(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9月20日(20.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/168870 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/50 (2006.01) *C08F 20/54* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 290/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/009786

(22) 国際出願日： 2018年3月13日(13.03.2018)

(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 2017-049792 2017年3月15日(15.03.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

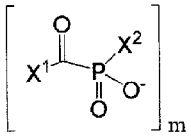
(72) 発明者: 入沢 正福 (**IRISAWA Masatomi**); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 原 憲司 (**HARA Kenji**); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 本多 一郎 (**HONDA Ichiro**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号 郵政福祉琴平ビル６階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

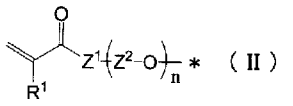
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** WATER-SOLUBLE COMPOSITION, PRODUCTION METHOD FOR CURED PRODUCT THEREOF, AND CURED PRODUCT THEREOF, AND ACYL PHOSPHINATE

(54) 発明の名称： 水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩



（Ｉ）



（ＩＩ）

(57) **Abstract:** Provided are: a water-soluble composition which has excellent storage stability, is applicable for a wide variety of light sources, and can be used to form a highly fine pattern; a production method for a cured product of the water-soluble composition; a cured product of the water-soluble composition; and an acyl phosphinate. This water-soluble composition contains an acyl phosphinate (A) represented by general formula (I) (in the formula, X^1 represents an aryl group having 6-15 carbon atoms, X^2 represents a straight-chain alkyl group or the like having 1-8 carbon atoms, A^{m+} represents an alkali metal ion or the like, and m represents a number of 1-3), and a compound (B) having a group represented by general formula (II) (in the formula, R^1 represents a hydrogen atom or the like, Z^1 represents an oxygen atom or the like, R^2 represents a hydrogen atom or the like, Z^2 represents an alkylene group having 1-6 carbon atoms, n represents a number of 0-30, * indicates a bond, and, in the case where there are a plurality of the groups represented by general formula (II), the respective R^1's, X^1's , X^2's , and n's existing in a quantity of more than one, may be the same or different from each other).

(57) 要約：保存安定性に優れ、幅広い光源に適応可能で、高精細なパターンを形成できる水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩を提供する。 下記一般式（Ｉ）、（式中、X^1は、炭素原子数６～１５のアリール基を表し、X^2は炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基等を表し、A^{m+}はアルカリ金属イオン等を表し、ｍは、１～３の数を表す。）で表されるアシルホスフィン酸塩（Ａ）と、下記一般式（ＩＩ）、（式中、R^1は水素原子等を表し、Z^1は酸素原子等を表し、R^2は、水素原子等を表し、Z^2は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、ｎは、０～３０の数を表し、＊は結合手を意味し、複数の一般式（ＩＩ）で表される基を複数有する場合、複数存在するR^1、X^1、X^2、ｎは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。）で表される基を有する化合物（Ｂ）と、を含有する。

WO 2018/168870 A1

［続葉有］

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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.

(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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩に関し、詳しくは、保存安定性に優れ、幅広い光源に適応可能で、高精細なパターンを形成することができる水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩に関する。

背景技術

[0002] 水溶性組成物は、塗料、インキ、接着剤、光学フィルム等、種々の用途に用いられている。水溶性組成物の水溶性開始剤に着目すると、特許文献１では、微粒子、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、ベタイン構造を有する光重合開始剤および水を含有する水溶性インク組成物が提案され、特許文献２では、水溶性開始剤としてモルホリン構造を有するα－アミノアセトフェノン並びに水溶性化合物としてアクリルアミド構造を有する化合物を含有する経時安定性、硬化感度および着弾位置精度が良好なインク組成物が提案され、特許文献３では、アクリレート系単量体および光重合開始剤として水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物を含有する歯質、特に象牙質への接着性に優れる歯科用接着性組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開２０１４／０５０５５１号

特許文献2：特開２０１２－００７０７０号公報

特許文献3：特開２０００－１５９６２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

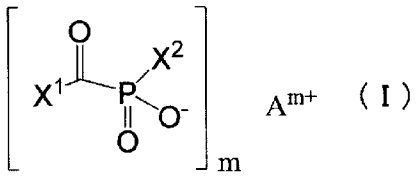
[0004] 水溶性組成物には、保存安定性に優れ、幅広い光源に適応可能で、高精細なパターンを形成できる水溶性組成物が求められる。このような状況において、特許文献１～３で提案されているような水溶性組成物では、必ずしも市場が求める高いレベルでこれらを両立し得るものではなく、水溶性組成物のさらなる改良が求められているのが現状である。

[0005] そこで、本発明の目的は、保存安定性に優れ、幅広い光源に適応可能で、高精細なパターンを形成することができる水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するアシルホスフィン酸塩とアルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート化合物または（メタ）アクリルアミド化合物を含有する水溶性組成物を用いることで、上記課題を解消す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。

[0007] すなわち、本発明の水溶性組成物は、下記一般式（Ｉ）、



（Ｉ）

（式中、Ｘ[1]は、炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

Ｘ[1]で表される基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基で置換されていても

よく、

X^2は炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、または炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

X^2で表される炭素原子数６～１５のアリール基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基、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、イソシアネート基または複素環含有基で置換されていてもよく、

X^2で表される基中のメチレン基は、酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよく、

A^{m+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは$N^+HY^1Y^2Y^3$を表し、

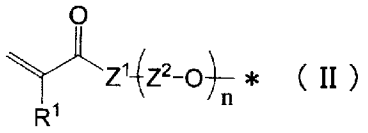
Y^1、Y^2およびY^3は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルケニル基、炭素原子数６～１５のアリール基または炭素原子数７～１３のアリールアルキル基を表し、

Y^1、Y^2およびY^3で表される基中の水素原子は、水酸基で置換されていてもよく、

Y^1、Y^2およびY^3で表される基中のメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、または－N^+H－で置換されていてもよく、

Y^1とY^2、Y^1とY^3およびY^2とY^3のいずれか一つ以上が結合して環を形成していてもよく、

mは、１～３の数を表す。）で表されるアシルホスフィン酸塩（Ａ）と、下記一般式（ＩＩ）、



（ＩＩ）

（式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を表し、

Ｚ[1]は酸素原子または－ＮＲ[2]－を表し、

Ｒ[2]は、水素原子または炭素原子数１～２０の炭化水素基を表し、

Ｚ[2]は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、

ｎは、０～３０の数を表し、

＊は結合手を意味し、

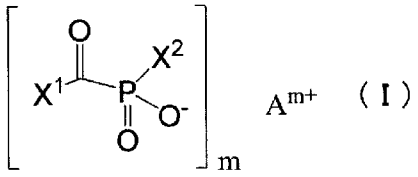
複数の一般式（ＩＩ）で表される基を複数有する場合、複数存在するＲ[1]、Ｚ[1]、Ｚ[2]、ｎは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。）で表される基を有する化合物（Ｂ）と、を含有することを特徴とするものである。

[0008] 本発明の水溶性組成物においては、前記一般式（Ｉ）中のＸ[1]は、２，４，６－トリメチルフェニル基であることが好ましい。また、本発明の水溶性組成物においては、前記一般式（Ｉ）中のＸ[2]は、フェニル基、かつ、Ａ[m+]は、Ｎ[+]ＨＹ[1]Ｙ[2]Ｙ[3]であることが好ましい。さらに、本発明の水溶性組成物においては、前記一般式（Ｉ）中のＡ[m+]は、Ｎ[+]ＨＹ[1]Ｙ[2]Ｙ[3]、かつ、Ｙ[1]、Ｙ[2]およびＹ[3]のうちいずれか一つ以上の水素原子が水酸基で置換されていることが好ましい。さらにまた、本発明の水溶性組成物においては、前記一般式（ＩＩ）中のＺ[1]は、－ＮＲ[2]－であることが好ましい。さらにまた、本発明の水溶性組成物においては、さらに、着色剤（Ｃ）を含有することが好ましい。

[0009] また、本発明の硬化物の製造方法は、本発明の水溶性組成物を光照射または加熱にて硬化させることを特徴とするものである。

[0010] さらに、本発明の硬化物は、本発明の水溶性組成物から得られることを特徴とするものである。

[0011] さらに、本発明のアシルホスフィン酸塩は、下記一般式（Ｉ）、



（式中、Ｘ[1]は、炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

Ｘ[1]で表される基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基で置換されていてもよく、

Ｘ[2]は炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、または炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

Ｘ[2]で表される炭素原子数６～１５のアリール基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基、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、イソシアネート基または複素環含有基で置換されていてもよく、

Ｘ[2]で表される基中のメチレン基は、酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよく、

Ａ[m+]はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはＮ[+]ＨＹ[1]Ｙ[2]Ｙ

^{3}を表し、

Y^{1}、Y^{2}およびY^{3}は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルケニル基、炭素原子数６～１５のアリール基または炭素原子数７～１３のアリールアルキル基を表し、

Y^{1}、Y^{2}およびY^{3}で表される基中の水素原子は、水酸基で置換されていてもよく、

Y^{1}、Y^{2}およびY^{3}で表される基中のメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、または－N^{+}Ｈ－で置換されていてもよく、

Y^{1}とY^{2}、Y^{1}とY^{3}およびY^{2}とY^{3}のいずれか一つ以上が結合して環を形成していてもよく、

ｍは、１～３の数を表す。）で表されるアシルホスフィン酸塩であって、

前記一般式（Ｉ）中のX^{2}がフェニル基、A^{m+}が$N^{+}HY^{1}Y^{2}Y^{3}$であり、かつ、

Y^{1}とY^{2}、Y^{1}とY^{3}およびY^{2}とY^{3}のいずれか一つ以上が結合して環を形成することを特徴とするものである。

[0012] 本発明のアシルホスフィン酸塩は、前記一般式（Ｉ）中のA^{m+}が$N^{+}HY^{1}Y^{2}Y^{3}$、かつ、Y^{1}、Y^{2}およびY^{3}のいずれか一つ以上の水素原子が水酸基で置換されていることが好ましい。

発明の効果

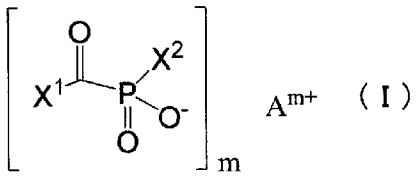
[0013] 本発明によれば、保存安定性に優れ、幅広い光源に適応可能で、高精細なパターンを形成することができる水溶性組成物、その硬化物の製造方法、およびその硬化物、並びにアシルホスフィン酸塩を提供することができる。本発明の水溶性組成物は、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、無電極ランプおよびＬＥＤ光源等に対応する様々な波長の光において高精細なパターンを作製することができる。また、保存安定性に優れているため、塗料、インキ、接着剤、光学フィルム等、種々の用途に好適に用いることができる。また、本発明のアシルホスフィン酸塩は、本発明の水溶性組成物に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の水溶性組成物について説明する。本発明の水溶性組成物は、下記一般式（Ｉ）で表されるアシルホスフィン酸塩（Ａ）と下記一般式（ＩＩ）で表される基を有する化合物（Ｂ）を含有する。本発明の水溶性組成物は、保存安定性に優れ、一液で存在でき、様々な波長の光源に対応できる為、硬化物を簡便に作製することができる。以下、各成分について順に説明する。

[0015] ＜アシルホスフィン酸塩（Ａ）＞

本発明の水溶性組成物に係るアシルホスフィン酸塩（Ａ）とは、本発明のアシルホスフィン酸塩であり、下記一般式（Ｉ）で表される基を有していればよく、特に限定されない。



（Ｉ）

[0016] ここで、一般式（Ｉ）中、X^1は、炭素原子数６～１５のアリール基を表し、X^1で表される基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基で置換されていてもよい。

[0017] また、一般式（Ｉ）中、X^2は炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、または炭素原子数６～１５のアリール基を表す。

[0018] X^2で表される炭素原子数６～１５のアリール基中の水素原子は、炭素原子

数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基、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、イソシアネート基または複素環含有基で置換されていてもよく、X^2で表される基中のメチレン基は、酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよい。

[0019] また、A^{m+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは$N^+HY^1Y^2Y^3$を表し、Y^1、Y^2およびY^3は、それぞれ独立に炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルケニル基、炭素原子数６～１５のアリール基または炭素原子数７～１３のアリールアルキル基を表す。また、Y^1、Y^2およびY^3で表される基中の水素原子は、水酸基で置換されていてもよく、Y^1、Y^2およびY^3で表される基中のメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、または－N^+H－で置換されていてもよく、Y^1とY^2、Y^1とY^3およびY^2とY^3のいずれか一つ以上が結合して環を形成していてもよい。また、ｍは、１～３の数を表す。

[0020] 一般式（Ｉ）中のX^1、X^2およびY^1～Y^3で表される炭素原子数６～１５のアリール基としては、例えば、フェニル、トリメチルフェニル、トリル、キシリル、２，４，６－トリメチルフェニル、ナフチルおよびアンスリル基等が挙げられる。

[0021] 一般式（Ｉ）中のX^1およびX^2で表される基中の水素原子を置換する基としては、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原

子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基および炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0022] 上記炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチルおよびオクチル等が挙げられる。

[0023] 上記炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基としては、例えば、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、イソアミル、ｔ－アミル、イソオクチル、２－エチルヘキシルおよびｔ－オクチル等が挙げられる。

[0024] 上記炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基としては、上記、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基の水素原子が、ハロゲン原子で一つ以上置換されたものを表す。

[0025] 上記炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基としては、上記、炭素原子数３～８の直鎖のアルキル基の水素原子が、ハロゲン原子で一つ以上置換されたものを表す。

[0026] 上記炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、ｎ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ、ｎ－ヘキシルオキシおよびｎ－オクチルオキシ等が挙げられる。

[0027] 上記炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基としては、例えば、イソプロポキシ、イソブトキシ、シクロブトキシ、ｔ－ブトキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシおよびイソオクチルオキシ等が挙げられる。

