

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-160460

(P2017-160460A)

(43) 公開日 平成29年9月14日(2017.9.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/50 (2006.01)	C08F 2/50	2H148
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	C 2H225
C08F 265/06 (2006.01)	C08F 265/06	4J011
C08F 8/00 (2006.01)	C08F 8/00	4J026
G03F 7/033 (2006.01)	G03F 7/033	4J100

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-115346 (P2017-115346)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成29年6月12日 (2017. 6. 12)		株式会社日本触媒
(62) 分割の表示	特願2013-167028 (P2013-167028)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
	の分割	(74) 代理人	110000914
原出願日	平成25年8月9日 (2013. 8. 9)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2012-178112 (P2012-178112)	(72) 発明者	山口 稔
(32) 優先日	平成24年8月10日 (2012. 8. 10)		大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願2013-154713 (P2013-154713)	(72) 発明者	前田 順啓
(32) 優先日	平成25年7月25日 (2013. 7. 25)		大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本触媒内
		(72) 発明者	田村 亮太
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及びその用途

(57) 【要約】

【課題】硬化性や硬化後の耐溶剤性、基板（基材）との密着性、耐熱性及び透明性等の各種物性を安定的に発揮でき、保存安定性に優れ、カラーフィルター等の各種用途に有用な硬化性樹脂組成物を提供する。また、このような硬化性樹脂組成物により形成される硬化物、並びに、該硬化物を用いたカラーフィルター及び表示装置を提供する。

【解決手段】（メタ）アクリレート系重合体、重合性化合物及び光重合開始剤を含む硬化性樹脂組成物であって、該（メタ）アクリレート系重合体は、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位を有する重合体であり、該硬化性樹脂組成物は、更に水酸基を有する重合体を含む形態、及び、該（メタ）アクリレート系重合体が更に水酸基を有する形態からなる群より選択される少なくとも1種の形態である硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ) アクリレート系重合体、重合性化合物及び光重合開始剤を含む硬化性樹脂組成物であって、

該(メタ) アクリレート系重合体は、3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体由来の構成単位を有する重合体であって、重量平均分子量が2000～15500であり、該硬化性樹脂組成物は、更に水酸基を有する重合体を含む形態、及び、該(メタ) アクリレート系重合体が更に水酸基を有する形態からなる群より選択される少なくとも1種の形態であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体は、(メタ) アクリロイル基に隣接する酸素原子が第3級炭素原子と結合した構造を有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記(メタ) アクリレート系重合体及び／又は水酸基を有する重合体は、側鎖に重合性二重結合を有する重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

【請求項 5】

基板上に、請求項4に記載の硬化物を有することを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 6】

請求項5に記載のカラーフィルターを用いて構成されることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物及びその用途に関する。より詳しくは、液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター、インキ、印刷版、プリント配線板、半導体素子、フォトレジスト等の、各種の光学部材や電機・電子機器等の各種用途に有用な硬化性樹脂組成物、その硬化物、硬化物を用いたカラーフィルター及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

熱や活性エネルギー線によって硬化する硬化性樹脂組成物は、例えば、液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター、インキ、印刷版、プリント配線板、半導体素子、フォトレジスト等の、各種の光学部材や電機・電子機器等の各種用途への適用が種々検討され、各用途で要求される特性に優れた硬化性樹脂組成物の開発がなされている。これらの用途のうち、カラーフィルターとは、液晶表示装置や固体撮像素子等を構成する主要部材であり、一般に、基板、少なくとも3原色(赤(R)・緑(G)・青(B))の画素、及び、それらを区切る樹脂ブラックマトリクス(BM)に加え、画素及び樹脂ブラックマトリクスを被覆・保護し、かつそれらの凹凸を平坦化するために設けられる保護膜等から構成されるものである。

【0003】

通常、硬化性樹脂組成物を用いてカラーフィルターの画素形成を行う場合は、画素一色につき、(1)基板全面に硬化性樹脂組成物を塗布する塗布工程と、(2)塗布工程により形成されたレジスト膜に、フォトマスクを介してパターン露光して露光部を硬化させた後、硬化部を不溶化する露光工程と、(3)現像液により未露光部を除去した後、焼成(バーク)によって露光部を更に硬化させる現像・焼成(バーク)処理工程とを行い、これと同じ工程を各色で繰り返す手法が採用されている。このようなカラーフィルター用途等への適用を考慮すると、硬化性樹脂組成物には硬化性や硬化後の耐溶剤性、基板(基材)と

10

20

30

40

50

の密着性、耐熱性及び透明性等の各種物性を有することが求められている。また近年では、光学部材や電機・電子機器等の小型化・薄型化・省エネルギー化が進みつつあり、それに伴って、使用されるカラーフィルター等の部材には高品位な性能が要望されている。

【0004】

従来の硬化性樹脂組成物に関し、カラーフィルター用途に適した組成物としては、例えば、脂肪族多環式エポキシ基を有する単量体から導かれる構成単位及び不飽和カルボン酸系単量体から導かれる構成単位を有するバインダー樹脂と、着色剤と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、溶剤とを含有する着色感光性樹脂組成物（特許文献1参照）や、カルボキシシル基／フェノール性水酸基が熱分解性基で保護された残基を有する構成単位、エポキシ基／オキセタニル基を有する構成単位、及び、カルボキシシル基／フェノール性水酸基を有する構成単位を含む共重合体と、感放射線性ラジカル重合開始剤と、エチレン性不飽和化合物と、着色剤とを含む着色感光性樹脂組成物（特許文献2参照）が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-333847号公報

【特許文献2】特開2012-22048号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

上述したように、硬化性樹脂組成物には、硬化性や硬化後の耐溶剤性、基板（基材とも称す）との密着性、耐熱性及び透明性等の各種物性を有することが求められている。一方で、取り扱いの観点から、硬化性樹脂組成物それ自体が保存安定性（貯蔵安定性とも称す）を有し、硬化物が安定的に透明性や耐溶剤性、密着性、耐熱性等を発揮できることも求められている。そして、近年では、表示装置等の技術の進歩に伴い、使用される各部材に対しても更に高度な性能が強く要望されるようになりつつあり、例えばカラーフィルター用途では、硬化後に高度な透明性が求められている。しかしながら、従来の樹脂組成物では、これらの要望に充分に対応できないのが現状である。例えば、特許文献1や2に記載の樹脂組成物は、硬化性が充分ではないために透明性が高い硬化物を得ることができず、また、保存安定性も充分ではないことから、樹脂組成物の硬化性をより高めて、高度の透明性等を安定的に発揮できるようにするための工夫の余地があった。また、樹脂組成物の保存安定性を改善するための工夫の余地もあった。

30

【0007】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、硬化性、硬化後の耐溶剤性、基板（基材）との密着性、耐熱性及び透明性等の各種物性を安定的に発揮でき、保存安定性に優れ、カラーフィルター等の各種用途に有用な硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、このような硬化性樹脂組成物により形成される硬化物、並びに、該硬化物を用いたカラーフィルター及び表示装置を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本発明者は、カラーフィルター等の各種用途に有用な硬化性樹脂組成物について種々検討したところ、（メタ）アクリレート系重合体、重合性化合物及び光重合開始剤を含む樹脂組成物とすると、硬化性を有するものとなることに着目した。そして、（メタ）アクリレート系重合体を3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位を有するものとし、なおかつ当該硬化性樹脂組成物を、更に水酸基を有する重合体を含む形態、及び／又は、該（メタ）アクリレート系重合体が更に水酸基を有する形態とすると、硬化性樹脂組成物が保存安定性に優れる一方で、硬化性及び硬化後の耐溶剤性が飛躍的に向上され、高度な透明性、基板（基材）との密着性、耐熱性、高硬度等の各種物性を安定的に発現できる硬化物が得られることを見いだした。このような硬化性樹脂組成物は、カラーフィルター用途に特に有用であり、中でも、カラーフィルター用の保護膜や絶縁膜等を形成する

50

ための樹脂組成物として好適である。そのため、このような硬化性樹脂組成物から形成される硬化物、カラーフィルター及び表示装置が、近年の高性能化の要望に充分に対応できるものとして光学分野や電機・電子分野で極めて有用なものとなることを見いだし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達した。

【0009】

ここで、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリレート系重合体は、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位を有するが、当該構成単位は熱により分解されやすい。具体的には、（メタ）アクリロイル基に隣接する酸素原子と、それに隣接する第3級炭素原子との間のO-C結合が切断されやすく、これにより、（メタ）アクリル酸と、第3級炭素原子側で生じる安定的な化合物とに分解される。そのため、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物をカラーフィルターの画素形成に用いた場合には、現像後の加熱工程（焼成工程又はポストバーク工程とも称す）によって、上述した3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来する構成単位が分解され、（メタ）アクリル酸と、第3級炭素原子側で生じる安定的な化合物とが生成する。そして、硬化性樹脂組成物が更に有し得る水酸基を有する重合体中の水酸基、及び／又は、（メタ）アクリレート系重合体が更に有し得る水酸基と、生成した（メタ）アクリル酸との間でエステル架橋構造が生じることに起因して、樹脂組成物の硬化性及び硬化後の耐溶剤性が飛躍的に向上されるものと考えられる。

【0010】

上記（メタ）アクリレート系重合体や水酸基を有する重合体はまた、後述するように側鎖に重合性二重結合を有する重合体であることが好ましい。これによって硬化性をより一層高めることができるが、側鎖に重合性二重結合を有する重合体を単に使用した場合よりも、本発明では、硬化性樹脂組成物の硬化性ととも保存安定性を向上することが可能になる。というのも、本発明では、上述したように、熱分解により生じた（メタ）アクリル酸と水酸基との間でエステル架橋構造による硬化反応が期待でき、その分、重合体中の重合性二重結合の含有量を少なくしても十分な硬化性を発現できるため、保存中に側鎖の重合性二重結合が反応してゲル化するおそれをより低減することができることによる。

【0011】

すなわち本発明は、（メタ）アクリレート系重合体、重合性化合物及び光重合開始剤を含む硬化性樹脂組成物であって、該（メタ）アクリレート系重合体は、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位を有する重合体であり、該硬化性樹脂組成物は、更に水酸基を有する重合体を含む形態、及び、該（メタ）アクリレート系重合体が更に水酸基を有する形態からなる群より選択される少なくとも1種の形態である硬化性樹脂組成物である。

【0012】

本発明はまた、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物でもある。

本発明は更に、基板上に、上記硬化物を有するカラーフィルターでもある。

本発明はそして、上記カラーフィルターを用いて構成される表示装置でもある。

以下に本発明を詳述する。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせた形態も本発明の好ましい形態である。

【0013】

〔硬化性樹脂組成物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、（メタ）アクリレート系重合体、重合性化合物及び光重合開始剤を含むが、これら含有成分は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。また、必要に応じて、更に、他の成分を1種又は2種以上含んでもよい。

なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、下記a)～c)の3形態を含む。

a)（メタ）アクリレート系重合体、重合性化合物、光重合開始剤、及び、水酸基を有する重合体、の4成分を少なくとも含む硬化性樹脂組成物であり、該（メタ）アクリレート系重合体は、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位を有する重合体である。更に水酸基を有するものであってもよい。

b) (メタ) アクリレート系重合体、重合性化合物、及び、光重合開始剤、の3成分を少なくとも含む硬化性樹脂組成物であり、該(メタ) アクリレート系重合体は、3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体由来の構成単位を有し、かつ水酸基を有する重合体である。

c) (メタ) アクリレート系重合体、重合性化合物、光重合開始剤、及び、水酸基を有する重合体、の4成分を少なくとも含む硬化性樹脂組成物であり、該(メタ) アクリレート系重合体は、3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体由来の構成単位を有し、かつ水酸基を有する重合体である。

