

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6119167号
(P6119167)

(45) 発行日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(24) 登録日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 59/20	(2006.01)	CO8G 59/20
CO8L 33/14	(2006.01)	CO8L 33/14
CO8K 5/3492	(2006.01)	CO8K 5/3492
CO9D 133/14	(2006.01)	CO9D 133/14
CO9D 163/00	(2006.01)	CO9D 163/00

請求項の数 5 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-219259 (P2012-219259)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成24年10月1日(2012.10.1)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2013-100478 (P2013-100478A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成25年5月23日(2013.5.23)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成27年9月28日(2015.9.28)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2011-227671 (P2011-227671)	(74) 代理人	100151909
(32) 優先日	平成23年10月17日(2011.10.17)		弁理士 坂元 徹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	白川 政和
			大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
			住友化学株式会社内
		審査官	佐藤 のぞみ

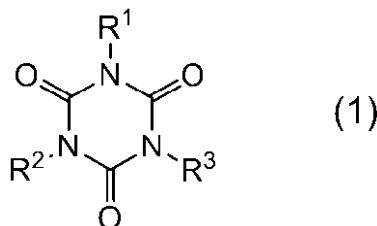
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

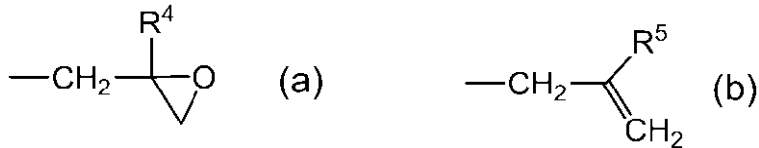
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位と、炭素数2～4の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂であって、樹脂[K1]及び樹脂[K2]のいずれかである樹脂、並びに、式(1)で表される化合物を含み、重合開始剤を含まない硬化性樹脂組成物。



[式(1)中、R¹、R²及びR³は、互いに独立に、式(a)で表される基又は式(b)で表される基を表す。]



[式 (a) 及び式 (b) 中、 R^4 及び R^5 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。]

樹脂 [K 1] : (a 0) と、(b 0) との共重合体

樹脂 [K 2] : (a 0) と (b 0) と (c 0) との共重合体

(a 0) 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種 10

(b 0) 炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体

(c 0) (a 0) 及び (b 0) とは異なり、かつこれらと共重合可能な単量体

【請求項 2】

式 (1) で表される化合物の含有量が、樹脂 100 質量部に対して、5 質量部以上 60 質量部以下である請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、酸化防止剤を含む請求項 1 又は 2 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物により形成された塗膜。 20

【請求項 5】

請求項 4 記載の塗膜を含む表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の液晶表示パネル等では、フォトスペーサやオーバーコートを形成するために、硬化性樹脂組成物が用いられる。このような硬化性樹脂組成物としては、樹脂として、メタクリル酸と 3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デシルアクリレートとの共重合体のみを含む組成物が知られている (特許文献 1)。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 106154 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

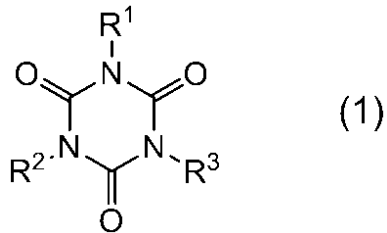
従来から提案されている硬化性樹脂組成物では、該硬化性樹脂組成物を基板に塗布して形成される塗膜の耐熱性が、必ずしも十分に満足できない場合があった。 40

【課題を解決するための手段】

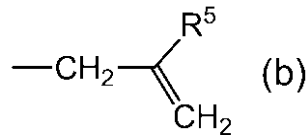
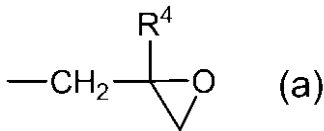
【0005】

本発明は、以下の [1] ~ [5] を提供するものである。

[1] 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構造単位と、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂、並びに、式 (1) で表される化合物を含む硬化性樹脂組成物。



[式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立に、式(a)で表される基又は式(b)で表される基を表す。]



[式(a)及び式(b)中、 R^4 及び R^5 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表す。]

[2] 式(1)で表される化合物の含有量が、樹脂100質量部に対して、5質量部以上60質量部以下である[1]記載の硬化性樹脂組成物。

[3] さらに、酸化防止剤を含む[1]又は[2]記載の硬化性樹脂組成物。

[4] [1]~[3]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物により形成される塗膜。

[5] [4]記載の塗膜を含む表示装置。

【発明の効果】

【0006】

本発明の硬化性樹脂組成物によれば、耐熱性に優れた塗膜を製造できる。

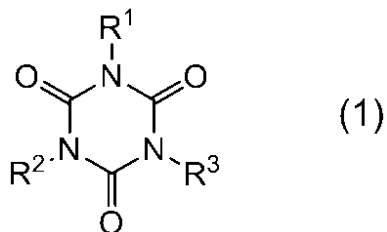
【発明を実施するための形態】

【0007】

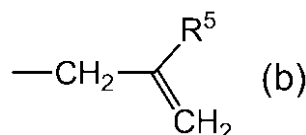
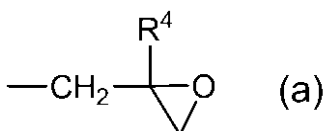
本明細書において、各成分として例示する化合物は、特に断りのない限り、単独で又は複数種を組合せて使用することができる。

【0008】

本発明の硬化性樹脂組成物は、不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位と、炭素数2~4の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体に由来する構造単位とを含む樹脂(以下「樹脂(A)」という場合がある)、並びに、式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」という場合がある)を含む。



[式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立に、式(a)で表される基又は式(b)で表される基を表す。]



[式(a)及び式(b)中、 R^4 及び R^5 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表す。]

【 0 0 0 9 】

さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、酸化防止剤（D）、溶剤（E）及び界面活性剤（G）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びグリシジルエステル型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（B）」という場合がある。）、多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（以下「多価カルボン酸（C）」という場合がある。）、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基（以下、「（メタ）アクリロイル基」という場合がある）を有する化合物（以下、「（メタ）アクリル化合物（F）」という場合がある）、並びにイミダゾール化合物（以下、「イミダゾール化合物（H）」という場合がある）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

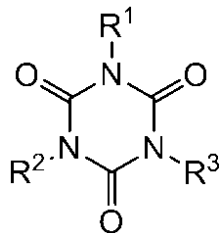
10

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を実質的に含有しない。

【 0 0 1 0 】

<化合物（1）>

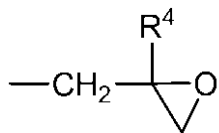
本発明の硬化性樹脂組成物が化合物（1）を含むことにより、該硬化性樹脂組成物から得られる塗膜は、耐熱性に優れるものとなる。



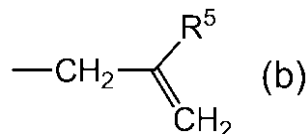
(1)

20

[式（1）中、R¹、R²及びR³は、互いに独立に、式（a）で表される基又は式（b）で表される基を表す。]



(a)



(b)

30

[式（a）及び式（b）中、R⁴及びR⁵は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。]

