ジメチルジクロロシラン	5.80
30	ジメチルジアセトキシシラン	5.80
31	ジメチルジメトキシシラン	5.80
32	ジ-n-ブチルジメトキシシラン	7.55
33	2-シクロプロペニルトリメトキシシラン	10.50
34	2-シクロペンテニルトリメトキシシラン	9.49
35	トリフルオロメチルトリメトキシシラン	9.82
36	フェニルトリメトキシシラン	10.34
37	ジフェニルジメトキシシラン	10.34
38	ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン	12.17
39	4-オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン	9.72
40	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	10.62
41	3-グリシジルオキシ-n-プロピルメチルジエトキシシラン	9.78
42	3-グリシジルオキシ-n-プロピルトリメトキシシラン	9.78
43	3-グリシジルオキシ-n-プロピルトリエトキシシラン	9.78
44	3-メタクリロキシ-n-プロピルメチルジメトキシシラン	9.48
45	3-メタクリロキシ-n-プロピルトリメトキシシラン	9.48
46	3-メタクリロキシ-n-プロピルメチルジエトキシシラン	9.48
47	3-メタクリロキシ-n-プロピルトリエトキシシラン	9.48
48	3-アクリロキシ-n-プロピルトリメトキシシラン	9.56
49	N-(2-アミノエチル)-3-アミノ-n-プロピルメチルジメトキシシラ	10.23
50	N-(2-アミノエチル)-3-アミノ-n-プロピルトリメトキシシラン	10.23
51	N-(2-アミノエチル)-3-アミノ-n-プロピルトリエトキシシラン	10.23
52	3-アミノ-n-プロピルトリメトキシシラン	9.85
53	3-アミノ-n-プロピルトリエトキシシラン	9.85
54	N-フェニル-3-アミノ-n-プロピルトリメトキシシラン	10.30

[0060] 続いて、本発明に用いることができる代表的な電磁線硬化性化合物のSP値を表2に列記する。

[0061]

[表2]

〔アクリレート系化合物〕	SP値
トリプロピレングリコールジアクリレート	9.3
トリプロピレングリコールジメタクリレート	9.3
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	9.5
1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート	9.4
トリメチロールプロパントリアクリレート	9.8
トリメチロールプロパントリメタクリレート	9.7
ペンタエリスリトールトリアクリレート	11.5
ペンタエリスリトールトリメタクリレート	11.1
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10.4
ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート	10.2
〔エポキシ系化合物〕	SP値
水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル	9.9
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート	12.0
2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スピロ-(3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン	12.2
ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート	10.8
〔アクリレート系化合物を除くビニル化合物〕	SP値
N-ビニル-2-ピロリドン	10.8
N-ビニルカプロラクタム	10.2
酢酸ビニル	8.9
スチレン	9.2

[0062] 上記の化合物以外の、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシポリ（メタ）アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリスチリル（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジアクリレート等のアクリレート系化合物については、そのSP値は、含有する官能基の種類にもよるが、9～11の範囲内である。

[0063] 本発明においては、電磁線硬化性化合物が、（メタ）アクリレート系化合物である場合、有機ケイ素化合物（Si1）と（Si2）の組合せとしては、ビニルトリメトキシシランと3-メタクリロキシ-n-プロピルトリメトキシシランの組み合わせ、ビニルトリメトキシシランと3-グリシジルオキシ-n-プロピルトリメトキシシランの組み合わせ等が好ましい。

[0064] （6）その他の成分

本発明に用いる溶媒としては、特に制限されるものではなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、オクタン等

の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；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類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メタノール、エタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール誘導体類；等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0065] 本発明の有機無機複合体形成用組成物には、その他、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシラン等の公知の脱水剤、各種界面活性剤、前記以外のシランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料、分散剤、増粘剤、レベリング剤等の添加剤を添加することもできる。