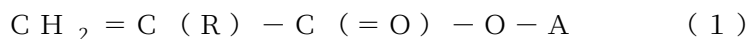
【0014】

<(メタ) アクリレート系重合体>

上記硬化性樹脂組成物において、(メタ) アクリレート系重合体は、3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体由来の構成単位を有する重合体である。3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体由来の構成単位とは、当該単量体中の重合性炭素-炭素二重結合($C=C$)が単結合($C-C$)になった構造単位を意味するが、当該単量体は、(メタ) アクリロイル基に隣接する酸素原子が第3級炭素原子と結合した構造を有するものであることが好適である。すなわち、上記3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体は、(メタ) アクリロイル基に隣接する酸素原子が第3級炭素原子と結合した構造を有することが好適である。なお、第3級炭素原子とは、該炭素原子に結合している他の炭素原子が3個である、炭素原子を意味する。

【0015】

上記3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体としては、分子中に重合性炭素-炭素二重結合を1個有する化合物、すなわち分子中に(メタ) アクリロイル基($CH_2=C(R)-C(=O)-$)を1個有する化合物であることが好適であり、例えば、下記一般式(1)：



(Rは、水素原子又はメチル基を表す。Aは、酸素原子側に第3級炭素原子を有する構造を含む、一価の有機基を表す。)で表される化合物であることが好ましい。

【0016】

上記一般式(1)において、Aで表される有機基は、例えば、 $-C(R^1)(R^2)(R^3)$ で表すことができる。この場合、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、炭素数1~30の炭化水素基であることが好適であり、当該炭化水素基は、飽和炭化水素基であってもよいし、不飽和炭化水素基であってもよい。また、環状構造を有するものであってもよいし、更に置換基を有していてもよい。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに末端部位で連結して環状構造を形成していてもよい。

なお、本発明では、後述するように、(メタ) アクリロイル基に隣接する酸素原子と、それに隣接するA中の第3級炭素原子との間のO-C結合が切断されて生成する新たな化合物が揮発し易い点で、Aで表される有機基の炭素数は12以下であることが好ましい。中でも、Aで表される有機基が、(メタ) アクリル酸t-ブチル及び/又は(メタ) アクリル酸t-アミルに由来する基であることが好ましい。また、Aで表される有機基は、分岐構造を有していてもよい。

【0017】

ここで、上記3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体において、(メタ) アクリロイル基に隣接する酸素原子に結合する第3級炭素原子は、隣接する炭素原子の少なくとも1つが水素原子と結合していることが好適である。例えば、3級炭素含有(メタ) アクリレート系単量体が上記一般式(1)で表される化合物であって、Aが、 $-C(R^1)(R^2)(R^3)$ で表される基である場合、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち少なくとも1つが、水素原子を1個以上有する炭素原子を含み、かつ該炭素原子が3級炭素原子に結合することが好適である。このような形態では、加熱により、(メタ) アクリロイル基に隣接する酸素原子と、それに隣接する第3級炭素原子との間のO-C結合が切断され、(メタ) アクリル酸が生成すると同時に、該第3級炭素原子とそれに隣接する炭素原子との間で二重結合

10

20

30

40

50

(C=C) が形成されて新たな化合物がより安定的に生成することになる。

【0018】

上記のようにして生成した新たな化合物は、揮発するものであることが好適である。この場合、当該新たな化合物が硬化物中から揮散することに起因して、硬化物（硬化膜）の膜厚が低減されると同時に、例えば、上記硬化性樹脂組成物が色材を更に含む場合には、色材濃度が加熱後に高まる。そのため、より一層の薄膜化を実現できるとともに、高色純度化やブラックマトリックスの高遮光率化をより図ることが可能になる。この点を考慮すると、上記 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、炭素数 1～15 の飽和炭化水素基であることが好適である。より好ましくは炭素数 1～10 の飽和炭化水素基、更に好ましくは炭素数 1～5 の飽和炭化水素基、特に好ましくは炭素数 1～3 の飽和炭化水素基である。

10

【0019】

上記（メタ）アクリレート系重合体は、現像性の観点から、アルカリ可溶性を示す重合体であることが好ましく、分子内に酸基を有する重合体であることが好適である。

上記酸基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基、リン酸基、スルホン酸基等、アルカリ水と中和反応する官能基が挙げられ、これらの 1 種のみを有していても、2 種以上有していてもよい。中でも、カルボキシ基、カルボン酸無水物基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

【0020】

上記（メタ）アクリレート系重合体が分子内に酸基を有する重合体である場合、当該重合体の酸価（AV）としては特に限定されないが、例えば、20 mg KOH/g 以上、30 mg KOH/g 未満であることが好適である。これにより、より充分なアルカリ可溶性が発現され、現像性により優れる硬化物を得ることが可能になる。酸価の下限値としてより好ましくは 30 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 40 mg KOH/g 以上である。また、200 mg KOH/g 以下がより好ましく、更に好ましくは 150 mg KOH/g 以下である。

20

重合体の酸価は、例えば、後述するようにして求めることができる。

【0021】

上記（メタ）アクリレート系重合体はまた、分子内に水酸基（ヒドロキシ基）を有する重合体であってもよい。すなわち、上記（メタ）アクリレート系重合体は更に水酸基を有する重合体であってもよく、このような形態もまた、本発明の好適な形態の 1 つである。これにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上され、透明性により一層優れる硬化物を与えることができる。

30

【0022】

上記（メタ）アクリレート系重合体は、例えば、3 級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体を含む単量体成分を重合することにより得ることができる。好ましくは、この単量体成分が、酸基及び重合性二重結合を有する単量体を更に含むことである。また、上記（メタ）アクリレート系重合体が水酸基を有する場合は、上記単量体成分が、水酸基及び重合性二重結合を有する単量体を更に含むことが好適である。

なお、使用される各単量体は、それぞれ 1 種又は 2 種以上を使用することができる。

40

【0023】

上記（メタ）アクリレート系重合体は、このような単量体成分を重合することにより得られる重合体（ベースポリマーとも称す）であってもよいし、後述するように、当該ベースポリマーに、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物を反応させて得られる重合体（側鎖に重合性二重結合を有する重合体、又は、側鎖二重結合含有重合体とも称す）であってもよく、このいずれも好適である。より好ましくは、側鎖二重結合含有重合体であり、これにより、硬化性がより一層向上され、透明性や密着性等に更に優れる硬化物を得ることができる。なお、側鎖の重合性二重結合は、ラジカル重合性の二重結合であることが好適である。

【0024】

50

上記単量体成分において、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体は上述したとおりであるが、該単量体の含有割合が、上記単量体成分の総量100質量%に対し、5質量%以上であることが好適である。これにより、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位に起因する本発明の効果がより一層発現されることになる。より好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上である。また、上記含有割合の上限は、他の単量体の含有割合を考慮して適宜設定すればよいが、例えば、カラーフィルター用途に使用する場合、パターン特性や現像性をより向上させる観点から、90質量%以下であることが好適である。より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

【0025】

上記酸基及び重合性二重結合を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和多価カルボン酸類；コハク酸モノ（2-アクリロイルオキシエチル）、コハク酸モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）等の不飽和基とカルボキシル基との間が鎖延長されている不飽和モノカルボン酸類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物類；ライトエステルP-1M（共栄社化学製）等のリン酸基含有不飽和化合物；等が挙げられる。これらの中でも、汎用性、入手性等の観点から、カルボン酸系単量体（不飽和モノカルボン酸類、不飽和多価カルボン酸類、不飽和酸無水物類）を用いることが好適である。より好ましくは、反応性、アルカリ可溶性等の点で、不飽和モノカルボン酸類を用いることが好ましく、更に好ましくは（メタ）アクリル酸であり、このうち特に好ましくはメタクリル酸である。

なお、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味する。

【0026】

上記酸基及び重合性二重結合を有する単量体の含有割合は、（メタ）アクリレート系重合体の酸価が上述した好ましい範囲内となるように設定することが好適である。例えば、上記単量体成分の総量100質量%に対し、酸基及び重合性二重結合を有する単量体の含有割合が5質量%以上であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。また、85質量%以下であることが好ましく、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

【0027】

上記単量体成分はまた、上述したように水酸基及び重合性二重結合を有する単量体を含むことも好適である。このような単量体は、側鎖に水酸基を有する単量体であることが好ましく、また、反応性の観点から、水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する単量体であることが好適である。例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸2, 3-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。

なお、（メタ）アクリロイル基とは、メタクリロイル基及び／又はアクリロイル基を意味する。

【0028】

上記単量体成分が水酸基及び重合性二重結合を有する単量体を含む場合、該単量体の含有割合は、例えば、上記単量体成分の総量100質量%に対し、1質量%以上であることが好適である。より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。また、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体や酸基及び重合性二重結合を有する単量体の含有割合を考慮すると、70質量%以下であることが好ましく、より好ましくは50質量%以下である。

【0029】

本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリレート系重合体は、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位を有する重合体であるが、更に主鎖に環構造

10

20

30

40

50

を有することが好ましい。環構造としては、イミド環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環、ラクトン環等が挙げられる。これらの環構造を有するために、上記単量体成分は更に、上述した単量体以外に、他の共重合可能な単量体（他の単量体とも称す）を含んでいてもよい。

上記他の単量体としては、例えば、上述した単量体以外の、N置換マレイミド系単量体、ジアルキル-2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体、 α -（不飽和アルコキシアルキル）アクリレート系単量体（好ましくはアルキル-（ α -アリルオキシメチル）アクリレート系単量体）等を使用することが好ましい。このように、上記単量体成分が、更に、N置換マレイミド系単量体、ジアルキル-2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体及び α -（不飽和アルコキシアルキル）アクリレート系単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体を含む形態は、本発明の好適な形態の1つである。その他、要求物性に応じて（メタ）アクリル酸エステル系単量体や芳香族ビニル系単量体等の1種又は2種以上が好適に使用される。

10

20

30

40

50

【0030】

ここで、例えば、N置換マレイミド系単量体及び／又はジアルキル-2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体及び／又はアルキル-（ α -アリルオキシメチル）アクリレート系単量体を用いると、耐熱性や硬度、色材分散性等がより向上された硬化物を与えることが可能になる。特に、ジアルキル-2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体及び／又はアルキル-（ α -アリルオキシメチル）アクリレート系単量体を用いると、耐熱着色性の点でより優れる硬化物が得られる。

なお、上記他の単量体の含有割合は、上記単量体成分の総量100質量%中、60質量%以下とすることが好ましく、50質量%以下とすることがより好適である。特にN置換マレイミド系単量体、ジアルキル-2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体及び／又は α -（不飽和アルコキシアルキル）アクリレート系単量体を含む場合、その含有割合は、耐熱性や硬度、色材分散性、現像速度、透明性等の観点から、2～60質量%とすることが好ましく、より好ましくは2～50質量%、更に好ましくは3～40質量%である。

【0031】

上記N置換マレイミド系単量体としては、例えば、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ナフチルマレイミド等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。中でも、透明性の観点から、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミドが好ましく、特にN-ベンジルマレイミドが好適である。

