

(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2016-166340

(P2016-166340A)

(43) 公開日 平成28年9月15日 (2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 59/20 (2006.01)	C O 8 G 59/20	2 H 1 8 9
G O 2 F 1/1339 (2006.01)	G O 2 F 1/1339 5 0 0	2 H 1 9 0
G O 2 F 1/1333 (2006.01)	G O 2 F 1/1333 5 0 5	4 J O 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 31 頁)

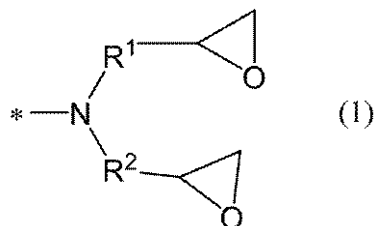
(21) 出願番号	特願2016-36949 (P2016-36949)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成28年2月29日 (2016.2.29)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-42078 (P2015-42078)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成27年3月4日 (2015.3.4)	(74) 代理人	100113000
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	鹿野 博嗣
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		(72) 発明者	河西 裕
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		Fターム(参考)	2H189 DA06 EA03X FA09 GA08 GA14
			HA02 HA06 LA06
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】基板と良好な密着性を有することができる硬化膜を製造できる硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位と、炭素数2～4の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂、並びに、式(1)で表される基を有する化合物を含む硬化性樹脂組成物。



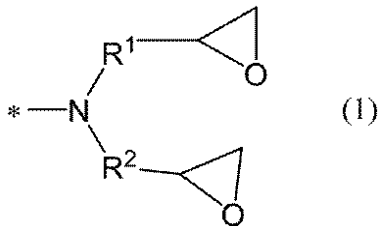
〔式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルカンジイル基を表す。*は結合手を表す。〕

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位と、
炭素数 2 ～ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂、並びに、
式 (1) で表される基を有する化合物を含む硬化性樹脂組成物。



10

[式 (1) 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 12 のアルカンジイル基を表す。* は結合手を表す。]

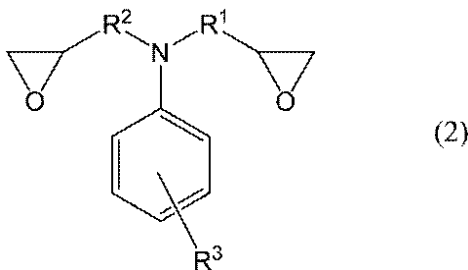
【請求項 2】

式 (1) で表される基を有する化合物が、式 (1) で表される基を有する芳香族化合物である請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

式 (1) で表される基を有する化合物が、式 (2) で表される化合物である請求項 1 又は 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

20



30

[式 (2) 中、R¹ 及び R² は、上記と同じ意味を表す。

R³ は、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 3 ～ 18 のオキサシクロアルキルアルキル基又は置換基を有してもよい炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基を表し、前記オキサシクロアルキルアルキル基及び前記アラルキル基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わっていてもよい。]

【請求項 4】

R³ が、少なくとも 1 つのエポキシ構造基を有する基である請求項 3 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、エポキシ基を有する化合物 (ただし、式 (1) で表される基を有する化合物とは異なる。) を含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

40

【請求項 6】

不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位と、
炭素数 2 ～ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂が、
さらに、マレイミド構造を有する単量体に由来する構造単位を含む樹脂である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物からなるにより形成され硬化膜。

【請求項 8】

50

請求項 7 に記載の硬化膜を含む表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の液晶表示装置では、フォトスペーサやオーバーコート等の硬化膜を形成するために、硬化性樹脂組成物が用いられる。このような硬化性樹脂組成物としては、樹脂として、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造を有する化合物とメ
10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010-202842 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に記載の硬化性樹脂組成物では、該硬化性樹脂組成物を基板に塗布して形成される塗膜を高温高湿の環境においた場合、該塗膜と基板との密着性は、必ずしも十分に
20

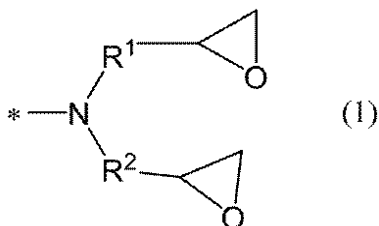
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

[1] 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位と、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂、並びに、式 (1) で表される基を有する化合物を含む硬化性樹脂組成物。
30

【0006】



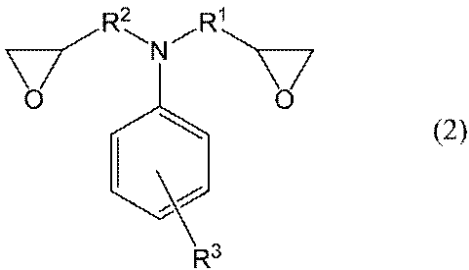
【0007】

[式 (1) 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基を表す。* は結合手を表す。]

[2] 式 (1) で表される基を有する化合物が、式 (1) で表される基を有する芳香族化合物である [1] に記載の硬化性樹脂組成物。
40

[3] 式 (1) で表される基を有する化合物が、式 (2) で表される化合物である [1] 又は [2] に記載の硬化性樹脂組成物。

【0008】



【 0 0 0 9 】

[式 (2) 中、 R^1 及び R^2 は、上記と同じ意味を表す。

10

R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 のオキサシクロアルキルアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表し、前記オキサシクロアルキルアルキル基及び前記アラルキル基に含まれる - CH_2 - は、- O - 又は - S - で置き換わっていてもよい。]

[4] R^3 が、少なくとも 1 つのエポキシ基を有する [3] に記載の硬化性樹脂組成物。

[5] さらに、エポキシ基を有する化合物 (ただし、式 (1) で表される基を有する化合物とは異なる。) を含む [1] ~ [4] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[6] 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位と、

炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂が、

20

さらに、マレイミド構造を有する単量体に由来する構造単位を含む樹脂である [1] ~ [5] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物からなる硬化膜。

[8] [7] に記載の硬化膜を含む表示装置。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 0 】

高温高湿の環境においた場合でも、本発明の硬化性樹脂組成物からなる硬化膜と基板とは、良好な密着性を有することができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

30

【 0 0 1 1 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、

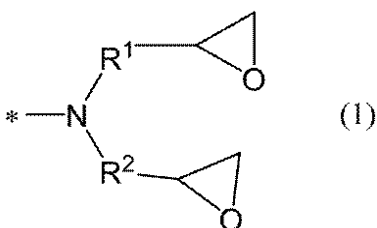
不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位と、

炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂 (以下、樹脂 (A) という場合がある。)、並びに、

式 (1) で表される基を有する化合物 (以下、化合物 (1) という場合がある。) を含む。

【 0 0 1 2 】

40



【 0 0 1 3 】

[式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基を表す。* は結合手を表す。]

【 0 0 1 4 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、エポキシ基を有する化合物 (ただし、式 (1)

50

で表される基を有する化合物とは異なる。) (以下、「エポキシ基含有化合物 (B)」という場合がある。) を含むことが好ましい。

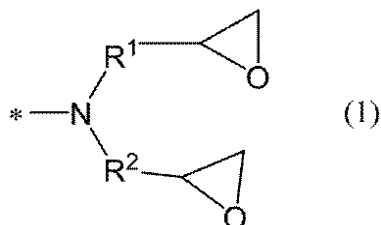
さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、多価カルボン酸 (C)、酸化防止剤 (D)、溶剤 (E) 及び界面活性剤 (G) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。

【0015】

<化合物 (1)>

化合物 (1) は、式 (1) で表される基を有する化合物である。

【0016】



10

【0017】

[式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基を表す。* は結合手を表す。]

【0018】

R^1 及び R^2 で表される炭素数 1 ~ 12 のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基である。

