

(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
2017 年 2 月 9 日(09.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/022299 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/18 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065146
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 23 日(23.05.2016)
- (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 2015-152894 2015 年 7 月 31 日(31.07.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柳 正義(YANAGI Masayoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 川口 恭章(KAWAGUCHI Yasuaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 木下 健宏(KINOSHITA Takehiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 淳(SAKAMOTO Atsushi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 倉本 拓樹(KURAMOTO Hiroki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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: CURABLE (METH)ACRYLATE POLYMER, CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性 (メタ) アクリレートポリマー、硬化性組成物、カラーフィルター、及び画像表示装置

(57) Abstract: Provided are: a curable (meth)acrylate polymer containing a repeating unit having a structure in which at least two carboxy groups are directly bonded to an alicyclic skeleton; a curable composition including the same; and a color filter.

(57) 要約: 脂環式骨格に少なくとも 2 つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する繰り返し単位を含む、硬化性 (メタ) アクリレートポリマー、これを含む硬化性組成物、及びカラーフィルターである。



WO 2017/022299 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性（メタ）アクリレートポリマー、硬化性組成物、カラーフィルター、及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性（メタ）アクリレートポリマー、前記ポリマーを含む硬化性組成物、及び前記ポリマーのカラーフィルターなどへの使用に関する。

本願は、2015年7月31日に、日本に出願された特願2015-152894号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、省資源や省エネルギーの観点から、各種コーティング、印刷、塗料、及び接着剤などの分野において、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化可能な感光性重合体組成物が、広く使用されている。また、プリント配線基板などの電子材料の分野においても、活性エネルギー線により硬化可能な感光性重合体組成物が、ソルダーレジストやカラーフィルター用レジストなどに、広く使用されている。

[0003] カラーフィルターは、一般に、ガラス基板などの透明基板と、透明基板上に形成された赤（R）、緑（G）、及び青（B）の画素と、画素の境界に形成されるブラックマトリックスと、画素及びブラックマトリックス上に形成される保護膜と、から構成される。このような構成を有するカラーフィルターは、通常、透明基板上にブラックマトリックス、画素、及び保護膜を、順次形成することによって製造される。

画素及びブラックマトリックス（以下、画素及びブラックマトリックスのことを「着色パターン」という。）の形成方法としては、様々な製造方法が提案されている。そのなかでも、後述する顔料／染料分散法は、耐光性や耐熱性などの耐久性に優れ、かつ、ピンホールなどの欠陥が少ない着色パターンを与える。この顔料／染料分散法は、感光性重合体組成物をレジストとし

て用い、塗布、露光、現像及びベーキングの工程を繰り返す、フォトリソグラフィ工法によりカラーフィルターを作製する方法である。このため、前記顔料／染料分散法は、現在の主流となっている。

[0004] 一般に、フォトリソグラフィ工法に用いられる感光性重合体組成物は、アルカリ可溶性樹脂、反応性希釈剤、光重合開始剤、及び溶剤を含有する。アルカリ可溶性樹脂としては、従来から種々のタイプの重合体が開発されている。

例えば、特許文献1は、変性重合体を用いたカラーフィルター用感光性材料を開示している。この変性重合体では、トリシクロデカニルメタクリレートやノルボルネンのような脂環式モノマーと、エトキシ化 α -フェニルフェノール（メタ）アクリレート（すなわち、2-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート）に代表されるアルキレンオキシド由来の構造とアリール残基を有する（メタ）アクリレートと、の共重合体内に、酸基及び重合性不飽和結合が導入されている。

特許文献2では、酸基及び重合性不飽和結合を導入する方法として、以下の方法が例示され、以下の（1）と（2）のいずれの方法であっても、同等の性能が得られることが記載されている（特許文献2の実施例3とその他の実施例を参照）。

（1）予め不飽和一塩基酸を用いて共重合しておき、共重合体の分子内の酸基の一部とエポキシ基を有する不飽和モノマーを反応させる方法。

（2）予めエポキシ基を有する不飽和モノマーを用いて共重合しておき、共重合体の分子内のエポキシ基を不飽和一塩基酸で開裂し、生成したヒドロキシ基に多塩基酸無水物を反応させる方法。

これらの文献で得られた材料は、感度、現像性、硬化物としての耐熱分解性、及び耐熱黄変性の点で、ある程度の優れた特性を示す。しかしながら、硬化膜としての基板との密着性や柔軟性が、必ずしも十分とは言えなかった。また、着色材として染料を使用する場合に、しばしば染料本来の鮮明さが不足する、という現象を惹起することがあった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2012/141000号

特許文献2：特開2015-021997号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のような背景技術の下に、更に優れた改良を求めて検討し、開発された発明である。

本発明の課題は、感光性重合体組成物用の材料として使用したときに、感度、現像性、硬化物の耐熱黄変性、耐溶剤性、基板との密着性、及び着色剤の分散性に優れた、硬化性（メタ）アクリレートポリマー及びその製造方法を提供することである。

また、本発明の他の課題は、感度、現像性、硬化物の耐熱黄変性、耐溶剤性、基板との密着性、及び染料の分散性に優れた、塗膜を形成可能な硬化性組成物を提供することである。

本発明のさらにその他の課題は、耐溶剤性、基板との密着性、及び着色剤の分散性に優れた硬化パターンを形成可能な、カラーフィルター用の材料として好適な、感光性重合体組成物を提供すること、色調が安定したカラーフィルターを提供すること、並びに前記カラーフィルターを具備する画像表示素子などの装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合した構造を有する繰り返し単位を含む硬化性（メタ）アクリレートポリマーが、感度、現像性、硬化物としての耐熱黄変性、耐溶剤性、基板との密着性、及び着色剤の分散性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明の第一の態様は、以下の硬化性（メタ）アクリレートポリ

マーである。

[1] 脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する、繰り返し単位を含む、

ことを特徴とする、硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

上記硬化性（メタ）アクリレートポリマーは、以下の特徴を好ましく有する。

[2] 前記脂環式骨格が、炭素原子数5～8のシクロアルカン骨格、及び炭素原子数7～11の橋かけ環骨格から選択される少なくとも一つである、[1]に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

[3] 前記脂環式骨格が、シクロヘキサン骨格、シクロヘプタン骨格、及びビスシクロ[3, 2, 0]ヘプタン骨格から選択される少なくとも一つである、[1]または[2]に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

[4] 前記脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する繰り返し単位が、

（メタ）アクリレートポリマー中の側鎖にヒドロキシ基を有する繰り返し単位と、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基とを有する化合物とのモノエステルである、[1]～[3]のいずれかに記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

[5] 前記（メタ）アクリレートポリマー中のヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、

側鎖にカルボキシ基を有する繰り返し単位にエポキシ基を有する化合物が付加された繰り返し単位である、[4]に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

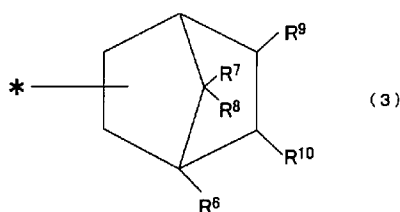
[6] 前記（メタ）アクリレートポリマーの側鎖にヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、

側鎖にエポキシ基を有する繰り返し単位にカルボキシ基を有する化合物が付加された繰り返し単位である、[4]に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

[7] 前記脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素-炭素二重結合に由来する繰り返し単位を更に含む、[1]～[6]のいずれかに記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

[8] 前記脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素-炭素二重結合に由来する繰り返し単位が、下記式（3）で表される構造を有する（メタ）アクリレートモノマー

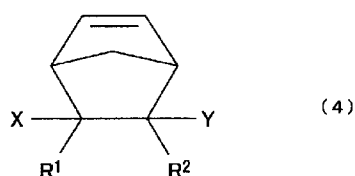
[化1]



（式（3）中、R⁶～R⁸はそれぞれ水素原子またはメチル基を表す。R⁹、R¹⁰は水素原子もしくはメチル基、又は互いに連結する飽和もしくは不飽和の環を表す。式中、*は（メタ）アクリロイルオキシ基に連結される結合手を表す。）

下記式（4）で示されるノルボルネンモノマー

[化2]



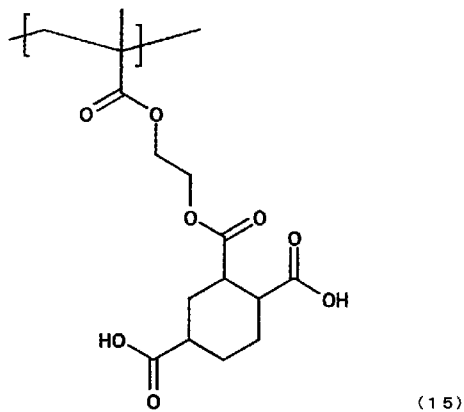
（式（4）中のX及びYは、それぞれ独立して、水素原子、あるいは直鎖又は分岐していてもよい炭素原子数1～4の炭化水素基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、カルボキシ基または置換基を有していてもよい炭

素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 R^1 及び R^2 を結ぶ環状構造をとっていてもよい。）、

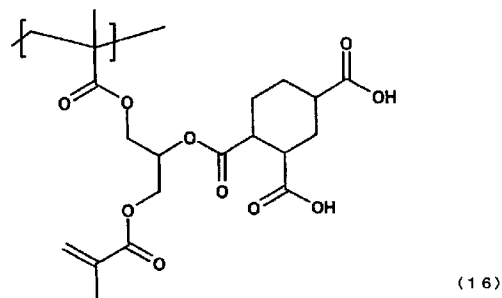
(メタ) アクリル酸モノマーおよびスチレンモノマー、のいずれかに由来する繰り返し単位である[7]に記載の硬化性(メタ) アクリレートポリマー。

[9] 前記脂環式骨格と少なくとも2つのカルボキシ基とを有する繰り返し単位が式(15)～式(19)で表される少なくとも一つである、[1]～[8]のいずれかに記載の硬化性(メタ) アクリレートポリマー。

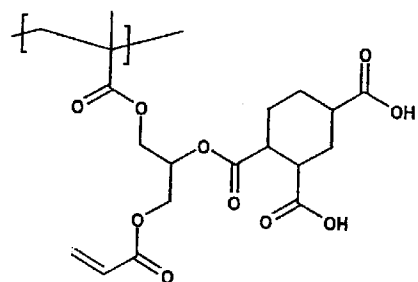
[化3]



[化4]

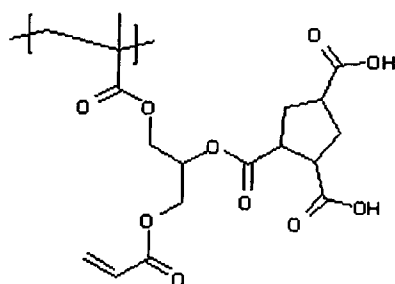


[化5]



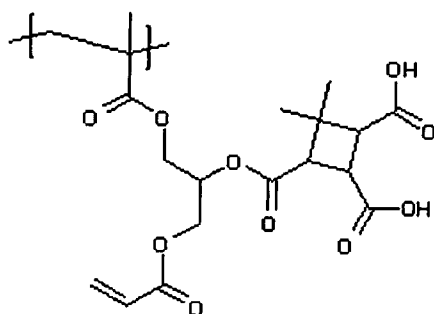
(17)

[化6]



(18)

[化7]



(19)

[10] ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量が1000～50000である、[1]～[9]のいずれかーに記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

本発明の第二の態様は、以下の硬化性組成物である。

[11][1]～[10]のいずれかに記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー並びに溶剤、反応性希釈剤、光重合開始剤及び着色剤の少なくとも一種を含む、硬化性組成物。

[12] 前記着色剤が染料及び顔料の少なくとも一種である、[11]に記載の硬化性組成物。

本発明の第三の態様は、以下のカラーフィルターである。

[13] [11]または [12]に記載の硬化性組成物を用いて形成された、カラーフィルター。

本発明の第四の態様は、以下の画像表示素子である。

[14] [13]に記載のカラーフィルターを具備する、画像表示装置。

[15] (i) 側鎖にヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートポリマーを用意する工程、及び

(ii) 前記側鎖にヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートポリマーのヒドロキシ基に、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基とを有する化合物を反応させる工程と、を含むことを特徴とする、脂環式骨格とこの骨格に直接結合する少なくとも2つカルボキシ基とを側鎖に有する硬化性（メタ）アクリレートポリマーの製造方法。

[16] [15]に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマーの製造方法であって、前記 (i) の工程が、以下の工程を含む、

(i-1) 側鎖にカルボキシ基を有する（メタ）アクリレートポリマー、又は側鎖にエポキシ基を有する（メタ）アクリレートポリマーを用意する工程、及び

(i-2) 前記カルボキシ基にエポキシ化合物を付加して、又は、前記エポキシ基にカルボキシ基を有する化合物を付加して、側鎖にヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートポリマーを形成する工程。

