

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6601634号  
(P6601634)

(45) 発行日 令和1年11月6日 (2019.11.6)

(24) 登録日 令和1年10月18日 (2019.10.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 59/14 (2006.01)

C O 8 G 59/14

C O 8 G 59/20 (2006.01)

C O 8 G 59/20

C O 8 F 299/02 (2006.01)

C O 8 F 299/02

G O 2 F 1/1339 (2006.01)

G O 2 F 1/1339 5 O 5

請求項の数 2 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2017-70658 (P2017-70658)  
 (22) 出願日 平成29年3月31日 (2017.3.31)  
 (65) 公開番号 特開2018-172484 (P2018-172484A)  
 (43) 公開日 平成30年11月8日 (2018.11.8)  
 審査請求日 平成31年3月5日 (2019.3.5)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000162434  
 協立化学産業株式会社  
 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号  
 (74) 代理人 110001508  
 特許業務法人 津国  
 (72) 発明者 白井 大晃  
 千葉県木更津市潮見4-18-2 協立化学産業株式会社 木更津R&Dセンター内  
 (72) 発明者 宮崎 健介  
 千葉県木更津市潮見4-18-2 協立化学産業株式会社 木更津R&Dセンター内  
 (72) 発明者 白石 大輔  
 千葉県木更津市潮見4-18-2 協立化学産業株式会社 木更津R&Dセンター内

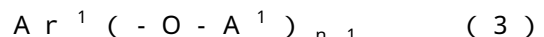
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性樹脂及びそれを含む硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(3)で表される変性樹脂と、  
 熱硬化剤及び/又は重合開始剤と  
 を含有することを特徴とする、液晶用シール剤。



〔式中、

$A r^1$  は、炭素原子数、及びヘテロ原子数の合計が5以上であり、且つ1つ以上の芳香環、又はヘテロ芳香環を含む  $n1$  個の基であり、

$n1$  は、1以上であり、

$A^1$  は、独立に、水素原子、下記式(1-1)で表される基、下記式(1-2)で表される基、下記式(2-1)で表される基、下記式(2-2)で表される基、下記式(2-3)で表される基、下記式(4-1)で表される基、又は、下記式(4-2)で表される基であるが、

但し、分子中に、式(1-1)で表される基又は式(1-2)で表される基を有する式(4-1)で表される基；式(1-1)で表される基及び/又は式(1-2)で表される基を有する式(4-2)で表される基；式(1-1)で表される基；並びに式(1-2)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有し、且つ、

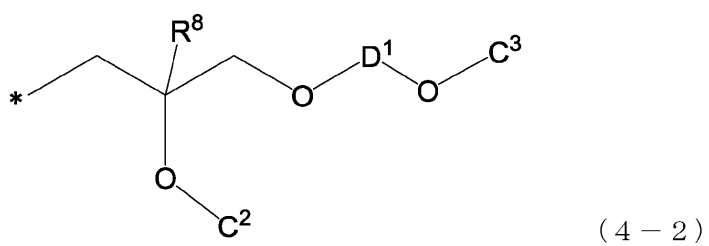
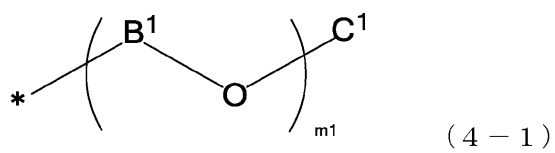
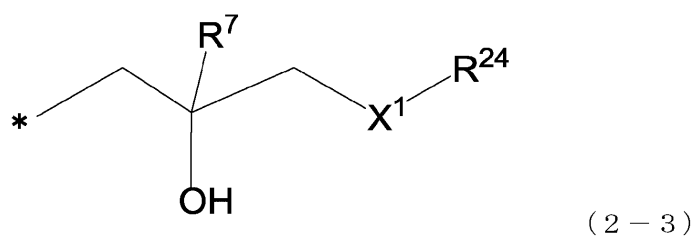
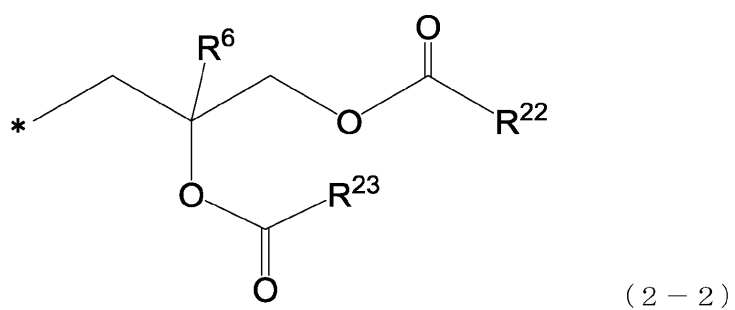
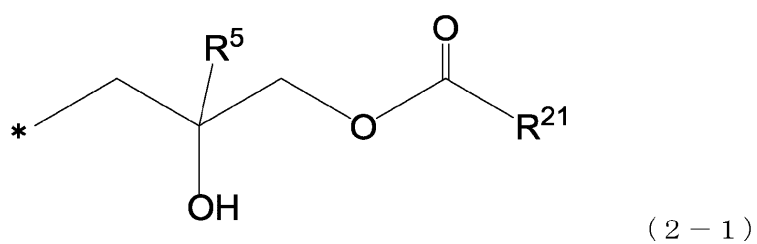
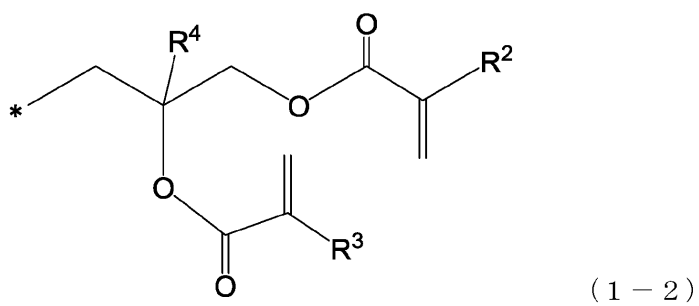
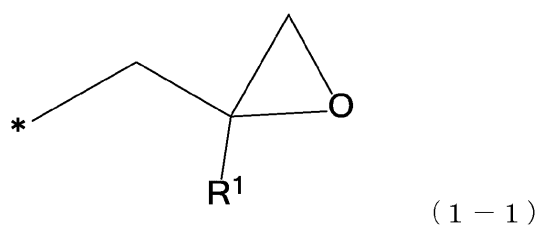
式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基又は式(2-3)で表される基を有する式(4-1)で表される基；式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される

10

20

基及び／又は式（ 2 - 3 ）で表される基を有する式（ 4 - 2 ）で表される基；式（ 2 - 1 ）で表される基；式（ 2 - 2 ）で表される基；並びに式（ 2 - 3 ）で表される基からなる群より選択される 1 以上の基を有する。]

【化 1 1】



10

20

30

40

50

〔式中、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、  
 $R^{21}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であり、  
 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるか、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、一緒になって、環構造を形成し、  
 $X^1$  は、酸素原子又は硫黄原子であり、  
 $R^{24}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるが、但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、ビニル基又は 1-メチルビニル基ではなく、  
 $B^1$  は、独立して、アルキレン基であり、 $m_1$  は、1 以上であり、  
 $D^1$  は、アリーレン基、アルキレン-アリーレン-アルキレン基、アルキレン-アリーレン基、アリーレン-アルキレン-アリーレン基又は基： $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$  であり、 $B^2$  は、独立に、アルキレン基であり、 $m_2$  は、0 又は 1 以上であり、  
 $C^1$ 、 $C^2$  及び  $C^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、式 (1-1) で表される基、式 (1-2) で表される基、式 (2-1) で表される基、式 (2-2) で表される基又は式 (2-3) で表される基である。〕

#### 【請求項 2】

更に、エポキシ樹脂（但し、（メタ）アクリロイル基を有するエポキシ樹脂を除く）、エポキシ樹脂のエポキシ基の一部又は全部が（メタ）アクリル酸無水物で変性された変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部が変性化合物で変性された変性エポキシ樹脂からなる群より選択される 1 以上の樹脂を含み、  
 ここで前記変性化合物は、カルボン酸（但し、（メタ）アクリル酸を除く）、カルボン酸無水物（但し、（メタ）アクリル酸無水物を除く）、アルコール及びチオールからなる群より選択される 1 以上の化合物である、請求項 1 に記載の液晶用シール剤。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、変性樹脂及びそれを含む硬化性樹脂組成物に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

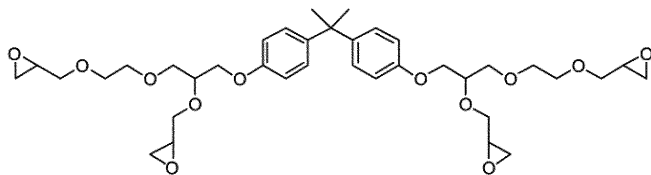
液晶表示素子の製造方法において、滴下工法は真空中でシール剤の閉ループ内に液晶を直接滴下、貼り合わせ、真空開放を行うことでパネルを作成することができる工法である。この滴下工法では、液晶の使用量の低減、液晶のパネルへの注入時間の短縮等のメリットが数多くあり、現在の大型基板を使った液晶パネルの製造方法として主流となっている。滴下工法を含む方法では、シール剤を例えばディスペンサーを用いて塗布し、液晶を滴下して、貼り合わせた後、ギャップだし、位置あわせを行い、シール剤の硬化をエネルギー線硬化及び/又は熱硬化により行っている。

#### 【0003】

特許文献 1 には、シール剤の原料として、二官能のフェノールノボラック型エポキシ樹脂を（メタ）アクリル酸誘導体で部分変性することにより、液晶の配向特性を改善することが提案されている。また、特許文献 2 には、シール剤の原料として、二官能のビスフェノール A 型エポキシ樹脂とエチレングリコールとを反応させて得られるエポキシ樹脂のエチレングリコール開環体の水酸基をグリシジルオキシ化した、下記式で示されるエポキシ樹脂、及びこのエポキシ樹脂を（メタ）アクリル酸誘導体で部分変性した（メタ）アクリレート樹脂が提案されている。

#### 【0004】

## 【化 1】



## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

10

【特許文献1】特開2008-179796号公報

【特許文献2】特開2013-241488号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明者らの知見によれば、特許文献1及び2に記載された（メタ）アクリレート樹脂は、液晶表示素子の基材同士を貼り合せたときに、接着強度が低いという問題があった。本発明は、基材同士を貼り合せたときに、高い接着強度を発揮する、変性樹脂及びそれを含む硬化性樹脂組成物を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

