

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-190890

(P2016-190890A)

(43) 公開日 平成28年11月10日 (2016. 11. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 59/68 (2006.01)	C O 8 G 59/68	4 J 0 0 5
C O 8 G 65/10 (2006.01)	C O 8 G 65/10	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2015-70015 (P2015-70015)
 (22) 出願日 平成27年3月30日 (2015. 3. 30)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (72) 発明者 清原 欣子
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 鳥阪 晶子
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

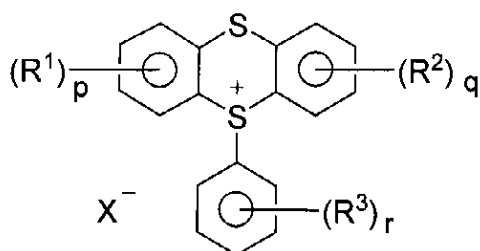
(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、及びその硬化物、並びに光学フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

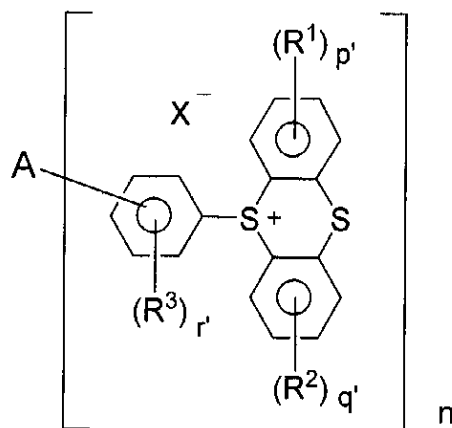
【課題】 毒性の高いアンチモンを含まず、光硬化性が良好で高温高湿環境下での耐久性が高く、黄色みが少ない硬化物が得られる光硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 光重合性成分、(B) 下記一般式で表される光酸発生剤、(C) ラジカル重合開始剤を含有する、光硬化性樹脂組成物。

一般式 (1)



一般式 (1')



10

【選択図】 なし

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A)、(B)、及び (C) を含有する、光硬化性樹脂組成物。

(A) 下記 (i) 及び (ii) の少なくとも 1 種である光重合性成分

(i) カチオン重合性基を有する化合物、及び、ラジカル重合性基を有する化合物

(ii) カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物

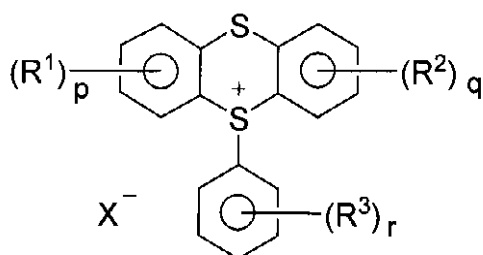
(B) 下記一般式 (1) 又は一般式 (1') で表される光酸発生剤

(C) α -ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤、及びベンジルケタール系ラジカル重合開始剤よりなる群から選択される少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤

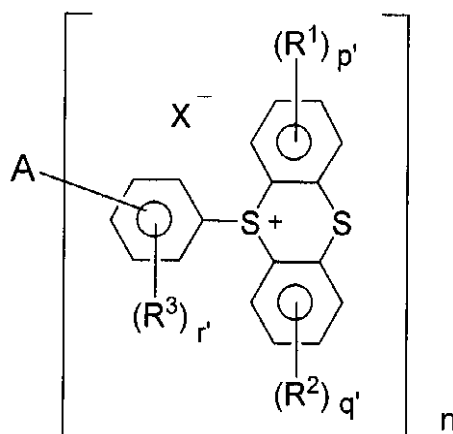
10

【化 1】

一般式 (1)



一般式 (1')



20

(一般式 (1) 及び一般式 (1') 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は各々独立に、置換基を表す。複数の R^1 、 R^2 、又は R^3 は、各々、同一であっても異なっても良く、また、互いに結合して環状構造を形成していても良く、当該環状構造はヘテロ原子の結合を含んでいても良い。

30

X^- は、 $[P(R_f)_a F_{6-a}]^-$ であり、 R_f は水素原子の 80% 以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、 $a = 0 \sim 6$ である。 a 個の R_f はそれぞれ同一であっても異なっても良い。

A は、 n 個の化学構造であり、括弧内の構造を n 個連結している。 n は 2 以上の整数である。 n 個の X^- 、 $(R^1)_p$ 、 $(R^2)_q$ 、及び $(R^3)_r$ は各々、同一であっても異なっても良い。

p 、 q 、 p' 、及び q' は各々独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。

r は $0 \sim 5$ の整数であり、 r' は $0 \sim 4$ の整数である。)

【請求項 2】

前記光重合性成分 (A) の合計質量に対して、前記光酸発生剤 (B) 中のアニオンの含有量が 3 マイクロモル / g $\sim$ 50 マイクロモル / g である、請求項 1 に記載の光硬化性樹脂組成物。

40

【請求項 3】

前記光重合性成分 (A) 合計量中に、分子中にラジカル重合性基を有し、カチオン重合性基を有しない化合物が 50 質量% 以上 97 質量% 以下含まれる、請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記光重合性成分 (A) に、分子中に水酸基とラジカル重合性基を少なくとも有する化合物を含む、請求項 1 $\sim$ 3 のいずれか 1 項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

50

前記光重合性成分（Ａ）に、１分子内に１０個以上のカチオン重合性基を有し、カチオン重合性基数に対する分子量の比（分子量／カチオン重合性基数）が８０～１５０である化合物を少なくとも含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項６】

前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）に、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－オンを少なくとも含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項７】

請求項１～６のいずれか１項に記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物。

【請求項８】

光透過性基材の一面側に、請求項１～６のいずれか１項に記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層が配置された、光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、保護層形成、接着剤、封止剤、インクジェット用インク、光学的立体造形などの分野、特に樹脂基材上の保護層形成に好適に用いることができる光硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関する。また、本発明は、前記光硬化性樹脂組成物を用いた光学フィルムに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

光硬化性樹脂は省エネルギー、生産性向上などの特長を有するため、コーティング材、塗料、印刷インキ、接着剤、封止剤など多方面に現在利用されている。

光硬化性樹脂は、その重合機構によりカチオン重合性樹脂とラジカル重合性樹脂に大別される。カチオン重合性光硬化性樹脂の一種である光硬化型エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の持つ優れた接着力、高絶縁性、硬化時における低収縮性、耐薬品性の良さなどバランスのとれた特性を有するが、硬化速度が遅いという欠点を有している。一方、ラジカル重合性光硬化性樹脂の一種である光硬化型アクリレート系樹脂は光硬化速度が速いという特長を有しているが、酸素による重合阻害、顕著な硬化収縮の発生等の欠点を有している。

それらの欠点を解消するために、カチオン重合性化合物及びラジカル重合性化合物からなるハイブリッド型光硬化性樹脂の検討がなされ、保護層形成、接着剤、インクジェット用インク、光学的立体造形など多くの分野に展開されている。一方、光硬化性樹脂と共に用いられる光重合開始剤としては、高活性なアンチモン含有カチオン重合開始剤が使用される場合があるが、アンチモンは有毒な重金属であり、環境安全性の点からアンチモンを含まないカチオン重合開始剤を使用することが望まれる。

【０００３】

例えば、特許文献１、２及び３では、樹脂基材の傷つきを防止する保護層として、特定のカチオン重合性化合物と特定のラジカル重合化合物を混合したハイブリッド型光硬化性樹脂組成物を用いて形成すると、高硬度でカールが少なく、塗膜の割れが少ない積層体を得ることができる」と記載されている。

しかしながら特許文献１、２の実施例では、六フッ化リンイオンを有するカチオン重合開始剤の添加量が多く、このような光硬化膜を高温高湿度環境下に長時間おくと、カチオン重合開始剤から発生する酸に由来する析出物が膜表面にでてきて白化したり、黄変するという問題がある。一方で、析出物や着色を抑制するために、特許文献２の実施例に記載のカチオン重合開始剤ＵＶＩ－６９９０とラジカル重合開始剤の組合せを用いて、カチオン重合開始剤の添加量を減らすと、カチオン重合性が低下し、カールが悪化するという問題が生じる。

【０００４】

一方で、ジフェニルヨードニウム塩系カチオン重合開始剤では、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトンやビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニル

10

20

30

40

50

フォスフィンオキサイドの光反応によって生成した電子供与性の高いラジカルがジフェニルヨードニウム塩を還元的に分解し、酸を発生することが知られている（非特許文献１）。この系においては、前記ラジカル重合開始剤が酸発生の際の増感剤のように機能する。

特許文献３では、特定のカチオン重合性化合物と特定のラジカル重合性化合物混合系光硬化性組成物において、ジフェニルヨードニウム塩と１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトンの組合せが使用されているが、この組み合わせにおいても、後述の比較例に示したように、光硬化膜を高温高湿度環境下に長時間おくと、カチオン重合開始剤から発生する酸に由来する析出物が膜表面にでてきて白化する問題が生じる。更に、ジフェニルヨードニウム塩を含む光硬化性樹脂組成物は、組成物としての安定性が低く、経時で増粘するという欠点がある。

10

【０００５】

また、特許文献４では、ラジカル開始剤（Ａ）が活性光線の照射により活性種（Ｈ）を発生し、該活性種（Ｈ）が酸発生剤（Ｂ）と反応して新たな活性種（Ｉ）を生成して該新たな活性種（Ｉ）による重合性物質（Ｄ）の重合反応が進行し、該活性種（Ｉ）が酸であり、前記重合反応と並行して酸発生剤（Ｂ）に活性光線を照射することにより発生した酸により重合性物質（Ｄ）の重合反応が進行すること、が記載されている。しかしながら、当該特許文献４は、照射した光を減衰又は遮蔽する着色剤等の物質が高濃度で存在する場合でも少エネルギーで硬化可能な感光性組成物を提供することを主な目的にしており、３６０ｎｍ～８３０ｎｍの波長を有する活性光線を利用するため、３６０ｎｍ以上の波長に吸収を有する化合物を使用しており、得られる硬化物は実施例の組成物から着色剤や金属粒子を抜いた組成であっても黄色味がかかるという問題がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開平８－７３７７１号公報

【特許文献２】特開２００３－１４７０１７号公報

【特許文献３】特開２００７－２３７４８３号公報

【特許文献４】特開２０１２－１６７２７１号公報

【非特許文献】

【０００７】

30

【非特許文献１】Polymer（２００３），４４（２４），７３８９－７３９６

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

光硬化性樹脂の用途の１つに光学フィルムの保護層があるが、近年、画像表示装置の薄膜化に伴い、光学フィルムも薄膜化が要求されている。従来の光透過性基材の膜厚は最も薄膜もので４０μｍ程度であったが、近年の基材の薄膜技術の進化により、基材膜厚が２５μｍのものがある。このような基材の薄膜化により、基材自体の硬さ及び堅さが低下するため、従来の光硬化性樹脂組成物では、硬度および硬化収縮性が不十分であった。すなわち、薄膜の基材上に形成した、薄膜の保護層を形成した場合であっても一定の硬度を有し、且つ、保護層成分の硬化収縮による積層体全体の反り（所謂カール）が抑制される光硬化性樹脂組成物が求められている。当該カールの発生は光透過性基材の厚みを薄くすると特に顕著となるものである。

40

【０００９】

本発明は以上のような状況下になされたものであり、本発明の第一の目的は、毒性の高いアンチモンを含まない組成物で、光硬化性が良好で高温高湿環境下での耐久性が高く白化現象が抑制され、且つ黄色みが少ない硬化物が得られる、光硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することである。

また、本発明の第二の目的は、薄膜の基材上に形成した、薄膜の硬化膜であっても一定の硬度を有し、且つ、積層体のカールが抑制される、光硬化性樹脂組成物、及びその硬化

50

物、並びに当該光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、カチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物とを含有した樹脂組成物において、特定の構造を有する光酸発生剤と、特定の構造を有するラジカル重合開始剤とを組み合わせる用いることにより、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することが抑制され、且つ黄色味が少ない硬化物が得られ、更に、薄膜の基材上に形成した、薄膜の硬化膜であっても一定の硬度を有し、且つ、積層体のカールが抑制される、光硬化性樹脂組成物となるとの知見を得た。

10

本発明は、係る知見に基づいて完成したものである。

【0011】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、下記(A)、(B)、及び(C)を含有することを特徴とする。

(A) 下記(i)及び(ii)の少なくとも1種である光重合性成分

(i) カチオン重合性基を有する化合物、及び、ラジカル重合性基を有する化合物

(ii) カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物

(B) 下記一般式(1)又は一般式(1')で表される光酸発生剤

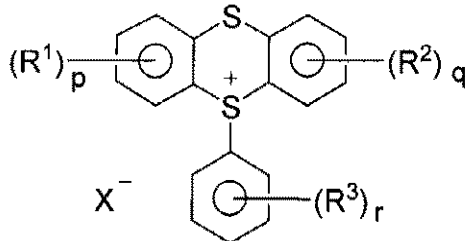
(C) α -ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤、及びベンジルケタール系ラジカル重合開始剤よりなる群から選択される少なくとも1種のラジカル重合開始剤

20

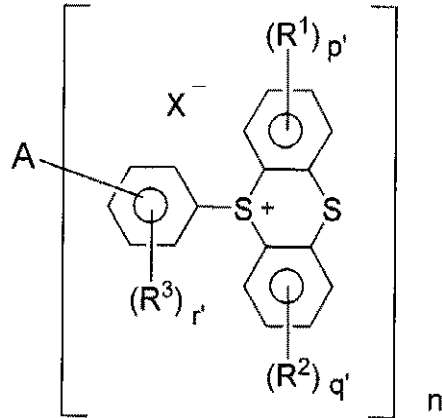
【0012】

【化1】

一般式(1)



