

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5164676号  
(P5164676)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8F 220/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 220/10
<b>CO8G 59/34</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/34

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-150456 (P2008-150456)	(73) 特許権者	000002901 株式会社ダイセル
(22) 出願日	平成20年6月9日(2008.6.9)		大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号
(65) 公開番号	特開2009-292992 (P2009-292992A)	(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
(43) 公開日	平成21年12月17日(2009.12.17)	(72) 発明者	二十軒 年彦 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社内
審査請求日	平成23年3月29日(2011.3.29)	審査官	藤井 勲

最終頁に続く

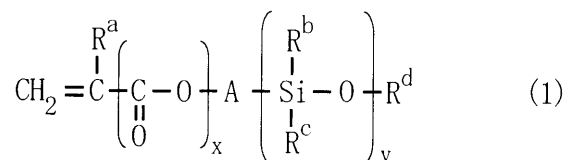
(54) 【発明の名称】 共重合体及び硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体Aに対応するモノマー単位、下記式(1)

【化1】



(式中、R<sup>a</sup>は水素原子又は炭素数1～7のアルキル基を示し、Aは単結合又は2価の炭化水素基を示す。R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基、アリール基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、R<sup>d</sup>は炭素数1～6のアルキル基を示す。xは0又は1であり、yは1～10の整数である。yが2～10の整数の場合、y個のR<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>は、それぞれ、同一であっても異なってもよい)

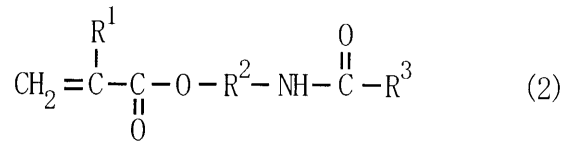
で表されるアルコキシシリル基含有ビニル単量体Bに対応するモノマー単位、及び3～5員の環状エーテル基を有するビニル単量体Cに対応するモノマー単位を少なくとも含み、前記ビニル単量体Aに対応するモノマー単位と前記ビニル単量体Bに対応するモノマー単位と前記ビニル単量体Cに対応するモノマー単位の総和の共重合体に占める割合が、全モ

ノマー単位に対して 80 ~ 100 重量%である共重合体。

【請求項 2】

ビニル単量体 A が、下記式 (2)

【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基が複数個、酸素原子を介して結合した基を示す。R<sup>3</sup>はイソシアネート基のブロック剤 R<sup>3</sup>H の残基を示す)

で表される化合物である請求項 1 記載の共重合体。

【請求項 3】

ビニル単量体 C が脂環式エポキシ基を含むビニル単量体である請求項 1 又は 2 記載の共重合体。

【請求項 4】

ビニル単量体 A に対応するモノマー単位、ビニル単量体 B に対応するモノマー単位及びビニル単量体 C に対応するモノマー単位に加えて、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、ヒドロキシル基含有単量体、及びカルボキシル基含有単量体からなる群より選択された少なくとも 1 種の単量体に対応するモノマー単位を含む請求項 1 ~ 3 の何れかの項に記載の共重合体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れかの項に記載の共重合体を含む硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに、硬化剤及び/又は硬化触媒を含む請求項 5 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基、アルコキシシリル基、及び環状エーテル基を有する共重合体に関する。本発明の共重合体は、塗料、コーティング剤、粘接着剤、電子材料用途(保護膜、封止材料、ナノインプリント用材料など)等に使用できる。

【背景技術】

【0002】

従来、熱や光により硬化して硬化塗膜を形成しうる組成物として、側鎖にエポキシ基を有する重合体を含む硬化性樹脂組成物、側鎖にイソシアネート基を有する重合体を含む硬化性樹脂組成物、アルコキシシラン基を含む重合体に、酸、塩基、有機金属触媒等を添加した硬化性樹脂組成物などが知られている。しかし、これらの硬化性樹脂組成物から得られる硬化塗膜では、硬化性、基材への密着性、耐薬品性、保存安定性等の要求性能をすべて満足させることはできない。

【0003】

特開平 1 - 123817 号公報には、硬化物の物性を向上させる目的で、アルコキシシラン基含有ビニル単量体とオキシシラン基含有ビニル単量体とを単量体成分として含有してなる共重合体に、キレート化合物及び多官能の脂環式オキシシラン基を有する化合物を配合した硬化性組成物が開示されている。この硬化性組成物によれば、低温での架橋が可能であり、諸物性に優れた硬化物を得ることができる。しかし、この硬化性組成物から得られる硬化塗膜は、耐薬品性、特に耐アルカリ性についての性能が不十分である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

特開 2 0 0 7 - 1 7 7 0 4 1 号公報には、イソシアネート基の反応性を抑制し保存安定性を向上させたブロックタイプのイソシアネート基を有する重合体を含む硬化性樹脂組成物が提案されている。この硬化性組成物によれば、重合体の長期保存安定性も問題なく、諸物性に優れた硬化物を得ることができる。しかし、この硬化性組成物から得られる硬化塗膜においても近年要求されている基材への密着性、耐薬品性についての性能が不十分である。

## 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 1 - 1 2 3 8 1 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 1 7 7 0 4 1 号公報

10

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、基材に対する密着性に優れるとともに、耐熱性、耐薬品性、特に耐溶剤性試験後の基材への密着性に優れた硬化物の得られる共重合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

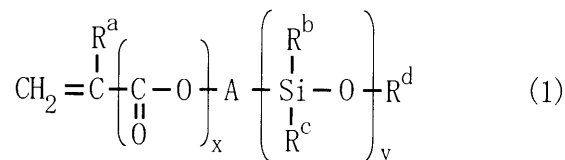
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、イソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体と、アルコキシシリル基を有するビニル単量体と、エポキシ基等の環状エーテル基を有するビニル単量体との共重合体を含む硬化性樹脂組成物を基材に塗布して硬化させると、基材に対する密着性に優れるとともに、耐薬品性に優れた硬化塗膜が得られることを見だし、本発明を完成した。

20

## 【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、イソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体 A に対応するモノマー単位、下記式 ( 1 )

【化 1】



30

( 式中、 $\text{R}^a$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基を示し、A は単結合又は 2 価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アリール基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示し、 $\text{R}^d$ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。 $x$  は 0 又は 1 であり、 $y$  は 1 ~ 1 0 の整数である。 $y$  が 2 ~ 1 0 の整数の場合、 $y$  個の  $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい)

