

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-141331

(P2017-141331A)

(43) 公開日 平成29年8月17日 (2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00	4C069
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 4/00	4J038
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28	4J040
C07D 207/452 (2006.01)	C07D 207/452	5E314

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-22299 (P2016-22299)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成28年2月9日 (2016.2.9)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(72) 発明者	松永 俊明
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		Fターム (参考)	4C069 AD08 BB02 BB38
			4J038 FA011 FA111 FA121 FA131 FA181
			FA281 KA02 MA07 NA01 NA14
			NA21 PA17 PB09 PC01
			4J040 FA011 FA131 FA141 FA151 FA181
			FA291 JA01 JB07 KA13 LA08
			LA09 MA01 NA19
			5E314 AA24 AA27 AA33 BB06 BB10
			CC01 DD06 DD07 FF03 GG08
			GG24

(54) 【発明の名称】 ビスマレイミド組成物

(57) 【要約】

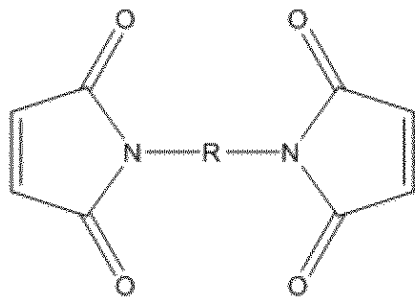
【課題】

良好な耐熱性を有し、硬化時の着色が少なく、汎用的な溶剤にも溶解可能であることから、塗料用途、接着剤用途、レジスト用途等に好ましく使用できるマレイミド組成物を提供する。

【解決手段】

下記一般式(1)で表される構造を有する化合物を含む、塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト用組成物である。

【化1】



一般式(1)

上記一般式(1)において、Rは、脂肪族、脂環族から選ばれる2価の基を表す。

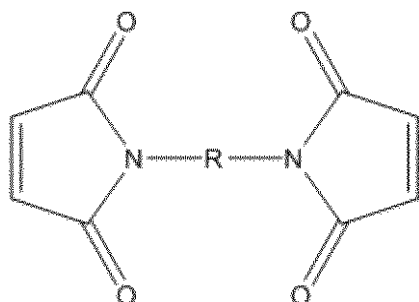
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される構造を有する化合物を含む、塗料用組成物。

【化 1】



一般式(1)

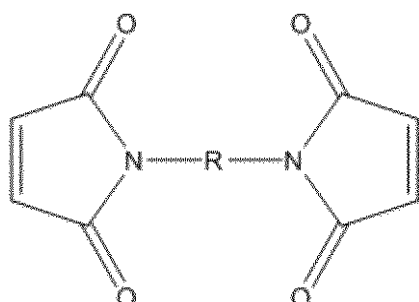
10

上記一般式（１）において、Rは、脂肪族、脂環族から選ばれる２価の基を表す。

【請求項 2】

下記一般式（１）で表される構造を有する化合物を含む、接着剤組成物。

【化 2】



一般式(1)

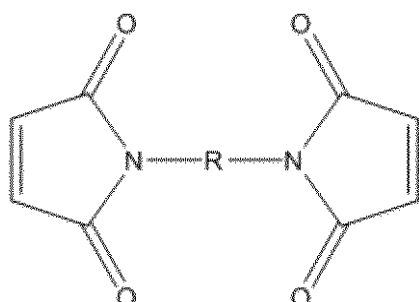
20

上記一般式（１）において、Rは、脂肪族、脂環族から選ばれる２価の基を表す。

【請求項 3】

下記一般式（１）で表される構造を有する化合物を含む、レジスト用組成物

【化 3】



一般式(1)

