(19) **日本国特許庁(JP)**

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/163981

最終頁に続く

発行日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(43) 国際公開日 平成29年9月28日 (2017.9.28)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO8L 45/00	(2006.01)	C08L	45/00		4 J O O 2
CO8K 5/134	(2006.01)	CO8K	5/134		
CO8K 5/06	(2006.01)	CO8K	5/06		
CO8L 63/00	(2006.01)	C O 8 L	63/00	Z	

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 32 頁)

田旦明小 小明小 丁州田旦明小 小明小 (主 32	. 只/
出願番号 特願2018-507240 (P2018-507240) (21) 国際出願番号 PCT/JP2017/010002 日本ゼオン株式会社 (22) 国際出願日 平成29年3月13日 (2017. 3. 13) 特願2016-58334 (P2016-58334) 平成28年3月23日 (2016. 3. 23) 優先日 平成28年3月23日 (2016. 3. 23) 日本国 (JP) (71) 出願人 000229117 (74) 代理人 110000486 とこしえ特許業務法人 (72) 発明者 大迫 ゆみ 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 本ゼオン株式会社内 Fターム (参考) 4J002 BK001 CP082 ED037 EJ066 F FD142 FD207 GQ01	日

(54) 【発明の名称】樹脂組成物、樹脂膜、及び電子部品

(57)【要約】

プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)、架橋剤(B)、および有機溶媒(C)を含有する樹脂組成物であって、前記有機溶媒(C)が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルを含有し、前記有機溶媒(C)中に含まれるジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量が、前記ジエチレングリコールエチルメチルエーテルの含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)、架橋剤(B)、および有機溶媒(C)を含有する樹脂組成物であって、

前記有機溶媒(C)が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルを含有し、前記有機溶媒(C)中に含まれるジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量が、前記ジエチレングリコールエチルメチルエーテルの含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

前記樹脂組成物全体における、前記ジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量が、10重量ppm以下である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記架橋剤(B)が、エポキシ化合物である請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

フェノール系酸化防止剤をさらに含有する請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物

【請求項5】

感放射線化合物をさらに含有する請求項1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜。

【 請 求 項 7 】

請求項6に記載の樹脂膜を備える電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[00001]

本発明は、樹脂組成物、ならびに、この樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜及び電子部品に関し、さらに詳しくは、ITO電極などの電極を形成した際に抵抗値の低い電極を形成でき、しかも、透明性に優れた樹脂膜を与えることのできる樹脂組成物、ならびに、この樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜及び電子部品に関する。

【背景技術】

[0002]

表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルタ、薄膜トランジスタ及びブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素で配線を有する基板の、素子や配線に由来する凹凸を平坦化するための平坦化膜、及び電気絶縁性を保つための電気絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。薄膜トランジ系タ型液晶表示素子や集積回路素子等の素子には、層状に配置される複数の配線の間を絶縁の構成としての樹脂膜が設けられている。また、有機EL素子は、発光体の構成として、陽極/正孔注入輸送層/電子注入層/陰極を含む構成所のであり、この発光体部の周囲には、他の素子や配線と電気的に絶縁するため、アクティブを表で表して、平坦化膜が設けられており、トランジスタ等のアクティブ素子と陽極との間には、平坦化膜が設けられており、トラッチパネル構造を備の離ま子と陽極との間には、平坦化膜が設けられており、トラッチパネル構造を構成を開展が設けられている。従来、これらの樹脂膜を形成するための材料としては、種々の樹脂組成物が使用されている。

[00003]

従来、これらの樹脂膜を形成するための樹脂材料としては、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂材料が汎用されていた。近年においては、配線やデバイスの高密度化に伴い、これらの樹脂材料にも、微細なパターニングが可能であり、低誘電性等の電気特性に優れた新しい樹脂材料の開発が求められている。

[0004]

10

20

30

これらの要求に対応するため、たとえば、特許文献 1 では、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体と、エポキシ基を有する架橋剤と、トリアジン環構造またはグリコールウリル構造を有し、かつイミノ基、メチロール基及びアルコキシブチル基からなる群より選ばれる 1 種以上の官能基を有する架橋剤と、感放射線化合物とを含有する樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0005]

【特許文献1】特開2010-224533号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

一方で、近年においては、このような樹脂組成物を用いて得られる絶縁性樹脂膜の表面にITO電極などの電極を形成した場合に、ITO電極の形成性を上げて、これによりITO電極などの電極の抵抗値を下げることや、絶縁性樹脂膜としての透明性をさらに高めることが求められている。

このような要求に対し、本発明の目的は、ITO電極などの電極を形成した際に抵抗値の低い電極を形成でき、しかも、透明性に優れた樹脂膜を与えることのできる樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0007]

本発明者等は、上記目的を達成するために、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体、架橋剤、および有機溶媒としてのジエチレングリコールエチルメチルエーテルを含有する樹脂組成物について検討を行ったところ、その検討の中で、有機溶媒としてのジエチレングリコールエチルメチルエーテルに含まれる低沸点成分、具体的には、ジエチレングリコールジメチルエーテルに着目し、検討を重ねたところ、このような低沸点成分としてのジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量を、特定の割合まで低減させることにより、透明性に優れ、しかも、ITO電極などの電極を形成した際における抵抗値を低くすることのできる樹脂膜を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008]

すなわち、本発明によれば、

[1] プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)、架橋剤(B)、および有機溶媒(C)を含有する樹脂組成物であって、前記有機溶媒(C)が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルを含有し、前記有機溶媒(C)中に含まれるジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量が、前記ジエチレングリコールエチルメチルエーテルの含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下であることを特徴とする樹脂組成物、

〔 2 〕前記樹脂組成物全体における、前記ジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量が、10重量ppm以下である前記〔1〕に記載の樹脂組成物、

- 〔3〕前記架橋剤(B)が、エポキシ化合物である前記〔1〕または〔2〕に記載の樹脂組成物、
- 〔4〕フェノール系酸化防止剤をさらに含有する前記〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の 樹脂組成物、
- 〔5〕感放射線化合物をさらに含有する前記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の樹脂組成物、
- 〔 6 〕前記〔 1 〕~〔 5 〕のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜、なら びに、
- [7]前記[6]に記載の樹脂膜を備える電子部品、 が提供される。

10

20

30

40

【発明の効果】

[0009]

本発明によれば、ITO電極などの電極を形成した際に抵抗値の低い電極を形成でき、 しかも、透明性に優れた樹脂膜を与えることのできる樹脂組成物、このような樹脂組成物 を用いて得られる樹脂膜、及びこのような樹脂膜を備える電子部品を提供することができ る。

【発明を実施するための形態】

[0010]

本発明の樹脂組成物は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)、架橋剤(B)、および有機溶媒(C)を含有する樹脂組成物であって、

前記有機溶媒(C)が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルを含有し、前記有機溶媒(C)中に含まれるジエチレングリコールジメチルエーテルの含有量が、前記ジエチレングリコールエチルメチルエーテルの含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下であることを特徴とするものである。

[0011]

(プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A))

本発明で用いるプロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)(以下、単に「環状オレフィン重合体(A)」とする。)は、1または2以上の環状オレフィン単量体の重合体、または、1または2以上の環状オレフィン単量体と、これと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられるが、本発明においては、環状オレフィン重合体(A)を形成するための単量体として、少なくともプロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体(a)を用いることが好ましい。

[0012]

ここで、プロトン性極性基とは、周期律表第15族又は第16族に属する原子に水素原子が直接結合している原子を含む基をいう。周期律表第15族または第16族に属する原子のなかでも、周期律表第15族または第16族の第1または第2周期に属する原子が好ましく、より好ましくは酸素原子、窒素原子又は硫黄原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

[0013]

このようなプロトン性極性基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基(ヒドロキシカルボニル基)、スルホン酸基、リン酸基等の酸素原子を有する極性基;第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基(イミド基)等の窒素原子を有する極性基;チオール基等の硫黄原子を有する極性基;等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を有するものが好ましく、より好ましくはカルボキシ基である。

本発明において、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂に結合しているプロトン性極性基の数に特に限定はなく、また、相異なる種類のプロトン性極性基が含まれていてもよい。

[0014]

