

(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
2022年5月19日(19.05.2022)



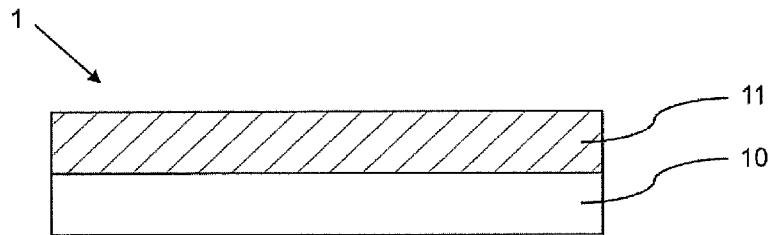
(10) 国際公開番号

WO 2022/102736 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041665
- (22) 国際出願日: 2021年11月12日(12.11.2021)
- (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 2020-190141 2020年11月16日(16.11.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル (**DAICEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 横山 将史 (**YOKOYAMA, Masashi**); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (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, IT, JO, 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,

(54) **Title:** LAMINATED FILM AND FLEXIBLE DEVICE

(54) 発明の名称: 積層フィルム、及びフレキシブルデバイス



(57) **Abstract:** Provided is a laminated film having high surface hardness and excellent flexibility, and having antifouling performance that is not easily degraded. A laminated film 1 of the present disclosure has a support 10 and a resin layer 11 laminated on at least one surface of the support, wherein the resin layer satisfies the following (condition 1), (condition 2), and (condition 3). (condition 1) The pencil hardness of a surface of the resin layer of the laminated film in the pencil hardness test (750 g load) is F or more. (condition 2) In the cylindrical mandrel test in which the surface of the resin layer of the laminated film becomes convex, the bending radius is 5 mm, and cracks do not occur in the surface of the resin layer. (condition 3) The water contact angle of the resin layer of the laminated film before being subjected to the steel wool resistance test is 95 ° or more, and the water contact angle thereof after being subjected to the steel wool resistance test is 90° or more.

(57) 要約: 高い表面硬度と、優れた屈曲性を有すると共に、防汚性能が低下しにくい積層フィルムを提供する。本開示の積層フィルム1は、支持体10と、該支持体の少なくとも一方の面に積層された樹脂層11を有する積層フィルムであって、該樹脂層が下記(条件1)、(条件2)、及び(条件3)を充足する。(条件1) 前記積層フィルムの樹脂層表面の鉛筆硬度試験(750g荷重)の鉛筆硬度が、F以上である。(条件2) 前記積層フィルムの樹脂層の面が凸となる円筒形マンドレル試験において、屈曲半径が5mmで樹脂層の面にクラックが発生しない。(条件3) 前記積層フィルムの樹脂層の、耐スチールウール試験に付す前の水接触角が95°以上であり、前記試験に付した後の水接触角が90°以上である。

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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層フィルム、及びフレキシブルデバイス

技術分野

[0001] 本開示は、高い表面硬度、優れた屈曲性、及び優れた耐擦傷性を備える積層フィルム、前記積層フィルムを備えた画像表示装置、及びフレキシブルデバイスに関する。本開示は、2020年11月16日に日本に出願した、特願2020-190141号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] スマートフォンやタブレット等の携帯情報端末の携帯性をさらに高めるため、折り畳み可能なディスプレイ、タッチパネルなどのフレキシブルデバイスの需要が高まっている。フレキシブルデバイスは、携帯性を高めるために、小さな屈曲半径（例えば、屈曲半径2.5mm程度）で180°に折り曲げる必要があり、極めて高い屈曲性（可とう性）が求められる。また、フレキシブルデバイスは、折り畳んだ状態で携帯し、使用時に開き、使用後は再び折り畳んで繰り返し使用されるため、高い屈曲耐久性、すなわち、繰り返し折り畳んでもクラック等が発生しない耐久性も求められる。

[0003] フレキシブルデバイスには、有機EL等のフレキシブル性の高い画像表示装置が用いられるが、取り扱い時に画像表示面に傷がつかないように耐擦傷性を付与するため、支持体フィルムにハードコート層を形成させた積層フィルム（ハードコートフィルム）で保護することにより、画像表示装置の画像表示面の耐擦傷性を向上させることが一般になされている。また、このようなハードコートフィルムは、タッチ操作などによる指紋、手垢、埃等による汚染の影響を受けやすく、汚染防止や、付着した汚染物質の除去を容易とする目的で、防汚性が付与されている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-033032号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 防汚性は、一般に、ハードコートフィルムのハードコート層に防汚剤を含有させて、表面に防汚層を形成することにより付与されるが、タッチ操作やバッグやポケット等に入れた際、布と表面が擦れることなどが繰り返されるうちに、防汚性が低下する場合があった。

[0006] 従って、本開示の目的は、高い表面硬度と、優れた屈曲性を有すると共に、防汚性能が低下しにくい特性を兼ね備え、フレキシブルディスプレイの表面保護材として好適な積層フィルムを提供することである。

また、本開示の他の目的は、上記積層フィルムを備えた画像表示装置を提供することである。

また、本開示の他の目的は、上記積層フィルムを備えた画像表示装置を含むデバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本開示は、支持体と、

該支持体の少なくとも一方の面に積層された樹脂層を有する積層フィルムであって、

該樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足する積層フィルムを提供する。

（条件1）

前記積層フィルムの樹脂層表面のJIS K5600-5-4（1999）に規定する鉛筆硬度試験（750g荷重）の鉛筆硬度が、F以上である。

（条件2）

前記積層フィルムの樹脂層の面が凸となるよう屈曲させる円筒形マンドレル試験（JIS K5600-5-1（1999）に規定する方法による）において、屈曲半径が5mmで樹脂層の面にクラックが発生しない。

(条件3)

前記積層フィルムの樹脂層の面の、#0000番のスチールウールで1 kg/cm²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験に付す前の水接触角が95°以上であり、前記試験に付した後の、試験実施部位の水接触角が90°以上である。

[0008] 本開示は、また、さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件4）を充足する前記積層フィルムを提供する。

（条件4）下記屈曲耐久性試験において、樹脂層にクラックが生じるまでの動作回数が1万回以上である。

屈曲耐久性試験：

積層フィルムを伸ばした状態から、樹脂層の面が凸となる方向に屈曲半径が4.0 mmとなるように180°折り曲げ、再び伸ばす動作を1回とし、30～60回／分の速さで前記動作を行う。

[0009] 本開示は、また、さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件5）を充足する前記積層フィルムを提供する。

（条件5）#0000番のスチールウールで1 kg/cm²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験において目視で傷が生じない。

[0010] 本開示は、また、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）のヘイズが1.0%以下である前記積層フィルムを提供する。

[0011] 本開示は、また、ヘイズが7%以下である前記積層フィルムを提供する。

[0012] 本開示は、また、前記樹脂層が、1種以上の硬化性化合物を含む硬化性組成物の硬化物であり、硬化性化合物の少なくとも1種がポリオルガノシルセスキオキサンである前記積層フィルムを提供する。

[0013] 本開示は、また、前記硬化性組成物が、分子内に1個以上のカチオン重合

性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む前記積層フィルムを提供する。

[0014] 本開示は、また、前記硬化性組成物が、さらに、硬化触媒を含む前記積層フィルムを提供する。

[0015] 本開示は、また、前記硬化触媒がカチオン重合開始剤を含む前記積層フィルムを提供する。

[0016] 本開示は、また、前記硬化触媒がラジカル重合開始剤を含む前記積層フィルムを提供する。

[0017] 本開示は、また、前記硬化性組成物が、さらに、フッ素含有ラジカル重合性化合物を含む前記積層フィルムを提供する。

[0018] 本開示は、また、前記硬化性組成物が、さらに、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物を含む前記積層フィルムを提供する。

[0019] 本開示は、また、前記支持体が透明支持体である前記積層フィルムを提供する。

[0020] 本開示は、また、前記積層フィルムを備える画像表示装置を提供する。

[0021] 本開示は、また、フレキシブルディスプレイである前記画像表示装置を提供する。

[0022] 本開示は、また、有機エレクトロルミネセンス表示装置である前記画像表示装置を提供する。

[0023] 本開示は、また、前記画像表示装置を含むフレキシブルデバイスを提供する。

発明の効果

[0024] 本開示の積層フィルムは、高い表面硬度と、優れた屈曲性を有すると共に、防汚性能が低下しにくい。このため、前記積層フィルムは、折り畳み可能な画像表示装置や巻回可能な画像表示装置などのフレキシブルデバイスの表面保護材として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本開示の積層フィルムの一の実施形態を示す模式図（断面図）である。

[図2]本開示の積層フィルムの他の実施形態を示す模式図（断面図）である。

[図3]本開示における屈曲耐久性の試験方法（R曲げ方法）（積層フィルムを樹脂層の面が凹又は凸となる方向に屈曲半径（R）が2.5 mm又は4.0 mmとなるように180°折り曲げ、伸ばす1回の動作）を示す模式図（側面図）である。

[図4]図3の（4）を拡大して示した図である。

[図5]製造例1で得られたエポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの ^1H -NMRチャートである。

[図6]製造例1で得られたエポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの ^{29}Si -NMRチャートである。

[図7]製造例2で得られたエポキシ基含有高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの ^1H -NMRチャートである。

[図8]製造例2で得られたエポキシ基含有高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの ^{29}Si -NMRチャートである。

発明を実施するための形態

[0026] [積層フィルム]

本開示の積層フィルムは、支持体と、該支持体の少なくとも一方の面に積層された樹脂層を有する積層フィルムであり、該樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足する。

（条件1）

前記積層フィルムの樹脂層表面のJIS K5600-5-4（1999）に規定する鉛筆硬度試験（750 g 荷重）の鉛筆硬度が、F以上である。

（条件2）

前記積層フィルムの樹脂層の面が凸となるよう屈曲させる円筒形マンドレル試験（JIS K5600-5-1（1999）に規定する方法による）において、屈曲半径が5 mmで樹脂層の面にクラックが発生しない。

（条件3）

前記積層フィルムの樹脂層の面の、#0000番のスチールウールで1 kg/cm²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験に付す前の水接触角が95°以上であり、前記試験に付した後の、試験実施部位の水接触角が90°以上である。

[0027] 前記積層フィルムは、極めて優れた表面硬度、及び屈曲性を有する共に、防汚性能が低下しにくいため、液晶ディスプレイやフレキシブルディスプレイの表面保護材（例えば、保護フィルム）、バリアフィルム、TFT基板等として、好適に用いることができる。

[0028] なお、前記積層フィルムにおいて、前記樹脂層が前記支持体の両面に積層されている場合、いずれか一方の樹脂層が（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足していればよく、他方の樹脂層は（条件1）、（条件2）及び／又は（条件3）を充足していても、充足していなくてもよい。

[0029] 図1は、本開示における積層フィルムの一の実施形態を示す模式図（断面図）であり、積層フィルム1は、支持体10の片面に樹脂層11が積層された実施形態である。積層フィルム1において、樹脂層11は、上述の（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足する。

[0030] 図2は、本開示における積層フィルムの他の実施形態を示す模式図（断面図）であり、積層フィルム2は、支持体20の両面に樹脂層21と樹脂層22が積層された実施形態である。積層フィルム2において、樹脂層21及び樹脂層22のいずれか一方が、上述の（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足していればよい。

すなわち、積層フィルム2は、以下の実施形態（1）～（3）を包含する。

（1）樹脂層21及び樹脂層22の両方が、（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足する。

（2）樹脂層21が、（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足し、樹脂層22が、（条件1）、（条件2）及び（条件3）の内の少なくとも1つを充足しない。

(3) 樹脂層 22 が、(条件 1)、(条件 2)、及び(条件 3)を充足し、樹脂層 21 が、(条件 1)、(条件 2) 及び(条件 3) の内の少なくとも 1 つを充足しない。

[0031] 上記条件 1 は、前記積層フィルムの樹脂層表面が優れた表面硬度を有することを示す条件である。上記樹脂層表面の J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 (1 9 9 9) に規定する鉛筆硬度試験 (7 5 0 g 荷重) の鉛筆硬度は、F 以上であり、好ましくは 1 H 以上、より好ましくは 2 H 以上、より好ましくは 3 H 以上、より好ましくは 4 H 以上、より好ましくは 5 H 以上、より好ましくは 6 H 以上、より好ましくは 7 H 以上、さらに好ましくは 8 H 以上、特に好ましくは 9 H である。前記樹脂層表面の鉛筆硬度が F 未満であると、前記積層フィルムの表面硬度が不十分となり、フレキシブルデバイスの表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0032] 上記条件 2 は、前記積層フィルムが優れた屈曲性を有することを示す条件であり、具体的には、樹脂層の面が凸 (外側) になるように折り畳んだ場合に優れた屈曲性 (以下、「屈曲性 (2) 」と称する場合がある) を有することを示す条件である。

[0033] 屈曲性 (2) について、屈曲半径は 5 mm 以下であり、好ましくは 4 . 5 mm 以下、より好ましくは 4 . 0 mm 以下、より好ましくは 3 . 5 mm 以下、より好ましくは 3 . 0 mm 以下、さらに好ましくは 2 . 5 mm 以下、特に好ましくは 2 . 0 mm 以下である。前記屈曲半径が 5 mm を超えると、前記積層フィルムの屈曲性が不十分となり、フレキシブルデバイス (特に、外側に折り曲げる表示装置等) の表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0034] 上記条件 3 は、前記積層フィルムの樹脂層の表面が優れた防汚性を有し、且つ該防汚性能が低下しにくいことを示す条件である。なお、条件 3 において、「樹脂層の面の水接触角」とは、耐スチールウール試験を実施前の樹脂層の面の水接触角を意味する。

[0035] 前記積層フィルムにおいて、樹脂層 (前記支持体の両面に樹脂層が積層さ

れている場合はいずれか一方の樹脂層)の面の水接触角は、前述の通り、 95° 以上であり、好ましくは 96° 以上、より好ましくは 97° 以上、より好ましくは 98° 以上、より好ましくは 99° 以上、より好ましくは 100° 以上、より好ましくは 101° 以上、より好ましくは 102° 以上、より好ましくは 103° 以上、より好ましくは 104° 以上、より好ましくは 105° 以上、より好ましくは 106° 以上、より好ましくは 107° 以上、より好ましくは 108° 以上、より好ましくは 109° 以上、さらに好ましくは 110° 以上である。樹脂層の面の水接触角が 95° 未満では、前記積層フィルム防汚性が不十分となり、フレキシブルデバイスの表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0036] なお、前記積層フィルムにおいて、前記樹脂層が前記支持体の両面に積層されている場合、いずれか一方の樹脂層の面の水接触角が 95° 以上であればよく、他方の樹脂層の水接触角は限定されず、 95° 以上であっても 95° 未満であってもよい。

[0037] 前記積層フィルムにおいて、 $\#0000$ 番のスチールウールで 1 kg/cm^2 の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を 1000 回往復摩擦させる耐スチールウール試験の後の試験実施部位の水接触角(以下、「耐スチールウール試験後の水接触角」と称する場合がある)は、前述の通り、 90° 以上であり、好ましくは 91° 以上、より好ましくは 92° 以上、より好ましくは 93° 以上、より好ましくは 94° 以上、より好ましくは 95° 以上、より好ましくは 96° 以上、より好ましくは 97° 以上、より好ましくは 98° 以上、より好ましくは 99° 以上、より好ましくは 100° 以上、より好ましくは 101° 以上、より好ましくは 102° 以上、より好ましくは 103° 以上、より好ましくは 104° 以上、より好ましくは 105° 以上、より好ましくは 106° 以上、より好ましくは 107° 以上、さらに好ましくは 108° 以上である。耐スチールウール試験後の水接触角が 90° 未満では、前記積層フィルムの防汚性能の耐久性が不十分となり、フレキシブルデバイスの表面保護材として使用した場合に、タッチ操作の繰り返しで防汚性能

が低下する場合がある。

[0038] 前記積層フィルムは、さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が以下の（条件４）を満たすことが好ましい。

（条件４）下記屈曲耐久性試験において、樹脂層にクラックが生じるまでの動作回数が１万回以上である。

屈曲耐久性試験：

積層フィルムを伸ばした状態から、樹脂層の面が凸となる方向に屈曲半径が４．０ｍｍとなるように１８０°折り曲げ、再び伸ばす動作を１回とし、３０～６０回／分の速さで前記動作を行う。

本明細書において、条件４における屈曲耐久性試験、屈曲耐久性を、それぞれ「屈曲耐久性試験（２）」、「屈曲耐久性（２）」と称する場合がある。

[0039] なお、前記積層フィルムにおいて、前記樹脂層が前記支持体の両面に積層されている場合、いずれか一方の樹脂層が（条件４）を充足していればよく、他方の樹脂層は（条件４）を充足していても、充足していなくてもよい。

[0040] 上記条件４は、前記積層フィルムが優れた屈曲耐久性、すなわち、繰り返して折り畳んでも樹脂層にクラックなどの不具合が生じにくい特性を有することを示す条件であり、具体的には、樹脂層の面が凸（外側）になるように繰り返して折り畳んだ場合に優れた耐久性（屈曲耐久性（２））を有することを示す条件である。

[0041] 図３は、上記条件４に示す屈曲耐久性試験（２）における、積層フィルムを伸ばした状態から、樹脂層の面が凸（外側）となる方向（図示略）に屈曲半径（Ｒ）が４．０ｍｍとなるように１８０°折り曲げ、再び伸ばす動作の１回を示す模式図（側面図）である。図４は、図３の（４）の拡大図であり、Ｒは屈曲半径を示す。屈曲耐久性試験（２）は、半径４．０ｍｍの円筒形マンドレルを用いて行うことができる。

[0042] 前記積層フィルムの屈曲耐久性（２）は１万回以上であり、より好ましく

は2万回以上、より好ましくは3万回以上、より好ましくは4万回以上、より好ましくは5万回以上、より好ましくは6万回以上、より好ましくは7万回以上、より好ましくは8万回以上、より好ましくは9万回以上、より好ましくは10万回以上、さらに好ましくは15万回以上、特に好ましくは20万回以上である。屈曲耐久性（2）が1万回未満では、前記積層フィルムの屈曲耐久性（2）が不十分となり、フレキシブルデバイス（特に、外側に折り曲げる表示装置等）の表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0043] 前記積層フィルムは、さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が以下の（条件5）を満たすことが好ましい。

（条件5）#0000番のスチールウールで1kg/cm²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験において目視で傷が生じない（以下、例えば、「耐擦傷性が1000回以上」と称する場合がある）

