(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
2022年6月30日(30.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/138159 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045077

(22) 国際出願日： 2021年12月8日(08.12.2021)

(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 2020-215472 2020年12月24日(24.12.2020) 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１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 永井 英理(**NAGAI Eri**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３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１３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１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 柳 正義(**YANAGI Masayoshi**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

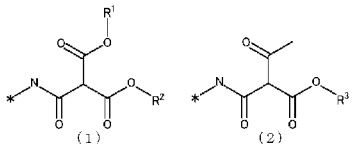
(74) 代理人: 及川 周, 外 (**OIKAWA Shu** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 共重合体およびその共重合体の製造方法



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: a resin composition which exhibits good developing performance when used as a photosensitive material, which has excellent storage stability, and which yields a cured product having excellent solvent resistance even if cured at a low temperature; a copolymer that is useful for preparing this resin composition; and a method for producing the copolymer. This copolymer contains a constituent unit (a) having a group represented by formula (1) or formula (2), a constituent unit (b) having a hydroxyl group and a constituent unit (c) having an acid group, and has a glass transition temperature of 30°C or lower.

(57) 要約：感光性材料として使用する場合の現像性が良好で、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物、この樹脂組成物の調製に有用な共重合体、及び共重合体の製造方法を提供することを目的とする。式（１）または式（２）で表される基を有する構成単位（ａ）、ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）、酸基を有する構成単位（ｃ）を含有し、ガラス転移温度が３０℃以下である共重合体とする。

WO 2022/138159 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 共重合体およびその共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、樹脂組成物、カラーフィルター、画像表示素子および共重合体の製造方法に関する。

本願は、２０２０年１２月２４日に、日本に出願された特願２０２０－２１５４７２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] 一般に、有機エレクトロ・ルミネッセンス（ＥＬ）表示装置（特に、白色発光有機ＥＬとカラーフィルターとを組み合わせるＷＲＧＢ方式）、液晶表示素子などの画像表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの画像撮像素子には、カラーフィルター、ブラックマトリックス、カラーフィルター保護膜、フォトスペーサー、液晶配向用突起、あるいは、マイクロレンズ、タッチパネル用絶縁膜などの膜および微細パターンが設けられている。

[0003] 近年、ディスプレイのフレキシブル化、ウエアラブル化に伴って、基板材料において、ガラスから樹脂などの有機系素材への切り替えが進められている。有機系素材は、ガラスと比較して耐熱性に劣る。このため、基板上で樹脂組成物を熱硬化させて形成する部材においては、有機系素材からなる基板の耐熱性に応じて、樹脂組成物を熱硬化させる温度を下げることが望まれている。

例えば、カラーフィルターは、従来、基板上で樹脂組成物を２１０～２３０℃の温度で熱硬化させて形成していた。しかし、樹脂からなるフレキシブル基板上にカラーフィルターを形成する場合には、基板の耐熱性が劣るため、樹脂組成物を８０～１５０℃の温度で熱硬化させて形成することが要求されている。

[0004] 特に、有機ＥＬ表示装置に使用されるカラーフィルターにおいては、色再現性を高めるために、樹脂組成物中に含まれる着色剤の含有量を多くする傾

向がある。一般に、着色剤を多く含有する樹脂組成物は、光硬化させにくい。このため、有機ＥＬ表示装置のカラーフィルターに使用される樹脂組成物では、熱による架橋によって硬化させることがより一層重要である。このことから、有機ＥＬ表示装置のカラーフィルターに使用される樹脂組成物では、特に、低温での熱硬化性を向上させる必要性が高まっている。

[0005] 従来、カラーフィルターの材料として使用される樹脂組成物として、例えば、特許文献１および特許文献２に記載されたものがある。

特許文献１には、以下（ａ）～（ｅ）を含有する感光性着色組成物が開示されている。（ａ）メタノール中での３６５ｎｍの吸光係数が１．０×１０^{3}ｍＬ／ｇｃｍ以上である重合開始剤、（ｂ）メタノール中での３６５ｎｍの吸光係数が１．０×１０^{2}ｍＬ／ｇｃｍ以下であり、２５４ｎｍの吸光係数が１．０×１０^{3}ｍＬ／ｇｃｍ以上である重合開始剤、（ｃ）不飽和二重結合を有する化合物、（ｄ）アルカリ可溶性樹脂、（ｅ）色材。

特許文献２には、フリル基を含む化合物、光重合性官能基を含む化合物、光重合開始剤、および着色剤を含有する、カラーフィルター用感光性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１５－０４１０５８号公報

特許文献2：特開２０１７－１９４６６２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の樹脂組成物は、感光性材料として使用する場合の現像性及び保存安定性が良好であり、かつ低温で硬化させた場合に耐溶剤性に優れた硬化物が得られるものではなかった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、感光性材料として使用する場合の現像性が良好で、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であ

っても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物、この樹脂組成物の調製に有用な共重合体、及び共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、現像性が良好であり、低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンを有するカラーフィルター、及びそのカラーフィルターを具備する画像表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下の態様を含む。

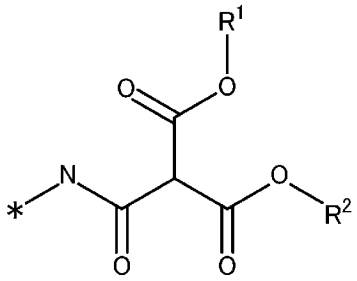
［１］ 下記式（１）または下記式（２）で表される基を有する構成単位（ａ）と、

ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）と、

酸基を有する構成単位（ｃ）とを含有し、

ガラス転移温度が３０℃以下であることを特徴とする共重合体。

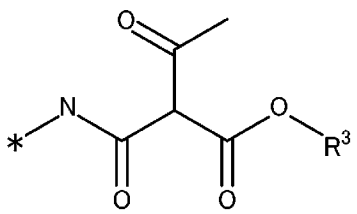
[0009] [化1]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[0010] [化2]



…（２）

（式（２）中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を

表す。）

[0011] ［２］　前記構成単位（ｂ）が、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位である、［１］に記載の共重合体。

［３］　前記構成単位（ｃ）が、不飽和カルボン酸に由来する構成単位である、［１］または［２］に記載の共重合体。

［４］　前記構成単位（ａ）が、前記式（１）または前記式（２）で表される基と、（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物に由来する構成単位である、［１］～［３］のいずれかに記載の共重合体。

[0012] ［５］　前記構成単位（ａ）を１～４０モル％、前記構成単位（ｂ）を１～６０モル％、前記構成単位（ｃ）を１～６０モル％含有する、［１］～［４］のいずれかに記載の共重合体。

［６］　前記式（１）または前記式（２）で表される基に含まれるエステル基の総量と、前記構成単位（ｂ）に含まれるヒドロキシ基の総量とのモル比率が、１０：９０～９０：１０である、［１］～［５］のいずれかに記載の共重合体。

［７］　重量平均分子量が１０００～５００００である、［１］～［６］のいずれかに記載の共重合体。

[0013] ［８］　［１］～［７］のいずれかに記載の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）とを含有し、　前記溶剤（Ｂ）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含むことを特徴とする樹脂組成物。

［９］　反応性希釈剤（Ｃ）および光重合開始剤（Ｄ）をさらに含有する、［８］に記載の樹脂組成物。

［１０］　着色剤（Ｅ）をさらに含有する、［９］に記載の樹脂組成物。

[0014] ［１１］　前記共重合体（Ａ）と前記反応性希釈剤（Ｃ）との合計量１００質量部に対して、

前記共重合体（Ａ）が１０～９０質量部、

前記溶剤（Ｂ）が３０～１０００質量部、

前記反応性希釈剤（Ｃ）が１０～９０質量部、

前記光重合開始剤（Ｄ）が０．１～３０質量部、

前記着色剤（Ｅ）が３～８０質量部含有される、［１０］に記載の樹脂組成物。

[0015] ［１２］　［１０］または［１１］に記載の樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンを有することを特徴とするカラーフィルター。

［１３］　［１２］に記載のカラーフィルターを具備することを特徴とする画像表示素子。

[0016] ［１４］　溶剤（Ｂ－１）を６０～９０℃に昇温し、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）を調製する溶剤加熱工程（Ｉ）と、

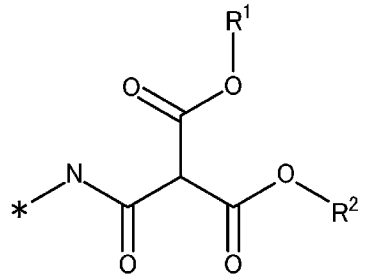
下記式（１）または下記式（２）で表される基を有するモノマー（ｍ－ａ）と、ヒドロキシ基含有モノマー（ｍ－ｂ）と、酸基含有モノマー（ｍ－ｃ）とを溶剤（Ｂ－２）に溶解させたモノマー溶液を、昇温した前記溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下するとともに、

重合開始剤を前記溶剤（Ｂ－２）に溶解させた重合開始剤溶液を、前記溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下して混合溶液とする滴下重合工程（ＩＩ）と、

前記混合溶液を攪拌しながら、６０～９０℃で１～５時間反応させる後重合工程（ＩＩＩ）とを有し、

前記溶剤（Ｂ－１）と前記溶剤（Ｂ－２）のいずれか一方または両方が、ヒドロキシ基含有溶剤を含有することを特徴とする共重合体の製造方法。

[0017] [化3]

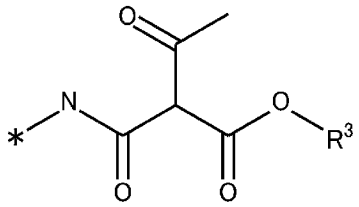


…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[0018]

[化4]



…（２）

（式（２）中、Ｒ^{3}は、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[0019] ［１５］　前記溶剤加熱工程（ｉ）において、前記溶剤（Ｂ－１）に連鎖移動剤を入れてから昇温する、［１４］に記載の共重合体の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性が良好で、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物、この樹脂組成物の調製に有用な共重合体、及び共重合体の製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、アルカリ現像性が良好であり、低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンを有するカラーフィルター、及びそのカラーフィルターを具備する画像表示素子を提供できる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の共重合体、共重合体の製造方法、樹脂組成物、カラーフィルター、画像表示素子について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施形態に限定されるものではない。

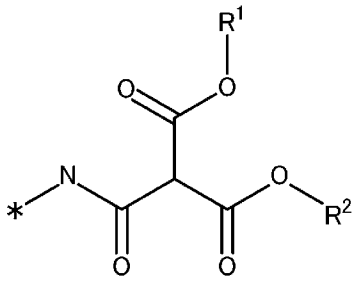
[0022] なお、本明細書において（メタ）アクリレートと表記したものは、アクリレート及びメタクリレートのいずれでもよいことを意味している。また、（メタ）アクリル酸と表記したものは、アクリル酸及びメタクリル酸のいずれでもよいことを意味している。

[0023] ＜共重合体（Ａ）＞

本実施形態の共重合体（Ａ）は、下記式（１）または下記式（２）で表さ

れる基を有する構成単位（ａ）（以下、単に「構成単位（ａ）」とも言う。）と、ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）（以下、単に「構成単位（ｂ）」とも言う。）と、酸基を有する構成単位（ｃ）（以下、単に「構成単位（ｃ）」とも言う。）とを含有する。

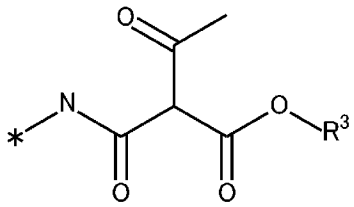
[0024] [化5]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[0025] [化6]



…（２）

（式（２）中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[0026] ＜構成単位（ａ）＞

構成単位（ａ）は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有するモノマー（ｍ－ａ）（以下、単に「モノマー（ｍ－ａ）」とも言う。）に由来する構成単位である。共重合体（Ａ）に含まれている構成単位（ａ）の上記式（１）または上記式（２）で表される基は、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、構成単位（ｂ）の有するヒドロキシ基とエステル交換し、架橋構造を生成する。そのため、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物は、５０℃～１５０℃の低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。

[0027] 上記式（１）中のＲ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基である。Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数２～６のアルキル基であることが好ましく、炭素数２～３のアルキル基であることがより好ましく、Ｒ[1]およびＲ[2]が両方とも炭素数２のエチル基であることが最も好ましい。

Ｒ[1]およびＲ[2]がエチル基である場合、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させると、Ｒ[1]およびＲ[2]が構成単位（ｂ）のヒドロキシ基とエステル交換してエタノールが生成される。樹脂組成物の熱硬化時に生成したエタノールは、樹脂組成物を熱硬化させるための加熱によって、容易に蒸発して除去されるため、好ましい。

[0028] また、上記式（２）中のＲ[3]は、炭素数１～１０のアルキル基である。Ｒ[3]は、炭素数２～６のアルキル基であることが好ましく、炭素数２～３のアルキル基であることがより好ましく、炭素数２のエチル基であることがさらに好ましい。

