

(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
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190346 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/40 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/36* (2014.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015134

(22) 国際出願日: 2018年4月10日(10.04.2018)

(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 2017-079799 2017年4月13日(13.04.2017) JP

(71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町
二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安藤 達也(ANDO, Tatsuya); 〒2908551
千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油
化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 出
山 佳宏(DEYAMA, Yoshihiro); 〒2908551 千葉
県市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油化
学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 諸越 信
太(MOROKOSHI, Shinta); 〒2908551 千葉県
市原市五井海岸5番地の1 J N C 石油化学
株式会社市原研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大窪 克之(OKUBO, Katsuyuki);
〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3-
2 6 政文堂ビル7 F 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, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, CURED FILM, SUBSTRATE PROVIDED WITH CURED FILM, ELECTRONIC COMPONENT, AND INK JET INK

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜付き基板、電子部品およびインクジェット用インク

(57) **Abstract:** A thermosetting resin composition according to the present invention comprises a polyester amide acid (A), an epoxy compound (B) having a fluorene skeleton, a coloring agent (D), and a thiol compound (E) having a plurality of thiol groups in the molecule, and is thus capable of forming a cured film having favorable adhesion to PET via low-temperature curing at 120°C or less while retaining favorable preservation stability prior to low-temperature curing. The thiol compound (E) content is preferably 0.1 to 20 parts by weight in 100 parts by weight of the solid content within the thermosetting resin composition (excluding the solvent from the full solution).

(57) 要約: 本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、ポリエステルアミド酸(A)、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)、着色剤(D)および分子内に複数のチオール基を有するチオール化合物(E)を含有しているから、低温硬化前における保存安定性を良好に維持したまま、120°C以下の低温硬化によりPETとの密着性が良好な硬化膜を形成することができる。チオール化合物(E)の含有量は、前記熱硬化性樹脂組成物中の固形分(全溶液から溶媒を除くもの)100重量部中に、0.1~20重量部であることが好ましい。



WO 2018/190346 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜付き基板、電子部品およびインクジェット用インク

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜付き基板、電子部品およびインクジェット用インクに関する。さらに詳しくは、特定の化合物および着色剤を含む熱硬化性樹脂組成物、該組成物から形成された硬化膜、該硬化膜を有する硬化膜付き基板、および、該硬化膜または硬化膜付き基板を有する電子部品に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンなどの電子機器において、遮光部材や加飾部材が多く使用される。例えば液晶表示素子においては、画素間など光の侵入を防止せねばならない部分について、ブラックマトリクスと呼ばれる遮光部材が必要とされる。また、スマートフォンにおいては、画面部周囲の電極部分を外観上遮蔽する目的で、遮光部材が必要とされる。さらに画面部周囲やスマートフォン筐体には、遮光用途以外にも加飾目的で様々な色の加飾部材が用いられる。

スマートフォン等で使用されるタッチパネルや筐体部位では、製造コストを削減するなどの理由からPETのようなプラスチックフィルムの使用が検討されている。PETフィルムを使用する際には、フィルムの耐熱性を考慮して120℃以下の低温焼成が可能な加飾部材が要求される。また、加飾部材はPETフィルムと直接接触するため、PETフィルムに対する密着性や信頼性が要求される。

[0003] 遮光部材や加飾部材としては、いずれも従来から用いられてきたクロム等の金属系材料の他、樹脂等の高分子材料とチタン化合物粒子等の着色剤を混合した組成物が用いられており、各種組成物が検討されている。

[0004] 例えば、特許文献1および特許文献2には、特定構造のポリエステルアミド酸、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤などを含む熱硬化性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらいずれの特許文献にも、該組成物から得られる硬化膜のPETフィルムに対する密着性についてはなんら検討されていない。

特許文献3には、特定構造のポリエステルアミド酸、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物、硬化剤および着色剤を含む熱硬化性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特許文献3には、該組成物から得られる硬化膜を高温処理した後におけるPETフィルムに対する密着性についてはなんら検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-105264号公報

特許文献2：特開2008-156546号公報

特許文献3：WO2016/117579号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、PETなどの光学フィルムの耐熱性を考慮して120℃以下の低温焼成が可能であり、さらにPETに対する密着性が優れる硬化膜を形成することが可能な熱硬化性樹脂組成物、ならびにその用途を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討を行った。

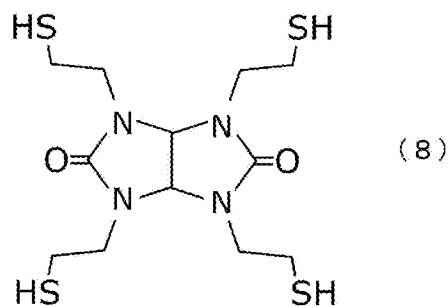
その結果、熱硬化性樹脂組成物にチオール化合物を配合することによって、硬化前における保存安定性を高く維持しつつ低温硬化が向上すること、およびPETフィルムに対する密着性と信頼性が良好な硬化膜を形成できることを見出した。

[0008] 本発明者らは、様々な検討をした結果、下記構成を有する熱硬化性樹脂組成物により前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の〔１〕～〔１３〕に関する。

[0009] 〔１〕 ポリエステルアミド酸（Ａ）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）、エポキシ硬化剤（Ｃ）、着色剤（Ｄ）、分子内に複数のチオール基を有するチオール化合物（Ｅ）および溶媒（Ｆ）を含む熱硬化性樹脂組成物。

[0010] 〔２〕 前記チオール化合物（Ｅ）は、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）、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、トリメチロールプロパン トリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタン トリス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトール ヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトール テトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、トリス－〔（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレートおよび下記の化学式（８）のグリコールウリル誘導体からなる群から選ばれた１または２以上の化合物である、〔１〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化１]



[0011] 〔３〕 前記チオール化合物（Ｅ）の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物中の固形分（全溶液から溶媒を除くもの）１００重量部中に、０．１～２０重量部であることを特徴とする〔１〕または〔２〕に記載の熱硬化性樹脂組成

物。

[0012] [4] 前記着色剤 (D) の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物中の着色剤 (D) を除く固形分 (全溶液から溶媒を除くもの) 100 重量部中に、0.1～70 重量部であることを特徴とする [1]～[3] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

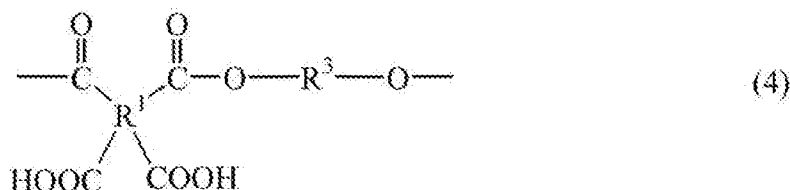
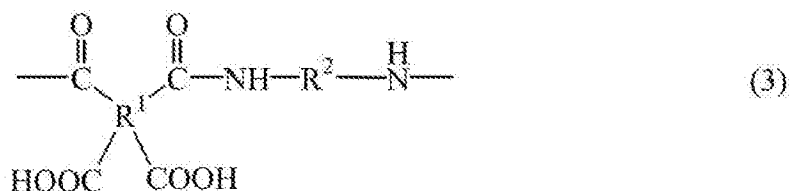
[0013] [5] 前記フルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (B) のエポキシ当量が 200～550 g/e q である、[1]～[4] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0014] [6] 前記フルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (B) の含有量が、前記ポリエステルアミド酸 (A) 100 重量部に対して、20～400 重量部である、[1]～[5] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0015] [7] 前記ポリエステルアミド酸 (A) の重量平均分子量が 2,000～20,000 である、[1]～[6] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0016] [8] 前記ポリエステルアミド酸 (A) が、式 (3) および (4) で示される構成単位を有する化合物である、[1]～[7] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化2]



(式中、 R^1 は独立に炭素数 1～30 の 4 価の有機基であり、 R^2 は独立に炭素数 1～40 の 2 価の有機基であり、 R^3 は独立に炭素数 1～20 の 2 価の有機

基である。)

[0017] [9] [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜。

[10] 上記熱硬化性樹脂組成物を 130℃以下で焼成させて得られた [9] に記載の硬化膜。

[11] [9] または [10] に記載の硬化膜を有する硬化膜付き基板。

[12] [9] または [10] に記載の硬化膜、もしくは [11] に記載の硬化膜付き基板を有する電子部品。

[13] [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有していることを特徴とするインクジェット用インク。

発明の効果

[0018] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、チオール化合物 (E) を含有しており 120℃以下の低温焼成が可能であるから、耐熱性の低い PET などの光学フィルム表面に硬化膜を形成することができる。さらに、当該硬化膜は、PET などの光学フィルムに対する密着性が良好であり、また、時間経過に伴う耐候性や環境試験などの信頼性が従来よりも向上している。このように、バランスよく優れる硬化膜を形成することができる。さらに、熱硬化性樹脂組成物は、保存安定性も良好である。このため、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、非常に実用性の高いものであり、例えば、インクジェット法によりスマートフォンのベゼルや筐体の加飾に用いることが可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下「本発明の組成物」ともいう。）
）、該組成物の調製方法、硬化膜の形成方法、硬化膜付き基板および電子部品について詳細に説明する。

[0020] 1. 熱硬化性樹脂組成物

本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸 (A)、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (B)、エポキシ硬化剤 (C)、着色剤 (D)、チオール化合物 (E)、および溶媒 (F) を含有する。本発明の組成物は、前記成分

のほか、添加剤を含有してもよい。

このような本発明の組成物によれば、PETなどの光学フィルムの耐熱性を考慮して120℃以下の低温焼成が可能であり、さらにPETなどの光学フィルムに対する密着性および信頼性においてバランスよく優れる硬化膜を形成することができる。本発明の組成物は、着色剤の種類、添加量を調整することにより、色の異なる硬化膜を得ることができる。このため、本発明の組成物によれば、様々な色味が要求される加飾部材等を生産性よく作製することが可能である。従って、本発明の組成物は、この用途に好適に用いることができる。

[0021] 本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）、チオール化合物（E）および溶媒（F）を含有することで、前記効果に優れる、特に、PET等に対する密着性に優れる硬化膜が得られる。

従来の、ポリエステルアミド酸からなる組成物や、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物、エポキシ硬化剤およびエポキシ硬化促進剤からなる組成物では、これらの基板に対する密着性に優れる硬化膜は得られなかった。

従って、本発明の組成物は、従来の組成物からでは予期しえない効果を有する組成物であり、ポリエステルアミド酸（A）と、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）とを含有する組成物に、着色剤（D）およびチオール化合物（E）を添加することにより、従来の組成物とは異質な効果を奏するものである。

[0022] 本発明の組成物は、インクジェット法にて吐出される熱硬化性インクジェットインク組成物として用いることもできる。本明細書では、インクジェット法によりインクを吐出することをジェットイングともいい、その特性を吐出性またはジェットイング性ともいう。

