

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-139243

(P2005-139243A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 77/388

C08F 290/06

C08F 299/08

F I

C08G 77/388

C08F 290/06

C08F 299/08

テーマコード (参考)

4J027

4J246

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2003-375008 (P2003-375008)

(22) 出願日

平成15年11月4日 (2003.11.4)

(71) 出願人

000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者

亀谷 英照

東京都北区志茂4-31-11

(72) 発明者

今泉 雅裕

東京都北区赤羽北1-15-5-304

(72) 発明者

中山 幸治

埼玉県さいたま市桜区西堀8-17-8-205

(72) 発明者

小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マレイミド基含有ケイ素化合物及び感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】

本発明は、光重合開始剤を使用しない、又は従来の使用量より少なく使用しても実用的な照射量の紫外線により硬化高性能・高機能を有し、更には耐擦傷性や耐熱性の向上が期待できる新規なマレイミド基含有ケイ素化合物(A)、及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物を提供することを目的とする。

【解決手段】

マレイミド基含有モノカルボン酸(1)とエポキシ基含有ケイ素化合物(2)との反応物であるマレイミド基含有ケイ素化合物(A)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

マレイミド基含有モノカルボン酸(1)とエポキシ基含有ケイ素化合物(2)との反応生成物であるマレイミド基含有ケイ素化合物(A)。

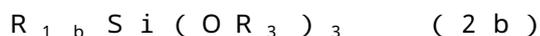
【請求項2】

エポキシ基含有ケイ素化合物(2)が下記式(2a)



(式(2a)中 R_{1a} は、グリシジル基又はエポキシ基を有するアルキル基を示す。 R_2 は炭素数1乃至4のアルキル基を示す。)

で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物同士又はこれと下記式(2b)



(式(2b)中 R_{1b} は、炭素数1乃至10のアルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基を示す。 R_3 は炭素数1乃至4のアルキル基を示す。)

で表される置換アルコキシケイ素化合物を縮合させて得られるエポキシ基含有ケイ素化合物である請求項1記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)。

10

【請求項3】

式(2a)の化合物の R_{1a} が、グリシドキシ基を持つ炭素数1乃至3のアルキル基及び/又はオキシラン基を持つ炭素数5乃至8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、式(2b)の化合物の R_{1b} が、炭素数1乃至6のアルキル基又はアリール基である請求項2記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)。

20

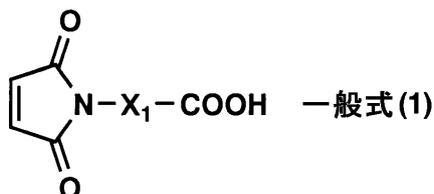
【請求項4】

式(2a)の化合物同士を縮合させたエポキシ基含有ケイ素化合物であって、全ての縮合成分が式(2a)において R_{1a} がグリシドキシ基を持つ炭素数1乃至3のアルキル基である請求項2記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)。

【請求項5】

マレイミド基含有モノカルボン酸(1)が下記の一般式(1)

【化1】

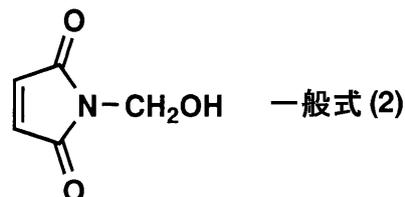


30

(一般式(1)中、 X_1 は炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~6の直鎖若しくは分岐したアルキル基、又は芳香族基若しくはそれを含有する炭素数6~20のアルキル基を示す。)

で示される化合物である、又は下記一般式(2)

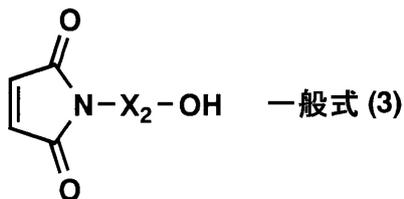
【化2】



40

若しくは下記一般式(3)

【化 3】



(一般式(3)中、 X_2 は炭素数1~20の直鎖若しくは分岐したアルキル基、エーテル若しくはチオエーテル結合を有する炭素数3~20の直鎖又は分岐したアルキル基、又は炭素数5~8のシクロアルキル基若しくはそれを含有する炭素数6~20のアルキル基を示す。)

10

で示されるヒドロキシル基を有するマレイミド化合物と、分子中に1個の酸無水物基を有する炭素数4~10の化合物とのハーフエステル化物である請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)。

【請求項6】

請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)と(A)成分以外の重合性化合物(B)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項7】

重合性化合物(B)が(メタ)アクリロイル基、ビニルエーテル基及びN-ビニル基を有する化合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物である請求項6記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項8】

(メタ)アクリロイル基を有する化合物が(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1)、ウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2)、エポキシ(メタ)アクリレート(B-1-3)、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-1-4)、アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(B-1-5)、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6)及び脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)からなる群より選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項9】

ビニルエーテル基を有する化合物が、他末端がハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル(B-2-1)、他末端がハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル(B-2-2)、ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル(B-2-3)から成る群から選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】

