

(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
2020年11月19日(19.11.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/230786 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/02 (2006.01) *C08G 59/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/018978
- (22) 国際出願日: 2020年5月12日(12.05.2020)
- (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 2019-090991 2019年5月13日(13.05.2019) JP
- (71) 出願人: 学校法人関西大学 (**THE SCHOOL CORPORATION KANSAI UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒5648680 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 Osaka (JP). 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: 大澤歩 (**OOSAWA, Ayumi**); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 芝本明弘 (**SHIBAMOTO, Akihiro**); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 三宅弘人 (**MIYAKE, Hiroto**); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 原田美由紀 (**HARADA, Miyuki**); 〒5648680 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号学校法人関西大学化学生命工学部内 Osaka (JP).

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

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

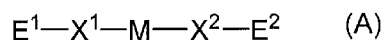
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT OF SAME

(54) 発明の名称: 硬化性組成物およびその硬化物



(57) **Abstract:** The purpose of this invention is to provide a curable composition with which it is possible to form a cured product exhibiting outstanding heat resistance and mechanical properties. This invention provides a curable composition comprising: an epoxy compound (A) having a mesogenic group; and a polyorganosilsesquioxane (B) having an epoxy group. The epoxy compound (A) having a mesogenic group preferably contains a compound represented by formula (A). The polyorganosilsesquioxane (B) having an epoxy group is preferably a polyorganosilsesquioxane having a structural unit represented by formula (1). (In formula (A), M represents a mesogenic group. E^1 and E^2 each independently represent groups having epoxy groups. X^1 and X^2 each independently represent single bonds or linking groups.) [In formula (1), R^1 represents a group containing an epoxy group.]

(57) 要約：本開示の発明は、優れた耐熱性と機械的特性を示す硬化物を形成できる硬化性組成物を提供することを目的とする。本開示の発明は、メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）とを含む硬化性組成物を提供する。メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）は、下記式（A）で表される化合物を含むことが好ましい。エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）は、下記式（1）で表される構成単位を有するポリオルガノシルセスキオキサンであることが好ましい。（式（A）中、Mはメソゲン基を示す。E¹及びE²は、それぞれ独立に、エポキシ基を含有する基を示す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、単結合又は連結基を示す。）〔式（1）中、R¹は、エポキシ基を含有する基を示す。〕

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本開示は、硬化性組成物およびその硬化物に関する。より詳細には、耐熱性、靱性等に優れ、電気・電子機器等に好適に使用することができる硬化性組成物およびその硬化物に関する。本願は、2019年5月13日に日本に出願した特願2019-090991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] エポキシ樹脂は、耐熱性、機械的特性、電気的特性、接着力等に優れているため、様々な産業用途で使用されており、例えば、絶縁材料、プリント配線基板、封止材、積層板、プリプレグ、アンダーフィルなどの電子機器分野の先端材料としての利用が拡大している。近年、電子機器の小型化、高性能化が急速に進んでいるため、エポキシ樹脂に対する耐熱性、機械的特性のさらなる向上の要求が高まっている。

[0003] その解決手段のひとつとして、エポキシ樹脂中に剛直なメソゲン骨格を導入して、耐熱性や強靱性などの機械的特性を高める試みがなされている（例えば、特許文献1、2参照）。しかし、特許文献1、2などに開示されたメソゲン骨格を導入したエポキシ樹脂は、例えば、動的粘弾性測定において150℃未満での明瞭なガラス転移点、200℃を超える領域で貯蔵弾性率の急激な低下や $\tan \delta$ のピーク最大値、面積の低下を示すなど、電子機器の先端材料として十分な耐熱性を示すものではなかった。

[0004] また、エポキシ樹脂中に剛直なメソゲン骨格に加えて、優れた熱的特性を有する無機骨格として鎖状又は環状のシロキサン構造を導入して、耐熱性や機械的特性のさらなる向上が試みられている（例えば、特許文献3、4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 4 － 1 2 2 3 3 7 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 6 － 8 2 1 8 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 8 － 2 1 4 5 9 9 号公報

特許文献4：特開 2 0 1 5 － 4 8 4 0 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 3、4 では、メソゲン基を有するエポキシ樹脂にシロキサン構造を導入するために白金触媒を用いたヒドロシリル化反応を行っており、工程が煩雑でコストが高いものであった。また、得られるエポキシ樹脂の硬化物の耐熱性や機械的特性も、電子機器の先端材料として満足できるものではなかった。

[0007] 従って、本開示の発明の目的は、優れた耐熱性と機械的特性を示す硬化物を形成できる硬化性組成物を提供することである。

また、本開示の発明の他の目的は、優れた耐熱性と機械的特性を示す硬化物を提供することである。

さらに、本開示の発明の他の目的は、優れた耐熱性と機械的特性を示す硬化物を備える電子機器を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、メソゲン基を有するエポキシ化合物と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサンとを含む硬化性組成物は、耐熱性、機械的特性（例えば、靱性）に優れると共に、表面硬度が高い硬化物を形成でき、電子機器の先端材料として有用であることを見出した。本開示の発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0009] すなわち、本開示は、メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）とを含む硬化性組成

物を提供する。

[0010] 前記硬化性組成物において、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）の含有量は、メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）及びエポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）の全量（100重量％）に対して1～50重量％であることが好ましい。

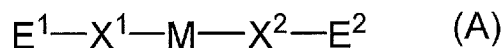
[0011] 前記硬化性組成物は、さらに、硬化剤（C）を含んでいてもよい。

前記硬化剤（C）は、アミン系硬化剤（C1）であってもよい。

[0012] 前記硬化性組成物において、アミン系硬化剤（C1）の含有量は、硬化性組成物に含まれるエポキシ基1当量当たり、アミン系硬化剤（C1）が有するアミノ基の活性水素が0.1～10当量となる量であることが好ましい。

[0013] 前記硬化性組成物において、メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）は、下記式（A）

[化1]

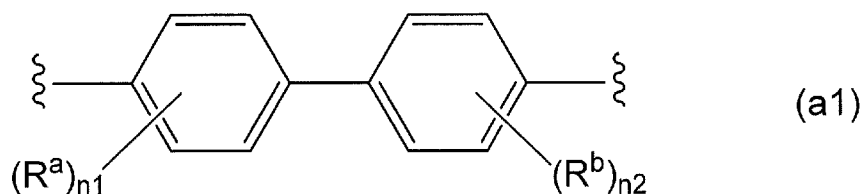


（式（A）中、Mはメソゲン基を示す。E¹及びE²は、それぞれ独立に、エポキシ基を含有する基を示す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、単結合又は連結基を示す。）

で表される化合物を含んでいてもよい。

[0014] 前記硬化性組成物において、前記Mは、下記式（a1）～（a7）で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

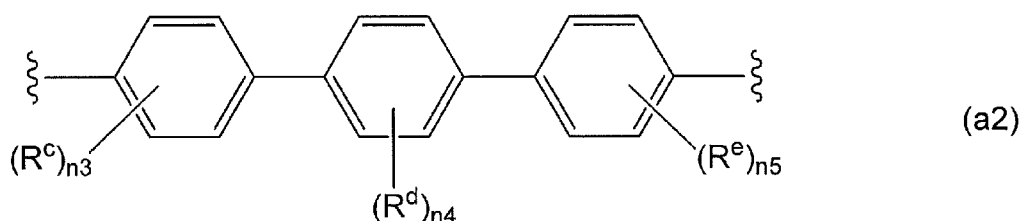
[化2]



（式（a1）中、R^a及びR^bは、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分

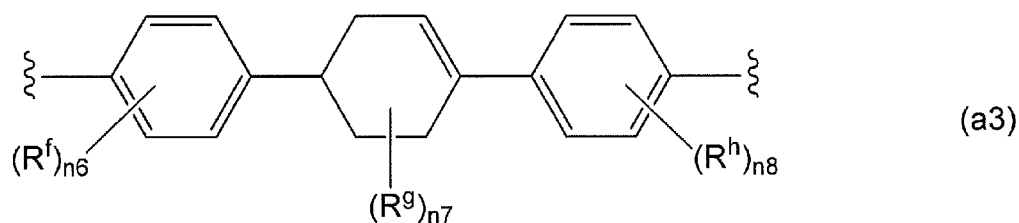
岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 1 及び n 2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。n 1 が2以上の場合、複数のR^aは、同一であっても異なってもよい。n 2 が2以上の場合、複数のR^bは、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化3]



(式 (a 2) 中、R^c、R^d及びR^eは、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 3、n 4 及び n 5 は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。n 3 が2以上の場合、複数のR^cは、同一であっても異なってもよい。n 4 が2以上の場合、複数のR^dは、同一であっても異なってもよい。n 5 が2以上の場合、複数のR^eは、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

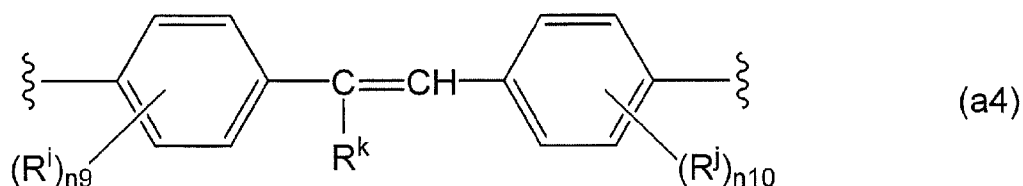
[化4]



(式 (a 3) 中、R^f、R^g及びR^hは、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 6、n 7 及び n 8 は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。n 6 が2以上の場合、複数のR^fは、同一であっても異なってもよい。n 7 が2以上の場合、複数のR^gは、同一であっても異なってもよい。n 8 が2以上の場合、複数のR^hは、同一

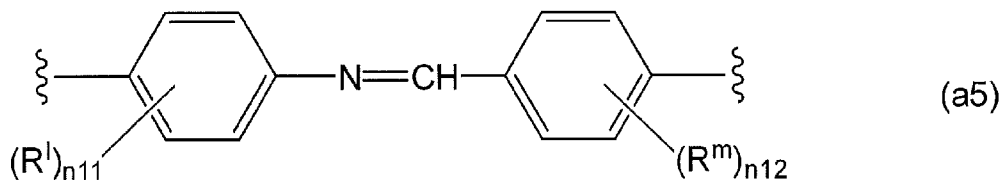
であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化5]



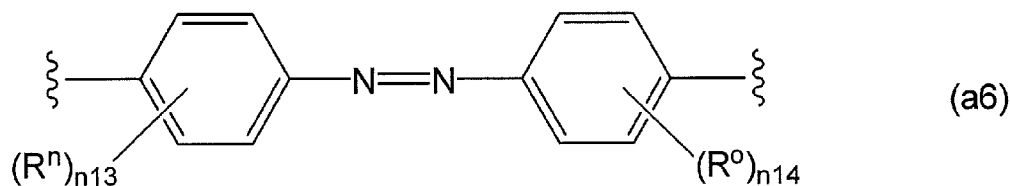
(式(a4)中、 R^i 及び R^j は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_9 及び n_{10} は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。 n_9 が2以上の場合、複数の R^i は、同一であっても異なってもよい。 n_{10} が2以上の場合、複数の R^j は、同一であっても異なってもよい。 R^k は、水素原子、メチル基、又はシアノ基である。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化6]



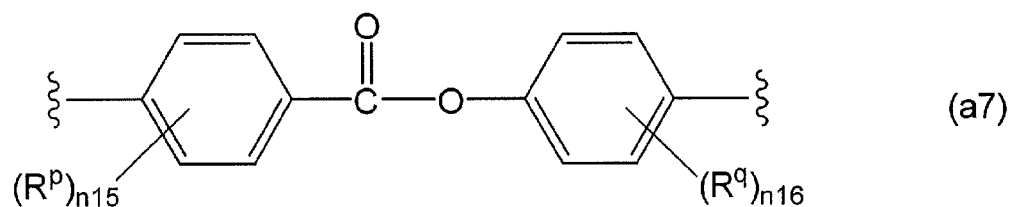
(式(a5)中、 R^l 及び R^m は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{11} 及び n_{12} は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。 n_{11} が2以上の場合、複数の R^l は、同一であっても異なってもよい。 n_{12} が2以上の場合、複数の R^m は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化7]



(式 (a 6) 中、 R^n 及び R^o は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{13} 及び n_{14} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_{13} が 2 以上の場合、複数の R^n は、同一であっても異なってもよい。 n_{14} が 2 以上の場合、複数の R^o は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化8]



(式 (a 7) 中、 R^p 及び R^q は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{15} 及び n_{16} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_{15} が 2 以上の場合、複数の R^p は、同一であっても異なってもよい。 n_{16} が 2 以上の場合、複数の R^q は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[0015] 前記硬化性組成物において、前記エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) は、下記式 (1) で表される構成単位を有するポリオルガノシルセスキオキサンであってもよい。

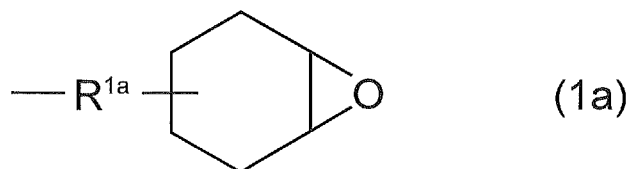
[化9]



[式(1)中、 R^1 は、エポキシ基を含有する基を示す。]

[0016] 前記硬化性組成物において、前記 R^1 は、下記式(1a)

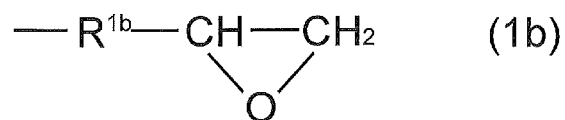
[化10]



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

で表される基、下記式(1b)

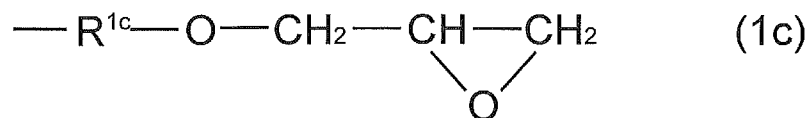
[化11]



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

で表される基、下記式(1c)

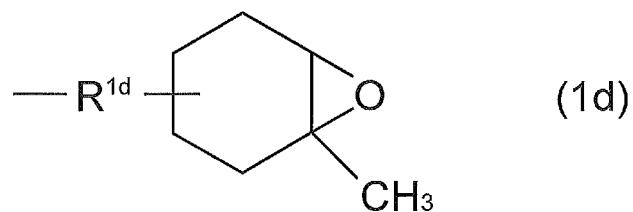
[化12]



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

で表される基、又は、下記式(1d)

[化13]



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

で表される基であってもよい。

[0017] また、本開示は、硬化性組成物の硬化物の硬化物を提供する。

さらに、本開示は、前記硬化物を備える電子機器を提供する。

発明の効果

[0018] 本開示の硬化性組成物は、メソゲン基を有するエポキシ化合物と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを含むため、耐熱性と機械的特性（例えば、靱性）に優れると共に、表面硬度が高い硬化物を形成することができる。従って、本開示の硬化性組成物は、絶縁材料、プリント配線基板、封止材、積層板、プリプレグ、アンダーフィルなどの電子機器分野の先端材料として有用である。

また、本開示の硬化性組成物は、シルセスキオキサン構造を導入するために、ヒドロシリル化などの化学反応を要せず、単に混合するのみで調製できるので、簡便かつ低コストに製造できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]製造例2で得られるエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンのFTIRのチャートである。

[図2]実施例1、比較例1、2、3の動的粘弾性測定におけるガラス転移温度に起因する $\tan \delta$ 、および貯蔵弾性率を示すグラフである。

[図3]実施例1、比較例1、2、3の曲げ試験における曲げ弾性率と曲げ歪みの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] [硬化性組成物]

