

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102809897 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201210170207. 4

G03F 7/027(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 29

G02B 1/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

G02B 1/04(2006. 01)

2011-119912 2011. 05. 30 JP

G02F 1/1335(2006. 01)

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 白川政和

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 蔡晓菡 郭文洁

(51) Int. Cl.

G03F 7/004(2006. 01)

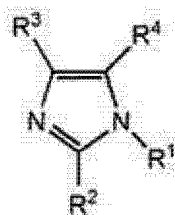
权利要求书 1 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物

(57) 摘要

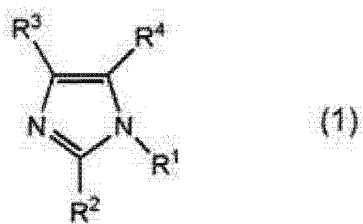
提供可形成耐热性优异的涂膜和图案的固化性树脂组合物。固化性树脂组合物,其含有:(A)含有源于选自不饱和羧酸和不饱和羧酸酐中的至少一种的结构单元、和源于具有环氧乙烷基的不饱和化合物的结构单元的加聚物、(B)具有选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一种基团的化合物、(C)聚合引发剂、和(D)式(1)所示的化合物,



(1) 式(1)中, R¹表

示苄基或碳原子数为 2~5 的氰基烷基, R²~R⁴相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为 1~20 的烷基、苯基、硝基或碳原子数为 1~20 的酰基, 该烷基和该苯基中含有的氢原子可被羟基取代。

1. 固化性树脂组合物,其含有下述(A)、(B)、(C)和(D),
(A)含有源于选自不饱和羧酸和不饱和羧酸酐中的至少一种的结构单元、和源于具有环氧乙烷基的不饱和化合物的结构单元的加聚物、
(B)具有选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一种基团的化合物、
(C)聚合引发剂、
(D)式(1)所示的化合物,

【化 13】

式(1)中, R¹表示苄基或碳原子数为2~5的氰基烷基,
R²~R⁴相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为1~20的烷基、苯基、硝基或碳原子数为1~20的酰基,该烷基和该苯基中含有的氢原子可被羟基取代。

2. 如权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,(D)的含量相对于(A)100质量份为1质量份~25质量份。

3. 涂膜,其利用权利要求1或2所述的固化性树脂组合物形成。

4. 显示装置,其含有如权利要求3所述的涂膜。

固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及固化性树脂组合物。

背景技术

[0002] 在液晶显示装置等中,滤色器保护膜等的涂膜可作为构件使用。滤色器保护膜,是用于使作为底材的滤色器或黑底上所产生的表面的凹凸平坦化、或用于保护滤色器等而使其免受来自用于形成其上层的构件的药液的侵害的涂膜。为了形成滤色器保护膜,可以使用固化性树脂组合物。

[0003] 作为这种固化性树脂组合物,已知例如含有不饱和羧酸与脂肪族多环式环氧化合物的共聚物、二季戊四醇六丙烯酸酯和聚合引发剂的固化性树脂组合物(专利文献 1)。

[0004] 【专利文献 1】日本特开 2010 - 152335 号公报。

发明内容

[0005] 对于使用目前已知的上述固化性树脂组合物形成的涂膜或图案,其耐热性未必足够高,有通过加热处理易于着色的情况。

[0006] 本发明提供了以下 [1] ~ [4]。

[0007] [1] 固化性树脂组合物,其含有下述 (A)、(B)、(C) 和 (D),

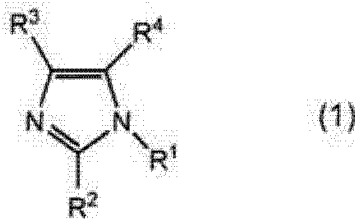
(A) 含有源于选自不饱和羧酸和不饱和羧酸酐中的至少一种的结构单元、和源于具有环氧乙烷基的不饱和化合物的结构单元的加聚物

(B) 具有选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一种基团的化合物

(C) 聚合引发剂

(D) 式 (1) 所示的化合物

【化 1】



[式 (1) 中, R^1 表示苄基或碳原子数为 2 ~ 5 的氰基烷基,

$R^2 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、苯基、硝基或碳原子数为 1 ~ 20 的酰基,该烷基和该苯基中含有的氢原子可被羟基取代]。

[0008] [2] 如上述 [1] 所述的固化性树脂组合物,其中,(D) 的含量相对于 (A) 100 质量份为 1 质量份 ~ 25 质量份。

[0009] [3] 涂膜,其利用上述 [1] 或 [2] 所述的固化性树脂组合物形成。

[0010] [4] 显示装置,其含有如上述 [3] 所述的涂膜。

[0011] 根据本发明的固化性树脂组合物,可以形成由加热处理导致的着色少、耐热性优

异的涂膜或图案。

具体实施方式

[0012] 以下,对于本发明进行详细地说明。

[0013] 本发明的固化性树脂组合物含有加聚物(以下有时称为“聚合物(A)”),该加聚物含有源于选自不饱和羧酸和不饱和羧酸酐中的至少一种的结构单元、和源于具有环氧乙烷基的不饱和化合物的结构单元。

[0014] 作为聚合物(A),可以列举例如

聚合物[A1]:将选自不饱和羧酸和不饱和羧酸酐中的至少一种(a)(以下有时称为“(a)”)、和具有环氧乙烷基的不饱和化合物(b)(以下有时称为“(b)”)进行聚合而成的共聚物、

聚合物[A2]:将(a)和(b)、和可与(a)和(b)共聚的单体(c)(其中,为与(a)和(b)不同的单体)(以下有时称为“(c)”)进行聚合而成的共聚物等。

[0015] (a)具体来说可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、邻乙烯基苯甲酸、间乙烯基苯甲酸、对乙烯基苯甲酸等的不饱和单羧酸类;

马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸、3-乙烯基邻苯二甲酸、4-乙烯基邻苯二甲酸、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、二甲基四氢邻苯二甲酸、1,4-环己烯二甲酸等的不饱和二羧酸类;

甲基-5-降冰片烯-2,3-二甲酸、5-羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯等含有羧基的双环不饱和化合物类;

马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、3-乙烯基邻苯二甲酸酐、4-乙烯基邻苯二甲酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、二甲基四氢邻苯二甲酸酐、双环[2.2.1]庚-2-烯-5,6-二羧酸酐等的不饱和二羧酸酐类;

琥珀酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、邻苯二甲酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯等2元以上的多元羧酸的不饱和单((甲基)丙烯酰氧基烷基)酯类;

α -(羟基甲基)丙烯酸这样的、在同一分子中含有羟基和羧基的不饱和丙烯酸酯类等。

[0016] 其中,从共聚反应性、碱溶解性的角度考虑,优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐等。

[0017] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”表示选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种。“(甲基)丙烯酰基”和“(甲基)丙烯酸酯”等的表述也具有同样的意思。

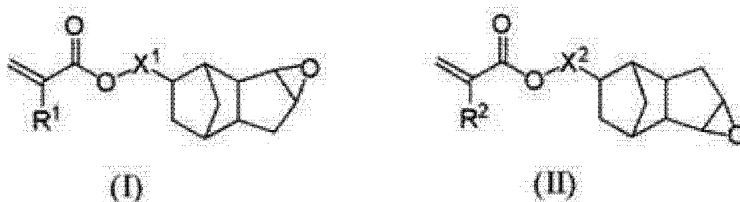
[0018] 本发明中,具有环氧乙烷基的不饱和化合物(b)是指具有环氧乙烷环和不饱和键的单体。(b)可以列举例如具有链式脂肪族不饱和烃被环氧化了的结构和乙烯性不饱和键的单体(b1)(以下有时称为“(b1)”)、或具有脂环式不饱和烃被环氧化了的结构和乙烯性不饱和键的单体(b2)(以下有时称为“(b2)”)。

[0019] 本发明中,(b)优选是具有环氧乙烷基和乙烯性不饱和键的单体,更优选是具有环氧乙烷基和(甲基)丙烯酰氧基的单体。另外,(b)优选是(b2)。

[0020] 作为(b1),具体来说,可以列举(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸 β -甲基缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸 β -乙基缩水甘油基酯、缩水甘油基乙烯基醚、邻乙烯基苄基缩水甘油基醚、间乙烯基苄基缩水甘油基醚、对乙烯基苄基缩水甘油基醚、 α -甲基-邻乙烯基苄基缩水甘油基醚、 α -甲基-间乙烯基苄基缩水甘油基醚、 α -甲基-对乙烯基苄基缩水甘油基醚、2,3-双(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,4-双(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,5-双(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,6-双(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,3,4-三(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,3,5-三(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,3,6-三(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、3,4,5-三(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、2,4,6-三(缩水甘油基氧基甲基)苯乙烯、日本特开平7-248625号公报中记载的化合物等。