なお、上記[11]の硬化性組成物は、感光性重合体組成物であることが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、感光性材料として使用するとき、耐熱黄変性、感度、現像性、硬化物としての耐溶剤性、基板との密着性、及び着色剤の分散性に優れた、硬化性（メタ）アクリレートポリマーを供することができる。また、本発明の感光性重合体組成物から形成される硬化塗膜は、感度、現像性、耐溶剤性、基板との密着性、及び着色剤の分散性に優れている。これらのことから、本発明のポリマー及び組成物は、各種レジスト分野での利用価値が極めて高い。その中でも、特にカラーフィルター用の感光性材料として使用した場合は、耐溶剤性、基板との密着性、及び染料の分散性に非常に優れた着色パターンを有するカラーフィルターを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明の好ましい例を詳細に説明する。しかしながら本願発明はこれら例だけに限定されない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、種々の変更、省略、組み合わせ、交換、及び／又は追加することが可能である。

上述したように、本発明は、硬化性（メタ）アクリレートポリマー、前記ポリマーを含む硬化性組成物、及び前記ポリマーの用途に関する。さらに詳しくは、本発明は、カラーフィルター用感光性材料として好適な硬化性（メタ）アクリレートポリマー、前記硬化性（メタ）アクリレートポリマーの製造方法、前記硬化性（メタ）アクリレートポリマーを含む硬化性組成物、前記硬化性組成物に光重合開始剤を配合した感光性重合体組成物、前記感光性重合体組成物から形成されるカラーフィルター、及び前記カラーフィルターを具備してなる画像表示素子に関する。

<硬化性（メタ）アクリレートポリマー>

本発明の第一の態様は、硬化性（メタ）アクリレートポリマーである。このポリマーは、脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する繰り返し単位を含むことを特徴とする。

前記脂環式骨格と少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する繰り返し単位は、脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基の全て

が直接結合するものであれば、何れの繰り返し単位であってもよい。脂環式骨格にカルボキシ基が直接結合している構造であることから、原料の入手性、及び硬化物の耐黄変性で特に優れる効果が得られる。脂環式骨格に結合しているカルボキシ基の数に制限はなく、例えば、2、3、4、5、及び6などから数を選択できる。

このような繰り返し単位を有する本発明の硬化性（メタ）アクリレートポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む、原料としての（メタ）アクリレートポリマーのヒドロキシ基に、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物を付加反応させることにより得られるポリマーを挙げる事ができる。本明細書においては「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート（アクリル酸エステル）及びメタクリレート（メタクリル酸エステル）の一方または両方を意味する。

はじめに、上記ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む原料（メタ）アクリレートポリマー（以下、「前駆体」と称することがある）について、以下に説明する。

[0011] <原料としての（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）>

本発明の（メタ）アクリレートポリマー合成に用いられる原料としての（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）は、上記したように、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む。このようなモノマー単位を含む前駆体を得る方法の例として、例えば以下の三つの方法が挙げられる。

[0012] （第一の方法）

第一の方法は、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（a）を、必要に応じてその他の“脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造”を含まないエチレン性炭素－炭素二重結合を有するラジカル重合性モノマー（d）（以下、単に「その他のラジカル重合性モノマー（d）」ということがある）（d）も併用し、常法にしたがって、ラジカル（共）重合する方法である。

ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（a）の具体例と

しては特に限定されない。例えば、ヒドロキシエチル（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、4-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、及び、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも入手性や反応性の見地から、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。

これらのモノマー（a）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0013] 必要に応じて併用できる、その他のラジカル重合性モノマー（d）としては、脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素-炭素二重結合を有するラジカル重合性モノマーであれば、特に制限はなく、必要に応じて使用できる。例えば、前記モノマー（d）として、芳香環を持たないモノマー（d-1）を使用すると、染料の分散性に優れた硬化性ポリマーを得ることができる。また、芳香環を有するモノマー（d-2）を使用すると、顔料の分散性に優れた硬化性ポリマーを得ることができる。これらモノマーは単独で用いても、又は両方を用いても良い。一般には、例え顔料分散法では良好な性能を示す感光性材料であっても、染料分散法に適用すると、必ずしも十分な性能を示さない場合や、あるいは、その逆のパターンが発生する場合も多い。しかしながら、本発明においては、芳香環を持たないモノマー（d-1）及び芳香環を有するモノマー（d-2）を必要に応じて併用することにより、前記のいずれの分散方法においても、良好な性能を示す硬化性ポリマーを得ることができる。その際のモノマー（d-1）及びモノマー（d-2）の使用比率は必要に応じて選択できるが、（d-1）／（d-2）のモル比が1／10～5／1であることが一般的であり、好ましくは1／5～2／1であり、さらに好ましくは1／3～1／1である。

その他ラジカル重合性モノマー（d）については後述する。

[0014] （第二の方法）

第二の方法は、側鎖にエポキシ基を有するモノマー単位を有する（メタ）

アクリレートポリマーを準備し、このポリマーにカルボキシ基を有する化合物、好ましくは（メタ）アクリル酸を付加反応させることにより、前記エポキシ基を開環する方法である。（本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸及びメタクリル酸の一方または両方を意味する。また、「側鎖」とはモノマーのエチレン性炭素－炭素二重結合が重合して形成される炭素－炭素単結合からなる主鎖を構成する炭素原子から枝分かれしている部分を意味する。）前記側鎖にエポキシ基を有するモノマー単位を有する（メタ）アクリレートポリマーは、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（b）を、必要に応じてその他のラジカル重合性モノマー（d）を併用し、常法にしたがってラジカル（共）重合する方法などで、得ることができる。

前記エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（b）は任意で選択できる。その具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、2-グリシジルオキシエチル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシを有する3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、及びそのラクトン付加物（例えば、ダイセル化学工業（株）製サイクロマー（登録商標）A200、M100）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのモノ（メタ）アクリル酸エステル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレートのエポキシ化物、及びジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレートのエポキシ化物などが挙げられる。なかでも、入手性や反応性の見地から、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。これらのモノマー（b）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。（メタ）アクリレートポリマー中の側鎖にエポキシ基を有するモノマー単位はこれらのエポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（b）に由来する。

[0015] 第二の方法において、所望により併用できるその他のラジカル重合性モノマー（d）は、第一の方法で説明した脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素－炭素二重結合を有

するラジカル重合性モノマーと同等のものを使用できる。詳細については後述する。

[0016] 第二の方法において、カルボキシ基を有する化合物の添加量は、原料としての（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）の水酸基当量において目的とする値に応じて、適宜選択することができる。一般的には、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー単位を有するポリマー中に含まれるエポキシ基 1 モル当たり、0.90～1 モルであり、好ましくは 0.95～1 モルである。使用量が上記範囲にあると、その後の反応で副反応を生じることが無く好ましい。

[0017] 上記反応の条件等は、必要に応じて選択でき、常法に従って実施することができる。例えば、反応溶媒中に上記両成分を加え、さらに触媒を添加し、例えば、50～150℃、好ましくは 80～130℃で、3～12 時間反応を行えばよい。なお、この反応では、共重合反応に用いた溶剤が含まれていても特に問題はない。このため、共重合反応が終了した後に溶剤を除去することなく、変性反応を行うことも可能である。

[0018] また、この反応を行うに当たっては、必要に応じて、ゲル化防止のために重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤の種類は特に限定されず、必要に応じて選択される。例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、及びハイドロキノンモノメチルエーテルなどが挙げられる。

前記触媒の種類は特に限定されず、必要に応じて選択される。例えば、トリエチルアミンのような第 3 級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドのような第 4 級アンモニウム塩、及びトリフェニルホスフィンのようなリン化合物、クロムのキレート化合物などが挙げられる。

[0019] （第三の方法）

第三の方法は、側鎖にカルボキシ基を有するモノマー単位を有する（メタ）アクリレートポリマーを準備し、これにエポキシ基を有する化合物を付加反応させることにより、エポキシ基を開環する方法である。側鎖にカルボキシ基を有するモノマー単位を有する（メタ）アクリレートポリマーは任意に

選択でき、例えば、カルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（c）を、必要に応じてその他のラジカル重合性モノマー（d）を併用し、常法にしたがってラジカル（共）重合する方法で得ることができる。

[0020] カルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（c）は任意に選択できる。その具体例としては、（メタ）アクリル酸、 α -ブromo（メタ）アクリル酸、 β -フリル（メタ）アクリル酸、クロトン酸、プロピオール酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、フマル酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなどの不飽和カルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸がもっとも好ましく使用される。これらのモノマー（c）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。（メタ）アクリレートポリマー中の側鎖にカルボキシ基を有するモノマー単位はこれらのカルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（c）に由来する。

エポキシ基を有する化合物は任意に選択できる。その具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、2-グリシジルオキシエチル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシを有する3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、及びそのラクトン付加物（例えば、ダイセル化学工業（株）製サイクロマー（登録商標）A200、M100）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのモノ（メタ）アクリル酸エステル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレートのエポキシ化物、及びジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレートのエポキシ化物などが挙げられる。なかでも、入手性や反応性の見地から、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 第三の方法において、必要に応じて併用できるその他ラジカル重合性モノマー（d）は、第一の方法で説明した脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素-炭素二重結合を有

するラジカル重合性モノマーと同等であり、後述する。

[0022] 得られたカルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー単位を有するポリマーに、エポキシ基を有する化合物を付加反応させることにより、エポキシ基が開環し、その結果、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む、原料としての（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）が得られる。エポキシ基を有する化合物の添加量は、原料としての（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）の水酸基当量において目的とする値に応じて適宜選択することができる。一般的には、カルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー単位を有するポリマー中に含まれるカルボキシ基 1 モル当たり 0.05～0.8 モルであり、好ましくは 0.1～0.7 モルである。エポキシ基を有する化合物使用量が 0.05 モル以上であると、不飽和基当量が大きくなりすぎることもなく、その結果感度や耐溶剤性の性能が低下することもなく好ましい。

[0023] この反応は、第二の方法で記載された反応と同様の条件で実施することができる。例えば、反応溶媒中に両成分を加え、さらに触媒を添加し、例えば、50～150℃、好ましくは 80～130℃で反応を行う事が好ましい。なお、この反応では、共重合反応に用いた溶剤が含まれていても特に問題はない。このため、共重合反応が終了した後に、溶剤を除去することなく変性反応を行うことが可能である。

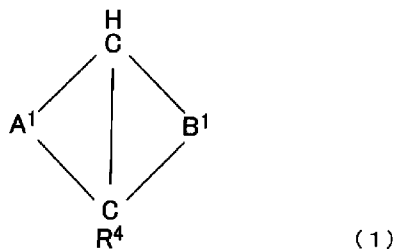
[0024] （その他のラジカル重合性モノマー（d））

前記第一から第三の方法において、必須モノマー成分に加えて、必要に応じて、併用できるその他の脂環式骨格に少なくとも 2 つのカルボキシ基が直接結合された構造を含む繰り返し単位以外のエチレン性炭素－炭素二重結合を有するラジカル重合性モノマー（d）は、文字通り脂環式骨格に少なくとも 2 つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素－炭素二重結合を有するラジカル重合性モノマーであれば特に制限はない。

好ましい具体例としては、炭素原子数 7～20 の橋かけ環式炭化水素基を有する重合性モノマーが挙げられる。橋かけ環式炭化水素とは、アダマンタ

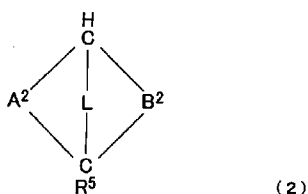
ン、及びノルボルナン等に代表される、下記式（１）又は（２）で表される構造を有するものを意味する。橋かけ環式炭化水素基とは、これら構造における一部の水素原子を除いた残りの部分に相当する基をいう。

[0025] [化8]



[0026] （式（１）中、 A^1 、及び B^1 は、それぞれ、直鎖または分岐アルキレン基（環を含んでよい。）を示し、 R^4 は水素原子またはメチル基を示す。 A^1 、及び B^1 は同一であっても、異なってもよく、 A^1 、及び B^1 の分枝同士がつながって環状となってもよい。）

[0027] [化9]

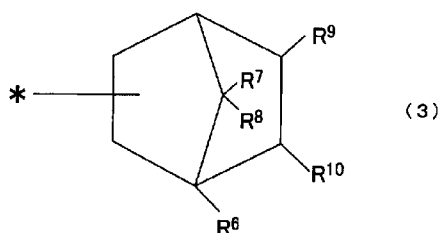


[0028] （式（２）中、 A^2 、 B^2 、及び L は、それぞれ、直鎖または分岐アルキレン基（環を含んでも良い。）を示し、 R^5 は水素原子またはメチル基を示す。 A^2 、 B^2 、及び L は同一であっても、異なってもよく、 A^2 、 B^2 、及び L の分枝どうしがつながって環状となってもよい。）

[0029] 上記構造を有するモノマーの中でも、炭素原子数 7 ～ 20 の橋かけ環式炭化水素基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。これらの中でも、アダ

マンチル（メタ）アクリレート、又は下記式（3）で表される構造を有する（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0030] [化10]

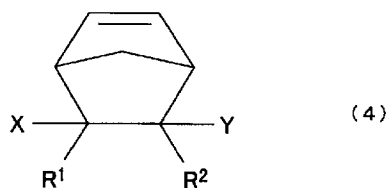


[0031] （式（3）中、R⁶～R⁸はそれぞれ水素原子またはメチル基を表す。R⁹、R¹⁰は水素原子もしくはメチル基、又は互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していても良く、前記環は好ましくは5員環もしくは6員環である。式中、*は（メタ）アクリロイルオキシ基に連結される結合手を表す。）

[0032] 上記重合性モノマーの例としては、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、及びアダマンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、耐熱分解性、及び耐熱変色性などの観点から、ジシクロペンタニルメタクリレートが更に好ましい。これらモノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0033] また、下記式（4）で示されるノルボルネンモノマーも、好ましいモノマー（d）の例として挙げられる。

[0034] [化11]



[0035] 式（4）において、X及びYはそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素原

子数 1 ～ 4 の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素基を表し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、カルボキシ基又は置換基を有していても良い炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。 R^1 及び R^2 は連結された環状構造を形成してもよい。

[0036] X及びYが、炭素原子数 1 ～ 4 の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基が挙げられる。また、 R^1 及び R^2 が置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基の場合、 R^1 及び R^2 の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ステアリル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基などの直鎖又は分岐鎖のアルキル基；フェニル基などのアリール基；シクロヘキシル基、t-ブチルシクロヘキシル基、ジシクロペンタジエニル基、トリシクロデカニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などの脂環式基などが挙げられる。前記置換基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。

[0037] 前記ノルボルネンモノマーの例としては、ノルボルネン（ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン）、5-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-エン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-3-エン、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] ウンデカ-3-エン、トリシクロ [6. 2. 1. 0^{1,8}] ウンデカ-9-エン、トリシクロ [6. 2. 1. 0^{1,8}] ウンデカ-4-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0^{1,6}] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0^{1,6}] ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.