本開示の硬化性組成物は、メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）（以下、「成分（A）」と称する場合がある）と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）（以下、「成分（B）」と称する場合がある）とを含む。後述のように、本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化剤（C）（例えば、アミン系硬化剤）、硬化促進剤等のその他の成分を含んでもよい。

[0021] [メソゲン基を有するエポキシ化合物 (A)]

本開示の硬化性組成物の必須成分である成分 (A) は、分子内に少なくとも 1 個のメソゲン基と少なくとも 1 個のエポキシ基を有する化合物である。即ち、成分 (A) は、分子内にエポキシ基を少なくとも有する硬化性化合物である。成分 (A) は、剛直なメソゲン基を有するため、本開示の硬化性組成物の硬化物（以下、単に「本開示の硬化物」と称する場合がある）に優れた耐熱性と機械的特性を付与することができる。

[0022] 成分 (A) が有する「メソゲン基」とは、液晶性を示し得る剛直な分子構造の総称である。メソゲン基は分子運動が抑制された剛直な分子構造をとるため、成分 (A) を含有する硬化性組成物を硬化した場合、メソゲン構造が配向して強靱なネットワーク構造をとる結果、優れた耐熱性と機械的特性を示すと考えられる。

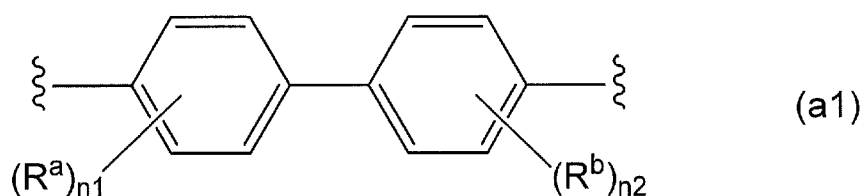
[0023] メソゲン基の分子構造としては、特に限定されないが、例えば、日本接着学会誌、第 40 巻、第 1 号（2004 年）の第 14 頁から第 15 頁に記載されている構造が挙げられる。

[0024] メソゲン基は、より具体的には、例えば、 $-(M^1-X)_n-M^2-$ で表される基が挙げられる。ここで、X としては、例えば、単結合、 $-CH=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=C(Me)-$ 、 $-CH=C(CN)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N(\rightarrow O)-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N=N(\rightarrow O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ などが挙げられる。M¹ および M² の少なくとも一方は、1 つ以上のベンゼン環を含んでおり、M¹ および M² としては、例えば、それぞれ独立して、フェニル基（ベンゼン環）、ビフェニル基、ターフェニル基、ベンジル基、ピリミジン基、ピリジン基などの芳香族基；シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの飽和又は不飽和シクロアルキル基；ピペリジン基、テトラヒドロピラン基などの飽和ヘテロ六員環基などが挙げられる。M¹ および M² は置換基を有していてもよく、置換基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチ

ル基、ヘキシル基などの炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。M¹又は M²が 2 個以上の置換基を有する場合は、該置換基は、同一であっても異なっているてもよい。n は 1 ～ 3 の整数であり、好ましくは 1 又は 2 である。n が 2 以上である場合は、複数の (—M¹—X—) で表される構造は、同一であっても異なっているてもよい。

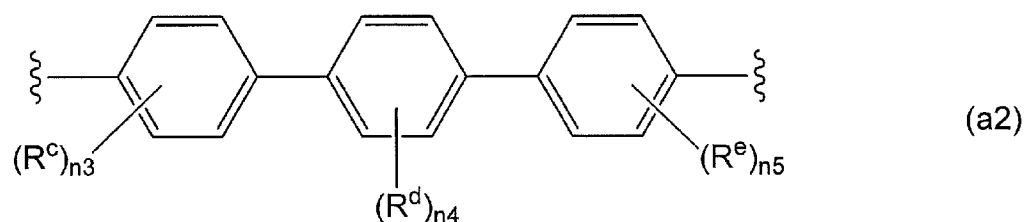
[0025] より具体的に好ましいメソゲン基としては、下記式 (a 1) ～ (a 7) で表される 2 価の基が挙げられる。なお、本明細書の化学式中の波線は、他の構造との結合部位を示す。

[化14]



[0026] 式 (a 1) 中、R^a及び R^bは、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 1 及び n 2 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。n 1 が 2 以上の場合、複数の R^aは、同一であっても異なっているてもよい。n 2 が 2 以上の場合、複数の R^bは、同一であっても異なっているてもよい。

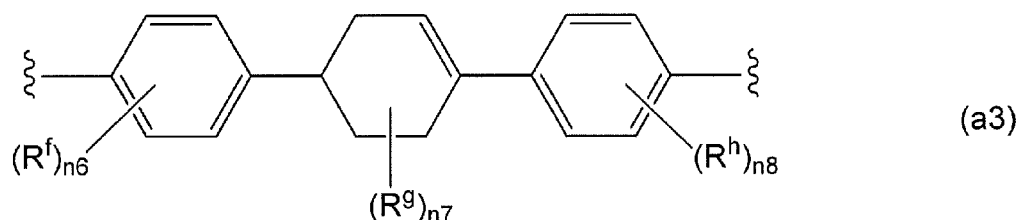
[化15]



[0027] 式 (a 2) 中、R^c、R^d及び R^eは、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 3、n 4 及び n 5 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。n 3 が 2 以上の場合、複数の R^cは、

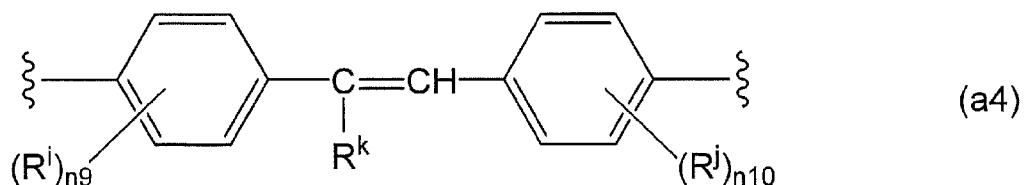
同一であっても異なってもよい。n 4 が 2 以上の場合、複数の R^dは、同一であっても異なってもよい。n 5 が 2 以上の場合、複数の R^eは、同一であっても異なってもよい。

[化16]



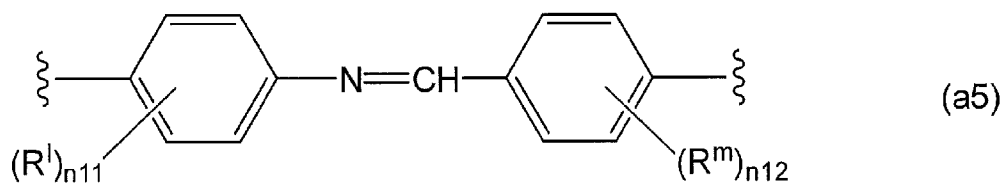
[0028] 式 (a 3) 中、R^f、R^g及びR^hは、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 6、n 7 及び n 8 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。n 6 が 2 以上の場合、複数の R^fは、同一であっても異なってもよい。n 7 が 2 以上の場合、複数の R^gは、同一であっても異なってもよい。n 8 が 2 以上の場合、複数の R^hは、同一であっても異なってもよい。

[化17]



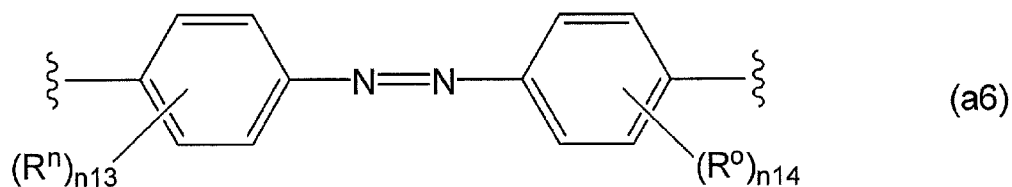
[0029] 式 (a 4) 中、Rⁱ及びR^jは、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。n 9 及び n 10 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。n 9 が 2 以上の場合、複数の Rⁱは、同一であっても異なってもよい。n 10 が 2 以上の場合、複数の R^jは、同一であっても異なってもよい。R^kは、水素原子、メチル基、又はシアノ基である。

[化18]



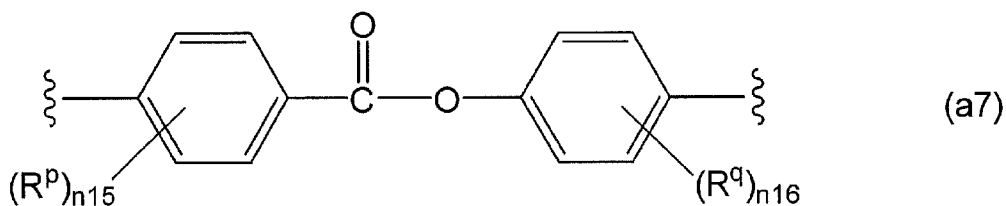
[0030] 式(a5)中、 R^l 及び R^m は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{11} 及び n_{12} は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。 n_{11} が2以上の場合、複数の R^l は、同一であっても異なってもよい。 n_{12} が2以上の場合、複数の R^m は、同一であっても異なってもよい。

[化19]



[0031] 式(a6)中、 R^n 及び R^o は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{13} 及び n_{14} は、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。 n_{13} が2以上の場合、複数の R^n は、同一であっても異なってもよい。 n_{14} が2以上の場合、複数の R^o は、同一であっても異なってもよい。

[化20]



[0032] 式(a7)中、 R^p 及び R^q は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{15} 及び n_{16} は、それぞれ

れ独立に、0～4の整数を示す。 $n15$ が2以上の場合、複数の R^p は、同一であっても異なってもよい。 $n16$ が2以上の場合、複数の R^q は、同一であっても異なってもよい。

[0033] $R^a \sim R^q$ で示される炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。 $R^a \sim R^q$ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0034] 本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、メソゲン基は、式(a1)～(a3)で表される構造が好ましく、式(a1)又は(a3)で表される構造がより好ましく、式(a3)で表される構造がさらに好ましい。

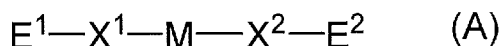
[0035] 成分(A)が有するメソゲン基の数は、特に限定されないが、例えば、1～3個が好ましく、1又は2個がより好ましく、1個がさらに好ましい。

[0036] 成分(A)が有する「エポキシ基」としては、特に限定されず、例えば、エポキシ基(オキシラニル基)、グリシジル基(2,3-エポキシプロピル基)、脂環式エポキシ基(脂環を構成する隣接する2個の炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基)などが挙げられる。上記脂環式エポキシ基としては、シクロヘキサン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基(シクロヘキセンオキシド基)が好ましい。

[0037] 成分(A)が一分子中に有するエポキシ基の数は、特に限定されないが、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、2個以上が好ましく、好ましくは2～10個、より好ましくは2～5個、さらに好ましくは2個である。成分(A)が一分子中に2個以上のエポキシ基を有する場合、複数のエポキシ基は、同一であっても異なってもよい。

[0038] 成分(A)としては、特に限定されないが、例えば、下記式(A)で表される化合物が挙げられる。

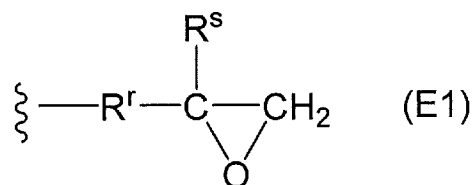
[化21]



[0039] 上記式 (A) 中、Mは上述のメソゲン基を示す。E¹及びE²は、それぞれ独立に、エポキシ基を含有する基を示す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、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。

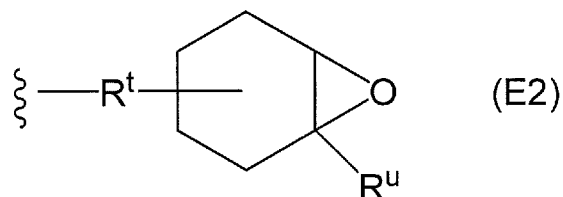
[0040] E¹及びE²で示されるエポキシ基を含有する基は、オキシラン環を有する公知乃至慣用の基が挙げられ、特に限定されないが、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、下記式 (E 1) で表される基又は (E 2) で表される基が好ましく、式 (E 1) で表される基がより好ましい。

[化22]



[0041] 式 (E 1) 中、R^rは、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。炭素数1～6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、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。中でも、R^rとしては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはメチレン基、エチレン基であり、さらに好ましくはメチレン基である。R^sは、水素原子又は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[化23]

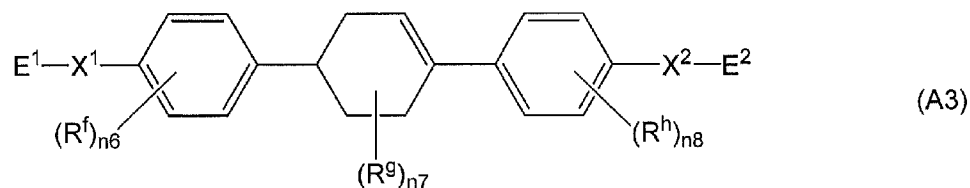
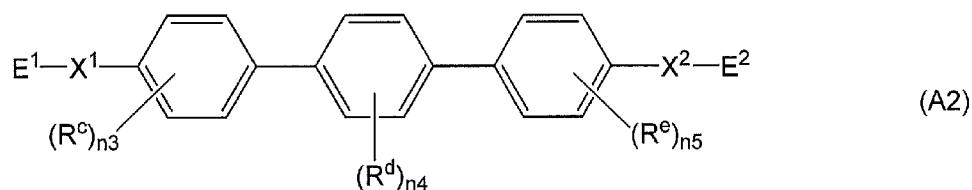
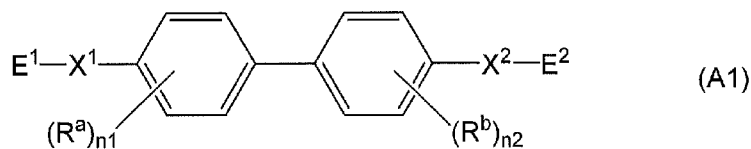


[0042] 式(E2)中、 R^t は、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^r と同様の基が例示される。中でも、 R^t としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基であり、さらに好ましくはメチレン基又はエチレン基である。 R^u は、水素原子又は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0043] X^1 及び X^2 で示される連結基としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基(R^r と同様の基が例示される)、エーテル結合($-O-$)、アミノ基($-NR^x-$; R^x は水素原子又は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基)、スルフェニル基($-S-$)、スルフィニル基($-SO-$)、スルホニル基($-SO_2-$)、カルボニル基($-CO-$)、エステル結合($-COO-$)、アミド基($-CONR^yH-$; R^y は水素原子又は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基)、これらが複数個連結した基等が挙げられる。 X^1 及び X^2 で示される連結基としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、エーテル結合($-O-$)、又はエーテル結合の1又は2以上とアルキレン基の1又は2以上とが連結した基が好ましく、より好ましくはエーテル結合($-O-$)である。

[0044] 成分(A)は、より具体的には、下記式(A1)～(A3)で表される化合物が好ましく、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、下記式(A1)又は(A3)で表される化合物がより好ましく、下記式(A3)で表される化合物がさらに好ましい。

[化24]



[0045] 上記式 (A1) ~ (A3) 中の各記号の定義及び好ましい態様は、上記と同じである。

[0046] 本開示の硬化性組成物において成分 (A) は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0047] 成分 (A) は、公知の方法で製造することができ、市販品を使用することもできる。成分 (A) の市販品として、商品名「YX4000」(ビフェニル型エポキシ樹脂；三菱化学 (株) 製) などが挙げられる。