[0021] 作为(b2),可以列举一氧化乙烯基环己烯、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷(例如セロキサイド2000;ダイセル化学工业(株)制)、丙烯酸3,4-环氧环己基甲基酯(例如サイクロマーA400;ダイセル化学工业(株)制)、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲基酯(例如サイクロマーM100;ダイセル化学工业(株)制)、式(I)所示的化合物、式(II)所示的化合物等。

[0022] 【化2】



在式(I)和式(II)中, R^1 和 R^2 相互独立地表示氢原子、或碳原子数为1~4的烷基,该烷基中含有的氢原子可以被羟基取代。

[0023] X^1 和 X^2 相互独立地表示单键、 $-R^3-$ 、 $*-R^3-O-$ 、 $*-R^3-S-$ 、 $*-R^3-NH-$ 。

[0024] R^3 表示碳原子数为1~6的烷烃二基。

[0025] *表示与O的结合键(结合手)。

[0026] 作为碳原子数为1~4的烷基,具体地,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0027] 羟基烷基可以列举羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基-1-甲基乙基、2-羟基-1-甲基乙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等。

[0028] R^1 和 R^2 可以优选列举氢原子、甲基、羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基,更优选列举氢原子、甲基。

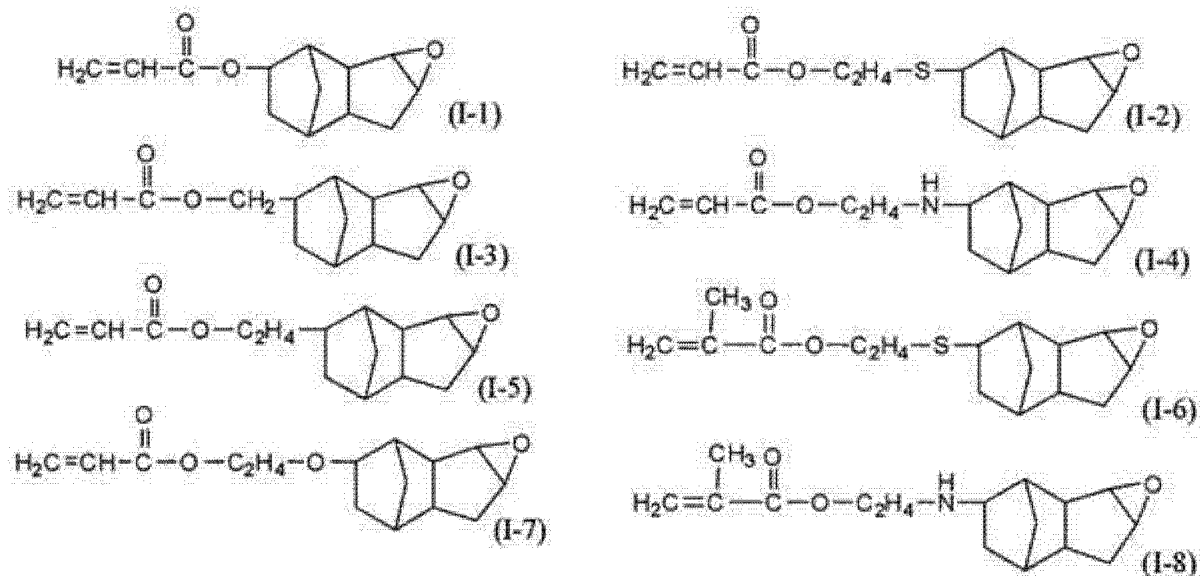
[0029] 烷烃二基可以列举亚甲基、亚乙基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等。

[0030] X^1 和 X^2 可以优选列举单键、亚甲基、亚乙基、 $*-CH_2-O-$ (*表示与O的结合键)基、 $*-CH_2CH_2-O-$ 基,更优选列举单键、 $*-CH_2CH_2-O-$ 基。

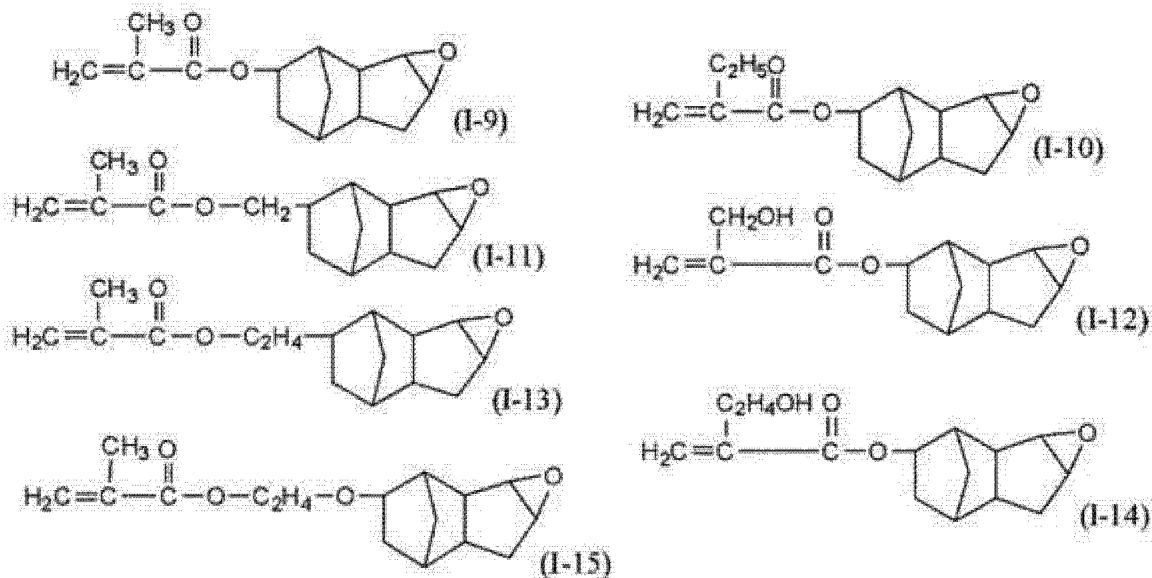
[0031] 作为式(I)所示的化合物,可以列举式(I-1)~式(I-15)所示的化合物等。优选列举式(I-1)、式(I-3)、式(I-5)、式(I-7)、式(I-9)、式(I-11)~式(I-

