

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4879560号
(P4879560)

(45) 発行日 平成24年2月22日(2012.2.22)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 265/04 (2006.01)
 C07C 263/16 (2006.01)
 C07C 263/10 (2006.01)
 C07C 271/16 (2006.01)
 C07C 271/34 (2006.01)

C07C 265/04
 C07C 263/16
 C07C 263/10
 C07C 271/16
 C07C 271/34

請求項の数 40 (全 102 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-321242 (P2005-321242)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成17年11月4日 (2005.11.4)	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(65) 公開番号	特開2007-55993 (P2007-55993A)	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畠 ちより
(43) 公開日	平成19年3月8日 (2007.3.8)	(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
審査請求日	平成20年9月11日 (2008.9.11)	(72) 発明者	野沢 金男 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地1 11 昭和電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-320710 (P2004-320710)	(72) 発明者	森中 克利 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地1 11 昭和電工株式会社内
(32) 優先日	平成16年11月4日 (2004.11.4)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-219247 (P2005-219247)		
(32) 優先日	平成17年7月28日 (2005.7.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-219249 (P2005-219249)		
(32) 優先日	平成17年7月28日 (2005.7.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

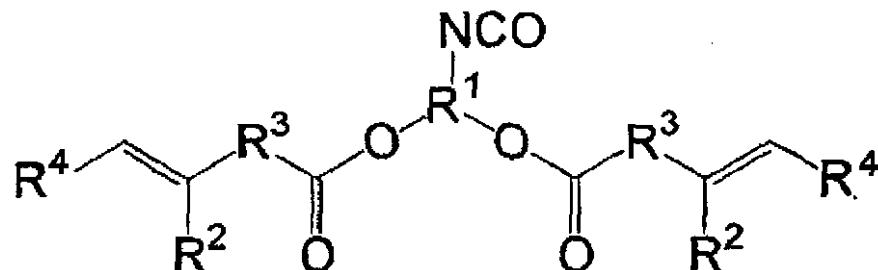
(54) 【発明の名称】エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物およびその製造方法、ならびに反応性モノマー、反応性(メタ)アクリレートポリマーおよびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I)

【化1】



10

(1)

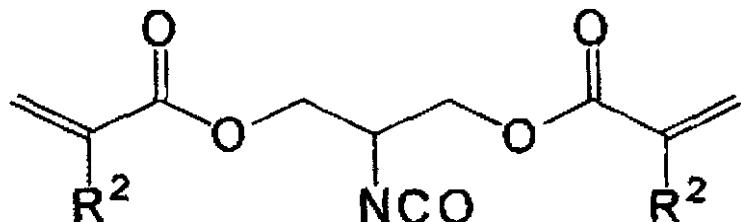
(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

【請求項2】

下記式(II)

20

【化2】



(II)

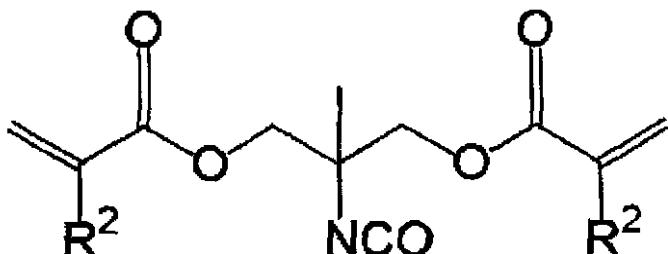
(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表されることを特徴とする請求項1に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

10

【請求項3】

下記式(III)

【化3】



20

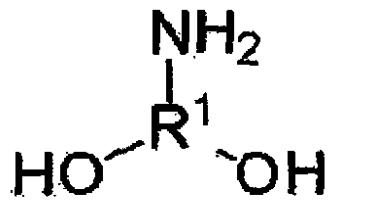
(III)

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表されることを特徴とする請求項1に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

【請求項4】

下記式(V)

【化5】

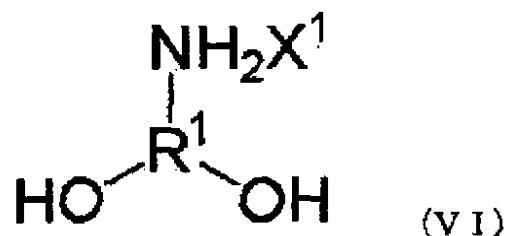


(V)

30

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。)で表されるジヒドロキシアミン化合物と、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、およびリン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉱酸とから下記式(VI)

【化6】

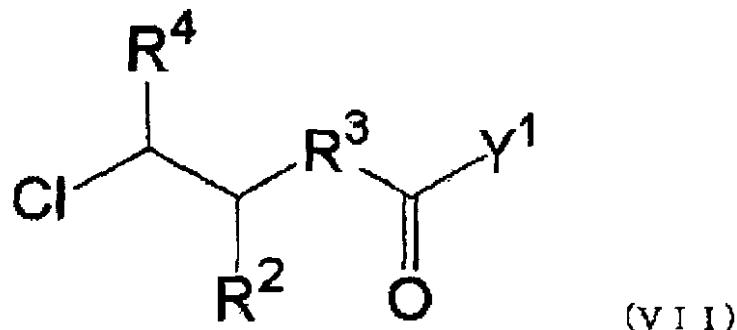


(VI)

40

(式中、R¹は上記と同義であり、X¹はH₂SO₄、HNO₃、HCl、H₂CO₃、またはH₃PO₄を示す。)で表されるジヒドロキシアミン塩化合物を得る工程と、前記ジヒドロキシアミン塩化合物と、下記式(VII)

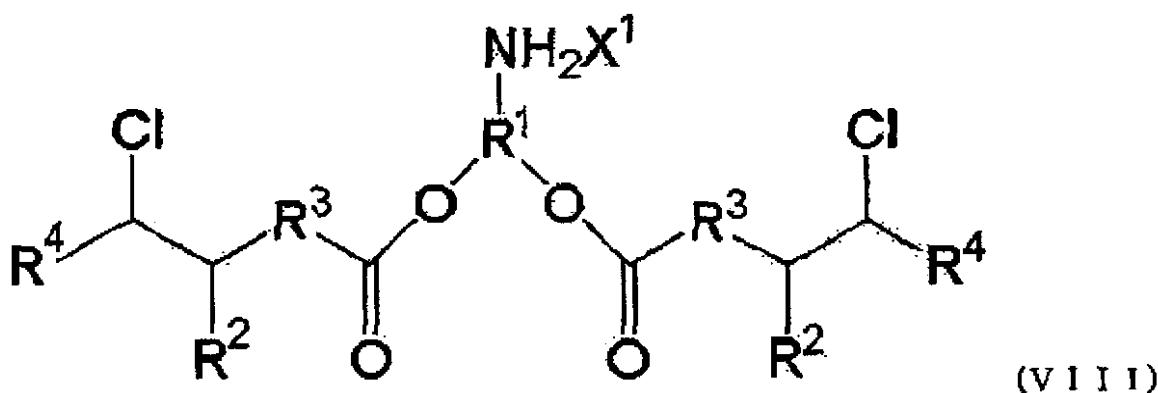
【化7】



10

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O-（R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。）を示す。）で表される化合物とから、下記式（VIII）

【化8】



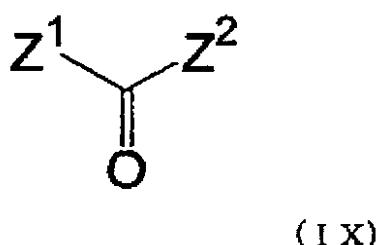
20

(式中、R¹～R⁴およびX¹は上記と同義である。）で表されるエステル化合物を得る工程と、

前記エステル化合物と、一般式（IX）

30

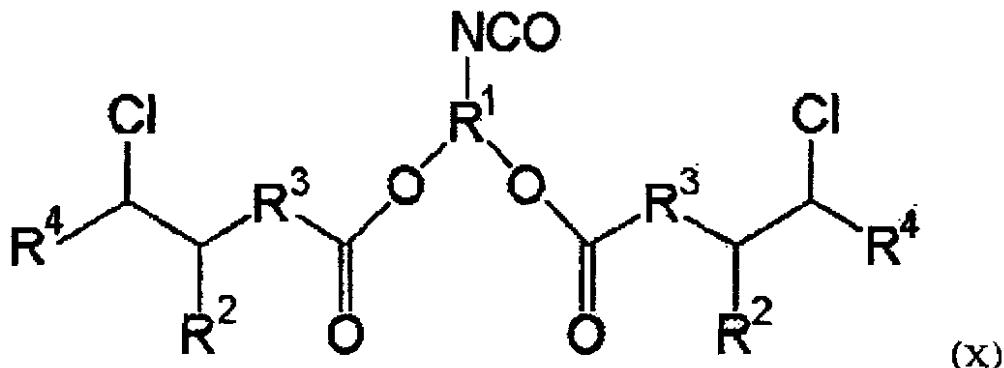
【化9】



(式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O-（R⁷は炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。）、イミダゾール、2-イミダゾリン、3-イミダゾリン、4-イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾリドン、エチレン尿素およびエチレンチオ尿素から選ばれるイミダゾール類の残基、またはピラゾール、1-ピラゾリン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリンおよびピラゾリドンから選ばれるピラゾール類の残基を示す。）で表される化合物とから、下記式（X）

40

【化10】

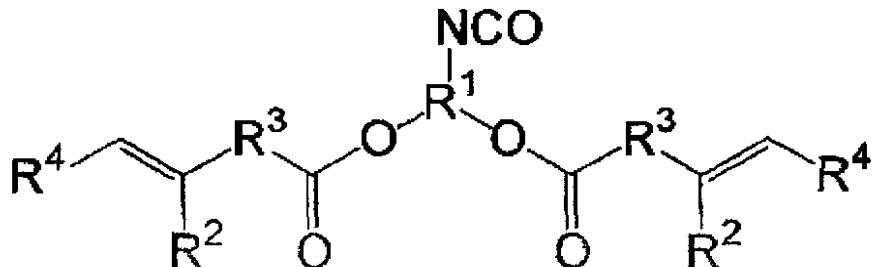


10

(式中、R¹～R⁴は上記と同義である。)で表されるイソシアネート化合物を得る工程と

、前記イソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素することにより、下記式(I)

【化11】



20

(式中、R¹～R⁴は上記と同義である。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程と、を含むことを特徴とするエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【請求項5】

前記各工程における反応を水、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、n-ヘキサノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロベンゼンから選ばれる少なくとも一種の溶媒中で行うことを特徴とする請求項4に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

30

【請求項6】

式(V)のジヒドロキシアミン化合物と、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、およびリン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉛酸とを溶媒中で反応させて、式(VI)のジヒドロキシアミン塩化合物を得た後、反応溶媒を留去し、次いで式(VIII)のエステル化合物を得る次工程の反応を行うことを特徴とする請求項4または5に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

40

【請求項7】

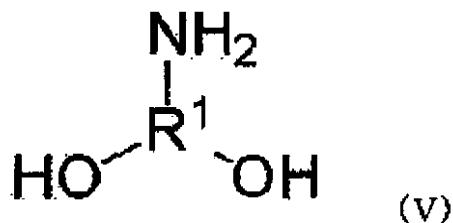
式(X)のイソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素することにより、式(I)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程における反応温度が、0～150であることを特徴とする請求項4または5に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【請求項8】

下記式(V)

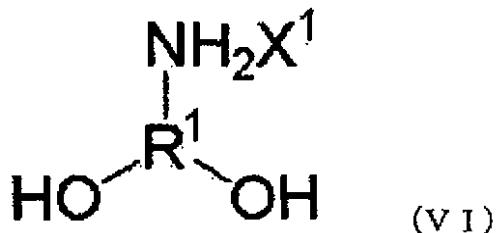
50

【化12】



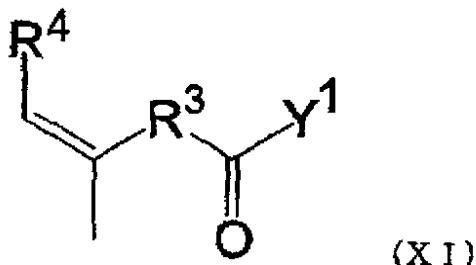
(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。)で表されるジヒドロキシアミン化合物と、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、およびリン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉱酸とから下記式(VI)

【化13】



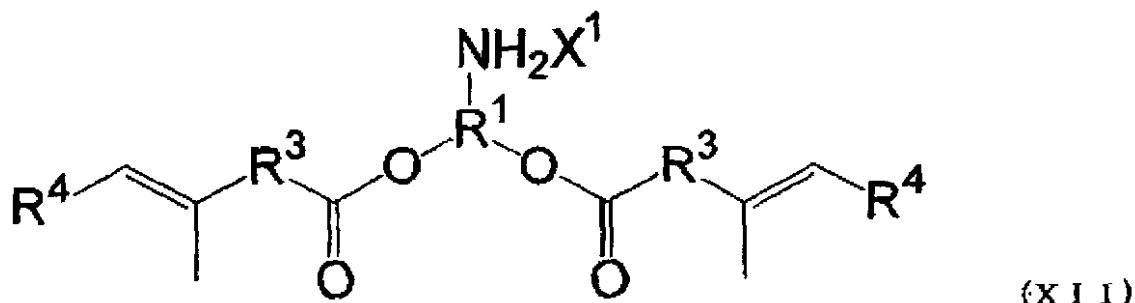
(式中、R¹は上記と同義であり、X¹はH₂SO₄、HNO₃、HCl、H₂CO₃、またはH₃PO₄を示す。)で表されるジヒドロキシアミン塩化合物を得る工程と、前記ジヒドロキシアミン塩化合物と、下記式(XI)

【化14】



(式中、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O⁻（R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。）を示す。)で表される化合物とから、下記式(XII)

【化15】



(式中、R¹、R³、R⁴およびX¹は上記と同義である。)で表されるエステル化合物を得る工程と、

前記エステル化合物と、一般式(IX)

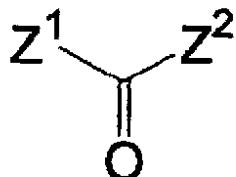
10

20

30

40

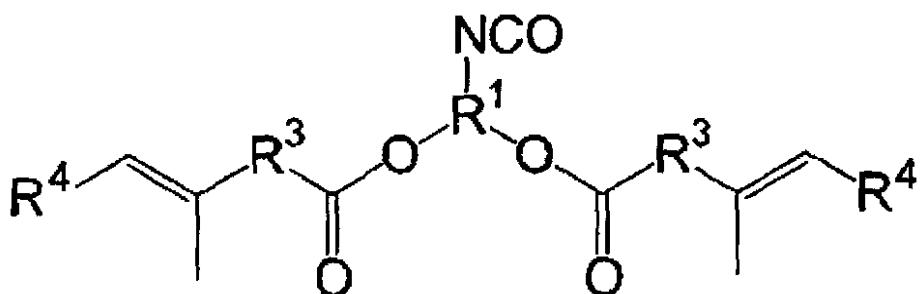
【化16】



(IX)

(式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O-（R⁷は炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。）、イミダゾール、2-イミダゾリン、3-イミダゾリン、4-イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾリドン、エチレン尿素およびエチレンチオ尿素から選ばれるイミダゾール類の残基、またはピラゾール、1-ピラゾリン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリンおよびピラゾリドンから選ばれるピラゾール類の残基を示す。）で表される化合物とから、下記式（XIII）

【化17】



(XIII)

(式中、R¹、R³、およびR⁴は上記と同義である。）で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程と、を含むことを特徴とするエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【請求項9】

前記各工程における反応を水、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、n-ヘキサノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロベンゼンから選ばれる少なくとも一種の溶媒中で行うことを特徴とする請求項8に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【請求項10】

式(V)のジヒドロキシアミン化合物と、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、およびリン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉛酸とを溶媒中で反応させて、式(VI)のジヒドロキシアミン塩化合物を得た後、反応溶媒を留去し、次いで式(XII)のエステル化合物を得る次工程の反応を行うことを特徴とする請求項8または9に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【請求項11】

下記式(Ia)

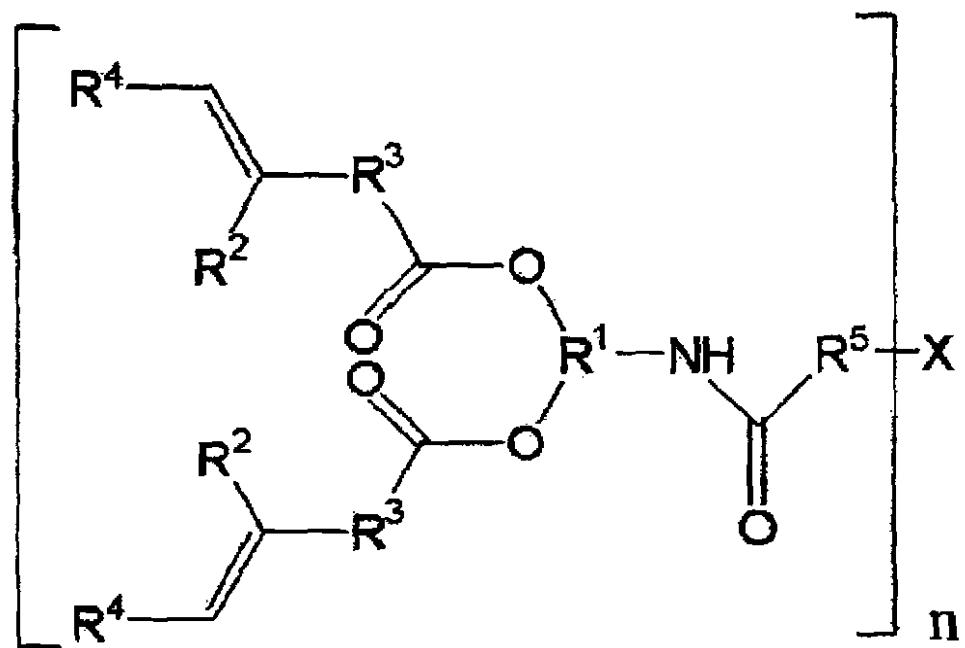
10

20

30

40

【化18】



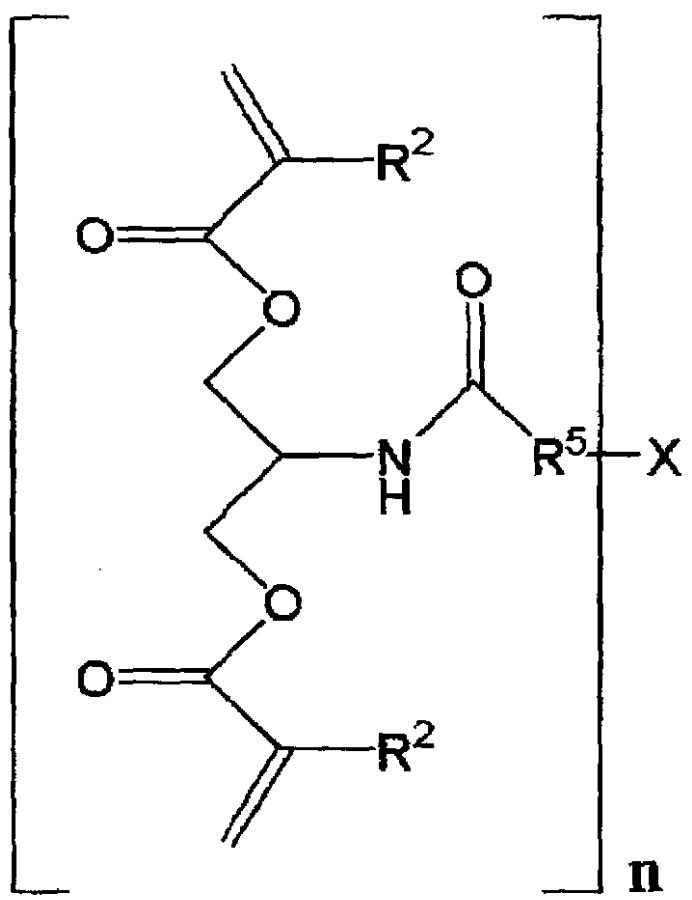
(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、R⁵はエーテル基、チオエーテル基、またはNH基を示し、Xは脂肪族基、芳香族基、または複素環基を示し、nは1～4の整数を示す。)で表わされる反応性モノマー。

【請求項12】

下記式(IId)

20

【化19】



10

20

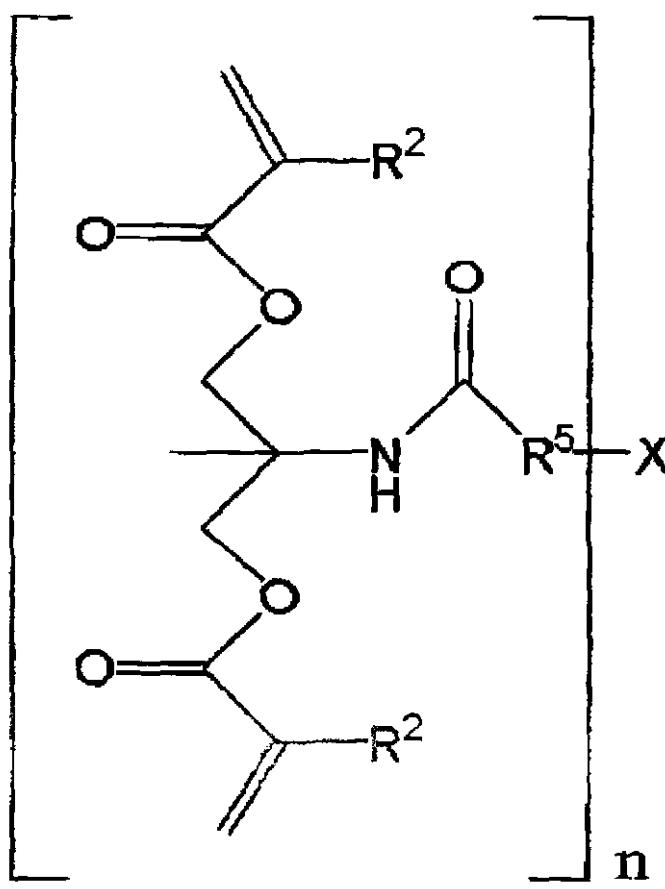
(IIIa)

(式中、 R^2 、 R^5 、および X は上記と同義である。)で表されることを特徴とする請求項
11に記載の反応性モノマー。

【請求項13】

下記式(IIIa)

【化 20】



10

20

(IIIa)

(式中、 R^2 、 R^5 、および X は上記と同義である。)で表されることを特徴とする請求項11に記載の反応性モノマー。

【請求項 14】

式(IIIa)の R^5 がエーテル基であり、 X がフッ素を含有する基であり、 $n = 1 \sim 2$ であることを特徴とする請求項11に記載の反応性モノマー。 30

【請求項 15】

式(IIIa)の R^5 がエーテル基であり、 X がフルオレン骨格を有する基であり、 $n = 2$ であることを特徴とする請求項11に記載の反応性モノマー。

【請求項 16】

式(IIIa)の R^5 がNH基であり、 X がフッ素を含有する基であり、 $n = 1$ であることを特徴とする請求項11に記載の反応性モノマー。

【請求項 17】

式(IIIa)の R^5 がNH基であり、 X がアルキル基、キシリレン基、またはノルボルナン基であり、 $n = 2$ であることを特徴とする請求項11に記載の反応性モノマー。 40

【請求項 18】

式(IIIa)の $X - R^5$ が、 m -キシリレンジアミンの残基、または2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-キシリレンジアミンの残基であることを特徴とする請求項17に記載の反応性モノマー。

【請求項 19】

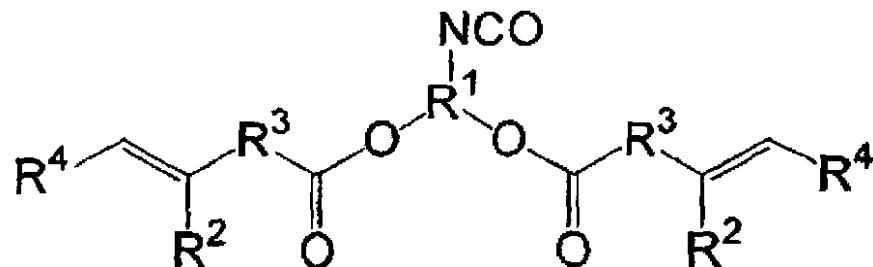
式(IIIa)の R^5 がチオエーテル基であり、 X が直鎖または分岐の飽和脂肪族基、またはフェニル基であることを特徴とする請求項11に記載の反応性モノマー。

【請求項 20】

下記式(Ⅰ)

50

【化24】



(I)

10

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物とを反応させることを特徴とする反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

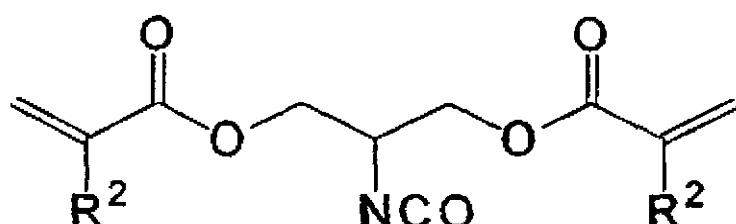
【請求項21】

前記ポリマー化合物が、繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項20に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

【請求項22】

前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(I I)

【化25】



(I I)

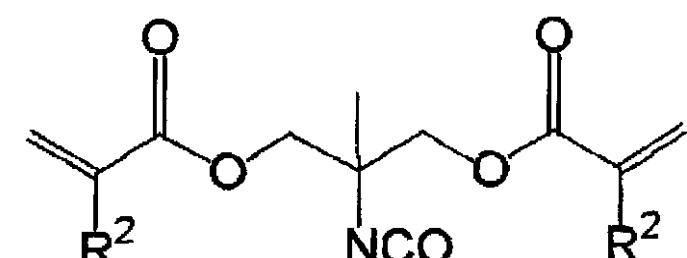
20

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表わされることを特徴とする請求項20または21に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

【請求項23】

前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(I I I)

【化26】



(I I I)

30

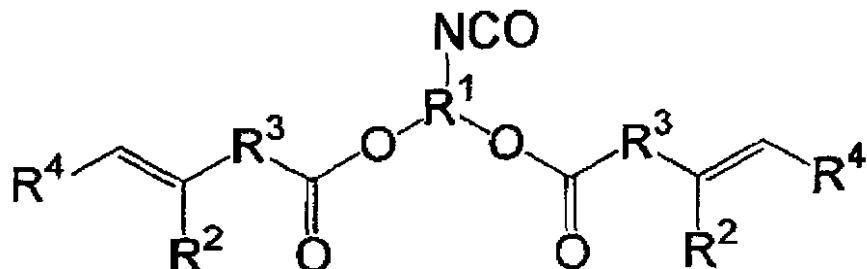
(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表わされることを特徴とする請求項20または21に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

【請求項24】

下記式(I)

40

【化27】



(I)

10

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物とを反応させて得られた反応性(メタ)アクリレートポリマー。

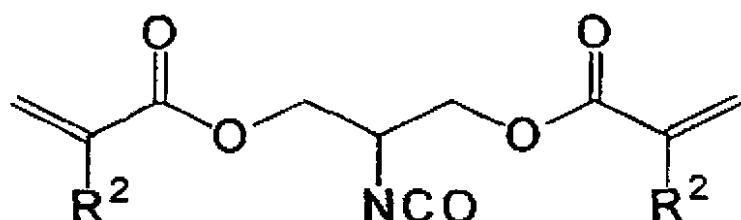
【請求項25】

前記ポリマー化合物が、繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項24に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマー。

【請求項26】

前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(I I)

【化28】



(II)

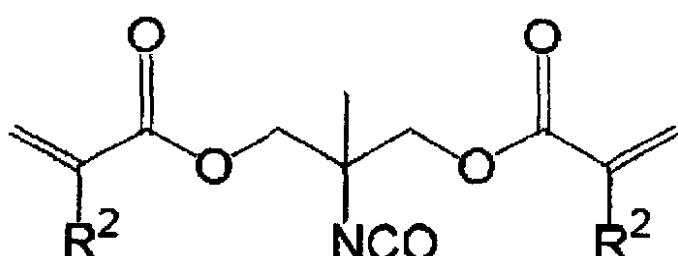
20

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表わされることを特徴とする請求項24または25に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマー。

【請求項27】

前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(I I I)

【化29】



(III)

30

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表わされることを特徴とする請求項24または25に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマー。

【請求項28】

請求項11～19のいずれかに記載の反応性モノマーと、重合開始剤と、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項29】

40

請求項 2 8 に記載の硬化性組成物を硬化することにより形成された硬化物。

【請求項 3 0】

請求項 2 5 ~ 2 7 のいずれかに記載の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、顔料 (B) と、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 3 1】

光重合開始剤 (D) を含有することを特徴とする請求項 3 0 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3 2】

エチレン性不飽和モノマー (F) を含有することを特徴とする請求項 3 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3 3】

10 10 ~ 40 質量 % の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、25 ~ 60 質量 % の顔料 (B) と、2 ~ 25 質量 % の光重合開始剤 (D) と、5 ~ 20 質量 % のエチレン性不飽和モノマー (F) と、有機溶剤 (G) と、を含有することを特徴とする請求項 3 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3 4】

10 ~ 40 質量 % の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、25 ~ 60 質量 % の顔料 (B) と、2 ~ 20 質量 % の光重合開始剤 (D) と、5 ~ 20 質量 % のエチレン性不飽和モノマー (F) と、有機溶剤 (G) と、2 ~ 20 質量 % の多官能チオール (H) と、を含有することを特徴とする請求項 3 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3 5】

カラーフィルタを形成するために用いられることを特徴とする請求項 3 2 ~ 3 4 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 3 6】

顔料 (B) が、カーボンブラックであることを特徴とする請求項 3 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3 7】

請求項 2 5 ~ 2 7 のいずれかに記載の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、熱硬化性ポリマー (C) と、光重合開始剤 (D) と、熱重合触媒 (E) と、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 3 8】