【0032】

上記N-ベンジルマレイミドとしては、例えば、ベンジルマレイミド；p-メチルベンジルマレイミド、p-ブチルベンジルマレイミド等のアルキル置換ベンジルマレイミド；p-ヒドロキシベンジルマレイミド等のフェノール性水酸基置換ベンジルマレイミド；o-クロロベンジルマレイミド、o-ジクロロベンジルマレイミド、p-ジクロロベンジルマレイミド等のハロゲン置換ベンジルマレイミド；等が挙げられる。

【0033】

上記ジアルキル-2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体としては、例えば、2, 2'-〔オキシビス（メチレン）〕ビスアクリル酸、ジアルキル-2, 2'-〔オキシビス（メチレン）〕ビス-2-プロペノエート、ジアルキル-2, 2'-〔オキシビス（メチレン）〕ビス-2-プロペノエート等の、エステル部位の少なくとも1つが3級炭素を含有している化合物等が挙げられる。これらの中でも、透明性や分散性、工業的入手の容易さ等の観点から、例えば、ジメチル-2, 2'-〔オキシビス（メチレン）〕ビス-2-プロペノエート等を用いることが好適である。

【0034】

上記 α -（不飽和アルコキシアルキル）アクリレート系単量体としては、例えば、 α -ア

リルオキシメチルアクリル酸、 α -アリルオキシメチルアクリル酸メチル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸エチル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸n-プロピル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸i-プロピル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸n-ブチル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸s-ブチル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸t-ブチル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸n-アミル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸s-アミル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸t-アミル、 α -アリルオキシメチルアクリル酸ネオペンチル等が挙げられる。中でも、アルキルー（ α -アリルオキシメチル）アクリレート系単量体が好適である。アルキルー（ α -アリルオキシメチル）アクリレート系単量体としては、透明性や分散性、工業的入手の容易さ等の観点から、例えば、メチルー（ α -アリルオキシメチル）アクリレート等を用いることが好適である。上記 α -（不飽和アルコキシアルキル）アクリレートは、例えば、国際公開第2010/114077号パンフレットに開示されている製造方法により製造することができる。

10

【0035】

上記（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、硬化物の表面硬度等を考慮すると、脂環骨格を有する単量体が好ましい。具体的には、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（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、ジシクロペンテニル（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、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、p-メンタン-1，8-ジオールジ（メタ）アクリレート、p-メンタン-2，8-ジオールジ（メタ）アクリレート、p-メンタン-3，8-ジオールジ（メタ）アクリレート、ビスクロ[2.2.2]-オクタン-1-メチル-4-イソプロピル-5，6-ジメチロールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、汎用性、入手性等の観点から、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートを用いることが好適である。また、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、エチルグリシジル（メタ）アクリレート等の脂環式エポキシ化合物を用いることも好適である。

20

30

【0036】

上記（メタ）アクリル酸エステル系単量体はまた、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸i-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸n-アミル、（メタ）アクリル酸s-アミル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミノエチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸t-ブチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸t-アミル等の他、1，4-ジオキサスピロ[4，5]デカ-2-イルメタアクリル酸、（メタ）アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-エチル-1，3-ジオキソラン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-イソブチル-1，3-ジオキソラン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-シクロヘキシル-1，3-ジオキソラン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2，2-ジメチル-1，3-ジオキソラン等も挙げ

40

50

られる。中でも、耐熱性や色材分散性、溶剤再溶解性のバランスを取り易い点で、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸アルキルが好適である。

【0037】

上記芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、メトキシスチレン等が挙げられる。中でも、樹脂の耐熱着色性や耐熱分解性の点で、スチレン及び／又はビニルトルエンが好適である。

【0038】

上記他の単量体はまた、例えば、下記の化合物等の1種又は2種以上であってもよい。

N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリシロキサン、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクタム等の重合体分子鎖の片末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー類；1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルモルフォリン、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物類；(メタ)アクリル酸イソシアナトエチル、アリルイソシアネート等の不飽和イソシアネート類；等。

【0039】

上記単量体成分を重合する方法としては、バルク重合、溶液重合、乳化重合等の通常用いられる手法を用いることができ、目的、用途に応じて適宜選択すればよい。中でも、溶液重合が、工業的に有利で、分子量等の構造調整も容易であるため好適である。また、上記単量体成分の重合機構は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等の機構に基づいた重合方法を用いることができるが、ラジカル重合機構に基づく重合方法が、工業的にも有利であるため好ましい。

【0040】

上記重合反応における重合開始方法は、熱や電磁波(例えば赤外線、紫外線、X線等)、電子線等の活性エネルギー源から重合開始に必要なエネルギーを単量体成分に供給すればよく、更に重合開始剤を併用すれば、重合開始に必要なエネルギーを大きく下げることができる、また、反応制御が容易となるため好適である。

また上記単量体成分を重合して得られる重合体の分子量は、重合開始剤の量や種類、重合温度、連鎖移動剤の種類や量の調整等により制御することができる。

【0041】

上記単量体成分を溶液重合法により重合する場合、重合に使用する溶媒としては、重合反応に不活性なものであれば特に限定されるものではない。例えば、重合機構、使用する単量体の種類や量、重合温度、重合濃度等の重合条件に応じて適宜設定すればよいが、後に硬化性樹脂組成物とした際に、希釈剤等として溶剤を用いる場合には、該溶剤を含む溶媒を、単量体成分の溶液重合に用いることが、効率的で好ましい。

【0042】

上記溶媒としては、例えば、下記の化合物等が好適に挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール等のモノアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；エチ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ブチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシブタノール等のグリコールモノエーテル類；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ジエチルエーテル、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、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ジエチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ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、プロピ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ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のグリコールモノエーテルのエステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エ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、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のアルキルエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；等。

【0043】

これらの溶媒の中でも、得られる重合体の溶解性、塗膜を形成する際の表面平滑性、人体及び環境への影響の少なさ、工業的入手のし易さから、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメ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、乳酸エチルを用いることがより好適である。

【0044】

上記溶媒の使用量としては、上記単量体成分100質量部に対し、50～1000質量部であることが好適である。より好ましくは100～500質量部である。

【0045】

上記単量体成分をラジカル重合機構により重合する場合には、熱によりラジカルを発生する重合開始剤を使用することが、工業的に有利で好ましい。このような重合開始剤としては、熱エネルギーを供給することによりラジカルを発生するものであれば特に限定されるものではなく、重合温度や溶媒、重合させる単量体の種類等の重合条件に応じて、適宜選択すればよい。また、重合開始剤とともに、遷移金属塩やアミン類等の還元剤を併用してもよい。

【0046】

上記重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(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)、過酸化水素、過硫酸塩等の通常重合開始剤として使用される過氧化物やアゾ化合物等が挙げられ

、これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0047】

上記重合開始剤の使用量は、使用する単量体の種類や量、重合温度、重合濃度等の重合条件、目標とする重合体の分子量等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、重量平均分子量が数千～数万の重合体を得るには、上記単量体成分100質量部に対して、0.1～20質量部とすることが好適である。より好ましくは0.5～15質量部である。

【0048】

上記重合ではまた、必要に応じて、通常使用される連鎖移動剤を使用してもよい。好ましくは、重合開始剤と連鎖移動剤とを併用することである。なお、重合時に連鎖移動剤を使用すると、分子量分布の増大やゲル化を抑制できる傾向にある。

10

【0049】

上記連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸等のメルカプトカルボン酸類；メルカプト酢酸メチル、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、3-メルカプトプロピオン酸n-オクチル、3-メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、3-メルカプトプロピオン酸ステアリル、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）、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）、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）等のメルカプトカルボン酸エステル類；エチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、1,2-ジメルカプトエタン等のアルキルメルカプタン類；2-メルカプトエタノール、4-メルカプト-1-ブタノール等のメルカプトアルコール類；ベンゼンチオール、m-トルエンチオール、p-トルエンチオール、2-ナフタレンチオール等の芳香族メルカプタン類；トリス〔（3-メルカプトプロピオニロキシ）-エチル〕イソシアヌレート等のメルカプトイソシアヌレート類；2-ヒドロキシエチルジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等のジスルフィド類；ベンジルジエチルジチオカルバメート等のジチオカルバメート類； α -メチルスチレンダイマー等の単量体ダイマー類；四臭化炭素等のハロゲン化アルキル類等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

20

【0050】

これらの中でも、入手性、架橋防止能、重合速度低下の度合いが小さい等の点で、メルカプトカルボン酸類、メルカプトカルボン酸エステル類、アルキルメルカプタン類、メルカプトアルコール類、芳香族メルカプタン類、メルカプトイソシアヌレート類等のメルカプト基を有する化合物を用いることが好適である。より好ましくは、アルキルメルカプタン類、メルカプトカルボン酸類、メルカプトカルボン酸エステル類であり、更に好ましくは、n-ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸である。

30

【0051】

上記連鎖移動剤の使用量は、使用する単量体の種類や量、重合温度、重合濃度等の重合条件、目標とする重合体の分子量等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。例えば、重量平均分子量が数千～数万の重合体を得るには、上記単量体成分100質量部に対し、0.1～20質量部とすることが好適である。より好ましくは0.5～15質量部である。

40

【0052】

上記重合の条件に関し、重合温度としては、使用する単量体の種類や量、重合開始剤の種類や量等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、50～150℃が好ましく、70～120℃がより好ましい。また、重合時間も同様に適宜設定することができるが、例えば、1～6時間が好ましく、2～5時間がより好ましい。

【0053】

上記（メタ）アクリレート系重合体が、上記単量体成分を重合して得られるベースポリマーに、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物を反応させて得られる重合体（側鎖二重結合含有重合体とも称す）である場合、酸基と結合し得る官能基及び重

50

合性二重結合を有する化合物としては、1種又は2種以上を使用することができる。このような化合物において、重合性二重結合としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、メタリル基等が挙げられ、当該化合物として、これらの1種又は2種以上を有するものが好適である。中でも、反応性の点で、(メタ)アクリロイル基が好ましい。また、酸基と結合し得る官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基等が挙げられ、当該化合物として、これらの1種又は2種以上を有するものが好適である。中でも、変成処理反応の速さ、耐熱性、分散性の点から、エポキシ基(グリシジル基を含む)が好ましい。

【0054】

上記酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 β -メチルグリシジル、(メタ)アクリル酸 β -エチルグリシジル、ビニルベンジルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、(メタ)アクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル、ビニルシクロヘキセンオキシド等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。中でも、エポキシ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物(単量体)を用いることが好適である。

【0055】

上記側鎖二重結合含有重合体を得る方法としては、例えば、上記ベースポリマーと、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物とを反応させる際に、該ベースポリマーの酸基(好ましくはカルボキシル基)の量を、該酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物の量より過剰にする方法；上記ベースポリマーと、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物とを反応させた後に、更に多塩基酸無水物基を有する化合物を反応させる方法；等が挙げられる。

【0056】

上記ベースポリマー(好ましくは酸基としてカルボキシル基を有する重合体)と、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物とを反応させる工程は、良好な反応速度を確保し、かつゲル化を防ぐために、50~160℃の温度範囲で行うことが好ましい。より好ましくは70~140℃、更に好ましくは90~130℃である。また、反応速度を向上するために、触媒として、通常使用されるエステル化又はエステル交換用の塩基性触媒や酸性触媒を用いることができる。中でも、副反応が少なくなるため、塩基性触媒を用いることが好ましい。

【0057】

上記塩基性触媒としては、例えば、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等の3級アミン；テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；テトラメチル尿素等の尿素化合物；テトラメチルグアニジン等のアルキルグアニジン；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の3級ホスフィン；テトラフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド等の4級ホスホニウム塩；等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。中でも、反応性、取扱い性やハロゲンフリー等の点で、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、テトラメチル尿素、トリフェニルホスフィンが好ましい。

