

(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 22 日(22.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/203957 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066255
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 1 日(01.06.2016)
- (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 2015-122343 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015) JP
特願 2015-122345 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015) JP
特願 2015-122350 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 菊地 慎二(KIKUCHI, Shinji); 〒6610964 兵庫県尼崎市神崎町 1 2 - 1 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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: CURABLE COMPOSITION, AND MOULDED BODY

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、及び成形体

(57) Abstract: Provided is a curable composition which is capable of forming, as a result of being cured, a cured product exhibiting high surface hardness, and excellent flexibility and workability. This curable composition is characterized by including a cationically curable silicone resin, an epoxy compound other than the cationically curable silicone resin, and a leveling agent. The curable composition is further characterized in that: the cationically curable silicone resin includes silsesquioxane units; the ratio of structural units having epoxy groups to the total amount of structural units of the cationically curable silicone resin is at least 50 mol%; and the cationically curable silicone resin has a number average molecular weight of 1000-3000.

(57) 要約: 硬化させることによって、高い表面硬度を有し、可とう性及び加工性に優れた硬化物を形成できる硬化性組成物を提供する。本発明の硬化性組成物は、カチオン硬化性シリコーン樹脂、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物、及びレベリング剤を含有し、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、シルセスキオキサン単位を含み、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂の構成単位全量に対するエポキシ基を有する構成単位の割合が 50 モル%以上であり、数平均分子量が 1000~3000 であるシリコーン樹脂であることを特徴とする。



WO 2016/203957 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物、及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物及び該硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物で形成されたハードコート層を有する成形体に関する。本願は、2015年6月17日に日本に出願した、特願2015-122343号、特願2015-122345号、及び特願2015-122350号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、基材の片面又は両面にハードコート層を有する、該ハードコート層表面の鉛筆硬度が3H程度のハードコートフィルムが流通している。このようなハードコートフィルムにおけるハードコート層を形成するための材料としては、主に、UVアクリルモノマーが使用されている（例えば、特許文献1参照）。上記ハードコート層表面の鉛筆硬度をさらに向上させるために、ハードコート層にナノ粒子が添加される例もある。

[0003] 一方、ガラスは、非常に高い表面硬度を有する材料として知られており、特にアルカリイオン交換処理によって表面の鉛筆硬度を9Hにまで上げているものが知られているが、可とう性及び加工性に乏しいためにロールトゥロール方式での製造や加工をすることができず、枚葉で製造や加工をする必要があり、高い生産コストがかかっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-279840号公報

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、上述のUVアクリルモノマーを使用したハードコートフィルムは未だ十分な表面硬度を有するものとは言えなかった。一般に、より硬

度を高くするにはUVアクリルモノマーを多官能としたり、ハードコート層を厚膜化する方法が考えられるが、このような方法を採用した場合には、ハードコート層の硬化収縮が大きくなり、その結果、ハードコートフィルムにカールやクラックが発生してしまうという問題があった。また、ハードコート層にナノ粒子を添加する場合には、該ナノ粒子とUVアクリルモノマーとの相溶性が悪いとナノ粒子が凝集し、ハードコート層が白化するという問題があった。

[0006] 一方、ガラスのアルカリイオン交換処理においては、大量のアルカリ廃液が発生するため、環境負荷が大きいという問題があった。また、ガラスには、重く割れやすいといった欠点や、高コストという欠点があった。このため、可とう性及び加工性に優れる有機材料であって、かつ表面硬度が高い材料が求められている。

[0007] 従って、本発明の目的は、硬化させることによって、高い表面硬度を有し、可とう性及び加工性に優れた硬化物を形成できる硬化性組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、高い表面硬度を維持しながら、可とう性を有し、ロールトゥロール方式での製造や加工が可能なハードコート層を有する成形体を提供することにある。

[0008] さらに、ハードコートフィルムが使用される用途は近年ますます拡大しており、ハードコートフィルムが有するハードコート層には、上述のように高い表面硬度を有することに加えて、特に、優れた耐熱性を有することも要求されている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、シルセスキオキサン構成単位（単位構造）を有し、エポキシ基を有する構成単位の割合が特定範囲に制御され、かつ数平均分子量が特定範囲に制御されたポリオルガノシルセスキオキサンと、該ポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物と、レベリング剤とを含む硬化性組成物を硬化させることによって、高い表面硬度を有し、可とう性及び加工性に

優れた硬化物を形成できることを見出した。

[0010] また、本発明者は、特定のカチオン硬化性シリコーン樹脂にレベリング剤及び特定の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂を組み合わせた硬化性組成物を硬化させることによって、高屈曲性を保持しつつ表面硬度を向上できることを見出した。

[0011] また、本発明者は、上記硬化性組成物より形成されたハードコート層を有する成形体が、高い表面硬度を維持しながら、可とう性を有し、ロールトゥロール方式での製造や加工が可能な成形体であることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0012] すなわち、本発明は、カチオン硬化性シリコーン樹脂、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物、及びレベリング剤を含有し、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、シルセスキオキサン単位を含み、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対するエポキシ基を有する構成単位の割合が50モル%以上であり、数平均分子量が1000～3000であるシリコーン樹脂であることを特徴とする硬化性組成物を提供する。

[0013] さらに、前記エポキシ化合物が、脂環式エポキシ化合物である前記の硬化性組成物を提供する。

[0014] さらに、前記エポキシ化合物が、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物である前記の硬化性組成物を提供する。

[0015] さらに、本発明は、カチオン硬化性シリコーン樹脂、水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、及びレベリング剤を含み、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、単量体を構成する単位としてシルセスキオキサン単位を含み、全単量体単位のうちエポキシ基を有する単量体単位の割合が、50モル%以上であり、且つ数平均分子量が、1000～3000である硬化性組成物を提供する。

[0016] さらに、前記（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の割合が、前記カチオン

硬化性シリコン樹脂 100 重量部に対して、0.1～20 重量部である前記の硬化性組成物を提供する。

[0017] さらに、前記カチオン硬化性シリコン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対する、下記式 (I)

[化1]



[式 (I) 中、 R^a は、エポキシ基を含有する基、炭化水素基、又は水素原子を示す。]

で表される構成単位の割合が50モル%以上である前記の硬化性組成物を提供する。

[0018] さらに、前記カチオン硬化性シリコン樹脂が、さらに、下記式 (II)

[化2]



[式 (II) 中、 R^b は、エポキシ基を含有する基、炭化水素基、又は水素原子を示す。 R^c は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。]

で表される構成単位を含み、式 (I) で表される構成単位と式 (II) で表される構成単位の間、式 (I) で表される構成単位／式 (II) で表される構成単位が5以上である前記の硬化性組成物を提供する。

[0019] さらに、前記シルセスキオキサン単位として、下記式 (1)

[化3]



[式 (1) 中、 R^1 は、脂環式エポキシ基を含有する基を示す。]

で表される構成単位、及び下記式 (2)

[化4]



[式(2)中、 R^2 は、置換基を有していてもよいアリール基を示す。]

で表される構成単位を含む前記の硬化性組成物を提供する。

[0020] さらに、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂の分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.0～3.0である前記の硬化性組成物を提供する。

[0021] さらに、前記レベリング剤が、シリコーン系レベリング剤及びフッ素系レベリング剤からなる群より選択される1種以上のレベリング剤であり、かつエポキシ基と反応性を有する基及び加水分解縮合性基からなる群より選択される1種以上の基を有する前記の硬化性組成物を提供する。

[0022] また、本発明は、前記の硬化性組成物を硬化させて得られた硬化物で形成されたハードコート層を有する成形体を提供する。

[0023] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] カチオン硬化性シリコーン樹脂、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物、及びレベリング剤を含有し、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、シルセスキオキサン単位を含み、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対するエポキシ基を有する構成単位の割合が50モル%以上であり、数平均分子量が1000～3000であるシリコーン樹脂であることを特徴とする硬化性組成物。

[2] 前記エポキシ化合物が、脂環式エポキシ化合物である[1]に記載の硬化性組成物。

[3] 前記エポキシ化合物が、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物である[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[4] カチオン硬化性シリコーン樹脂、水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、及びレベリング剤を含み、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、単量体を構成する単位としてシルセスキオキサン単位を含み、全単量体単位のうちエポキシ基を有する単量体単位の割合が、50モル%以上であり、且つ数平均分子量が、1000～3000である硬化性組成物

。

〔５〕前記（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の割合が、前記カチオン硬化性シリコン樹脂１００重量部に対して、０．１～２０重量部である〔４〕に記載の硬化性組成物。

〔６〕前記カチオン硬化性シリコン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対する、式（Ⅰ）で表される構成単位の割合が５０モル％以上である〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

〔７〕前記カチオン硬化性シリコン樹脂が、さらに、式（Ⅱ）で表される構成単位を含み、式（Ⅰ）で表される構成単位と式（Ⅱ）で表される構成単位のモル比〔式（Ⅰ）で表される構成単位／式（Ⅱ）で表される構成単位〕が５以上である〔６〕に記載の硬化性組成物。

〔８〕前記シルセスキオキサン単位として、式（１）で表される構成単位、及び式（２）で表される構成単位を含む〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

〔９〕前記カチオン硬化性シリコン樹脂の分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が１．０～３．０である〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

〔１０〕前記レベリング剤が、シリコン系レベリング剤及びフッ素系レベリング剤からなる群より選択される１種以上のレベリング剤であり、かつエポキシ基と反応性を有する基及び加水分解縮合性基からなる群より選択される１種以上の基を有する〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

〔１１〕前記レベリング剤の含有量（配合量）が、前記カチオン硬化性シリコン樹脂の全量１００重量部に対して、０．００１～２０重量部である〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

〔１２〕前記レベリング剤が、ヒドロキシル基を有するシリコン系レベリング剤であり、且つレベリング剤の割合が、前記カチオン硬化性シリコン樹脂１００重量部に対して、０．０１～５重量部である〔１〕～〔１１〕の

いずれか1つに記載の硬化性組成物。

[13] 前記式(1)中の R^1 が、後述の式(1a)～(1d)で表される基を少なくとも1つ含む[8]～[12]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[14] 水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル系樹脂の割合が、前記カチオン硬化性シリコン樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部である[4]～[13]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[15] カルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系樹脂の割合が、前記カチオン硬化性シリコン樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部である[4]～[13]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[16] エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル系樹脂の割合が、前記カチオン硬化性シリコン樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部である[4]～[13]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[17] さらに、硬化触媒を含む[1]～[16]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[18] 前記硬化触媒が、光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤である[17]に記載の硬化性組成物。

[19] ハードコート層形成用硬化性組成物である[1]～[18]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[20] [1]～[19]のいずれか1つに記載の硬化性組成物の硬化物。

[21] [1]～[19]のいずれか1つに記載の硬化性組成物の硬化物で形成されたハードコート層を有する成形体。

[22] 前記ハードコート層の厚みが、0.1～200 μ mである[21]に記載の成形体。

[23] 前記ハードコート層の少なくとも一方の面に積層された透明基材層を有する[21]又は[22]に記載の成形体。

[24] ロールトゥール方式で製造された[21]～[23]のいずれか1つに記載の成形体。

発明の効果

[0024] 本発明の硬化性組成物は上記構成を有するため、該硬化性組成物を硬化させることにより、高い表面硬度を有し、可とう性及び加工性に優れた硬化物を形成できる。また、本発明の成形体は上記構成を有するため、高い表面硬度を維持しながら、可とう性を有し、ロールトゥロールでの製造や加工が可能である。このため、本発明の成形体は、品質面とコスト面の両方において優れる。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の硬化性組成物は、カチオン硬化性シリコーン樹脂、カチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物（以下、単に「エポキシ化合物」と称する場合がある）、及びレベリング剤を含む硬化性組成物である。本明細書では、上記本発明の硬化性組成物を、「本発明の実施態様1」と称する場合がある。

[0026] また、本発明の硬化性組成物は、カチオン硬化性シリコーン樹脂、水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂（以下、単に「（メタ）アクリル酸エステル系樹脂」と称する場合がある）、及びレベリング剤を含む硬化性組成物である。本明細書では、上記本発明の硬化性組成物を、「本発明の実施態様2」と称する場合がある。

[0027] [カチオン硬化性シリコーン樹脂]

本発明の硬化性組成物に含まれるカチオン硬化性シリコーン樹脂は、シルセスキオキサン単位を含み、上記カチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対するエポキシ基を有する構成単位の割合が50モル%以上であり、数平均分子量が1000～3000であるシリコーン樹脂である。本明細書では、上記カチオン硬化性シリコーン樹脂を、「本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂」と称する場合がある。

[0028] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、シルセスキオキサン単位を含む。上記シルセスキオキサンは、一般に $[R-SiO_{3/2}]$ で表される構成単位（

いわゆるT単位)である。なお、上記式中のRは、水素原子又は一価の有機基を示し、以下においても同じである。

[0029] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、シルセスキオキサン単位として、下記式(1)で表される構成単位を含むことが好ましい。

[化3]



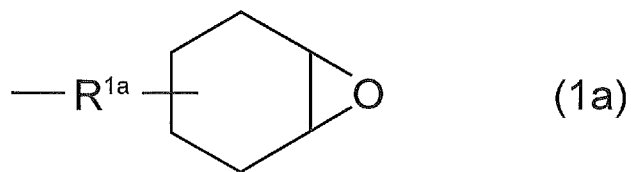
[0030] 上記式(1)で表される構成単位は、対応する加水分解性三官能シラン化合物(具体的には、例えば、後述の式(a)で表される化合物)の加水分解及び縮合反応により形成される。

[0031] 式(1)中、R¹は、エポキシ基を含有する基(一価の基)を示す。上記エポキシ基を含有する基としては、オキシラン環を含有する公知乃至慣用の基が挙げられ、例えば、グリシジル基を含有する基、脂環式エポキシ基を含有する基等が挙げられる。

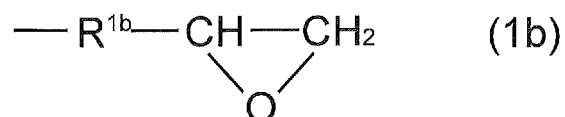
[0032] 上記脂環式エポキシ基は、分子内(一分子中)に脂環(脂肪族環)構造とエポキシ基(オキシラニル基)とを少なくとも有し、上記脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基である。上記脂環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクチル環等の炭素数5～12の脂環等が挙げられる。なお、上記脂環を構成する炭素原子の1以上には、アルキル基等の置換基が結合していてもよい。

