

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012383 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01) G03F 7/032 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024731

(22) 国際出願日: 2017年7月5日(05.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-138310 2016年7月13日(13.07.2016) JP

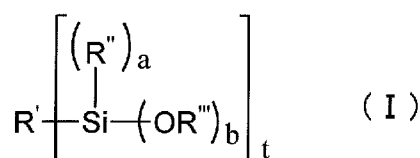
(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中田 祐也 (NAKATA, Yuuya); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 篠塚 豊史 (SHINOZUKA, Toyofumi); 〒1168554 東京都

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, JO, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物及び硬化物の製造方法



(57) Abstract: A curable composition which contains (A) a silane compound represented by general formula (I), (B) a polymerizable compound, (C) a polymerization initiator and (D) a coloring agent. (In the formula, R' represents a hydrocarbon group which is substituted by a mercapto group and has 1-20 carbon atoms, or a group which is obtained by substituting a methylene group in a hydrocarbon group having 2-20 carbon atoms by -S- or -CS-; R'' represents a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms or a halogen atom; R''' represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms; a represents a number of 0-2 and b represents a number of 1-3, provided that a and b are numbers satisfying (a + b) = 3; and t represents a number of 1-3. See the description for further details.)

(57) 要約: 下記一般式 (I) で表されるシラン化合物 (A)、重合性化合物 (B)、重合開始剤 (C) 及び着色剤 (D) を含有する硬化性組成物。(式中、R'は、メルカプト基で置換された炭素原子数1~20の炭化水素基、又は炭素原子数2~20の炭化水素基中のメチレン基が-S-又は-CS-で置き換えられた基を表し、R''は、水素原子、炭素原子数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子を表し、R'''は、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、aは0~2の数であり、bは1~3の数であり、但しa及びbはa+b=3となる数であり、tは、1~3の数である。更なる詳細については明細書を参照のこと。)

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、硬化物及び硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫黄原子を含むシラン化合物を含有する硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 重合性化合物及び重合開始剤を含有する硬化性組成物（必要に応じて着色剤が含まれる場合がある）は、紫外線等の活性エネルギー線の照射又は加熱によって重合硬化させることができるので、ディスプレイ材料等の様々な用途において有用である。

[0003] 近年、IPS／FFSモードの液晶ディスプレイに利用されるカラーフィルタ用黒色レジストには高遮光性、高抵抗（高絶縁性）及び高精細が要求されているが、高遮光性と高抵抗を高い水準で両立したカラーフィルタがないという問題がある。

[0004] 下記特許文献1、2、3及び4には、それぞれアルコキシシラン化合物及びアルコキシシラン化合物を構成要素とする重合体を含有する組成物が開示されている。下記特許文献1には、塗装作業性に優れ、加熱による着色や減量がなく耐熱性に優れる、シリル基とエポキシ基を有する共重合体を含有している熱硬化性樹脂組成物が開示されている。下記特許文献2には、シリル基を有した重合体を含有し、耐熱性、酸素バリア性、透湿性、耐候性及び可とう性に優れる、光硬化性を有した組成物が開示されている。下記特許文献3には、高い抵抗率を示す塗膜が得られるチオール基含有シラン化合物を反応させた銅フタロシアニン系改質顔料が開示されている。下記特許文献4には、シランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有し、高遮光性と高抵抗を維持しつつ現像密着性に優れた遮光膜を得ることができる感光性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2003-147024号公報

特許文献2：特開2009-102482号公報

特許文献3：特開2002-121412号公報

特許文献4：特開2015-200881号公報

発明の概要

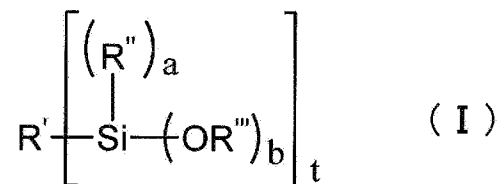
[0006] しかしながら、既存の技術では、市場から要求されるレベルの高抵抗を達成できる硬化性組成物を提供することはできないという問題があった。

[0007] 従って、本発明の目的は、感度並びに硬化物の高遮光性及び高抵抗を満足できる水準で両立できる硬化性組成物を提供することにある。

[0008] 本発明は、下記〔1〕～〔6〕を提供することにより、上記目的を達成したものである。

〔1〕下記一般式（I）で表されるシラン化合物（A）、重合性化合物（B）、重合開始剤（C）及び着色剤（D）を含有する硬化性組成物。

[0009] [化1]



（式中、R' は、メルカプト基で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基、又は炭素原子数2～20の炭化水素基中のメチレン基が-S-又は-C-S-で置換された基を表し、

R' で表される基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、カルボキシル基、又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基で置き換えられている場合があり、

R' で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 又は $-OCO-$ で置き換えられている場合があり、

R'' は、水素原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基又はハロゲン原子を表し、炭素原子数 1～20 の炭化水素基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、カルボキシ基、又は複素環を含有する炭素原子数 2～20 の基で置き換えられている場合があり、

R'' で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 又は $-OCO-$ で置き換えられている場合があり、

R''' は、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表し、

a は 0～2 の数であり、 b は 1～3 の数であり、但し a 及び b は $a+b=3$ となる数であり、

$a=2$ の場合、複数存在する R'' は同一である場合があり、異なる場合もあり、

$b \geq 2$ の場合、複数存在する R''' は同一である場合があり、異なる場合もあり、

t は、1～3 の数である。）

[0010] [2] 上記重合性化合物 (B) が、

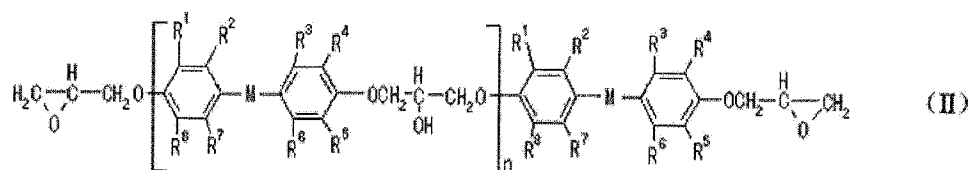
下記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物、

下記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物と不飽和一塩基酸とをエステル化させた構造を有する不飽和化合物、又は

下記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物と不飽和一塩基酸とをエステル化させた構造を有する不飽和化合物に、更に多塩基酸無水物をエステル化させた構造を有する不飽和化合物である上記 [1] に記載の硬化性組成物。

[0011]

[化2]



(式中、Mは、直接結合、炭素原子数1～10の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又は下記式(c)、(d)、(e)若しくは(f)で表される置換基を表し、

Mで表される炭素原子数1～10の炭化水素基中の水素原子は、ハロゲン原子で置き換えられている場合があり、

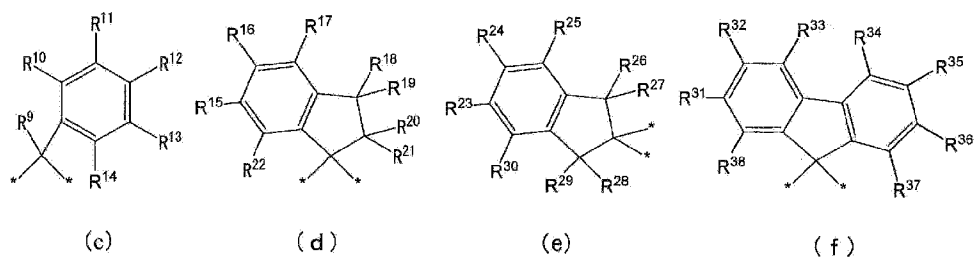
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 (以下、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ とも記載する)は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子を表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-\text{O}-$ で置き換えられている場合もあり、

nは0～10の数であり、

nが0以外の場合、複数存在する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及びMは、それぞれ、同一である場合も、異なる場合もある。)

[化3]



(式中、 R^9 は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20}

、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} （以下、 $R^{10} \sim R^{38}$ とも記載する）は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、複素環を含有する炭素原子数2～20の基、又はハロゲン原子を表し、

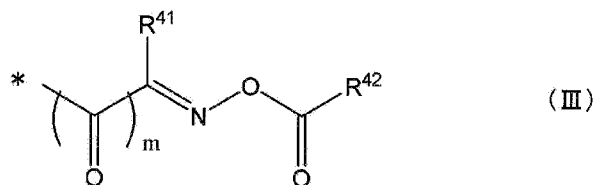
R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換えられている場合があり、

R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{22} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{30} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{38} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{35} と R^{36} 及び R^{36} と R^{37} は結合して環を形成する場合があり、式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。）

[0012]〔3〕上記重合開始剤（C）が、下記一般式（III）で表される基を有する化合物である

上記〔1〕又は〔2〕に記載の硬化性組成物。

[0013] [化4]



（式中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基を表し、

R^{41} 及び R^{42} で表される炭素原子数1～20の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、

シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、メルカプト基、イソシアネート基、又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基で置き換えられている場合があり、

R^{41} 及び R^{42} で表される基中のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^{43}-$ 、 $-NR^{43}CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 又は $CSO-$ で置き換えられている場合もあり、

R^{43} は、水素原子、又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 m は0又は1を表し、

式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

[0014] [4] 上記着色剤(D)が黒色顔料である上記[1]～[3]の何れかに記載の硬化性組成物。

[0015] [5] 上記[1]～[4]の何れかに記載の硬化性組成物を用い、該硬化性組成物を硬化させる工程を有する、硬化物の製造方法。

[0016] [6] 上記[1]～[4]の何れかに記載の硬化性組成物の硬化物。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の硬化性組成物について、好ましい実施形態に基づき説明する。

[0018] 本発明の硬化性組成物は、上記一般式(1)で表されるシラン化合物(A)、重合性化合物(B)、重合開始剤(C)及び着色剤(D)を含有する。
以下、各成分について順に説明する。

[0019] <シラン化合物(A)>

本発明の硬化性組成物に用いられるシラン化合物(A)は、上記一般式(1)で表わされる構造を有する。

[0020] 上記一般式(1)中の、 R' 、 R'' 及び R''' で表される炭素原子数1～20の炭化水素基は、特に限定されるものではないが、炭素原子数1～

20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数4～20のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基及び炭素原子数7～20のアリールアルキル基等が好ましく、シラン化合物（A）として用いた場合の感度が良好なことから、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、炭素原子数4～10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基及び炭素原子数7～10のアリールアルキル基等がより好ましい。

[0021] 上記炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル及びイコシル等が挙げられ、上記炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、ノニル、イソノニル、デシル及びイソデシル等が挙げられる。

[0022] 上記炭素原子数2～20のアルケニル基としては、例えば、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、4-ペンテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、5-ヘキセニル、2-ヘプテニル、3-ヘプテニル、4-ヘプテニル、3-オクテニル、3-ノネニル、4-デセニル、3-ウンデセニル、4-ドデセニル、3-シクロヘキセニル、2, 5-シクロヘキサジエニル-1-メチル、及び4, 8, 12-テトラデカトリエニルアリル等が挙げられ、上記炭素原子数2～10のアルケニル基としては、例えば、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、4-ペンテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、5-ヘキセニル、2-ヘプテニル、3-ヘプテニル、4-ヘプテニル、3-オクテ

ニル、3-ノネニル及び4-デセニル等が挙げられる。

[0023] 上記炭素原子数3～20のシクロアルキル基とは、3～20個の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味し、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン、ビスクロ[1.1.1]ペンタニル及びテトラデカヒドロアントラセニル等が挙げられ、上記炭素原子数3～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン及びビスクロ[1.1.1]ペンタニル等が挙げられる。

[0024] 上記炭素原子数4～20のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子がシクロアルキル基で置き換えられた、4～20個の炭素原子を有する基を意味し、例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルメチル、シクロデシルメチル、2-シクロブチルエチル、2-シクロペンチルエチル、2-シクロヘキシルエチル、2-シクロヘプチルエチル、2-シクロオクチルエチル、2-シクロノニルエチル、2-シクロデシルエチル、3-シクロブチルプロピル、3-シクロペンチルプロピル、3-シクロヘキシルプロピル、3-シクロヘプチルプロピル、3-シクロオクチルプロピル、3-シクロノニルプロピル、3-シクロデシルプロピル、4-シクロブチルブチル、4-シクロペンチルブチル、4-シクロヘキシルブチル、4-シクロヘプチルブチル、4-シクロオクチルブチル、4-シクロノニルブチル、4-シクロデシルブチル、3-3-アダマンチルプロピル及びデカヒドロナフチルプロピル等が挙げられ、上記炭素原子数4～10のシクロアルキルアルキル基としては、例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシ

ルメチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルメチル、2-シクロブチルエチル、2-シクロペンチルエチル、2-シクロヘキシルエチル、2-シクロヘプチルエチル、2-シクロオクチルエチル、3-シクロブチルプロピル、3-シクロペンチルプロピル、3-シクロヘキシルプロピル、3-シクロヘプチルプロピル、4-シクロブチルブチル、4-シクロペンチルブチル及び4-シクロヘキシルブチル等が挙げられる。

[0025] 上記炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナントレニル等や、上記アルキル基、上記アルケニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子等で1つ以上置換されたフェニル、ビフェニル、ナフチル、アンスリル等、例えば、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル等が挙げられ、上記炭素原子数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル及びナフチル等や、上記アルキル基、上記アルケニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子等で1つ以上置換されたフェニル、ビフェニル、ナフチル等、例えば、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル等が挙げられる。

