(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6月28日(28.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/117138 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01)　*G03F 7/004* (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)　*G03F 7/027* (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/045662

(22) 国際出願日：　2017年12月20日(20.12.2017)

(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 2016-249794　2016年12月22日(22.12.2016) 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：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). 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). 川原 友泰 (**KAWAHARA Tomoyasu**)；〒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).

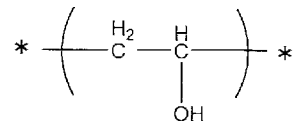
(74) 代理人：本多 一郎(**HONDA Ichiro**)；〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号 郵政福祉琴平ビル６階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, 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.

(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).

(54) **Title:** WATER-SOLUBLE COMPOSITION, PATTERN FORMING AGENT, METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT USING SAID COMPOSITION AND SAID AGENT, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称： 水溶性組成物、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物



(I)

(57) **Abstract:** Provided are: a water-soluble composition which enables the achievement of a cured product that is a highly fine pattern having excellent heat resistance, water resistance and wet heat resistance; a pattern forming agent; a method for producing a cured product, which uses this water-soluble composition and this pattern forming agent; and a cured product. A water-soluble composition which contains (A) a water-soluble photosensitive polymer having a photosensitive group and a hydroxyl group, (B) a compound other than the water-soluble photosensitive polymer (A), which has a constituent unit represented by general formula (I), and (C) a crosslinking agent. (In general formula (I), * represents a bonding hand.)

(57) 要約：高精細なパターンでかつ耐熱性、耐水性および耐湿熱性に優れる硬化物が得られる水溶性組成物、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物を提供する。感光基および水酸基を有する水溶性感光重合体（Ａ）、水溶性感光重合体（Ａ）以外であって、下記一般式（Ｉ）、（一般式（Ｉ）中、＊は結合手を意味する。）で表される構成単位を有する化合物（Ｂ）、および架橋剤（Ｃ）を含有する水溶性組成物である。

WO 2018/117138 A1

[続葉有]

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、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性組成物、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物に関し、詳しくは、高精細なパターンでかつ耐熱性、耐水性および耐湿熱性に優れる硬化物が得られる水溶性組成物、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコールは、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。例えば、特許文献１では、ポリビニルアルコール等の樹脂とチタン有機化合物、ジルコニウム有機化合物等の金属有機化合物を含有する、ガスバリア性および耐水性に優れた樹脂組成物が提案されている。また、特許文献２では、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールおよび架橋剤としてアミノ基を有するシランカップリング剤を含有する、耐薬品性、スティッキング性に優れた感熱記録材料が提案されている。さらに、特許文献３では、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂をグリオキシル酸塩で架橋してなる、紫外線による経時変色が少なく、耐候性に優れたポリビニルアルコール系樹脂架橋物の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１１－３１０７１２号公報

特許文献2：特開２００９－０３９８７４号公報

特許文献3：特開２０１３－０２８６９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

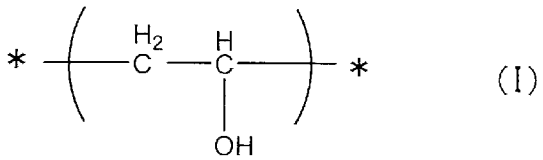
[0004] パターン形成剤、インク、各種レジスト、フラットパネルディスプレイ向けの光学フィルム、光学フィルムのコーティング材料や接着剤等の用途においては、ますます高精細なパターンでかつ耐熱性、耐水性および耐湿熱性に優れる硬化物が得られる水溶性組成物が求められる。このような状況において、特許文献１～３で提案されているような水溶性組成物では、必ずしも市場が求める高いレベルでこれらを両立し得るものではなく、水溶性組成物のさらなる改良が求められているのが現状である。

[0005] そこで、本発明の目的は、高精細なパターンでかつ耐熱性、耐水性および耐湿熱性に優れる硬化物が得られる水溶性組成物、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物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、感光基および水酸基を有する水溶性感光重合体および所定の構造を有する水溶性感光重合体を用いることで、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。

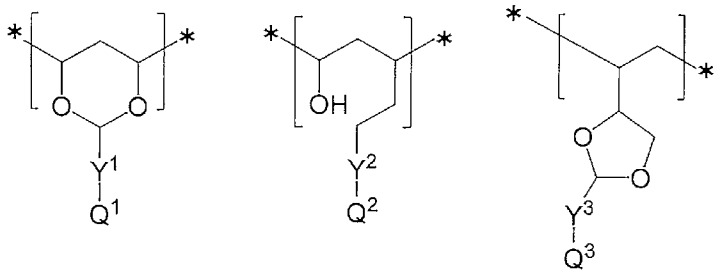
[0007] すなわち、本発明の水溶性組成物は、感光基および水酸基を有する水溶性感光重合体（Ａ）、前記水溶性感光重合体（Ａ）以外であって、下記一般式（Ｉ）、



(I)

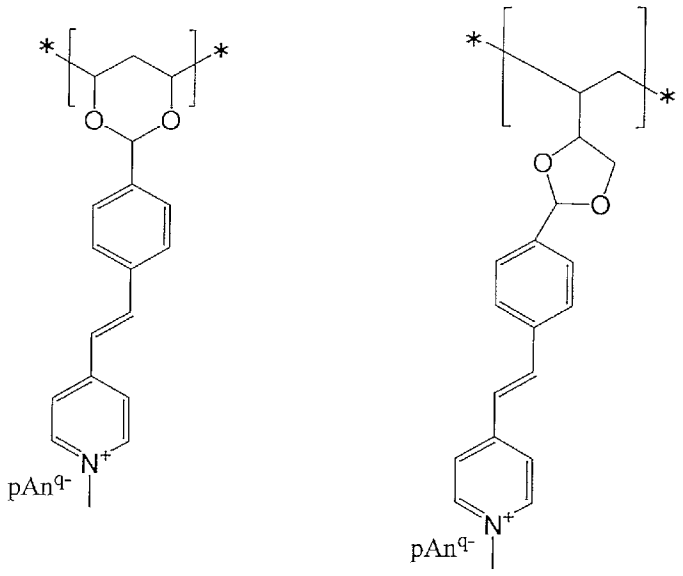
（一般式（Ｉ）中、＊は結合手を意味する。）で表される構成単位を有する化合物（Ｂ）、および架橋剤（Ｃ）を含有することを特徴とするものである。