光重合開始剤(C)を含有する請求項6乃至請求項9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

40

【請求項11】

請求項6乃至請求項10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

【請求項12】

請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、各種コーティング材、表面処理剤、光導波路用材料、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤、印刷インキ、レジストインキ、バインダー等に有用な活性エネルギー線硬化性の新規なマレイミド基含有ケイ素化合物、及びその樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、光重合開始剤を使用しない、又は従来の使用量よりも少なく使用しても実用的な照射量の紫外線により硬化する新規な感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線や可視光線などの活性エネルギー線により重合する樹脂組成物は、硬化が速いという利点を有し、塗料、印刷インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。しかしながら、従来活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線等のエネルギーが弱い場合には、それら単独では重合が開始しないため、光重合開始剤を併用する必要がある。光重合開始剤は、その添加量を増やすと硬化が速く進行するため、作業上の要求から添加量が多めになる傾向にある。

10

【0003】

また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物中には、未反応の光重合開始剤、あるいは光重合開始剤の分解物が残存するので、この硬化物に光又は熱が作用した場合、硬化物が黄変したり、悪臭を発生する場合がある。また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物は、水中等に放置すると、未反応の光重合開始剤等がブリードするため、食品包装用材料としての使用は不適當である。

20

【0004】

これらの光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性組成物の欠点を改良するために、光重合開始剤を含まない活性エネルギー線硬化性組成物として、特許文献1には、マレイミド化合物を電子受容体として用いて、電子供与体と組み合わせる形成される電荷移動錯体を經由する光重合方法が開示されている。

【0005】

更に、非特許文献1には電子受容体としてマレイミド誘導体、電子供与体としてビニルエーテルを利用する方法が報告されている。これらの文献には、光重合開始剤不存在下で重合性を示すものとして、1,4-ビス(ビニルオキシメチル)シクロヘキサンとシクロヘキシルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物、あるいは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとヒドロキシアシルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物が記載されている。しかし、これらの組成物は、反応は進行するものの硬化塗膜を形成しない、という問題点を有していた。

30

【0006】

一方、非特許文献2には、1,6-ヘキサジオールジアクリレートやポリエチレングリコール#400ジアクリレートの重合開始剤としてN,N'-4,9-ジオキサ-1,12-ビスマレイミドデカン等のマレイミドが開示されている。しかし、これらのマレイミドは、固体である場合が多く、また、アクリレートへの溶解性が悪い、という問題点を有していた。

【0007】

これらの問題点に関して、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7及び特許文献8では、種々のマレイミド化合物を開示している。

40

【0008】

【特許文献1】特開平6-298817号公報

【特許文献2】特開2001-348375号公報

【特許文献3】特開2002-338637号公報

【特許文献4】特開2002-338638号公報

【特許文献5】特開2003-002928号公報

【特許文献6】特開2003-002935号公報

【特許文献7】特開2003-192738号公報

50

【特許文献8】特開2003-212937号公報

【非特許文献1】「第4回フュージョンUV技術セミナー」第43～77頁(1996年)

【非特許文献2】「ポリマープレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第2号第348～349頁(1996年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記マレイミド基含有化合物は骨格がすべて有機化合物であるため、硬化物の耐擦傷性や耐熱性といった特徴は主に他に混ぜる感光性樹脂に依存するという欠点を有する。本発明は、光重合開始剤を使用しない、又は従来の使用量より少なく使用しても実用的な照射量の紫外線により硬化高性能・高機能を有し、更には耐擦傷性や耐熱性の向上が可能な樹脂組成物を開発することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、骨格中にケイ素化合物を取り込むことで耐擦傷性や耐熱性が向上する新規なマレイミド基含有ケイ素化合物(A)を見出し、本発明を完成した。

【0011】

即ち、本発明は、

20

(1) マレイミド基含有モノカルボン酸(1)とエポキシ基含有ケイ素化合物(2)との反応生成物であるマレイミド基含有ケイ素化合物(A)、

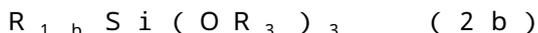
【0012】

(2) エポキシ基含有ケイ素化合物(2)が下記式(2a)



(式(2a)中 R_{1a} は、グリシジル基又はエポキシ基を有するアルキル基を示す。 R_2 は炭素数1乃至4のアルキル基を示す。)

で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物同士又はこれと下記式(2b)



(式(2b)中 R_{1b} は、炭素数1乃至10のアルキル基、アリアル基又は不飽和脂肪族残基を示す。 R_3 は炭素数1乃至4のアルキル基を示す。)

30

で表される置換アルコキシケイ素化合物を縮合させて得られるエポキシ基含有ケイ素化合物である(1)記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)、

【0013】

(3) 式(2a)の化合物の R_{1a} が、グリシドキシ基を持つ炭素数1乃至3のアルキル基及び/又はオキシラン基を持つ炭素数5乃至8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、式(2b)の化合物の R_{1b} が、炭素数1乃至6のアルキル基又はアリアル基である(2)記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)、

【0014】

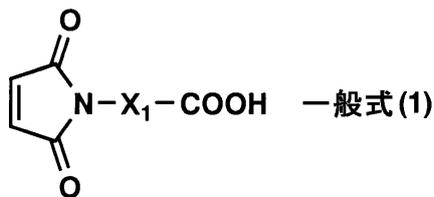
(4) 式(2a)の化合物同士を縮合させたエポキシ基含有ケイ素化合物であって、全ての縮合成分が式(2a)において R_{1a} がグリシドキシ基を持つ炭素数1乃至3のアルキル基である(2)記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)、

40

【0015】

(5) マレイミド基含有モノカルボン酸(1)が下記の一般式(1)