10

20

30

40

ルテトラシクロ「6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカ・9・エン、4・カルボキシ メチル - 4 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}]ド デカ - 9 - エン、N - (ヒドロキシカルボニルメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト -5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ヒドロキシカルボニルエチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ヒドロキシカル ボニルペンチル)ビシクロ「2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミ ド、N - (ジヒドロキシカルボニルエチル)ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン -2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ジヒドロキシカルボニルプロピル)ビシクロ[2. 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (ヒドロキシカルボニル フェネチル)ビシクロ「2.2.11ヘプト・5・エン・2,3・ジカルボキシイミド、 N - (ヒドロキシカルボニルフェネチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 . 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - (ヒドロキシ カルボニル)エチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシ イミド、N-(ヒドロキシカルボニルフェニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エ ン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド等のカルボキシ基含有環状オレフィン; 2 - (4 - ヒド ロキシフェニル) ビシクロ[2.2.1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-(4-ヒ ドロキシフェニル)ビシクロ「2.2.1]ヘプト-5-エン、4-(4-ヒドロキシフ ェニル)テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン、4-メチ ドデカ・9・エン、2・ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト・5・エン、2・ヒド ロキシメチルビシクロ「2.2.1] ヘプト・5・エン、2・ヒドロキシエチルビシクロ 「2.2.1]ヘプト-5-エン、2-メチル-2-ヒドロキシメチルビシクロ「2.2 . 1] ヘプト・5 - エン、2 , 3 - ジヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト -5 - エン、2 - (ヒドロキシエトキシカルボニル)ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト - 5 -エン、 2 - メチル - 2 - (ヒドロキシエトキシカルボニル)ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプ ト - 5 - エン、 2 - (1 - ヒドロキシ - 1 - トリフルオロメチル - 2 , 2 , 2 - トリフル オロエチル)ビシクロ「2.2.11ヘプト・5・エン、2・(2・ヒドロキシ・2・ト リフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、 3 - ヒドロキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 6}] デカ - 4 , 8 - ジエン 、3 - ヒドロキシメチルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 6}] デカ - 4 , 8 - ジエン、 4 - ヒドロキシテトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカ-9-エン、4-ヒドロキシメチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン、 4 , 5 - ジヒドロキシメチルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ -9 - エン、 4 - (ヒドロキシエトキシカルボニル)テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0² ⁷] ドデカ - 9 - エン、4 - メチル - 4 - (ヒドロキシエトキシカルボニル)テ トラシクロ「6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン、N - (ヒドロキシエ チル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ヒドロキシフェニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシ イミド、等の水酸基含有環状オレフィン等が挙げられる。これらのなかでも、得られる絶 縁膜の密着性が高くなるという点より、カルボキシ基含有環状オレフィンが好ましく、4 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 -エンが特に好ましい。これら単量体(a)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を 組み合わせて用いてもよい。

[0015]

環状オレフィン重合体(A)中における、単量体(a)の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは10~90モル%であり、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは30~70モル%である。単量体(a)の単位の含有割合を上記範囲とすることにより、環状オレフィン重合体(A)の有機溶媒への溶解性を十分なものとしながら、樹脂膜とした場合における強度および絶縁性を良好なものとすることができる。

[0016]

50

10

20

30

20

30

40

50

また、本発明で用いる環状オレフィン重合体(A)は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体(a)と、これと共重合可能な単量体(b)とを共重合して得られる共重合体であってもよい。このような共重合可能な単量体としては、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体(b1)、極性基を持たない環状オレフィン単量体(b2)、および環状オレフィン以外の単量体(b3)(以下、適宜、「単量体(b1)」、「単量体(b2)」、「単量体(b3)」という。)が挙げられる。

[0017]

プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体(b 1)としては、たとえば、 N - 置換イミド基、エステル基、シアノ基またはハロゲン原子を有する環状オレフィンが挙げられる。

[0018]

N - 置換イミド基を有する環状オレフィンとしては、たとえば、下記一般式(1)で表される単量体、または下記一般式(2)で表される単量体が挙げられる。 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

(上記一般式(1)中、R¹は水素原子もしくは炭素数1~16のアルキル基またはアリール基を表す。nは1ないし2の整数を表す。) 【化2】

(上記一般式(2)中、 R ² は炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキレン基、 R ³ は、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価のアルキル基、または、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価のハロゲン化アルキル基を表す。)

[0019]

上記一般式(1)中において、R¹は炭素数 1~16のアルキル基又はアリール基であり、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n・プロピル基、n・ブチル基、n・ペンチル基、n・ヘキシル基、n・ヘプチル基、n・オクチル基、n・ノニル基、n・デシル基、n・ウンデシル基、n・ドデシル基、n・トリデシル基、n・テトラデシル基、n・ペンタデシル基、n・ヘキサデシル基等の直鎖アルキル基;シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、

20

30

40

50

ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基等の環状アルキル基;2-プロピル基、2-ブチル基、2-メチル・1-プロピル基、2-メチル・2-プロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルガチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、4-メチルヘプチル基、1-メチルノニル基、1-メチルトリデシル基、1-メチルテトラデシル基などの分岐状アルキル基;などが挙げられる。また、アリール基の具体例としては、ベンジル基などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性および極性溶剤への溶解性により優れることから、炭素数6~14のアルキル基およびアリール基が好ましく、炭素数6~10のアルキル基およびアリール基がより好ましい。炭素数が4以下であると極性溶剤への溶解性に劣り、炭素数が17以上であると耐熱性に劣るという問題がある。

[0020]

上記一般式(1)で表される単量体の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - フェニル - ビシクロ[2.2.1] ヘプ ト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - メチルビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - エチルビシクロ[2.2.1] ヘプト -5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - プロピルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト -5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ブチルビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - シクロヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプ ト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - シクロヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1 1 ヘプト・5・エン・2,3・ジカルボキシイミド、N・アダマンチルビシクロ「2.2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルブチル) - ビ シクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチ ルブチル) - ビシクロ「2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (1 - メチルペンチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカ ルボキシイミド、N - (2 - メチルペンチル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エ ン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - エチルブチル) - ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - エチルブチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルヘキ シル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボキシイミド、N -(2-メチルヘキシル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボ キシイミド、N - (3 - メチルヘキシル) - ビシクロ[2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン -2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - ブチルペンチル) - ビシクロ「 2 . 2 . 1] へ プト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - ブチルペンチル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘプ チル) - ビシクロ「2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2 - メチルヘプチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボ キシイミド、N - (3 - メチルヘプチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン -2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - メチルヘプチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] へ プト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - エチルヘキシル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘキ シル) - ビシクロ「2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘキシル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボ キシイミド、N-(1-プロピルペンチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - プロピルペンチル) - ビシクロ[2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルオクチル) - ビシ クロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - メチル オクチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (3 - メチルオクチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカ

ルボキシイミド、N - (4 - メチルオクチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エ

20

30

40

50

ン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - エチルヘプチル) - ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト・5・エン・2 , 3・ジカルボキシイミド、N・(2・エチルヘプチル)・ビシ クロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチル ヘプチル)‐ビシクロ[2.2.1]ヘプト‐5‐エン‐2,3‐ジカルボキシイミド、 N - (4 - エチルヘプチル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカ ルボキシイミド、N-(1-プロピルヘキシル)-ビシクロ「2.2.1]ヘプト-5-エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (2 - プロピルヘキシル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (3 - プロピルヘキシル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボキシイミド、N - (1-メチルノニル) - ビシクロ「2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボキシイミ ド、N - (2 - メチルノニル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジ カルボキシイミド、N - (3 - メチルノニル) - ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エ ン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、 N - (4 - メチルノニル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (5 - メチルノニル) - ビシクロ 「2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルオク チル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N -(2 - エチルオクチル) - ビシクロ「 2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボ キシイミド、N - (3 - エチルオクチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン -2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (4 - エチルオクチル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] へ プト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルデシル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルドデシ ル) - ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルウンデシル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボ キシイミド、N - (1 - メチルドデシル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン -2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルトリデシル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (1 - メチルテトラデシル) - ビ シクロ「2.2.11ヘプト-5-エン-2*,*3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチ ルペンタデシル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボキシイ ミド、N - フェニル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}]ドデカ - 9 - エ ン - 4 , 5 - ジカルボキシイミド、N - (2 , 4 - ジメトキシフェニル) - テトラシクロ 「 6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン - 4 , 5 - ジカルボキシイミド等 が挙げられる。なお、これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用 いてもよい。

[0021]

一方、上記一般式(2)において、 R ² は炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキレン基であり、炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基およびイソプロピレン基が挙げられる。これらの中でも、重合活性が良好であるため、メチレン基およびエチレン基が好ましい。

[0022]

また、上記一般式(2)において、R³は、炭素数1~10の1価のアルキル基、または、炭素数1~10の1価のハロゲン化アルキル基である。炭素数1~10の1価のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec‐ブチル基、tert‐ブチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~10の1価のハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、シフルオロメチル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基およびパーフルオロペンチル基などが挙げられる。これら中でも、極性溶剤への溶解性に優れるため、R³としては、メチル基およびエチル基が好ましい。

[0023]

20

30

40

50

なお、上記一般式(1)、(2)で表される単量体は、たとえば、対応するアミンと、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物とのアミド化反応により得ることができる。また、得られた単量体は、アミド化反応の反応液を公知の方法で分離・精製することにより効率よく単離できる。

[0024]