一般式(1')



30

(一般式(1)及び一般式(1')中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は各々独立に、置換基を表す。複数の R^1 、 R^2 、又は R^3 は、各々、同一であっても異なっても良く、また、互いに結合して環状構造を形成していても良く、当該環状構造はヘテロ原子の結合を含んでいても良い。

40

X^- は、 $[P(R_f)_a F_{6-a}]^-$ であり、 R_f は水素原子の80%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、 $a = 0 \sim 6$ である。 a 個の R_f はそれぞれ同一であっても異なっても良い。

Aは、 n 個の化学構造であり、括弧内の構造を n 個連結している。 n は2以上の整数である。 n 個の X^- 、 $(R^1)_p$ 、 $(R^2)_q$ 、及び $(R^3)_r$ は各々、同一であっても異なっても良い。

p 、 q 、 p' 、及び q' は各々独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。

r は $0 \sim 5$ の整数であり、 r' は $0 \sim 4$ の整数である。)

【0013】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物においては、前記光重合性成分(A)の合計質量に対

50

して、前記光酸発生剤（Ｂ）中のアニオンの含有量が３マイクロモル／ｇ～５０マイクロモル／ｇであることが、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することがなく、黄色味が少ない硬化物が得られる点から好ましい。

【００１４】

また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物においては、前記光重合性成分（Ａ）合計量中に、分子中にラジカル重合性基を有し、カチオン重合性基を有しない化合物が５０質量％以上９７質量％以下含まれることが、硬度が向上する点から好ましい。ラジカル重合性化合物の量が多く、カチオン重合性化合物の量が少ないと、カチオン重合を進行させるのに多くの光酸発生剤が必要になる場合が多いが、本発明の特定の光酸発生剤と特定のラジカル重合開始剤との組合せによれば少ない光酸発生剤量でカチオン重合を効率的に進行させることができる。そのため、ラジカル重合性基を有し、カチオン重合性基を有しない化合物を上記のような含有量として硬化物の硬度を向上させつつ、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することを抑制できる。

10

【００１５】

また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物においては、前記光重合性成分（Ａ）に、分子中に水酸基とラジカル重合性基を少なくとも有する化合物を含むことが、カチオン重合性を向上させ、カール抑制効果が高くなる点から好ましい。

【００１６】

また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物においては、前記光重合性成分（Ａ）に、１分子内に１０個以上のカチオン重合性基を有し、カチオン重合性基数に対する分子量の比（分子量／カチオン重合性基数）が８０～１５０である化合物を少なくとも含むことが、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することを抑制する点から好ましい。

20

【００１７】

また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物においては、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）に、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－オンを少なくとも含むことが、中でも特に空気中でＵＶ照射する際にも表面の光硬化性に優れることから、高温高湿環境下での硬化膜の耐久性が高くなる点から好ましい。

【００１８】

30

本発明はまた、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物も提供する。

更に、本発明は、光透過性基材の一面側に、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む保護層が配置された、光学フィルムも提供する。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、毒性の高いアンチモンを含まない組成物であって、光硬化性が良好で高温高湿環境下での耐久性が高く白化現象が抑制され、且つ、黄色みが少ない硬化物が得られる、光硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することができる。

また、本発明によれば、薄膜の基材上に形成した、薄膜の硬化膜であっても一定の硬度を有し、且つ、積層体のカールが抑制される、光硬化性樹脂組成物、及びその硬化物、並びに当該光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学フィルムを提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】図１は、本発明に係る光学フィルムの一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

以下、本発明に係る光硬化性樹脂組成物、及び光学フィルムについて説明する。

なお、本発明において（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイル及びメタクリロイルの各々を表し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

50

【 0 0 2 2 】

[光硬化性樹脂組成物]

本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、下記 (A)、(B)、及び (C) を含有することを特徴とする。

(A) 下記 (i) 及び (i i) の少なくとも 1 種である光重合性成分

(i) カチオン重合性基を有する化合物、及び、ラジカル重合性基を有する化合物

(i i) カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物

(B) 下記一般式 (1) 又は一般式 (1 ') で表される光酸発生剤

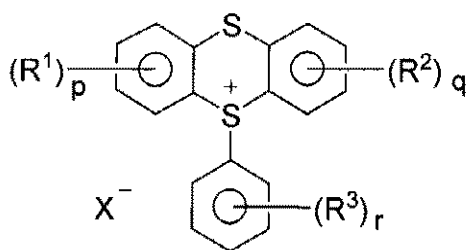
(C) α - ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤、及びベンジルケタール系ラジカル重合開始剤よりなる群から選択される少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤

10

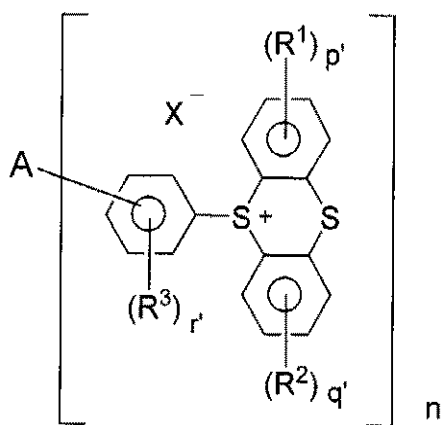
【 0 0 2 3 】

【 化 2 】

一般式 (1)



一般式 (1 ')



20

(一般式 (1) 及び一般式 (1 ') 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は各々独立に、置換基を表す。複数の R^1 、 R^2 、又は R^3 は、各々、同一であっても異なっても良く、また、互いに結合して環状構造を形成していても良く、当該環状構造はヘテロ原子の結合を含んでいても良い。

30

X^- は、 $[P(R_f)_a F_{6-a}]^-$ であり、 R_f は水素原子の 80 % 以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、 $a = 0 \sim 6$ である。 a 個の R_f はそれぞれ同一であっても異なっても良い。

A は、 n 個の化学構造であり、括弧内の構造を n 個連結している。 n は 2 以上の整数である。 n 個の X^- 、 $(R^1)_p$ 、 $(R^2)_q$ 、及び $(R^3)_r$ は各々、同一であっても異なっても良い。

p 、 q 、 p' 、及び q' は各々独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。

r は $0 \sim 5$ の整数であり、 r' は $0 \sim 4$ の整数である。

【 0 0 2 4 】

ラジカル重合性基を有する化合物 (以下、単に「ラジカル重合性化合物」という場合がある) は一般に硬化時に体積が収縮することから、硬度は高くなりやすいものの基材と保護層の積層体に反り (正カール) が発生しやすく、保護層塗工面側に反る (正カール) 。一方、カチオン重合性基を有する化合物 (以下、単に「カチオン重合性化合物」という場合がある) の中でもエポキシ基を有する化合物は一般に硬化時に体積が膨張することから、ラジカル重合性化合物とは反対側 (基材面側) に反り (逆カール) が発生しやすく、高硬度となりにくい。基材と保護層の積層体のカールを抑制するために、正カールが発生しやすいラジカル重合性化合物と逆カールが発生しやすいカチオン重合性化合物とを含有した樹脂組成物を用いることが考えられる。また、前述のようなカチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物各々の欠点を補い合うために、カチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物とを含有した樹脂組成物が多くの分野で求められている。しかしながら、毒性の

40

50

高いアンチモンを含まない、従来開示されていたカチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物とを含有した樹脂組成物は、高温高湿度環境下で保管した際に硬化膜表面に白い析出物が見られる（白化現象）という新たな問題が生じた。このような高温高湿度環境下で硬化膜表面に白い析出物が見られる白化現象は、後述の比較例 1 及び比較例 2 に示したように、ラジカル重合性化合物のみを用いた場合や、カチオン重合性化合物のみを用いた場合には、見られない現象であった。

発明者が検討の結果、当該白い析出物は、カチオン重合開始剤のリン成分（アニオン部）由来であることがわかった。カチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物とを含有した樹脂組成物においてこのような問題が生じるのは、ラジカル重合反応が速く進行し易い中で、カチオン重合反応の進行が阻害されて密な架橋構造をとりづらくなり、カチオン重合開始剤から発生する酸由来の成分が硬化膜中に多量に存在すると、高温高湿度環境下で硬化膜表面にブリードするためと推定される。

それに対して、本発明においては、カチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物とを含有した樹脂組成物において、カチオン重合開始剤（B）として、特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤と、特定のラジカル重合開始剤とを組み合わせる。

特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤は、特定のラジカル重合開始剤と組み合わせると、同様に特定のラジカル重合開始剤と組み合わせた従来のスルホニウム塩系光酸発生剤やヨードニウム塩系光酸発生剤と比べても、カチオン重合をより進行させ、光硬化性に優れることから、高温高湿度環境下での硬化膜の耐久性が高くなり、高温高湿度環境下で保管した際に硬化膜表面に白い析出物が析出することを抑制できるようになる。また、本発明の特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤と、特定のラジカル重合開始剤との組み合わせによれば、光硬化性に優れるため、特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤を少量添加すればよいことから、光酸発生剤自体、又は光酸発生剤から発生する分解物や酸に由来する硬化物への悪影響を減らすことができ、例えば、硬化膜を高温高湿度条件下で保管した際の析出物の発生や、着色を抑制しやすい。

特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤は、従来のスルホニウム塩系光酸発生剤と比べて、前記特定のラジカル重合開始剤の光反応によって生成した電子供与性が高いラジカルによって、還元的に分解されやすく、より酸を発生させやすいことが推定される。

また、特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤は、従来のヨードニウム塩系光酸発生剤と比べて、長波長側の j 線（313 nm）の吸収が多いため、単独で用いてもカチオン重合性に優れる。そのため、従来のヨードニウム塩系光酸発生剤のように、チオキサントン系増感剤のような増感剤を併用する必要がなく、増感剤による硬化膜の着色を抑制することもできる。

以上のことから、本発明によれば、毒性の高いアンチモンを含まない組成物であって、光硬化性が良好で高温高湿度環境下での耐久性が高く、黄色みが少ない硬化物が得られる。

また、本発明の光硬化性樹脂組成物を、薄膜基材への保護層形成用光硬化性組成物として利用すると、保護層形成後のカール低減と硬度を両立できる。また、薄膜基材へのコーティングにおいてはラジカル重合反応時の発熱により基材にシワがよって硬化する現象が起きやすいが、本発明の光硬化性樹脂組成物はカチオン重合が促進され、ラジカル重合の反応が適度な速度となることにより、シワの発生が抑制された硬化膜を得ることができる。

更に、本発明の光硬化性樹脂組成物は、経時で増粘し難く、貯蔵安定性にも優れる。

【0025】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、少なくとも前記（A）、（B）、及び（C）を含有するものであり、本発明の効果を損なわない範囲で、更に他の成分を含有してもよいものである。

以下、このような本発明の光硬化性樹脂組成物の各成分について説明するが、本発明に特徴的な前記（B）成分から順に説明する。

【0026】

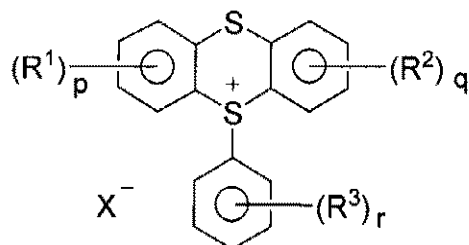
（（B）光酸発生剤）

本発明で用いられる光酸発生剤（Ｂ）は、下記一般式（１）又は一般式（１'）で表されるように、アニオン部とカチオン部で構成されるオニウム塩からなり、光照射により酸を発生する光酸発生剤である。

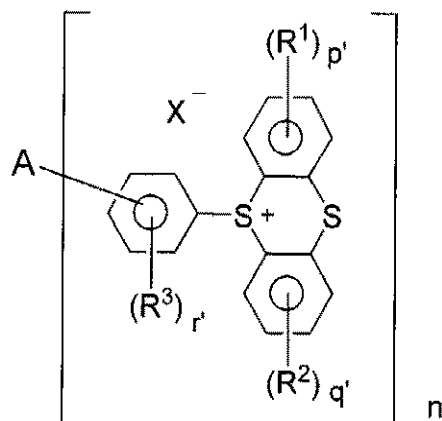
【００２７】

【化３】

一般式（１）



一般式（１'）



10

（一般式（１）及び一般式（１'）中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は各々独立に、置換基を表す。複数の R^1 、 R^2 、又は R^3 は、各々、同一であっても異なっても良く、また、互いに結合して環状構造を形成していても良く、当該環状構造はヘテロ原子の結合を含んでいても良い。

20

X^- は、 $[P(R_f)_a F_{6-a}]^-$ であり、 R_f は水素原子の８０％以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、 $a = 0 \sim 6$ である。 a 個の R_f はそれぞれ同一であっても異なっても良い。

A は、 n 価の化学構造であり、括弧内の構造を n 個連結している。 n は２以上の整数である。 n 個の X^- 、 $(R^1)_p$ 、 $(R^2)_q$ 、及び $(R^3)_r$ は各々、同一であっても異なっても良い。

p 、 q 、 p' 、及び q' は各々独立に、 $0 \sim 4$ の整数である。

r は $0 \sim 5$ の整数であり、 r' は $0 \sim 4$ の整数である。）

30

【００２８】

前記一般式（１'）で表される光酸発生剤は、 n 価の化学構造である連結基 A により、括弧内のチアントレン環構造を２個以上有する。前記一般式（１'）で表される光酸発生剤は、連結基の役割を果たす化学構造の選択により、有機溶剤への溶解性や組み合わせる光重合性成分（ A ）等との親和性を向上させることができる。

