(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月8日(08.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/100992 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 30/08 (2006.01) *C08G 77/24* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/044463

(22) 国際出願日： 2022年12月1日(01.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-195434 2021年12月1日(01.12.2021) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社(**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋１丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩瀬 賢明(**IWASE, Yoshiaki**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 荒川 昌之(**ARAKAWA, Masayuki**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 尾関 成美(**OZEKI, Narumi**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 古田 尚正(**FURUTA, Naomasa**); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 東亞合成株式会社内 Tokyo (JP).

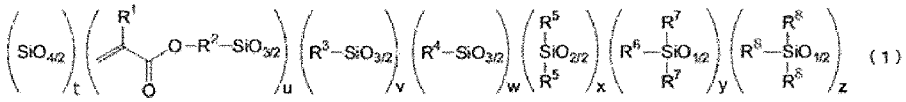
(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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).

(54) **Title:** SILSESQUIOXANE DERIVATIVE, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND BASE MATERIAL

(54) 発明の名称： シルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物及び基材



(1)

(57) **Abstract:** A silsesquioxane derivative represented by formula (1). In formula (1), R^1 is a hydrogen atom or a C1-6 alkyl group, R^2 is a C1-10 alkylene group, a C3-10 cycloalkylene group, a C6-10 arylene group, or a C7-12 aralkylene group, R^3 is a fluoro group or a C1-20 fluoroalkyl group, R^6 is a C2-12 organic group having at least one of an ethylenically unsaturated bond and a carbon-carbon triple bond, R^7 is a C1-10 alkyl group, a C6-10 aryl group, or a C7-10 aralkyl group, and u, v, and y are positive numbers.

(57) 要約：下記式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体。式（１）中、R^1は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基であり、R^2は炭素原子数１～１０のアルキレン基、炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基又は炭素原子数７～１２のアラルキレン基であり、R^3はフルオロ基又は炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基であり、R^6はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数２～１２の有機基であり、R^7は炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基又は炭素原子数７～１０のアラルキル基であり、ｕ、ｖ及びｙは正の数である。

WO 2023/100992 A1

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

シルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物及び基材

技術分野

[0001] 本発明は、シルセスキオキサン誘導体、硬化性組成物、硬化物及び基材に関する。

背景技術

[0002] 重合性基とフッ素系成分を分子内に併せ持つシルセスキオキサン誘導体は、硬化性コーティング剤用途に適用されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、ラジカル重合性官能基、フルオロアルキル基及びアルコキシシリル基を備えた有機ケイ素化合物を含む膜形成成分と光塩基発生剤とを有するコーティング剤が開示されている。

[0004] 特許文献２には、エチレン性不飽和基とフッ素基を含むポリ脂肪族芳香族シルセスキオキサン、分子内に一つ以上の不飽和基を含む反応性モノマー、有機シラン系化合物及び光開始剤を含む光硬化型有機－無機ハイブリッド樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献３には、クロロシラン官能基とフルオロアルカン基を有するＭ型モノマー、フルオロアルカン基を有するＴ型モノマー、（メタ）アクリロイル官能基を有するＴ型モノマー、および任意にＱ型モノマーを含む高フッ素化シリコーン樹脂であって、シリコーン樹脂は、全重量を基準にして少なくとも５５重量パーセントのフッ素含有量を有する高フッ素化シリコーン樹脂が開示されている。

[0006] ［特許文献１］特開２０２０－３３５３０号公報

［特許文献２］特表２０１４－５２９６３１号公報

［特許文献３］特表２０１９－５２０４３７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] シルセスキオキサン誘導体を使用する際、その硬化物の離型性、防汚性等が良好で、かつ基材との密着性に優れることが求められている。

[0008] 特許文献１には、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランと３，３，３－トリフルオロプロピルトリメトキシシランとを重縮合して得られたＴ単位のみからなるシルセスキオキサン、重合性エステルであるトリメチロールプロパントリアクリレート、光塩基発生剤及び溶媒であるメタノールを含むコーティング剤をシリコンウエハに塗布し、プリベークした後、紫外線照射及びポストベークしてコーティング膜を作製したことが記載されている。しかし、シルセスキオキサンの重合性基をフルオロアルキル基に置換することにより低下する物理的特性、例えば引っかき硬度、基材への密着性等を補うために、重合性エステルである他官能アクリレート等を配合している。そのため、水の接触角が小さく、防汚性が低下する。

[0009] 特許文献２には、以下のようにして光硬化型有機－無機ハイブリッド樹脂組成物を製造したことが記載されている。まず、トリメトキシフェニルシラン、γ－メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン及びペルフルオロオクチルトリエトキシシランを加水分解及び重縮合して得られたエチレン性不飽和基とフッ素基とを含むポリ脂肪族芳香族シルセスキオキサンを準備している。そして、前述のポリ脂肪族芳香族シルセスキオキサン、２－（ペルフルオロヘキシル）エチルアクリレート、メタアクリル酸グリシジル、（３－グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン及び光開始剤を常温で均一に攪拌した後、ろ過して光硬化型有機－無機ハイブリッド樹脂組成物を製造している。このように、Ｔ単位のみからなるエチレン性不飽和基とフッ素基とを含むシルセスキオキサン誘導体を無溶剤系で塗布するためには、反応性モノマー、有機シラン系化合物等を配合する必要がある。また、組成物の耐化学性、硬化密度の増加のために有機シラン系化合物を配合して硬化物の物性を補う必要がある。さらに、Ｔ単位のみからなるエチレン性不飽和基とフッ素基とを含むシルセスキオキサン誘導体を含む硬化性組成物を基材に塗布し、塗布された硬化性組成物を硬化させて硬化物

を製造した場合、硬化物の密着性が充分でないという問題もある。

[0010] 特許文献３には、Ｍ型モノマーとして（トリデカフルオロ１，１，２，２－テトラヒドロオクチル）ジメチルクロロシラン、Ｔ型モノマーとして（トリデカフルオロ１，１，２，２－テトラヒドロオクチル）トリエトキシシラン及び３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート、並びにＱモノマーとしてテトラエチルオルトシリケートを加水分解及び重縮合して得られたＭ単位、Ｔ単位及びＱ単位からなる高フッ素化シリコーン樹脂が記載されている。この高フッ素化シリコーン樹脂とフッ素化（メタ）アクリレートモノマー又はパーフルオロポリエーテルと、光開始剤とを添加した低屈折率を有する光学的透明接着剤が開示されている。特許文献３では、フッ素化（メタ）アクリレートモノマー又はパーフルオロポリエーテルを添加することによって光学的透明接着剤を液体とする必要がある。さらに、高フッ素化シリコーン樹脂を含む硬化性組成物を基材に塗布し、塗布された硬化性組成物を硬化させて硬化物を製造した場合、硬化物の密着性が充分でないという問題もある。

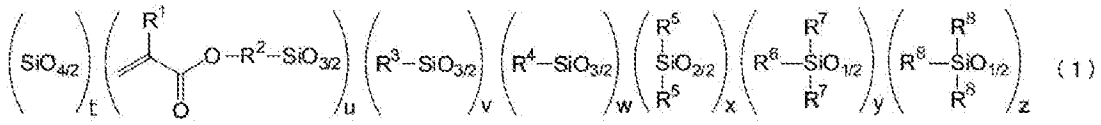
[0011] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、水に対する接触角が大きく、かつ基材に対する密着性に優れる硬化物を作製可能なシルセスキオキサン誘導体、このシルセスキオキサン誘導体を含む硬化性組成物、これを硬化してなる硬化物及びこの硬化物を備える基材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞ 下記式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体。

[0013] [化1]



（１）

[0014] 式（１）中、Ｒ[1]は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基であり、Ｒ[2]は炭素原子数１～１０のアルキレン基、炭素原子数３～１０のシクロアルキ

レン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基又は炭素原子数７～１２のアラルキレン基であり、R^3はフルオロ基又は炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基であり、R^4及びR^5は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基又は炭素原子数７～２０のアラルキル基であり、R^6はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数２～１２の有機基であり、R^7及びR^8はそれぞれ独立に炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基又は炭素原子数７～１０のアラルキル基であり、複数存在するR^5は互いに同一でも異なっていてもよく、複数存在するR^7は互いに同一でも異なっていてもよく、複数存在するR^8は互いに同一でも異なっていてもよく、R^1～R^8は、それぞれ独立に置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよく、ｕ、ｖ及びｙは正の数であり、ｔ、ｗ、ｘ及びｚはそれぞれ独立に０又は正の数である。

＜２＞　前記式（１）中、ｔ、ｗ、ｘ及びｚが０であり、０．０１≦ｙ／（ｕ＋ｖ）≦１である、＜１＞に記載のシルセスキオキサン誘導体。

＜３＞　２５℃における粘度は、１０ｍＰ・ｓ～７，０００ｍＰ・ｓである、＜１＞又は＜２＞に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[0015] ＜４＞　＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のシルセスキオキサン誘導体と重合開始剤とを含む、硬化性組成物。

＜５＞　＜４＞に記載の硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

＜６＞　２５℃における水に対する接触角が１００°以上である、＜５＞に記載の硬化物。

＜７＞　２５℃における屈折率が１．４２未満である、＜５＞又は＜６＞に記載の硬化物。

＜８＞　＜５＞～＜７＞のいずれか１つに記載の硬化物を備える、基材。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、水に対する接触角が大きく、かつ基材に対する密着性に