[0033] 上記グリシジル基を含有する基、上記脂環式エポキシ基を含有する基としては、特に限定されないが、硬化性組成物の硬化性、硬化物の表面硬度や耐熱性の観点で、下記式(1a)～(1d)で表される基が好ましく、より好ましくは下記式(1a)で表される基、下記式(1c)で表される基、さらに好ましくは下記式(1a)で表される基である。

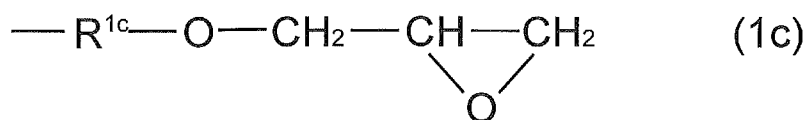
[化5]



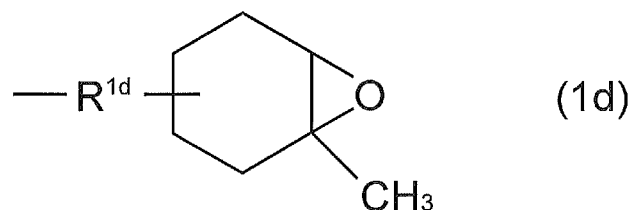
[化6]



[化7]



[化8]



[0034] 上記式(1a)中、R^{1a}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、デカメチレン基等の炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。中でも、R^{1a}としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

- [0035] 上記式 (1 b) 中、 R^{1b} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1b} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0036] 上記式 (1 c) 中、 R^{1c} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1c} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0037] 上記式 (1 d) 中、 R^{1d} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1d} としては、硬化物の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。
- [0038] 上記エポキシ基を含有する基は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。上記エポキシ基を含有する基としては、中でも、硬化物の表面硬度の観点で、脂環式エポキシ基を含有する基が好ましく、特に、上記式 (1 a) で表される基であって、 R^{1a} がエチレン基である基 [中でも、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基] が好ましい。
- [0039] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、上記式 (1) で表される構成単位を 1 種のみ有するものであってもよいし、上記式 (1) で表される構成単位を 2 種以上有するものであってもよい。
- [0040] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、シルセスキオキサン構成単位 $[R-SiO_{3/2}]$ として、上記式 (1) で表される構成単位以外にも、下記式 (2) で表される構成単位を有していてもよい。

[化4]



[0041] 上記式（２）で表される構成単位は、一般に $[R Si O_{3/2}]$ で表されるシルセスキオキサン構成単位（Ｔ単位）である。即ち、上記式（２）で表される構成単位は、対応する加水分解性三官能シラン化合物（具体的には、例えば、後述の式（ｂ）で表される化合物）の加水分解及び縮合反応により形成される。

[0042] 式（２）中、 R^2 は、炭化水素基、又は水素原子を示す。上記炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基（特に、 C_{1-10} アルキル基）が挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基（特に、 C_{2-10} アルケニル基）が挙げられる。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等（特に、 C_{5-12} シクロアルキル基）が挙げられる。上記シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等（特に、 C_{5-12} シクロアルケニル基）が挙げられる。上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等（特に、 C_{6-20} アリール基）が挙げられる。上記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等（特に、 C_{6-20} アリール基- C_{1-4} アルキル基）が挙げられる。

[0043] 上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シロキサン基、ハロゲン原子（フッ素原子等）、アクリル基、メタクリル基、メルカプト基、アミノ基、ヒドロキシ基（水酸基）等が挙げられる。また、上記置換基としては、上述の炭化水素基も挙げられ、特に、メチル基等の C_{1-4} アルキル基、フェニル基等の C_{6-20} アリール基が汎用される。

[0044] 中でも、 R^2 としては、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有

していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基が好ましく、より好ましくは置換基を有していてもよいアリール基、さらに好ましくはフェニル基である。

[0045] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂における上述の各シルセスキオキサン構成単位（式（１）で表される構成単位、式（２）で表される構成単位）の割合は、これらの構成単位を形成するための原料（加水分解性三官能シラン）の組成により適宜調整することが可能である。

[0046] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、中でも、 R^1 が脂環式エポキシ基を含有する基である上記式（１）で表される構成単位、及び R^2 が置換基を有していてもよいアリール基である上記式（２）で表される構成単位を少なくとも含むことが好ましい。この場合、硬化物の表面硬度、可とう性、加工性、及び難燃性がより優れる傾向がある。

[0047] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、 T 単位である上記式（１）で表される構成単位及び上記式（２）で表される構成単位以外にも、さらに、 $[R_3SiO_{1/2}]$ で表される構成単位（いわゆる M 単位）、 $[R_2SiO_{2/2}]$ で表される構成単位（いわゆる D 単位）、及び $[SiO_{4/2}]$ で表される構成単位（いわゆる Q 単位）からなる群より選択される少なくとも１種のシロキサン構成単位を有していてもよい。なお、上記 M 単位及び上記 D 単位における R は、上記式（１）で表される構成単位中の R^1 及び上記式（２）で表される構成単位 R^2 と同様の基が挙げられる。

[0048] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、シルセスキオキサン単位として、下記式（１）で表される構成単位（「 $T3$ 体」と称する場合がある）を含むポリオルガノシルセスキオキサン（シルセスキオキサン）である。

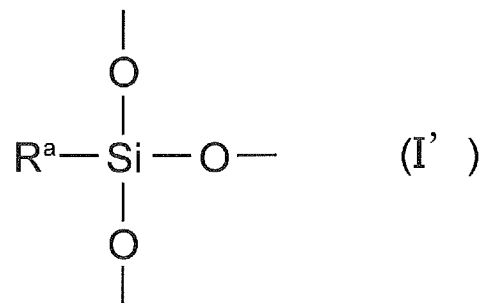
[化1]



[0049] なお、上記式（１）で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式（１'）で表される。下記式（１'）で表される構造中に示されるケイ素原子

に結合した3つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子（式（1'）に示されていないケイ素原子）と結合している。即ち、上記T3体は、対応する加水分解性三官能シラン化合物の加水分解及び縮合反応により形成される構成単位（T単位）である。

[化9]



[0050] 上記式（1）中の R^a （式（1'）中の R^a も同じ）は、エポキシ基を含有する基、炭化水素基、又は水素原子を示す。 R^a のエポキシ基を含有する基の具体例としては、上記式（1）における R^1 と同様のものが例示される。また、 R^a の炭化水素基の具体例としては、上記式（2）における R^2 と同様のものが例示される。なお、式（1）中の R^a は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の原料として使用した加水分解性三官能シラン化合物におけるケイ素原子に結合した基（アルコキシ基及びハロゲン原子以外の基；例えば、後述の式（a）、（b）における R^1 、 R^2 等）に由来する。

[0051] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、T3体以外に、シルセスキオキサン単位として、下記式（II）で表される構成単位（「T2体」と称する場合がある）を含むことが好ましい。本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、T3体に加えて上記T2体を含むことにより、不完全カゴ型形状を形成しやすくなるためと推測されるが、硬化物の表面硬度がより向上する傾向がある。

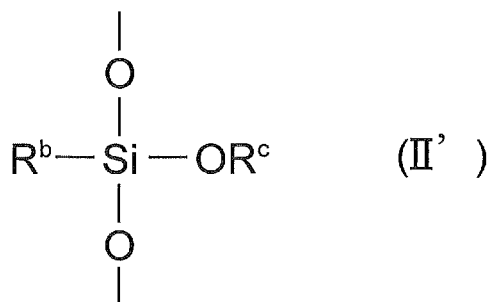
[化2]



[0052] なお、上記式（II）で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式

(II') で表される。下記式 (II') で表される構造中に示されるケイ素原子の上と下に位置する2つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子 (式 (II') に示されていないケイ素原子) に結合している。即ち、上記 T 2 体は、対応する加水分解性三官能シラン化合物の加水分解及び縮合反応により形成される構成単位 (T 単位) である。

[化10]



[0053] 上記式 (II) 中の R^b (式 (II') 中の R^b も同じ) は、エポキシ基を含有する基、炭化水素基、又は水素原子を示す。R^b のエポキシ基を含有する基の具体例としては、上記式 (1) における R¹ と同様のものが例示される。また、R^b の炭化水素基の具体例としては、上記式 (2) における R² と同様のものが例示される。なお、式 (II) 中の R^b は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の原料として使用した加水分解性三官能シラン化合物におけるケイ素原子に結合した基 (アルコキシ基及びハロゲン原子以外の基; 例えば、後述の式 (a)、(b) における R¹、R² 等) に由来する。

[0054] 上記式 (II) 中の R^c (式 (II') 中の R^c も同じ) は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。式 (II) 中の R^c におけるアルキル基は、一般的には、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の原料として使用した加水分解性シラン化合物におけるアルコキシ基 (例えば、後述の X¹、X² としてのアルコキシ基等) を形成するアルキル基に由

来する。

[0055] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂における上記式 (I) で表される構成単位 (T 3 体) と、上記式 (II) で表される構成単位 (T 2 体) のモル比 [式 (I) で表される構成単位 / 式 (II) で表される構成単位] (「T 3 体 / T 2 体」と記載する場合がある) は、特に限定されないが、5 以上であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 20、さらに好ましくは 5 ~ 18、さらに好ましくは 6 ~ 16、さらに好ましくは 7 ~ 15、特に好ましくは 8 ~ 14 である。上記モル比 [T 3 体 / T 2 体] を 5 以上とすることにより、硬化物の表面硬度や基材等との接着性がより向上する傾向がある。

[0056] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂における上記モル比 [T 3 体 / T 2 体] は、例えば、 ^{29}Si -NMR スペクトル測定により求めることができる。 ^{29}Si -NMR スペクトルにおいて、上記式 (I) で表される構成単位 (T 3 体) におけるケイ素原子と、上記式 (II) で表される構成単位 (T 2 体) におけるケイ素原子とは、異なる位置 (化学シフト) にシグナル (ピーク) を示すため、これらそれぞれのピークの積分比を算出することにより、上記モル比 [T 3 体 / T 2 体] が求められる。具体的には、例えば、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂が、上記式 (I) で表され、 R^1 が 2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル基である構成単位を有する場合には、上記式 (I) で表される構造 (T 3 体) におけるケイ素原子のシグナルは -64 ~ -70 ppm に現れ、上記式 (II) で表される構造 (T 2 体) におけるケイ素原子のシグナルは -54 ~ -60 ppm に現れる。従って、この場合、-64 ~ -70 ppm のシグナル (T 3 体) と -54 ~ -60 ppm のシグナル (T 2 体) の積分比を算出することによって、上記モル比 [T 3 体 / T 2 体] を求めることができる。

[0057] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の ^{29}Si -NMR スペクトルは、例えば、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置 : 商品名「JNM-ECA500NMR」(日本電子(株)製)

溶媒 : 重クロロホルム

積算回数：1800回

測定温度：25℃

[0058] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の上記モル比〔T3体／T2体〕が5以上であることは、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂においてT3体に対し一定以上のT2体が存在していることを意味する。このようなT2体としては、例えば、下記式(3)で表される構成単位、下記式(4)で表される構成単位等が挙げられる。下記式(3)における R^1 及び下記式(4)における R^2 は、それぞれ上記式(1)における R^1 及び上記式(2)における R^2 と同じである。下記式(3)及び(4)における R^c は、式(II)における R^c と同じく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。

[化11]



[化12]



[0059] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、カゴ型形状（特に、不完全カゴ型形状）を有するシルセスキオキサン（カゴ型シルセスキオキサン）であってもよい。

[0060] 一般に、完全カゴ型シルセスキオキサンは、T3体のみにより構成されたポリオルガノシルセスキオキサンであり、分子中にT2体が存在しない。即ち、上記モル比〔T3体／T2体〕が5以上であり、さらに後述のようにFTIRスペクトルにおいて 1100 cm^{-1} 付近に一つの固有吸収ピークを有する場合のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造を有することが示唆される。

[0061] カチオン硬化性シリコーン樹脂が、カゴ型（不完全カゴ型）シルセスキオキサン構造を有するか否かは、FTIRスペクトルで確認できる〔参考文献：R. H. Raney, M. Itoh, A. Sakakibara a

nd T. Suzuki, Chem. Rev. 95, 1409 (1995)]。具体的には、FT-IRスペクトルにおいて 1050 cm^{-1} 付近と 1150 cm^{-1} 付近にそれぞれ固有吸収ピークを有せず、 1100 cm^{-1} 付近に一つの固有吸収ピークを有する場合は、カチオン硬化性シリコーン樹脂がカゴ型（不完全カゴ型）シルセスキオキサン構造を有すると同定できる。これに対して、一般に、FT-IRスペクトルにおいて 1050 cm^{-1} 付近と 1150 cm^{-1} 付近にそれぞれ固有吸収ピークを有する場合には、ラダー型シルセスキオキサン構造を有すると同定される。なお、カチオン硬化性シリコーン樹脂のFT-IRスペクトルは、例えば、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「FT-720」（（株）堀場製作所製）

測定方法：透過法

分解能： 4 cm^{-1}

測定波数域： $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$

積算回数：16回

[0062] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量 [全シロキサン構成単位；M単位、D単位、T単位、及びQ単位の全量]（100モル%）に対する、エポキシ基を有する構成単位（例えば、上記式（1）で表される構成単位、上記式（3）で表される構成単位等）の割合（総量）は、50モル%以上であり、例えば50～100モル%、好ましくは55～100モル%、より好ましくは65～99.9モル%、さらに好ましくは80～99モル%、特に好ましくは90～98モル%である。上記割合が50モル%以上であることにより、硬化性組成物の硬化性が向上し、また、硬化物の表面硬度が著しく高くなる。なお、カチオン硬化性シリコーン樹脂における各シロキサン構成単位の割合は、例えば、原料の組成やNMRスペクトル測定等により算出できる。

[0063] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量 [全シロキサン構成単位；M単位、D単位、T単位、及びQ単位の全量]

(100モル%)に対する、上記式(1)で表される構成単位(T3体)の割合は、特に限定されないが、50モル%以上(例えば、50~100モル%)であることが好ましく、より好ましくは60~99モル%、さらに好ましくは70~98モル%、さらに好ましくは80~95モル%、特に好ましくは85~92モル%である。T3体の構成単位の割合を50モル%以上とすることにより、適度な分子量を有する不完全カゴ型形状を形成しやすくなるためと推測されるが、硬化物の表面硬度がより向上する傾向がある。

[0064] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量[全シロキサン構成単位; M単位、D単位、T単位、及びQ単位の全量]