[0026] 上記炭素原子数7～20のアリールアルキル基とは、アルキル基の水素原子がアリール基で置き換えられた、7～20個の炭素原子を有する基を意味する。例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル及びナフチルプロピル等が挙げられる。上記炭素原子数7～10のアリールアルキル基としては、アルキル基の水素原子がアリール基で置き換えられた、7～10個の炭素原子を有する基を意味し、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル及びフェニルエチル等が挙げられる。

[0027] 上記一般式(1)中の、R'で表される炭素原子数2～20の炭化水素基は、特に限定されるものではないが、炭素原子数2～20のアルキル基、炭

素原子数 2～20 のアルキレン基、炭素原子数 2～20 のアルケニル基、炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、炭素原子数 4～20 のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数 6～20 のアリール基及び炭素原子数 7～20 のアリールアルキル基等が好ましく、シラン化合物 (A) として用いた場合の感度が良好なことから、炭素原子数 2～10 のアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルレン基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 3～10 のシクロアルキル基、炭素原子数 4～10 のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基及び炭素原子数 7～10 のアリールアルキル基等がより好ましい。

[0028] 炭素原子数 2～20 のアルキル基としては、上述した炭素原子数 1～20 のアルキル基中の炭素原子数が 2～20 のものが挙げられる。炭素原子数 2～20 のアルケニル基、炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、炭素原子数 4～20 のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数 6～20 のアリール基及び炭素原子数 7～20 のアリールアルキル基としては、上述したものが挙げられる。

[0029] 炭素原子数 2～20 のアルキレン基としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレン、イコシレン等が挙げられる。

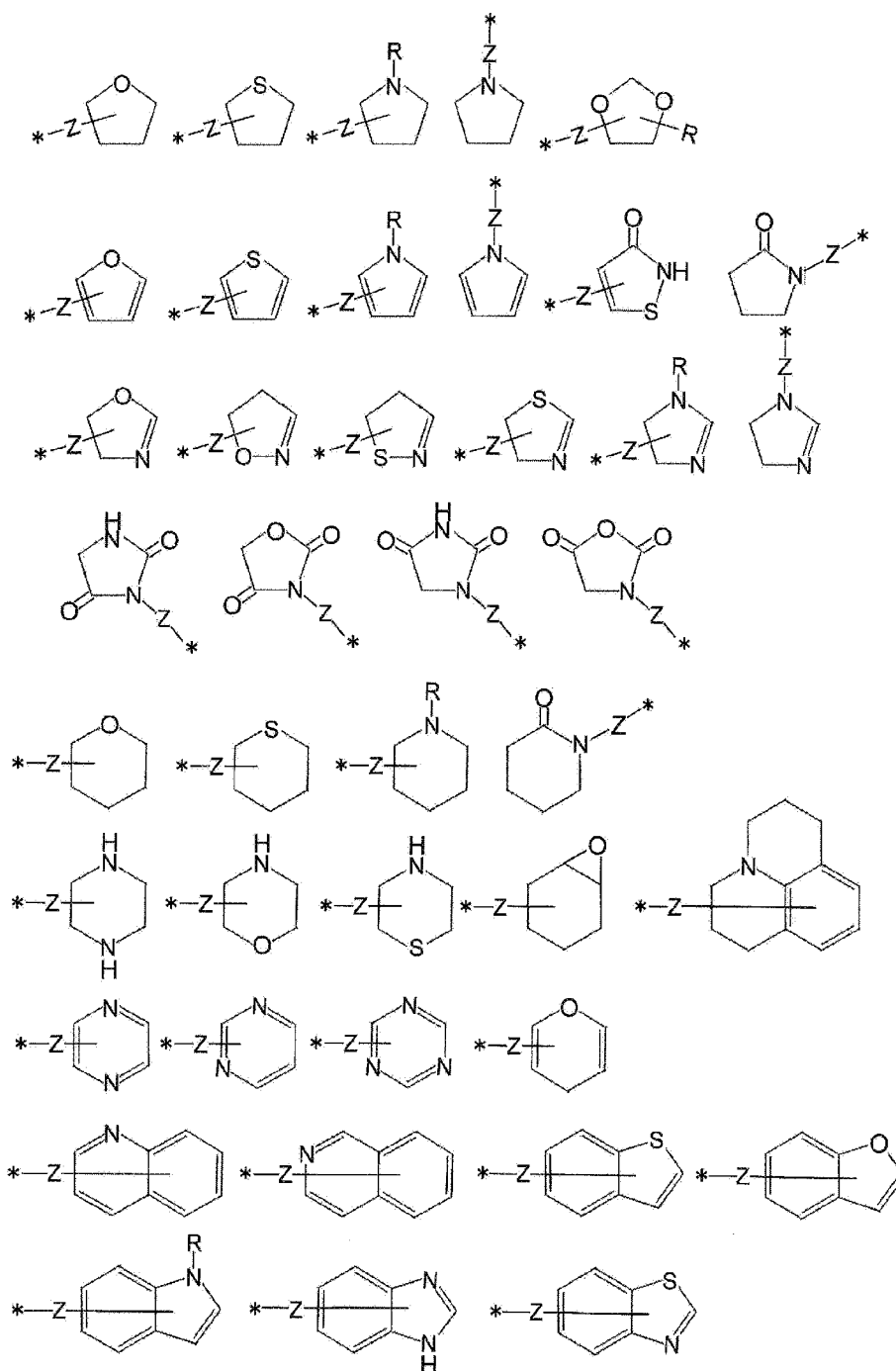
[0030] 上記一般式 (I) 中の、R' ' で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる（尚、本明細書中の記載において、ハロゲン原子は全て、上記と同様である）。

[0031] 上記一般式 (I) 中の R' 及び R' ' で表される炭素原子数 1～20 の炭化水素基中の水素原子を置き換える場合があるアルコキシシリル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、トリプロポキシシリル及びトリイソプロポキシシリル等が挙げられる。

上記一般式 (I) 中の R' 及び R' ' で表される炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基中の水素原子を置き換える場合がある、複素環を含有する炭素原子数 2 ~ 20 の基は、特に限定されるものではないが、例えば、ピロリル、ピリジル、ピリジルエチル、ピリミジル、ピリダジル、ピペラジル、ピペリジル、ピラニル、ピラニルエチル、ピラゾリル、トリアジル、トリアジルメチル、ピロリジル、キノリル、イソキノリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、トリアゾリル、フリル、フラニル、ベンゾフラニル、チエニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、チアジアゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、インドリル、モルフォリニル、チオモルフォリニル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2, 4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル及び 2, 4-ジオキソキサゾリジン-3-イル等が挙げられ、置換基等を含めて具体的に記載すると下記の構造を有する基等が挙げられる。

[0032]

[化5]



(上記式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し、Zは直接結合又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。尚、式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

[0033] 上記一般式(1)で表されるシラン化合物(A)としては、具体的には、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン及び3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトアルキルジアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-(オクタノイル)メルカプトプロピルトリエトキシシラン及び11-メルカプトウンデシルトリメトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン、2-(2-ピリジルエチル)チオプロピルトリメトキシシラン、2-(4-ピリジルエチル)チオプロピルトリメトキシシラン、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、2-(3-トリメトキシシリルプロピルチオ)チオフェン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-ジスルフィド、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]チオウレア及びビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド等のトリアルコキシシリルアルキルスルフィド等が挙げられる。

[0034] 上記一般式(1)で表されるシラン化合物(A)としては、市販品を用いることもでき、例えば、ダイナシランMTMO(EVONIK製)；Z-6062(東レダウコーニング製)；サイラエースS810(チッソ製)；KBM-802、KBM-803及びKBE-846(以上、信越シリコーン製)等が挙げられる。

[0035] 上記シラン化合物(A)の中でも、硬化物の体積抵抗が一層高くなることから、一般式(1)中のtが2以上であるシラン化合物が特に好ましい。

[0036] 上記シラン化合物(A)の中でも、硬化物の体積抵抗が一層高くなることから、一般式(1)においてR'で表される基中に-S-S-を有するシラン化合物が特に好ましい。

[0037] 上記シラン化合物(A)の中でも、硬化物の体積抵抗が一層高くなることから、一般式(1)においてaが0であり、bが3であるシラン化合物、すなわちトリアルコキシシランを有する化合物が好ましい。

また、上記シラン化合物(A)の中でも、硬化物の体積抵抗が一層高くな

ることから、R' で表される基がメルカプト基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、又は炭素原子数 2 ～ 20 のアルキル基若しくは炭素原子数 2 ～ 20 のアルキレン基中のメチレン基が 1 又は 2 以上、好ましくは 1 ～ 6、更に好ましくは 1 ～ 4 の -S- で置き換えられた基が好ましい。また、メルカプト基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基は、該アルキル基の末端の水素原子がメルカプト基で置換されていることが好ましい。炭素原子数 2 ～ 20 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 20 のアルキレン基のメチレン基が 2 以上の -S- で置き換えられている場合、-S- は連続していることが好ましい。

[0038] 本発明の硬化性組成物において、シラン化合物 (A) の含有量は、特に限定されるものではないが、硬化物の体積抵抗が一層高くなることから、シラン化合物 (A)、重合性化合物 (B)、重合開始剤 (C) 及び着色剤 (D) の合計 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ～ 10.0 質量部、より好ましくは 0.5 ～ 5.0 質量部である。シラン化合物 (A) の含有量が、0.1 質量部より小さいと体積抵抗が低くなる場合があり、10.0 質量部より大きいとアルカリ現像性が劣る場合がある。

例えば膜厚 1 ～ 3 μm の硬化物を形成する場合には、シラン化合物 (A) の含有量は、シラン化合物 (A)、重合性化合物 (B)、重合開始剤 (C) 及び着色剤 (D) の合計 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ～ 10.0 質量部、より好ましくは 0.5 ～ 5.0 質量部である。

[0039] <重合性化合物 (B)>

本発明の硬化性組成物に用いられる重合性化合物 (B) は、ラジカル重合性、カチオン重合性及びアニオン重合性等の重合性を有する化合物であり、反応性が良く、重合性化合物の種類が多いことから、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物を好ましく用いることができる。

[0040] ラジカル重合性化合物としては、特に限定されず、従来公知のラジカル重合性を持つ化合物を用いることができる。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビ

ニリデン及びテトラフルオロエチレン等の不飽和脂肪族炭化水素；(メタ)アクリル酸、 α -クロルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、コハク酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕及び ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート及び1個のカルボキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する多官能(メタ)アクリレート等の不飽和一塩基酸；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、下記化合物No. A1~No. A4、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリ(エトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(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

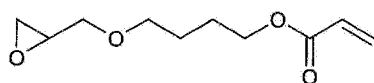
ンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、トリ〔（メタ）アクリロイルエチル〕イソシアヌレート及びポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステル；（メタ）アクリル酸亜鉛及び（メタ）アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩；マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、5－（2，5－ジオキソテトラヒドロフリル）－3－メチル－3－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸－無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸及び無水メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物；（メタ）アクリルアミド、メチレンビス－（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、 α －クロロアクリルアミド及びN－2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和一塩基酸と多価アミンのアミド；アクロレイン等の不飽和アルデヒド；（メタ）アクリロニトリル、 α －クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン及びシアン化アリル等の不飽和ニトリル；スチレン、4－メチルスチレン、4－エチルスチレン、4－メトキシスチレン、4－ヒドロキシスチレン、4－クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、4－ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル及びビニルベンジルグリシジルエーテル等の不飽和芳香族化合物；メチルビニルケトン等の不飽和ケトン；ビニルアミン、アリルアミン、N－ビニルピロリドン及びビニルピペリジン等の不飽和

アミン化合物；アリルアルコール及びクロチルアルコール等のビニルアルコール；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル及びアリルグリシジルエーテル等のビニルエーテル；マレイミド、*N*-フェニルマレイミド及び*N*-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；インデン及び1-メチルインデン等のインデン類；1,3-ブタジエン、イソプレン及びクロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-*n*-ブチル（メタ）アクリレート及びポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマー、ポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマー及びポリエポキシ化合物等のビニルエポキシ化合物が挙げられる。

上記ラジカル重合性化合物としては、市販品を用いることもでき、例えば、カヤラッドDPHA、DPEA-12、PEG400DA、THE-330、RP-1040、NPGDA、PET30（以上、日本化薬製）；アロニックスM-215、M-350（以上、東亜合成製）；NKエステルA-DPH、A-TMPT、A-DCP、A-HD-N、TMPT、DCP、NPG及びHD-N（以上、新中村化学工業製）等が挙げられる。

[0041] [化6]

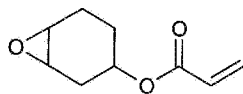
化合物 No. A1



[0042]

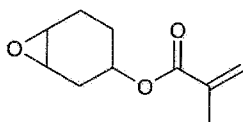
[化7]

化合物 No. A 2



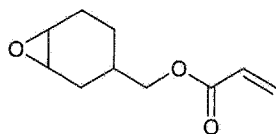
[0043] [化8]

化合物 No. A 3



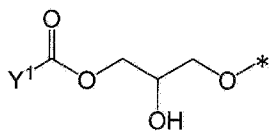
[0044] [化9]

