

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054559 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 5/057* (2006.01) SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036372 (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).
- (22) 国際出願日: 2022年9月29日(29.09.2022)
- (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 2021-161358 2021年9月30日(30.09.2021) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP). 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- (72) 発明者: 内野 慎也 (UCHINO, Shinya); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, COATING LAYER, AND FILM

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、コーティング層、及び、フィルム

(57) Abstract: One purpose of the present invention is to provide a curable resin composition giving cured objects excellent in terms of hardness and transparency. Another is to provide a coating layer and a film which are formed using the curable resin composition. This curable resin composition comprises a curable resin, a photopolymerization initiator, and a metal alkoxide, wherein the curable resin comprises an organic silane compound having a cationically polymerizable group and a cationically polymerizable compound which is not the organic silane compound having a cationically polymerizable group.

(57) 要約: 本発明は、硬化物の硬度及び透明性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層及びフィルムを提供することを目的とする。本発明は、硬化性樹脂と光重合開始剤と金属アルコキシドとを含有し、前記硬化性樹脂は、カチオン重合性基を有する有機シラン化合物及び該カチオン重合性基を有する有機シラン化合物以外の他のカチオン重合性化合物を含む硬化性樹脂組成物である。

WO 2023/054559 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、コーティング層、及び、フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層及びフィルムに関する。

背景技術

[0002] LED等の光半導体素子は、消費電力が低く、長寿命であることから、液晶表示装置のバックライトや照明器具等に広く用いられている。光半導体素子は、大気中の水分やガスと接触することにより劣化し、光取り出し効率が低下するため、通常、封止剤で封止するとともにカバーガラス等で保護して用いられる。近年、カバーガラス等を用いずに光半導体素子を保護封止する方法として、ハードコート剤を用いて光半導体素子の表面上にコーティング層を形成することが検討されている（例えば、特許文献1等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-1657号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ハードコート剤として用いる硬化性樹脂組成物の硬度を向上させるためには、無機充填剤を多量に配合することが考えられるが、塗布性や透明性に劣るものとなるという問題があった。特許文献1では、ハードコート剤に金属酸化物を配合しているが、更に、硬化物の硬度及び透明性に優れる硬化性樹脂組成物が求められていた。

[0005] 本発明は、硬化物の硬度及び透明性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層及びフィルム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

[0006] 本開示 1 は、硬化性樹脂と光重合開始剤と金属アルコキシドとを含有し、上記硬化性樹脂は、カチオン重合性基を有する有機シラン化合物及び該カチオン重合性基を有する有機シラン化合物以外の他のカチオン重合性化合物を含む硬化性樹脂組成物である。

本開示 2 は、上記光重合開始剤は、光カチオン重合開始剤を含む本開示 1 の硬化性樹脂組成物である。

本開示 3 は、更に、紫外線吸収剤を含む本開示 1 又は 2 の硬化性樹脂組成物である。

本開示 4 は、更に、レベリング剤を含む本開示 1、2 又は 3 の硬化性樹脂組成物である。

本開示 5 は、更に、チキソ性付与剤を含む本開示 1、2、3 又は 4 の硬化性樹脂組成物である。

本開示 6 は、本開示 1、2、3、4 又は 5 の硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層である。

本開示 7 は、本開示 1、2、3、4 又は 5 の硬化性樹脂組成物を用いて形成されるフィルムである。

以下に本発明を詳述する。

[0007] 本発明者は、特定のカチオン重合性化合物と光重合開始剤と金属アルコキシドとを組み合わせることで、硬化物の硬度及び透明性に優れる硬化性樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

この原理としては、以下のことが考えられる。

即ち、金属アルコキシドは無機粒子と異なり、樹脂中に溶解することが可能で、無機粒子による光の散乱等の影響がないため透明性に優れる。また、分子レベルで金属原子を取り込めるため、硬度向上にも寄与する。

[0008] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂は、カチオン重合性基を有する有機シラン化合物（以下、「

