

(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12月29日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/208150 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
C08F 299/08 (2006.01) C09D 183/05 (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01) C09D 183/07 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002875
- (22) 国際出願日: 2016年6月14日(14.06.2016)
- (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 2015-125781 2015年6月23日(23.06.2015) 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: 青山 和賢(AOYAMA, Kazumasa); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54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19号アドレビル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: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE

(54) 発明の名称: 有機無機複合体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition for forming an organic-inorganic composite, which is capable of forming an organic-inorganic composite with less yellow coloring than conventional ones, while maintaining surface hardness. This composition for forming an organic-inorganic composite comprises: a) a condensate of an organic silicon compound represented by formula (I) R_nSiX_{4-n} (I) (in the formula, R represents an organic group in which a carbon atom is directly bonded to Si in the formula, and X independently represents a hydroxyl group or a hydrolyzable group. n represents 1 or 2, and when n is 2, each R may be the same or different.) which can be obtained by condensing the organic silicon compound represented by formula (I) in the presence of a zirconium complex; b) an electromagnetic radiation curable compound; and c) a photopolymerization initiator.

(57) 要約: 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。本発明の有機無機複合体形成用組成物は、a) ジルコニウム錯体の存在下、式 (I) R_nSiX_{4-n} (I) (式中、Rは式中のSiに炭素原子が直接結合した有機基を表し、Xはそれぞれ独立に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い。) で表される有機ケイ素化合物を縮合して得られる式 (I) で表される有機ケイ素化合物の縮合物、b) 電磁線硬化性化合物、及び c) 光重合開始剤、を含有する。



WO 2016/208150 A1

明 細 書

発明の名称：有機無機複合体

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薄膜を形成できる組成物に関する。

本願は、2015年6月23日に出願された日本国特許出願第2015-125781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しているが、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：WO2006/088079号パンフレット

特許文献3：WO2008/069217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

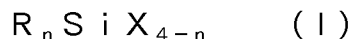
[0005] しかしながら、従来の有機無機複合体は、シラノール縮合触媒である金属化合物や酸などを含むため、形成された有機無機複合体には金属化合物由来の黄着色が生じるという問題があった。本発明は、表面硬度を保ちつつ、従来よりも黄着色の少ない有機無機複合体を形成できる有機無機複合体形成用組成物を提供することを目的とする。

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、シラノール縮合触媒として、ジルコニウム錯体を用いると、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) ジルコニウム錯体の存在下、式(1)



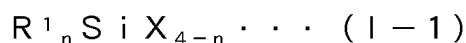
(式中、Rは式中のSiに炭素原子が直接結合した有機基を表し、Xは夫々独立に水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき各Rは同一でも異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物を縮合して得られる式(1)で表される有機ケイ素化合物の縮合物、

b) 電磁線硬化性化合物、及び

c) 光重合開始剤、

を含有する有機無機複合体形成用組成物；

(2) 式(1)で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種が、式(1-1)

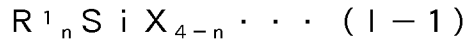


(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹は式中のSiに炭素原子が直接結合する有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは夫々独立に水酸基又

は加水分解性基を表す。) で表される有機ケイ素化合物である上記 (1) に記載の有機無機複合体形成用組成物 ;

(3) 式 (1) で表される有機ケイ素化合物が、

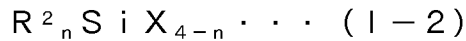
下記の数式 (1) を満たす量の式 (1-1)



(式中、n は 1 又は 2 を表し、n が 2 のとき R¹ は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹ は式中の Si に炭素原子が直接結合する有機基であって、R¹ のうち 1 以上はビニル基含有炭化水素基を表す。X は夫々独立に水酸基又は加水分解性基を表す。) で表される有機ケイ素化合物の少なくとも 1 種と

、

式 (1-2)



(式中、n は 1 又は 2 を表し、n が 2 のとき R² は同一であっても相異なってもよく、R² は式中の Si に炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。X は夫々独立に水酸基又は加水分解性基を表す。)

で表される有機ケイ素化合物の少なくとも 1 種とからなる有機ケイ素化合物である上記 (2) に記載の有機無機複合体形成用組成物 ;

$$30 \text{ モル} \% \leq \{ [\text{式 (1-1) の化合物}] \} / \{ [\text{式 (1-1) の化合物}] + [\text{式 (1-2) の化合物}] \} \times 100 < 100 \text{ モル} \% \cdots (1)$$