15)。更优选列举式(I-1)、式(I-7)、式(I-9)、式(I-15)。

[0032] 【化3】



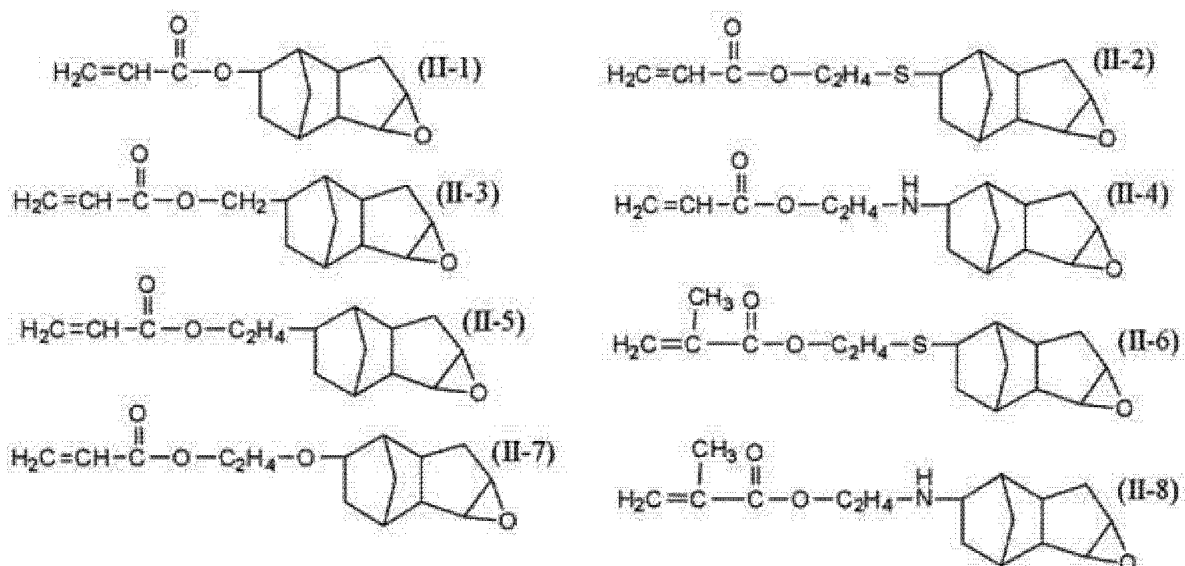
【化4】



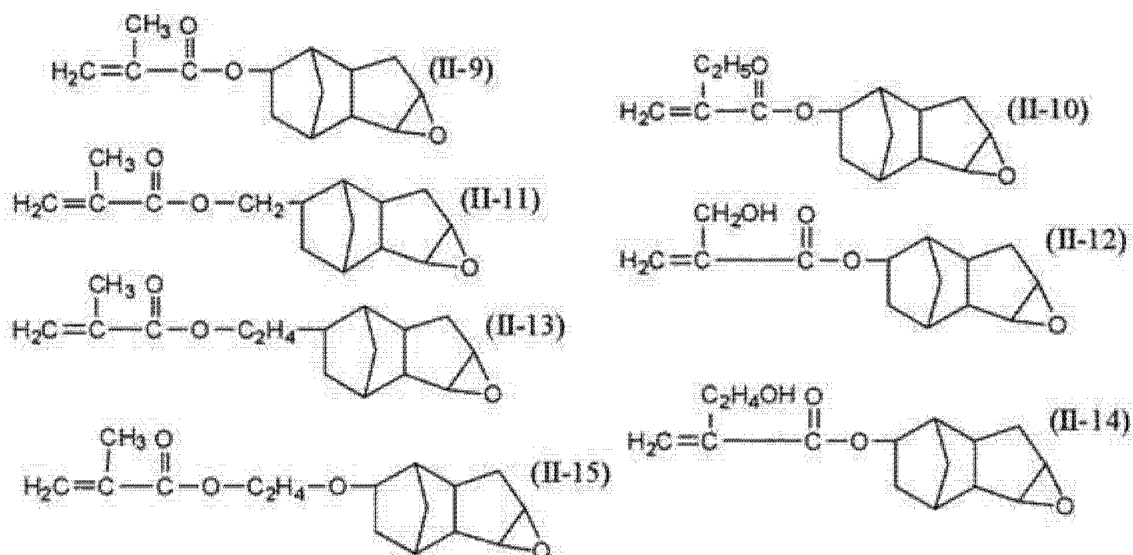
作为式(II)所示的化合物,可以列举式(II-1)~式(II-15)所示的化合物等。优选列举式(II-1)、式(II-3)、式(II-5)、式(II-7)、式(II-9)、式(II-11)~式(II-15)。

[0033] 更优选列举式(II-1)、式(II-7)、式(II-9)、式(II-15)。

[0034] 【化5】



【化 6】



式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物可以分别单独使用,也可以将2种以上并用。当将式(I)所示的化合物和式(II)所示的化合物并用时,其比率(式(I):式(II))(摩尔比)是任意的,但优选为5:95~95:5,更优选10:90~90:10,尤其优选20:80~80:20。

[0035] (c)可以列举例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯等的(甲基)丙烯酸烷基酯类;

(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基环己基酯、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基(甲基)丙烯酸酯(本技术领域,作为惯用名,称为(甲基)丙烯酸二环戊基酯)、(甲基)丙烯酸二环戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯等的(甲基)丙烯酸环烷基酯类;

(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯等的(甲基)丙烯酸芳基或芳烷基酯类;

马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等的二羧酸二酯;

(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯等的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类;

双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-(2'-羟基乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羟基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(羟基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(2'-羟基乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二甲氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基-5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟甲基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-叔丁氧基羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-环己基氧基羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-苯氧基羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-双(叔丁氧基羰基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-双(环己基氧基羰基)双环[2.2.1]庚-2-烯等的双环不饱和化合物类；

N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-琥珀酰亚胺基-3-马来酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚胺基-4-马来酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚胺基-6-马来酰亚胺己酸酯、N-琥珀酰亚胺基-3-马来酰亚胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)马来酰亚胺等的二羰基酰亚胺衍生物类；

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对甲氧基苯乙烯等的苯乙烯类；

丙烯腈、甲基丙烯腈等的丙烯腈类；氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯等的乙烯基化合物类；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等的丙烯酰胺类；1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等的二烯化合物类；

3-甲基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲基丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷、3-甲基-3-丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-甲基丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷等含有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯类；

丙烯酸四氢糠基酯(例如双コートV#150、大阪有机化学工业(株)制)、甲基丙烯酸四氢糠基酯等含有四氢呋喃基的(甲基)丙烯酸酯类等。

[0036] 其中,从共聚反应性和碱溶解性的角度考虑,优选是苯乙烯、N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、双环[2.2.1]庚-2-烯等。

[0037] 聚合物[A1]中,源于各单体的结构单元的比率相对于构成聚合物[A1]的结构单元的总计摩尔数,优选为以下的范围。

[0038] 源于(a)的结构单元;5~60摩尔%(更优选10~50摩尔%)

源于(b)的结构单元;40~95摩尔%(更优选50~90摩尔%)

如果聚合物[A1]的结构单元的比率在上述的范围,则具有保存稳定性、所得涂膜的耐化学药品性、耐热性和机械强度优异的趋势。

[0039] 聚合物[A1]可以参考例如文献“高分子合成の実験法”(天津隆行著 发行所(株)化学同人 第1版第1刷 1972年3月1日发行)中记载的方法和该文献中记载的引用文献来进行制造。

[0040] 具体来说,举出了下述方法,即,将规定量的(a)和(b)、聚合引发剂和溶剂等装入

到反应容器中,利用氮置换氧,由此在脱氧气氛中进行搅拌、加热、保温的方法。并且,其中所用的聚合引发剂和溶剂等没有特别限定,可以使用本领域中通常使用的任何物质。例如,聚合引发剂可以列举偶氮化合物(2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等)或有机过氧化物(过氧化苯甲酰等),溶剂只要是可溶解各单体的溶剂即可,可以使用下述的溶剂等作为本发明的固化性树脂组合物的溶剂(E)。

[0041] 并且,所得的共聚物可以直接使用反应后的溶液,或者可以使用浓缩或稀释了的溶液,或者还可以使用利用再沉淀等的方法作为固体(粉体)取出的物质。特别地,在该聚合时,通过使用与下述的溶剂(E)为相同的溶剂来作为溶剂,可以直接将反应后的溶液用于固化性树脂组合物的制备,可将固化性树脂组合物的制造工序简略化。

[0042] 在聚合物[A2]中,相对于构成聚合物[A2]的全部结构单元的总计摩尔数,源于各单体的结构单元的比率优选为以下的范围。

[0043] 源于(a)的结构单元;2~40摩尔%(更优选5~35摩尔%)

源于(b)的结构单元;2~95摩尔%(更优选5~80摩尔%)

源于(c)的结构单元;1~65摩尔%(更优选1~60摩尔%)

另外,源于(a)的结构单元与源于(b)的结构单元的总计相对于构成聚合物[A2]的全部结构单元的总计摩尔数,优选为70~99摩尔%,更优选为90~99摩尔%。

[0044] 如果聚合物[A2]的结构单元的比率在上述的范围,则有保存稳定性、所得的涂膜的耐化学药品性、耐热性和机械强度优异的倾向。

[0045] 聚合物[A2]可以利用与聚合物[A1]同样的方法来制造。

[0046] 作为聚合物[A1]的具体例子,可以列举(甲基)丙烯酸/式(I-1)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-2)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-3)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-4)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-5)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-6)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-7)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-8)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-9)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-10)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-11)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-12)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-13)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-14)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-15)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-1)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-2)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-3)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-4)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-5)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-6)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-7)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-8)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-9)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-10)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-11)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-12)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-13)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-14)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(II-15)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-1)/式(II-1)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-2)/式(II-2)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-3)/式(II-3)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-4)/式(II-4)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-5)/式(II-5)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-6)/式(II-6)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-7)/式(II-7)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-8)/式(II-8)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-9)/式(II-9)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-10)/式(II-10)的共聚物、(甲基)丙烯酸/式(I-11)/式(II-11)的共聚物、

基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 11)的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 12)的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 13)的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 14)的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 15)的共聚物等。

