

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/018279 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/38 (2006.01) *C08G 59/34* (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071209
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 20 日(20.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-147811 2015 年 7 月 27 日(27.07.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 飛鳥(FUJII Asuka); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 山田 岳史(YAMADA Takeshi); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 大津 猛(OHTSU Takeru); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 森 貴裕(MORI Takahiro); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 柏崎 史(KASHIWAZAKI Fumito); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1-13-1 水戸部ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND CURED OBJECT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び硬化物

(57) Abstract: Provided is a resin composition capable of forming, in a short curing time, a cured object that is highly adhesive with respect to a PET substrate, that is colorless and transparent, and that has excellent heat resistance and moisture resistance. The resin composition contains: (A) a bifunctional alicyclic epoxy resin compound; (B) a specific polybutadiene resin compound of which the polystyrene-equivalent number average molecular weight is 100-5000; and (C) a specific epoxy resin compound, wherein the contained proportion of component (A) is 10-60 mass%, the contained proportion of component (B) is 10-80 mass%, and the contained proportion of component (C) is 10-60 mass%.

(57) 要約: PET 基体に対する密着性が高く、無色透明であり、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を短い硬化時間で形成することが可能な樹脂組成物を提供する。(A) 2 官能性脂環式エポキシ樹脂化合物と、(B) 数平均分子量がポリスチレン換算で 100~5000 である特定のポリブタジエン樹脂化合物と、(C) 特定のエポキシ樹脂化合物とを含有し、(A) 成分の含有割合が 10~60 質量%、(B) 成分の含有割合が 10~80 質量%、及び (C) 成分の含有割合が 10~60 質量%の樹脂組成物である。



WO 2017/018279 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、及びそれを用いて得られる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年普及している静電容量式タッチパネルの多くには、ITOフィルムが用いられている。また、ディスプレイ上に形成されたITO電極パターンの不可視化を目的として、ITOフィルムに対して、屈折率調整層（以下、「インデックスマッチング層」とも記す）を有する光学フィルムを用いる場合がある。

[0003] 例えば、特許文献1には、多官能（メタ）アクリル化合物、乾式のナノチタン酸バリウム、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤、光重合開始剤、及び有機溶剤を含有する屈折率調整用コート材組成物が開示されている。また、特許文献2には、特定の金属酸化物粒子、シリカ粒子、及び樹脂成分を含有する、インデックスマッチング層を形成するための組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015／019758号

特許文献2：特開2014－209333号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] インデックスマッチング層を構成する硬化物に要求される特性としては、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」とも記す）などに代表される材料からなる基体に対する密着性が高いこと、無色透明であること、耐溶剤性が高いこと、耐熱性が高いこと、耐湿性が高いこと、耐アルカリ性が高いこと、などを挙げることができる。また、生産性を向上させるために、硬

化物に転化する際に要する時間（ゲル化時間、硬化時間）が短いことも要求されている。なかでも、P E T基体に対する密着性が高く、無色透明であり、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物の原料となる、硬化時間の短い樹脂組成物が強く望まれていた。

[0006] したがって、本発明の目的は、P E T基体に対する密着性が高く、無色透明であり、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を短い硬化時間で形成することが可能な樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、上記の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を提供することにある。

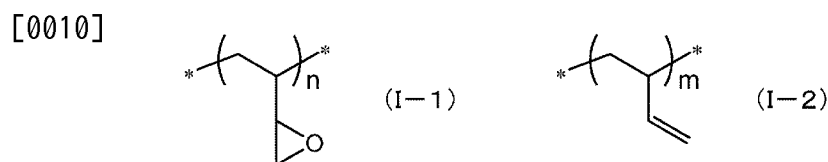
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記の実情に鑑み検討を重ねた結果、特定の成分を含有する樹脂組成物が上記の要求性能を満たすことを見出し、本発明に到達した。

[0008] すなわち、本発明は、（A）2官能性脂環式エポキシ樹脂化合物と、（B）下記一般式（I）で表される、数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000であるポリブタジエン樹脂化合物と、（C）下記一般式（II）又は（III）で表されるエポキシ樹脂化合物と、を含有し、前記（A）成分、前記（B）成分、及び前記（C）成分の総量に対して、前記（A）成分の含有割合が10～60質量%、前記（B）成分の含有割合が10～80質量%、及び前記（C）成分の含有割合が10～60質量%である樹脂組成物を提供する。

[0009]
$$X^1-Y-X^2 \quad (I)$$

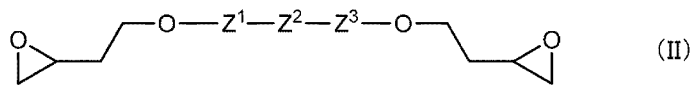
（前記一般式（I）中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に水素原子又は水酸基を表し、Yは、下記一般式（I-1）及び（I-2）で表されるユニットを含む基を表す）



（前記一般式（I-1）及び（I-2）中、n及びmは、前記ポリブタジエ

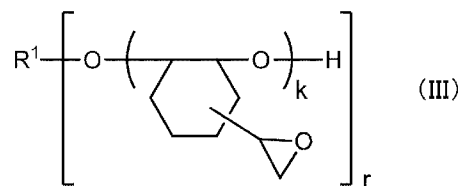
ン樹脂化合物の数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000となる数を表す)

[0011]



(前記一般式 (II) 中、 Z^1 は、炭素原子数1～20のアルカンジイル基又は炭素原子数6～30のアリールジイル基を表し、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に単結合、炭素原子数1～20のアルカンジイル基、又は炭素原子数6～30のアリールジイル基を表す)

[0012]



(前記一般式 (III) 中、 R^1 は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 k は3～30の数を表し、 r は1～3の数を表す)

[0013] また、本発明は、上記の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を提供する。

発明の効果

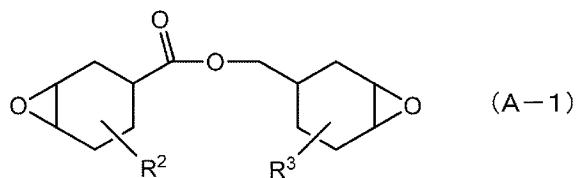
[0014] 本発明によれば、PET基体に対する密着性が高く、無色透明であり、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を短い硬化時間で形成することが可能な樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上記の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の樹脂組成物は、(A) 2官能性脂環式エポキシ樹脂化合物(以下、「(A)成分」とも記す)と、(B)一般式(I)で表される、数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000であるポリブタジエン樹脂化合物(以下、「(B)成分」とも記す)と、(C)一般式(II)又は(III)で表されるエポキシ樹脂化合物(以下、「(C)成分」とも記す)と、を含有する。以下、その詳細について説明する。