20

式 (1) で表される基としては、ジグリシジルアミノ基等が挙げられる。

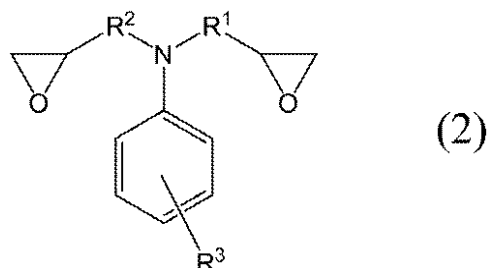
【0019】

化合物 (1) は、式 (1) で表される基を有する芳香族化合物又は式 (1) で表される基を有する脂環式化合物であることが好ましい。該芳香族化合物としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フラン、チオフェン、ピロール等に式 (1) で表される置換基を有する化合物が挙げられる。該脂環式化合物としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等に式 (1) で表される置換基を有する化合物が挙げられる。中でも、好ましくは、炭素数 6 ~ 12 の芳香族化合物に式 (1) で表される置換基を有する化合物が挙げられ、より好ましくは式 (2) で表される化合物が挙げられる。

30

化合物 (1) は、式 (2) で表される化合物であることがより好ましい。

【0020】



40

【0021】

[式 (2) 中、 R^1 及び R^2 は、上記と同じ意味を表す。

R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 のオキサシクロアルキルアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表し、前記オキサシクロアルキルアルキル基及び前記アラルキル基に含まれる -CH₂- は、-O- 又は -S- で置き換わっていてもよい。ただし、オキサシクロアルキル部分に含まれる -CH₂- は、置き換わらない。]

50

【 0 0 2 2 】

R³ で表される炭素数 1 ~ 12 のアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状の飽和炭化水素基を含み、該飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R³ で表される炭素数 3 ~ 18 のオキサシクロアルキルアルキル基としては、オキサシクロプロピルメチル基、オキサシクロプロピルエチル基、オキサシクロプロピルプロピル基、オキサシクロプロピルブチル基、オキサシクロブチルメチル基、オキサシクロブチルエチル基、オキサシクロペンチルメチル基、オキサシクロペンチルエチル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 3 ~ 12 のオキサシクロアルキルアルキル基である。

R³ で表される炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基である。

炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が有していてもよい置換基としては、エポキシ基；グリシジルアミノ基；ジグリシジルアミノ基；N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基等の 1 つの炭素数 1 ~ 8 のアルキル基で置換されたアミノ基；N, N - ジメチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N, N - メチルエチルアミノ基等の 2 つの炭素数 1 ~ 8 のアルキル基で置換されたアミノ基；等が挙げられる。

R³ で表される炭素数 3 ~ 18 のオキサシクロアルキルアルキル基及び炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基に含まれる - CH₂ - は、- O - 又は - S - で置き換わっていてもよく、置き換わった - O - 又は - S - も炭素数として数えることとする。

R³ は、式 (1) で表される基に対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよく、パラ位であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

R¹ 及び R² は、同じ基を表すことが好ましい。

R³ は、少なくとも 1 つのエポキシ基を有することが好ましく、エポキシ基、グリシジルアミノ基又はジグリシジルアミノ基を有する炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基及び炭素数 3 ~ 18 のオキサシクロアルキルアルキル基であることがより好ましい。

【 0 0 2 4 】

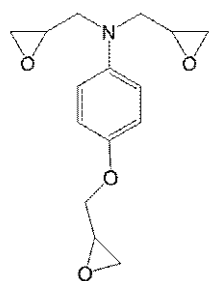
化合物 (1) としては、式 (1 - 1) で表される化合物 ~ 式 (1 - 18) で表される化合物が挙げられる。好ましくは、式 (1 - 1) で表される化合物、式 (1 - 2) で表される化合物、式 (1 - 5) で表される化合物及び式 (1 - 6) で表される化合物である。

【 0 0 2 5 】

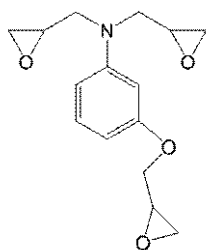
10

20

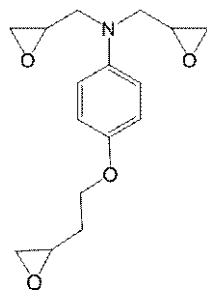
30



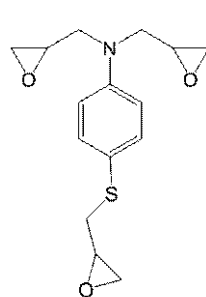
(1-1)



(1-2)

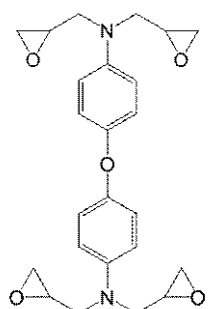


(1-3)

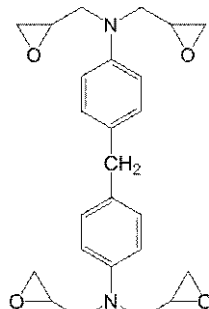


(1-4)

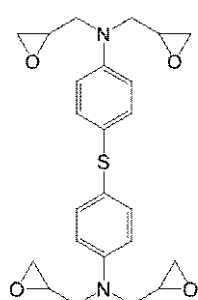
10



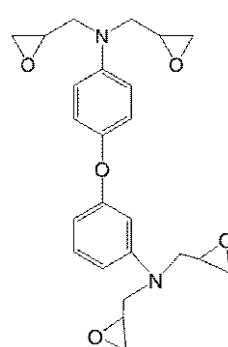
(1-5)



(1-6)

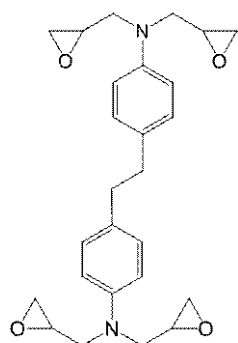


(1-7)

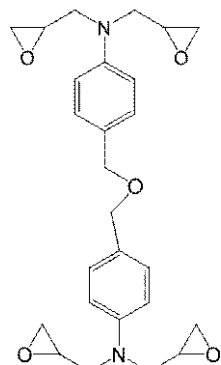


(1-8)

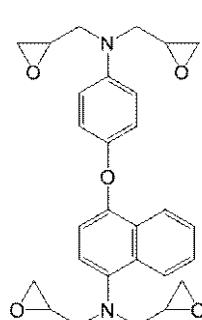
20



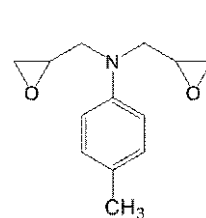
(1-9)



(1-10)



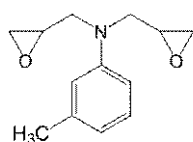
(1-11)



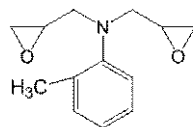
(1-12)

30

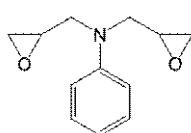
【 0 0 2 6 】



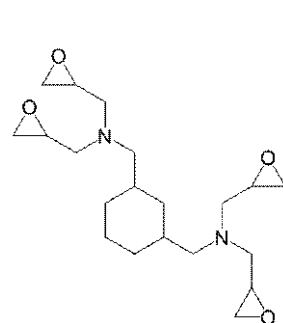
(1-13)



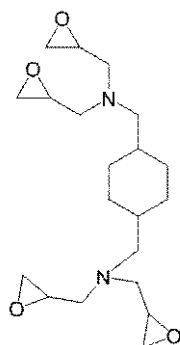
(1-14)



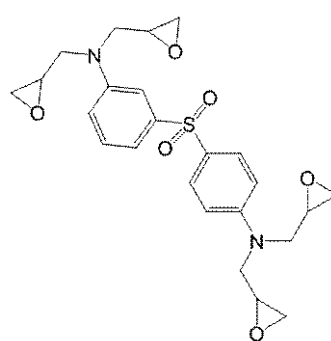
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

