

(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10月27日(27.10.2022)



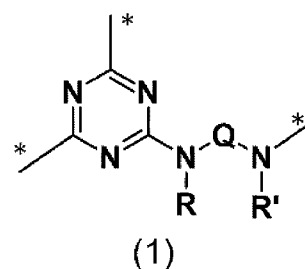
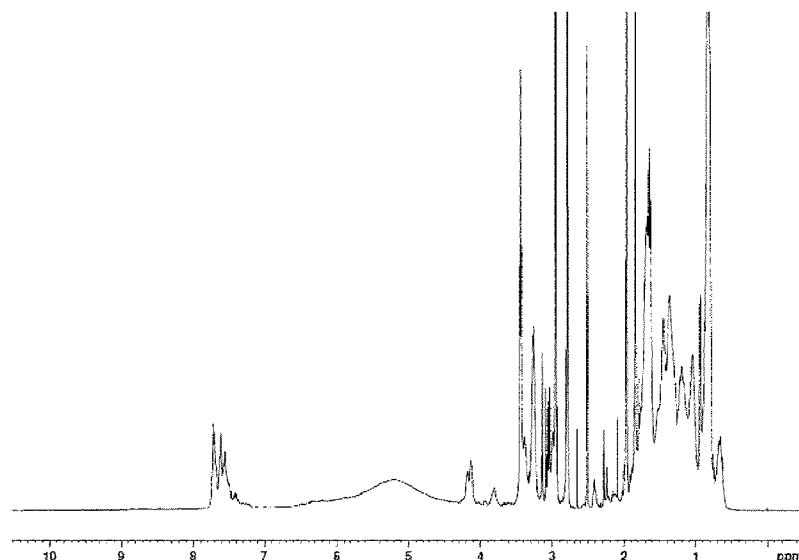
(10) 国際公開番号

WO 2022/225015 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/06 (2006.01) C09D 179/04 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/018432
- (22) 国際出願日: 2022年4月21日(21.04.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-073340 2021年4月23日(23.04.2021) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 智恵(TANAKA Chie); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 中家 直樹(NAKAIE Naoki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一, 外(TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: TRIAZINE RING-CONTAINING POLYMER AND FILM-FORMING COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: トリアジン環含有重合体、及びそれを含む膜形成用組成物



(57) Abstract: Provided is a triazine ring-containing polymer characterized by containing a repeating unit structure represented by formula (1) and having at least one triazine ring terminal, and in that at least a portion of the triazine ring terminal is blocked with an amino group having a crosslinking group (excluding a hydroxy-containing group). (In the formula, each of R and R' independently represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or an aralkyl group; and Q represents an alkylene group having 3-30 carbon atoms and an alicyclic structure. The symbol * represents a bond.)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含み、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、このトリアジン環末端の少なくとも一部が、架橋基(ただし、ヒドロキシ含有基を除く。)を有するアミノ基で封止されていることを特徴とするトリアジン環含有重合体。(式中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表し、Qは、脂環構造を有する炭素数3~30のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

明 細 書

発明の名称：

トリアジン環含有重合体、及びそれを含む膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、トリアジン環含有重合体、及びそれを含む膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子（有機ELディスプレイや有機EL照明）、タッチパネル、光半導体（LED）素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、および有機薄膜トランジスタ（発光ダイオード（LED）等）等の電子デバイスを開発する際に、高機能な高分子材料が要求されるようになってきた。

求められる具体的な特性としては、1）耐熱性、2）透明性、3）高屈折率、4）高溶解性、5）低体積収縮率、6）高温高湿耐性、7）高膜硬度などが挙げられる。

この点に鑑み、本出願人は、トリアジン環および芳香環を有する繰り返し単位を含む重合体が高屈折率を有し、ポリマー単独で高耐熱性、高透明性、高屈折率、高溶解性、低体積収縮を達成でき、電子デバイスを作製する際の膜形成用組成物として好適であることを既に見出している（特許文献1）。

また、本出願人は、トリアジン環および脂環構造を有する繰り返し単位を含む重合体が高屈折率を有し、ポリマー単独で高耐熱性、高透明性、高屈折率、高溶解性、低体積収縮を達成でき、電子デバイスを作製する際の膜形成用組成物として好適であることを既に見出している（特許文献2）。

しかし、耐溶剤性については、改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2010/128661号

特許文献2：国際公開第2012/026452号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高透明性を有しつつ、高い耐溶剤性を持つ硬化膜を形成できるトリアジン環含有重合体を提供することを目的とする。

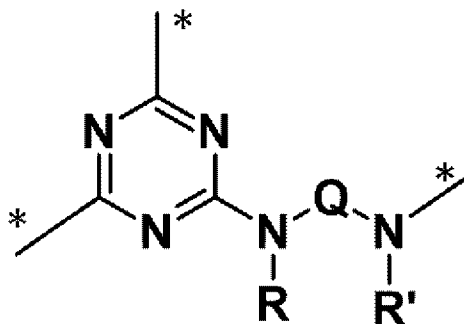
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、少なくとも1つのトリアジン環末端を有するとともに、そのトリアジン環末端の少なくとも一部が架橋基を有するアミノ基で封止されたトリアジン環含有重合体を用いることで、高透明性を有しつつ、高い耐溶剤性を持つ硬化膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

[0006] すなわち、本発明は、下記のトリアジン環含有重合体、及びそれを含む膜形成用組成物を提供する。

[1] 下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含み、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、このトリアジン環末端の少なくとも一部が、架橋基(ただし、ヒドロキシ含有基を除く。)を有するアミノ基で封止されていることを特徴とするトリアジン環含有重合体。

[化1]



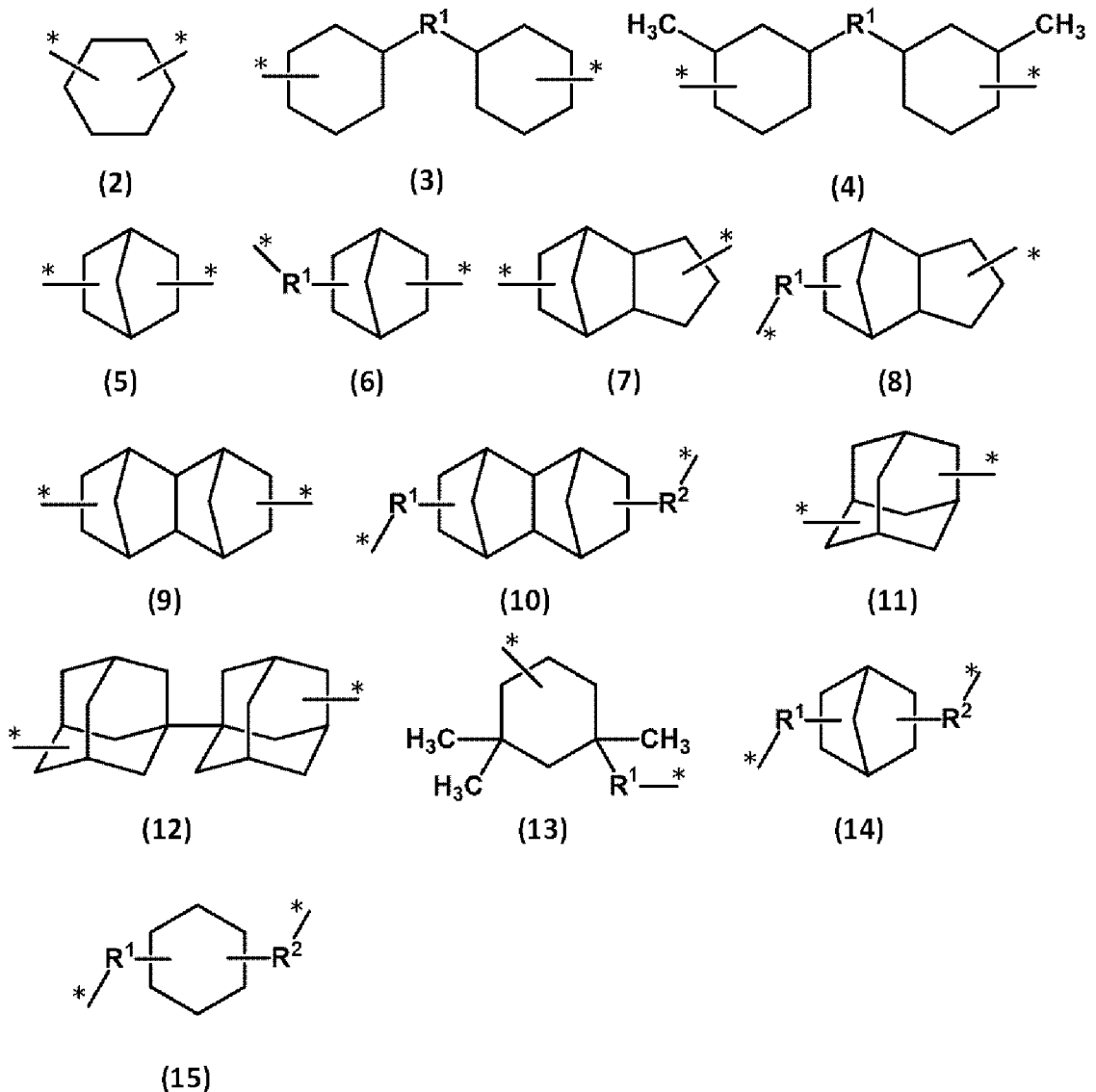
(1)

(式(1)中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表し、Qは、脂環構造を

有する炭素数3～20のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

[2] 前記式(1)中のQが、式(2)～(15)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す、[1]に記載のトリアジン環含有重合体。

[化2]



(式(2)～式(15)中、R¹およびR²は、互いに独立して、分岐構造を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

[3] 前記式(1)中のQが、式(4)で示される、[2]に記載のトリアジン環含有重合体。

[4] 前記R¹およびR²が、メチレン基である、[2]に記載のトリア

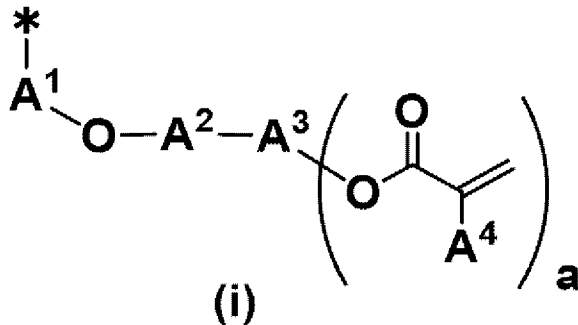
ジン環含有重合体。

[5] 前記架橋基が、ビニル含有基、エポキシ含有基、オキセタン含有基、カルボキシ含有基、スルホ含有基、チオール含有基、及び（メタ）アクリロイル含有基からなる群から選ばれるいずれかである、[1]～[4]のいずれかに記載のトリアジン環含有重合体。

[6] 前記架橋基が、（メタ）アクリロイル含有基である[1]～[5]のいずれかに記載のトリアジン環含有重合体。

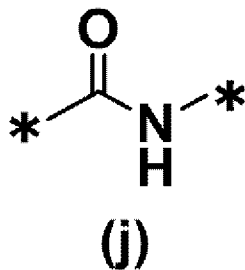
[7] 前記架橋基が、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基または下記式(i)で表される基である[6]に記載のトリアジン環含有重合体。

[化3]



(式(i)中、A¹は、炭素数1～10のアルキレン基を表し、A²は、単結合または下記式(j)

[化4]

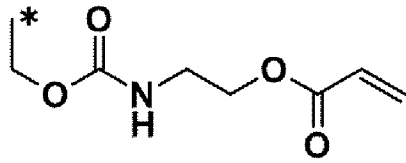


で表される基を表し、A³は、ヒドロキシ基で置換されてもよい(a+1)価の脂肪族炭化水素基を表し、A⁴は、水素原子またはメチル基を表し、aは、1または2を表し、*は結合手を表す。)

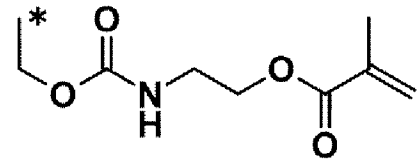
[8] 前記架橋基が、（メタ）アクリロイルオキシメチル基、（メタ）アクリロイルオキシエチル基、および下記式(i-2)～式(i-7)で表

される基から選ばれるいずれかである [7] に記載のトリアジン環含有重合体。

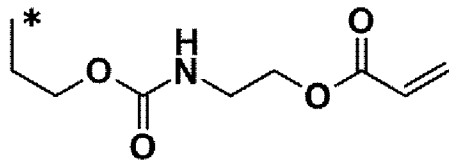
[化5]



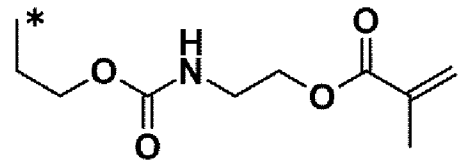
(i-2)



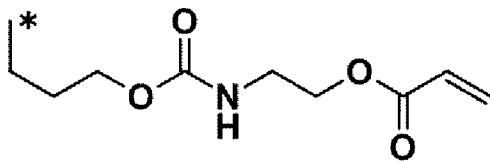
(i-3)



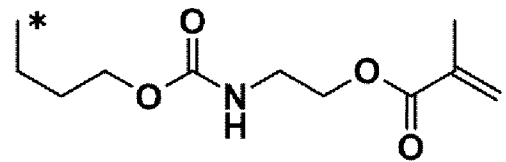
(i-4)



(i-5)



(i-6)



(i-7)

(式 (i-2) ~ 式 (i-7) 中、*は結合手を表す。)

[9] [1] ~ [8] のいずれかに記載のトリアジン環含有重合体を含む膜形成用組成物。

[10] さらに架橋剤を含む [9] に記載の膜形成用組成物。

[11] 前記架橋剤が、多官能 (メタ) アクリル化合物である [10] に記載の膜形成用組成物。

[12] [9] ~ [11] のいずれかに記載の膜形成用組成物から得られる膜。

[13] 基材と、前記基材上に形成された [12] に記載の膜とを備える電子デバイス。

[14] 基材と、前記基材上に形成された [12] に記載の膜とを備える光学部材。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、高透明性を有しつつ、高い耐溶剤性を持つ硬化膜を形成できるトリアジン環含有重合体を提供できる。

本発明の膜形成用組成物から作製された膜は、耐溶剤性、高耐熱性、低体積収縮、耐溶剤性（耐クラック性）という特性を発揮し得るため、液晶ディスプレイ、有機EL素子（有機ELディスプレイや有機EL照明）、タッチパネル、光半導体素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ、レンズ、プリズム、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置等を作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料の分野に好適に利用できる。

特に、本発明の膜形成用組成物から作製された膜は透明性が高く、耐溶剤性（耐クラック性）も高いため、有機EL照明の平坦化層、光散乱層、封止材として使用することで、その光取出し効率（光拡散効率）を改善することができるとともに、その耐久性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1-1で得られた化合物P-1（高分子化合物[4]）の¹H-NMRスペクトル図である。

