

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年8月5日(05.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/153545 A1

(51) 国際特許分類:

B01F 17/52 (2006.01) *C08F 220/30* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
C23F 11/00 (2006.01) *C09D 133/14* (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01)

・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/002592

(22) 国際出願日: 2021年1月26日(26.01.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-015315 2020年1月31日(31.01.2020) JP
特願 2020-015330 2020年1月31日(31.01.2020) JP
特願 2020-015321 2020年1月31日(31.01.2020) JP

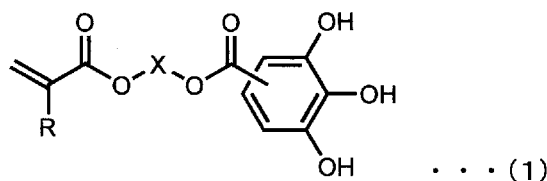
(71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION)

[JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人物質

(72) 発明者: 内藤 昌信 (NAITO Masanobu); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 長澤 敦(NAGASAWA Atsushi); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油株式会社内 Hyogo (JP). 山田 明宏(YAMADA Akihiro); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油株式会社内 Hyogo (JP). 加治 彩花(KAJI Ayaka); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1丁目56番地 日油株式会社内 Hyogo (JP). 河野 瑞貴(KAWANO Mizuki); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: COPOLYMER, RUST PREVENTIVE COATING COMPOSITION CONTAINING SAME, DISPERSANT AND RESIST RESIN

(54) 発明の名称: 共重合体、これを含む防錆コーティング組成物、分散剤およびレジスト樹脂



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel copolymer which enables the achievement of a coating material that has excellent rust prevention effect. [Solution] A copolymer wherein: the molar ratio of a monomer (A) of formula (1) is from 1 to 99% by mole; the molar ratio of a (meth)acrylic acid alkyl ester (B) having from 1 to 22 carbon atoms is from 1 to 99% by mole; the molar ratio of another copolymerizable monomer (C) is from 0 to 98% by mole; and the weight average molecular weight is from 3,000 to 1,000,000. (In the formula, R represents a hydrogen atom or a methyl group; and X represents an alkylene group having from 2 to 5 carbon atoms or an alkylene group having one hydroxy group and from 2 to 5 carbon atoms.)

(57) 要約: 【課題】防錆効果に優れたコーティング材料を提供可能とできるような新規な共重合体を提供する。【解決手段】共重合体は、式(1)のモノマー(A)のモル比が1~99モル%であり、炭素数1~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)のモル比が1~99モル%であり、共重合可能な他のモノマー(C)のモル比が0~98モル%であり、重量平均分子量が3,000~1,000,000である。(Rは水素原子またはメチル基であり、Xは、炭素数2~5のアルキレン基またはヒドロキシ基を1つ有する炭素数2~5のアルキレン基を示す。)



(74) 代理人: 細田 益稔, 外 (HOSODA Masutoshi et al.); 〒1020093 東京都千代田区平河町 2 - 1 0 - 1 0 ハイックス平河町 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

共重合体、これを含む防錆コーティング組成物、分散剤およびレジスト樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、これを含む防錆コーティング組成物、分散剤およびレジスト樹脂に関するものである。

背景技術

[0002] 鉄を主成分とする鋼やマグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属及びそれらを主成分とする合金は、海洋構造物、港湾施設、船舶、建築、土木構造物、自動車など多方面に広く構造材料として用いられているが、自然環境に曝されると腐食するという問題がある。構造材料としては高い耐久性が求められ、使用環境によっては海水への暴露といったような過酷な環境にも耐える必要があり、腐食を防ぐためさまざまな防錆処理手法がとられている。

[0003] 防錆処理手法のひとつとして、毒性の高いクロム化合物を使用したクロメート処理やリン酸クロメート処理は一般的に用いられているが、今後その毒性により、規制されるリスクが指摘されている。代替手法として、腐食の原因となる酸素や水分、塩分との接触を防ぐためにポリマーで金属表面をコーティングする手法が提案されている。

[0004] 密着性を向上される効果に優れたモノマーとしてヒドロキシエチル（メタ）アクリレートやグリセリンモノ（メタ）アクリレートのようなヒドロキシ基を有するモノマー、アクリル酸やメタクリル酸のようなカルボキシ基を有するモノマーが挙げられ、特許文献1にはグリセリンモノメタクリレートを密着性向上成分として添加することが示されている。

[0005] また、特許文献2には、没食子酸またはタンニン酸誘導体とメタクリル酸のピロリン酸エステル等を含む硬化組成物が象牙質との接着性や抗菌効果に優れた歯科用接着剤が示されている。

[0006] 有機、無機粉体の分散体を溶媒中に分散させた分散体組成物は、種々の産業分野に利用されている。有機粉体としては、例えば有機顔料が挙げられ、有機顔料を含有する分散体組成物は塗料、インキ、およびカラーレジストなどに利用されている。また、無機粉体としては例えばセラミックス粉体や金属粉体が挙げられ、セラミックス粉体を含有する分散体組成物は、積層セラミックコンデンサの誘電体層、半導体基板および各種センサーなどの電子部品の他に、研磨材や耐火材等に利用されている。また金属粉体を含有する分散体組成物は、例えば導電ペーストや導電性インクとして積層セラミックコンデンサの電極層や基板の回路形成材料として、幅広く利用されている。

[0007] 近年、電子部品用途においては、部品の小型化および高性能化などの製品特性の向上が望まれている。例えば、積層セラミックコンデンサは小型・高容量化のために誘電体層のチタン酸バリウムの微粒子化が進んでいる。また、カラーレジストでは、液晶ディスプレイの高色再現性のために、有機顔料の高濃度化が進んでいる。このように各種粉体の微粒子化や、分散体組成物中の分散体の高濃度化が求められている。

[0008] 分散体組成物を調製する際、粉体単独では分散性が不十分な場合が多いことから、分散体組成物の流動性や貯蔵安定性の向上を目的として、一般的に分散剤が使用されている。しかしながら、微粒子化に伴って、従来の高分子系分散剤では、分散剤が粒子間にまたがって吸着する橋掛け凝集が生じやすくなることによって、初期分散性が低下してしまう。また分散体の表面積が増加するため、分散体の表面自由エネルギーが増大し、分散系が不安定になりやすく、一度分散できても、分散体の見かけの表面積を減少させようと分散体が再度凝集してしまい、分散状態を安定に保持することが困難であった。分散体の微粒子化に伴う初期分散性および分散安定性の低下により、分散体組成物の増粘や分散体の沈降などの問題が生じる。これら問題が生じた分散体組成物では、生産性、加工特性、およびハンドリング性の低下を招くだけでなく、最終製品の品質低下にもつながる。

[0009] そのため、分散剤には、分散体を高濃度に含有し、かつ低粘度の分散体組

成物を得ることができるとともに、長時間にわたって分散体を沈降させることなく安定に分散できる性能が要求される。

[0010] これらの問題点を解決するために、分散剤として、特許文献3に示すような高分子系分散剤、例えばポリアクリル酸やこれらの共重合物、ポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合物などが提案されている。

[0011] フォトレジスト材料は広く応用されており、テレビ等の画像表示装置やデジタルカメラ等に使用される撮像素子をはじめとする電子部品等の製造工程又は加工工程に不可欠な微細加工材料となっている。

[0012] 画像表示装置や撮像素子は絶縁膜、カラーフィルター、スペーサーを有しており、これらはフォトレジスト材料により形成されている。近年の電子製品の小型化、微細化に伴い、レジスト性能の向上が一層強く望まれている。例えばカラーフィルターの形成に用いられる顔料分散レジスト組成物では、組成物中の樹脂成分の低減や、顔料濃度の増加が検討されているが、感度低下や基板への密着の低下が生じやすくなり、レジスト組成物に対して密着性の向上が求められている。

また車載電子機器の増加や海外への輸送の増加により、高温度、高湿度の環境下における密着性も求められるようになってきている。

[0013] 密着性を改善する方法として、特許文献4には感光性樹脂組成物にエポキシ、（メタ）アクリル、ビニルなどのシランカップリング剤を添加する方法が開示されている。また室温下、さらに高温高湿下における密着性を向上させる方法として、特許文献5には、（メタ）アクリルおよびウレタン構造を有する有機ケイ素化合物を添加する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2014-118508号公報

特許文献2：特開平7-138119号公報

特許文献3：特開2016-222852

特許文献4：特開平10-133370号公報

特許文献5：特開2018-159930号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 特許文献1記載のようなモノマーから構成されるポリマーは、金属表面に対し高い吸着力を有するため、優れた密着性を示し、一定の防錆効果が得られる。しかし、海浜など過酷な環境下に暴露された場合、金属表面への水分の接触を完全には防ぐことができず、防錆効果は十分ではなかった。

