



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110036343 A

(43)申请公布日 2019.07.19

(21)申请号 201780072576.0

(22)申请日 2017.12.20

(30)优先权数据

2016-249794 2016.12.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/045662 2017.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/117138 JA 2018.06.28

(71)申请人 株式会社ADEKA

地址 日本东京都

(72)发明人 原宪司 入泽正福 川原友泰

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

G03F 7/038(2006.01)

C08F 8/12(2006.01)

C08F 8/28(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/027(2006.01)

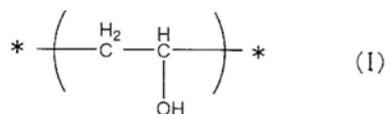
权利要求书2页 说明书27页

(54)发明名称

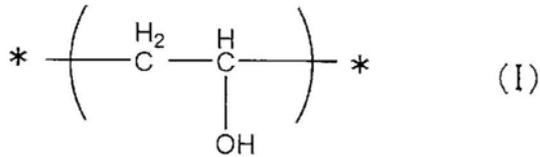
水溶性组合物、图案形成剂、使用了它们的
固化物的制造方法和固化物

(57)摘要

提供可以得到为高精细的图案且耐热性、耐
水性和耐湿热性优异的固化物的水溶性组合物、
图案形成剂、使用了它们的固化物的制造方法和
固化物。一种水溶性组合物,其含有:具有光敏基
团和羟基的水溶性光敏聚合物(A);除了水溶性
光敏聚合物(A)以外的、具有下述通式(I)(通式
(I)中,*是指结合键。)所示的结构单元的化合物
(B);和交联剂(C)。

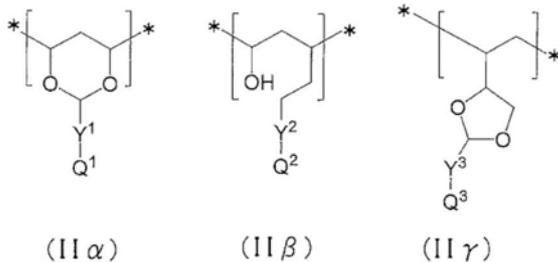


1. 一种水溶性组合物,其特征在于,含有:具有光敏基团和羟基的水溶性光敏聚合物(A);除了所述水溶性光敏聚合物(A)以外的、具有下述通式(I)所示的结构单元的化合物(B);和交联剂(C),



通式(I)中,*是指结合键。

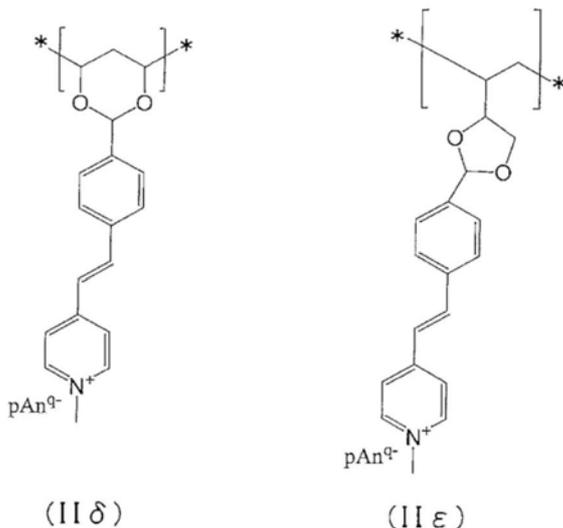
2. 根据权利要求1所述的水溶性组合物,其中,所述水溶性光敏聚合物(A)具有一个以上的选自由下述通式(II α)、(II β)和(II γ)组成的组中的结构单元,



通式(II α)、(II β)和(II γ)中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 分别独立地表示直接键合或2价的连接基团, Q^1 、 Q^2 和 Q^3 分别独立地表示光敏基团,*是指结合键。

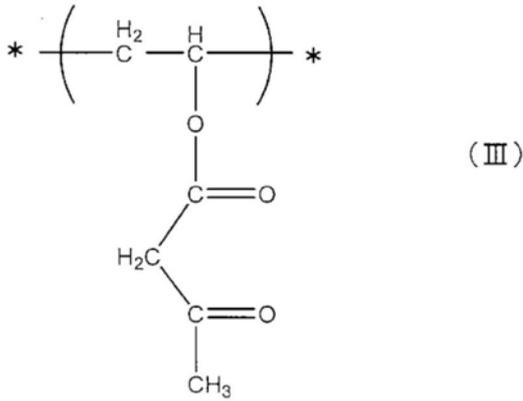
3. 根据权利要求1或2所述的水溶性组合物,其中,所述光敏基团为1-甲基-4-[(E)-2-苯乙烯基]吡啶鎓基、肉桂酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基或甲基丙烯酰胺基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的水溶性组合物,其中,所述水溶性光敏聚合物(A)含有下述通式(II δ)或(II ϵ)所示的结构单元,



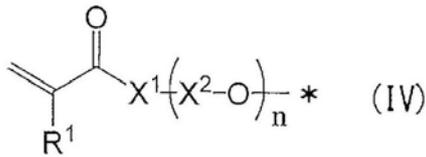
通式(II δ)、(II ϵ)中, An^{q-} 表示q价的阴离子,q表示1或2,p表示将电荷保持为中性的系数,*是指结合键。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的水溶性组合物,其中,所述化合物(B)为具有下述通式(III)所示的结构单元的化合物,



通式 (III) 中,*是指结合键。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的水溶性组合物,其还含有除了所述水溶性光敏聚合物(A)以外的、具有一个以上的下述通式(IV)所示的基团的化合物(D),



通式 (IV) 中, R^1 表示氢原子或甲基, X^1 表示氧原子或 $-\text{NR}^2-$, R^2 表示氢原子或碳原子数1~20的烃基, X^2 表示碳原子数1~6的亚烷基, X^2 所示的碳原子数1~6的亚烷基的氢原子任选被卤素原子或羟基取代, n 表示0~30的数,*是指结合键,具有多个由通式(IV)所示的基团时,多个存在的 R^1 、 X^1 、 X^2 、 n 任选各自相同或不同。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的水溶性组合物,其中,所述交联剂(C)为锆化合物或钛化合物。

8. 一种图案形成剂,其包含权利要求1~7中任一项所述的水溶性组合物。

9. 一种固化物的制造方法,其特征在于,其使用了权利要求1~7中任一项所述的水溶性组合物。

10. 一种固化物,其特征在于,其由权利要求1~7中任一项所述的水溶性组合物形成。

水溶性组合物、图案形成剂、使用了它们的固化物的制造方法和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及水溶性组合物、图案形成剂、使用了它们的固化物的制造方法和固化物,详细而言,涉及可以得到为高精细的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物的水溶性组合物、图案形成剂、使用了它们的固化物的制造方法和固化物。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇用于涂料、墨、粘接剂、光学薄膜等各种用途。例如,专利文献1中提出了一种阻气性和耐水性优异的树脂组合物,其含有聚乙烯醇等树脂和钛有机化合物、锆有机化合物等金属有机化合物。另外,专利文献2中提出了一种耐化学药品性、粘合性优异的热敏记录材料,其含有乙酰乙酰基改性聚乙烯醇和作为交联剂的具有氨基的硅烷偶联剂。进而,专利文献3中提出了一种聚乙烯醇系树脂交联物的制造方法,其通过乙醛酸盐使含乙酰乙酸酯基的聚乙烯醇系树脂交联而成,所述聚乙烯醇系树脂交联物由紫外线导致的经时变色少、耐候性优异。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平11-310712号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2009-039874号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2013-028697号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 对于图案形成剂、墨、各种抗蚀剂、面向平板显示器的光学薄膜、光学薄膜的涂覆材料、粘接剂等的用途,要求可以得到为进一步高精细的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物的水溶性组合物。在这样的状况下,专利文献1~3中提出那样的水溶性组合物中,未必可以以市场所需的高水平兼顾这些特性,现状是需要水溶性组合物的进一步的改良。

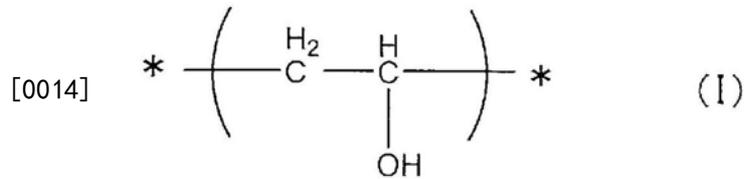
[0010] 因此,本发明的目的在于提供可以得到为高精细的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物的水溶性组合物、图案形成剂、使用了它们的固化物的制造方法和固化物。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现通过使用具有光敏基团和羟基的水溶性光敏聚合物和具有规定的结构的水溶性光敏聚合物,从而能够克服上述课题,以至完成了本发明。