【 0 0 1 1 】

炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等が挙げられる。

R⁴は、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R⁵は、水素原子又はメチル基が好ましい。

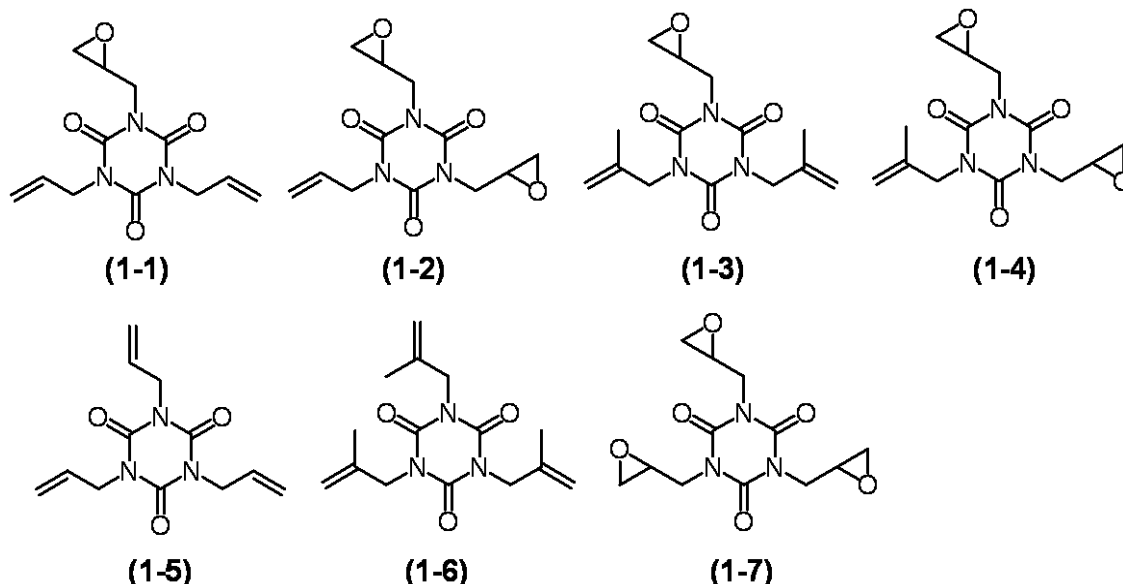
【 0 0 1 2 】

R¹、R²及びR³のうち、少なくとも1つが式（a）で表される基であることが好ましい。

40

【 0 0 1 3 】

化合物（1）としては、例えば、式（1-1）～式（1-7）で表される化合物等が挙げられる。好ましくは、式（1-1）～式（1-4）で表される化合物である。



10

【 0 0 1 4 】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は、不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種 (以下「(a 0)」という場合がある) に由来する構造単位と、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体 (以下「(b 0)」という場合がある) に由来する構造単位とを含む樹脂である。樹脂 (A) は、さらに、(a 0) 及び (b 0) とは異なり、かつこれらと共重合可能な単量体 (以下「(c 0)」という場合がある) に由来する構造単位を有していてもよい。

20

樹脂 (A) は、としては、以下の樹脂 [K 1] 及び樹脂 [K 2] が挙げられる。

樹脂 [K 1] : (a 0) と、(b 0) との共重合体 ;

樹脂 [K 2] : (a 0) と (b 0) と (c 0) との共重合体。

【 0 0 1 5 】

< 樹脂 (A) >

樹脂 (A) は、不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種 (以下「(a)」という場合がある) に由来する構造単位と、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造及びエチレン性不飽和結合を有する単量体 (以下「(b)」という場合がある) に由来する構造単位とを含む樹脂である。樹脂 (A) は、さらに、(a) 及び (b) とは異なり、かつこれらと共重合可能な単量体 (以下「(c)」という場合がある) に由来する構造単位を有していてもよい。

30

樹脂 (A) は、としては、以下の樹脂 [K 1] 及び樹脂 [K 2] が挙げられる。

樹脂 [K 1] : (a) と、(b) との共重合体 ;

樹脂 [K 2] : (a) と (b) と (c) との共重合体。

【 0 0 1 6 】

(a 0) としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、o -、m -、p - ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸類 ;

40

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、3 - ビニルフタル酸、4 - ビニルフタル酸、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、1, 4 - シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸類 ;

メチル - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸、5 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5, 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - エチルビシクロ [2

50

． 2 . 1] ヘプト - 2 - エン等のカルボキシ基を含有するビシクロ不飽和化合物類；
無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、3 - ビニルフタル酸無水物、
4 - ビニルフタル酸無水物、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、1, 2,
3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、5, 6 -
ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン無水物等の不飽和ジカルボン酸類
無水物；

【 0 0 1 7 】

こはく酸モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ [2 - (メタ)
アクリロイルオキシエチル] 等の 2 価以上の多価カルボン酸の不飽和モノ [(メタ) ア
クリロイルオキシアルキル] エステル類；

- (ヒドロキシメチル) アクリル酸などの、同一分子中にヒドロキシ基、カルボキシ
基を含有する不飽和アクリレート類等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性の点やアルカリ水溶液への溶解性の点から、(メタ) アク
リル酸及び無水マレイン酸等が好ましく、(メタ) アクリル酸がより好ましい。

尚、本明細書において、「(メタ) アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロ
イルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表す。「(メタ) アクリル酸」及び「(メ
タ) アクリレート」等の表記も、同様の意味を有する。

【 0 0 1 8 】

(b 0) は、例えば、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造 (例えば、オキシラン環、オキ
セタン環及びテトラヒドロフラン環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種) とエチレン
性不飽和結合とを有する重合性化合物をいう。(b 0) は、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル
と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体が好ましい。

【 0 0 1 9 】

(b 0) としては、例えば、オキシラニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体
(b 1) (以下「(b 1)」という場合がある)、オキシタニル基とエチレン性不飽和結
合とを有する単量体 (b 2) (以下「(b 2)」という場合がある)、テトラヒドロフリ
ル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 3) (以下「(b 3)」という場合
がある) 等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

(b 1) は、例えば、直鎖状又は分枝鎖状の不飽和脂肪族炭化水素がエポキシ化された
構造を有する単量体 (b 1 - 1) (以下「(b 1 - 1)」という場合がある)、及び不飽
和脂環式炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体 (b 1 - 2) (以下「(b 1 -
2)」という場合がある) が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

(b 1 - 1) としては、グリシジル (メタ) アクリレート、 - メチルグリシジル (メ
タ) アクリレート、 - エチルグリシジル (メタ) アクリレート、グリシジルビニルエー
テル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテル
、p - ビニルベンジルグリシジルエーテル、 - メチル - o - ビニルベンジルグリシジル
エーテル、 - メチル - m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、 - メチル - p - ビニ
ルベンジルグリシジルエーテル、2, 3 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2
、4 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 5 - ビス (グリシジルオキシメチ
ル) スチレン、2, 6 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 3, 4 - トリス
(グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 3, 5 - トリス (グリシジルオキシメチル)
スチレン、2, 3, 6 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、3, 4, 5 - トリ
ス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2, 4, 6 - トリス (グリシジルオキシメチル
) スチレン等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

(b 1 - 2) としては、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、1, 2 - エポキシ - 4
- ビニルシクロヘキサン (例えば、セロキサイド 2 0 0 0 ; ダイセル化学工業 (株) 製)
、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート (例えば、サイクロマー

10

20

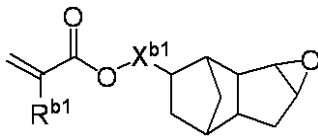
30

40

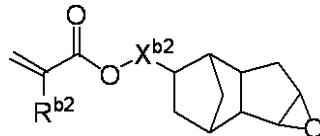
50

A 4 0 0 ; ダイセル化学工業 (株) 製)、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート (例えば、サイクロマー M 1 0 0 ; ダイセル化学工業 (株) 製)、式 (I) で表される化合物、式 (I I) で表される化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】



(I)



(II)

10

【 0 0 2 4 】

[式 (I) 及び式 (I I) 中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

X^{b1} 及び X^{b2} は、単結合、 $-R^{b3}-$ 、 $*-R^c-O-$ 、 $*-R^{b3}-S-$ 又は $*-R^{b3}-NH-$ を表す。

R^{b3} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。

* は、O との結合手を表す。]

【 0 0 2 5 】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

20

水素原子がヒドロキシで置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

R^{b1} 及び R^{b2} としては、好ましくは水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基及び 2-ヒドロキシエチル基が挙げられ、より好ましくは水素原子及びメチル基が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基等が挙げられる。