^{1 7, 12}] ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}
 . 1^{7, 10}. 0^{1, 6}] ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.
 0^{9, 13}] ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{9, 12}. 0^{8, 13}]
 ペンタデカ-3-エンなどが挙げられる。これらの中でも、耐熱分解性、
 耐熱変色性などの観点から、ノルボルネン、及びジシクロペンタジエンが好
 ましい。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる
 。

[0038] その他の、併用できるその他のラジカル重合性モノマー (d) の具体例と
 しては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルト
 ルエン、*p*-ビニルトルエン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン
 、*p*-クロロスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-
 メトキシスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-シアノスチレン、*p*-アセ
 チルアミノスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン化合物；

[0039] (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、*n*-プロピル (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、*sec*-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、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロペンチル (メタ)
) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキ
 シル (メタ) アクリレート、エチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、
 1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノ (メタ) アクリレート、ロジン (メ
 タ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、5-メチルノル
 ボルニル (メタ) アクリレート、5-エチルノルボルニル (メタ) アクリレ
 ート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリフ
 ルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロエチル (メタ) アクリレ
 ート、パーフルオロ-*n*-プロピル (メタ) アクリレート、パーフルオロ-
 イソプロピル (メタ) アクリレート、3-(*N*, *N*-ジメチルアミノ) プロ

ピル（メタ）アクリレート、トリフェニルメチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、クミル（メタ）アクリレート、4-フェノキシフェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ナフタレン（メタ）アクリレート、アントラセン（メタ）アクリレート、（メタ）アクロイルオキシエチルイソシアネート（すなわち2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート）と ϵ -カプロラクタムとの反応生成物、（メタ）アクロイルオキシエチルイソシアネートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの反応生成物などの（メタ）アクリル酸エステル化合物；

[0040] （メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジエチルアミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジプロピルアミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジイソプロピルアミド、（メタ）アクリル酸アントラセニルアミドなどの（メタ）アクリル酸アミド；

（メタ）アクリル酸アニリド、（メタ）アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、ビニルトルエンなどのビニル化合物；

シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル化合物；

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミドなどのモノマレイミド化合物；

などが挙げられる。

これら化合物（d）は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの組み合わせの量や比率も必要に応じて選択してよい。

[0041] これらの中でも、分子中に窒素原子を含まないものが、耐黄変性の観点から好ましく用いられる。とくに、上記炭素原子数7～20の橋かけ環式炭化水素基を有する重合性モノマーを、ポリマー中、15～70モル%の割合で使用すると、耐熱分解性、耐熱変色性が改善されて好ましい。

[0042] (モノマーの比率)

ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む、原料としての(メタ)アクリレートポリマー(前駆体)の製造に際して、第一の方法で使用されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー(a)とその他のラジカル重合性モノマー(d)の割合は、必要に応じて選択できる。好ましくは、前記モノマーの総量に対して、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー(a)の割合が10～50モル%、より好ましくは15～40モル%であり、さらに好ましくは20～35モル%である。

また第二の方法、及び第三の方法で使用される(メタ)アクリレートモノマー(b)または(c)と、その他のラジカル重合性モノマー(d)の割合も、必要に応じて選択できる。好ましくは、各々(メタ)アクリレートモノマー(b)又は(c)が30～90モル%、より好ましくは、35～80モル%、さらに好ましくは、40～75モル%である。

その他のラジカル重合性モノマー(d)の割合は任意に選択でき、例えば10～70モル%、好ましくは、20～65モル%、さらに好ましくは、25～60モル%である。

[0043] 第一の方法において、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー(a)が上記10モル%以上であると、ポリマーの側鎖に所望量の脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を導入することが容易であり好ましい。また上記50モル%以下であると、耐溶剤性が十分であり好ましい。

[0044] 第二の方法及び第三の方法において、(メタ)アクリレートモノマー(b)または(c)が30モル%以上であると、ポリマーの側鎖に所望量のヒドロキシ基を導入することが容易になり好ましく、とくに(メタ)アクリレー

トルモノマー（b-1）を使用する場合には、所望量の脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を導入することが容易になり好ましい。一方、90モル%以下の場合は、密着性、染料や顔料との分散性が十分となり好ましい。

[0045] 側鎖にヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む、原料としての（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）の製造に際して、その他のラジカル重合性モノマー（d）は必須ではない。しかしながら、（d）のモノマーを必要に応じて併用することにより、耐熱性、及び、顔料分散性を、適宜向上させることが可能である。とくに、その他のラジカル重合性モノマー（d）として、炭素原子数7～20の橋かけ環式炭化水素基を有する重合性モノマーを組み合わせて使用すると、耐熱性及び耐黄変性が改善される。従って、これらのモノマーを適量使用することが好ましい。

[0046] ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（a）、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（b）、カルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（c）、及び必要に応じて使用されるその他のラジカル重合性モノマー（d）、の為の共重合反応の条件は、任意に選択できる。例えば、これら技術分野において公知のラジカル重合方法に従って、重合溶剤の存在下または不存在下で、反応を行うことができる。例えば、これらのモノマーを必要に応じて選択される溶剤に溶解した後、その溶液に重合開始剤を添加し、50～130℃で1～20時間にわたり重合反応を行う事が出来る。

なお、前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（a）、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（b）、カルボキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマー（c）、及び必要に応じて使用されるその他のラジカル重合性モノマー（d）は、モノマー（a）から（c）の何れかが含まれていれば、必要に応じて、組み合わせて使用しても良い。例えばモノマー（a）とモノマー（b）を組み合わせて製造しても良いし、モノマー（a）とモノマー（c）を組み合わせて製造しても良いし、モノマー（

a) ~ (c) を組み合わせて使用しても良い。その比率は任意に選択できる。

[0047] (溶剤)

この共重合反応に用いることが可能な溶剤としては、特に限定されず必要に応じて選択できる。例えば、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、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ー n −プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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、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、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ー n −プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル化合物；

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、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等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート化合物；

[0048] 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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル化合物；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2−ヘプタノン、3−ヘプタノン等のケトン化合物；

2−ヒドロキシプロピオン酸メチル、2−ヒドロキシプロピオン酸エチル、2−ヒドロキシ−2−メチルプロピオン酸メチル、2−ヒドロキシ−2−メチルプロピオン酸エチル、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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシー-3-メチル酪酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソ酪酸エチル等のエステル化合物；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；

N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド化合物等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0049] これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル溶剤、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート溶剤、すなわちグリコールエーテル溶剤が好ましい。

[0050] 重合用の溶剤の使用量は、特に限定されず必要に応じて選択できる。例を挙げれば、モノマーの仕込み量の合計を100質量部としたとき、一般的には30～1,000質量部、好ましくは50～800質量部である。溶剤の使用量を1,000質量部以下であるとき、連鎖移動作用による共重合体の分子量が低下することを効率的に抑制し、且つ共重合体の粘度を適切な範囲に制御することができる。また、溶剤の配合量が30質量部以上であるとき、重合反応に異常が起きる事を防止でき、重合反応を安定して行うことができる。また、共重合体の着色やゲル化も防止することができる。

[0051] （重合開始剤）

この共重合反応に用いることが可能な重合開始剤としては、特に限定されず、必要に応じて選択できる。例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾ

ビスイソバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。これら重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合開始剤の使用量は任意で選択可能である。好ましい例を挙げれば、モノマーの全仕込み量を100質量部とした場合に、一般には0.5～20質量部であり、好ましくは0.7～15質量部であり、より好ましくは1～10質量部である。

[0052] (脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物)

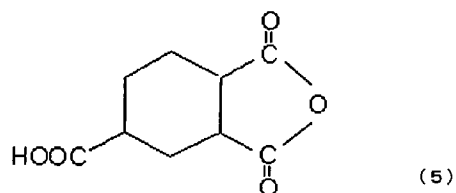
上記のとおり調製したヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む、原料としての(メタ)アクリレートポリマー(前駆体)に、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物が付加することで、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基とを有する化合物とのモノエステルをモノマー単位として有する本発明の硬化性(メタ)アクリレートポリマーを調製することができる。

なお、芳香環の酸無水物骨格を有する化合物を用いる場合に比べて、脂環式酸無水物骨格を有する化合物を用いると、透明性に優れる傾向がある。

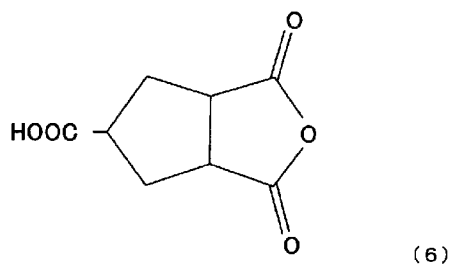
前記脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物は必要に応じて選択できる。例としては、脂環式骨格が炭素原子数5～8のシクロアルカン骨格、または炭素原子数7～11の橋かけ環骨格のいずれかであることが好ましく、この脂環式酸無水物骨格にさらにカルボキシ基が結合しているものがより好ましく、脂環式骨格がシクロヘキサン骨格、シクロヘプタン骨格、ビスシクロ[3, 2, 0]ヘプタン骨格のいずれかであるものが更に好ましい。例えば、下記式(5)で表される1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸無水物、下記式(6)で表される1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸無水物、及び、3-オキサビシクロ[3, 2, 0]ヘプタン-6-カルボン酸, 7, 7-ジメチル-2, 4-ジオキソ(CAS: 1378785-58-0)などが挙げられる。これらの中でも、反応性、入手の容易さから1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸無水物が好ましい。なお脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物の例としてカルボキシ基が一つの例を示したが、カルボキシ基の数に特に制限はなく、1以上であれば良い。

例えば前記化合物のカルボキシ基の数は、2や3や4や5などであっても良い。

[化12]

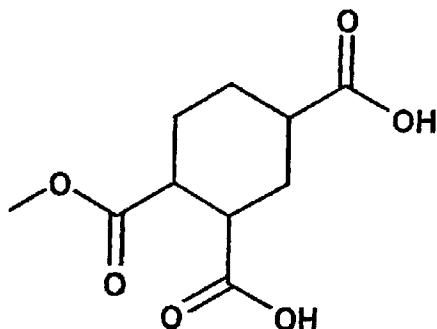


[化13]



上記反応により、例えば、式(5)で表される1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸無水物と原料としての(メタ)アクリレートポリマーのヒドロキシ基を反応させた場合、硬化性(メタ)アクリレートポリマーには、以下の式で表される構造が組み込まれる。1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸無水物を用いた場合は、下記式のヘキサン骨格がヘプタン骨格になった構造が組み込まれる。

[化14]



(7)

[0053] (原料としての(メタ)アクリレートポリマー(前駆体)の好ましい物性)

原料としての(メタ)アクリレートポリマーの物性は必要に応じて選択できるが、以下の特徴を有することが好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算で得られる重量平均分子量が、800～48,000あることが好ましく、より好ましくは2000～38,000である。求められる効果や条件によって、好ましい範囲は2000～30,000や、2000～20,000などであることも好ましい。重量平均分子量が800以上であると、感光性重合体組成物として用いる際のアルカリ現像後に着色パターンの欠けが発生せず好ましい。分子量が48,000以下であると、現像時間が適度な時間となり、使用上実用的であり好ましい。本発明に使用される(メタ)アクリレートポリマーは、線状ポリマーであることが好ましが、必要に応じて鎖状、枝分かれ、または架橋構造を有していても良く、網状構造を有していても良い。