エステル基を有する環状オレフィンとしては、例えば、2.アセトキシビシクロ「2. 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、 2 - アセトキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 -エン、2 - メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン、2 - エトキシ カルボニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト・5 ・エン、 2 ・プロポキシカルボニルビシク ロ「2.2.11ヘプト・5・エン、2・ブトキシカルボニルビシクロ「2.2.11へ プト・5 - エン、2 - シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト -5 - エン、 2 - メチル - 2 - メトキシカルボニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エ ン、2-メチル-2-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、2 - メチル - 2 - プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン、2 - メ チル・2・ブトキシカルボニルビシクロ「2.2.11へプト・5・エン、2・メチル・ 2 - シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1] ヘプト - 5 - エン、2 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エ ン、2-メチル-2-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)ビシクロ[2. 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、 2 - メトキシカルボニルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 6}] デカ - 8 - エン、2 - エトキシカルボニルトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 6}] デカ -8 - エン、2 - プロポキシカルボニルトリシクロ「5 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 6}] デカ - 8 - エ ン、4 - アセトキシテトラシクロ「6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン 、 4 - メトキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン、4 - エトキシカルボニルテトラシクロ「6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデ カ - 9 - エン、4 - プロポキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 ,} 7] ドデカ - 9 - エン、 4 - ブトキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 3 6 . 0 2 , 7] ドデカ - 9 - エン、4 - メチル - 4 - メトキシカルボニルテトラシクロ[6. 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン、 4 - メチル - 4 - エトキシカルボニル テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}]ドデカ - 9 - エン、 4 - メチル - 4 -プロポキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エ ン、 4 - メチル - 4 - ブトキシカルボニルテトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 ,} ⁷ 1ドデカ-9-エン、4-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシ クロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}]ドデカ - 9 - エン、 4 - メチル - 4 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 ,} ⁷]ドデカ・9・エン等が挙げられる。

[0 0 2 5]

[0026]

酸無水物基を有する環状オレフィンとしては、例えば、テトラシクロ[6.2.1.1^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}] ドデカ - 9 - エン - 4 , 5 - ジカルボン酸無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、 2 - カルボキシメチル - 2 - ヒドロキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン無水物、等が挙げられる。

ハロゲン原子を有する環状オレフィンとしては、例えば、 2 - クロロビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、 2 - クロロメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン、

20

30

40

50

 $2-(クロロフェニル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン、4-クロロテトラシクロ [6.2.1.1<math>^3$, 6 .0 2 , 7] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-クロロテトラシクロ [6.2.1.1 3 , 6 .0 2 , 7] ドデカ-9-エン等が挙げられる。

[0028]

これら単量体(b1)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0029]

極性基を持たない環状オレフィン単量体(b2)としては、ビシクロ[2.2.1]へ プト・2・エン(「ノルボルネン」ともいう。)、5・エチル・ビシクロ[2.2.1] ヘプト・2 - エン、5 - ブチル・ビシクロ「2 . 2 . 1] ヘプト・2 - エン、5 - エチリ デン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト・2・エン、5・メチリデン・ビシクロ[2.2. 1 1 ヘプト・2 - エン、5 - ビニル・ビシクロ「2 . 2 . 1 1 ヘプト・2 - エン、トリシ クロ [5 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 6}] デカ - 3 , 8 - ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン) 、テトラシクロ [1 0 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 1 1} . 0 ^{4 , 9}] ペンタデカ - 4 , 6 , 8 , 1 3 - テトラエン、テトラシクロ「6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}]ドデカ - 4 - エン(「 テトラシクロドデセン」ともいう。)、9-メチル-テトラシクロ[6.2.1.1³ヶ 6 . 0 2 , 7] $\stackrel{7}{\mathsf{FF}}$ $\stackrel{7}{\mathsf{D}}$ - 4 - 2 - 2 . 0 2 . 1 . 1 3 , 6 . 0² ⁷] ドデカ - 4 - エン、9 - メチリデン - テトラシクロ「6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} 0² · ⁷] ドデカ - 4 - エン、9 - エチリデン - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0^{2 , 7}] ドデカ - 4 - エン、 9 - ビニル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ² ^{, 7}] ドデカ - 4 - エン、 9 - プロペニル - テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} ^{, 7}]ドデカ・4・エン、ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}] ペンタデカ・5,12‐ジエン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン 、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、インデン、 3 a , 5 , 6 , 7 a - テトラヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 1 H - インデン、9 - フェニル -テトラシクロ [6 . 2 . 1 . 1 ^{3 , 6} . 0 ^{2 , 7}]ドデカ - 4 - エン、テトラシクロ [9 . 2 . 1 . 0 ^{2 , 1 0} . 0 ^{3 , 8}] テトラデカ - 3 , 5 , 7 , 1 2 - テトラエン、ペンタ シクロ「9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}] ペンタデカ・12 - エン等が挙 げられる。

これら単量体(b2)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030]

環状オレフィン以外の単量体(b3)の具体例としては、エチレン;プロピレン、1‐ブテン、1‐ペンテン、1‐ヘキセン、3‐メチル‐1‐ブテン、3‐メチル‐1‐ペンテン、4‐メチル‐1‐ペンテン、4‐メチル‐1‐ヘキセン、4,4‐ジメチル‐1‐ペンテン、4‐エチル‐1‐ヘキセン、3‐エチル‐1‐ヘキセン、1‐ボセン、1‐デセン、1‐ドデセン、1‐テトラデセン、1‐ヘキサデセン、1‐オクタデセン、1‐エイコセン等の炭素数2~20の ‐オレフィン;1,5‐ヘキサジエン、1,4‐ヘキサジエン、4‐メチル‐1,4‐ヘキサジエン、5‐メチル‐1,4‐ヘキサジエン、およびこれらの誘導体;等が挙げられる。これらの中でも、 ‐オレフィン、特にエチレンが好ましい。

これら単量体(b3)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0031]

これら単量体(b 1)~(b 3)のなかでも、本発明の効果がより一層顕著となるという観点より、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体(b 1)が好ましく、 N - 置換イミド基を有する環状オレフィンが特に好ましい。

[0 0 3 2]

環状オレフィン重合体(A)中における、共重合可能な単量体(b)の単位の含有割合

は、全単量体単位に対して、好ましくは10~90モル%、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは30~70モル%である。共重合可能な単量体(b)の単位の含有割合を上記範囲とすることで、環状オレフィン重合体(A)の有機溶媒への溶解性を十分なものとしながら、樹脂膜とした場合における強度および絶縁性を良好なものとすることができる。

[0033]

なお、本発明においては、プロトン性極性基を有しない環状オレフィン系重合体に、公知の変性剤を利用してプロトン性極性基を導入することで、環状オレフィン重合体(A)としてもよい。

プロトン性極性基を有しない重合体は、上述した単量体(b1)および(b2)のうち 少なくとも一種と、必要に応じて単量体(b3)とを任意に組み合わせて重合することに よって得ることができる。

[0034]

プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプロトン性極性基と反応性の炭素 - 炭素不飽和結合とを有する化合物が用いられる。

このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等の不飽和カルボン酸;アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1・フェニルエテン・1・オール、2・プロペン・1・オール、3・ブテン・1・オール、3・メチル・2・ブテン・1・オール、2・メチル・3・ブテン・2・オール、2・メチル・3・ブテン・1・オール、4・ペンテン・1・オール、2・ヘキセン・1・オール等の不飽和アルコール;等が挙げられる。

これら変性剤を用いた重合体の変性反応は、常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

[0035]

なお、本発明で用いる環状オレフィン重合体(A)は、上述した単量体を開環重合させた開環重合体であってもよいし、あるいは、上述した単量体を付加重合させた付加重合体であってもよいが、本発明の効果がより一層顕著になるという点より、開環重合体であることが好ましい。

[0036]

開環重合体は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体(a)および必要に応じて用いられる共重合可能な単量体(b)を、メタセシス反応触媒の存在下に開環メタセシス重合することにより製造することができる。製造方法としては、たとえば、国際公開第2010/11033号の[0039]~[0079]に記載されている方法等を用いることができる。一方、付加重合体は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体(a)及び必要に応じて用いられる共重合可能な単量体(b)を、公知の付加重合触媒、例えば、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合させて得ることができる。

[0037]

本発明で用いる環状オレフィン重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、通常、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~100,000、より好ましくは2,000~10,000の範囲である。

また、環状オレフィン重合体(A)の分子量分布は、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。なお、環状オレフィン重合体(A)の重量平均分子量(Mw)や分子量分布(Mw/Mn)は、テトラヒドロフラン等の溶媒を溶離液としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算値として求められる値である。

[0038]

30

10

20

20

30

40

50

(架橋剤(B))

本発明の樹脂組成物は、上述した環状オレフィン重合体(A)に加えて、架橋剤(B)をさらに含有する。

[0039]