10

【 0 0 2 7 】

20

化合物 (1) は、2 種以上含有していてもよい。

化合物 (1) の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、通常 0 . 1 ~ 1 0 0 0 質量部であり、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 質量部であり、より好ましくは 0 . 5 ~ 8 0 質量部であり、さらに好ましくは 2 ~ 7 0 部である。

化合物 (1) として、1 - 1 : N , N - ビス (2 , 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) アニリン (E P - 3 9 5 0 L : A D E K A (株) 製) 、 E P - 3 9 5 0 S (A D E K A (株) 製) 等が市販されている。

【 0 0 2 8 】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は、不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種 (以下「 (a) 」という場合がある) に由来する構造単位と、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体 (以下「 (b) 」という場合がある) に由来する構造単位とを含む樹脂である。

樹脂 (A) は、さらに、 (a) 及び (b) とは異なり、かつこれらと共重合可能な単量体 (以下「 (c) 」という場合がある) に由来する構造単位を有していてもよい。

樹脂 (A) は、としては、以下の樹脂 [K 1] 及び樹脂 [K 2] が挙げられる。

樹脂 [K 1] : (a) と、 (b) との共重合体 ;

樹脂 [K 2] : (a) と (b) と (c) との共重合体。

【 0 0 2 9 】

(a) としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、o - 、m - 、p - ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸 ;

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、3 - ビニルフタル酸、4 - ビニルフタル酸、3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、1 , 4 - シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸 ;

メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸、5 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - エチルビシクロ [2

30

40

50

・ 2.1] ヘプト - 2 - エン等のカルボキシ基を含有するビシクロ不飽和化合物；

無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、3 - ビニルフタル酸無水物、4 - ビニルフタル酸無水物、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、5, 6 - ジカルボキシビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン無水物等の不飽和ジカルボン酸類無水物；

【 0 0 3 0 】

こはく酸モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル] 等の 2 価以上の多価カルボン酸の不飽和モノ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] エステル；

- (ヒドロキシメチル) アクリル酸などの、同一分子中にヒドロキシ基、カルボキシ基を含有する不飽和アクリレート等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性の点やアルカリ水溶液への溶解性の点から、(メタ) アクリル酸及び無水マレイン酸等が好ましく、(メタ) アクリル酸がより好ましい。

尚、本明細書において、「(メタ) アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロイルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表す。「(メタ) アクリル酸」及び「(メタ) アクリレート」等の表記も、同様の意味を有する。

【 0 0 3 1 】

(b) は、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造とエチレン性不飽和結合とを有する重合性化合物をいう。

炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造としては、オキシラン環、オキセタン環及びテトラヒドロフラン環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

(b) は、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルと (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体が好ましい。

【 0 0 3 2 】

(b) としては、オキシラニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 1) (以下「(b 1)」という場合がある)、

オキセタニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 2) (以下「(b 2)」という場合がある)、

テトラヒドロフリル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 3) (以下「(b 3)」という場合がある) 等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

(b 1) は、直鎖状又は分枝鎖状の不飽和脂肪族炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体 (b 1 - 1) (以下「(b 1 - 1)」という場合がある)、及び不飽和脂環式炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体 (b 1 - 2) (以下「(b 1 - 2)」という場合がある) が挙げられる。

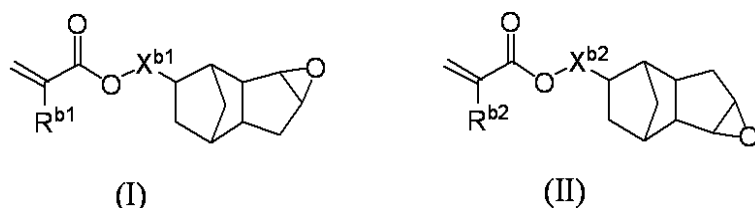
【 0 0 3 4 】

(b 1 - 1) としては、グリシジル (メタ) アクリレート、-メチルグリシジル (メタ) アクリレート、-エチルグリシジル (メタ) アクリレート、グリシジルビニルエーテル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、p - ビニルベンジルグリシジルエーテル、-メチル - o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、-メチル - m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、-メチル - p - ビニルベンジルグリシジルエーテル、2, 3 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 4 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 5 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 6 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 3, 4 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 3, 5 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 3, 6 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、3, 4, 5 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 4, 6 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

(b1-2)としては、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン(例えば、セロキサイド2000;ダイセル化学工業(株)製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート(例えば、サイクロマーA400;ダイセル化学工業(株)製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート(例えば、サイクロマーM100;ダイセル化学工業(株)製)、式(I)で表される化合物、式(II)で表される化合物等が挙げられる。

【0036】



10

【0037】

[式(I)及び式(II)中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

X^{b1} 及び X^{b2} は、単結合、 $-R^{b3}-$ 、 $*-R^c-O-$ 、 $*-R^{b3}-S-$ 又は $*-R^{b3}-NH-$ を表す。

R^{b3} は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

*は、Oとの結合手を表す。]

20

【0038】

炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

水素原子がヒドロキシで置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

R^{b1} 及び R^{b2} としては、好ましくは水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基及び2-ヒドロキシエチル基が挙げられ、より好ましくは水素原子及びメチル基が挙げられる。

30

【0039】

R^{b3} における炭素数1~6のアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基及びヘキサン-1,6-ジイル基等が挙げられ、好ましくはメチレン基、エチレン基。

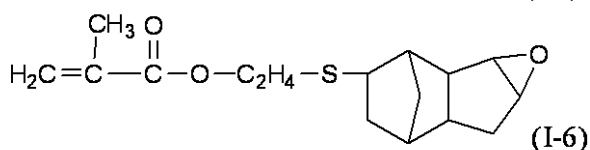
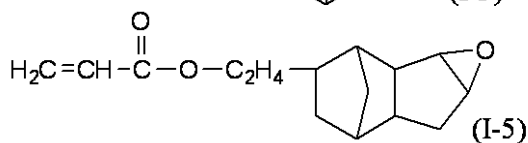
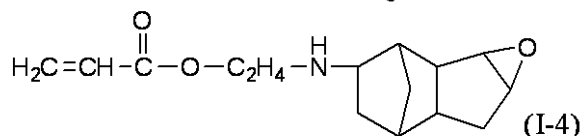
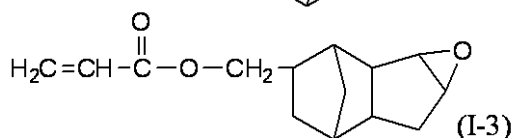
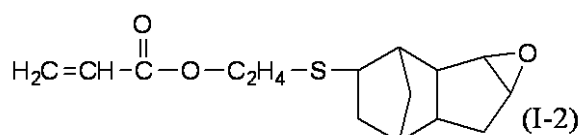
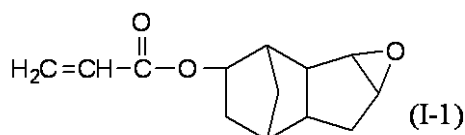
X^{b1} 及び X^{b2} としては、好ましくは単結合、メチレン基、エチレン基、 $*-CH_2-O-$ 及び $*-CH_2CH_2-O-$ が挙げられ、より好ましくは単結合及び $*-CH_2CH_2-O-$ が挙げられる(*はOとの結合手を表す)。

40

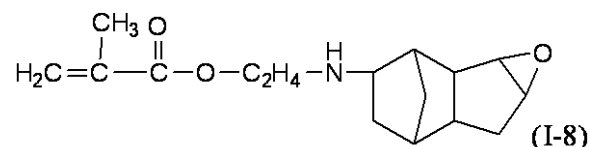
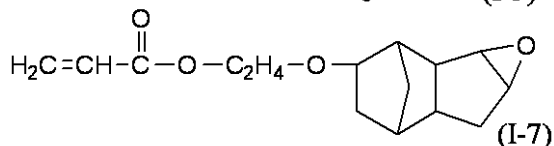
【0040】