【００２９】

一般式（１'）において、連結基の役割を果たす化学構造 A が直接結合の場合は、一般式（１'）の括弧内の構造を直接２個連結している。ここで本発明において直接結合とは、間に原子が存在しないことを意味する。また、化学構造 A が n 価の場合は、括弧内の構造を n 個連結している。なお、本発明において化学構造 A の価数には、 A が置換基を有している場合の価数は含まれていない。

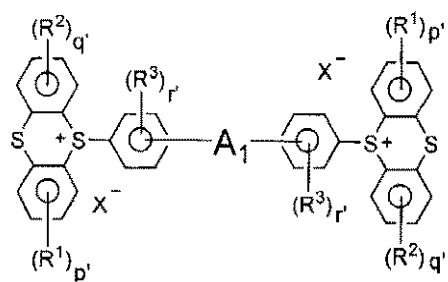
40

一般式（１'）は、例えば、下記のような構造を有する化合物が挙げられる。

【００３０】

【化 4】

一般式 (1' - 1)

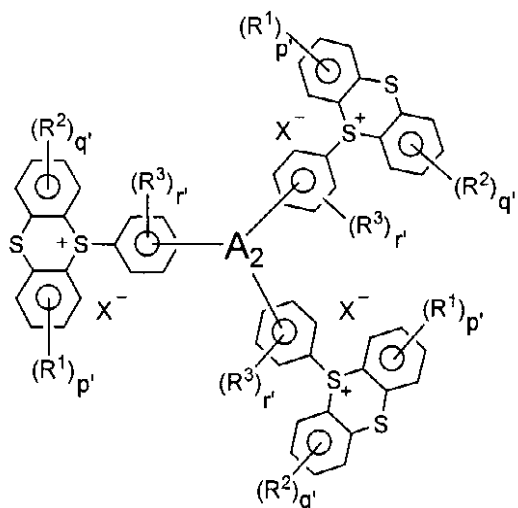


10

【 0 0 3 1 】

【化 5】

一般式 (1' - 2)

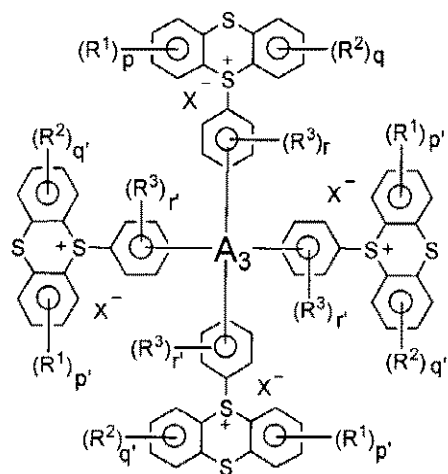


20

【 0 0 3 2 】

【化 6】

一般式 (1' - 3)

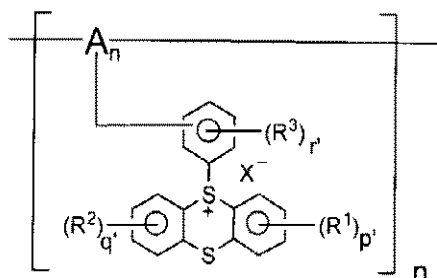


40

【 0 0 3 3 】

【化 7】

一般式 (1' - 4)



10

(一般式 (1' - 1) ~ (1' - 4) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^- 、 p' 、 q' 、 r' 及び n は、一般式 (1') と同じである。 A_1 は 2 価の化学構造、 A_2 は 3 価の化学構造、 A_3 は 4 価の化学構造、及び A_n は重合体の繰り返し単位を表す。)

【0034】

上記一般式 (1') に含まれる化学構造 A は 2 価以上のいかなる化学構造を持つものでも良く、例えば、炭化水素基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、アミノ結合、イミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$: ここで R は水素原子又は 1 価の炭化水素基) 等が挙げられる。上記炭化水素基としては、例えば、直鎖、分岐、若しくは環状の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせ等が挙げられ、その内部に $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、アミノ結合、イミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$: ここで R は水素原子又は 1 価の炭化水素基) 等の結合を 1 つ以上有しても良い。その他に、2 価以上の化学構造であって炭化水素基以外のものとしては、例えば、シロキサン、シラン、ボラジン等が挙げられる。

20

【0035】

化学構造 A としては、中でも入手のしやすさ、合成の簡便さの点から、炭化水素基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、及びアミノ結合から選択されるいずれか、又はこれらのうち 2 つ以上を組み合わせる基であることが好ましい。上記炭化水素基としては、中でも、価格や入手のしやすさ、合成の簡便さ、溶解性、耐熱性の観点からは、アルキレン基等の脂肪族炭化水素基が好ましく、その内部にエステル結合、及びエーテル結合の少なくとも 1 種を含むものも好ましい。

30

前記炭化水素基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 の直鎖、分岐若しくは環状の脂肪族炭化水素基、及び、炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基、並びに、これらの組み合わせが挙げられる。

また化学構造 A に含まれる炭化水素基は更に置換基を有していても良く、当該置換基としては、後述する R^1 と同様のものが挙げられる。

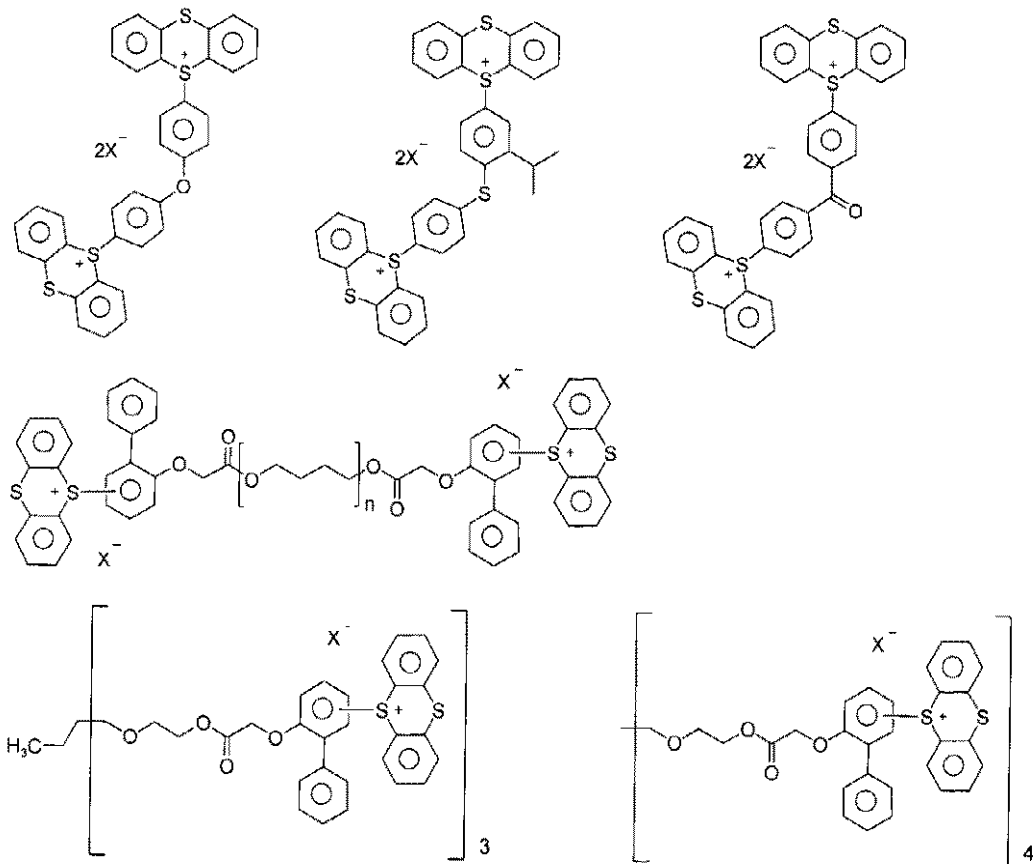
【0036】

上記一般式 (1') で表される化合物の具体的な構造を例示するが、これらに限定されるものではない。

40

【0037】

【化 8】



10

20

(X^- は、一般式 (1') と同じである。ここでの n は 1 以上の整数である。)

【0038】

上記一般式 (1') で表される化合物は、一般式 (1' - 4) で表される繰り返し単位を含む重合体のように、ポリマー骨格に一般式 (1') の括弧内で表される構造をペンダント状に複数有する構造であっても良い。この場合、上記一般式 (1') で表される化合物には、一般式 (1' - 4) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位が含まれていても良く、一般式 (1' - 4) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位と n 個の A_n が、 n 価の化学構造 X を構成する。また、 n 個の A_n は、1 種類であっても 2 種類以上であっても異なっていても良い。 A_n としては、具体的には例えば、(メタ)アクリロイル基のようなエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される構造や、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、又はウレタン結合等を含む構造等が挙げられる。重合体中にどの程度の量の一般式 (1') の括弧内で表される構造を有するかは、組み合わせて用いる光重合性成分や最終塗膜の物性等を考慮し、適宜、最適値を選択できる。

30

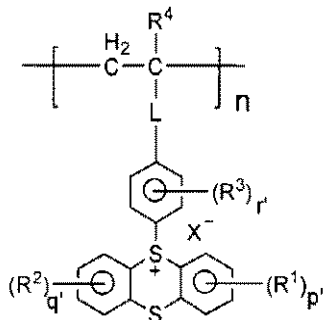
一般式 (1' - 4) で表される繰り返し単位としては、例えば、以下のような一般式 (1' - 5) で表される繰り返し単位が好適に用いられる。この場合、一般式 (1' - 5) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、(メタ)アクリル酸から誘導されるエステル類、アミド類、および芳香族ビニル化合物等適宜、エチレン性不飽和結合を有するモノマー由来の繰り返し単位と、一般式 (1' - 5) で表される繰り返し単位とを含む共重合体であっても良い。

40

【0039】

【化 9】

一般式 (1' - 5)



10

(一般式 (1' - 5) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^- 、 p' 、 q' 、 r' 及び n は、一般式 (1') と同じである。 R^4 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 L は 2 価の化学構造を表す。)

【0040】

一般式 (1' - 5) において、 L は、2 価の化学構造を表すが、 L としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-CONH-$ 、及び $-NH-$ から選択されるいずれか又はそれらの内の 2 つ以上を組み合わせた基が挙げられる。 L としては、中でも、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、アルキレン基、及びアリーレン基から選択されるいずれか又はそれらの内の 2 つ以上を組み合わせた基が好ましい。

20

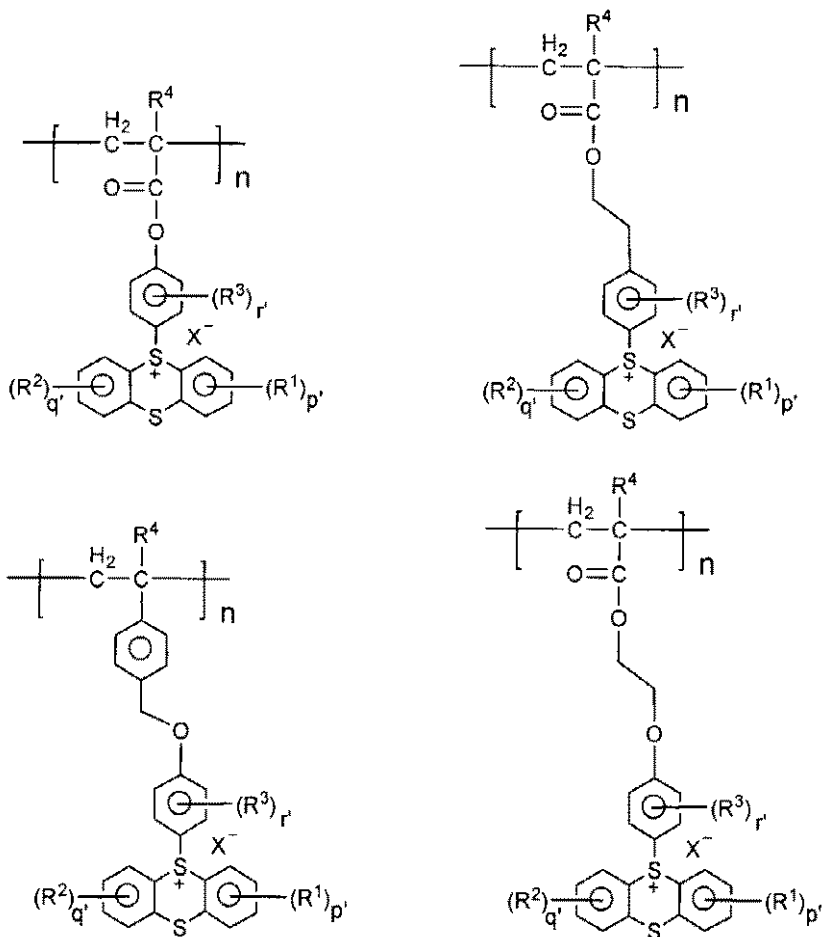
R^4 は水素原子、又はアルキル基であることが好ましく、更に水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0041】

ポリマー骨格に一般式 (1') の括弧内で表される構造をペンダント状に複数有する場合の具体的な構造を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0042】

【化 10】



10

20

(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^- 、 p' 、 q' 、 r' 及び n は、一般式 (1' - 5) と同じである。)