カチオン重合性有機シラン化合物」ともいう) 及び該カチオン重合性基を有する有機シラン化合物以外の他のカチオン重合性化合物を含む。

上記カチオン重合性有機シラン化合物及び上記他のカチオン重合性化合物を、後述する金属アルコキシドと組み合わせて含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、塗布性、硬化物の硬度及び透明性に優れるものとなる。

[0009] 上記カチオン重合性有機シラン化合物及び上記他のカチオン重合性化合物は、カチオン重合性基を有する。

[0010] 上記カチオン重合性基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等が挙げられる。なかでも、エポキシ基、オキセタニル基が好ましい。

上記カチオン重合性有機シラン化合物の有するカチオン重合性基と、上記他のカチオン重合性化合物の有するカチオン重合性基とは、同一であってもよいし異なってもよい。

[0011] 上記カチオン重合性有機シラン化合物は、加水分解性を有するアルコキシ基を分子内に1つ以上有することが好ましい。

[0012] 上記カチオン重合性有機シラン化合物としては、具体的には例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドプロピルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、反応性及び硬化物の硬度を向上させる観点から、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドプロピルジエトキシシランが好ましい。

[0013] 上記硬化性樹脂100重量部中における上記カチオン重合性有機シラン化合物の含有量の好ましい下限は40重量部、好ましい上限は90重量部である。上記カチオン重合性有機シラン化合物の含有量が40重量部以上であるこ

とにより、得られる硬化性樹脂組成物がシロキサン結合ネットワーク形成により優れるものとなる。上記カチオン重合性有機シラン化合物の含有量が90重量部以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物がカチオン重合性有機シラン化合物と他のカチオン重合性化合物との共重合体形成により優れるものとなる。上記カチオン重合性有機シラン化合物の含有量のより好ましい下限は60重量部、より好ましい上限は80重量部である。

[0014] 上記他のカチオン重合性化合物としては、例えば、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、4,4'-ビス(1,2-エポキシシクロヘキサン)、テトラヒドロインデンジエポキシド、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、アジピン酸ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イルメチル)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物、メタクリル酸[(3,4-エポキシシクロヘキサン)-1-イル]メチル、フルオレン型エポキシ化合物、1,7-オクタジエンジエポキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェニレンジグリシジルエーテル、3-エチル-3-(((3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ)メチル)オキセタン、3-エチル-3-((2-エチルヘキシルオキシ)メチル)オキセタン、フェノールノボラックオキセタン、1,4-ビス(((3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ)メチル)ベンゼン、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、1,4-ブタンジオ

ールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。なかでも、得られる硬化性樹脂組成物が硬化性及び硬化物の硬度により優れるものとなることから、脂環式エポキシ化合物が好ましく、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、4, 4'-ビス(1, 2-エポキシシクロヘキサン)、テトラヒドロインデンジエポキシド、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルがより好ましい。

[0015] 上記硬化性樹脂100重量部中における上記他のカチオン重合性化合物の含有量の好ましい下限は10重量部、好ましい上限は60重量部である。上記他のカチオン重合性化合物の含有量が10重量部以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化性及び硬化物の硬度により優れるものとなる。上記他のカチオン重合性化合物の含有量が60重量部以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化物の硬度により優れるものとなる。上記他のカチオン重合性化合物の含有量のより好ましい下限は15重量部、より好ましい上限は40重量部である。

[0016] 上記硬化性樹脂全体の溶解度パラメータ(以下、「SP値」ともいう)の好ましい下限は $12(J/cm^3)^{1/2}$ 、好ましい上限は $30(J/cm^3)^{1/2}$ である。上記硬化性樹脂全体のSP値がこの範囲であることにより、後述する金属アルコキシドとの相溶性に優れるものとなり、得られる硬化性樹脂組成物が透明性により優れるものとなる。上記硬化性樹脂全体のSP値のより好ましい下限は $16(J/cm^3)^{1/2}$ 、より好ましい上限は $25(J/cm^3)^{1/2}$ である。