ソルダーレジストとして用いられることを特徴とする請求項 3 7 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3 9】

請求項 3 8 に記載の硬化性組成物を用いて形成された絶縁保護被膜。

【請求項 4 0】

請求項 3 9 に記載の絶縁保護被膜を有するプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

40 本発明は、コーティング材料、UV 硬化塗料および熱硬化塗料、成形材料、接着剤、インキ、レジスト、光学材料、光造形材料、印刷版材料、歯科材料、ポリマー電池材料などに使用される 2 以上の重合性官能基をもつ新規なイソシアネート化合物およびその製造方法に関し、さらに、このイソシアネート化合物から得られ、特に光学材料に適した反応性モノマーおよびこれを含有した硬化性組成物、ならびにその硬化物に関する。

【0 0 0 2】

また本発明は、カラーテレビ、液晶表示素子、固体撮像素子、カメラ等に使用される光学的カラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用感光性組成物の分野で、より高感度で現像性に優れた硬化性組成物が得られ、また、プリント配線基板の絶縁保護被膜などに使用されるソルダーレジスト用感光性組成物の分野で、より可撓性、耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化性組成物が得られる反応性ポリマーおよびその製造方法な

10

20

30

40

50

らびにその用途に関し、さらに詳しくは、イソシアネート化合物が、繰り返し単位をもつポリヒドロキシ化合物と反応した反応性ポリマーであり、紫外線あるいは熱によって硬化させたときに、硬化速度および感度に優れる硬化性組成物、あるいは、高い密着性、高い耐熱温度、良好な耐薬品性などを有する硬化性組成物などを得ることができる反応性ポリマーおよびその製造方法ならびにその用途に関する。

【背景技術】

【0003】

反応性を導入した樹脂が種々の分野で使用されているが、エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、このような樹脂を製造する際に用いることができる有用な化合物である。例えば、樹脂の主鎖における官能基と反応させることによって、エチレン性不飽和基またはイソシアネート基を樹脂に導入することができる。

10

【0004】

一方、樹脂や樹脂組成物においては、速い硬化速度、得られる硬化物の高い架橋密度などの機能が求められているが、これらの機能を付与するために、樹脂分子内にエチレン性不飽和基を複数個以上導入できるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物およびその製造方法が求められている。さらに、光学材料、高分子電解質などに代表されるように、用途分野によっては該化合物には高い純度が求められる。

【0005】

このような、エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法として、特許文献1には次の二つの方法が開示されている。第1の方法は、アミノアルコールとクロロ炭酸エチルエステルとを反応させて、ヒドロキシカルバミン酸エチルエステルとし、次いでこの化合物に不飽和カルボン酸クロリドを反応させてウレタノエステルとした後、五塩化リンなどの存在下、熱分解して不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルとする方法である。

20

【0006】

第2の方法は、不飽和カルボン酸メチルエステルとクロロアルコールとからエステル交換反応によりクロロアルキルエステルを得た後、この化合物とアルカリ金属イソシアノ酸塩およびエタノールを反応させることによって不飽和カルボン酸のウレタノエステルとし、次いで、五塩化リンなどの存在下で熱分解して不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルとする方法である。

30

【0007】

しかしながら、これらの方ではリンや硫黄が不純物として残るといった問題がある。その他、不飽和基に起因すると思われる副生成物（不飽和基に対するHCl付加物など）を多量に含有するため、反応収率が非常に低い。また、精製に多大な労力を要するなどの問題がある。

【0008】

特許文献2には、不飽和カルボン酸クロリドとアミノアルコール塩酸塩との反応によって不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル塩酸塩を合成し、次いで塩化カルボニルを反応させることにより不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルを得る方法が開示されている。

40

【0009】

特許文献3には、イミダゾール誘導体と塩化カルボニルとを反応させ、生成した化合物とモノアルカノールアミンとを反応させ、次いで不飽和カルボン酸またはその塩化物もしくはエステルを用いてエステル化することにより、不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルを得る方法が開示されている。

【0010】

しかしながら、特許文献2および特許文献3の方法においても、不飽和基に基づくと思われる副生成物（不飽和基に対するHCl付加物など）を多量に含有するため、反応収率が低い。また、精製に多大な労力を要するなどの問題がある。

【0011】

50

特許文献4および特許文献5には、2-アルケニル-2-オキサゾリンとホスゲンとを反応させることにより不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルを得る方法が開示されている。この方法は極めて省エネルギー的かつ安全な製造方法であり、工業的にも実施されている。また、特許文献6～特許文献9には、前駆物質である2-アルケニル-2-オキサゾリンの製法についての提案がなされている。

【0012】

しかしながら、この方法では、原料として高価なオキサゾリン化合物を使用し、さらに工程が長いため、経済的に好ましくない。また、不飽和基に対するHCl付加物を副生物として多量に含有するため、精製に多大な労力を要するなどの問題がある。

【0013】

特許文献10には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはジプロピルカーボネートと、エタノールアミンとの反応により、ヒドロキシウレタンを合成し、これを不飽和カルボン酸またはその塩化物もしくはエステルでウレタノエステルとし、該化合物を熱分解して不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルを得る方法が開示されている。

【0014】

この方法では、ウレタノエステルの熱分解が難しく、例えば400という高温でも分解率は50～60%である。不飽和カルボン酸イソシアナトアルキルエステルはエチレン性不飽和基を含有しているため、このような高温下では重合する。そのため収率が低く、さらに、熱分解反応器が閉塞する等、安全上の問題点があるため、工業化は困難と考えられる。

【0015】

さらに、従来の方法では、副生した塩素化合物などが反応溶媒中に多く残留するといった問題もあり、精製時における目的化合物の安定性などに影響を与えることが考えられる。また、分子内に2個以上の重合性官能基、すなわち、2個以上のエチレン性不飽和基を有し、かつ、イソシアネート基を有する化合物に関する技術的な記述はない。

【0016】

一方、反応性のエチレン性不飽和基を含有したイソシアネート化合物が付加したウレタン結合をもつモノマー、オリゴマーあるいはポリマーは、コーティング材料、UV硬化塗料および熱硬化塗料、成形材料、接着剤、インキ、レジスト、光学材料、光造形材料、印刷版材料、歯科材料、ポリマー電池材料、およびポリマーの原料などの広範な分野で使用されている。例えば、光学材料の用途としては、光学レンズ、フィルム、CRT用ガラスなどの光反射防止膜用材料や、光ファイバーのクラッド材用材料や、あるいは光ファイバー、光学レンズ等のための光学接着剤などを挙げることができる。

【0017】

また、反応性のエチレン性不飽和基を含有したイソシアネート化合物が付加された尿素結合をもつモノマー、オリゴマーあるいはポリマーも、同様な用途で使用されている。

ウレタン結合をもつ化合物において、光学レンズに使用される組成物としては、特許文献12に、シクロオレフィンジオールなどのジオールに2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させて得られる化合物からなる硬化性組成物が開示されている。

【0018】

特許文献21には、ビスフェノール型ジオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有(メタ)アクリレートと、を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートからなる硬化性組成物が開示されており、この文献に開示された技術では、レンズの屈折率または透明性を上げるために、芳香族環またはシクロオレフィン環を導入している。

【0019】

しかしながら、このためにポリマーの剛直性が強くなり、寸法精度を得るためのモールド基材への密着性が低下したり、硬化時における結晶性部分の増加によって透明性が低下したりする。

【0020】

10

20

30

40

50

光反射防止膜用材料、光ファイバーのクラッド用材料、光学接着剤などに使用される低屈折材料である、フッ素を含有したフッ素系エチレン性不飽和化合物として、特許文献13には、フッ素系エチレン性不飽和モノマーとグリシジルアクリレートとの共重合体に、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを反応させて得られる化合物からなるフッ素系組成物が開示されている。

【0021】

ウレタン結合をもつポリマーあるいはモノマーとして、特許文献14には、ウレタン結合をもつ含フッ素单官能(メタ)アクリレートとフッ素化されたポリエーテルとを構造中に有する(メタ)アクリレート化合物から構成される光硬化性組成物が開示されている。特許文献15には、含フッ素ヒドロキシ化合物と单官能(メタ)アクリレート基含有イソシアネート化合物とを反応させて得られる特定の含フッ素系エチレン性不飽和化合物が開示されている。10

【0022】

特許文献13では、グリシジル基によってポリマー側鎖に反応性基を導入することで、反応性や基材に対する密着性を上げている。また、特許文献14では、フッ素含有ウレタン(メタ)アクリレートとフッ素含有ポリエーテルとによる光硬化性組成物によって、透明性の高い低屈折の紫外線硬化組成物を実現している。しかしながら、これらは单官能モノマーであり、硬化性および密着性について問題がある。さらに硬化時の結晶化によって白濁化するなどの問題がある。

【0023】

特許文献15では、含フッ素ヒドロキシル化合物に、アクリル酸と、单官能(メタ)アクリレート基含有イソシアネート化合物と、を反応させることで、多官能モノマー化して反応性を高くし、さらに他のモノマーとの相溶性を改善している。しかしながら、フッ素含有率が低く、フッ素含有量をさらに上げると硬化性が低下するなどの問題がある。20

【0024】

上記の特許文献に開示された技術では、フッ素含有量が屈折率、透明性、密着性、あるいは耐熱性などに影響するために、フッ素系エチレン性不飽和モノマーと他のポリマー、特に含フッ素系ポリマーとを混合または反応させて硬化性組成物を得ているが、依然として硬化性と密着性に問題があり、さらに硬化時に結晶領域が発生して白濁する。

【0025】

さらに、各種ディスプレイ等のガラス基材、あるいはプラスチック基材の表面を保護するために使用されるハードコート材料として、特許文献16には、ビスフェノール型アクリレートにジイソシアネートを付加させて得られる多官能ウレタンアクリレートが開示され、特許文献17には、ポリエステルポリオールまたはポリカーボネートポリオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有(メタ)アクリレートと、を反応させて得られるウレタンアクリレート化合物からなる硬化性組成物が開示されている。30

【0026】

特許文献16および特許文献17に開示された技術では、ポリオールへ单官能イソシアネートを付加することで、硬化性、密着性および表面硬度を得ている。

また、ウレタン結合をもつ化合物において、特許文献18には、尿素結合により結合されたエチレン性不飽和基を含むオリゴマーと、特定の光重合開始剤とからなる光硬化性組成物が、光ファイバー用のコート材として開示されており、オーバーコートの光硬化性と耐熱性を向上させている。しかしながら、硬化性と耐熱性を上げるために、特定の光重合開始剤と組成が必要である。40

【0027】

特許文献19には、脂肪族ジイソシアネートとジオールとの反応によるイソシアネート末端プレポリマーと、芳香族ジアミンとの反応による熱重合材料が、光学用途に適した透明材料として開示されており、イソシアネート基とアミン基との反応により硬化体を得ることで透明性および耐熱性を向上させている。

【0028】

10

20

30

40

50

特許文献20には、イソシアネート基とチオール化合物とから得られる特定の構造をもつチオウレタンが開示されている。

しかしながら、上記したこれらの従来技術においても、光学用途などの分野に使用されるウレタン結合、尿素結合、またはチオウレタン結合をもつ反応性モノマー、オリゴマーまたはポリマーに関しては、硬化性、基材への密着性、透明性、耐熱性に対して課題が残っており充分に満足できるものが得られていない。

【0029】

また、従来、上記の反応性のエチレン性不飽和基を含有したイソシアネート化合物が付加されたウレタン結合をもつモノマー、オリゴマーまたはポリマーは、広範な分野で使用されているが、これらの従来技術を詳細にみると、レジスト材料の分野では、LCD用カラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用感光性組成物の分野で課題がある。通常のカラーフィルタは、ガラス、プラスチックシートなどの透明基板の表面に、黒色マトリックス(K)を形成し、続いて、赤(R)、緑(G)、青(B)などの3種以上の異なる色相を順次、ストライプ状またはモザイク状などの色パターンで形成したものである。黒色マトリックスは、R、G、Bの色パターンの間に格子状、ストライプ状またはモザイク状に配置されるが、各色間の混色抑制によるコントラスト向上または光漏れによる薄膜トランジスタ(TFT)の誤動作を防ぐ役割を果たしている。

【0030】

そのため、黒色マトリックスには高い遮光性が要求され、特許文献22に開示されているように、遮光性顔料、染料の含有量を多くする方法などが検討されている。しかし、この方法では感光性組成物の感度、現像性、解像性、密着性などが悪化する問題があり、生産性の低下のみならずカラーフィルタに要求される精度、信頼性が得られなくなる。すなわち、薄膜、高遮光性の条件下で感度(硬化性)、密着性、現像性、解像性を発揮できる硬化性組成物が要求されている。

【0031】

一方、プリント配線板に使用されるソルダーレジストの分野でも、同様に課題がある。ソルダーレジストとは、基板上の配線(回路)パターンを外部環境から保護し、電子部品をプリント配線板に表面実装する際のはんだ付け工程において、不必要的部分にはんだが付着しないように保護するために、カバーコートまたはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆するために使用される。

【0032】

従来は、特許文献23に開示されているように、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は、その耐熱性は良好であるものの可撓性が低いという問題があった。したがって、このようなソルダーレジストは、硬化膜の可撓性が要求されないリジット板にその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板(FPC)への使用は困難である。

【0033】

このような事情から、近時、可撓性を有するソルダーレジストとして数多くの提案がなされており、例えば特許文献24では、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物を含有する組成物が開示されている。この技術によって、可撓性については改善されたが、ポリマーの架橋性または密着性の影響が大きく、耐薬品性、特に耐金メッキ性については不充分である。

【0034】

このような感光性組成物の特性は、主として使用されるポリマーに起因しており、そのポリマー構造を改良することが必要である。

【特許文献1】米国特許第2,718,516号公報

【特許文献2】米国特許第2,821,544号公報

【特許文献3】特開平2-129163号公報

【特許文献4】英国特許第1,252,099号公報

【特許文献5】特開昭63-010750号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 6】特開昭 63 - 010771 号公報
 【特許文献 7】特開昭 63 - 010772 号公報
 【特許文献 8】特開昭 63 - 010773 号公報
 【特許文献 9】特開昭 63 - 010774 号公報
 【特許文献 10】特開昭 62 - 195354 号公報
 【特許文献 11】特開平 9 - 143220 号公報
 【特許文献 12】特開平 10 - 104401 号公報
 【特許文献 13】特開昭 64 - 14221 号公報
 【特許文献 14】特開 2004 - 43671 号公報
 【特許文献 15】特開 2001 - 48856 号公報
 【特許文献 16】特開平 9 - 296152 号公報
 【特許文献 17】特開平 10 - 287718 号公報
 【特許文献 18】特開 2001 - 200007 号公報
 【特許文献 19】特開 2003 - 226806 号公報
 【特許文献 20】特開 2005 - 104842 号公報
 【特許文献 21】特開 2004 - 333902 号公報
 【特許文献 22】特開平 10 - 300923 号公報
 【特許文献 23】特開平 11 - 228688 号公報
 【特許文献 24】特開 2002 - 229201 号公報

10

【発明の開示】
 【発明が解決しようとする課題】
 【0035】

20

本発明は、新規なエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物および、副生物の生成を抑制し、安全かつ簡便に、高純度の該エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得ることができる製造方法を提供することを目的としている。

【0036】

また本発明は、硬化性、基材への密着性、透明性に優れ、しかも硬度が高いウレタン結合、チオウレタン結合、または尿素結合をもつ反応性モノマー、該反応性モノマーによる硬化性組成物、および該硬化性組成物から得られる硬化物を提供することを目的としている。

30

また本発明は、充分に高い硬化性（感度）を有し、高遮光性でありながら、耐熱性、耐久性にも優れた硬化膜を形成可能な硬化性組成物、あるいは硬化膜に可撓性があり、耐熱性、耐薬品性にも優れた硬化膜を形成可能な硬化性組成物を得ることができる反応性ポリマーおよびその製造方法ならびに用途を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】
 【0037】

本発明者は、従来技術に使用されるイソシアネート化合物が、1個のイソシアネート基に対して1個の（メタ）アクリロイル基を有する構成であることに着目し、これに対して、分子内に2個のエチレン性不飽和基を含有する特定のイソシアネート化合物の合成を検討した。

40

さらに、このイソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基として1個以上のヒドロキシル基、メルカプト基、またはアミノ基をもつ脂肪族基、芳香族基、または複素環基とを反応させて得られる反応性ウレタン化合物、反応性チオウレタン化合物、反応性尿素化合物の合成を検討した。また、このイソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物とを反応させて得られる反応性ポリマーの合成を検討した。その結果、実際にこのような化合物が得られ、さらに上記の目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

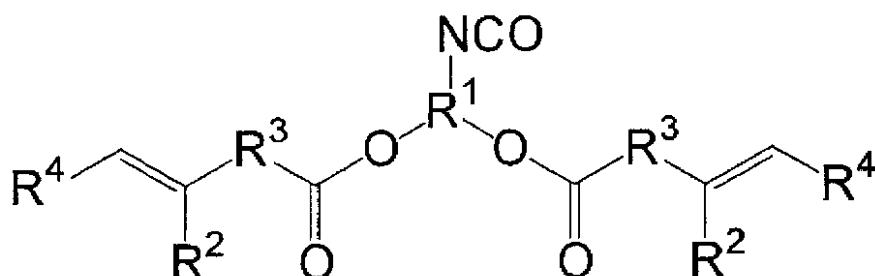
【0038】

本発明は、以下のとおりである。

[1] 下記式（I）

50

【0039】
【化30】



10

(I)

【0040】

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

【0041】

なお、「R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基」とは、R³の両側の炭素原子が直接に結合している場合と、R³が、炭素数が1～5である直鎖または分岐のアルキレン基である場合との両方を含む意味である。以下においても同様である。

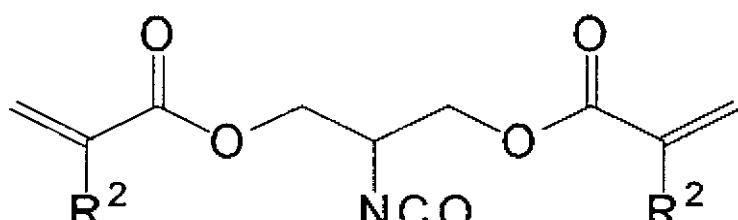
20

【0043】

[2] 下記式(I I)

【0044】

【化31】



30

(I I)

【0045】

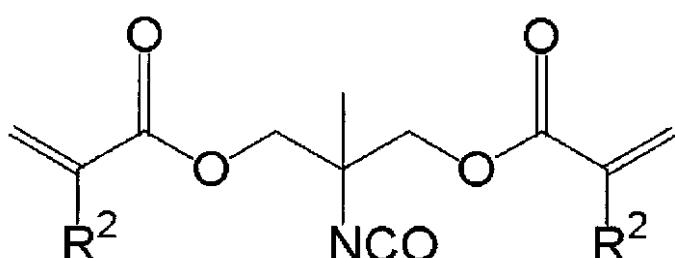
(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表されることを特徴とする[1]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

[3] 下記式(I I I)

【0046】

【化32】

40



(I I I)

【0047】

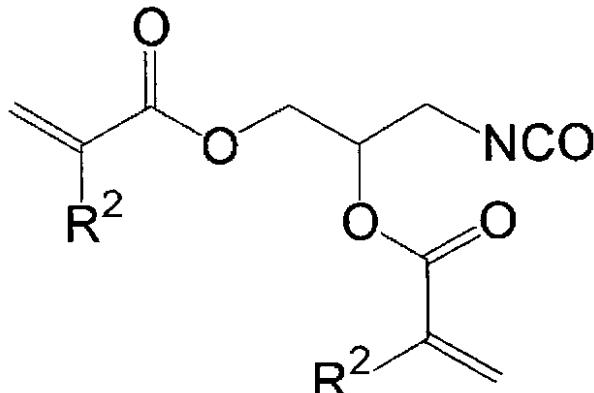
50

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表されることを特徴とする[1]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

[4] 下記式(IV)

【0048】

【化33】



(IV)

10

【0049】

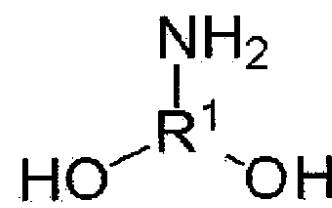
(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表されることを特徴とする[1]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物。

20

[5] 下記式(V)

【0050】

【化34】



(V)

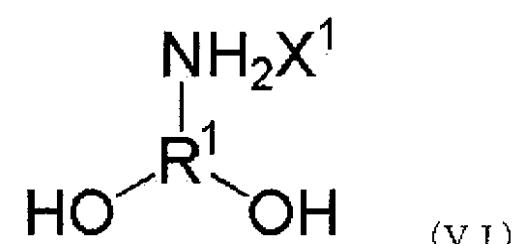
30

【0051】

(式中、R¹は炭素数が1~10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。)で表されるジヒドロキシアミン化合物と、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、およびリン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉱酸とから下記式(VI)

【0052】

【化35】



(VI)

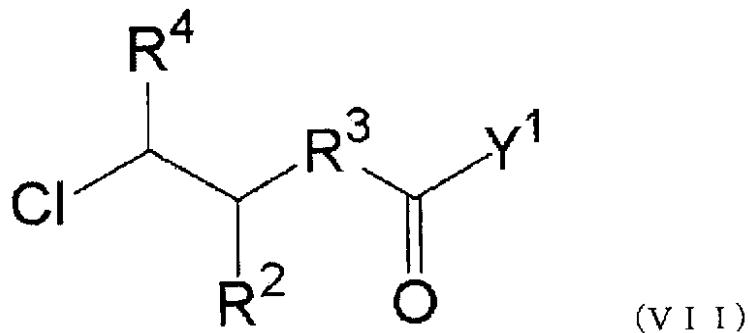
40

【0053】

(式中、R¹は上記と同義であり、X¹はH₂SO₄、HNO₃、HCl、H₂CO₃、またはH₃PO₄を示す。)で表されるジヒドロキシアミン塩化合物を得る工程と、前記ジヒドロキシアミン塩化合物と、下記式(VII)

【0054】

【化36】



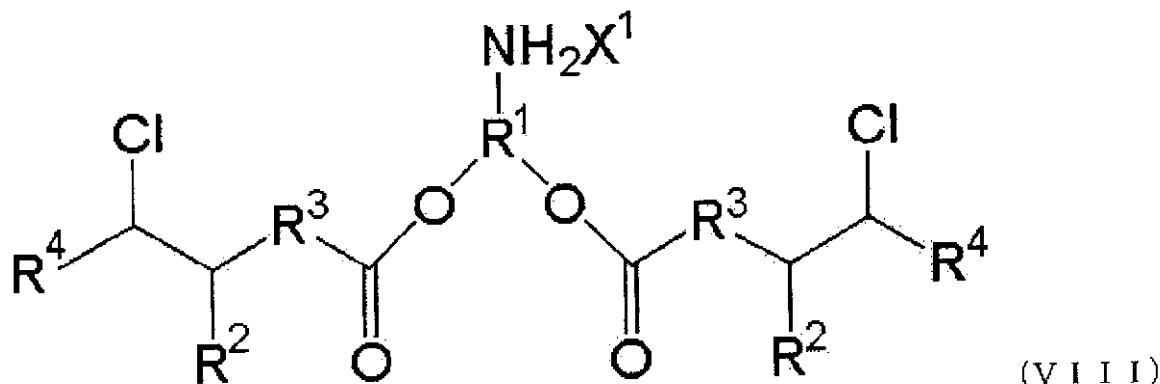
10

【0055】

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O-（R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。）を示す。)で表される化合物とから、下記式（VIII）

【0056】

【化37】



20

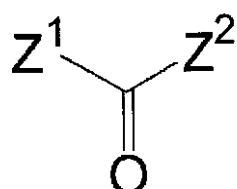
【0057】

(式中、R¹～R⁴およびX¹は上記と同義である。)で表されるエステル化合物を得る工程と、

前記エステル化合物と、一般式（IX）

【0058】

【化38】



40

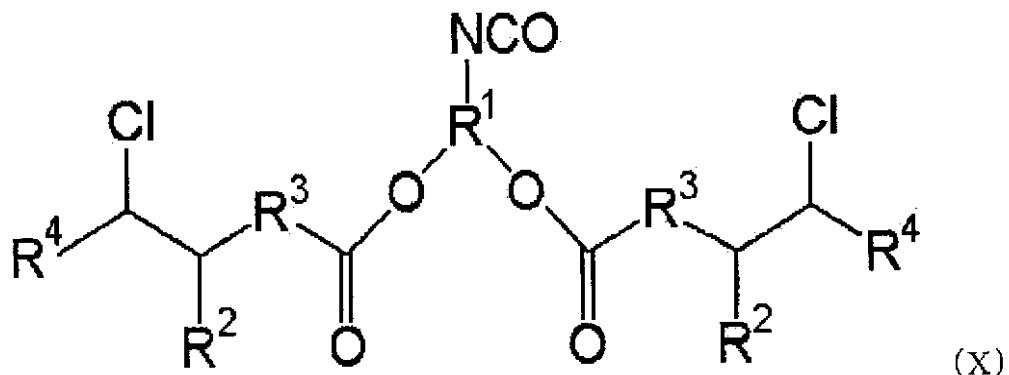
(IX)

【0059】

(式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O-（R⁷は炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。）、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。)で表される化合物とから、下記式（X）

【0060】

【化39】



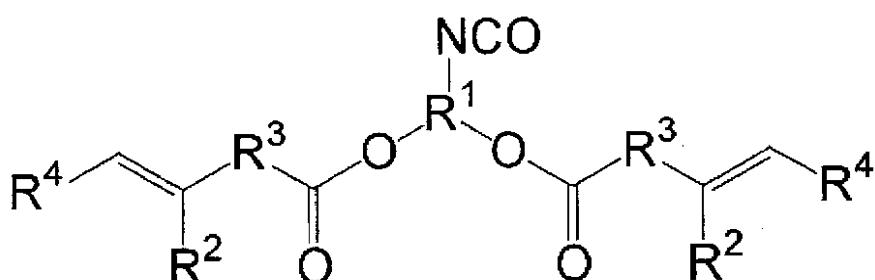
【0061】

(式中、R¹～R⁴は上記と同義である。)で表されるイソシアネート化合物を得る工程と、

前記イソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素することにより、下記式(I)

【0062】

【化40】



(I)

【0063】

(式中、R¹～R⁴は上記と同義である。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程と、を含むことを特徴とするエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0065】

[6] 前記各工程における反応を水、アルコール類、エステル類、エーテル類、芳香族系炭化水素類、脂肪族系炭化水素類、およびハロゲン系炭化水素類から選ばれる少なくとも一種の溶媒中で行うことの特徴とする[5]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0067】

[7] 式(V)のジヒドロキシアミン化合物と、鉱酸とを溶媒中で反応させて、式(VI)のジヒドロキシアミン鉱酸塩化合物を得た後、反応溶媒を留去し、次いで式(VII)のエステル化合物を得る次工程の反応を行うことを特徴とする[5]または[6]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0068】

[8] 式(X)のイソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素することにより、式(I)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程における反応温度が、0～150であることを特徴とする[5]または[6]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0070】

[9] 下記式(V)

10

20

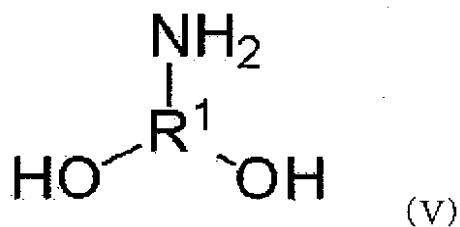
30

40

50

【0071】

【化41】



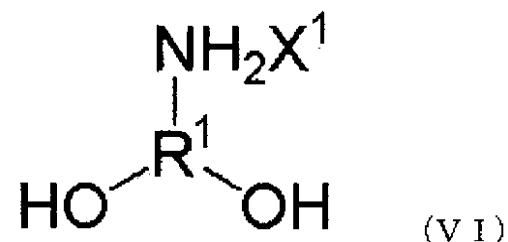
【0072】

10

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。)で表されるジヒドロキシアミン化合物と、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、およびリン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉱酸とから下記式(VI)

【0073】

【化42】



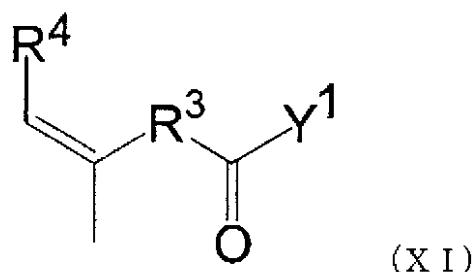
20

【0074】

(式中、R¹は上記と同義であり、X¹はH₂SO₄、HNO₃、HCl、H₂CO₃、またはH₃PO₄を示す。)で表されるジヒドロキシアミン塩化合物を得る工程と、前記ジヒドロキシアミン塩化合物と、下記式(XI)

【0075】

【化43】



30

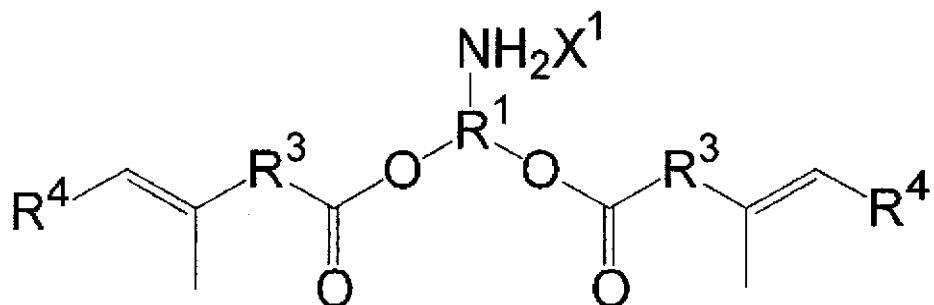
【0076】

(式中、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O⁻(R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。)で表される化合物とから、下記式(XII)

40

【0077】

【化44】



(XII)

