

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6726050号
(P6726050)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年6月30日(2020.6.30)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 59/17 (2006.01) CO8G 59/17
CO8F 290/06 (2006.01) CO8F 290/06

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-144149 (P2016-144149)	(73) 特許権者	591147694 大阪ガスケミカル株式会社
(22) 出願日	平成28年7月22日 (2016.7.22)		大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号
(65) 公開番号	特開2017-48367 (P2017-48367A)	(74) 代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(43) 公開日	平成29年3月9日 (2017.3.9)	(74) 代理人	100142594 弁理士 阪中 浩
審査請求日	平成31年3月4日 (2019.3.4)	(72) 発明者	小西 孝治 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2015-172165 (P2015-172165)	(72) 発明者	塚田 慎一郎 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内
(32) 優先日	平成27年9月1日 (2015.9.1)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

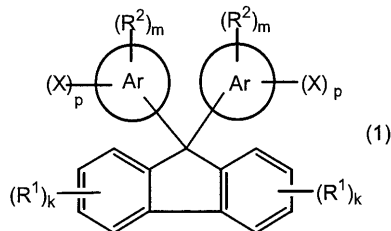
(54) 【発明の名称】 酸変性エポキシ (メタ) アクリレート及びその製造方法並びに用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)

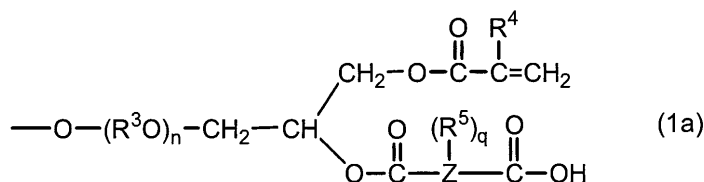
【化1】



10

【式中、環 Ar は縮合多環系芳香族炭化水素環を示し、R¹ 及び R² はそれぞれ置換基を示し、k は 0 ~ 4 の整数、m は 0 以上の整数を示し、X は下記式(1a)

【化2】



(R³ はアルキレン基、n は 0 以上の整数を示し、R⁴ は水素原子又はメチル基を示し、

20

Zは炭化水素基を示し、R⁵は置換基、qは0以上の整数を示す)で表される基を示し、pは1以上の整数である]

で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレート。

【請求項2】

環Arがナフタレン環であり、R²がC₁₋₄アルキル基又はC₆₋₁₀アリール基であり、mが0~2の整数であり、kが0であり、

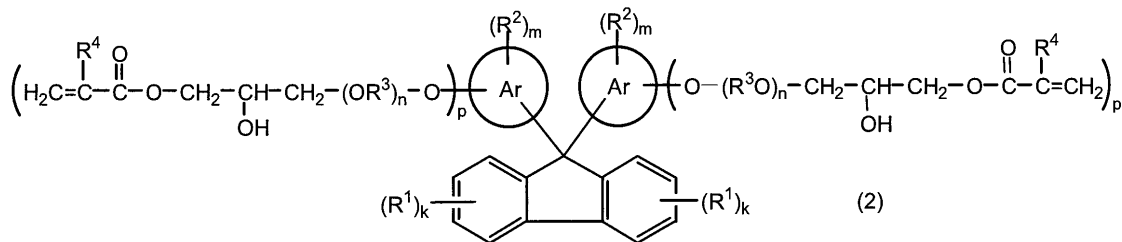
R³がC₂₋₄アルキレン基、nが0~20の整数であり、ZがC₂₋₁₀アルキレン基、C₂₋₁₀アルケニレン基、C₅₋₁₀シクロアルキレン基、C₅₋₁₀シクロアルケニレン基、C₆₋₁₂アリーレン基であり、R⁵がハロゲン原子、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₄アルコキシ基、カルボキシル基、C₁₋₄アルコキシ-カルボニル基、C₁₋₄アルキル-カルボニル基であり、qが0~3の整数であり、pが1~3の整数である請求項1記載の酸変性エポキシ(メタ)アクリレート。

10

【請求項3】

下記式(2)

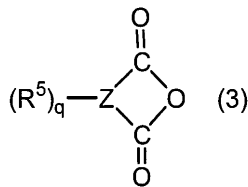
【化3】



20

(式中、環Ar、R¹及びR²、k、m、R³、n、R⁴及びpは請求項1に同じ)で表される化合物と、下記式(3)

【化4】



30

(式中、Z、R⁵、qは請求項1に同じ)

で表される化合物とを反応させ、請求項1又は2記載の酸変性エポキシ(メタ)アクリレートを製造する方法。

【請求項4】

式(3)で表される化合物が、アルカンジカルボン酸無水物、アルケンジカルボン酸無水物、シクロアルカンジカルボン酸無水物、シクロアルケンジカルボン酸無水物、アリーンジカルボン酸無水物から選択された少なくとも一種である請求項3記載の製造方法。

【請求項5】

請求項1又は2記載の酸変性エポキシ(メタ)アクリレートと、光重合開始剤とを含む樹脂組成物。

40

【請求項6】

さらに、多官能性(メタ)アクリレートを含む請求項5記載の樹脂組成物。

【請求項7】

請求項5又は6記載の樹脂組成物が硬化した硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、屈折率及び耐熱性が高く、アルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物を形成するのに有用な酸変性エポキシ(メタ)アクリレート及びその製造方法並びに用途に関する

50

【背景技術】

【0002】

9,9-ビスフェニルフルオレン骨格を有する樹脂は、屈折率が高く、耐熱性に優れている。屈折率及び耐熱性が高いことを利用して、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とを反応させて、光硬化性のエポキシ(メタ)アクリレートとを調製すること、このエポキシ(メタ)アクリレートとテトラカルボン酸二無水物との反応により、オリゴマー化して、酸無水物で末端封鎖したアルカリ可溶性重合性不飽和樹脂を調製することも知られている。例えば、特開2013-227534号公報(特許文献1)には、フルオレン含有エポキシ(メタ)アクリレートと、テトラカルボン酸二無水物とを反応させ、屈折率の高い酸変性アクリル系樹脂を得ることが記載されている。しかし、上記反応ではオリゴマー化し易く、高粘度化して取扱性が低下する場合がある。

10

【0003】

特開2006-201405号公報(特許文献2)には、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート又は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3以上の(メタ)アクリロイル基を有し、少なくとも一個がアクリロイル基である化合物にホルムアルデヒドを付加させてアクリロイル基の-位にヒドロキシメチル基を導入し、無水コハク酸などの酸無水物を付加反応させ、得られたカルボキシル基を有する化合物を含む感光性組成物が記載されている。しかし、この感光性組成物は、屈折率が小さく、耐熱性にも限度がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-227534号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】特開2006-201405号公報(特許請求の範囲、[0012]~[0021])

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、屈折率が高く、しかも取扱性に優れる酸変性エポキシ(メタ)アクリレート及びその製造方法を提供することにある。

30

【0006】

本発明の他の目的は、耐熱性も高く、アルカリ現像可能な酸変性エポキシ(メタ)アクリレート及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明のさらに他の目的は、感光性樹脂組成物の成分として有用な酸変性エポキシ(メタ)アクリレート及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するエポキシ(メタ)アクリレートと、ジカルボン酸無水物とを反応させると、低粘度で高い屈折率を有するカルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレートが生成することを見だし、本発明を完成した。

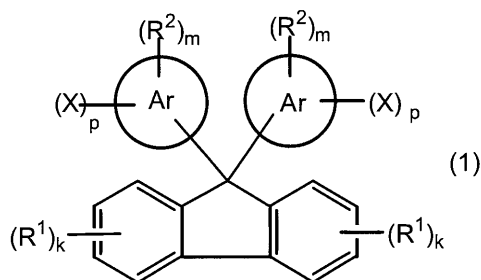
40

【0009】

すなわち、本発明の酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(又は酸変性(メタ)アクリル系樹脂)は、下記式(1)で表すことができる。