優れる硬化物を作製可能なシルセスキオキサン誘導体、このシルセスキオキサン誘導体を含む硬化性組成物、これを硬化してなる硬化物及びこの硬化物を備える基材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、本明細書において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

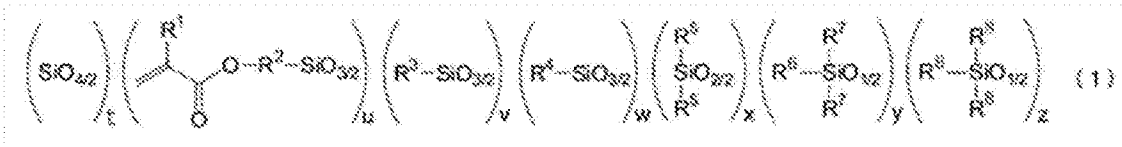
[0018] 本明細書において、式（１）中のR^1～R^8は、それぞれ独立に置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよい。例えば、R^1～R^8は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基、アンモニウム基、チオール基、イソシアヌレート基、ウレイド基、イソシアナート基、カルボキシ基、酸無水物基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよい。

式（１）中のR^1～R^8は、それぞれ独立に無置換であってもよく、例えば、R^1～R^3又はR^6～R^8（好ましくは、R^1～R^3及びR^6～R^8）は、無置換であってもよい。

[0019] ［シルセスキオキサン誘導体］

本発明のシルセスキオキサン誘導体は、下記式（１）で表される。

[0020] [化2]



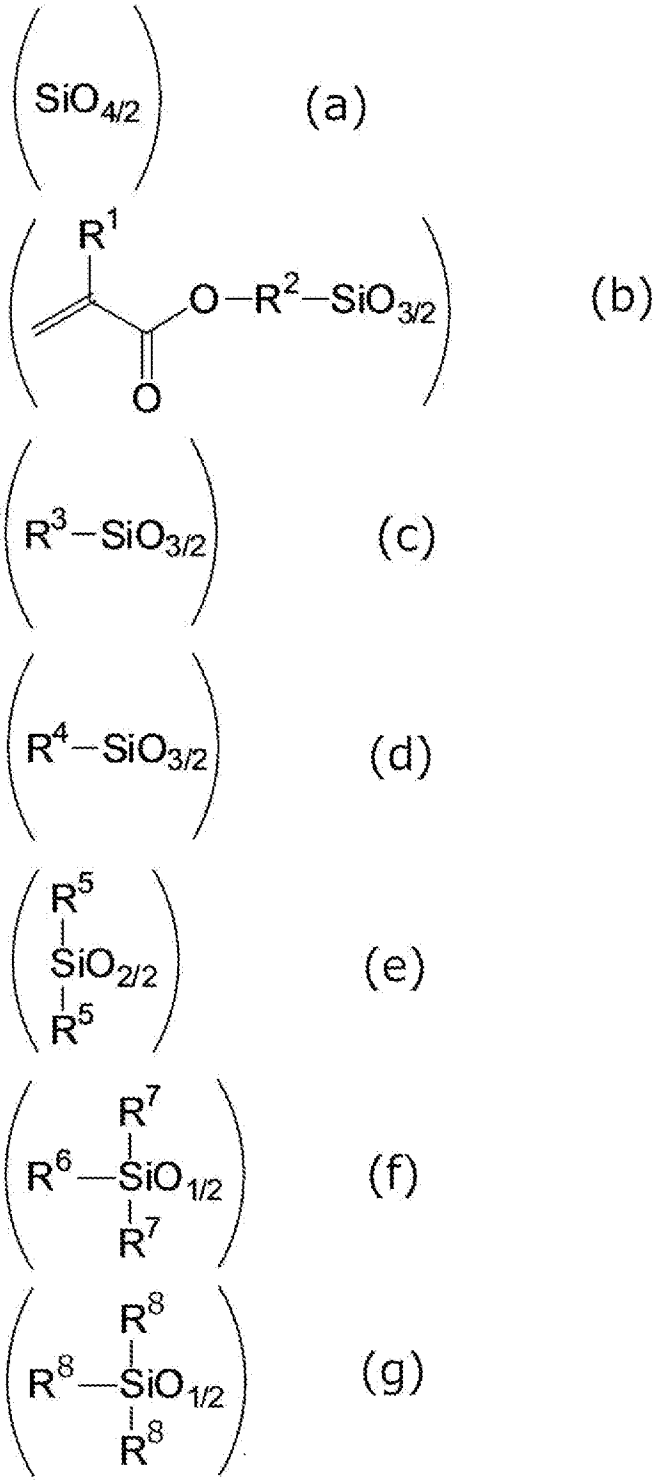
（１）

[0021] 式（１）中、Ｒ[1]は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基であり、Ｒ[2]は炭素原子数１～１０のアルキレン基、炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基又は炭素原子数７～１２のアラルキレン基であり、Ｒ[3]はフルオロ基又は炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基であり、Ｒ[4]及びＲ[5]は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基又は炭素原子数７～２０のアラルキル基であり、Ｒ[6]はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数２～１２の有機基であり、Ｒ[7]及びＲ[8]はそれぞれ独立に炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基又は炭素原子数７～１０のアラルキル基であり、複数存在するＲ[5]は互いに同一でも異なっていてもよく、複数存在するＲ[7]は互いに同一でも異なっていてもよく、複数存在するＲ[8]は互いに同一でも異なっていてもよく、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、それぞれ独立に置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよく、ｕ、ｖ及びｙは正の数であり、ｔ、ｗ、ｘ及びｚはそれぞれ独立に０又は正の数である。

[0022] 本発明のシルセスキオキサン誘導体が含み得る各構成単位を、以下のように構成単位（ａ）～（ｇ）と称する。

[0023]

[化3]



[0024] 本発明のシルセスキオキサン誘導体では、式（１）中においてｕ、ｖ及びｙは正の数であり、ｔ、ｗ、ｘ及びｚはそれぞれ独立に０又は正の数である

。つまり、本発明のシルセスキオキサン誘導体は、上記した構成単位（ａ）～（ｇ）の内、構成単位（ｂ）、構成単位（ｃ）及び構成単位（ｆ）を含み、必要に応じて構成単位（ａ）、構成単位（ｄ）、構成単位（ｅ）、及び構成単位（ｇ）の少なくとも１つを含む。

[0025] 本発明のシルセスキオキサン誘導体は、構成単位（ｂ）、構成単位（ｃ）及び構成単位（ｆ）を含むことで、水に対する接触角が大きく、かつ基材に対する密着性に優れる硬化物を作製可能である。この理由は特に限定されないが、以下のように推測される。

本発明のシルセスキオキサン誘導体が構成単位（ｃ）を含むことで硬化物としたときの接触角が大きくなる傾向にあり、硬化物の屈折率も低下する傾向にある。一方、シルセスキオキサン誘導体にフッ素系成分を導入した場合、その硬化物の基材に対する密着性が低下する傾向にある。

さらに、本発明のシルセスキオキサン誘導体は構成単位（ｆ）を含むことで、シルセスキオキサン誘導体及びこれを含む硬化性組成物の貯蔵安定性を良好としつつ、基材に対する密着性に優れる硬化物を与えることができる。

[0026] シルセスキオキサン誘導体等を含む硬化性組成物を基材に塗布する際は、硬化性組成物の塗布性を向上させる観点から、硬化性組成物と溶媒とを混合することが一般的である。しかし、硬化性組成物が溶媒を含む場合、塗膜の硬化前に溶媒を除去する工程が必要となること、環境負荷及びエネルギー消費量の低減の観点から溶媒の使用量低減が望ましいこと等を考慮すると、溶媒を含まずに（無溶媒系で）粘度が低い硬化性組成物が求められる。

[0027] 本発明のシルセスキオキサン誘導体は、構成単位（ｂ）、構成単位（ｃ）及び構成単位（ｆ）を含むことで、硬化物としたときの密着性を高めつつ、シルセスキオキサン誘導体の低粘度化が可能となる。そのため、溶媒の使用量を削減することができ、無溶媒系にて使用することも可能となる。

[0028] 式（１）におけるｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘ、ｙ及びｚは、構成単位（ａ）～（ｇ）のモル比を表す。なお、式（１）において、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘ、ｙ及びｚは、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体が含み得る構成単位

（ａ）～（ｇ）の相対的なモル比を表す。モル比は、本発明のシルセスキオキサン誘導体のＮＭＲ（核磁気共鳴）分析値から求めることができる。又、シルセスキオキサン誘導体の各原料の反応率が明らかなとき、又は、収率が１００％のときには、その原料の仕込み量から求めることができる。

例えば、シルセスキオキサン誘導体の各構成単位のモル比については、重クロロホルム等に溶解した試料に対して^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を行い、必要に応じてさらに^{29}Ｓｉ－ＮＭＲ分析も行うことにより算出してもよい。

アルカリ等で構成単位に分解して構成単位の比率等から元々のシルセスキオキサン誘導体の構造を推定してもよい。

必要に応じて質量分析、ＩＲ（赤外吸収分光）分析等の公知の手法を組み合わせてシルセスキオキサン誘導体の各構成単位のモル比を求めてもよい。

[0029] 式（１）における構成単位（ｂ）～（ｇ）のそれぞれについては、１種のみであってよいし、２種以上であってもよい。又、式（１）における配列順序は、構成単位の組成を示すものであって、シルセスキオキサン誘導体の配列順序を意味するものではない。したがって、本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位の縮合形態は、必ずしも式（１）の配列順通りでなくてよい。