[0066] 本発明の有機無機複合体形成用組成物中の固形分（有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、光感応性化合物、光重合開始剤、及び電磁線硬化性化合物）としては、1～75質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましい。

[0067] （7）有機無機複合体形成用組成物の調製方法

本発明の有機無機複合体形成用組成物は、必要に応じて水及び／又は溶媒を加え、有機ケイ素化合物、光感応性化合物、光重合開始剤、及び電磁線硬化性化合物を混合して調製できる。

[0068] 例えば、光感応性化合物を溶媒に混合し、所定量の水を加え、（部分）加水分解を行い、続いて、有機ケイ素化合物を添加して（部分）加水分解させる。一方、電磁線硬化性化合物を溶媒に溶解して光重合開始剤を添加し、その後、両溶液を混合する方法があげられる。また、溶媒に有機ケイ素化合物と光感応性化合物を加えて攪拌し、続いて所定量の水を加えて（部分）加水分解を行った後に、溶媒に電磁線硬化性化合物と光重合開始剤を添加した溶液と混合してもよい。

これら4成分は、同時に混合することもでき、また、有機ケイ素化合物と光感応性化合物の混合方法については、有機ケイ素化合物と光感応性化合物を混合した後に、水を加えて（部分）加水分解する方法や、有機ケイ素化合物及び光感応性化合物を別々に（部分）加水分解したものを混合する方法を挙げることができる。水や溶媒は必ずしも加える必要はないが、水を加えて（部分）加水分解物としておくことが好ましい。所定量の水の量としては、光感応性化合物の種類にもよるが、例えば、光感応性化合物が2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物の場合、金属化合物1モルに対して、0.5モル以上の水を用いることが好ましく、0.5～2モルの水を用いることがより好ましい。また、光感応性化合物が金属錯体又は有機酸金属塩化合物の場合、金属錯体又は金属有機酸塩化合物1モルに対して、5～100モルの水を用いることが好ましく、5～20モルの水を用いることがより好ましい。

[0069] 本発明の有機ケイ素化合物の縮合物としては、有機ケイ素化合物を、公知のシラノール縮合触媒を用いて（部分）加水分解させたものを用いても良い。

縮合物の平均粒子径は2nm～100nmが好ましく、5nm～30nmであることがより好ましい。平均粒子径が100nmより大きいと組成物が白濁し、組成物が不安定となりゲル化し易くなる。平均粒子径が2nmより小さいと塗膜性に悪影響が出る場合がある。

[0070] (8) 有機無機複合体及びその製造方法

本発明の有機無機複合体は、例えば、基材上に前記有機無機複合体形成用組成物を塗布して得られる有機無機複合薄膜等である。

本発明の有機無機複合体が形成可能な基体としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック等が挙げられる。これらのうちでは、プラスチックが好適に挙げられ、具体的には、タッチパネル用のプラスチック基板等が挙げられる。従来、薄膜のプラスチック基体への形成は困難であり、ガラス等の無機基体に限定されていたが、本発明の薄膜は、形成の難しいプラスチッ

ク基体であっても、容易に形成でき、プラスチック製光学部品に対しても適している。かかるプラスチック基材としては、例えば、ポリカーボネート基材、アクリル樹脂基材、ポリイミド基材、ポリエステル基材、エポキシ樹脂基材、液晶ポリマー基材、ポリエーテルスルホン基材が挙げられる。

[0071] また、有機無機複合体形成用組成物の塗布方法としては、公知の塗布方法を用いることができ、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリン法、インクジェット法等を挙げることができる。また、形成する薄膜の膜厚としては、特に制限されるものではなく、例えば、 $0.05 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

[0072] 有機無機複合体形成用組成物を塗布して形成した薄膜の乾燥処理としては、例えば、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 120$ 分程度行うことが好ましく、 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ で、 $10 \sim 60$ 分程度行うことがより好ましい。