【0010】

【化1】

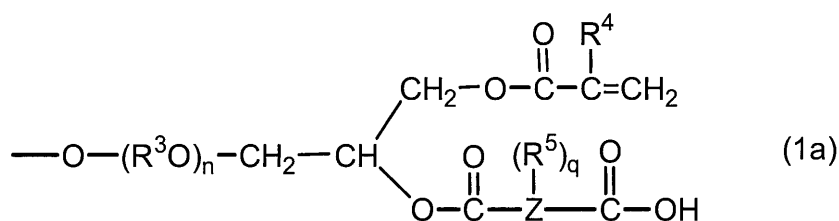


【0011】

[式中、環 Ar は芳香族炭化水素環を示し、R¹ 及び R² はそれぞれ置換基を示し、k は 0 ~ 4 の整数、m は 0 以上の整数を示し、X は下記式 (1a)]

【0012】

【化2】



【0013】

(R³ はアルキレン基、n は 0 以上の整数を示し、R⁴ は水素原子又はメチル基を示し、Z は炭化水素基を示し、R⁵ は置換基、q は 0 以上の整数を示す) で表される基を示し、p は 1 以上の整数である]

【0014】

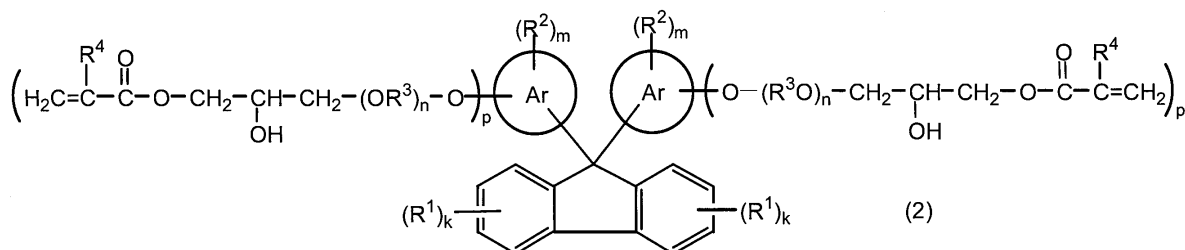
前記式 (1) において、環 Ar はベンゼン環又はナフタレン環であってもよく、R² は C₁ - 4 アルキル基 (メチル基など) 又は C₆ - 10 アリール基 (フェニル基など)、m は 0 ~ 2 の整数、k は 0 であってもよい。また、R³ は C₂ - 4 アルキレン基、n は 0 ~ 20 の整数を示す。なお、炭化水素基 Z に関し、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基は、橋架け環式シクロアルキレン基、橋架け環式シクロアルケニレン基も含む意味に用いる。炭化水素基 Z は C₂ - 10 アルキレン基、C₂ - 10 アルケニレン基、C₅ - 10 シクロアルキレン基、C₅ - 10 シクロアルケニレン基、C₆ - 12 アリーレン基であってもよく、R⁵ はハロゲン原子、C₁ - 4 アルキル基、C₁ - 4 アルコキシ基、カルボキシル基、C₁ - 4 アルコキシ - カルボニル基、C₁ - 4 アルキル - カルボニル基であってもよく、q は 0 ~ 3 の整数、p は 1 ~ 3 の整数であってもよい。

【0015】

前記式 (1) で表される酸変性エポキシ (メタ) アクリレートは、下記式 (2) で表される化合物と、下記式 (3) で表される化合物とを反応させることにより製造できる。

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、環 Ar、R¹ 及び R²、k、m、R³、n、R⁴ 及び p は前記式 (1) に同じ)

【0018】

10

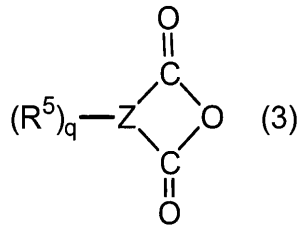
20

30

40

50

【化4】



【0019】

(式中、Z、R⁵、qは前記式(1a)に同じ)

10

【0020】

前記式(3)で表される化合物は、アルカンジカルボン酸無水物、アルケンジカルボン酸無水物、シクロアルカンジカルボン酸無水物、シクロアルケンジカルボン酸無水物、アレンジカルボン酸無水物から選択された少なくとも一種であってもよい。

【0021】

さらに、本発明は、前記酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(又は酸変性(メタ)アクリル系樹脂)と、光重合開始剤とを含む樹脂組成物(又は感光性樹脂組成物)も包含する。この樹脂組成物は、さらに、多官能性(メタ)アクリレート及び/又は単官能性ビニル単量体を含んでいてもよい。

【0022】

本発明は、さらに、前記樹脂組成物の硬化物(例えば、パターン状硬化物)も包含する。

20

【0023】

なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの双方を包含する意味に用いる。また、アクリル系単量体とメタクリル系単量体とを(メタ)アクリル系単量体と総称する場合がある。さらに、「9,9-ビス(ヒドロキシアリール)フルオレン類」および「9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン類」とは、「9,9-ビス(ヒドロキシアリール)フルオレン骨格」や「9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン骨格」を有する限り、アリール基やフルオレン骨格(例えば、フルオレンの2~7位)に置換基を有する化合物も含む意味に用いる。なお、本明細書において、「9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン」とは、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシアリール)フルオレンおよび9,9-ビス(ヒドロキシポリアルコキシアリール)フルオレンの双方を含む意味に用いる。

30

【発明の効果】

【0024】

本発明では、酸変性エポキシ(メタ)アクリレートが、9,9-ビスアリールフルオレン骨格と遊離のカルボキシル基とを有しているため、屈折率が高く、しかも低粘度で取扱性に優れている。また、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するため、耐熱性が高く、しかも遊離のカルボキシル基を利用してアルカリ現象可能である。そのため、酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは感光性樹脂組成物の成分として有用である。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

式(1)で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートにおいて、環Arで表される芳香族炭化水素環は、ベンゼン環、縮合多環式芳香族炭化水素環であってもよく、縮合多環式芳香族炭化水素環としては、例えば、縮合二環式炭化水素(例えば、インデン、ナフタレンなどのC₈・₂₀縮合二環式炭化水素、好ましくはC₁₀・₁₆縮合二環式炭化水素)、縮合三環式炭化水素(例えば、アントラセン、フェナントレンなど)などの縮合二乃至四環式炭化水素などが挙げられる。なお、2つの環Arは異なる環であってもよく、通常、同一の環であってもよい。好ましい環Arは、ベンゼン環、ナフタレン環である。

50

屈折率及び耐熱性を高めたるためには、ナフタレン環が有利である。

【0026】

R¹で表される置換基としては、非反応性置換基、例えば、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）、炭化水素基〔例えば、アルキル基、アリール基（フェニル基などのC₆₋₁₀アリール基）など〕、アシル基（例えば、アセチル、エチルカルボニル、ペンチルカルボニルなどのアルキルカルボニル基）などが挙げられ、特に、アルキル基などである場合が多い。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、t-ブチル基などのC₁₋₈アルキル基（例えば、C₁₋₆アルキル基、特にメチル基などのC₁₋₄アルキル基）などが例示できる。

【0027】

係数kは0～4の整数であり、係数kが複数（2～4）である場合、複数の基R¹の種類は互いに同一又は異なってもよい。また、異なるベンゼン環に置換した基R¹の種類は互いに同一又は異なってもよい。また、基R¹の結合位置（置換位置）は、特に限定されず、例えば、フルオレン環の2-位、7-位、2-および7-位などが挙げられる。好ましい係数kは、0～1、特に0である。なお、2つの係数kは、同一又は異なってもよい。