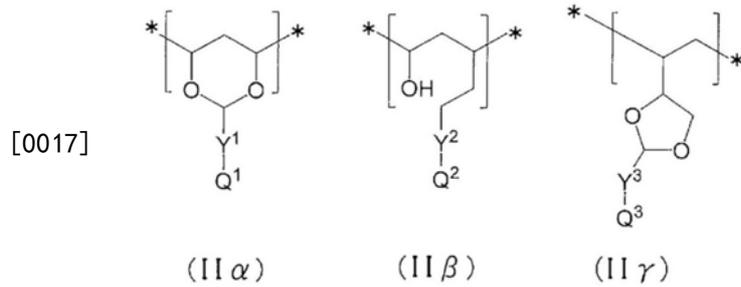
[0013] 即,本发明的水溶性组合物的特征在于,其含有:具有光敏基团和羟基的水溶性光敏聚合物(A);除了前述水溶性光敏聚合物(A)以外的、具有下述通式(I)所示的结构单元的

化合物(B);和交联剂(C),

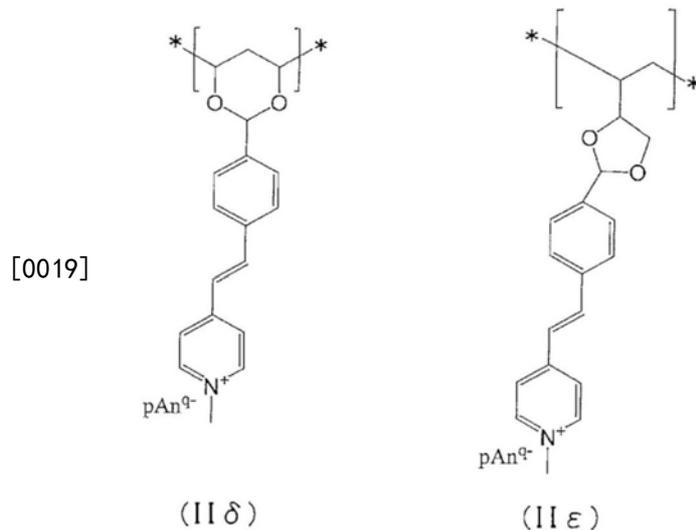


[0015] (通式(I)中,*是指结合键。)

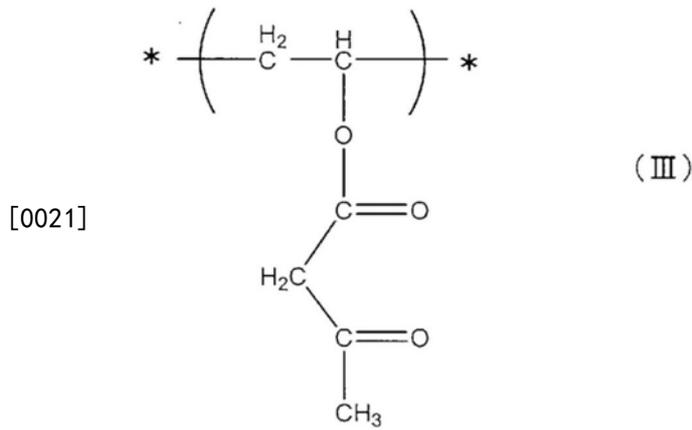
[0016] 对于本发明的水溶性组合物,前述水溶性光敏聚合物(A)优选具有一个以上的选自由下述通式(II α)、(II β)和(II γ)组成的组中的结构单元,



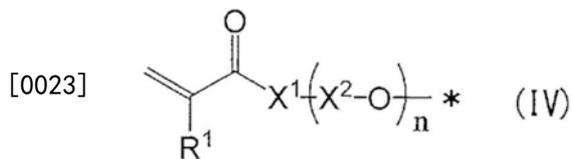
[0018] (通式(II α)、(II β)和(II γ)中,Y¹、Y²和Y³分别独立地表示直接键合或2价的连接基团,Q¹、Q²和Q³分别独立地表示光敏基团,*是指结合键。)。另外,对于本发明的水溶性组合物,前述光敏基团优选为1-甲基-4-[(E)-2-苯乙炔基]吡啶鎓基(Stilbazolium group)、肉桂酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基或甲基丙烯酰胺基。进而,对于本发明的水溶性组合物,前述水溶性光敏聚合物(A)优选含有下述通式(II δ)或(II ϵ)所示的结构单元,



[0020] (通式(II δ)、(II ϵ)中,An^{q-}表示q价的阴离子,q表示1或2,p表示将电荷保持为中性的系数,*是指结合键。)。此外,对于本发明的水溶性组合物,前述化合物(B)优选为具有下述通式(III)所示的结构单元的化合物,



[0022] (通式(III)中,*是指结合键。)此外,对于本发明的水溶性组合物,进而,优选含有除了前述水溶性光敏聚合物(A)以外的、具有一个以上的下述通式(IV)所示的基团的化合物(D),



[0024] (通式(IV)中,R¹表示氢原子或甲基,X¹表示氧原子或-NR²-,R²表示氢原子或碳原子数1~20的烃基,X²表示碳原子数1~6的亚烷基,X²所示的碳原子数1~6的亚烷基的氢原子可以被卤素原子或羟基取代,n表示0~30的数,*是指结合键,具有多个由通式(IV)所示的基团时,多个存在的R¹、X¹、X²、n可以各自相同或不同)。此外,对于本发明的水溶性组合物,前述交联剂(C)优选为锆化合物或钛化合物。

[0025] 另外,本发明的图案形成剂的特征在于包含本发明的水溶性组合物。

[0026] 进而,本发明的固化物的制造方法的特征在于使用了本发明的水溶性组合物。

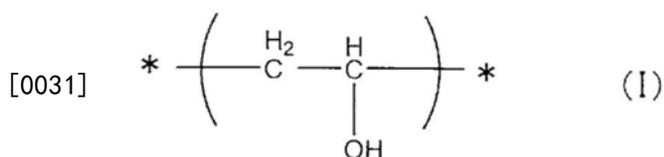
[0027] 进而,本发明的固化物的特征在于由本发明的水溶性组合物形成。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,能够提供可以得到为高精细的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物的水溶性组合物、图案形成剂、使用了它们的固化物的制造方法和固化物。本发明的水溶性组合物能够适宜地用于图案形成剂、面向平板显示器的光学薄膜、光学薄膜的涂覆材料或粘接剂等用途。

具体实施方式

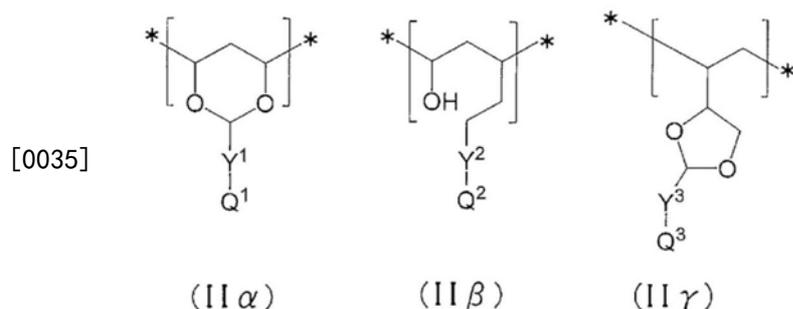
[0030] 首先,对本发明的水溶性组合物进行说明。本发明的水溶性组合物含有:具有光敏基团和羟基的水溶性光敏聚合物(A)(以下也称为“(A)成分”)、除了前述水溶性光敏聚合物(A)以外的、具有下述通式(I)所示的结构单元的化合物(B)(以下也称为“(B)成分”)、和交联剂(C)(以下也称为“(C)成分”)。



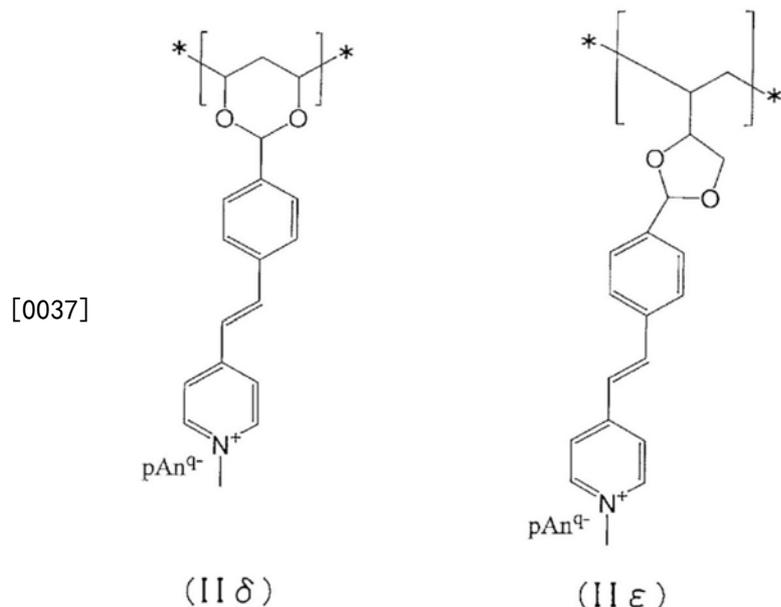
[0032] 此处,通式(I)中,*是指结合键。本发明的水溶性组合物的保存稳定性优异,能够以单液的形式存在,因此能够简便地制作固化物。以下依次对各成分进行说明。