【化 1】



【0016】

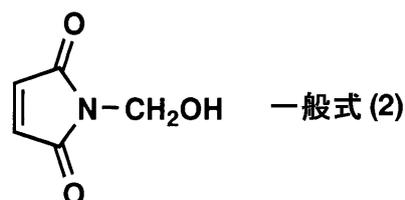
(一般式(1)中、 X_1 は炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐したアルキル基、又は芳香族基若しくはそれを含有する炭素数 6 ~ 20 のアルキル基を示す。)

10

で示される化合物である、又は下記一般式(2)

【0017】

【化 2】

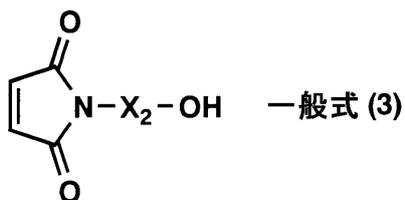


20

若しくは下記一般式(3)

【0018】

【化 3】



30

(一般式(3)中、 X_2 は炭素数 1 ~ 20 の直鎖若しくは分岐したアルキル基、エーテル若しくはチオエーテル結合を有する炭素数 3 ~ 20 の直鎖又は分岐したアルキル基、又は炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基若しくはそれを含有する炭素数 6 ~ 20 のアルキル基を示す。)

で示されるヒドロキシル基を有するマレイミド化合物と、分子中に 1 個の酸無水物基を有する炭素数 4 ~ 10 の化合物とのハーフエステル化物である(1)乃至(4)のいずれか 1 項に記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)、

【0019】

40

(6)(1)乃至(5)のいずれか 1 項に記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)と(A)成分以外の重合性化合物(B)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

【0020】

(7)重合性化合物(B)が(メタ)アクリロイル基、ビニルエーテル基及びN-ビニル基を有する化合物から成る群から選ばれる 1 種以上の化合物である(6)記載の感光性樹脂組成物、

【0021】

(8)(メタ)アクリロイル基を有する化合物が(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1)、ウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2)、エポキシ(メタ)アクリレート(B-1-3)、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-1-4)、アル

50

キル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(B-1-5)、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6)及び脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)からなる群より選ばれる1種以上の化合物である(7)記載の感光性樹脂組成物、

【0022】

(9)ビニルエーテル基を有する化合物が、他末端がハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル(B-2-1)、他末端がハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル(B-2-2)、ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル(B-2-3)から成る群から選ばれる1種以上の化合物である(7)記載の感光性樹脂組成物、

10

【0023】

(10)光重合開始剤(C)を含有する(6)乃至(9)のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物、

(11)(6)乃至(10)のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、

(12)(1)乃至(5)のいずれか1項に記載のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)の製造法、

に関する。

20

【発明の効果】

【0024】

本発明のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)を含有する感光性樹脂組成物は、光重合開始剤の不存在下であっても実用的な光照射量で硬化し、しかも高いゲル分率の塗膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)は、マレイミド基含有モノカルボン酸(1)とエポキシ基含有ケイ素化合物(2)との反応生成物であることを特徴とする。

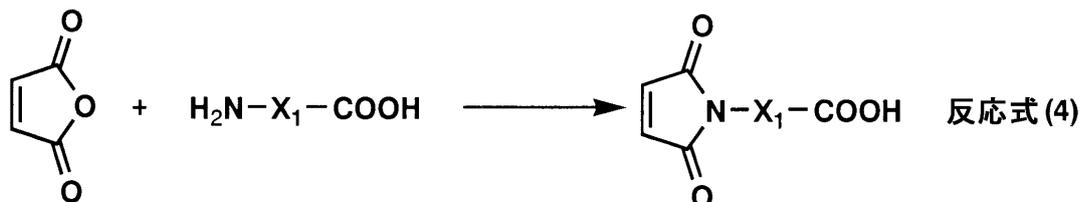
【0026】

マレイミド基含有モノカルボン酸(1)としては、例えば反応式(4)で示されるように無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術〔例えば、デー・エイチ・ライヒ(D. H. Rich)ら「ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー(Journal of Medical Chemistry)」第18巻、第1004~1010頁(1975年)参照〕を用いて合成される化合物(1-a)、

30

【0027】

【化4】



40

【0028】

(反応式(4)中、X₁は炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~6の直鎖若しくは分岐したアルキル基又は芳香族基若しくはそれを含有する炭素数6~20のアルキル基を示す。)

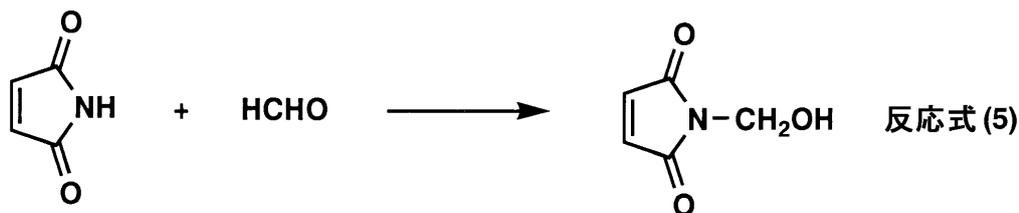
あるいは、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物と分子中に1個の酸無水物基を有する炭素数4~10の化合物とのハーフエステル化物(1-b)等を挙げることができる。

50

ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物としては、例えば反応式(5)