【0028】

置換基R²としては、炭化水素基〔アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのC₁₋₈アルキル基、好ましくはC₁₋₆アルキル基など）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基などのC₅₋₁₀シクロアルキル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのC₆₋₁₀アリール基など）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基などのC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキル基など）など〕；アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基などのC₁₋₈アルコキシ基など）；シクロアルコキシ基（シクロヘキシルオキシ基などのC₅₋₁₀シクロアルキルオキシ基など）；アリールオキシ基（フェノキシ基などのC₆₋₁₀アリールオキシ基）；アラルキルオキシ基（ベンジルオキシ基などのC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキルオキシ基）；アルキルチオ基（メチルチオ基などのC₁₋₈アルキルチオ基など）；シクロアルキルチオ基；アリールチオ基；アラルキルチオ基；アシル基（アセチル基などのC₁₋₆アシル基など）；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；ニトロ基；シアノ基；置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基などのジC₁₋₄アルキルアミノ基など）などが挙げられる。置換基R²は、通常、非反応性置換基であり、好ましい置換基R²は、アルキル基（例えば、C₁₋₆アルキル基）、シクロアルキル基（例えば、C₅₋₈シクロアルキル基）、アリール基（例えば、C₆₋₁₀アリール基）、アラルキル基（例えば、C₆₋₈アリール-C₁₋₂アルキル基）など〕、アルコキシ基（C₁₋₄アルコキシ基など）などが挙げられる。さらに好ましい置換基R²は、C₁₋₄アルキル基（特にメチル基）、C₆₋₁₀アリール基（特にフェニル基）である。なお、置換基R²がアリール基であるとき、置換基R²は、環Arとともに、環集合炭化水素環（ビフェニル環、テルフェニル環、ピナフチル環などのビ又はテルC₆₋₁₀アレン環）を形成してもよく、置換基R²がフェニル基であるとき、環Arとともに、ビフェニル環を形成してもよい。

【0029】

mは0以上の整数を示し、環Arの種類に応じて選択でき、例えば、0～8、好ましくは0～4（例えば、0～3）、さらに好ましくは0～2であってもよい。なお、異なる環Arにおいて、置換数mは、互いに同一又は異なってもよい。mが複数（2以上）である場合、基R²の種類は互いに同一又は異なってもよい。また、2つの環Arにおいて、基R²の種類は同一又は異なってもよい。

【0030】

前記式(1a)において、R³で表されるアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、1,2-ブタンジイル基、テトラメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₆アルキレン基、好ましくはC₂₋₄アルキレン基、さらに好ま

10

20

30

40

50

しくは C_{2-3} アルキレン基が挙げられる。

【0031】

オキシアルキレン基(OR^3)の数(付加モル数) n は0以上の整数を示し、0又は1以上(例えば、0~20)であればよく、例えば、0~15(例えば、1~12)、好ましくは0~10(例えば、1~8)、さらに好ましくは0~7(例えば、1~6)、特に0~5(例えば、0~2)であってもよい。なお、 n が2以上であるとき、各繰り返し単位において、アルキレン基の種類は異なってもよく、通常、同一のアルキレン基であってもよい。また、2つの芳香族炭化水素環 Ar において、基 R^3 の種類は同一又は異なってもよい。

【0032】

R^4 は水素原子又はメチル基を示す。好ましい基 R^4 は水素原子であり、アクリロイル基を形成してもよい。

【0033】

炭化水素基 Z は、酸無水物の残基に対応し、直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基(例えば、エチレン基、プロピレン基、1,2-ブタン-ジイル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-10} アルキレン基、好ましくは C_{2-6} アルキレン基、さらに好ましくは C_{2-4} アルキレン基)、直鎖状又は分岐鎖状アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン-1,2-ジイル基、ブテン-1,2-ジイル基などの C_{2-10} アルケニレン基、好ましくは C_{2-6} アルケニレン基、さらに好ましくは C_{2-4} アルケニレン基)、シクロアルキレン基(シクロヘキサン-1,2-ジイル基などの C_{5-12} シクロアルキレン基、好ましくは C_{6-10} シクロアルキレン基、さらに好ましくは C_{6-8} シクロアルキレン基)、シクロアルケニレン基(4-シクロヘキセン-1,2-ジイル基、4-ノルボルネン-1,2-ジイル基などの C_{5-12} シクロアルケニレン基、好ましくは C_{6-10} シクロアルケニレン基、さらに好ましくは C_{6-8} シクロアルケニレン基)、アリーレン基(フェニレン-1,2-ジイル基などの C_{6-12} アリーレン基、好ましくは C_{6-10} アリーレン基)であってもよい。アルキレン基及びアルケニレン基は、酸変性エポキシ(メタ)アクリレートを下粘度化するのに有用であるとともに、9,9-ビスアリールフルオレン骨格に基づく特性及び効果をさほど低下させることなく、カルボキシル基を導入して酸価(又はアルカリ可溶性)を高めるのに有用であり、シクロアルキレン基及びシクロアルケニレン基は光学特性を向上するのに有用であり、アリーレン基は屈折率及び耐熱性を向上させるのに有用である。特に、アルキレン基及びアルケニレン基は、環 Ar がナフタレン環などの縮合多環式炭化水素環である化合物でも、低粘度化するのに適している。

【0034】

置換基 R^5 としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルコキシ基)、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルコキシ-カルボニル基)、アルキルカルボニル基又はアシル基(アセチル基、エチルカルボニル基、ブチルカルボニル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル-カルボニル基)などが例示できる。

【0035】

係数 q は0以上の整数を示し、通常、0~6の整数、例えば、0~4、好ましくは0~3、さらに好ましくは0~2(例えば、0又は1)であってもよい。なお、置換基 R^5 がハロゲン原子があるとき、係数 q は4~6程度であってもよく、置換基 R^5 が他の基であるとき、係数 q は0~2程度であってもよい。

【0036】

係数 p は1以上の整数を示し、通常、1~3の整数(例えば、1又は2)である。

【0037】

前記式(1)において、基 X の置換位置は、特に限定されず、環 Ar の種類に応じて置

10

20

30

40

50

換していればよく、例えば、基 X は、環 A r がベンゼン環である場合、フェニル基の 2 - 位 ~ 6 - 位 (例えば、3 - 位、4 - 位、3, 5 - 位など) に置換していてもよく、環 A r が縮合多環式炭化水素環である場合、フルオレンの 9 - 位に結合した炭化水素環とは別の炭化水素環 (例えば、ナフタレン環の 5 - 位、6 - 位など) に置換していてもよい。

【0038】

式 (1) で表される化合物のうち、好ましい化合物としては、下記 9, 9 - ビスアリアルフルオレン骨格を有するエポキシ化合物 (下記式 (4) で表されるエポキシ化合物) に対応する化合物が例示できる。

【0039】

(a) 9, 9 - ビス (グリシジルオキシフェニル) フルオレン類: 例えば、9, 9 - ビス (グリシジルオキシフェニル) フルオレン [例えば、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシフェニル) フルオレン]、9, 9 - ビス (アルキル - グリシジルオキシフェニル) フルオレン [例えば、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) フルオレンなどの 9, 9 - ビス (モノ又はジ C₁₋₄ アルキル - グリシジルオキシフェニル) フルオレン]、9, 9 - ビス (アリアル - グリシジルオキシフェニル) フルオレン [例えば、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - フェニルフェニル) フルオレンなどの 9, 9 - ビス (モノ又はジ C₆₋₁₀ アリアル - グリシジルオキシフェニル) フルオレン]、9, 9 - ビス (ポリグリシジルオキシフェニル) フルオレン [例えば、9, 9 - ビス (3, 5 - ジグリシジルオキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (3, 4 - ジグリシジルオキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (2, 4 - ジグリシジルオキシフェニル) フルオレンなどの 9, 9 - ビス (ジ又はトリグリシジルオキシフェニル) フルオレン] など。