【0058】

上記触媒の使用量は、上記単量体成分と、酸基と結合し得る官能基(例えばエポキシ基等)及び重合性二重結合を有する化合物との合計量100質量部に対し、0.01~5.0質量部とすることが好ましい。より好ましくは0.1~3.0質量部である。

【0059】

上記ベースポリマーと、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物とを反応させる工程はまた、ゲル化を防ぐために、重合禁止剤を添加し、分子状酸素含有ガス

の存在下で行うことが好ましい。分子状酸素含有ガスとしては、通常、窒素等の不活性ガスで希釈された空気又は酸素ガスが用いられ、反応容器内に吹き込まれる。

【0060】

上記重合禁止剤としては、通常使用されるラジカル重合性単量体用の重合禁止剤を用いることができ、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、メトキノン、6-*t*-ブチル-2,4-キシレノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等のフェノール系禁止剤、有機銅塩やフェノチアジン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。中でも、低着色、重合防止能力等の点でフェノール系禁止剤が好ましく、入手性、経済性から、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、メトキノン、6-*t*-ブチル-2,4-キシレノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールがより好ましい。

10

【0061】

上記重合禁止剤の使用量としては、十分な重合防止効果の確保、及び、硬化性樹脂組成物としたときの硬化性等の観点から、上記単量体成分と、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物との合計量100質量部に対し、0.001~1.0質量部であることが好ましい。より好ましくは0.01~0.5質量部である。

【0062】

上記多塩基酸無水物基を有する化合物としては、例えば、無水コハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0063】

上記(メタ)アクリレート系重合体は、重量平均分子量が2000~250000であることが好適である。このような範囲にあることで、より良好な現像性を発揮することが可能になる。より好ましくは3000~100000、更に好ましくは4000~50000である。なお、上記(メタ)アクリレート系重合体が高分子量(例えば10000~50000)である場合には、より高硬度の硬化物を得られる傾向があり、酸価を高い方(好ましくは150mg KOH/g以上、200mg KOH/g以下)に制御することで現像されやすくなる傾向がある。

30

重合体の重量平均分子量は、例えば、後述するようにして求めることができる。

【0064】

上記(メタ)アクリレート系重合体が側鎖に二重結合を有する重合体(すなわち側鎖二重結合含有重合体)である場合、二重結合当量は200~10000であることが好ましい。このような範囲にあることで、重合体の保存安定性がより良好なものとなる。より好ましくは200~5000、更に好ましくは250~4000、特に好ましくは300~4000である。

40

二重結合当量とは、重合体の二重結合1molあたりの重合体溶液(樹脂溶液とも称す)の固形分の質量である。ここでいう重合体溶液の固形分の質量とは、上記単量体成分の構成成分の質量と重合禁止剤の質量とを合計したものである。重合体溶液の固形分の質量を重合体の二重結合量で除することにより、求めることが可能である。重合体の二重結合量は、投入した酸基と、結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物との量から求めることができる。

【0065】

本発明の硬化性樹脂組成物はまた、更に水酸基を有する重合体を含む形態、及び、該(メタ)アクリレート系重合体が更に水酸基を有する形態からなる群より選択される少なくとも

50

も1種の形態のものである。このように系中に水酸基を有することで、上述した3級炭素含有(メタ)アクリレート系単量体由来の構成単位の分解により生じる(メタ)アクリル酸との間でエステル架橋構造が生じることに起因して、硬化性が格段に高まり、特に透明性に優れる硬化物を与えることが可能になる。なお、上記硬化性樹脂組成物が更に水酸基を有する重合体を含むと同時に、上記(メタ)アクリレート系重合体が更に水酸基を有していてもよい。

【0066】

上記(メタ)アクリレート系重合体が更に水酸基を有する形態としては、上述したように、3級炭素含有(メタ)アクリレート系単量体、及び、水酸基及び重合性二重結合を有する単量体を含み、好ましくは酸基及び重合性二重結合を有する単量体を更に含む単量体成分を重合して得られるベースポリマー；当該ベースポリマーに、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物を反応させて得られる側鎖二重結合含有重合体；が好ましく挙げられる。中でも、後者の側鎖二重結合含有重合体が好ましい。

10

【0067】

＜水酸基を有する重合体＞

上記硬化性樹脂組成物が、上記(メタ)アクリレート系重合体に加えて水酸基を有する重合体を更に含む場合、該水酸基を有する重合体としては、分子内に水酸基を有するものである限り特に限定されるものではない。中でも、現像性をより高める観点から、アルカリ可溶性を示す重合体であることが好ましく、分子内に酸基を有する重合体であることが好適である。酸基については、上記(メタ)アクリレート系重合体において上述したとおりであり、上記水酸基を有する重合体の酸価についても、上記(メタ)アクリレート系重合体において上述した好適な範囲内にあることが好ましい。

20

【0068】

上記水酸基を有する重合体としては、例えば、水酸基及び重合性二重結合を有する単量体を含み、好ましくは酸基及び重合性二重結合を有する単量体を更に含む単量体成分を重合して得られるベースポリマー；当該ベースポリマーに、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物を反応させて得られる側鎖二重結合含有重合体；が好ましく挙げられる。中でも、後者の側鎖二重結合含有重合体が好ましい。

このように、上記(メタ)アクリレート系重合体及び／又は水酸基を有する重合体が、側鎖に重合性二重結合を有する重合体である形態は、本発明の好適な形態に含まれる。

30

【0069】

上記水酸基を有する重合体を形成する単量体成分において、水酸基及び重合性二重結合を有する単量体、並びに、酸基及び重合性二重結合を有する単量体の好ましい形態や具体例等は、上述したとおりであり、各単量体は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

【0070】

上記水酸基及び重合性二重結合を有する単量体の含有割合は、例えば、上記水酸基を有する重合体を形成する単量体成分の総量100質量%に対し、1質量%以上であることが好ましい。より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。また、90質量%以下であることが好ましく、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

40

【0071】

上記酸基及び重合性二重結合を有する単量体の含有割合は、酸価が上述した好ましい範囲内となるように設定することが好適であり、例えば、上記水酸基を有する重合体を形成する単量体成分の総量100質量%に対し、酸基及び重合性二重結合を有する単量体の含有割合が5質量%以上であることが好ましい。より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。また、99質量%以下であることが好ましく、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、特に好ましくは50質量%以下である。

【0072】

50

上記水酸基を有する重合体を形成する単量体成分はまた、上述した単量体以外に、他の共重合可能な単量体を含んでいてもよい。他の単量体としては、例えば、上述した単量体以外の、N置換マレイミド系単量体、ジアルキルー2, 2'-（オキシジメチレン）ジアクリレート系単量体、アルキルー（ α -アリルオキシメチル）アクリレート系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、芳香族ビニル系単量体等の1種又は2種以上が好適に使用される。これらの好適な形態や具体例等は上述したとおりである。

なお、他の単量体の含有割合は、上記水酸基を有する重合体を形成する単量体成分の総量100質量%中、60質量%以下とすることが好ましく、50質量%以下とすることがより好適である。特にN置換マレイミド系単量体を含む場合、その含有割合は、耐熱性や硬度、色材分散性、現像速度、透明性等の観点から、2～60質量%とすることが好ましく、より好ましくは2～50質量%、更に好ましくは3～40質量%である。

10

【0073】

上記単量体成分を重合する方法や、上記単量体成分を重合して得られたベースポリマーに、酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物を反応させる方法については、上述したとおりである。

【0074】

上記硬化性樹脂組成物において、（メタ）アクリレート系重合体及び水酸基を有する重合体の含有割合は、用途や他成分の配合等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、それらの合計の固形分含量（水酸基を有する重合体を含まない場合は、（メタ）アクリレート系重合体のみの固形分含量を意味する。）が、硬化性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、5質量%以上であることが好ましい。また、80質量%以下であることが好適である。このような範囲にあることで、本発明の効果をより顕著に奏することが可能となる。より好ましくは7～70質量%、更に好ましくは10～60質量%である。

20

なお、「固形分総量」とは、硬化物を形成する成分（硬化物の形成時に揮発する溶媒等を除く）の総量を意味する。

【0075】

ここで、上記（メタ）アクリレート系重合体と水酸基を有する重合体とをいずれも含む場合、これらの配合比は、3級炭素含有（メタ）アクリレート系単量体由来の構成単位の熱分解により生じる（メタ）アクリル酸と、系中の水酸基とがエステル架橋しやすくなるように配合比を設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、これらの質量比（（メタ）アクリレート系重合体／水酸基を有する重合体）＝1～99／99～1とすることが好適である。より好ましくは10～90／90～10である。

30

【0076】

<重合性化合物>

上記硬化性樹脂組成物はまた、重合性化合物を含む。重合性化合物とは、重合性単量体とも称し、フリーラジカル、電磁波（例えば赤外線、紫外線、X線等）、電子線等の活性エネルギー線の照射等により重合し得る、重合性不飽和結合（重合性不飽和基とも称す）を有する低分子化合物である。例えば、重合性不飽和基を分子中に1つ有する単官能の化合物と、2個以上有する多官能の化合物が挙げられる。

40

【0077】

上記単官能の重合性単量体としては、例えば、上記（メタ）アクリレート系重合体の単量体成分に好ましく含有される他の単量体として例示した化合物のうち、N置換マレイミドや（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド類；不飽和モノカルボン酸類；不飽和多価カルボン酸類；不飽和基とカルボキシル基の間が鎖延長されている不飽和モノカルボン酸類；不飽和酸無水物類；芳香族ビニル類；共役ジエン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類；N-ビニル化合物類；不飽和イソシアネート類；等が挙げられる。

【0078】

上記多官能の重合性単量体としては、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（メタ

50

）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレート化合物；

【0079】

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テトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加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付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ε-カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ε-カプロラクトン付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ε-カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の3官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物；

【0080】

エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類；

【0081】

（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸5-ビニロキシペンチル、（メタ）アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシエトキシ）エチル等のビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；

【0082】

エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサンジオールジアリルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエー

10

20

30

40

50

テル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサア
リルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチ
レンオキシド付加ジトリメチロールプロパントトラアリルエーテル、エチレンオキシド付
加ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリ
トールヘキサアリルエーテル等の多官能アリルエーテル類；

【0083】

(メタ)アクリル酸アリル等のアリル基含有(メタ)アクリル酸エステル類；
トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(メタクリロイルオキシエチ
ル)イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ(アクリロイルオキシエチル)イソ
シアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌ
レート等の多官能(メタ)アクリロイル基含有イソシアヌレート類；
トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリル基含有イソシアヌレート類；
トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート
等の多官能イソシアネートと(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリ
ル酸2-ヒドロキシプロピル等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類との反応で得
られる多官能ウレタン(メタ)アクリレート類；
ジビニルベンゼン等の多官能芳香族ビニル類；等。

【0084】

上記重合性化合物の中でも、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化性をより高める観点から、
多官能の重合性化合物を用いることが好適である。重合性化合物として多官能の重合性化
合物を用いる場合、その官能数として好ましくは3以上であり、より好ましくは4以上、
更に好ましくは5以上である。また、硬化収縮をより抑制する観点から、官能数は10以
下が好ましく、より好ましくは8以下である。