[0048] 本開示の硬化性組成物における成分 (A) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、溶媒を除く硬化性組成物 (100重量%) に対して、40~99重量%が好ましく、より好ましくは50~95重量%、さらに好ましくは60~90重量%である。

[0049] [エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B)]

本開示の硬化性組成物の必須成分である成分 (B) は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有し、 $[RSiO_{3/2}]$ で表されるシルセスキオキサン構

成単位（いわゆるT単位）を有する化合物である。すなわち、成分（B）は、T単位により構成される三次元構造のポリオルガノシルセスキオキサンが少なくとも1個のエポキシ基を有する構造を有する硬化性化合物（重合性化合物）である。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。上記式で表されるシルセスキオキサン構成単位は、対応する加水分解性三官能シラン化合物（具体的には、例えば、後述の式（a）～（c）で表される化合物等）の加水分解及び縮合反応により形成される。

[0050] 本開示の硬化性組成物が、成分（A）に加えて成分（B）を含むことにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性（例えば、靱性）が向上し、さらに表面硬度も向上する。これは、成分（B）が有するシルセスキオキサンが形成する3次元構造が導入されることにより、成分（A）が有するメソゲン基が形成するネットワークの運動性が拘束される結果、耐熱性が向上すると考えられる。また、シルセスキオキサン構造が導入されることにより、メソゲン基のネットワーク密度が疎になる結果、機械的特性（例えば、靱性）が向上すると考えられる。さらに、硬い無機骨格であるシルセスキオキサン構造が導入されることにより、表面硬度が上昇すると考えられる。なお、これらのメカニズムは推定に過ぎず、これらメカニズムにより本開示の発明が限定されると解釈するべきではない。

[0051] 成分（B）が有する「エポキシ基」としては、特に限定されず、例えば、エポキシ基（オキシラニル基）、グリシジル基（2，3－エポキシプロピル基）、脂環式エポキシ基（脂環を構成する隣接する2個の炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基）などが挙げられる。上記脂環式エポキシ基としては、シクロヘキサン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基（シクロヘキセンオキシド基）が好ましい。

[0052] 上記グリシジル基を含む基としては、例えば、グリシジロキシメチル基、2－グリシジロキシエチル基、3－グリシジロキシプロピル基等のグリシジロキシC₁₋₁₀アルキル基（例えば、グリシジロキシC₁₋₄アルキル基

）等を挙げることができる。

[0053] 上記脂環式エポキシ基を含む基としては、特に制限されないが、エポキシ C_{5-12} シクロアルキル—直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキル基、例えば、2，3—エポキシシクロペンチルメチル基、2—（2，3—エポキシシクロペンチル）エチル基、2—（3，4—エポキシシクロペンチル）エチル基、3—（2，3—エポキシシクロペンチル）プロピル基等のエポキシシクロペンチル C_{1-10} アルキル基、4，5—エポキシシクロオクチルメチル基、2—（4，5—エポキシシクロオクチル）エチル基、3—（4，5—エポキシシクロオクチル）プロピル基等のエポキシシクロオクチル C_{1-10} アルキル基等を挙げることができる。

[0054] これらの脂環式エポキシ基を含む基は、 C_{5-12} シクロアルカン環に置換基としてメチル基、エチル基などの C_{1-6} アルキル基を有していてもよい。置換基を有する脂環式エポキシ基を含む基としては、例えば、4—メチル—3，4—エポキシシクロヘキシルメチル基、2—（3—メチル—3，4—エポキシシクロヘキシル）エチル基、2—（4—メチル—3，4—エポキシシクロヘキシル）エチル基、3—（4—メチル—3，4—エポキシシクロヘキシル）プロピル基、4—（4—メチル—3，4—エポキシシクロヘキシル）ブチル基等の C_{1-4} アルキル—エポキシ C_{5-12} シクロアルキル—直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキル基等を挙げることができる。

[0055] 成分（B）が一分子中に有するエポキシ基の数は、特に限定されないが、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、2個以上が好ましく、好ましくは2～50個、より好ましくは2～30個、さらに好ましくは2～15個である。成分（B）が一分子中に2個以上のエポキシ基を有する場合、複数のエポキシ基は、同一であっても異なってもよい。

[0056] 成分（B）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〕に対する、エポキシ基を有する単量体単位の割合は、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い

表面硬度を付与できるという観点から、50モル%以上（50～100モル%）であり、好ましくは55～100モル%であり、より好ましくは65～100モル%であり、さらに好ましくは80～100モル%であり、さらにより好ましくは90～100モル%である。

[0057] 成分（B）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有することが好ましい。

[化25]



[式（1）中、 R^1 は、エポキシ基を含有する基を示す。]

[0058] また、成分（B）は、下記式（I）で表される構成単位（「T3体」と称する場合がある）と、下記式（II）で表される構成単位（「T2体」と称する場合がある）を有することが好ましい。

さらに、成分（B）は、後述の式（4）で表される構成単位を有することが好ましい。

[化26]



[化27]

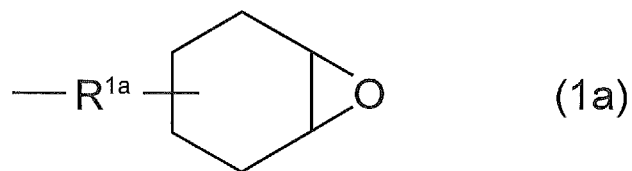


[0059] 上記式（1）で表される構成単位は、一般に $[RSiO_{3/2}]$ で表されるシルセスキオキサン構成単位（いわゆるT単位）である。上記式（1）で表される構成単位は、対応する加水分解性三官能シラン化合物（具体的には、例えば、後述の式（a）で表される化合物）の加水分解及び縮合反応により形成される。

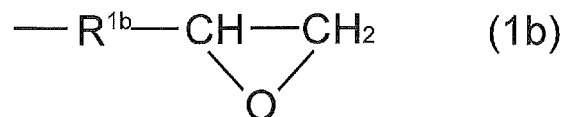
[0060] 式（1）中の R^1 は、エポキシ基を含有する基（一価の基）を示す。上記エポキシ基を含有する基としては、オキシラン環を有する公知乃至慣用の基が

挙げられ、特に限定されないが、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、下記式（1 a）で表される基、下記式（1 b）で表される基、下記式（1 c）で表される基、下記式（1 d）で表される基が好ましく、より好ましくは下記式（1 a）で表される基、下記式（1 c）で表される基、さらに好ましくは下記式（1 c）で表される基である。

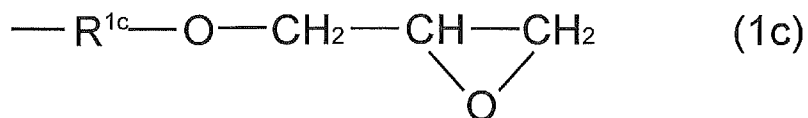
[化28]



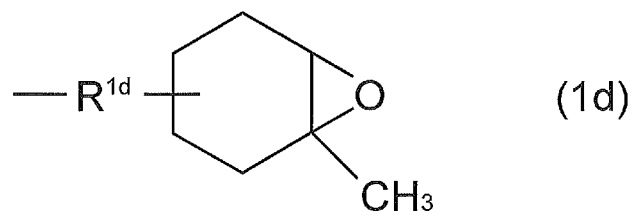
[化29]



[化30]



[化31]



[0061] 上記式（1 a）中、 R^{1a} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、

テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、デカメチレン基等の炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。中でも、 R^{1a} としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、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。

[0062] 上記式(1b)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、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、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。

[0063] 上記式(1c)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、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、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。

[0064] 上記式(1d)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、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、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。

[0065] 式(1)中の R^1 としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、上記式(1c)で表される基であって、 R^{1c} がトリメチレン基である基[中でも、3-(グリシジルオキシ)

プロピル基] が好ましい。

[0066] 成分 (B) 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。

[0067] 成分 (B) は、シルセスキオキサン構成単位 $[R Si O_{3/2}]$ 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32]



[0068] 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。

[0069] 上記式 (2) 中の R^2 は、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、又は、置換若しくは無置換のアルケニル基を示す。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が挙げられる。

[0070] 上述の置換アリール基、置換アラルキル基、置換シクロアルキル基、置換

アルキル基、置換アルケニル基としては、上述のアリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルキル基、アルケニル基のそれぞれにおける水素原子又は主鎖骨格の一部若しくは全部が、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、及びヒドロキシ基（水酸基）からなる群より選択された少なくとも1種で置換された基が挙げられる。

[0071] 中でも、 R^2 としては、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは置換若しくは無置換のアリール基、さらに好ましくはフェニル基である。

[0072] 成分（B）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。

[0073] 成分（B）は、上記式（1）で表される構成単位及び式（2）で表される構成単位以外にも、さらに、上記式（1）で表される構成単位及び式（2）で表される構成単位以外のシルセスキオキサン構成単位 $[RSiO_{3/2}]$ 、 $[R_3SiO_{1/2}]$ 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、上記式（1）で表される構成単位及び式（2）で表される構成単位以外のシルセスキオキサン構成単位としては、例えば、下記式（3）で表される構成単位等が挙げられる。

[化33]

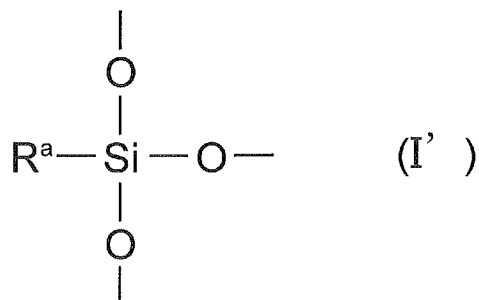


[0074] 成分（B）が、上記式（1）で表される構成単位（T3体）と、上記式（1）で表される構成単位（T2体）とを有する場合、その割合 $[T3体 /$

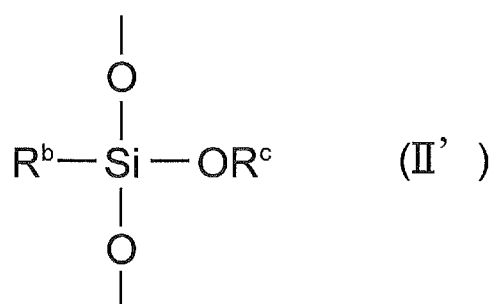
T 2 体] は、特に限定されないが、例えば、5 以上（例えば、5 以上、5 0 0 以下）の範囲から適宜選択可能である。上記割合 [T 3 体 / T 2 体] の下限値は、好ましくは 2 0、より好ましくは 2 1、より好ましくは 2 3、さらに好ましくは 2 5（例えば、好ましくは 5、より好ましくは 6、さらに好ましくは 7）である。上記割合 [T 3 体 / T 2 体] を 5 以上とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度が向上する傾向がある。一方、上記割合 [T 3 体 / T 2 体] の上限値は、好ましくは 5 0 0、より好ましくは 1 0 0、より好ましくは 5 0、さらに好ましくは 4 0（例えば、好ましくは 2 0 未満、より好ましくは 1 8、より好ましくは 1 6、さらに好ましくは 1 4）である。上記割合 [T 3 体 / T 2 体] を 5 0 0 以下（例えば、好ましくは 2 0 未満、より好ましくは 1 8 以下）とすることにより、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、粘度も抑制もされるため、取扱いが容易となる。

[0075] なお、上記式 (I) で表される構成単位をより詳細に記載すると、下記式 (I') で表される。また、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 (I') 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 (I') に示されていないケイ素原子) と結合している。一方、下記式 (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 3 体及び T 2 体は、いずれも対応する加水分解性三官能シラン化合物の加水分解及び縮合反応により形成される構成単位 (T 単位) である。

[化34]



[化35]



[0076] 上記式 (I) 中の R^a (式 (I') 中の R^a も同じ) 及び式 (II) 中の R^b (式 (II') 中の R^b も同じ) は、それぞれ、エポキシ基を含有する基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、又は水素原子を示す。 R^a 及び R^b の具体例としては、上記式 (1) における R^1 、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 (I) 中の R^a 及び式 (II) 中の R^b は、それぞれ、成分 (B) 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) ~ (c) における R^1 、 R^2 、水素原子等) に由来する。

[0077] 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。式 (II) 中の R^c におけるアルキル基は、一般的には、成分 (B) 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 $X^a \sim X^c$ 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。

[0078] 成分（B）における上記割合〔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（1）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（11）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、上記割合〔T 3 体／T 2 体〕が求められる。具体的には、例えば、成分（B）が、上記式（1）で表され、 R^1 が 3 - （グリシジルオキシ）プロピル基である構成単位を有する場合には、上記式（1）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 $-62 \sim -70 \text{ ppm}$ に現れ、上記式（11）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 $-54 \sim -60 \text{ ppm}$ に現れる。従って、この場合、 $-62 \sim -70 \text{ ppm}$ のシグナル（T 3 体）と $-54 \sim -60 \text{ ppm}$ のシグナル（T 2 体）の積分比を算出することによって、上記割合〔T 3 体／T 2 体〕を求めることができる。 R^1 が 3 - （グリシジルオキシ）プロピル基以外のエポキシ基を含む基である場合も、同様にして〔T 3 体／T 2 体〕を求めることができる。

[0079] 成分（B）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℃

[0080] 成分（B）の上記割合〔T 3 体／T 2 体〕が上記範囲（例えば、5 以上、500 以下）である場合は、成分（B）において T 3 体に対して一定量の T 2 体存在していることを意味する。このような T 2 体としては、例えば、下記式（4）で表される構成単位、下記式（5）で表される構成単位、下記式

(6) で表される構成単位等が挙げられる。下記式 (4) における R^1 及び下記式 (5) 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 (4) ~ (6) における R^c は、式 (11) 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36]



[化37]



[化38]



[0081] 成分 (B) におけるポリオルガノシルセスキオキサンは、完全カゴ型、不完全カゴ型、ラダー型、ランダム型のいずれのシルセスキオキサン構造を有していてもよく、これらシルセスキオキサン構造の 2 以上を組み合わせ有していてもよい。

[0082] 本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、成分 (B) は、完全カゴ型及び／又は不完全カゴ型シルセスキオキサン構造を有していることが好ましい。成分 (B) が完全カゴ型及び／又は不完全カゴ型シルセスキオキサン構造に起因する 3 次元構造を有することにより、成分 (A) が有するメソゲン基が形成するネットワークの運動性がより拘束され、耐熱性がより向上しやすくなる。また、カゴ型及び／又は不完全カゴ型シルセスキオキサン構造が導入されることにより、メソゲン基のネットワーク密度がより低下し、機械的特性（例えば、靱性）がより向上する傾向がある。

[0083] 成分 (B) が完全カゴ型及び／又は不完全カゴ型シルセスキオキサン構造

を有することは、成分（Ｂ）が、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ことから確認される〔参考文献：R. H. Raney, M. Itoh, A. Sakakibara and T. Suzuki, Chem. Rev. 95, 1409 (1995)〕。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、成分（Ｂ）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

[0084] 成分（Ｂ）が上記式（４）で表される構成単位を有する場合、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（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、好ましくは５５～１００モル％であり、より好ましくは６５～１００モル％、さらに好ましくは８０～９９モル％である。上記割合を５５モル％以上とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度が著しく高くなる。なお、成分（Ｂ）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。

[0085] 成分（Ｂ）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（５）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%、さらにより好ましくは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、相対的に式(1)で表される構成単位及び式(4)で表される構成単位の割合を多くすることができるため、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がより高くなる傾向がある。