Ｒ[3]がエチル基である場合、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させると、Ｒ[3]が構成単位（ｂ）のヒドロキシ基とエステル交換してエタノールが生成される。樹脂組成物の熱硬化時に生成したエタノールは、樹脂組成物を熱硬化させるための加熱によって、容易に蒸発して除去されるため、好ましい。

[0029] 構成単位（ａ）を与えるモノマー（ｍ－ａ）は、後述するヒドロキシ基含有モノマー（ｍ－ｂ）および酸基含有モノマー（ｍ－ｃ）と共重合可能な化合物であればよく、特に限定されない。モノマー（ｍ－ａ）としては、例えば、共重合体（Ａ）を合成する際の反応性の観点から、上記式（１）または上記式（２）で表される基と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーを用いることができる。エチレン性不飽和結合を有する基として、具体的には、ビニル基および（メタ）アクリロイルオキシ基が挙げられる。

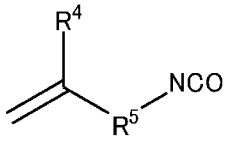
[0030] 上記式（１）または上記式（２）で表される基と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマー（ｍ－ａ）の例としては、エチレン性不飽和基含有イソ

シアネート化合物と、マロン酸ジエステルまたはアセト酢酸エステルとの反応物が挙げられる。

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

[0031] モノマー（ｍ－ａ）を生成するエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、下記式（３）で表される化合物であることが好ましい。

[0032] [化7]



…（３）

（式（３）中、R^4は、水素原子又はメチル基を表す。R^5は、－ＣＯ－、－ＣＯＯR^6－（ここで、R^6は炭素原子数１～６のアルキレン基である。）又は－ＣＯＯ－R^7Ｏ－ＣＯＮＨ－R^8－（ここで、R^7は炭素原子数２～６のアルキレン基である。R^8は置換基を有していてもよい炭素原子数２～１２のアルキレン基又は炭素原子数６～１２のアリーレン基である。）を表す。）

[0033] 式（３）中のR^4は、水素原子又はメチル基を示す。

式（３）中のR^5は、－ＣＯ－、－ＣＯＯR^6－又は－ＣＯＯ－R^7Ｏ－ＣＯＮＨ－R^8－を示す。ここで、R^6は炭素原子数１～６のアルキレン基である。R^7は炭素原子数２～６のアルキレン基である。また、R^8は置換基を有していてもよい炭素原子数２～１２のアルキレン基又は炭素原子数６～１２のアリーレン基である。これらの中でも、式（３）中のR^5は、－ＣＯＯR^6－であることが好ましい。R^5が－ＣＯＯR^6－である場合、R^6は、好ましくは炭素原子数１～４のアルキレン基である。

[0034] 上記式（３）で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物としては、具体的には、２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、２－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、３－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、２－イソシアナト－１－メチルエチル（メタ）アクリレート、２－イソシアナト－１，１－ジメチルエチル（メタ）アクリレート

、４－イソシアナトシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルイソシアネート等が挙げられる。

[0035] また、上記式（３）で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物としては、２－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとジイソシアネート化合物との等モル（１モル：１モル）反応生成物も使用できる。上記した２－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに含まれるアルキル基としては、エチル基又はｎ－プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。上記したジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－（又は２，６－）トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、３，５，５－トリメチル－３－イソシアナトメチルシクロヘキシルイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ｍ－（又はｐ－）キシレンジイソシアネート、１，３－（又は１，４－）ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0036] これらのエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の中でも、２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、２－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、３－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、２－イソシアナト－１－メチルエチル（メタ）アクリレート、２－イソシアナト－１，１－ジメチルエチル（メタ）アクリレート、４－イソシアナトシクロヘキシル（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリロイルイソシアネートが好ましく、２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート及び２－イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートがより好ましい。これらのエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と反応させるマロン酸ジエステルとしては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ（ｎ－プロピル）、マロン酸ジ（ｉ－プロピル）などが挙げられ、入手の容易さ、コスト上および品質上から、マロン酸ジエチル又はマロン酸ジメチ

ルが好ましい。

エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と反応させるアセト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどが挙げられる。

[0038] エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、マロン酸ジエステルまたはアセト酢酸エステルとの反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いて上記反応を行う場合、イソシアナト基に対して不活性な溶剤を用いる。上記反応に際しては、触媒として、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、３級アミン等を用いてもよい。

上記反応は、一般に、－２０～１５０℃の温度で行うことができ、２５～１３０℃の温度で行うことが好ましい。上記反応の温度が－２０℃以上であると、十分な反応速度が得られる。また、上記反応の温度が１５０℃以下であると、Ｃ＝Ｃ（二重結合）を有する原料が重合されることによって、反応後に生成する構成単位（ａ）を与えるモノマー（ｍ－ａ）がゲル化することを防止できる。

[0039] ＜ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）＞

共重合体（Ａ）の含有するヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有さず、ヒドロキシ基を有する。構成単位（ｂ）は、ヒドロキシ基を有するモノマー（ｍ－ｂ）（以下、単に「モノマー（ｍ－ｂ）」とも言う。）に由来する構成単位である（ただし、前記構成単位（ａ）に該当するものは除く）。共重合体（Ａ）に含まれている構成単位（ｂ）のヒドロキシ基は、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、構成単位（ａ）の有する式（１）または式（２）で表される基とエステル交換し、架橋構造を生成する。

[0040] 構成単位（ｂ）を与えるモノマー（ｍ－ｂ）は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有さず、重合性不飽和結合とヒドロキシ基とを有するモノマーであればよく、特に限定されない。モノマー（ｍ－ｂ）としては、例えば、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体が挙げ

られる。このようなモノマー（ｍ－ｂ）としては、具体的には、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、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２，３－ジ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－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらのモノマー（ｍ－ｂ）は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] モノマー（ｍ－ｂ）としては、上記のモノマーの中でも、共重合体（Ａ）を合成する際の反応性と、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物の低温硬化性と、入手の容易さの観点から、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、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）アクリレートが好ましく、共重合体（Ａ）のガラス転移温度を低減する観点から、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0042] ＜酸基を有する構成単位（ｃ）＞

共重合体（Ａ）の含有する酸基を有する構成単位（ｃ）は、上記式（１）または上記式（２）で表される基、並びにヒドロキシ基を有さず、酸基を有する。構成単位（ｃ）は、酸基を有するモノマー（ｍ－ｃ）（以下、単に「モノマー（ｍ－ｃ）」とも言う。）に由来する構成単位である（ただし、構成単位（ａ）および構成単位（ｂ）に該当するものは除く）。共重合体（Ａ）に構成単位（ｃ）が含まれていることにより、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性が良好となる。

[0043] 構成単位（ｃ）の有する酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基等が挙げられる。これらの酸基の中でも、入手しやすさの面から、構成単位（ｃ）の有する酸基としては、カルボキシ基が好ましい。

構成単位（ｃ）を与えるモノマー（ｍ－ｃ）としては、上記式（１）また

は上記式（２）で表される基、並びにヒドロキシ基を有さず、重合性不飽和結合と酸基とを有するモノマーであればよく、特に限定されない。モノマー（ｍ－ｃ）としては、例えば、不飽和カルボン酸又はその無水物、不飽和スルホン酸、不飽和ホスホン酸等が挙げられる。

[0044] モノマー（ｍ－ｃ）としては、具体的には、（メタ）アクリル酸、α－ブロモ（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、無水マレイン酸、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、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸又はその無水物；２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ｔｅｒｔ－ブチルアクリルアミドスルホン酸、ｐ－スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸；ビニルホスホン酸などの不飽和ホスホン酸；などが挙げられる。これらのモノマー（ｍ－ｃ）は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0045] モノマー（ｍ－ｃ）としては、これらのモノマーの中でも、容易に入手でき、しかも共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物が優れたアルカリ現像性を有するものとなるため、不飽和カルボン酸を用いることが好ましく、（メタ）アクリル酸を用いることがより好ましい。

[0046] ここで、共重合体（Ａ）中に含まれる構成単位（ａ）、構成単位（ｂ）、構成単位（ｃ）の割合について説明する。

共重合体（Ａ）中に含まれる構成単位（ａ）の割合は、特に制限はないが、好ましくは１～４０モル％、より好ましくは５～３０モル％、最も好ましくは１０～２０モル％である。

共重合体（Ａ）中に含まれる構成単位（ｂ）の割合は、特に制限はないが、好ましくは１～６０モル％、より好ましくは１０～５０モル％、最も好ましくは２０～４０モル％である。

共重合体（Ａ）中に含まれる構成単位（ｃ）の割合は、特に制限はないが、好ましくは１～６０モル％、より好ましくは１０～５０モル％、最も好ま

しくは１５～４０モル％である。

[0047] したがって、共重合体（Ａ）は、構成単位（ａ）を１～４０モル％、構成単位（ｂ）を１～６０モル％、構成単位（ｃ）を１～６０モル％含有することが好ましい。

本実施形態の共重合体（Ａ）において、構成単位（ａ）および構成単位（ｂ）の割合が１モル％以上であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、構成単位（ｂ）のヒドロキシ基と、構成単位（ａ）の有する式（１）または式（２）で表される基とがエステル交換する。そのため、十分に架橋構造が生成される。したがって、構成単位（ａ）および構成単位（ｂ）をそれぞれ１モル％以上含む共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物は、低温で熱硬化させても、耐溶剤性の良好な硬化物が得られる。

[0048] 共重合体（Ａ）中の構成単位（ａ）の割合が４０モル％以下であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物の保存安定性がより良好となる。また、構成単位（ａ）の割合が４０モル％以下であると、構成単位（ｂ）および構成単位（ｃ）の含有量を確保しやすくなる。このため、構成単位（ｂ）および構成単位（ｃ）を含むことによる効果が得られやすくなる。

[0049] また、共重合体（Ａ）中の構成単位（ｂ）の割合が６０モル％以下であると、共重合体（Ａ）を製造するための重合反応時におけるゲル化を防ぐことができる。また、構成単位（ａ）と構成単位（ｂ）とのエステル交換反応による架橋構造が過剰に生成されることがなく、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物の保存安定性がより良好となる。また、構成単位（ｂ）の割合が６０モル％以下であると、構成単位（ａ）および構成単位（ｃ）の含有量を確保しやすくなる。このため、構成単位（ａ）および構成単位（ｃ）を含むことによる効果が得られやすくなる。

[0050] 共重合体（Ａ）中の構成単位（ｃ）の割合が１モル％以上であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物が十分な速さのアルカリ現像速度を有するものとなる。共重合体（Ａ）中の構成単位（ｃ）の割合が６０モル％以下であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物のアルカリ現像速度が適度に

抑制されるため、精緻なパターンを形成しやすくなる。また、共重合体（Ａ）中の構成単位（ｃ）の割合が６０モル％以下であると、構成単位（ａ）および構成単位（ｂ）の含有量を確保しやすくなる。このため、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物は、低温で硬化させた場合であっても、より耐溶剤性に優れた硬化物が得られやすくなる。

[0051] 共重合体（Ａ）において、エステル基とヒドロキシ基のモル比率（（ａ）：（ｂ））が、１０：９０～９０：１０であることが好ましく、３０：７０～７０：３０であることがより好ましく、４０：６０～６０：４０であることがさらに好ましい。エステル基とヒドロキシ基のモル比率（（ａ）：（ｂ））は、構成単位（ａ）の有する上記式（１）または上記式（２）で表されるエステル基の総量と、構成単位（ｂ）に含まれるヒドロキシ基の総量とのモル比率である。エステル基とヒドロキシ基のモル比率（（ａ）：（ｂ））が上記範囲であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、構成単位（ｂ）のヒドロキシ基と、構成単位（ａ）の有する式（１）または式（２）で表される基とのエステル交換による架橋構造が生成されやすくなる。このため、より一層耐溶剤性の良好な硬化物が得られる。

[0052] 共重合体（Ａ）中に含まれる構成単位（ａ）の含有量と構成単位（ｂ）の含有量との合計量は、２０～８０モル％であることが好ましく、２０～６０モル％であることがより好ましく、２５～４０モル％であることがさらに好ましい。構成単位（ａ）の含有量と構成単位（ｂ）の含有量との合計量が、２０～８０モル％であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物は、より保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られるものとなる。また、構成単位（ｃ）の含有量を確保しやすくなるため、感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性がより良好な樹脂組成物が得られやすくなる。

[0053] 共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物が、共重合体（Ａ）の他に、反応性希釈剤（Ｃ）としてヒドロキシ基を有する化合物を含む場合、共重合体（Ａ）中に含まれる構成単位（ｂ）の有するヒドロキシ基の総量は、反応性希釈