本発明の範囲にある限り如何なるポリマーであっても良く、ランダム共重合や交互共重合体やブロック共重合体やグラフト共重合体であっても良い。上記第一の方法～第三の方法を、必要に応じて組み合わせて、原料としての(メタ)アクリレートポリマーを製造しても良い。

(付加反応の条件)

ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む、原料としての(メタ)アクリ

レートポリマー（前駆体）と、脂環式酸無水骨格とカルボキシ基を有する化合物との反応は任意に選択が可能であるが、例えば常法に従って実施することができる。例えば、反応溶媒中に両成分を加え、さらに重合禁止剤及び触媒を添加し、例えば、50～150℃、好ましくは80～130℃で1～10時間反応を行う事により、上記反応を行うことができる。

[0054] 反応に用いられる、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物の使用量は、目的とする硬化性（メタ）アクリレートポリマーの水酸基当量の値に応じて、適宜選択することができる。一般的には、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む原料（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）中に含まれるヒドロキシ基1モル当たり、前記使用量は0.1～0.8モルであり、好ましくは0.2～0.7モルである。使用量が過度に多い場合、副反応を生じる可能性があるので、適量の使用が好ましい。

[0055] 反応に用いられる重合禁止剤と触媒は、前記ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含む原料（メタ）アクリレートポリマー（前駆体）の調製で挙げたものを、ここでも同様に使用することが出来る。

[0056] （硬化性（メタ）アクリレートポリマーの物性）

本発明の硬化性（メタ）アクリレートポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算で得られる重量平均分子量が、1,000～50,000であることが好ましく、より好ましくは3,000～40,000であり、さらに好ましくは5,000～20,000であり、特に好ましくは6,000～10,000である。

重量平均分子量が1,000以上であると、感光性重合体組成物として用いる際のアルカリ現像後に着色パターンの欠けが発生せず好ましい。分子量が50,000以下であると、現像時間が適度な時間となり、使用上実用的であり好ましい。

[0057] 本発明の硬化性（メタ）アクリレートポリマーの酸価（JIS K6901 5.3）は、適宜選択できる。感光性重合体として使用する場合には、一般的には10～300KOHmg/gであり、好ましくは20～250K

OHmg/gの範囲である。酸価が10KOHmg/g以上であると、感光性重合体としての十分なアルカリ現像性が得られ好ましい。一方、この酸価が300KOHmg/g以下であると、アルカリ現像液に対して露光部分（光硬化部分）が溶解せず、その結果、優れたパターン形状が得られる。

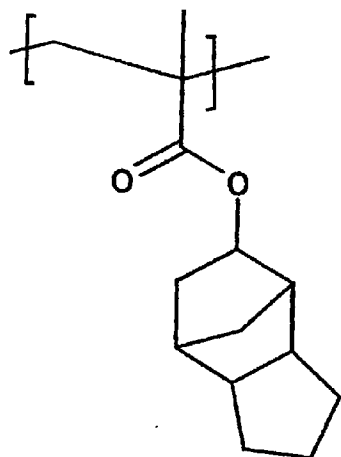
[0058] 前記ポリマーの水酸基価（JIS K0070）は、必要に応じて選択できる。一般的には、70～300KOHmg/gであり、好ましくは85～250KOHmg/gの範囲である。この水酸基価が70KOHmg/g以上であると、密着性や現像性が十分となり好ましい。一方、この水酸基価が300KOHmg/g以下であると、耐溶剤性が十分となり好ましい。

[0059] 前記ポリマーの不飽和基当量は、とくに制限されず任意に選択できる。一般的には、100～4,000g/molであり、好ましくは200～2,000g/mol、さらに好ましくは300～500g/molの範囲である。この不飽和基当量が100g/mol以上であると、塗膜物性及びアルカリ現像性を高めるうえで効果的であり好ましい。逆に、不飽和基当量が4,000g/mol以下であると、感度をより高めるうえで、効果的である。なお、前記不飽和結合当量とは、重合体の不飽和結合1mol当たりの重合体の質量である。この値は、重合体の質量を重合体の不飽和結合量で除することにより求めることが可能である（g/mol）。本明細書において「不飽和結合当量」は、不飽和結合を導入するために用いられる原料の仕込み量から計算した、理論値である。

（硬化性（メタ）アクリレートポリマーのモノマー単位の例）

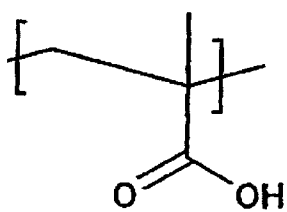
本発明の硬化性（メタ）アクリレートポリマーは、使用したモノマーや化合物に由来する、様々なモノマー単位を有することが可能である。それらの好ましい例の一部を以下に記載する。

[化15]



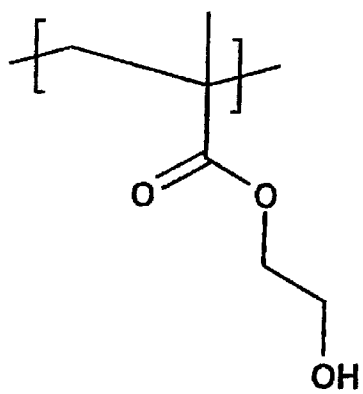
(8)

[化16]



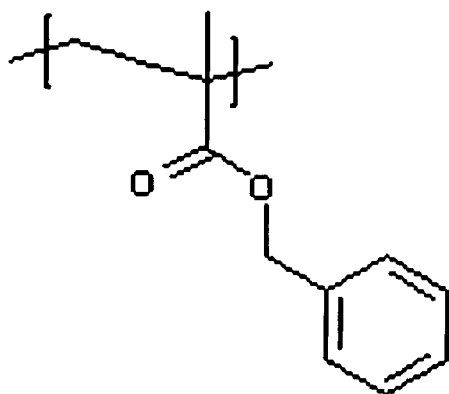
(9)

[化17]



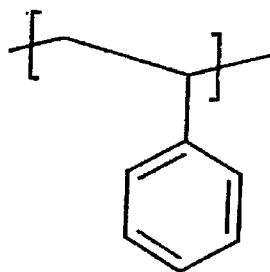
(10)

[化18]



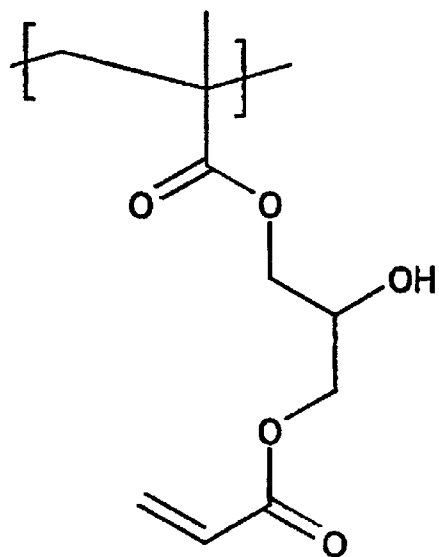
(11)

[化19]



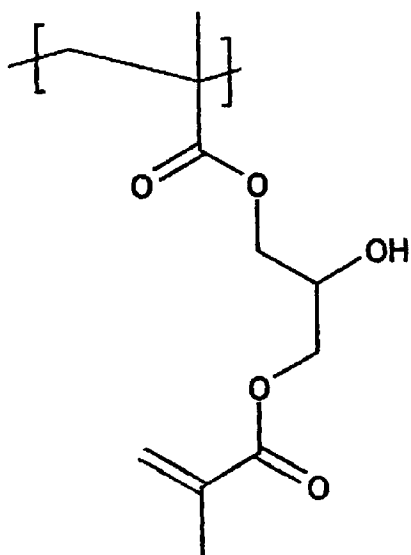
(12)

[化20]



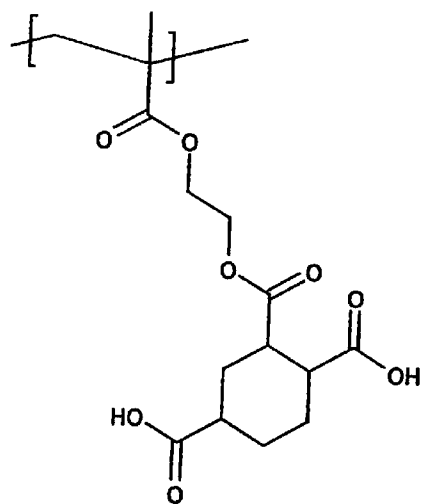
(13)

[化21]



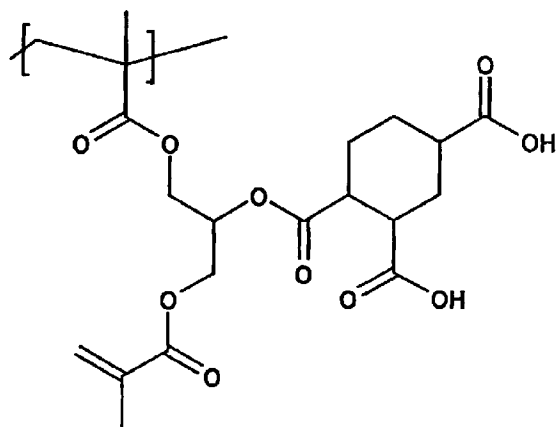
(14)

[化22]



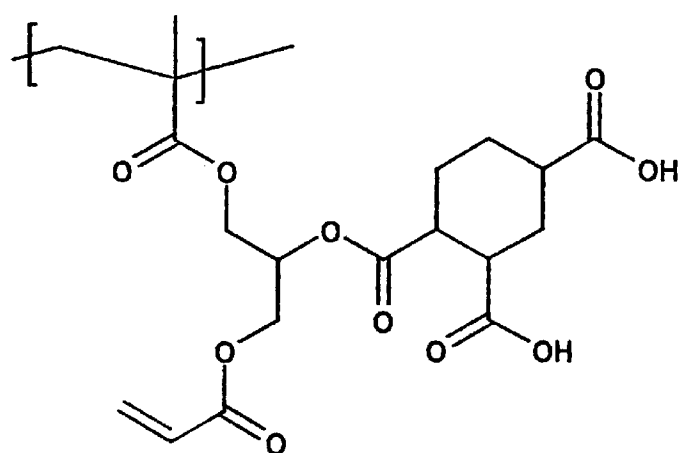
(15)

[化23]



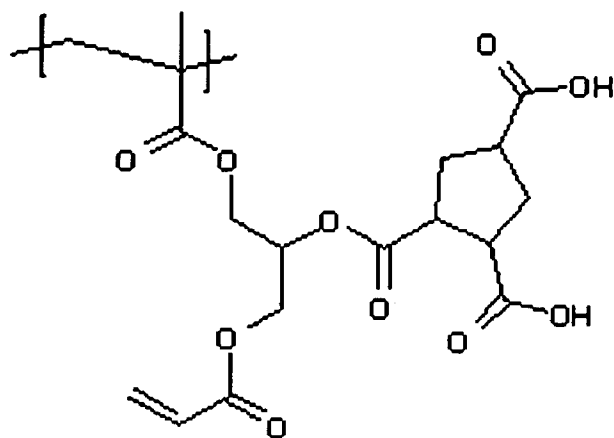
(16)

[化24]



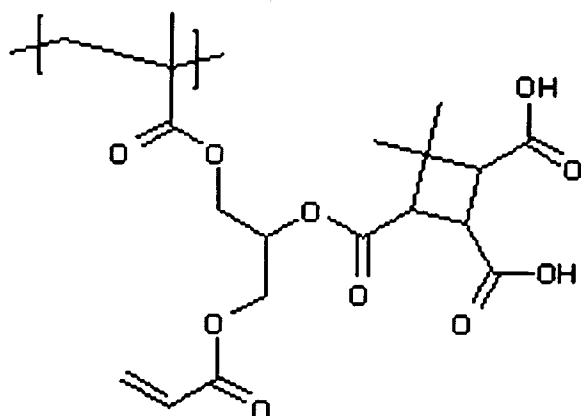
(17)

[化25]



(18)

[化26]



(19)

[0060] <硬化性組成物>

次に、本発明の第二の態様である、硬化性（メタ）アクリレートポリマーを含む硬化性組成物の好ましい例について説明する。

本発明の硬化性組成物は、前記本発明の第一の態様である硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A成分、以下Aと称することがある）に加えて、任意に選択される成分、例えば、溶剤（B成分、以下Bと称することがある）、は反応性希釈剤（C成分、以下Cと称することがある）、光重合開始剤（D成分、以下Dと称することがある）、及び着色剤（E成分、以下Eと称することがある）の少なくとも一種を含むことで、硬化性組成物とすることができる。