[0044] なお、前記積層フィルムにおいて、前記樹脂層が前記支持体の両面に積層されている場合、いずれか一方の樹脂層が（条件5）を充足していればよく、他方の樹脂層は（条件5）を充足していても、充足していなくてもよい。

[0045] 上記条件5は、前記積層フィルムが優れた耐擦傷性を有することを示す条件である。前記積層フィルムの耐擦傷性は、1000回以上であり、好ましくは2000回以上、より好ましくは3000回以上、より好ましくは4000回以上、より好ましくは5000回以上、より好ましくは6000回以上、より好ましくは7000回以上、より好ましくは8000回以上、より好ましくは9000回以上、さらに好ましくは10000回以上である。耐擦傷性が1000回未満では、前記積層フィルムの耐擦傷性が不十分となり、フレキシブルデバイスの表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0046] 前記積層フィルムは、さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が以下の（条件6）を満たすことが好ましい。

（条件 6）下記屈曲耐久性試験において、樹脂層にクラックが生じるまでの動作回数が 5 万回以上である。

屈曲耐久性試験：

積層フィルムを伸ばした状態から、樹脂層の面が凹となる方向に屈曲半径が 2.5 mm となるように 180° 折り曲げ、再び伸ばす動作を 1 回とし、30～60 回／分の速さで前記動作を行う。

本明細書において、条件 6 における屈曲耐久性試験、屈曲耐久性を、それぞれ「屈曲耐久性試験（1）」、「屈曲耐久性（1）」と称する場合がある。

[0047] なお、前記積層フィルムにおいて、前記樹脂層が前記支持体の両面に積層されている場合、いずれか一方の樹脂層が（条件 6）を充足していればよく、他方の樹脂層は（条件 6）を充足していても、充足していなくてもよい。

[0048] 上記条件 6 は、前記積層フィルムの屈曲耐久性のうち、樹脂層の面が凹（内側）になるように繰り返して折り畳んだ場合の耐久性（屈曲耐久性（1））を有することを示す条件である。屈曲耐久性（1）のための屈曲耐久性試験（1）は、樹脂層の面が凹（内側）となる方向にし、屈曲半径（R）を 2.5 mm としたこと以外は、上述の屈曲耐久性試験（2）と同じ条件で測定することができる。

[0049] 前記積層フィルムの屈曲耐久性（1）は 5 万回以上であり、好ましくは 6 万回以上、より好ましくは 7 万回以上、より好ましくは 8 万回以上、より好ましくは 9 万回以上、より好ましくは 10 万回以上、さらに好ましくは 15 万回以上、特に好ましくは 20 万回以上である。屈曲耐久性（1）が 5 万回未満では、前記積層フィルムの屈曲耐久性（1）が不十分となり、フレキシブルデバイス（特に、内側に折り曲げる表示装置等）の表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0050] 前記積層フィルムは、さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が以下の（条件 7）を満たすことが好ましい。

（条件 7）積層フィルムの樹脂層の面が凹となるよう屈曲させる J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 （ 1 9 9 9 ） に規定する円筒形マンドレル試験において、屈曲半径が 5 m m で樹脂層の面にクラックが発生しない。

[0051] なお、前記積層フィルムにおいて、前記樹脂層が前記支持体の両面に積層されている場合、いずれか一方の樹脂層が（条件 7）を充足していればよく、他方の樹脂層は（条件 7）を充足していても、充足していなくてもよい。

[0052] 上記条件 7 は、前記積層フィルムが優れた屈曲性を有することを示す条件であり、具体的には、樹脂層の面が凹（内側）になるように折り畳んだ場合に優れた屈曲性（以下、「屈曲性（1）」と称する場合がある）を有することを示す条件である。

[0053] 屈曲性（1）について、屈曲半径は 5 m m 以下であり、好ましくは 4 . 5 m m 以下、より好ましくは 4 . 0 m m 以下、より好ましくは 3 . 5 m m 以下、より好ましくは 3 . 0 m m 以下、さらに好ましくは 2 . 5 m m 以下、特に好ましくは 2 . 0 m m 以下である。前記屈曲半径が 5 m m を超えると、前記積層フィルムの屈曲性が不十分となり、フレキシブルデバイス（特に、外側に折り曲げる表示装置等）の表面保護材として使用しづらくなる場合がある。

[0054] 前記積層フィルムは、支持体と、支持体表面に形成された樹脂層を有する。前記樹脂層は、上記支持体の表面において、一部のみに形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。前記積層フィルムは、支持体、樹脂層以外にも他の層を 1 層又は 2 層以上有していても良い。他の層としては、例えば、アンカー層、粘着剤層、低反射層、防汚層、撥水層、撥油層、防曇層、保護フィルム層、印刷層、導電層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、ブルーライトカット層等が挙げられる。

[0055] 前記積層フィルムのヘイズは、例えば 7 % 以下であり、好ましくは 6 % 以下であり、より好ましくは 5 % 以下であり、より好ましくは 4 % 以下であり、より好ましくは 3 % 以下であり、より好ましくは 2 % 以下であり、より好ましくは 1 . 5 % 以下であり、さらに好ましくは 1 . 3 % 以下である。なお

、ヘイズの下限値は、例えば0.1%である。ヘイズを特に7%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。なお、本明細書においてヘイズは、JIS K 7136に準拠して測定することができる。

[0056] 前記積層フィルムの全光線透過率は、例えば85%以上であり、好ましくは90%以上である。全光線透過率を特に90%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。なお、本明細書において全光線透過率は、JIS K 7361-1に準拠して測定することができる。

[0057] 前記積層フィルムの厚み（支持体／樹脂層の総厚み）は、例えば1～10000 μm の範囲から適宜選択することができ、好ましくは10～1000 μm であり、より好ましくは15～800 μm であり、さらに好ましくは20～700 μm であり、特に好ましくは30～500 μm である。

[0058] 上述した性能を備える前記積層フィルムは、後述の支持体の材料の選択及び支持体の厚みの制御、並びに、樹脂層の成分や厚み、支持体への積層方法を制御することで得ることができる。

[0059] （支持体）

前記積層フィルムにおける支持体としては、プラスチック基材、金属基材、セラミックス基材、半導体基材、ガラス基材、紙基材、木材（木製基材）、表面が塗装表面である基材等の公知乃至慣用の支持体を用いることができ、特に限定されない。中でも、プラスチック基材が好ましい。前記支持体は、単層の構成を有していてもよいし、多層（積層）の構成を有していてもよく、その構成（構造）は特に限定されない。

[0060] 上記プラスチック基材を構成するプラスチック材料は、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル；ポリイミド；ポリカーボネート；ポリアミド；

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

[0061] 中でも、上記プラスチック基材としては、透明性・屈曲耐久性に優れた積層フィルムを得るためには、透明性・屈曲耐久性に優れた支持体（透明支持体）を用いることが好ましく、より好ましくはポリエステルフィルム（特に、PET、PEN）、ポリイミドフィルム、環状ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、TACフィルム、PMMAフィルムであり、さらに好ましくはポリエステルフィルム（特に、PET、PEN）、ポリイミドフィルムである。

[0062] 前記支持体（特に、プラスチック基材）は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定剤、結晶核剤、難燃剤、難燃助剤、充填剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤、補強剤、分散剤、帯電防止剤、発泡剤、抗菌剤等のその他の添加剤を含んでいてもよい。なお、添加剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0063] 前記支持体（特に、プラスチック基材）の表面の一部又は全部には、粗化处理、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理（サンドマット処

理)、コロナ放電処理、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理、シランカップリング剤処理等の公知乃至慣用の表面処理が施されていてもよい。なお、上記プラスチック基材は、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルム(一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム等)であってもよい。なお、支持体としては、市販品を使用することもできる。

[0064] 前記支持体の厚みは、例えば、1~1000 μ m程度、好ましくは5~500 μ m、より好ましくは10~400 μ m、より好ましくは15~400 μ m、さらに好ましくは20~300 μ m、特に好ましくは25~200 μ mである。

[0065] 本開示の支持体のヘイズは、例えば7%以下であり、好ましくは6%以下であり、より好ましくは5%以下であり、より好ましくは4%以下であり、さらに好ましくは3%以下であり、特に好ましくは2%以下であり、最も好ましくは1%以下である。なお、ヘイズの下限は、例えば0.1%である。ヘイズを特に7%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途(例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等)への使用に適する傾向がある。

[0066] 本開示の支持体の全光線透過率は、例えば85%以上であり、好ましくは90%以上である。全光線透過率を特に90%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途(例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等)への使用に適する傾向がある。

[0067] (樹脂層)

本開示の上記樹脂層は、後述する硬化性組成物の硬化物で形成されている。すなわち、樹脂層は、当該硬化性組成物により形成された硬化物からなる層であり、上記の(条件1)、(条件2)、及び(条件3)を充足し、更に、上記の(条件4)、(条件5)、(条件6)、及び(条件7)から選択される少なくとも1つの条件を充足する層であることが好ましい。上記樹脂層は、例えば、後述する積層フィルムの製造方法により作製することができる。

。

[0068] 上記樹脂層の厚みは、表面硬度と耐擦傷性の観点から、例えば1～100 μm 、好ましくは2～80 μm 、より好ましくは3～60 μm 、さらに好ましくは5～50 μm 、最も好ましくは10～40 μm である。樹脂層の厚みが1 μm より薄い場合、高い表面硬度を維持できない場合がある。また、樹脂層の厚みが100 μm より厚い場合は、屈曲性の低下や、大きなカールが発生する等の不具合が生じやすくなる。

[0069] 上記樹脂層のヘイズは、例えば1.0以下であり、好ましくは0.5%以下であり、より好ましくは0.1%以下である。なお、樹脂層のヘイズの下限は、例えば0.1%である。上記樹脂層のヘイズを特に1.0%以下とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。樹脂層のヘイズは、上述の積層フィルム（支持体／樹脂層）のヘイズから支持体のヘイズを減じた差により求めることができる。

[0070] 上記樹脂層の全光線透過率は、例えば85%以上であり、好ましくは90%以上である。全光線透過率を85%以上とすることにより、例えば、非常に高い透明性が要求される用途（例えば、タッチパネル等のディスプレイの表面保護シート等）への使用に適する傾向がある。樹脂層の全光線透過率は、例えば、上述の硬化性組成物を硬化後の厚みが前記積層フィルムの樹脂層と同じ厚みになるように離型基材に塗布、硬化させ、硬化膜を剥離した後に、JIS K 7361-1に準拠して測定することにより求めることができる。

[0071] 上記樹脂層は、表面の平滑性にも優れており、算術平均粗さ R_a が、JIS B 0601に準拠した方法において、例えば0.1～20 nmであり、好ましくは0.1～10 nmであり、より好ましくは0.1～5 nmである。

[0072] 上記樹脂層は、上記支持体の一方の面のみに積層されていてもよく、両面に積層されていてもよい。樹脂層が支持体の両面に積層されている場合、同一の樹脂層であっても、異なる樹脂層であってもよい。また、樹脂層が支持

体の両面に積層されている場合、一方の樹脂層が上記の（条件１）、（条件２）、及び（条件３）を充足し、好ましくは上記の（条件４）、（条件５）、（条件６）、及び／又は（条件７）を充足していればよく、他方の樹脂層は（条件１～７）のいずれか１以上を充足していても、充足していなくてもよい。

[0073] （硬化性組成物）

前記積層フィルムにおける樹脂層を形成するための硬化性組成物は、１種以上の硬化性化合物を含む。

[0074] 前記硬化性化合物としては、例えば、（メタ）アクリレート化合物、カチオン硬化性シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ビニルエーテル樹脂、オキセタン樹脂などが挙げられる。

[0075] 前記硬化性組成物としては、前記積層フィルムにおける上述の性能（（条件１）、（条件２）、及び（条件３）、好ましくは（条件４）、（条件５）、（条件６）、及び／又は（条件７））を充足する樹脂層を形成する観点から、前記硬化性化合物としてカチオン硬化性化合物を含む組成物が好ましく、特にカチオン硬化性シリコン樹脂を含む組成物が好ましく、とりわけカチオン重合性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（以下、「本開示のポリオルガノシルセスキオキサン」と称する場合がある）を含む硬化性組成物（以下、「本開示の硬化性組成物」と称する場合がある）が好ましい。

[0076] 本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒（特にカチオン重合開始剤、ラジカル重合性開始剤）や、分子内に１個以上の熱重合性官能基と１個以上の光重合性官能基を有する化合物、分子内に２個以上の熱重合性官能基を有する脂肪族化合物、フッ素含有光重合性樹脂、表面調整剤あるいは表面改質剤等のその他の成分を含んでいてもよい。

[0077] 本開示の硬化性組成物は、また、硬化触媒（特にカチオン重合開始剤、ラジカル重合性開始剤）や、分子内に１個以上のカチオン重合性基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物、分子内に２個以上のカチオン重合性基

を有する脂肪族化合物、フッ素含有ラジカル重合性化合物、表面調整剤あるいは表面改質剤等のその他の成分を含んでいてもよい。

[0078] (ポリオルガノシルセスキオキサン)

本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、下記式 (I) で表される構成単位 (「T 3 体」と称する場合がある) を少なくとも有する。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、更に、下記式 (I I) で表される構成単位 (「T 2 体」と称する場合がある) を有することが好ましい。

[化1]



[式 (I) 中、 R^{a} は、カチオン重合性官能基を含有する基、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。]

[化2]



[式 (I I) 中、 R^{b} は、カチオン重合性官能基を含有する基、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^{c} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。]

[0079] 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')

(I')

で表される。また、上記式 (I 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 I')

(I I')

中の R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} は前記に同じである。下記式 (I')

(I I')

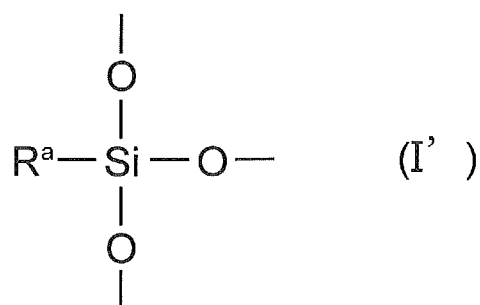
で表される構造中に示されるケイ素原子に結合した 3 つの酸素原子はそれぞれ、他のケイ素原子 (式 (I')

(I I')

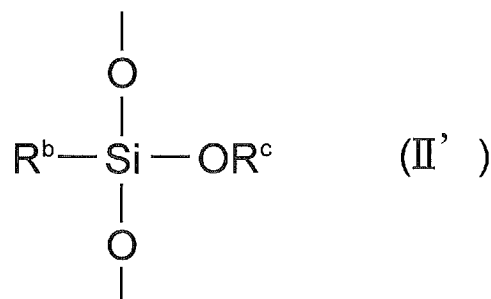
に示されていないケイ素原子) と結合している。一方、下記式 (I I')

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T3体及びT2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3]



[化4]



[0080] 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、カチオン重合性官能基を含有する基、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。

[0081] R^a 及び R^b の具体例としては、後述する式（1）における R^1 、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、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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。

[0082] 上記式(11)中の R^c (式(11')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(11)中の R^c におけるアルキル基は、一般的には、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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 $X^1 \sim X^3$ 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。

[0083] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが、上記式(1)で表される構成単位(T3体)と、上記式(11)で表される構成単位(T2体)とを有する場合、その割合[T3体/T2体](モル比)は、特に限定されないが、例えば、5以上(例えば、5以上、500以下)の範囲から適宜選択可能である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの一の態様の上記割合[T3体/T2体]の下限值は、好ましくは5、より好ましくは6、さらに好ましくは7であり、上限値は、好ましくは20未満、より好ましくは18、より好ましくは16、さらに好ましくは14である。上記割合[T3体/T2体]を5以上とすることにより、樹脂層の表面硬度が向上する傾向がある。上記割合[T3体/T2体]を20未満(好ましくは18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、取扱いが容易となり、塗工しやすくなる。

[0084] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの別の態様の上記割合[T3体/T2体]の下限值は、好ましくは20、より好ましくは21、より好ましくは23、さらに好ましくは25であり、上限値は、好ましくは500、より好ましくは100、より好ましくは50、さらに好ましくは40である。上記割合[T3体/T2体]を20以上とすることにより、表面硬度や密着性の向上に加えて、未硬化又は半硬化の樹脂層としたときの表面がタックフリーになりやすく、耐ブロッキング性が向上して、ロールに巻き取り取りや

すくなる。一方、上記割合〔T 3体／T 2体〕を500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、取扱いが容易となり、塗工しやすくなる。

[0085] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記割合〔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、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの、上記式(1)(11)で表される構造単位であって、式中の R^a 、 R^b が、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基である構成単位を有する場合には、上記式(1)で表される構成単位(T 3体)におけるケイ素原子のシグナルは-64~-70 ppmに現れ、上記式(11)で表される構成単位(T 2体)におけるケイ素原子のシグナルは-54~-60 ppmに現れる。従って、この場合、-64~-70 ppmのシグナル(T 3体)と-54~-60 ppmのシグナル(T 2体)の積分比を算出することによって、上記割合〔T 3体／T 2体〕を求めることができる。前記 R^a 、 R^b が2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基以外のカチオン重合性官能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。

[0086] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの ^{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℃

[0087] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの上記割合〔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、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおいてT3体に対して一定量のT2体が存在していることを意味する。

[0088] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、T3体として、上記式（1）で表される構成単位であって、式（1）中のR^aがカチオン重合性官能基を含有する基である構成単位（＝後述する、式（1）で表される構成単位）を少なくとも含有する。

[0089] すなわち、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、T3体として、下記式（1）で表される構成単位を有する。

[化5]



[式（1）中、R¹は、カチオン重合性官能基を含有する基を示す。]

[0090] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、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。

[0091] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、T3体として、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6]



[式（2）中、R²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。]

[0092] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、T3体として、上記式（1）で表される構成単位及び上記式（2）で表される構成単位以外にも、例えば、下記式（3）で表される構成単位を有していてもよい。

[化7]



[0093] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、更に、T 2 体として、上記式 (11) で表される構成単位であって、式 (11) 中の R^b がカチオン重合性官能基を含有する基である構成単位を含有することが好ましい。

[0094] すなわち、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、T 2 体として、下記式 (4) で表される構成単位を有していることが好ましい。

[化8]



[0095] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、T 2 体として、上記式 (4) で表される構成単位以外にも、下記式 (5)、(6) で表される構成単位を有していてもよい。

[化9]



[化10]