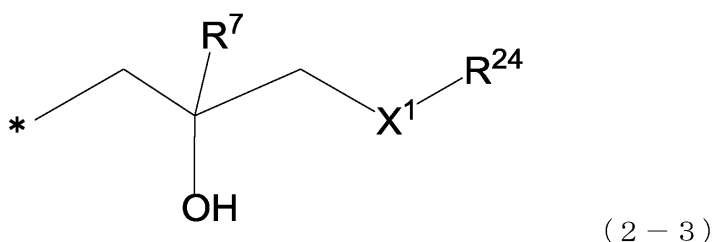
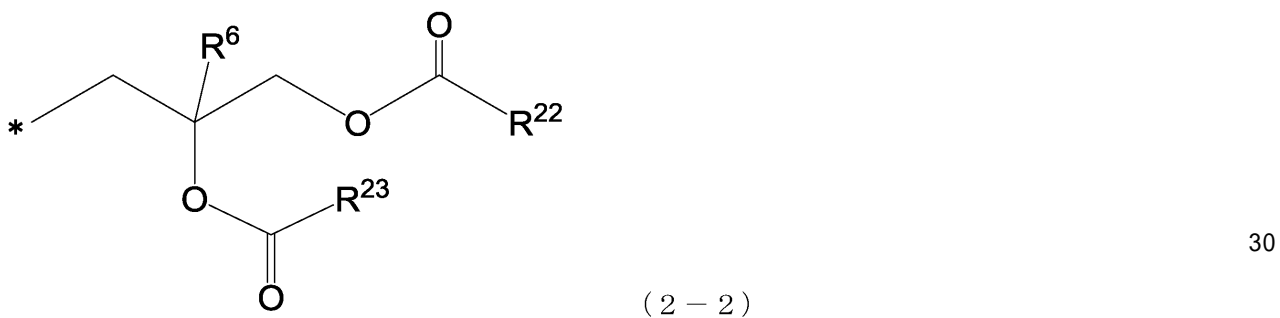
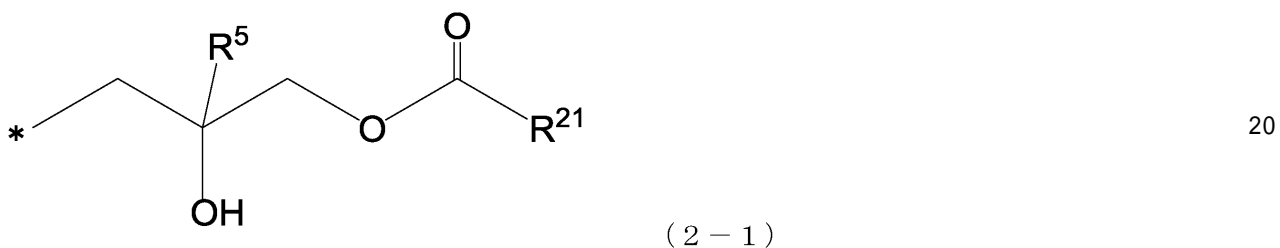
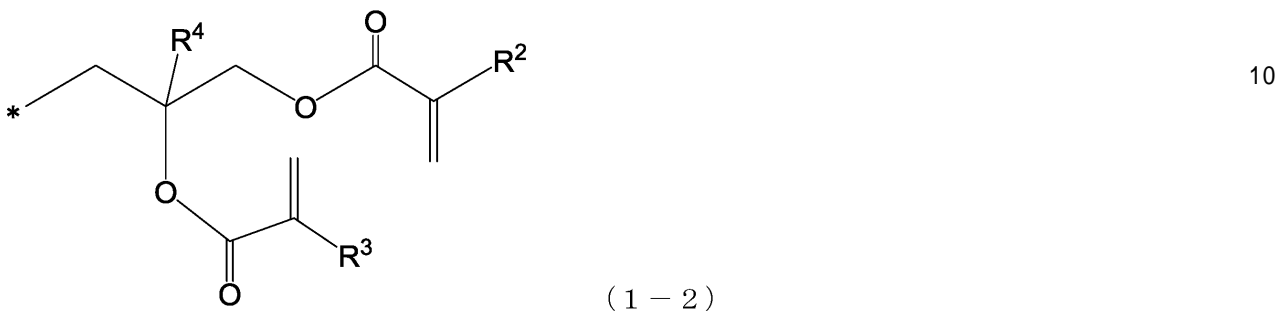
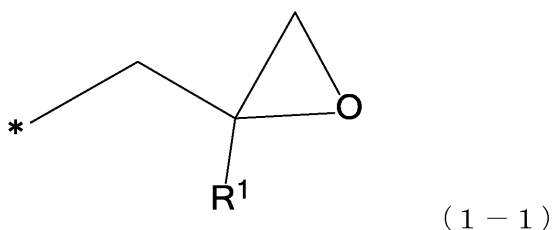
20

## 【0007】

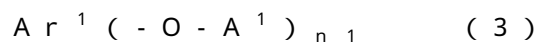
本発明は以下の構成を有する。

[1] 分子中に、下記式(1-1)で表される基及び下記式(1-2)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有し、且つ、下記式(2-1)で表される基、下記式(2-2)で表される基及び下記式(2-3)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有する、変性樹脂と、  
熱硬化剤及び/又は重合開始剤と  
を含有することを特徴とする、硬化性樹脂組成物。

## 【化 2】



〔式中、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、  
 $R^{21}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であり、  
 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるか、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、一緒になって、環構造を形成し、  
 $X^1$  は、酸素原子又は硫黄原子であり、  
 $R^{24}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるが、  
 但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、ビニル基又は 1 - メチルビニル基ではない。〕  
 [ 2 ] 下記式 ( 3 ) で表される、変性樹脂。



〔式中、

$Ar^1$  は、炭素原子数、及びヘテロ原子数の合計が 5 以上であり、且つ 1 つ以上の芳香環、又はヘテロ芳香環を含む  $n-1$  価の基であり、

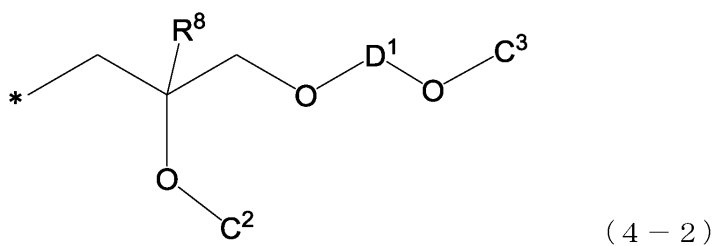
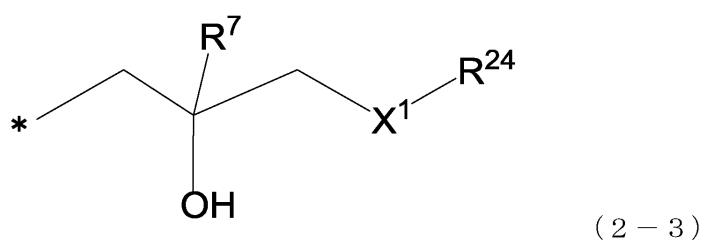
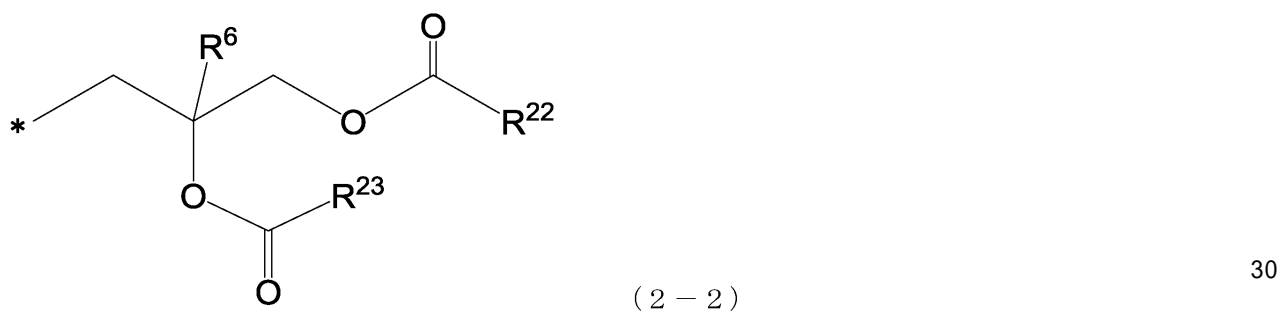
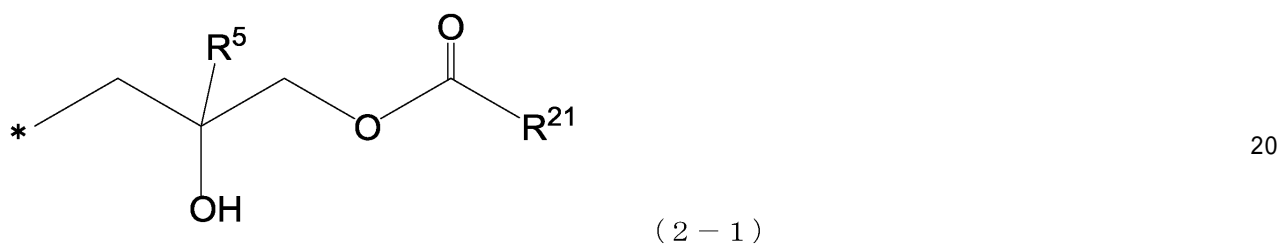
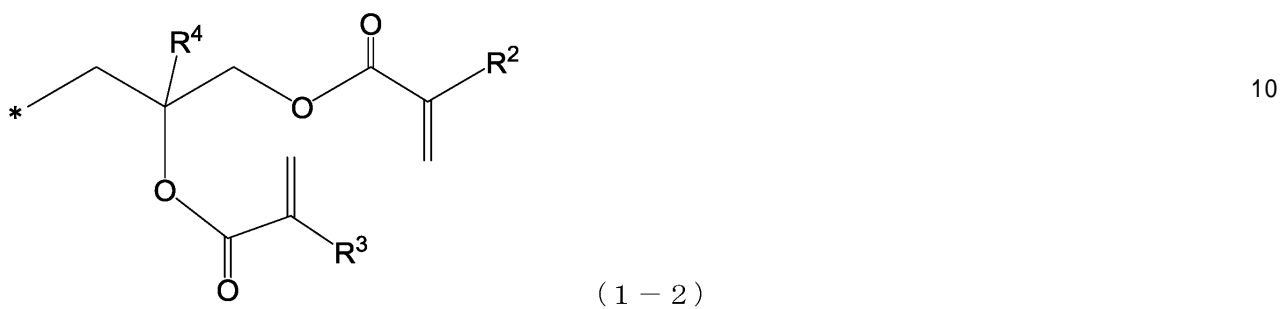
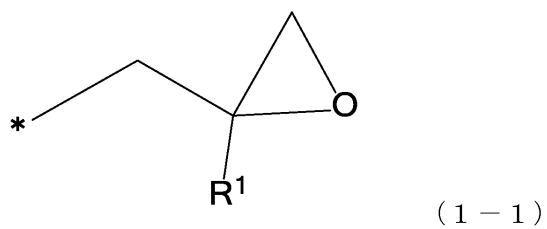
$n-1$  は、1 以上であり、

$A^1$  は、独立に、水素原子、下記式 (1-1) で表される基、下記式 (1-2) で表される基、下記式 (2-1) で表される基、下記式 (2-2) で表される基、下記式 (2-3) で表される基、式 (4-1) で表される基、又は、式 (4-2) で表される基であるが、

但し、分子中に、式 (1-1) で表される基又は式 (1-2) で表される基を有する式 (4-1) で表される基；式 (1-1) で表される基及び/又は式 (1-2) で表される基を有する式 (4-2) で表される基；式 (1-1) で表される基；及び式 (1-2) で表される基からなる群より選択される 1 以上の基を有し、且つ、

式 (2-1) で表される基、式 (2-2) で表される基又は式 (2-3) で表される基を有する式 (4-1) で表される基；式 (2-1) で表される基、式 (2-2) で表される基及び/又は式 (2-3) で表される基を有する式 (4-2) で表される基；式 (2-1) で表される基；式 (2-2) で表される基；及び式 (2-3) で表される基からなる群より選択される 1 以上の基を有する。〕

【化 3】



〔式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

$R^{21}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であり、

$R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるか、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、一緒になって、環構造を形成し、

$X^1$  は、酸素原子又は硫黄原子であり、

$R^{24}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるが、

但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、ビニル基又は 1 - メチルビニル基ではなく、

$B^1$  は、独立して、アルキレン基であり、 $m_1$  は、1 以上であり、

$D^1$  は、アリーレン基、アルキレン - アリーレン - アルキレン基、アルキレン - アリーレン基、アリーレン - アルキレン - アリーレン基又は基：  $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$  であり、 $B^2$  は、独立に、アルキレン基であり、 $m_2$  は、0 又は 1 以上であり、

$C^1$ 、 $C^2$  及び  $C^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、式 (1-1) で表される基、式 (1-2) で表される基、式 (2-1) で表される基、式 (2-2) で表される基又は式 (2-3) で表される基である。]

[3] 変性樹脂が、[2] の変性樹脂である、[1] の硬化性樹脂組成物。

[4] 更に、エポキシ樹脂（但し、(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ樹脂を除く）、エポキシ樹脂のエポキシ基の一部又は全部が(メタ)アクリル酸無水物で変性された変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部が変性化合物で変性された変性エポキシ樹脂からなる群より選択される 1 以上の樹脂を含み、

ここで前記変性化合物は、カルボン酸（但し、(メタ)アクリル酸を除く）、カルボン酸無水物（但し、(メタ)アクリル酸無水物を除く）、アルコール及びチオールからなる群より選択される 1 以上の化合物である、[1] 又は [3] の硬化性樹脂組成物。