[0016] また、特許文献2記載のようなモノマーから構成されるポリマーは、紫外線や熱による硬化が必要であり、またコーティング材料としての金属の基材に対する密着性や防錆効果も十分ではなかった。

以上のように、過酷な条件下においても優れた防錆効果を示すコーティング材料が求められる。

[0017] しかし、特許文献3記載の分散剤では、分散体を高濃度に含有し、かつ低粘度の分散体組成物を得るとともに、長時間にわたって分散体を沈降させることなく安定に分散するという点で十分ではなかった。

[0018] また、積層セラミックコンデンサのようにセラミックスからなる誘電層と金属からなる電極層を積層して焼成する場合、電極層と誘電層の焼成時の収縮率が異なり、界面剥離などの欠陥の原因となることから、共材と呼ばれる誘電層と同じセラミックス微粒子を金属ペースト中に添加する手法がとられる。その場合、共材を含む金属ペースト作製時にセラミックス微粒子用分散剤を混合する手法が検討されているが、金属ペーストの安定性の低下や分散剤同士やバインダー樹脂などその他の添加剤との相溶性低下が問題となり、使用できる分散剤に制限されるという問題がある。

このため、単独でも金属微粒子とセラミックス微粒子に対して高い分散性や分散安定性を有する分散剤が望まれていた。

[0019] また、特許文献4、5記載の組成物では、各成分の添加により密着性の向上を図っているが、添加物を配合することによる組成物の経時安定性の低下等が懸念される。また、特許文献4、5では、レジスト樹脂組成物の主成分

であるレジスト樹脂は公知の化合物を使用しており、レジスト樹脂の特性向上までには至っていなかった。

[0020] 本発明の課題は、防錆効果に優れたコーティング材料を提供可能とできるような新規な共重合体を提供することである。

また、本発明の課題は、防錆効果に優れたコーティング材料を提供することである。

[0021] 本発明の課題は、微粒子分散体を高濃度で溶媒中に分散させることができるとともに、優れた分散安定性を与えることができる分散剤を提供することである。

[0022] また、本発明の課題は、室温および高温高湿度条件下でも密着性の良いパターンを得ることができるレジスト樹脂を提供することである。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者は、前記課題を解決すべく検討した結果、ポリマー中に隣接したフェノール性水酸基を含む構造に着目し、その隣接したフェノール性水酸基が金属表面とキレート構造を形成することで、強固な配位結合を構築し、優れた密着性とともにも過酷な条件下においても優れた防錆効果を示し、前記課題を解決できることを見出した。

[0024] また、本発明者は、前記課題を解決すべく検討した結果、ポリマー中に隣接したフェノール性水酸基を含む構造に着目した。隣接したフェノール性水酸基が粉体表面に対し、キレート構造形成や芳香環による π - π 相互作用により強固な吸着力を発揮することで、微粒子に対しても優れた初期分散性や分散安定性を示し、前記課題を解決できることを見出した。

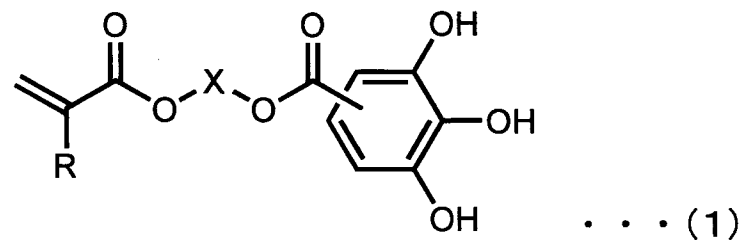
更に、本発明者は、前記課題を解決すべく検討した結果、ポリマー中に隣接したフェノール性水酸基を含む構造を有する特定構造のモノマーからなるレジスト樹脂が上記課題を解決できることを見出した。

[0025] すなわち、本発明は以下のものである。

(1) 下記一般式(1)で示されるモノマー(A)のモル比が1~99モル%であり、炭素数1~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)

のモル比が1～99モル%であり、共重合可能なその他のモノマー（C）のモル比が0～98モル%であり、重量平均分子量が3,000～1,000,000であることを特徴とする、共重合体。

[化1]



（式（1）において、

Rは水素原子またはメチル基であり、

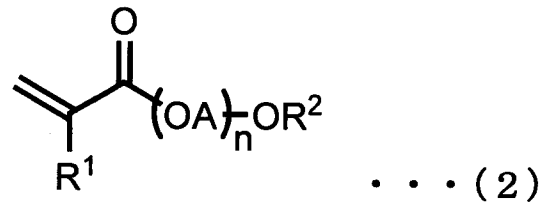
Xは、炭素数2～5のアルキレン基またはヒドロキシ基を1つ有する炭素数2～5のアルキレン基を示す。）

[0026] （2） （1）の共重合体および有機溶媒を含有することを特徴とする、防錆コーティング組成物。

[0027] （3） （1）の共重合体からなることを特徴とする、分散剤。

[0028] 前記共重合体が前記モノマー（C）に由来する構成成分を含む共重合体であり、前記モノマー（C）が、下記一般式（2）で示される（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルであることを特徴とする、（3）の分散剤。

[化2]



(式 (2) において、

R^1 は水素原子またはメチル基であり、

R^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 22 のアルキル基であり、

OA は炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレン基であり、

n は前記オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1 ～ 50 である。

)

[0029] (5) (3) または (4) の分散剤、溶媒、および前記分散剤によって分散された分散体を含むことを特徴とする、分散体組成物。

[0030] (6) (1) の共重合体からなるレジスト樹脂であって、

前記モノマー (A) のモル比が 1 ～ 40 モル% であり、前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (B) のモル比が 1 ～ 94 モル% であり、前記その他のモノマー (C) がカルボキシル基を有するモノマー (C1) を少なくとも含んでおり、前記カルボキシル基を有するモノマー (C1) のモル比が 5 ～ 40 モル% であり、前記カルボキシル基を有するモノマー (C1) 以外のその他の共重合可能なモノマー (C2) のモル比が 0 ～ 93 モル% であり、重量平均分子量が 3,000 ～ 100,000 であることを特徴とする、レジスト樹脂。

発明の効果

[0031] 本発明の共重合体は、隣接したフェノール性水酸基を含む特定構造を有す

るモノマーを含む新規共重合体である。そして、この隣接したフェノール性水酸基が金属表面に対して強く配位することから、本共重合体を含む防錆コーティング組成物は金属に対し優れた防錆効果を付与することができる。この結果として、本発明の防錆コーティング組成物を使用した金属材料は高い防錆効果により耐久性に優れる。

[0032] 本発明の分散体組成物の発明によれば、例えば粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の有機粉体あるいは無機粉体などの微粒子分散体を高濃度で溶媒中に分散させることができるとともに、優れた分散安定性を付与することができる。

[0033] 本発明のレジスト樹脂によれば、室温および高温高湿度条件下でも密着性の良い樹脂膜を得ることができる。

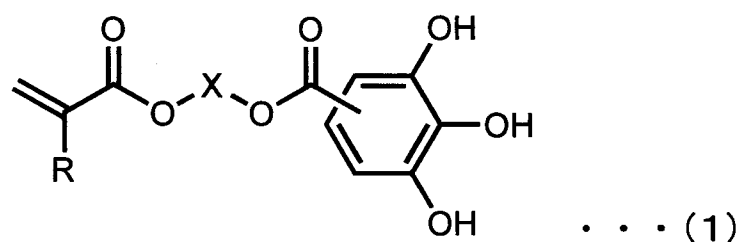
発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明の実施形態を説明する。

〔モノマー（A）〕

本発明で用いるモノマー（A）は、下記一般式（1）で示される。

[化1]



[0035] 式（1）中、Rは水素原子またはメチル基であり、モノマーの安定性や重合のしやすさの観点からはメチル基が特に好ましい。

Xは、炭素数2～5のアルキレン基またはヒドロキシル基を1つ有する炭素数2～5のアルキレン基を示す。ヒドロキシル基を1つ有するアルキレン

基はアルキレン基の炭素鎖と、この炭素鎖上に1つのヒドロキシ基とを有する。親水性と合成のしやすさの観点から、Xはヒドロキシル基を1つ有するアルキレン基が好ましく、さらにXの炭素数は2～4が好ましく、炭素数3のものが特に好ましい。また、アルキレン基に対するヒドロキシ基の置換位置は、2-位または3-位が好ましく、2-位がさらに好ましい。また、Xの具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、1-ヒドロキシエチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、2-ヒドロキシブチレン基、3-ヒドロキシブチレン基、2-ヒドロキシペンチレン基、3-ヒドロキシペンチレン基を例示できる。