（溶剤（B））

溶剤（B）は、硬化性ポリマー（A）を溶解、後述の反応性希釈剤（C）と相溶性を有し、かつ、硬化性ポリマー（A）と反応しない不活性な溶剤であれば特に限定されず、任意に選択することができる。例えば、前記硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）を製造する際に用いることができる溶剤と、同じものを用いることができる。その具体例として、前述の例を挙げることができる。好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル溶剤、及びプロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート溶剤、すなわち、グリコールエーテル溶剤が用いられる。

[0061] 本発明の硬化性組成物は、重合を終えた混合液から、目的の硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）を単離し、これに所望の溶剤（B）を適宜混合して、調製することもできる。しかしながら、本発明の硬化性組成物を得るためには、必ずしも硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）を重合系から単離する必要はない。共重合反応終了時に含まれている溶剤を前記ポリマー（A）から分離せず、そのまま残し、本発明の組成物として用いることもできる。さらに、必要に応じて、その他の所望の溶剤を、前記組成物に更に追加しても良い。また、硬化性組成物を調製する際に用いられたその他の成分に含まれている溶剤を、溶剤（B）の成分として用いる及び／または加えることもできる。

[0062] （反応性希釈剤（C））

反応性希釈剤（C）（重合性モノマー）は、分子内に重合性官能基として少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物である。なかでも重合性官能基を複数有することが好ましい。このような反応性希釈剤は、必ずしも硬化性組成物の必須成分ではない。しかしながら、これを硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）と併用することにより、前記組成物から形成される塗膜の膜強度や、基材に対する密着性を、向上させることができる。

[0063] 反応性希釈剤として用いられる単官能モノマーは任意に選択できる。例えば、（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル（メタ）アクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物； スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロメチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物； 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸エステルなどが挙げられる。また、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0064] 反応性希釈剤として用いられる多官能モノマーは任意で選択できる。例えば、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、テトラ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）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、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（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トリ（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、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエー

テルポリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート（すなわち、トリレンジイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ビドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物； ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネートなどの芳香族ビニル化合物； アジピン酸ジビニルなどのジカルボン酸エステル化合物； トリアリルシアヌレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール（メタ）アクリルアミドとの縮合物などが挙げられる。また、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0065] 硬化性組成物におけるポリマー（A）、溶剤（B）及び反応性希釈剤（C）の配合量は、使用目的に応じて適宜選択すればよい。一般的には、（A）成分と（C）成分の合計を100質量部とした時、硬化性ポリマー（A）は、10～100質量部、溶剤（B）が30～1,000質量部、反応性希釈剤（C）が0～90質量部である。好ましくは、硬化性ポリマー（A）は、20～80質量部、溶剤（B）が50～800質量部、及び反応性希釈剤（C）が20～80質量部である。より好ましくは、ポリマー（A）は、30～75質量部、溶剤（B）が100～700質量部、及び反応性希釈剤（C）が25～70質量部である。この範囲の配合量であれば、適切な粘度を有する硬化性組成物が得られ、後述する感光性重合体組成物を調製するために、好ましく用いることができる。このほか、各種コーティング、接着剤、印刷インキ用バインダーなどとしても、好ましく使用することが可能である。

[0066] ＜感光性重合体組成物＞

次に本発明の前記組成物の好ましい一実施形態である、硬化性（メタ）アクリレートポリマーを含む感光性重合体組成物について説明する。

前記本発明の感光性重合体組成物は、硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）、溶剤（B）、及び、光重合開始剤（D成分、以下Dと称すること

がある)を好ましく含む。

前記組成物は必要に応じて、反応性希釈剤(C)及び／又は着色剤(E成分、以下Eと称することがある)を好ましく含むこともできる。

硬化性(メタ)アクリレートポリマー(A)、溶剤(B)、及び反応性希釈剤(C)は、前記硬化性(メタ)アクリレートポリマーを含む硬化性組成物に含まれるものと同等のものを同じく好ましく使用される。

(光重合開始剤(D))

光重合開始剤(D)としては、特に限定されず、任意に選択できる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテルなどのベンゾイン化合物；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、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-tert-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1などのアセトフェノン化合物；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンなどのアントラキノン化合物；キサントン、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのキサントン化合物；

アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール化合物；ベンゾフェノン、4-(1-tert-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン化合物；アシルホスフィンオキサイド化合物；などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0067] 感光性重合体組成物における光重合開始剤(D)の配合量は任意に選択されるが、(A)成分と(C)成分の合計100質量部とした時、一般的には0.1～30質量部であり、好ましくは0.5～20質量部であり、より好

ましくは1～15質量部である。この範囲の配合量であれば、適切な光硬化性を有する感光性重合体組成物を得る事ができる。

[0068] (着色剤(E))

着色剤(E)は、溶剤(B)に溶解又は分散するものであれば特に限定されず、任意に選択できる。例えば、染料や顔料などが挙げられる。染料としては、溶剤(B)やアルカリ現像液に対する溶解性、感光性重合体組成物中の他の成分との相互作用、及び耐熱性などの観点から、カルボン酸やスルホン酸などの酸性基を有する酸性染料、前記酸性染料の窒素化合物との塩、及び酸性染料のスルホンアミド体などから選択して用いることが好ましい。

[0069] このような染料の例としては、acid alizarin violet N; acid black 1、2、24、48; acid blue 1、7、9、25、29、40、45、62、70、74、80、83、90、92、112、113、120、129、147; acid chrome violet K; acid Fuchsin; acid green 1、3、5、25、27、50; acid orange 6、7、8、10、12、50、51、52、56、63、74、95; acid red 1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、69、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、266、274; acid violet 6B、7、9、17、19; acid yellow 1、3、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116; food yellow 3及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらの中でも、アゾ系、キサンテン系、アンスラキノン系もしくはフタロシアニン系の酸性染料が好ましい。これらは、目的とする画素の色に応じて、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0070] 顔料の例としては、C. I. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214などの黄色顔料； C. I. ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73などの橙色顔料； C. I. ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265などの赤色顔料； C. I. ピグメントブルー15、15：3、15：4、15：6、60などの青色顔料； C. I. ピグメントバイオレット1、19、23、29、32、36、38などのバイオレット色顔料； C. I. ピグメントグリーン7、36、58などの緑色顔料； C. I. ピグメントブラウン23、25などの茶色顔料； C. I. ピグメントブラック1、7、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄などの黒色顔料などが挙げられる。

[0071] これら染料や顔料は、目的とするカラーフィルターの色に応じて、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、目的とするカラーフィルターの色に応じて、上記の染料及び顔料を互いに組み合わせる用いても良い。

着色剤（E）の配合量は任意に選択できる。（A）成分と（C）成分の合計100質量部とした時、一般には5～80質量部であり、好ましくは5～70質量部であり、より好ましくは10～60質量部である。

[0072] 着色剤（E）として顔料を用いる場合、顔料の分散性を向上させる観点から、公知の分散剤を感光性重合体組成物に配合してもよい。分散剤としては、経時の分散安定性に優れる高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤は任意に選択できるが、例えば、ウレタン分散剤、ポリエチレンイミン分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル分散剤、ポリオキシエチレ

ングリコールジエステル分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル分散剤、脂肪酸変性エステル分散剤などが挙げられる。このような高分子分散剤として、E F K A（登録商標、B A S Fジャパン社製）、D i s p e r b y k（登録商標、ビックケミー社製）、ディスパロン（登録商標、楠本化成株式会社製）、S O L S P E R S E（登録商標、ゼネカ社製）などの商品名で市販されているものを用いてもよい。分散剤の配合量は、使用する顔料などの種類に応じて適宜設定すればよい。

[0073] 感光性重合体組成物が着色剤（E）を含む場合、各成分の配合量は必要に応じて任意に選択される。前記組成物に硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）、溶剤（B）、反応性希釈剤（C）、光重合開始剤（D）、及び着色剤（E）が含まれる場合、これらの配合量は、以下であることが好ましい。一般的には、感光性重合体組成物中の（A）成分と（C）成分の合計量を100質量部とした時、硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）が10～90質量部、溶剤（B）が30～1,000質量部、反応性希釈剤（C）が10～90質量部、光重合開始剤（D）が0.1～30質量部、及び着色剤（E）が5～80質量部である。好ましくは、硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）が20～80質量部、溶剤（B）が50～800質量部、反応性希釈剤（C）が20～80質量部、光重合開始剤（D）が0.5～20質量部、及び着色剤（E）が5～70質量部である。更に好ましくは、硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）が30～75質量部、溶剤（B）が100～700質量部、反応性希釈剤（C）が25～70質量部、光重合開始剤（D）が1～15質量部、及び着色剤（E）が10～60質量部である。なお、感光性重合体組成物が着色剤（E）を含まない場合でも、硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）、溶剤（B）、反応性希釈剤（C）、及び光重合開始剤（D）の配合量は、上記の数値範囲が好ましく使用できる。

[0074] 本発明の硬化性組成物、及び感光性重合体組成物は、所定の特性を付与するために、公知のカップリング剤、レベリング剤、及び熱重合禁止剤などの

公知の添加剤を配合してもよい。これらの添加剤の配合量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、特に限定されない。

[0075] 本発明の感光性重合体組成物は、任意で選択される方法によって、製造が可能である。

例えば、公知の混合装置を用い、上記の成分を混合することによって、製造することができる。また、所望により、先に硬化性（メタ）アクリレートポリマー（A）及び溶剤（B）を含む硬化性組成物を調製した後、反応性希釈剤（C）、光重合開始剤（D）、及び任意成分である着色剤（E）を更に加え、混合して製造することも可能である。

[0076] 本発明の感光性重合体組成物は、各種の目的に使用されるレジストとして好ましく使用される。有機ELディスプレイ、液晶表示装置、及びCCDやCMOSなどの固体撮像素子などに組み込まれるカラーフィルターの製造に用いられるレジストとして、特に好適である。また、本発明の感光性重合体組成物は、耐熱性、耐溶剤性、染料や顔料の分散性などに優れた硬化膜を与える。従って、各種コーティング、接着剤、及び印刷インキ用バインダーなどに好ましく用いることもできる。

[0077] <カラーフィルター>

次に、本発明の第三の態様であるカラーフィルターの好ましい例について説明する。

本発明のカラーフィルターは、上記の感光性重合体組成物を用いて形成される、着色パターンを有する。カラーフィルターは、通常、基板と、その上に形成されるRGBの画素と、それぞれの画素の境界に形成されるブラックマトリックスと、画素とブラックマトリックスの上に形成される保護膜とから構成される。前記構成において、画素及びブラックマトリックス（着色パターン）が上記の本発明の感光性重合体組成物を用いて形成されることを除けば、その他の構成は公知のものを採用することができる。

[0078] 次に、カラーフィルターの製造方法の好ましい例について説明する。

まず、基材上に着色パターンを形成する。具体的には、基材上に、ブラッ

クマトリックス及びRGBの画素を順次形成する。基材の材質は、特に限定されるものではない。例えば、ガラス基板、シリコン基板、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板、アルミニウム基板、プリント配線基板、アレイ基板などを適宜用いることができる。

[0079] 着色パターンは、フォトリソグラフィ法により形成することができる。具体的には、以下のようにして得る事が出来る。まず、上記の感光性重合体組成物を、基板上に塗布して塗布膜を形成する。その後、所定のパターンのフォトマスクを介して、前記塗布膜を露光して、露光部分を光硬化させる。そして、未露光部分をアルカリ水溶液で現像した後、ベーキングする。このようにして、所定のパターンを形成することができる。

[0080] 感光性重合体組成物の塗布方法は、特に限定されず、任意に選択できる。例えば、スクリーン印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、及びスピコート法などを用いることができる。また、感光性重合体組成物の塗布後、必要に応じて、循環式オーブン、赤外線ヒーター、及びホットプレートなどの加熱手段を用いて加熱することにより、塗布膜に含まれる溶剤（B）を揮発させてもよい。加熱条件は、特に限定されず、使用する感光性重合体組成物の種類に応じて適宜設定すればよい。一般には、50℃～120℃の温度で、30秒～30分加熱することが好ましい。

[0081] 次いで、形成された塗膜に、ネガ型のマスクを介して、紫外線やエキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射することにより、部分的に露光する。照射するエネルギー線量は、感光性重合体組成物の組成に応じて適宜選択すればよい。例えば、30～2,000 mJ/cm²であることが好ましいが、この範囲に限定されない。露光に用いられる光源としては、特に限定されないが、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、及びメタルハライドランプなどを任意に選択して用いることができる。

[0082] 現像に用いられるアルカリ水溶液は、特に限定されず、任意に選択される。例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリ

ウム、水酸化カリウムなどの水溶液；エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアミン化合物の水溶液；テトラメチルアンモニウム、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩又はp-トルエンスルホン酸塩などのp-フェニレンジアミン化合物の水溶液などを用いることができる。なお、これらの水溶液には、必要に応じて消泡剤や界面活性剤を添加してもよい。また、上記のアルカリ水溶液による現像の後、水洗して乾燥させることが好ましい。