【0043】

前記一般式 (1) 又は一般式 (1') において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は各々独立に、置換基を表し、複数の R^1 、 R^2 、又は R^3 は、各々、同一であっても異なっても良く、また、互いに結合して環状構造を形成していても良く、当該環状構造はヘテロ原子の結合を含んでいても良いものである。

30

前記一般式 (1) 又は一般式 (1') において、置換基は、例えば、光吸収波長の調整、溶剤に対する溶解性、光重合性成分との相溶性を目的として、適宜選択して用いられればよい。

【0044】

R^1 、 R^2 、及び R^3 における 1 価の置換基としては、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基 (アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ

40

50

基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、及び、前記いずれかの置換基に含まれる炭化水素基に更に前記いずれかの置換基が置換した基、並びにその他の公知の置換基が例として挙げられる。

【0045】

1 価の置換基としては、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、シリル基、ウレイド基、前記いずれかの置換基に含まれる炭化水素基に更に前記いずれかの置換基が置換した基であり、更に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、前記いずれかの置換基に含まれる炭化水素基に更に前記いずれかの置換基が置換した基である。

1 価の置換基としては、より更に好ましくは、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基、及びヒドロキシアルキルスルホニル基よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。

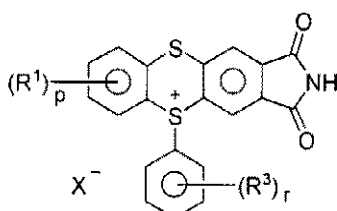
また、当該 1 価の置換基は炭素数 20 以下が好ましく、炭素数 15 以下がより好ましい。

【0046】

また、複数の R^1 同士、複数の R^2 同士、又は複数の R^3 同士は、互いに結合して環状構造を形成していても良く、当該環状構造はヘテロ原子の結合を含んでいても良いものである。当該環状構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、又は複素環が挙げられ、多環縮合環であってもよい。環状構造の具体例としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、チオキサントン環等が挙げられる。また、下記の構造のように、チアントレン環のベンゼン環にジカルボン酸イミド基が環状構造を形成して置換し、当該ベンゼン環がフタルイミドとなっている場合が挙げられる。

【0047】

【化 11】



10

20

30

40

【 0 0 4 8 】

また、隣接する R¹ 同士、又は R² 同士が結合して、前記ジカルボン酸イミド基が環状構造を形成して置換した構造は、長波長域の i 線（波長 365 nm）に対する感度、溶媒への溶解性、樹脂との相溶性の点から好ましく用いられる。

また、複数の R^1 同士、複数の R^2 同士、又は複数の R^3 同士は、互いに結合した環状構造には、更に、置換基を有していてもよく、このような更なる置換基の具体例は、前記の 1 価の置換基の具体例と同様である。

p、q、p'、及びq'は各々独立に、0～4の整数であり、0～2が好ましい。また、rは0～5の整数であり、r'は0～4の整数であり、0～2が好ましい。

【 0 0 5 1 】

【化 1 2】



【 0 0 5 2 】

【 0 0 5 3 】

50

も異なっているとしても良い。

X^- は、 PF_6^- 、又は $a = 1 \sim 6$ のフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンである。フッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンにおいて、 R_f はフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、好ましい炭素数は $1 \sim 8$ 、さらに好ましい炭素数は $1 \sim 4$ である。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチルなどの直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの分岐アルキル基；さらにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基などが挙げられ、当該アルキル基の水素原子の 80% 以上がフッ素原子で置換されている。当該フッ素原子で置換された割合は、 80% 以上であるが、好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 100% である。フッ素原子の置換率が 80% 未満では、カチオン重合開始能が低下するからである。

【0054】

特に好ましい R_f は、炭素数が $1 \sim 4$ 、かつフッ素原子の置換率が 100% の直鎖または分岐のパーフルオロアルキル基であり、具体例としては、 CF_3 、 CF_3CF_2 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF$ 、 $(CF_3)_3C$ が挙げられる。

【0055】

R_f の個数 a は、 $0 \sim 6$ の整数であるが、好ましくは $0 \sim 4$ の整数である。 a が 1 以上の場合には、アニオン部に必ずフッ素化アルキル基を含むことから、 PF_6^- に比べて疎水性が高くなり、且つ分子量が大きくなるため、高温高湿度環境下においても、硬化膜表面にブリードアウトし難くなり、析出物がより析出し難くなる。一方、 R_f の個数が大きくなりすぎると、分子量も大きくなり過ぎて、カチオン重合反応が進行し難くなり、カール抑制効果が発現され難くなる恐れがある。 R_f の個数 a は、より好ましくは $0 \sim 3$ であり、特に好ましくは $0 \sim 2$ である。なお、 a 個の R_f はそれぞれ同一であっても異なっているとしてもよい。

【0056】

好ましいフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンの具体例としては、 $[(CF_3)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4]^-$ 、及び $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 等が挙げられる。これらのうち、 $[(CF_3)_3PF_3]^-$ 、 $(CF_3CF_2)_2PF_4]^-$ 、及び $(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ よりなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

【0057】

前記光酸発生剤 (B) において、アニオン部は、分子量が $140 \sim 800$ であることが好ましく、更に $140 \sim 450$ であることが好ましい。本発明のカチオン重合性化合物及びラジカル重合性化合物からなるハイブリッド型光硬化性組成物においては、ラジカル重合性基の重合の方が反応が早く、ラジカル重合性基の架橋が進行した膜中を酸が移動してカチオン重合を進行する。光酸発生剤のアニオン部の分子量が高すぎると発生する酸の分子量が高く、架橋膜中を移動しづらくなる恐れがある。

【0058】

a が $1 \sim 6$ であるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオンについても、適宜公知の方法で調製すればよい。例えば国際公開公報 $2005/116038$ 号に記載の方法を参考にして調製できる。

【0059】

前記光酸発生剤 (B) は、重合体でない場合には、分子量は特に限定されないが、通常 5000 以下である。

一方、前記光酸発生剤 (B) が重合体の場合には、数平均分子量が $1500 \sim 4000$ であることが好ましく、更に $2000 \sim 20000$ であることが溶剤への溶解性及び後述する光重合性成分 (A) との相溶性の点から好ましい。

【0060】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物においては、後述する光重合性成分（Ａ）の合計質量に対して、前記光酸発生剤（Ｂ）中のアニオンの含有量が３マイクロモル／ｇ以上、更に５マイクロモル／ｇ以上、より更に１０マイクロモル／ｇ以上、特に２０マイクロモル／ｇ以上であることが、カールを抑制する点から好ましい。一方で、後述する光重合性成分（Ａ）の合計質量に対して、前記光酸発生剤（Ｂ）中のアニオンの含有量が５０マイクロモル／ｇ以下、更に４１マイクロモル／ｇ以下、より更に２５マイクロモル／ｇ以下であることが、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することがなく、黄色味が少ない硬化物が得られる点から好ましい。

【００６１】

本発明で用いられる（Ｂ）成分は、１種又は２種以上混合して用いることができる。
本発明で用いられる（Ｂ）成分は、光硬化性樹脂組成物の固形分中に０．５～４質量％含まれることが好ましく、更に、０．５～２質量％含まれることが好ましい。（Ｂ）成分の含有量が下限値よりも少ないと、カチオン重合性化合物の硬化反応の進行が不十分となって、カール抑制効果が低下する恐れがある。一方、（Ｂ）成分の含有量が上限値よりも多いと、高温高湿度環境下での硬化膜表面に析出物が析出する恐れがある。

【００６２】

（（Ａ）光重合性成分）

本発明で用いられる光重合性成分（Ａ）は、下記（ｉ）及び（ｉｉ）の少なくとも１種である光重合性成分である。

（ｉ）カチオン重合性基を有する化合物、及び、ラジカル重合性基を有する化合物

（ｉｉ）カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物

ここで、（ｉ）におけるカチオン重合性基を有する化合物は、カチオン重合性基を有するが、ラジカル重合性基を有しない化合物（ｉ－１）を表し、（ｉ）におけるラジカル重合性基を有する化合物は、ラジカル重合性基を有するが、カチオン重合性基を有しない化合物（ｉ－２）を表す。

本発明で用いられる光重合性成分（Ａ）は、前記（ｉ）及び（ｉｉ）の少なくとも１種であれば良く、以下の（１）～（５）の態様が包含される。

（１）カチオン重合性基を有する化合物（ｉ－１）、及び、ラジカル重合性基を有する化合物（ｉ－２）

（２）カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物（ｉｉ）

（３）カチオン重合性基を有する化合物（ｉ－１）、及び、カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物（ｉｉ）

（４）ラジカル重合性基を有する化合物（ｉ－２）、及び、カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物（ｉｉ）

（５）カチオン重合性基を有する化合物（ｉ－１）、ラジカル重合性基を有する化合物（ｉ－２）、及び、カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物（ｉｉ）

中でも、上記（１）、（４）、又は（５）が好適に用いられる。

【００６３】

<カチオン重合性基を有する化合物（ｉ－１）>

カチオン重合性基を有する化合物（ｉ－１）は、１分子中にカチオン重合性基を１個以上有するが、ラジカル重合性基を有しない化合物である。カチオン重合性基としては、カチオン重合反応を生じ得る官能基であればよく、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る。なお、カチオン重合性基を有する化合物（ｉ－１）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。カチオン重合性基としては、中でも、逆カールの程度及び反応性の高さの点から、エポキシ基及びオキセタニル基の少なくとも１種であることが好ましい。逆カールの点でからはエポキシ基が特に好ましい。

【００６４】

エポキシ基を有する化合物としては、硬化速度、硬化物の耐熱性の観点で、１分子中に

1 個以上の脂環構造（脂肪族環構造）と 1 個以上のエポキシ基とを有するエポキシ化合物（「脂環式エポキシ化合物」と称する）が好ましい。上記脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、例えば、（i - 1 - a）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）を有する化合物、（i - 1 - b）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物などが挙げられる。

【0065】

上述の（i - 1 - a）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）を有する化合物としては、公知のものの中から任意に選択して使用することができる。中でも、上記脂環エポキシ基としては、シクロヘキサン環を構成する隣接する 2 つの炭素原子と酸素原子とで構成される基（シクロヘキセンオキシド基）が好ましい。

10

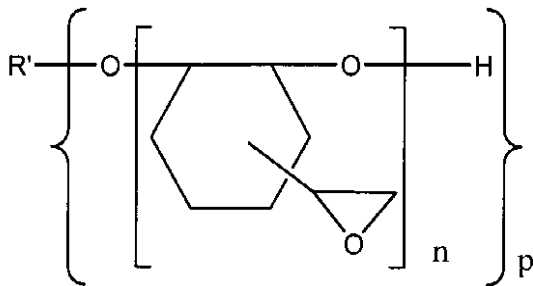
【0066】

上述の（i - 1 - b）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、下記一般式（I）で表される化合物が挙げられる。

【0067】

【化 1 3】

一般式（I）



20

（一般式（I）中、R' は p 価のアルコールから p 個の - OH を除した基（残基）であり、p、n はそれぞれ自然数を表す。）

【0068】

30

前記 p 価のアルコール [R' - (OH) p] としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン（2, 2 - ビス（ヒドロキシメチル） - 1 - ブタノール）、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等の多価アルコールなどが挙げられる。当該多価アルコールの炭素数は、4 ~ 15 であることが好ましく、更に 4 ~ 10 であることが好ましい。

40

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 { } 内の基における n は同一でもよいし異なってもよい。

【0069】

上記化合物としては、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などが挙げられる。

本発明に用いられる上記一般式（I）で表されるエポキシ樹脂の市販品としては、ダイセル化学工業株式会社製、EHP E 3150（n の和が平均 15）を好適なものとして挙

50

げられる。

【0070】

本発明においては、1分子中にカチオン重合性基を4個以上有する化合物が含まれることが好ましい。

カール抑制効果、硬度、密着性、及び、高温高湿度環境下での白化抑制の点から、1分子中にカチオン重合性基を4個以上有する化合物は、カチオン重合性基を有する化合物(i-1)及びカチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)の合計量に対して、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることが、好ましい。

また、カール抑制効果、硬度、密着性、及び、高温高湿度環境下での白化抑制の点から、1分子中にカチオン重合性基を4個以上有する化合物は、カチオン重合性基を有する化合物(i-1)中に、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、95質量%以上であることがより更に好ましく、100質量%であることが、特に好ましい。

【0071】

1分子中にカチオン重合性基を4個以上有する化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-614B、デナコールEX-622：ナガセケムテック製)、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-411：ナガセケムテック製)等の1分子中に4個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；1分子中に4個以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコールに一種又は二種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール類のポリグリシジルエーテル類；1分子中に4個以上の水酸基を有するフェノール類にアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのポリグリシジルエーテル類；

ブタンテトラカルボン酸テトラ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)修飾ε-カプロラクトン(エポリードGT-401：ダイセル製)、エタンテトラカルボン酸テトラ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)等の、1分子中に4個以上のカルボキシ基を有する脂肪族多価カルボン酸誘導体であって、一種又は二種以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物；

3-エチル-3-オキセタンメタノールとシランテトラオール重縮合物の縮合反応生成物(アロンオキセタンOXT-191(シランテトラオール重縮合物の平均縮合度5)：東亜合成工業製)、及び下記化学式(A)等の、シラントリオール若しくはシランテトラオール又はこれらの重縮合物誘導体であって、一種又は二種以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物；

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)シクロヘキサニル付加物(EHPE3150：ダイセル製、1分子中のエポキシ基数 平均15)等の前記一般式(I)で表される化合物のうち、nの和が4以上の化合物；及び、繰り返し単位中にカチオン性重合性基を含むポリマー；等を挙げることができる。