[0008] (4) 式 (1) で表される有機ケイ素化合物の少なくとも 1 種が、Fedors の推算法により求められた R の溶解パラメータ (SP1) が、Fedors の推算法により求められた電磁線硬化性化合物の溶解パラメータ (SP2) よりも 1.6 以上小さい有機ケイ素化合物である上記 (1) に記載の有機無機複合体形成用組成物 ;

(5) 上記 (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硬化させて得られる有機無機複合体 ;

及び (6) 上記 (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基材に塗布、硬化させて得られる積層体 ; 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

本発明に用いる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である。本発明の有機ケイ素化合物は2種以上を混合して用いることもできる。

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

[0012] 式(1)中、Rは式中のSiに炭素原子が直接結合した有機基を表し、Xは夫々独立に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い。

[0013] ここで、Rで表される「Siに炭素原子が直接結合した有機基」としては、置換されていてもよい炭化水素基等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、シクロアルキルアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、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。

これらのうち、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。

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。

[0014] 「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。

[0015] 「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。

[0016] 「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。

[0017] 「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。

[0018] 「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。

[0019] 「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。

[0020] 「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、グリシド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。

[0021] 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。

「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、グリシジルメチル基、2-グリシジリエチル基、3-グリシジルプロピル基、4-グリシジルブチル基、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-グリシジルプロピル基、2-グリシジルブチル基、3-グリシジルブチル基、2-メチル-3-グリシジルプロピル基、3-メチル-2-グリシジルプロピル基、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。

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

[0022] 「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

ていてもよい。)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、又はアリアル基を表し、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。

[0023] 例えば、 $-NR''_2$ を有する基としては、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。

[0024] 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、アリアル基、メタクリロキシ基等を挙げることができる。アルキル基、アルケニル基、アリアル基としては、Rにおけるものと同じ炭化水素基が挙げられる。

[0025] 上記のうち、ビニル基、オキシラン環を有する基は、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。

[0026] 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。

[0027] 式(1)中、Xは、それぞれ独立に水酸基又は加水分解性基を表す。加水分解性基とは、例えば、無触媒、過剰の水の共存下、 $25^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 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することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を意味し、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。

[0028] 「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)としては、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。

「ハロゲン基」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。

[0029] 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、メチルトリブトキシシラン、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、エチルトリブトキシシラン、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-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ロキシシラン、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-グリシドキシ-n-プロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシ-n-プロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシ-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。

[0030] 本発明においては、特定の有機ケイ素化合物の混合物を用いることが好ましい。

すなわち、下記の数式(1)を満たす量の式(1-1)で表される有機ケイ素化合物と、式(1-2)で表される有機ケイ素化合物の混合物である。

[0031] $R^1_n Si X_{4-n} \dots$ (1-1)

$R^2_n Si X_{4-n} \dots$ (1-2)

$30 \text{モル}\% \leq \{ \text{〔式(1-1)の化合物]} \} / \{ \text{〔式(1-1)の化合物]} + \text{〔式(1-2)の化合物]} \} \times 100 < 100 \text{モル}\% \dots$ (1)

[0032] 式(1-1)中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹は式中のSiに炭素原子が直接結合する有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。

式(1-2)中、nは1又は2を表し、nが2のときR²は同一であっても相異なってもよく、R²は式中のSiに炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。

[0033] 上記R¹中の有機基及び加水分解性基としては、式(1)における有機基及び加水分解性基と同じ有機基が挙げられる。

上記R¹中のビニル基含有炭化水素基としては、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等が挙げられる。

[0034] 式(1-1)で表される化合物としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリメトキシシラン、2-シクロプロペニルトリメトキシシラン、2-シクロペンテニルトリメトキシシラン、2-シクロヘキセニルトリメトキシシラン、ジビニルジアミノシラン、ジビニルジクロロシラ