[0096] 上記式 (4) における R¹ 及び上記式 (5) における R² は、それぞれ上記式 (1) における R¹ 及び上記式 (2) における R² と同じである。上記式 (4) ~ (6) における R^c は、式 (11) における R^c と同じである。

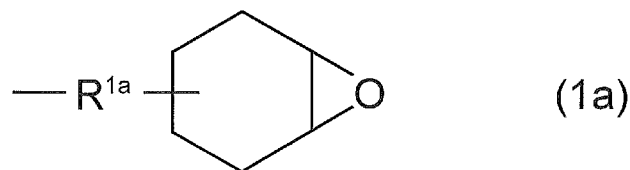
[0097] さらにまた、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、前記 T 3 体と T 2 体以外の T 単位を含有していてもよいし、T 単位以外にも、M 単位、D 単位、及び Q 単位からなる群より選択される少なくとも 1 種のシロキサン構成単位を有していてもよい。

[0098] 式(1)中の R^{1a} は、カチオン重合性官能基を含有する基(一価の基)を示す。

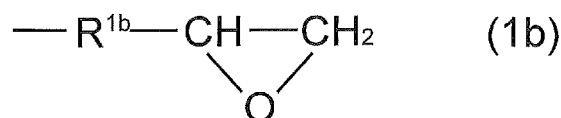
[0099] 上記カチオン重合性官能基を含有する基における「カチオン重合性官能基」としては、カチオン重合性を有するものである限り特に限定されず、例えば、エポキシ基、オキシタン基、ビニルエーテル基、ビニルフェニル基等が挙げられる。カチオン重合性官能基としては、樹脂層の表面硬度(例えば、F以上)の観点から、エポキシ基が特に好ましい。

[0100] 上記カチオン重合性官能基を含有する基としては、エポキシ基を含有する基(若しくは、オキシラン環を有する基)が好ましく、特に限定されないが、硬化性組成物の硬化性、硬化物(樹脂層)の表面硬度や耐熱性の観点で、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、下記式(1c)で表される基、下記式(1d)で表される基が好ましく、より好ましくは下記式(1a)で表される基、下記式(1c)で表される基、さらに好ましくは下記式(1a)で表される基である。

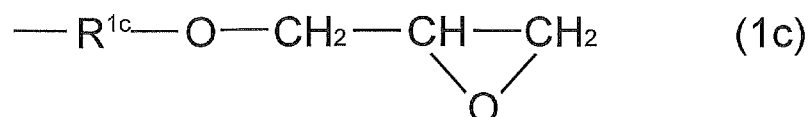
[化11]



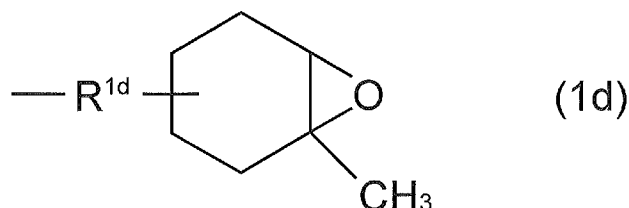
[化12]



[化13]



[化14]



[0101] 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、硬化物（樹脂層）の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0102] 上記式（1 b）中、 R^{1b} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1b} としては、硬化物（樹脂層）の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0103] 上記式（1 c）中、 R^{1c} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1c} としては、硬化物（樹脂層）の表面硬度や硬化性の観点で、炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0104] 上記式（1 d）中、 R^{1d} は、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、 R^{1a} と同様の基が例示される。中でも、 R^{1d} としては、硬化物（樹脂層）の表面硬

度や硬化性の観点で、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状のアルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、さらに好ましくはエチレン基、トリメチレン基である。

[0105] 式 (1) 中の R^1 としては、特に、上記式 (1 a) で表される基であって、 R^{1a} がエチレン基である基 [中でも、2 - (3', 4' - エポキシシクロヘキシル) エチル基] が好ましい。

[0106] 上記オキセタン基を含有する基としては、オキセタ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、例えば、オキセタン基そのもの、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 10、より好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基）の水素原子（通常 1 つ以上、好ましくは 1 つの水素原子）をオキセタン基で置換してなる基が挙げられる。硬化性組成物の硬化性、硬化物（樹脂層）の耐熱性の観点で、3 - オキセタニル基、オキセタン - 3 - イルメチル基、3 - エチルオキセタン - 3 - イルメチル基、2 - (オキセタン - 3 - イル) エチル基、2 - (3 - エチルオキセタン - 3 - イル) エチル基、3 - (オキセタン - 3 - イルメトキシ) プロピル基、3 - (3 - エチルオキセタン - 3 - イルメトキシ) プロピル基等が好ましい。

[0107] 上記ビニルエーテル基を含有する基としては、ビニルエーテル基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、例えば、ビニルエーテル基そのもの、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 10、より好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基）の水素原子（通常 1 つ以上、好ましくは 1 つの水素原子）をビニルエーテル基で置換してなる基が挙げられる。硬化性組成物の硬化性、硬化物（樹脂層）の耐熱性の観点で、ビニルオキシメチル基、2 - (ビニルオキシ) エチル基、3 - (ビニルオキシ) プロピル基等が好ましい。

[0108] 上記ビニルフェニル基を含有する基としては、ビニルフェニル基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、例えば、ビニルフェニル基そのもの、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 10、より好ましくは炭

素数 1 ～ 5 のアルキル基) の水素原子 (通常 1 つ以上、好ましくは 1 つの水素原子) をビニルフェニル基で置換してなる基が挙げられる。硬化性組成物の硬化性、硬化物 (樹脂層) の耐熱性の観点で、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、2-ビニルフェニル基等が好ましい。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを構成する各シルセスキオキサ

ン構成単位は、それぞれ、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。

[0113] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを構成する各シルセスキオキサン構成単位の割合は、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。

[0114] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、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。

[0115] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンが上記式（1）で表される構成単位とともに上記式（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、硬化性組成物の硬化性が向上し、また、硬化物（樹脂層）の表面硬度や接着性が著しく高くなる。なお、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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。

[0116] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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%、特に好ましくは1～15モル%である。上記割合を70モル%以下とすることにより、相対的に式（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、硬化性組成物の

硬化性が向上し、硬化物（樹脂層）の表面硬度や接着性がより高くなる傾向がある。一方、上記割合を1モル%以上とすることにより、硬化物（樹脂層）のガスバリア性が向上する傾向がある。

[0117] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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、硬化物（樹脂層）の表面硬度や接着性がより高くなる傾向がある。

[0118] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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%）に対して、後述する式（a）で表される化合物由来の構成単位と、後述する式（b）で表される化合物由来の構成単位の合計割合は、好ましくは60～100モル%、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。また、式（a）で表される化合物由来の構成単位の割合は、シロキサン構成単位の全量に対して、好ましくは55～100モル%、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。更に、式（b）で表される化合物由来の構成単位の割合は、シロキサン構成単位の全量に対して、好ましくは0～70モル%、より好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは0～40モル%、特に好ましくは1～15モル%である。

[0119] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの一の態様の数平均分子量の下限值は、好ましくは1000、より好ましくは1100であり、

上限値は、好ましくは3000、より好ましくは2800、さらに好ましくは2600である。数平均分子量を1000以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の耐熱性、耐擦傷性、接着性がより向上する傾向がある。数平均分子量を3000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、硬化物（樹脂層）の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0120] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの別の態様の数平均分子量の下限値は、好ましくは2500、より好ましくは2800、さらに好ましくは3000であり、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である。数平均分子量を2500以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の耐熱性、耐擦傷性、接着性の向上に加えて、未硬化又は半硬化の樹脂層としたときの表面がタックフリーになりやすく、耐ブロッキング性が向上して、ロールに巻き取り取りやすくなる。数平均分子量を50000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、硬化物（樹脂層）の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0121] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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、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、硬化物（樹脂層）の表面硬度や接着性がより高くなる傾向がある。

[0122] なお、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量、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-802×1本、及び
KF-803（昭和電工（株）製）×1本

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

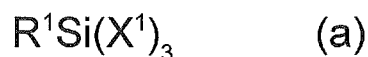
[0123] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの空気雰囲気下における5%重量減少温度（ T_{d5} ）は、特に限定されないが、330℃以上（例えば、330～450℃）が好ましく、より好ましくは340℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。5%重量減少温度が330℃以上であることにより、硬化物（樹脂層）の耐熱性がより向上する傾向がある。特に、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの上記割合〔T3体／T2体〕を5以上500以下、数平均分子量を1000～50000、分子量分散度を1.0～4.0とすることにより、その5%重量減少温度を330℃以上に制御することができる。なお、5%重量減少温度は、一定の昇温速度で加熱した時に加熱前の重量の5%が減少した時点での温度であり、耐熱性の指標となる。上記5%重量減少温度は、TGA（熱重量分析）により、空気雰囲気下、昇温速度5℃／分の条件で測定することができる。

[0124] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、公知乃至慣用のポリシロキサ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、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は必須である。

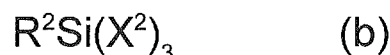
[0125] より具体的には、式（1）で表される構成単位を形成するための加水分解

性三官能シラン化合物である下記式（a）で表される化合物を、必要に応じて、式（2）で表される構成単位を形成するための下記式（b）で表される化合物、式（3）で表される構成単位を形成するための下記式（c）で表される化合物とともに、加水分解及び縮合させる方法により、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを製造できる。

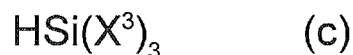
[化15]



[化16]



[化17]



[0126] 上記式（a）で表される化合物は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける式（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、カチオン重合性官能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 a）で表される基、特に好ましくは上記式（1 a）で表される基であって、 R^{1a} がエチレン基である基〔中でも、2-（3', 4'-エポキシシクロヘキシル）エチル基〕である。

[0127] 上記式（a）中の X^1 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^1 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^1 におけるハロゲン原子としては

、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^1 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0128] 上記式 (b) で表される化合物は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける式 (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。

[0129] 上記式 (b) 中の X^2 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^2 の具体例としては、 X^1 として例示したものが挙げられる。中でも、 X^2 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^2 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0130] 上記式 (c) で表される化合物は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンにおける式 (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^3 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^3 の具体例としては、 X^1 として例示したものが挙げられる。中でも、 X^3 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^3 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0131] 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。

- [0132] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望する本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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80～99モル%である。
- [0133] また、上記式 (b) で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量 (100モル%) に対して、0～70モル%が好ましく、より好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは0～40モル%、特に好ましくは1～15モル%である。
- [0134] 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。
- [0135] 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。
- [0136] 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、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンのうち、上記割合 [T3体/T2体] が20未満及び/又は数平均分子量が2500未満のもの (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。
- [0137] また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンのうち、上記割合 [T3体/T2体] が20以上及び/又は数平均分子量が2500以上のもの (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回以上で加水分解及び縮合反応を行うことが好ましい。

[0138] 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態様について説明するが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法はこれに限定されない。

[0139] 加水分解及び縮合反応を2段階で行う場合、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好ましい。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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、エポキシ基等のカチオン重合性官能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n-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。なお、触媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせるこ

ともできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 第1段目の加水分解及び縮合反応の反応条件としては、特に、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。

[0147] 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カチオン重合性官能基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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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、エポキシ基等のカチオン重合性官能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。

- [0151] 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。
- [0152] 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（1000000ppm）に対して、好ましくは10～100000ppm、より好ましくは100～20000ppmの範囲内で、適宜調整することができる。水の使用量が100000ppm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〕や数平均分子量を、所定の範囲に制御しにくくなる傾向がある。
- [0153] 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。
- [0154] 第2段目の加水分解及び縮合反応の反応条件としては、特に、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重要である。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。

[0155] 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、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0156] 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カチオン重合性官能基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。

[0157] 本開示のポリオルガノシルセスキオキサンを必須成分として含む硬化性組成物を使用すれば、高い表面硬度と共に、優れた屈曲耐久性を有する硬化物を形成することができ、上述の（条件1～5）を充足する樹脂層を形成することができる。

[0158] 本開示の硬化性組成物において本開示のポリオルガノシルセスキオキサンは、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。

[0159] 本開示の硬化性組成物における本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量（配合量）は、特に限定されないが、溶媒を除く硬化性組成物の全量（100重量%）に対して、50重量%以上、100重量%未満が好ましく、より好ましくは60～99重量%、さらに好ましくは70～95重量%である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を50重量%以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を1

00重量%未満（例えば、95重量%以下）とし、硬化触媒、後述の分子内に1個以上の熱重合性官能基と1個以上の光重合性官能基を有する化合物（若しくは、分子内に1個以上のカチオン重合性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物）、エポキシ化合物、フッ素含有光重合性樹脂（若しくは、フッ素含有ラジカル重合性化合物）、及び分子内に2個以上の熱重合性官能基を有する脂肪族化合物（若しくは、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物）等を含有させると、硬化性組成物の硬化反応をより効率的に進行させることができると共に、表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上し、防汚性能が低下しにくくなる効果が得られる傾向がある。

[0160] 本開示の硬化性組成物に含まれるカチオン硬化性化合物の全量（100重量%）に対する本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの割合は、特に限定されないが、60～99重量%が好ましく、より好ましくは65～98重量%、さらに好ましくは70～95重量%である。本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を60重量%以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の表面硬度や接着性がより向上する傾向がある。また、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの含有量を99重量%以下とし、後述の分子内に1個以上の熱重合性官能基と1個以上の光重合性官能基を有する化合物（若しくは、分子内に1個以上のカチオン重合性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物）、エポキシ化合物、分子内に2個以上の熱重合性官能基を有する脂肪族化合物（若しくは、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物）等を併用すると、表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上し、且つ防汚性能が低下しにくくなる効果が得られる傾向がある。

[0161] （化合物A）

化合物Aは、分子内に1個以上の熱重合性官能基と1個以上の光重合性官能基を有する化合物である。

[0162] 本開示の硬化性組成物は、分子内に1個以上の熱重合性官能基と1個以上の光重合性官能基を有する化合物（以下、「化合物A」と称する場合がある。）を含むことが好ましい。本開示の硬化性組成物が、本開示のポリオルガ

ノシルセスキオキサンと共に化合物Aを含むことにより、硬化物としたときの架橋密度を効果的に高めることができ、硬化物（樹脂層）に高い表面硬度と優れた屈曲性・屈曲耐久性が付与されやすくなると共に、防汚性能が低下しにくくなる。

[0163] 前記「熱重合性官能基」は、化合物Aに熱による重合性を付与する官能基である限り特に限定されないが、例えば、水酸基、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などが挙げられ、本開示の樹脂層の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性、防汚性能の低下抑制の観点から、水酸基、エポキシ基が好ましい。なお、化合物Aが2個以上の熱重合性官能基を有する場合、これらの熱重合性官能基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0164] 前記「光重合性官能基」は、化合物Aに光（例えば、紫外線）による重合性を付与する官能基である限り特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基などが挙げられ、本開示の樹脂層の表面硬度、屈曲耐久性の観点から、（メタ）アクリロイル基が好ましい。なお、化合物Aが2個以上のラジカル重合性基光重合性官能基を有する場合、これらの光重合性官能基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0165] 化合物Aが1分子内に有する熱重合性官能基の数は1個以上であればよく、特に限定されないが、例えば1～5個が好ましく、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1個又は2個である。また、化合物Aが1分子内に有する光重合性官能基の数は1個以上であればよく、特に限定されないが、例えば1～5個が好ましく、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1個又は2個である。

[0166] 化合物Aの熱重合性官能基の官能基当量は、特に限定されないが、例えば50～500である。前記官能基当量の下限值は、好ましくは80である。前記官能基当量の上限值は、好ましくは480、より好ましくは450、更に好ましくは300、特に好ましくは250、最も好ましくは200、とりわけ好ましくは150である。上記官能基当量が50未満であると、硬化物（樹脂層）の屈曲耐久性が不十分となる場合がある。一方、上記官能基当量

が500を超えると、硬化物（樹脂層）の表面硬度が低下する場合がある。
なお、化合物Aの熱重合性官能基の官能基当量は、下記式により算出することができる。

〔熱重合性官能基の官能基当量〕＝〔化合物Aの分子量〕／〔化合物Aが有する熱重合性官能基の数〕

[0167] 化合物Aの光重合性官能基の官能基当量は、特に限定されないが、例えば50～500である。前記官能基当量の下限値は、好ましくは80である。前記官能基当量の上限値は、好ましくは480、より好ましくは450、更に好ましくは300、特に好ましくは250、最も好ましくは200、とりわけ好ましくは150である。上記官能基当量が50未満であると、硬化物（樹脂層）の屈曲耐久性が不十分となる場合がある。一方、上記官能基当量が500を超えると、硬化物（樹脂層）の表面硬度が低下する場合がある。なお、化合物Aの光重合性官能基の官能基当量は、下記式により算出することができる。

〔基光重合性官能基の官能基当量〕＝〔化合物Aの分子量〕／〔化合物Aが有する光重合性官能基の数〕

[0168] 化合物Aの熱重合性官能基と光重合性官能基は、それぞれカチオン重合性基とラジカル重合性基であってもよい。すなわち、化合物Aは、分子内に1個以上のカチオン重合性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物であってもよい。

[0169] 本開示の硬化性組成物は、硬化性化合物として、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンと共に化合物Aと後述するフッ素含有重合性化合物を含むが好ましい。本開示の硬化性組成物が、化合物Aとともに後述するフッ素含有ラジカル重合性化合物を含有すると、フッ素含有ラジカル重合性化合物が、化合物Aを介して、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンと結合することで、硬化物（樹脂層）の防汚性能が低下しにくくなる。

[0170] 前記「カチオン重合性基」は、特に限定されないが、例えば、水酸基、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などが挙げられ、本開示の樹

脂層の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性、防汚性能の低下抑制の観点から、水酸基、エポキシ基が好ましい。なお、化合物Aが2個以上のカチオン重合性基を有する場合、これらのカチオン重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0171] 前記「ラジカル重合性基」は、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基などが挙げられ、本開示の樹脂層の表面硬度、屈曲耐久性の観点から、(メタ)アクリロイル基が好ましい。なお、化合物Aが2個以上のラジカル重合性基を有する場合、これらのラジカル重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0172] 化合物Aが1分子内に有するカチオン重合性基の数は1個以上であればよく、特に限定されないが、例えば1～5個が好ましく、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1個又は2個である。また、化合物Aが1分子内に有するラジカル重合性基の数は1個以上であればよく、特に限定されないが、例えば1～5個が好ましく、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1個又は2個である。