以下、構成単位（ａ）～（ｇ）の詳細について説明する。

[0030] （構成単位（ａ））

構成単位（ａ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を４個（酸素原子として２個）備えるＱ単位である。なお、Ｑ単位とは、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を４個有する単位を意味する。

[0031] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ａ）の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ａ）のモル比（ｔ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、シルセスキオキサン誘導体の粘度及び硬化物としたときの硬度の観点から、０．１以下であることが好ましく、０．０５以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。ここで、モル比が０であることは、該当する構成単位を含んでいないことを

意味しており、以下、同様のことを意味する。

[0032] （構成単位（ｂ））

構成単位（ｂ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を３個（酸素原子として１．５個）備え、R^2を介して、アクリロイルオキシ基における水素原子が、水素原子以外のR^1に置換されたアクリロイルオキシ基がケイ素原子に結合しているＴ単位である。なお、Ｔ単位とは、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を３個有する単位を意味する。

[0033] 構成単位（ｂ）において、R^1は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基である。炭素原子数１～６のアルキル基は、直鎖であってもよく、分岐を有していてもよい。

[0034] 炭素原子数１～６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、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基が挙げられ、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0035] 構成単位（ｂ）において、R^2は、炭素原子数１～１０のアルキレン基、炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基又は炭素原子数７～１２のアラルキレン基である。R^2は、炭素原子数１～１０のアルキレン基又は炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数１～１０のアルキレン基であることがより好ましい。

[0036] 炭素原子数１～１０のアルキレン基は、炭素原子数１～６のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数２～４のアルキレン基であることがより好ましく、プロピレン基であることがさらに好ましい。炭素原子数１～１０のアルキレン基は、直鎖であってもよく、分岐を有していてもよい。

炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基は、炭素原子数３～６のシクロアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数４～６のシクロアルキレン基であることがより好ましい。炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基は、分岐を有していてもよい。

[0037] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ｂ）の割合は特に

限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ｂ）のモル比（ｕ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、紫外線（以下、ＵＶとも称する。）硬化性の観点から、０．１～０．９であることが好ましく、０．２～０．８であることがより好ましく、０．２５～０．６であることがさらに好ましい。

[0038]（構成単位（ｃ））

構成単位（ｃ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を３個（酸素原子として１．５個）備え、R^3がケイ素原子に結合しているＴ単位である。

[0039] 構成単位（ｃ）において、R^3は、フルオロ基又は炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基である。

[0040] 炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基は、炭素原子数３～１０のフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素原子数５～１０のフルオロアルキル基であることがより好ましい。炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基におけるフッ素原子の数は特に限定されず、例えば３個以上であってもよく、５個～３７個であってもよく、７個～１７個であってもよい。

[0041] 例えば、炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基は、炭素原子数が３個以上である場合、ケイ素原子に結合する構造としてエチレン基（－CH_2CH_2－）を有し、エチレン基に炭素原子数１～１８であるパーフルオロアルキル基が結合した置換基であってもよい。炭素原子数１～１８であるパーフルオロアルキル基は、炭素原子数３～１０であるパーフルオロアルキル基であってもよく、炭素原子数５～８であるパーフルオロアルキル基であってもよい。

[0042] 炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基としては、例えば、３，３，３－トリフルオロ－プロピル基、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ノナフルオロ－ｎ－ヘキシル基、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリデカフルオロ－ｎ－オクチル基及び１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロ－ｎ－デシル基が挙げられる。

[0043] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ｃ）の割合は特に

限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ｃ）のモル比（ｖ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、貯蔵安定性及び硬化物としたときの接触角及び／又は屈折率の観点から、０．１～０．９であることが好ましく、０．２～０．８であることがより好ましく、０．２５～０．６であることがさらに好ましい。

[0044] 構成単位（ｂ）と構成単位（ｃ）とのモル比（構成単位（ｂ）：構成単位（ｃ））は、貯蔵安定性及び硬化物としたときの接触角及び／又は屈折率の観点から、０．１：０．９～０．９：０．１であることが好ましく、０．２：０．８～０．８：０．２であることがより好ましく、０．３：０．７～０．７：０．３であることがさらに好ましい。

[0045] 本発明のシルセスキオキサン誘導体において、構成単位（ｂ）～構成単位（ｄ）の合計（Ｔ単位の合計）に占める構成単位（ｂ）及び構成単位（ｃ）の合計のモル比（（ｕ＋ｖ）／（ｕ＋ｖ＋ｗ））は、貯蔵安定性及び硬化物としたときの接触角及び／又は屈折率の観点から、０．３～１であることが好ましく、０．５～１であることがより好ましく、０．７～１であることがさらに好ましい。

[0046]（構成単位（ｄ））

構成単位（ｄ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を３個（酸素原子として１．５個）備え、R^4がケイ素原子に結合しているＴ単位である。

[0047] 構成単位（ｄ）において、R^4は、水素原子、炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基又は炭素原子数７～２０のアラルキル基である。なお、R^4における各置換基は、その構造の一部が置換されている場合であっても、炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基には該当しない置換基である。

[0048] 炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基は、直鎖であってもよく、分岐を有していてもよい。炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基は、炭素原子数１～１０の飽和若しくは不飽和のアルキル基

であることが好ましく、炭素原子数１～１０の飽和アルキル基であることがより好ましい。

[0049] 炭素原子数１～１０の飽和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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基等が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0050] 炭素原子数１～１０の不飽和アルキル基としては、例えば、ビニル基、２－プロペニル基、エチニル基等が挙げられる。

[0051] 炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基は、分岐を有していてもよい。炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基は、炭素原子数４～６の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基であることが好ましい。

[0052] 炭素原子数６～２０のアリール基は、炭素原子数６～１０のアリール基であることが好ましい。

[0053] 炭素原子数６～２０のアリール基としては、例えば、フェニル基、フェニル基の水素原子の１つ以上が炭素原子数１～１０のアルキル基で置換された基、及びナフチル基が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、フェニル基が好ましい。

[0054] 炭素原子数７～２０のアラルキル基は、炭素原子数７～１０のアラルキル基であることが好ましい。

[0055] 炭素原子数７～２０のアラルキル基としては、例えば、炭素原子数１～１０のアルキル基の水素原子の１つがフェニル基などのアリール基で置換された基等が挙げられる。例えば、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられ、耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、ベンジル基が好ましい。

[0056] R^4で表される構造の一部が置換基又はハロゲン原子で置換されている場合、R^4としては、例えば、３－グリシドキシプロピル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、３－（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシプロピル基、３－ヒドロキシプロピル基、３－アミノプロピル基、

３－ジメチルアミノプロピル基、３－ヒドロキシプロピル基、３－アミノプロピル基の塩酸塩、３－ジメチルアミノプロピル基の塩酸塩、ｐ－スチリル基、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピル基、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピル基、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピル基の塩酸塩、３－ウレイドプロピル基、３－メルカプトプロピル基、３－イソシアナートプロピル基、３－カルボキシプロピル基及び３－クロロプロピル基が挙げられる。

[0057] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ｄ）の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ｄ）のモル比（ｗ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、硬化物としたときの硬度の観点から、０．１以下であることが好ましく、０．０５以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。

[0058] （構成単位（ｅ））

構成単位（ｅ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を２個（酸素原子として１個）備え、２つのR^5がケイ素原子に結合しているＤ単位である。なお、Ｄ単位とは、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を２個有する単位を意味する。

[0059] 構成単位（ｅ）において、R^5は、水素原子、炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基又は炭素原子数７～２０のアラルキル基である。構成単位（ｄ）において、複数存在するR^5は互いに同一でも異なっていてもよい。R^5の好ましい態様は、構成単位（ｄ）におけるR^4と同様である。

[0060] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ｅ）の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ｅ）のモル比（ｘ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、硬化物としたときの硬度の観点から、０．１以下であることが好ましく、０．０５以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。

[0061] （構成単位（ｆ））

構成単位（ｆ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を１個（酸素原子として０．５個）備え、１つのＲ^{6}及び２つのＲ^{5}がケイ素原子に結合しているＭ単位である。なお、Ｍ単位とは、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を１個有する単位を意味する。

[0062] 構成単位（ｆ）において、Ｒ^{6}は、エチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数２～１２の有機基である。

[0063] エチレン性不飽和結合を有する炭素原子数２～１２の有機基としては、例えば、ビニル基、オルトスチリル基、メタスチリル基、パラスチリル基、アクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシメチル基、２－アクリロイルオキシエチル基、２－メタクリロイルオキシエチル基、３－アクリロイルオキシプロピル基、３－メタクリロイルオキシプロピル基、８－アクリロイルオキシオクチル基、８－メタクリロイルオキシオクチル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－メチルエテニル基、１－ブテニル基、３－ブテニル基、１－ペンテニル基、４－ペンテニル基、３－メチル－１－ブテニル基、１－フェニルエテニル基、２－フェニルエテニル基、エチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、４－ペンチニル基、３－メチル－１－ブチニル基及びフェニルブチニル基が挙げられる。硬化物としたときの硬度の観点から、ビニル基、２－プロペニル基、オルトスチリル基、メタスチリル基又はパラスチリル基が好ましく、ビニル基がより好ましい。

[0064] 構成単位（ｆ）において、Ｒ^{7}は、炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基又は炭素原子数７～１０のアラルキル基である。構成単位（ｆ）において、複数存在するＲ^{7}は互いに同一でも異なっていてもよい。