ン、ジビニルジアセトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジ（3-ブテニル）ジメトキシシラン、アリルエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0035] 式（1-2）で表される化合物としては、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、メチルトリブトキシシラン、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、エチルトリブトキシシラン、*n*-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トリメトキシシラン、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、トリメチルクロロシラン、3-（メタ）アクリロキシ-*n*-プロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシ-*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、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリ（メタ）アクリロキシシラン、メチル[2-（メタ）アクリロキシエトキシ]シラン、メチル-トリグリシジロキシシラン、メチルトリス（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）シラン等が挙げられる。

[0036] 本発明においては、例えば、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混合物、ビニルトリメトキシシランと3-グリシドキシ-*n*-プロピルトリメトキシシランの混合物等が好ましい。

[0037] （2）ジルコニウム錯体

本発明に用いるジルコニウム錯体は、 σ 結合性の配位子又はルイス塩基が配位子として配位していてもよいジルコニウムとキレート性の配位子からなる金属錯体である。

キレート性の配位子は、ジルコニウム錯体の反応性を高めるために必須な配位子である。キレート性の配位子としては、 β -ケトエステル化合物、 β

ーケトカルボニル化合物、又は α -ヒドロキシエステル化合物等が挙げられる。 β -ケトエステル化合物としては、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 s e c -ブチル、アセト酢酸 t -ブチル等が挙げられ、 β -ケトカルボニル化合物としては、アセチルアセトン、ヘキサン-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-ジオン等が挙げられ、 α -ヒドロキシエステル化合物としては、グリコール酸、乳酸等が挙げられる。

σ 結合性の配位子としては、具体的には、ハロゲノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基等が挙げられる。

ルイス塩基としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類等が挙げられる。アミン類としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N,N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -ブチルアミン、ピリジン等が挙げられ、エーテル類としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、ホスフィン類としては、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等が挙げられる。

ジルコニウム錯体としては、具体的には、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム、トリブトキシ(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム等が挙げられる。

[0038] 本発明のジルコニウム錯体は、その平均粒径が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。

[0039] (3) 式(1)で表される有機ケイ素化合物の縮合物

本発明の有機無機複合体形成用組成物を構成する式(1)で表される有機ケイ素化合物の縮合物は、ジルコニウム錯体の存在下、式(1)で表される

有機ケイ素化合物を縮合して得られるものである。

[0040] 詳しくは、有機ケイ素化合物を必要に応じて有機溶媒を用いて溶解し、ジルコニウム錯体の存在下、所定量の水を添加して、(部分)加水分解反応と縮合反応を行うことで、有機ケイ素化合物の縮合物を調製することができる。

用いる有機溶媒は、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、イソプロピルアルコ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て用いることができる。

[0041] 有機ケイ素化合物の配合量は、有機無機複合体形成用組成物中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。

ジルコニウム錯体の添加量は、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、ジルコニウム錯体中の金属原子が0.01～0.5モル当量、好ましくは0.05～0.2モル当量である。

所定量の水の量は、有機ケイ素化合物1モルに対して0.1～5モルで、好ましくは0.5～3モルである。

反応時の温度は10～100℃であり、好ましくは20～80℃である。また、反応時間は1時間～100時間であり、好ましくは8時間～80時間である。

また、有機ケイ素化合物の縮合物の平均粒子径は2nm～100nm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おそれがある。

[0042] (4) 電磁線硬化性化合物

本発明に用いる電磁線硬化性化合物は、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。

[0043] 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。

[0044] (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。

[0045] 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。

[0046] 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-メタージオキサン、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。

[0047] 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。

電磁線硬化性化合物の配合量は、有機無機複合体組成物中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。

[0048] (5) Fedorsの推算法により求められた溶解パラメータ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

本発明に用いる式(1)で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種は、Fedorsの推算法により求められたRの溶解パラメータ(SP1)が、Fedorsの推算法により求められた電磁線硬化性化合物の溶解パラメータ(SP2)よりも1.6以上小さい有機ケイ素化合物であることが好ましい。SP1とSP2の差は、1.6～8.5が好ましく、1.6～7.2がより好ましい。

[0049] すなわち、本発明に用いる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(SP値)はFedors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SP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SP値を前記SP1として、電磁線硬化性化合物との組み合わせを決定する。

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SP値と共に以下の表1に列記する。

[0050]