[0008] 本発明の水溶性組成物においては、前記水溶性感光重合体（Ａ）は、下記一般式（ＩＩα）、（ＩＩβ）および（ＩＩγ）、



（ＩＩα）　（ＩＩβ）　（ＩＩγ）

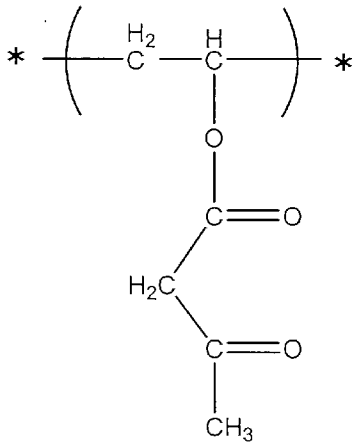
（一般式（ＩＩα）、（ＩＩβ）および（ＩＩγ）中、Ｙ[1]、Ｙ[2]およびＹ[3]は、それぞれ独立に直接結合または２価の連結基を表し、Ｑ[1]、Ｑ[2]およびＱ[3]は、それぞれ独立に感光基を表し、＊は結合手を意味する。）からなる群より選ばれる構成単位を一つ以上有することが好ましい。また、本発明の水溶性組成物においては、前記感光基は、スチルバゾリウム基、シンナモイル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基またはメタアクリルアミド基であることが好ましい。さらに、本発明の水溶性組成物においては、前記水溶性感光重合体（Ａ）が、下記一般式（ＩＩδ）または（ＩＩε）、



（ＩＩδ）　（ＩＩε）

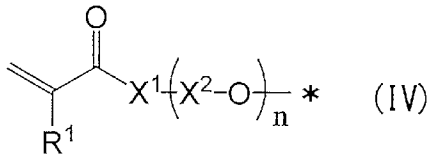
（一般式（ＩＩδ）、（ＩＩε）中、Ａｎ$^{q-}$はｑ価のアニオンを表し、ｑは１または２を表し、ｐは電荷を中性に保つ係数を表し、＊は結合手を意味する。）で表される構成単位を含有することが好ましい。さらにまた、本発明

の水溶性組成物においては、前記化合物（Ｂ）が、下記一般式（ＩＩＩ）、



（Ⅲ）

（一般式（ＩＩＩ）中、＊は結合手を意味する。）で表される構成単位を有する化合物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、前記水溶性感光重合体（Ａ）以外であって、下記一般式（ＩＶ）、



（Ⅳ）

（一般式（ＩＶ）中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を表し、Ｘ[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、Ｘ[2]は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、Ｘ[2]で表される炭素原子数１～６のアルキレン基の水素原子は、ハロゲン原子または水酸基で置換されていてもよく、ｎは、０～３０の数を表し、＊は結合手を意味し、一般式（ＩＶ）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）で表される基を一つ以上有する化合物（Ｄ）を含有することが好ましい。さらにまた、本発明の水溶性組成物においては、前記架橋剤（Ｃ）は、ジルコニウム化合物またはチタン化合物であることが好ましい。

[0009] また、本発明のパターン形成剤は、本発明の水溶性組成物からなることを特徴とするものである。

[0010] さらに、本発明の硬化物の製造方法は、本発明の水溶性組成物を用いたことを特徴とするものである。

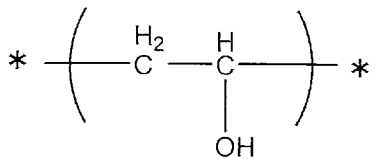
[0011] さらに、本発明の硬化物は、本発明の水溶性組成物からなることを特徴とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高精細なパターンでかつ耐熱性、耐水性および耐湿熱性に優れる硬化物が得られる水溶性組成物、パターン形成剤、これらを用いた硬化物の製造方法および硬化物を提供することができる。本発明の水溶性組成物は、パターン形成剤、フラットパネルディスプレイ向けの光学フィルム、光学フィルムのコーティング材料または、接着剤等の用途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

[0013] まず、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、感光基および水酸基を有する水溶性感光重合体（Ａ）（以下、「（Ａ）成分」とも称す）、前記水溶性感光重合体（Ａ）以外であって、下記一般式（Ｉ）、



(I)

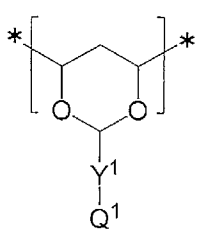
で表される構成単位を有する化合物（Ｂ）（以下、「（Ｂ）成分」とも称す）、および架橋剤（Ｃ）（以下、「（Ｃ）成分」とも称す）を含有する。ここで、一般式（Ｉ）中、＊は結合手を意味する。本発明の水溶性組成物は、保存安定性に優れ、一液で存在できる為、硬化物を簡便に作成することができる。以下、各成分について順に説明する。

[0014] ＜（Ａ）成分＞

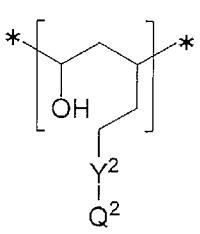
本発明の水溶性組成物に係る（Ａ）成分とは、感光基および水酸基を有していればよく、特に限定されない。（Ａ）成分として好ましいものとして、硬化物の耐熱性、耐水性および耐湿熱性が高いことから、下記一般式（ＩＩ