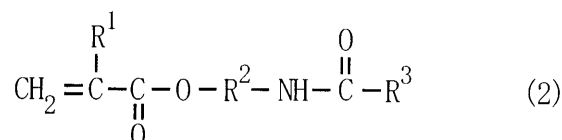
で表されるアルコキシシリル基含有ビニル単量体 B に対応するモノマー単位、及び 3 ~ 5 員の環状エーテル基を有するビニル単量体 C に対応するモノマー単位を少なくとも含み、前記ビニル単量体 A に対応するモノマー単位と前記ビニル単量体 B に対応するモノマー単位と前記ビニル単量体 C に対応するモノマー単位の総和の共重合体に占める割合が、全モノマー単位に対して 8 0 ~ 1 0 0 重量%である共重合体を提供する。

40

## 【 0 0 0 9 】

ビニル単量体 A として、下記式 ( 2 )

【化 2】



50

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基が複数個、酸素原子を介して結合した基を示す。 $R^3$ はイソシアネート基のブロック剤 $R^3H$ の残基を示す)

で表される化合物が好ましく用いられる。

【0010】

ビニル単量体Cとして、脂環式エポキシ基を含むビニル単量体が好ましく用いられる。

【0011】

前記共重合体は、ビニル単量体Aに対応するモノマー単位、ビニル単量体Bに対応するモノマー単位及びビニル単量体Cに対応するモノマー単位に加えて、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、ヒドロキシ基含有単量体、及びカルボキシ基含有単量体からなる群より選択された少なくとも1種の単量体に対応するモノマー単位を含んでいてもよい。

10

【0012】

本発明は、また、前記の共重合体を含有する硬化性樹脂組成物を提供する。

【0013】

この硬化性樹脂組成物は、さらに、硬化剤及び/又は硬化触媒を含有していてもよい。

【0014】

本発明は、さらに、前記の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の共重合体を含む硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、基材や基板に対して高い密着性を有するとともに、耐溶剤性や耐アルカリ性等の耐薬品性に優れた硬化物(硬化皮膜等)を得ることができる。また、本発明の共重合体を含む硬化性樹脂組成物は硬化性及び保存安定性にも優れている。そのため、塗料、コーティング剤、粘接着剤等として利用でき、特に電子材料分野(保護膜、封止材料、ナノインプリント用材料など)で好適に使用できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の共重合体は、イソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体Aに対応するモノマー単位、前記式(1)で表されるアルコキシシリル基含有ビニル単量体Bに対応するモノマー単位、及び3～5員の環状エーテル基を有するビニル単量体Cに対応するモノマー単位を少なくとも含む。なお、ブロックされたイソシアネート基を、「ブロックイソシアネート基」と称する場合がある。

30

【0017】

ブロックイソシアネート基は熱により脱ブロック化し、活性なイソシアネート基が生成する。この共重合体を含む硬化性樹脂組成物を熱や活性エネルギー線により硬化させると、前記イソシアネート基、アルコキシシリル基、3～5員の環状エーテル基が硬化に寄与して、諸物性、特に基材密着性及び耐薬品性に優れた硬化物を与える。

【0018】

単量体Aのうちブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体として、前記式(2)で表される化合物が挙げられる。式(2)において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基、又は炭素数1～8の2価の脂肪族飽和炭化水素基が複数個、酸素原子を介して結合した基を示す。 $R^3$ はイソシアネート基のブロック剤 $R^3H$ の残基を示す。

40

【0019】

$R^2$ における炭素数1～8の2価の飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状の2価の飽和脂肪族炭化水素基(アルキレン基)が挙げられる。これらの中でも、エチレン、トリメチレン、プロピレン基等の炭素数2～4の2価の飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。炭素数1～8の

50

2 価の脂肪族飽和炭化水素基が複数個（例えば、2 ~ 4 個）、酸素原子を介して結合した基としては、例えば、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$  などが挙げられる。R<sup>2</sup>としては、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

【0020】

イソシアネート基のブロック剤 R<sup>3</sup>H としては、公知のイソシアネート基ブロック剤を用いることができ、例えば、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、メチルイソブチルケトキシム、ジエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシムなどのオキシム系ブロック剤；3, 5 - ジメチルピラゾールなどのピラゾール系ブロック剤；メタノール、エタノール等のアルコール系ブロック剤；フェノール、クレゾールなどのフェノール系ブロック剤；ブチルメルカプタンなどのメルカプタン系ブロック剤；アセトアニリド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等の酸アミド系ブロック剤；マロン酸ジメチル、アセト酢酸メチルなどの活性メチレン系ブロック剤；コハク酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系ブロック剤；尿素系ブロック剤；N - フェニルカルバミン酸フェニルなどのカルバミン酸系ブロック剤；ジフェニルアミン、アニリンなどのアミン系ブロック剤；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系ブロック剤などが挙げられる。

10

【0021】

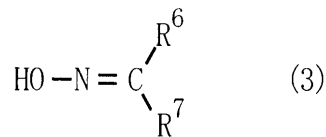
イソシアネート基のブロック剤としては、硬化性樹脂組成物の製造ラインにおいてゲル化が生じないような安定性の高いブロック剤が好ましい。ブロック剤の脱ブロック温度は、例えば 100 ~ 300、好ましくは 150 ~ 250 の範囲である。上記のブロック剤のなかでも、オキシム系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤が好ましい。

20

【0022】

特に好ましいブロック剤には、下記式 (3)

【化3】



(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。R<sup>6</sup>及び R<sup>7</sup>は、互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成してもよい) で表されるオキシム系ブロック剤が含まれる。

30

【0023】

R<sup>6</sup>及び R<sup>7</sup>における炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s - ブチル、t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。これらのなかでも、メチル、エチル、プロピル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。R<sup>6</sup>及び R<sup>7</sup>が互いに結合して隣接する炭素原子とともに結合する環としては、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等の 3 ~ 12 員程度（好ましくは 5 又は 6 員）のシクロアルカン環などが挙げられる。

40

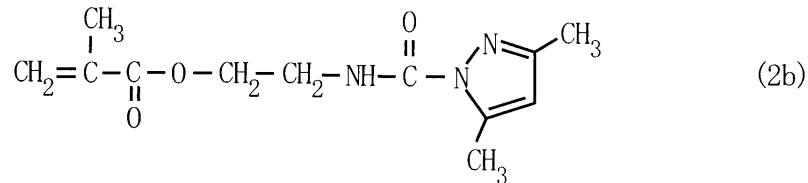
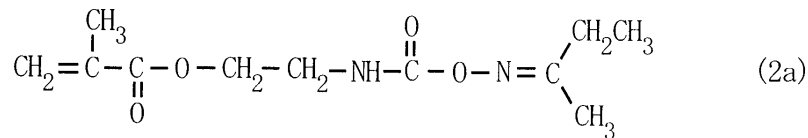
【0024】