【0072】

10

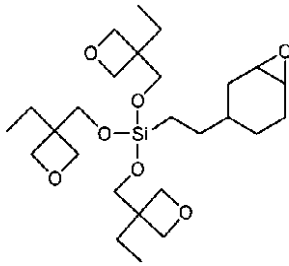
20

30

40

【化 1 4】

化学式 (A)



10

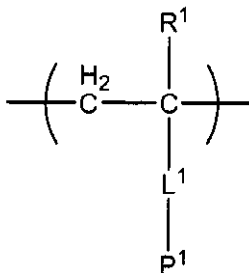
【0073】

前記繰り返し単位中にカチオン性重合性基を含むポリマーとしては、例えば、下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含むポリマーが挙げられる。

【0074】

【化 1 5】

一般式 (I I)



20

(式中 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 P^1 はカチオン重合性基を含む一価の基であり、 L^1 は単結合又は二価の連結基である。)

【0075】

L^1 は単結合又は二価の連結基であり、好ましくは単結合、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ である。 P^1 は、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等のカチオン重合性基を含む一価の基である。

30

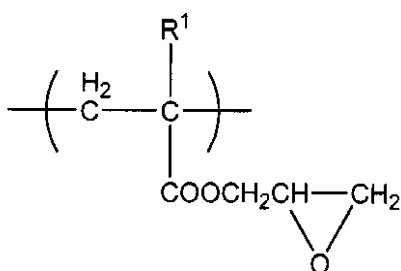
【0076】

本発明の一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含むポリマーは、対応するモノマーを重合させて合成することが簡便で好ましい。この場合の重合反応としてはラジカル重合が最も簡便で好ましい。以下に一般式 (I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記一般式 (I I - 1) ~ (I I - 6) における R^1 は一般式 (I I) と同じである。

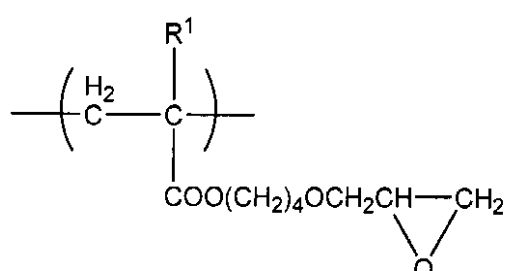
【0077】

【化 1 6】

一般式 (I I - 1)



一般式 (I I - 2)



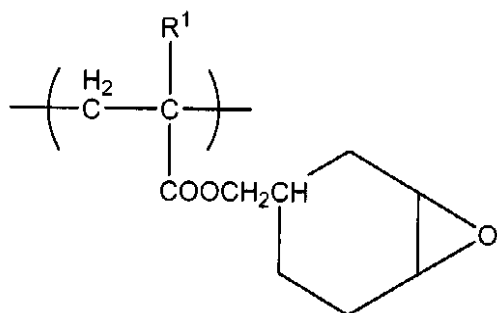
40

【0078】

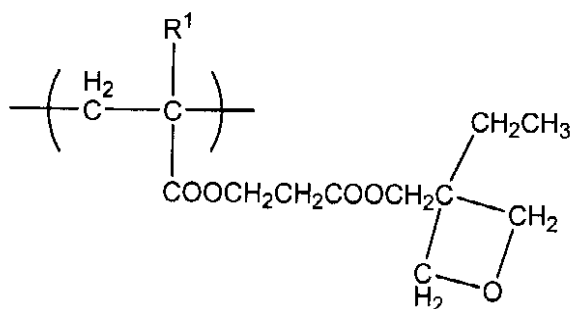
50

【化 17】

一般式 (I I - 3)



一般式 (I I - 4)

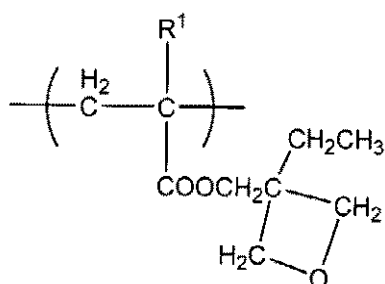


10

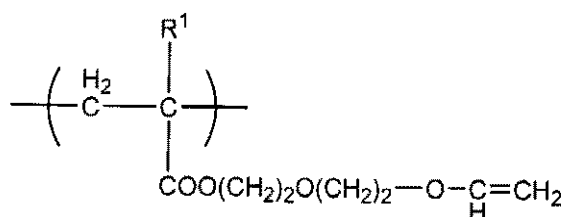
【0079】

【化 18】

一般式 (I I - 5)



一般式 (I I - 6)



20

【0080】

本発明の一般式 (I I) で表される繰り返し単位のうち、より好ましい例としては、エポキシ基を有する (メタ) アクリレートから誘導される繰り返し単位であり、その中でもグリシジル (メタ) アクリレート又は 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートから誘導される構成単位であることが特に好ましい。また、本発明の一般式 (I) で表される繰り返し単位を含むポリマーは、複数種の一般式 (I I) で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、その中でも特にグリシジル (メタ) アクリレート、又は 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートから誘導される構成単位で構成されたコポリマーとすることでより効果的に硬化収縮を低減できる。

30

【0081】

本発明の一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含むポリマーは一般式 (I I) 以外の繰り返し単位を含んだコポリマーであってもよい。例えば、ポリマーの Tg や親疎水性を制御したい場合や、ポリマー中のカチオン重合性基の含有量をコントロールする目的で一般式 (I I) 以外の繰り返し単位を含んだコポリマーとすることができる。一般式 (I I) 以外の繰り返し単位の導入方法は、対応するモノマーを共重合させて導入する手法が好ましい。

40

【0082】

一般式 (I I) 以外の繰り返し単位を、対応するビニルモノマーを共重合することによって導入する場合、好ましく用いられるモノマーとしては、(メタ) アクリル酸類から誘導されるエステル類もしくはアミド類 (例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル (メタ) アクリレート等、N - i - プロピルアクリルアミド等)、(メタ) アクリル酸類 ((メタ) アクリル酸、イタコン酸など)、ビニルエステル類 (例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類 (マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル等)、マレイミド類 (N - シ

50

クロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミドなど)、マレイン酸、フマル酸、p - スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物類(例えばスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン等が挙げられる。これらのビニルモノマーは2種類以上組み合わせて使用してもよい。一般式(I)以外の繰り返し単位を誘導するモノマーとしては、中でも、(メタ)アクリル酸から誘導されるエステル類、およびアミド類、マレイミド類、および芳香族ビニル化合物が特に好ましく用いられる。

【0083】

一般式(I)以外の繰り返し単位としてカチオン重合性基以外の反応性基を有する繰り返し単位も導入することができる。特に、保護層の硬度を高めたい場合や、密着性を改良したい場合、カチオン重合性基以外の反応性基を含むコポリマーとする手法は好適である。カチオン重合性基以外の反応性基を有する繰り返し単位の導入方法是对应するモノマーを共重合する手法が簡便で好ましい。

【0084】

以下にカチオン重合性基以外の反応性基を有するモノマーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ヒドロキシル基含有ビニルモノマー(例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等)、イソシアネート基含有ビニルモノマー(例えば、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート等)、N - メチロール基含有ビニルモノマー(例えば、N - メチロール(メタ)アクリルアミド等)、カルボキシル基含有ビニルモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル等)、アルキルハライド含有ビニルモノマー(例えばクロロメチルスチレン、2 - ヒドロキシ - 3 - クロロプロピルメタクリレート等)、酸無水物含有ビニルモノマー(例えばマレイン酸無水物等)、ホルミル基含有ビニルモノマー(例えばアクロレイン、メタクロレイン等)、活性メチレン含有ビニルモノマー(例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート等)、酸クロライド含有モノマー(例えば(メタ)アクリル酸クロライド等)、アミノ基含有モノマー(例えばアリルアミン)、アルコキシシリル基含有モノマー(例えば(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等)などが挙げられる。

【0085】

本発明の一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマー中、一般式(II)で表される繰り返し単位が含まれる割合は、30質量%以上100質量%以下、好ましくは50質量%以上100質量%以下、特に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。一般式(II)以外の繰り返し単位が、反応性基を有さない場合、その含量が多すぎると硬度が低下し、反応性基を有する場合、硬度は維持できることもあるが、硬化収縮が大きくなったり、脆性が悪化する場合がある。特にアルコキシシリル基含有モノマーと一般式(II)で表される繰り返し単位の共重合体を用いる場合などのように架橋反応時に脱水、脱アルコールなどの分子量低下を伴う場合、硬化収縮が大きくなりやすい。このような分子量低下を伴って架橋反応が進行する反応性基を有する繰り返し単位を本発明の一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマーに導入する場合の一般式(II)で表される繰り返し単位が含まれる好ましい割合は、70質量%以上99質量%以下、より好ましくは80質量%以上99質量%以下、特に好ましくは90質量%以上99質量%以下である。

【0086】

本発明の一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマーとしては、中でも、ポリグリシジルメタクリレート、ポリ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート)が好ましく用いられる。

【0087】

一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマーの好ましい分子量範囲は重量平

10

20

30

40

50

均分子量で1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0088】

本発明に用いられるカチオン重合性基を有する化合物(i-1)としては、カール抑制効果、硬度、密着性、及び、高温高湿度環境下での白化抑制の点から、カチオン重合性基の官能基当量は、特に限定されないが、350以下が好ましく、より好ましくは300以下、さらに好ましくは250以下である。上記官能基当量が350を超えると、保護層の硬度が低下したり、カールが著しくなる場合があるからである。

本発明に用いられるカチオン重合性基を有する化合物(i-1)としては、カール抑制効果、硬度、密着性、及び、高温高湿度環境下での白化抑制の点から、中でも、カチオン重合性化合物が1分子内に10個以上のカチオン重合性基を有し、カチオン重合性基の官能基当量が250以下である化合物を少なくとも含むことが、好ましい。

なお、カチオン重合性基を有する化合物(i-1)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] = [カチオン重合性基を有する化合物(i-1)の分子量] / [カチオン重合性基を有する化合物(i-1)が有するカチオン重合性基の数]

【0089】

<ラジカル重合性基を有する化合物(i-2)>

ラジカル重合性基を有する化合物(i-2)は、1分子中にラジカル重合性基を1個以上有するが、カチオン重合性基を有しない化合物である。ラジカル重合性基としては、ラジカル重合反応を生じ得る官能基であればよく、特に限定されないが、例えば、炭素-炭素不飽和二重結合を含む基などが挙げられ、具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。なお、ラジカル重合性基を有する化合物(i-2)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。

【0090】

ラジカル重合性基を有する化合物(i-2)が1分子中に有するラジカル重合性基の数は、2個以上であることが好ましく、更に3個以上であることが好ましい。その中でも(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、分子内に2~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートと称される分子内に数個の(メタ)アクリロイル基を有する分子量が数百から数千のオリゴマーを好ましく使用できる。

【0091】

ラジカル重合性基を有する化合物(i-2)としては、具体的には、例えば、ジビニルベンゼンなどのビニル化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエポキシジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート(例えば、エトキシ化(エチレンオキサイド変性)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートなど)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類、ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。

【0092】

10

20

30

40

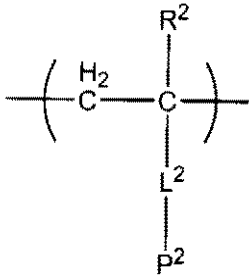
50

また、繰り返し単位中にラジカル性重合性基を含むポリマーを用いても良く、このようなポリマーとしては、例えば、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含むポリマーが挙げられる。

【0093】

【化19】

一般式（ⅠⅠⅠ）



10

（式中 R^2 は水素原子又はメチル基を表し、 P^2 はラジカル重合性基を含む一価の基であり、 L^2 は単結合又は二価の連結基である。）

【0094】

L^2 は単結合又は二価の連結基であるが、具体的には、前記 L^1 と同様のものを挙げることができる。

また、 P^2 は、ビニル基、（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基を含む一価の基である。以下に一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位の L^2 と P^2 の組み合わせの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。その他の繰り返し単位としては、特開2003-147017号公報の段落0034～0038に記載の繰り返し単位を挙げることができ、このような繰り返し単位を含むポリマーの調製は、特開2003-147017号公報の段落0039～0050等を参照して調製することができる。

20

【0095】

L^2 と P^2 の組み合わせとしては、

- $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （Ph = フェニレン基）
- $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

30

【0096】

本発明の一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含むポリマー中、硬度を高くする点から、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位が含まれる好ましい割合は、30質量%以上100質量%以下、より好ましくは50質量%以上100質量%以下、特に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。

40

【0097】

本発明の一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は重量平均分子量で1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0098】

本発明に用いられるラジカル重合性基を有する化合物（i-2）としては、カール抑制効果、硬度、密着性、及び、高温高湿度環境下での白化抑制の点から、ラジカル重合性基の官能基当量は、特に限定されないが、300以下が好ましく、より好ましくは275以下、さらに好ましくは250以下である。上記官能基当量が300を超えると、保護層の

50

硬度が低下する場合があるからである。

本発明に用いられるラジカル重合性基を有する化合物 (i-2) としては、カール抑制効果、硬度、密着性、及び、高温高湿度環境下での白化抑制の点から、中でもラジカル重合性化合物が 1 分子内に 3 個以上のラジカル重合性基を有し、ラジカル重合性基の官能基当量が 90 ~ 120 である化合物を少なくとも含むことが、好ましい。

なお、ラジカル重合性基を有する化合物 (i-2) のラジカル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。

