

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117579 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/24 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051487
- (22) 国際出願日: 2016年1月20日(20.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-011823 2015年1月23日(23.01.2015) JP
- (71) 出願人: JNC株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目
2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 室谷 篤史(MUROTANI, Atsushi); 〒
2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J
NC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).
廣田 敬幸(HIROTA, Takayuki); 〒2908551 千葉県
市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株
式会社市原研究所内 Chiba (JP). 杉原 克幸(SUG-
IHARA, Katsuyuki); 〒2908551 千葉県市原市五井
海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原
研究所内 Chiba (JP). 出山 佳宏(DEYAMA, Yoshi-
hiro); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の
1 JNC石油化学株式会社市原研究所内
Chiba (JP). 諸越 信太(MOROKOSHI, Shinta); 〒
2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J
NC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).
伊丹 節男(ITAMI, Setsuo); 〒2908551 千葉県市原
市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式會
社市原研究所内 Chiba (JP). 高橋 敏行(TAKA-

HASHI, Toshiyuki); 〒2908551 千葉県市原市五井海
岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研
究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 大窪 克之(OKUBO, Katsuyuki); 〒
1020085 東京都千代田区六番町13番地12-
201 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜付き基板および電子部品

(57) Abstract: Provided are: a thermosetting resin composition including a polyester amide acid (A), an epoxy compound (B) having a fluorene skeleton, an epoxy curing agent (C), and a colorant (D), the thermosetting resin composition being capable of forming a cured film having an excellent balance of hardness and adhesion to glass in high-temperature conditions; and an application for the thermosetting resin composition.

(57) 要約: ポリエステルアミド酸(A)、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)、エポキシ硬化剤(C)、および、着色剤(D)を含む熱硬化性樹脂組成物であって、硬度および高温条件下におけるガラスに対する密着性が良好なバランスに優れる硬化膜を形成することができる熱硬化性樹脂組成物が提供され、その熱硬化性樹脂組成物の用途も提供される。



WO 2016/117579 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜付き基板および電子部品

技術分野

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

背景技術

[0002] 液晶表示素子においては、画素間など光の侵入を防止せねばならない部分について、ブラックマトリクスと呼ばれる遮光部材が必要とされる。また、スマートフォンにおいては、画面部周囲の電極部分を外観上遮蔽する目的で、遮光部材が必要とされる。

[0003] これら遮光部材には、いずれも従来から用いられてきたクロム等の金属系材料の他、樹脂等の高分子材料とチタン化合物粒子等の着色剤を混合した組成物が用いられている。

[0004] このような遮光部材に使用できる材料については各種組成物が検討されている。

例えば、特許文献 1 および特許文献 2 には、特定構造のポリエステルアミド酸、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤などを含む樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらいずれの特許文献にも、該組成物から得られる硬化膜を高温処理した後におけるガラスに対する密着性についてはなんら検討されていない。

特許文献 3 には、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物および硬化剤を含む硬化性組成物が開示されている。しかしながら、特許文献 3 には、該組成物から得られる硬化膜を高温処理した後におけるガラスに対する密着性についてはなんら検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-105264号公報

特許文献2：特開2008-156546号公報

特許文献3：特開2012-102228号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、硬度およびガラスに対する密着性においてバランスよく優れる硬化膜を形成することが可能な熱硬化性樹脂組成物、ならびにその用途を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討を行った。

例えば、前記特許文献に具体的に記載されている樹脂組成物を検討したところ、該組成物から得られた硬化膜は、ガラスやITOに対する密着性が悪かった。

[0008] 本発明者らは、前記知見を踏まえて、様々な検討をした結果、下記構成を有する熱硬化性樹脂組成物により前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、例えば以下の[1]～[20]に関する。

[0009] [1] ポリエステルアミド酸(A)、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)、エポキシ硬化剤(C)、および、着色剤(D)を含む熱硬化性樹脂組成物。

[0010] [2] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)のエポキシ当量が200～550g/eqである、[1]に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[3] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)の合計100重量部に対し、エポキシ硬化剤(C)を1～380重量部含む、[1]または[2]に記載の熱硬化性樹脂組成物。

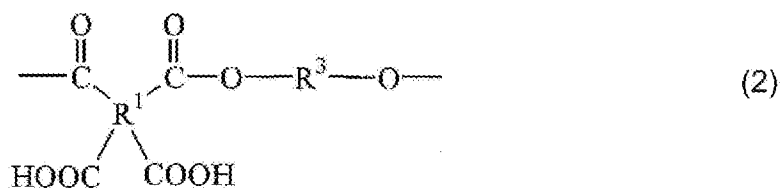
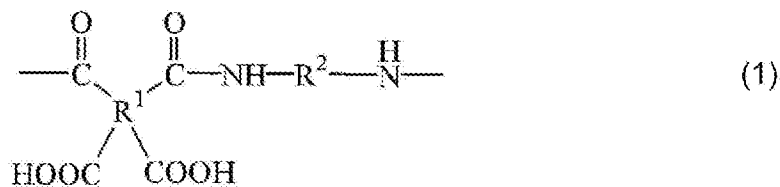
[4] ポリエステルアミド酸 (A) 100重量部に対し、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (B) を10～400重量部含む、[1]～[3] のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0011] [5] エポキシ硬化剤 (C) が酸無水物系硬化剤である、[1]～[4] のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0012] [6] ポリエステルアミド酸 (A) の重量平均分子量が2,000～30,000である、[1]～[5] のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0013] [7] ポリエステルアミド酸 (A) が、式(1)および(2)で示される構成単位を有する化合物である、[1]～[6] のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0014] [化1]



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

[0015] [8] ポリエステルアミド酸 (A) が、テトラカルボン酸二無水物 (a1)、ジアミン (a2) および多価ヒドロキシ化合物 (a3) を必須成分として反応させることにより得られる化合物である、[1]～[7] のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0016] [9] ポリエステルアミド酸 (A) が、テトラカルボン酸二無水物 (a

1)、ジアミン(a 2)、多価ヒドロキシ化合物(a 3)および1価アルコール(a 4)を必須成分として反応させることにより得られる化合物である、[1]～[8]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0017] [10] ポリエステルアミド酸(A)が、Xモルのテトラカルボン酸二無水物(a 1)、Yモルのジアミン(a 2)およびZモルの多価ヒドロキシ化合物(a 3)を、式(3)および式(4)の関係が成立するような比率で反応させることにより得られる化合物である、[1]～[9]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

$$0.2 \leq Z/Y \leq 8.0 \dots (3)$$

$$0.2 \leq (Y+Z)/X \leq 1.5 \dots (4)$$

[0018] [11] テトラカルボン酸二無水物(a 1)が、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-(ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル))ヘキサフルオロプロパン二無水物およびエチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)からなる群より選択される1種以上の化合物である、[8]～[10]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0019] [12] ジアミン(a 2)が、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンおよびビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンからなる群より選択される1種以上の化合物である、[8]～[11]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0020] [13] 多価ヒドロキシ化合物(a 3)が、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオールおよび1, 8-オクタンジオールからなる群より選択される1種以上の化合物である、[8]～[12]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0021] [14] 1価アルコール(a 4)が、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロ

ピレングリコールモノエチルエーテルおよび3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンからなる群より選ばれる1種以上の化合物である、[9]～[13]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0022] [15] テトラカルボン酸二無水物(a1)が3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン(a2)が3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンであり、多価ヒドロキシ化合物(a3)が1, 4-ブタンジオールであり、エポキシ硬化剤(C)が無水トリメリット酸である、[8]～[14]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0023] [16] さらに溶媒(E)を含む、[1]～[15]のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0024] [17] 着色剤(D)が、チタン化合物粒子である請求項1～16のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0025] [18] [1]～[17]のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜。

[19] [18]に記載の硬化膜を有する硬化膜付き基板。

[0026] [20] [18]に記載の硬化膜または[19]に記載の硬化膜付き基板を有する電子部品。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、ある程度の硬度を有し、ガラスに対する密着性が良好なバランスよくこれらの効果を有する硬化膜を形成することができる。このため、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、非常に実用性の高いものであり、例えば、インクジェット法により遮光部材等を生産性よく作製することが可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下「本発明の組成物」ともいう。）、該組成物の調製方法、硬化膜の形成方法、硬化膜付き基板および電子部品について詳細に説明する。

[0029] 1. 熱硬化性樹脂組成物

本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、および、着色剤（D）を含有する。本発明の組成物は、前記成分のほか、添加剤を含有してもよい。

このような本発明の組成物によれば、硬度、ガラスやITOに対する密着性、およびシュウ酸を含むITOエッチング液への耐性にバランスよく優れた硬化膜を得ることができる。本発明の組成物は、着色剤の種類、添加量を調整することにより、色や遮光性の異なる硬化膜を得ることができる。このため、本発明の組成物によれば、遮光性が高いことが要求される遮光部材等を生産性よく作製することが可能である。従って、本発明の組成物は、この用途に好適に用いることができる。

[0030] 本発明の組成物は、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、および、エポキシ硬化剤（C）を含有することで初めて、前記効果に優れる、特に、ガラスおよびITO等に対する密着性に優れる硬化膜が得られる。

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

従って、本発明の組成物は、従来の組成物からでは予期しえない効果を有する組成物であり、従来の、ポリエステルアミド酸からなる組成物や、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物およびエポキシ硬化剤からなる組成物の相乗効果を有する組成物である。

[0031] 本発明の組成物は、インクジェット法にて吐出される熱硬化性インクジェットインク組成物として用いることもできる。本明細書では、インクジェット法によりインクを吐出することをジェットイングともいい、その特性を吐出性またはジェットイング性ともいう。

[0032] 1. 1. ポリエステルアミド酸（A）

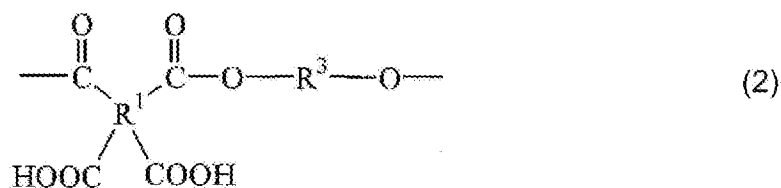
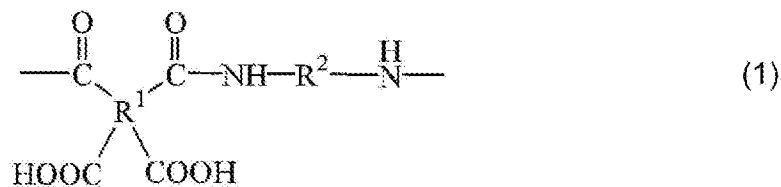
本発明で用いられるポリエステルアミド酸（A）は、特に制限されないが

、エステル結合、アミド結合およびカルボキシル基を有する化合物であることが好ましく、具体的には、式（１）および（２）で示される構成単位を有する化合物であることがより好ましい。

このようなポリエステルアミド酸（Ａ）を特定のエポキシ化合物およびエポキシ硬化剤と組み合わせて使用することで初めて、硬度、およびシュウ酸を含むＩＴＯエッチング液への耐性にバランスよく優れ、さらには、ガラスやＩＴＯに対する密着性に優れる硬化膜を形成可能な組成物が得られる。

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

[0033] [化2]

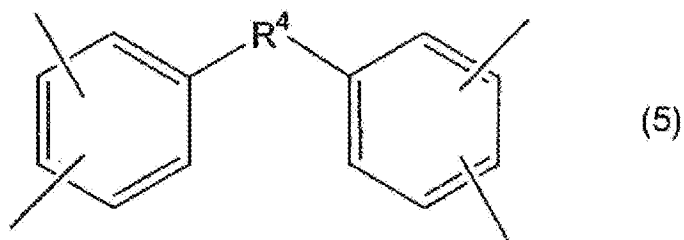


（ R^1 は独立に炭素数１～３０の４価の有機基であり、 R^2 は炭素数１～４０の２価の有機基であり、 R^3 は炭素数１～２０の２価の有機基である。）

[0034] 組成物中の他の成分との相溶性が良い化合物が得られることから、 R^1 は独立に、炭素数２～２５の４価の有機基であることが好ましく、炭素数２～２０の４価の有機基であることがより好ましく、式（５）で表される基であることがさらに好ましい。

[0035]

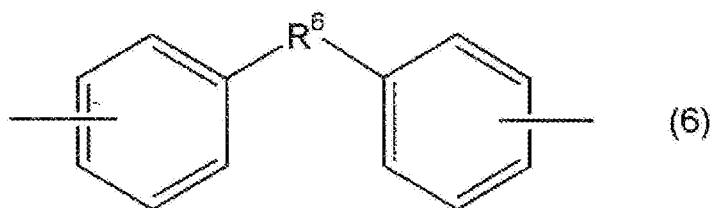
[化3]



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

[0036] 組成物中の他の成分との相溶性が良い化合物が得られ、ガラスやITOへの密着性が良好な硬化膜が得られる等の点から、 R^2 は、炭素数2~35の2価の有機基であることが好ましく、炭素数2~30の2価の有機基であることがより好ましく、式(6)で表される基であることがさらに好ましい。

[0037] [化4]

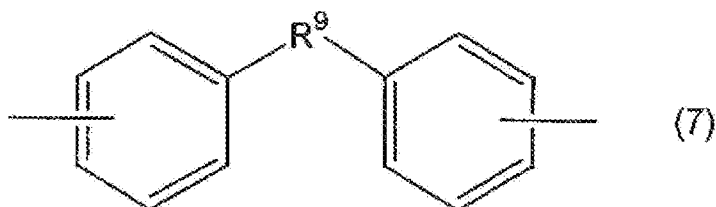


(式(6)において、 R^6 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-R^7-$ または $-O-ph-R^8-ph-O-$ である (ph はベンゼン環であり、 R^8 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または $-R^7-$ である。)。なお、 R^7 は独立に、炭素数1~4のアルキル基である。)

