(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7月27日(27.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/140036 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/26 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C09D 201/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/047259

(22) 国際出願日： 2022年12月22日(22.12.2022)

(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 2022-005566 2022年1月18日(18.01.2022) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

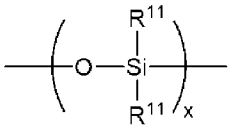
(72) 発明者：植野 純平(**UENO Junpei**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 畑瀬 真幸(**HATASE Masaki**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 野口 潤(**NOGUCHI Jun**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 清水 良平(**SHIMIZU Ryohei**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 野口 祐貴(**NOGUCHI Yuuki**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 笹本 慎(**SASAMOTO Shin**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 鈴木 秀也(**SUZUKI Hideya**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人：大野 孝幸(**ONO Takayuki**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** SILICONE CHAIN-CONTAINING POLYMER, METHOD FOR PRODUCING SILICONE CHAIN-CONTAINING POLYMER, COATING COMPOSITION, RESIST COMPOSITION, AND ARTICLE

(54) 発明の名称：シリコーン鎖含有重合体、シリコーン鎖含有重合体の製造方法、コーティング組成物、レジスト組成物及び物品



(A)

(57) **Abstract:** Provided is a silicone chain-containing polymer that functions as a leveling agent which is able to achieve high smoothness and suppress pin unevenness, with respect to a coating film. Specifically, provided is a silicone chain-containing polymer which contains, as polymer components: a polymerizable monomer (1) having a group that contains a structure represented by general formula (A); and a polymerizable monomer (2) having at least one group selected from among alkyl groups having 1-18 carbon atoms, aromatic groups having 6-18 carbon atoms and groups containing a polyoxyalkylene chain. The proportion of the polymerizable monomer (1) is 20 wt% or less of the polymer components. The weight average molecular weight of the polymer is 15,000 or more.

(57) 要約：塗膜に高い平滑性とピンムラ抑制効果を与えるレベリング剤として機能するシリコーン鎖含有重合体を提供する。具体的には下記一般式（Ａ）で表される構造を含む基を有する重合性単量体（１）と、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される１以上を有する重合性単量体（２）とを重合成分とするシリコーン鎖含有重合体であって、前記重合成分に占める前記重合性単量体（１）の割合が２０重量％以下であり、重量平均分子量が１５，０００以上であるシリコーン鎖含有重合体。

WO 2023/140036 A1

［続葉有］

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, 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, CV, 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, ME, 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 ：

シリコーン鎖含有重合体、シリコーン鎖含有重合体の製造方法、コーティング組成物、レジスト組成物及び物品

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン鎖含有重合体、シリコーン鎖含有重合体の製造方法、コーティング組成物、レジスト組成物及び物品に関する。

背景技術

[0002] レベリング剤は、塗料組成物、レジスト組成物等のコーティング組成物を塗工して得られる塗膜を平滑化するために添加される。具体的には、コーティング組成物にレベリング剤を添加することによって、塗膜表面にレベリング剤が配向して塗膜の表面張力を低下させ、得られる塗膜を平滑化する作用が得られる。表面が平滑化した塗膜では、ハジキやムラの発生を改善することができる。

[0003] レベリング剤は例えば自動車用塗料に使用されており、レベリング剤を含む塗料組成物は、得られる塗膜表面に高い平滑性を付与することができ、自動車外観に光沢を与えることができる。

当該レベリング剤としては、シリコーン系レベリング剤が提案されており、比較的短いシリコーン鎖を有するレベリング剤（例えば特許文献１）や、比較的長いシリコーン鎖のレベリング剤（例えば特許文献２）も提案されている。

[0004] レベリング剤の用途は多様であり、例えば液晶ディスプレイ用のカラーフィルターの作製に用いるカラーレジスト組成物にも用いられる。カラーフィルターの製造には、一般的にガラス基板上にカラーレジスト組成物をスピンコート、スリットコート等の塗布方法によって塗布し、乾燥後の塗膜をマスクを用いて露光、次いで現像し着色パターンを形成させる工程を含む。この際に塗膜の平滑性が良好ではなく膜厚にムラがある場合や、塗布ムラ、ハジ

キなどがある場合は、画素の色ムラが発生するおそれがある。

レベリング剤をカラーレジスト組成物に添加することで、得られる塗膜の平滑性を向上し、赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）の画素、及び、これら画素間に形成されたブラックマトリックス（ＢＭ）の表面が高い平滑性を示すことができ、色ムラの少ないカラーフィルターとすることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００３－２２６８３４号公報

特許文献2：特開２０１８－５３２８２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述の通り、レベリング剤を含有するコーティング組成物を基材上に塗布した塗膜は、高い平滑性を示すことができる。この塗膜は、塗膜中の溶剤を蒸発させるために一般に減圧乾燥装置内で乾燥されるが、当該乾燥装置チャンバー内では支持ピンに支持されて基材上の塗膜は乾燥される。この際に、支持ピンと基材とが当接する部分と、それ以外の部分とで温度差が生じ、乾燥速度の差によるピンムラ（乾燥ムラ）が生じる問題があった。このピンムラはレベリング剤を添加した場合であっても解決することが困難であった。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、塗膜に高い平滑性とピンムラ抑制効果を与えるレベリング剤として機能するシリコーン鎖含有重合体を提供することである。

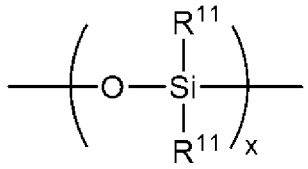
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定のシリコーン鎖を有する重合性単量体を重合成分とするシリコーン鎖含有重合体について、前記シリコーン鎖を有する重合性単量体の重合成分における割合を特定の範囲とし、前記シリコーン鎖含有重合体の重量平均分子量を特定の範囲とすることで、シリコーン鎖含有重合体が塗膜に高い平滑性とピンムラ

抑制効果を与えることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、下記一般式（Ａ）で表される構造を含む基を有する重合性単量体（１）と、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される１以上を有する重合性単量体（２）とを重合成分とするシリコーン鎖含有重合体であって、前記重合成分に占める前記重合性単量体（１）の割合が２０重量％以下であり、重量平均分子量が１５，０００以上であるシリコーン鎖含有重合体に関するものである。

[0010] [化1]



(A)

（前記式（Ａ）中、

Ｒ[11]は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上である。）

発明の効果

[0011] 本発明により、塗膜に高い平滑性とハジキ抑制効果を与えるレベリング剤として機能するシリコーン鎖含有重合体が提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

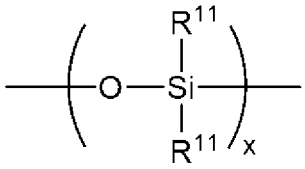
本願明細書において「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方を意味する。

[0013] ［シリコーン鎖含有重合体］

本発明のシリコーン鎖含有重合体（以下、単に「本発明の重合体」という場合がある）は、下記一般式（Ａ）で表される構造を含む基を有する重合性単量体（１）と、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８の

芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される１以上を有する重合性単量体（２）とを重合成分とするシリコーン鎖含有重合体であって、前記重合成分に占める前記重合性単量体（１）の割合が２０重量％以下であり、重量平均分子量が１５，０００以上である。

[化2]



(A)

（前記式（Ａ）中、

Ｒ１１は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上である。）

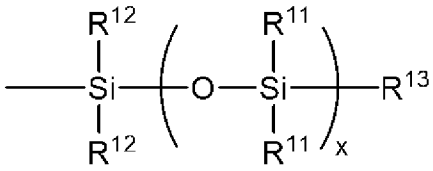
[0014] 本発明において「重合性単量体」は、重合性不飽和基を有する化合物という意味であり、重合性単量体（１）及び重合性単量体（２）が有する重合性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基、ビニルエーテル基、アリル基、スチリル基、マレイミド基等のＣ＝Ｃ含有基が挙げられる。これらの中でも、原料の入手容易性や重合反応性が良好であることから、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。

[0015] 重合性単量体が有する重合性不飽和基の数は１つでもよく、２つ以上でもよい。

[0016] 本発明において「重合成分」とは、重合体を構成する成分という意味であり、重合体を構成しない溶媒や重合開始剤等は含まれない。

[0017] 前記一般式（Ａ）で表される構造を含む基は、好ましくは下記一般式（Ａ１）で表される基である。

[化3]



(A1)

（前記式（Ａ１）中、

R^{11}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

R^{12}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

R^{13}は、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上である。）

[0018] 前記一般式（Ａ）および（Ａ１）において、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は、好ましくはメチル基である。

[0019] 前記一般式（Ａ）および（Ａ１）において、本発明の重合体におけるｘの数平均値は、２０以上であり、好ましくは３０～３００の範囲であり、より好ましくは４０～２００の範囲であり、さらに好ましくは５０～１５０の範囲である。

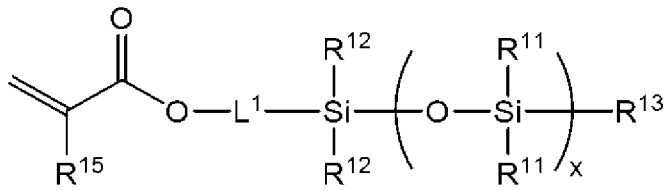
尚、本発明において「ｘの数平均値」とは、本発明の重合体を構成する重合性単量体（１）について、重合性単量体１つ当たりのシロキサン結合の繰り返し単位の数の平均を意味する。

本発明の重合体中のｘの数平均値は、本発明の重合体の数平均分子量から算出できる。

[0020] 前記一般式（Ａ）および（Ａ１）において、本発明の重合体におけるｘの数平均値の下限を２０以上とすることで、重合性単量体（１）の割合が２０重量％以下であっても、本発明の重合体は高い表面張力低下能を発現でき、当該塗布液に含まれる溶剤の蒸発を均一にしてピンムラを抑制することができる。

[0021] 前記重合性単量体（１）は、好ましくは下記一般式（１－１）で表される化合物である。

[0022] [化4]



(1-1)

（前記一般式（１－１）中、

R^{11}、R^{12}、R^{13}及びｘは、それぞれ前記一般式（Ａ）および（Ａ１）のR^{11}、R^{12}、R^{13}及びｘと同じであり、

R^{15}は水素原子又はメチル基であり、

L^1は２価の有機基である。）

[0023] L^1の２価の有機基は、好ましくは単結合、炭素原子数１～５０のアルキレン基又は炭素原子数１～５０のアルキレンオキシ基である。

[0024] L^1の炭素原子数１～５０のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、ｎ－ブチレン基、ｎ－ペンチレン基、ｎ－ヘキシレン基、ｎ－ヘプチレン基、ｎ－オクチレン基、ｎ－ノニレン基、ｎ－デシレン基、ｎ－ドデシレン基、イソプロピレン基、２－メチルプロピレン基、２－メチルヘキシレン基、テトラメチルエチレン基等が挙げられる。

[0025] L^1の炭素原子数１～５０のアルキレン基は、好ましくは炭素原子数１～１５のアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数１～５のアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基又はイソプロピレン基である。

[0026] L^1の炭素原子数１～５０のアルキレンオキシ基は、例えば前記アルキレン基の中の１つの－CH_2－が－Ｏ－に置換された基である。

L^1の炭素原子数１～５０のアルキレンオキシ基は、好ましくは炭素原子数１～１５のアルキレンオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数１～８のアルキレンオキシ基であり、さらに好ましくはメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、オキシトリメチレン基、ブチレンオキシ基、オキシテトラメチレン基、ペンチレンオキシ基、ヘプチレンオキシ基又はオクチレンオキシ基である。

[0027] L^1の２価の有機基が、炭素原子数１～５０のアルキレン基又は炭素原子数１～５０のアルキレンオキシ基である場合、これら２価の有機基は、－CH_2－の一部がカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、フェニレン基、アミド結合又はウレタン結合に置き変わっていてもよく、さらに炭素原子に水酸基等が置換していてもよい。

[0028] 重合性単量体（１）は、公知の方法により製造することができ、市販品を用いてもよい。

[0029] 本発明の重合体の重合成分である炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される１以上を有する重合性単量体（２）は、例えば相溶性を担保する機能を有する。

[0030] 重合性単量体（２）が有する炭素原子数１～１８のアルキル基は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基及び環状アルキル基のいずれでもよく、具体例としてメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基、ｎ－オクチル基、ヘキサデシル基等を挙げることができる。