[0083] アルカリ現像により形成されたパターンをその後ベーキングすることにより、感光性重合体の硬化を完了することができる。ベーキングの条件は特に限定されず任意に選択できる。使用する感光性重合体組成物の種類に応じて、好ましい条件を選択して加熱処理を行えばよい。例えば、130℃～250℃の温度で10分～4時間のベーキングが好ましく採用でき、より好ましくは20分～2時間の加熱が行われる。ただしこれらの条件に限定されない。

[0084] 上記の塗布、露光、現像及びベーキングの工程を、ブラックマトリックス用の感光性重合体組成物、及び赤色、緑色、青色の画素用感光性重合体組成物を用いて、順次繰り返すことにより、所望の着色パターンを形成することができる。なお、光重合開始剤（D）を用いた組成物の光硬化による着色パターンの形成方法をこれまで説明したが、本発明はこれらの方法に限定されない。光重合開始剤（D）の代わりに、例えば、硬化促進剤及び公知のエポキシ樹脂を配合した組成物を用いれば、インクジェット法により塗布した後、加熱することにより硬化を行い、所望の着色パターンを形成することもできる。

次に、着色パターン（RGBの各画素及びブラックマトリックス）上に、保護膜を形成する。保護膜としては、特に限定されず、公知のものを用いて

形成すればよい。

[0085] このようにして製造されるカラーフィルターは、優れた感度、現像性、耐溶剤性、及び染料または顔料の分散性に優れた着色パターンを与える、感光性重合体組成物を用いて製造しているため、高輝度な着色パターンを有する。

[0086] <画像表示用素子>

本発明の第四の態様の画像表示素子は、上記のカラーフィルターを有する表示素子である。その具体例としては、液晶表示素子、有機EL表示素子、CCD素子やCMOS素子などの固体撮像素子などが挙げられる。前記画像表示素子を製造するにあたっては、上記のカラーフィルターを使用すること以外は制限はなく、常法に従って製造を行うことができる。例えば、液晶表示素子を製造する場合には、基板上に、上記カラーフィルターを形成し、次いで、電極、スペーサー等を順次形成する。そして、もう一枚の基板上に電極等を形成し、両者を張り合わせて、所定量の液晶を注入し、封止すればよい。

実施例

[0087] 以下、実施例を参照して、本発明の好ましい例を詳細に説明する。なお本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。以下の実施例において、部及びパーセントとあるのは特に断らない限り、全て質量基準である。

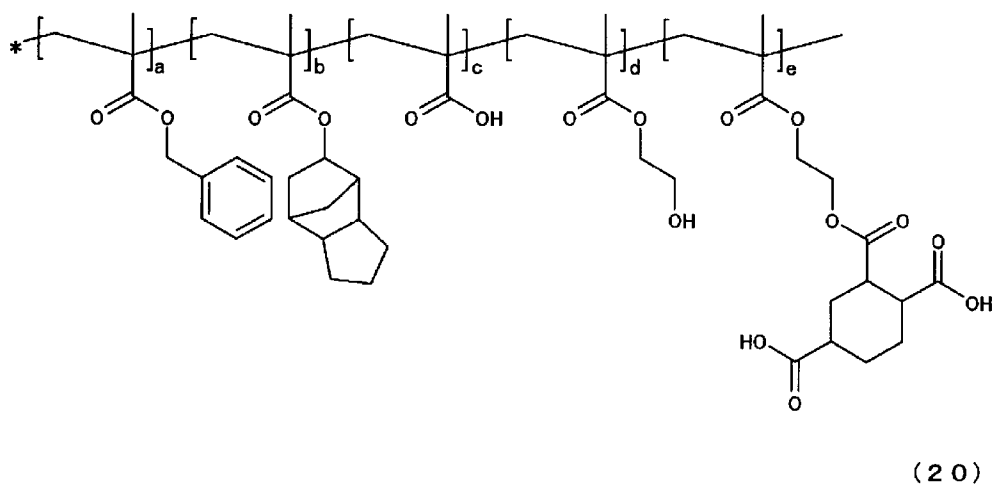
[0088] (実施例1)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、溶剤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 93.3 g を加え、フラスコ内を窒素ガス置換しながら攪拌し、120℃に昇温させた。

次いで、トリシクロデカニルメタクリレート 44.0 g (0.2 モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 26.0 g (0.2 モル)、メタクリル酸 17.2 g (0.2 モル) 及びベンジルメタクリレート 70.4 g (0.4 モル) からなるモノマー混合物に、14.2 g の t-ブチルパーオキシ

ー２－エチルヘキサノエート（重合開始剤、日油社製、パーブチル（登録商標）Ｏ）を添加したものを、別途用意した。このモノマー／重合開始剤混合物を、滴下ロートから、２時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。滴下終了後、１２０℃でさらに２時間攪拌して共重合反応を行い、付加共重合体（硬化性ポリマーの前駆体）を生成させた。その後、フラスコ内を空気に置換して、シクロヘキサン-１，２，４-トリカルボン酸無水物 ２９．７ｇ（０．１５モル）、及びトリフェニルホスフィン（触媒）０．６ｇを、上記の付加共重合体溶液中に投入した。その後、１１０℃で１０時間にわたり反応を続け、重合体中のヒドロキシ基と酸無水物を反応させ、側鎖にカルボキシ基を導入した。その結果、式（２０）で表される（メタ）アクリレートポリマー（試料１）を得た。このポリマーの酸価は１４０ＫＯＨｍｇ／ｇであり、重量平均分子量は８，４００であった。式中、*a*、*b*、*c*、*d*及び*e*はモノマー単位の数を表し、１以上の整数である。

[化27]



次に、反応溶液に、３５３．１ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、硬化性ポリマー（Ａ）の固形分濃度３５％の重合体溶液を調製した。この溶液を、試料１の評価の為に、下記に示す様々な評価に用いた。

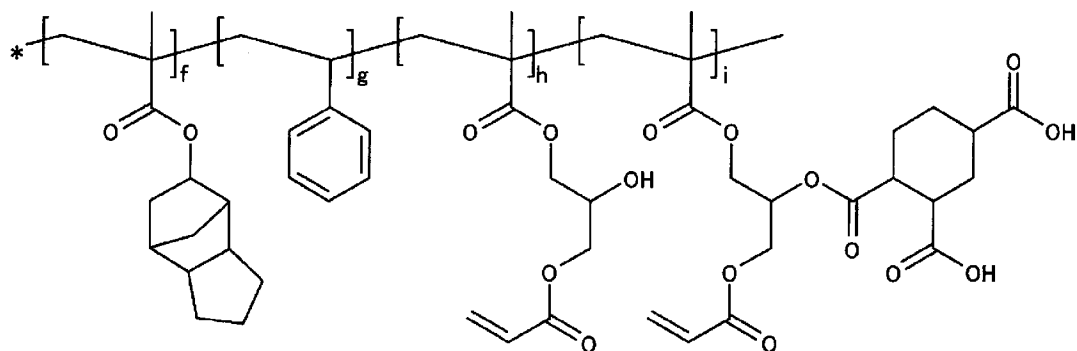
[0089]（実施例２）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、溶剤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 124.4 g を加え、フラスコ内を窒素ガス置換しながら攪拌し、120℃に昇温させた。

次いで、トリシクロデカニルメタクリレート 33.0 g (0.15 モル)、スチレン 31.4 g (0.15 モル)、グリシジルメタクリレート 99.4 g (0.7 モル) からなるモノマー混合物に、9.5 g の *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (重合開始剤、日油社製、パーブチル (登録商標) O) を添加したものを、別途用意した。

このモノマー／重合開始剤混合物を、滴下ロートから2時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。滴下終了後、120℃でさらに2時間攪拌して共重合反応を行い、付加共重合体 (硬化性ポリマーの前駆体) を生成させた。その後、フラスコ内を空気に置換して、アクリル酸 49.0 g (0.7 モル)、トリフェニルホスフィン (触媒) 0.6 g、及び BHT (重合禁止剤) 0.6 g を、上記の付加共重合体溶液中に投入した。その後、110℃で10時間にわたり反応を続け、重合体中のエポキシ基とアクリル酸を反応させ、重合性不飽和結合を導入した。次いで、反応系にシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物 39.6 g (0.2 モル) を加えて110℃で3時間にわたり反応を続けて、エポキシ基の開裂により生じたヒドロキシ基とテトラヒドロフタル酸無水物の無水物基を反応させて、側鎖にカルボキシ基を導入した。その結果、式 (21) で表される硬化性 (メタ) アクリレートポリマー (試料 2) を得た。このポリマーの酸価は 100 KOH mg / g であり、重量平均分子量は 9,400 であった。式中、*f*、*g*、*h* 及び *i* はモノマー単位の数を表し、1 以上の整数である。実施例 1 と同様に、得られたポリマーの固形分濃度 35 % の重合体溶液を調製した。

[化28]



(21)

[0090] (実施例3)

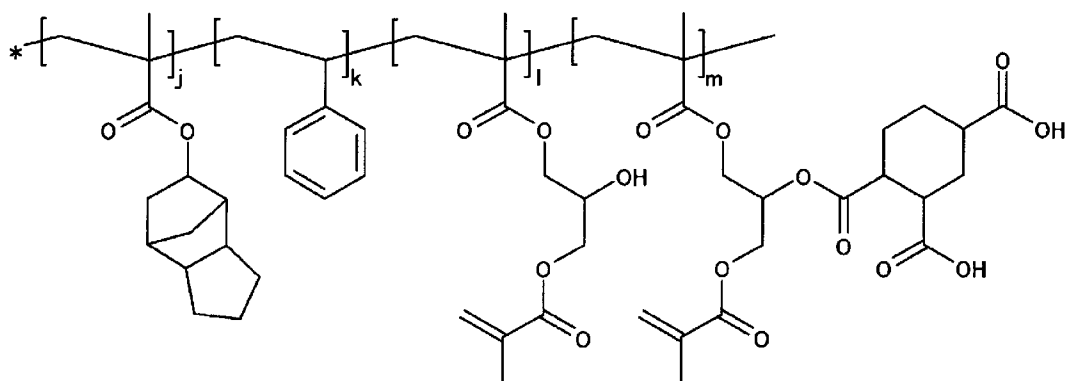
攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 124.4 g を加え、フラスコ内を窒素ガス置換しながら攪拌し、120℃ に昇温させた。

次いで、トリシクロデカニルメタクリレート 33.0 g (0.15 モル)、スチレン 31.4 g (0.15 モル)、メタクリル酸 60.2 g (0.7 モル) からなるモノマー混合物に、9.5 g の *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (重合開始剤、日油社製、パーブチル (登録商標) O) を添加したものを、別途用意した。このモノマー/重合開始剤混合物を、滴下ロートから、2 時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。

滴下終了後、120℃ でさらに 2 時間攪拌して共重合反応を行い、付加共重合体 (硬化性ポリマーの前駆体) を生成させた。その後、フラスコ内を空気に置換して、グリシジルメタクリレート 99.4 g (0.7 モル)、トリフェニルホスフィン (触媒) 0.6 g、BHT (重合禁止剤) 0.6 g を上記の付加共重合体溶液中に投入した。その後、110℃ で 10 時間にわたり反応を続け、重合体中のエポキシ基とアクリル酸を反応させ、重合性不飽和結合を導入した。次いで、反応系にシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン

酸無水物 39.6 g (0.2 モル) を加えて、110℃で3時間にわたり反応を続け、エポキシ基の開裂により生じたヒドロキシ基とテトラヒドロフタル酸無水物の無水物基を反応させて、側鎖にカルボキシ基を導入した。得られた式(22)で表される硬化性(メタ)アクリレートポリマー(試料3)の酸価は90 KOH mg/g であり、重量平均分子量は10,000であった。式中、j、k、l 及びmはモノマー単位の数を表し、1以上の整数である。実施例1と同様に、得られたポリマーの固形分濃度35%の重合体溶液を調製した。

[化29]



(22)

[0091] (実施例4～6、及び比較例1～3)

以降実施例4～6、及び比較例1～3は、実施例1～3と同様の方法を用いて、以下の表に示した量比で合成を行い、各々試料4～9を得た。

(物性値の測定法)

実施例に記載された、酸価、不飽和基当量、水酸基価、及び重量平均分子量は、以下に記載する方法によって得られた値である。

(1) 酸価: JIS K6901 5.3に従って測定された硬化性(メタ)アクリレートポリマーの酸価である。前記硬化性(メタ)アクリレートポリマー1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を意味する。

(2) 不飽和基当量： 重合性不飽和結合のモル数当たりの重合体の質量であり、モノマーの使用量に基づいて算出した計算値である。

(3) 水酸基価： J I S K 0 0 7 0 に従って測定された硬化性ポリマーの水酸基価である。前記硬化性ポリマー 1 g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの m g 数を意味する。

(4) 重量平均分子量 (M_w)： ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用いて、下記条件にて測定した標準ポリスチレン換算した重量平均分子量を意味する。

カラム： ショウデックス (登録商標) L F - 8 0 4 + L F - 8 0 4 (昭和電工株式会社製)

カラム温度： 4 0 °C

試料： 共重合体の 0. 2 % テトラヒドロフラン溶液

展開溶媒： テトラヒドロフラン

検出器： 示差屈折計 (ショウデックス (登録商標) R I - 7 1 S) (昭和電工株式会社製)