架橋剤(B)としては、環状オレフィン重合体(A)のプロトン性極性基と反応し得る官能基を、分子内に2つ以上有するものが好ましく用いられる。架橋剤(B)の有する官能基は、環状オレフィン重合体(A)のプロトン性極性基と反応し得るものであれば、特に限定されないが、例えば、アミノ基、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられ、より好ましくはアミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基であり、さらに好ましくは、アミノ基及びエポキシ基である。

[0040]

架橋剤(B)の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類: 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルフォン等の芳香族ポリア ミン類;2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4,4'-ジアジド ジフェニルスルフォン等のアジド類:ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタル アミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類; N,N,N',N' N'', N''-(ヘキサアルコキシメチル)メラミン等のメラミン構造を有する化合物; N , N'', N'''- (テトラアルコキシメチル)グリコールウリル等のグリコールウ リル類;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアクリレート化合物;ヘキサメ チレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソ シ ア ネ ー ト 、 ト リ レ ン ジ イ ソ シ ア ネ ー ト 系 ポ リ イ ソ シ ア ネ ー ト 、 水 添 ジ フ ェ ニ ル メ タ ン ジ イソシアネート等のイソシアネート系化合物; 1 , 4 - ジ - (ヒドロキシメチル)シクロ ヘキサン、 1 , 4 - ジ - (ヒドロキシメチル)ノルボルナン; 1 , 3 , 4 - トリヒドロキ シ シ ク ロ へ キ サ ン ; ビ ス フ ェ ノ ー ル A 型 エ ポ キ シ 樹 脂 、 ビ ス フ ェ ノ ー ル F 型 エ ポ キ シ 樹 脂 、 フェ ノール ノボ ラック 型 エポ キシ 樹 脂 、 ク レ ゾ ー ル ノ ボ ラ ッ ク 型 エ ポ キ シ 樹 脂 、 ポ リ フ ェノール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族グリシジルエーテル、エポキ シアクリレート重合体等のエポキシ化合物:を挙げることができる。

[0041]

イソシアネート系化合物の具体例としては、住友バイエルウレタン社製のデスモジュールシリーズ(デスモジュール B L 3 3 7 0、デスモジュール V P L S 2 2 5 3) やクレランシリーズ(クレラン V 1、クレラン V P L S 2 2 5 6)、三井武田ケミカル社製のタケネートシリーズ(B - 8 1 5 N、B - 8 8 2 N、B - 8 7 4 N)、日本ポリウレタン社製のコロネートシリーズ(コロネート L)等が挙げられる。

[0042]

メラミン構造を有する化合物の具体例としては、「サイメル300」、「サイメル301」、「サイメル303」、「サイメル350」、「サイメル1123」、「サイメル370」、「サイメル771」、「サイメル272」、「マイコート102」、「サイメル325」、「サイメル712」、「マイコート1001」、「サイメル703」、「サイメル712」、「マイコート105」、「サイメル266」、「サイメル267」、「サイメル285」、「サイメル236」、「サイメル236」、「サイメル236」、「サイメル238」、「マイコート506」、「サイメル701」、「サイメル272」、「サイメル212」、「サイメル254」、「マイコート508」、「サイメル1128」、「マイコート130」、「サイメル202」、「サイメル207」(以上、サイテックインダストリーズ社製)、「ニカラックMW-30HM」、「ニカラックMW390」、「ニカラックMX-750LM」、「コカラックMX-750LM」、「ニカラックMX-706」(以上、三和ケミカル社製)等が挙げられる。

[0043]

グリコールウリル類の具体例としては、「サイメル1170」、「サイメル1172」 (以上、サイテックインダストリーズ社製)、「ニカラックMX-270」(以上、三和ケミカル社製)等が挙げられる。

[0044]

エポキシ化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンを骨格とする3官能性のエポ キシ化合物 (商品名「 X D - 1 0 0 0) 。日本化薬社製) 、 2 , 2 - ビス (ヒドロキシメ チル)1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付 加物 (シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する 1 5 官能性の脂環式エポキシ樹脂 。 商品名「EHPE3150」。ダイセル化学工業社製)、エポキシ化3 - シクロヘキセ ン - 1 , 2 - ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 - カプロラクトン (脂肪族環状3官能性のエポキシ樹脂。商品名「エポリードGT301」。ダイセル化学 工業社製)、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-シクロヘキセニルメチ ル)修飾 ・カプロラクトン(脂肪族環状 4 官能性のエポキシ樹脂。商品名「エポリード GT401」。ダイセル化学工業社製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリ レート(商品名「サイクロマーA400」、ダイセル化学工業社製)、1,2,8,9-ジエポキシリモネン(商品名「セロキサイド3000」。ダイセル化学工業社製)、(3 , 4 '-エポキシシクロヘキサン)メチル 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシ レート(商品名「セロキサイド2021」。ダイセル化学工業社製)、1,2-エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン(商品名「セロキサイド2000」。ダイセル化学工業社製) 等の脂環構造を有するエポキシ化合物;

[0045]

芳香族アミン型多官能エポキシ化合物(商品名「H‐434」、東都化成工業社製)、クレゾールノボラック型多官能エポキシ化合物(商品名「EOCN‐1020」、日本化薬社製)、フェノールノボラック型多官能エポキシ化合物(エピコート152、154、ジャパンエポキシレジン社製)、ナフタレン骨格を有する多官能エポキシ化合物(商品名医X A‐4700、大日本インキ化学株式会社製)、鎖状アルキル多官能エポキシ化合物(商品名「SR-TMP」、坂本薬品工業株式会社製)、多官能エポキシポリブタジエン(商品名「エポリードPB3600」、ダイセル化学工業社製)、グリセリンのグリシジルポリエーテル化合物(商品名「SR-GLG」、阪本薬品工業株式会社製)、ジグリセリンポリグリシジルエーテル化合物(商品名「SR-DGE」、阪本薬品工業株式会社製)、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル化合物(商品名「SR-4GL」、阪本薬品工業株式会社製)等の脂環構造を有さないエポキシ化合物;を挙げることができる。

[0046]

架橋剤(B)は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、メラミン構造を有する化合物及びエポキシ化合物が好ましく、得られる樹脂膜をより高めることができるという点より、メラミン構造を有する化合物と、エポキシ化合物とを組み合わせて用いることがより好ましい。メラミン構造を有する化合物と、エポキシ化合物とを組み合わせて用いる場合における、これらの含有割合は、「メラミン構造を有する化合物:エポキシ化合物」の重量比で、1:3~3:1の範囲であることが好ましく、1:2~2:1の範囲であることがより好ましい。また、エポキシ化合物としては、脂環構造を有し、かつ、エポキシ基が3個以上であるエポキシ化合物がより好ましい

[0047]

架橋剤(B)の分子量は、特に限定されないが、通常、100~100,000、好ましくは500~50,000、より好ましくは1,000~10,000である。

[0048]

本発明の樹脂組成物における、架橋剤(B)の含有量は、環状オレフィン重合体(A)100重量部に対して、通常、0.1~200重量部、好ましくは1~150重量部、より好ましくは5~100重量部である。架橋剤(B)の含有量がこの範囲にあれば、十分な耐熱性が得られ、好ましい。

[0049]

(有機溶媒(C))

本発明の樹脂組成物は、上述した環状オレフィン重合体(A)及び架橋剤(B)に加え

10

20

30

40

て、有機溶媒(C)をさらに含有する。

[0050]

本発明の樹脂組成物において、有機溶媒(C)は、本発明の樹脂組成物を塗布し、樹脂膜を形成する際における、樹脂組成物の粘度及び形成する樹脂膜の厚みを調整するために用いられ、有機溶媒(C)は、樹脂膜を形成した後、通常、乾燥により、さらにはその後の焼成により除去されることとなる。

[0051]

本発明においては、有機溶媒(C)としては、環状オレフィン重合体(A)を良好に溶解させることができ、しかも、樹脂膜を形成した後は適切に除去できるという観点より、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)を用いる。そして、本発明においては、樹脂組成物中における、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)の含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下に抑えるものである。そして、これにより、樹脂膜とした場合に、得られる樹脂膜を、ITO電極などの電極をその上に形成した際に抵抗値の低い電極を形成でき、しかも、透明性に優れたものとすることができるものである。【0052】