[0065] 炭素原子数１～１０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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基等が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0066] 炭素原子数６～１０のアリール基としては、例えば、フェニル基、フェニル基の水素原子の１つ以上が炭素原子数１～４のアルキル基で置換された基、及びナフチル基が挙げられる。耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、フェニル基が好ましい。

[0067] 炭素原子数７～１０のアラルキル基としては、例えば、炭素原子数１～４のアルキル基の水素原子の１つがフェニル基などのアリール基で置換された基等が挙げられる。例えば、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられ、耐熱性及び硬化物の硬度の観点からは、ベンジル基が好ましい。

[0068] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ｆ）の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ｆ）のモル比（ｙ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、粘度及び硬化物としたときの密着性の観点から、０．０１～０．５であることが好ましく、０．０２～０．４であることがより好ましく、０．０３～０．３５であることがさらに好ましく、０．１～０．３５であることが特に好ましい。

[0069] 本発明のシルセスキオキサン誘導体において、全構成単位に占める構成単位（ｂ）、構成単位（ｃ）及び構成単位（ｆ）の合計のモル比（（ｕ＋ｖ＋ｙ）／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、硬化物としたときの密着性及び屈折率の観点から、０．５～１であることが好ましく、０．６～１であることがより好ましく、０．７～１であることがさらに好ましい。

[0070] 構成単位（ｂ）と構成単位（ｆ）とのモル比（構成単位（ｂ）：構成単位（ｆ））は、ＵＶ硬化性及び硬化物としたときの密着性の観点から、１０：１～１：２であることが好ましく、５：１～１：２であることがより好ましい。

[0071] （構成単位（ｇ））

構成単位（ｇ）は、ケイ素原子１個に対して$O_{1/2}$を１個（酸素原子として０．５個）備え、３つのR^8がケイ素原子に結合しているＭ単位である。

[0072] 構成単位（ｇ）において、R^8は、炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基又は炭素原子数７～１０のアラルキル基である

。構成単位（ｇ）において、複数存在するＲ^{8}は互いに同一でも異なっていてもよい。Ｒ^{8}の好ましい態様は、構成単位（ｆ）におけるＲ^{7}と同様である。なお、Ｒ^{8}における各置換基は、その構造の一部が置換されている場合であっても、エチレン性不飽和結合を有する炭素原子数２～１２の有機基には該当しない置換基である。

[0073] 本発明のシルセスキオキサン誘導体における構成単位（ｇ）の割合は特に限定されない。例えば、全構成単位に占める構成単位（ｇ）のモル比（ｚ／（ｔ＋ｕ＋ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ））は、硬化物としたときの硬度の観点から、０．１以下であることが好ましく、０．０５以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。

[0074] （その他の構成単位（ｈ））

本発明のシルセスキオキサン誘導体は、さらにＳｉを含まない構成単位として（Ｒ^{9}Ｏ$_{1/2}$）を含んでいてもよい（以下、構成単位（ｈ）とも称する）。

ここで、Ｒ^{9}は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基である。炭素原子数１～６のアルキル基は、脂肪族基及び脂環族基のいずれでもよく、又、直鎖状及び分岐状のいずれでもよい。炭素原子数１～６のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基が挙げられる。

[0075] 構成単位（ｈ）は、後述するケイ素化合物に含まれる加水分解性基であるアルコキシ基、又は、反応溶媒に含まれるアルコールが、ケイ素化合物の加水分解性基と置換して生成したアルコキシ基であり、加水分解又は重縮合せずに分子内に残存したものであってもよく、あるいは、加水分解後、重縮合せずに分子内に残存した水酸基であってもよい。

[0076] 式（１）中、ｔ、ｗ、ｘ及びｚが０であることが好ましい。式（１）中、０．０１≦ｙ／（ｕ＋ｖ）≦１であることが好ましく、０．１≦ｙ／（ｕ＋ｖ）≦０．８であることがより好ましく、０．３≦ｙ／（ｕ＋ｖ）≦０．６であることがさらに好ましい。

[0077]（シルセスキオキサン誘導体の重量平均分子量）

本発明のシルセスキオキサン誘導体の重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」とも称する。）は、特に限定されず、例えば、３００～３０，０００であってもよく、５００～１５，０００であってもよく、７００～１０，０００であってもよく、１，０００～５，０００であってもよい。

なお、本発明におけるＭｗは、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定した分子量を、標準物質としてポリスチレンを使用して換算した値を意味する。Ｍｗの測定条件としては、例えば、後述の〔実施例〕における測定条件を用いることができる。

[0078]（シルセスキオキサン誘導体の粘度）

本発明のシルセスキオキサン誘導体では、２５℃における粘度（加速試験を行っていないときの粘度）は、１０ｍＰａ・ｓ～７，０００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、１００ｍＰａ・ｓ～６，０００ｍＰａ・ｓであることがより好ましく、２００ｍＰ・ｓ～５，０００ｍＰａ・ｓであることがさらに好ましい。

なお、本発明において２５℃における粘度とは、Ｅ型粘度計（コーンプレート型粘度計。例えば、東機産業（株）ＴＶＥ２２Ｈ形粘度計）を使用して測定した値を意味する。

[0079]（シルセスキオキサン誘導体の製造方法）

本発明のシルセスキオキサン誘導体は、公知の方法で製造することができる。シルセスキオキサン誘導体の製造方法は、国際公開２０１３／０３１７９８号パンフレット等においてポリシロキサンの製造方法として詳細に開示されている。

[0080] 本発明のシルセスキオキサン誘導体は、例えば、以下の方法で製造することができる。

本発明のシルセスキオキサン誘導体の製造方法は、適当な反応溶媒中で、縮合により、上記式（１）中の構成単位を与えるケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行う縮合工程を備える。縮合工程においては、例えば、構成

単位（ｂ）（Ｔ単位）を形成するシロキサン結合生成基を３個有するケイ素化合物（以下、「ケイ素化合物１」とも称する。）と、構成単位（ｃ）（Ｔ単位）を形成するシロキサン結合生成基を３個有するケイ素化合物（以下、「ケイ素化合物２」とも称する。）と、シロキサン結合生成基を１個有する構成単位（ｆ）（Ｍ単位）を形成するケイ素化合物（以下、「ケイ素化合物３」とも称する。）と、を少なくとも用いる。また、必要に応じて、構成単位（ａ）、構成単位（ｄ）、構成単位（ｅ）又は構成単位（ｇ）を形成するその他のケイ素化合物（以下、それぞれ「ケイ素化合物４」「ケイ素化合物５」「ケイ素化合物６」又は「ケイ素化合物７」とも称する。）を使用してもよい。

[0081] 縮合工程においては、ケイ素化合物１～３及び必要に応じてその他のケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行ってもよい。あるいは、ケイ素化合物１～３の一部及び必要に応じてその他のケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応を行って中間生成物であるシルセスキオキサン誘導体を得た後、得られた中間生成物と、ケイ素化合物１～３の残り等との加水分解及び重縮合反応をさらに行ってもよい。

[0082] 前述のように中間生成物を得る場合、ケイ素化合物１とケイ素化合物２と必要に応じてその他のケイ素化合物との加水分解及び重縮合反応を行った後、得られる中間生成物とケイ素化合物３との加水分解及び重縮合反応をさらに行ってもよい。これにより、末端部分がケイ素化合物３に由来する構成単位（ｆ）で封止されたシルセスキオキサン誘導体を好適に合成することができ、シルセスキオキサン誘導体の粘度上昇が抑制され、貯蔵安定性が良好となる。

[0083] 本発明のシルセスキオキサン誘導体の製造方法は、ケイ素化合物を、反応溶媒の存在下に、加水分解及び重縮合反応させた後に、反応液中の反応溶媒、副生物、残留モノマー及び水等を留去させる留去工程を備えることが好ましい。

[0084] ケイ素化合物１としては、例えば、（３－アクリロイルオキシプロピル）

トリメトキシシラン、（３－アクリロイルオキシプロピル）トリエトキシシラン、（８－アクリロイルオキシオクチル）トリメトキシシラン、（３－メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（３－メタクリロイルオキシプロピル）トリエトキシシラン、（８－メタクリロイルオキシオクチル）トリメトキシシラン、（３－アクリロイルオキシプロピル）トリクロロシシラン、（３－メタクリロイルオキシプロピル）トリクロロシシランが挙げられる。

[0085] ケイ素化合物２としては、例えば、トリメトキシ（３，３，３－トリフルオロプロピル）シラン、トリメトキシ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ノナフルオロ－ｎ－ヘキシルシラン、トリエトキシ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリデカフルオロ－ｎ－オクチルシラン及びトリメトキシ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロ－ｎ－デシルシランが挙げられる。

[0086] ケイ素化合物３としては、加水分解により２つの構成単位（ｆ）を与える１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（ｐ－スチリル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（３－アクリロイルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（３－メタクリロイルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサン等の他、メトキシジメチルビニルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、クロロジメチルビニルシラン、ジメチルビニルシラノール、（３－アクリロイルオキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（３－メタクリロイルオキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、ｐ－スチリルジメチルメトキシシラン、エチニルジメチルメトキシシラン等が挙げられる。

[0087] ケイ素化合物４としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

[0088] ケイ素化合物５としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメ

トキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、エチニルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、３－ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－エチル－３－［｛３－（トリメトキシシリル）プロポキシ｝メチル］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］オキセタンが挙げられる。