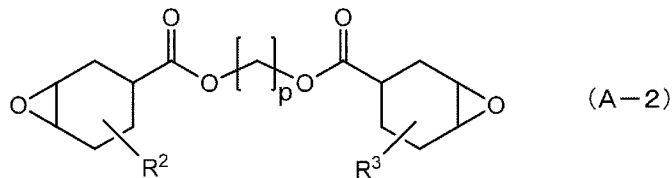
[0016] (A) 成分の種類は特に限定されず、公知の 2 官能性脂環式エポキシ樹脂化合物を用いることができる。2 官能性脂環式エポキシ樹脂化合物の具体例としては、下記一般式 (A-1)、(A-2)、(A-3)、及び (A-4) で表される樹脂化合物を挙げることができる。なかでも、下記一般式 (A-1) で表される樹脂化合物は、後述する (B) 成分及び (C) 成分と組み合わせて用いることで、密着性、耐熱性、及び耐湿性により優れた硬化物を得ることができるために好ましい。

[0017]



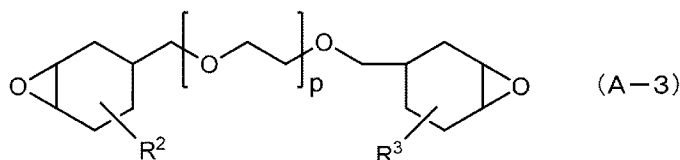
(前記一般式 (A-1) 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基を表す)

[0018]



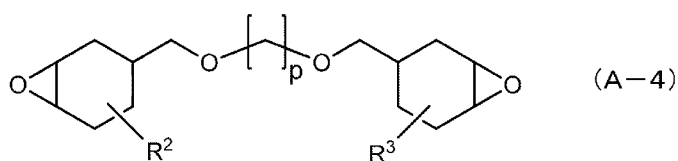
(前記一般式 (A-2) 中、 R^2 及び R^3 は、前記一般式 (A-1) 中の R^2 及び R^3 と同義であり、 p は 1 ~ 20 の数を表す)

[0019]



(前記一般式 (A-3) 中、 R^2 、 R^3 及び p は、前記一般式 (A-2) 中の R^2 、 R^3 及び p と同義である)

[0020]



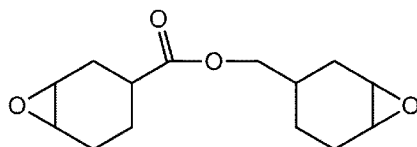
(前記一般式 (A-4) 中、 R^2 、 R^3 及び p は、前記一般式 (A-2) 中の R^2

、 R^3 及びpと同義である)

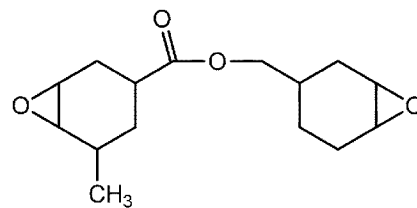
[0021] 一般式(A-1)～(A-4)中、 R^2 及び R^3 で表される炭素原子数1～20のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチルなどを挙げることができる。

[0022] 一般式(A-1)で表される樹脂化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物No. 1～3を挙げることができる。なかでも、(A)成分が以下に示す化合物No. 1である場合、後述する(B)成分及び(C)成分と組み合わせて用いることで、密着性、耐熱性、及び耐湿性に特に優れた硬化物を得ることができることから特に好ましい。

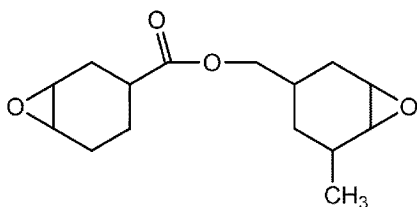
[0023]



化合物No. 1



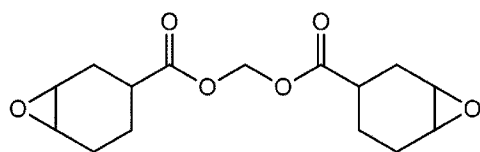
化合物No. 2



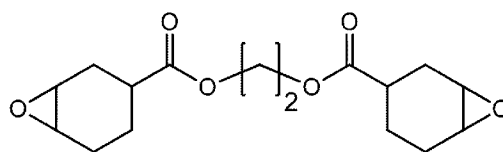
化合物No. 3

[0024] 一般式(A-2)で表される樹脂化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物No. 4～6を挙げることができる。

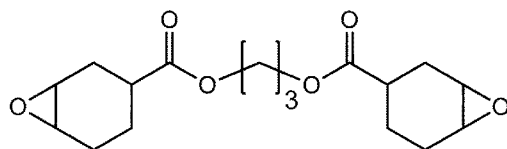
[0025]



化合物No. 4



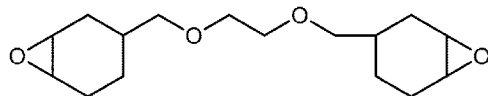
化合物No. 5



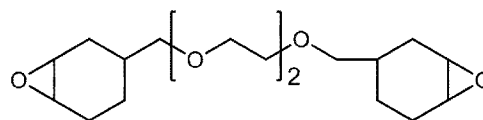
化合物No. 6

[0026] 一般式（A-3）で表される樹脂化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物No. 7～9を挙げることができる。

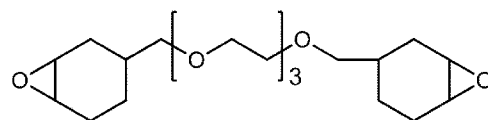
[0027]



化合物No. 7



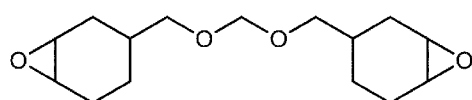
化合物No. 8



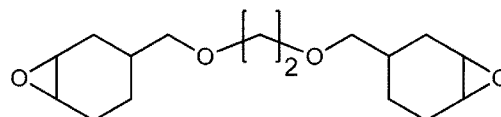
化合物No. 9

[0028] 一般式（A-4）で表される樹脂化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物No. 10～12を挙げることができる。

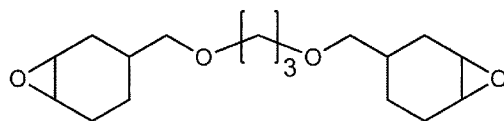
[0029]