剤（Ｃ）に含まれるヒドロキシ基の量に応じて少なくすることが好ましい。

具体的には、構成単位（ａ）の有する上記式（１）または上記式（２）中のエステル基の総量と、樹脂組成物中に含まれるヒドロキシ基の総量とのモル比率は、１０：９０～９０：１０であることが好ましく、３０：７０～７０：３０であることがより好ましく、４０：６０～６０：４０であることがさらに好ましい。樹脂組成物中に含まれるヒドロキシ基の総量は、構成単位（ｂ）の有するヒドロキシ基と、反応性希釈剤（Ｃ）に含まれるヒドロキシ基との合計である。上記モル比率が上記範囲であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、樹脂組成物中に含まれるヒドロキシ基と、構成単位（ａ）の有する式（１）または式（２）で表される基とのエステル交換による架橋構造が生成されやすくなる。このため、より一層耐溶剤性の良好な硬化物が得られる。

[0054] ＜その他の構成単位（ｄ）＞

本実施形態の共重合体（Ａ）は、必要に応じて、構成単位（ａ）～（ｃ）と共に、これらと共重合可能なその他の構成単位（ｄ）（但し、構成単位（ａ）～（ｃ）に該当するものは除く）を含有していてもよい。

[0055] その他の構成単位（ｄ）を与えるモノマー（ｍ－ｄ）（以下、単に「モノマー（ｍ－ｄ）」とも言う。）は、ブロックイソシアナト基を有する化合物などのブロック化剤を含まないことが好ましい。共重合体（Ａ）が、ブロック化剤に由来する構成単位を含有するものであると、これを含む樹脂組成物を、塗布、露光、現像した後に加熱して硬化させた硬化物中に、ブロック化剤が残存する場合がある。硬化物中に残存するブロック化剤は、硬化物の絶縁性に悪影響を及ぼしたり、硬化物の耐溶剤性を劣化させたりする恐れがある。また、硬化物中に残存するブロック化剤は、硬化物からなる着色パターンを有するカラーフィルターを具備する画像表示素子において、脱ガスに起因するダークスポットを発生させる恐れがある。

[0056] その他の構成単位（ｄ）を与えるモノマー（ｍ－ｄ）の具体例としては、芳香族ビニル化合物、ノルボルネン構造を有する環状オレフィン、ジエン、

（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アミド、ビニル化合物、不飽和ジカルボン酸ジエステル、モノマレイミド、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アニリド、（メタ）アクリロニトリル、アクロレインなどが挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－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、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が挙げられる。

ノルボルネン構造を有する環状オレフィンとしては、ノルボルネン（ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン）、５－メチルビシクロ［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－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［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、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、ペンタシクロ［６．５．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$．$0^{9,13}$］ペンタデカ－４－エンなどが挙げられる。

ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

（メタ）アクリル酸エステルとしては、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、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリルレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（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、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－エチルノルボルニル（メタ）アクリレート

、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（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、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、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

（メタ）アクリル酸アミドとしは、（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－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が挙げられる。

ビニル化合物としては、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が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、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が挙げられる。

モノマレイミドとしては、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）マレイミドなどが挙げられる。

[0057] これらの中でも、モノマー（ｍ－ｄ）としては、（メタ）アクリル酸エステルを用いることが好ましく、共重合体（Ａ）のガラス転移温度を３０℃以

下に調整する観点から、ホモポリマーのガラス転移温度が－２０℃以下であるものが好ましく、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートや４－ヒドロキシブチルアクリレートを用いることが特に好ましい。これらのモノマー（ｍ－ｄ）は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] 共重合体（Ａ）がその他の構成単位（ｄ）を含有する場合、その割合は、特に制限はないが、好ましくは０モル％超～８０モル％以下であり、より好ましくは１０～６０モル％であり、最も好ましくは１５～５０モル％である。共重合体（Ａ）が、その他の構成単位（ｄ）を含むことにより、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物の硬化物における耐溶剤性などの特性を適宜向上させることができる。その他の構成単位（ｄ）の含有量が、８０モル％以下であると、構成単位（ａ）～構成単位（ｃ）の含有量を確保しやすくなり、構成単位（ａ）～構成単位（ｃ）を含むことによる効果が顕著となる。

[0059]（重量平均分子量（Ｍｗ））

共重合体（Ａ）のポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に制限されないが、好ましくは１，０００～５０，０００、より好ましくは３，０００～４０，０００である。共重合体（Ａ）の重量平均分子量が１，０００以上であると、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物を感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性が良好となり、アルカリ現像後にパターンの欠けが発生し難くなる。一方、共重合体（Ａ）の重量平均分子量が５０，０００以下であると、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物を感光性材料として使用する場合の現像時間が適切になり、実用性が確保される。

[0060]（ガラス転移温度（Ｔｇ））

共重合体（Ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）は、３０℃以下であり、２０℃以下であることが好ましく、０℃以下であることがより好ましい。共重合体（Ａ）のガラス転移温度が３０℃超であると、低温での硬化性に悪影響を及ぼす。このため、共重合体（Ａ）のガラス転移温度を、３０℃以下とする。共重合体（Ａ）のガラス転移温度は、－５０℃以上であることが好ましく、

－４０℃以上であることがより好ましく、－３０℃以上であることがさらに好ましい。共重合体（Ａ）のガラス転移温度が－５０℃以上であると、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物は、耐熱性に優れた硬化膜が得られるものとなる。

[0061]（酸価）

共重合体（Ａ）の酸価（ＪＩＳ　Ｋ６９０１　５．３）は、適宜選択できる。共重合体（Ａ）の酸価は、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物を感光性材料として使用する場合には、好ましくは２０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇであり、より好ましくは３０～２００ＫＯＨｍｇ／ｇである。共重合体（Ａ）の酸価が２０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上であると、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物を感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性が良好となる。一方、共重合体（Ａ）の酸価が３００ＫＯＨｍｇ／ｇ以下であると、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物を感光性材料として使用する場合に、アルカリ現像液に対して露光部分（光硬化部分）が溶解し難いものとなるため、パターン形状が良好となる。

[0062]（上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数）

共重合体（Ａ）は、分子中に上記式（１）または上記式（２）で表される基を含んでいる。上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数は、適宜選択すればよいが、３００～６０００であることが好ましく、１０００～３０００であることがより好ましい。上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数が、３００以上であると、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物中にヒドロキシ基が十分に存在している場合、これを熱硬化させることにより、樹脂組成物中のヒドロキシ基と、構成単位（ａ）の有する式（１）または式（２）で表される基とのエステル交換による架橋構造が十分に生成されるものとなる。このため、より一層耐溶剤性の良好な硬化物が得られる。

[0063]　共重合体（Ａ）中における上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数は、共重合体（Ａ）に含まれる上記式（１）または上記式（２）で

表される基１モル当たりの共重合体（Ａ）の質量である。上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数は、共重合体（Ａ）の質量を共重合体（Ａ）に含まれる上記式（１）または上記式（２）で表される基のモル数で除することにより求められる（ｇ／ｍｏｌ）。上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数は、モノマー（ｍ－ａ）の仕込み量から計算した理論値である。実際には、後述する共重合体（Ａ）の製造方法に記載するように、共重合体（Ａ）中における上記式（１）または上記式（２）で表される基は、その一部がモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基、あるいは溶剤（Ｂ－１）および／または溶剤（Ｂ－２）として使用できるヒドロキシ基含有溶剤のヒドロキシ基と、エステル交換した状態で共重合体（Ａ）中に存在する。

[0064] ＜共重合体（Ａ）の製造方法＞

本実施形態の共重合体（Ａ）は、例えば、以下に示す溶剤加熱工程（Ｉ）と滴下重合工程（ＩＩ）と後重合工程（ＩＩＩ）とをこの順に行う方法を用いて製造できる。

（溶剤加熱工程（Ｉ））

溶剤（Ｂ－１）を６０～９０℃に昇温し、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）を調製する。溶剤加熱工程（Ｉ）においては、溶剤（Ｂ－１）に後述する連鎖移動剤を入れてから昇温してもよい。溶剤（Ｂ－１）に連鎖移動剤を入れてから昇温することにより、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）において合成される共重合体（Ａ）の重合度を制御できる。

溶剤（Ｂ－１）中の連鎖移動剤の濃度は、例えば、０．１～１０質量％とすることができ、特に限定されない。

[0065] （滴下重合工程（ＩＩ））

昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）を攪拌しながら、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）に、モノマー溶液とともに、重合開始剤溶液を滴下して混合溶液とする滴下重合を行う。

モノマー溶液は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有する

モノマー（ｍ－ａ）と、ヒドロキシ基含有モノマー（ｍ－ｂ）と、酸基含有モノマー（ｍ－ｃ）と、必要に応じて用いられるモノマー（ｍ－ｄ）とを溶剤（Ｂ－２）に溶解させたものである。

重合開始剤溶液は、重合開始剤を溶剤（Ｂ－２）に溶解させたものである。

本実施形態の共重合体（Ａ）の製造方法では、溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）のいずれか一方または両方が、ヒドロキシ基含有溶剤を含有する。

[0066] 液下重合工程（ＩＩ）においては、後述する連鎖移動剤溶液を、溶剤加熱工程（Ｉ）で入れることができる連鎖移動剤に代わって、滴下しながら加えても良い。連鎖移動剤溶液は、連鎖移動剤を溶剤（Ｂ－２）に溶解させたものである。また、溶剤加熱工程（Ｉ）において、共重合体（Ａ）の製造に使用する連鎖移動剤の一部を溶剤（Ｂ－１）に入れてから昇温し、液下重合工程（ＩＩ）において、使用する連鎖移動剤から一部を除いた残部を溶剤（Ｂ－２）に溶解させた連鎖移動剤溶液を、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下しても良い。

[0067]（後重合工程（ＩＩＩ））

モノマー溶液および重合開始剤溶液の滴下終了後、前記混合溶液を攪拌しながら、さらに６０～９０℃で１～５時間反応させる。

[0068]「溶剤（Ｂ－１）」

溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）は、ヒドロキシ基含有溶剤のみであってもよいし、ヒドロキシ基を含有しない溶剤のみであってもよいし、ヒドロキシ基含有溶剤とヒドロキシ基を含有しない溶剤の両方を含むものであってもよい。溶剤（Ｂ－１）は、ヒドロキシ基を含有するヒドロキシ基含有溶剤を含むことが好ましく、ヒドロキシ基含有溶剤のみであることがより好ましい。

[0069] ヒドロキシ基含有溶剤としては、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－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、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、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類；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、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル等のヒドロキシ基含有カルボン酸エステル；３－メトキシー１－ブタノール；ジエチレングリコール等を挙げることができる。

[0070] これらのヒドロキシ基含有溶剤の中でも、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応を阻害する効果が高いため、１級および／または２級アルコール溶剤、エーテル系溶剤を用いることが好ましい。中でも、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、および３－メトキシー１－ブタノールを用いることがより好ましい。これらのヒドロキシ基含有溶剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0071] ヒドロキシ基を含有しない溶剤としては、例えば、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類；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エーテル類；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類；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メチル、エトキシ酢酸エチル、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ｉ

－プロピル、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、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類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；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類等を挙げることができる。

[0072] ヒドロキシ基を含有しない溶剤の中でも、入手の容易さ、コスト上および品質上の観点から、エーテル系溶剤を用いることが好ましく、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を用いることがより好ましい。これらのヒドロキシ基を含有しない溶剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0073] 溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含む場合、溶剤（Ｂ－１）中におけるヒドロキシ基含有溶剤の含有割合は、１０～１００質量％であることが好ましく、２０～９０質量％であることがより好ましく、４０～８０質量％であることがさらに好ましい。ヒドロキシ基含有溶剤の含有割合が１０質量％以上であると、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応を阻害する効果が十分に得られる。溶剤（Ｂ－１）が、ヒドロキシ基を含有しない溶剤を含む場合、共重合体（Ａ）中のモノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基の残存量を向上させて、樹脂組成物として硬化させる際のモノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応による架橋反応量を向上させる効果が得られる。

[0074] 「溶剤および混合溶液の温度」

本実施形態の製造方法では、溶剤加熱工程（Ｉ）において、反応容器に溶剤（Ｂ－１）を入れて、６０～９０℃に昇温する。また、滴下重合工程（Ｉ

Ｉ）および後重合工程（ＩＩＩ）において、混合溶液を攪拌しながら、６０～９０℃で１～５時間反応させる。

溶剤加熱工程（Ｉ）における溶剤（Ｂ－１ｈ）の温度と、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）における混合溶液の温度とは、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

[0075] 本実施形態においては、溶剤加熱工程（Ｉ）における溶剤（Ｂ－１ｈ）の温度が６０℃以上であり、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）における混合溶液の温度が６０℃以上であるので、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）～（ｍ－ｃ）および必要に応じて用いられるモノマー（ｍ－ｄ）の重合反応が十分に進行する。