【0029】

【化5】



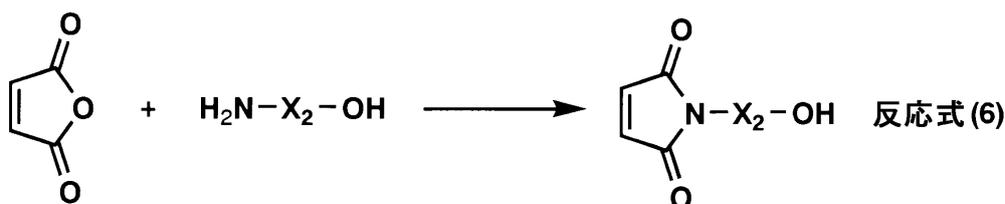
10

【0030】

で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは反応式(6)

【0031】

【化6】



20

【0032】

(反応式(6)中、 X_2 は炭素数1~20の直鎖若しくは分岐したアルキル基、エーテル若しくはチオエーテル結合を有する炭素数3~20の直鎖又は分岐したアルキル基、又は炭素数5~8のシクロアルキル基若しくはそれを含有する炭素数6~20のアルキル基を示す。)

で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術(例えば、米国特許2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照)などを用いて合成することができる。

【0033】

上記のように合成されたマレイミド基含有モノカルボン酸の具体例としては、マレイミド酢酸、マレイミドプロピオン酸、マレイミド酪酸、マレイミド吉草酸、マレイミドカプロン酸、マレイミドエナンチン酸、マレイミドカプリル酸等を挙げることができるが、これに限定されるのではない。

30

【0034】

上記反応式(4)で用いられる1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、 β -アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、 γ -メチルフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、 β -アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリン酸、9-アミノカプリン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノパルミチン酸、16-アミノパルミチン酸等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0035】

上記反応式(6)で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール

50

ール（１-アミノシクロペンタン）メタノール、６-アミノ-１-ヘキサノール、７-アミノ-１-ヘプタノール、２-(２-アミノエトキシ)エタノール等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００３６】

前記、分子中に１個の酸無水物基を有する炭素数４～１０の化合物の具体例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【００３７】

前記、ハーフエステル化物（１-b）は、前記ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物中の水酸基１化学当量と前記分子中に１個の酸無水物基を有する炭素数４～１０の化合物中の無水物基約１化学当量を反応させることにより得ることができる。反応温度は、６０～１００が好ましく、反応時間は、１～１０時間が好ましい。反応時に必要に応じて、有機溶剤を使用することもできる。

10

【００３８】

本発明で使用するエポキシ基含有ケイ素化合物（２）の式（２a）のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物中のエポキシ基含有基 R_{1a} としては、エポキシ基を有する置換基であれば特に制限はないが、グリシジル基又はエポキシ基を有するアルキル基が好ましい。上記アルキル基としては、
 -グリシドキシエチル基、
 -グリシドキシプロピル基、
 -グリシドキシブチル基等のグリシドキシ基を有する炭素数１乃至４、好ましくは炭素数１乃至３のアルキル基及び/
 又は
 -（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチル基、
 -（３，４-エポキシシクロヘキシル）プロピル基、
 -（３，４-エポキシシクロヘキシル）ブチル基、
 -（３，４-エポキシシクロヘキシル）ペンチル基等のオキシラン基を持った炭素数５乃至８のシクロアルキル基で置換されたアルキル基、好ましくはオキシラン基を持った炭素数５乃至８のシクロアルキル基で置換された炭素数１乃至３のアルキル基を挙げることができる。これらの中で
 -グリシドキシエチル基、
 -グリシドキシプロピル基、
 -（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチル基がより好ましい。

20

【００３９】

本発明で使用するエポキシ基含有ケイ素化合物（２）の式（２a）の R_2 としては、炭素数１乃至４のアルキル基が好ましい。

30

【００４０】

本発明で使用するエポキシ基含有ケイ素化合物（２）の式（２a）の化合物として用いる事のできる化合物の好ましい具体例としては、
 -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、
 -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、
 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 -（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、
 -（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【００４１】

また、式（２b）で表される置換アルコキシケイ素化合物としては、置換基 R_{1b} が、炭素数１乃至１０のアルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基、好ましくは、組成物の相溶性、硬化物の物性の点から炭素数１乃至６のアルキル基又はアリール基であり、 R_3 が、炭素数１乃至４のアルキル基である組み合わせの化合物が好ましい。具体的にはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ

40

50

ラン等のアリールトリアルコキシシラン類等を挙げることができる。

なお、前記エポキシ基含有アルコキシケイ素化合物及び置換アルコキシケイ素化合物中のアルコキシ基としては、反応条件の点でメトキシ基又はエトキシ基が好ましい。

【0042】

エポキシ基含有ケイ素化合物(2)を得る前記縮合反応においては、式(2a)のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物を必須成分とし、式(2a)の化合物同士、または必要に応じ、式(2a)の化合物と式(2b)の置換アルコキシケイ素化合物とを塩基性触媒存在下、(共)縮合させることにより得る事が出来る。また、(共)縮合を促進するため、必要に応じ水を添加することができる。水の添加量は、反応混合物全体のアルコキシ基1モルに対し通常0.05~1.5モル、好ましくは0.07~1.2モルである。なお、本発明においては、式(2a)同士を縮合するのが好ましい。