[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	アリルトリメキシシラン	7.47
7	3-ブテニルトリメキシシラン	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	ジビニルジメキシシラン	7.00
12	ジアリルジメキシシラン	7.47
13	ジ3-ブテニルジメキシシラン	7.72
14	ビニルメチルジメキシシラン	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	ジメチルジメキシシラン	5.80
32	ジ-n-ブチルジメキシシラン	7.55
33	2-シクロプロペニルトリメキシシラン	10.50
34	2-シクロペンテニルトリメキシシラン	9.49
35	トリフルオロメチルトリメキシシラン	9.82
36	フェニルトリメキシシラン	10.34
37	ジフェニルジメキシシラン	10.34
38	ペンタフルオロフェニルトリメキシシラン	12.17
39	4-オキサシクロヘキシルトリメキシシラン	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キシシラン	9.48
45	3-メタクリロキシ-n-プロピルトリメキシシラン	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キシシラン	10.23
50	N-(2-アミノエチル)-3-アミノ-n-プロピルトリメキシシラン	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-プロピルトリメキシシラン	10.30

[0051] 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。

[0052] [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リアクリレート	9.8
トリメチロールプロパンリメタクリレート	9.7
ペンタエリスリトールリアクリレート	11.5
ペンタエリスリトールリメタクリレート	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

[0053] 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。

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。

[0054] (6) 光重合開始剤

本発明に用いる光重合開始剤は、350nm以下の波長を含む光を照射することで、活性ラジカル種を発生させる化合物等である。

光照射により活性ラジカル種を発生させる化合物としては、具体的には、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)等を挙げることができる。

[0055] 本発明に用いる光重合開始剤の添加量は、電磁線硬化性化合物の固形分に対して、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。

[0056] (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、先に調製した有機ケイ素化合物の縮合物に、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。その際、必要に応じて、水、有機溶媒等の溶媒を添加できる。

[0057] 用いる有機溶媒は、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、メチルイソブチルケトン等のケトン類；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て用いることができる。

[0058] (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、前記の有機無機複合体形成用組成物を硬化させて得られるものである。好ましくは、前記の有機無機複合体形成用組成物を所定の基材上で形成した有機無機複合薄膜である。

本発明の有機無機複合体が形成可能な基材としては、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材への形成は困難であり、ガラス等の無機基材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材であっても、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、ポリカーボネート樹脂基材、アクリル樹脂基材、ポリアミド樹脂基材、ポリエステル樹脂基材、エポキシ樹脂基材、液晶ポリマー樹脂基材、ポリエーテルスルホン基材が挙げられる。

[0059] また、基材上には、有機無機複合体形成用組成物を公知の塗布方法を用いて塗布することができる。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、シルクスクリーン法、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

． 05～200 μm 程度である。

[0060] 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、40～200℃で、1～120分程度行うことが好ましく、60～120℃で、3～60分程度行うことがより好ましい。

[0061] 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、350nm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。

[0062] 350nm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、150～350nm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、250～310nm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、350nm、好ましくは310nm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、0.1～100 J/cm²程度が挙げられ、硬化効率（照射エネルギーと硬化程度の関係）を考慮すると、0.2～20 J/cm²程度であることが好ましく、0.4～10 J/cm²程度であることがより好ましい。

なお、350nm以下の波長の光の照射とは、350nm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。

[0063] 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を得られる。

実施例

[0064] 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。

[0065] [参考例1]

(有機ケイ素化合物の縮合物の調製)

攪拌装置を備えたナス型フラスコを用意し、その中にテトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウムを、519mg(1.07mmol)加えた後に、溶媒としてイソプロピルアルコールを181mg及び工業用エタノール(日本アルコール販売製、「ソルミックス(登録商標)AP-7」)を1937mg加えた。その後、ビニルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、「KBM-1003」)1084mg(7.56mmol)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」)741mg(2.98mmol)を加え、室温で30分間攪拌した。その後、超純水565mgを滴下し、60℃で72時間の加熱攪拌を行った。その後、室温まで冷却することで有機ケイ素化合物の縮合物[A-1]を得た。

[0066] [参考比較例1]

実施例1の[A-1]の調製において、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウムを、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」)に、同様のモル数になるように変更した以外は、参考例1と同様に調製して有機ケイ素化合物の縮合物[RA-1]を得た。

[0067] [実施例1]

(有機無機複合体形成用組成物の調製)