[5] 液晶用シール剤である、[1]、[3] 又は [4] の硬化性樹脂組成物。

[6] エポキシ樹脂と、必須成分としての変性化合物と、任意成分としての(メタ)アクリル酸無水物とを反応させる工程を含み、ここで、前記変性化合物は、カルボン酸（但し、(メタ)アクリル酸を除く）、カルボン酸無水物（但し、(メタ)アクリル酸無水物を除く）、アルコール及びチオールからなる群より選択される 1 種以上の化合物である、[2] の変性樹脂の製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明によれば、基材同士を貼り合せたときに、高い接着強度を発揮する、変性樹脂及びそれを含む硬化性樹脂組成物が提供される。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

#### 【明細書の定義】

本明細書において、「グリシジル基」とは、2,3 - エポキシプロピル基を意味する。本明細書において、「メチルグリシジル基」とは、2,3 - エポキシ - 2 - メチルプロピル基を意味する。本明細書において「エポキシ基」とは、グリシジル基及びメチルグリシジル基の少なくとも一方を含む。本明細書において「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基 ( $CH_2=CH_2-C(=O)-$ ) 及びメタアクリロイル基 ( $CH_2=CH(CH_3)-C(=O)-$ ) の少なくとも一方を含む。「置換されている」とは、「置換又は非置換」を意味する。

#### 【0010】

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の

10

20

30

40

50

所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

【0011】

本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「アルキル基」は、直鎖状又は分岐状である、1価の基である。アルキル基の炭素原子数は、1～20であるのが好ましく、1～18であるのがより好ましく、1～10であるのが更に好ましく、1～4であるのが特に好ましい。アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基等が挙げられる。

【0012】

本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「アルキレン基」は、直鎖状又は分岐状である、2価の基である。アルキレン基の炭素原子数は、1～20であるのが好ましく、1～8であるのが特に好ましい。アルキレン基は、メチレン基、エチレン基、エチリデン基(エタン-1,1-ジイル基)、トリメチレン基、プロピレン基(プロパン-1,2-ジイル基)、プロピリデン基(プロパン-1,1-ジイル基)、イソプロピリデン基(プロパン-2,2-ジイル基)、テトラメチレン基、ブチリデン基(ブタン-1,1-ジイル基)、イソブチリデン基(2-メチルプロパン-1,1-ジイル基)、ペンタメチレン基、2-メチルペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサメチレン基、2-エチルヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。

【0013】

本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「アルケニル基」は、直鎖状又は分岐状である、1価の基である。アルケニル基が有する不飽和結合の数は、1～5であるのが好ましく、1又は2であるのが特に好ましい。アルケニル基は、炭素原子数が2～20であるのが好ましく、3～20であるのがより好ましく、3～15であるのが更に好ましく、3～10であるのが特に好ましい。また、アルケニル基がビニル基又は1-メチルビニル基を含む場合、アルケニル基は、炭素原子数が2～20であってもよく、2～15であってもよく、2～10であってもよい。アルケニル基は、ビニル基、1-メチルビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、9-デセニル基等が挙げられる。

【0014】

本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「アルキニル基」は、直鎖状又は分岐状である、1価の基である。アルキニル基の炭素原子数は、2～20であるのが好ましく、2～15であるのが特に好ましい。アルキニル基は、エチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、4-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。

【0015】

アルキル基、アルキレン基、アルケニル基及びアルキニル基は、置換基により置換されていてもよい。置換基は、特に限定されず、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。

【0016】

本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「アリール基」は、単環又は多環の芳香族環を有する1価の基である。アリール基の炭素原子数は、6～20であるのが好ましい。アリール基は、フェニル基、ピフェニリル基、ナフチル基、ターフェニリル基、アントラセニル基、フルオレニル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

【0017】

本明細書において、単独で又は他の用語との組み合わせにおいて、「アリーレン基」は、単環又は多環の芳香族環を有する2価の基である。アリーレン基の炭素原子数は、6～

20であるのが好ましい。アリーレン基は、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナントラニレン基等が挙げられ、フェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

【0018】

アリール基及びアリーレン基は置換基により置換されていてもよい。置換基は、特に限定されず、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルメルカプト基、シクロアルキル基、ハロゲン原子が挙げられる。アルキル基は、炭素原子数が1～4であるのが好ましい。アルコキシ基におけるアルキル部分は、炭素原子数が1～4であるアルキル基が好ましい。アルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。アルキルカルボニル基及びアルキルメルカプト基におけるアルキル部分は、炭素原子数が1～4であるアルキル基が好ましい。アルキルカルボニル基として、アセチル基、プロパノイル基、2-メチルプロパノイル基、ブタノイル基等が挙げられる。アルキルメルカプト基として、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、プロピルメルカプト基、*i*-プロピルメルカプト基、ブチルメルカプト基、*i*-ブチルメルカプト基、*sec*-ブチルメルカプト基、*tert*-ブチルメルカプト基等が挙げられる。シクロアルキル基は、炭素原子数3～20の単環又は多環の脂肪族炭化水素基であり、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、アダマンチル基等が挙げられる。

10

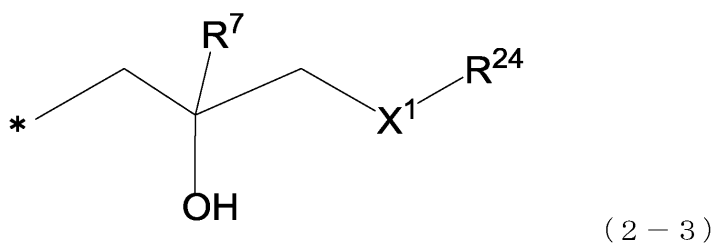
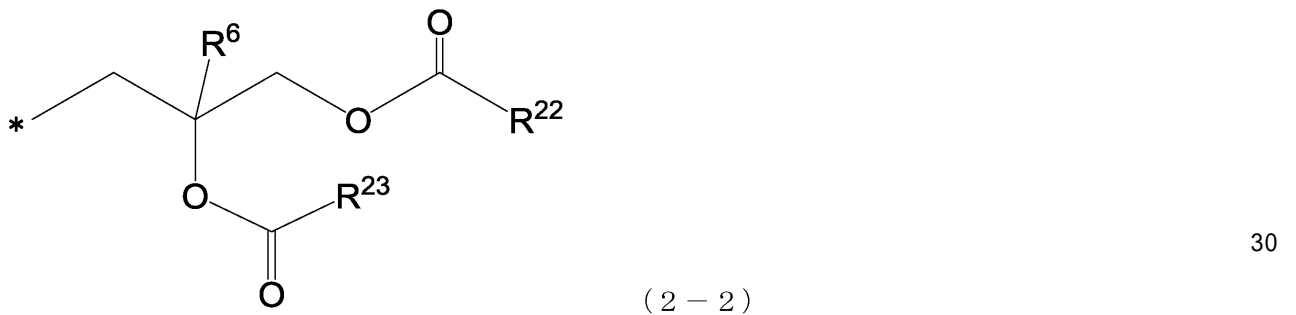
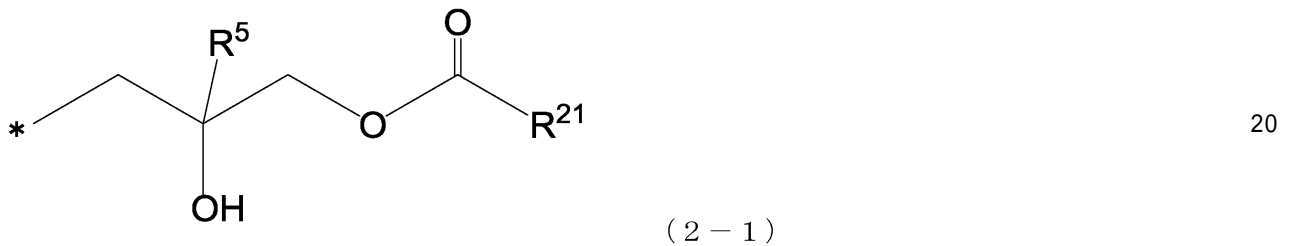
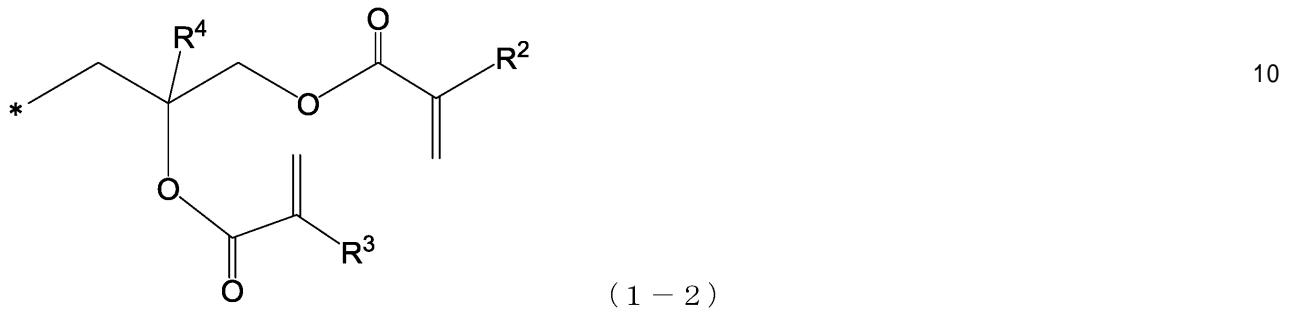
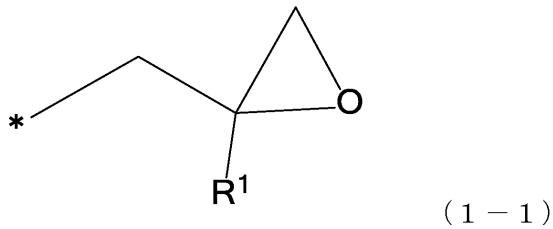
【0019】

20

[硬化性樹脂組成物]

硬化性樹脂組成物は、分子中に、下記式(1-1)で表される基及び下記式(1-2)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有し、且つ、下記式(2-1)で表される基、下記式(2-2)で表される基及び下記式(2-3)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有する、変性樹脂と、熱硬化剤及び/又は重合開始剤とを含有する。

## 【化 4】



〔 式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

$R^{21}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であり、

$R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるか、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、一緒になって、環構造を形成し、

$X^1$  は、酸素原子又は硫黄原子であり、

$R^{24}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるが、

但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、ビニル基又は 1 - メチルビニル基ではない。〕

【 0 0 2 0 】

( 変性樹脂 )

40

50

変性樹脂は、分子中に、式(1-1)で表される基及び式(1-2)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有し、且つ、式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基及び式(2-3)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有する(以下、「第一の変性樹脂」ともいう。 )。

#### 【0021】

第一の変性樹脂が、式(1-1)で表される基及び式(1-2)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有するため、エポキシ樹脂及び/又はエポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸無水物変性樹脂としての特性を有する。また、第一の変性樹脂が、式(1-1)で表される基及び/又は式(1-2)で表される基に加えて、式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基及び式(2-3)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有することにより、前記したエポキシ樹脂等の特性に加えて、変性化合物(即ち、カルボン酸(但し、(メタ)アクリル酸を除く)、カルボン酸無水物(但し、(メタ)アクリル酸無水物を除く)、アルコール及びチオールからなる群より選択される1種以上の化合物)によって付与される更なる特性も有することができる。

#### 【0022】

式(1-1)で表される基、式(1-2)で表される基、式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基及び式(2-3)で表される基は、一価の基であり、これらの基における「\*」は、結合位置を意味する。後述する式(4-1)で表される基、式(4-2)で表される基、式(4-3)で表される基及び式(4-4)で表される基についても同様である。

#### 【0023】

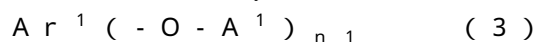
式(2-2)において、一緒になって環構造を形成している $R^{22}$ 及び $R^{23}$ は、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ が結合する $C(=O)OC^*CH_2OC(=O)$ 基と一緒に環構造を形成することを意味する。ここで、 $C^*$ は、 $R^6$ が結合する炭素原子である。この場合、 $-R^{22}R^{23}-$ は、特に限定されないが、アルキレン基；アルケニレン基；アルキニレン基；アリーレン基；シクロアルキレン基；アリーレン基若しくはシクロアルキレン基で中断されている、アルキレン基、アルケニレン基又はアルキニレン基等が挙げられる。ここで、アルケニレン基及びアルキニレン基は、アルケニル基及びアルキニル基から、1つの水素原子を除いた基が挙げられる。