30

上記一般式（１）において、Rは、脂肪族、脂環族から選ばれる２価の基を表す。

【請求項 4】

RがC 2からC 18のアルキレン基である一般式（１）で表される化合物を含む、請求項 1 記載の塗料用組成物。

40

【請求項 5】

RがC 2からC 18のアルキレン基である一般式（１）で表される化合物を含む、請求項 2 記載の接着剤用組成物。

【請求項 6】

RがC 2からC 18のアルキレン基である一般式（１）で表される化合物を含む、請求項 2 記載のレジスト用組成物。

【請求項 7】

Rがヘキサメチレン基である一般式（１）で表される化合物を含む、請求項 1 記載の塗料用組成物。

【請求項 8】

50

Rがヘキサメチレン基である一般式(1)で表される化合物を含む、請求項1記載の接着剤用組成物。

【請求項9】

Rがヘキサメチレン基である一般式(1)で表される化合物を含む、請求項1記載のレジスト用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスマレイミド組成物に関する。より詳しくは、塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト組成物等として好適に使用することができるビスマレイミド組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

芳香族ビスマレイミドは、その硬化物が優れた耐熱性や電気特性を有することから、FRP用樹脂や、半導体基板材料等に用いられている(例えば特許文献1)。一方で、芳香族基を含まないビスマレイミドが知られている(例えば特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-051248号公報

20

【特許文献2】特開2003-292483号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

芳香族ビスマレイミドは、上記のとおり各種用途に使用されているが、その硬化物は、耐熱性や電気的特性には優れるものの、着色が生じやすく、また、各種溶剤にも溶解し難いため、取扱い性が十分とはいえず、例えば塗料用途、接着剤用途、レジスト用途においては、使用が困難となる場合があった。

【0005】

よって、本発明は、良好な耐熱性を有し、硬化時の着色が少なく、汎用的な溶剤にも溶解可能であることから、塗料用途、接着剤用途、レジスト用途等に好ましく使用できるビスマレイミド組成物を提供することを目的とする。

30

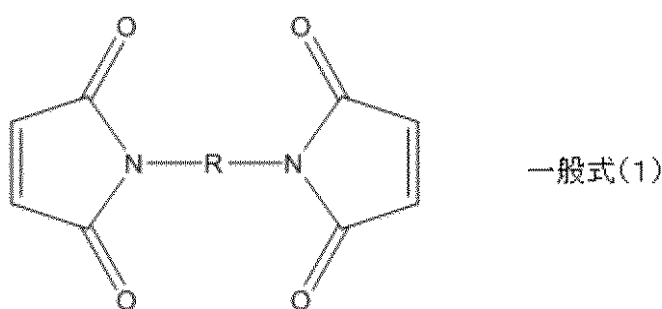
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記目的を達成する為に種々検討を行ない、本発明に想到した。すなわち本発明のビスマレイミド組成物は、下記一般式(1)で表される構造を有する化合物を含む、塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト用組成物である。

【0007】

【化1】



40

【0008】

上記一般式(1)において、Rは、脂肪族、脂環族から選ばれる2価の基を表す。

【発明の効果】

50

【0009】

本発明の塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト用組成物の必須成分であるマレイミド化合物は、種々の溶剤に溶解可能であるから、本発明の塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト用組成物は良好な取扱い性を有する。また、本発明の塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト用組成物は、硬化させた際に、良好な耐熱性と良好な色調とを発現することが可能となる。よって、発明の塗料用組成物、接着剤組成物、またはレジスト用組成物は、それぞれ塗料用途、接着剤用途、レジスト用途に好適に使用することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

10

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

【0011】

[本発明のビスマレイミド組成物]

<ビスマレイミド化合物>

本発明のビスマレイミド組成物は、上記一般式(1)で表される化合物(ビスマレイミド化合物)を含む。上記一般式(1)において、Rは脂肪族、脂環族から選ばれる、2価の基を表す。

【0012】

20

上記脂肪族の2価の基とは、脂肪族化合物に含まれる水素原子を2つ除いた構造を有する基であり、上記脂環族の2価の基とは、脂環式化合物に含まれる水素原子を2つ除いた構造を有する基である。上記脂肪族の2価の基、脂環族の2価の基としては、置換または無置換のアルキレン基(アルカンジイル基)、置換または無置換のシクロアルキレン基(シクロアルカンジイル基)、置換または無置換のアルケンジイル基、置換または無置換のシクロアルケンジイル基、等が例示される。上記の中でも、本発明の組成物の硬化時の色相が向上する傾向にあることから、置換または無置換のアルキレン基(アルカンジイル基)、置換または無置換のシクロアルキレン基(シクロアルカンジイル基)が特に好ましい。