[0038] R^3 は、炭素数2~15の2価の有機基であることが好ましく、式(7)で表される基、 $-R^{10}-NR^{11}-R^{12}-$ (R^{10} および R^{12} は独立に、炭素数1~8のアルキレンであり、 R^{11} は、水素または少なくとも一つの水素がヒドロキシルで置換されていてもよい炭素数1~8のアルキルである。)、炭素数2~1

5のアルキレン、または、炭素数2～15のアルキレンの少なくとも1つの水素がヒドロキシルで置換されていてもよく、 $-O-$ を有していてもよい基であることがより好ましく、炭素数2～6の2価のアルキレンであることがさらに好ましい。

[0039] [化5]



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

[0040] ポリエステルアミド酸(A)は、テトラカルボン酸二無水物(a1)を含む成分、ジアミン(a2)を含む成分および多価ヒドロキシ化合物(a3)を含む成分を反応させることにより得られる化合物であることが好ましく、テトラカルボン酸二無水物(a1)を含む成分、ジアミン(a2)を含む成分、多価ヒドロキシ化合物(a3)を含む成分および1価アルコール(a4)を含む成分を反応させることにより得られる化合物であることも好ましい。

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

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

前記テトラカルボン酸二無水物(a1)を含む成分には、テトラカルボン酸二無水物(a1)が含まれていればよく、この化合物以外の他の化合物が

含まれていてもよい。このことは、前記の他の成分についても同様である。

これらの (a 1) ~ (a 6) 等はそれぞれ、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

[0041] ポリエステルアミド酸 (A) が分子末端に酸無水物基を有している場合には、必要により、1 価アルコール (a 4) を反応させた化合物であることが好ましい。1 価アルコール (a 4) を用いて得られるポリエステルアミド酸 (A) は、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (B) およびエポキシ硬化剤 (C) との相溶性に優れる化合物になる傾向があるとともに、塗布性に優れる組成物が得られる傾向にある。

[0042] 1. 1. 1. テトラカルボン酸二無水物 (a 1)

テトラカルボン酸二無水物 (a 1) としては特に制限されないが、具体例として、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-[ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン二無水物およびエチレングリコールビス(アンヒドロトリメレート)(商品名; TMEG-100、新日本理化(株)製)等の芳香族テトラカルボン酸二無水物; シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物およびシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物; ならびに、エタンテトラカルボン酸二無水物およびブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0043] これらの中でもフルオレン骨格を有するエポキシ化合物と併用することによりガラス基板に対する密着性の良好な化合物が得られる等の点から、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-[ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン二無水物およびエチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)(商品名; TMEG-100、新日本理化(株)製)が好ましく、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0044] 1. 1. 2. ジアミン(a2)

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

[0045] これらの中でもフルオレン骨格を有するエポキシ化合物と併用することによりガラス基板に対する密着性の良好な化合物が得られる等の点から、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンおよびビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが好ましく、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンが特に好ましい。

[0046] 1. 1. 3. 多価ヒドロキシ化合物(a3)

多価ヒドロキシ化合物(a3)は、ヒドロキシ基を2つ以上有する化合物であれば特に制限されないが、具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分

子量 1,000 以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、分子量 1,000 以下のポリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,2,7-ヘプタントリオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、3,6-オクタンジオール、1,2,8-オクタントリオール、1,2-ノナンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2,9-ノナントリオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、1,2,10-デカントリオール、1,2-ドデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミンが挙げられる。

[0047] これらの中でもエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオールおよび1,8-オクタンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールが反応溶媒(a5)への溶解性が良好である等の点から特に好ましい。

[0048] 1. 1. 4. 1 価アルコール (a4)

1 価アルコール (a4) は、ヒドロキシ基を一つ有する化合物であれば特に制限されないが、具体例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモ

ノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、フェノール、ボルネオール、マルトール、リナロール、テルピネオール、ジメチルベンジルカルビノールおよび3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが挙げられる。

[0049] これらの中でもイソプロピルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよび3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが好ましい。得られるポリエステルアミド酸（A）と、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）およびエポキシ硬化剤（C）との相溶性や、得られる組成物のガラスやITO上への塗布性を考慮すると、1価のアルコール（a4）としては、ベンジルアルコールがより好ましい。

[0050] 1. 1. 5. 反応溶媒（a5）

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

[0051] これらの中でも溶解性の点からプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチルおよびN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

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

割合であれば、該溶媒以外の他の溶媒を混合した混合溶媒を用いることもできる。

[0052] 1. 1. 6. 酸無水物 (a 6)

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

[0053] 《ポリエステルアミド酸（A）の合成》

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

[0054] この反応の際の各成分の添加順序は、特にこだわらない。即ち、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、ジアミン（a 2）、多価ヒドロキシ化合物（a 3）および酸無水物（a 6）を同時に反応溶媒（a 5）に加えて反応させてもよいし、ジアミン（a 2）および多価ヒドロキシ化合物（a 3）を反応溶媒（a 5）中に溶解させた後、テトラカルボン酸二無水物（a 1）および酸無水物（a 6）を添加して反応させてもよいし、または、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、酸無水物（a 6）とジアミン（a 2）とを予め反応させた後、その反応生成物に多価ヒドロキシ化合物（a 3）を添加して反応させてもよく、いずれの方法も用いることができる。

なお、1価アルコール（a 4）は反応のどの時点で添加してもよい。

[0055] また、前記反応の際には、得られるポリエステルアミド酸（A）の重量平均分子量を大きくするために、酸無水物基を3個以上有する化合物を添加して合成反応を行ってもよい。酸無水物基を3個以上有する化合物の具体例と

しては、スチレンー無水マレイン酸共重合体を挙げるができる。

[0056] このようにして合成されたポリエステルアミド酸は前記式（１）および（２）で示される構成単位を含み、その末端は原料であるテトラカルボン酸二無水物、ジアミンまたは多価ヒドロキシ化合物それぞれに由来する、酸無水物基、アミノ基またはヒドロキシ基であるか、またはこれら化合物以外の成分由来の基（例えば、１価アルコール残基）である。

[0057] 前記反応の際の、テトラカルボン酸二無水物（a １）、ジアミン（a ２）および多価ヒドロキシ化合物（a ３）の使用量をそれぞれ、Xモル、YモルおよびZモルとした場合、X、YおよびZの間には、式（３）および式（４）の関係が成立することが好ましい。このような量で各成分を用いることで、下記溶媒（E）への溶解性が高いポリエステルアミド酸（A）が得られ、塗布性に優れる組成物が得られ、平坦性に優れる硬化膜を得ることができる。

$$0.2 \leq Z/Y \leq 8.0 \quad \dots (3)$$

$$0.2 \leq (Y+Z)/X \leq 1.5 \quad \dots (4)$$

[0058] 式（３）の関係は、より好ましくは $0.7 \leq Z/Y \leq 7.0$ であり、さらに好ましくは $1.3 \leq Z/Y \leq 7.0$ である。また、式（４）の関係は、より好ましくは $0.3 \leq (Y+Z)/X \leq 1.2$ であり、さらに好ましくは $0.4 \leq (Y+Z)/X \leq 1.0$ である。