[0033] <(A)成分>

[0034] 本发明的水溶性组合物的(A)成分只要具有光敏基团和羟基即可,没有特别限定。作为(A)成分优选的是:由于固化物的耐热性、耐水性和耐湿热性高,因此可列举出具有下述通式(II α)~(II ϵ)作为结构单元的化合物,其中,具有(II δ)和(II ϵ)作为结构单元的化合物在使用LED光源(365nm)时也可以得到固化性优异的水溶性组合物及耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物,故而更优选。



[0036] 此处, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 分别独立地表示直接键合或2价的连接基团, Q^1 、 Q^2 和 Q^3 分别独立地表示光敏基团,*为结合键。



[0038] 此处,通式(II δ)、(II ϵ)中, An^q 表示q价的阴离子,q表示1或2,p表示将电荷保持为中性的系数,*是指结合键。

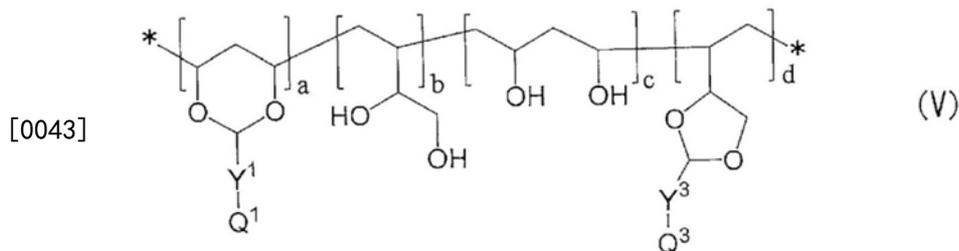
[0039] 作为通式(II α)、(II β)和(II γ)中的 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 所示的2价的连接基团,没有特别限制,例如可以优选列举出:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、亚丁基等碳原子数1~10的亚烷基、亚苯基、亚萘基等碳原子数6~30的亚芳基、杂环连接基团、-CH=CH-、-O-、-S-、-C(=O)-、-CO-、-NR-、-CONR-、-OC-、-SO-、-SO₂-和将它们组合2种以上而成的连接基团。此处,R分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或杂环基。

[0040] 作为通式(II α)、(II β)和(II γ)中的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 所示的光敏基团,例如可列举出:桂皮酰基、肉桂酰基、亚肉桂基、亚肉桂基乙酰基、查尔酮基、香豆素基、异香豆素基、2,5-二甲

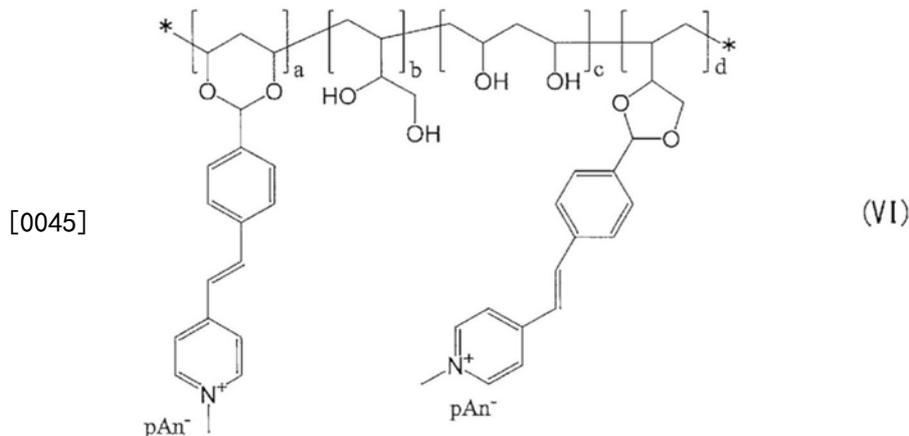
氧基二苯乙烯基、马来酰亚胺基、 α -苯基马来酰亚胺基、2-吡喃酮基、叠氮基、胸腺嘧啶基、醌基、尿嘧啶基、嘧啶基、1-甲基-4-[(E)-2-苯乙烯基]吡啶鎓基(stilbazolium group)、1-[2-苯乙烯基]吡啶鎓基(styryl pyridinium group)、苯乙烯基喹啉鎓基、环氧基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基、烯丙基醚基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基等,这些当中,在作为(A)成分含在水溶性组合物中时,由于可以得到光敏性高、液体稳定性(不伴随增稠、凝胶化、析出等)高的水溶性组合物,因此可以优选使用1-甲基-4-[(E)-2-苯乙烯基]吡啶鎓基、肉桂酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基或甲基丙烯酰胺基。

[0041] 这些光敏基团当中,由于1-甲基-4-[(E)-2-苯乙烯基]吡啶鎓基在水中的溶解性高,另外在365nm附近具有吸收带,因此可以得到在LED光源(365nm)等波长较长的光源下也表现出光敏性的水溶性组合物。由该水溶性组合物可以得到耐热性、耐水性和耐湿热性优异且高精细的图案的固化物,因此可以特别优选地使用。

[0042] 作为优选的(A)成分的具体的例子,可列举出下述通式(V)和下述通式(VI)所示的水溶性光敏聚合物。



[0044] 此处,式(V)中, Y^1 和 Q^1 与上述通式(II α)相同, Y^3 和 Q^3 与上述通式(II γ)相同, a 、 b 、 c 和 d 为0~5000为止的数, a 和 d 不会同时为0, $100 < a+b+c+d < 5000$,*为结合键。



[0046] 此处,式(VI)中, a 、 b 、 c 和 d 与通式(V)相同, a 和 d 不同时为0, $100 < a+b+c+d < 5000$,*为结合键。

[0047] 由于通过本发明的水溶性组合物而得到的固化物的耐热性和密合性良好,因此通式(V)和(VI)中 a 、 b 、 c 和 d (摩尔比)的优选的值为 $a:b:c:d=0.1\sim 4:5\sim 30:5\sim 70:0.1\sim 4$,重均分子量为1.5万~500万、优选为10万~100万。

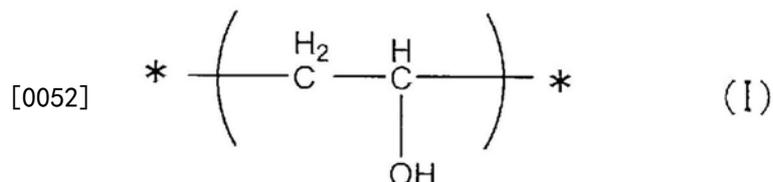
[0048] 通式(VI)所示的聚合物可以通过在pH1~4的条件下使具有光敏基团的醛与丁二醇/聚乙烯醇共聚物进行缩醛化反应而得到。另外,还可以通过使用市售品来制造,例如,可

以通过在pH1~4的条件下使具有光敏基团的醛与日本合成化学株式会社制的G聚合物(丁二醇乙烯醇共聚物)OKS-1081、OKS-1083、OKS-1109进行缩醛化反应而得到。

[0049] (A)成分相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份,以固体成分换算计优选1~99质量份、更优选为5~95质量份,10~90质量份由于可以得到为高精细的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物,故而最优选。

[0050] <(B)成分>

[0051] 本发明的水溶性组合物的(B)成分只要在结构中不具有上述光敏基团、且具有下述通式(I)所示的结构单元即可,没有特别限定。



[0053] 此处,通式(I)中,*为结合键。

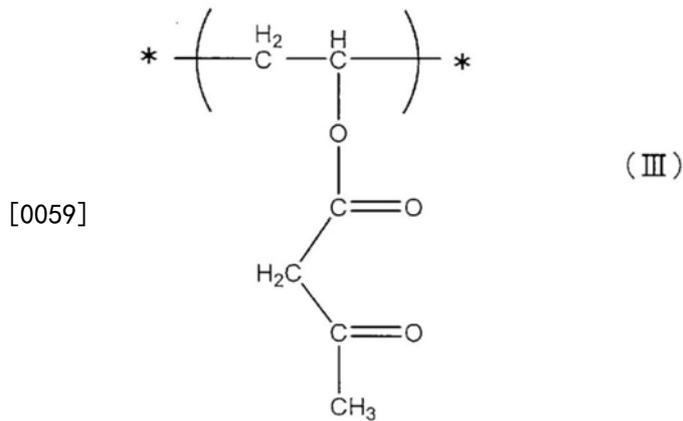
[0054] 对于(B)成分,作为主链与现有公知的聚乙烯醇是同样的,可列举出:通常被称为Poval的使乙烯醇聚合而成的聚乙烯醇、部分皂化聚乙烯醇、完全皂化聚乙烯醇、或乙酸乙烯酯与具有共聚性的单体的共聚物的皂化物等。需要说明的是,构成(B)成分的聚乙烯醇可以是将乙烯醇作为必须单体的均聚物,还可以是共聚物。

[0055] 作为(B)成分的制造方法,没有特别限定,例如可以列举出如下方法:使聚乙烯醇与双烯酮反应的方法、使聚乙烯醇与乙酰乙酸酯反应而进行酯交换的方法、对乙酸乙烯酯与乙酰乙酸乙烯酯的共聚物进行皂化的方法等。其中,从制造工序简化且可以得到品质良好的具有乙酰乙酸酯基的聚乙烯醇方面考虑,优选利用使聚乙烯醇与双烯酮反应的方法来制造。