30

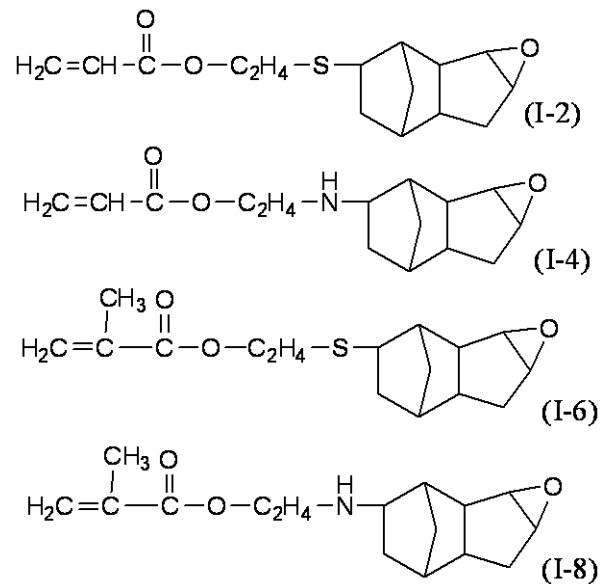
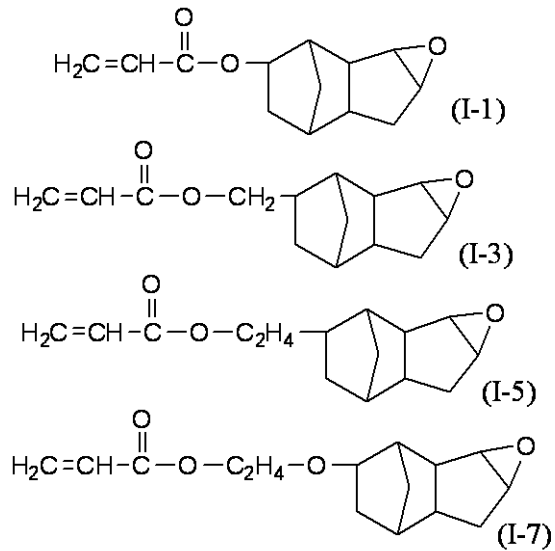
X^{b1} 及び X^{b2} としては、好ましくは単結合、メチレン基、エチレン基、 $*-CH_2-O-$ 及び $*-CH_2CH_2-O-$ が挙げられ、より好ましくは単結合及び $*-CH_2CH_2-O-$ が挙げられる (* は O との結合手を表す)。

【 0 0 2 7 】

式 (I) で表される化合物としては、式 (I - 1) ~ 式 (I - 1 5) のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (I - 1)、式 (I - 3)、式 (I - 5)、式 (I - 7)、式 (I - 9) 及び式 (I - 1 1) ~ 式 (I - 1 5) のいずれかで表される化合物が好ましく、式 (I - 1)、式 (I - 7)、式 (I - 9) 及び式 (I - 1 5) のいずれ

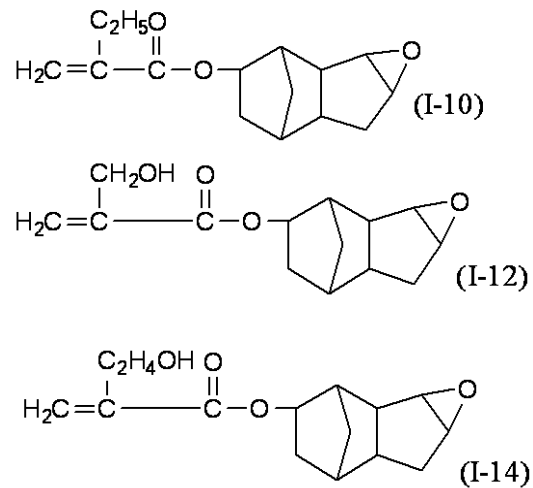
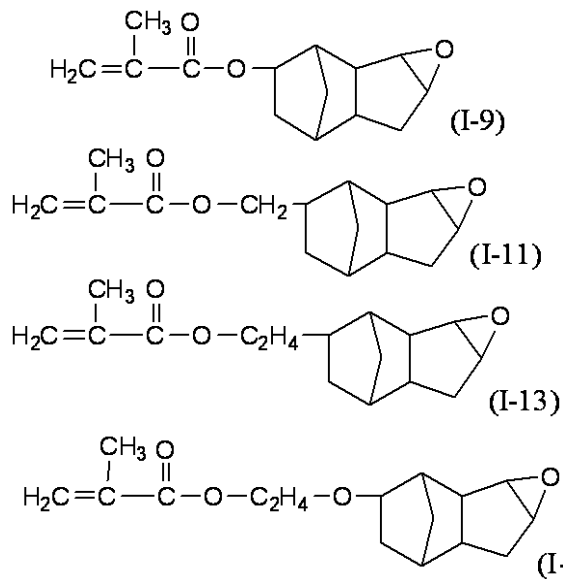
40

【 0 0 2 8 】



10

【 0 0 2 9 】



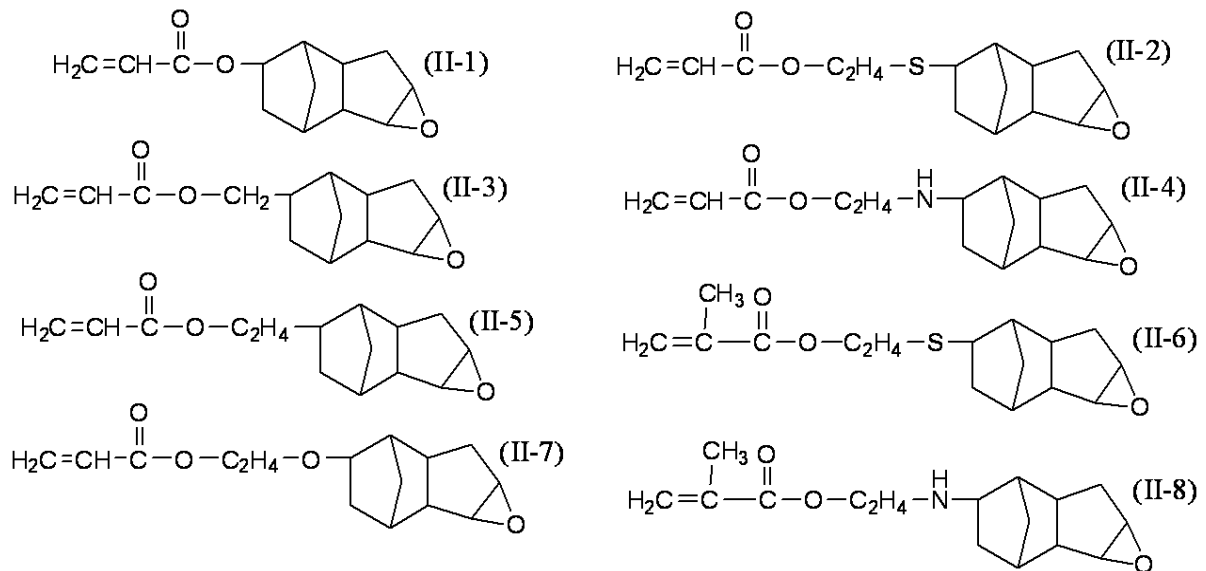
20

30

【 0 0 3 0 】

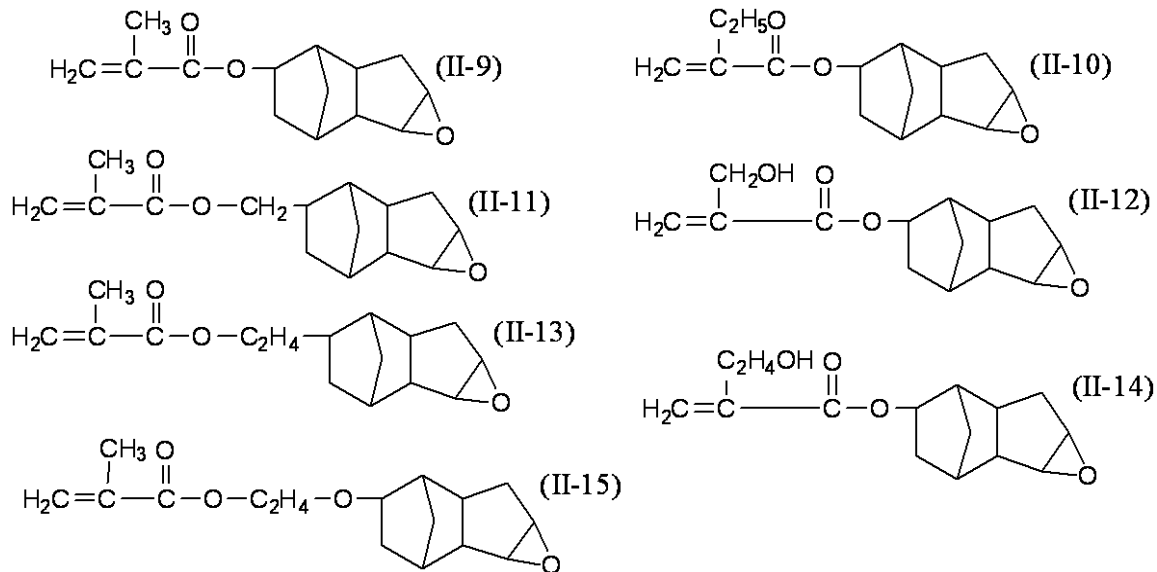
式 (I I) で表される化合物としては、式 (I I - 1) ~ 式 (I I - 1 5) のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (I I - 1)、式 (I I - 3)、式 (I I - 5)、式 (I I - 7)、式 (I I - 9) 及び式 (I I - 1 1) ~ 式 (I I - 1 5) のいずれかで表される化合物が好ましく、式 (I I - 1)、式 (I I - 7)、式 (I I - 9) 及び式 (I I - 1 5) のいずれかで表される化合物がより好ましい。

