



(10) 申请公布号 CN 117916279 A

(43) 申请公布日 2024.04.19

(21) 申请号 202280060166.5

(22) 申请日 2022.09.22

(30) 优先权数据

2021-159034 2021.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/035284 2022.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054142 JA 2023.04.06

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 大井翔太 荒山恭平 泷下大贵

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G08F 290/12 (2006.01)

G01J 1/04 (2006.01)

G08F 2/44 (2006.01)

G02B 5/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书81页 附图1页

(54) 发明名称

组合物、树脂、膜及光传感器

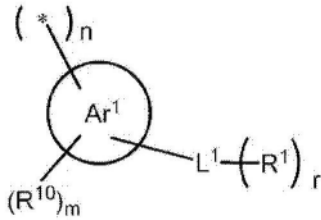
(57) 摘要

本发明提供一种包含折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子、膜形成成分及溶剂的组合物、使用了所述组合物的膜及光传感器、以及包含选自式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的树脂,膜形成成分包含2种以上的树脂、或者包含1种以上的树脂和1种以上的聚合性单体,树脂中的至少一种包含具有式(1)所表示的部分结构的树脂a。

1. 一种组合物,其包含折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子、膜形成成分及溶剂,

所述膜形成成分包含2种以上的树脂、或者包含1种以上的树脂和1种以上的聚合性单体,

所述树脂中的至少一种包含具有式(1)所表示的部分结构的树脂a,



式(1)中,Ar<sup>1</sup>表示芳香族环,L<sup>1</sup>表示单键或r+1价的连接基团,R<sup>1</sup>表示含烯属不饱和键的基团,R<sup>10</sup>表示取代基,\*表示连接键,n表示1或2,m表示0或1以上的整数,r表示1以上的整数,

当m为2以上时,m个R<sup>10</sup>相同或不同,

当r为2以上时,r个R<sup>1</sup>相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

所述树脂a的含烯属不饱和键的基团价为0.1mmol/g ~ 2.0mmol/g。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,

所述膜形成成分包含作为所述粒子的分散剂的树脂和作为粘合剂的树脂,选自作为所述粒子的分散剂的树脂及作为所述粘合剂的树脂中的至少一种为所述树脂a。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,

相对于作为所述粒子的分散剂的树脂的100质量份,所述膜形成成分包含40质量份 ~ 250质量份的作为所述粘合剂的树脂。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,

所述膜形成成分包含将多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂和具备具有接枝链的重复单元的树脂,

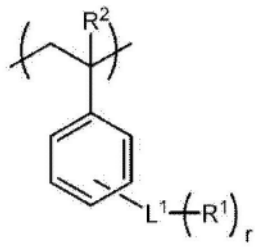
选自所述将多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂和所述具备具有接枝链的重复单元的树脂中的至少一种为所述树脂a。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中,

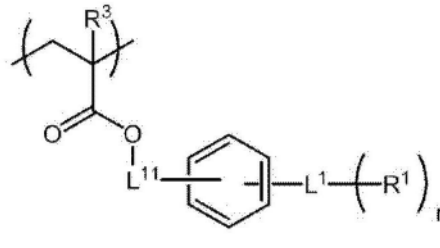
所述接枝链包含聚酯结构的重复单元。

7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,

所述树脂a是包含选自式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的树脂,



(1-1)



(1-2)

式中,  $L^1$  表示单键或  $r+1$  价的连接基团,

$R^1$  表示含烯属不饱和键的基团,

$R^2$  及  $R^3$  分别独立地表示氢原子或烷基,

$L^{11}$  表示单键或 2 价的连接基团,

$r$  表示 1 以上的整数,

当  $r$  为 2 以上时,  $r$  个  $R^1$  相同或不同。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中,

所述树脂 a 的重均分子量为 8000 ~ 120000。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中,

所述树脂 a 的酸值为 20mgKOH/g ~ 200mgKOH/g。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中,

使用所述组合物, 在 200℃ 下加热 5 分钟而制造厚度为 8μm 的膜时, 在所述膜中形成包含所述粒子的第 1 相与所述粒子的含量比所述第 1 相少的第 2 相之间的相分离结构。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其中,

所述相分离结构是海岛结构或共连续相结构。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中,

所述粒子的平均一次粒径为 100nm 以下。

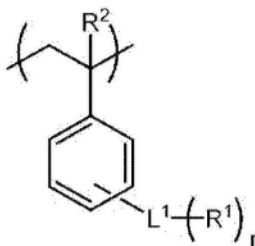
13. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中,

所述粒子为无机粒子。

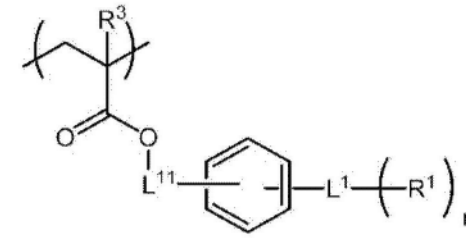
14. 根据权利要求 13 所述的组合物, 其中,

所述无机粒子包含选自氧化钛粒子、钛酸锶粒子、钛酸钡粒子、氧化锌粒子、氧化镁粒子、氧化锆粒子、氧化铝粒子、氢氧化铝粒子、硫酸钡粒子及硫化锌粒子中的至少一种。

15. 一种树脂, 其包含选自式 (1-1) 所表示的重复单元及式 (1-2) 所表示的重复单元中的至少一种重复单元,



(1-1)



(1-2)

式中,  $L^1$  表示单键或  $r+1$  价的连接基团,

$R^1$ 表示含烯属不饱和键的基团,

$R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基,

$L^{11}$ 表示单键或2价的连接基团,

$r$ 表示1以上的整数,

当 $r$ 为2以上时, $r$ 个 $R^1$ 相同或不同。

16. 一种膜,其是使用权利要求1或2所述的组合物获得的。

17. 一种光传感器,其包含权利要求16所述的膜。

## 组合物、树脂、膜及光传感器

### 技术领域

[0001] 本发明有关一种包含折射率高的粒子的组合物、树脂、膜及光传感器。

### 背景技术

[0002] 氧化钛为折射率高的粒子。研究了将这种折射率高的粒子用于光散射膜等的尝试。

[0003] 另一方面,在专利文献1中,记载了有关包含含有多官能性不饱和双键的单体、含有不饱和双键的丙烯酸共聚物及平均粒径为 $0.1 \sim 10.0\mu\text{m}$ 且折射率为 $1.34 \sim 1.75$ 的微粒的防眩涂层组合物的发明。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2019-070714号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 近年来,对适当地遮挡可见光且光散射性高的膜的需要日益增加。为了提高膜的光散射性,已知使用折射率高的粒子的方法。

[0009] 然而,可知在使用包含折射率高的粒子的组合物形成膜的情况下,固化反应有难以到达膜深部的倾向。

[0010] 并且,根据本发明人的研究,可知关于专利文献1中所记载的防眩涂层组合物的固化性,也具有进一步改善的空间。

[0011] 因此,本发明的目的为提供一种固化性优异的组合物。并且,本发明提供一种树脂、膜及光传感器。

[0012] 用于解决技术课题的手段

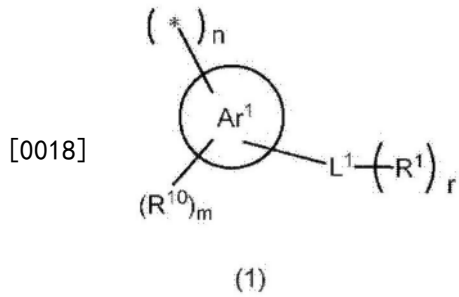
[0013] 基于这种情况,本发明人进行了锐意研究的结果,发现通过后述的组合物能够实现上述目的,从而完成了本发明。本发明提供以下。

[0014] <1>一种组合物,其包含折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子、膜形成成分及溶剂,

[0015] 上述膜形成成分包含2种以上的树脂、或者包含1种以上的树脂和1种以上的聚合性单体,

[0016] 上述树脂中的至少一种包含具有式(1)所表示的部分结构的树脂a,

[0017] [化学式1]



[0019] 式(1)中,Ar<sup>1</sup>表示芳香族环,L<sup>1</sup>表示单键或r+1价的连接基团,R<sup>1</sup>表示含烯属不饱和键的基团,R<sup>10</sup>表示取代基,\*表示连接键,n表示1或2,m表示0或1以上的整数,r表示1以上的整数,

[0020] 当m为2以上时,m个R<sup>10</sup>可以相同也可以不同,

[0021] 当r为2以上时,r个R<sup>1</sup>可以相同也可以不同。

[0022] <2>根据<1>所述的组合物,其中,

[0023] 上述树脂a的含烯属不饱和键的基团价为0.1~2.0mmol/g。

[0024] <3>根据<1>或<2>所述的组合物,其中,

[0025] 上述膜形成成分包含作为上述粒子的分散剂的树脂和作为粘合剂的树脂,选自作为上述粒子的分散剂的树脂及作为上述粘合剂的树脂中的至少一种是上述树脂a。

[0026] <4>根据<3>所述的组合物,其中,

[0027] 相对于作为上述粒子的分散剂的树脂的100质量份,上述膜形成成分包含40~250质量份的作为上述粘合剂的树脂。

[0028] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的组合物,其中,

[0029] 所述膜形成成分包含将多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂和具备具有接枝链的重复单元的树脂,

[0030] 选自上述将多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂和上述具备具有接枝链的重复单元的树脂中的至少一种为上述树脂a。

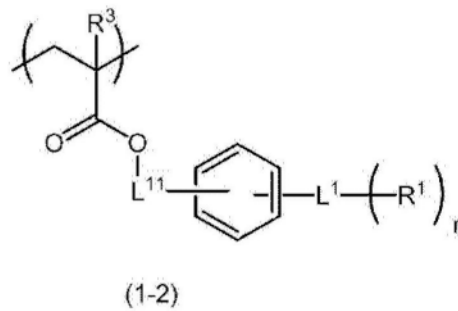
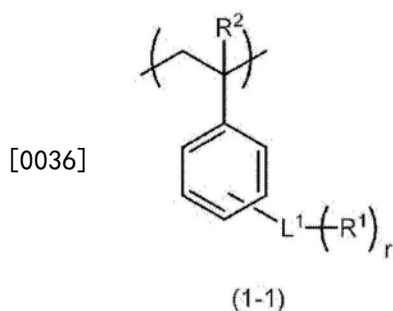
[0031] <6>根据<5>所述的组合物,其中,

[0032] 上述接枝链包含聚酯结构的重复单元。

[0033] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的组合物,其中,

[0034] 所述树脂a包含选自式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的树脂,

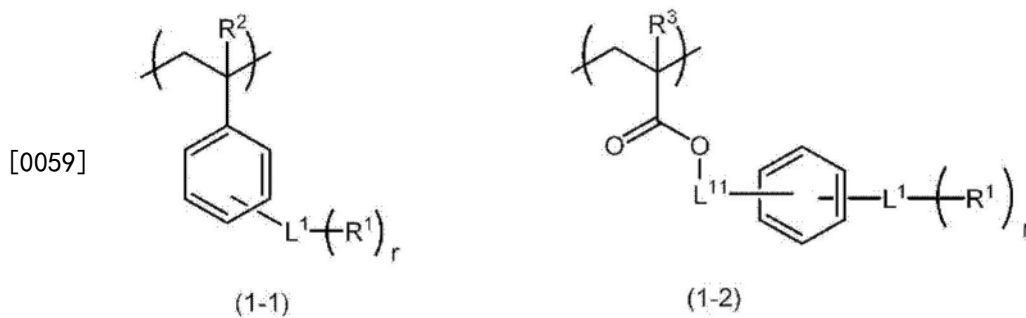
[0035] [化学式2]



[0037] 式中,L<sup>1</sup>表示单键或r+1价的连接基团,

- [0038]  $R^1$ 表示含烯属不饱和键的基团，  
 [0039]  $R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基，  
 [0040]  $L^{11}$ 表示单键或2价的连接基团，  
 [0041]  $r$ 表示1以上的整数，  
 [0042] 当 $r$ 为2以上时， $r$ 个 $R^1$ 可以相同也可以不同。  
 [0043] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的组合物，其中，  
 [0044] 上述树脂a的重均分子量为8000~120000。  
 [0045] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的组合物，其中，  
 [0046] 上述树脂a的酸值为20~200mgKOH/g。  
 [0047] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的组合物，其中，  
 [0048] 使用上述组合物，在200℃下加热5分钟而制造厚度为8 $\mu$ m的膜时，在上述膜中形成包含上述粒子的第1相与上述粒子的含量比上述第1相少的第2相之间的相分离结构。  
 [0049] <11>根据<10>所述的组合物，其中，  
 [0050] 上述相分离结构是海岛结构或共连续相结构。  
 [0051] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的组合物，其中，  
 [0052] 上述粒子的平均一次粒径为100nm以下。  
 [0053] <13>根据<1>至<12>中任一项所述的组合物，其中，  
 [0054] 上述粒子为无机粒子。  
 [0055] <14>根据<13>所述的组合物，其中，  
 [0056] 上述无机粒子包含选自氧化钛粒子、钛酸锶粒子、钛酸钡粒子、氧化锌粒子、氧化镁粒子、氧化锆粒子、氧化铝粒子、氢氧化铝粒子、硫酸钡粒子及硫化锌粒子中的至少一种。  
 [0057] <15>一种树脂，其包含选自式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的树脂，

[0058] [化学式3]



- [0060] 式中， $L^1$ 表示单键或 $r+1$ 价的连接基团，  
 [0061]  $R^1$ 表示含烯属不饱和键的基团，  
 [0062]  $R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基，  
 [0063]  $L^{11}$ 表示单键或2价的连接基团，  
 [0064]  $r$ 表示1以上的整数，  
 [0065] 当 $r$ 为2以上时， $r$ 个 $R^1$ 可以相同也可以不同。  
 [0066] <16>一种膜，其是使用<1>至<14>中任一项所述的组合物获得的。  
 [0067] <17>一种光传感器，其包含<16>所述的膜。

[0068] 发明效果

[0069] 根据本发明,能够提供一种固化性优异的组合物。并且,能够提供一种树脂、膜及光传感器。

### 附图说明

[0070] 图1是表示本发明的光传感器的一实施方式的概略图。

[0071] 图2是表示本发明的光传感器的另一实施方式的概略图。

### 具体实施方式

[0072] 以下,对本发明的内容进行详细说明。

[0073] 关于以下所记载的构成要件的说明,有时基于本发明的代表性实施方式而完成的,但是本发明并不限于这种实施方式。

[0074] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指将“~”前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0075] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记包含不具有取代基的基团(原子团),并且包含具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),而且包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0076] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸,“(甲基)烯丙基”表示烯丙基及甲基烯丙基,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基。

[0077] 本说明书中,化学式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Pr表示丙基,Bu表示丁基,Ph表示苯基。

[0078] 本说明书中,所谓“曝光”,只要无特别说明,则不仅包括使用了光的曝光,使用了电子束、离子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。并且,作为曝光中所使用的光,可以举出汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等活性射线或放射线。

[0079] 本说明书中,重均分子量及数均分子量被定义为通过凝胶渗透色谱(GPC)测量的聚苯乙烯换算值。本说明书中,关于重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn),例如,能够通过使用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制造),作为管柱使用将TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000及TOSOH TSKgel Super HZ2000连接而得的管柱,并使用四氢呋喃作为展开溶剂而求出。

[0080] 本说明书中,只要无特别说明,则折射率的值是在23℃条件下相对于波长589nm的光的折射率的值。

[0081] <组合物>

[0082] 本发明的组合物包含折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子、膜形成成分及溶剂,其特征为,膜形成成分包含2种以上的树脂、或者包含1种以上的树脂和1种以上的聚合性单体,树脂中的至少一种包含具有式(1)所表示的部分结构的树脂a。

[0083] 本发明的组合物作为膜形成成分而包含2种以上的树脂,或者包含1种以上的树脂和1种以上的聚合性单体,上述树脂中的至少一种包含具有式(1)所表示的部分结构的树脂

a。由于上述树脂a具有式(1)所表示的部分结构,因此推测通过芳香族环彼此的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用而在制膜时树脂a彼此变得容易接近、树脂a的固化反应变得容易进行。并且,推测通过树脂a具有式(1)所表示的部分结构,也能够促进树脂a与除了树脂a以外的膜形成成分的固化反应,在形成膜时,使固化反应能够容易到达膜深部。因此,本发明的组合物的固化性优异。由于本发明的组合物的固化性优异,因此例如使用本发明的组合物通过光微影法形成图案时,能够抑制底切的产生。并且,通过使用本发明的组合物,还能够形成与支承体的密合性优异的膜。

[0084] 另外,一般来说,通过曝光对包含折射率高的粒子的组合物进行固化的情况下,由于曝光光通过粒子而散射,因此具有曝光光不易到达膜深部(支承体侧)的倾向。因此,尤其在膜深部,具有曝光时的固化反应低的倾向。若膜深部的固化反应不充分,则所获得的膜容易产生底切,或者与支承体的密合性容易不足。然而,本发明的组合物即使在通过曝光而固化膜的情况下,也能够使膜深部的固化反应充分地进行。因此,在本发明的组合物是光固化性组合物的情况下,尤其有效。在将本发明的组合物用作光固化性组合物的情况下,本发明的组合物优选进一步包含光聚合引发剂(优选为光自由基聚合引发剂)。

[0085] 并且,由于本发明的组合物包含折射率为2.0以上的粒子和上述膜形成成分,因此通过使用本发明的组合物而形成膜,还能够形成包含上述粒子的第1相与上述粒子的含量比第1相少的第2相之间的相分离结构。并且,推测由于上述树脂a具有式(1)所表示的部分结构,因此通过芳香族环彼此的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、芳香族环与含烯属不饱和键的基团的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等而在制膜时上述树脂a彼此变得容易接近,树脂a彼此的凝聚得到适当地促进、变得容易形成上述相分离结构。可以认为,通过在膜中形成有这种相分离结构而粒子在膜中的存在位置产生偏差,并且在膜中混合存在折射率大的区域即第1相和折射率小的区域即第2相。由于在该2个相之间,产生光的散射,因此通过本发明的组合物而获得的膜的光散射性优异。

[0086] 并且,使用本发明的组合物而得到的膜的耐热性也优异。推测由于在膜中形成有基于上述树脂a的牢固的网络,因此能够抑制由加热引起的膜中的粒子的分散状态等的变动。

[0087] 并且,本发明的组合物的保存稳定性也优异。折射率为2.0以上的粒子一般多为比重大的粒子,但由于本发明的组合物作为折射率为2.0以上的粒子而使用平均一次粒径为200nm以下的较小粒径的粒子,因此能够抑制包含溶剂的组合物中的上述粒子的沉降,其结果可获得优异的保存稳定性。

[0088] 本发明的组合物在通过在200℃下加热5分钟而制造厚度为8 $\mu$ m的膜时,上述膜中形成包含上述粒子的第1相与上述粒子的含量比上述第1相少的第2相之间的相分离结构。通过在膜中形成这种相分离结构,光散射性得到提高,并且还能够降低散射光的角度依赖性。

[0089] 第1相及第2相的母材为膜形成成分或来自膜形成成分的固化物。并且,只有上述粒子的凝聚物为粒子的一种方式,且只有上述粒子的凝聚物其本身不是第1相。在膜形成成分或来自膜形成成分的固化物中,存在上述粒子为上述第1相。并且,第2相可以为上述粒子的含量比第1相少,也可以实质上不含上述粒子。从容易获得更优异的光散射性的理由考虑,第2相优选实质上不含上述粒子。

[0090] 关于在膜中形成有第1相和第2相的相分离结构,能够使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)或光学显微镜来观察。例如,将组合物涂布于玻璃基板等支撑体上,并在例如200℃条件下加热5分钟而制造厚度为4 $\mu\text{m}$ 的膜之后,使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)或光学显微镜来观察所获得的膜的厚度方向的截面,由此能够检查在膜中是否形成有第1相和第2相的相分离结构。

[0091] 并且,例如,组合物作为膜形成成分而包含聚合性化合物及光聚合引发剂的情况下,在进行上述加热之前,可以进行用于固化聚合性化合物的曝光。

[0092] 为了形成上述相分离结构,能够通过适当地变更膜形成成分中所使用的树脂或聚合性单体的种类等来实现。

[0093] 作为一方式,可以举出作为膜形成成分而使用包含第1树脂和与第1树脂的相容性低的第2树脂的方法。在使用这种膜形成成分的情况下,能够在形成膜时形成包含第1树脂作为主要成分的相和包含第2树脂作为主要成分的相的相分离结构。例如,在使用第1树脂及第2树脂中的一方为作为粒子的分散剂的树脂且另一方为粘合剂树脂的情况下,能够使大量的粒子偏在于包含作为分散剂的树脂作为主要成分的相中。

[0094] 并且,作为另一方式,可以举出作为膜形成成分而使用包含第1树脂和与第1树脂的相容性低的聚合性单体的方法。在使用这种膜形成成分的情况下,能够在形成膜时形成包含第1树脂作为主要成分的相和包含来自聚合性单体的固化物作为主要成分的相的相分离结构。

[0095] 并且,作为另一方式,可以举出适当地变更膜形成成分中所使用的树脂、聚合性单体的种类等,在制膜时使膜形成成分分离相(spinodal)分解,而形成第1相和第2相的相分离结构的方法。

[0096] 关于上述膜中的相分离结构,优选在膜中相界面各向同性地存在,更优选例如海岛结构或共连续相结构。通过形成有这些相分离结构,能够使光在第1相与第2相之间有效地散射,容易获得尤其优异的光散射性。另外,海岛结构是指由连续区域的海区域和非连续区域的岛区域形成的结构。在海岛结构中,可以为第2相形成海且第1相形成岛,也可以为第1相形成海且第2相形成岛。在第1相形成海且第2相形成岛的情况下,从透射率的观点来看是优选的。在第1相形成岛且第2相形成海的情况下,从角度依赖性的观点来看是优选的。并且,共连续相结构是指第1相和第2相各自以相互贯穿的方式形成连续相结构的网络结构。

[0097] 在使用本发明的组合物,在200℃下加热5分钟而形成厚度8 $\mu\text{m}$ 的膜时,从降低光散射的波长依赖性的观点考虑,该膜的波长400~700nm的范围内的光的透射率的最大值优选为80%以下,更优选为70%以下,进一步优选为60%以下,尤其优选为50%以下。上述透射率的最大值的下限优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为10%以上,更进一步优选为15%以上,尤其优选为20%以上。

[0098] 并且,上述膜在400~1000nm的光的透射率的最大值优选为80%以下,更优选为75%以下,进一步优选为70%以下,更进一步优选为60%以下,尤其优选为50%以下。上述透射率的最大值的下限优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为10%以上,更进一步优选为15%以上,尤其优选为20%以上。

[0099] 上述膜中的相间折射率差的平均值优选为0.1以上,更优选为0.2以上,进一步优选为0.3以上,尤其优选为0.4以上。

[0100] 上述膜的基于JIS K 7136的雾度优选为30~100%。上限优选为99%以下,更优选为95%以下,进一步优选为90%以下。下限优选为35%以上,更优选为40%以上,进一步优选为50%以上。

[0101] 为了形成具有这种光谱特性的膜,能够通过适当地调节相分离结构的形状、粒子的折射率、粒子在膜中的存在量、偏在状态等来实现。此时,粒子的折射率、粒子的存在量、粒子的偏在状态越高越好。

[0102] 本发明的组合物的固体成分浓度优选为5~80质量%。上限优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下。下限优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上。

[0103] 以下,对本发明的组合物中所使用的各成分进行说明。

[0104] <<粒子P1(折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子)>>

[0105] 本发明的组合物包含折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子(以下,还称为粒子P1)。

[0106] 粒子P1的平均一次粒径为200nm以下,从组合物的保存稳定性的观点考虑,优选为100nm以下。并且,从组合物的保存稳定性及所获得的膜的光散射性的观点考虑,粒子P1的平均一次粒径优选为5nm以上且100nm以下,更优选为10nm以上且100nm以下,进一步优选为20nm以上且100nm以下,进一步优选为30nm以上且100nm以下,进一步优选为40nm以上且100nm以下,尤其优选为50nm以上且100nm以下。

[0107] 另外,在本说明书中,粒子的平均一次粒径是通过以下方法测量的值。即,粒子的一次粒径能够通过使用透射型电子显微镜(TEM)观察粒子并观测粒子未凝聚的部分(一次粒子)来求出。关于粒子的粒度分布,能够使用透射型电子显微镜对一次粒子拍摄透射型电子显微镜照片之后,使用该照片并利用图像处理装置测量粒度分布来求出。在本说明书中,关于粒子的平均一次粒径,将由粒度分布计算出的个数基准的算术平均直径设为平均一次粒径。在本说明书中,作为透射型电子显微镜而使用Hitachi,Ltd.制造的电子显微镜(H-7000),作为图像处理装置而使用NIRECO CORPORATION制造的LUZEX AP。

[0108] 粒子P1的折射率为2.0以上,优选为2.2以上,进一步优选为2.4以上。粒子P1的折射率的上限并没有特别限定,但是能够设为5以下,还能够设为4以下。

[0109] 另外,粒子的折射率是通过以下方法测量的值。首先,使用粒子、已知折射率的树脂(分散剂)及丙二醇单甲醚乙酸酯来制作分散液。然后,混合所制作的分散液和已知折射率的树脂,制作涂布液的总固体成分中的粒子的浓度为10质量%、20质量%、30质量%、40质量%的涂布液。将这些涂布液在硅晶片上以300nm的厚度制膜之后,使用椭圆偏光法(Lambda Ace RE-3300,SCREEN Holdings Co.,Ltd.制造)来测量所获得的膜的折射率。然后,在曲线图上标绘与粒子的浓度对应的折射率,并导出粒子的折射率。

[0110] 粒子P1的比重优选为1~7g/cm<sup>3</sup>。上限优选为6g/cm<sup>3</sup>以下,更优选为5g/cm<sup>3</sup>以下。比重的下限并没有特别限定,但是能够设为1.5g/cm<sup>3</sup>以上,还能够设为2g/cm<sup>3</sup>以上。

[0111] 另外,本说明书中,粒子的比重为通过以下方法测量的值。首先,将50g的粒子投入到100mL的容量瓶中。接着,使用另一个100mL的量筒量取100mL的水。之后,首先,将浸没粒子的程度的所量取的水放入到容量瓶中,接着,对容量瓶施加超音波,而使粒子和水融合。之后,追加放入水,直至达到容量瓶的标线,并作为50g/(容量瓶中所残留的水的体积)=比

重而进行计算。

[0112] 粒子P1优选为透明或白色粒子。并且,粒子P1优选为无机粒子。作为无机粒子的具体例,可以举出氧化钛粒子、钛酸锶粒子、钛酸钡粒子、氧化锌粒子、氧化镁粒子、氧化锆粒子、氧化铝粒子、硫酸钡粒子、硫化锌粒子等。可用作粒子P1的无机粒子优选具有钛原子的粒子,更优选氧化钛粒子。

[0113] 氧化钛粒子中,二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )的含量(纯度)优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上。氧化钛粒子中,由 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ( $n$ 表示2~4的数。)表示的低次氧化钛、氧氮化钛等的含量优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下。

[0114] 氧化钛可以是金红石型氧化钛,也可以是锐钛矿型氧化钛。从着色性、分散液、组合物的经时稳定性的观点考虑,优选为金红石型氧化钛。尤其,关于金红石型氧化钛,即使对其进行加热,色差的变化也少,具有良好的着色性。并且,氧化钛的金红石化率优选为95%以上,更优选为99%以上。

[0115] 作为金红石型氧化钛,能够使用公知的物质。在金红石型氧化钛的制造方法中具有硫酸法和氯化法这2种,还能够优选使用通过任一种制造方法制造的氧化钛。在此,硫酸法是指以钛铁矿矿石和钛渣为原料,将其溶解于浓硫酸中而使铁粉作为硫酸铁分离,将所分离的溶液进行水解而获得氢氧化物的沉淀物,并将其在高温下进行煅烧来取出金红石型氧化钛的制造方法。并且,氯化法是指以合成金红石或天然金红石为原料,使其在约1000℃的高温下与氯气和碳进行反应而合成四氯化钛,并使其氧化来取出金红石型氧化钛的制造方法。金红石型氧化钛优选通过氯化法获得的金红石型氧化钛。

[0116] 关于氧化钛粒子的比表面积,通过BET(Brunauer(布鲁诺儿),Emmett(埃梅特),Teller(特勒尔))法测量的值优选为10~400 $\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为10~200 $\text{m}^2/\text{g}$ ,进一步优选为10~150 $\text{m}^2/\text{g}$ ,尤其优选为10~40 $\text{m}^2/\text{g}$ ,最优为10~20 $\text{m}^2/\text{g}$ 。氧化钛的pH优选为6~8。氧化钛的吸油量优选为10~60(g/100g),更优选为10~40(g/100g)。

[0117] 氧化钛粒子中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及 $\text{Na}_2\text{O}$ 的总量优选为0.1质量%以下,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0.02质量%以下,尤其优选为实质上不含这些。

[0118] 氧化钛粒子的形状并没有特别限制。例如,可以举出各向同性形状(例如,球形、多面形等)、各向异性形状(例如,针状、棒状、板状等)、不规则形状等形状。氧化钛粒子的硬度(莫氏硬度)优选为5~8,更优选为7~7.5。

[0119] 氧化钛粒子等无机粒子可以利用有机化合物等表面处理剂进行表面处理。作为用于氧化钛的表面处理的表面处理剂,可以举出多元醇、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅(氧化硅)、含水二氧化硅、烷醇胺、硬脂酸、有机硅氧烷、氧化锆、氢化二甲基硅油、硅烷偶联剂、钛酸酯偶合剂等。其中,优选为硅烷偶联剂。表面处理可以单独使用1种表面处理剂来实施,也可以组合2种以上的表面处理剂来实施。

[0120] 氧化钛粒子等无机粒子由碱性金属氧化物或碱性金属氢氧化物包覆也优选。作为碱性金属氧化物或碱性金属氢氧化物,可以举出含有镁、锆、铈、锶、铈、钡或钙等的金属化合物。

[0121] 并且,作为氧化钛粒子,还能够优选使用“氧化钛物性和应用技术清野学着13~45页1991年6月25日发行,GIHODO SHUPPAN Co.,Ltd.发行”中所记载的氧化钛粒子。

[0122] 粒子P1能够优选使用市售的粒子。市售品可以直接使用,也可以使用经分级处理的产品。作为氧化钛粒子的市售品,例如,可以举出ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.制造的产品名称TIPAQUE R-550、R-580、R-630、R-670、R-680、R-780、R-780-2、R-820、R-830、R-850、R-855、R-930、R-980、CR-50、CR-50-2、CR-57、CR-58、CR-58-2、CR-60、CR-60-2、CR-63、CR-67、CR-Super70、CR-80、CR-85、CR-90、CR-90-2、CR-93、CR-95、CR-953、CR-97、PF-736、PF-737、PF-742、PF-690、PF-691、PF-711、PF-739、PF-740、PC-3、S-305、CR-EL、PT-301、PT-401M、PT-401L、PT-501A、PT-501R、UT771、TTO-51、TTO-80A、TTO-S-2、A-220、MPT-136、MPT-140、MPT-141;SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CP.,LTD.制造的产品名称R-3L、R-5N、R-7E、R-11P、R-21、R-25、R-32、R-42、R-44、R-45M、R-62N、R-310、R-650、SR-1、D-918、GTR-100、FTR-700、TCR-52、A-110、A-190、SA-1、SA-1L、STR-100A-LP、STR-100C-LP、TCA-123E;TAYCA CORPORATION制造的产品名称JR、JRNC、JR-301、JR-403、JR-405、JR-600A、JR-600E、JR-603、JR-605、JR-701、JR-800、JR-805、JR-806、JR-1000、MT-01、MT-05、MT-10EX、MT-100S、MT-100TV、MT-100Z、MT-100AQ、MT-100WP、MT-100SA、MT-100HD、MT-150EX、MT-150W、MT-300HD、MT-500B、MT-500SA、MT-500HD、MT-600B、MT-600SA、MT-700B、MT-700BS、MT-700HD、MT-700Z;Titan Kogyo,Ltd.制造的产产品名称KR-310、KR-380、KR-380N、ST-485SA15;FUJI TITANIUM INDUSTRY CO.,LTD.制造的产品名称TR-600、TR-700、TR-750、TR-840、TR-900;SHIRAI SHICALCIUM KAISHA,LTD.制造的产品名称Brilliant1500等。并且,还能够使用日本特开2015-067794号公报的段落号0025~0027中所记载的氧化钛粒子。

[0123] 作为钛酸锶粒子的市售品,可以举出SW-100(Titan Kogyo,Ltd.制造)等。作为硫酸钡粒子的市售品,可以举出BF-1L(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造)等。作为氧化锌粒子的市售品,可以举出Zincox Super F-1(Hakusui Tech Co.,Ltd.制造)等。作为氧化锆粒子的市售品,可以举出Z-NX(TAIYO KOKO Co.,LTD.制造)、Zirconeo-Cp(AITEC Co.,LTD.制造)等。