α）～（ＩＩε）を構成単位として有する化合物が挙げられ、中でも、（ＩＩδ）および（ＩＩε）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。

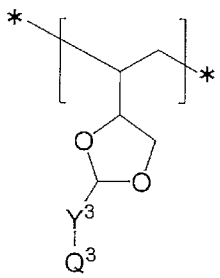
[0015]



（IIα）

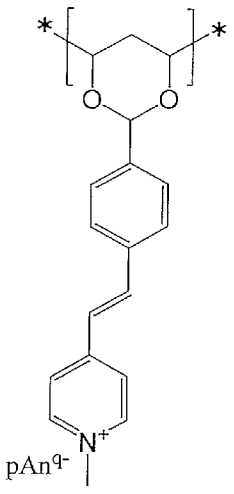


（IIβ）

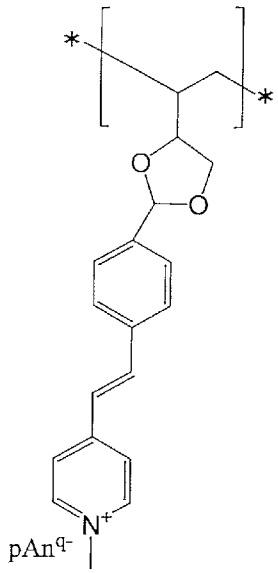


（IIγ）

ここで、Ｙ[1]、Ｙ[2]およびＹ[3]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。



（IIδ）



（IIε）

ここで、一般式（ＩＩδ）、（ＩＩε）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。

[0016] 一般式（ＩＩα）、（ＩＩβ）および（ＩＩγ）中のＹ[1]、Ｙ[2]およびＹ[3]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。

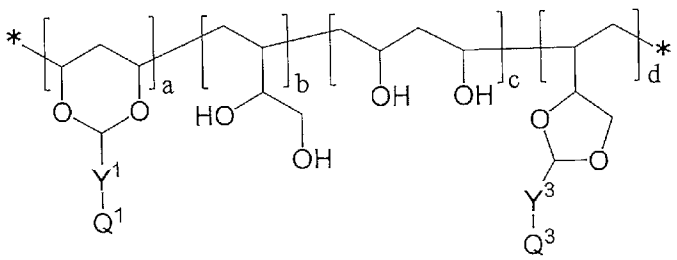
[0017] 一般式（ＩＩα）、（ＩＩβ）および（ＩＩγ）中のＱ[1]、Ｑ[2]およびＱ[3]で表される感光基としては、例えば、シンナミル基、シンナモイル基、シンナミリデン基、シンナミリデンアセチル基、カルコン基、クマリン基、イソクマリン基、２，５－ジメトキシスチルベン基、マレイミド基、α－フェニルマレイミド基、２－ピロン基、アジド基、チミン基、キノン基、ウラシル基、ピリミジン基、スチルバゾリウム基、スチリルピリジニウム基、チリルキノリウム基、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基等が挙げられ、これらの中でも、（Ａ）成分として水溶性組成物に含有させた場合、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。

[0018] これらの感光基の中でも、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。

[0019] 好ましい（Ａ）成分の具体的な例として、下記一般式（Ｖ）および下記一

般式（ＶＩ）で表される水溶性感光重合体が挙げられる。

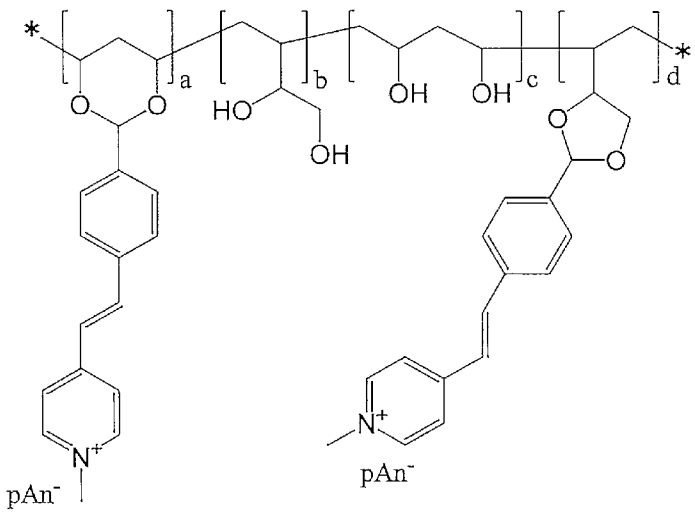
[0020]



(V)

ここで、式（Ｖ）中、Ｙ[1]およびＱ[1]は上記一般式（ＩＩα）と同一であり、Ｙ[3]およびＱ[3]は上記一般式（ＩＩγ）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。

[0021]



(VI)

ここで、式（ＶＩ）中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、一般式（Ｖ）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。

[0022] 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（Ｖ）および（ＶＩ）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。

[0023] 一般式（ＶＩ）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

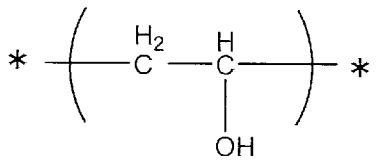
ル化反応させることにより得られる。また、市販品を用いることによって製造することもでき、例えば、日本合成化学社製のＧポリマー（ブテンジオールビニルアルコールコポリマー）ＯＫＳ－１０８１、ＯＫＳ－１０８３、ＯＫＳ－１１０９に感光基を有するアルデヒドをｐＨ１～４の条件下でアセタール化反応させることにより得ることもできる。

[0024] （Ａ）成分は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の総和１００質量部に対し、固形分換算で１～９９質量部が好ましく、より好ましくは、５～９５質量部であり、１０～９０質量部が、高精細なパターンでかつ耐熱性、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最も好ましい。