[0056] 作为与乙酸乙烯酯具有共聚性的单体,例如可列举出:马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和羧酸及其酯类;乙烯、丙烯等 α -烯烃;烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙基磺酸钠、甲基烯丙基磺酸钠、磺酸钠、磺酸钠单烷基马来酸酯、二磺酸钠烷基马来酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺烷基磺酸碱金属盐、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮衍生物等,这些单体优选为全部结构单元的10摩尔%以下、特别优选为5摩尔%。过多时有水溶性降低或与后述的(C)成分的相容性降低的担心。

[0057] 基于凝胶渗透色谱仪(GPC)的聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为10000~200000、皂化度(水解率)为85~100的(B)成分使耐水性提高,膜的耐久性提高,故而优选,皂化度为95~100的(B)成分使耐水性进一步提高,故而更优选。

[0058] 作为(B)成分,在使用具有下述通式(III)所示的结构单元的化合物的情况下,



[0060] 由本发明的水溶性组合物得到的固化物的耐热性、耐水性和耐湿热性特别优异，故而更优选。

[0061] 通式(III)所示的结构单元的含量通常为0.1~20摩尔%、进一步优选0.2~15摩尔%、特别优选0.3~10摩尔%时，从固化物的耐水性、交联速度、水溶性、水溶液的稳定性观点出发优选。

[0062] 作为(B)成分，也可以使用市售品，例如可列举出：GOHSENX Z-100、Z-200、Z-220、Z-300及Z-410(日本合成化学工业株式会社制)等。

[0063] (B)成分相对于(A)成分和(B)成分的总和100质量份，优选1~99质量份、更优选为5~95质量份、最优选10~90质量份。(B)成分的含量为上述范围时，可以得到为高精度的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物，故而优选。

[0064] <(C)成分>

[0065] 本发明的水溶性组合物中含有的(C)成分只要能使(B)成分交联就可以没有限制地使用。作为(C)成分，例如可以优选使用：现有公知的有机系交联剂、具有螯合剂的金属螯合物、锆化合物和钛化合物。

[0066] 作为有机系交联剂，可以从作为交联剂常用的交联剂中任意选择地使用，例如可以列举出：二叠氮化合物、具有羟基或烷氧基的氨基树脂、例如三聚氰胺树脂、脲树脂、胍胺树脂、甘脲-甲醛树脂、琥珀酰胺-甲醛树脂、亚乙基脲-甲醛树脂等。它们可以使用使三聚氰胺、脲、胍胺、甘脲、琥珀酰胺、亚乙基脲在沸水中与福尔马林反应而羟甲基化、或使其进一步与低级醇反应而烷氧基化的物质。

[0067] 作为螯合剂，可列举出：羟基羧酸或其盐、乙醛酸或其盐、氨基醇、氨基羧酸、丙氨酸、精氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、二羟基丙基甘氨酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、次氨基三乙酸、β-二酮、二甲基乙二醛肟、柠檬酸、酒石酸、马来酸、聚酰胺、磷酸酯等，它们可以使用一种或组合使用两种以上。

[0068] 在使用相对于1个金属原子具有通过共价键、氢键等能够以2齿或2齿以上的多齿进行配位的螯合剂的金属螯合物的情况下，交联反应速度被适度地调节，故而优选。作为螯合型配位体，具体而言可列举出羟基羧酸或其盐、氨基醇、β-二酮等。

[0069] 作为锆化合物，可列举出：氧氯化锆、羟基氯化锆、四氯化锆、溴化锆等卤化锆；硫酸锆、碱性硫酸锆、硝酸氧锆、二乙酸基氧化锆、碳酸氧锆等无机酸的锆盐；甲酸锆、乙酸锆、丙酸锆、辛酸锆、硬脂酸锆、乳酸锆、硝酸锆、碳酸锆、辛酸锆、柠檬酸锆、磷酸锆等有机酸的锆盐；碳酸锆铵、硫酸锆钠、乙酸锆铵、碳酸锆铵、碳酸锆钾、草酸锆钠、柠檬酸锆钠、柠檬酸

锆铵、乳酸锆铵等锆配盐,此外还有将一种或两种以上的螯合剂作为配位体的锆螯合物。其中,优选水溶性锆、更优选氧卤化锆、二乙酸基氧化锆、硫酸锆和硝酸氧锆。

[0070] 作为锆螯合物,例如可列举出:四乙酰丙酮锆、单乙酰丙酮锆、氧卤化锆、硝酸氧锆、乳酸锆铵、硫酸锆和二乙酸基氧化锆、双乙酰丙酮锆、单乙基乙酰乙酸锆、乙酸锆等。

[0071] 锆化合物中,四乙酰丙酮锆、单乙酰丙酮锆、氧卤化锆、硝酸氧锆、乳酸锆铵、硫酸锆和二乙酸基氧化锆等由于稳定性、水溶性、反应性高而优选。它们可以使用一种或两种以上的混合物。

[0072] 作为锆化合物,可以使用市售品,例如可列举出:氧氯化锆、Zircosol ZC-2、Zircosol ZN、Zircosol HA、Zircosol AC-7、Zircosol ZK-10、Zircosol ZN、Zircosol ZA-10、Zircosol ZA-20、辛酸锆、碳酸锆、(第一稀元素化学工业株式会社制)、ORGATIX ZA-45、ORGATIX ZA-65、ORGATIX ZB-126、ORGATIX ZC-126、ORGATIX ZC-150、ORGATIX ZC-200、ORGATIX ZC-300、ORGATIX ZC-320、ORGATIX ZC-540、ORGATIX ZC-580、ORGATIX ZC-700、ZC-300(Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制)等。

[0073] 作为钛化合物,可列举出:四甲基钛酸酯、四乙基钛酸酯、四正丙基钛酸酯、四异丙基钛酸酯、四正丁基钛酸酯、四异丁基钛酸酯、四叔丁基钛酸酯、四辛基钛酸酯、四(2-乙基己基)钛酸酯、四甲基钛酸酯等烷氧基钛;钛丁基二聚体、钛丁基四聚体等通过烷氧基钛的水解反应而得到的低聚物、聚合物和它们的衍生物;乙酰丙酮钛、甘醇酸辛酯钛、四乙酰丙酮钛、乙酰乙酸乙酯钛、三乙醇铝酸钛、草酸钛等钛螯合物;多羟基硬脂酸钛等钛酰化物;四氯化钛、乳酸钛、三乙醇胺钛、二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯等,它们可以使用一种或组合使用两种以上。

[0074] 作为钛化合物,可以使用市售品,例如可列举出:ORGATIX TA-8、ORGATIX TA-10、ORGATIX TA-12、ORGATIX TC-100、ORGATIX TC-120、ORGATIX TC-300、ORGATIX TC-310、ORGATIX TC-315、ORGATIX TC-335、ORGATIX TC-401、ORGATIX TC-800(Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制)等。

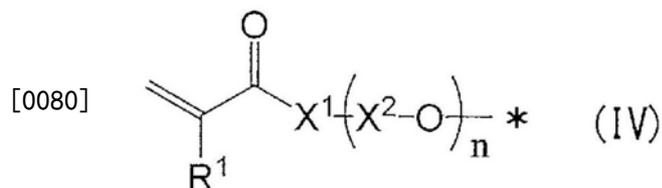
[0075] 由于通过本发明的水溶性组合物而得到的固化物的耐湿热性良好,因此在(C)成分中也特别优选锆化合物或钛化合物。

[0076] (C)成分相对于(B)成分100质量份为0.01~5质量份时,无析出、增稠等的变化且水溶性组合物稳定,故而优选。

[0077] 本发明的水溶性组合物中包含源自(C)成分的金属成分,但金属含量在除了水溶性组合物的溶剂之外的成分中,优选0.01~3质量%、更优选为0.01~1质量%。

[0078] <(D)成分>

[0079] 本发明的水溶性组合物还可以含有下述通式(IV)所示的化合物作为(D)成分。



[0081] 此处,通式(IV)中, R^1 表示氢原子或甲基, X^1 表示氧原子或 $-NR^2-$, R^2 表示氢原子或碳原子数1~20的烃基, X^2 表示碳原子数1~6的亚烷基, X^2 所示的碳原子数1~6的亚烷基的

氢原子可以被卤素原子或羟基取代, n 表示0~30的数,*是指结合键,具有多个由通式(IV)所示的基团时,多个存在的 R^1 、 X^1 、 X^2 、 n 可以各自相同或不同。

[0082] 通式(IV)中的 R^2 所示的碳原子数1~20的烃基没有特别限定,优选为:碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数3~20的环烷基、碳原子数4~20的环烷基烷基、碳原子数6~20的芳基和碳原子数7~20的芳基烷基等。由于用作(B)成分时的灵敏度良好,因此更优选碳原子数1~10的烷基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数3~10的环烷基、碳原子数4~10的环烷基烷基、碳原子数6~10的芳基和碳原子数7~10的芳基烷基等。