【0013】

30

上記置換のアルキレン基とは、アルキレン基に含まれる水素原子の1または2以上が、置換基で置換された構造を有する基である。置換のシクロアルキレン基、置換のアルケンジイル基、置換のシクロアルケンジイル基等も同様に、それぞれシクロアルキレン基、アルケンジイル基、シクロアルケンジイル基に含まれる水素原子の1または2以上が、置換基で置換された構造を有する基である。上記置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アルケニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、およびこれらの置換基の水素原子の1または2以上がさらに置換基で置換された置換基等が例示される。なお、本発明の組成物の硬化時の色相が低下する(着色しやすくなる)傾向にあることから、上記置換基としてアリール基は極力含まないことがより好ましい。

40

【0014】

上記脂肪族の2価の基は、炭素数が1以上、30以下の基であることが好ましく、2以上、18以下の基であることがより好ましく、2以上、8以下の基であることがさらに好ましい。上記脂環族の2価の基は、炭素数が3以上、30以下の基であることが好ましく、6以上、18以下の基であることがより好ましく、6以上、14以下の基であることがさらに好ましい。上記範囲であれば、本発明の組成物を塗料用途、接着剤用途、レジスト用途に使用した場合に、その特性が向上する傾向にある。

【0015】

上記脂肪族の2価の基、脂環族の2価の基としては、具体的に、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、イソプロピレン基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$)

50

）、ブチレン基、ヘキサメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）等のアルキレン基（アルカンジイル基）；シクロブタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、メチルシクロヘプタンジイル基等のシクロアルキレン基（シクロアルカンジイル基）；プロペンジイル基、ブテンジイル基、ヘキセンジイル基、オクテンジイル基等のアルケンジイル基；シクロヘキセンジイル基、ジシクロペンタジエンジイル基等のシクロアルケンジイル基；等が例示される。上記の中でも、炭素数2～18のアルキレン基（C2からC18のアルキレン基）が好ましく、エチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基が特に好ましい。

【0016】

＜他の成分＞

本発明のビスマレイミド組成物は、上記一般式（1）で表される化合物（ビスマレイミド化合物）を含めばよいが、必要に応じて（i）希釈剤、（ii）可塑剤、（iii）単量体、（iv）溶剤、（v）重合開始剤、（vi）架橋剤、（vii）重合禁止剤等の任意の成分を含有していても良い。

【0017】

上記（i）希釈剤としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するオリゴマー又はポリマーであり、例えば本発明の組成物を塗料用組成物として使用する場合に、塗料特性を向上させる役割を担う。上記希釈剤としては、ウレタン（メタ）アクリレート等の重合性基含有ウレタンオリゴマー若しくはポリマー、ポリエーテル（メタ）アクリレート等の重合性基含有エーテルオリゴマー若しくはポリマー、ポリエステル（メタ）アクリレート等の重合性基含有エステルオリゴマー若しくはポリマー、カーボネート（メタ）アクリレート等の重合性基含有カーボネートオリゴマー若しくはポリマー、エポキシ（メタ）アクリレートの重合性基含有エポキシオリゴマー若しくはポリマー等が例示され、具体的には、ジイソシアネートと水酸基を含むアクリル酸及び／またはメタクリル酸（以下、「（メタ）アクリル酸ともいう」とを反応させた構造を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー；ポリアルキレングリコールやポリグリセリンの水酸基に、（メタ）アクリル酸を付加した構造を有するポリエーテル（メタ）アクリレート；ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などを（メタ）アクリレート化等した化合物等が例示される。

なお、上記ジイソシアネートとしては、 $\text{R}-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ で表される化合物（ただし、Rは脂肪族、脂環族から選ばれる2価の基であり、態様、好ましい態様はRは上記一般式（1）のRと同様である）が例示される。上記水酸基を含む（メタ）アクリル酸としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ（メタ）アクリレート類；トリメチロールプロパンアクリレート等のメチロール基含有（メタ）アクリレート類；等が例示される。これらは、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