[0086] 成分(B)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、上記式(2)で表される構成単位、上記式(4)で表される構成単位、及び上記式(5)で表される構成単位の割合(総量)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。上記割合を60モル%以上とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がより高くなる傾向がある。

[0087] 成分(B)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、特に限定されないが、例えば、1000～50000の範囲から適宜選択することができる。数平均分子量の下限値は、好ましくは1200、より好ましくは1500である。数平均分子量を1000以上とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がより向上する傾向がある。一方、数平均分子量の上限値は、好ましくは50000、より好ましくは100000、さらに好ましくは80000(例えば、好ましくは30000、より好ましくは28000、さらに好ましくは26000)である。数平均分子量を50000以下(例えば、30000以下)とすることにより、硬化性組成物における他の成分との相溶性が向上し、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がより向上する傾向がある。

[0088] 成分(B)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、1.0～4.0の範囲から適宜選択することができる。分子量分散度の下限値は、

好ましくは1.0、より好ましくは1.1、さらに好ましくは1.2である。分子量分散度を1.1以上とすることにより、硬化性組成物が液状となりやすく、取り扱い性が向上する傾向がある。一方、分子量分散度の上限値は、好ましくは4.0、より好ましくは3.0、さらに好ましくは2.5（例えば、好ましくは3.0、より好ましくは2.0、さらに好ましくは1.9）である。分子量分散度を4.0以下（例えば、3.0以下）とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がより高くなる傾向がある。

[0089] なお、成分（B）の数平均分子量、分子量分散度は、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「LC-20AD」（（株）島津製作所製）

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

測定温度：40℃

溶離液：THF、試料濃度0.1～0.2重量%

流量：1mL／分

検出器：UV-VIS検出器（商品名「SPD-20A」、（株）島津製作所製）

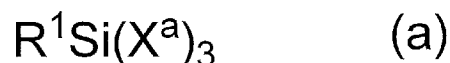
分子量：標準ポリスチレン換算

[0090] 成分（B）は、公知乃至慣用のポリシロキサン（ポリシリコン）の製造方法により製造することができ、特に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。但し、上記加水分解性シラン化合物としては、上述の式（1）で表される構成単位を形成するための加水分解性三官能シラン化合物（下記式（a）で表される化合物）を必須の加水分解性シラン化合物として使用する必要がある。

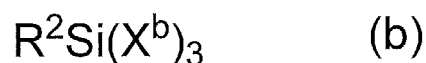
[0091] より具体的には、例えば、成分（B）におけるシルセスキオキサン構成単位（T単位）を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（a）で表される化合物、必要に応じてさらに、下記式（b）で表される化合物、

下記式（c）で表される化合物を、加水分解及び縮合させる方法により、成分（B）を製造できる。

[化39]



[化40]



[化41]



[0092] 上記式（a）で表される化合物は、成分（B）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）で表される基、上記式（1 b）で表される基、上記式（1 c）で表される基、上記式（1 d）で表される基が好ましく、より好ましくは上記式（1 a）で表される基、上記式（1 c）で表される基、さらに好ましくは上記式（1 c）で表される基、さらにより好ましくは上記式（1 c）で表される基であって、 R^{1c} がトリメチレン基である基〔中でも、3-（グリシジルオキシ）プロピル基〕である。

[0093] 上記式（a）中の X^a は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^a 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^a 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^a 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^a は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0094] 上記式 (b) で表される化合物は、成分 (B) 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、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルキル基、又は、置換若しくは無置換のアルケニル基を示す。即ち、式 (b) 中の R^2 としては、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは置換若しくは無置換のアリール基、さらに好ましくはフェニル基である。

[0095] 上記式 (b) 中の X^b は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^b の具体例としては、 X^a として例示したものが挙げられる。中でも、 X^b 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^b は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0096] 上記式 (c) で表される化合物は、成分 (B) における式 (3) で表される構成単位を形成する化合物である。上記式 (c) 中の X^c は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^c の具体例としては、 X^a として例示したものが挙げられる。中でも、 X^c 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^c は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0097] 上記加水分解性シラン化合物としては、上記式 (a) ~ (c) で表される化合物以外の加水分解性シラン化合物を併用してもよい。例えば、上記式 (a) ~ (c) で表される化合物以外の加水分解性三官能シラン化合物、M単位を形成する加水分解性単官能シラン化合物、D単位を形成する加水分解性二官能シラン化合物、Q単位を形成する加水分解性四官能シラン化合物等が挙げられる。

[0098] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望する成分 (B) 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、55～100モル%が好ましく、より好ましくは65～100モル%、さらに好ましくは80～100モル%である。

[0099] 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%、さらにより好ましくは1～15モル%である。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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、1段階で行ってもよいし、2段階以上に分けて行ってもよい。例えば、上記割合〔T3体／T2体〕が20未満及び／又は数平均分子量が2500未満の成分（B）（以下、「低分子量ポリオルガノシルセスキオキサン」と称する場合がある）を効率よく製造するためには、加水分解及び縮合反応を1段階で行うことが好ましい。また、上記割合〔T3体／T2体〕が20以上及び／又は数平均分子量が2500以上の成分（B）（以下、「高分子量ポリオルガノシルセスキオキサン」と称する場合がある）を効率よく製造するためには、加水分解及び縮合反応を2段階以上（好ましくは、2段階）で加水分解及び縮合反応を行うこと、即ち、上記低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを原料としてさらに1回以上加水分解及び縮合反応を行うことが好ましい。以下に、加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を1段階で行って低分子

量ポリオルガノシルセスキオキサンを得て、さらに低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを加水分解及び縮合反応に付すことにより高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを得る実施形態について説明するが、成分（B）の製造方法はこれに限定されない。

[0103] 本開示の加水分解及び縮合反応を２段階で行う場合、好ましくは、第１段目の加水分解及び縮合反応で、上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕が５以上２０未満であり、数平均分子量が１０００以上２５００未満である低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを得、第２段目で、該低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを、さらに加水分解及び縮合反応に付すことにより、上記割合〔Ｔ３体／Ｔ２体〕が２０以上５００以下であり、数平均分子量が２５００以上５００００以下である高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを得ることができる。

[0104] 第１段目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使用することもできる。

[0105] 第１段目の加水分解及び縮合反応における溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量１００重量部に対して、０～２０００重量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、適宜調整することができる。

[0106] 第１段目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が、エポキシ基の分解を抑制するためにはアルカリ触媒が好ましい。上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー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使用することもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0107] 第1段目の加水分解及び縮合反応における上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.002～0.200モルの範囲内で、適宜調整することができる。

- [0108] 第1段目の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。
- [0109] 第1段目の加水分解及び縮合反応における上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。
- [0110] 第1段目の加水分解及び縮合反応の反応条件としては、低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合〔T3体／T2体〕が5以上20未満となるような反応条件を選択することが重要である。第1段目の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℃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、上記割合〔T3体／T2体〕をより効率的に5以上20未満に制御できる傾向がある。また、第1段目の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、第1段目の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、第1段目の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、空気雰囲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。
- [0111] 上記第1段目の加水分解及び縮合反応により、低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。上記第1段目の加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環等の分解を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。
- [0112] 第1段目の加水分解及び縮合反応により得られた低分子量ポリオルガノシ

ルセスキオキサンを、第２段目の加水分解及び縮合反応に付すことにより、高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを製造することができる。

第２段目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。第２段目の加水分解及び縮合反応を溶媒の存在下で行う場合、第１段目の加水分解及び縮合反応で挙げられた溶媒を用いることができる。第２段目の加水分解及び縮合反応の溶媒としては、第１段目の加水分解及び縮合反応の反応溶媒、抽出溶媒等を含む低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンをそのまま、又は一部留去したものを用いてもよい。なお、溶媒は１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0113] 第２段目の加水分解及び縮合反応において溶媒を使用する場合、その使用量は、特に限定されず、低分子量ポリオルガノシルセスキオキサン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。

[0114] 第２段目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、第１段目の加水分解及び縮合反応で挙げられた触媒を用いることができ、エポキシ基の分解を抑制するためには、好ましくはアルカリ触媒であり、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、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；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である。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使用することもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0115] 第２段目の加水分解及び縮合反応における上記触媒の使用量は、特に限定されず、低分子量ポリオルガノシルセスキオキサン（１００００００ppm）に対して、好ましくは０．０１～１００００ppm、より好ましくは０．１～１０００ppmの範囲内で、適宜調整することができる。

[0116] 第２段目の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、低分子量ポリオルガノシルセスキオキサン（1000000 ppm）に対して、好ましくは10～100000 ppm、より好ましくは100～20000 ppmの範囲内で、適宜調整することができる。水の使用量が100000 ppmよりも大きいと、高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの割合〔T3体／T2体〕や数平均分子量が、所定の範囲に制御しにくくなる傾向がある。

[0117] 第2段目の加水分解及び縮合反応における上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。

[0118] 第2段目の加水分解及び縮合反応の反応条件としては、高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合〔T3体／T2体〕が20以上500以下、数平均分子量が2500～50000となるような反応条件を選択することが好ましい。第2段目の加水分解及び縮合反応の反応温度は、使用する触媒により変動し、特に限定されないが、5～200℃が好ましく、より好ましくは30～100℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、上記割合〔T3体／T2体〕、数平均分子量をより効率的に所望の範囲に制御できる傾向がある。また、第2段目の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、0.5～1000時間が好ましく、より好ましくは1～500時間である。

また、上記反応温度の範囲内にて加水分解及び縮合反応を行いながら適時サンプリングを行って、上記割合〔T3体／T2体〕、数平均分子量をモニターしながら反応を行うことによって、所望の割合〔T3体／T2体〕、数平均分子量を有する高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを得ることもできる。

[0119] 第2段目の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、第2段目の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

気等の不活性ガス雰囲気下、空気雰囲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。

[0120] 上記第2段目の加水分解及び縮合反応により、高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。上記第2段目の加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環等の分解を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0121] 成分（B）は上述の構成を有するため、成分（A）と成分（B）を必須成分として含む硬化性組成物を硬化させることにより、優れた耐熱性、機械的特性、表面硬度を有する硬化物を形成できる。

[0122] 本開示の硬化性組成物において成分（B）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。

[0123] 本開示の硬化性組成物における成分（B）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、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。成分（B）の含有量をこの範囲とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がバランスよく向上する傾向がある。

[0124] 本開示の硬化性組成物における成分（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、成分（A）と成分（B）の全量（100重量%）に対して、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～40重量%、さらに好ましくは5～35重量%である。成分（B）の含有量をこの範囲とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がバランスよく向上する傾向がある。

[0125] [硬化剤（C）]

本開示の硬化性組成物は、さらに硬化剤（C）を含んでいてもよい。硬化

剤（C）は、成分（A）、成分（B）等の硬化性化合物と反応することにより、本開示の硬化性組成物を硬化させる働きを有する化合物である。硬化剤（C）としては、エポキシ樹脂用硬化剤として公知乃至慣用の硬化剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、アミン系硬化剤（C1）、酸無水物系硬化剤（C2）、ポリアミド系硬化剤（C3）、ポリメルカプタン系硬化剤（C4）、フェノール系硬化剤（C5）、ポリカルボン酸系硬化剤（C6）等が挙げられる。

[0126] アミン系硬化剤（C1）としては、公知乃至慣用のアミン系硬化剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、変性ポリアミン、第二級アミン、第三級アミン等が挙げられる。

[0127] 上記脂肪族ポリアミンとしては、例えば、ポリエチレンポリアミン類（例、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等）、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ペンタンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジプロピレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等が挙げられる。上記脂環式ポリアミンとしては、例えば、イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ノルボルネンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、メンセンジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシル、4,4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキシルアミン）、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、ラロミンC-260等が挙げられる。上記芳香族ポリアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン（例えば、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン等）、m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン類（例、4,4'-メチレンジアニン（4,4'-ジアミノジフェニルメタン）、4,4'-メチレンビス（2-メチルアニリン）、4

、4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-イソプロピルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-ブromo-6-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(N-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(N-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(N-sec-ブチルアニリン)等)、4,4'-シクロヘキシリデンジアニリン、4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン、4,4'-(9-フルオレニリデン)ビス(N-メチルアニリン)、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-オキシジアニリン、2,4-ビス(4-アミノフェニルメチル)アニリン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、2-メチル-m-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2,4,6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン[2,4-ジエチル-6-メチル-m-フェニレンジアミンと4,6-ジエチル-2-メチル-m-フェニレンジアミンの混合物等]、ビス(メチルチオ)トルエンジアミン[6-メチル-2,4-ビス(メチルチオ)-m-フェニレンジアミンと2-メチル-4,6-ビス(メチルチオ)-m-フェニレンジアミンの混合物等]、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾエート)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(m-アミノフェニル)ベンゼン等が挙げられる。

[0128] 上記変性ポリアミンとしては、例えば、カルボン酸による変性アミン(ポリアミノアミド、アミノアミド)、エポキシ化合物による変性アミン(アミン-エポキシアダクト)、マイケル反応による変性アミン(マイケル付加ポ

リアミン)、マンニッヒ反応による変性アミン、尿素又はチオ尿素との反応による変性アミン、ケトンとの反応による変性アミン(ケチミン、シッフ塩基)、エピクロルヒドリンとの反応による変性アミン、ベンジルクロライドとの反応による変性アミン、リン化合物との反応による変性アミン、ベンゾキノンとの反応による変性アミン、トリアルキルシリル化アミン、アミノ基とイソシアネート化合物との反応による変性アミン、水酸基を有するアミン化合物とイソシアネート化合物との反応による変性アミン、カーボネートとの反応による変性アミン等が挙げられる。

[0129] その他、ポリオキシプロピレンジアミン(例えば、ジェファーマインD 230等)、ポリオキシプロピレントリアミン(例えば、ジェファーマインT 403等)、ポリシクロヘキシルポリアミン混合物、N-アミノエチルピペラジン等を用いてもよい。

[0130] 上記第二級アミン又は第三級アミンとしては、例えば、イミダゾール類[例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウムイソシアヌレート、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン等]、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピペラジン、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、N, N'-ジメチル尿素誘導体、テトラメチルエチレンジアミン等の直鎖状ジアミン、ジメチルエチルアミン等の直鎖第三級アミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-

ジブチルエタノールアミン等のエタノールアミン、トリエチルアミン等のアルキル第三級モノアミン、ベンジルジメチルアミン等の脂肪族第三級アミンや2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)等のフェノール性水酸基を少なくとも1つ持つ芳香環を有する脂肪族第三級アミン、N,N'-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザジシクロ[2.2.2]オクタン、トリエチレンジアミン(TEDA)、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)等の複素環式第三級アミン等が挙げられる。

[0131] 酸無水物系硬化剤(C2)としては、公知乃至慣用の酸無水物系硬化剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等)、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等)、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、水素化メチルナジック酸無水物、4-(4-メチルー3-ペンテニル)テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、無水セバシン酸、無水ドデカン二酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、アルキルスチレン無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

[0132] ポリアミド系硬化剤(C3)としては、例えば、分子内に第1級アミノ基及び第2級アミノ基のいずれか一方又は両方を有するポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0133] ポリメルカプタン系硬化剤(C4)としては、例えば、液状のポリメルカプタン、ポリスルフィド樹脂等が挙げられる。