式(I)で表される化合物としては、式(I-1)~式(I-15)のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式(I-1)、式(I-3)、式(I-5)、式(I-7)、式(I-9)及び式(I-11)~式(I-15)のいずれかで表される化合物が好ましく、式(I-1)、式(I-7)、式(I-9)及び式(I-15)のいずれかで表される化合物がより好ましい。

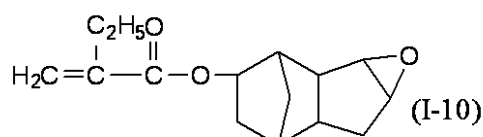
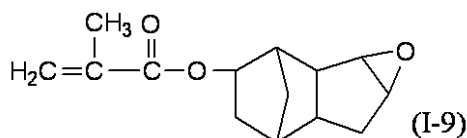
【0041】



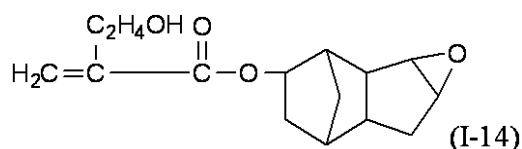
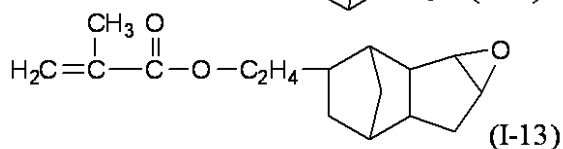
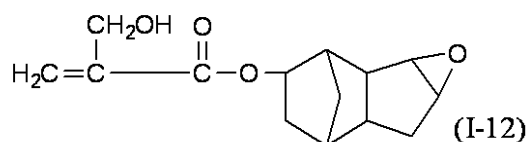
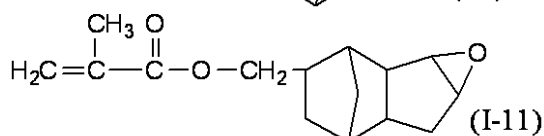
10



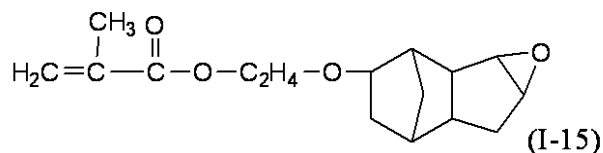
【 0 0 4 2 】



20



30

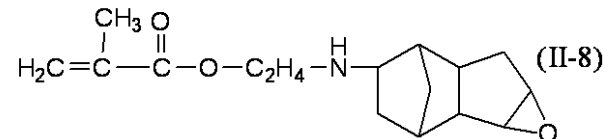
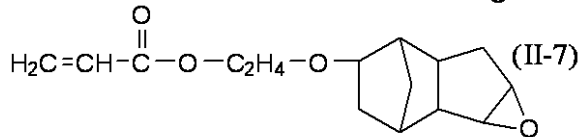
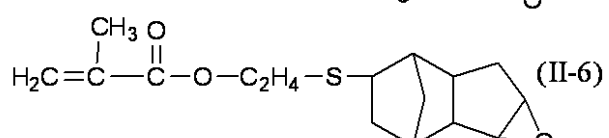
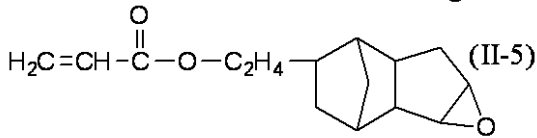
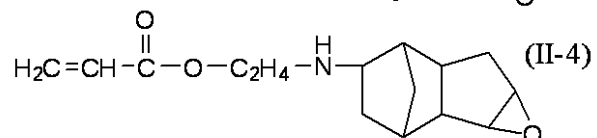
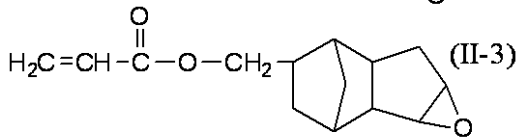
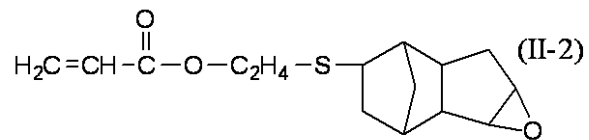
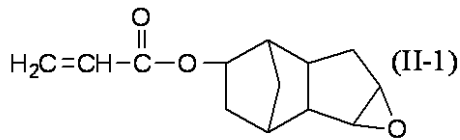


【 0 0 4 3 】

式 (I I) で表される化合物としては、式 (I I - 1) で表される化合物 ~ 式 (I I - 1 5) で表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (I I - 1) で表される化合物、式 (I I - 3) で表される化合物、式 (I I - 5) で表される化合物、式 (I I - 7) で表される化合物、式 (I I - 9) で表される化合物及び式 (I I - 1 1) で表される化合物 ~ 式 (I I - 1 5) で表される化合物のいずれかで表される化合物が好ましく、式 (I I - 1) で表される化合物、式 (I I - 7) で表される化合物、式 (I I - 9) で表される化合物及び式 (I I - 1 5) で表される化合物のいずれかで表される化合物がより好ましい。

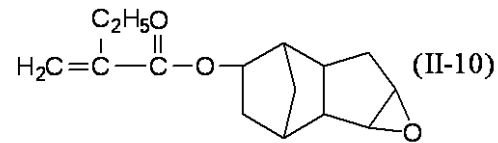
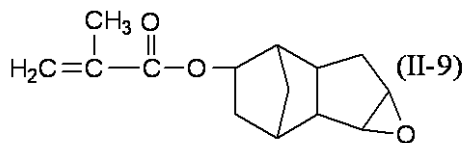
40

【 0 0 4 4 】

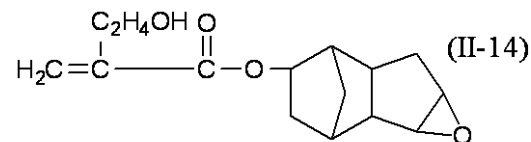
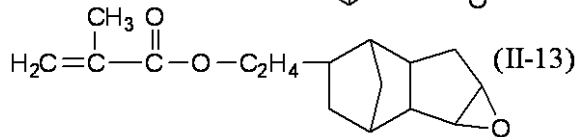
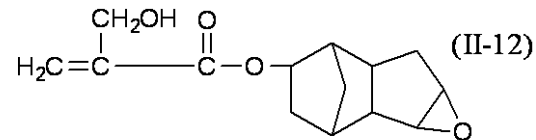
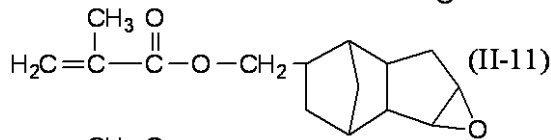


10

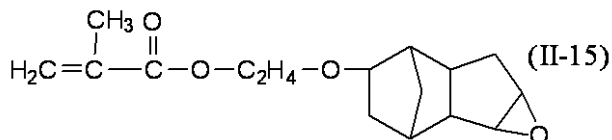
【 0 0 4 5 】



20



30



【 0 0 4 6 】

式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物は、それぞれ単独で用いても、任意の比率で混合して用いてもよい。混合して用いる場合、式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物の含有比率はモル基準で、好ましくは 5 : 95 ~ 95 : 5、より好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10、さらに好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 20 である。

【 0 0 4 7 】

オキセタニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 2) としては、オキセタニル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。 (b 2) としては、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン等が挙げられる。

40

【 0 0 4 8 】

テトラヒドロフリル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 3) としては、テトラヒドロフリル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。 (b 3) としては、具体的には、テトラヒドロフルフリルアクリレート (例えば、ビスコ

50

ートV # 150、大阪有機化学工業（株）製）、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられる。

【0049】

（b）としては、得られる硬化性樹脂組成物の耐熱性、耐薬品性等の信頼性をより高くすることができる点で、（b1）であることが好ましい。さらに、硬化性樹脂組成物の保存安定性が優れるという点で、（b1-2）がより好ましい。

【0050】

（c）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-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デセン-8-イル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（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、アリル（メタ）アクリレート、プロパルギル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；