[0083] 作为碳原子数1~20的烷基,例如可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和二十烷基等,作为上述碳原子数1~10的烷基,例如可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基和异癸基等。

[0084] 作为碳原子数2~20的烯基,例如可列举出:乙烯基、2-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、4-戊烯基、3-戊烯基、2-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、3-辛烯基、3-壬烯基、4-癸烯基、3-十一碳烯基、4-十二碳烯基、3-环己烯基、2,5-环己二烯基-1-甲基和4,8,12-十四碳三烯基等,作为上述碳原子数2~10的烯基,例如可列举出:乙烯基、2-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、4-戊烯基、3-戊烯基、2-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、3-辛烯基、3-壬烯基和4-癸烯基等。

[0085] 碳原子数3~20的环烷基是指具有3~20的碳原子的、饱和单环式或饱和多环式烷基。例如可列举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、金刚烷基、十氢萘基、八氢并环戊二烯基、双环[1.1.1]戊烷基和十四氢蒎基等,作为上述碳原子数3~10的环烷基,例如可列举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、金刚烷基、十氢萘基、八氢并环戊二烯基和双环[1.1.1]戊烷基等。

[0086] 碳原子数4~20的环烷基烷基是指烷基的氢原子被环烷基取代的具有4~20的碳原子的基团。例如可列举出:环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基、环己基甲基、环庚基甲基、环辛基甲基、环壬基甲基、环癸基甲基、2-环丁基乙基、2-环戊基乙基、2-环己基乙基、2-环庚基乙基、2-环辛基乙基、2-环壬基乙基、2-环癸基乙基、3-环丁基丙基、3-环戊基丙基、3-环己基丙基、3-环庚基丙基、3-环辛基丙基、3-环壬基丙基、3-环癸基丙基、4-环丁基丁基、4-环戊基丁基、4-环己基丁基、4-环庚基丁基、4-环辛基丁基、4-环壬基丁基、4-环癸基丁基、3-3-金刚烷基丙基和十氢萘基丙基等,作为碳原子数4~10的环烷基烷基,例如可列举出:环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基、环己基甲基、环庚基甲基、环辛基甲基、环壬基甲基、2-环丁基乙基、2-环戊基乙基、2-环己基乙基、2-环庚基乙基、2-环辛基乙基、3-环丁基丙基、3-环戊基丙基、3-环己基丙基、3-环庚基丙基、4-环丁基丁基、4-环戊基丁基和4-环己基丁基等。

[0087] 作为碳原子数6~20的芳基,例如可列举出:苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、萘基、蒎基、菲基等、或被上述烷基、上述烯基、羧基、卤素原子等的1个以上取代的苯基、联苯基、萘基、蒎基等,例如:4-氯苯基、4-羧基苯基、4-乙烯基苯基、4-甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基等,作为上述碳原子数6~10的芳基,例如可列举出:苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基

和萘基等、或被上述烷基、上述烯基、羧基、卤素原子等的1个以上取代的苯基、联苯基、萘基、蒽基等,例如:4-氯苯基、4-羧基苯基、4-乙烯基苯基、4-甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基等。

[0088] 碳原子数7~20的芳基烷基是指烷基的氢原子被芳基取代的具有7~30的碳原子的基团。例如可列举出:苄基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基、苯基乙基和萘基丙基等,上述碳原子数7~20的芳基烷基是指烷基的氢原子被芳基取代的具有7~20的碳原子的基团。例如可列举出:苄基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基和苯基乙基等。

[0089] 作为通式(IV)中的 X^2 所示的碳原子数1~6的亚烷基,例如可列举出:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等直链状的亚烷基及异亚丙基和异亚丁基等支链状的亚烷基等。

[0090] 作为(D)成分,例如可以优选使用:环氧烷改性丙烯酸酯化合物、环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物和甲基丙烯酰胺化合物。

[0091] 上述环氧烷改性丙烯酸酯化合物是指:在通式(IV)中, R^1 为氢原子、 X^1 为氧原子、 n 为1~30的化合物,上述环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物是指:在通式(IV)中, R^1 为甲基、 X^1 为氧原子、 n 为1~30的化合物。

[0092] 作为上述环氧烷改性丙烯酸酯化合物,例如可列举出:二环氧乙烷改性新戊二醇二丙烯酸酯、二环氧丙烷改性新戊二醇二丙烯酸酯、二环氧乙烷改性1,6-己二醇二丙烯酸酯、二环氧丙烷改性1,6-己二醇二丙烯酸酯等,作为上述环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物,例如可列举出:二环氧乙烷改性新戊二醇二甲基丙烯酸酯、二环氧丙烷改性新戊二醇二甲基丙烯酸酯、二环氧乙烷改性1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二环氧丙烷改性1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯等。

[0093] 作为上述环氧烷改性丙烯酸酯化合物和上述环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物,还可以适宜地使用市售品,例如可列举出:NK ESTER A-600、A-GLY-20E、NK ECONOMER A-PG5054E(以上为新中村化学工业制)等。

[0094] 上述环氧烷改性丙烯酸酯化合物和上述环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物中,上述通式(IV)中的 X^2 为亚乙基或亚丙基时,水溶性优异,故而优选,由于亚乙基的水溶性特别优异,故而优选。

[0095] 上述环氧烷改性丙烯酸酯化合物和上述环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物具有一个由通式(IV)所示的基团时,从水溶性优异的方面出发,特别优选 n 为6以上的情况。上述环氧烷改性丙烯酸酯化合物和环氧烷改性甲基丙烯酸酯化合物具有多个由通式(IV)所示的基团时,从水溶性优异的方面出发,特别优选多个存在的 n 的总和为10以上的情况。

[0096] 上述丙烯酰胺化合物是指:在上述通式(IV)中, R^1 为氢原子、 X^1 为 NR^2 、 n 为1~0的化合物,上述甲基丙烯酰胺化合物是指:在上述通式(IV)中, R^1 为甲基、 X^1 为 NR^2 、 n 为0的化合物。

[0097] 作为上述丙烯酰胺化合物,可列举出:羟基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二丙基丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉、N-正丁氧基甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺等,作为上述甲基丙烯酰胺化合物,可列举出:羟基甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、

N-丁基甲基丙烯酰胺、二丙酮甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰基吗啉、N-正丁氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺等。

[0098] 作为上述丙烯酰胺化合物和上述甲基丙烯酰胺化合物,还可以适宜地使用市售品,例如可列举出:FFM-2、FFM-3、FFM-4和FFM-5(FUJI FILM Corporation制)。

[0099] 含有(D)成分时,(D)成分的含量相对于(A)成分、(B)成分和(D)成分的总和100质量份为1~50质量份,(D)成分的含量在该范围时,可以得到固化性良好的水溶性组合物,由该水溶性组合物可以得到为高精细的图案且耐热性、耐水性和耐湿热性优异的固化物,故而优选。

[0100] 本发明的水溶性组合物只要含有水作为溶剂即可,还可以与有机溶剂组合使用,但作为溶剂仅为水的单液时,环境低负荷及涂布于有机材料上时不会侵蚀有机材料,故而优选。

[0101] 作为上述有机溶剂,可列举出:通过与水组合使用而能溶解或分散上述各成分((A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分)等的溶剂,例如:甲乙酮、甲基戊酮、二乙酮、丙酮、甲基异丙酮、甲基异丁酮、环己酮和2-庚酮等酮类;乙基醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷和二丙二醇二甲醚等醚系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸环己酯、乳酸乙酯、琥珀酸二甲酯和酯醇等酯系溶剂;乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚等溶纤剂系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇或正丙醇、异丁醇或正丁醇和戊醇等醇系溶剂;乙二醇单甲基乙酸酯、乙二醇单乙基乙酸酯、丙二醇-1-单甲醚(PGM)、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯(PGMEA)、二丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯和乙氧基乙基丙酸酯等醚酯系溶剂;苯、甲苯和二甲苯等芳香族系溶剂;己烷、庚烷、辛烷和环己烷等脂肪族烃系溶剂;松节油、D-柠檬烯和蒎烯等萜烯系精油;矿物油精、Swasol#310(以上,COSMO MATSUYAMA OIL Co.,Ltd.制);和Solvesso#100(以上,Exxon化学制);等石蜡系溶剂;四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷和1,2-二氯乙烷等卤代脂肪族烃系溶剂;氯苯等卤代芳香族烃系溶剂;卡必醇系溶剂、苯胺、三乙胺、吡啶、乙酸、乙腈、二硫化碳、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷和水等,由于与水的相容性良好,故而优选醇系溶剂。

[0102] 本发明的水溶性组合物含有水作为溶剂。还可以与有机溶剂组合使用,但作为溶剂仅为水的单液时,环境低负荷及涂布于有机材料上时不会侵蚀有机材料,故而优选。

[0103] 本发明的水溶性组合物中,上述溶剂的用量没有特别限定,相对于水溶性组合物总量优选为70~95质量%。溶剂的含量为上述范围时,由于为操作性(固化性组合物的粘度、润湿性)和液体稳定性(不伴有组合物中包含的成分的析出、沉淀)优异的固化性组合物以及能够适宜地控制固化物的厚度,故而优选。