[0047] 作为聚合物[A2]的具体例子,(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 2) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 3) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 4) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 5) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 6) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 7) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 8) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 9) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 10) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 11) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 12) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 13) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 14) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 15) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 2) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 3) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 4) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 5) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 6) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 7) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 8) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 9) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 10) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 11) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 12) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 13) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 14) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 15) / (甲基)丙烯酸甲酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、巴豆酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、马来酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、巴豆酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、马来酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸二环戊基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、巴豆酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、马来酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、巴豆酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、马来酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐

/ 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 式(II-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、巴豆酸 / 式(I-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、马来酸 / 式(I-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / 马来酸二乙酯的共聚物、巴豆酸 / 式(II-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、马来酸 / 式(II-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II-1)/ 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / 马来酸二乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、巴豆酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、马来酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、巴豆酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、马来酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 式(II-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、巴豆酸 / 式(I-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、马来酸 / 式(I-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、巴豆酸 / 式(II-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、马来酸 / 式(II-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II-1)/ 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / 双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 式(II-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、巴豆酸 / 式(I-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、马来酸 / 式(I-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / N-环己基马来酰亚胺的共聚物、巴豆酸 / 式(II-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、马来酸 / 式(II-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II-1)/ N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / N-环己基马来酰亚胺的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II-1)/ 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ 式(II-1)/ 苯乙烯的共聚物、巴豆酸 / 式(I-1)/ 苯乙烯的共聚物、马来酸 / 式(I-1)/ 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I-1)/ 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I-1)/ (甲基)丙烯酸甲酯 / 苯乙烯的共聚物、巴

豆酸 / 式(II - 1) / 苯乙烯的共聚物、马来酸 / 式(II - 1) / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 1) / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / 式(II - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、巴豆酸 / 式(I - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、马来酸 / 式(I - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(I - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(I - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯 / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、巴豆酸 / 式(II - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、马来酸 / 式(II - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 马来酸酐 / 式(II - 1) / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸 / 式(II - 1) / (甲基)丙烯酸甲酯 / N - 环己基马来酰亚胺 / 苯乙烯的共聚物等。

[0048] 聚合物(A)的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为 3,000 ~ 100,000,更优选 5,000 ~ 50,000,进一步优选 5,000 ~ 25,000,特别优选 5,000 ~ 15,000。聚合物(A)的重均分子量在上述范围时,涂布性有变得良好的倾向。

[0049] 聚合物(A)的分子量分布[重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)]优选为 1.1 ~ 6.0,更优选 1.2 ~ 4.0。分子量分布在上述范围时,所得的涂膜有耐化学药品性优异的倾向。

[0050] 聚合物(A)的酸值优选为 30mg - KOH/g ~ 180mg - KOH/g,更优选 40mg - KOH/g ~ 150mg - KOH/g,特别优选 50mg - KOH/g ~ 135mg - KOH/g。其中,酸值是作为用于中和聚合物 1g 所需要的氢氧化钾的量(mg)来测定的值,可以通过使用氢氧化钾水溶液进行滴定来求得。聚合物(A)的酸值在上述范围时,有所得的涂膜与基板的附着性优异的倾向。

[0051] 聚合物(A)的含量相对于聚合物(A)的含量与(甲基)丙烯酸化合物(B)的含量的总计,优选为 30 ~ 90 质量%,更优选 40 ~ 80 质量%。聚合物(A)的含量在上述范围时,有所得的涂膜与基板的附着性和耐化学药品性变得良好的倾向。

[0052] 本发明的固化性树脂组合物优选含有具有选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基的至少 1 种基团(以下有时称为“(甲基)丙烯酰基”)的化合物(B)(以下有时称为“(甲基)丙烯酸化合物(B)”)。

[0053] 作为具有 1 个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物(B),可以列举与作为上述(a)、(b)和(c)所列举的化合物为相同的化合物,其中,优选(甲基)丙烯酸酯类。

[0054] 作为具有 2 个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物(B),可以列举 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、双酚 A 的双(丙烯酰氧基乙基)醚、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0055] 作为具有 3 个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物(B),可以列举三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲

基) 丙烯酸酯、三季戊四醇四(甲基) 丙烯酸酯、三季戊四醇五(甲基) 丙烯酸酯、三季戊四醇六(甲基) 丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基) 丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基) 丙烯酸酯与酸酐的反应物、二季戊四醇五(甲基) 丙烯酸酯与酸酐的反应物、三季戊四醇七(甲基) 丙烯酸酯与酸酐的反应物、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇三(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性三(2-羟基乙基) 异氰脲酸三(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇四(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇五(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇四(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇五(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇六(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇七(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇八(甲基) 丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇三(甲基) 丙烯酸酯与酸酐的反应物、己内酯改性二季戊四醇五(甲基) 丙烯酸酯与酸酐的反应物、己内酯改性三季戊四醇七(甲基) 丙烯酸酯与酸酐的反应物等。

[0056] 作为(甲基) 丙烯酸化合物(B), 优选是具有3个以上(甲基) 丙烯酰基的(甲基) 丙烯酸化合物(B), 更优选是二季戊四醇六(甲基) 丙烯酸酯。

[0057] (甲基) 丙烯酸化合物(B) 的含量相对于聚合物(A) 100 质量份, 优选为 10 ~ 233 质量份, 更优选 25 ~ 150 质量份。(甲基) 丙烯酸化合物(B) 的含量在上述范围时, 有所得的涂膜的平滑性、可靠性和机械强度变得良好的倾向。

[0058] 本发明的固化性树脂组合物优选含有聚合引发剂(C)。作为聚合引发剂(C), 只要是可利用光、热的作用来引发(甲基) 丙烯酸化合物(B) 的聚合的化合物即可, 没有特别的限定, 可以使用公知的聚合引发剂。

[0059] 聚合引发剂(C) 可以列举例如烷基苯酮化合物、联咪唑化合物、三嗪化合物、酰基氧化膦化合物、胍化合物。

[0060] 其中, 优选含有选自联咪唑化合物、烷基苯酮化合物和胍化合物中的至少一种的聚合引发剂, 特别地, 更优选是含有选自胍化合物和联咪唑化合物中的至少一种的聚合引发剂。如果是这些聚合引发剂, 则特别有形成高感度的倾向, 因此是优选的。

[0061] 上述的烷基苯酮化合物是具有 α -羟基烷基苯酮、 α -烷氧基烷基苯酮或 α -(N-取代氨基) 烷基苯酮作为部分结构的化合物, 具体来说, 可以列举二乙氧基乙酰苯酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基缩酮、2-羟基-1-(4-(2-羟基乙氧基) 苄基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基}-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-(4-甲基苯硫基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁烷-1-酮、2-(2-甲基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(3-甲基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(4-甲基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2-乙基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2-丙基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2-丁基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2,3-二甲基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2,4-二甲基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2-氯苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(2-溴苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基) 丁酮、2-(3-氯苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代

苯基)丁酮、2-(4-氯苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(3-溴苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(4-溴苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(2-甲氧基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(3-甲氧基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(4-甲氧基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(2-甲基-4-甲氧基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(2-甲基-4-溴苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-(2-溴-4-甲氧基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙烷-1-酮的低聚物、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]丁烷-1-酮等。

[0062] 作为上述的脒化合物,可以列举N-苯甲酰氧基-1-(4-苯基硫烷基苯基)丁烷-1-酮-2-亚胺、N-乙氧基羰基氧基-1-苯基丙烷-1-酮-2-亚胺、N-苯甲酰氧基-1-(4-苯基硫烷基苯基)辛烷-1-酮-2-亚胺、N-乙酰氧基-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-亚胺、N-乙酰氧基-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(3,3-二甲基-2,4-二氧杂环戊基甲基氧基)苯甲酰基}-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-亚胺等。还可以使用イルガキユア OXE01、OXE02(以上, BASF 社制)、N-1919(ADEKA 社制)等的市售品。

[0063] 上述的咪唑化合物可以列举2,2'-双(2-氯苄基)-4,4',5,5'-四苯基咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苄基)-4,4',5,5'-四苯基咪唑(参考例如日本特开平6-75372号公报、日本特开平6-75373号公报等)、2,2'-双(2-氯苄基)-4,4',5,5'-四苯基咪唑、2,2'-双(2-氯苄基)-4,4',5,5'-四(烷氧基苯基)咪唑、2,2'-双(2-氯苄基)-4,4',5,5'-四(二烷氧基苯基)咪唑、2,2'-双(2-氯苄基)-4,4',5,5'-四(三烷氧基苯基)咪唑(参考例如日本特公昭48-38403号公报、日本特开昭62-174204号公报等)、4,4',5,5'-位的苯基被烷氧羰基取代的咪唑化合物(参照例如日本特开平7-10913号公报等)等。可以优选列举2,2'-双(2-氯苄基)-4,4',5,5'-四苯基咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苄基)-4,4',5,5'-四苯基咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苄基)-4,4',5,5'-四苯基咪唑。