[0089] ケイ素化合物６としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジジエトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ベンジルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、ｐ－スチリルメチルジメトキシシラン、エチニルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルメチルジメトキシシランの塩酸塩、３－ウレイドプロピルメチルジアルコキシシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、（３－アクリロキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（

３－メタクリロキシプロピル）メチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0090] ケイ素化合物７としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルフェニルメトキシ
シラン等が挙げられる。

[0091] 縮合工程においては、反応溶媒としてアルコールを用いてもよい。アルコールは、一般式Ｒ－ＯＨで表される、狭義のアルコールであり、アルコール性水酸基の他には官能基を有さない化合物である。

アルコールとしては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、２－ブタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、２－メチル－２－ブタノール、３－メチル－２－ブタノール、シクロペンタノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、２－エチル－２－ブタノール、２，３－ジメチル－２－ブタノール及びシクロヘキサノール等が挙げられる。これらの中でも、２－プロパノール、２－ブタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－２－ブタノール、シクロペンタノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、３－メチル－２－ペンタノール及びシクロヘキサノール等の第２級アルコールが好ましい。

縮合工程においては、これらのアルコールを１種又は２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0092] 縮合工程で用いる反応溶媒は、アルコールのみであってよいし、更に、少なくとも１種類の副溶媒との混合溶媒としてもよい。副溶媒は、極性溶媒及び非極性溶媒のいずれでもよいし、両者の組み合わせでもよい。

[0093] 縮合工程における加水分解及び重縮合反応は、水の存在下にて進行する。

ケイ素化合物に含まれる加水分解性基を加水分解させるために用いられる水の量は、加水分解性基の物質量（モル）に対して好ましくは０．５～５倍モル、より好ましくは１～２倍モルである。

又、ケイ素化合物の加水分解及び重縮合反応は、無触媒で行ってもよいし、触媒を使用して行ってもよい。触媒を用いる場合は、硫酸、硝酸、塩酸及びリン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、シュウ酸及びパラトルエンスルホン酸等の有機酸に例示される酸触媒、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等の塩基触媒などが好ましく用いられ、酸触媒がより好ましく用いられる。

触媒の使用量は、ケイ素化合物に含まれるケイ素原子の合計量（モル）に対して、０．０１モル％～２０モル％に相当する量であることが好ましく、０．１モル％～１０モル％に相当する量であることがより好ましい。

[0094] 縮合工程における加水分解及び重縮合反応の終了は、各種公報等に記載される方法で適宜検出することができる。なお、本発明のシルセスキオキサン誘導体の製造の縮合工程においては、反応系に助剤を添加することができる。

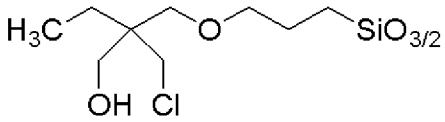
[0095] 本発明のシルセスキオキサン誘導体の製造における縮合工程後、前述の留去工程を備えることにより、生成した本発明のシルセスキオキサン誘導体の安定性を向上させることができる。留去は、常圧又は減圧下で行うことができ、常温下又は加熱下で行うことができ、冷却下で行うこともできる。

[0096] シルセスキオキサン誘導体の製造方法は、留去工程の前に、触媒を中和する中和工程を備えることができる。又、中和により生成した塩を水洗などにより除去する工程を備えることもできる。

[0097] 又、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体は、原料として製造に使用したケイ素化合物由来の側鎖官能基のうち、オキセタニル基又はエポキシ基に酸等が付加して開環した基を含んでいてもよく、又、（メタ）アクリロイル基を有する有機基が分解して生成したヒドロキシアルキル基を含んでいてもよく、不飽和炭化水素基等に酸等が付加した基を含んでいてもよい。その具体例としては、例えば、式（１）の一部に下記式（Ａ）で表される構造及び／又は式（Ｂ）で表される構造が含まれるものが挙げられる。その含有割合としては、原料であるケイ素化合物に由来する、元のオキセタニル基

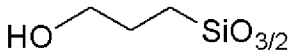
又はエポキシ基を有する有機基、元の（メタ）アクリロイル基を有する有機基、あるいは元の不飽和炭化水素基を有する有機基に相当する量に対して５０モル％以下であれば、本発明を実施するうえで差し支えなく、３０モル％以下であることが好ましく、１０モル％以下であることがより好ましい。式（Ａ）及び式（Ｂ）では、いずれもＴ単位を例示したが、同様のＤ単位、Ｍ単位等であってもよい。

[0098] [化4]



（Ａ）

[0099] [化5]



（Ｂ）

[0100] ［硬化性組成物］

本発明の硬化性組成物は、前述の本発明のシルセスキオキサン誘導体と重合開始剤とを含む。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて種々の成分（以下、「その他の成分」とも称する）を含んでいてもよい。

[0101] （重合開始剤）

重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、光重合開始剤及び熱重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、例えば、光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

熱重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。

光重合開始剤及び熱重合開始剤としては、公知の化合物を用いてもよい。

[0102] 光ラジカル重合開始剤としては、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－

プロパン－１－オン、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン、ジエトキシアセトフェノン、オリゴ〔２－ヒドロキシ－２－メチル－１－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕及び２－ヒドロキシ－１－｛４－〔４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）ベンジル〕フェニル｝－２－メチル－プロパン－１－オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン及び４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルファイド等のベンゾフェノン系化合物；メチルベンゾイルフォルメート、オキシフェニル酢酸２－〔２－オキソ－２－フェニルアセトキシエトキシ〕エチルエステル及びオキシフェニル酢酸２－〔２－ヒドロキシエトキシ〕エチルエステル等のα－ケトエステル系化合物；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイド系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル及びベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；チタノセン系化合物；１－（４－（４－ベンゾイルフェニルスルファニル）フェニル）－２－メチル－２－（４－メチルフェニルスルフィニル）プロパン－１－オン等のアセトフェノン／ベンゾフェノンハイブリッド系光開始剤；１－（４－フェニルチオフェニル）－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）－１，２－オクタンジオン等のオキシムエステル系光重合開始剤；並びにカンファーキノン等が挙げられる。これらは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

[0103] 熱ラジカル重合開始剤に特に制限はなく、例えば、過酸化物及びアゾ系開始剤が挙げられる。

[0104] 過酸化物としては、過酸化水素；過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム

、過硫酸カリウム等の無機過酸化物；１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）２－メチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（４，４－ジ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｍ－トルオイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレート、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ヘキシルハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

これらは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

[0105] アゾ系開始剤としては、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１

’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、２－フェニルアゾ－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、アゾジ－ｔ－オクタン、アゾジ－ｔ－ブタン等のアゾ化合物が挙げられ、これらは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

又、過酸化物と、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、酒石酸、クエン酸、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等の還元剤とを併用したレドックス重合開始系と組み合わせることによりレドックス反応とすることも可能である。

[0106] 本発明の硬化性組成物にて、重合開始剤の含有量は、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体１００質量部に対して、０．０１質量部～２０質量部であることが好ましく、０．１質量部～１０質量部であることがより好ましく、１質量部～５質量部であることがさらに好ましい。

[0107] （その他の成分）

その他の成分としては、特に限定されず、例えば、溶媒、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体以外の重合性化合物、樹脂、シリコーン、モノマー、フィラー、界面活性剤、帯電防止剤（例えば導電性ポリマー）、レベリング剤、光増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、安定剤、潤滑剤、顔料、染料、可塑剤、懸濁剤、密着性付与剤、ナノ粒子、ナノファイバー、ナノシート等が挙げられる。本発明の硬化性組成物は、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類、モノアルコキシシラン類及びジシロキサン類等のシラン系反応性希釈剤等を含んでいてもよい。

[0108] 本発明の硬化性組成物は、溶媒を含んでいてもよく、溶媒を含んでいなくてもよい。

溶媒としては、例えば、脂肪族系炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、

塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒及びセロソルブ溶媒等の各種有機溶媒が挙げられる。

[0109] 本発明の硬化性組成物は、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体以外の重合性化合物（以下、「その他の重合性化合物」とも称する。）を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

その他の重合性化合物としては、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体及び重合開始剤の存在下にて重合反応可能な化合物であれば特に限定されない。その他の重合性化合物としては、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体以外のシルセスキオキサン誘導体、（メタ）アクリレート化合物、エチレン性不飽和基を有する化合物、エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）、オキセタニル基を有する化合物（オキセタニル基含有化合物）、ビニルエーテル基を有する化合物（ビニルエーテル化合物）等が挙げられる。

[0110] 式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体以外のシルセスキオキサン誘導体としては、Ｔ単位のみからなるシルセスキオキサン誘導体、Ｔ単位及びＤ単位を含むシルセスキオキサン誘導体等が挙げられる。

[0111] （メタ）アクリレート化合物に特に制限はなく、１個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「単官能（メタ）アクリレート」とも称する）、及び２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「多官能（メタ）アクリレート」とも称する）が挙げられる。

[0112] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、及び２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、及びトリシクロデカンメチロール（メタ）アクリレート等の脂環式基を有する単官能（メタ）アクリレート；

ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェニル（メタ）アクリレートの芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート；

フェノールエチレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、フェノールプロピレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、変性ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、及びノニルフェノールプロピレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、オルトフェニルフェノール（メタ）アクリレート、及びオルトフェニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート等のフェノール誘導体のアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート；

２－エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル基を有する単官能（メタ）アクリレート；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、及びＮ－（２－（メタ）アクリロキシエチル）ヘキサヒドロフタルイミド等の複素環を有する単官能（メタ）アクリレート；