[0023] 1. 1. ポリエステルアミド酸（A）

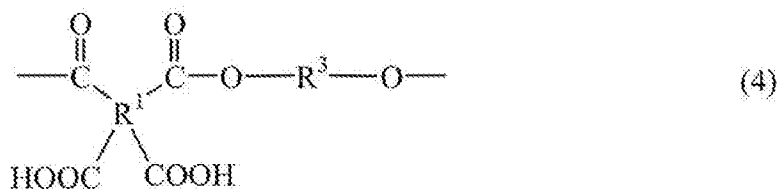
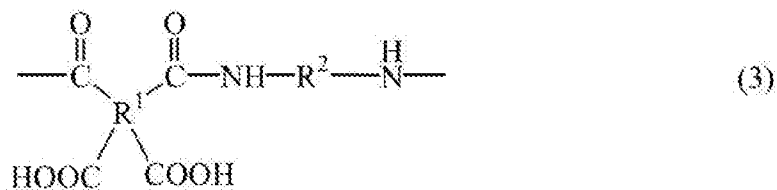
本発明で用いられるポリエステルアミド酸（A）は、特に制限されないが、エステル結合、アミド結合およびカルボキシル基を有する化合物であるこ

とが好ましく、具体的には、式（３）および（４）で示される構成単位を有する化合物であることがより好ましい。

このようなポリエステルアミド酸（Ａ）を、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）、エポキシ硬化剤（Ｃ）およびチオール化合物（Ｅ）と組み合わせて使用することで、ＰＥＴ基板などへの密着性に優れ、耐薬品性に優れる硬化膜を形成可能な組成物が得られる。

ポリエステルアミド酸（Ａ）は１種のみを用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

[0024] [化3]

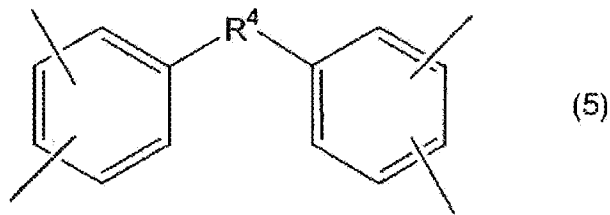


（ R^1 は独立に炭素数１～３０の４価の有機基であり、 R^2 は炭素数１～４０の２価の有機基であり、 R^3 は炭素数１～２０の２価の有機基である。）

[0025] 組成物中の他の成分との相溶性が良い化合物が得られることから、 R^1 は独立に、炭素数２～２５の４価の有機基であることが好ましく、炭素数２～２０の４価の有機基であることがより好ましく、式（５）で表される基であることがさらに好ましい。

[0026]

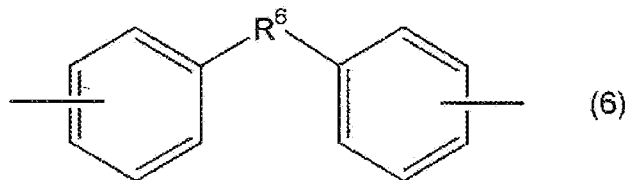
[化4]



(式(5)において、 R^4 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-R^5-$ または $-COO-R^5-OCO-$ (R^5 は独立に、炭素数1~4のアルキル基である。)である。)

[0027] 組成物中の他の成分との相溶性が良い化合物が得られ、PETへの密着性が良好な硬化膜が得られる等の点から、 R^2 は、炭素数2~35の2価の有機基であることが好ましく、炭素数2~30の2価の有機基であることがより好ましく、式(6)で表される基であることがさらに好ましい。

[0028] [化5]

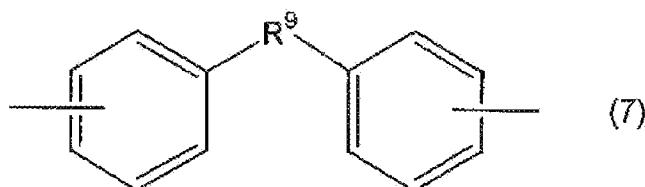


(式(6)において、 R^6 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-R^7-$ または $-O-ph-R^8-ph-O-$ である (ph はベンゼン環であり、 R^8 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または $-R^7-$ である。))。なお、 R^7 は独立に、炭素数1~4のアルキル基である。)

[0029] R^3 は、炭素数2~15の2価の有機基であることが好ましく、式(7)で表される基、 $-R^{10}-NR^{11}-R^{12}-$ (R^{10} および R^{12} は独立に、炭素数1~8のアルキレンであり、 R^{11} は、水素または少なくとも一つの水素がヒドロキシルで置換されていてもよい炭素数1~8のアルキルである。)、炭素数2~15のアルキレン、または、炭素数2~15のアルキレンの少なくとも

も1つの水素がヒドロキシルで置換されていてもよく、 $-O-$ を有していてもよい基であることがより好ましく、炭素数2～6の2価のアルキレンであることがさらに好ましい。

[0030] [化6]



(式(7)において、 R^9 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-R^7-$ または $-ph-R^8-ph-$ である(ph はベンゼン環であり、 R^8 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または $-R^7-$ である。))。なお、 R^7 は独立に、炭素数1～4のアルキル基である。)

[0031] ポリエステルアミド酸(A)は、テトラカルボン酸二無水物(a1)を含む成分、ジアミン(a2)を含む成分および多価ヒドロキシ化合物(a3)を含む成分を反応させることにより得られる化合物であることが好ましく、テトラカルボン酸二無水物(a1)を含む成分、ジアミン(a2)を含む成分、多価ヒドロキシ化合物(a3)を含む成分および1価アルコール(a4)を含む成分を反応させることにより得られる化合物であることも好ましい。

つまり、式(3)および(4)中、 R^1 は独立に、テトラカルボン酸二無水物残基であり、 R^2 はジアミン残基であり、 R^3 は多価ヒドロキシ化合物残基であることが好ましい。

なお、この反応の際には、反応溶媒(a5)、酸無水物(a6)等を用いてもよい。

前記テトラカルボン酸二無水物(a1)を含む成分には、テトラカルボン酸二無水物(a1)が含まれていればよく、この化合物以外の他の化合物が含まれていてもよい。このことは、前記の他の成分についても同様である。

これらの(a1)～(a6)等はそれぞれ、1種のみを用いてもよく、2

種以上を用いてもよい。

[0032] ポリエステルアミド酸（A）が分子末端に酸無水物基を有している場合には、必要により、1価アルコール（a 4）を反応させた化合物であることが好ましい。1価アルコール（a 4）を用いて得られるポリエステルアミド酸（A）は、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）、およびチオール化合物（E）との相溶性に優れる化合物になる傾向があるとともに、塗布性に優れる組成物が得られる傾向にある。

[0033] 1. 1. 1. テトラカルボン酸二無水物（a 1）

テトラカルボン酸二無水物（a 1）としては特に制限されないが、具体例として、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテ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およびエチレングリコールビス（アンヒドロトリメレート）（商品名；TMEG-100、新日本理化（株）製）等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物およびシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物；ならびに、エタンテトラカルボン酸二無水物およびブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0034] これらの中でもフルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）と併用する

ことによりPET基板に対する密着性の良好な化合物が得られる等の点から、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテ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およびエチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)(商品名; TMEG-100、新日本理化(株)製)が好ましく、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0035] 1. 1. 2. ジアミン (a2)

ジアミン(a2)としては特に制限されないが、具体例として、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル][3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル][3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンおよび2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。

[0036] これらの中でもフルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)と併用することによりPET基板に対する密着性の良好な化合物が得られる等の点から、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンおよびビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが好ましく、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンが特に好ましい。

[0037] 1. 1. 3. 多価ヒドロキシ化合物 (a3)

多価ヒドロキシ化合物(a3)は、ヒドロキシ基を2つ以上有する化合物であれば特に制限されないが、具体例として、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、テトラエチレングリコール、分子量1,000以下の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、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、分子量 1,000 以下のポリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,2,7-ヘプタントリオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、3,6-オクタンジオール、1,2,8-オクタントリオール、1,2-ノナンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2,9-ノナントリオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、1,2,10-デカントリオール、1,2-ドデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミンが挙げられる。

[0038] これらの中でもエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオールおよび1,8-オクタンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールが反応溶媒(a5)への溶解性が良好である等の点から特に好ましい。

[0039] 1. 1. 4. 1 価アルコール (a4)

1 価アルコール (a4) は、ヒドロキシ基を一つ有する化合物であれば特に制限されないが、具体例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、フェノール、ボルネオール、マルトール、リナロール、テルピネオール、ジメチルベンジルカルビノールおよび3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが挙げられる。

[0040] これらの中でもイソプロピルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよび3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが好ましい。得られるポリエステルアミド酸（A）と、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）およびエポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）、およびチオール化合物（E）との相溶性や、得られる組成物のPETへの塗布性を考慮すると、1価のアルコール（a4）としては、ベンジルアルコールがより好ましい。

[0041] 1. 1. 5. 反応溶媒（a5）

反応溶媒（a5）としては特に制限されないが、具体例として、ジ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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエ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、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドンおよびN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

[0042] これらの中でも溶解性の点から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エチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチルおよびN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

なお、反応溶媒（a5）としては、具体的にはこれらの溶媒が挙げられるが、これらの溶媒に、前記反応に用いる溶媒全量に対して30重量%以下の

割合であれば、該溶媒以外の他の溶媒を混合した混合溶媒を用いることもできる。

[0043] 1. 1. 6. 酸無水物 (a 6)

酸無水物としては、特に限定されないが、具体例として、3-（トリエトキシシリル）プロピルコハク酸無水物、マレイン酸無水物等のカルボン酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸無水物を含む共重合体などの多価無水物を用いることもできる。多価無水物の市販品としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体であるSMA（商品名、川原油化（株）製）などが挙げられる。

[0044] 《ポリエステルアミド酸（A）の合成》

ポリエステルアミド酸（A）の合成方法は、特に制限されないが、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、ジアミン（a 2）、多価ヒドロキシ化合物（a 3）、および、必要により1価アルコール（a 4）を必須成分として反応させる方法が好ましく、この反応を反応溶媒（a 5）中で行うことがより好ましい。

[0045] この反応の際の各成分の添加順序は、特にこだわらない。即ち、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、ジアミン（a 2）、多価ヒドロキシ化合物（a 3）および酸無水物（a 6）を同時に反応溶媒（a 5）に加えて反応させてもよいし、ジアミン（a 2）および多価ヒドロキシ化合物（a 3）を反応溶媒（a 5）中に溶解させた後、テトラカルボン酸二無水物（a 1）および酸無水物（a 6）を添加して反応させてもよいし、または、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、酸無水物（a 6）とジアミン（a 2）とを予め反応させた後、その反応生成物に多価ヒドロキシ化合物（a 3）を添加して反応させてもよく、いずれの方法も用いることができる。

なお、1価アルコール（a 4）は反応のどの時点で添加してもよい。

[0046] また、前記反応の際には、得られるポリエステルアミド酸（A）の重量平均分子量を大きくするために、酸無水物基を3個以上有する化合物を添加して合成反応を行ってもよい。酸無水物基を3個以上有する化合物の具体例と

しては、スチレンー無水マレイン酸共重合体を挙げることができる。

[0047] このようにして合成されたポリエステルアミド酸は前記式（３）および（４）で示される構成単位を含み、その末端は原料であるテトラカルボン酸二無水物、ジアミンまたは多価ヒドロキシ化合物それぞれに由来する、酸無水物基、アミノ基またはヒドロキシ基であるか、またはこれら化合物以外の成分由来の基（例えば、１価アルコール残基）である。