【 0 0 3 1 】



10

【 0 0 3 2 】



20

30

【 0 0 3 3 】

式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物は、それぞれ単独で用いても、任意の比率で混合して用いてもよい。混合して用いる場合、式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物の含有比率はモル基準で、好ましくは 5 : 95 ~ 95 : 5、より好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10、さらに好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 20 である。

【 0 0 3 4 】

オキセタニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 2) としては、オキセタニル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。 (b 2) としては、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン等が挙げられる。

40

【 0 0 3 5 】

テトラヒドロフリル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 3) としては、テトラヒドロフリル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。 (b 3) としては、具体的には、テトラヒドロフルフリルアクリレート (例えば、ビスコ

50

ートV#150、大阪有機化学工業(株)製)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられる。

【0036】

(b₀)としては、得られるカラーフィルタの耐熱性、耐薬品性等の信頼性をより高くすることができる点で、(b₁)であることが好ましい。さらに、硬化性樹脂組成物の保存安定性が優れるという点で、(b₁-2)がより好ましい。

【0037】

(c₀)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-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、2-エチルヘキシル(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)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート(当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート」といわれている。また、「トリシクロデシル(メタ)アクリレート」という場合がある。)、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デセン-8-イル(メタ)アクリレート(当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート」といわれている。)、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、プロパルギル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジエトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス(tert-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビシクロ不飽和化合物類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート及びN-(9-アクリジニル)マレイミド等のジカルボニルイミド誘導体類；

スチレン、o-メチルスチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル

10

20

30

40

50

、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性及び耐熱性の点から、スチレン、ビニルトルエン、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド及びビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンが好ましい。

【0038】

樹脂[K1]において、それぞれの単量体に由来する構造単位の比率は、樹脂[K1]を構成する全構造単位に対して、

(a₀)に由来する構造単位；5～60モル%

(b₀)に由来する構造単位；40～95モル%

が好ましく、

(a₀)に由来する構造単位；10～50モル%

(b₀)に由来する構造単位；50～90モル%

がより好ましい。

樹脂[K1]を構成する構造単位の比率が、上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の保存安定性、得られる塗膜の耐薬品性、耐熱性及び機械強度に優れる傾向がある。

【0039】

樹脂[K1]は、例えば、文献「高分子合成の実験法」(大津隆行著 発行所(株)化学同人 第1版第1刷 1972年3月1日発行)に記載された方法及び当該文献に記載された引用文献を参考にして製造することができる。

【0040】

具体的には、(a₀)及び(b₀)の所定量、重合開始剤及び溶剤等を反応容器中に入れて、例えば、窒素により酸素を置換することにより、脱酸素雰囲気にし、攪拌しながら、加熱及び保温する方法が挙げられる。なお、ここで用いられる重合開始剤及び溶剤等は、特に限定されず、当該分野で通常使用されているものを使用することができる。例えば、重合開始剤としては、アゾ化合物(2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等)や有機過酸化物(ベンゾイルペルオキシド等)が挙げられ、溶剤としては、各モノマーを溶解するものであればよく、硬化性樹脂組成物の溶剤として後述する溶剤(E)等が挙げられる。

【0041】

なお、得られた樹脂は、反応後の溶液をそのまま使用してもよいし、濃縮あるいは希釈した溶液を使用してもよいし、再沈殿等の方法で固体(粉体)として取り出したものを使用してもよい。特に、この重合の際に溶剤として後述する溶剤(E)を使用することにより、反応後の溶液を硬化性樹脂組成物の製造にそのまま使用することができるため、硬化性樹脂組成物の製造工程を簡略化することができる。

【0042】

樹脂[K2]において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂[K2]を構成する全構造単位中、

(a₀)に由来する構造単位；2～40モル%

(b₀)に由来する構造単位；2～95モル%

(c₀)に由来する構造単位；1～65モル%

であることが好ましく、

(a₀)に由来する構造単位；5～35モル%

(b₀)に由来する構造単位；5～80モル%

(c₀)に由来する構造単位；1～60モル%

であることがより好ましい。

また、(a₀)に由来する構造単位と(b₀)に由来する構造単位との合計量は、樹脂[K2]を構成する全構造単位の合計モル数に対して、70～99モル%が好ましく、90～99モル%がより好ましい。

樹脂[K2]の構造単位の比率が、上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の保存安

10

20

30

40

50

定性、得られる塗膜の耐薬品性、耐熱性及び機械強度に優れる傾向がある。

樹脂 [K 2] は、樹脂 [K 1] と同様の方法により製造することができる。

【 0 0 4 3 】

樹脂 [K 1] の具体例としては、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 1) で表される化合物 (以下「式 (I - 1) 」と略称する場合がある。式 (I - 2) 等、他も同様である。) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 2) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 3) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 4) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 5) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 6) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 7) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 8) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 9) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 10) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 11) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 12) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 13) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 14) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 15) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 1) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 2) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 3) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 4) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 5) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 6) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 7) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 8) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 9) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 10) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 11) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 12) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 13) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 14) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I I - 15) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 1) / 式 (I I - 1) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 2) / 式 (I I - 2) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 3) / 式 (I I - 3) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 4) / 式 (I I - 4) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 5) / 式 (I I - 5) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 6) / 式 (I I - 6) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 7) / 式 (I I - 7) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 8) / 式 (I I - 8) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 9) / 式 (I I - 9) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 10) / 式 (I I - 10) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 11) / 式 (I I - 11) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 12) / 式 (I I - 12) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 13) / 式 (I I - 13) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 14) / 式 (I I - 14) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 15) / 式 (I I - 15) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 1) / 式 (I - 7) の共重合体、(メタ)アクリル酸 / 式 (I - 1) / 式 (I I - 7) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 1) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 2) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 3) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 4) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 5) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 6) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 7) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 8) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 9) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 10) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 11) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 12) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 13) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 14) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I - 15) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 1) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 2) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 3) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 4) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 5) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 6) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 7) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 8) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 9) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 10) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 11) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 12) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 13) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 14) の共重合体、クロトン酸 / 式 (I I - 15) の共重合体、マレイン酸 / 式 (I - 1) の共重合体、マレイン酸 / 式 (I - 2) の共重合体、マレイン酸 /

10

20

30

40

50

- 1) /メチル(メタ)アクリレート/マレイン酸ジエチルの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/式(II-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、クロトン酸/式(I-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、マレイン酸/式(I-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(I-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/メチル(メタ)アクリレート/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、クロトン酸/式(II-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、マレイン酸/式(II-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(II-1)/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/メチル(メタ)アクリレート/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/式(II-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、クロトン酸/式(I-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、マレイン酸/式(I-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(I-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/メチル(メタ)アクリレート/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、クロトン酸/式(II-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、マレイン酸/式(II-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(II-1)/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/メチル(メタ)アクリレート/ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、クロトン酸/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、マレイン酸/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/メチル(メタ)アクリレート/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、クロトン酸/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、マレイン酸/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/メチル(メタ)アクリレート/N-シクロヘキシルマレイミドの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/式(II-1)/スチレンの共重合体、クロトン酸/式(I-1)/スチレンの共重合体、マレイン酸/式(I-1)/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(I-1)/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/メチル(メタ)アクリレート/スチレンの共重合体、クロトン酸/式(II-1)/スチレンの共重合体、マレイン酸/式(II-1)/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(II-1)/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/メチル(メタ)アクリレート/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、クロトン酸/式(I-1)/N-シクロヘキシ