10

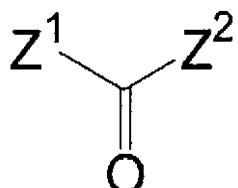
【0078】

(式中、R¹、R³、R⁴およびX¹は上記と同義である。)で表されるエステル化合物を得る工程と、

前記エステル化合物と、一般式(IX)

【0079】

【化45】



20

(IX)

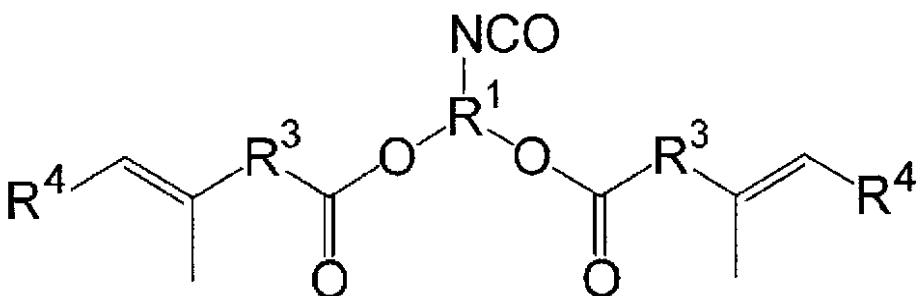
【0080】

(式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O- (R⁷は炭素数が1~6である直鎖または分岐のアルキル基、炭素数が1~6である直鎖または分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。)、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。)で表される化合物とから、下記式(XIII)を得る工程と、

【0081】

【化46】

30



(XIII)

【0082】

40

(式中、R¹、R³、およびR⁴は上記と同義である。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程と、を含むことを特徴とするエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0084】

[10] 前記各工程における反応を水、アルコール類、エステル類、エーテル類、芳香族系炭化水素類、脂肪族系炭化水素類、およびハロゲン系炭化水素類から選ばれる少なくとも一種の溶媒中で行うことを特徴とする[9]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0086】

[11] 式(V)のジヒドロキシアミン化合物と、鉛酸とを溶媒中で反応させて、式(

50

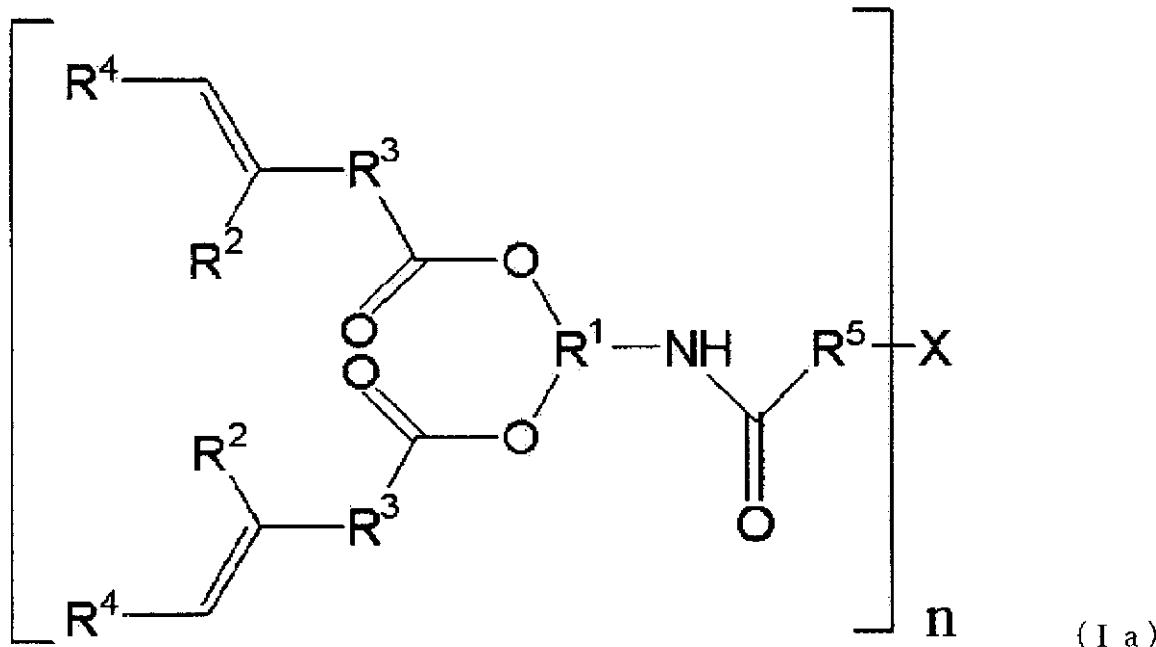
V I) のジヒドロキシアミン鉱酸塩化合物を得た後、反応溶媒を留去し、次いで式 (X I) のエステル化合物を得る次工程の反応を行うことを特徴とする[9]または[10]に記載のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法。

【0087】

[12] 下記式 (I a)

【0088】

【化47】



【0089】

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、R⁵はエーテル基、チオエーテル基、またはNH基を示し、Xは脂肪族基、芳香族基、または複素環基を示し、nは1～4の整数を示す。)で表わされる反応性モノマー。

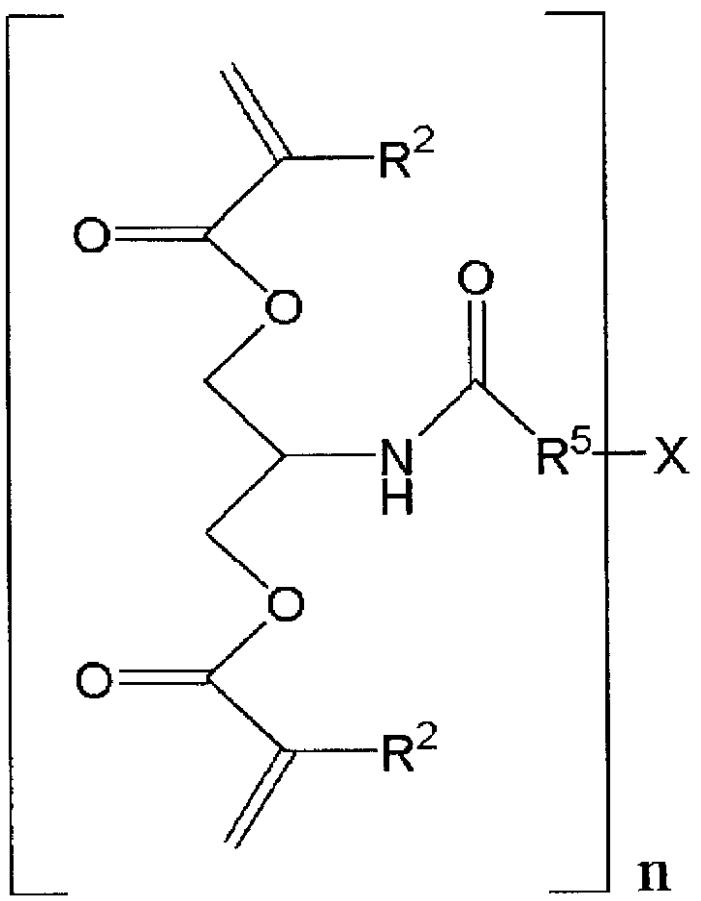
【0090】

[13] 下記式 (I I a)

【0091】

30

【化48】



10

20

(I I a)

【0092】

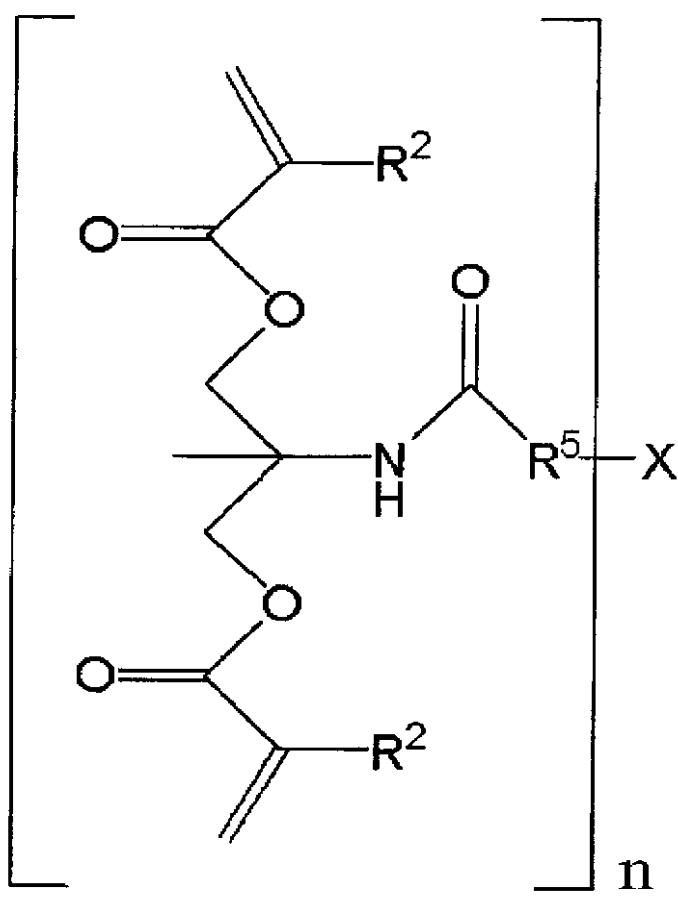
(式中、R²、R⁵、およびXは上記と同義である。)で表されることを特徴とする[12]に記載の反応性モノマー。

[14] 下記式(I I I a)

【0093】

30

【化49】



10

20

(IIIa)

【0094】

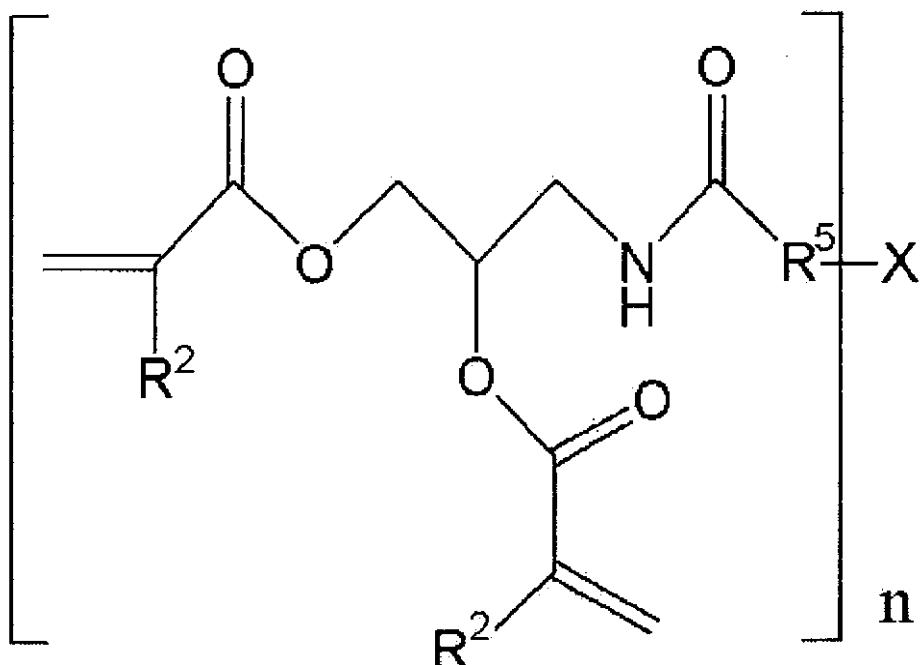
(式中、 R^2 、 R^5 、および X は上記と同義である。)で表されることを特徴とする[12]に記載の反応性モノマー。

[15] 下記式(IVa)

【0095】

30

【化50】



(IVa)

10

20

【0096】

(式中、R²、R⁵、およびXは上記と同義である。)で表されることを特徴とする[12]に記載の反応性モノマー。

[16] 式(Ⅰa)のR⁵がエーテル基であり、Xがフッ素を含有する基であり、n=1であることを特徴とする[12]～[15]のいずれかに記載の反応性モノマー。

【0098】

[17] 式(Ⅰa)のR⁵がエーテル基であり、Xがフルオレン骨格を有する基であり、n=2であることを特徴とする[12]～[15]のいずれかに記載の反応性モノマー。

【0101】

[18] 式(Ⅰa)のR⁵がNH基であり、Xがフッ素を含有する基であり、n=1であることを特徴とする[12]～[15]のいずれかに記載の反応性モノマー。

30

【0103】

[19] 式(Ⅰa)のR⁵がNH基であり、Xがアルキル基、キシリレン基、またはノルボルナン基であり、n=2であることを特徴とする[12]～[15]のいずれかに記載の反応性モノマー。

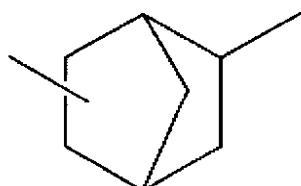
【0104】

[20] 式(Ⅰa)のX-R⁵が、m-キシリレンジアミンの残基、または2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-キシリレンジアミンの残基であるか、あるいは、Xが下記式(XVII)

【0105】

【化52】

40



(XVII)

【0106】

で表わされることを特徴とする[19]に記載の反応性モノマー。

[21] 式(Ⅰa)のR⁵がチオエーテル基であり、Xが直鎖または分岐の飽和脂肪族基

50

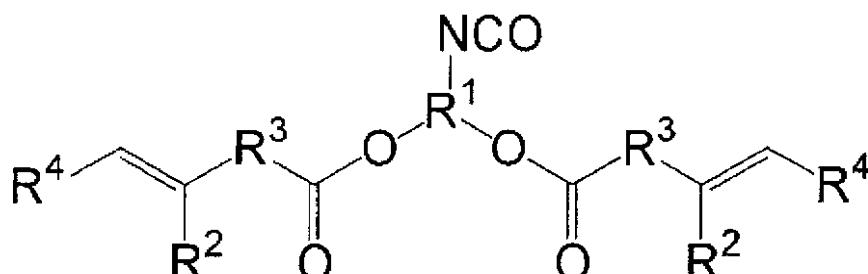
、またはフェニル基であることを特徴とする[12]～[15]のいずれかに記載の反応性モノマー。

【0107】

[22] 下記式(I)

【0108】

【化53】



10

(I)

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物とを反応させることを特徴とする反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

20

【0109】

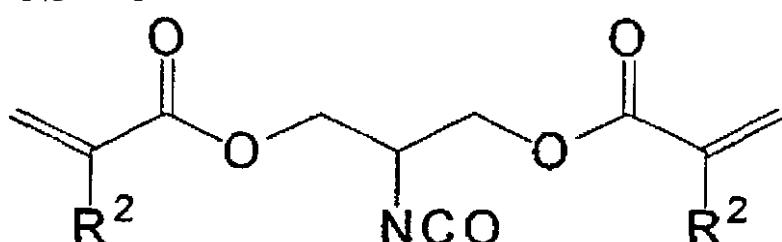
[23] 前記ポリマー化合物が、繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物であることを特徴とする[22]に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

【0110】

[24] 前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(I I)

【0111】

【化54】



30

(I I)

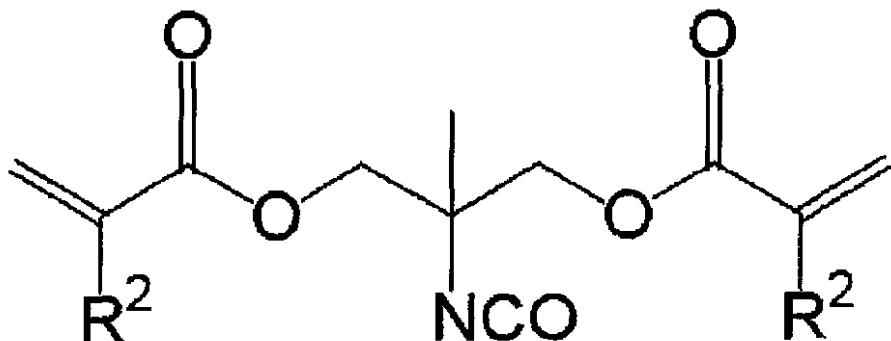
(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表わされることを特徴とする[22]または[23]に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

40

[25] 前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(I I I)

【0112】

【化55】



10

(III)

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)で表わされることを特徴とする[22]または[23]に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマーの製造方法。

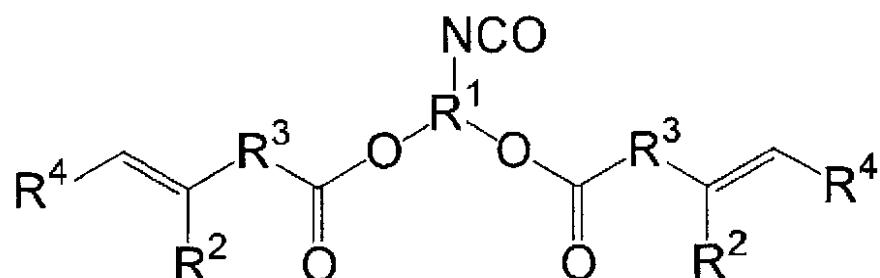
【0114】

[26] 下記式(I)

【0115】

【化56】

20



(I)

30

(式中、R¹は炭素数が1~10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0~5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1~6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物とを反応させて得られた反応性(メタ)アクリレートポリマー。

【0116】

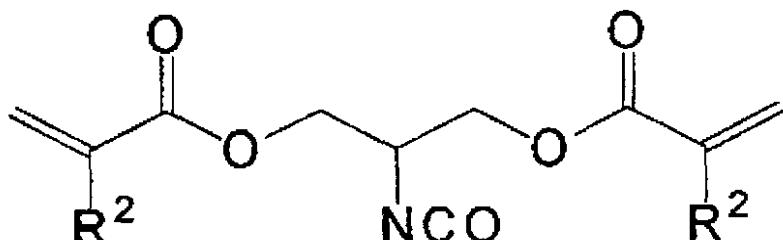
[27] 前記ポリマー化合物が、繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物であることを特徴とする[26]に記載の反応性(メタ)アクリレートポリマー。

[28] 前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式(II)

40

【0117】

【化57】



(II)

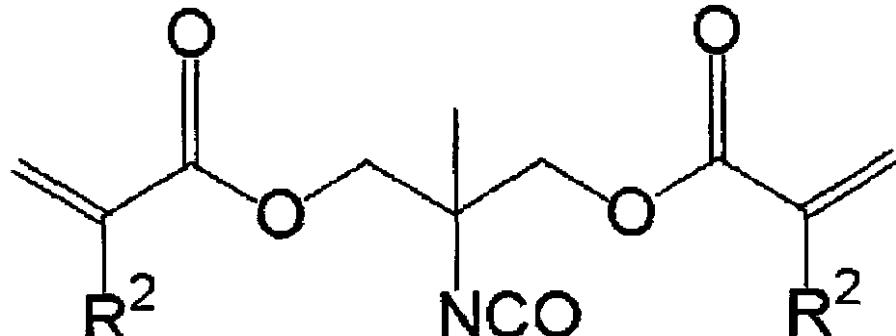
50

で表わされることを特徴とする [26] または [27] に記載の反応性 (メタ) アクリレートポリマー。

[29] 前記エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物が、下記式 (III)

【0118】

【化58】



10

(III)

で表わされることを特徴とする [26] または [27] に記載の反応性 (メタ) アクリレートポリマー。

【0119】

20

[30] [12] ~ [21] のいずれかに記載の反応性モノマーと、重合開始剤と、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

[31] [30] に記載の硬化性組成物を硬化することにより形成された硬化物。

【0120】

20

[32] [27] ~ [29] のいずれかに記載の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、顔料 (B) と、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

[33] 光重合開始剤 (D) を含有することを特徴とする [32] に記載の硬化性組成物。

[34] エチレン性不飽和モノマー (F) を含有することを特徴とする [33] に記載の硬化性組成物。

30

【0121】

[35] 10 ~ 40 質量% の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、25 ~ 60 質量% の顔料 (B) と、2 ~ 25 質量% の光重合開始剤 (D) と、5 ~ 20 質量% のエチレン性不飽和モノマー (F) と、有機溶剤 (G) と、を含有することを特徴とする [34] に記載の硬化性組成物。

【0122】

[36] 10 ~ 40 質量% の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、25 ~ 60 質量% の顔料 (B) と、2 ~ 20 質量% の光重合開始剤 (D) と、5 ~ 20 質量% のエチレン性不飽和モノマー (F) と、有機溶剤 (G) と、2 ~ 20 質量% の多官能チオール (H) と、を含有することを特徴とする [34] に記載の硬化性組成物。

40

【0123】

[37] カラーフィルタを形成するために用いられることを特徴とする [34] ~ [36] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[38] 顔料 (B) が、カーボンブラックであることを特徴とする [37] に記載の硬化性組成物。

【0124】

[39] [27] ~ [29] のいずれかに記載の反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) と、熱硬化性ポリマー (C) と、光重合開始剤 (D) と、熱重合触媒 (E) と、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【0125】

50

【40】ソルダーレジストとして用いられることを特徴とする【39】に記載の硬化性組成物。

【41】【40】に記載の硬化性組成物を用いて形成された絶縁保護被膜。

【0126】

【42】【41】に記載の絶縁保護被膜を有するプリント配線基板。

【0127】

式(I)で表される分子内に2個以上の重合性官能基、すなわち、2個以上のエチレン性不飽和結合を有するイソシアネート化合物は、コーティング材料、UV硬化塗料および熱硬化塗料、成形材料、接着剤、インキ、レジスト、光学材料、光造形材料、印刷版材料、歯科材料、ポリマー電池材料などで使用される樹脂の反応性モノマーの原料など、広範な分野で好適に使用することができる。

【0128】

また、式(I)のイソシアネート化合物は、種々の分野において、反応性官能基、すなわち、エチレン性不飽和基またはイソシアネート基を導入した樹脂を製造する際に用いることができる。例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの(メタ)アクリレート類、または、ビニルエーテル、スチレンなどのビニル基を有する化合物などと共に重合させることにより、イソシアネート基を有する機能性ポリマー材料を製造することができる。また、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基などの活性水素を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーなどと、イソシアネート基とを反応させることにより、該モノマー、オリゴマーまたはポリマーなどへ重合性不飽和基を導入し、紫外線、電子線、熱などにより硬化する材料を製造することができる。

【0129】

さらに、式(I)のイソシアネート化合物によれば、速い硬化速度を実現する硬化性組成物が得られる。さらに、架橋密度が高い硬化物となりうる硬化性組成物が得られる。

一方、式(Ia)の反応性モノマーを用いると、2個の反応性エチレン性不飽和基が隣接するためにエチレン性不飽和基間のラジカル反応性が高くなり、しかも基材に対する密着強度に優れる。この密着強度の増加は高い反応性と架橋性によると推測される。

【0130】

また、光または熱による硬化時に、エチレン性不飽和基が隣接するために、アモルファス的に硬化が進み、結晶領域が少なくなり、結果として良好な透明性が得られる。

また、多官能であるために架橋成分として働き、熱硬化または光硬化可能な硬化性組成物を得ることができる。この硬化性組成物は硬化速度が速く、さらに、この硬化性組成物によれば架橋密度が高い硬化物が得られる。

【0131】

上記の2個の反応性エチレン性不飽和基は、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの(メタ)アクリレート類、または、ビニルエーテル、スチレンなどのエチレン性不飽和基を有する化合物などと共に重合させることができ、ポリマー製造用のモノマーとしても使用できる。

【0132】

式(Ia)で表わされる反応性モノマーは、コーティング材料、UV硬化および熱硬化塗料、成形材料、接着剤、インキ、レジスト、光学材料、光造形材料、印刷版材料、歯科材料、ポリマー電池材料などの広範な分野で好適に使用することができる。特に、得られる硬化反応性、基材への密着性、透明性などの特徴から、光学材料、コーティング材料、レジスト、UV硬化塗料などに適している。

【発明の効果】

【0133】

本発明によれば、分子内に2個以上の重合性官能基、すなわち2個以上のエチレン性不飽和基を有する新規なイソシアネート化合物が提供される。

本発明の製造方法によれば、上記のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を製造するに際し、副生物の生成を抑制でき、さらに安全かつ簡便に、高純度の該エチレン性

10

20

30

40

50

不飽和基含有イソシアネート化合物を得ることができる。

【0134】

本発明によれば、硬化性、基材への密着性、透明性に優れ、しかも硬度が高いウレタン結合、チオウレタン結合、または尿素結合をもつ反応性モノマー、該反応性モノマーによる硬化性組成物、および該硬化性組成物から得られる硬化物が提供される。

【0135】

本発明のエチレン性不飽和基含有イソシアネートを用いた製造方法によれば、充分に高い硬化性（感度）を有し、高遮光性でありながら、耐熱性、耐久性にも優れた硬化膜を形成可能な硬化性組成物、あるいは硬化膜に可撓性があり、耐熱性、耐薬品性にも優れた硬化膜を形成可能な硬化性組成物を得ることができる反応性（メタ）アクリレートポリマーが提供される。

【0136】

本発明の反応性（メタ）アクリレートポリマーによれば、充分に高い硬化性（感度）を有し、高遮光性でありながら、耐熱性、耐久性にも優れた硬化膜を形成可能な硬化性組成物、あるいは硬化膜に可撓性があり、耐熱性、耐薬品性にも優れた硬化膜を形成可能な硬化性組成物を得ることができる。

【0137】

本発明の反応性（メタ）アクリレートポリマーによる硬化性組成物は、充分に高い硬化性（感度）を有し、高遮光性でありながら、耐熱性、耐久性にも優れたカラーフィルタに好適な硬化膜を形成できる。

また、硬化膜に可撓性があり、耐熱性、耐薬品性にも優れたソルダーレジストに好適な硬化膜を形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0138】

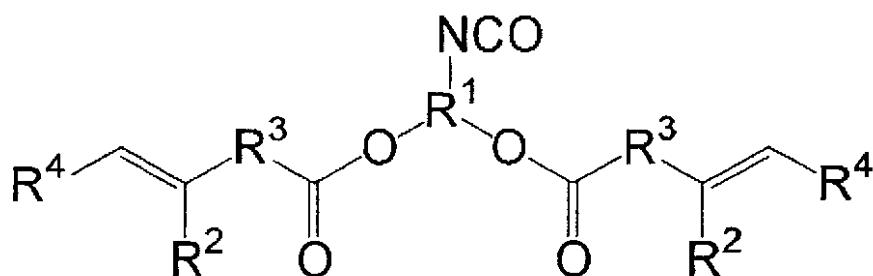
以下、本発明について詳細に説明する。

(i) エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物

本発明のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、下記式（I）で表される。なお、本明細書中におけるすべての一般式において、*cis*, *trans*等の立体異性体は全て含まれるものとする。

【0139】

【化59】



(I)

【0140】

式中、R¹は炭素数が1～10、好ましくは1～5である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。R²は水素原子またはメチル基を示す。イソシアネート基の合成が容易である点では、R¹は炭素数が3または4である分岐の飽和脂肪族基であることがより好ましい。R³は炭素数が0～5、好ましくは0～3である直鎖または分岐のアルキレン基を示す。R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。R⁴は、好ましくは水素原子、メチル基またはアリール基である。

【0141】

本発明のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物における好ましい具体例として

10

20

30

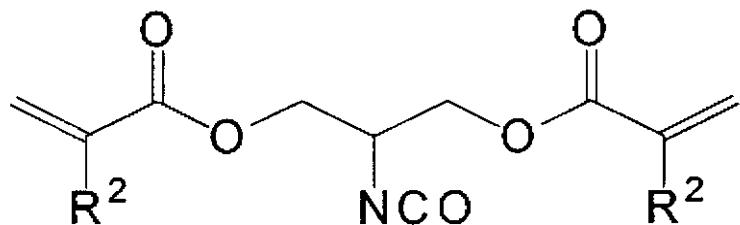
40

50

は、下記式 (I I) ~ (I V) で表される化合物を挙げることができる。

【0142】

【化60】

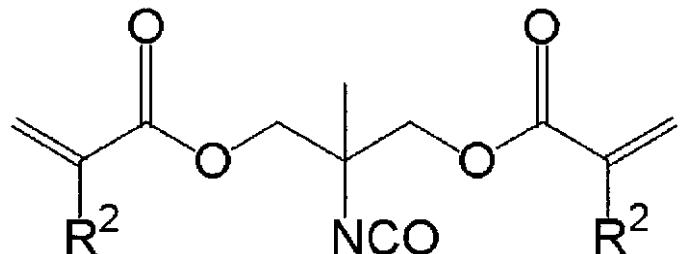


(I I)

10

【0143】

【化61】

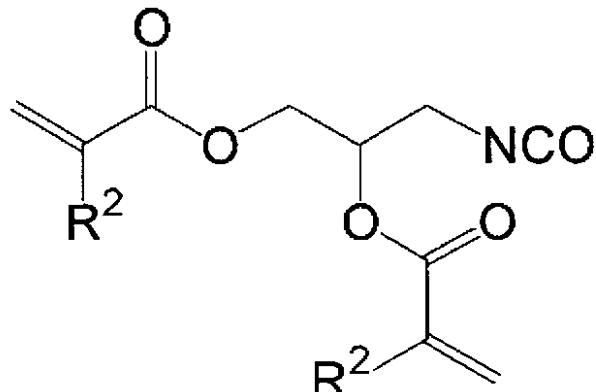


20

(I II)

【0144】

【化62】



30

(I V)

【0145】

(式 (I I) ~ (I V) 中、R²は水素原子またはメチル基を示す。)

以下、本発明のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造方法について説明する。

(ii) エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の第1の製造方法

本発明におけるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の第1の製造方法は、以下の第1工程～第4工程を含む。

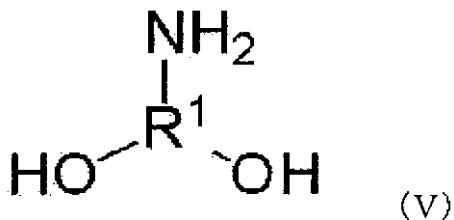
[第1工程]

下記式 (V)