[0064] 上述的三嗪化合物可以列举2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苄基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-胡椒基-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(5-甲基咪唑-2-基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(咪唑-2-基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基)-1,3,5-三嗪等。

[0065] 上述的酰基氧化膦化合物可以列举2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。

[0066] 进一步地,作为聚合引发剂(C),可以列举安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚等的安息香化合物;二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮等的二苯甲酮化合物;9,10-菲醌、2-乙基蒽醌、樟脑醌等

的醌化合物；10-丁基-2-氯吡啶酮、二苯甲酰、苯基乙醛酸甲酯、二茂钛化合物等。它们优选与下述的聚合引发剂(C1)组合使用。

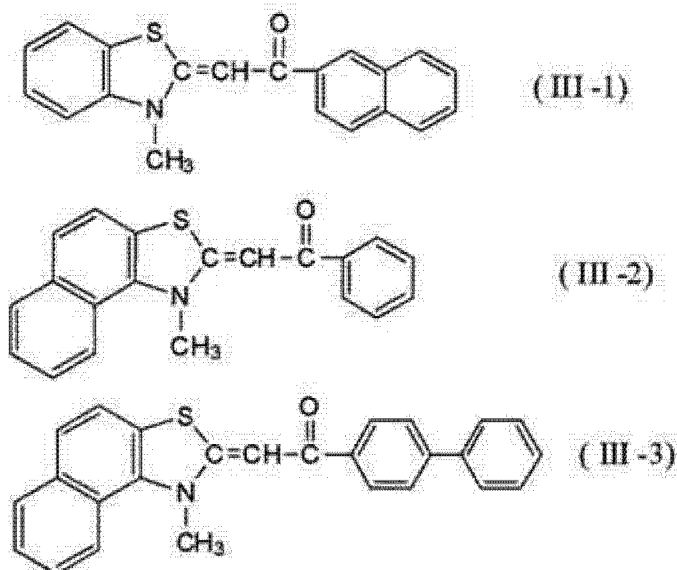
[0067] 另外,也可以使用在日本特表 2002-544205 号公报中记载的、具有可引起链转移的基团的聚合引发剂。

[0068] 在本发明的固化性树脂组合物中,进一步地,可以与上述聚合引发剂(C)一起来使用聚合引发剂(C1)。聚合引发剂(C1)可与聚合引发剂(C)组合使用,其是用于促进由聚合引发剂引发聚合的聚合性化合物的聚合的化合物、或敏化剂。聚合引发剂(C1)可以列举噻吨酮化合物、噻唑啉化合物、烷氧基蒽化合物、胺化合物和羧酸化合物等。通过将它们与聚合引发剂(C)组合,可以以高感度得到图案。

[0069] 噻吨酮化合物可以列举 2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮等。

[0070] 噻唑啉化合物可以列举式(III-1)~式(III-3)所示的化合物、日本特开 2008-65319 号公报记载的化合物等。

[0071] 【化 7】



烷氧基蒽化合物可以列举 9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽、2-乙基-9,10-二丁氧基蒽、日本特开 2009-139932 号公报记载的化合物等。

[0072] 胺化合物可以列举三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三异丙醇胺等的脂肪族胺化合物、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己酯、苯甲酸 2-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基对甲苯胺、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(通称;ミヒラーズケトン)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮这样的芳香族胺化合物。

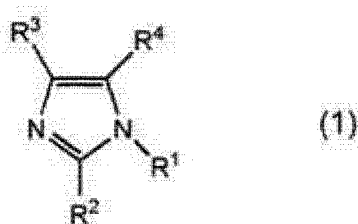
[0073] 羧酸化合物可以列举苯基硫烷基乙酸、甲基苯基硫烷基乙酸、乙基苯基硫烷基乙酸、甲基乙基苯基硫烷基乙酸、二甲基苯基硫烷基乙酸、甲氧基苯基硫烷基乙酸、二甲氧基苯基硫烷基乙酸、氯苯基硫烷基乙酸、二氯苯基硫烷基乙酸、N-苯基甘氨酸、苯氧基乙酸、萘基硫代乙酸、N-萘基甘氨酸、萘氧基乙酸等的芳香族杂乙酸类。

[0074] 聚合引发剂(C)的含量相对于聚合物(A)和(甲基)丙烯酸化合物(B)的总计 100 质量份,优选为 0.5 ~ 30 质量份,更优选 1 ~ 20 质量份,进一步优选 2 ~ 10 质量份。聚合引发剂(C)的含量在上述范围时,有能够以高感度得到图案的倾向,是优选的。

[0075] 聚合引发剂(C1)的使用量相对于树脂(A)和(甲基)丙烯酸化合物(B)的合计 100 质量份,优选为 0.1 ~ 10 质量份,更优选 0.3 ~ 7 质量份。聚合引发剂(C1)的量在上述范围时,能够以高感度得到图案,所得的图案的形状良好,从而是优选的。

[0076] 本发明的固化性树脂组合物含有下式(1)所示的咪唑化合物(以下有时称为“咪唑化合物(D)”)。

[0077] 【化 8】



(式(1)中, R¹ 表示苄基或碳原子数为 2 ~ 5 的氰基烷基。

[0078] R² ~ R⁴ 相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、苯基、硝基或碳原子数为 1 ~ 20 的酰基,该烷基和该苯基中含有的氢原子可被羟基取代。)

碳原子数为 1 ~ 20 的烷基可以列举例如甲基、乙基、丙基、异丁基、丁基、叔丁基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十七烷基、十一烷基等,优选碳原子数为 1 ~ 15,更优选碳原子数为 1 ~ 12。

[0079] 作为碳原子数为 2 ~ 5 的氰基烷基,可以列举氰基甲基、氰基乙基、氰基丙基、氰基丁基、氰基戊基等。

[0080] 卤素原子可以列举例如氟原子、氯原子、溴原子等。

[0081] 碳原子数为 1 ~ 20 的酰基可以列举例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、特戊酰基、月桂酰基、十四烷酰基和十八烷酰基等。

[0082] R² 优选相互独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苯基,该烷基和该苯基中含有的氢原子可被羟基取代,更优选是氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苯基,进一步优选是碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苯基。

[0083] R³ 和 R⁴ 优选相互独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苯基,该烷基和该苯基中含有的氢原子可被羟基取代,更优选是氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苯基,进一步优选是氢原子或碳原子数为 1 ~ 10 的烷基,尤其优选是氢原子或碳原子数为 1 ~ 6 的烷基。

[0084] 咪唑化合物(D)可以列举例如 1-苄基-4-甲基咪唑、1-苄基-4-甲基咪唑、1-苄基-4-苯基咪唑、1-苄基-5-羟基甲基咪唑、1-氰基甲基-2-甲基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-羟基甲基咪唑、1-氰基甲基-2-十一烷基咪唑、1-氰基甲基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基甲基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等。其中优选 1-苄基-4-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑。它们可以单独使用,或将 2 种以上组合使用。

[0085] 咪唑化合物(D)的含量相对于聚合物(A) 100 质量份,优选为 1 质量份 ~ 25 质量

份,更优选 1.5 质量份~ 20 质量份。咪唑化合物(D)的含量在上述范围时,有所得的图案或涂膜的透明性优异的倾向。

[0086] 本发明的固化性树脂组合物优选进一步含有硫醇化合物(T)。硫醇化合物(T)是在分子内具有硫烷基(-SH)的化合物。其中,优选具有 2 个以上硫烷基的化合物,更优选具有 2 个以上与脂肪族烃结构的碳原子键合的硫烷基的化合物。通过在本发明的固化性树脂组合物中含有硫醇化合物(T),有感度变高的倾向。

[0087] 硫醇化合物(T)可以列举例如己二硫醇、癸二硫醇、1,4-双(甲基硫烷基)苯、丁二醇双(3-硫烷基丙酸酯)、丁二醇双(3-硫烷基乙酸酯)、乙二醇双(3-硫烷基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-硫烷基乙酸酯)、丁二醇双(3-硫烷基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-硫烷基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-硫烷基乙酸酯)、季戊四醇四(3-硫烷基丙酸酯)、季戊四醇四(3-硫烷基乙酸酯)、三羟基乙基三(3-硫烷基丙酸酯)、季戊四醇四(3-硫烷基丁酸酯)、1,4-双(3-硫烷基丁基氧基)丁烷等。