[0173] 化合物Aのカチオン重合性基の官能基当量は50～500が好ましく、より好ましくは80～400、さらに好ましくは80～300、特に好ましくは90～250、最も好ましくは90～200、とりわけ好ましくは90～150である。上記官能基当量が50未満であると、硬化物(樹脂層)の屈曲耐久性が不十分となる場合がある。一方、上記官能基当量が500を超えると、硬化物(樹脂層)の表面硬度が低下する場合がある。なお、化合物Aのカチオン重合性基の官能基当量は、下記式により算出することができる。

[カチオン重合性基の官能基当量] = [化合物Aの分子量] / [化合物Aが有するカチオン重合性基の数]

[0174] 化合物Aのラジカル重合性基の官能基当量は50～500が好ましく、より好ましくは80～400、さらに好ましくは80～300、特に好ましくは90～250、最も好ましくは90～200、とりわけ好ましくは90～150である。上記官能基当量が50未満であると、硬化物(樹脂層)の屈

曲耐久性が不十分となる場合がある。一方、上記官能基当量が500を超えると、硬化物（樹脂層）の表面硬度が低下する場合がある。なお、化合物Aの光重合性官能基の官能基当量は、下記式により算出することができる。

〔ラジカル重合性基の官能基当量〕＝〔化合物Aの分子量〕／〔化合物Aが有するラジカル重合性基の数〕

[0175] 化合物Aとしては、具体的には、例えば、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート（トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルの両方のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られる化合物）、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルハーフ（メタ）アクリレート（トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルの一方のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られる化合物）、ビスフェノールAエポキシジ（メタ）アクリレート（ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両方のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られる化合物）、ビスフェノールAエポキシハーフ（メタ）アクリレート（ビスフェノールAジグリシジルエーテルの一方のエポキシ基に（メタ）アクリル酸又はその誘導体を反応させて得られる化合物）、ビスフェノールFエポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFエポキシハーフ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSエポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSエポキシハーフ（メタ）アクリレートなどの1分子内にエポキシ基及び又は水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物；3－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、3－メチル－3－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、3－エチル－3－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、3－ブチル－3－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、3－ヘキシル－3－オキセタニルメチル（メタ）アクリレートなどの1分子内にオキセタニル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物；（メタ）アクリル酸2－ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3－ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1－メチル－2－ビニロキシエ

チル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1, 1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸m-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸o-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-

(ビニロキシイソプロポキシエトキシ) イソプロピル、(メタ) アクリル酸 2- (ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ) イソプロピル、(メタ) アクリル酸 2- (ビニロキシエトキシエトキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2- (ビニロキシエトキシエトキシエトキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2- (イソプロペノキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2- (イソプロペノキシエトキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2- (イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2- (イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、(メタ) アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテルなどの 1 分子内にビニルエーテル基と(メタ) アクリロイル基とを有する化合物などが挙げられる。

[0176] 硬化物(樹脂層)の屈曲耐久性及び表面硬度の観点から、化合物 A としては、1 分子内にエポキシ基及び／又は水酸基と、(メタ) アクリロイル基とを有する化合物が好ましく、具体的は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ) アクリレート、グリシジル(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルハーフ(メタ) アクリレート、ビスフェノール A エポキシハーフ(メタ) アクリレート、ビスフェノール F エポキシハーフ(メタ) アクリレート、ビスフェノール S エポキシハーフ(メタ) アクリレートなどが好ましい。

[0177] なお、本開示の硬化性組成物において化合物 A 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。化合物 A は、公知の方法により製造することができ、例えば、1 分子内に 2 個以上の熱重合性官能基(例えば、エポキシ基、水酸基)を有する化合物の該熱重合性官能基の一部を、光重合性官能基を有するカルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸等)又はその誘導体と反応させる方法などにより得られる。また、上記化合物 A としては、例えば、商品名「ライトエステル G」、「エポキシエステル 200PA」、「エポキシエステル 200PA-E5」(

以上、共栄社化学（株）製）、商品名「NK OLIGO EA1010N」（新中村化学工業（株）製）などの市販品を使用することもできる。

[0178] 本開示の硬化性組成物における上記化合物Aの含有量（配合量）は、特に限定されないが、固形分として、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、より好ましくは1.5～75重量部、さらに好ましくは2～50重量部、特に好ましくは2～20重量部、最も好ましくは2～15重量部、とりわけ好ましくは2～10重量部である。化合物Aの含有量を1重量部以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の屈曲性、屈曲耐久性がより向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。一方、化合物Aの含有量を100重量部以下とすることにより、硬化物（樹脂層）の表面硬度を維持できる傾向がある。

[0179] （化合物B）

化合物Bは、例えば、分子内に2個以上の熱重合性官能基を有する脂肪族化合物である。化合物Aとして、分子内に1個以上の熱重合性官能基と1個以上の光重合性官能基を有する化合物を使用する場合、化合物Bとしては、分子内に2個以上の熱重合性官能基を有する脂肪族化合物を使用する。

[0180] 本開示の硬化性組成物は、硬化性化合物として、分子内に2個以上の熱重合性官能基を有する脂肪族化合物を含むことが好ましい。本開示の硬化性組成物が、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン、化合物Aやフッ素含有光重合性樹脂と共に化合物Bを含むことにより、硬化物としたときの架橋密度を効果的に高めることができ、硬化物（樹脂層）に高い表面硬度と優れた屈曲性・屈曲耐久性が付与されやすくなると共に、防汚性能が低下しにくくなる。特に、化合物Bは、化合物A、フッ素含有光重合性樹脂と共に本開示の硬化性組成物に配合されることにより、その効果は顕著となる。

[0181] 前記「熱重合性官能基」は、化合物Bに熱による重合性を付与する官能基である限り特に限定されないが、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などが挙げられ、本開示の樹脂層の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性、防汚性能の低下抑制の観点から、エポキシ基が好ましく、反応性の

観点からグリシジル基がより好ましい。なお、化合物Bが有する2個以上の熱重合性官能基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0182] 化合物Bが1分子内に有する熱重合性官能基の数は2個以上であればよく、特に限定されないが、2～5個が好ましく、より好ましくは2～3個、さらに好ましくは2個である。

[0183] 化合物Bの熱重合性官能基の官能基当量は、特に限定されないが、50～500が好ましく、より好ましくは80～480、さらに好ましくは120～450、特に好ましくは120～300、最も好ましくは120～250、とりわけ好ましくは120～200である。上記官能基当量が50未満であると、硬化物（樹脂層）の屈曲性、屈曲耐久性が不十分となる場合がある。一方、上記官能基当量が500を超えると、硬化物（樹脂層）の表面硬度が低下する場合がある。なお、化合物Bの熱重合性官能基の官能基当量は、下記式により算出することができる。

[熱重合性官能基の官能基当量] = [化合物Bの分子量] / [化合物Bが有する熱重合性官能基の数]

[0184] 化合物Bは、上記熱重合性官能基を除く部分が脂肪族炭化水素骨格である化合物であり、環状構造を有しない。化合物Bとしては、例えば、環状構造を有しない2価以上のアルコールのグリシジルエーテル；環状構造を有しない2価以上のカルボン酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

[0185] 化合物Bの熱重合性官能基はカチオン重合性基であっても良い。すなわち、化合物Bは、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物であってもよい。化合物Aとして、分子内に1個以上のカチオン重合性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物を使用する場合、化合物Bとしては、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物を使用する。

[0186] 本開示の硬化性組成物が、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンと共に、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物を含むことにより、硬化物としたときの架橋密度を効果的に高めることができ、硬化物

(樹脂層)に高い表面硬度と優れた屈曲性・屈曲耐久性が付与される。

[0187] 前記「カチオン重合性基」は、特に限定されないが、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などが挙げられ、本開示の樹脂層の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性、防汚性能の低下抑制の観点から、エポキシ基が好ましく、反応性の観点からグリシジル基がより好ましい。なお、化合物Bが有する2個以上のカチオン重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0188] 化合物Bが1分子内に有するカチオン重合性基の数は2個以上であればよく、特に限定されないが、2～5個が好ましく、より好ましくは2～3個、さらに好ましくは2個である。

[0189] 化合物Bのカチオン重合性基の官能基当量は、特に限定されないが、50～500が好ましく、より好ましくは80～480、さらに好ましくは120～450、特に好ましくは120～300、最も好ましくは120～250、とりわけ好ましくは120～200である。上記官能基当量が50未満であると、硬化物(樹脂層)の屈曲性、屈曲耐久性が不十分となる場合がある。一方、上記官能基当量が500を超えると、硬化物(樹脂層)の表面硬度が低下する場合がある。なお、化合物Bのカチオン重合性基の官能基当量は、下記式により算出することができる。

$$[\text{カチオン重合性基の官能基当量}] = [\text{化合物Bの分子量}] / [\text{化合物Bが有するカチオン重合性基の数}]$$

[0190] 化合物Bは、例えば、脂肪族炭化水素骨格に、上記カチオン重合性基が結合した化合物である。化合物Bとしては、例えば、2価以上の脂肪族アルコールのグリシジルエーテル；2価以上の脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

[0191] 上記環状構造を有しない2価以上のアルコール(若しくは、2価以上の脂肪族アルコール)としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ト

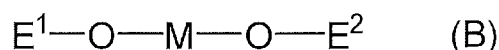
リエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の二価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等の3価以上の多価アルコール等を挙げることができる。また、上記環状構造を有しない2価以上のアルコール（若しくは、2価以上の脂肪族アルコール）は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等であってもよい。

[0192] 上記環状構造を有しない2価以上のカルボン酸（若しくは、2価以上の脂肪族カルボン酸）としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等を挙げることができる。

[0193] 化合物Bとしては、脂肪族炭化水素骨格の両末端に熱重合性官能基（若しくは、カチオン重合性基）を有する化合物が好ましく、特に、環状構造を有しない2価アルコール（若しくは、2価の脂肪族アルコール）のジグリシジルエーテルが好ましい。

[0194] 化合物Bは、下記式（B）で表される化合物が好ましい。

[化18]

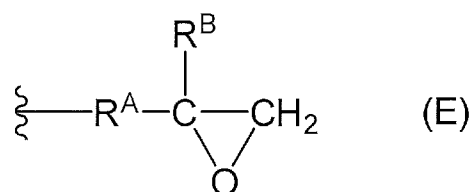


[0195] 上記式（B）中、Mは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、デカメチレン基等の炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。Mとしては、中でも、硬化物（樹脂層）の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる観点で、炭素数3～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、炭素数5～7の直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素

数6の直鎖状のアルキレン基（ヘキサメチレン基）がさらに好ましい。前記アルキレン基の炭素数が前記範囲を上回ると、屈曲性は向上するが表面硬度が低下する傾向がある。一方、前記アルキレン基の炭素数が前記範囲を下回ると、表面硬度は向上するが、屈曲性が低下する傾向がある。

[0196] 上記式（B）中、 E^1 及び E^2 は、同一又は異なって、熱重合性官能基（若しくは、カチオン重合性基）を示し、反応性、硬化物（樹脂層）の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる観点で、下記式（E）で表される基が好ましい。

[化19]



[0197] 式（E）中、 R^A 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^A としては、反応性、硬化物（樹脂層）の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる観点から、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^B 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。

[0198] 化合物Bとしては、具体的には、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、2-メチル-1,3-プロパンジオール

ジグリシジルエーテル、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、3-メチル-2, 4-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、2, 4-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1, 5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル（ペンタメチレングリコールジグリシジルエーテル）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル）、1, 7-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、3, 5-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、1, 8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、1, 9-ノナンジオールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールジグリシジルエーテル（アルカンジオールジグリシジルエーテル）等が挙げられ、反応性、硬化物（樹脂層）の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる観点で、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルが好ましい。

[0199] なお、本開示の硬化性組成物において化合物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ることもできる。化合物Bは、公知の方法により製造することができる。また、上記化合物Bとしては、例えば、商品名「エポライト1600」（共栄社化学（株）製）などの市販品を使用することもできる。

[0200] 本開示の硬化性組成物における化合物Bの含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン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1.5～40重量部、さらに好ましくは2～30重量部、特に好ましくは3～20重量部、最も好ましくは5～15重量部である。化合物Bの含有量を1重量部以上とすることに

より、硬化物（樹脂層）の屈曲性、屈曲耐久性がより向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。一方、化合物Bの含有量を50重量部以下とすることにより、得られる硬化物（樹脂層）の表面硬度を維持できる傾向がある。

[0201] 本開示の硬化性組成物における化合物Aと化合物Bの含有量の比（化合物A／化合物B；重量比）は、例えば1／0.5～1／10、好ましくは1／1～1／7、特に好ましくは1／2～1／6、最も好ましくは1／3～1／5である。化合物Aと化合物Bを前記範囲で含有することで、得られる硬化物（樹脂層）の表面硬度が向上する傾向がある。

[0202] （フッ素含有重合性化合物）

本開示の硬化性組成物は、フッ素含有重合性化合物を含むことが好ましい。

[0203] 前記フッ素含有重合性化合物は、例えば、フッ素含有光重合性樹脂である。フッ素含有光重合性樹脂は、分子内にフルオロ脂肪族炭化水素骨格等を含むフッ素含有基と光重合性官能基を有する樹脂（オリゴマー）である。本開示の硬化性組成物が、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンや化合物Aと共にフッ素含有光重合性樹脂を含むことにより、硬化物としたときの樹脂層表面の架橋密度を効果的に高めることができ、硬化物（樹脂層）の表面の平滑性などの外観を向上させ、表面硬度、耐擦傷性及び防汚性を向上させる性質を有する。特に、フッ素含有光重合性樹脂は、化合物Aと共に本開示の硬化性組成物に配合されることにより、その効果は顕著となる。

[0204] フッ素含有光重合性樹脂が有する光重合性官能基としては、上記の化合物Aが有する「光重合性官能基」と同様のものが挙げられ、本開示の樹脂層の耐擦傷性、防汚性の観点から、（メタ）アクリロイル基が好ましい。なお、フッ素含有光重合性樹脂が2個以上の光重合性官能基を有する場合、これらの光重合性官能基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0205] 上記フッ素含有光重合性樹脂が1分子内に有する光重合性官能基の数は1個以上であればよく、特に限定されないが、例えば、1～5個が好ましく、

より好ましくは1～3個、特に好ましくは2～3個である。

[0206] 前記フッ素含有重合性化合物は、また、フッ素含有ラジカル重合性化合物であってもよい。

[0207] フッ素含有ラジカル重合性化合物は、フッ素含有基とラジカル重合性基を有する化合物である。本開示の硬化性組成物が、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンと化合物Aと共にフッ素含有ラジカル重合性化合物を含むと、フッ素含有ラジカル重合性化合物が、化合物Aを介して、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンと結合するため、硬化物（樹脂層）の防汚性能が低下しにくくなる。

[0208] フッ素含有ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基としては、上記の化合物Aが有する「ラジカル重合性基」と同様のものが挙げられ、本開示の樹脂層の耐擦傷性、防汚性の観点から、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0209] 上記フッ素含有ラジカル重合性化合物が1分子内に有するラジカル重合性基の数は1個以上であり、好ましくは2個以上（例えば2～5個、好ましくは2～3個）である。なお、フッ素含有ラジカル重合性化合物が2個以上のラジカル重合性基を有する場合、これらのラジカル重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。上記フッ素含有ラジカル重合性化合物がラジカル重合性基を2個以上有する場合、硬化時に複数のフッ素含有ラジカル重合性化合物の（メタ）アクリロイル基同士が結合することで、硬化後の架橋密度が向上する。このように硬化後の架橋密度が向上することで、樹脂層における耐擦傷性を向上する効果が得られる。

[0210] 上記「フッ素含有基」は、フッ素原子を有するものであれば特に限定されないが、例えば、フルオロ脂肪族炭化水素骨格を有するものが挙げられる。前記フルオロ脂肪族炭化水素骨格としては、例えばフルオロメタン、フルオロエタン、フルオロプロパン、フルオロイソプロパン、フルオロブタン、フルオロイソブタン、フルオロtertブタン、フルオロペンタン、フルオロヘキサン等のフルオロC₁₋₁₀アルカン等を挙げることができる。

- [0211] これらのフルオロ脂肪族炭化水素骨格は、少なくとも一部の水素原子がフッ素原子に置換されていればよいが、樹脂層の耐擦傷性、滑り性及び防汚性を向上できる点から、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロ脂肪族炭化水素骨格が好ましい。
- [0212] さらに、フルオロ脂肪族炭化水素骨格は、ポリフルオロアルキレンエーテルを繰り返し単位とする構造であってもよい。前記ポリフルオロアルキレンエーテルは、例えば、ポリフルオロメチレンエーテル、ポリフルオロエチレンエーテル、ポリフルオロプロピレンエーテル、ポリフルオロイソプロピレンエーテル等のポリフルオロ C_{1-4} アルキレンエーテルからなる群より選択された少なくとも1種であってもよい。前記繰り返し単位の繰り返し数（重合度）は、例えば10～3000であり、好ましくは30～1000であり、より好ましくは50～500である。
- [0213] 上記フッ素含有重合性化合物は、「フッ素含有基」と、上記の「光重合性官能基」若しくは「ラジカル重合性基」に加えて、シリコーン含有基を有していてもよい。フッ素含有重合性化合物がシリコーン含有基を有することにより、本開示のポリオルガノシロキサンとの親和性が向上し、硬化物（樹脂層）の表面硬度、耐擦傷性、及び防汚性がさらに向上する傾向がある。シリコーン含有基はポリオルガノシロキサン骨格を有する基であり、M単位、D単位、T単位、Q単位で形成されたポリオルガノシロキサンであればよいが、通常、D単位で形成されたポリオルガノシロキサンが好ましく使用される。ポリオルガノシロキサンの有機基としては、通常、 C_{1-4} アルキル基、アリール基が使用され、メチル基、フェニル基（特にメチル基）が汎用される。シロキサン単位の繰り返し数（重合度）は、例えば2～3000であり、好ましくは3～2000であり、より好ましくは5～1000である。
- [0214] 上記フッ素含有重合性化合物としては、市販品を使用でき、例えば、商品名「メガファックRS-56」、「メガファックRS-75」、「メガファックRS-72-K」、「メガファックRS-76-E」、「メガファックRS-76-E」、「メガファックRS-76-NS」、「メガファックR