[0025] ＜（Ｂ）成分＞

本発明の水溶性組成物に係る（Ｂ）成分とは、上記感光基を構造中に有さず、かつ、下記一般式（Ｉ）で表される構成単位を有していればよく、特に限定されない。

[0026]



(I)

ここで、一般式（Ｉ）中、＊は結合手である。

[0027] （Ｂ）成分は、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、一般的にボ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、（Ｂ）成分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。

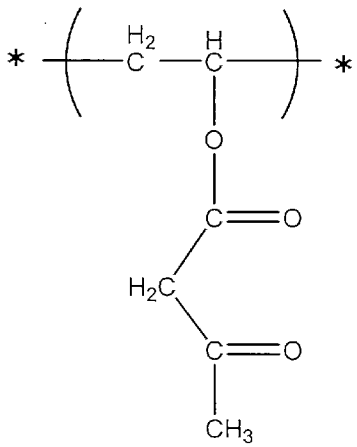
[0028] （Ｂ）成分の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる方法、ポリビニルアルコールとアセト酢酸エステルを反応させてエステル交換する方法、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニルの共重合体をケン化する方法等を挙げることができる。こ

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。

[0029] 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したり、後述する（Ｃ）成分との相溶性が低下したりするおそれがある。

[0030] 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（Ｂ）成分は、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（Ｂ）成分は、耐水性がさらに向上するのでより好ましい。

[0031] （Ｂ）成分としては、下記一般式（ＩＩＩ）、



（Ⅲ）

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。

[0032] 一般式（ＩＩＩ）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。

[0033] （Ｂ）成分としては、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。

[0034] （Ｂ）成分は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の総和１００質量部に対し、１～９９質量部が好ましく、より好ましくは、５～９５質量部であり、１０～９０質量部が最も好ましい。（Ｂ）成分の含有量が上記範囲である場合、高精細なパターンでかつ耐熱性、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好ましい。

[0035] ＜（Ｃ）成分＞

本発明の水溶性組成物に含有される（Ｃ）成分は、（Ｂ）成分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。（Ｃ）成分としては、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。

[0036] 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、例えば、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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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、（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（マツモトファインケミカル社製）等が挙げられる。

[0043] 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。

[0044] 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（マツモトファインケミカル社製）等が挙げられる。

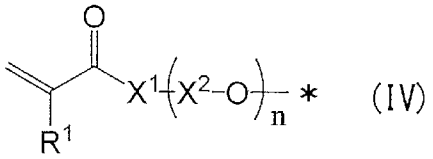
[0045] 本発明の水溶性組成物より得られる硬化物の耐湿熱性が良好なことから、（Ｃ）成分の中でもジルコニウム化合物またはチタン化合物が特に好ましい。

[0046] （Ｃ）成分は、（Ｂ）成分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。

[0047] 本発明の水溶性組成物には（Ｃ）成分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。

[0048] ＜（Ｄ）成分＞

本発明の水溶性組成物は、（Ｄ）成分として、下記一般式（ＩＶ）、



(IV)

で表される化合物を含有していてもよい。ここで、一般式（ＩＶ）中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を表し、Ｘ[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、Ｘ[2]は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、Ｘ[2]で表される炭素原子数１～６のアルキレン基の水素原子は、ハロゲン原子または水酸基で置換されていてもよく、ｎは、０～３０の数を表し、＊は結合手を意味し、複数の一般式（ＩＶ）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。

[0049] 一般式（ＩＶ）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。（Ｂ）成分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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 一般式（ＩＶ）中のX^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。

[0057] （Ｄ）成分としては、例えば、アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物、アルキレンオキサイド変性メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物およびメタクリルアミド化合物を好ましく用いることができる。

[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は、一般式（ＩＶ）中、R^1が水素原子、X^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（ＩＶ）中、R^1がメチル基、X^1が酸素原子、ｎが、１～３０の化合物である。

[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。

[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。

[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において、上記一般式（ＩＶ）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。

[0062] 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（ＩＶ）で表される基を一つ有する場合、水溶性に優れることから、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（ＩＶ）で表される基を複数有する場合、水溶性に優れることから、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。

[0063] 上記アクリルアミド化合物とは、上記一般式（ＩＶ）中、R^1が水素原子、X^1がNR^2－、ｎが、１～０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（ＩＶ）中、R^1がメチル基、X^1がNR^2－、ｎが、０の化合物である。

[0064] 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。

[0065] 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、ＦＦＭ－４およびＦＦＭ－５、（富士フィルム社製）が挙げられる。

[0066] （Ｄ）成分を含有する場合、（Ｄ）成分の含有量は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｄ）成分の総和１００質量部に対し、１～５０質量部であり、（Ｄ）成分の含有量がこの範囲にある場合、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でかつ耐熱性、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好ましい。

[0067] 本発明の水溶性組成物は、溶媒として水を含有すれば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。

[0068] 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（（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分および（Ｄ）成分）等を溶解または分散しえる溶媒、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。

[0069] 本発明の水溶性組成物は、溶媒として水を含有する。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。

[0070] 本発明の水溶性組成物において、上記溶剤の使用量は、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。

[0071] 本発明の水溶性組成物には、必要に応じて、（Ａ）成分および（Ｂ）成分に属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、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。

[0072] （Ａ）成分および（Ｂ）成分に属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。

[0073] 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。

[0074] 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－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプ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。

[0075] 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、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、チオキサンソン、２－メチルチオキサンソン、２，４－ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、２，４－ジエチルチオキサンソン、２，４－イソプロピルチオキサンソ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る。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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、９５０℃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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 上記ラジカル開始剤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、特開昭５７－１９７２８９、特開平６－２２８２１８、特開２００９－１０２４５５、特開２０１２－００７０７１、特表２０１６－５１０３１４、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、カルボキシベンゾフェノンとその塩、ジカルボキシベンゾフェノンとその塩、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、アシルホスフィンオキサイド、ビスアシルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド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。

[0083] 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、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。