#### 【0024】

第一の変性樹脂において、式(1-1)で表される基、式(1-2)で表される基、式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基及び式(2-3)で表される基以外の部分は、任意であり、例えば、芳香族又は脂肪族の基であることができる。

#### 【0025】

第一の変性樹脂としては、例えば下記式(3)で表される変性樹脂(以下、「第二の変性樹脂」ともいう。 )が挙げられる。



[式中、

$Ar^1$ は、炭素原子数、及びヘテロ原子数の合計が5以上であり、且つ1つ以上の芳香環、又はヘテロ芳香環を含む $n1$ 個の基であり、

$n1$ は、1以上であり、

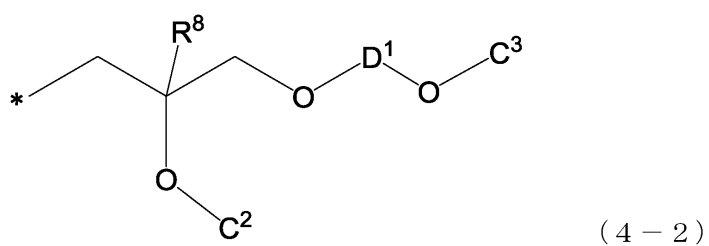
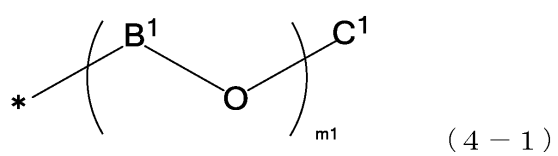
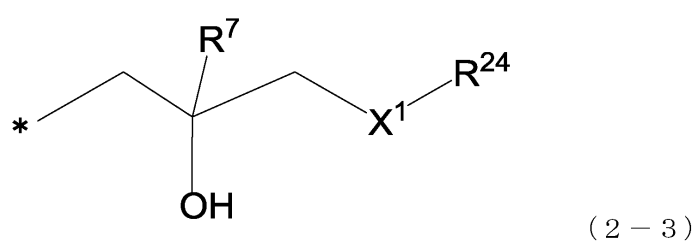
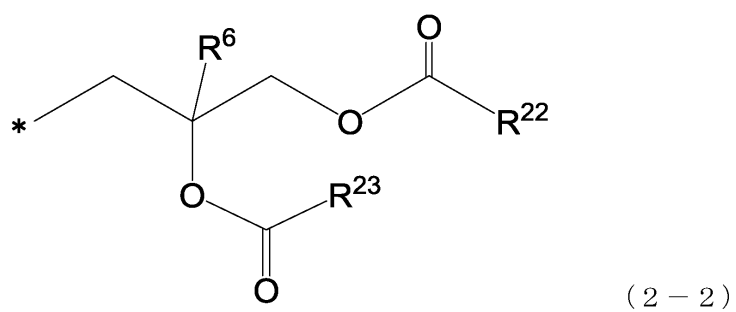
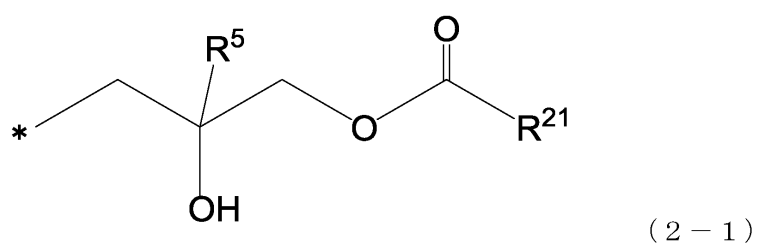
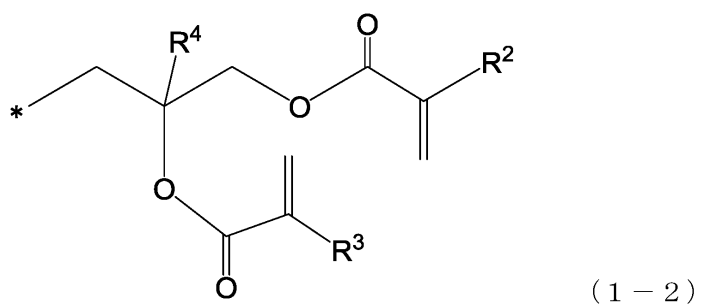
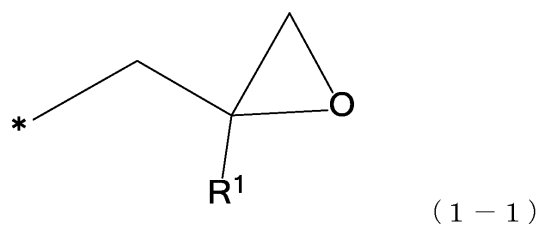
$A^1$ は、独立に、水素原子、下記式(1-1)で表される基、下記式(1-2)で表される基、下記式(2-1)で表される基、下記式(2-2)で表される基、下記式(2-3)で表される基、下記式(4-1)で表される基、又は、下記式(4-2)で表される基であるが、

但し、分子中に、式(1-1)で表される基又は式(1-2)で表される基を有する式(4-1)で表される基；式(1-1)で表される基及び/又は式(1-2)で表される基を有する式(4-2)で表される基；式(1-1)で表される基；及び式(1-2)で表される基からなる群より選択される1以上の基を有し、且つ、

式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基又は式(2-3)で表される基を

有する式 ( 4 - 1 ) で表される基 ; 式 ( 2 - 1 ) で表される基、式 ( 2 - 2 ) で表される基及び / 又は式 ( 2 - 3 ) で表される基を有する式 ( 4 - 2 ) で表される基 ; 式 ( 2 - 1 ) で表される基 ; 式 ( 2 - 2 ) で表される基 ; 及び式 ( 2 - 3 ) で表される基からなる群より選択される 1 以上の基を有する。 ]

【化 5】



〔式中、

10

20

30

40

50

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

$R^{21}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であり、

$R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるか、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、一緒になって、環構造を形成し、

$X^1$  は、酸素原子又は硫黄原子であり、

$R^{24}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基であるが、

但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、ビニル基又は 1 - メチルビニル基ではなく、

$B^1$  は、独立して、アルキレン基であり、 $m_1$  は、1 以上であり、

$D^1$  は、アリーレン基、アルキレン - アリーレン - アルキレン基、アルキレン - アリーレン基、アリーレン - アルキレン - アリーレン基又は基：  $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$  であり、 $B^2$  は、独立に、アルキレン基であり、 $m_2$  は、0 又は 1 以上であり、

$C^1$ 、 $C^2$  及び  $C^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、式 (1 - 1) で表される基、式 (1 - 2) で表される基、式 (2 - 1) で表される基、式 (2 - 2) で表される基又は式 (2 - 3) で表される基である。]

【0026】

式 (3) において、 $n_1$  は 1 ~ 8 であるのが好ましく、1 ~ 4 であるのが特に好ましい。

【0027】

式 (3) において、 $Ar^1$  に含まれる炭素原子数が 4 ~ 40 であり、酸素原子数が 0 ~ 5 であり、窒素原子数が 0 ~ 5 であり、硫黄原子数が 0 ~ 5 であり、且つ  $Ar^1$  に含まれる環構造の数が 1 ~ 5 であるのが好ましい。

【0028】

$Ar^1$  に含まれる環構造 (芳香環及びヘテロ芳香環) は、1 種単独であっても 2 種以上で複数存在してもよく、前記環構造は単環構造であっても縮合環構造であってもよい。また、これらの環構造は直接結合又は連結基を介して結合して複数存在してもよい。

【0029】

この連結基の例として、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 4 のアルキリデン基、エーテル基、エステル基、ケト基、スルフィド基、スルホニル基等が挙げられる。また、式 (3) において、 $Ar^1$  に結合する酸素原子と  $Ar^1$  に含まれる環構造とは、この連結基を介して結合してもよいが、 $Ar^1$  に含まれる環構造は、 $Ar^1$  に結合する酸素原子と直接結合しているのが好ましい。

【0030】

また、これらの環構造はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい。このような置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルメルカプト基、シクロアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0031】

$Ar^1$  に含まれる環構造の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、チアジン環、並びにこれらの環に前記の置換基が結合したもの等が挙げられる。

【0032】

$n_1$  が 1 である場合の  $Ar^1$  の具体例として、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

【0033】

$n_1$  が 2 である場合の  $Ar^1$  の具体例として、炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン - 炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン - 炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基又は炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン -  $O-(R^{51}-O)_{m_3}$  - 炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基 (式中、 $R^{51}$  は、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基であり、 $m_3$  は、0 又は 1 ~ 6 の整数である) が挙げられ、フェニレン - イソプロピリデン - フェ

10

20

30

40

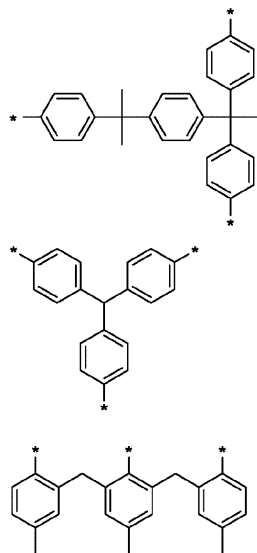
50

ニレン基（ビスフェノール A から 2 つの水酸基を除いた基）、フェニレン - メチレン - フェニレン基（ビスフェノール F から 2 つの水酸基を除いた基）、フェニレン - エチリデン - フェニレン基（ビスフェノール A D から 2 つの水酸基を除いた基）等のビスフェノール類から 2 つの水酸基を除いた基が好ましい。

【 0 0 3 4 】

$n_1$  が 3 である場合の  $A r^1$  の具体例として、下記式が挙げられる。ここで、\* は、結合位置を示す。

【 化 6 】



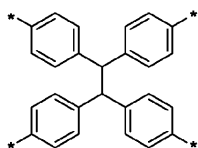
10

20

【 0 0 3 5 】

$n_1$  が 4 である場合の  $A r^1$  の具体例として、下記式が挙げられる。ここで、\* は、結合位置を示す。

【 化 7 】

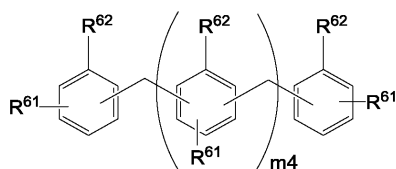


30

【 0 0 3 6 】

$n_1$  が 2 以上である場合の  $A r^1$  の具体例として、下記式で表されるフェノールノボラックも挙げられる。

【 化 8 】



40

〔式中、 $R^{61}$  は、独立に、水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 $m_4$  は、0 又は 1 以上であり、 $R^{62}$  は、独立に、結合位置又は水酸基であり、 $R^{62}$  における結合位置の数は、 $A r^1$  の価数に一致する。〕

【 0 0 3 7 】

なお、 $n_1$  が 5 以上である場合の  $A r^1$  の具体例として、 $n_1$  が 1 である場合の  $A r^1$  の具体例の芳香族炭素原子に結合した水素原子を 4 以上除いた基や、 $n_1$  が 2 である場合の  $A r^1$  の具体例の芳香族炭素原子に結合した水素原子を 3 以上除いた基や、 $n_1$  が 3 である場合の  $A r^1$  の具体例の芳香族基の芳香族炭素原子に結合した水素原子を 2 以上除い

50

た基や、 $n_1$  が 4 である場合の  $Ar^1$  の具体例の芳香族炭素原子に結合した水素原子を 1 以上除いた基が挙げられる。

【0038】

式(3)において、 $A^1$  の定義における「独立に」とは、例えば、 $n_1$  が 2 以上の場合、各場合において選択肢(例えば  $A^1$ ) が独立に定義されていることを意味する。すなわち、 $n_1$  が 2 以上の場合、式(3)で定義された選択肢(例えば  $A^1$ ) は、異なっても同一であってもよい。後述する式(5)等においても同様である。

【0039】

式(4-1)において、 $m_1$  は、1~6の整数であるのが好ましい。式(4-2)において、 $m_2$  が 1 以上である場合、1~6の整数であるのが好ましい。 $D^1$  の具体例として、 $n_1$  が 2 である場合の  $Ar^1$  の具体例が挙げられる。