[0031] 重合性単量体（２）が有する炭素原子数１～１８のアルキル基は、水酸基、フェニル基、フェノキシ基等の置換基が１以上置換していてもよい。

重合性単量体（２）が有する炭素原子数１～１８のアルキル基は、例えば炭素原子数１～１８のヒドロキシアルキル基、炭素原子数７～１８のフェニルアルキル基、炭素原子数７～１８のフェノキシアルキル基を含む。

重合性単量体（２）が有する炭素原子数１～１８のアルキル基は、好ましくは炭素原子数１～８のアルキル基である。

[0032] 重合性単量体（２）が有する炭素原子数６～１８の芳香族基として、フェニル基、ナフチル基、アントラセン－１－イル基、フェナントレン－１－イル基等が挙げられる。

重合性単量体（２）が有する炭素原子数６～１８の芳香族基は、さらに水酸基、アルキル基、アルコキシ等の置換基が置換していてもよく、例えば炭素原子数１～６のアルキル基が置換したフェニル基を含む。

[0033] 重合性単量体（２）が有するポリオキシアルキレン鎖を含む基とは、オキシアルキレンの繰り返し部分を含む１価の基又はオキシアルキレンの繰り返し部分を含む２価の連結基である。

[0034] 重合性単量体（２）は、例えば炭素原子数１～１８のアルキル基を有する

重合性単量体、炭素原子数６～１８の芳香族基を有する重合性単量体およびポリオキシアルキレン鎖を含む基を有する重合性単量体から選択される１以上であればよく、重合性単量体（２）としてポリオキシアルキレン鎖を含む基を有する重合性単量体を必須に含むと好ましい。

[0035] 炭素原子数１～１８のアルキル基を有し、重合性不飽和基が（メタ）アクリロイル基である重合性単量体（２）としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘプチル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素原子数が１～１８のアルキルエステル；ジシクロペンタニルオキシルエチル（メタ）アクリレート、イソボルニルオキシルエチル（メタ）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、ジメチルアダマンチル（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（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素原子数１～１８の橋架け環状アルキルエステルなどが挙げられる。

[0036] 炭素原子数１～１８のヒドロキシアルキル基を有し、重合性不飽和基が（メタ）アクリロイル基である重合性単量体（２）としては、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、２，　３－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0037] 炭素原子数７～１８のフェニルアルキル基又は炭素原子数７～１８のフェノキシアルキル基を有し、重合性不飽和基が（メタ）アクリロイル基である重合性単量体（２）としては、例えばベンジル（メタ）アクリレート、２－フェノキシメチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシエチル（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）アクリレート等が挙げられる。

[0038] ポリオキシアルキレン鎖を含む基を有し、重合性不飽和基が（メタ）アクリロイル基である重合性単量体（２）としては、例えばポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリトリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・１，２－ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリ１，２－ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・１，２－ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリ１，２－ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（テトラエチレングリコール・１，２－ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリテトラエチレングリコール・ポリ１，２－ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ１，２－ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・トリメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（

プロピレングリコール・トリメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（トリメチレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリトリメチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（１，２－ブチレングリコール・トリメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ１，２－ブチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ（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、２－ヒドロキシブチル（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、ポリ（１，２－ブチレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ１，２－ブチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

尚、上記「ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのランダム共重合物を意味し、「ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのブロック共重合物を意味する。

[0039] 炭素原子数１～１８のアルキル基を有し、重合性不飽和基がビニルエーテル基である重合性単量体（２）としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、ｎ－ペンチルビニルエーテル、ｎ－ヘキシルビニルエーテル、ｎ－オクチルビニルエーテル、ｎ－ドデシルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、２-ヒドロキシエチルビニルエーテル、３-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、４-ヒドロキシブチルビニルエーテル、５-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、６-ヒドロキシヘキチルビニルエーテル、１-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２

-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１-ヒドロキシブチルビニルエーテル、２-ヒドロキシブチルビニルエーテル、３-ヒドロキシブチルビニルエーテル、３-ヒドロキシ-２-メチルプロピルビニルエーテル、４-ヒドロキシ-２-メチルブチルビニルエーテル、４-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサン-１，４-ジメタノールモノビニルエーテル等が挙げられる。

[0040] 炭素原子数１～１８のアルキル基を有し、重合性不飽和基がアリル基である重合性単量体（２）としては、例えば２－ヒドロキシエチルアリルエーテル、４－ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等が挙げられる。

[0041] 炭素原子数６～１８の芳香族基を有する重合性単量体（２）としては、例えばスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン等が挙げられる。

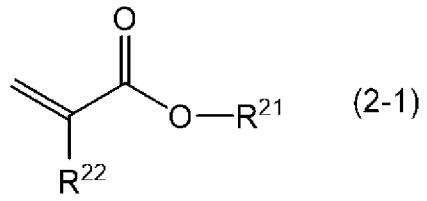
[0042] 炭素原子数１～１８のアルキル基を有し、重合性不飽和基が（メタ）アクリロイルアミノ基である重合性単量体（２）としては、例えばＮ，Ｎ-ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ-ジエチルアクリルアミド、Ｎ-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクロイルモルフォリン等が挙げられる。

[0043] 炭素原子数１～１８のアルキル基を有し、重合性不飽和基がマレイミド基である重合性単量体（２）としては、例えばメチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

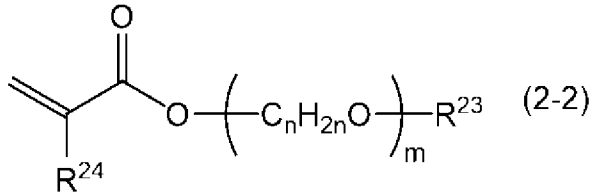
[0044] 重合性単量体（２）は、好ましくは下記一般式（２－１）で表される化合物および／又は（２－２）で表される化合物である。これら化合物は、本発明の重合体をレベリング剤として使用した場合に相溶性を付与することができる。

[0045]

[化5]



(2-1)



(2-2)

（前記一般式（２－１）及び（２－２）中、

R^{21}は炭素原子数１～１８のアルキル基であり、

R^{22}は水素原子又はメチル基であり、

R^{23}は水素原子又は炭素原子数１～１８のアルキル基であり、

R^{24}は水素原子又はメチル基であり、

ｎは１～４の範囲の整数であり、ｍは１～２００の範囲の整数である。）

[0046] 前記式（２－２）において、括弧内の$C_nH_{2n}O$のｎは、繰り返し単位毎に互いに同じでも異なってもよい。また、ｎが２種以上の場合、２種以上の繰り返し単位はランダム重合でもブロック重合でもよい。

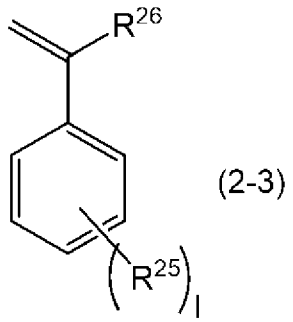
[0047] 前記一般式（２－１）及び（２－２）において、R^{21}及びR^{23}の炭素原子数１～１８のアルキル基は、好ましくは炭素原子数１～８のアルキル基である。

前記一般式（２－２）において、ｍは好ましくは２～５０の範囲の整数であり、より好ましくは３～２０の範囲の整数である。

[0048] 重合性単量体（２）は、好ましくは下記一般式（２－３）で表される化合物である。

[0049]

[化6]



(2-3)

（前記一般式（２－３）中、

Ｒ^{25}はそれぞれ独立に炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数１～６のアルコキシ基であり、

Ｒ^{26}は水素原子又はメチル基であり、

ｌは０～５の整数である。）

[0050] 重合性単量体（２）は、公知の方法により製造することができる。

また、重合性単量体（２）は、市販品を用いてもよい。例えばポリオキシアルキレン鎖を含む基を有し、重合性不飽和基が（メタ）アクリロイル基である重合性単量体（３－２）の市販品として、新中村化学工業株式会社製の「ＮＫエステルＭ－２０Ｇ」、「ＮＫエステルＭ－４０Ｇ」、「ＮＫエステルＭ－９０Ｇ」、「ＮＫエステルＭ－２３０Ｇ」、「ＮＫエステルＡＭ－９０Ｇ」、「ＮＫエステルＡＭＰ－１０Ｇ」、「ＮＫエステルＡＭＰ－２０Ｇ」、「ＮＫエステルＡＭＰ－６０Ｇ」、日油株式会社製の「ブレンマーＰＥ－９０」、「ブレンマーＰＥ－２００」、「ブレンマーＰＥ－３５０」、「ブレンマーＰＭＥ－１００」、「ブレンマーＰＭＥ－２００」、「ブレンマーＰＭＥ－４００」、「ブレンマーＰＭＥ－４０００」、「ブレンマーＰＰ－１０００」、「ブレンマーＰＰ－５００」、「ブレンマーＰＰ－８００」、「ブレンマー７０ＰＥＰ－３５０Ｂ」、「ブレンマー５５ＰＥＴ－８００」、「ブレンマー５０ＰＯＥＰ－８００Ｂ」、「ブレンマー１０ＰＰＢ－５００Ｂ」、「ブレンマーＮＫＨ－５０５０」、「ブレンマーＡＰ－４００」、「ブレンマーＡＥ－３５０」等が挙げられる。

[0051] 本発明の重合体は、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）とを重合成分とする重合体であればよく、その重合形式は特に限定されない。

本発明の重合体は、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）のランダム共重合体でもよく、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）のブロック共重合体でもよく、好ましくは重合性単量体（１）と重合性単量体（２）のブロック共重合体である。

本発明の重合体が重合性単量体（１）と重合性単量体（２）のブロック共重合体である場合、重合性単量体（１）の重合体ブロックと重合性単量体（２）の重合体ブロックの数および結合順序は特に限定されず、例えば重合性単量体（１）の重合体ブロックと重合性単量体（２）の重合体ブロックが結合したジブロック共重合体でもよい。

[0052] 重合成分において、重合性単量体（１）は、１種単独の重合性単量体（１）でもよく、互いに構造が異なる２種以上の重合性単量体（１）でもよい。

同様に、重合成分において重合性単量体（２）は、１種単独の重合性単量体（２）でもよく、互いに構造が異なる２種以上の重合性単量体（２）でもよい。

[0053] 重合成分における重合性単量体（１）の含有割合（重合性単量体（１）／重合成分の総量）は、２０重量％以下であればよく、好ましくは１８質量％以下であり、より好ましくは１５重量％以下であり、さらに好ましくは１２重量％以下である。重合成分における重合性単量体（１）の含有割合がこの範囲にあることで優れたレベリング性を得ることができる。

重合成分における重合性単量体（１）の含有割合の下限は特に限定されないが、例えば３重量％以上であり、好ましくは４重量％以上であり、より好ましくは５重量％以上である。

重合性単量体（１）の含有割合は、本発明の重合体を製造する際の重合性単量体（１）の原料仕込み比により調整できる。

[0054] 重合成分における重合性単量体（１）と重合性単量体（２）の質量比は、例えば重合性単量体（１）：重合性単量体（２）＝３：９７～２０：８０で

あり、好ましくは５：９５～１５：８５であり、より好ましくは５：９５～１２：８８である。

[0055] 本発明の重合体における前記一般式（Ａ）で表される基の含有割合（式（Ａ）で表される基の質量の総和／シリコーン鎖含有重合体の質量）は、例えば３～２０質量％であり、好ましくは３～１８質量％であり、より好ましくは５～１５質量％であり、さらに好ましくは５～１２質量％であり、特に好ましくは７～１０質量％である。

前記一般式（Ａ）で表される基の含有割合は、本発明の重合体を製造する際に用いる重合性単量体（１）の原料仕込み比により調整できる。

[0056] 重合成分は、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）とを含有すればよく、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）から実質的になってもよく、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）のみからなってもよい。

ここで「実質的になる」とは、重合成分における重合性単量体（１）と重合性単量体（２）の合計の含有割合が、例えば８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上又は９８質量％以上であることを意味する。

[0057] 本発明の重合体は、フッ素原子を含まないと好ましい。フッ素原子フリーな重合体であることで、環境に対する蓄積性が低くなり、環境負荷を低減することができる。

[0058] 本発明の重合体は、好ましくは反応性官能基を含まない。

本発明において「反応性官能基」とは、他の官能基と反応して架橋構造等を形成しうる官能基であり、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基等が挙げられる。

[0059] 本発明の重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１５，０００以上であり、好ましくは２０，０００以上であり、より好ましくは２０，５００以上である。