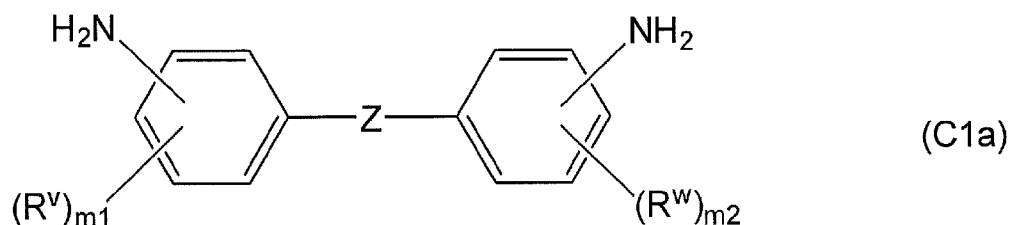
[0134] フェノール系硬化剤（C 5）としては、公知乃至慣用のフェノール系硬化剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、ノボラック型クレゾール樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、パラキシリレン・メタキシリレン変性フェノール樹脂等のアラルキル樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、トリフェノールプロパンなどが挙げられる。

[0135] ポリカルボン酸系硬化剤（C 6）としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、トリメリット酸、カルボキシル基含有ポリエステル等が挙げられる。

[0136] 硬化剤（C）としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性、高い表面硬度を付与できるという観点から、アミン系硬化剤（C 1）が好ましい。中でも、アミン系硬化剤（C 1）としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミンが好ましい。

[0137] アミン系硬化剤（C 1）としては、下記式（C 1 a）で表される化合物、下記式（C 1 b）で表される化合物がより好ましく、下記式（C 1 a）で表される化合物がさらに好ましい。

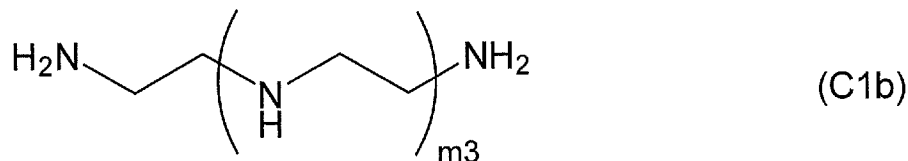
[化42]



[0138] 式（C 1 a）中、 R^v 及び R^w は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 m_1 及び m_2 は、それぞれ独立に、0～4 の整数を示す。 m_1 が 2 以上の場合、複数の R^v は、同一であっても異なってもよい。 m_2 が 2 以上の場合、複数の R^w は、同一であっても異なってもよい。 Z 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。

[化43]



式(C1b)中、 $m3$ は、それぞれ独立に、0～6の整数を示し、2～5の整数が好ましく、3又は4がより好ましい。

[0139] R^v 及び R^w で示される炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。 R^v 及び R^w で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0140] Z で示される連結基としては、上述の X^1 及び X^2 で示される連結基と同様な基が挙げられる。 Z で示される連結基としては、本開示の硬化物に優れた耐熱性と機械的特性を付与できるという観点から、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、エーテル結合(—O—)、スルフェニル基(—S—)、スルフィニル基(—SO—)、スルホニル基(—SO₂—)等が好ましく、メチレン基(—CH₂—)、エーテル結合(—O—)、スルホニル基(—SO₂—)がより好ましく、さらにメチレン基が好ましい。

[0141] アミン系硬化剤(C1)の好適な具体的としては、ジアミノジフェニルメタン類、ポリエチレンポリアミン類がより好ましく、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、4,4'-メチレンジアニリン等からなる群より選択される少なくとも1つがさらに好ましい。

[0142] 本開示の硬化性組成物において硬化剤(C)は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。また、硬化

剤（C）としては、市販の試薬類を使用することもできる。

[0143] 本開示の硬化性組成物における硬化剤（C）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に含まれる硬化性化合物の全量100重量部に対して、1～50重量部が好ましく、より好ましくは5～30重量部である。硬化剤（C）の含有量を上記範囲とすることにより、十分に硬化させることができ、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性がより向上する傾向がある。

[0144] また、硬化剤（C）としてアミン系硬化剤（C1）を使用する場合、アミン系硬化剤（C1）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示の硬化性組成物に含まれる全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、アミン系硬化剤（C1）が有するアミノ基の活性水素が0.1～10当量となる割合で使用するものが好ましく、0.3～5当量となる割合で使用するものがより好ましい。硬化剤（C）の含有量を上記範囲とすることにより、十分に硬化させることができ、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性がより向上する傾向がある。

[0145] [硬化促進剤（D）]

本開示の硬化性組成物が硬化剤（C）を含む場合には、さらに硬化促進剤（D）を含んでいてもよい。硬化促進剤（D）は、硬化性化合物（例えば、エポキシ基を有する化合物）が硬化剤（C）と反応する際に、その反応速度を促進する機能を有する化合物である。硬化促進剤（D）としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、第三級アミン〔例えば、ラウリルジメチルアミン、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミン、N，N－ジメチルベンジルアミン、N，N－ジメチルアニリン、（N，N－ジメチルアミノメチル）フェノール、2，4，6－トリス（N，N－ジメチルアミノメチル）フェノール、1，8－ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン－7（DBU）、1，5－ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノネン－5（DBN）等〕；第三級アミン塩〔例えば、上記第三級アミンのカルボン酸塩、スルホン酸塩、無機酸塩等〕；イミダゾール類〔例え

ば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等]；有機リン系化合物[例えば、トリフェニルホスフィン、亜リン酸トリフェニル等]；第四級アンモニウム塩[例えば、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド等]、第四級ホスホニウム塩[例えば、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩、テトラブチルホスホニウムラウリン酸塩、テトラブチルホスホニウムミリスチン酸塩、テトラブチルホスホニウムパルミチン酸塩、テトラブチルホスホニウムカチオンとビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸及び／又はメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸のアニオンとの塩、テトラブチルホスホニウムカチオンと1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸のアニオンとの塩等]、第四級アルソニウム塩、第三級スルホニウム塩、第三級セレノニウム塩、第二級ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩；強酸エステル[例えば、硫酸エステル、スルホン酸エステル、りん酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスホン酸エステル等]；ルイス酸と塩基との錯体[例えば、三フッ化ホウ素・アニリン錯体、三フッ化ホウ素・p-クロロアニリン錯体、三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・イソプロピルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ベンジルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ジメチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ジエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ジブチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素・ジベンジルアミン錯体、三塩化ホウ素・ジメチルオクチルアミン錯体等]；有機金属塩[オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛、ジラウリン酸ジブチルスズ、アルミニウムアセチルアセトン錯体等]等などが挙げられる。

[0146] なお、本開示の硬化性組成物において硬化促進剤(D)は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、硬化促進剤(D)としては、商品名「U-CAT SA 506」、

「U-CAT SA 102」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「U-CAT 12XD」（以上、サンプロ（株）製）；商品名「TPP-K」、「TPP-MK」（以上、北興化学工業（株）製）；商品名「PX-4ET」（日本化学工業（株）製）などの市販品を使用することもできる。

[0147] 本開示の硬化性組成物における硬化促進剤（D）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の全量100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、より好ましくは0.03～3重量部、さらに好ましくは0.03～2重量部である。硬化促進剤（D）の含有量を0.01重量部以上とすることにより、いっそう効率的な硬化促進効果が得られる傾向がある。一方、硬化促進剤（D）の含有量を5重量部以下とすることにより、着色が抑制され、色相に優れた硬化物が得られる傾向がある。

[0148] 本開示の硬化性組成物は、さらに（例えば、硬化剤（C）の代わりに）、硬化触媒を含んでいてもよい。上記硬化触媒は、成分（A）、成分（B）等の硬化性化合物の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。

[0149] 上記光カチオン重合開始剤としては、公知乃至慣用の光カチオン重合開始剤を使用することができ、例えば、スルホニウム塩（スルホニウムイオンとアニオンとの塩）、ヨードニウム塩（ヨードニウムイオンとアニオンとの塩）、セレニウム塩（セレニウムイオンとアニオンとの塩）、アンモニウム塩（アンモニウムイオンとアニオンとの塩）、ホスホニウム塩（ホスホニウムイオンとアニオンとの塩）、遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0150] 上記スルホニウム塩としては、例えば、[4-（4-ビフェニルチオ）

フェニル] -4-ビフェニルフェニルスルホニウムトリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム塩、トリ-p-トリルスルホニウム塩、トリ-ortho-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。

[0151] 上記ジフェニル [4- (フェニルチオ) フェニル] スルホニウム塩としては、例えば、ジフェニル [4- (フェニルチオ) フェニル] スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル [4- (フェニルチオ) フェニル] スルホニウムヘキサフルオロホスファート等を使用できる。

[0152] 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-デシルフェニル) ヨードニウム=ヘキサフルオロアンチモネート45%アルキルグリシジルエーテル溶液)、商品名「RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074」(ローディア・ジャパン(株)製、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート= [(1-メチルエチル) フェニル] (メチルフェニル) ヨードニウム)、商品名「WP1-124」(

和光純薬工業（株）製）、ジフェニルヨードニウム塩、ジ-p-トリルヨードニウム塩、ビス（4-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。

[0153] 上記セレンウム塩としては、例えば、トリフェニルセレンウム塩、トリ-p-トリルセレンウム塩、トリ-ortho-トリルセレンウム塩、トリス（4-メトキシフェニル）セレンウム塩、1-ナフチルジフェニルセレンウム塩等のトリアリールセレンウム塩；ジフェニルフェナシルセレンウム塩、ジフェニルベンジルセレンウム塩、ジフェニルメチルセレンウム塩等のジアリールセレンウム塩；フェニルメチルベンジルセレンウム塩等のモノアリールセレンウム塩；ジメチルフェナシルセレンウム塩等のトリアルキルセレンウム塩等が挙げられる。

[0154] 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。

- [0155] 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。
- [0156] 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。
- [0157] 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、アリールハウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。
- [0158] 上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレニーイオン錯体、第4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。
- [0159] 上記アリールスルホニウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩等が挙げられる。本開示の硬化性組成物においては、例えば、商品名「SP-66」、「SP-77」（以上、（株）ADEKA製）；商品名「サンエイドSI-60L」、「サンエイドSI-80L」、「サンエイド

S I - 1 0 0 L」, 「サンエイド S I - 1 5 0 L」 (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。

[0160] なお、本開示の硬化性組成物において硬化触媒は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。

[0161] 本開示の硬化性組成物における上記硬化触媒の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、成分 (A) と成分 (B) の合計 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 3 . 0 重量部が好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 3 . 0 重量部、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 0 重量部 (例えば、0 . 3 ~ 1 . 0 重量部) である。硬化触媒の含有量を 0 . 0 1 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、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性がより向上する傾向がある。一方、硬化触媒の含有量を 3 . 0 重量部以下とすることにより、硬化性組成物の保存性がいっそう向上したり、硬化物の着色が抑制される傾向がある。

[0162] 本開示の硬化性組成物は、さらに、成分 (A)、成分 (B) 以外の硬化性化合物 (「その他の硬化性化合物」と称する場合がある) を、本開示の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。その他の硬化性化合物としては、公知乃至慣用の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、成分 (A)、成分 (B) 以外のエポキシ化合物 (「その他のエポキシ化合物」と称する場合がある)、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。なお、本開示の硬化性組成物においてその他の硬化性化合物は、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。

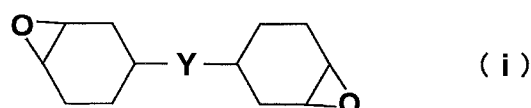
[0163] 上記その他のエポキシ化合物としては、分子内に 1 以上のエポキシ基 (オ

キシラン環)を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、脂環式エポキシ化合物(脂環式エポキシ樹脂)、芳香族エポキシ化合物(芳香族エポキシ樹脂)、脂肪族エポキシ化合物(脂肪族エポキシ樹脂)等が挙げられる。

[0164] 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。

[0165] 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、下記式(i)で表される化合物が挙げられる。

[化44]



[0166] 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。

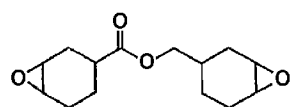
[0167] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデ

ン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

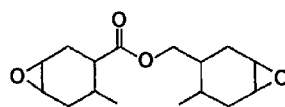
[0168] 上記炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2～8の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2～4のアルケニレン基である。

[0169] 上記式(i)で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビシクロヘキサン、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。

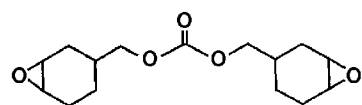
[化45]



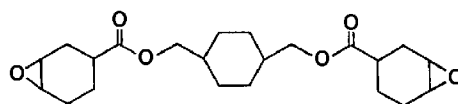
(i-1)



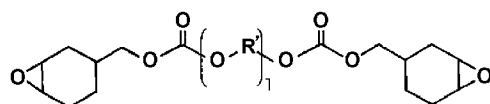
(i-2)



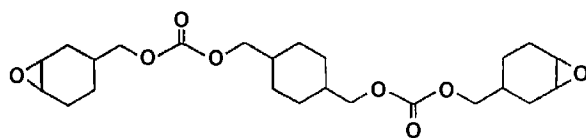
(i-3)



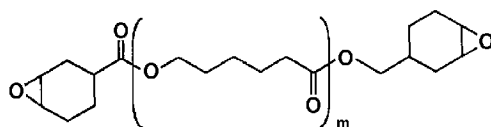
(i-4)



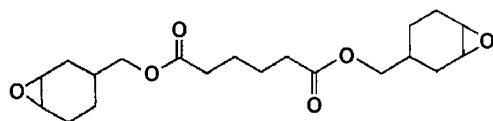
(i-5)



(i-6)

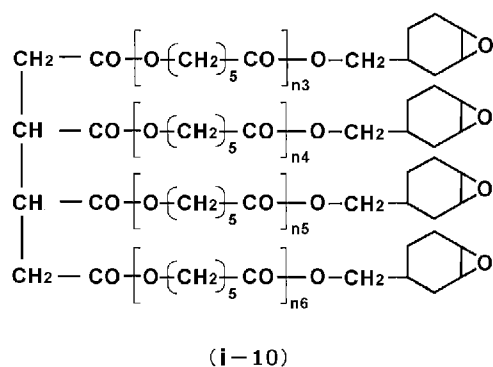
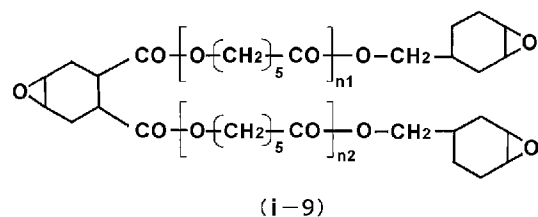


(i-7)



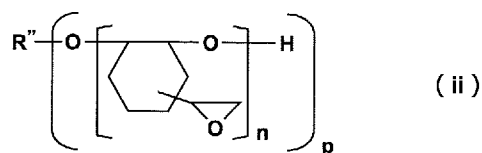
(i-8)

[化46]



[0170] 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(i i)で表される化合物等が挙げられる。

[化47]



[0171] 式(i i)中、R''は、p価のアルコールの構造式からp個の水酸基(—OH)を除いた基(p価の有機基)であり、p、nはそれぞれ自然数を表す。p価のアルコール[R''(OH)_p]としては、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノール等の多価アルコール(炭素数1~15のアルコール等)等が挙げられる。pは1~6が好ましく、nは1~30が好ましい。pが2以上の場合、それぞれの()内(外側の括弧内)の基におけるnは同一でもよく異なってもよい。上記式(i i)で表される化合物としては、具体的には、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物[例えば

、商品名「EHPE3150」（（株）ダイセル製）等」等が挙げられる。

[0172] 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（例えば、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〕プロパンなどのビスフェノール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〕メタンなどのビスフェノール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。

[0173] 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。

[0174] 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-ヘキサジオール、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。

[0175] 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。

- [0176] 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-ヘキサジオールモノビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、1,8-オクタジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノビ

ニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサ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、ハイ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。