なお、本明細書において上記「溶解度パラメータ」は、Fedorsの推算法により算出される値である。また、上記「硬化性樹脂全体の溶解度パラメータ」は、硬化性樹脂組成物に含まれる各硬化性樹脂成分の重量分率による溶解度パラメータの平均値を意味する。

[0017] 本発明の硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤は、光カチオン重合開始剤を含むことが好ましい。

上記光カチオン重合開始剤は、光照射によりプロトン酸又はルイス酸を発生するものであれば特に限定されず、イオン性光酸発生型であってもよいし、非イオン性光酸発生型であってもよい。

[0018] 上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤のアニオン部分としては、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{BX}_4)^-$ （但し、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）等が挙げられる。また、上記アニオン部分としては、 $\text{PF}_m(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-m}^-$ （但し、式中、mは0以上5以下の整数であり、nは1以上6以下の整数である）等も挙げられる。

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、上記アニオン部分を有する、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe塩等が挙げられる。

[0019] 上記芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレー

ト、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（4-（4-アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。なかでも、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のトリアリールスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが好ましい。

[0020] 上記芳香族ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0021] 上記芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、フェニルジアゾニウムヘキサ

フルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0022] 上記芳香族アンモニウム塩としては、例えば、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0023] 上記（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe塩としては、例えば、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）ヘキサフルオロホスフェート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）ヘキサフルオロアンチモネート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）テトラフルオロボレート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe（II）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0024] 上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホネート等が挙げられる。

[0025] 上記光カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、みどり化学社製の光カチオン重合開始剤、ユニオンカーバイド社製の光カチオ

ン重合開始剤、A D E K A社製の光カチオン重合開始剤、3 M社製の光カチオン重合開始剤、B A S F社製の光カチオン重合開始剤、ソルベイ社製の光カチオン重合開始剤、サンアプロ社製の光カチオン重合開始剤等が挙げられる。

上記みどり化学社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、D T S - 2 0 0等が挙げられる。

上記ユニオンカーバイド社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、U V I 6 9 9 0、U V I 6 9 7 4等が挙げられる。

上記A D E K A社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、S P - 1 5 0、S P - 1 7 0等が挙げられる。

上記3 M社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、F C - 5 0 8、F C - 5 1 2等が挙げられる。

上記B A S F社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、I R G A C U R E 2 6 1、I R G A C U R E 2 9 0等が挙げられる。

上記ソルベイ社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、P I 2 0 7 4等が挙げられる。

上記サンアプロ社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、C P I - 1 0 0 P、C P I - 2 0 0 K、C P I - 2 1 0 S等が挙げられる。

[0026] 上記光重合開始剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.5重量部、好ましい上限が10重量部である。上記光重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化性及び保存安定性により優れるものとなる。上記光重合開始剤の含有量より好ましい下限は3重量部、より好ましい上限は7重量部である。

[0027] 本発明の硬化性樹脂組成物は、金属アルコキシドを含有する。

上記金属アルコキシドを、上述したカチオン重合性有機シラン化合物及び他のカチオン重合性化合物と組み合わせて含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、塗布性、硬化物の硬度、及び、透明性に優れるものとなる。

なお、本明細書において「アルコキシド」には、キレート及びアシレートが含まれる。即ち、上記「アルコキシド」は、アルコキシド、キレート、及び、アシレートからなる群より選択される少なくとも1種を意味する。