[0076] 溶剤加熱工程（Ｉ）における溶剤（Ｂ－１ｈ）の温度が９０℃以下であり、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）における混合溶液の温度が９０℃以下であるので、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とがエステル交換反応することを抑制できる。また、上記温度が９０℃以下であると、モノマー（ｍ－ａ）として、エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、マロン酸ジエステルまたはアセト酢酸エステルとの反応物を用いた場合、以下に示す効果が得られる。すなわち、滴下重合工程（ＩＩ）および後重合工程（ＩＩＩ）において、上記式（１）または上記式（２）で表される基から、マロン酸ジエステルまたはアセト酢酸エステルが解離して、イソシアナト基が生成することを防止できる。したがって、上記式（１）または上記式（２）で表される基の解離によって生じたイソシアナト基と、モノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基またはモノマー（ｍ－ｃ）に由来する酸基とが反応して、製造途中の共重合体（Ａ）がゲル化することを防止できる。

[0077] 滴下重合工程（ＩＩ）においては、重合開始剤溶液とモノマー溶液とを、溶剤加熱工程（Ｉ）において６０～９０℃に昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴

下して、混合溶液としつつ重合を行う。滴下重合工程（ＩＩ）においては、さらに連鎖移動剤溶液を、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下して、連鎖移動剤を含む混合溶液としてもよい。

[0078] 滴下重合工程（ＩＩ）においては、重合開始剤溶液とモノマー溶液とを、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）に同時に滴下することが好ましい。この場合、共重合体（Ａ）の分子量を精度よく制御できるとともに、製造途中の共重合体（Ａ）がゲル化することを防止できる。

滴下重合工程（ＩＩ）において、連鎖移動剤溶液を昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下する場合、重合開始剤溶液およびモノマー溶液と同時に、連鎖移動剤溶液を滴下してもよい。また、重合開始剤溶液およびモノマー溶液を滴下する前または後に、連鎖移動剤溶液を滴下してもよい。

[0079] 重合開始剤溶液、モノマー溶液、連鎖移動剤溶液の滴下速度は、反応容器の容量、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）と重合開始剤溶液、モノマー溶液、連鎖移動剤溶液の体積など反応規模に応じて適宜決定できる。重合開始剤溶液、モノマー溶液、連鎖移動剤溶液の滴下速度は、例えば、１Ｌの反応容器を用いた場合、０．１～５ｍＬ／ｍｉｎの速度とすることが好ましい。

重合開始剤溶液、モノマー溶液、連鎖移動剤溶液の滴下時間は、例えば、３０分～１時間とすることができる。

重合開始剤溶液、モノマー溶液、連鎖移動剤溶液の滴下速度および滴下時間は、それぞれ異なっていてもよいし、一部または全部が同じであってもよい。

[0080] 本実施形態では、重合開始剤溶液と、モノマー溶液と、必要に応じて使用される連鎖移動剤溶液とは、それぞれ個別に調製する。

（重合開始剤溶液）

重合開始剤溶液は、重合開始剤を溶剤（Ｂ－２）に溶解させたものである。

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、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、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。これらの重合開始剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0081] 重合開始剤溶液中の重合開始剤の濃度は、均一な濃度の混合溶液が得られやすい濃度であることが好ましく、例えば、１６～５０質量％とすることができ、特に限定されない。

重合開始剤溶液の使用量は、重合開始剤溶液中に含まれる重合開始剤が、モノマーの全仕込み量１００質量部に対して、０．５～２０質量部となる量であることが好ましく、より好ましくは１．０～１０質量部となる量である。上記モノマーの全仕込み量は、モノマー溶液中のモノマー（ｍ－ａ）～モノマー（ｍ－ｄ）の質量である。

[0082]（モノマー溶液）

モノマー溶液は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有するモノマー（ｍ－ａ）と、ヒドロキシ基含有モノマー（ｍ－ｂ）と、酸基含有モノマー（ｍ－ｃ）と、必要に応じて用いられるモノマー（ｍ－ｄ）とを、溶剤（Ｂ－２）に溶解させたものである。モノマー（ｍ－ａ）～モノマー（ｍ－ｄ）としては、共重合体（Ａ）の項目で例示したものを使用できる。

[0083] モノマー溶液は、モノマー（ｍ－ａ）～（ｍ－ｄ）を、それぞれ個別に溶剤（Ｂ－２）に溶解させてから混合する方法により製造してもよいし、モノマー（ｍ－ａ）～（ｍ－ｄ）を混合してから溶剤（Ｂ－２）に溶解する方法により製造してもよい。

モノマー溶液中のモノマー（ｍ－ａ）～（ｍ－ｄ）の合計濃度は、均一な濃度の混合溶液が得られやすい濃度であることが好ましく、例えば、５０～９５質量％とすることができ、特に限定されない。

[0084] 共重合体（Ａ）の製造に際して使用される各モノマー（ｍ－ａ）～（ｍ－ｃ）の割合は、特に制限はないが、モノマー（ｍ－ａ）１～４０モル％、モノマー（ｍ－ｂ）１～６０モル％、モノマー（ｍ－ｃ）１～６０モル％であることが好ましく、モノマー（ｍ－ａ）５～３０モル％、モノマー（ｍ－ｂ

）１０～５０モル％、モノマー（ｍ－ｃ）１０～５０モル％であることがより好ましく、モノマー（ｍ－ａ）１０～２０モル％、モノマー（ｍ－ｂ）２０～４０モル％、モノマー（ｍ－ｃ）１５～４０モル％であることがさらに好ましい。

[0085] 共重合体（Ａ）が構成単位（ｄ）を含有する場合、共重合体（Ａ）の製造に際して使用される各モノマー（ｍ－ａ）～（ｍ－ｄ）の割合は、特に制限はないが、モノマー（ｍ－ａ）１～４０モル％、モノマー（ｍ－ｂ）１～６０モル％、モノマー（ｍ－ｃ）１～６０モル％、モノマー（ｍ－ｄ）０超～８０モル％であることが好ましく、モノマー（ｍ－ａ）５～３０モル％、モノマー（ｍ－ｂ）１０～５０モル％、モノマー（ｍ－ｃ）１０～５０モル％、モノマー（ｍ－ｄ）１０～６０モル％であることがより好ましく、モノマー（ｍ－ａ）１０～２０モル％、モノマー（ｍ－ｂ）２０～４０モル％、モノマー（ｍ－ｃ）１５～４０ル％、モノマー（ｍ－ｄ）１５～５０モル％であることがさらに好ましい。

[0086]（連鎖移動剤溶液）

連鎖移動剤溶液は、連鎖移動剤を溶剤（Ｂ－２）に溶解させたものである。

滴下重合工程（ＩＩ）において、連鎖移動剤溶液を滴下することにより、後重合工程（ＩＩＩ）において合成される共重合体（Ａ）の重合度を制御できる。したがって、所望の分子量範囲の共重合体（Ａ）を容易に製造できる。

連鎖移動剤としては、特に限定されないが、例えば、多官能チオールを好ましく用いることができる。多官能チオールは、分子内に２個以上のメルカプト基を有する化合物である。

[0087] 多官能チオールとしては、特に限定されないが、例えば、チオグリコール酸、１，２－エタンジチオール、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）、トリ

メチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、ジペンタエチスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）等が挙げられる。

[0088] 連鎖移動剤としては、上記の中でも、入手の容易さ、コスト上および品質上の観点から、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）および／またはチオグリコール酸、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）を用いることが好ましい。

重合開始剤溶液中の連鎖移動剤の濃度は、均一な濃度の混合溶液が得られやすい濃度であることが好ましく、例えば、０．１～１０質量％とすることができ、特に限定されない。

[0089] 連鎖移動剤溶液の使用量は、混合溶液中に含まれる連鎖移動剤が、モノマーの全仕込み量１００質量部に対して、例えば、０．５～２０質量部となる量であることが好ましく、より好ましくは１．０～１０質量部となる量である。上記モノマーの全仕込み量は、すなわち、モノマー溶液中のモノマー（ｍ－ａ）～モノマー（ｍ－ｄ）の質量である。連鎖移動剤溶液の使用量を上記範囲内とすることにより、後重合工程（ＩＩＩ）において、所望の分子量範囲の共重合体（Ａ）を容易に製造できる。

[0090]「溶剤（Ｂ－２）」

滴下重合工程（ＩＩ）において使用する溶剤（Ｂ－２）としては、溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）と同様のものを用いることができる。溶剤（Ｂ－２）は、溶剤（Ｂ－１）と同様に、ヒドロキシ基含有溶剤のみであってもよいし、ヒドロキシ基を含有しない溶剤のみであってもよいし、ヒドロキシ基含有溶剤とヒドロキシ基を含有しない溶剤の両方を含む

ものであってもよい。溶剤（Ｂ－２）は、ヒドロキシ基を含有するヒドロキシ基含有溶剤を含むことが好ましく、ヒドロキシ基含有溶剤のみであることがより好ましい。

[0091] 本実施形態の共重合体（Ａ）の製造方法では、溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）のいずれか一方または両方が、ヒドロキシ基含有溶剤を含有する。したがって、溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含まない場合、滴下重合工程（ＩＩ）において使用する溶剤（Ｂ－２）は、ヒドロキシ基含有溶剤を含む。

[0092] 溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）と滴下重合工程（ＩＩ）において使用する溶剤（Ｂ－２）との合計量に含まれるヒドロキシ基含有溶剤の含有割合は、１０～１００質量％であることが好ましく、２０～９０質量％であることがより好ましく、４０～８０質量％であることがさらに好ましい。ヒドロキシ基含有溶剤の含有割合が１０質量％以上であると、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応を阻害する効果が十分に得られる。溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）のうち一方または両方が、ヒドロキシ基を含有しない溶剤を含む場合、ヒドロキシ基含有溶剤の含有割合が９０質量％以下であると、共重合体（Ａ）中のモノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基の残存量を向上させて、樹脂組成物として硬化させる際のモノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応による架橋反応量を向上させる効果が得られる。

[0093] 本実施形態の製造方法では、溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）および／または滴下重合工程（ＩＩ）において使用する溶剤（Ｂ－２）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含むため、以下に示す効果が得られる。

ヒドロキシ基含有溶剤を含む混合溶液中で、モノマー（ｍ－ａ）（ｍ－ｂ）（ｍ－ｃ）、必要に応じて用いられるモノマー（ｍ－ｄ）を６０～９０℃で重合させると、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基は、ヒドロキシ

基含有溶剤の有するヒドロキシ基と容易にエステル交換反応する。このことから、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）においては、モノマー（ｍ－ａ）の有する上記式（１）または上記式（２）で表される基のエステル基の一部と、ヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とが、エステル交換反応する。

[0094] モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基と、ヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とがエステル交換反応すると、混合溶液中に、モノマー（ｍ－ａ）のエステル基に由来する基（式（１）中のR^1およびR^2、または式（２）中のR^3）を有するアルコールが生成する。この反応は可逆反応であるので、生成したアルコールの一部は、エステル交換反応により生成した化合物とエステル交換反応（逆反応）し、モノマー（ｍ－ａ）とヒドロキシ基含有溶剤とを生成する。このことにより、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基と、ヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とがエステル交換反応しても、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基は、混合溶液中に適度に残存するものと推定される。

[0095] モノマー（ｍ－ａ）が式（１）で表される基を有する場合、例えば、式（１）中のR^1とヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とがエステル交換反応すると、生成した化合物中の式（１）中のR^1と反応した基が立体障害となって、式（１）中のR^2とヒドロキシ基とのエステル交換反応が生じにくくなる。このことにより、モノマー（ｍ－ａ）が式（１）で表される基を有する場合、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基のうち一部のみが、ヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とエステル交換反応し、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基が適度に残存するものと推定される。

[0096] このように、本実施形態では、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基と、ヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とがエステル交換反応するので、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応が、適度に阻害される。したがって、

後重合工程（ＩＩＩ）において、製造途中の共重合体（Ａ）がゲル化することを防止できる。また、共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物の保存安定性が良好となる。

[0097] また、本実施形態では、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）における上記エステル交換反応が適度に阻害されることにより、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させる前に、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基およびモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基が減少することを防止できる。このため、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基およびモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基が適度に残存している共重合体（Ａ）が得られる。また、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基と、ヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とがエステル交換反応して生成した化合物は、モノマー（ｍ－ｂ）とエステル交換することにより架橋構造を生成する。よって、共重合体（Ａ）を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基と、モノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換による架橋構造が十分に生成され、耐溶剤性の良好な硬化物が得られる。

[0098] 溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）および滴下重合工程（ＩＩ）において使用する溶剤（Ｂ－２）の量は、特に限定されないが、モノマーの全仕込み量（すなわち、モノマー溶液中のモノマー（ｍ－ａ）～モノマー（ｍ－ｄ）の質量）１００質量部に対して、例えば、溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）の合計量が、３０～１，０００質量部であることが好ましく、より好ましくは５０～８００質量部である。モノマーの全仕込み量１００質量部に対して、溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）の合計量が１，０００質量部以下であると、後重合工程（ＩＩＩ）において得られる共重合体（Ａ）を含む反応液の粘度が適正なものとなる。また、溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）の合計量を１，０００質量部以下とすることで、滴下重合工程（ＩＩ）において連鎖移動剤溶液を滴下する場合に、連鎖移動作用による共重合体（Ａ）の分子量の低下を抑制できる。また、モノマーの全仕込み量１００