本発明の重合体の重合平均分子量（Ｍｗ）の上限は特に限定されず、１００，０００以下、９０，０００以下、７０，０００以下、５０，０００以下の順に好ましい。

本発明の重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）の値は、実施例に記載の方法により測定する。

[0060] ［シリコーン鎖含有重合体の製造方法］

本発明の重合体の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

本発明の重合体は、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、重合成分を溶液重合法、塊状重合法、エマルジョン重合法等により製造できる。例えばラジカル重合法であれば、有機溶媒中に重合成分を仕込み、汎用のラジカル重合開始剤を添加することで、本発明の重合体を製造できる。

上記で得られる重合体は、ランダム共重合体である。

[0061] 前記重合開始剤としては、種々のものを使用することができ、例えば、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、Ｍｎ（ａｃａｃ）$_3$等の金属キレート化合物等が挙げられる。

必要に応じて、ラウリルメルカプタン、２－メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基を有するチオール化合物を連鎖移動剤等の添加剤として用いてもよい。

[0062] 前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－オキシプロピオン酸プロピル、２－オキシプロピオン酸ブチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－メトキ

シプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ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、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類およびそのエステル類、１，１，１－トリクロルエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフルオロオクタン、パーフルオロトリ－ｎ－ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類等が挙げられる。

これら溶剤は、１種単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0063] 本発明の重合体は、好ましくは、反応系に重合性単量体（１）の添加を開始し、重合性単量体（１）の添加開始後に、重合性単量体（２）及び重合開始剤を反応系に添加して重合を開始し、重合性単量体（１）の添加を重合性単量体（２）及び重合開始剤よりも先に終了する。

このように本発明の重合体をこのように重合することで未反応のシリコーン鎖を限りなく少なくすることができ、それにより、塗工時に添加剤要因で懸念される塗膜欠点を抑えることができるためである。

[0064] 重合性単量体（１）には環状シロキサン構造を有する化合物の不純物を含む場合があり、反応系に添加する前に重合性単量体（１）を蒸留する、反応後の重合体を蒸留する等をして環状シロキサン構造を有する化合物を除去するとよい。蒸留は公知の方法で実施できるが、例えば薄膜蒸留により実施できる。

[0065] 本発明の重合体は、重合成分をリビングラジカル重合、リビングアニオン重合等のリビング重合をすることによっても製造できる。

[0066] 前記リビングラジカル重合は、活性重合末端が原子又は原子団により保護

されたドーマント種が可逆的にラジカルを発生させてモノマーと反応することにより生長反応が進行し、第一のモノマーが消費されても生長末端が活性を失うことなく、逐次的に追加される第二モノマーと反応してブロックポリマーを得ることができる。このようなリビングラジカル重合の例としては、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）、可逆的付加－開裂型ラジカル重合（ＲＡＦＴ）、ニトロキシドを介するラジカル重合（ＮＭＰ）、有機テルルを用いるラジカル重合（ＴＥＲＰ）等が挙げられる。これらのうち、どの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどからＡＴＲＰが好ましい。ＡＴＲＰは、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物等を重合開始剤とし、遷移金属化合物と配位子からなる金属錯体を触媒として重合される。

[0067] ＡＴＲＰで使用できる重合開始剤の具体例としては、１－フェニルエチルクロライド、１－フェニルエチルブロマイド、クロロホルム、四塩化炭素、２－クロロプロピオニトリル、α，α’－ジクロロキシレン、α，α’－ジブロモキシレン、ヘキサキス（α－ブロモメチル）ベンゼン、炭素原子数１～６の２－ハロゲン化カルボン酸（例えば２－クロロプロピオン酸、２－ブロモプロピオン酸、２－クロロイソ酪酸、２－ブロモイソ酪酸など）の炭素原子数１～６のアルキルエステル等が挙げられる。

炭素原子数１～６の２－ハロゲン化カルボン酸の炭素原子数１～６のアルキルエステルのより具体的な例としては、例えば、２－クロロプロピオン酸メチル、２－クロロプロピオン酸エチル、２－ブロモプロピオン酸メチル、２－ブロモイソ酪酸エチル等が挙げられる。

[0068] ＡＴＲＰで使用できる遷移金属化合物は、$M^{n+}X_n$で表されるものである。

$M^{n+}X_n$で表される遷移金属化合物の遷移金属M^{n+}としては、Cu^{+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ru^{2+}、Ru^{3+}、Cr^{2+}、Cr^{3+}、Mo^{0}、Mo^{+}、Mo^{2+}、Mo^{3+}、W^{2+}、W^{3+}、Rh^{3+}、Rh^{4+}、Co^{+}、Co^{2+}、Re^{2+}、Re^{3+}、Ni^{0}、Ni^{+}、Mn^{3+}、Mn^{4+}、V^{2+}、V^{3+}、Zn^{+}、Zn^{2+}、Au^{+}、Au^{2+}、Ag^{+}及びAg^{2+}からなる群から選択することができる。

$M^{n+}X_n$で表される遷移金属化合物のXは、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシル基、（SO_4）$_{1/2}$、（PO_4）$_{1/3}$、（HPO_4）$_{1/2}$、（H_2PO_4）、トリフラート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリールスルホネート（好ましくはベンゼンスルホネート又はトルエンスルホネート）、SeR^{11}、ＣＮ及び$R^{12}COO$からなる群から選択することができる。ここで、R^{11}は、アリール基、直鎖状又は分岐状の炭素原子数１～２０（好ましくは炭素原子数１～１０）のアルキル基を表し、R^{12}は、水素原子、ハロゲンで１～５回（好適にはフッ素もしくは塩素で１～３回）置換されていてもよい直鎖状又は分岐状の炭素原子数１～６のアルキル基（好ましくはメチル基）を表す。

$M^{n+}X_n$で表される遷移金属化合物のｎは、金属上の形式電荷を表し、０～７の整数である。

[0069] 上記遷移金属化合物の遷移金属に配位結合可能な配位子化合物としては、遷移金属とσ結合を介して配位できる１つ以上の窒素原子、酸素原子、リン原子又は硫黄原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属とπ結合を介して配位できる２つ以上の炭素原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属とμ結合又はη結合を介して配位できる配位子を有する化合物が挙げられる。

[0070] 上記遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましいものとして、７、８、９、１０、１１族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、０価の銅、１価の銅、２価のルテニウム、２価の鉄又は２価のニッケルの錯体が挙げられる。

[0071] ＡＴＲＰで使用できる触媒の具体例としては、中心金属が銅の場合は２，２’－ビピリジル及びその誘導体、１，１０－フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（２－アミノエチル）アミン等のポリアミン等の配位子との錯体が挙げられる。また２価のルテニウム錯体としては、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）ルテニウム、ジ

クロロベンゼンルテニウム、ジクロロｐ－シメンルテニウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）ルテニウム、シス－ジクロロビス（２，２’－ビピリジン）ルテニウム、ジクロロトリス（１，１０－フェナントロリン）ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等が挙げられる。さらに２価の鉄錯体としては、ビストリフェニルホスフィン錯体、トリアザシクロノナン錯体等が挙げられる。

[0072] リビングラジカル重合においては、溶媒を使用することが好ましい。

リビングラジカル重合で使用する溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

上記溶媒は、１種単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

[0073] 本発明の重合体をリビング重合で製造する場合、例えば、下記に示す方法１～３のいずれかで製造することができる。

方法１：重合開始剤、遷移金属化合物、該遷移金属と配位結合可能な配位子化合物及び溶媒の存在下で、重合性単量体（１）と重合性単量体（２）とをリビングラジカル重合（好ましくは原子移動ラジカル重合）させる方法。

方法２：重合開始剤、遷移金属化合物、該遷移金属と配位結合可能な配位子化合物及び溶媒の存在下で、重合性単量体（１）をリビングラジカル重合（好ましくは原子移動ラジカル重合）させ、重合性単量体（１）の重合体ブロックを得た後、重合性単量体（２）を反応系に加えて重合性単量体（１）の重合体ブロックにさらに重合性単量体（２）をリビングラジカル重合（好ましくは原子移動ラジカル重合）させる方法。

方法３：重合開始剤、遷移金属化合物、該遷移金属と配位結合可能な配位子化合物及び溶媒の存在下で、重合性単量体（２）をリビングラジカル重合（好ましくは原子移動ラジカル重合）させ、重合性単量体（２）の重合体ブロックを得た後、重合性単量体（１）を反応系に加えて重合性単量体（２）の重合体ブロックにさらに重合性単量体（１）をリビングラジカル重合（好ましくは原子移動ラジカル重合）させる方法。

[0074] 前記リビングラジカル重合の際の重合温度は、室温から１２０℃の範囲が好ましい。

[0075] 本発明の重合体をリビングラジカル重合により製造する場合は、得られる重合体中に、重合で用いた遷移金属化合物に起因する金属が残留する場合がある。得られる重合体中に残留した金属は、重合終了後に活性アルミナ等を用いて除去するとよい。

[0076] ［コーティング組成物］

本発明の重合体は、コーティング組成物のレベリング剤として好適に用いることができ、本発明のコーティング組成物は本発明の重合体を含む。本発明の重合体はフッ素原子を含まないフッ素原子フリーなレベリング剤とすることができるので、環境に対する蓄積性が低い環境負荷の小さいレベリング剤である。

[0077] 本発明のコーティング組成物が含む本発明の重合体の含有量は、ベース樹脂の種類、塗工方法、目的とする膜厚等によって異なるが、コーティング組成物の固形分（例えばベース樹脂）１００質量部に対して０．０００１～１０質量部が好ましく、０．００１～５質量部がより好ましく、０．０１～２質量部がさらに好ましい。本発明の重合体の含有量が当該範囲であれば、十分に表面張力を低下させることができ、目的とするレベリング性が得られ、塗工時の泡立ち等不具合の発生を抑制することができる。

[0078] 本発明のコーティング組成物の用途は特に限定されず、レベリング性が求められる用途であればどのような用途にも使用できる。本発明のコーティング組成物は、例えば、各種塗料組成物や感光性樹脂組成物として使用するこ

とができる。

[0079] 本発明のコーティング組成物を塗料用組成物とする場合、当該塗料用組成物としては、例えば、石油樹脂塗料、セラック塗料、ロジン系塗料、セルロース系塗料、ゴム系塗料、漆塗料、カシュー樹脂塗料、油性ビヒクル塗料等の天然樹脂を用いた塗料；フェノール樹脂塗料、アルキッド樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、アミノ樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料等の合成樹脂を用いた塗料などが挙げられる。

上記塗料用組成物に本発明の重合体を添加することで、得らえれる塗膜に平滑性を付与することができる。

[0080] 塗料用組成物中には必要に応じて、顔料、染料、カーボン等の着色剤；シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム等の無機粉末；高級脂肪酸、ポリアクリル樹脂、ポリエチレン等の有機微粉末；耐光性向上剤、耐候性向上剤、耐熱性向上剤、酸化防止剤、増粘剤、沈降防止剤等の各種添加剤を適宜添加することが可能である。

[0081] 本発明のコーティング組成物のコーティング方法については、公知公用のコーティング方法であればいずれの方法も使用でき、例えば、スリットコーター、スリット＆スピンコーター、スピンコーター、ロールコーター、静電塗装、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、ナイフコーター、インクジェット、デイッピング塗布、スプレー塗布、シャワーコーティング、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、反転塗工等の方法が挙げられる。

[0082] 感光性樹脂組成物は、可視光、紫外光等の光を照射することにより樹脂の溶解性、粘度、透明度、屈折率、伝導度、イオン透過性等の物性が変化するものである。

感光性樹脂組成物の中でも、レジスト組成物（フォトレジスト組成物、カラーフィルター用のカラーレジスト組成物等）は、高度なレベリング性が要

求される。レジスト組成物は、通常、スピンコーティングによって、シリコンウェハー上又は各種金属を蒸着したガラス基板上に厚さが１～２μｍ程度になるように塗布される。この際、塗布膜厚が振れたり、塗布ムラが発生したりすると、パターンの直線性や再現性が低下し、目的とする精度を有するレジストパターンが得られないという問題が生じる。また、これら問題以外にも滴下跡、全体ムラ、中心部に比較しエッジ部が膜厚化するビード現象等の様々なレベリングに関与する問題もある。

本発明のコーティング組成物は、本発明の重合体が高度なレベリング性を発揮して均一な塗膜（硬化物）を形成することができるため、レジスト組成物として用いた場合に上記のような問題を解決することができる。

[0083] 本発明のコーティング組成物をフォトレジスト組成物とする場合、当該フォトレジスト組成物は本発明の重合体の他にアルカリ可溶性樹脂、放射線感応性物質（感光性物質）、溶媒等を含む。