10

20

30

40

50

ルマレイミド/スチレンの共重合体、マレイン酸/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(I-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(I-1)/メチル(メタ)アクリレート/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、クロトン酸/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、マレイン酸/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/マレイン酸無水物/式(II-1)/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体、(メタ)アクリル酸/式(II-1)/メチル(メタ)アクリレート/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレンの共重合体等が挙げられる。

【0045】

樹脂(A)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは3,000~100,000であり、より好ましくは5,000~50,000であり、さらに好ましくは5,000~20,000であり、特に好ましくは5,000~10,000である。樹脂(A)の重量平均分子量が、前記の範囲にあると、硬化性樹脂組成物の塗布性が良好となる傾向がある。

樹脂(A)の分子量分布[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]は、好ましくは1.1~6.0であり、より好ましくは1.2~4.0である。分子量分布が、前記の範囲にあると、得られる塗膜は耐薬品性に優れる傾向がある。

【0046】

樹脂(A)の酸価は、好ましくは30mg-KOH/g以上180mg-KOH/g以下であり、より好ましくは40mg-KOH/g以上150mg-KOH/g以下、特に好ましくは50mg-KOH/g以上135mg-KOH/g以下である。ここで酸価は重合体1gを中和するために必要な水酸化カリウムの量(mg)として測定される値であり、水酸化カリウム水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。樹脂(A)の酸価が、上記の範囲内にあると、得られる塗膜は基板との密着性に優れる傾向がある。

【0047】

樹脂(A)の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分に対して、好ましくは30~90質量%、より好ましくは40~80質量%である。樹脂(A)の含有量が、上記の範囲内にあると、得られる塗膜は基板との密着性及び耐薬品性に優れる傾向がある。ここで、硬化性樹脂組成物の固形分とは、本発明の硬化性樹脂組成物の総量から溶剤(E)を除いた量のことをいう。

【0048】

<エポキシ樹脂(B)>

エポキシ樹脂(B)は、樹脂(A)とは異なる構造を有する点以外、特に限定されないが、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びグリシジルエステル型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0049】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、グリシジルエーテル構造を有するエポキシ樹脂であって、フェノール類や多価アルコール等とエピクロルヒドリンとを反応させることにより合成できる。

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0050】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂は、グリシジルエステル構造を有するエポキシ樹脂であって、フタル酸誘導体や脂肪酸等のカルボニル基とエピクロルヒドリンとを反応させることにより合成される。

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル型エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂等が挙げられる。

【0051】

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂（B）は、芳香族エポキシ樹脂であることが好ましく、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂であることが好ましい。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。

【0052】

上記のようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、従来公知の方法を用いて、対応するフェノール類とエピクロルヒドリンとを強アルカリの存在下で縮合させることにより合成することができる。かかる反応は、当業者に従来公知の方法により行うことができる。また、市販品を用いてもよい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、jER157S70、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1010、エピコート828（三菱化学（株）製）等を用いることができる。ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、エピコート807（三菱化学（株）製）、YDF-170（東都化成（株）製）等を用いることができる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、エピコート152、エピコート154（三菱化学（株）製）、EPPN-201、PPN-202（日本化薬（株）製）、DEN-438（ダウケミカル社製）等を用いることができる。o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、EOCN-125S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027（日本化薬（株）製）、等を用いることができる。ポリフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、エピコート1032H60、エピコートYX-4000（三菱化学（株）製）等を用いることができる。

【0053】

エポキシ樹脂（B）のエポキシ当量は、好ましくは100～500g/eqであり、より好ましくは150～400g/eqである。ここで、エポキシ当量は、エポキシ基1個あたりのエポキシ樹脂の分子量により定義される。エポキシ当量は、例えば、JIS K7236に規定された方法により測定することができる。

【0054】

エポキシ樹脂（B）の酸価は、通常、30mg-KOH/g未満であり、10mg-KOH/g以下であることがより好ましい。

また、エポキシ樹脂（B）の重量平均分子量は、好ましくは300～10,000、より好ましくは400～6,000、さらに好ましくは500～4,800である。

【0055】

エポキシ樹脂（B）の含有量は、樹脂（A）とエポキシ樹脂（B）との合計含有量に対して、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～40質量%である。樹脂（A）の含有量が、前記の範囲にあると、得られる塗膜は基板との密着性に優れる傾向がある。

また、樹脂（A）とエポキシ樹脂（B）との合計含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分に対して、好ましくは50～98質量%、より好ましくは55～85質量%である。該合計含有量が、前記の範囲にあると、得られる塗膜は耐薬品性に優れる傾向がある。

【0056】

<多価カルボン酸（C）>

多価カルボン酸（C）は、多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。多価カルボン酸とは、2つ以上のカルボキシ基を有する化合物であり、多価カルボン酸無水物とは、多価カルボン酸の無水物である。多価カルボン酸（C）は、分子量3000以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましい。

【0057】

10

20

30

40

50

前記の多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、グルタル酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、2 - ドデシルコハク酸無水物、2 - (2 オクタ - 3 - エニル) コハク酸無水物、2 - (2, 4, 6 - トリメチルノナ - 3 - エニル) コハク酸無水物、トリカルバリル酸無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物等の鎖状多価カルボン酸無水物；

3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチル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、4 - メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ノルボルネンジカルボン酸無水物、メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、ピシクロ[2.2.1]ヘプタ - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタ - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式多価カルボン酸無水物；

無水フタル酸、3 - ビニルフタル酸無水物、4 - ビニルフタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3' 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリントリス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオンなどの芳香族多価カルボン酸無水物；等が挙げられる。

アデカハードナ - EH - 700 (商品名(以下同様)、(株)ADEKA製)、リカシッド - HH、同 - TH、同 - MH、同MH - 700 (新日本理化(株)製)、エピキニア126、同YH - 306、同DX - 126 (油化シェルエポキシ(株)製)等の市販品を用いてもよい。

【0058】

前記の多価カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、鎖状多価カルボン酸無水物を導く多価カルボン酸等の鎖状多価カルボン酸；

シクロヘキサンジカルボン酸、脂環式多価カルボン酸無水物を導く多価カルボン酸等の脂環式多価カルボン酸；

イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、芳香族多価カルボン酸無水物を導く多価カルボン酸等の芳香族多価カルボン酸；等が挙げられる。

【0059】

中でも、塗膜の耐熱性に優れ、特に可視光領域での透明性が低下しにくい点から、鎖状カルボン酸無水物及び脂環式多価カルボン酸無水物が好ましく、脂環式多価カルボン酸無水物がより好ましい。

【0060】

多価カルボン酸(C)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~30質量%、より好ましくは3~20質量%である。多価カルボン酸(C)の含有量が前記の範囲内であると、塗膜の耐熱性及び密着性に優れる。

【0061】

<酸化防止剤(D)>

酸化防止剤(D)としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤が挙げられる。中でも、塗膜の着色が少ないという点で、フェノール系酸化防止剤が好ましい。

【0062】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2 - tert - ブチル - 6 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル)エチル] - 4, 6 - ジ - tert - ペンチルフェニルアクリレート、3, 9 - ビス[2 - {3 - (3

10

20

30

40

50

- tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ } - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン、 2, 2' - メチレンビス (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、 4, 4' - ブチリデンビス (6 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール)、 4, 4' - チオビス (2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール)、 2, 2' - チオビス (6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、 3, 3', 3'', 5, 5', 5'' - ヘキサ - tert - ブチル - a, a', a'' - (メシチレン - 2, 4, 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、 6 - [3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチルジベンズ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン等が挙げられる。

10

前記フェノール系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているフェノール系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー (登録商標) BHT、GM、GS、GP (以上、全て住友化学 (株) 製)、イルガノックス (登録商標) 1010、1076、1330、3114 (以上、全て BASF 社製) 等が挙げられる。