10

【0043】

上記縮合反応に使用しうる触媒は塩基性であれば特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの無機塩基、アンモニア、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、n-ブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどの有機塩基を使用することが出来る。これらの中でも、特に生成物からの触媒除去が容易である点で無機塩基又はアンモニアが好ましい。触媒の添加量としては、エポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と置換アルコキシケイ素化合物の合計に対し、通常 5×10^{-4} ~7.5重量%、好ましくは 1×10^{-3} ~5重量%である。

20

【0044】

上記縮合反応は、無溶剤または溶剤中に行うことができる。溶剤としては、エポキシ基含有アルコキシケイ素化合物及び置換アルコキシケイ素化合物を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの非プロトン性極性溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が例示できる。

このようにして得られるエポキシ基含有ケイ素化合物の分子量は、重量平均分子量で400~50000のものが好ましく、750~30000のものがより好ましい。重量平均分子量で400未満の場合、耐熱性向上効果に乏しく、50000より大きい場合、組成物にした場合の相溶性の低下、粘度の上昇といった組成物としての物性が低下し好ましくない。

30

【0045】

本発明のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)は、マレイミド基含有モノカルボン酸(1)とエポキシ基含有ケイ素化合物(2)とを反応させることにより得ることができる。

【0046】

反応は、無溶剤もしくは溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、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、カルピトールアセテート、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、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、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等の単独または混合有機溶媒中に行うことができる。

40

【0047】

50

反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応液に対して0.1～10重量%である。その際の反応温度は60～130であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリエチルアミン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等を挙げる事ができる。

【0048】

また反応時には、分子中にエポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物及び生成する自己重合型光重合開始剤のエチレン性不飽和基の熱重合を防止するため、熱重合禁止剤を添加することが好ましい。使用しうる熱重合禁止剤の具体例としては、例えばヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、第三ブチルカテコール、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール等があげられる。

【0049】

本発明の感光性樹脂組成物は、前述のマレイミド基含有ケイ素化合物(A)及び、(A)成分以外の重合性化合物(B)を使用する。使用しうる重合性化合物(B)の具体例としては、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物、N-ビニル基を有する化合物、(A)成分以外のマレイミド化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、不飽和ポリエステル等を挙げる事ができる。

【0050】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物の具体例としては、(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1);ウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2);エポキシ(メタ)アクリレート(B-1-3);(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-1-4);アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(B-1-5);芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6);脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)等を挙げる事ができるが、これらに限定されるものではない。

【0051】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1)とは、主鎖にエステル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、ウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2)とは、主鎖にウレタン結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、エポキシ(メタ)アクリレート(B-1-3)とは、1官能以上のエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称として、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-1-4)とは、主鎖にエーテル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(B-1-5)とは、主鎖が直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖又は末端にハロゲン原子及び/又は水酸基を有していてもよい(メタ)アクリレートの総称として、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6)とは、主鎖又は側鎖に芳香環を有する(メタ)アクリレートの総称として、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)とは、主鎖又は側鎖に、構成単位に酸素原子又は窒素原子を含んでいてもよい脂環構造を有する(メタ)アクリレートの総称として、それぞれ用いる。

【0052】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1)としては、例えば、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性コハク酸(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレートの如き単官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類;ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレ

ート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メ
タ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート；トリメチ
ロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上の -カプロラクトン、 -ブチロラ
クトン、 -バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、
ジ又はトリ(メタ)アクリレート；

【0053】

ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上の -カプロラ
クトン、 -ブチロラクトン、 -バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得
たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリト
ール1モルに1モル以上の -カプロラクトン、 -ブチロラクトン、 -バレロラクトン
等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、又はポリ(メタ)アクリレ
ートのトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオール等の多価アルコー
ルのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート；

10

【0054】

(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレン
グリコール、(ポリ)ブチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘ
キサジオール等のジオール成分とマレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタ
ル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、セバ
チン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の多塩基酸、及びこれら
の無水物との反応物であるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート；前記ジオ
ール成分と多塩基酸及びこれら無水物と -カプロラクトン、 -ブチロラクトン、 -バ
レロラクトン等からなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレ
ート等の多官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類等を挙げることができるが、これら
に限定されるものではない。

20

【0055】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能なウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2)
は、少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(B-1
-2-イ)とイソシアネート化合物(B-1-2-ロ)との反応によって得られる(メタ
)アクリレートの総称である。

【0056】

少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(B-1-
2-イ)の具体例としては、例えば、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレ
ート、4-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ(メ
タ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレン
グリコールモノ(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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなど各種の水酸基を有
する(メタ)アクリレート化合物と、上記の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と
-カプロラクトンとの開環反応物などを挙げることができる。

30

【0057】

イソシアネート化合物(B-1-2-ロ)の具体例としては、例えば、P-フェニレン
ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、P-キシレンジイソシアネート、
m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレン
ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシ
アネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチ
レンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレ
ンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪
族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレ
ット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアネート体等のポリイソシ
アネート；上記イソシアネート化合物と前記、ポリオール化合物とのウレタン化反応によ

40

50

て得られるポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0058】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能エポキシ(メタ)アクリレート(B-1-3)は、1官能性以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称である。エポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシ樹脂の具体例としては、ヒドロキシジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル；ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、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のエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物；水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化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のエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物；シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物；1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物；ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、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、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0059】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-1-4)としては、例えば、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ブチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類；