[0028] 上記炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基としては、上記炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基の水素原子が、ハロゲン原子で一つ以上置換されたものを表す。

[0029] 上記炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基としては、上記炭素原子数３～８の直鎖のアルコキシ基の水素原子が、ハロゲン原子で

一つ以上置換されたものを表す。

[0030] 一般式（Ｉ）中のＸ^{2}で表される炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、および炭素原子数６～１５のアリール基は、上記一般式（Ｉ）中のＸ^{1}およびＸ^{2}で表される基中の水素原子を置換する基で例示したものと同じである。

[0031] 一般式（Ｉ）中のＹ^{1}～Ｙ^{3}で表される炭素原子数１～６のアルキル基としては、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－アミルおよびヘキシル等が挙げられる。

[0032] 一般式（Ｉ）中のＹ^{1}～Ｙ^{3}で表される炭素原子数１～６のアルケニル基としては、例えば、ビニル、エチレン、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－ヘキセニルおよび５－ヘキセニル等が挙げられる。

[0033] 一般式（Ｉ）中のＹ^{1}～Ｙ^{3}で表される炭素原子数７～１３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、アリール基で置換された７～１３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、フェニルエチルおよびナフチルプロピル等が挙げられる。

[0034] 本発明の水溶性組成物においては、一般式（Ｉ）中のＸ^{1}が、フェニル、トリル、キシリル、２，４，６－トリメチルフェニルおよびナフチルである化合物は、安定性、吸収波長および水への溶解性に優れるので好ましい。その中でも上記一般式（Ｉ）中のＸ^{1}が２，４，６－トリメチルフェニル基であるアシルホスフィン酸塩は、水溶性組成物の感度が高いことから好ましい。

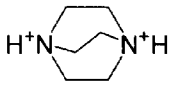
[0035] 本発明の水溶性組成物においては、上記一般式（Ｉ）中のＸ^{2}が、フェニル、トリル、キシリル、２，４，６－トリメチルフェニルおよびナフチルである化合物は、安定性、吸収波長および水への溶解性に優れるので好ましい。その中でも上記一般式（Ｉ）中のＸ^{2}がフェニル基であるものは感度が高いこ

とから好ましい。

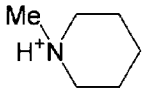
[0036] 本発明の水溶性組成物においては、上記一般式（Ｉ）中のＸ^{2}がフェニル基でかつ、Ａ$^{m+}$がＮ$^{+}$ＨＹ^{1}Ｙ^{2}Ｙ^{3}であるアシルホスフィン酸塩は、水への溶解性が高く、水溶性組成物の感度が高いことから好ましい。Ｎ$^{+}$ＨＹ^{1}Ｙ^{2}Ｙ^{3}として好ましいものとして、下記化合物Ｎｏ．Ａ１～Ａ４１を挙げる。ただし、本発明の水溶性組成物は、以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

[0037]

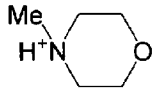
化合物No.A1



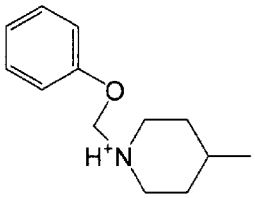
化合物No.A2



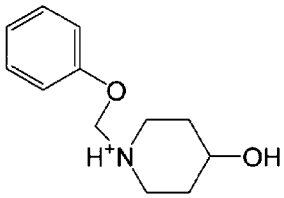
化合物No.A3



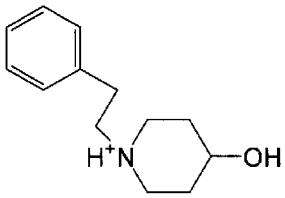
化合物No.A4



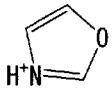
化合物No.A5



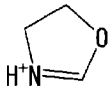
化合物No.A6



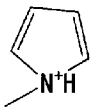
化合物 No.A7



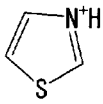
化合物 No.A8



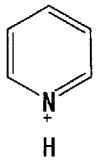
化合物 No.A9



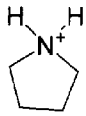
化合物 No.A10



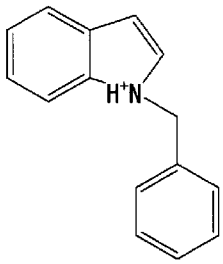
化合物 No.A11



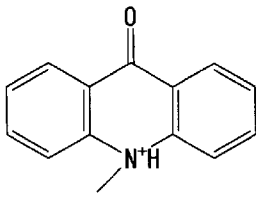
化合物 No.A12



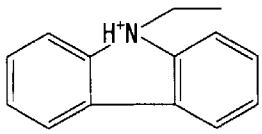
化合物 No.A13



化合物 No.A14

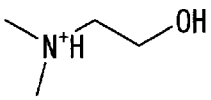


化合物No.A15

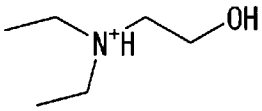


[0038]

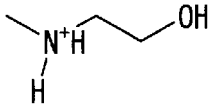
化合物 No. A16



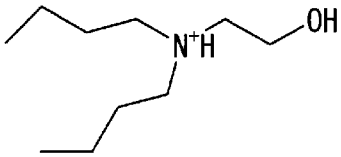
化合物 No. A17



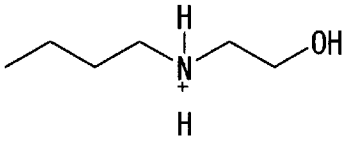
化合物 No. A18



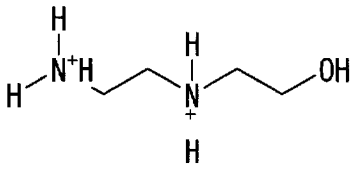
化合物 No. A19



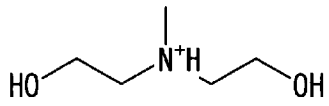
化合物 No. A20



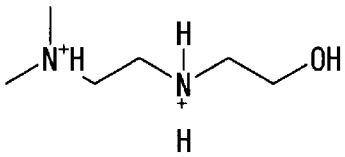
化合物 No. A21



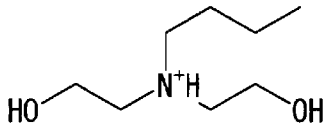
化合物 No. A22



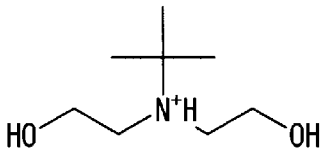
化合物 No. A23



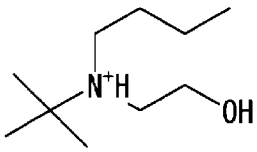
化合物 No. A24



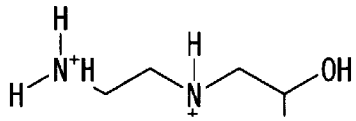
化合物 No. A25



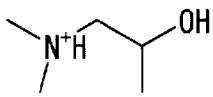
化合物 No. A26



化合物 No. A27

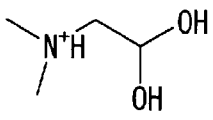


化合物 No. A28

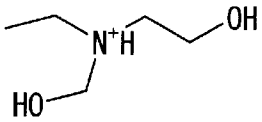


[0039]

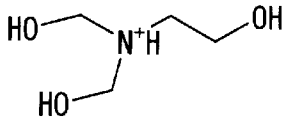
化合物 No. A29



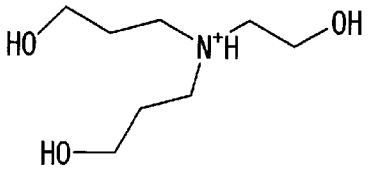
化合物 No. A30



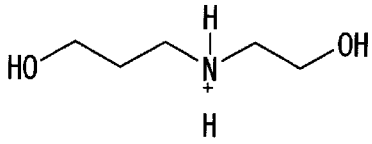
化合物 No. A31



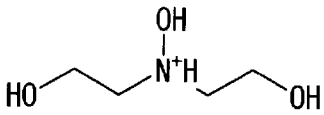
化合物 No. A32



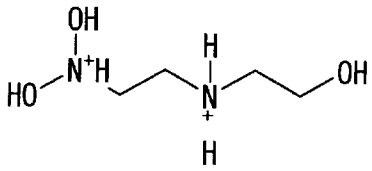
化合物 No. A33



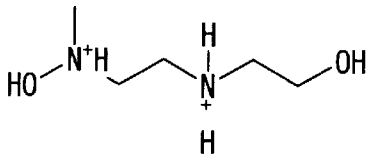
化合物 No. A34



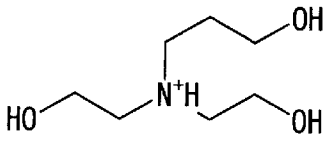
化合物 No. A35



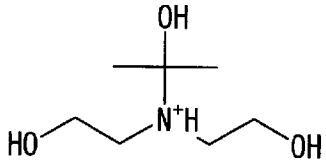
化合物 No. A36



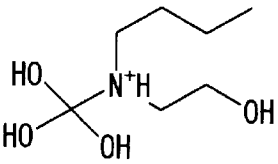
化合物 No. A37



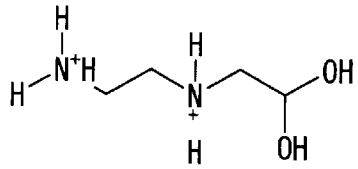
化合物 No. A38



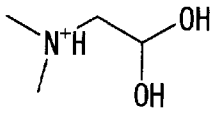
化合物 No. A39



化合物 No. A40



化合物 No. A41



[0040] 上記一般式（Ｉ）において、Ｘ^{2}がフェニル基、Ａ$^{m+}$がＮ$^{+}$ＨＹ^{1}Ｙ^{2}Ｙ^{3}であり、かつ、Ｙ^{1}とＹ^{2}、Ｙ^{1}とＹ^{3}およびＹ^{2}とＹ^{3}のいずれか一つ以上が結合して環を形成するアシルホスフィン酸塩は、水への溶解性が高く水溶性組成物の感度が高いことから特に好ましい。

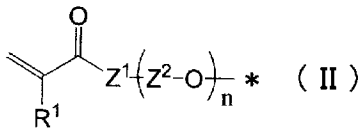
[0041] Y^1とY^2、Y^1とY^3およびY^2とY^3のいずれか一つ以上が結合して環を形成した$N^+HY^1Y^2Y^3$として好ましいものとしては上記化合物Ｎｏ．Ａ１～Ａ１５が挙げられる。

[0042] 上記$N^+HY^1Y^2Y^3$においてY^1～Y^3の水素原子が一つ以上水酸基で置換されているアシルホスフィン酸塩（Ａ）は、水との相溶性が高いことから好ましい。

[0043] アシルホスフィン酸塩（Ａ）の含有量は、アシルホスフィン酸塩（Ａ）および化合物（Ｂ）の総和１００質量部に対し、０．０５～５０質量部であり、好ましくは、０．１～３５質量部である。アシルホスフィン酸塩（Ａ）の含有量がこの範囲にある場合、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、無電極ランプおよびＬＥＤ光源といった幅広い光源おいて硬化性が良好な水溶性組成物が得られ、この水溶性組成物より高精細なパターンを有した硬化物が得られることから好ましい。

[0044] ＜化合物（Ｂ）＞

本発明の水溶性組成物に係る化合物（Ｂ）は、下記一般式（ＩＩ）で表される基を有していればよく、特に限定されない。



（ＩＩ）

[0045] ここで、一般式（ＩＩ）中、R^1は水素原子またはメチル基を表し、Z^1は酸素原子または－NR^2－を表し、R^2は、水素原子または炭素原子数１～２０の炭化水素基を表し、Z^2は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、ｎは、０～３０の数を表し、＊は結合手を意味する。複数の一般式（ＩＩ）で表される基を複数有する場合、複数存在するR^1、X^1、X^2、ｎは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0046] 一般式（ＩＩ）中のR^2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、好ましくは、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のアリール基および炭素原子数７～２０のアリールアルキル基等である。水溶性組成物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のアリール基および炭素原子数７～１０のアリールアルキル基等がより好ましい。

[0047] 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、オクタデシルおよ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、デシルおよびイソデシル等が挙げられる。

[0048] 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、および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－ノネニルおよび４－デセニル等が挙げられる。

[0049] 炭素原子数３～２０のシクロアルキル基とは、３～２０の炭素原子を有する、飽和単環式または飽和多環式アルキル基を意味する。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、デカハイドロナフチル、オクタヒドロペンタレン、ビシクロ［１．１．１］ペンタニルおよ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、デカハイドロナフチル、オクタヒドロペンタレンおよびビシクロ［１．１．１］ペンタニル等が挙げられる。

[0050] 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換された４～２０の炭素原子を有する基を意味する。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およびデカハイドロナフチルプロピル等が挙げられ、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および４－シクロヘキシルブチル等が挙げられる。

[0051] 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、上記アルケニル基やカルボキシル基、ハロゲン原子等で１つ以上置換されたフェニル、ビフェニリル、ナフチル、アンスリル等、例えば、４－クロロフェニル、４－カルボキシルフェニル、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、エチルフェニルおよびナフチル等や、上記アルキル基、上記アルケニル基やカルボキシル基、ハロゲン原子等で１つ以上置換されたフェニル、ビフェニリル、ナフチル、アンスリル等、例えば、４－クロロフェニル、４－カルボキシルフェニル、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。

[0052] 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、アリール基で置換された７～３０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、フェニルエチルおよびナフチルプロピル等が挙げられ、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、アリール基で置換された７～２０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－ジメチルベンジルおよびフェニルエチル等が挙げられる。

[0053] 一般式（ＩＩ）中のZ^2で表される炭素原子数１～６のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等の直鎖状のアルキレン基並びにイソプロピレン基お