[図2]実施例2-1で得られた硬化膜の表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図3]比較例2-1で得られた硬化膜の表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図4]実施例3-1における硬化膜の溶剤暴露後における表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図5]比較例3-1における硬化膜の溶剤暴露後における表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図6]実施例4-1で得られた硬化膜の表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図7]実施例5-1における硬化膜の溶剤暴露後における表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図8]実施例5-2における硬化膜の溶剤暴露後における表面を観察した光学顕微鏡写真である。

[図9]実施例5-3における硬化膜の溶剤暴露後における表面を観察した光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

(トリアジン環含有重合体)

本発明に係るトリアジン環含有重合体は、下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むものである。

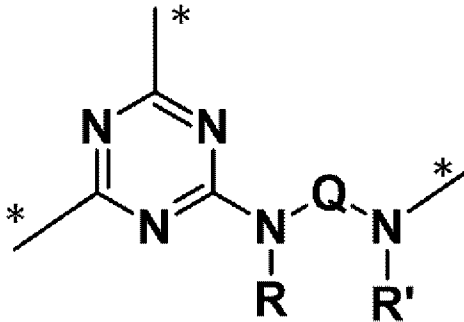
トリアジン環含有重合体は、例えば、いわゆるハイパーブランチポリマーである。ハイパーブランチポリマーとは、不規則な分岐構造を有する高分岐ポリマーである。ここでの不規則とは、規則的な分岐構造を有する高分岐ポリマーである dendrimer の分岐構造よりも不規則であることを意味する。

例えば、ハイパーブランチポリマーであるトリアジン環含有重合体は、式(1)で表される繰り返し単位構造よりも大きな構造として、式(1)で表される繰り返し単位構造の3つの結合手のそれぞれに、式(1)で表される繰り返し単位構造が結合してなる構造(構造X)を含む。ハイパーブランチポリマーであるトリアジン環含有重合体においては、構造Xがトリアジン環含有重合体の末端を除く全体に分布している。

ハイパーブランチポリマーであるトリアジン環含有重合体においては、繰り返し単位構造が、本質的に式(1)で表される繰り返し単位構造のみからであってもよい。

[0010] <式(1)>

[化6]



(1)

*は結合手を表す。

[0011] <<R、及びR' >>

上記式中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表すが、屈折率をより高めるという観点から、ともに水素原子であることが好ましい。

本発明において、アルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、1～20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、アルキル基の炭素数としては、1～10がより好ましく、1～3がより一層好ましい。また、アルキル基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0012] アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロブチル、1-メチル-シクロプロピル、2-メチル-シクロプロピル、n-ペンチル、1-メチル-n-ブチル、2-メチル-n-ブチル、3-メチル-n-ブチル、1,1-ジメチル-n-プロピル、1,2-ジメチル-n-プロピル、2,2-ジメチル-n-プロピル、1-エチル-n-プロピル、シクロペンチル、1-メチル-シクロブチル、2-メチル-シクロブチル、3-メチル-シクロブチル、1,2-ジメチル-シクロプロピル、2,3-ジメチル-シクロプロピル、1-エチル-シクロプロピル、2-エチル-シクロプロピル、n-ヘキシル、1-メチル-n-ペンチル、2-メ

チル-n-ペンチル、3-メチル-n-ペンチル、4-メチル-n-ペンチル、1, 1-ジメチル-n-ブチル、1, 2-ジメチル-n-ブチル、1, 3-ジメチル-n-ブチル、2, 2-ジメチル-n-ブチル、2, 3-ジメチル-n-ブチル、3, 3-ジメチル-n-ブチル、1-エチル-n-ブチル、2-エチル-n-ブチル、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル、1-エチル-1-メチル-n-プロピル、1-エチル-2-メチル-n-プロピル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロペンチル、2-メチル-シクロペンチル、3-メチル-シクロペンチル、1-エチル-シクロブチル、2-エチル-シクロブチル、3-エチル-シクロブチル、1, 2-ジメチル-シクロブチル、1, 3-ジメチル-シクロブチル、2, 2-ジメチル-シクロブチル、2, 3-ジメチル-シクロブチル、2, 4-ジメチル-シクロブチル、3, 3-ジメチル-シクロブチル、1-n-プロピル-シクロプロピル、2-n-プロピル-シクロプロピル、1-イソプロピル-シクロプロピル、2-イソプロピル-シクロプロピル、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0013] 上記アルコキシ基の炭素数としては特に限定されるものではないが、1~20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、アルコキシ基の炭素数としては、1~10がより好ましく、1~3がより一層好ましい。また、そのアルキル部分の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0014] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、1-メチル-n-ブトキシ、2-メチル-n-ブトキシ、3-メチル-n-ブトキシ、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ、1,

2-ジメチル-n-プロポキシ、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ、1-エチル-n-プロポキシ、n-ヘキシルオキシ、1-メチル-n-ペンチルオキシ、2-メチル-n-ペンチルオキシ、3-メチル-n-ペンチルオキシ、4-メチル-n-ペンチルオキシ、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ、1-エチル-n-ブトキシ、2-エチル-n-ブトキシ、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ、1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が挙げられる。

[0015] 上記アリアル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、6~40が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、アリアル基の炭素数としては、6~16がより好ましく、6~13がより一層好ましい。

本発明において上記アリアル基には、置換基を有するアリアル基が含まれる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

アリアル基の具体例としては、フェニル、o-クロルフェニル、m-クロルフェニル、p-クロルフェニル、o-フルオロフェニル、p-フルオロフェニル、o-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、p-ニトロフェニル、p-シアノフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、o-ビフェニリル、m-ビフェニリル、p-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0016] アラルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、炭素数7~20が好ましく、そのアルキル部分の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖、分岐、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

本発明において、アラルキル基には、置換基を有するアラルキル基が含ま

れる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

その具体例としては、ベンジル、p-メチルフェニルメチル、m-メチルフェニルメチル、o-エチルフェニルメチル、m-エチルフェニルメチル、p-エチルフェニルメチル、2-プロピルフェニルメチル、4-イソプロピルフェニルメチル、4-イソブチルフェニルメチル、 α -ナフチルメチル基等が挙げられる。

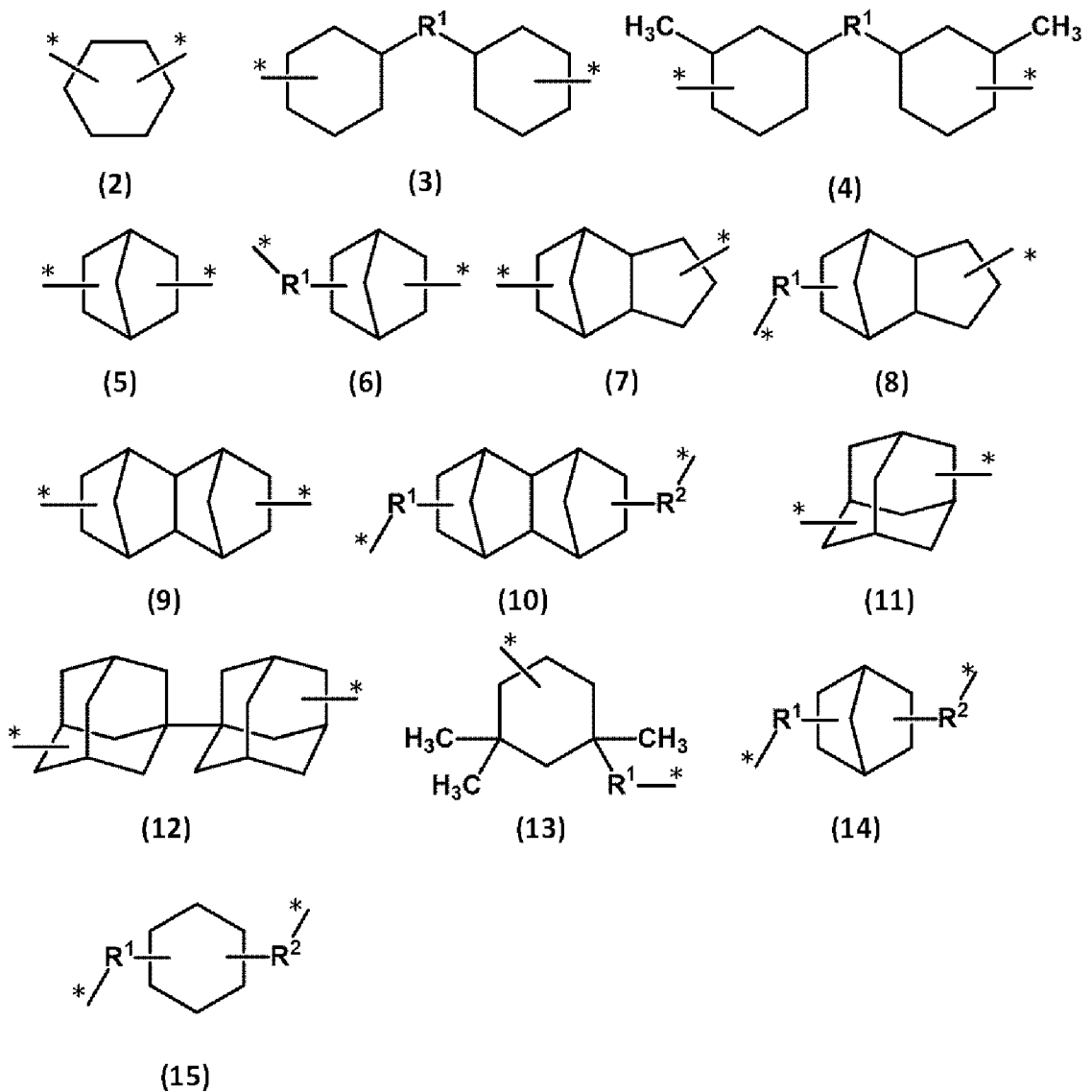
[0017] <<Q>>

式(1)中のQとしては、脂環構造を有する炭素数3～20のアルキレン基であれば特に限定されるものではなく、例えば、下記式(2)～(15)で示される基などが挙げられるが、得られるポリマーの耐熱性(耐熱透明性)をより高めることを考慮すると、特に、式(4)で示される基が好適である。

また、式(1)中のQが脂環構造を有する炭素数3～20のアルキレン基である場合、Qが芳香族環を有する場合と比べて、低誘電率を有しかつ高耐光性を有する硬化物が得られることが期待される。

[0018]

[化7]



*は結合手を表す。

[0019] 上記R¹およびR²は、互いに独立して、分岐構造を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。

このようなアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン基等が挙げられるが、得られるポリマーの屈折率をより高めるということを考慮すると、炭素数1～3のアルキレン基が好ましく、炭素数1～2のアルキレン基、具体的には、メチレン、エチレン基がより好ましく、メチレン基が最適である。

[0020] <架橋基を有するアミノ基>

また、本発明のトリアジン環含有重合体は、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、このトリアジン環末端の少なくとも一部が、架橋基（ただし、ヒドロキシ含有基を除く。）を有するアミノ基で封止されている。

なお、「ヒドロキシ含有基を除く。」とは、架橋基を有するアミノ基が、ヒドロキシ基を有しないことを意味するのではなく、架橋基を有するアミノ基において、架橋に寄与する官能基がヒドロキシ基のみの場合を除くことを意味する。そのため、架橋基を有するアミノ基は、ヒドロキシ基を有していてもよいが、その場合には、ヒドロキシ基以外に、架橋に寄与する官能基を有する。

本発明のトリアジン環含有重合体は、少なくとも1つのトリアジン環末端を有するが、この末端のトリアジン環は、通常、上記架橋基を有するアミノ基と置換可能なハロゲン原子を2つ有している。そのため、上記架橋基を有するアミノ基は、同一のトリアジン環末端に結合していてもよく、また、トリアジン環末端が複数ある場合は、それぞれが別のトリアジン環末端に結合していてもよい。

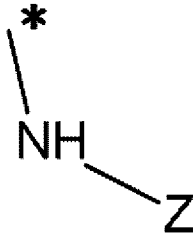
[0021] 架橋基を有するアミノ基における架橋基の数は特に限定されるものではなく、任意の数とすることができるが、耐溶剤性と有機溶媒に対する溶解性とのバランスを考慮すると、1～4個が好ましく、1～2個がより好ましく、1個がより一層好ましい。

架橋基を有するアミノ基が複数の架橋基を有する場合、複数の架橋基は同じ構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0022] 低誘電率及び高耐光性の硬化膜を得る観点から、架橋基を有するアミノ基は、芳香族環を有しないことが好ましい。

[0023] 架橋基を有するアミノ基は、例えば、下記式（X）で表される。

[化8]



(X)

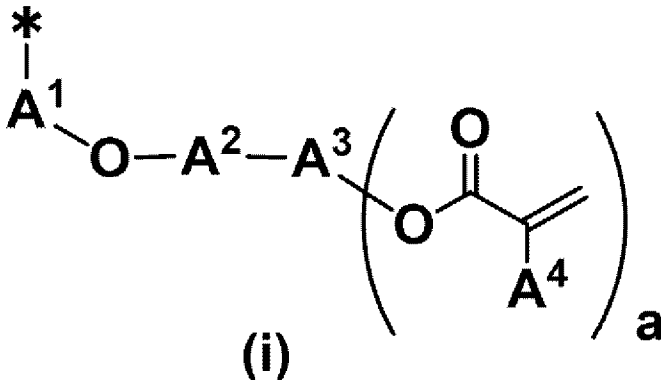
(式中、Zは、架橋基を有する基を表す。*は結合手を表す。)

式(X)中、Zは、架橋基自体であってもよい。

[0024] 架橋基としては、ビニル含有基、エポキシ含有基、オキセタン含有基、カルボキシ含有基、スルホ含有基、チオール含有基、(メタ)アクリロイル含有基等を挙げることができ、トリアジン環含有重合体の耐熱性、および得られる膜の耐溶剤性(耐クラック性)を向上させることを考慮すると、(メタ)アクリロイル含有基が好ましい。

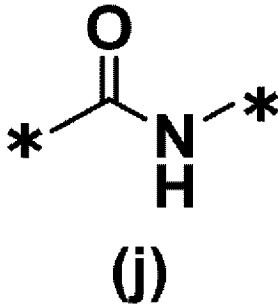
[0025] (メタ)アクリロイル含有基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基および下記式(i)で表される基等が挙げられるが、炭素数1~10のアルキレン基を有する(メタ)アクリロイルオキシアルキル基および下記式(i)で表される基が好ましく、下記式(i)で表される基がより好ましい。

[0026] [化9]



(式中、A¹は、炭素数1~10のアルキレン基を表し、A²は、単結合または下記式(j)

[化10]



で表される基を表し、 A^3 は、ヒドロキシ基で置換されてもよい ($a+1$) 価の脂肪族炭化水素基を表し、 A^4 は、水素原子またはメチル基を表し、 a は、1または2を表し、*は結合手を表す。))

[0027] 炭素数1～10のアルキレン基（アルカンジイル基）を有する（メタ）アクリロイルオキシアルキル基に含まれるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロパン-1, 2-ジイル、テトラメチレン、ブタン-1, 3-ジイル、ブタン-1, 2-ジイル、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン基等が挙げられる。耐熱性および高温高湿耐性を向上させることを考慮すると、これらの中でも、炭素数1～5のアルキレン基を有するものが好ましく、炭素数1～3のアルキレン基を有するものが好ましく、炭素数1または2のアルキレン基を有するものがより好ましい。