[0177] 分子内に1個以上の水酸基を有するビニルエーテル化合物としては、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, 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, 3-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モノビニルエーテル、p-キシレングリコールモノビニルエーテル、m-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モノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリ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モノビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノビニルエーテル、オリゴ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モノビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラ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モノビニルエーテル、オリゴプロピレングリ

コールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル等が挙げられる。

[0178] 本開示の硬化性組成物におけるその他の硬化性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、成分（A）、成分（B）とその他の硬化性化合物の総量（100重量％；硬化性化合物の全量）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。その他の硬化性化合物の含有量を50重量％以下（好ましくは10重量％以下）とすることにより、本開示の硬化物の耐熱性、機械的特性、表面硬度がより向上する傾向がある。一方、その他の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。

[0179] 本開示の硬化性組成物は、さらに、その他任意の成分として、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、硬化助剤、溶剤（有機溶剤等）、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤、重金属不活性化剤など）、難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤など）、難燃助剤、補強材（他の充填剤など）、核剤、カップリング剤（シランカップリング剤等）、滑剤、ワックス、可塑剤、離型剤、耐衝撃改良剤、色相改良剤、透明化剤、レオロジー調整剤（流動性改良剤など）、加工性改良剤、着色剤（染料、顔料など）、帯電防止剤、分散剤、表面調整剤（消泡剤、レベリング剤、ワキ

防止剤など）、表面改質剤（スリップ剤など）、艶消し剤、抑泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、光増感剤、発泡剤などの慣用の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0180] 本開示の硬化性組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を室温で又は必要に応じて加熱しながら攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本開示の硬化性組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する1液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた2以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、2液系）の組成物として使用することもできる。

[0181] 本開示の硬化性組成物は、特に限定されないが、常温（約25℃）で液体であることが好ましい。より具体的には、本開示の硬化性組成物は、溶媒20％に希釈した液〔例えば、メチルイソブチルケトンの割合が20重量％である硬化性組成物（溶液）〕の25℃における粘度として、300～20000 mPa・sが好ましく、より好ましくは500～10000 mPa・s、さらに好ましくは1000～8000 mPa・sである。上記粘度を300 mPa・s以上とすることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度を20000 mPa・s以下とすることにより、硬化性組成物の調製や取り扱いが容易となり、また、硬化物中に気泡が残存しにくくなる傾向がある。なお、本開示の硬化性組成物の粘度は、粘度計（商品名「MCR 301」、アントンパール社製）を用いて、振り角5％、周波数0.1～100（1/s）、温度：25℃の条件で測定される。

[0182] [硬化物]

本開示の硬化性組成物における硬化性化合物（成分（A）、成分（B）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、本開示の硬化物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

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。

[0183] 本開示の硬化性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させる際の条件（活性エネルギー線の照射条件等）は、照射する活性エネルギー線の種類やエネルギー、硬化物の形状やサイズ等に応じて適宜調整することができ、特に限定されないが、紫外線を照射する場合には、例えば $1 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度とすることが好ましい。なお、活性エネルギー線の照射には、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ、レーザー等を使用することができる。活性エネルギー線の照射後には、さらに加熱処理（アニール、エージング）を施してさらに硬化反応を進行させることができる。

[0184] 一方、本開示の硬化性組成物を加熱により硬化させる際の条件は、特に限定されないが、例えば、 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ である。硬化時間は適宜設定可能である。

[0185] 本開示の硬化性組成物は上述のように、硬化させることによって、耐熱性及び機械的特性（例えば、靱性）に優れ、表面硬度が高い硬化物を形成できる。従って、本開示の硬化性組成物は、電子機器、接着剤、塗料などの様々な産業用途で有用であり、絶縁材料、プリント配線基板、封止材、積層板、プリプレグ、アンダーフィルなどの電子機器分野の先端材料としての好適に利用することができる。

[0186] 本開示の硬化物は優れた耐熱性を有し、ガラス転移点が高いか、ガラス転移点が明りょうに観測されない。本開示の硬化物の動的粘弾性測定を行った場合の $\tan \delta$ のピークで特定されるガラス転移点は、好ましくは 150°C 以上、より好ましくは 160°C 以上、より好ましくは 170°C 以上、より好ましくは 180°C 以上、より好ましくは 190°C 以上、さらに好ましくは 200°C 以上、さらにより好ましくは $\tan \delta$ の明瞭なピークは観察されず、すなわち、ガラス転移点が明りょうに観測されないことが好ましい。本開示

の硬化物の動的粘弾性測定は、後掲の実施例に記載の方法で実施することができる。

[0187] 本開示の硬化物は優れた機械的特性を有する。本開示の硬化物の動的粘弾性測定を行った場合の250℃における貯蔵弾性率は、好ましくは100 MPa以上、より好ましくは150 MPa以上である。本開示の硬化物の動的粘弾性測定は、後掲の実施例に記載の方法で実施することができる。

[0188] また、本開示の硬化物は優れた機械的特性（例えば、靱性）を有する。本開示の硬化物の曲げ試験を行った場合の曲げ歪みは、好ましくは9.0%以上、より好ましくは9.1%以上、より好ましくは9.2% MPa以上、より好ましくは9.3%以上、より好ましくは9.4%以上、さらに好ましくは9.5%以上である。本開示の硬化物の曲げ試験は、後掲の実施例に記載の方法で実施することができる。

[0189] 本開示の硬化物の鉛筆硬度は、特に限定されないが、2H以上が好ましく、より好ましくは3H以上、さらに好ましくは4H以上である。なお、鉛筆硬度は、ISO 15184に記載の方法に準じて評価することができる。

実施例

[0190] 以下に、実施例に基づいて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0191] なお、生成物の分子量の測定は、以下の条件により行った。

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

[0192] また、F T - I R は以下の条件により測定した。

測定装置：フーリエ変換赤外分光光度計 I R A f f i n i t y - 1、（株）島津製作所製

測定範囲：4 0 0 0 ~ 6 5 0 c m⁻¹

積算回数：1 6 回

分解能：4 c m⁻¹

測定方法：N a C l 板、透過法

[0193] 製造例 1：1 - (4 - グリシジルオキシ - 3 - メチルフェニル) - 4 - (4 - グリシジルオキシフェニル) - シクロヘキセンの製造

5 0 0 m L のセパラブルフラスコに、4, 4' - ジヒドロキシ - 3 - メチル - 1, 4 - ジフェニルシクロヘキセン 1 5 . 0 0 g (5 . 3 6 × 1 0⁻² m o l)、フェノール水酸基 1 つに対して 1 2 倍当量のエピクロロヒドリン 1 1 9 . 6 4 g (1 . 2 9 m o l)、溶媒として D M S O 9 0 m L を加え室温で完全に溶解させた。次に触媒としてテトラブチルアンモニウムクロリド 0 . 9 0 × 1 0⁻² g (3 . 2 4 × 1 0⁻⁵ m o l) を加え、6 0 ° C のオイルバスで 1 時間加熱撹拌した。その後、フェノール性水酸基 1 つに対して 1 . 2 倍当量の水酸化ナトリウム 5 . 1 5 g (1 . 2 9 × 1 0⁻¹ m o l) を用いて調製した 5 0 w t % の水酸化ナトリウム水溶液を 3 0 分かけて滴下し、更に 6 0 ° C で 1 . 5 時間加熱撹拌した。撹拌後、無機塩を濾過により取り除き、ろ液に貧溶媒であるメタノール (7 5 0 m L) を加えたところ白色固体が析出した。その後、冷蔵庫 (8 ° C) で 1 3 時間冷却した。冷却後、析出物を吸引濾過により取り出し、メタノール (2 0 m L) で 5 回洗浄した。得られた固体を減圧恒温槽で 6 0 ° C ・ 2 . 5 時間乾燥させ、白色固体を 1 5 . 6 9 g (3 . 9 9 × 1 0⁻² m o l 、収率 7 5 %) 得た。

¹H - N M R (C D C l ₃) δ : 1 . 9 (q , 2 H , C H ₂) , 2 . 1 (d , 2 H , C H ₂) , 2 . 3 (s , 3 H , C H ₃) , 2 . 5 (t , 2 H , C H ₂) , 2 . 8 (m , 1 H , C H) , 2 . 9 (d , 4 H , C H ₂ , e p o x y) , 3 . 4 (m , 2 H , C H , e p o x y) , 3 . 9 (d , 2 H , C H ₂ , e p o x y) , 4

・ 1 (d, 2H, CH₂, epoxy), 6.1 (s, 1H, CH), 6.7 (d, 2H, CH, aromatic), 6.9 (d, 2H, CH, aromatic), 7.1 (d, 2H, CH, aromatic), 7.2 (d, 2H, CH, aromatic), 7.3 (d, 2H, CH, aromatic)

上記合成に用いた試料を以下に示す。

・ 4, 4'-ジヒドロキシ-3-メチル-1, 4-ジフェニルシクロヘキセン (Mw 280, m. p. 202°C, 純度 97.9%, 本州化学工業 (株) 製)

・ エピクロロヒドリン (Mw = 93, b. p. 118°C, 純度 99%, 和光純薬工業 (株) 製)

・ DMSO (b. p. 189°C, 純度 98%, 富士フィルム和光純薬 (株) 製)

・ テトラブチルアンモニウムクロライド (m. p. 83-86°C, 純度 98%, 東京化成工業 (株))

・ 水酸化ナトリウム (Mw = 40, 純度 97%, 富士フィルム和光純薬 (株) 製)

・ メタノール (b. p. 65°C, 純度 99%, 富士フィルム和光純薬 (株) 製)

[0194] 製造例 2 : エポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造

3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン (東京化成工業 (株) 製) 94.5 重量部 (0.4 モル部)、アセトン 378.0 重量部、およびイオン交換水 105.1 重量部 (5.8 モル部) を窒素気流下で 1 L のフラスコに仕込み、攪拌しながら 50°C まで加温した。5.0 重量%の炭酸カリウム水溶液 11.1 重量部 (0.4 ミリモル部) を 5 分間かけて滴下した。50°C で 5 時間攪拌したのち、反応液を室温まで冷却した。メチルイソブチルケトン (MIBK) 100 重量部で希釈後、イオン交換水で 7 回洗浄し、水層の pH が 7 以下であることを確認した。有機層を分離後、減圧下溶媒を

留去し、18.8%のMIBKを含むエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを無色透明の液体として76.2重量部得た。数平均分子量1719、重量平均分子量2058であった。製造例1で得られたエポキシ基含有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、 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ことが確認された。FT-IRスペクトルを図1に示す。

[0195] 実施例1

ビフェニル型エポキシ樹脂（商品名「YX4000」、4,4'-ビス（3-グリシジルオキシ）-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、三菱化学（株）製）1.00g（エポキシ基：5.64mmol）をアルミカップ（ $3.0\times 3.0\times 2.0\text{ cm}^3$ ）に入れ、製造例2で得られたエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンをMIBKを除いた正味量にして0.262g（エポキシ基：1.57mmol）を加え、 120°C のホットプレートで10分間溶解させた。その後、減圧恒温槽で 120°C で30分間加熱してMIBKを除去した。その後、0.357g（アミノ基の活性水素：7.20mmol）の4,4'-ジアミノジフェニルメタンを 130°C のホットプレート上で融解させてから加え、 120°C のホットプレート上で1分間攪拌した。その後、 190°C で3時間硬化させた。なお、昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、攪拌はアルミカップを大気雰囲気下で行った。

[0196] 実施例2～3、比較例1～7

組成を表1、2に示す組成に変更したこと以外は実施例1と同様にして、硬化物を調製した。

[0197] <評価>

実施例及び比較例で得られた硬化物について、下記の評価試験を実施した。結果を表1、2に示す。

[0198] ・動的粘弾性測定

測定装置 ：非共振強制振動型粘弾性測定装置（Rheogel-E

4000 UBM (株) 製)

測定治具 : 引張

測定温度範囲 : 25℃～300℃

測定モード : 温度依存性

波形 : 正弦波

昇温速度 : 2.0℃/min

周波数 : 10Hz

変位振動 : 5μm

試験片のサイズ : 長さ30mm×幅4.0mm×厚さ0.40mm

[0199] ・ 曲げ試験

測定装置 : インストロン型引張試験 (AGS-J, 島津製作所 (株) 製)

規格 : ISO178

試料サイズ : 厚さ1.0mm×幅4.0mm×長さ30.0mm

支点間距離 : 17.8mm

試験速度 : 2mm/min

[0200] 曲げ応力 σ (MPa) = $3FL / 2bh^2$

曲げひずみ $\varepsilon = 6sh / L^2$

曲げ弾性率 E_f (MPa) = $(\sigma_2 - \sigma_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$

F : 力 (N)

L : 支点間距離 (mm)

b : 試験片の平均幅 (mm)

h : 試験片の平均厚さ (mm)

s : たわみ (mm)

[0201] ・ 鉛筆硬度試験

規格 : ISO 15184

鉛筆 : HB～6H (Hi-un i MITSU-BISHI社製)

試験速度 : 0.5 ~ 1.0 mm / s

角度 : 45度

試料サイズ : 厚さ 1.5 mm × 幅 1.5 mm × 長さ 30.0 mm

[0202]

[表1]

(表 1)

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
硬化性組成物	(A)	0	0	1.00	1.00	0	0
		1.00	0	0	0	1.00	0
	製造例1	0	1.00	0	0	0	1.00
	製造例2	0.262	0.29	0.257	0	0	0
(C)	DDM	0.357	0.327	0.344	0.268	0.279	0.327
評価	ガラス転移点 (°C)	207	T _g less	195	184	193	229
	tan δピーク最大値	0.0653	0.0272	0.383	0.71	0.281	0.0485
	250°Cにおける貯蔵弾性率 (MPa)	189	350	82.9	42.8	133	278
	曲げ歪み(%)	9.57	9.87	8.06	8.03	8.99	9.78
	鉛筆硬度	2H	4H	1H	HB	1H	2H

Tg less: 明確なガラス転移点は観察されず

[表2]

(表2)		実施例3	比較例5	比較例6	比較例7
硬化性組成物	(A)	0	1.00	1.00	0
	(B)	1.00	0	0	1.00
	(C)	0.257	0.264	0	0
評価	TEPA	0.193	0.224	0.146	0.153
	ガラス転移点(°C)	175	140	134	123
	tan δピーク最大値	0.0902	0.69	0.923	0.83
	250°Cにおける貯蔵弾性率(MPa)	223	42.6	34.4	17.1

[0203] 実施例1、比較例1、2、3の動的粘弾性測定におけるガラス転移温度に起因する $\tan \delta$ 、および貯蔵弾性率を示すグラフを図2、曲げ試験における曲げ弾性率と曲げ歪みの関係を示すグラフを図3に示す。

[0204] メソゲン基を有しないビスフェノールA系エポキシ化合物を配合した比較例1、2、及びメソゲン基を有する成分(A)を含むが成分(B)を配合していない比較例3と比較して、成分(A)及び成分(B)を配合した実施例

1では200℃～250℃の領域での貯蔵弾性率低下が抑制され、 $\tan \delta$ のピークの最大値、面積の減少が観察された（図2、表1参照）。実施例2、比較例4においても同様な傾向が観察された（表1参照）。また、実施例3、比較例5～6においても、150℃付近で同様な傾向が観察された（表2参照）。

これは、剛直なシルセスキオキサン添加によるメソゲン基のネットワーク鎖の運動性の低下に起因して、耐熱性が向上したものと考えられる。

[0205] メソゲン基を有しないビスフェノールA系エポキシ化合物を配合した比較例1、2、及びメソゲン基を有する成分（A）を含むが成分（B）を配合していない比較例3と比較して、成分（A）及び成分（B）を配合した実施例1では、より高い曲げ歪みを示した（表1、図3参照）。実施例2、比較例4においても同様な傾向が観察された（表1参照）。