よびイソブチレン基等の分岐鎖状のアルキレン基等が挙げられる。

[0054] 化合物（Ｂ）としては、例えば、アルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート化合物および（メタ）アクリルアミド化合物を好ましく用いることができる。

[0055] 上記アルキレンオキサイド変性（メタ）アクリレート化合物とは、アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物またはアルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物を意味する。

[0056] 上記（メタ）アクリルアミド化合物とは、アクリルアミド化合物またはメタクリルアミド化合物を意味する。

[0057] 上記アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物とは、一般式（ＩＩ）中、R^1が水素原子、Z^1が酸素原子、ｎが、１～３０の化合物であり、上記アルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物とは、一般式（ＩＩ）中、R^1がメチル基、Z^1が酸素原子、ｎが、１～３０の化合物である。

[0058] 上記アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物としては、例えばジエチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレンオキサイド変性１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ジプロピレンオキサイド変性１，６－ヘキサンジオールジアクリレート等が挙げられ、上記アルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物としては、例えばジエチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレンオキサイド変性１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ジプロピレンオキサイド変性１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート等が挙げられる。

[0059] 上記アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物および上記アルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物としては、市販品も好ましく用いることができ、例えば、ＮＫエステル　Ａ－６００、Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ、ＮＫエコノマー　Ａ－ＰＧ５０５４Ｅ（以上、新中村化学工業製）等が挙げられる。

[0060] 上記アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物および上記アルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物において、上記一般式（ＩＩ）中のＸ^{2}がエチレン基、またはプロピレン基であるものは、水溶性に優れるので好ましく、エチレン基が特に水溶性に優れることから好ましい。

[0061] 上記アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物および上記アルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物が、一般式（ＩＩ）で表される基を一つ有する場合、水溶性にすぐれることから、ｎが６以上である場合が特に好ましい。上記アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物およびアルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物が、一般式（ＩＩ）で表される基を複数有する場合、水溶性にすぐれることから、複数存在するｎの総和が１０以上である場合が特に好ましい。

[0062] 上記アクリルアミド化合物とは、上記一般式（ＩＩ）中、Ｒ^{1}が水素原子、Ｚ^{1}が－ＮＲ^{2}－、ｎが、０の化合物であり、上記メタクリルアミド化合物とは、上記一般式（ＩＩ）中、Ｒ^{1}がメチル基、Ｚ^{1}が－ＮＲ^{2}－、ｎが０の化合物である。

[0063] 上記アクリルアミド化合物としては、ヒドロキシアクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジプロピルアクリルアミド、アクリルロイルモルホリン、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－イソブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド等が挙げられ、上記メタクリルアミド化合物としては、ヒドロキシメタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－イソプロピルメタクリルアミド、Ｎ－ブチルメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジプロピルメタクリルアミド、メタクリルロイルモルホリン、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－イソブトキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル

メタクリルアミド等が挙げられる。

[0064] 上記アクリルアミド化合物および上記メタクリルアミド化合物としては、市販品も好ましく用いることができ、例えば、ＦＦＭ－２、ＦＦＭ－３、ＦＭ－４およびＦＦＭ－５、（富士フィルム社製）が挙げられる。

[0065] 化合物（Ｂ）の含有量は、アシルホスフィン酸塩（Ａ）および化合物（Ｂ）の総和１００質量部に対し、７０～９９．５質量部であり、好ましくは９０～９９．５質量部であり化合物（Ｂ）の含有量がこの範囲にある場合、幅広い光源（ＬＥＤ）において硬化性が良好な水溶性組成物が得られ、この水溶性組成物より高精細なパターンを有した硬化物が得られることから好ましい。

[0066] ＜溶媒＞

本発明の水溶性組成物は、溶媒として水を含有していてもよく、有機溶剤と併用することも可能だが、溶媒として水のみの一液であることが環境低負荷並びに有機材料上に塗布する場合、有機材料を侵さないことから好ましい。

[0067] 上記有機溶剤としては、水と併用することで、上記の各成分（アシルホスフィン酸塩（Ａ）および化合物（Ｂ））等を溶解または分散しえる溶剤、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、シクロヘキサノンおよび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－ジエトキシエタンおよ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、コハク酸ジメチルおよびテ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およ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－またはｎ－プロパノール、イソ－またはｎ－ブタノールおよ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（ＰＧＭ）、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およ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、トルエンおよびキシレン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよ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－リモネンおよ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）；およびソルベッソ＃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、塩化メチレンおよび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および水等が挙げられ、水との相溶性がよいのでアルコール系溶剤が好ましい。

[0068] 本発明の水溶性組成物において、上記溶剤を使用する場合、その使用量は、特に限定されるものではないが、水溶性組成物全量に対して７０～９５質量％になることが好ましい。溶剤の含有量が上記範囲の場合、ハンドリング性（硬化性組成物の粘度や濡れ性）および液安定性（組成物に含まれる成分の析出や沈降を伴わない）に優れる硬化性組成物並びに硬化物の厚さを適切にコントロールできることから好ましい。

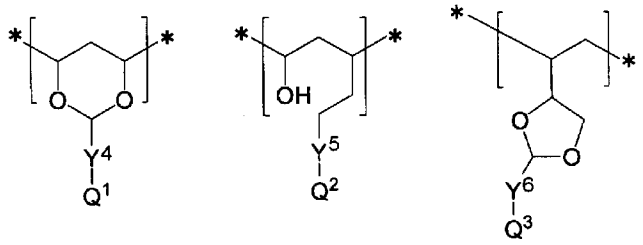
[0069] ＜その他＞

本発明の水溶性組成物には、必要に応じて、感光基および水酸基を有している水溶性重合体、ポリビニルアルコール変性水溶性重合体、架橋剤、感光基および下記一般式（ＶＩ）で表される部分構造の何れも有さない水溶性重合体、有機酸、カップリング剤、増感剤、界面活性剤、塩基性化合物、着色

剤、ラジカル開始剤（アシルホスフィン酸塩（Ａ）を除く）、水溶性防腐剤および導電性物質等を加えることもできる。

[0070] 上記感光基および水酸基を有している水溶性重合体として好ましいものとして、硬化物の耐熱性、耐水性および耐湿熱性が高いことから、下記一般式（ＩＩＩα）～（ＩＩＩε）を構成単位として有する化合物が挙げられ、中でも、（ＩＩＩδ）および（ＩＩＩε）を構成単位として有する化合物は、ＬＥＤ光源（３６５ｎｍ）を用いた場合においても硬化性に優れる水溶性組成物並びに耐熱性、耐水性および耐湿熱性に優れる硬化物が得られることからより好ましい。

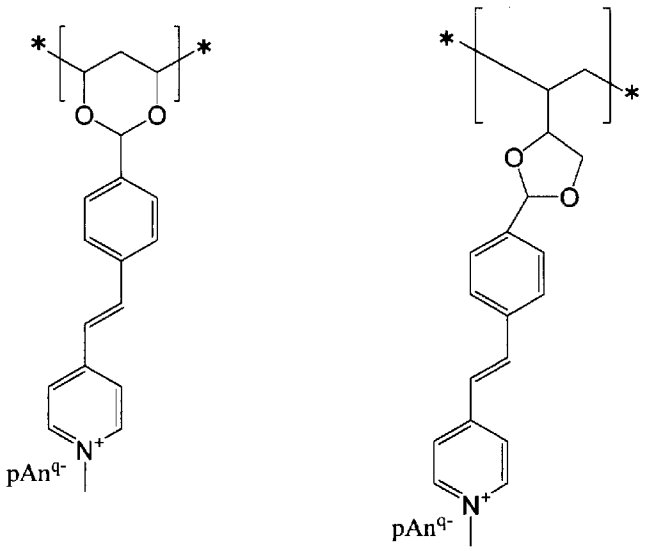
[0071]



（Ⅲα） （Ⅲβ） （Ⅲγ）

ここで、Y^4、Y^5およびY^6は、それぞれ独立に直接結合または２価の連結基を表し、Q^1、Q^2およびQ^3は、それぞれ独立に感光基を表し、＊は結合手である。

[0072]



（Ⅲδ） （Ⅲε）

ここで、一般式（ＩＩＩδ）、（ＩＩＩε）中、An^{q-}はｑ価のアニオンを表し、ｑは１または２を表し、ｐは電荷を中性に保つ係数を表し、＊は結合手を意味する。

[0073] 一般式（ＩＩＩα）、（ＩＩＩβ）および（ＩＩＩγ）中のY^4、Y^5およびY^6で表される２価の連結基としては、特に制限はないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素原子数１～１０のアルキレン基、フェニレン基、ナフタレン基等の炭素原子数６～３０のアリーレン基、ヘテロ環連結基、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＣＯ－、－ＮＲ－、－ＣＯＮＲ－、－ＯＣ－、－ＳＯ－、－SO_2－およびこれらを２以上組み合わせた連結基を好ましく挙げることができる。ここで、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

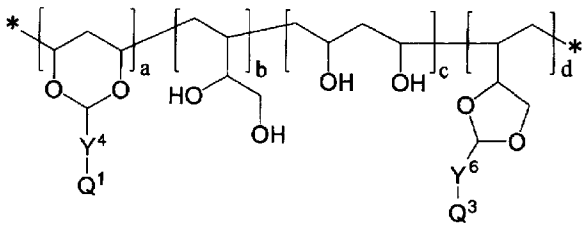
[0074] 一般式（ＩＩＩα）、（ＩＩＩβ）および（ＩＩＩγ）中のQ^1、Q^2およびQ^3で表される感光基としては、例えば、シンナミル基、シンナモイル基、シンナミリデン基、シンナミリデンアセチル基、カルコン基、クマリン基、イソクマリン基、２，５－ジメトキシスチルベン基、マレイミド基、α－フェニルマレイミド基、２－ピロン基、アジド基、チミン基、キノン基、ウラシル基、ピリミジン基、スチルバゾリウム基、スチリルピリジニウム基、スチリルキノリウム基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基等が挙げられ、これらの中でも、感光性が高く、液安定性（増粘、ゲル化、析出等を伴わない）が高い水溶性組成物が得られることからスチルバゾリウム基、シンナモイル基、アクリル基、メタアクリル基、アクリルアミド基またはメタアクリルアミド基を好ましく用いることができる。

[0075] 上記感光基の中でも、スチルバゾリウム基は、水への溶解性が高く、また３６５ｎｍ付近に吸収帯があるため、ＬＥＤ光源（３６５ｎｍ）等の波長が長い光源においても感光性を発現する水溶性組成物が得られる。この水溶性

組成物から、耐熱性、耐水性および耐湿熱性に加えて高精細なパターンな硬化物が得られるため、特に好ましく用いることができる。

[0076] 好ましい感光基および水酸基を有している水溶性重合体の具体的な例として、下記一般式（ＩＶ）および下記一般式（Ｖ）で表される水溶性感光重合体が挙げられる。

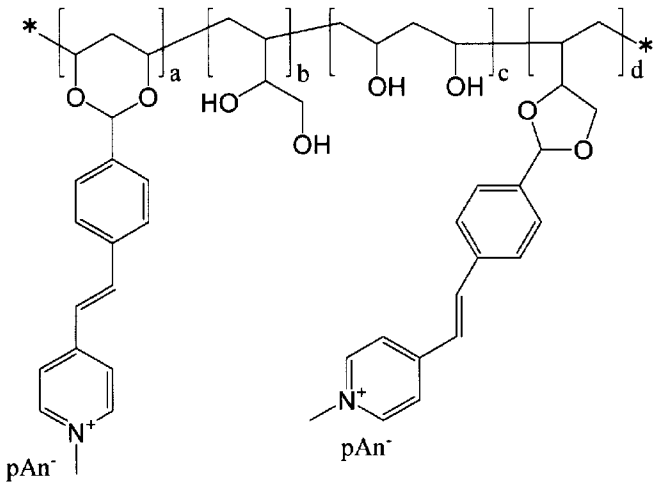
[0077]



（Ⅳ）

ここで、式（ＩＶ）中、Y^4およびQ^1は上記一般式（ＩＩＩα）と同一であり、Y^6およびQ^3は上記一般式（ＩＩＩγ）と同一であり、ａ、ｂ、ｃ、およびｄは０～５０００までの数であり、ａおよびｄは、同時に０となることは無く、１００＜ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＜５０００であり、＊は結合手である。

[0078]



（Ⅴ）

ここで、式（Ｖ）中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、一般式（ＩＶ）と同一であり、ａおよびｄは、同時に０となることは無く、１００＜ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＜５０００であり、＊は結合手である。

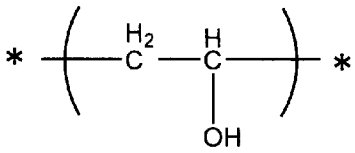
[0079] 本発明の水溶性組成物より得られる硬化物の耐熱性および密着性が良好なことから、一般式（ＩＶ）および（Ｖ）においてａ、ｂ、ｃおよびｄ（モル比）の好ましい値は、ａ：ｂ：ｃ：ｄ＝０．１～４：５～３０：５～７０：

０．１～４であり、重量平均分子量が１．５万～５００万、好ましくは１０万～１００万であるものが好ましい。

[0080] 一般式（Ｖ）で表される重合体は、ブテンジオール・ポリビニルアルコール共重合体に感光基を有するアルデヒドをｐＨ１～４の条件下でアセタール化反応させることにより得られる。また、市販品を用いることによって製造することもでき、例えば、日本合成化学社製のＧポリマー（ブテンジオールビニルアルコールコポリマー）ＯＫＳ－１０８１、ＯＫＳ－１０８３、ＯＫＳ－１１０９に感光基を有するアルデヒドをｐＨ１～４の条件下でアセタール化反応させることにより得ることもできる。