また上記重合性化合物の分子量としては特に限定されないが、取り扱いの観点から、例え
ば、2000以下が好適である。

【0085】

上記重合性化合物として多官能の重合性化合物を用いる場合、当該重合性化合物の中でも
、反応性、経済性、入手性等の観点から、多官能(メタ)アクリレート化合物、多官能ウ
レタン(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイル基含有イソシアヌレート化合
物等の、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を用いることが好適である。より好まし
くは多官能(メタ)アクリレート化合物であり、これによって硬化性樹脂組成物が感光性
及び硬化性により優れたものとなり、より一層高硬度で高透明性の硬化物を得ることが可
能になる。更に好ましくは、3官能以上の多官能(メタ)アクリレート化合物を用いるこ
とである。

【0086】

上記重合性化合物の含有割合としては、用いる重合性化合物や上記(メタ)アクリレート
系重合体の種類その他、目的や用途等に応じて適宜設定すればよいが、現像性や製版性によ
り優れる観点から、硬化性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、2質量%以上で
あることが好ましく、また、80質量%以下であることが好適である。下限値としてより
好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、特に好ましくは10質量%以上
であり、上限値としてより好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、
特に好ましくは30質量%以下、最も好ましくは20質量%以下である。

【0087】

<光重合開始剤>

上記硬化性樹脂組成物は更に、光重合開始剤を含む。光重合開始剤として好ましくは、ラ
ジカル重合性の光重合開始剤である。ラジカル重合性の光重合開始剤とは、電磁波や電子
線等の活性エネルギー線の照射により重合開始ラジカルを発生させるものであり、通常使
用されるものを1種又は2種以上使用することができる。また、必要に応じて、光増感剤
や光ラジカル重合促進剤等を1種又は2種以上併用してもよい。光重合開始剤とともに、
光増感剤及び／又は光ラジカル重合促進剤を使用してもよいし、使用しなくてもよい。光

増感剤及び／又は光ラジカル重合促進剤を併用しなくても本願発明の効果は充分に発揮されるが、併用した場合は感度や硬化性がより向上される。

【0088】

上記光重合開始剤として具体的には、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等のアルキルフェノン系化合物；ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；

【0089】

2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボキシルナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル化トリアジン系化合物；2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1, 3, 4-オキサジアゾール、4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1, 3, 4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール系化合物；2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール等のバイミダゾール系化合物；1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル系化合物；ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン系化合物；p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸等の安息香酸エステル系化合物；9-フェニルアクリジン等のアクリジン系化合物等。

【0090】

上記光重合開始剤と併用してもよい光増感剤や光ラジカル重合促進剤としては、例えば、キサンテン色素、クマリン色素、3-ケトクマリン系化合物、ピロメテン色素等の色素系化合物；4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のジアルキルアミノベンゼン系化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等のメルカプトタン系水素供与体等が挙げられる。

【0091】

上記光重合開始剤の含有量は、目的、用途等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、光重合開始剤を除く硬化性樹脂組成物の固形分総量100質量部に対し、0.1

10

20

30

40

50

質量部以上であることが好適である。これにより、密着性により優れた硬化物を得ることができ、高温暴露後においても剥がれがより充分に抑制される。また、光重合開始剤の分解物が与える影響や経済性等とのバランスを考慮すると、30質量部以下であることが好ましい。下限値としてより好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、特に好ましくは2質量部以上であり、上限値としてより好ましくは25質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

【0092】

上記光増感剤及び光ラジカル重合促進剤は、上述したように使用しなくてもよいが、使用する場合は、硬化性、分解物が与える影響及び経済性のバランスの観点から、硬化性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、0.001～20質量%であることが好ましい。より好ましくは0.01～15質量%、更に好ましくは0.05～10質量%である。

10

【0093】

<他の成分>

—溶剤—

上記硬化性樹脂組成物はまた、溶剤を含むことが好適である。溶剤は、希釈剤等として好ましく使用される。すなわち具体的には、粘度を下げ取扱い性を向上する；乾燥により塗膜を形成する；色材の分散媒とする；等のために好適に使用されるものであり、硬化性樹脂組成物中の各含有成分を溶解又は分散することができる、低粘度の有機溶媒又は水である。

【0094】

上記溶剤としては、通常使用するものを使用することができ、目的、用途に応じて適宜選択すればよく、特に限定されないが、例えば、下記の化合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

20

【0095】

メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール等のモノアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；エチ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ブチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシブタノール等のグリコールモノエーテル類；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ジエチルエーテル、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、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ジエチルエーテル等のグリコールエーテル類；

30

【0096】

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ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、プロピ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ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のグリコールモノエーテルのエステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エ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、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のアルキルエステル類；アセトン、メチルエチル

40

50

ケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；水；等。

【0097】

上記溶剤の使用量としては、目的、用途に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、本発明の硬化性樹脂組成物の総量100質量%中に、10～90質量%含まれるようにすることが好ましい。より好ましくは20～80質量%である。

【0098】

上記硬化性樹脂組成物は更に、それが適用される各用途の要求特性に応じて、例えば、色材（着色剤とも称す）；分散剤；耐熱向上剤；レベリング剤；現像助剤；シリカ微粒子等の無機微粒子；シラン系、アルミニウム系、チタン系等のカップリング剤；フィラー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール等の熱硬化性樹脂；多官能チオール化合物等の硬化助剤；可塑剤；重合禁止剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；艶消し剤；消泡剤；帯電防止剤；スリップ剤；表面改質剤；揺変化剤；揺変助剤；キノンジアジド化合物；多価フェノール化合物；カチオン重合性化合物；酸発生剤；等の1種又は2種以上を、更に含んでいてもよい。例えば、上記硬化性樹脂組成物をカラーフィルター用途に使用する場合には、色材を含むことが好ましい。このように上記硬化性樹脂組成物が更に色材を含む形態もまた、本発明の好適な形態の1つである。また、色材、分散剤、耐熱向上剤、レベリング剤、カップリング剤及び現像助剤からなる群より選択される少なくとも1種を含む形態も好適である。以下、これらの含有成分について説明する。

【0099】

－色材－

上記色材としては、例えば、顔料や染料が好適に使用される。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、顔料と染料とを組み合わせてもよい。例えば、カラーフィルターの赤色、青色、緑色画素を形成する場合、青と紫、緑と黄等、色材を組み合わせて求める色特性を発揮させる手法が好適に使用される。また、ブラックマトリックスを形成する場合にも黒の色材を用いて形成することができる。

上記顔料及び染料の中でも、例えば耐久性の点では、顔料（例えば有機顔料又は無機顔料）が優れ、また、例えばパネル等の輝度向上の点では染料が優れることから、求められる特性に応じて適宜これらを選択又は併用すればよい。なお、顔料の中でもより好ましくは有機顔料である。

【0100】

上記顔料としては、例えば、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、多環式顔料（例えばキナクリドン系、ベリレン系、ベリノン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、アントラキノ系、キノフタロン系、金属錯体系、ジケトピロロピロール系等）、染料レーキ系顔料等の有機顔料；白色・体質顔料（例えば酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、クレー、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等）、有彩顔料（例えば黄鉛、カドミニウム系、クロムバーミリオン、ニッケルチタン、クロムチタン、黄色酸化鉄、ベンガラ、ジnkクロメート、鉛丹、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロム、バナジン酸ビスマス等）、黒色顔料（例えばカーボンブラック、ボーンブラック、グラファイト、鉄黒、チタンブラック等）、光輝材顔料（例えばパール顔料、アルミ顔料、ブロンズ顔料等）、蛍光顔料（例えば硫化亜鉛、硫化ストロンチウム、アルミン酸ストロンチウム等）等の無機顔料が挙げられる。また、使用できる顔料の色としては、黄色、赤色、紫色、青色、緑色、褐色、黒色、白色等が挙げられる。

【0101】

上記顔料はまた、目的や用途に応じて、ロジン処理、界面活性剤処理、樹脂系分散剤処理、顔料誘導体処理、酸化皮膜処理、シリカコーティング、ワックスコーティング等の表面処理がなされていてもよい。

【0102】

上記顔料の具体例を、下記に色別に、カラーインデックス (C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 発行) 番号により示すが、本発明の色材はこれらのみに限定されるものではない。また、これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。以下の「C. I.」はカラーインデックスを意味し、数字はカラーインデックスナンバーを意味する。

【0103】

黄色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、9、10、12、13、14、15、16、17、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、49、53、55、60、61、61:1、62、62:1、63、65、71、73、74、75、77、81、83、87、93、94、95、97、98、99、100、101、104、105、106、108、109、110、111、113、114、116、117、119、120、123、124、126、127、127:1、128、129、130、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、179、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208、209、209:1、212、213、214、215、219 等が挙げられる。

【0104】

橙色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ 1、2、3、4、5、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、31、34、36、38、39、40、43、46、48、49、51、60、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79、81 等が挙げられる。
紫色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントバイオレット 1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、13、14、15、16、17、19、23、25、27、29、31、32、36、37、38、39、42、44、47、49、50 等が挙げられる。

【0105】

赤色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、21、22、23、31、32、37、38、40、41、42、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49、49:1、49:2、50:1、52、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、54、57、57:1、57:2、58、58:2、58:4、60、60:1、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、89、90:1、95、97、101、101:1、102、104、105、106、108、108:1、109、112、113、114、122、123、136、144、146、147、149、150、151、164、166、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、211、213、214、215、216、220、221、224、226、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、248、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、279 等が挙げられる。

【0106】

青色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 1、1 : 2、9、14、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 5、15 : 6、16、17、17 : 1、19、24、24 : 1、25、26、27、28、29、33、35、36、56、56 : 1、60、61、61 : 1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79、80 等が挙げられる。

緑色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントグリーン 1、2、4、7、8、10、13、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58 等が挙げられる。

【0107】

褐色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブラウン 5、6、23、24、25、32、41、42 等が挙げられる。

黒色顔料としては、例えば、アニリンブラック、カーボンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉄、チタンブラック、C. I. ピグメントブラック 1、6、7、9、10、11、12、13、20、31、32、34 等が挙げられる。白色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントホワイト 1、2、4、5、6、7、11、12、18、19、21、22、23、26、27、28 等を挙げることができる。

【0108】

上記染料としては、例えば、特開 2010-9033 号公報、特開 2010-21119 号公報、特開 2009-51896 号公報、特開 2008-50599 号公報に記載されている有機染料を使用することができる。中でも、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等が好ましい。

【0109】

上記色材の含有割合（すなわち顔料及び染料の合計割合）は、目的、用途に応じて、適宜設定することができるが、当該色材の含有割合の好ましい範囲は、硬化性樹脂組成物の固形分総量 100 質量%に対し、3~70 質量%である。より好ましくは 5~60 質量%、更に好ましくは 10~50 質量%である。

【0110】

—分散剤—

上記分散剤とは、色材への相互作用部位と分散媒（例えば溶剤やバインダー樹脂）への相互作用部位とを有し、色材の分散媒への分散を安定化する働きを持つものであり、一般的には、樹脂型分散剤（例えば高分子分散剤）、界面活性剤（例えば低分子分散剤）、色素誘導体に分類される。本発明の硬化性樹脂組成物は、色材とともに分散剤を含むことが好適である。なお、分散剤（すなわち、樹脂型分散剤、界面活性剤及び／又は色素誘導体）としては、通常使用される分散剤を使用することができる。また、分散剤として、1 種のを単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0111】

上記樹脂型分散剤としては、例えば、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水素基含有ポリカルボン酸エステル、ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩、（メタ）アクリル酸—スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸—（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン—マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエステル系、変性ポリアクリレート、エチレンオキサイド／ポリプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