10

【0040】

<好ましい態様>

$R^{2,1}$  がアルケニル基である場合、接着強度がより高まる観点から、炭素原子数 3~20 であるのが好ましく、3~10 であるのがより好ましく、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、3-ブテニル基、1,3-ジペンテニル基及び 9-デセニル基が特に好ましい。 $R^{2,1}$  がアルキル基である場合、炭素原子数 1~18 であるのが好ましく、1~4 であるのがより好ましく、メチル基、プロピル基及びイソプロピル基が特に好ましい。 $R^{2,2}$  及び  $R^{2,3}$  がアルケニル基である場合、炭素原子数 3~20 であるのが好ましく、3~10 であるのがより好ましく、1-プロペニル基が特に好ましい。 $R^{2,2}$  及び  $R^{2,3}$  がアルキル基である場合、炭素原子数 1~18 であるのが好ましく、1~4 であるのがより好ましく、メチル基、プロピル基及びイソプロピル基が特に好ましい。 $R^{2,2}$  及び  $R^{2,3}$  がアリール基である場合、フェニル基が好ましい。 $R^{2,4}$  がアルキル基である場合、炭素原子数 1~10 であるのが好ましく、1~4 がより好ましく、メチル基及びブチル基が特に好ましい。第一の変性樹脂は、第二の変性樹脂が好ましい。

20

【0041】

[変性樹脂の製造方法]

変性樹脂の製造方法は、第一の変性樹脂が得られる方法であれば特に限定されない。変性樹脂の製造方法は、例えば、エポキシ樹脂と、必須成分としての変性化合物と、任意成分としての(メタ)アクリル酸無水物とを反応させる工程を含み、ここで、前記変性化合物は、カルボン酸(但し、(メタ)アクリル酸を除く)、カルボン酸無水物(但し、(メタ)アクリル酸無水物を除く)、アルコール及びチオールからなる群より選択される 1 種以上の化合物である、製造方法が挙げられる。変性樹脂の製造方法は、好ましくは、第二の変性樹脂の製造方法である。以下、変性樹脂の製造方法を、エポキシ樹脂と、必須成分としての変性化合物と、任意成分としての(メタ)アクリル酸無水物とを反応させる工程を含む、製造方法を例にして説明する。

30

【0042】

<エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂としては、1 分子中にエポキシ基を 2 以上有する樹脂であれば特に限定されない。ここで、変性樹脂の製造方法が、第二の変性樹脂の製造方法である場合、エポキシ樹脂としては、例えば、下記式(5)で表されるエポキシ樹脂が挙げられる。

40

式： $Ar^2(-O-A^2)_{n_2}$  (5)

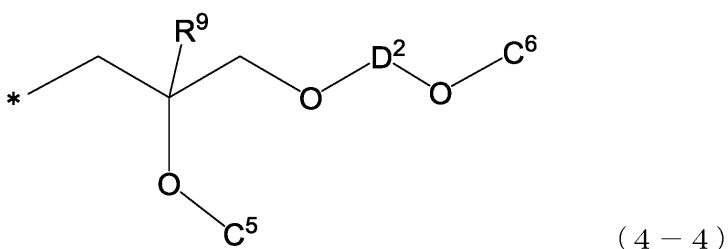
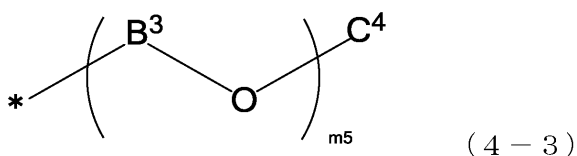
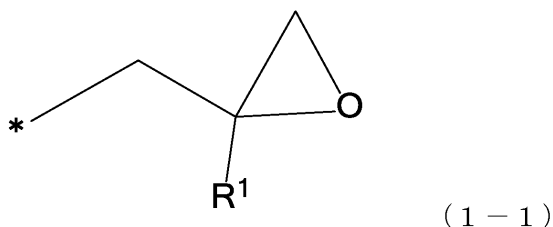
[式中、

$Ar^2$  は、 $Ar^1$  と同義であり、

$n_2$  は、 $n_1$  と同義であり、

$A^2$  は、独立に、水素原子；下記式(1-1)で表される基；下記式(4-3)で表される基；又は、下記式(4-4)で表される基であるが、但し、分子中に、エポキシ基を 2 以上有する。]

## 【化 9】



〔式中、 $R^1$  は、前記のとおりであり； $B^3$  は、 $B^1$  と同義であり； $m5$  は、 $m1$  と同義であり； $R^9$  は、 $R^6$  と同義であり； $D^2$  は、 $D^1$  と同義であり； $C^4$ 、 $C^5$  及び  $C^6$  は、それぞれ独立に、水素原子又は式 (1-1) で表される基である。〕

## 【0043】

式 (5) で表されるエポキシ樹脂は、1 分子中にエポキシ基を 2 以上有するが、このエポキシ基は、式 (1-1) で表される基が有するエポキシ基である。よって、 $n2$  が 1 である場合、 $A^2$  は、式 (4-4) で表される基であって、 $C^5$  及び  $C^6$  が式 (1-1) で表される基である。

## 【0044】

また、式 (5) で表されるエポキシ樹脂の  $Ar^2$  を任意の構造（例えば、芳香族又は脂肪族の基）とすることで、第一の変性樹脂の製造方法としてもよい。

## 【0045】

このような 1 分子中にエポキシ基を 2 以上有する樹脂としては、特に限定されず、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等も使用することができる。

## 【0046】

エポキシ樹脂は、市販されているか、又は、公知の方法に従い調製することができる。式 (4-3) で表される基を有するエポキシ樹脂は、例えば、特開平 8-333356 号公報に記載された方法又はそれと類似する方法により得ることができる。また、式 (4-4) で表される基を有するエポキシ樹脂は、例えば、特開 2012-077202 号公報及び特開 2013-241488 号公報に記載された方法又はそれと類似する方法により得ることができる。

## 【0047】

<変性化合物>

10

20

30

40

50

変性化合物は、カルボン酸（但し、（メタ）アクリル酸を除く）、カルボン酸無水物（但し、（メタ）アクリル酸無水物を除く）、アルコール及びチオールからなる群より選択される１以上の化合物である。変性化合物は、それぞれ、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【００４８】

カルボン酸（但し、（メタ）アクリル酸を除く）としては、式： $R^{4\ 1} - COOH$ 〔式中、 $R^{4\ 1}$ は、 $R^{2\ 1}$ と同義である。〕で表される化合物が挙げられる。カルボン酸（但し、（メタ）アクリル酸を除く）を用いることにより、式（２－１）で表される基を有する変性樹脂が得られる。この場合、 $R^5$ は、式（５）で表されるエポキシ樹脂が有するエポキシ基がグリシジル基であるとき、水素原子であり、式（５）で表されるエポキシ樹脂が有するエポキシ基がメチルグリシジル基であるとき、メチル基である。

10

#### 【００４９】

カルボン酸無水物（但し、（メタ）アクリル酸無水物を除く）としては、式： $R^{4\ 2} - C(=O) - O - C(=O) - R^{4\ 3}$ 〔式中、 $R^{4\ 2}$ 及び $R^{4\ 3}$ は、 $R^{2\ 2}$ 及び $R^{2\ 3}$ と同義である。〕で表される化合物が挙げられる。カルボン酸無水物（但し、（メタ）アクリル酸無水物を除く）を用いることにより、式（２－２）で表される基を有する変性樹脂が得られる。また、一緒になって環構造を形成している $R^{2\ 2}$ 及び $R^{2\ 3}$ は、エポキシ樹脂におけるエポキシ基と、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、フタル酸無水物等のジカルボン酸無水物との反応により形成される。これらの場合、 $R^6$ は、 $R^5$ と同様である。

#### 【００５０】

20

アルコール及びチオールとしては、式： $R^{4\ 4} - X^2 - H$ 〔式中、 $R^{4\ 4}$ は、 $R^{2\ 4}$ と同義であり、 $X^2$ は、 $X^1$ と同義である。〕で表される化合物が挙げられる。アルコール及びチオールからなる群より選択される１以上の化合物を用いることにより、式（２－３）で表される基を有する変性樹脂が得られる。この場合、 $R^7$ は、 $R^5$ と同様である。

#### 【００５１】

<（メタ）アクリル酸無水物>

（メタ）アクリル酸無水物は、アクリル酸無水物及びメタクリル酸無水物からなる群より選択される１以上である。エポキシ樹脂におけるエポキシ基と（メタ）アクリル酸無水物とが反応することにより、式（１－２）で表される基を有する変性樹脂が得られる。この場合、 $R^2$ 及び $R^3$ は、前記（メタ）アクリル酸無水物がアクリル酸無水物であるとき、水素原子であり、前記（メタ）アクリル酸無水物がメタクリル酸無水物であるとき、メチル基である。また、 $R^4$ は、 $R^5$ と同様である。

30

#### 【００５２】

なお、得られる変性樹脂において、（メタ）アクリル酸無水物及び変性化合物と反応していないエポキシ基が存在する場合は、変性樹脂は式（１－１）で表される基を有する。この場合、 $R^1$ は、 $R^5$ と同様である。

#### 【００５３】

<反応条件>

変性樹脂を得るための反応条件は、エポキシ樹脂と、必須成分としての変性化合物と、任意成分としての（メタ）アクリル酸無水物との反応により用いられる公知の条件を適宜適用できる。

40

#### 【００５４】

反応は塩基性触媒及び／又は酸触媒の存在下又は非存在下で行うことができる。塩基性触媒及び酸触媒としては、エポキシ樹脂と、必須成分としての変性化合物と、任意成分としての（メタ）アクリル酸無水物との反応により用いられる公知の塩基性触媒及び酸触媒が挙げられる。

#### 【００５５】

塩基性触媒は、アルカリ金属の水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）、アルカリ金属アルコキシド（ナトリウムメトキシド等）、３価の有機リン化合物及び／又はアミン化合物が好ましい。

50

また、塩基性触媒をポリマーに担持させた、ポリマー担持塩基性触媒を用いることもできる。

【 0 0 5 6 】

3 価の有機リン化合物としては、トリエチルホスフィン、トリ - n - プロピルホスフィン、トリ - n - ブチルホスフィンのようなアルキルホスフィン類及びその塩、トリフェニルホスフィン、トリ - m - トリルホスフィン、トリス - ( 2 , 6 - ジメトキシフェニル ) ホスフィン、ビス [ 2 - ( ジフェニルホスフィノ ) フェニル ] エーテル等のアリールホスフィン類及びその塩、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト等の亜リン酸トリエステル類及びその塩等が挙げられる。3 価の有機リン化合物の塩としては、トリフェニルホスフィン・エチルブロミド、トリフェニルホスフィン・ブチルブロミド、トリフェニルホスフィン・オクチルブロミド、トリフェニルホスフィン・デシルブロミド、トリフェニルホスフィン・イソブチルブロミド、トリフェニルホスフィン・プロピルクロリド、トリフェニルホスフィン・ペンチルクロリド、トリフェニルホスフィン・ヘキシルブロミド等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

アミン化合物としては、ジエタノールアミン等の第二級アミン、トリエタノールアミン、ジメチルベンジルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、トリスジエチルアミノメチルフェノール等の第 3 級アミン、1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカ - 5 - エン ( T B D ) 、 7 - メチル - 1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカ - 5 - エン ( M e - T B D ) 、 1 , 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデカ - 7 - エン ( D B U ) 、 6 - ジブチルアミノ - 1 , 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデカ - 7 - エン、1 , 5 - ジアザビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノナ - 5 - エン ( D B N ) 、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルグアニジン等の強塩基性アミン及びその塩が挙げられる。中でも、1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカ - 5 - エン ( T B D ) が好ましい。アミン化合物の塩としては、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

酸触媒は、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸、グラファイト酸化物、フッ化アンチモン等が挙げられる。また酸触媒は、陽イオン交換体 ( 例えば、市販品としてアンバーリストが挙げられる ) を用いてもよい。酸触媒は、エポキシ樹脂と、アルコール及びチオールからなる群より選択される 1 以上の化合物との反応のために用いられ得る。

【 0 0 5 9 】

反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。反応に際しては炭化水素、エーテル又はケトンのような反応に不活性な溶媒を用いることもできるが、エポキシ樹脂を過剰に用いた場合には当該樹脂が溶媒としても機能するため、これらの溶媒は必須ではない。