化合物No. 10



化合物No. 11



化合物No. 12

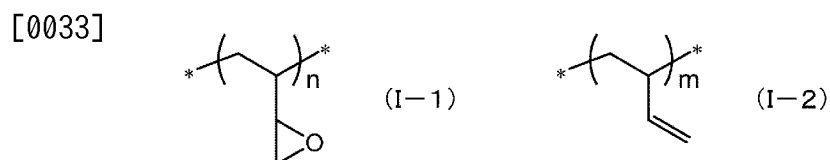
[0030] 本発明の樹脂組成物中の（A）成分の含有割合は、（A）成分、（B）成分、及び（C）成分の総量に対して、10～60質量%である。（A）成分

の含有割合が10質量%未満であると、(A)成分を配合することによる効果が認められない。一方、(A)成分の含有割合が60質量%超であると、得られる硬化膜の耐湿性などの特性が低下する場合がある。樹脂組成物中の(A)成分の含有割合が、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の総量に対して20～50質量%であると、さらに密着性の高い硬化物を得ることができるためにより好ましい。

- [0031] (B)成分は、下記一般式(I)で表される、数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000であるポリブタジエン樹脂化合物である。(B)成分は、ブロックコポリマーであっても、ランダムコポリマーであってもよい。(B)成分としては、容易に入手可能な市販品を用いることができる。(B)成分として用いることができる市販品としては、いずれも商品名で、エポリッドPB4700(ダイセル社製)；BF-1000、FC-3000(ADEKA社製)；JP-100、JP-200(日本曹達社製)；Polybd R-45HT、Polybd R-15HT(出光興産社製)；Ricon657(アルケマ社製)などを挙げるができる。

- [0032]
$$X^1-Y-X^2 \quad (I)$$

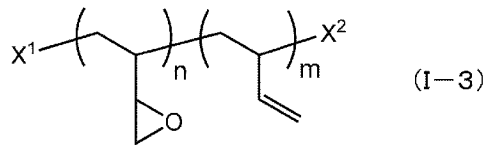
(前記一般式(I)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に水素原子又は水酸基を表し、Yは、下記一般式(I-1)及び(I-2)で表されるユニットを含む基を表す)



(前記一般式(I-1)及び(I-2)中、n及びmは、前記ポリブタジエン樹脂化合物の数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000となる数を表す)

- [0034] (B)成分としては、下記一般式(I-3)で表されるポリブタジエン樹脂化合物が好ましい。

[0035]



(前記一般式 (I-3) 中、 X^1 及び X^2 は、前記一般式 (I) 中の X^1 及び X^2 と同義であり、 n 及び m は、前記一般式 (I-1) 及び (I-2) 中の n 及び m と同義である)

[0036] 一般式 (I) 中の X^1 及び X^2 が同一であると、耐熱性及び耐湿性により優れた硬化物を得ることができるために好ましく、 X^1 及び X^2 がいずれも水素原子であることがさらに好ましい。

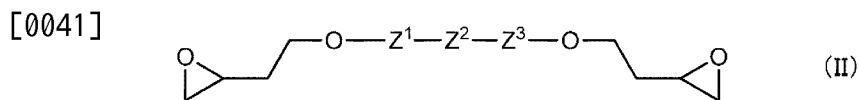
[0037] ポリブタジエン樹脂化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が 1000～5000 であると、耐熱性及び耐湿性により優れた硬化物が得られるために好ましい。ポリブタジエン樹脂化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が 1500～5000 であると、耐熱性及び耐湿性に特に優れた硬化物が得られるためにさらに好ましい。また、ポリブタジエン樹脂化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が 2000～4000 であると、密着性が特に高い硬化物が得られるために特に好ましい。そして、ポリブタジエン樹脂化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が 3000～3500 であると、硬化時間（ゲル化時間）がさらに短くなるために最も好ましい。なお、ポリブタジエン樹脂化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が 5000 超であると、PET 基体に対する密着性が顕著に低下する。

[0038] (B) 成分（ポリブタジエン樹脂化合物）のエポキシ当量は、80～3000 g/eq であることが好ましく、100～500 g/eq であることがさらに好ましい。また、(B) 成分のビニル当量は、50～200 g/eq であることが好ましく、75～125 g/eq であることがさらに好ましい。

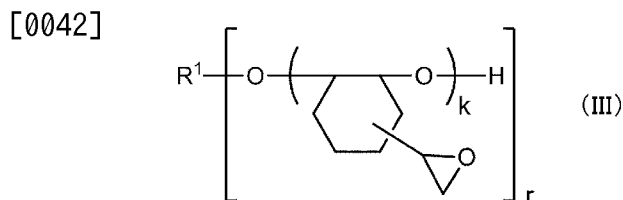
[0039] 本発明の樹脂組成物中の (B) 成分の含有割合は、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分の総量に対して、10～80 質量%である。(B) 成分の含有割合が 10 質量%未満であると、(B) 成分を配合することによる効

果が認められない。一方、(B)成分の含有割合が80質量%超であると、得られる硬化膜の耐湿性などの特性が低下する場合がある。樹脂組成物中の(B)成分の含有割合が、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の総量に対して20～60質量%であると、さらに密着性の高い硬化物を得ることができるためにより好ましい。

[0040] (C)成分は、下記一般式(II)又は(III)で表されるエポキシ樹脂化合物である。



(前記一般式(II)中、Z¹は、炭素原子数1～20のアルカンジイル基又は炭素原子数6～30のアリールジイル基を表し、Z²及びZ³は、それぞれ独立に単結合、炭素原子数1～20のアルカンジイル基、又は炭素原子数6～30のアリールジイル基を表す)



(前記一般式(III)中、R¹は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、kは3～30の数を表し、rは1～3の数を表す)

[0043] 一般式(II)中、Z¹、Z²及びZ³で表される炭素原子数1～20のアルカンジイル基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1,2-ジメチルプロピレン、1,3-ジメチルプロピレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、4-メチルブチレン、2,4-ジメチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、エタン-1,1-ジイル、プロパン-2,2-ジイル等のアルキレン基；シクロヘキサン-1,1-ジイル、シク

ロヘキサン-1, 2-ジイル、シクロヘキサン-1, 3-ジイル、1, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 3-ジイル、1-メチルシクロヘキサン-1, 3-ジイル、シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘプタン-1, 1~4-ジイル、シクロオクタン-1, 1~5-ジイル、シクロノナン-1, 1~5-ジイル、シクロデカン-1, 1~6-ジイル等のシクロアルキレン基などを挙げることができる。

[0044] 一般式 (II) 中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 で表される炭素原子数6~30のアリールジイル基の具体例としては、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル、2, 2-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイル、ジフェニルスルフォン-4, 4'-ジイル等のアリーレン基などを挙げることができる。