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）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；

ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-（2'-ヒドロキシエチル）ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジヒドロキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ（ヒドロキシメチル）ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ（2'-ヒドロキシエチル）ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメトキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジエトキシビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-tert-ブトキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス（tert-ブトキシカルボニル）ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス（シクロヘキシルオキシカルボニル）ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビスシクロ不飽和化合物；

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート及びN-（9-アクリジニル）マレイミド等のマレイミド構造を有する単量体；

スチレン、-メチルスチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性及び耐熱性の点から、スチレン、ビニルトルエン及びマレ

イミド構造を有する単量体が好ましく、スチレン、ビニルトルエン、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド及びビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンがより好ましい。

【0051】

樹脂[K1]において、それぞれの単量体に由来する構造単位の比率は、樹脂[K1]を構成する全構造単位に対して、

(a) に由来する構造単位；5～60モル%

(b) に由来する構造単位；40～95モル%

が好ましく、

(a) に由来する構造単位；10～50モル%

(b) に由来する構造単位；50～90モル%

がより好ましい。

樹脂[K1]を構成する構造単位の比率が、上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の保存安定性、得られる硬化膜の耐薬品性、耐熱性及び機械強度に優れる傾向がある。

【0052】

樹脂[K1]は、例えば、文献「高分子合成の実験法」(大津隆行著 発行所(株)化学同人 第1版第1刷 1972年3月1日発行)に記載された方法及び当該文献に記載された引用文献を参考にして製造することができる。

【0053】

具体的には、(a)及び(b)の所定量、重合開始剤及び溶剤等を反応容器中に入れて、例えば、窒素により酸素を置換することにより、脱酸素雰囲気にし、攪拌しながら、加熱及び保温する方法が挙げられる。なお、ここで用いられる重合開始剤及び溶剤等は、特に限定されず、当該分野で通常使用されているものを使用することができる。例えば、重合開始剤としては、アゾ化合物(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等)や有機過酸化物(ベンゾイルペルオキシド等)が挙げられ、溶剤としては、各モノマーを溶解するものであればよく、硬化性樹脂組成物の溶剤として後述する溶剤(E)等が挙げられる。

【0054】

なお、得られた樹脂は、反応後の溶液をそのまま使用してもよいし、濃縮あるいは希釈した溶液を使用してもよいし、再沈殿等の方法で固体(粉体)として取り出したものを使用してもよい。特に、この重合の際に溶剤として後述する溶剤(E)を使用することにより、反応後の溶液を硬化性樹脂組成物の製造にそのまま使用することができるため、硬化性樹脂組成物の製造工程を簡略化することができる。

【0055】

樹脂[K2]において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂[K2]を構成する全構造単位中、

(a) に由来する構造単位；2～40モル%

(b) に由来する構造単位；2～80モル%

(c) に由来する構造単位；10～96モル%

であることが好ましく、

(a) に由来する構造単位；2～30モル%

(b) に由来する構造単位；5～50モル%

(c) に由来する構造単位；20～93モル%

であることがより好ましい。

樹脂[K2]の構造単位の比率が、上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の保存安定性、得られる硬化塗膜の粘着性、耐薬品性、耐熱性及び機械強度に優れる傾向がある。

樹脂[K2]は、樹脂[K1]と同様の方法により製造することができる。

【0056】

樹脂[K1]の具体例としては、(メタ)アクリル酸/式(I-1)で表される化合物(以下「式(I-1)」と略称する場合がある。式(I-2)等、他も同様である。)の

50

30

40

50

[illegible]

リレートの共重合体、マレイン酸 / 式(Ⅰ - 1) / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)
 レートの共重合体、(メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(Ⅰ - 1) / 2 - ヒド
 キシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(Ⅰ - 1) / メチ
 ル(メタ)アクリレート / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、クロ
 トン酸 / 式(Ⅱ - 1) / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、マレ
 イン酸 / 式(Ⅱ - 1) / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メ
 タ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(Ⅱ - 1) / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)ア
 クリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(Ⅱ - 1) / メチル(メタ)アクリレ
 ート / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式
 (Ⅲ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸
 / 式(Ⅲ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル
 酸 / 式(Ⅳ - 1) / 式(Ⅴ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重
 合体、クロトン酸 / 式(Ⅵ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合
 体、マレイン酸 / 式(Ⅶ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、
 (メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(Ⅷ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプ
 ト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(Ⅸ - 1) / メチル(メタ)アクリレ
 ート / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、クロトン酸 / 式(Ⅹ - 1)
 / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、マレイン酸 / 式(Ⅺ - 1) /
 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / マレイン酸
 無水物 / 式(Ⅻ - 1) / ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ
)アクリル酸 / 式(Ⅼ - 1) / メチル(メタ)アクリレート / ビシクロ[2.2.1]
 ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(Ⅽ - 1) / N-シクロヘキシル
 マレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(Ⅾ - 1) / N-シクロヘキシルマレ
 イミドの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(Ⅿ - 1) / 式(ⅰ - 1) / N-シクロヘ
 キシルマレイミドの共重合体、クロトン酸 / 式(ⅱ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミ
 ドの共重合体、マレイン酸 / 式(ⅲ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、
 (メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(ⅳ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミド
 の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(ⅴ - 1) / メチル(メタ)アクリレート / N-シ
 クロヘキシルマレイミドの共重合体、クロトン酸 / 式(ⅵ - 1) / N-シクロヘキシル
 マレイミドの共重合体、マレイン酸 / 式(ⅶ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミドの
 共重合体、(メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(ⅷ - 1) / N-シクロヘキシル
 マレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(ⅸ - 1) / メチル(メタ)アクリ
 レート / N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅙ - 1)
 / スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅚ - 1) / スチレンの共重合体、(
 メタ)アクリル酸 / 式(⅛ - 1) / 式(⅜ - 1) / スチレンの共重合体、クロトン酸 /
 式(⅞ - 1) / スチレンの共重合体、マレイン酸 / 式(⅟ - 1) / スチレンの共重合体、
 (メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(⅟ - 1) / スチレンの共重合体、(メタ)
 アクリル酸 / 式(⅑ - 1) / メチル(メタ)アクリレート / スチレンの共重合体、クロト
 ン酸 / 式(⅒ - 1) / スチレンの共重合体、マレイン酸 / 式(⅓ - 1) / スチレンの
 共重合体、(メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(⅔ - 1) / スチレンの共重
 合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅕ - 1) / メチル(メタ)アクリレート / スチレンの共
 重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅖ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミド / スチレン
 の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅗ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミド / ス
 チレンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅘ - 1) / 式(⅙ - 1) / N-シクロヘ
 キシルマレイミド / スチレンの共重合体、クロトン酸 / 式(⅚ - 1) / N-シクロヘキシル
 マレイミド / スチレンの共重合体、マレイン酸 / 式(⅟ - 1) / N-シクロヘキシルマ
 レイミド / スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / マレイン酸無水物 / 式(⅑ - 1)
 / N-シクロヘキシルマレイミド / スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式(⅒ -
 1) / メチル(メタ)アクリレート / N-シクロヘキシルマレイミド / スチレンの共重
 合体、クロトン酸 / 式(⅓ - 1) / N-シクロヘキシルマレイミド / スチレンの共重合

、マレイン酸ノ式(II-1)ノN-シクロヘキシルマレイミドノスチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸ノマレイン酸無水物ノ式(II-1)ノN-シクロヘキシルマレイミドノスチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸ノ式(II-1)ノメチル(メタ)アクリレートノN-シクロヘキシルマレイミドノスチレンの共重合体等が挙げられる。

【0058】

樹脂(A)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは3,000~100,000であり、より好ましくは5,000~50,000であり、さらに好ましくは5,000~20,000であり、とりわけ好ましくは5,000~10,000である。樹脂(A)の重量平均分子量が、前記の範囲にあると、硬化性樹脂組成物の塗布性が良好となる傾向がある。