S-78」、「メガファックRS-90」（以上、DIC（株）製）；商品名「フタージェント601AD」、「フタージェント601ADH2」、「フタージェント602A」、「フタージェント650AC」、「フタージェント681」（以上、ネオス（株）製）、「SUBELYN KY-1203」、「SUBELYN X-71-1203E」、「SUBELYN KY-1211」、「SUBELYN KY-1207」、「SUBELYN KY-1271」（以上、信越化学（株）製）等を使用することができる。

[0215] これらのフッ素含有重合性化合物は、1種を単独で使用することもでき、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0216] 本開示の硬化性組成物における上記フッ素含有重合性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、固形分として、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、例えば0.01～15重量部、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.2～3重量部である。フッ素含有重合性化合物の含有量を0.01重量部以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の耐擦傷性・防汚性がより向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。

[0217] また、本開示の硬化性組成物における、上記フッ素含有重合性化合物と化合物Aの含有量は、上記フッ素含有重合性化合物が有する「光重合性官能基」若しくは「ラジカル重合性基」1モルに対して、化合物Aが有する「光重合性官能基」若しくは「ラジカル重合性基」は、例えば1～20モルである。また、化合物A 1重量部に対して、上記フッ素含有重合性化合物の含有量は、例えば0.05～0.5重量部、好ましくは0.05～0.2重量部、特に好ましくは0.1～0.2重量部である。本開示の硬化性組成物が上記フッ素含有重合性化合物と化合物Aを前記範囲で含有すると、得られる硬化物（樹脂層）は優れた防汚性能を発揮することができ、前記優れた防汚性能を長期にわたって維持することができる。

[0218] また、本開示の硬化性組成物における、上記フッ素含有重合性化合物の含

有量は、化合物B 1重量部に対して、上記フッ素含有重合性化合物の含有量は、例えば0.01～0.5重量部、好ましくは0.03～0.2重量部、特に好ましくは0.04～0.1重量部である。本開示の硬化性組成物が上記フッ素含有重合性化合物と化合物Bを前記範囲で含有すると、得られる硬化物（樹脂層）は優れた防汚性能を発揮することができ、前記優れた防汚性能を長期にわたって維持することができる。

[0219] （硬化触媒）

本開示の硬化性組成物は、さらに、硬化触媒を含むことが好ましい。中でも、よりタックフリーとなるまでの硬化時間が短縮できる点で、硬化触媒としてカチオン重合開始剤及び／又はラジカル重合開始剤を含むことが特に好ましい。

[0220] 上記カチオン重合開始剤は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン等のカチオン硬化性化合物のカチオン重合反応を開始乃至促進することができる化合物である。上記カチオン重合開始剤としては、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）等が挙げられる。

[0221] 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。

[0222] 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。

[0223] 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。

[0224] 上記ヨードニウム塩としては、例えば、商品名「UV9380C」(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、ビス(4-ードデシルフェニル)ヨードニウム=ヘキサフルオロアンチモネート45%アルキルグリシジルエーテル溶液)、商品名「RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074」(ローディア・ジャパン(株)製、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート=[(1-メチルエチル)フェニル](メチルフェニル)ヨードニウム)、商品名「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-ードデシルフェニル)ヨードニウム塩、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウム塩等が挙げられる。

[0225] 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-*o*-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。

[0226] 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-*n*-プロピルアンモニウム塩、トリメチル-*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-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。

[0227] 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。

[0228] 上記遷移金属錯体イオンの塩としては、例えば、 $(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-トルエン})\text{Cr}^+$ 、 $(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-キシレン})\text{Cr}^+$ 等のクロム錯体カチオンの塩； $(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-トルエン})\text{Fe}^+$ 、 $(\eta^5\text{-シクロペンタジエニル})(\eta^6\text{-キシレン})\text{Fe}^+$ 等の鉄錯体カチオンの塩等が挙げられる。

[0229] 上述の塩を構成するアニオンとしては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、スルホン酸アニオン（トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン等）、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン化スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、アルミン酸イオン、ヘキサフルオロビスマス酸イオン、カルボン酸イオン、アリールホウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

[0230] 上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレノイオン錯体、第4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

[0231] 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SI-100L」、「サンエイドSI-150L」（以上、三新化学工業（株）製）等の市販品を使用することができる。上記アルミニウムキレートとしては、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート

、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）等が挙げられる。また、上記三フッ化ホウ素アミン錯体としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素イミダゾール錯体、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体等が挙げられる。

[0232] なお、本開示の硬化性組成物においてカチオン重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなるという観点から、光カチオン重合開始剤が好ましく、スルホニウム塩がより好ましい。

[0233] 上記ラジカル重合開始剤は、前記化合物Aやフッ素含有重合性化合物のラジカル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。上記ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0234] 上記光ラジカル重合開始剤としては、公知乃至慣用の光ラジカル重合開始剤を使用することができ、例えば、 α -ヒドロキシケトン、 α -アミノケトン、ベンジルケタール、ビスアシルフォスフィンオキサイド、メタロセン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

[0235] 上記 α -ヒドロキシケトンとしては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（例えば、製品名：ダロキュア（登録商標）1173、IGM RESINS社製）、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（例えば、製品名：Omni rad（登録商標）127、IGM RESINS社製）、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（例えば、製品名：Omni rad（登録商標）2959、IGM RESINS社製）、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（例えば、製品名：Omni rad（登録商標）651、

IGM RESINS社製)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えば、製品名:Omni rad(登録商標)184、IGM RESINS社製)等が挙げられる。

[0236] 上記 α -アミノケトンとしては、例えば、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(例えば、製品名:Omni rad(登録商標)907、IGM RESINS社製)、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(例えば、製品名:Omni rad(登録商標)369、IGM RESINS社製)等が挙げられる。

[0237] 上記ベンジルケタールとしては、例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(例えば、製品名:Omni rad(登録商標)651、IGM RESINS社製)、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}(例えば、エザキュア(登録商標)ONE、日本化薬社製)等が挙げられる。

[0238] 上記ビスアシルフォスフィンオキサイドとしては、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(例えば、製品名:Omni rad(登録商標)819、IGM RESINS社製)等が挙げられる。

[0239] 熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。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。

[0240] アゾ系重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(AMBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等

が挙げられる。過酸化物系重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、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)シクロドデカン等が挙げられる。

[0241] なお、本開示の硬化性組成物においてラジカル重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなるという観点から、光ラジカル重合開始剤が好ましく、 α -ヒドロキシケトンがより好ましく、中でも2-ヒロドキシ-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-オンが好ましい。

[0242] 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。

硬化触媒としては、表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなるという観点から、カチオン重合開始剤、及び／又は光ラジカル重合開始剤が好ましく、カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤を併用する態様がより好ましい。

[0243] 上記カチオン重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、0.01～3.0重量部が好ましく、より好ましくは0.05～3.0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。カチオン重合開始剤の含有量を0.01重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物（樹脂層）の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。一方、カチオン重合開始剤の含有量を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（樹脂層）

の着色が抑制される傾向がある。

[0244] 上記ラジカル重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、0.01～1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.05～0.5重量部、さらに好ましくは0.1～0.3重量部である。

[0245] また、上記ラジカル重合開始剤の含有量（配合量）は、化合物A 10重量部に対して、0.1～5.0重量部が好ましく、より好ましくは0.5～3.0重量部、さらに好ましくは1.0～2.0重量部である。

[0246] ラジカル重合開始剤の含有量を0.01重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物（樹脂層）の表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。一方、ラジカル重合開始剤の含有量を1.0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（樹脂層）の着色が抑制される傾向がある。

[0247] 上記カチオン重合開始剤とラジカル重合開始剤を併用する場合、その合計含有量（合計配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、0.01～4.0重量部が好ましく、より好ましくは0.05～3.0重量部、さらに好ましくは0.1～2.0重量部（例えば、0.3～1.5重量部）である。上記合計含有量を0.01重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物（樹脂層）の表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。一方、前記合計含有量を4.0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（樹脂層）の着色が抑制される傾向がある。

[0248] 上記カチオン重合開始剤とラジカル重合開始剤を併用する場合、ラジカル重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、カチオン重合開始剤100重量部に対して、10～90重量部が好ましく、より好ましくは20～70重量部、さらに好ましくは30～50重量部である。カチオン重合開始剤に対

するラジカル重合開始剤の使用量を10重量部以上とすることにより、硬化反応を効率的に十分に進行させることができ、硬化物（樹脂層）の表面硬度・屈曲性・屈曲耐久性が向上すると共に、防汚性能が低下しにくくなる傾向がある。一方、前記使用量を90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（樹脂層）の着色が抑制される傾向がある。

[0249]（酸化防止剤）

本開示の硬化性組成物は、酸化防止剤を含んでいてもよい。本開示の硬化性組成物が酸化防止剤を含むことにより、硬化物（樹脂層）の保存性がより向上する傾向がある。

[0250] 酸化防止剤としては、公知乃至慣用の酸化防止剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、フェノール系酸化防止剤（フェノール系化合物）、ヒンダードアミン系酸化防止剤（ヒンダードアミン系化合物）、リン系酸化防止剤（リン系化合物）、イオウ系酸化防止剤（イオウ系化合物）などが挙げられる。

[0251] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール類；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のビスフェノール類；1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベ

ンジル) ベンゼン、テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -s-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類などが挙げられる。

[0252] 上記ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、メチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどが挙げられる。

[0253] 上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (オクタデシル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、ビス [2-tert-ブチル-6-メチル-4-{2-(オクタデシルオキシカルボニル) エチル} フェニル] ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類; 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが挙げられる。

[0254] 上記イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ドデカンチオール、ジラウリルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリルー3, 3'-チオジプロピオネートなどが挙げられる。

[0255] なお、本開示の硬化性組成物において酸化防止剤は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤の市販品として、例えば、商品名「イルガノックス1010」、「イルガノックス1076」、「イルガノックス1098」、「イルガノックス1330」、「イルガノックス245」、「イルガノックス259」、「イルガノックス3114」、「イルガノックス3790」（以上、BASF製）；商品名「アデカスタブAO-60」、「アデカスタブAO-20」、「アデカスタブAO-30」、「アデカスタブAO-40」、「アデカスタブAO-80」（以上、（株）ADEKA製）などが挙げられる。また、リン系酸化防止剤の市販品として、例えば、商品名「IRGAFOS 168」、「IRGAFOS P-EPQ」、「IRGAFOS 12」（以上、BASF製）；商品名「アデカスタブHP-10」、「アデカスタブTPP」、「アデカスタブC」、「アデカスタブ517」、「アデカスタブ3010」、「アデカスタブPEP-24G」、「アデカスタブPEP-4C」、「アデカスタブPEP-36」、「アデカスタブPEP-45」、「アデカスタブ1178」、「アデカスタブ135A」、「アデカスタブ1178」、「アデカスタブPEP-8」、「アデカスタブ329K」、「アデカスタブ260」、「アデカスタブ522A」、「アデカスタブ1500」（以上、（株）ADEKA製）商品名「GSY-P101」、「Chellex-OL」、「Chellex-PC」（以上、堺化学工業（株）製）；商品名「JP302」、「JP304」、「JPM313」、「JP308」、「JPP100」、「JPS312」、「JP318E」、「JP333E」、「JPH1200」、「HBP」（以上、城北化学工業（株）製）；

商品名「SANKO-HCA」（三光（株）製）などが挙げられる。

[0256] 中でも、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましく、特に、フェノール系酸化防止剤が好ましい。

[0257] 本開示の硬化性組成物が酸化防止剤を含む場合、その含有量（配合量）は、特に限定されないが、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、0.05～5重量部が好ましく、より好ましくは0.1～3重量部である。酸化防止剤の含有量が0.05重量部未満であると、硬化物（樹脂層）の安定性が不十分となる場合がある。一方、酸化防止剤の含有量が5重量部を超えると、硬化物（塗膜）が着色しやすくなる場合がある。

[0258] （他の硬化性化合物）

本開示の硬化性組成物は、硬化性化合物として、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン、化合物A、化合物B以外にも他の硬化性化合物を有していても良く、例えば、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン、化合物A、及び化合物B以外のエポキシ化合物（以下、「他のエポキシ化合物」と称する場合がある）を有していてもよい。

[0259] 本開示の硬化性組成物が、他のエポキシ化合物を含むことにより、高い表面硬度を有し、柔軟性、可とう性及び加工性に優れた硬化物（樹脂層）を形成できる。

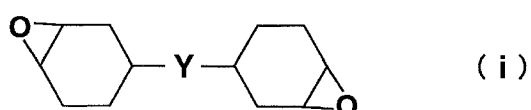
[0260] 他のエポキシ化合物としては、分子内に1以上のエポキシ基（オキシラン環）を有する公知慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）、芳香族エポキシ化合物（芳香族エポキシ樹脂）等を挙げることができる。なかでも、脂環式エポキシ化合物が好ましい。

[0261] 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）等を挙げることができる。

[0262] 上記（１）分子内に脂環エポキシ基を有する化合物としては、公知慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。なかでも、上記脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましく、特に、下記式（i）で表される化合物が好ましい。

[化20]



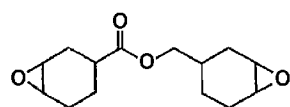
[0263] 上記式（i）中、Yは単結合又は連結基（１以上の原子を有する二価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基等を挙げることができる。式（i）中のシクロヘキサン環の水素原子の１個以上は、炭素数１～６のアルキル基などの置換基で置換されていてもよい。

[0264] 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を挙げることができる。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、トリメチレン基等を挙げることができる。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）等を挙げることができる。

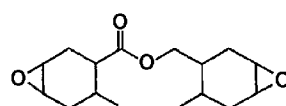
[0265] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1－ブテニレン基、2－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2～8の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等を挙げることができる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2～4のアルケニレン基である。

[0266] 上記式（i）で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、（3，4，3'，4'－ジエポキシ）ビスクロヘキシル、下記式（i－1）～（i－10）で表される化合物等を挙げることができる。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、なかでも、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）エーテル等を挙げることができる。

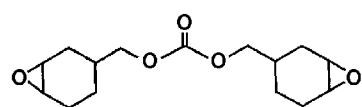
[化21]



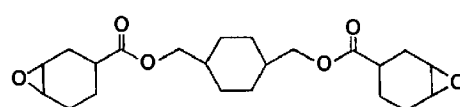
(i-1)



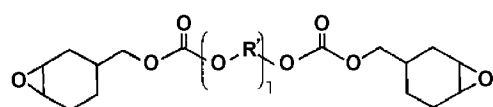
(i-2)



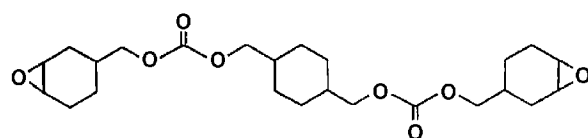
(i-3)



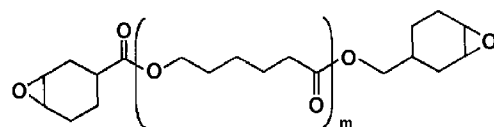
(i-4)



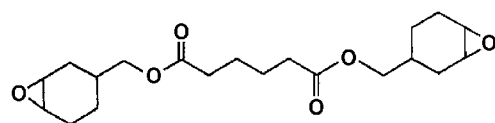
(i-5)



(i-6)

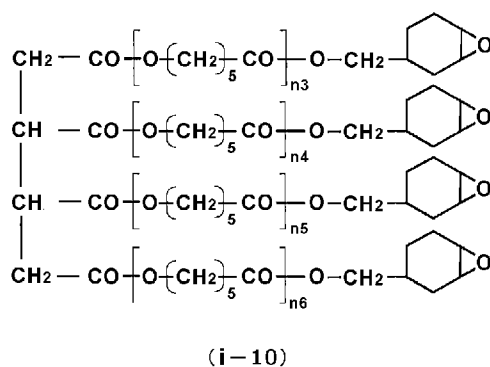
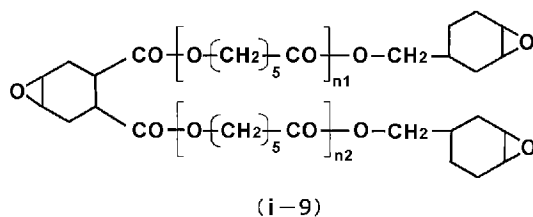


(i-7)



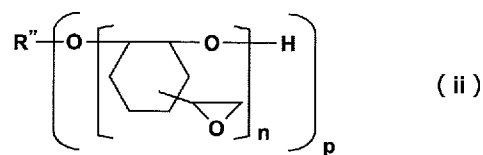
(i-8)

[化22]



[0267] 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を挙げることができる。

[化23]



[0268] 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)等を挙げることができる。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」等を挙げることができる。

[0269] 上述の（３）分子内に脂環及びグリシジルエーテル基を有する化合物としては、例えば、脂環式アルコール（特に、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルを挙げることができる。より詳しくは、例えば、２，２－ビス〔４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン、２，２－ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン等のビスフェノールＡ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）；ビス〔*o*，*o*－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔*o*，*p*－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔*p*，*p*－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン等のビスフェノールＦ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＦ型エポキシ化合物）；水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；水素化フェノールノボラック型エポキシ化合物；水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールＡの水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；水素化ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水素化エポキシ化合物；下記芳香族エポキシ化合物の水素化エポキシ化合物等を挙げることができる。

[0270] 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

エノール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、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を挙げることができる。

[0271] 他のエポキシ化合物は、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使用することもできる。他のエポキシ化合物としては、硬化物（樹脂層）の表面硬度、屈曲性、屈曲耐久性等の観点から、脂環式エポキシ化合物が好ましく、（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がより好ましく、上記式（i i）で表される化合物[例えば、商品名「EHP E 3 1 5 0」（（株）ダイセル製）等]が特に好ましい。

[0272] 他のエポキシ化合物の含有量（配合量）は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサンの全量100重量部に対して、例えば0.5～100重量部であり、好ましくは1～80重量部であり、より好ましくは5～50重量部である。他のエポキシ化合物の含有量を0.5重量部以上とすることにより、硬化物（樹脂層）の表面硬度がより高くなり、柔軟性、可とう性、加工性、屈曲耐久性により優れる傾向がある。一方、他のエポキシ化合物の含有量を100重量部以下とすることにより、硬化物の耐擦傷性がより向上する傾向がある。

[0273] （表面に（メタ）アクリロイル基を含む基を有するシリカ粒子）

本開示の硬化性組成物は、表面に（メタ）アクリロイル基を含む基を有するシリカ粒子を含んでいてもよい。前記シリカ粒子は、シリカ粒子の表面に無数の水酸基（Si—OH基）が存在し、硬化時に当該水酸基と前記本開示のポリオルガノシルセスキオキサンとが反応することで、ポリオルガノシルセスキオキサンの硬化後の架橋密度が向上する。また、硬化時に複数の前記