【0040】

(b) 9, 9 - ビス (グリシジルオキシナフチル) フルオレン類: 例えば、前記 9, 9 - ビス (グリシジルオキシフェニル) フルオレン類に対応し、フェニル基がナフチル基に置換した化合物、例えば、9, 9 - ビス (グリシジルオキシナフチル) フルオレン [例えば、9, 9 - ビス (6 - グリシジルオキシ - 2 - ナフチル) フルオレン、9, 9 - ビス (5 - グリシジルオキシ - 1 - ナフチル) フルオレン] など。

【0041】

(c) 9, 9 - ビス (グリシジルオキシ (ポリ) アルコキシフェニル) フルオレン類: 例えば、9, 9 - ビス (グリシジルオキシアルコキシフェニル) フルオレン {例えば、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシプロポキシ) フェニル] フルオレンなどの 9, 9 - ビス (グリシジルオキシ C₂₋₄ アルコキシフェニル) フルオレン}、9, 9 - ビス (アルキル - グリシジルオキシアルコキシフェニル) フルオレン {例えば、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシエトキシ) - 3 - メチルフェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシプロポキシ) - 3 - メチルフェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシエトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル] フルオレンなどの 9, 9 - ビス (モノ又はジ C₁₋₄ アルキル - グリシジルオキシ C₂₋₄ アルコキシフェニル) フルオレン}、9, 9 - ビス (アリアル - グリシジルオキシアルコキシフェニル) フルオレン {例えば、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシエトキシ) - 3 - フェニルフェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (2 - グリシジルオキシプロポキシ) - 3 - フェニルフェニル] フルオレンなどの 9, 9 - ビス (モノ又はジ C₆₋₁₀ アリアル - グリシジルオキシ C₂₋₄ アルコキシフェニル) フルオレン} などの 9, 9 - ビス (グリシジルオキシアルコキシフェニル) フルオレン類 (前記式 (1a) において、n が 1 である化合物); 9, 9 - ビス (グリシジルオキシジアルコキシフェニル) フルオレン {例えば、9, 9 - ビス {4 - [2 - (2 - グリシジルオキシエトキシ) エトキシ] フェニル} フルオレンなどの 9, 9 - ビス (グリシジルオキシジ C₂₋₄ アルコキシフェニル) フルオレン} などの 9, 9 - ビス (グリシジルオキシポリアルコキシフェニル) フルオレン類 (前記式 (1a) において、n が 2 ~ 10 である化合物) など。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

(d) 9, 9 - ビス(グリシジルオキシ(ポリ)アルコキシナフチル)フルオレン類：
 例えば、前記 9, 9 - ビス(グリシジルオキシ(ポリ)アルコキシフェニル)フルオレン類に対応し、フェニル基がナフチル基に置換した化合物、例えば、9, 9 - ビス(グリシジルオキシアルコキシナフチル)フルオレン{例えば、9, 9 - ビス[6 - (2 - グリシジルオキシエトキシ) - 2 - ナフチル]フルオレン、9, 9 - ビス[6 - (2 - グリシジルオキシプロポキシ) - 2 - ナフチル]フルオレンなどの9, 9 - ビス(グリシジルオキシC₂₋₄アルコキシナフチル)フルオレン}などの9, 9 - ビス(グリシジルオキシアルコキシナフチル)フルオレン類など。

【 0 0 4 3 】

式(1)において、k = 0, R⁴ が水素原子又はメチル基、q = 0 である酸変性エポキシ(メタ)アクリレートのうち、好ましい化合物は、例えば、下記表 1 に示すことができる。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

表 1

	各Ar	各R ²	m	Xの置換位置	各R ³	各n	各p
1	フェニル	—	0	4-位	—	0	1
2	フェニル	—	0	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	1	1
3	フェニル	—	0	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	2~10	1
4	フェニル	3-メチル	1	4-位	—	0	1
5	フェニル	3-メチル	1	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	1	1
6	フェニル	3-メチル	1	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	2~10	1
7	フェニル	3, 5-ジメチル	2	4-位	—	0	1
8	フェニル	3, 5-ジメチル	2	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	1	1
9	フェニル	3, 5-ジメチル	2	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	2~10	1
10	2-ナフチル	—	0	6-位	—	0	1
11	2-ナフチル	—	0	6-位	C ₂₋₄ アルキレン	1	1
12	2-ナフチル	—	0	6-位	C ₂₋₄ アルキレン	2~10	1
13	1-ナフチル	—	0	5-位	—	0	1
14	1-ナフチル	—	0	5-位	C ₂₋₄ アルキレン	1	1
15	1-ナフチル	—	0	5-位	C ₂₋₄ アルキレン	2~10	1
16	フェニル	3-フェニル	1	4-位	—	0	1
17	フェニル	3-フェニル	1	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	1	1
18	フェニル	3-フェニル	1	4-位	C ₂₋₄ アルキレン	2~10	1

【 0 0 4 5 】

上記表 1 の n は平均値であってもよく、n = 2 ~ 10 である化合物において、通常、n = 2 ~ 8、好ましくは n = 2 ~ 7 (例えば、2 ~ 5) 程度であってもよい。

【 0 0 4 6 】

さらに、前記式(1)で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、単量体に限

10

20

30

40

50

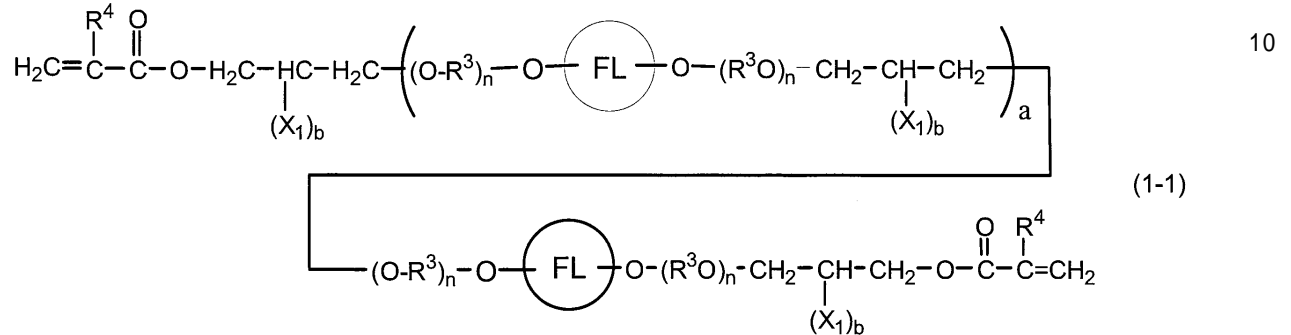
らず、二量体、三量体などの多量体であってもよい。この多量体は、エポキシ(メタ)アクリレートとジカルボン酸無水物との反応により生成してもよい。

【0047】

なお、9,9-ビス(モノヒドロキシアリール)フルオレン類から誘導される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、多量体も含め、例えば、下記式(1-1)で表すことができる。