[0048] 前記反応の際の、テトラカルボン酸二無水物（a １）、ジアミン（a ２）および多価ヒドロキシ化合物（a ３）の使用量をそれぞれ、Xモル、YモルおよびZモルとした場合、X、YおよびZの間には、式（１）および式（２）の関係が成立することが好ましい。このような量で各成分を用いることで、下記溶媒（F）への溶解性が高いポリエステルアミド酸（A）が得られ、塗布性に優れる組成物が得られ、平坦性に優れる硬化膜を得ることができる。

$$0.2 \leq Z/Y \leq 8.0 \quad \dots (1)$$

$$0.2 \leq (Y+Z)/X \leq 1.5 \quad \dots (2)$$

[0049] 式（１）の関係は、より好ましくは $0.7 \leq Z/Y \leq 7.0$ であり、さらに好ましくは $1.3 \leq Z/Y \leq 7.0$ である。また、式（２）の関係は、より好ましくは $0.3 \leq (Y+Z)/X \leq 1.2$ であり、さらに好ましくは $0.4 \leq (Y+Z)/X \leq 1.0$ である。

[0050] 前記反応の際の１価アルコール（a ４）の使用量をZ'モルとした場合、その使用量は特に制限されないが、好ましくは $0.1 \leq Z'/X \leq 5.0$ であり、より好ましくは $0.2 \leq Z'/X \leq 4.0$ である。

[0051] 反応溶媒（a ５）は、テトラカルボン酸二無水物（a １）、ジアミン（a ２）および多価ヒドロキシ化合物（a ３）の合計１００重量部に対し、１００重量部以上使用すると、反応がスムーズに進行するため好ましい。

[0052] 前記反応は４０～２００℃で、０．２～２０時間行うことが好ましい。

[0053] 《ポリエステルアミド酸（A）の物性、使用量等》

ポリエステルアミド酸（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)で測定した重量平均分子量は、溶媒(F)に対する溶解性や、特にフルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)およびチオール化合物(E)と併用することで、PETに対する密着性および耐薬品性のバランスがとれた硬化膜が得られる等の観点から、2,000~30,000であることが好ましく、3,000~30,000であることがより好ましい。

この重量平均分子量は、具体的には、後述する下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0054] ポリエステルアミド酸(A)の粘度は、得られるポリエステルアミド酸(A)の取り扱い性、重量平均分子量を前記好ましい範囲に調節する等の点から、25℃において好ましくは5~200 mPa・s、より好ましくは10~150 mPa・s、さらに好ましくは15~100 mPa・sである。

[0055] ポリエステルアミド酸(A)の含有量は、耐薬品性に優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分(該組成物から溶剤を除いた残分)100重量%に対し、好ましくは1~60重量%、より好ましくは5~55重量%、さらに好ましくは5~50重量%である。

[0056] 1. 2. フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)

本発明に用いられるフルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)は、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物であれば特に限定されない。このようなフルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)は、分解温度が高く、耐熱安定性に優れる。このため、これらの効果を併せ持つ硬化膜を得ることができる。

フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)は、通常、分子内にオキシラン環またはオキセタン環を2個以上含むエポキシ化合物である。

フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0057] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)のエポキシ当量は、耐薬品性に優れる硬化膜が得られる等の点から、好ましくは200~550 g/eqであり、より好ましくは220~490 g/eq、さらに好ましくは24

0～480 g／eqである。

フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）のエポキシ当量は、例えば J I S K 7 2 3 6 に記載の方法で測定することができる。

[0058] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）は、合成して得てもよく、市販品でもよい。

フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）の市販品としては、例えば、OGSOL PG-100（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量259 g／eq）、OGSOL CG-500（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量311 g／eq）、OGSOL EG-200（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量290 g／eq）、OGSOL EG-250（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量417 g／eq）、OGSOL EG-280（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量467 g／eq）、OGSOL CG-400（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量540 g／eq）が挙げられる。

[0059] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）の含有量は、耐熱性、耐薬品性およびPETに対する密着性にバランスよく優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）100重量部に対し、好ましくは1～90重量部、より好ましくは3～80重量部、さらに好ましくは5～70重量部であり、ポリエステルアミド酸（A）100重量部に対し、好ましくは10～400重量部、より好ましくは20～350重量部、さらに好ましくは30～300重量部である。

[0060] 1. 3. エポキシ硬化剤（C）

本発明の組成物には、エポキシ硬化剤（C）が配合され、このことにより、耐熱性および耐薬品性に優れる硬化膜が得られる。

エポキシ硬化剤（C）としては、ポリエステルアミド酸（A）とは異なる化合物であり、具体的には、酸無水物系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、ポリフェノール系硬化剤および触媒型硬化剤などが挙げられるが、耐着色性およ

び耐熱性等の点から酸無水物系硬化剤が好ましい。

エポキシ硬化剤（C）は１種のみを用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

[0061] 酸無水物系硬化剤の具体例としては、無水マレイン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸などの脂肪族ジカルボン酸無水物；無水フタル酸、無水トリメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；スチレンー無水マレイン酸共重合体が挙げられる。これらの中でも、溶媒（F）に対する溶解性に優れる化合物が得られ、耐熱性に優れる硬化膜が得られる等の点から、無水トリメリット酸が特に好ましい。

[0062] エポキシ硬化剤（C）の含有量は、硬度、耐薬品性およびPETに対する密着性にバランスよく優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）１００重量部に対し、好ましくは１～３００重量部、より好ましくは３～２００重量部、さらに好ましくは５～１００重量部であり、本発明の組成物中エポキシ化合物の合計１００重量部に対し、好ましくは１～３８０重量部、より好ましくは３～３５０重量部、さらに好ましくは５～１５０重量部である。

なお、前記本発明の組成物中のエポキシ化合物の合計とは、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）および添加剤として用いられるエポキシ化合物の合計である。

[0063] また、用いるフルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）とエポキシ硬化剤（C）との比率は、耐熱性および耐薬品性に優れる硬化膜が得られる等の点から、用いるフルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）中のエポキシ基量に対し、エポキシ硬化剤中の酸無水物基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応し得る基の量が０．２～２倍当量であることが好ましく、０．５～１．５倍当量であると、得られる硬化膜の耐薬品性が一層向上するためさらに好ましい。なお、このとき、例えば、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）として、エポキシ基を一つ有する化合物を１当量用い、エポキ

シ硬化剤（C）として、酸無水物基を一つ有する化合物を1当量用いる場合、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）に対するエポキシ硬化剤（C）の量は、2倍当量であるとする。

[0064] 1. 4. 着色剤（D）

本発明の組成物には、着色剤（D）が配合されている。

着色剤（D）としては、無機系着色剤および有機系着色剤が挙げられる。カラーインクには高い色純度、耐薬品性および耐熱性が求められることから、色純度、耐薬品性および耐熱性に優れる有機染料、有機顔料、無機顔料が好ましい。硬化膜を遮光部材として用いる場合は、遮光性の高い無機顔料が好ましく、加飾部材として用いる場合は色の種類が多い有機顔料が好ましい。

[0065] 無機顔料としては、例えば、炭化珪素、アルミナ、マグネシア、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、チタンブラック、黒鉛、カーボンブラックなどが挙げられる。無機顔料は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0066] 有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー15：4、C. I. ピグメントブルー15：6、C. I. ピグメントブルー16、銅フタロシアニンブルー、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7などのカラーインデックス番号が付けられている顔料が挙げられる。

有機顔料は、１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0067] 染料としては、例えば、アゾ染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料が挙げられる。アゾ染料の例としては「VALIFASTBLACK 3810」、「VALIFASTBLACK 3820」、「VALIFASTRED 3304」、「VALIFASTRED 3320」、「OIL BLACK 860」（以上商品名、オリエント化学工業（株）製）、*spilon blue* GNH（商品名；保土谷化学工業（株））が挙げられる。

染料は１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0068] 前記着色剤（Ｄ）としては、市販品を用いてもよい。

[0069] 本発明の組成物中に着色剤（Ｄ）としてチタンブラック等のチタン化合物を配合する場合、チタン化合物粒子の含有量は、組成物１００重量部に対して、１０～２５重量部が好ましい。上記の範囲とすることにより、組成物をジェッティング性の良好な粘度とすることができる。

[0070] チタン化合物粒子中のチタン酸窒化物に対するチタン酸酸化物の重量比率は、チタン酸窒化物１重量部に対して、チタン酸酸化物０．５～０．９重量部であることが好ましく、０．５～０．８重量部であることがより好ましく、０．５～０．７重量部であることがさらに好ましい。上記の重量比率のチタン化合物粒子を用いることにより、熱硬化性樹脂組成物の遮光性をより一層高めることができるという効果が得られる。

[0071] 本発明の組成物を硬化した硬化膜を遮光部材として用いる場合、硬化膜の膜厚１μmあたりのOD値は、硬化膜が遮光部材として用いるために適した遮光性を備えたものにできるという点から、０．５以上であることが好ましく、０．７以上であることがさらに好ましい。

[0072] OD（Optical Density、光学濃度）値は、日本分光（株）製、紫外可視分光光度計V-670（光源：D65）を用いて光の透過率（T）の値から算出したY値を用い、下記式に基づいて求めた。

$OD = -\log(Y/100)$ Y値はXYZ表色系における透過による物体の三刺激値のYである。

[0073] 本発明の組成物を硬化した硬化膜を加飾部材として用いる場合、無機顔料、特にチタンブラック、カーボンブラック、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントイエロー185、および銅フタロシアニンブルーが好ましく、良好なPETフィルム密着性、信頼性およびインクジェット吐出性を得ることができる点から、チタンブラック、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントイエロー185、および銅フタロシアニンブルーがより好ましい。

[0074] 無機顔料または有機顔料は、組成物中の固形分100重量部に対して、0.1～70重量部、より好ましくは0.1～60重量部、さらに好ましくは0.1～50重量部である。上記の範囲にすることで、加飾部材としての用途に適した硬化膜を容易に形成することができる。無機顔料としてチタンブラックを用いる場合、本発明の組成物中の樹脂固形分100重量部に対するチタンブラックの配合量を14重量部以下とすることにより、PET基板に対する密着性が良好な硬化膜とすることができる。

環境試験後のPETフィルムとの密着性を良好にする観点から、無機顔料としてチタンブラックを用いる場合、本発明の組成物中の樹脂固形分100重量部に対するチタンブラックの配合量は8重量部以下が好ましく、7重量部以下がより好ましい。

有機顔料としてC. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントイエロー185、および銅フタロシアニンブルーを用いる場合、本発明の組成物中の樹脂固形分100重量部に対する有機顔料の配合量を10重量部以下とすることにより、PET基板に対する密着性が良好な硬化膜とすることができる。

[0075] 1. 5. チオール化合物 (E)

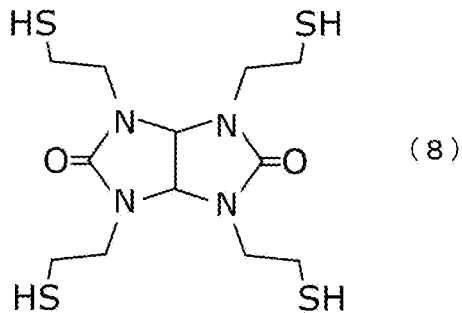
本発明の組成物には、チオール化合物 (E) が配合され、このことにより

、本発明の組成物の硬化温度を低下させること、あるいは硬化時間を短縮させることができる。また、PETフィルムへの密着性および信頼性の良好な硬化膜を得ることが可能である。