10

樹脂(A)の分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]は、好ましくは1.1~6.0であり、より好ましくは1.2~4.0である。分散度が、前記の範囲にあると、得られる硬化膜は耐薬品性に優れる傾向がある。

【0059】

樹脂(A)の酸価は、好ましくは30mg-KOH/g以上180mg-KOH/g以下であり、より好ましくは40mg-KOH/g以上150mg-KOH/g以下であり、さらに好ましくは50mg-KOH/g以上135mg-KOH/g以下である。ここで酸価は重合体1gを中和するために必要な水酸化カリウムの量(mg)として測定される値であり、水酸化カリウム水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。樹脂(A)の酸価が、上記の範囲内にあると、得られる硬化膜は基板との密着性に優れる傾向がある。

20

【0060】

樹脂(A)の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分に対して、好ましくは30~90質量%、より好ましくは40~80質量%である。樹脂(A)の含有量が、上記の範囲内にあると、得られる硬化膜は基板との密着性及び耐薬品性に優れる傾向がある。ここで、硬化性樹脂組成物の固形分とは、本発明の硬化性樹脂組成物の総量から溶剤(E)を除いた量のことをいう。

【0061】

<エポキシ基含有化合物(B)>

エポキシ基含有化合物(B)は、化合物(1)とは異なる化合物であり、エポキシ基を含有する樹脂であることが好ましい。

30

エポキシ基を含有する樹脂は、樹脂(A)とは異なる構造を有する点以外、特に限定されないが、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びグリシジルエステル型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0062】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、グリシジルエーテル構造を有するエポキシ樹脂であって、フェノール類や多価アルコール等とエピクロルヒドリンとを反応させることにより合成できる。

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

【0063】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂は、グリシジルエステル構造を有するエポキシ樹脂であって、フタル酸誘導体や脂肪酸等のカルボニル基とエピクロルヒドリンとを反応させることにより合成される。

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0064】

50

エポキシ基含有化合物 (B) は、芳香族エポキシ樹脂であることが好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及びポリフェノール型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂であることがより好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂であることがさらに好ましい。

【0065】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、従来公知の方法を用いて、対応するフェノール類とエピクロルヒドリンとを強アルカリの存在下で縮合させることにより合成することができる。かかる反応は、当業者に従来公知の方法により行うことができる。

また、市販品を用いてもよい。

例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の市販品としては、JER 157S70、エピコート 1001、エピコート 1002、エピコート 1003、エピコート 1004、エピコート 1007、エピコート 1009、エピコート 1010、エピコート 828 (三菱化学 (株) 製) 等が挙げられる。

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の市販品としては、エピコート 807 (三菱化学 (株) 製)、YDF-170 (東都化成 (株) 製) 等が挙げられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、エピコート 152、エピコート 154 (三菱化学 (株) 製)、EPPN-201、PPN-202 (日本化薬 (株) 製)、DEN-438 (ダウケミカル社製) 等が挙げられる。

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、EOCN-125S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027 (日本化薬 (株) 製) 等が挙げられる。

ポリフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、エピコート 1032H60、エピコート YX-4000 (三菱化学 (株) 製) 等が挙げられる。

【0066】

エポキシ基含有化合物 (B) が、エポキシ樹脂である場合、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは 100 ~ 500 g / eq であり、より好ましくは 150 ~ 400 g / eq である。ここで、エポキシ当量は、エポキシ基 1 個あたりのエポキシ樹脂の分子量により定義される。エポキシ当量は、例えば、JIS K7236 に規定された方法により測定することができる。

【0067】

エポキシ樹脂の酸価は、通常、30 mg - KOH / g 未満であり、好ましくは 10 mg - KOH / g 以下である。

また、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 300 ~ 10,000、より好ましくは 400 ~ 6,000、さらに好ましくは 500 ~ 4,800 である。

【0068】

エポキシ樹脂の含有量は、樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) との合計含有量に対して、好ましくは 1 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 40 質量% である。樹脂 (A) の含有量が、前記の範囲にあると、得られる硬化膜は基板との密着性に優れる傾向がある。

また、樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) との合計含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分に対して、好ましくは 50 ~ 98 質量%、より好ましくは 55 ~ 85 質量% である。該合計含有量が、前記の範囲にあると、得られる硬化膜は耐薬品性に優れる傾向がある。

【0069】

< 多価カルボン酸 (C) >

本発明の硬化性樹脂組成物は、多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (以下「化合物 (C)」という場合がある。) を含んでいてもよい。

多価カルボン酸 (C) は、多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。多価カルボン酸とは、2 つ以上のカルボキシ基を

10

20

30

40

50

有する化合物であり、多価カルボン酸無水物とは、多価カルボン酸の無水物である。多価カルボン酸（Ｃ）の分子量は、３０００以下であることが好ましく、１０００以下であることがより好ましい。

【００７０】

前記の多価カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、グルタル酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、２－ドデシルコハク酸無水物、２－（２オクタ－３－エニル）コハク酸無水物、２－（２，４，６－トリメチルノナ－３－エニル）コハク酸無水物、トリカルバリル酸無水物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物等の鎖状多価カルボン酸無水物；

３，４，５，６－テトラヒドロフタル酸無水物、１，２，３，６－テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、４－メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ノルボルネンジカルボン酸無水物、メチルビスクロ〔２．２．１〕ヘプタン－２，３－ジカルボン酸無水物、ビスクロ〔２．２．１〕ヘプタン－２，３－ジカルボン酸無水物、ビスクロ〔２．２．１〕ヘプタ－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ〔２．２．１〕ヘプタ－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式多価カルボン酸無水物；

無水フタル酸、３－ビニルフタル酸無水物、４－ビニルフタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセリントリス（アンヒドロトリメリテート）、グリセリンビス（アンヒドロトリメリテート）モノアセテート、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト〔１，２－ｃ〕フラン－１，３－ジオンなどの芳香族多価カルボン酸無水物；等が挙げられる。

アデカハードナ－ＥＨ－７００（商品名（以下同様）、（株）ＡＤＥＫＡ製）、リカシッド－ＨＨ、同－ＴＨ、同－ＭＨ、同－ＭＨ－７００（新日本理化（株）製）、エピキニア１２６、同－ＹＨ－３０６、同－ＤＸ－１２６（油化シェルエポキシ（株）製）等の市販品を用いてもよい。

【００７１】

前記の多価カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、鎖状多価カルボン酸無水物を導く多価カルボン酸等の鎖状多価カルボン酸；

シクロヘキサンジカルボン酸、脂環式多価カルボン酸無水物を導く多価カルボン酸等の脂環式多価カルボン酸；

イソフタル酸、テレフタル酸、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸、芳香族多価カルボン酸無水物を導く多価カルボン酸等の芳香族多価カルボン酸；等が挙げられる。

【００７２】

中でも、硬化膜の耐熱性に優れ、特に可視光領域での透明性が低下しにくい点から、鎖状カルボン酸無水物及び脂環式多価カルボン酸無水物が好ましく、脂環式多価カルボン酸無水物がより好ましい。

【００７３】

多価カルボン酸（Ｃ）の含有量は、樹脂（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～１００質量％であり、より好ましくは０．５～８０質量％であり、さらに好ましくは２～７０質量部である。多価カルボン酸（Ｃ）の含有量が前記の範囲内であると、硬化膜の耐熱性及び密着性に優れる。

【００７４】

<酸化防止剤（Ｄ）>

酸化防止剤（Ｄ）としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤が挙げられる。中でも、硬化膜の着色が少ないという点で、フェノール系酸化防止剤が好ましい。