【0060】

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール類等の多価水酸基化合物と(メタ)アクリル酸から誘導される多官能(メタ)アクリレート類；ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の環状エーテルを付加したジオールのジ(メタ)アクリレート；

【0061】

ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体ジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート；

10

20

30

40

50

【0062】

ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の環状エーテル化合物を付加したトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の環状エーテル化合物を付加したヘキサオールの3乃至6官能(メタ)アクリレート等の多官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類などを挙げるができる。

【0063】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能なアルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(B-1-5)としては、例えば、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類；

10

【0064】

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートの炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート類；

【0065】

トリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート又はトリ(メタ)アクリレート(以下、ジ、トリ、テトラ等の多官能の総称として「ポリ」を用いる。)、グリセリンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ又はポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート等のトリオール、テトラオール、ヘキサオール等の多価アルコールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート類；

20

【0066】

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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル類；

30

【0067】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6)としては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類；ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等の脂環構造を有する単官能(メタ)アクリレート類；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の水添ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート；トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の環状構造を持つ多官能性(メタ)アクリレート類；テトラフルフルル(メタ)アクリレート等の構造中に酸素原子等を有する脂環式(メタ)アクリレート、などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0069】

また、本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、上記した化合物の他に、例えば、(メタ)アクリル酸ポリマーとグリシジル(

50

メタ)アクリレートとの反応物又はグリシジル(メタ)アクリレートポリマーと(メタ)アクリル酸との反応物等のポリ(メタ)アクリルポリマー(メタ)アクリレート;ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート;トリス(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレート等のイソシアヌル(メタ)アクリレート;ポリシロキサン骨格を有する(メタ)アクリレート;ポリブタジェン(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート等も使用可能である。

【0070】

次に、本発明の感光性樹脂組成物に併用可能なビニルエーテル基を有する化合物を大別すると、他末端がハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル(B-2-1)、他末端がハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル(B-2-2)、ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノ、ジ及びポリビニルエーテル(B-2-3)、などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0071】

前記、アルキルビニルエーテル(B-2-1)としては、例えば、ヒドロキシメチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

前記、シクロアルキルビニルエーテル(B-2-2)としては、例えば、2-ヒドロキシシクロプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノ又はジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノ又はジビニルエーテル等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

前記、モノ、ジ及びポリビニルエーテル(B-2-3)としては、例えば、エーテル結合を有する化合物(B-2-3-イ)としては、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ジテトラメチレングリコールジビニルエーテル等を挙げるができる。

【0074】

ウレタン結合を有する化合物(B-2-3-ロ)としては、1分子中に1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(M)と1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物(N)とのウレタン化反応により得ることができる。

【0075】

これらのうち、一分子中に1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(M)としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル等を挙げることができる。

【0076】

一方、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を含有する化合物(N)としては、例えば、前記、イソシアネート化合物(B-1-2-ロ)等を挙げることができる。

【0077】

エステル結合を有する化合物(B-2-3-ハ)としては、前記、一分子中に1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(M)と一分子中に少

10

20

30

40

50

なくとも1個のカルボン酸ハライドを有する化合物(L)の脱ハロゲン化水素によるエステル化反応によって得ることができる。

【0078】

一分子中に少なくとも1個のカルボン酸ハライドを有する化合物(L)としては、公知のカルボン酸のクロライド、プロマイド等のカルボン酸ハライドを挙げることができる。カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、アジピン酸、ダイマー酸、セバチン酸、テトラヒドロフタル酸、アゼライン酸等を挙げることができる。

【0079】

次に、本発明の感光性樹脂組成物に併用可能なN-ビニル基を有する化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等を挙げることができる。

10

【0080】

また、本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な前記、(A)成分以外のマレイミド化合物としては、例えば、N-n-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-プロピルカーボネート、N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーバメート等の単官能脂肪族マレイミド類；N-シクロヘキシルマレイミド等の脂環式単官能マレイミド類；N、N-ヘキサメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、ビス(2-マレイミドエチル)カーボネート等の脂肪族ビスマレイミド類；1,4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)等の脂環式ビスマレイミド；マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコールとをエステル化して得られるマレイミド化合物、マレイミドカプロン酸とペンタエリスリトールのテトラエチレンオキサイド付加物とのエステル化によるマレイミド化合物等のカルボキシマレイミド誘導体と種々の(ポリ)オールとをエステル化して得られる(ポリ)エステル(ポリ)マレイミド化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0081】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な(メタ)アクリルアミド化合物としては、例えば、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド等の単官能性(メタ)アクリルアミド類；メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多官能(メタ)アクリルアミド類などを挙げることができる。

30

【0082】

併用可能な不飽和ポリエステルとしては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレート等のフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸等の多価不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応物を挙げることができる。

【0083】

本発明の感光性樹脂組成物に併用可能な重合性化合物(B)は、上記した化合物に限定されたものではなく、前記(A)成分と共重合性を有する化合物であれば、その1種類又は複数種の化合物を、特に制限なく、併用することができる。

【0084】

本発明の感光性樹脂組成物において、前記(A)及び(B)成分の割合としては、特に制限がないが、(A)成分100重量部に対して、(B)成分を10~2000重量部を含有するのが好ましく、50~1000重量部を含有するのが特に好ましい。