上記希釈剤は、組成物の粘度が高くなり過ぎないように重量平均分子量が10000以下であることが好ましい。重量平均分子量の下限は特に限定されないが、例えば500以上である。

【0018】

上記（ii）可塑剤としては、分子中にエチレン性不飽和基を有さないオリゴマー又はポリマーであり、例えば本発明の組成物を接着剤組成物として使用する場合に、接着剤特性を向上させる役割を担う。上記可塑剤としては、低分子量のポリアクリル酸エステル等が例示される。上記可塑剤は、室温で液状の化合物が好ましい。可塑剤は、重量平均分子量が1000～10000程度のものが好ましい。これらは、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

【0019】

上記（iii）単量体としては、重合性の炭素炭素二重結合を、一分子に一つ有する化合物が例示される。具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等の、（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、N-モノエチル（メタ）

10

20

30

40

50

アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の、（メタ）アクリルアミド誘導体；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の、塩基性不飽和単量体およびその塩または第4級化物；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルモルフォリン、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物類；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の、カルボキシル基含有不飽和単量体およびその塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、不飽和無水物類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の、ビニルエステル類；ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体；スチレンおよびその誘導体；（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびその誘導体；ビニルスルホン酸およびその誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等の、ビニルエーテル類；エチレン、プロピレン、オクテン、ブタジエン等の、オレフィン類；などが挙げられる。これらは、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

10

【0020】

上記（iv）溶剤としては、水；ブチルアルコール、エチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；などが挙げられる。これらの溶剤は、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。なお、上記（ii）可塑剤として例示したものの中には、上記（iv）溶剤として使用できるものが含まれる。

20

【0021】

上記（v）重合開始剤としては、熱または光でラジカルを発生する化合物が好ましい。好ましくは、光重合開始剤である。熱重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過氧化物；過酸化水素；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサニルカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物；などが挙げられる。光重合開始剤としては、光重合開始剤としては、オキシムエステル基を有するオキシムエステル系光重合開始剤、アルキルフェノン系光重合開始剤、 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤等が例示される。これらの重合開始剤は、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

30

【0022】

上記（vi）架橋剤としては、一分子内に、重合性の炭素炭素二重結合を2以上含む化合物が例示される。例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の糖アルコール類の（メタ）アクリレート化物；トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等のトリメチロールプロパン若しくはその変性物の（メタ）アクリレート化物；グリセリントリアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等のグリセリン若しくはグリセリンのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリル化物；エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート等のイソシアヌル酸若しくはイソシアヌル酸のアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート化物；等が例示される。これらは、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。なお、上記（i）希釈剤として例示したものの中には、上記（vi）架橋剤として使用できるものが含まれる。

40

【0023】

50

上記 (v i i) 重合禁止剤としては、特に制限は無いが、例えばヒドロキノン、p-メトキシフェノール (メトキノン)、フェノチアジン、2, 2, 6, 6, -テトラメチルペリジン1-オキシル (TEMPO)、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6, -テトラメチルペリジン1-オキシル (4H-TEMPO) 等が例示される。これらは、1 種のみが含まれていてもよいし、2 種以上が含まれていてもよい。

【0024】

＜ビスマレイミド組成物の組成＞

本発明のビスマレイミド組成物は、上記一般式 (1) で表される化合物 (ビスマレイミド化合物) を 1～99 質量% 含む。好ましくは 1～25 質量% 含み、より好ましくは 1～10 質量% 含む。上記範囲で含むことにより、本発明の組成物を塗料用途、接着剤用途、レジスト用途に使用した場合に、その特性が向上する傾向にある。

10

【0025】

本発明のビスマレイミド組成物における、上記 (i) 希釈剤、(i i) 可塑剤、(i i i) 単量体、(i v) 溶剤、(v i) 架橋剤の含有量は、それぞれ 0～99 質量% であることが好ましい。より好ましくは 75～99 質量% であり、さらに好ましくは 90～99 質量% である。上記範囲で含むことにより、本発明の組成物の取扱い性が向上する傾向にあり、また、本発明の組成物を塗料用途、接着剤用途、レジスト用途に使用した場合に、その特性が向上する傾向にある。