【0146】

40

【化63】

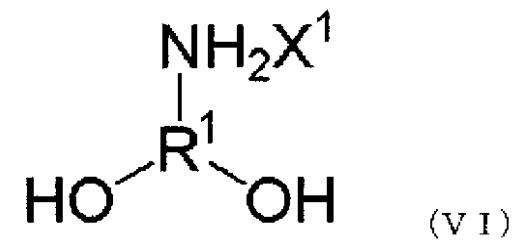


【0147】

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。)で表されるジヒドロキシアミン化合物と、鉛酸とから下記式(VI) 10

【0148】

【化64】



【0149】

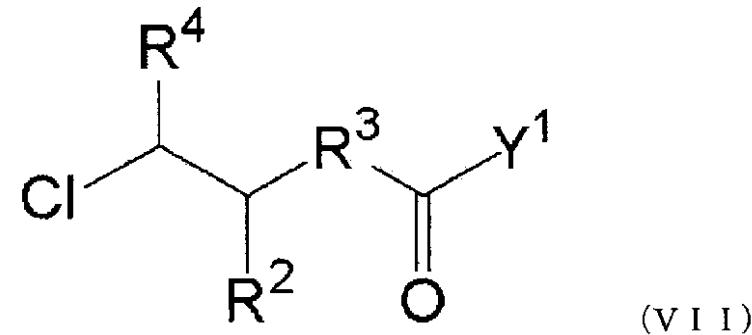
(式中、R¹は上記と同義であり、X¹は鉛酸を示す。)で表されるジヒドロキシアミン鉛酸塩化合物を得る工程。 20

[第2工程]

前記ジヒドロキシアミン鉛酸塩化合物と、下記式(VII)

【0150】

【化65】

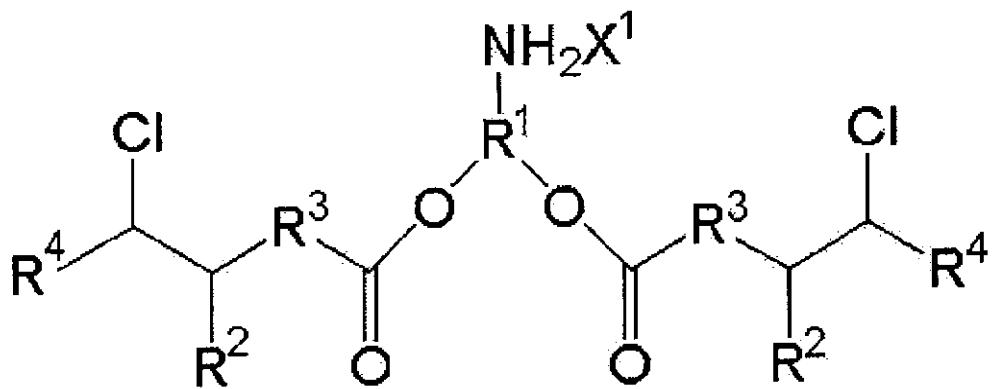


【0151】

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O⁻(R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。)を示す。)で表される化合物とから、下記式(VIII) 30

【0152】

【化66】



【0153】

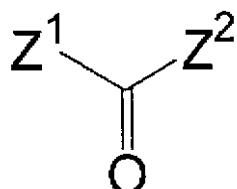
(式中、R¹～R⁴およびX¹は上記と同義である。)で表されるエステル化合物を得る工程。

[第3工程]

前記エステル化合物と、一般式(IX)

【0154】

【化67】



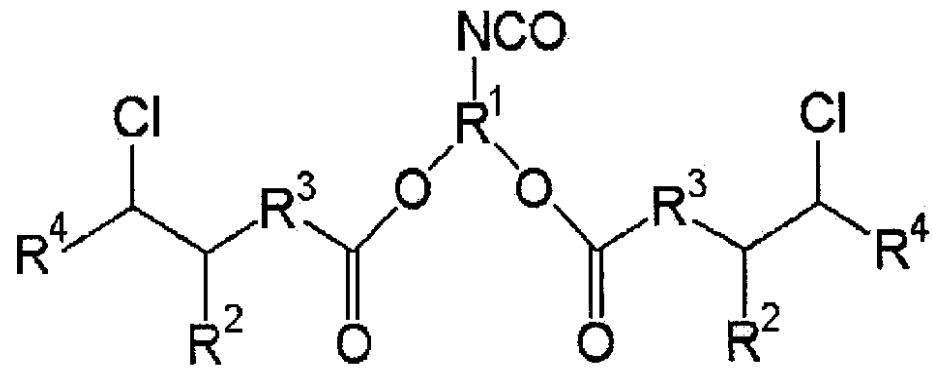
(IX)

【0155】

(式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O- (R⁷は炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。)、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。)で表される化合物とから、下記式(X)

【0156】

【化68】



【0157】

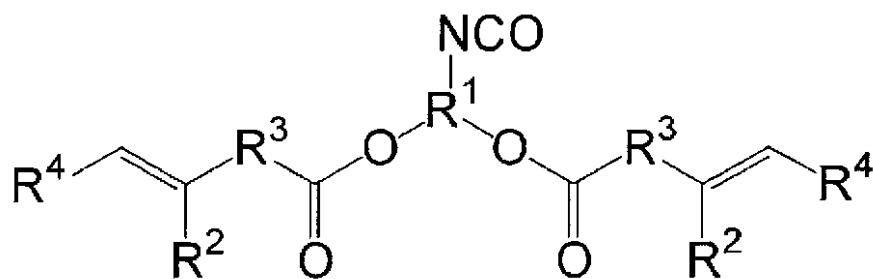
(式中、R¹～R⁴は上記と同義である。)で表されるイソシアネート化合物を得る工程。

[第4工程]

前記イソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素することにより、下記式(I)

【0158】

【化69】



10

(I)

【0159】

(式中、R¹～R⁴は上記と同義である。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程。

(ii-a) 第1工程

第1工程で用いられる鉛酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、炭酸などを用いることができる。これらの中でも、塩酸、炭酸が好ましく、より好ましくは塩酸である。特に、乾燥塩化水素ガスを用いることが好ましい。

【0160】

20

第1工程で用いられる式(V)のジヒドロキシアミン化合物としては、市販されているものを使用でき、容易に入手可能である。式(V)のジヒドロキシアミン化合物の具体例としては、アミノメタンジオール、2-アミノ-1,1-エタンジオール、1-アミノ-1,2-エタンジオール、1-アミノ-1,1-プロパンジオール、1-アミノ-1,2-プロパンジオール、1-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1,1-プロパンジオール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、1-アミノ-1,4-ブタンジオール、1-アミノ-2,3-ブタンジオール、2-アミノ-1,3-ブタンジオール、2-アミノ-1,4-ブタンジオール、3-アミノ-1,2-ブタンジオール、4-アミノ-1,1-ブタンジオール、4-アミノ-1,3-ブタンジオール、1-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-アミノメチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-ブロパンジオール、2-アミノメチル-1,2-ブタンジオール、2-アミノ-1,3-ペントンジオール、2-アミノ-1,4-ペントンジオール、2-アミノ-1,5-ペントンジオール、3-アミノ-1,2-ペントンジオール、3-アミノ-1,5-ペントンジオール、3-アミノ-2,4-ペントンジオール、4-アミノ-1,2-ペントンジオール、5-アミノ-1,2-ペントンジオール、5-アミノ-1,3-ペントンジオール、2-アミノメチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-ブタンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチルエチル-1,3-ブタンジオール、2-アミノ-2-ジメチル-1,4-ブタンジオール、2-(アミノメチル)-2-エチル-1,3-ブロパンジオール、3-アミノ-2,2-ジメチル-1,4-ブタンジオール、2-アミノ-1,3-ブロパンジオール、2-アミノ-1,3-ヘキサンジオール、2-アミノ-1,6-ヘキサンジオール、2-アミノ-3,4-ヘキサンジオール、3-アミノ-1,2-ヘキサンジオール、4-アミノ-2,3-ヘキサンジオール、6-アミノ-1,2-ヘキサンジオール、6-アミノ-1,3-ヘキサンジオ

30

40

40

50

ール、6 - アミノ - 1 , 4 - ヘキサンジオール、1 - アミノ - 4 - メチル - 2 , 4 - ペンタングイオール、3 - アミノ - 2 - メチル - 2 , 4 - ペンタングイオール、4 - アミノ - 2 - メチル - 2 , 3 - ペンタングイオール、4 - アミノ - 4 - メチル - 2 , 3 - ペンタングイオール、2 - アミノ - 4 - メチル - 1 , 3 - ペンタングイオール、3 - アミノ - 3 - メチル - 2 , 4 - ペンタングイオール、3 - アミノ - 4 - メチル - 1 , 2 - ペンタングイオール、2 - アミノ - 2 - ヒドロキシメチル - 3 - メチルブタノール、5 - アミノ - 2 - ヒドロキシメチルペントノール、2 - アミノ - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - プロパンジオール、3 - (2 - アミノメチル) - 1 , 5 - ペンタングイオール、5 - (ジメチルアミノ) - 1 , 2 - ペンタングイオール、2 - (ジメチルアミノ) - 1 , 5 - ペンタングイオール、2 - アミノ - 3 - エチル - 1 , 5 - ペンタングイオール、4 - アミノ - 3 , 5 - ヘプタンジオール、2 - アミノ - 2 - エチル - 1 , 5 - ペンタングイオール、2 - (3 - アミノ - 2 - メチルプロピル) - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - (4 - アミノブチル) - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - アミノ - 1 , 7 - ヘプタンジオール、3 - アミノ - 5 - メチル - 1 , 2 - ヘキサンジオール、2 - アミノ - ブチル - 1 , 3 - プロパンジオール、3 - アミノ - 3 - エチル - 2 , 4 - ペンタングイオール、1 - アミノ - 4 - メチル - 2 , 4 - ヘキサンジオール、2 - アミノ - 4 , 4 - ジメチル - 1 , 3 - ペンタングイオール、2 - アミノ - 5 - メチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、2 - アミノ - 5 - メチル - 3 , 4 - ヘキサンジオール、4 - アミノ - 1 , 7 - ヘプタンジオール、2 - アミノ - 1 , 3 - ヘプタンジオール、5 - アミノ - 2 - メチル - 3 , 4 - ヘプタンジオール、3 - アミノ - 1 , 2 - オクタンジオール、2 - アミノ - 6 - メチル - 3 , 4 - ヘプタンジオール、2 - (2 - アミノ - 1 - メチルエチル) - 1 , 5 - ペンタングイオール、3 - (2 - アミノプロピル) - 1 , 5 - ペンタングイオール、2 - アミノ - 2 - ペンチル - 1 , 3 - プロパンジオール、6 - アミノ - 2 - メチル - 1 , 2 - ヘプタンジオール、2 - アミノ - 1 , 3 - オクタンジオール、2 - アミノ - 3 , 4 - オクタンジオール、2 - アミノ - 1 , 8 - オクタンジオール、4 - (アミノメチル) - 2 , 6 - ヘプタンジオール、2 - アミノ - 2 - ヘキシル - 1 , 3 - プロパンジオール、5 - (アミノメチル) - 2 - メチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール、1 - アミノ - 4 , 5 , 5 - トリメチル - 2 , 4 - ヘキサンジオール、2 - アミノ - 1 , 3 - ノナンジオール、2 - アミノ - 7 - メチル - 3 , 4 - オクタンジオール、2 - アミノ - 3 , 4 - ノナンジオール、8 - アミノ - 2 , 5 - ノナンジオール、3 - (2 - アミノプロピル) - 2 - メチル - 1 , 5 - ペンタングイオール、3 - アミノ - 1 , 2 - デカンジオール、5 - (アミノメチル) - 2 - メチル - 3 , 5 - オクタンジオール、3 - (アミノメチル) - 2 , 2 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオール、2 - アミノ - 3 , 7 - ジメチル - 1 , 3 - オクタンジオール、1 - アミノ - 3 , 7 - ジメチル - 2 , 3 - オクタンジオール、2 - アミノ - 1 , 10 - デカンジオール、2 - アミノ - 1 , 3 - デカンジオール、8 - アミノ - 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - オクタンジオール、2 - アミノ - 1 , 3 - デカンジオールなどが挙げられる。

【0161】

第1工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は0~150、好ましくは15~120、より好ましくは30~100である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、生成した塩が熱により分解する可能性がある。

【0162】

第1工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。式(V)のアミン化合物および/または式(VI)で示されるアミン鉱酸塩化合物が液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、式(V)のアミン化合物および/または式(VI)で示されるアミン鉱酸塩化合物が固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

【0163】

溶媒の具体例としては、水；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、n-ヘキサノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル

10

20

30

40

50

、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

【0164】

溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、式(V)のアミン化合物、鉛酸、および溶媒の合計量に対して式(V)のアミン化合物が1～50重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、過剰量の鉛酸が必要となる可能性がある。一方、溶媒量が多いと、反応速度が著しく遅くなる可能性があり、反応速度を速くするために過剰量の鉛酸が必要となる場合がある。過剰量の鉛酸を使用すると、廃液として処理するときに負荷がかかる可能性があり、また、鉛酸が揮発する場合には特殊な除外装置等が必要となる可能性がある。

10

【0165】

鉛酸の使用量は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は、式(V)のアミン化合物に対して1～5モル倍、好ましくは1～1.2モル倍である。使用する鉛酸量が少ないと、収率が低下する可能性がある。また、次の第2工程に影響を与える可能性がある。すなわち、式(V)のアミン化合物の塩を形成しないアミノ基が残り、該アミノ基と次の第2工程で使用する式(VII)の化合物とが反応し、不純物となる可能性がある。一方、鉛酸量が多いと、廃液として処理するときに負荷がかかる可能性があり、また、鉛酸が揮発する場合には特殊な除外装置等が必要となる可能性がある。

20

【0166】

第1工程で得られた式(VI)のアミン鉛酸塩化合物は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶などにより精製できる。また、精製せずに次の第2工程の反応に使用することも可能である。

(ii-b) 第2工程

第2工程で用いられる式(VII)の化合物としては、市販されているものを使用でき、容易に入手可能である。式(VII)の化合物の具体例としては、3-クロロプロピオン酸、3-クロロ酪酸、4-クロロ酪酸、3-クロロ-2-メチルプロピオン酸、5-クロロ吉草酸、4-クロロ吉草酸、3-クロロ吉草酸、4-クロロ-3-メチル酪酸、3-クロロ-3-メチル酪酸、6-クロロヘキサン酸、5-クロロヘキサン酸、4-クロロヘキサン酸、3-クロロヘキサン酸、5-クロロ-4-メチル吉草酸、4-クロロ-4-メチル吉草酸、5-クロロ-3-メチル吉草酸、4-クロロ-3-メチル吉草酸、5-クロロ-2-メチル吉草酸、4-クロロ-2-メチル吉草酸、3-クロロ-2-メチル吉草酸、4-クロロ-2、3-ジメチル酪酸、3-クロロ-2、3-ジメチル酪酸、4-クロロ-3-エチル酪酸、3-クロロ-3-エチル酪酸、4-クロロ-2-エチル酪酸、3-クロロ-2-エチル酪酸、7-クロロエナン酸、6-クロロエナン酸、5-クロロエナン酸、4-クロロエナン酸、3-クロロエナン酸、6-クロロ-5-メチルヘキサン酸、5-クロロ-5-メチルヘキサン酸、4-クロロ-5-メチルヘキサン酸、3-クロロ-5-メチルヘキサン酸、6-クロロ-4-メチルヘキサン酸、5-クロロ-4-メチルヘキサン酸、4-クロロ-4-メチルヘキサン酸、3-クロロ-4-メチルヘキサン酸、6-クロロ-3-メチルヘキサン酸、5-クロロ-3-メチルヘキサン酸、5-クロロ-3-メチルヘキサン酸、4-クロロ-3-メチルヘキサン酸、4-クロロ-3-メチルヘキサン酸、3-クロロ-3-メチルヘキサン酸、6-クロロ-2-メチルヘキサン酸、3-クロロ-2-メチルヘキサン酸、5-クロロ-2-メチルヘキサン酸、4-クロロ-2-メチルヘキサン酸、3-クロロ-2-メチルヘキサン酸、5-クロロ-3,4-ジメチル吉草酸、4-クロロ-3,4-ジメチル吉草酸、5-クロロ-2,4-ジメチル吉草酸、4-クロロ-2,4-ジメチル吉草酸、3-クロロ-2,4-ジメチル吉草酸、5-クロロ-2,3-ジメチル吉草酸、4-クロロ-2,3-ジメチル吉草酸、5-クロロ-2

30

40

50

, 2 - ジメチル吉草酸、4 - クロロ - 2 , 2 - ジメチル吉草酸、4 - クロロ - 2 , 2 , 3 - トリメチル酪酸、5 - クロロ - 3 - エチル吉草酸、4 - クロロ - 3 - エチル吉草酸、3 - クロロ - 3 - エチル吉草酸、5 - クロロ - 2 - エチル吉草酸、4 - クロロ - 2 - エチル吉草酸、3 - クロロ - 2 - エチル吉草酸、4 - クロロ - 2 - エチル - 3 - メチル吉草酸、3 - クロロ - 2 - エチル - 3 - メチル吉草酸、4 - クロロ - 2 - エチル - 2 - メチル吉草酸、4 - クロロ - 2 - プロピル酪酸、3 - クロロ - 2 - プロピル酪酸、3 - クロロ - 3 - フェニルプロピオン酸、3 - クロロ - 3 - フェニル - 2 - メチルプロピオン酸、4 - クロロ - 4 - フェニル酪酸、4 - クロロ - 4 - フェニル - 3 - メチル酪酸、および上記カルボン酸の酸クロリド化合物、上記カルボン酸と炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコール化合物とからなるエステル化合物、例えばメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステルなどが挙げられる。

【0167】

式(VII)の化合物は、上記カルボン酸を、カルボン酸クロリド化合物としてから用いることもできる。カルボン酸をカルボン酸クロリド化合物にする方法は一般的に知られており、例えば、特公昭57-026497号公報、特開昭52-089617号公報、特開平11-199540号公報には、カルボン酸と、塩化チオニル、五塩化リン、またはホスゲン等と、からカルボン酸クロリド化合物を得る方法が開示されている。

【0168】

第2工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は30~150、好ましくは50~120である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、上述した第1工程で生成した塩が熱により分解する可能性がある。

【0169】

第2工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。式(VI)のアミン鉱酸塩化合物および/または式(VII)の化合物および/または式(VII)のエステル化合物が、液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、式(VI)のアミン鉱酸塩化合物および/または式(VII)の化合物および/または式(VII)のエステル化合物が、固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

【0170】

溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン、1、2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

【0171】

溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、式(VI)のアミン鉱酸塩化合物、式(VII)の化合物、および溶媒の合計量に対して式(VI)のアミン鉱酸塩化合物が1~50重量%、好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~20重量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

【0172】

式(VI)のアミン鉱酸塩化合物に対する式(VII)の化合物の量は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は2~10モル倍、好ましくは2~5モル倍である。式(VII)の化合物の使用量が少ないと、収率が低下する可能性があり、また不純物が多くなる可能性がある。一方、式(VII)の化合物の使用量が多いと、反応にはなんら影

10

20

30

40

50

響を与えないが、廃棄物が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

【0173】

第2工程で得られた式(VIII)のエステル化合物は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。また、精製せずに次の第3工程の反応に使用することも可能である。

(ii-c) 第3工程

第3工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は30~150、好ましくは50~120である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、不純物が増える可能性があり、また、熱により脱塩化水素反応が進行し、これにより生成した不飽和結合が重合する可能性がある。

10

【0174】

第3工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。式(VIII)のエステル化合物が液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、式(VIII)のエステル化合物が固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

【0175】

溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

20

【0176】

溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、式(VIII)のエステル化合物、式(IX)の化合物、および溶媒の合計量に対して式(VIII)のエステル化合物が0.5~80重量%、好ましくは5~50重量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

30

【0177】

第3工程で使用される式(IX)の化合物におけるZ¹およびZ²の具体例としては、塩素原子；臭化原子；メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、イソプロピオキシ基、ブトキシ基、ペントオキシ基、ヘキサオキシ基、シクロヘキサオキシ基などのアルキルオキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基などのアルケニルオキシ基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基などのアリールオキシ基；イミダゾール、2-イミダゾリン、3-イミダゾリン、4-イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾリドン、エチレン尿素、エチレンチオ尿素などのイミダゾール類の残基；ピラゾール、1-ピラゾリン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、ピラゾリドンなどのピラゾール類の残基などが挙げられる。

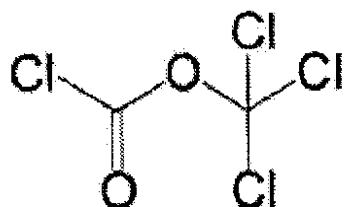
40

【0178】

また、上記化合物の2量体または3量体を使用することも可能である。ここでいう2量体とは、2分子の式(IX)の化合物からなる化合物であり、例えばZ¹およびZ²が塩素原子である場合では、下記式(XIV)

【0179】

【化70】



(XIV)

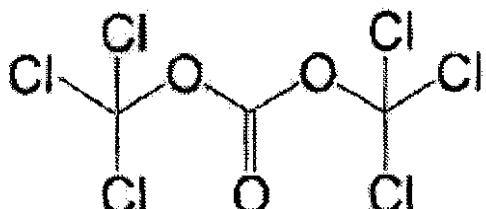
【0180】

10

で表される化合物のことをいう。また、ここでいう3量体とは、3分子の式（IX）の化合物からなる化合物であり、例えばZ¹およびZ²が塩素原子である場合では、下記式（XV）

【0181】

【化71】



(XV)

20

【0182】

で表される化合物のことをいう。

式（VIII）のエステル化合物に対する式（IX）の化合物の使用量は、使用する化合物の種類によって異なるが、理論的には、式（VIII）のエステル化合物と、式（IX）の化合物との反応は、1対1のモル比で進行する。しかし、反応を円滑に進行させるためには、式（IX）の化合物を過剰量使用することが望ましい。式（VIII）のエステル化合物に対する式（IX）の化合物の使用量は、通常は1～10モル倍、好ましくは1～5モル倍である。式（IX）の化合物の使用量が少ないと、未反応の式（VIII）のエステル化合物が残り、収率が低下する可能性がある。また、不純物が多くなる可能性がある。一方、式（IX）で示される化合物の使用量が多いと、反応には何ら影響を与えないが、特殊な除外装置等が必要となる可能性があり、また、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

30

【0183】

第3工程で得られた式（X）のイソシアネート化合物は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。また、精製せずに次の第4工程の反応に使用することも可能である。

(ii-d) 第4工程

40

第4工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は0～150、好ましくは20～100である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、脱HCl反応により生成した不飽和結合が重合する可能性がある。

【0184】

第4工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。式（X）のイソシアネート化合物が液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、式（X）のイソシアネート化合物が固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

【0185】

50

溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン、1、2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

【0186】

溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、式(X)のイソシアネート化合物、式(I)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物、および溶媒の合計量に対して式(X)のイソシアネート化合物が0.5～80重量%、好ましくは5～50重量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。また、生成する塩の除去が困難となる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

【0187】

第4工程で用いられる塩基性窒素化合物としては、塩基性の窒素を含有する一般的な化合物が使用できるが、塩基性の窒素に水素原子が残っていると、式(X)のイソシアネート化合物におけるイソシアネート基と反応する可能性があるため、その結果収率が低下するおそれがある。

【0188】

したがって、塩基性窒素化合物としては、三級窒素を含有する塩基性窒素化合物が好ましい。また、脱H C 1反応を効率良く行うためには、窒素原子に芳香環が直接結合したキノリンなどの弱塩基性窒素化合物では不充分であり、ある程度の塩基性の強さが必要である。よって、塩基性窒素化合物としては、三級窒素を含有し、三級窒素原子が、例えばアルキル基などの、芳香環以外の置換基を1個以上有していることが望ましい。また、三級窒素原子に置換されている芳香環は1個以下であることが望ましい。

【0189】

第4工程で用いられる塩基性窒素化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルジアミノメタン、ジメチルベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル-1,4-ジアミノブタン、テトラメチル-1,3-ジアミノブタン、テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン、ペンタメチルジエチレントリアミン、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、N,N-メチルピペラジン、N-メチルモルフォリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0.]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)、2,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、三級窒素を含有するイオン交換樹脂などが挙げられる。

【0190】

これらの中でも、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチレンジアミンが好ましい。また、上記の塩基性窒素化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0191】

第4工程で用いられる塩基性窒素化合物の使用量は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は、上述した第3工程で得られた反応終了後の反応液に存在するアルカリ分解性塩素の量を測定し、測定の結果得られたアルカリ分解性塩素の量に対して0.5～10モル倍量、好ましくは0.8～5.0モル倍量、より好ましくは0.9～2.0モル倍量である。塩基性窒素化合物の使用量が少ないと、収率が低下する可能性がある。一方、

10

20

30

40

50

塩基性窒素化合物の使用量が多いと、生成する式(Ⅰ)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の安定性が低下する可能性がある。また、工業的な生産に要する費用が高くなる。

【0192】

なお、ここでいうアルカリ分解性塩素の量は、第3工程で得られた反応液をメタノール/水混合溶媒で希釈し、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え、次いで加熱を行い、その後、硝酸銀溶液を用いて電位差滴定法により測定することにより得られた値のことである。

【0193】

第4工程で得られた式(Ⅰ)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、一般的な操作、例えば濾過、抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。 10

(iii) エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の第2の製造方法

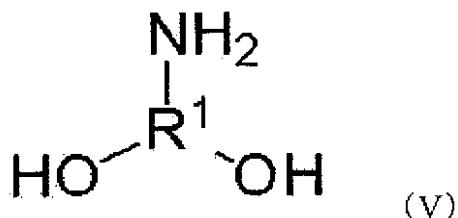
本発明におけるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の第2の製造方法は、以下の第1工程～第3工程を含む。

[第1工程]

下記式(V)

【0194】

【化72】



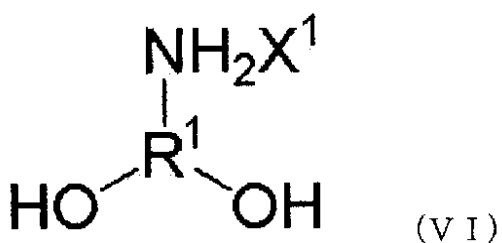
20

【0195】

(式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。)で表されるジヒドロキシアミン化合物と、鉛酸とから下記式(VI)

【0196】

【化73】



30

【0197】

(式中、R¹は上記と同義であり、X¹は鉛酸を示す。)で表されるジヒドロキシアミン鉛酸塩化合物を得る工程。

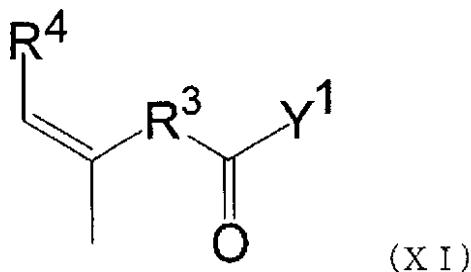
[第2工程]

40

前記ジヒドロキシアミン鉛酸塩化合物と、下記式(XI)

【0198】

【化74】

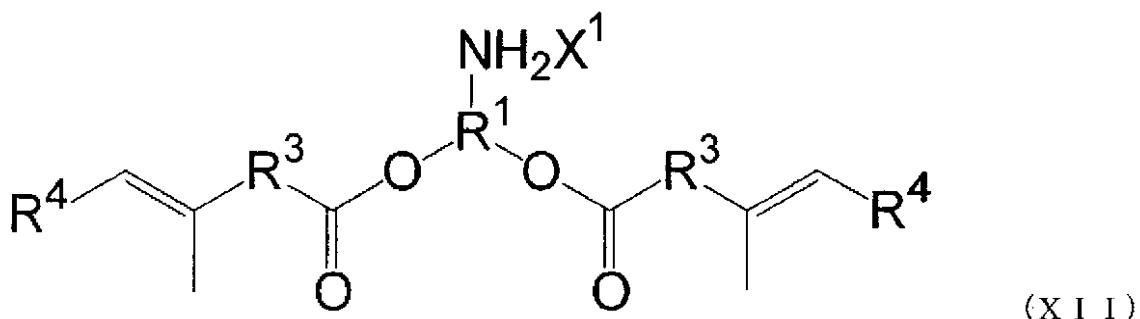


【0199】

(式中、R³は炭素数が0～5である直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O-（R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。）で表される化合物とから、下記式（X II）を示す。）

【0200】

【化75】



【0201】

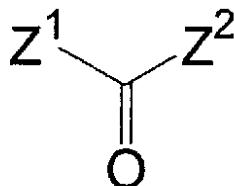
(式中、R¹、R³、R⁴およびX¹は上記と同義である。）で表されるエステル化合物を得る工程。

[第3工程]

前記エステル化合物と、一般式（IX）

【0202】

【化76】



(IX)

【0203】

(式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O-（R⁷は炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖または分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。）、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。）で表される化合物とから、下記式（X III）を示す。）

【0204】

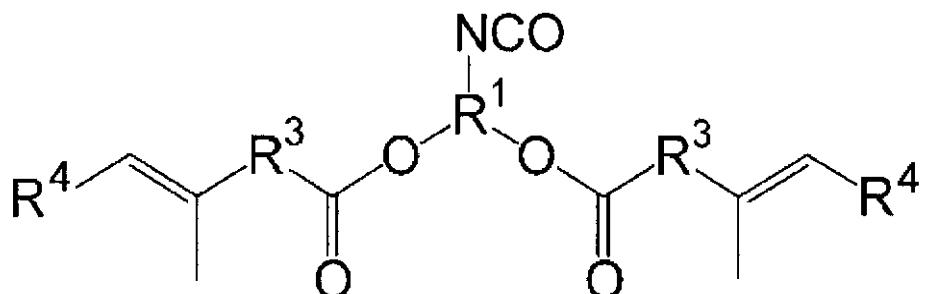
10

20

30

40

【化77】



(XIII)

10

【0205】

(式中、R¹、R³、およびR⁴は上記と同義である。)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を得る工程。