40

【0085】

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤の不存在下に、紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤(C)を添加して硬化させることができる。光重合開始剤(C)としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【0086】

使用しうる分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェ

50

ノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-ホルホルノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノン等のアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグオキシエステルなどを挙げることができる。

【0087】

10

一方、使用しうる分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエトキシチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン系；4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、カンファークキノンなどを挙げることができる。

【0088】

光重合開始剤を使用する場合の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物中、0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0089】

20

また、本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤の不存在下に紫外線又は可視光線の照射により硬化するが硬化反応をより効率的に行なうために、光重合開始剤の他に光重合促進剤を併用することもできる。

【0090】

そのような光重合促進剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等のアミン類を挙げることができる。

【0091】

光重合促進剤を使用する場合の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物中0.01~10重量%の範囲が好ましい。

30

【0092】

更に、本発明の感光性樹脂組成物は、用途に応じて、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、シランカップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料等を適宜使用することができる。

【0093】

前記、非反応性化合物の具体例としては、反応性の低い、或いは反応性の無い液状若しくは固体状のオリゴマーや樹脂であり、(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、エポキシ樹脂、液状ポリブタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、キシレン樹脂、ポリウレタンポリマー、ケトン樹脂、ジアリルフタレートポリマー(ダップ樹脂)、石油樹脂、ロジン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマーなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0094】

前記、無機充填剤としては、例えば、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、等を挙げることができる。これらの無機充填剤には、シランカップリング剤、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、ジルコネート系カップリング剤などを添加、反応させるなどの方法により、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基の官能基を持た

50

せることもできる。

【0095】

前記、有機充填剤としては、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、アクリル共重合体、ポリメチルメタクリレート樹脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂などを挙げることができる。

【0096】

シランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤；アセチルアセトン・ジルコニウム錯体等のジルコニウム系カップリング剤、などを挙げることができる。

【0097】

本発明の感光性樹脂組成物に使用可能な粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料及び染料は、公知慣用のものであれば如何なるものも、その硬化性、樹脂特性を損なわない範囲で、特に制限無く使用することができる。

【0098】

本発明の感光性樹脂組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

【0099】

本発明の感光性樹脂組成物は、実質的には溶剤を必要としないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素など、その他の一般によく用いられる有機溶剤によって本発明の感光性樹脂組成物を希釈して使用することも可能である。

【0100】

本発明の感光性樹脂組成物は、180～500nmの波長の紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができる。又、紫外線以外のエネルギー線の照射によって、あるいは、熱によっても硬化させることができる。

【0101】

波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光を挙げることができる。

【0102】

本発明の感光性樹脂組成物は、インキ、アルミニウム、鉄、銅等の金属、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチック、ガラス等のセラミック、木材、紙、印刷紙、繊維などの各種コーティング材として、表面処理剤、バインダー、プラスチック材料、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤などの用途に有用である。更に具体的な用途としては、平凸版インキ、フレキソインキ、グラビアインキ、スクリーンインキなどのインキ分野、ツヤニス分野、紙塗工剤分野、木工用塗料分野、飲料缶用塗工剤又は印刷インキ分野、軟包装フィルム塗工剤、印刷インキ又は粘着剤、感熱紙、感熱フィルム用塗工剤、印刷インキ、接着剤、粘着剤又は光ファイバーコート剤などの用途に有用である。

【実施例】

【0103】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0104】

合成例1（エポキシ基含有ケイ素化合物（2）の合成）

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン94.4g、メチルイソブチルケトン94.4g、を反応容器に仕込み、80℃に昇温した。昇温後、0.1重量%水酸化カリウム水溶液21.6gを30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80℃にて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することによりのエポキシ基含有ケイ素化合物（2）67gを得た。得られた化合物のエポキシ当量は166g/eqであった。

10

【0105】

実施例1

攪拌装置、還流冷却管をつけた1リットルフラスコ中に、マレイミド基含有モノカルボン酸（1）としてマレイミドカプロン酸を105.6g、エポキシ基含有ケイ素化合物（2）として合成例1で得られた化合物83.0g、反応溶剤としてトルエンを125.7g、熱重合禁止剤として2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを0.57g、反応触媒としてトリメチルアンモニウムクロライドを0.38g仕込み、還流下で110℃、24時間反応させた。反応終了後、メチルイソブチルケトン400gを加え、水で3回洗浄し有機層を分液した。その後、この溶液を減圧下に溶剤を共沸脱水留去して本発明のマレイミド基含有ケイ素化合物（A）を165.3g得た。この物性を調べたところ、粘度は1000Pa・s（25℃）、屈折率は1.505（25℃）であった。

20

【0106】

合成比較例1（マレイミド基含有（メタ）アクリレート化合物の合成比較例）

特開2003-192738号公報（特許文献7）記載の実施例1を合成比較例1として以下のように合成した。攪拌機、温度計、空気吹込管、凝縮器付分離器を付けた1リットル4ツ口フラスコに、ペンタエリスリトール68.1g、マレイミドカプロン酸211.2g、アクリル酸48.0g、ハイドロキノン1.0g、トルエン168g、シクロヘキサン72g、硫酸5gを仕込み、空気を吹込みながら加熱、攪拌し、溶剤と生成水が蒸発し、凝縮器で凝縮し、分離器に受け水だけ取り出し、溶剤は反応系に戻した。約5時間反応して水が30g得られたところで一度冷却し、アクリル酸52.8gを追加し、再び反応を始めた。水が合計36g得られたところで、反応を終了した。反応温度は92℃～102℃であった。反応混合物は2リットル分液ポートに移し、トルエン210g、シクロヘキサン90g、酢酸エチル400gに溶解し20重量%NaOH水溶液200gで中和した後、15重量%NaCl水溶液200gで3回洗浄する。溶剤を減圧留去して生成物を268gを得た。