(100モル%)に対する、上記式(2)で表される構成単位及び上記式(4)で表される構成単位の割合(総量)は、特に限定されないが、0~70モル%が好ましく、より好ましくは0~60モル%、さらに好ましくは0~40モル%、特に好ましくは1~15モル%である。上記割合を70モル%以下とすることにより、相対的にエポキシ基を有する構成単位の割合を多くすることができるため、硬化性組成物の硬化性が向上し、硬化物の表面硬度がより高くなる傾向がある。

[0065] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量[全シロキサン構成単位; M単位、D単位、T単位、及びQ単位の全量]

(100モル%)に対する、上記式(1)で表される構成単位及び上記式(II)で表される構成単位の割合(総量)(特に、T3体とT2体の合計の割合)は、特に限定されないが、60モル%以上(例えば、60~100モル%)が好ましく、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。上記割合を60モル%以上とすることにより、適度な分子量を有する不完全カゴ型形状を形成しやすくなるためと推測されるが、硬化物の表面硬度がより向上する傾向がある。特に、上記式(1)で表される構成単位、上記式(2)で表される構成単位、上記式(3)で表される構成単位、及び上記式(4)で表される構成単位の割合(総量)が、上記範囲内であることが好ましい。

[0066] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) は、1000～3000であり、好ましくは1000～2800、より好ましくは1100～2600、さらに好ましくは1500～2500である。数平均分子量を1000以上とすることにより、硬化物の表面硬度が向上する。また、硬化物の耐熱性、耐擦傷性が向上する傾向がある。一方、数平均分子量を3000以下とすることにより、硬化物の可とう性及び加工性が向上する。また、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、硬化物の耐熱性が向上する傾向がある。

[0067] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.1～2.0、さらに好ましくは1.2～1.9、さらに好ましくは1.3～1.8、特に好ましくは1.45～1.80である。分子量分散度を3.0以下とすることにより、硬化物の表面硬度や基材等との接着性がより高くなる傾向がある。一方、分子量分散度を1.0以上（特に、1.1以上）とすることにより、液状となりやすく、取り扱い性が向上する傾向がある。

[0068] なお、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の数平均分子量、分子量分散度は、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「LC-20AD」（（株）島津製作所製）

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

測定温度：40℃

溶離液：THF、試料濃度0.1～0.2重量%

流量：1 mL/分

検出器：UV-VIS検出器（商品名「SPD-20A」、（株）島津製作所製）

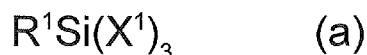
分子量：標準ポリスチレン換算

[0069] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の空気雰囲気下における5%重量減少温度 (T_{d5}) は、特に限定されないが、330℃以上（例えば、330～450℃）が好ましく、より好ましくは340℃以上（例えば、340～420℃）、さらに好ましくは350℃以上（例えば、350～400℃）である。5%重量減少温度が330℃以上であることにより、硬化物の耐熱性が向上する傾向がある。特に、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂が、上記モル比 [T3体/T2体] が5以上であって、数平均分子量が1000～3000、分子量分散度が1.0～3.0であり、FT-IRスペクトルにおいて1100 cm^{-1} 付近に一つの固有ピークを有することとすることにより、その5%重量減少温度は330℃以上に制御される。なお、5%重量減少温度は、一定の昇温速度で加熱した時に加熱前の重量の5%が減少した時点での温度であり、耐熱性の指標となる。上記5%重量減少温度は、TGA（熱重量分析）により、空気雰囲気下、昇温速度5℃/分の条件で測定することができる。

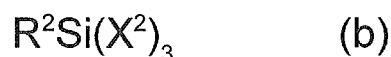
[0070] 本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂は、公知乃至慣用のポリシロキサン製造方法により製造することができ、特に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。加水分解性シラン化合物としては、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂における構成単位に対応するシラン化合物が使用できる。但し、上記加水分解性シラン化合物の一部はエポキシ基を含有し、エポキシ基を含有する加水分解性シラン化合物の割合は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の構成単位全量に対して50モル%以上となる範囲で使用される。

[0071] より具体的には、例えば、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシルセスキオキサン構成単位（T単位）を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（a）で表される化合物、必要に応じてさらに、下記式（b）で表される化合物を加水分解及び縮合させる方法により、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂を製造できる。

[化13]



[化14]



[0072] 上記式 (a) で表される化合物は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂における式 (1) で表される構成単位を形成する化合物である。式 (a) 中の R^1 は、上記式 (1) における R^1 と同じく、エポキシ基を含有する基を示す。即ち、式 (a) 中の R^1 としては、上記式 (1 a) ~ 式 (1 d) で表される基が好ましく、より好ましくは上記式 (1 a) で表される基、上記式 (1 c) で表される基、さらに好ましくは上記式 (1 a) で表される基、特に好ましくは上記式 (1 a) で表される基であって、 R^{1a} がエチレン基である基 [中でも、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基] である。

[0073] 上記式 (a) 中の X^1 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^1 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^1 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^1 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3 つの X^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0074] 上記式 (b) で表される化合物は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂における式 (2) で表される構成単位を形成する化合物である。式 (b) 中の R^2 は、上記式 (2) における R^2 と同じく、炭化水素基又は水素原子を示す。即ち、式 (b) 中の R^2 としては、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基が好ましく、より好ましくは置換基を有していてもよいアリール基、

さらに好ましくはフェニル基である。

[0075] 上記式 (b) 中の X^2 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^2 の具体例としては、 X^1 として例示したものが挙げられる。中でも、 X^2 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^2 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

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

[0077] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望するカチオン硬化性シリコーン樹脂の構造に応じて適宜調整できる。例えば、上記式 (a) で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量 (100モル%) に対して、50モル%以上 (例えば、55～100モル%) が好ましく、より好ましくは65～99.9モル%、さらに好ましくは80～99モル%、特に好ましくは90～98モル%である。

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

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

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

序は特に限定されない。

[0081] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うこともできるし、非存在下で行うこともできる。中でも溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール等が挙げられる。上記溶媒としては、中でも、ケトン、エーテルが好ましい。なお、溶媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0082] 溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量100重量部に対して、0～2000重量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、適宜調整することができる。

[0083] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、酸触媒であってもアルカリ触媒であってもよい。上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土

類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウムtertブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。なお、触媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0084] 上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.002～0.200モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0085] 上記加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.5～20モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0086] 上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。

[0087] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を行う際の反応条件としては、特に、カチオン硬化性シリコーン樹脂が、構成単位全量に対するエポキシ基を有する構成単位の割合が50モル%以上であり、数平均分子量が1000～3000となるような反応条件を選択することが重要である。上記加水分解及び縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、40～100

0℃が好ましく、より好ましくは45～80℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、エポキシ基を有する構成単位の割合及び数平均分子量をより効率的に上記範囲内に制御できる傾向がある。さらには、モル比〔T3体／T2体〕を効率的に5以上に制御できる傾向がある。また、上記加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.1～10時間が好ましく、より好ましくは1.5～8時間である。また、上記加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、上記加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、特に限定されず、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0088] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応により、ポリオルガノシルセスキオキサン単位を含む本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂（ポリオルガノシルセスキオキサン）が得られる。上記加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、得られたカチオン硬化性シリコーン樹脂を、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0089] （エポキシ化合物）

本発明の実施態様1では、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物を含む。本発明の硬化性組成物は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂に加えて、エポキシ化合物を含む場合、高い表面硬度を有し、可とう性及び加工性に優れた硬化物を形成できる。

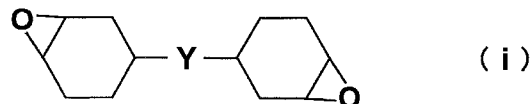
[0090] 上記エポキシ化合物としては、分子内に1以上のエポキシ基（オキシラン環）を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）、芳香族エポキシ化合物（芳香族エポキシ樹脂）、脂肪族エポキシ化合物（脂肪族エポキシ

シ樹脂)等が挙げられる。中でも、脂環式エポキシ化合物が好ましい。

[0091] 上記脂環式エポキシ化合物としては、分子内に1個以上の脂環と1個以上のエポキシ基とを有する公知乃至慣用の化合物が挙げられ、特に限定されないが、例えば、(1)分子内に脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基(「脂環エポキシ基」と称する)を有する化合物;(2)脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物;(3)分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物(グリシジルエーテル型エポキシ化合物)等が挙げられる。

[0092] 上記(1)分子内に脂環エポキシ基を有する化合物としては、公知乃至慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。中でも、上記脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましく、特に、下記式(i)で表される化合物が好ましい。

[化15]



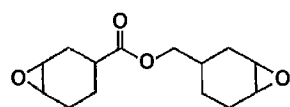
[0093] 上記式(i)中、Yは単結合又は連結基(1以上の原子を有する二価の基)を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基等が挙げられる。

[0094] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-

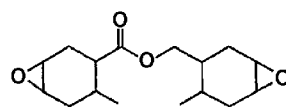
ーシクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

- [0095] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1－ブテニレン基、2－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2～8の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2～4のアルケニレン基である。
- [0096] 上記式（i）で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、3, 4, 3', 4'－ジエポキシビスシクロヘキサン、下記式（i－1）～（i－10）で表される化合物等が挙げられる。なお、下記式（i－5）、（i－7）中のl、mは、それぞれ1～30の整数を表す。下記式（i－5）中のR'は炭素数1～8のアルキレン基であり、中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式（i－9）、（i－10）中のn1～n6は、それぞれ1～30の整数を示す。また、上記式（i）で表される脂環式エポキシ化合物としては、その他、例えば、2, 2－ビス（3, 4－エポキシシクロヘキシル）プロパン、1, 2－ビス（3, 4－エポキシシクロヘキシル）エタン、2, 3－ビス（3, 4－エポキシシクロヘキシル）オキシラン、ビス（3, 4－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル等が挙げられる。

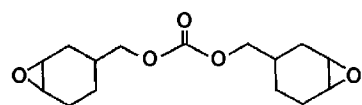
[化16]



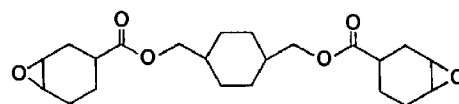
(i-1)



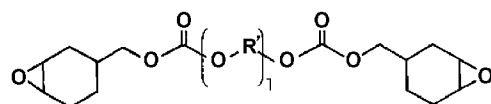
(i-2)



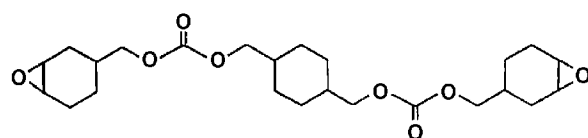
(i-3)



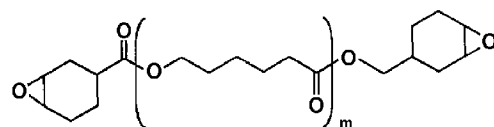
(i-4)



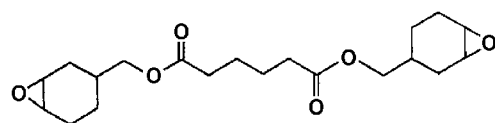
(i-5)



(i-6)

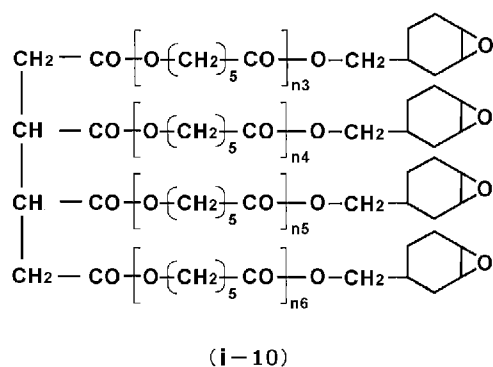
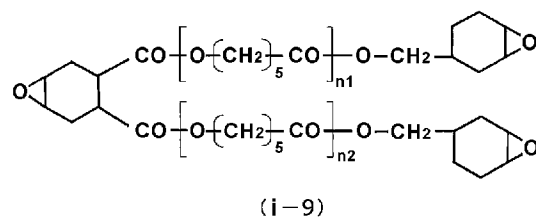


(i-7)



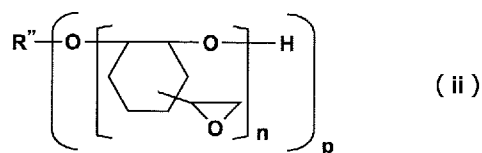
(i-8)

[化17]



[0097] 上述の(2)脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式(ii)で表される化合物等が挙げられる。

[化18]



[0098] 式(ii)中、R''は、p価のアルコールの構造式からp個の水酸基(—OH)を除いた基(p価の有機基)であり、p、nはそれぞれ自然数を表す。p価のアルコール[R''(OH)_p]としては、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノール等の多価アルコール(炭素数1~15のアルコール等)等が挙げられる。pは1~6が好ましく、nは1~30が好ましい。pが2以上の場合、それぞれの()内(外側の括弧内)の基におけるnは同一でもよく異なってもよい。上記式(ii)で表される化合物としては、具体的には、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物[例えば、商品名

「EHPE3150」（（株）ダイセル製）等」等が挙げられる。

[0099] 上述の（３）分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物としては、例えば、脂環式アルコール（特に、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルが挙げられる。より詳しくは、例えば、２，２ービス〔４ー（２，３ーエポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン、２，２ービス〔３，５ージメチルー４ー（２，３ーエポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン等のビスフェノールＡ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）；ビス〔o，oー（２，３ーエポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔o，pー（２，３ーエポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔p，pー（２，３ーエポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔３，５ージメチルー４ー（２，３ーエポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン等のビスフェノールＦ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＦ型エポキシ化合物）；水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；水素化フェノールノボラック型エポキシ化合物；水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールＡの水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；水素化ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水素化エポキシ化合物；下記芳香族エポキシ化合物の水素化エポキシ化合物等が挙げられる。

[0100] 上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール類〔例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、フルオレンビスフェノール等〕と、エピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；これらのエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を上記ビスフェノール類とさらに付加反応させることにより得られる高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール類〔例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等〕とアルデヒド〔例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド〕

ド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等]とを縮合反応させて得られる多価アルコール類を、さらにエピハロヒドリンと縮合反応させることにより得られるノボラック・アルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フルオレン環の9位に2つのフェノール骨格が結合し、かつこれらフェノール骨格のヒドロキシ基から水素原子を除いた酸素原子に、それぞれ、直接又はアルキレンオキシ基を介してグリシジル基が結合しているエポキシ化合物等が挙げられる。

[0101] 上記脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、 q 価の環状構造を有しないアルコール（ q は自然数である）のグリシジルエーテル；一価又は多価カルボン酸〔例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等〕のグリシジルエステル；エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油等の二重結合を有する油脂のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン等のポリオレフィン（ポリアルカジエンを含む）のエポキシ化物等が挙げられる。なお、上記 q 価の環状構造を有しないアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等の一価のアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の二価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等の三価以上の多価アルコール等が挙げられる。また、 q 価のアルコールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等であってもよい。