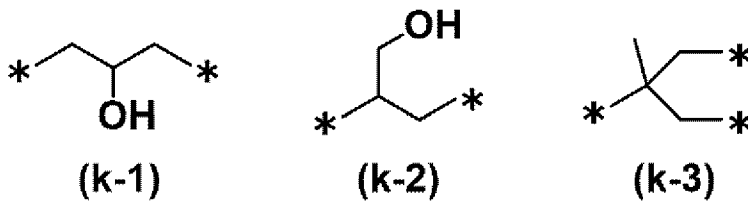
[0028] 上記（メタ）アクリロイルオキシアルキル基の具体例としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシメチル基、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル基、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル基、4-（メタ）アクリロイルオキシブチル基が挙げられる。

[0029] 式(i)において、 A^1 は、炭素数1～10のアルキレン基であるが、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基がより好ましい。炭素数1～10のアルキレン基としては、上記の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基に含まれるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

[0030] A^2 は、単結合または式 (j) で表される基を表すが、式 (j) で表される基が好ましい。

[0031] A^3 は、ヒドロキシ基で置換されてもよい (a + 1) 価の脂肪族炭化水素基であるが、その具体例としては、例えば、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基および下記式 (k - 1) ~ (k - 3)

[化11]



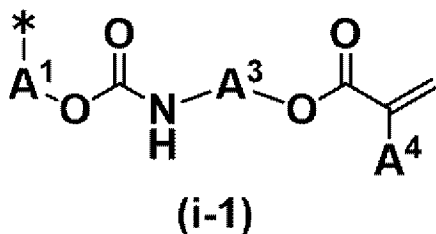
(式中、*は、上記と同様である。)

で表される基が挙げられ、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基およびエチレン基がより一層好ましい。 A^3 のアルキレン基としては、 A^1 で例示したアルキレン基のうち、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を挙げることができる。

[0032] aは、1または2を表すが、1が好ましい。

[0033] 式 (i) で表される基の好適な態様としては、下記式 (i - 1) で表されるものが挙げられる。

[0034] [化12]

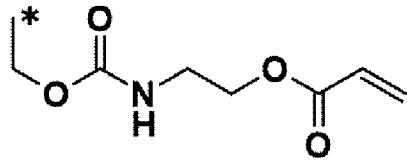


(式中、 A^1 、 A^3 、 A^4 および*は、上記と同様である。)

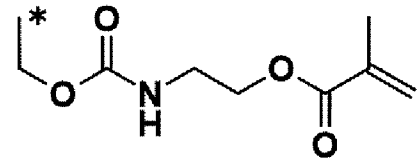
[0035] 式 (i) で表される基のより好適な態様としては、下記式 (i - 2) ~ (i - 7) で表されるものが挙げられる。

[0036]

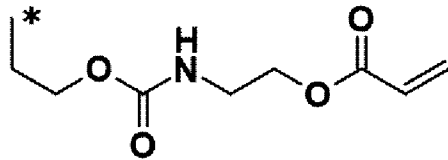
[化13]



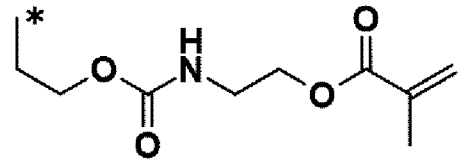
(i-2)



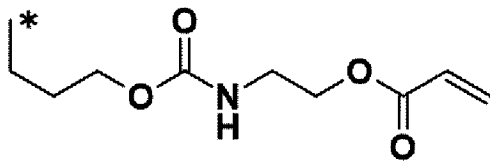
(i-3)



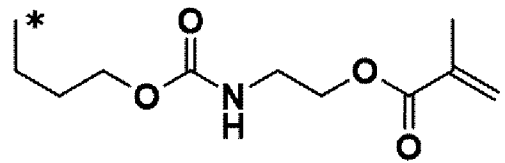
(i-4)



(i-5)



(i-6)



(i-7)

(式中、*は、上記と同様である。)

[0037] ビニル含有基としては、末端にビニル基を有する炭素数2～10のアルケニル基等が挙げられる。具体例としては、エテニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニル基等が挙げられる。

[0038] エポキシ含有基としては、エポキシ、グリシジル、グリシジルオキシ基等が挙げられる。具体例としては、グリシジルメチル、2-グリシジルエチル、3-グリシジルプロピル、4-グリシジルブチル基等が挙げられる。

[0039] オキセタン含有基としては、オキセタン-3-イル、(オキセタン-3-イル)メチル、2-(オキセタン-3-イル)エチル、3-(オキセタン-3-イル)プロピル、4-(オキセタン-3-イル)ブチル基等が挙げられる。

[0040] カルボキシ含有基としては、カルボキシ基および炭素数2～10のカルボキシルアルキル基等が挙げられる。炭素数2～10のカルボキシルアルキル基としては、カルボキシ基が結合する炭素原子が第1級炭素原子であるものが好

ましく、具体例として、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピルおよび4-カルボキシブチル基等が挙げられる。

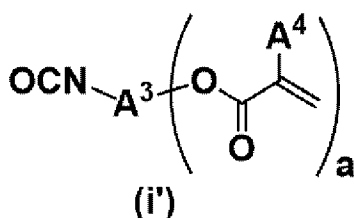
[0041] スルホ含有基としては、スルホ基および炭素数1~10のスルホアルキル基等が挙げられる。炭素数1~10のスルホアルキル基としては、スルホ基が結合する炭素原子が第1級炭素原子であるものが好ましく、具体例として、スルホメチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチル基等が挙げられる。

[0042] チオール含有基としては、チオール基および炭素数1~10のメルカプトアルキル基等が挙げられる。炭素数1~10のメルカプトアルキル基としては、チオール基が結合する炭素原子が第二級炭素原子であるものが好ましく、具体例として、メルカプトメチル、2-メルカプトエチル、3-メルカプトプロピルおよび4-メルカプトブチル基等が挙げられる。

[0043] (メタ)アクリロイルオキシアルキル基を有するアミノ基は、対応する(メタ)アクリロイルオキシアルキルアミノ化合物を用いる方法や、トリアジン環含有重合体にヒドロキシアルキル基を有するアミノ基を導入した後、さらに上記ヒドロキシアルキル基に含まれるヒドロキシ基に対して、(メタ)アクリル酸ハライドや(メタ)アクリル酸グリシジルを作用させる方法により導入することができる。

[0044] 式(i)で表される基を有するアミノ基は、目的とする架橋基を有するアミノ化合物を用いる方法や、トリアジン環含有重合体にヒドロキシアルキル基を有するアミノ基を導入した後、さらに上記ヒドロキシアルキル基に含まれるヒドロキシ基に対して下記式(i')で表されるイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物を作用させる方法により導入することができる。

[0045] [化14]



(式中、 A^3 、 A^4 および a は、上記と同様である。)

[0046] (メタ) アクリロイルオキシアルキルアミノ化合物の具体例としては、例えば、上記のヒドロキシアルキルアミノ化合物のヒドロキシ基に(メタ) アクリル酸ハライドまたは(メタ) アクリル酸グリシジルを作用させて得られるエステル化合物が挙げられる。

上記(メタ) アクリル酸ハライドとしては、(メタ) アクリル酸クロリド、(メタ) アクリル酸ブロミドおよび(メタ) アクリル酸ヨージドを挙げるることができる。

上記式(i')で表されるイソシアネート基を有する(メタ) アクリル酸エステル化合物の具体例としては、例えば、2-イソシアナトエチルアクリラート、2-イソシアナトエチルメタクリレートおよび1, 1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートを挙げるることができる。本発明では、簡便な合成法という観点から、2-イソシアナトエチルアクリラートが好ましい。

[0047] 本発明における重合体の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、500~500,000が好ましく、500~100,000がより好ましく、より耐熱性を向上させるとともに、収縮率を低くするという点から、2,000以上が好ましく、より溶解性を高め、得られた組成物の粘度を低下させるという点から、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、25,000以下がより一層好ましく、10,000以下が最も好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCという)分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。

[0048] <トリアジン環含有重合体の製造方法>

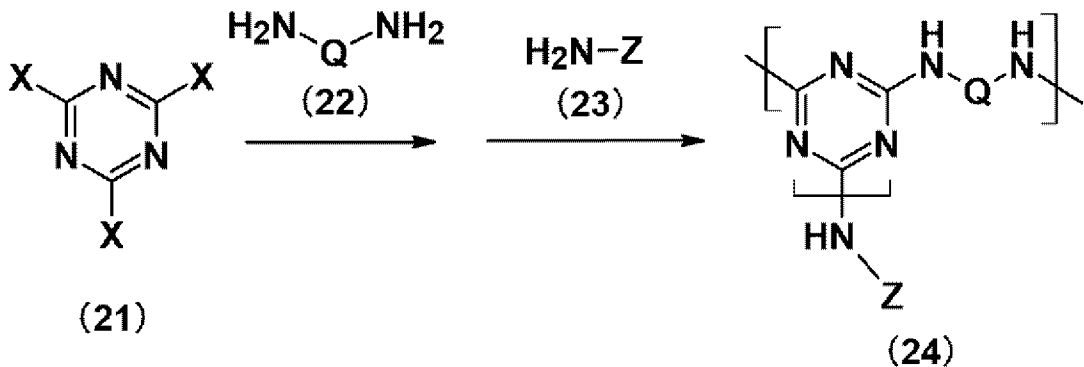
本発明のトリアジン環含有重合体(ハイパーブランチポリマー)は、国際公開第2010/128661号に開示された手法に準じて製造することができる。

すなわち、例えば、トリハロゲン化トリアジン化合物とジアミノ化合物とを有機溶媒中で反応させた後、例えば、末端封止剤である、アクリロイルオキシアルキル基（アクリロイル含有基）を有するアミノ化合物および式（i）で表される基（アクリロイル含有基）を有するアミノ化合物から選ばれる少なくとも1種のアミノ化合物と反応させることにより本発明のトリアジン環含有重合体を得ることができる。

[0049] 例えば、下記スキーム1に示されるように、トリアジン環含有重合体（24）は、トリアジン化合物（21）およびジアミノ化合物（22）を適当な有機溶媒中で反応させた後、末端封止剤である、架橋基を有する基（Z）を有するアミノ化合物（23）と反応させて得ることができる。

[0050] [化15]

スキーム1



（式中、Xは、互いに独立してハロゲン原子を表し、Qは、脂環構造を有する炭素数3～20のアルキレン基を表し、Zは、架橋基を有する基を表す。）

[0051] 上記スキーム1において、ジアミノ化合物（22）の仕込み比は、目的とする重合体を得られる限り任意であるが、トリアジン化合物（21）1当量に対し、ジアミノ化合物（22）0.01～10当量が好ましく、0.7～5当量がより好ましい。

ジアミノ化合物（22）は、ニートで加えても、有機溶媒に溶かした溶液で加えてもよいが、操作の容易さや反応のコントロールのし易さなどを考慮

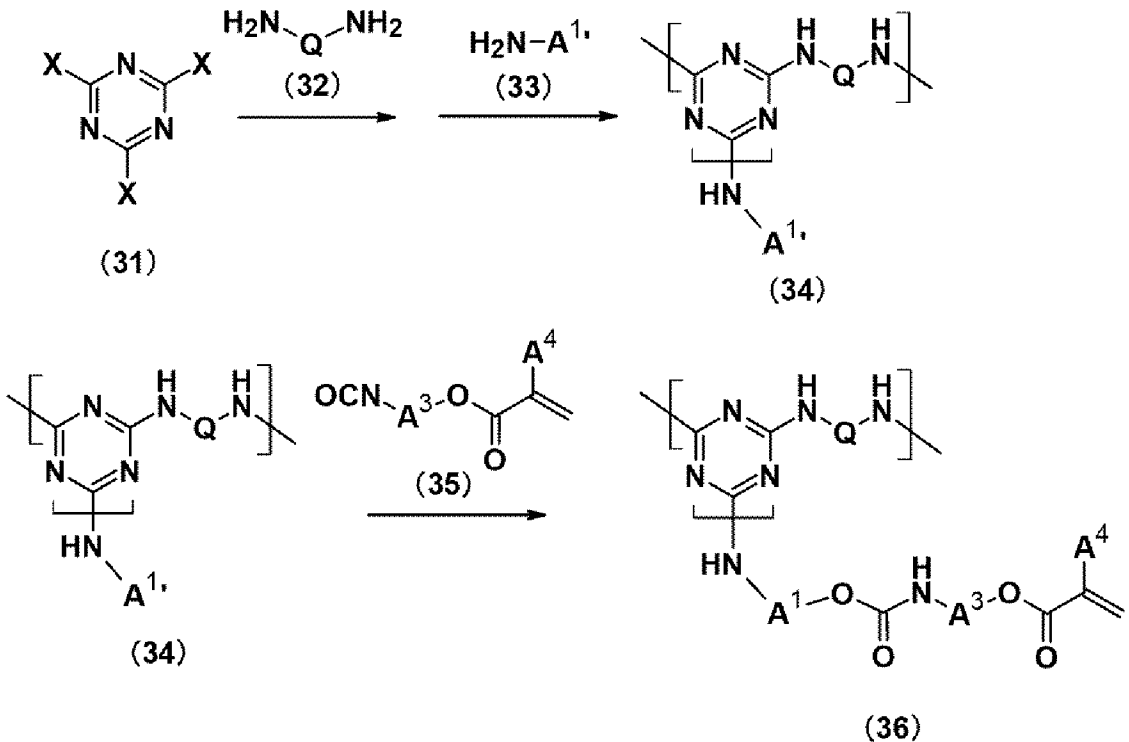
すると、後者の手法が好適である。

反応温度は、用いる溶媒の融点から溶媒の沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、 $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましく、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0052] 別の態様としては、下記スキーム2に示す手法が挙げられる。この手法では、トリアジン環含有重合体(36)は、トリアジン化合物(31)およびジアミノ化合物(32)を適当な有機溶媒中で反応させた後、末端封止剤であるヒドロキシアルキル基($A^{1'}$)を有するアミノ化合物(33)と反応させて、トリアジン環含有重合体(34)を得て(第1段階)、その後、さらに当該トリアジン環含有重合体(34)に含まれるヒドロキシアルキル基のヒドロキシ基に対してイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物(35)を作用させる(第2段階)ことにより得ることができる。

[0053] [化16]

スキーム2



(式中、Xは、互いに独立してハロゲン原子を表し、Qは、脂環構造を有する炭素数3~20のアルキレン基を表し、 $A^{1'}$ は、炭素数1~10のヒドロ

キシアルキル基を表し、 A^3 は、ヒドロキシ基で置換されてもよい ($a + 1$) 価の脂肪族炭化水素基を表し、 A^4 は、水素原子、又はメチル基を表し、 A^1 は、炭素数1～10のアルキレン基を表す。)

[0054] 上記スキーム2において、第1段階でのジアミノ化合物(32)の仕込み比および添加方法、トリアジン環含有重合体(34)を得るまでの反応における反応温度は、スキーム1で説明したものと同様とすることができる。