[0081] ポリビニルアルコール変性水溶性重合体とは、上記感光基を構造中に有さず、かつ、下記一般式（ＶＩ）で表される構成単位を有している水溶性重合体であり、後述する架橋剤と併せて添加することで得られる硬化物の耐熱性を向上することができる。

[0082]



（VI）

ここで、一般式（ＶＩ）中、＊は結合手である。

[0083] ポリビニルアルコール変性水溶性重合体は、主鎖としては従来公知のポリビニルアルコールと同様で、一般的にポバールと呼ばれるビニルアルコールを重合させたポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、完全けん化ポリビニルアルコール、または酢酸ビニルと共重合性を有する単量体との共重合体のけん化物等が挙げられる。なお、ポリビニルアルコール変性水溶性重合体を構成するポリビニルアルコールは、ビニルアルコールを必須の単量体とするホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

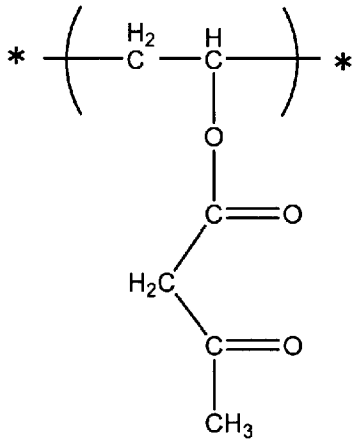
[0084] ポリビニルアルコール変性水溶性重合体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる方法、ポリビニルアルコールとアセト酢酸エステルを反応させてエステル交換する方法、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニルの共重合体をケン化する方法

等を挙げることができる。これらの中でも、製造工程が簡略で、品質の良いアセト酢酸エステル基を有するポリビニルアルコールが得られることから、ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる方法で製造するのが好ましい。

[0085] 酢酸ビニルと共重合性を有する単量体としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸およびそのエステル類、エチレン、プロピレン等のα－オレフィン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ、スルホン酸ソーダ、スルホン酸ソーダモノアルキルマレート、ジスルホン酸ソーダアルキルマレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド、アクリルアミドアルキルスルホン酸アルカリ塩、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピロリドン誘導体等が挙げられ、これら単量体は全構造単位の１０モル％以下、特に５モル％であるのが好ましい。多すぎると水溶性が低下するおそれがある。

[0086] 本発明の水溶性組成物にゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）が、１０，０００～２００，０００、けん化度（加水分解率）が、８５～１００であるポリビニルアルコール変性水溶性重合体と後述する架橋剤を添加することで、得られる硬化物の耐水性が向上し、膜の耐久性が向上するので好ましく、けん化度が９５～１００であるポリビニルアルコール変性水溶性重合体は、耐水性がさらに向上するのでより好ましい。

[0087] ポリビニルアルコール変性水溶性重合体として、下記一般式（ＶＩＩ）、



（Ⅶ）

で表される構成単位を有する化合物を用いた場合、本発明の水溶性組成物より得られる硬化物の耐熱性、耐水性および耐湿熱性が特に優れることからより好ましい。

[0088] 一般式（ＶＩＩ）で表される構成単位の含有量は、通常、０．１～２０モル％であり、さらには０．２～１５モル％、特には０．３～１０モル％であるものが、硬化物の耐水性、架橋速度、水溶性、水溶液の安定性の観点から好ましい。

[0089] ポリビニルアルコール変性水溶性重合体としては、市販品を用いることもでき、例えば、ゴーセネックスＺ－１００、Ｚ－２００、Ｚ－２２０、Ｚ－３００およびＺ－４１０（日本合成化学工業社製）等が挙げられる。

[0090] 上記架橋剤は、ポリビニルアルコール変性水溶性重合体を架橋し得るものであれば、制限なく用いることができる。架橋剤としては、例えば、従来既知の有機系架橋剤、キレート化剤を有している金属キレート錯体、ジルコニウム化合物およびチタン化合物を好ましく用いることができる。

[0091] 有機系架橋剤としては、架橋剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができ、例えば、ビスジアジド化合物、ヒドロキシル基またはアルコキシル基を有するアミノ樹脂、ポリエチレンイミン、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル－ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド－ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素－ホルムアルデヒド樹脂等を挙げることができる。これらはメラミン、尿素、グアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素を沸騰水中でホルマ

リンと反応させてメチロール化、あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシル化したものを用いることができる。

[0092] キレート化剤としては、ヒドロキシカルボン酸またはその塩、グリオキシル酸またはその塩、アミノアルコール、アミノカルボン酸、アラニン、アルギニン、ロイシン、イソロイシン、ジヒドロキシプロピルグリシン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸、β－ジケトン、ジメチルグリオキシム、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、ポリヒドラジド、リン酸エステル等が挙げられ、これらは一種または二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0093] １つの金属原子に対して、共有結合や水素結合等により２座またはそれ以上の多座で配位することが可能なキレート化剤を有している金属キレート錯体を用いた場合、架橋反応速度が適度に調節されるため好ましい。キレート型配位子としては具体的には、ヒドロキシカルボン酸またはその塩、アミノアルコール、β－ジケトン等が挙げられる。

[0094] ジルコニウム化合物としては、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等の鉱酸のジルコニウム塩；ギ酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、クエン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム等の有機酸のジルコニウム塩；炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、シュウ酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム、ジルコニウムラクテートアンモニウム等のジルコニウム錯塩の他、一種または二種以上のキレート化剤を配位子とするジルコニウムキレート錯体が挙げられる。これらの中でも、水溶性ジ

ルコニウムが好ましく、オキシハロゲン化ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムがより好ましい。

[0095] ジルコニウムキレート錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、オキシハロゲン化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、ジルコニウムラクテートアンモニウム、硫酸ジルコニウムおよびオキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテート等が挙げられる。

[0096] ジルコニウム化合物の中でも、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、オキシハロゲン化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、ジルコニウムラクテートアンモニウム、硫酸ジルコニウムおよびオキシ酢酸ジルコニウム等が、安定性、水溶性、反応性が高いので好ましい。これらは、一種または二種以上の混合物として使用することができる。

[0097] ジルコニウム化合物としては市販品を用いることもでき、例えば、酸塩化ジルコニウム、ジルコゾールＺＣ－２、ジルコゾールＺＮ、ジルコゾールＨＡ、ジルコゾールＡＣ－７、ジルコゾールＺＫ－１０、ジルコゾールＺＮ、ジルコゾールＺＡ－１０、ジルコゾールＺＡ－２０、オクチル酸ジルコニル、炭酸ジルコニル（以上、第一希元素化学工業社製）オルガチックスＺＡ－４５、オルガチックスＺＡ－６５、オルガチックスＺＢ－１２６、オルガチックスＺＣ－１２６、オルガチックスＺＣ－１５０、オルガチックスＺＣ－２００、オルガチックスＺＣ－３００、オルガチックスＺＣ－３２０、オルガチックスＺＣ－５４０、オルガチックスＺＣ－５８０、オルガチックスＺＣ－７００、ＺＣ－３００（以上、マツモトファインケミカル社製）等が挙げられる。

[0098] チタン化合物としては、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラノルマルプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ－

ｔ－ブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート等のチタンアルコキシド；チタンブチルダイマー、チタンブチルテトラマー等のチタンアルコキシドの加水分解分解反応により得られるオリゴマーやポリマーおよびそれらの誘導体；チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、チタントリエタノールアルミネート、シュウ酸チタン等のチタンキレート錯体；ポリヒドロキシチタンステアレート等のチタンアシレート；四塩化チタン、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）等が挙げられ、これらは、一種または二種以上の混合物として使用することができる。

[0099] チタン化合物としては市販品を用いることもでき、例えば、オルガチックスＴＡ－８、オルガチックスＴＡ－１０、オルガチックスＴＡ－１２、オルガチックスＴＣ－１００、オルガチックスＴＣ－１２０、オルガチックスＴＣ－３００、オルガチックスＴＣ－３１０、オルガチックスＴＣ－３１５、オルガチックスＴＣ－３３５、オルガチックスＴＣ－４０１、オルガチックスＴＣ－８００、オルガチックスＷＳ－７００（以上マツモトファインケミカル社製）チタボンドＴ－１００、チタボンドＴ－１２０、チタボンドＴ－１２０Ａ、チタボンドＴ－１５０、チタボンドＴ－１６０、チタボンドＴ－１８０Ｅ、チタボンドＴ－１８５Ｅ、（以上、日本曹達製）等が挙げられる。

[0100] 本発明の水溶性組成物より得られる硬化物の耐湿熱性が良好なことから、上記架橋剤の中でもジルコニウム化合物またはチタン化合物が特に好ましい。

[0101] 架橋剤とポリビニルアルコール変性水溶性重合体を添加する場合、架橋剤の添加量は、ポリビニルアルコール変性水溶性重合体の１００質量部に対し、０．０１～５質量部であるのが、析出や増粘等の変化が無く、水溶性組成物が安定なため好ましい。

[0102] 本発明の水溶性組成物には架橋剤由来の金属分が含まれるが、金属含有量は、水溶性組成物の溶媒を除いた成分中、０．０１～３質量％が好ましく、より好ましくは０．０１～１質量％である。

[0103] 上記感光基および上記一般式（ＶＩ）で表される構成単位の何れも有さない水溶性重合体としては、酸化澱粉、エーテル化・エステル化・グラフト化された変性澱粉、ゼラチン・カゼイン・カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、水溶性ポリエステル樹脂、２－ヒドロキシプロピルアクリレートポリマー・４－ヒドロキシブチルアクリレートポリマー等の水溶性ポリアクリル酸エステル樹脂、水溶性ポリカーボネート樹脂、水溶性ポリ酢酸ビニル樹脂、水溶性スチレンアクリート樹脂、水溶性ビニルトルエンアクリレート樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、ポリビニルアミド・ポリアクリルアミド、変性アクリルアミド等の水溶性ポリアミド樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性ポリカプロラクトン樹脂、水溶性ポリスチレン樹脂、水溶性ポリ塩化ビニル樹脂、水溶性ポリアクリレート樹脂、水溶性ポリアクリロニトリル樹脂等の水溶性樹脂およびスチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0104] 上記有機酸としては、カルボキシル基を有する弱酸性の化合物なら制限なく用いることができ、例えば、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、乳酸、炭酸、蟻酸、シュウ酸、プロピオン酸、オクチル酸、カプリル酸、グルクロン酸、ステアリン酸、安息香酸、マンデル酸等が挙げられる。これらの中でも、乳酸、酢酸、クエン酸、グリコール酸またはリンゴ酸が好ましい。

[0105] 上記カップリング剤としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル官能性アルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ

エトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等のアルケニル官能性アルコキシシラン、３－メタクリロキシブロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシブロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性アルコキシシランおよびγ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシラン等を用いることができる。

[0106] 上記増感剤は、光照射により硬化する場合の、光の適応可能な波長範囲を拡大することができる化合物であり、増感剤としては、例えば、特開２００５－３０７１９９に記載のチオキサントン類、特開２０１２－７０７１に記載のチオキサントン類、ＷＯ２０１４／０５０５５１に記載のベンゾフェノン類、チオキサントン類、チオクロマノン類、ビイミダゾール類などが好ましい。

[0107] 上記以外の増感剤としては、例えば、α－アミノアセトフェノン類、α－ヒドロキシアセトフェノン類、ベンジルケタール類ベンゾフェノン、３－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、４，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２，５－ジメチルベンゾフェノン、３，４－ジメチルベンゾフェノン、４－メトキシベンゾフェノン、４，４－ジメトキシベンゾフェノン、３，３－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、４－メトキシアセトフェノン、２，４－ジメトキシアセトフェノン、２，５－ジメトキシアセトフェノン、２，６－ジメトキシアセトフェノン、４，４－ジ

メトキシアセトフェノン、４－エトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２－エトキシ－２－フェニルアセトフェノン、４－フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン類、アントラキノン、ヒドロキシアントラキノン、１－ニトロアントラキノン、アミノアントラキノン、２－クロロアントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、アントラキノンスルホン酸、１，２－ベンズアントラキノン、１，４－ヒドロキシアントラキノン（キニザリン）等のアントラキノン類、アントラセン、１，２－ベンゾアントラセン、９－シアノアントラセン、９，１０－ジシアノアントラセン、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ビス（フェニルエチル）アントラセン等のアントラセン類、２，３－ジクロロ－６－ジシアノ－ｐ－ベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－５－メチル－１，４－ベンゾキノン、メトキシベンゾキノン、２，５－ジクロロ－ｐ－ベンゾキノン、２，６－ジメチル－１，４－ベンゾキノン、９，１０－フェナンスレキノン、カンファーキノン、２，３－ジクロロ－１，４－ナフトキノン、キサントン等のキノン類、チオキサントン、２－メチルチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、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、２，４－イソプロピルチオキサントン等のチオキサン類、ジベンゾスベロン、ジベンゾスベレン、ジベンゾスベレノール、ジベンゾスベラン等のシクロヘプタン類、２－メトキシナフタレン、ベンゾインイソプロピルエーテル、４－ベンゾイルジフェニル、ｏ－ベンゾイル安息香酸、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４－メチル－ジフェニルスルフィド、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル等の芳香族化合物、および色素系増感性物質であるクマリン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、キサンテン系化合物等が挙げられ、その中でも特に水中での安定性が高い（加水分解を受けにくい）という観点から、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、チオクロマノン類、ビイミダゾール類、α－アミノアセトフェノン類、α－ヒドロキシアセトフェノン類、ベンジルケタール類が好ましい。

[0108] 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、シリコー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てもよい。

[0109] 上記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、エチレンイミン、ピロリジン、ピペリジン、ポリエチレンイミン等が挙げられ、これらは一種または二種以上を組み合わせて用いることができ、ｐＨ調整等の目的で塩基性化合物を添加する場合がある。