【 0 0 7 5 】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2 - t e r t - ブチル - 6 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ペンチルフェニル) エチル] - 4 , 6 - ジ - t e r t - ペンチルフェニルアクリレート、3 , 9 - ビス [2 - { 3 - (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ } - 1 , 1 - ジメチルエチル] - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン、2 , 2 ' - メチレンビス (6 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール) 、4 , 4 ' - ブチリデンビス (6 - t e r t - ブチル - 3 - メチルフェノール) 、4 , 4 ' - チオビス (2 - t e r t - ブチル - 5 - メチルフェノール) 、2 , 2 ' - チオビス (6 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール) 、1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、3 , 3 ' , 3 " , 5 , 5 ' , 5 " - ヘキサ - t e r t - ブチル - a , a ' , a " - (メシチレン - 2 , 4 , 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、6 - [3 - (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロボキシ] - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ - t e r t - ブチルジベンズ [d , f] [1 , 3 , 2] ジオキサホスフェピン等が挙げられる。

10

20

前記フェノール系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているフェノール系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー（登録商標）B H T、G M、G S、G P（以上、全て住友化学（株）製）、イルガノックス（登録商標）1 0 1 0、1 0 7 6、1 3 3 0、3 1 1 4（以上、全てB A S F社製）等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

イオウ系酸化防止剤としては、ジラウリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジステアリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) 等が挙げられる。前記イオウ系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているイオウ系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー（登録商標）T P L - R、T P - D（以上、全て住友化学（株）製）等が挙げられる。

30

【 0 0 7 7 】

リン系酸化防止剤としては、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) - 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト等が挙げられる。前記リン系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているリン系酸化防止剤としては、イルガフォス（登録商標）1 6 8、1 2、3 8（以上、全てB A S F社製）、アデカスタブ 3 2 9 K、アデカスタブ P E P 3 6（以上、全て（株）A D E K A 製）等が挙げられる。

40

【 0 0 7 8 】

アミン系酸化防止剤としては、N , N ' - ジ - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ビス (2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン等が挙げられる。前記アミン系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているアミン系酸化防止剤としては、スミライザー（登録商標）B P A、B P A - M 1、4 M L（以上、全て住友化学（株）製）等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

酸化防止剤 (D) の含有量は、樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 5 質量部以下であり、好ましくは 0 . 5 質量部以上 3 質量部以下である。酸化防止剤 (D)

50

の含有量が前記の範囲内であると、得られる硬化膜は耐熱性及び鉛筆硬度に優れる傾向がある。

【0080】

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物(以下、「(メタ)アクリル化合物(F)」という場合がある。)を含んでいてもよい。

【0081】

(メタ)アクリロイル基を1つ有する(メタ)アクリル化合物(F)としては、前記(a)、(b)及び(c)として挙げた化合物と同じものが挙げられ、中でも、(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。

【0082】

(メタ)アクリロイル基を2つ有する(メタ)アクリル化合物(F)としては、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAのビス(アクリロイロキシエチル)エーテル、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0083】

(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリル化合物(F)としては、トリメチロールプロパントリ(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、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(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、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物等が挙げられる。

(メタ)アクリル化合物(F)としては、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリル化合物(F)が好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)ア

10

20

30

40

50

リレートがより好ましい。

【0084】

(メタ)アクリル化合物(F)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは20~100質量部、より好ましくは25~70質量部である。(メタ)アクリル化合物(F)の含有量が、前記の範囲にあると、得られる硬化膜の耐薬品性及び機械強度が良好になる傾向がある。

【0085】

<溶剤(E)>

溶剤(E)は、エステル溶剤(分子内に-COO-を含み、-O-を含まない溶剤)、エーテル溶剤(分子内に-O-を含み、-COO-を含まない溶剤)、エーテルエステル溶剤(分子内に-COO-と-O-とを含む溶剤)、ケトン溶剤(分子内に-CO-を含み、-COO-を含まない溶剤)、アルコール溶剤、芳香族炭化水素溶剤、アミド溶剤及びジメチルスルホキシド等が挙げられる。

10

【0086】

エステル溶剤としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヒドロキシイソブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、シクロヘキサノールアセテート、-ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0087】

エーテル溶剤としては、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピ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ブチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アニソール、フェネ

20

30

【0088】

エーテルエステル溶剤としては、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、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-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

40

【0089】

ケトン溶剤としては、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、アセトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロンなどが挙げられる。

【0090】

アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキ

50

サノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

【0091】

芳香族炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどが挙げられる。

【0092】

アミド溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

【0093】

上記の溶剤のうち、塗布性、乾燥性の点から、1atmにおける沸点が120以上180以下である有機溶剤が好ましい。中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-1-ブタノール及びこれらを含む混合溶剤が好ましい。

10

【0094】

溶剤(E)の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは60~95質量%であり、より好ましくは70~95質量%である。言い換えると、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分は、好ましくは5~40質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。溶剤(E)の含有量が前記の範囲にあると、硬化性樹脂組成物を塗布した膜の平坦性が高い傾向がある。

20

【0095】

<界面活性剤(G)>

界面活性剤(G)としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、フッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

【0096】

シリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、トーレスシリコーンDC3PA、同SH7PA、同DC11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、ポリエーテル変性シリコーンオイルSH8400(商品名:東レ・ダウコーニング(株)製)、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341(信越化学工業(株)製)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452、TSF4460(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)等が挙げられる。

30

【0097】

フッ素系界面活性剤としては、フルオロカーボン鎖を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、フロリナート(登録商標)FC430、同FC431(住友スリーエム(株)製)、メガファック(登録商標)F142D、同F171、同F172、同F173、同F177、同F183、同R30(DIC(株)製)、エフトップ(登録商標)EF301、同EF303、同EF351、同EF352(三菱マテリアル電子化成(株)製)、サーフロン(登録商標)S381、同S382、同SC101、同SC105(旭硝子(株)製)、E5844((株)ダイキンファインケミカル研究所製)等が挙げられる。

40

【0098】

フッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合及びフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、メガファック(登録商標)R08、同BL20、同F475、同F477、同F443(DIC(株)製)等が挙げられる。好ましくはメガファック(登録商標)F475が挙げられる。

【0099】

界面活性剤(G)は、本発明の硬化性樹脂組成物の総量に対して、0.001質量%以上0.2質量%以下であり、好ましくは0.002質量%以上0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上0.05質量%以下である。界面活性剤をこの範囲で含有す

50

ることにより、硬化膜の平坦性を向上させることができる。

【0100】

<その他の成分>

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤、熱ラジカル発生剤、紫外線吸収剤、連鎖移動剤、密着促進剤等などの添加剤を含有していてもよい。

【0101】

充填剤としては、ガラス、シリカ、アルミナなどが挙げられる。

【0102】

熱ラジカル発生剤として具体的には、2, 2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などが挙げられる。

10

紫外線吸収剤として具体的には、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

連鎖移動剤としては、ドデカンチオール、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

密着促進剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシジルオキシキシプロピ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-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-スルファニルプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0103】

30

本発明の硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を実質的に含有しない。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物において、組成物全体に対する光重合開始剤の含有量は、例えば、1質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、より好ましくは0.1質量%未満である。光重合開始剤としては、アルキルフェノン化合物、トリアジン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物及びオキシム化合物等が挙げられる。

【0104】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、顔料及び染料などの着色剤を実質的に含有しない。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物において、組成物全体に対する着色剤の含量は、例えば、1質量%未満、好ましくは、0.5質量%未満である。

【0105】

40

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、光路長が1cmの石英セルに充填し、分光光度計を使用して、測定波長400~700nmの条件下で透過率を測定した場合、平均透過率が好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上である。

【0106】

本発明の硬化性樹脂組成物からなる硬化膜において、硬化膜の平均透過率は好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上である。この平均透過率は、加熱硬化(例えば、100~250℃、5分~3時間)後の厚みが3μmである硬化膜に対して、分光光度計を使用して、測定波長400~700nmの条件下で測定した場合の平均値である。これにより、可視光領域での透明性に優れた硬化膜を提供することができる。