また、第2段階において、トリアジン環含有重合体(34)に対するイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物(35)の仕込み比は、ヒドロキシアルキル基($A^{1'}$)とイソシアネート基との比に応じて任意に設定することができ、使用したヒドロキシアルキル基を有するアミノ化合物(33)の1当量に対して、好ましくは0.1～10当量、より好ましくは0.5～5当量、より一層好ましくは0.7～3当量、さらに好ましくは0.9～1.5当量である。例えば、トリアジン環含有重合体(34)に含まれるヒドロキシアルキル基($A^{1'}$)を全て式(i)で表される基とする場合、その仕込み比は、使用したヒドロキシアルキル基を有するアミノ化合物(33)の1当量に対して、上記(メタ)アクリル酸エステル化合物(35)を好ましくは1.0～10当量、より好ましくは1.0～5当量、より一層好ましくは1.0～3当量、さらに好ましくは1.0～1.5当量である。

当該反応における反応温度は、トリアジン環含有重合体(34)を得る反応における反応温度と同様であるが、反応中に(メタ)アクリロイル基が重合を起こさないようにすることを考慮すると、30～80℃が好ましく、40～70℃がより好ましく、50～60℃がより一層好ましい。

[0055] スキーム2の第2段階においては、反応中に(メタ)アクリロイル基が重合を起こさないようにするために、反応を重合禁止剤存在下で行ってもよい。

重合禁止剤としては、例えば、N-メチル-N-ニトロソアニリン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンまたはその塩類、ベンゾキノン類、フェ

ノール系重合禁止剤、フェノチアジンなどが挙げられる。これらの中でも、重合禁止効果に優れる点で、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンまたはその塩類が好ましい。

N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩類としては、例えば、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩などが挙げられる。

ベンゾキノロン類としては、例えば、p-ベンゾキノロン、2-メチル-1,4-ベンゾキノロンなどが挙げられる。

フェノール系重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノロン、p-メトキシフェノール、4-t-ブチルカテコール、2-t-ブチルヒドロキノロン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどが挙げられる。

重合禁止剤の使用量としては、特に制限されないが、例えば、式(i')で表されるイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物に対して、質量比で、1~200ppmであってもよいし、10~100ppmであってもよい。

重合禁止剤を用いることで、反応温度を60~80℃程度まで上げて、(メタ)アクリロイル基の重合を抑えて第2段階の反応を行うことができる。

[0056] 有機溶媒としては、この種の反応において通常用いられる種々の溶媒を用いることができ、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジメチルスルホキシド; N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、N-メチル-2-ピペリドン、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N, N', N'-テトラメチルマロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N, N-ジエチルアセトアミド、N-エチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルプロピオン酸アミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルホ

ホルムアミド、N, N' -ジメチルプロピレン尿素等のアミド系溶媒、およびそれらの混合溶媒が挙げられる。

中でもN, N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N -メチル-2 -ピロリドン、N, N -ジメチルアセトアミド、3 -メトキシ-N, N -ジメチルプロパンアミド、3 -ブトキシ-N, N -ジメチルプロパンアミド、およびそれらの混合系が好ましく、特に、N, N -ジメチルアセトアミド、N -メチル-2 -ピロリドン、3 -メトキシ-N, N -ジメチルプロパンアミド、3 -ブトキシ-N, N -ジメチルプロパンアミド、が好適である。

[0057] また、上記スキーム1の反応又はスキーム2の1段階目の反応では、重合時または重合後に通常用いられる種々の塩基を添加してもよい。

この塩基の具体例としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウム、酸化アルミニウム、アンモニア、n -プロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N -メチルピペリジン、2, 2, 6, 6 -テトラメチル-N -メチルピペリジン、ピリジン、4 -ジメチルアミノピリジン、N -メチルモルホリン、2 -アミノエタノール、エチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール等が挙げられる。

塩基の添加量は、トリアジン化合物1当量に対して1 ~ 100当量が好ましく、1 ~ 10当量がより好ましい。なお、これらの塩基は水溶液にして用いてもよい。

得られる重合体には、原料成分が残存していないことが好ましいが、本発明の効果を損なわなければ一部の原料が残存していてもよい。

反応終了後、生成物は再沈法等によって容易に精製できる。

[0058] 架橋基を有するアミノ化合物を用いた末端封止方法としては、公知の方法を採用すればよい。

この場合、末端封止剤の使用量は、重合反応に使われなかった余剰のトリアジン化合物由来のハロゲン原子1当量に対し、0.05~10当量程度が好ましく、0.1~5当量がより好ましく、0.5~2当量がより一層好ましい。

反応溶媒や反応温度としては、上記スキーム1の反応またはスキーム2の1段階目の反応で述べたのと同様の条件が挙げられ、また、末端封止剤は、ジアミノ化合物(22)または(32)と同時に仕込んでよい。

なお、架橋基を有しない無置換アミノ化合物を用い、2種類以上の基で末端封止を行ってもよい。

[0059] 具体的な無置換アミノ基としては、特に限定されない。

なお、無置換アミノ基は、対応する無置換アミノ化合物を用いて導入することができる。

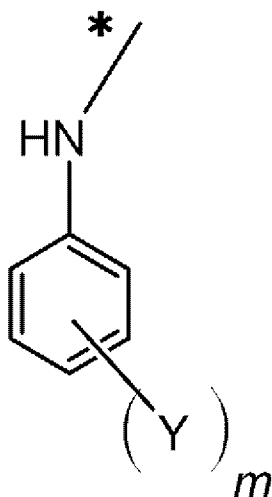
[0060] また、無置換アミノ基を導入する場合、架橋基を有するアミノ化合物および無置換アミノ化合物の比率は、有機溶媒に対する溶解性と耐黄変性とをバランスよく発揮させる観点から、架橋基を有するアミノ化合物1モルに対し、無置換アミノ化合物0.1~1.0モルが好ましく、0.1~0.5モルがより好ましく、0.1~0.3モルがより一層好ましい。

[0061] また、架橋基を有するアミノ化合物を用いた末端封止に加えて、特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリアルアミノ化合物を用いて末端封止を行ってもよい。特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリアルアミノ基で末端封止することで、得られる膜の屈折率を高くすることができる。

特定のヘテロ原子含有置換基としては、シアノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ニトロ基、アルキルメルカプト基、アリアルメルカプト基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリアルアミノ基としては、下記式(41)で示されるものが挙げられる。

[0062] [化17]



(41)

式中、Yは、「特定のヘテロ原子含有置換基」であって、シアノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ニトロ基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、アルコキシカルボニル基又はアルコキシカルボニルオキシ基を表す。mは、1～5の整数を表す。mが2以上の場合、Yは同じであってもよいし、異なってもよい。*は結合手を表す。

[0063] これらの中でも、Yは、シアノ基、ニトロ基が好ましい。mは1が好ましい。mが1のとき、Yはパラ位又はメタ位に置換していることが好ましい。

[0064] また、特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミノ基を導入する場合、架橋基を有するアミノ化合物および特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミノ化合物の比率は、耐溶剤性と高屈折率化とをバランスよく発揮させる観点から、架橋基を有するアミノ化合物1モルに対し、特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミノ化合物0.1～1.0モルが好ましく、0.1～0.5モルがより好ましく、0.1～0.3モルがより一層好ましい。

[0065] (膜形成用組成物)

本発明の膜形成用組成物は、本発明のトリアジン環含有重合体を少なくとも含み、更に必要に応じて、架橋剤などを含む。

本発明の膜形成用組成物の一実施形態は、無溶剤型組成物である。無溶剤

型組成物は、有機溶剤を含まない。

ここで、「有機溶剤を含まない」とは、実質的に有機溶剤を含まないことを意味し、具体的に有機溶剤の含有量が10質量%以下であることを示す。

[0066] 膜形成用組成物におけるトリアジン環含有重合体の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる、溶媒以外の成分を意味する。

[0067] <架橋剤>

架橋剤としては、上述したトリアジン環含有重合体の架橋基と反応し得る置換基を2つ以上有する化合物であれば特に限定されるものではない。

そのような化合物としては、メチロール基、メトキシメチル基などの架橋形成置換基を有するメラミン系化合物（例えば、フェノプラスチック化合物、アミノプラスチック化合物など）、置換尿素系化合物、エポキシ基またはオキシタン基などの架橋形成置換基を含有する化合物（例えば、多官能エポキシ化合物、多官能オキシタン化合物など）、ブロックイソシアネート基を含有する化合物、酸無水物基を有する化合物、（メタ）アクリル基を有する化合物等が挙げられるが、耐熱性や保存安定性の観点からエポキシ基、ブロックイソシアネート基、（メタ）アクリル基を含有する化合物が好ましく、特に、ブロックイソシアネート基を有する化合物や、開始剤を用いなくとも光硬化可能な組成物を与える多官能エポキシ化合物および／または多官能（メタ）アクリル化合物が好ましい。

。

[0068] 多官能エポキシ化合物としては、エポキシ基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されるものではない。

その具体例としては、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，2-エポキシ-4-（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2，6-ジグリシジル

フェニルグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス [p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0069] また、市販品として、少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である、YH-434、YH434L（日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）、シクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂である、エポリードGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、同3000（（株）ダイセル製）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、jER1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上、三菱ケミカル（株）製）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂である、jER807（三菱ケミカル（株）製）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である、jER152、同154（以上、三菱ケミカル（株）製）、EPPN201、同202（以上、日本化薬（株）製）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である、EOCN-102、同103S、同104S、同1020、同1025、同1027（以上、日本化薬（株）製）、jER180S75（三菱ケミカル（株）製）、脂環式エポキシ樹脂である、デナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製）、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A. G製）、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A. G製）、エピクロン200、同400（以上、DIC（株）製）、jER871、同872（以上、三菱ケミカル（株）製）、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）、脂肪族ポリグリシジルエーテルである、デナコールEX-611、同EX-612、同EX-614、同

EX-622、同EX-411、同EX-512、同EX-522、同EX-421、同EX-313、同EX-314、同EX-321（ナガセケムテックス（株）製）等を用いることもできる。

[0070] 多官能（メタ）アクリル化合物としては、（メタ）アクリル基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されるものではない。

その具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化グリセリントリメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリグリセリンモノエチレンオキサイドポリアクリレート、ポリグリセリンポリエチレングリコールポリアクリレート、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ヘキサメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、多塩基酸変性アクリルオリゴマー等が挙げられる。

[0071] また、多官能（メタ）アクリル化合物は、市販品として入手が可能であり、その具体例としては、NKエステルA-200、同A-400、同A-600、同A-1000、同A-9300（イソシアヌル酸トリス（2-アクリロイルオキシエチル））、同A-9300-1CL、同A-TMPT、同

UA-53H、同1G、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同23G、同ABE-300、同A-BPE-4、同A-BPE-6、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同A-BPE-30、同BPE-80N、同BPE-100N、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N、同A-GLY-3E、同A-GLY-9E、同A-GLY-20E、同A-TMPT-3EO、同A-TMPT-9EO、同AT-20E、同ATM-4E、同ATM-35E、APG-100、APG-200（以上、新中村化学工業（株）製）、KAYARAD（登録商標）DPEA-12、同PEG400DA、同THE-330、同RP-1040（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、M-350（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD（登録商標）DPHA、同NPGDA、同PET30（以上、日本化薬（株）製）、NKエステルA-DPH、同A-TMPT、同A-DCP、同A-HD-N、同TMPT、同DCP、同NPG、同HD-N（以上、新中村化学工業（株）製）、NKオリゴ U-15HA（新中村化学工業（株）製）、NKポリマー バナレジンGH-1203（新中村化学工業（株）製）、DN-0075（日本化薬（株）製）等が挙げられる。

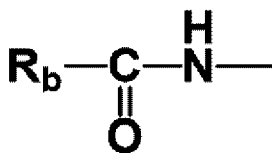
上記多塩基変性アクリルオリゴマーも市販品として入手が可能であり、その具体例としては、アロニックスM-510、520（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

[0072] 酸無水物基を有する化合物としては、2分子のカルボン酸を脱水縮合させたカルボン酸無水物であれば、特に限定されるものではなく、その具体例としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、オクチル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸等の分子内に1個の酸無水物基を有するもの；1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テ

トラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビスクロ [3. 3. 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の分子内に2個の酸無水物基を有するもの等が挙げられる。

[0073] ブロックイソシアネート基を含有する化合物としては、イソシアネート基(-NCO)が適当な保護基によりブロックされたブロック化イソシアネート基を一分子中2個以上有し、熱硬化の際の高温に曝されると、保護基(ブロック部分)が熱解離して外れ、生じたイソシアネート基が本発明のトリアジン環含有重合体の架橋基(例えば、ヒドロキシ含有基)との間で架橋反応を起こすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、下記式で示される基を一分子中2個以上(なお、これらの基は同一のものでも、また各々異なっているものでもよい)有する化合物が挙げられる。

[0074] [化18]



(式中、R_bはブロック部の有機基を表す。)

[0075] このような化合物は、例えば、一分子中2個以上のイソシアネート基を有する化合物に対して適当なブロック剤を反応させて得ることができる。

一分子中2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネートや、これらの二量体、三量体

、および、これらとジオール類、トリオール類、ジアミン類、またはトリアミン類との反応物などが挙げられる。

ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N,N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*、*m*-または*p*-クレゾール等のフェノール類； ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類；ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類などが挙げられる。

[0076] ブロックイソシアネート基を含有する化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、タケネート（登録商標）B-830、B-815N、B-842N、B-870N、B-874N、B-882N、B-7005、B-7030、B-7075、B-5010（以上、三井化学（株）製）、デュラネート（登録商標）17B-60PX、同TPA-B80E、同MF-B60X、同MF-K60X、同E402-B80T（以上、旭化成（株）製）、カレンズMOI-BM（登録商標）（以上、昭和電工（株）製）、TRIXENE（登録商標）BI-7950、BI-7951、BI-7960、BI-7961、BI-7963、BI-7982、BI-7991、BI-7992（Baxenden chemicals LTD社製）等が挙げられる。

[0077] アミノプラスト化合物としては、メトキシメチレン基を一分子中2個以上有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン CYMEL（登録商標）303、テトラブトキシメチルグリコールウリル 同1170、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン 同1123（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）等のサイメ

ルシリーズ、メチル化メラミン樹脂であるニカラック（登録商標）MW-30HM、同MW-390、同MW-100LM、同MX-750LM、メチル化尿素樹脂である同MX-270、同MX-280、同MX-290（以上、（株）三和ケミカル製）等のニカラックシリーズ等のメラミン系化合物が挙げられる。

オキセタン化合物としては、オキセタニル基を一分子中2個以上有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、オキセタニル基を含有するOX-T-221、OX-SQ-H、OX-SC（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

[0078] フェノプラスチック化合物は、ヒドロキシメチレン基を一分子中2個以上有し、そして熱硬化の際の高温に曝されると、本発明のトリアジン環含有重合体の架橋基との間で脱水縮合反応により架橋反応が進行するものである。

フェノプラスチック化合物としては、例えば、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、2,4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール、ビス(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、ビス(3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)ホルミルメタン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン等が挙げられる。