[0102] 上記エポキシ化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の全量 100 重量部に対して、0.5～1

00重量部が好ましく、より好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは5～50重量部である。上記エポキシ化合物の含有量を0.5重量部以上とすることにより、硬化物の表面硬度がより高くなり、可とう性及び加工性により優れる傾向がある。一方、上記エポキシ化合物の含有量を100重量部以下とすることにより、硬化物の耐擦傷性がより向上する傾向がある。

[0103] ((メタ) アクリル酸エステル系樹脂)

本発明の実施態様2では、水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する((メタ) アクリル酸エステル系樹脂を含む。上記((メタ) アクリル酸エステル系樹脂は、((メタ) アクリル酸エステル系樹脂の主鎖又は側鎖の一部に、水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する。

[0104] 上記((メタ) アクリル酸エステル系樹脂は、水酸基、又はカルボキシル基を有する場合、特に、硬化性組成物を硬化させてハードコート層としたときの表面硬度が向上する。また、((メタ) アクリル酸エステル系樹脂は、エポキシ基を有する場合、特に、硬化性組成物を硬化させてハードコート層とした場合の屈曲性が向上する。

[0105] 上記((メタ) アクリル酸エステル系樹脂を構成する((メタ) アクリル酸エステル(単量体)としては、例えば、((メタ) アクリル酸メチル、((メタ) アクリル酸エチル、((メタ) アクリル酸プロピル、((メタ) アクリル酸n-ブチル、((メタ) アクリル酸イソブチル、((メタ) アクリル酸ペンチル、((メタ) アクリル酸ヘキシル、((メタ) アクリル酸オクチル、((メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、((メタ) アクリル酸ノニル、((メタ) アクリル酸デシル、((メタ) アクリル酸ウンデシル、((メタ) アクリル酸テトラデシル、((メタ) アクリル酸ヘキサデシル等の((メタ) アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステルが挙げられる。なかでも、((メタ) アクリル酸C₁₋₁₂アルキルエステルが好ましく、((メタ) アクリル酸C₁₋₈アルキルエステルがより好ましい。

[0106] 上記((メタ) アクリル酸エステル系樹脂は、上記((メタ) アクリル酸エステルのみで構成されていてもよく、((メタ) アクリル酸エステルとその他の

単量体との共重合体であってもよい。その他の単量体としては、なかでも、窒素基含有単量体が好ましく、アクリロニトリル（AN）が特に好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル系樹脂は、1種を単独で使用することもでき、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0107] 上記（メタ）アクリル酸エステル系樹脂のGPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば、 $10 \times 10^4 \sim 20 \times 10^5$ 、好ましくは $15 \times 10^4 \sim 15 \times 10^5$ 、より好ましくは $20 \times 10^4 \sim 15 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $30 \times 10^4 \sim 10 \times 10^5$ である。

[0108] エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂である場合のエポキシ基としては、例えば、グリシジル基、グリシジリエーテル基、オキセタニル基、脂環式エポキシ基（例えば、エポキシシクロヘキシル基、エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン基）等を挙げられ、なかでもグリシジル基、グリシジリエーテル基が好ましい。グリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（単量体）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジلمチル（メタ）アクリレート、グリシジリエチル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート等を挙げられ、グリシジリエーテル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（単量体）としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートグリシジリエーテル、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジリエーテル等が挙げられる。また、脂環式エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（単量体）としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチリエーテル（メタ）アクリレート、2,3-エポキシシクロペンチルメチリエーテル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-9-イル（メタ）アクリレート、2-(3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-9-イルオキシ)エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの単量体（上記その他の単量体を含む）を公知慣用な重合方法で重合（共重合）したものを、上記エポキシ基を有

する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂として用いてもよい。

[0109] 水酸基を有する場合の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の水酸基価は、例えば $3 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であり、好ましくは $5 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であり、より好ましくは $10 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ である。上記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の酸価は、例えば $1 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $3 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ である。水酸基価や酸価が上記範囲であると、硬化物の表面硬度を高める効果が得られやすい。

[0110] エポキシ基を有する場合の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂のエポキシ価は、例えば $0.01 \sim 1 \text{ eq/kg}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ eq/kg}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.3 \text{ eq/kg}$ である。エポキシ価が上記範囲であると、硬化物の屈曲性を高める効果が得られやすい。

[0111] 水酸基を有する場合の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の市販品としては、例えば、商品名「SG-600 TEA」、「SG-790」等（以上、ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。カルボキシル基を有する場合の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の市販品としては、例えば、商品名「SG-280 EK23」、「SG-70L」、「SG-708-6」、「WS-023 EK30」等（以上、ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。水酸基とカルボキシル基の両方を有する場合の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の市販品としては、例えば、商品名「SG-70L」、「SG-708-6」、「WS-023 EK30」等（以上、ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。エポキシ基を有する場合の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の市販品としては、例えば、商品名「SG-P3」、「SG-80H」（以上、ナガセケムテックス（株）製）等が挙げられる。

[0112] 上記（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の含有量（配合量）は、カチオン硬化性シリコン樹脂 100 重量部に対して、例えば $0.1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $0.2 \sim 18$ 重量部、より好ましくは $0.3 \sim 15$ 重量部、さらに好ましくは $0.5 \sim 12$ 重量部、特に好ましくは $1.5 \sim 8$ 重量部、最も

好ましくは2～6重量部である。含有量が上記範囲であると、表面硬度や屈曲性を十分に高めることができる。

[0113] 水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の割合は、カチオン硬化性シリコーン樹脂100重量部に対して、例えば0.1～20重量部（好ましくは0.5～12重量部）である。また、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の割合は、カチオン硬化性シリコーン樹脂100重量部に対して、例えば0.1～20重量部（好ましくは0.5～12重量部）である。また、エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の割合は、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂100重量部に対して、例えば0.1～20重量部（好ましくは0.5～12重量部）である。

[0114] （レベリング剤）

本発明の硬化性組成物は、レベリング剤を必須成分として含む。本発明の硬化性組成物は、レベリング剤を含むことにより、本発明の硬化性組成物の表面張力を低下させることができ、また、硬化物の表面硬度が向上する。特に、レベリング剤を本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂と組み合わせて用いることにより、硬化物の表面を平滑化し、透明性、光沢等の外観、滑り性を向上することができる。さらに、特定のレベリング剤を用いることにより、硬化物の表面硬度、耐擦傷性がより向上し、配合割合を制御することによりさらに向上させることができる。

[0115] 上記レベリング剤としては、公知乃至慣用のレベリング剤（例えば、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加体等）を使用することができる。中でも、本発明の硬化性組成物の表面張力の低下性能により優れる観点から、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤が好ましい。

[0116] 上記シリコーン系レベリング剤としては、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン骨格を有するレベリング剤等が挙げられる。上記ポリオルガノシロキサン骨格としては、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂と同様に、M単位、D単位、T単位、Q単位で形成されたポリオルガノシロキサンが挙げられるが、通常はD単位で形成されたポリオルガノシロキサンが使用

される。ポリオルガノシロキサン中のケイ素原子（シロキサン結合を形成するケイ素原子）に結合した基としては、上記式（I）中のR^aとして例示及び説明された炭化水素基等が挙げられる。中でも、C₁₋₄アルキル基、アリール基が好ましく、より好ましくはメチル基、フェニル基、さらに好ましくはメチル基である。上記ケイ素原子に結合した基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。また、シロキサン単位の繰り返し数（重合度）は、特に限定されないが、2～3000が好ましく、より好ましくは3～2000、さらに好ましくは5～1000である。

[0117] 上記フッ素系レベリング剤としては、特に限定されないが、フルオロ脂肪族炭化水素骨格を有するレベリング剤等が挙げられる。上記フルオロ脂肪族炭化水素骨格としては、特に限定されないが、例えば、フルオロメタン、フルオロエタン、フルオロプロパン、フルオロイソプロパン、フルオロブタン、フルオロイソブタン、フルオロ ι -ブタン、フルオロペンタン、フルオロヘキサン等のフルオロC₁₋₁₀アルカン等が挙げられる。

[0118] 上記フルオロ脂肪族炭化水素骨格は、少なくとも一部の水素原子がフッ素原子に置換されていればよいが、硬化物の耐擦傷性、滑り性、及び防汚性を向上できる観点から、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロ脂肪族炭化水素骨格であることが好ましい。

[0119] また、上記フルオロ脂肪族炭化水素骨格は、エーテル結合を介した繰り返し単位であるポリフルオロアルキレンエーテル骨格を形成していてもよい。繰り返し単位としてのフルオロ脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、フルオロメチレン、フルオロエチレン、フルオロプロピレン、フルオロイソプロピレン等のフルオロC₁₋₄アルキレン基が挙げられる。上記フルオロ脂肪族炭化水素基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。フルオロアルキレンエーテル単位の繰り返し数（重合度）は、特に限定されないが、10～3000が好ましく、より好ましくは30～1000、さらに好ましくは50～500である。

[0120] 上記レベリング剤は、各種の機能性を付与する観点から、加水分解縮合性

基、エポキシ基と反応性を有する基、ラジカル重合性基、ポリエーテル基、ポリエステル基、ポリウレタン基等の機能性官能基を有していてもよい。また、シリコン系レベリング剤がフルオロ脂肪族炭化水素基を有していてもよく、フッ素系レベリング剤がポリオルガノシロキサン基を有していてもよい。

[0121] 上記加水分解縮合性基としては、例えば、ヒドロキシシリル基；トリクロロシリル基等のトリハロシリル基；ジクロロメチルシリル基等のジハロ C_{1-4} アルキルシリル基；ジクロロフェニルシリル基等のジハロアリールシリル基；クロロジメチルシリル基等のハロジ C_{1-4} アルキルシリル基；トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等のトリ C_{1-4} アルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基等のジ C_{1-4} アルコキシ C_{1-4} アルキルシリル基；ジメトキシフェニル基、ジエトキシフェニルシリル基等のジ C_{1-4} アルコキシアリールシリル基；メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基等の C_{1-4} アルコキシジ C_{1-4} アルキルシリル基；メトキシジフェニルシリル基、エトキシジフェニルシリル基等の C_{1-4} アルコキシジアリールシリル基；メトキシメチルフェニルシリル基、エトキシメチルフェニルシリル基等の C_{1-4} アルコキシ C_{1-4} アルキルアリールシリル基等が挙げられる。中でも、本発明のカチオン硬化性シリコン樹脂との反応性の観点から、トリ C_{1-4} アルコキシシリル基が好ましい。

[0122] 上記エポキシ基と反応性を有する基としては、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基（例えば、無水マレイン酸基等）、イソシアネート基等が挙げられる。中でも、本発明のカチオン硬化性シリコン樹脂及びエポキシ化合物との反応性の観点から、ヒドロキシ基、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基が好ましく、取り扱い性や入手容易性の観点から、より好ましくはヒドロキシ基である。

[0123] 上記ラジカル重合性基としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基等が挙げられる。中でも、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。

- [0124] 上記ポリエーテル基としては、例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン基等のポリオキシC₂₋₄アルキレン基等が挙げられる。中でも、ポリオキシC₂₋₃アルキレン基が好ましく、より好ましくはポリオキシエチレン基である。上記ポリエーテル基におけるオキシアルキレン基の繰り返し数（付加モル数）は、特に限定されないが、2～1000が好ましく、より好ましくは3～100、さらに好ましくは5～50である。
- [0125] 上記ポリエステル基としては、例えば、ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸やアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸等）とジオール（例えば、エチレングリコール等の脂肪族ジオール等）との反応により形成されるポリエステル基、環状ポリエステル（例えば、カプロラクトン等のラクトン類）の開環重合により形成されるポリエステル基等が挙げられる。
- [0126] 上記ポリウレタン基としては、例えば、公知乃至慣用のポリエステル型ポリウレタン基、ポリエーテル型ポリウレタン基等が挙げられる。
- [0127] 上記機能性官能基は、ポリオルガノシロキサン骨格又はフルオロ脂肪族炭化水素骨格に直接結合されていてもよいし、連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、又はこれらの2以上を組み合わせた基等）を介して導入されていてもよい。
- [0128] 上記機能性官能基の中でも、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂と反応して硬化物の表面硬度をより向上させることができる観点から、加水分解縮合性基、エポキシ基と反応性を有する基が好ましく、より好ましくはエポキシ基と反応性を有する基、さらに好ましくはヒドロキシ基である。
- [0129] 上記ヒドロキシ基は、（ポリ）オキシアルキレン基の末端ヒドロキシ基であってもよい。このようなヒドロキシ基を有するレベリング剤としては、例えば、ポリオルガノシロキサン骨格の側鎖に（ポリ）オキシC₂₋₃アルキレン基が導入されたシリコーン系レベリング剤、（ポリ）オキシC₂₋₃アルキレン骨格の側鎖にフルオロ脂肪族炭化水素基が導入されたフッ素系レベリング剤等が

挙げられる。

[0130] 上記ヒドロキシ基を有するシリコン系レベリング剤としては、ポリオルガノシロキサン骨格の主鎖又は側鎖にポリエーテル基を導入したポリエーテル変性ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノシロキサン骨格の主鎖又は側鎖にポリエステル基を導入したポリエステル変性ポリオルガノシロキサン、(メタ)アクリル系樹脂にポリオルガノシロキサンを導入したシリコン変性(メタ)アクリル系樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系レベリング剤において、ヒドロキシ基は、ポリオルガノシロキサン骨格を有していてもよく、ポリエーテル基、ポリエステル基、(メタ)アクリロイルオキシ基を有していてもよい。このようなレベリング剤としては、「BYK-370」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」(以上、ビックケミー・ジャパン(株)製)等が市販品として挙げられる。

[0131] 上記シリコン系レベリング剤としては、市販のシリコン系レベリング剤を使用できる。市販のシリコン系レベリング剤としては、例えば、商品名「BYK-300」、「BYK-301/302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、「BYK-315」、「BYK-313」、「BYK-320」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345/346」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-3550」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」(以上、ビックケミー・ジャパン(株)製)；商品名「ACFS 180」、「ACFS 360」、「ACS 20」(以上、Algin Chemie製)；商品名「ポリフローKL-400X」、「ポリフロー