[0045] 一般式 (III) 中、 R^1 で表される炭素原子数1~20の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルケニル基、炭素原子数3~20のシクロアルキル基、炭素原子数4~20のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、及び炭素原子数7~20のアリールアルキル基、並びにこれらのジイル基、トリイル基などのr個の基を挙げることができる。また、これらの基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、イソシアネート基、カルボキシ基、又は複素環含有基で置換されていてもよい。さらに、炭素原子数2~20の炭化水素基中のメチレン基は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-、-SO₂-、-SCO-、又は-COS-で置換されていてもよい。

[0046] 炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオク

チル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、及びイコシル等のアルキル基；2，2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノール等のr価の多価アルコールからr個の水酸基（-OH）を除いた基（r価の有機基）などを挙げることができる。

[0047] 炭素原子数2～20のアルケニル基としては、例えば、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、4-ペンテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、5-ヘキセニル、2-ヘプテニル、3-ヘプテニル、4-ヘプテニル、3-オクテニル、3-ノネニル、4-デセニル、3-ウンデセニル、4-ドデセニル、3-シクロヘキセニル、2，5-シクロヘキサジエニル-1-メチル、及び4，8，12-テトラデカトリエニルアリルなどを挙げることができる。

[0048] 炭素原子数3～20のシクロアルキル基とは、3～20の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン、ビシクロ[1.1.1]ペンタニル、及びテトラデカヒドロアントラセニルなどを挙げることができる。

[0049] 炭素原子数4～20のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子が、シクロアルキル基で置換された4～20の炭素原子を有する基を意味する。例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルメチル、シクロデシルメチル、2-シクロブチルエチル、2-シクロペンチルエチル、2-シクロヘキシルエチル、2-シクロヘプチルエチル、2-シクロオクチルエチル、2-シクロノニルエチル、2-シクロデシルエチル、3-シクロブチルプロピル、3-シクロペンチルプロピル、3-シクロヘキシルプロピル、3-シクロヘプチルプロピル、3-シクロオクチルプロピル、3-シクロノニルプロピル、3-シクロデシルプロ

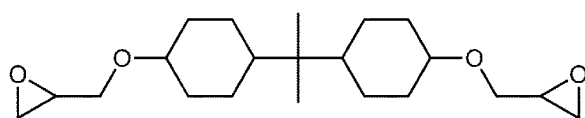
ロピル、4-シクロブチルブチル、4-シクロペンチルブチル、4-シクロヘキシルブチル、4-シクロヘプチルブチル、4-シクロオクチルブチル、4-シクロノニルブチル、4-シクロデシルブチル、3-3-アダマンチルプロピル、及びデカヒドロナフチルプロピルなどを挙げることができる。

[0050] 炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナントレニル等；上記のアルキル基やアルケニル基、カルボキシ基、及びハロゲン原子等で1以上の水素原子が置換されたフェニル、ビフェニル、ナフチル、アンスリル（例えば、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル等）を挙げることができる。

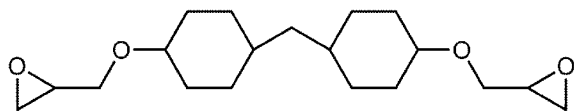
[0051] 炭素原子数7～20のアリールアルキル基とは、アルキル基の水素原子がアリール基で置換された、7～20の炭素原子を有する基を意味する。例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α , α -ジメチルベンジル、フェニルエチル、及びナフチルプロピルなどを挙げることができる。

[0052] 一般式(II)で表されるエポキシ樹脂化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物No. 13～22を挙げることができる。なかでも、(C)成分が化合物No. 13である場合、(A)成分及び(B)成分と組み合わせて用いることで、密着性、耐熱性、及び耐湿性に特に優れた硬化物を得ることができることから特に好ましい。

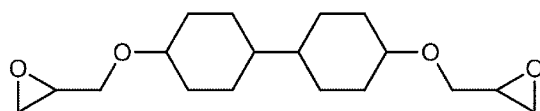
[0053]



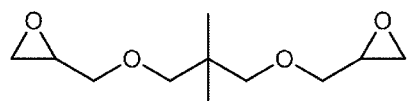
化合物No. 13



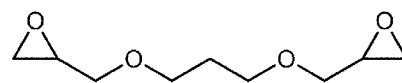
化合物No. 14



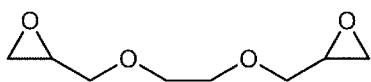
化合物No. 15



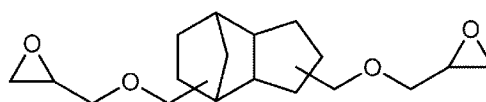
化合物No. 16



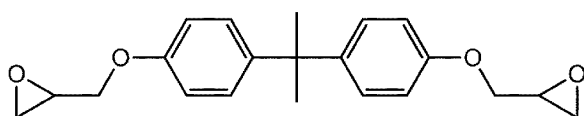
化合物No. 17



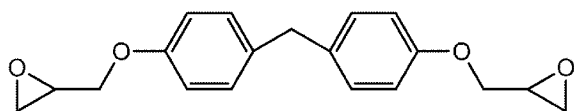
化合物No. 18



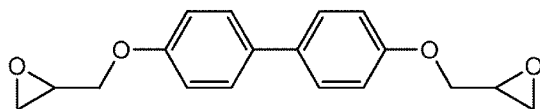
化合物No. 19



化合物No. 20



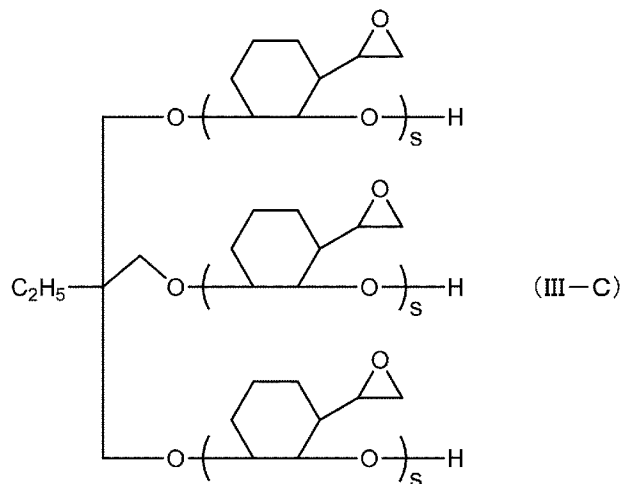
化合物No. 21



化合物No. 22

[0054] 一般式 (III) で表されるエポキシ樹脂化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 (III-C) で表される化合物を挙げることができる。

[0055]



(前記一般式 (III-C) 中、 s は 1 ~ 10 の数を表す)

[0056] 一般式 (III) で表されるエポキシ樹脂化合物の好ましい具体例のうち、市販品としては、商品名「EHP E 3 1 5 0」(ダイセル社製)を挙げることができる。