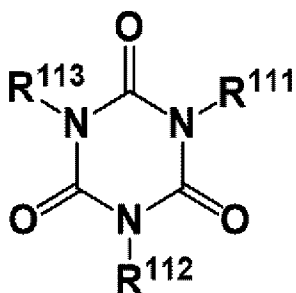
フェノプラスチック化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A、BISA-F、BI25X-DF、BI25X-TPA（以上、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

[0079] これらの中でも、架橋剤配合による屈折率低下を抑制し得るとともに、硬化反応が速やかに進行するという点から、多官能（メタ）アクリル化合物が好適であり、その中でも、トリアジン環含有重合体との相溶性に優れている

ことから、下記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物がより好ましい。

このような骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば、NKエステルA-9300、同A-9300-1CL（いずれも、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。

[0080] [化19]



（式中、 $R^{111} \sim R^{113}$ は、互いに独立して、末端に少なくとも1つの（メタ）アクリル基を有する一価の有機基である。）

[0081] また、硬化速度をより向上させるとともに、得られる硬化膜の耐溶剤性および耐酸性、耐アルカリ性を高めるという観点から、 25°C で液体であり、かつ、その粘度が $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $1 \sim 3,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $1 \sim 1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より一層好ましくは $1 \sim 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の多官能（メタ）アクリル化合物（以下、低粘度架橋剤という）を、単独もしくは2種以上組み合わせて、または、上記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物と組み合わせて用いることが好適である。

このような低粘度架橋剤も市販品として入手可能であり、例えば、上述した多官能（メタ）アクリル化合物のうち、NKエステルA-GLY-3E（ $85\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 25°C ）、同A-GLY-9E（ $95\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 25°C ）、同A-GLY-20E（ $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 25°C ）、同A-TMPT-3EO（ $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 25°C ）、同A-TMPT-9EO、同ATM-4E（ $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 25°C ）、同ATM-35E（ $350\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 25°C ）（以上、新中村化学工業（株）製）等の、（メタ）アクリル基

間の鎖長が比較的長い架橋剤が挙げられる。

[0082] さらに、得られる硬化膜の耐アルカリ性をも向上させることを考慮すると、NKエステルA-GLY-20E（新中村化学工業（株）製）、および同ATM-35E（新中村化学工業（株）製）の少なくとも一方と、上記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物と組み合わせて用いることが好適である。

[0083] また、PETやポリオレフィンフィルム等の保護フィルムに本発明のトリアジン環含有重合体からなる膜を積層し、保護フィルムを介して光照射する場合、膜積層フィルムにおいても酸素阻害を受けることなく良好な硬化性を得ることができる。この場合、保護フィルムは硬化後に剥離する必要があるため、剥離性の良好な膜を与える多塩基酸変性アクリルオリゴマーを用いることが好ましい。

[0084] 上述した架橋剤は単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。

膜形成用組成物における架橋剤の含有量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、1～500質量部が好ましいが、屈折率をコントロールすることを考慮すると、好ましくは10～300質量部、より好ましくは30～200質量部である。

[0085] <反応性希釈剤>

本発明の膜形成用組成物は、反応性希釈剤を含んでいてもよい。

特に本発明の膜形成用組成物が無溶剤型組成物の場合は、反応性希釈剤を含むことが好ましい。

反応性希釈剤は、トリアジン環含有重合体の架橋基、及び架橋剤の少なくともいずれかと反応する反応性基を1つ有する低分子化合物であり、特に常温で液状・低粘度のものは粘度調整機能も有するため有機溶剤の代わりに用いることができる。

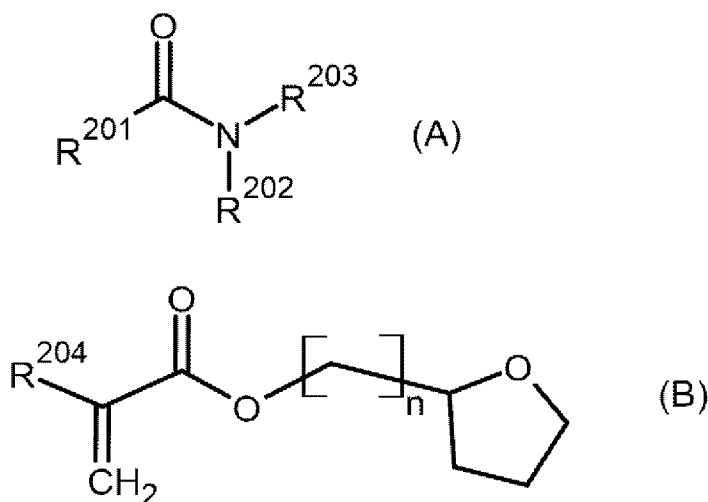
[0086] このような反応性希釈剤としては、ラジカル重合性基を1つ有する化合物や、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基のようなカチオン重合

性基を1つ有する化合物が、一般に用いられる。

[0087] 反応性希釈剤の分子量としては、特に限定されず、例えば、200以下などが挙げられる。

[0088] 反応性希釈剤としては、ラジカル重合性基を1つ有する化合物が好ましく、トリアジン環含有重合体の溶解性に優れる点で、下記式(A)および(B)の少なくともいずれかの化合物がより好ましい。

[0089] [化20]



式(A)中、 R^{201} および R^{203} は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、または重合性炭素-炭素二重結合含有基を表し、 R^{202} は、水素原子、または炭素数1~10のアルキル基を表す。ただし、 R^{201} および R^{203} のいずれか一方は、重合性炭素-炭素二重結合含有基であり、かつ、 R^{201} および R^{203} の両者が同時に重合性炭素-炭素二重結合含有基となることはない。また、 R^{201} が重合性炭素-炭素二重結合含有基であるとき、 R^{202} および R^{203} は、Nと一緒に環構造を形成してもよい。

上記アルキル基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

式(B)中、 R^{204} は、水素原子またはメチル基を表す。 n は、1~2の整数を表す。

[0090] 炭素数1~10のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル

、 n -ペンチル、1-メチル- n -ブチル、2-メチル- n -ブチル、3-メチル- n -ブチル、1, 1-ジメチル- n -プロピル、1, 2-ジメチル- n -プロピル、2, 2-ジメチル- n -プロピル、1-エチル- n -プロピル、 n -ヘキシル、1-メチル- n -ペンチル、2-メチル- n -ペンチル、3-メチル- n -ペンチル、4-メチル- n -ペンチル、1, 1-ジメチル- n -ブチル、1, 2-ジメチル- n -ブチル、1, 3-ジメチル- n -ブチル、2, 2-ジメチル- n -ブチル、2, 3-ジメチル- n -ブチル、3, 3-ジメチル- n -ブチル、1-エチル- n -ブチル、2-エチル- n -ブチル、1, 1, 2-トリメチル- n -プロピル、1, 2, 2-トリメチル- n -プロピル、1-エチル-1-メチル- n -プロピル、1-エチル-2-メチル- n -プロピル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、 n -デシル基等が挙げられる。

好ましくは、炭素数1~5のアルキル基である。

[0091] 重合性炭素-炭素二重結合含有基としては、特に限定されるものではないが、炭素数2~10、好ましくは炭素数2~5の炭素-炭素二重結合含有炭化水素基（アルケニル基）が好ましく、例えば、エテニル（ビニル）、 n -1-プロペニル、 n -2-プロペニル（アリール基）、1-メチルエテニル、 n -1-ブテニル、 n -2-ブテニル、 n -3-ブテニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-エチルエテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、 n -1-ペンテニル、 n -2-ペンテニル、 n -3-ペンテニル、 n -4-ペンテニル、1- n -プロピルエテニル、1-メチル-1-ブテニル、1-メチル-2-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、2-エチル-2-プロペニル、2-メチル-1-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、2-メチル-3-ブテニル、3-メチル-1-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、1, 1-ジメチル-2-プロペニル、1- i -プロピルエテニル、1, 2-ジメチル-1-プロペニル、1, 2-ジメチル-2-プロペニル、 n -1-ヘキセニル、 n -2-ヘキセニル、 n -3-ヘキセニル、 n -

4-ヘキセニル、n-5-ヘキセニル、n-ヘプテニル、n-オクテニル、n-ノネニル、n-デセニル基等が挙げられる。

[0092] 式(A)で示される化合物の具体例としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-アリールホルムアミド、N-アリールアセトアミド、4-アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、N-ビニルホルムアミド、4-アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

式(B)で示される化合物の具体例としては、アクリル酸テトラヒドロフラン-2-イルメチル、メタクリル酸テトラヒドロフラン-2-イルメチル、アクリル酸テトラヒドロフラン-2-イルエチル、メタクリル酸テトラヒドロフラン-2-イルエチルが挙げられる。

なお、上述した反応性希釈剤は単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0093] 膜形成用組成物における反応性希釈剤の含有量は、特に限定されるものではなく、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、1~2000質量部が好ましいが、得られる膜の屈折率向上の程度、溶剤耐性及び粘度を考慮すると、好ましくは100~1500質量部、より好ましくは200~1000質量部である。

[0094] <有機溶媒>

本発明の膜形成用組成物は、有機溶媒を含有していてもよい。

有機溶媒としては、例えば、トルエン、p-キシレン、o-キシレン、m-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチル

エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、1-オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、1-メトキシ-2-ブタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル*n*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-ブチル、乳酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*tert*-ブタノール、アリルアルコール、*n*-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、イソブタノール、*n*-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc)、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、*N*-シクロヘキシル-2-ピロリジノン等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0095] 本発明のトリアジン環含有重合体は、有機溶媒に対する溶解性に優れているため、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、酢酸n-ブロピル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル系溶媒にもよく溶解するため、これらの溶媒が必要とされる部位に膜を形成する場合に特に適している。

[0096] この際、組成物中の固形分濃度は、保存安定性に影響を与えない範囲であれば特に限定されず、目的とする膜の厚みに応じて適宜設定すればよい。具体的には、溶解性および保存安定性の観点から、固形分濃度0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.1～40質量%である。

[0097] 本発明の膜形成用組成物には、それぞれの架橋剤および反応性希釈剤に応じた開始剤を配合することもできる。なお、上述のとおり、架橋剤として多官能エポキシ化合物および／または多官能（メタ）アクリル化合物を用いる場合、開始剤を使用せずとも光硬化が進行して硬化膜を与えるものであるが、その場合に開始剤を使用しても差し支えない。

[0098] 多官能エポキシ化合物を架橋剤として用いる場合には、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることができる。

光酸発生剤としては、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩やヨードニウム塩などのオニウム塩誘導体を用いることができる。

その具体例としては、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジア

ゾニウム塩；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－メチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（４－tert－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル－４－チオフェノキシ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－チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、４，４’－ビス（ジフェニルスルフォニオ）フェニルスルフィド－ビスヘキサフルオロアンチモネート、４，４’－ビス（ジフェニルスルフォニオ）フェニルスルフィド－ビスヘキサフルオロホスフェート、４，４’－ビス〔ジ（β－ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕フェニルスルフィド－ビスヘキサフルオロアンチモネート、４，４’－ビス〔ジ（β－ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕フェニルスルフィド－ビスヘキサフルオロホスフェート、４－〔４’－（ベンゾイル）フェニルチオ〕フェニル－ジ（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－〔４’－（ベンゾイル）フェニルチオ〕フェニル－ビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

[0099] これらのオニウム塩は市販品を用いてもよく、その具体例としては、サンエイドSI－60、SI－80、SI－100、SI－60L、SI－80L、SI－100L、SI－L145、SI－L150、SI－L160、SI－L110、SI－L147（以上、三新化学工業（株）製）、UVI－6950、UVI－6970、UVI－6974、UVI－6990、UVI－6992（以上、ユニオンカーバイド社製）、CPI－100P、CPI－100A、CPI－200K、CPI－200S（以上、サンアプロ（株）製）、アデカオプトマーSP－150、SP－151、SP－170、SP－171（以上、旭電化工業（株）製）、イルガキュア 261（BASF社製）、CI－2481、CI－2624、CI－2639、CI－

2064 (以上、日本曹達 (株) 製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012 (以上、サートマー社製)、DS-100、DS-101、DAM-101、DAM-102、DAM-105、DAM-201、DSM-301、NAI-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、PI-105、NDI-105、BENZOIN TOSYLATE、MBZ-101、MBZ-301、PYR-100、PYR-200、DNB-101、NB-101、NB-201、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-109 (以上、みどり化学 (株) 製)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T (以上、日本化薬 (株) 製)、IBPF、IBCF (三和ケミカル (株) 製) 等を挙げることができる。

[0100] 一方、光塩基発生剤としても、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、C_o-アミン錯体系、オキシムカルボン酸エステル系、カルバミン酸エステル系、第四級アンモニウム塩系光塩基発生剤などを用いることができる。

その具体例としては、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、トリフェニルメタノール、O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサン1, 6-ジアミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(III) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2', 4'-ジニトロフェニル)-1, 4-

ージヒドロピリジン等が挙げられる。

また、光塩基発生剤は市販品を用いてもよく、その具体例としては、TPS-OH、NBC-101、ANC-101（いずれも製品名、みどり化学（株）製）等が挙げられる。

[0101] 光酸または塩基発生剤を用いる場合、多官能エポキシ化合物100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。

なお、必要に応じてエポキシ樹脂硬化剤を、多官能エポキシ化合物100質量部に対して、1～100質量部の量で配合してもよい。

[0102] 一方、多官能（メタ）アクリル化合物を用いる場合には、光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

光ラジカル重合開始剤としても、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステル、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（159頁、発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されている。

市販の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、BASF社製 商品名：イルガキュア 127、184、369、379、379EG、651、500、754、819、903、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、OXE01、OXE02、ダロキュア 1116、1173、MBF、BASF社製 商品名：ルシリン TPO、UCB社製 商品名：エベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製 商品名：エザキュアー KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等が挙げられる。

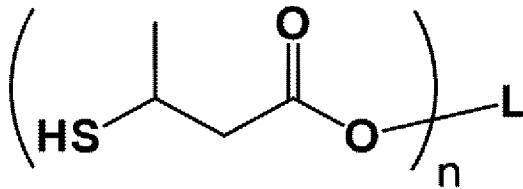
光ラジカル重合開始剤を用いる場合、多官能（メタ）アクリレート化合物

100質量部に対して、0.1～200質量部の範囲で使用することが好ましく、1～150質量部の範囲で使用することがより好ましい。

[0103] さらに、本発明の膜形成用組成物には、トリアジン環含有重合体と架橋剤との反応を促進させることなどを目的として、分子内に2個以上のメルカプト基を有する多官能チオール化合物を添加してもよい。

具体的には、下記式で示される多官能チオール化合物が好ましい。

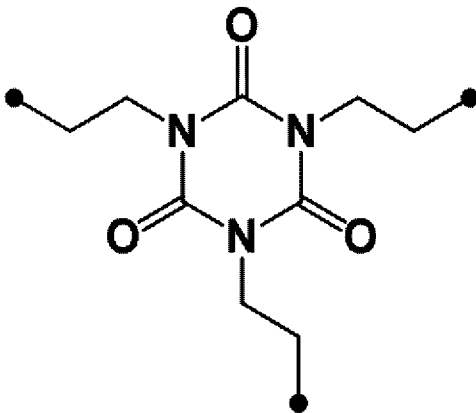
[0104] [化21]