これは、導入されたシルセスキオキサン側鎖によって、周辺のネットワーク構造が部分的に疎になることで、系内にナノ空孔が形成され、空孔が応力集中点として作用し、周辺部の網目鎖の塑性変形を誘起して、靱性が向上したものと考えられる。この効果は、メソゲン基を有する成分（A）でより顕著に生じるため、大きな歪みが得られたものと考えられる。

[0206] メソゲン基を有しないビスフェノールA系エポキシ化合物を配合した比較例1、2、及びメソゲン基を有する成分（A）を含むが、成分（B）を配合していない比較例3と比較して、成分（A）及び成分（B）を配合した実施例1では、より高い表面硬度を示した（表1参照）。実施例2、比較例4においても同様な傾向が観察された（表1参照）。

これは、無機骨格として硬いシルセスキオキサン構造の導入により、硬度が向上したためと考えられる。

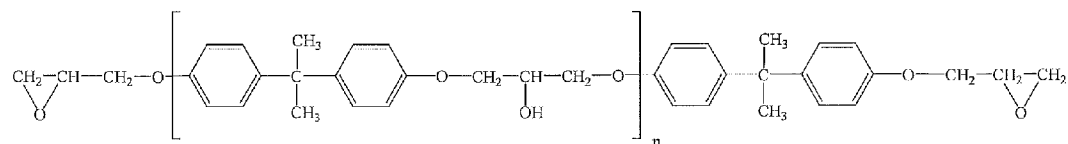
[0207] 表1、表2に示す各成分は、以下の通りである。

[成分（A）]

・JER 828 EL：商品名「JER 828 EL」、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製、下記式で表される化合物（ $n=0$

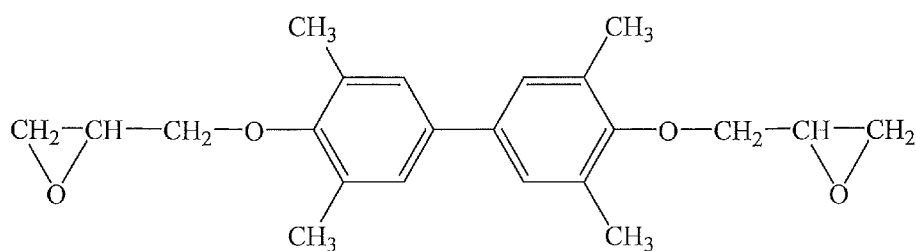
・ 1)

[化48]



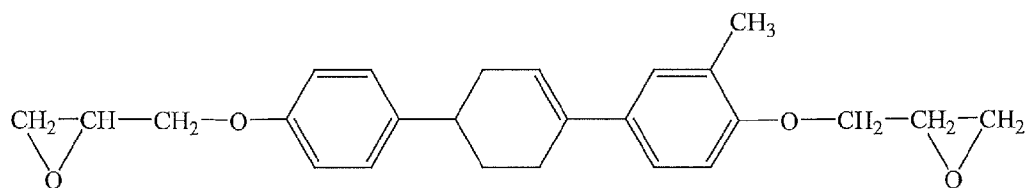
[0208] ・ YX4000 : 商品名「YX4000」、ビフェニル型エポキシ樹脂、三菱化学（株製）、下記式で表される化合物

[化49]



[0209] ・ 製造例 1 : 製造例 1 で得られる化合物、下記式で表される化合物

[化50]



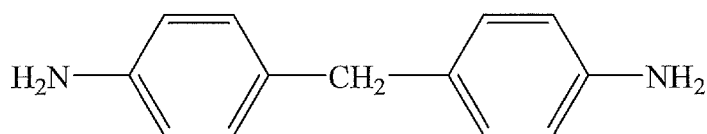
[0210] [成分 (B)]

・ 製造例 2 : 製造例 2 で得られるエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン

[0211] [成分 (C)]

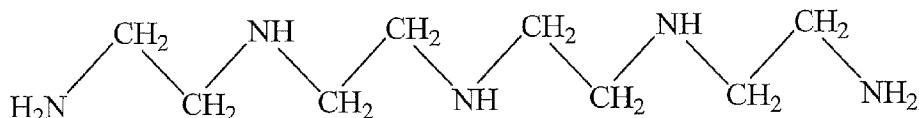
・ DDM : 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、東京化成工業（株）製、下記式で表される化合物

[化51]



[0212] ・TEPA：テトラエチレンペンタミン、東京化成工業（株）製、下記式で表される化合物

[化52]



[0213] 本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

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

[0214] 上記で説明した本開示のバリエーションを以下に付記する。

〔１〕メソゲン基を有するエポキシ化合物（Ａ）と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（Ｂ）とを含む硬化性組成物。

〔２〕前記メソゲン基が、下記式で表される基である、上記〔１〕に記載の硬化性組成物。



（上記式中、Xは、単結合、 $-CH=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=C(Me)-$ 、 $-CH=C(CN)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N(\rightarrow O)-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N=N(\rightarrow O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、又は $-CO-$ である。M¹およびM²は、それぞれ独立して、芳香族

基（例えば、フェニル基（ベンゼン環）、ビフェニル基、ターフェニル基、ベンジル基、ピリミジン基、ピリジン基など）；飽和又は不飽和シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基など）；又は飽和ヘテロ六員環基（例えば、ピペリジン基、テトラヒドロピラン基など）である。M¹およびM²の少なくとも一方は、1つ以上のベンゼン環を含んでいる。nは1～3の整数である。）

〔3〕前記メソゲン基が、上記式（a 1）～（a 7）で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の硬化性組成物。

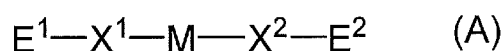
〔4〕前記メソゲン基が、上記式（a 1）～（a 3）で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種（好ましくは上記式（a 1）又は（a 3）で表される2価の基、より好ましくは上記式（a 3）で表される2価の基）である、上記〔3〕に記載の硬化性組成物。

〔5〕メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）が一分子中に有するメソゲン基の数が1～3個（好ましくは1又は2個、より好ましくは1個）である、上記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔6〕メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）が有するエポキシ基が、エポキシ基（オキシラニル基）、グリシジル基、又は脂環式エポキシ基（好ましくはシクロヘキセンオキシド基）である、上記〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔7〕メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）が一分子中に有するエポキシ基の数が、2個以上（好ましくは2～10個、より好ましくは2～5個、さらに好ましくは2個）である、上記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔8〕メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）が、下記式（A）
〔化53〕



(式(A)中、Mはメソゲン基を示す。E¹及びE²は、それぞれ独立に、エポキシ基を含有する基を示す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、単結合又は連結基を示す。)

で表される化合物を含む、上記[1]～[7]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[9] 前記E¹及びE²が、それぞれ独立して、上記式(E1)で表される基又は上記式(E2)で表される基(好ましくは上記式(E1)で表される基)である、上記[8]に記載の硬化性組成物。

[10] 前記X¹及びX²で示される連結基が、それぞれ独立して、エーテル結合(—O—)、又はエーテル結合の1又は2以上とアルキレン基の1又は2以上とが連結した基(好ましくはエーテル結合(—O—))である、上記[8]又は[9]に記載の硬化性組成物。

[11] 前記Mが、上記式(a1)～(a7)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[8]～[10]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[12] メソゲン基を有するエポキシ化合物(A)が、上記式(A1)～(A3)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種(好ましくは上記式(A1)又は(A3)で表される化合物、より好ましくは上記式(A3)で表される化合物)である、上記[1]～[11]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[13] メソゲン基を有するエポキシ化合物(A)の含有量(配合量)が、溶媒を除く硬化性組成物(100重量%)に対して、40～99重量%(好ましくは50～95重量%、より好ましくは60～90重量%)である、上記[1]～[12]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[0215] [14] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン(B)が一分子中に有するエポキシ基の数が、2個以上(好ましくは2～50個、より好ましくは2～30個、さらに好ましくは2～15個)である、上記[1]～[13]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[15] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) 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単量体単位の割合が、50モル%以上（好ましくは55～100モル%であり、より好ましくは65～100モル%であり、さらに好ましくは80～100モル%であり、さらにより好ましくは90～100モル%）である、上記[1]～[14]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ポリオルガノシルセスキオキサン (B) が、下記式(1)で表される構成単位を有するポリオルガノシルセスキオキサンである、上記[1]～[15]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[化54]



[式(1)中、 R^1 は、エポキシ基を含有する基を示す。]

[17] 前記 R^1 が、上記式(1a)で表される基、上記式(1b)で表される基、上記式(1c)で表される基、又は、上記式(1d)で表される基（好ましくは上記式(1a)で表される基、上記式(1b)で表される基、上記式(1c)で表される基、又は上記式(1d)で表される基、より好ましくは上記式(1a)で表される基、又は上記式(1c)で表される基、さらに好ましくは上記式(1c)で表される基）である、上記[16]に記載の硬化性組成物。

[18] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) が、完全カゴ型及び／又は不完全カゴ型シルセスキオキサン構造を有する、上記[1]～[17]のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[19] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) の数平均分子量 (M_n) が、1000～50000（下限値は、好ましくは1200、より好ましくは1500であり、上限値は、好ましくは10000、より好ましくは8000、さらにより好ましくは3000、さらにより好ましくは2800、さらにより好ましくは2600）である、上記[1]～[1

8] のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[20] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) の分子量分散度 (M_w/M_n) が、1.0～4.0 (下限値は、好ましくは1.0、より好ましくは1.1、さらに好ましくは1.2であり、上限値は、好ましくは4.0、より好ましくは3.0、さらに好ましくは2.5、さらにより好ましくは2.0、さらにより好ましくは1.9) である、上記[1]～[19] のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[21] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) の含有量 (配合量) が、溶媒を除く硬化性組成物の全量 (100重量%) に対して、1～50重量% (好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%) である、上記[1]～[20] のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[22] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) の含有量が、メソゲン基を有するエポキシ化合物 (A) 及びエポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) の全量 (100重量%) に対して1～50重量% (好ましくは3～40重量%、より好ましくは5～35重量%) である、上記[1]～[21] のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[0216] [23] さらに、硬化剤 (C) を含む、上記[1]～[22] のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

[24] 硬化剤 (C) が、アミン系硬化剤 (C1)、酸無水物系硬化剤 (C2)、ポリアミド系硬化剤 (C3)、ポリメルカプタン系硬化剤 (C4)、フェノール系硬化剤 (C5)、及びポリカルボン酸系硬化剤 (C6) からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[23] に記載の硬化性組成物。

[25] 硬化剤 (C) が、アミン系硬化剤 (C1) である、上記[24] に記載の硬化性組成物。

[26] アミン系硬化剤 (C1) が、上記式 (C1a) で表される化合物、又は上記式 (C1b) で表される化合物 (好ましくは上記式 (C1a) で表

される化合物)である、上記〔24〕又は〔25〕に記載の硬化性組成物。

〔27〕硬化剤(C)の含有量(配合量)が、溶媒を除く硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の全量100重量部に対して、1～50重量部(好ましくは5～30重量部)である、上記〔23〕～〔26〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔28〕アミン系硬化剤(C1)の含有量が、硬化性組成物に含まれるエポキシ基1当量当たり、アミン系硬化剤(C1)が有するアミノ基の活性水素が0.1～10当量(好ましくは0.3～5当量)となる量である、上記〔25〕～〔27〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔29〕さらに、硬化促進剤(D)を含む、上記〔23〕～〔28〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔30〕硬化促進剤(D)の含有量(配合量)が、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の全量100重量部に対して、0.01～5重量部(好ましくは0.03～3重量部、より好ましくは0.03～2重量部)である、上記〔29〕に記載の硬化性組成物。

〔31〕さらに、硬化触媒を含む、上記〔1〕～〔22〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

〔32〕硬化触媒の含有量(配合量)が、メソゲン基を有するエポキシ化合物(A)とエポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン(B)の合計100重量部に対して、0.01～3.0重量部(好ましくは0.05～3.0重量部、より好ましくは0.1～1.0重量部、さらに好ましくは0.3～1.0重量部)である、上記〔31〕に記載の硬化性組成物。

[0217] 〔33〕上記〔1〕～〔32〕のいずれか1つに記載の硬化性組成物の硬化物。

〔34〕動的粘弾性測定を行った場合の $\tan \delta$ のピークで特定されるガラス転移点が、150℃以上(好ましくは160℃以上、より好ましくは170℃以上、さらに好ましくは180℃以上、さらにより好ましくは190℃以上、さらにより好ましくは200℃以上、さらにより好ましくは $\tan \delta$

の明瞭なピークは観察されない)である、上記〔33〕に記載の硬化物。

〔35〕曲げ試験を行った場合の曲げ歪みが、9.0%以上（好ましくは9.1%以上、より好ましくは9.2%MPa以上、さらにより好ましくは9.3%以上、さらにより好ましくは9.4%以上、さらにより好ましくは9.5%以上）である、上記〔33〕又は〔34〕に記載の硬化物。

〔36〕上記〔33〕～〔35〕のいずれか1つに記載の硬化物を備える電子機器。

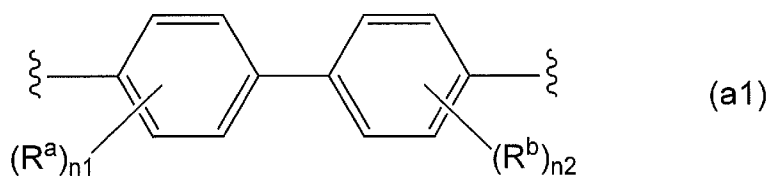
産業上の利用可能性

[0218] 本開示の硬化性組成物は、電子機器、接着剤、塗料などの様々な産業用途で有用であり、特に、絶縁材料、プリント配線基板、封止材、積層板、プリプレグ、アンダーフィルなどの電子機器分野の先端材料としての好適に利用することができる。

請求の範囲

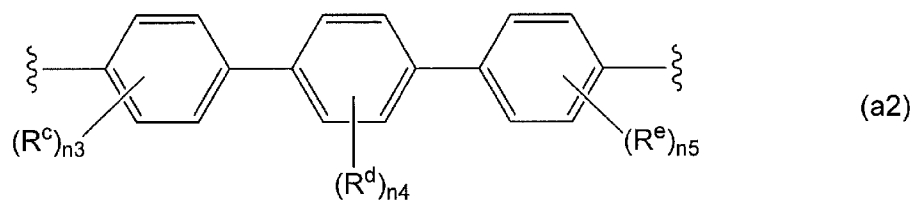
- [請求項1] メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）と、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）とを含む硬化性組成物。
- [請求項2] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）の含有量が、メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）及びエポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（B）の全量（100重量%）に対して1～50重量%である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] さらに、硬化剤（C）を含む請求項1又は2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記硬化剤（C）が、アミン系硬化剤（C1）である請求項3に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] アミン系硬化剤（C1）の含有量が、硬化性組成物に含まれるエポキシ基1当量当たり、アミン系硬化剤（C1）が有するアミノ基の活性水素が0.1～10当量となる量である請求項4に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] メソゲン基を有するエポキシ化合物（A）が、下記式（A）
[化1]
- $$E^1-X^1-M-X^2-E^2 \quad (A)$$
- （式（A）中、Mはメソゲン基を示す。E¹及びE²は、それぞれ独立に、エポキシ基を含有する基を示す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、単結合又は連結基を示す。）
- で表される化合物を含む請求項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Mが、下記式（a1）～（a7）で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項6に記載の硬化性組成物。