KL-400HF」、「ポリフロ-401」、「ポリフロ-402」、「ポリフロ-403」、「ポリフロ-404」（以上、共栄社化学（株）製）；商品名「KP-323」、「KP-326」、「KP-341」、「KP-104」、「KP-110」、「KP-112」（以上、信越化学工業（株）製）；商品名「LP-7001」、「LP-7002」、「8032 ADDITIVE」、「57 ADDITIVE」、「L-7604」、「FZ-2110」、「FZ-2105」、「67 ADDITIVE」、「8618 ADDITIVE」、「3 ADDITIVE」、「56 ADDITIVE」（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）等が挙げられる。

- [0132] 上記フッ素系レベリング剤としては、市販のフッ素系レベリング剤を使用できる。市販のフッ素系レベリング剤としては、例えば、商品名「オプツール DSX」、「オプツール DAC-HP」（ダイキン工業（株）製）；商品名「サーフロン S-242」、「サーフロン S-243」、「サーフロン S-420」、「サーフロン S-611」、「サーフロン S-651」、「サーフロン S-386」（AGCセイミケミカル（株）製）；商品名「BYK-340」（ビツケミー・ジャパン（株）製）；商品名「AC 110a」、「AC 100a」（以上、Algin Chemie製）；商品名「メガファックF-114」、「メガファックF-410」、「メガファックF-444」、「メガファックEXP TP-2066」、「メガファックF-430」、「メガファックF-472SF」、「メガファックF-477」、「メガファックF-552」、「メガファックF-553」、「メガファックF-554」、「メガファックF-555」、「メガファックR-94」、「メガファックRS-72-K」、「メガファックRS-75」、「メガファックF-556」、「メガファックEXP TF-1367」、「メガファックEXP TF-1437」、「メガファックF-558」、「メガファックEXP TF-1537」（以上、DIC（株）製）；商品名「FC-4430」、「FC-4432」（以上、住友スリーエ

ム（株）製）；商品名「フタージェント 100」、「フタージェント 100C」、「フタージェント 110」、「フタージェント 150」、「フタージェント 150CH」、「フタージェント A-K」、「フタージェント 501」、「フタージェント 250」、「フタージェント 251」、「フタージェント 222F」、「フタージェント 208G」、「フタージェント 300」、「フタージェント 310」、「フタージェント 400SW」（以上、（株）ネオス製）；商品名「PF-136A」、「PF-156A」、「PF-151N」、「PF-636」、「PF-6320」、「PF-656」、「PF-6520」、「PF-651」、「PF-652」、「PF-3320」（以上、北村化学産業（株）製）等が挙げられる。

[0133] 上記レベリング剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、例えば、2種以上のシリコン系レベリング剤、2種以上のフッ素系レベリング剤、シリコン系レベリング剤とフッ素系レベリング剤との組み合わせ等が挙げられる。

[0134] 上記レベリング剤としては、中でも、硬化物の表面の自由エネルギーがより低くなり、硬化物の表面の平滑性がより向上する観点から、フッ素系レベリング剤が好ましく、より好ましくはポリエーテル基（特に、ポリオキシエチレン基）を有するフッ素系レベリング剤である。

[0135] 上記レベリング剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本発明のカチオン硬化性シリコン樹脂の全量100重量部に対して、0.001～20重量部（0.01～20重量部）が好ましく、より好ましくは0.005～10重量部、さらに好ましくは0.01～5重量部、特に好ましくは0.025～2重量部である。上記レベリング剤の含有量を0.001重量部以上とすることにより、硬化物の表面の平滑性がより向上する傾向がある。一方、上記レベリング剤の含有量を20重量部以下とすることにより、硬化物の表面硬度がより向上する傾向がある。また、上記レベリング剤の含有量を上記範囲内とすることにより、従来はレベリング剤の機能として想定され

ていなかった、硬化物の表面硬度がより向上する傾向がある。

[0136] 特にシリコン系レベリング剤の割合は、カチオン硬化性シリコン樹脂 100 重量部に対して、例えば 0.01～10 重量部、好ましくは 0.05～5 重量部、より好ましくは 0.1～3 重量部、さらに好ましくは 0.2～2 重量部、特に好ましくは 0.3～1.5 重量部である。また、ヒドロキシル基を有するシリコン系レベリング剤の割合は、カチオン硬化性シリコン樹脂 100 重量部に対して、例えば 0.01～5 重量部、好ましくは 0.05～4 重量部、より好ましくは 0.1～3 重量部、さらに好ましくは 0.2～2 重量部、特に好ましくは 0.3～1.5 重量部である。

[0137] レベリング剤が、ヒドロキシル基を有するシリコン系レベリング剤である場合、レベリング剤の割合は、カチオン硬化性シリコン樹脂 100 重量部に対して、例えば 0.01～5 重量部（好ましくは 0.1～3 重量部）である。

[0138] 特にフッ素系レベリング剤の割合は、カチオン硬化性シリコン樹脂 100 重量部に対して、例えば 0.05～5 重量部、好ましくは 0.1～3 重量部、より好ましくは 0.15～2 重量部、さらに好ましくは 0.2～1 重量部、特に好ましくは 0.3～0.8 重量部である。レベリング剤の割合をこれらの範囲に調整すると、硬化物の表面平滑性を向上できるだけでなく、従来はレベリング剤の機能として想定されていなかった硬化物の表面硬度も向上できる。

[0139] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、本発明のカチオン硬化性シリコン樹脂、及びレベリング剤を必須成分として含む硬化性組成物（硬化性樹脂組成物）である。後述のように、本発明の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒（特に光カチオン重合開始剤）や表面調整剤あるいは表面改質剤等のその他の成分を含んでいてもよい。

[0140] 本発明の硬化性組成物において本発明のカチオン硬化性シリコン樹脂は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせる

こともできる。

[0141] 本発明の硬化性組成物における本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の含有量（配合量）は、特に限定されないが、溶媒を除く硬化性組成物の全量（100重量%）に対して、50重量%以上、100重量%未満が好ましく、より好ましくは60～99重量%、さらに好ましくは65～95重量%、特に好ましくは70～95重量%、最も好ましくは80～95重量%である。本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の含有量を50重量%以上とすることにより、硬化物の表面硬度や基材等との密着性がより向上する傾向がある。一方、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の含有量を100重量%未満とすることにより、エポキシ化合物及びレベリング剤を含有させることができ、硬化物の表面硬度、可とう性及び加工性がより向上する傾向がある。また、硬化触媒を含有させることができ、これにより硬化性組成物の硬化をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0142] 本発明の硬化性組成物に含まれるカチオン硬化性化合物の全量（100重量%）に対する本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の割合は、特に限定されないが、50～99重量%が好ましく、より好ましくは60～98重量%、さらに好ましくは65～95重量%、特に好ましくは70～95重量%、最も好ましくは80～95重量%である。本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂の含有量を50重量%以上とすることにより、硬化物の表面硬度や基材等との密着性がより向上する傾向がある。

[0143] 本発明の硬化性組成物におけるエポキシ化合物を含む場合の本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂とエポキシ化合物の合計の含有量（配合量）は、特に限定されないが、溶媒を除く硬化性組成物の全量（100重量%）に対して、70重量%以上、100重量%未満が好ましく、より好ましくは80～99.9重量%、さらに好ましくは90～99重量%である。上記合計の含有量を70重量%以上とすることにより、硬化物の表面硬度がより向上し、可とう性及び加工性により優れる傾向がある。一方、上記合計の含有量を100重量%未満とすることにより、硬化触媒を含有させることができ、こ

れにより硬化性組成物の硬化をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0144] 本発明の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒を含むことが好ましい。中でも、よりタックフリーとなるまでの硬化時間が短縮できる点で、硬化触媒として光カチオン重合開始剤を含むことが特に好ましい。

[0145] 上記硬化触媒は、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂、エポキシ化合物等のカチオン硬化性化合物のカチオン重合反応を開始乃至促進することができる化合物である。上記硬化触媒としては、特に限定されないが、例えば、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）、熱カチオン重合開始剤（熱酸発生剤）等の重合開始剤が挙げられる。

[0146] 上記光カチオン重合開始剤としては、公知乃至慣用の光カチオン重合開始剤を使用することができ、例えば、スルホニウム塩（スルホニウムイオンとアニオンとの塩）、ヨードニウム塩（ヨードニウムイオンとアニオンとの塩）、セレンニウム塩（セレンニウムイオンとアニオンとの塩）、アンモニウム塩（アンモニウムイオンとアニオンとの塩）、ホスホニウム塩（ホスホニウムイオンとアニオンとの塩）、遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。中でも、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂及びエポキシ化合物との反応性を向上でき、硬化物の表面硬度をより向上できる観点から、酸性度の高い光カチオン重合開始剤、例えばスルホニウム塩が好ましい。

[0147] 上記スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウム塩、トリ-p-トリルスルホニウム塩、トリ-o-トリルスルホニウム塩、トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム塩、1-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、2-ナフチルジフェニルスルホニウム塩、トリス（4-フルオロフェニル）スルホニウム塩、トリ-1-ナフチルスルホニウム塩、トリ-2-ナフチルスルホニウム塩、トリス（4-ヒドロキシフェニル）スルホニウム塩、ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウム塩、4-（p-トリルチオ）フェニルジ-（p-フェニル）スルホニウム塩等のトリ

アリールスルホニウム塩；ジフェニルフェナシルスルホニウム塩、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム塩、ジフェニルベンジルスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩等のジアリールスルホニウム塩；フェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩等のモノアリールスルホニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウム塩、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム塩、ジメチルベンジルスルホニウム塩等のトリアルキルスルホニウム塩等が挙げられる。中でも、トリアリールスルホニウム塩が好ましい。

[0148] 上記ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩としては、例えば、商品名「CPI-101A」(サンアプロ(株)製、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート50%炭酸プロピレン溶液)、商品名「CPI-100P」(サンアプロ(株)製、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロホスファート50%炭酸プロピレン溶液)等の市販品を使用できる。

[0149] 上記ヨードニウム塩としては、例えば、商品名「UV9380C」(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、ビス(4-ードデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート45%アルキルグリシジルエーテル溶液)、商品名「RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074」(ローディア・ジャパン(株)製、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート・[(1-メチルエチル)フェニル](メチルフェニル)ヨードニウム)、商品名「WPI-124」(和光純薬工業(株)製)、ジフェニルヨードニウム塩、ジ-p-トリルヨードニウム塩、ビス(4-ードデシルフェニル)ヨードニウム塩、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウム塩等が挙げられる。

[0150] 上記セレンニウム塩としては、例えば、トリフェニルセレンニウム塩、トリ-p-トリルセレンニウム塩、トリ-ortho-トリルセレンニウム塩、トリス(4-メ

トキシフェニル) セレニウム塩、1-ナフチルジフェニルセレニウム塩等のトリアリールセレニウム塩；ジフェニルフェナシルセレニウム塩、ジフェニルベンジルセレニウム塩、ジフェニルメチルセレニウム塩等のジアリールセレニウム塩；フェニルメチルベンジルセレニウム塩等のモノアリールセレニウム塩；ジメチルフェナシルセレニウム塩等のトリアルキルセレニウム塩等が挙げられる。

[0151] 上記アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩、エチルトリメチルアンモニウム塩、ジエチルジメチルアンモニウム塩、トリエチルメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリメチルー*n*-プロピルアンモニウム塩、トリメチルー*n*-ブチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム塩；N, N-ジメチルピロリジウム塩、N-エチルーN-メチルピロリジウム塩等のピロリジウム塩；N, N'-ジメチルイミダゾリニウム塩、N, N'-ジエチルイミダゾリニウム塩等のイミダゾリニウム塩；N, N'-ジメチルテトラヒドロピリミジウム塩、N, N'-ジエチルテトラヒドロピリミジウム塩等のテトラヒドロピリミジウム塩；N, N-ジメチルモルホリニウム塩、N, N-ジエチルモルホリニウム塩等のモルホリニウム塩；N, N-ジメチルピペリジニウム塩、N, N-ジエチルピペリジニウム塩等のピペリジニウム塩；N-メチルピリジニウム塩、N-エチルピリジニウム塩等のピリジニウム塩；N, N'-ジメチルイミダゾリニウム塩等のイミダゾリニウム塩；N-メチルキノリウム塩等のキノリウム塩；N-メチルイソキノリウム塩等のイソキノリウム塩；ベンジルベンゾチアゾニウム塩等のチアゾニウム塩；ベンジルアクリジウム塩等のアクリジウム塩等が挙げられる。

[0152] 上記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム塩、テトラ-*p*-トリルホスホニウム塩、テトラキス(2-メトキシフェニル)ホスホニウム塩等のテトラアリールホスホニウム塩；トリフェニルベンジルホスホニウム塩等のトリアリールホスホニウム塩；トリエチルベンジルホスホニウム塩、トリブチルベンジルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウ

ム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリエチルフェナシルホスホニウム塩等のテトラアルキルホスホニウム塩等が挙げられる。

[0153] 上記遷移金属錯体イオンの塩としては、例えば、(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -トルエン) Cr^+ 、(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -キシレン) Cr^+ 等のクロム錯体カチオンの塩；(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -トルエン) Fe^+ 、(η^5 -シクロペンタジエニル) (η^6 -キシレン) Fe^+ 等の鉄錯体カチオンの塩等が挙げられる。

[0154] 上述の塩を構成するアニオンとしては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、スルホン酸アニオン（トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン等）、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン化スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、アルミン酸イオン、ヘキサフルオロビスマス酸イオン、カルボン酸イオン、アリールホウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。中でも、溶解性の観点から、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 等のフッ化アルキルフルオロリン酸イオンが好ましい。

[0155] 上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレノイオン錯体、第4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。中でも、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂及びエポキシ化合物との反応性を向上でき、硬化物の表面硬度をより向上できる観点から、酸性度の高い熱カチオン重合開始剤、例えばアリールスルホニウム塩が好ましい。また、上述の塩を構成するアニオンとしては、光カチオン重合開始剤におけるアニオンと同様のものが挙げられる。

[0156] 上記アリールスルホニウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモ

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

[0157] なお、本発明の硬化性組成物において硬化触媒は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせることもできる。

[0158] 本発明の硬化性組成物における上記硬化触媒の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂１００重量部に対して、０．０１～１０重量部が好ましく、より好ましくは０．０５～５重量部、さらに好ましくは０．１～３重量部、さらに好ましくは０．３～２．７重量部、特に好ましくは０．５～２．５重量部である。硬化触媒の含有量を０．０１重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物の表面硬度や基材等との密着性がより向上する傾向がある。一方、硬化触媒の含有量を１０重量部以下とすることにより、硬化物の可とう性及び加工性がより向上したり、硬化性組成物の保存性がいっそう向上したり、硬化物の着色が抑制される傾向がある。