また上記樹脂型分散剤の構造としては、主鎖が色材への相互作用部位を有するアンカー鎖で、グラフト鎖が分散媒への相互作用性を有する相溶性鎖であるようなグラフト構造の樹脂や、アンカー鎖と相溶性鎖がブロック構造になっている樹脂が、特に好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【0112】

上記樹脂型分散剤の商品名を挙げると、例えば、以下のようなものが挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

E F K A-46、47、48、745、1101、1120、1125、4008、4009、4046、4047、4520、4540、4550、6750、4010、4015、4020、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4400、4401、4402、4403、4406、4800、5010、5044、5244、5054、5055、5063、5064、5065、5066、1210、2150、K S 8 6 0、K S 8 7 3 N、7004、1813、1860、1401、1200、550、E D A P L A N 4 7 0、472、480、482、K-S P E R S E 1 3 1、1525070、5207（以上、エフカアディティブズ（E F K A A D D I T I V E S）社製）；A n t i-T e r r a-U、A n t i-T e r r a-U 1 0 0、A n t i-T e r r a-2 0 4、A n t i-T e r r a-2 0 5、A n t i-T e r r a-P、D i s p e r b y k-1 0 1、1 0 2、1 0 3、1 0 6、1 0 8、1 0 9、1 1 0、1 1 1、1 1 2、1 5 1、1 6 0、1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1 6 6、1 8 2、P-1 0 4、P-1 0 4 S、P 1 0 5、2 2 0 S、2 0 3、2 0 4、2 0 5、2 0 0 0、2 0 0 1、9 0 7 5、9 0 7 6、9 0 7 7（以上、ビッケミー社製）；S O L S P E R S E 3 0 0 0、5 0 0 0、9 0 0 0、1 2 0 0 0、1 3 2 4 0、1 3 9 4 0、1 7 0 0 0、2 0 0 0 0、2 2 0 0 0、2 4 0 0 0、2 4 0 0 0 G R、2 6 0 0 0、2 8 0 0 0（以上、日本ルーブリゾール社製）；D i s p e r l o n 7 3 0 1、3 2 5、3 7 4、2 3 4、1 2 2 0、2 1 0 0、2 2 0 0、K S 2 6 0、K S 2 7 3 N、1 5 2 M S（以上、楠本化成社製）；アジスパーPB-711、821、822、880、PN-411、PA-111（以上、味の素ファインテクノ社製）；KPシリーズ（信越化学工業社製）；ポリフロシリーズ（共栄社化学社製）；メガファックシリーズ（ディーアイシー（D I C）社製）；ディスパーエイドシリーズ（サンノプロ社製）；等が挙げられる。

10

20

【0113】

上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート等のノニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカチオン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤；等が挙げられる。

30

【0114】

上記色素誘導体とは、官能基を色素に導入した構造の化合物であり、官能基としては、例えば、スルホン酸基、スルホンアミド基及びその4級塩、ジアルキルアミノ基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、フタルイミド基等が挙げられる。母体となる色素の構造としては、例えば、アゾ系、アントラキノ系、キノフタロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系、ジケトピロロピロール系等が挙げられる。

40

【0115】

上記分散剤（すなわち、樹脂型分散剤、界面活性剤及び／又は色素誘導体）の含有割合は、目的や用途に応じて適宜設定すればよいが、分散安定性、耐久性（耐熱性、耐光性、耐候性等）及び透明性のバランスの観点から、例えば、硬化性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、0.01～60質量%であることが好ましい。より好ましくは0.1～50質量%、更に好ましくは0.3～40質量%である。

【0116】

50

－耐熱向上剤－

上記耐熱向上剤は、耐熱性や強度の向上のために好ましく使用される。耐熱向上剤としては、例えば、N－（アルコキシメチル）メラミン化合物、2個以上のエポキシ基やオキセタニル基を有する化合物等が好適である。特に、上記硬化性樹脂組成物を、フォトスペーサー用レジスト、保護膜用透明レジストや層間絶縁膜用レジストとして使用する場合には、これらの使用が好ましい。

【0117】

－レベリング剤－

上記レベリング剤は、レベリング性向上のために好ましく使用される。レベリング剤としては、フッ素系、シリコン系の界面活性剤が好ましい。

【0118】

－カップリング剤－

上記カップリング剤は、密着性向上のために好ましく使用される。カップリング剤としては、シラン系のカップリング剤が好ましく、例えば、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系のシランカップリング剤が挙げられる。中でも、エポキシ系のシランカップリング剤が好ましい。

【0119】

－現像助剤－

上記現像助剤は、現像性向上のために好ましく使用される。現像助剤としては、例えば、（メタ）アクリル酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、コハク酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸等の多価カルボン酸類；無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロフタル酸無水物、トリメリット酸無水物等のカルボン酸無水物類；等が好適である。

【0120】

上記硬化性樹脂組成物の製造方法としては特に限定されず、例えば、上述した含有成分を、各種の混合機や分散機を用いて混合分散することによって調製することができる。混合・分散工程は特に限定されず、通常の手法により行えばよい。また、通常行われる他の工程を更に含むものであってもよい。なお、上記硬化性樹脂組成物が色材を含む場合は、色材の分散処理工程を経て製造することが好適である

【0121】

上記色材の分散処理工程としては、例えば、まず、色材（好ましくは有機顔料）、分散剤及び溶剤を各所定量秤量し、ペイントコンディショナー、ビーズミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ニーダー、ブレンダー等の分散機を用い、色材を微粒子分散させて液状の色材分散液（ミルベースとも称す）とする手法が挙げられる。好ましくは、ロールミル、ニーダー、ブレンダー等で混練分散処理をしてから、0.01～1mmのビーズを充填したビーズミル等のメディアミルで微分散処理をする。得られたミルベースに、別途攪拌混合しておいた、（メタ）アクリレート系重合体、重合性単量体、及び、光重合開始剤、並びに、必要に応じて溶剤やレベリング剤等を含む組成物（好ましくは透明液）を加えて混合、均一な分散溶液とし、硬化性樹脂組成物を得ることができる。

なお、得られた硬化性樹脂組成物は、フィルター等によって、濾過処理をして微細なゴミを除去するのが好ましい。

【0122】

〔硬化物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述したように、感光性や硬化性に特に優れ、現像性、耐溶剤性、基板（基材）との密着性、耐熱性及び透明性等の基本性能に優れる硬化物を与えるものである。このような硬化物はまた、画像形成性及び表面平滑性にも優れ、例えば、現像後に未露光部の残渣や地汚れ等がないものである。このような上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物もまた、本発明の1つである。

【0123】

上記硬化物（硬化膜）は、その膜厚（厚み）が0.1～20 μmであることが好適である。これにより、上記硬化物を用いた部材等や表示装置等の低背化要求に充分に応えることができる。より好ましくは0.5～10 μm、更に好ましくは0.5～8 μmである。

【0124】

上記硬化物は、例えば、液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター、インキ、印刷版、プリント配線板、半導体素子、フォトレジスト等の、各種の光学部材や電機・電子機器等の用途に好ましく使用される。中でも、カラーフィルターに用いることが好ましい。このように上記硬化性樹脂組成物を用いてなるカラーフィルター、すなわち具体的には、基板上に、上記硬化物を有するカラーフィルターもまた、本発明の1つである。以下、カラーフィルターについて、更に説明する。

10

【0125】

<カラーフィルター>

本発明のカラーフィルターは、基板上に、上記硬化物を有する形態からなる。

上記カラーフィルターにおいて、本発明の硬化性樹脂組成物により形成される硬化物は、例えば、ブラックマトリクスや、赤色、緑色、青色、黄色等の各画素のような着色が必要なセグメントとして特に好適であるが、フォトスペーサー、保護層、配向制御用リブ等の着色が必ずしも必要としないセグメントとしても好適である。

【0126】

上記カラーフィルターに使用される基板としては、例えば、白板ガラス、青板ガラス、アルカリ強化ガラス、シリカコート青板ガラス等のガラス基板；ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスルホン、環状オレフィンの開環重合体やその水素添加物等の熱可塑性樹脂からなるシート、フィルム又は基板；エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなるシート、フィルム又は基板；アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板；セラミック基板；光電変換素子を有する半導体基板；表面に色材層を備えるガラス基板（例えばLCD用カラーフィルタ）等の各種材料から構成される部材；等が挙げられる。中でも、耐熱性の点から、ガラス基板や、耐熱性樹脂からなるシート、フィルム又は基板が好ましい。また、上記基板は透明基板であることが好適である。

20

また上記基材には、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤等による薬品処理等を行ってもよい。

30

【0127】

<カラーフィルターの製造方法>

上記カラーフィルターを得るには、例えば、画素一色につき（すなわち、一色の画素ごとに）、基板上に、上記硬化性樹脂組成物を配置する工程（配置工程とも称す）と、該基板上に配置された硬化性樹脂組成物に光を照射する工程（光照射工程とも称す）と、現像液により現像処理する工程（現像工程とも称す）と、加熱処理する工程（加熱工程とも称す）とを含む手法を採用し、これと同じ手法を各色で繰り返す製造方法を採用することが好適である。なお、各色の画素の形成順序は、特に限定されるものではない。

【0128】

ー配置工程（好ましくは塗布工程）ー

40

上記配置工程は、塗布により行うことが好適である。基板上に上記硬化性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スピン塗布、スリット塗布、ロール塗布、流延塗布等が挙げられ、いずれの方法も好ましく用いることができる。

上記配置工程ではまた、上記硬化性樹脂組成物を基板上に塗布した後、塗膜を乾燥することが好適である。塗膜の乾燥は、例えば、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いて行うことができる。乾燥条件は、含まれる溶媒成分の沸点、硬化成分の種類、膜厚、乾燥機の性能等に応じて適宜選択されるが、通常、50～160℃の温度で10秒～300秒間行うことが好適である。

【0129】

ー光照射工程ー

50

上記光照射工程において、使用される活性光線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が使用される。また、露光機の方式としては、プロキシミティー方式、ミラープロジェクション方式、ステッパー方式が挙げられるが、プロキシミティー方式が好ましく用いられる。

なお、活性エネルギー光線の照射工程では、用途によっては、所定のマスクパターンを介して活性エネルギー光線を照射することとしてもよい。この場合、露光部が硬化し、硬化部が現像液に対して不溶化又は難溶化されることになる。

10

【0130】

ー現像工程ー

上記現像工程は、上述した光照射工程の後、現像液によって現像処理し、未露光部を除去しパターンを形成する工程である。これにより、パターン化された硬化膜を得ることができる。現像処理は、通常、10～50℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法で行うことができる。

【0131】

上記現像工程で使用される現像液は、本発明の硬化性樹脂組成物を溶解するものであれば特に限定されないが、通常、有機溶媒やアルカリ性水溶液が用いられ、これらの混合物を用いてもよい。なお、現像液としてアルカリ性水溶液を用いる場合には、現像後、水で洗浄することが好ましい。

20

【0132】

上記現像液として好適な有機溶媒としては、例えば、エーテル系溶媒やアルコール系溶媒等が挙げられる。具体的には、例えば、ジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、トリエチレングリコールジアルキルエーテル類、アルキルフェニルエーテル類、アラルキルフェニルエーテル類、ジ芳香族エーテル類、イソプロパノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

【0133】

上記アルカリ性水溶液には、アルカリ剤の他、必要に応じ、界面活性剤、有機溶媒、緩衝剤、染料、顔料等を含有させることができる。この場合の有機溶媒としては、上述した現像液として好適な有機溶媒等が挙げられる。