式 (2) で表される化合物 (ビニル単量体) の代表的な例として、メタクリル酸 2 - [O - (1 - メチルプロピリデンアミノ) カルボキシアミノ] エチル (= 2 - (1 - メチルプロピリデンアミノオキシカルボニルアミノエチル) メタクリレート) [商品名「カレンズMOI - BM」、昭和電工株式会社製、下記式 (2a)]、メタクリル酸 2 - (3, 5 - ジメチルピラゾール - 1 - イル) カルボニルアミノエチル [商品名「カレンズMOI - BP」、昭和電工株式会社製、下記式 (2b)] 等が挙げられる。なお、商品名「カレンズMOI - BM」の脱ブロック温度は、50%脱ブロック温度が 130、90%脱ブロック温度が 150 である。また、商品名「カレンズMOI - BP」の脱ブロック温度は、50%脱ブロック温度が 100、90%脱ブロック温度が 120 である。

50

【 0 0 2 5 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 6 】

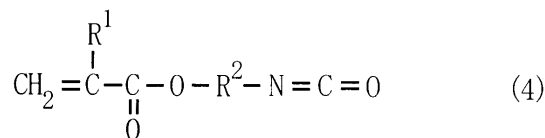
本発明の共重合体において、式(2)で表されるビニル単量体(ブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体)に対応するモノマー単位の脱ブロック化は以下のようにして進行する。この脱ブロック化により生じたイソシアネート基が硬化性基として作用する。イソシアネート基は、主に基材に対する密着性の向上に寄与する。

【 0 0 2 7 】

単量体Aのうちイソシアネート基を有するビニル単量体としては、下記式(4)で表される化合物が挙げられる。

20

【 化 6 】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は前記に同じ)

【 0 0 2 8 】

イソシアネート基を有するビニル単量体の代表的な例として、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名「カレンズMOI」、昭和電工株式会社製)、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名「カレンズAOI」、昭和電工株式会社製)、2-(2-メタクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート(商品名「カレンズMOI-EG」、昭和電工株式会社製)等が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の共重合体において、前記式(1)で表されるアルコキシシリル基含有ビニル単量体Bにおける $\text{R}^a$ は水素原子又は炭素数1~7のアルキル基を示し、Aは単結合又は2価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ は、同一又は異なって、炭素数1~6のアルキル基、アリール基又は炭素数1~6のアルコキシ基を示し、 $\text{R}^d$ は炭素数1~6のアルキル基を示す。 $x$ は0又は1であり、 $y$ は1~10の整数である。 $y$ が2~10の整数の場合、 $y$ 個の $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。

40

【 0 0 3 0 】

$\text{R}^a$ における炭素数1~7のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。これらのなかでも、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の炭素数1~3の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。 $\text{R}^a$ としては、特に、水素原子又はメチル基が好ましい。

【 0 0 3 1 】

Aにおける2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等などの直鎖状又は分

50

枝鎖状のアルキレン基；フェニレン基等のアリーレン基；シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基；これらを2以上結合した基などが挙げられる。これらのなかでも、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましく、特に、メチレン、エチレン、プロピレン基などの炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましい。

【0032】

R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>における炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、ペンチル、ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。これらのなかでも、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基等の炭素数1～3の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましい。

【0033】

R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>におけるアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等が挙げられる。

【0034】

R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>における炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、ペントキシ、ヘキシルオキシ基等の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基が挙げられる。

【0035】

式(1)で表されるアルコキシシリル基含有ビニル単量体Bの代表的な例として、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシブチルフェニルジエトキシシラン等のアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物等が挙げられ、これらから選択される1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

本発明の共重合体において、3～5員の環状エーテル基を有するビニル単量体Cには、オキシラン環(エポキシ基)含有重合性不飽和化合物、オキセタン環(オキセタニル基)含有重合性不飽和化合物、オキシラン環(オキシラニル基)含有重合性不飽和化合物が含まれる。

【0037】

オキシラン環(エポキシ基)含有重合性不飽和化合物としては、例えば、オキシラニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-エチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-オキシラニルエチル(メタ)アクリレート、2-グリシジルオキシエチル(メタ)アクリレート、3-グリシジルオキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート等のオキシラン環(単環)を含む重合性不飽和化合物((メタ)アクリル酸エステル誘導体など)；3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチルオキシ)プロピル(メタ)アクリレートなどの3,4-エポキシシクロヘキサン環等のエポキシ基含有脂環式炭素環を含む重合性不飽和化合物((メタ)アクリル酸エステル誘導体など)；5,6-エポキシ-2-ピシクロ[2.2.1]ヘプチル(メタ)アクリレート等の5,6-エポキシ-2-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン環を含む重合性不飽和化合物((メタ)アクリル酸エステル誘導体など)；エポキシ化ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート[3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]]デカン-9-イル(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリレート；3，4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル(メ  
タ)アクリレート]、エポキシ化ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート  
[2-(3，4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-9-イルオキシ)  
エチル(メタ)アクリレート；2-(3，4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>  
]デカン-8-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート]、エポキシ化ジシクロペンテ  
ニルオキシブチル(メタ)アクリレート、エポキシ化ジシクロペンテニルオキシヘキシル  
(メタ)アクリレートなどの3，4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン  
環を含む重合性不飽和化合物((メタ)アクリル酸エステル誘導体など)などが挙げられ  
る。他のオキシラン環(エポキシ基)含有重合性不飽和化合物として、エポキシ基を含む  
ビニルエーテル化合物、エポキシ基を含むアリルエーテル化合物等を用いることもできる

10

## 【0038】

オキセタン環(オキセタニル基)含有重合性不飽和化合物としては、例えば、オキセタ  
ニル(メタ)アクリレート、3-メチル-3-オキセタニル(メタ)アクリレート、3-  
エチル-3-オキセタニル(メタ)アクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メ  
チル(メタ)アクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレ  
ート、2-(3-メチル-3-オキセタニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-  
エチル-3-オキセタニル)エチル(メタ)アクリレート、2-[(3-メチル-3-オ  
キセタニル)メチルオキシ]エチル(メタ)アクリレート、2-[(3-エチル-3-オ  
キセタニル)メチルオキシ]エチル(メタ)アクリレート、3-[(3-メチル-3-オ  
キセタニル)メチルオキシ]プロピル(メタ)アクリレート、3-[(3-エチル-3-  
オキセタニル)メチルオキシ]プロピル(メタ)アクリレートや、オキセタニル基を含む  
ビニルエーテル化合物、オキセタニル基を含むアリルエーテル化合物などが挙げられる。