攪拌装置を備えたナス型フラスコを用意し、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、「UV1700B」)3.5gを加えた後に、メチルイソブチルケトン5.1gに溶解させた。この溶液に光重合開始剤として2-メチル-1-(メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロ

パンー１－オン（BASF製、「Irgacure（登録商標）907」）を0.19g加えた。その後、参考例1で調製した有機ケイ素化合物の縮合物〔A-1〕を1.27g加えた後に、室温で1時間の攪拌を行い、有機無機複合体形成用組成物〔B-1〕を得た。

[0068] [実施例2]

実施例1の〔B-1〕の調製において、光重合開始剤を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」）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〔B-2〕を得た。

[0069] [比較例1]

実施例1の〔B-1〕の調製において、有機ケイ素化合物の縮合物を参考比較例1で調製した〔RA-1〕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〔RB-1〕を得た。

[0070] [実施例3]

（積層体の作製）

実施例1で得られた有機無機複合体形成用組成物〔B-1〕を、基材として白色アクリル基材上に約6 μ mとなるようにバーコート成膜した。その白色アクリル基材を温風循環型乾燥機にて80 $^{\circ}$ Cで3分間加熱した後、集光型高圧水銀灯（365nm、313nm、254nmの波長の光を主成分とするUV光、相グラフィック社製、1灯型、120W/cm、ランプ高9.8cm、コンベア速度4.6m/分）で積算照射量が400mJ/cm²となるよう紫外線を照射して、有機無機複合体形成基板（本発明の積層体）〔C-1〕を得た。

[0071] [実施例4]

実施例3の〔C-1〕の作製において、有機無機複合体形成組成物〔B-1〕の代わりに、〔B-2〕を用いる以外実施例3と同様に行い、有機無機複合体形成基板〔C-2〕を得た。

[0072] [比較例2]

実施例3の[C-1]の作製において、有機無機複合体形成組成物[B-1]の代わりに、[RB-1]を用いる以外実施例3と同様に行い、有機無機複合体形成基板[RC-1]を得た。

[0073] [着色の評価]

得られた基板[C-1]、[C-2]及び[RC-1]について以下の評価を行った。

基板[C-1]、基板[C-2]、基板[RC-1]及び未処理基板の着色程度を調べるため、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。結果を下記の表3に示す。本発明の[C-1]及び[C-2]は、[RC-1]と比較して着色が低減していることが分かった。

[0074] [表3]

有機無機複合体形成基板	b*値
[C-1]	-5.36
[C-2]	-6.22
[RC-1]	-5.08
未処理基板	-7.40

[0075] [実施例5]

(有機無機複合体形成用組成物の調製)

攪拌装置を備えたナス型フラスコを用意し、その中にトリブトキシ(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(日本曹達製「ZRCAT」)を11.79g加えた後に、溶媒として工業用エタノール(日本アルコール販売製、「ソルミックス(登録商標)AP-7」)を22.45g加えた。その後、ビニルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、「KBM-1003」)20.27g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」)14.56gを加え、室温で5分間攪拌した。その後、超純水10.93gを滴下し、70℃で6時間の加熱

攪拌を行った。その後、室温まで冷却することで有機ケイ素化合物の縮合物 [D-1] を得た。

攪拌装置を備えたナスフラスコを用意し、ウレタンアクリレート樹脂（共栄社化学（株）製、「BPZA-66」）43.40gを加えた後に、メチルイソブチルケトン22.36gに溶解させた。この溶液に光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASF製、「Irgacure（登録商標）184」）を1.39g加えた。その後、先に調製した有機ケイ素化合物の縮合物 [D-1] を12.86g加えた後に、室温で1時間の攪拌を行い、有機無機複合体形成用組成物 [E-1] を得た。

[0076] [実施例6]

（積層体の作製）

上記で得られた有機無機複合体形成用溶液 [E-1] を白色アクリル基板上に約6 μ m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 $^{\circ}$ Cで3分間加熱を行った後、集光型高圧水銀灯（365nm、313nm、254nmの波長の光を主成分とするUV光、アイグラフィック製、1灯型、120W/cm、ランプ高9.8cm、コンベア速度4.6m/分）で積算照射量が400mJ/cm²となるよう紫外線を照射して、有機無機複合体形成基板 [F-1] を得た。