[ラジカル重合性基の官能基当量] = [ラジカル重合性基を有する化合物 (i-2) の分子量] / [ラジカル重合性基を有する化合物 (i-2) が有するラジカル重合性基の数]
【0099】

また、光硬化性樹脂組成物にて、薄膜基材で低カール性と硬度の両立が要求される場合、ラジカル重合性基を有する化合物 (i-2) が 1 分子中に水酸基を 1 個以上と (メタ) アクリロイル基を 3 個以上有し、分子量 / (メタ) アクリロイル基数が 120 以下である化合物を少なくとも含むことが好ましい。水酸基はカチオン重合性基の反応を促進させたり、カチオン重合性基と反応して収縮率が低下するため、カールが低減し、且つ、(メタ) アクリロイル基の密度が高いためにラジカル重合により高い架橋密度の膜となるため硬度が維持される。当該化合物の例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートが挙げられる。

【0100】

<カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物 (ii)>

カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物 (ii) は、1 分子中にカチオン重合性基を 1 個以上とラジカル重合性基を 1 個以上とを有する化合物である。カチオン重合性基、及びラジカル重合性基としては、前記化合物 (i) で例示した官能基と同様のものを用いることができる。なお、カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物 (ii) が 2 個以上のカチオン重合性基や 2 個以上のラジカル重合性基を有する場合、これらのカチオン重合性基や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。

【0101】

カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物 (ii) としては、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位と前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含むポリマーが、硬化膜の硬度と耐久性の点から好適に用いられる。当該ポリマーにおいて、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位と前記一般式 (III) で表される繰り返し単位との質量比は、保護層の硬度を向上しつつ硬化後の保護層のカール抑制効果が高くなる点から、50 : 50 ~ 5 : 95 であることが好ましく、更に 20 : 80 ~ 10 : 90 であることが好ましい。

【0102】

前記一般式 (I) で表される繰り返し単位と前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含むポリマーは、例えば、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する共重合体を合成し、当該前記一般式 (I) で表される繰り返し単位に含まれるカチオン重合性基と反応可能な官能基 (例えば水酸基やカルボキシ基) と、ラジカル重合性基を有する化合物とを有する化合物をカチオン重合性基に反応させることにより、調製することが可能である。例えば、ポリ (グリシジルメタクリレート) のエポキシ基の一部に、メタクリル酸を反応させることにより、エポキシ基を有する繰り返し単位とメタクリロイル基を有する繰り返し単位とを含む共重合体を得ることができる。

【0103】

或いは、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する重合体でなくても、分子中に多数エポキシ基を有する多官能エポキシ化合物のエポキシ基の一部に、例えば (メタ) アクリル酸等のカルボキシ基とラジカル重合性基を有する化合物を反応させることにより、カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物を有する化合物を調製することができる。このように、エポキシ基の一部に、例えば (メタ) アクリル酸等のカルボキシ

10

20

30

40

50

基とラジカル重合性基を有する化合物を反応させると、反応後に水酸基が生じる。すなわち、1分子中に水酸基とラジカル重合性基と、更にカチオン重合性基を有する化合物が得られるため、カチオン重合性基の反応を促進でき、本発明において好適に用いられる。

【0104】

上記のような前記一般式(I)で表される繰り返し単位と前記一般式(III)で表される繰り返し単位を含むポリマーや、1分子中に2個以上のラジカル重合性基と2個以上のカチオン重合性基を有する化合物は、光重合性成分(A)としてカチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)のみを用いる態様であっても好適に用いられる。

【0105】

一方、光重合性成分(A)として前記化合物(i)と共に用いられるカチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)としては、1分子中に1個のラジカル重合性基と1個又は2個のカチオン重合性基を有する化合物も好適に用いられる。

このような1分子中に1個のラジカル重合性基と1個又は2個のカチオン重合性基を有する化合物としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル等が挙げられる。

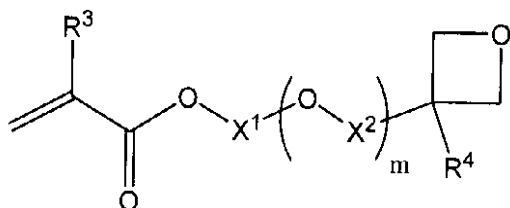
中でも、カチオン重合性基としてオキセタニル基を有し、且つ、ラジカル重合性基としてエチレン性不飽和結合を含む基を有する化合物が、保護層の硬度を向上しつつ硬化後の保護層のカール抑制効果が高くなり、且つ、耐光試験後の密着性が向上効果が高い点から好ましい。

カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)としては、例えば、下記一般式(IV-1)、(IV-2)及び(IV-3)で表される化合物が挙げられる。

【0106】

【化20】

一般式(IV-1)

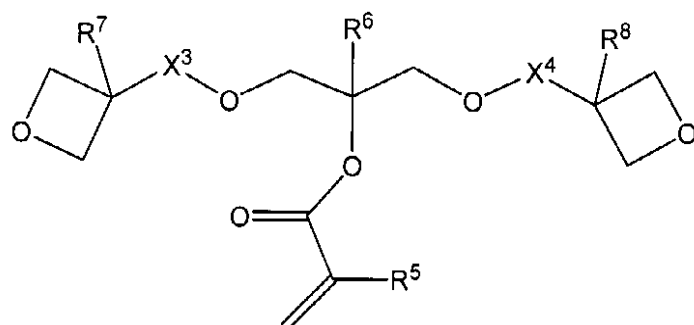


(一般式(IV-1)において、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。 X^1 は炭素数1~20のアルキレン基を表し、 X^2 は炭素数1~5のアルキレン基又はフェニレン基を表す。 m は0~6の整数である。)

【0107】

【化21】

一般式(IV-2)

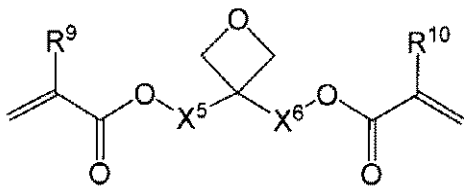


(一般式(IV-2)において、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基を表す。)

【 0 1 0 8 】

【 化 2 2 】

一般式 (I V - 3)



(一般式 (I V - 3) において、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 X^5 及び X^6 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を表す。) 10

【 0 1 0 9 】

一般式 (I V - 1) 又は (I V - 2) において、 R^4 、 R^7 及び R^8 における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル等の直鎖状アルキル基；イソプロピル、イソブチル、*t*-ブチル等の分岐鎖状アルキル基などの直鎖状又は分岐鎖状炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が挙げられる。本発明における R^4 、 R^7 及び R^8 としては、中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。

【 0 1 1 0 】

一般式 (I V - 1) において、 X^1 は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表すが、当該アルキレン基は直鎖状であっても分岐鎖状であっても良い。保護層の硬度を向上しつつ硬化後の保護層のカール抑制効果が高くなる点から、直鎖状のアルキレン基であることが好ましく、中でも炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキレン基であることが好ましい。 20

【 0 1 1 1 】

一般式 (I V - 1) において、 X^2 は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基又はフェニレン基を表すが、当該アルキレン基は直鎖状であっても分岐鎖状であっても良い。 m は 0 ~ 6 の整数であり、 m が 2 以上の場合に、2 つ以上の X^2 はそれぞれ同一であっても異なっても良い。

保護層の硬度を向上しつつ硬化後の保護層のカール抑制効果が高くなる点から、 X^2 は、少なくとも 1 つが直鎖状のアルキレン基であることが好ましく、中でも炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキレン基であることが好ましい。 30

また、 m は、硬化膜の硬度の点から、3 以下であることが好ましく、更に 1 以下であることが好ましい。

【 0 1 1 2 】

一般式 (I V - 2) において、 X^3 及び X^4 、並びに、一般式 (I V - 3) における X^5 及び X^6 は、はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を表すが、当該アルキレン基は直鎖状であっても分岐鎖状であっても良い。保護層の硬度を向上しつつ硬化後の保護層のカール抑制効果が高くなる点から、直鎖状のアルキレン基であることが好ましく、中でも炭素数 1 ~ 2 の直鎖状アルキレン基であることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

一般式 (I V - 1)、(I V - 2) 又は (I V - 3) で表される化合物としては、中でも、保護層の硬度を向上しつつ硬化後の保護層のカール抑制効果が高くなる点から、(3 - エチルオキセタン - 3 - イル) メチル (メタ) アクリレートを用いることが好ましい。 40

一般式 (I V - 1)、(I V - 2) 又は (I V - 3) で表される化合物は、市販品入手しても良いし、特開 2011 - 168561 号公報、特開 2013 - 14076 号公報の記載を参考に調製することが可能である。一般式 (I V - 1)、(I V - 2) 又は (I V - 3) で表される化合物の市販品としては、例えば、OXE - 10、OXE - 30 (大阪有機化学工業株式会社製) 等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

本発明に用いられる光重合性成分 (A) においては、(A) 成分全量中に、少なくともラジカル重合性基を有する化合物が 50 質量 % 以上含まれることが好ましい。中でも、硬 50

度を向上する点から、少なくともラジカル重合性基を有する化合物が、(A)成分全量中に70質量%以上含まれることが好ましく、更に80質量%以上含まれることが好ましい。一方、カール抑制の点からは、少なくともラジカル重合性基を有する化合物が、(A)成分全量中に95質量%以下含まれることが好ましく、更に(A)成分全量中に90質量%以下含まれることが好ましい。

【0115】

中でも、薄膜の基材に薄膜の硬化膜を形成する場合の当該硬化膜の硬度を向上する点から、ラジカル重合性基を有するがカチオン重合性基を有しない化合物(i-2)が、(A)成分全量中に50質量%以上含まれることが好ましく、更に70質量%以上含まれることが好ましく、より更に80質量%以上含まれることが好ましく、特に85質量%以上含まれることが好ましい。一方、カール抑制の点からは、ラジカル重合性基を有するがカチオン重合性基を有しない化合物(i-2)が、(A)成分全量中に97質量%以下含まれることが好ましく、更に95質量%以下含まれることが好ましく、より更に(A)成分全量中に90質量%以下含まれることが好ましい。

10

【0116】

また、本発明に用いられる光重合性成分(A)において、前記化合物(i)と共に用いられるカチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)は、薄膜の硬化膜の硬度を向上しつつ硬化後の積層体のカール抑制効果が高くなり且つ耐光試験後の密着性が向上する点から、(A)成分全量中に1質量%以上含まれることが好ましく、更に2質量%以上含まれることが好ましい。

20

【0117】

また、本発明に用いられる光重合性成分(A)においては、薄膜の硬化膜の硬度を向上しつつ硬化後の積層体のカール抑制効果が高くなる点から、カチオン重合性基を有するがラジカル重合性基を有しない化合物(i-1)とカチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)の合計量が、(A)成分全量中に40質量%以下であることが好ましく、更に30質量%以下であることが好ましく、より更に25質量%以下であることが好ましい。

中でも、薄膜の硬化膜の硬度を向上しつつ硬化後の積層体のカール抑制効果が高くなり且つ耐光試験後の密着性が向上する点から、カチオン重合性基を有するがラジカル重合性基を有しない化合物(i-1)に対する、カチオン重合性基及びラジカル重合性基を有する化合物(ii)の質量比((ii)/(i-1))が0.05以上であることが好ましく、更に0.1以上であることが好ましい。当該質量比が小さすぎると耐光試験後の密着性が不足する場合がある。

30

【0118】

本発明で用いられる(A)成分は、上述のように1種又は2種以上混合して用いることができる。本発明で用いられる(A)成分の含有量は、その他成分との兼ね合いから適宜選択されれば良く、特に限定されない。本発明で用いられる(A)成分は、光硬化性樹脂組成物の固形分中に30~98.9質量%含まれることが好ましく、更に、50~98.5質量%含まれることが好ましい。なおここでの固形分とは、溶剤を除く全ての成分をいい、液状のモノマーも含まれる。また、本発明で用いられる(A)成分は、(A)、(B)、及び(C)成分の合計量に対して80~98.9質量%含まれることが好ましく、更に、90~98.5質量%含まれることが好ましい。

40

【0119】

<(C)ラジカル重合開始剤>

本発明において用いられるラジカル重合開始剤は、 α -ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤、及びベンジルケタール系ラジカル重合開始剤よりなる群から選択される少なくとも1種のラジカル重合開始剤である。

本発明においては、前記特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤(B)に、このような特定のラジカル重合開始剤を組み合わせることにより、前記特定のラジカル重合開

50

始剤の光反応によって生成した電子供与性が高いラジカルによって、前記特定のチアントレン環構造を有する光酸発生剤（Ｂ）が還元的に分解されやすくなり、より酸を発生させやすくなり、前述のような本願発明の効果を得ることができると推定される。

【０１２０】

α - ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤の具体例としては、１ - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、２ - ヒドロキシ - 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、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、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]、２ - ヒドロキシ - ２ - メチル - １ - フェニル - プロパン - １ - オン、２ - ヒドロキシ - １ - (４ - (４ - (２ - ヒドロキシ - ３ , ５ , 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 - オンなどが挙げられる。

10

【０１２１】

アシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤の具体例としては、２ , ４ , ６ - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド、ビス (２ , ４ , ６ - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

また、ベンジルケタール系ラジカル重合開始剤の具体例としては、２ , ２ - ジメトキシ - １ , ２ - ジフェニルエタン - １ - オンなどが挙げられる。

(Ｃ) ラジカル重合開始剤としては、単独で、又は２種以上を組み合わせで使用することができる。

20

【０１２２】

本発明で用いられるラジカル重合開始剤としては、中でも酸発生の際の増感作用が高くなり、特にカチオン重合を進行させやすく、さらにラジカル重合開始能も高く、光硬化性に優れるようになる点から、中でも、α - ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤の少なくとも１種を用いることが好ましい。