[0105] 上記Lは、2～4価の有機基を表すが、2～4価の炭素数2～12の脂肪族基または2～4価のヘテロ環含有基が好ましく、2～4価の炭素数2～8の脂肪族基、または下記式で示されるイソシアヌル酸骨格（1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン環）を有する3価の基がより好ましい。

上記nは、Lの価数に対応して2～4の整数を表す。

[0106] [化22]



(式中、「·」は、酸素原子との結合部を示す。)

[0107] 具体的な化合物としては、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-（1H, 3H, 5H）-トリオン、

ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）等が挙げられる。

これらの多官能チオール化合物は、市販品として入手することもでき、例えば、カレンズMT-BD1、カレンズMT-NR1、カレンズMT-PE1、TPMB、TEMB（以上、昭和電工（株）製）等が挙げられる。

これらの多官能チオール化合物は、1種単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0108] 多官能チオール化合物を用いる場合、その添加量としては、得られる膜に悪影響を及ぼさない限り特に限定されるものではないが、本発明では、固形分100質量%中に、0.01~10質量%が好ましく、0.03~6質量%がより好ましい。

[0109] 本発明の膜形成用組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、トリアジン環含有重合体、および架橋剤以外のその他の成分、例えば、レベリング剤、界面活性剤、シランカップリング剤などの添加剤が含まれていてもよい。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタン

トリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製（旧（株）ジェムコ製））、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30、R-40、F-553、F-554、RS-75、RS-72-K（DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGC（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、BYK-302、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-370、BYK-375、BYK-378（ビックケミー・ジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0110] これらの界面活性剤は、単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。界面活性剤の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して0.0001～5質量部が好ましく、0.001～1質量部がより好ましく、0.01～0.5質量部がより一層好ましい。

[0111] 本発明の膜形成用組成物は、基材に塗布し、その後、必要に応じて加熱して溶剤を蒸発させた後、加熱または光照射して所望の硬化膜とすることができる。

膜形成用組成物の塗布方法は任意であり、例えば、スピンコート法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、ジェットディスペンサー法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法、ロールコート法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方法を採用できる。

[0112] また、基材としては、シリコン、インジウム錫酸化物（ITO）が成膜されたガラス、インジウム亜鉛酸化物（IZO）が成膜されたガラス、金属ナノワイヤ、ポリエチレンテレフタレート（PET）、プラスチック、ガラス、石英、セラミックス等からなる基材等が挙げられ、可撓性を有するフレキ

シブル基材を用いることもできる。

焼成温度は、溶媒を蒸発させる目的では特に限定されず、例えば110～400℃で行うことができる。

焼成方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオープンを用いて、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等の適切な雰囲気下で蒸発させればよい。

焼成温度および焼成時間は、目的とする電子デバイスのプロセス工程に適合した条件を選択すればよく、得られる膜の物性値が電子デバイスの要求特性に適合するような焼成条件を選択すればよい。

光照射する場合の条件も特に限定されるものではなく、用いるトリアジン環含有重合体および架橋剤に応じて、適宜な照射エネルギーおよび時間を採用すればよい。

[0113] 以上のようにして得られた本発明の膜や硬化膜は、高耐熱性、および低体積収縮を達成できるため、液晶ディスプレイ、有機EL素子（有機ELディスプレイや有機EL照明）、タッチパネル、光半導体（LED）素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ（TFT）、レンズ、プリズムカメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置などを作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料分野に好適に利用できる。

特に、本発明の膜形成用組成物から作製された膜や硬化膜は、透明性が高いため、有機EL照明の平坦化膜、光散乱層、封止材として用いた場合に、その光取出し効率（光拡散効率）を改善することができるとともに、その耐久性を改善することができる。

[0114] なお、本発明の膜形成用組成物を有機EL照明の光散乱層に用いる場合、光拡散剤としては公知の光拡散剤を用いることができ、特に限定されるものではない。これらはそれぞれ単独で用いても、同種の2種以上を組み合わせ用いても、異種の2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0115] 光拡散剤としては、例えば、有機拡散剤が挙げられる。

有機光拡散剤としては、架橋ポリメチルメタクリレート（PMMA）粒子、架橋ポリメチルアクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子、架橋スチレンアクリル共重合粒子、メラミン-ホルムアルデヒド粒子、シリコーン樹脂粒子、シリカ・アクリル複合粒子、ナイロン粒子、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド粒子、ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド粒子、フッ素樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子、ポリフェニレンスルフィド樹脂粒子、ポリエーテルスルホン樹脂粒子、ポリアクリロニトリル粒子、ポリウレタン粒子等が挙げられる。

これらの光拡散剤は、適宜な表面修飾剤により表面処理したものをを用いてもよい。

実施例

[0116] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた各測定装置は以下の通りである。

[0117] [¹H-NMR]

装置：Bruker NMR System AVANCE III HD 500 (500MHz)

測定溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-d₆)

基準物質：テトラメチルシラン (TMS) (δ 0.0 ppm)

[GPC]

装置：東ソー（株）製 HLC-8200 GPC

カラム：東ソーTSK gel α-3000 +東ソーTSK gel α-4000

カラム温度：40℃

溶媒：ジメチルホルムアミド (DMF)

検出器：RI

検量線：標準ポリスチレン

[エリプソメーター]

装置：ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製 多入射角分光エリプソメータVASE

[分光測色計]

装置：コニカミノルタ製 CM-3700A

[光学顕微鏡]

装置：オリンパス光学工業株式会社製 OLYMPUS BX51

[露光]

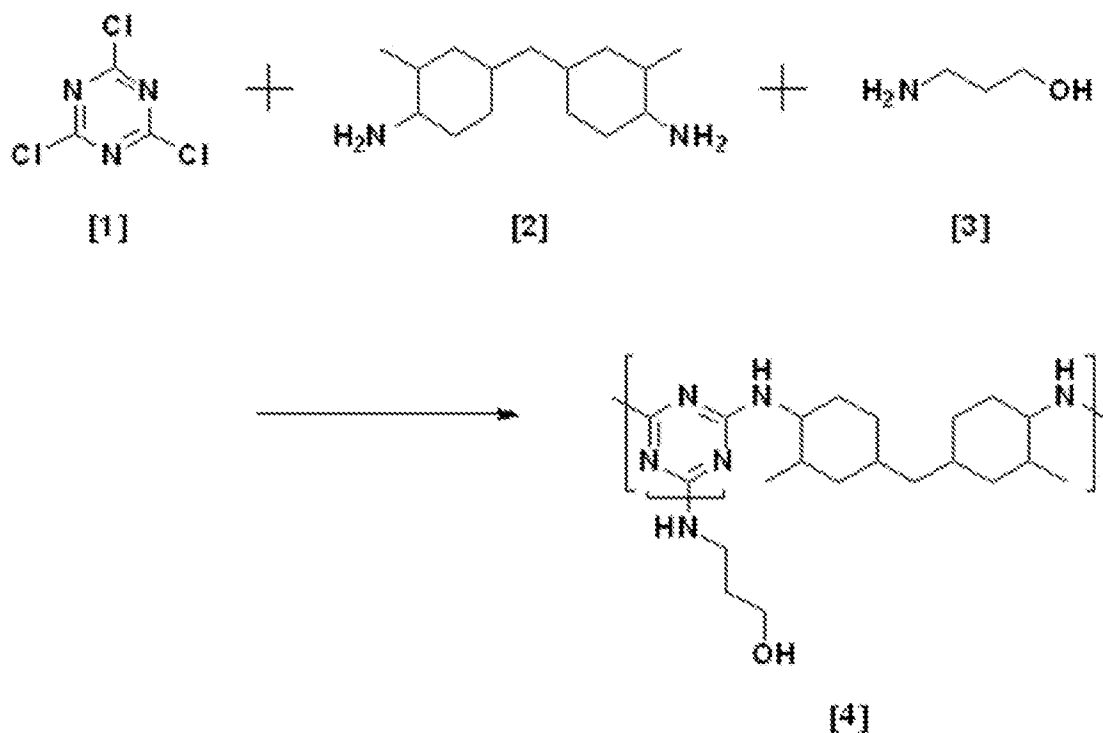
装置：アイグラフィックス社製UV照射装置

装置：ナイトライド・セミコンダクター（株）製 コンパクト紫外線LED照射器 NS395-CLT-100W3020

[0118] [1] トリアジン環含有重合体の合成

[合成例1] 高分子化合物[4]の合成

[化23]



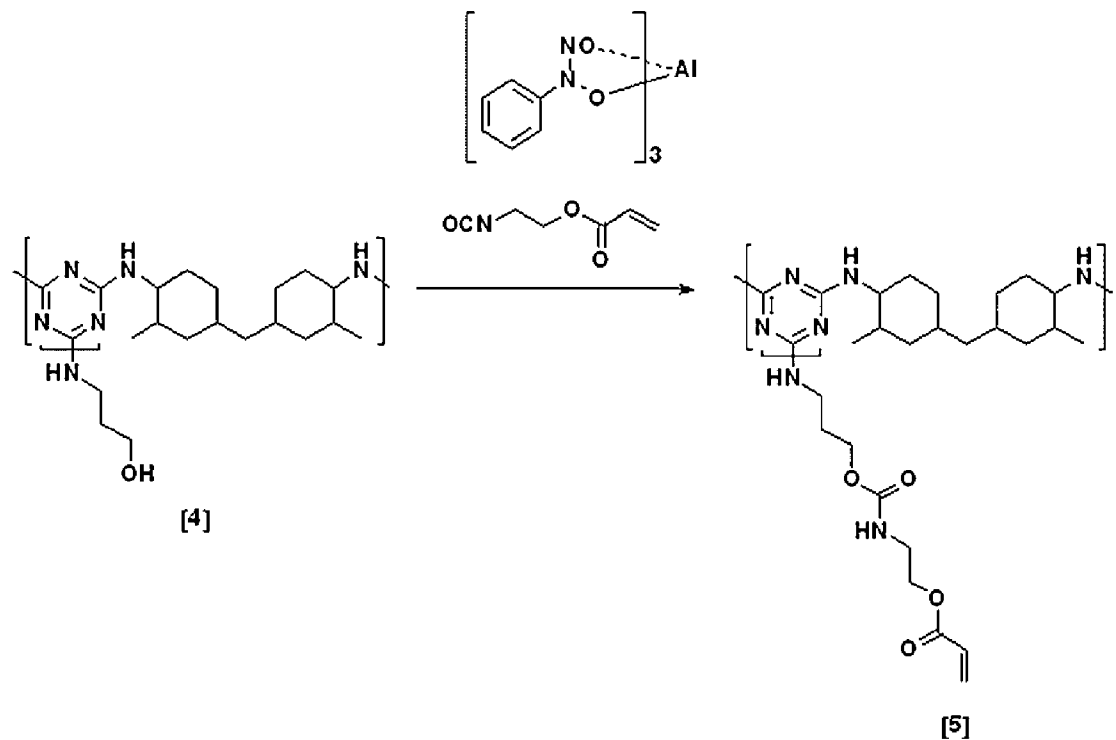
[0119] 3,000mL四口フラスコに、4,4'-メチレンビス-2-メチルシクロヘキシルアミン[2](51.72g、0.217mol、東京化成工業(株)製)、およびN,N-ジメチルアセトアミド513.61g(DM

Ac、関東化学（株）製）を加え、窒素置換した後、攪拌して4, 4'-メチレンビス-2-メチルシクロヘキシルアミン [2] をDMAcに溶解させた。その後、エタノールドライアイス浴により-5℃まで冷却し、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン [1] (40.00g、0.217mol、東京化成工業（株）製）を内温5℃以上にならないように確認しながら投入し、最後にDMAc 32.10gにて洗い流した。30分間攪拌後、内温が85℃±5℃となるまで反応溶液を昇温させた。1時間攪拌後、3-アミノ-1-プロパノール [3] (19.55g、0.260mol、東京化成工業（株）製）を滴下し、DMAc 96.30gにて洗い流し、3時間攪拌した。その後、3-アミノ-1-プロパノール [3] (48.88g、0.651mol、東京化成工業（株）製）を滴下し、30分間攪拌後、攪拌を停止した。反応溶液にテトラヒドロフラン（THF、481g、純正化学（株）製）、酢酸アンモニウム（280.8g）およびイオン交換水（280.8g）を加え、30分間攪拌した。攪拌停止後、溶液を分液ロートに移し、有機層と水層に分け、有機層を回収した。回収した有機層を3,000mL四口フラスコに戻し、酢酸アンモニウム（280.8g）およびイオン交換水（280.8g）を再び加え、30分間攪拌し、攪拌停止後、溶液を分液ロートに移し、有機層と水層に分け、再度有機層を回収した。回収した有機層を、減圧乾燥機で50℃、8時間乾燥し、目的とする高分子化合物 [4]（以下、P-1という）45.2gを得た。

化合物P-1のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは3,191、多分散度Mw/Mnは5.3であった。化合物P-1の¹H-NMRスペクトルの測定結果を図1に示す。

[0120] [実施例1-1] 高分子化合物 [5] の合成

[化24]



[0121] 100 mL 四口フラスコに合成例1で得られたP-1 [4] (12.70 g)、およびシクロペンタノン42.55 g (CPN、ZEON (株)製)を加え、窒素置換した後、攪拌して溶解させた。その後、内温65℃となるまで溶液を昇温させ、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン アルミニウム塩0.0045 g (Q-1301、富士フィルム和光純薬 (株)製)および2-イソシアナトエチルアクリラート19.69 g (AOI-VM、昭和電工 (株)製)を滴下し、内温65℃に保ち3時間攪拌し、30質量%のCPN溶液を得た (以下、P-1-1溶液という)。

[0122] [実施例1-2] 高分子化合物 [5] の合成及び高分子化合物物 [5] 含有溶液の調製

500 mL 四口フラスコに合成例1で得られたP-1 [4] (45.20 g)、およびテトラヒドロフラン151.41 g (THF、純正化学 (株)製)を加え、窒素置換した後、攪拌して溶解させた。その後、内温65℃となるまで溶液を昇温させ、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン アルミニウム塩0.0045 g (Q-1301、富士フィルム和光純薬 (株)製)

および2-イソシアナトエチルアクリレート19.69g(AOI-VM、昭和電工(株)製)を滴下し、内温65℃に保ち1時間攪拌した。1時間攪拌後、テトラヒドロフルフリルアクリレート(THFA、東京化成工業(株)製)を151.41g添加し、エバポレーターにてTHFを完全に留去し、30質量%のTHFA溶液を得た(以下、P-1-2溶液という)。

[0123] [2] 膜形成用組成物の調製および硬化膜の作製

[実施例2-1]

実施例1-1で合成したP-1-1溶液(6.337g)に、UVラジカル発生剤としてIrgacure 2959(BASF社製)0.095g、界面活性剤として10質量%CPN溶液のメガファックF-477(DIC(株)製)0.038g、並びに追加の溶媒としてCPN(13.530g)を加えて目視で溶解したことを確認し、溶液を調製した(以下、SP-1溶液という)。