[0059] 前記反応の際の１価アルコール（a ４）の使用量をZ'モルとした場合、その使用量は特に制限されないが、好ましくは $0.1 \leq Z'/X \leq 5.0$ であり、より好ましくは $0.2 \leq Z'/X \leq 4.0$ である。

[0060] 反応溶媒（a ５）は、テトラカルボン酸二無水物（a １）、ジアミン（a ２）および多価ヒドロキシ化合物（a ３）の合計１００重量部に対し、１００重量部以上使用すると、反応がスムーズに進行するため好ましい。

[0061] 前記反応は４０～２００℃で、０．２～２０時間行うことが好ましい。

[0062] 《ポリエステルアミド酸（A）の物性、使用量等》

ポリエステルアミド酸（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー

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

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

[0063] ポリエステルアミド酸(A)の粘度は、得られるポリエステルアミド酸(A)の取り扱い性、重量平均分子量を前記好ましい範囲に調節する等の点から、25℃において好ましくは5~200 mPa・s、より好ましくは10~150 mPa・s、さらに好ましくは15~100 mPa・sである。

[0064] ポリエステルアミド酸(A)の含有量は、耐薬品性に優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分(該組成物から溶剤を除いた残分)100重量%に対し、好ましくは1~60重量%、より好ましくは5~55重量%、さらに好ましくは5~50重量%である。

[0065] 1. 2. フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)

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

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

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

[0066] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物(B)のエポキシ当量は、耐薬品性に優れる硬化膜が得られる等の点から、好ましくは200~550 g/eqであり、より好ましくは220~490 g/eq、さらに好ましくは240~480 g/eqである。

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

[0067] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）は、合成して得てもよく、
市販品でもよい。

フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）の市販品としては、例えば、
OGSOL PG-100（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ
当量 259 g / e q）、OGSOL CG-500（商品名、大阪ガスケ
ミカル（株）製、エポキシ当量 311 g / e q）、OGSOL EG-20
0（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ当量 292 g / e q）、
OGSOL EG-250（商品名、大阪ガスケミカル（株）製、エポキシ
当量 417 g / e q）、OGSOL EG-280（商品名、大阪ガスケミ
カル（株）製、エポキシ当量 467 g / e q）、OGSOL CG-400
（エポキシ当量 540 g / e q）が挙げられる。

[0068] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（Ｂ）の含有量は、耐熱性、耐薬
品性およびガラスやITOに対する密着性にバランスよく優れる硬化膜が得
られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残
分）100重量%に対し、好ましくは1～90重量%、より好ましくは3～
80重量%、さらに好ましくは5～70重量%であり、ポリエステルアミド
酸（Ａ）100重量部に対し、好ましくは10～400重量部、より好まし
くは20～350重量部、さらに好ましくは30～300重量部である。

[0069] 1. 3. エポキシ硬化剤（Ｃ）

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

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

エポキシ硬化剤（Ｃ）は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよ

い。

[0070] 酸無水物系硬化剤の具体例としては、無水マレイン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸などの脂肪族ジカルボン酸無水物；無水フタル酸、無水トリメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；スチレンー無水マレイン酸共重合体が挙げられる。これらの中でも、溶媒（E）に対する溶解性に優れる化合物が得られ、耐熱性に優れる硬化膜が得られる等の点から、無水トリメリット酸が特に好ましい。

[0071] エポキシ硬化剤（C）の含有量は、硬度、シュウ酸水溶液などの薬品に対する耐薬品性およびガラスやITOに対する密着性にバランスよく優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）100重量%に対し、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは0.2～50重量%、さらに好ましくは0.3～45重量%であり、本発明の組成物中エポキシ化合物の合計100重量部に対し、好ましくは1～380重量部、より好ましくは3～350重量部、さらに好ましくは5～150重量部である。

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

[0072] また、用いるフルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）とエポキシ硬化剤（C）との比率は、耐熱性および耐薬品性に優れる硬化膜が得られる等の点から、用いるフルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）中のエポキシ基量に対し、エポキシ硬化剤中の酸無水物基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応し得る基の量が0.2～2倍当量であることが好ましく、0.5～1.5倍当量であると、得られる硬化膜の耐薬品性が一層向上するためさらに好ましい。なお、このとき、例えば、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）として、エポキシ基を一つ有する化合物を1当量用い、エポキシ硬化剤（C）として、酸無水物基を一つ有する化合物を1当量用いる場合

、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）に対するエポキシ硬化剤（C）の量は、2倍当量であるとする。

[0073] 1. 4. 着色剤（D）

本発明の組成物には、着色剤（D）が配合されている。

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

[0074] 無機顔料としては、例えば、炭化珪素、アルミナ、マグネシア、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、チタンブラック、黒鉛、カーボンブラックなどが挙げられる。無機顔料は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0075] 有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー15：4、C. I. ピグメントブルー15：6、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7などのカラーインデックス番号が付けられている顔料、s p i l o n b l u e G N H（商品名；保土谷化学工業（株））が挙げられる。

有機顔料は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0076] 染料としては、例えば、アゾ染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キ

ノン染料が挙げられる。アゾ染料の例としては「VALIFASTBLACK 3810」、「VALIFASTBLACK 3820」、「VALIFASTRED 3304」、「VALIFASTRED 3320」、「OIL BLACK 860」（以上商品名、オリエント化学工業（株）製）が挙げられる。

染料は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0077] 前記着色剤（D）としては、市販品を用いてもよい。

[0078] 本発明の組成物中に着色剤（D）としてチタンブラック等のチタン化合物を配合する場合、チタン化合物粒子の含有量は、組成物100重量%に対して、10～25重量%が好ましい。上記の範囲とすることにより、組成物をジェットニング性の良好な粘度とすることができる。

[0079] チタン化合物粒子中のチタン酸窒化物に対するチタン酸酸化物の重量比率は、チタン酸窒化物1重量部に対して、チタン酸酸化物0.5～0.9重量部であることが好ましく、0.5～0.8重量部であることがより好ましく、0.5～0.7重量部であることがさらに好ましい。上記の重量比率のチタン化合物粒子を用いることにより、熱硬化性樹脂組成物の遮光性をより一層高めることができるという効果が得られる。

[0080] 本発明の組成物を硬化した硬化膜を遮光部材として用いる場合、硬化膜の膜厚1 μ mあたりのOD値は、硬化膜が遮光部材として用いるために適した遮光性を備えたものにできるという点から、2.0以上であることが好ましく、2.1以上であることがさらに好ましい。また、硬化膜のガラスに対する密着性が良好になるという点から、3.0以下であることが好ましく、2.8以下であることがより好ましい。

[0081] OD（Optical Density、光学濃度）値は、日本分光（株）製、紫外可視分光光度計V-670（光源：D65）を用いて光の透過率（T）の値から算出したY値を用い、下記式に基づいて求めた。

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

[0082] 本発明の組成物を硬化した硬化膜を遮光部材として用いる場合、無機顔料、特にチタンブラックおよびカーボンブラックが好ましく、硬度の高い硬化膜が得られるという点から、チタンブラックがより好ましい。