[0057] 本発明の樹脂組成物中の (C) 成分の含有割合は、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分の総量に対して、10 ~ 60 質量%である。(C) 成分の含有割合が 10 質量%未満であると、(C) 成分を配合することによる効果が認められない。一方、(C) 成分の含有割合が 60 質量%超であると、得られる硬化膜の耐湿性などの特性が低下する場合がある。樹脂組成物中の (C) 成分の含有割合が、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分の総量に対して 20 ~ 50 質量%であると、さらに密着性の高い硬化物を得ることができるためにより好ましい。

[0058] 本発明の樹脂組成物は、さらに (D) 熱カチオン重合開始剤 (以下、「(D) 成分」とも記す) を含有することが好ましい。上記の (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分と、(D) 成分とを組み合わせることで、耐熱性及び耐湿性により優れた硬化物を容易に得ることができる。

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、ベンジルスルホニウム塩、チオフェニウム塩、チオラニウム塩、ベンジルアンモニウム、ピリジニウム塩、ヒドラジニウム塩、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、アミンイミド等を挙げることができる。これらの熱カチオン重合開始剤は、容易に入手

可能な市販品を用いることができる。(D)成分として用いることができる市販品としては、いずれも商品名で、アデカオプトンCP77、アデカオプトンCP66(ADEKA社製)；CI-2639、CI-2624(日本曹達社製)；サンエイドSI-60L、サンエイドSI-80L、サンエイドSI-100L(三新化学工業社製)などを挙げるができる。

[0059] 樹脂組成物に添加する(D)成分の量は特に限定されず、製造しようとする硬化物の形状や硬化時間に応じて適当量を添加すればよい。但し、樹脂組成物中の(D)成分の含有割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の総量に対して、0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがさらに好ましい。樹脂組成物中の(D)成分の含有割合が0.01質量%未満であると、(D)成分を配合することによる効果が認められない。一方、(D)成分の含有割合を10質量%超としても、(D)成分を配合することによる効果は向上しない。

[0060] 本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、前述の成分以外の成分(添加物)を含有させることができる。樹脂組成物に含有させることができる添加物としては、例えば、ラジカル重合開始剤；エポキシ樹脂に使用される硬化剤；天然ワックス類、合成ワックス類、長鎖脂肪酸の金属塩類等の可塑剤；酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤；ニトリルゴム、ブタジエンゴム等の応力緩和剤；三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化錫、水酸化錫、酸化モリブデン、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、赤燐、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミン酸カルシウム等の無機難燃剤；テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、ブロム化フェノールノボラック等の臭素系難燃剤；リン系難燃剤；シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤；染料、顔料等の着色剤；酸化安定剤；光安定剤；耐湿性向上剤；チキソトロピー付与剤；希釈剤；消泡剤；各種の樹脂(但し、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を除く)；粘着付与剤；帯電防止剤；滑剤；紫外線吸収剤；有機溶剤などを挙げるができる。

。

[0061] ラジカル重合開始剤としては、従来既知の化合物を用いることができる。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4, 4-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブチルバレレート、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物類；ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロル-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、テトラメチルチラウムジスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピル)ベンゾイルプロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1, 7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3, 6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、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、p-メトキシフェニル-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブトキシスチリル)-s-トリアジン、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、9-フェニルアクリジン、9, 10-ジメチルベンズフェナジン、ベンゾフェノンとミヒラーズケトンの併用、ヘキサアリアルビイミダゾールとメルカプトベ

ンズイミダゾールの併用、チオキサントンとアミンの併用、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シドなどを挙げることができる。

[0062] また、ラジカル重合開始剤としては、特開２０００－８００６８号公報、特開２００１－２３３８４２号公報、特開２００５－９７１４１号公報、特表２００６－５１６２４６号公報、特許第３８６０１７０号公報、特許第３７９８００８号公報、国際公開第２００６／０１８９７３号に記載の化合物等を用いることもできる。

[0063] エポキシ樹脂に使用される硬化剤としては、潜在性硬化剤、酸無水物、ポリアミン化合物、ポリフェノール化合物、熱カチオン系開始剤、及びカチオン系光開始剤などを挙げることができる。なかでも、熱カチオン重合開始剤（前述の（Ｄ）成分）を用いることが好ましい。

[0064] 潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンアダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミンなどを挙げることができる。

[0065] 酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物などを挙げることができる。

[0066] ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカンなどの脂環族ポリアミン、*m*－キシレンジアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン、*m*－フェレンジアミン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 α ， α

ービス（４－アミノフェニル）－p－ジイソプロピルベンゼン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ポリアミンを挙げることができる。

[0067] ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック、ｔ－ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、テルペンジフェノール、テルペンジカテコール、１，１，３－トリス（３－第３ブチル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）ブタン、ブチリデンビス（３－第３ブチル－４－ヒドロキシ－６－メチルフェニル）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンなどを挙げることができる。

[0068] イミダゾール化合物としては、例えば、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－ウンデシルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－エチル，４－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸の２：３付加物、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、２－フェニル－３，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－ヒドロキシメチル－５－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニル－３，５－ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類；これらイミダゾール類と、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類を挙

げることができる。

[0069] シラン系カップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。なかでも、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いると、高温かつ高湿度条件下であってもシリコンウェハーへの接着性の劣化を防ぐ効果が大きくなるために好ましい。

[0070] 本発明の樹脂組成物に有機溶剤を添加すると、粘度や塗工性を変化させる

ことができる。このため、有機溶媒は、得ようとする硬化物（硬化膜）の厚さを制御する成分として好ましく利用することができる。有機溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、シアノ基を有する炭化水素溶剤、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤、その他の溶剤などを挙げることができる。

[0071] アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、第3ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンタノール、第3ペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、ヘプタノール、2-ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘプタノール、ベンジルアルコール、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロパノールなどを挙げることができる。

[0072] ジオール系溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-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、イソプレングリコール(3-メチル-1,3-ブタンジオール)、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-オクタンジオール、オクタンジオール(2-エチル-1,3-ヘキサジオール)、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール

ール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどを挙げることができる。

[0073] ケトン系溶剤としては、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどを挙げることができる。

[0074] エステル系溶剤としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第2ブチル、酢酸第3ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸第3アミル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸第2ブチル、プロピオン酸第3ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸第3アミル、プロピオン酸フェニル、2-エチルヘキサン酸メチル、2-エチルヘキサン酸エチル、2-エチルヘキサン酸プロピル、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール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、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピ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アセテート、エチレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ

ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、オキソブタン酸メチル、オキソブタン酸エチル、 γ -ラクトン、マロン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、プロピレングリコールジアセテート、 δ -ラクトンなどを挙げることができる。