化合物 No. A 4

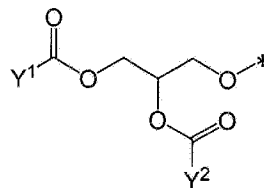


[0045] 着色剤（D）の分散性及び耐熱性が良好なことから、上記重合性化合物（B）が、上記一般式（II）で表されるエポキシ化合物；上記一般式（II）で表されるエポキシ化合物と、不飽和一塩基酸とをエステル化させた構造〔下記（g）〕を有する不飽和化合物；又は、斯かる不飽和化合物に更に多塩基酸無水物をエステル化させた構造〔下記（h）〕を有する不飽和化合物であることが望ましい。

[0046] [化10]



(g)



(h)

(式中、 Y^1 は、不飽和一塩基酸の残基を表し、 Y^2 は、多塩基酸無水物の残基を表し、式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

[0047] 上記一般式 (II) 中のMで表される炭素原子数1～10の炭化水素基としては、メタンジイル、エタンジイル、プロパンジイル、*i*so-プロパンジイル、ブタンジイル、*sec*-ブタンジイル、*tert*-ブタンジイル、*i*so-ブタンジイル、ペンタンジイル、*i*so-ペンタンジイル、*tert*-ペンタンジイル、ヘキサンジイル、ヘプタンジイル、イソヘプタンジイル、*t*-ヘプタンジイル、*n*-オクタンジイル、イソオクタンジイル、*t*-オクタンジイル、2-エチルヘキサンジイル、*n*-ノナンジイル、*n*-デカンジイル、トリフルオロメタンジイル、ジフルオロメタンジイル、モノフルオロメタンジイル、ペンタフルオロエタンジイル、テトラフルオロエタンジイル、トリフルオロエタンジイル、ジフルオロエタンジイル、ヘプタフルオロプロパンジイル、ヘキサフルオロプロパンジイル、ペンタフルオロプロパンジイル、テトラフルオロプロパンジイル、トリフルオロプロパンジイル、パーフルオロブタンジイル、シクロプロパンジイル、シクロブタンジイル、シクロペンタンジイル、シクロヘキサンジイル、シクロヘプタンジイル、シクロオクタンジイル、シクロノナンジイル及びシクロデカンジイル等が挙げられる。

[0048] 上記一般式 (II) 中の $R^1 \sim R^8$ 、 R^9 、 $R^{10} \sim R^{38}$ で表される炭素原子数1～20の炭化水素基は、それぞれ、 R' 、 R'' 及び R''' で表される炭素原子数1～20の炭化水素基と同様である。

[0049] 上記一般式 (II) 中の $R^{10} \sim R^{38}$ で表される複素環を含有する炭素原子数2～20の基は、 R' 及び R'' で表される基中に含まれる場合がある、複素環を含有する炭素原子数2～20の基と同様である。

[0050] 上記一般式 (II) 中の R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{22} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{30} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{38} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{35} と R^{36} 及び R^{36} と

R³⁷が結合して形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロペンテン、ベンゼン、ピロリジン、ピロール、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、テトラヒドロピリジン、ラクトン環及びラクタム環等の5～7員環並びにナフタレン及びアントラセン等の縮合環等が挙げられる。

[0051] 上記不飽和一塩基酸とは、構造中に不飽和結合を有し、電離して水素イオンになることのできる水素原子を1分子あたり1個もつ酸を表す。

上記不飽和一塩基酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルアクリレート・マレート及びジシクロペンタジエン・マレート等が挙げられる。

[0052] 上記多塩基酸無水物とは、電離して水素イオンになることのできる水素原子を1分子あたり2つ以上持つ多塩基酸の酸無水物を表す。

上記多塩基酸無水物としては、例えば、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビフタル酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、2, 2'-3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、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、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸及び無水メチルハイミック酸等が挙げられる。

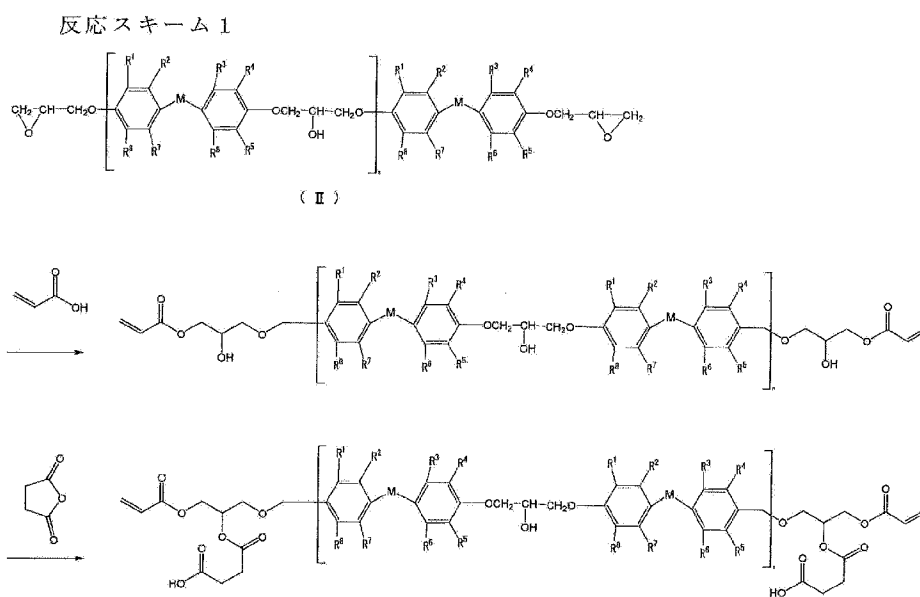
[0053] 上記一般式(II)で表されるエポキシ化合物と上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物のエステル化反応モル比は、以下の通りとすることが好ましい。

即ち、上記エポキシ化合物のエポキシ基1個に対し上記不飽和一塩基酸の

カルボキシル基が0.1～1.0個の比率でエステル化（付加）させて、上記（g）の構造を有する不飽和化合物（エポキシ付加物）を得ることが好ましく、また、該エポキシ付加物の水酸基1個に対し上記多塩基酸無水物の多塩基酸無水物構造が0.1～1.0個となる比率で更にエステル化して、上記（h）の構造を有する不飽和化合物を得ることが好ましい。

上記エポキシ化合物、上記不飽和一塩基酸及び上記多塩基酸無水物の反応例を下記に示すが、本発明は、下記反応スキーム1に限定されるものではない。

[0054] [化11]



[0055] 上記重合性化合物（B）としては、上述した一般式（II）で表されるエポキシ化合物、上記（g）の構造を有する不飽和化合物及び上記（h）の構造を有する不飽和化合物の中でも、一般式（II）で表されるエポキシ化合物として、 $R^1 \sim R^8$ が水素原子であるものを用いることが、入手しやすさやカーボンブラックを着色剤として添加した場合に高OD値になることから好ましい。また同様の観点から、Mが（c）で表される基であり、 $R^{10} \sim R^{14}$ で表される基が水素原子又はフェニル基であるもの、Mが（d）で表される基であり、 $R^{15} \sim R^{22}$ が水素原子又はフェニル基であるもの、Mが（e）で表さ

れる基であり、 $R^{23} \sim R^{30}$ が水素原子又はフェニル基であるもの、或いは、 M が（f）で表される基であり、 $R^{31} \sim R^{38}$ が水素原子又はフェニル基であるものを用いることも好ましい。特に M が（d）で表される基であるものを用いることが、硬化物の体積抵抗が一層高くなることから、より好ましい。

[0056] また、上記不飽和一塩基酸として炭素原子数1～5のものを用いたものが好ましく、特にアクリル酸、メタクリル酸等を用いたものが好ましい。また、多塩基酸無水物として、ベンゼン環又は飽和脂肪環を有するものを用いたものが好ましく、特にビフェニルテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸又はビフタル酸無水物等を用いたものが好ましい。

[0057] 本発明において用いる重合性化合物（B）としては、着色剤の分散性及び硬化性が良好なことから、下記の生成物を用いることが好ましいが、これらに制限されるものではない。

上記一般式（II）で表されるエポキシ化合物として1，1-ビス〔4-（2，3-エポキシプロピルオキシ）フェニル〕インダンを用い、不飽和一塩基酸としてアクリル酸を用い、多塩基酸無水物としてビフタル酸無水物を選択してなる生成物、

上記一般式（II）で表されるエポキシ化合物として1，1-ビス〔4-（2，3-エポキシプロピルオキシ）フェニル〕インダンを用い、不飽和一塩基酸としてアクリル酸を用い、多塩基酸無水物としてテトラヒドロ無水フタル酸を選択してなる生成物、

上記一般式（II）で表されるエポキシ化合物として1，1-ビス〔4-（2，3-エポキシプロピルオキシ）フェニル〕インダンを用い、不飽和一塩基酸としてアクリル酸を用い、多塩基酸としてフタル酸無水物を選択してなる生成物、

上記一般式（II）で表されるエポキシ化合物として1，1-ビス〔4-（2，3-エポキシプロピルオキシ）フェニル〕インダンを用い、不飽和一塩基酸としてアクリル酸を用い、多塩基酸無水物としてビフタル酸無水物及びテトラヒ

ドロ無水フタル酸を選択してなる生成物及び

上記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物として 1, 1-ビス〔4-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)フェニル〕-3-フェニルインダン、不飽和一塩基酸としてアクリル酸を、多塩基酸無水物としてピフタル酸無水物及びテトラヒドロ無水フタル酸を選択してなる生成物。

[0058] 上記ラジカル重合性化合物の中でも、酸価を有する化合物を用いた場合、本発明の硬化性組成物にアルカリ現像性を付与することができる。上記酸価を有する化合物を用いる場合、その使用量は上記ラジカル重合性を有する重合性化合物 100 質量部に対して 50～99 質量部となるようにすることが好ましい。

また、上記酸価を有する化合物は、更に単官能又は多官能エポキシ化合物を反応させることにより酸価調整してから用いることもできる。上記酸価を有する化合物の酸価を調整することにより、硬化性組成物のアルカリ現像性を改良することができる。上記酸価を有する化合物（即ちアルカリ現像性を付与するラジカル重合性を有する重合性化合物）は、固形分の酸価が 5～120 mg KOH/g の範囲であることが好ましく、単官能又は多官能エポキシ化合物の使用量は、上記酸価を満たすように選択するのが好ましい。

[0059] 上記単官能エポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、プロパルギルグリシジルエーテル、p-メトキシエチルグリシジルエーテル、フェニル

グリシジルエーテル、p-メトキシグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、2-メチルクレジルグリシジルエーテル、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、p-クミルフェニルグリシジルエーテル、トリチルグリシジルエーテル、2,3-エポキシプロピルメタクリレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、グリシジルブチレート、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、スチレンオキシド、ピネンオキシド、メチルスチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、上記化合物No. A1~No. A4等が挙げられる。

[0060] 上記多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノール型エポキシ化合物及びグリシジルエーテル類からなる群から選択される一種以上の化合物を用いると、特性の一層良好な硬化性組成物を得ることができるので好ましい。

上記ビスフェノール型エポキシ化合物としては、上記一般式(II)で表されるビスフェノール型エポキシ化合物を用いることができる他、例えば、水添ビスフェノール型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物も用いることができる。

また上記グリシジルエーテル類としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコ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、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,8-オクタジオールジグリシジルエーテル、1,10-デカジオールジグリシジルエーテル、2,2-ジメチル-1,3-プロパ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、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1,1,1-トリ(グリシジルオキシメチル)プロパン、1,1,1-トリ(グリシジルオキシメチル)エタン、1,1,1-トリ(グリシジルオキシメチル)メ

タン及び1, 1, 1, 1-テトラ（グリシジルオキシメチル）メタン等を用いることができる。

その他、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物；3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート及び1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ化合物；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル及びダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノール及びN, N-ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン類；1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン及びトリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ化合物；ジシクロペンタジエンジオキsid等のジオキsid化合物；ナフタレン型エポキシ化合物；トリフェニルメタン型エポキシ化合物及びジシクロペンタジエン型エポキシ化合物等を用いることもできる。

[0061] また、上記重合性化合物（B）として好ましく用いることができる上記カチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0062] 上記エポキシ化合物としては、例えば、メチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、C 1 2 ~ 1 3 混合アルキルグリシジルエーテル、フェニル-2-メチルグリシジルエーテル、セチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、p - s e c - ブチルフェニルグリシジルエーテル、p - t e r t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、イソプロピルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチ

ルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、4-n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ジブロモフェニル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、1,5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,1,2,2-テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化物；グリシジルアセテート、グリシジルステアレート等のグリシジルエステル類；2-（3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ）シクロヘキサン-メタジオキサン、メチレンビス（3,4-エポキシシクロヘキサン）、プロパン-2,2-ジイル-ビス（3,4-エポキシシクロヘキサン）、2,2-ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）プロパン、エチレンビス（3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル 3,4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシ-2-エポキシエチルシクロヘ

キサン、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、 α -ピネンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシサイド及びシクロペンテンオキシサイド等のエポキシシクロアルキル型化合物及びN-グリシジルフタルイミド等が挙げられる。