本発明で用いられるチオール化合物（E）は、分子内に複数のチオール基を有するものであればよく、特に制限はないが、チオール基に加えて酸素原子をも含んでいるものが好ましい。チオール化合物（E）を特定構造のポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）および着色剤（D）と組み合わせて使用することにより、120℃以下の低温硬化と保存安定性とを両立することができ、また、PETフィルムへの密着性および信頼性の良好な硬化膜を得ることが可能である。チオール化合物（E）は、自身が反応してエポキシを硬化させる作用と、自身が反応することなくエポキシの反応を助ける作用とを両方備えているため、エポキシの硬化反応において、エポキシ硬化剤（C）およびエポキシ硬化促進剤（i）の両方の役目を果たしているといえる。チオール化合物（E）は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いても良い。

[0076] チオール化合物（E）としては、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）、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、トリメチロールプロパン トリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタン トリス（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトール ヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、トリス-〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕-イソシアヌレートおよび下記の化学式（8）のグリコールウリル誘導体が挙げられる。

[化7]



[0077] これらの中でも、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）、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、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）は保存安定性の良好な組成物が得られるため好ましい。また、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）、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、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）、ジペンタエリスリトール ヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、トリス-〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕-イソシアヌレート、トリメチロールプロパン トリス（3-メルカプトプロピオネート）、および式（8）で示されるグリコールリル誘導体は耐熱性に優れる硬化膜が得られるため好ましい。

[0078] チオール化合物（E）の市販品としては、例えば、「カレンズMT PE 1」、「カレンズMT BD 1」、「カレンズMT NR 1」、「TPMB」（以上商品名、昭和電工（株）製）、「DPMP」、「PEMP」、「TEMPIC」、「TMMP」（以上商品名、SC有機化学（株）製）、「TS-G」（商品名、四国化成工業（株）製）が挙げられる。

[0079] チオール化合物（E）はそれぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を

用いてもよい。

[0080] チオール化合物（E）の含有量は、PETフィルムへ密着性、信頼性および保存安定性にバランスよく優れる等の点から、本実施形態に係る組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）100重量部に対し、0.1～20重量部が好ましく、0.1～18重量部がより好ましく、0.1～15重量部がさらに好ましい。同様の点から、チオール化合物（E）は、全エポキシ化合物100重量部に対し、0.1～35重量部が好ましく、0.1～30重量部がより好ましく、0.1～25重量部がさらに好ましい。また、エポキシ硬化剤（C）100重量部に対し、1～200重量部が好ましく、3～180重量部がより好ましく、5～150重量部がさらに好ましい。

[0081] 1. 6. 溶媒（F）

本発明の組成物は、例えば、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）およびチオール化合物（E）を溶媒（F）に溶解して得ることができる。したがって、溶媒（F）は、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）およびエポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）およびチオール化合物（E）を溶解することができる溶媒であることが好ましい。また、単独ではポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）およびエポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）およびチオール化合物（E）を溶解しない溶媒であっても、他の溶媒と混合することによって、溶媒（F）として用いることが可能になる場合がある。

溶媒（F）は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0082] 溶媒（F）としては、例えば、乳酸エチル、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジ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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチ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エ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

ト、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（D PMA）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、シクロヘキサノン、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、プロピ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アセテート、アニソール、ジプロピ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イソプロピルメチルエーテル、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、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、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ブチルエーテル（DB）、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチ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ジブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピ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ビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラメチレングリコールモノビニルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、安息香酸メチル、安息香酸エチル、1-ビニル-2-ピロリドン、1-ブチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-ヘキサノラクトン、δ-ヘキサノラクトン、メチルエチルスルホキシド、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル（HBM）、ジメチルスルホキシドおよび出光興産（株）製エクアミド（商品名）が挙げられる。

[0083] これらの中でも、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）およびチオー

ル化合物（E）に対する溶解性の点で、本発明の組成物は、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、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピ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、3-メトキシプロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DB）、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル（HBM）、ジメチルスルホキシドおよび出光興産（株）製エクアミド（商品名）からなる群より選択される少なくとも1種を、溶媒（F）として含むことが好ましい。

[0084] 環境試験後における基板に対する密着性を良好にする観点から、溶媒（F）として、プロピレングリコールモノメチルエーテルを含むことが好ましい。溶媒（F）100重量部中のプロピレングリコールモノメチルエーテルの含有量は、10～25重量部が好ましく、12～22重量部がより好ましく、15～20重量部がさらに好ましい。また、溶媒（F）がプロピレングリコールモノメチルエーテルを含む場合、さらに2-ヒドロキシイソ酪酸メチルを含んでいることが好ましい。2-ヒドロキシイソ酪酸メチルの含有量は、プロピレングリコールモノメチルエーテルよりも大きいことが好ましく、溶媒（F）100重量部中の2-ヒドロキシイソ酪酸メチルの含有量は、75～90重量部が好ましく、78～88重量部がより好ましく、80～85重量部がさらに好ましい。

[0085] 溶媒の含有量は、組成物のジェットイング性が良好になるという点から、組成物100重量部に対して、45～90重量部であることが好ましく、55～80重量部であることがさらに好ましい。

[0086] 1. 7. 添加剤

本発明の組成物は、目的とする特性に応じて、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）、チオール化合物（E）および溶媒（F）以外の添加剤を含

有してもよい。添加剤としては、例えば、分子内にオキシラン環またはオキセタン環を2個以上含むエポキシ化合物、ポリイミド樹脂、重合性モノマー、帯電防止剤、カップリング剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、界面活性剤、エポキシ硬化促進剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマーが挙げられる。添加剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0087] 1. 7. 1. エポキシ化合物

本発明において、添加剤として用いられるエポキシ化合物は、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）以外のエポキシ化合物を指す。

エポキシ化合物としては、オキシラン環を2つ以上有する化合物が好ましく用いられる。エポキシ化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0088] エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、オキシラン環を有するモノマーの重合体、オキシラン環を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。

[0089] オキシラン環を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、次の構造で示される化合物が挙げられる。

なお、本発明において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートのことを指し、（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルのことを指す。

[0090] オキシラン環を有するモノマーと共重合を行う他のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）ア

クリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、（3-エチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドが挙げられる。

[0091] オキシラン環を有するモノマーの重合体およびオキシラン環を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体の好ましい具体例としては、ポリグリシジルメタクリレート、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、ベンジルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、n-ブチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、スチレンとグリシジルメタクリレートとの共重合体が挙げられる。本発明の組成物がこれらのエポキシ化合物を含有すると、当該組成物から形成される硬化膜の耐熱性がさらに良好となるため好ましい。

[0092] エポキシ化合物の具体例としては、「jER807」、「jER815」、「jER825」、「jER827」、「jER828」、「jER828EL」、「jER871」、「jER872」、「jER190P」、「jER191P」、「jER1001」、「jER1004」、「jER1004AF」、「jER1007」、「jER1256」、「jER157S70」、「jER1032H60」（以上商品名、三菱化学（株）製）、「アラルダイトCY177」、「アラルダイトCY184」（以上商品名、ハンツマン・ジャパン（株）製）、「セロキサイド2021P」、「セロキサイド3000」、「セロキサイド8000」、「EHPE-3150」（以上商品名、（株）ダイセル製）、「TECHMORE VG3101L」（商品名、（株）プリンテック製）、「HP7200」、「HP7200H」、「HP7200HH」（以上商品名、DIC（株）製）、「NC-3000」、「NC-3000H」、「EPPN-501H」、「EOCN-1

02S」、「EOCN-103S」、「EOCN-104S」、「EPPN-501H」、「EPPN-501HY」、「EPPN-502H」、「EPPN-201-L」（以上商品名、日本化薬（株）製）、「TEP-G」（商品名、旭有機材工業（株）製）、「MA-DGIC」、「Me-DGIC」、「TG-G」（以上商品名、四国化成工業（株）製）、「TEPIC-VL」（商品名、日産化学工業（株）製）、N, N, N', N'-テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミン、1, 3-ビス（N, N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが挙げられる。これらの中でも、商品名「アラルダイトCY184」、商品名「セロキサイド2021P」、商品名「TECHMORE VG3101L」、商品名「828」を含む組成物は、平坦性が特に良好な硬化膜を得ることができるため好ましい。

[0093] 本発明の組成物中の添加剤として用いられるエポキシ化合物の濃度は特に限定されないが、耐熱性、およびPETに対する密着性にバランスよく優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）中に0～50重量%含まれていることが好ましく、0～40重量%含まれていることがより好ましい。

[0094] 1. 7. 2. ポリイミド樹脂

ポリイミド樹脂としては、イミド基を有していれば特に限定されない。

ポリイミド樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0095] ポリイミド樹脂は、例えば、酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミド酸を、イミド化することで得られる。酸二無水物としては、例えば、ポリエステルアミド酸（A）の合成に用いることのできるテトラカルボン酸二無水物（a1）が挙げられる。ジアミンとしては、例えば、ポリエステルアミド酸（A）の合成に用いることのできるジアミン（a2）が挙げられる。

[0096] 本発明の組成物がポリイミド樹脂を含む場合、本発明の組成物中のポリイミド樹脂の濃度は特に限定されないが、耐熱性および耐薬品性がさらに良好

である硬化膜が得られる等の点から、0.1～20重量%が好ましく、0.1～10重量%がさらに好ましい。

[0097] 1. 7. 3. 重合性モノマー

重合性モノマーとしては、例えば、単官能重合性モノマー、二官能（メタ）アクリレート、三官能以上の多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

重合性モノマーは1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0098] 本発明の組成物が重合性モノマーを含む場合、本発明の組成物中の重合性モノマーの濃度は特に限定されないが、耐薬品性、表面硬度がさらに良好である硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）中に10～80重量%含まれていることが好ましく、20～70重量%含まれていることがさらに好ましい。

[0099] 単官能重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、5-テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルペンチル（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3-メチルー3-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、3-エチルー3-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、3-メチルー3-（メタ）アクリロキシエチルオキシセタン、3-エチルー3-（メタ）アクリロキシエチルオ

キセタン、p-ビニルフェニル-3-エチルオキセター-3-イルメチルエーテル、2-フェニル-3-(メタ)アクリロキシメチルオキセタン、2-トリフロロメチル-3-(メタ)アクリロキシメチルオキセタン、4-トリフロロメチル-2-(メタ)アクリロキシメチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルトルエン、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、(メタ)アクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、こはく酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、マレイン酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、シクロヘキセン-3,4-ジカルボン酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]が挙げられる。

[0100] 二官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールFエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0101] 三官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロ

ールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ジグリセリントトラ（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ペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、アルキル変性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ヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0102] 1. 7. 4. 帯電防止剤

帯電防止剤は、本発明の組成物の帯電を防止するために使用することができ、本発明の組成物が帯電防止剤を含む場合、本発明の組成物中、0.01～1重量%の量で用いられることが好ましい。

帯電防止剤としては、公知の帯電防止剤を用いることができる。具体的には、酸化錫、酸化錫・酸化アンチモン複合酸化物、酸化錫・酸化インジウム複合酸化物などの金属酸化物；四級アンモニウム塩等が挙げられる。