XOC(O)-のベンゼン環上の置換位置は、ベンゼン環上の4-位または5-位であるが、原料入手の観点から5-位の没食子酸由来の構造が特に好ましい。

モノマー(A)は一種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0036] 共重合体を構成するモノマー全体を100mol%としたとき、モノマー(A)のモル比は、1モル%以上とする。モノマー(A)のモル比が低すぎると、密着性が低下するおそれがあるので、5モル%以上とするが、7モル%以上が好ましく、10モル%以上が更に好ましい。

[0037] また、共重合体を構成するモノマー全体を100モル%としたとき、モノマー(A)のモル比は、99モル%以下とする。

モノマー(A)のモル比は、重合の容易さの観点から50モル%以下とすることが好ましく、40モル%以下とすることがさらに好ましく、30モル%以下とすることが特に好ましい。

[0038] (モノマー(B))

本発明で用いるモノマー(B)は炭素数1～22の(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル鎖長は炭素数1～22であり、分散性や各種溶媒への溶解性の観点から炭素数2～22が好ましく、

炭素数4～18がより好ましい。例えば(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニルなどが挙げられ、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの直鎖アルキル基が好ましく、(メタ)アクリル酸ブチルまたは(メタ)アクリル酸ステアリルがより好ましく、(メタ)アクリル酸ブチルが更に好ましい。

[0039] 分散剤の場合には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル鎖長は炭素数1～22であり、接着性と共重合体のガラス転移点の観点から炭素数1～12が好ましく、炭素数2～10がより好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニルなどが挙げられ、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチルが好ましい。

[0040] レジスト樹脂の場合には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの脂肪族のアルキル鎖としては、アルキル鎖長は炭素数1～22であり、接着性と重合体のガラス転移点の観点から炭素数1～12が好ましく、炭素数1～8が

より好ましく、炭素数 1 ～ 4 がさらに好ましく、炭素数 1 が特に好ましい。

(メタ) アクリル酸エステル単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸ヘプチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアрил、(メタ) アクリル酸ベヘニルなどが挙げられ、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチルが好ましく、(メタ) アクリル酸メチルがより好ましい。

(メタ) アクリル酸アルキルエステルの脂環式のアルキル鎖としては、アルキル鎖長は炭素数 6 ～ 12 であり、耐熱性と耐薬品性の観点から炭素数 6 ～ 10 が好ましく、炭素数 6 がより好ましい。脂環式 (メタ) アクリル酸エステル単量体としては、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレートなどが挙げられ、シクロヘキシル (メタ) アクリレートが好ましい。

[0041] モノマー (B) は一種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

共重合体を構成するモノマー全体を 100 mol % としたとき、モノマー (B) のモル比は、1 モル % 以上とする。モノマー (B) のモル比が低すぎると、溶媒への溶解性が低下するおそれがあるので、1 モル % 以上とするが、10 モル % 以上が好ましく、20 モル % 以上が更に好ましい。また、モノマー (B) のモル比は 99 モル % 以下とするが、分散性の観点から 70 モル % 以下が好ましく、30 モル % 以下が更に好ましい。

分散剤の場合には、共重合体を構成するモノマー全体を 100 mol % としたとき、モノマー (B) のモル比は、1 モル % 以上とする。モノマー (B)

）のモル比が低すぎると、密着性が低下するおそれがあるので、1モル%以上とするが、50モル%以上が好ましく、65モル%以上が更に好ましい。

[0042] （モノマー（C））

モノマー（A）およびモノマー（B）と共重合可能なその他のモノマー（C）としては、モノマー（A）およびモノマー（B）と共重合が可能であるモノマーであれば特に限定されるものではなく、1種または2種以上含んでも良いが、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを除く（メタ）アクリル酸エステルや芳香族ビニル化合物、アクリルアミド化合物が好ましい。

[0043] 芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ヒドロキシスチレン、t-ブトキシスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、重合性の観点からスチレンが好ましい。

[0044] アクリルアミド化合物としては、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリンなどが挙げられ、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミドが好ましい。

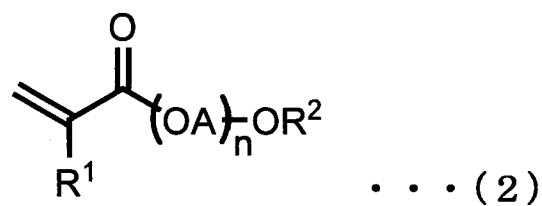
[0045] （メタ）アクリル酸アルキルエステルを除く（メタ）アクリル酸エステル単量体としては例えば、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリセリル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられ、金属表面への親和性や親水性向上の観点から好ましくは（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルや（メタ）アクリル酸グリセリルが挙げられる。

分散剤の場合には、モノマー（C）のモル比が0～98モル%とするが、

分散性や溶媒溶解性の観点から 10～70 モル%とすることが好ましく、50～70 モル%とすることが更に好ましい。

[0046] 前記モノマー (C) の中でも、下記一般式 (2) で示される (メタ) アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルが好ましい。

[化2]



(式 (2) において、

R¹ は水素原子またはメチル基であり、

R² は水素原子または炭素数 1～22 のアルキル基であり、

OA は炭素数 2～4 のオキシアルキレン基であり、

n は前記オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～50 である。

)

[0047] (メタ) アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルのオキシアルキレン基の付加モル数は 1～50 であり、分散性、重合性の観点から 3～30 が好ましく、5～20 がより好ましい。R² で示される部位としては、水素原子または炭素数 1～22 のアルキル基であり、溶媒や被分散物への親和性の観点から水素原子または炭素数 1～18 が好ましく、水素原子または炭素数 1～12 がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられ、疎水性、親水性をコントロールする観点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基が好ましい。これ

らのオキシアルキレン基は1種または2種以上含んでもよく、2種以上含む場合はランダム構造でもブロック構造でも良い。

[0048] (モノマー (C1))

カルボキシル基を有するモノマー (C1) は、カルボキシル基を分子内に一つ以上有するモノマーである。モノマー (C1) のカルボキシル基の数は一つであることがさらに好ましい。モノマー (C1) の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等が挙げられ、共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性及び入手の容易性からアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。モノマー (C1) は、一種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0049] (モノマー (C2))

その他の共重合可能なモノマー (C2) としては、モノマー (A) (B) (C1) と共重合が可能であるモノマーであれば特に限定されるものではなく、1種または2種以上含んでも良いが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを除く(メタ)アクリル酸エステルや芳香族ビニル化合物が好ましい。

[0050] (メタ)アクリル酸アルキルエステルを除く(メタ)アクリル酸エステル単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリセリル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などを挙げられ、(メタ)アクリル酸ベンジルが好ましい。また現像性の観点からは(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリセリル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルが好ましい。

[0051] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロ

ルスチレン、ヒドロキシスチレン、*t*-ブトキシスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、スチレンが好ましい。

[0052] 〔共重合体の分子量〕

本発明の共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン換算で求めることができ、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは20,000～100,000である。共重合体の重量平均分子量が低すぎると、コーティング膜が脆くなり、防錆効果が低下し、重量平均分子量が高すぎると、溶媒溶解性や増粘による塗工性の低下が生じるおそれがある。

[0053] 〔分散剤を構成する共重合体の分子量〕

本発明の分散剤を構成する共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン換算で求めることができ、好ましくは3,000～800,000、より好ましくは5,000～50,000、更に好ましくは10,000～30,000である。共重合体の重量平均分子量が低すぎたり高すぎたりすると、分散性が低下するおそれがある。

[0054] 〔レジスト樹脂の分子量〕

レジスト樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン換算で求めることができ、3,000～100,000であり、好ましくは4,000～50,000、より好ましくは5,000～30,000である。レジスト樹脂の重量平均分子量が低すぎると、密着性が不足し、重量平均分子量が高すぎると、現像性などレジスト特性が悪化するおそれがある。

[0055] 〔レジスト樹脂のモノマーの比率〕

重合体を構成するモノマー（A）、（B）、（C1）、および（C2）の合計量を100モル%としたとき、モノマー（A）の含有割合は、1～40モル%とするが、好ましくは3～30モル%、より好ましくは5～30モル%であり、特に好ましくは5～20モル%である。

[0056] 重合体を構成するモノマー（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ１）、および（Ｃ２）の合計量を１００モル％としたとき、モノマー（Ｂ）の含有割合は、１～９４モル％とするが、好ましくは５～９０モル％、より好ましくは１０～８５モル％である。

重合体を構成するモノマー（Ａ）、（Ｂ）（Ｃ１）および（Ｃ２）の合計量を１００モル％としたとき、モノマー（Ｃ１）の含有割合は、５～４０モル％とするが、好ましくは７～３０モル％、より好ましくは１０～２０モル％である。