シリカ粒子における（メタ）アクリロイル基同士が結合することで、硬化後の架橋密度が向上する。このように硬化後の架橋密度が向上することで、樹脂層における耐擦傷性が向上する。また、樹脂層の上に防汚性や低反射性などの機能を有する層（機能層）を設けると、樹脂層と機能層の密着性が弱く、機能層の剥がれが発生する場合があります、いわゆるリコート性がないということがある。しかし、前記シリカ粒子を用いると、リコート性を付与することができ、また、樹脂層表面に対する上記の機能層を設ける際の加工性（加工適性）も良くすることができる。

[0274] さらに、前記シリカ粒子は、表面に（メタ）アクリロイル基を有することで、硬化性組成物における安定性を付与できると考えられる。前記の安定性とは、硬化前の硬化性組成物の調製段階において、前記シリカ粒子とポリオルガノシルセスキオキサンとが反応して、硬化性組成物の粘度が著しく上昇（ゲル化）したり、固化したりしないことを言う。（メタ）アクリロイル基を含む基などの官能基を表面に有さない通常のシリカ粒子（ SiO_2 粒子）を用いた場合、シリカ粒子どうしが凝集し、硬化性組成物がゲル化するおそれがある。前記シリカ粒子は、（メタ）アクリロイル基以外の官能基（例えば、シリコーン変性基）を有していてもよい。なお、（メタ）アクリロイル基は、アクリロイル基（アクリル基）及びメタアクリロイル基（メタクリル基）の総称である。

[0275] 前記シリカ粒子は、水や有機溶媒などの公知乃至慣用の一般的な分散媒に分散させた状態の分散液（ディスパージョン）を用いてもよい。また、シリカ粒子に（メタ）アクリロイル基を含む基を有するシランカップリング剤を反応させたものを前記シリカ粒子として用いてもよい。前記シリカ粒子としては、例えば、商品名「BYK-LPX 22699」、「NANOBYK-3650」、「NANOBYK-3651」、「NANOBYK-3652」（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）を用いることができる。

[0276] 前記シリカ粒子の粒径は、例えば、1～100 nm、好ましくは3～50 nm、より好ましくは5～30 nmである。

[0277] 本開示の硬化性組成物が表面に（メタ）アクリロイル基を含む基を有するシリカ粒子を含む場合、その割合は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、例えば0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.2～5重量部である。前記シリカ粒子の割合を0.01重量部以上とすることにより、樹脂層表面の外観を良くすることができ、十分なリコート性を付与できる。また、シリカ粒子の割合を20重量部以下とすることにより、樹脂層の表面硬度を高くすることができる。

[0278] （シリコンアクリレート）

本開示の硬化性組成物は、「シリコンアクリレート」を含んでいてもよい。シリコンアクリレート（シリコーンアクリレート）は、ケイ素原子と（メタ）アクリロイル基とを少なくとも有する添加剤の一種である。前記シリコンアクリレートは、（メタ）アクリロイル基以外の官能基（例えば、ヒドロキシル基）を有していてもよい。前記シリコンアクリレートは、シリコンジアクリレート、シリコントリアクリレート、シリコンテトラアクリレート、シリコンペンタアクリレート、シリコンヘキサアクリレート、シリコンヘプタアクリレート、シリコンオクタアクリレートであってもよい。前記シリコンアクリレートは、前記ポリオルガノシルセスキオキサンとともに硬化性組成物に用いることで、樹脂層としたときの樹脂層表面の架橋密度を効果的に高めることができ、樹脂層の表面の平滑性などの外観を向上させ、表面硬度、耐擦傷性及び防汚性を向上させる性質を有する。なお、（メタ）アクリロイル基は、アクリロイル基（アクリル基）及びメタアクリロイル基（メタクリル基）の総称である。

[0279] 前記シリコンアクリレートは、有機溶媒（例えば、アセトン、トルエン、メタノール、エタノール）などの公知乃至慣用の一般的な分散媒に分散させた状態の分散液（ディスパージョン）を用いてもよい。シリコンアクリレートとしては、例えば、商品名「KRM8479」、「EBECRYL 350」、「EBECRYL 1360」（ダイセル・オルネクス（株）製）を

用いることができる。

[0280] 本開示の硬化性組成物が前記シリコンアクリレートを含む場合、その割合は、前記ポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、例えば0.01～15重量部、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.2～3重量部である。前記シリコンアクリレートの割合を0.01重量部以上とすることにより、樹脂層としたときの耐擦傷性と防汚性を向上することができる。また、シリコンアクリレートの割合を15重量部以下とすることにより、樹脂層としたときの表面硬度をより高くすることができる。

[0281] 樹脂層の外観をさらに向上させ、表面硬度を高くし、耐擦傷性を向上させる点で、シリコンアクリレートと、表面に（メタ）アクリロイル基を含む基を有するシリカ粒子とを両方を用いることが好ましい。シリコンアクリレートと前記シリカ粒子を両方含む場合のシリコンアクリレートと前記シリカ粒子の合計の割合は、前記ポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、例えば0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.2～5重量部である。前記割合を0.01重量部以上とすることにより、樹脂層としたときの耐擦傷性を向上することができる。また、前記割合を20重量部以下とすることにより、樹脂層としたときの表面硬度をより高くすることができる。

[0282] （レベリング剤）

本開示の硬化性組成物は、レベリング剤を有していてもよい。上記レベリング剤としては、例えば、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、ヒドロキシル基を有するシリコーン系レベリング剤等が挙げられる。但し、レベリング剤は、上述のフッ素含有重合性化合物は含まないものとする。

[0283] 上記シリコーン系レベリング剤としては、市販のシリコーン系レベリング剤を使用でき、例えば、商品名「BYK-300」、「BYK-301/302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、

「BYK-315」、「BYK-313」、「BYK-320」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345/346」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-3550」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」（以上、ビッケミー・ジャパン（株）製）；商品名「AC FS 180」、「AC FS 360」、「AC S 20」（以上、Algin Chemie製）；商品名「ポリフロークL-400X」、「ポリフロークL-400HF」、「ポリフロークL-401」、「ポリフロークL-402」、「ポリフロークL-403」、「ポリフロークL-404」（以上、共栄社化学（株）製）；商品名「KP-323」、「KP-326」、「KP-341」、「KP-104」、「KP-110」、「KP-112」（以上、信越化学工業（株）製）；商品名「LP-7001」、「LP-7002」、「8032 ADDITIVE」、「57 ADDITIVE」、「L-7604」、「FZ-2110」、「FZ-2105」、「67 ADDITIVE」、「8618 ADDITIVE」、「3 ADDITIVE」、「56 ADDITIVE」（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）等の市販品を使用することができる。

[0284] 上記フッ素系レベリング剤としては、市販のフッ素系レベリング剤を使用でき、例えば、商品名「オブツールDSX」、「オブツールDAC-HP」（以上、ダイキン工業（株）製）；商品名「サーフロンS-242」、「サーフロンS-243」、「サーフロンS-420」、「サーフロンS-611」、「サーフロンS-651」、「サーフロンS-386」（以上、AGCセイミケミカル（株）製）；商品名「BYK-340」（ビッケミー・

ジャパン（株）製）；商品名「AC 110a」、「AC 100a」（以上、Algin Chemie製）；商品名「メガファックF-114」、「メガファックF-410」、「メガファックF-444」、「メガファックEXP TP-2066」、「メガファックF-430」、「メガファックF-472SF」、「メガファックF-477」、「メガファックF-552」、「メガファックF-553」、「メガファックF-554」、「メガファックF-555」、「メガファックR-94」、「メガファックRS-72-K」、「メガファックRS-75」、「メガファックF-556」、「メガファックEXP TF-1367」、「メガファックEXP TF-1437」、「メガファックF-558」、「メガファックEXP TF-1537」（以上、DIC（株）製）；商品名「FC-4430」、「FC-4432」（以上、住友スリーエム（株）製）；商品名「フタージェント 100」、「フタージェント 100C」、「フタージェント 110」、「フタージェント 150」、「フタージェント 150CH」、「フタージェント A-K」、「フタージェント 501」、「フタージェント 250」、「フタージェント 251」、「フタージェント 222F」、「フタージェント 208G」、「フタージェント 300」、「フタージェント 310」、「フタージェント 400SW」（以上、（株）ネオス製）；商品名「PF-136A」、「PF-156A」、「PF-151N」、「PF-636」、「PF-6320」、「PF-656」、「PF-6520」、「PF-651」、「PF-652」、「PF-3320」（以上、北村化学産業（株）製）等の市販品を使用することができる。

[0285] 上記ヒドロキシル基を有するシリコーン系レベリング剤としては、例えば、ポリオルガノシロキサン骨格（ポリジメチルシロキサン等）の主鎖又は側鎖にポリエーテル基を導入したポリエーテル変性ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノシロキサン骨格の主鎖又は側鎖にポリエステル基を導入したポリエステル変性ポリオルガノシロキサン、（メタ）アクリル系樹脂にポリオルガノシロキサンを導入したシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂等を挙

げることができる。これらのレベリング剤において、ヒドロキシル基は、ポリオルガノシロキサン骨格を有していてもよく、ポリエーテル基、ポリエステル基を有していてもよい。このようなレベリング剤の市販品としては、例えば、商品名「BYK-370」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」等を使用することができる。

[0286] 本開示の硬化性組成物が上記レベリング剤を含む場合、その割合は、本開示のポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して、例えば0.01～20重量部であり、好ましくは0.05～15重量部であり、より好ましくは0.01～10重量部であり、さらに好ましくは0.2～5重量部である。レベリング剤の割合が少な過ぎると、樹脂層の表面平滑性が低下するおそれがあり、多過ぎると、樹脂層の表面硬度が低下するおそれがある。

[0287] 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（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、消泡剤、ワキ防止剤、表面改質剤（スリップ剤など）、艶消し剤、消泡剤、抑泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、光増感剤、発泡剤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。

[0288] (硬化性組成物の製造方法)

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、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。

[0289] 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、前記硬化性組成物は、溶媒20％に希釈した液〔特に、メチルイソブチルケトンの割合が20重量％である硬化性組成物（溶液）〕の25℃における粘度として、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、樹脂層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、樹脂層中に気泡が残存しにくくなる傾向がある。なお、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。

[0290] 本開示における樹脂層は、前記硬化性組成物に含まれるカチオン硬化性化合物（本開示のポリオルガノシルセスキオキサン等）の重合反応を進行させて、硬化させることにより得ることができる。

[0291] 樹脂層のリコート性をより向上させるために、樹脂層の表面にコロナ放電照射により表面を改質させるコロナ放電処理、プラズマ放電処理、オゾン暴露処理、エキシマ処理等の表面処理をしてもよい。なかでも容易にリコート性を向上させることができる点よりコロナ放電処理がより好ましい。

[0292] コロナ放電処理は、尖った電極（針電極）の周りに不均一な電界を生じさせ、持続的な放電を発生させることで樹脂層表面を加工する処理である。プ

ラズマ放電処理は、大気中で放電することによって活性化したプラスとマイナスの帯電粒子を発生させて樹脂層表面を加工する処理である。オゾン暴露処理は、例えば、酸素存在下で低圧水銀ランプ等を用いた紫外線照射によってオゾンを発生させて樹脂層表面を加工する処理である。エキシマ処理は、真空状態でエキシマランプを用いた紫外線照射やレーザー照射によって樹脂層表面を加工する処理である。

[0293] 樹脂層上に設けることができる機能層としては、例えば、耐擦傷性、耐摩耗性、防汚性（耐汚染性）、防指紋性、反射防止性（低反射性）等の機能を有する層が挙げられる。機能層は、携帯電話やスマートフォンなどの表示装置における樹脂層において用いられる上記で挙げた機能を有する一般的な公知乃至慣用の機能層である。機能層を構成する材料としては、例えば、アクリル系材料、フッ素系材料、シリコン系材料が挙げられる。樹脂層上に機能層を設ける方法としては、後記の積層フィルムと同様の塗布による方法、蒸着やスパッタリングなどによる方法が挙げられる。

[0294] （積層フィルムの製造方法）

前記積層フィルムは、公知乃至慣用のハードコートフィルムの製造方法に準じて製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、支持体の少なくとも一方の面に前記硬化性組成物を塗布し、硬化性組成物を硬化させることにより樹脂層を形成させることにより製造できる。

[0295] 前記樹脂層における硬化の方法は、周知の方法より適宜選択でき、例えば、活性エネルギー線の照射、及び／又は、加熱する方法が挙げられる。上記活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等のいずれを使用することもできる。中でも、取り扱い性に優れる点で、紫外線が好ましい。

[0296] 前記樹脂層における活性エネルギー線の照射による硬化の条件は、照射する活性エネルギー線の種類やエネルギー、樹脂層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

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。

[0297] 前記樹脂層における加熱による硬化の条件は、特に限定されないが、例えば、30～200℃が好ましく、より好ましくは50～190℃である。硬化時間は適宜設定可能である。

[0298] 前記積層フィルムは、可撓性及び加工性に優れた樹脂層から構成されるため、ロールトゥロール方式での製造が可能である。前記積層フィルムをロールトゥロール方式で製造することにより、その生産性を著しく高めることが可能である。前記積層フィルムをロールトゥロール方式で製造する方法としては、公知乃至慣用のロールトゥロール方式の製造方法を採用することができ、特に限定されないが、ロール状に巻いた支持体を繰り出す工程（工程A）と、繰り出した支持体の少なくとも一方の表面に硬化性組成物を塗布し、次いで、必要に応じて溶剤を乾燥によって除去した後、該硬化性組成物を硬化させることにより樹脂層を形成する工程（工程B）と、その後、得られた積層物を再びロールに巻き取る工程（工程C）とを必須の工程として含み、これら工程（工程A～C）を連続的に実施する方法等が挙げられる。なお、当該方法は、工程A～C以外の工程を含んでいてもよい。

[0299] [画像表示装置]

本開示の画像表示装置は、その表面に前記積層フィルムを備える。

[0300] 本開示の画像表示装置は、例えば、前記積層フィルムを備えるディスプレイであり、前記ディスプレイには、液晶ディスプレイや、フレキシブルディスプレイが含まれる。

[0301] 本開示の画像表示装置は、例えば、前記積層フィルムを備える有機EL表示装置であり、前記有機EL表示装置は、例えば、有機ELディスプレイである。

[0302] 前記フレキシブルディスプレイには、例えば、フォルダブルディスプレイ（＝折り畳み可能なディスプレイ）やローラブルディスプレイ（＝巻回可能なディスプレイ）が含まれる。

[0303] 前記積層フィルムを備えるディスプレイは、前記積層フィルムが高い表面硬度を有するため、ディスプレイの表面に傷がつくのを防止することができる。また、長期にわたって優れた防汚性能を発揮することができる。更に、前記積層フィルムが優れた屈曲耐久性を有するため、ディスプレイを繰り返し折り畳んでも、前記積層フィルムにクラックが生じることが無く、良好な視認性を保持することができる。

[0304] [フレキシブルデバイス]

本開示のフレキシブルデバイスは、前記画像表示装置を含み、前記装置の表面に前記積層フィルムを備える。前記フレキシブルデバイスは、好ましくは、フレキシブルディスプレイを含むフレキシブルデバイスである。

[0305] 前記フレキシブルデバイスには、例えば、フォルダブルデバイス（＝折り畳み可能なデバイス）やローラブルデバイス（＝巻回可能なデバイス）が含まれる。

[0306] 前記フレキシブルデバイスには、例えば、スマートフォン、タブレット、タッチパネル、ウェアラブル端末等の携帯情報端末等が含まれる。

[0307] 前記フレキシブルデバイスは、屈曲－伸展を繰り返してもクラックが発生することが無い積層フィルムを備えるため、信頼性及び視認性に優れる。また、前記積層フィルムによって、表面に傷がつくのを防止することができ、更に、優れた防汚性能を長期にわたって発揮することができる。

実施例

[0308] 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。

[0309] なお、生成物の分子量の測定は、下記条件下で行った。

A l l i a n c e H P L C システム 2 6 9 5 (W a t e r s 製)

R e f r a c t i v e I n d e x D e t e c t o r 2 4 1 4 (W a t

e r s 製)

カラム：T s k g e l G M H_{HR}-M (東ソー (株) 製) × 2 個

ガードカラム：T s k g e l g u a r d c o l u m n H_{HR}L (東ソー (株) 製)

カラムオーブン：C O L U M N H E A T E R U - 6 2 0 (S u g a i 製)

溶媒：T H F

測定温度：4 0 °C

[0310] また、生成物における T 2 体と T 3 体の割合 [T 3 体 / T 2 体] の測定は、J E O L E C A 5 0 0 (5 0 0 M H z) による ²⁹S i - N M R スペクトル測定により行った。

[0311] 製造例 1 : エポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの製造

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた 1 0 0 0 ミリリットルのフラスコ (反応容器) に、窒素気流下で 2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン 2 7 7 . 2 ミリモル (6 8 . 3 0 g) 、フェニルトリメトキシシラン 3 . 0 ミリモル (0 . 5 6 g) 、及びアセトン 2 7 5 . 4 g を仕込み、5 0 °C に昇温した。このようにして得られた混合物に、5 % 炭酸カリウム水溶液 7 . 7 4 g (炭酸カリウムとして 2 . 8 ミリモル) を 5 分で添加した後、水 2 8 0 0 . 0 ミリモル (5 0 . 4 0 g) を 2 0 分かけて添加した。なお、添加の間、著しい温度上昇は起こらなかった。その後、5 0 °C のまま、重縮合反応を窒素気流下で 5 時間行った。

その後、反応溶液を冷却すると同時に、メチルイソブチルケトン 1 3 7 . 7 0 g と 5 % 食塩水 1 0 0 . 6 0 g とを投入した。この溶液を 1 L の分液ロートに移し、再度メチルイソブチルケトン 1 3 7 . 7 0 g を投入し、水洗を行った。分液後、水層を抜き取り、下層液が中性になるまで水洗を行い、上層液を分取した後、1 m m H g 、5 0 °C の条件で上層液から溶媒を留去し、メチルイソブチルケトン を 2 3 重量% 含有する無色透明で液状の生成物 (エポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサン) を 7 5 . 1 8 g 得