[0084] フォトレジスト組成物が含むアルカリ可溶性樹脂とは、レジストのパターン化時に使用する現像液であるアルカリ性溶液に対して可溶な樹脂である。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、フロログリシノール、ハイドロキノン等の芳香族ヒドロキシ化合物誘導体とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物とを縮合して得られるノボラック樹脂；ｏ－ビニルフェノール、ｍ－ビニルフェノール、ｐ－ビニルフェノール、α－メチルビニルフェノール等のビニルフェノール化合物誘導体の重合体又は共重合体；アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸系重合体又は共重合体；ポリビニルアルコール；これら各種樹脂の水酸基の一部を介してキノンジアジド基、ナフトキノンアジド基、芳香族アジド基、芳香族シンナモイル基等の放射性線感応性基を導入した変性樹脂；分子中にカルボン酸、スルホン酸等の酸性基を含むウレタン樹脂等が挙げられる。

これらアルカリ可溶性樹脂は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用

してもよい。

[0085] フォトレジスト組成物が含む放射線感応性物質とは、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、Ｘ線、電子線、イオン線、分子線、γ線等のエネルギー線を照射することにより、アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を変化させる物質である。

放射線感応性物質としては、例えば、キノンジアジド系化合物、ジアゾ系化合物、アジド系化合物、オニウム塩化合物、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物と有機金属化合物との混合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物、ポリ（オレフィンスルホン）化合物等が挙げられる

[0086] 前記キノンジアジド系化合物としては、例えば、１，２－ベンゾキノンアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，１－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，１－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、その他１，２－ベンゾキノンアジド－４－スルホン酸クロライド、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸クロライド、１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロライド、２，１－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸クロライド、２，１－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライド等が挙げられる。

[0087] 前記ジアゾ系化合物としては、例えば、ｐ－ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとの縮合物の塩、ヘキサフルオロ燐酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩又は過ヨウ素酸塩と上記縮合物との反応性生物であるジアゾ樹脂無機塩、ＵＳＰ３，３００，３０９号明細書に記載されているような、上記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

[0088] 前記アジド系化合物としては、例えば、アジドカルコン酸、ジアジドベンザルメチルシクロヘキサノン類、アジドシンナミリデンアセトフェノン類、

芳香族アジド化合物、芳香族ジアジド化合物等が挙げられる。

[0089] 前記ハロゲン化有機化合物としては、例えば、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有２－ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素系化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素系化合物、ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物等が挙げられる。

上記の他、トリス（２，３－ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（２，３－ジブロモ－３－クロロプロピル）ホスフェート、クロロテトラブロモメタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールＡ、テトラブロモビスフェノールＡ、ビス（ブロモエチルエーテル）テトラブロモビスフェノールＡ、ビス（クロロエチルエーテル）テトラクロロビスフェノールＡ、トリス（２，３－ジブロモプロピル）イソシアヌレート、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシエトキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン等のハロゲン系難燃剤として使用されている化合物、ジクロロフェニルトリクロロエタン等の有機クロロ系農薬として使用されている化合物等もハロゲン化有機化合物として例示される。

[0090] 前記有機酸エステルとしては、例えば、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、前記有機酸アミドとしては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド等が挙げられる。さらに、有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド等が挙げられる。

放射線感応性物質は、１種単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

[0091] フォトレジスト組成物において、放射線感応性物質の含有量は、アルカリ

可溶性樹脂１００質量部に対して１０～２００質量部の範囲が好ましく、５０～１５０質量部の範囲がより好ましい。

[0092] フォトレジスト組成物用の溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ブチロラクトン等のケトン類；メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｉｓｏ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等のアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコールエーテル類；蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－オキシプロピオン酸プロピル、２－オキシプロピオン酸ブチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ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、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類；ジエチレルグリコールモノメチルエーテル

、ジエチレルグリコールモノエチルエーテル、ジエチレルグリコールジメチルエーテル、ジエチレルグリコールジエチルエーテル、ジエチレルグリコールメチルエチルエーテル等のジエチレングリコール類；トリクロロエチレン、フロン溶剤、ＨＣＦＣ、ＨＦＣ等のハロゲン化炭化水素類；パーフロロオクタンの様な完全フッ素化溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族類；ジメチルアセチアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の極性溶剤が挙げられる。

これらの溶剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0093] 本発明のコーティング組成物をカラーレジスト組成物とする場合、当該カラーレジスト組成物は本発明の重合体の他にアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、着色剤等を含む。

[0094] カラーレジストが含むアルカリ可溶性樹脂としては、上述のフォトレジスト組成物が含むアルカリ可溶性樹脂と同じものを用いることができる。

[0095] カラーレジスト組成物が含む重合性化合物とは、例えば紫外線等の活性エネルギー線照射により重合又は架橋反応可能な光重合性官能基を有する化合物である。

上記の重合性化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸、モノヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル、ポリイソシアネート化合物と（メタ）アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有する重合性化合物、酸基を有する重合性化合物等が挙げられる。

重合性化合物は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0096] 前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレング

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、トリメチロールエタントリ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

また、これらアクリレートの（メタ）アクリル酸の部分を、イタコン酸に代えたイタコン酸エステル、クロトン酸に代えたクロトン酸エステル、或いは、マレイン酸に代えたマレイン酸エステル等も挙げられる。

[0097] 前記芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、ハイドロキノンジ（メタ）アクリレート、レゾルシンジ（メタ）アクリレート、ピロガロールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸、多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルは、単一物であっても、混合物であってもよい。このようなエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールから得られるエステル、（メタ）アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールから得られるエステル、（メタ）アクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールから得られるエステル、（メタ）アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンから得られるエステル等が挙げられる。

[0098] 前記ポリイソシアネート化合物と（メタ）アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有する重合性化合物としては、ヘキサメチ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等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートと、２－

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシ〔１，１，１－トリ（メタ）アクリロイルオキシメチル〕プロパン等の（メタ）アクリロイル基を有するヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

[0099] 前記酸基を有する重合性化合物としては、例えば、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応の水酸基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能重合性化合物が好ましい。当該多官能重合性化合物の調製に用いる脂肪族ポリヒドロキシ化合物としてはペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールが好ましい。

前記多官能重合性化合物の酸価は、現像性、硬化性等が良好となることから、０．１～４０の範囲が好ましく、５～３０の範囲がより好ましい。酸基を有する多官能重合性化合物を２種以上併用する場合、および酸基を有する多官能重合性化合物と酸基を有しない多官能重合性化合物を併用する場合には、重合性化合物の混合物の酸価が上記の範囲内になるようにすることが好ましい。

[0100] 前記酸基を有する重合性化合物の具体例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物が挙げられ、当該混合物はアロニックスＴＯ－１３８２（東亞合成株式会社製）として市販されている。

[0101] 上記以外の重合性化合物として、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；フタル酸ジアリル等のアリルエステル；ジビニルフタレート等のビニル基を有する化合物などが挙げられる。

[0102] カラーレジスト組成物において、重合性化合物の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の５～８０質量％の範囲であることが好ましく、１０～７０質量％の範囲であることがより好ましく、２０～５０質量％の範囲であることがさらに好ましい。

[0103] カラーレジスト組成物の着色剤としては、着色が可能なものであれば特に

限定されず、例えば顔料でもよく、染料でもよい。

顔料は有機顔料、無機顔料のいずれであっても用いることができる。前記有機顔料としては、赤色顔料、緑色顔料、青色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料等の各色相の顔料を使用することができる。また、有機顔料の化学構造としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等が挙げられる。また、前記無機顔料としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム等が挙げられる。

尚、下記の「Ｃ．Ｉ．」は、カラーインデックスを意味する。

[0104] 前記赤色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、４、５、６、７、８、９、１２、１４、１５、１６、１７、２１、２２、２３、３１、３２、３７、３８、４１、４７、４８、４８：１、４８：２、４８：３、４８：４、４９、４９：１、４９：２、５０：１、５２：１、５２：２、５３、５３：１、５３：２、５３：３、５７、５７：１、５７：２、５８：４、６０、６３、６３：１、６３：２、６４、６４：１、６８、６９、８１、８１：１、８１：２、８１：３、８１：４、８３、８８、９０：１、１０１、１０１：１、１０４、１０８、１０８：１、１０９、１１２、１１３、１１４、１２２、１２３、１４４、１４６、１４７、１４９、１５１、１６６、１６８、１６９、１７０、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１７７、１７８、１７９、１８１、１８４、１８５、１８７、１８８、１９０、１９３、１９４、２００、２０２、２０６、２０７、２０８、２０９、２１０、２１４、２１６、２２０、２２１、２２４、２３０、２３１、２３２、２３３、２３５、２３６、２３７、２３８、２３９、２４２、２４３、２４５、２４７、２４９、２５０、２５１、２５３、２５４、２５５、２５６、２５７、２５８、２５９、２６０、２６２、２６３、２６４、２６５、２６６、２６７、２６８、２６９、２７０、２７１、２７２、２７３、２７４、２７５、２７６等が挙げられる。これらの中でも、Ｃ．Ｉ．ピグ

メントレッド４８：１、１２２、１６８、１７７、２０２、２０６、２０７、２０９、２２４、２４２又は２５４が好ましく、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、２０９、２２４又は２５４がより好ましい。

[0105] 前記緑色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１、２、４、７、８、１０、１３、１４、１５、１７、１８、１９、２６、３６、４５、４８、５０、５１、５４、５５、５８等が挙げられる。これらの中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、３６又は５８が好ましい。

[0106] 前記青色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１、１：２、９、１４、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６、１６、１７、１９、２５、２７、２８、２９、３３、３５、３６、５６、５６：１、６０、６１、６１：１、６２、６３、６６、６７、６８、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７８、７９等が挙げられる。これらの中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、又は１５：６が好ましく、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６がより好ましい。

[0107] 前記黄色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、１：１、２、３、４、５、６、９、１０、１２、１３、１４、１６、１７、２４、３１、３２、３４、３５、３５：１、３６、３６：１、３７、３７：１、４０、４１、４２、４３、４８、５３、５５、６１、６２、６２：１、６３、６５、７３、７４、７５，８１、８３、８７、９３、９４、９５、９７、１００、１０１、１０４、１０５、１０８、１０９、１１０、１１１、１１６、１１７、１１９、１２０、１２６、１２７、１２７：１、１２８、１２９、１３３、１３４、１３６、１３８、１３９、１４２、１４７、１４８、１５０、１５１、１５３、１５４、１５５、１５７、１５８、１５９、１６０、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１６７、１６８、１６９、１７０、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１８０、１８１、１８２、１８３、１８４、１８５、１８８、１８９、１９０、１９１、１９１：１、１９２、１９３、１９４、１９５、１９６、１９７、１９８、１

９９、２００、２０２、２０３、２０４、２０５、２０６、２０７、２０８等が挙げられる。これらの中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、１１７、１２９、１３８、１３９、１５０、１５４、１５５、１８０又は１８５が好ましく、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、１３８、１３９、１５０又は１８０がより好ましい。

[0108] 前記紫色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１、１：１、２、２：２、３、３：１、３：３、５、５：１、１４、１５、１６、１９、２３、２５、２７、２９、３１、３２、３７、３９、４２、４４、４７、４９、５０等が挙げられる。これらの中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９又は２３が好ましく、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３がより好ましい。

[0109] 前記オレンジ顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１、２、５、１３、１６、１７、１９、２０、２１、２２、２３、２４、３４、３６、３８、３９、４３、４６、４８、４９、６１、６２、６４、６５、６７、６８、６９、７０、７１、７２、７３、７４、７５、７７、７８、７９等が挙げられる。これらの中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３８又は７１が好ましい。

[0110] 液晶表示装置および有機ＥＬ表示装置に用いるカラーフィルターの３原色の各画素は、赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）であるため、前記赤色顔料、緑色顔料及び青色顔料を主成分とし、色再現性を向上する目的で、黄色、紫色、オレンジ等の色の有機顔料を色相調整として用いてもよい。

[0111] 前記有機顔料の平均粒径は、カラー液晶表示装置および有機ＥＬ表示装置の輝度を高めるため、１μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以下がより好ましく、０．３μｍ以下がさらに好ましい。これらの平均粒径となるよう、有機顔料を分散処理して使用することが好ましい。

前記有機顔料の平均一次粒径は、１００ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以下がより好ましく、４０ｎｍ以下がさらに好ましく、１０～３０ｎｍの範囲が特に好ましい。