[0073] 本発明の有機無機複合体の硬化方法としては、上記有機無機複合体形成用組成物に、 350 nm 以下の波長を含む光を照射する方法を挙げることができる。

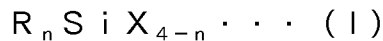
[0074] 350 nm 以下の波長を含む光の照射は、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプ等の公知の装置を用いて行うことができ、照射する光としては、 $150 \sim 350 \text{ nm}$ の範囲のいずれかの波長の光を含有する光であることが好ましく、 $250 \sim 310 \text{ nm}$ の範囲のいずれかの波長の光を含有する光であることがより好ましい。かかる範囲の波長に感応し、 350 nm 、好ましくは 310 nm を超える光に反応しないものであれば、太陽光によりほとんど影響を受けることはない。また、照射する光の照射光量としては、例えば、 $0.1 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 程度が挙げられ、硬化効率（照射エネルギーと膜硬化程度の関係）を考慮すると、 $0.2 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ 程度であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度であることがより好ましい。

なお、 350 nm 以下の波長の光の照射とは、 350 nm 以下のいずれか

の波長の光を成分とする光源を用いる照射、好ましくは、350nm以下のいずれかの波長の光を主成分とする光源を用いる照射をいう。

[0075] 本発明の有機無機複合体は、

a) 式 (1)



(式 (1) 中、Rは式 (1) 中のSiに炭素原子が直接結合する有機基を表し、Xは夫々水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき各Rは同一でも異なってもよく、(4-n)が2以上のとき各Xは同一でも異なってもよい。) で表され、かつ、

i) 式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP1) が、電磁線硬化性化合物のFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP2) よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物 (Si1) の少なくとも1種からなる有機ケイ素化合物の縮合物、又は、

ii) 式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP1) が、電磁線硬化性化合物のFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP2) よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物 (Si1) の少なくとも1種と、

式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP1) が、前記溶解パラメータ (SP2) より1.6未満小さい又は前記溶解パラメータ (SP2) と等しいか大きい有機ケイ素化合物 (Si2) の少なくとも1種とからなり、

前記有機ケイ素化合物 (Si1) と前記有機ケイ素化合物 (Si2) のモル比Si1:Si2が5:5~10:0である有機ケイ素化合物の縮合物、

b) 金属錯体、金属有機酸塩、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の350nm以下の波長の光に感応する光感応性化合物及び／又はその誘導体、

c) ベンジルメチルケタール系光重合開始剤、及び

d) 電磁線硬化性化合物の硬化物

を含有する。

[0076] 原料である有機無機複合体形成用組成物中の有機ケイ素化合物又はその縮合物及び電磁線硬化性化合物は、有機無機複合体中では、それぞれ、有機ケイ素化合物の縮合物及び電磁線硬化性化合物の硬化物となる。

有機無機複合体に含まれる光感应性化合物は、有機ケイ素化合物の縮合物に光感应性化合物及び／又はその誘導体が非結合状態で分散されてなるものや、有機ケイ素化合物の縮合物に光感应性化合物及び／又はその誘導体が結合してなるもの（例えば、 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 結合を有するもの（Mは光感应性化合物中の金属原子を表す。））や、その混合状態からなるものが包含される。

[0077] 上記各成分の配合割合は、有機無機複合体形成用組成物の固形分中の各成分の配合割合と同様である。

本発明の有機無機複合体は、形成過程において無機成分である有機ケイ素化合物の縮合物が、表面部分に偏析する。相対的に有機成分である電磁線硬化性化合物は、表面部分で少なくなる。そのため、表面部分は、炭素濃度が内部に比して低く、ケイ素濃度は逆に高くなる。すなわち、表面側が内部よりも無機化された状態となり、表面側が高い硬度を有する。

よって、本発明の有機無機複合体形成用組成物を基材に塗布、硬化させることで、表面側が高い硬度を有する積層体が得られる。

実施例

[0078] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

[0079] [実施例1]