[0124] 在组合物的总固体成分中,粒子P1的含量优选为5~90质量%。上限优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。下限优选为6质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。

[0125] 本发明的组合物可以仅包含1种粒子P1,也可以包含2种以上。在仅包含1种粒子P1的情况下,容易获得更优异的保存稳定性。并且,在包含2种以上的粒子P1的情况下,能够进一步减少光散射的角度依赖性。在包含2种以上的粒子P1的情况下,优选这些的总量在上述范围内。

[0126] <<粒子P2>>

[0127] 本发明的组合物能够含有折射率小于2.0,平均一次粒径为500nm以上,且比重比粒子P1小的粒子(以下,还称为粒子P2)。在本发明的组合物除了P1以外还包含P2的情况下,在粒子P1与粒子P2之间发生散射,能够使照射到膜上的光有效地散射并透射。因此,通过使用这种组合物,能够形成光散射性更优异的膜。

[0128] 粒子P2的平均一次粒径为500nm以上,优选为500nm以上且6000nm以下,更优选为500nm以上且5000nm以下,进一步优选为500nm以上且小于3000nm,进一步优选为500nm以上且2500nm以下,进一步优选为500nm以上且2000nm以下,尤其优选为500nm以上且1500nm以下,最优选为500nm以上且1000nm以下。

[0129] 粒子P2的折射率小于2.0,优选为1.9以下,进一步优选为1.8以下,尤其优选为1.7以下。粒子P2的折射率的下限并没有特别限定,但是能够设为1.0以上,还能够设为1.1以上。

[0130] 从容易获得光散射性优异的膜的理由考虑,粒子P1的折射率与粒子P2的折射率的差优选为0.5以上,更优选为0.7以上,进一步优选为0.9以上。另外,在本发明的组合物包含2种以上的粒子P1的情况下,在计算上述折射率的差时,粒子P1的折射率的值使用2种以上的粒子P1的折射率的质量平均值。关于本发明的组合物包含2种以上的粒子P2的情况也相同。

[0131] 粒子P2的比重优选为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进一步优选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,尤其优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。粒子P2的比重的下限并没有特别限定,但是能够设为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,还能够设为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0132] 粒子P2优选为透明或白色粒子。作为粒子P2,可以举出无机粒子及树脂粒子等。作为无机粒子的种类,可以举出二氧化硅粒子、中空氧化钛粒子、中空二氧化锆粒子等,优选为二氧化硅粒子。作为无机粒子的市售品,可以举出FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.制造的SYLYSIA系列(例如,SYLYSIA310P等)、NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制造的SEAHOSTAR系列(例如,SEAHOSTAR KE-S250)等。

[0133] 作为树脂粒子,可以举出包含(甲基)丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚酯树脂、黑色素树脂、硅酮树脂等合成树脂的粒子及包含甲壳素、壳聚糖、纤维素、交联淀粉、交联纤维素等天然高分子的粒子等。其中,合成树脂粒子具有容易控制粒子尺寸等的优点,可优选使用。

[0134] 作为树脂粒子的制造方法,在如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)那样的相对硬的树脂的情况下,还能够进行通过粉碎法的微粒化,但是从控制粒径的容易性、精确度的观点考虑,优选通过乳化悬浮聚合法制造树脂粒子的方法。关于树脂粒子的制造方法,详细记载于“超微粒和材料”日本材料科学会编,裳华房,1993年出版;“微粒·粉体的制作和应用”川口春马主编,CMC Publishing Co.,Ltd.,2005年出版等中。

[0135] 树脂粒子还能够作为市售品而获得,例如,可以举出MX-40T、MX-80H3wT、MX-150、MX-180TA、MX-300、MX-500、MX-1000、MX-1500H、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-7G、MR-10G、MR-5C、MR-7GC(以上为Soken Chemical&Engineering Co.,Ltd.制造,丙烯酸树脂粒子)、SX-130H、SX-350H、SX-500H(以上为Soken Chemical&Engineering Co.,Ltd.制造,苯乙烯树脂粒子)、MBX-5、MBX-8、MBX-12、MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17(以上为Sekisui Kasei Co.,Ltd.制造,丙烯酸树脂粒子)、Chemipearl W100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W405、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100(以上为Mitsui Chemicals,Inc.制造,聚烯烃树脂粒子)、Tospearl 120(Momentive Performance Technologies,Inc.制造,硅酮树脂粒子)、OPTBEADS2000M(Nissan Chemical Corporation制造,黑色素树脂粒子)等。

[0136] 粒子P2也优选中空粒子。中空粒子是指具有在比粒子表面更靠内部不存在构成粒子的材料的空隙部分的粒子。空隙部分的尺寸或形状、数量并没有特别限定。可以为在中心部分具有空隙部分的外壳结构,也可以为在粒子内部分散有多个微细的空隙部的结构。

[0137] 中空粒子的孔隙率优选为1~90%。孔隙率的下限优选为5%以上,更优选为10%

以上。孔隙率的上限优选为85%以下,更优选为80%以下。另外,中空粒子的孔隙率是指空隙所占据的体积与中空粒子的体积的总量的比例。中空粒子的孔隙率能够通过使用透射型电子显微镜观察中空粒子并测量外径和空隙直径的长度,并且利用下述式计算“空隙所占据的体积与体积的总量的比例”来测量。式:  $\{(空隙直径)^3 / (外径)^3\} \times 100\%$

[0138] 更具体而言,可以举出如下方法:任意地选择100个通过透射型电子显微镜观察到的中空粒子,关于这些中空粒子分别测量外侧和空隙的当量圆直径而设为外径和空隙直径,并且利用上述式计算孔隙率将其平均值设为孔隙率。并且,在已知粒子的壳材料(其折射率)和中空状的情况下,还能够由粒子折射率的测量得知孔隙率。

[0139] 中空粒子的形状优选为球形,但是电可以为不规则形状等除了球形以外的形状。

[0140] 中空粒子可以为由无机材料构成的中空粒子(以下,还称为中空无机粒子),也可以为由树脂材料构成的中空粒子(以下,还称为中空树脂粒子)。

[0141] 作为构成中空树脂粒子的材料,可以举出(甲基)丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚酯树脂、硅酮树脂、黑色素树脂等,优选为(甲基)丙烯酸树脂及苯乙烯树脂,更优选为(甲基)丙烯酸树脂。作为中空树脂粒子的制造方法,例如,可以举出:在树脂粒子中含有发泡剂,之后使发泡剂发泡的方法;将挥发性物质封入树脂粒子中,之后使挥发性物质气化而使其膨胀的方法;使树脂粒子熔融,并在其中注入空气等气体的方法;混合聚合性单体和非聚合性溶剂并进行聚合,获得内含溶剂的树脂粒子之后,去除溶剂的方法(以下,还称为溶剂去除法)等。

[0142] 作为中空无机粒子,优选为中空二氧化硅粒子。即,中空无机粒子优选为在中心部分具有空隙部分的二氧化硅粒子。作为中空二氧化硅粒子的具体例,可以举出日本特开2013-237593号公报、国际公开第2007/060884号等中所记载的中空粒子。

[0143] 在组合物的总固体成分中,粒子P2的含量优选为1~70质量%。上限优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。下限优选为2质量%以上,更优选5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。本发明的组合物可以仅包含1种粒子P2,也可以包含2种以上。在仅包含1种粒子P2的情况下,容易获得更优异的保存稳定性。并且,在包含2种以上的粒子P2的情况下,能够进一步减少光散射的角度依赖性。在包含2种以上的粒子P2的情况下,这些的总量优选在上述范围内。

[0144] 组合物的总固体成分中的粒子P1和粒子P2的总含量优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上,进一步优选为40质量%以上。上限优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0145] 关于组合物中的粒子P1与粒子P2的比例,相对于100质量份的粒子P2,粒子P1优选为20~500质量份。上限优选为450质量份以下,更优选为400质量份以下,进一步优选为300质量份以下。下限优选为25质量份以上,更优选为30质量份以上,进一步优选为35质量份以上。

[0146] <<膜形成成分>>

[0147] 本发明的组合物包含膜形成成分。本发明中所使用的膜形成成分包含2种以上的树脂、或者包含1种以上的树脂和1种以上的聚合性单体。而且,树脂中的至少一种包含具有式(1)所表示的部分结构的树脂a(以下,还称为树脂a)。

[0148] [树脂]

[0149] 膜形成成分包含树脂。树脂包含上述粒子P1中的作为分散剂的树脂和作为粘合剂的树脂,优选选自作为分散剂的树脂及作为粘合剂的树脂中的至少一种为树脂a。

[0150] 作为分散剂的树脂及作为粘合剂的树脂这两者是树脂a的情况下,固化性良好,并且可获得底切、耐热性、耐胶带剥离性的改进效果进一步增强的效果。在树脂a是粘合剂、后述的树脂b是分散剂的情况下,通过基于相分离树脂之间的相互作用的凝聚而提高相分离性,并且改善光散射性。并且,在后述的树脂b是粘合剂、树脂a是分散剂的情况下,通过基于分散剂之间的相互作用的凝聚而提高相分离性,并且改善光散射性。

[0151] 膜形成成分包含作为分散剂的树脂和作为粘合剂的树脂的情况下,膜形成成分相对于作为分散剂的树脂的100质量份,优选包含30~250质量份的作为粘合剂的树脂。下限优选为40质量份以上,更优选为50质量份以上。上限优选为225质量份以下,更优选为200质量份以下。

[0152] 并且,组合物中的分散剂的含量相对于上述的粒子P1的100质量份,优选为5~150质量份。上限优选为140质量份以下,更优选为125质量份以下,进一步优选为100质量份以下。下限优选为10质量份以上,更优选为15质量份以上,进一步优选为25质量份以上。

[0153] 并且,作为粘合剂的树脂优选为与作为粒子的分散剂的树脂的相容性低的树脂。通过组合使用这种树脂,在使用组合物而获得的膜中,容易形成上述的第1相与第2相的相分离结构,并且更容易提高所获得的膜的光散射性。

[0154] 膜形成成分包含将多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂(以下,还称为树脂A1)和具备具有接枝链的重复单元的树脂(以下,还称为树脂A2),优选选自树脂A1及树脂A2中的至少一种为树脂a。本发明的组合物通过包含这种膜形成成分,在制膜时能够在膜中形成上述的相分离结构,并且能够形成光散射性优异的膜。而且,通过选自树脂A1及树脂A2中的至少一种为树脂a,在制膜时树脂a彼此的凝聚得到适当促进,还能够使第1相或第2相的大小适当地成长,能够进一步促进相分离结构的形成。因此,能够形成光散射性更优异的膜。

[0155] 树脂A1及树脂A2这两者可以是树脂a,也可以是树脂A1及树脂A2中的一方是树脂a且另一方是后述的树脂b。

[0156] 在树脂A1及树脂A2这两者是树脂a的情况下,固化性良好,底切、耐热性、耐胶带剥离性的改进效果进一步增强。并且,在树脂A1是树脂a、后述的树脂b是树脂A2的情况下,提高相分离性,并且改善光散射性。并且,在树脂A2是树脂a、后述的树脂b是树脂A1的情况下,提高相分离性,并且改善光散射性。

[0157] 从制膜时在膜中容易形成上述的相分离结构的理由考虑,优选为树脂A1及树脂A2中的一方是分散剂且另一方是后述的粘合剂,更优选为树脂A1是分散剂且树脂A2是粘合剂。

[0158] 作为树脂A1和树脂A2的优选组合,可以举出键合于树脂A1中的3价以上的连接基团的聚合物链是包含选自聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少一种结构的重复单元的聚合物链的树脂,树脂A2的接枝链是包含聚酯结构的重复单元的接枝链的树脂的组合。通过组合使用这种树脂A1与树脂A2,容易在制膜时在膜中形成上述的第1相和第2相的相分离结构,容易进一步提高所获得的膜的光散射性。

[0159] 树脂a可以是无规则聚合物或嵌段聚合物。

[0160] 在组合物的总固体成分中,树脂的含量优选为0.1~60质量%。下限优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上。上限优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下。

[0161] 并且,相对于多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂(树脂A1)100质量份,膜形成成分优选包含40~250质量份的具备具有接枝链的重复单元的树脂(树脂A2)。下限优选为50质量份以上,更优选为60质量份以上。上限优选为225质量份以下,更优选为200质量份以下。

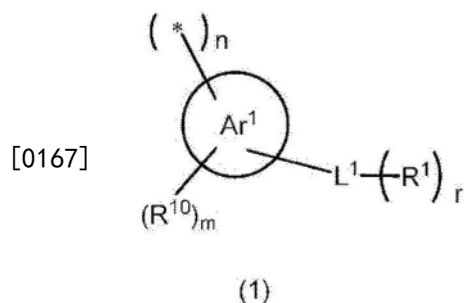
[0162] 并且,多个聚合物链键合于组合物中所包含的树脂总量中的3价以上的连接基团的结构树脂(树脂A1)和具备具有接枝链的重复单元的树脂(树脂A2)的总含量优选为含50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0163] 接着,对树脂a进行说明。

[0164] (树脂a)

[0165] 树脂a是具有式(1)所表示的部分结构的树脂。

[0166] [化学式4]



[0168] 式(1)中,Ar<sup>1</sup>表示芳香族环,L<sup>1</sup>表示单键或r+1价的连接基团,R<sup>1</sup>表示含烯属不饱和键的基团,R<sup>10</sup>表示取代基,\*表示连接键,n表示1或2,m表示0或1以上的整数,r表示1以上的整数,

[0169] 当m为2以上时,m个R<sup>10</sup>可以相同也可以不同,

[0170] 当r为2以上时,r个R<sup>1</sup>可以相同也可以不同。

[0171] 式(1)的Ar<sup>1</sup>所表示的芳香族环可以举出芳香族烃环及芳香族杂环,优选为芳香族烃环。作为芳香族杂环中所包含的杂原子,可以举出氮原子、硫原子及氧原子。芳香族杂环优选为5元环或6元环。

[0172] Ar<sup>1</sup>所表示的芳香族环可以是稠环,但优选为单环的芳香族环。

[0173] 作为芳香族烃环的具体例,可以举出苯环、萘环、蒽环、苊环等。

[0174] 作为芳香族杂环的具体例,可以举出吡咯环、呋喃环、噻吩环、吡啶环、咪唑环、吡唑环、恶唑环、噻唑环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、吡啶环、异吡啶环、苯并咪唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并三唑环、喹啉环、异喹啉环、喹唑啉环、喹噁啉环等。

[0175] Ar<sup>1</sup>所表示的芳香族环优选为苯环。

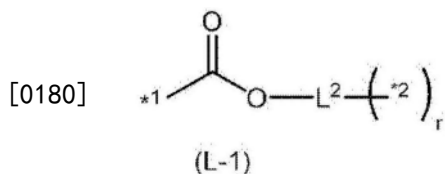
[0176] 作为式(1)的R<sup>10</sup>所表示的取代基,可以举出后述的取代基T中所举出的基团,优选为烷基、芳基、杂芳基或卤素原子。

[0177] 作为式(1)的L<sup>1</sup>所表示的r+1价的连接基团,可以举出脂肪族烃基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-NH-、-S-及组合这些2种以上而成的基团。脂肪族烃基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。亚烷基可以为直链、支链、环状中

的任一种。脂肪族烃基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、氨基、硫醇基等,优选为羟基。

[0178]  $L^1$ 所表示的 $r+1$ 价优选为式(L-1)所表示的基团。

[0179] [化学式5]



[0181] 式中,\*<sup>1</sup>是与 $Ar^1$ 的键合键,\*<sup>2</sup>是与 $R^1$ 的键合键, $L^2$ 表示 $r+1$ 价的连接基团, $r$ 表示1以上的整数。

[0182]  $L^2$ 所表示的 $r+1$ 价的连接基团优选为包含脂肪族烃基的基团。

[0183] 作为 $L^2$ 所表示的 $r+1$ 价的连接基团的优选方式,可以举出 $L^2$ 为脂肪族烃基的方式。

[0184] 并且,作为 $L^2$ 所表示的 $r+1$ 价的连接基团的另一优选方式,可以举出经由-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-NH-或-S-而键合2个以上的脂肪族烃基而成的基团的方式。

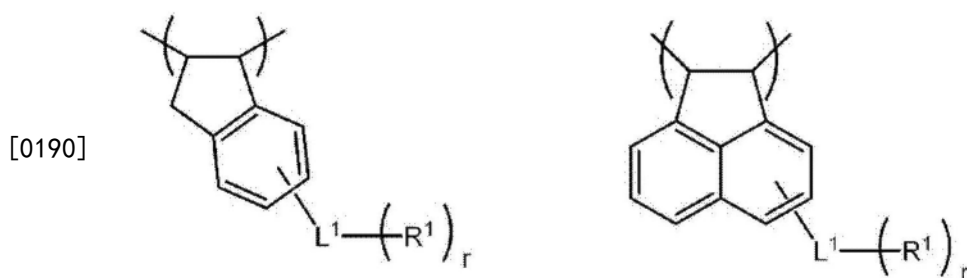
[0185] 作为式(1)的 $R^1$ 所表示的含烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、苯乙烯基、马来酰亚胺基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基等,优选为(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基或(甲基)丙烯酰胺基,更优选为(甲基)丙烯酰氧基,进一步优选为丙烯酰氧基。

[0186] 式(1)中的 $n$ 表示1或2,优选为1。

[0187] 作为包含式(1)中的 $n$ 是1时的部分结构的树脂,可以举出包含后述的式(1-1)所表示的重复单元的树脂和包含式(1-2)所表示的重复单元的树脂等。

[0188] 作为包含式(1)中的 $n$ 是2时的部分结构的树脂,可以举出包含以下示出的结构的重复单元的树脂等。

[0189] [化学式6]



[0191] 式(1)中的 $m$ 表示0或1以上的整数,优选为0、1或2,更优选为0或1,进一步优选为0。

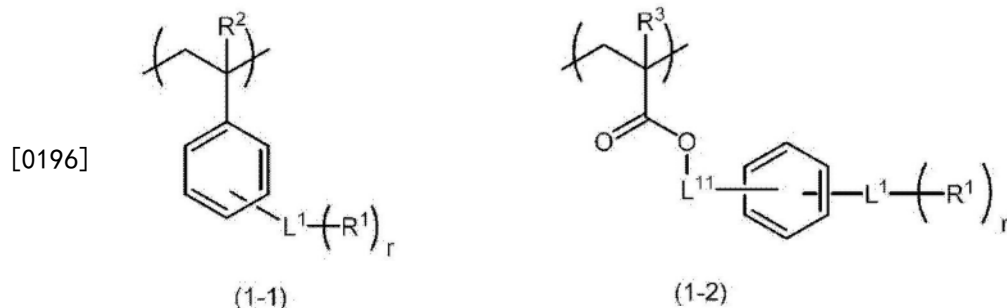
[0192] 式(1)中的 $r$ 表示1以上的整数,优选为1或2,更优选为2。

[0193] 作为上述的取代基 $T$ ,可以举出以下基团。卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷基(优选为碳原子数1~30的烷基)、烯基(优选为碳原子数2~30的烯基)、炔基(优选为碳原子数2~30的炔基)、芳基(优选为碳原子数6~30的芳基)、杂芳基(优选为碳原子数1~30的杂芳基)、氨基(优选为碳原子数0~30的氨基)、烷氧基(优选为碳原子数1~30的烷氧基)、芳氧基(优选为碳原子数6~30的芳氧基)、杂芳氧基(优选为碳原子数1~30的杂芳氧基)、酰基(优选为碳原子数2~30的酰基)、烷氧基羰基(优选为碳原子数2~30的

烷氧基羰基)、芳氧基羰基(优选为碳原子数7~30的芳氧基羰基)、杂芳氧基羰基(优选为碳原子数2~30的杂芳氧基羰基)、酰氧基(优选为碳原子数2~30的酰氧基)、酰氨基(优选为碳原子数2~30的酰氨基)、氨基羰基氨基(优选为碳原子数2~30的氨基羰基氨基)、烷氧基羰基氨基(优选为碳原子数2~30的烷氧基羰基氨基)、芳氧基羰基氨基(优选为碳原子数7~30的芳氧基羰基氨基)、胺磺酰基(优选为碳原子数0~30的胺磺酰基)、胺磺酰基氨基(优选为碳原子数0~30的胺磺酰基氨基)、胺甲酰基(优选为碳原子数1~30的胺甲酰基)、烷硫基(优选为碳原子数1~30的烷硫基)、芳硫基(优选为碳原子数6~30的芳硫基)、杂芳硫基(优选为碳原子数1~30的杂芳硫基)、烷基磺酰基(优选为碳原子数1~30的烷基磺酰基)、烷基磺酰基氨基(优选为碳原子数1~30的烷基磺酰基氨基)、芳基磺酰基(优选为碳原子数6~30的芳基磺酰基)、芳基磺酰基氨基(优选为碳原子数6~30的芳基磺酰基氨基)、杂芳基磺酰基(优选为碳原子数1~30的杂芳基磺酰基)、杂芳基磺酰基氨基(优选为碳原子数1~30的杂芳基磺酰基氨基)、烷基亚磺酰基(优选为碳原子数1~30的烷基亚磺酰基)、芳基亚磺酰基(优选为碳原子数6~30的芳基亚磺酰基)、杂芳基亚磺酰基(优选为碳原子数1~30的杂芳基亚磺酰基)、脲基(优选为碳原子数1~30的脲基)、羟基、硝基、羧基、磺酸基、磷酸基、羧酸酰氨基、磺酰氨基、酰亚氨基、膦基、巯基、氰基、烷基亚磺酸基、芳基亚磺酸基、芳基偶氮基、杂芳基偶氮基、氧膦基、氧膦基氧基、氧膦基氨基、甲硅烷基、胍基、亚氨基。这些基团是能够进一步取代的基团的情况下,可以进一步具有取代基。

[0194] 树脂a优选包含选自式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的树脂。式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元是包含上述的式(1)所表示的部分结构的重复单元。

[0195] [化学式7]



[0197] 式中, $L^1$ 表示单键或 $r+1$ 价的连接基团,

[0198]  $R^1$ 表示含烯属不饱和键的基团,

[0199]  $R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示氢原子或烷基,

[0200]  $L^{11}$ 表示单键或2价的连接基团,

[0201]  $r$ 表示1以上的整数,

[0202] 当 $r$ 为2以上时, $r$ 个 $R^1$ 可以相同也可以不同。

[0203] 与式(1-1)及式(1-2)中的 $L^1$ 、 $R^1$ 及 $r$ 、式(1)中的 $L^1$ 、 $R^1$ 及 $r$ 的含义相同。

[0204] 式(1-1)的 $R^2$ 所表示的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为1~3。烷基可以是直链、支链、环状中的任一种,优选为直链。 $R^2$ 优选为氢原子或甲基,更优选为氢原子。

[0205] 式(1-2)的 $R^3$ 所表示的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选

为1~3。烷基可以是直链、支链、环状中的任一种,但选为直链。 $R^3$ 优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

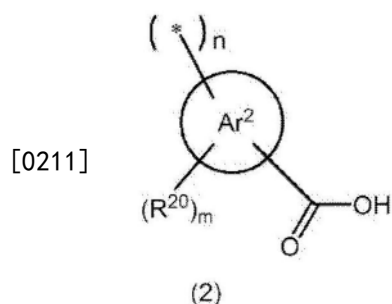
[0206] 作为式(1-2)中的 $L^{11}$ 所表示的2价的连接基团,可以举出亚烷基、亚芳基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-NH-、-S-及将这些的2种以上组合而成的基团。亚烷基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。亚芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。亚烷基及亚芳基可以具有取代基。作为取代基,可以举出在上述取代基T中举出的基团。

[0207]  $L^{11}$ 所表示的2价的连接基团优选包含亚烷基的基团。

[0208] 树脂a优选具有酸基。作为酸基,可以举出羧基、磺基、磷酸基,优选为羧基。

[0209] 树脂a优选包含式(2)所表示的部分结构。

[0210] [化学式8]

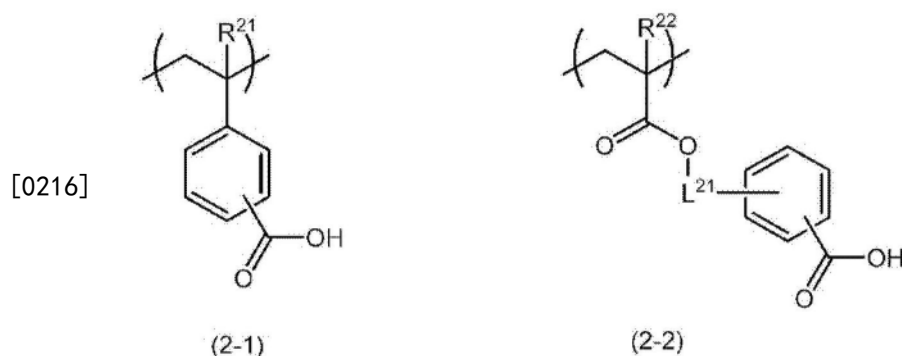


[0212] 式(2)中, $Ar^2$ 表示芳香族环, $R^{20}$ 表示取代基,\*表示连接键, $n$ 表示1以上的整数, $m$ 表示0或1以上的整数, $m$ 是2以上的情况下, $m$ 个 $R^{10}$ 可以相同,也可以不同。

[0213] 式(2)中的 $Ar^2$ 、 $R^{20}$ 、 $n$ 及 $m$ 与式(1)中的 $Ar^1$ 、 $R^{10}$ 、 $n$ 及 $m$ 的含义相同。

[0214] 树脂a包含式(2)所表示的部分结构的情况下,树脂a优选包含选自式(2-1)所表示的重复单元及式(2-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的树脂。

[0215] [化学式9]



[0217] 式中, $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或烷基,

[0218]  $L^{21}$ 表示单键或2价的连接基团。

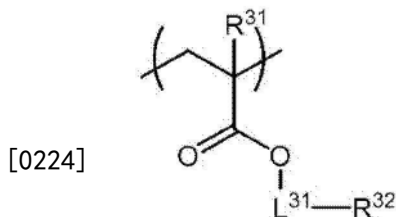
[0219] 式(2-1)的 $R^{21}$ 的详细情况与式(1-1)的 $R^2$ 中说明的内容相同,优选的范围也相同。

[0220] 式(2-2)的 $R^{22}$ 的详细情况与式(1-2)的 $R^3$ 中说明的内容相同,优选的范围也相同。

[0221] 式(2-2)的 $L^{21}$ 的详细情况与式(1-2)的 $L^{11}$ 中说明的内容相同,优选的范围也相同。

[0222] 树脂a可以进一步包含式(3-1)所表示的重复单元。根据该方式,能够进一步提高耐热性和耐胶带剥离性。

[0223] [化学式10]



(3-1)

[0225] 式中,  $R^{31}$  表示氢原子或烷基,

[0226]  $L^{31}$  表示单键或2价的连结基团,

[0227]  $R^{32}$  表示烷基或芳基。

[0228] 式 (3-1) 的  $R^{31}$  所表示的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为1~3。烷基可以是直链、支链、环状中的任一种,优选为直链。 $R^3$  优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

[0229] 作为式 (3-1) 中的  $L^{31}$  所表示的2价的连接基团,可以举出亚烷基、亚芳基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-NH-、-S- 及将这些组合2种以上的基团。亚烷基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。亚芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。

[0230]  $L^{31}$  优选为单键或亚烷基,更优选为亚烷基。

[0231] 式 (3-1) 中的  $R^{32}$  表示烷基或芳基,优选为芳基。

[0232]  $R^{32}$  所表示的烷基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。

[0233]  $R^{32}$  所表示的芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。

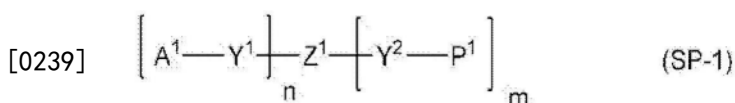
[0234] 作为树脂a,可以举出多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂(树脂A1)、具备具有接枝链的重复单元的树脂(树脂A2)、无规则聚合物及嵌段聚合物,优选为多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂(树脂A1)或具备具有接枝链的重复单元的树脂(树脂A2)。

[0235] -多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂(树脂A1) -

[0236] 树脂a是多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂的情况下,键合于3价以上的连接基团的聚合物链优选包含上述的式(1)所表示的部分结构,更优选包含上述的式(1-1)或式(1-2)所表示的重复单元。多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂可以用作粘合剂,也可以用作分散剂。优选用作分散剂。

[0237] 树脂a是多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂的情况下,树脂a优选为下述式(SP-1)所表示的结构树脂。

[0238] [化学式11]



[0240] 式中,  $Z^1$  表示  $(m+n)$  价的连接基团,

[0241]  $Y^1$ 及 $Y^2$ 分别独立地表示单键或连接基团,

[0242]  $A^1$ 表示包含选自杂环基、酸基、具有碱性氮原子的基团、脲基、氨基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基团、碳原子数4以上的烃基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、异氰酸酯基及羟基中的官能团的基团,

[0243]  $P^1$ 表示具有上述的式(1)所表示的部分结构的聚合物链,

[0244]  $n$ 表示1~20, $m$ 表示2~20, $m+n$ 是3~21,

[0245]  $n$ 个 $Y^1$ 及 $A^1$ 可以各自相同,也可以不同,

[0246]  $m$ 个 $Y^2$ 及 $P^1$ 可以各自相同,也可以不同。

[0247] 在式(SP-1)中, $n$ 表示1~20,优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。 $n$ 的下限能够设为2以上,还能够设为3以上。

[0248] 在式(SP-1)中, $m$ 表示2~20,优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~4。

[0249] 在式(SP-1)中, $m+n$ 是3~21,优选为3~12,更优选为3~10,进一步优选为3~6。 $m+n$ 的下限能够设为4以上,还能够设为5以上。

[0250] 式(SP-1)中, $A^1$ 表示包含上述的官能团的基团。作为 $A^1$ 所具有的取代基,优选为杂环基、酸基、具有碱性氮原子的基团、碳原子数4以上的烃基及羟基,更优选为酸基。作为酸基,可以举出羧基、磺基、磷酸基,优选为羧基。

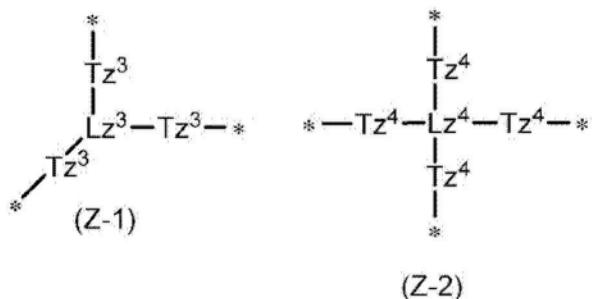
[0251] 关于上述的官能团,在1个 $A^1$ 中包含至少1个即可,也可以包含2个以上。 $A^1$ 优选包含1~10个上述的取代基,更优选包含1~6个。并且,作为 $A^1$ 所表示的包含上述的官能团的基团,可以举出上述的官能团与由1~200个碳原子、0~20个氮原子、0~100个氧原子、1~400个氢原子及0~40个硫原子组成的连接基团键合而形成的基团。例如,可以举出经由碳原子数1~10的链状饱和烃基、碳原子数3~10的环状饱和烃基或碳原子数5~10的芳香族烃基而与1个以上的酸基键合而形成的基团等。上述链状饱和烃基、环状饱和烃基及芳香族烃基也可以进一步具有取代基。作为取代基,可以举出碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~16的芳基、羟基、羧基、氨基、磺酰氨基、N-磺酰基酰氨基、碳原子数1~6的酰氧基、碳原子数1~20的烷氧基、卤素原子、碳原子数2~7的烷氧基羰基、氰基、碳酸酯基及含有烯属不饱和键的基团等。并且,上述官能团其本身可以为 $A^1$ 。

[0252]  $A^1$ 的化学式量优选为30~2000。上限优选为1000以下,更优选为800以下。下限优选为50以上,更优选为100以上。

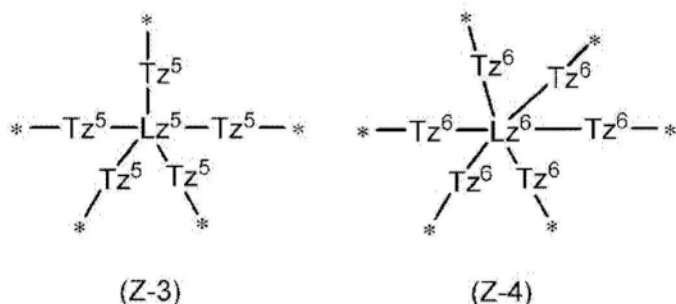
[0253] 式(SP-1)中, $Z^1$ 表示 $(m+n)$ 价的连接基团。作为 $(m+n)$ 价的连接基团,可以举出由1~100个碳原子、0~10个氮原子、0~50个氧原子、1~200个氢原子及0~20个硫原子组成的基团。作为 $(m+n)$ 价的连接基团,可以举出下述结构单元或组合2个以上的以下的结构单元而构成的基团(可以形成环结构)。以下式中的\*表示键合键。