このSP-1溶液を50mm×50mm×0.7mmの無アルカリガラス基板上に、スピコートにて200rpmで5秒間、500rpmで30秒間スピコートし、100℃のホットプレートで2分間仮焼成した後、UV照射装置にて200mJ/cm²の露光量を照射して硬化膜を得た(以下、SP-1膜という)。

[0124] [比較例2-1]

合成例1で合成したP-1[4](8.0g)、およびCPN(18.67g)を加え溶解させ、30質量%のCPN溶液を得た(以下、P-1-3溶液という)。

ポリマー溶液をP-1-3溶液に変更した以外は、実施例2-1と同様にしてSP-2溶液を作製し、SP-2膜を得た。

[0125] 上記で得られた硬化膜については、屈折率、膜厚、 b^* 、400~800nmの透過率、HAZEを測定した。結果を表1、図2、及び図3に示す。透過率については400~800nmの平均透過率を算出し、表1に示した。

[0126] [溶剤耐性(耐クラック性)]

[実施例 3-1]

実施例 2-1 にて得られた SP-1 膜をスピンコーターにセットし、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 1 mL を塗布した。次に、基板から液が飛散しないように、50 rpm で 60 秒間回転させて硬化膜を溶剤に曝露させた。その後、1,000 rpm で 30 秒間回転させて溶剤を基板上から除去し、屈折率および膜厚の測定、残膜率の算出および光学顕微鏡による膜表面の観察を行った。

残膜率は、以下の式により算出した。

$$\text{残膜率 (\%)} = [(\text{溶剤曝露後の膜厚}) \div (\text{溶剤曝露前の膜厚})] \times 100$$

[0127] [実施例 3-2]

塗布する溶剤をシクロペンタノン (CPN) に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして硬化膜作製および溶剤耐性試験を行った。

[0128] [比較例 3-1]

比較例 2-1 にて得られた SP-2 膜を用いて、塗布する溶剤を PGME に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして硬化膜作製および溶剤耐性試験を行った。

[0129] [比較例 3-2]

比較例 2-1 にて得られた SP-2 膜を用いて、塗布する溶剤を CPN に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして硬化膜作製および溶剤耐性試験を行った。

[0130] 実施例 3-1 ~ 3-2、比較例 3-1 ~ 3-2 の膜厚測定、残膜率の結果は表 1 に、硬化膜表面の顕微鏡写真は図 4 ~ 5 にそれぞれ示した。

[0131]

[表1]

	実施例3-1		実施例3-2		比較例3-1		比較例3-2	
	実施例2-1	溶剤 暴露後	実施例2-1	溶剤 暴露後	比較例2-1	溶剤 暴露後	比較例2-1	溶剤 暴露後
	溶剤 暴露前		溶剤 暴露前		溶剤 暴露前		溶剤 暴露前	
屈折率 (@550nm)	1.56	1.56	1.56	1.56	1.57	—	1.57	—
膜厚 (nm)	459	316	459	404	407	0	407	0
残膜率 (%)	—	69	—	88	—	0	—	0
透過率 (%)	99.4	—	99.4	—	99.3	測定不能	99.3	測定不能
b *	0.01	—	0.01	—	0.11	—	0.11	—
H A Z E	0.01	—	0.01	—	0.02	—	0.02	—

これらの結果より、実施例2-1で得られた硬化膜は、高い屈折率、高い透過率を維持しつつ、高い溶剤耐性、低いb*、H A Z Eを維持するという優れた効果を有することがわかる。

[0132] [4] 膜形成用組成物の調製および硬化膜の作製

[実施例4-1]

実施例1-2で合成したP-1溶液(19.977g)に、架橋剤としてDN-0075(日本化薬(株)製)3.596g、UVラジカル硬化助剤としてペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(カレンズMT PE1、昭和電工(株)製)0.599g、UVラジカル発生剤としてOXE-02(BASF社製)0.300g、界面活性剤として10質量%THFA溶液のメガファックF-477(DIC(株)製)0.120g、並びに追加の希釈モノマーとして4-アクロイルモルフォリン(KJケミカルズ社製)5.408gを加えて目視で溶解したことを確認し、無溶剤の溶液を調製した(以下、NP-1溶液という)。

このNP-1溶液を50mm×50mm×0.7mmの無アルカリガラス基板に、スピコーターにて200rpmで5秒間、770rpmで30秒間スピコートし、UV-LED照射装置にて395nmの波長の光にて、窒素下で900mJ/cm²の露光量を照射して硬化膜を得た(以下、NP

－1膜という)。

[0133] 上記で得られた硬化膜については、屈折率、膜厚、 b^* 、400～800 nmの透過率、HAZEを測定した。結果を表2、図6に示す。透過率については400～800 nmの平均透過率を算出し、表2に示した。

[0134] [表2]

	実施例4-1
屈折率 (@550 nm)	1.53
膜厚 (nm)	7800
b^*	0.23
透過率 (%)	99.5
HAZE	0.00

[0135] [溶剤耐性 (耐クラック性)]

[実施例5-1]

実施例4-1にて得られたNP-1膜(硬化膜)をスピコーターにセットし、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)1 mLを塗布した。次に、基板から液が飛散しないように、50 rpmで60秒間回転させて硬化膜を溶剤に曝露させた。その後、1,000 rpmで30秒間回転させて溶剤を基板上から除去し、屈折率および膜厚の測定、残膜率の算出および光学顕微鏡による膜表面の観察を行った。

残膜率は、以下の式により算出した。

$$\text{残膜率 (\%)} = [(\text{溶剤曝露後の膜厚}) \div (\text{溶剤曝露前の膜厚})] \times 100$$

[0136] [実施例5-2]

塗布する溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に変更した以外は、実施例5-1と同様にして溶剤耐性試験を行った。

[0137] [実施例5-3]

塗布する溶剤をシクロペンタノン(CPN)に変更した以外は、実施例5-1と同様にして溶剤耐性試験を行った。

[0138] 実施例 5-1 ~ 5-3 の膜厚測定、残膜率の結果は表 3 に、溶剤耐性試験後の硬化膜表面の顕微鏡写真は図 7 ~ 9 にそれぞれ示した。

[0139] [表3]

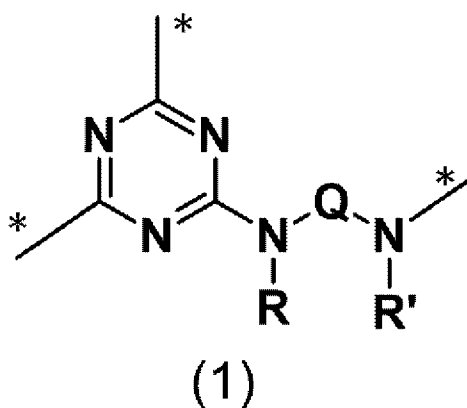
	実施例 5-1		実施例 5-2		実施例 5-3	
	PGME 曝露前	PGME 曝露後	PGMEA 曝露前	PGMEA 曝露後	CPN 曝露前	CPN 曝露後
膜厚 (nm)	7800	8002	7800	8219	7800	8094
残膜率 (%)	—	103	—	105	—	104

[0140] これらの結果より、NP-1 溶液から得られた硬化膜は、膜厚が厚くても高い溶剤耐性を維持しつつ、高い透過率及び低いHAZEを維持するという優れた効果を有することがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含み、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、このトリアジン環末端の少なくとも一部が、架橋基(ただし、ヒドロキシ含有基を除く。)を有するアミノ基で封止されていることを特徴とするトリアジン環含有重合体。

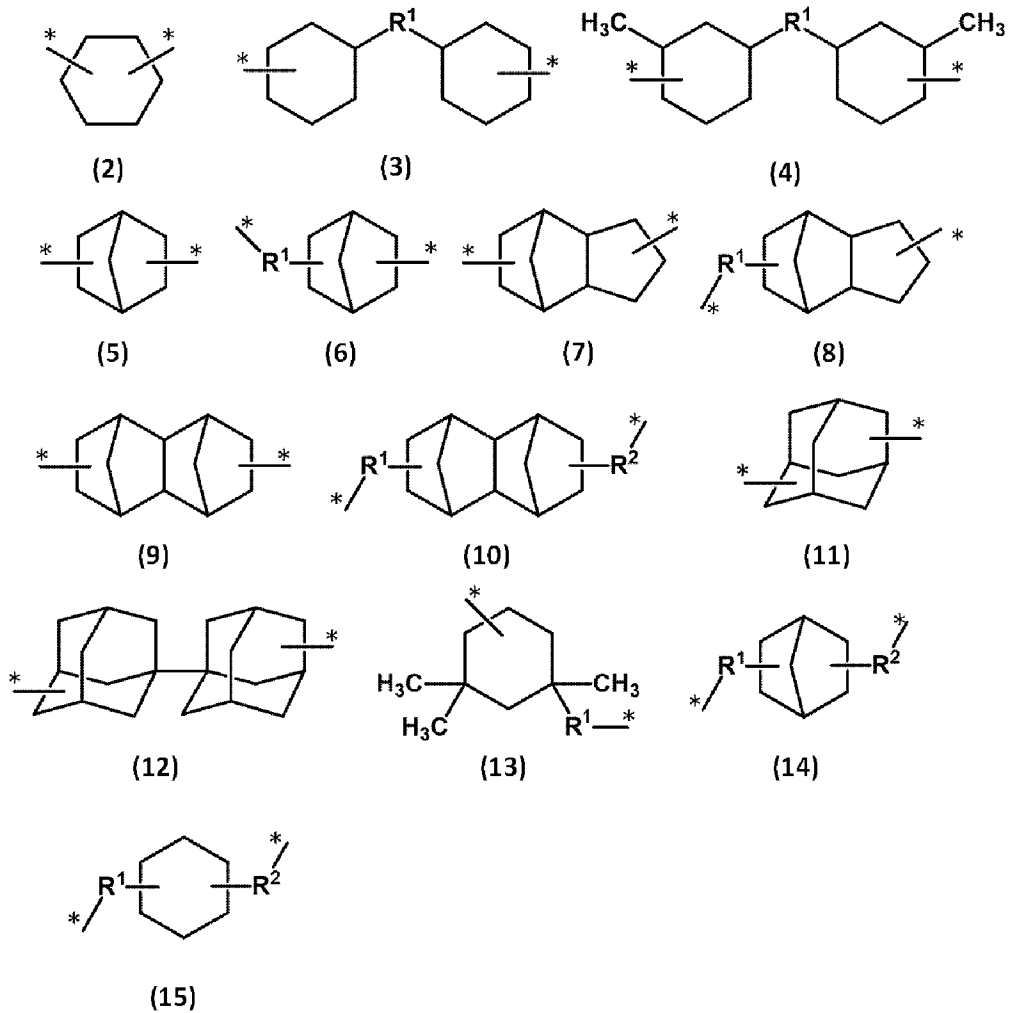
[化1]



(式(1)中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表し、Qは、脂環構造を有する炭素数3~30のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

[請求項2] 前記式(1)中のQが、式(2)~(15)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す、請求項1に記載のトリアジン環含有重合体。

[化2]



(式(2)～式(15)中、R¹およびR²は、互いに独立して、分岐構造を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

[請求項3] 前記式(1)中のQが、式(4)で示される、請求項2に記載のトリアジン環含有重合体。

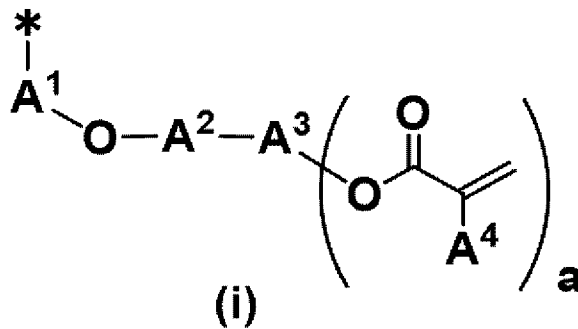
[請求項4] 前記R¹およびR²が、メチレン基である、請求項2に記載のトリアジン環含有重合体。

[請求項5] 前記架橋基が、ビニル含有基、エポキシ含有基、オキセタン含有基、カルボキシ含有基、スルホ含有基、チオール含有基、及び(メタ)アクリロイル含有基からなる群から選ばれるいずれかである、請求項1に記載のトリアジン環含有重合体。

[請求項6] 前記架橋基が、(メタ)アクリロイル含有基である請求項1に記載のトリアジン環含有重合体。

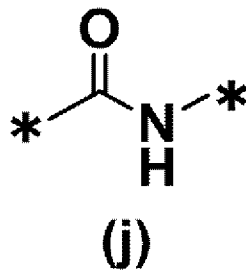
[請求項7] 前記架橋基が、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基または下記式(i)で表される基である請求項6に記載のトリアジン環含有重合体。

[化3]



(式(i)中、A¹は、炭素数1~10のアルキレン基を表し、A²は、単結合または下記式(j)

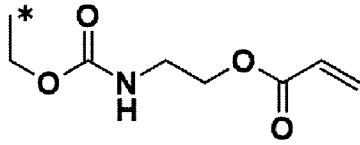
[化4]



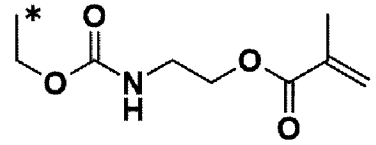
で表される基を表し、A³は、ヒドロキシ基で置換されてもよい(a+1)価の脂肪族炭化水素基を表し、A⁴は、水素原子またはメチル基を表し、aは、1または2を表し、*は結合手を表す。)

[請求項8] 前記架橋基が、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、および下記式(i-2)~式(i-7)で表される基から選ばれるいずれかである請求項7に記載のトリアジン環含有重合体。

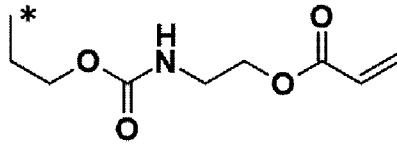
[化5]



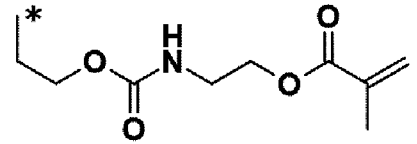
(i-2)



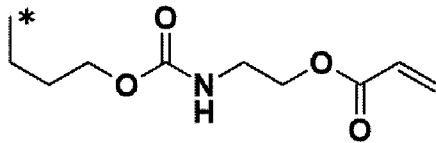
(i-3)



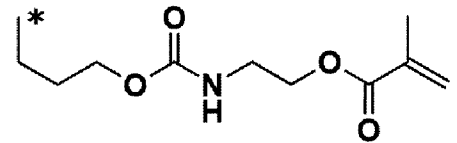
(i-4)



(i-5)



(i-6)