30

上記アルカリ剤としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機アルカリ剤；トリメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のアミン類が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせてもよい。

【0134】

上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタン酸アルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせてもよい。

40

【0135】

ー加熱工程ー

上記加熱工程は、上述した現像工程の後、焼成によって露光部（硬化部）を更に硬化させる工程（後硬化工程とも称す）である。例えば、高圧水銀灯等の光源を使用して、例えば

50

0.5～5 J/cm²の光量で後露光する工程や、例えば60～260℃の温度で10秒～120分間にわたって後加熱する工程等が挙げられる。このような後硬化工程を行うことにより、パターン化された硬化膜の硬度及び密着性を更に強固なものとするのが可能になる。また、この加熱工程により、上記硬化性樹脂組成物に含まれる(メタ)アクリレート系重合体の構成単位の一部(すなわち、3級炭素含有(メタ)アクリレート系単量体の一部に由来する部分)が分解されるため、硬化性及び耐溶剤性を高めることができる。

【0136】

上記加熱工程によって得られる硬化膜(すなわち、上記硬化性樹脂組成物を熱硬化して得られる硬化膜)の膜厚は、0.1～20 μmであることが好適である。本発明の硬化性樹脂組成物を用いることで、十分に膜厚が低減された硬化膜を与えることができる。より好ましくは0.5～10 μm、更に好ましくは0.5～8 μmである。

なお、上記加熱工程により得られる塗膜(すなわち硬化膜)の膜厚は、加熱前の塗膜の膜厚を100%とすると、90%以下であることが好適である。より好ましくは80%以下、更に好ましくは70%以下である。

【0137】

上記加熱工程において、加熱温度は、150℃以上であることが好適である。これにより、上記3級炭素含有(メタ)アクリレート系単量体の一部に由来する部分がより効果的に分解されるため、硬化性及び耐溶剤性の向上をより実現することが可能になる。より好ましくは160℃以上、更に好ましくは170℃以上、特に好ましくは180℃以上である。また、260℃以下とすることが好ましく、より好ましくは250℃以下である。

【0138】

上記加熱工程における加熱時間は特に限定されないが、例えば、5～60分間とすることが好適である。また、加熱方法も特に限定されないが、例えば、ホットプレート、コンベクションオーブン、高周波加熱機等の加熱機器を用いて行うことができる。

【0139】

〔表示装置〕

本発明はまた、上記カラーフィルターを用いて構成されてなる表示装置でもある。

なお、上記硬化性樹脂組成物により形成される硬化物を有する表示装置用部材及び表示装置もまた、本発明の好適な実施形態に含まれる。上記硬化性樹脂組成物により形成される硬化物(硬化膜)は、安定して、基材等に対する密着性に優れ、かつ高硬度であるうえ、高平滑性を示し、高い透過率を有するものであるから、透明部材として特に好適であり、また、各種表示装置における保護膜や絶縁膜としても有用である。

【0140】

上記表示装置としては、例えば、液晶表示装置、固体撮像素子、タッチパネル式表示装置等が好適である。

なお、上記硬化物(硬化膜)を表示装置用部材として用いる場合、当該部材は、上記硬化膜から構成されるフィルム状の単層又は多層の部材であってもよいし、該単層又は多層の部材に更に他の層が組み合わされた部材であってもよいし、また、上記硬化膜を構成中に含む部材であってもよい。

【発明の効果】

【0141】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述のような構成であるので、硬化性や硬化後の耐溶剤性、基板(基材)との密着性、耐熱性及び透明性等の各種物性を安定的に発揮でき、保存安定性に優れ、カラーフィルター等の各種用途に有用なものである。したがって、このような硬化性樹脂組成物により形成される硬化物(硬化膜)を有するカラーフィルター及び表示装置は、光学分野や電機・電子分野で非常に有用なものである。

【発明を実施するための形態】

【0142】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を意味する。

以下の合成例等において、各種物性等は以下のようにして測定した。

【0143】

＜重量平均分子量＞

ポリスチレンを標準物質とし、テトラヒドロフランを溶離液として、HLC-8220GPC（東ソー社製）、カラム：TSKgel SuperHZM-M（東ソー社製）によるGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法にて重量平均分子量を測定した。

【0144】

＜固形分＞

重合体溶液（樹脂溶液又はポリマー溶液とも称す）をアルミカップに約1gはかり取り、アセトン約3gを加えて溶解させた後、常温で自然乾燥させた。そして、熱風乾燥機（エスベック社製、商品名：PHH-101）を用い、真空下140℃で1.5時間乾燥した後、デシケータ内で放冷し、質量を測定した。その質量減少量から、重合体溶液の固形分（質量%）を計算した。

【0145】

＜酸価＞

樹脂溶液3gを精秤し、アセトン90gと水10gとの混合溶媒に溶解し、0.1規定のKOH水溶液を滴定液として用いて、自動滴定装置（平沼産業社製、商品名：COM-555）により、重合体溶液の酸価を測定し、溶液の酸価と溶液の固形分とから固形分1g当たりの酸価（AV）を求めた。

【0146】

＜硬化性樹脂組成物の吸光度＞

硬化性樹脂組成物を5cm角のガラス基板上にスピンコートし、80℃で3分間乾燥後、高圧水銀灯にて100mJで露光を行い、220℃で30分時間熱処理を行い、膜厚5μmの薄膜を得た。その後、1-メチル-2-ピロリドン20gに25℃で2時間浸漬し、塗膜から溶出した1-メチル-2-ピロリドンの色相を分光光度計UV3100（島津製作所社製）で測定して、450nmの吸光度を求めた。

【0147】

合成例1

樹脂溶液1（BzMI-CHMA-t-BMA-MAA共重合体溶液）の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート84.57gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽（A）として、ビーカーにN-ベンジルマレイミド50g、メタクリル酸シクロヘキシル125g、メタクリル酸t-ブチル225g、メタクリル酸100g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチルO」）10gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、n-ドデシルメルカプタン21g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート84gを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は7800、酸価は129mg KOH/g、樹脂固形分は35.0質量%であった。

【0148】

合成例2

樹脂溶液2（BzMI-CHMA-HEMA-MAA共重合体溶液）の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート84.57gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽（A）として、ビーカーにN-ベンジルマレイミド50g、メタクリル酸シクロヘキシル250g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル100g、メタクリル酸100g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチルO」）10gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、

n-ドデシルメルカプタン 21 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 84 g を攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が 90 °C になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から 3 時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後 30 分間 90 °C を保った後、115 °C まで昇温し、90 分間熟成を行った。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は 7700、酸価は 129 mg KOH/g、樹脂固形分は 35.0 質量%であった。

【0149】

合成例 3

樹脂溶液 3（側鎖二重結合含有共重合体；BzMI-t-BA-AA//GMA 共重合体溶液）の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1006.67 g を仕込み、窒素置換した後、加熱して 90 °C まで昇温した。他方、滴下槽（A）として、ビーカーに N-ベンジルマレイミド 20 g、アクリル酸 t-ブチル 250 g、アクリル酸 230 g 及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチル O」）10 g を攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、n-ドデシルメルカプタン 40 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 160 g を攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が 90 °C になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から滴下を開始し、3 時間かけて重合を行った。滴下終了後 30 分間 90 °C を保った後、115 °C まで昇温し、90 分間熟成を行った。

その後、ガス導入管の窒素を酸素/窒素混合ガス（酸素/窒素 = 5/95 vol%）に変え、禁止剤として 2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）（川口化学社製、「アンテージ W-400」）1.34 g、及び、触媒としてトリエチルアミン 2.68 g を添加し、攪拌混合した後、付加化合物としてグリシジルメタクリレート 393.74 g を添加し、115 °C まで昇温して付加反応を行い、8 時間後、GC（ガスクロマトグラフィー）分析による残存 GMA 量が 0.5 質量%以下になったところで反応を終了し、側鎖にラジカル重合性二重結合を有する酸基含有共重合体のポリマー溶液を得た。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は 6800、酸価は 58 mg KOH/g、樹脂固形分は 39.0 質量%であった。

なお、「BzMI-t-BA-AA//GMA 共重合体溶液」とは、“BzMI、t-BA 及び AA を用いて得たベースポリマーに、GMA を反応させて得られる共重合体の溶液”を意味する。

【0150】

合成例 4

樹脂溶液 4（側鎖二重結合含有共重合体；BzMI-CHA-HEA-AA//GMA 共重合体溶液）の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1006.67 g を仕込み、窒素置換した後、加熱して 90 °C まで昇温した。他方、滴下槽（A）として、ビーカーに N-ベンジルマレイミド 20 g、アクリル酸シクロヘキシル 150 g、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 100 g、アクリル酸 230 g 及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチル O」）10 g を攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、n-ドデシルメルカプタン 40 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 160 g を攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が 90 °C になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から 3 時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後 30 分間 90 °C を保った後、115 °C まで昇温し、90 分間熟成を行った。

その後、ガス導入管の窒素を酸素/窒素混合ガス（酸素/窒素 = 5/95 vol%）に変え、禁止剤として 2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）（川口化学社製、「アンテージ W-400」）1.34 g、及び、触媒としてトリエチルアミン 2.68 g を添加し、攪拌混合した後、付加化合物としてグリシジルメタクリレート

393.74 gを添加し、115℃まで昇温して付加反応を行い、8時間後、GC（ガスクロマトグラフィー）分析による残存GMA量が0.5質量%以下になったところで反応を終了し、側鎖にラジカル重合性二重結合を有する酸基含有共重合体のポリマー溶液を得た。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は6800、酸価は58 mg KOH/g、樹脂固形分は39.0質量%であった。

なお、「BzMI-CHA-HEA-AA//GMA共重合体溶液」とは、“BzMI、CHA、HEA及びAAを用いて得たベースポリマーに、GMAを反応させて得られる共重合体の溶液”を意味する。

【0151】

合成例 5

樹脂溶液5（BzMI-CHMA-t-BMA-HEMA-MAA共重合体溶液）の合成
温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート844.57 gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽（A）として、ビーカーにN-ベンジルマレイミド50 g、メタクリル酸シクロヘキシル125 g、メタクリル酸t-ブチル125 g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル100 g、メタリル酸100 g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチルO」）10 gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、n-ドデシルメルカプタン21 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート84 gを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は7700、酸価は133 mg KOH/g、樹脂固形分は35.0質量%であった。

【0152】

合成例 6

樹脂溶液6（側鎖二重結合含有共重合体；BzMI-t-BA-HEA-AA//GMA共重合体溶液）の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテル1006.67 gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽（A）として、ビーカーにN-ベンジルマレイミド20 g、アクリル酸t-ブチル150 g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル100 g、アクリル酸230 g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチルO」）10 gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、n-ドデシルメルカプタン40 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル160 gを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。

その後、ガス導入管の窒素を酸素/窒素混合ガス（酸素/窒素=5/95 vol%）に変え、禁止剤として2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）（川口化学社製、「アンテージw-400」）1.34 g、及び、触媒としてトリエチルアミン2.68 gを添加し、攪拌混合した後、付加化合物としてグリシジルメタクリレート393.74 gを添加し、115℃まで昇温して付加反応を行い、8時間後、GC（ガスクロマトグラフィー）分析による残存GMA量が0.5質量%以下になったところで反応を終了し、側鎖にラジカル重合性二重結合を有する酸基含有共重合体のポリマー溶液を得た。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は6800、酸価は58 mg KOH/g、樹脂固形分は39.0質量%であった。