【 0 0 6 0 】

反応温度は、用いる触媒及び原料化合物等に応じて当業者が適宜設定できる。例えば、触媒が塩基性触媒であり、( メタ ) アクリル酸無水物、及び変性化合物としてカルボン酸 ( 但し、( メタ ) アクリル酸を除く ) 及びカルボン酸無水物 ( 但し、( メタ ) アクリル酸無水物を除く ) からなる群より選択される 1 以上が用いられる場合、反応温度は、好ましくは 6 0 ~ 1 2 0 、より好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 、さらに好ましくは 9 0 ~ 1 2 0 であり、特に好ましくは 1 0 0 ~ 1 2 0 である。例えば、触媒が酸触媒であり、変性化合物としてアルコールが用いられる場合、反応温度は、好ましくは 0 ~ 1 0 0 、より好ましくは 1 0 ~ 9 0 、特に好ましくは 2 5 ~ 8 0 である。

【 0 0 6 1 】

前記エポキシ樹脂の、エポキシ基 1 当量に対する、必須成分としての変性化合物及び任意成分としての ( メタ ) アクリル酸無水物の合計の反応量は、0 超 1 0 0 当量 % であり、好ましくは 5 ~ 9 5 当量 % であり、より好ましくは 1 0 ~ 9 0 当量 % であり、特に好まし

10

20

30

40

50

くは20～80当量%である。変性樹脂の製造方法において、エポキシ基と、(メタ)アクリル酸無水物及び変性化合物との反応は定量的に進むため、得られた変性樹脂の変性率は、エポキシ当量より推定することもできる。

#### 【0062】

必須成分としての変性化合物及び任意成分としての(メタ)アクリル酸無水物は、同時にエポキシ樹脂と反応させて変性樹脂を得てもよい。また、エポキシ樹脂と、変性化合物とを反応させて変性化合物で部分変性されたエポキシ樹脂を得、前記変性化合物で部分変性されたエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸無水物とを反応させて、変性樹脂を得てもよく、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸無水物とを反応させて(メタ)アクリル酸無水物で部分変性されたエポキシ樹脂を得、(メタ)アクリル酸無水物で部分変性されたエポキシ樹脂と変性化合物とを反応させて、変性樹脂を得てもよい。

10

#### 【0063】

なお、変性樹脂の製造方法により得られる変性樹脂は、同じ骨格を有する樹脂を含む樹脂混合物として得られてもよい。ここで、第二の変性樹脂における前記骨格とは、 $Ar^1$ の部分を用いる。そして、第一の変性樹脂における前記骨格とは、式(1-1)で表される基、式(1-2)で表される基、式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基及び式(2-3)で表される基以外の部分を用いる。

#### 【0064】

(熱硬化剤及び/又は重合開始剤)

熱硬化剤及び/又は重合開始剤は、硬化性樹脂組成物に含まれる成分に応じて適宜選択できる。熱硬化剤を用いることにより、硬化性樹脂組成物を熱硬化性樹脂組成物とすることができる。重合開始剤を用いることにより、硬化性樹脂組成物をラジカル重合硬化性、アニオン重合硬化性及び/又はカチオン重合硬化性の樹脂組成物とすることができる。

20

#### 【0065】

<熱硬化剤>

熱硬化剤は、特に限定されないが、アミン系熱硬化剤、例えば有機酸ジヒドラジド化合物、アミンアダクト、イミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン、エポキシ変性ポリアミン、及びポリアミノウレア等が挙げられ、VDH(1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン)、ADH(アジピン酸ジヒドラジド)、UDH(7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド)及びLDH(オクタデカン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド)等の有機酸ジヒドラジド；株式会社ADEKAから、アデカハードナーEH5030S等として販売されているポリアミン系化合物；味の素ファインテック株式会社から、アミキュアPN-23、アミキュアPN-30、アミキュアMY-24、アミキュアMY-H等として市販されているアミンアダクトが好ましい。これらの熱硬化剤は、単独で用いても、複数で用いてもよい。

30

#### 【0066】

<重合開始剤>

重合開始剤として、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤及び/又はカチオン重合開始剤が挙げられる。重合開始剤は、硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分を、ラジカル重合させる際のラジカル発生源、アニオン重合させる際のアニオン発生源、カチオン重合させる際のカチオン発生源となる成分である。

40

#### 【0067】

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、 $\alpha$ -アシロキシムエステル類、フェニルグリオキシレート類、ベンジル類、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、ベンゾインエーテル類、アントラキノン類、有機過酸化物等が挙げられる。ラジカル重合開始剤は、液晶への溶解性が低く、また、それ自身で光照射時に分解物がガス化しないような反応性基を有するものが好ましい。また、ラジカル重合開始剤として、WO2012/077720に記載されている、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物と、

50

ジメチルアミノ安息香酸とを反応させて得られる化合物、及び、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物と、ヒドロキシチオキサントンとを反応させて得られる化合物との混合物である重合開始剤が好ましい。

#### 【0068】

アニオン重合開始剤としては、イミダゾール類、アミン類、ホスフィン類、有機金属塩、金属塩化物、有機過酸化物等が挙げられる。

#### 【0069】

カチオン重合開始剤としては、オニウム塩、鉄アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノールアルミニウム錯体、ルイス酸化合物、ブレンステッド酸化合物、ベンジルスルホニウム塩、チオフェニウム塩、チオラニウム塩、ベンジルアンモニウム、ピリジニウム塩、ヒドラジニウム塩、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、アミンイミド、スルホン化合物類、スルホン酸エステル類、スルホンイミド類、ジスルホニルジアゾメタン類、及びアミン類等が挙げられる。

#### 【0070】

重合開始剤は、市販されているか、又は、公知の方法に従い調製することができる。ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤及びカチオン重合開始剤は、それぞれ、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合開始剤は、所望の硬化条件（エネルギー線硬化及び／又は熱硬化）に応じて、適宜用いることができる。

#### 【0071】

（更なる成分）

硬化性樹脂組成物は、更なる樹脂（但し、第一の変性樹脂を除く）、光増感剤、フィラー及びカップリング剤からなる群より選択される1以上の更なる成分を含むことができる。

#### 【0072】

<更なる樹脂>

更なる樹脂は、第一の変性樹脂以外の樹脂であれば特に限定されず、液晶シール剤の主剤として用いられる従来の不飽和基及び／又はエポキシ基を有する樹脂、並びに、不飽和基及びエポキシ基のいずれも有さない樹脂が挙げられる。ここで、「不飽和基」とは、エチレン性不飽和基及び／又はアセチレン性不飽和基を意味する。

#### 【0073】

<<不飽和基を有する樹脂>>

不飽和基を有する樹脂としては、（メタ）アクリレート化合物、脂肪族アクリルアミド化合物、脂環式アクリルアミド化合物、芳香族を含むアクリルアミド化合物、N-置換アクリルアミド系化合物、ジエン系ポリマー（例えば、ポリブタジエンポリマー、ポリイソプレンポリマー等）が挙げられる。（メタ）アクリレート化合物の官能性は、一官能性、二官能性又は三官能性以上の多官能性であることができる。

#### 【0074】

一官能性の（メタ）アクリレート化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、バラクミルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、及びエトキシ化フェニル（メタ）アクリレートからなる群より選択される1以上の化合物が好ましい。

#### 【0075】

二官能性の（メタ）アクリレート化合物としては、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、EO変性

10

20

30

40

50

1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート(例えば、ARONIX M-6100、東亜合成株式会社製)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、4G、新中村化学工業株式会社製)、及びシリコンジ(メタ)アクリレート(例えば、EBECRYL 350、ダイセル・オルネクス株式会社製)からなる群より選択される1以上の化合物が好ましい。ここで、「EO」はエチレンオキシドを意味し、「PO」はプロピレンオキシドを意味する。

【0076】

三官能性以上の多官能性(メタ)アクリレート化合物としては、EO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート(三官能)、PO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート(三官能)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート(三官能)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(六官能)及びペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート(四官能)より選択される1以上の化合物が好ましい。

【0077】

更に、不飽和基を有する樹脂として、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部が(メタ)アクリル酸で変性されたエポキシ樹脂、及びエポキシ樹脂のエポキシ基の全部が不飽和基を有する変性化合物で変性されたエポキシ樹脂が挙げられる。

【0078】

<<エポキシ基を有する樹脂>>

エポキシ基を有する樹脂は、エポキシ基を1以上有するものであれば特に限定されない。エポキシ基を1つ有する樹脂としては、芳香族エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ基を2以上有する樹脂としては、エポキシ樹脂として前記したものが挙げられる。

【0079】

<<不飽和基及びエポキシ基を有する樹脂>>

不飽和基及びエポキシ基を有する樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基の一部が(メタ)アクリル酸系化合物で変性された部分(メタ)アクリレート変性エポキシ樹脂が挙げられる。

【0080】

<<不飽和基及びエポキシ基のいずれも有さない樹脂>>

不飽和基及びエポキシ基のいずれも有さない樹脂としては、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部が不飽和基を有さない変性化合物で変性された変性エポキシ樹脂、水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物から形成されるウレタン樹脂等が挙げられる。

【0081】

<<好ましい更なる樹脂>>

更なる樹脂として、エポキシ樹脂(但し、(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ樹脂を除く)、エポキシ樹脂のエポキシ基の一部又は全部が(メタ)アクリル酸無水物で変性された変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部が変性化合物で変性された変性エポキシ樹脂からなる群より選択される1以上の樹脂を含み、ここで前記変性化合物は、カルボン酸(但し、(メタ)アクリル酸を除く)、カルボン酸無水物(但し、(メタ)アクリル酸無水物を除く)、アルコール及びチオールからなる群より選択される1以上の化合物である、樹脂が好ましい。

【0082】

ここで、エポキシ樹脂(但し、(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ樹脂を除く)は、変性樹脂を得るための原料のエポキシ樹脂であり得る。また、エポキシ樹脂のエポキシ基の一部又は全部が(メタ)アクリル酸無水物で変性された変性エポキシ樹脂は、変性樹脂の製造方法によって、変性樹脂以外の成分として得られ得る成分である。エポキシ樹脂のエポキシ基の全部が変性化合物で変性された変性エポキシ樹脂であって、前記変性化合物が、カルボン酸(但し、(メタ)アクリル酸を除く)、カルボン酸無水物(但し、(メタ)アクリル酸無水物を除く)、アルコール及びチオールからなる群より選択される1

10

20

30

40

50

以上の化合物である変性エポキシ樹脂は、変性樹脂の製造方法によって、変性樹脂以外の成分として得られ得る成分である。

#### 【 0 0 8 3 】

##### < 光増感剤 >

硬化性樹脂組成物は、光硬化の際、光への感度を高めるため、更に、光増感剤を含有してもよい。光増感剤は、硬化性の観点から、例えば、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過氧化物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられる。光増感剤として、具体的には、N - メチルアクリドン、N - ブチルアクリドンのようなアクリドン誘導体；その他、 $\alpha$  - ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物等が挙げられ、また重合開始剤の例として挙げたものにも、光増感剤として機能するものがある。光増感剤は、1 種単独で用いても2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

#### 【 0 0 8 4 】

##### < フィラー >

フィラーは、硬化性樹脂組成物の粘度制御や硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物の強度向上、又は線膨張性を抑えることによって硬化性樹脂組成物の接着信頼性を向上させる等の目的で添加される。フィラーは、特に限定されず、無機フィラー及び有機フィラーが挙げられる。無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、カオリン、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、及び窒化ケイ素が挙げられる。有機フィラーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、これらを構成するモノマーと他のモノマーとを共重合させて得られる共重合体、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ゴム微粒子、及び高いガラス転移温度を有する共重合体を含むシェルと低いガラス転移温度を有する共重合体のコアとから構成されるコアシェルタイプ粒子等が挙げられる。フィラーは、市販品を用いることができる。二酸化ケイ素粒子の市販品としては、シーホスターKEシリーズ（KE - C50等）等が挙げられる。また、コアシェルタイプ粒子としては、ゼフィアックシリーズ（F - 351等、アイカ工業株式会社製）等が挙げられる。フィラーは、それぞれ、1 種単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

#### 【 0 0 8 5 】

##### < シランカップリング剤 >

シランカップリング剤は、接着強度をより高めることを目的として添加される。シランカップリング剤は、特に限定されず、 $\gamma$  - アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン及び3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤は、単独で用いられてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