- [0028] 上記金属アルコキシドは、SP値が $10 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $30 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。上記金属アルコキシドのSP値がこの範囲であることにより、上述した硬化性樹脂との相溶性に優れるものとなり、得られる硬化性樹脂組成物が透明性により優れるものとなる。上記金属アルコキシドのSP値のより好ましい下限は $15 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、より好ましい上限は $25 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。
- [0029] 上記金属アルコキシドとしては、例えば、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ランタノイドアルコキシド類等が挙げられる。なかでも、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性及び透明性により優れるものとなることから、ジルコニウムアルコキシドが好ましい。
- [0030] 上記金属アルコキシドとしては、具体的には例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（キレート）、チタンテトラアセチルアセトネート（キレート）、ノルマルプロピルジルコネート（アルコキシド）、ノルマルブチルジルコネート（アルコキシド）、ジルコニウムモノアセチルアセトネート（キレート）、ジルコニウムエチルアセトアセテート（キレート）、ステアリン酸ジルコニウム（アシレート）等が挙げられる。なかでも、高い反応性と密なネットワーク構造を形成することから、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ノルマルプロピルジルコネート、ノルマルブチルジルコネートが好ましく、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネートがより好ましい。
- [0031] 上記金属アルコキシドの含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記金属アルコキシドの含有量が1重量部以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化物の硬度により優れるものとなる。上記金属アルコキシドの含有量が10重量部以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性

及び透明性により優れるものとなる。上記金属アルコキシドの含有量のより好ましい下限は3重量部、より好ましい上限は7重量部である。

[0032] 本発明の硬化性樹脂組成物は、対光性向上の観点から、更に、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0033] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-エトキシ-2'-エチルシュウ酸ビスアニリド、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、サリチル酸フェニル、サリチル酸p-t-ブチルフェニル、2-エチルヘキシル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-エトキシ-2'-エチルシュウ酸ビスアニリド、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物等が挙げられる。

[0034] 上記紫外線吸収剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.001重量部、好ましい上限が5重量部である。上記紫外線吸収剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が耐光性により優れるものとなる。上記紫外線吸収剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は1重量部である。

[0035] 本発明の硬化性樹脂組成物は、塗膜の平坦性の観点から、更に、レベリング剤を含有することが好ましい。

[0036] 上記レベリング剤としては、例えば、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、アクリル系レベリング剤等が挙げられる。

[0037] 上記レベリング剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が10重量部である。上記レベリング剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が

塗布性及び塗膜の平坦性により優れるものとなる。上記レベリング剤の含有量のより好ましい下限は0.03重量部、より好ましい上限は1重量部である。

[0038] 本発明の硬化性樹脂組成物は、塗布性の観点から、更に、チキソ性付与剤を含有することが好ましい。

[0039] 上記チキソ性付与剤としては、例えば、ポリシロキサン、ポリアクリル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエーテルエステル、アルキル変性セルロース、ペプチド、ポリペプチド、シリカ等が挙げられる。

[0040] 上記チキソ性付与剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が5重量部である。上記チキソ性付与剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性により優れるものとなる。上記チキソ性付与剤の含有量のより好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は3重量部である。

[0041] 本発明の硬化性樹脂組成物は、溶剤を含有しないことが好ましい。上記溶剤を含有しないことにより、得られる硬化性樹脂組成物が、低アウトガス性により優れ、かつ、脱溶剤工程を要しないものとなる。

[0042] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、染料、硬化遅延剤、補強剤、粘度調整剤、酸化防止剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

[0043] 本発明の硬化性樹脂組成物は、E型粘度計を用いて、25℃にて測定した粘度の好ましい下限が5 mPa·s、好ましい上限が5000 mPa·sである。上記粘度がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性に優れるものとなる。上記粘度のより好ましい下限は10 mPa·s、より好ましい上限は100 mPa·sである。

上記粘度は、例えば、E型粘度計としてVISCOMETER TV-22（東機産業社製）、No. 1のローターを用いて10 rpm又は100 rpmの回転速度にて測定することができる。

[0044] 本発明の硬化性樹脂組成物は、ハードコート剤、ディスプレイ用封止剤、マイクロレンズ等に用いることができる。なかでも、光半導体素子等の上にコ

ーティング層を形成する、又は、フィルム状として光半導体素子等を被覆することにより、該光半導体素子等を保護封止するために好適に用いられる。本発明の硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層もまた、本発明の1つである。本発明の硬化性樹脂組成物を用いて形成されるフィルムもまた、本発明の1つである。