[0088] 硫醇化合物(T)的含量相对于聚合引发剂(C)100 质量份,优选为 10~90 质量份,更优选 15~70 质量份。当硫醇化合物(T)的含量在该范围时,感度变高,另外显影性有变得良好的倾向。

[0089] 本发明的固化性树脂组合物优选含有溶剂(E)。

[0090] 溶剂(E)没有特别限定,可以使用该领域中通常使用的溶剂。可以例如从酯溶剂(分子内含有-COO-,不含-O-的溶剂)、醚溶剂(分子内含有-O-,不含-COO-的溶剂)、醚酯溶剂(分子内含有-COO-和-O-的溶剂)、酮溶剂(分子内含有-CO-,不含-COO-的溶剂)、醇溶剂(分子内含有OH,不含-O-, -CO-和-COO-的溶剂)、芳香族烃溶剂、酰胺溶剂、二甲基亚砷等中选择使用。

[0091] 酯溶剂可以列举乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-羟基异丁酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、环己醇乙酸酯、 γ -丁内酯等。

[0092] 醚溶剂可以列举乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二噁烷、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇甲基乙基醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚、茴香醚、苯乙醚、甲基茴香醚等。

[0093] 醚酯溶剂可以列举甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯等。

[0094] 酮溶剂可以列举 4-羟基-4-甲基-2-戊酮、丙酮、2-丁酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、4-甲基-2-戊酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮等。

[0095] 醇溶剂可以列举甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、甘油等。

[0096] 芳香族烃溶剂可以列举苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等。

[0097] 酰胺溶剂可以列举 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

[0098] 这些溶剂可以单独使用,也可以将 2 种以上组合使用。

[0099] 上述溶剂中,从涂布性、干燥性的角度考虑,优选是 1atm 下的沸点为 120℃~180℃的有机溶剂。其中,优选是丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇甲基乙基醚、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-1-丁醇和含有它们的混合溶剂。

[0100] 固化性树脂组合物中的溶剂(E)的含量相对于固化性树脂组合物,优选为 60~95 质量%,更优选 70~95 质量%。换句话说,固化性树脂组合物的固形成分优选为 5~40 质量%,更优选 5~30 质量%。其中,固形成分是指从固化性树脂组合物中除去了溶剂(E)的量。溶剂(E)的含量在上述范围时,涂布了固化性树脂组合物的膜的平坦性有高的倾向。

[0101] 本发明的固化性树脂组合物优选含有抗氧化剂(F)。抗氧化剂(F)可以列举例如 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苄基丙烯酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烯、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一碳烷、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、3,3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯、3,3'-硫代二丙酸二(十四烷基)酯、3,3'-硫代二丙酸二(十八烷基)酯、季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、3,3',3'',5,5',5''-六叔丁基-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-三基)三-对甲酚、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等。可以使用 IRGANOX (注册商标) 3114 (BASF ジャパン社制) 等的市售品。

[0102] 抗氧化剂(F)的含量相对于聚合物(A) 100 质量份,为 0.1 质量份~5 质量份,优选为 0.5 质量份~3 质量份。抗氧化剂(F)的含量在上述范围内时,所得的涂膜有耐热性和铅笔硬度优异的倾向。抗氧化剂(F)的含量超过 5 质量份时,有可能铅笔硬度降低。

[0103] 本发明的固化性树脂组合物可以含有表面活性剂(G)。表面活性剂可以列举例如硅氧烷系表面活性剂、氟系表面活性剂、具有氟原子的硅氧烷系表面活性剂等。

[0104] 硅氧烷系表面活性剂可以列举具有硅氧烷键的表面活性剂。具体地,可以列举トーレシリコーン DC3PA、同上 SH7PA、同上 DC11PA、同上 SH21PA、同上 SH28PA、同上 SH29PA、同上 SH30PA、聚醚改性硅油 SH8400 (商品名:东レダウコーニング(株)制)、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341 (信越化学工业(株)制)、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 ジャパン合同会社制) 等。

[0105] 氟系表面活性剂可以列举具有氟碳链(フルオロカーボン鎖)的表面活性剂。

[0106] 具体地,可以列举フロリナート(注册商标)FC430、同上 FC431 (住友スリーエム

(株)制);メガファック(注册商标)F142D、同上F171、同上F172、同上F173、同上F177、同上F183、同上F552、同上F553、同上F554、同上F555、同上F556、同上F558、同上F559、同上R30(DIC(株)制);エフトップ(注册商标)EF301、同上EF303、同上EF351、同上EF352(三菱マテリアル电子化成(株)制);サーフロン(注册商标)S381、同上S382、同上SC101、同上SC105(旭硝子(株)制);E5844((株)ダイキンファインケミカル研究所制)等。

[0107] 作为具有氟原子的硅氧烷系表面活性剂,可以列举具有硅氧烷键和氟碳链的表面活性剂。具体地,可以列举メガファック(注册商标)R08、同上BL20、同上F475、同上F477、同上F443(DIC(株)制)等。优选列举メガファック(注册商标)F475。

[0108] 表面活性剂(G)相对于固化性树脂组合物,为0.001质量%~0.2质量%,优选为0.002质量%~0.1质量%,更优选为0.01质量%~0.05质量%。通过以该范围含有表面活性剂,可以使涂膜的平坦性良好。

[0109] 根据需要,可在本发明的固化性树脂组合物中含有填充剂、其它的高分子化合物、热自由基产生剂、紫外线吸收剂、链转移剂、附着力促进剂等的添加剂。

[0110] 填充剂可以列举玻璃、二氧化硅、氧化铝等。

[0111] 作为其它的高分子化合物,可以列举马来酰亚胺树脂等的热固化性树脂、或聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙二醇单烷基醚、聚氟烷基丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯等的热塑性树脂等。

[0112] 热自由基产生剂具体地可以列举2,2'-偶氮双(2-甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等。

[0113] 紫外线吸收剂具体来说,可以列举2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、烷氧基二苯甲酮等。

[0114] 链转移剂可以列举十二烷基硫醇、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯等。

[0115] 附着力促进剂可以列举例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0116] 另外,本发明的固化性树脂组合物实质上不含有颜料和染料等的着色剂。即,在本发明的固化性树脂组合物中,着色剂相对于全部组合物的含量例如为小于1质量%,优选小于0.5质量%。

[0117] 另外,将本发明的固化性树脂组合物填充到光程为1cm的石英池中,使用分光光度计在测定波长为400~700nm的条件下测定透射系数时,平均透射系数优选为70%以上,更优选为80%以上。

[0118] 本发明的固化性树脂组合物在形成为涂膜时,涂膜的平均透射系数优选为90%以上,更优选95%以上。该平均透射系数是对于加热固化(例如100~250℃、5分钟~3小

时)后的厚度为 $3\mu\text{m}$ 的涂膜,使用分光光度计在测定波长为 $400\sim 700\text{nm}$ 的条件下测定时的平均值。由此,可以提供在可见光区域的透明性优异的涂膜。

[0119] 本发明的固化性树脂组合物可以利用现有公知的方法将聚合物(A)、(甲基)丙烯酸化合物(B)、聚合引发剂(C)和咪唑化合物(D)、根据需要的溶剂或其它的添加剂等进行搅拌混合来制造。混合后,优选利用孔径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 左右的过滤器进行过滤。

[0120] 本发明的固化性树脂组合物通过涂布在例如玻璃、金属、塑料等的基板、形成滤色器、各种绝缘或导电膜、驱动电路等的这些基板上,可以作为涂膜来形成。涂膜优选是进行了干燥和固化的涂膜。另外,通过将所得的涂膜进行图案化,而形成期望的形状,可以作为图案来使用。进一步地,可以将这些涂膜或图案形成为显示装置等的构成部件的一部分而使用。