なお、樹脂組成物を形成するための樹脂として、環状オレフィン重合体(A)を用いる 場合には、これを溶解可能な有機溶媒として、ジエチレングリコールエチルメチルエーテ ル(MEDG)が好適に用いられるものである。このような状況において、本発明者等は 、樹脂組成物を塗布した後、乾燥により、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)を除去する乾燥過程において、乾燥過程に着目して検討を行った。その結果、 ジ エ チ レ ン グ リ コ ー ル エ チ ル メ チ ル エ ー テ ル (M E D G) 中 に 、 そ の 製 造 過 程 に お い て 混 入する、不可避成分としての低沸点成分、具体的には、ジエチレングリコールジメチルエ ーテル(DMDG)が相当量含まれていることに注目したところ、次のようなことを見出 したものである。すなわち、このような相当量のジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG)が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)が揮発する前 に、揮発してしまうことで、この揮発の影響により、乾燥後の樹脂膜の表面が不均一にな ってしまうこと、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の量を特定の範囲 に抑えることで、乾燥後の樹脂膜の表面を均一なものとすることができること、そして、 これにより、得られる樹脂膜を、ITO電極などの電極をその上に形成した際に抵抗値の 低い電極を形成でき、しかも、透明性に優れたものとすることができること、を見出した ものである。

[0053]

特に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)、及び不可避成分としてのジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)は、乾燥により、さらにはその後の焼成により除去されるため、形成される樹脂膜中には、通常含まれないものである。これに対し、本発明者等は、乾燥及び焼成後の樹脂膜中に残存することとなる成分ではなく、樹脂組成物を用いて、樹脂膜を形成する過程において除去されてしまう成分に着目し、その結果、低沸点成分であるジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)による影響について、上述したような知見を得て、本発明を完成させるに至ったものである

[0054]

本発明の樹脂組成物中における、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量は、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)の含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下であり、好ましくは9重量ppm以下、より好ましくは8重量ppm以下、さらに好ましくは6重量ppm以下であり、下限は、特に限定されないが、0.01重量ppm以上である。また、本発明の樹脂組成物全体に対する、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量は、好ましくは10重量ppm以下であり、より好ましくは9重量ppm以下、さらに好ましくは6重量ppm以下であり、下限は、特に限定されないが、0.01

10

20

30

40

重量ppm以上である。

[0055]

なお、本発明において、有機溶媒(C)として、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)を用いるものであり、そのため、上述したように、不可避成分として、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)が含まれてしまう。そこで、本発明においては、例えば、蒸留条件などを適宜調整することにより、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)として、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量が上記範囲とされたものを用いるものである。ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量が多すぎると、得られる樹脂膜上に、ITO電極などの電極を形成した際における形成性が低下してしまい、形成されるITO電極などの電極の抵抗値が高くなり、さらには樹脂膜自体の透明性も低下してしまうこととなる。

[0056]

(その他の配合剤)

また、本発明の樹脂組成物は、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、所望により、酸化防止剤、界面活性剤、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物、感放射線化合物、カップリング剤又はその誘導体、増感剤、光安定剤、消泡剤、顔料、染料、フィラー等のその他の配合剤;等を含有していてもよい。これらのうち、たとえばカップリング剤又はその誘導体、増感剤、光安定剤は、特開2011-75609号公報に記載されたものなどを用いることができる。

[0057]

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、通常の重合体に使用されている、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。酸化防止剤を含有させることにより、得られる絶縁膜の耐光性、耐熱性を向上させることができる。

[0058]

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-t-ブチ ル - 6 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニ ルアクリレート、2,4-ジ-t-アミル-6-[1-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号 公報や特開平1-168643号公報に記載されているアクリレート系化合物;2,6-ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノー ル、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオ ネート、2,2′-メチレン - ビス(4-メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4 ' - ブチリデン - ビス(6 - t - ブチル - m - クレゾール)、 4 , 4 ' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ビス(3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) メタン、 3 , 9 - ビス〔2 - 「3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒド ロキシ‐5‐メチルフェニル)プロピオニルオキシ]‐1 , 1‐ジメチルエチル〕‐2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [5 , 5] ウンデカン、 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メ チル・4 - ヒドロキシ・5 - t・ブチルフェニル)ブタン、ペンタエリズリトール・テト ラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオナー ト] 、トリエチレングリコール ビス [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メ チルフェニル)プロピオネートヿ、トコフェロールなどのアルキル置換フェノール系化合 物; 6 - (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 2 , 4 - ビス - オクチ ルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 6 - (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルアニリノ) - 2 , 4 - ビス - オクチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 6 - (4 - ヒドロキシ - 3 -メチル - 5 - t - ブチルアニリノ) - 2 , 4 - ビス - オクチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリア ジン、 2 - オクチルチオ - 4 , 6 - ビス - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - オキシアニリ ノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物;などを用い

[0059]

ることができる。

10

20

30

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用されているものであれば格別な 制限はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、 フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ ノニル フェニル) ホ ス フ ァ イ ト 、 ト リ ス (2 , 4 ‐ ジ ‐ t ‐ ブ チ ル フ ェ ニ ル) ホ ス フ ァ イト、トリス(2-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロへ キシルフェニル)ホスファイト、 2 , 2 ' - メチレンビス (4 , 6 - ジ - t - ブチルフェ ニル)オクチルホスファイト、9,10‐ジヒドロ‐9‐オキサ‐10‐ホスファフェナ ントレン - 10 - オキサイド、10 - (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベン ジル) - 9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキ サイド、10‐デシロキシ‐9,10‐ジヒドロ‐9‐オキサ‐10‐ホスファフェナン トレンなどのモノホスファイト系化合物; 4 , 4 ' - ブチリデン - ビス(3 - メチル -6 - t - ブチルフェニル - ジ - トリデシルホスファイト)、4 , 4 ' - イソプロピリデン - ビス [フェニル - ジ - アルキル (C 1 2 ~ C 1 5) ホスファイト] 、 4 , 4 ' - イソ プロピリデン・ビス[ジフェニルモノアルキル(C12 ~C15)ホスファイト]、1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジ - トリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェ ニル) ブタン、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレ ンジホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイ ト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(イソデシルホスファイト)、サイクリ ックネオペンタンテトライルビス(ノニルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペ ンタンテトライルビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニルホスファイト)、サイクリック ネオペンタンテトライルビス(2,4-ジメチルフェニルホスファイト)、サイクリック ネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-t-ブチルフェニルホスファイト)などのジ ホスファイト系化合物などを用いることができる。これらの中でも、モノホスファイト系 化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどが特に好 ましい。

[0060]

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジステアリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジステアリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス - (- ラウリル - チオ - プロピオネート)、3 , 9 - ビス(2 - ドデシルチオエチル) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ[5 , 5]ウンデカンなどを用いることができる。

[0061]

これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、なかでも、ペンタエリズリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート 1 がより好ましい。

これらの酸化防止剤は、それぞれ単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

[0062]

本発明の樹脂組成物中における酸化防止剤の含有量は、環状オレフィン重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部であり、より好ましくは1~5重量部である。酸化防止剤の含有量が上記範囲にあると、得られる樹脂膜の耐光性および耐熱性を良好なものとすることができる。

[0063]

界面活性剤は、ストリエーション(塗布筋あと)の防止等の目的で使用される。界面活性剤としては、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ポリオキシアルキレン系界面活性剤、メタクリル酸共重合体系界面活性剤、アクリル酸共重合体系界面活性剤などを挙げることができる。

[0064]

50

10

20

30

20

30

40

50

[0065]

フッ素系界面活性剤としては、例えば、フロリナート「FC-430」、「FC-431」(以上、住友スリーエム株式会社製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-393」(以上、旭硝子株式会社製)、エフトップ(登録商標)「EF301」、「EF303」、「EF351」、「EF352」(以上、株式会社ジェムコ製)、メガファック(登録商標)「F171」、「F172」、「F173」、「R-30」(以上、DIC株式会社製)などを挙げることができる。

ポリオキシアルキレン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートポリオキシエチレンジアルキルエステル類などを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、それぞれ単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

[0066]

本発明の樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、環状オレフィン重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.01~0.5重量部であり、より好ましくは0.02~0.2重量部である。界面活性剤の含有量が上記範囲にあると、ストリエーション(塗布筋あと)の防止効果をより高めることができる。

[0067]

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物は、酸性基または加熱により酸性基を生じる熱潜在性酸性基を有するものであればよく、特に限定されないが、好ましくは脂肪族化合物、芳香族化合物、複素環化合物であり、さらに好ましくは芳香族化合物、複素環化合物である。

これらの酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

[0068]

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物の酸性基および熱潜在性酸性基の数は、特に限定されないが、合計で2つ以上の酸性基および/又は熱潜在性酸性基を有するものが好ましい。酸性基又は熱潜在性酸性基は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

酸性基としては、酸性の官能基であればよく、その具体例としては、スルホン酸基、リン酸基等の強酸性基;カルボキシ基、チオール基およびカルボキシメチレンチオ基等の弱酸性基;が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ基、チオール基又はカルボキシメチレンチオ基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。また、これらの酸性基の中でも、

20

30

40

50

なお、pKaの測定方法は、例えばpHメータを用いて水素イオン濃度を測定し、該当物質の濃度と水素イオン濃度から算出することができる。

[0069]