質量部に対して、溶剤（Ｂ－１）と溶剤（Ｂ－２）の合計量を３０質量部以上とすることで、後重合工程（ＩＩＩ）における異常な重合反応を防止して、安定して重合反応を行うことができる。その結果、製造途中の共重合体（Ａ）がゲル化することを防止できるとともに、着色のない共重合体（Ａ）が得られる。

[0099] 本実施形態の製造方法では、後重合工程（ＩＩＩ）において、滴下重合工程（ＩＩ）で得られた混合溶液を攪拌しながら、６０～９０℃で１～５時間反応させる。後重合工程（ＩＩＩ）における反応時間は、１～５時間とすることができ、好ましくは１～４時間であり、より好ましくは２～３時間である。反応時間が１～５時間であると、適切な分子量を有する共重合体（Ａ）を、収率よく製造できる。

[0100] 本実施形態の共重合体（Ａ）は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有する構成単位（ａ）と、ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）と、酸基を有する構成単位（ｃ）とを含有し、ガラス転移温度が３０℃以下である。このため、本実施形態の共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物は、感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性が良好であり、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる。

[0101] 本実施形態の共重合体（Ａ）に製造方法では、溶剤加熱工程（Ｉ）において使用する溶剤（Ｂ－１）および／または滴下重合工程（ＩＩ）において使用する溶剤（Ｂ－２）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含む溶剤である。溶剤加熱工程（Ｉ）において溶剤（Ｂ－１）を６０～９０℃に昇温し、後重合工程（ＩＩＩ）において混合溶液を６０～９０℃で反応させる。このため、滴下重合工程（ＩＩ）および／または後重合工程（ＩＩＩ）において、モノマー（ｍ－ａ）に由来するエステル基とモノマー（ｍ－ｂ）に由来するヒドロキシ基とのエステル交換反応が、適度に阻害される。その結果、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有する構成単位（ａ）と、ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）とを十分に含有する本実施形態の共重合体（Ａ）が得られる。

[0102] これに対し、従来、共重合体の重合を行う際に溶剤を使用する場合には、モノマーと反応しない溶剤を選択して使用していた。したがって、従来の技術では、溶剤を使用して共重合体の重合を行う際に、モノマーと溶剤とが反応することはなかった。このため、従来の技術では、モノマーと溶剤との反応を利用することは想定されておらず、モノマーと溶剤との反応を利用して共重合体の特性を制御する方法はなかった。

[0103] ＜樹脂組成物＞

次に、本実施形態の樹脂組成物について説明する。

本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）とを含有する。

本実施形態の樹脂組成物は、共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）だけでなく、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）とをさらに含有するものであってもよい。このような樹脂組成物は、感光性の樹脂組成物として好ましく使用できる。

本実施形態の樹脂組成物は、上記共重合体（Ａ）～光重合開始剤（Ｄ）に加えて、着色剤（Ｅ）をさらに含有するものであってもよい。このような樹脂組成物は、カラーフィルター、ブラックマトリックス、ブラックカラムスペーサー等の着色パターンを形成するための材料として好ましく使用できる。

[0104] （溶剤（Ｂ））

本実施形態の樹脂組成物において、溶剤（Ｂ）は、ヒドロキシ基含有溶剤を含む。溶剤（Ｂ）は、ヒドロキシ基含有溶剤のみであってもよい。本実施形態の樹脂組成物では、溶剤（Ｂ）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含むため、共重合体（Ａ）の構成単位（ａ）の有するエステル基と、溶剤（Ｂ）に含まれるヒドロキシ基含有溶剤の有するヒドロキシ基とがエステル交換反応して、構成単位（ａ）の有するエステル基と構成単位（ｂ）の有するヒドロキシ基とのエステル交換反応が適度に阻害され、保存安定性が向上する。

[0105] 溶剤（Ｂ）として使用するヒドロキシ基含有溶剤としては、ヒドロキシ基

を含有する溶剤であれば特に限定されず、共重合体（Ａ）を製造する工程において溶剤（Ｂ－１）および溶剤（Ｂ－２）として使用できるものと、同様のものを用いることができる。溶剤（Ｂ）として使用できるヒドロキシ基を含有しない溶剤としては、共重合体（Ａ）を製造する工程において溶剤（Ｂ－１）および溶剤（Ｂ－２）として使用できるものと、同様のものが挙げられる。

[0106] 溶剤（Ｂ）中におけるヒドロキシ基含有溶剤の含有割合は、共重合体（Ａ）を製造する工程において使用する溶剤（Ｂ－１）中におけるヒドロキシ基含有溶剤の含有割合と同様にして設定できる。

溶剤（Ｂ）は、共重合体（Ａ）を製造する工程において使用した溶剤（Ｂ－１）および／または溶剤（Ｂ－２）と同じであってもよいし、異なっていてもよい。

[0107] 本実施形態の樹脂組成物は、共重合体（Ａ）を製造するための後重合工程（ＩＩＩ）において得られる共重合体（Ａ）を含む反応液から単離した共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）とを適宜混合する方法により製造できる。

本実施形態の樹脂組成物としては、共重合体（Ａ）を製造する際に得られた共重合体（Ａ）を含む反応液をそのまま用いてもよい。この場合、反応液から共重合体（Ａ）を単離する必要はない。また、共重合体（Ａ）の製造に使用した溶剤（Ｂ－１）および／または溶剤（Ｂ－２）が反応液中に含まれている場合には、反応液中の溶剤（Ｂ－１）および／または溶剤（Ｂ－２）を、溶剤（Ｂ）としてそのまま用いることができる。反応液中には、必要に応じて、溶剤（Ｂ）を追加してもよい。

[0108] 本実施形態の樹脂組成物において、共重合体（Ａ）および溶剤（Ｂ）の配合量は、樹脂組成物の使用目的に応じて適宜調整すればよい。本実施形態の樹脂組成物では、例えば、共重合体（Ａ）１００質量部に対して、溶剤（Ｂ）を３０～１，０００質量部含むことが好ましく、５０～８００質量部含むことがより好ましい。溶剤（Ｂ）の含有量が３０質量部以上であると、樹脂組成物の粘度が適正となる。また、溶剤（Ｂ）の配合量を３０質量部以上と

することで、異常な重合反応を防止し、樹脂組成物としての硬化を安定して行うことができると共に、樹脂組成物の着色およびゲル化を防止できる。溶剤（Ｂ）の含有量が１，０００質量部以下であると、樹脂組成物の粘度を適切な範囲に制御できる。

[0109]（反応性希釈剤（Ｃ））

反応性希釈剤（Ｃ）は、必要に応じて、光重合開始剤（Ｄ）とともに含有される。反応性希釈剤（Ｃ）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。反応性希釈剤（Ｃ）は、単官能モノマーであってもよいし、多官能モノマーであってもよく、重合性官能基を複数有する多官能モノマーであることが好ましい。反応性希釈剤（Ｃ）を含有する樹脂組成物とすることにより、粘度の調整が容易となる。また、反応性希釈剤（Ｃ）を含有する樹脂組成物とすることにより、樹脂組成物の硬化物の基材に対する密着性を向上させたり、樹脂組成物の硬化物における強度を調整したりできる。

[0110] 反応性希釈剤（Ｃ）として用いられる単官能モノマーとしては、（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）アクリレート類

；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類；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類などが挙げられる。これらの単官能モノマーは、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0111] 反応性希釈剤（Ｃ）として用いられる多官能モノマーとしては、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）アクリレート類；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類；アジピン酸ジビニルなどのジカルボン酸エステル類；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。これらの多官能モノマーは、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0112] これらのモノマーの中でも、樹脂組成物の現像形態や硬化性向上の観点から、反応性希釈剤（Ｃ）として、多官能（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、トリメチロールプロパントリ（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、及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートから選ばれる１種または２種以上を用いることがより好ましい。

[0113] 樹脂組成物が反応性希釈剤（Ｃ）を含有する場合、各成分の配合量は、共重合体（Ａ）と反応性希釈剤（Ｃ）との合計量１００質量部に対して、共重合体（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質量部であることが好ましく、共重合体（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質量部であることがより好ましく、共重合体（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質量部であることがさらに好ましい。各成分の配合量が上記範囲内であると、適切な粘度を有する樹脂組成物となり、各種コーティング、接着剤、印刷インキ用バインダーなどに好適に使用できる。

[0114]（光重合開始剤（Ｄ））

光重合開始剤（Ｄ）としては、特に限定されないが、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類；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－ｔ－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－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類；２－メチルアントラキノン、２－アミルアントラキノン、２－ｔ－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類；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チオキサントン類；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類；ベンゾフェノン、４－（１－ｔ－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（ｔ－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類；アシルホスフィンオキサイド類；エタノン１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－１－（Ｏ－アセチルオキシム）などが挙げられる。これらの光重合開始剤（Ｄ）は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0115] 樹脂組成物が光重合開始剤（Ｄ）を含有する場合、その含有量は、共重合体（Ａ）と反応性希釈剤（Ｃ）との合計量１００質量部に対して、０．１～３０質量部であることが好ましく、０．５～２０質量部であることがより好ましく、１～１５質量部であることがさらに好ましい。

[0116] （着色剤（Ｅ））

着色剤（Ｅ）は、必要に応じて含有される。着色剤（Ｅ）としては、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、例えば、染料や顔料などが挙げられる。着色剤（Ｅ）は、目的とする樹脂組成物の硬化物の色に応じて、１種のみ単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。着色剤（Ｅ）としては、染料のみ用いてもよいし、顔料のみ用いてもよいし、染料と顔料とを組み合わせて用いてもよい。

[0117] 染料としては、溶剤（Ｂ）およびアルカリ現像液に対する溶解性、樹脂組成物中の他の成分との相互作用、耐熱性などの観点から、カルボン酸、スルホン酸などの酸性基を有する酸性染料、酸性染料の窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド体などを用いることが好ましい。

[0118] このような染料の例としては、ａｃｉｄ　ａｌｉｚａｒｉｎ　ｖｉｏｌｅ

ｔ Ｎ；ａｃｉｄ ｂｌａｃｋ１、２、２４、４８；ａｃｉｄ ｂｌｕｅ１、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 ｏｒａｎｇｅ６、７、８、１０、１２、５０、５１、５２、５６、６３、７４、９５；ａｃｉｄ ｒｅｄ１、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 ｙｅｌｌｏｗ１、３、９、１１、１７、２３、２５、２９、３４、３６、４２、５４、７２、７３、７６、７９、９８、９９、１１１、１１２、１１４、１１６;ｆｏｏｄ ｙｅｌｌｏｗ３及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらの染料の中でも、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を用いることが好ましい。これらの染料は、目的とする樹脂組成物の硬化物の色に応じて、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0119] 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、５９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。これらの顔料は、目的とする樹脂組成物の硬化物の色に応じて、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0120] 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、樹脂組成物に、公知の分散剤を含有させてもよい。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。

高分子分散剤の例としては、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性エステル系分散剤などが挙げられる。

[0121] 高分子分散剤としては、ＥＦＫＡ（エフカーケミカルズビーブイ（ＥＦＫＡ）社製）、Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１６１（ビックケミー社製）、ディスパロン（楠本化成株式会社製）、ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ（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。

分散剤の種類および配合量は、使用する顔料の種類などに応じて適宜設定すればよい。

[0122] 樹脂組成物が着色剤（Ｅ）を含有する場合、その含有量としては、共重合体（Ａ）と反応性希釈剤（Ｃ）との合計量１００質量部に対して、３～８０質量部が好ましく、５～７０質量部がより好ましく、１０～６０質量部がさらに好ましい。本実施形態の共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物は、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られるものである。このため、例えば、着色剤（Ｅ）の含有量を、共重合体（Ａ）と反応性希釈剤（Ｃ）との合計量１００質量部に対して、２０質量部以

上とすることができる。着色剤（Ｅ）を２０質量部以上含む樹脂組成物は、カラーフィルターの材料として使用することにより、カラーフィルターを具備する画像表示素子における色再現性を高めることができる。

[0123] 本実施形態の樹脂組成物は、上記の成分の他に、所定の特性を付与するために、カップリング剤、レベリング剤、熱重合禁止剤などの公知の添加剤を配合していてもよい。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。

[0124] 本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態の共重合体（Ａ）を含むため、低温でも架橋反応が十分に進行する。したがって、本実施形態の樹脂組成物は、低温で硬化させることができる。