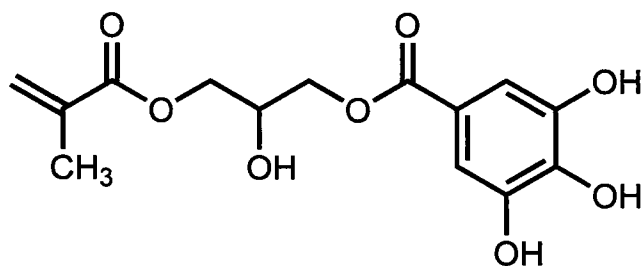
[0057] 重合体を構成するモノマー（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ１）および（Ｃ２）の合計量を１００モル％としたとき、その他の共重合可能なモノマー（Ｃ２）の含有割合は、０～９３モル％である。モノマー（Ａ）～（Ｃ２）を前記の含有割合とすることで、室温および高温高湿度条件下でも密着性の良い樹脂膜を得ることができる。

[0058] [モノマー（Ａ）の製造方法]

本発明のモノマー（Ａ）は、ベンゼン環上に３つの隣接したヒドロキシ基を有するモノマーである。

上記モノマー（Ａ）は例えば、ベンゼン環上に３つの隣接したヒドロキシ基とカルボン酸を有する化合物と（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させることにより得ることができ、下記式（３）に示す構造のモノマーが挙げられる。

[0059] [化３]



... (3)

[0060] 前記のベンゼン環上に3つの隣接したヒドロキシ基とカルボン酸を有する化合物としては、没食子酸や2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸が挙げられ、入手のしやすさの観点から没食子酸が好ましい。(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸グリシジルが挙げられ、モノマー(A)の合成のしやすさの観点からメタクリル酸グリシジルが好ましい。

[0061] 前記反応は、両者を混合し、所望により温度を上げ、公知の方法で実施することができる。また必要に応じて、触媒を添加してもよい。

前記反応の条件としては、温度は50～150℃が好ましく、70～110℃がさらに好ましい。温度が低いと、反応が充分進行しないことがあり、一方、温度が高くとゲル化するおそれがある。

[0062] 前記付加反応は触媒を用いてもよく、触媒としては、公知の触媒を使用することができるが、3級アミン、4級アンモニウム塩、有機リン、有機金属触媒、金属酸化物、金属水酸化物が好ましく、3級アミン、4級アンモニウム塩より好ましい。例えば3級アミンであるトリエチルアミンやトリブチルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、や4級アンモニウム塩である、テトラブチルアンモニウムブロミドやテトラブチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリドが挙げられる。

[0063] 触媒の使用量は、フェノール性水酸基を有する化合物に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.1～15質量%がさらに好ましい。触媒の使用量が少ないと、反応が充分進行しないおそれがあり、触媒の使用量が多いと、着色の懸念がある。

[0064] また、前記反応時に、重合禁止効果のあるガスを反応系中に導入したり、重合禁止剤を添加したりしてもよい。例えば、ガスとしては空気が挙げられ、重合禁止剤としてはヒドロキノン、メトキノン、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。これら禁止剤は、1種のみを用いても2種以上

を併用してもよい。使用する禁止剤の量としては、（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物に対して0.01～3質量%が好ましく、0.04～1質量%がさらに好ましい。重合禁止効果のあるガスを反応系中に導入する場合、シリカゲル等の乾燥剤により脱水処理しても良い。また、本反応では構造異性体が生成するが、単離して用いても異性体混合物のまま使用してもよい。

[0065] また、上記反応は溶剤を使用してもよく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の存在下で行うことができる。

前記反応で得られたモノマーをそのまま使用しても良く、結晶化、晶析等の公知の方法で精製してもよい。

[0066] 〔共重合体の製造方法〕

次に、本発明の共重合体を製造する方法について説明する。

本発明における共重合体は、必要な複数種のモノマーの混合物をラジカル重合させることにより得ることができる。重合は公知の方法で行うことができる。例えば、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などが挙げられるが、共重合体の重量平均分子量を上記範囲内に調整しやすいという面で、溶液重合や懸濁重合が好ましい。

[0067] 重合開始剤は、公知のものを使用することができる。例えば、ジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系重合開始剤などを挙げることができる。これらの重合開始剤は1種類のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合開始剤の使用量は、用いるモノマーの組み合わせや、反応条件などに応じて適宜設定することができる。

[0068] なお、重合開始剤を投入するに際しては、例えば、全量を一括仕込みして

もよいし、一部を一括仕込みして残りを滴下してもよく、あるいは全量を滴下してもよい。また、前記モノマーとともに重合開始剤を滴下すると、反応の制御が容易となるので好ましく、さらにモノマー滴下後も重合開始剤を添加すると、残存モノマーを低減できるので好ましい。

[0069] 溶液重合の際に使用する重合溶媒としては、モノマーと重合開始剤が溶解するものを使用することができ、具体的には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、トルエン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。

[0070] 重合溶媒に対するモノマー（合計量）の濃度は、10～70質量％が好ましく、10～60質量％が更に好ましく、特に好ましくは20～50質量％である。モノマー混合物の濃度が低すぎると、モノマーが残存しやすく、得られる共重合体の分子量が低下するおそれがあり、モノマーの濃度が高すぎると、発熱を制御し難くなるおそれがある。

モノマーを投入するに際しては、例えば、全量を一括仕込みしても良いし、一部を一括仕込みして残りを滴下しても良いし、あるいは全量を滴下しても良い。発熱の制御しやすさから、一部を一括仕込みして残りを滴下するか、または全量を滴下するのが好ましい。

[0071] 重合温度は、重合溶媒の種類などに依存し、例えば、50℃～110℃である。重合時間は、重合開始剤の種類と重合温度に依存し、例えば、重合開始剤としてジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネートを使用した場合、重合温度を70℃として重合すると、重合時間は6時間程度が適している。

[0072] 以上の重合反応を行なうことにより、本発明の樹脂組成物に係る共重合体を得られる。得られた共重合体は、そのまま用いてもよいし、重合反応後の反応液に、ろ取や精製を施して単離してもよい。

[0073] 〔防錆コーティング組成物〕

本発明の共重合体は、防錆コーティング組成物として特に好適である。防錆コーティングの組成物としては本発明の共重合体の他に溶媒や必要に応じ

て防錆剤、酸化防止剤などのその他の成分を配合することができる。

[0074] 溶媒としては、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶媒、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶媒、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート系溶媒、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテートなどのターピネオール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒などを挙げることができる。これらを単体で、又は2種以上混合して用いることができる。

[0075] 防錆コーティング組成物における共重合体の含有量は、5～80重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましい。

[0076] (分散体組成物)

本発明の分散体組成物は、分散剤、分散体、および溶媒を含有する。

ここで、分散剤、分散体および溶媒の合計質量を100質量%とする。この場合、分散剤の含有量は、0.05～20質量%が好ましい。分散剤の含有量が0.05質量%未満であると、十分な初期分散性および分散安定性が得られないおそれがあり、含有量が20質量%を超えても含有量に見合う効果が得られないおそれがある。分散剤の含有量は、初期分散性および分散安定性の観点から、好ましくは0.1～15質量%であり、さらに好ましくは0.5～10質量%である。

[0077] 本発明の分散体組成物に含まれる分散体としては、有機粉体あるいは無機粉体が挙げられる。

有機粉体としては、例えば、アゾ系、ジアゾ系、縮合アゾ系、チオインジ

ゴ系、インダスロン系、キナクリドン系、アントラキノ系、ベンゾイミダゾロン系、ペニレン系、フタロシアニン系、アントラピリジン系、およびジオキサジン系などの有機顔料が挙げられる。

[0078] 無機粉体としては、例えば、鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、コバルト、亜鉛、タングステン、インジウム、錫、パラジウム、ジルコニウム、チタン、銅、銀、金、白金などの金属粉体、2種類以上の金属または金属と非金属とからなる合金粉体、金属粉体または合金粉体を複合化した複合粉体、2種類以上の無機粉体あるいは無機粉体と他の粉体とを混合した混合粉体が挙げられる。

[0079] その他、無機粉体として、ケイ酸塩鉱物、その他のケイ酸化合物、炭酸化合物、硫酸化合物、水酸化化合物、酸化化合物、窒化化合物、炭化化合物、チタン酸化合物などの各粉体が挙げられる。例えば、カオリン、クレー、タルク、マイカ、ベントナイト、ドロマイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、炭化ケイ素、炭化タングステン、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、カーボンブラック、ガラス繊維、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ（シングルウォールナノチューブ、ダブルウォールナノチューブ、マルチウォールナノチューブ）などの各粉体が挙げられる。

[0080] 分散体として好ましくは、ニッケル、コバルト、パラジウム、銅、銀、金、白金などの金属粉体、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化インジウムスズなどの酸化化合物の粉体、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムなどのチタン酸化合物の粉体である。