20

## 【0039】

オキソラン環(オキソラニル基)含有重合性不飽和化合物としては、例えば、テトラヒ  
ドロフルフリル(メタ)アクリレートや、オキソラニル基を含むビニルエーテル化合物、  
オキソラニル基を含むアリルエーテル化合物などが挙げられる。

## 【0040】

本発明の共重合体において、3～5員の環状エーテル基[オキシラン環(エポキシ基)  
、オキセタン環(オキセタニル基)、オキソラン環(オキソラニル基)]は硬化性基とし  
て作用する。3～5員の環状エーテル基は、主に耐薬品性(耐溶剤性、耐アルカリ性等)  
の向上に寄与する。

30

## 【0041】

ビニル単量体Cとしては、なかでもオキシラン環(エポキシ基)含有重合性不飽和化  
合物が好ましく、特に、エポキシ基が脂環式炭素環(単環又は多環)上に形成されている脂  
環式エポキシ基を含むビニル単量体が好ましい。

## 【0042】

本発明の共重合体において、ビニル単量体Aに対応するモノマー単位、ビニル単量体B  
に対応するモノマー単位及びビニル単量体Cに対応するモノマー単位は、それぞれ、1種  
であってもよく、2種以上存在していてもよい。

40

## 【0043】

ビニル単量体Aに対応するモノマー単位の共重合体に占める割合は、全モノマー単位に  
対して、例えば1～95重量%、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは10～7  
0重量%である。

## 【0044】

ビニル単量体Bに対応するモノマー単位の共重合体に占める割合は、全モノマー単位に  
対して、例えば1～95重量%、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは10～7  
0重量%である。

## 【0045】

ビニル単量体Cに対応するモノマー単位の共重合体に占める割合は、全モノマー単位に

50

対して、例えば 1 ~ 95 重量%、好ましくは 1 ~ 60 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 50 重量%である。

【0046】

ビニル単量体 A に対応するモノマー単位とビニル単量体 B に対応するモノマー単位とビニル単量体 C に対応するモノマー単位の総和の共重合体に占める割合は、全モノマー単位に対して、例えば 40 重量% ~ 100 重量%、好ましくは 50 ~ 100 重量%、さらに好ましくは 60 ~ 100 重量%、特に好ましくは 80 ~ 100 重量%である。

【0047】

本発明の共重合体は、ビニル単量体 A に対応するモノマー単位とビニル単量体 B に対応するモノマー単位とビニル単量体 C に対応するモノマー単位の 3 種のモノマー単位を含んでいるため、各モノマー単位の相乗効果により、前記 3 種のモノマー単位のうち 2 種のモノマー単位を含むが残りのモノマー単位を含まない共重合体と比較して、耐溶剤性、耐アルカリ性、及び耐溶剤性試験後の密着性が大幅に向上する。

10

【0048】

本発明の共重合体は、ビニル単量体 A に対応するモノマー単位とビニル単量体 B に対応するモノマー単位とビニル単量体 C に対応するモノマー単位のみで構成されていてもよいが、ビニル単量体 A に対応するモノマー単位、ビニル単量体 B に対応するモノマー単位及びビニル単量体 C に対応するモノマー単位に加えて、他のモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位としては、ビニル単量体 A、ビニル単量体 B 及びビニル単量体 C と共重合可能な重合性単量体に対応するモノマー単位であって、基材に対する密着性及び耐薬品性を損なわないような構造単位であれば特に限定されない。

20

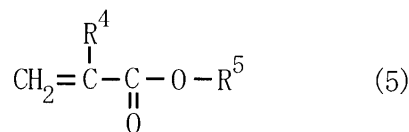
【0049】

このような共重合体を含んでもよい他のモノマー単位を形成しうる単量体として、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、ヒドロキシ基含有単量体、カルボキシ基又は酸無水物基含有単量体が挙げられる。これらの単量体は単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

【0050】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、下記式(5)で表される化合物が挙げられる。

【化7】



30

[式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>5</sup>は炭化水素基置換オキシ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 (好ましくは、炭素数 1 ~ 12) の炭化水素基を示す]

【0051】

R<sup>5</sup>における炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル基等のアルキル基；シクロヘキシル、ジシクロペンタニル、イソボルニル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基等のアリール基；ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；これらが 2 以上結合した基等が挙げられる。

40

【0052】

炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基が有していてもよい炭化水素基置換オキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ基等のアルコキシ基(例えば、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基)；フェノキシ基等のアリールオキシ基；シクロヘキシルオキシ基、ジシクロペンタニルオキシ基等の脂環式炭化水素基置換オキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基などの炭素数 1 ~ 15 (好ましくは、炭素数 1 ~ 12) の炭化水素基置換オキシ基などが挙げられる。

【0053】

50

式(5)で表される(メタ)アクリル酸エステル为代表的な例として、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0054】

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルピフェニルなどが挙げられる。

【0055】

ヒドロキシル基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシブチル(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、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ポリアルケレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのモノエステル化物、上記多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのモノエステル化物に $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物(ダイセル化学工業株式会社製、プラクセルFAシリーズ、プラクセルFMシリーズ等)やエチレンオキサイド、若しくはプロピレンオキサイドを開環重合したヒドロキシル基含有化合物などが挙げられる。

【0056】

カルボキシル基又は酸無水物基含有単量体としては、不飽和カルボン酸又はその酸無水物が挙げられる。不飽和カルボン酸及びその酸無水物には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸などの $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸及びその酸無水物(無水マレイン酸、無水イタコン酸等)が含まれる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

【0057】

(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、ヒドロキシル基含有単量体、及びカルボキシル基又は酸無水物基含有単量体からなる群より選択された少なくとも1種の単量体に対応するモノマー単位の共重合体に占める割合は、合計で、全モノマー単位に対して、一般に、0~60重量%(例えば、5~60重量%)、好ましくは0~50重量%(例えば、5~50重量%)、さらに好ましくは0~40重量%(例えば、5~40重量%)、特に好ましくは0~20重量%(例えば、5~20重量%)である。