[0121] 首先,将本发明的固化性树脂组合物涂布在基板上。

[0122] 涂布如上所述,可以使用旋涂机、狭缝&旋转涂布机、狭缝涂布机、喷墨装置(インクジェット)、辊涂机、浸涂机等各种涂布装置来进行。

[0123] 接着,优选进行干燥或预烘,除去溶剂等的挥发成分。由此,可以得到平滑的未固化涂膜。

[0124] 此时的涂膜的膜厚没有特别限定,可以根据所用的材料、用途等进行适当调整,可以列举例如 $1\sim 6\mu\text{m}$ 左右。

[0125] 进一步地,对于所得的未固化涂膜,通过用于形成目的图案的掩模,照射光、例如由水银灯、发光二极管产生的紫外线等。此时的掩模的形状没有特别限定,可以列举各种的形状。另外,掩模透光部的透射系数只要是可透过来自光源的光的透射系数即可,没有特别的限定。图案的宽度、高度等可以通过掩模尺寸、掩模透光部的透射系数等来适当调整。

[0126] 可以利用近年来的曝光机,将小于 350nm 的光、使用可滤除该波长域的滤波器进行滤除,或者将 436nm 附近、 408nm 附近、 365nm 附近的光、使用可获取这些波长域的带通滤波器选择性地获取,对曝光面整体均一地照射平行光线。此时为了进行掩模与基板的正确位置的对准,可以使用掩模调准器、分节器等装置。

[0127] 然后,使涂膜与碱性水溶液接触,使规定部分、例如非曝光部溶解、显影,由此可以得到作为目的图案形状。

[0128] 显影方法可以是浸置法(液盛り法)、浸渍法、喷雾法等任意方法。进一步地,在显影时可以使基板倾斜成任意的角度。

[0129] 显影中使用的显影液优选是碱性化合物的水溶液。

[0130] 碱性化合物可以是无机和有机的碱性化合物的任一者。

[0131] 无机碱性化合物的具体例子可以列举氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钾、硅酸钠、硅酸钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硼酸钠、硼酸钾、氨等。

[0132] 另外,作为有机碱性化合物,可以列举例如四甲基氢氧化铵、2-羟基乙基三甲基氢氧化铵、单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单异丙胺、二异丙胺、乙醇胺等。

[0133] 这些无机和有机碱性化合物在水溶液中的浓度优选为 $0.01\sim 10$ 质量%,更优选 $0.03\sim 5$ 质量%。

[0134] 上述碱性化合物的水溶液可以含有表面活性剂。

[0135] 表面活性剂可以是非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂或阳离子系表面活性剂的任一者。

[0136] 非离子系表面活性剂可以列举例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯芳基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、其他的聚氧乙烯衍生物、氧化乙烯 / 氧化丙烯嵌段共聚物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺等。

[0137] 阴离子系表面活性剂可以列举例如月桂醇硫酸酯钠、油醇硫酸酯钠等的高级醇硫酸酯盐类、十二烷基硫酸钠或十二烷基硫酸铵等的烷基硫酸盐类、十二烷基苯磺酸钠或十二烷基萘磺酸钠等的烷基芳基磺酸盐类等。

[0138] 阳离子系表面活性剂可以列举例如十八胺盐酸盐、十二烷基三甲基氯化铵等的胺盐或季铵盐等。

[0139] 碱性显影液中的表面活性剂的浓度优选为 0.01 ~ 10 质量% 的范围, 更优选 0.05 ~ 8 质量%, 进一步优选 0.1 ~ 5 质量%。

[0140] 显影后, 进行水洗, 进一步可以根据需要进行后烘。后烘优选在例如 150 ~ 240°C 的温度范围进行 10 ~ 180 分钟。

[0141] 这样得到的涂膜或图案作为例如在液晶显示装置中使用的光隔离物(フォトスペーサ)、可形成图案的覆盖层(オーバーコート)是有用的。另外, 在对未固化涂膜进行图案曝光时, 通过使用孔形成用光掩模, 可以形成孔, 作为层间绝缘膜是有用的。进一步地, 在对未固化涂膜进行曝光时, 不使用光掩模, 而进行整个面曝光和加热固化、或仅进行加热固化, 由此可以形成透明膜。该透明膜作为覆盖层是有用的。另外, 也可以在触摸面板等的显示装置中使用。由此, 能够以高的成品率制造具有高品质的涂膜或图案的显示装置。

[0142] 本发明的固化性树脂组合物适合作为用于形成各种膜和图案的材料, 例如适合于形成构成滤色器和 / 或阵列基板(アレイ基板)的一部分的透明膜、图案、光隔离物、覆盖层、绝缘膜、液晶取向控制用突起、显微透镜、涂层等。另外, 可以用于具有这些涂膜或图案作为其构成部件的一部分的滤色器、阵列基板等中, 进而可以用于具有这些滤色器和 / 或阵列基板等的显示装置、例如液晶显示装置、有机 EL 装置、电子纸等中。

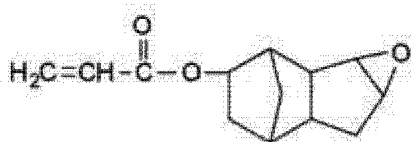
实施例

[0143] 以下, 通过实施例更为详细地说明本发明。例中的“%”和“份”只要没有特别说明, 都是质量%和质量份。

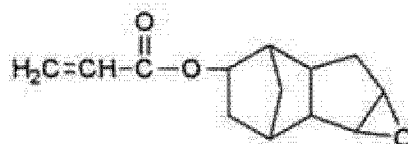
[0144] (合成例 1)

在具有回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌机的烧瓶内以 0.02L/ 分钟流入氮, 形成氮气氛, 装入二甘醇乙基甲基醚 140 份, 一边搅拌一边加热至 70°C。接着调制使甲基丙烯酸 40 份; 以及单体(I - 1)和单体(II - 1)的混合物 {混合物中的单体(I - 1): 单体(II - 1)的摩尔比 = 50 : 50} 360 份、溶解在二甘醇乙基甲基醚 190 份中而成的溶液, 使用滴液漏斗用 4 小时将该溶液滴加到在 70°C 保温的烧瓶内。

[0145] 【化 9】



(I-1)



(II-1)

另一方面,使聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈) 30 份溶解在二甘醇乙基甲基醚 240 份中而形成溶液,使用另外的滴液泵用 5 小时将该溶液滴加到烧瓶内。聚合引发剂溶液的滴加结束后,在 70°C 保持 4 小时,然后冷却至室温,得到固形成分为 42.3% 的共聚物(树脂 Aa)的溶液。所得的树脂 Aa 的重均分子量(Mw)为 8000,分子量分布(Mw/Mn)为 1.91,酸值为 60mg - KOH/g (固形成分换算的酸值)。

[0146] (合成例 2)

在具有回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌机的烧瓶内以 0.02L/分钟流入氮,形成氮气氛,加入 3-甲氧基-1-丁醇 200 份和 3-甲氧基丁基乙酸酯 105 份,一边搅拌一边加热至 70°C。接着,将甲基丙烯酸 60 份、3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2.6}]癸基丙烯酸酯(式(I-1)所示的化合物和式(II-1)所示的化合物的、摩尔比为 50:50 的混合物。) 240 份溶解在 3-甲氧基丁基乙酸酯 140 份中,制备溶液,使用滴液漏斗用 4 小时将该溶解液滴加到保温在 70°C 的烧瓶内。另一方面,将聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈) 30 份溶解在 3-甲氧基丁基乙酸酯 225 份中而形成溶液,将该溶液用另外的滴液漏斗、花 4 小时滴加到烧瓶内。在聚合引发剂的溶液的滴加结束后,在 70°C 保持 4 小时,然后冷却至室温,得到固形成分为 32.6%、酸值为 110mg - KOH/g (固形成分换算)的共聚物(树脂 Ab)的溶液。所得的树脂 Ab 的重均分子量 Mw 为 13,400,分子量分布(Mw/Mn)为 2.50。

[0147] 上述中得到的树脂的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)的测定使用 GPC 法、在以下的条件下进行。

[0148] 装置 ;K2479 ((株)岛津制作所制)

柱子 ;SHIMADZU Shim-pack GPC-80M

柱温 ;40°C

溶剂 ;THF (四氢呋喃)

流速 ;1.0mL/min

检测器 ;RI

校正用标准物质 ;TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40、F-4、F-288、A-2500、A-500 (东ソー(株)制)

将上述得到的聚苯乙烯换算的重均分子量和数均分子量的比例(Mw/Mn)作为分子量分布。

[0149] (实施例 1 ~ 8 和比较例 1)