[0084] 上記染料としては、市販品を用いることもでき、水溶性染料としては、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 ＢＬＡＣＫ Ｒ－４５５、ＷＡＴＥＲ ＢＬＡＣＫ Ｒ

－５１０、ＢＯＮＪＥＴ　ＹＥＬＬＯＷ　１６１－Ｌ、ＢＯＮＪＥＴ　ＭＡＧＥＮＴＡ　ＸＸＸ、ＢＯＮＪＥＴ　ＣＹＡＮ　ＸＸＸ、ＢＯＮＪＥＴ　ＢＬＡＣＫ　８９１－Ｌ（以上、オリエント化学工業社製）等が挙げられる。

[0085] 油溶性染料としては、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）等が挙げられる。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 次に、本発明のパターン形成剤について説明する。本発明のパターン形成剤は、本発明の水溶性組成物からなるものである。本発明のパターン形成剤は、フォトリソ性を有するものであり、具体的には、マスクを介して光照射した後、現像液（水、有機溶剤およびアルカリ水溶液等）を用いて現像することにより、１０００μｍ以下のパターンを±１０％以内の精度で再現よく形成できる。

[0094] 本発明の硬化物の製造方法は、本発明の水溶性組成物またはパターン形成剤を用いて行うものである。本発明の水溶性組成物またはパターン形成剤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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 好ましい硬化条件は、本発明の水溶性組成物またはパターン形成剤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。

[0098] 本発明の水溶性組成物またはパターン形成剤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、（Ａ）～（Ｄ）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。

[0099] フォトリソにより、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またはパターン形成剤をガラス基板上に、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。

[0100] 本発明の硬化物は、本発明の水溶性組成物またはパターン形成剤からなるものである。本発明の水溶性組成物およびパターン形成剤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、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。

[0101] 本発明の水溶性組成物およびパターン形成剤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。

[0102] 本発明の水溶性組成物およびパターン形成剤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。

[0103] 本発明の水溶性組成物およびパターン形成剤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

[0104] 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、溶媒を除いた成分が占める質量％を意味する。

[0105] ［製造方法：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．１および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、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、（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．１およびＮｏ．２を得た。得られた（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．１およびＮｏ．２について、それぞれ用いた水酸基含有ポリマーおよび感光基付与剤の組み合わせを［表１］にまとめた。

[0106] ［製造方法：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．３～６］

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［表１］に示す感光基付与剤とリン酸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、（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．３～Ｎｏ．６を得た。得られた（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．３～Ｎｏ．６について、それぞれ用いた水酸基含有ポリマーおよび感光基付与剤の組み合わせを［表１］にまとめた。

[0107]

[表1]

(A)成分 水溶液 No.	水酸基含有ﾎﾟﾘﾏｰ	感光基付与剤
1	ｺﾞｰｾﾉｰﾙ GL-05 (鹸化度 87:日本合成化学工業製)	N-ﾒﾁﾛｰﾙｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ
2	ﾆﾁｺﾞｰ G-Polymer OKS-1083 (鹸化度 99:日本合成化学工業製)	N-ﾒﾁﾛｰﾙｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ
3	ﾆﾁｺﾞｰ G-Polymer OKS-1083 (鹸化度 99:日本合成化学工業製)	ﾎﾙﾐﾙｽﾁﾘﾙﾋﾟﾘｼﾞﾆｳﾑ
4	ｺﾞｰｾﾉｰﾙ GL-05 (鹸化度 87:日本合成化学工業製)	ﾎﾙﾐﾙｽﾁﾘﾙﾋﾟﾘｼﾞﾆｳﾑ
5	ｺﾞｰｾﾉｰﾙ NL-05 (鹸化度 98:日本合成化学工業製)	ｼﾝﾅﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
6	ｺﾞｰｾﾉｰﾙ NL-05 (鹸化度 98:日本合成化学工業製)	2-ﾎﾙﾐﾙｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ

[0108] 上記（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．１～Ｎｏ．６の構成について［表２］にまとめた。

[0109] [表2]

(A)成分 水溶液 No.	溶媒	構成単位					感光基
		(IIα)	(IIβ)	(IIγ)	(IIδ)	(IIε)	
1	水	－	○	－	－	－	ｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ基
2	水	－	○	－	－	－	ｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ基
3	水	○	－	○	○	○	ｽﾁﾙﾊﾞｿﾞﾘｳﾑ基
4	水	○	－	－	○	－	ｽﾁﾙﾊﾞｿﾞﾘｳﾑ基
5	水	○	－	－	－	－	ｼﾝﾅﾓｲﾙ基
6	水	○	－	－	－	－	ｱｸﾘﾙ基

ここで、表中の○は該当する構成単位を有することを意味し、－は該当する構成単位を有さないことを意味する。

[0110] ［製造方法：（Ｂ）成分水溶液］

水酸基含有ポリマー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、（Ｂ）成分水溶液Ｎｏ．１～Ｎｏ．３を得た。得られた（Ｂ）成分水溶液Ｎｏ．１～Ｎｏ．３と用いた水酸基含有ポリマーの組み合わせを［表３］にまとめた。

[0111] [表3]

(B)成分 水溶液 No.	水酸基含有ポリマー
1	ｺﾞｰｾﾉｰﾙ NL-05 (鹸化度 98:日本合成化学工業製)
2	ﾆﾁｺﾞｰ G-Polymer OKS-1083 (鹸化度 99:日本合成化学工業製)
3	ゴーセネックス　Z-200 (鹸化度 99:日本合成化学工業製)

[0112] 実施例で用いた（Ｂ）成分水溶液の構成について［表４］にまとめた。

[0113] [表4]