具体的には、本実施形態の樹脂組成物は、１５０℃以下の温度で硬化させることが好ましく、より好ましくは１００℃以下であり、最も好ましくは８０℃以下である。樹脂組成物を硬化させる温度が１５０℃以下であると、樹脂組成物を硬化させることに必要なエネルギー量が少なくて済む。また、樹脂組成物が耐熱性の劣る着色剤（Ｅ）を含む場合、熱硬化に伴う着色剤（Ｅ）の劣化を抑制でき、着色剤（Ｅ）本来の特性が発揮された硬化物が得られやすい。したがって、着色剤（Ｅ）として、様々な材料からなるものを用いることができる。また、基板上に樹脂組成物を塗布して熱硬化させる方法により硬化物を形成する場合、基板が耐熱性の劣る材料からなるものであっても硬化物を形成できる。したがって、基板として、例えば、フレキシブルディスプレイ用の樹脂など様々な材料からなるものを用いることができる。

[0125] 本実施形態の樹脂組成物は、５０℃以上の温度で硬化させることが好ましく、より好ましくは６０℃以上であり、さらに好ましくは７０℃以上である。樹脂組成物を硬化させる温度が５０℃以上であると、短時間でエステル交換による架橋構造が十分に生成され、耐溶剤性の良好な硬化物を効率よく形成できる。

本実施形態の樹脂組成物を硬化させるための加熱時間（硬化時間）は、硬化物の大きさ、厚み、硬化させる温度などに応じて適宜決定することができ

、例えば、１０分～４時間とすることができ、２０分～２時間とすることが好ましい。

[0126] 本実施形態の樹脂組成物は、公知の混合装置を用いて、上記の成分を混合する方法により製造できる。本実施形態の樹脂組成物を製造する際に原料として用いる各成分中に含まれている溶剤は、溶剤（Ｂ）として用いることができる。

本実施形態の樹脂組成物が、共重合体（Ａ）および溶剤（Ｂ）以外の成分を含む場合、例えば、予め製造した共重合体（Ａ）と溶剤（Ｂ）とを含む樹脂組成物に、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）と、着色剤（Ｅ）とを添加して混合する方法により製造してもよい。

[0127] 本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態の共重合体（Ａ）を含むため、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる。したがって、本実施形態の樹脂組成物は、例えば、カラーフィルター、ブラックマトリックス、カラーフィルター保護膜、フォトスペーサー、液晶配向用突起、マイクロレンズ、タッチパネル用絶縁膜、フレキシブルプリント配線板周辺の電子材料用接着剤、接着シートなどの材料として、好ましく用いることができる。

[0128] 本実施形態の樹脂組成物が、本実施形態の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）と、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）とを含有する場合、アルカリ現像性の良好な感光性材料として好ましく使用できる。特に、有機エレクトロ・ルミネッセンス（ＥＬ）ディスプレイ（ブラックＰｉｘｅｌ　Ｄｅｆｉｎｉｎｇ　Ｌａｙｅｒ（ＰＤＬ）用）、液晶表示装置、電荷結合素子（ＣＣＤ）・相補性金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）素子を用いた固体撮像装置などに組み込まれるカラーフィルターに用いるレジストとして好適である。

[0129] また、本実施形態の樹脂組成物が、本実施形態の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）と、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）と、着色剤（Ｅ）とを含有する場合、低温で耐溶剤性に優れた硬化物からなる着色パターンを形成できる。このため、熱硬化に伴う着色剤（Ｅ）の劣化が抑制されて、着色

剤（Ｅ）本来の特性が発揮された着色パターンを形成できる。したがって、上記の樹脂組成物は、カラーフィルター用の感光性材料として、好ましく使用できる。

[0130] ＜カラーフィルター＞

次に、本実施形態のカラーフィルターについて説明する。

本実施形態のカラーフィルターは、基板と、基板上に形成された赤色（Ｒ）パターンと緑色（Ｇ）パターンと青色（Ｂ）パターンの３つの着色パターンからなる複数の画素と、各着色パターンの境界に形成されたブラックマトリックスと、画素およびブラックマトリックスの上に形成された保護膜とを有する。

[0131] 基板としては、公知のものを採用することができ、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、アレイ基板などを用いることができる。本実施形態のカラーフィルターにおいては、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、ポリイミド基板等の耐熱温度が比較的低い有機系基板であって、フレキシブル基板として好適な基板を用いることができる。

[0132] 本実施形態のカラーフィルターにおいて、ブラックマトリックスおよび各画素を形成している３つの着色パターンは、本実施形態の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）と、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）と、着色剤（Ｅ）とを含有する本実施形態の樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンである。

保護膜としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。

[0133] 次に、本実施形態のカラーフィルターの製造方法について例を挙げて説明する。

本実施形態のカラーフィルターを製造するには、まず、基板上に、ブラックマトリックスとなる着色パターンおよび各画素を形成する３つの着色パタ

ーンを、それぞれ形成する。初めに、基板上にブラックマトリックスとなる着色パターンを形成し、その後、ブラックマトリックスによって区画された範囲内に、各画素を形成する赤色パターンと緑色パターンと青色パターンを、それぞれ形成する。赤色パターンと緑色パターンと青色パターンを形成する順序は、特に限定されない。

[0134] 各着色パターンは、本実施形態の樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ法により形成できる。

具体的には、基板上に、本実施形態の樹脂組成物を塗布し、塗布膜を形成する。次に、所定のパターン形状を有するフォトマスクを介して、塗布膜を露光し、露光部分を光硬化させる。そして、塗布膜の未露光部分を、アルカリ水溶液を用いてアルカリ現像し、除去する。その後、ベーキングを行うことにより、塗布膜の露光部分を加熱して硬化させる。以上の工程により、所定の形状を有し、本実施形態の樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンが得られる。

[0135] 着色パターンを形成するために樹脂組成物を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、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、スピンコート法などを用いることができる。

樹脂組成物を塗布した後、必要に応じて、循環式オーブン、赤外線ヒーター、ホットプレートなどの加熱手段を用いて塗布膜を加熱することにより、塗布膜中に含まれる溶剤（Ｂ）を揮発させて除去してもよい。

塗布膜中の溶剤（Ｂ）を除去するための加熱は、例えば、５０℃～１２０℃の温度で行うことができる。また、塗布膜中の溶剤（Ｂ）を除去するための加熱は、例えば、３０秒～３０分行うことができる。塗布膜中の溶剤（Ｂ）を除去するための加熱温度および加熱時間は、樹脂組成物の組成、塗布膜の厚みなどに応じて適宜設定できる。

[0136] 塗布膜を露光する際には、フォトマスクとして、例えば、公知のネガ型のマスクを使用できる。

塗布膜を露光する際には、例えば、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を用いることが好ましい。露光に用いる光源としては、特に限定されるものではなく、例えば、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、メタルハライドランプなどを用いることができる。塗布膜に照射するエネルギー線量は、塗布膜の厚み、樹脂組成物の組成などに応じて適宜選択することができ、例えば、３０～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とすることができる。

[0137] アルカリ現像に用いるアルカリ水溶液は、特に限定されるものではなく、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系化合物の水溶液；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系化合物の水溶液などを用いることができ、樹脂組成物の組成などに応じて適宜選択できる。

これらのアルカリ水溶液には、必要に応じて、消泡剤、界面活性剤の添加剤を添加してもよい。

また、本実施形態では、アルカリ水溶液によるアルカリ現像の後、ベーキングを行う前に、基板上を水洗してアルカリ水溶液を除去し、乾燥させることが好ましい。

[0138] 本実施形態において、ベーキングを行うことにより、塗布膜の露光部分を加熱して硬化させる温度は、塗布膜の厚み、樹脂組成物の組成などに応じて適宜選択することができる。本実施形態では、本実施形態の共重合体（Ａ）を含む樹脂組成物を用いて塗布膜を形成しているので、低温でも塗布膜の露光部分を硬化させることができる。

[0139] 塗布膜の露光部分を加熱する温度は、例えば、２１０℃以下とすることができ、必要に応じて１５０℃以下としてもよく、１００℃以下、さらには８０℃以下としてもよい。塗布膜の露光部分を加熱する温度が２１０℃以下であると、カラーフィルターの材料として、耐熱性の低い基板などの耐熱性の低い材料を使用できる。塗布膜の露光部分を加熱する温度を１５０℃以下とした場合、塗布膜を硬化させることに必要なエネルギー量が少ないものとなり、好ましい。また、塗布膜の露光部分を加熱する温度を１５０℃以下にすると、従来着色パターンの材料として使用し難かった耐熱性の劣る着色剤（Ｅ）を含む着色パターンを、着色剤（Ｅ）の劣化を抑制しつつ形成できる。また、塗布膜の露光部分を加熱する温度を１５０℃以下とした場合、従来カラーフィルターの基板として使用し難かった耐熱性の劣る基板上に、着色パターンを形成できる。

[0140] 塗布膜の露光部分を加熱する温度は、５０℃以上であることが好ましく、より好ましくは６０℃以上であり、さらに好ましくは７０℃以上である。塗布膜の露光部分を加熱する温度が５０℃以上であると、共重合体（Ａ）および反応性希釈剤（Ｃ）が十分に架橋するため、着色パターンの耐溶剤性が良好となり、良好なパターン形状が得られる。また、塗布膜の露光部分を加熱する温度が５０℃以上であると、短時間で塗布膜の露光部分を加熱でき、効率よく着色パターンを製造できる。

塗布膜の露光部分を加熱する時間は、塗布膜の露光部分を加熱する温度、塗布膜の厚み、樹脂組成物の組成などに応じて適宜選択することができ、例えば、１０分～４時間とすることができ、好ましくは２０分～２時間である。

[0141] 次に、ブラックマトリックスとなる着色パターンおよび各画素を形成する３つの着色パターンの上に、公知の方法により保護膜を形成する。

以上の工程により、本実施形態のカラーフィルターが得られる。

[0142] 本実施形態のカラーフィルターは、各画素を形成している３つの着色パターンおよびブラックマトリックスが、本実施形態の共重合体（Ａ）と、溶剤

（Ｂ）と、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）と、着色剤（Ｅ）とを含有する本実施形態の樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンである。本実施形態の樹脂組成物は、アルカリ現像性が良好であり、低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる。したがって、本実施形態のカラーフィルターでは、樹脂組成物を低温で硬化させる方法を用いて画素およびブラックマトリックスを形成でき、カラーフィルターに使用可能な材料の選択肢を多くできる。

[0143] このため、本実施形態のカラーフィルターにおいては、例えば、耐熱性の劣る着色剤（Ｅ）を含み、かつ良好なパターン形状を有する画素および／またはブラックマトリックスを有するものとすることができる。また、樹脂組成物を低温で硬化させる方法を用いて画素およびブラックマトリックスを形成することにより、耐熱性の劣る材料からなる基板を備えるカラーフィルターとすることができる。

[0144] これに対し、本実施形態の樹脂組成物に代えて、従来の樹脂組成物を用いて着色パターンを形成する場合、塗布膜の露光部分を加熱して硬化させる温度が、２１０℃未満であると、硬化物である着色パターンの耐溶剤性が不足する。したがって、従来の樹脂組成物を用いて着色パターンを形成する場合、塗布膜の露光部分を加熱する温度を２１０℃以下とすることは出来なかった。このため、従来の技術では、着色パターンの材料として、耐熱性の劣る着色剤（Ｅ）を用いることは困難であった。また、カラーフィルターの基板として、耐熱性の劣る基板を用いることも困難であった。

[0145] 本実施形態のカラーフィルターにおいては、着色パターンが、本実施形態の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）と、反応性希釈剤（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）と、着色剤（Ｅ）とを含有する樹脂組成物の硬化物からなる画素およびブラックマトリックスを有する場合を例に挙げて説明した。しかし、光重合開始剤（Ｄ）の代わりに、硬化促進剤及び公知のエポキシ樹脂を配合した樹脂組成物を用いてもよい。

[0146] この場合、例えば、以下に示す方法により、着色パターンを形成できる。

まず、基板上に、インクジェット法により樹脂組成物を塗布し、所定のパターン形状を有する塗布膜を形成する。次に、塗布膜を加熱して硬化させる。以上の方法により、所望の形状を有し、樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンを形成できる。光重合開始剤（Ｄ）の代わりに、硬化促進剤及び公知のエポキシ樹脂を配合した樹脂組成物も、低温で硬化させても耐溶剤性に優れる硬化物が得られるものである。したがって、この場合においても、樹脂組成物を低温で硬化させる方法を用いて画素およびブラックマトリックスを形成でき、カラーフィルターに使用可能な材料の選択肢を多くできる。

[0147] ＜画像表示素子＞

次に、本実施形態の画像表示素子について説明する。

本実施形態の画像表示素子としての液晶表示素子としては、例えば、表面にカラーフィルターと第１電極とが形成された第１基板と、表面に第２電極が形成された第２基板とを、第１電極と第２電極とをスペーサーを介して対向させて配置し、第１基板と第２基板と間に液晶組成物を挟持させたものが挙げられる。