【0058】

本発明の共重合体の好ましい態様として、(i)ビニル単量体Aに対応するモノマー単位とビニル単量体Bに対応するモノマー単位とビニル単量体Cに対応するモノマー単位を合計で全モノマー単位の50重量%以上(特に60重量%以上)含む共重合体、(ii)ビニル単量体Aに対応するモノマー単位とビニル単量体Bに対応するモノマー単位とビニル単量体Cに対応するモノマー単位に加えて、式(5)で表される(メタ)アクリル酸エステル(特に、メタクリル酸メチル)に対応するモノマー単位を全モノマー単位の5~60重量%(好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは5~20重量%)含む共重合体、(iii)ビニル単量体Aに対応するモノマー単位とビニル単量体Bに対応するモノマー単位とビニル単量体Cに対応するモノマー単位に加えて、芳香族ビニル化合物に対応するモノマー単位を全モノマー単位の5~60重量%(好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは5~20重量%)含む共重合体、(iv)ビニル単量体Aに対応するモノマー単位とビニル単量体Bに対応するモノマー単位とビニル単量体Cに対応するモノマー単位に加えて、ヒドロキシル基含有単量体に対応するモノマー単位を全モノマー単位の5~60重量%(好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは5~20重量%)含む共重合体、(v)ビニル単量体Aに対応するモノマー単位とビニル単量体Bに対応するモノマー単位とビ

10

20

30

40

50

ニル単量体 C に対応するモノマー単位に加えて、カルボキシル基又は酸無水物基含有単量体に対応するモノマー単位を全モノマー単位の 5 ~ 60 重量% (好ましくは 5 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 5 ~ 20 重量%) 含む共重合体が挙げられる。

【0059】

本発明の共重合体は、イソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基を有するビニル単量体 A と、前記式 (1) で表されるアルコキシシリル基含有ビニル単量体 B と、3 ~ 5 員の環状エーテル基を有するビニル単量体 C と、必要に応じて他の共重合性単量体とを含む単量体混合物を重合 (共重合) に付すことにより製造できる。

【0060】

重合に用いられる重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤が使用できる。例えば、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル - 2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、2, 2 - アゾビス (イソ酪酸) ジメチル、ジエチル - 2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、ジブチル - 2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 等のアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t - ブチルペルオキシピバレート、1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン等の有機過酸化物、過酸化水素などが挙げられる。過酸化物をラジカル重合開始剤として使用する場合、還元剤を組み合わせるとドロックス型の開始剤としてもよい。上記のなかでもアゾ化合物が好ましく、特に、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2 - アゾビス (イソ酪酸) ジメチルが好ましい。

【0061】

重合開始剤の使用量は、円滑な共重合を損なわない範囲で適宜選択できるが、通常、全単量体成分及び重合開始剤の総量に対して、1 ~ 30 重量% 程度であり、好ましくは 5 ~ 25 重量% 程度である。

【0062】

本発明においては、ラジカル重合において一般的に使用されている連鎖移動剤を併用してもよい。具体例としては、チオール類 (n - ドデシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - ブチルメルカプタン、tert - ブチルメルカプタン、n - ラウリルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、トリエチレングリコールジメルカプタン等)、チオール酸類 (メルカプトプロピオン酸、チオ安息香酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸等)、アルコール類 (イソプロピルアルコール等)、アミン類 (ジブチルアミン等)、次亜リン酸塩類 (次亜リン酸ナトリウム等)、 $\alpha$  - メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、ミルセン、リモネン、 $\alpha$  - ピネン、 $\beta$  - ピネン等を挙げることができ、連鎖移動剤の量は全ラジカル重合性単量体の量に対して、好ましくは 0.001 ~ 3 重量% である。連鎖移動剤を使用する場合は、予め重合性ビニル単量体に混合させておくことが好ましい。

【0063】

重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状 - 懸濁重合、乳化重合など、スチレン系ポリマーやアクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。これらのなかでも溶液重合が好ましい。モノマー、重合開始剤は、それぞれ、反応系に一括供給してもよく、その一部又は全部を反応系に滴下してもよい。例えば、一定温度に保持したモノマーと重合溶媒の混合液中に、重合開始剤を重合溶媒に溶解した溶液を滴下して重合する方法や、予め単量体、重合開始剤を重合溶媒に溶解させた溶液を、一定温度に保持した重合溶媒中に滴下して重合する方法 (滴下重合法) などを採用できる。

【0064】

重合溶媒は単量体組成等に応じて適宜選択できる。重合溶媒として、例えば、エーテル (ジエチルエーテル; エチレングリコールモノ又はジアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノ又はジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノ又はジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノ又は

10

20

30

40

50

ジアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノ又はジアルキルエーテル、1,3-プロパンジオールモノ又はジアルキルエーテル、1,3-ブタンジオールモノ又はジアルキルエーテル、1,4-ブタンジオールモノ又はジアルキルエーテル、グリセリンモノ、ジ又はトリアルキルエーテル等のグリコールエーテル類などの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、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、 $C_{5-6}$ シクロアルカンジオールモノ又はジアセテート、 $C_{5-6}$ シクロアルカンジメタノールモノ又はジアセテート等のカルボン酸エステル類；エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ又はジアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ又はジアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ又はジアセテート、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノ又はジアセテート、1,3-プロパンジオールモノアルキルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオールモノ又はジアセテート、1,3-ブタンジオールモノアルキルエーテルアセテート、1,3-ブタンジオールモノ又はジアセテート、1,4-ブタンジオールモノアルキルエーテルアセテート、1,4-ブタンジオールモノ又はジアセテート、グリセリンモノ、ジ又はトリアセテート、グリセリンモノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルエーテルジ又はモノアセテート、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノ又はジアセテート等のグリコールアセテート類又はグリコールエーテルアセテート類など）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オンなど）、アミド（ $N,N$ -ジメチルアセトアミド、 $N,N$ -ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、 $C_{5-6}$ シクロアルカンジオール、 $C_{5-6}$ シクロアルカンジメタノールなど）、炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など）、これらの混合溶媒などが挙げられる。重合温度は、例えば30～150程度の範囲で適宜選択できる。

#### 【0065】

上記方法により本発明の共重合体が生成する。共重合体の重量平均分子量は、例えば500～1000000、好ましくは5000～5000000、さらに好ましくは1000～200000程度である。共重合体の分散度（重量平均分子量 $M_w$ /数平均分子量 $M_n$ ）は1～3程度である。