【0026】

本発明のビスマレイミド組成物における、上記 (v) 重合開始剤の含有量は、0～10 質量% であることが好ましい。より好ましくは 0.1～10 質量% であり、さらに好ましくは 0.1～5 質量% である。上記範囲で含むことにより、本発明の組成物を塗料用途、接着剤用途、レジスト用途に使用した場合に、その特性が向上する傾向にある。

20

【0027】

本発明のビスマレイミド組成物における、上記 (v i i) 重合禁止剤の含有量は、0～10000 ppm であることが好ましい。より好ましくは 0～5000 ppm であり、さらに好ましくは 0～1000 ppm である。上記範囲で含むことにより、本発明の組成物の取扱い性や保存安定性が向上する傾向にある。

【0028】

〔本発明のビスマレイミド組成物の製法〕

30

＜ビスマレイミドの製法＞

上記一般式 (1) で表される化合物の製法は、特に限定されない。例えば、ジアミン化合物と無水マレイン酸またはその誘導体を開環付加反応させることによりビスマレイミド酸を製造し、必要に応じて触媒や脱水剤の存在下、脱水閉環反応することにより製造することが可能である。上記触媒としては、リン酸、硫酸、リンタングステン酸等の無機酸性触媒；メタンスルホン酸、トリフルオロスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸触媒；酢酸、クロロ酢酸等のカルボン酸触媒；酸性白土などの個体酸触媒；等が例示される。上記脱水剤としては、ポリリン酸等が例示される。

【0029】

＜本発明のビスマレイミド組成物の製法＞

40

本発明のビスマレイミド組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、上記一般式 (1) で表される化合物と、その他の成分とを混合することにより製造することができる。その場合、各成分の添加の順番は特に限定されない。また、他の成分の存在下で上記一般式 (1) で表される化合物を製造し、その後残りの成分を添加することにより製造しても良い。

【0030】

〔本発明のビスマレイミド組成物の用途〕

本発明のビスマレイミド組成物は、塗料用途、接着剤用途、レジスト用途等に好ましく使用することができる。すなわち、本発明のビスマレイミド組成物は、塗料用組成物、接着剤用組成物、レジスト用組成物として使用することが好ましい。

50

【実施例】

【0031】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0032】

＜製造例1（多官能ウレタンアクリレートオリゴマーの製造例）＞

四つ口丸底フラスコにトリメチロールプロパントリアクリレート（トリアクリレート55%、テトラアクリレート45%）500質量部を仕込み、さらに重合禁止剤であるp-メトキシフェノール0.1gを添加し、室温で1時間攪拌した。そこへ、さらにウレタン化触媒のジブチル錫ジラウレート0.05質量部を添加し、フラスコ内を70℃に加熱した。その後、そこへ1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを77質量部（1当量）に加え、70℃で6時間反応させ、50℃に冷却後、希釈剤としてメチルイソブチルケトン

10

【0033】

＜実施例1＞

製造例1で得られた多官能ウレタンアクリレート（A）40質量部、ヘキサメチレンビスマレイミド（東京化成株式会社製）20質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10質量部、イソボルニルアクリレート15質量部、メチルイソブチルケトン10質量部の混合物に、光開始剤であるFAROCUR 1173（CIBA-GEIGY製）5質量部を添加して得られた混合物を30分間攪拌して、UV硬化性ハイソリッド塗料組成物（1）を得た。

20

【0034】

＜比較例1＞

実施例1において、ヘキサメチレンビスマレイミド20質量部の代わりに、ヘキサメチレンジメタクリレート20質量部を用いる以外は同様にして、比較用UV硬化性ハイソリッド塗料組成物（1）を得た。

【0035】

＜比較例2＞

実施例1において、ヘキサメチレンビスマレイミド20質量部の代わりに、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド20質量部を用いる以外は同様にしたが、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが溶解せず、析出したため、均一な塗料用組成物は得られなかった。