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート；

２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基及び芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート；

ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のアルキレングルコールモノ（メタ）アクリレート；並びに

ω－カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、及びフタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカルボキシ基を有する単官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0113] 多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、

ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート；

ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート；

１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールのジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールＡのジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡのジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性水添ビスフェノールＡのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンアリルエーテルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

[0114] 多官能（メタ）アクリレートとしては、ウレタン（メタ）アクリレートを使用することもできる。

ウレタン（メタ）アクリレートとしては、有機ポリイソシアネートとヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートを付加反応させた化合物、有機ポリイソシアネートとポリオールとヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとを付加反応させた化合物等が挙げられる。

単官能（メタ）アクリレート、多官能（メタ）アクリレート等は、１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもでき、異なる種類のものを併用することもできる。

[0115] ここで、ポリオールとしては、低分子量ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメチロール、及び３－メチル－１，５－ペンタンジオール等が挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール及び／又はポリエーテルポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。

これらは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもでき、異なる種類のものを併用することもできる。

[0116] 有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸のアルキレンオキサイド３モル付加物のジ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもでき、異なる種類のものを併用することもできる。

[0117] 本発明の硬化性組成物において、（メタ）アクリレート化合物が併用される場合には、その配合割合は、特に制限されず、例えば、前記式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体１００質量部に対する（メタ）アクリレート化合物の配合割合は、０質量部～１００質量部が好ましく、０質量部～５０質量部がより好ましく、０質量部～２０質量部がさらに好ましい。無機物質層との密着性の観点からは、（メタ）アクリレート化合物の配合割合は低い方が好ましく、含有しないか、又は、組成物全量に対して１０質量％以下の含有量であることが好ましく、含有しないか、又は、組成物全量に対して５質量％以下であることがより好ましく、含有しないか、又は、組成物全量に対して１質量％以下の含有量であることがさらに好ましく、含有しないことが特に好ましい。

[0118] 前記（メタ）アクリレート化合物以外の１分子中に１個のエチレン性不飽和基を有する化合物を硬化性組成物に添加してもよい。

前記エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基、（メタ）アクリルアミド基、又はビニル基が好ましい。

前記エチレン性不飽和基を有する化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸、アクリル酸のマイケル付加型のダイマー、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）シトラコンイミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、Ｎ－ビニルピロリドン及びＮ－ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

これらは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

[0119] エポキシ化合物としては、単官能エポキシ化合物、多官能エポキシ化合物等が挙げられる。

オキセタニル基含有化合物としては、単官能オキセタン化合物、多官能オキセタン化合物等が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、単官能ビニルエーテル化合物、多官能ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

これらの化合物として、例えば、特開２０１１－４２７５５号公報に記載

の化合物を用いてもよい。

シリコーンとしては、特に制限はなく、公知のものが使用でき、例えば、ポリジメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン、ポリメチルフェニルシリコーン等が挙げられ、その末端及び／又は側鎖に官能基を有しているものが好ましい。前記官能基としては、特に制限はなく、例えば、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、ビニル基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基等が挙げられる。

[0120] 本発明の硬化性組成物がその他の重合性化合物を含む場合、その他の重合性化合物の含有量は、式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体１００質量部に対して、０．０１質量部～１００質量部であることが好ましく、０．１質量部～５０質量部であることがより好ましく、１質量部～２５質量部であることがさらに好ましい。

[0121] ［硬化物］

本発明の硬化物は、前述の本発明の硬化性組成物を硬化させてなる。例えば、本発明の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射する、あるいは本発明の硬化性組成物を加熱することで、本発明の硬化物が得られる。

[0122] 本発明の硬化物では、２５℃における水の接触角は、９０°以上が好ましく、１００°以上がより好ましく、１０５°以上がさらに好ましい。

本発明の硬化物において、２５℃における接触角は後述の実施例に記載の方法によって測定することができる。

２５℃における水の接触角の上限は特に限定されず、例えば、１５０°以下であってもよい。

[0123] 本発明の硬化物では、２５℃における屈折率が１．４５未満であることが好ましく、１．４２未満であることがより好ましく、１．４未満であることがさらに好ましい。

２５℃における屈折率の下限は特に限定されず、例えば、１．３以上であってもよい。

本発明の硬化物において、２５℃における屈折率は後述の実施例に記載の

方法によって測定することができる。

[0124] 本発明の硬化性組成物を硬化する場合、当該硬化性組成物を基材に塗布した後であってもよい。

本発明の硬化性組成物は溶媒を含んでも、含まなくてもよい。溶媒を含む場合には、溶媒を除去してから硬化させることが好ましい。

硬化性組成物を基材に塗布した後に当該硬化性組成物を硬化させることで、硬化物を備える基材が得られる。

[0125] 本発明の硬化性組成物を基材に塗布する場合、硬化性組成物の塗布方法に特に制限されない。塗布方法としては、例えば、キャスト法、スピンコート法、バーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、フローコート法及びグラビアコート法等の通常の塗工方法が挙げられる。

本発明の硬化性組成物を塗布する厚さに特に制限はなく、目的に応じて適切に設定される。

本発明の硬化性組成物が塗布される基材としては、特に制限はなく、木材、金属、無機材料、プラスチック、紙、繊維及び布帛等が挙げられる。

金属としては、銅、銀、鉄、アルミニウム、シリコン、ケイ素鋼及びステンレス等が挙げられる。無機材料としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムスズ、酸化ガリウム等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化ケイ素等の金属窒化物、炭化ケイ素及び窒化ホウ素等のセラミックス、モルタル、コンクリート及びガラス等が挙げられる。

プラスチックの具体例としては、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ナイロンやアラミド等のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、４フッ化エチレン樹脂等のフッ素樹脂、架橋ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ＡＢＳ）樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、シクロオレフィンポリマー（

ＣＯＰ）、シクロオレフィンコポリマー（ＣＯＣ）、アセテート系樹脂、ポリアリレート、セロファン、ノルボルネン系樹脂、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）等のアセチルセルロース樹脂、ポリクロロプレン、ポリフェニレンスルフィド、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ケトン、ポリウレタン樹脂及びガラスエポキシ樹脂等の複合樹脂、各種の繊維強強化樹脂等が挙げられる。

繊維としては、天然繊維、再生繊維、半合成繊維、金属繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、セラミック繊維及び公知の化学繊維等が挙げられる。布帛は織布であっても不織布であってもよく、例えば前述の繊維を用いて作製することができる。

これらの材料は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせたり、混合したり、複合化して用いても良い。

基材の形状に特に制限はなく、例えば、板状、シート状、フィルム状、棒状、球状、繊維状、粉末状、レンズ状及びその他の規則的又は不規則的な形状等が挙げられる。

[0126]（硬化方法）

本発明において、硬化性組成物が、活性エネルギー線硬化性であるか、及び／又は熱硬化性であるかにより、その硬化方法及び硬化条件が選択される。又、硬化条件（活性エネルギー線硬化性の場合は、例えば、光源の種類及び光照射量等であり、熱硬化性の場合は、加熱温度及び加熱時間等である。）は、本組成物に含有される重合開始剤の種類、量及び他の重合性化合物の種類等によって、適宜、選択される。

[0127]（１）活性エネルギー線硬化方法

本組成物が、活性エネルギー線硬化性組成物である場合、その硬化方法としては、公知の活性エネルギー線照射装置等によって活性エネルギー線照射を行えばよい。活性エネルギー線としては、電子線、及び、紫外線、可視光線並びにＸ線等の光等が挙げられ、光が好ましく、安価な装置を使用できる観点から、紫外線がより好ましい。

紫外線照射装置としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線（ＵＶ）無電極ランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯及び発光ダイオード（ＬＥＤ）等が挙げられる。

本組成物を塗布した被膜への光照射強度は、目的、用途等に応じて選択すればよく、活性エネルギー線重合開始剤（光硬化性の場合は、光重合開始剤と称する。）の活性化に有効な光波長領域（光重合開始剤の種類によって異なるが、好ましくは２２０ｎｍ～４６０ｎｍの波長の光が用いられる。）における光照射強度は、０．１ｍＷ／ｃｍ^2～１０００ｍＷ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。

又、照射エネルギーは、活性エネルギー線の種類、配合組成等に応じて適宜設定すべきものである。前記被膜への光照射時間も、目的、用途等に応じて選択すればよく、前記光波長領域における光照射強度及び光照射時間の積として表される積算光量が、１０ｍＪ／ｃｍ^2～７，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように光照射時間が設定されることが好ましい。積算光量は、２００ｍＪ／ｃｍ^2～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましく、５００ｍＪ／ｃｍ^2～４，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がさらに好ましい。積算光量が前記範囲にあれば、組成物の硬化が円滑に進行し、均一な硬化物を容易に得ることができる。

[0128] 又、光硬化の前及び／又は後に、適宜、加熱硬化を組み合わせることもできる。

例えば、光を照射した際に、陰となる部位を持つ基材に、本組成物を染み込ませる等した後に、光を照射して、光が当たる部位の本組成物をまず硬化し、その後、熱を加えて光の当たらない部位の本組成物を硬化させる、二段階硬化を行うこともできる。このような基材に特に制限はなく、例えば、布帛状、繊維状、粉末状、多孔質状及び凹凸状等の複雑な形状である基材が挙げられ、これらの形状のうちの２つ以上が組み合わせられた形状であってもよい。