#### 【0066】

上記方法で得られた重合液は、必要に応じて固形分濃度を調整したり、溶媒交換したり、濾過処理を施した後、さらに必要に応じて、硬化触媒〔熱酸発生剤（熱硬化触媒、熱カチオン重合開始剤）、光酸発生剤（光硬化触媒、光カチオン重合開始剤）〕、硬化剤、硬化促進剤、添加剤（充填剤、消泡剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、低応力化剤、可とう性付与剤、ワックス類、樹脂、架橋剤、ハロゲントラップ剤、レベリング剤、濡れ改良剤など）を配合することにより、硬化性樹脂組成物を得ることができる。また、重合により生成したポリマーを沈殿又は再沈殿等により精製し、この精製したポリマーを、前記適宜な添加物とともに用途に応じた溶媒に溶解することにより、硬化性樹脂組成物を得ることもできる。

#### 【0067】

前記硬化触媒のうち、熱酸発生剤としては、例えば、サンエイドSI-45、同左SI-47、同左SI-60、同左SI-60L、同左SI-80、同左SI-80L、同左SI-100、同左SI-100L、同左SI-145、同左SI-150、同左SI-160、同左SI-110L、同左SI-180L（以上、三新化学工業社製品、商品名）、CI-2921、CI-2920、CI-2946、CI-3128、CI-2624、CI-2639、CI-2064（以上、日本曹達（株）社製品、商品名）、CP-

10

20

30

40

50

66、CP-77(旭電化工業社製品、商品名)、FC-520(3M社製品、商品名)などに代表されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレンニウム塩、オキシニウム塩、アンモニウム塩等を使用できる。

【0068】

光酸発生剤としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-950(以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名)、イルガキュア261(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、SP-150、SP-151、SP-170、オプトマーSP-171(以上、旭電化工業株式会社製、商品名)、CG-24-61(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、DAICATII(ダイセル化学工業社製、商品名)、UVAC1591(ダイセル・サイテック(株)社製、商品名)、CI-2064、CI-2639、CI-2624、CI-2481、CI-2734、CI-2855、CI-2823、CI-2758(以上、日本曹達社製品、商品名)、PI-2074(ローヌプーラン社製、商品名、ペンタフルオロフェニルポレートトルイルクミルヨードニウム塩)、FFC509(3M社製品、商品名)、BBI-102、BBI-101、BBI-103、MPI-103、TPS-103、MDS-103、DTS-103、NAT-103、NDS-103(ミドリ化学社製、商品名)、CD-1012(米国、Sartomer社製、商品名)などに代表されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレンニウム塩、オキシニウム塩、アンモニウム塩等を使用できる。

10

20

【0069】

硬化触媒の添加量は、硬化性樹脂組成物中の前記共重合体(樹脂分)に対して、例えば0.05~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。硬化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0070】

硬化剤としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、酸無水物などが挙げられる。

【0071】

エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するもの(多官能のエポキシ樹脂)であれば特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。また、エポキシ樹脂として、多官能の脂環式エポキシ樹脂[例えば、(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シルカルボキシレート(ダイセル化学工業株式会社製、商品名「セロキサイド2021」)など]を用いることもできる。エポキシ樹脂は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。エポキシ樹脂の配合量は、本発明の共重合体100重量部に対して、例えば0~50重量部(例えば5~50重量部程度)の範囲で適宜選択できる。

30

【0072】

フェノール樹脂としては、例えば、フェノール又はクレゾールをホルムアルデヒドを用いて重合させた樹脂を使用できる。この樹脂は、ジシクロペンタジエン、ナフタレン、ピフェニルなどの脂環式化合物又は芳香族化合物を共重合させたものであってもよい。フェノール樹脂の添加量は、本発明の共重合体100重量部に対して、例えば0~200重量部(例えば5~200重量部程度)の範囲で適宜選択できる。

40

【0073】

酸無水物としては、多塩基酸無水物が挙げられ、具体的には、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチル-<sup>4</sup>-テトラ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、水素化メチルナ

50

ジック酸無水物、4-(4-メチル-3-ペンテニル)テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、無水セバシン酸、無水ドデカン二酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、アルキルスチレン無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。酸無水物の配合量は、本発明の共重合体100重量部に対して、例えば0~160重量部(例えば20~160重量部程度)の範囲で適宜選択できる。

#### 【0074】

硬化剤としてフェノール樹脂や酸無水物を用いた場合には、硬化促進剤を共に用いることが好ましい。硬化促進剤としては、一般に使用されるものであれば特に制限されないが、ジアザビシクロウンデセン系硬化促進剤(ジアザビシクロアルケン類)、リン酸エステル、ホスフィン類などのリン系硬化促進剤や、3級アミンもしくは4級アンモニウム塩などのアミン系硬化促進剤が挙げられる。ジアザビシクロウンデセン系硬化促進剤としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)及びその塩を挙げることができるが、特に、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のオクチル酸塩、スルホン酸塩、オルソフタル酸塩、石炭酸塩等の有機酸塩が好ましい。上記の他の硬化促進剤としては、具体的には、例えば、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、テトラ-n-ブチルホスホニウム-O,O-ジエチルホスホロジチオエートなどの芳香族を含まないリン化合物(ホスホニウム塩等)、3級アミン塩、4級アンモニウム塩、オクチル酸スズ等の金属塩等の公知の化合物を挙げることができる。さらに、上記ジアザビシクロアルケン類の有機酸塩とともに、金属有機酸塩を併用することができる。金属有機酸塩としては、例えば、オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸スズ、ナフテン酸亜鉛などが挙げられる。硬化促進剤の使用量は、本発明の共重合体100重量部に対して、例えば0~3重量部(例えば0.05~3重量部程度)の範囲で適宜選択できる。

#### 【0075】

硬化性樹脂組成物には、ガラス微粒子、金属酸化物微粒子、ゴム微粒子、セラミック微粒子等の微粒子を配合してもよい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0076】

こうして得られる硬化性樹脂組成物は、硬化により基材や基板に対して高い密着性を有するとともに、耐溶剤性や耐アルカリ性等の耐薬品性に優れた硬化物(硬化皮膜等)を得ることができる。そのため、塗料、コーティング剤、粘接着剤等として有用であり、特に電子材料分野(保護膜、封止材料、ナノインプリント用材料など)で好適に使用できる。

#### 【0077】

上記硬化性樹脂組成物を硬化させることにより諸物性に優れた硬化物が得られる。例えば、上記硬化性樹脂組成物を、スピンコーター、スリットコーターなどの方式によって、各種基材又は基板へ塗工して塗膜を形成した後、該塗膜を硬化させることにより硬化物を得ることができる。基材又は基板としては、ガラス、セラミック、シリコンウエハ、金属、プラスチックなどが挙げられる。スピンコーターやスリットコーター等による塗工は公知の方法により行うことができる。