流速： 1 m L / m i n

[0092]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
仕込み量(モル)									
共重合モノマー									
TCDMA	0.2	0.15	0.15		0.15	0.15	0.2	0.15	0.15
スチレン		0.15	0.15	0.3	0.15	0.15		0.15	0.15
メタクリル酸	0.2		0.7				0.4		0.7
GMA		0.7		0.7	0.7	0.7		0.7	
BZMA	0.4						0.4		
HEMA	0.2								
付加モノマー									
アクリル酸		0.7		0.7	0.7	0.7		0.7	
GMA			0.7						0.7
付加酸無水物									
THPA									
CHTC	0.15	0.2	0.2	0.2				0.48	0.44
CPTC					0.2				
CBTC						0.2			
酸価	140	100	90	105	100	100	140	100	90
分子量	8400	9400	10000	9500	7600	7100	8700	8900	9200

GMA : グリシジルメタクリレート

BZMA : ベンジルメタクリレート

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート

TCDMA : トリシクロデカニルメタクリレート

THPA : 1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸

CHTC : 1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸無水物

CPTC : 1,2,4-シクロペンタントリカルボン酸無水物

CBTC : 3-オキサビシクロ[3, 2, 0]ヘプタン-6-カルボン酸, 7,7-ジメチル-2,4-ジオキソ(CAS: 1378785-58-0)

[0093] (実施例7～12、及び比較例4～6)

実施例1～6及び比較例1～3で調製した試料1～9を用いて、以下の配

合により、実施例 7 ～ 12 及び比較例 4 ～ 6 の透明な感光性重合体組成物（透明レジスト）を調製した。

（配合）	（質量部）
試料 1 ～ 9（ポリマー分のみ）	25.0
トリメチロールプロパントリアクリレート（反応性希釈剤）	3.0
イルガキュア（登録商標）907（光重合開始剤、BASFジャパン社製）	0.2
ハイキュア（登録商標）ABP（光重合開始剤、川口薬品社製）	0.1
プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶剤）	31.0

なお、感光性重合体組成物の番号 No. 1 ～ No. 9 は、使用した試料番号（No. 1 ～ No. 9）に対応している。なお上記配合の記載において、これら試料 1 ～ 9 の質量には、前記重合体溶液の調製に用いた溶剤を含んでいない。前記重合体溶液に含まれていた溶剤の量は、配合成分としての上記溶剤の中に合算されている。

[0094] <透明レジストの評価>

以下に示す方法により、密着性及び耐熱黄変性を評価した。結果を表 2 に示す。

密着性の評価：

調製された透明レジストを、5 cm 角ガラス基板（無アルカリガラス基板）上に、最終の硬化塗膜の厚さが 2.5 μm となるように、スピンコートした。その後、90℃で3分間加熱することにより溶剤を揮発させた。次に、塗膜の全面を露光（露光量 50 mJ / cm^2 ）し、光硬化させた。その後、さらに 230℃で30分間ベーキングすることで、目的とする硬化塗膜を得た。この塗膜について、JIS K 5400 に準じて基盤目試験を行った。具体的には、100 個の基盤目の剥離状態を目視観察して、以下の基準で密着性を評価した。

◎（優）： 剥離が全く認められない。

○（良）： 全体の１～２％に剥離が認められる。

△（可）： 全体の３～９％に剥離が認められる。

×（不可）： 全体の１０％以上に剥離が認められる。

耐熱黄変性の評価：

ガラス基板上に上記レジストを用いて製膜した塗膜を用意し、この塗膜を２３０℃の乾燥機中に１時間放置した。加熱処理前及び処理後の前記塗膜について、４００nmでの光線透過率を分光光度計にて測定した。得られた光線透過率と以下の基準を用いて、耐熱黄変性を評価した。

◎（優）： 透過率の変化率が０．５％以下である。

○（良）： 透過率の変化率が０．７％以下である。

△（可）： 透過率の変化率が１％以下である。

×（不可）： 透過率の変化率が１％以上である。

[0095] 結果を表２に示す。表２に示す結果から、実施例７から１２の本発明の透明レジストは、耐熱黄変性及び密着性において優れており、ラジカル重合性基を導入した透明レジスト（No. ２及び３）は、一段と優れた耐熱黄変性を有することがわかる。これに対して、比較例４～６のレジストは、結果が劣っており、特に比較例５及び６の無水テトラヒドロフタル酸を付加酸無水物として使用したタイプは、耐熱黄変性が低く、密着性が不十分なものであった。

[0096] （実施例１３～１８、及び比較例７～９）

＜感光性重合体組成物（染料タイプ）の調製＞

実施例１～６及び比較例１～３で調製した試料１～９を用いて、以下の配合により、実施例１３～１８及び比較例７～９の、染料（acid green ３）を含む感光性重合体組成物（カラーレジスト（染料タイプ））を調製した。

なお、表２に記載される感光性重合体組成物の番号（No. １～No. ９）は、使用した、製造されたポリマーの各試料番号（No. １～No. ９）に対応している。また下記配合に記載される、試料１～９の質量には、前記重

合体溶液の調製に用いた溶剤は含んでいない。前記重合体溶液に含まれる溶剤の量は、配合成分としての下記溶剤の中に合算されている。

[0097] (配合)	(質量部)
試料 1 ～ 9 (ポリマー分のみ)	3 2. 5
トリメチロールプロパントリアクリレート (反応性希釈剤)	1 5. 6
イルガキュア (登録商標) 9 0 7 (光重合開始剤、B A S F ジャパン社製)	1. 3
acid green 3	5. 2
プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶剤)	4 5. 4

[0098] <カラーレジスト (染料タイプ) の評価>

以下に示す方法により、実施例 1 3 ～ 1 8 及び比較例 7 ～ 9 の感光性重合体組成物の、アルカリ現像性、感度、及び耐溶剤性を評価した。結果を表 2 に示す。

(1) カラーレジストによるパターン形成

調製されたカラーレジスト (染料タイプ) を、5 c m 角ガラス基板 (無アルカリガラス基板) 上に、露光後の厚さが 2. 5 μ m となるようにスピコートし塗膜を形成した。この後、9 0 °C で 3 分間加熱し溶剤を揮発させた。次に、塗布膜から 1 0 0 μ m の距離に所定のパターンのフォトマスクを配置し、このフォトマスクを介して、塗布膜を露光 (露光量 1 5 0 m J / c m²) し、露光部分を光硬化させた。次に、0. 1 質量%の炭酸ナトリウムを含む水溶液を 2 3 °C の温度及び 0. 2 M P a の圧力でスプレーすることによって、未露光部分を溶解して現像を行った。その後、2 3 0 °C で 3 0 分間ベーキングすることにより、サイズの異なるラインパターンを含む評価用の所定のパターンを形成した。

[0099] (2) カラーレジストから形成されたパターンの評価

上記のように形成されたパターンについて、アルカリ現像性、感度、及び密着性を、以下の方法で評価した。

(2-1) アルカリ現像性

アルカリ現像性は、アルカリ現像後の未露光部分の残渣、及びパターンの現像形態の評価により確認した。アルカリ現像後の残渣は、アルカリ現像後のパターンを、(株)日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡S-3400を用いて観察することにより、確認した。

この評価の基準は以下の通りである。

○(良) : 残渣なし

×(不可) : 残渣あり

(2-2) 感度

上記のスプレーを用いたアルカリ現像(30秒間)によって得られる、アルカリ現像前後におけるパターンの厚さの減少量を測定した。この減少量によって、感度の良否を判定した。パターンの厚さは、減少量が少ないほど感度が良好であると言える。このため、この評価の基準は以下の通りとした。

○(良) : パターン厚さ減少量が、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

△(可) : パターン厚さ減少量が、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

×(不可) : パターン厚さ減少量が、 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

(2-3) 密着性

パターン形成可能な最小ラインパターンの幅を、光学顕微鏡で観察し、以下の基準で、ベーキング後の密着性を評価した。なお、密着性が良好なほど、微小パターンを形成することができる。

◎(優) : 最小パターンの幅が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

○(良) : 最小パターンの幅が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

×(不可) : 最小パターンの幅が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

[0100] (3) 耐溶剤性の評価

5cm角ガラス基板(無アルカリガラス基板)上に、上記のカラーレジストを、露光後の厚さが $2.5\text{ }\mu\text{m}$ となるようにスピンコートした。その後、得られた塗布膜を 90°C で3分間加熱して溶剤を揮発させた。次に、塗布膜

に波長 365 nm の光を露光し、露光部分を光硬化させた。その後、ベーキング温度 230℃ の乾燥器中に 30 分間放置して、硬化塗膜を作製した。容量 500 mL の蓋付きガラス瓶に 200 mL の N-メチル-2-ピロリドンを入れ、その中に、上記の硬化塗膜付き試験片を浸漬した。その後、23℃ で 1 時間経過後、試験片の塗膜の色変化を、分光光度計 UV-1650PC（株式会社島津製作所製）にて測定した。その結果に基づいて耐溶剤性の評価を行った。この評価における基準は、以下の通りである。

◎（優）： ΔE^*ab が 0.2 未満

○（良）： ΔE^*ab が 0.2 以上 0.25 未満

△（可）： ΔE^*ab が 0.25 以上 0.3 未満

×（不可）： ΔE^*ab が 0.3 以上

[0101] 表 2 の結果からわかるように、本発明の感光性重合体組成物（染料タイプ）を用いた、実施例 13～18 のカラーレジスト（感光性重合体組成物 No. 1～6 使用）は、アルカリ現像性、感度、耐溶剤性及び密着性において良好な性能を示した。これに対し、比較例 7 の感光性重合体組成物 No. 7 を用いたカラーレジストは、感光性重合体組成物 No. 1～6 を用いたものに比べ、耐溶剤性及び密着性が劣っていた。比較例 8 と 9 の結果は不可ではなかったが、優れた結果は得られなかった。

[0102]（実施例 19～24、及び比較例 10～12）

＜感光性重合体組成物（顔料タイプ）の調製＞

直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 180 部を充填したステンレス製容器に、C. I. ピグメントグリーン 36 を 10 部、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 33.75 部、及び分散剤（ビッグケミー・ジャパン株式会社製 Disperbyk（登録商標）-161）を 6.25 部投入した。ペイントシェーカーで 3 時間混合して分散させることにより、緑色顔料分散液を調製した。

この緑色顔料分散液を用いて、試料 1～9 を用いた以下の配合により緑色顔料を含む感光性重合体組成物（顔料タイプ）を調製した。なお、感光性重合

体組成物の番号（N o. 1～N o. 9）は、使用した試料番号（N o. 1～N o. 9）に対応している。また、下記配合に記載される試料 1～9 の質量には、前記重合体溶液の調製に用いた溶剤を含んでいない。前記溶剤の量は配合成分としての溶剤の中に合算されている。

[0103] （配合）	（質量部）
試料 1～9 （ポリマー分のみ）	8. 0 3
トリメチロールプロパントリアクリレート（反応性希釈剤）	6. 5
イルガキュア 9 0 7 （光重合開始剤、B A S F ジャパン社製）	1. 6 6
ハイキュア A B P （光重合開始剤、川口薬品社製）	0. 8 3
緑色顔料分散液	5 0. 0
プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶剤）	5 2. 6

[0104] ＜カラーレジスト（顔料タイプ）の評価＞

以下に示す方法により、上記感光性重合体組成物の顔料分散性を評価した。

感光性重合体組成物のアルカリ現像性、感度、密着性及び耐溶剤性については、染料タイプの評価と同様にして行った。結果を表 2 に示す。

顔料分散性の評価：

上記配合において、光重合開始剤を含まない以外は同様にして、緑色樹脂組成物を調製した。調製直後と 4 0℃の恒温槽に 7 日間静置した後の粘度を E 型粘度計で測定した。変化率を計算し、以下の規準により、顔料分散の良否を評価した。

◎（優：分散性が非常によい）：粘度変化率が 1 5 % 未満である。

○（良：分散性がよい）：粘度変化率が 1 5 % 以上 2 0 % 未満である。

△（可：分散性がやや不足する）：粘度変化率が 2 0 % 以上 2 5 % 未満である。

×（不可：分散性に劣る）：粘度変化率が 2 5 % 以上である。

[0105] 表 2 の結果からわかるように、本発明の実施例 1 9～2 4 の感光性重合体

組成物（顔料タイプ）を用いたカラーレジスト（感光性重合体組成物 No. 1～6 使用）は、アルカリ現像性、感度、耐溶剤性、顔料分散性及び密着性において、良好な性能を示した。これに対し、比較例 1～3 の感光性重合体組成物を用いた比較例 10～12 のカラーレジスト（感光性重合体組成物 No. 7～9 使用）は、顔料分散性、耐溶剤性及び密着性のいずれかにおいて劣っていた。