[化2]



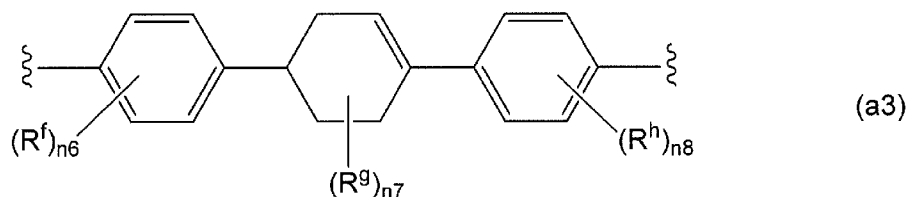
(式 (a 1) 中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_1 が 2 以上の場合、複数の R^a は、同一であっても異なってもよい。 n_2 が 2 以上の場合、複数の R^b は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化3]



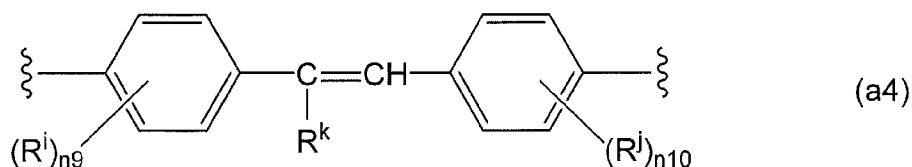
(式 (a 2) 中、 R^c 、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_3 、 n_4 及び n_5 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_3 が 2 以上の場合、複数の R^c は、同一であっても異なってもよい。 n_4 が 2 以上の場合、複数の R^d は、同一であっても異なってもよい。 n_5 が 2 以上の場合、複数の R^e は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化4]



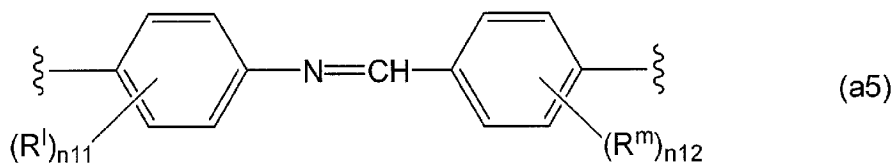
(式 (a 3) 中、 R^f 、 R^g 及び R^h は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_6 、 n_7 及び n_8 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_6 が 2 以上の場合、複数の R^f は、同一であっても異なってもよい。 n_7 が 2 以上の場合、複数の R^g は、同一であっても異なってもよい。 n_8 が 2 以上の場合、複数の R^h は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

[化5]



(式 (a 4) 中、 R^i 及び R^j は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_9 及び n_{10} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_9 が 2 以上の場合、複数の R^i は、同一であっても異なってもよい。 n_{10} が 2 以上の場合、複数の R^j は、同一であっても異なってもよい。 R^k は、水素原子、メチル基、又はシアノ基である。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。)

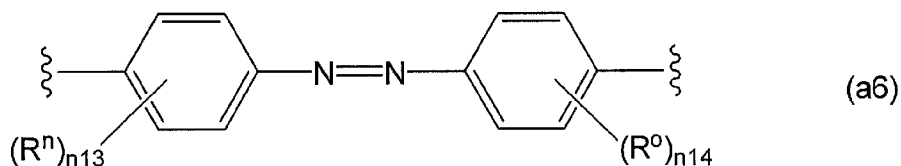
[化6]



(式 (a 5) 中、 R^l 及び R^m は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{11} 及び n_{12} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_{11} が 2 以上の場合、複数の R^l は、同一であっても異なってもよい。 n_{12} が 2 以上の場合、複数の R^m は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。

)

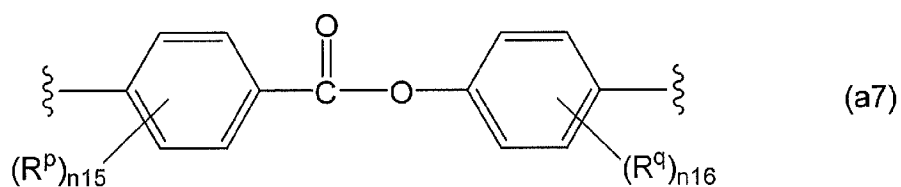
[化7]



(式 (a 6) 中、 R^n 及び R^o は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{13} 及び n_{14} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_{13} が 2 以上の場合、複数の R^n は、同一であっても異なってもよい。 n_{14} が 2 以上の場合、複数の R^o は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。

)

[化8]



(式 (a 7) 中、 R^p 及び R^q は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を示す。 n_{15} 及び n_{16} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を示す。 n_{15} が 2 以上の場合、複数の R^p は、同一であっても異なってもよい。 n_{16} が 2 以上の場合、複数の R^q は、同一であっても異なってもよい。波線は、 $-X^1-E^1$ 又は $-X^2-E^2$ で表される基との結合部位を示す。
)

[請求項8] 前記エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (B) が、下記式 (1) で表される構成単位を有するポリオルガノシルセスキオキサンである、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

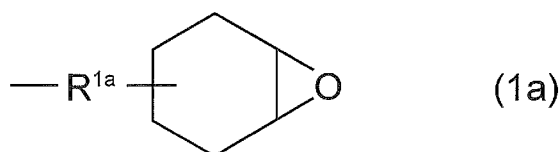
[化9]



[式 (1) 中、 R^1 は、エポキシ基を含有する基を示す。]

[請求項9] 前記 R^1 が、下記式 (1 a)

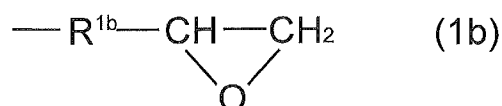
[化10]



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

で表される基、下記式 (1 b)

[化11]

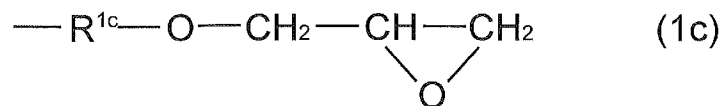


[式 (1 b) 中、 R^{1b} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。

]

で表される基、下記式（1 c）

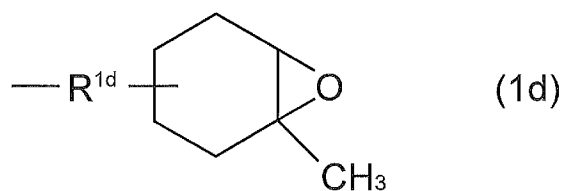
[化12]

[式（1 c）中、R^{1c}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。

]

で表される基、又は、下記式（1 d）

[化13]

[式（1 d）中、R^{1d}は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。

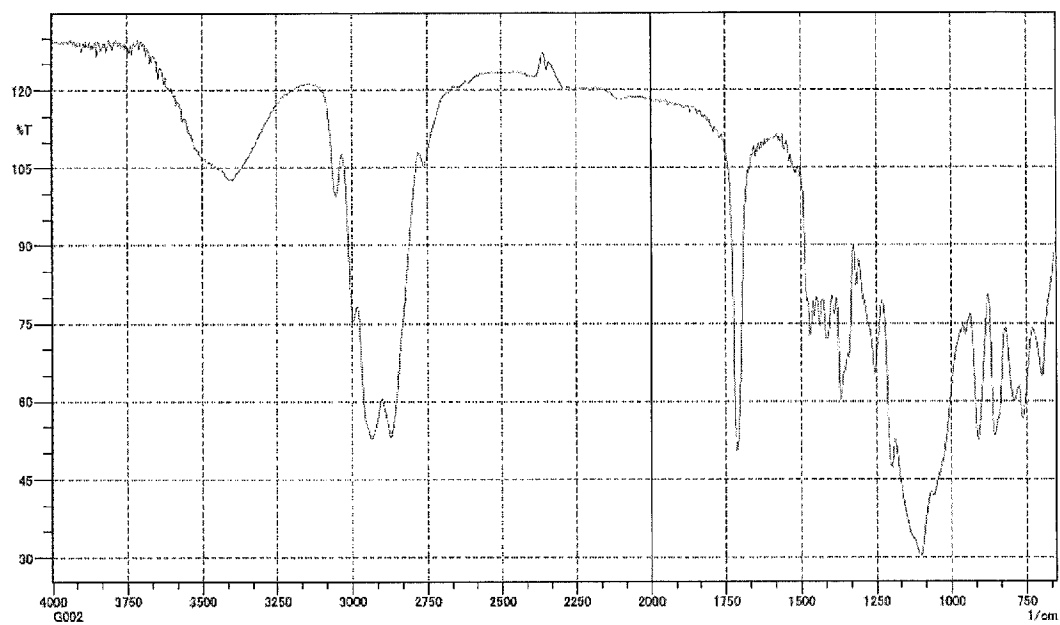
]

で表される基である請求項 8 に記載の硬化性組成物。

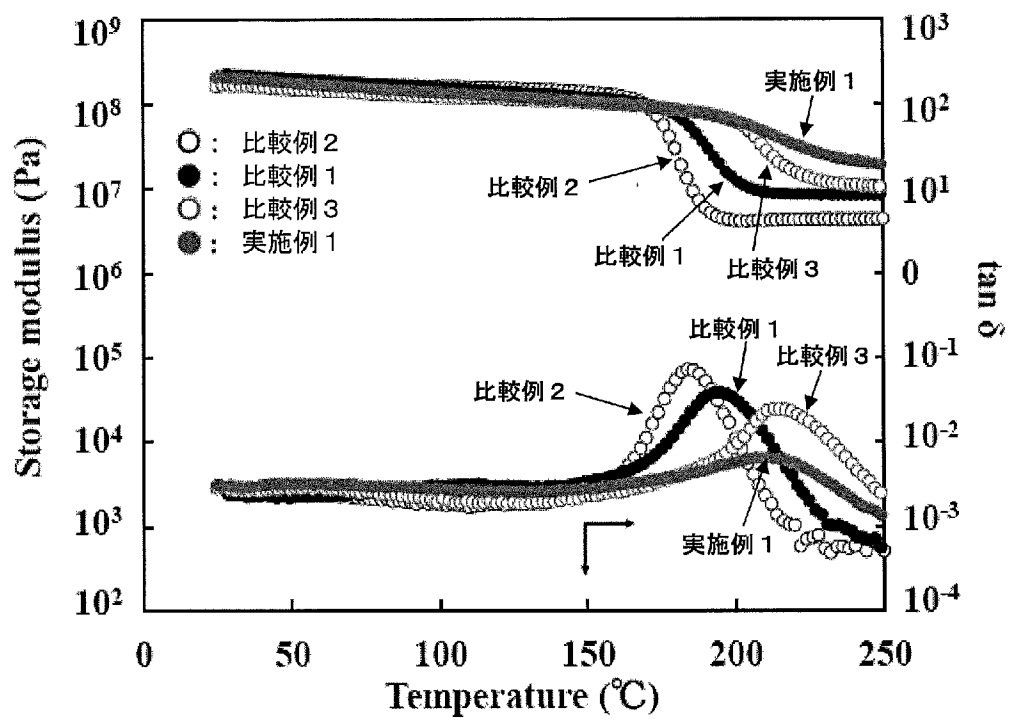
[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項11] 請求項 1 0 記載の硬化物を備える電子機器。

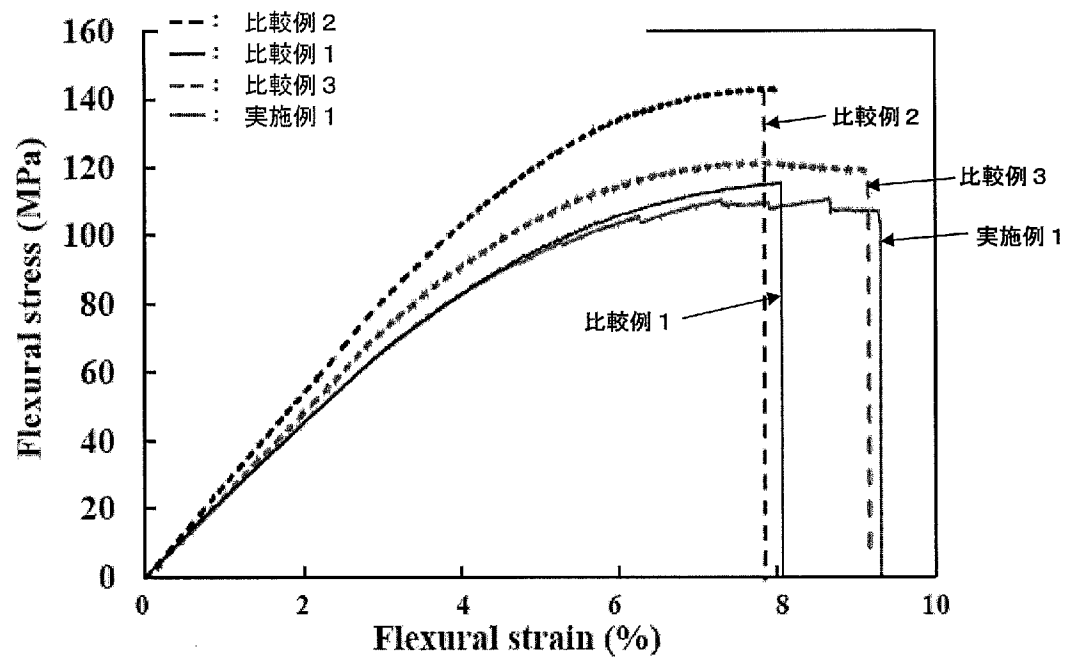
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/018978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/02 (2006.01) i; C08G 59/20 (2006.01) i
FI: C08G59/20; C08G59/02

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)

C08G59/02; C08G59/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-302771 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 22.11.2007 (2007-11-22) paragraphs [0038], [0039], [0055], [0066], [0081], table 1, example 3	1-11
X	JP 2014-152306 A (AJINOMOTO CO., INC.) 25.08.2014 (2014-08-25) paragraphs [0015], [0016], [0048], [0049], [0090]-[0093], [0104]	1-11
A	JP 2015-209529 A (NITTO DENKO CORP.) 24.11.2015 (2015-11-24) paragraphs [0094], [0095]	1-11



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

"I" 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

16 July 2020 (16.07.2020)

Date of mailing of the international search report

28 July 2020 (28.07.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/018978

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-302771 A	22 Nov. 2007	(Family: none)	
JP 2014-152306 A	25 Aug. 2014	(Family: none)	
JP 2015-209529 A	24 Nov. 2015	US 2017/0081579 A1 paragraph [0206] WO 2015/166609 A1 EP 3138881 A1 CN 106232731 A KR 10-2016-0149201 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/02(2006.01)i; C08G 59/20(2006.01)i FI: C08G59/20; C08G59/02		
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）） C08G59/02; C08G59/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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	JP 2007-302771 A (信越化学工業株式会社) 22.11.2007 (2007-11-22) [0038], [0039], [0055], [0066], [0081], [表1] の実施例3	1-11
X	JP 2014-152306 A (味の素株式会社) 25.08.2014 (2014-08-25) [0015], [0016], [0048], [0049], [0090] - [0093], [0104]	1-11
A	JP 2015-209529 A (日東電工株式会社) 24.11.2015 (2015-11-24) [0094], [0095]	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.07.2020		国際調査報告の発送日 28.07.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 西山 義之 4J 3129 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/018978

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2007-302771	A	22.11.2007	(ファミリーなし)			
JP	2014-152306	A	25.08.2014	(ファミリーなし)			
JP	2015-209529	A	24.11.2015	US	2017/0081579	A1	
				[0 2 0 6]			
				WO	2015/166609	A1	
				EP	3138881	A1	
				CN	106232731	A	
				KR	10-2016-0149201	A	