(iii-a) 第1工程

第1工程の詳細は、(ii-a)において説明したとおりである。

(iii-b) 第2工程

第2工程で用いられる式(XI)の化合物は、市販されているものを使用でき、容易に入手可能である。式(XI)の化合物の具体例としては、メタクリル酸、3-メチル-3-ブテノン酸、チグリン酸、4-メチル-4-ペンテン酸、-メチルシンナム酸、および上記カルボン酸の酸クロリド化合物、上記カルボン酸と炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコール化合物とからなるエステル化合物、例えばメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシリルエステル、シクロヘキシリルエステルなどが挙げられる。

20

【0206】

式(XI)の化合物は、上記カルボン酸を、カルボン酸クロリド化合物としてから用いることもできる。カルボン酸をカルボン酸クロリド化合物にする方法は一般的に知られており、例えば、特公昭57-026497号公報、特開昭52-089617号公報、特開平11-199540号公報には、カルボン酸と、塩化チオニル、五塩化リン、またはホスゲン等と、からカルボン酸クロリド化合物を得る方法が開示されている。

【0207】

30

第2工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は30~150、好ましくは50~120である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、不純物が増える可能性があり、また、不飽和結合が重合する可能性がある。

【0208】

第2工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。式(VI)のアミン鉱酸塩化合物および/または式(XI)の化合物および/または式(XII)のエステル化合物が、液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、式(VI)のアミン鉱酸塩化合物および/または式(XI)の化合物および/または式(XII)のエステル化合物が、固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

40

【0209】

溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン、1、2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

【0210】

50

溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、式(ⅤⅠ)のアミン鉱酸塩化合物、式(ⅩⅠ)の化合物、および溶媒の合計量に対して式(ⅤⅠ)のアミン鉱酸塩化合物が1～50重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

【0211】

式(ⅤⅠ)のアミン鉱酸塩化合物に対する式(ⅩⅠ)の化合物の量は、使用的化合物の種類によって異なるが、通常は2～10モル倍、好ましくは2～5モル倍である。式(ⅩⅠ)の化合物の使用量が少ないと、収率が低下する可能性があり、また不純物が多くなる可能性がある。一方、式(ⅩⅠ)の化合物の使用量が多いと、反応には何ら影響を与えないが、廃棄物が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

10

【0212】

第2工程で得られた式(ⅤⅠⅢ)のエステル化合物は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。また、精製せずに次の第3工程の反応に使用することも可能である。

(iii-c) 第3工程

第3工程の反応温度は、使用的化合物の種類によって異なるが、通常は30～150、好ましくは50～120である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、不純物が増える可能性があり、また、不飽和結合が重合する可能性がある。

20

【0213】

第3工程において溶媒を使用するか否かは、使用的化合物の種類等に依存する。式(ⅩⅠⅡ)のエステル化合物が液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、式(ⅩⅠⅡ)のエステル化合物が固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

【0214】

溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

30

【0215】

溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、式(ⅩⅠⅡ)のエステル化合物、式(ⅠⅩ)の化合物、および溶媒の合計量に対して式(ⅤⅠⅢ)のエステル化合物が0.5～80重量%、好ましくは5～50重量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

40

【0216】

第3工程で使用される式(ⅠⅩ)の化合物におけるZ1およびZ2の具体例は、上述したとおりである。また、上述したように、式(ⅠⅩ)の化合物の2量体または3量体を使用することも可能である。

【0217】

式(ⅩⅠⅡ)のエステル化合物に対する式(ⅠⅩ)の化合物の使用量は、使用的化合物の種類によって異なるが、理論的には、式(ⅩⅠⅡ)のエステル化合物と、式(ⅠⅩ)の化合物との反応は、1対1のモル比で進行する。しかし、反応を円滑に進行させるためには、式(ⅠⅩ)の化合物を過剰量使用することが望ましい。式(ⅩⅠⅡ)のエステル化

50

合物に対する式 (IX) の化合物の使用量は、通常は 1 ~ 10 モル倍、好ましくは 1 ~ 5 モル倍である。式 (IX) の化合物の使用量が少ないと、未反応の式 (XI) のエステル化合物が残り、収率が低下する可能性がある。また、不純物が多くなる可能性がある。一方、式 (IX) で示される化合物の使用量が多いと、反応には何ら影響を与えないが、特殊な除外装置等が必要となる可能性があり、また、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

【0218】

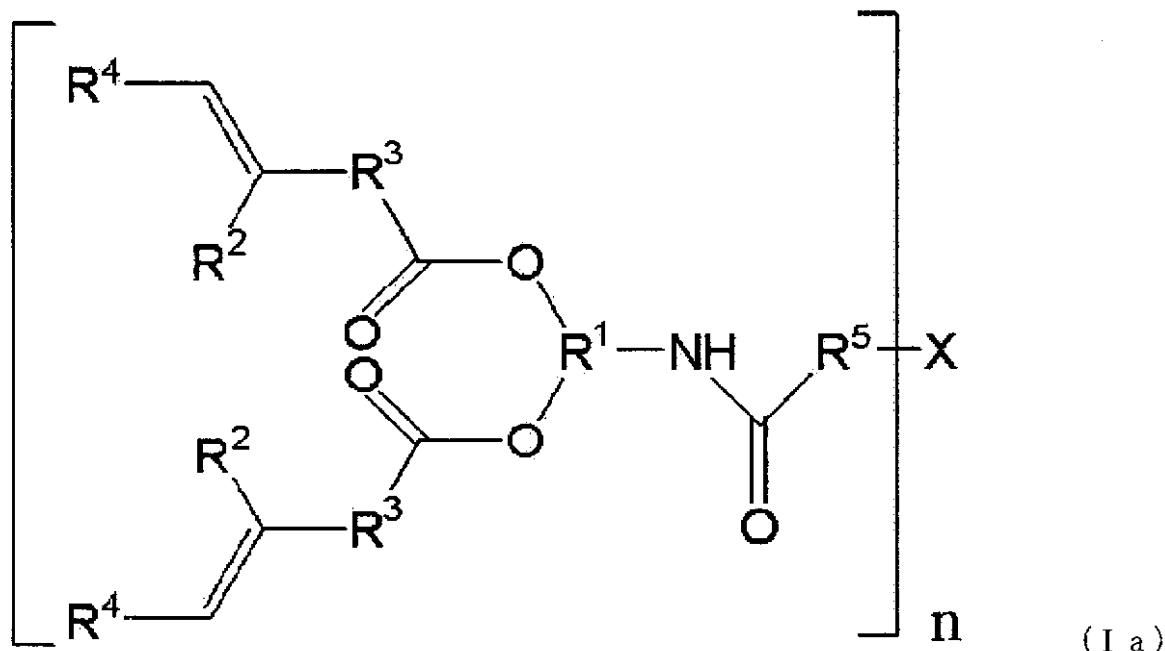
第 3 工程で得られた式 (XI) のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。また、精製せずに次の第 4 工程の反応に使用することも可能である。 10

(iv) 反応性モノマー

本発明の反応性モノマーは、上述したエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物を原料として得られるものであり、下記式 (Ia) で表される。この反応性モノマーは、2 個のエチレン性不飽和基が 1 個のウレタン基、チオウレタン基、または尿素基に結合しており、このようなウレタン結合、チオウレタン結合、または尿素結合を分子内に少なくとも 1 個含んでいる。 20

【0219】

【化 78】



【0220】

式中、R¹は炭素数が 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。このような置換基の好ましい具体例としては、上述したエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造工程における式 (V) のジヒドロキシアミン化合物から得られるものを挙げることができ、例えば、2 - アミノ - 1 , 3 - プロパンジオール、1 - アミノ - 2 , 3 - ブタンジオール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 , 3 - ブタンジオールなどから得られるものを挙げができる。 40

【0221】

R²は水素原子またはメチル基を示す。

R³は炭素数が 0 ~ 5 である直鎖または分岐のアルキレン基を示す。

R⁴は水素原子、炭素数が 1 ~ 6 である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。R⁴は、エチレン性不飽和基の反応性の点では、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

【0222】

10

20

30

40

50

上記の置換基の好ましい具体例としては、上述したエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の製造工程における式(ⅤⅠⅠ)または式(ⅩⅠ)の化合物から得られるものを挙げることができ、例えば、(メタ)アクリル酸クロリド、クロトン酸クロリド、3-クロロプロピオン酸クロリド、3-クロロブタン酸クロリドなどから得られるものを挙げることができる。

【0223】

R^5 はエーテル基、チオエーテル基、またはNH基を示し、Xはそれに結合した脂肪族基、芳香族基、または複素環基を示し、nは1~4の整数を示す。Xの分子量は、通常2000未満であり、好ましくは300~1000である。

【0224】

10

置換基Xの脂肪族基は、直鎖状、分岐状、または環状の炭素鎖からなり1~4個の置換できる位置を有する基である。その具体例としては、直鎖または分岐のアルキル基、直鎖または分岐のアルキレン基、環状アルキル基などを挙げることができる。

【0225】

置換基Xの脂肪族基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、エチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、-CH₂CH₂(CF₂)₈F、-CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-などのアルキル基；シクロヘキシル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基などの環状アルキル基などが挙げられる。

【0226】

20

置換基Xの芳香族基は、1~4個の置換できる位置を有する芳香族基であり、その具体例としては、フェニル基、キシリレン基、ビスフェノール基、フルオレン基などが挙げられる。

【0227】

置換基Xの複素環基は、1~4個の置換できる位置を有する複素環基であり、その具体例としては、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピペリジル基、イミダゾリル基、キノリル基などが挙げられる。

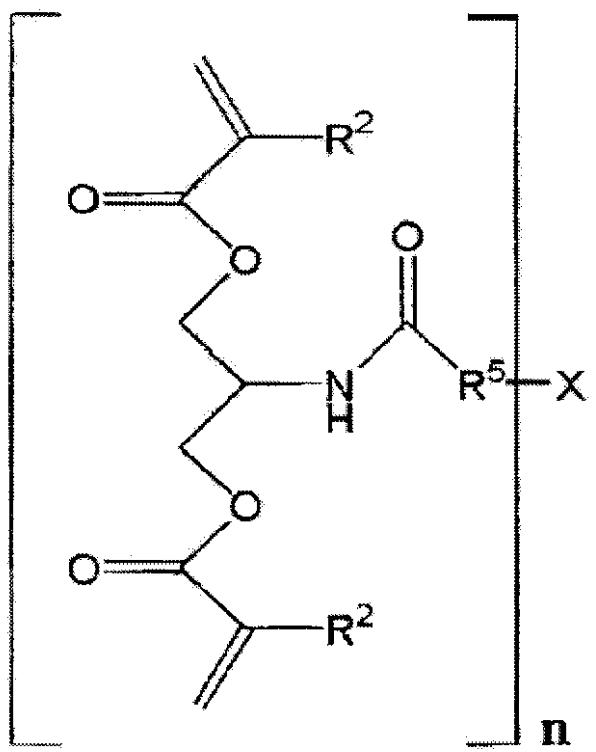
【0228】

本発明の反応性モノマーにおける好ましい具体例としては、下記式(ⅠⅠa)~(Ⅳa)で表される化合物を挙げることができる。

【0229】

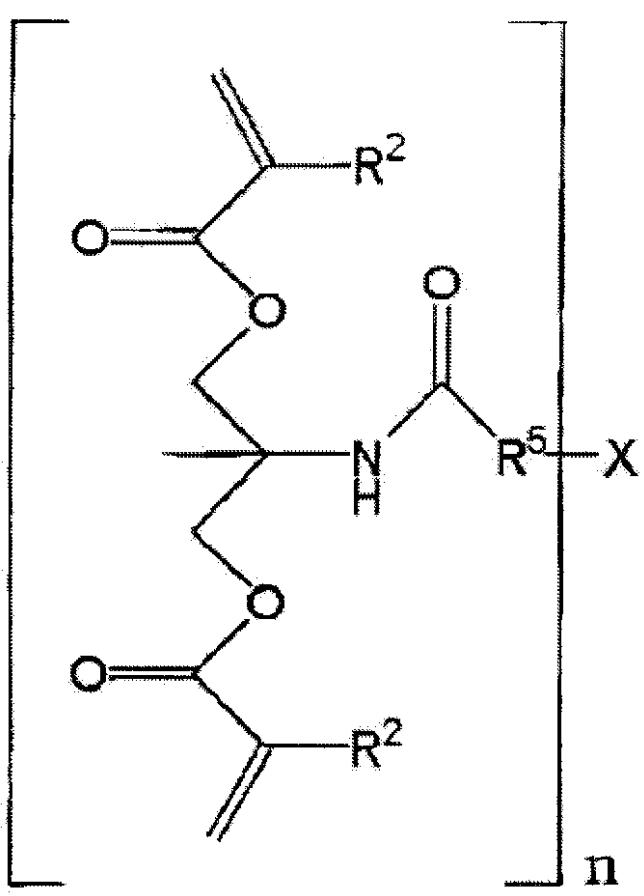
30

【化 7 9】



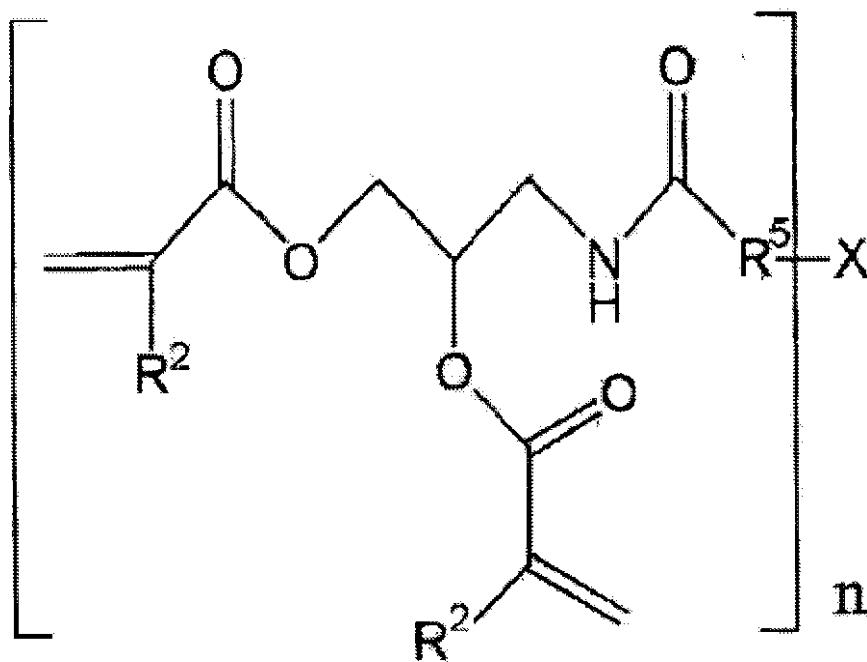
【0230】

【化 8 0】



【0231】

【化 8 1】



10

(IVa)

【0232】

20

(式(I I a)～(IVa)中、R²、R⁵、およびXは上記と同義である。)

本発明の反応性モノマーにおいて、エチレン性不飽和基はラジカル重合、カチオン重合などにより光または熱で硬化することができるが、その際、本発明のように反応性エチレン性不飽和基を隣接させた構造にすると、エチレン性不飽和基が隣接する効果として反応性が高くなり、且つ架橋度が上がると考えられる。その結果、硬化性組成物としたときにゲル化が速くなる。また、硬化性組成物を反応性基材に塗布し、硬化した場合には、基材に対して密着強度が良好となる。さらに、架橋構造が密になることから、耐熱温度が良好となる。

【0233】

30

さらに、エチレン性不飽和基は硬化時に結晶化することがあるが、この現象が抑制され、かつ透明性が良好となるという光学的な効果が得られる。これは、エチレン性不飽和基が隣接しているために架橋がアモルファス的に進み、硬化時に結晶領域ができ難いためと推定される。これは、光学材料としての用途では特に重要な特性である。

【0234】

40

以下、本発明の反応性モノマーにおける好ましい具体例について、R⁵がエーテル基である場合、チオエーテル基である場合、NH基である場合のそれぞれについて説明する。なお、本発明の本質は、2個の隣接する反応性エチレン性不飽和基が1個のウレタン結合、チオウレタン結合、または尿素結合に結合しており、そのようなウレタン結合、チオウレタン結合、または尿素結合が分子内に少なくとも1個含まれていることにより効果がでていることであって、置換基Xは下記の例示に限定されるものではない。

R⁵がエーテル基である反応性モノマー

第1の例における反応性モノマーでは、式(I a)のR⁵がエーテル基であり、Xがフッ素を含有する基であり、n=1である。このような1個の置換位置をもつフッ素含有基の具体例としては、フルオロアルキル基を挙げることができる。このフルオロアルキル基は、炭素数が1～20であることが好ましく、より好ましくは1～10であり、直鎖構造(例えば-CF₂CF₃、-CH₂(CF₂)₄H、-CH₂(CF₂)₈CF₃、-CH₂CH₂(CF₂)₄H、-CH₂CH₂(CF₂)₈Fなど)であってもよく、分岐構造(例えば-CH(CH₃)₂CF₂CF₃、-CH(CH₃)(CF₂)₅CF₂Hなど)であってもよく、脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシリル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで

50

置換されたアルキル基など)であってもよく、エーテル結合を有していてもよい。エーテル結合を有するフルオロアルキル基の具体例としては、-CH₂OCH₂CF₂CF₃、-CH₂CH₂OCH₂CF₄F₈H、-CH₂CH₂OCH₂CH₂CF₈F₁₇、-CH₂CH₂OCH₂CF₂CF₂Hなどが挙げられる。

【0235】

なお、上記のフルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

式(Ia)のXにおける好ましい例として、-(CH₂)_m(CF₂)₁Fで表される基(mは0~2の整数を示し、1は0~8の整数を示す。mと1が同時に0となることはない。)を挙げることができる。

【0236】

10

フッ素含量は、反応性モノマーの全体量に対して30重量%以上であることが好ましく、より好ましくは40重量%以上であり、さらに好ましくは50重量%以上である。フッ素含量が低いと屈折率の値が大きくなり、反射防止膜やクラッド材として使用される場合に、低屈折材料としての特性が発揮できない場合がある。例えば、フッ素含量が40重量%未満になると屈折率が1.45以上になる場合があるが、このような屈折率は低屈折材料として適切ではない。但し、反応性モノマーを一成分として組成物を調製することで、組成物の全体量に対してフッ素含量を50重量%以上とすることができる。

【0237】

第2の例における反応性モノマーでは、式(Ia)のR⁵がエーテル基であり、Xがフッ素を含有する基であり、n=2である。このような2個の置換位置をもつフッ素含有基としては、フッ素含有ジオールから得られる基が好ましく、フッ素含有ジオールの具体例としては、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタンジオール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサンジオール、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロ-1,8-オクタンジオールなどのパーフルオロアルキルジオール；パーフルオロトリエチレングリコール、パーフルオロテトラエチレングリコールなどのパーフルオロアルキレングリコール；-(1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル)--(2,2-ジフルオロエタノール)ポリ(オキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエチレン)、-(1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル)--(2,2-ジフルオロエタノール)ポリ(オキシ-ジフルオロメチレン)、-(1,1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル)--(2,2-ジフルオロエタノール)ポリ(オキシ-ジフルオロメチレン)(オキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエチレン)などのポリパーフルオロアルキレンエーテルジオール；3-パーフルオロブチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロブチル-1,2-エポキシプロパンなどのフルオロアルキルエポキシドの開環ジオール；2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。また、これらのフッ素含有ジオールにエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加させたジオールから得られる基であってもよい。

20

【0238】

反応性モノマーの全体量に対するフッ素含量の好ましい範囲は、上述した第1の例と同様である。

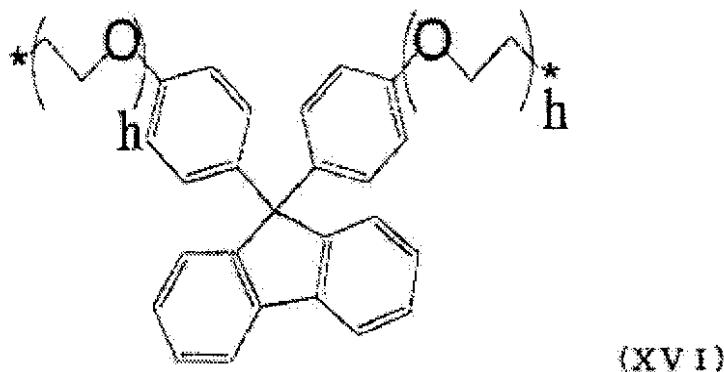
30

第3の例における反応性モノマーでは、式(Ia)のR⁵がエーテル基であり、Xがフルオレン骨格を有する基であり、n=2である。このようなフルオレン骨格を有する基としては、下記式(XVI)で表わされる基が挙げられる。

【0239】

40

【化 8 2】



10

【0240】

上記式 (XVII) において、h は好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 2 である。
 R^5 が NH 基である反応性モノマー

第 1 の例における反応性モノマーでは、式 (Ia) の R^5 が NH 基であり、X がフッ素を含有する基であり、 $n = 1$ である。このような 1 個の置換位置をもつフッ素含有基としては、上述した R^5 がエーテル基である場合と同様な基が挙げられるが、好ましい具体例としては、 $F(CF_2)_3CH_2-$ 、 $F(CF_2)_6CH_2-$ 、 $F(CF_2)_7CH_2-$ 、 $F(CF_2)_8CH_2-$ 、2,6-ジフルオロアニリンの残基などの芳香族基が挙げられる。

【0241】

20

第 2 の例における反応性モノマーでは、式 (Ia) の R^5 が NH 基であり、X が飽和脂肪族基または芳香族基であり、 $n = 2$ である。飽和脂肪族基としては、例えば、2 個の置換位置をもつ直鎖、分岐または環状の炭素鎖からなる基が挙げられる。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、ポリオキシアルキレンなどのアルキレン直鎖構造をもつ基、シクロヘキシル、ノルボルナンなどの脂環構造をもつ基が挙げられる。

【0242】

また、芳香族基としては、フェニレン基、キシリレン基、4,4'-メチレンビス(フェニルアミン)基、2,3,5,6-テトラフルオロ-フェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-キシリレニル基などが挙げられる。

30

R^5 がチオエーテル基である反応性モノマー

R^5 がチオエーテル基である場合の置換基 X としては、 R^5 がエーテル基または NH 基である上述した場合と同様な基が挙げられる。置換基 X の具体例としては、式 (I) のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基が、メルカプト基を 1 つ以上有する次のような化合物に付加することにより得られたものが挙げられる。このようなメルカプト基を 1 つ以上有する化合物の具体例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、アミルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ヘプチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、シクロペンチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、フルフリルメルカプタン、チオフェノール、チオクレゾール、エチルチオフェノール、ベンジルメルカプタン、1,2-エタンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-exo-cis-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-

40

50

-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-チオビス-ベンゼンチオール、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、ビス(2-メルカプトエチル)ジスルフィド、3, 4-チオフェンジチオール、1, 2-ビス(2-メルカプトエチル)チオ-3-メルカプトプロパン、ビス-(2-メルカプトエチルチオ-3-メルカプトプロパン)スルフィドなどが挙げられる。これらの中でも、オクチルメルカプタン、1, 6-ヘキサンジチオール、2-メルカプトエチルスルフィド、1, 4-ジメルカプトベンゼンが好ましい。

【 0 2 4 3 】

(v) 反応性モノマーの製造方法

本発明における式(Ia)の反応性モノマーは、式(I)で表される2個の反応性エチレン性不飽和基を含有するイソシアネート化合物と、ヒドロキシル基、アミノ基、またはメルカプト基を含有する化合物と、を反応させて得ることができる。その反応方法は特に

制限されるものではなく、例えば、混合するだけで式(Ⅰ)の反応性モノマーを得ることができる。

【0244】

式(Ⅰ)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、ヒドロキシル基を含有する化合物とを反応させる際には、ウレタン化触媒を使用することが好ましい。ウレタン化触媒を使用することにより、著しく反応を速めることができる。

【0245】

ウレタン化触媒の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどが挙げられる。これらのウレタン化触媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0246】

ウレタン化触媒の添加量は、イソシアネート化合物を100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、より好ましくは0.1~1重量部である。添加量が0.01重量部未満では反応性が著しく低下する場合がある。一方、添加量が5重量部を超えると反応時に副反応が起きる可能性がある。

【0247】

式(Ⅰ)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、ヒドロキシル基、アミノ基、またはメルカプト基を含有する化合物とを反応させる際ににおける反応温度は、好ましくは-10~100、より好ましくは0~80である。アミノ基と反応させる際には、反応は速く、無触媒でも混合しただけで合成できる。また、反応温度が高過ぎると、生成した尿素結合にさらにイソシアネートが反応し、副生成物ができる可能性がある。

【0248】

上記の反応は、ヒドロキシル基、アミノ基、およびメルカプト基以外の基でも進行することが知られている。例えば、イソシアネート基はカルボキシル基などとも反応するので、反応により付加させることで反応性エチレン性不飽和基を導入することができる。

【0249】

さらに、このような式(Ⅰ)のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、1個の反応性エチレン性不飽和基を含有するイソシアネート化合物とを併用して、ヒドロキシル基、アミノ基、またはメルカプト基を含有する化合物と反応させてもよい。このような1個の反応性エチレン性不飽和基を含有するイソシアネート化合物の具体例としては、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート、2-アクリロイロキシエチルイソシアネート、2-(2-エチルブテノイロキシ)エチルイソシアネート、2-(2-プロピルブテノイロキシ)エチルイソシアネート、メタクリロイロキシメチルイソシアネート、アクリロイロキシメチルイソシアネート、(2-エチルブテノイロキシ)メチルイソシアネート、(2-プロピルブテノイロキシ)メチルイソシアネート、3-メタクリロイロキシプロピルイソシアネート、3-アクリロイロキシプロピルイソシアネート、3-(2-エチルブテノイロキシ)プロピルイソシアネート、3-(2-プロピルブテノイロキシ)プロピルイソシアネート、4-メタクリロイロキシブチルイソシアネート、4-アクリロイロキシブチルイソシアネート、4-(2-エチルブテノイロキシ)ブチルイソシアネート、4-(2-プロピルブテノイロキシ)ブチルイソシアネートなどが挙げられる。

(vi) 硬化性組成物

本発明の硬化組成物は、式(Ⅰa)の反応性モノマーと、重合開始剤と、を含有する。重合開始剤としては光重合開始剤が使用でき、紫外線あるいは可視光線などの活性エネルギー線を照射することで、反応性モノマーの重合反応を起こし硬化物を得ることができる。このような光重合開始剤の具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾ

10

20

30

40

50

フェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイルプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

10

【0250】

これらの中でも、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトンが好ましい。

上記の光重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0251】

また、熱により反応性モノマーの重合反応を起こし、硬化物を得ることもできる。すなわち、熱重合開始剤を反応性モノマーに添加することで、熱硬化性組成物とすることができます。このような熱重合開始剤としては、ジアシルパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、アゾ系化合物、過硫酸塩などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。

20

【0252】

重合開始剤の使用量は、反応性モノマー100重量部に対して好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。重合開始剤の使用量が0.1重量部未満となると、反応性モノマーの重合速度が遅くなる場合がある。また、酸素等による重合阻害を受け易くなる場合がある。一方、重合開始剤の使用量が20重量部を超えると、逆に重合反応が抑制され、得られる硬化膜の強度、密着強度、耐熱性が低下する場合がある。さらに、着色の原因となる。

30

【0253】

本発明の硬化性組成物は、式(Ia)の反応性モノマー以外の反応性モノマーを含有していてよい。このような反応性モノマーを含有させることにより、組成物の粘度調整ができるとともに、得られる硬化物の特性、例えば、反応性、硬度、弾性、密着性などの機械的特性、透明性などの光学的特性が調整できる。

【0254】

このような反応性モノマーの具体例としては、スチレン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、p-メトキシスチレン、N,N-ジメチル-p-アミノスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノスチレン、エチレン性不飽和ビリジン、エチレン性不飽和イミダゾールなどのエチレン性不飽和芳香族化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシリ(メタ)アクリレート、ヘブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリ(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)

40

50

アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレート類；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート類；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、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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリ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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの反応性モノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0255】

本発明の硬化性組成物は、式(Ia)の反応性モノマーと重合開始剤とを、室温または加熱条件下で、ミキサー、ボールミル、3本ロールなどの混合機により混合するか、あるいは、反応性モノマーや溶剤などを希釈剤として添加して溶解することによって、配合および調整することができる。ここで希釈剤として用いられる反応性モノマーの具体例としては、上述した反応性モノマーなどを挙げることができる。溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；トルエンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0256】

本発明の硬化性組成物は、例えば、基材上に硬化性組成物を塗布し、塗膜を形成した後

10

20

30

40

50

、放射線を照射することによって、あるいは加熱することによって硬化させることができる。硬化のために、放射線の照射と加熱との両方を行ってもよい。

【0257】

塗膜の厚さは、評価用としては1~200 μmが好ましいが、用途により適宜に設定される。

塗布方法としては、例えば、ダイコーター、スピンドルコーター、スプレーコーター、カーテンコーター、ロールコーターなどによる塗布、スクリーン印刷などによる塗布、ディッピングなどによる塗布が挙げられる。

【0258】

硬化のために使用される放射線としては、電子線、または紫外から赤外の波長範囲の光が好ましい。例えば、紫外線であれば超高压水銀光源またはメタルハライド光源、可視光線であればメタルハライド光源またはハロゲン光源、赤外線であればハロゲン光源が使用できるが、この他にもレーザー、LEDなどの光源が使用できる。放射線の照射量は、光源の種類、塗膜の膜厚などに応じて適宜に設定される。