#### 【0078】

塗膜の硬化は加熱すること、あるいは活性エネルギー線を照射し露光すること、又は露光後に加熱することにより行われる。上記硬化性樹脂組成物を熱により硬化させる場合、加熱温度は50から260の範囲、好ましくは80から240の範囲である。また、上記硬化性樹脂組成物を光により硬化させる場合、露光には種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線、g線、i線、エキシマレーザーなどが使用される。硬化後の塗膜の厚みは、用途によって適宜選択できるが、一般には0.1~40μm、好ましくは0.3~

10

20

30

40

50

20 μm、より好ましくは0.5 ~ 10 μm程度である。

【実施例】

【0079】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、生成した共重合体の重量平均分子量（ポリスチレン換算）及び分散度（重量平均分子量Mw / 数平均分子量Mn）は、以下の条件にて測定した。

装置：検出器：RID-10A（島津製作所）  
 ポンプ：LC-10ADVP（島津製作所）  
 システムコントローラー：SCL-10AVP（島津製作所）  
 デガッサー：DGU-14A（島津製作所）  
 オートインジェクター：SIL-10AF（島津製作所）

カラム：Waters Styragel HR3, Styragel HR4, Styragel HR5 計3本

移動相：THF

流量：1mL/min

温度：オープン（40）、RI（40）

検出器：RI POLARITY(+)

注入量：50 μL

【0080】

実施例 1

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えた1Lのフラスコ内に窒素を適量流して窒素雰囲気とし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート35重量部を入れ、攪拌しながら85℃まで加熱した。次いで、該フラスコ内に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（商品名「カレンズMOI」、昭和電気株式会社製）25重量部、  
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名「SZ6030」）25重量部、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（商品名「サイクロマーM100」、ダイセル化学工業株式会社製）50重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10重量部に溶解した溶液を滴下ポンプを用いて約4時間かけて滴下した。一方、重合開始剤2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.9重量部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40重量部に溶解した溶液を別の滴下ポンプを用いて約4時間かけてフラスコ内に滴下した。重合開始剤の滴下が終了した後、約3時間同温度に保持し、その後室温まで冷却して、固形分5.4重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量Mwは45000、分散度2.40であった。

【0081】

実施例 2

単量体組成を、メタクリル酸2-[O-(1-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチル（商品名「カレンズMOI-BM」、昭和電気株式会社製）25重量部、  
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名「SZ6030」）25重量部、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（商品名「サイクロマーM100」、ダイセル化学工業株式会社製）50重量部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分5.4重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量Mwは46000、分散度2.20であった。

【0082】

実施例 3

単量体組成を、メタクリル酸2-[O-(1-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチル（商品名「カレンズMOI-BM」、昭和電気株式会社製）25重量部、  
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名「SZ6036」）25重量部、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（商品名「サイクロマーM100」、ダイセル化学工業株式会社製）50重量部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分5.4重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量Mwは46000、分散度2.20であった。

10

20

30

40

50

更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分 5 4 重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量  $M_w$  は 4 5 0 0 0、分散度 2 . 2 0 であった。

【 0 0 8 3 】

実施例 4

単量体組成を、メタクリル酸 2 - [ O - ( 1 - メチルプロピリデンアミノ ) カルボキシアミノ ] エチル ( 商品名 「カレンズ M O I - B M」、昭和電工株式会社製 ) 2 5 重量部、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( 東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名 「S Z 6 0 3 0」 ) 2 5 重量部、メタクリル酸グリシジル 5 0 重量部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分 5 4 重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量  $M_w$  は 4 2 0 0 0、分散度 2 . 3 0 であった。

10

【 0 0 8 4 】

実施例 5

単量体組成を、メタクリル酸 2 - [ O - ( 1 - メチルプロピリデンアミノ ) カルボキシアミノ ] エチル ( 商品名 「カレンズ M O I - B M」、昭和電工株式会社製 ) 2 0 重量部、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( 東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名 「S Z 6 0 3 0」 ) 2 0 重量部、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( 商品名 「サイクロマー M 1 0 0」、ダイセル化学工業株式会社製 ) 5 0 重量部、スチレン 1 0 重量部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分 5 3 重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量  $M_w$  は 4 0 0 0 0、分散度 2 . 3 6 であった。

20

【 0 0 8 5 】

実施例 6

単量体組成を、メタクリル酸 2 - [ O - ( 1 - メチルプロピリデンアミノ ) カルボキシアミノ ] エチル ( 商品名 「カレンズ M O I - B M」、昭和電工株式会社製 ) 2 0 重量部、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( 東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名 「S Z 6 0 3 0」 ) 2 0 重量部、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( 商品名 「サイクロマー M 1 0 0」、ダイセル化学工業株式会社製 ) 5 0 重量部、メタクリル酸メチル 1 0 重量部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分 5 4 重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量  $M_w$  は 4 8 0 0 0、分散度 2 . 3 0 であった。

30

【 0 0 8 6 】

比較例 1

単量体組成を、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( 東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名 「S Z 6 0 3 0」 ) 2 5 重量部、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( 商品名 「サイクロマー M 1 0 0」、ダイセル化学工業株式会社製 ) 5 0 重量部、メタクリル酸メチル 2 5 重量部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分 5 4 重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量  $M_w$  は 4 2 0 0 0、分散度 2 . 2 0 であった。

【 0 0 8 7 】

比較例 2

単量体組成を、メタクリル酸 2 - [ O - ( 1 - メチルプロピリデンアミノ ) カルボキシアミノ ] エチル ( 商品名 「カレンズ M O I - B M」、昭和電工株式会社製 ) 2 5 重量部、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( 商品名 「サイクロマー M 1 0 0」、ダイセル化学工業株式会社製 ) 5 0 重量部、メタクリル酸メチル 2 5 重量部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分 5 4 重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量  $M_w$  は 4 8 0 0 0、分散度 2 . 1 0 であった。

40

【 0 0 8 8 】

比較例 3

単量体組成を、メタクリル酸 2 - [ O - ( 1 - メチルプロピリデンアミノ ) カルボキシアミノ ] エチル ( 商品名 「カレンズ M O I - B M」、昭和電工株式会社製 ) 2 5 重量部

50

、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名「SZ6030」）25重量部、メタクリル酸メチル50重量部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分54重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量Mwは46000、分散度2.45であった。