【 0063 】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) 等が挙げられる。前記イオウ系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているイオウ系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー (登録商標) TPL - R、TP - D (以上、全て住友化学 (株) 製) 等が挙げられる。

20

【 0064 】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) - 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト等が挙げられる。前記リン系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているリン系酸化防止剤としては、例えば、イルガフォス (登録商標) 168、12、38 (以上、全て BASF 社製)、アデカスタブ 329K、アデカスタブ PEP 36 (以上、全て ADEKA 製) 等が挙げられる。

30

【 0065 】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、N, N' - ジ - sec - ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ビス (2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン等が挙げられる。前記アミン系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているアミン系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー (登録商標) BPA、BPA - M1、4ML (以上、全て住友化学 (株) 製) 等が挙げられる。

40

【 0066 】

酸化防止剤 (D) の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 5 質量部以下であり、0.5 質量部以上 3 質量部以下が好ましい。酸化防止剤 (D) の含有量が前記の範囲内であると、得られる塗膜は耐熱性及び鉛筆硬度に優れる傾向がある。酸化防止剤 (D) の含有量が前記範囲を超えると、塗膜の鉛筆硬度が低下する恐れがある。

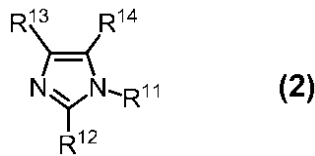
【 0067 】

< イミダゾール化合物 (H) >

イミダゾール化合物 (H) は、イミダゾール骨格を有する化合物であれば特に限定され

50

ない。例えば、エポキシ硬化剤として知られている化合物が挙げられる。中でも、式(2)で表される化合物が好ましい。



〔式(1)中、R¹¹は、炭素数1~20のアルキル基、フェニル基、ベンジル基又は炭素数2~5のシアノアルキル基を表す。

R¹²~R¹⁴は、互いに独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、フェニル基、ニトロ基又は炭素数1~20のアシル基を表し、該アルキル基及び該フェニル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。〕

【0068】

炭素数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ヘプタデシル基、ウンデシル基等が挙げられる。

炭素数2~5のシアノアルキル基としては、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノブチル基、シアノペンチル基等が挙げられる。

【0069】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。

炭素数1~20のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ミリストリル基、ステアロイル基等が挙げられる。

【0070】

イミダゾール化合物(H)としては、例えば、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチル-4-ヒドロキシメチルイミダゾール、5-ヒドロキシメチル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-ヒドロキシメチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル2-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-ベンジル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-4-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-(p-ヒドロキシフェニル)イミダゾール、1-シアノメチル-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジフェニルイミダゾール、1-シアノメチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノメチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノメチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。中でも1-ベンジル-4-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール及び1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましい。

【0071】

イミダゾール化合物(H)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1質量部以上25質量部以下、より好ましくは1.5質量部以上20質量部以下である。イミダゾール化合物(H)の含有量が、前記の範囲にあると、得られる塗膜は透明性に優れる傾向がある。

【0072】

<(メタ)アクリル化合物(F)>

(メタ)アクリル化合物(F)は、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物である。

【0073】

10

20

30

40

50

(メタ)アクリロイル基を1つ有する(メタ)アクリル化合物(F)としては、前記(a)、(b)及び(c)として挙げた化合物と同じものが挙げられ、中でも、(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。

【0074】

(メタ)アクリロイル基を2つ有する(メタ)アクリル化合物(F)としては、1,3-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(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、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、ネオペンチルグリコールジ(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アクリレート、ビスフェノールAのビス(アクリロイロキシエチル)エーテル、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0075】

(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリル化合物(F)としては、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、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化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テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(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、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートと酸無水物との反応物等が挙げられる。

20

30

40

(メタ)アクリル化合物(F)としては、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリル化合物(F)が好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0076】

(メタ)アクリル化合物(F)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは20~100質量部、より好ましくは25~70質量部である。(メタ)アクリル化合物(F)の含有量が、前記の範囲にあると、得られる塗膜の耐薬品性及び機械強度が良好になる傾向がある。

【0077】

50

< 溶剤 (E) >

溶剤 (E) は、特に限定されず、当該分野で通常使用される溶剤を用いることができる。例えば、エステル溶剤 (分子内に - C O O - を含み、 - O - を含まない溶剤)、エーテル溶剤 (分子内に - O - を含み、 - C O O - を含まない溶剤)、エーテルエステル溶剤 (分子内に - C O O - と - O - とを含む溶剤)、ケトン溶剤 (分子内に - C O - を含み、 - C O O - を含まない溶剤)、アルコール溶剤、芳香族炭化水素溶剤、アミド溶剤及びジメチルスルホキシドの中から選択して用いることができる。

【 0 0 7 8 】

エステル溶剤としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2 - ヒドロキシイソブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、シクロヘキサノールアセテート、
- ブチロラクトンなどが挙げられる。

10

【 0 0 7 9 】

エーテル溶剤としては、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モノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4 - ジオキサン、ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、メチルアニソールなどが挙げられる。

20

【 0 0 8 0 】

エーテルエステル溶剤としては、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、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 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、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、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

30

【 0 0 8 1 】

ケトン溶剤としては、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、アセトン、2 - ブタノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロンなどが挙げられる。

40

【 0 0 8 2 】

アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

芳香族炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

50

アミド溶剤としては、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 - メチルピロリドンなどが挙げられる。

【0085】

上記の溶剤のうち、塗布性、乾燥性の点から、1 atmにおける沸点が120 以上180 以下である有機溶剤が好ましい。中でも、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メトキシ - 1 - ブタノール及びこれらを含む混合溶剤が好ましい。

【0086】

溶剤(E)の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは60 ~ 95質量%であり、より好ましくは70 ~ 95質量%である。言い換えると、本発明の硬化性樹脂組成物の固形分は、好ましくは5 ~ 40質量%であり、より好ましくは5 ~ 30質量%である。溶剤(E)の含有量が前記の範囲にあると、硬化性樹脂組成物を塗布した膜の平坦性が高い傾向がある。

【0087】

<界面活性剤(G)>

界面活性剤(G)としては、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、フッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

【0088】

シリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、トーレシリコーンDC3PA、同SH7PA、同DC11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、ポリエーテル変性シリコーンオイルSH8400(商品名:東レ・ダウコーニング(株)製)、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341(信越化学工業(株)製)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452、TSF4460(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)等が挙げられる。

【0089】

フッ素系界面活性剤としては、フルオロカーボン鎖を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、フロリナート(登録商標)FC430、同FC431(住友スリーエム(株)製)、メガファック(登録商標)F142D、同F171、同F172、同F173、同F177、同F183、同R30(DIC(株)製)、エフトップ(登録商標)EF301、同EF303、同EF351、同EF352(三菱マテリアル電子化成(株)製)、サーフロン(登録商標)S381、同S382、同SC101、同SC105(旭硝子(株)製)、E5844((株)ダイキンファインケミカル研究所製)等が挙げられる。

【0090】

フッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合及びフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤が挙げられる。具体的には、メガファック(登録商標)R08、同BL20、同F475、同F477、同F443(DIC(株)製)等が挙げられる。好ましくはメガファック(登録商標)F475が挙げられる。

【0091】

界面活性剤(G)は、本発明の硬化性樹脂組成物の総量に対して、0.001質量%以上0.2質量%以下であり、好ましくは0.002質量%以上0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上0.05質量%以下である。界面活性剤をこの範囲で含有することにより、塗膜の平坦性を向上させることができる。

【0092】

<その他の成分>

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤、その他の高分子化合物、熱ラジカル発生剤、紫外線吸収剤、連鎖移動剤、密着促進剤、熱酸発生剤等などの添加剤を含有していてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

充填剤としては、ガラス、シリカ、アルミナなどが挙げられる。

その他の高分子化合物として、マレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂やポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフルオロアルキルアクリレート、ポリエステル、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂などが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

熱ラジカル発生剤として具体的には、2, 2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などが挙げられる。

紫外線吸収剤として具体的には、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

10

連鎖移動剤としては、ドデカンチオール、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

密着促進剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシジルオキシ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メトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-スルファニルプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、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-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、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-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、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、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