【0048】

【化5】

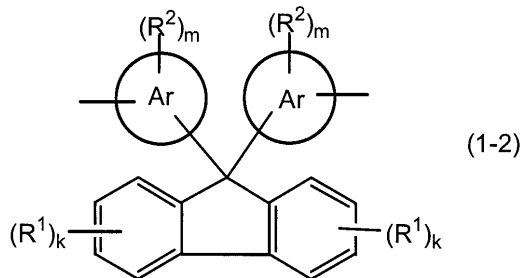


【0049】

(式中、FLは、下記式(1-2))

【0050】

【化6】

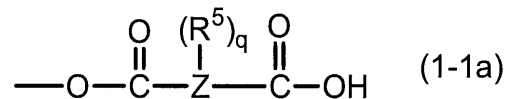


【0051】

(環Ar、R¹及びR²、k、mは前記に同じ)で表される二価の炭化水素基、係数aは0または1以上の整数、X₁は下記式(1-1a)

【0052】

【化7】



【0053】

(Z、R⁵、qは前記に同じ)で表される基を示し、bは0又は1を示し、少なくとも1つのbは1であり、R³、R⁴、nは前記に同じ)

【0054】

繰り返し単位を示す係数aは、例えば、0~10(例えば、0~7)、好ましくは0~5(例えば、0~3)、さらに好ましくは0~2程度の整数であってもよい。また、複数の係数bのうち、少なくとも1つの係数bは1であり、係数bの合計は、2+aであり、好ましくは2~7(例えば、2~5)、さらに好ましくは2~4(例えば、2~3)程度であってもよい。

【0055】

なお、酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(1)において、エポキシ(メタ)アクリレートの少なくとも一部のヒドロキシル基(二級ヒドロキシル基)が(メタ)アクリル酸

10

20

30

40

50

でエステル化されていればよく、一部のヒドロキシル基が残存していてもよい。

【0056】

酸変性エポキシ(メタ)アクリレートの酸価(mg KOH/g)は、JIS K 0070の記載の中和滴定法に準じて測定したとき、例えば、30~250、好ましくは50~200、さらに好ましくは75~180(例えば、80~170)程度であってもよく、通常、100~200(例えば、125~175)程度であってもよい。このような酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、アルカリ可溶性であり、パターン露光及びアルカリ現像により、所定のパターンを形成できる。

【0057】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる酸変性エポキシ(メタ)アクリレートの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、1500~20000(例えば、2000~15000)程度の範囲から選択でき、例えば、3000~12000、好ましくは3500~10000、さらに好ましくは4000~8000程度であってもよい。分子量が大きすぎると、粘度が高くなり取り扱い性が低下しやすい。

10

【0058】

前記式(1)で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、粘度が低く、取扱性に優れているとともに、高い屈折率及び耐熱性を発現する。酸変性エポキシ(メタ)アクリレートの粘度(20℃)は、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溶媒とし、固形分濃度50重量%において、TV-22形粘度計(コーンプレートタイプ)で測定したとき、例えば、50~600 mPa·s、好ましくは100~500 mPa·s、さらに好ましくは200~450 mPa·s(例えば、300~400 mPa·s)程度であってもよい。

20

【0059】

さらに、前記酸変性エポキシ(メタ)アクリレートの屈折率は、温度25℃、波長589 nmで測定したとき、1.55~1.75、好ましくは1.57~1.72、さらに好ましくは1.58~1.70(例えば、1.6~1.68)程度であってもよい。

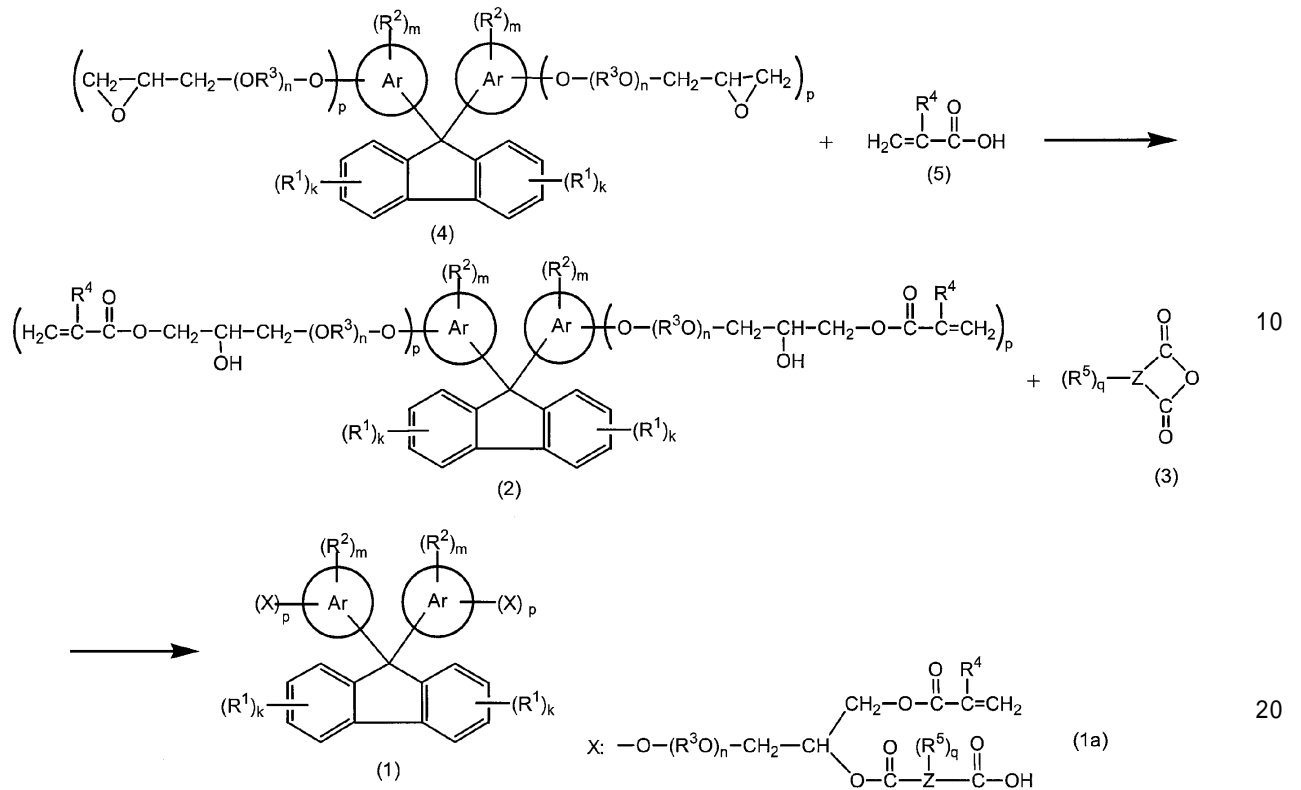
【0060】

前記式(1)で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、例えば、下記反応工程式に従って調製できる。

【0061】

30

【化 8】



【0062】

(式中、環 Ar、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、Z、k、m、n、p、q は前記に同じ)

【0063】

前記式(4)で表されるエポキシ化合物と前記式(5)で表される(メタ)アクリル酸との反応で、式(2)で表されるエポキシ(メタ)アクリレートを調製できる。このエポキシ(メタ)アクリレートと式(3)で表される酸無水物との反応により、前記式(1)で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートを調製できる。

【0064】

前記式(4)で表されるエポキシ化合物は、慣用のエポキシ化合物の調製方法に従って調製でき、例えば、式(4)で表されるエポキシ化合物に対応するヒドロキシル含有フルオレン化合物とエピクロルヒドリンとの反応により調製できる。代表的なエポキシ化合物としては、例えば、前記9、9-ビスアリールフルオレン骨格を有するエポキシ化合物が例示できる。これらのエポキシ化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、エポキシ化合物は、単量体に限らず、二量体、三量体などの多量体であってもよい。