また、熱潜在性酸性基としては、加熱により酸性の官能基を生じる基であればよく、その具体例としては、スルホニウム塩基、ベンゾチアゾリウム塩基、アンモニウム塩基、ホスホニウム塩基、ブロックカルボン酸基等が挙げられる。これらの中でも、ブロックカルボン酸基が好ましい。なお、ブロックカルボン酸基を得るために用いられるカルボキシ基のブロック化剤は特に限定されないが、ビニルエーテル化合物であることが好ましい。

[0070]

さらに、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物は、酸性基および熱潜在性酸性基以外の置換基を有していてもよい。

このような置換基としては、アルキル基、アリール基等の炭化水素基のほか、ハロゲン原子;アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基;アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基;アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基;等のプロトンを有しない極性基、これらのプロトンを有しない極性基で置換された炭化水素基、等を挙げることができる。

[0071]

このような酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物のうち、酸性基有する化合物の具体例としては、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ブタン酸、ペンタン酸、グリコール酸、グリセリン酸、エタン二酸(「シュウ酸」ともいう。)、プロパン二酸(「マロン酸」ともいう。)、プロパン二酸(「マロン酸」ともいう。)、ペンタン二酸(「マロン酸(「アジピン酸」ともいう。)、ペンタン二酸、2・オキソプロパン酸、2・オキソプロパントリカルボン酸、2・オキソプロパントリカルボン酸、メルカプトこと、2・ヒドロキシプロパントリカルボン酸、メルカプトこはく酸、ジメルカプトこはく酸、2・3・ジメルカプト・1・ブタノール、2・3・メルカプト・1・3・ブタンジオール、1・3・ジメルカプト・2・ブタノール、3・4・ジメルカプト・1・2・ブタンジオール、1・5・ジメルカプト・3・チアペンタン等の脂肪族化合物;

[0072]

安息香酸、 p - ヒドロキシベンゼンカルボン酸、 o - ヒドロキシベンゼンカルボン酸、 2 - ナフタレンカルボン酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、 3 - フェニルプロパン酸、ジヒドロキシ安息香酸、ジメトキシ安息香酸、 ベンゼン - 1 , 2 - ジカルボン酸(「フタル酸」ともいう。)、 ベンゼン - 1 , 3 - ジカルボン酸(「イソフタル酸」ともいう。)、 ベンゼン - 1 , 4 - ジカルボン酸(「テレフタル酸」ともいう。)、ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸、ベンゼン - 1 , 3 , 5 - トリカルボン酸、ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸、ベンゼン - 1 , 3 , 5 - トリカルボン酸、 ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン 2 , 2 ' - ジカルボン酸、 2 - (カルボキシメチル)安息香酸、 3 - (カルボキシメチル)安息香酸、 3 - (カルボキシメチル)安息香酸、 3 - (カルボキシカルボニル)安息香酸、 3 - (カルボキシカルボニル)安息香酸、 3 - (カルボキシカルボニル) 安息香酸、 3 - シカルボン酸、 2 - メルカプト - 6 - ナフタレンカルボン酸、 2 - メルカプト・ 7 - ナフタレンカルボン酸、 1 , 2 - ジメルカプトベンゼン、 1 , 4 - ナフタ

20

30

40

50

レンジチオール、 1 , 5 - ナフタレンジチオール、 2 , 6 - ナフタレンジチオール、 2 , 7 - ナフタレンジチオール、 1 , 2 , 3 - トリメルカプトベンゼン、 1 , 2 , 4 - トリメルカプトベンゼン、 1 , 2 , 4 - トリメルカプトベンゼン、 1 , 2 , 3 - トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、 1 , 2 , 4 - トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、 1 , 3 , 5 - トリス (メルカプトエチル) ベンゼン、 1 , 2 , 4 - トリス (メルカプトエチル) ベンゼン、 1 , 3 , 5 - トリス (メルカプトエチル) ベンゼン、 1 , 3 , 5 - トリス (メルカプトエチル) ベンゼン等の芳香族化合物;

[0073]

ニコチン酸、イソニコチン酸、2-フロ酸、ピロール-2,3-ジカルボン酸、ピロー ル - 2 , 4 - ジカルボン酸、ピロール - 2 , 5 - ジカルボン酸、ピロール - 3 , 4 - ジカ ルボン酸、イミダゾール・2,4.ジカルボン酸、イミダゾール・2,5.ジカルボン酸 、 イ ミ ダ ゾ ー ル ・ 4 , 5 - ジ カ ル ボ ン 酸 、 ピ ラ ゾ ー ル - 3 , 4 - ジ カ ル ボ ン 酸 、 ピ ラ ゾ ー ル - 3 , 5 - ジカルボン酸等の窒素原子を含む五員複素環化合物;チオフェン - 2 , 3 -ジカルボン酸、チオフェン・2,4・ジカルボン酸、チオフェン・2,5・ジカルボン酸 、 チ オ フ ェ ン - 3 , 4 - ジ カ ル ボ ン 酸 、 チ ア ゾ ー ル - 2 , 4 - ジ カ ル ボ ン 酸 、 チ ア ゾ ー ル - 2 , 5 - ジカルボン酸、チアゾール - 4 , 5 - ジカルボン酸、イソチアゾール - 3 , 4 - ジカルボン酸、イソチアゾール - 3 , 5 - ジカルボン酸、 1 , 2 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジカルボン酸、 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジカルボン酸、 3 - ア ミノ-5-メルカプト-1,2,4-チアジアゾール、2-アミノ-5-メルカプト-1 , 3 , 4 - チアジアゾール、 3 , 5 - ジメルカプト - 1 , 2 , 4 - チアジアゾール、 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、3 - (5 - メルカプト - 1 , 2 , 4 -チアジアゾール - 3 - イルスルファニル)こはく酸、 2 - (5 - メルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イルスルファニル)こはく酸、(5 - メルカプト - 1 , 2 , 4 -チアジアゾール-3-イルチオ)酢酸、(5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール - 2 - イルチオ)酢酸、3 - (5 - メルカプト - 1 , 2 , 4 - チアジアゾール - 3 - イル チオ)プロピオン酸、 2 - (5 - メルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イルチ オ) プロピオン酸、 3 - (5 - メルカプト - 1 , 2 , 4 - チアジアゾール - 3 - イルチオ) コハク酸、 2 - (5 - メルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イルチオ) コハ ク酸、 4 - (3 - メルカプト - 1 , 2 , 4 - チアジアゾール - 5 - イル)チオブタンスル ホン酸、4-(2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール-5-イル)チオブタンス ルホン酸等の窒素原子と硫黄原子を含む五員複素環化合物;

[0074]

ピリジン・2 、3 ・ジカルボン酸、ピリジン・2 、4 ・ジカルボン酸、ピリジン・2 、5 ・ジカルボン酸、ピリジン・3 、4 ・ジカルボン酸、ピリダン・3 、4 ・ジカルボン酸、ピリダジン・3 、4 ・ジカルボン酸、ピリダジン・3 、5 ・ジカルボン酸、ピリダジン・3 、6 ・ジカルボン酸、ピリダジン・4 、5 ・ジカルボン酸、ピリダジン・4 、5 ・ジカルボン酸、ピリダジン・2 、5 ・ジカルボン酸、ピリミジン・2 、5 ・ジカルボン酸、ピリミジン・2 、6 ・ジカルボン酸、ピリミジン・2 、6 ・ジカルボン酸、トリアジン・2 、6 ・ジカルボン酸、2 ・ジエチルアミノ・4 、6 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジプロピルアミノ・4 、6 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジオルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、2 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、3 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、3 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、3 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、3 ・ジメルカプト・s ・トリアジン、3 ・・ジメルカプト・s ・トリアジン、3 ・・ジメルカプト・s ・トリアジン、5 ・・ジメルカプト・s ・トリアジン等の窒素原子を含む六員複素環化合物;が挙げられる。

これらの中でも、得られる絶縁膜の密着性をより高めることができるという観点から、 酸性基を有する化合物における酸性基の数は、 2 つ以上であることが好ましい。

[0075]

また、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物のうち、熱潜在性酸性基を有する化合物の具体例としては、前述の酸性基有する化合物の酸性基を熱潜在性酸性基に変換した化合物を挙げられる。例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸のカルボキシ基をプロ

ックカルボン酸基に変換して得られる1,2,4 - ベンゼントリカルボン酸トリス(1 - プロポキシエチル)などを熱潜在性酸性基を有する化合物として用いることができる。得られる絶縁膜の密着性をより高めることができるという観点から、熱潜在性酸性基を有する化合物における熱潜在性酸性基の数は、2つ以上であることが好ましい。

[0076]

本発明の樹脂組成物中における酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物の含有量は、環状オレフィン重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部、より好ましくは1~45重量部、さらに好ましくは2~40重量部、さらに好ましくは3~30重量部の範囲である。酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物の使用量を上記範囲とすることで、樹脂組成物を液状安定性に優れたものとすることができる。