[0075] エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサンなどを挙げることができる。

[0076] 脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ソルベントナフサ、テレピン油、D-リモネン、ピネン、ミネラルスピリットなどを挙げることができる。なお、脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤の市販品としては、商品名「スワゾール#310」（コスモ松山石油社製）、商品名「ソルベッソ#100」（エクソン化学社製）などを挙げることができる。

[0077] 芳香族炭化水素系溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼン、クメン、イソブチルベンゼン、シメン、テトラリンなどを挙げることができる。

[0078] シアノ基を有する炭化水素溶剤としては、アセトニトリル、1-シアノプ

ロパン、１－シアノブタン、１－シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、１，３－ジシアノプロパン、１，４－ジシアノブタン、１，６－ジシアノヘキサン、１，４－ジシアノシクロヘキサン、１，４－ジシアノベンゼンなどを挙げることができる。

[0079] ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレンなどを挙げることができる。

[0080] その他の有機溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アニリン、トリエチルアミン、ピリジンなどを挙げることができる。

[0081] 本発明の樹脂組成物は、硬化物に転化する際に要する時間（ゲル化時間、硬化時間）が短い。また、本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、PET基体への密着性が高く、無色透明であり、耐熱性及び耐湿性に優れている。このため、本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、プリント配線基板、半導体封止絶縁材、パワー半導体、LED照明、LEDバックライト、パワーLED、太陽電池等の電気・電子分野の種々の部材の樹脂基材として広く応用することができる。具体的には、屈折率調整層、プリプレグ、封止剤、積層基板、塗布性の接着剤、接着シート等の硬化性成分、及び各種塗料の硬化性成分として有用である。

[0082] 本発明の硬化物は、上記の本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物である。硬化物の形状は特に限定されないが、例えば、シート状、フィルム状、板状などを挙げることができる。本発明の硬化物は、例えば、上述の樹脂組成物に熱カチオン系開始剤を添加した後、20～100℃の範囲で0.5～60分加熱して硬化させて得ることができる。このような方法によって得られる本発明の硬化物は、PET基体への密着性が高く、無色透明であり、耐熱性及び耐湿性に優れている。

[0083] シート状の硬化物は、例えば、キャリアフィルムや金属箔等の支持体上に樹脂組成物を塗布して形成した塗布層を硬化させることによって製造することができる。また、樹脂組成物からなる塗布層を支持体から基体に転写した

後に硬化させることでも、シート状の硬化物を製造することができる。基体としては、シリコンウェハーやアルミウェハーなどを挙げることができる。基体の形状としては、シート状、フィルム状、板状などを挙げることができる。有機溶剤を含有する樹脂組成物を硬化させると、有機溶剤を含有する硬化物が得られる場合と、有機溶剤が揮発して実質的に残留していない（含有しない）硬化物が得られる場合がある。本発明の硬化物には、有機溶剤を含有するものと、有機溶剤を実質的に含有しないものの両方が含まれる。

[0084] 本発明の硬化物は、周知の方法を適用することによって製造することができる。例えば、シート状の硬化物を製造する場合には、各種塗工装置を使用して支持体上に樹脂組成物を塗工してもよく、スプレー装置を使用して支持体上に樹脂組成物を噴霧して塗工してもよい。塗工装置としては、例えば、ロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、コンマコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷装置などを用いることができる。また、刷毛塗りによって樹脂組成物を支持体上に塗工してもよい。

[0085] シート状の硬化物を形成する際に用いる支持体としては、取扱いが容易なものを選択することが好ましい。また、シート状の硬化物を使用時する際には支持体から剥離させるため、硬化物の剥離が容易な支持体を用いることが好ましい。支持体としては、キャリアフィルムが好ましい。キャリアフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂；フッ素系樹脂；ポリイミド樹脂などの耐熱性を有する熱可塑性樹脂からなるフィルムが好適である。

[0086] また、金属箔を支持体として使用する場合には、硬化物の形成後に金属箔を剥離してもよいし、金属箔をエッチングしてもよい。金属箔としては、例えば、銅、銅系合金、アルミニウム、アルミニウム系合金、鉄、鉄系合金、銀、銀系合金、金、金系合金、亜鉛、亜鉛系合金、ニッケル、ニッケル系合金、錫、錫系合金等の金属箔が好適に選択される。また、キャリア箔付き極薄金属箔を支持体として用いてもよい。

[0087] 本発明の硬化物の形状がシート状である場合、シート状の硬化物の厚さは用途により適宜設定すればよく、通常20～150 μ mの範囲である。

実施例

[0088] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0089] (実施例1～9) 樹脂組成物N o. 1～9の製造

以下に示す配合にしたがって樹脂組成物N o. 1～9を製造した。

[0090] [樹脂組成物N o. 1]

(A成分)

化合物N o. 1 30質量部

(B成分)

一般式(1-3)で表されるポリブタジエン 40質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)

(C成分)

化合物N o. 13 30質量部

[0091] [樹脂組成物N o. 2]

(A成分)

化合物N o. 1 30質量部

(B成分)

一般式(1-3)で表されるポリブタジエン 40質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 3700)

(C成分)

化合物N o. 13 30質量部

[0092] [樹脂組成物N o. 3]

(A成分)

化合物N o. 1 30質量部

(B成分)

一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 40質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 3400)

(C成分)

化合物No. 13 30質量部

[0093] [樹脂組成物No. 4]

(A成分)

化合物No. 1 40質量部

(B成分)

一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 20質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)

(C成分)

化合物No. 13 40質量部

[0094] [樹脂組成物No. 5]

(A成分)

化合物No. 1 20質量部

(B成分)

一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 60質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)

(C成分)

化合物No. 13 20質量部

[0095] [樹脂組成物No. 6]

(A成分)

化合物No. 1 30質量部

(B成分)

- 一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 40 質量部
(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)
(C成分)
化合物 No. 19 30 質量部
- [0096] [樹脂組成物 No. 7]
(A成分)
化合物 No. 1 30 質量部
(B成分)
一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 40 質量部
(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)
(C成分)
化合物 No. 16 30 質量部
- [0097] [樹脂組成物 No. 8]
(A成分)
化合物 No. 1 30 質量部
(B成分)
一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 40 質量部
(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)
(C成分)
商品名「EHPE-3150」(ダイセル社製) 30 質量部
- [0098] [樹脂組成物 No. 9]
(A成分)
化合物 No. 1 30 質量部
(B成分)
一般式 (1-3) で表されるポリブタジエン 40 質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)

(C成分)

化合物No. 20 30質量部

[0099] (比較例1～4) 比較組成物の製造

以下に示す配合にしたがって比較組成物1～4を製造した。

[0100] [比較組成物1]