10

【0259】

本発明の硬化性組成物は、レジスト（ソルダーレジスト、エッチングレジスト、カラーフィルターレジスト、スペーサなど）、シーリング（防水シーリングなど）、塗料（防汚塗料、フッ素系塗料、水性塗料など）、粘・接着剤（接着剤、ダイシングテープなど）、印刷版（CTP版、オフセット版など）、印刷校正（カラープルーフなど）、レンズ（コンタクトレンズ、マイクロレンズ、光導波路など）、歯科材料、表面処理（光ファイバーコーティング、ディスクコートなど）、電池材料（固体電解質など）などの用途に使用できる。

20

【0260】

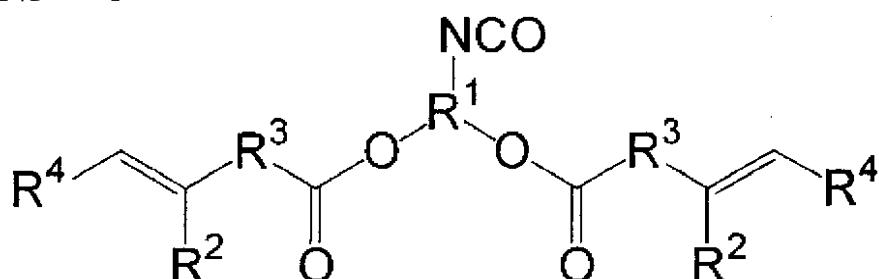
(vii) 反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）

本発明の反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）は、分子内に2個の隣接するエチレン性不飽和基を含有する下記式（I）で表されるイソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物と、を反応させて得られる化合物である。なお、本明細書中における全ての一般式において、cis, trans等の立体異性体は全て含むものとする。

【0261】

30

【化83】



(I)

40

【0262】

式中、R¹は炭素数が1~10、好ましくは1~5である直鎖または分岐の飽和脂肪族基を示す。R²は水素原子またはメチル基を示す。イソシアネート基の合成が容易である点では、R¹は炭素数が3または4である分岐の飽和脂肪族基であることがより好ましい。R³は炭素数が0~5、好ましくは0~3である直鎖または分岐のアルキレン基を示す。R⁴は水素原子、炭素数が1~6である直鎖または分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。R⁴は、好ましくは水素原子、メチル基またはアリール基である。

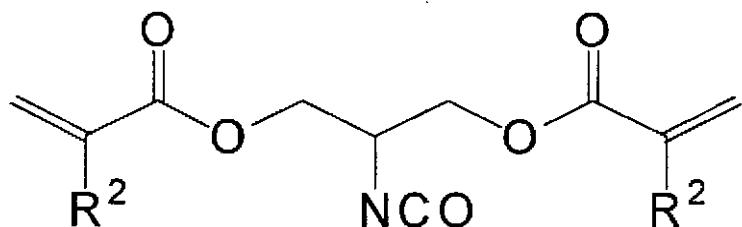
【0263】

上記イソシアネート化合物における好ましい具体例としては、下記式（II）、（III）で表される化合物を挙げることができる。

50

【0264】

【化84】

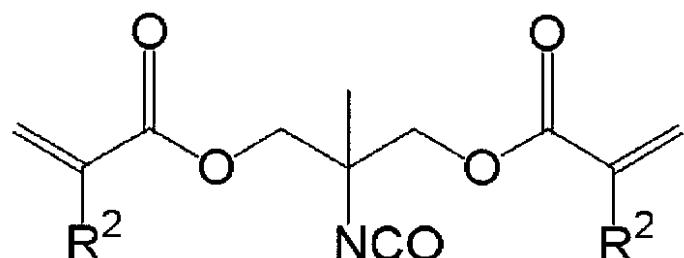


(II)

10

【0265】

【化85】



(III)

20

【0266】

(式(II)および式(III)中、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。)

ここで、式(I)のイソシアネート化合物と反応させる上記のポリマー化合物は、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基などの活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有している。これらのヒドロキシル基、アミノ基、またはメルカプト基は、式(I)のイソシアネート化合物のイソシアナート基と反応してウレタン結合、尿素結合、またはチオウレタン結合を形成する。

【0267】

ここで、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位とは、このような官能基を有するかまたは重合反応により該官能基を形成可能なモノマーを基準とした繰り返し単位のことであり、モノマーを重合させることによって上記ポリマー化合物が得られる。ポリマー化合物は、同一種のモノマーからなる単独重合体であってもよく、互いに異種のモノマー同士の共重合体であってもよい。

【0268】

上記ポリマー化合物としては、繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。

本発明の反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)の数平均分子量(ゲルパーキーションクロマトグラフィー(質量部PC)によるポリスチレン換算の値)は、通常500～100,000であり、好ましくは8,000～40,000である。

(viii) 反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)の製造方法

上記の反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)は、式(I)のイソシアネート化合物と、活性水素をもつ官能基が結合した繰り返し単位を有するポリマー化合物とを反応させて得られるが、その反応方法は特に制限されるものではなく、例えば、これらを混合するだけで反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)を得ることができる。

【0269】

式(I)のイソシアネート化合物におけるイソシアネート基と、ポリヒドロキシ化合物におけるヒドロキシル基とを反応をさせる際には、ウレタン化触媒を使用することが好ましく、触媒を使用することにより、著しく反応を速めることができる。

【0270】

40

50

ウレタン化触媒の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどが挙げられる。これらのウレタン化触媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0271】

ウレタン化触媒の添加量は、式(I)のイソシアネート化合物100重量部に対して好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.1~1重量部である。ウレタン化触媒の添加量が0.01重量部未満であると、反応性が著しく低下する場合がある。一方、ウレタン化触媒の添加量が5重量部を超えると、反応時に副反応が起きる可能性がある。

10

【0272】

式(I)のイソシアネート化合物と、繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物との反応時における反応温度は、好ましくは-10~100、より好ましくは0~80である。

(ix) 繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物

本発明で用いられる繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物は、ポリエステルポリオール化合物、ポリカーボネートポリオール化合物、ポリエーテルポリオール化合物、ポリウレタンポリオール化合物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの単独重合体または共重合体、またはエポキシ(メタ)アクリレート化合物である。

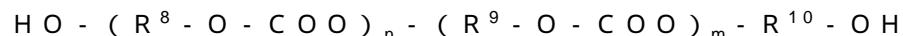
(ix-a) ポリエステルポリオール化合物

20

本発明で用いられるポリエステルポリオール化合物は、1分子中に2以上のヒドロキシル基と1以上のエステル結合を有する化合物であり、その具体例としては、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステル系ポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオールなどのポリラクトン系ジオールなどが挙げられる。また、カルボキシル基が残存するように合成されたポリエステルポリオール化合物を使用することもできる。

(ix-b) ポリカーボネートポリオール化合物

本発明で用いられるポリカーボネートポリオールは、1分子中に2以上のヒドロキシル基と1以上のカーボネート結合を有する化合物である。中でも、下記式(XVII)



30

(XVII)

(式中、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を有していてもよい炭素数が2~30である直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基を示し、mおよびnは、それぞれ独立に、0~100の整数を示す。)で表される化合物が好ましい。

【0273】

R⁸、R⁹およびR¹⁰は、好ましくは炭素数が2~12であるアルキレン基であり、その具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基などが挙げられる。

40

【0274】

上記のポリカーボネートポリオール化合物は、例えば、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートと、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトールなどのポリオールとの反応により得ることができる。

(ix-c) ポリエーテルポリオール化合物

本発明で用いられるポリエーテルポリオール化合物は、好ましくは、2以上のアルキレングリコールが脱水して縮合した構造を有する化合物である。このような化合物は、アルキレングリコールの縮合またはアルキレンオキサイドの開環重合などにより製造される。

50

【0275】

アルキレングリコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

【0276】

アルキレンオキサイドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、ステレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0277】

ポリエーテルポリオール化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

(ix-d) ポリウレタンポリオール化合物

本発明で用いられるポリウレタンポリオール化合物は、1分子中に2以上のヒドロキシル基と1以上のウレタン結合を有するものである。これらはポリイソシアネートとポリオールとを任意の方法により反応させることで得られる。この反応の際、式(I)のイソシアネート化合物を同時に仕込んで反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)を製造してもよい。

【0278】

ポリイソシアネートの具体的としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、(o, m, またはp)-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどのジイソシアネートなどが挙げられる。これらのポリイソシアネートは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0279】

ポリオールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどのジオール化合物、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのトリオール化合物、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリンなどが挙げられる。

【0280】

なお、ポリオール化合物として、ジヒドロキシ脂肪族カルボン酸などのカルボキシル基を有するポリオール化合物を使用することができ、反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)中にカルボキシル基を導入することによりアルカリ現像性を付与することができる点で好ましい。

【0281】

このようなカルボキシル基を有するポリオール化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0282】

また、ポリオールとして、上記(ix-a)のポリエステルポリオール化合物、上記(ix-b)のポリカーボネートポリオール化合物、上記(ix-c)のポリエーテルポリオール化合物を用いてもよい。

(ix-e) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの単独重合体または共重合体

本発明で用いられるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの単独重合体または共重

10

20

30

40

50

合体は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの1種以上を任意の方法により単独重合または共重合させて得られる重合体である。ここで使用されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-モノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0283】

これらの中でも、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましい。これらのヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0284】

共重合体を構成するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外の構成成分は、これらと共重合性を有する不飽和化合物であり、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(メタ)アクリレートなどの芳香族(メタ)アクリレート；2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基を有する(メタ)アクリレート；メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート(フェニールP)などのリン原子を有するメタクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；アリル(メタ)アクリレート；フェノキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

【0285】

また、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ポリカブロラクトン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネートなどのカルボキシル基または酸無水物基を有する不飽和化合物を用いてもよい。

【0286】

なお、本明細書において(メタ)アクリレートなどの表現はメタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。

また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニル化合物、スチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物も好適に用いることができる。

(ix-f) エポキシ(メタ)アクリレート化合物

エポキシ(メタ)アクリレート化合物は、エポキシ樹脂のエポキシ基に不飽和モノカル

10

20

30

30

40

50

ボン酸を付加させたもので、場合によっては、さらに多塩基酸無水物を反応させることにより得られる。ここで使用できるエポキシ樹脂の具体例としては、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、ノボラックエポキシ樹脂、(o, m, p-)クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ナフトール変性ノボラックエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラックエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0287】

これらの中でも、光感度の点からノボラックエポキシ樹脂、(o, m, p-)クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ナフトール変性ノボラックエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラックエポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂を原料として用いたカルボン酸基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂が好ましい。

10

【0288】

本発明の反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)の数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(質量部PC)によるポリスチレン換算の値)は、通常500～100,000であり、好ましくは8,000～40,000である。数平均分子量500未満であると、皮膜強度が著しく低下する。一方、数平均分子量が40,000を超えると、現像性や可撓性が低下する。

【0289】

本発明の反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)をレジストに使用する場合、その酸価が5～150mgKOH/gであるものが好ましく、30～120mgKOH/gであるものがより好ましい。酸価が5mgKOH/g未満であると、アルカリ現像性が低下する場合がある。一方、酸価が150mgKOH/gを超えると、硬化膜の耐アルカリ性・電気特性などを損なう場合がある。

20

【0290】

上述した繰り返し単位を有するポリヒドロキシ化合物のうち、カルボキシル基をもつ化合物は、式(I)のイソシアネートが反応条件によりカルボキシル基と反応し、アミド結合を生成する。このような反応によって式(I)の化合物を付加させることもできる。

【0291】

さらに、このような式(I)のイソシアネート化合物と、1個の反応性エチレン性不飽和基を含有するイソシアネート化合物とを併用して、ヒドロキシル基(またはアミノ基、メルカプト基)を含有するポリマー化合物と反応させてもよい。このような1個の反応性エチレン性不飽和基を含有するイソシアネート化合物の具体例としては、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート、2-アクリロイロキシエチルイソシアネート、2-(2-エチルブテノイロキシ)エチルイソシアネート、2-(2-プロピルブテノイロキシ)エチルイソシアネート、メタクリロイロキシメチルイソシアネート、アクリロイロキシメチルイソシアネート、(2-エチルブテノイロキシ)メチルイソシアネート、(2-プロピルブテノイロキシ)メチルイソシアネート、3-メタクリロイロキシプロピルイソシアネート、3-アクリロイロキシプロピルイソシアネート、3-(2-エチルブテノイロキシ)プロピルイソシアネート、3-(2-プロピルブテノイロキシ)プロピルイソシアネート、4-メタクリロイロキシブチルイソシアネート、4-アクリロイロキシブチルイソシアネート、4-(2-エチルブテノイロキシ)ブチルイソシアネート、4-(2-プロピルブテノイロキシ)ブチルイソシアネートなどが挙げられる。

30

(x) 硬化性組成物

本発明の反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)の他に、他の成分を配合することによって硬化性組成物が得られる。この硬化性組成物は、レジスト(ソルダーレジスト、エッチングレジスト、カラーフィルターレジスト、スペーサなど)、シーリング(防水シーリングなど)、塗料(防汚塗料、フッ素系塗料、水性塗料など)、粘・接着剤(接着剤、ダイシングテープなど)、印刷版(CTP版、オフセット版など)、印刷校正(カラーブルーフなど)、レンズ(コンタクトレンズ、マイクロレンズ、光導波路など)、歯科材料

40

50

、表面処理（光ファイバーコーティング、ディスクコートなど）、電池材料（固体電解質など）などの用途に使用することができる。

【0292】

例えば、カラーフィルタ用に好適な硬化性組成物、あるいはソルダーレジスト用に好適な硬化性組成物の具体例は以下のとおりである。なお、このような硬化性組成物に使用される反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）として特に好ましいのは、ポリヒドロキシ化合物に式（I）のイソシアネート化合物を反応させて得られらウレタン（メタ）アクリレートポリマーである。

（x-a）カラーフィルタ用に好適な硬化性組成物

この硬化性組成物は、反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）、顔料（B）、光重合開始剤（D）、エチレン性不飽和モノマー（F）、および有機溶剤（G）を含有する。

（x-a-a）反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）

上記の硬化性組成物における反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）の含有量は、通常は10質量%以上であり、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30～90質量%である。反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）と、エチレン性不飽和モノマー（F）などの他の硬化性成分との質量比は、強度と光感度のバランスの点で、好ましくは30/70～90/10、より好ましくは40/60～85/15である。反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）の質量比が30/70より小さくなると、皮膜強度が低下する。一方、反応性（メタ）アクリレートポリマー（A）の質量比が90/10より大きくなると、硬化収縮が大きくなる。

（x-a-b）顔料（B）

顔料（B）としては、赤色、緑色、青色の顔料が使用できるが、放射線を最大限遮蔽するものとしは、黒色顔料が挙げられる。このような顔料として、公知のものを使用することができるが、その具体例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、カーボンナノチューブ、黒鉛、鉄黒、酸化鉄系黒色顔料、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラックなどが挙げられる。また、赤色、緑色、青色の三色の有機顔料を混合して黒色系顔料として用いることもできる。

【0293】

これらの中でも、カーボンブラック、チタンブラックが好ましく、遮光率、画像特性の点から特にカーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックとしては、市販されているものを使用することができ、その好ましい粒子径は、分散性、解像度を考慮すると、5～200nm、より好ましくは10～100nmである。粒子径が5nm未満であると均一な分散が困難となり、粒子径が200nmを超えると解像度が低下する。

【0294】

カーボンブラックの具体例としては、デグサ社製のSpecial Black 550、Special Black 350、Special Black 250、Special Black 100、Special Black 4、三菱化学（株）製のMA100、MA220、MA230、キャボット社製のBLACK PEARL S480、コロンビヤンカーボン社製のRAVEN 410、RAVEN 420、RAVEN 450、RAVEN 500などが挙げられる。

（x-a-c）光重合開始剤（D）

光重合開始剤（D）は、活性光線により励起されてラジカルを発生し、エチレン性不飽和結合の重合を開始する化合物である。このような光重合開始剤は、高遮光下でラジカルを発生することが必要とされるため、光感度が高いものが好ましい。光重合開始剤の具体例としては、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、アミノアセトフェノン系化合物、増感色素と有機ホウ素塩系化合物の組み合わせ、チタノセン系化合物、オキサジアゾール系化合物などが挙げられる。

【0295】

これらの中でも、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、アミ

10

20

30

40

50

ノアセトフェノン系化合物、グリオキシエステル系化合物、ビスアシルホスフィンオキサイド系化合物およびこれらの組み合わせが好ましい。

【0296】

ヘキサアリールビイミダゾール系化合物の具体例としては、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(o, p - ジクロロフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(o, p - ジクロロフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(m - メトキシフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールなどが挙げられる。

【0297】

感度をさらに上げるために、ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、2, 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントンなどのチオキサントン系化合物などを増感剤として添加してもよい。

【0298】

トリアジン系化合物の具体例としては、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - プロピオニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 6 - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - クロロスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - アミノフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(3 - クロロフェニル) - 6 - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - アミノスチリル) - 4, 6 - ビス(ジクロロメチル) - s - トリアジンなどが挙げられる。

【0299】

アミノアセトフェノン系化合物の具体例としては、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、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 などが挙げられる。

【0300】

ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4 - フェニルベンゾフェノン、3, 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルファイド、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、(2 - アクリロイロキシエチル)(4 - ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムプロマイド、4 - (3 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - ベンゾフェノンメトクロライドモノハイドレート、(4 - ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0301】

チオキサントン系化合物の具体例としては、チオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、2 - (3 - ジメチ

10

20

30

40

50

ルアミノ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) - 3 , 4 - ジメチル - 9 H - チオキサンテン - 9 - オンメトクロライドなどが挙げられる。

【0302】

キノン系化合物の具体例としては、2 - エチルアンスラキノン、9 , 10 - フェナンスレンキノンなどが挙げられる。

チタノセン系化合物の具体例としては、特開昭59 - 152396号公報、特開昭61 - 151197号公報、特開昭63 - 10602号公報、特開昭63 - 41484号公報、特開平2 - 291号公報、特開平3 - 12403号公報、特開平3 - 20293号公報、特開平3 - 27393号公報、特開平3 - 52050号公報、特開平4 - 221958号公報、特開平4 - 21975号公報などに記載されたチタノセン化合物が挙げられる。
10
具体的には、ジシクロペニタジエニル - Ti - ジクロライド、ジシクロペニタジエニル - Ti - ジフェニル、ジシクロペニタジエニル - Ti - ビス(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニル - Ti - ビス(2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニル - Ti - ビス(2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニル - Ti - ビス(2 , 6 - ジフルオロフェニル)、ジシクロペニタジエニル - Ti - ビス(2 , 4 - ジフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペニタジエニル) - Ti - ビス(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペニタジエニル) - Ti - ビス(2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペニタジエニル) - Ti - ビス(2 , 6 - ジフルオロフェニル)などが挙げられる。
20

【0303】

オキサジアゾール系化合物の具体例としては、ハロメチル基を有する2 - フェニル - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 , - オキサジアゾール、2 - (p - メチルフェニル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 , - オキサジアゾール、2 - (p - メトキシフェニル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 , - オキサジアゾール、2 - スチリル - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 , - オキサジアゾール、2 - (p - メトキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 , - オキサジアゾール、2 - (p - ブトキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 4 , - オキサジアゾールなどが挙げられる。

【0304】

グリオキシエステル系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイソエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどが挙げられる。
30

ビスアシルホスフィンオキサイド系化合物の具体例としては、ビス(2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2 , 6 - ジクロルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 , 6 - ジクロルベンゾイル) - 2 , 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

(x-a-a-d) エチレン性不飽和モノマー (F)

エチレン性不飽和モノマー (F) は、活性光線の照射時に光重合開始剤 (D) から発生するラジカルで架橋する化合物であり、組成物の粘度の調整する役割などを有する。具体的には、(メタ) アクリル酸エステルが好ましく使用される。
40

【0305】

(メタ) アクリル酸エステルの具体例としては、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、sec - ブチル(メタ) アクリレート、tert - ブチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ) アクリレート、デシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレートなどのアルキル(メタ) アクリレート；シクロヘキシル(メタ) アクリレート、ボルニル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート、ジシクロペニル(メタ) アクリレート、ジシクロペニルオキシエチル(メタ) アクリレートなどの
50

脂環式(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(メタ)アクリレートなどの芳香族(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート；2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基を有する(メタ)アクリレート；メタクリロキシエチルfosfate、ビス・メタクリロキシエチルfosfate、メタクリロオキシエチルフェニルアシッドホスフェート(フェニール-P)などのリン原子を有するメタクリレート；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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジ(メタ)アクリレート、ポリ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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(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-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ビス・グリシジル(メタ)アクリレートなどのジアクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどのポリアクリレート；ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル変性トリアクリレートなどの変性ポリオールポリアクリレート；ビス(アクリロイルオキシエチル)モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、-カプロラクトン変性トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートなどのイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート；-, -ジアクリロイル-(ビスエチレングリコール)-フタレート、-, -テトラアクリロイル-(ビストリメチロールプロパン)-テトラヒドロフタレートなどのポリエステルアクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；アリル(メタ)アクリレート；-ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル(メタ)アクリレート；ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート；(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート；(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート；フェノキシエチルアクリレートなどが挙げられる。また、エチレン性不飽和モノマー(F)として、N-ビニルビロリドン、N-ビニルホルミアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニル化合物、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレートなどを用いてよい。

【0306】

これらの中でも、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレートが好ましい。また、硬化性や耐熱性が高くなる点では、エチレン性不飽和基を3個以上有するものが好ましい。

(x-a-e)有機溶剤(G)

有機溶剤(G)の具体例としては、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ブチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル(n、sec、tert)、酢酸アミル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類；メチルエチルケトン、イソブチルケト

ン、ジイソプロピルケトン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシリケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレンジエチルモノ-*t*-ブチルエーテル、プロピレンジエチルモノメチルエーテル、プロピレンジエチルモノエチルエーテル、プロピレンジエチルモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジエチルモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレンジエチルモノエチルエーテル、ジプロピレンジエチルモノメチルエーテル、ジプロピレンジエチルモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレンジエチ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ブチルエーテル、トリプロピレンジエチルメチルエーテルなどのグリコール類、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0307】

有機溶剤 (G) は、他の各成分を溶解または分散させることができるものであり、その沸点は、好ましくは 100 ~ 200、より好ましくは 120 ~ 170 である。有機溶剤 (G) の使用量は、硬化性組成物中における固形分濃度が 5 ~ 50 質量%、好ましくは 10 ~ 30 質量% の範囲となる量である。

(x-a-f) 多官能チオール (H)

上記の硬化性組成物は、多官能チオール (H) を含有していてもよい。多官能チオール (H) は、チオール基を 2 以上有する化合物であり、その具体例としては、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカブトプロピオン酸トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、1,4-ジメチルメルカブトベンゼン、2,4,6-トリメルカブト-*s*-トリアジン、2-(N,N-ジブチルアミノ)-4,6-ジメルカブト-*s*-トリアジンなどが挙げられる。

(x-a-g) 各成分の含有量

上記の硬化性組成物において、有機溶剤 (G) 以外の各成分の好ましい含有率は以下のとおりである。

【0308】

反応性 (メタ) アクリレートポリマー (A) の含有量は、組成物全量に対して好ましくは 10 ~ 40 質量%、より好ましくは 15 ~ 35 質量% である。含有量が 10 質量% 未満であると皮膜強度が低下する場合がある。一方、含有量が 40 質量% を超えると充分な光学濃度が得られない場合がある。

【0309】

顔料 (B) の含有量は、組成物全量に対して好ましくは 25 ~ 60 質量%、より好ましくは 30 ~ 55 質量% である。含有量が 25 質量% 未満であると充分な光学濃度が得られない場合がある。一方、含有量が 60 質量% を超えると皮膜強度が低下する場合がある。

【0310】

光重合開始剤 (D) の含有量は、組成物全量に対して好ましくは 2 ~ 25 質量%、より好ましくは 5 ~ 20 質量% である。含有量が 2 質量% 未満であると充分な光感度が得られない場合がある。一方、含有量が 25 質量% を超えると光感度が高すぎて逆に解像度が低下する場合がある。

【0311】

エチレン性不飽和モノマー (F) の含有量は、組成物全量に対して好ましくは 5 ~ 20 質量%、より好ましくは 8 ~ 18 質量% である。含有量が 5 質量% 未満であると充分な光感度が得られない場合がある。一方、含有量が 20 質量% を超えると充分な光学濃度が得

10

20

30

40

50

られない場合がある。

【0312】

多官能チオール(H)を添加する場合は、光重合開始剤(D)の含有量は、組成物全量に対して好ましくは 2 ~ 20 質量%、より好ましくは 3 ~ 15 質量% である。含有量が 2 質量% 未満であると充分な光感度が得られない場合がある。一方、含有量が 20 質量% を超えると光感度が高すぎて逆に解像度が低下する場合がある。多官能チオール(F)の含有量は、組成物全量に対して好ましくは 2 ~ 20 質量%、より好ましくは 3 ~ 15 質量% である。含有量が 2 質量% 未満であると多官能チオールの効果が現れない場合がある。一方、含有量が 20 質量% を超えると光感度が高すぎて逆に解像度が低下する場合がある。

【0313】

上記の硬化性組成物には、上述した各成分の他に、顔料分散剤、密着向上剤、レベリング剤、現像改良剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤などを添加することができる。特に、着色材料を微細に分散し、かつ、その分散状態を安定化させることが品質安定上重要であるため、必要に応じて顔料分散剤を配合することが望ましい。

(x-a-h) 硬化性組成物の製造方法

上記の硬化性組成物は、上述した各成分を任意の方法で混合することにより製造できる。混合方法は、各成分を同時に混合する方法、各成分を逐次混合する方法のいずれであつてもよい。

【0314】

なお、配合する全成分を混合して分散処理を行うと、分散時の発熱のため高反応性の成分が変性するおそれがある。このため、黒色系などの顔料(B)を、溶剤(G)および顔料分散剤、またはこれらと反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)との混合物と共に予め分散処理した後に、残りの成分を混合する方法で混合を行うことが好ましい。

【0315】

分散処理は、ペイントコンディショナー、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザーなどを用いて行うことができる。

ビーズミルで分散させる場合には、0.1 ~ 数ミリ径のガラスピーブまたはジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散時の温度は通常 0 ~ 100 であり、好ましくは室温 ~ 80 である。分散時間は、着色組成物の組成(着色材料、溶剤、分散剤、バインダーポリマー)、ビーズミルの装置サイズなどに応じて適切な時間とする。

【0316】

3本ロールミルで分散させる場合には、分散時の温度は通常 0 ~ 60 である。ロールの摩擦熱が大きく温度が 60 を超える場合には、循環水でロール内部を冷却する。インキを 3本ロールミルに通す回数は、ロールの線速度、ロール間の圧力、材料の粘度などの条件に依存するが、例えば 2 ~ 10 回である。

【0317】

上記分散処理により得られた組成物を、残りの成分と任意の方法で混合することによって、硬化性組成物が製造される。

(x-a-i) カラーフィルタの製造方法

上述した硬化性組成物を透明基板上に塗布し、溶剤をオーブンなどで乾燥した後、露光現像してパターンを形成させ、次いで、ポストベークを行うことによりカラーフィルタが製造される。

【0318】

上記の透明基板の具体例としては、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、表面をシリカコートしたライムソーダガラスなどの無機ガラス類；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンなどの熱可塑性プラスチック；エポキシポリマー、ポリエステルポリマーなどの熱硬化性プラスチックなどのフィルムまたはシートなどが挙げられる。このような透明基板には、表面の接着性などの物性を改良するために、予め、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマーなどの各種ボ

10

20

30

40

50

リマーによる薄膜処理などを施してもよい。

【0319】

硬化性組成物の透明基板への塗布は、ディップコーティング、ロールコーティング、ワイヤーバー、フローコーティング、ダイコーティング、スプレーコーティング、スピンドルコーティングなどの塗布装置を用いて行うことができる。

【0320】

塗布後における溶剤の乾燥は、任意の方法で行うことが可能であり、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンなどの乾燥装置が使用できる。乾燥温度は40～150℃が好ましく、乾燥時間は10秒～60分が好ましい。また、真空状態で溶剤を乾燥してもよい。

10

【0321】

露光は、試料の上にフォトマスクを配置し、フォトマスクを介して画像露光することにより行う。露光に用いる光源の具体例としては、キセノンランプ、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯などのランプ光源、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザーなどのレーザー光源などが挙げられる。特定波長の照射光のみを使用する場合には、光学フィルタを利用してよい。

【0322】

現像処理には現像液を用い、ディップ、シャワー、パドル法などでレジストの現像を行う。現像液としては、未露光部のレジスト膜を溶解させる能力のある溶剤を用いることができ、その具体例としては、アセトン、塩化メチレン、トリクロレン、シクロヘキサンなどの有機溶剤が挙げられる。

20

【0323】

また、現像液としてアルカリ現像液を用いることができる。このようなアルカリ現像液の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機のアルカリ剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩などの有機のアルカリ剤などを含有した水溶液が挙げられる。アルカリ現像液には、必要に応じて界面活性剤、水溶性の有機溶剤、水酸基またはカルボキシル基を有する低分子化合物などを含有させてもよい。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多く、このような界面活性剤を添加することが好ましい。

30

【0324】

現像液用の界面活性剤の具体例としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基などを有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤などが挙げられる。

【0325】

現像処理は、通常10～50℃、好ましくは15～45℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像などの方法により行われる。

ポストベークは、通常は、溶剤乾燥と同様の装置を用いて、温度150～300℃で1～120分の間行われる。このようにして得られるマトリックスの膜厚は、好ましくは0.1～2μm、より好ましくは0.1～1.5μm、さらに好ましくは0.1～1μmである。マトリックスとしての機能を果たすため、これらの膜厚において光学濃度が3以上であることが好ましい。

40

【0326】

上記の方法で製造された黒色マトリックスパターンは、通常はパターン間に20～200μm程度の開口部が設けられており、後工程でこのスペースにR、G、Bの画素が形成される。通常、各画素は、R、G、Bの3色であり、上述した顔料または染料で着色された硬化性組成物を用いて、黒色マトリックスの形成と同様に、反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)を用いた硬化性組成物で形成することができる。