[0077]

感放射線化合物は、紫外線や電子線等の放射線の照射により、化学反応を引き起こすことのできる化合物である。感放射線化合物としては、本発明の樹脂組成物から形成される樹脂膜のアルカリ溶解性を制御できるものが好ましく、光酸発生剤が好適である。

[0078]

光酸発生剤としては、例えば、アセトフェノン化合物、トリアリールスルホニウム塩、キノンジアジド化合物等のアジド化合物等が挙げられるが、好ましくはアジド化合物、特に好ましくはキノンジアジド化合物である。

[0079]

キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。キノンジアジドスルホン酸ハライドの具体例としては、1,2・ナフトキノンジアジド・5・スルホン酸クロライド、1,2・ベングキノンジアジド・5・スルホン酸クロライド、1,2・ベングキノンジアジド・5・スルホン酸クロライド等が挙げられる。フェノール性水酸ロライド、1,1、3・トリス(2,5・ジメチル・4・ヒドロキシフェニル)・3・フェニルプロパン、4,4'・[1・[4・[1・[4・ヒドロキシフェニル]・1・メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等が挙げられる。これら以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2,3,4・トリヒドロキシスに1、1、2・ビス(4・ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4・ヒドロキシフェニル)メタン、1,1、1、1・トリス(4・ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4・ヒドロキシフェニル)メタン、1,1、1、1・トリス(4・ヒドロキシフェニル)エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸を1つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等が挙げられる。

これらの中でも、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール性水酸基を有する化合物との縮合物が好ましく、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド(2.5モル)との縮合物がより好ましい。

[0800]

光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物の他、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、 , ' - ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 - カルボニル - ' - スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等、公知のものを用いることができる。

これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

[0081]

本発明の樹脂組成物中における感放射線化合物の含有量は、環状オレフィン重合体(A)100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、より好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~40重量部である。

[0082]

10

20

30

40

本発明の樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、樹脂組成物を構成する各成分を公知の方法により混合すればよい。

混合の方法は特に限定されないが、樹脂組成物を構成する各成分を有機溶媒(C)に溶解又は分散して得られる溶液又は分散液を混合するのが好ましい。これにより、樹脂組成物は、溶液又は分散液の形態で得られる。

[0083]

樹脂組成物を構成する各成分を有機溶媒(C)に溶解又は分散する方法は、常法に従えばよい。具体的には、攪拌子とマグネティックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行なうことができる。また、各成分を溶剤に溶解又は分散した後に、例えば、孔径が 0 . 5 μ m 程度のフィルター等を用いて濾過してもよい。

[0084]

本発明の樹脂組成物中における、固形分濃度(有機溶媒(C)を除いた成分の濃度)は、特に限定されないが、好ましくは 5 ~ 5 0 重量 %、より好ましくは 7 ~ 4 5 重量 %、さらに好ましくは 9 ~ 4 0 重量 % である。

[0085]

(樹脂膜)

本発明の樹脂膜は、上述した本発明の樹脂組成物を用いて得ることができる。本発明の樹脂膜としては、上述した本発明の樹脂組成物を基板上に形成させることによって得られるものが好ましい。

[0086]

基板としては、たとえば、プリント配線基板、シリコンウエハ基板、ソーダガラスなどのガラス基板、ポリエチレンナフタレートなどのプラスチック基板等を用いることができる。なかでも、タッチパネル構造を備えた表示装置に用いられるソーダガラス基板や、ポリエチレンナフタレート基板が好適に用いられる。

[0087]

樹脂膜を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。

[0 0 8 8]

塗布法は、例えば、樹脂組成物を塗布した後、加熱乾燥して溶剤を除去する方法である。樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法等の各種の方法を採用することができる。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、30~150、好ましくは60~120 で、通常、0.5~90分間、好ましくは1~60分間、より好ましくは1~30分間で行なえばよい。

[0089]

フィルム積層法は、樹脂組成物を、樹脂フィルムや金属フィルム等のBステージフィルム形成用基材上に塗布した後に加熱乾燥により溶剤を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを、積層する方法である。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて適宜選択することができるが、加熱温度は、通常、30~150であり、加熱時間は、通常、0.5~90分間である。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行なうことができる。

[0090]

樹脂膜の厚さとしては、特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよいが、樹脂膜が、たとえば、タッチパネル構造を備えた表示装置のタッチパネル構造部の保護膜や絶縁膜である場合には、樹脂膜の厚さは、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 μ m、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 0 μ m、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 μ m である。

[0091]

また、本発明において、基板上に樹脂膜を形成した後に、樹脂の架橋反応を行なうこと

10

20

30

40

ができる。

基板上に形成された樹脂膜の架橋は、架橋剤(B)の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行なう。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オーブン等を用いて行なうことができる。加熱温度は、通常、180~250 であり、加熱時間は、樹脂膜の大きさや厚さ及び使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、5~60分間、オーブンを用いる場合は、通常、30~90分間の範囲である。加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、酸素を含まず且つ樹脂膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0092]

また、本発明の樹脂組成物が、感放射線化合物をさらに含有するものである場合には、基板上に形成された樹脂膜はパターン化され、パターン化樹脂膜とされていてもよい。樹脂膜をパターン化する方法としては、たとえば、パターン化前の樹脂膜を形成し、パターン化前の樹脂膜に活性放射線を照射して潜像パターンを形成し、次いで潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させることによりパターンを顕在化させる方法などが挙げられる。

[0093]

[0094]

[0095]

10

20

30

40

アルカリ水性溶液の水性媒体としては、水;メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤を使用することができる。アルカリ水性溶液は、界面活性剤等を適当量添加したものであってもよい。

潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像は、通常、0~100 、好ましくは5~55 、より好ましくは10~30 の範囲で、通常、30~180秒間の範囲で適宜選択される。

[0096]

このようにして目的とするパターンが形成された樹脂膜は、現像残渣を除去するために 、たとえば、UVオゾン処理を用いた洗浄や、リンス液を用いたリンスが行われる。

[0097]

本発明において、樹脂膜は、パターン化した後に、架橋反応を行なうことができる。架橋は、上述した方法にしたがって行なえばよい。

[0098]

(電子部品)

本発明の電子部品は、上述した本発明の樹脂膜を備えてなる。本発明の電子部品としては、特に限定されないが、各種電子部品が挙げられ、具体的には、タッチパレットやフレキシブル有機 E L ディスプレイなどのタッチパネル構造を備えた表示装置などが挙げられる。

[0099]

本発明の電子部品の一例としてのタッチパネル構造を備えた表示装置としては、特に限定されないが、ソーダガラス基板やポリエチレンナフタレートフィルム上に、絶縁膜を挟んで一対のITO電極などからなる電極層が配置されてなるものなどが挙げられ、この場合には、上述した本発明の樹脂膜は、電極層間に挟まれる絶縁膜や、タッチパネル構造を保護するための保護膜とすることができる。

[0100]

本発明の樹脂組成物は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)、架橋剤(B)、および有機溶媒(C)を含有し、有機溶媒(C)が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)を含有し、有機溶媒(C)中に含まれるジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)の含有量を100重量%とした場合に、10重量ppm以下に制御されたものであるため、本発明の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、ITO電極などの電極を形成した際に抵抗値の低い電極を形成でき、しかも、透明性に優れたものである。そのため、このような本発明の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、タッチパネル構造を備えた表示装置の絶縁膜や保護膜として、好適に用いることができる。

なお、本発明の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、このようにタッチパネル構造を備えた表示装置の絶縁膜や保護膜用途に好適に用いることができるものであるが、タッチパネル構造を備えた表示装置の絶縁膜や保護膜以外の用途にも、用いることができることはもちろんである。

【実施例】

[0101]

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各例中の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。

なお、各特性の定義及び評価方法は、以下のとおりである。

[0102]

<ITO電極の比抵抗>

ガラス基板(コーニング社、製品名コーニング 1 7 3 7)上に、樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、ホットプレートを用いて 9 0 で 2 分間加熱乾燥(プリベーク)したのち、次いで、大気中、 2 3 0 で 6 0 分間の条件で硬化(ベーク)させることで、膜厚 1 . 5 μmの樹脂膜を形成することで積層体を得た。次いで、得られた積層体の樹脂膜

20

10

30

40

の表面に、スパッタリング法により厚さ41.2nmのITO膜を形成した。そして、形成されたITO膜について、カスタム社のデジタルマルチメータCDM-11Dを用いて、比抵抗(単位は、)を測定した。

[0103]

< 光線透過率 >

上記にて作製したITO膜を形成した積層体について、紫外可視分光光度計(製品名「UV-VIS V570」、日本分光社製)を用いて、波長400nmの光における光線透過率(光路長0.0015mm)を測定した。

[0104]