- [0081] 分散体の平均粒子径は、有用性の観点から0.01～1 μm が好ましく、0.01～0.7 μm が更に好ましく、0.01～0.5 μm が特に好ましい。なお分散体の平均粒子径はSEM（走査型電子顕微鏡）やTEM（透過型電子顕微鏡）を用いる電子顕微鏡法やマイクロトラック法（レーザー回折・散乱法）によって測定することができる。
- [0082] 分散剤、分散体および溶媒の合計量を100質量%とした場合、分散体の含有量は、分散体組成中、通常10～90質量%であり、好ましくは30～85質量%であり、さらに好ましくは55～80質量%である。
- [0083] 本発明の分散体組成物において分散体を分散させる分散媒となる溶媒（有機溶媒）としては、例えば、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびシクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、および γ -ブチロラクトンなどのエステル系溶媒、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶媒、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテ

ルアセテート、プロピレングリコールモノ *n*-ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノ *n*-プロピルエーテルアセテート、およびジプロピレングリコールモノ *n*-ブチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル系溶媒、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ターピニルアセテートおよびジヒドロターピニルアセテートなどのテルペン系溶媒、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールおよび *t*-ブタノールなどのアルコール系溶媒が挙げられ、これら溶媒から選ばれる 1 種または 2 種以上を用いることができる。

溶剤の含有量は、分散体組成物中、通常 5 ～ 50 質量%であり、好ましくは 10 ～ 40 質量%、さらに好ましくは 10 ～ 30 質量%である。

[0084] 本発明の分散体組成物には、その目的が損なわれない範囲で、他の界面活性剤、バインダー、可塑剤、および消泡剤などの各種添加剤を配合させることができる。

[0085] 本発明の分散体組成物は、公知の分散体組成物の製造方法に準じて製造することができる。例えば、分散体を溶解した溶媒中に分散体を添加した後、室温下にて攪拌し混合する方法、分散体に溶媒および分散剤を添加した後、室温下にて攪拌し混合する方法などが挙げられる。

[0086] 攪拌、混合、あるいは分散するための分散機器としては、公知の分散機を使用することができる。例えば、ロールミル、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ホモジナイザー、ディスパー、自転公転型ミキサーなどが挙げられる。また超音波発生浴中において分散処理を行うこともできる。

[0087] [レジスト樹脂組成物]

本発明のレジスト樹脂は光重合開始剤、重合性化合物、溶剤からなるレジスト樹脂組成物として使用しても良い。

光重合開始剤は、光照射により重合性化合物の重合反応の起点となる化合物であり、公知のいかなる光重合開始剤も使用することができる。波長については特に限定されるものではないが、波長に適した開始剤種を選択し使用

することができる。本発明における光重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0088] 本発明の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N'－テトラアルキル－4，4'－ジアミノベンゾフェノン、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルホリノフェニル）－ブタノン－1、2－メチル－1－[4－（メチルチオ）フェニル]－2－モルホリノ－プロパノン－1、4，4'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4，4'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4－メトキシ－4'－ジメチルアミノベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、アルキルアントラキノン、フェナントレンキノン等のキノン類、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2－（o－クロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2－（o－クロロフェニル）－4，5－ジ（m－メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2－（o－フルオロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2－（o－メトキシフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2，4－ジ（p－メトキシフェニル）－5－フェニルイミダゾール二量体、2－（2，4－ジメトキシフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体等の2，4，5－トリアリールイミダゾール二量体、N－フェニルグリシン、N－フェニルグリシン誘導体、9－フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、1，2－オクタジオン、1－[4－（フェニルチオ）－，2－（O－ベンゾイルオキシム）]等のオキシムエステル類、7－ジエチルアミノ－4－メチルクマリン等のクマリン系化合物、2，4－ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物、2，4，6－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物などを使用することができる。

光重合開始剤の含有割合としては、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01質量％～50質量％とすることが好ましく、より好ましくは0.

1 質量%～40 質量%であり、さらに好ましくは0.1 質量%～30 質量%である。

[0089] 重合性化合物とは少なくとも1 個の重合性官能基を有する化合物であって、公知のいかなる化合物も使用することができる。

重合性化合物としては例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられ、2 個以上の重合性官能基を有する化合物が好ましく、2 種以上を併用してもよい。

[0090] 重合性化合物の含有割合としては、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、3 質量%～200 質量%とすることが好ましく、より好ましくは5 質量%～150 質量%であり、さらに好ましくは10 質量%～100 質量%である。

[0091] 溶剤としては、公知のいかなる溶剤も用いることができ、2 種以上を併用してもよい。溶剤としてはメチルアルコール、エチルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール、ジエチレングリコールエチルメチル

エーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸２－メトキシエチル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。

レジスト樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限り、レベリング剤等その他成分を添加することができる。

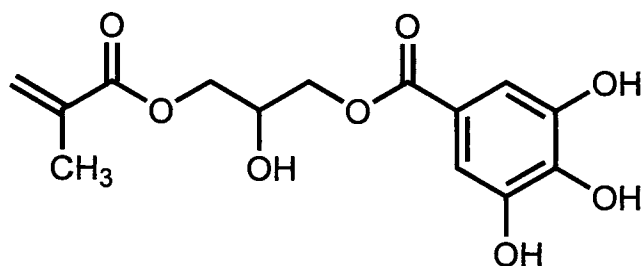
実施例

[0092] [共重合体および防錆組成物の実施例]

(モノマーの合成)

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロートを取り付けた１Ｌフラスコにエタノール（キシダ化学（株）製）、没食子酸一水和物（東京化成工業（株）製）５０．０ｇ、トリエチルアミン２．４ｇを仕込み、メタクリル酸グリシジル（製品名：ブレンマーＧＨ（日油（株）製））５１．３ｇを滴下ロートから３０分で滴下し、８０℃で１０時間反応させた。反応液に酢酸ブチル（キシダ化学（株）製）１００ｇを加え、０．１Ｍ炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した。洗浄後の酢酸ブチル層を濃縮し、下記式（３）に示す構造のモノマーを得た。

[0093] [化３]



・・・(3)

[0094] (実施例１)

攪拌機、温度計、冷却器及び窒素導入管を取り付けた１Ｌセパラブルフラ

スコに、イソプロパノール（キシダ化学（株）製）150 g、モノマー（A）11.0 g、グリセリンモノメタクリレート（製品名：ブレンマーGLM（日油（株）製））4 g、2-エチルヘキシルメタクリレート（東京化成工業（株）製）85 gを仕込み、フラスコ内を窒素置換して、窒素雰囲気下にした。その後2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（製品名：V-65（和光純薬工業（株）製））0.5 gを加え、75℃まで昇温し、3時間反応させ共重合体Aのイソプロパノール溶液を得た。ついで、60℃減圧下で180分かけ脱溶剤し、実施例1の共重合体を得た。

[0095]（実施例2）

モノマー（A）の使用量を13 g、グリセリンモノメタクリレートを5 g、エチルヘキシルメタクリレートを82 gに変更したこと以外は実施例1と同様の手法で、実施例2の共重合体を得た。

[0096]（実施例3）

モノマー（A）の使用量を30 g、グリセリンモノメタクリレートを0 g、エチルヘキシルメタクリレート70 g使用したこと以外は実施例1と同様の手法で、実施例3の共重合体を得た。

[0097]（実施例4）

モノマー（A）の使用量を13 g、グリセリンモノメタクリレートを5 g、エチルヘキシルメタクリレートではなくメチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）を82 g使用したこと以外は実施例1と同様の手法で、実施例4の共重合体を得た。

[0098]（実施例5）

2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）の使用量を0.5 gから0.1 gに変更したこと以外は実施例1と同様の手法で、実施例5の共重合体を得た。

[0099]（実施例6）

モノマー（A）の使用量を5 g、エチルヘキシルメタクリレートを95 gとしたこと以外は実施例1と同様の手法で、実施例6の共重合体を得た。

[0100] (重合例7)

モノマー (A) の使用量を 11 g、グリセリンモノメタクリレートの使用量を 4 g、エチルヘキシルメタクリレートではなくスチレンを 85 g としたこと以外は実施例 1 と同様の手法で、実施例 7 の共重合体を得た。

[0101] (比較例1)

モノマー (A) の使用量を 0 g、エチルヘキシルメタクリレートの使用量を 100.0 g としたこと以外は実施例 1 と同様の手法で、比較例 1 の共重合体を得た。

[0102] (比較例2)

モノマー (A) の使用量を 0 g、エチルヘキシルメタクリレートを 90 g、グリセリンモノメタクリレートを 10 g としたこと以外は実施例 4 と同様の手法で、比較例 2 の共重合体を得た。

[0103] [密着性試験]

ガラス基板 (26mm×76mm) をエタノール、ヘキサン、アセトンで洗浄し、テトラヒドロフラン (THF) に溶かした各種共重合体溶液を 1.2mg/cm² になるように塗布し、室温で 12 時間乾燥させた。試験はクロスカット法 (JIS-K5600-5-6 付着性、1mm 間隔) で行った。