[0254] [化学式12]





[0259]



[0260] 式 (Z-1) 中,  $Lz^3$  表示 3 价的基团,  $Tz^3$  表示单键或 2 价的连接基团, 存在 3 个的  $Tz^3$  可以彼此相同, 也可以不同。

[0261] 式 (Z-2) 中,  $Lz^4$  表示 4 价的基团,  $Tz^4$  表示单键或 2 价的连接基团, 存在 4 个的  $Tz^4$  可以彼此相同, 也可以不同。

[0262] 式 (Z-3) 中,  $Lz^5$  表示 5 价的基团,  $Tz^5$  表示单键或 2 价的连接基团, 存在 5 个的  $Tz^5$  可以彼此相同, 也可以不同。

[0263] 式 (Z-4) 中,  $Lz^6$  表示 6 价的基团,  $Tz^6$  表示单键或 2 价的连接基团, 存在 6 个的  $Tz^6$  可以彼此相同, 也可以不同。

[0264] 上述式中, \* 表示键合键。

[0265] 作为  $Tz^3 \sim Tz^6$  所表示的 2 价的连接基团, 可以举出亚烷基、亚芳基、杂环基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR-、-CONR-、-NRCO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- 及将这些连接 2 个以上而形成的连接基团。在此, R 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基。

[0266] 烷基及亚烷基的碳原子数优选为 1 ~ 30。上限更优选为 25 以下, 进一步优选为 20 以下。下限更优选为 2 以上, 进一步优选为 3 以上。烷基及亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。

[0267] 芳基及亚芳基的碳原子数优选为 6 ~ 20, 更优选为 6 ~ 12。

[0268] 杂环基优选为 5 元环或 6 元环。杂环基所具有的杂原子优选为氧原子及氮原子及硫原子。杂环基所具有的杂原子的数量优选为 1 ~ 3 个。

[0269] 亚烷基、亚芳基、杂环基、烷基及芳基可以未经取代, 也可以具有取代基。作为取代基, 可以举出在上述取代基 T 中举出的基团。

[0270] 作为  $Lz^3$  所表示的 3 价的基团, 可以举出从上述 2 价的连接基团中去除 1 个氢原子而得的基团。作为  $Lz^4$  所表示的 4 价的基团, 可以举出从上述 2 价的连接基团中去除 2 个氢原子而得的基团。作为  $Lz^5$  所表示的 5 价的基团, 可以举出从上述 2 价的连接基团中去除 3 个氢原子而得的基团。作为  $Lz^6$  所表示的 6 价的基团, 可以举出从上述 2 价的连接基团中去除 4 个氢原子而得的基团。 $Lz^3 \sim Lz^6$  所表示的 3 ~ 6 价的基团可以具有取代基。作为取代基, 可以举出

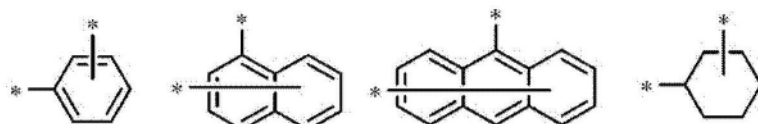
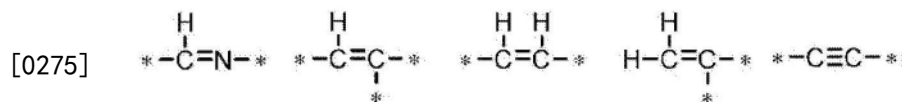
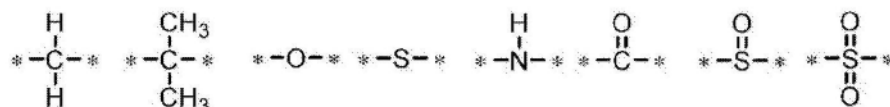
在上述取代基T中举出的基团。

[0271] 作为Z<sup>1</sup>的化学式量,优选为20~3000。上限优选为2000以下,更优选为1500以下。下限优选为50以上,更优选为100以上。若Z<sup>1</sup>的化学式量在上述范围内,则能够提高组合物中的颜料的分散性。另外,Z<sup>1</sup>的化学式量是根据结构式计算出的值。

[0272] 关于(m+n)价的连接基团的具体例,能够参考日本特开2014-177613号公报的段落号0043~0055,且该内容被编入到本说明书中。

[0273] 式(SP-1)中,Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>分别独立地表示单键或连接基团。作为连接基团,可以举出由1~100个碳原子、0~10个氮原子、0~50个氧原子、1~200个氢原子及0~20个硫原子组成的基团。上述的基团还可以具有上述的取代基。作为Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>所表示的连接基团,能够举出下述结构单元或组合2个以上的以下的结构单元而构成的基团。

[0274] [化学式14]



[0276] Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>优选包含硫原子的基团。

[0277] 在式(SP-1)中,P<sup>1</sup>表示具有上述的式(1)所表示的部分结构的聚合物链。P<sup>1</sup>所表示的聚合物链优选为包含选自聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少一种结构的重复单元的聚合物链。并且,P<sup>1</sup>所表示的聚合物链更优选为选自上述的式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元的聚合物链。式(1-1)所表示的重复单元是聚苯乙烯结构的重复单元,式(1-2)所表示的重复单元是聚(甲基)丙烯酸结构的重复单元。以下,还将式(1-1)所表示的重复单元和式(1-2)所表示的重复单元统称为重复单元(1)。

[0278] 并且,构成P<sup>1</sup>的所有重复单元中的重复单元(1)的含量优选为10~80质量%。上限优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下。下限优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。

[0279] P<sup>1</sup>所表示的聚合物链可以包含具有酸基的重复单元,但从分散性的观点考虑,优选不包含具有酸基的重复单元。并且,具有酸基的重复单元优选为选自上述的式(2-1)所表示的重复单元及式(2-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元。以下,还将式(2-1)所表示的重复单元与式(2-2)所表示的重复单元统称为重复单元(2)。

[0280] 构成P<sup>1</sup>的所有重复单元中的具有酸基的重复单元的含量优选为0~90质量%。上限优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下。下限能够设为1质量%以上,还能够设为10质量%以上。

[0281] 并且,构成 $P^1$ 的所有重复单元中的重复单元(2)的含量优选为0~90质量%。上限优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下。下限能够设为1质量%以上,还能够设为10质量%以上。

[0282]  $P^1$ 所表示的聚合物链进一步优选包含上述的式(3-1)所表示的重复单元。根据该方式,能够进一步提高耐热性和耐胶带剥离性。并且,构成 $P^1$ 的所有重复单元中的式(3-1)所表示的重复单元的含量优选为10~90质量%。上限优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下。下限优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。

[0283]  $P^1$ 所表示的聚合物链的重均分子量优选为1000以上,更优选为1500~50000。上限优选为30000以下,更优选为10000以下。下限优选为1800以上,更优选为2000以上。另外, $P^1$ 的重均分子量是由用于相同的聚合物链的导入的原料的重均分子量计算出的值。

[0284] -具备具有接枝链的重复单元的树脂(树脂A2)-

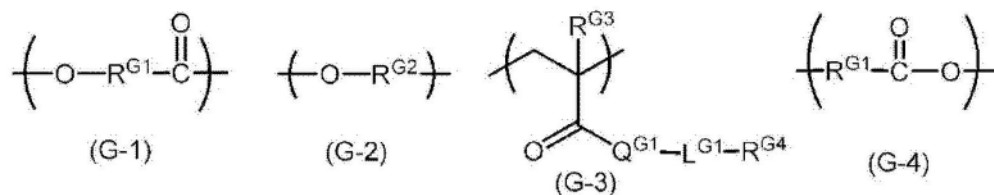
[0285] 树脂a是具备具有接枝链的重复单元的树脂的情况下,树脂a优选为包含具有接枝链的重复单元和具有上述的式(1)所表示的部分结构的重复单元的树脂。具备具有接枝链的重复单元的树脂可以用作分散剂,也可以用作粘合剂。优选用作粘合剂。

[0286] 另外,在本说明书中,接枝链是指,从重复单元的主链分支而延伸的聚合物链。关于接枝链的长度,并没有特别限制,若接枝链变长则立体排斥效果变高,能够容易地提高粒子的分散性,或者能够容易地形成相分离结构。作为接枝链,优选为除氢原子以外的原子数为40~10000,更优选为除氢原子以外的原子数为50~2000,进一步优选为除氢原子以外的原子数为60~500。

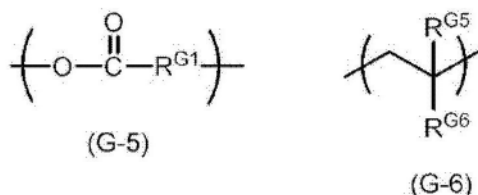
[0287] 接枝链优选包含选自聚醚结构、聚酯结构、聚(甲基)丙烯酸结构、聚苯乙烯结构、聚氨酯结构、聚脲结构及聚酰胺结构中的至少一种结构的重复单元,更优选包含选自聚醚结构、聚酯结构、聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少一种结构的重复单元,进一步优选包含聚醚结构或聚酯结构的重复单元,尤其优选包含聚酯结构的重复单元。

[0288] 作为聚酯结构的重复单元,可以举出下述式(G-1)、式(G-4)或式(G-5)所表示的结构的重单元。作为聚醚结构的重复单元,可以举出下述式(G-2)所表示的结构的重单元。作为聚(甲基)丙烯酸结构的重单元,可以举出下述式(G-3)所表示的结构的重单元。作为聚苯乙烯结构的重单元,可以举出下述式(G-6)所表示的结构的重单元。

[0289] [化学式15]



[0290]



[0291] 在上述式中, $R^{\text{G}1}$ 及 $R^{\text{G}2}$ 分别独立地表示亚烷基。作为 $R^{\text{G}1}$ 及 $R^{\text{G}2}$ 所表示的亚烷基,并没

有特别限制,但优选为碳原子数1~20的直链状或支链状的亚烷基,更优选为碳原子数2~16的直链状或支链状的亚烷基,进一步优选为碳原子数3~12的直链状或支链状的亚烷基。

[0292] 在上述式中, $R^{G3}$ 表示氢原子或甲基, $Q^{G1}$ 表示-O-或-NH-, $L^{G1}$ 表示单键或2价的连接基团, $R^{G4}$ 表示氢原子或取代基。

[0293] 作为 $L^{G1}$ 所表示的2价的连接基团,可以举出亚烷基(优选为碳原子数1~12的亚烷基)、亚烷氧基(优选为碳原子数1~12的亚烷氧基)、氧亚烷基羰基(优选为碳原子数1~12的氧亚烷基羰基)、亚芳基(优选为碳原子数6~20的亚芳基)、-NH-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-、-COO-、OCO-、-S-及组合这些中的2个以上而成的基团。

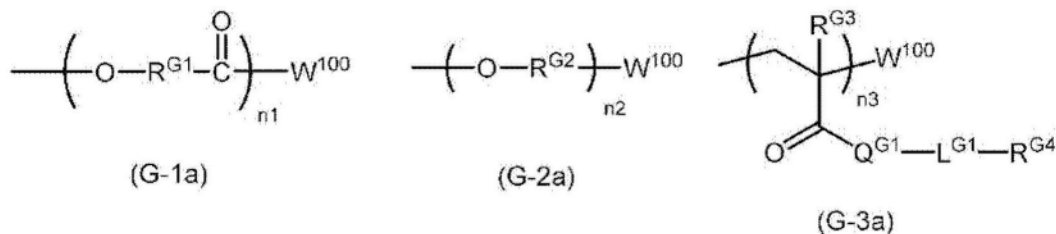
[0294] 作为 $R^{G4}$ 所表示的取代基,可以举出羟基、羧基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、杂环硫醚基、含烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及封端异氰酸酯基等。

[0295]  $R^{G5}$ 表示氢原子或甲基, $R^{G6}$ 表示芳基。 $R^{G6}$ 所表示的芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~12。 $R^{G6}$ 所表示的芳基可以具有取代基。作为取代基,可以举出羟基、羧基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、杂环硫醚基、含烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及封端异氰酸酯基等。

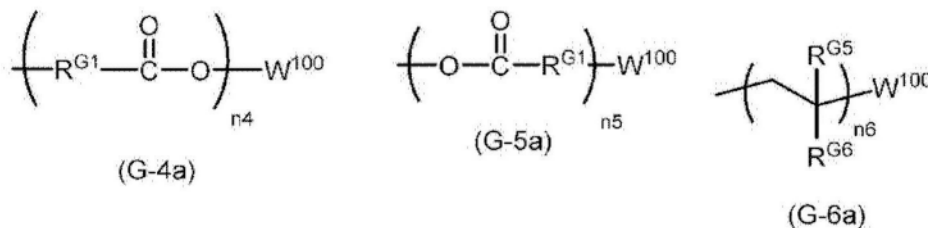
[0296] 作为接枝链的末端结构,并没有特别限定。可以是氢原子,也可以是取代基。作为取代基,可以举出烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、杂芳基硫醚基等。其中,从提高粒子的分散性、制膜时的相分离结构的形成容易性等观点考虑,优选具有立体排斥效果的基团,优选为碳原子数5~24的烷基或者烷氧基。烷基及烷氧基可以为直链状、支链状及环状中的任一种,优选为直链状或支链状。

[0297] 作为接枝链,优选为下述式(G-1a)、式(G-2a)、式(G-3a)、式(G-4a)、式(G-5a)或式(G-6a)所表示的结构,更优选为式(G-1a)、式(G-4a)或式(G-5a)所表示的结构。

[0298] [化学式16]



[0299]



[0300] 在上述式中, $R^{G1}$ 及 $R^{G2}$ 分别表示亚烷基, $R^{G3}$ 表示氢原子或甲基, $Q^{G1}$ 表示-O-或-NH-, $L^{G1}$ 表示单键或2价的连接基团, $R^{G4}$ 表示氢原子或取代基, $R^{G5}$ 表示氢原子或甲基, $R^{G6}$ 表示芳基, $W^{100}$ 表示氢原子或取代基, $n1 \sim n6$ 分别独立地表示2以上的整数。关于 $R^{G1} \sim R^{G6}$ 、 $Q^{G1}$ 、 $L^{G1}$ 与在式(G-1)~(G-6)中说明的 $R^{G1} \sim R^{G6}$ 、 $Q^{G1}$ 、 $L^{G1}$ 的含义相同,其优选范围也相同。

[0301] 式(G-1a)~(G-6a)中, $W^{100}$ 优选为取代基。作为取代基,可以举出烷基、芳基、杂芳

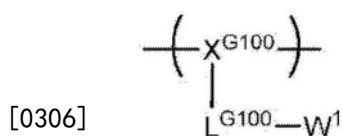
基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基硫醚基、芳硫醚基、杂芳硫醚基等。其中,从提高粒子的分散性、制膜时的相分离结构的形成容易性等观点考虑,优选具有立体排斥效果的基团,优选为碳原子数5~24的烷基或者烷氧基。烷基及烷氧基可以为直链状、支链状及环状中的任一种,优选为直链状或支链状。

[0302] 式(G-1a)~(G-6a)中, $n_1 \sim n_6$ 分别优选为2~100的整数,更优选为2~80的整数,进一步优选为8~60的整数。

[0303] 式(G-1a)中, $n_1$ 为2以上时的各重复单元中的 $R^{G1}$ 彼此可以相同,也可以不同。并且,在 $R^{G1}$ 包含2种以上的不同的重复单元的情况下,各重复单元的排列并没有特别限定,可以是随机、交替及嵌段中的任一种。在式(G-2a)~式(G-6a)中也相同。并且,接枝链是式(G-1a)、式(G-4a)或式(G-5a)所表示的结构且包含2种以上的 $R^{G1}$ 不同的重复单元的结构也优选。

[0304] 作为具有接枝链的重复单元,可以举出式(G-100)所表示的重复单元。

[0305] [化学式17]



(G-100)

[0307] 式中, $X^{G100}$ 表示3价的连接基团, $L^{G100}$ 表示单键或2价的连接基团, $W^1$ 表示接枝链。

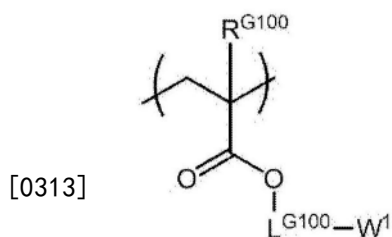
[0308] 作为 $X^{G100}$ 所表示的3价的连接基团,可以举出聚(甲基)丙烯酸系连接基团、聚亚烷基亚胺系连接基团、聚酯系连接基团、聚氨酯系连接基团、聚脲系连接基团、聚酰胺系连接基团、聚醚系连接基团、聚苯乙烯系连接基团等,优选为聚(甲基)丙烯酸系连接基团、聚亚烷基亚胺系连接基团,更优选为聚(甲基)丙烯酸系连接基团。

[0309] 作为 $L^{G100}$ 所表示的2价的连接基团,可以举出亚烷基(优选为碳原子数1~12的亚烷基)、亚芳基(优选为碳原子数6~20的亚芳基)、-NH-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-、-COO-、OCO-、-S-及组合这些中的2个以上而成的基团。

[0310] 作为 $W^1$ 所表示的接枝链,可以举出上述的接枝链。

[0311] 具有接枝链的重复单元优选为式(G-101)所表示的重复单元。

[0312] [化学式18]



(G-101)

[0314] 式中, $R^G$ 表示氢原子或烷基, $L^{G100}$ 表示单键或2价的连接基团, $W^1$ 表示接枝链。

[0315] 式(G-101)的 $L^{G100}$ 及 $W^1$ 与式(G-100)的 $L^{G100}$ 及 $W^1$ 的含义相同。

[0316] 式(G-101)的 $R^{G100}$ 所表示的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步

优选为1~3。烷基可以是直链、支链、环状中的任一种,优选为直链。 $R^{G100}$ 优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

[0317] 具有接枝链的重复单元的重均分子量优选为1000以上,更优选为1000~10000,进一步优选为1000~7500。另外,本说明书中,具有接枝链的重复单元的重均分子量为由用于相同的重复单元的聚合的原料单体的重均分子量计算出的值。例如,具有接枝链的重复单元能够通过使巨单体聚合而形成。在此,巨单体是指在聚合物末端导入有聚合性基团的高分子化合物。在使用巨单体形成具有接枝链的重复单元的情况下,巨单体的重均分子量相当于具有接枝链的重复单元。

[0318] 树脂a是包含具有接枝链的重复单元的树脂的情况下,树脂a的总质量中的具有接枝链的重复单元的含量优选为1~90质量%。上限优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为75质量%以下,更进一步优选为60质量%以下。下限优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上。

[0319] 树脂a是具备具有接枝链的重复单元的树脂的情况下,树脂a除了具有接枝链的重复单元以外,进一步优选包含具有上述的式(1)所表示的部分结构的重复单元。

[0320] 具有式(1)所表示的部分结构的重复单元优选为上述的式(1-1)所表示的重复单元及式(1-2)所表示的重复单元(重复单元(1))。并且,树脂a的总质量中的重复单元(1)的含量优选为1~80质量%。上限优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下。下限优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上。

[0321] 树脂a是具备具有接枝链的重复单元的树脂的情况下,树脂a进一步优选包含具有酸基的重复单元。根据该方式,能够设为具有更优异的固化性的组合物。并且,具有酸基的重复单元优选为选自上述的式(2-1)所表示的重复单元及式(2-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元(重复单元(2))。并且,树脂a的总质量中的重复单元(2)的含量优选为1~80质量%。上限优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下。下限优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上。

[0322] 树脂a是具备具有接枝链的重复单元的树脂的情况下,树脂a进一步优选包含上述的式(3-1)所表示的重复单元。根据该方式,能够进一步提高耐热性和耐胶带剥离性。并且,树脂a的总质量中的式(3-1)所表示的重复单元的含量优选为1~80质量%。上限优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下。下限优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上。

[0323] 作为树脂a的具体例,可以举出后述的实施例中的树脂B-1~B-32、D-1~D-11等,但并不限定于此。

[0324] 树脂a的重均分子量优选为3000~120000,更优选为5000~120000,进一步优选为8000~120000。树脂a的重均分子量只要在上述范围内,则制膜时的相分离尺寸容易变得适当,能够进一步提高散射性。上限优选为80000以下,更优选为60000以下。下限优选为9000以上,更优选为10000以上。

[0325] 树脂a的含烯属不饱和键的基团价优选为0.05~2.1mmol/g,更优选为0.1~2.0mmol/g。树脂a的含烯属不饱和键的基团价只要在上述范围内,则固化性良好,能够进一步抑制底切的发生。上限优选为1.9mmol/g以下,更优选为1.8mmol/g以下。下限优选为0.2mmol/g以上,更优选为0.3mmol/g以上。

[0326] 另外,树脂的含烯属不饱和键的基团价是表示树脂的每1g固体成分的含烯属不饱

和键的基团价的摩尔量的数值。关于树脂的含烯属不饱和键的基团价,对于能够由使用于树脂的合成的原料计算出的,使用由所装入的原料来计算的值。并且,关于不能够由使用于树脂的合成的原料中计算树脂的含烯属不饱和键的基团价,利用使用水解法测量的值。具体而言,通过碱处理而从树脂中提取含烯属不饱和键的基团部位的成分(a),通过高效液相色谱法(HPLC)来测量其含量,由下述式来计算。并且,在通过碱处理无法从树脂中提取上述成分(a)的情况下,使用通过NMR法(核磁共振)测量的值。

[0327] 树脂的含烯属不饱和键的基团价[mmol/g] = (成分(a)的含量[ppm]/成分(a)的分子量[g/mol]) / (树脂的称量值[g] × (树脂的固体成分浓度[质量%]/100) × 10)

[0328] 树脂a的酸值优选为10~250mgKOH/g,更优选为20~200mgKOH/g。若树脂a的酸值在上述范围内,则在制膜时容易成为适当的相分离尺寸,并且能够进一步提高散射性。上限优选为180mgKOH/g以下,更优选为170mgKOH/g以下。下限优选为30mgKOH/g以上,更优选为40mgKOH/g以上。

[0329] 并且,树脂a是分散剂的情况下,树脂a的酸值优选为80~250mgKOH/g。上限优选为200mgKOH/g以下,更优选为180mgKOH/g以下,进一步优选为170mgKOH/g以下。下限优选为90mgKOH/g以上,更优选为100mgKOH/g以上,进一步优选为120mgKOH/g以上。

[0330] 并且,树脂a是粘合剂的情况下,树脂a的酸值优选为10~150mgKOH/g。上限优选为130mgKOH/g以下,更优选为110mgKOH/g以下,进一步优选为90mgKOH/g以下。下限优选为20mgKOH/g以上,更优选为30mgKOH/g以上,进一步优选为40mgKOH/g以上。

[0331] 树脂a的含量在组合物的总固体成分中优选为5~70质量%。上限优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。下限优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上。

[0332] 并且,树脂组合物中所包含的树脂总量中的树脂a的含量优选为10~100质量%,更优选为20~100质量%,进一步优选为30~100质量%。

[0333] 本发明的组合物可以仅包含1种树脂a,也可以包含2种以上。在包含2种以上的树脂a的情况下,这些的总量优选为在上述范围内。

[0334] (树脂b)

[0335] 本发明的组合物中的膜形成成分能够进一步包含与上述树脂a不同的树脂即树脂b。另外,树脂b是不对应于树脂a的树脂。即,树脂b是不包含上述的式(1)所表示的部分结构的树脂。树脂b可以是粒子的分散剂,也可以是粘合剂。

[0336] 作为树脂b,能够任意地使用公知的树脂。例如,可以举出(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酰胺树脂、环氧树脂、烯-硫醇树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚树脂、聚芳酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯树脂、聚亚芳基醚氧化磷树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚烯烃树脂、环状烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、硅酮树脂、聚胺酯树脂等。

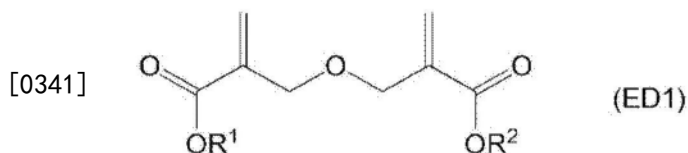
[0337] 树脂b的重均分子量优选为2000~2000000。上限优选为1000000以下,更优选为500000以下。下限优选为3000以上,更优选为4000以上,进一步优选为5000以上。

[0338] 作为树脂b,能够使用具有酸基的树脂。作为具有酸基的树脂,可以举出含有具有酸基的重复单元的树脂等。作为酸基,例如可以举出羧基、磷酸基、磺基、酚性羟基等,优选为羧基。具有酸基的树脂的酸值优选为30~500mgKOH/g。下限更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为70mgKOH/g以上。上限更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下,尤其优选为150mgKOH/g以下,最优选为120mgKOH/g以下。关于具有酸基的树脂,能够参

考日本特开2012-208494号公报的0558~0571段(对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的0685~0700段)的记载、日本特开2012-198408号公报的0076~0099段的记载,且这些内容被编入到本说明书中。

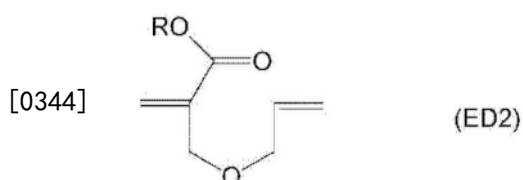
[0339] 作为树脂b而能够使用包含来自下述式(ED1)表示的化合物和/或由下述式(ED2)表示的化合物(以下,有时还将这些化合物称为“醚二聚体”。)的重复单元的树脂。

[0340] [化学式19]



[0342] 式(ED1)中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示氢原子或可以具有取代基的碳原子数1~25的烃基。

[0343] [化学式20]

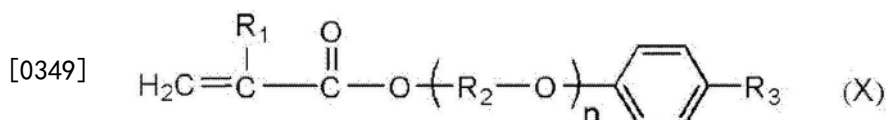


[0345] 式(ED2)中,R表示氢原子或碳原子数1~30的有机基团。作为式(ED2)的具体例,能够参考日本特开2010-168539号公报的记载。

[0346] 关于醚二聚体的具体例,能够参考日本特开2013-029760号公报的段落号0317,且该内容被编入到本说明书中。

[0347] 作为树脂b能够使用包含来自下述式(X)表示的化合物的重复单元的树脂。

[0348] [化学式21]



[0350] 式(X)中, $R_1$ 表示氢原子或甲基, $R_2$ 表示碳原子数2~10的亚烷基, $R_3$ 表示氢原子或可以包含苯环的碳原子数1~20的烷基。 $n$ 表示1~15的整数。

[0351] 作为树脂b,还能够使用包含具有接枝链的重复单元的树脂。通过树脂包含具有接枝链的重复单元,通过基于接枝链的位阻效应而能够更有效地抑制组合物中的粒子的凝聚等,可获得优异的保存稳定性。并且,在制膜时能够容易地在膜中形成相分离结构。包含具有接枝链的重复单元的树脂可以用作分散剂,也可以用作粘合剂。

[0352] 接枝链优选包含选自聚醚结构、聚酯结构、聚(甲基)丙烯酸结构、聚苯乙烯结构、聚氨酯结构、聚脲结构及聚酰胺结构中的至少一种结构的重复单元,更优选包含选自聚醚结构、聚酯结构、聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少一种结构的重复单元,进一步优选包含聚醚结构或聚酯结构的重复单元,尤其优选包含聚酯结构的重复单元。

[0353] 作为具有接枝链的重复单元,可以举出由上述的式(G-100)表示的重复单元。

[0354] 包含具有接枝链的重复单元的树脂中的具有接枝链的重复单元的含量优选为10~90质量%。上限优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下。下限优选为15质量%以

上,更优选为20质量%以上。

[0355] 包含具有接枝链的重复单元的树脂进一步优选包含具有酸基的重复单元。作为具有酸基的重复单元所具有的酸基,例如可以举出羧基、磷酸基、磺酸基、酚性羟基等,优选为羧基。并且,优选为具有酸基的重复单元是选自上述的式(2-1)所表示的重复单元及式(2-2)所表示的重复单元中的至少一种重复单元(重复单元(2))。包含具有接枝链的重复单元的树脂中的具有酸基的重复单元的含量优选为1~50质量%。上限优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下。下限优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上。

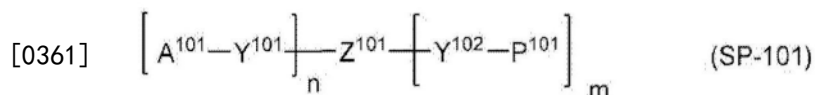
[0356] 包含具有接枝链的重复单元的树脂可以进一步包含具有聚合性基团的重复单元。作为聚合性基团,可以举出含烯属不饱和键的基团或环氧基、氧杂环丁烷基等环状醚基。包含具有接枝链的重复单元的树脂中的具有聚合性基团的重复单元的含量优选为1~50质量%。上限优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下。下限优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上。

[0357] 包含具有接枝链的重复单元的树脂进一步优选包含不具有接枝链、酸基及交联性基团中的任一种的重复单元。根据该方式,能够抑制膜中的相分离尺寸变得过大,并且能够形成光散射性更优异的膜。作为不具有接枝链、酸基及交联性基团中的任一种的重复单元,可以举出上述的式(3-1)所表示的重复单元。包含具有接枝链的重复单元的树脂中的不具有接枝链、酸基及交联性基团中的任一种的重复单元的含量优选为1~50质量%。上限优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下。下限优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上。

[0358] 包含具有用作树脂b的接枝链的重复单元的树脂的重均分子量优选为10000~50000,更优选为12000~40000,进一步优选为13000~36000。

[0359] 作为树脂b,还能够使用将多个聚合物链键合于3价以上的连接基团的结构树脂。作为这种树脂,可以举出式(SP-101)所表示的结构树脂(以下,还称为树脂(SP-101))。树脂(SP-101)能够优选用作分散剂,也可以用作粘合剂。

[0360] [化学式22]



[0362] 式中, $Z^{101}$ 表示(m+n)价的连接基团,

[0363]  $Y^{101}$ 及 $Y^{102}$ 分别独立地表示单键或连接基团,

[0364]  $A^{101}$ 表示包含选自杂环基、酸基、具有碱性氮原子的基团、脲基、氨基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基团、碳原子数4以上的烃基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、异氰酸酯基及羟基中的官能团的基团,

[0365]  $P^{101}$ 表示聚合物链,

[0366] n表示1~20,m表示2~20,m+n是3~21,

[0367] n个 $Y^{101}$ 及 $A^{101}$ 可以各自相同,也可以不同,

[0368] m个 $Y^{102}$ 及 $P^{101}$ 可以各自相同,也可以不同。

[0369] 式(SP-101)中的 $Z^{101}$ 、 $A^{101}$ 、 $Y^{101}$ 、 $Y^{102}$ 、m、n、m+n的详细内容与在上述的式(SP-1)的 $Z^{101}$ 、 $A^{101}$ 、 $Y^{101}$ 、 $Y^{102}$ 、m、n、m+n中说明的内容相同,优选的范围也相同。

[0370] 式(SP-101)中, $P^{101}$ 表示聚合物链。作为 $P^{101}$ 所表示的聚合物链,优选包含选自聚醚结构、聚酯结构、聚(甲基)丙烯酸结构、聚苯乙烯结构、聚氨酯结构、聚脲结构及聚酰胺结构中的至少一种结构的重复单元,更优选包含选自聚醚结构、聚酯结构、聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少一种结构的重复单元,进一步优选包含选自聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少一种结构的重复单元,尤其优选包含聚(甲基)丙烯酸结构的重复单元。

[0371] 作为聚酯结构的重复单元,可以举出由上述的式(G-1)、式(G-4)或式(G-5)表示的结构的重复单元。作为聚醚结构的重复单元,可以举出由上述的式(G-2)表示的结构的重复单元。作为聚(甲基)丙烯酸结构的重复单元,可以举出由上述的式(G-3)表示的结构的重复单元。作为聚苯乙烯结构的重复单元,可以举出由上述的式(G-6)表示的结构的重复单元。

[0372]  $P^{101}$ 中的所述重复单元的重复数优选为3~2000。上限优选为1500以下,更优选为1000以下。下限优选为5以上,更优选为7以上。并且, $P^{101}$ 还优选包含具有酸基的重复单元。并且,构成 $P^{101}$ 的所有重复单元中的、具有酸基的重复单元的含量优选为10~80质量%。下限优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。上限优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下。

[0373]  $P^{101}$ 所表示的聚合物链的重均分子量优选为1000以上,更优选为1000~10000。上限优选为9000以下,更优选为6000以下,进一步优选为3000以下。下限优选为1200以上,更优选为1400以上。另外, $P^{101}$ 的重均分子量是由用于相同的聚合物链的导入的原料的重均分子量计算出的值。