[0083] 無機顔料は、組成物中の固形分 100 重量部に対して、80～140 重量部であることが好ましく、90～130 重量部であることがさらに好ましい。無機顔料としてチタンブラックを用いる場合、上記の範囲にすることで、遮光部材としての用途に適した遮光性を備えた硬化膜を容易に形成することができる。本発明の組成物中の樹脂固形分 100 重量部に対するチタンブラックの配合量を 130 重量部以下とすることにより、ガラス基板に対する密着性が良好な硬化膜とすることができる。

[0084] 1. 5. 溶媒 (E)

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

溶媒 (E) は 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

[0085] 溶媒 (E) としては、例えば、乳酸エチル、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、

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

[0086] これらの中でも、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）およびエポキシ硬化剤（C）に対する溶解性の点で、本発明の組成物は、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコ

ールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドおよび出光興産（株）製エクアミド（商品名）からなる群より選択される少なくとも1種を、溶媒（E）として含むことが好ましい。

[0087] 溶媒の含有量は、組成物のジェットティング性が良好になるという点から、組成物100重量%に対して、45～90重量%であることが好ましく、55～80重量%であることがさらに好ましい。

[0088] 1. 6. 添加剤

本発明の組成物は、目的とする特性に応じて、ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）および着色剤（D）以外の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、分子内にオキシラン環またはオキセタン環を2個以上含むエポキシ化合物、ポリイミド樹脂、重合性モノマー、帯電防止剤、カップリング剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、界面活性剤、エポキシ硬化促進剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマーが挙げられる。添加剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0089] 1. 6. 1. エポキシ化合物

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

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

[0090] エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、オキシラン環を有するモノマーの重合体、オキシラン環を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。

[0091] オキシラン環を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチ

ルグリシジル（メタ）アクリレート、次の構造で示される化合物が挙げられる。

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

[0092] オキシラン環を有するモノマーと共重合を行う他のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、（3-エチル-3-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドが挙げられる。

[0093] オキシラン環を有するモノマーの重合体およびオキシラン環を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体の好ましい具体例としては、ポリグリシジルメタクリレート、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、ベンジルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、*n*-ブチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体、スチレンとグリシジルメタクリレートとの共重合体が挙げられる。本発明の組成物がこれらのエポキシ化合物を含有すると、当該組成物から形成される硬化膜の耐熱性がさらに良好となるため好ましい。

[0094] エポキシ化合物の具体例としては、「807」、「815」、「825」、「827」、「828」、「828EL」、「871」、「872」、「190P」、「191P」、「1001」、「1004」、「1004AF

」、「1007」、「1256」、「157S70」、「1032H60」
(以上商品名、三菱化学(株)製)、「アラルダイトCY177」、「アラルダイトCY184」(以上商品名、BASF社製)、「セロキサイド2021P」、「セロキサイド3000」、「セロキサイド8000」、「EHPPE-3150」(以上商品名、(株)ダイセル製)、「TECHMORE VG3101L」(商品名、(株)プリンテック製)、「HP7200」、「HP7200H」、「HP7200HH」(以上商品名、DIC(株)製)、「NC-3000」、「NC-3000H」、「EPPN-501H」、「EOCN-102S」、「EOCN-103S」、「EOCN-104S」、「EPPN-501H」、「EPPN-501HY」、「EPPN-502H」、「EPPN-201-L」(以上商品名、日本化薬(株)製)、「TEP-G」(商品名、旭有機材工業(株)製)、「MA-DGIC」、「Me-DGIC」、「TG-G」(以上商品名、四国化成工業(株)製)、「TEPIC-VL」(商品名、日産化学工業(株)製)、「FLEP-10」、「FLEP-50」、「FLEP-60」、「FLEP-80」
(以上商品名、東レチオコール(株)製)、N, N, N', N'-テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが挙げられる。これらの中でも、商品名「アラルダイトCY184」、商品名「セロキサイド2021P」、商品名「TECHMORE VG3101L」、商品名「828」を含む組成物は、平坦性が特に良好な硬化膜を得ることができるため好ましい。

[0095] 本発明の組成物中の添加剤として用いられるエポキシ化合物の濃度は特に限定されないが、耐熱性、およびガラスやITOに対する密着性にバランスよく優れる硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分(該組成物から溶剤を除いた残分)中に0~50重量%含まれていることが好ましく、0~40重量%含まれていることがより好ましい。

[0096] 1. 6. 2. ポリイミド樹脂

ポリイミド樹脂としては、イミド基を有していれば特に限定されない。

ポリイミド樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0097] ポリイミド樹脂は、例えば、酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるアミド酸を、イミド化することで得られる。酸二無水物としては、例えば、ポリエステルアミド酸（A）の合成に用いることのできるテトラカルボン酸二無水物（a 1）が挙げられる。ジアミンとしては、例えば、ポリエステルアミド酸（A）の合成に用いることのできるジアミン（a 2）が挙げられる。

[0098] 本発明の組成物がポリイミド樹脂を含む場合、本発明の組成物中のポリイミド樹脂の濃度は特に限定されないが、耐熱性および耐薬品性がさらに良好である硬化膜が得られる等の点から、0.1～20重量%が好ましく、0.1～10重量%がさらに好ましい。

[0099] 1. 6. 3. 重合性モノマー

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

重合性モノマーは1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0100] 本発明の組成物が重合性モノマーを含む場合、本発明の組成物中の重合性モノマーの濃度は特に限定されないが、耐薬品性、表面硬度がさらに良好である硬化膜が得られる等の点から、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）中に10～80重量%含まれていることが好ましく、20～70重量%含まれていることがさらに好ましい。

[0101] 単官能重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、

ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカニル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、5-テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルペンチル（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3-メチルー3-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、3-エチルー3-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、3-メチルー3-（メタ）アクリロキシエチルオキシセタン、3-エチルー3-（メタ）アクリロキシエチルオキシセタン、p-ビニルフェニルー3-エチルオキシセター3-イルメチルエーテル、2-フェニルー3-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、2-トリフロロメチルー3-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、4-トリフロロメチルー2-（メタ）アクリロキシメチルオキシセタン、（3-エチルー3-オキシセタニル）メチル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルトルエン、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、（メタ）アクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、こはく酸モノ [2-（メタ）アクリロイロキシエチル]、マレイン酸モノ [2-（メタ）アクリロイロキシエチル]、シクロヘキセン-3, 4-ジカルボン酸モノ [2-（メタ）アクリロイロキシエチル] が挙げられる。

[0102] 二官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールFエチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポ

リプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4－シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、2－n－ブチル－2－エチル－1，3－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0103] 三官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ジグリセリントトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0104] 1. 6. 4. 帯電防止剤