評価基準

- ◎ : 剥がれなし
- : 4マス以下の剥がれあり
- × : 5マス以上の剥がれあり

[0104] [防錆試験]

スチール基板 (SPCC-SD 1mm×25mm×100mm) に溶かした共重合体を 0.8mg/cm² になるように塗布し、室温で 12 時間乾燥させ、サンプル片を作成した。サンプル片を 3.5%NaCl 水溶液に浸漬し錆の有無と塗膜の変化を目視で確認した。

評価基準

- ◎ : 錆が生じていない

○： 錆の生じた面積が全体の10%未満

×： 錆が生じた面積が全体の10%以上

[0105] 〔平滑性試験〕

スチール基板（SPCC-SD 1mm×25mm×100mm）に溶かした共重合体を0.8mg/cm²になるように塗布し、室温で12時間乾燥させサンプル片を作成した。作成した塗膜を目視で観察し、表面の欠陥の有無で平滑性を評価した。

評価基準

◎： 欠陥が見られない

○： わずかに欠陥が見られる

×： 明確な欠陥が見られる

[0106]

[表1]

表1

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7		1	2
モノマー (A)	11	13	30	13	13	5	11		0	0
モノマー (B)	0	0	0	82	0	0	0		0	0
モノマー (C)	85	82	70	0	82	95	10		100	90
モノマー (C)	4	5	0	5	5	0	4		0	10
モノマー (C)	0	0	0	0	0	0	75		0	0
Mw($\times 10^3$)	27	30	34	25	150	38	55		31	55
密着性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○		×	○
防錆性	◎	◎	◎	○	◎	○	○		×	×
平滑性	◎	◎	◎	○	○	◎	○		○	×

GLM：グリセリンモノメタクリレート、MMA：メチルメタクリレート、EHMA：2-エチルヘキシルメタクリレート、

[0107] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 7 では、密着性、防錆性、平滑性のいずれも優れていた。

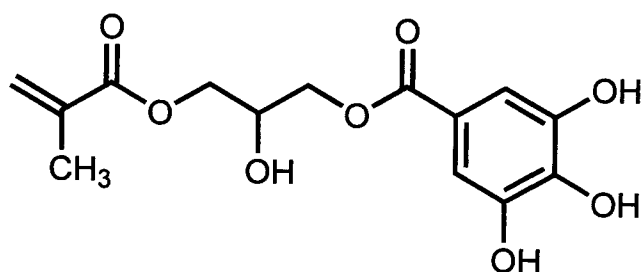
一方、比較例 1 においては、モノマー（A）を共重合体に含有させていないが、密着性および防錆性が低かった。また、比較例 2 においては、モノマー（A）を重合体に含有させていないが、防錆性および平滑性が低かった。

[0108] [分散体組成物の実施例]

（モノマーの合成）

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロートを取り付けた 1 L フラスコにエタノール（キシダ化学（株）製）、没食子酸一水和物（東京化成工業（株）製）50.0 g、トリエチルアミン 2.4 g を仕込み、メタクリル酸グリシジル（製品名：ブレンマー GH（日油（株）製））51.3 g を滴下ロートから 30 分で滴下し、80℃で 10 時間反応させた。反応液に酢酸ブチル（キシダ化学（株）製）100 g を加え、0.1 M 炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した。洗浄後の酢酸ブチル層を濃縮し、下記式（3）に示す構造を主成分とするモノマーを得た。

[化3]



・・・(3)

[0109] （重合例 1：共重合体 A）

攪拌機、温度計、冷却器及び窒素導入管を取り付けた 1 L セパラブルフラ

スコに、イソプロパノール（キシダ化学（株）製）400 g、モノマー（A）10.0 g、ブチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）20.0 g、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ブレンマーPP-800、日油（株）製）70.0 gを仕込み、フラスコ内を窒素置換して、窒素雰囲気下にした。その後2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（製品名：V-65（和光純薬工業（株）製））3.0 gを加え、75℃まで昇温し、3時間反応させ共重合体Aのイソプロパノール溶液を得た。ついで、60℃減圧下で180分かけ脱溶剤し、共重合体Aを得た。

[0110] （重合例2：共重合体B）

2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）の使用量を3.0 gから1.0 gに変更したこと以外は重合例1と同様の手法で共重合体Bを得た。

[0111] （重合例3：共重合体C）

モノマー（A）の使用量を20.0 g、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートの使用量を60.0 gとしたこと以外は重合例1と同様の手法で共重合体Cを得た。

[0112] （重合例4：共重合体D）

モノマー（A）の使用量を50.0 g、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートの使用量を30.0 gとしたこと以外は重合例1と同様の手法で共重合体Dを得た。

[0113] （重合例5：共重合体E）

ポリプロピレングリコールモノメタクリレートではなくメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（ブレンマーPME-400、日油（株）製）を使用したこととしたこと以外は重合例1と同様の手法で共重合体Eを得た。

[0114] （重合例6：共重合体F）

ポリプロピレングリコールモノメタクリレートではなくステアリルメタクリレート（ブレンマーSMA、日油（株）製）を使用したこととしたこと以外は

重合例 1 と同様の手法で共重合体 F を得た。

[0115] (重合例 7 : 共重合体 G)

モノマー (A) の使用量を 0 g、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート を 100.0 g 使用したこと以外は重合例 1 と同様の手法で共重合体 G を得た。

[0116] (重合例 8 : 共重合体 H)

モノマー (A) の使用量を 0 g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの使用量を 100.0 g としたこと以外は重合例 1 と同様の手法で共重合体 H を得た。

[0117] (チタン酸バリウム分散性評価)

50 mL スクリュー管に、チタン酸バリウム粉体 (平均粒径 : 0.1 μ m、SEM を用いた電子顕微鏡法により測定) 20.0 g、トルエン/エタノール混合溶媒 (3/7、質量比) 5.0 g、および分散剤 0.4 g を秤量し、自転公転型ミキサーで 5 分間攪拌し、予備分散を行った。その後、1.0 mm のジルコニアビーズを用いてビーズミルで 3 時間分散することにより、スラリー状の分散体組成物を得た。

各分散体組成物について、動的粘弾性装置 (P a a r P h y s i c a M C R - 3 0 2、A n t o n P a a r 社製) を用いて、温度 25℃、せん断速度が 0.1 ~ 100 (1/s) に対するせん断粘度を測定した。

◎ : 3s⁻¹での粘度が10Pa・s以下

○ : 3s⁻¹での粘度が500Pa・s未満

× : 3s⁻¹での粘度が500Pa・s以上

[0118] (ニッケル分散性評価)

50 mL スクリュー管に、ニッケル粉体 (平均粒径 : 0.1 μ m、SEM を用いた電子顕微鏡法により測定) 20.0 g、ジヒドロターピネオール 5.0 g、および分散剤 0.2 g を秤量し、自転公転型ミキサーで 5 分間攪拌し、スラリー状の分散体組成物を得た。

各分散体組成物について、動的粘弾性装置（P a a r P h y s i c a M C R - 3 0 2、A n t o n P a a r社製）を用いて、温度25℃、せん断速度が0.1～100（1／s）に対するせん断粘度を測定した。

◎： 3s⁻¹での粘度が10Pa・s以下

○： 3s⁻¹での粘度が50Pa・s未満

×： 3s⁻¹での粘度が50Pa・s以上

[0119]〔ペースト安定性評価〕

Ni粉（JFEミネラル製：NFP201S）100重量部に対して、チタン酸バリウム10重量部、分散剤を1重量部、エチルセルローズ（D o w製、STD100）を3重量部、ジヒドロターピネオールを90重量部加える。これらの混合物を遊星式混練機を使用し攪拌後、3本ロールにて混練しNiペーストを得た。得られたペーストを25℃で保管し、ペーストの沈降、分離の有無を目視にて確認した。

◎： 28日まで沈降やチタン酸バリウムの分離が見られない

○： 7日以上で沈降やチタン酸バリウムの分離が見られない

×： 7日以内に沈降やチタン酸バリウムの分離が見られる

[0120]

[表2]

表2

共重合体		A	B	C	D	E	F	G	H
モノマー(A)		10	10	20	50	10	10	0	0
モノマー (B)	ブチルメタクリレート	20	20	20	20	20	20	0	0
	ステアリルメタクリレート	0	0	0	0	0	70	0	0
モノマー (C)	ポリプロピレンジグリコール	70	70	60	30	0	0	100	0
	モノメタクリレート(注1)								
	メトキシポリエチレンジグリコール モノメタクリレート(注2)	0	0	0	0	70	0	0	100
Mw($\times 10^3$)		10	50	15	15	30	34	15	20