熱酸発生剤としては、例えば、特開2010-152335号公報記載の熱酸発生剤が挙げられる

【 0 0 9 5 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を実質的に含有しない。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物において、組成物全体に対する光重合開始剤の含有量は、例えば、1質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、より好ましくは0.1質量%未満である。光重合開始剤としては、アルキルフェノン化合物、トリアジン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物及びオキシム化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 9 6 】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、顔料および染料などの着色剤を実質的に含有しない。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物において、組成物全体に対する着色剤の含量は、例えば、1質量%未満、好ましくは、0.5質量%未満である。

【 0 0 9 7 】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、光路長が1cmの石英セルに充填し、分光光度計を使用して、測定波長400~700nmの条件下で透過率を測定した場合、平均透過率が好ましくは70%以上であり、より好ましくは80%以上である。

40

【 0 0 9 8 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、塗膜とした際に、塗膜の平均透過率が好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上である。この平均透過率は、加熱硬化(例えば、100~250、5分~3時間)後の厚みが3μmの塗膜に対して、分光光度計を使用して、測定波長400~700nmの条件下で測定した場合の平均値である。これにより、可視光領域での透明性に優れた塗膜を提供することができる。

【 0 0 9 9 】

< 本発明の硬化性樹脂組成物の製造方法 >

50

本発明の硬化性樹脂組成物は、化合物(1)及び樹脂(A)、並びに、必要に応じて用いられるエポキシ樹脂(B)、多価カルボン酸(C)、酸化防止剤(D)、(メタ)アクリル化合物(F)、溶剤(E)及びその他の成分を、公知の方法で混合することにより製造することができる。混合後は、孔径0.05~1.0μm程度のフィルタでろ過することが好ましい。

【0100】

<本発明の塗膜の製造方法>

本発明の硬化性樹脂組成物により形成される塗膜は、本発明の硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、熱により硬化させて作製することができる。

基板としては、ガラス、金属、プラスチック等が挙げられ、基板上にカラーフィルタ、絶縁膜、導電膜及び/又は駆動回路等が形成されていてもよい。

基板上への塗布は、スピンコーター、スリット&スピンコーター、スリットコーター、インクジェット、ロールコータ、ディップコーター等の種々の塗布装置を用いて行うことが好ましい。

【0101】

塗布後、真空乾燥やプリベークを行い、溶剤等の揮発成分を除去することが好ましい。

揮発成分を除去した塗布膜を、好ましくは、150~240℃で、10~120分のポストベークを施すことにより、塗膜を形成することができる。

【0102】

このようにして得られる塗膜は、例えば、液晶表示装置、有機EL表示装置や電子ペーパーに用いられるカラーフィルタ及びタッチパネル等の、保護膜やオーバーコートとして有用である。これにより、高品質の塗膜を備えた表示装置を、高い歩留りで製造することが可能である。

【実施例】

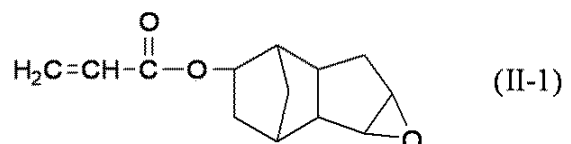
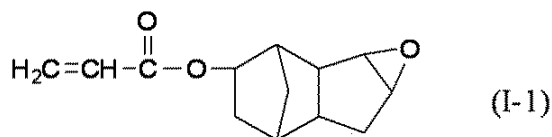
【0103】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。例中の「%」及び「部」は、特記しない限り、質量%及び質量部である。

【0104】

合成例1

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内に窒素を0.02L/分で流して窒素雰囲気とし、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル140部を入れ、攪拌しながら70℃まで加熱した。次いでメタクリル酸40部；並びに単量体(I-1)及び単量体(II-1)の混合物〔混合物中の単量体(I-1)：単量体(II-1)のモル比=50：50〕360部を、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル190部に溶解させた溶液を調製し、この溶液を、滴下ポンプを用いて4時間かけて、70℃に保温したフラスコ内に滴下した。



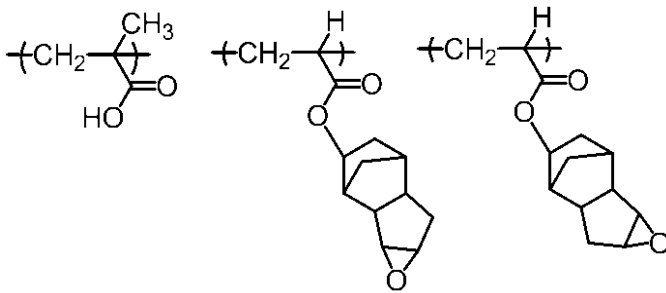
一方、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)30部をジエチレングリコールエチルメチルエーテル240部に溶解させた溶液を、別の滴下ポンプを用いて5時間かけてフラスコ内に滴下した。重合開始剤溶液の滴下が終了した後、70℃で4時間保持し、その後室温まで冷却して、固形分42.3%の共重合体(樹脂Aa)の溶液を得た。得られた樹脂Aaの重量平均分子量(Mw)は8000、分子量分布(Mw/Mn)は1.91、固形分換算の酸価は60mg-KOH/gであった。下記の構造単位を有する。

10

20

30

40



【0105】

合成例 2

還流冷却器、滴下ロートおよび攪拌機を備えたフラスコ内に窒素を0.02 L / 分で流して窒素雰囲気とし、3-メトキシ-1-ブタノール200部および3-メトキシブチルアセテート105部を入れ、攪拌しながら70℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸60部、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルアクリレート(式(I-1))で表される化合物および式(II-1)で表される化合物の、モル比、50:50の混合物。)240部を、3-メトキシブチルアセテート140部に溶解して溶液を調製し、該溶解液を、滴下ロートを用いて4時間かけて、70℃に保温したフラスコ内に滴下した。一方、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)30部を3-メトキシブチルアセテート225部に溶解した溶液を、別の滴下ロートを用いて4時間かけてフラスコ内に滴下した。重合開始剤の溶液の滴下が終了した後、4時間、70℃に保持し、その後室温まで冷却して、固形分32.6%の共重合体(樹脂Ab)の溶液を得た。得られた樹脂Abの重量平均分子量Mwは、13,400、分子量分布(Mw/Mn)は2.50、固形分換算の酸価は110 mg-KOH/gであった。

【0106】

得られた樹脂Aa及びAbの重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)の測定は、GPC法を用いて、以下の条件で行なった。

装置：K2479((株)島津製作所製)

カラム：SHIMADZU Shim-pack GPC-80M

カラム温度：40

溶媒：THF(テトラヒドロフラン)

流速：1.0 mL/min

検出器：RI

校正用標準物質；TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40、F-4、F-288、A-2500、A-500(東ソー(株)製)

上記で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量の比(Mw/Mn)を分子量分布とした。

【0107】

実施例1~8及び比較例1

<硬化性樹脂組成物の調製>

表1に示す各成分を、表1に示す割合で混合して、硬化性樹脂組成物を得た。

[表1]

10

20

30

40

感光性樹脂組成物		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	
バインダー樹脂 (A) (固形分換算)	Aa	70	70	70	70	70	70	70	70	70	-
	Ab	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86
化合物	1	14	30	30	-	-	-	20	20	-	
	2	-	-	-	14	-	-	-	-	-	
	3	-	-	-	-	14	-	-	-	-	
	4	-	-	-	-	-	14	-	-	-	
エポキシ樹脂 (B)	Ba	-	-	30	-	-	-	-	-	-	
	Bb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
多価カルボン酸	Ca	-	-	5	-	-	-	-	-	-	
	Cb	-	-	-	-	-	-	-	-	14	
酸化防止剤 (D)		1	1	1	1	1	1	1	1	-	
(メタ) アクリル化合物 (F)		-	-	-	-	-	-	10	10	-	
イミダゾール化合物 (H)		-	1	-	-	-	-	-	1	-	
溶剤 (E); シ ^o エチレング ^o リコールエチルメチルエーテル		60	60	60	60	60	60	30	20	40	
溶剤 (E); フ ^o ロビ ^o レング ^o リコールモノメチルエーテルアセテート		20	20	20	20	20	20	20	20	-	
溶剤 (E); 3-メトキシ-1-ブ ^o タンオール		20	20	20	20	20	20	50	60	18	
溶剤 (E); 3-メトキシ ^o チルアセテート		-	-	-	-	-	-	-	-	42	
溶剤 (E); 3-エトキシエチル ^o ロビ ^o オネート		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
界面活性剤 (G)		0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	-	
固形分 (%)		20	20	20	20	20	20	20	20	25	