中でも、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）に、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 - オンを少なくとも含むことが、特にカチオン重合を進行させ、酸素の存在によるラジカル重合の阻害が少なく、光硬化性に優れることから、高温高湿環境下での硬化膜の耐久性が高くなる点から好ましい。前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）に、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 - オンを少なくとも含むと、前記光酸発生剤（Ｂ）を比較的多く用いた場合で空気中で光照射して光硬化性反応を行う場合など、高温高湿環境下での硬化膜において白化現象が起こり易い状況においても、当該白化現象を抑制することができる。

30

【０１２３】

本発明で用いられる（Ｃ）成分は、１種又は２種以上混合して用いることができる。本発明で用いられる（Ｃ）成分は、光硬化性樹脂組成物の固形分中に１～５質量％含まれることが好ましく、更に、１～３質量％含まれることが好ましい。（Ｃ）成分の含有量が下限値よりも少ないと、ラジカル重合性化合物の硬化反応の進行が不十分となって、硬度が低下する恐れがある。一方、（Ｃ）成分の含有量が上限値よりも多いと、ラジカル重合反応のみが優先して進行し、カールが顕著となる場合がある。

40

【０１２４】

< その他の成分 >

本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて他の成分を含有してもよい。例えば、帯電防止剤や防眩剤、防汚剤を含んでなるものが、更に帯電防止性や防眩性、防汚性を付与できる点から好ましい。更に、硬度を上昇させる点から、シリカ微粒子、樹脂微粒子、反応性又は非反応性レベリング剤、各種増感剤等を混合しても良い。これらの添加剤は、公知の材料を適宜選択して用いることができる。

50

【 0 1 2 5 】

本発明の光硬化性樹脂組成物には、更に溶剤を含んでいても良い。溶剤としては、上記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）を溶解する溶剤を適宜選択して用いればよい。例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系の溶剤が挙げられる。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、及び必要に応じて溶剤を、必要に応じて例えば真空下で気泡を排除しつつ、攪拌、混合することにより調製される。攪拌、混合する際の温度は、例えば１０～６０程度である。攪拌、混合には、公知の装置、例えば、自転公転型ミキサー、１軸又は多軸エクストルuder、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディソルバー等を使用できる。

【 0 1 2 6 】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、用いられる用途により、適宜粘度を調整することが好ましい。例えば、薄膜の保護層等の硬化膜として形成するためには、２５で測定した粘度が０．５～１０ｍＰａ・ｓであることが好ましく、更に１～５ｍＰａ・ｓであることが好ましい。ここでの粘度は、Ｂ型粘度計により測定することができる。

【 0 1 2 7 】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、薄膜の基材上に形成した、薄膜の硬化膜であっても一定の硬度を有し、積層体のカールが抑制される。更に、通常薄膜基材へのコーティングにおいてはラジカル重合反応時の発熱により基材にシワがよって硬化する現象が起きやすいが、本発明の光硬化性樹脂組成物は、カチオン重合が促進され、ラジカル重合の反応が適度な速度となることにより、シワの発生が抑制された硬化膜を得ることができる。更に、本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化膜は、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することが抑制される。そのため、中でも、２０μｍ以下の膜厚の保護層形成に適しており、更に１０μｍ以下の膜厚の保護層であっても好適に用いることができる。

【 0 1 2 8 】

〔光学フィルム〕

本発明に係る光学フィルムは、光透過性基材の一面側に、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層が配置された、光学フィルムである。

図１は、本発明に係る光学フィルムの層構成の一例を模式的に示した断面図である。尚、図１に示す断面図において、説明の容易化のために、厚み方向（図の上下方向）の縮尺を幅方向（図の左右方向）の縮尺よりも大幅に拡大誇張して図示してある。

光学フィルム１は、光透過性基材１０の一面側に、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層２０が設けられている。前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層２０は、保護層の他、帯電防止層、防眩層、防汚層等各種機能層として機能する。

【 0 1 2 9 】

本発明に係る光学フィルムは、光透過性基材の一面側に、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層が配置されていることから、膜厚が薄い光透過性基材に、薄膜の前記硬化物を含む層が形成されていても、一定の硬度を有し、カールが抑制され、シワの発生が抑制された硬化膜が得られ、且つ、高温高湿度環境下で硬化膜表面に析出物が析出して白化することがないことから、薄膜の光学フィルムが得られ、ディスプレイの薄膜化に適している。

以下、本発明の光学フィルムを構成する各層について順に説明する。

【 0 1 3 0 】

< 光透過性基材 >

光透過性基材は、光を透過するものであれば、透明、半透明、無色または有色を問わないが、可視光域３８０～７８０ｎｍにおける平均光透過率が５０％以上、好ましくは７０％以上、より好ましくは８５％以上である場合が好ましい。なお、光透過率の測定は、紫外可視分光光度計（例えば、（株）島津製作所製 ＵＶ－３１００ＰＣ）を用い、室温、大気中で測定した値を用いる。

【 0 1 3 1 】

また、本発明においては、光透過性樹脂基材上に形成しても密着性が良好で、且つ、保護層のカールが抑制されることから、光透過性樹脂基材が好適に用いられる。

本発明においては、光学フィルムが用いられる態様によって、光透過性樹脂基材を選択することが好ましい。例えば、目的とする光学フィルムに光学的等方性が要求される場合は、光透過性樹脂基材として、トリアセテートセルロース（ＴＡＣ）、ジアセチルセルロース、アセテートプロピオネートセルロース、アセテートブチレートセルロース等のようなセルロースエステル、ポリノルボルネン系透明樹脂の製品名アートン（ＪＳＲ製）やゼオノア（日本ゼオン製）等のような環状ポリオレフィン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂による易接着処理がされたＰＥＴ等が用いられることが好ましい。上記の中でも、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエステルフィルム、及びアクリルフィルムから選ばれる基材フィルムが好ましい。機械的強度や寸法安定性の観点からは、延伸加工、特に一軸又は二軸延伸加工されたポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）が好ましく、ＴＡＣ、アクリルは光透過性及び光学的等方性の観点で好適である。

【０１３２】

また、本発明においては、光透過性基材に表面処理（例、蝕処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（ＵＶ）処理、火炎処理）を実施してもよく、プライマー層（接着剤層）を形成してもよい。

【０１３３】

光透過性基材の厚さは、通常、 $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 程度である。本発明においては、特にカール防止性に優れるようにしたため、光透過性樹脂基材の厚さが薄くてもカール防止性を達成可能になり、 $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満程度の厚さであっても好適に用いることが可能である。

【０１３４】

< 前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層 >

光学フィルムにおいて、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層は、通常、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物からなる層として形成される。

前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物には、前記光重合性成分（Ａ）の重合物が含まれる。

【０１３５】

前記光透過性基材上に、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する。

塗布方法は、光透過性基材表面に前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物を均一に塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、パーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法を用いることができる。

本発明の硬化物は、上記光硬化性樹脂組成物の塗膜に紫外線を照射することにより製造することができる。上記光硬化性樹脂組成物に光を照射すると硬化反応（ラジカル重合反応及びカチオン重合反応）が促進され、硬化物が形成される。

【０１３６】

光照射には、例えば、波長が $250 \sim 400\text{nm}$ 程度の光を使用し、照射量は、例えば $0.1 \sim 100\text{J}/\text{cm}^2$ 程度である。また、光照射後、必要に応じて、例えば $50 \sim 200$ 程度（好ましくは $100 \sim 200$ ）の温度で $0.5 \sim 5$ 時間程度加熱処理を施してもよい（ポストバーク処理）。ポストバーク処理を行うことにより、重合反応が更に進行し、更に硬度が向上した硬化物を形成することができる。

【０１３７】

上記硬化反応は常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行ってもよい。また、硬化反応の反応雰囲気としては硬化反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの何れであってもよい。

【0138】

本発明に係る前記硬化物を含む層は、薄膜であっても一定の硬度を有し、密着性が良好で、且つ、積層体のカールが抑制されるものであり、中でも、 $20\mu\text{m}$ 以下の膜厚に適しており、更に $10\mu\text{m}$ 以下の膜厚の層としても好適に用いることができる。当該層の膜厚は硬度の点から $3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0139】

前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層においては、付与する機能に応じて、各種添加物を更に添加しても良い。具体的には例えば、帯電防止層の場合には、帯電防止剤、防眩層の場合には防眩剤、防汚層の場合には防汚剤等が挙げられる。

【0140】

本発明に係る光学フィルムは、更に、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層とは異なる帯電防止層、防眩層、防汚層、及び反射防止層よりなる群から選択される少なくとも1種の層が配置されていても良い。これらの層は、本発明の効果が損なわれない限り、従来公知の構成を適宜採用することができる。

中でも、ディスプレイ表面における反射を低減する観点からは、光学フィルムはさらに反射防止層を有することが好ましい。この場合、当該光学フィルムは、光透過性基材、本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物からなる保護層、及び反射防止層をこの順に有する構成であり、最表面に反射防止層を有する構成が好ましい。

【0141】

反射防止層は、保護層よりも低屈折率の層からなる単層構造でもよい。また、保護層側から順に、高屈折率層と低屈折率層を有し、最表層が低屈折率層であり、かつ各層の厚み d が、 $d = m\lambda / 4n$ を満たす多層構造でもよい。ここで、 m は正の奇数を表し、 n は低屈折率層の屈折率を表し、 λ は波長を表す。 m は好ましくは1である。 λ は好ましくは $450\sim 700\text{nm}$ であり、より好ましくは $500\sim 600\text{nm}$ である。

【0142】

低屈折率層及び高屈折率層は、例えば低屈折率微粒子や高屈折率微粒子を用いて、真空蒸着、スパッタリングなどの方法により形成することもできる。低屈折率微粒子としては、例えば SiO_2 （屈折率 $n = 1.45$ ）、 MgF_2 （屈折率 $n = 1.38$ ）、 LiF （屈折率 $n = 1.36$ ）、 NaF （屈折率 $n = 1.33$ ）、 CaF_2 （屈折率 $n = 1.44$ ）、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ （屈折率 $n = 1.4$ ）、 AlF_3 （屈折率 $n = 1.37$ ）、 Na_3AlF_6 （屈折率 $n = 1.33$ ）などの金属酸化物の微粒子、及び、前記中空粒子などが挙げられる。また高屈折率微粒子としては、 Al_2O_3 （屈折率 $n = 1.63$ ）、 La_2O_3 （屈折率 $n = 1.95$ ）、 ZrO_2 （屈折率 $n = 2.05$ ）、 Y_2O_3 （屈折率 $n = 1.87$ ）などの金属酸化物の微粒子が挙げられる。

また、例えば低屈折率層は、上記の低屈折率微粒子、フッ化ビニリデン共重合体やシリコン含有フッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素化合物、1分子中に反応性官能基を2つ以上有する、例えばペンタエリスリトール骨格を有するような含フッ素モノマーを好ましく含む硬化性樹脂組成物を用いて形成してもよい。

【実施例】

【0143】

以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。

なお、重量平均分子量はGPCにより標準ポリスチレン換算値として求めた。測定は、東ソー（株）製のHLC-8220GPCを用い、THFを溶離液として、測定カラムとして東ソー（株）製TSKgel SuperHZM-Mを用いて行った。

【0144】

（合成例1）

（3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートホモポリマーの合成）

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた4口フラスコに、3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート48部、メチルイソブチルケトン（MIB

10

20

30

40

50

K) 50部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.48部、ドデシルメルカプタン0.49部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら85℃に加熱して3時間反応を行った。得られたポリ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート)溶液の不揮発分は50%であり、当該ポリ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート)は重量平均分子量が15000であった。

【0145】

(合成例2)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた4つ口フラスコに、グリシジルメタクリレート48部、メチルエチルケトン70部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.48部、ドデシルメルカプタン0.49部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら75℃に加熱して5時間反応を行った。その後、反応系を50℃まで冷却した後、窒素導入管を空気導入管につけ替え、メタクリル酸9.7部、メトキノン0.1部及びトリフェニルフォスフィン0.2部を仕込み混合した後、空気をバブリングし、75℃に加熱して10時間反応を行った。冷却して不揮発分が35%となるようにメチルエチルケトンを加え、エポキシ基及びメタクリロイル基含有ポリマー溶液を調製した。当該エポキシ基及びメタクリロイル基含有ポリマーの重量平均分子量は、25000であり、エポキシ基/メタクリロイル基のモル比は、67/33であった。

10

【0146】

(実施例1)

(1) 光硬化性樹脂組成物の調製

20

下記に示す組成の光硬化性樹脂組成物を調製した。

<光硬化性樹脂組成物1>

- ・カチオン重合性化合物(多官能エポキシ、EHPE3150、ダイセル製): 10質量部
- ・ラジカル重合性化合物(多官能アクリレート(2)、商品名アロニックスM-403、東亜合成製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート/ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(水酸基含有)混合物、主成分はジペンタエリスリトールペンタアクリレート): 45質量部
- ・ラジカル重合性化合物(多官能アクリレート(3)、商品名KAYARAD PET-30、日本化薬(株)製、ペンタエリスリトールトリアクリレート(水酸基含有)/ペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物): 45質量部
- ・ラジカル重合開始剤(α -ヒドロキシアセトフェノン系(1)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、商品名イルガキュア184、BASF製): 4質量部
- ・光酸発生剤(前記一般式(1)で表される光酸発生剤(1)、下記化学式(B)で表される光酸発生剤、商品名Esacure1187、Lamberti製、有効成分75質量%プロピレンカーボネート溶液): 1.33質量部
- ・レベリング剤: メガファックF477: 0.1質量部
- ・溶剤: メチルエチルケトン: 75質量部
- ・溶剤: メチルイソブチルケトン: 75質量部