《合成例1》

<環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(低DMDG)の調製>

N - (2 - エチルヘキシル) - ビシクロ[2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド40モル%、および4 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[6 . 2 . 1 . 1 ³ · 6 . 0 ² · 7] ドデカ - 9 - エン60モル%からなる単量体混合物 100部、1,5 - ヘキサジエン2部、(1,3 - ジメシチルイミダゾリン - 2 - イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド(Org.Lett.,第1巻,953頁,199年 に記載された方法で合成した)0.02部、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM - S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量 ppm)200部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ80にて4時間反応させて重合反応液を得た。

[0 1 0 5]

そして、得られた重合反応液をオートクレーブに入れて、150 、水素圧4MPaで、5時間攪拌して水素化反応を行い、環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(低DMDG)を得た。得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合転化率は99.7%、ポリスチレン換算重量平均分子量は7,150、数平均分子量は4,690、分子量分布は1.52、水素添加率は、99.7%であった。また、得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(低DMDG)の固形分濃度は34.4重量%であった。

[0106]

《合成例2》

< 環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(高DMDG)の調製>

ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)200部に代えて、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:69重量ppm)200部を使用した以外は、合成例1と同様にして、環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(高DMDG)を得た。得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合転化率は99.7%、ポリスチレン換算重量平均分子量は7,150、数平均分子量は4,690、分子量分布は1.52、水素添加率は、99.7%であった。また、得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(高DMDG)の固形分濃度は34.4重量%であった。

[0107]

《実施例1》

<樹脂組成物の調製>

環状オレフィン重合体(A)として、合成例1で得られた環状オレフィン重合体(A-1)の重合体溶液(低DMDG)291部(環状オレフィン重合体(A-1)として100部)、架橋剤(B)として、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾 - カプロラクトン(商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製、環式エポキシ基を有する脂肪族環状4官能性のエポキシ樹脂、分子量(Mw)=730)50部、酸化防止剤として、ペンタエリズリトール・テトラキス[3

10

20

30

40

- (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオナート](商品名「Irganox1010」、BASF社製)1.5部、界面活性剤として、シリコーン系界面活性剤(商品名「KP341」、信越化学工業社製)0.03部、および溶剤として、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM - S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)745部を混合し、溶解させた後、孔径0.45μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して、固形分濃度15重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、ガスクロマトグラフィーにより、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、5重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、4.3重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0108]

《実施例2》

樹脂組成物を調製する際における、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)の使用量を745部から526部に変更した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度20重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、5重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、4重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0109]

《実施例3》

樹脂組成物を調製する際に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)の使用量を745部から706部に変更するとともに、感放射線化合物としての、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド2.0モルとの縮合物(商品名「TS-200」、東洋合成社製)40部をさらに配合した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度19.5重

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、5重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、4重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0110]

《実施例4》

樹脂組成物を調製する際に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG) (商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)の使用量を745部から700部に変更するとともに、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG 10

20

30

40

)の含有量:69重量ppm)45部をさらに配合した以外は、実施例1と同様にして、 固形分濃度20重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、8.9重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、7.5重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0111]

《比較例1》

樹脂組成物を調製する際に、合成例1で得られた環状オレフィン重合体(A‐1)の重合体溶液(低DMDG)に代えて、合成例2で得られた環状オレフィン重合体(A‐1)の重合体溶液(高DMDG)291部(環状オレフィン重合体(A‐1)として100部)を使用するとともに、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:69重量ppm)745部を使用した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度15重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、64重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、54重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0112]

《比較例2》

樹脂組成物を調製する際に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)に代えて、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:69重量ppm)526部を使用した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度20重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、43重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、34重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0113]

《比較例3》

樹脂組成物を調製する際に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:69重量ppm)の使用量を745部から706部に変更するとともに、感放射線化合物としての、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド2.0モルとの縮合物(商品名「TS-200」、東洋合成社製)40部をさらに配合した以外は、比較例1と同様にして、固形分濃度19.5重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジ

10

20

30

40

メチルエーテル (D M D G) の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル (M E D G) 1 0 0 重量%に対して、 6 3 重量 p p m であり、また、樹脂組成物全体に対して、 5 1 重量 p p m であった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0114]

《比較例4》

樹脂組成物を調製する際に、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM-S」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:5重量ppm)の使用量を745部から600部に変更するとともに、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)(商品名「ハイソルブEDM」、東邦化学工業社製、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量:69重量ppm)145部をさらに配合した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度20重量%の樹脂組成物を調製した。

なお、得られた樹脂組成物について、実施例1と同様にして、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を測定したところ、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、17重量ppmであり、また、樹脂組成物全体に対して、15重量ppmであった。

そして、得られた樹脂組成物を用いて、上記方法に従って、ITO電極の比抵抗、及び 光線透過率の測定を行った。結果を表1に示す。

[0115]

【表1】

表 1

			実 施 例			比 較 例				
			1	2	3	4	1	2	3	4
環状オレフィン 重合体(A-1)製造時 に使用したMEDG	ハイソルブEDM-S (DMDG:5重量ppm)	(部)	200	200	200	200	_	200	_	200
	ハイソルブEDM (DMDG: 69重量ppm)	(部)	_	.—	_	-	200	_	200	-
樹脂組成物製造時 に使用したMEDG	ハイソルブEDM-S (DMDG:5重量ppm)	(部)	745	526	706	700	-	_	-	600
	ハイソルブEDM (DMDG: 69重量ppm)	(部)	-	_	-	45	745	526	706	145
感放射線化合物の使用の有無		無し	無し	有り	無し	無し	無し	有り	無し	
樹脂組成物中の DMDG含有量	MEDG100重量%に対する量	(重量ppm)	5.0	5.0	5.0	8.9	64	43	63	17
	樹脂組成物全体に対する量	(重量ppm)	4.3	4.0	4.0	7.5	54	34	51	15
評価	ITO電極の比抵抗	(Ω)	270	280	290	294	370	390	410	360
	光線透過率	(%)	72	73	70	71	66	65	61	67

[0116]

表1に示すように、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体(A)、架橋剤(B)、および有機溶媒(C)を含有する樹脂組成物において、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、10重量ppm以下に制御した場合には、得られる樹脂膜は、その上にITO電極を形成した場合における、形成されるITO電極の比抵抗を低くすることができ、しかも、光線透過率が高く、透明性に優れたものであった(実施例1~4)。

一方、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)の含有量を、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(MEDG)100重量%に対して、10重量ppm超とした場合には、得られる樹脂膜は、その上にITO電極を形成した場合に、形成されるITO電極の比抵抗が高くなり、また、光線透過率が低く、透明性に劣るものであった(比較例1~4)。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT International application No. PCT/JP2017/010002 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L45/00(2006.01)i, C08F32/08(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/06 (2006.01)iAccording to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L1/00-101/14, C08F6/00-246/00, C08K3/00-13/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY(STN) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. JP 2012-171993 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), А 10 September 2012 (10.09.2012), (Family: none) JP 2006-265322 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 1-7Α 05 October 2006 (05.10.2006), (Family: none) 1-7JP 2006-307155 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), Α 09 November 2006 (09.11.2006), & KR 10-2007-0078813 A WO 2010/110323 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), 1-7 Α & CN 102365303 A & KR 10-2012-0001779 A Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier application or patent but published on or after the international filing "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search 19~May~2017~(19.05.17)Date of mailing of the international search report 30 May 2017 (30.05.17) Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

	PCT/JP2017/010002	
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	Relevant to claim No.	
A JP 2010-224533 A (Nippon Zeon Co., Ltd.) 07 October 2010 (07.10.2010), (Family: none)	,	1-7
(Family: none) A CN 1609085 A (YANCHENG POLYTECHNIC COLLE 27 April 2005 (27.04.2005), (Family: none)	EGE),	1-7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2015)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2017/010002

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08L45/00(2006.01)i, C08F32/08(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

 $Int. Cl. \quad \text{CO8L1/00-101/14, } \quad \text{CO8F6/00-246/00, } \quad \text{CO8K3/00-13/08}$

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年 1971-2017年1996-2017年 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

関連すると認められる文献 C.

9. par. / 4	C but S to S to the	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-171993 A(日本ゼオン株式会社)2012.09.10, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-265322 A (日本ゼオン株式会社) 2006.10.05, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-307155 A (日本ゼオン株式会社) 2006.11.09, & KR 10-2007-0078813 A	1-7
I		

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 る文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

- の日の後に公表された文献
- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 19.05.2017 30.05.2017 3638 4 J 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 日本国特許庁(ISA/JP) 中西 聡 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2015年1月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2017/010002

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求項の番号
A	WO 2010/110323 A1 (日本ゼオン株式会社) 2010.09.30, & CN 102365303 A & KR 10-2012-0001779 A	1-7
A	JP 2010-224533 A (日本ゼオン株式会社) 2010.10.07, (ファミリーなし)	1-7
A	CN 1609085 A (YANCHENG POLYTECHNIC COLLEGE) 2005.04.27, (ファミリーなし)	1-7

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2015年1月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。