帯電防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0103] 1. 7. 5. カップリング剤

カップリング剤としては、特に限定されるものではなく、PETとの密着性を向上させる等の目的でシランカップリング剤などの公知のカップリング剤を用いることができる。本発明の組成物がカップリング剤を含む場合、カ

カップリング剤は、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）100重量%に対し、10重量%以下になるように添加して用いられることが好ましい。

カップリング剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0104] シランカップリング剤としては、例えば、トリアルコキシシラン化合物、ジアルコキシシラン化合物が挙げられる。好ましくは、例えば、 γ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- γ -イミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0105] これらの中でも、 γ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロ

イルプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

[0106] 1. 7. 6. 酸化防止剤 (i)

本発明の組成物が酸化防止剤を含有することで、該組成物から得られる硬化膜が高温または光に曝された場合の劣化を防止することができる。酸化防止剤は、本発明の組成物が酸化防止剤を含む場合、該酸化防止剤を除く組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）100重量部に対し、0.1～3重量部添加して用いることが好ましい。

酸化防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0107] 酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物などが挙げられる。具体的には、IRGAFOS XP40、IRGAFOS XP60、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 1520L（以上商品名、BASF社製）、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-330（以上商品名、（株）ADEKA社製）等が挙げられる。

[0108] 1. 7. 7. 界面活性剤 (j)

本発明の組成物が界面活性剤を含有することで、下地基板への濡れ性、レベリング性や塗布性が向上した組成物を得ることができる。本発明の組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤は、本発明の組成物100重量%に対し、0.01～1重量%となる量で用いられることが好ましい。

界面活性剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0109] 界面活性剤としては、本発明の組成物の塗布性を向上できる等の点から、例えば、商品名メガファックF-171、メガファックF-177、メガファックF-410、メガファックF-430、メガファックF-444、メガファックF-472SF、メガファックF-475、メガファックF-4

77、メガファックF-552、メガファックF-553、メガファックF-554、メガファックF-555、メガファックF-556、メガファックF-558、メガファックF-559、メガファックR-30、メガファックR-94、メガファックRS-75、メガファックRS-72-K、メガファックRS-76-NS、メガファックDS-21（いずれも商品名；DIC株式会社）、商品名「BYK-300」、「BYK-306」、「BYK-335」、「BYK-310」、「BYK-341」、「BYK-342」、「BYK-344」、「BYK-370」（以上、ビッケミー・ジャパン（株）製）、「KP-112」、「KP-326」、「KP-341」（以上、信越化学工業（株）製）等のシリコン系界面活性剤；商品名「BYK-354」、「BYK-358」、「BYK-361」（ビッケミー・ジャパン（株）製）等のアクリル系界面活性剤；商品名「DFX-18」、「フタージェント250」、「フタージェント251」（（株）ネオス（株））等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0110] 1. 7. 8. エポキシ硬化促進剤（k）

本発明のエポキシ硬化促進剤（k）は、それ自身が反応することなく、エポキシの硬化反応を促進するものをいう。なお、本発明において、チオール化合物（E）は、エポキシ硬化促進剤（k）に含まれないものとする。

エポキシ硬化促進剤としては、本発明の組成物の硬化温度を低下させること、あるいは硬化時間を短縮させることができる等の点から、「DBU」、「DBN」、「U-CAT」、「U-CAT SA1」、「U-CAT SA102」、「U-CAT SA506」、「U-CAT SA603」、「U-CAT SA810」、「U-CAT 5002」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「U-CAT SA841・851」、「U-CAT SA881」、「U-CAT 891」（以上商品名、サンアプロ（株）製）、「CP-001」、「NV-203-R4」（以上商品名、大阪ガスケミカル（株）製）等が挙げられる。

エポキシ硬化促進剤はそれぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を用

いてもよい。

- [0111] エポキシ硬化促進剤の含有量は、エポキシ硬化剤（C）100重量%に対し、好ましくは10～200重量%、より好ましくは20～180重量%、さらに好ましくは30～150重量%である。

[0112] 2. 熱硬化性樹脂組成物の調製方法

本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）、およびチオール化合物（E）と、必要に応じて溶媒（F）やその他の添加剤などとを混合することによって調製することができる。

また、本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸（A）の合成時に得られた反応液や混合液をそのまま、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、必要に応じて用いられる溶媒（F）やその他の添加剤などと混合することによって調製することもできる。

[0113] 3. 硬化膜の形成方法

本発明の硬化膜は、前記本発明の組成物を硬化させることによって得られる膜であれば特に制限されない。本発明の硬化膜は、例えば、本発明の組成物を、基板上に塗布し、加熱することにより得ることができる。

以下、本発明の組成物を用いた硬化膜の形成方法における、塗布方法および硬化方法について説明する。

[0114] 3. 1. 熱硬化性樹脂組成物の塗布方法

基板上への本発明の組成物の塗布は、スプレーコート法、スピンコート法、ロールコート法、ディッピング法、スリットコート法、バーコート法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法およびインクジェット印刷法など従来から公知の方法により行うことができる。

- [0115] 例えば、本発明の組成物を用いて加飾部材を形成する場合、インクの使用量は従来の塗布方法に比べて圧倒的に少なく、また、フォトリソ等を使用する必要もないという点から、インクジェット法が好ましい。インクジェッ

ト法によれば、多種多様の硬化膜を大量に生産可能であり、また、これらの硬化膜の製造に要する工程数が少ない。

[0116] 本発明の組成物からインクジェット法を用いて加飾部材を形成する場合、インクジェット法によって基板上に塗布して塗膜を形成する工程（塗膜形成工程）、および前記塗膜を加熱処理して硬化膜を形成する工程（加熱工程）を有する方法を用いることができる。この方法では、本発明の組成物を基板上に塗布する前に、基板を表面処理する工程（表面処理工程）を設け、前記表面処理された基板上に本発明の組成物を塗布して塗膜を形成することが好ましい。

[0117] 塗膜がパターン状に形成されている場合には、硬化膜もパターン状に形成される。本明細書では、特に言及のない限り、「硬化膜」はパターン状の硬化膜を含む。

[0118] このように製造された硬化膜は、所望の用途や用いる基板に応じ、基板から剥離して用いてもよく、基板から剥離せずにそのまま用いてもよい。

[0119] 前記表面処理工程を含むことで、基板との密着性に優れる硬化膜を得ることができる。前記表面処理としては、例えば、シランカップリング剤処理、UVオゾンアッシング処理、プラズマ処理、アルカリエッチング処理、酸エッチング処理、プライマー処理が挙げられる。

[0120] また、例えば、本発明の組成物から、電極が接触しないように設けられる絶縁膜を形成する場合、パターン形成が容易であるという点で、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法およびインクジェット印刷法などの印刷法が好ましい。

[0121] また、例えば、本発明の組成物から、前記オーバーコートを形成する場合、全面印刷が容易であるという点で、スピンコート法、スリットコート法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法などの塗布法が好ましい。

[0122] 前記基板としては、特に限定されるものではなく公知の基板を用いることができるが、例えば、FR-1、FR-3、FR-4またはCEM-3等の

各種規格に適合する、ガラスエポキシ基板、ガラスコンポジット基板、紙フェノール基板、紙エポキシ基板、グリーンエポキシ基板、BT（ビスマレイミドトリアジン）レジン基板；銅、黄銅、リン青銅、ベリリウム銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、スズ、クロムまたはステンレス等の金属からなる基板（これらの金属からなる層を表面に有する基板であってもよい）；酸化インジウムスズ（ITO）、酸化アルミニウム（アルミナ）、窒化アルミニウム、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、ジルコニウムのケイ酸塩（ジルコン）、酸化マグネシウム（マグネシア）、チタン酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸鉛（PT）、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（PLZT）、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、硫化カドニウム、硫化モリブデン、酸化ベリリウム（ベリリア）、酸化ケイ素（シリカ）、炭化ケイ素（シリコンカーバイド）、窒化ケイ素（シリコンナイトライド）、窒化ホウ素（ボロンナイトライド）、酸化亜鉛、ムライト、フェライト、ステアタイト、ホルステライト、スピネルまたはスポジュメン等の無機物からなる基板（これらの無機物を含む層を表面に有する基板であってもよい）；PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PCT（ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、PPS（ポリフェニレンサルファイド）、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、テフロン（登録商標）、熱可塑性エラストマーまたは液晶ポリマー等の樹脂からなる基板（これらの樹脂含む層を表面に有する基板であってもよい）；シリコン、ゲルマニウムまたはガリウム砒素等の半導体基板；ガラス基板；酸化スズ、酸化亜鉛、ITOまたはATO（酸化アンチモンズズ）等の電極材料（配線）が表面に形成された基板； α GEL（アルファゲル）、 β GEL（ベータゲル）、 θ GEL（シータゲル）または γ GEL（ガンマゲル）（以上、（株）タイカの登録商標）等のゲルシート

；が挙げられる。

本発明の組成物は、好ましくはP E T基板や樹脂製フィルム基板上に塗布される。

[0123] 3. 2. 熱硬化性樹脂組成物の硬化方法

前記本発明の組成物を塗布した後に、基板上に塗布された組成物を加熱することで硬化膜を得ることができる。このようにして硬化膜を形成する方法としては、好ましくは、本発明の組成物を塗布した後にホットプレートまたはオーブンなどで加熱することにより、溶媒を気化などさせて除去し（乾燥処理）、その後、さらに加熱する（硬化処理）方法が用いられる。

[0124] 乾燥処理の条件は、用いる組成物に含まれる各成分の種類および配合割合によって異なるが、通常、加熱温度は70～120℃であり、加熱時間は、オーブンなら5～15分間、ホットプレートなら1～10分間である。このような乾燥処理により、基板上に形状を保持できる程度の塗膜を形成することができる。

[0125] 前記塗膜を形成した後、通常70～300℃、好ましくは、80～300℃、より好ましくは90～200℃で硬化処理をする。このとき、オーブンをを用いた場合では、通常10～120分間、ホットプレートを用いた場合では、通常5～30分間加熱処理することで硬化膜を得ることができる。

なお、硬化処理は、加熱処理に限定されず、紫外線、近赤外線、遠赤外線、イオンビーム、電子線またはガンマ線照射などの処理でもよい。

例えば近赤外線を照射する場合、用いる近赤外線は750～1500nm、好ましくは750～1200nmの波長領域である。この範囲の波長領域は透過性が高いために、遠赤外線による硬化でみられる塗膜表面のみが硬化するという不良が起こり難いために好ましい。近赤外線照射装置としては例えばA d p h o s社の近赤外線ランプなどがある。A d p h o s社の近赤外線ランプは出力により放射強度が極大となる波長は異なるが、例えば100%出力のときは放射強度が極大となる波長が750～1200nmに存在するために本発明の製造方法に好適に使用することができる。

本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸（Ａ）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）およびチオール化合物（Ｅ）を含有しているから、低温硬化性が良好である。このため、１２０℃以下の低温焼成により、ＰＥＴフィルムとの密着性等が優れる硬化膜を形成することができる。また、着色剤（Ｄ）とチオール化合物（Ｅ）とを併用することにより、ＰＥＴフィルムへの密着性が高く、従来よりも信頼性が良好な硬化膜を形成することができる。