[0045] 本発明のコーティング層は、本発明の硬化性樹脂組成物を光半導体素子等の被塗布物上に塗布した後、硬化させることにより形成することができる。また、本発明のフィルムは、本発明の硬化性樹脂組成物を離型フィルム等に塗布した後、硬化させることにより形成することができる。

[0046] 本発明の硬化性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、バーコート法、インクジェット法等が挙げられる。

[0047] 本発明の硬化性樹脂組成物は、光照射によって容易に硬化させることができる。

本発明の硬化性樹脂組成物を光照射によって硬化させる方法としては、例えば、300nm以上400nm以下の波長及び300mJ/cm²以上3000mJ/cm²以下の積算光量の光を照射する方法等が挙げられる。

[0048] 本発明の硬化性樹脂組成物に光を照射するための光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LEDランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

これらの光源は、上記光重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜選択される。

[0049] 本発明の硬化性樹脂組成物への光の照射手段としては、例えば、各種光源の同時照射、時間差をおいての逐次照射、同時照射と逐次照射との組み合わせ照射等が挙げられ、いずれの照射手段を用いてもよい。

[0050] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記光照射を行った後、加熱することにより

硬化させてもよい。

発明の効果

[0051] 本発明によれば、硬化物の硬度及び透明性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層及びフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0052] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0053] (実施例 1～9 及び比較例 1～3)

表 1 に記載された配合比に従い、各材料を、攪拌混合機を用いて攪拌混合することにより、実施例 1～9 及び比較例 1～3 の各硬化性樹脂組成物を作製した。攪拌混合機としては、あわとり練太郎 ARE-310 (シンキー社製) を用いた。

[0054] <評価>

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物について以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

[0055] (鉛筆硬度)

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を、ガラス基板上に、バーコーター No. 5 (アズワン社製) を用いて厚さ $5\ \mu\text{m}$ となるようにして塗布した後、メタルハライドランプを用いて $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線 (波長 $365\ \text{nm}$) を 30 秒照射して硬化性樹脂組成物を光硬化させた。次いで、 100°C のオーブンで 30 分間加熱することにより脱水縮合を進行させ、試験片を得た。また、厚さ $30\ \mu\text{m}$ のカプトンテープを用いてガラス基板上にギャップを設けることにより、硬化性樹脂組成物を塗布する厚さを $30\ \mu\text{m}$ となるようにしたこと以外は同様にして、試験片を得た。

得られた試験片について、JIS K 5600-5-4 に準拠して鉛筆硬度を測定した。

[0056] (透明性)

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を、ガラス基板上に、バーコーターNo. 5（アズワン社製）を用いて厚さ5 μm となるようにして塗布した後、メタルハライドランプを用いて100 mW/cm^2 の紫外線（波長365 nm ）を30秒照射して硬化性樹脂組成物を光硬化させた。次いで、100°Cのオーブンで30分間加熱することにより脱水縮合を進行させ、試験片を得た。

得られた試験片について、分光計（日本電色工業社製、「COH-7700」）を用いて、波長550 nm における光のヘイズ値（曇価）を測定した。ヘイズ値が、30%以下であった場合を「○」、30%を超えた場合を「×」として透明性を評価した。

[0057]