[0374] 在用作树脂b的3价以上的连接基团上键合多个聚合物链而成的结构的树脂的重均分子量优选为5000~20000,更优选为6000~18000,进一步优选为7000~15000。

[0375] 作为树脂(SP-101)的具体例,可以举出日本特开2013-043962号公报的段落号0196~0209中所记载的高分子化合物C-1~C-31、日本特开2014-177613号公报的段落号0256~0269中所记载的高分子化合物(C-1)~(C-61)、国际公开第2018/163668号的段落号0061中所记载的结构的树脂,且这些内容被编入到本说明书中。

[0376] 树脂b还能够作为市售品而获得,作为这种具体例,可以举出BYK Chemie GmbH制造的Disperbyk系列(例如,Disperbyk-111、2001等)、Lubrizol Japan Ltd.制造的Solsperser系列(例如,Solsperser20000、76500等)、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造的Azisper系列等。并且,还能够将日本特开2012-137564号公报的段落号0129中所记载的产品、日本特开2017-194662号公报的段落号0235中所记载的产品用作树脂b。

[0377] 相对于上述的树脂a的100质量份,树脂b的含量优选为150质量份以下,更优选为140质量份以下,进一步优选为130质量份以下。下限优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上。本发明的组合物可以仅包含1种树脂b,也可以包含2种以上。在包含2种以上的树脂b的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0378] 并且,本发明的组合物也可以实质上不含有树脂b。另外,本发明的组合物实质上不包含树脂b的情况是指,组合物的总固体成分中的树脂b的含量为0.5质量%以下,优选为0.1质量%以下,进一步优选为不含有树脂b。

[0379] [聚合性单体]

[0380] 膜形成成分可以是含有聚合性单体。作为聚合性单体,能够使用能够通过自由基、

酸或热交联的公知的化合物。例如,可以举出具有含有烯属不饱和键的基团的化合物、具有环状醚基的化合物等。作为含有烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基及(甲基)丙烯酰氧基等。作为环状醚基,可以举出环氧基、氧杂环丁基等。聚合性单体优选为自由基聚合性单体或阳离子聚合性单体,更优选为自由基聚合性单体。

[0381] 并且,本发明中所使用的聚合性单体可以为包含环结构的聚合性单体,在该情况下,更优选为包含环结构的自由基聚合性单体。在作为包含环结构的聚合性单体而使用包含环结构者的情况下,有容易发生与树脂的相分离的倾向。尤其,在使用包含环结构的自由基聚合性单体的情况下,上述效果明显。从容易更明显地获得上述效果的理由考虑,聚合性单体中所包含的环结构优选为脂肪族环。并且,脂肪族环优选为脂肪族交联环。脂肪族交联环是指在1个脂肪族环中彼此不相邻的2个以上的原子连接而成的结构的脂肪族环。作为脂肪族交联环的具体例,可以举出三环癸烷环、金刚烷环等,优选为三环癸烷环。从单体的运动性的观点考虑,聚合性单体中所包含的环结构的数量优选为1~5个,更优选为1~3个,更优选为1个。作为包含环结构的自由基聚合性单体的具体例,可以举出二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、1,3-金刚烷二醇二丙烯酸酯等。

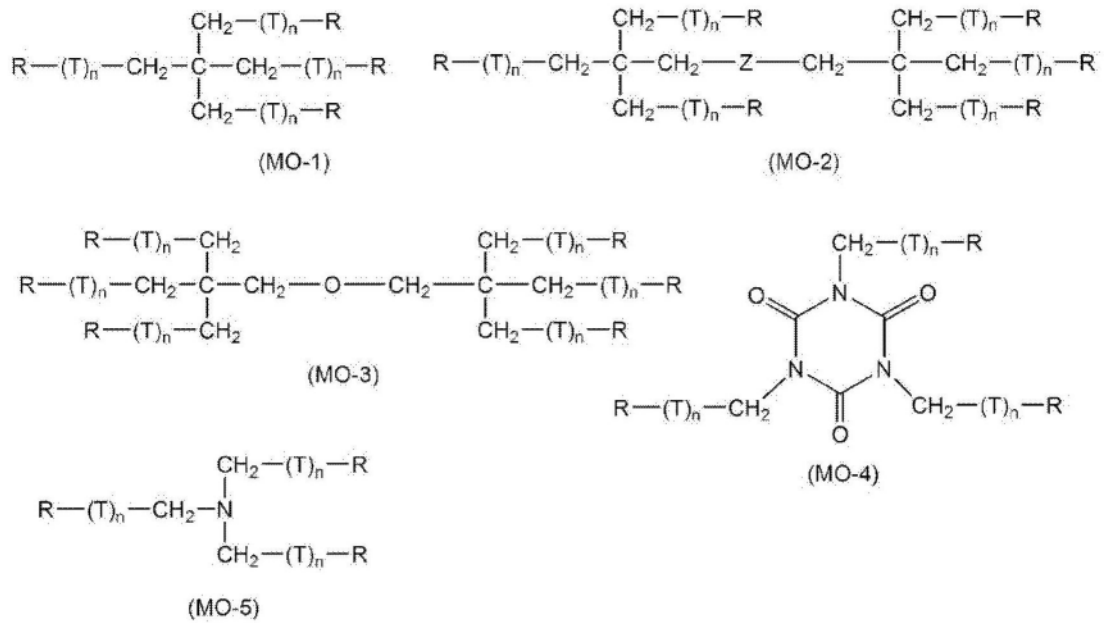
[0382] 作为自由基聚合性单体,只要是能够通过自由基的作用而聚合的化合物即可,并没有特别限定。作为自由基聚合性单体,优选为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,更优选为具有2个以上的含有烯属不饱和键的基团的化合物,进一步优选为具有3个以上的含有烯属不饱和键的基团的化合物。含有烯属不饱和键的基团的个数的上限例如优选为15个以下,更优选为6个以下。作为含烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、苯乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基及(甲基)丙烯酰氧基等,优选为(甲基)丙烯酰基及(甲基)丙烯酰氧基。自由基聚合性单体优选为3~15官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为3~6官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。并且,自由基聚合性单体还优选包含环结构。

[0383] 自由基聚合性单体的分子量优选为200~3000。分子量的上限优选为2500以下,进一步优选为2000以下。分子量的下限优选为250以上,进一步优选为300以上。

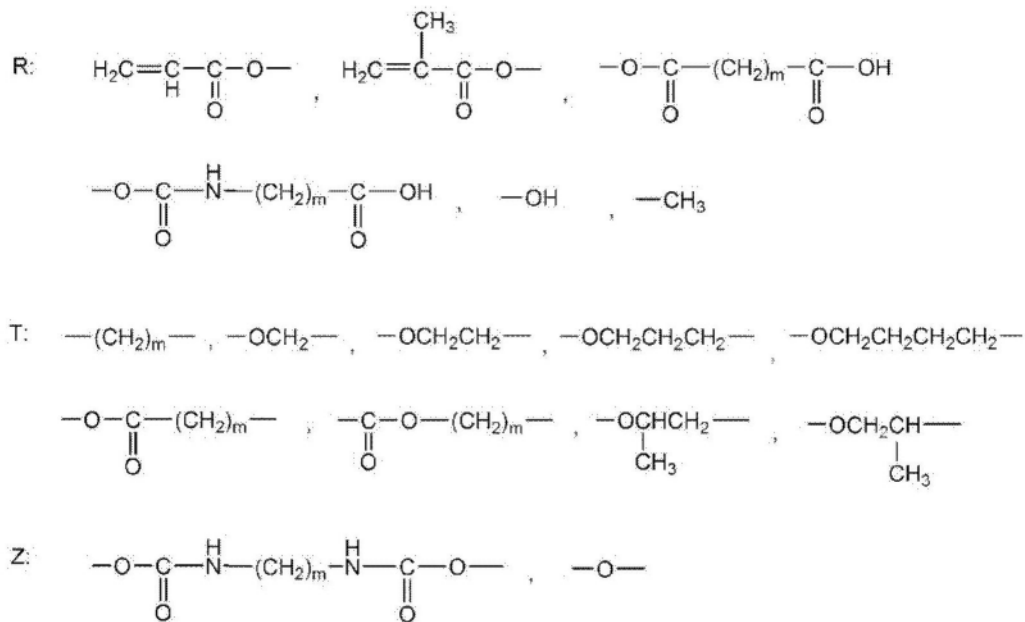
[0384] 自由基聚合性单体优选为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,该含有烯属不饱和键的基团具有至少1个能够加成聚合的亚乙基,且在常压下具有100℃以上的沸点。作为其例,能够举出聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等单官能的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯及这些的混合物,优选为季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0385] 作为自由基聚合性单体,还能够优选使用由式(M0-1)~式(M0-5)表示的化合物。另外,式中,在T为氧亚烷基的情况下,T中的碳原子侧的末端与R键合。

[0386] [化学式23]



[0387]



[0388] 上述式中,  $n$  为 0 ~ 14,  $m$  为 1 ~ 8。在同一分子内存在多个的 R、T 可以各自相同, 也可以不同。由式 (MO-1) ~ (MO-5) 表示的各化合物中, 存在多个的 R 中的至少 1 个表示由  $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  或  $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  表示的基团。作为由式 (MO-1) ~ (MO-5) 表示的化合物的具体例, 可以举出日本特开 2007-269779 号公报的段落号 0248 ~ 0251 中所记载的化合物, 且该内容被编入到本说明书中。

[0389] 作为自由基聚合性单体, 还能够使用二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(作为市售品, KAYARAD D-330; Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(作为市售品, KAYARAD D-320; Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(作为市售品, KAYARAD D-310; Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(作为市售品, KAYARAD DPHA; Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造, NK ESTER A-DPH-12E; Shin-

Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)及这些(甲基)丙烯酸基经由乙二醇和/或丙二醇残基键合的结构化合物(例如,由Sartomer Company, Inc市售的SR454、SR499)、二甘油E0(环氧乙烷)改性(甲基)丙烯酸酯(作为市售品,M-460;TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造,NK ESTER A-TMMT)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造,KAYARAD HDDA)、KAYARAD RP-1040(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、ARONIX T0-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、NK Oligo UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)、8UH-1006、8UH-1012(Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制造)、LIGHT ACRYLATE POB-A0(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)等。

[0390] 并且,作为自由基聚合性单体,优选使用三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等3官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为3官能的(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,可以举出ARONIX M-309、M-310、M-321、M-350、M-360、M-313、M-315、M-306、M-305、M-303、M-452、M-450(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、NK ESTER A9300、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、TMPT(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)、KAYARAD GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330、PET-30(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等。

[0391] 自由基聚合性单体可以具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基。作为具有酸基的自由基聚合性单体,可以举出脂肪族多羟基化合物和不饱和羧酸的酯等。作为市售品,例如,可以举出TOAGOSEI CO.,LTD.制造的ARONIX系列的M-305、M-510、M-520等。具有酸基的自由基聚合性单体的酸值优选为0.1~40mgKOH/g。下限优选为5mgKOH/g以上。上限优选为30mgKOH/g以下。

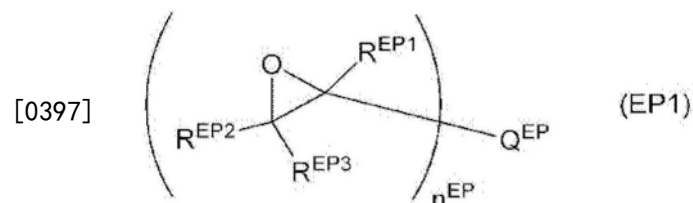
[0392] 作为阳离子聚合性单体,可以举出具有阳离子聚合性基团的化合物。作为阳离子聚合性基团,可以举出环氧基、氧杂环丁基等环状醚基等。阳离子聚合性单体优选为具有环状醚基的化合物,更优选为具有环氧基的化合物(还称为环氧化合物)。

[0393] 阳离子聚合性单体的分子量优选为200~3000。分子量的上限优选为2500以下,进一步优选为2000以下。分子量的下限优选为250以上,进一步优选为300以上。

[0394] 作为环氧化合物,可以举出在1个分子内具有1个以上的环氧基的化合物,优选为具有2个以上的环氧基的化合物。环氧基优选为在1个分子内具有1~100个。环氧基的上限例如能够设为10个以下,还能够设为5个以下。环氧基的下限优选为2个以上。

[0395] 作为环氧化合物,可以举出由下述式(EP1)表示的化合物。

[0396] [化学式24]



[0398] 式(EP1)中, $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子或烷基。烷基可以为具有环状结构,且可以具有取代基。 $R^{EP1}$ 与 $R^{EP2}$ 、 $R^{EP2}$ 与 $R^{EP3}$ 可以相互键合而形成环结构。 $Q^{EP}$ 表示单键或 $n^{EP}$ 价的有机基团。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ 可以与 $Q^{EP}$ 键合而形成环结构。 $n^{EP}$ 表示2以上的整数,优选为

2~10,更优选为2~6。其中,在 $Q^{EP}$ 是单键的情况下, $n^{EP}$ 是2。关于 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ 、 $Q^{EP}$ 的详细内容,能够参考日本特开2014-089408号公报的段落号0087~0088的记载,且该内容被编入到本说明书中。作为由式(EP1)表示的化合物的具体例,可以举出日本特开2014-089408号公报的0090段中所记载的化合物、日本特开2010-054632号公报的段落号0151中所记载的化合物,且这些内容被编入到本说明书中。

[0399] 作为阳离子聚合性单体,还能够使用市售品。例如,可以举出ADEKA CORPORATION制造的ADEKA GLYSILOL系列(例如,ADEKA GLYSILOL ED-505等)、Daicel Corporation制造的EPORIDE系列(例如,EPORIDE GT401等)等。

[0400] 聚合性单体的含量优选为在组合物的总固体成分中为0.1~40质量%。下限优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。上限优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下。聚合性单体可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的聚合性单体的情况下,总量优选为在上述范围内。并且,在同时使用2种聚合性单体的情况下,可以仅使用2种以上的自由基聚合性单体,也可以同时使用自由基聚合性单体和阳离子聚合性单体。

[0401] 并且,聚合性单体与树脂的总含量优选为在组合物的总固体成分中为10~90质量%。上限优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下。下限优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上。

[0402] 并且,关于聚合性单体与树脂的比率,相对于树脂100质量份,聚合性单体优选为10~400质量份。下限优选为15质量份以上,更优选为20质量份以上。上限优选为380质量份以下,更优选为350质量份以下。

[0403] <<溶剂>>

[0404] 本发明的组合物含有溶剂。作为溶剂,可以举出有机溶剂。溶剂只要满足各成分的溶解性或组合物的涂布性,则基本上并没有特别限制。作为有机溶剂,可以举出酯系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂、烃系溶剂等。关于这些的详细内容,能够参考国际公开第2015/166779号的段落号0223的记载,且该内容被编入到本说明书中。并且,还能够优选使用环状烷基经取代的酯系溶剂、环状烷基经取代的酮系溶剂。作为有机溶剂的具体例,可以举出丙酮、甲基乙基酮、环己烷、环己酮、环戊酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸环己酯、二氯化乙烯、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 $\gamma$ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、丁基二甘醇乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、 $\gamma$ -丁内酯、环丁砜、苯甲醚、1,4-二乙酰氧基丁烷、二乙二醇单乙醚乙酸酯、1,3-丁二酯二乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、2-甲氧基乙酸丙酯、2-甲氧基-1-丙醇、异丙醇等。这些有机溶剂能够单独使用或者混合使用。

[0405] 本发明中,优选使用金属含量少的有机溶剂,有机溶剂的金属含量例如优选为10质量ppb(parts per billion:十亿分率)以下。根据需要,可以使用质量ppt(parts per trillion:兆分率)级别的有机溶剂,这种有机溶剂例如由Toyo Gosei Co.,Ltd提供(化学

工业日报,2015年11月13日)。

[0406] 作为从有机溶剂中去除金属等杂质的方法,例如能够举出蒸馏(分子蒸馏或薄膜蒸馏等)或使用了过滤器的过滤。作为过滤中所使用的过滤器的过滤器孔径,优选为10 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为5 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为3 $\mu\text{m}$ 以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。

[0407] 有机溶剂可以包含异构体(虽然原子数相同,但是结构不同的化合物)。并且,异构体可以仅包含1种,也可以包含多种。

[0408] 有机溶剂中的过氧化物的含有率优选为0.8mmol/L以下,更优选实质上不含过氧化物。

[0409] 组合物中的溶剂的含量优选为10~95质量%。下限优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上。上限优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。溶剂可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的溶剂的情况下,优选为这些的总计在上述范围内。

[0410] <<光聚合引发剂>>

[0411] 本发明的组合物能够含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可以举出光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂等。优选为根据聚合性单体的种类选择使用。在作为聚合性单体而使用自由基聚合性单体的情况下,优选作为光聚合引发剂而使用光自由基聚合引发剂。并且,在作为聚合性单体而使用阳离子聚合性单体的情况下,优选作为光聚合引发剂而使用光阳离子聚合引发剂。作为光聚合引发剂,并没有特别限制,能够从公知的光聚合引发剂中适当地进行选择。例如,优选为对紫外区域至可见区域的光线具有感光性的化合物。

[0412] 光聚合引发剂的含量在组合物的总固体成分中优选为0.1~30质量%,更优选为0.5~20质量%,进一步优选为1~15质量%。本发明的组合物可以仅包含1种光聚合引发剂,也可以包含2种以上。在包含2种以上的光聚合引发剂的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0413] (光自由基聚合引发剂)

[0414] 作为光自由基聚合引发剂,可以举出卤化烃衍生物(例如,具有三嗪骨架的化合物、具有噁二唑骨架的化合物等)、酰基膦化合物、六芳基联咪唑化合物、脞化合物、有机过氧化物、硫化物、酮化合物、芳香族鎓盐、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物等。从曝光灵敏度的观点考虑,光聚合引发剂优选为三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脞化合物、六芳基双咪唑化合物、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯基酮化合物、苯乙酮化合物、环戊二烯-苯-铁错合物、卤甲基噁二唑化合物及3-芳基取代香豆素化合物,更优选为选自脞化合物、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物及酰基膦化合物中的化合物,进一步优选为脞化合物。并且,作为光聚合引发剂,可以举出日本特开2014-130173号公报的0065~0111段中所记载的化合物、日本专利第6301489号公报中所记载的化合物、MATERIAL STAGE 37~60p, vol.19, No.3, 2019中所记载的过氧化物系光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中所记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-167313号公报中所记载的过氧化物系引发剂、日本特开2020-

055992号公报中所记载的具有噁唑啉基的氨基苯乙酮系引发剂、日本特开2013-190459号公报中所记载的脞系光聚合引发剂、日本特开2020-172619号公报中所记载的聚合物、国际公开第2020/152120号中所记载的式1所表示的化合物等,且这些内容被编入到本说明书中。

[0415] 作为 $\alpha$ -羟基酮化合物的市售品,可以举出Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGM Resins B.V.公司制造)、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127(以上为BASF公司制造)等。作为 $\alpha$ -氨基酮化合物的市售品,可以举出Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG(以上为IGM Resins B.V.公司制造)、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG(以上为BASF公司制造)等。作为酰基膦化合物的市售品,可以举出Omnirad 819、Omnirad TPO H(以上为IGM Resins B.V.公司制造)、Irgacure 819、Irgacure TPO(以上为BASF公司制造)等。

[0416] 作为脞化合物,可以举出日本特开2001-233842号公报中所记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中所记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年、pp.1653-1660)中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年、pp.156-162)中所记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年、pp.202-232)中所记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中所记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中所记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中所记载的化合物、日本专利第6065596号公报中所记载的化合物、国际公开第2015/152153号中所记载的化合物、国际公开第2017/051680号中所记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中所记载的化合物、国际公开第2017/164127号的段落号0025~0038中所记载的化合物、国际公开第2013/167515号中所记载的化合物、日本专利第5430746号中所记载的化合物、日本专利第5647738号中所记载的化合物等。作为脞化合物的具体例,可以举出3-苯甲酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁基-2-酮、2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(苯硫基)苯基]-3-环己基-丙烷-1,2-二酮-2-(0-乙酰脞)等。作为市售品,可以举出Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04(以上为BASF公司制造)、TR-PBG-304、TR-PBG-327(TRONLY公司制造)、Adeka Optomer N-1919(ADEKA CORPORATION制造,日本特开2012-014052号公报中所记载的光聚合引发剂2)。并且,作为脞化合物,优选使用无着色性的化合物或透明性高且不易变色的化合物。作为市售品,可以举出ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831、NCI-930(以上为ADEK ACORPORATION制造)等。

[0417] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有苄环的脞化合物。作为具有苄环的脞化合物的具体例,可以举出日本特开2014-137466号公报中记载的化合物。

[0418] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有咪唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的脞化合物。作为这种脞化合物的具体例,可以举出国际公开第2013/083505号中所记载的化合物。

[0419] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有氟原子的脞化合物。作为具有氟原子的脞化合物的具体例,可以举出日本特开2010-262028号公报中所记载的化合物、日本特表

2014-500852号公报中所记载的化合物24、36~40、日本特开2013-164471号公报中所记载的化合物(C-3)等。

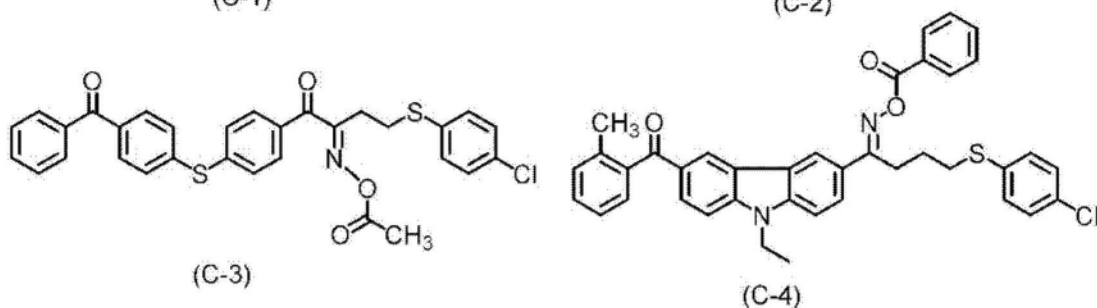
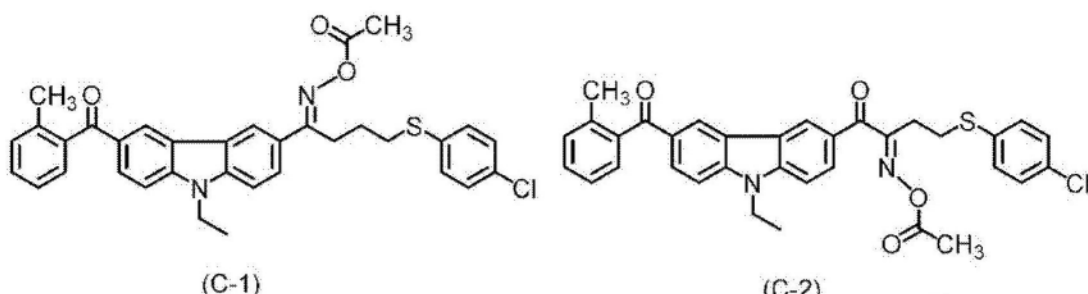
[0420] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有硝基的脞化合物。具有硝基的脞化合物优选设为二聚体。作为具有硝基的脞化合物的具体例,可以举出日本特开2013-114249号公报的段落号0031~0047、日本特开2014-137466号公报的段落号0008~0012、0070~0079中所记载的化合物、日本专利4223071号公报的段落号0007~0025中所记载的化合物、ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制造)。

[0421] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有苯并咪唑骨架的脞化合物。作为具体例,可以举出国际公开第2015/036910号中所记载的0E-01~0E-75。

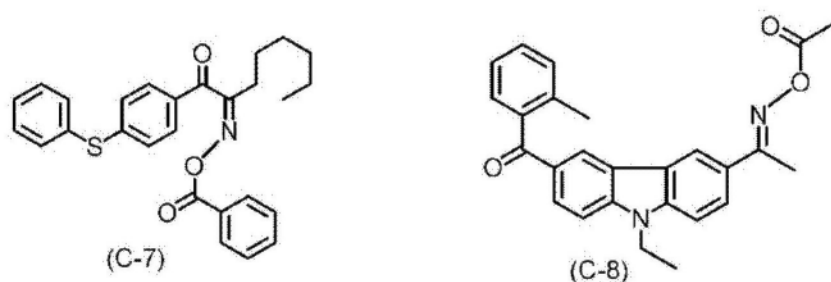
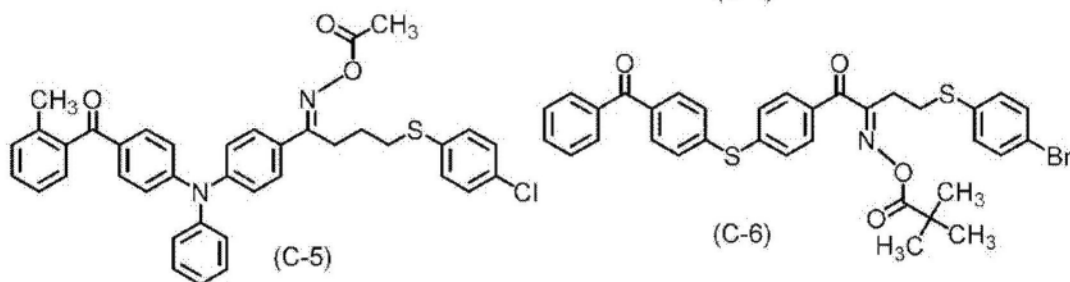
[0422] 作为光自由基聚合引发剂,也能够使用在咪唑骨架上键合有具有羟基的取代基的脞化合物。作为这些光聚合引发剂,可以举出国际公开第2019/088055号中所记载的化合物等。

[0423] 作为脞化合物的具体例,可以举出以下所示的结构的化合物。

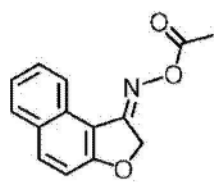
[0424] [化学式25]



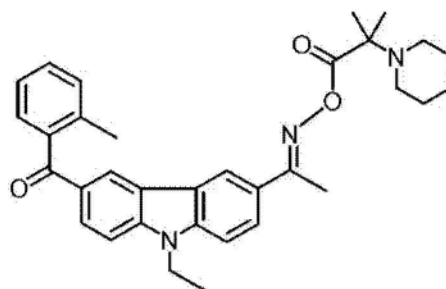
[0425]



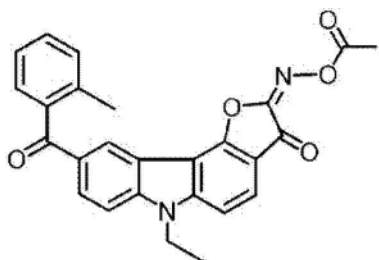
[0426] [化学式26]



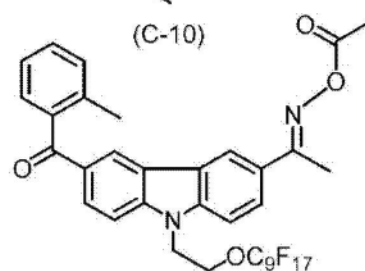
(C-9)



(C-10)

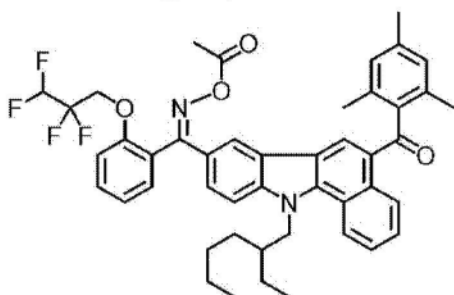


(C-11)

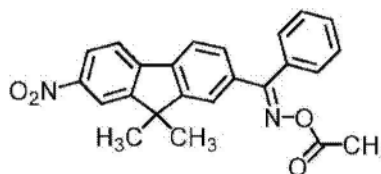


(C-12)

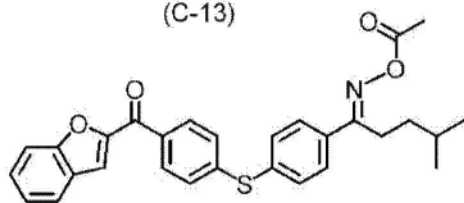
[0427]



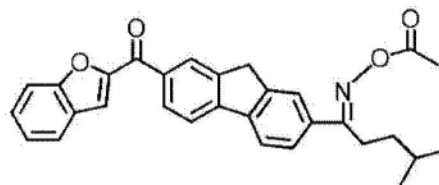
(C-13)



(C-14)

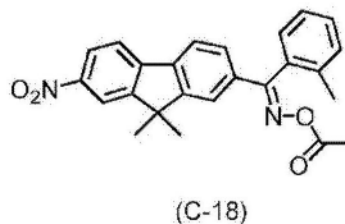
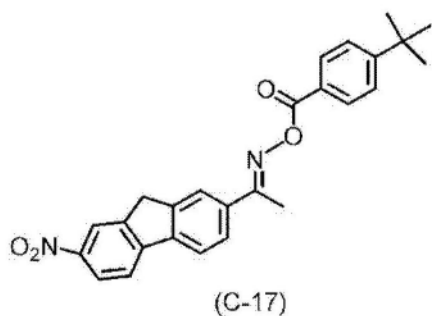


(C-15)

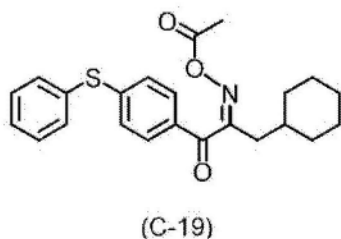


(C-16)

[0428] [化学式27]



[0429]



[0430] 脞化合物优选为在波长350~500nm的范围内具有极大吸收波长的化合物,更优选为在波长360~480nm的范围内具有极大吸收波长的化合物。并且,从灵敏度的观点考虑,脞化合物在波长365nm或波长405nm下的摩尔吸光系数优选为高,更优选为1000~300000,进一步优选为2000~300000,尤其优选为5000~200000。化合物的摩尔吸光系数能够使用公知的方法进行测量。例如,通过分光光度计(Varian公司制造的Cary-5分光光度计(spectrophotometer)),优选为使用乙酸乙酯以0.01g/L的浓度测量。

[0431] 作为光自由基聚合引发剂,可以使用2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂。通过使用这样的光自由基聚合引发剂,由光自由基聚合引发剂的1个分子产生2个以上的自由基,因此可获得良好的灵敏度。并且,在使用非对称结构的化合物的情况下,结晶性下降而对溶剂等的溶解性得到提高,随时间而变得难以析出,能够提高树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂的具体例,可以举出日本特表2010-527339号公报、日本特表2011-524436号公报、国际公开第2015/004565号、日本特表2016-532675号公报的段落号0407~0412、国际公开第2017/033680号的段落号0039~0055中所记载的脞化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中所记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开第2016/034963号中所记载的Cmpd1~7、日本特表2017-523465号公报的段落号0007中所记载的脞酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的段落号0020~0033中所记载的光引发剂、日本特开2017-151342号公报的段落号0017~0026中所记载的光聚合引发剂(A)、日本专利第6469669号公报中所记载的脞酯光引发剂等。

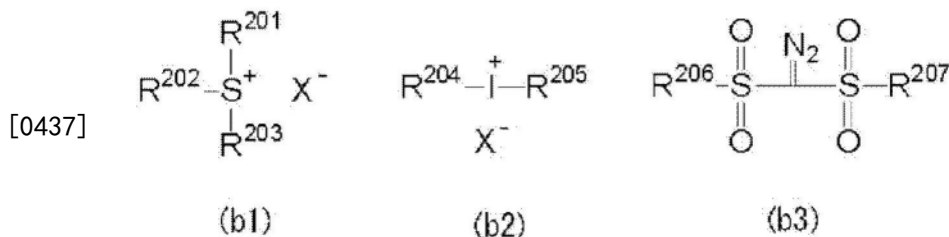
[0432] 光自由基聚合引发剂的含量在组合物的总固体成分中优选为0.1~30质量%,更优选为0.5~20质量%,进一步优选为1~15质量%。本发明的组合物可以仅包含1种光聚合引发剂,也可以包含2种以上。在包含2种以上的光聚合引发剂的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0433] (光阳离子聚合引发剂)

[0434] 作为光阳离子聚合引发剂,可以举出光酸产生剂。作为光酸产生剂,能够举出通过光照射而分解并产生酸的、重氮盐、磷盐、铈盐、碘盐等鎗盐化合物、酰亚胺基磺酸盐、脞磺酸盐、重氮二砒、二砒、邻硝基苄基磺酸盐等磺酸盐化合物等。

[0435] 作为光阳离子聚合引发剂,例如,可以举出由下述式(b1)、(b2)、(b3)表示的化合物。

[0436] [化学式28]