[0063] 上記エポキシ化合物としては、エポキシ化ポリオレフィンを用いることもできる。エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンにエポキシ基含有単量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィン、エポキシ基含有単量体、及び必要に応じて他のモノマーとを、共重合法及びグラフト法のいずれかにより共重合させることによって製造することができる。エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィン、エポキシ基含有単量体及び他のモノマーは、それぞれ単独で重合させてもよく、他の単量体と複数で重合させてもよい。また、末端に水酸基を有する非共役のポリブタジエンの二重結合を、過酢酸法によりエポキシ化して得ることもでき、分子内に水酸基を持つものを使用してもよい。また、水酸基をイソシアネートでウレタン化し、ここに1級水酸基含有エポキシ化合物を反応させてエポキシ基を導入することもできる。

[0064] 上記エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、1, 3-ブタジエン、1, 4-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン及びイソプレン等が挙げられる。

[0065] 上記エポキシ基含有単量体としては、たとえば α , β -不飽和酸のグリシジルエステル、ビニルベンジルグリシジルエーテル及びアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。 α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びエタクリル酸グリシジル等が挙げられ、特にメタクリル酸グリシジルが好ましい。

[0066] 上記他のモノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリ

デン及びテトラフルオロエチレン等の不飽和脂肪族炭化水素；(メタ)アクリル酸、 α -クロルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、コハク酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート及び1個のカルボキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基とを有する多官能(メタ)アクリレート等の不飽和多塩基酸；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリ(エトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(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、

リレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、トリ〔（メタ）アクリロイルエチル〕イソシアヌレート及びポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸及び多価アルコール又は多価フェノールのエステル；（メタ）アクリル酸亜鉛、（メタ）アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩；マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、5－（2，5－ジオキソテトラヒドロフリル）－3－メチル－3－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸－無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸及び無水メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物；（メタ）アクリルアミド、メチレンビス－（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、 α －クロロアクリルアミド、N－2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和一塩基酸及び多価アミンのアミド；アクロレイン等の不飽和アルデヒド；（メタ）アクリロニトリル、 α －クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、シアン化アリル等の不飽和ニトリル；スチレン、4－メチルスチレン、4－エチルスチレン、4－メトキシスチレン、4－ヒドロキシスチレン、4－クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、4－ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル及びビニルナフタレン等の不飽和芳香族化合物；メチルビニルケトン等の不飽和ケトン；ビニルアミン、アリルアミン、N－ビニルピロリドン及びビニルピペリジン等の不飽和アミン化合物；アリルアルコール及びクロチルアルコール等のビニルアルコール；ビニルメチルエーテ

ル、ビニルエチルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル及びイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；マレイミド、*N*-フェニルマレイミド及び*N*-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；インデン及び1-メチルインデン等のインデン類；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-*n*-ブチル（メタ）アクリレート及びポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイソシアヌラート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマー及びポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマー及びポリエポキシ化合物のビニルエポキシ化合物、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の水酸基含有多官能アクリレート；トリレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートの反応物；ペンタエリスリトールトリアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の水酸基含有多官能アクリレートと無水コハク酸、無水フタル酸及びテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物の反応物である酸価を有する多官能アクリレートが挙げられる。

[0067] 上記エポキシ化ポリオレフィンとしては、市販品を用いることもでき、例えば、エポリードPB3600、エポリードPB4700（以上、ダイセル製）；BF-1000、FC-3000（以上、ADEKA製）；ボンドファースト2C、ボンドファーストE、ボンドファーストCG5001、ボンドファーストCG5004、ボンドファースト2B、ボンドファースト7B、ボンドファースト7L、ボンドファースト7M、ボンドファーストVC40（以上、住友化学製）；JP-100、JP-200（以上、日本曹達製）；Poly bd R-45HT、Poly bd R-15HT（以上、出光興産製）；及びRicon657（アルケマ製）等が挙げられる。

[0068] 着色剤（D）の分散性及び硬化物の耐熱性が良好なことから、上記エポキシ化合物として一般式（II）に示したカルド骨格を有する化合物を使用することがより好ましい。

[0069] 上記オキセタン化合物としては、例えば、3，7-ビス（3-オキセタニル）-5-オキサノナン、1，4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1，2-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エタン、1，3-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕プロパン、エチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、1，4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ブタン、1，6-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ヘキサン、3-エチル-3-〔（フェノキシ）メチル〕オキセタン、3-エチル-3-（ヘキシロキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（ヒドロキシメチル）オキセタン及び3-エチル-3-（クロロメチル）オキセタン等が挙げられる。

[0070] 上記ビニルエーテル化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、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、1，6-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、1，4-ブタンジオールジビニルエーテル及び1，6-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等が挙げられる。

[0071] 上記カチオン重合性化合物としては、市販品のものを用いることもでき、例えば、エポライト40E、1500NP、1600、80MF、4000

及び3002（以上、共栄社化学製）；アデカグリシロールED-503、ED-503D、ED-503G、ED-523T、ED-513、ED-501、ED-502、ED-509、ED-518、ED-529、アデカレジンEP-4000、EP-4005、EP-4080及びEP-4085（以上、ADEKA製）；デナコールEX-201、EX-203、EX-211、EX-212、EX-221、EX-251、EX-252、EX-711、EX-721、デナコールEX-111、EX-121、EX-141、EX-142、EX-145、EX-146、EX-147、EX-171、EX-192及びEX-731（以上、ナガセケムテックス製）；EHPE-3150、セロキサイド2021P、2081、2000及び3000（以上、ダイセル製）；エピオールM、EH、L-41、SK、SB、TB及びOH（以上、日油製）；エポライトM-1230及び100MF（以上、共栄社化学製）；アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、EXOH、POX、OXA、OXT-101、OXT-211及びOXT-212（以上、東亜合成製）；エタナコールOXBP及びOXT P（以上、宇部興産製）；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル及び4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（以上、丸善石油化学製）；デナコールEX-121、EX-141、EX-142、EX-145、EX-146、EX-147、EX-201、EX-203、EX-711、EX-721、オンコートEX-1020、EX-1030、EX-1040、EX-1050、EX-1051、EX-1010、EX-1011及び1012（以上、ナガセケムテックス製）；オグソールPG-100、EG-200、EG-210及びEG-250（以上、大阪ガスケミカル製）；HP4032、HP4032D及びHP4700（以上、DIC製）；ESN-475V（東都化成製）；エピコートYX8800（三菱化学製）；マーブルーフG-0105SA及びG-0130SP（以上、日油製）；エピクロンN-665及びHP-7200（以上、DIC製）；EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103

S、EOCN-104S、XD-1000、NC-3000、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H及びNC-7000L
(以上、日本化薬製)等が挙げられる。

[0072] 本発明の硬化性組成物において、重合性化合物(B)の含有量は、特に限定されるものではないが、硬化性が良好になることから、シラン化合物(A)、重合性化合物(B)、重合開始剤(C)及び着色剤(D)の合計100質量部に対して、好ましくは10~70質量部、より好ましくは30~60質量部である。重合性化合物(B)の含有量が、10質量部より小さいと硬化性が劣る場合があり、70質量部より大きいと遮光性が劣る場合がある。

例えば膜厚1~3 μ mの硬化膜を形成する場合には、重合性化合物(B)の含有量は、シラン化合物(A)、重合性化合物(B)、重合開始剤(C)及び着色剤(D)の合計100質量部に対して、好ましくは、10~70質量部、より好ましくは、30~60質量部である。

[0073] <重合開始剤(C)>

本発明の硬化性組成物に用いられる重合開始剤(C)としては、従来公知のラジカル重合開始剤及びカチオン重合開始剤を用いることが可能である。

[0074] 上記ラジカル重合開始剤には、光ラジカル重合開始剤と熱ラジカル重合開始剤がある。反応性が高いことから、光ラジカル重合開始剤がより好ましい。

[0075] 光ラジカル重合開始剤としては、光照射によりラジカルを発生するものであれば特に制限されず、従来公知の化合物を用いることが可能であり、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物及びオキシムエステル系化合物等を好ましいものとして例示することができる。

[0076] アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジ

フェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル及び1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等が挙げられる。

[0077] ベンジル系化合物としては、ベンジル等が挙げられる。

[0078] ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン及び4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。

[0079] チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

[0080] オキシムエステル系化合物とは、オキシムエステル基を有する化合物を意味し、その代表例としては上記一般式(III)で表される基を有する化合物が挙げられ、上記一般式(III)で表される基を有する化合物は、光ラジカル重合開始剤の中でも感度が良好であることから、本発明の硬化性組成物に好ましく使用することができる。

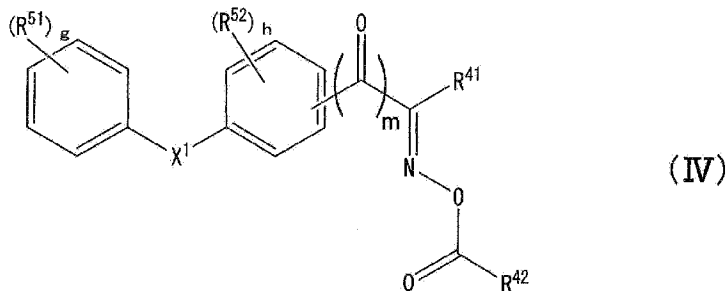
[0081] 上記一般式(III)中の $R^{41} \sim R^{43}$ で表される炭素原子数1~20の炭化水素基は、それぞれ、 R' 、 R'' 及び R''' で表される炭素原子数1~20の炭化水素基と同様である。

[0082] 上記一般式(III)中の R^{41} 及び R^{42} で表される複素環を含有する炭素原子

数2～20の基は、 R' 及び R'' で表される基中に含まれる場合がある、
複素環を含有する炭素原子数2～20の基と同様である。

[0083] 上記一般式 (III) で表される基を有する化合物の中でも、下記一般式 (IV) で表される化合物は、特に感度が高いことから、本発明の硬化性組成物においてより好ましく用いられる。

[0084] [化12]



(式中、 R^{41} 、 R^{42} 及び m は、それぞれ一般式 (III) における R^{41} 、 R^{42} 及び m と同一であり、

R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基又は炭素原子数2～20の複素環基を表し、

X^1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $CR^{53}R^{54}$ 、 CO 、 NR^{55} 又は PR^{56} を表し、

R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 及び R^{56} (以下、 $R^{53} \sim R^{56}$ とも記載する) は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基を表し、

$R^{53} \sim R^{56}$ で表される基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基又は複素環基で置き換えられている場合もあり、

R^{51} 、 R^{52} 及び $R^{53} \sim R^{56}$ (以下、 $R^{51} \sim R^{56}$ とも記載する) で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ で置き換えられている場合もあり、

$R^{51} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、隣接するどちらかのベンゼン環と一緒に
なって環を形成する場合もあり、

g は、0～5の数を表し、

h は、0～4の数を表す。）

[0085] 上記一般式 (IV) 中の $R^{53} \sim R^{56}$ で表される炭素原子数 1～20 の炭化水
素基は、それぞれ、 R' 、 R'' 及び R''' で表される炭素原子数 1～2
0 の炭化水素基と同様である。

[0086] 上記一般式 (IV) 中の $R^{53} \sim R^{56}$ で表される、複素環を含有する炭素原子
数 2～20 の基は、 R' 及び R'' で表される基中に含まれる場合がある、
複素環を含有する炭素原子数 2～20 の基と同様である。

[0087] 上記一般式 (III) 及び (IV) において、 R^{41} は、炭素原子数 1～20 の炭
化水素基であることが好ましく、炭素原子数 1～10 のアルキル基又は炭素
原子数 6～20 のアリール基であることがより好ましい。炭素原子数 1～1
0 のアルキル基は、炭素原子数 1～5 のアルキル基であることがより一層好
ましく、炭素原子数 6～20 のアリール基は、アルキル基（アルキル基中の
メチレン基が、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ で置き換えられているも
のを含む）で1つ以上置換されているものであることがより一層好ましい。

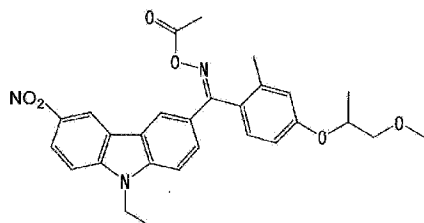
上記一般式 (III) 及び (IV) において、 R^{42} は、炭素原子数 1～20 の炭
化水素基であることが好ましく、炭素原子数 1～10（特に炭素原子数 1～
5）のアルキル基又は炭素原子数 6～20（特に炭素原子数 6～10）のア
リール基であることがより好ましい。

[0088] 上記一般式 (IV) において、上記一般式 (III) で表される基を除いた部分
は、 X^1 が NR^{55} であり、且つ R^{52} が隣接するベンゼン環と一緒になってピロ
ール環を形成していること、即ちカルバゾール構造を有することが好ましい
。その際、 NR^{55} の R^{55} は、炭素原子数 1～20 の炭化水素基であることが
好ましく、炭素原子数 1～10（特に炭素原子数 1～5）のアルキル基又は
炭素原子数 6～20（特に炭素原子数 6～10）のアリール基であることが
より好ましい。

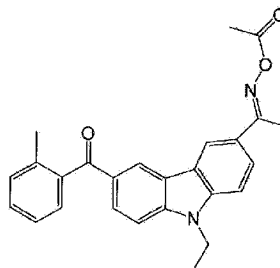
[0089] 上記一般式 (IV) で表される化合物としては、例えば下記に示す化合物が挙げられる。但し、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

[0090] [化13]