帯電防止剤は、本発明の組成物の帯電を防止するために使用することがで

き、本発明の組成物が帯電防止剤を含む場合、本発明の組成物中、0.01～1重量%の量で用いられることが好ましい。

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

帯電防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0105] 1. 6. 5. カップリング剤

カップリング剤としては、特に限定されるものではなく、ガラスやITOとの密着性を向上させる等の目的でシランカップリング剤などの公知のカップリング剤を用いることができる。本発明の組成物がカップリング剤を含む場合、カップリング剤は、本発明の組成物の固形分（該組成物から溶剤を除いた残分）100重量%に対し、10重量%以下になるように添加して用いられることが好ましい。

カップリング剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0106] シランカップリング剤としては、例えば、トリアルコキシシラン化合物、ジアルコキシシラン化合物が挙げられる。好ましくは、例えば、 γ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ビニルプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- γ -イミノ-

ロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -アミノプロピルトジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0107] これらの中でも、 γ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

[0108] 1. 6. 6. 酸化防止剤

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

酸化防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0109] 酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物などが挙げられる。具体的には、IRGAFOS XP40、IRGAFOS XP60、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 1520L（以上商品名、BASF社製）等が挙げられる。

[0110] 1. 6. 7. 界面活性剤

本発明の組成物が界面活性剤を含有することで、下地基板への濡れ性、レベリング性や塗布性が向上した組成物を得ることができる。本発明の組成物

が界面活性剤を含む場合、界面活性剤は、本発明の組成物 100 重量%に対し、0.01～1 重量%となる量で用いられることが好ましい。

界面活性剤は 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

[0111] 界面活性剤としては、本発明の組成物の塗布性を向上できる等の点から、例えば、商品名「BYK-300」、「BYK-306」、「BYK-335」、「BYK-310」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-370」（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）、「KP-112」、「KP-326」、「KP-341」（以上、信越化学工業（株）製）等のシリコン系界面活性剤；商品名「BYK-354」、「BYK-358」、「BYK-361」（ビックケミー・ジャパン（株）製）等のアクリル系界面活性剤；商品名「DFX-18」、「フタージェント 250」、「フタージェント 251」（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0112] 1. 6. 8. エポキシ硬化促進剤

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

エポキシ硬化促進剤はそれぞれ、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

[0113] エポキシ硬化促進剤の含有量は、エポキシ硬化剤（C）100 重量%に対し、好ましくは 10～200 重量%、より好ましくは 20～180 重量%、さらに好ましくは 30～150 重量%である。

[0114] 2. 熱硬化性樹脂組成物の調製方法

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

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

[0115] 3. 硬化膜の形成方法

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

以下、本発明の組成物について、塗布方法および硬化方法について説明する。

[0116] 3. 1. 熱硬化性樹脂組成物の塗布方法

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

[0117] 例えば、本発明の組成物を用いて遮光部材を形成する場合、インクの使用量は従来の塗布方法に比べて圧倒的に少なく、また、フォトマスク等を使用する必要もないという点から、インクジェット法が好ましい。インクジェット法によれば、多種多様の硬化膜を大量に生産可能であり、また、これらの硬化膜の製造に要する工程数が少ない。

[0118] 本発明の組成物からインクジェット法を用いて遮光部材を形成する場合、インクジェット法によって基板上に塗布して塗膜を形成する工程（塗膜形成

工程)、および前記塗膜を加熱処理して硬化膜を形成する工程(加熱工程)を有する方法を用いることができる。この方法では、本発明の組成物を基板上に塗布する前に、基板を表面処理する工程(表面処理工程)を設け、前記表面処理された基板上に本発明の組成物を塗布して塗膜を形成することが好ましい。

[0119] 塗膜がパターン状に形成されている場合には、硬化膜もパターン状に形成される。本明細書では、特に言及のない限り、「硬化膜」はパターン状の硬化膜を含む。

[0120] このように製造された硬化膜は、所望の用途や用いる基板に応じ、基板から剥離して用いてもよく、基板から剥離せずにそのまま用いてもよい。

[0121] 前記表面処理工程を含むことで、基板との密着性に優れる硬化膜を得ることができる。前記表面処理としては、例えば、シランカップリング剤処理、UVオゾンアッシング処理、プラズマ処理、アルカリエッチング処理、酸エッチング処理、プライマー処理が挙げられる。

[0122] また、例えば、本発明の組成物から、電極が接触しないように設けられる絶縁膜を形成する場合、パターン形成が容易であるという点で、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法およびインクジェット印刷法などの印刷法が好ましい。

[0123] また、例えば、本発明の組成物から、前記オーバーコートを形成する場合、全面印刷が容易であるという点で、スピンコート法、スリットコート法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法などの塗布法が好ましい。

[0124] 前記基板としては、特に限定されるものではなく公知の基板を用いることができるが、例えば、FR-1、FR-3、FR-4またはCEM-3等の各種規格に適合する、ガラスエポキシ基板、ガラスコンポジット基板、紙フェノール基板、紙エポキシ基板、グリーンエポキシ基板、BT(ビスマレイミドトリアジン)レジン基板;銅、黄銅、リン青銅、ベリリウム銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、スズ、クロムまたはステンレス等の金属からな

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

本発明の組成物は、好ましくはガラス基板、ITO基板や樹脂製フィルム基板上に塗布される。

[0125] 3. 2. 熱硬化性樹脂組成物の硬化方法

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

[0126] 乾燥処理の条件は、用いる組成物に含まれる各成分の種類および配合割合によって異なるが、通常、加熱温度は70～120℃であり、加熱時間は、オーブンなら5～15分間、ホットプレートなら1～10分間である。このような乾燥処理により、基板上に形状を保持できる程度の塗膜を形成することができる。

[0127] 前記塗膜を形成した後、通常80～300℃、好ましくは100～250で硬化処理をする。このとき、オーブンをを用いた場合では、通常10～120分間、ホットプレートを用いた場合では、通常5～30分間加熱処理することで硬化膜を得ることができる。

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

[0128] 4. 硬化膜付き基板

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

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

[0129] 5. 電子部品

本発明の電子部品は、上述の硬化膜または硬化膜付き基板を有する電子部品である。このような電子部品としては、カラーフィルター、LED発光素

子および受光素子などの各種光学材料、タッチパネルなどが挙げられる。

実施例

[0130] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例で用いる、テトラカルボン酸二無水物（a 1）、ジアミン（a 2）、多価ヒドロキシ化合物（a 3）、1価アルコール（a 4）、反応溶媒（a 5）、多価酸無水物（a 6）フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、非フルオレンエポキシ樹脂、エポキシ硬化剤（C）、着色剤（D）としての黒色顔料、溶媒（E）および界面活性剤の名称ならびにその略号を示す。以下の記述にはこの略号を使用する。

[0131] <テトラカルボン酸二無水物（a 1）>

ODPA：3，3'，4，4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

<ジアミン（a 2）>

DDS：3，3'-ジアミノジフェニルスルホン

<多価ヒドロキシ化合物（a 3）>

BDOH：1，4-ブタンジオール

<1価アルコール（a 4）>

BzOH：ベンジルアルコール

<反応溶媒（a 5）>

PEGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

EDM：ジエチレングリコールメチルエチルエーテル

<酸無水物（a 6）>

SM：SMA1000（商品名、（株）川原油化製）

[0132] <フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）>

EG-200：OGSOL EG-200（商品名、大阪ガスケミカル（株）製）

[0133] <エポキシ硬化剤（C）>

TMA：無水トリメリット酸

[0134] ＜着色剤（D）（黒色顔料）＞

マルコ2004：マルコ2004ブラック（商品名、（株）トクシキ製、固形分が着色剤（D）の38.4重量%、うち顔料固形分が着色剤（D）の30.7重量%DPMA分散液）