[0438] 上述式中, $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 各自独立地表示有机基团。有机基团的碳原子数优选为1~30。作为有机基团,可以举出烷基、芳基等。式(b1)中, $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的2个可以键合而形成环结构,也可以在环内包含氧原子、硫原子、酯键、酰胺键、羰基。上述式中, $\text{X}^-$ 表示非亲核性阴离子。作为非亲核性阴离子,例如可以举出磺酸阴离子、羧酸阴离子、双(烷基磺酰基)酰胺阴离子、三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 等。关于由式(b1)、(b2)、(b3)表示的化合物的详细内容,能够参考日本特开2009-258603号公报的段落号0139~0214的记载,且该内容被编入到本说明书中。

[0439] 光阳离子聚合引发剂还能够使用市售品。作为光阳离子聚合引发剂的市售品,可以举出ADEKA CORPORATION制造的ADEKA ARKLS SP系列(例如,ADEKA ARKLS SP-606等)、BASF公司制造的IRGACURE250、IRGACURE270、IRGACURE290等。

[0440] 光阳离子聚合引发剂的含量在组合物的总固体成分中优选为0.1~30质量%,更优选为0.5~20质量%,进一步优选为1~15质量%。本发明的组合物可以仅包含1种光聚合引发剂,也可以包含2种以上。在包含2种以上的光聚合引发剂的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0441] <<颜料衍生物>>

[0442] 本发明的组合物还能够含有颜料衍生物。作为颜料衍生物,可以举出具有由酸性基、碱性基或酞酰亚胺甲基取代发色团的一部分的结构的化合物。作为酸基,可以举出磺酸基、羧基及其季铵盐基等。作为碱性基,可以举出氨基等。关于颜料衍生物的详细内容,能够参考日本特开2011-252065号公报的段落号0162~0183的记载,且该内容被编入到本说明书中。相对于颜料100质量份,颜料衍生物的含量优选为1~30质量份,更优选为3~20质量份。颜料衍生物可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的颜料衍生物的情况下,优选为这些的总计在上述范围内。

[0443] <<着色抑制剂>>

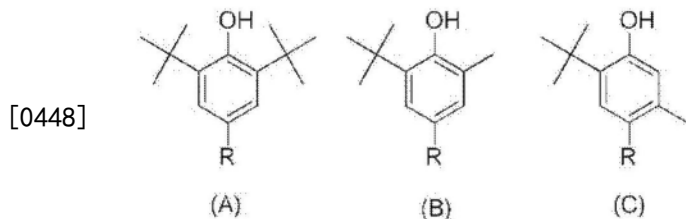
[0444] 本发明的组合物能够含有着色抑制剂。作为着色抑制剂,可以举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等,更优选为分子量为500以上的酚化合物、分子量为500以上的亚磷酸酯化合物或分子量为500以上的硫醚化合物。并且,着色抑制剂优选为酚化合物,更优选为分子量为500以上的酚化合物。

[0445] 作为酚化合物,可以举出受阻酚化合物。尤其,优选为在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为所述取代基,优选为碳原子数1~22的经取代或未经取代的烷基。并且,在同一分子内具有酚基和亚磷酸酯基的化合物也是优选的。

[0446] 作为含有酚性羟基的化合物类,尤其优选使用多取代酚系化合物。在多取代酚系

化合物中,根据由稳定地生成苯氧基自由基引起的对所捕获的过氧化自由基的反应性,具有取代位置及结构不同的3种(下述式(A)受阻型、式(B)半受阻型及式(C)低受阻型)。

[0447] [化学式29]



[0449] 在式(A)~(C)中,R为氢原子或取代基。R优选为氢原子、卤素原子、可以具有取代基的氨基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷氨基、可以具有取代基的芳氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基,更优选为可以具有取代基的氨基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷氨基、可以具有取代基的芳氨基。

[0450] 进一步优选的方式是在同一分子内存在多个由上述式(A)~(C)表示的显现抗氧化功能的结构的复合系着色抑制剂,具体而言,优选为在同一分子内存在2~4个由上述式(A)~(C)表示的显现抗氧化功能的结构的化合物。这些中,更优选为式(B)半受阻型。作为能够作为市售品而获得的代表例,作为(A),可以举出Sumilizer BHT(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)、Irganox 1010、1222(BASF公司制造)、Adekastab A0-20、A0-50、A0-60(ADEKA CORPORATION制造)等。作为(B),可以举出Sumilizer BBM-S(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)、Irganox 245(BASF公司制造)、Adekastab A0-80(ADEKA CORPORATION制造)等。作为(C),可以举出Adekastab A0-30、A0-40(ADEKA CORPORATION制造)等。

[0451] 作为亚磷酸酯化合物及硫醚化合物,可以举出国际公开第2017/159910号的0213~0214段中所记载的化合物及市售品。作为着色抑制剂的市售品,除了上述代表例以外,也可以举出Adekastab A0-50F、Adekastab A0-60G、Adekastab A0-330(ADEKA CORPORATION)等。并且,着色抑制剂还能够使用日本特开2015-034961号公报的0211~0223段中记载的化合物。

[0452] 在组合物的总固体成分中着色抑制剂的含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.3~5质量%。着色抑制剂可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0453] <<紫外线吸收剂>>

[0454] 本发明的组合物能够含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,可以举出共轭二烯化合物、氨基丁二烯化合物、甲基二苯甲酰基(methyl dibenzoyl)化合物、香豆素化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、丙烯腈化合物、羟苯基三化合物等。作为这种化合物的具体例,可以举出日本特开2009-217221号公报的段落号0038~0052、日本特开2012-208374号公报的段落号0052~0072、日本特开2013-068814号公报的段落号0317~0334、日本特开2016-162946号公报的段落号0061~0080中所记载的化合物,且这些内容被编入到本说明书中。作为紫外线吸收剂的市售品,例如,可以举出UV-503(DAITO CHEMICAL CO.,LTD.制造)、BASF公司制造的Tinuvin系列、Uvinul(UVINUL)系列、Sumika

Chemtex Co.,Ltd.制造的Sumisorb系列等。并且,作为苯并三唑化合物,可以举出MIYOSHI OIL&FAT CO.,LTD.制造的MYUA系列(化学工业日报、2016年2月1日)。并且,紫外线吸收剂还能够使用日本专利第6268967号公报的段落号0049~0059中所记载的化合物、国际公开第2016/181987号的段落号0059~0076中所记载的化合物、国际公开第2020/137819号中所记载的巯基芳基取代苯并三唑型紫外线吸收剂。

[0455] 组合物的总固体成分中的紫外线吸收剂的含量优选为0.1~10质量%,更优选为0.1~7质量%,进一步优选为0.1~5质量%,尤其优选为0.1~3质量%。紫外线吸收剂可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0456] <<硅烷偶联剂>>

[0457] 本发明的组合物能够含有硅烷偶联剂。本说明书中,硅烷偶联剂是指具有水解性基团和除其以外的官能团的硅烷化合物。并且,水解性基团是指与硅原子直接键合,并通过水解反应及缩合反应中的至少一种而可产生硅氧烷键的取代基。作为水解性基团,可以举出卤素原子、烷氧基、酰氧基等,优选为烷氧基。即,硅烷偶联剂优选为具有烷氧基甲硅烷基的化合物。并且,作为除了水解性基团以外的官能团,例如,可以举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、巯基、环氧基、氧杂环丁基、氨基、脲基、硫醚基、异氰酸酯基、苯基等,优选为氨基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基及环氧基。作为硅烷偶联剂的具体例,具有N- $\beta$ -氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBM-602)、N- $\beta$ -氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBM-603)、N- $\beta$ -氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBE-602)、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBM-903)、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBE-903)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBM-502)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称KBM-503)等。并且,关于硅烷偶联剂的具体例,可以举出日本特开2009-288703号公报的段落号0018~0036中所记载的化合物、日本特开2009-242604号公报的段落号0056~0066中所记载的化合物,且这些内容被编入到本说明书中。

[0458] 组合物的总固体成分中的硅烷偶联剂的含量优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~7质量%,进一步优选为1~5质量%。硅烷偶联剂可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0459] <<阻聚剂>>

[0460] 本发明的组合物能够含有阻聚剂。作为阻聚剂,可以举出氢醌、对甲氧基苯酚、二叔丁基-对甲酚、邻苯三酚、叔丁基儿茶酚、1,4-苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺盐(铵盐、初级铈盐等),优选为对甲氧基苯酚。组合物的总固体成分中的阻聚剂的含量优选为0.0001~5质量%,更优选为0.0001~1质量%。

[0461] <<链转移剂>>

[0462] 本发明的组合物能够含有链转移剂。作为链转移剂,能够适用国际公开第2017/

159190号的0225段中记载的化合物。组合物的总固体成分中的链转移剂的含量优选为0.2~5.0质量%，更优选为0.4~3.0质量%。并且，相对于100质量份的聚合性单体，链转移剂的含量优选为1~40质量份，更优选为2~20质量份。链转移剂可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下，优选为这些的总量在上述范围内。

[0463] <<增感剂>>

[0464] 本发明的组合物能够进一步含有增感剂。增感剂优选为通过电子移动机构或能量移动机构使光聚合引发剂增感的化合物。增感剂可以举出在300~450nm的范围内具有吸收的化合物。关于增感剂的详细内容，能够参考日本特开2010-106268号公报的段落号0231~0253(对应的美国专利申请公开第2011/0124824号说明书的段落号0256~0273)的记载，且该内容被编入到本说明书中。组合物的总固体成分中的增感剂的含量优选为0.1~20质量%，更优选为0.5~15质量%。增感剂可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下，优选为这些的总量在上述范围内。

[0465] <<共增感剂>>

[0466] 本发明的组合物能够进一步含有共增感剂。共增感剂优选为具有进一步提高光聚合引发剂或增感剂对活性射线的灵敏度、或者抑制由氧气导致的聚合性单体的聚合阻碍等的作用的化合物。关于共增感剂的详细内容，能够参考日本特开2010-106268号公报的段落号0254~0257(对应的美国专利申请公开第2011/0124824号说明书的段落号0277~0279)的记载，且该内容被编入到本说明书中。组合物的总固体成分中的共增感剂的含量优选为0.1~30质量%，更优选为1~25质量%，进一步优选为1.5~20质量%。共增感剂可以仅使用1种，也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下，优选为这些的总量在上述范围内。

[0467] <<表面活性剂>>

[0468] 从进一步提高涂布适性的观点考虑，本发明的组合物可以含有各种表面活性剂。作为表面活性剂，能够使用氟系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、聚硅氧系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂优选为硅酮系表面活性剂或氟系表面活性剂。

[0469] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3~40质量%，更优选为5~30质量%，尤其优选为7~25质量%。氟含有率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性的观点上有效果，在组合物中的溶解性也良好。

[0470] 作为氟系表面活性剂，可以举出日本特开2014-041318号公报的段落号0060~0064(所对应的国际公开第2014/017669号的段落号0060~0064)等中所记载的表面活性剂、日本特开2011-132503号公报的段落号0117~0132中所记载的表面活性剂、日本特开2020-008634号公报中所记载的表面活性剂，且这些内容被编入到本说明书中。作为氟系表面活性剂的市售品，例如，可以举出Megaface F-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780、EXP、MFS-330、R-01、R-40、R-40-LM、R-41、R-41-LM、RS-43、R-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21(以上为DIC CORPORATION制造)、Fluorad FC430、FC431、FC171(以上为Sumitomo 3M Limited制造)、Surflon S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40

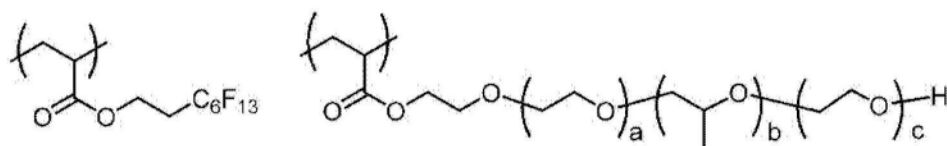
(以上,AGC Inc.制造)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002 (以上为OMNOVA Solutions Inc.制造)、FTERGENT208G、215M、245F、601AD、601ADH2、602A、610FM、710FL、710FM、710FS、FTX-218 (以上为NEOS COMPANY LIMITED制造)等。

[0471] 氟系表面活性剂还能够优选使用丙烯酸系化合物,该丙烯酸系化合物具备具有含有氟原子的官能团的分子结构,且施加热时含有氟原子的官能团部分被切断而氟原子挥发。作为这种氟系表面活性剂,可以举出DIC Corporation制造的MEGAFACE DS系列(化学工业日报(2016年2月22日)、日经产业新闻(2016年2月23日)),例如可以举出MEGAFACE DS-21。

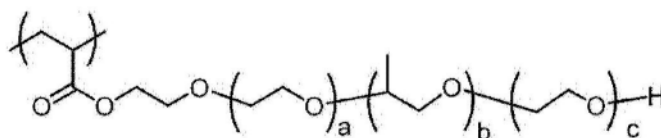
[0472] 关于氟系表面活性剂,还优选使用具有氟化烷基或氟化亚烷基醚基的含有氟原子的乙烯基醚化合物与亲水性乙烯基醚化合物的聚合物。关于这种氟系表面活性剂,可以举出日本特开2016-216602号公报中所记载的氟系表面活性剂,且该内容被编入到本说明书中。

[0473] 氟系表面活性剂还能够使用嵌段聚合物。氟系表面活性剂还能够优选使用含氟高分子化合物,该含氟高分子化合物包含:来自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元;及来自具有2个以上(优选为5个以上)的亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元。并且,日本特开2010-032698号公报的段落号0016~0037中所记载的含氟表面活性剂或下述化合物也例示为本发明中所使用的氟系表面活性剂。

[0474] [化学式30]



[0475]



62%

38%

$a+c=14$   
 $b=17$

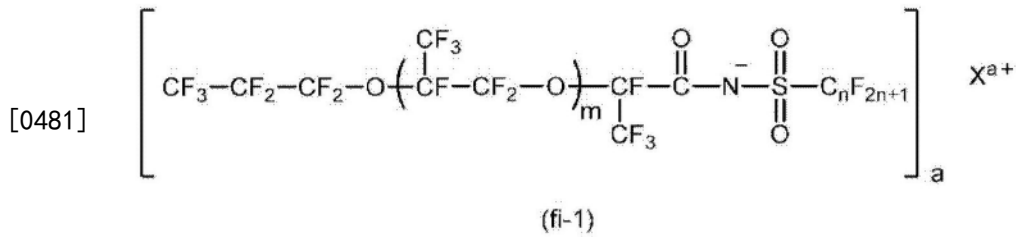
[0476] 上述化合物的重均分子量优选为3000~50000,例如为14000。上述化合物中,表示重复单元的比例的%为摩尔%。

[0477] 并且,氟系表面活性剂还能够使用在侧链上具有含有烯属不饱和键的基团的含氟聚合物。作为具体例,可以举出日本特开2010-164965号公报的段落号0050~0090及段落号0289~0295中所记载的化合物,DIC Corporation制造的MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等。并且,氟系表面活性剂还能够使用日本特开2015-117327号公报的段落号0015~0158中所记载的化合物。

[0478] 并且,从环境管制的观点考虑,还优选将国际公开第2020/084854号中所记载的表面活性剂作为具有碳原子数6以上的全氟烷基的表面活性剂的替代而使用。

[0479] 并且,还优选将由式(fi-1)表示的含氟酰亚胺盐化合物用作表面活性剂。

[0480] [化学式31]



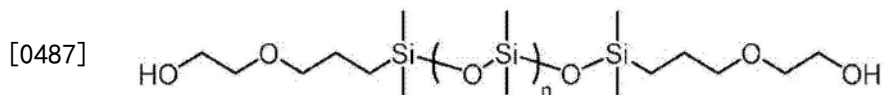
[0482] 式(fi-1)中,m表示1或2,n表示1~4的整数,a表示1或2, $X^{a+}$ 表示a价的金属离子、伯铵离子、仲铵离子、叔铵离子、季铵离子或 $NH_4^+$ 。

[0483] 作为非离子系表面活性剂,可以举出甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷以及这些的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、PLURONIC L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2 (BASF公司制造)、TETRONIC304、701、704、901、904、150R1 (BASF公司制造)、SOLSPERSE20000 (Japan Lubrizol Corporation制造)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、PioninD-6112、D-6112-W、D-6315 (TAKEMOTO OIL&FAT Co.,Ltd.制造)、OLFINE E1010、Surfynol 104、400、440 (Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.制造)等。

[0484] 作为硅酮系表面活性剂,可以举出DOWSIL SH8400、SH8400 FLUID、FZ-2122、67Additive、74Additive、M Additive、SF 8419 OIL (以上为Dow Toray Co.,Ltd.制造)、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452 (以上为Momentive Performance Materials Inc.制造)、KP-341、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003 (以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-3760、BYK-UV3510 (以上为BYK Chemie GmbH制造)等。

[0485] 并且,硅酮系表面活性剂中还使用下述结构的化合物。

[0486] [化学式32]



[0488] 组合物的总固体成分中的表面活性剂的含量优选为0.001~2.0质量%,更优选为0.005~1.0质量%。表面活性剂可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的情况下,优选为这些的总量在上述范围内。

[0489] <<其他添加剂>>

[0490] 进而,为了改善膜的物性,可以在组合物中加入增塑剂、感脂化剂等公知的添加剂。作为增塑剂,例如,可以举出邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双十二烷基酯、三乙二醇二辛酸酯、二甲基二醇邻苯二甲酸酯、磷酸三甲苯酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酰基甘油等。

[0491] <收容容器>

[0492] 作为本发明的组合物的收容容器,并没有特别限制,能够使用公知的收容容器。并且,作为收容容器,以抑制杂质混入原材料或组合物中为目的,优选使用由6种6层的树脂构成容器内壁的多层瓶或将6种树脂设为7层结构的瓶。作为这种容器,例如可以举出日本特

开2015-123351号公报中所记载的容器。并且,为了防止自容器内壁的金属溶出,提高组合物的保存稳定性,或者抑制成分变质等,容器内壁优选由玻璃制造或由不锈钢制造等。

[0493] <组合物的制备方法>

[0494] 本发明的组合物能够通过混合所述成分而制备。在制备组合物时,可以一次性掺合各成分,也可以将各成分在溶剂中进行溶解及分散中的至少一种之后逐次掺合。并且,掺合时的投入顺序或作业条件不受特别限制。

[0495] 并且,在制备组合物时,优选包括使粒子分散的工艺。在使粒子分散的工艺中,作为用于粒子的分散的机械力,可以举出压缩、压榨、冲击、剪切、孔蚀等。作为这些工艺的具体例,可以举出珠磨、砂磨、辊磨、球磨、涂料搅拌、微射流、高速叶轮、混砂、喷射流混合、高压湿式微粒化、超声波分散等。并且,在砂磨(珠磨)下的粒子的粉碎中,优选为以如下条件进行处理,该条件为通过使用直径小的微珠,且提高微珠的填充率等而提高粉碎效率。并且,优选在粉碎处理后通过过滤、离心分离等而去除粗粒子。并且,关于使粒子分散的工艺及分散机,能够优选使用“分散技术大全、株式会社资讯机构发行,2005年7月15日”或“以围绕悬浮液(固体/液体分散体系)为中心的分散技术与工业上的实际应用综合资料集,经营开发中心出版部发行,1978年10月10日”、日本特开2015-157893号公报的段落号0022中所记载的工艺及分散机。并且,在使粒子分散的工艺中,可以通过盐磨工序进行粒子的微细化处理。在盐磨工序中所使用的原材料、设备、处理条件等例如能够参考日本特开2015-194521号公报、日本特开2012-046629号公报的记载。

[0496] 在制备组合物时,为了去除异物或降低缺陷等,优选为用过滤器进行过滤。作为过滤器,只要是一直以来用于过滤用途等,则能够无特别限制地进行使用。例如,可以举出使用聚四氟乙烯(PTFE)等氟树脂、尼龙(例如尼龙-6、尼龙-6,6)等聚酰胺树脂、聚乙烯、聚丙烯(PP)等聚烯烃树脂(包含高密度、超高分子量的聚烯烃树脂)等原材料的过滤器。这些原材料中优选为聚丙烯(包括高密度聚丙烯)及尼龙。

[0497] 过滤器的孔径优选为 $0.01 \sim 10.0\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.05 \sim 3.0\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$ 左右。关于过滤器的孔径值,能够参考过滤器制造商标称值。过滤器能够使用由NIHON PALL LTD.(DFA4201NIEY等)、Advantec Toyo Kaisha,Ltd.、Nihon Entegris K.K.(Formerly Nippon micro squirrel Co.,Ltd.)及KITZMICROFILTER CORPORATION等提供的各种过滤器。

[0498] 作为过滤器,优选使用纤维状的过滤材料。作为纤维状的滤材,可以举出聚丙烯纤维、尼龙纤维、玻璃纤维等。作为市售品,可以举出ROKI TECHNO CO.,LTD.制造的SBP型系列(SBP008等)、TPR型系列(TPR002、TPR005等)、SHPX型系列(SHPX003等)。

[0499] 使用过滤器时,也可以组合不同的过滤器(例如,第1过滤器和第2过滤器等)。此时,可以仅进行一次基于各过滤器的过滤,也可以进行两次以上。并且,也可以在上述范围内组合不同的孔径的过滤器。并且,用第1过滤器的过滤可以仅对分散液进行,在混合其他成分之后,用第2过滤器进行过滤。

[0500] <膜>

[0501] 本发明的膜是使用上述的本发明的组合物而获得的膜。

[0502] 本发明的膜的波长 $400 \sim 700\text{nm}$ 范围的光的透射率的最大值优选为80%以下,更优选为70%以下,进一步优选为60%以下,尤其优选为50%以下。上述透射率的最大值的下限

优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为10%以上,更进一步优选为15%以上,尤其优选为20%以上。

[0503] 本发明的膜的波长400~1000nm的范围的光的透射率的最大值优选为80%以下,更优选为75%以下,进一步优选为70%以下,更进一步优选为60%以下,尤其优选为50%以下。上述透射率的最大值的下限优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为10%以上,更进一步优选为15%以上,尤其优选为20%以上。

[0504] 从光散射性的观点考虑,本发明的膜优选形成有包含上述的粒子P1(折射率为2.0以上且平均一次粒径为200nm以下的粒子)的第1相与上述粒子P1的含量比上述第1相少的第2相之间的相分离结构。并且,上述相分离结构优选为海岛结构或共连续相结构。通过形成有这些相分离结构,能够使光在第1相与第2相之间有效地散射,容易获得特别优异的光散射性。在海岛结构中,可以为第2相形成海且第1相形成岛,也可以为第1相形成海且第2相形成岛。在第1相形成海且第2相形成岛的情况下,优选从透射率的观点考虑。在第1相形成岛且第2相形成海的情况下,优选从角度依赖性的观点考虑。

[0505] 本发明的膜的基于JIS K 7136的雾度优选为30~100%。上限优选为99%以下,更优选为95%以下,进一步优选为90%以下。下限优选为35%以上,更优选为40%以上,进一步优选为50%以上。若膜的雾度在上述范围内,则能够确保充分的透光量,并且获得充分的光散射能。

[0506] 本发明的膜的CIE1976的L\*a\*b\*表色系中的L\*的值优选为35~100。L\*的值优选为40以上,更优选为50以上,进一步优选为60以上。根据该方式,能够设为白色度优异的膜。并且,L\*的值优选为95以下,更优选为90以下,进一步优选为85以下。根据该方式,能够设为具有适当的可见透明性的膜。

[0507] 并且,a\*的值优选为-15以上,更优选为-10以上,进一步优选为-5以上。并且,a\*的值优选为10以下,更优选为5以下,进一步优选为0以下根据该方式,能够设为白色度优异的膜。

[0508] 并且,b\*的值优选为-35以上,更优选为-30以上,进一步优选为-25以上。并且,b\*的值优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为0以下。根据该方式,能够设为白色度优异的膜。

[0509] 本发明的膜的厚度优选为1~40 $\mu\text{m}$ 。膜厚的上限优选为30 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以下。膜厚的下限优选为2 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为4 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为5 $\mu\text{m}$ 以上。若膜厚为上述范围,则能够获得充分的光散射能。进而,还能够期待传感器的薄膜化、通过抑制串扰来提高设备光学灵敏度的效果。

[0510] 本发明的膜具有高光散射性,可以优选用作光散射膜。例如,本发明的膜能够优选使用于发光元件用散射层、显示元件用散射层、环境光传感器用散射层等中。

[0511] 本发明的组合物及从其组合物获得的膜也能够优选使用于头戴式显示器。头戴式显示器由显示元件、目镜部、光源、投影部等组成,能够使用于其内部及中间中的任意位置。作为头戴式显示器的例子,可以举出日本特开2019-061199号公报、日本特开2021-032975号公报、日本特开2019-032434号公报、日本特开2018-018077号公报、日本特开2016-139112号公报、美国专利申请公开第2021/0063745号说明书、中国专利申请公开第112394509号说明书、美国专利第10921499号说明书、韩国公开专利第10-2018-0061467号

公报、日本特开2018-101034号公报、日本特开2020-101671号公报、中国台湾地区专利申请公开第202028805号公报等中记载的头戴式显示器。

[0512] <膜的制造方法>

[0513] 本发明的膜能够经由将本发明的组合物应用于支承体上的工序来制造。作为支承体,例如,可以举出由硅、无碱玻璃、钠玻璃、派热克斯(注册商标)玻璃、石英玻璃等材质构成的基板。可以在这些基板上形成有机膜或无机膜等。作为有机膜的材料,可以举出树脂等。并且,作为支承体,还能够使用由树脂构成的基板。并且,支承体上可以形成有电荷耦合器件(CCD)、互补金属氧化膜半导体(CMOS)、透明导电膜等。并且,有时在支承体上形成有将各像素隔离的黑矩阵(black matrix)。并且,为了改善与上部层的密合性、防止物质的扩散或者基板表面的平坦化,根据需要,可以在支承体上设置底涂层。并且,在作为支承体而使用玻璃基板的情况下,优选为在玻璃基板上形成无机膜或者对玻璃基板进行脱碱处理而使用。

[0514] 作为组合物对支承体的适用方法,能够使用公知的方法。例如,可以举出滴加法(液滴涂布);狭缝涂布法;喷涂法;辊涂法;旋转涂布法(旋涂);流延涂布法;狭缝旋涂法;预湿法(例如,日本特开2009-145395号公报中所记载的方法);喷墨(例如按需方式、压电方式、热方式)、喷嘴喷射等喷出系印刷、柔版印刷、网版印刷、凹版印刷、反向胶版印刷、金属掩模印刷等各种印刷法;使用模具等的转印法;纳米压印法等。作为喷墨中的应用方法并没有特别限定,例如可以举出“可推广、使用的喷墨-日本专利中的无限可能性-,2005年2月发行,Sumitbe Techon Research Co.,Ltd.”中所示的日本专利公报中所记载的方法(尤其第115~第133页)或日本特开2003-262716号公报、日本特开2003-185831号公报、日本特开2003-261827号公报、日本特开2012-126830号公报、日本特开2006-169325号公报等中所记载的方法。关于利用旋涂法的涂布,从涂布适性的观点考虑,优选为在300~6000rpm的范围内旋涂,进一步优选为在400~3000rpm的范围内旋涂。并且,旋涂时的支承体的温度优选为10~100℃,更优选为20~70℃。若在上述范围内,则容易制造涂布均匀性优异的膜。在滴加法(液滴涂布:drop cast)的情况下,优选为在支承体上形成以光阻剂作为隔壁的组合物的滴加区域,以使以规定的膜厚获得均匀的膜。通过控制组合物的滴加量及固体成分浓度、滴加区域的面积,可获得所希望的膜厚。

[0515] 形成于支承体上的组合物层可以进行干燥(预烘烤)。预烘烤条件例如优选为60~150℃的温度且30秒钟~15分钟。

[0516] 膜的制造方法中还可以包括形成图案的工序。作为图案形成方法,可以举出使用光微影法的图案形成方法或使用干式蚀刻法的图案形成方法。另外,在将本发明的膜用作平坦膜的情况下,可以不进行形成图案的工序。以下,对形成图案的工序进行详细说明。

[0517] (利用光微影法形成图案的情况)

[0518] 利用光微影法的图案形成方法包括以下工序优选为:对在应用本发明的组合物而形成的组合物层曝光成图案状的工序(曝光工序);及通过去除未曝光部的组合物层来进行显影而形成图案的工序(显影工序)。根据需要,可以设置对所显影的图案进行烘烤的工序(后烘烤工序)。以下,对各工序进行说明。

[0519] <<曝光工序>>

[0520] 在曝光工序中,将组合物层曝光成图案状。例如,使用步进机等曝光装置,隔着具

有规定的掩模图案的掩模,对组合物层进行曝光,由此能够对组合物层进行图案曝光。由此,能够使曝光部分固化。作为能够在曝光时使用的放射线(光),可以举出g射线、i射线等。并且,还能够使用波长300nm以下的光(优选为波长180~300nm的光)。作为波长300nm以下的光,可以举出KrF射线(波长248nm)、ArF射线(波长193nm)等,优选为KrF射线(波长248nm)。

[0521] 并且,在曝光时,可以连续照射光而进行曝光,也可以脉冲照射而进行曝光(脉冲曝光)。另外,脉冲曝光是指在短时间(例如,毫秒级以下)的循环中反复进行光的照射和暂停而进行曝光的方式的曝光方法。脉冲曝光时,脉冲宽度优选为100纳秒(ns)以下,更优选为50奈秒以下,进一步优选为30纳秒以下。关于脉冲宽度的下限并没有特别限定,但是能够设为1飞秒(fs)以上,还能够设为10飞秒以上。频率优选为1kHz以上,更优选为2kHz以上,进一步优选为4kHz以上。频率的上限优选为50kHz以下,更优选为20kHz以下,进一步优选为10kHz以下。最大瞬间照度优选为50000000W/m<sup>2</sup>以上,更优选为100000000W/m<sup>2</sup>以上,进一步优选为200000000W/m<sup>2</sup>以上。并且,最大瞬间照度的上限优选为1000000000W/m<sup>2</sup>以下,更优选为800000000W/m<sup>2</sup>以下,进一步优选为500000000W/m<sup>2</sup>以下。另外,脉冲宽度是指在脉冲周期中照射光的时间。并且,频率是指每一秒的脉冲周期的次数。并且,最大瞬间照度是指在脉冲周期中照射光的时间内的平均照度。并且,脉冲周期是指将脉冲曝光中的光的照射和暂停作为一个循环的周期。

[0522] 并且,照射量(曝光量)例如优选为0.03~2.5J/cm<sup>2</sup>,更优选为0.05~1.0J/cm<sup>2</sup>,最优选为0.08~0.5J/cm<sup>2</sup>。关于曝光时的氧浓度,能够适当地选择。例如,可以在大气下进行曝光,也可以在氧浓度是19体积%以下的低氧环境下(例如,15体积%、5体积%、实质上无氧)下进行曝光,还可以在氧浓度超过21体积%的高氧环境下(例如,22体积%、30体积%、50体积%)下进行曝光。并且,曝光照度能够适当地设定,优选为从1000~100000W/m<sup>2</sup>的范围内选择。氧浓度和曝光照度可以适当组合条件,例如能够设为氧浓度10体积%且照度10000W/m<sup>2</sup>、氧浓度35体积%且照度20000W/m<sup>2</sup>等。

[0523] <<显影工序>>

[0524] 接着,将曝光后的组合物层中的未曝光部的组合物层进行显影去除而形成图案。未曝光部的组合物层的显影去除能够使用显影液来进行。由此,曝光工序中的未曝光部的组合物层溶出于显影液中,只有经光固化的部分残留于支承体上。显影液的温度例如优选为20~30℃。显影时间优选为20~180秒。并且,为了提高残渣去除性,可以反复进行多次每隔60秒甩掉显影液,进而供给新的显影液的工序。

[0525] 显影液可以举出有机溶剂、碱显影液等,可优选使用碱显影液。作为碱显影液,优选为用纯水稀释碱剂而得的碱性水溶液(碱显影液)。作为碱剂,例如可以举出氨、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺(diglycolamine)、二乙醇胺、羟基胺、乙二胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、乙基三甲基氢氧化铵、氢氧化苄基三甲铵、氢氧化二甲基双(2-羟乙基)铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯等有机碱性化合物或氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠等无机碱性化合物。在环境方面及安全方面上,碱剂优选为分子量大的化合物。碱性水溶液的碱剂的浓度优选为0.001~10质量%,更优选为0.01~1质量%。并且,显影液可进一步包含表面活性剂。作为表面活性剂,可以举出上述的表面活性剂,优选为非离子系表面活性剂。从方

便移送或保管等观点考虑,显影液可以暂时制造成浓缩液,使用时稀释成所需浓度。稀释倍率并没有特别限定,例如能够设定为1.5~100倍的范围。另外,在将碱性水溶液用作显影液的情况下,优选为显影之后用纯水进行清洗(冲洗)。并且,冲洗优选为使形成有显影后的组合物层的支承体旋转的同时向显影后的组合物层供给冲洗液来进行。并且,还优选为使吐出冲洗液的喷嘴从支承体的中心部向支承体的周缘部移动来进行。此时,在从喷嘴的支承体中心部向周缘部移动时,可以在逐渐降低喷嘴的移动速度的同时使其移动。通过以这种方式进行冲洗,能够抑制冲洗的面内偏差。并且,使喷嘴从支承体中心部向周缘部移动的同时逐渐降低支承体的转速也可获得相同的效果。