[0110] 上記着色剤としては、顔料および染料を用いることができる。顔料および染料としては、それぞれ、無機色材または有機色材を用いることができ、これらを単独でまたは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、後述の溶媒に不溶の着色剤を指し、無機または有機色材の中でも溶媒に不溶であるもの、或いは無機または有機染料をレーキ化したものも含まれる。

[0111] 上記顔料としては、ファーネス法、チャンネル法また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また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または被覆したもの、上記カーボンブラックを予め溶媒中で樹脂に分散処理し、２０～２００ｍｇ／ｇの樹脂で被覆したもの、上記カーボンブラックを酸性またはアルカリ性表面処理したもの、平均粒径が８ｎｍ以上でＤＢＰ吸油量が９０ｍｌ／１００ｇ以下のカーボンブラック、９

５０℃における揮発分中のＣＯおよびＣＯ$_2$から算出した全酸素量が、表面積１００ｍ^{2}当たり９ｍｇ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、べんがら（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また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、さらに好ましい。

[0112] 上記顔料としては、市販品を用いることもでき、例えば、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＹＷ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＲＤ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＢＮ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＧＮ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＢＫ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＢＥ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＶＴ－５、ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ ＷＭＷＥ－１、ＢＯＮＪＥＴ ＢＬＡＣＫ ＣＷ－１（以上、オリエント化学工業社製）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および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および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および１８５；ピグメントグリーン７、１０、３６および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および６４；ピグメントバイオレット１、１９、２３、２７、２９、３０、３２、３７、４０および５０等が挙げられる。

[0113] 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。

[0114] 上記染料としては、水溶性染料および油溶性染料を適時使用することができる。

[0115] 上記染料としては、市販品を用いることもでき、例えば、ＷＡＴＥＲ ＹＥＬＬＯＷ １、ＷＡＴＥＲ ＹＥＬＬＯＷ ２、ＷＡＴＥＲ ＹＥＬＬＯＷ ６Ｃ、ＷＡＴＥＲ ＹＥＬＬＯＷ ６ＣＬ、ＷＡＴＥＲ ＯＲＡＮＧＥ １８、ＷＡＴＥＲ ＯＲＡＮＧＥ ２５、ＷＡＴＥＲ ＲＥＤ １、ＷＡＴＥＲ ＲＥＤ ２Ｓ、ＷＡＴＥＲ ＲＥＤ ３、ＷＡＴＥＲ ＲＥＤ ９、ＷＡＴＥＲ ＲＥＤ ２７、ＷＡＴＥＲ ＰＩＮＫ ２Ｓ、ＷＡＴＥＲ ＢＲＯＷＮ １６、ＷＡＴＥＲ ＧＲＥＥＮ ８、ＷＡＴＥＲ ＢＬＵＥ ３、ＷＡＴＥＲ ＢＬＵＥ ９、ＷＡＴＥＲ ＢＬＵＥ １０５Ｓ、ＷＡＴＥＲ ＢＬＵＥ １０６、ＷＡＴＥＲ ＢＬＵＥ １１７－Ｌ、ＷＡＴＥＲ ＶＩＯＬＥＴ ７、ＷＡＴＥＲ ＢＬＡＣＫ ３１、ＷＡＴＥＲ ＢＬＡＣＫ １９１－Ｌ、ＷＡＴＥＲ ＢＬＡＣＫ ２５６－Ｌ、ＷＡＴＥＲ Ｂ

LACK R－455、WATER BLACK R－510、BONJET YELLOW 161－L、BONJET MAGENTA XXX、BONJET CYAN XXX、BONJET BLACK 891－L、VALIFAST YELLOW 1101、VALIFAST YELLOW 3150、VALIFAST RED 1308、VALIFAST RED 2320、VALIFAST PINK 1364、VALIFAST PINK 2310N、VALIFAST VIOLET 1701、VALIFAST BLACK 1815、VALIFAST BLACK 1807、VALIFAST BLACK 3804、VALIFAST BLACK 3810、VALIFAST BLACK 3820、VALIFAST BLACK 3830、VALIFAST BLACK 3840、VALIFAST BLACK 3866、VALIFAST BLACK 3870、VALIFAST ORANGE 2210、VALIFAST BROWN 3402、VALIFAST BLUE 1613およびVALIFAST BLUE 1605（以上、オリエント化学工業社製）Acid Green 1、Acid Green 3、Acid Green 5、Acid Green 9、Acid Green 27、Acid Green 50、Acid Green A、Alizarin Cyanin Green F、Basic Green 1、Basic Green 5、Bromocresol Green、Bromocresol Green Sodium Salt、Erio Green B、Fast Green FCF、Fiter Blue Green Sodium Salt、Indocyanine Green、Janus Green B、Leuco Malachite Green、Malachite Green, Oxalate、Methyl Green、Palatine Chrome Green、Quinizarin Green SS、Acid Red 1、Acid Red 9、Acid Red 13、Acid Red 18、Acid

Red 26、Acid Red 27、Acid Red 52、Acid Red 87、Acid Red 88、Acid Red 91、Acid Red 92、Acid Red 94、Acid Red 112、Acid Red 114、Acid Red 151、Acid Red 289、Alizarin、Allura Red AC、Astrazon Red 6B、Azo Rubine、Basic Red 5、Benzopurpurine 4B、Bordezux Red、Chlorantine Fast Red 5B、Chromotrope 2B、Chromotrope 2R、Congo Red、Cresol Red、Crezol Red Sodium Salt、Crocein Scarlet 3B、Direct Fast Red 3B、Direct Red 80、Direct Scarlet B、Erioc hrome Red B、4－Ethoxychrysoidine Hydrochloride、Ethyl Red、Fast Red B Salt、Fast Red ITR Base、Lake Red CBA、Lithol Rubin BCA、Methoxy Red、Methyl Red、Methyl Red Sodium Salt、Oralith Brilliant Pink R、Para Red、Phenol Red Sodium Salt、Pigment Red、Pigment Red 254、Rhodamine 6G、Sudan II、Sudan III、Sudan R、2, 3, 5－Triphenyl tetrazolium Chloride、Acid Black 1、Acid Blue 1、Acid Blue 9、Acid Blue 92、Acid Blue 3 Sodium Salt、Acid Red 91、Azo Blue、Basic Blue 1、Basic Blue 7、Basic Blue 12、Basic Blue 17、Basic Blue 24、Basic Blue 26、Brilia nt Blue G、Brilliant Blue R、Bromocr

esol Blue、Bromophenol Blue、Bromothymol Blue、Chrome Pure Blue BX、Coomassie Brilliant Blue G－250、Coomassie Brilliant Blue R－250、Direct Blue 1、Direct Blue 2、Direct Blue 14、Direct Sky Blue、Disperse Blue 14、Eriochrome Blue Black B、Eriochrome Cyanine R、Evans Blue、Filter Blue Green Sodium Salt、Indigo Carmine、Indigo、Methylene Blue Hydrate、Mordant Black 17、Mordant Blue 13、Mordant Blue 29、Omega Chrome Black Blue G、Pigment Blue 15、Quinizarin Blue、Sudan Blue、Thymol Blue、Xylene Cyanol FF、Acid Orange 5、Acid Orange 7、1－Amino－2－methylanthraquione、Astrazon Orange R、Basic Orange 14、Crocein Orange G、Ethyl Orange、Methyl Orange、Mordant Orange 1、α－Naphtol Orange、Oil Orange、Orange G、Permanent Orange、Pyrazolone Orange、Sudan I、Sudan II（以上、東京化成工業社製）等が挙げられる。

[0116] 上記ラジカル開始剤（アシルホスフィン酸塩（Ａ）を除く）として従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、特開平６－２２８２１８、特開２００９－１０２４５５、特開２０１２－００７０７１、ＷＯ２０１４／０５０５５１、特開平０６－２３９９１０、特開２００３－１９２７１２、特開２０１６－１８５９２９に記載されているものの他、ベンゾフェノン、チオキサントン、１－クロル－４－プロポキシチオキサントン、イソプロ

ピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン等の水素引抜型の光重合開始剤；フェニルビフェニルケトン、１－ヒドロキシ－１－ベンゾイルシクロヘキサン（α－ヒドロキシアルキルフェノン）、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、１－ベンジル－１－ジメチルアミノ－１－（４’－モルホリノベンゾイル）プロパン、２－モルホリル－２－（４’－メチルメルカプト）ベンゾイルプロパン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、２－ヒドロキシ－２－ベンゾイルプロパン、２－ヒドロキシ－２－（４’－イソプロピル）ベンゾイルプロパン、４－ブチルベンゾイルトリクロロメタン、４－フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、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、１，７－ビス（９’－アクリジニル）ヘプタン、９－ｎ－ブチル－３，６－ビス（２’－モルホリノイソブチロイル）カルバゾール、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ナフチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，２－ビス（２－クロロフェニル）－４，５，４’，５’－テトラフェニル－１－２’－ビイミダゾール等の光分解型光重合開始剤を用いることができ、光分解型光重合開始剤が、反応性の点から好ましい。

[0117] 上記光分解型光重合開始剤の中でも、Ｉｒｇ２９５９、Ｉｒｇ８１９ＤＷ（ＢＡＳＦ社製）、ＥＳＡＣＵＲＥ　ＯＮＥ、ＥＳＡＣＵＲＥ　１００１Ｍ、ＥＳＡＣＵＲＥ　ＫＩＰ　１５０およびＥＳＡＣＵＲＥ　ＤＰ　２５０（Ｌａｍｂｅｒｔｉ社）等の水溶性開始剤等が、水への親和性が高いので好ましい。

[0118] 上記水溶性防腐剤としては、水への溶解度が高く、室温での溶解度が１％以上のものを挙げることができ、具体的には、メチルパラベン、安息香酸、

安息香酸塩、サリチル酸、サリチル酸塩、フェノキシエタノール、水溶性カチオン抗菌剤、有機硫黄化合物、ハロゲン化化合物、環状有機窒素化合物、低分子量アルデヒド、パラベン、プロパンジオール物質、イソチアゾリノン、四級化合物、ベンゾエート、低分子量アルコール、デヒドロ酢酸、ＡＣＱ（銅・第四級アンモニウム化合物）、ＣＵＡＺ（銅・アゾール化合物）、ＡＡＱ（第４級アンモニウム化合物）、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸塩、ベンザルコニウムクロリド、クロロブタノール、チメロサール、酢酸フェニル水銀、ホウ酸フェニル水銀、硝酸フェニル水銀、パラベン、メチルパラベン、ポリビニルアルコール、ベンジルアルコール、イソチアゾロン、トリアジン、ブロノポール、チアベンダゾール、ジンクピリチオン、カルベンダジム、ピリジンオキサイドチオールナトリウム塩およびフェニルエタノール等が挙げられる。

[0119] 上記水溶性防腐剤としては、市販品を用いることもでき、サンアイバックＰ、サンアイバック３００Ｋ、サンアイバックＩＴ－１５ＳＡ、サンアイバックＡＳ－３０、サンアイバックＴ－１０、サンアイバックＭ－３０、サンアイバックソジウムオマジン（いずれも三愛石油製）等が挙げられる。

[0120] 上記導電性物質としては、例えば、金属、金属の酸化物、導電性カーボンおよび導電性ポリマー等が挙げられる。

[0121] 上記金属としては、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウムおよびカドミウム等の金属、並びに錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金および錫－鉛－銀合金等の２種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。なかでも、ニッケル、銅、銀または金が好ましい。

[0122] 上記導電性カーボンとしては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、グラフェン、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラックお

よびメソポーラス炭素等が挙げられる。

[0123] 上記導電性ポリマーとしては、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリ（３－メチルピロール）、ポリ（３－ブチルピロール）、ポリ（３－オクチルピロール）、ポリ（３－デシルピロール）、ポリ（３，４－ジメチルピロール）、ポリ（３，４－ジブチルピロール）、ポリ（３－ヒドロキシピロール）、ポリ（３－メチル－４－ヒドロキシピロール）、ポリ（３－メトキシピロール）、ポリ（３－エトキシピロール）、ポリ（３－オクトキシピロール）、ポリ（３－カルボキシルピロール）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシルピロール）、ポリＮ－メチルピロール、ポリチオフェン、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリ（３－ブチルチオフェン）、ポリ（３－オクチルチオフェン）、ポリ（３－デシルチオフェン）、ポリ（３－ドデシルチオフェン）、ポリ（３－メトキシチオフェン）、ポリ（３－エトキシチオフェン）、ポリ（３－オクトキシチオフェン）、ポリ（３－カルボキシルチオフェン）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシルチオフェン）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）、ポリアニリン、ポリ（２－メチルアニリン）、ポリ（２－オクチルアニリン）、ポリ（２－イソブチルアニリン）、ポリ（３－イソブチルアニリン）、ポリ（２－アニリンスルホン酸）、ポリ（３－アニリンスルホン酸）およびポリチオフェン誘導体（ＰＥＤＯＴ：ポリ（３，４）－エチレンジオキシチオフェン）にポリスチレンスルホン酸（ＰＳＳ）をドーピングしたもの等が挙げられる。

[0124] また、本発明の効果を損なわない限り、上記以外にも必要に応じて、光重合開始剤、熱重合開始剤、光塩基開始剤、酸発生剤、無機フィラー、有機フィラー、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、有機金属カップリング剤、チクソ剤、炭素化合物、金属微粒子、金属酸化物、難燃剤、可塑剤、光安定剤、熱安定剤、老化防止剤、エラストマー粒子、連鎖移動剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、静電防止剤、離型剤、流動調整剤、密着促進剤、不飽和モノマー、エポキシ化合物・オキセタン化合物・ビニルエーテル等のカチオン重合性化合物等の各種樹脂添加物等を添加することができる。

[0125] 次に、本発明の硬化物の製造方法について説明する。

本発明の硬化物の製造方法は、本発明の水溶性組成物を光照射または加熱にて硬化させるものである。本発明の水溶性組成物を用いた硬化物の製造方法について、好ましい塗布方法、硬化条件を下記に示す。