(A成分)

化合物No. 1 30質量部

(B成分)

一般式(1-3)で表されるポリブタジエン 40質量部

(X¹: 水酸基、X²: 水酸基、ポリスチレン換算の数平均分子量: 5900)

(C成分)

化合物No. 13 30質量部

[0101] [比較組成物2]

(A成分)

化合物No. 1 30質量部

(B成分)

一般式(1-3)で表されるポリブタジエン 40質量部

(X¹: 水素原子、X²: 水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量: 2400)

(C成分)

商品名「EOCN-104S」(日本化薬社製) 30質量部

[0102] [比較組成物3]

(A成分)

化合物No. 1 40質量部

(B成分)

一般式（１－３）で表されるポリブタジエン

６０質量部

（ X^1 ：水素原子、 X^2 ：水素原子、ポリスチレン換算の数平均分子量：２４００）

（Ｃ成分）

なし

[0103] [比較組成物４]

（Ａ成分）

化合物Ｎｏ．１

７０質量部

（Ｂ成分）

なし

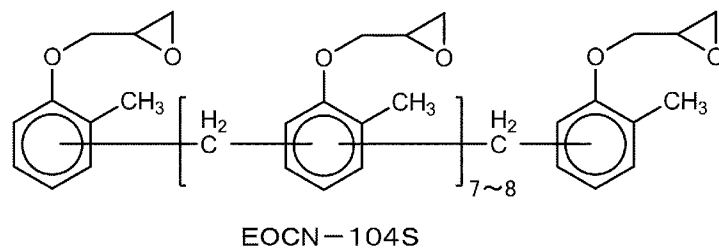
（Ｃ成分）

化合物Ｎｏ．１３

３０質量部

[0104] なお、比較組成物２の製造に用いたＣ成分（商品名「EOCN－１０４Ｓ」（日本化薬社製））の構造を以下に示す。

[0105]



[0106] （実施例１０～１８）評価用薄膜Ｎｏ．１～９の製造

樹脂組成物Ｎｏ．１～９ １００質量部に対して、硬化剤として商品名「サンエイドＳＩ－６０Ｌ」（三新化学工業社製）０．５質量部、及び溶剤としてメチルエチルケトン４００質量部を加えて試料溶液を調製した。厚さ５０μｍのＰＥＴフィルム上に、硬化後の膜厚が１μｍとなるように試料溶液をバーコート法で塗布して塗膜を形成した。次いで、熱風乾燥機を使用し、１９０℃、３分の条件で塗膜を硬化させて評価用薄膜Ｎｏ．１～９を得た。組成物と薄膜の対応関係を表１に示す。

[0107] （比較例５～８）比較薄膜１～４の製造

樹脂組成物 No. 1～9 に代えて、比較組成物 1～4 を用いたこと以外は、前述の実施例 10～18 と同様の方法で比較薄膜 1～4 を得た。組成物と薄膜の対応関係を表 1 に示す。

[0108]

表 1

	樹脂組成物		硬化物
実施例 1	樹脂組成物 No.1	実施例 10	評価用薄膜 No.1
実施例 2	樹脂組成物 No.2	実施例 11	評価用薄膜 No.2
実施例 3	樹脂組成物 No.3	実施例 12	評価用薄膜 No.3
実施例 4	樹脂組成物 No.4	実施例 13	評価用薄膜 No.4
実施例 5	樹脂組成物 No.5	実施例 14	評価用薄膜 No.5
実施例 6	樹脂組成物 No.6	実施例 15	評価用薄膜 No.6
実施例 7	樹脂組成物 No.7	実施例 16	評価用薄膜 No.7
実施例 8	樹脂組成物 No.8	実施例 17	評価用薄膜 No.8
実施例 9	樹脂組成物 No.9	実施例 18	評価用薄膜 No.9
比較例 1	比較組成物 1	比較例 5	比較薄膜 1
比較例 2 ^{※1}	比較組成物 2	比較例 6	比較薄膜 2
比較例 3 ^{※2}	比較組成物 3	比較例 7	比較薄膜 3
比較例 4	比較組成物 4	比較例 8	比較薄膜 4

※1: 組成物及び薄膜が黄色に着色し、無色透明にならなかった。薄膜が有色である場合、インデックスマッチング層に使用することができない。

※2: 試料溶液が均一に混ざらず、均一な薄膜が得られなかった。

[0109] 比較組成物 2 は黄色に着色しており、さらにこの比較組成物 2 を用いて製造した薄膜も黄色に着色していた。有色の薄膜はインデックスマッチング層に使用することができないため、以降の評価に用いないこととした。また、比較組成物 3 を用いた場合、試料溶液が均一に混ざらず、均一な薄膜を得ることができなかったため、以降の評価に用いないこととした。これに対して、評価用薄膜 No. 1～9 並びに比較薄膜 1 及び 4 は、いずれも無色透明で均一な薄膜だった。

[0110] (評価例 1) 耐熱性、耐湿性、及び密着性の評価

[耐熱性]

加熱乾燥機を使用し、150℃、2時間の条件で薄膜を加熱する加熱試験を実施した。加熱試験後の薄膜を目視にて観察し、外観に変化がない場合を「○」、白化した場合を「×」と評価した。結果を表 2 に示す。

[0111] [耐湿性]

恒温恒湿槽を使用し、121℃、湿度100%RHの環境下に薄膜を12時間保持する試験を実施した。試験後の薄膜を目視にて観察し、外観に変化がない場合を「○」、白化した場合を「×」と評価した。結果を表2に示す。

[0112] [密着性]

1mm×1mmのサイズに100点カットした薄膜に、粘着セロファンテープ（商品名「工業用24mm巾セロテープ（登録商標）」、ニチバン社製）を貼りつけた後に剥離するクロスカットテープピール試験を実施した。試験後に剥離しなかった薄膜片の数を計測し、薄膜片の数（100）に対する比を算出して密着性の指標とした。結果を表2に示す。

[0113] 表2

	硬化物	耐熱性	耐湿性	密着性
実施例10	評価用薄膜No.1	○	○	100/100
実施例11	評価用薄膜No.2	○	○	100/100
実施例12	評価用薄膜No.3	○	○	100/100
実施例13	評価用薄膜No.4	○	○	100/100
実施例14	評価用薄膜No.5	○	○	100/100
実施例15	評価用薄膜No.6	○	○	100/100
実施例16	評価用薄膜No.7	○	○	100/100
実施例17	評価用薄膜No.8	○	○	100/100
実施例18	評価用薄膜No.9	○	○	100/100
比較例5	比較薄膜1	○	○	30/100
比較例8	比較薄膜4	×	×	90/100