30

【0036】

＜実施例2＞

前記実施例1で得られたUV硬化性ハイソリッド塗料組成物（1）をプライマーが塗布されたポリカーボネート基材上にスプレーコート法を用いて塗装した後、室温（25℃）で5分乾燥させ、有機溶剤を除去した。乾燥された塗装基材を溶融ランプ（Fusion Lamp、フュージョンジャパン株式会社製）を用いてライン速度10m/min、光量300mJ/cm²の硬化条件で2回硬化して、20μmの塗膜を製造した。

【0037】

上記塗膜について、密着性、硬度、耐薬品性、耐熱性を評価した。評価結果を下記表1にまとめた。

40

【0038】

＜比較例3、4＞

UV硬化性ハイソリッド塗料組成物（1）に代えて、前記比較例1で得られた比較UV硬化性ハイソリッド塗料組成物（1）を用いる他は実施例2と同様にして、塗膜の密着性、硬度、耐薬品性、耐熱性を評価した。評価結果を下記表1にまとめた。前記比較例2で得られた塗料用組成物についても、下記表1にまとめた。

【0039】

【表 1】

	実施例2	比較例3	比較例4
架橋性モノマー	ヘキサメチレン ビスマレイミド	ヘキサメチレン ジメタクリレート	4,4'-ジフェニルメタン ビスマレイミド
組成物への溶解性	○	○	×
密着性	○	○	評価できず
硬度	○	○	評価できず
耐薬品性	◎	○	評価できず
耐熱性	◎	△	評価できず

【0040】

10

表1に示したとおり、本発明の塗料組成物は、取扱い性に優れ、本発明の塗料組成物から形成された塗膜は、基材への密着性、硬度、耐薬品性、耐熱性にも優れていた。よって、本発明の塗料組成物は塗料用途に好適に使用できることが明らかとなった。

【0041】

<実施例3>

アクリルポリマーUP-1170（東亜合成株式会社製）70質量部、ヘキサメチレンビスマレイミド17質量部、溶剤としてメチルエチルケトン10質量部、光重合開始剤としてIrgacure 184（BASF製）3質量部を混合して、紫外線硬化性樹脂組成物（3）を作成した。

【0042】

20

厚さ0.8mmのスライドガラスに上記紫外線硬化性樹脂組成物（3）を、200μmになるように塗布し、室温（25℃）で1時間乾燥させ、溶剤を除去した。その後、塗布面の上に厚さ0.8mmのアクリル板を貼り合わせ、スライドガラス越しに、高圧水銀灯（80W/cm、オゾンレス）で2000mJ/cm²の紫外線照射を行い、評価用サンプルを作成した。

【0043】

上記評価用サンプルについて、接着性、耐熱性を評価した。評価結果を下記表2にまとめた。

【0044】

<比較例5>

30

実施例3において、ヘキサメチレンビスマレイミド17質量部の代わりに、ヘキサメチレンジメタクリレート17質量部を用いる以外は同様にし、比較用紫外線硬化性樹脂組成物（5）を作成した。実施例3と同様に評価用サンプルを作成し、接着性、耐熱性を評価した。その結果を表2にまとめた。

【0045】

<比較例6>

実施例3において、ヘキサメチレンビスマレイミド17質量部を、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド17質量部を用いる以外は同様にし、比較用紫外線硬化性樹脂組成物6を作成したが、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが溶解せず、析出したため、均一な紫外線硬化性樹脂組成物は作成できず、その後の評価はできなかった。

40

【0046】

【表2】

	実施例3	比較例5	比較例6
架橋性モノマー	ヘキサメチレン ビスマレイミド	ヘキサメチレン ジメタクリレート	4,4'-ジフェニルメタン ビスマレイミド
組成物への溶解性	○	○	×
接着性	○	○	評価できず
耐熱性	◎	△	評価できず

【0047】

50

表 2 に示したとおり、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、取扱い性に優れ、本発明の塗料組成物から形成された塗布膜は、アクリル板の接着性、耐熱性にも優れていた。よって、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は接着剤組成物として好適に使用できることが明らかとなった。