た。

生成物を分析したところ、数平均分子量は2235であり、分子量分散度は1.54であった。上記生成物の ^{29}Si -NMRスペクトルから算出されるT2体とT3体の割合[T3体/T2体]は11.9であった。

得られたエポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの ^1H -NMRチャートを図5、 ^{29}Si -NMRチャートを図6にそれぞれ示す。

[0312] 製造例2：エポキシ基含有高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの製造

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた1000ミリリットルのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下に製造例1で得られたエポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを含む混合物（75g）を仕込み、エポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサンの正味含有量に対して水酸化カリウムを100ppm（5.6mg）、水を2000ppm（112mg）添加し、80℃で18時間加熱した時点でサンプリングして分子量を測定したところ、数平均分子量Mnが6000まで上昇しており、その後室温まで冷却し、メチルイソブチルケトンに300mL添加し、水を300mL添加し、水洗を繰り返すことでアルカリ成分を除去して濃縮すると、メチルイソブチルケトンを25重量%含有する無色透明で液状の生成物（エポキシ基含有高分子量ポリオルガノシルセスキオキサン1）を74.5g得た。

生成物を分析したところ、数平均分子量は6176であり、分子量分散度は2.31であった。上記生成物の ^{29}Si -NMRスペクトルから算出されるT2体とT3体の割合[T3体/T2体]は50.2であった。

得られたエポキシ基含有高分子量ポリオルガノシルセスキオキサン1の ^1H -NMRチャートを図7、 ^{29}Si -NMRチャートを図8にそれぞれ示す。

[0313] 実施例1：ハードコートフィルムの製造

表1に示す配合比の混合溶液を作製し、これをハードコート液（硬化性組成物）として使用した。上記で得られたハードコート液を硬化後のハードコート層の厚さが10 μm となるようにワイヤーバー#14を用いて、PET

フィルム（商品名「ルミラー（登録商標）#50-U40」、厚み50 μm 、東レ株式会社製）の表面へ塗布した後、150℃のオーブンで2分間放置し、次いで、高圧水銀ランプ（アイグラフィックス（株）社製）を用いて600 mJ/cm^2 の照度で紫外線を照射した。その後、150℃で60分間熱処理することによってハードコート液の塗工膜を硬化させ、ハードコート層を有するハードコートフィルムを作製した。

[0314] [表1]

（表 1）

	材料名	固形分率(%)	構成比率(%)
樹脂	製造例1	77	66.8
	200PA-E5	100	1.5
	エポライト1600	100	6.2
ラジカル重合開始剤	Omnirad 127	100	0.2
カチオン重合開始剤	CPI-310FG	100	0.5
酸化防止剤	アデカスタブ AO-20	100	0.2
表面調整剤	KY1203	20	0.4
溶媒	MIBK		8.4
	MEK		15.8

[0315] 実施例2：ハードコートフィルムの製造

ハードコート層の厚さを20 μm に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ハードコートフィルムを作製した。

[0316] 実施例3：ハードコートフィルムの製造

表2に示す配合比のハードコート液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、ハードコートフィルムを作製した。

[0317] [表2]

（表 2）

	材料名	固形分率(%)	構成比率(%)
樹脂	製造例1	77	66.8
	200PA-E5	100	7.7
	エポライト1600	100	0
ラジカル重合開始剤	Omnirad 127	100	0.2
カチオン重合開始剤	CPI-310FG	100	0.5
酸化防止剤	アデカスタブ AO-20	100	0.2
表面調整剤	KY1203	20	0.4
溶媒	MIBK		8.4
	MEK		15.8

[0318] 実施例4：ハードコートフィルムの製造

ハードコート層の厚さを $20\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は実施例 3 と同様に
して、ハードコートフィルムを作製した。

[0319] 実施例 5 : ハードコートフィルムの製造

表 3 に示す配合比のハードコート液を使用したこと以外は実施例 1 と同様
にして、ハードコートフィルムを作製した。

[0320] [表3]

(表 3)

	材料名	固形分率(%)	構成比率(%)
樹脂	製造例1	77	66.9
	200PA-E5	100	1.5
	エポライト1600(N)	100	6.2
ラジカル重合開始剤	Omnirad 127	100	0
カチオン重合開始剤	CPI-310FG	100	0.5
酸化防止剤	アデカスタブ AO-20	100	0.2
表面調整剤	KY1203	20	0.4
溶媒	MIBK		8.4
	MEK		15.8

[0321] 実施例 6 : ハードコートフィルムの製造

ハードコート層の厚さを $20\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は実施例 5 と同様に
して、ハードコートフィルムを作製した。

[0322] 比較例 1 : ハードコートフィルムの製造

表 4 に示す配合比のハードコート液を使用したこと以外は実施例 1 と同様
にして、ハードコートフィルムを作製した。

[0323] [表4]

(表 4)

	材料名	固形分率(%)	構成比率(%)
樹脂	製造例1	77	67.9
	200PA-E5	100	5.8
カチオン重合開始剤	CPI-210S	100	1.2
表面調整剤	FT601ADH2	25	0.9
溶媒	MIBK		16.2
	MEK		8.0

[0324] 比較例 2 : ハードコートフィルムの製造

ハードコート層の厚さを $20\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は比較例 1 と同様に
して、ハードコートフィルムを作製した。

[0325] 実施例、比較例で得られたハードコートフィルムについて以下の評価を行った。結果を表5に示す。

[0326] <ヘイズ及び全光線透過率>

上記で得たハードコートフィルムのヘイズ及び全光線透過率を、ヘイズメータ（日本電色工業（株）製、NDH-5000W）を使用して測定した。

[0327] <表面硬度（鉛筆硬度）>

上記で得たハードコートフィルムにおけるハードコート層表面の鉛筆硬度を、JIS K5600-5-4（750g荷重）に準じて評価した。

[0328] <耐擦傷性>

上記で得たハードコートフィルムにおけるハードコート層表面に対し、#0000スチールウールを荷重1000g/cm²にて1000回及び10000回往復させ、ハードコート層表面に付いた傷の有無を確認した。

[0329] <水接触角（初期値）>

上記で得られたハードコートフィルムの表面（ハードコート層の表面）の水接触角（°）を液滴法で測定した。

[0330] <水接触角（スチールウール試験後）>

上記で得たハードコートフィルムにおけるハードコート層表面に対し、#0000スチールウールを荷重1000g/cm²にて1000回往復させ、試験実施部位の水接触角（°）を液滴法で測定した。

[0331] <屈曲性（1）（円筒形マンドレル法）>

上記で得たハードコートフィルムの屈曲性を、ハードコート表面が凹（内側）になるように円筒形マンドレルを使用してJIS K5600-5-1に準じて、ハードコート層の表面にクラックが発生しない屈曲半径（mm）で屈曲性（1）を評価した。

[0332] <屈曲性（2）（円筒形マンドレル法）>

上記で得たハードコートフィルムの屈曲性を、ハードコート表面が凸（外側）になるように円筒形マンドレルを使用してJIS K5600-5-1に準じて、ハードコート層の表面にクラックが発生しない屈曲半径（mm）

で屈曲性（２）を評価した。

[0333] ＜屈曲耐久性（１）＞

上記で得たハードコートフィルムの屈曲耐久性を、面状体無負荷Ｕ字伸縮試験機（ユアサシステム機器（株）製、Ｚ－０４４）を使用して測定した。測定はハードコート層の面を凹（内側）として、屈曲半径２．５ｍｍ、３０～６０回／分の速さで５００００回行い、ハードコート層のクラックの有無を確認した（図３、４参照）。

[0334] ＜屈曲耐久性（２）＞

上記で得たハードコートフィルムの屈曲耐久性を、面状体無負荷Ｕ字伸縮試験機（ユアサシステム機器（株）製、Ｚ－０４４）を使用して測定した。測定はハードコート層の面を凸（外側）として、屈曲半径４．０ｍｍ、３０～６０回／分の速さで１００００回行い、ハードコート層のクラックの有無を確認した（図３、４参照）。

[0335]

[表5]

(表 5)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
膜厚(μm)	10	20	10	20	10	20	10	20
Haze(%)	1.0	1.1	1.2	1.3	1.2	1.3	1.1	1.3
全光線透過率(%)	91.4	91.3	91.6	91.4	91.5	91.4	91.1	91.0
鉛筆硬度	H	3H	H	2H	H	2H	H	2H
耐擦傷性	1kg/cm ² 1K往復	傷無し	傷無し	傷無し	傷無し	傷無し	傷有り	傷有り
	1kg/cm ² 10K往復	傷無し	傷有り	傷有り	傷有り	傷有り	傷有り	傷有り
水接触角(°)	初期値	110	107	107	107	107	105	105
	SW 1kg/cm ² 1K往復後	108	94	94	93	95	75	77
マンドレル	屈曲性(1)	2mm ϕ	2mm ϕ	2mm ϕ	2mm ϕ	2mm ϕ	2mm ϕ	2mm ϕ
	屈曲性(2)	3mm ϕ	4mm ϕ	4mm ϕ	4mm ϕ	4mm ϕ	4mm ϕ	4mm ϕ
連続屈曲	屈曲耐久性(1)	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し
	屈曲耐久性(2)	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し	割れ無し

[0336] 実施例、比較例で使用した成分は、以下の通りである。

[樹脂]

製造例 1 : 製造例 1 で得られたエポキシ基含有低分子量ポリオルガノシルセスキオキサン (本開示のポリオルガノシルセスキオキサン)

200PA-E5 : 商品名「エポキシエステル 200PA-E5」、主成分 : トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルハーフ (メタ) アクリレート (化合物 A に該当する、エポキシ基当量 : 100、アクリル基当量 : 100)、共栄社化学 (株) 製

エポライト 1600 : 商品名「エポライト 1600」、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル (化合物 B に該当する、エポキシ基当量 : 151)、共栄社化学 (株) 製

[ラジカル重合開始剤]

Omnirad 127 : 商品名「Omnirad 127」、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、光ラジカル重合開始剤

[カチオン重合開始剤]

CPI-310FG : 商品名「CPI-310FG」、光カチオン重合開始剤、サンアプロ (株) 製

CPI-210S : 商品名「CPI-210S」、光カチオン重合開始剤、サンアプロ (株) 製

[酸化防止剤]

アデカスタブ AO-20 : 商品名「アデカスタブ AO-20」、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -s-トリアジン-2, 4, 6- (1H, 3H, 5H) トリオン (フェノール系酸化防止剤)、(株) ADEKA 製

[フッ素含有重合性化合物]

KY1203 : 商品名「SUBELYN KY-1203」、パーフルオロポリエーテル変性アクリレート、信越化学 (株) 製

FT601ADH2：商品名「フタージェント601ADH2」、ネオス（株）製

[溶媒]

MIBK：メチルイソブチルケトン

MEK：メチルエチルケトン

[0337] 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、特許請求の範囲によってのみ限定される。

[0338] 以上のまとめとして、本開示の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] 支持体と、該支持体の少なくとも一方の面に積層された樹脂層を有する積層フィルムであって、該樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足する積層フィルム。

（条件1）

前記積層フィルムの樹脂層表面のJIS K5600-5-4（1999）に規定する鉛筆硬度試験（750g荷重）の鉛筆硬度が、F以上である。

（条件2）

前記積層フィルムの樹脂層の面が凸となるよう屈曲させる円筒形マンドレル試験（JIS K5600-5-1（1999）に規定する方法による）において、屈曲半径が5mmで樹脂層の面にクラックが発生しない。

（条件3）

前記積層フィルムの樹脂層の面の、#0000番のスチールウールで1kg/cm²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験に付す前の水接触角が95°以上であり、前記試験

に付した後の、試験実施部位の水接触角が 90° 以上である。

[2] さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件4）を充足する[1]に記載の積層フィルム。

（条件4）下記屈曲耐久性試験において、樹脂層にクラックが生じるまでの動作回数が1万回以上である。

屈曲耐久性試験：

積層フィルムを伸ばした状態から、樹脂層の面が凸となる方向に屈曲半径が4.0mmとなるように 180° 折り曲げ、再び伸ばす動作を1回とし、30～60回／分の速さで前記動作を行う。

[3] さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件5）を充足する[1]又は[2]に記載の積層フィルム。

（条件5）#0000番のスチールウールで 1 kg/cm^2 の荷重をかけながら、樹脂層表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験において目視で傷が生じない。

[4] 前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）のヘイズが1.0%以下である[1]～[3]の何れか1つに記載の積層フィルム。

[5] 前記樹脂層が、1種以上の硬化性化合物を含む硬化性組成物の硬化物であり、硬化性化合物の少なくとも1種がポリオルガノシルセスキオキサンである[1]～[4]の何れか1つに記載の積層フィルム。

[6] 前記硬化性組成物が、分子内に1個以上のカチオン重合性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む[5]に記載の積層フィルム。

[7] 前記硬化性組成物が、さらに、フッ素含有ラジカル重合性化合物を含む[5]又は[6]に記載の積層フィルム。

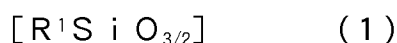
[8] 前記硬化性組成物が、さらに、分子内に2個以上のカチオン重合性

基を有する脂肪族化合物を含む〔５〕～〔７〕の何れか１つに記載の積層フィルム。

〔９〕 前記樹脂層が、下記硬化性組成物の硬化物である、〔１〕～〔４〕の何れか１つに記載の積層フィルム。

硬化性組成物：硬化性化合物として、構成単位にＴ３体とＴ２体を含むポリオルガノシルセスキオキサンであって、Ｔ３体／Ｔ２体（モル比）が５以上であり、

Ｔ３体として、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を含む。

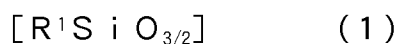


〔式（１）中、 R^1 は、カチオン重合性官能基を含有する基を示す。〕

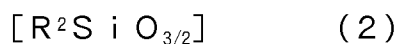
〔１０〕 前記樹脂層が、下記硬化性組成物の硬化物である、〔１〕～〔４〕の何れか１つに記載の積層フィルム。

硬化性組成物：硬化性化合物として、構成単位にＴ３体とＴ２体を含むポリオルガノシルセスキオキサンであって、Ｔ３体／Ｔ２体（モル比）が５以上であり、

Ｔ３体として、下記式（１）で表される構成単位と下記式（２）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を含む。



〔式（１）中、 R^1 は、カチオン重合性官能基を含有する基を示す。〕



〔式（２）中、 R^2 は、置換若しくは無置換のアリール基を示す。〕

〔１１〕 前記硬化性組成物が、更に、分子内に１個以上のカチオン重合性基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物Ａを含み、化合物Ａの含有量は前記ポリオルガノシルセスキオキサン１００重量部に対して１～１００重量部である、〔９〕又は〔１０〕に記載の積層フィルム。

〔１２〕 前記硬化性組成物が、更に、分子内に１個以上のカチオン重合性基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物Ａとフッ素含有ラジカル重

合性化合物Fを、前記化合物A 1重量部に対して、前記化合物Fを0.05～0.5重量部の割合で含有する、[9]～[11]の何れか1つに記載の積層フィルム。

[13] 前記硬化性組成物が、更に、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物Bを含み、前記化合物Bの含有量は前記ポリオルガノシルセスキオキサン100重量部に対して1～50重量部である、[9]～[12]の何れか1つに記載の積層フィルム。

[14] 化合物Aと化合物Bの含有量の比（化合物A／化合物B；重量比）が1／0.5～1／10である、[13]に記載の積層フィルム。

[15] 前記硬化触媒がカチオン重合開始剤を含む[14]に記載の積層フィルム。

[16] 前記硬化触媒がラジカル重合開始剤を含む[14]又は[15]に記載の積層フィルム。

[17] 前記支持体が、透明支持体である[1]～[16]の何れか1つに記載の積層フィルム。

[18] [1]～[17]の何れか1つに記載の積層フィルムを備える画像表示装置。

[19] [1]～[17]の何れか1つに記載の積層フィルムを備える有機エレクトロルミネセンス表示装置。

[20] [1]～[17]の何れか1つに記載の積層フィルムを備えるフレキシブルディスプレイ。

[21] [1]～[17]の何れか1つに記載の積層フィルムを備える液晶ディスプレイ。

[22] [1]～[17]の何れか1つに記載の積層フィルムを備える有機エレクトロルミネセンスディスプレイ。

[23] [18]又は[19]に記載の画像表示装置を含むフレキシブルデバイス。

[24] [20]～[22]の何れか1つに記載のディスプレイを含むフ

レキシブルデバイス。

[25] [1] ~ [17] の何れか1つに記載の積層フィルムを備えるフレキシブルデバイス。

[26] [20] に記載のフレキシブルディスプレイを備えるフレキシブルデバイス。

産業上の利用可能性

[0339] 本開示の積層フィルムは、高い表面硬度と、優れた屈曲性、屈曲耐久性を有すると共に、防汚性能が低下しにくい。そのため、有機EL表示装置などのフレキシブルディスプレイの表面保護材として好適である。

符号の説明

[0340]	1、2	積層フィルム
	10、20	支持体
	11、21、22	樹脂層

請求の範囲

[請求項1]

支持体と、

該支持体の少なくとも一方の面に積層された樹脂層を有する積層フィルムであって、

該樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件1）、（条件2）、及び（条件3）を充足する積層フィルム。

（条件1）

前記積層フィルムの樹脂層表面のJ I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 （1 9 9 9）に規定する鉛筆硬度試験（7 5 0 g 荷重）の鉛筆硬度が、F 以上である。

（条件2）

前記積層フィルムの樹脂層の面が凸となるよう屈曲させる円筒形マンドレル試験（J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 （1 9 9 9）に規定する方法による）において、屈曲半径が5 m mで樹脂層の面にクラックが発生しない。

（条件3）

前記積層フィルムの樹脂層の面の、# 0 0 0 0 番のスチールウールで1 k g / c m²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1 0 0 0 回往復摩擦させる耐スチールウール試験に付す前の水接触角が9 5 ° 以上であり、前記試験に付した後の、試験実施部位の水接触角が9 0 ° 以上である。

[請求項2]

さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件4）を充足する請求項1 に記載の積層フィルム。

（条件4）下記屈曲耐久性試験において、樹脂層にクラックが生じるまでの動作回数が1 万回以上である。

屈曲耐久性試験：

積層フィルムを伸ばした状態から、樹脂層の面が凸となる方向に屈曲半径が4.0 mmとなるように180°折り曲げ、再び伸ばす動作を1回とし、30～60回／分の速さで前記動作を行う。

[請求項3] さらに、前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）が下記（条件5）を充足する請求項1又は2に記載の積層フィルム。