(1) R1:メチル基、R2:水素原子、OA:炭素数3、平均付加モル数n:13

(2) R1:メチル基、R2:メチル基、OA:炭素数2、平均付加モル数n:9

[0121] [表3]

実施例	11	12	13	14	15	16
分散剤	A	B	C	D	E	F
チタン酸バリウム分散性	◎	○	◎	○	○	○
ニッケル分散性	◎	◎	◎	○	◎	◎
ペースト安定性	◎	◎	◎	○	○	○

[0122] [表4]

比較例	11	12	13	14	15
分散剤	共重合体G	共重合体H	ポリカルボン酸系分散剤	ポリアミン系分散剤	混合系
チタン酸バリウム分散性	×	×	◎	×	○
ニッケル分散性	×	×	×	○	×
ペースト安定性	×	×	×	×	×

ポリカルボン酸系分散剤：マリアリムAKM-0531（日油（株）製）

ポリアミン系分散剤：DISPERBYK-182（ビックケミー・ジャパン製）

混合系：マリアリムAKM-0531とDISPERBYK-182を重量比1：1で添加

[0123] 表2、表3に示すように、本発明の実施例11～16では、チタン酸バリウム分散性、ニッケル分散性およびペースト安定性がいずれも良好であった

。

[0124] 表4に示すように、比較例11、12の重合体では、モノマー(A)を含有していないが、チタン酸バリウム分散性、ニッケル分散性およびペースト安定性がいずれも低かった。

比較例13の重合体では、ポリカルボン酸系重合体を用いているが、ニッケル分散性およびペースト安定性がいずれも低かった。

比較例14の重合体では、ポリアミン系重合体を用いているが、チタン酸バリウム分散性およびペースト安定性がいずれも低かった。

比較例15の重合体では、ポリカルボン酸系重合体とポリアミン系重合体を併用しているが、ニッケル分散性およびペースト安定性がいずれも低かった。

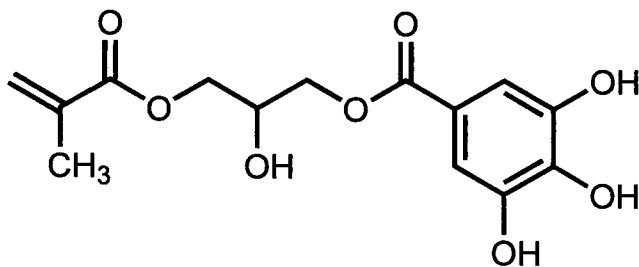
[0125] [レジスト樹脂組成物の実施例]

(モノマーA1の合成)

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロートを取り付けた1Lフラスコにエタノール(キシダ化学(株)製)、没食子酸一水和物(東京化成工業(株)製)50.0g、トリエチルアミン2.4gを仕込み、メタクリル酸グリシジル(製品名:ブレンマーGH(日油(株)製))51.3gを滴下ロートから30分で滴下し、80℃で10時間反応させた。反応液に酢酸ブチル(キシダ化学(株)製)100gを加え、0.1M炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した。洗浄後の酢酸ブチル層を濃縮し下記式(3)に示す構造のモノマーA1を得た。

[0126]

[化3]



・・・(3)

[0127] (実施例 2 1)

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロート及び窒素導入管を取り付けた 1 L セパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル 350 g を仕込み、フラスコ内を窒素置換して、窒素雰囲気下にした。モノマー A 1 を 18.3 g、メタクリル酸（株式会社クラレ製「MAAモノマー」）7.6 g、およびメタクリル酸シクロヘキシル（日油株式会社製「ブレンマーCHMA」）74.1 g を混合したモノマー溶液、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 g と 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（製品名：V-65（和光純薬工業（株）製））6.3 g を混合した重合開始剤溶液をそれぞれ調製した。

[0128] 反応容器内を 75℃まで昇温し、モノマー溶液及び重合開始剤溶液を同時にそれぞれ 3 時間かけて滴下した。その後、75℃で 3 時間反応させ、実施例 2 1 のレジスト樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液（樹脂固形分 20%）を得た。

[0129] (実施例 2 2)

モノマー溶液をモノマー A 1 26.7 g、アクリル酸（日本触媒株式会社製「アクリル酸」）12.3 g、メタクリル酸メチル（株式会社クラレ製「MMAモノマー」）34.2 g、スチレン（NSスチレンモノマー株式会社製「NSスチレン」）26.6 g に変更したこと以外は実施例 2 1 と

同様の手法で、実施例 22 のレジスト樹脂を得た。

[0130] (実施例 23)

モノマー溶液をモノマー A1 47.0 g、メタクリル酸 6.5 g、メタクリル酸シクロヘキシル 46.5 g に変更したこと以外は実施例 21 と同様の手法で、実施例 23 のレジスト樹脂を得た。

[0131] (実施例 24)

モノマー溶液をモノマー A1 5.8 g、メタクリル酸 8.1 g、メタクリル酸シクロヘキシル 86.1 g に、重合開始剤溶液の開始剤量を 3.0 g に変更したこと以外は実施例 21 と同様の手法で、実施例 24 のレジスト樹脂を得た。

[0132] (比較例 21)

モノマー溶液をアクリル酸 5.8 g、メタクリル酸メチル 40.2 g、メタクリル酸シクロヘキシル 54.0 g に、重合開始剤溶液の開始剤量を 3.0 g に変更したこと以外は実施例 21 と同様の手法で、比較例 21 のレジスト樹脂を得た。

[0133] (比較例 22)

モノマー溶液をメタクリル酸 12.9 g、メタクリル酸メチル 24.9 g、スチレン 62.2 g に、重合開始剤溶液の開始剤量を 3.0 g に変更したこと以外は実施例 21 と同様の手法で、比較例 22 のレジスト樹脂を得た。

[0134] [重量平均分子量の測定]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて以下の条件により、重量平均分子量 (M_w) を求めた。

装置： 東ソー (株) 社製、HLC-8220

カラム： shodex 社製、LF-804

標準物質： ポリスチレン

溶離液： THF (テトラヒドロフラン)

流量： 1.0 ml/min

カラム温度： 40℃

検出器： RI（示差屈折率検出器）

[0135] 〔現像性の評価〕

レジスト樹脂溶液をシリコンウエハにスピンコートし、120℃で乾燥させ、膜厚3 μ mの樹脂膜を得た。このシリコンウエハを1%水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸漬した。浸漬後のシリコンウエハを目視にて観察し、重合体の残存の有無を評価した。レジスト樹脂が残存していない場合を「○」、残存している場合を「×」とした。

[0136] 〔室温密着性の評価〕

レジスト樹脂溶液をアルカリガラスにバーコーターで塗布し、120℃で5分乾燥させ、膜厚5 μ mの樹脂膜を得た。この膜に100マスの切り込みを入れ、セロテープ（登録商標）（ニチバン製）を貼り付け、セロテープ（登録商標）を剥離し、残存したマス数および外観で密着性を評価した。

剥離したマスが無く角の欠けも無いものを「○」、剥離したマスは無いが角が欠けているマスがあるものを「△」、剥離したマスがあるものを「×」とした。また剥離したマスの個数を数え、剥離マス数/全マス数で評価した。

[0137] 〔高温高湿条件後の外観〕

レジスト樹脂溶液10gにプロピレングリコールモノメチルエーテル10gを混合した希釈溶液をアルカリガラスにバーコーターで塗布し、120℃で5分乾燥させ、膜厚5 μ mの樹脂膜を得た。この膜を温度100℃、湿度100%に設定した恒温恒湿機（（株）平山製作所製 HASTEST PC-242HSR2）に入れ、2時間静置した。高温高湿度処理後の膜の外観を目視で評価した。

[0138] 〔高温高湿条件後の密着性〕

レジスト樹脂溶液10gにプロピレングリコールモノメチルエーテル10gを混合した希釈溶液をアルカリガラスにバーコーターで塗布し、120℃で5分乾燥させ、膜厚5 μ mの樹脂膜を得た。この膜を温度100℃、湿度100%に設定した恒温恒湿機（（株）平山製作所製 HASTEST P

C-242HSR2) に入れ、3時間静置した。高温高湿度処理後の膜に100マスの切り込みを入れ、セロテープ（ニチバン製）を貼り付け、セロテープを剥離し、マス数および外観で密着性を評価した。

剥離したマスが無く角の欠けも無いものを「◎」、剥離したマスは無いが角が欠けているマスがあるものを「○」、剥離したマスがあるものを「×」とした。また剥離したマスの個数を数え、剥離マス数/全マス数で評価した。

[0139] [表5]