本実施形態の液晶表示素子においては、カラーフィルターとして、本実施形態のカラーフィルターを具備する。本実施形態の液晶表示素子において、カラーフィルター以外の部材については、公知のものを用いることができる。

[0148] 本実施形態の液晶表示素子は、例えば、以下に示す製造方法を用いて製造できる。

まず、第１基板上に、カラーフィルターと第１電極とをこの順に形成する。カラーフィルターは、上述した製造方法を用いて形成できる。第１電極は、公知の方法を用いて形成できる。

次に、第２基板上に公知の方法により、第２電極とスペーサーとを形成する。

その後、第１基板と第２基板とを、第１電極と第２電極とを対向させて配置して張り合わせ、第１基板と第２基板と間に液晶組成物を注入し、封止す

る。

以上の工程により、本実施形態の液晶表示素子が得られる。

[0149] 本実施形態の液晶表示素子は、本実施形態のカラーフィルターを具備しているので、樹脂組成物を低温で硬化させる方法を用いてカラーフィルターの画素およびブラックマトリックスを形成できる。したがって、液晶表示素子に使用可能な材料として、耐熱性の劣る材料を使用することが可能であり、使用可能な材料の選択肢を多くできる。

[0150] 上述した実施形態では、本実施形態の画像表示素子の一例として、液晶表示素子を例に挙げて説明したが、本実施形態の画像表示素子は、本実施形態のカラーフィルターを具備するものであればよく、液晶表示素子に限定されるものではない。本実施形態の画像表示素子は、例えば、有機ＥＬ表示素子、ＣＣＤ素子・ＣＭＯＳ素子を用いた固体撮像装置であってもよい。

実施例

[0151] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0152] ［合成例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（Ｂ－１）としての２１２．５ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテル（三協化学株式会社製）を入れ、窒素ガス置換しながら攪拌し、７８℃に昇温した（溶剤加熱工程（Ｉ））。

[0153] 次に、２６．９ｇの２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（重合開始剤）を、溶剤（Ｂ－２）としての７７．３ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させて重合開始剤溶液とした。

また、４１．０ｇ（１３モル％）のＭＯＩ－ＤＥＭと、３７．４ｇ（２６モル％）の４－ヒドロキシブチルアクリレートと、１９．８ｇ（２３モル％）のメタクリル酸と、６９．９ｇ（３８モル％）の２－エチルヘキシルアクリレート（２ＥＨＡ）とを、溶剤（Ｂ－２）としての６０．５ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させてから混合し、モノマー溶液と

した。

その後、７８℃に昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）を入れた前記フラスコ中に、フラスコ中の溶剤（Ｂ－１ｈ）を攪拌しながら、重合開始剤溶液とモノマー溶液とを、それぞれ滴下ロートを用いて同時に滴下して混合溶液とする滴下重合を行った（滴下重合工程（ＩＩ））。滴下速度は、重合開始剤溶液およびモノマー溶液ともに１．７ｍｌ／分とした。

[0154] 滴下終了後、混合溶液を攪拌しながら、７８℃で３時間反応させて共重合体（Ａ）を生成させた（後重合工程（ＩＩＩ））。

このようにして得られた共重合体（Ａ）を含む反応液に、溶剤以外の成分が３５質量％となるように、溶剤（Ｂ）としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、合成例１の重合体組成物を得た。

[0155] ［合成例２～１１、比較合成例１～３］

表１～表３に記載の材料を、表１～表３に記載の割合で使用したこと以外は、合成例１と同様にして、合成例２～１１、比較合成例１～３の重合体組成物を得た。

[0156] ［合成例１２］

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（Ｂ－１）としての２１２．５ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテル（三協化学株式会社製）と、連鎖移動剤としてのチオグリコール酸１．７５ｇを入れ、窒素ガス置換しながら攪拌し、７８℃に昇温した（溶剤加熱工程（Ｉ））。

[0157] 次に、２６．９ｇの２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（重合開始剤）を、溶剤（Ｂ－２）としての７７．３ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させて重合開始剤溶液とした。

また、６３．０ｇ（２０モル％）のＭＯＩ－ＤＥＭと、５７．６ｇ（４０モル％）の４－ヒドロキシブチルアクリレートと、１７．２ｇ（２０モル％）のメタクリル酸と、３６．８ｇ（２０モル％）の２－エチルヘキシルアクリレート（２ＥＨＡ）とを、溶剤（Ｂ－２）としての６０．５ｇのプロピレ

ングリコールモノメチルエーテルに溶解させて、モノマー溶液とした。

その後、７８℃に昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）を入れた前記フラスコ中に、フラスコ中の溶剤（Ｂ－１ｈ）を攪拌しながら、重合開始剤溶液とモノマー溶液とを、それぞれ滴下ロートを用いて同時に滴下して混合溶液とする滴下重合を行った（滴下重合工程（ＩＩ））。滴下速度は、重合開始剤溶液およびモノマー溶液ともに１．７ｍｌ／分とした。

[0158] 滴下終了後、混合溶液を攪拌しながら、７８℃で３時間反応させて共重合体（Ａ）を生成させた（後重合工程（ＩＩＩ））。

このようにして得られた共重合体（Ａ）を含む反応液に、溶剤以外の成分が３５質量％となるように、溶剤（Ｂ）としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、合成例１２の重合体組成物を得た。

[0159]

[表1]

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
m-a	MOI-DEM	41.0g (13mol%)		34.7g (11mol%)	34.7g (11mol%)	41.0g (13mol%)	37.8g (12mol%)
	AOI-DEM		36.1g (12mol%)				
m-b	4-ヒドロキシブチルアクリレート	37.4g (26mol%)	34.6g (24mol%)	31.7g (22mol%)	31.7g (22mol%)		
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート					33.8g (26mol%)	31.2g (24mol%)
	2-ヒドロキシエチルアクリレート						
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート (HOP-A(N))						
m-c	メタクリル酸	19.8g (23mol%)	25.8g (30mol%)	37.0g (43mol%)	42.1g (49mol%)		24.9g (29mol%)
	アクリル酸					11.5g (16mol%)	
d	2EHA	69.9g (38mol%)	62.6g (34mol%)	44.2g (24mol%)	33.1g (18mol%)	82.8g (45mol%)	64.4g (35mol%)
	TCDMA						
	GMA						
	MOI-BP						
	MOI-BM						
物性	重量平均分子量(Mw)	15000	16000	14000	14500	13500	13000
	ガラス転移温度(Tg)	-31.4	-37.7	0	22.97	-27.5	3.8
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	酸価	66.17	90.27	141	167	45.8	88.6
式(1)(2)の当量数		1500	1540	1560	1490	1500	1530

[0160]

[表2]

		合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12
m-a	MOI-DEM	37.8g (12mol%)	37.8g (12mol%)	41.0g (13mol%)	36.9g (12mol%)		63.0g (20mol%)
	AOI-DEM					66.2g (22mol%)	
m-b	4-ヒドロキシブチルアクリレート			37.4g (26mol%)	33.7g (23mol%)	63.4g (44mol%)	57.6g (40mol%)
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート						
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	27.9g (24mol%)					
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート (HOP-A(N))		0.22g (24mol%)				
m-c	メタクリル酸	24.9g (29mol%)	24.9g (29mol%)	15.5g (18mol%)	30.2g (35mol%)	29.2g (34mol%)	17.2g (20mol%)
	アクリル酸						
d	2EHA	64.4g (35mol%)	64.4g (35mol%)	60.7g (33mol%)	38.3g (20mol%)		36.8g (20mol%)
	TCDMA						
	GMA			14.2g (10mol)	12.8g (10mol%)		
	MOI-BP						
	MOI-BM						
物性	重量平均分子量(Mw)	12800	11800	15000	12000	16000	12000
	ガラス転移温度(Tg)	-2	-6	-26.9	-7.85	3.94	-21
	保存安定性	◎	◎	○	○	○	◎
	酸価	59.4	88.6	51.6	111.8	101.6	55.4
式(1)(2)の当量数		1501	1530	1510	1510	854	1013

[0161]

[表3]

		比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3
m-a	MOI-DEM	42.5g (14mol%)		
	AOI-DEM			
m-b	4-ヒドロキシブチルアクリレート	38.8g (27mol%)	36.9g (26mol%)	37.0g (26mol%)
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート			
	2-ヒドロキシエチルアクリレート			
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート (HOP-A(N))			
m-c	メタクリル酸	19.8g (23mol%)	22.4g (26mol%)	19.4g (21mol%)
	アクリル酸			
d	2EHA		64.3g (26mol%)	47.8g (26mol%)
	TCDMA	80.3g (36mol%)		
	GMA			
	MOI-BP		42.0g (22mol%)	
	MOI-BM			47.8g (26mol%)
物性	重量平均分子量(Mw)	6847	6800	6700
	ガラス転移温度(Tg)	61.63	-21.5	-20.6
	保存安定性	◎	○	◎
	酸価	71.95	74.84	74.66
式(1)(2)の当量数		1560	1500	1500

[0162] 表１～表３において、（ｍ－ａ）は、上記式（１）または上記式（２）で表される基を有するモノマーを示す。（ｍ－ｂ）は、ヒドロキシ基含有モノマーを示す。（ｍ－ｃ）は酸基含有モノマーを示す。（ｄ）は、（ｍ－ａ）（ｍ－ｂ）（ｍ－ｃ）に該当しない、その他のモノマーを示す。

また、表１～表３において、（式（１）（２）の当量数）は、共重合体（

Ａ）の分子中に含まれる上記式（１）または上記式（２）で表される基の当量数を示す。

[0163] 表１～表３で用いた材料は以下の通りである。

・ＭＯＩ－ＤＥＭ：カレンズ（登録商標）ＭＯＩ－ＤＥＭ（２－イソシアナトエチルメタクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物、昭和電工株式会社製）

・ＡＯＩ－ＤＥＭ：カレンズ（登録商標）ＡＯＩ－ＤＥＭ（２－イソシアナトエチルアクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物、昭和電工株式会社製）

・４－ヒドロキシブチルアクリレート（三菱ケミカル株式会社製）

・２－ヒドロキシエチルメタクリレート（共栄社化学株式会社製）

・２－ヒドロキシエチルアクリレート（共栄社化学株式会社製）

・２－ヒドロキシプロピルアクリレート（ＨＯＰ－Ａ（Ｎ））（共栄社化学株式会社製）・メタクリル酸（クラレ会社製）

・アクリル酸（東亜合成株式会社製）

[0164] ・２ＥＨＡ：２－エチルヘキシルアクリレート（東亜合成株式会社製）

・ＴＣＤＭＡ：トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカニル－８－メタクリレート（日立化成株会社製）

・ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート（日油株式会社製）

・ＭＯＩ－ＢＰ：カレンズ（登録商標）ＭＯＩ－ＢＰ（２－［（３，５－ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ］エチルメタクリレート、昭和電工株式会社製）

・ＭＯＩ－ＢＭ：カレンズ（登録商標）ＭＯＩ－ＢＭ（２－「０－（１‘－メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ］エチルメタクリラート、昭和電工株式会社製）

[0165] 表１～表３に示す合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物について、以下に示す方法により、重量平均分子量（Ｍｗ）、ガラス転移温度（Ｔｇ）、保存安定性、酸価の各物性を測定し評価した。その結果を表１～表

３にそれぞれ示す。

[0166] ＜重量平均分子量（Ｍｗ）＞

合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物に含まれる共重合体（Ａ）について、それぞれ重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて、下記条件にて測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

カラム：ショウデックス（登録商標）ＬＦ－８０４＋ＬＦ－８０４（昭和電工株式会社製）

カラム温度：４０℃

試料：共重合体の０．２質量％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）ＲＩ－７１Ｓ）（昭和電工株式会社製）

流速：１ｍＬ／ｍｉｎ

[0167] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物をガラス基板に塗布し、５０℃、減圧下にて２４時間乾燥させた。その後、アセトンに再溶解し、再度５０℃、減圧下にて２４時間乾燥させた。このようにして揮発成分を除去した共重合体溶液の固形分について、ＤＳＣ（示差走査熱量計法、測定機器：セイコーＤＳＣ６２００）を用いて、窒素気流下、昇温速度１０℃／ｍｉｎでＪＩＳ－Ｋ７１２１に準拠し測定した（中間点ガラス転移点）。得られた結果を共重合体（Ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

[0168] ＜保存安定性＞

調整後、溶剤以外の成分が３５質量％である合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物をガラス容器に等量ずつ計り取り、ほこりなどが入らないように蓋をし、サンプルとした。各サンプルの粘度を測定した後、それぞれ１２℃に保った恒温器の中に３ヶ月間静置した。そして、３ヶ月間静置

した各サンプルの粘度を測定した。なお粘度の測定はＥ型粘度計（ＲＥ－８０L、東機産業製、コーンＮｏ．３）を使用して２５℃、回転数１０ｒｐｍで行った。

[0169] 各サンプルについて、恒温器の中に静置する前の粘度に対する、３ヶ月間静置した後の粘度の増粘率｛（１－（３ヶ月間静置した後の粘度／静置する前の粘度））×１００（％）｝を算出し、以下に示す基準により評価した。