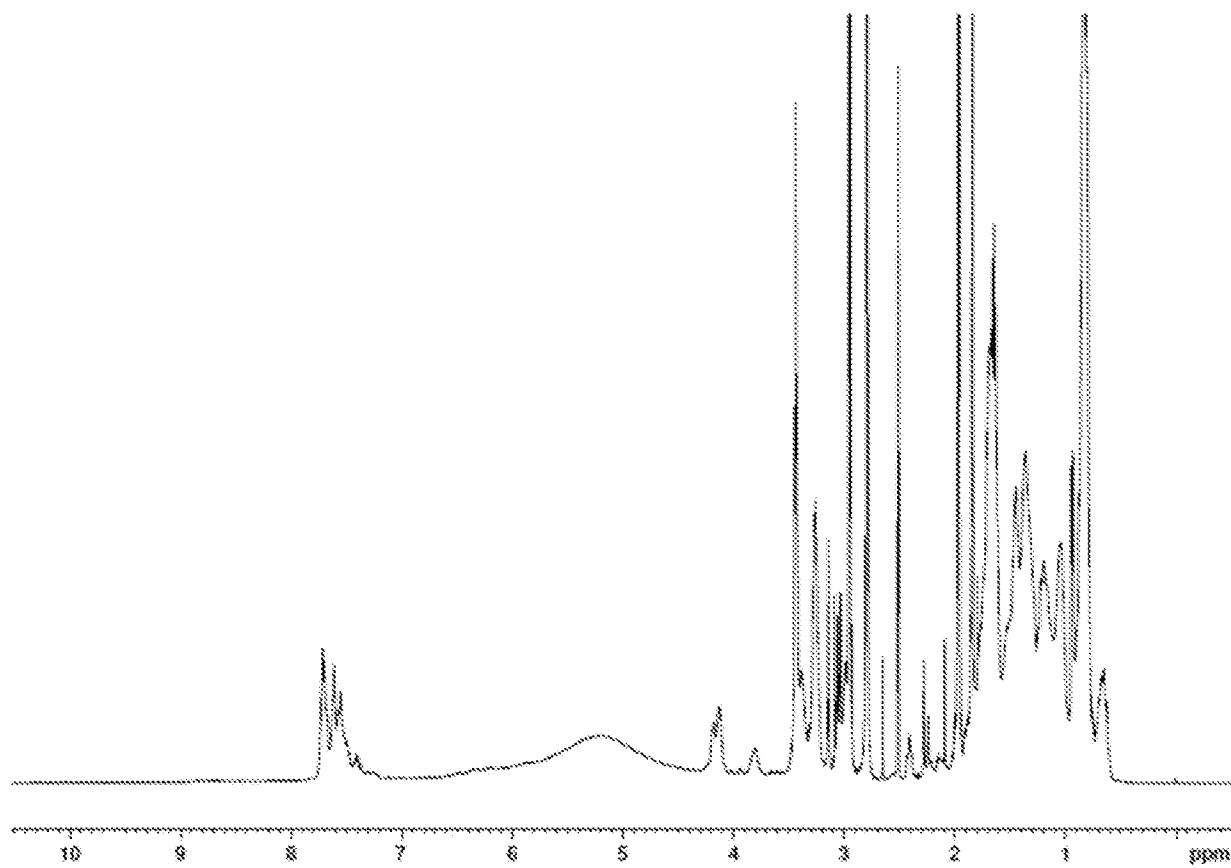


(i-7)

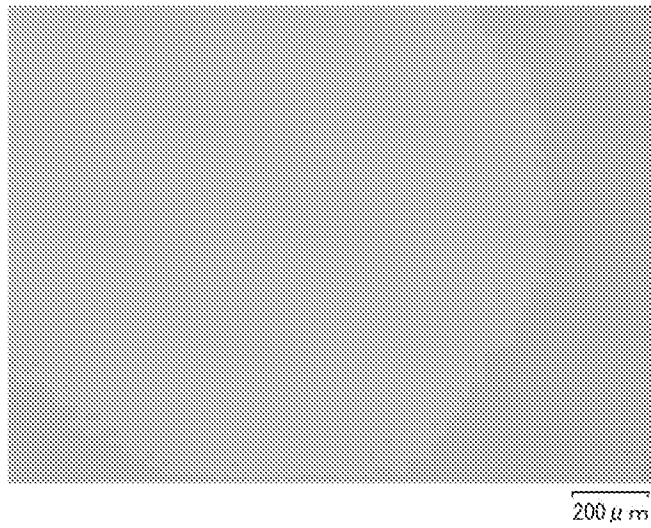
(式 (i-2) ~ 式 (i-7) 中、*は結合手を表す。)

- [請求項9] 請求項1~8のいずれかに記載のトリアジン環含有重合体を含む膜形成用組成物。
- [請求項10] さらに架橋剤を含む請求項9に記載の膜形成用組成物。
- [請求項11] 前記架橋剤が、多官能(メタ)アクリル化合物である請求項10に記載の膜形成用組成物。
- [請求項12] 請求項9に記載の膜形成用組成物から得られる膜。
- [請求項13] 基材と、前記基材上に形成された請求項12に記載の膜とを備える電子デバイス。
- [請求項14] 基材と、前記基材上に形成された請求項12に記載の膜とを備える光学部材。

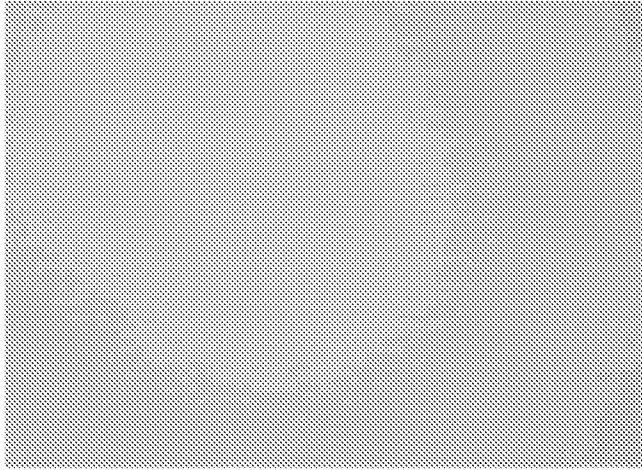
[図1]



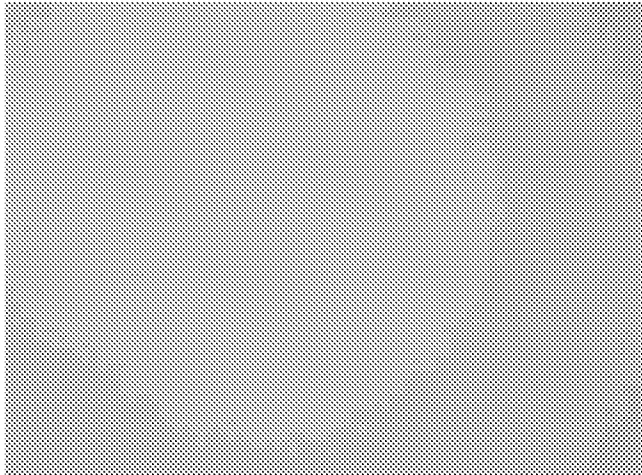
[図2]



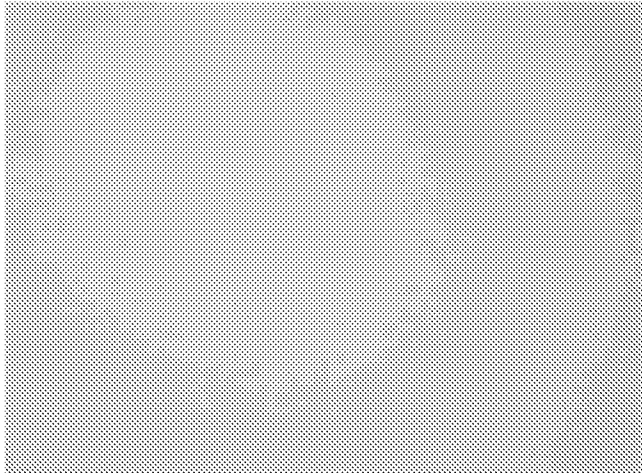
[図3]

200 μm

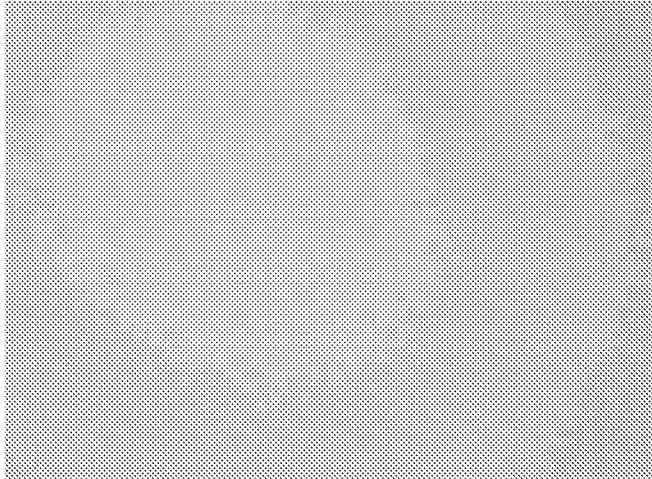
[図4]

200 μm

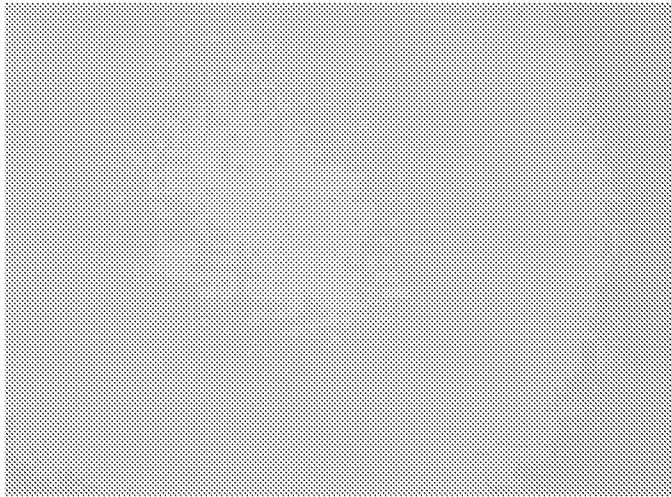
[図5]

200 μm

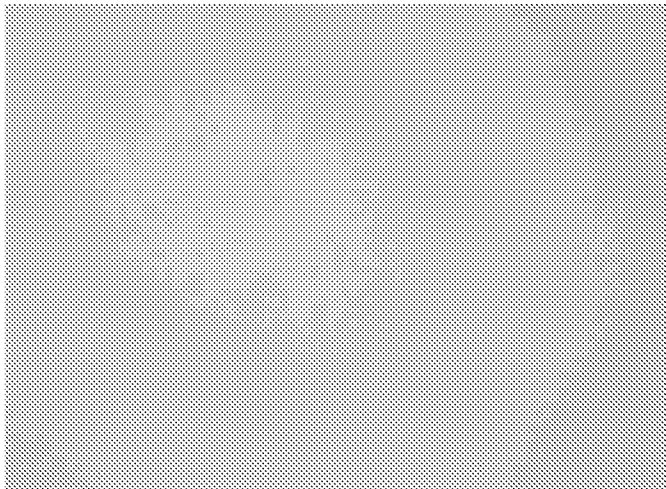
[図6]

200 μ m

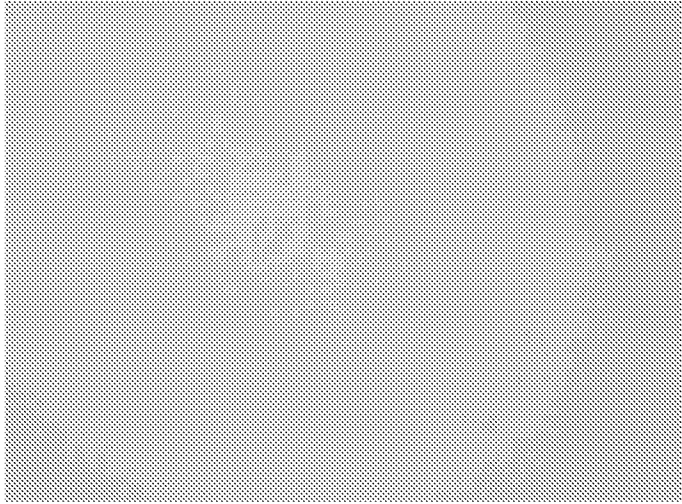
[図7]

200 μ m

[図8]

200 μ m

[9]

200 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 73/06</i>(2006.01)i; <i>C08F 290/14</i>(2006.01)i; <i>C08L 79/04</i>(2006.01)i; <i>C09D 4/02</i>(2006.01)i; <i>C09D 179/04</i>(2006.01)i; <i>G02B 1/04</i>(2006.01)i; <i>H01L 51/50</i>(2006.01)i; <i>H05B 33/02</i>(2006.01)i FI: C08G73/06; C08L79/04 Z; C08F290/14; C09D179/04; C09D4/02; G02B1/04; H05B33/14 A; H05B33/02</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G73/06; C08F290/14; C08L79/04; C09D4/02; C09D179/04; G02B1/04; H01L51/50; H05B33/02		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-141596 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 07 August 2014 (2014-08-07) claims 1-2, 4, 6-12, paragraphs [0044]-[0046], [0075], [0076], [0084]-[0086], [0103]-[0110]	1-5, 9-14
A		6-8
A	JP 32-003145 B1 (CHIBA LTD.) 27 May 1957 (1957-05-27) claims 1-4	1-14
A	WO 2018/235549 A1 (FUJIFILM CORP.) 27 December 2018 (2018-12-27) claims 1-17, paragraphs [0068], [0075], [0145], [0170]-[0224], compounds A-22, A-24, examples 27, 29	1-14
A	CN 107652704 A (HEZHOU UNIVERSITY) 02 February 2018 (2018-02-02) claim 1	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/018432

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-141596	A	07 August 2014	(Family: none)	
JP	32-003145	B1	27 May 1957	(Family: none)	
WO	2018/235549	A1	27 December 2018	(Family: none)	
CN	107652704	A	02 February 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/06(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; C08L 79/04(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; C09D 179/04(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i FI: C08G73/06; C08L79/04 Z; C08F290/14; C09D179/04; C09D4/02; G02B1/04; H05B33/14 A; H05B33/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/06; C08F290/14; C08L79/04; C09D4/02; C09D179/04; G02B1/04; H01L51/50; H05B33/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-141596 A (日産化学工業株式会社) 07.08.2014 (2014 - 08 - 07) 請求項1-2, 4, 6-12, [0044]-[0046], [0075]-[0076], [0084]-[0086], [0103]-[0110]	1-5, 9-14 6-8
A	JP 32-003145 B1 (チバ、リミテツド) 27.05.1957 (1957 - 05 - 27) 請求項1-4	1-14
A	WO 2018/235549 A1 (富士フイルム株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) 請求項1-17, [0068], [0075], [0145], [0170]-[0224]化合物A-22, A-24, 実施例27, 29	1-14
A	CN 107652704 A (UNIV HEZHOU) 02.02.2018 (2018 - 02 - 02) 請求項1	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.07.2022	国際調査報告の発送日 19.07.2022
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） 中村 英司 4J 4772 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/018432

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2014-141596 A	07.08.2014	(ファミリーなし)	
JP 32-003145 B1	27.05.1957	(ファミリーなし)	
WO 2018/235549 A1	27.12.2018	(ファミリーなし)	
CN 107652704 A	02.02.2018	(ファミリーなし)	