[0077] [着色の評価]

基板 [F-1]、基板 [RC-1] 及び未処理基板の着色程度を調べるため、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。

$\Delta b^* = (\text{未処理基板の } b^*) - (\text{有機無機複合体形成基板の } b^*)$ として比較した結果を表4に示す。

本発明の [F-1] は、[RC-1] と比較して着色が低減していることが分かった。

[0078]

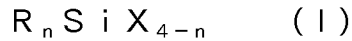
[表4]

	$\Delta b *$
F-1	1. 2 3
RC-1	2. 3 2

請求の範囲

[請求項1]

a) ジルコニウム錯体の存在下、式 (1)



(式中、Rは式中のSiに炭素原子が直接結合した有機基を表し、Xは夫々独立に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い。) で表される有機ケイ素化合物を縮合して得られる式 (1) で表される有機ケイ素化合物の縮合物、

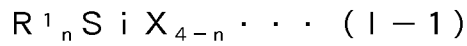
b) 電磁線硬化性化合物、及び

c) 光重合開始剤、

を含有する有機無機複合体形成用組成物。

[請求項2]

式 (1) で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種が、式 (1-1)

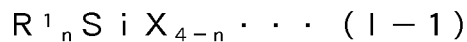


(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹は式中のSiに炭素原子が直接結合する有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは夫々独立に水酸基又は加水分解性基を表す。) で表される有機ケイ素化合物である請求項1に記載の有機無機複合体形成用組成物。

[請求項3]

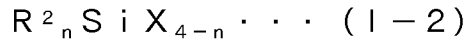
式 (1) で表される有機ケイ素化合物が、

数式 (1) を満たす量の式 (1-1)



(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹は式中のSiに炭素原子が直接結合する有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは夫々独立に水酸基又は加水分解性基を表す。) で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種と、

式 (1-2)



(式中、 n は1又は2を表し、 n が2のとき R^2 は同一であっても相異なってもよく、 R^2 は式中の Si に炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。 X は夫々独立に水酸基又は加水分解性基を表す。)で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種とからなる有機ケイ素化合物である請求項2に記載の有機無機複合体形成用組成物。

$$30\text{モル}\% \leq \{ \text{〔式(1-1)の化合物]} \} / \{ \text{〔式(1-1)の化合物]} + \text{〔式(1-2)の化合物]} \} \times 100 < 100\text{モル}\% \cdots (1)$$

[請求項4] 式(1)で表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種が、Fedorovsの推算法により求められた R の溶解パラメータ(SP1)が、Fedorovsの推算法により求められた電磁線硬化性化合物の溶解パラメータ(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5] 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硬化させて得られる有機無機複合体。

[請求項6] 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基材に塗布、硬化させて得られる積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/002875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F290/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i,
C08G77/08(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/04
(2006.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09D183/07(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)
C08F290/06, B32B27/00, C08F299/08, C08G77/08, C09D4/00, C09D7/12,
C09D183/04, C09D183/05, C09D183/07

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)
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	JP 2013-108050 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraph [0113] (Family: none)	1-6
X A	WO 2006/088079 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), claims 1, 10, 11; paragraphs [0003], [0017], [0046], [0061] to [0063], [0075] & US 2009/0025610 A1 example 5 & EP 1849835 A1 & CN 101120055 A	1-3, 5, 6 4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 July 2016 (29.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i, C08G77/08(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i</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>Int.Cl. C08F290/06, B32B27/00, C08F299/08, C08G77/08, C09D4/00, C09D7/12, C09D183/04, C09D183/05, C09D183/07</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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016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
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										
<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>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p>											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	JP 2013-108050 A (日本曹達株式会社) 2013.06.06 [0113] (ファミリーなし)	1-6									
X A	WO 2006/088079 A1 (日本曹達株式会社) 2006.08.24 請求項 1、10、11、[0003]、[0017]、[0046]、[0061] - [0063]、[0075] & US 2009/0025610 A1、実施例 5 & EP 1849835 A1 & CN 101120055 A	1-3、5、6 4									
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ 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</p>		<p>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</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>29.07.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.08.2016</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>中村 英司</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>4 7 7 2</td> </tr> </table>	4 J	4 7 7 2						
4 J	4 7 7 2										
		<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>									