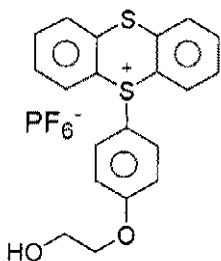
30

【0147】

40

【化23】

化学式(B)



50

【 0 1 4 8 】

(2) 光学フィルムの製造

光透過性基材として、 $25\mu\text{m}$ セルローストリアセレートフィルム（富士写真フィルム（株）製）を用い、当該基材上に、光硬化性樹脂組成物 1 を硬化後の膜厚が $6\mu\text{m}$ となるように塗布した。70 にて 60 秒乾燥し、窒素雰囲気下で、紫外線 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して光学フィルムを製造した。

【 0 1 4 9 】

(実施例 2 ~ 17、比較例 1 ~ 8)

(1) 光硬化性樹脂組成物の調製

下記表 1 に示す組成の実施例 2 ~ 17 の光硬化性樹脂組成物、及び比較例 1 ~ 8 の光硬化性樹脂組成物を調製した。

10

実施例 1 で用いられた化合物以外の表 1 中の略称は以下のとおりである。なお、表 1 中のカチオン重合性化合物、カチオン重合性 - ラジカル重合性化合物、光酸発生剤量は、有効成分量を記載している。

【 0 1 5 0 】

- ・カチオン重合性化合物（エポキシ基含有ポリマー（1）、マーブルーフ G - 0 1 1 0 0（グリシジルメタクリレートユニット含有ポリマー）、日油製）
- ・カチオン重合性化合物（エポキシ基含有ポリマー（2）、合成例 1 のポリ（3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート））
- ・カチオン重合性ラジカル重合性化合物（エポキシ基及びメタクリロイル基含有ポリマー、合成例 2 のポリマー）
- ・カチオン重合性ラジカル重合性化合物（オキセタニル基含有（メタ）アクリレート、（3 - エチルオキセタン - 3 - イル）メチルメタクリレート、大阪有機化学工業製）
- ・ラジカル重合性化合物（多官能アクリレート（1）、商品名アロニックス M - 4 0 5、東亜合成製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート / ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（水酸基含有）混合物、主成分はジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）
- ・光酸発生剤（前記一般式（1）で表される光酸発生剤（2）、下記化学式（C）で表される光酸発生剤、WO 2 0 0 5 - 1 1 6 0 3 8 号明細書、及び特表 2 0 0 5 - 1 4 6 0 0 1 号公報に記載の方法に従って合成した。）
- ・スルホニウム塩系光酸発生剤（1）（商品名 C P I - 1 0 0 P、サンアプロ製、有効成分 5 0 質量 % プロピレンカーボネート溶液）
- ・スルホニウム塩系光酸発生剤（2）（ビス（ジフェニルスルホニオ）スルフィド、ビス（ヘキサフルオロホスフェイト）と〔（フェニルチオ）フェニル〕ジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロホスフェイトの混合物、商品名 A T - 6 9 9 2、A C E T O 製、有効成分 4 2 質量 % プロピレンカーボネート溶液）
- ・ヨードニウム塩系光酸発生剤（ヨードニウム、（4 - メチルフェニル）〔4 - （2 - メチルプロピル）フェニル〕 - ヘキサフルオロフォスフェイト（1 - ）、）商品名 I r g 2 5 0、B A S F 製、有効成分 7 5 質量 % プロピレンカーボネート溶液）
- ・ラジカル重合開始剤（ α - ヒドロキシアセトフェノン系（2）、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、商品名イルガキュア 1 2 7、B A S F 製）
- ・ラジカル重合開始剤（ α - ヒドロキシアセトフェノン系（3）、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、商品名イルガキュア 2 9 5 9、B A S F 製）
- ・ラジカル重合開始剤（ α - ヒドロキシアセトフェノン系（4）、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〕、商品名 E s a c u r e O n e、L a m b e r t t i 製、）
- ・ラジカル重合開始剤（アシルフォスフィンオキサイド系、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド、商品名 L u c i r i n T P O、B A S

20

30

40

50

F 製)

・ラジカル重合開始剤 (ベンジルケタール系、 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、 商品名イルガキュア 6 5 1 、 B A S F 製)

・ラジカル重合開始剤 (α - アミノアルキルフェノン系、 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、 商品名イルガキュア 9 0 7 、 B A S F 製)

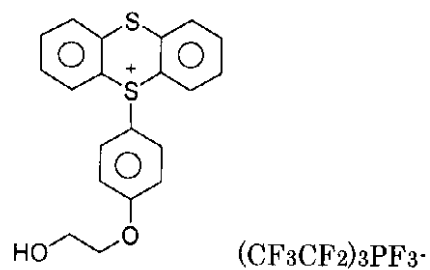
・増感剤 (2 , 4 - ジエチルチオキサントン 商品名 : K A Y A C U R E D E T X - S 、 日本化薬製)

【 0 1 5 1 】

【 化 2 4 】

10

化学式 (C)



【 0 1 5 2 】

20

【表 1】

	実施例																	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	比1	比2	比3	比4	比5	比6	比7	比8
カチオン重合性 化合物	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	40	54			100	30	10	10	10	10	10
										10							15								
カチオン重合性 ラジカル重合性 化合物											10														
ラジカル重合性 化合物													2.5					50		70					
	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	39	40	30	23	45				45	45	45	45	45
光酸発生剤	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	38.5	40	30	23	40	50			45	45	45	45	45
	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5		1	1	1	1								1
光酸発生剤													0.5						2						
																				2.9			2	1	
ラジカル重合 開始剤	4	2	4						2	2	2	4	4	4	4	4	4	4			1	1		4	4
		2		4					2	2	2														
増感剤																									
レベリング剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
溶剤	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	40.2	40.2	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	10	6.3	20.1	20.1	20.1	20.1	38.7	56	20.2	20.2	20.2	38.7	19.3	20.1

(2) 光学フィルムの製造

実施例1の光学フィルムの製造において、実施例1の光硬化性樹脂組成物を、それぞれ実施例2～17の光硬化性樹脂組成物、及び比較例1～8の光硬化性樹脂組成物に変更した以外は、実施例1と同様にして光学フィルムを製造した。

【0154】

[評価方法]

実施例1～17及び比較例1～8の光学フィルムについて、カール幅、鉛筆硬度、着色、高温高湿度環境下の白化に関して、評価を行った。また、実施例1～17及び比較例1～8の光硬化性樹脂組成物について、貯蔵安定性の評価を行った。実施例1～17及び比較例1～8について結果を表2に示す。

10

(1) カール幅

作製した光学フィルムを100mm×100mmに切り出した後、保護層表面を上にして水平な場所に置き、フィルムの両端の距離を定規で計測した。カール幅は光学フィルムを作製1日後に測定した。

保護層塗工面側に反った場合(正カール)には未表示とし、基材面側に反った場合(逆カール)に「(逆)」と表示した。

<評価基準>

評価○： 70mm以上

評価： 50mm以上～70mm未満

評価×： 50mm未満

20

【0155】

(2) 鉛筆硬度

作製した光学フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、硬度の評価は、JIS K5600-5-4に準拠する鉛筆硬度試験により実施した。

【0156】

(3) 着色評価

作製した光学フィルムを分光器(島津製作所製「UVP C2450」を用いて、5か所のb*を透過法で測定し、その平均値から判断した。

<評価基準>

評価○： b*の平均値が0.7以下

評価×： b*の平均値が0.7を超える

30

【0157】

(4) 高温高湿度環境下の白化

作製した光学フィルムを高温高湿度環境下(80℃、湿度90%)で24時間放置後に、保護層表面を目視して、表面に析出物が析出して白化しているか否か評価した。

<評価基準>

評価○： 保護層表面に析出物が析出しておらず、白化していない

評価×： 保護層表面に析出物が析出しており、白化している

【0158】

(5) 組成物の貯蔵安定性評価

光硬化性樹脂組成物を調製直後と40℃で7日保存後の粘度を25℃で測定し、増粘の程度で貯蔵安定性を判断した。粘度上昇の割合が小さいほど、組成物の貯蔵安定性がよい。

40

<評価基準>

評価○： 粘度変化が1.3倍未満

評価×： 粘度変化が1.3倍以上

【0159】

【表 2】

基材 フィルム	種類 厚み (μm)	保護層 厚み (μm)	実施例																	比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	比1 TAC	比2 TAC	比3 TAC	比4 TAC	比5 TAC	比6 TAC	比7 TAC	比8 TAC
			25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
評価 結果	カール幅	鉛筆硬度	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	8	10	10	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	着色	高温高湿 度環境下 の白化	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
	評価	評価	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	評価	評価	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

(結果のまとめ)

本発明の (B) 前記一般式 (1) 又は一般式 (1') で表される光酸発生剤と、(C) α -ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤、及びベンジルケタール系ラジカル重合開始剤よりなる群から選択される少なくとも1種のラジカル重合開始剤とを組み合わせる含有する光硬化性樹脂組成物は、毒性の高いアンチモンを含まず、光硬化性が良好で、カールが抑制され、高温高湿環境下での硬化膜表面の白化が抑制され、黄色みが少ない硬化物が得られることが明らかにされた。

それに対して、スルホニウム系光酸発生剤と、 α -ヒドロキシアセトフェノン系ラジカル重合開始剤とを組み合わせる含有する比較例3及び比較例6の光硬化性樹脂組成物では、高温高湿度環境下で硬化膜表面に白い析出物が見られ白化することが明らかにされた。

スルホニウム塩系光酸発生剤を用い、有効成分量を低減した比較例7の光硬化性樹脂組成物では、窒素雰囲気下で紫外線照射を行い光学フィルムを作製したため、高温高湿度環境下での硬化膜表面の白化は抑制されたが、カールは悪化した。

また、ヨードニウム系光酸発生剤とアシルフォスフィンオキサイド系ラジカル重合開始剤とを組み合わせる含有する比較例4及び比較例5の光硬化性樹脂組成物では、高温高湿度環境下で硬化膜表面に白い析出物が見られ白化することが明らかにされた。更に、比較例4及び比較例5の光硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性も劣ることが明らかにされた。また、比較例4に更に増感剤を加えた比較例5の光硬化性樹脂組成物では、カールは抑制されたものの、着色した硬化物となった。

更に、本発明で用いられる (B) 前記一般式 (1) 又は一般式 (1') で表される光酸発生剤に、本発明とは異なる α -アミノアルキルフェノン系ラジカル重合開始剤を組み合わせた比較例8の光硬化性樹脂組成物では、カールが著しく悪化した。

また、比較例1及び2により、高温高湿度環境下で硬化膜表面に白い析出物が見られる白化現象は、ラジカル重合性化合物のみを用いた場合や、カチオン重合性化合物のみを用いた場合には、見られなかった。

【0161】

(実施例18)

光透過性基材として、25 μ mセルローストリアセートフィルム(富士写真フィルム(株)製)を用い、当該基材上に、実施例3で得た光硬化性樹脂組成物3を硬化後の膜厚が6 μ mとなるように塗布した。70℃にて60秒乾燥し、空气中で、紫外線150 mJ/cm²を照射して、光透過性基材の一面側に、前記光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層(保護層)が配置された光学フィルムを製造した。

【0162】

(比較例9)

実施例18の光学フィルムの製造において、光硬化性樹脂組成物を、比較例7で得た比較光硬化性樹脂組成物7に変更した以外は、実施例18と同様にして光学フィルムを製造した。

【0163】

[評価]

実施例18及び比較例9の光学フィルムについて、実施例1と同様にして高温高湿度環境下の白化評価を行った。

[評価結果]

実施例3の光硬化性樹脂組成物を用いた実施例18では、空气中で紫外線照射を行って光学フィルムを作製しても、実施例3と同様に保護層表面に析出物が析出せず、白化しなかった。それに対し、窒素雰囲気下で紫外線照射を行った比較例7の光学フィルムでは白化しなかったが、同じ比較例7の硬化性樹脂組成物を用いて空气中で紫外線照射を行った比較例9では、保護層表面に析出物が析出して、白化した。

スルホニウム塩系の光酸発生剤を用いた場合、有効成分量を低減して窒素雰囲気下で紫外線照射を行い光学フィルムを作製すると、高温高湿度環境下の白化は抑制されたが(但

10

20

30

40

50

し、カールは悪化)、同様に有効成分量を低減しても空气中で紫外線照射を行い光学フィルムを作製すると、高温高湿度環境下で白化することが明らかにされた。それに対して、本発明で用いられる式(1)で表される光酸発生剤を用いると、当該比較例と同じ有効成分量で空气中で紫外線照射を行い光学フィルムを作製しても、高温高湿度環境下で白化が抑制されることが明らかにされた。

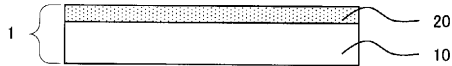
【符号の説明】

【0164】

- | | |
|----|-------------------------|
| 1 | 光学フィルム |
| 10 | 光透過性基材 |
| 20 | 本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物を含む層 |

10

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 金子 雅一
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 田邊 健治
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 天野 明子
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA07

4J036 AA05 AJ09 AK11 BA02 DA05 EA04 GA03 GA29 HA02 JA01
JA06 JA07 JA15