【0065】

エポキシ化合物(4)と(メタ)アクリル酸(5)との反応において、(メタ)アクリル酸の割合は、前記エポキシ化合物のオキシラン環1モルに対して、0.7~1.5モル、好ましくは0.8~1.3モル(例えば、0.9~1.2モル)程度であってもよい。エポキシ化合物(4)と(メタ)アクリル酸(5)との反応は、慣用の方法、例えば、触媒の存在下で行ってもよく、触媒は、酸触媒(p-トルエンスルホン酸など)であってもよいが、塩基性触媒を用いる場合が多い。

【0066】

塩基性触媒としては、例えば、三級アミン類[トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのトリアルキルアミン類、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン類、脂環族アミン、芳香族アミン(ジエチルアニリンなど)、複素環式アミン(4-ジメチルアミノピリジンなど)]、第4級アンモニウム塩(塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムハラ

30

40

50

イド、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムハライドなど)、金属アルコキシド(例えば、カリウム *t*-ブトキシドなど)などが挙げられる。これらの塩基性触媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの塩基性触媒のうち、4-ジメチルアミノピリジンなどの複素環式アミン類、臭化テトラエチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムハライドなどが汎用される。

【0067】

触媒の使用量は、前記エポキシ化合物100重量部に対して、例えば、0.01~5重量部、好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.8重量部(例えば、0.2~0.5重量部)程度であつてもよい。

【0068】

反応は熱重合禁止剤の存在下で行つてもよい。熱重合禁止剤としては、慣用の成分、例えば、ヒドロキノン、メトキノン、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、フェノチアジンなどが例示できる。これらの熱重合禁止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの熱重合禁止剤のうち、メトキノンなどが汎用される。熱重合禁止剤の使用量は、前記エポキシ化合物及び(メタ)アクリル酸の総量100重量部に対して、例えば、0.01~1重量部、好ましくは0.03~0.7重量部、さらに好ましくは0.05~0.5重量部(例えば、0.075~0.25重量部)程度であつてもよい。

【0069】

前記エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応は、溶媒の非存在下で行つてもよく、溶媒の存在下で行つてもよい。溶媒としては、反応に不活性な又は非反応性の溶媒、例えば、炭化水素類(トルエン、キシレンなど)、ハロゲン系溶媒(塩化メチレン、クロロホルムなど)、エーテル類(ジエチルエーテルなどのジアルキルエーテル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類など)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、セロソルブアセテート類(メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのC₁~₄アルキルセロソルブアセテートなど)、プロピレングリコールモノアルキ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ブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールモノC₁~₄アルキルエーテルアセテートなど)、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート(ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのジプロピレングリコールモノC₁~₄アルキルエーテルアセテートなど)などが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの溶媒のうち、セロソルブアセテート類、プロピレングリコールモノC₁~₄アルキルエーテルアセテートなどが汎用される。

【0070】

溶媒の使用量は、反応が円滑に進行する限り特に制限されず、例えば、固形分又は不揮発分濃度10~80重量%、好ましくは20~70重量%、さらに好ましくは30~60重量%程度となる量であつてもよい。

【0071】

反応温度は、例えば、50~150、好ましくは80~120程度であつてもよく、反応時間は、例えば、30分~48時間、好ましくは1~36時間(例えば、2~24時間)程度であつてもよい。なお、反応は、不活性雰囲気(窒素、ヘリウム、アルゴンなどの雰囲気)下で行つてもよい。

【0072】

上記反応で生成したエポキシ(メタ)アクリレート(2)は反応系から単離してジカルボン酸無水物(3)と反応させてもよく、単離することなく、エポキシ(メタ)アクリレート(2)を含む反応系でエポキシ化合物とジカルボン酸無水物(3)と反応させてもよい。

【0073】

式(3)で表されるジカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸などのアルカ

10

20

30

40

50

ンジカルボン酸無水酸（例えば、 C_{2-4} アルカン-ジカルボン酸無水物など）、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水フマル酸などのアルケンジカルボン酸無水物（例えば、 C_{2-4} アルケン-ジカルボン酸無水物など）、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸無水物などのシクロアルケンジカルボン酸無水物（例えば、ハロゲン原子、アルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基などの前記置換基 R^5 を有していてもよい C_{6-12} シクロアルケン-ジカルボン酸無水物など）、ヘキサヒドロ無水フタル酸などのシクロアルカンジカルボン酸無水物（例えば、ハロゲン原子、アルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基などの前記置換基 R^5 を有していてもよい C_{6-12} シクロアルカン-ジカルボン酸無水物など）、無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などのアレーンジカルボン酸無水物（例えば、ハロゲン原子、アルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基などの前記置換基 R^5 を有していてもよい C_{6-12} アレーン-ジカルボン酸無水物など）などが挙げられる。無水物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0074】

これらのジカルボン酸無水物のうち、アルカンジカルボン酸無水物、アルケンジカルボン酸無水物は、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するエポキシ(メタ)アクリレート(2)の特性をさほど低下させることなく、カルボキシル基を有効に導入して酸価(又はアルカリ可溶性)を高めるのに有用であり、シクロアルカンジカルボン酸無水物、シクロアルケンジカルボン酸無水物は、光学特性を向上(屈折率をさほど低下させることなく複屈折を低減)するのに適しており、アレーンジカルボン酸無水物は、屈折率及び耐熱性を向上させるのに適している。

【0075】

ジカルボン酸無水物(3)の使用量は、エポキシ(メタ)アクリレート(2)のヒドロキシル基1モルに対して、0.7~2モル(例えば、0.75~1.7モル)、好ましくは0.8~1.5モル(例えば、0.9~1.2モル)程度であつてもよく、0.8~1.2モル程度であつてもよい。

【0076】

反応は、触媒の非存在下で行つてもよく、前記エポキシ化合物(4)と(メタ)アクリル酸(5)との反応と同様の触媒の存在下で行うことができる。触媒の使用量は、エポキシ(メタ)アクリレート(2)100重量部に対して、例えば、0.01~5重量部、好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.8重量部(例えば、0.2~0.5重量部)程度であつてもよい。反応は、通常、熱重合禁止剤の存在下で行うことができる。熱重合禁止剤の使用量は、エポキシ(メタ)アクリレート(2)及びジカルボン酸無水物(3)の総量100重量部に対して、例えば、0.01~1重量部、好ましくは0.03~0.7重量部、さらに好ましくは0.05~0.5重量部(例えば、0.075~0.25重量部)程度であつてもよい。さらに、反応は、溶媒の非存在下で行つてもよく、前記エポキシ化合物(4)と(メタ)アクリル酸(5)との反応と同様の反応に不活性な溶媒中に行うこともできる。溶媒の使用量は、前記エポキシ化合物(4)と(メタ)アクリル酸(5)との反応での使用量と同様であつてもよい。

【0077】

反応温度は、例えば、50~150℃、好ましくは60~125℃、さらに好ましくは70~120℃程度であつてもよい。また、反応時間は、例えば、30分~48時間、好ましくは1~36時間(例えば、2~24時間)程度であつてもよい。なお、反応は、不活性雰囲気(窒素、ヘリウム、アルゴンなどの雰囲気)下で行つてもよい。

【0078】

このようにして生成した前記式(1)で表される酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、9,9-ビスアリールフルオレン骨格特有の特性(高屈折率、高耐熱性、低線膨張性など)を有しており、フルオレン骨格を有しているにも拘わらず、低粘度であり取扱性(ハンドリング性)が高く、熱又は光硬化性を有している。そのため、本発明の酸変性エポ