#### 【 0 0 8 6 】

##### ( 硬化性樹脂組成物の用途 )

硬化性樹脂組成物は、封止剤であるのが好ましく、表示素子、光量調整素子、焦点可変素子、光変調素子等に用いられる封止剤であるのがより好ましい。また、硬化性樹脂組成物は、モジュール型ディスプレイ、三次元ディスプレイ、ヘッドマウントディスプレイ、プロジェクション型ディスプレイ等を含む液晶ディスプレイ(又は液晶表示素子)；調光フィルタ、調光シャッター、防眩ミラー、空間光量変調器等の光量調整液晶素子；液晶レンズ等の焦点可変液晶素子；及び、光偏向器、光分波器、位相制御、偏光制御、ホログラム、回折格子、波長フィルタ、周波数フィルタ等の光変調液晶素子；に用いられる液晶用シール剤であるのが更に好ましく、液晶滴下工法用シール剤であるのが特に好ましい。

40

#### 【 0 0 8 7 】

硬化性樹脂組成物は、紫外線等のエネルギー線の照射により、熱を加えることにより、又は紫外線等のエネルギー線の照射の、前、後若しくは同時に熱を加えることにより硬化させることができる。

50

## 【実施例】

## 【0088】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例で使用した樹脂は以下のように製造した。

## 【0089】

[比較合成例1] 比較変性樹脂1 (部分メタクリル化ビスフェノールA型エポキシ樹脂) ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 340.0g、メタクリル酸 (東京化成工業株式会社製) 86.1g、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 500mgを混合し100 で6時間撹拌した。淡黄色透明粘稠物の比較 (メタ) アクリレート樹脂1を418.0g得た。

10

## 【0090】

## [合成例1] 変性樹脂1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 340.0g、クロトン酸 (東京化成工業株式会社製) 86.1g、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 524mgを混合し100 で4時間撹拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂1を421.0g得た。

## 【0091】

## [合成例2] 変性樹脂2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 85.0g、ソルビン酸 (東京化成工業株式会社製) 28.0g、トルエン5mL、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 132mgを混合し100 で7時間撹拌した。トルエンを留去して透明粘稠物の変性樹脂2を107.0g得た。

20

## 【0092】

## [合成例3] 変性樹脂3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 85.0g、3-ブテン酸 (東京化成工業株式会社製) 21.5g、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 132mgを混合し100 で6時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂3を102.0g得た。

## 【0093】

## [合成例4] 変性樹脂4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 85.0g、10-ウンデセン酸 (東京化成工業株式会社製) 46.1g、トルエン5mL、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 132mgを混合し100 で10時間撹拌した。トルエンを留去して透明粘稠物の変性樹脂4を130.0g得た。

30

## 【0094】

## [合成例5] 変性樹脂5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 85.0g、3-メチルクロトン酸 (東京化成工業株式会社製) 25.0g、トルエン5mL、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 132mgを混合し100 で6時間撹拌した。トルエンを留去して透明粘稠物の変性樹脂5を105.0g得た。

40

## 【0095】

## [合成例6] 変性樹脂6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 85.0g、チグリン酸 (東京化成工業株式会社製) 25.0g、トルエン5mL、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 132mgを混合し100 で4時間撹拌した。トルエンを留去して透明粘稠物の変性樹脂6を106.0g得た。

## 【0096】

## [合成例7] 変性樹脂7

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社製) 55.8g、4-ペンテン酸 (東京化成工業株式会社製) 16.4g、及びトリフェニルホスフ

50

イン（東京化成工業株式会社製）86mgを混合し100 で7時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂7を71.9g得た。

【0097】

[合成例8] 変性樹脂8

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、酢酸（関東化学株式会社製）15.0g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）132mgを混合し100 で7時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂8を89.0g得た。

【0098】

[合成例9] 変性樹脂9

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、酪酸（東京化成工業株式会社製）22.0g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）132mgを混合し100 で7時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂9を96.6g得た。

【0099】

[合成例10] 変性樹脂10

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、酢酸無水物（東京化成工業株式会社製）25.5g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）132mgを混合し100 で14時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂10を107.0g得た。

【0100】

[合成例11] 変性樹脂11

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、酪酸無水物（東京化成工業株式会社製）39.6g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）132mgを混合し100 で72時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂11を122.0g得た。

【0101】

[合成例12] 変性樹脂12

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、クロトン酸無水物（東京化成工業株式会社製）38.7g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）132mgを混合し100 で30時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂12を120.0g得た。

【0102】

[合成例13] 変性樹脂13

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、安息香酸無水物（東京化成工業株式会社製）56.6g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）132mgを混合し100 で6時間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂13を138.0g得た。

【0103】

[合成例14] 変性樹脂14

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EXA-850CRP、DIC株式会社製）85.0g、メタノール（関東化学株式会社製）425.0g、ナトリウムメトキシド（関東化学株式会社製）2.7gを混合し50 で140分間撹拌した後、3%塩酸50.0gを加え、メタノールを減圧留去した後、酢酸エチル300mLを加えて300mLの水で4回洗浄した。得られた有機相に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ過等で固形分を濾別し、得られた有機相の溶媒を減圧留去により留去し、透明粘稠物の変性樹脂14を83.5g得た。

【0104】

[合成例15] 変性樹脂15

1-ブタノール（関東化学株式会社製）425g、ナトリウムメトキシド（関東化学株

10

20

30

40

50

式会社製) 2.7 g を混合し 70 で 3 時間撹拌した。反応混合物を 50 まで冷却し、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC 株式会社製) 85.0 g を加えて 110 分間撹拌した後、3%塩酸 50.0 g を加え、1-ブタノールを減圧留去した後、酢酸エチル 300 mL を加えて 300 mL の水で 4 回洗浄した。得られた有機相に硫酸マグネシウムを加え、乾燥後、ろ過等で固形分を濾別し、得られた有機相の溶媒を減圧留去により留去し、透明粘稠物の変性樹脂 15 を 106.0 g 得た。

#### 【0105】

##### [参考合成例 1] エポキシ樹脂 A

(参考合成例 1-1) EXA-850CRP のエチレングリコール開環体の合成

エチレングリコール (東京化成工業株式会社製) 500.0 g、及び 45% ホウフッ化 10  
錫 (II) 水溶液 (森田化学工業株式会社製) 1.0 g をナスフラスコに入れた。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (EXA-850CRP、DIC 株式会社製) 340.0 g を撹拌しながら 80 に保ち 1 時間にわたり徐々に加え、添加終了より 1 時間 80 で撹拌した。反応混合物を室温に冷却し、クロロホルムを 1 L 加え、水 1 L で 6 回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、無色透明粘稠物の EXA-850CRP-エチレングリコール開環体を 410.0 g 得た。

(参考合成例 1-2) エポキシ樹脂 A の合成

EXA-850CRP-エチレングリコール開環体 400.0 g、エピクロロヒドリン (株式会社大阪ソーダ製) 1017.0 g、及び塩化ベンジルトリメチルアンモニウム (東京化成工業株式会社製) 51.0 g を、機械撹拌機、温度計、温度調節器、凝縮器、デ 20  
ィーン・スターク・トラップ及び滴下ロートを付した 2 L の 3 頸丸底フラスコに入れた。次いで、混合物を 70 トル (torr) の高真空中撹拌しながら約 50 ないし 55 に加熱してエピクロロヒドリンを激しく還流した。48% 水酸化ナトリウム水溶液 (関東化学株式会社製) 137.0 g を 2 時間にわたり混合物にゆっくりと添加した。共沸物が生成次第、水/エピクロロヒドリン混合物のうち、エピクロロヒドリンを反応系に戻しながら撹拌を続けた。添加終了後、3 時間にわたり撹拌を継続した。次いで、反応混合物を室温に冷却し、クロロホルム 1 L を加え 1 L の水で 6 回洗浄した。得られた有機相の溶媒を減圧留去により除去し、淡黄色透明粘稠物のエポキシ樹脂 A (エポキシ当量 228 g/eq、粘度 27,600 mPa·s) を 506.0 g 得た。

#### 【0106】

##### [合成例 16] 変性樹脂 16

エポキシ樹脂 A 68.4 g、クロトン酸 (東京化成工業株式会社製) 12.9 g、トル 30  
エン 3 mL、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 79 mg を混合し 100 で 9 時間撹拌した。トルエンを留去して透明粘稠物の変性樹脂 16 を 78.5 g 得た。

#### 【0107】

##### [合成例 17] 変性樹脂 17

エポキシ樹脂 A 45.7 g、3-ブテン酸 (東京化成工業株式会社製) 8.6 g、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 53 mg を混合し 100 で 16 時 40  
間撹拌した。透明粘稠物の変性樹脂 17 を 50.0 g 得た。

#### 【0108】

##### [合成例 18] 変性樹脂 18

エポキシ樹脂 A 68.4 g、10-ウンデセン酸 (東京化成工業株式会社製) 27.6 g、トルエン 3 mL、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 79 mg を混合し 100 で 22 時間撹拌した。トルエンを留去して透明粘稠物の変性樹脂 18 を 93.8 g 得た。

#### 【0109】

##### [合成例 19] 変性樹脂 19

エポキシ樹脂 A 68.4 g、酢酸 (関東化学株式会社製) 9.0 g、及びトリフェニルホスフィン (東京化成工業株式会社製) 79 mg を混合し 100 で 13 時間撹拌した。 50

透明粘稠物の変性樹脂 19 を 74.8 g 得た。

【0110】

[合成例 20] 変性樹脂 20

エポキシ樹脂 A 228.0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）77.1 g、イソブチル酸無水物（東京化成工業株式会社製）39.5 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）262 mg を混合し 100 で 8 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 20 を 338.0 g 得た。

【0111】

[合成例 21] 変性樹脂 21

エポキシ樹脂 A 228.0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）77.1 g、イソブチル酸（東京化成工業株式会社製）22.0 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）262 mg を混合し 100 で 7 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 21 を 324.0 g 得た。

【0112】

[合成例 22] 変性樹脂 22

エポキシ樹脂 A 228.0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）57.8 g、イソブチル酸無水物（東京化成工業株式会社製）59.3 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）262 mg を混合し 100 で 8 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 22 を 342.0 g 得た。

【0113】

[合成例 23] 変性樹脂 23

エポキシ樹脂 A 228.0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）38.5 g、イソブチル酸無水物（東京化成工業株式会社製）79.1 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）262 mg を混合し 100 で 8 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 23 を 341.0 g 得た。

【0114】

[合成例 24] 変性樹脂 24

エポキシ樹脂 A 228.0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）25.7 g、イソブチル酸無水物（東京化成工業株式会社製）26.4 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）262 mg を混合し 100 で 5 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 24 を 277.0 g 得た。

【0115】

[合成例 25] 変性樹脂 25

エポキシ樹脂 A 228.0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）17.1 g、イソブチル酸無水物（東京化成工業株式会社製）35.1 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）262 mg を混合し 100 で 5 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 25 を 276.0 g 得た。

【0116】

[合成例 26] 変性樹脂 26

エポキシ樹脂 A 90.8 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）10.7 g、クロトン酸無水物（東京化成工業株式会社製）10.7 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）79 mg を混合し 100 で 4 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 26 を 102.2 g 得た。

【0117】

[合成例 27] 変性樹脂 27

エポキシ樹脂 A 67.7 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）5.1 g、クロトン酸無水物（東京化成工業株式会社製）10.2 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）79 mg を混合し 100 で 4 時間攪拌した。黄色透明粘稠物の変性樹脂 27 を 79.3 g 得た。

【0118】

10

20

30

40

50

〔比較合成例 2〕比較変性樹脂 2

エポキシ樹脂 A 2 2 8 . 0 g、メタクリル酸（東京化成工業株式会社製）4 3 . 0 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）2 6 2 m g を混合し 1 0 0 で 7 時間撹拌した。黄色透明粘稠物の比較変性樹脂 2 を 2 6 5 . 0 g 得た。

【0 1 1 9】

〔比較合成例 3〕比較変性樹脂 3

エポキシ樹脂 A 2 2 8 . 0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）1 1 5 . 6 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）2 6 2 m g を混合し 1 0 0 で 8 時間撹拌した。黄色透明粘稠物の比較変性樹脂 3 を 3 3 9 . 0 g 得た。

【0 1 2 0】

10

〔比較合成例 4〕比較変性樹脂 4

エポキシ樹脂 A 2 2 8 . 0 g、メタクリル酸無水物（東京化成工業株式会社製）5 1 . 3 g、及びトリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）2 6 2 m g を混合し 1 0 0 で 5 時間撹拌した。黄色透明粘稠物の比較変性樹脂 4 を 2 7 2 . 0 g 得た。