[0126] ４．硬化膜付き基板

本発明の硬化膜付き基板は、本発明の硬化膜を有すれば特に制限されないが、前記基板、特に、ＰＥＴ基板および樹脂製フィルム基板からなる群より選ばれる少なくとも１種類の基板上に上述の硬化膜を有することが好ましい。

このような硬化膜付き基板は、例えば、ガラス、ＩＴＯ、ＰＥＴ、ＰＥＮ等の基板上に、本発明の組成物を前記塗布法等によって全面または所定のパターン状（ライン状など）に塗布し、その後、前記で説明したような乾燥処理および硬化処理を経ることで、形成することができる。

[0127] ５．電子部品

本発明の電子部品は、上述の硬化膜または硬化膜付き基板を有する電子部品である。このような電子部品としては、カラーフィルター、ＬＥＤ発光素子および受光素子などの各種光学材料、タッチパネルなどが挙げられる。

実施例

[0128] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例で用いる、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）、その他のエポキシ化合物、エポキシ硬化剤（Ｃ）、着色剤（Ｄ）、チオール化合物（Ｅ）、溶媒（Ｆ）、反応促進剤、酸化防止剤、界面活性剤（ｉ）、ポリエステルアミド酸（Ａ）の合成に使用するテトラカルボン酸二無水物（ａ１）、ジアミン（ａ２）、多価ヒドロキシ化合物（ａ３）、１価アルコール（ａ４）、反応溶媒（ａ５）および多価酸無水物（ａ６）の

名称ならびにその略号を示す。以下の記述にはこの略号を使用する。

[0129] <ポリエステルアミド酸 (A)>

<テトラカルボン酸二無水物 (a 1)>

ODPA : 3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

<ジアミン (a 2)>

DDS : 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン

<多価ヒドロキシ化合物 (a 3)>

BDOH : 1, 4 -ブタンジオール

<1価アルコール (a 4)>

BzOH : ベンジルアルコール

<反応溶媒 (a 5)>

MPM : 3 -メトキシプロピオン酸メチル

[0130] <フルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (B)>

EG-200 : OGSOL EG-200 (商品名、大阪ガスケミカル (株) 製) (エポキシ当量 290、重量平均分子量 2,000 以下)

[0131] <その他のエポキシ化合物>

C620 : NANOPOX C620 (商品名、EVONIK 社製)、ナノシリカ 40% 含有エポキシ樹脂

EP4088S : アデカレジン EP-4088S (商品名、(株) ADEKA 製)

S510 : 3 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 サイラエース S510、JNC (株) 製)

[0132] <エポキシ硬化剤 (C)>

TMA : 無水トリメリット酸

[0133] <着色剤 (D)>

レッド 1 : JN-8603 (商品名、(株) トクシキ製、固形分が着色剤 (D) の 23.5 重量%、うち顔料固形分が着色剤 (D) の 15 重量% ジ

エチレングリコールエチルメチルエーテル（EDM）分散液）

イエロー１：JN-8602（商品名、（株）トクシキ製、固形分が着色剤（D）の23.5重量%、うち顔料固形分が着色剤（D）の15重量% EDM分散液）

ブルー１：JN8561 BLUE（商品名、（株）トクシキ製、固形分が着色剤（D）の23重量%、うち顔料固形分が着色剤（D）の15重量% EDM分散液）

ブルー２：JN8562 BLUE（商品名、（株）トクシキ製、固形分が着色剤（D）の23重量%、うち顔料固形分が着色剤（D）の15重量% EDM分散液）

ブラック１：マルコ2011ブラック（商品名、（株）トクシキ製、固形分が着色剤（D）の37.5重量%、うち顔料固形分カーボンブラックが着色剤（D）の30重量% ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（DPMA）分散液）

ブラック２：マルコ2004ブラック（商品名、（株）トクシキ製、固形分が着色剤（D）の37.5重量%、うち顔料固形分チタンブラックが着色剤（D）の30重量% DPMA分散液）

[0134] ＜チオール化合物（E）＞

PE1：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）（商品名 カレンズMT PE1、昭和電工（株）製）

BD1：1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン（商品名 カレンズMT BD1、昭和電工（株）製）

NR1：1,3,5-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（商品名 カレンズMT NR1、昭和電工（株）製）

TPMB：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）

DPMP：ジペンタエリスリトール ヘキサキス（3-メルカプトプロピ

オネート)

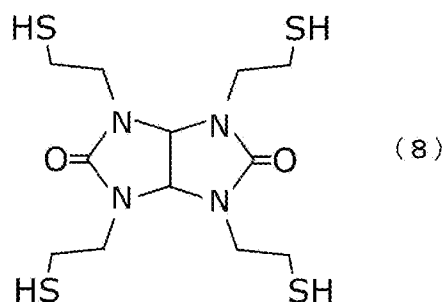
P E M P : ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトプロピオネート)

T E M P I C : トリス- [(3-メルカプトプロピオニルオキシ) -エチル] -イソシアヌレート

T M M P : トリメチロールプロパン トリス (3-メルカプトプロピオネート)

T S G : 下記の化学式 (8) で示されるグリコールウリル誘導体 (商品名 T S - G、四国化成工業(株)製)

[化8]



[0135] <溶媒 (F) >

H B M : 2-ヒドロキシイソ酪酸メチル

M T M : トリエチレングリコールジメチルエーテル (商品名 ハイソルブ M T M、東邦化学工業 (株) 製)

D B : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0136] <酸化防止剤>

I 1 0 1 0 : I r g a n o x 1 0 1 0 (商品名、B A S F 社製)

<界面活性剤>

R S - 7 2 K : フッ素系で界面活性作用のある撥液剤 (商品名 メガファック R S - 7 2 K、D I C (株) 製)

B Y K - 3 4 2 : シリコン系表面調整剤 (商品名 B Y K - 3 4 2、ビックケミー・ジャパン (株) 製)

[0137] <エポキシ樹脂硬化剤>

S A 5 0 6 : ジアザビスクロウンデセン (D B U) の p - トルエンスルホン酸塩 (商品名 U - C A T S A 5 0 6、サンアプロ (株) 製)

[0138] <ポリエステルアミド酸 (A) >

まず、ポリエステルアミド酸を以下に示すように合成した (合成例 1)。

[合成例 1]

温度計、攪拌羽根、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた 1 0 0 0 m l のセパラブルフラスコに、脱水精製した M P M 4 4 6 . 9 6 g、B D O H 3 1 . 9 3 g、B z O H 2 5 . 5 4 g および O D P A 1 8 3 . 2 0 g を仕込み、乾燥窒素気流下 1 3 0 ° C で 3 時間攪拌した。その後、反応液を 2 5 ° C まで冷却し、D D S 2 9 . 3 3 g および M P M 1 8 3 . 0 4 g を投入し、2 0 ~ 3 0 ° C で 2 時間攪拌した後、1 1 5 ° C で 1 時間攪拌した。その後、3 0 ° C 以下に冷却することにより淡黄色透明なポリエステルアミド酸の 3 0 重量%溶液を得た。

[0139] この溶液の回転粘度は 2 8 . 2 m P a · s であった。ここで、回転粘度は、E 型粘度計 (商品名 ; T V E - 2 2 L T、東機産業 (株) 製) を使用して 2 5 ° C 条件下で測定した値である (以下同じ)。

[0140] また、得られたポリエステルアミド酸の重量平均分子量は、4, 2 0 0 であった。なお、ポリエステルアミド酸の重量平均分子量は以下のようにして測定した。

得られたポリエステルアミド酸を、N, N - ジメチルホルムアミド (D M F) でポリエステルアミド酸の濃度が約 1 重量%になるように希釈し、G P C 装置 : 日本分光 (株) 製、C h r o m N a v (示差屈折率計 R I - 2 0 3 1 P l u s) を用いて、前記希釈液を展開剤として G P C 法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。カラムは、昭和電工 (株) 製カラム G F - 1 G 7 B、G F - 5 1 0 H Q および G F - 3 1 0 H Q の 3 本をこの順序に接続して使用し、カラム温度 4 0 ° C、流速 0 . 5 m l / m i n の条件で測定した (以下同じ)。

[0141] [表1]

		合成例1
テトラカルボン酸二無水物(a1)	ODPA (g)	183.2
ジアミン(a2)	DDS (g)	29.33
多価ヒドロキシ化合物(a3)	BDOH (g)	31.93
1価アルコール(a4)	BzOH (g)	25.54
反応溶媒(a5)	MPM (g)	630
粘度(25℃) [mPa・s]		28.2
固形分濃度 [重量%]		30
重量平均分子量		4200

[0142] [実施例1]

攪拌羽根を備えた50mlの三口フラスコを窒素置換し、合成例1で得られたポリエステルアミド酸(A)溶液を3g(当該溶液中のポリエステルアミド酸(A)の量は0.9g)、EG-200を1.80g(フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)の量は1.80g)、TMAを0.27g、HBMを8.97g、DBを1.80g、RS-72Kを0.03g、それぞれ仕込んだ。その後、25℃(室温)で1時間攪拌し、各成分を均一に溶解させた。次いで、レッド1を0.31g投入し、25℃で1時間攪拌した後にメンブランフィルター(材質:ナイロン、孔径:5μm)で濾過し、濾液として熱硬化性樹脂含有組成物を得た。

[0143] [実施例2～26]

実施例2～26は、表2、表3および表4に示すとおりに各成分の種類および仕込み量を変更したこと以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を調製した。なお、表中の各成分の仕込み量は重量(g)を示している(以下の表において同じ。)

[0144] [比較例1～8]

比較例1～8は、表5に示すとおりに各成分の種類および仕込み量を変更したこと以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を調製した。比較例1には着色剤(D)を配合せず、チオール化合物(E)を配合した。比較例2～7には、着色剤(D)を配合し、チオール化合物(E)を配合しなかった。

[0145] [表2]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリエステルアミド酸(A)	合成例1	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
エポキシ化合物(B)	EG-200	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
エポキシ硬化剤(C)	TMA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
着色剤(D)	レッド1	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
	イエロー1	—	—	—	—	—	—	—
	ブルー1	—	—	—	—	—	—	—
	ブルー2	—	—	—	—	—	—	—
	ブラック1	—	—	—	—	—	—	—
	ブラック2	—	—	—	—	—	—	—
チオール化合物(E)	PEI	0.22	0.17	0.15	0.13	0.09	0.04	0.016
溶媒(F)	HBM	8.97	8.79	8.70	8.60	8.45	8.27	8.21
	DB	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	PGME	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤(i)	I1010	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
界面活性剤(j)	RS-72K	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	BYK-342	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ硬化促進剤(k)	SA506	—	—	—	—	—	—	—
総量	g	16.43	16.20	16.08	15.96	15.77	15.54	15.45
固形分濃度	重量%	20	20	20	20	20	20	20
樹脂固形分に対する着色剤固形分の比率	重量%	1.45	1.47	1.48	1.50	1.51	1.54	1.53
粘度	mPas	—	—	—	8.35	—	—	—

[0146] [表3]