[0104] 本发明的水溶性组合物中根据需要还可以加入不属于(A)成分和(B)成分的水溶性聚合物、有机酸、偶联剂、敏化剂、表面活性剂、碱性化合物、着色剂、自由基引发剂、水溶性防腐剂和导电性物质等。

[0105] 作为不属于(A)成分和(B)成分的水溶性聚合物,可列举出:氧化淀粉、经醚化/酯化/接枝化的改性淀粉、明胶/干酪素/羧甲基纤维素等纤维素衍生物;聚乙烯吡咯烷酮、水溶性聚酯树脂、丙烯酸2-羟基丙酯聚合物/丙烯酸4-羟基丁酯聚合物等水溶性聚丙烯酸酯

树脂、水溶性聚碳酸酯树脂、水溶性聚乙酸乙烯酯树脂、水溶性苯乙烯丙烯酸酯树脂、水溶性乙烯基甲苯丙烯酸酯树脂、水溶性聚氨基甲酸酯树脂、聚乙烯基酰胺/聚丙烯酰胺、改性丙烯酰胺等水溶性聚酰胺树脂；水溶性尿素树脂、水溶性聚己内酯树脂、水溶性聚苯乙烯树脂、水溶性聚氯乙烯树脂、水溶性聚丙烯酸酯树脂、水溶性聚丙烯腈树脂等水溶性树脂和苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酸酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。

[0106] 作为上述有机酸，只要是具有羧基的弱酸性的化合物就可以没有限制地使用，例如可列举出：乙酸、柠檬酸、苹果酸、乙醇酸、乳酸、碳酸、甲酸、草酸、丙酸、辛酸(octylic acid)、癸酸(caprylic acid)、葡萄糖醛酸、硬脂酸、苯甲酸、扁桃酸等。这些当中，优选乳酸、乙酸、柠檬酸、乙醇酸或苹果酸。

[0107] 作为上述偶联剂，可以使用：二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、甲基乙基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷等烷基官能性烷氧基硅烷；乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷等烯基官能性烷氧基硅烷；3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧官能性烷氧基硅烷；N- β (氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基官能性烷氧基硅烷和 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基官能性烷氧基硅烷等。

[0108] 上述敏化剂是在通过光照射而固化时能扩大感光的波长范围的化合物，作为敏化剂，例如可列举出：二苯甲酮、3-羟基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、4,4-二羟基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,5-二甲基二苯甲酮、3,4-二甲基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、4,4-二甲氧基二苯甲酮、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮等二苯甲酮类；苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、2,4-二甲氧基苯乙酮、2,5-二甲氧基苯乙酮、2,6-二甲氧基苯乙酮、4,4-二甲氧基苯乙酮、4-乙氧基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-乙氧基-2-苯基苯乙酮、4-苯基苯乙酮等苯乙酮类；蒽醌、羟基蒽醌、1-硝基蒽醌、氨基蒽醌、2-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、蒽醌磺酸、1,2-苯并蒽醌、1,4-羟基蒽醌(醌茜)等蒽醌类；蒽、1,2-苯并蒽、9-氰基蒽、9,10-二氰基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、9,10-双(苯基乙基)蒽等蒽类、2,3-二氯-6-二氰基-对苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、甲氧基苯醌、2,5-二氯-对苯醌、2,6-二甲基-1,4-苯醌、9,10-菲醌、樟脑醌、2,3-二氯-1,4-萘醌、咕吨酮等醌类；噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-异丙基噻吨酮等噻烷类；二苯并环庚酮、二苯并环庚烯酮、5H-二苯并[A,D]环庚三烯-5-醇(dibenzosuberanol)、二苯并环庚烷等环庚烷类；2-甲氧基萘、苯偶姻异丙基醚、4-苯甲酰基联苯、邻苯甲酰基苯甲酸、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯甲酰基-4-甲基-二苯基硫醚、苯偶酰、苯偶姻甲醚等芳香族化合物；以及作为色素系敏化性物质的香豆素系、噻嗪系、吡嗪系、吡啶系、咕吨系化合物等。

[0109] 作为上述表面活性剂，可以使用：全氟烷基磷酸酯、全氟烷基羧酸盐等氟表面活性剂；高级脂肪酸碱金属盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐等阴离子系表面活性剂；高级胺卤酸盐、季铵盐等阳离子系表面活性剂；聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、

脂肪酸单甘油酯等非离子表面活性剂;两性表面活性剂;有机硅系表面活性剂等表面活性剂,还可以组合使用它们。

[0110] 作为上述碱性化合物,例如可列举出:氨、氢氧化钠、氢氧化钾、三乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、三异丙醇胺、二异丙醇胺、单异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、亚乙基亚胺、吡咯烷、哌啶、聚亚乙基亚胺等,它们可以使用一种或组合使用两种以上,有时出于pH调节等的目的而添加碱性化合物。

[0111] 作为上述着色剂,可以使用颜料和染料。作为颜料和染料,可以分别使用无机着色材料或有机着色材料,可以单独使用它们或混合2种以上来使用。此处,颜料是指不溶于后述溶剂的着色剂,无机或有机着色材料中还包括不溶于溶剂的材料、或使无机或有机染料色淀化而成的材料。

[0112] 作为上述颜料,可列举出:通过熔炉法(furnace)、槽法(channel)或热裂法(thermal)而得到的炭黑或乙炔黑、科琴黑或灯黑等炭黑;用环氧树脂调节或覆盖上述炭黑而成的物质;预先在溶剂中将上述炭黑用树脂进行了分散处理、并用20~200mg/g树脂覆盖而成的物质;对上述炭黑进行酸性或碱性表面处理而成的物质;平均粒径为8nm以上且DBP吸油量为90ml/100g以下的炭黑、由在950℃下的挥发成分中的CO和CO₂计算出的总氧量是每100m²表面积9mg以上的炭黑、石墨化炭黑、石墨、活性炭、碳纤维、碳纳米管、碳微线圈、碳纳米角、碳气凝胶、富勒烯、苯胺黑、颜料黑7、钛黑等所代表的黑色颜料,氧化铬绿、米洛丽蓝、钴绿、钴蓝、锰系、亚铁氰化物、磷酸盐群青、普鲁士蓝、佛青、天蓝、铬绿、翡翠绿、硫酸铅、黄色铅、锌黄、三氧化二铁(红色氧化铁(III))、镉红、合成铁黑、棕土、色淀颜料等有机或无机颜料,从遮光性高的方面出发,优选使用黑色颜料,作为黑色颜料进一步优选使用炭黑。

[0113] 作为上述颜料,可以使用市售品,例如可列举出: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(以上为Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制);颜料红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和254;颜料橙13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65和71;颜料黄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和185;颜料绿7、10、36和58;颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、22、24、56、60、61、62和64;颜料紫1、19、23、27、29、30、32、37、40和50等。

[0114] 作为上述染料,例如可列举出:亚硝基化合物、硝基化合物、偶氮化合物、重氮化合物、咕吨化合物、喹啉化合物、葱醌化合物、香豆素化合物、花青化合物、酞菁化合物、异吲哚啉酮化合物、异吲哚满化合物、喹吡啶酮化合物、葱嵌葱醌化合物、茚酮化合物、二萘嵌苯化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、硫靛化合物、二噁嗪化合物、三苯基甲烷化合物、喹啉酮化合物、萘四羧酸、偶氮染料、花青染料的金属络合物等。

[0115] 作为上述自由基引发剂可以使用现有公知的化合物,例如可以使用:日本特开昭57-197289、日本特开平6-228218、日本特开2009-102455、日本特开2012-007071、日本特表

2016-510314、W02014/050551、日本特开平06-239910、日本特开2003-192712、日本特开2016-185929中记载的化合物,以及二苯甲酮、羧基二苯甲酮及其盐、二羧基二苯甲酮及其盐、噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、乙基蒽醌等夺氢型的光聚合引发剂;苯基联苯酮、1-羟基-1-苯甲酰基环己烷(α -羟基烷基苯酮)、苯偶姻、苄基二甲基缩酮、1-苄基-1-二甲基氨基-1-(4'-吗啉基苯甲酰基)丙烷、2-吗啉基-2-(4'-甲基巯基)苯甲酰基丙烷、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物、苯偶姻丁基醚、2-羟基-2-苯甲酰基丙烷、2-羟基-2-(4'-异丙基)苯甲酰基丙烷、4-丁基苯甲酰基三氯甲烷、4-苯氧基苯甲酰基二氯甲烷、苯甲酰基甲酸甲基、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1,7-双(9'-吡啶基)庚烷、9-正丁基-3,6-双(2'-吗啉基异丁酰基)吡啶、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-萘基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2,2-双(2-氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-双咪唑、酰基氧化膦、双酰基氧化膦、三苯基氧化膦等光分解型光聚合引发剂,从反应性方面考虑,优选光分解型光聚合引发剂。