470M：MHIブラック#B470M（商品名、（株）御国色素製、固形分が着色剤（D）の27重量%、うち顔料固形分が着色剤（D）の20重量%EDM分散液）

[0135] ＜溶媒（E）＞

DPMA：ジプロピレングリコールメチルエーテルアセタート

[0136] ＜非フルオレンエポキシ化合物（フルオレン骨格を有さないエポキシ化合物）＞

VG：TECHMORE VG3101L（商品名、（株）プリンテック製）

JER：JER157S70（商品名、三菱化学（株）製）

S510：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（JNC（株）製）

[0137] ＜界面活性剤＞

BYK342：BYK-342（商品名、ビッケミー・ジャパン（株）製）

BYK361N：BYK-361N（商品名、ビッケミー・ジャパン（株）製）

[0138] まず、ポリエステルアミド酸溶液を以下に示すように合成した（合成例）。表1に合成例の成分および物性等についてまとめた。

[0139] [合成例1]

温度計、攪拌羽根、原料投入仕込み口、および窒素ガス導入口を備えた1000mlセパラブルフラスコに、反応溶媒としてPEGMEA89.6g、ODPA8.48g、SMを25.8g、BzOH9.85g、BDOH

1. 64 g および EDM 17. 12 g を仕込み、乾燥窒素気流下 125℃で 2 時間攪拌した。その後、反応液を 25℃まで冷却し、DDS 2. 26 g および EDM 5. 28 g を投入し、20～30℃で 2 時間攪拌した後、115℃で 1 時間攪拌した。その後、30℃以下に冷却することにより淡黄色透明なポリエステルアミド酸の 30 重量%溶液を得た。なお、ここでいう固形分濃度とは、得られた混合液中の反応溶媒を除く成分の濃度のことである。以下の合成例における同様の記載も同様の意味である。

[0140] この溶液の回転粘度は 38 mPa・s であった。ここで回転粘度とは E 型粘度計（商品名；VISCONIC END、（株）東京計器製）を使用して 25℃で測定した粘度である（以下同じ）。

[0141] また、得られたポリエステルアミド酸の重量平均分子量は、4, 200 あった。なお、ポリエステルアミド酸の重量平均分子量は以下のようにして測定した。

得られたポリエステルアミド酸を、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）でポリアミド酸の濃度が約 1 重量%になるように希釈し、GPC 装置：日本分光（株）製、Chrom Nav（示差屈折率計 RI-2031 Plus）を用いて、前記希釈液を展開剤として GPC 法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。カラムは、昭和電工（株）製カラム GF-1G7B、GF-510HQ および GF-310HQ の 3 本をこの順序に接続して使用し、カラム温度 40℃、流速 0. 5 ml/min の条件で測定した。

[0142]

[表1]

		合成例
テトラカルボン酸二無水物(a1)	ODPA(g)	8.48
ジアミン(a2)	DDS(g)	2.26
多価ヒキシ化合物(a3)	BDOH(g)	1.64
1 価アルコール(a4)	BzOH(g)	9.85
反応溶媒(a5)	PEGMEA(g)	89.6
	EDM(g)	22.4
多価酸無水物(a6)	SM(g)	25.8
粘度(25℃)[mPa・s]		38
固形分濃度[重量%]		30
重量平均分子量		4200

[0143] [実施例 1]

攪拌羽根を備えた 500 ml の三口フラスコを窒素置換し、そのフラスコに、合成例 1 で得られたポリエステルアミド酸溶液を 11.55 g、EG-200 を 13.40 g、S510 を 0.58 g、TMA を 0.69 g、マルコ 2004 ブラックを 79.00 g、および脱水精製した DPMA を 71.30 g 仕込み、室温で 1 時間攪拌し、各成分を均一に溶解させた。次いで、BYK 342 を 0.18 g および BYK 361 N を 0.18 g 投入し、室温で 1 時間攪拌し、メンブランフィルター（0.5 μm）で濾過して濾液（熱硬化性樹脂組成物）を得た。

この組成物の回転粘度は 8.6 mPa・s であった。

[0144] [実施例 2、3 および比較例]

実施例 2、3 および比較例は、表 1 に示すとおりに各成分の種類および仕込み量を変更したこと以外は実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリエステルアミド酸(A)	合成例1	11.55	11.55	11.55	11.55
フルオレン骨格を有する エポキシ化合物(B)	EG-200	13.40	6.95	6.95	-
エポキシ硬化剤(C)	TMA	0.69	0.69	0.69	0.69
着色剤(D)	マルコ 2004	79	71	-	60
(黒色顔料)	470M	-	-	126	-
溶媒(E)	DPMA	71.3	63.5	33	52.5
非フルオレンエポキシ 化合物	JER	-	4.63	4.63	-
	S510	0.58	0.58	0.58	0.58
	VG	-	-	-	9.07
界面活性剤	BYK-342	0.18	0.16	0.18	0.13
	BYK-361N	0.18	0.16	0.18	0.13
樹脂固形分に対する 顔料固形分の比率	%	100	100	100	100
粘度	mPa・s	8.6	8.5	7.6	8.7

[0145] 表2に示した「樹脂固形分に対する顔料固形分の比率」は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂固形分100重量%に対する顔料固形分の比率（重量%）である。ここで、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂固形分の重量とは、着色剤（D）以外の樹脂固形分と、着色剤（D）中の固形分中の顔料固形分以外の固形分とを合わせた重さであり、熱硬化性樹脂組成物中の顔料固形分の重量とは、着色剤（D）中の固形分中の顔料固形分の重さである。

[0146] 前記で得られた熱硬化性樹脂組成物を以下のガラス上に、得られる硬化膜の厚みが表2に示す厚みになるようにスピコートした後、ホットプレート上で80℃3分乾燥して塗膜を形成させた。

ガラス：4cm角のガラス基板（商品名：EAGLE XG、コーニング製）

その後、オーブンで230℃30分加熱して塗膜を硬化させた。このようにして得られた硬化膜について、OD値、密着性、硬度の評価を実施した。

[0147] [評価方法]

(i) 遮光性 (OD 値による評価)

得られた硬化膜付きガラス基板について、日本分光 (株) 製、紫外可視分光光度計 V-670 を用いて Y 値を測定した。Y 値から OD 値を、以下に示す式により算出した。

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

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

[0148] (ii) 密着性

オーブンで加熱焼成して得られた硬化膜付きガラス基板 (基板 1) について、硬化膜のテープ剥離によるゴバン目試験 (JIS-K-5400) を行い、残存数を数えることで、ガラス基板と硬化膜との密着性を評価した。評価した結果を残存数/100 で示した。同様に、基板 1 をさらに 280°C で 30 分追加焼成処理した硬化膜付きガラス基板 (基板 2)、および、基板 1 を水酸化ナトリウム 5 重量%水溶液 (40°C) に 5 分間浸漬し、超純水で洗浄・乾燥後における硬化膜付きガラス基板 (基板 3) に対しても、評価した。