[0114] 表2に示す結果から、評価用薄膜No. 1～9は、いずれも耐熱性、耐湿性、及び密着性に優れた薄膜であることが分かる。一方、比較薄膜1は、耐熱性及び耐湿性は良好であるが密着性に劣っていることが分かる。また、比較薄膜4は、密着性はある程度良好であるが耐熱性及び耐湿性に劣っていることが分かる。

[0115] （実施例19～27）硬化物No. 1～9の製造

樹脂組成物No. 1～9 100質量部に対して、硬化剤として商品名「サンエイドS1-60L」（三新化学工業社製）0.5質量部、及び溶剤と

してメチルエチルケトン400質量部を加えて試料溶液を調製した。表面温度110℃の熱板上に試料溶液0.5mLをそれぞれ滴下した後に攪拌し、硬化させて硬化物を製造した。

[0116] (評価例2) ゲル化時間の測定

熱板上に試料溶液を滴下してから、硬化物が形成されるまでの時間(ゲル化時間)を測定した。結果を表3に示す。

[0117] 表3

	樹脂組成物	硬化物	ゲル化時間/秒
実施例19	樹脂組成物No.1	硬化物No.1	65
実施例20	樹脂組成物No.2	硬化物No.2	65
実施例21	樹脂組成物No.3	硬化物No.3	45
実施例22	樹脂組成物No.4	硬化物No.4	87
実施例23	樹脂組成物No.5	硬化物No.5	78
実施例24	樹脂組成物No.6	硬化物No.6	73
実施例25	樹脂組成物No.7	硬化物No.7	62
実施例26	樹脂組成物No.8	硬化物No.8	62
実施例27	樹脂組成物No.9	硬化物No.9	67

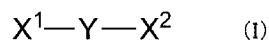
[0118] 表3に示す結果から、いずれの樹脂組成物を用いた場合であっても90秒以内に硬化物が得られることが分かった。なかでも、樹脂組成物1、2、3、7、8及び9はゲル化時間が短く、樹脂組成物3は特にゲル化時間が短いことが分かった。ゲル化時間が短い樹脂組成物を用いれば、優れた生産性で硬化物を製造することができる。

請求の範囲

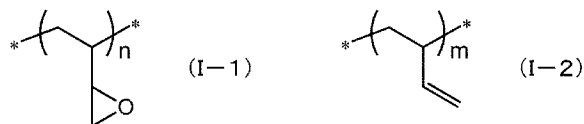
[請求項1]

(A) 2官能性脂環式エポキシ樹脂化合物と、(B) 下記一般式 (I) で表される、数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000であるポリブタジエン樹脂化合物と、(C) 下記一般式 (II) 又は (III) で表されるエポキシ樹脂化合物と、を含有し、

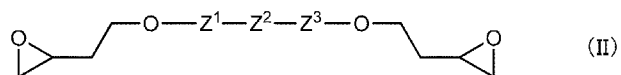
前記(A)成分、前記(B)成分、及び前記(C)成分の総量に対して、前記(A)成分の含有割合が10～60質量%、前記(B)成分の含有割合が10～80質量%、及び前記(C)成分の含有割合が10～60質量%である樹脂組成物。



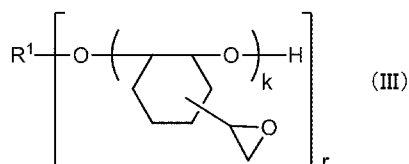
(前記一般式 (I) 中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に水素原子又は水酸基を表し、 Y は、下記一般式 (I-1) 及び (I-2) で表されるユニットを含む基を表す)



(前記一般式 (I-1) 及び (I-2) 中、 n 及び m は、前記ポリブタジエン樹脂化合物の数平均分子量がポリスチレン換算で100～5000となる数を表す)

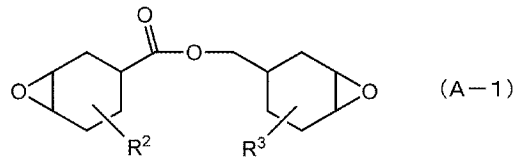


(前記一般式 (II) 中、 Z^1 は、炭素原子数1～20のアルカンジイル基又は炭素原子数6～30のアリールジイル基を表し、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に単結合、炭素原子数1～20のアルカンジイル基、又は炭素原子数6～30のアリールジイル基を表す)



(前記一般式 (III) 中、 R^1 は、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、 k は 3 ～ 30 の数を表し、 r は 1 ～ 3 の数を表す)

[請求項2] 前記 (A) 成分が、下記一般式 (A-1) で表される化合物である請求項 1 に記載の樹脂組成物。



(前記一般式 (A-1) 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表す)

[請求項3] さらに (D) 熱カチオン重合開始剤を含有する請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

[請求項5] 前記樹脂組成物を 20 ～ 100℃の範囲で 0.5 ～ 60 分加熱して硬化させて得られる請求項 4 に記載の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/38(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08G59/34(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/38, C08G59/24, C08G59/34, C08G59/68

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-308589 A (Omron Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; examples & WO 2008/152834 A1	1, 3-5 2
X A	JP 2008-308588 A (Omron Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; examples & WO 2008/152833 A1	1, 3-5 2
X A	JP 2004-168908 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; examples (Family: none)	1, 4, 5 2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 August 2016 (25.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-168906 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; examples (Family: none)	1, 4, 5 2, 3
X A	JP 2004-168922 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; examples (Family: none)	1, 4, 5 2, 3
X A	JP 2001-40068 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 4-209648 A (Toshiba Chemical Corp.), 31 July 1992 (31.07.1992), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
A	JP 2000-230038 A (Toshiba Corp.), 22 August 2000 (22.08.2000), entire text & JP 2006-9004 A & US 6437090 B1 entire text	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/38(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08G59/34(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/38, C08G59/24, C08G59/34, C08G59/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-308589 A（オムロン株式会社）2008.12.25, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2008/152834 A1	1、3-5 2
X A	JP 2008-308588 A（オムロン株式会社）2008.12.25, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2008/152833 A1	1、3-5 2
X A	JP 2004-168908 A（住友ベークライト株式会社）2004.06.17, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1、4、5 2、3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-168906 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1、4、5 2、3
X A	JP 2004-168922 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1、4、5 2、3
X A	JP 2001-40068 A (旭電化工業株式会社) 2001. 02. 13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1、2、4、5 3
X A	JP 4-209648 A (東芝ケミカル株式会社) 1992. 07. 31, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1、2、4、5 3
A	JP 2000-230038 A (株式会社東芝) 2000. 08. 22, 全文 & JP 2006-9004 A & US 6437090 B1、全文	1-5