[0159] 本発明の硬化性組成物は、さらに、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂、エポキシ化合物、及び（メタ）アクリル酸エステル系樹脂以外のカチオン硬化性化合物（「その他のカチオン硬化性化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他のカチオン硬化性化合物としては、公知乃至慣用のカチオン硬化性化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。なお、本

発明の硬化性組成物においてその他のカチオン硬化性化合物は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0160] 上記オキセタン化合物としては、分子内に1以上のオキセタン環を有する公知乃至慣用の化合物が挙げられ、特に限定されないが、例えば、3, 3-ビス(ビニルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチル-3-(ヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(クロロメチル)オキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、ビス{[1-エチル(3-オキセタニル)]メチル}エーテル、4, 4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ビスクロヘキシル、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]シクロヘキサン、1, 4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン、キシリレンビスオキセタン、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタン、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン等が挙げられる。

[0161] 上記ビニルエーテル化合物としては、分子内に1以上のビニルエーテル基を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(エチレングリコールモノビニルエーテル)、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、1-メチル-3-

ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-メチル-2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールモノビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 8-オクタンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、p-キシレングリコールモノビニルエーテル、p-キシレングリコールジビニルエーテル、m-キシレングリコールモノビニルエーテル、m-キシレングリコールジビニルエーテル、o-キシレングリコールモノビニルエーテル、o-キシレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノビニルエーテル、ペンタエチレングリコールジビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノビニルエーテル、オリゴエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラプロピレングリコールジビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールジビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールモノビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコー

ルジビニルエーテル、イソソルバイドジビニルエーテル、オキサノルボルネンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキノンジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、ヒドロキシオキサノルボルナンメタノールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等が挙げられる。

[0162] 本発明の硬化性組成物におけるその他のカチオン硬化性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、カチオン硬化性化合物の総量（100重量％）に対して、50重量％以下（例えば、0～50重量％）が好ましく、より好ましくは30重量％以下（例えば、0～30重量％）、さらに好ましくは10重量％以下である。その他のカチオン硬化性化合物の含有量を50重量％以下（特に10重量％以下）とすることにより、硬化物の耐擦傷性がより向上する傾向がある。一方、その他のカチオン硬化性化合物の含有量を10重量％以上とすることにより、硬化性組成物や硬化物に対して所望の性能（例えば、硬化性組成物に対する速硬化性や粘度調整等）を付与することができる場合がある。

[0163] 本発明の硬化性組成物は、さらに、その他任意の成分として、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；シリコーン樹脂

、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、硬化剤（アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等）、硬化助剤、硬化促進剤（イミダゾール類、アルカリ金属又はアルカリ土類金属アルコキシド、ホスフィン類、アミド化合物、ルイス酸錯体化合物、硫黄化合物、ホウ素化合物、縮合性有機金属化合物等）、溶剤（水、有機溶剤等）、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤、重金属不活性化剤等）、難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤等）、難燃助剤、補強材（他の充填剤等）、核剤、カップリング剤（シランカップリング剤等）、滑剤、ワックス、可塑剤、離型剤、耐衝撃改良剤、色相改良剤、透明化剤、レオロジー調整剤（流動性改良剤等）、加工性改良剤、着色剤（染料、顔料等）、帯電防止剤、分散剤、表面調整剤（ワキ防止剤等）、表面改質剤（スリップ剤等）、艶消し剤、消泡剤、抑泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、光増感剤、発泡剤等の慣用の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。上記添加剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂100重量部に対して、100重量部以下が好ましく、より好ましくは30重量部以下（例えば、0.01～30重量部）、さらに好ましくは10重量部以下（例えば、0.1～10重量部）である。

[0164] 上記有機溶媒としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン等）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、ジクロロエタン等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル等）、アルコール類（エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、セロソルブアセテート類、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）等が挙げられる。

[0165] 本発明の硬化性組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を室温で又は必要に応じて加熱しながら攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する１液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた２以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、２液系）の組成物として使用することもできる。

[0166] 本発明の硬化性組成物が溶剤を含有する場合、溶剤以外の成分の割合は、特に限定されないが、１０～９５重量％が好ましく、より好ましくは３０～９０重量％、さらに好ましくは５０～８０重量％である。

[0167] 本発明の硬化性組成物は、特に限定されないが、常温（約２５℃）で液体であることが好ましい。より具体的には、本発明の硬化性組成物は、溶媒２０％に希釈した液〔特に、メチルイソブチルケトンの割合が２０重量％である硬化性組成物（溶液）〕の２５℃における粘度は、例えば３００～２００００ｍＰａ・ｓ、好ましくは５００～１００００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０００～８０００ｍＰａ・ｓである。上記粘度を３００ｍＰａ・ｓ以上とすることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度を２００００ｍＰａ・ｓ以下とすることにより、硬化性組成物の調製や取り扱いが容易となり、また、硬化物中に気泡が残存しにくくなる傾向がある。なお、本発明の硬化性組成物の粘度は、粘度計（商品名「ＭＣＲ３０１」、アントンパール社製）を用いて、振り角５％、周波数０．１～１００（１／ｓ）、温度：２５℃の条件で測定される。

[0168] [硬化物]

本発明の硬化性組成物におけるカチオン硬化性化合物（本発明のカチオン硬化性シリコーン樹脂、エポキシ化合物等）の重合反応を進行させることにより、該硬化性組成物を硬化させることができ、硬化物（「本発明の硬化物」と称する場合がある）を得ることができる。硬化の方法は、周知の方法より適宜選択でき、特に限定されないが、例えば、活性エネルギー線の照射、及び／又は、加熱する方法が挙げられる。上記活性エネルギー線としては、

例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等のいずれを使用することもできる。中でも、取り扱い性に優れる点で、紫外線が好ましい。

[0169] 本発明の硬化性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させる際の条件（活性エネルギー線の照射条件等）は、照射する活性エネルギー線の種類やエネルギー、硬化物の形状やサイズ等に応じて適宜調整することができ、特に限定されないが、紫外線を照射する場合には、例えば $1 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度（好ましくは $50 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $70 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $100 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）とすることが好ましい。さらに、後述の二次元状部材又は三次元状部材への密着性を向上させる場合、 $300 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $500 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。なお、活性エネルギー線の照射には、例えば、Deep UVランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ、ハロゲンランプ、レーザー（例えば、ヘリウムカドミウムレーザー、エキシマーレーザー等）等を使用することができる。活性エネルギー線の照射後には、さらに加熱処理（アニール、エージング）を施してさらに硬化反応を進行させることができる。

[0170] 電子線を照射して硬化させる際の照射量としては、特に限定されないが、 $1 \sim 200 \text{ kGy}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 150 \text{ kGy}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ kGy}$ 、特に好ましくは $20 \sim 80 \text{ kGy}$ である。加速電圧は、特に限定されないが、 $10 \sim 1000 \text{ kV}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 500 \text{ kV}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 300 \text{ kV}$ である。

[0171] 一方、本発明の硬化性組成物を加熱により硬化させる際の条件は、特に限定されないが、例えば、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 190^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $60 \sim 180^\circ\text{C}$ である。硬化時間は適宜設定可能である。

[0172] 本発明の硬化性組成物は上述のように、硬化させることによって、高い表

面硬度を有し、可とう性及び加工性に優れた硬化物を形成できる。従って、本発明の硬化性組成物は、特に、ハードコートフィルムにおけるハードコート層を形成するための「ハードコート層形成用硬化性組成物」（「ハードコート液」や「ハードコート剤」等と称される場合がある）として特に好ましく使用できる。本発明の硬化性組成物をハードコート層形成用硬化性組成物として用い、該組成物より形成されたハードコート層を有するハードコートフィルムは、高硬度を維持しながら、可とう性を有し、ロールトゥロールでの製造や加工が可能である。なお、本明細書では、本発明の硬化性組成物により形成された上記ハードコート層を、「本発明のハードコート層」と称する場合がある。

[0173] [成形体]

本発明のハードコート層（即ち、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られた硬化物で形成されたハードコート層）を少なくとも有する成形体を、「本発明の成形体」と称する場合がある。本発明の成形体は、本発明のハードコート層のみから形成されていてもよいし、部材の表面に本発明のハードコート層が積層された成形体であってもよい。

[0174] 本発明の成形体が部材の表面に本発明のハードコート層が積層された成形体である場合、上記部材は、二次元状部材、三次元状部材のいずれであってもよい。上記二次元状部材及び上記三次元状部材に用いられる材料としては、特に限定されず、各種の公知乃至慣用の有機材料及び無機材料が使用できる。上記二次元状部材としては、例えば、フィルム状又はシート状の基材等が挙げられる。上記三次元状部材の形状は、特に限定されず、例えば、本発明の硬化性組成物は塗布性に優れ、均一な厚みのハードコート層を形成しやすいため、複雑な形状を有する三次元状部材であってもよい。

[0175] 本発明の成形体の中でも、本発明のハードコート層を有するフィルムを、「本発明のハードコートフィルム」と称する場合がある。即ち、本発明のハードコートフィルムは、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られた硬化物で形成されたハードコート層を少なくとも有するフィルムである。本発明の

ハードコートフィルムは、本発明のハードコート層のみから形成されていてもよいし、基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された本発明のハードコート層とを有するフィルムであってもよい。

[0176] 本発明のハードコートフィルムが本発明のハードコート層のみから形成されている場合、本発明のハードコートフィルムとして、ガラスの代替品として使用されてもよい。上記ハードコートフィルムの厚みは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ 以上（例えば、 $10\sim1000\mu\text{m}$ ）が好ましく、より好ましくは $100\sim900\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $200\sim800\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\sim700\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $400\sim600\mu\text{m}$ である。

[0177] 本発明のハードコートフィルムが、基材と、該基材の少なくとも一方の表面に形成された本発明のハードコート層を有するフィルムである場合、本発明のハードコート層は、基材の一方の表面（片面）のみに形成されていてもよいし、両方の表面（両面）に形成されていてもよい。また、本発明のハードコート層は、上記基材のそれぞれの表面において、一部のみに形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。

[0178] 上記基材は、本発明のハードコートフィルムの基材であって、本発明のハードコート層以外を構成する部分をいう。上記基材としては、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材、紙基材、木基材（木製基材）、表面が塗装表面である基材等の公知乃至慣用の基材を用いることができ、特に限定されない。中でも、プラスチック基材（プラスチック材料により構成された基材）が好ましい。

[0179] 上記プラスチック基材を構成するプラスチック材料は、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル；ポリイミド；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリビニルアルコール；ポリスルホン；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンオキサイド；ポリフェ

ニレンサルファイド；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ノルボルネン系モノマーの単独重合体（付加重合体や開環重合体等）、ノルボルネンとエチレンの共重合体等のノルボルネン系モノマーとオレフィン系モノマーの共重合体（付加重合体や開環重合体等の環状オレフィンコポリマー等）、これらの誘導体等の環状ポリオレフィン；ビニル系重合体（例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルースチレンーブタジエン樹脂（ABS樹脂）等）；ビニリデン系重合体（例えば、ポリ塩化ビニリデン等）；トリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系樹脂；セルロースエステル系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ユリア樹脂；マレイミド樹脂；シリコーン；フッ素樹脂等の各種プラスチック材料が挙げられる。なお、上記プラスチック基材は、1種のためのプラスチック材料により構成されたものであってもよいし、2種以上のプラスチック材料により構成されたものであってもよい。

[0180] 中でも、上記プラスチック基材としては、透明性に優れた本発明のハードコートフィルムを得ることを目的とする場合には、透明性に優れた基材（透明基材）を用いることが好ましく、より好ましくはポリエステルフィルム（特に、PET、PBT、PEN）、環状ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム（特に、ビスフェノールA型ポリカーボネート）、TACフィルム、PMMAフィルムである。本発明のハードコート層の少なくとも一方の面に積層された透明基材層を有することが好ましい。

[0181] 上記プラスチック基材は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定剤、結晶核剤、難燃剤、難燃助剤、充填剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤、補強剤、分散剤、帯電防止剤、発泡剤、抗菌剤等のその他の添加剤を含んでいてもよい。なお、添加剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0182] 上記プラスチック基材は、単層の構成を有していてもよいし、多層（積層）の構成を有していてもよく、その構成（構造）は特に限定されない。例え

ば、上記プラスチック基材は、プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に本発明のハードコート層以外の層（「その他の層」と称する場合がある）が形成された、「プラスチックフィルム／その他の層」又は「その他の層／プラスチックフィルム／その他の層」等の積層構成を有するプラスチック基材であってもよい。上記その他の層としては、例えば、本発明のハードコート層以外のハードコート層、接着剤や粘着剤で形成されたアンカーコート層等が挙げられる。なお、上記その他の層を構成する材料としては、例えば、上述のプラスチック材料等が挙げられる。

[0183] 上記プラスチック基材の表面の一部又は全部には、ハードコート層との接着性を向上させる等の目的で、粗化处理、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理（サンドマット処理）、放電処理（例えば、コロナ放電処理やグロー放電処理等）、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理、シランカップリング剤処理等の公知乃至慣用の表面処理が施されていてもよい。中でも、コロナ放電処理が好ましい。なお、上記プラスチック基材は、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルム（一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム等）であってもよい。

[0184] 上記プラスチック基材は、例えば、上述のプラスチック材料をフィルム状に成形してプラスチック基材（プラスチックフィルム）とする方法、必要に応じてさらに上記プラスチックフィルムに対して適宜な層（例えば、上記その他の層等）を形成したり、適宜な表面処理を施す方法等の、公知乃至慣用の方法により製造することができる。なお、上記プラスチック基材としては、市販品を使用することもできる。

[0185] 上記基材の厚みは、特に限定されないが、例えば、 $0.01 \sim 100000 \mu\text{m}$ の範囲から適宜選択することができ、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上（例えば、 $1 \sim 100000 \mu\text{m}$ ）、より好ましくは $20 \sim 10000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。上記基材が透明基材である場合、透明基材の厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、より好

ましくは20～250 μm 、さらに好ましくは40～200 μm 、特に好ましくは50～150 μm である。

[0186] 本発明の成形体において、上記部材が二次元状部材である場合の本発明のハードコート層の厚み（二次元状部材の両面に本発明のハードコート層を有する場合は、それぞれのハードコート層の厚み）は、特に限定されないが、0.1～1000 μm が好ましく、より好ましくは1～500 μm 、さらに好ましくは3～200 μm 、特に好ましくは5～100 μm である。特に、本発明のハードコート層は、薄い場合（例えば、厚み5 μm 以下の場合）であっても、表面の高硬度を維持すること（例えば、鉛筆硬度をH以上とすること）が可能である。また、厚い場合（例えば、厚み50 μm 以上の場合）であっても、硬化収縮等に起因するクラック発生等の不具合が生じにくいため、厚膜化によって鉛筆硬度を著しく高めること（例えば、鉛筆硬度を9H以上とすること）が可能である。