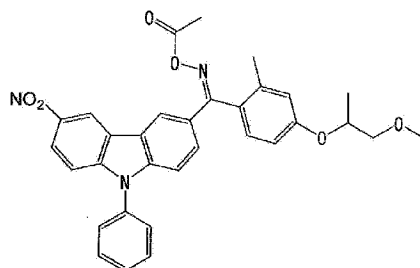
化合物No. C1



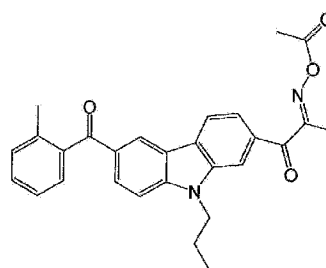
化合物No. C2



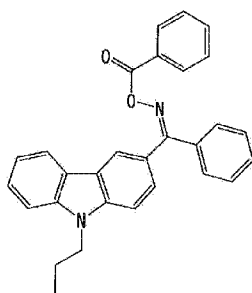
化合物No. C3



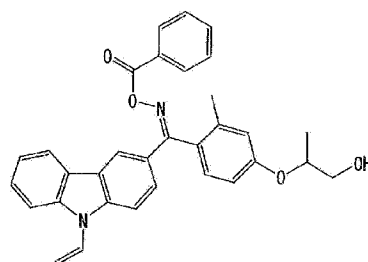
化合物No. C4



化合物No. C5



化合物No. C6



[0091] その他のラジカル重合開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等のホスフィンオキシド系化合物及びビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)]チタニウム等のチタノセン系化合物等が挙げられる。

[0092] 市販のラジカル開始剤としては、アデカオプトマーN-1414、N-1717、N-1919、アデカアークルズNCI-831、NCI-930

(以上、ADEKA製) ; IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 651、IRGACURE 907、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE 784 (以上、BASF製) ; TR-PBG-304、TR-PBG-305、TR-PBG-309 及び TR-PBG-314 (以上、Tronly製) 等が挙げられる。

[0093] また、上記熱ラジカル重合開始剤としては、加熱によりラジカルを発生するものであれば特に制限されず、従来公知の化合物を用いることが可能であり、例えば、アゾ系化合物、過酸化物及び過硫酸塩等を好ましいものとして例示することができる。

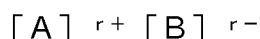
[0094] アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン) 等が挙げられる。

[0095] 過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシピバレート及びジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0096] 過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム等が挙げられる。

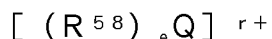
[0097] また、上記カチオン重合開始剤には、光カチオン重合開始剤と熱カチオン重合開始剤がある。

[0098] 上記光カチオン重合開始剤は、光照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることが可能な化合物であれば特に制限されず、既存の化合物を用いることが可能であり、好ましくは、エネルギー線の照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩、又はその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては、下記一般式：



で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げるができる。

[0099] 上記陽イオン $[A]^{r+}$ はオニウムであることが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式：



で表すことができる。

[0100] ここで、 R^{58} は炭素原子数が 1 ～ 60 であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでいてもよい有機の基である。 e は 1 ～ 5 のいずれかの整数である。 e 個の R^{58} は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、 R^{58} の少なくとも 1 つは、芳香環を有する有機基であることが好ましい。例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、ハロゲン原子、ベンジル基、チオフェノキシ基、4-ベンゾイルフェニルチオ基、2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ基等で置換されていてもよいフェニル基が挙げられる。 Q は S、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N=N からなる群から選ばれる原子或いは原子団である。また、陽イオン $[A]^{r+}$ 中の Q の原子価を q としたとき、 $r = e - q$ なる関係が成り立つことが必要である（但し、N=N は原子価 0 として扱う）。

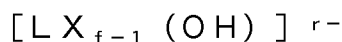
[0101] また、陰イオン $[B]^{r-}$ は、ハロゲン化物錯体であることが好ましく、その構造は、例えば、一般式 $[LX_f]^{r-}$ で表すことができる。

[0102] ここで、 L はハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属 (Metalloid) であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn 及び Co 等である。 X は、ハロゲン原子、又はハロゲン原子やアルコキシ基等で置換されている場合があるフェニル基である。 f は 3 ～ 7 の整数である。また、陰イオン $[B]^{r-}$ 中の L の原子価を p としたとき、 $r = f - p$ なる関係が成り立つことが必要である。

[0103] 上記一般式の陰イオン $[LX_f]^{r-}$ の具体例としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラ（3，5-ジフルオロ-4-メトキシフェニル）ボレート、テトラフルオロボレート (BF_4)⁻、ヘキサフルオロフォスフェート (PF_6)⁻、ヘキサフルオロアンチモネート (SbF_6)⁻、

ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6)⁻及びヘキサクロロアンチモネート (SbCl_6)⁻等を挙げることができる。

[0104] また、陰イオン $[\text{B}]^{r-}$ は、下記一般式：



で表される構造のものも好ましく用いることができる。L、X、fは上記と同様である。また、その他用いることのできる陰イオンとしては、過塩素酸イオン (ClO_4)⁻、トリフルオロメチル亜硫酸イオン (CF_3SO_3)⁻、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3)⁻、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン、カンファースルフォネート、ノナフロロブタンスルフォネート、ヘキサデカフロロオクタンスルフォネート、テトラアリールボレート及びテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等を挙げることができる。

[0105] 本発明では、このようなオニウム塩の中でも、下記の（イ）～（ハ）の芳香族オニウム塩を使用することが特に有効であり、好ましい。これらの中から、その1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0106] （イ）フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート及び4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩。

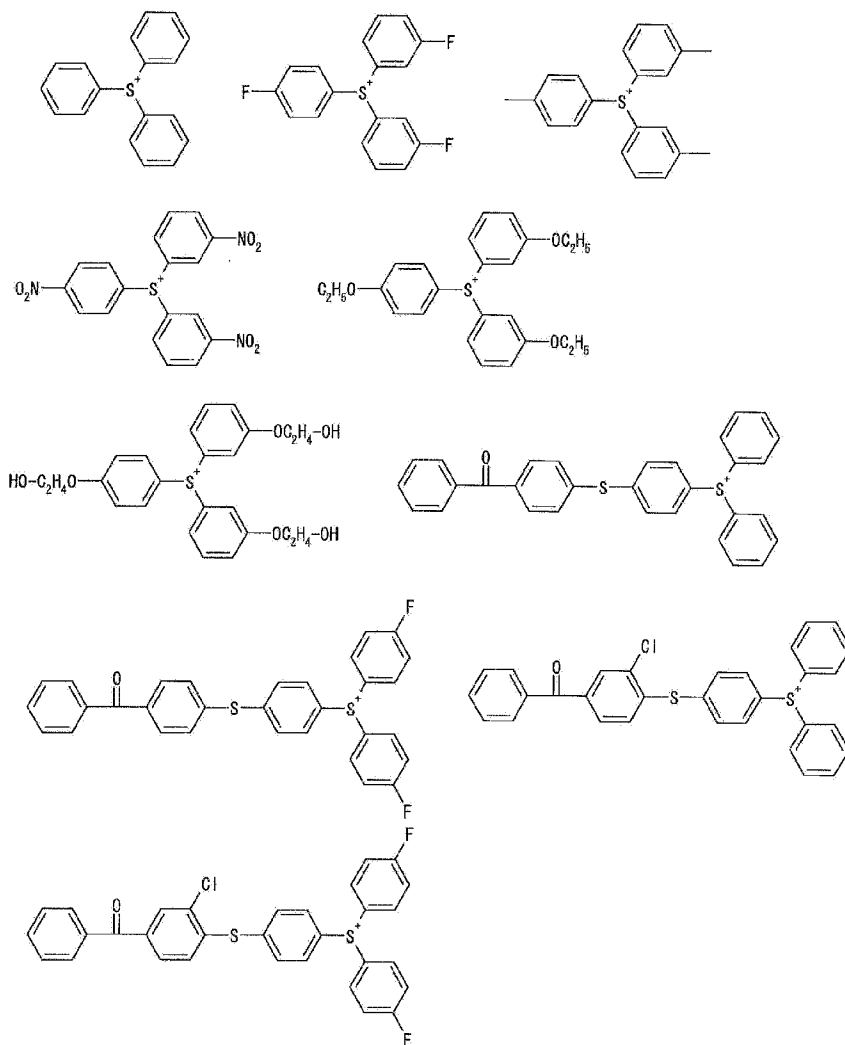
[0107] （ロ）ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（4-メチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート及びトリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のジアリールヨードニウム塩。

[0108] （ハ）下記群I又は群IIで表されるスルホニウムカチオンとヘキサフルオロアンチモンイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン等のスルホニウム塩

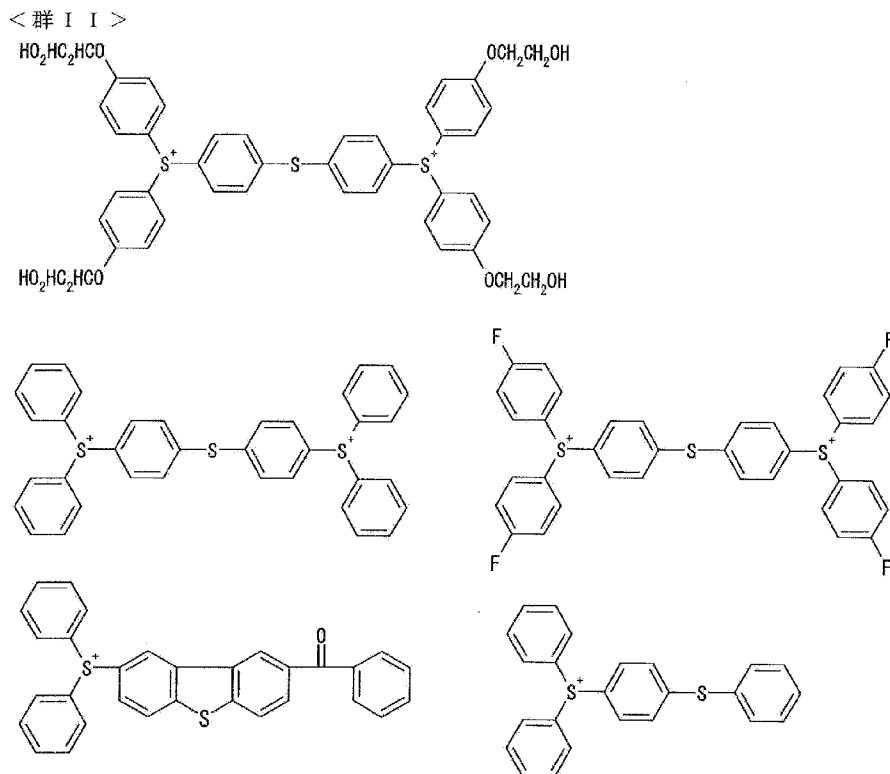
[0109]

[化14]

< 群 I >

 $[0110]$

[化15]



[0111] その他の好ましいものとしては、(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1, 2, 3, 4, 5, 6-η) - (1-メチルエチル) ベンゼン] -アイアン-ヘキサフルオロホスフェート等の鉄-アレーン錯体；トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（エチルアセトナトアセタト）アルミニウム、トリス（サリチルアルデヒダト）アルミニウム等のアルミニウム錯体；トリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物等も挙げられる。

[0112] 上記光カチオン重合開始剤としては、市販品を用いることもでき、例えば、IRUGACURE 261（BASF製）；アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-152、SP-170、SP-171、SP-172（以上、ADEKA製）；UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス製）；CD-1012（サートマー製）；CI-2064、CI-2481（以上、日本曹達製）；Uvacure 1590、1591（以上、ダイセルUCB製）；CYRACURE UVI-6990（以上、ユニオンカ

ーバイド製) ; BBI-103、MPI-103、TPS-103、MDS-103、DTS-103、NAT-103及びNDS-103 (以上、ミドリ化学製) 等が挙げられる。

[0113] これらの中でも、実用面と光感度の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体を用いることが好ましい。

[0114] また、上記熱カチオン重合開始剤とは、加熱によりカチオン種又はルイス酸を発生する化合物であれば特に制限されず、既存の化合物を用いることが可能である。かかる化合物の代表的なものとしては、スルホニウム塩、チオフェニウム塩、チオラニウム塩、ベンジルアンモニウム、ピリジニウム塩及びヒドラジニウム塩等の塩 ; ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン及びテトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミン類 ; 1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルシクロヘキサン及びイソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類 ; m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン及びジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類 ; 前記ポリアミン類と、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル及びビスフェノールF-ジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類又はカルボン酸のグリシジルエステル類等の各種エポキシ樹脂とを常法によって反応させることによって製造されるポリエポキシ付加変性物 ; 前記有機ポリアミン類と、フタル酸、イソフタル酸及びダイマー酸等のカルボン酸類とを常法によって反応させることによって製造されるアミド化変性物 ; 前記ポリアミン類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類 ; フェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール及びレゾルシン等の核に少なくとも一個のアルデヒド化反応性場所を有するフェノール類とを常法によって反応させることによって製造されるマンニヒ化変性物 ; 多価カルボン酸 (シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチル

オクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸及びダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸類；トリメリット酸、トリメシン酸及びひまし油脂肪酸等の三量体等のトリカルボン酸類；ピロメリット酸等のテトラカルボン酸類等）の酸無水物；ジシアンジアミド、イミダゾール類、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル及びアミンイミド等を挙げることができる。