尚、有機顔料の平均粒径は、動的光散乱式の粒度分布計で測定したものであり、例えば、日機装株式会社製のナノトラック（Ｎａｎｏｔｒａｃ）粒度分布測定装置「ＵＰＡ－ＥＸ１５０」、「ＵＰＡ－ＥＸ２５０」等で測定することができる。

[0112] カラーレジスト組成物をブラックマトリックス（ＢＭ）の形成に用いる場合の着色剤としては、黒色であれば特に限定されるものではないが、カーボンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、ボーンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、黒鉛、鉄黒、チタンブラック等が挙げられる。これらの中でも、遮光率、画像特性の観点からカーボンブラック、チタンブラックが好ましい。

また、２種以上の有機顔料を混合し、混色により黒色とした組み合わせでも構わない。

[0113] 前記カーボンブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社製のＭＡ７、ＭＡ８、ＭＡ１１、ＭＡ１００、ＭＡ１００Ｒ、ＭＡ２２０、ＭＡ２３０、ＭＡ６００、＃５、＃１０、＃２０、＃２５、＃３０、＃３２、＃３３、＃４０、＃４４、＃４５、＃４７、＃５０、＃５２、＃５５、＃６５０、＃７５０、＃８５０、＃９５０、＃９６０、＃９７０、＃９８０、＃９９０、＃１０００、＃２２００、＃２３００、＃２３５０、＃２４００、＃２６００、＃３０５０、＃３１５０、＃３２５０、＃３６００、＃３７５０、＃３９５０、＃４０００、＃４０１０、ＯＩＬ７Ｂ、ＯＩＬ９Ｂ、ＯＩＬ１１Ｂ、ＯＩＬ３０Ｂ、ＯＩＬ３１Ｂ等が挙げられ、エボニックデグサジャパン株式会社製のＰｒｉｎｔｅｘ３、Ｐｒｉｎｔｅｘ３ＯＰ、Ｐｒｉｎｔｅｘ３０、Ｐｒｉｎｔｅｘ３００Ｐ、Ｐｒｉｎｔｅｘ４０、Ｐｒｉｎｔｅｘ４５、Ｐｒｉｎｔｅｘ５５、Ｐｒｉｎｔｅｘ６０、Ｐｒｉｎｔｅｘ７５、Ｐｒｉｎｔｅｘ８０、Ｐｒｉｎｔｅｘ８５、Ｐｒｉｎｔｅｘ９０、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ａ、Ｐｒｉｎｔ ｅｘ Ｌ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｇ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｐ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｖ、ＰｒｉｎｔｅｘＧ、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ５５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ ３５０、Ｓｐｅｃｉ

ａｌＢｌａｃｋ２５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ１００、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ６、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ５、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ４、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１、Ｃｏｌｏ ｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２Ｖ、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２００、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１６０、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１７０等が挙げられ、キャボットジャパン株式会社製のＭｏｎａｒｃｈ１２０、Ｍｏｎａｒｃｈ２８０、Ｍｏｎａｒｃｈ４６０、Ｍｏｎａｒｃｈ８００、Ｍｏｎａｒｃｈ８８０、Ｍｏｎａｒｃｈ９００、Ｍｏｎａｒｃｈ１０００、Ｍｏｎａｒｃｈ１１００、Ｍｏｎａｒｃｈ１３００、Ｍｏｎａｒｃｈ１４００、Ｍｏｎａｒｃｈ４６３０、ＲＥＧＡＬ９９、ＲＥＧＡＬ９９Ｒ、ＲＥＧＡＬ４１５、ＲＥＧＡＬ４１５Ｒ、ＲＥＧＡＬ２５０、ＲＥＧＡＬ２５０Ｒ、ＲＥＧＡＬ３３０、ＲＥＧＡＬ４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ５５Ｒ０、ＲＥＧＡＬ６６０Ｒ、ＢＬＡＣＫ ＰＥＡＲＬＳ４８０、ＰＥＡＲＬＳ１３０、ＶＵＬＣＡＮ ＸＣ７２Ｒ、ＥＬＦＴＥＸ－８等が挙げられ、コロンビヤンカーボン社製のＲＡＶＥＮ１１、ＲＡＶＥＮ１４、ＲＡＶＥＮ１５、ＲＡＶＥＮ１６、ＲＡＶＥＮ２２ＲＡＶＥＮ３０、ＲＡＶＥＮ３５、ＲＡＶＥＮ４０、ＲＡＶＥＮ４１０、ＲＡＶＥＮ４２０、ＲＡＶＥＮ４５０、ＲＡＶＥＮ５００、ＲＡＶＥＮ７８０、ＲＡＶＥＮ８５０、ＲＡＶＥＮ８９０Ｈ、ＲＡＶＥＮ１０００、ＲＡＶＥＮ１０２０、ＲＡＶＥＮ１０４０、ＲＡＶＥＮ１０６０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１０８０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１１７０、ＲＡＶＥＮ１１９０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１２５０、ＲＡＶＥＮ１５００、ＲＡＶＥＮ２０００、ＲＡＶＥＮ２５００Ｕ、ＲＡＶＥＮ３５００、ＲＡＶＥＮ５０００、ＲＡＶＥＮ５２５０、ＲＡＶＥＮ５７５０、ＲＡＶＥＮ７０００等が挙げられる。

[0114] 上記のカーボンブラックの中でも、カラーフィルターのブラックマトリックスに要求される高い光学濃度及び高い表面抵抗率を有するものとして、樹脂で被覆されたカーボンブラックが好ましい。

[0115] 前記チタンブラックの市販品としては、例えば、三菱マテリアル株式会社

製のチタンブラック１０Ｓ、１２Ｓ、１３Ｒ、１３Ｍ、１３Ｍ－Ｃ等が挙げられる。

[0116] ブラックマトリックス（ＢＭ）の形成に用いる場合の着色剤として、２種以上の有機顔料を混合し、混色により黒色としてもよく、赤色、緑色及び青色の三色の顔料を混合した黒色顔料が挙げられる。

黒色顔料を調製するために混合使用可能な色材としては、ビクトリアピュアブルー（Ｃ．Ｉ．４２５９５）、オーラミンＯ（Ｃ．Ｉ．４１０００）、カチロンブリリアントフラビン（ベーシック１３）、ローダミン６ＧＣＰ（Ｃ．Ｉ．４５１６０）、ローダミンＢ（Ｃ．Ｉ．４５１７０）、サフラニンＯＫ７０：１００（Ｃ．Ｉ．５０２４０）、エリオグラウシンＸ（Ｃ．Ｉ．４２０８０）、Ｎｏ．１２０／リオノールイエロー（Ｃ．Ｉ．２１０９０）、リオノールイエローＧＲＯ（Ｃ．Ｉ．２１０９０）、シムラーファーストイエロー８ＧＦ（Ｃ．Ｉ．２１１０５）、ベンジジンイエロー４Ｔ－５６４Ｄ（Ｃ．Ｉ．２１０９５）、シムラーファーストレッド４０１５（Ｃ．Ｉ．１２３５５）、リオノールレッド７Ｂ４４０１（Ｃ．Ｉ．１５８５０）、ファーストゲンブルーＴＧＲ－Ｌ（Ｃ．Ｉ．７４１６０）、リオノールブルーＳＭ（Ｃ．Ｉ．２６１５０）、リオノールブルーＥＳ（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６）、リオノーゲンレッドＧＤ（Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６８）、リオノールグリーン２ＹＳ（Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン３６）等が挙げられる。

[0117] 黒色顔料を調製するために混合使用可能なその他の色材としては、例えば、Ｃ．Ｉ．黄色顔料２０、２４、８６、９３、１０９、１１０、１１７、１２５、１３７、１３８、１４７、１４８、１５３、１５４、１６６、Ｃ．Ｉ．オレンジ顔料３６、４３、５１、５５、５９、６１、Ｃ．Ｉ．赤色顔料９、９７、１２２、１２３、１４９、１６８、１７７、１８０、１９２、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２４０、Ｃ．Ｉ．バイオレット顔料１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．青色顔料１５、１５：１、１５：４、２２、６０、６４、Ｃ

．Ｉ．緑色顔料７、Ｃ．Ｉ．ブラウン顔料２３、２５、２６等が挙げられる。

[0118] 黒色顔料としてカーボンブラックを使用する場合、カーボンブラックの平均一次粒径は０．０１～０．０８μｍの範囲が好ましく、現像性が良好なことから０．０２～０．０５μｍの範囲がより好ましい。

[0119] カーボンブラックは、粒子形状が有機顔料等と異なり、１次粒子が互いに融着したストラクチャーと呼ばれる状態で存在し、また後処理により粒子表面に微細な細孔を形成させる場合がある。したがって、カーボンブラックの粒子形状を表すため、一般的には、前記有機顔料と同じ方法で求められる１次粒子の平均粒径の他に、ＤＢＰ吸収量（ＪＩＳ　Ｋ６２２１）とＢＥＴ法による比表面積（ＪＩＳ　Ｋ６２１７）を測定しストラクチャーや細孔量の指標とすることが好ましい。

カーボンブラックのジブチルフタル酸（以下、「ＤＢＰ」と略記する。）吸収量は、４０～１００ｃｍ^3／１００ｇの範囲が好ましく、分散性・現像性が良好なことから５０～８０ｃｍ^3／１００ｇの範囲がより好ましい。カーボンブラックのＢＥＴ法による比表面積は５０～１２０ｍ^2／ｇの範囲が好ましく、分散安定性が良好なことから６０～９５ｍ^2／ｇの範囲がより好ましい。

[0120] カラーレジスト組成物に着色剤としての染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等が挙げられる。

[0121] 前記アゾ系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１１、Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ７、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３７、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド１８０、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー２９、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２８、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド８３、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトオレンジ２６、Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン２８、Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン５９、Ｃ．Ｉ．リアクティブイエロー２、Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１７、Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１２０、Ｃ．Ｉ．リア

クティブブラック５、Ｃ．Ｉ．ディスパースオレンジ５、Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド５８、Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー１６５、Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー４１、Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド１８、Ｃ．Ｉ．モルダントレッド７、Ｃ．Ｉ．モルダントイエロー５、Ｃ．Ｉ．モルダントブラック７等が挙げられる。

[0122] 前記アントラキノン系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．バットブルー４、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４０、Ｃ．Ｉ．アシッドグリーン２５、Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー１９、Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー４９、Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド６０、Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー５６、Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー６０等が挙げられる。

[0123] 前記フタロシアニン系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．パッドブルー５等が挙げられ、前記キノンイミン系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー３、Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー９等が挙げられ、前記キノリン系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー３３、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー３、Ｃ．Ｉ．ディスパースイエロー６４等が挙げられ、前記ニトロ系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１、Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ３、Ｃ．Ｉ．ディスパースイエロー４２等が挙げられる。

[0124] カラーレジスト組成物の着色剤は、得られる塗膜の耐光性、耐候性及び堅牢性が優れるという点において、顔料を使用することが好ましいが、色相の調整を行うため、必要に応じて顔料に染料を併用してもよい。

[0125] カラーレジスト組成物において、着色剤の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の１質量％以上であることが好ましく、５～８０質量％の範囲であることがより好ましく、５～７０質量％の範囲であることがさらに好ましい

[0126] カラーレジスト組成物をカラーフィルターの赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）の各画素の形成に用いる場合、カラーレジスト組成物中の着色剤の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の５～６０質量％の範囲であることが好ましく、１０～５０質量％の範囲であることがより好ましい。

[0127] カラーレジスト組成物をカラーフィルターのブラックマトリックスの形成に用いる場合、カラーレジスト組成物中の着色剤の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の２０～８０質量％の範囲であることが好ましく、３０～７０質量％の範囲であることがより好ましい。

[0128] カラーレジスト組成物において、着色剤が顔料の場合は、分散剤を用いて顔料を有機溶剤中で分散させて調製した顔料分散液として用いると好ましい。

前記分散剤としては、界面活性剤；顔料の中間体もしくは誘導体；染料の中間体もしくは誘導体；ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂等の樹脂型分散剤等が挙げられる。これらの中でも、窒素原子を有するグラフト共重合体、窒素原子を有するアクリル系ブロック共重合体、ウレタン樹脂分散剤等が好ましい。これらの分散剤は、窒素原子を有しているため、窒素原子が顔料表面に対して親和性をもち、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性を高めることにより、分散安定性が向上する。