[0187] 本発明の成形体において、上記部材が三次元状部材である場合の本発明のハードコート層の厚みは、特に限定されないが、0.1～200 μm が好ましく、より好ましくは1～150 μm 、さらに好ましくは3～100 μm 、特に好ましくは5～80 μm 、特に好ましくは10～50 μm である。特に、本発明のハードコート層は、薄い場合（例えば、厚み5 μm 以下の場合）であっても、表面の高硬度を維持すること（例えば、鉛筆硬度をH以上とすること）が可能である。また、厚い場合（例えば、厚み50 μm 以上の場合）であっても、硬化収縮等に起因するクラック発生等の不具合が生じにくいため、厚膜化によって鉛筆硬度を著しく高めること（例えば、鉛筆硬度を9H以上とすること）が可能である。

[0188] 本発明のハードコート層（本発明の成形体の本発明のハードコート層のみからなる場合は本発明の成形体）のヘイズは、特に限定されないが、50 μm の厚みの場合で、1.5%以下が好ましく、より好ましくは1%以下である。なお、ヘイズの下限は、特に限定されないが、例えば、0.1%である。ヘイズを特に1%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要

求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本発明のハードコート層のヘイズは、JIS K 7 1 3 6 に準拠して測定することができる。

[0189] 本発明のハードコート層（本発明の成形体が本発明のハードコート層のみからなる場合は本発明の成形体）の全光線透過率は、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ の厚みの場合で、85%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。なお、全光線透過率の上限は、特に限定されないが、例えば、99%である。全光線透過率を85%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本発明のハードコート層の全光線透過率は、JIS K 7 3 6 1 - 1 に準拠して測定することができる。

[0190] 本発明の成形体における本発明のハードコート層表面の鉛筆硬度は、特に限定されないが、H以上（例えば、H～9H）が好ましく、より好ましくは2H以上、さらに好ましくは3H以上、さらに好ましくは4H以上、さらに好ましくは5H以上、特に好ましくは6H以上である。また、エージング工程を調整すること等により、7H以上（例えば、7H～9H）、好ましくは8H以上の鉛筆硬度のハードコート層を形成することができる。なお、鉛筆硬度は、JIS K 5 6 0 0 - 5 - 4 に記載の方法に準じて評価することができる。

[0191] 本発明の成形体のヘイズは、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ の厚みの場合で、0.05～5%が好ましく、より好ましくは0.1～3%、さらに好ましくは0.15～2%、さらに好ましくは0.2～1%、特に好ましくは0.3～0.8%である。ヘイズを5%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本発明の成形体のヘイズは、JIS K 7 1 3 6 に準拠して測定することができる。

[0192] 本発明の成形体の全光線透過率は、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ の厚み

の場合で、70%以上（例えば、70～100%）が好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。全光線透過率を70%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。本発明の成形体の全光線透過率は、JIS K7361-1に準拠して測定することができる。

[0193] 本発明のハードコート層は、耐擦傷性が高い。このため、本発明の成形体における本発明のハードコート層表面は、1.3kg/cm²の荷重をかけて直径1cmのスチールウール#0000で100回往復摺動しても傷が付かないことが好ましい。

[0194] 本発明のハードコート層は、平滑性に優れる。このため、本発明の成形体における本発明のハードコート層表面の算術平均粗さRaは、特に限定されないが、0.1～20nmが好ましく、より好ましくは0.1～10nm、さらに好ましくは0.1～5nmである。なお、上記ハードコート層表面の算術平均粗さは、JIS B0601に準拠して測定することができる。

[0195] 本発明の成形体における本発明のハードコート層表面の水接触角は、特に限定されないが、60°以上（例えば、60～110°）であることが好ましく、より好ましくは70～110°、さらに好ましくは80～110°である。上記ハードコート層表面の水接触角が60°以上であると、ハードコート層表面の耐擦傷性がより向上する傾向がある。

[0196] 本発明の成形体は、さらに、本発明のハードコート層表面に表面保護フィルムを有していてもよい。本発明の成形体が表面保護フィルムを有することにより、成形体（特に、ハードコートフィルム）の打ち抜き加工性がいっそう向上する傾向がある。このように表面保護フィルムを有する場合には、例えば、ハードコート層の硬度が非常に高く、打ち抜き加工時に基材からの剥離やクラックが発生しやすいものであっても、このような問題を生じさせることなくトムソン刃を使用した打ち抜き加工を行うことができる。

[0197] 上記表面保護フィルムとしては、公知乃至慣用の表面保護フィルムを使用

することができ、特に限定されないが、例えば、プラスチックフィルムの表面に粘着剤層を有するものが使用できる。上記プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン等）、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミド等のプラスチック材料より形成されたプラスチックフィルムが挙げられる。上記粘着剤層としては、例えば、アクリル系粘着剤、天然ゴム系粘着剤、合成ゴム系粘着剤、エチレンー酢酸ビニル共重合体系粘着剤、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体系粘着剤、スチレンーイソプレネブロック共重合体系粘着剤、スチレンーブタジエンブロック共重合体系粘着剤等の公知乃至慣用の粘着剤の1種以上より形成された粘着剤層が挙げられる。上記粘着剤層中には、各種の添加剤（例えば、帯電防止剤、スリップ剤等）が含まれていてもよい。なお、プラスチックフィルム、粘着剤層は、それぞれ単層構成を有していてもよいし、多層（複層）構成を有していてもよい。また、表面保護フィルムの厚みは、特に限定されず、適宜選択することができる。

[0198] 表面保護フィルムとしては、例えば、商品名「サニテクト」シリーズ（（株）サンエー化研製）、商品名「E-MASK」シリーズ（日東電工（株）製）、商品名「マスタック」シリーズ（藤森工業（株）製）、商品名「ヒタレックス」シリーズ（日立化成工業（株）製）、商品名「アルファン」シリーズ（王子エフテックス（株）製）等の市販品が市場より入手可能である。

[0199] 本発明の成形体は、例えば、支持体（上記表面保護フィルム、上記二次元状部材、上記三次元状部材等）の表面に本発明の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を塗布し、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物（硬化性組成物層）を硬化させることにより製造できる。硬化性組成物を硬化させる際の条件は、特に限定されず、例えば、上

述の硬化物を形成する際の条件から適宜選択可能である。

[0200] 本発明の硬化性組成物の塗布方法としては、公知乃至慣用の塗布方法が利用できる。塗布装置としては、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースコーター、バーコーター、コンマコーター、ディップ・スクイズコーター、ダイコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、シルクスクリーンコーター、スプレーコーター等が挙げられる。また、塗布方法としては、塗工装置を用いる方法の他、ディップ法（ディッピング塗工）、スピナー法等が挙げられる。中でも、バーコーター、グラビアコーターによる塗布が好ましい。

[0201] 本発明の硬化性組成物を塗布後に乾燥する際の温度は、特に限定されないが、40～150℃が好ましく、より好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～100℃、特に好ましくは60～80℃である。また、乾燥時間は、特に限定されないが、30秒～1時間程度が好ましい。なお、ガラスと同等の鉛筆硬度を有するハードコート層を得るためには、乾燥時間は、3分以上（例えば、3分～1時間）が好ましく、より好ましくは5～30分、さらに好ましくは8～20分である。

[0202] 上記活性エネルギー線（特に、電子線）の照射は、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0203] なお、本発明の硬化性組成物を硬化させた後、形成されたハードコート層を加熱処理（アニール処理）するエージング工程を設けてもよい。上記エージング工程において、加熱温度は、特に限定されないが、30～200℃が好ましく、より好ましくは50～190℃、さらに好ましくは60～180℃である。加熱時間は、特に限定されないが、10分～10時間が好ましく、より好ましくは30分～5時間、さらに好ましくは45分～3時間である。特に、ガラスと同等の鉛筆硬度を有するハードコート層を得るためには、30～150℃（好ましくは50～120℃、より好ましくは60～100℃）で30分～5時間（好ましくは1～3時間、より好ましくは1.5～2.5時間）で加熱することが好ましい。

[0204] 特に、本発明の成形体における本発明のハードコート層は、可とう性及び加工性に優れた硬化物を形成できる本発明の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）より形成されたハードコート層であるため、本発明の成形体である本発明のハードコートフィルムは、ロールトゥロール方式での製造が可能である。ハードコートフィルムをロールトゥロール方式で製造することにより、その生産性を著しく高めることが可能である。本発明のハードコートフィルムをロールトゥロール方式で製造する方法としては、公知乃至慣用のロールトゥロール方式の製造方法を採用することができ、特に限定されないが、例えば、ロール状に巻いた基材を繰り出す工程（工程A）と、繰り出した基材の少なくとも一方の表面に本発明の硬化性組成物（ハードコート層形成用硬化性組成物）を塗布し、次いで、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物（硬化性組成物層）を硬化させることにより本発明のハードコート層を形成する工程（工程B）と、その後、得られたハードコートフィルムを再びロールに巻き取る工程（工程C）とを必須の工程として含み、これら工程（工程A～C）を連続的に実施する方法等が挙げられる。なお、当該方法は、工程A～C以外の工程を含んでいてもよい。

[0205] 本発明の成形体は、各種製品やその部材又は部品の構成材として使用することができる。上記製品としては、例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイなどの表示装置；タッチパネルなどの入力装置；太陽電池；各種家電製品；各種電気・電子製品；携帯電子端末（例えば、ゲーム機器、パソコン、タブレット、スマートフォン、携帯電話等）の各種電気・電子製品；各種光学機器等が挙げられる。

[0206] 本発明のハードコート層は、高硬度を維持しながら、可とう性を有する。このため、本発明のハードコートフィルムは、ロールトゥロール方式での製造や加工が可能であることにより、高い品質を有し、生産性にも優れる。特に、本発明のハードコート層表面に表面保護フィルムを有する場合には、打ち抜き加工性にも優れる。このため、このような特性が要求されるあらゆる用途に好ましく使用することができる。本発明のハードコートフィルムは、

例えば、各種製品における表面保護フィルム、各種製品の部材又は部品における表面保護フィルム等として使用することもできる。また、本発明のハードコートフィルムが各種製品やその部材又は部品の構成材として使用される態様としては、例えば、タッチパネルにおけるハードコートフィルムと透明導電フィルムの積層体等に使用される態様等が挙げられる。

[0207] 本発明の硬化性組成物は、上述の本発明の成形体を得るための用途に限定されず、接着シートにおける接着剤層や、所望の物品（部品等）同士を接着する接着剤を得るための各種用途にも使用することができる。

実施例

[0208] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、生成物の分子量の測定は、Alliance HPLCシステム 2695（Waters製）、Refractive Index Detector 2414（Waters製）、カラム：Tskgel GMH_{HR}-M×2（東ソー（株）製）、ガードカラム：Tskgel guard column H_{HR}L（東ソー（株）製）、カラムオーブン：COLUMN HEATER U-620（Sugai製）、溶媒：THF、測定条件：40℃により行った。また、生成物におけるT2体とT3体のモル比〔T3体／T2体〕の測定は、JEOL ECA500（500MHz）による²⁹Si-NMRスペクトル測定により行った。生成物のT_{d5}（5％重量減少温度）は、TGA（熱重量分析）により、空気雰囲気下、昇温速度5℃／分の条件で測定した。

[0209] 実施例1

（カチオン硬化性シリコーン樹脂の調製）

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた300ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下で2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（以下、「EMS」と称する）161.5ミリモル（39.79g）、フェニルトリメトキシシラン（以下、「PMS」と称する）9ミリモル（1.69g）、及びアセトン165.

9 gを仕込み、50℃に昇温した。このようにして得られた混合物に、5%炭酸カリウム水溶液4.70 g（炭酸カリウムとして1.7ミリモル）を5分で滴下した後、水1700ミリモル（30.60 g）を20分かけて滴下した。なお、滴下の間、著しい温度上昇は起こらなかった。その後、50℃のまま、重縮合反応を窒素気流下で4時間行った。

重縮合反応後の反応溶液中の生成物を分析したところ、数平均分子量は1911であり、分子量分散度は1.47であった。上記生成物の²⁹S i-NMRスペクトルから算出されるT2体とT3体のモル比[T3体/T2体]は10.3であった。

その後、反応溶液を冷却し、下層液が中性になるまで水洗を行い、上層液を分取した後、1 mm Hg、40℃の条件で上層液から溶媒を留去し、無色透明の液状の生成物（エポキシ基を有するシルセスキオキサン単位を含むカチオン硬化性シリコーン樹脂）を得た。上記生成物のT_gは370℃であった。

[0210]（ハードコートフィルムの作製）

得られたカチオン硬化性シリコーン樹脂（以下、「硬化性樹脂A」と称する）4.5重量部、エポキシ化合物0.5重量部、MEK 1.3重量部、光カチオン重合開始剤0.1重量部、レベリング剤0.05重量部の混合溶液を作製し、これをハードコート液（硬化性組成物）として使用した。

得られたハードコート液を、ワイヤーバー#30を用いてPETフィルムの表面に塗布した後、70℃のオーブンで1分間放置（プレベイク）し、次いで、高圧水銀ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、400 mJ/cm²の照射量で紫外線を5秒間照射した。その後、15℃で1時間熱処理（エージング処理）することによってハードコート液の塗工膜を硬化させ、ハードコート層を有するハードコートフィルムを作製した。

[0211] 実施例2～4、比較例1

ハードコート液（硬化性組成物）の組成及びハードコート層の厚みを表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、ハードコート液を

作製した。該ハードコート液を使用し、ハードコート層の厚みを表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、ハードコートフィルムを作製した。なお、表1に記載の硬化性組成物の原料の配合量の単位は、重量部である。

[0212] 実施例5

(カチオン硬化性シリコーン樹脂の調製)

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた300ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下でEMS161.5ミリモル（39.79g）、PMS9ミリモル（1.69g）、及びアセトン165.9gを仕込み、50℃に昇温した。このようにして得られた混合物に、5%炭酸カリウム水溶液4.70g（炭酸カリウムとして1.7ミリモル）を5分で滴下した後、水1700ミリモル（30.60g）を20分かけて滴下した。なお、滴下の間、著しい温度上昇は起こらなかった。その後、50℃のまま、重縮合反応を窒素気流下で4時間行った。