(B)成分 水溶液 No.	溶媒	固形分 (質量%)	構成単位
			(III)
1	水	10	－
2	水	10	－
3	水	10	○

ここで、表中の○は該当する構成単位を有することを意味し、－は該当する構成単位を有さないことを意味する。

[0114] ［実施例１～３９および比較例１～８］水溶性組成物の調製

［表５］～［表１０］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１～３９および比較例１～８）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：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．１　　［（Ａ）成分水溶液］

Ａ－２：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．２　　［（Ａ）成分水溶液］

Ａ－３：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．３　［（Ａ）成分水溶液］

Ａ－４：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．４　［（Ａ）成分水溶液］

Ａ－５：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．５　［（Ａ）成分水溶液］

Ａ－６：（Ａ）成分水溶液Ｎｏ．６　［（Ａ）成分水溶液］

Ｂ－１：（Ｂ）成分水溶液Ｎｏ．１　［（Ｂ）成分水溶液］

Ｂ－２：（Ｂ）成分水溶液Ｎｏ．２　［（Ｂ）成分水溶液］

Ｂ－３：（Ｂ）成分水溶液Ｎｏ．３　［（Ｂ）成分水溶液］

Ｃ－１：オルガチックスＴＣ－３３５

（チタンラクテートアンモニウム塩水溶液：成分濃度７５％、Ｔｉ含有量５％；マツモトファインケミカル製）

Ｃ－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）

Ｃ－３：ジルコゾールＺＮ

（硝酸ジルコニル水溶液、成分濃度４６％、Ｚｒ含有量２５％；第一稀元素化学工業製　）

Ｃ－４：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）

Ｄ－１：ＮＫエステル　Ａ－６００

（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）

Ｄ－２：ＮＫエステル　Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ

（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）

Ｄ－３：ＮＫエコノマー　Ａ－ＰＧ５０５４Ｅ

（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）

Ｄ－４：ＦＦＭ－２（多官能アクリルアミド化合物；富士フィルム製）

Ｄ－５：アクリロイルモルフォリン

Ｄ－６：ヒドロキシアクリルアミド

Ｅ－１：メガファックＦ－４４４（フッ素系レベリング剤；ＤＩＣ製）

Ｅ－２：ＫＰ－１１２（シリコン系レベリング剤；信越化学工業製）

Ｅ－３：サンアイバックＩＴ－１５ＳＡ（防腐剤；三愛石油製）

Ｅ－４：ＤＬ－乳酸

Ｅ－５：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（ラジカル開始剤）

Ｅ－６：３－（（４－（２－メチル－２－モルホリノプロパノイル）フェニル）チオ）プロパン酸＝ナトリウム塩（ラジカル開始剤）

Ｅ－７：Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）ブタン－１アミニウム－２－カルボキシベンゾフェノン（ラジカル開始剤）

Ｅ－８：カリウム－２－カルボキシベンゾフェノン（ラジカル開始剤）

Ｅ－９：ジカリウム－４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン（ラジカル開始剤）

Ｆ－１：ＢＯＮＪＥＴ　ＢＬＡＣＫ　ＣＷ－１

（オリヱント化学工業社製、改質カーボンブラック自己分散体、濃度２０％）

Ｆ－２：ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ　ＷＭＲＤ－５

（オリヱント化学工業社製、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ１７樹脂分散体、濃度２０％）

Ｆ－３：ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ　ＷＭＧＮ－５

（オリヱント化学工業社製、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｇｒｅｅｎ７樹脂分散体、濃度２１％）

Ｆ－４：ＭＩＣＲＯＰＩＧＭＯ　ＷＭＢＥ－５

（オリヱント化学工業社製、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：６樹脂分散体、濃度２０％）

[0115] ［水溶性組成物および硬化物の評価］

実施例１～３９および比較例１～８の水溶性組成物において、相溶性、塗

布性、フォトリソ性、硬化物の状態変化（耐湿熱性１）およびヘイズ変化（耐湿熱性２）の評価を、下記の手順で行った。結果を［表５］～［表１０］に併記する。

[0116]（相溶性）

各水溶性組成物の状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

〇：均一である

△：均一系であるが、目視で若干濁っている

×：相溶しない、ゲル化または不溶物が見られる

評価が〇であるものは、好ましく使用でき、評価が×のものは使用に適さない。

[0117]（塗布性）

各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。

〇：塗布膜が均一である

△：均一な膜であるが、目視で濁りが観測される

×：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

評価が〇であるものは、好ましく使用でき、評価が×のものは使用に適さない。

[0118]（フォトリソ性）

各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剤として適さない。

[0119]（耐湿熱性１：硬化物の状態変化）

各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３０００ｍＪ／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、硬化物の状態を目視で確認した。耐湿性試験後の膜の状態を、以下の基準で評価した。

〇：試験前と変わらず、剥がれ、色抜け等の変化の無い

×：変化がある

評価結果が、〇の硬化物は耐湿熱性が要求される用途に使用でき、評価結果が×の硬化物は、耐湿熱性が要求される用途に使用することができない。

[0120]（耐湿熱性２：ヘイズ変化）

各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。得られた硬化物のヘイズを日本電色ＨＡＺＥＭＥＴＥＲ　ＮＤＨ５０００で測定した。更に得られた硬化物を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。

◎：ヘイズの変化量が０．５未満

○：ヘイズの変化量が０．５以上１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

評価結果が◎、○および△の硬化物は耐湿熱性が要求される用途に使用でき、◎、○、△の順に耐湿熱性に優れる。中でも◎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、×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。なお、実施例３２～３９および比較例６～８については、着色剤を添加しているため、ヘイズの測定は行っていない。

[0121]

[表5]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
A-1	250						
A-2		250					
A-3			250				100
A-4				250			
A-5					250		
A-6						250	
B-1							
B-2							
B-3	750	750	750	750	750	750	900
C-1							
C-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-4							
D-1							
D-2							
D-3							
D-4							
D-5							
D-6							
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2							
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-5							
E-6							
E-7							
E-8							
E-9							
F-1							
F-2							
F-3							
F-4							
合計	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5
相溶性	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	△	△	○	○	○	○	○
耐湿熱性 1	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性 2	○	○	◎	○	○	○	◎