[0129] （２）熱硬化方法

本組成物が、熱硬化性組成物である場合、その硬化方法及び硬化条件は、特に限定されない。

硬化温度は、８０℃～２００℃が好ましく、１００℃～１８０℃がより好ましく、１１０℃～１５０℃がさらに好ましい。硬化温度は、温度を一定としてもよいし、昇温させてもよい。昇温と降温とを組み合わせてもよい。

硬化時間は、熱重合開始剤の種類及び他の成分の含有割合等により適宜選択され、１０分～３６０分が好ましく、３０分～３００分がより好ましく、６０分～２４０分がさらに好ましい。前記の好ましい条件で組成物を硬化させることにより、膨れ、クラック等のない均一な硬化膜を形成することができる。

[0130]（シルセスキオキサン誘導体等の用途）

本発明のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる硬化物では、水に対する接触角が大きく、高い撥水性等の防汚性、高い離型性等を有する。さらに、本発明のシルセスキオキサン誘導体を含む硬化性組成物を基材に塗布した後に、硬化性組成物を硬化した場合、得られる硬化物と基材との密着性に優れる。硬化物は、前述の「本発明の硬化性組成物が塗布される基材」との密着性に優れ、例えば、ガラス、プラスチック等との密着性に優れる。

本発明のシルセスキオキサン誘導体、及びこれを含む硬化性組成物は、低粘度であることにより、無溶媒での塗布性に優れ、また溶媒を使用する場合であってもその使用量を削減することができる。

本発明のシルセスキオキサン誘導体、及びこれを含む硬化性組成物は、時間経過後の粘度上昇、高温条件下での粘度上昇等が抑制されており、貯蔵安定性が良好である。

本発明のシルセスキオキサン誘導体では、フッ素原子を含む構成単位（ｃ）が導入されているため、本発明のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる硬化物は、耐熱性、耐薬品性、耐候性等に優れる傾向にある。

[0131] 本発明のシルセスキオキサン誘導体は、撥水性等の防汚性、離型性、密着性、耐熱性、耐薬品性、耐候性等が要求される用途に適用可能である。

本発明のシルセスキオキサン誘導体は、例えば、光学レンズ、ディスプレイ、光ディスク、光ファイバー等用の低屈折率材料、反射防止材、離型フィルム、レプリカモールド、接着剤等に適用可能である。

[0132] ナノインプリントのレプリカモールドには離型性が不可欠となっているが、離型剤を添加した組成物を用いてレプリカモールドを作製した場合には、その使用時に離型剤がブリードするおそれがある。

一方、本発明のシルセスキオキサン誘導体では、離型性に寄与する構成単位（ｃ）がシルセスキオキサン誘導体に導入されており、離型剤を使用する必要がない。

[0133] 本発明のシルセスキオキサン誘導体は、開始剤以外の配合物を必ずしも必要としない。

本開示のシルセスキオキサン誘導体及びこれを含む硬化性組成物は、低粘度であるため、容易に塗工可能であり、例えば、離型コーティング剤組成物、低屈折率コーティング剤組成物、防汚性コーティング剤組成物等に利用可能である。

本開示のシルセスキオキサン誘導体及びこれを含む硬化性組成物は、低粘度であるため、低粘度が要求される用途に好適に使用可能である。例えば、接着剤用途、インクジェット、３Ｄプリント等の印刷用途、コーティング剤用途、ナノプリント用途等に適用可能である。また、ナノプリント用途に適用した場合に、本発明のシルセスキオキサン誘導体は低粘度であるため、微細転写性に優れる。また、本発明のシルセスキオキサン誘導体は無溶媒で使用可能なため、型に流し込んだ後、そのまま硬化させることが可能となる。

本発明のシルセスキオキサン誘導体をフィラー、他の重合性化合物等と併用して使用してもよい。また、本発明のシルセスキオキサン誘導体は低粘度であるため、多量のフィラーと混合することも可能である。

実施例

[0134] 次に、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、表１中の「－」は該当す

る物性が未測定であることを意味する。

[0135]（重量平均分子量の測定）

各実施例及び各比較例におけるシルセスキオキサン誘導体の重量平均分子量（Ｍｗ）は以下のようにして測定した。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（東ソー社製、ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ、以下、「ＧＰＣ」と略す）により、テトラヒドロフラン溶媒中、４０℃において、ＧＰＣカラム「ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｍ」（東ソー社製）を用いて分離し、リテンションタイムから標準ポリスチレン換算の分子量を算出した。

[0136]（加速試験前の粘度の測定）

各実施例及び各比較例におけるシルセスキオキサン誘導体について、東機産業（株）製ＴＶＥ２２Ｈ形粘度計を用い、２５℃における粘度を測定した。

[0137]（加速試験後の粘度の測定）

各実施例及び各比較例におけるシルセスキオキサン誘導体１ｇを９ｍＬスクリュー管瓶に秤取し、６０℃の恒温槽内で７日間静置した。その後、前述の（加速試験前の粘度の測定）と同様にして２５℃における粘度を測定し、測定により得られた粘度を加速試験後の粘度とした。

[0138]（シルセスキオキサン誘導体の各構成単位のモル比の算出）

各実施例及び各比較例におけるシルセスキオキサン誘導体の各構成単位のモル比については、重クロロホルムに溶解した試料に対して^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を行い、必要に応じてさらに^{29}Ｓｉ－ＮＭＲ分析も行うことにより算出した。

[0139]＜実施例１＞

（シルセスキオキサン誘導体１の合成）

温度計、滴下ロート及び攪拌翼を取り付けた２００ｍＬの４つ口丸底フラスコに、（３－アクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン（５．９８ｇ、２５．５ｍｍｏｌ、構成単位（ｂ）に対応）、トリエトキシ－１Ｈ，

１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリデカフルオロ－ｎ－オクチルシラン（１３．０ｇ、２５．５ｍｍｏｌ、構成単位（ｃ）に対応）、４－メトキシフェノール（０．００３ｇ）及び２－プロパノール（４５．０ｇ）を量り取り、混合液を室温で攪拌した。別途３５％塩酸（０．０６３ｇ、０．６１ｍｍｏｌ）及び水（２．７ｇ）を混合して水溶液を調製した。混合液に調製した水溶液を、滴下ロートから約１時間かけて滴下しながら反応液を攪拌した後、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン（２．３８ｇ、１２．７５ｍｍｏｌ、構成単位（ｆ）に対応）を加えて一晩静置した。その後、反応液を６０℃まで加熱しながら反応液中の溶媒等を減圧留去し、無色透明液体のシルセスキオキサン誘導体１（Ｓ１）１６．９ｇを得た。Ｓ１に対する^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により、各構成単位は原料の仕込み比通りに定量的に導入されていることを確認した。合成されたシルセスキオキサン誘導体１について、２５℃における粘度（加速試験前）は８１４ｍＰａ・ｓであり、重量平均分子量（Ｍｗ）は２５８０であった。また、加速試験後の２５℃における粘度は８９１ｍＰａ・ｓであった。

[0140] ＜実施例２＞

原材料の仕込み量を実施例１に替えて表１のように変更し、溶媒等の量を適宜変更したこと以外は、実施例１と同様にしてシルセスキオキサン誘導体２（Ｓ２）を得た。Ｓ２に対する^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により、各構成単位は原料の仕込み比通りに定量的に導入されていることを確認した。

合成されたシルセスキオキサン誘導体２について、シルセスキオキサン誘導体における各構成単位のモル比、２５℃における粘度（加速試験前）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を表１に示す。

[0141] ＜比較例１～４＞

原材料の仕込み量を実施例１に替えて表１のように変更し、溶媒等の量を適宜変更したこと以外は、実施例１と同様にしてシルセスキオキサン誘導体３～６（Ｓ３～Ｓ６）を得た。なお、比較例４では、シルセスキオキサン誘導体のＭ単位を構成する原料として、１，３－ジビニルテトラメチルジシロ

キサンに替えてヘキサメチルジシロキサン（構成単位（ｇ）に対応）を使用した。Ｓ３～Ｓ６に対する^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により、各構成単位は原料の仕込み比通りに定量的に導入されていることを確認した。

合成されたシルセスキオキサン誘導体３～６について、シルセスキオキサン誘導体における各構成単位のモル比、２５℃における粘度（加速試験前及び加速試験後）並びに重量平均分子量（Ｍｗ）を表１に示す。

[0142] 前述のようにして合成したシルセスキオキサン誘導体１～６を用いて光硬化性組成物１～６を以下のようにしてそれぞれ調製した。調製された光硬化性組成物１～６を用いて密着性試験、接触角の測定及び屈折率の測定をそれぞれ行った。詳細を以下に説明する。

[0143]（光硬化性組成物の調製）

合成されたシルセスキオキサン誘導体１～３　３質量部に対し、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン０．０９質量部を添加し、混合物を自転・公転ミキサーで攪拌することで光硬化性組成物１～３をそれぞれ調製した。シルセスキオキサン誘導体１～３の合成の際に溶媒等が留去により除去されているため、光硬化性組成物１～３は実質的に溶媒を含んでいない。

[0144]（光硬化膜の作製）

光硬化性組成物１～６を基材である白板ガラス上にそれぞれ載せ、Ｎｏ．８のバーコーターを用いてそれぞれ塗布した後、以下の条件で紫外線照射して、光硬化膜を作製した。膜厚はいずれも約５μｍであった。