10

20

30

40

50

キシ(メタ)アクリレートは、熱又は光硬化性樹脂として使用でき、重合開始剤、重合成分(多官能性(メタ)アクリレート、単官能性ビニル単量体)などと組み合わせて樹脂組成物(熱硬化性又は光硬化性樹脂組成物、特に感光性樹脂組成物)を調製してもよい。

【0079】

重合開始剤には、熱重合開始剤、光重合開始剤が含まれ、熱重合開始剤と光重合開始剤とを組み合わせてもよい。熱重合開始剤としては、慣用の成分、例えば、ジアルキルパーオキサイド類(ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなど)、ジアシルパーオキサイド類(ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなど)、過酸エステル類(過酢酸t-ブチルなど)、ケトンパーオキサイド類、パーオキシカーボネート類、パーオキシケタール類などの有機過酸化物;アゾニトリル化合物[2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)など]、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物などのアゾ化合物などが含まれる。熱重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

10

【0080】

光重合開始剤としては、慣用の成分、例えば、ベンゾイン類(ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類など)、アセトフェノン類(アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなど)、アミノアセトフェノン類{2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパノン-1など}、アントラキノン類(アントラキノン、2-メチルアントラキノンなど)、チオキサントン類(2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなど)、ケタール類(アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなど)、ベンゾフェノン類(ベンゾフェノンなど)、キサントン類などが例示できる。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0081】

光重合開始剤は、光増感剤と組み合わせてもよい。光増感剤としては、慣用の第3級アミン類、例えば、トリアルキルアミン、トリアルカノールアミン(トリエタノールアミンなど)、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル[p-(ジメチルアミノ)安息香酸エチルなど]、N,N-ジメチルアミノ安息香酸アミル[p-(ジメチルアミノ)安息香酸アミルなど]などのジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラズケトン)、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。光増感剤は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

30

【0082】

重合開始剤の使用量は、重合成分(酸変性エポキシ(メタ)アクリレート、多官能性(メタ)アクリレート、単官能性ビニル単量体などの重合性化合物)の総量100重量部に対して0.1~30重量部(例えば、1~30重量部)、好ましくは1~20重量部(例えば、5~15重量部)、さらに好ましくは1.5~10重量部程度であってもよい。また、光増感剤の使用量は、重合開始剤(光重合開始剤)100重量部に対して、5~200重量部、好ましくは10~150重量部、さらに好ましくは20~100重量部程度であってもよい。

40

【0083】

前記樹脂組成物は、前記酸変性エポキシ(メタ)アクリレートと重合開始剤とで構成してもよく、さらに、多官能性(メタ)アクリレートを含んでもよい。多官能性(メタ)アクリレートとしては、例えば、二官能性(メタ)アクリレート{アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート[エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのC₂₋₁。アルキレングリコールジ(メタ)アクリレートなど]、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート[ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリC₂₋₄アルキレングリコールジ(メタ)アクリレートなど]、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートなど}、三官能以上の多官

50

能性(メタ)アクリレート[グリセリントリ(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又はテトラ(メタ)アクリレートなどのトリ又はテトラオールのトリ又はテトラ(メタ)アクリレート;ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート;ジペンタエリスリトールテトラ乃至ヘキサ(メタ)アクリレートなど]、多官能オリゴ(メタ)アクリレート(ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートなど)などが挙げられる。これらの多官能性(メタ)アクリレートは、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

【0084】

多官能性(メタ)アクリレートの割合は、前記酸変性エポキシ(メタ)アクリレート(又は酸変性(メタ)アクリル系樹脂)100重量部に対して、例えば、1~100重量部、好ましくは5~60重量部(例えば、5~50重量部)、さらに好ましくは10~50重量部(例えば、20~40重量部)程度であってもよい。

10

【0085】

前記樹脂組成物は、単官能性ビニル単量体(又は反応性希釈剤)を含んでいてもよい。単官能性ビニル単量体は、ビニル単量体であってもよく、(メタ)アクリル系単量体であってもよい。ビニル単量体としては、N-ビニルピロリドンなどが例示できる。(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル[(メタ)アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルなど]、(メタ)アクリル酸シクロアルキル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、(メタ)アクリル酸アリーール[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、(メタ)アクリル酸アラキル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシC₂₋₆アルキル(メタ)アクリレートなど]、(ポリ)オキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)オキシC₂₋₆アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート)、N-置換(メタ)アクリルアミド(N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどのN,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなどが例示できる。これらの化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。単官能性ビニル単量体の割合は、前記酸変性エポキシ(メタ)アクリレート100重量部に対して、例えば、1~1000重量部、好ましくは5~500重量部、さらに好ましくは10~200重量部程度であってもよい。

20

30

【0086】

さらに、必要であれば、樹脂組成物は、溶媒を含んでいてもよい。溶媒としては、エポキシ(メタ)アクリレートとジカルボン酸無水物との反応で例示の溶媒に加え、アルコール類(エタノール、イソプロパノールなど)、セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのC₁₋₄アルキルセロソルブなど)、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのプロピレングリコールモノC₁₋₄アルキルエーテル、カルビトール類(メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトールなどのC₁₋₄アルキルカルビトールなど)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのジプロピレングリコールモノC₁₋₄アルキルエーテルなどから選択できる。溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。溶媒の割合は、樹脂組成物の粘度やコーティング性などに応じて選択でき、例えば、固形分又は不揮発分濃度1~60重量%(例えば、3~50重量%)、好ましくは5~40重量%(例えば、10~30重量%)程度となる量であってもよい。

40

【0087】

樹脂組成物は、慣用の添加剤、例えば、着色剤、安定剤(熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、レベリング剤、シランカップリング剤、重合禁止剤(又は熱重合禁止剤)、界面活性剤などを含んでいてもよい。添加剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0088】

50

本発明には、前記樹脂組成物（熱又は光硬化性樹脂組成物）を硬化させた硬化物も含まれる。このような硬化物は、樹脂組成物を、加熱処理、光照射処理などの硬化処理に供することにより形成でき、加熱処理と光照射処理を組み合わせると硬化物を形成してもよい。加熱処理において、加熱温度は、例えば、50～250、好ましくは60～200、さらに好ましくは70～150程度であってもよい。光照射処理（露光処理）には、赤外線、紫外線、X線、ガンマ線などの活性光線が利用でき、エキシマレーザーなどの単波長の光線も利用できる。紫外線を利用するとき、光照射エネルギー量は、0.1～100000mJ/cm²、好ましくは1～80000mJ/cm²、さらに好ましくは10～50000mJ/cm²程度であってもよい。なお、加熱雰囲気及び光照射雰囲気は、空気中であってもよく、不活性ガス雰囲気中であってもよい。

10

【0089】

硬化物の形態は特に制限されず、線状、薄膜状又はフィルム状（シート状、板状を含む）、立体形状などであってもよい。例えば、薄膜又はフィルム状の硬化物は、基材（プラスチック、ガラス、セラミックス、金属などの基材）に対して、樹脂組成物を塗布して塗膜（又は薄膜）を形成した後、必要により乾燥させ、塗膜を硬化処理することにより形成できる。本発明では、酸変性エポキシ（メタ）アクリレートがカルボキシル基を有するため、基材に対して高い密着性を有する塗膜を形成できる。フィルム状塗膜（又は薄膜）の厚みは、用途に応じて選択でき、例えば、0.1～1000μm、好ましくは1～500μm、さらに好ましくは5～300μm程度であってもよい。