< 製造例 2 >

冷却管と攪拌器を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 400 質量部、メタクリル酸 30 質量部、アリルメタクリレート 30 質量部、4-ヒドロキシフェニルマレイミド 10 質量部およびスチレン 30 質量部を加えて、窒素置換した後、攪拌し、55℃で24時間反応させ、アクリル系共重合体(2)を含む重合体溶液を得た。

10

【0048】

上記重合体溶液全部をヘキサン 5000 質量部に滴下させて析出し、濾過分離した後、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルアセテート 200 質量部を入れ、30℃まで加熱後30分攪拌し、固形分が45%重量%のアクリル系共重合体(2)溶液を得た。

【0049】

< 実施例 4 >

製造例 2 で製造したアクリル系共重合体(2)溶液 100 質量部に、光開始剤として I r g a c u r e 819 (BASF 製) 15 質量部、光増感剤として 2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート 5 質量部および n-ブチルアクリドン 5 質量部、架橋性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 40 質量部、ヘキサメチレンビスマレイミド 10 質量部および固形分濃度が 35 重量%となるように所定量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を加えて溶解後、0.2 μm のミリポアフィルタで濾過して、ネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液(4)を製造した。

20

【0050】

< 比較例 7 >

実施例 4 において、ヘキサメチレンビスマレイミド 10 質量部の代わりに、ヘキサメチレンビスメタクリレート 10 質量部を用いる以外は同様にして、比較用ネガティブ緩効性樹脂組成物コーティング溶液(7)を製造した。

【0051】

< 比較例 8 >

実施例 4 において、ヘキサメチレンビスマレイミド 10 質量部の代わりに、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド 10 質量部を用いる以外は同様にして、比較用ネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液(8)を製造したが、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが溶解せず、析出したため、均一な比較用ネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液(8)は製造できず、その後の評価はできなかった。

30

【0052】

< 実施例 5、比較例 7、8 >

実施例 4 で得られたネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液(4)および比較例 7 で得られた比較用ネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液(7)について、下記項目を下記方法で評価し、その結果を表 3 にまとめた。比較用ネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液(8)の評価も合わせて表 3 に記載した。

40

【0053】

(感度 (mJ/cm²))

ガラス基板上にスピンコーターを使用してネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液を塗布した後、90℃で2分間ホットプレート上でプリバークして膜を形成した。

【0054】

前記工程で得られた膜に所定のパターンマスクを使用して、365nmでの強度が15mW/cm²の紫外線を、感度が10μmラインアンドスペース1:1CD基準ドーズ量を15秒間照射した。その後テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.38重量%水溶液で23℃、2分間現像し、超純水で1分間洗浄した。

50

【0055】

続いて、前記で現像されたパターンに365nmでの強度が15mW/cm²の紫外線を35秒間照射し、220℃のオーブン中で60分間加熱、硬化してパターン膜を得た。上記感度(mJ/cm²)は、数字が小さいほど感度が高い(良い)ことを示す。

【0056】

(耐熱性)

前記の感度測定時形成されたパターン膜の上、下および左、右の幅を測定した。この時、角の変化率がミッドベーク前基準、0-10%を◎、10-20%を○、20-40%を△、40%超を×で示した。

【0057】

(接着性)

前記の感度測定時形成されたパターン膜に手動式ローラーの圧着装置を利用して同一速度で1回往復させた後、基板全体面積を100等分したときの剥離される面積を測定して百分率で示した。

【0058】

【表3】

	実施例5	比較例7	比較例8
架橋性モノマー	ヘキサメチレン ビスマレイミド	ヘキサメチレン ジメタクリレート	4,4'-ジフェニルメタン ビスマレイミド
組成物への溶解性	○	○	×
感度	100	120	評価できず
耐熱性	◎	○	評価できず
接着性	100	90	評価できず

【0059】

表3に示したとおり、本発明のネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液は、取扱性に優れ、本発明のネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液から形成されたパターン膜は、良好な感度、接着性、耐熱性を有していた。よって、本発明のネガティブ感光性樹脂組成物コーティング溶液はレジスト用組成物として好適に使用できることが明らかとなった。