［紫外線照射条件］

ランプ：高圧水銀灯

ランプ高さ：１０ｃｍ

コンベアスピード：５．７５ｍ／ｍｉｎ

１パスあたりの積算光量：３６０ｍＪ／ｃｍ^{2}（ＵＶ-Ａ）

雰囲気：大気中

パス回数：１０回

[0145]（密着性試験）

前記のようにして作製した光硬化膜に対し、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６に準拠して密着性試験を行った。２５マス中、剥がれずに残存したマス数で表し、その数が多いほど基材への密着性が高いことを表す。結果を表１に示す。

[0146]（接触角の測定）

前記のようにして作製した光硬化膜について、英弘精機（株）製ＯＣＡ２０を用い、２４℃での純水に対する接触角を測定した。接触角が大きいほど撥水性に優れることを示す。結果を表１に示す。

[0147]（屈折率の測定）

１ｍｍ厚のシリコーンゴムシートで型枠を作製し、ガラス板上にＰＥＴフィルムを載せ、さらに前記型枠を載せた。この型枠内に光硬化性組成物１～６をそれぞれ流し込み、気泡が入らないようにＰＥＴフィルム及びガラス板で蓋をして挟んだ。ＰＥＴフィルム及びガラス板で蓋をした光硬化性組成物１～６に前述の（光硬化膜の作製）と同様の紫外線照射条件下にて、パス回数を２０に変更して厚さ１ｍｍの硬化物をそれぞれ作製した。

得られた厚さ１ｍｍの硬化物に対し、（株）アタゴ製アッベ屈折率計ＮＡＲ－１Ｔを用い、光源を５８９ｎｍとし、２５℃での屈折率を求めた。結果を表１に示す。

[0148] [表1]

	シルセスキオキサン誘導体	シルセスキオキサン誘導体の構成成分の組成比（モル比）				重量平均分子量 Mw	25℃における粘度（mPa·s）		硬化物		
		T単位		M単位			加速試験前	加速試験後	密着性（残存マス数）	接触角（°）	屈折率
		構成単位（b）	構成単位（c）	構成単位（f）	構成単位（g）						
実施例1	S1	1	1	1	0	2,580	814	891	25	110	1.394
実施例2	S2	1.05	1.8	0.15	0	1,800	2,860	-	5	133	1.389
比較例1	S3	1.5	1.5	0	0	2,290	3,637	41,700	0	110	1.389
比較例2	S4	2	0	1	0	1,250	210	-	-	87	1.497
比較例3	S5	1.2	1.8	0	0	2,500	4,620	-	0	129	1.393
比較例4	S6	1.05	1.8	0	0.15	1,770	2,140	-	1	134	1.388

[0149] 表１に示すように、実施例１及び２では、比較例１、３及び４よりも密着性の結果が良好であった。

実施例１及び２では、比較例２よりも接触角及び屈折率の結果が良好であった。

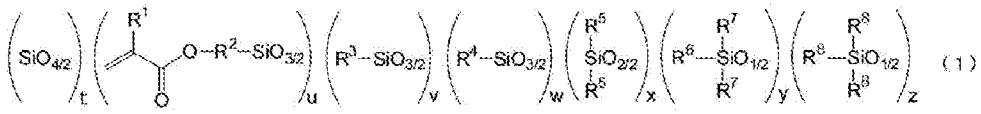
[0150] ２０２１年１２月１日に出願された日本国特許出願２０２１－１９５４３４の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるシルセスキオキサン誘導体。

[化1]



（１）

〔式（１）中、Ｒ[1]は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基であり、Ｒ[2]は炭素原子数１～１０のアルキレン基、炭素原子数３～１０のシクロアルキレン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基又は炭素原子数７～１２のアラルキレン基であり、Ｒ[3]はフルオロ基又は炭素原子数１～２０のフルオロアルキル基であり、Ｒ[4]及びＲ[5]は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～２０の飽和若しくは不飽和のアルキル基、炭素原子数３～８の飽和若しくは不飽和のシクロアルキル基、炭素原子数６～２０のアリール基又は炭素原子数７～２０のアラルキル基であり、Ｒ[6]はエチレン性不飽和結合及び炭素炭素三重結合の少なくとも一方を有する炭素原子数２～１２の有機基であり、Ｒ[7]及びＲ[8]はそれぞれ独立に炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基又は炭素原子数７～１０のアラルキル基であり、複数存在するＲ[5]は互いに同一でも異なっていてもよく、複数存在するＲ[7]は互いに同一でも異なっていてもよく、複数存在するＲ[8]は互いに同一でも異なっていてもよく、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、それぞれ独立に置換基又はハロゲン原子で構造の一部が置換されていてもよく、ｕ、ｖ及びｙは正の数であり、ｔ、ｗ、ｘ及びｚはそれぞれ独立に０又は正の数である。〕

[請求項2] 前記式（１）中、ｔ、ｗ、ｘ及びｚが０であり、０．０１≦ｙ／（ｕ＋ｖ）≦１である、請求項１に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[請求項3] ２５℃における粘度は、１０ｍＰａ・ｓ～７，０００ｍＰａ・ｓである、請求項１又は請求項２に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[請求項4] 請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のシルセスキオキサン誘導体と重合開始剤とを含む、硬化性組成物。

[請求項5] 請求項４に記載の硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

[請求項6] ２５℃における水に対する接触角が１００°以上である、請求項５に記載の硬化物。

[請求項7] ２５℃における屈折率が１．４２未満である、請求項５又は請求項６に記載の硬化物。

[請求項8] 請求項５～請求項７のいずれか１項に記載の硬化物を備える、基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 30/08(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C08G 77/24***(2006.01)i
FI: C08F30/08; C08F290/06; C08G77/24

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)

C08F30/08; C08F290/06; C08G77/24

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2017-529452 A (NBD NANOTECHNOLOGIES, INC.) 05 October 2017 (2017-10-05)	1-8
A	WO 2008/123122 A1 (CHISSO CORP.) 16 October 2008 (2008-10-16)	1-8
A	JP 2019-501148 A (LG CHEM, LTD.) 17 January 2019 (2019-01-17)	1-8
A	JP 2019-70071 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 09 May 2019 (2019-05-09)	1-8
A	JP 2019-94381 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 June 2019 (2019-06-20)	1-8
A	JP 2017-508013 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 23 March 2017 (2017-03-23)	1-8
A	KR 10-2010-0131312 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 December 2010 (2010-12-15)	1-8
A	CN 104610549 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 13 May 2015 (2015-05-13)	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
19 January 2023	**31 January 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/044463

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-529452 A	05 October 2017	US 2016/0083612 A1	
		WO 2016/049269 A1	
WO 2008/123122 A1	16 October 2008	US 2010/0137540 A1	
		EP 2130845 A1	
		KR 10-2010-0015307 A	
		JP 2014-37538 A	
JP 2019-501148 A	17 January 2019	US 2019/0023728 A1	
		WO 2017/160023 A1	
		KR 10-2017-0108423 A	
		TW 201736385 A	
		CN 108473515 A	
JP 2019-70071 A	09 May 2019	(Family: none)	
JP 2019-94381 A	20 June 2019	(Family: none)	
JP 2017-508013 A	23 March 2017	US 2016/0319156 A1	
		WO 2015/088932 A1	
		CN 105814155 A	
		KR 10-2016-0086955 A	
		CN 108299644 A	
KR 10-2010-0131312 A	15 December 2010	(Family: none)	
CN 104610549 A	13 May 2015	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/044463

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 30/08(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08G 77/24(2006.01)i
FI: C08F30/08; C08F290/06; C08G77/24

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））

C08F30/08; C08F290/06; C08G77/24

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
A	JP 2017-529452 A (エヌビーディー ナノテクノロジーズ, インコーポレイテッド) 05.10.2017 (2017-10-05)	1-8
A	WO 2008/123122 A1 (チッソ株式会社) 16.10.2008 (2008-10-16)	1-8
A	JP 2019-501148 A (エルジー・ケム・リミテッド) 17.01.2019 (2019-01-17)	1-8
A	JP 2019-70071 A (東亞合成株式会社) 09.05.2019 (2019-05-09)	1-8
A	JP 2019-94381 A (信越化学工業株式会社) 20.06.2019 (2019-06-20)	1-8
A	JP 2017-508013 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 23.03.2017 (2017-03-23)	1-8
A	KR 10-2010-0131312 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15.12.2010 (2010-12-15)	1-8
A	CN 104610549 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 13.05.2015 (2015-05-13)	1-8

☐ 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	国際調査報告の発送日
19.01.2023	31.01.2023

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）
内田　靖恵 4J 9553

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/JP2022/044463

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-529452 A	05.10.2017	US 2016/0083612 A1	
		WO 2016/049269 A1	
WO 2008/123122 A1	16.10.2008	US 2010/0137540 A1	
		EP 2130845 A1	
		KR 10-2010-0015307 A	
		JP 2014-37538 A	
JP 2019-501148 A	17.01.2019	US 2019/0023728 A1	
		WO 2017/160023 A1	
		KR 10-2017-0108423 A	
		TW 201736385 A	
		CN 108473515 A	
JP 2019-70071 A	09.05.2019	（ファミリーなし）	
JP 2019-94381 A	20.06.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-508013 A	23.03.2017	US 2016/0319156 A1	
		WO 2015/088932 A1	
		CN 105814155 A	
		KR 10-2016-0086955 A	
		CN 108299644 A	
KR 10-2010-0131312 A	15.12.2010	（ファミリーなし）	
CN 104610549 A	13.05.2015	（ファミリーなし）	