[0126] 好ましい塗布方法は、スピンコーター、バーコーター、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で、ガラス、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用される。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もでき、その適用方法に制限はない。

[0127] 透明支持体の材料としては、例えば、ガラス等の無機材料；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ－１，４－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン－１，２－ジフェノキシエタン－４，４’－ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂等の高分子材料が挙げられる。透明支持体の透過率は８０％以上であることが好ましく、８６％以上であることがさらに好ましい。ヘイズは、２％以下であることが好ましく、１％以下であることがさらに好ましい。屈折率は、１．４５～１．７０であることが好ましい。

[0128] 好ましい硬化条件は、本発明の水溶性組成物を透明支持体上に塗布した後で光照射を行う場合、照射される光の波長、強度および照射時間等の照射条件は、光開始剤の活性、使用される光重合性樹脂の活性等により適宜調整されるが、光波長としては、通常は内部にまで充分に光を進入させるために波

長ピーク３００～５００ｎｍのものが好ましく、より好ましくは波長ピーク３５０～４５０ｎｍであり、最も好ましくは波長ピーク３６０～３８０ｎｍのものである。また、光強度としては１０～３００ｍＷ／ｃｍ^{2}が好ましく、より好ましくは２５～１００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、照射時間は５～５００秒が好ましく、より好ましくは１０～３００秒である。

[0129] 本発明の水溶性組成物を透明支持体上に塗布した後で加熱することにより、架橋反応を進行させることもできる。加熱は、５０～２００℃、好ましくは７０～１５０℃で１０～１時間行う。５０℃より低いと架橋反応が進行しないおそれがあり、２００℃より高いと、構成成分の分解が起こったり、光学フィルムの透明性が下がったりするおそれがある。

[0130] フォトリソグラフィー（以下、「フォトリソ」とも称す）により、硬化物のパターンを作成する場合、本発明の水溶性組成物をガラス基板上に、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により、膜厚で５．０～５．５μｍとなるように条件を調整したスピンコーターを用いて塗布した後、９０℃のホットプレートで１０分間プリベークを行なった。その後、室温まで冷却し、フォトマスク（ＬＩＮＥ／ＳＰＡＣＥ＝５０μｍ／５０μｍ）を介し、高圧水銀ランプを用い、３６５ｎｍの波長を含む光を５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、２３℃のイオン交換水に１分間浸漬した後、エアーガンで付着した水を除去し、基板を１４０℃のオーブン内で３０分乾燥させるものである。好ましい硬化条件は上記と同様である。

[0131] 本発明の硬化物は、本発明の水溶性組成物からなるものである。本発明の水溶性組成物の具体的な用途としては、メガネ、撮像用レンズに代表される光学材料、塗料、各種コーティング剤、ライニング剤、インク、レジスト、液状レジスト、接着剤、液晶滴下工法用シール剤、画像形成材料、パターン形成材料、印刷版、絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、半導体装置用・ＬＥＤパッケージ用・液晶注入口用・有機ＥＬ用・光素子用・電気絶縁用・電子部品用・分離膜用等の封止剤、成形材料、二次電池の電極、セパレータ、パテ、建材、サイディング、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、半

導体用・太陽電池用等のパッシベーション膜、層間絶縁膜、保護膜、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレンズシート、レンチキュラーレンズシート等のレンズシートのレンズ部、またはこのようなシートを用いたバックライト等、液晶カラーフィルターの保護膜やスペーサー、ＤＮＡ分離チップ、マイクロリアクター、ナノバイオデバイス、ハードディスク用記録材料、固体撮像素子、太陽電池パネル、発光ダイオード、有機発光デバイス、ルミネセントフィルム、蛍光フィルム、ＭＥＭＳ素子、アクチュエーター、ホログラム、プラズモンデバイス、偏光板、偏光フィルム、マイクロレンズ等の光学レンズ、光学素子、光コネクター、光導波路、光学的造形用注型剤等を挙げることができ、例えばコーティング剤として適用できる基材としては金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等を挙げることができる。

[0132] 本発明の水溶性組成物を光学フィルムに用いる場合には、光学フィルムは、慣用の方法でフィルムまたはシート成形し、得られたフィルムまたはシートを延伸（または配向処理）することなく製造してもよく、延伸（または配向処理）することにより製造してもよい。フィルム成形には、押し出し成形、ブロー成形等の溶融成形法（溶融製膜法）を利用してもよく、流延成形法（流延製膜法、溶液流延法）を利用してもよい。

[0133] 本発明の水溶性組成物を用いた光学フィルムは、形状に関しては特に制限されるものではないが、通常、透明支持体上に光学膜を有し光学用途に利用されるフィルムで、液晶表示装置等に用いられる偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、プラズマディスプレイに用いられる反射防止フィルム、低反射率フィルム等の各種機能フィルム、また、有機ＥＬディスプレイ等で使用される各種機能フィルム等を挙げることができる。

[0134] 本発明の水溶性組成物を用いた光学フィルムは、光学フィルムを支持体に適用した追記型光ディスク（ＣＤ±Ｒ、ＤＶＤ±Ｒ、次世代型高密度ディスク等）の光学記録層；各種レンズ；画像表示装置用光学フィルター；カラー

フィルター、色変換フィルターに代表される各種フィルター；あるいは、有機ＥＬ発光素子、無機ＥＬ発光素子または電子ペーパー表示体等の保護封止フィルムとして用いることができる。

実施例

[0135] 以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例に記載されている固形分とは、溶剤を除いた成分が占める質量％を意味する。

[0136] ［製造例１：フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸の合成］

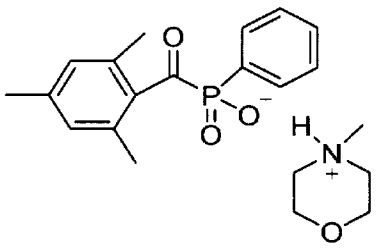
還流付反応フラスコに、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル７１．２ｇ（２２５ｍｍｏｌ）、２－ブタノン（ＭＥＫ）４２０ｇを入れ窒素気流下、室温で攪拌させながら溶解させた。ヨウ化ナトリウム３５．４ｇ（２３６ｍｍｏｌ）を添加し、そのまま室温で１５分攪拌した後に、６５℃まで昇温させた。６５℃で８時間攪拌を継続後、室温まで冷却し、析出物を濾過し、濾過物をＭＥＫ１００ｇで洗浄した。減圧下６０℃で乾燥させ、フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸ナトリウムを５３．８ｇ（収率７７．２％）で得た。還流管付き反応フラスコにフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸ナトリウム５０．０ｇ（１６１ｍｍｏｌ）、イオン交換水２７８ｇを入れ、攪拌しながら完全に溶解させた。その後、室温で濃硫酸１５．８ｇとイオン交換水５５３ｇの混合液を滴下し、そのまま２時間攪拌を継続した。析出物を濾過し、水１００ｍｌで二回洗浄した。濾物を６０℃温風オーブンで乾燥させ、淡黄色結晶４２．３ｇ（収率９１．２％）を得た。

[0137] ＜実施例１－１：４－メチルモルホリン－４－ニウム＝フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート（アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．１）の合成＞

反応フラスコにフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸　３．０ｇ（１０．４ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン１５ｍｌを入れ、室

温で攪拌しながら、完全に溶解させた。４－メチルモルホリン１．０５ｇ（１０．４ｍｍｏｌ）　をゆっくりと加え、そのまま室温で２時間攪拌を継続した。不溶物を濾過後、脱溶媒し、残渣をヘキサンで洗浄し、減圧乾燥後、淡黄色の結晶として収量３．８ｇ（収率９３．８％）でアシルホスフィン酸塩Ｎｏ．１（下記構造）を得た。分析結果を〔表１〕および〔表２〕に示す。

[0138]

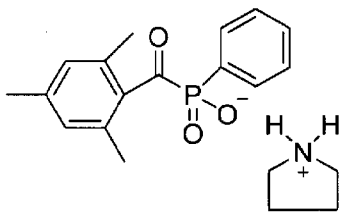


アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．１

[0139] ＜実施例１－２：ピロリジン－１－ニウム＝フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート（アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．２）の合成

反応フラスコにフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸１．０ｇ（３．５ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン５ｍｌを入れ、室温で攪拌しながら、完全に溶解させた。ピロリジン０．２５ｇ（３．５ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、そのまま室温で２時間攪拌を継続した。不溶物を濾過後、脱溶媒し、残渣をヘキサンで洗浄し、減圧乾燥後、淡褐色の結晶として収量１．０ｇ（収率８０．０％）でアシルホスフィン酸塩Ｎｏ．２（下記構造）を得た。分析結果を〔表１〕および〔表２〕に示す。

[0140]



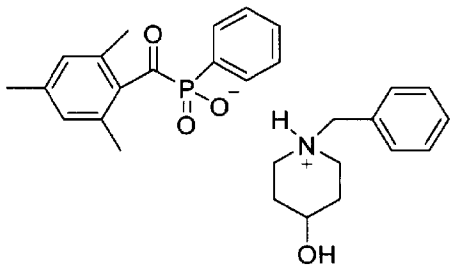
アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．２

[0141] ＜実施例１－３：１－ベンジル－４－ヒドロキシピペリジン－１－ニウム＝（フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート（アシル

ホスフィン酸塩Ｎｏ．３）の合成＞

反応フラスコにフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸１．０ｇ（３．４７ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン５ｍｌを入れ、室温で攪拌しながら、完全に溶解させた。ジクロロメタン３ｍｌに溶解させた１－ベンジル－４－ヒドロキシピペリジン０．７９６ｇ（４．１６ｍｍｏｌ）を滴下し、そのまま室温で３時間攪拌を継続した。反応溶液を脱溶媒した残渣をヘキサンで洗浄し、減圧乾燥後、淡黄色の結晶として収量１．５ｇ（収率９０．４％）でアシルホスフィン酸塩Ｎｏ．３（下記構造）を得た。分析結果を〔表１〕および〔表２〕に示す。

[0142]

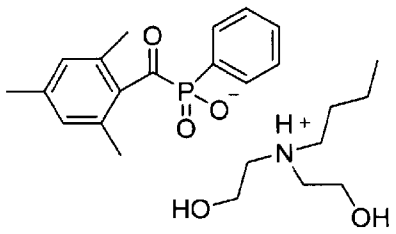


アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．３

[0143] ＜実施例１－４：Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）ブタン－１－アミニウム＝フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート（アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．４）の合成＞

反応フラスコにフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸５．０ｇ（１７．３ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン５０ｍｌを入れ、室温で攪拌しながら、完全に溶解させた。Ｎ－ブチルジエタノールアミン２．８ｇ（１７．３ｍｍｏｌ）を加え、そのまま室温で５時間攪拌を継続した。反応溶液を脱溶媒し、１０℃以下迄冷却して固化した残渣をヘキサンで洗浄し、減圧乾燥後、淡黄色の結晶として収量７．５ｇ（収率９７．４％）でアシルホスフィン酸塩Ｎｏ．４（下記構造）を得た。分析結果を〔表１〕および〔表２〕に示す。

[0144]



アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．４

[0145] [表1]

ｱｼﾙﾎｽﾌｨﾝ酸塩 No.	ケミカルシフト/ppm(多重度、プロトン数)
1	2.2(s,3H), 2.3(s,6H), 2.5(s,3H), 2.6(m,2H), 3.2(m,2H), 3.8(m,4H), 6.7(s,1H), 6.8-7.9(m,7H)
2	1.7(tt,4H), 2.1(s,6H), 2.3(s,3H), 2.9(t,4H), 6.7(s,2H), 7.3-7.7(m,7H)
3	1.7(m,2H), 1.9(m,2H), 2.1(s,6H) 2.1(s,3H), 2.9(m,5H), 3.8(s,1H), 3.9(m,2H), 6.8(s,1H), 7.2-7.9(m,11H)
4	0.9(t,3H), 1.3(m,2H), 1.6(m,2H), 2.1(s,6H), 2.2(s,6H), 3.0(t,2H), 3.1(t,2H), 3.8(t,4H), 3.9(s,2H), 6.7(s,1H), 6.8-7.8(m,7H)

[0146] [表2]

ｱｼﾙﾎｽﾌｨﾝ酸塩 No.	IR 吸収スペクトル/cm^{-1}
1	2973, 2921, 2869, 2225, 1658, 1608, 1591, 1195, 1125, 1045, 995, 700, 580
2	2972, 2923, 2464, 1712, 1660, 1609, 1457, 1438, 1362, 1298, 1191, 1127, 1051, 904, 850, 699, 579
3	3245, 2925, 2505, 2365, 1659, 1608, 1457, 1437, 1191, 1127, 1051, 850, 738, 699, 579
4	3253, 2961, 2874, 2494, 1712, 1659, 1609, 1456, 1438, 1381, 1181, 1127, 1049, 699, 579

[0147] ［製造例２：感光基および水酸基を有している水溶性重合体水溶液Ｎｏ．１］

１０００部のイオン交換水を入れた反応フラスコに水酸基含有ポリマーとしてニチゴーＧ－Ｐｏｌｙｍｅｒ　ＯＫＳ－１０８３（鹸化度９９；日本合成化学工業製）１３８部をゆっくり投入し、１時間攪拌した後、９０℃まで加温して完全に溶解させた。４０℃まで冷却し、水酸基の２ｍｏｌ％分の感

光基付与剤としてホルミルスチリルピリジニウムとリン酸０．７部を投入し、４０℃で２時間攪拌を継続した。溶液を室温まで冷却後、固形分が１５％となるよう、イオン交換水を追加し、室温で更に１時間攪拌を行ない、５μｍフィルターでろ過した後、イオン交換水を加えて固形分を１０質量％に調整し、感光基および水酸基を有している水溶性重合体水溶液Ｎｏ．１を得た。