【0107】

50

< 本発明の硬化性樹脂組成物の製造方法 >

本発明の硬化性樹脂組成物は、化合物（１）及び樹脂（Ａ）、並びに、必要に応じて、エポキシ基含有化合物（Ｂ）、多価カルボン酸（Ｃ）、酸化防止剤（Ｄ）、（メタ）アクリル化合物（Ｆ）、溶剤（Ｅ）及びその他の成分を、公知の方法で混合することにより製造することができる。混合後は、孔径 0.05 ~ 1.0 μm 程度のフィルタでろ過することが好ましい。

【０１０８】

< 本発明の硬化膜の製造方法 >

本発明の硬化性樹脂組成物からなる硬化膜は、本発明の硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、熱により硬化させることにより得られる。

基板としては、ガラス、金属、プラスチック等が挙げられ、基板上にカラーフィルタ、絶縁膜、導電膜及び／又は駆動回路等が形成されていてもよい。

基板上への塗布は、スピンコーター、スリット&スピンコーター、スリットコーター、インクジェット、ロールコータ、ディップコーター等の種々の塗布装置を用いて行うことが好ましい。

【０１０９】

塗布後、真空乾燥やブリベークを行い、溶剤等の揮発成分を除去することが好ましい。

揮発成分を除去した塗布膜を、好ましくは、150 ~ 240 で、10 ~ 120 分のポストベークを施すことにより、硬化膜を形成することができる。

【０１１０】

このようにして得られる硬化膜は、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置や電子ペーパーに用いられるカラーフィルタ及びタッチパネル等の、保護膜やオーバーコートとして有用である。

【実施例】

【０１１１】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。例中の「％」及び「部」は、特記しない限り、質量％及び質量部である。

【０１１２】

< 合成例 1 >

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内を窒素雰囲気中に置換し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 230 部を入れ、攪拌しながら 85 まで加熱した。次いで、アクリル酸 40 部、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8 及び 9-イルアクリレートの混合物 360 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 85 部の混合溶液を 5 時間かけて滴下した。

一方、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 55 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 230 部に溶解した混合溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、4 時間同温度で保持した後、室温まで冷却して、B 型粘度(23) 465 mPa s、固形分 43.5 質量％、溶液酸価 23 mg-KOH/g の共重合体(樹脂 Aa)を得た。生成した樹脂 Aa の重量平均分子量(Mw)は 7200、分散度は 1.9 であった。

【０１１３】

< 合成例 2 >

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内を窒素雰囲気中に置換し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 224 部を入れ、攪拌しながら 80 まで加熱した。次いで、アクリル酸 42 部、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8 及び 9-イルアクリレートの混合物 21 部、シクロヘキシルマレイミド 147 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 445 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下した。

一方、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 10 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 111 部に溶解した混合溶液を 5 時間かけて滴下し

10

20

30

40

50

た。滴下終了後、4時間同温度で保持した後、室温まで冷却して、B型粘度(23) 18 m P a s、固形分22.9質量%、溶液酸価20 m g - K O H / gの共重合体(樹脂A b)を得た。生成した樹脂A bの重量平均分子量は11200、分散度は2.1であった。

【0114】

<合成例3>

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内を窒素雰囲気置換し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート207部を入れ、攪拌しながら85℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸63部、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8及び9-イルアクリレートの混合物209部、フェニルマレイミド78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140部の混合溶液を5時間かけて滴下した。

一方、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)51部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート252部に溶解した混合溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間同温度で保持した後、室温まで冷却して、B型粘度(23) 1820 m P a s、固形分39.5質量%、溶液酸価34 m g - K O H / gの共重合体(樹脂A c)を得た。生成した樹脂A cの重量平均分子量は9400、分散度は2.2であった。

【0115】

得られた樹脂の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)の測定は、GPC法を用いて、以下の条件で行った。

装置: K2479((株)島津製作所製)

カラム: S H I M A D Z U S h i m - p a c k G P C - 8 0 M

カラム温度: 40

溶媒: T H F (テトラヒドロフラン)

流速: 1.0 m L / m i n

検出器: R I

校正用標準物質: ; T S K S T A N D A R D P O L Y S T Y R E N E F - 4 0、F - 4、F - 288、A - 2500、A - 500(東ソー(株)製)

上記で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量の比(M_w/M_n)を分散度とした。

【0116】

実施例1~8及び比較例1、2

<硬化性樹脂組成物の調製>

表1に示すように、各成分を、記載の割合で混合して、硬化性樹脂組成物を得た。

【0117】

10

20

30

【表 1】

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
樹脂	Aa	90	90	50	50	90			90	
	Ab						90			
	Ac							90		90
エポキシ基含有化合物(B)			30		30					
化合物(1)	1-1	10	10	30	30		10	10		
	1-2					10				
化合物(X)										10
多価カルボン酸(C)		10	10	30	30	10	10	10	10	10
酸化防止剤(G)			1		1					
界面活性剤(H)		0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
溶剤(E)	Ea	100	100	100	100	100	100	100	100	100
固形分(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15

10

【0118】

なお、表 1 中、樹脂の含有量は、固形分換算の質量部を表す。

20

樹脂 (A a) : 合成例 1 で得られた樹脂

樹脂 (A b) : 合成例 2 で得られた樹脂

樹脂 (A c) : 合成例 3 で得られた樹脂

エポキシ基含有化合物 (B) : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (J E R 1 5 7 S 7 0 ; 三菱化学 (株) 製)

化合物 (1) : 1 - 1 : N , N - ビス (2 , 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) アニリン (E P - 3 9 5 0 S : A D E K A (株) 製)

化合物 (1) : 1 - 2 : 4 , 4 ' - メチレンビス [N , N - ビス (オキシラニルメチル) アニリン] (S Y N A S I A 製)

化合物 (X) : モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 (M A - D G I C : 四国化成工業 (株) 製)

30

多価カルボン酸 (C) : 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物 (リカシッド T H ; 新日本理化 (株) 製)

酸化防止剤 (F) ; 1 , 3 , 5 - トリス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン (I R G A N O X (登録商標) 3 1 1 4 ; B A S F 社製)

界面活性剤 (H) ; メガファック (登録商標) F 5 5 4 (D I C (株) 製)

溶剤 (E) : E a : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

なお、溶剤 (E) は、硬化性樹脂組成物の固形分が表 1 の「固形分 (%)」となるように混合した。

40

【0119】

< 硬化膜の作製 >

2 インチ角のガラス基板 (イーグル X G ; コーニング社製) を、中性洗剤、水及びイソプロパノールで順次洗浄してから乾燥した。このガラス基板上に、硬化性樹脂組成物を、ポストバーク後の膜厚が 1 . 5 μ m になるようにスピンコートし、次にクリーンオープン中、1 0 0 で 3 分間プリバークした。その後、2 3 0 で 4 0 分ポストバークして硬化膜を得た。

【0120】

< 膜厚測定 >

硬化膜の膜厚は、接触式膜厚測定装置 (D E K T A K 6 M ; (株) アルバック製) を用

50

いて、測定幅 500 μm 、測定スピード 10 秒で測定した。

【0121】

< 密着性 >

上記で得られた硬化膜について、プレッシャークッカー試験（温度 120 、湿度 100 %、圧力 2 atm；飽和型プレッシャークッカー PC-305S；（株）平山製作所製）を 2 時間行ったのち、JIS K-5400-1990 の 8.5.3 付着性碁盤目テープ法により、ガラス基板に対する硬化膜の密着性を評価した。碁盤目 100 個のうち、硬化膜の 95 % 以上が明確に基板に残った碁盤目の数を密着性（個）として、表 2 に示す。

【0122】

【表 2】

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
密着性(個)	100	100	100	100	100	94	72	0	0

10

【産業上の利用可能性】

【0123】

本発明の硬化性樹脂組成物からなる硬化膜は、高温高湿の環境においた場合でも、基板と良好な密着性を示すことから、液晶表示装置におけるフォトスペーサやオーバーコート等の硬化膜として利用することができる。

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H190 HB13 HC06 HD08 LA02
4J036 AH01 AK08 DB15 DB18 DB21 DB22 HA12 KA01