上記熱カチオン重合開始剤としては、市販品を用いることもでき、例えば、アデカオプトンCP-77、アデカオプトンCP-66（以上、ADEKA製）；CI-2639、CI-2624（以上、日本曹達製）；サンエイドSI-60L、サンエイドSI-80L、サンエイドSI-100L（以上、三新化学工業製）等が挙げられる。

[0115] 上記重合開始剤（C）は、これまでに例示したものを単独で又は二種以上混合して用いることができる。

[0116] 本発明の硬化性組成物において、上記重合開始剤（C）の含有量は、特に限定されるものではないが、硬化性が良好になることから、シラン化合物（A）、重合性化合物（B）、重合開始剤（C）及び着色剤（D）の合計100質量部に対して、好ましくは0.5～30質量部、より好ましくは1～20質量部である。重合性化合物（B）の含有量が、0.5質量部より小さいと硬化性が劣る場合があり、30質量部より大きいと硬化性組成物中に重合開始剤（C）が析出する場合がある。

例えば膜厚1～3 μm の硬化膜を形成する場合には、重合開始剤（C）の含有量は、シラン化合物（A）、重合性化合物（B）、重合開始剤（C）及び着色剤（D）の合計100質量部に対して、好ましくは0.5～30質量部、より好ましくは1～20質量部である。

[0117] <着色剤（D）>

本発明の硬化性組成物に用いられる着色剤（D）としては、顔料及び染料

を用いることができる。顔料及び染料としては、それぞれ、無機色材又は有機色材を用いることができ、これらを単独で又は2種以上を混合して用いることができる。ここで、顔料とは、後述の溶剤に不溶の着色剤を指し、無機又は有機色材の中でも溶剤に不溶であるもの、或いは無機又は有機染料をレーキ化したものも含まれる。

[0118] 上記顔料としては、ファーネス法、チャンネル法又はサーマル法によって得られるカーボンブラック、或いはアセチレンブラック、ケッチェンブラック又はランプブラック等のカーボンブラック、上記カーボンブラックをエポキシ樹脂で調整又は被覆したもの、上記カーボンブラックを予め溶剤中で樹脂に分散処理し、20～200 mg/gの樹脂で被覆したもの、上記カーボンブラックを酸性又はアルカリ性表面処理したもの、平均粒径が8 nm以上でDBP吸油量が90 ml/100 g以下のカーボンブラック、950℃における揮発分中のCO及びCO₂から算出した全酸素量が、表面積100 m²当たり9 mg以上であるカーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、黒鉛、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、カーボンナノホーン、カーボンエアロゲル、フラーレン、アニリンブラック、ピグメントブラック7、チタンブラック、ラクタムブラック及びペリレンブラック等に代表される黒色顔料、酸化クロム緑、ミロリブルー、コバルト緑、コバルト青、マンガン系、フェロシアン化物、リン酸塩群青、紺青、ウルトラマリン、セルリアンブルー、ピリジアン、エメラルドグリーン、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、合成鉄黒、アンバー、レーキ顔料等の有機又は無機顔料が挙げられ、遮光性が高いことから黒色顔料を用いることが好ましく、黒色顔料としてカーボンブラックを用いることが更に好ましい。

[0119] 上記カーボンブラックの中でも、カーボンブラックをエポキシ樹脂で調整又は被覆したもの、カーボンブラックを予め溶剤中で樹脂に分散処理し、20～200 mg/gの樹脂で被覆したものが好ましく用いられる。

[0120] また、カーボンブラックの中でも、カーボンブラック表面にスルホン酸基

を有するカーボンブラックは、分散性に優れた着色剤分散液が得られること、及び遮光性に優れ、ガラス等の基材に密着性が良好な硬化物が得られることから好ましい。

[0121] 上記カーボンブラック表面にスルホン酸基を付与する方法としては、ペルオキシ二硫酸或いはその塩により酸化する方法（１）又はスルホン化剤で処理する方法（２）が挙げられる。

[0122] 上記ペルオキシ二硫酸或いはその塩により酸化する方法（１）は、公知の任意の方法によって行うことができ、例えば、カーボンブラック、ペルオキシ二硫酸或いはその塩、水系媒体（水或いは水と水溶性溶剤との混合物）を、必要に応じて界面活性剤或いは分散剤を用いて混合し、その混合物を 100℃未満、好ましくは 40～90℃で、24時間未満、好ましくは 2～20時間加熱し、必要に応じて $pH \geq 7$ に中和することにより行うことができる。

上記ペルオキシ二硫酸の塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム等の金属塩或いはアンモニウム塩が挙げられる。

ペルオキシ二硫酸或いはその塩の使用量は、カーボンブラック 1 質量部に対して 0.5～5 質量部の範囲が好ましい。

[0123] 上記スルホン化剤で処理する方法（２）は、公知の任意の方法によって行うことができ、例えば、カーボンブラック及びスルホン化剤を混合し或いは溶剤に溶解し、200℃以下、好ましくは 0～100℃で攪拌することにより行うことができる。

上記スルホン化剤としては、濃硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、ハロゲン化硫酸、アミド硫酸、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、 SO_3 -ジオキサン錯体、 SO_3 -ケトン錯体、スルファミン酸、スルホン化ピリジン塩等が挙げられる。

上記溶剤としては、水；硫酸、発煙硫酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、無水酢酸等の酸性溶剤；ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン等の塩基性溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリ

ドン、スルホラン、ニトロメタン、アセトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル等の極性溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；クロロホルム、トリクロロフルオロメタン、塩化メチレン、クロロベンゼン等の塩素系溶剤等を用いることができ、これらの混合溶剤を用いてもよい。

スルホン化剤の使用量は、カーボンブラック 1 質量部に対して 0.5～20 質量部の範囲が好ましく、複数のスルホン化剤を用いる場合はその合計量が上記範囲になるのが好ましい。

また、スルホン化反応の副反応として公知のスルホンの生成を抑制するため、反応を阻害しない範囲で公知のスルホン抑制剤、例えば脂肪酸、有機過酸、酸無水物、酢酸、ケトン等を、0.01～5%添加してもよい。

[0124] 上記顔料としては、市販品を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド 1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、254、228、240 及び 254；ピグメントオレンジ 13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65 及び 71；ピグメントイエロー 1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180 及び 185；ピグメントグリーン 7、10、36 及び 58；ピグメントブルー 15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：5、15：6、22、24、56、60、61、62 及び 64；ピグメントバイオレット 1、

19、23、27、29、30、32、37、40及び50等が挙げられる。
。

[0125] 上記染料としては、例えば、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、キサンテン化合物、キノリン化合物、アントラキノン化合物、クマリン化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、イソインドリノン化合物、イソインドリン化合物、キナクリドン化合物、アンタンスロン化合物、ペリノン化合物、ペリレン化合物、ジケトピロロピロール化合物、チオインジゴ化合物、ジオキサジン化合物、トリフェニルメタン化合物、キノフタロン化合物、ナフタレンテトラカルボン酸、アゾ染料、シアニン染料の金属錯体化合物等が挙げられる。

[0126] 本発明の硬化性組成物において、上記着色剤（D）の含有量は、上記重合性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは10～200質量部、より好ましくは50～150質量部である。着色剤の含有量が10質量部未満の場合、十分な遮光性が得られない場合があり、200質量部を超えると、着色剤が凝集しやすくなり保存安定性が悪くなる場合がある。

例えば膜厚1～3 μm の硬化膜を形成する場合には、着色剤（D）の含有量は、上記重合性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは10～200質量部、より好ましくは50～150質量部である。

[0127] また、本発明の硬化性組成物は、ラジカル重合性を有さず、アルカリ現像性を付与する化合物を含有してもよく、そのような化合物としては、酸価を有することでアルカリ水溶液に可溶性化合物であれば特に限定されないが、代表的なものとしてアルカリ可溶性ノボラック樹脂（以下、単に「ノボラック樹脂」という）が挙げられる。ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に重縮合して得られる。

[0128] 上記フェノール類としては、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2

、5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル及び没食子酸エステル等が用いられ、これらのフェノール類のうちフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール及びビスフェノールA等が好ましい。これらのフェノール類は、単独で又は2種以上混合して用いられる。

[0129] 上記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド及びp-n-ブチルベンズアルデヒド等が用いられ、これらの化合物のうちホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びベンズアルデヒド等が好ましい。これらのアルデヒド類は、単独で又は2種以上混合して用いられる。アルデヒド類はフェノール類1モル当たり、好ましくは0.7~3モル、特に好ましくは0.7~2モルの割合で使用される。

[0130] 上記酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、又は蟻酸、蔞酸、酢酸等の有機酸が用いられる。これらの酸触媒の使用量は、フェノール類1モル当たり、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましい。縮合反応においては、通常、反応媒質として水が用いられるが、縮合反応に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場

合には、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール等のアルコール類、又はテトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100質量部当たり、20～1000質量部である。縮合反応の反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常、10～200℃、好ましくは70～150℃である。縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸触媒及び反応媒質を除去するため、一般的には内温を130～230℃に上昇させ、減圧下に揮発分を留去し、次いで溶融したノボラック樹脂をスチール製ベルト等の上に流涎して回収する。

また、縮合反応終了後に、前記親水性溶媒に反応混合物を溶解し、水、*n*-ヘキサン及び*n*-ヘプタン等の沈殿剤に添加することにより、ノボラック樹脂を析出させ、析出物を分離し、加熱乾燥することにより回収することもできる。

[0131] 上記ノボラック樹脂以外の例としては、ポリヒドロキシスチレン及びその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体並びにポリビニルヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

[0132] 本発明の硬化性組成物には、更に溶剤を加えることができる。該溶剤としては、通常、必要に応じて、上記の各成分（シラン化合物（A）、重合性化合物（B）、重合開始剤（C）及び着色剤（D））等を溶解又は分散し得る溶剤、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及び2-ヘプタノン等のケトン類；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル及びデキサノール等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチ

レングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；メタノール、エタノール、イソー又はn-プロパノール、イソー又はn-ブタノール及びアミルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート（PGMEA）、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、3-メトキシブチルアセテート及びエトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステル系溶剤；ベンゼン、トルエン及びキシレン等のBTX系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；テレピン油、D-リモネン及びピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（以上、コスモ松山石油製）；及びソルベッソ#100（以上、エクソン化学製）；等のパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン及び1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤；カルビトール系溶剤、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及び水等が挙げられ、これらの溶剤は単独で又は2種以上の混合溶剤として使用することができる。これらの中でも、ケトン類及びエーテルエステル系溶剤等、特にPGMEA及びシクロヘキサノン等が、硬化性組成物においてレジストと重合開始剤との相溶性がよくなるので好ましい。

[0133] 本発明の硬化性組成物において、上記溶剤の使用量は、固形分（組成物中の溶剤以外の全成分）の濃度が5～30質量%になる量が好ましい。5質量%より小さい場合、膜厚を厚くする事が困難であり所望の波長光を十分に吸収できない場合があり、30質量%を超える場合、組成物の析出により組成物の保存性が低下したり、粘度が向上したりして、ハンドリングが低下する場合がある。

[0134] 本発明の硬化性組成物には、更に分散剤を用いることができる。該分散剤

としては、着色剤（D）を分散、安定化できるものであれば良く、市販の分散剤、例えばビックケミー製のB Y Kシリーズ等を用いることができ、塩基性官能基を有するポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタンからなる高分子分散剤、塩基性官能基として窒素原子を有し、窒素原子を有する官能基がアミン及び／又はその四級塩であり、アミン価が1～100mg KOH/gのものが好適に用いられる。

[0135] 本発明の硬化性組成物には、更に無機化合物を含有させることができる。該無機化合物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化イリジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化カリウム、シリカ及びアルミナ等の金属酸化物；層状粘土鉱物、ミロリブルー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、コバルト系、マンガン系、ガラス粉末、マイカ、タルク、カオリン、フェロシアン化物、各種金属硫酸塩、硫化物、セレン化物、アルミニウムシリケート、カルシウムシリケート、水酸化アルミニウム、白金、金、銀及び銅等が挙げられ、これらの中でも、酸化チタン、シリカ、層状粘土鉱物、及び銀等が好ましい。本発明の硬化性組成物において、無機化合物の含有量は、上記重合性化合物（B）100質量部に対して、好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは0.5～20質量部であり、これらの無機化合物は1種又は2種以上を使用することができる。

[0136] 無機化合物を含有させることで、本発明の硬化性組成物を感光性ペースト組成物として用いることができる。該感光性ペースト組成物は、プラズマディスプレイパネルの隔壁パターン、誘電体パターン、電極パターン及びブラックマトリクスパターン等の焼成物パターンを形成するために用いることができる。

また、これら無機化合物は、例えば、充填剤、反射防止剤、導電剤、安定剤、難燃剤、機械的強度向上剤、特殊波長吸収剤及び撥インク剤等としても好適に用いられる。

[0137] また、本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、p-アニソール、ヒドロキノン、ピロカテコール、t-ブチルカテコール及びフェノチアジン等

の熱重合抑制剤；可塑剤；接着促進剤；充填剤；消泡剤；レベリング剤；表面調整剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；分散助剤；凝集防止剤；触媒；効果促進剤；架橋剤；増粘剤等の慣用の添加物を加えることができる。