[0526] 显影之后,优选为实施干燥后进行追加曝光处理或加热处理(后烘烤)。追加曝光处理或后烘烤是用于制成完全固化的显影后的固化处理。后烘烤中的加热温度例如优选为100~260℃。加热温度的下限优选为120℃以上,更优选为160℃以上。加热温度的上限优选为240℃以下,更优选为220℃以下。能够以成为上述条件的方式,使用加热板或对流烘箱(热风循环式干燥机)、高频加热机等加热机构,以连续式或分批式对显影后的膜进行后烘烤。在进行追加曝光处理的情况下,优选用于曝光的光为波长400nm以下的光。并且,追加曝光处理可以通过韩国公开专利第10-2017-0122130号公报中所记载的方法来进行。

[0527] (利用干式蚀刻法形成图案的情况)

[0528] 利用干式蚀刻法的图案形成能够通过如下方法来进行:使将本发明的组合物应用于支承体上而形成的组合物层进行固化而形成固化物层,接着,在该固化物层上形成经图案化的光阻层,接着,将经图案化的光阻层用作掩模,使用蚀刻气体对固化物层进行干式蚀刻等。关于利用干式蚀刻法的图案形成,能够参考日本特开2013-064993号公报的段落号0010~0067的记载,且该内容被编入到本说明书中。

[0529] <光传感器>

[0530] 本发明的光传感器具有本发明的膜。作为光传感器的种类,可以举出环境光传感器、照度传感器等,可优选用作环境光传感器。环境光传感器是指检测周围的光(环境光)的色彩的传感器。

[0531] 本发明的光传感器除了本发明的膜以外,还优选具备具有选自着色像素及红外线透射滤波器的像素中的至少一种像素的滤光器。作为着色像素,可以举出红色像素、蓝色像素、绿色像素、黄色像素、青色像素、品红色像素等。并且,本发明的膜优选设置于比上述滤光器更靠光入射侧。通过在比滤光器更靠光入射侧设置本发明的膜,能够对各像素进一步减少角度依赖性。

[0532] 利用图式示出光传感器的一实施方式。图1所示的光传感器1中,在光电转换元件101上设置有具有像素111~114的滤光器110。并且,在滤光器110上形成有本发明的膜121。作为构成滤光器110的像素111~114的一例,可以举出像素111为红色像素、像素112为蓝色像素、像素113为绿色像素、像素114为红外线透射滤波器的像素的组合。另外,在图1所示的光传感器1中,作为滤光器110,使用了具有4种像素(像素111~114),但是像素的种类可以为1~3种,也可以为5种以上。能够根据用途适当地选择。并且,可以在光电转换元件101与滤光器110之间、或者滤光器110与本发明的膜121之间插入平坦化层。

[0533] 图2中示出光传感器的其他实施方式。图2所示的光传感器2中,在光电转换元件101上设置有具有像素111~114的滤光器110。滤光器110为与上述的实施方式相同的结构。

并且,在滤光器110上配置有在透明支承体130的表面形成有本发明的膜122的部件。作为透明支承体130,可以举出玻璃基板、树脂基板等。另外,在图2所示的光传感器2中,在滤光器110上隔着规定的间隔配置有在透明支承体130的表面形成有本发明的膜122的部件,但是滤光器110与在透明支承体130的表面形成有本发明的膜122的部件可以接触。并且,在图2所示的光传感器2中,仅在透明支承体130的一个表面形成有本发明的膜122,但是也可以在透明支承体130的两个表面形成有本发明的膜122。并且,在图2所示的光传感器2中,在透明支承体130的滤光器110侧的面形成有本发明的膜122,但是也可以在透明支承体130的与滤光器110侧相反的一侧的面形成有本发明的膜122。并且,可以在光电转换元件101与滤光器110之间、或者本发明的膜122与透明支承体130之间插入平坦化层。

[0534] 实施例

[0535] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明,但是本发明并不限于这些实施例。

[0536] <粒子的平均一次粒径的测量>

[0537] 关于粒子的一次粒径,使用透射型电子显微镜(TEM)观察粒子,并观测粒子未凝聚的部分(一次粒子)而求出。具体而言,使用透射型电子显微镜对一次粒子拍摄透射型显微镜照片之后,使用该照片并利用图像处理装置测量粒度分布而求出。关于粒子的平均一次粒径,将由粒度分布计算出的个数基准的算术平均直径设为平均一次粒径。作为透射型电子显微镜而使用了Hitachi, Ltd.制造电子显微镜(H-7000),作为图像处理装置而使用了NIRECO CORPORATION制造的LUZEX AP。

[0538] <粒子的折射率的测量>

[0539] 使用粒子、已知折射率的树脂(分散剂)及丙二醇单甲醚乙酸酯来制作了分散液。然后,混合所制作的分散液和已知折射率的树脂,制作了涂布液的总固体成分中的粒子的浓度为10质量%、20质量%、30质量%、40质量%的涂布液。将这些涂布液在硅晶片上以300nm的厚度制膜后,使用椭圆偏光法(Lambda Ace RE-3300, SCREEN Holdings Co., Ltd.制造)测量了所获得的膜的折射率。然后,在曲线图上标绘粒子的浓度和折射率,导出了粒子的折射率。

[0540] <粒子的比重的测量>

[0541] 将50g的粒子投入到100mL的容量瓶中。接着,使用另一个100mL的量筒量取了100mL的水。然后,将浸没粒子的程度的所量取的水放入到容量瓶中,接着,对容量瓶施加超音波,而使粒子和水融合。然后,追加放入水,直至达到容量瓶的标线,并作为 $50\text{g}/(\text{容量瓶中所残留的水的体积}) = \text{比重}$ 而进行了计算。

[0542] <重均分子量的测量>

[0543] 依据以下条件,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量了树脂的重均分子量。

[0544] 管柱的种类:将TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000及TOSOH TSKgel Super HZ2000连接而得的管柱

[0545] 展开溶剂:四氢呋喃

[0546] 管柱温度:40°C

[0547] 流量(样品注入量):1.0 $\mu\text{L}$ (样品浓度是0.1质量%)

[0548] 装置名称:TOSOH CORPORATION制造的HLC-8220GPC

[0549] 检测器:RI(折射率)检测器

[0550] 校准曲线基本树脂:聚苯乙烯树脂

[0551] <含烯属不饱和键的基团价的测量>

[0552] 关于树脂的含烯属不饱和键的基团价,由使用于树脂的合成的原料来计算。

[0553] <酸值的测量方法>

[0554] 酸值表示中和每1g固体成分的酸性成分时所需的氢氧化钾的质量。将测量样品溶解于四氢呋喃/水=9/1混合溶剂中,并使用电位差滴定装置(产品名称:AT-510,KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO.,LTD.制造),在25℃的条件下用0.1mol/L氢氧化钠水溶液中和滴定了所获得的溶液。将滴定pH曲线的拐点作为滴定终点,并通过下式计算了酸值。

[0555]  $A=56.11 \times V_s \times 0.5 \times f/w$

[0556] A:酸值(mgKOH/g)

[0557]  $V_s$ :滴定时所需的0.1mol/L氢氧化钠水溶液的使用量(mL)

[0558]  $f$ :0.1mol/L氢氧化钠水溶液的滴定量

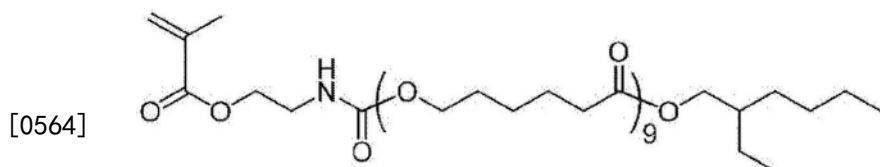
[0559]  $w$ :测量样品质量(g)(固体成分换算)

[0560] <树脂的合成方法>

[0561] (合成例1)树脂B-5的合成

[0562] 在三颈烧瓶中加入了对乙烯基苯甲酸(PVBA)29.0g(0.20mol)、甲基丙烯酸苄酯(BzMA)15.4g(0.09mol)、巨单体MM-111.1g(0.04mmol)、1-甲氧基-2-丙醇(MFG)66.6g。另外,巨单体MM-1是下述结构的化合物的50质量%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液。

[0563] [化学式33]

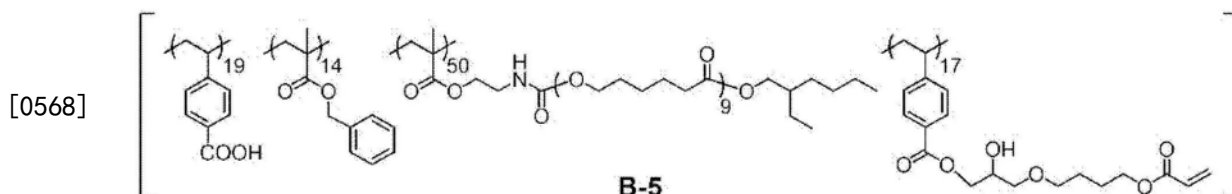


MM-1

[0565] 接着,在室温下将三颈烧瓶内的环境置换成氮气并将氧浓度设为1%以下之后,升温至80℃并进行了搅拌(氮气流量50mL/分钟、搅拌速度250rpm)。温度稳定之后,加入1-十二烷硫醇0.90g(4.46mmol)、2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯0.90g(3.91mmol),搅拌了2小时。加入2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯0.90g(3.91mmol),进一步搅拌了2小时。接着,加入2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯0.90g(3.91mmol),升温至90℃,搅拌了3小时。在加入63.49g的MFG并进行稀释之后,冷却至室温,获得了35质量%的预聚物B-5'的溶液(收量:289g、重均分子量: $2.5 \times 10^4$ 、酸值:110mgKOH/g)。

[0566] 接着,向预聚物B-5'的溶液中加入2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO)0.59g(3.80mmol)、丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油醚(4HBAGE)11.00g(55.00mmol)、四丁基溴化铵2.96g(9.00mmol)之后,在氧浓度20%以上且90℃下,搅拌48小时而得到了下述结构的树脂B-5(收量:290.0g、重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、含烯属不饱和键的基团价(以下,还称为C=C价):0.05mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

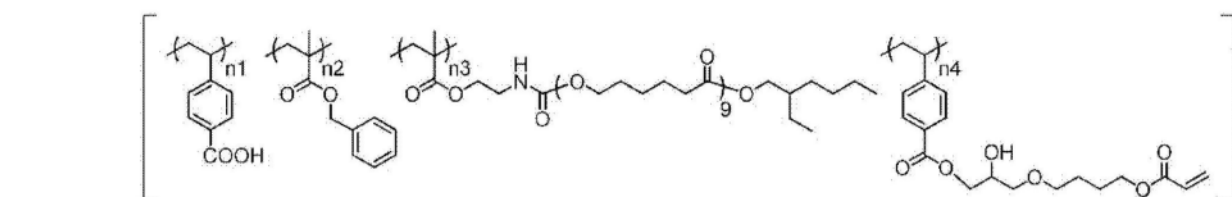
[0567] [化学式34]



[0569] (合成例2~11) 树脂B-1~B-4、B-6~B-11的合成

[0570] 在合成例1中,除了改变原料的比例以外,在与合成例1相同的方法分别合成了下述结构的树脂B-1~B-4、B-6~B-11。在以下结构式中, $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 是质量比。另外,树脂的重均分子量通过1-十二烷硫醇的量来控制。

[0571] [化学式35]

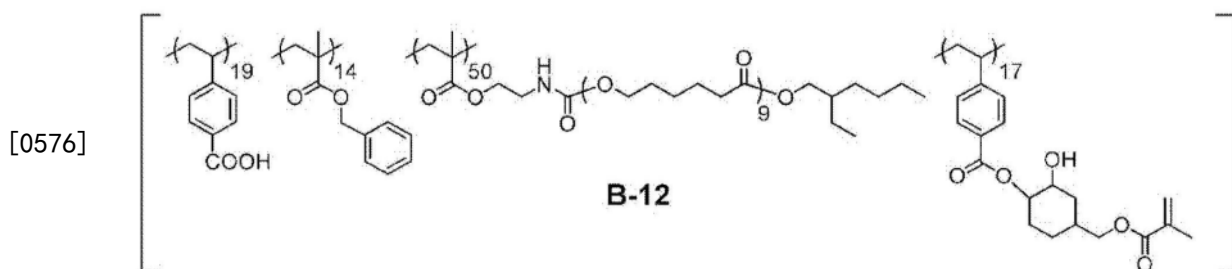


$n_1/n_2/n_3/n_4 = 18/30/50/2$  (B-1)  
 $19/17/73$  (B-2)  
 $19/62/12/7$  (B-3)  
 $19/10/8/63$  (B-4)  
 $19/14/50/17$  (B-5)  
 $19/14/50/17$  (B-6)  
 $19/14/50/17$  (B-7)  
 $19/14/50/17$  (B-8)  
 $19/14/50/17$  (B-9)  
 $4/29/50/17$  (B-10)  
 $27/3/50/20$  (B-11)

[0573] (合成例12) 树脂B-12的合成

[0574] 在合成例1中,除了使用CYCLOMER M100(Daicel Corporation制造)来代替4HBAGE以外,在与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-12(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0575] [化学式36]



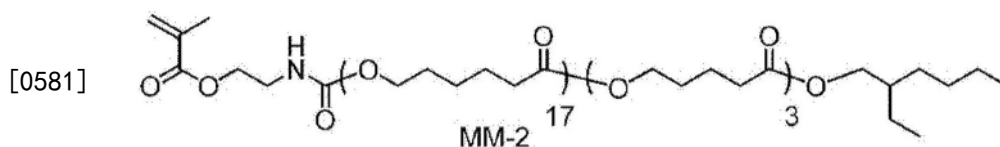
[0577] (合成例13) 树脂B-13的合成

[0578] -巨单体MM-2的合成-

[0579] 向三颈烧瓶中导入 $\epsilon$ -己内酯(1204.6g)、 $\delta$ -戊内酯(212.6g)及2-乙基-1-己醇(82.5g),在吹入氮气的同时,搅拌了混合物。接着,向混合物中加入单丁基氧化锡(0.71g),将所获得的混合物加热至90℃。7小时后,使用 $^1\text{H-NMR}$ (nuclear magnetic resonance:核磁

共振),确认到来自原料即2-乙基-1-己醇的信号消失之后,将混合物加热至110℃。在氮气下且在110℃下继续进行12小时的聚合反应之后,通过<sup>1</sup>H-NMR确认到来自ε-己内酯及δ-戊内酯的信号消失,并将混合物降温至80℃。将烧瓶内进行空气置换之后,在混合物中添加了2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(0.40g)。进一步向所获得的混合物经30分钟滴加了Karenz MOI (SHOWA DENKO K.K. 制造、甲基丙烯酸2-异氰酸乙酯)(100.3g)。在空气中继续反应1小时之后,通过<sup>1</sup>H-NMR确认到来自甲基丙烯酸2-异氰酸乙酯的信号消失。在混合物中添加丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)(1600.0g),获得了下述结构的巨单体MM-的50质量%PGMEA溶液(3200g)。巨单体MM-2的结构通过<sup>1</sup>H-NMR来确认。重复单元的数量由原料的ε-己内酯、δ-戊内酯及2-乙基-1-己醇的装入摩尔数来计算,为20。重均分子量为6000、结晶化温度为6℃。

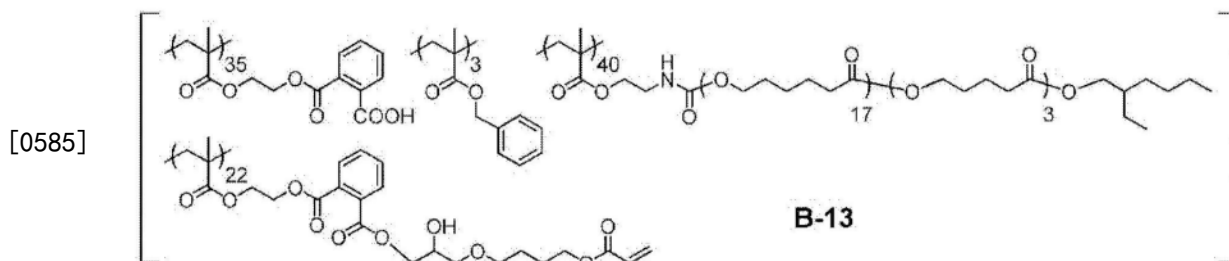
[0580] [化学式37]



[0582] -树脂B-13的合成-

[0583] 在合成例1中,除了使用NK EsterCB-1(Shin Nakamura Chemical Industry Co., LTD. 制造)来代替PVBA、使用巨单体MM-2来代替巨单体MM-1以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-13(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.35mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

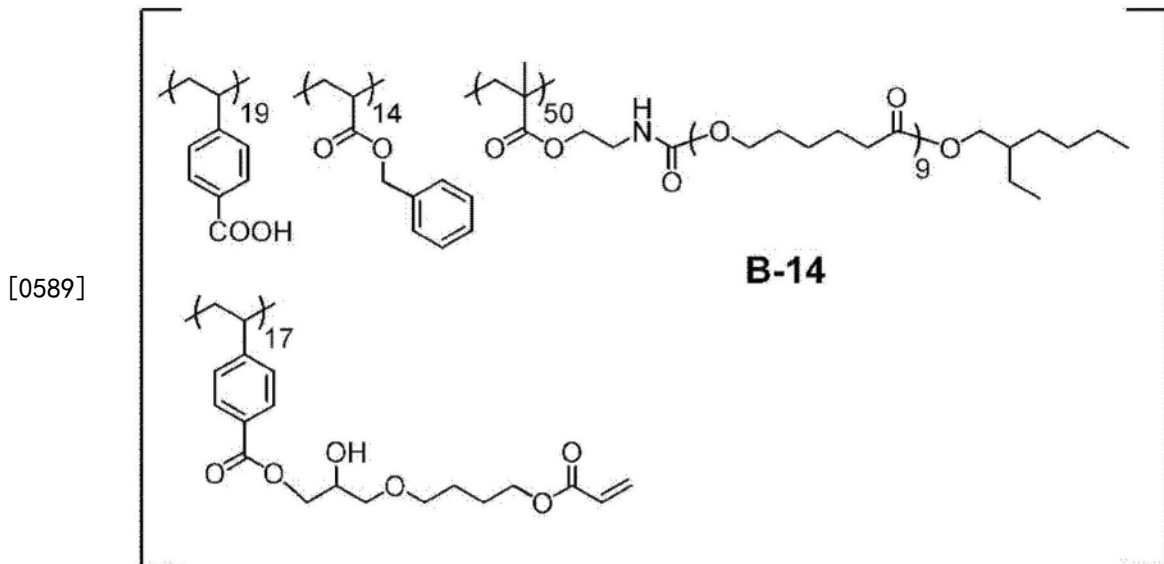
[0584] [化学式38]



[0586] (合成例14)树脂B-14的合成

[0587] 在合成例1中,除了使用丙烯酸苄酯来代替甲基丙烯酸苄酯以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-14(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0588] [化学式39]

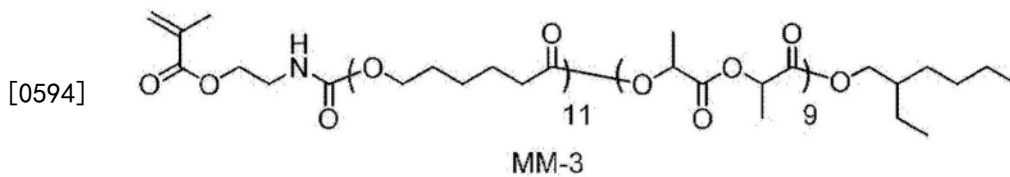


[0590] (合成例15) 树脂B-15的合成

[0591] -巨单体MM-3的合成

[0592] 除了变更巨单体MM-2的合成中使用的内酯化合物的种类及其装入量以外,进行相同的操作,合成了巨单体MM-3。

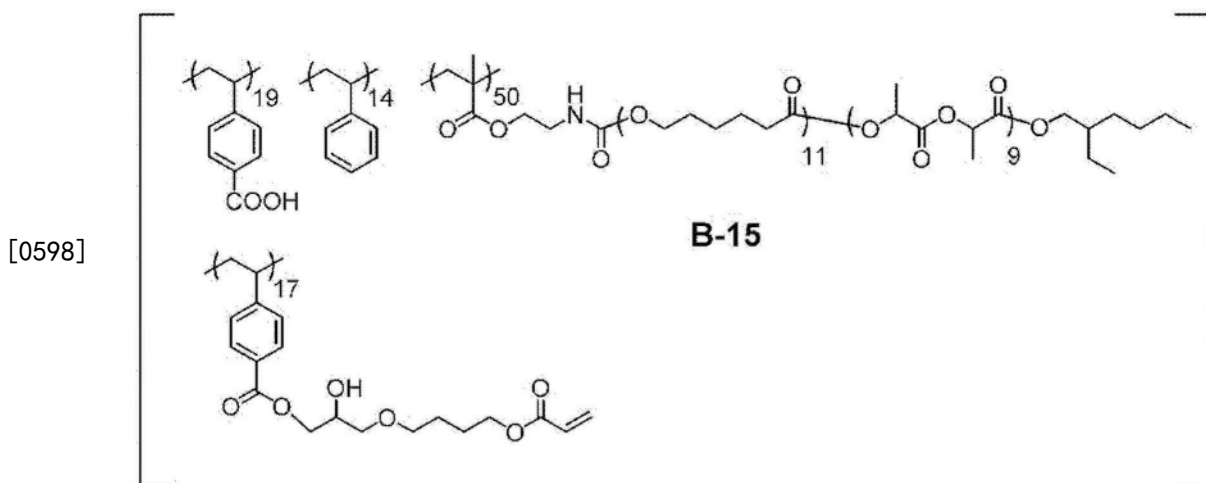
[0593] [化学式40]



[0595] -树脂B-15的合成-

[0596] 在合成例1中,除了使用苯乙烯来代替甲基丙烯酸苄酯、使用巨单体MM-3来代替巨单体MM-1以外,以及与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-15(重均分子量:  $2.8 \times 10^4$ 、酸值:  $70.0 \text{ mgKOH/g}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 价:  $0.5 \text{ mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0597] [化学式41]

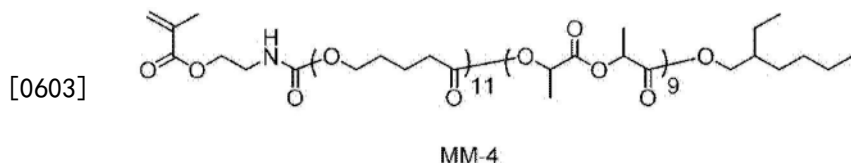


[0599] (合成例16) 树脂B-16的合成

[0600] -巨单体MM-4的合成

[0601] 除了变更巨单体MM-2的合成中使用的内酯化合物的种类及其装入量以外,进行相同的操作,合成了巨单体MM-4。

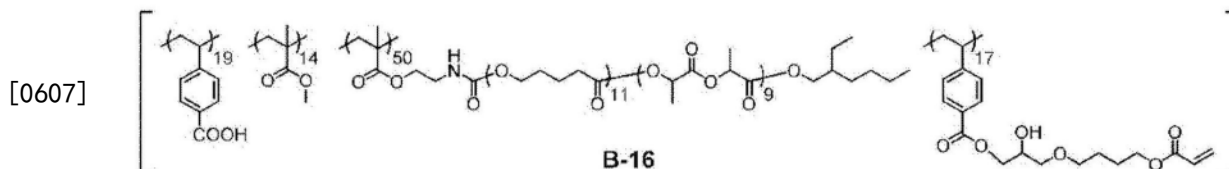
[0602] [化学式42]



[0604] -树脂B-16的合成-

[0605] 在合成例1中,除了使用甲基丙烯酸甲酯来代替甲基丙烯酸苄酯、使用巨单体MM-4来代替巨单体MM-1以外,在与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-16(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{ mgKOH/g}$ 、C=C价: $0.5 \text{ mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0606] [化学式43]

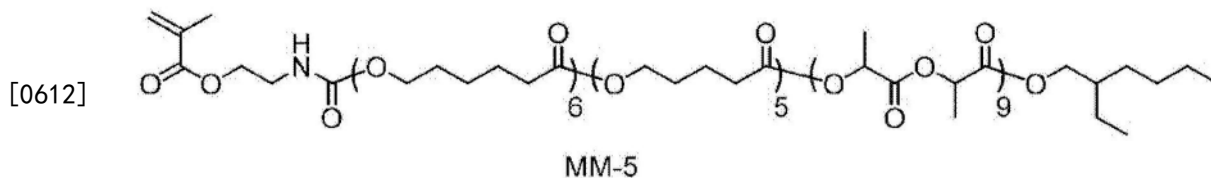


[0608] (合成例17)树脂B-17的合成

[0609] -巨单体MM-5的合成

[0610] 除了改变巨单体MM-2的合成中使用的内酯化合物( $\delta$ -己内酯和 $\Delta$ -戊内酯)的种类及其装入量以外,进行相同的操作,合成了巨单体MM-5。

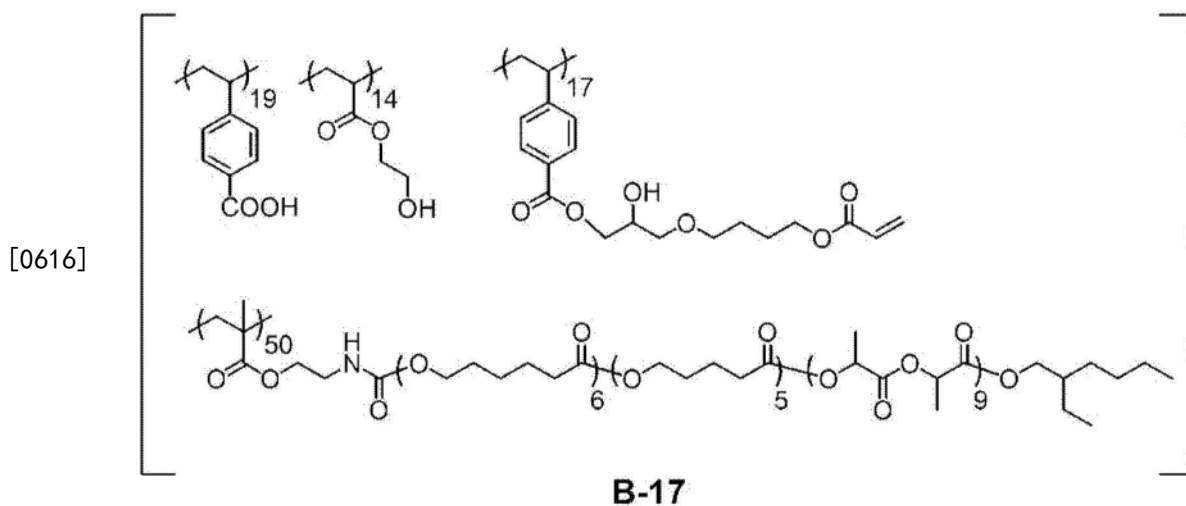
[0611] [化学式44]



[0613] -树脂B-17的合成

[0614] 在合成例1中,除了使用丙烯酸-2-羟乙酯来代替甲基丙烯酸苄酯、使用巨单体MM-5来代替巨单体MM-1以外,在与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-17(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{ mgKOH/g}$ 、C=C价: $0.5 \text{ mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

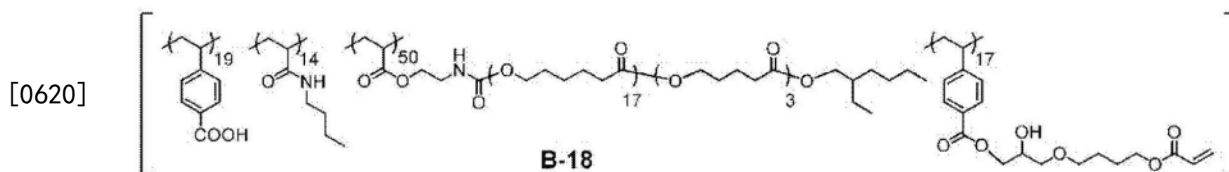
[0615] [化学式45]



[0617] (合成例18) 树脂B-18的合成

[0618] 在合成例1中,除了使用N-丁基丙烯酰胺来代替甲基丙烯酸苄酯、使用巨单体MM-2来代替巨单体MM-1以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-18(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{mgKOH/g}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 价: $0.5 \text{mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

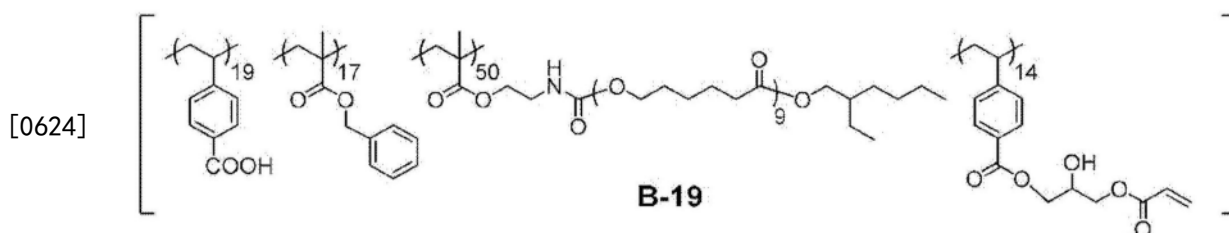
[0619] [化学式46]



[0621] (合成例19) 树脂B-19的合成

[0622] 在合成例1中,除了使用缩水甘油丙烯酸酯来代替4HBAGE以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-19(重均分子量: $2.7 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{mgKOH/g}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 价: $0.5 \text{mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

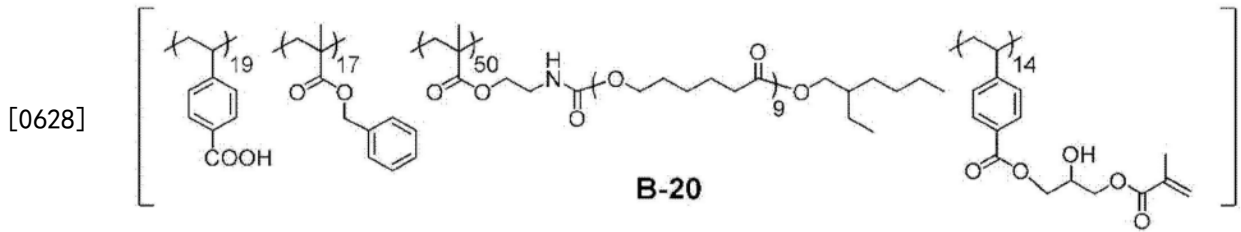
[0623] [化学式47]



[0625] (合成例20) 树脂B-20的合成

[0626] 在合成例1中,除了使用甲基丙烯酸苄酯来代替4HBAGE以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-20(重均分子量: $2.7 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{mgKOH/g}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 价: $0.5 \text{mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

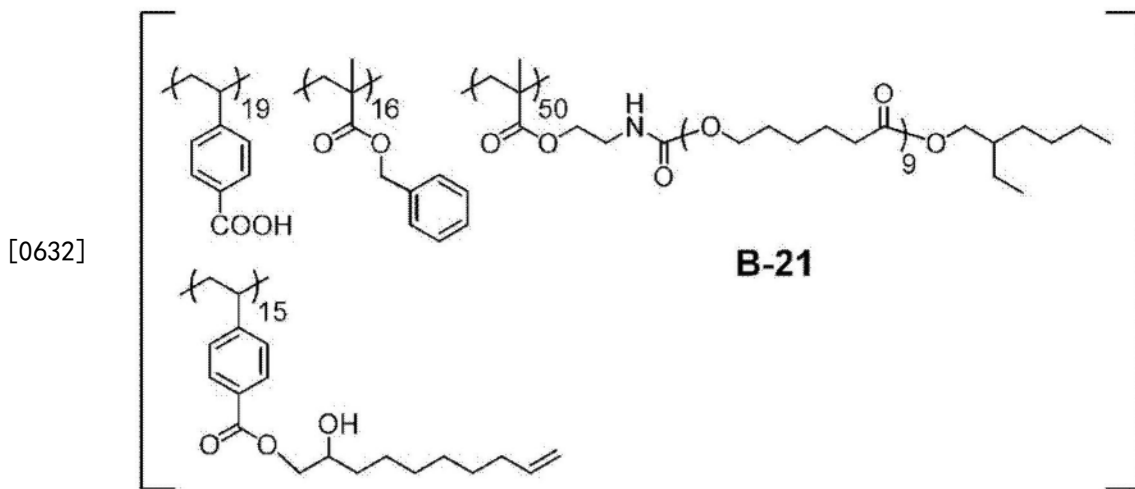
[0627] [化学式48]