50

(x-b) ソルダーレジスト用に好適な硬化性組成物

この硬化性組成物は、反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)と、熱硬化性ポリマー(C)と、光重合開始剤(D)と、エチレン性不飽和モノマー(F)と、熱重合触媒(E)とを含有する。

(x-b-a) 热硬化性ポリマー(C)

热硬化性ポリマー(C)は、热硬化成分として組成物に含有されるものであり、それ自身が热によって硬化するものであってもよく、热により反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)のカルボキシル基と反応するものであってもよい。

【0327】

热硬化性ポリマー(C)の具体例としては、エポキシポリマー；フェノールポリマー；シリコーンポリマー；ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシメラミン、縮合ヘキサメトキシメラミンなどのメラミン誘導体；ジメチロール尿素などの尿素化合物；テトラメチロール・ビスフェノールAなどのビスフェノールA系化合物；オキサゾリン化合物；オキセタン化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0328】

これら中でもエポキシポリマーが好ましい。エポキシポリマーの具体例としては、ビスフェノールA型エポキシポリマー、水添ビスフェノールA型エポキシポリマー、臭素化ビスフェノールA型エポキシポリマー、ビスフェノールF型エポキシポリマー、ノボラック型エポキシポリマー、フェノールノボラック型エポキシポリマー、クレゾールノボラック型エポキシポリマー、N-グリシジル型エポキシポリマー、ビスフェノールAのノボラック型エポキシポリマー、キレート型エポキシポリマー、グリオキザール型エポキシポリマー、アミノ基含有エポキシポリマー、ゴム変性エポキシポリマー、ジシクロペニタジエンフェノリック型エポキシポリマー、シリコーン変性エポキシポリマー、-カプロラクトン変性エポキシポリマーなどの一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物；ビスフェノールS型エポキシポリマー、ジグリシジルフタレートポリマー、ヘテロサイクリックエポキシポリマー、ビキシレノール型エポキシポリマー、ビフェニル型エポキシポリマー、テトラグリシジルキシレノイルエタンポリマーなどが挙げられる。

【0329】

また、難燃性付与のために、塩素、臭素などのハロゲンまたは燐などの原子が、热や水によって分解されにくい結合状態でその構造中に導入されたものを使用してもよい。これらのエポキシポリマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0330】

热硬化性ポリマー(C)の含有量は、光硬化成分の合計100質量部に対して好ましくは10～150質量部、より好ましくは10～50質量部である。热硬化性ポリマー(C)の含有量が10質量部未満であると、硬化膜のはんだ耐熱性が不充分となる場合がある。一方、热硬化性ポリマー(C)の含有量が150質量部を超えると、硬化膜の収縮量が多くなり、硬化膜をFPC基板の絶縁保護被膜に用いた場合にそり変形が増大する傾向がある。

(x-b-b) 光重合開始剤(D)

光重合開始剤(D)としては、前述したカラーフィルタ用に好適な硬化性組成物に用いられるものと同様の光重合開始剤が使用できる。

【0331】

光重合開始剤(D)の含有量は、ウレタン(メタ)アクリレートポリマー(A)と、エチレン性不飽和モノマー(F)と、必要に応じて配合されるカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物との合計100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.2～10質量部である。光重合開始剤(D)の含有量が0.1質量部未満であると、組成物の硬化が不充分となる場合がある。

(x-b-c) 热重合触媒(E)

10

20

30

40

50

熱重合触媒(E)は、熱硬化性ポリマー(C)を熱硬化させる作用を示すものであり、その具体例としては、アミン類；該アミン類の塩化物などのアミン塩類または第四級アンモニウム塩類；環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などの酸無水物類；ポリアミド類、イミダゾール類、トリアジン化合物などの窒素含有複素環化合物類；有機金属化合物などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0332】

アミン類の具体例としては、脂肪族または芳香族の第一、第二、第三アミンが挙げられる。

脂肪族アミンの具体例としては、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペニタミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1,3,6-トリスアミノメチルヘキサン、トリブチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7-エンなどが挙げられる。

【0333】

芳香族アミンの具体例としては、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルfonylなどが挙げられる。

酸無水物類の具体例としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)などの芳香族酸無水物、および、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラプロム無水フタル酸などが挙げられる。

【0334】

ポリアミド類の具体例としては、ダイマー酸にジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミンなどのポリアミンを縮合反応させて得られる第一または第二アミノ基を有するポリアミノアミドなどが挙げられる。

【0335】

イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアムレートなどが挙げられる。

【0336】

トリアジン化合物は、窒素原子3個を含む6員環を有する化合物であり、その具体例としては、メラミン、N-エチレンメラミン、N,N',N'''-トリフェニルメラミンなどのメラミン化合物；シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、イソシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリスエチルイソシアヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリス(n-プロピル)イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N,N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレートなどのシアヌル酸化合物；メラミン化合物とシアヌル酸化合物との等モル反応産物などのシアヌル酸メラミン化合物などが挙げられる。

【0337】

有機金属化合物の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の有機酸金属塩；ニッケルアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナートなどの1,3-ジケトン金属錯塩；チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムブトキシドなどの金属アルコキシドなどが挙げられる。

【0338】

熱重合触媒(E)の使用量は、熱硬化性ポリマー(C)100質量部に対して好ましく

10

20

30

40

50

は0.5～2.0質量部、より好ましくは1～1.0質量部である。熱重合触媒(E)の使用量が0.5質量部より少ないと、硬化反応が充分に進まず、耐熱性が低下する場合がある。また、長時間、高温での硬化が必要となるため、作業効率低下の原因となる場合がある。一方、熱重合触媒(E)の使用量が2.0質量部を超えると、組成物中のカルボキシル基と反応してゲル化が起こりやすくなり、保存安定性の低下などの問題を生じる場合がある。

(x-b-d) エチレン性不飽和モノマー(F)

エチレン性不飽和モノマー(F)としては、前述したカラーフィルタ用に好適な硬化性組成物に用いられるものと同様のエチレン性不飽和モノマーが使用できる。

【0339】

10

反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)と、それ以外の他のエチレン性不飽和モノマー(F)との配合比は、質量比で好ましくは95:5～50:50、より好ましくは90:10～60:40、さらに好ましくは85:15～70:30である。反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)の配合比が95を超えると、組成物からなる硬化膜の耐熱性が低下する場合がある。一方、反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)の配合比が5未満になると組成物のアルカリ可溶性が低下する傾向がある。

【0340】

20

また、硬化性の成分として、必要に応じて、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物を使用してもよい。このようなカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、上記(iv-f)に記載されたものを使用できる。その酸価は、好ましくは10mgKOH/g以上、より好ましくは45～160mgKOH/g、さらに好ましくは50～140mgKOH/gである。このような酸価のエポキシ(メタ)アクリレート化合物を使用すると、組成物のアルカリ溶解性と硬化膜の耐アルカリ性のバランスを向上させることができる。酸価が10mgKOH/g未満であると、アルカリ溶解性が悪くなる。一方、酸価が大き過ぎると、組成物の成分構成によっては、硬化膜の耐アルカリ性、および電気特性などのレジストとしての特性が下がる場合がある。カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物を使用する場合には、カルボキシル基を有する反応性(メタ)アクリレートポリマー(A)100質量部に対して、100質量部以下の範囲で使用することが好ましい。

(x-b-e) 硬化性組成物の製造方法

30

上記の硬化性組成物は、前述したカラーフィルタ用に好適な硬化性組成物と同様に、上述した各成分を通常の方法で混合することによって製造できる。混合の方法は特に制限はなく、一部の成分を混合してから残りの成分を混合してもよく、全ての成分を一括で混合してもよい。

【0341】

また、粘度調節などのために必要に応じて組成物に有機溶媒を添加してもよい。このように粘度を調節することによって、ローラーコート、スピンドルコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物上に塗布したり、印刷したりしやすくなる。有機溶媒としては、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒；アセト酢酸エチル、-ブチロラクトン、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶媒；カルビトールアセテート、メチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系、カルビトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体の溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド；フェノール、クレゾールなどのフェノール系溶媒；ニトロ化合物系溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、クメン芳香族系溶媒、テトラリン、デカリン、ジペンテンなどの炭化水素からなる芳香族系または脂環族系の溶媒などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0342】

有機溶媒の使用量は、組成物の粘度が500～500,000mPa·s、より好まし

40

50

くは 1,000 ~ 500,000 mPa · s (B 型粘度計(Brookfield Viscometer)にて 25 で測定) になる量が好ましい。組成物がこのような粘度であると、対象物への塗布や印刷により適し、使いやすくなる。また、このような粘度とするために好ましい有機溶媒の使用量は、有機溶媒以外の固形分の 1.5 質量倍以下である。1.5 質量倍を超えると固形分濃度が低くなるため、この組成物を基板などに印刷する場合、一回の印刷で充分な膜厚が得られず、多数回の印刷が必要になる場合がある。

【0343】

また、このような組成物にさらに着色剤を加えて、インクとして使用することもできる。着色剤の具体例としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどが挙げられる。インクとして使用する場合も、その粘度は 500 ~ 500,000 mPa · s であることが好ましい。

10

【0344】

組成物には、流動性の調整のため、さらに流動調整剤を添加することができる。流動性調整剤を添加することによって、組成物をローラーコート、スピンドルコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物に塗布する場合などに、組成物の流動性を適宜調整することができる。

【0345】

流動調整剤の具体例としては、無機または有機充填剤、ワックス、界面活性剤などが挙げられる。無機充填剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、珪酸塩化合物等が挙げられる。有機充填剤の具体例としては、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、弗素樹脂などが挙げられる。ワックスの具体例としては、ポリアミドワックス、酸化ポリエチレンワックスなどが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル、アミドなどが挙げられる。これらの流動性調整剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0346】

また、組成物には必要に応じて、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤などの添加剤を添加することができる。熱重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどが挙げられる。増粘剤の具体例としては、アスペスト、オルベン、ベントン、モンモリロナイトなどが挙げられる。消泡剤は、印刷、塗工時または硬化時に生じる泡を消すために用いられ、その具体例としては、アクリル系、シリコーン系などの界面活性剤が挙げられる。レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、その具体例としては、アクリル系、シリコーン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤の具体例としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤などが挙げられる。

30

【0347】

また、他の添加剤として、例えば、保存安定性のために紫外線防止剤、可塑剤などを添加することができる。

40

上記の硬化性組成物を、基板上などにスクリーン印刷により適当な厚みで塗布し、熱処理して乾燥し塗布膜が得られる。その後、露光、現像し、熱硬化して硬化させることにより、硬化物とすることができます。

【0348】

上記の硬化性組成物は、様々な用途に使用できるが、特に、光感度、現像性に優れ、かつ、硬化させて薄膜とした場合の基板との密着性、絶縁性、耐熱性、そり変形性、可撓性、外観の点でも優れるため、プリント配線基板の絶縁保護被膜としての使用に適している。絶縁保護被膜を形成する場合には、組成物やインクを回路が形成された基板上に 10 ~ 100 μm の厚さで塗布した後、60 ~ 100 の温度で 5 ~ 30 分間程度熱処理して乾燥し、5 ~ 70 μm の厚さとする。次いで、所望の露光パターンが施されたネガマスクを

50

介して露光し、未露光部分を現像液で除去して現像する。その後、100～180の温度で10～40分間程度熱硬化して硬化させる。

【0349】

この硬化性組成物は、硬化物とした場合の可撓性に特に優れ、硬化物は良好な柔軟性を有しているため、FPC基板の絶縁保護被膜に用いるのに特に適しており、カールが少なく、取り扱い性にも優れたFPC基板とすることができる。また、例えば、多層プリント配線基板の層間の絶縁樹脂層として使用してもよい。

【0350】

露光に用いられる活性光源には、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアークなどから発生する活性光が用いられる。

現像液には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液を使用することができる。

【0351】

また、この硬化性組成物は、ドライフィルムレジストの感光層に使用することもできる。ドライフィルムレジストは、重合体フィルムなどからなる支持体上に、組成物からなる感光層を有するものである。感光層の厚さは10～70μmが好ましい。支持体に使用される重合体フィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステルなどのポリエステル樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂からなるフィルムなどが挙げられる。

【0352】

ドライフィルムレジストは、硬化性組成物を支持体上に塗布し乾燥することにより感光層を形成することによって得られる。また、形成された感光層上にカバーフィルムを設けることにより、支持体、感光層、カバーフィルムが順次積層され、感光層の両面にフィルムを有するドライフィルムレジストを製造することもできる。カバーフィルムはドライフィルムレジストの使用時には剥がされるが、使用時までの間、感光層上にカバーフィルムが設けられることにより、感光層を保護でき、ポットライフに優れたドライフィルムレジストとなる。

【0353】

ドライフィルムレジストを使用して、プリント配線基板に絶縁保護被膜を形成するためには、まず、ドライフィルムレジストの感光層と基板とを貼合する。ここで、カバーフィルムが設けられているドライフィルムレジストを使用する場合には、カバーフィルムを剥がして感光層を露出させてから基板に接触させる。

【0354】

次に、感光層と基板とを加圧ローラなどを用いて40～120程度で熱圧着して、基板上に感光層を積層する。その後、感光層を所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光し、感光層から支持体を剥離し、現像液で未露光部分を除去して現像し、感光層を熱硬化させることによって、基板の表面に絶縁保護被膜が設けられたプリント配線基板が製造される。また、このようなドライフィルムレジストを使用して、多層プリント配線基板の層間に絶縁樹脂層を形成してもよい。

【0355】

実施例

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例1～6で使用した分析機器および分析条件は以下の通りである。

・ガスクロマトグラフィー(GC)

分析機器：島津製作所社製 GC14A

カラム：J & W社製 DB-1 30m × 0.53mm × 1.5μm

カラム温度：70 10 / min 250 まで昇温 18分ホールド

インテグレーター：島津製作所社製 CR7A

10

20

30

40

50

インジェクション温度：220

ディテクター温度：270 FID

検出器：FID H₂ 40 ml/min Air 400 ml/min

キャリアーガス：He 10 ml/min

・自動滴定装置

分析機器：平沼産業社製 COM-550

【0356】

[実施例1]

第1工程

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた500 mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2-アミノ-1,3-プロパンジオール20.0 g (0.22 mol)とトルエン200 mlとを仕込んだ。50に加熱して2-アミノ-1,3-プロパンジオールを溶融させ、塩化水素ガスを100 ml/minの流量で1 hr 供給した。 10

第2工程

第1工程で得られた液を90に加熱し、3-クロロプロピオン酸クロリド62.6 g (0.49 mol)を1.5 hrかけて供給し、90で1 hr 加熱を継続した。

第3工程

第2工程で得られた液を90に保ちながら、塩化カルボニル47.5 g (0.48 mol)を4 hrかけて供給し、90で1 hr 加熱を継続した。その後、反応液中に溶存している塩化カルボニルを、窒素を導入して除去した。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-ビス-3-クロロプロピオニルオキシプロパン-2-イソシアネートが59.0 g (0.20 mol)、収率90%で得られていた。 20

第4工程

第3工程で得られた液中のアルカリ分解性塩素を以下の方法で分析した。300 ml共栓付三角フラスコに試料を約0.5 g 正確に量り取り、メタノールと精製水とを容量比70:30で混合した液100 mlを加え、次いで30%水酸化ナトリウム水溶液10 mlを加えた。冷却管を取り付けて80の水浴で1 hr 加熱還流した。冷却した後、200 mlメスフラスコに移液し、精製水でメスアップした。その液を10 ml正確に200 mlビーカーに取り、精製水を100 ml加え、(1+1)硝酸を1 ml添加し、1/50規定硝酸銀溶液を用いて電位差滴定をした。 30

【0357】

第3工程で得られた液中のアルカリ分解性塩素濃度は8.7%であり、220 gの液中のアルカリ分解性塩素は19.1 g (0.54 mol)であった。その液を500 mlフラスコに仕込み、フェノチアジン0.05 gと2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン0.05 gとを添加した。その後、トリエチルアミン57.6 g (0.52 mol)を1 hrかけて滴下した。25で滴下を開始した液は発熱により60に上昇した。60で4 hr 加熱攪拌し、室温に冷却した。生成した固形分を濾過にて分離し、固形分はトルエンで洗浄した。その結果、濾液230 gを得た。ガスクロマトグラフィーで分析したところ1,3-ビスアクリロイルオキシプロパン-2-イソシアネートが36.8 g (0.16 mol)、収率73%で得られていた。 40

精製工程

上記濾液にフェノチアジン0.05 gと2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン0.05 gとを加え、真空ポンプで圧力を10 kPaに減圧し、溶媒を留去した。その濃縮液を100 mlフラスコに仕込み、フェノチアジン0.05 gと2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン0.05 gとを加え、0.5 kPaに減圧し、蒸留して120~123の留分を得た。1,3-アクリロイルオキシプロパン-2-イソシアネートが30.2 g (0.13 mol)、収率61%で得られた。

【0358】

[実施例2]

第1工程

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール 20.0 g (0.19 mol) とトルエン 200 ml とを仕込んだ。そして、塩化水素ガスを 100 ml / min の流量で 1 hr 供給した。

第2工程

第1工程で得られた液を 95 に加熱し、3-クロロプロピオン酸クロリド 54.3 g (0.43 mol) を 1 hr かけて供給し、さらに 95 で 1 hr 加熱を継続した。

第3工程

第2工程で得られた液を 90 に保ちながら、塩化カルボニル 43.0 g (0.43 mol) を 4 hr かけて供給し、さらに 90 で 1 hr 加熱を継続した。その後、反応液中に溶存している塩化カルボニルを、窒素を導入して除去した。 10

第4工程

第3工程で得られた液中のアルカリ分解濃度は 7.9 % であり、その 200 g の液中のアルカリ分解性塩素量は 15.8 g (0.45 mol) であった。その液を 500 ml フラスコに仕込み、重合防止剤としてフェノチアジン 0.05 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.05 g とを添加した。その後、トリエチルアミン 45.0 g (0.45 mol) を 1 hr かけて滴下した。25 で滴下を開始した液は発熱により 60 に上昇した。70 に加熱し 5 hr 加熱攪拌を継続した後、室温に冷却した。生成した固体分を濾過にて分離し、固体分をトルエンで洗浄し、濾液 200 g を得た。ガスクロマトグラフィーで分析したところ 1,3-ビスアクリロイルオキシ-2-メチル-プロパン-2-イソシアネートが 32.2 g (0.13 mol) 、収率 71 % で得られていた。 20

精製工程

上記濾過液にフェノチアジン 0.05 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.05 g とを加え、真空ポンプで圧力を 0.7 kPa に減圧し、溶媒を留去した。続いて、0.3 kPa に減圧し、蒸留して 105 ~ 110 の留分を得た。1,3-ビスアクリロイルオキシ-2-メチル-プロパン-2-イソシアネートが 26.2 g (0.11 mol) 、収率 58 % で得られた。

【0359】

[実施例 3]

第1工程

攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール 20.0 g (0.19 mol) とメタノール 40 ml とを仕込んだ。塩化水素ガスを 100 ml / min の流量で 1 hr 供給した。メタノールを減圧下、留去し、27.0 g (0.19 mol) の 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩酸塩の白色結晶を得た。 30

第2工程

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた 200 ml の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、上記 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩酸塩 27.0 g とトルエン 200 ml とを仕込み、95 に加熱した。3-クロロプロピオン酸クロリド 54.3 g (0.43 mol) を 1 hr かけて供給した後、95 で 1 hr 加熱を継続した。 40

第3工程

第2工程で得られた液を 90 に保ちながら、塩化カルボニル 43.0 g (0.43 mol) を 4 hr かけて供給し、90 で 1 hr 加熱を継続した。その後、反応液中に溶存している塩化カルボニルを、窒素を導入して除去した。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-ビス-3-クロロプロピオニルオキシ-2-メチルプロパン-2-イソシアネートが 52.2 g (0.17 mol) 、収率 88 % で得られていた。

第4工程

第3工程で得られた液のアルカリ分解性塩素濃度は 7.9 % であり、その液 200 g 中のアルカリ分解性塩素量は 15.8 g (0.45 mol) であった。その液を 500 ml 50

フラスコに仕込み、フェノチアジン 0.05 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.05 g とを添加した。その後、トリエチルアミン 45.0 g (0.45 mol) を 1 hr かけて添加した。25 で滴下を開始した液は発熱により 60 に上昇した。60 で 5 hr 加熱攪拌を継続した後、室温に冷却した。生成した固体分を濾過にて分離し、固体分をトルエンで洗浄し、濾液 200 g を得た。ガスクロマトグラフィーで分析したところ 1,3-ビスアクリロイルオキシ-2-メチルプロパン-2-イソシアネートが 33.5 g (0.14 mol)、収率 74 % で得られた。

精製工程

上記濾過液にフェノチアジン 0.05 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.05 g とを加え、真空ポンプで圧力を 0.7 kPa に減圧し、溶媒を留去した。続いて 0.3 kPa に減圧し、蒸留して 105 ~ 110 の留分を得た。1,3-ビスアクリロイルオキシ-2-メチルプロパン-2-イソシアネートが 25.8 g (0.11 mol)、収率 57 % で得られた。

【0360】

[実施例 4]

第 1 工程

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール 30.0 g (0.29 mol) とジオキサン 300 ml とを仕込んだ。塩化水素ガスを 100 ml / min の流量で 1 hr 供給した。

第 2 工程

第 1 工程で得られた液を 95 に加熱し、3-クロロプロピオニ酸クロリド 90.5 g (0.71 mol) を 1 hr かけて供給した。その後 95 で 1 hr 加熱を継続した。

第 3 工程

第 2 工程で得られた液を 90 に保ちながら、塩化カルボニル 82.5 g (0.83 mol) を 6 hr かけて供給し、90 で 1 hr 加熱を継続した。その後、反応液中に溶存している塩化カルボニルを、窒素を導入して除去した。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-ビス-3-クロロプロピオニルオキシ-2-メチルプロパン-2-イソシアネートが 53.6 g (0.17 mol)、収率 90 % で得られていた。

第 4 工程

第 3 工程で得られた液中のアルカリ分解性塩素濃度は 8.1 % であり、その液 353.5 g 中のアルカリ分解性塩素量は 28.6 g (0.81 mol) であった。その液を 500 ml フラスコに仕込み、フェノチアジン 0.20 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.20 g とを添加した。その後、トリエチルアミン 80.0 g (0.79 mol) を 1.5 hr かけて滴下した。滴下後、50 で 5 hr 加熱攪拌を継続した後、室温に冷却した。生成した固体分を濾過にて分離し、固体分をトルエンで洗浄し、濾液 383.5 g を得た。ガスクロマトグラフィーで分析したところ 1,3-ビスアクリロイルオキシ-2-メチルプロパン-2-イソシアネートが 35.6 g (0.15 mol)、収率 78 % で得られた。

精製工程

上記濾液にフェノチアジン 0.20 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.20 g とを加え、真空ポンプで圧力を 0.7 kPa に減圧し、溶媒を留去した。続いて 0.3 kPa に減圧し、蒸留して 105 ~ 110 の留分を得た。1,3-ビスアクリロイルオキシ-2-メチルプロパン-2-イソシアネートが 26.2 g (0.11 mol)、収率 58 % で得られた。

【0362】

[実施例 6]

第 1 工程

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2-アミノ-1,3-プロパンジオール 20.0 g (0.22 mol) とト

10

20

30

40

50

ルエン 200 ml とを仕込んだ。塩化水素ガスを 100 ml / min の流量で 1 hr 供給した。

第2工程

第1工程で得られた液を 90 に加熱し、メタクリル酸クロリド 49.2 g (0.47 mol) を 1.5 hr かけて供給し、さらに 90 で 2 hr 加熱を継続した。

第3工程

第2工程で得られた液を 90 に保ちながら、塩化カルボニル 61.1 g (0.62 mol) を 4 hr かけて供給し、さらに 90 で 1 hr 加熱を継続した。その後、反応液中に溶存している塩化カルボニルを、窒素を導入して除去した。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-ビス-メタクリロイルオキシプロパン-2-イソシアネートが 38.1 g (0.15 mol)、収率 68% で得られた。

精製工程

第3工程で得られた液にフェノチアジン 0.05 g と 2,6-ビス-t-ブチルヒドロキシトルエン 0.05 g を加え、真空ポンプで圧力を 0.7 kPa に減圧し、溶媒を留去した。続いて、0.3 kPa に減圧し、蒸留して 133 ~ 140 の留分を得た。1,3-ビスマタクリロイルオキシプロパン-2-イソシアネートが 29.0 g (0.11 mol)、収率 52% で得られた。

【0363】

[実施例 7 ~ 22、比較例 1 ~ 13]

(1) 硬化性組成物の調製および評価サンプル作成

反応性モノマー（表1～表9に記載）に対して、光重合開始剤として 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（チバスペシャルティケミカルズ（株）製、Irgacure 184）を用いて、表1～表9に記載される配合量を、ジクロロメタン（純正化学社製）20 g に室温で攪拌混合し、均一に溶解させて硬化性組成物溶液を得た。さらに、これらの硬化性組成物溶液をガラス基板（大きさ 50 mm × 50 mm）に、乾燥膜厚が約 200 μm となるように塗布し、50 で 30 分間溶剤を乾燥し、実施例 7 ~ 22 および比較例 1 ~ 7、比較例 9 ~ 13 の評価サンプルを得た。

【0364】

(2) 硬化性組成物の評価

<硬化性>

(1) で作成した実施例 7 ~ 22 および比較例 1 ~ 7、9 ~ 13 の評価サンプルを超高压水銀ランプを組み込んだ露光装置（ウシオ電機マルチライト ML-251A/B）で露光し、赤外分光計（日本分光社製 FT/IR 7000）でエチレン性不飽和基吸収ピ-ク（810 cm⁻¹）を測定し、反応が定常状態になるような露光量 500 mJ / cm² で露光した。その時のエチレン性不飽和基吸収ピ-クの変化量（露光後の吸収ピ-ク強度 / 露光前の吸収ピ-ク強度 × 100 : %）からエチレン性不飽和基反応率を測定した。その結果を表10～表13に示した。

<粘度変化>

(1) で作成した硬化性組成物溶液をそのまま使用し、硬化性を粘度変化により評価するため、超高压水銀ランプで光照射できるレオメータで測定した。測定は 25 で光照射しながら粘度増加し始める露光量を測定した。その結果を表10～表13に示した。

<密着強度>

(1) で作成した実施例 7 ~ 22 および比較例 1 ~ 7、9 ~ 13 の評価サンプルを超高压水銀ランプを組み込んだ露光装置で 3 J / cm² 露光した。その硬化した各サンプルの硬化膜表面をサンドペーパーで磨き、さらにアドヒージョンテスター（E1 comet e r Instrument Ltd 社製、E1 comet or）の治具をエポキシ接着剤（三井化学社製、HC-1210）で硬化させ、アドヒージョンテスターで密着強度を測定した。その結果を表10～表13に示した。

<透過率>

(1) で作成した実施例 7 ~ 22 および比較例 1 ~ 7、9 ~ 10 の評価サンプルを超高压水銀ランプを組み込んだ露光装置で 3 J / cm² 露光した。その硬化した各サンプルの硬化膜表面をサンドペーパーで磨き、さらにアドヒージョンテスター（E1 comet e r Instrument Ltd 社製、E1 comet or）の治具をエポキシ接着剤（三井化学社製、HC-1210）で硬化させ、アドヒージョンテスターで密着強度を測定した。その結果を表10～表13に示した。

<透過率>

(1) で作成した実施例 7 ~ 22 および比較例 1 ~ 7、9 ~ 10 の評価サンプルを超高压水銀ランプを組み込んだ露光装置で 3 J / cm² 露光した。その硬化した各サンプルの硬化膜表面をサンドペーパーで磨き、さらにアドヒージョンテスター（E1 comet e r Instrument Ltd 社製、E1 comet or）の治具をエポキシ接着剤（三井化学社製、HC-1210）で硬化させ、アドヒージョンテスターで密着強度を測定した。その結果を表10～表13に示した。

10

20

30

40

50

圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ 露光した。その硬化した各サンプルについて、分光光度計（日本分光製、UV 3100）を用いて、550 nm の透過率を測定した。その結果を表 10～表 13 に示した。

<耐熱性>

(1) で作成した実施例 7～22 および比較例 1～7、9～13 の評価サンプルを超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ 露光した。その硬化した各サンプルについて、示差走査熱量計（セイコーインスツルメント社製、EXSTAR 6000）により分解温度を測定し耐熱性を比較した。その結果を表 10～表 13 に示した。

<屈折率>

(1) で作成した硬化性組成物溶液を、PET フィルム上に、乾燥膜厚が約 $200 \mu\text{m}$ になるように塗布し、50℃ で 30 分間溶剤を乾燥し、実施例 7～14、比較例 1～7 の評価サンプルを得た。得られた各サンプルを超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ 露光した。その硬化した各サンプルをフィルムとして剥離し、アッベ屈折率計を用いて硬化したフィルムを測定した。その結果を表 10 および表 12 に示した。

<X線解析>

実施例 7 および比較例 8 の評価サンプルを作成し、超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で $3 \text{ J} / \text{cm}^2$ 露光した。その硬化した各サンプルを X 線解析装置（リガク製、RU-200B）で測定した。その結果を図 1 に示した。

【0365】

[製造例 1]：ウレタン（メタ）アクリレート（UB-1）の合成

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリエステルポリオールとしてポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業（株）製、PLACCEL 212、分子量 1,250）625 g（0.5 mol）および表 14 に記載の化合物 BEI 239 g（1.0 mol）を投入し、p-メトキシフェノールおよびジ-*t*-ブチル-ヒドロキシトルエンを各々 1.0 g ずつ投入した。攪拌しながら 60℃ まで加熱した後、加熱を停止してジブチル錫ジラウレート 0.2 g を添加した。反応容器内の温度が低下し始めたら再度加熱を始め、80℃ で攪拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル（ 2280 cm^{-1} ）がほぼ消失したことを確認して反応を終了し、粘稠液体のウレタン（メタ）アクリレートポリマー（UB-1）を得た。得られたウレタン（メタ）アクリレートの平均分子量は 1,800 であった。