【0089】

比較例4

単量体組成を、メタクリル酸2-[O-(1-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチル（商品名「カレンズMOI-BM」、昭和電工株式会社製）25重量部、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名「SZ6030」）25重量部、スチレン50重量部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分54重量%の共重合体溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量Mwは41000、分散度2.10であった。

10

【0090】

評価試験

(1) 評価用試験片の作製

基材に、各実施例及び比較例で得られた共重合体溶液（硬化性樹脂組成物）をスピンドーターで塗布したのち、100のホットプレートで3分間加熱後、80のオープン中で30分間加熱し、さらに220のオープン中で30分間加熱することで各評価用試験片を作製した。基材として、ガラス板とステンレス板を用いた。

【0091】

(2) 密着性

実施例及び比較例において、JIS K-5600-5-6に準拠し、基材からの剥離により密着性を測定した。また、JIS K5600-5-6 8.3 表1 試験結果の分類で規定された分類に従って下記基準に基づいて評価した。

・・・試験結果の分類の「0」であった。

・・・試験結果の分類の「1」であった。

・・・試験結果の分類の「2」であった。

x・・・試験結果の分類の「3」「4」であった。

20

【0092】

(3) 耐溶剤性

実施例及び比較例において、ガラス板で作製した評価用試験片へ、イソプロピルアルコール(IPA)、メチルエチルケトン(MEK)、N-メチルピロリドン(NMP)をそれぞれ1滴ずつ滴下し、10分間放置した。その後水洗し、溶剤を滴下した箇所が全く変化していなかったら、僅かに溶剤の跡が残るが、拭き取れば消えるようであれば、溶剤の跡が残り、拭き取っても消えないようであれば、全面的に変色していたらxとした。ステンレス板で作製した評価用試験片を用いた場合も同様の結果が得られた。

30

【0093】

(4) 耐溶剤性試験後の密着性

上記(3)のガラス板を用いて耐溶剤性試験を実施した箇所にて上記(2)と同様の密着性試験を行った。試験結果の分類基準は上記(2)の密着性試験と同様である。

40

【0094】

(5) 耐アルカリ性

実施例及び比較例において、ガラス板で作製した評価用試験片へ、1重量%NaOH水溶液を1滴ずつ滴下し、10分間放置した。その後水洗し、1重量%NaOH水溶液を滴下した箇所が全く変化していなかったら、僅かに滴下した跡が残るが、拭き取れば消えるようであれば、滴下した跡が残り、拭き取っても消えないようであれば、全面的に変色していたらxとした。

【0095】

評価試験の結果を表1に示す。

【0096】

50

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
単量体組成 (重量部)										
カレンス MOI	25									
カレンス MOI-BM		25	25	25	20	20		25	25	25
SZ6030	25	25		25	20	20	25		25	25
SZ6036			25							
サイコロマ-M100	50	50	50		50	50	50	50		
メタクリル酸グリジール				50						
スチレン					10					50
メタクリル酸メチル						10	25	25	50	
硬化塗膜の評価										
密着性										
ガラス	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ステンレス	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐溶剤性										
イソプロピルアルコール	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
メチルエチルケトン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
N-メチルピロリドン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
耐溶剤性試験後の密着性										
イソプロピルアルコール	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
メチルエチルケトン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
N-メチルピロリドン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎

10

20

30

40

【0097】

実施例 7

(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シルカルボキシレート (商品名「セロキサイド2021」、ダイセル化学工業株式会社製) 12.8重量部と実施例 1 で得られた共重合体溶液 78.8重量を混合し、次にプロピレングリコー

50

ルモノメチルエーテルアセテート 8.3 重量部に光酸発生剤（商品名「DTS-103」、みどり化学社製）0.2 重量部を溶解後添加した。さらに孔径 0.22  $\mu\text{m}$  のミリポアフィルターを用いて過して硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物をガラス基板上にスピンコーターで塗布したのち、80 で 5 分間ブレイクして膜厚 20  $\mu\text{m}$  の塗膜を形成した。

得られた塗膜に所定のパターンマスクを密着し、365 nm での光強度が 10  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  である紫外線を 30 秒間照射した。次いでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで 25 で 2 分間現像した後、イソプロピルアルコールで 1 分間リンス後、さらに超純水で 1 分間リンスした。これらの操作により、不要部分を除去し、20  $\mu\text{m}$   $\times$  20  $\mu\text{m}$  のパターンを解像した。この解像パターンに同露光装置を用いて 30 秒間全面露光した後、クリーンオープン中で 200 で 1 時間加熱することによって塗膜を硬化させ膜として必要な諸特性を持たせた。

【0098】

実施例 8

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに実施例 2 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【0099】

実施例 9

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに実施例 3 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【0100】

実施例 10

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに実施例 4 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【0101】

実施例 11

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに実施例 5 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【0102】

実施例 12

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに実施例 6 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【0103】

比較例 5

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに比較例 1 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【0104】

比較例 6

10

20

30

40

50

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに比較例 2 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【 0 1 0 5 】

比較例 7

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに比較例 3 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【 0 1 0 6 】

比較例 8

実施例 1 で得られた共重合体溶液の代わりに比較例 4 で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作を行い、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用い、実施例 7 と同様にしてパターンの形成、並びに塗膜の硬化を行った。

【 0 1 0 7 】

評価試験

・密着性試験

実施例 7 ~ 12 及び比較例 5 ~ 8 において、J I S K - 5 6 0 0 - 5 - 6 に準拠し、  
基材からの剥離により密着性を測定した。基材からの剥離により密着性を測定した。また、  
J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 8 . 3 表 1 試験結果の分類で規定された分類に従って  
下記基準に基づいて評価した。

・・・試験結果の分類の「0」であった。

・・・試験結果の分類の「1」であった。

・・・試験結果の分類の「2」であった。

×・・・試験結果の分類の「3」「4」であった。

【 0 1 0 8 】

評価試験の結果を表 1 に示す。なお、比較例 7 及び 8 については、現像中に塗膜が一部剥離した。

【 0 1 0 9 】

10

20

30

【表 2】

表 2

共重合体溶液	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
密着性試験評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	—	—

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-131276(JP,A)  
特開平05-132538(JP,A)  
特開平07-138491(JP,A)  
特開平10-279641(JP,A)  
特開2000-136221(JP,A)  
特開2000-279045(JP,A)  
国際公開第03/011967(WO,A1)  
特開2006-070149(JP,A)  
特開2007-191703(JP,A)  
特開2009-271335(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00 - 220/70  
C08G 59/00 - 59/72  
C08F 283/01  
C08F 290/00 - 290/14  
C08F 299/00 - 299/08  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)