[0629] (合成例21) 树脂B-21的合成

[0630] 在合成例1中,除了使用1,2-环氧-9-癸烯来代替4HBAGE以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-21(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

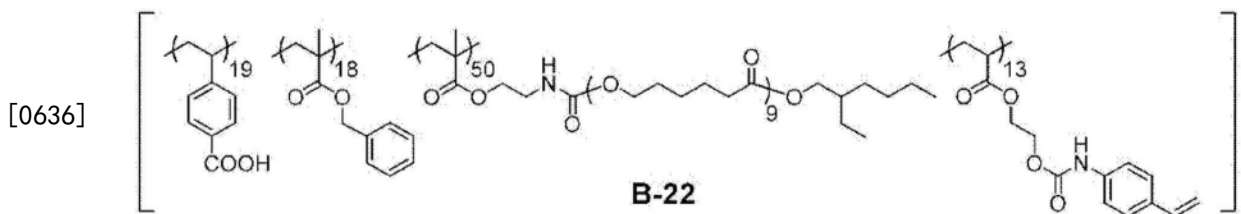
[0631] [化学式49]



[0633] (合成例22) 树脂B-22的合成

[0634] 在合成例1的预聚物B-5'的合成中,除了作为原料而使用了4-乙烯基苯甲酸(27.7g,0.189mol)、巨单体MM-1(106.1g,0.04mol)、甲基丙烯酸苄酯(19.3g,0.11mol)、2-丙烯酸羟乙酯(6.0g,0.05mol)以外,通过相同的合成法合成了预聚物B-22'。通过向预聚物B-22'的溶液中加入1-异氰酸酯-4-乙烯基苯(7.6g,0.05mol)并且在80°C下搅拌1小时而合成了下述结构的树脂B-22(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)

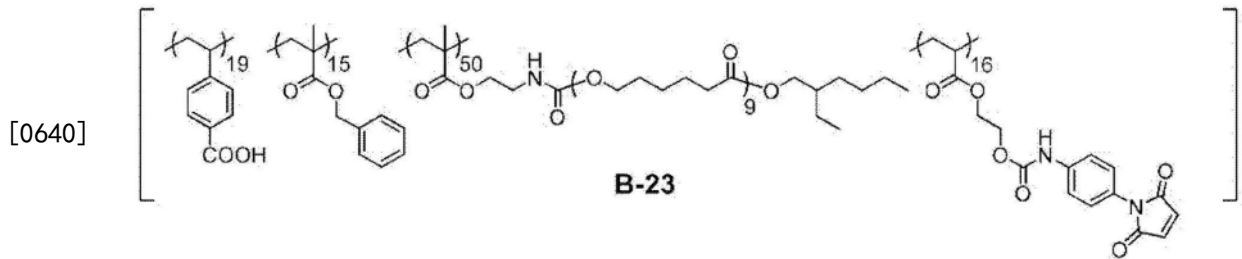
[0635] [化学式50]



[0637] (合成例23) 树脂B-23的合成

[0638] 在合成例22中,除了使用预聚物的原料的比例和异氰酸4-马来酰亚胺苯酯以外,通过相同的合成法合成了下述结构的树脂B-23(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)

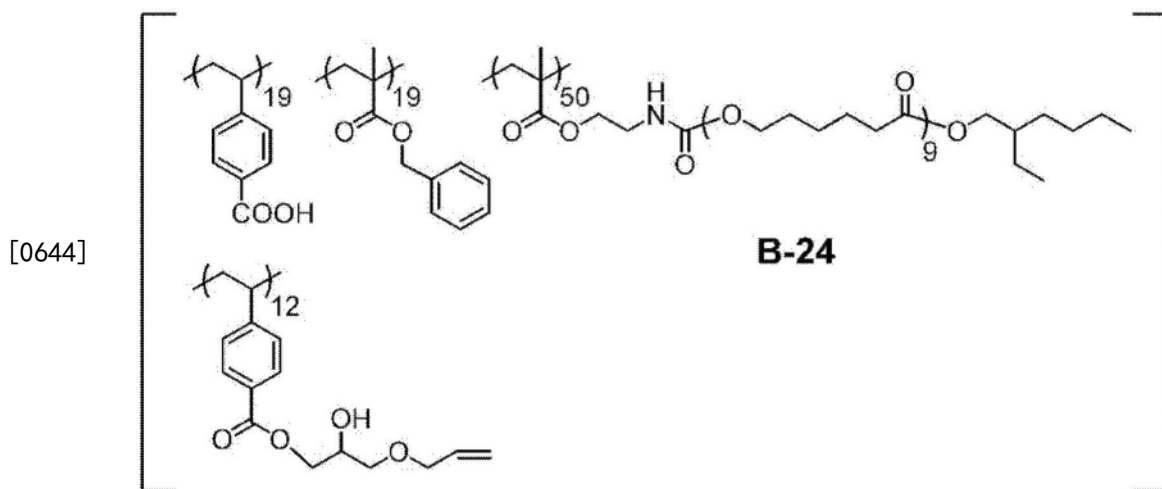
[0639] [化学式51]



[0641] (合成例24) 树脂B-24的合成

[0642] 在合成例1中,除了使用烯丙基缩水甘油醚来代替4HBAGE以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-24(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{mgKOH/g}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 价: $0.5 \text{mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

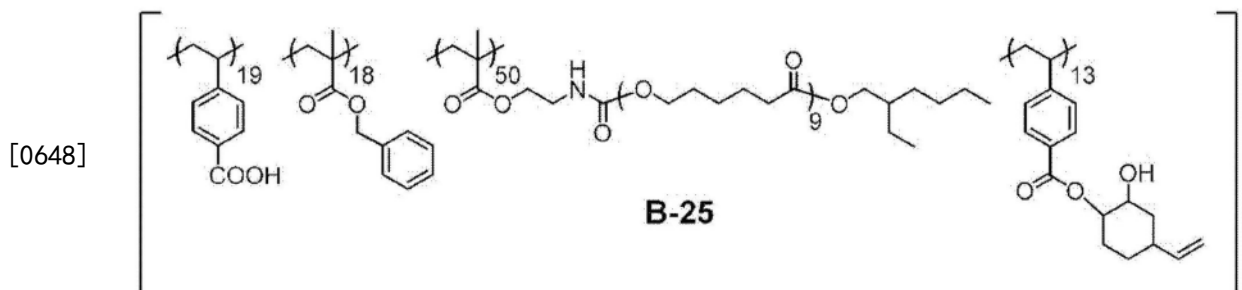
[0643] [化学式52]



[0645] (合成例25) 树脂B-25的合成

[0646] 在合成例1中,除了使用1,2-环氧-4-乙烯基环己烷来代替4HBAGE以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-25(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值: $70.0 \text{mgKOH/g}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 价: $0.5 \text{mmol/g}$ )。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0647] [化学式53]



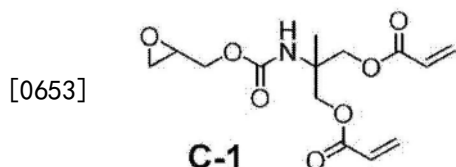
[0649] (合成例26) 树脂B-26的合成

[0650] -化合物C-1的合成-

[0651] 向200mL的三颈烧瓶中加入环氧丙醇(Aldrich公司制造)5.0g、乙酸丁酯53g、对甲

氧基苯酚0.04g、KarenzBEI (SHOWA DENKO K.K. 制造) 14.5g、Neostan U600 (NITTO KASEI CO., LTD. 制造) 0.04g, 缓慢升温至60°C。在60°C下继续进行4小时的聚合反应之后,通过<sup>1</sup>H-NMR确认到来自KarenzBEI的信号消失,加入水50g进行了搅拌。再次用水50g清洗了通过进行分液并废弃水层而获得的有机层。向清洗后的有机层中加入硫酸镁3g,过滤之后,通过加入2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(0.4g)并浓缩而获得了12g化合物C-1。

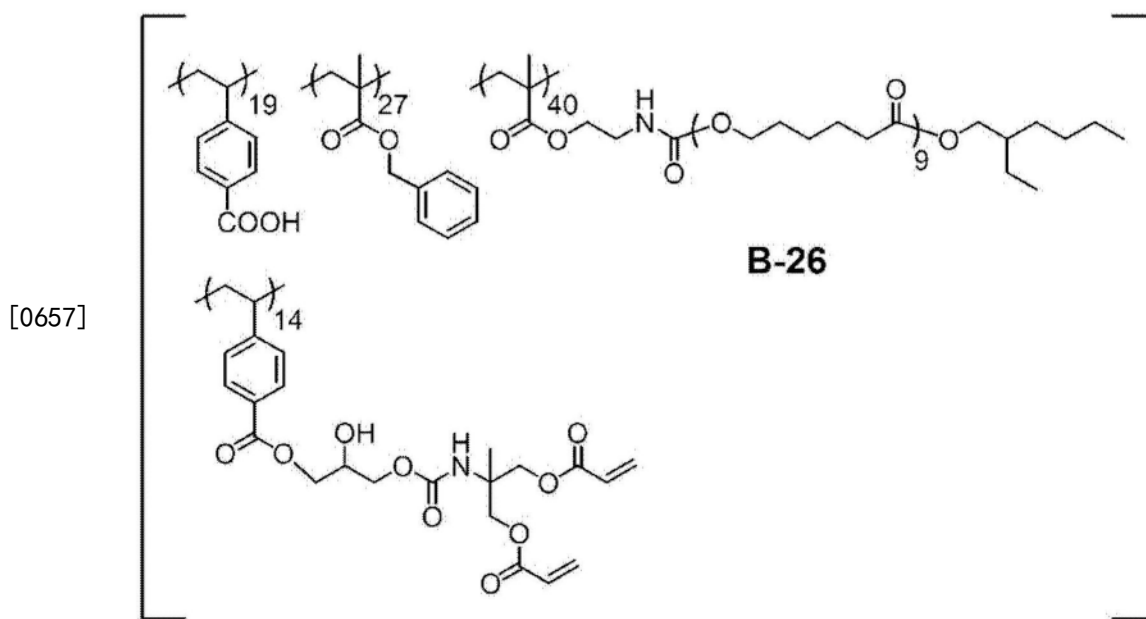
[0652] [化学式54]



[0654] -树脂B-26的合成-

[0655] 在合成例1中,除了使用化合物C-1来代替4HBAGE以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-26(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

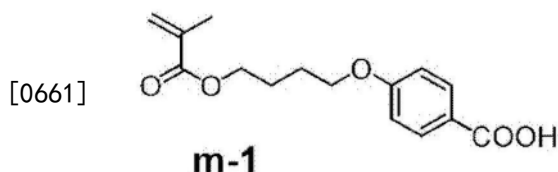
[0656] [化学式55]



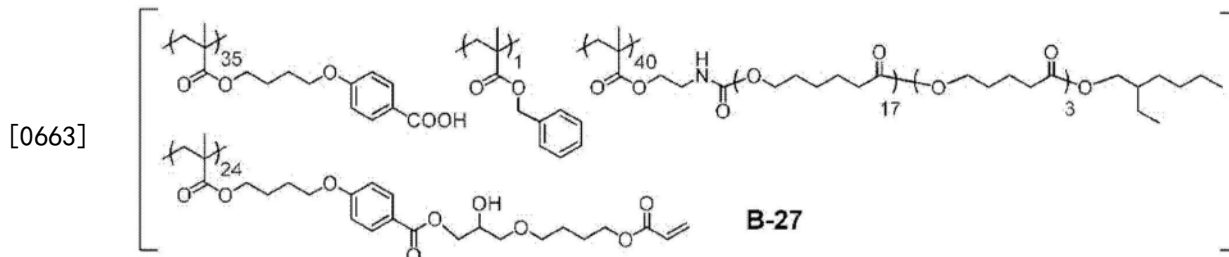
[0658] (合成例27) 树脂B-27的合成

[0659] 在合成例1中,除了使用化合物m-1(下述结构的化合物)来代替对乙烯基苯甲酸(PVBA)以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-27(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0660] [化学式56]



[0662] [化学式57]

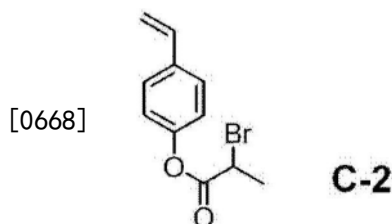


[0664] (合成例28) 树脂B-28的合成

[0665] -化合物C-2的合成-

[0666] 向500mL的三颈烧瓶中加入4-乙烯基苯酚(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)60.0g、2-溴丙酰氯(TOKYO CHEMICALINDUSTRY CO.,LTD.制造)85.6g、二氯甲烷100g,在室温下反应了4小时。通过反应后、用水进行分液之后取出有机层,将用己烷晶析而析出的固体进行过滤,从而获得了140g的化合物C-2。

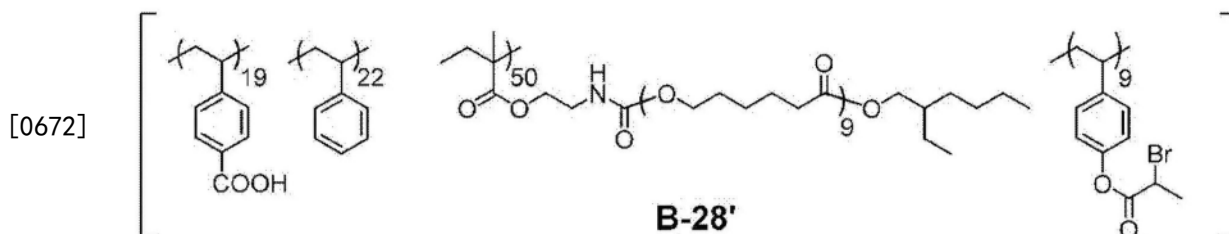
[0667] [化学式58]



[0669] -预聚物B-28'的合成-

[0670] 在合成例1中,除了使用苯乙烯及化合物C-2来代替甲基丙烯酸苄酯来改变比率以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的预聚物B-28'(35质量%溶液)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

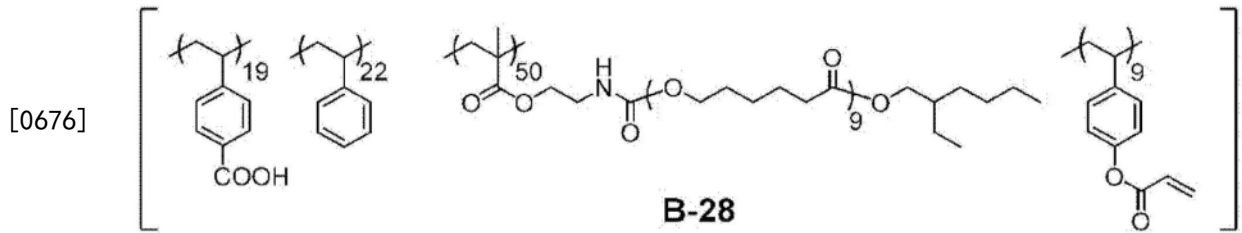
[0671] [化学式59]



[0673] (树脂B-28的合成)

[0674] 向预聚物B-28'的溶液300g中加入二氮杂双环十一碳烯(DBU)6.00g,在室温下搅拌了2小时之后,用水500mL和0.1N盐酸200mL进行分液,合成了树脂-B-28(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

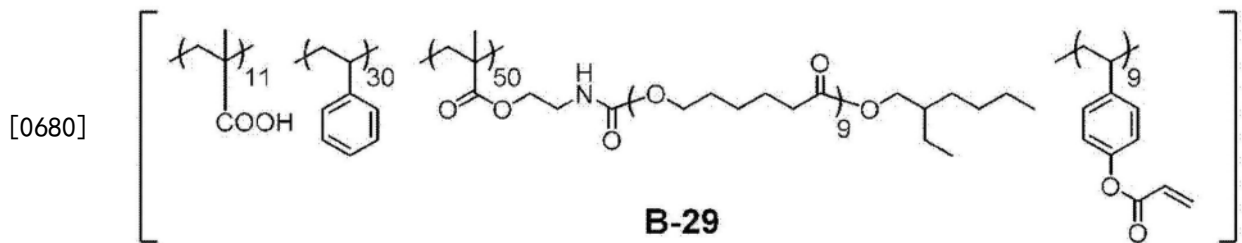
[0675] [化学式60]



[0677] (合成例29) 树脂B-29的合成

[0678] 在合成例28中,除了使用甲基丙烯酸来代替对乙烯基苯甲酸(PVBA)以外,以与合成例28相同的方法合成了下述结构的树脂B-29(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

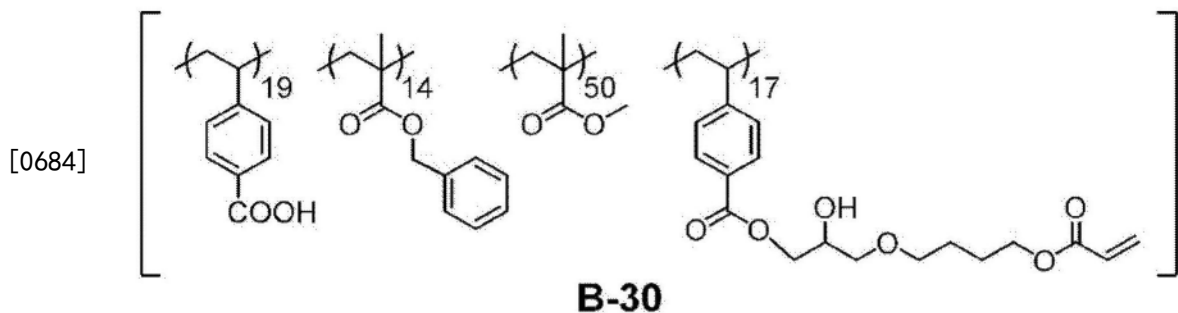
[0679] [化学式61]



[0681] (合成例30) 树脂B-30的合成

[0682] 在合成例1中,除了使用甲基丙烯酸甲酯来代替巨单体MM-1以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-30(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0683] [化学式62]



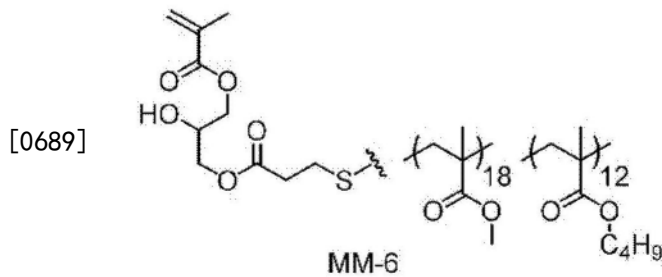
[0685] (合成例31) 树脂B-31的合成

[0686] -巨单体MM-6的合成-

[0687] 在3000mL量筒中,加入甲基丙烯酸甲酯435.8g、甲基丙烯酸丁酯412.6g、3-巯基丙酸38.5g及聚合引发剂(V-601、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)4.20g,溶解于丁酸丁酯570.0g中,制备了单体溶液。向5000mL的三颈烧瓶中加入PGMEA713.0g,在80℃下进行搅拌,经2小时滴加上述单体溶液,进一步在80℃下搅拌了2小时。在进一步追加聚合引发剂(V-601、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)4.20g之后,升温至95℃并进一步搅拌了2小时。在所获得的溶液中进一步加入甲基丙烯酸苄酯62.0g、4-羟基-

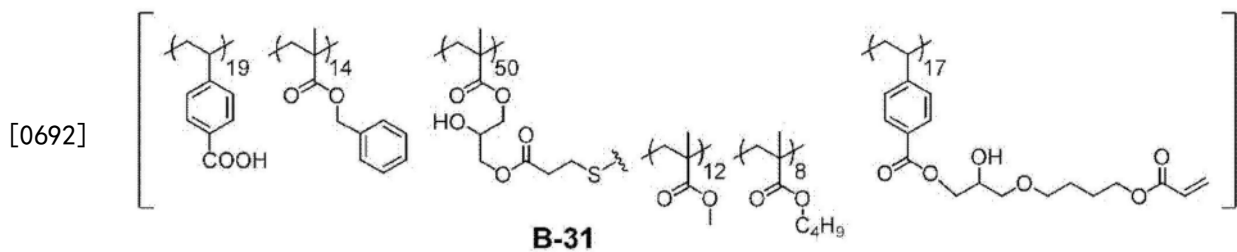
2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基(free radical)2.0g及溴化四丁基铵26.0g,在100℃下进一步搅拌了3小时。通过用甲醇将所获得的反应溶液进行再沉淀而合成了巨单体MM-6。

[0688] [化学式63]



[0690] 在合成例1中,除了使用巨单体MM-6来代替巨单体MM-1以外,以与合成例1相同的方法合成了下述结构的树脂B-31。以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比,在侧链上所附记的数值是重复单元的数量。

[0691] [化学式64]

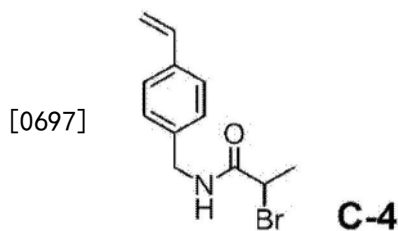


[0693] (合成例32) 树脂B-32的合成

[0694] -化合物C-4的合成-

[0695] 在合成例28的C-2的合成中,除了使用4-乙烯基苄胺来代替4-乙烯基苯酚以外,通过相同的方法合成了下述结构的C-4。

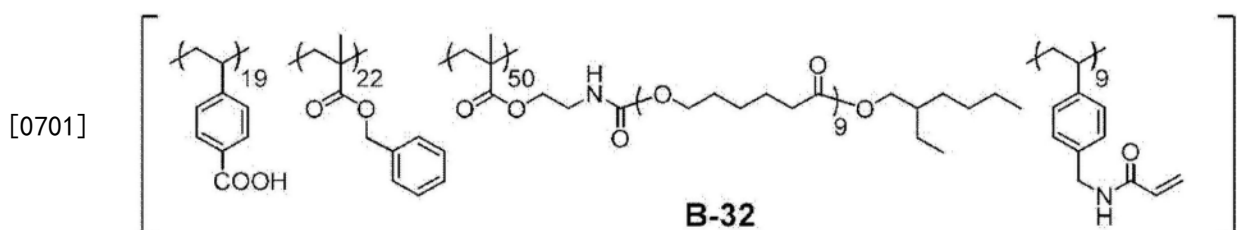
[0696] [化学式65]



[0698] (树脂B-32的合成)

[0699] 在合成例28的B-28的合成中,除了使用C-4来代替C-2并改变原料的比例以外,通过相同的方法合成了下述结构的B-32。

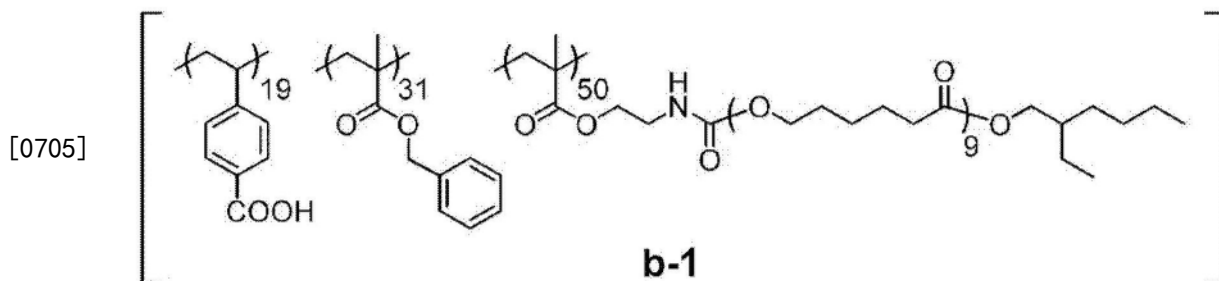
[0700] [化学式66]



[0702] (合成例33) 树脂b-1的合成

[0703] 在合成例1的预聚物B-5'的合成中,除了改变原料的比例以外,通过相同的方法合成了下述结构的b-1(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g)。在以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比。

[0704] [化学式67]



[0706] (合成例34) 树脂D-1的合成

[0707] -中间体D-1''的合成-

[0708] 在三颈烧瓶中加入了二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)(DPMP) 94.84g (0.12mol)、衣康酸55.16g (0.42mol)、MFG 350.00g。在室温下进行氮取代而确认到氧浓度为1%以下之后,升温至80℃并进行了搅拌(氮气流量50mL/分钟、搅拌速度200rpm)。温度稳定之后,加入2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯0.24g (1.06mmol),搅拌了2小时。接着,加入2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯0.24g (1.06mmol),升温至90℃,搅拌了2小时。冷却至室温,获得了中间体D-1''的30质量%溶液(收量:495.90g)。

[0709] -预聚物D-1'的合成-

[0710] 在三颈烧瓶中加入丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA) 549.00g,在室温下进行氮取代而将氧浓度设为1%以下之后,升温至80℃并进行了搅拌(氮气流量50mL/分钟、搅拌速度200rpm)。

[0711] 制备了在锥形烧瓶中加入中间体D-1'' 412.49g (0.1mol)、甲基丙烯酸230.21g (2.67mol)、化合物C-21268.29g (0.4010mol)、PGMEA937.36g、2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯5.281g (23.0mmol)而得的溶液。经2.5小时将锥形烧瓶中的溶液滴加到三颈烧瓶中(滴加速度2.80mL/分钟)。接着,向锥形烧瓶中加入洗涤用PGMEA 54.90g并清洗锥形烧瓶内之后,将锥形烧瓶内的PGMFA滴加到三颈烧瓶之后,搅拌了2.5小时。

[0712] 接着,在三颈烧瓶中加入2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯的5.281g (23.0mmol),升温至90℃,搅拌了2小时(氮气流量50mL/分钟、搅拌速度250rpm)。冷却至室温,获得了预聚物D-1'的40质量%溶液(收量:3300g、重均分子量: $1.3 \times 10^4$ 、酸值:153.1mgKOH/g)。

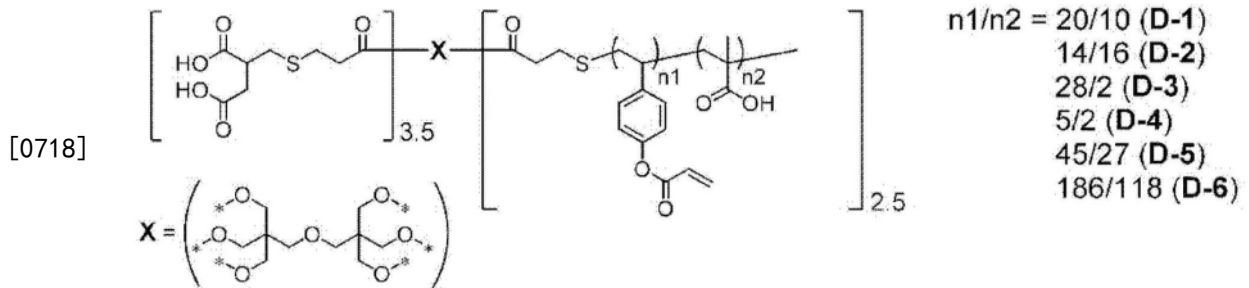
[0713] -树脂D-1的合成-

[0714] 在合成例28的树脂B-28的合成中,除了使用预聚物-D-1'来代替B-28'以外,通过相同的方法合成了下述结构的D-1(重均分子量: $1.2 \times 10^4$ 、酸值:155.0mgKOH/g、C=C价:0.28mmol/g)。

[0715] (合成例35~39) 树脂D-2~D-6的合成

[0716] 在合成例34中,以与改变了原料的比例的合成例34相同的方法分别合成了下述结构的树脂D-2~D-6。在以下结构式中,下标的数字是重复单元的数。

[0717] [化学式68]

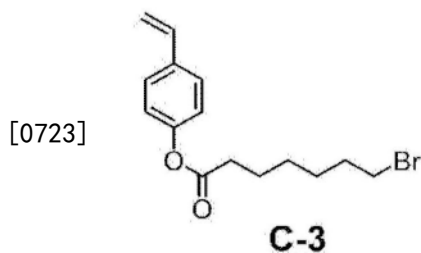


[0719] (合成例40) 树脂D-7的合成

[0720] -化合物C-3的合成-

[0721] 在化合物C-2的合成中,除了使用6-溴己酰氯来代替2-溴丙酰氯以外,以与化合物C-2相同的方法合成了化合物C-3。

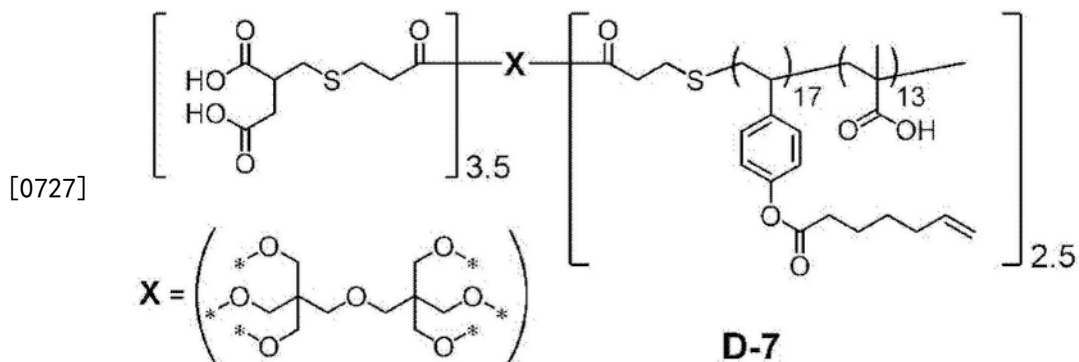
[0722] [化学式69]



[0724] -树脂D-7的合成-

[0725] 在合成例34中,除了使用化合物C-3来代替化合物C-2以外,以与合成例34相同的方法合成了下述结构的树脂D-7(重均分子量: $1.4 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g、C=C价:0.28mmol/g)。在以下结构式中,下标的数字是重复单元的数。

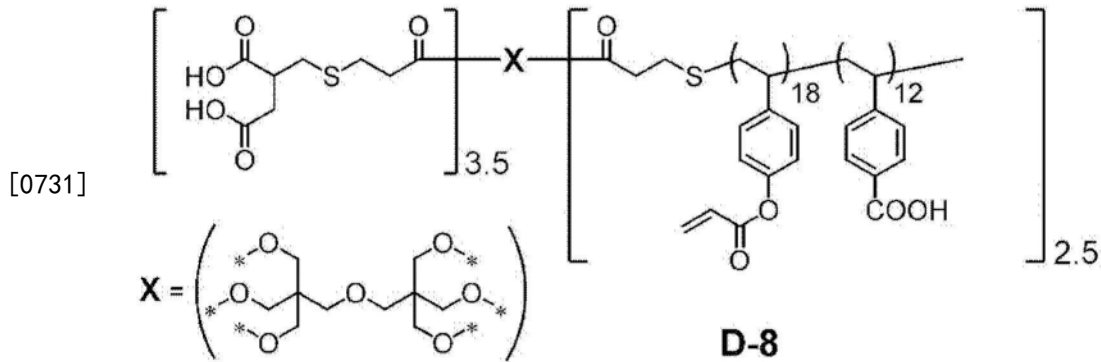
[0726] [化学式70]



[0728] (合成例41) 树脂D-8的合成

[0729] 在合成例34中,除了使用PVBA来代替甲基丙烯酸以外,以与合成例34相同的方法合成了下述结构的树脂D-8(重均分子量: $1.3 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g、C=C价:0.23mmol/g)。在以下结构式中,下标的数字是重复单元的数。

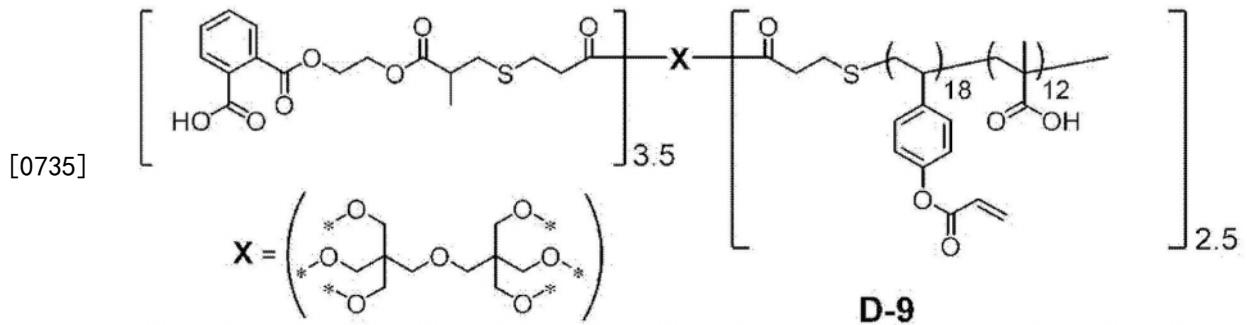
[0730] [化学式71]