【0366】

[製造例 2]：ウレタン（メタ）アクリレート（UB-2）の合成

ポリカプロラクトンジオールの代わりにポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業（株）製、商品名 プラクセル CD 210 PL、平均分子量 1,000）500 g（0.5 mol）を使用した以外は製造例 1 と同様にしてウレタン（メタ）アクリレートポリマー（UB-2）を合成した。得られたウレタン（メタ）アクリレートの数平均分子量は 1,500 であった。

【0367】

[製造例 3]：ウレタン（メタ）アクリレート（UB-3）の合成

ポリカプロラクトンジオールの代わりにポリテトラメチレングリコール（保土谷化学工業（株）製、PTMG-850、分子量 850）425 g（0.5 mol）を使用した以外は製造例 1 と同様にしてウレタン（メタ）アクリレートポリマー（UB-3）を合成した。得られたウレタンアクリレートの数平均分子量は 1,350 であった。

【0368】

[製造例 4]：ウレタン（メタ）アクリレート（UB-4）の合成

ポリテトラメチレングリコール（保土谷化学工業（株）製、PTMG-850、分子量 850）255 g（0.3 mol）、ジメチロールプロピオン酸 67 g（0.5 mol）、イソホロンジイソシアナート 133 g（0.6 mol）、表 14 記載の化合物 BEI 95.6 g（0.4 mol）、p-メトキシフェノールおよびジ-*t*-ブチル-ヒドロキシトルエンを各々 0.1 g ずつを投入した。攪拌しながら 60℃ まで加熱した後、加熱を

10

20

30

40

50

停止してジブチル錫ジラウレート 0.1 g を添加した。反応容器内の温度が低下し始めたら再度加熱を始め、80°で攪拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基の吸収スペクトル (2280 cm⁻¹) がほぼ消失したことを確認して反応を終了し、粘稠液体のウレタン(メタ)アクリレートポリマー(UB-4)を得た。得られたウレタンアクリレートの数平均分子量は23,000、酸価は45 mg KOH/g であった。

【0369】

[製造例5]：ウレタン(メタ)アクリレート(UB-5)の合成

ポリカプロラクトンジオールの代わりにポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製商品名プラクセルCD210PL、平均分子量1,000)500g(0.5mol)、および表14記載の化合物BMI 225g(1.0mol)を使用した以外は製造例1と同様にしてウレタン(メタ)アクリレートポリマー(UB-5)を合成した。得られたウレタンアクリレートの数平均分子量は1,500 であった。

10

【0370】

[製造例6]：ウレタン(メタ)アクリレート(UB-6)の合成

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた4つロフラスコにメタクリル酸12.0g、2-ヒドロキシエチルアクリレート6.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート225.0gを仕込み、1時間4つロフラスコ内を窒素置換した。さらにオイルバスで90°まで加温した後、メタクリル酸12.0g、メチルメタクリレート14.0g、ブチルメタクリレート43.0g、2-ヒドロキシエチルアクリレート6.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート225.0g、アゾビスイソブチロニトリル3.2gの混合液を1時間かけて滴下した。3時間重合を行った後、アゾビスイソブチロニトリル1.0gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート15.0gの混合液を加え、さらに100°に昇温して1.5時間重合を行った後放冷した。この溶液に、表14記載のBEI 20.3gを徐々に加え、80°で4時間攪拌して共重合体(UB-6)を合成した。得られた共重合体の酸価は90 mg KOH/g、GPCにより測定したポリスチレン換算の質量平均分子量は25,000 であった。

20

【0371】

[比較製造例1]：ウレタン(メタ)アクリレート(UA-1)の合成

製造例1の表14記載の化合物BEIの変わりに、2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート142g(1.0mol)として反応を行い、ウレタン(メタ)アクリレートポリマー(UA-1)を得た。得られたウレタンアクリレートの平均分子量は1,600 であった。

30

【0372】

[比較製造例2]：ウレタン(メタ)アクリレート(UA-2)の合成

製造例2の表14記載の化合物BEIの代わりに、2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート142g(1.0mol)を使用した以外は製造例2と同様にして反応を行い、ウレタン(メタ)アクリレートポリマー(UA-2)を得た。得られたウレタンアクリレートの平均分子量は1,300 であった。

【0373】

[実施例23]

製造例1において製造した(UB-1)を30.0g(固体分7.0g)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを5.0g、分散剤(共栄社化学(株)製フローレンDOPA-33、固体分濃度30%)を3.5g、カーボンブラック(デグサ社製Special Black 4)7.0gを混合後、1夜放置した。次にこの混合物を1時間攪拌した後、3本ロールミル((株)小平製作所製、R III-1RM-2)を4回通した。得られた黒色の混合物にシクロヘキサンを加えて濃度調整することにより、固体分濃度18.0%の黒色着色組成物を得た。

40

【0374】

上記で得た着色組成物およびその他の成分を表2記載の配合割合で混合して黒色硬化性組成物を調製した後、孔径0.8μmのフィルター(桐山ろ紙GFP用)でろ過し、以下

50

の方法で光感度およびレジスト物性（OD値（光学濃度）、反射率、鉛筆硬度）の評価を行った。

光感度評価

上記の硬化性組成物をガラス基板（大きさ100×100mm）にスピンコートし、室温で30分間乾燥後、70×20分間ブリペイクした。あらかじめレジストの膜厚を膜厚計（（株）東京精密製SURFCOM130A）で測定してから更に超高压水銀ランプを組み込んだ露光装置（ウシオ電機（株）製商品名マルチライトML-251A/B）で露光量を変えて光硬化した。さらに25においてアルカリ現像剤（0.1%炭酸カリウム水溶液、デベロッパー9033、シブレイ・ファーイースト（株）製）で所定の時間でアルカリ現像した。アルカリ現像後、水洗、エアスプレーによりガラス基板を乾燥し、残ったレジストの膜厚を測定した。下記式：

$$\text{残膜感度（%）} = [(\text{アルカリ現像後膜厚}) / (\text{アルカリ現像前膜厚})] \times 100$$

より算出した値（残膜感度）が95%以上になった露光量をその硬化性組成物の光感度とした。結果を表16に示した。

【0375】

レジスト物性評価

上記の硬化性組成物をガラス基板（大きさ100×100mm）にスピンコートし、室温で30分間乾燥後、70×20分間ブリペイクした。超高压水銀ランプで組成物が有する光感度の2倍の露光量で光硬化した後、200×30分ポストベークし、得られたレジスト被覆ガラス基板を用いて以下の評価を実施した。

OD値（光学濃度）

OD値既知の標準板で550nmにおける透過率を測定することにより検量線を作成した。次に各実施例および比較例のレジスト被覆ガラス基板の550nmにおける透過率を測定することにより、OD値を算出した。結果を表16に示した。

反射率

分光光度計（（株）島津製作所製UV-3100PC）を用い、550nmにおける各レジストの反射率を測定し、鉛筆硬度をJISK5400に従って測定した。結果を表316に示した。

【0376】

[実施例24～28および比較例14、15]

各成分を表15に示す配合割合で使用した以外は実施例23と同様に評価を行った。その結果を表16に示した。

【0377】

[実施例29～34および比較例16、17]

表17に示す配合割合（質量部）で各成分を混合して組成物を調製した。熱硬化性樹脂（C）として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂EPICLON 860（大日本インキ化学工業株式会社製）を使用した。光重合開始剤（D）として、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドTPO（BASF社製）、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンEAB-F（保土谷化学工業株式会社製）を使用した。熱重合触媒（E）として、メラミンPC-1（日産化学工業株式会社製）を使用した。

【0378】

（硬化性組成物塗膜の作成）

表4に示す配合割合で調製した硬化性組成物に、メチルセロソルプアセテートを添加して粘度5,000mPa·sとしたものを、厚さ35μmの銅箔を厚さ50μmのポリイミドフィルムの片面に積層したプリント基板（宇部興産株式会社製コピセル（登録商標）Nを1%硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したもの）に、スクリーン印刷で厚さ30μmとなるように塗布し、70で乾燥し基板を作成した。

（露光・現像）

得られた各積層物試験片を、メタルハライドランプを有する露光機（オーク（株）製

10

20

30

40

50

H MW - 680 GW)により、4 cm × 6 cmの範囲に1 cm × 1 cmの正方形を有するネガパターンを用いて500 mJ/cm²で露光した。次に、30で1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去して現像した後、150、30分で加熱処理して、1 cm × 1 cmの正方形の銅箔が露出した銅張り積層板を得た。

(耐金メッキ性)

上記で得た銅張り積層板を用いて下記の工程により無電解金メッキを行ない、その試験片について外観の変化およびセロテープ(登録商標)を用いたピーリング試験を行ないレジストの剥離状態を判定した。結果を表17に示した。

【0379】

10

...外観変化もなく、レジストの剥離も全くない。

...外観の変化はないが、レジストにわずかに剥れがある。

×...レジストの浮きが見られ、レジストと銅箔の間へのメッキ潜りが認められ、ピーリング試験でレジストの剥れが大きい。

(無電解金メッキ工程)

脱脂：試験片を30の酸性脱脂液((株)日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20vol%水溶液)に3分間浸漬した。

【0380】

20

水洗：流水中に試験片を3分間浸漬した。

ソフトエッチ：14.3wt%の過硫酸アンモン水溶液に室温で試験片を1分間浸漬した。

【0381】

水洗：流水中に試験片を3分間浸漬した。

酸浸漬：10vol%硫酸水溶液に室温で試験片を1分間浸漬した。

水洗：流水中に試験片を30秒～1分間浸漬した。

【0382】

触媒付与：試験片を30の触媒液((株)メルテックス製、メルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液)に7分間浸漬した。

水洗：流水中に試験片を3分間浸漬した。

【0383】

30

無電解ニッケルメッキ(金メッキ下地層)：試験片を85、pH=4.6のニッケルメッキ液((株)メルテックス製、メルプレートNi-865M、20vol%水溶液)に20分間浸漬した。

【0384】

酸浸漬：10vol%の硫酸水溶液に室温で試験片を1分間浸漬した。

水洗：流水中に試験片を30秒～1分間浸漬した。

無電解金メッキ：試験片を95、pH=6の金メッキ液((株)メルテックス製、オウロレクトロレスUP15vol%シアン化金カリウム3vol%水溶液)に10分間浸漬した。

【0385】

40

水洗：流水中に試験片を3分間浸漬した。

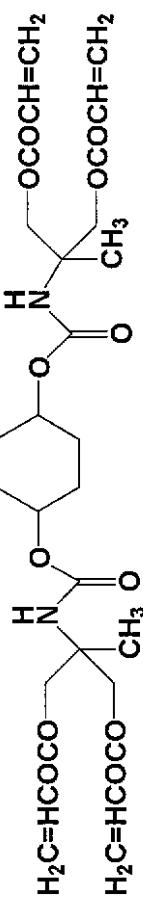
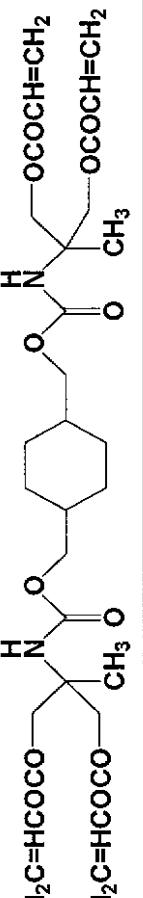
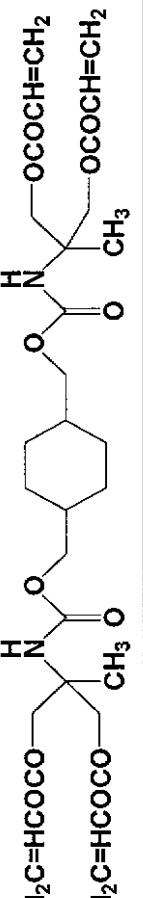
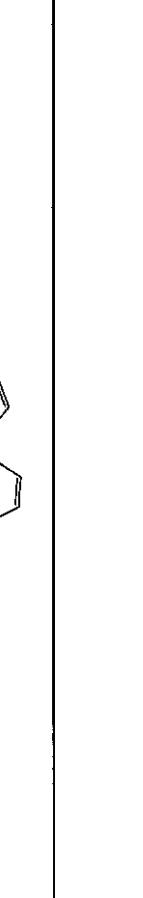
湯洗：60の温水に試験片を浸漬し、3分間充分に水洗した後、水をよく切り乾燥し、無電解金メッキした試験片を得た。

【0386】

【表1】

反応性ウレタン化合物		反応性ウレタン化合物(g)	重合開始剤(Irgacure184)(g)
実施例7	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}=\text{CH}_2-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	10	0.10
実施例8	$\text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OCOCH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	10	0.10
実施例9	$\text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO}-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OCOCH}=\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	10	0.10

【表2】

反応性ウレタン化合物		反応性ウレタン化合物(g)	重合開始剤(Irgacure 184)(g)
実施例10	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C=HCOCO} \\ \\ \text{H}_2\text{C=HCOCO-CH}_3 \end{array}$ 	$\begin{array}{c} \text{OCOCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ 	10
実施例11	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C=HCOCO} \\ \\ \text{H}_2\text{C=HCOCO-CH}_3 \end{array}$ 	$\begin{array}{c} \text{OCOCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ 	10
実施例12	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C=HCOCO} \\ \\ \text{H}_2\text{C=HCOCO-CH}_2 \end{array}$ 	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2 \end{array}$ 	10

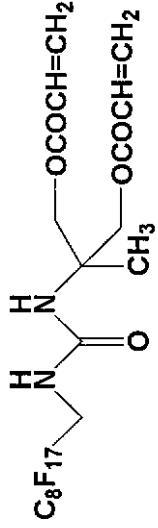
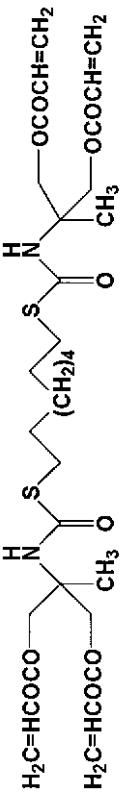
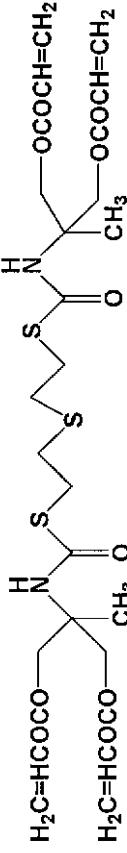
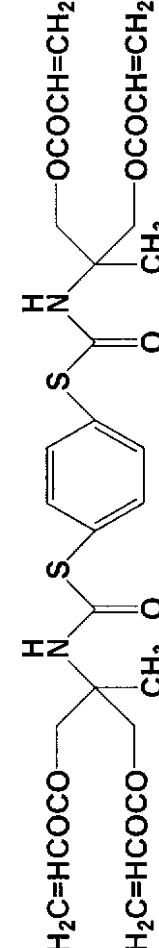
【表3】

	反応性ウレタン化合物	反応性ウレタン化合物(g)	重合開始剤(Irgacure184)(g)
実施例13		10	0.10
実施例14		10	0.10
実施例15		10	0.10

【表4】

反応性ウレタン化合物		反応性ウレタン化合物(g)	重合開始剤(Irgacure 184)(g)
実施例16	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	10	0.10
実施例17	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_11 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	10	0.10
実施例18	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HCOCO} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	10	0.10

【表5】

反応性ウレタン化合物		反応性ウレタ ン化合物(g)	重合開始剤 (Irgacure 184) (g)
実施例19		10	0.10
実施例20		10	0.10
実施例21		10	0.10
実施例22		10	0.10

【表6】

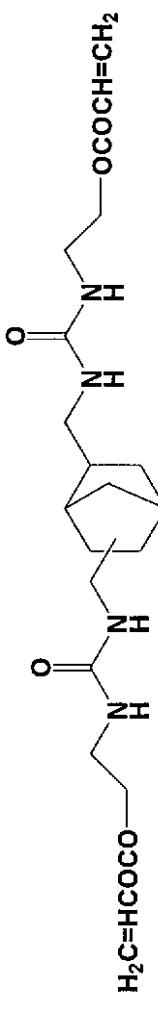
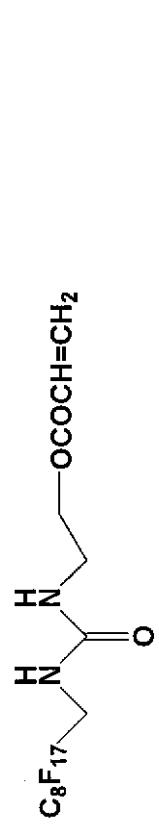
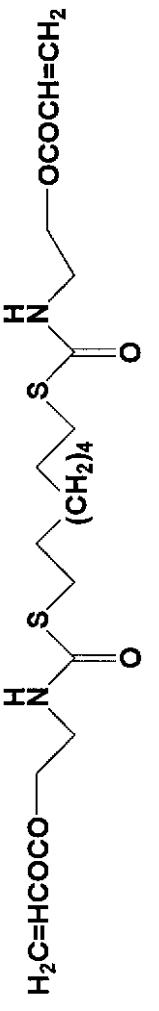
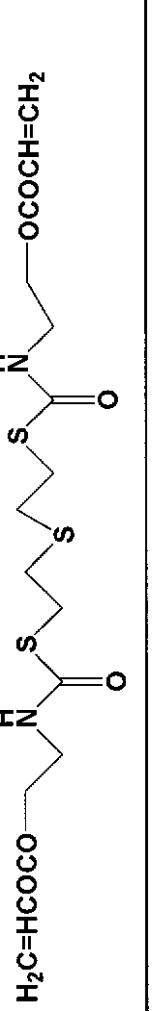
	反応性ウレタン化合物 (g)	反応性ウレタン化合物 (g)	重合開始剤 (Irgacure184) (g)
比較例1		10	0.10
比較例2		10	0.10
比較例3		10	0.10

【表7】

	反応性ウレタン化合物 (g)	重合開始剤 (Irgacure 184) (g)
比較例4		10 0.10
比較例5		10 0.10
比較例6		10 0.10

【表8】

【表9】

	反応性ウレタン化合物	反応性ウレタン化合物 (g)	重合開始剤 (Irgacure184) (g)
比較例10		10	0.10
比較例11		10	0.10
比較例12		10	0.10
比較例13		10	0.10

【表10】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
2重結合反応率(%)	70	76	74	75	70	60	72	78
粘度変化(mJ/cm ²)	80	60	60	50	50	50	80	60
密着強度(N/mm ²)	0.70	0.80	0.80	0.70	0.80	1.00	0.75	0.80
分解温度(°C)	355	350	350	355	350	360	355	360
透過率(%)	98	97	98	97	98	99	99	98
屈折率	1.418	1.49	1.45	1.52	1.5	1.58	1.52	1.49

【0396】

10

20

30

40

50

【表 1-1】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
2重結合反応率(%)	90	78	75	80	82	90	91	90
粘度変化(mPa・s/cm ²)	110	90	80	100	80	50	60	50
密着強度(N/mm ²)	0.80	1.00	0.95	0.80	0.80	1.10	1.20	1.10
分解温度(°C)	350	360	350	350	340	350	360	360
透過率(%)	97	97	98	96	98	99	99	98

- ① 2重結合反応率 : 2重結合の赤外吸収ピーク強度の変化(露光後/露光前 * 100)
- ② 粘度変化 : 硬化性組成物溶液(33%)の光露光時における粘度増加する露光量
- ③ 密着強度 : ガラス基板での密着強度
- ④ 透過率 : 550nmの透過率
- ⑤ 分解温度 : 示差走査熱量計での分解温度
- ⑥ 屈折率 : 硬化フィルムの屈折率

【0397】

【表 1 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
2重結合反応率(%)	86	85	85	80	70	84	85
粘度変化(mJ/cm ²)	300	250	220	250	160	330	200
密着強度(N/mm ²)	0.3	0.4	0.4	0.4	0.7	0.3	0.4
分解温度(°C)	310	340	345	340	345	310	340
透過率(%)	94	95	96	95	95	94	95
屈折率	1.4	1.43	1.5	1.49	1.58	1.4	1.5

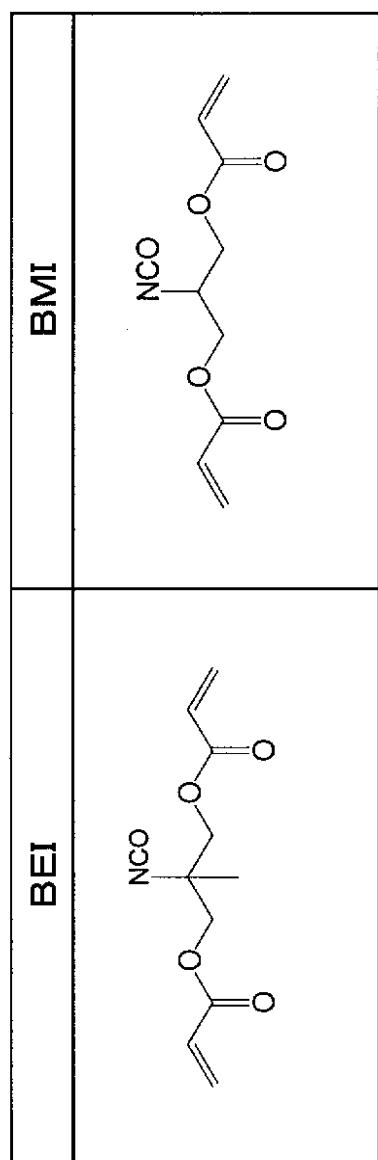
【0 3 9 8】

【表 1 3】

	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
2重結合反応率(%)	86	85	88	94	93
粘度変化(mJ/cm ²)	300	220	160	140	150
密着強度(N/mm ²)	0.45	0.50	0.5	0.7	0.8
分解温度(°C)	320	340	320	330	330
透過率(%)	93	95	95	96	95

【0 3 9 9】

【表 1 4】



【 0 4 0 0 】

【表15】

		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	比較例14	比較例15
(A)	UB-1	28	0	0	0	0	0	0	0
	UB-2	0	28	0	0	0	0	0	0
	UB-3	0	0	28	0	0	0	0	0
	UB-4	0	0	0	28	0	0	0	0
	UB-5	0	0	0	0	28	0	0	0
	UB-6	0	0	0	0	0	28	0	0
(B)	UA-1	0	0	0	0	0	0	28	0
	UA-2	0	0	0	0	0	0	0	28
(C)	CB	*1	42	42	42	42	42	42	42
	HABI*2	3	3	3	3	3	3	3	3
(D)	EMK*3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TMPT*4	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)	PMA*5	170	170	170	170	170	170	170	170
	CH*6	80	80	80	80	80	80	80	80
(F)	TPMB*7	2	2	2	2	2	2	2	2
	分散剤	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2

* 1:カーボンブラッツク * 2:2,2'-ビス(0-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール

* 3:4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンジフェノン * 4:トリメチロールプロパントリアクリレート

* 5:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

* 6:シクロヘキサン * 7:トリメチロールプロパントリス-3-メルカプトーブチレート

【0401】

【表 1 6】

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	比較例14	比較例15
感度	40	50	70	70	50	40	120	100
OD値	3.1	3.0	3.0	3.0	3.2	3.2	3.0	3.0
反射率	1.8	1.7	2.0	1.8	2.0	1.9	2.3	2.4
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H	3H

【0 4 0 2】

10

20

30

40

【表17】

		実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	比較例16	比較例17
(A)	UB-1	80	0	0	0	0	0	0	0
	UB-2	0	80	0	0	0	0	0	0
	UB-3	0	0	80	0	0	0	0	0
	UB-4	0	0	0	80	0	0	0	0
	UB-5	0	0	0	0	80	0	0	0
	UB-6	0	0	0	0	0	80	0	0
(C)	UA-1	0	0	0	0	0	0	80	0
	UA-2	0	0	0	0	0	0	0	80
	EPICON860	14	14	14	14	14	14	14	14
(D)	TPO	2	2	2	2	2	2	2	2
	EMK	2	2	2	2	2	2	2	2
(E)	PC-1	2	2	2	2	2	2	2	2
耐メッキ性		○	○	○	○	○	○	△	△

【0403】

表1～表9に示されるように、実施例7～22と比較例1～7、9～13は、エチレン性不飽和基をもつウレタン結合、チオウレタン結合、あるいは尿素結合している基以外は同じ構造をもつ。また、表10～表13における重合開始剤は0.1重量%になるように

配合されているが、実施例7～22の化合物におけるエチレン性不飽和基の数が多いために、比較例に対して1個のエチレン性不飽和基に対する重合開始剤量は少なくなり、この影響は除外できると考えられる。

【0404】

そこで、実施例7～22と比較例1～7、9～13とを比較すると、エチレン性不飽和基の反応率では実施例の方が低い値を示すが、粘度増加を示す露光量では実施例の方が低い露光量で粘度増加している。これは、実施例で使用している反応性モノマーが隣接しているエチレン性不飽和基をもつことにより、硬化速度が速くなり粘度増加するとともに、それによるラジカル移動性が抑制され、エチレン性不飽和基の反応率が抑制されているためと考えられる。

10

【0405】

密着強度では、実施例7～22の方が比較例1～7、9～13に比較して高い密着強度を示しており、また、示差走査熱量計による分解温度でも、実施例および比較例の化合物の構造に起因しているが、実施例の方が幾らか高い値を示している。これも上記と同様に反応性モノマーが隣接しているエチレン性不飽和基の効果と推定される。

【0406】

X線解析では、実施例7と比較例8の化合物について比較した結果、比較例8の化合物では硬化サンプルに結晶領域がみられが、実施例7では見られない。これは、実施例7ではアモルファス的に硬化が進むことを示している。

20

【0407】

透過率では、実施例7～22の方が比較例1～7、9～13に比較して高い透過率を示しているが、これは、上記の実施例7と比較例8のX線解析結果からみてわかるように、実施例7～22の結晶化が抑制されるためと考えられる。

【0408】

屈折率は、実施例1～14および比較例1～7に使用される含フッ素ウレタン化合物の構造に依存しており、さらにフッ素含有率に依存していることがわかる。

これらの実施例から、分子内に2個の隣接するエチレン性不飽和基を含有するイソシアネート化合物と、ヒドロキシル基、メルカプト基、またはアミノ基をもつ化合物とを反応させて得られた反応性モノマーは、硬化性、基板に対する密着強度、耐熱性、透過性に優れており硬化性組成物に有用な反応性モノマーとして用いることができる。

30

【0409】

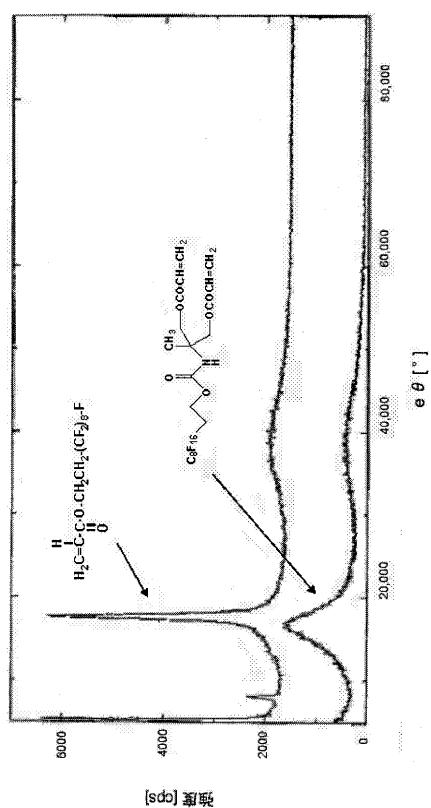
また、実施例23～28と比較例14～15を比較すると、本発明のエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物から得られた反応性(メタ)アクリレートポリマーを含有すると、感度および鉛筆硬度は増加し、反射率が低下していることがわかる。また、実施例29～34と比較例16～17を比較すると、上記の反応性(メタ)アクリレートを含有すると耐薬品性が向上することがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0410】

【図1】図1は、実施例7および比較例8のX線解析チャートである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 7 C 275/30	(2006.01) C 0 7 C 275/30
C 0 7 C 275/24	(2006.01) C 0 7 C 275/24
C 0 7 C 275/18	(2006.01) C 0 7 C 275/18
C 0 7 C 333/04	(2006.01) C 0 7 C 333/04
C 0 9 D 11/10	(2006.01) C 0 9 D 11/10
C 0 8 F 299/00	(2006.01) C 0 8 F 299/00
C 0 8 F 290/00	(2006.01) C 0 8 F 290/00
C 0 8 G 18/71	(2006.01) C 0 8 G 18/71
C 0 8 F 20/36	(2006.01) C 0 8 F 20/36
C 0 8 G 63/91	(2006.01) C 0 8 G 63/91
C 0 8 G 64/42	(2006.01) C 0 8 G 64/42
C 0 8 G 65/333	(2006.01) C 0 8 G 65/333
C 0 8 F 8/30	(2006.01) C 0 8 F 8/30

(72)発明者 佐々木 透

福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 111 昭和電工株式会社内

(72)発明者 室伏 克己

神奈川県川崎市川崎区扇町 5-1 昭和電工株式会社内

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 米国特許第 0 2 7 1 8 5 1 6 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 C 2 6 3 / 1 0
 C 0 7 C 2 6 3 / 1 6
 C 0 7 C 2 6 5 / 0 4
 C 0 7 C 2 7 1 / 1 6
 C 0 7 C 2 7 1 / 3 4
 C 0 7 C 2 7 5 / 1 8
 C 0 7 C 2 7 5 / 2 4
 C 0 7 C 2 7 5 / 3 0
 C 0 7 C 3 3 3 / 0 4
 C 0 8 F 8 / 3 0
 C 0 8 F 2 0 / 3 6
 C 0 8 F 2 9 0 / 0 0
 C 0 8 F 2 9 9 / 0 0
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)