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、硬化物の硬度及び透明性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層及びフィルムを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂と光重合開始剤と金属アルコキシドとを含有し、前記硬化性樹脂は、カチオン重合性基を有する有機シラン化合物及び該カチオン重合性基を有する有機シラン化合物以外の他のカチオン重合性化合物を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記光重合開始剤は、光カチオン重合開始剤を含む請求項1記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 更に、紫外線吸収剤を含む請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 更に、レベリング剤を含む請求項1、2又は3記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 更に、チキソ性付与剤を含む請求項1、2、3又は4記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1、2、3、4又は5記載の硬化性樹脂組成物を用いて形成されるコーティング層。
- [請求項7] 請求項1、2、3、4又は5記載の硬化性樹脂組成物を用いて形成されるフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/057</i> (2006.01)i FI: C08L63/00 C; C08K5/057 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) C08L63/00; C08K5/057		
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) 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	CN 110437739 A (HUIYIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 12 November 2019 (2019-11-12) claims 1-5, examples 1-4	1-7
X	JP 11-260148 A (HITACHI, LTD.) 24 September 1999 (1999-09-24) claim 7, paragraphs [0022], [0024], [0026], examples 1-6, table 1	1-7
X	KR 10-1965682 B1 (CHEMTECH INT CO., LTD.) 29 March 2019 (2019-03-29) claims 1, 5, 12-19, examples 1-27, table 1, example 1	1-7
X	JP 2001-232730 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 August 2001 (2001-08-28) claims 1, 3-8, paragraph [0068], examples 2, 3	1, 2, 4-7
X	WO 2020/067046 A1 (DENKA CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1, 9, 18 paragraphs [0150], [0184], [0185], examples 21, 23, table 3	1-7
X	JP 2017-134902 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 03 August 2017 (2017-08-03) claim 4, paragraphs [0025], [0026], [0032], [0035], [0036], [0067], [0069], examples 1-5, table 1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 08 November 2022		Date of mailing of the international search report 06 December 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/JP2022/036372

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110437739	A	12 November 2019	(Family: none)	
JP	11-260148	A	24 September 1999	(Family: none)	
KR	10-1965682	B1	29 March 2019	(Family: none)	
JP	2001-232730	A	28 August 2001	(Family: none)	
WO	2020/067046	A1	02 April 2020	CN 112470551	A
				KR 10-2021-0061392	A
				TW 202024283	A
JP	2017-134902	A	03 August 2017	(Family: none)	
JP	2016-060761	A	25 April 2016	WO 2016/043066	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 63/00(2006.01)i; C08K 5/057(2006.01)i FI: C08L63/00 C; C08K5/057		
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）） C08L63/00; C08K5/057 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） 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	CN 110437739 A (HUAIYIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 12.11.2019 (2019-11-12) 請求項1-5, 実施例1-4	1-7
X	JP 11-260148 A (株式会社日立製作所) 24.09.1999 (1999-09-24) 請求項7, [0022], [0024], [0026], 実施例1-6, 表1	1-7
X	KR 10-1965682 B1 (CHEMTECH INT CO LTD) 29.03.2019 (2019-03-29) 請求項1, 5, 12-19, 実施例1-27, 表1, 実験例1	1-7
X	JP 2001-232730 A (東レ株式会社) 28.08.2001 (2001-08-28) 請求項1, 3-8, [0068], 実施例2, 3	1, 2, 4-7
X	WO 2020/067046 A1 (デンカ株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求項1, 9, 18, [0150], [0184], [0185], 実施例21, 23, 表3	1-7
X	JP 2017-134902 A (日立化成株式会社) 03.08.2017 (2017-08-03) 請求項4, [0025]-[0026], [0032], [0035]-[0036], [0067], [0069], 実施例1-5, 表1	1-7
X	JP 2016-060761 A (デクセリアルズ株式会社) 25.04.2016 (2016-04-25) 請求項1, 3, 4, [0017], [0023], [0028], [0030], 実施例2-9, 表1	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	08.11.2022	国際調査報告の発送日
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） 今井 督 4J 5812 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/JP2022/036372

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 110437739 A	12.11.2019	(ファミリーなし)	
JP 11-260148 A	24.09.1999	(ファミリーなし)	
KR 10-1965682 B1	29.03.2019	(ファミリーなし)	
JP 2001-232730 A	28.08.2001	(ファミリーなし)	
WO 2020/067046 A1	02.04.2020	CN 112470551 A KR 10-2021-0061392 A TW 202024283 A	
JP 2017-134902 A	03.08.2017	(ファミリーなし)	
JP 2016-060761 A	25.04.2016	WO 2016/043066 A1	