【0090】

20

本発明では、酸変性エポキシ（メタ）アクリレートを使用するため、多量の多官能性（メタ）アクリレートや希釈剤（単官能性ビニル単量体、溶媒など）で希釈したり、加熱して低粘度化する必要がなく、効率よく硬化物を形成できる。そのため、9,9-ビスアリールフルオレン骨格の導入量を増大させることができ、優れた特性（高屈折率、高耐熱性など）を有する硬化物を形成できる。特に、アルカリ現像性を有するため、樹脂組成物の塗膜にパターン露光し、アルカリ現像液で現像することにより、所定のパターンの硬化膜（例えば、所定のパターン状微細加工された薄膜）を形成できる。

【実施例】**【0091】**

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例において、各種特性は、以下のようにして測定した。

30

【0092】

[固形分濃度]

ハロゲン水分計（メトラー・トレド（株）製 HG53）にて、乾燥温度180で加熱残分を測定することにより、固形分濃度を測定した。

【0093】

[固形分酸価]

溶媒を除去した試料について、JIS K0070に記載された中和滴定法に準拠して酸価を測定した。

40

【0094】

[粘度]

25での粘度を、TV-22形粘度計（コーンプレートタイプ、東機産業（株）製「TVE-22L」）を用い、オプションロータ（01:1° 34×R24）を選択し、回転数5～20rpmで測定した。

【0095】

[屈折率]

屈折計（（株）アタゴ製、DR-M2<循環式恒温水槽 60-C3使用>）を用い、25、589nmでの屈折率を測定した。

【0096】

50

[重量平均分子量]

溶出液として10%酢酸含有テトラヒドロフラン溶液を用い、ゲル浸透クロマトグラフィー（カラム：HLC-8220GPC（東ソー（株）製））によりポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

【0097】

比較例1

300mLセパラブルフラスコに、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物（共栄社化学（株）製、「エポキシエステル3000A」）48.45g（100mmol）、無水コハク酸20.01g（200mmol）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）68g、テトラエチルアンモニウムブロミド（TEAB）0.42g（2mmol）を加え、アルゴンガス雰囲気下、120℃で8時間撹拌した。反応終了後、放冷し、無色透明溶液を得た。なお、反応の進行を液体クロマトグラフィ（LC）分析で追跡し、原料「エポキシエステル3000A」のピークが消失したとき、反応終点とした。得られた酸変性エポキシアクリレートの重量平均分子量は、1600であった。

10

【0098】

なお、「エポキシエステル3000A」はビスフェノールAジグリシジルエーテルのグリシジル基1モルに対してアクリル酸1モルが付加したエポキシアクリレートである。

【0099】

実施例1

300mLセパラブルフラスコに9,9-ビス（6-グリシジルオキシ-2-ナフチル）フルオレンとアクリル酸の付加体（BNFGA）49.44g（70mmol）、無水コハク酸14.01g（140mmol）、PGMEA 63g、TEAB 0.29g（1.4mmol）を加え、アルゴンガス雰囲気下、120℃で8時間撹拌した。反応終了後、放冷し、黄色透明液体を得た。反応進行はLC分析にて確認し、原料BNFGAピークの消失を終点とした。得られた酸変性エポキシアクリレートの重量平均分子量は、1700であった。

20

【0100】

なお、BNFGAは、9,9-ビス（6-グリシジルオキシ-2-ナフチル）フルオレン（BNFG）のグリシジル基1モルに対してアクリル酸1モルが付加したエポキシアクリレートである。

30

【0101】

実施例2

BNFGA 50.0g（70.7mmol）、無水フタル酸22.0g（148.5mmol）、PGMEA 72g、TEAB 0.33g（1.6mmol）を用いる以外、実施例1と同様にして、淡褐色液体を得た。得られた酸変性エポキシアクリレートの重量平均分子量は、1800であった。

【0102】

実施例3

BOPPFGA 50.0g（65.9mmol）、無水コハク酸13.9g（138.4mmol）、PGMEA 64g、TEAB 0.56g（2.0mmol）を用い、120℃で20時間反応させる以外、実施例1と同様にして、淡黄色透明液体を得た。得られた酸変性エポキシアクリレートの重量平均分子量は、1700であった。

40

【0103】

なお、BOPPFGAは、9,9-ビス〔4-（2-グリシジルオキシ）-3-フェニルフェニル〕フルオレン（BOPPF）のグリシジル基1モルに対してアクリル酸1モルが付加したエポキシアクリレートである。

【0104】

得られた酸変性エポキシアクリレートの特性を表2に示す。

【0105】

50

【表 2】

表 2

	固形分濃度 (重量%)	固形分酸価 (mgKOH/g)	粘度 (mPa·s)	屈折率(nD) 固形分 100%換算
比較例 1	50.68	174	93	1.524
実施例 1	48.72	151	360	1.612
実施例 2	42.47	215	318	1.670
実施例 3	50.39	135	142	1.586

10

【0106】

表 2 に示すように、比較例 1 に比べて、実施例 1 の酸変性エポキシアクリレートは、高い屈折率を有している。しかも、粘度もさほど高くなく、取扱性が高い。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明の酸変性エポキシアクリレートは、屈折率及び耐熱性が高く、取扱性を向上でき、熱又は光硬化性樹脂組成物として使用できる。具体的には、本発明は、インク材料、塗料、発光材料（例えば、有機 EL 用発光材料など）、有機半導体、黒鉛化前駆体、ガス分離膜（例えば、CO₂ ガス分離膜など）、オーバーコートなどのコート剤（例えば、LED（発光ダイオード）用素子のコート剤などの光学用オーバーコート剤又はハードコート剤など）、レンズ [ピックアップレンズ（例えば、DVD（デジタル・バーサタイル・ディスク）用ピックアップレンズなど）、マイクロレンズ（例えば、液晶プロジェクター用マイクロレンズなど）、眼鏡レンズなど]、偏光膜（例えば、液晶ディスプレイ用偏光膜など）、反射防止フィルム（又は反射防止膜、例えば、表示デバイス用反射防止フィルムなど）、タッチパネル用フィルム、フレキシブル基板用フィルム、ディスプレイ用フィルム [例えば、PDP（プラズマディスプレイ）、LCD（液晶ディスプレイ）、OLED（有機 EL ディスプレイ）、VFD（真空蛍光ディスプレイ）、SED（表面伝導型電子放出素子ディスプレイ）、FED（電界放出ディスプレイ）、NED（ナノ・エミッシブ・ディスプレイ）、ブラウン管、電子ペーパーなどのディスプレイ（特に薄型ディスプレイ）用フィルム（フィルタ、保護フィルムなど）など]、フレキシブルフィルム基板、異方性導電接着フィルム（ACF）、燃料電池用膜、光ファイバー、光導波路、ホログラムなどに好適に使用できる。特に、光学材料用途に好適に利用でき、このような光学材料の形状としては、例えば、薄膜状、フィルム又はシート状、板状、レンズ状、管状などが挙げられる。さらに、本発明の酸変性エポキシアクリレートは、アルカリ可溶性を有するため、感光性樹脂組成物（レジストなど）として利用し、パターンを形成するのにも有用である。例えば、カラーフィルタ [例えば、レンズフィルタ、ディスプレイ用カラーフィルタなど] 又はその保護膜、液晶表示装置用ネガ型フォトレジスト [例えば、TFTE 用エッチング用フォトレジスト、顔料分散型フォトレジスト、染料型フォトレジスト、保護膜など]、層間絶縁膜、ソルダーレジスト、液晶ディスプレイ用フォトスペーサーなどを形成するための組成物として有用である。

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 宮内 信輔
大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特開2013-238837(JP,A)
特開2006-312704(JP,A)
特開2012-224845(JP,A)
特開2013-227534(JP,A)
特開2015-148698(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0203626(US,A1)
特開2015-040224(JP,A)
国際公開第2014/157675(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G59/00 - 59/72
C08F 6/00 - 246/00