[0116] 上述光分解型光聚合引发剂当中,由于Irg2959、Irg819DW(BASF公司制)、ESACURE ONE、ESACURE 1001M、ESACURE KIP 150、ESACURE DP250(Lamberti公司)等水溶性引发剂等在水中的亲和性高,故而优选。

[0117] 作为上述染料,可以使用市售品,作为水溶性染料,例如可列举出:WATER YELLOW 1、WATER YELLOW 2、WATER YELLOW 6C、WATER YELLOW 6CL、WATER ORANGE 18、WATER ORANGE 25、WATER RED1、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(以上为Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制)等。

[0118] 作为油溶性染料,可列举出: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和VALIFAST BLUE 1605(以上为Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制)等。

[0119] 作为上述水溶性防腐剂,可以举出在水中的溶解度高、在室温下的溶解度为1%以上的物质,具体而言,可列举出:对羟基苯甲酸甲酯、苯甲酸、苯甲酸盐、水杨酸、水杨酸盐、苯氧基乙醇、水溶性阳离子抗菌剂、有机硫化合物、卤化化合物、环状有机氮化合物、低分子量醛、对羟基苯甲酸酯、丙二醇物质、异噻唑啉酮、季化物、苯甲酸酯、低分子量醇、脱氢乙酸、ACQ(铜/季铵化合物)、CUAZ(铜/唑化合物)、AAQ(季铵化合物)、亚硫酸氢钠、硫酸氢钠、硫代硫酸钠、抗坏血酸盐、苯扎氯铵、氯丁醇、硫柳汞、乙酸苯汞、硼酸苯汞、硝酸苯汞、对羟基苯甲酸酯、对羟基苯甲酸甲酯、聚乙烯醇、苄醇、异噻唑啉酮、三嗪、溴硝醇、噻苯唑、吡啶硫酮锌、多菌灵、吡啶氧化物硫醇钠盐和苯基乙醇等。

[0120] 作为上述水溶性防腐剂,可以使用市售品,可列举出:SAN-AI BAC P、SAN-AI BAC 300K、SAN-AI BAC IT-15SA、SAN-AI BAC AS-30、SAN-AI BAC T-10、SAN-AI BAC M-30、SAN-AI BAC SODIUM OMADINE(均为三爱石油株式会社制)等。

[0121] 作为上述导电性物质,例如可列举出:金属、金属的氧化物、导电性碳和导电性聚合物等。

[0122] 作为上述金属,例如可列举出:金、银、铜、白金、锌、铁、铅、锡、铝、钴、镉、镍、铬、钛、锑、铋、锆和镉等金属、及锡-铅合金、锡-铜合金、锡-银合金和锡-铅-银合金等由2种以上的金属构成的合金等。其中,优选镍、铜、银或金。

[0123] 作为上述导电性碳,例如可列举出:科琴黑、乙炔黑、炉黑、槽法炭黑等炭黑、富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、非晶碳、碳纤维、天然石墨、人造石墨、石墨化科琴黑和介孔碳等。

[0124] 作为上述导电性聚合物,例如可列举出:聚乙炔、聚吡咯、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-丁基吡咯)、聚(3-辛基吡咯)、聚(3-癸基吡咯)、聚(3,4-二甲基吡咯)、聚(3,4-二丁基吡咯)、聚(3-羟基吡咯)、聚(3-甲基-4-羟基吡咯)、聚(3-甲氧基吡咯)、聚(3-乙氧基吡咯)、聚(3-辛氧基吡咯)、聚(3-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基吡咯)、聚N-甲基吡咯、聚噻吩、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、聚苯胺、聚(2-甲基苯胺)、聚(2-辛基苯胺)、聚(2-异丁基苯胺)、聚(3-异丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)和在聚噻吩衍生物(PEDOT:聚(3,4)-乙烯二氧噻吩)中掺杂了聚苯乙烯磺酸(PSS)而成的物质等。

[0125] 另外,在不损害本发明的效果的范围内,除了上述以外还可以根据需要添加光聚合引发剂、热聚合引发剂、光碱产生剂、产酸剂、无机填料、有机填料、消泡剂、增稠剂、流平剂、有机金属偶联剂、触变剂、碳化合物、金属微粒、金属氧化物、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、热稳定剂、防老剂、弹性体颗粒、链转移剂、阻聚剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗静电剂、脱模剂、流动调整剂、密合促进剂、不饱和单体、环氧化合物/氧杂环丁烷化合物/乙烯基醚等阳离子聚合性化合物等各种树脂添加物等。

[0126] 接着,对本发明的图案形成剂进行说明。本发明的图案形成剂包含本发明的水溶性组合物。本发明的图案形成剂具有光刻性,具体而言,介由掩膜进行光照射后,通过使用显影液(水、有机溶剂和碱性水溶液等)进行显影,由此能够以 $\pm 10\%$ 以内的精度重现性地良好地形成 $1000\mu\text{m}$ 以下的图案。

[0127] 本发明的固化物的制造方法是使用本发明的水溶性组合物或图案形成剂来进行的。对于使用了本发明的水溶性组合物或图案形成剂的固化物的制造方法,以下示出优选的涂布方法、固化条件。

[0128] 优选的涂布方法可利用旋涂机、棒涂机、辊涂机、帘式涂布机、各种印刷、浸渍等公知的手段涂布于玻璃、金属、纸、塑料等支撑基体上。另外,也可以暂时施于薄膜等支撑基体上之后转印到其它支撑基体上,其应用方法没有特别限制。

[0129] 作为透明支撑体的材料,例如可列举出:玻璃等无机材料;二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素(TAC),丙酰基纤维素、丁酰基纤维素、乙酰丙酰基纤维素、硝基纤维素等纤维素酯;聚酰胺;聚碳酸酯;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇

酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯、聚亚乙基-1,2-二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯；聚苯乙烯；聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等聚烯烃；聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类树脂；聚碳酸酯；聚砜；聚醚砜；聚醚酮；聚醚酰亚胺；聚氧乙烯、降冰片烯树脂等高分子材料。透明支撑体的透光率优选为80%以上、进一步优选为86%以上。雾度优选为2%以下、进一步优选为1%以下。折射率优选为1.45~1.70。

[0130] 就优选的固化条件而言，将本发明的水溶性组合物或图案形成剂涂布于透明支撑体上后进行光照射时，所照射的光的波长、强度和照射时间等照射条件可根据光引发剂的活性、所使用的光聚合性树脂的活性等进行适宜调节，但作为光波长，通常为了使光充分地进入至内部而优选波峰300~500nm、更优选波峰350~450nm、最优选为波峰360~380nm。另外，作为光强度，优选10~300mW/cm²、更优选为25~100mW/cm²，照射时间优选5~500秒、更优选为10~300秒。

[0131] 在将本发明的水溶性组合物或图案形成剂涂布于透明支撑体上后也可以通过进行加热而使交联反应进行。加热为50~200℃、优选为在70~150℃下进行10分钟~1小时。低于50℃时有交联反应不进行的担心，高于200℃时，有发生(A)~(D)成分的分解、或使光学薄膜的透明性降低的担心。

[0132] 利用光刻来制作固化物的图案时，使用以利用触针式形状测定器(ULVAC, Inc.制Dektak150)测得的膜厚为5.0~5.5μm的方式调整了条件的旋涂机将本发明的水溶性组合物或图案形成剂涂布于玻璃基板上，然后用90℃的热板进行10分钟预烘焙。然后，冷却至室温，介由光掩模(LINE/SPACE=50μm/50μm)，使用高压汞灯，照射500mJ/cm²的包含365nm的波长的光，在23℃的离子交换水中浸渍1分钟后，用气枪去除附着的水，在140℃的烘箱内将基板干燥30分钟。优选的固化条件与上述是同样的。

[0133] 本发明的固化物是由本发明的水溶性组合物或图案形成剂形成的物质。作为本发明的水溶性组合物和图案形成剂的具体用途，可以列举出：眼镜、拍摄用透镜所代表的光学材料、涂料、各种涂覆剂、衬里剂、墨、抗蚀剂、液体抗蚀剂、粘接剂、液晶滴加方法用密封剂、图像形成材料、图案形成材料、印刷版、绝缘清漆、绝缘片、层叠板、印刷电路板、半导体装置用/LED封装用/液晶注入口用/有机EL用/光元件用/电绝缘用/电子部件用/分离膜用等密封剂、成型材料、腻子、建筑材料、板壁、玻璃纤维浸渗剂、填隙剂、半导体用/太阳能电池用等钝化膜、层间绝缘膜、保护膜、液晶显示装置的背光中使用的棱镜透镜薄片、投影电视等的屏幕中使用的菲涅尔透镜薄片、柱状透镜薄片等透镜薄片的透镜部、或使用这样的片的背灯等、液晶滤色器的保护膜、间隔物、DNA分离芯片、微反应器、纳米生物装置、硬盘用记录材料、固体拍摄元件、太阳能电池面板、发光二极管、有机发光装置、发光薄膜、荧光薄膜、MEMS元件、致动器、全息照相、等离子体装置、偏光板、偏光薄膜、微透镜等光学透镜、光学元件、光连接器、光波导、光学的造形用铸塑剂等，例如作为可用作涂覆剂的基材，可以列举出：金属、木材、橡胶、塑料、玻璃、陶瓷制品等。