[0148] ［製造例３：感光基および水酸基を有している水溶性重合体水溶液Ｎｏ．２］

１０００部のイオン交換水を入れた反応フラスコに［表１］に示す水酸基含有ポリマーとしてゴーセノールＧＬ－０５（鹸化度８７；日本合成化学工業製）１３８部をゆっくり投入し、１時間攪拌した後、９０℃まで加温して完全に溶解させた。５０℃まで冷却し、感光性付与剤として水酸基の２ｍｏｌ％分のＮ－メチロールアクリルアミドとｐ－トルエンスルホン酸０．１部を投入し、５０℃３時間攪拌を継続した。溶液を室温まで冷却後、イオン交換水を追加し、室温で更に１時間攪拌を行ない、５μｍフィルターでろ過した後、イオン交換水を加えて固形分を１０質量％に調整し、感光基および水酸基を有している水溶性重合体水溶液Ｎｏ．２を得た。

[0149] ［製造例４：ポリビニルアルコール変性水溶性重合体水溶液Ｎｏ．１］

ポリビニルアルコールゴーセノールＮＬ－０５（鹸化度９８；日本合成化学工業製）１０．０ｇを、攪拌しているイオン交換水９０．０ｇにゆっくり添加し、そのまま室温で１時間攪拌した。その後、内温を８５℃から９０℃に調整し、２時間攪拌を継続した。溶解を確認した後に、室温まで冷却し、１μｍフィルターでろ過した後、イオン交換水を加えて固形分を１０質量％に調整し、ポリビニルアルコール変性水溶性重合体水溶液Ｎｏ．１を得た。

[0150] ［製造例５：ポリビニルアルコール変性水溶性重合体水溶液Ｎｏ．２］

ゴーセネックスＺ－２００（鹸化度９９；日本合成化学工業製）１０．０ｇを、攪拌しているイオン交換水９０．０ｇにゆっくり添加し、そのまま室温で１時間攪拌した。その後、内温を８５℃から９０℃に調整し、２時間攪

拌を継続した。溶解を確認した後に、室温まで冷却し、１μｍフィルターでろ過し、ポリビニルアルコール変性水溶性重合体水溶液Ｎｏ．２を得た。

[0151] ［製造例６：ポリピロリドン水溶液Ｎｏ．１］

ポリビニルピロリドンとしてＫ９０（日本触媒製）１０．０ｇを、攪拌しているイオン交換水９０．０ｇにゆっくり添加し、そのまま室温で１時間攪拌した。その後、内温を８５℃から９０℃に調整し、２時間攪拌を継続した。溶解を確認した後に、室温まで冷却し、１μｍフィルターでろ過し、ポリピロリドン水溶液Ｎｏ．１を得た。

[0152] ＜実施例２－１～２－２４および比較例２－１～２－８：水溶性組成物の調製＞

［表３］～［表６］の配合に従って各成分を室温で１時間撹拌後、１μｍフィルターでろ過し、水溶性組成物（実施例２－１～２－２４および比較例２－１～２－８）を得た。なお、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　アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．１　［本発明のアシルホスフィン酸塩（Ａ）］

Ａ－２　アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．２　［本発明のアシルホスフィン酸塩（Ａ）］

Ａ－３　アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．３　［本発明のアシルホスフィン酸塩（Ａ）］

Ａ－４　アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．４　［アシルホスフィン酸塩（Ａ）］

Ａ－５　アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．５　［アシルホスフィン酸塩（Ａ）：下記に構造を記載］

Ａ－６’比較ラジカル開始剤Ｎｏ．１　［下記に構造を記載］

Ａ－７’比較ラジカル開始剤Ｎｏ．２　［下記に構造を記載］

Ａ－８’比較ラジカル開始剤Ｎｏ．３　［下記に構造を記載］

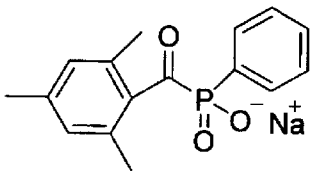
Ｂ－１　ＮＫエステル　Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ　［化合物（Ｂ）］

（アルキレンオキサイド変性アクリレート；新中村化学工業製）

Ｂ－２　ＮＫエコノマー　Ａ－ＰＧ５０５４Ｅ　　［化合物（Ｂ）］
（アルキレンオキサイド変性アクリレート；新中村化学工業製）
Ｂ－３　ＦＦＭ－２　　［化合物（Ｂ）］
（多官能アクリルアミド化合物；富士フィルム製）
Ｂ－４　アクリロイルモルフォリン
Ｂ－５　ヒドロキシアクリルアミド
Ｃ－１　ＢＯＮＪＥＴ　ＢＬＡＣＫ　ＣＷ－１　　［着色剤（Ｃ）］
（改質カーボンブラック自己分散体、濃度２０％；オリヱント化学工業社製）
Ｃ－２　ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ　ＷＭＲＤ－５　　［着色剤（Ｃ）］
（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ１７樹脂分散体、濃度２０％；オリヱント化学工業社製）
Ｃ－３　ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ　ＷＭＧＮ－５　　［着色剤（Ｃ）］
（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｇｒｅｅｎ７樹脂分散体、濃度２１％；オリヱント化学工業社製）
Ｃ－４　ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ　ＷＭＢＥ－５　　［着色剤（Ｃ）］
（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：６樹脂分散体、濃度２０％；オリヱント化学工業社製）
Ｄ－１　感光基および水酸基を有している水溶性重合体水溶液Ｎｏ．１
Ｄ－２　感光基および水酸基を有している水溶性重合体水溶液Ｎｏ．２
Ｄ－３　ポリビニルアルコール変性水溶性重合体水溶液Ｎｏ．１
Ｄ－４　ポリビニルアルコール変性水溶性重合体水溶液Ｎｏ．２
Ｄ－５　ポリピロリドン水溶液Ｎｏ．１
Ｅ－１　メガファックＦ－４４４（フッ素系レベリング剤；ＤＩＣ製）
Ｅ－２　オルガチックスＺＣ－１２６
（塩化ジルコニル水溶液：成分濃度３０％、Ｚｒ含有量１１％；
マツモトファインケミカル製）
Ｅ－３　オルガチックスＷＳ－７００

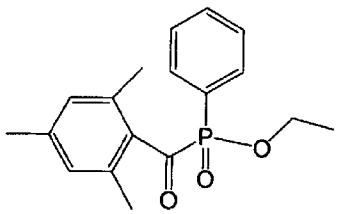
（有機チタン変性ポリエチレンイミン、成分濃度１０％水溶液；
マツモトファインケミカル製）

[0153]



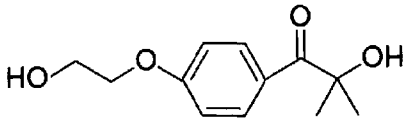
アシルホスフィン酸塩Ｎｏ．５

[0154]



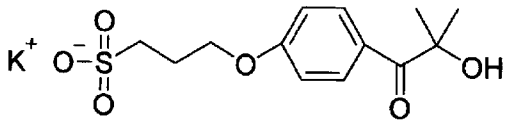
比較ラジカル開始剤Ｎｏ．１

[0155]



比較ラジカル開始剤Ｎｏ．２

[0156]



比較ラジカル開始剤Ｎｏ．３

[0157] ［水溶性組成物および硬化物の評価］

各水溶性組成物（実施例２－１～２－２４および比較例２－１～２－８）において、相溶性、塗布性、フォトリソ性および硬化物の耐湿熱性、およびＬＥＤ光源における硬化性の評価を、下記の手順で行った。結果を［表３］～［表６］に併記する。

[0158] （相溶性）

各水溶性組成物（実施例２－１～２－１９および比較例２－１～２－６）の状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

◎：透明均一

○：微白濁

△：白濁

×：相溶しない、ゲル化または不溶物が見られる

××：室温放置１日以内に析出、ゲル化または不溶物が見られる

評価が◎または○であるものは、好ましく使用でき、◎であるものは、特に好ましく使用でき、評価が△のものは工夫により使用することができ、評価が×または××のものは使用に適さない。

[0159]（着色剤含有水溶性組成物の相溶性）

各着色剤含有水溶性組成物（実施例２－２０～２－２４および比較例２－７、２－８）の状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

○：均一

×：相溶しない、ゲル化または不溶物が見られる

評価が○であるものは、好ましく使用でき、評価が×のものは使用に適さない。

[0160]（塗布性）

各水溶性組成物（実施例２－１～２－２４および比較例２－１～２－８）をガラス基板上に触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように条件を調整したスピンコーターを用いて塗布した後、９０℃のホットプレートで１０分間プリベークを行なった。このときの膜の状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

○：塗布膜が透明均一である

×：表面にムラがある等不均一な状態または析出物が確認された

評価が○であるものは、好ましく使用でき、評価が×のものは使用に適さない。

[0161]（フォトリソ性）

各水溶性組成物（実施例２－１～２－２４および比較例２－１～２－８）をガラス基板上に、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように条件を調整したスピンコータ

ーを用いて塗布した後、９０℃のホットプレートで１０分間プリベークを行なった。その後、室温まで冷却し、フォトマスク（ＬＩＮＥ／ＳＰＡＣＥ＝５０μｍ／５０μｍ）を介し、高圧水銀ランプを用い、３６５ｎｍの波長を含む光を３００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、２３℃のイオン交換水に１分間浸漬した後、エアーガンで付着した水を除去し、基板を１４０℃のオーブン内で３０分乾燥させた。乾燥後のパターンをレーザー顕微鏡で確認し、以下の基準で評価した。

〇：パターンが５０±３μｍ以内

△：５０±１０μｍ以内

×：５０±１０μｍを超えるあるいはパターンが無くなる

評価結果が、〇または△のものは、パターン形成剤として使用でき、その中でも〇のものは特に好ましく使用でき、×のものはパターン形成が必要な用途には適さない。

[0162]（耐湿熱性）

各水溶性組成物（実施例２－１～２－２４および比較例２－１～２－８）をガラス基板上に、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように条件を調整したスピンコーターを用いて塗布した後、９０℃のホットプレートで１０分間プリベークを行なった。その後、室温まで冷却した後、高圧水銀ランプを用い、３６５ｎｍの波長を含む光を５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、基板を１４０℃のオーブン内で３０分乾燥させた。得られた硬化物を８５℃，８５％ＲＨの条件で２４時間放置した後、硬化物のヘイズを同様に測定した。耐湿性試験前後において、以下の基準で評価した。

〇：ヘイズの変化量が１．０未満

△：ヘイズの変化量が１以上３未満

×：ヘイズの変化量が３以上

××：膜の一部が剥離或いは溶出

評価結果が〇または△の硬化物は耐湿熱性が要求される用途に使用でき、〇

、△の順に耐湿熱性に優れる。中でも〇である硬化物は、特に、耐湿熱性が要求される用途に好適である。一方、×および××である硬化物は、耐湿熱性が要求される用途には使用することができない。

[0163] （ＬＥＤ光源における硬化性）

実施例２－１３、２－１５および２－１６並びに比較例２－４および２－５の組成物を使用し、ガラス基板上にアプリケーターで塗布し、露光（３６５ｎｍＬＥＤ光源、１００ｍＪ／ｃｍ^2）後、２３℃のイオン交換水に３０秒浸漬し、１４０℃で１０分乾燥した後の膜厚の変化を確認した（水に浸漬せず、露光、乾燥のみの塗布膜の膜厚は１５μｍであった）。

[0164] 実施例２－１３、２－１５および２－１６の残膜率は、それぞれ９３％、９２％、９０％であったのに対し、比較例２－４は５４％、比較例２－５は６５％であった。以上より本発明の水溶性組成物はＬＥＤ光源露光に対しても優れた硬化特性を示すと言える。

[0165]

[表3]

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8
A-1	5	−	−	−	−	5	5	5
A-2	−	5	−	−	−	−	−	−
A-3	−	−	5	−	−	−	−	−
A-4	−	−	−	5	−	−	−	−
A-5	−	−	−	−	5	−	−	−
A-6'	−	−	−	−	−	−	−	−
A-7'	−	−	−	−	−	−	−	−
A-8'	−	−	−	−	−	−	−	−
B-1	−	−	−	−	−	−	−	10
B-2	−	−	−	−	−	−	−	10
B-3	10	10	10	10	10	5	5	−
B-4	−	−	−	−	−	−	−	−
B-5	10	10	10	10	10	5	5	−
C-1	−	−	−	−	−	−	−	−
C-2	−	−	−	−	−	−	−	−
C-3	−	−	−	−	−	−	−	−
C-4	−	−	−	−	−	−	−	−
D-1	−	−	−	−	−	−	−	−
D-2	400	400	400	400	400	450	450	400
D-3	−	−	−	−	−	−	−	−
D-4	400	400	400	400	400	450	450	400
D-5	−	−	−	−	−	−	−	−
E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
E-2	−	−	−	−	−	0.5	0.5	−
E-3	1	1	1	1	1	0.5	0.5	1
相溶性	○	○	◎	◎	○	○	○	△
塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○
フォトリソ性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○	△

[0166]

[表4]