なお、「BzMI-t-BA-HEA-AA//GMA共重合体溶液」とは、“BzMI

10

20

30

40

50

、 t -BA、HEA及びAAを用いて得たベースポリマーに、GMAを反応させて得られる共重合体の溶液”を意味する。

【0153】

合成例7

樹脂溶液7 (MMA-MAA共重合体溶液) の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート844.57gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽(A)として、ビーカーにメタクリル酸メチル400g、メタリル酸100g及び t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)10gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽(B)に、 n -

10

ードデシルメルカプタン21g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート84gを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は7700、酸価は133mg KOH/g、樹脂固形分は35.0質量%であった。

【0154】

合成例8

樹脂溶液8 (BzMI- t -BMA-HEMA-MAA共重合体溶液) の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート874.57gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽(A)として、ビーカーにN-ベンジルマレイミド50g、メタクリル酸 t -ブチル235g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル100g、メタリル酸115g及び t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)10gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽(B)に、 n -

20

ードデシルメルカプタン6g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート54gを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は15500、酸価は150mg KOH/g、樹脂固形分は35.0質量%であった。

30

【0155】

合成例9

樹脂溶液9 (MD- t -BMA-HEMA-MAA共重合体溶液) の合成

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート844.57gを仕込み、窒素置換した後、加熱して90℃まで昇温した。他方、滴下槽(A)として、ビーカーにジメチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート(MD)50g、メタクリル酸 t -ブチル250g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル100g、メタリル酸100g及び t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)10gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽(B)に、 n -

40

ードデシルメルカプタン15g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート84gを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は12000、酸価は133mg KOH/g、樹脂固形分は35.0質量%であった。

【0156】

合成例10

樹脂溶液10 (AMA- t -BMA-HEMA-MAA共重合体溶液) の合成

50

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 84.57 g を仕込み、窒素置換した後、加熱して 90℃ まで昇温した。他方、滴下槽 (A) として、ビーカーにメチルー (α-アリルオキシメチル) アクリレート (A MA) 50 g、メタクリル酸 t-ブチル 250 g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 100 g、メタリル酸 100 g 及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂社製「パーブチル O」) 10 g を攪拌混合したものを準備し、滴下槽 (B) に、n-ドデシルメルカプタン 15 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 84 g を攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が 90℃ になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から 3 時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後 30 分間 90℃ を保った後、115℃ まで昇温し、90 分間熟成を行った。

10

得られたポリマー溶液を分析したところ、重量平均分子量は 12300、酸価は 132 mg KOH/g、樹脂固形分は 35.2 質量%であった。

【0157】

表 1 に、樹脂溶液 1～10 の詳細を示す。

なお、表 1 中の樹脂を構成する単量体の配合量に関し、ベースポリマーを構成する各単量体の数値は、これらの総量を 100 質量%としたときの各々の配合割合 (質量%) を記載した。また、合成例 4 及び 6 において、当該ベースポリマーに付加する GMA (酸基と結合し得る官能基及び重合性二重結合を有する化合物) の数値は、酸基と重合性二重結合とを有する単量体 (この場合は、AA である) のカルボン酸分に、付加させた GMA 割合として記載しており、「GMA 配合割合 (GMA を付加させた AA 配合割合 (質量%)) = {GMA のモル量 (mol) / AA のモル量 (mol)} × AA 配合割合 (質量%)」により求められる。例えば、合成例 4 では、ベースポリマー (100 質量%) 中の AA が 46 質量% で構成され、この 46 質量% (3191 mmol) の AA に、2769 mmol の GMA を付加させたことで、当該 GMA の配合割合 (質量%) を「40」と規定した。

20

【0158】

【表 1】

	配合例1 樹脂溶液1	配合例2 樹脂溶液2	配合例3 樹脂溶液3	配合例4 樹脂溶液4	配合例5 樹脂溶液5	配合例6 樹脂溶液6	配合例7 樹脂溶液7	配合例8 樹脂溶液8	配合例9 樹脂溶液9	配合例10 樹脂溶液10
配合	BzMI	10	4	4	10	4	-	10	-	-
	MD	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	AMA	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	MMA	-	-	-	-	-	80	-	-	-
	CHMA	25	50	-	25	-	-	-	-	-
	CHA	-	-	30	-	-	-	-	-	-
	t-BMA	45	-	-	25	-	-	47	50	50
	t-BA	-	-	50	-	30	-	-	-	-
	HEMA	-	20	-	20	-	-	20	20	20
	HEA	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	MAA	20	20	-	20	-	20	23	20	20
物性	AA	-	-	46	-	46	-	-	-	-
	GMA (%)	-	-	40	-	40	-	-	-	-
	重量平均分子量	7800	7700	6800	7700	6800	7700	15500	12000	12300
	酸価(mgKOH/g)	129	129	58	133	58	133	150	133	132
	固形分(質量%)	35.0	35.0	39.0	35.0	39.0	35.0	35.0	35.0	35.2

表 1 中の記号は、下記のとおりである。

B z M I : N-ベンジルマレイミド

M D : ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート

A M A : メチル-(α -アリルオキシメチル)アクリレート

M M A : メタクリル酸メチル

C H M A : メタクリル酸シクロヘキシル

C H A : アクリル酸シクロヘキシル

t-B M A : メタクリル酸 t-ブチル

t-B A : アクリル酸 t-ブチル

H E M A : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル

H E A : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

M A A : メタクリル酸

A A : アクリル酸

G M A : グリシジルメタクリレート

【0160】

作製例 1

顔料分散体 1 の作製

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 12.9 部、分散剤としてディスパロン DA-7301 を 0.4 部、色材として C. I. ピグメントグリーン 36 (Monastral Green 6Y-CL、Heubach 社製) を 2.25 部、及び、C. I. ピグメントイエロー 150 (Yellow Pigment E4GN-GT、Lanxess 社製) 1.5 部を混合し、ペイントシェーカーにて 3 時間分散することで顔料分散体 1 を得た。

【0161】

実施例 1

樹脂溶液 1 を 1.0 部、樹脂溶液 2 を 1.0 部、ラジカル重合性化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを 0.70 部、ラジカル重合性光重合開始剤としてイルガキュア 369 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) を 0.35 部、顔料分散体 1 を 7.88 部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.57 部を混合し、硬化性樹脂組成物 1 を得た。この硬化性樹脂組成物 1 について吸光度を測定すると、 1.6×10^{-2} であった。

【0162】

実施例 2 ~ 8、比較例 1 ~ 7

表 2 及び 3 に示す配合と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 2 ~ 15 を各々得た後、吸光度を各々測定した。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0163】

10

20

30

【表 2】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8	
	硬化性 樹脂組成物1	硬化性 樹脂組成物2	硬化性 樹脂組成物3	硬化性 樹脂組成物4	硬化性 樹脂組成物5	硬化性 樹脂組成物6	硬化性 樹脂組成物7	硬化性 樹脂組成物8	硬化性 樹脂組成物9	硬化性 樹脂組成物10	硬化性 樹脂組成物11	硬化性 樹脂組成物12	硬化性 樹脂組成物13	硬化性 樹脂組成物14	硬化性 樹脂組成物15	硬化性 樹脂組成物16
樹脂 組成物 配合 (部)	樹脂溶液1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液3	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液4	-	1	-	-	-	-	-	0.94	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液5	-	-	2	-	-	-	-	1.06	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液6	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
	樹脂溶液9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
	樹脂溶液10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
重合性化合物	ジベンジリスチロール ヘキサアクリレート	0.7	0.78	0.7	0.78	0.74	0.7	0.7	0.74	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	光重合開始剤	0.35	0.39	0.35	0.39	0.37	0.35	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	顔料分散体1	7.88	8.78	7.88	8.78	8.31	7.88	7.88	8.31	7.88	7.88	7.88	7.88	7.88	7.88	7.88
	溶媒	6.57	7.58	6.57	7.58	7.03	6.57	6.57	7.03	6.57	6.57	6.57	6.57	6.57	6.57	6.57
評価	吸光度(450nm)		1.6 × 10 ⁻²	0.0 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ⁻²	0.6 × 10 ⁻²	0.1 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ⁻²	0.1 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²

【0164】

10

20

30

40

【表 3】

	比較例1 硬化性 樹脂組成物9	比較例2 硬化性 樹脂組成物10	比較例3 硬化性 樹脂組成物11	比較例4 硬化性 樹脂組成物12	比較例5 硬化性 樹脂組成物13	比較例6 硬化性 樹脂組成物14	比較例7 硬化性 樹脂組成物15
樹脂 組成物 配合 (部)	樹脂溶液1	2	-	-	1	-	-
	樹脂溶液2	-	2	-	-	1	-
	樹脂溶液3	-	-	2	-	-	-
	樹脂溶液4	-	-	-	2	-	-
	樹脂溶液5	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液6	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液7	-	-	-	1	1	2
	樹脂溶液8	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液9	-	-	-	-	-	-
	樹脂溶液10	-	-	-	-	-	-
重合性化合物	ジベンタエリスリトール ヘキサアクリレート	0.7	0.78	0.78	0.7	0.7	0.7
光重合開始剤	イルガキユア369	0.35	0.35	0.39	0.35	0.35	0.35
顔料分散体1		7.88	7.88	8.78	7.88	7.88	7.88
溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	6.57	6.57	7.58	6.57	6.57	6.57
評価	吸光度(450nm)	5.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-2}	4.0×10^{-2}	7.0×10^{-2}
比較対象		実施例1	実施例1	実施例2 実施例4	実施例1	実施例1	実施例3 実施例6 実施例7 実施例8

【0165】

表2及び3の結果より、下記のことが確認された。

実施例1と比較例1、2、5及び6；実施例2と比較例3及び4；実施例3、6、7及び8と比較例7；実施例4と比較例3及び4；は、それぞれ同様の条件で硬化物を得て吸光度を測定した例であるが、これらをそれぞれ比較すると、いずれも、実施例に比較して比

10

20

30

40

50

較例では吸光度が著しく大きく、硬化物の透明性に劣ることが分かる。ここで、硬化性樹脂組成物の硬化性や耐溶剤性が不十分であると、色材が溶出することに起因して硬化物の吸光度が大きくなるため、表 2 及び 3 の結果から、実施例に比較して比較例の硬化性樹脂組成物は硬化性及び耐溶剤性が不十分であったことが分かる。また、表には示していないが、実施例で得た硬化物はいずれも、現像性や基板との密着性、耐熱性等の各種物性にも優れるものであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I					テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 1			
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5			
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1			

F ターム (参考)	2H148	BE09	BE36	BE38	BE39	BF12	BG02	BH13	BH17	BH21	BH22
	2H225	AC03	AC36	AC44	AC46	AC48	AD02	AM12P	AM23P	AM25P	AM32P
		AM39P	AN39P	AN94P	AN96P	BA16P	BA35P	CA17	CC01	CC13	
	4J011	AA05	AC04	BA04	PA30	PA69	PB25	PB30	PC02	PC08	QA03
		QA12	QA22	QA23	SA01	SA21	SA31	SA64	SA65	SA78	TA03
		UA01	VA01								
	4J026	AA43	AA45	AC23	BA28	DA02	DA08	DA15	DB06	DB09	DB36
		FA05	FA09	GA07							
	4J100	AJ02R	AL03P	AL08Q	AL09S	AM47Q	BA02H	BA15H	BC04Q	BC43Q	CA04
		CA05	CA06	CA31	DA01	DA04	DA29	FA03	FA19	FA35	HA11
		HA19	HC45	HD19	HE14	JA37	JA43				