		実施例								
		8	9	10	11	12	13	14	15	16
ポリエステルアミド酸(A)	合成例1	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
エポキシ化合物(B)	EG-200	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
エポキシ硬化剤(C)	TMA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
着色剤(D)	レッド1	0.17	0.47	1.07	2.22	0.26	—	—	—	—
	イエロー1	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—
	ブルー1	—	—	—	—	—	0.19	0.19	0.19	0.19
	ブルー2	—	—	—	—	—	0.19	0.19	0.19	0.19
	ブラック1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ブラック2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
チオール化合物(E)	PEI	0.13	0.13	0.14	0.15	0.13	0.13	0.16	0.19	0.25
溶媒(F)	HBM	8.58	8.63	8.74	8.93	8.60	8.64	8.73	8.86	9.11
	DB	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	PGME	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤(i)	I1010	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
界面活性剤(j)	RS-72K	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	BYK-342	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ硬化促進剤(k)	SA506	—	—	—	—	—	—	—	—	—
総量	g	15.79	16.15	16.86	18.22	15.96	16.06	16.18	16.34	16.65
固形分濃度	重量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20
樹脂固形分に対する着色剤固形分の比率	重量%	0.80	2.24	5.00	10.00	1.50	1.77	1.75	1.73	1.70
粘度	mPas	—	8.39	—	—	8.39	—	—	—	—

[0147]

[表4]

		実施例									
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
ポリエステルアミド酸(A)	合成例1	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
エポキシ化合物(B)	EG-200	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
エポキシ硬化剤(C)	TMA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
着色剤(D)	レッド1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イエロー1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ブルー1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ブルー2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ブラック1	0.84	1.17	1.51	—	—	—	—	—	—	0.16
	ブラック2	—	—	—	0.85	1.18	1.53	0.64	0.64	0.64	0.59
チオール化合物(E)	PE1	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.20	0.13	0.13	0.20
溶媒(F)	HBM	9.29	9.57	9.87	9.29	9.58	9.89	9.32	9.08	9.08	9.42
	DB	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	—	—	—	—
	PGME	—	—	—	—	—	—	1.80	1.80	1.80	1.80
酸化防止剤(i)	I1010	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—
界面活性剤(j)	RS-72K	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—	0.03
	BYK-342	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—
エポキシ硬化促進剤(k)	SA506	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
総量	g	17.17	17.78	18.42	17.19	17.81	18.46	17.06	16.75	16.74	17.27
固形分濃度	重量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
樹脂固形分に対する 着色剤固形分の比率	重量%	7.93	10.89	13.97	8.02	11.03	14.16	5.95	6.09	6.10	6.99
粘度	mPas	—	—	—	—	—	—	8.2	8.3	8.3	6.7

[0148] [表5]

		比較例				
		1	2	3	4	5
ポリエステルアミド酸(A)	合成例1	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
エポキシ化合物(B)	EG-200	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
エポキシ硬化剤(C)	TMA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
着色剤(D)	レッド1	—	0.31	—	—	—
	イエロー1	—	—	—	—	—
	ブルー1	—	—	0.19	0.26	0.37
	ブルー2	—	—	0.19	0.26	0.16
	ブラック1	—	—	—	—	—
	ブラック2	—	—	—	—	—
チオール化合物(E)	PE1	0.13	—	—	—	—
溶媒(F)	HBM	8.55	8.21	8.22	8.22	8.22
	DB	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	PGME	—	0.30	0.31	0.31	0.31
酸化防止剤(i)	I1010	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
界面活性剤(j)	RS-72K	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	BYK-342	—	—	—	—	—
エポキシ硬化促進剤(k)	SA506	—	0.10	0.10	0.10	0.10
総量	g	15.59	15.85	15.92	16.08	16.08
固形分濃度	重量%	20	20	20	20	20
樹脂固形分に対する 着色剤固形分の比率	重量%	0.00	1.50	1.79	2.52	2.52
粘度	mPas	8.35	8.66	8.74	8.52	—

[0149] [評価]

実施例および比較例について、基板上にインクジェット印刷により塗布を以下の条件で実施した。

基板：PET基板（厚さ：50 μ m 銘柄名：ルミラーT60、東レ株式会社製）

PETフィルムは、硬化膜作製前にセン特殊光源株式会社製光表面処理装置（光源：PL2003N-12、電源：UE2003N-8）を用いてUVオゾンアッシング処理を行った。

塗布方法：インクジェット印刷

プリンター：DMP-2831（FUJIFILM Dimatix社製）

ヘッド：DMC-11610（FUJIFILM Dimatix社製）

印刷条件：ヘッド温度30℃、電圧19～20V（吐出速度が10m/sになるように設定）、駆動波形Dimatix Model Fluid 2、駆動周波数5kHz、ドット間スペース15～20μm、片面1層印刷

[0150] まず、インクジェットの吐出に関するジェット特性の評価を実施し、次いで、塗布したサンプルを以下の条件で乾燥、本焼成をすることにより熱硬化性樹脂組成物を硬化し、基板上に硬化膜が形成されたサンプル基板を得た。

硬化条件

本焼成工程

ヤマト科学（株）製クリーンオープン DT-610

温度設定：120℃、10分間

後述する実施例23-1、23-2は次の条件により硬化を実施した。

実施例23-1

本焼成工程

ヤマト科学（株）製クリーンオープン DT-610

温度設定：75℃、10分間

実施例23-2

硬化工程

インクジェット印刷後、下記の近赤外線照射装置で近赤外線照射をし、続いてオープンによる加熱をすることで硬化膜を得た。

近赤外線照射装置：A d p h o s 社製コンベア式近赤外線照射装置

出力：2.5 kW*3本、40%

基板ーランプ間距離：150 mm

照射時間：6秒

このようにして得られた硬化膜について、OD値、ならびにPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムとの密着性を評価した。

[0151] [ジェットング特性]

(i) インクジェット吐出安定性の評価（連続吐出安定時間）

インクジェットヘッドからインク（熱硬化性樹脂組成物）の吐出を開始して、プリンターに付属しているCCDカメラで吐出状態を観察した。不吐出や吐出方向が斜めになる等、吐出を開始してから吐出不良のノズルが発見されたときまでの時間を連続吐出安定時間とした。

表6～表9中、連続吐出安定時間の欄における、数字は吐出不良のノズルが生じた時間（分間）を意味し、「10以上」は10分間経過した時点において吐出不良のノズルが生じなかったことを意味する。

[0152] (ii) 再吐出性

インクの吐出停止から1分間経過後に、再度インクを吐出し、吐出状態を観察した。吐出不良が発見されなかった場合、吐出停止後3分間経過後に、再吐出し、吐出状態を観察した。同様に、5分間経過後、7分間経過後および10分間経過後についても、再吐出性を評価して、吐出不良が発見されるまでの経過時間を測定した。表6～表9中、再吐出性の欄に示した数字は吐出不良が発見された経過時間を示す。

[0153] [色]

上記の各サンプルに係る硬化性樹脂組成物を用いて得られたサンプル基板を白色校正板（（株）コニカミノルタ製「CR-A43」）上に置き、分光測色計（（株）コニカミノルタ製「CM-600d」）を用いて、PET基板側から反射光測定（正反射光混み 視野：2度 光源：D65）を行い、L*a*b*表色系（SCI方式）の色座標データを得た。

[0154] [OD値（光学濃度、Optical Density）]

実施例および比較例の熱硬化性樹脂組成物について、PET基板上に膜厚4 μm の硬化膜を形成し、日本分光（株）製紫外可視分光光度計V-670を用いて、そのY値を測定した。Y値からOD値を、以下に示す式により算出した。

$$OD = -\log(Y/100)$$

この値を硬化膜の厚みで除算することで、単位 μm あたり、すなわち硬化膜の膜厚1 μm あたりのOD値を算出した。

[0155] [PETフィルムとの密着性]

PETフィルム（厚さ：50 μm 銘柄名：ルミラーT60、東レ株式会社製）は、硬化膜作製前にセン特殊光源株式会社製光表面処理装置（光源：PL2003N-12、電源：UE2003N-8）を用いてUVオゾンアッシング処理を行った。PETフィルムのそれぞれに正方形（3 cm $\times$ 3 cm）の硬化膜を形成し、PETフィルムに対する硬化膜の密着性についてクロスカット法を用いて評価した。密着性の評価は、作製直後の硬化膜（初期の密着性評価）、および温度85 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度85%条件下で120時間保存した後の硬化膜（処理後の密着性評価）について行った。後述の実施例23-1、23-2については5重量%塩化ナトリウム水溶液に25 $^{\circ}\text{C}$ で72時間浸漬させた後、基板を純水で洗浄して水分を不織布でふき取った硬化膜、あるいは-40 $^{\circ}\text{C}$ で1時間、85 $^{\circ}\text{C}$ で1時間のサイクルを30回実施した硬化膜、あるいはキセノン耐候性試験機（スガ試験機（株）製、商品名：SX-75、放射照度180 W/ m^2 、ブラックパネル温度63 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH、72時間）で試験した後の硬化膜の密着性も評価した。処理後の密着性評価の結果は、硬化膜の信頼性を示している。

クロスカット法では、1 mm間隔のラインを縦横11本ずつカッターで引き、100個の基盤目を作製した後、テープを貼って剥離することにより、基板表面から剥離した硬化膜の割合をASTM D3359に基づいて評価した。

剥離用のテープは、Scotch #610、スリーエム社製 : 402 N/100mm (縦方向) を使用した。

ASTM D3359に基づいた評価基準は、以下のとおりである。

0B : 65%以上

1B : 35%以上、65%以下

2B : 15%以上、35%以下

3B : 5%以上、15%以下

4B : 5%以下

5B : 剥離無し

[0156] [保存安定性 (粘度)]

実施例および比較例の組成物を、室温 (25℃) 条件下で7日間保存した後、14日間および21日間保存した後に粘度を測定した。

初期粘度 (0日) に対する7日後あるいは21日後の粘度上昇値が0.8 mPa・s以上であったものを△、0.8 mPa・s未満であったものを○と評価した。

[0157] [表6]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
ジェットング特性	連続吐出安定時間(分間)	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上
	再吐性 停止保持時間(分間)	7	7	7	7	7	7	7
色	L*	—	—	—	—	—	—	88.71
	a*	—	—	—	—	—	—	12.30
	b*	—	—	—	—	—	—	10.04
OD	OD値	—	—	—	—	—	—	—
PETフィルムとの密着性	初期の密着性	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
	処理後の密着性(信頼性) (85℃65RH%120h)	4B	3B	2B	2B	3B	4B	4B
膜厚	μm	4	4	4	4	4	4	4
保存安定性(室温)	0日	8.51	8.40	8.43	8.35	8.31	8.35	8.33
	7日	8.80	8.55	8.40	8.26	8.33	8.36	8.35
	21日	9.50	9.23	9.14	9.12	9.01	8.87	8.65
	評価	△	○	○	○	○	○	○

[0158]

[表7]

		実施例								
		8	9	10	11	12	13	14	15	16
ジェットイング特性	連続吐出安定時間(分間)	10以上	10以上	7	5	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上
	再吐性 停止保持時間(分間)	7	7	5	3	7	7	7	7	7
色	L*	92.39	—	—	—	—	—	—	78.34	—
	a*	5.07	—	—	—	—	—	—	-6.77	—
	b*	6.48	—	—	—	—	—	—	-13.19	—
OD	OD値	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PETフィルムとの密着性	初期の密着性	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
	処理後の密着性(信頼性) (85°C85RH/5(20h))	1B	2B	3B	4B	2B	2B	2B	3B	4B
膜厚	μm	4	4	4	4	4	4	4	4	4
保存安定性(室温)	0日	8.40	8.39	8.01	7.52	8.33	8.70	8.61	8.43	8.20
	7日	8.42	8.28	8.21	8.06	8.38	8.80	8.72	8.88	8.45
	21日	8.50	8.30	8.30	8.41	9.05	9.20	9.02	9.10	9.04
	評価	○	○	○	△	○	○	○	○	△