30

【0107】

合成比較例2（マレイミド基含有（メタ）アクリレート化合物の合成比較例）

特開2003-192738号公報記載の実施例2を合成比較例2として以下のように合成した。合成比較例1と同様な装置にジペンタエリスリトール127.1g、マレイミドカプロン酸316.8g、アクリル酸72.1g、ハイドロキノン2g、トルエン210g、シクロヘキサン90g、硫酸7gを仕込み、同様に反応させた。水45g留出したところでアクリル酸を79.2g追加して反応を再開し、水54g留出したところで反応を終了した。反応温度は92℃～103℃であった。反応混合物は2リットル分液ポートに移し、トルエン210gシクロヘキサン90g、酢酸エチル500gに溶解し、20重量%NaOH水溶液300gで中和した後、15重量%NaCl水溶液300gで3回洗浄する。溶剤を減圧留去して生成物425gを得た。

40

【0108】

実施例2～3、比較例1～2

実施例2～3については、本発明の感光性樹脂組成物を表1の配合組成にしたがって配

50

合、溶解し調製した。比較例 1 ~ 2 については、上記合成比較例 1 又は合成比較例 2 を表 1 の配合組成に従って配合、溶解し調整した。調製した感光性樹脂組成物について、下記の評価方法に従って、紫外線硬化性及び硬化塗膜のゲル分率、鉛筆硬度、耐擦傷性、及び耐熱性を評価し、その結果を表 1 にまとめて示した。

【0109】

評価方法

(1) 紫外線硬化性：ガラス板上に、各感光性樹脂組成物を硬化後の膜厚が 50 μm になるように塗布した後、大気中で 80 W/cm 高圧水銀ランプ（アイ・グラフィックス（株）製）を用いて、ランプ高さ 8 cm、コンベア速度 5 m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面をタックフリーにするため必要な照射回数により評価した。なお、1 回の UV 照射量は、約 160 mJ/cm² であった。

10

【0110】

(2) ゲル分率：上記の硬化条件でランプの下を 4 回通して塗膜を作製した。ガラス板から剥離した硬化塗膜（重量：W₁）を、メチルエチルケトン中で、80℃、3 時間環流した後、100℃で 1 時間乾燥後に秤量（重量：W₂）し、ゲル分率（%）= W₂ ÷ W₁ × 100 を求めた。

【0111】

(3) 表面硬度：上記のゲル分率の評価と同じ方法で塗膜を作製し、JIS K-5400 に基づき、鉛筆硬度を測定した。

【0112】

(4) 耐擦傷性：上記の硬化条件で塗膜を作製し、スチールウール #0000 上で 200 g/cm² の荷重をかけ 10 往復させ、傷の状況を目視で判断した。

20

評価：傷なし

x：傷発生

【0113】

(5) 耐熱性：同様に上記の硬化条件で塗膜を作製し、70℃湿度 60% の恒温状態で 24 時間放置後、形状、白化等の外観を目視で判断した。

評価：試験前に比べ全く変化がない

：変化が多少ある

30

表 1

	実施例		比較例	
	2	3	1	2
配合組成				
実施例 1 で得た生成物 (A)	10.0	30.0		
KAYARAD DPHA * 1	54.0	42.0	54.0	54.0
KAYARAD R-551 * 2	22.5	17.5	22.5	22.5
KAYARAD TMPTA * 3	13.5	10.5	13.5	13.5
合成比較例 1 で得た生成物				10.0
合成比較例 2 で得た生成物			10.0	
評価結果				
紫外線硬化性 (回)	1	1	1	1
ゲル分率 (%)	99.5	100	99.5	99.7
鉛筆硬度	4H	5H	4H	4H
耐擦傷性			x	x
耐熱性				

40

50

【0114】

注) * 1 . K A Y A R A D D P H A : 日本化薬 (株) 製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

* 2 . K A Y A R A D R - 5 5 1 : 日本化薬 (株) 製、ビスフェノール A ポリ (n 4) エトキシジアクリレート。

* 3 . K A Y A R A D T M P T A : 日本化薬 (株) 製、トリメチロールプロパントリアクリレート。

【 0 1 1 5 】

表 1 に示した結果から、本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を使用していないにも係わらず、紫外線照射で容易に硬化し、耐擦傷性や耐熱性が高く、均一で透明な塗膜が形成できることが明らかである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AB10 AC01 AE01 AE02 AF06 AG33 BA04 BA07 BA08 BA19
BA20 BA21 BA26 BA28 CC05 CD08 CD09 CD10
4J246 AA03 AA19 BA12X BA120 BB02X BB020 CA230 CA239 CA240 CA249
CA250 CA259 CA270 CA279 CA42X CA420 CA429 CA54M CA540 CA549
CA64M CA640 CA649 CA68U CA68X CA680 CA689 CA80M CA80X CA809
FA131 FB211 FB221 FB222 FC121 FC132 GA01 GA11 GC03 GC12
HA15 HA22 HA32 HA34