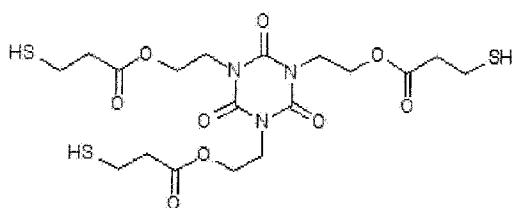
[0138] 本発明の硬化性組成物には、更に、連鎖移動剤、増感剤、界面活性剤及びメラミン等を併用することができる。

[0139] 上記連鎖移動剤、増感剤としては、一般的に硫黄原子含有化合物が用いられる。例えばチオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3-[N-(2-メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N-(3-メルカプトプロピオニル)アラニン、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル(4-メチルチオ)フェニルエーテル、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、メルカプトフェノール、2-メルカプトエチルアミン、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-3-ピリジノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等のメルカプト化合物；該メルカプト化合物を酸化して得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、2-ヨードエタノール、2-ヨードエタンスルホン酸及び3-ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物；トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトイソブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトイソブチレート)、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1, 4-ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロー

ルプロパントリスチオグリコレート、ボタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、下記化合物N o. P 1、昭和電工製カレンズP E 1 及びN R 1 等が挙げられる。

[0140] [化16]

化合物No. P1



[0141] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤、両性界面活性剤及びシリコン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いることもできる。

[0142] 上記メラミン化合物としては、（ポリ）メチロールメラミン、（ポリ）メチロールグリコールウリル、（ポリ）メチロールベンゾグアナミン及び（ポリ）メチロールウレア等の窒素化合物中の活性メチロール基（ CH_2OH 基）の全部又は一部（少なくとも2つ）がアルキルエーテル化された化合物を挙げることができる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、メチル基、エチル基及びブチル基が挙げられ、互いに同一である場合があり、異なる場合もある。また、アルキルエーテル化されていないメチロー

ル基は、一分子内で自己縮合している場合もあり、二分子間で縮合して、その結果オリゴマー成分が形成されている場合もある。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル及びテトラブトキシメチルグリコールウリル等を用いることができる。これらのなかでも、ヘキサメトキシメチルメラミン及びヘキサブトキシメチルメラミン等のアルキルエーテル化されたメラミンが好ましい。

[0143] 本発明の硬化性組成物において、シラン化合物（A）、重合性化合物（B）、重合開始剤（C）、着色剤（D）及び溶剤以外の任意成分の含有量は、その使用目的に応じて適宜選択され特に制限されないが、好ましくは、硬化性組成物の固形分100質量部に対して合計で20質量部以下とする。

[0144] 本発明の硬化性組成物の硬化物の製造方法について、好ましい塗布方法、硬化条件等を下記に示す。

[0145] 本発明の硬化性組成物は、従来の硬化性組成物と同様にして硬化させることができ、例えば、支持基体上に塗布し、得られた塗膜を常法により硬化させることにより、硬化物とすることができる。硬化性組成物の塗布方法としては、ロールコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段を用いることができ、ガラス、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用することができる。上記塗膜の厚さは、用途により適宜選択され、特に制限されない。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写すること、即ちドライフィルムの形態として使用することもでき、その適用方法に制限はない。

[0146] また、上記重合開始剤（C）として光重合開始剤を使用した場合は、本発明の硬化性組成物を硬化させる際に活性光が用いられる。活性光の光源としては、波長300～450nmの光を発光するものを用いることができ、例えば、超高圧水銀、水銀蒸気アーク、カーボンアーク及びキセノンアーク等を用いることができる。

[0147] 更に、露光光源にレーザー光を用いることにより、マスクを用いずに、コ

ンピューター等のデジタル情報から直接画像を形成するレーザー直接描画法が、生産性のみならず、解像性や位置精度等の向上も図れることから有用であり、そのレーザー光としては、 $340\sim430\text{ nm}$ の波長の光が好適に使用されるが、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、YAGレーザー、及び半導体レーザー等の可視から赤外領域の光を発するものも用いることができる。これらのレーザーを使用する場合には、可視から赤外の当該領域を吸収する増感色素が加えられる。

[0148] 2つ以上の硬化性組成物を用い（但し、それらの硬化性組成物のうちの少なくとも1つを本発明の硬化性組成物とする）、下記（1）～（4）の工程を繰り返し行い、2色以上のパターンを組み合わせ、液晶表示パネル等に用いるカラーフィルタを製造することができる。

[0149] （1）硬化性組成物の塗膜を基板上に形成する工程

（2）該塗膜にパターン形状を有するマスクを介して活性光を照射する工程

（3）硬化後の被膜を現像液（特にアルカリ現像液）にて現像する工程

（4）現像後の該被膜を加熱する工程

[0150] 上記（1）の工程においては、上述の塗布方法等により、硬化性組成物を基板上に塗布して塗膜を形成すればよい。

上記（2）の工程において、活性光の露光量は、使用する上記重合性化合物（B）及び重合開始剤（C）の種類、塗膜の膜厚等によって適宜選択され、特に制限されるものではないが、硬化物の製造効率の観点からは露光量が小さいことが望ましく、通常 $40\sim100\text{ mJ/cm}^2$ の範囲が適当である。

上記（3）の工程は、常法により行うことができ、例えば、 Na_2CO_3 水溶液、 KOH 水溶液等をアルカリ現像液として用い、塗膜を $23\sim26^\circ\text{C}$ で $30\sim60$ 秒程度アルカリ現像液に浸漬すればよい。

上記（4）の工程においては、使用する上記重合性化合物（B）及び重合開始剤（C）の種類等にもよるが、通常、 $200\sim240^\circ\text{C}$ で $30\sim60$ 分間加熱するのが適当である。

[0151] 本発明の硬化性組成物及びその硬化物は、硬化性塗料、ワニス、硬化性接

着剤、プリント基板、或いはカラーテレビ、P C モニタ、携帯情報端末及びデジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示パネルにおけるカラーフィルタ、C C D イメージセンサのカラーフィルタ、タッチパネル、有機E L の黒色、隔壁プラズマ表示パネル用の電極材料、粉末コーティング、印刷インク、印刷版、接着剤、ゲルコート、電子工学用のフォトレジスト、電気メッキレジスト、エッチングレジスト、はんだレジスト、絶縁膜、ブラックマトリクス、ブラックカラムスペーサ、種々の表示用途用のカラーフィルタ、プラズマ表示パネル、電気発光表示装置、及びL C D の製造工程において構造を形成するためのレジスト、電気及び電子部品を封入するための組成物、ソルダーレジスト、磁気記録材料、微小機械部品、導波路、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、カラー試験系、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷用ステンシル、ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料、ホログラフィ記録用材料、画像記録材料、微細電子回路、脱色材料、画像記録材料のための脱色材料、マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料、印刷配線板用フォトレジスト材料、U V 及び可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料、プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料及び保護膜等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

[0152] 本発明の硬化性組成物は、黒色顔料を用いた場合、ブラックマトリクスを形成する目的で好適に使用することができ、該ブラックマトリクスは、特に液晶表示パネル等の画像表示装置用の表示デバイス用カラーフィルタに有用である。

[0153] 上記ブラックマトリクスは、本発明の硬化性組成物に黒色顔料含有させ、上記（１）～（４）の工程を行うことにより、好ましく形成される。

また、本発明の硬化性組成物は、現像工程の無いインクジェット方式組成物としても有用である。

実施例

[0154] 以下、実施例等を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら

の実施例等によって限定されるものではない。

[0155] [製造例1] 重合性化合物No. 1の調製

1, 1-ビス〔4-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)フェニル〕インダン184 g、アクリル酸58 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.26 g、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.11 g及びPGMEA105 gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、PGMEA160 g、ビフタル酸無水物59 g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.24 gを加えて、120℃で4時間攪拌した。更に、テトラヒドロ無水フタル酸20 gを加え、120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌した後、PGMEA128 gを加えて、PGMEA溶液として重合性化合物No. 1を得た(Mw=5000、Mn=2100、酸価(固形分)92.7 mg KOH/g)。

[0156] [製造例2] 重合性化合物No. 2の調製

1, 1-ビス〔4-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)フェニル〕インダン43 g、アクリル酸13.5 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.05 g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11 g及びPGMEA23 gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、PGMEA35 g及びビフタル酸無水物11.5 gを加えて120℃で8時間攪拌した。更にテトラヒドロ無水フタル酸7.4 gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、PGMEA34.4 gを加えて、PGMEA溶液として重合性化合物No. 2を得た(Mw=4000、Mn=2100、酸価(固形分)86 mg KOH/g)。

[0157] [製造例3] 重合性化合物No. 3の製造

9, 9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン75.0 g、アクリル酸23.8 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.273 g、テトラブチルアンモニウムクロリド0.585 g、及びPGMEA6

5. 9 gを仕込み、90℃で1時間、100℃で1時間、110℃で1時間及び120℃で14時間攪拌した。室温まで冷却し、無水コハク酸25.9 g、テトラブチルアンモニウムクロリド0.427 g、及びPGMEA1.37 gを加えて、100℃で5時間攪拌した。さらに、9,9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン30.0 g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.269 g、及びPGMEA1.50 gを加えて、90℃で90分、120℃で4時間攪拌後、PGMEA122.2 gを加えて、PGMEA溶液として目的物である重合性化合物No. 3を得た(M_w=4190、M_n=2170、酸価(固形分)52 mg・KOH/g)

[0158] [製造例4]カーボンブラックNo. 1の製造

MA100(三菱化学社製カーボンブラック)150 g及びペルオキソ2硫酸ナトリウム脱イオン水溶液(濃度2.0 N)3000 mlを混合し、60℃で10時間攪拌した。ろ過し、得られたスラリーを水酸化ナトリウムで中和し、ダイアフィルトレーションにより処理し、得られた固体を75℃で一晩乾燥し、黒色粉末としてカーボンブラックNo. 1を得た。

[0159] [製造例5]カーボンブラックNo. 2の製造

MA100(三菱化学社製カーボンブラック)150 g及びスルホラン400 mlを混合し、アミド硫酸15 gを添加して140~150℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを水酸化リチウムで中和し、ダイアフィルトレーションにより処理し、得られた固体を75℃で一晩乾燥し、黒色粉末としてカーボンブラックNo. 2を得た。

[0160] [製造例6]カーボンブラック分散液No. 1の製造

カーボンブラックNo. 1を20 g、重合性化合物No. 1を2 g、DISPERBYK-161(ビックケミー製、分散剤)を3 g及びPGMEAを75 g、それぞれ秤量して合わせ、ビーズミルにより処理して、カーボンブラック分散液No. 1を得た。

[0161] [製造例7]カーボンブラック分散液No. 2の製造

カーボンブラックNo. 2を20 g、重合性化合物No. 1を2 g、D I

S P E R B Y K - 1 6 1 を 3 g 及び P G M E A を 7 5 g、それぞれ秤量して合わせ、ビーズミルにより処理して、カーボンブラック分散液 N o. 2 を得た。

[0162] [実施例 1 ～ 1 4 及び比較例 1 ～ 6] 硬化性組成物の調製

[表 1] ～ [表 3] の配合に従って各成分を混合し、硬化性組成物（実施例 1 ～ 1 4 及び比較例 1 ～ 7）を得た。尚、表中の配合の数値は質量部を表す。

また、表中の各成分の符号は、下記の成分を表す。

- A - 1 : ビス（トリエトキシシリプロピル）テトラスルフィド
A - 2 : 3 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン
A - 3 : 3 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン
A - 4 : S -（オクタノイル）メルカプトプロピルトリエトキシシラン
A' - 5 : 3 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
A' - 6 : 3 -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン
A' - 7 : 3 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン
A' - 8 : ビニルトリエトキシシラン
A' - 9 : ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド
A' - 1 0 : メルカプトベンゾチアゾール
B - 1 : 重合性化合物 N o. 1（固形分 4 5 w t % P G M E A 溶液）
B - 2 : 重合性化合物 N o. 2（固形分 4 5 w t % P G M E A 溶液）
B - 3 : 重合性化合物 N o. 3（固形分 4 5 w t % P G M E A 溶液）
B - 4 : カヤラッド D P H A（多官能アクリレート化合物；日本化薬製）
C - 1 : 化合物 N o. C 1
C - 2 : 化合物 N o. C 2
D - 1 : カーボンブラック分散液 N o. 1（カーボンブラック 2 0 w t % P G M E A 分散液）
D - 2 : カーボンブラック分散液 N o. 2（カーボンブラック 2 0 w t % P G M E A 分散液）

E-1 : PGMEA

[0163] [表1]

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
硬化性組成物 No.		1	2	3	4	5	6	7	8
アルコキシシラン化合物(A)	A-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
	A-2						0.3		
	A-3							0.3	
	A-4								0.3
重合性化合物(B)	B-1	16.0			16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B-2		16.0						
	B-3			16.0					
	B-4	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合開始剤(C)	C-1	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0
	C-2					1.0			
着色剤(D)	D-1	47.0	47.0	47.0		47.0	47.0	47.0	47.0
	D-2				47.0				
溶剤	E-1	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0164] [表2]