10

20

バインダー樹脂 (A) ; A a ~ A b ; 樹脂 A a ~ A b

化合物 1 ; モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 (M A - D G I C ; 四国化成工業 (株) 製)

化合物 2 ; ジアリルモノグリシジルイソシアヌル酸 (D A - M G I C ; 四国化成工業 (株) 製)

化合物 3 ; トリアリルイソシアヌル酸 (T A I C ; 日本化成 (株) 製)

化合物 4 ; トリメタリルイソシアヌル酸 (T M A I C ; 日本化成 (株) 製)

エポキシ樹脂 (B) ; B a ; ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (j E R 1 5 7 S 7 0 ; 三菱化学 (株) 製)

多価カルボン酸 (C) ; C a ; ブタンテトラカルボン酸 (リカシッド B T - W ; 新日本理化株式会社製)

30

多価カルボン酸 (C) ; C b ; トリメリット酸無水物 (関東化学 (株) 製)

酸化防止剤 (D) ; 1 , 3 , 5 - トリス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン (I R G A N O X (登録商標) 3 1 1 4 ; B A S F 社製)

メタ) アクリル化合物 (F) ; ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (K A Y A R A D D P H A ; 日本化薬 (株) 製)

イミダゾール化合物 (H) ; H ; 1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール (キュアゾール 1 B 2 P Z ; 四国化成工業 (株) 製)

界面活性剤 (G) ; ポリエーテル変性シリコーンオイル (トーレスシリコーン S H 8 4 0 0 ; 東レ・ダウコーニング (株) 製)

40

溶剤 (E) は、硬化性樹脂組成物の固形分量が表 1 の「固形分量 (%)」となるように混合し、溶剤 (E) 中の溶剤成分の値は、溶剤 (E) 中の質量比を表す。

【 0 1 0 8 】

< 組成物の透過率 >

得られた硬化性樹脂組成物について、それぞれ、紫外可視近赤外分光光度計 (V - 6 5 0 ; 日本分光 (株) 製) (石英セル、光路長 ; 1 c m) を用いて、400 ~ 700 n m ににおける平均透過率 (%) を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 9 】

< 塗膜の作製 >

50

2インチ角のガラス基板（イーグルXG；コーニング社製）を、中性洗剤、水及びイソプロパノールで順次洗浄してから乾燥した。このガラス基板上に、硬化性樹脂組成物を、ポストバーク後の膜厚が2.0 μmになるようにスピンコートし、次にクリーンオープン中、90 で10分間プリバークした。その後、230 で40分加熱して塗膜を得た。

【0110】

<膜厚測定>

実施例において、塗膜の膜厚は、接触式膜厚測定装置（DEKTA K6M；（株）アルバック製）を用いて、測定幅500 μm、測定スピード10秒で測定した。

【0111】

<塗膜の平均透過率>

得られた塗膜を、顕微分光測光装置（OSP-SP200；OLYMPUS社製）を用いて、400nmにおける透過率（%）及び400～700nmにおける平均透過率（%）を測定した。結果を表3に示す。

【0112】

<耐熱性>

得られた塗膜を、240 で4時間加熱処理を行い、加熱前後の400nmにおける透過率を測定し、次式にしたがって、透過率変化（%）を求めた。いずれも、100%に近いほど、加熱前後で塗膜の着色や脱色が小さいことを意味する。結果を表3に示す。

【0113】

透過率変化（%）；（加熱後の透過率（%）/加熱前の透過率（%））×100

【0114】

<平坦性評価；評価用基板の作製>

表2に示す各成分を、表2に示す割合で混合して、着色感光性樹脂組成物を得た。

【0115】

[表2]

C. I. ピグメントブルー15：6	5.48 部
C. I. ピグメントバイオレット23	0.35 部
顔料分散剤	2.04 部
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（質量組成比：65/35、ポリスチレン換算重量平均分子量：25000）	7.38 部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート （日本化薬（株）製 KAYARAD DPHA）	7.38 部
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（チバ・ジャパン製 イルガキュア369）	1.77 部
4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン （保土ヶ谷化学（株）製 EAB-F）	0.59 部
ポリエーテル変性シリコーンオイル （東レ・ダウコーニング（株）製 SH8400）	0.01 部
3-エトキシプロピオン酸エチル	15 部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60 部

2インチ角のガラス基板（イーグルXG；コーニング社製）を、中性洗剤、水及びイソプロパノールで順次洗浄してから乾燥させた。このガラス基板上に、着色感光性樹脂組成物を、ポストバーク後の膜厚が1.4 μmになるようにスピンコートした。次に、クリーンオープン中、90 で3分間プリバークして着色組成物層を形成した。放冷後、基板上の着色組成物層と石英ガラス製フォトマスクとの間隔を100 μmとし、露光機（TME-150RSK；トプコン（株）製、光源；超高压水銀灯）を用いて、大気雰囲気下、1000mJ/cm²の露光量（365nm基準）で光照射した。なお、この光照射は、超高压水銀灯からの放射光を、光学フィルタ（UV-35；旭テクノグラス（株）製）を通過させて行った。また、フォトマスクとしては、線幅30 μmのラインアンドスペースパタ

ーンを形成するためのフォトマスクを用いた。光照射後、非イオン系界面活性剤 0.12%と水酸化カリウム 0.04%を含む水系現像液に上記塗膜を 23 で 80 秒間浸漬して現像し、水洗後、オープン中、220 で 20 分間ポストベークを行い、線幅 30 μm のラインアンドスペースの着色パターンが形成された評価用基板を作成した。

形成された着色パターンの膜厚を測定したところ、1.4 μmであることを確認した。

【0116】

<平坦性評価>

評価用基板に、硬化性樹脂組成物を、スピコーターを用いてポストベーク後の膜厚が 1.5 μmになる条件で塗布した。その後、クリーンオープン中、100 で 3 分間プリベークした。放冷後、230 で 40 分間ポストベークすることにより、塗膜を形成した。

評価用基板上の塗膜のうち、塗膜の下に着色パターンが形成されていない部分で膜厚を測定し、1.5 μmであることを確認した。

着色パターン上に形成された塗膜表面の起伏の高低差を測定した。結果を表 3 に示す。該高低差が 0.4 μm以下であれば塗膜の平坦性は良好であり、特にカラーフィルタ用保護膜として有用であるといえる。

【0117】

[表 3]

	実施例								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
耐熱性;透過率変化[%]	93.7	97.1	90.9	98.3	92.3	91.4	98.1	97.5	72.9
平坦性評価;高低差[μm]	0.13	0.16	0.27	0.11	0.32	0.38	0.25	0.22	0.90
組成物の透過率(%)	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.4	99.3	99.3
塗膜の平均透過率(%) (400nm~700nmの平均)	99.8	99.5	99.7	99.6	99.4	99.4	99.8	99.5	99.4
塗膜の透過率(%) (400nm)	99.7	99.1	99.2	99.1	98.7	99.0	99.8	99.0	99.5

【0118】

表 3 の結果から、本発明の硬化性樹脂組成物により形成された塗膜は、耐熱性に優れることが確認できた。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物により形成された塗膜は、平坦性にも優れることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0119】

本発明によれば、透明性、耐熱性及び平坦性などの諸性能に優れる塗膜を形成することができる硬化性樹脂組成物を提供することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	
<i>G 0 2 B</i>	<i>5/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 2 B</i>	<i>5/20</i>	
<i>G 0 2 F</i>	<i>1/1335</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 2 F</i>	<i>1/1335</i>	

(56)参考文献 特開2010-039481(JP,A)
特開2010-224204(JP,A)
特開2001-228606(JP,A)
特開2009-149854(JP,A)
特開2010-106154(JP,A)
特開2007-322546(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 9 D
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)