【0 1 2 1】

〔光重合開始剤の製造〕

実施例及び比較例で使用した光重合開始剤は、以下のようにして製造した。

（光重合開始剤 1 の製造）

P E G 4 0 0 のジグリシジルエーテル（デナコール E X - 8 3 0、ナガセケムテックス株式会社製）2 6 . 8 g、4 - ジメチルアミノ安息香酸 1 6 . 5 g、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム 3 . 7 g、及びメチルイソブチルケトン（M I B K）2 5 . 0 g をフラスコに入れ、1 1 0 、2 4 時間撹拌した。反応混合物を室温に冷却し、クロロホルム 5 0 . 0 g に溶解させ、水 1 0 0 m L で 6 回洗浄した。有機相の溶媒を減圧留去し、光重合開始剤 1 を 3 5 . 3 g 得た。

20

（光重合開始剤 2 の製造）

P E G 4 0 0 のジグリシジルエーテル（デナコール E X - 8 3 0、ナガセケムテックス株式会社製）2 6 . 8 g、2 - ヒドロキシ - 9 H - チオキサテン - 9 - オン 2 2 . 8 g、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム 3 . 7 g、及び M I B K 4 0 . 0 g をフラスコに入れ、1 1 0 、7 2 時間撹拌した。反応混合物を室温に冷却し、クロロホルム 5 0 . 0 g に溶解させ、水 1 0 0 m L で 6 回洗浄した。有機相の溶媒を減圧留去し、光重合開始剤 2 を 3 6 . 2 g 得た。

30

【0 1 2 2】

〔実施例 1 ~ 5 5 及び比較例 1 ~ 4 〕

合成例及び比較合成例で製造した変性樹脂及び比較変性樹脂のそれぞれと、光重合開始剤 1 及び 2、フィラー；コアシェルタイプ粒子（ゼフィアック F - 3 5 1、アイカ工業株式会社製）、フィラー；二酸化ケイ素粒子（シーホスター K E - C 5 0、株式会社日本触媒製）、シランカップリング剤；3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（K B M - 4 0 3、信越化学工業株式会社製）、硬化剤；ポリアミン系化合物（E H - 5 0 3 0 S、株式会社 A D E K A 製、活性水素当量 1 0 5 g / e q）を用いて、下記の表 1 ~ 9 に示す配合量（重量部）にて混合後、3 本ロールミル（C - 4 3 / 4 x 1 0、株式会社井上製作所製）により十分に混練して実施例及び比較例の硬化性樹脂組成物を作製した。

40

【0 1 2 3】

合成例及び比較合成例で製造した各変性樹脂、そして実施例及び比較例の硬化性樹脂組成物について、以下の試験による評価を行った。

【0 1 2 4】

〔試験条件〕

変性樹脂及び比較変性樹脂について、エポキシ当量及び粘度を測定し、光重合開始剤 1 及び 2 について、粘度を測定し、実施例及び比較例で製造した硬化性樹脂組成物の接着強度を測定した。

【0 1 2 5】

50

## ( 1 ) エポキシ当量 ( W P E ) 測定

J I S K 7 2 3 6 : 2 0 0 1 記載の条件で測定した。表におけるエポキシ当量の単位は、g / e q である。

【 0 1 2 6 】

## ( 2 ) 粘度測定

E 型粘度計 ( R E 1 0 5 U、東機産業株式会社製 ) を用いて、2 5 で測定した。

【 0 1 2 7 】

## ( 3 ) 接着強度測定

純水洗浄後乾燥させた I T O 基板 ( 4 0 3 0 0 5 X G - 1 0 S Q 1 5 0 0 A、ジオマテック株式会社製 ) にエアディスペンサーを用いてポリイミド系配向液 ( サンエバー S E - 7 4 9 2、日産化学工業株式会社製 ) を滴下 ( 0 . 4 M P a、5 . 0 秒 ) した後、スピコーターにて 1 0 秒で 5 0 0 0 r p m に達し、その後 2 0 秒キープする条件で均一塗布した。均一塗布した後、8 5 のホットプレート上でプリベーク ( 1 分 )、2 3 0 のオーブンでポストベーク ( 6 0 分 ) し、ポリイミド配向膜付基板を作成した。

【 0 1 2 8 】

硬化性樹脂組成物を、6 μ m スペースを散布した I T O 基板、ポリイミド配向膜付基板 ( 3 0 m m × 3 0 m m × 0 . 5 m m t ) 上の 1 5 m m × 3 m m、1 5 m m × 2 1 m m の位置に、貼り合わせ後の硬化性樹脂組成物の直径が 1 . 5 ~ 2 . 5 m m の範囲となるように点塗布した。その後、同種の基板 ( 2 3 m m × 2 3 m m × 0 . 5 m m t ) を貼り合わせ、紫外線を積算光量 3 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> で照射 ( 照射装置 : U V X - 0 1 2 2 4 S 1、ウシオ電機株式会社製 ) して硬化させ、1 2 0 オープンで 1 時間熱硬化を行い、硬化物試験片を作成した。オートグラフ ( T G - 2 k N、ミネベア株式会社製 ) を用い、試験片を固定して基板の 1 5 m m × 2 5 m m の位置を 5 m m / 分の速度で押し抜き、I T O 基板同士 ( I T O / I T O ) 及びポリイミド基板同士 ( P I / P I ( T N ) ) の接着強度を測定した。

【 0 1 2 9 】

エポキシ当量及び粘度測定の結果を、実施例 1 ~ 5 5 及び比較例 1 ~ 4 の硬化性樹脂組成物の配合組成と共に、表 1 ~ 9 に示す。また、実施例及び比較例の一部について行った接着強度測定の結果を表 1 0 ~ 1 7 に示す。

【 0 1 3 0 】

【 表 1 】

	WPE	粘度 (mPa・s)	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
比較変性樹脂1	468	100,000	100	90	70	50	30	10	
変性樹脂1	473	225,600		10	30	50	70	90	100
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0 1 3 1 】

【表 2】

	WPE	粘度 (mPa・s)	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
比較変性樹脂1	468	100,000	50	50	50	50	50	50
変性樹脂2	499	1,800,000	50					
変性樹脂3	401	166,500		50				
変性樹脂4	518	3,000			50			
変性樹脂5	453	147,000				50		
変性樹脂6	451	120,000					50	
変性樹脂7	458	9,600						50
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

10

【0 1 3 2】

【表 3】

	WPE	粘度 (mPa・s)	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
比較変性樹脂1	468	100,000	90	70	50	30	10		50
変性樹脂8	420	144,000	10	30	50	70	90	100	
変性樹脂9	430	14,400							50
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

20

【0 1 3 3】

【表 4】

	WPE	粘度 (mPa・s)	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
比較変性樹脂1	468	100,000	90	70	50	90	70	50	90	70	90	70
変性樹脂10	464	41,400	10	30	50							
変性樹脂11	514	2,100				10	30	50				
変性樹脂12	509	131,000							10	30		
変性樹脂13	572	-									10	30
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

30

【0 1 3 4】

【表 5】

	WPE	粘度 (mPa・s)	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
比較変性樹脂1	468	100,000	90	70	50	30	10		50
変性樹脂14	391	12,800	10	30	50	70	90	100	
変性樹脂15	420	6,450							50
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

40

【0 1 3 5】

【表 6】

	WPE	粘度 (mPa・s)	比較例2	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
比較変性樹脂2	613	237,000	100	90	70	50	30	10	
変性樹脂16	640	478,800		10	30	50	70	90	100
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【0 1 3 6】

10

【表 7】

	WPE	粘度 (mPa・s)	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47
比較変性樹脂2	613	237,000	70	50	50	90	50
変性樹脂17	731	1,458,000	30	50			
変性樹脂18	741	27,250			50		
変性樹脂19	650	564,000				10	50
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

20

【0 1 3 7】

【表 8】

	WPE	粘度 (mPa・s)	比較例3	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51
比較変性樹脂3	1,255	50,100	100				
変性樹脂20	1,404	35,700		100			
変性樹脂21	1,156	60,900			100		
変性樹脂22	1,088	31,200				100	
変性樹脂23	1,057	24,000					100
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			10	10	10	10	10
F-351			10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

30

【0 1 3 8】

【表 9】

	WPE	粘度 (mPa・s)	比較例4	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
比較変性樹脂4	334	30,300	100				
変性樹脂24	422	30,000		100			
変性樹脂25	427	25,200			100		
変性樹脂26	430	69,600				100	
変性樹脂27	413	48,000					100
光重合開始剤1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

40

【0 1 3 9】

【表 10】

	ITO/ITO 接着強度(N/mm)
比較例1	7.90
実施例1	9.93
実施例2	10.20
実施例3	10.29
実施例4	10.98
実施例5	10.00
実施例6	8.30
実施例7	9.80
実施例8	13.04
実施例9	12.35
実施例10	12.61
実施例11	13.65
実施例12	13.78
実施例13	12.07
実施例14	11.78
実施例15	13.05
実施例16	13.02
実施例17	10.89
実施例18	10.19
実施例19	11.93
実施例20	10.57
実施例21	11.01
実施例22	8.67
実施例23	11.41
実施例24	11.67
実施例25	8.40
実施例26	12.33
実施例27	10.36
実施例28	11.39
実施例29	8.66
実施例30	12.03
実施例31	12.60
実施例32	14.39
実施例33	15.51
実施例34	12.37
実施例35	10.17
実施例36	12.60

10

20

30

【 0 1 4 0 】

40

【表 1 1】

	PI/PI(TN) 接着強度(N/mm)
比較例1	7.30
実施例2	8.84
実施例3	11.64
実施例4	12.61
実施例5	10.09
実施例6	8.38
実施例7	10.61
実施例8	13.23
実施例9	14.68
実施例10	10.68
実施例11	8.73
実施例12	13.63
実施例13	8.36
実施例14	9.93
実施例15	12.74
実施例16	11.40
実施例17	10.74
実施例18	10.55
実施例19	8.48
実施例20	8.00
実施例21	11.84
実施例22	10.95
実施例24	12.20
実施例25	10.22
実施例27	8.62
実施例30	11.13
実施例31	11.31
実施例32	14.56
実施例33	13.75
実施例34	16.04
実施例35	12.66

10

20

30

【 0 1 4 1 】

【表 1 2】

	ITO/ITO 接着強度(N/mm)
比較例2	8.55
実施例37	8.97
実施例38	9.41
実施例39	11.20
実施例40	13.73
実施例41	16.26
実施例42	13.60
実施例43	9.10
実施例44	11.89
実施例45	13.08
実施例46	8.79
実施例47	11.64

40

【 0 1 4 2 】

50

【表 1 3】

	PI/PI(TN) 接着強度(N/mm)
比較例2	12.89
実施例37	15.09
実施例38	18.15
実施例39	22.50
実施例40	23.37
実施例41	20.94
実施例42	16.44
実施例43	18.96
実施例44	20.13
実施例45	21.16
実施例46	15.11
実施例47	20.06

10

【 0 1 4 3 】

【表 1 4】

	ITO/ITO 接着強度(N/mm)
比較例3	3.48
実施例48	5.84
実施例49	5.89
実施例50	9.69
実施例51	9.79

20

【 0 1 4 4 】

【表 1 5】

	PI/PI(TN) 接着強度(N/mm)
比較例3	6.60
実施例48	10.02
実施例49	8.97
実施例50	13.16
実施例51	15.76

30

【 0 1 4 5 】

【表 1 6】

	ITO/ITO 接着強度(N/mm)
比較例4	6.34
実施例52	12.23
実施例53	13.34
実施例54	10.65
実施例55	11.19

40

【 0 1 4 6 】

【表 1 7】

	PI/PI(TN) 接着強度(N/mm)
比較例4	10.08
実施例52	18.41
実施例53	16.24
実施例54	19.34
実施例55	19.80

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉川 竜一

千葉県木更津市潮見4 - 18 - 2 協立化学産業株式会社 木更津R&Dセンター内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2004 - 043575 (JP, A)

特開平09 - 100438 (JP, A)

特開昭56 - 059819 (JP, A)

特開昭56 - 059803 (JP, A)

特開2003 - 107693 (JP, A)

特開昭62 - 184014 (JP, A)

特開2018 - 172483 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 299/02

C08G 59/14 - 59/72

G02F 1/1339