[0106] （実施例 25～30、及び比較例 13～15）

＜感光性重合体組成物（染料／顔料の混合タイプ）の調製＞

直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 180 部を充填したステンレス製容器に、C. I ピグメントグリーン 36 を 10 部、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 33.75 部、及び分散剤（ビッグケミー・ジャパン株式会社製 Disperbyk（登録商標）-161）を 6.25 部投入した。ペイントシェーカーで 3 時間混合して分散させることにより、緑色顔料分散液を調製した。

この緑色顔料分散液 40 部と、染料（acid green 3）2 部を用いて、下記の配合により感光性重合体組成物（染料／顔料タイプ）を調製した。なお、感光性重合体組成物の番号（No. 1～No. 9）は、使用した試料番号（No. 1～No. 9）に対応している。また、下記配合に記載される試料 1～9（ポリマー）の量には、重合体溶液の調製に用いた溶剤は含んでいない。各重合体溶液に含まれた溶剤の量は、配合成分としての下記溶剤の中に合算されている。

[0107] （配合）	（質量部）
試料 1～9（ポリマー分のみ）	19.0
トリメチロールプロパントリアクリレート（反応性希釈剤）	11.5
イルガキュア（登録商標）907（光重合開始剤、BASF ジャパン社製）	2.4
ハイキュア（登録商標）ABP（光重合開始剤、川口薬品社製）	0.64
acid green 3	2.0

緑色顔料分散液	40.0
プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノ メチルエーテルアセテート（溶剤）	36.6

[0108] <感光性重合体組成物（染料／顔料の混合タイプ）の評価>

上記の感光性重合体組成物をカラーレジスト（染料／顔料混合タイプ）として使用し、その性能を、カラーレジスト（顔料タイプ）と同様にして評価した。結果を表2に示す。

[0109] 表2の結果からわかるように、本発明の実施例25～30の感光性重合体組成物（染料／顔料タイプ）を用いたカラーレジスト（感光性重合体組成物No. 1～6使用）は、アルカリ現像性、感度、耐溶剤性、顔料分散性及び密着性において、良好な性能を示していることがわかる。これに対し、比較例13～15のカラーレジスト（感光性重合体組成物No. 7～9使用）は、いずれかの性能が劣っている。

[0110]

[表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5	比較例6
感光性重合体組成物 (透明レジスト)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	○	◎	○	○	○	○	△	○	△
	○	◎	◎	○	○	○	○	×	△
	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例7	比較例8	比較例9
感光性重合体組成物 (染料タイプ)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	△	○	○	○	○	○	×	○	○
	△	◎	◎	○	◎	◎	×	○	○
	◎	◎	○	○	○	○	×	○	○
	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例10	比較例11	比較例12
感光性重合体組成物 (顔料タイプ)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	△	○	○	○	○	○	×	○	○
	△	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	○
	○	◎	◎	○	○	○	○	△	×
	◎	◎	○	○	○	○	×	○	○
	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例13	比較例14	比較例15
感光性重合体組成物 (染料/顔料タイプ)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	△	○	○	○	○	○	△	○	○
	△	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	○
	○	◎	◎	○	○	○	○	△	×
	◎	◎	○	○	○	○	×	○	○

[0111] 上記実施例と比較例の結果より、本発明のポリマーは優れた効果を示し、また前記ポリマーから得られる組成物やカラーレジストも優れた特性を示すことが証明された。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明によれば、感光性材料として使用するとき、感度、現像性、硬化物としての耐溶剤性、基板との密着性及び着色剤の分散性に優れた、硬化性ポリマーを得ることができる。また、本発明の感光性重合体組成物から形成される硬化塗膜は、耐溶剤性、基板との密着性及び着色剤の分散性に優れている。このことから各種レジスト分野での利用価値が極めて高い。それらの中でも、カラーフィルター用の感光性材料として使用すると、耐溶剤性、基板との密着性及び着色剤の分散性に優れた着色パターンを有するカラーフィルターが得られる。

本発明によれば、感度、現像性、硬化物としての耐熱黄変性、耐溶剤性、基板との密着性及び着色剤の分散性に優れた硬化性ポリマー、前記硬化性ポリマーを含む感光性重合体組成物、前記感光性重合体組成物を用いて形成されるカラーフィルターを提供する。

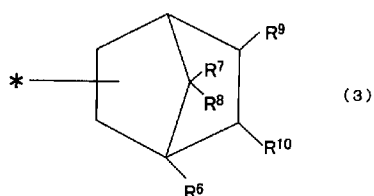
請求の範囲

- [請求項1] 脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する繰り返し単位を含むことを特徴とする、硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項2] 前記脂環式骨格が、炭素原子数5～8のシクロアルカン骨格、及び炭素原子数7～11の橋かけ環骨格から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項3] 前記脂環式骨格が、シクロヘキサン骨格、シクロヘプタン骨格、及びビスシクロ[3, 2, 0]ヘプタン骨格から選択される少なくとも1つである、請求項1または2に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項4] 前記脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を有する繰り返し単位が、
(メタ)アクリレートポリマーの側鎖にヒドロキシ基を有する繰り返し単位と、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基を有する化合物とのモノエステルである、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリレートポリマー中の側鎖にヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、側鎖にカルボキシ基を有する繰り返し単位に、エポキシ基を有する化合物が付加された繰り返し単位である、
請求項4に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項6] 前記（メタ）アクリレートポリマー中の側鎖にヒドロキシ基を有する繰り返し単位が、側鎖にエポキシ基を有する繰り返し単位に、カルボキシ基を有する化合物が付加された繰り返し単位である、
請求項4に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項7] 前記脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素-炭素二重結合に由来する繰り返し単位を更に含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性（メタ）

アクリレートポリマー。

[請求項8] 前記脂環式骨格に少なくとも2つのカルボキシ基が直接結合された構造を含まないエチレン性炭素-炭素二重結合に由来する繰り返し単位が、下記式(3)で表される構造を有する(メタ)アクリレートモノマー

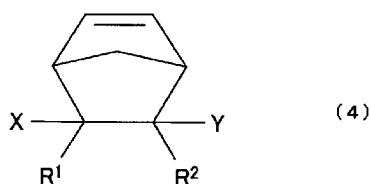
[化1]



(式(3)中、R⁶~R⁸はそれぞれ水素原子またはメチル基を表す。R⁹、R¹⁰は水素原子もしくはメチル基、又は互いに連結する飽和もしくは不飽和の環を示す。式中、*は(メタ)アクリロイルオキシ基に連結される結合手を表す。)、

下記式(4)で示されるノルボルネンモノマー

[化2]



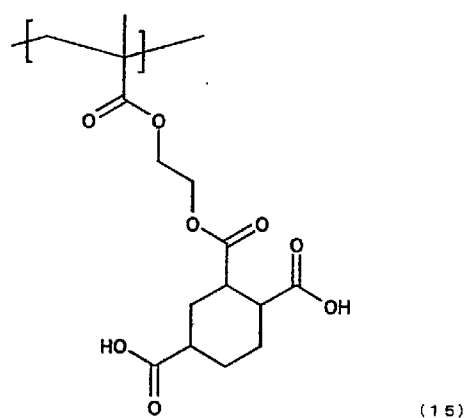
(式(4)中のX及びYは、それぞれ独立して、水素原子、あるいは直鎖又は分岐していてもよい炭素原子数1~4の炭化水素基を示し、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、カルボキシ基または置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基を示し、R¹及びR²を結ぶ環状構造をとっていてもよい。)、

(メタ)アクリル酸モノマー、およびスチレンモノマー、のいずれか

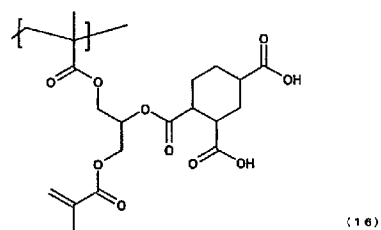
に由来する繰り返し単位である請求項 7 に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

[請求項 9] 前記脂環式骨格と少なくとも 2 つのカルボキシ基とを有する繰り返し単位が式（15）～式（19）で表される少なくとも一つである、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。

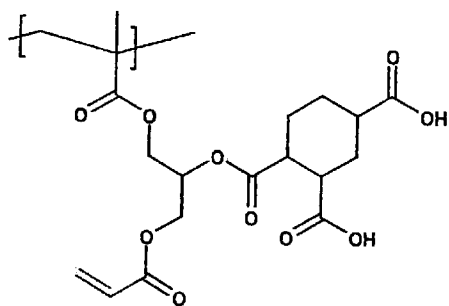
[化 3]



[化 4]

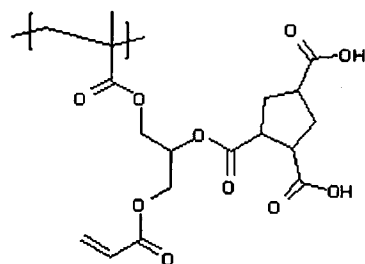


[化5]



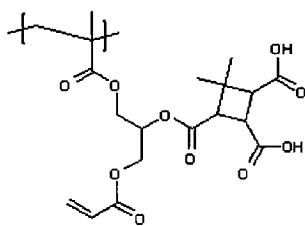
(17)

[化6]



(18)

[化7]



(19)

- [請求項10] ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量が1000～50000である、請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性（メタ）アクリレートポリマー並びに溶剤、反応性希釈剤、光重合開始剤及び着色剤の少なくとも一種を含む、硬化性組成物。

- [請求項12] 前記着色剤が染料及び顔料の少なくとも一種である、請求項11に記載の硬化性組成物。
- [請求項13] 請求項11または12に記載の硬化性組成物を用いて形成された、カラーフィルター。
- [請求項14] 請求項13に記載のカラーフィルターを具備する、画像表示装置。
- [請求項15] (i) 側鎖にヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートポリマーを用意する工程、及び(ii) 前記側鎖にヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートポリマーのヒドロキシ基に、脂環式酸無水物骨格とカルボキシ基とを有する化合物を反応させる工程と、を含むことを特徴とする、脂環式骨格とこの骨格に直接結合する少なくとも2つのカルボキシ基とを側鎖に有する硬化性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。
- [請求項16] 請求項15に記載の硬化性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法であって、
前記(i)の工程が以下の工程を含む、
(i-1) 側鎖にカルボキシ基を有する(メタ)アクリレートポリマー、又は側鎖にエポキシ基を有する(メタ)アクリレートポリマーを用意する工程、及び
(i-2) 前記カルボキシ基にエポキシ化合物を付加して、又は、前記エポキシ基にカルボキシ基を有する化合物を付加して、側鎖にヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートポリマーを形成する工程。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/18(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F290/12(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L33/14(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)

C08F6/00-246/00, C08K3/00-13/08

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.
X Y	JP 2007-102109 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims; paragraphs [0035], [0037], [0040], [0051], [0059], [0062], [0074]; examples (Family: none)	1-4, 6-16 5
Y A	JP 2015-67734 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 April 2015 (13.04.2015), claims; paragraphs [0038], [0055]; examples & CN 104516199 A & KR 10-2015-0037533 A & TW 201523142 A	5 1-4, 6-16

☒ 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
14 July 2016 (14.07.16)

Date of mailing of the international search report
09 August 2016 (09.08.16)

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/JP2016/065146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-70893 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraph [0079] & US 6808766 B1 & EP 1111442 A1 paragraph [0061] & CN 1319198 A	1-16
A	JP 2005-36218 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 February 2005 (10.02.2005), claims; paragraph [0022]; referential example 1; examples 7, 8 (Family: none)	1-16
A	JP 2014-210892 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 November 2014 (13.11.2014), claims; paragraphs [0053] to [0062]; examples & CN 104109218 A & KR 10-2014-0126238 A & TW 201443089 A	1-16
A	JP 2013-32495 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraph [0054]; examples & CN 102850893 A & KR 10-2013-0002949 A & TW 201305268 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F20/18(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F290/12(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L33/14(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（I P C））

Int.Cl. C08F6/00-246/00, C08K3/00-13/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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

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
X Y	JP 2007-102109 A（互応化学工業株式会社）2007.04.19, [特許請求の範囲], [0035], [0037], [0040], [0051], [0059], [0062], [0074], [実施例]（ファミリーなし）	1-4, 6-16 5
Y A	JP 2015-67734 A（昭和電工株式会社）2015.04.13, [特許請求の範囲], [0038], [0055], [実施例] & CN 104516199 A & KR 10-2015-0037533 A & TW 201523142 A	5 1-4, 6-16

☒ 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

1 4 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

今井 督

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

5 8 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-70893 A (日産化学工業株式会社) 2008.03.27, [0079] & US 6808766 B1 & EP 1111442 A1 [0061] & CN 1319198 A	1-16
A	JP 2005-36218 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.02.10, [特許請求の範囲], [0022], 参考例 1, 実施例 7, 8 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2014-210892 A (昭和電工株式会社) 2014.11.13, [特許請求の範囲], [0053]-[0062], [実施例] & CN 104109218 A & KR 10-2014-0126238 A & TW 201443089 A	1-16
A	JP 2013-32495 A (住友化学株式会社) 2013.02.14, [特許請求の範囲], [0054], [実施例] & CN 102850893 A & KR 10-2013-0002949 A & TW 201305268 A	1-16