[0732] (合成例42) 树脂D-9的合成

[0733] 在合成例34中,除了使用NK EsterCB-1(Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.制造)来代替衣康酸以外,以与合成例34相同的方法合成了下述结构的树脂D-9(重均分子量: $1.2 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g、C=C价:0.26mmol/g)。在以下结构式中,下标的数字是重复单元的数。

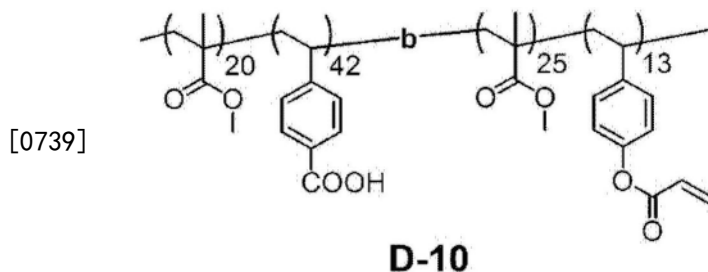
[0734] [化学式72]



[0736] (合成例43) 树脂D-10的合成

[0737] 依据日本特开2011-054439号公报的0101段及0102段中记载的实施例1,使用引导各构成成分的化合物以使成为下述化学式中示出的组成(构成成分的种类及含量),而合成了嵌段聚合物。将所合成的嵌段聚合物溶解于PGMEA而制备了下述结构的树脂D-10(聚合物浓度35质量%) (重均分子量: $1.2 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。树脂D-10是式中的b的左侧的2个单元与右侧的2个单元分别呈一块的嵌段的嵌段聚合物。在以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比。

[0738] [化学式73]

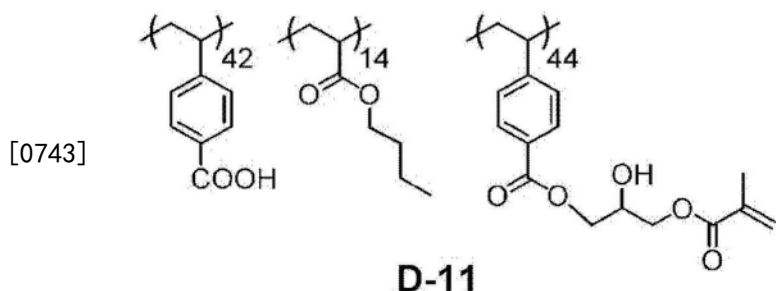


[0740] (合成例44) 树脂D-11的合成

[0741] 在合成例30中,除了使用甲基丙烯酸丁酯来代替甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸甲酯、使用甲基丙烯酸苄酯来代替4HBAGE以外,以与合成例30相同的方法合成了下述结构的

树脂D-11(重均分子量: $1.2 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。在以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比。

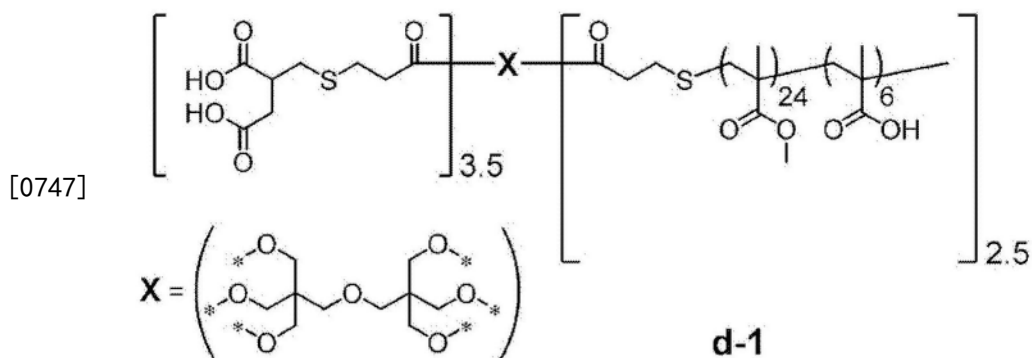
[0742] [化学式74]



[0744] (合成例45)树脂d-1的合成

[0745] 在合成例34中,除了使用甲基丙烯酸甲酯来代替化合物C-2以外,以与合成例34相同的方法合成了下述结构的树脂d-1(重均分子量: $1.2 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g)。在以下结构式中,下标的数字是重复单元的数。

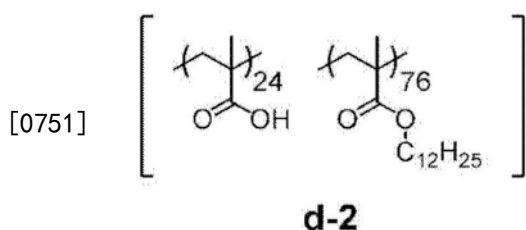
[0746] [化学式75]



[0748] (合成例46)树脂d-2的合成

[0749] 在合成例33中,除了将原料的种类变更为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸月桂酯、变更比例以外,以与合成例33相同的方法合成了下述结构的d-2(重均分子量: $1.2 \times 10^4$ 、酸值:158.0mgKOH/g)。在以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比。

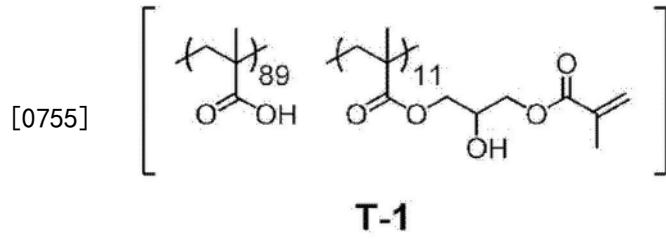
[0750] [化学式76]



[0752] (合成例47)树脂T-1的合成

[0753] 在合成例33中,除了将原料的种类变更为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯、变更比例以外,以与合成例33相同的方法合成了下述结构的树脂T-1(重均分子量: $2.8 \times 10^4$ 、酸值:70.0mgKOH/g、C=C价:0.5mmol/g)。在以下结构式中,在主链上所附记的数值是质量比。

[0754] [化学式77]



[0756] 将所获得的树脂的重均分子量、酸值及含烯属不饱和键的基团价(C=C价)记载于下述表中。

[0757] [表1]

聚合物的种类	重均分子量	酸值 (mgKOH/g)	C=C价 (mmol/g)
B-1	28000	70	0.05
B-2	28000	70	2.1
B-3	28000	70	0.2
B-4	28000	70	1.8
B-5	28000	70	0.5
B-6	9000	70	0.5
B-7	15000	70	0.5
B-8	60000	70	0.5
B-9	100000	70	0.5
B-10	28000	15	0.5
B-11	28000	120	0.5
B-12	28000	70	0.5
B-13	28000	70	0.35
B-14	28000	70	0.5
B-15	28000	70	0.5
B-16	28000	70	0.5
B-17	28000	70	0.5
B-18	28000	70	0.5
B-19	27000	70	0.5
B-20	27000	70	0.5
B-21	28000	70	0.5
B-22	28000	70	0.5
B-23	28000	70	0.5
B-24	28000	70	0.5
B-25	28000	70	0.5
B-26	28000	70	0.5
B-27	28000	70	0.5
B-28	28000	70	0.5
B-29	28000	70	0.5
B-30	28000	70	0.5
B-31	28000	70	0.5
B-32	28000	70	0.5
b-1	28000	70	0.5
T-1	28000	70	0.5

[0758]

[0759] [表2]

聚合物的种类	重均分子量	酸值 (mgKOH/g)	C=C价 (mmol/g)
<b>D-1</b>	<b>12000</b>	<b>155</b>	<b>0.28</b>
<b>D-2</b>	<b>11000</b>	<b>210</b>	<b>0.23</b>
<b>D-3</b>	<b>14000</b>	<b>100</b>	<b>0.35</b>
<b>D-4</b>	<b>4000</b>	<b>158</b>	<b>0.24</b>
<b>D-5</b>	<b>25000</b>	<b>158</b>	<b>0.29</b>
<b>D-6</b>	<b>108000</b>	<b>158</b>	<b>0.3</b>
<b>D-7</b>	<b>14000</b>	<b>158</b>	<b>0.28</b>
<b>D-8</b>	<b>13000</b>	<b>158</b>	<b>0.23</b>
<b>D-9</b>	<b>12000</b>	<b>158</b>	<b>0.26</b>
<b>D-10</b>	<b>12000</b>	<b>158</b>	<b>0.5</b>
<b>D-11</b>	<b>12000</b>	<b>158</b>	<b>0.5</b>
<b>d-1</b>	<b>12000</b>	<b>158</b>	<b>0</b>
<b>d-2</b>	<b>12000</b>	<b>158</b>	<b>0</b>

[0761] <分散液的制造>

[0762] 使用KOTOBUKI KOGYOU.CO.,LTD.制造的纳米研磨机作为循环型分散装置(珠磨机),对下述表中所记载的组成的混合液进行以下分散处理,从而制造了分散液。

[0763] 珠径:直径0.2mm

[0764] 微珠填充率:65体积%

[0765] 圆周速度:6m/秒钟

[0766] 泵供给量:10.8kg/小时

[0767] 冷却水:自来水

[0768] 珠磨机环状通道内部容积:0.15L

[0769] 分散处理的混合液量:0.65kg

[0770] [表3]

[0771]

	粒子		树脂(分散剂)		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
分散液1	P-1	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液2	P-2	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液3	P-3	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液4	P-4	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液5	P-5	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液6	P-6	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液7	P-7	38.4	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液8	P-3 P-4	19.2 19.2	d-1	11.6	S-1	50.0
分散液9	P-4	38.4	D-1	11.6	S-1	50.0
分散液10	P-4	38.4	D-2	11.6	S-1	50.0
分散液11	P-4	38.4	D-3	11.6	S-1	50.0
分散液12	P-4	38.4	D-4	11.6	S-1	50.0
分散液13	P-4	38.4	D-5	11.6	S-1	50.0
分散液14	P-4	38.4	D-6	11.6	S-1	50.0
分散液15	P-4	38.4	D-7	11.6	S-1	50.0
分散液16	P-4	38.4	D-8	11.6	S-1	50.0
分散液17	P-4	38.4	D-9	11.6	S-1	50.0
分散液18	P-4	38.4	D-10	11.6	S-1	50.0
分散液19	P-4	38.4	D-11	11.6	S-1	50.0
分散液20	P-4	38.4	d-2	11.6	S-1	50.0
分散液21	P-1	38.4	d-1	11.6	S-2	50.0
分散液22	P-1	38.4	d-1	11.6	S-3	50.0

[0772] 上述表中所记载的原料如下述。

[0773] (粒子)

[0774] P-1 ~ P-7: 下述表中记载的粒子

[0775] [表4]

[0776]

粒子	名称 (制造商)	种类	比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	折射率	平均一次粒径 [nm]
P-1	TTO-51 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.制造)	氧化钛粒子	4.1	2.71	20
P-2	TTO-80A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.制造)	氧化钛粒子	4.1	2.71	60
P-3	MPT-136 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.制造)	氧化钛粒子	4.1	2.71	80
P-4	MPT-141 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.制造)	氧化钛粒子	4.1	2.71	91
P-5	Zirconeo-Cp (AITEC Co., LTD.制造)	氧化锆粒子	5.7	2.11	10
P-6	CR-90-2 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.制造)	氧化钛粒子	4.1	2.71	250
P-7	氧化铝纳米粒子 (EM JAPAN, LTD.制造)	氧化铝粒子	4.0	1.77	80

- [0777] (树脂(分散剂))
- [0778] D-1 ~ D-11、d-1、d-2: 上述的树脂D-1 ~ D-11、d-1、d-2
- [0779] (溶剂)
- [0780] S-1: 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)
- [0781] S-2: 丙二醇单甲醚 (PGME)
- [0782] S-3: 环戊酮
- [0783] <组合物的制备>
- [0784] 混合下述表中所记载的原料来制造了组合物。
- [0785] [表5]

[0786]

	分散液		树脂 (粘合剂)		聚合性单体		光聚合 引发剂		添加剂		表面活性剂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例1	分散液1	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例2	分散液2	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例3	分散液3	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例4	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例5	分散液5	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例6	分散液8	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例7	分散液4	52	B-5	8.96	M-1	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例8	分散液4	52	B-5	8.96	M-3	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例9	分散液4	52	B-5	8.96	M-4	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例10	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-1	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例11	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-2	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例12	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-2 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例13	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-2	0.005	S-1	24
实施例14	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-2	24
实施例15	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-3	24

[0787] [表6]

	分散液		树脂 (粘合剂)		聚合性单体		光聚合 引发剂		添加剂		表面活性剂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份
实施 例16	分散 液9	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例17	分散 液10	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例18	分散 液11	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例19	分散 液12	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例20	分散 液13	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例21	分散 液14	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例22	分散 液15	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例23	分散 液16	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例24	分散 液17	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例25	分散 液18	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例26	分散 液19	52	b-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例27	分散 液4	52	B-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例28	分散 液4	52	B-2	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例29	分散 液4	52	B-3	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例30	分散 液4	52	B-4	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0788]

[0789] [表7]

	分散液		树脂 (粘合剂)		聚合性单体		光聚合 引发剂		添加剂		表面活性剂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例31	分散液4	52	B-6	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例32	分散液4	52	B-7	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例33	分散液4	52	B-8	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例34	分散液4	52	B-9	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例35	分散液4	52	B-10	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例36	分散液4	52	B-11	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例37	分散液4	52	B-12	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例38	分散液4	52	B-13	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例39	分散液4	52	B-14	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例40	分散液4	52	B-15	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例41	分散液4	52	B-16	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例42	分散液4	52	B-17	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例43	分散液4	52	B-18	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例44	分散液4	52	B-19	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例45	分散液4	52	B-20	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0790]

[0791] [表8]

	分散液		树脂 (粘合剂)		聚合性单体		光聚合 引发剂		添加剂		表面活性剂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份	种类	质量 份
实施 例46	分散 液4	52	B-21	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例47	分散 液4	52	B-22	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例48	分散 液4	52	B-23	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例49	分散 液4	52	B-24	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例50	分散 液4	52	B-25	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例51	分散 液4	52	B-26	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例52	分散 液4	52	B-27	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例53	分散 液4	52	B-28	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例54	分散 液4	52	B-29	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例55	分散 液4	52	B-30	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例56	分散 液4	52	B-31	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例57	分散 液20	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例58	分散 液21	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例59	分散 液22	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施 例60	分散 液9	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0792]

[0793] [表9]

	分散液		树脂 (粘合剂)		聚合性单体		光聚合 引发剂		添加剂		表面活性剂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例61	分散液4	60	B-5	8.96	M-2	5.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	20
实施例62	分散液4	52	B-5	15.96	M-2	7.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	19
实施例63	分散液4	55	B-5	10.96	M-2	7.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	21
实施例64	分散液4	48	B-5	8.96	M-2	11.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	26
实施例65	分散液4	52	B-5	5.96	M-2	10.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	26
[0794] 实施例66	分散液4	48	B-5	5.96	M-2	12.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	28
实施例67	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-4	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例68	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-2	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例69	分散液4	52	B-32	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
实施例70	分散液4	52	B-5	8.96	M-2	9.58	I-3 I-4	2.56 0.14	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比较例1	分散液20	52	T-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比较例2	分散液6	52	T-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24
比较例3	分散液7	52	T-1	8.96	M-2	9.58	I-3	2.70	A-1 A-3	0.25 2.50	Su-1	0.008	In-1	0.005	S-1	24

[0795] 上述表中所记载的原料如下述。

[0796] (分散液)

[0797] 分散液1~22:上述的分散液1~22

[0798] (树脂(粘合剂树脂))

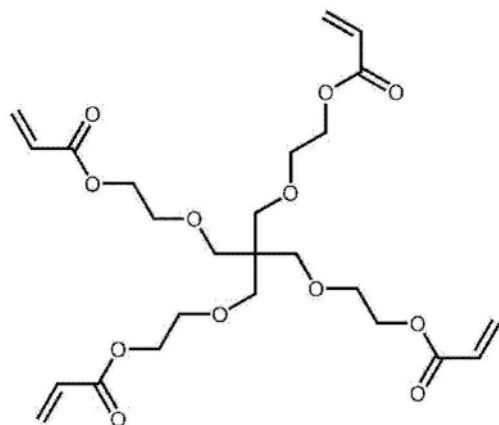
[0799] B-1~B-32、b-1、T-1:上述的树脂B-1~B-32、b-1、T-1

[0800] (聚合性单体)

[0801] M-1:KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造, 二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯)

[0802] M-2:KAYARAD RP-1040(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造、下述结构的化合物)

[0803] [化学式78]



[0804]

[0805] M-3:NK ESTER A-TM(TShin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)

[0806] M-4:LIGHT ACRYLATE DCP-A(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd.制造,二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯)

[0807] (光聚合引发剂)

[0808] I-1:lrgacure OXE01(BASF Japan Ltd.制造)

[0809] I-2:Omnirad 369(IGM Resins B.V.制造)

[0810] I-3:Omnirad TPO H(OGM Resins B.V.公司制造)

[0811] I-4:lrgacure OXE03(BASF Japan Ltd.制造)

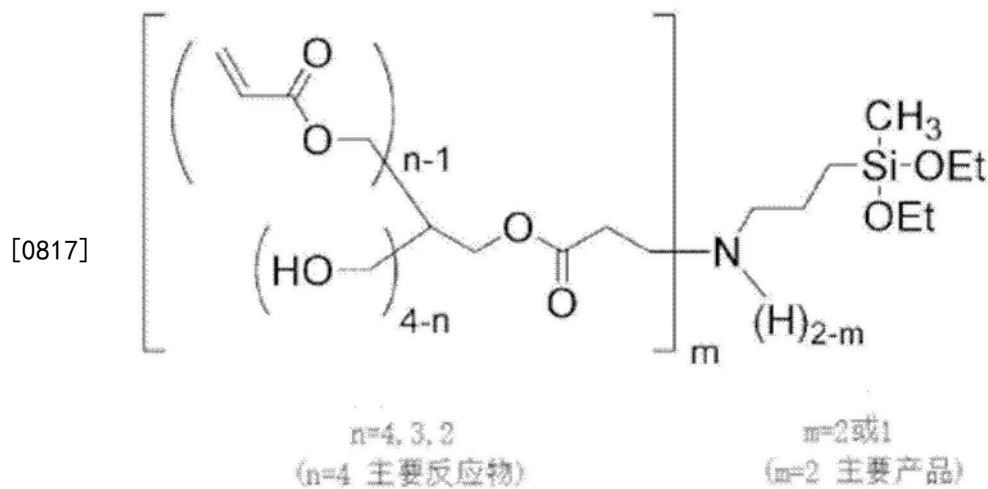
[0812] (添加剂)

[0813] A-1:Adekastab AO-80(ADEKA CORPORATION制造,着色抑制剂)

[0814] A-2:Irganox 1010(BASF公司制造,着色抑制剂)

[0815] A-3:下述结构的化合物(硅烷偶联剂)

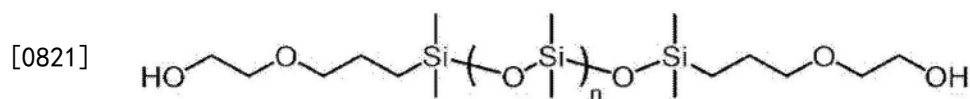
[0816] [化学式79]



[0818] (表面活性剂)

[0819] Su-1:KF-6001(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.工业社制造,下述结构的硅酮系表面活性剂)

[0820] [化学式80]



[0822] Su-2:SH8400(Dow Toray Co.,Ltd.制造,硅酮系表面活性剂)

[0823] (阻聚剂)

[0824] In-1:对甲氧基苯酚

[0825] In-2:1,4-苯醌

[0826] (溶剂)

[0827] S-1:丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)

[0828] S-2:丙二醇单甲醚(PGME)

[0829] S-3:环戊酮

[0830] <固化性的评价>

[0831] 使用旋涂机,将各组合物涂布于带底涂层(FUJIFOLM Electronic Materials

Co.,Ltd.制造,CT-4000L,厚度为0.1 $\mu\text{m}$ )的8英寸(=203.2mm)的玻璃晶片上,以使后烘烤之后的厚度成为8 $\mu\text{m}$ ,并使用120 $^{\circ}\text{C}$ 的加热板进行了2分钟的加热处理(预烘烤)。

[0832] 接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),经由具有300 $\mu\text{m}$ 见方的开口部的掩模,将365nm的波长的光以1700 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量进行了照射并曝光。将具有曝光后的膜的玻璃晶片载置于旋转/喷淋显影机(DW-30型、Chemitronics Co.,Ltd.制造)的水平旋转台上,使用碱显影液(CD-2060、FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造),在23 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了60秒钟的旋覆浸没式显影。接着,将进行旋覆浸没式显影后的玻璃晶片以真空卡盘方式固定于水平旋转台,一边通过旋转装置使玻璃晶片以50rpm的转速旋转,一边从其旋转中心的上方由喷嘴以喷淋状供给纯水而进行冲洗处理(23秒钟 $\times$ 2次),接着,进行旋转干燥,接着,使用加热板在220 $^{\circ}\text{C}$ 下进行5分钟的加热处理(后烘烤),形成了图案(图案尺寸300 $\mu\text{m}$ )。

[0833] 关于所获得的图案,通过评价底切、耐胶带剥离性而评价了固化性。

[0834] (底切)

[0835] 通过光学显微镜拍摄形成于玻璃晶片上的图案(膜),从颜色的浓淡来确定图案(膜)与玻璃晶片密接的区域来计算图案(膜)与玻璃晶片密接的区域的面积 $S_2$ 。

[0836] 计算图案与玻璃晶片密接的区域的面积 $S_2$ 相对于图案的面积 $S_1$ (=300 $\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ )的面积比 $Y$ (= $S_2/S_1$ ),通过以下式计算了底切的长度的平均值 $x$ 。

[0837] 面积比 $Y = (300 - 2x)^2 / (300 \times 300)$

[0838] -评价基准-

[0839] 5:底切的长度的平均值小于5 $\mu\text{m}$

[0840] 4:底切的长度的平均值为5 $\mu\text{m}$ 以上且小于10 $\mu\text{m}$

[0841] 3:底切的长度的平均值为10 $\mu\text{m}$ 以上且小于15 $\mu\text{m}$

[0842] 2:底切的长度的平均值为15 $\mu\text{m}$ 以上且小于20 $\mu\text{m}$

[0843] 1:底切的长度的平均值为20 $\mu\text{m}$ 以上

[0844] (耐胶带剥离性)

[0845] 在形成于玻璃晶片上的图案的表面粘附紫外线固化型胶带(D-510TT、LINTEC Corporation制造),使用曝光机(Portable Cure 100、SEN LIGHTS Co.,Ltd.制造),以1000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量进行照射并曝光而使紫外线固化型胶带固化之后,从图案的表面剥离胶带,评价了耐胶带剥离性。

[0846] 从耐胶带剥离性试验之前和之后的玻璃晶片上的图案的个数计算图案剥离率,按以下基准评价了耐胶带剥离性。

[0847] 图案剥离率 =  $((A1 - A2) / A1) \times 100$

[0848] A1:形成于耐胶带剥离性试验之前的玻璃晶片上的图案的个数

[0849] A2:形成于耐胶带剥离性试验之后的玻璃晶片上的图案的个数

[0850] -评价基准-

[0851] 5:图案剥离率小于10%

[0852] 4:图案剥离率为10%以上且小于20%

[0853] 3:图案剥离率为20%以上且小于30%

[0854] 2:图案剥离率为30%以上且小于40%

[0855] 1:图案剥离率为40%以上

[0856] <光散射性的评价>

[0857] 使用旋涂机,将各组合物涂布于带底涂层(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造,CT-4000L,厚度为0.1 $\mu$ m)的8英寸(=203.2mm)的玻璃晶片上,以使后烘烤之后的厚度成为8 $\mu$ m,并使用120 $^{\circ}$ C的加热板进行了2分钟的加热处理(预烘烤)。接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),以1000mJ/cm<sup>2</sup>的曝光量照射365nm的波长的光并进行曝光,然后,使用220 $^{\circ}$ C的加热板进行5分钟的加热处理(后烘烤)而形成了厚度为8 $\mu$ m的膜。

[0858] 使用分光光度计(U-4100,Hitachi High-Technologies Corporation制造)测量所获得的膜的波长400~1000nm的范围内的光的透射率,计算了所述范围内的透射率的最大值( $T_{\max}$ )及波长940nm的光的透射率( $T_{940}$ )与波长450nm的光的透射率( $T_{450}$ )之差的绝对值(透射率差 $\Delta T$ )。

[0859] 透射率差 $\Delta T = |T_{940} - T_{450}|$

[0860] -透射率差 $\Delta T$ 的评价基准-

[0861] 5:透射率差 $\Delta T$ 小于15%。

[0862] 4:透射率差 $\Delta T$ 为15%以上且小于25%。

[0863] 3:透射率差 $\Delta T$ 为25%以上且小于30%。

[0864] 2:透射率差 $\Delta T$ 为30%以上且小于35%。

[0865] 1:透射率差 $\Delta T$ 为35%以上。

[0866] -透射率的最大值 $T_{\max}$ 的评价基准-

[0867] 5:透射率的最大值 $T_{\max}$ 为60%以下。

[0868] 4:透射率的最大值 $T_{\max}$ 超过60%且70%以下。

[0869] 3:透射率的最大值 $T_{\max}$ 超过70%且75%以下。

[0870] 2:透射率的最大值 $T_{\max}$ 超过75%且80%以下。

[0871] 1:透射率的最大值 $T_{\max}$ 超过80%。

[0872] <耐热性的评价>

[0873] 在265 $^{\circ}$ C下将上述制作的膜加热了5分钟。测量加热后的膜的透射率,求出透射率的变化量的最大值,按以下基准评价了耐热性。对各试样进行5次透射率的测量,采用了去除最大值和最小值的3次结果的平均值。并且,透射率的变化量的最大值是指,加热前后的膜在波长400~1000nm的范围中的透射率的变化量最大的波长下的变化量。

[0874] (评价基准)

[0875] 5:透射率的变化量的最大值为1%以下。

[0876] 4:透射率的变化量的最大值超过1%且2%以下。

[0877] 3:透射率的变化量的最大值超过2%且4%以下。

[0878] 2:透射率的变化量的最大值超过4%且5%以下。

[0879] 1:透射率的变化量的最大值超过5%。

[0880] [表10]

[0881]

	固化性		光散射性		耐热性
	底切	耐胶带剥离性	透射率的最大值 $T_{max}$	透射率差 $\Delta T$	
实施例1	3	3	3	3	4
实施例2	4	4	5	5	4
实施例3	4	4	5	5	4
实施例4	4	4	5	5	4
实施例5	3	3	2	2	4
实施例6	4	4	5	5	4
实施例7	4	4	5	5	4
实施例8	4	4	5	5	4
实施例9	3	3	5	5	4
实施例10	4	4	5	5	4
实施例11	4	4	5	5	4
实施例12	4	4	5	5	4
实施例13	4	4	5	5	4
实施例14	4	4	5	5	4
实施例15	4	4	5	5	4
实施例16	4	4	5	5	4
实施例17	3	4	4	4	4
实施例18	5	5	4	4	4
实施例19	3	3	4	4	4
实施例20	4	4	5	5	4
实施例21	4	4	4	4	4
实施例22	2	2	5	5	4
实施例23	4	4	5	5	5
实施例24	4	4	5	5	4
实施例25	4	4	2	2	4
实施例26	4	4	2	2	4
实施例27	3	3	5	5	4
实施例28	4	3	5	5	3
实施例29	4	4	5	5	4
实施例30	4	4	5	5	4
实施例31	3	3	4	4	4
实施例32	4	4	5	5	4
实施例33	4	4	5	5	4
实施例34	4	4	4	4	4
实施例35	5	5	3	3	4

[0882] [表11]

[0883]

	固化性		光散射性		耐热性
	底切	耐胶带剥离性	透射率的最大值 $T_{\max}$	透射率差 $\Delta T$	
实施例36	3	3	4	4	4
实施例37	3	3	5	5	4
实施例38	4	4	5	5	4
实施例39	4	4	5	5	4
实施例40	4	4	5	5	4
实施例41	4	4	5	5	4
实施例42	4	4	5	5	4
实施例43	4	4	5	5	4
实施例44	4	4	5	5	4
实施例45	3	3	5	5	4
实施例46	2	2	5	5	4
实施例47	2	3	5	5	4
实施例48	2	3	5	5	4
实施例49	2	3	5	5	4
实施例50	2	3	5	5	4
实施例51	5	5	5	5	4
实施例52	4	4	5	5	4
实施例53	4	4	5	5	4
实施例54	3	3	4	4	3
实施例55	4	4	3	3	4
实施例56	4	4	4	4	4
实施例57	4	4	2	2	4
实施例58	4	4	5	5	4
实施例59	4	4	5	5	4
实施例60	5	5	5	5	5
实施例61	3	3	4	4	4
实施例62	4	4	3	3	4
实施例63	4	4	5	5	4
实施例64	4	4	2	2	4
实施例65	4	4	4	4	4
实施例66	4	4	3	3	4
实施例67	4	4	5	5	4
实施例68	4	4	5	5	4
实施例69	2	3	5	5	4
实施例70	4	4	5	5	4
比较例1	1	1	2	2	1
比较例2	1	1	1	1	1
比较例3	1	1	1	1	1

[0884] 根据上述表所示, 实施例的组合物的有关底切、耐胶带剥离性的评价良好, 固化性

优异。并且,使用实施例的组合物而获得的膜的光散射性优异。并且,使用实施例的组合物而获得的膜的耐热性也优异。

[0885] 使用旋涂机,将实施例1~70的组合物涂布于带底涂层(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造,CT-4000L,厚度为 $0.1\mu\text{m}$ )的8英寸(=203.2mm)的玻璃晶片上,以使后烘烤之后的厚度成为 $8\mu\text{m}$ ,并使用 $120^{\circ}\text{C}$ 的加热板进行了2分钟的加热处理(预烘烤)。接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),以 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量照射365nm的波长的光并进行曝光,然后,使用 $220^{\circ}\text{C}$ 的加热板进行5分钟的加热处理(后烘烤)而形成了厚度为 $8\mu\text{m}$ 的膜。使用扫描型电子显微镜(SEM)(S-4800H,Hitachi High-Technologies Corporation制造)观察(倍率:10000倍)所获得的膜的厚度方向的截面,确认粒子的偏在状态并检查了是否形成相分离状态。

[0886] 所获得的膜均在膜中形成有包含粒子的第1相和粒子的含量比第1相少的第2相之间的相分离结构。

[0887] 符号说明

[0888] 1、2-光传感器,101-光电转换元件,111~114-像素,110-滤光器,121、122-膜,130-透明支承体。

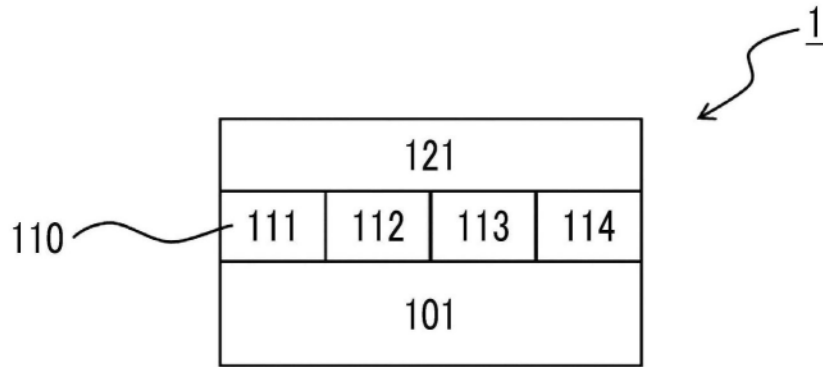


图1

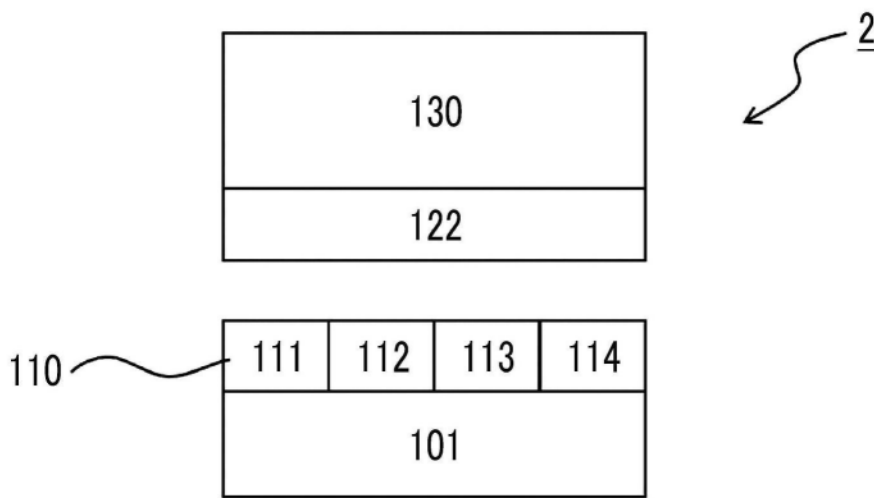


图2