[0159] [表8]

		実施例											
		17	18	19	20	21	22	23	23-1	23-2	24	25	26
ジェットイング特性	連続吐出安定時間(分間)	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	—	—	10以上	10以上	10以上
	再吐性 停止保持時間(分間)	7	7	7	7	7	7	7	—	—	7	7	7
色	L*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	a*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OD	OD値	1.6629	2.4773	2.8918	0.8983	1.2051	1.4693	0.7024	—	—	0.7159	0.7189	0.7183
PETフィルムとの密着性	初期の密着性	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
	処理後の密着性(信頼性) (85℃85RH/5(20h))	0B	0B	0B	0B	1B	2B	4B	4B	4B	5B	5B	5B
	処理後の密着性(信頼性) (キセノン耐熱性試験)	—	—	—	—	—	—	5B	5B	5B	—	—	—
	処理後の密着性(信頼性) (熱サイクル試験-40℃/1h、85℃/1h、30サイクル)	—	—	—	—	—	—	3B	3B	3B	—	—	—
	処理後の密着性(信頼性) (5wt%NaCl aq@25℃72h)	—	—	—	—	—	—	4B	4B	4B	—	—	—
膜厚	μm	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
保存安定性(室温)	0日	8.30	8.11	7.98	8.35	8.30	8.11	8.20	—	—	8.20	8.20	8.70
	7日	8.31	8.24	8.03	8.71	8.58	8.50	8.60	—	—	8.40	8.40	7.00
	21日	—	—	8.59	9.40	—	8.85	9.00	—	—	8.80	8.80	7.50
	評価	—	—	○	△	—	○	△	—	—	○	○	△

[0160]

[表9]

		比較例				
		1	2	3	4	5
ジェッティング特性	連続吐出安定時間(分間)	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上
	再吐性 停止保持時間(分間)	7	7	7	7	7
色	L*	95.18	—	—	—	—
	a*	-0.65	—	—	—	—
	b*	3.99	—	—	—	—
OD	OD値	—	—	—	—	—
PETフィルムとの密着性	初期の密着性	1B	4B	4B	4B	4B
	処理後の密着性(信頼性) (85℃85RH%120h)	0B	0B	0B	0B	0B
膜厚	μm	4	4	4	4	4
保存安定性(室温)	0日	8.50	8.66	8.74	8.52	8.50
	7日	8.60	8.90	10.26	9.80	9.53
	21日	9.13	9.52	—	—	—
	評価	○	△	△	△	△

[0161] 表6～表8に示すように、着色剤(D)とチオール化合物(E)とを併用した実施例1～実施例26の組成物により形成された硬化物はいずれも、初期のPETフィルムとの密着性が良好であった(5B)。対して、表9に示すように、着色剤(D)のみを配合した比較例2～7はいずれも、初期の密着性がやや劣っていた(4B)。また、チオール化合物(E)のみを配合した比較例1では初期の密着性が1Bであった。また、実施例の硬化膜は、温度85℃、湿度85%条件下で120時間保存後における密着性(信頼性)が、比較例の硬化膜と比較して向上する傾向が認められた。これらの結果から、着色剤(D)とチオール化合物(E)と組成物に配合することによって、120℃以下の低温焼成でPETフィルムとの密着性および信頼性が良好な硬化膜を形成することができることが分かる。

[0162] 実施例23～26の組成物により形成された硬化物の試験結果から、環境試験後のPETフィルムとの密着性を良好にするためには、溶媒(F)としてPGME(プロピレングリコールモノメチルエーテル)を含むことが好ましいことが分った。

[0163] また、比較例2～7の結果から、着色剤(D)を含有する組成物には保存安定性が悪い(△)という問題があった。対して、着色剤(D)およびチオ

ール化合物（E）を含有する実施例１～２２の組成物の多くは保存安定性が良好（○）であった。この結果から、着色剤（D）を含有する組成物にチオール化合物（E）を加えることによって保存安定性が良好になることが分かった。

[0164] [参考例１～１１]

参考例１～１１は、表１０に示すとおりに各成分の種類および仕込み量を変更したこと以外は実施例１と同様にして、硬化性樹脂組成物を調製した。

[保存安定性（粘度）]

各参考例について、４５℃条件下において７日間、１４日間および３０日間保存した後に、粘度を測定した。初期粘度１００との比（％）は、保存安定性試験後の粘度と初期粘度を用いて、以下に示す式により算出した。

$$\text{初期粘度１００との比（％）} = (\text{保存安定性試験後の粘度} / \text{初期粘度}) \times 100$$

[0165] [表10]

		参考例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリエステルアミド酸(A)	合成例1	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46	7.81	74.56
エポキシ化合物(B)	EG-200	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.71	44.94
他のエポキシ化合物	C620	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.34	—
	EP4088S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.37
	S510	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	—	3.58
エポキシ硬化剤(C)	TMA	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.70	6.71
チオール化合物(E)	PE1	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.24
	PE1 AG	—	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BD1	—	—	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—
	NR1	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—	—	—
	TPMB	—	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—	—
	DPMP	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—
	PEMP	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—	—
	TEMPIC	—	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—
	TMMP	—	—	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—
	TS-G	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	—
溶媒(F)	MTM	24.44	24.44	24.44	24.44	24.44	24.44	24.44	24.44	24.44	24.09	244
酸化防止剤	I1010	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.38
界面活性剤	RS-72K	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.80
合計		40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	400
粘度 (25℃)[mPa・s]		5	4.9	5.0	5.4	5.4	5.2	5.1	5.1	5.1	5.4	4.8
保存安定性(粘度)	45℃7日間後	104.8	108	108	107	107	108	109	107	106	127	103
初期粘度100との比(%)	45℃14日間後	115.8	123	121	117	116	121	121	122	128	172	110
	45℃30日間後	126.9	139	139	134	132	145	151	142	147	250	119

[0166] 表１０に示すように、チオール化合物（E）を配合した参考例１～１１の組成物はいずれも、高温条件下における保存安定性が良好であった。

産業上の利用可能性

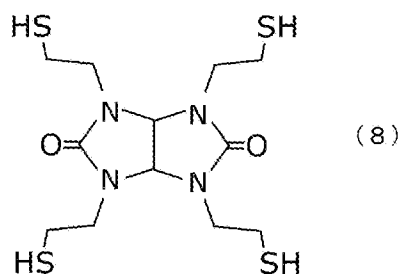
[0167] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、保存安定性に優れたインクジェット用のインク組成物として好適であり、耐薬品性、耐候性、及び熱安定性に優れた硬化物を形成することができる。

請求の範囲

〔請求項1〕 ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）、分子内に複数のチオール基を有するチオール化合物（E）および溶媒（F）を含む熱硬化性樹脂組成物。

〔請求項2〕 前記チオール化合物（E）は、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）、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、トリメチロールプロパン トリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタン トリス（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトール ヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、トリスー〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕-イソシアヌレートおよび下記の化学式（8）のグリコールウリル誘導体からなる群から選ばれた1または2以上の化合物である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔化1〕



〔請求項3〕 前記チオール化合物（E）の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物中の固形分（全溶液から溶媒を除くもの）100重量部中に、0.1～20重量部であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔請求項4〕 前記着色剤（D）の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物中の着色剤

(D)を除く固形分(全溶液から溶媒を除くもの)100重量部中に、0.1～70重量部であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

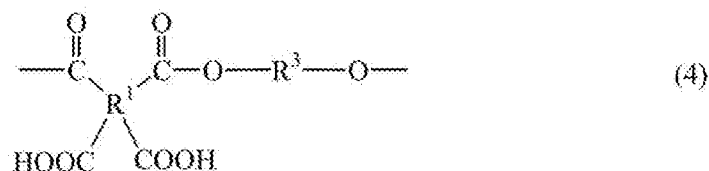
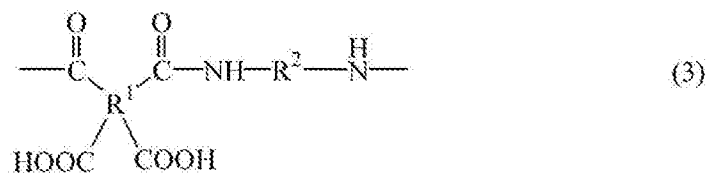
[請求項5] 前記フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)のエポキシ当量が200～550g/eqである、請求項1～4のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)の含有量が、前記ポリエステルアミド酸(A)100重量部に対して、20～400重量部である、請求項1～5のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリエステルアミド酸(A)の重量平均分子量が2,000～20,000である、請求項1～6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記ポリエステルアミド酸(A)が、式(3)および(4)で示される構成単位を有する化合物である、請求項1～7のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化2]



(式中、R¹は独立に炭素数1～30の4価の有機基であり、R²は独立に炭素数1～40の2価の有機基であり、R³は独立に炭素数1～20の2価の有機基である。)

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物から得ら

れる硬化膜。

[請求項10] 上記熱硬化性樹脂組成物を130℃以下で焼成させて得られた請求項9に記載の硬化膜。

[請求項11] 請求項9または10に記載の硬化膜を有する硬化膜付き基板。

[請求項12] 請求項9または請求項10に記載の硬化膜、もしくは請求項11に記載の硬化膜付き基板を有する電子部品。

[請求項13] 1～8のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有していることを特徴とするインクジェット用インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G59/40 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i, C08L63/00 (2006.01) i, C08L79/08 (2006.01) i, C09D11/36 (2014.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G73/00-73/26, B41J2/01, B41J2/165-2/20, B41J2/21-2/215, B41M5/00, B41M5/03, B41M5/04-5/10, B41M99/00, C09D11/00-13/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-076658 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 20 March 1995, entire text & US 5276106 A, entire text & EP 441047 A2	1-13
A	JP 09-031306 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 04 February 1997, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2015-078253 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 April 2015, entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2012/176694 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 27 December 2012, entire text & US 2014/0231729 A1, entire text & EP 2725423 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05.06.2018

Date of mailing of the international search report
26.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/027482 A1 (DESIGNER MOLECULES, INC.) 16 February 2017, entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/40(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C09D11/36(2014.01)i

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））

Int.Cl. C08G59/00 - 59/72, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, C08G73/00 - 73/26, B41J2/01, B41J2/165 - 2/20, B41J2/21 - 2/215, B41M5/00, B41M5/03, B41M5/04 - 5/10, B41M99/00, C09D11/00 - 13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 07-076658 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）1995.03.20, 全文 & US 5276106 A, 全文 & EP 441047 A2	1-13
A	JP 09-031306 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）1997.02.04, 全文 （ファミリーなし）	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

05.06.2018

国際調査報告の発送日

26.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松浦 裕介

4 J

5579

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-078253 A (東レ株式会社) 2015.04.23, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2012/176694 A1 (東京応化工業株式会社) 2012.12.27, 全文 & US 2014/0231729 A1, 全文 & EP 2725423 A1	1-13
A	WO 2017/027482 A1 (DESIGNER MOLECULES, INC.) 2017.02.16, 全文 (ファミリーなし)	1-13