重縮合反応後の反応溶液中の生成物を分析したところ、数平均分子量は1799であり、分子量分散度は1.57であった。上記生成物の²⁹Si-NMRスペクトルから算出されるT2体とT3体のモル比〔T3体／T2体〕は10.1であった。

その後、反応溶液を冷却し、下層液が中性になるまで水洗を行い、上層液を分取した後、1mmHg、40℃の条件で上層液から溶媒を留去し、無色透明の液状の生成物（エポキシ基を有するシルセスキオキサン単位を含むカチオン硬化性シリコーン樹脂）を得た。上記生成物のT_gは370℃であった。

[0213] (ハードコートフィルムの作製)

得られたカチオン硬化性シリコーン樹脂（以下、「硬化性樹脂B」と称する）4.5重量部、エポキシ化合物0.5重量部、光カチオン重合開始剤0.05重量部、レベリング剤0.05重量部の混合溶液を作製し、これをハードコート液（硬化性組成物）として使用した。

得られたハードコート液を、ワイヤーバー#30を用いてPETフィルムの表面に塗布した後、70℃のオーブンで1分間放置（プレベイク）し、次いで、高圧水銀ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、400 mJ / cm²の照射量で紫外線を5秒間照射した。その後、15℃で1時間熱処理（エージング処理）することによってハードコート液の塗工膜を硬化させ、ハードコート層を有するハードコートフィルムを作製した。

[0214] 実施例6、7、比較例2

ハードコート液（硬化性組成物）の組成及びハードコート層の厚みを表1に示すように変更したこと以外は実施例5と同様にして、ハードコート液を作製した。該ハードコート液を使用し、ハードコート層の厚みを表1に示すように変更したこと以外は実施例5と同様にして、ハードコートフィルムを作製した。なお、表1に記載の硬化性組成物の原料の配合量の単位は、重量部である。

[0215] 実施例8～13、比較例3～7

ハードコート液（硬化性組成物）の組成及びハードコート層の厚みを表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、ハードコート液を作製した。該ハードコート液を使用し、ハードコート層の厚みを表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、ハードコートフィルムを作製した。実施例8～13で得られたポリオルガノシルセスキオキサンのFT-IRスペクトルを上述の方法で測定したところ、いずれも1100 cm⁻¹付近に一つの固有吸収ピークを有することが確認された。なお、表2に記載の硬化性組成物の原料の配合量の単位は、重量部である。

[0216] 上記で得たハードコートフィルムについて、以下の方法により各種評価を行った。結果を表1及び2に示す。

[0217] (1) 耐屈曲性（円筒形マンドレル法）；マンドレル試験による

上記で得たハードコートフィルムの耐屈曲性を、円筒形マンドレルを使用してJIS K5600-5-1に準じて評価した。結果を、表1及び2の「マンドレル試験（mm）」の欄に示した。

[0218] (2) 表面硬度 (鉛筆硬度)

上記で得たハードコートフィルムにおけるハードコート層表面の鉛筆硬度を、JIS K5600-5-4に準じて評価した。評価を3回行い、最も硬いものを評価結果とした。結果を、表1及び2の「鉛筆硬度」の欄に示した。

[0219] [表1]

(表 1)		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7
硬化性組成物	重量比[カチオン硬化性シリコン樹脂/エポキシ化合物]	100/0	90/10	90/10	90/10	90/10	100/0	90/10	80/20	70/30
	カチオン硬化性シリコン樹脂	5	4.5	4.5	4.5	4.5				
	硬化性樹脂A						5	4.5	4	3.5
	硬化性樹脂B							0.5	1	1.5
	セロキサト2021P		0.5							
	エポキシ化合物A			0.5						
	EHPE3150				0.5					
	エポキシ化合物B					0.5				
	溶剤		1.3							
	光カチオン重合開始剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05
ハードコート層	イパリンガ剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	厚み (μm)	51	49	56	50	50	31	32	34	37
	マントレル試験 (mm)	32	20	20	16	20	25	16	16	20
	鉛筆硬度	4H	9H	8H	8H	9H	HB	8H	8H	8H

[0220] [表2]

(表 2)

硬化性組成物	カチオン硬化性シリコン樹脂	硬化性樹脂	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
			100	100	100	100	100	100	100	100			
硬化性組成物	硬化性樹脂	硬化性樹脂A											
		PET/A								100			
		IPR214K									100		
		TA-100										100	
	アクリル酸エステル系樹脂	SI-20											100
		SG-600TEA	1	5	10								
		SG-280 EK23				5							
		SG-P3					5	10					
	光カチオン重合開始剤	WPI-124	1	1	1	1	1	1	1				
		硬化性樹脂A										3	3
ハードコート層	イソシアネート	イソシアネートA								5	5		
		イソシアネートB											
		イソシアネートC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
		イソシアネートD	30	30	30	30	30	30	30	35	32	40	37
ハードコート層	厚み (μm)	イソシアネートE	20	20	20	20	3	3	16	32以上	32以上	32以上	32以上
		イソシアネートF	9H	9H	9H	8H	5H	5H	5H	3H	H	2H	2H
		イソシアネートG											

[0221] 表1 及び 2 に示す略号は、以下の通りである。

(エポキシ化合物)

セロキサイド2021P：商品名「セロキサイド2021P」 [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]、(株)ダイセル製

エポキシ化合物A：ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル

EHPE3150：商品名「EHPE3150」(2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物)、(株)ダイセル製

エポキシ化合物B：2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)プロパン

(溶剤)

MEK：メチルエチルケトン

(硬化性樹脂)

PETIA：ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物、商品名「PETIA」(ダイセル・オルネクス(株)製)

IRR214K：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、商品名「IRR214K」(ダイセル・オルネクス(株)製)

TA-100：アクリルシリコーン樹脂、商品名「SQ TA-100」(東亜合成(株)製)

SI-20：アクリルシリコーン樹脂、商品名「SQ SI-20」(東亜合成(株)製)

(アクリル酸エステル系樹脂)

SG-600 TEA：アクリル酸エステル共重合体(官能基としてOH基を有する)、商品名「SG-600 TEA」(ナガセケムテックス(株)製)

SG-280 EK23：アクリル酸エステル共重合体(官能基としてCOOH基を有する)、商品名「SG-280 EK23」(ナガセケムテックス(株)製)

SG-P3：アクリル酸エステル共重合体(官能基としてエポキシ基を有す

る)、商品名「SG-P3」(ナガセケムテックス(株)製)

(光カチオン重合開始剤)

WP1-124:商品名「WP1-124」、和光純薬工業(株)製、光酸発生剤の50%溶液

硬化触媒A:[4-(4-ビフェニルチオ)フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウム トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェートのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート50%溶液

イルガキュア 184:光重合開始剤、商品名「IRGACURE 184」(BASFジャパン(株)製)

(レベリング剤)

サーフロン S-243:商品名「サーフロン S-243」、フッ素化合物のエチレンオキサイド付加物、AGCセイミケミカル(株)製

[0222] 表1に示すように、本発明のハードコートフィルム(実施例1~7)は、いずれも、エポキシ化合物を含有しない硬化性組成物により形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルム(比較例1、2)に対して、高い表面硬度を有しており、また、可とう性にも優れており、加工性にも優れる。

[0223] 表2に示すように、本発明のハードコートフィルム(実施例8~11)は、いずれも、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂を含有しない硬化性組成物により形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルム(比較例3~7)に対して、高屈曲性を保持しつつ特に高い表面硬度を有する。また、表2に示すように、本発明のハードコートフィルム(実施例12及び13)は、いずれも、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂を含有しない硬化性組成物により形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルム(比較例3~7)に対して、高い表面硬度を保持しつつ特に高い屈曲性を有する。

産業上の利用可能性

[0224] 本発明の硬化性組成物は、硬化させたときに高い屈曲性や表面硬度を有し

、耐熱性や加工性にも優れるため、特にハードコート層形成用硬化性組成物として利用することができる。また、本発明の成形体は、例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイなどの表示装置、タッチパネルなどの入力装置等の各種製品やその部材又は部品の構成材として使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] カチオン硬化性シリコーン樹脂、
前記カチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物、
及びレベリング剤を含有し、
前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、シルセスキオキサン単位を含み、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対するエポキシ基を有する構成単位の割合が50モル%以上であり、数平均分子量が1000～3000であるシリコーン樹脂であることを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項2] 前記エポキシ化合物が、脂環式エポキシ化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記エポキシ化合物が、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物である請求項1又は2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] カチオン硬化性シリコーン樹脂、
水酸基、カルボキシ基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有する（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、
及びレベリング剤を含み、
前記カチオン硬化性シリコーン樹脂が、単量体を構成する単位としてシルセスキオキサン単位を含み、全単量体単位のうちエポキシ基を有する単量体単位の割合が、50モル%以上であり、且つ数平均分子量が、1000～3000である硬化性組成物。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の割合が、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部である請求項4に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 前記カチオン硬化性シリコーン樹脂におけるシロキサン構成単位の全量に対する、下記式（I）
[化1]



[式 (I) 中、 R^a は、エポキシ基を含有する基、炭化水素基、又は水素原子を示す。]

で表される構成単位の割合が50モル%以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記カチオン硬化性シリコン樹脂が、さらに、下記式 (II) [化2]



[式 (II) 中、 R^b は、エポキシ基を含有する基、炭化水素基、又は水素原子を示す。 R^c は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。]

で表される構成単位を含み、式 (I) で表される構成単位と式 (II) で表される構成単位のモル比 [式 (I) で表される構成単位 / 式 (II) で表される構成単位] が5以上である請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記シルセスキオキサン単位として、下記式 (1) [化3]



[式 (1) 中、 R^1 は、脂環式エポキシ基を含有する基を示す。]

で表される構成単位、及び下記式 (2)

[化4]



[式 (2) 中、 R^2 は、置換基を有していてもよいアリール基を示す。]

で表される構成単位を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記カチオン硬化性シリコン樹脂の分子量分散度（重量平均分子

量／数平均分子量)が1.0～3.0である請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 前記レベリング剤が、シリコン系レベリング剤及びフッ素系レベリング剤からなる群より選択される1種以上のレベリング剤であり、かつエポキシ基と反応性を有する基及び加水分解縮合性基からなる群より選択される1種以上の基を有する請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化物で形成されたハードコート層を有する成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/40(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i, C09D183/06(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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 A	US 2015/0159044 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; paragraph [0051]; preparation example 2 & JP 2015-112599 A claims; paragraph [0041]; preparation example 2 & KR 10-2015-0068240 A & CN 104710934 A & TW 201522431 A	1-3, 6-11 4-5
X A	JP 2012-241118 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 December 2012 (10.12.2012), claims; paragraphs [0014], [0026], [0027] (Family: none)	1-3, 6, 8-11 4-5, 7

☒ 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
03 August 2016 (03.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066255

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 2015-107448 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; paragraph [0056] (Family: none)	1-11
A	JP 2008-248170 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd., Tohto Kasei Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims; paragraph [0077] (Family: none)	1-11
P,X P,A	JP 2015-193747 A (Daicel Corp.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; paragraph [0092] & US 2015/0275043 A1 paragraph [0113] & CN 104946127 A & KR 10-2015-0113876 A & TW 201542718 A	1-3, 6, 8-11 4-5, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066255

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: US 2015/0159044 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; paragraph [0051]; production example 2 & JP 2015-112599 A, claims; paragraph [0041]; production example 2 & KR 10-2015-0068240 A & CN 104710934 A & TW 201522431 A

Claims are classified into the following two inventions.
(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066255

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-3 and 6-11

Since claims 1-3 and 6-11 have a common technical feature that is "inclusion of a cationically curable silicone resin, an epoxy compound other than the cationically curable silicone resin, and a leveling agent", claims 1-3 and 6-11 are placed in Invention 1.

(Invention 2) claims 4-5

Claims 4 and 5 have a common technical feature that is "inclusion of a cationically curable silicone resin, a (meth)acrylic acid ester resin having at least one group selected from the group consisting of a hydroxyl group, a carboxyl group and an epoxy group, and a leveling agent".

Consequently, Invention 1 and claims 4 and 5 have a common technical feature that is "inclusion of a cationically curable silicone resin and a leveling agent".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (particularly, see "claim 8").

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Further, claims 4-5 are not dependent on claim 1.

In addition, claims 4-5 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claims 4-5 cannot be classified into Invention 1, and are therefore classified into Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/40(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i,
C09D7/12(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i, C09D183/06(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X A	US 2015/0159044 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2015.06.11, [特許請求の範囲]、[0051]、[製造例 2] & JP 2015-112599 A, [特許請求の範囲]、[0041]、[製造例 2] & KR 10-2015-0068240 A & CN 104710934 A & TW 201522431 A	1-3、6-11 4-5
X A	JP 2012-241118 A (昭和電工株式会社) 2012.12.10, [特許請求の範囲]、[0014]、[0026]、[0027]（ファミリーなし）	1-3、6、8-11 4-5、7

☑ 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

03.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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）

前田 孝泰

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6191

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 2015-107448 A (セントラル硝子株式会社) 2015.06.11, [特許請求の範囲]、[0056] (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2008-248170 A (新日鐵化学株式会社/東都化成株式会社) 2008.10.16, [特許請求の範囲]、[0077] (ファミリーなし)	1 - 1 1
P, X	JP 2015-193747 A (株式会社ダイセル) 2015.11.05, [特許請求の範囲]、[0092] & US 2015/0275043 A1, [0113] & CN 104946127 A & KR 10-2015-0113876 A & TW 201542718 A	1 - 3、6、 8 - 1 1 4 - 5、7
P, A		

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献 1 : US 2015/0159044 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2015.06.11, [特許請求の範囲]、[0051]、[製造例2] & JP 2015-112599 A, [特許請求の範囲]、[0041]、[製造例2] & KR 10-2015-0068240 A & CN 104710934 A & TW 201522431 A

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

〔特別ページに続く〕

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

「第 I I I 欄の続き」

(発明 1) 請求項 1-3、6-11

請求項 1-3、6-11 は、「カチオン硬化性シリコーン樹脂と、前記カチオン硬化性シリコーン樹脂以外のエポキシ化合物と、レベリング剤とを含有する」という共通の技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 4-5

請求項 4-5 は、「カチオン硬化性シリコーン樹脂と、水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有する (メタ) アクリル酸エステル系樹脂と、レベリング剤とを含む」という共通の技術的特徴を有している。

そうすると、発明 1 と請求項 4-5 とは、「カチオン硬化性シリコーン樹脂と、レベリング剤を含有する」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容 (特に [請求項 8]) に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 4-5 は、請求項 1 の従属請求項ではない。また、請求項 4-5 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 4-5 は発明 1 に区分できないので、発明 2 に区分する。