（有機無機複合体形成用組成物の調製）

ビニルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、「KBM-1003」）5.95gと、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、「KBM-503」）4.07gを混合した液に、工業

用エタノール（日本アルコール販売製、「ソルミックス（登録商標）A P - 7」）10.63 gとジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン（日本曹達（株）製、「T - 50」、酸化チタン換算固形分：16.5質量%）2.78 gを加え、30分間攪拌を行った。その後、超純水を3.10 g加え、さらに室温で2時間攪拌を行いポリシロキサン溶液〔A - 1〕を得た。

ウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学工業（株）製、「UV 1700 B」）12.16 gをメチルイソブチルケトン17.88 gに溶解させた。この溶液に光重合開始剤として2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン（BASF製「Irgacure（登録商標）651」）0.446 g（全固形分濃度に対して3.2質量%）を加え、溶液〔B - 1〕を得た。

固形分濃度の割合が〔A - 1〕／〔B - 1〕＝10質量％／90質量％となるように、〔A - 1〕4.47 gと〔B - 1〕30.49 gを混合し、有機無機複合体形成用組成物〔C - 1〕（固形分濃度39.9質量%）を調製した。

[0080] 〔比較例1〕

実施例1の〔B - 1〕の調製において、光重合開始剤を2-メチル-1-（メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン（BASF製、「Irgacure（登録商標）907」）に変更した以外は、実施例1と同様に調製して有機無機複合体形成用組成物〔RC - 1〕を得た。

[0081] 〔実施例2〕

（有機無機複合体形成基板の作製）

実施例1で得られた有機無機複合体形成用組成物〔C - 1〕を白色アクリル基板上に約6 μmとなるようにバーコート成膜し、温風循環型乾燥機にて80℃で3分間加熱を行った後、集光型高圧水銀灯（365 nm、313 nm、254 nmの波長の光を主成分とするUV光、アイグラフィックス社製、1灯型、120 W／cm、ランプ高9.8 cm、コンベア速度4.6 m／

分)で積算照射量が $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるよう紫外線を照射して、有機無機複合体形成基板[D-1]を得た。

[0082] [比較例2]

有機無機複合体形成用組成物として、[C-1]の代わりに、[RC-1]を用いる以外実施例2と同様に行い、有機無機複合体形成基板[RD-1]を得た。

[0083] [薄膜の評価]

得られた基板[D-1]及び[RD-1]について以下の評価を行った。

(着色の評価)

基板[D-1]、基板[RD-1]、及び未処理基板の着色の程度を調べるため、色彩濁度測定器(COH400、日本電色工業)を用いて b^* 値(黄色味)を測定した。結果を表3に示す。本発明の[D-1]は、[RD-1]と比較して着色が低減されていることがわかった。

[0084] [表3]

有機無機複合体形成基板	b^* 値
[D-1]	-5.1
[RD-1]	-4.5
未処理基板	-6.4

[0085] (耐熱性評価)

基板[D-1]及び基板[RD-1]を、 100°C に温度管理された温風循環型乾燥機にて各々、10分間、30分間、60分間、120分間加熱処理をした後、室温で5分間冷却を行い、色彩濁度測定器を用いて加熱処理前後の b^* 値を測定した。結果を表4に示す。本発明の基板[D-1]は、基板[RD-1]と比較して加熱処理前後の着色変化が少なく、耐熱黄変性に優れることがわかった。

[0086]

[表4]

有機無機複合体 形成基板	加熱処理前	10 分間 加熱処理後	30 分間 加熱処理後	60 分間 加熱処理後	120 分間 加熱処理後
[D-1]	-4.9	-4.5	-4.2	-4.1	-3.9
[RD-1]	-4.6	-3.7	-3.0	-2.7	-2.5

[0087] (耐光性評価)