[0122]

[表6]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
A-1							
A-2							
A-3	500	250	250	250	250	250	250
A-4							
A-5							
A-6							
B-1		750					
B-2			750				
B-3	500			750	750	750	750
C-1				0.1			
C-2	0.1	0.1	0.1		0.1		
C-3	0.1	0.1	0.1			0.1	
C-4							0.1
D-1							
D-2							
D-3							
D-4							
D-5							
D-6							
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2							
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-5							
E-6							
E-7							
E-8							
E-9							
F-1							
F-2							
F-3							
F-4							
合計	1000.5	1000.5	1000.5	1000.4	1000.4	1000.4	1000.4
相溶性	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
フォトリソ性	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性1	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性2	◎	△	△	○	○	○	○

[0123]

[表7]

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
A-1							
A-2							
A-3	250	200	200	200	200	200	200
A-4							
A-5							
A-6							
B-1							
B-2							
B-3	750	700	700	700	700	700	700
C-1							
C-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-4							
D-1		10					
D-2			10				
D-3				10			
D-4					10		
D-5						10	
D-6							10
E-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-2							
E-3		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-5							
E-6							
E-7							
E-8							
E-9							
F-1							
F-2							
F-3							
F-4							
合計	1000.2	910.5	910.5	910.5	910.5	910.5	910.5
相溶性	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性1	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性2	◎	○	○	○	◎	◎	◎

[0124]

[表8]

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
A-1					400	400		200	400	200
A-2	500							200		
A-3		100	300		100	400	400			
A-4				250						
A-5									100	
A-6										200
B-1			300							
B-2			400							
B-3	400	900		750	400	100	400	100	400	100
C-1			0.1							
C-2	0.1	0.1		0.1		0.1	0.1	0.1		0.1
C-3	0.1			0.1			0.1			
C-4					0.2	0.2		0.2	0.2	0.2
D-1										
D-2							5	15		15
D-3							5	10		10
D-4	4				5	5	5	15	5	15
D-5	3				5		2		5	
D-6	3					5	3	10		10
E-1			0.1			0.1		0.1		0.1
E-2	0.1	0.1		0.1	0.1		0.1		0.1	
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.1			0.1			0.1			
E-5	3				3	3	3	5	3	5
E-6										
E-7										
E-8										
E-9										
F-1										
F-2										
F-3										
F-4										
合計	913.5	1000.3	1000.3	1000.5	913.4	913.5	823.5	555.5	913.4	555.5
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性2	○	◎	△	△	○	◎	◎	○	△	△

[0125]

[表9]

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
A-1	390	200		300		390	390	390
A-2	390	200		300		390	390	390
A-3		380	250		150			
A-4								
A-5								
A-6								
B-1								
B-2								
B-3	100	100	750	250	700	100	100	100
C-1								
C-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-3								
C-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-1								
D-2	4					4	4	4
D-3	4	4				4	4	4
D-4	4	4		10	10	4	4	4
D-5		2		3	5			
D-6		2		2				
E-1	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
E-2			0.1	0.1				
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4			0.1					
E-5	5			2				
E-6		5		3	5			
E-7						5		
E-8							5	
E-9								3
F-1	50				100	50	50	50
F-2		50						
F-3			47.6					
F-4				50				
合計	947.4	947.4	1048.1	920.4	970.4	947.4	947.4	945.4
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○
ﾌｫﾄﾘｿ性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性1	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性2	−	−	−	−	−	−	−	−

[0126]

[表10]

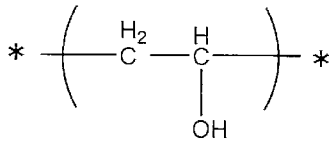
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
A-1								
A-2				500				
A-3								
A-4		1000	250				1000	
A-5								
A-6								
B-1								
B-2				400				
B-3	1000		750		500	1000		500
C-1								
C-2	0.2				0.2	0.2		0.1
C-3								
C-4								0.1
D-1								
D-2								
D-3								
D-4				4	30			30
D-5				3	10			10
D-6				3	10			10
E-1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1		0.1
E-2				0.1			0.1	
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4								
E-5					5			5
E-6								
E-7								
E-8								
E-9								
F-1						50		
F-2							50	
F-3								
F-4								50
合計	1000.4	1000.2	1000.2	910.2	555.4	1050.4	1050.2	605.4
相溶性	○	○	○	○	△	○	○	×
塗布性	○	○	○	○	△	○	○	×
フォトリソ性	×	△	×	×	△	×	×	△
耐湿熱性1	○	○	○	○	○	○	×	×
耐湿熱性2	○	×	×	×	×	−	−	−

[0127] ［表１］～［表１０］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

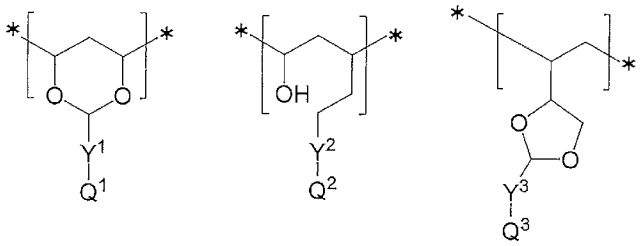
[請求項1] 感光基および水酸基を有する水溶性感光重合体（Ａ）、前記水溶性感光重合体（Ａ）以外であって、下記一般式（Ｉ）、