[0149] (iii) 硬度

得られた硬化膜付きガラス基板について、JIS-K-5400 に順じ、鉛筆硬度計で硬化膜表面の硬度を測定し、評価した。

[0150] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
OD 値	-/ μm	2.2	2.2	2.6	2.1
密着性	230°C30 分焼成後 (基板1)	100/100	100/100	100/100	100/100
	280°C30 分追加 焼成後(基板2)	100/100	100/100	100/100	0/100
	5%NaOH(基板3)	78/100	100/100	100/100	72/100
表面硬度	鉛筆硬度	3H	3H	B	3H
膜厚	μm	1.0	0.9	1.1	1.0

- [0151] 表3に示した結果から明らかなように、実施例1～3で得られた熱硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は、耐熱性（280℃30分追加焼成後の密着性）に優れるものであった。特に、実施例2の硬化膜は、耐薬品性（5% NaOH浸漬後の密着性）、硬度にも優れるものであった。
- [0152] 実施例1と比較例1との比較により、エポキシとしてフルオレン骨格を有するエポキシ化合物（EG-200）を含む組成物を用いることにより、高温処理した後および水酸化ナトリウム溶液で処理した後において、高い密着性を維持する硬化膜が得られたことが分かる。
- [0153] 実施例1と実施例2および実施例3との比較により、非フルオレン系のJERをさらに含んだ組成物を用いることにより、高温処理した後および水酸化ナトリウム溶液で処理した後において、高い密着性を維持する硬化膜が得られたことが分かる。
- [0154] 実施例2と実施例3との比較により、着色剤（D）としてチタンブラックを用いることにより、硬度が高い硬化膜が得られることが分かる。
- [0155] 以上のように、ポリエステルアミド酸、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、エポキシ硬化剤および黒色顔料を含む組成物から得られた硬化膜のみ、所望の全ての特性を満足させることができた。

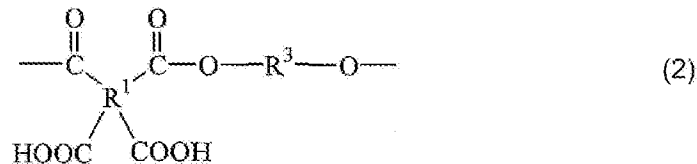
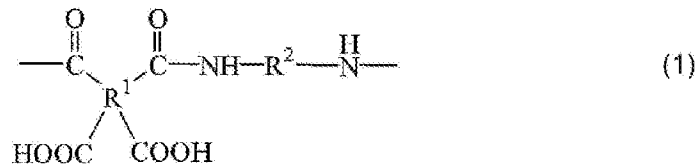
産業上の利用可能性

- [0156] 本発明の組成物は、硬化膜が遮光部材として要求される遮光性を満たしつつも、インクジェット装置により打ち出すことのできる適正な粘度を有することから、例えば、液晶表示素子におけるブラックマトリクスやスマートフォン画面部周囲の電極部分を外観上遮蔽する遮光部材に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルアミド酸（A）、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）、エポキシ硬化剤（C）、および、着色剤（D）を含む熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）のエポキシ当量が200～550 g／eqである、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）100重量部に対し、エポキシ硬化剤（C）を1～380量部含む、請求項1または2いずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] ポリエステルアミド酸（A）100重量部に対し、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物（B）を10～400重量部含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] エポキシ硬化剤（C）が酸無水物系硬化剤である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] ポリエステルアミド酸（A）の重量平均分子量が2,000～30,000である、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] ポリエステルアミド酸（A）が、式（1）および（2）で示される構成単位を有する化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



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

[請求項8] ポリエステルアミド酸 (A) が、テトラカルボン酸二無水物 (a 1)、ジアミン (a 2) および多価ヒドロキシ化合物 (a 3) を必須成分として反応させることにより得られる化合物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] ポリエステルアミド酸 (A) が、テトラカルボン酸二無水物 (a 1)、ジアミン (a 2)、多価ヒドロキシ化合物 (a 3) および1価アルコール (a 4) を必須成分として反応させることにより得られる化合物である、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] ポリエステルアミド酸 (A) が、Xモルのテトラカルボン酸二無水物 (a 1)、Yモルのジアミン (a 2) およびZモルの多価ヒドロキシ化合物 (a 3) を、式(3)および式(4)の関係が成立するような比率で反応させることにより得られる化合物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

$$0.2 \leq Z/Y \leq 8.0 \quad \dots (3)$$

$$0.2 \leq (Y+Z)/X \leq 1.5 \quad \dots (4)$$

- [請求項11] テトラカルボン酸二無水物（a 1）が、3，3'，4，4'－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2，2－（ビス（3，4－ジカルボキシフェニル））ヘキサフルオロプロパン二無水物およびエチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）からなる群より選択される1種以上の化合物である、請求項8～10のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項12] ジアミン（a 2）が、3，3'－ジアミノジフェニルスルホンおよびビス〔4－（3－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホンからなる群より選択される1種以上の化合物である、請求項8～11のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項13] 多価ヒドロキシ化合物（a 3）が、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、1，7－ヘプタンジオールおよび1，8－オクタンジオールからなる群より選択される1種以上の化合物である、請求項8～12のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項14] 1価アルコール（a 4）が、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよび3－エチル－3－ヒドロキシメチルオキセタンからなる群より選ばれる1種以上の化合物である、請求項9～13のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項15] テトラカルボン酸二無水物（a 1）が3，3'，4，4'－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン（a 2）が3，3'－ジアミノジフェニルスルホンであり、多価ヒドロキシ化合物（a 3）が1，4－ブタンジオールであり、エポキシ硬化剤（C）が無水トリメリット酸である、請求項8～14のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項16] さらに溶媒（E）を含む、請求項1～15のいずれか1項に記載の

熱硬化性樹脂組成物。

[請求項17] 着色剤が、チタン化合物粒子である請求項1～16のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜。

[請求項19] 請求項18に記載の硬化膜を有する硬化膜付き基板。

[請求項20] 請求項18に記載の硬化膜または請求項19に記載の硬化膜付き基板を有する電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/24(2006.01) i, C08L63/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/24, C08L63/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-237225 A (Toray Industries, Inc.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraph [0018]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-210688 A (Fujifilm Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-237441 A (Fujifilm Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March 2016 (02.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-122478 A (Chisso Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraphs [0015] to [0065], [0072] to [0078]; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/24(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/24, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-237225 A (東レ株式会社) 2009.10.15, 特許請求の範囲、[0018]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2009-210688 A (富士フイルム株式会社) 2009.09.17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-237441 A (富士フイルム株式会社) 2009. 10. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 2009-122478 A (チッソ株式会社) 2009. 06. 04, 特許請求の範囲、[0015]-[0065][0072]-[0078]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 7