基板 [D-1] 及び基板 [RD-1] に、実施例 2 と同様の条件で積算照射量が各々 500 mJ/cm^2 、 1500 mJ/cm^2 、 3000 mJ/cm^2 、 5000 mJ/cm^2 となるように紫外線を照射した後、室温で 5 分冷却を行い、色彩濁度測定器を用いて照射前後の b^* 値を測定した。結果を表 5 に示す。本発明の基板 [D-1] は、基板 [RD-1] と比較して紫外線照射による着色変化が少なく、耐光黄変性に優れることがわかった。

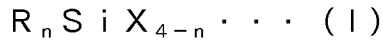
[0088] [表5]

有機無機複合体 形成基板	照射前	500mJ/cm ² 照射後	1500mJ/cm ² 照射後	3000mJ/cm ² 照射後	5000mJ/cm ² 照射後
[D-1]	-4.6	-3.7	-2.5	-1.1	0.0
[RD-1]	-3.6	-1.7	0.6	2.8	4.8

請求の範囲

[請求項1]

a) 式 (1)



(式 (1) 中、Rは式 (1) 中のSiに炭素原子が直接結合する有機基を表し、Xは夫々水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき各Rは同一でも異なってもよく、(4-n)が2以上のとき各Xは同一でも異なってもよい。) で表され、かつ、

i) 式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメーター (SP1) が、電磁線硬化性化合物のFedorsの推算法により求められた溶解パラメーター (SP2) よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物 (Si1) の少なくとも1種からなる有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、又は、

ii) 式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP1) が、電磁線硬化性化合物のFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP2) よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物 (Si1) の少なくとも1種と、

式 (1) 中のRのFedorsの推算法により求められた溶解パラメータ (SP1) が、前記溶解パラメータ (SP2) より1.6未満小さい又は前記溶解パラメータ (SP2) と等しいか大きい有機ケイ素化合物 (Si2) の少なくとも1種とからなり、

前記有機ケイ素化合物 (Si1) と前記有機ケイ素化合物 (Si2) のモル比Si1 : Si2が5 : 5 ~ 10 : 0である有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、

b) 金属錯体、金属有機酸塩、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の350nm以下の波長の光に感応する光感応性化合物、

c) ベンジルメチルケタール系光重合開始剤、及び

d) 電磁線硬化性化合物

を含有する有機無機複合体形成用組成物。

[請求項2] 光感応性化合物の金属がTi、Al、Zr、又はSnである、請求項1に記載の有機無機複合体形成用組成物。

[請求項3] ベンジルメチルケタール系光重合開始剤が2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンである、請求項1又は2に記載の有機無機複合体形成用組成物。

[請求項4] 電磁線硬化性化合物が(メタ)アクリレート系化合物である、請求項1又は2に記載の有機無機複合体形成用組成物。

[請求項5] 基材に請求項1～4のいずれかに記載の有機無機複合体形成用組成物を塗布して得られる積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F283/12(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F283/12, C08F2/48, C08G77/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-015547 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 30 January 2014 (30.01.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-015309 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), entire text & US 2010/0164126 A1 full text & WO 2008/146723 A1 & EP 2154205 A1 & CN 101679758 A & KR 10-2010-0022019 A & TW 200912527 A	1-5

☒ 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
21 June 2016 (21.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-179499 A (Olympus Corp.), 07 July 2005 (07.07.2005), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2014-001342 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 09 January 2014 (09.01.2014), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2007/119627 A1 (Ube Industries, Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F283/12(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F283/12, C08F2/48, C08G77/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-015547 A（日本曹達株式会社）2014.01.30, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2009-015309 A（住友ベークライト株式会社）2009.01.22, 全文 & US 2010/0164126 A1, Full text & WO 2008/146723 A1 & EP 2154205 A1 & CN 101679758 A & KR 10-2010-0022019 A & TW 200912527 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上前 明梨

4 J

5085

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-179499 A (オリンパス株式会社) 2005. 07. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-001342 A (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) 2014. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2007/119627 A1 (宇部興産株式会社) 2007. 10. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5