これら分散剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0129] 前記分散剤の市販品としては、ＢＡＳＦ製の「エフカ」シリーズ（「「エフカ４６」等）；ビックケミー・ジャパン株式会社製の「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ」シリーズ、「ＢＹＫ」シリーズ（「ＢＹＫ－１６０」、「ＢＹＫ－１６１」、「ＢＹＫ－２００１」等）；日本ルーブリゾール株式会社製の「ソルスパース」シリーズ；信越化学工業株式会社製の「ＫＰ」シリーズ、共栄社化学株式会社製の「ポリフロー」シリーズ；楠本化成株式会社製の「ディスパロン」シリーズ；味の素ファインテクノ株式会社製の「アジスパー」シリーズ（「アジスパーＰＢ－８１４」等）などが挙げられる。

[0130] 前記顔料分散液の調製の際に用いられる有機溶剤としては、例えば、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酢酸エステル系溶剤；エトキシプロピオネート等のプロピオネート系溶剤；トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等

の芳香族系溶剤；ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、γ－ブチロラクタム、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等の窒素化合物系溶剤；γ－ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；カルバミン酸エステル等が挙げられる。

これらの溶剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0131] 前記顔料分散液の調製方法としては、着色剤の混練分散工程及び微分散工程を経る方法、微分散工程のみで行う方法等が挙げられる。前記混練分散工程では、着色剤、アルカリ可溶性樹脂の一部、及び必要に応じて前記分散剤を混合し混練する。混練機を用いて強い剪断力を加えながら分散することにより着色剤を分散することができる。

混練に用いる機械としては、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸もしくは二軸の押出機等が挙げられる。

着色剤は、上記の混練を行う前に、ソルトミリング法等によって粒子サイズを微細化しておくことが好ましい。

[0132] 前記微分散工程では、前記混練分散工程で得られた着色剤を含む組成物に溶剤を加えたもの、又は、着色剤、アルカリ可溶性樹脂、溶剤及び必要に応じて前記分散剤を混合したものを、ガラス、ジルコニアやセラミックの微粒の分散用メディアと共に分散機を用いて混合分散することにより、着色剤の粒子を一次粒子に近い微小な状態にまで分散することができる。

[0133] カラーフィルターの透過率、コントラスト等を向上する観点から、着色剤の一次粒子の平均粒径は、１０～１００ｎｍであることが好ましく、１０～６０ｎｍであることがより好ましい。 尚、着色剤の平均粒径は、動的光散乱式の粒度分布計で測定したものであり、例えば、日機装株式会社製のナノトラック（Ｎａｎｏｔｒａｃ）粒度分布測定装置「ＵＰＡ－ＥＸ１５０」、

「ＵＰＡ－ＥＸ２５０」等で測定することができる。

[0134] 以上、コーティング組成物として、塗料用組成物、フォトレジスト組成物、カラーレジスト組成物を例示したがこれらに限定されない。

[0135] 本発明のコーティング組成物の用途の具体例としては、液晶ディスプレイ（以下、「ＬＣＤ」と略記する。）、プラズマディスプレイ（以下、「ＰＤＰ」と略記する。）、有機ＥＬディスプレイ（以下、「ＯＬＥＤ」と略記する。）、量子ドットディスプレイ（以下、「ＱＤＤ」略記する。）等の各種ディスプレイ画面用コート材であるアンチグレア（ＡＧ：防眩）ハードコート材、反射防止（ＬＲ）コート材、低屈折率層コート材、高屈折率層コート材、クリアハードコート材、重合性液晶コート材；ＬＣＤ等のカラーフィルター（以下、「ＣＦ」と略記する。）のＲＧＢ等の各画素を形成するためのカラーレジスト、インクジェットインク、印刷インク又は塗料；ＬＣＤ等のＣＦのブラックマトリックス、ブラックカラムスペーサー、ブラックフォトスペーサーを形成するためのブラックレジスト、インクジェットインク、印刷インク又は塗料；ＬＣＤ等のＣＦに使用されるＣＦ表面を保護する透明保護膜用塗料；ＬＣＤの液晶材料、カラムスペーサー、フォトスペーサー用樹脂組成物；ＬＣＤ、ＰＤＰ、ＯＬＥＤ、ＱＤＤ等の画素隔壁用樹脂組成物、電極形成用ポジ型フォトレジスト、保護膜、絶縁膜、プラスチック筐体、プラスチック筐体用塗料、ベゼル（額縁）インク；ＬＣＤのバックライト部材であるプリズムシート、光拡散フィルム；ＬＣＤの液晶ＴＦＴアレイの有機絶縁膜用塗料；ＬＣＤの内部偏光板表面保護コート材；ＰＤＰの蛍光体；ＯＬＥＤの有機ＥＬ材料、封止材（保護膜、ガスバリア）；ＱＤＤの量子ドットインク、封止材、保護膜；マイクロ（ミニ）ＬＥＤディスプレイの高屈折率レンズ、低屈折率封止、ＬＥＤ画素；半導体製造に用いられるポジ型フォトレジスト、化学増幅型フォトレジスト、反射防止膜、多層材料（ＳＯＣ、ＳＯＧ）、下層膜、バッファーコート、現像液、リンス液、パターン倒れ防止剤、ポリマ残渣除去液、洗浄剤等の薬液、ナノインプリント離型剤；半導体後工程又はプリント配線板用の樹脂組成物（エポキシ樹脂、フェノール樹

脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、液晶ポリマー、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂等の樹脂組成物）、銅張積層板、樹脂付き銅箔、ビルドアップフィルム、パッシベーション膜、層間絶縁膜、フレキシブル銅張積層板、ドライフィルムレジスト；イメージセンサー用カラーレジスト；はんだフラックス用撥液剤；積層セラミックコンデンサー用の分散剤、塗料、グリーンシート；リチウムイオン電池用の正極材、負極材、セパレーター、電解液；自動車用の外装用塗料、ゴム、エラストマー、ガラス、蒸着材アンカーコート、ヘッドランプレンズ、固体潤滑塗料、放熱基板、内装用塗料、補修用塗料；住宅設備用の壁紙、床材、キッチン部材、バスルーム・トイレ部材；印刷物用のインクジェットインク、オフセット印刷用インク、グラビア印刷用インク、スクリーン印刷用インク、印刷版製造工程用フォトレジスト、平版印刷版（ＰＳ版）用感光材料、パッケージ接着剤、ボールペンインク；プラスチックフィルム易接着用等のプライマー；繊維用撥水剤；グリース用の非拡散剤；各種製品または部品の表面を洗浄するための洗浄液；ＣＤ、ＤＶＤ、ブルーレイディスク等の光学記録媒体用ハードコート材；スマートフォン又は携帯電話用の筐体又は画面用の塗料又はハードコート材；インサートモールド（ＩＭＤ、ＩＭＦ）用転写フィルム用ハードコート材；離型フィルム；家電の筐体等の各種プラスチック成形品用塗料又はコート材；化粧板等の各種建材用印刷インキ又は塗料；住宅の窓ガラス用コート材；家具等の木工用塗料；人工・合成皮革用コート材；コピー機、プリンター等のＯＡ機器用ゴムローラー用コート材；コピー機、スキャナー等のＯＡ機器の読み取り部のガラス用コート材；カメラ、ビデオカメラ、メガネ、コンタクトレンズ等の光学レンズ又はそのコート材；腕時計等の時計の風防、ガラス用コート材；自動車、鉄道車輌等の各種車輌のウインドウ用コート材；太陽電池用カバーガラス又はフィルムの反射防止膜用塗料；ＦＲＰ浴槽用塗料又はコート材；金属製建材用又は家電製品用ＰＣＭ；フォトファブリケーション工程等の単層、あるいは多層コーティング組成物等が挙げられる。

[0136] 本発明の重合体は、優れた表面張力低下能を有することから、単にレベリング性だけでなく、濡れ性、浸透性、洗浄性、撥水性、撥油性、防汚性、潤滑性、ブロッキング防止性、離型性の各機能も期待できる。また、本発明の重合体は、微粒子を含有する塗料又はコーティング剤に配合すると、微粒子の分散性を向上させ、単にレベリング性だけでなく、微粒子の分散剤としての機能も期待できる。また、本発明の重合体は、上記コーティング組成物の他に粘着テープ等に用いる粘着剤組成物に添加することで、単にレベリング性だけでなく、剥離力の低減、剥離力変動の抑制、剥離帯電の抑制の各機能も期待できる。

実施例

[0137] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

尚、本発明は下記実施例に限定されない。

[0138] 実施例および比較例において、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）はゲルパーミエージョンクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定に基づきポリスチレン換算した値である。

ＧＰＣの測定条件は以下の通りである。

[0139] ［ＧＰＣ測定条件］

測定装置：東ソー株式会社製高速ＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」

カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫ ＧＵＡＲＤＣＯＬＵＭＮ ＳｕｐｅｒＨＺ－Ｌ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｎ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｎ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｎ」＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｎ」

検出器：ＲＩ（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「ＥｃｏＳＥＣ Ｄａｔａ Ａｎａｌｙｓｉｓ バージョン１．０７」

カラム温度：４０℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：０．３５ｍＬ／分

測定試料：試料７．５ｍｇを１０ｍｌのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：２０μｌ

標準試料：前記「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0140]（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「Ａ－３００」

東ソー株式会社製「Ａ－５００」

東ソー株式会社製「Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「Ａ－２５００」

東ソー株式会社製「Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「Ｆ－１」

東ソー株式会社製「Ｆ－２」

東ソー株式会社製「Ｆ－４」

東ソー株式会社製「Ｆ－１０」

東ソー株式会社製「Ｆ－２０」

東ソー株式会社製「Ｆ－４０」

東ソー株式会社製「Ｆ－８０」

東ソー株式会社製「Ｆ－１２８」

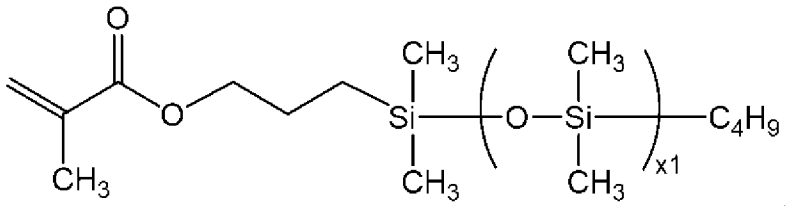
東ソー株式会社製「Ｆ－２８８」

[0141]（合成実施例１：シリコーン鎖含有重合体（１）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１８０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル７０．０ｇを混合した混合液Ａ１、重合開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート３．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル１０．０ｇを混合した混合液Ｂ１、下記式で表されるポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合

物２０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル２０．０ｇを混合した混合液Ｃ１をそれぞれ調製した。

[0142] [化7]



（ｘ１の数平均は６５）

[0143] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ１の滴下を開始し、混合液Ａ１滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ１及び混合液Ｃ１の滴下を開始した。混合液Ｃ１は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ１及びＢ１は混合液Ｃ１の滴下終了後１０分後（混合液Ａ１の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（１）を得た。

[0144] 得られたシリコーン鎖含有重合体（１）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）３８，０００であった。

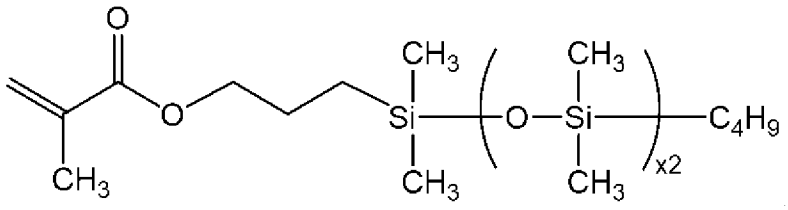
また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（１）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0145] （合成実施例２：シリコーン鎖含有重合体（２）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１８０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル３０．０ｇを混合した混合液Ａ２、重合開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート６．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル２０．０ｇを混合した混合液Ｂ２、下記式で表されるポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合

物２０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル２０．０ｇを混合した混合液Ｃ２をそれぞれ調製した。

[0146] [化8]



（ｘ２の数平均は１３０）

[0147] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル１３０．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ２の滴下を開始し、混合液Ａ２滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ２及び混合液Ｃ２の滴下を開始した。混合液Ｃ２は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ２及びＢ２は混合液Ｃ２の滴下終了後３０分後（混合液Ａ２の滴下開始から１５５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（２）を得た。

[0148] 得られたシリコーン鎖含有重合体（２）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）６２，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（２）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0149] （合成実施例３：シリコーン鎖含有重合体（３）の合成）