（Ｉ）

（一般式（Ｉ）中、＊は結合手を意味する。）で表される構成単位を有する化合物（Ｂ）、および架橋剤（Ｃ）を含有することを特徴とする水溶性組成物。

[請求項2] 前記水溶性感光重合体（Ａ）が、下記一般式（ＩＩα）、（ＩＩβ）および（ＩＩγ）、

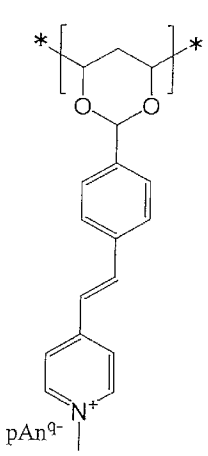


（ＩＩα） （ＩＩβ） （ＩＩγ）

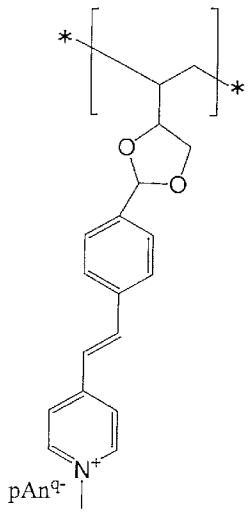
（一般式（ＩＩα）、（ＩＩβ）および（ＩＩγ）中、Ｙ[1]、Ｙ[2]およびＹ[3]は、それぞれ独立に直接結合または２価の連結基を表し、Ｑ[1]、Ｑ[2]およびＱ[3]は、それぞれ独立に感光基を表し、＊は結合手を意味する。）からなる群より選ばれる構成単位を一つ以上有する請求項１記載の水溶性組成物。

[請求項3] 前記感光基が、スチルバゾリウム基、シンナモイル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基またはメタアクリルアミド基である請求項１または２記載の水溶性組成物。

[請求項4] 前記水溶性感光重合体（Ａ）が、下記一般式（ＩＩδ）または（ＩＩε）、



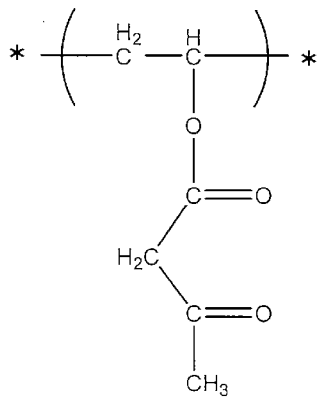
（ＩＩδ）



（ＩＩε）

（一般式（ＩＩδ）、（ＩＩε）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。）で表される構成単位を含有する請求項１～３のうちいずれか一項記載の水溶性組成物。

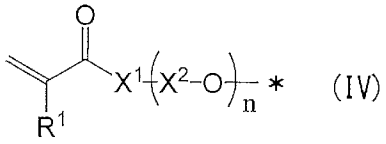
[請求項5] 前記化合物（Ｂ）が、下記一般式（ＩＩＩ）、



（Ⅲ）

（一般式（ＩＩＩ）中、＊は結合手を意味する。）で表される構成単位を有する化合物である請求項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、前記水溶性感光重合体（Ａ）以外であって、下記一般式（ＩＶ）、



(IV)

（一般式（ＩＶ）中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を表し、Ｘ[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、Ｘ[2]は炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、Ｘ[2]で表される炭素原子数１～６のアルキレン基の水素原子は、ハロゲン原子または水酸基で置換されていてもよく、ｎは、０～３０の数を表し、＊は結合手を意味し、一般式（ＩＶ）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）で表される基を一つ以上有する化合物（Ｄ）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] 前記架橋剤（Ｃ）が、ジルコニウム化合物またはチタン化合物である請求項１～６のうちいずれか一項記載の水溶性組成物。

[請求項8] 請求項１～７のうちいずれか一項記載の水溶性組成物からなるパターン形成剤。

[請求項9] 請求項１～７のうちいずれか一項記載の水溶性組成物を用いたことを特徴とする硬化物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～７のうちいずれか一項記載の水溶性組成物からなることを特徴とする硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/045662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C08F8/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(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. G03F7/038, C08F8/12, C08F8/28, G03F7/004, G03F7/027

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 08-269130 A (OJI CHEMICAL CO., LTD.) 15 October 1996, claims, embodiments (Family: none)	1-4, 8-10 5-7
X A	JP 2016-139130 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 August 2016, claims, embodiment 8, comparative example 3, paragraph [0065] (Family: none)	1-3, 8-10 4-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
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/JP2017/045662

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 2007-025723 A (MURAKAMI CO., LTD.) 01 February 2007, claims, paragraph [0063], embodiments 52-56 (Family: none)	1-4, 8-10 5-7
A	JP 2006-022242 A (KANEKA CORP.) 26 January 2006, paragraph [0016] (Family: none)	1-10
A	JP 2016-193985 A (ADEKA CORPORATION) 17 November 2016, claims, embodiments (Family: none)	1-10
A	WO 2016/136752 A1 (ADEKA CORPORATION) 01 September 2016, claims, embodiments & CN 107250913 A & TW 201642045 A	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４５６６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/038(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C08F8/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(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.　G03F7/038, C08F8/12, C08F8/28, G03F7/004, G03F7/027

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）

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 A	JP 08-269130 A（王子化工株式会社）1996.10.15, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-4，8-10 5-7
X A	JP 2016-139130 A（東レ株式会社）2016.08.04, 特許請求の範囲，実施例８，比較例３，［0065］ （ファミリーなし）	1-3，8-10 4-7

☑　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
０１．０３．２０１８	１３．０３．２０１８

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）　２Ｈ　５７０６
高橋　純平
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 A	JP 2007-025723 A（株式会社ムラカミ）2007.02.01, 特許請求の範囲，[0063]，実施例 52-56 （ファミリーなし）	1-4，8-10 5-7
A	JP 2006-022242 A（株式会社カネカ）2006.01.26, [0016] （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2016-193985 A（株式会社ＡＤＥＫＡ）2016.11.17, 特許請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-10
A	WO 2016/136752 A1（株式会社ＡＤＥＫＡ）2016.09.01, 請求の範囲，実施例 & CN 107250913 A & TW 201642045 A	1-10