	実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11	実施例2-12	実施例2-13	実施例2-14	実施例2-15	実施例2-16
A-1	−	−	−	−	−	−	−	−
A-2	5	−	−	−	3	0.1	−	3
A-3	−	5	−	−	−	−	3	−
A-4	−	−	5	−	−	−	−	−
A-5	−	−	−	5	−	−	−	−
A-6'	−	−	−	−	−	−	−	−
A-7'	−	−	−	−	−	−	−	−
A-8'	−	−	−	−	−	−	−	−
B-1	−	−	−	−	30	30	30	−
B-2	−	−	−	−	70	70	70	−
B-3	10	10	10	10	−	−	−	70
B-4	−	−	−	−	−	−	−	−
B-5	10	10	10	10	−	−	−	30
C-1	−	−	−	−	−	−	−	−
C-2	−	−	−	−	−	−	−	−
C-3	−	−	−	−	−	−	−	−
C-4	−	−	−	−	−	−	−	−
D-1	400	−	−	−	−	−	−	−
D-2	−	−	400	400	−	−	−	−
D-3	400	−	−	−	−	−	−	−
D-4	−	800	400	400	−	−	−	−
D-5	−	−	−	−	−	−	−	−
E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	−	−	−	−
E-2	−	−	0.5	0.5	−	−	−	−
E-3	1	1	0.5	0.5	0.1	−	0.1	0.1
相溶性	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	○	○	○	○	○	△	○	○
耐湿熱性	○	○	○	○	○	△	○	○

[0167]

[表5]

	実施例2-17	実施例2-18	実施例2-19	実施例2-20	実施例2-21	実施例2-22	実施例2-23	実施例2-24
A-1	5	−	−	−	5	−	−	−
A-2	−	−	−	−	−	5	−	−
A-3	−	5	−	5	−	−	−	−
A-4	−	−	5	−	−	−	5	−
A-5	−	−	−	−	−	−	−	5
A-6'	−	−	−	−	−	−	−	−
A-7'	−	−	−	−	−	−	−	−
A-8'	−	−	−	−	−	−	−	−
B-1	−	−	−	−	15	−	10	−
B-2	−	−	10	−	10	−	−	−
B-3	10	10	10	15	−	15	15	15
B-4	10	10	−	−	−	10	−	−
B-5	−	−	−	10	−	−	−	10
C-1	−	−	−	50	−	−	−	50
C-2	−	−	−	−	50	−	−	−
C-3	−	−	−	−	−	47.6	−	−
C-4	−	−	−	−	−	−	50	−
D-1	−	−	−	−	−	−	100	−
D-2	−	−	−	−	−	500	−	−
D-3	−	−	−	−	−	250	−	−
D-4	500	500	800	750	750	−	650	750
D-5	300	300	−	−	−	−	−	−
E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
E-2	−	−	−	−	−	−	−	−
E-3	1	1	1	1	1	1	1	1
相溶性	○	◎	◎	○	○	○	○	○
塗膜状態	○	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	△	△	○	○	○	○	○	△
耐湿熱性	△	△	○	○	○	○	○	○

[0168]

[表6]

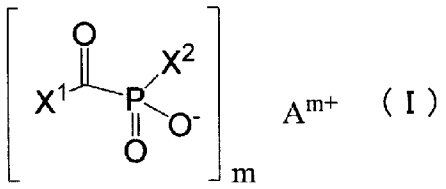
	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5	比較例2-6	比較例2-7	比較例2-8
A-1	−	−	−	−	−	5	−	−
A-2	−	−	−	−	−	−	−	5
A-3	−	−	−	−	−	−	−	−
A-4	−	−	−	−	−	−	−	−
A-5	−	−	−	−	−	−	−	−
A-6'	5	−	−	−	−	−	−	−
A-7'	−	5	−	3	−	−	5	−
A-8'	−	−	5	−	3	−	−	−
B-1	−	−	−	30	30	−	−	−
B-2	−	−	−	70	70	−	−	−
B-3	10	10	10	−	−	−	15	−
B-4	−	−	−	−	−	−	−	−
B-5	10	10	10	−	−	−	10	−
C-1	−	−	−	−	−	−	50	−
C-2	−	−	−	−	−	−	−	−
C-3	−	−	−	−	−	−	−	47.6
C-4	−	−	−	−	−	−	−	−
D-1	−	−	−	−	−	−	−	−
D-2	400	400	400	−	−	500	−	500
D-3	−	−	−	−	−	−	−	500
D-4	400	400	400	−	−	500	750	−
D-5	−	−	−	−	−	−	−	−
E-1	0.05	0.05	0.05	−	−	0.05	0.05	0.05
E-2	−	−	−	−	−	−	−	−
E-3	1	1	1	0.1	0.1	1	1	1
相溶性	△	××	◎	◎	◎	○	○	○
塗膜状態	×	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	△	○	△	○	○	×	△	×
耐湿熱性	△	△	×	×	×	×	×	△

[0169] ［表３］～［表６］より、本発明の水溶性組成物は、相溶性が高く、塗布性に優れ、フォトリソ性に優れ、得られる硬化物の耐湿熱性が良好であることが明らかである。したがって、本発明の水溶性組成物は、インク、画像形

成材料およびパターン形成剤等の用途に好適に用いることができ、本発明の硬化物は光学フィルム等の用途に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）、



（式中、Ｘ[1]は、炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

Ｘ[1]で表される基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基で置換されていてもよく、

Ｘ[2]は炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、または炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

Ｘ[2]で表される炭素原子数６～１５のアリール基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基、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、イソシアネート基または複素環含有基で置換さ

れていてもよく、

X^2で表される基中のメチレン基は、酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよく、

A^{m+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは$N^+HY^1Y^2Y^3$を表し、

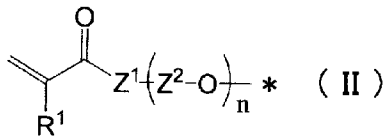
Y^1、Y^2およびY^3は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルケニル基、炭素原子数６～１５のアリール基または炭素原子数７～１３のアリールアルキル基を表し、

Y^1、Y^2およびY^3で表される基中の水素原子は、水酸基で置換されていてもよく、

Y^1、Y^2およびY^3で表される基中のメチレン基は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、または－N^+H－で置換されていてもよく、

Y^1とY^2、Y^1とY^3およびY^2とY^3のいずれか一つ以上が結合して環を形成していてもよく、

ｍは、１～３の数を表す。）で表されるアシルホスフィン酸塩（Ａ）と、下記一般式（ＩＩ）、



（ＩＩ）

（式中、R^1は水素原子またはメチル基を表し、

Z^1は酸素原子または－NR^2－を表し、

R^2は、水素原子または炭素原子数１～２０の炭化水素基を表し、

Z^2は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、

ｎは、０～３０の数を表し、

＊は結合手を意味し、

複数の一般式（ＩＩ）で表される基を複数有する場合、複数存在するR^1、Z^1、Z^2、ｎは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。）

で表される基を有する化合物（Ｂ）と、を含有することを特徴とする水溶性組成物。

[請求項2] 前記一般式（Ｉ）中のＸ^{1}が、２，４，６－トリメチルフェニル基である請求項１記載の水溶性組成物。

[請求項3] 前記一般式（Ｉ）中のＸ^{2}が、フェニル基、かつ、Ａ$^{m+}$が、Ｎ$^{+}$ＨＹ^{1}Ｙ^{2}Ｙ^{3}である請求項１または２に記載の水溶性組成物。

[請求項4] 前記一般式（Ｉ）中のＡ$^{m+}$が、Ｎ$^{+}$ＨＹ^{1}Ｙ^{2}Ｙ^{3}、かつ、Ｙ^{1}、Ｙ^{2}およびＹ^{3}のうちいずれか一つ以上の水素原子が水酸基で置換されている請求項１～３のうちいずれか一項記載の水溶性組成物。

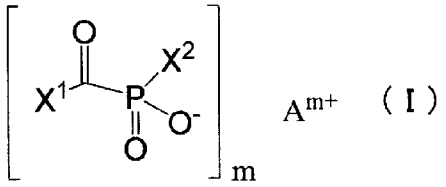
[請求項5] 前記一般式（ＩＩ）中のＺ^{1}が、－ＮＲ^{2}－である請求項１～４のうちいずれか一項記載の水溶性組成物。

[請求項6] さらに、着色剤（Ｃ）を含有する請求項１～５のうちいずれか一項記載の水溶性組成物。

[請求項7] 請求項１～６のうちいずれか一項記載の水溶性組成物を光照射または加熱にて硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法。

[請求項8] 請求項１～６のうちいずれか一項記載の水溶性組成物から得られることを特徴とする硬化物。

[請求項9] 下記一般式（Ｉ）、



（Ｉ）

（式中、Ｘ^{1}は、炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

Ｘ^{1}で表される基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の

直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基で置換されていてもよく、

X^2は炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、または炭素原子数６～１５のアリール基を表し、

X^2で表される炭素原子数６～１５のアリール基中の水素原子は、炭素原子数１～８の直鎖のアルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルキル基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルキル基、炭素原子数１～８の直鎖のアルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するアルコキシ基、炭素原子数１～８の直鎖のハロゲン化アルコキシ基、炭素原子数３～８の分岐を有するハロゲン化アルコキシ基、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、イソシアネート基または複素環含有基で置換されていてもよく、

X^2で表される基中のメチレン基は、酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよく、

A^{m+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは$N^+HY^1Y^2Y^3$を表し、

Y^1、Y^2およびY^3は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアルケニル基、炭素原子数６～１５のアリール基または炭素原子数７～１３のアリールアルキル基を表し、

Y^1、Y^2およびY^3で表される基中の水素原子は、水酸基で置換されていてもよく、

Y^1、Y^2およびY^3で表される基中のメチレン基は、酸素原子、硫

黄原子、カルボニル基、または－N^+H－で置換されていてもよく、

Y^1とY^2、Y^1とY^3およびY^2とY^3のいずれか一つ以上が結合して環を形成していてもよく、

ｍは、１～３の数を表す。）で表されるアシルホスフィン酸塩であって、

前記一般式（Ｉ）中のX^2がフェニル基、A^{m+}が$N^+HY^1Y^2Y^3$であり、かつ、

Y^1とY^2、Y^1とY^3およびY^2とY^3のいずれか一つ以上が結合して環を形成することを特徴とするアシルホスフィン酸塩。

[請求項10] 前記一般式（Ｉ）中のA^{m+}が$N^+HY^1Y^2Y^3$、かつ、Y^1、Y^2およびY^3のいずれか一つ以上の水素原子が水酸基で置換されている請求項９記載のアシルホスフィン酸塩。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/009786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F2/50(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F20/54(2006.01)i, C08F290/00(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)
Int.Cl. C08F2/44-2/50, C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	JP 57-197289 A (BASF AG.) 03 December 1982, claims, page 3, upper right column, line 4 to page 9, upper left column, line 5, page 10, upper left column, line 1 to lower right column, line 3, examples & US 4719297 A, claims, column 1, line 38 to column 7, line 40, column 9, lines 1-51, examples & EP 62839 A1	1-10

☒ 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 01 June 2018 (01.06.2018)	Date of mailing of the international search report 12 June 2018 (12.06.2018)
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/JP2018/009786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-307199 A (CANON INC.) 04 November 2005, claims, paragraphs [0038]-[0081], [0098]-[0099], examples 1-4, 7-10, comparative example 2 & US 2006/0004116 A1, claims, paragraphs [0047]-[0072], [0080]-[0081], examples 1-4, 7-10, comparative example 2 & WO 2005/092994 A1 & EP 1734088 A1 & CN 1918249 A	1-8 9-10
X A	JP 2007-277380 A (CANON INC.) 25 October 2007, claims, paragraphs [0026]-[0067], examples 1-4, 6-11, comparative examples 1, 2, 4-6 (Family: none)	1-8 9-10
X A	JP 2011-116946 A (CANON INC.) 16 June 2011, claims, paragraphs [0023]-[0052], [0062]-[0066], examples 1-18, comparative example 9 & US 2011/0104453 A1, claims, paragraphs [0025]-[0045], [0055]-[0059], examples 1-18, comparative example 9	1-8 9-10
X	JP 2010-24276 A (FUJIFILM CORP.) 04 February 2010, claims, paragraphs [0075]-[0096], [0102]-[0105], [0130]-[0131], examples 1, 3-7, comparative examples 1-6 & US 2010/0015360 A1, claims, paragraphs [0139]-[0158], [0165]-[0195], [0201]-[0203], examples 1, 3-7, comparative examples 1-6 & EP 2145932 A1	1-2, 5-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００９７８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/50(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F20/54(2006.01)i, C08F290/00(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.　C08F2/44-2/50, C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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)

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	JP 57-197289 A (バスフ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1982.12.03, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄4行-第9頁左上欄5行, 第10頁左上欄1行-右下欄3行, 実施例 & US 4719297 A, 特許請求の範囲, 第1欄38行-第7欄40行, 第9欄1-51行, 実施例 & EP 62839 A1	1-10

☑　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	国際調査報告の発送日
０１．０６．２０１８	１２．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９５５２
藤本　保

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 A	JP 2005-307199 A（キヤノン株式会社）2005.11.04, 特許請求の範囲,[0038]-[0081],[0098]-[0099],実施例 1-4,7-10,比較例 2 & US 2006/0004116 A1,特許請求の範囲,[0047]-[0072],[0080]-[0081],実施例 1-4,7-10,比較例 2 & WO 2005/092994 A1 & EP 1734088 A1 & CN 1918249 A	1-8 9-10
X A	JP 2007-277380 A（キヤノン株式会社）2007.10.25, 特許請求の範囲,[0026]-[0067],実施例 1-4,6-11,比較例 1,2,4-6 （ファミリーなし）	1-8 9-10
X A	JP 2011-116946 A（キヤノン株式会社）2011.06.16, 特許請求の範囲,[0023]-[0052],[0062]-[0066],実施例 1-18,比較例 9 & US 2011/0104453 A1,特許請求の範囲,[0025]-[0045],[0055]-[0059],実施例 1-18,比較例 9	1-8 9-10
X	JP 2010-24276 A（富士フイルム株式会社）2010.02.04, 特許請求の範囲,[0075]-[0096],[0102]-[0105],[0130]-[0131],実施例 1,3-7,比較例 1-6 & US 2010/0015360 A1,特許請求の範囲,[0139]-[0158],[0165]-[0195],[0201]-[0203],実施例 1,3-7,比較例 1-6 & EP 2145932 A1	1-2,5-8