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数４～６）１８０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６１．４ｇを混合した混合液Ａ３、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）６．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル５０．０ｇを混合した混合液Ｂ３、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６０．０ｇを混合した混合液Ｃ３をそれぞれ調製した

。

[0150] 攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら８５℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ３の滴下を開始し、混合液Ａ３滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ３及び混合液Ｃ３の滴下を開始した。混合液Ｃ３は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ３及びＢ３は混合液Ｃ３の滴下終了後３０分後（混合液Ａ３の滴下開始から１５５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９５℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（３）を得た。

[0151] 得られたシリコーン鎖含有重合体（３）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）６２，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（３）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0152]（合成実施例４：シリコーン鎖含有重合体（４）の合成）

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数４～６）１８０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル３０．０ｇを混合した混合液Ａ１、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート６．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル２０．０ｇを混合した混合液Ｂ４、合成実施例２と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル２０．０ｇを混合した混合液Ｃ４をそれぞれ調製した。

[0153] 攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル１３０．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら９５℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ４の滴下を開始し、混合液Ａ４滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ４及び混合液Ｃ４の滴下を開始した。混合液Ｃ４は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ４及びＢ４は混合液Ｃ４

の滴下終了後３０分後（混合液Ａ４の滴下開始から１５５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９５℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（４）を得た。

[0154] 得られたシリコーン鎖含有重合体（４）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）５１，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（４）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0155] （合成実施例５：シリコーン鎖含有重合体（５）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノアクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１８０．０ｇ及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）５０．０ｇを混合した混合液Ａ５、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート２．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ３０．０ｇを混合した混合液Ｂ５、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）２０．０ｇを混合した混合液Ｃ５をそれぞれ調製した。

[0156] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてＰＧＭＥＡ２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら８５℃に昇温した。

このフラスコに８５℃の混合液Ａ５の滴下を開始し、混合液Ａ５滴下開始５分後に８５℃の混合液Ｂ５及び混合液Ｃ５の滴下を開始した。混合液Ｃ５は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ５及びＢ５は混合液Ｃ５の滴下終了後１０分後（混合液Ａ５の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、８５℃で５時間撹拌、その後１１０℃で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（５）を得た。

[0157] 得られたシリコーン鎖含有重合体（５）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）２１，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（５）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0158] （合成実施例６：シリコーン鎖含有重合体（６）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノアクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１６０．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ３０．０ｇを混合した混合液Ａ６、としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート２．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ３０．０ｇを混合した混合液Ｂ６、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物４０．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ４０．０ｇを混合した混合液Ｃ６をそれぞれ調製した。

撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてＰＧＭＥＡ２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて撹拌しながら８５℃に昇温した。

[0159] このフラスコに８５℃の混合液Ａ６の滴下を開始し、混合液Ａ６滴下開始５分後に８５℃の混合液Ｂ６及び混合液Ｃ６の滴下を開始した。混合液Ｃ６は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ６及びＢ６は混合液Ｃ６の滴下終了後１０分後（混合液Ａ６の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、８５℃で５時間撹拌、その後１１０℃で1時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（６）を得た。

[0160] 得られたシリコーン鎖含有重合体（６）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）２１，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（６）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は２０質量％であった。

[0161] （合成実施例７：シリコーン鎖含有重合体（７）の合成）

ポリプロピレングリコールモノアクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数４～６）１８０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６０．４３ｇを混合した混合液Ａ７、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘ

キサノエート２．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル５０．０ｇを混合した混合液Ｂ７、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６０．０ｇを混合した混合液Ｃ７をそれぞれ調製した。

[0162] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら８５℃に昇温した。

このフラスコに８５℃の混合液Ａ７の滴下を開始し、混合液Ａ７滴下開始５分後に８５℃の混合液Ｂ７及び混合液Ｃ７の滴下を開始した。混合液Ｃ７は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ７及びＢ７は混合液Ｃ７の滴下終了後１０分後（混合液Ａ７の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、８５℃で５時間撹拌、その後１１０℃で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（７）を得た。

[0163] 得られたシリコーン鎖含有重合体（７）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）２５，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（７）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0164] （合成実施例８：シリコーン鎖含有重合体（８）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノアクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）７５．０ｇ、メタクリル酸５．０ｇ及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）３５．７１ｇを混合した混合液Ａ８、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ３０．０ｇを混合した混合液Ｂ８、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ２０．０ｇを混合した混合液Ｃ８をそれぞれ調製した。

[0165] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒と

してＰＧＭＥＡ１００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ８の滴下を開始し、混合液Ａ８滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ８及び混合液Ｃ８の滴下を開始した。混合液Ｃ８は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ８及びＢ８は混合液Ｃ８の滴下終了後１０分後（混合液Ａ８の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で５時間撹拌、その後１１０℃で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（８）を得た。

[0166] 得られたシリコーン鎖含有重合体（８）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）２６，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（８）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は２０質量％であった。

[0167] （合成実施例９：シリコーン鎖含有重合体（９）の合成）

ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール－モノアクリレート（ポリエチレングリコールの平均繰り返し数２２、プロピレングリコールの平均繰り返し数２２）２４５．４５ｇを混合液Ａ９、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１１．２５ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ１４．５５ｇを混合した混合液Ｂ９、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物１５ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ２５ｇを混合した混合液Ｃ９それぞれ調製した。

撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてＰＧＭＥＡ３００ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら１００℃に昇温した。

[0168] このフラスコに１００℃の混合液Ａ９の滴下を開始し、混合液Ａ９滴下開始５分後に１００℃の混合液Ｂ９及び混合液Ｃ９の滴下を開始した。混合液Ｃ９は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ９及びＢ９は混合液Ｃ９の滴下終了後１０分後（混合液Ａ９の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、１００℃で５時間撹拌した。反応終了後、溶媒を

留去し、シリコーン鎖含有重合体（９）を得た。

[0169] 得られたシリコーン鎖含有重合体（９）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）３５０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（９）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０質量％であった。

[0170] （合成比較例１：シリコーン鎖含有重合体（１’）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１６０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル７０．０ｇを混合して混合液Ａ１’、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート３．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル１５６．７ｇを混合した混合液Ｂ１’、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物４０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル４０．０ｇを混合した混合液Ｃ１’をそれぞれ調製した。

[0171] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ１’の滴下を開始し、混合液Ａ１’滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ１’及び混合液Ｃ１’の滴下を開始した。混合液Ｃ１’は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ１’及びＢ１’は混合液Ｃ１’の滴下終了後１０分後（混合液Ａ１’の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（１’）を得た。

[0172] 得られたシリコーン鎖含有重合体（１’）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）１３，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（１’）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は２０質量％であった。

[0173] （合成比較例２：シリコーン鎖含有重合体（２’）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１３６．８ｇ及び溶媒として酢酸ブチル５０．０ｇを混合して混合液Ａ２’、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート３．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル２０．０ｇを混合した混合液Ｂ２’、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物６３．２ｇ及び溶媒として酢酸ブチル３０．０ｇを混合した混合液Ｃ２’をそれぞれ調製した。

[0174] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて撹拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ２’の滴下を開始し、混合液Ａ２’滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ２’及び混合液Ｃ２’の滴下を開始した。混合液Ｃ２’は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ２’及びＢ２’は混合液Ｃ２’の滴下終了後１０分後（混合液Ａ２’の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（２’）を得た。

[0175] 得られたシリコーン鎖含有重合体（２’）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）３４，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（２’）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は３１．６質量％であった。

[0176] （合成比較例３：シリコーン鎖含有重合体（３’）の合成）

プロピレングリコール-ポリブチレングリコール-モノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１３６．８ｇ及び溶媒として酢酸ブチル１０２．８ｇを混合した混合液Ａ３’、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート３．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル１００．０ｇを混合した混合液Ｂ３’、合成実施例１と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合

物６３．２ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６３．２ｇを混合した混合液Ｃ３’をそれぞれ調製した。

[0177] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて撹拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ３’の滴下を開始し、混合液Ａ３’滴下開始５分後に９０℃の混合液Ｂ３’及び混合液Ｃ３’の滴下を開始した。混合液Ｃ３’は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ３’及びＢ３’は混合液Ｃ３’の滴下終了後１０分後（混合液Ａ３’の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で１０時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（３’）を得た。

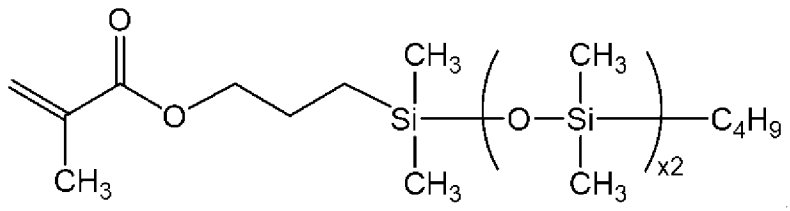
[0178] 得られたシリコーン鎖含有重合体（３’）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）１４，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（３’）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は３１．６質量％であった。

[0179] （合成比較例４：シリコーン鎖含有重合体（４’）の合成）

ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール－モノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数１、ブチレングリコールの平均繰り返し数６）１８０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６０．４３ｇを混合した混合液Ａ４’、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート２．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル５０．０ｇを混合した混合液Ｂ４’、下記式で示されるポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒として酢酸ブチル６０．０ｇを混合した混合液Ｃ４’をそれぞれ調製した。

[0180] [化9]



（ｘ２の数平均は１０）

[0181] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル２００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて撹拌しながら８５℃に昇温した。

このフラスコに８５℃の混合液Ａ４’の滴下を開始し、混合液Ａ４’滴下開始５分後に８５℃の混合液Ｂ４’及び混合液Ｃ４’の滴下を開始した。混合液Ｃ４’は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ４’及びＢ４’は混合液Ｃ４’の滴下終了後１０分後（混合液Ａ４’の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、８５℃で５時間撹拌後、１１０℃で１時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（４’）を得た。

[0182] 得られたシリコーン鎖含有重合体（４’）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）３２，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（４’）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は１０．０質量％であった。

[0183] （合成比較例５：シリコーン鎖含有重合体（５’）の合成）

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレングリコールの平均繰り返し数４～６）８０．０ｇ及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）３５．７１ｇを混合した混合液Ａ５’、開始剤としてｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ３０．０ｇを混合した混合液Ｂ５’、合成比較例４と同じポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物２０．０ｇ及び溶媒としてＰＧＭＥＡ２０．０ｇを混合した混合液Ｃ５’をそれぞれ調製した。

[0184] 撹拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてＰＧＭＥＡ１００．０ｇを仕込み、窒素気流下にて撹拌しながら９０℃に昇温した。

このフラスコに９０℃の混合液Ａ５‘の滴下を開始し、混合液Ａ５’滴下

開始５分後に９０℃の混合液Ｂ５‘及び混合液Ｃ８の滴下を開始した。混合液Ｃ５’は滴下開始から１２０分で滴下を終了し、混合液Ａ５‘及びＢ５’は混合液Ｃ８の滴下終了後１０分後（混合液Ａ５‘の滴下開始から１３５分後）に滴下を終了した。滴下終了後、９０℃で５時間撹拌、その後１１０℃で１時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、シリコーン鎖含有重合体（５’）を得た。

[0185] 得られたシリコーン鎖含有重合体（５’）の分子量をＧＰＣで測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）３４，０００であった。

また、原料仕込み比から、シリコーン鎖含有重合体（５’）中のシリコーン鎖を有する重合性不飽和単量体の含有割合は２０質量％であった。

[0186] （実施例１：塗膜の成膜と平滑性評価）

合成実施例１で製造したシリコーン鎖含有重合体（１）を用いて、以下のようにして塗膜を成膜した。

アルカリ可溶性樹脂４０質量％樹脂溶液（アクリディック　ＺＬ－２９５、ＤＩＣ株式会社製）を３．０ｇ、アロニックスＭ－４０２（東亞合成化学株式会社製、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の混合物）１．２ｇと、シリコーン鎖含有重合体（１）を固形分換算で０．００２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）６．２３ｇを混合して、レジスト組成物を調製した。

得られたレジスト組成物３ｍｌを１０ｃｍ×１０ｃｍのクロムメッキガラス基板の中央部分に滴下し、回転数１０００ｒｐｍ及び回転時間１０秒の条件でスピンコーティングした後、ホットプレートで１００℃で１００秒間加熱乾燥させて塗膜層を有する積層体を作製した。