（条件5）#0000番のスチールウールで1 kg/cm²の荷重をかけながら、前記樹脂層の表面を1000回往復摩擦させる耐スチールウール試験において目視で傷が生じない。

[請求項4] 前記樹脂層（前記支持体の両面に樹脂層が積層されている場合はいずれか一方の樹脂層）のヘイズが1.0%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[請求項5] ヘイズが7%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[請求項6] 前記樹脂層が、1種以上の硬化性化合物を含む硬化性組成物の硬化物であり、硬化性化合物の少なくとも1種がポリオルガノシルセスキオキサンである請求項1～5のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[請求項7] 前記硬化性組成物が、分子内に1個以上のカチオン重合性基と1個以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む請求項6に記載の積層フィルム。

[請求項8] 前記硬化性組成物が、さらに、硬化触媒を含む請求項6又は7に記載の積層フィルム。

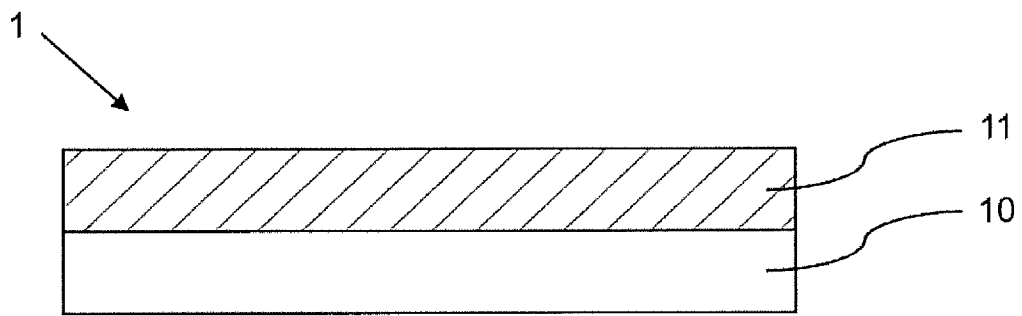
[請求項9] 前記硬化触媒がカチオン重合開始剤を含む請求項8に記載の積層フィルム。

[請求項10] 前記硬化触媒がラジカル重合開始剤を含む請求項8又は9に記載の積層フィルム。

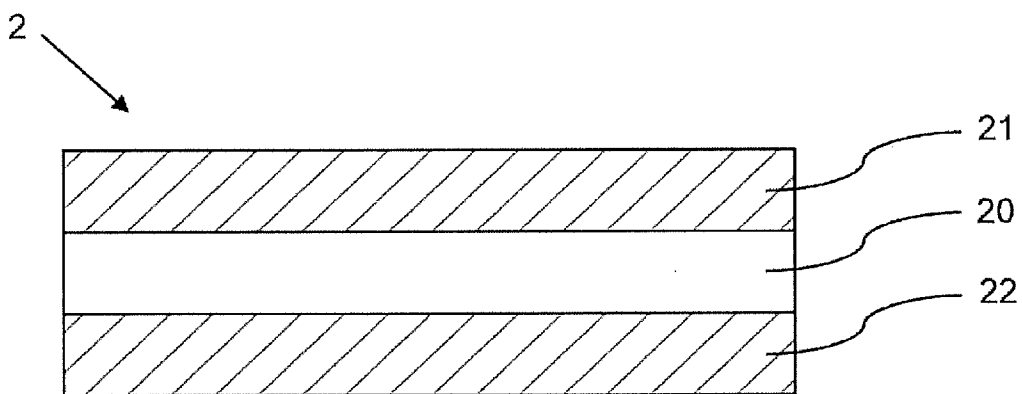
[請求項11] 前記硬化性組成物が、さらに、フッ素含有ラジカル重合性化合物を含む請求項6～10のいずれか1項に記載の積層フィルム。

- [請求項12] 前記硬化性組成物が、さらに、分子内に2個以上のカチオン重合性基を有する脂肪族化合物を含む請求項6～11のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項13] 前記支持体が、透明支持体である請求項1～12のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の積層フィルムを備える画像表示装置。
- [請求項15] フレキシブルディスプレイである、請求項14に記載の画像表示装置。
- [請求項16] 有機エレクトロルミネセンス表示装置である、請求項14に記載の画像表示装置。
- [請求項17] 請求項14～16の何れか1項に記載の画像表示装置を含むフレキシブルデバイス。

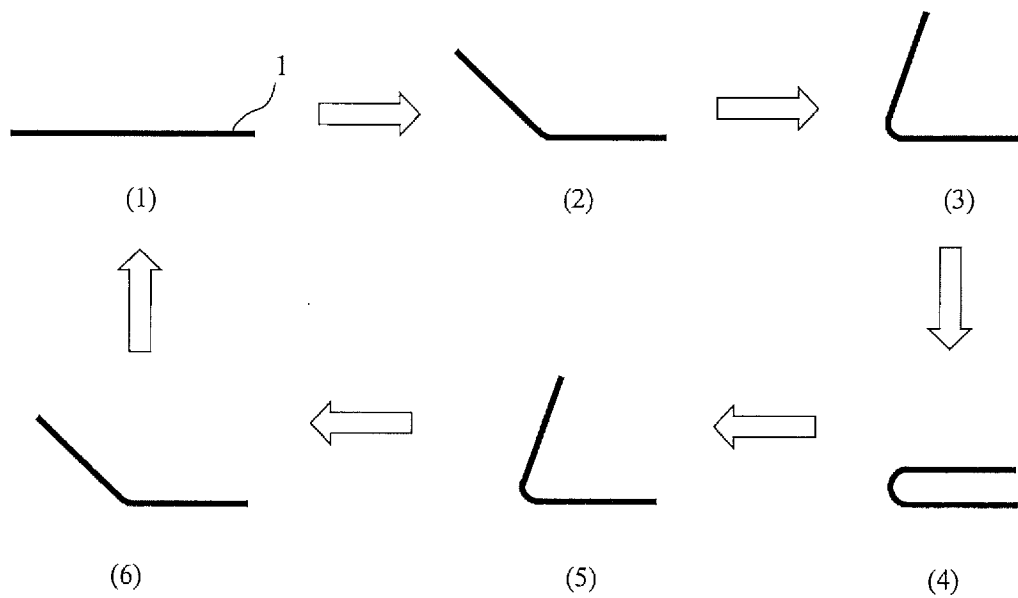
[図1]



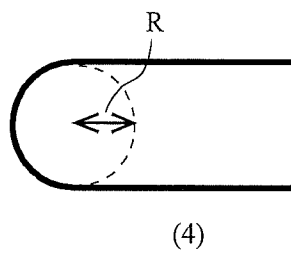
[図2]



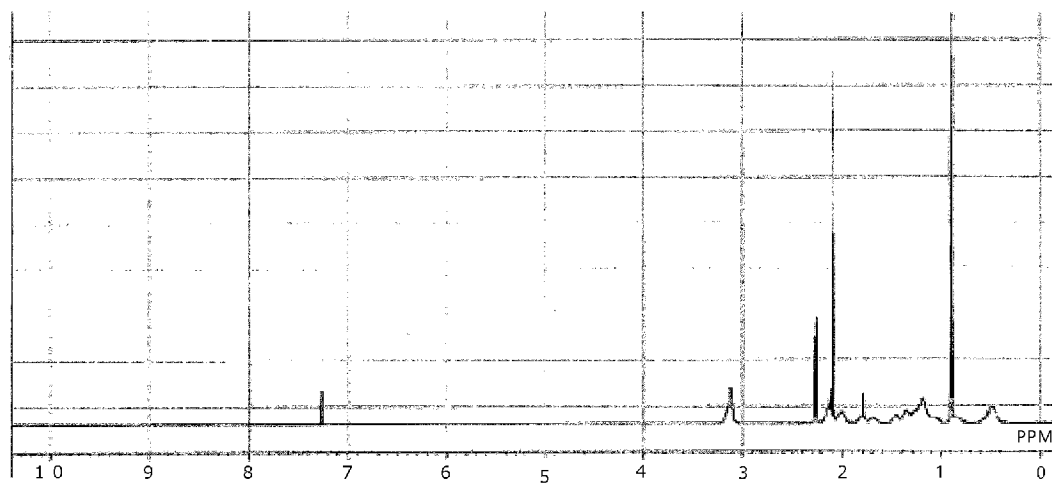
[図3]



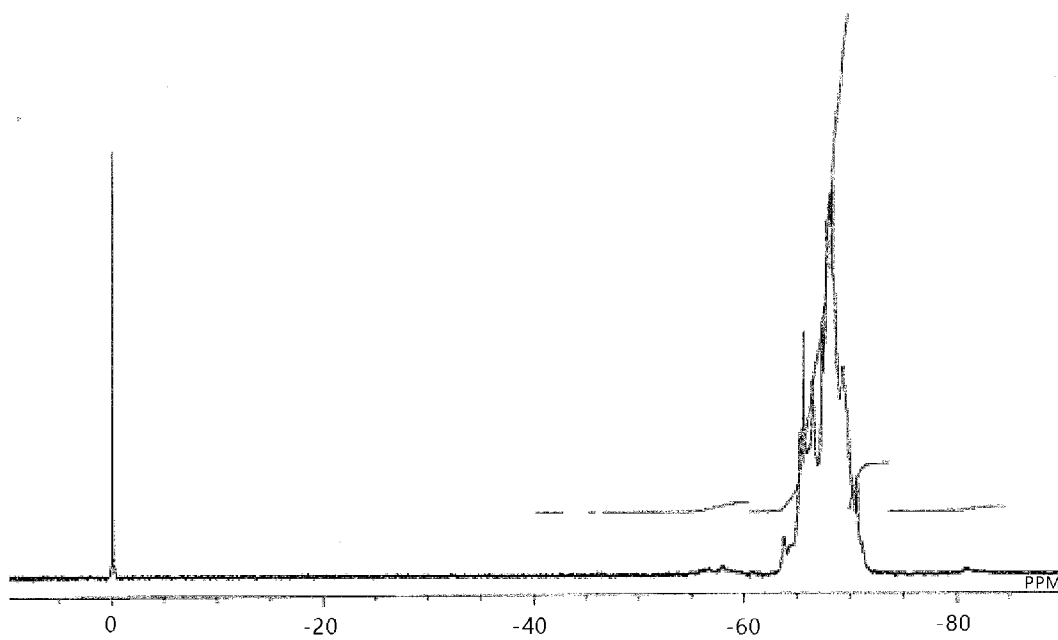
[図4]



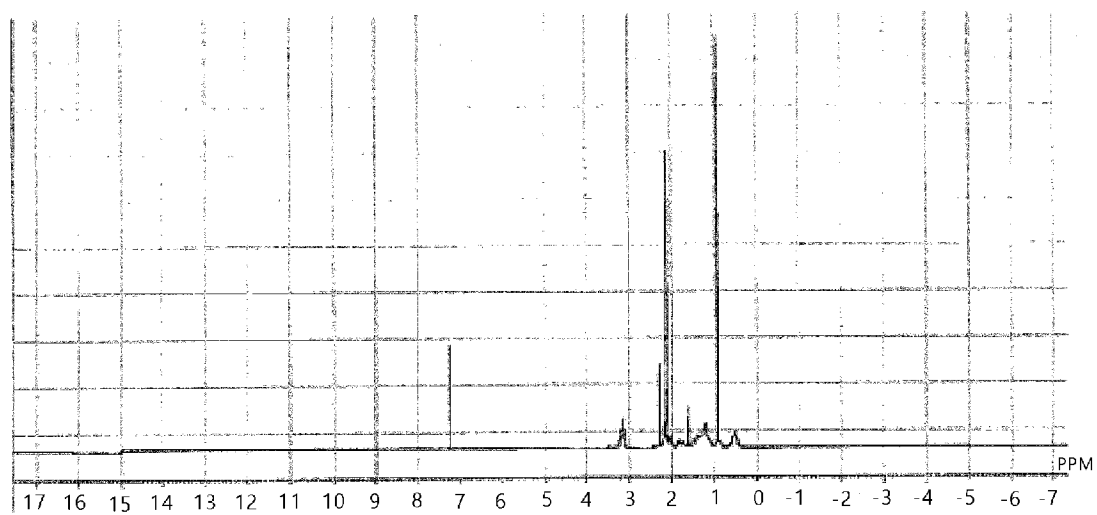
[図5]



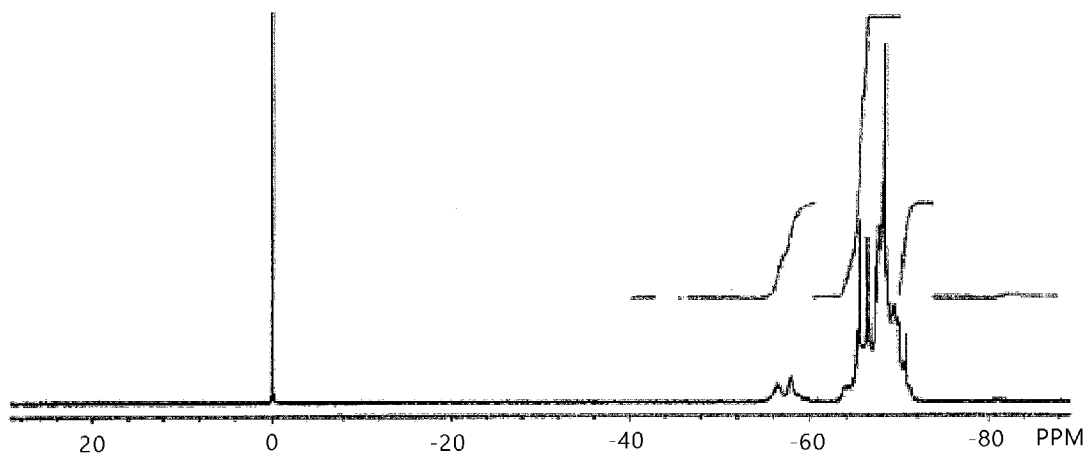
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/00**(2006.01)i

FI: B32B27/00 B

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)

B32B1/00-43/00; B05D1/00-7/26; C08J7/04; G09F9/00

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/220642 A1 (DAICEL CORPORATION) 21 November 2019 (2019-11-21) claims, paragraphs [0216]-[0233], table 6	1-9, 11-17
A	WO 2020/040209 A1 (KANEKA CORP) 27 February 2020 (2020-02-27) claims, paragraphs [0018], [0138]-[0151], table 1, paragraph [0164], table 2	1-17
A	JP 2015-112599 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 June 2015 (2015-06-22) claims, paragraphs [0012]-[0013], examples 1-6, table 1	1-17
A	JP 2018-189800 A (DAICEL CORPORATION) 29 November 2018 (2018-11-29) claims, paragraphs [0018], [0085]-[0086], [0097], examples 1-6, table 1	1-17
A	WO 2020/008937 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP) 09 January 2020 (2020-01-09) claims, paragraphs [0013], [0052]-[0057], table 2	1-17
A	WO 2018/159285 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 07 September 2018 (2018-09-07) claims, paragraphs [0011], [0057]-[0060], table 1	1-17

☒ 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

02 December 2021

Date of mailing of the international search report

14 December 2021

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

International application No.

PCT/JP2021/041665

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2021/172200 A1 (KANEKA CORP) 02 September 2021 (2021-09-02) claims, paragraphs [0021], [0037]-[0040]. [0106]-[0125], table 2, paragraphs [0130]-[0133], table 3, examples 13, 14	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/041665

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/220642	A1	21 November 2019	TW 202005802 A	
WO	2020/040209	A1	27 February 2020	US 2021/0179795 A1 claims, paragraphs [0019], [0167]-[0185], table 1, paragraph [0201], table 2	
JP	2015-112599	A	22 June 2015	US 2015/0159044 A1 claims, paragraphs [0014]-[001 5], examples 1-6, table 1 KR 10-2015-0068240 A CN 104710934 A TW 201522431 A	
JP	2018-189800	A	29 November 2018	(Family: none)	
WO	2020/008937	A1	09 January 2020	TW 202016211 A	
WO	2018/159285	A1	07 September 2018	TW 201842006 A	
WO	2021/172200	A1	02 September 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i FI: B32B27/00 B														
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）） B32B1/00-43/00; B05D1/00-7/26; C08J7/04; G09F9/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
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	WO 2019/220642 A1（株式会社ダイセル）21.11.2019（2019-11-21） 請求の範囲, [0216]-[0233], 表6	1-9, 11-17												
A	WO 2020/040209 A1（株式会社カネカ）27.02.2020（2020-02-27） 請求の範囲, [0018], [0138]-[0151], 表1, [0164], 表2	1-17												
A	JP 2015-112599 A（コリア アドバンスド インスティテュート オブ サイエンス ア ンド テクノロジー）22.06.2015（2015-06-22） 特許請求の範囲, [0012]-[0013], 実施例1-実施例6, 表1	1-17												
A	JP 2018-189800 A（株式会社ダイセル）29.11.2018（2018-11-29） 特許請求の範囲, [0018], [0085]-[0086], [0097], 実施例1-実施例6, 表1	1-17												
A	WO 2020/008937 A1（日産化学株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 請求の範囲, [0013], [0052]-[0057], 表2	1-17												
A	WO 2018/159285 A1（東洋紡株式会社）07.09.2018（2018-09-07） 請求の範囲, [0011], [0057]-[0060], 表1	1-17												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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													
"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	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 02.12.2021		国際調査報告の発送日 14.12.2021												
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） 増田 亮子 4S 9267 電話番号 03-3581-1101 内線 3474												

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
P, A	WO 2021/172200 A1 (株式会社カネカ) 02.09.2021 (2021 - 09 - 02) 請求の範囲, [0021], [0037]-[0040], [0106]-[0125], 表2, [0130]-[0133], 表3, 実施 例13, 実施例14	1-17

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/JP2021/041665

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/220642	A1	21.11.2019	TW	202005802	A	
WO	2020/040209	A1	27.02.2020	US	2021/0179795	A1	
				クレーム, [0019], [0167]-[0185], 表1, [0201], 表2			
JP	2015-112599	A	22.06.2015	US	2015/0159044	A1	
				クレーム, [0014]-[0015], 実施例1-実施例6, 表1			
				KR	10-2015-0068240	A	
				CN	104710934	A	
				TW	201522431	A	
JP	2018-189800	A	29.11.2018	(ファミリーなし)			
WO	2020/008937	A1	09.01.2020	TW	202016211	A	
WO	2018/159285	A1	07.09.2018	TW	201842006	A	
WO	2021/172200	A1	02.09.2021	(ファミリーなし)			