実施例			21	22	23	24
モノマー (モル比)	(A)	A1	10	10	30	3
	(B)	MMA		40		
		CHMA	75		55	82
	(C)	AA		20		
		MAA	15		15	15
	(D)	St		30		
分析結果	Mw		13,500	9,800	16,700	37,600
評価結果	現像性		○	○	○	○
	室温密着性		○ 100/100	○ 100/100	○ 100/100	○ 100/100
	高温高 湿処理 後	外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		密着性	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	○ 100/100

MMA : メタクリル酸メチル

CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル

AA : アクリル酸

M A A : メタクリル酸

S t : スチレン

[0140] [表6]

比較例			21	22
モノマー (モル比)	(A)	A1		
	(B)	MMA	50	25
		CHMA	40	
	(C)	AA	10	
		MAA		15
	(D)	St		60
分析結果	Mw		21,300	19,600
評価結果	現像性		○	○
	室温密着性		○ 100/100	○ 100/100
	高温高湿 処理後	外観	膜荒れ	膜荒れ
		密着性	× 92/100	× 97/100

MMA : メタクリル酸メチル

CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル

AA : アクリル酸

MAA : メタクリル酸

S t : スチレン

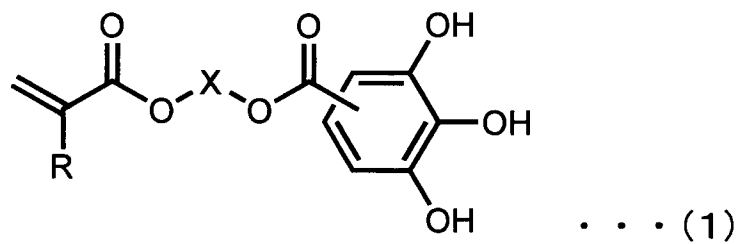
[0141] 表5に示すように、本発明のレジスト樹脂によれば、室温および高温高湿度条件下でも密着性の良い樹脂膜を得ることができる。

[0142] また、表6に示すように、比較例21のレジスト樹脂によれば、モノマー（A）を用いていないが、高温高湿処理後の外観と密着性が低下した。また、比較例22のレジスト樹脂によれば、モノマー（A）を用いていないが、高温高湿処理後の外観と密着性が低下した。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示されるモノマー（Ａ）のモル比が１～９９モル％であり、炭素数１～２２の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（Ｂ）のモル比が１～９９モル％であり、共重合可能なその他のモノマー（Ｃ）のモル比が０～９８モル％であり、重量平均分子量が３，０００～１，０００，０００であることを特徴とする、共重合体。

[化1]



（式（１）において、

Rは水素原子またはメチル基であり、

Xは、炭素数２～５のアルキレン基またはヒドロキシ基を１つ有する炭素数２～５のアルキレン基を示す。）

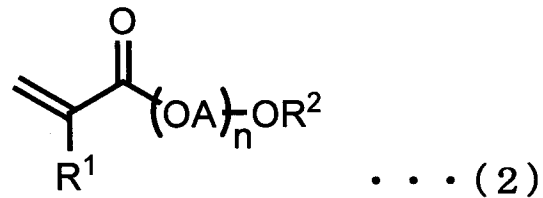
[請求項2] 請求項１記載の共重合体および有機溶媒を含有することを特徴とする、防錆コーティング組成物

[請求項3] 請求項１記載の共重合体からなることを特徴とする、分散剤。

[請求項4] 前記共重合体が前記モノマー（Ｃ）に由来する構成成分を含む共重合体であり、前記モノマー（Ｃ）が、下記一般式（２）で示される（

メタ) アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルであることを特徴とする、請求項3記載の分散剤。

[化2]



(式(2)において、

R¹は水素原子またはメチル基であり、

R²は水素原子または炭素数1～22のアルキル基であり、

OAは炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、

nは前記オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～50である。)

[請求項5] 請求項3または4記載の分散剤、溶媒、および前記分散剤によって分散された分散体を含有することを特徴とする、分散体組成物。

[請求項6] 請求項1記載の共重合体からなるレジスト樹脂であって、
前記モノマー(A)のモル比が1～40モル%であり、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)のモル比が1～94モル%であり、前記その他のモノマー(C)がカルボキシル基を有するモノマー(C1)を少なくとも含んでおり、前記カルボキシル基を有するモノマー(C1)のモル比が5～40モル%であり、前記カルボキシル基を有するモノマー(C1)以外のその他の共重合可能なモノマー(C2)のモル比が0～93モル%であり、重量平均分子量が3,000

～１００，０００であることを特徴とする、レジスト樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/002592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F 17/52(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C23F 11/00(2006.01)i; C08F 220/04(2006.01)i; C08F 220/26(2006.01)i; C08F 220/30(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C09D 133/14(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i

FI: G03F7/033; C09D5/08; C09D133/14; C23F11/00 B; C08L33/14; B01F17/52; C08F220/04; C08F220/30; C08F220/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F17/52; C09D5/08; C23F11/00; C08F220/04; C08F220/26; C08F220/30; C08L33/14; C09D133/14; G03F7/033

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-215732 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 10 August 2001 (2001-08-10) claims, paragraph [0035], examples	1, 3, 5-6 2, 4
X A	JP 1-198742 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 10 August 1989 (1989-08-10) claims, pp. 19, 22	1, 3, 5 2, 4, 6
X A	WO 2019/131351 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, paragraphs [0032], [0063], [0320]	1, 3, 5-6 2, 4
A	JP 2006-091662 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 06 April 2006 (2006-04-06) entire text	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒ See patent family annex.
---	--

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 April 2021 (19.04.2021)	Date of mailing of the international search report 27 April 2021 (27.04.2021)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/002592

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2001-215732 A	10 Aug. 2001	US 2001/0051314 A1 claims, paragraph [0101], examples EP 1124157 A2 claims, paragraph [0073], examples (Family: none)	
JP 1-198742 A	10 Aug. 1989		
WO 2019/131351 A1	04 Jul. 2019	TW 201931010 A (Family: none)	
JP 2006-091662 A	06 Apr. 2006		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01F 17/52(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C23F 11/00(2006.01)i; C08F 220/04(2006.01)i; C08F 220/26(2006.01)i; C08F 220/30(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C09D 133/14(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i FI: G03F7/033; C09D5/08; C09D133/14; C23F11/00 B; C08L33/14; B01F17/52; C08F220/04; C08F220/30; C08F220/26																										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01F17/52; C09D5/08; C23F11/00; C08F220/04; C08F220/26; C08F220/30; C08L33/14; C09D133/14; G03F7/033 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAPLUS/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-215732 A（富士写真フイルム株式会社）10.08.2001（2001-08-10） 特許請求の範囲, 段落0035, 実施例</td> <td>1, 3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 1-198742 A（富士写真フイルム株式会社）10.08.1989（1989-08-10） 特許請求の範囲, 第19ページ, 第22ページ</td> <td>1, 3, 5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4, 6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/131351 A1（富士フイルム株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 請求の範囲, 段落0032, 段落0063, 段落0320</td> <td>1, 3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-091662 A（富士写真フイルム株式会社）06.04.2006（2006-04-06） 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2001-215732 A（富士写真フイルム株式会社）10.08.2001（2001-08-10） 特許請求の範囲, 段落0035, 実施例	1, 3, 5-6	A		2, 4	X	JP 1-198742 A（富士写真フイルム株式会社）10.08.1989（1989-08-10） 特許請求の範囲, 第19ページ, 第22ページ	1, 3, 5	A		2, 4, 6	X	WO 2019/131351 A1（富士フイルム株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 請求の範囲, 段落0032, 段落0063, 段落0320	1, 3, 5-6	A		2, 4	A	JP 2006-091662 A（富士写真フイルム株式会社）06.04.2006（2006-04-06） 全文	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2001-215732 A（富士写真フイルム株式会社）10.08.2001（2001-08-10） 特許請求の範囲, 段落0035, 実施例	1, 3, 5-6																								
A		2, 4																								
X	JP 1-198742 A（富士写真フイルム株式会社）10.08.1989（1989-08-10） 特許請求の範囲, 第19ページ, 第22ページ	1, 3, 5																								
A		2, 4, 6																								
X	WO 2019/131351 A1（富士フイルム株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 請求の範囲, 段落0032, 段落0063, 段落0320	1, 3, 5-6																								
A		2, 4																								
A	JP 2006-091662 A（富士写真フイルム株式会社）06.04.2006（2006-04-06） 全文	1-6																								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																										
国際調査を完了した日 19.04.2021		国際調査報告の発送日 27.04.2021																								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岸 智之 4J 4427 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/002592

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-215732	A	10.08.2001	US 2001/0051314 A1 claims, [0101], examples EP 1124157 A2 claims, [0073], examples	
JP	1-198742	A	10.08.1989	(ファミリーなし)	
WO	2019/131351	A1	04.07.2019	TW 201931010 A	
JP	2006-091662	A	06.04.2006	(ファミリーなし)	