[0187] 作製した積層体の塗膜層について、その平滑性と塗膜欠陥を以下の方法で評価した。結果を表１に示す。

[0188] （平滑性）

得られた積層体の塗膜層を目視で観察し、下記基準に従って塗膜層の平滑

性とを評価した。

○：塗膜ムラがほとんど観察されない。

△：塗膜ムラが一部観察される。

×：塗膜ムラが全体に観測される。

[0189]（塗膜欠陥）

得られた積層体の塗膜層を目視で観察し、下記基準に従って塗膜層の塗膜欠陥も評価した。

１：塗膜欠陥がほとんど観察されない。

２：塗膜欠陥が数点観察される。

３：塗膜欠陥が数多く観測される。

[0190]（実施例２－９および比較例１－３）

シリコーン鎖含有重合体（１）の代わりに合成実施例２～９及び合成比較例１～３で製造した重合体をそれぞれ用いた他は実施例１と同様の評価を行った。結果を表１に示す。

[0191] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
シリコーン鎖含有重合体	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1'	2'	3'
平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜欠陥	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3

[0192] 本発明のシリコーン鎖含有重合体をレベリング剤として含む実施例１～４の塗膜は平滑性に優れ、塗膜欠陥も無いことが分かる。一方、シリコーン鎖含有重合体の重量平均分子量が小さい比較例１では、塗膜欠陥（ハジキ）が生じている。同様にシリコーン鎖の量が多い比較例２でも、塗膜欠陥が生じている。シリコーン鎖含有重合体の重量平均分子量が小さく、且つ、シリコーン鎖の量が多い比較例３でも塗膜欠陥が生じている。

[0193]（実施例１０－１４および比較例４－５：ピンムラ評価）

合成実施例１－４および９並びに合成比較例４－５で製造したシリコーン鎖含有重合体をそれぞれ用いて、以下のようにして塗膜を成膜した。

アルカリ可溶性樹脂４０質量％樹脂溶液（アクリディック　ＺＬ－２９５

、ＤＩＣ株式会社製）を３．０ｇ、アロニックスＭ－４０２（東亞合成化学株式会社製、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の混合物）１．２ｇと、シリコーン鎖含有重合体を固形分換算で０．００２４ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）６．２３ｇを混合して、レジスト組成物を調製した。

得られたレジスト組成物３ｍｌを１０ｃｍ×１０ｃｍのクロムメッキガラス基板の中央部分に滴下し、回転数１０００ｒｐｍ及び回転時間１０秒の条件でスピンコーティングして塗布基材を得た。ホットプレート上にＳＵＳ製のピンを四隅に設け、得られた塗布基材を支持ピン上に乗せ、１００℃で１００秒間加熱乾燥させて塗膜層を有する積層体を作製した。

[0194] （ピンムラ評価）

得られた積層体の塗膜層を目視で観察し、下記基準に従って塗膜層のピンムラを評価した。結果を表２に示す。尚「ピンムラ」とは、支持ピンと塗布基材とが当接する部分を中心に生じる膜厚ムラ（乾燥ムラ）を言う。

１：ピンムラがほとんど観察されない

２：ピンムラが観察される

[0195] [表2]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例４	比較例５
シリコーン鎖含有重合体	1	2	3	4	9	4'	5'
ピンムラ	1	1	1	1	1	2	2

[0196] 本発明のシリコーン鎖含有重合体をレベリング剤として含む実施例１０－１４の塗膜はピンムラがほとんど生じていないことが分かる。一方、シロキサン結合の繰り返し単位が少ない（シリコーン鎖が短い）シリコーン鎖含有重合体をレベリング剤として含む比較例４－５の塗膜ではピンムラが発生してしまっている。

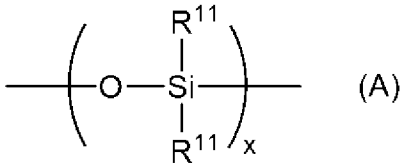
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ａ）で表される構造を含む基を有する重合性単量体（１）と、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される１以上を有する重合性単量体（２）とを重合成分とするシリコーン鎖含有重合体であって、

前記重合成分に占める前記重合性単量体（１）の割合が２０重量％以下であり、

重量平均分子量が１５，０００以上であるシリコーン鎖含有重合体。

[化1]



(A)

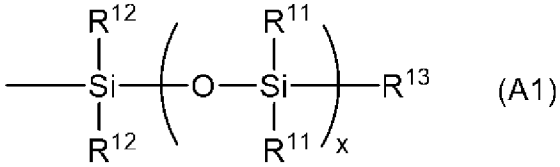
（前記式（Ａ）中、

Ｒ１１は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上である。）

[請求項2] 前記一般式（Ａ）で表される構造を含む基が、下記一般式（Ａ１）で表される基である請求項１に記載のシリコーン鎖含有重合体。

[化2]



(A1)

（前記式（Ａ１）中、

Ｒ１１は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

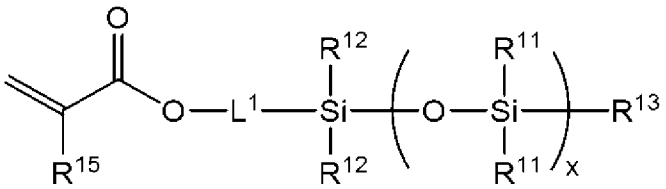
R^{12}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

R^{13}は、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上である。）

[請求項3] 前記重合性単量体（１）が、下記一般式（１－１）で表される化合物である請求項１又は２に記載のシリコーン鎖含有重合体。

[化3]



(1-1)

（前記一般式（１－１）中、

R^{11}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

R^{12}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

R^{13}は、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

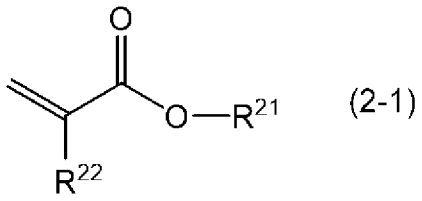
ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上であり、

R^{15}は水素原子又はメチル基であり、

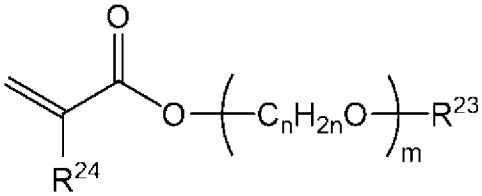
L^{1}は２価の有機基である。）

[請求項4] 前記重合性単量体（２）が下記一般式（２－１）で表される化合物および／又は下記一般式（２－２）で表される化合物である請求項１～３のいずれかに記載のシリコーン鎖含有重合体。

[化4]



(2-1)



(2-2)

（前記一般式（２－１）及び（２－２）中、

R^{21}は炭素原子数１～１８のアルキル基であり、

R^{22}は水素原子又はメチル基であり、

R^{23}は水素原子又は炭素原子数１～１８のアルキル基であり、

R^{24}は水素原子又はメチル基であり、

ｎは１～４の範囲の整数であり、ｍは１～２００の範囲の整数である。）

[請求項5] 前記重合成分の８０質量％以上が前記重合性単量体（１）及び前記重合性単量体（２）である請求項１～４のいずれかに記載のシリコーン鎖含有重合体。

[請求項6] フッ素原子を含まない請求項１～５のいずれかに記載のシリコーン鎖含有重合体。

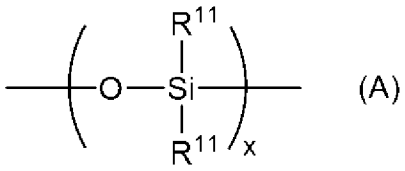
[請求項7] 反応系に下記一般式（Ａ）で表される構造を含む基を有する重合性単量体（１）の添加を開始し、

前記重合性単量体（１）の添加開始後に、炭素原子数１～１８のアルキル基、炭素原子数６～１８の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される１以上を有する重合性単量体（２）及び重合開始剤を反応系に添加して重合を開始し、

前記重合性単量体（１）の反応系への添加を前記重合性単量体（２）及び重合開始剤よりも先に終了するシリコーン鎖含有重合体の製造

方法。

[化5]



(A)

（前記式（Ａ）中、

Ｒ１１は、それぞれ独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、

ｘは繰り返し数を示し、数平均値が２０以上である。）

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載のシリコーン鎖含有重合体を含むコーティング組成物。

[請求項9] 請求項１～６のいずれかに記載のシリコーン鎖含有重合体を含むレジスト組成物。

[請求項10] 請求項１～６のいずれかに記載のシリコーン鎖含有重合体を含む物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/047259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/26(2006.01)i; ***C09D 133/04***(2006.01)i; ***C09D 201/06***(2006.01)i; ***G02B 5/20***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i
FI: C08F220/26; G03F7/004 504; G02B5/20 101; C09D201/06; C09D133/04

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)

C08F220/26; C09D133/04; C09D201/06; G02B5/20; G03F7/004

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2018-199765 A (KUSUMOTO KASEI KK) 20 December 2018 (2018-12-20) claims, examples	1-10
X	JP 2017-227883 A (CANON INC.) 28 December 2017 (2017-12-28) claims, examples	1-10
X	JP 2001-353817 A (DAINIPPON INK & CHEM., INC.) 25 December 2001 (2001-12-25) claims, examples	1-5, 7-10
X	JP 2010-85606 A (DIC CORP.) 15 April 2010 (2010-04-15) claims, examples	1-10
A	JP 2008-1896 A (CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.) 10 January 2008 (2008-01-10) entire text, particularly, claims, examples	1-10
P, X	WO 2022/059492 A1 (DIC CORP.) 24 March 2022 (2022-03-24) claims, examples	1-10
P, X	WO 2022/130990 A1 (DIC CORP.) 23 June 2022 (2022-06-23) claims, examples	1-10

☑ 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
15 February 2023	**28 February 2023**
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

International application No.
PCT/JP2022/047259

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2022/244586 A1 (DIC CORP.) 24 November 2022 (2022-11-24) claims, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/047259

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-199765 A	20 December 2018	(Family: none)	
JP 2017-227883 A	28 December 2017	US 2017/0363979 A1 claims, examples	
JP 2001-353817 A	25 December 2001	(Family: none)	
JP 2010-85606 A	15 April 2010	(Family: none)	
JP 2008-1896 A	10 January 2008	(Family: none)	
WO 2022/059492 A1	24 March 2022	(Family: none)	
WO 2022/130990 A1	23 June 2022	(Family: none)	
WO 2022/244586 A1	24 November 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/047259

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/26(2006.01)i; C09D 133/04(2006.01)i; C09D 201/06(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i
FI: C08F220/26; G03F7/004 504; G02B5/20 101; C09D201/06; C09D133/04

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））

C08F220/26; C09D133/04; C09D201/06; G02B5/20; G03F7/004

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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 2018-199765 A (楠本化成株式会社) 20.12.2018 (2018-12-20) 特許請求の範囲，実施例	1-10
X	JP 2017-227883 A (キヤノン株式会社) 28.12.2017 (2017-12-28) 特許請求の範囲，実施例	1-10
X	JP 2001-353817 A (大日本インキ化学工業株式会社) 25.12.2001 (2001-12-25) 特許請求の範囲，実施例	1-5,7-10
X	JP 2010-85606 A (ＤＩＣ株式会社) 15.04.2010 (2010-04-15) 特許請求の範囲，実施例	1-10
A	JP 2008-1896 A (中国塗料株式会社) 10.01.2008 (2008-01-10) 全文、特に特許請求の範囲，実施例	1-10
P, X	WO 2022/059492 A1 (ＤＩＣ株式会社) 24.03.2022 (2022-03-24) 請求の範囲，実施例	1-10
P, X	WO 2022/130990 A1 (ＤＩＣ株式会社) 23.06.2022 (2022-06-23) 請求の範囲，実施例	1-10

☑ 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
15.02.2023	28.02.2023

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）
久保　道弘 4J 4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
P, X	WO 2022/244586 A1 (ＤＩＣ株式会社) 24.11.2022 (2022-11-24) 請求の範囲, 実施例	1-10

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/JP2022/047259

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-199765 A	20.12.2018	（ファミリーなし）	
JP 2017-227883 A	28.12.2017	US 2017/0363979 A1 CLAIMS, EXAMPLES	
JP 2001-353817 A	25.12.2001	（ファミリーなし）	
JP 2010-85606 A	15.04.2010	（ファミリーなし）	
JP 2008-1896 A	10.01.2008	（ファミリーなし）	
WO 2022/059492 A1	24.03.2022	（ファミリーなし）	
WO 2022/130990 A1	23.06.2022	（ファミリーなし）	
WO 2022/244586 A1	24.11.2022	（ファミリーなし）	