将表 1 的成分混合,得到固化性树脂组合物。

[0150] 【表 1】

		实施例								比较例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1
聚合物 (A) (固形成分换算)	(Aa)	60	60	60	60	60	60	60	60	
	(Ab)									50
(甲基)丙烯酸化合物 (B)	(Ba)	40	40	40	40	40	40	40	40	50
聚合引发剂 (C)	(Ca)	1	1	1	1	1	1	1	1	
	(Cb)	1	1	1	1	1	1	1	1	4
聚合引发助剂 (C1)	(C1a)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
咪唑化合物 (D)	(Da)	1	3	5	10					
	(Db)					1	3			
	(Dc)							1	3	
硫醇化合物 (T)	(Ta)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	3.0
抗氧化剂 (F)	(Fa)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
溶剂 (E) (质量比)	(Ea)	30	30	30	30	40	40	40	40	26
	(Eb)	30	30	30	30	30	30	30	30	17
	(Ec)	40	40	40	40	30	30	30	30	
	(Ed)									20
	(Ee)									38
固形成分 (%)		25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5

[0151] 并且,表 1 中,只要没有特别说明,单位为“份”。聚合物(A)的含有份数表示固形成分换算的质量份。

聚合物(A);Aa;合成例中得到的树脂 Aa

聚合物(A);Ab;合成例中得到的树脂 Ab

(甲基)丙烯酸化合物(B);Ba;二季戊四醇六丙烯酸酯(KAYARAD(注册商标)DPHA;日本化药(株)制)

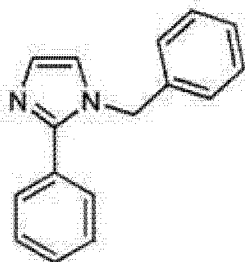
聚合引发剂(C);Ca;N-苯甲酰氧基-1-(4-苯基硫烷基苯基)辛烷-1-酮-2-亚胺(イルガキユア(注册商标)OXE 01;BASF社制;肟化合物)

聚合引发剂(C);Cb;2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑(B-CIM;保土谷化学(株)制)

聚合引发助剂(C1);C1a;2-(2-萘甲酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉

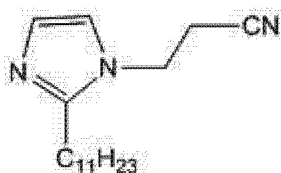
咪唑化合物(D);Da;1-苄基-2-苯基咪唑(キュアゾール 1B2PZ;四国化成工业(株)制)

【化 10】



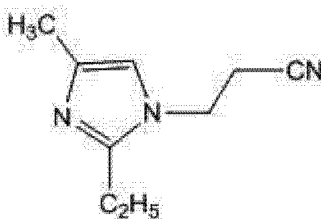
咪唑化合物(D);Db;1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑(キュアゾール C11Z-CN;四国化成工业(株)制)

【化 11】



咪唑化合物(D);Dc;1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑(キュアゾール 2E4MZ-CN;四国化成工业(株)制)

【化 12】



硫醇化合物(T);Ta;季戊四醇四丙酸酯(PEMP;SC有机化学(株)制)

抗氧化剂(F);Fa;1,3,5-三(4-羟基-3,5-二叔丁基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(IRGANOX(注册商标)3114;BASF ジャパン(株)制)

溶剂(E);Ea;丙二醇单甲基醚乙酸酯

溶剂(E);Eb;3-甲氧基-1-丁醇

溶剂(E);Ec;二甘醇乙基甲基醚

溶剂(E);Ed;3-乙氧基乙基丙酸酯

溶剂(E);Ee;3-甲氧基丁基乙酸酯

将溶剂(E)混合,以使固化性树脂组合物的固形成分量为表1的“固形成分量(%)”,溶剂(E)中的溶剂成分(Ea)~(Ee)的值表示溶剂(E)中的质量比。

[0152] <粘度测定>

对于所得的固化性树脂组合物,分别使用粘度计(机型;TV-30;东机产业(株)制)来测定粘度。结果示于表2。

[0153] <固化性树脂组合物的透射系数>

对于所得的固化性树脂组合物,分别使用紫外可见近红外分光光度计(V-650;日本分光(株)制)(石英池,光程;1cm)测定400~700nm的平均透射系数(%)。结果示于表2。

[0154] <涂膜的制作>

将边长为2英寸的正方形的玻璃基板(イーグル XG;コーニング社制)依次用中性洗

剂、水和 2-丙醇洗涤后,进行干燥。在该玻璃基板上旋涂固化性树脂组合物,使其在后烘后的膜厚为 $3.0\ \mu\text{m}$,接着在加热板中、 90°C 预烘 2 分钟,接着使用曝光机(TME-150RSK;トプコン(株)制、光源;超高压水银灯)在大气气氛下、以 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量(365nm 基准)将预烘后的涂膜进行曝光。并且,在该曝光中,使来自超高压水银灯的放射光通过滤光器(UV-33;旭テクノグラス(株)制)进行照射。曝光后,在 230°C 加热 20 分钟,得到涂膜。

[0155] <涂膜的透射系数>

对于所得的涂膜,使用显微分光光度计装置(OSP-SP200;OLYMPUS 社制)来测定 $400\sim 700\text{nm}$ 的平均透射系数(%). 结果示于表 2。

[0156] <耐热性>

将所得的涂膜在 240°C 的烘箱中加热 60 分钟,测定加热前后的膜厚和透射系数,按照下式,求得膜厚变化(%) 和透射系数变化(%). 并且,膜厚使用膜厚测定装置(DEKTAK3;日本真空技术(株)制)进行测定。两者均是越接近 100%,表明加热前后的变化越小,耐热性越优异。另外,如果涂膜的耐热性高,则由相同固化性树脂组合物形成的图案的耐热性也高。结果示于表 2。

[0157] 透射系数变化(%);(加热后的透射系数(%)/加热前的透射系数(%)) $\times 100$

膜厚变化(%);(加热后的膜厚(μm)/加热前的膜厚(μm)) $\times 100$

<图案形成>

将边长为 2 英寸的正方形的玻璃基板(イーグル 2000;コーニング社制)依次用中性洗剂、水和 2-丙醇洗涤后,进行干燥。在该玻璃基板上,用旋涂机涂布固化性树脂组合物,以使后烘后的图案的膜厚为 $3\ \mu\text{m}$ 。接着,利用减压干燥机(VCD マイクロテック(株)制)将减压度减压至 0.5torr ,进行干燥,形成涂膜。将该涂膜在加热板中、 90°C 进行 2 分钟的预烘。将基板与石英玻璃制光掩模的间隔设为 $10\ \mu\text{m}$,使用曝光机(TME-150RSK;トプコン(株)制、光源;超高压水银灯),在大气气氛下,利用 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量(365nm 基准)将预烘后的涂膜曝光。并且在该曝光中,使来自超高压水银灯的放射光通过滤光器(UV-33;旭テクノグラス(株)制)来进行照射。作为上述光掩模,使用了在同一平面上形成了具有直径为 $5\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$ 、 $9\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $11\ \mu\text{m}$ 、 $12\ \mu\text{m}$ 、 $13\ \mu\text{m}$ 、 $14\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ 、 $16\ \mu\text{m}$ 、 $17\ \mu\text{m}$ 、 $18\ \mu\text{m}$ 、 $19\ \mu\text{m}$ 和 $20\ \mu\text{m}$ 的圆形透光部、且该圆形透光部的间隔为 $100\ \mu\text{m}$ 的图案的光掩模。

[0158] 曝光后,在含有非离子系表面活性剂 0.12%和氢氧化钾 0.04%的水系显影液中、在 25°C 浸渍 60 秒,进行显影,水洗后,利用烘箱在 230°C 进行 20 分钟的后烘,形成图案。

[0159] <析像清晰度评价>

观察利用扫描型电子显微镜(S-4000;(株)日立制作所社制)得到的图案,将图案分离的最小线宽作为析像清晰度。结果示于表 2。

[0160] 【表 2】

		实施例								比较 例
		1	2	3	4	5	6	7	8	
耐热性	膜厚变化(%)	97.6	97.5	97.7	97.7	96.8	97.0	97.7	97.7	97.1
	透射系数变化(%)	95.0	96.6	98.5	98.4	98.2	97.8	98.5	98.1	92.2
析像清晰度(μm)		5	5	5	5	5	5	5	5	5
组合物的透射系数(%)		92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1
涂膜的透射系数(%)		99.7	99.5	99.5	99.4	99.8	99.7	99.8	99.7	99.7

[0161] 由上述结果可以确认,利用本发明的固化性树脂组合物得到的涂膜,在耐热性试验中的透射系数变化小,由加热处理导致的着色少。

[0162] 产业可利用性

根据本发明的固化性树脂组合物,可以形成耐热性优异的涂膜和图案。