実施例		9	10	11	12	13	14
硬化性組成物 No.		9	10	11	12	13	14
アルコキシシラン化合物(A)	A-1	0.1	1	0.3	0.3	0.3	0.3
	A-2						
重合性化合物(B)	B-1	16.5	14.5	5.0	20	17.0	16.0
	B-4	2.0	2.0	7.0	0.5	2.5	2.0
重合開始剤(C)	C-1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	3.0
着色剤(D)	D-1	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0
溶剤	E-1	33.4	34.5	39.7	31.2	32.9	31.7
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0165] [表3]

比較例		1	2	3	4	5	6	7
比較硬化性組成物 No.		1	2	3	4	5	6	7
比較化合物(A')	A'-5	0.3						
	A'-6		0.3					
	A'-7			0.3				
	A'-8				0.3			
	A'-9					0.3		
	A'-10						0.3	
重合性化合物(B)	B-1	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	
	B-2							16.0
	B-4	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.3
重合開始剤(C)	C-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
着色剤(D)	D-1	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0
溶剤	E-1	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0166] [評価例]

実施例1～14で得られた硬化性組成物No. 1～No. 14及び比較例

1～7で得られた比較硬化性組成物N o. 1～N o. 7について、下記のようにして体積抵抗率、OD値及び感度の評価を行った。結果を[表4]～[表6]に示す。

[0167] (体積抵抗率)

クロムスパッタされた基板に硬化性組成物の膜厚が4 μm となるようにスピコーティングし、プレベイクとして110℃にて2分焼成した後、100 mJ/cm^2 にて高圧水銀ランプにて露光し、次いでポストベイクとして230℃にて180分焼成して硬化膜を作成した。硬化膜の上に白金電極をスパッタ処理により作成した。クロム部位と白金電極に導線をつけ、抵抗測定器をつなげて体積抵抗率の測定を行った。単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ である。

体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の硬化物はブラックマトリクスとして使用することができ、体積抵抗率が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の硬化物はブラックマトリクスとして好ましく使用することができる。

[0168] (OD値)

基板上に上記硬化性組成物又は比較硬化性組成物をスピコート(1300 rpm 、50秒間)し乾燥させた後、100℃で100秒間プリベイクを行った。光源として超高圧水銀ランプを用いて露光後した後、230℃で30分間ベイクして硬化膜を作成した。得られた膜のOD値を、マクベス透過濃度計を用いて測定し、該OD値をポストベイク後の膜厚で割って、膜厚あたりのOD値を算出した。

膜厚あたりのOD値が3.0以上の硬化物はブラックマトリクスとして使用することができ、膜厚あたりのOD値が4.0以上の硬化物はブラックマトリクスとして好ましく使用することができる。

[0169] (感度)

基板上に上記硬化性組成物又は比較硬化性組成物をスピコート(1300 rpm 、50秒間)し乾燥させた後、100℃で100秒間プリベイクを行った。所定のマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光後、0.04% KOH水溶液に23℃で30秒間浸漬して現像し、良く水洗し

た。水洗乾燥後、 230°C で30分間ベークしてパターンを定着させた。

露光量が $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で現像後のパターンの定着が良好となるものをAとし、露光量が $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ では現像後のパターンの定着が不良であるが、露光量が $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で現像後のパターンの定着が良好となるものをBとし、パターンの定着に $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光が必要なものをCとした。感度がAの硬化性組成物はブラックマトリクスとして好ましく使用することができ、感度がBの硬化性組成物はブラックマトリクスとして使用することができ、感度がCの硬化性組成物はブラックマトリクスとして使用することは実用上難しい。

[0170] [表4]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
硬化性組成物 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
体積抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)	$3.5\text{E}+13$	$3.3\text{E}+13$	$1.5\text{E}+11$	$3.2\text{E}+13$	$1.1\text{E}+12$	$1.5\text{E}+12$	$2.0\text{E}+12$	$1.5\text{E}+12$
OD値	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	4.0
感度	A	A	A	A	B	A	A	A

[0171] [表5]

実施例	9	10	11	12	13	14
硬化性組成物 No.	9	10	11	12	13	14
体積抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)	$1.50\text{E}+13$	$4.50\text{E}+13$	$3.20\text{E}+11$	$1.10\text{E}+13$	$3.80\text{E}+13$	$1.00\text{E}+13$
OD値	4.0	4.0	4.1	4.0	4.0	4.0
感度	A	A	A	B	B	A

[0172] [表6]

比較例	1	2	3	4	5	6	7
比較硬化性組成物 No.	1	2	3	4	5	6	7
体積抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)	$4.5\text{E}+09$	$5.7\text{E}+09$	$2.5\text{E}+08$	$7.8\text{E}+08$	$1.0\text{E}+07$	$5.7\text{E}+07$	$1.30\text{E}+09$
OD値	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	4.0
感度	A	A	A	A	C	C	A

[0173] 以上の結果より、本発明の硬化性組成物は感度が良好で、本発明の硬化物は、体積抵抗及び遮光性（OD値）に優れることが明らかである。従って、本発明の硬化性樹脂及び硬化物は、電子材料用硬化性樹脂組成物、特にブラックマトリクスに有用である。

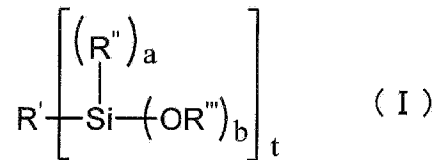
産業上の利用可能性

[0174] 本発明の硬化性組成物は、感度並びに硬化物の高遮光性及び高抵抗を満足できる水準で両立できるため、カラーフィルタ用途のレジストとして有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されるシラン化合物（A）、重合性化合物（B）、重合開始剤（C）及び着色剤（D）を含有する硬化性組成物。

[化1]



（式中、R' は、メルカプト基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、又は炭素原子数 2 ～ 20 の炭化水素基中のメチレン基が－S－又は－CS－で置き換えられた基を表し、

R' で表される基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、カルボキシ基、又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基で置き換えられている場合があり、

R' で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、－O－、－S－、－NH－、－SO₂－、－SO－、－CO－、－CS－又は－OCO－で置き換えられている場合があり、

R' ' は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子を表し、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、カルボキシ基、又は複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基で置き換えられている場合があり、

R' ' で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、－O－、－S－、－NHCO－、－SO₂－、－SO－、－CO－又は－OCO－で置き換えられている場合があり、

R''' は、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、

a は 0 ～ 2 の数であり、 b は 1 ～ 3 の数であり、但し a 及び b は $a + b = 3$ となる数であり、

$a = 2$ の場合、複数存在する R'' は同一である場合があり、異なる場合もあり、

$b \geq 2$ の場合、複数存在する R''' は同一である場合があり、異なる場合もあり、

t は、1 ～ 3 の数である。）

[請求項2]

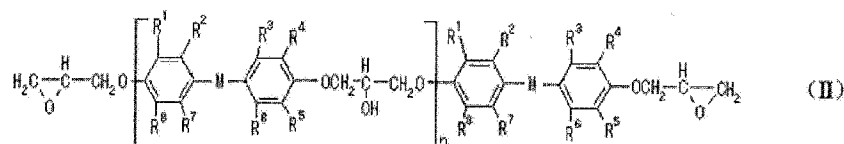
上記重合性化合物 (B) が、

下記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物、

下記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物と不飽和一塩基酸とをエステル化させた構造を有する不飽和化合物、又は

下記一般式 (II) で表されるエポキシ化合物と不飽和一塩基酸とをエステル化させた構造を有する不飽和化合物に、更に多塩基酸無水物をエステル化させた構造を有する不飽和化合物である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

[化2]



(式中、Mは、直接結合、炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SS-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、又は下記式 (c)、(d)、(e) 若しくは (f) で表される置換基を表し、

Mで表される炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基中の水素原子は、ハロゲン原子で置き換えられている場合があり、

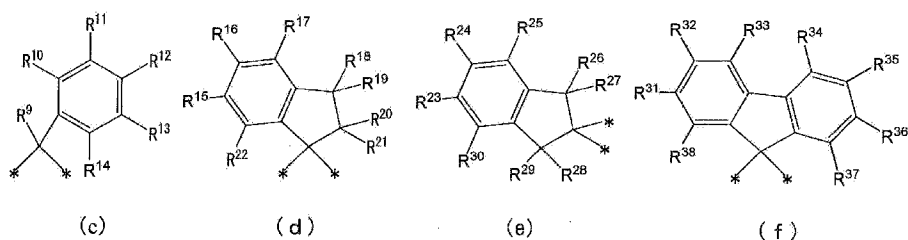
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子を表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ で置き換えられている場合もあり、

n は0～10の数であり、

n が0以外の場合、複数存在する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び M は、それぞれ、同一である場合も、異なる場合もある。))

[化3]



(式中、 R^9 は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、

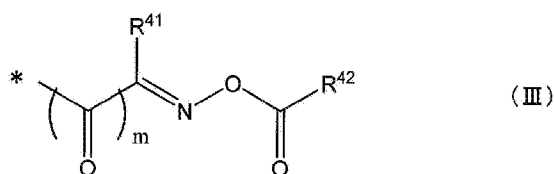
R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、複素環を含有する炭素原子数2～20の基、又はハロゲン原子を表し、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} で表される基中のメチレン基は、酸素が隣り合わない条件で、 $-O-$ 又は $-S-$ で置き換えられている場合があり、

R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{22} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{30} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{38} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{35} と R^{36} 及び R^{36} と R^{37} は結合して環を形成する場合があります、 式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

[請求項3] 上記重合開始剤(C)が、下記一般式(III)で表される基を有する化合物である請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[化4]



(式中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～20の炭化水素基、又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基を表し、

R^{41} 及び R^{42} で表される炭素原子数1～20の炭化水素基又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基中の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、メルカプト基、イソシアネート基、又は複素環を含有する炭素原子数2～20の基で置き換えられている場合があります、

R^{41} 及び R^{42} で表される基中のメチレン基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NR}^{43}-$ 、 $-\text{NR}^{43}\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 又は $\text{CSO}-$ で置き換えられている場合もあり、

R^{43} は、水素原子、又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、

mは0又は1を表し、

式中の*は、これらの式で表される基が、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。)

[請求項4] 上記着色剤(D)が黒色顔料である請求項1～3の何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 請求項1～4の何れか一項に記載の硬化性組成物を用い、該硬化性組成物を硬化させる工程を有する、硬化物の製造方法。

[請求項6] 請求項1～4の何れか一項に記載の硬化性組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/075(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/075, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/031, G03F7/032, G02B5/20

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	1994-2017

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.
X Y	JP 2015-200881 A (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 12 November 2015 (12.11.2015), claims; paragraphs [0016], [0045] to [0079]; examples 1 to 4; table 1 & CN 104950577 A & KR 10-2015-0113863 A & TW 201537299 A	1-6 2-3
X Y	JP 2015-165297 A (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 17 September 2015 (17.09.2015), claims; paragraphs [0018], [0022], [0023], [0048] to [0054], [0068] to [0088]; comparative examples 3, 4, 6; table 1 & CN 104820342 A & KR 10-2015-0092005 A & TW 201531804 A	1-6 2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" 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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" 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
"X" 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
"Y" 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 member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September 2017 (12.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-032860 A (Fujifilm Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; paragraphs [0081], [0082], [0171], [0181] to [0183]; chemical formula 28; paragraphs [0187] to [0200]; example 3; table 1 (Family: none)	1, 4-6 2-3
X A	JP 2013-163376 A (Fujifilm Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0077] to [0080]; chemical formula 3 & US 2013/0180652 A1 claims; paragraphs [0135], [0136]; compound (I) & CN 103203951 A	1, 4-6 2-3
X A	JP 09-150589 A (Toray Industries, Inc.), 10 June 1997 (10.06.1997), claims; paragraphs [0125], [0126], [0132]; example 5; table 1 & US 6096476 A & WO 1997/017208 A1 & EP 802067 A1 & AU 7507196 A & CA 2209831 A & CN 1177947 A	1, 4-6 2-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/075(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i

B. 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. G03F7/075, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/031, G03F7/032, G02B5/20

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
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
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）

CAlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

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
X Y	JP 2015-200881 A（新日鉄住金化学株式会社）2015.11.12, [特許請求の範囲], [0016], [0045]-[0079], 実施例1-4, [表1] & CN 104950577 A & KR 10-2015-0113863 A & TW 201537299 A	1-6 2-3
X Y	JP 2015-165297 A（新日鉄住金化学株式会社）2015.09.17, [特許請求の範囲], [0018], [0022], [0023], [0048]-[0054], [0068]-[0088], 比較例3, 4, 6, [表1] & CN 104820342 A & KR 10-2015-0092005 A & TW 201531804 A	1-6 2-3

☑ 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

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって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

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

本田 博幸

2H

8359

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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*	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
X Y	JP 2008-032860 A (富士フイルム株式会社) 2008.02.14, [特許請求の範囲], [0081], [0082], [0171], [0181]—[0183], [化28], [0187]—[0200], 実施例3, [表1] (ファミリーなし)	1, 4-6 2-3
X A	JP 2013-163376 A (富士フイルム株式会社) 2013.08.22, [特許請求の範囲], [0077]—[0080], [化3] & US 2013/0180652 A1 Claims, [0135], [0136], Compound(I) & CN 103203951 A	1, 4-6 2-3
X A	JP 09-150589 A (東レ株式会社) 1997.06.10, [特許請求の範囲], [0125], [0126], [0132], 実施例5, [表1] & US 6096476 A & WO 1997/017208 A1 & EP 802067 A1 & AU 7507196 A & CA 2209831 A & CN 1177947 A	1, 4-6 2-3