◎：増粘率１０％以下

○：増粘率１０．１％～２０％

△：増粘率２０．１％以上

[0170] 表１～表３に示すように、合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物は、いずれも保存安定性の評価が◎または○であり、優れた保存安定性を有していることが確認できた。

[0171] ＜酸価＞

合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物の酸価をそれぞれ測定し、共重合体（Ａ）の酸価とした。

ＪＩＳ Ｋ６９０１ ５．３に従って測定した硬化性ポリマーの酸価である。すなわち、酸価は、共重合体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。

[0172] ［実施例１～１２、比較例１～３］

表１～表３に示す合成例１～１２、比較合成例１～３の重合体組成物と、（Ｂ）溶剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、（Ｃ）反応性希釈剤としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物（カヤラッドＤＰＨＡ、日本化薬社製）と、（Ｄ）光重合開始剤としてのエタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（ｏ－アセチルオキシム）（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）と、（Ｅ）着色剤としての染料（ＶＡＬＩＦＡＳＴ ＢＬＵＥ ２６２０）とを、それぞれ表４に示す割合で混合し、実施例１～１２、比較例１～３の樹脂

組成物を調製した。

[0173] [表4]

配合成分	配合量 (質量部)
(A)共重合体	15.7
(B)溶剤 プロピレングリコール モノメチルエーテル プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	60
(C)反応性希釈剤 ジペンタエリスリトール ペンタアクリレートと ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレートとの混合物	15.7
(D)光重合開始剤	0.8
(E)着色剤	7.8

[0174] 表４に示す共重合体（Ａ）には、共重合体（Ａ）を製造する際に使用した反応液中に含まれる溶剤の量は含まない。

表４に示す溶剤（Ｂ）の量は、重合体組成物中に含まれる溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル）と、樹脂組成物の製造時に添加した溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）とを合算した量である。表４に示す溶剤（Ｂ）中におけるヒドロキシ基含有溶剤の含有割合は、７９．１質量％である。

[0175] 実施例１～１２、比較例１～３の樹脂組成物について、以下に示す方法によりアルカリ現像性と耐溶剤性を評価した。

（１）アルカリ現像性

実施例および比較例の樹脂組成物をそれぞれ、縦５ｃｍ、横５ｃｍの平面視正方形のガラス基板（無アルカリガラス基板）上に、露光後の厚さが２．５μｍとなるようにスピンコートして塗布膜を形成した。次いで、１００℃で３分間加熱することにより塗布膜中の溶剤を揮発させて除去した。

[0176] 次に、塗布膜から１００μｍ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に波長３６５ｎｍの紫外線をエネル

ギー線量４０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射して露光し、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２３℃の温度及び０．３ＭＰａの圧力でスプレーし、未露光部分を溶解して現像した。その後、１００℃で２０分間ベーキングすることで所定のパターンを形成した。

[0177] そして、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、アルカリ現像後の残渣を確認し、以下に示す規準により評価した。その結果を表５に示す。

〇：未露光部分の残渣なし

×：未露光部分の残渣あり

[0178] （２）耐溶剤性

実施例および比較例の樹脂組成物をそれぞれ、縦５ｃｍ、横５ｃｍの平面視正方形のガラス基板（無アルカリガラス基板）上に、露光後の厚さが２．５μｍとなるようにスピンコートして塗布膜を形成した。次いで、１００℃で３分間加熱することにより塗布膜中の溶剤を揮発させて除去した。

[0179] 次に、塗布膜に波長３６５ｎｍの紫外線をエネルギー線量４０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射して露光し、露光部分を光硬化させた。その後、８０℃で３０分間、または１００℃で２０分間ベーキングすることにより、塗布膜を硬化させて硬化膜とした。

作成した硬化膜を、２０ｇのプロピレングリコールモノメチルエーテルに２３℃で１５分間浸漬し、浸漬前後の色変化（ΔＥａｂ）を分光光度計ＵＶ－１６５０ＰＣ（株式会社島津製作所製）にて測定し、その結果に基づいて耐溶剤性の評価を行った。その結果を表５に示す。

[0180]

[表5]

評価条件		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3
アルカリ現像性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性(ΔEab)	80℃ 30min	0.8	0.7	1.0	1.6	1.1	1.1	1.1	0.8	0.7	0.8	1.2	0.9	3.6	3.2	63.5
	100℃ 20min	0.3	0.3	0.4	1.1	0.4	0.7	0.6	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	1.4	1.6	2.6

[0181] 表５に示される通り、実施例１～１２の樹脂組成物を硬化させて得た硬化

膜は、アルカリ現像性の評価が良好であった。

また、実施例１～１２の樹脂組成物を硬化させて得た硬化膜は、塗布膜を硬化させる温度を８０℃、時間を３０分間とした場合と、温度を１００℃、時間を２０分間とした場合のいずれにおいても、△Ｅａｂが３未満であり、耐溶剤性が良好であった。

[0182] 一方、比較例１～３の樹脂組成物を硬化させて得た硬化膜は、アルカリ現像性の評価は良好であったが、塗布膜を硬化させる温度を８０℃、時間を３０分間とした場合の△Ｅａｂが３以上であり、耐溶剤性が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0183] 本発明によれば、感光性材料として使用する場合のアルカリ現像性が良好で、保存安定性に優れ、低温で硬化させた場合であっても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物、この樹脂組成物の調製に有用な共重合体、及び共重合体の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、アルカリ現像性が良好であり、低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物の硬化物からなる着色パターン、これを有するカラーフィルター、及びそのカラーフィルターを具備する画像表示素子が提供される。

本発明の樹脂組成物は、透明膜、保護膜、絶縁膜、オーバーコート、フォトスペーサー、ブラックマトリックス、ブラックカラムスペーサー、カラーフィルター用のレジストなどの材料として、幅広い用途に好ましく用いることができる。

請求の範囲

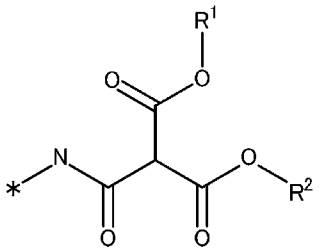
[請求項1] 下記式（１）または下記式（２）で表される基を有する構成単位（ａ）と、

ヒドロキシ基を有する構成単位（ｂ）と、

酸基を有する構成単位（ｃ）とを含有し、

ガラス転移温度が３０℃以下であることを特徴とする共重合体。

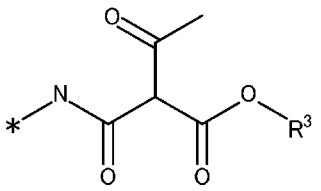
[化1]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[化2]



…（２）

（式（２）中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[請求項2] 前記構成単位（ｂ）が、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位である、請求項１に記載の共重合体。

[請求項3] 前記構成単位（ｃ）が、不飽和カルボン酸に由来する構成単位である、請求項１または請求項２に記載の共重合体。

[請求項4] 前記構成単位（ａ）が、前記式（１）または前記式（２）で表される基と、（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物に由来する構成単位である、請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項5] 前記構成単位（ａ）を１～４０モル％、前記構成単位（ｂ）を１～６０モル％、前記構成単位（ｃ）を１～６０モル％含有する、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項6] 前記式（１）または前記式（２）で表される基に含まれるエステル基の総量と、前記構成単位（ｂ）に含まれるヒドロキシ基の総量とのモル比率が、１０：９０～９０：１０である、請求項１～請求項５のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項7] 重量平均分子量が１０００～５００００である、請求項１～請求項６のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項8] 請求項１～請求項７のいずれか一項に記載の共重合体（Ａ）と、溶剤（Ｂ）とを含有し、

前記溶剤（Ｂ）が、ヒドロキシ基含有溶剤を含むことを特徴とする樹脂組成物。

[請求項9] 反応性希釈剤（Ｃ）および光重合開始剤（Ｄ）をさらに含有する、請求項８に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 着色剤（Ｅ）をさらに含有する、請求項９に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記共重合体（Ａ）と前記反応性希釈剤（Ｃ）との合計量１００質量部に対して、

前記共重合体（Ａ）が１０～９０質量部、

前記溶剤（Ｂ）が３０～１０００質量部、

前記反応性希釈剤（Ｃ）が１０～９０質量部、

前記光重合開始剤（Ｄ）が０．１～３０質量部、

前記着色剤（Ｅ）が３～８０質量部含有される、請求項１０に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 請求項１０または請求項１１に記載の樹脂組成物の硬化物からなる着色パターンを有することを特徴とするカラーフィルター。

[請求項13] 請求項１２に記載のカラーフィルターを具備することを特徴とする画像表示素子。

[請求項14] 溶剤（Ｂ－１）を６０～９０℃に昇温し、昇温した溶剤（Ｂ－１ｈ）を調製する溶剤加熱工程（Ｉ）と、

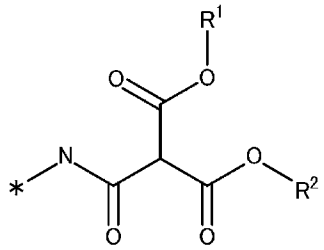
下記式（１）または下記式（２）で表される基を有するモノマー（ｍ－ａ）と、ヒドロキシ基含有モノマー（ｍ－ｂ）と、酸基含有モノマー（ｍ－ｃ）とを溶剤（Ｂ－２）に溶解させたモノマー溶液を、昇温した前記溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下するとともに、

重合開始剤を前記溶剤（Ｂ－２）に溶解させた重合開始剤溶液を、前記溶剤（Ｂ－１ｈ）に滴下して混合溶液とする滴下重合工程（ＩＩ）と、

前記混合溶液を攪拌しながら、６０～９０℃で１～５時間反応させる後重合工程（ＩＩＩ）とを有し、

前記溶剤（Ｂ－１）と前記溶剤（Ｂ－２）のいずれか一方または両方が、ヒドロキシ基含有溶剤を含有することを特徴とする共重合体の製造方法。

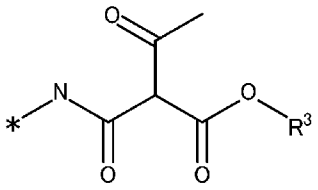
[化3]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

[化4]



…（２）

（式（２）中、Ｒ[3]は、炭素数１～１０のアルキル基を表す。＊は連結部位を表す。）

［請求項15］　前記溶剤加熱工程（ｉ）において、前記溶剤（Ｂ－１）に連鎖移動剤を入れてから昇温する、請求項１４に記載の共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/00(2006.01)i; ***C08F 265/04***(2006.01)i; ***C08F 220/36***(2006.01)i; ***C08F 2/44***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G02B 5/20***(2006.01)i
FI: C08F220/36; C08F265/04; C08F8/00; C08F2/44 Z; G03F7/004 505; G03F7/004 501; G02B5/20 101

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)

C08F8/00; C08F265/04; C08F220/36; C08F2/44; G03F7/004; G02B5/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-316643 A (SHOWA DENKO KK) 02 December 1998 (1998-12-02) claims, paragraphs [0001], [0021], polymerization example 3	1-7
Y		8-15
Y	WO 2019/026547 A1 (SHOWA DENKO KK) 07 February 2019 (2019-02-07) claims, paragraphs [0044]-[0045], examples	8-15
P, A	JP 2021-102759 A (JSR CORP) 15 July 2021 (2021-07-15) claims, examples	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 January 2022	**08 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045077

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 10-316643 A	02 December 1998	(Family: none)	
WO 2019/026547 A1	07 February 2019	KR 10-2020-0022474 A	
		CN 110998443 A	
JP 2021-102759 A	15 July 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045077

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 8/00(2006.01)i; C08F 265/04(2006.01)i; C08F 220/36(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i;
G03F 7/004(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i
FI: C08F220/36; C08F265/04; C08F8/00; C08F2/44 Z; G03F7/004 505; G03F7/004 501; G02B5/20 101

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））

C08F8/00; C08F265/04; C08F220/36; C08F2/44; G03F7/004; G02B5/20

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

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	JP 10-316643 A (昭和電工株式会社) 02.12.1998 (1998-12-02) 特許請求の範囲、[0001],[0021]、重合例3	1-7
Y		8-15
Y	WO 2019/026547 A1 (昭和電工株式会社) 07.02.2019 (2019-02-07) 請求の範囲、[0044]-[0045]、実施例	8-15
P, A	JP 2021-102759 A (ＪＳＲ株式会社) 15.07.2021 (2021-07-15) 特許請求の範囲、実施例	1-15

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
26.01.2022	08.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
牟田　博一 4J 3343
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/045077

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 10-316643 A	02.12.1998	（ファミリーなし）	
WO 2019/026547 A1	07.02.2019	KR 10-2020-0022474 A	
		CN 110998443 A	
JP 2021-102759 A	15.07.2021	（ファミリーなし）	