[0134] 将本发明的水溶性组合物和图案形成剂用于光学薄膜时，光学薄膜可以利用常用的方法进行薄膜或片成型，在不对得到的薄膜或片进行拉伸(或取向处理)的前提下制造，还可以通过进行拉伸(或取向处理)来制造。薄膜成型时可以利用挤出成型、吹塑成型等熔融成型法(熔融制膜法)，还可以利用流延成型法(流延制膜法、溶液流延法)。

[0135] 使用了本发明的水溶性组合物和图案形成剂的光学薄膜对其形状没有特别限制，

通常为在透明支撑体上具有光学膜而可用于光学用途的薄膜,可以列举出:液晶显示装置等中使用的偏光板用保护薄膜、相位差薄膜、视角扩大薄膜、等离子体显示器中使用的防反射薄膜、低反射率薄膜等各种功能薄膜、此外有机EL显示器等中使用的各种功能薄膜等。

[0136] 使用了本发明的水溶性组合物和图案形成剂的光学薄膜可以用作:将光学薄膜应用于支撑体上的可写入型光盘(CD±R、DVD±R、下一代型高密度盘等)的光学记录层;各种透镜;图像显示装置用光学过滤器;滤色器、色转换过滤器所代表的各种过滤器;或有机EL发光元件、无机EL发光元件或电子纸显示体等的保护密封薄膜。

[0137] 实施例

[0138] 以下列举实施例等对本发明进行进一步详细地说明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,本实施例中记载的固体成分是指去除了溶剂后的成分所占的质量%。

[0139] [制造方法:(A)成分水溶液No.1和No.2]

[0140] 在加入了1000份的离子交换水的反应烧瓶中缓慢投入[表1]所示的含有羟基的聚合物138份,搅拌1小时后,加热至90℃使其完全溶解。冷却至50℃,作为光敏性赋予剂投入羟基的2mol%程度的N-羟甲基丙烯酰胺和对甲苯磺酸0.1份,在50℃下继续搅拌3小时。将溶液冷却至室温后,追加离子交换水使固体成分为15%,在室温下进而进行1小时搅拌,用5μm过滤器过滤后,加入离子交换水并将固体成分调整为10质量%,得到(A)成分水溶液No.1和No.2。对于得到的(A)成分水溶液No.1和No.2,将各自使用的含有羟基的聚合物和光敏基团赋予剂的组合汇总于[表1]。

[0141] [制造方法:(A)成分水溶液No.3~6]

[0142] 在加入了1000份的离子交换水的反应烧瓶中缓慢投入[表1]所示的含有羟基的聚合物138份,搅拌1小时后,加热至90℃使其完全溶解。冷却至40℃,投入羟基的2mol%程度的[表1]所示的光敏基团赋予剂和磷酸0.7份,在40℃下继续搅拌2小时。将溶液冷却至室温后,追加离子交换水使固体成分为15%,在室温下进而进行1小时搅拌,用5μm过滤器过滤后,加入离子交换水并将固体成分调整为10质量%,得到(A)成分水溶液No.3~No.6。对于得到的(A)成分水溶液No.3~No.6,将各自使用的含有羟基的聚合物和光敏基团赋予剂的组合汇总于[表1]。

[0143] [表1]

[0144]

(A)成分水溶液 No.	含羟基的聚合物	光敏基团赋予剂
1	GOHSENL GL-05 (皂化度 87: 日本合成化学工业株式会社制)	N-羟甲基丙烯酰胺
2	Nichigo G-polymer OKS-1083 (皂化度 99: 日本合成化学工业株式会社制)	N-羟甲基丙烯酰胺
3	Nichigo G-polymer OKS-1083 (皂化度 99: 日本合成化学工业株式会社制)	甲酰基苯乙烯基吡啶鎓
4	GOHSENL GL-05 (皂化度 87: 日本合成化学工业株式会社制)	甲酰基苯乙烯基吡啶鎓
5	Gohsenol NL-05 (皂化度 98: 日本合成化学工业株式会社制)	肉桂醛
6	Gohsenol NL-05 (皂化度 98: 日本合成化学工业株式会社制)	丙烯酸2-甲酰基乙酯

[0145] 将上述(A)成分水溶液No.1~No.6的构成汇总于[表2]。

[0146] [表2]

(A)成分水溶液 No.	溶剂	结构单元					光敏基团
		(II α)	(II β)	(II γ)	(II δ)	(II ϵ)	
1	水	-	○	-	-	-	丙烯酰胺基
2	水	-	○	-	-	-	丙烯酰胺基
3	水	○	-	○	○	○	1-甲基-4-[(E)-2-苯乙炔基]吡啶鎓基
4	水	○	-	-	○	-	1-甲基-4-[(E)-2-苯乙炔基]吡啶鎓基
5	水	○	-	-	-	-	肉桂酰基
6	水	○	-	-	-	-	丙烯酰基

[0148] 此处,表中的○是指具有相应的结构单元,-是指不具有相应的结构单元。

[0149] [制造方法:(B)成分水溶液]

[0150] 将含有羟基的聚合物10.0g缓慢添加至正在搅拌的离子交换水90.0g中,保持该状态在室温下搅拌1小时。然后,将内部温度从85℃调整为90℃,继续搅拌2小时。确认溶解后,冷却至室温,用1 μ m过滤器过滤,得到(B)成分水溶液No.1~No.3。将得到的(B)成分水溶液No.1~No.3和使用的含有羟基的聚合物的组合汇总于[表3]。

[0151] [表3]

(B)成分水溶液 No.	含羟基的聚合物
1	GOHSENOL GL-05 (皂化度 98:日本合成化学工业株式会社制)
2	Nichigo G-polymer OKS-1083 (皂化度 99:日本合成化学工业株式会社制)
3	GOHSENX Z-200 (皂化度 99:日本合成化学工业株式会社制)

[0153] 将实施例中使用的(B)成分水溶液的构成汇总于[表4]。

[0154] [表4]

(B)成分水溶液 No.	溶剂	固体成分(质量%)	结构单元
			(III)
1	水	10	-
2	水	10	-
3	水	10	○

[0156] 此处,表中的○是指具有相应的结构单元,-是指不具有相应的结构单元。

- [0157] [实施例1~39和比较例1~8]水溶性组合物的制备
- [0158] 按照[表5]~[表10]的配方将各成分在室温下搅拌1小时后,用1 μ m过滤器过滤,得到水溶性组合物(实施例1~39和比较例1~8)。需要说明的是,表中的配方的数值表示质量份。另外,表中的各成分的符号表示下述的成分。
- [0159] A-1:(A)成分水溶液No.1[(A)成分水溶液]
- [0160] A-2:(A)成分水溶液No.2[(A)成分水溶液]
- [0161] A-3:(A)成分水溶液No.3[(A)成分水溶液]
- [0162] A-4:(A)成分水溶液No.4[(A)成分水溶液]
- [0163] A-5:(A)成分水溶液No.5[(A)成分水溶液]
- [0164] A-6:(A)成分水溶液No.6[(A)成分水溶液]
- [0165] B-1:(B)成分水溶液No.1[(B)成分水溶液]
- [0166] B-2:(B)成分水溶液No.2[(B)成分水溶液]
- [0167] B-3:(B)成分水溶液No.3[(B)成分水溶液]
- [0168] C-1:ORGATIX TC-335
- [0169] (钛乳酸铵盐水溶液:成分浓度75%、Ti含量5%;Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制)
- [0170] C-2:ORGATIX ZC-126
- [0171] (氯化锆水溶液:成分浓度30%、Zr含量11%;Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制)
- [0172] C-3:ZIRCOSOL ZN
- [0173] (硝酸锆水溶液、成分浓度46%、Zr含量25%;第一稀元素化学工业制)
- [0174] C-4:ORGATIX WS-700
- [0175] (有机钛改性聚乙烯亚胺、成分浓度10%水溶液;Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制)
- [0176] D-1:NK ESTER A-600
- [0177] (环氧烷改性丙烯酸酯;新中村化学工业制)
- [0178] D-2:NK ESTER A-GLY-20E
- [0179] (环氧烷改性丙烯酸酯;新中村化学工业制)
- [0180] D-3:NK ECONOMER A-PG5054E
- [0181] (环氧烷改性丙烯酸酯;新中村化学工业制)
- [0182] D-4:FFM-2(多官能丙烯酸酰胺化合物;FUJI FILM制)
- [0183] D-5:丙烯酰基吗啉
- [0184] D-6:羟基丙烯酸酰胺
- [0185] E-1:MEGAFACKF-444(氟系流平剂;DIC制)
- [0186] E-2:KP-112(硅系流平剂;信越化学工业制)
- [0187] E-3:San-ai bacIT-15SA(防腐剂;三爱石油株式会社制)
- [0188] E-4:DL-乳酸
- [0189] E-5:N,N-双(2-羟基乙基)丁烷-1-胺-苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)次膦酸酯(自由基引发剂)

- [0190] E-6:3-((4-(2-甲基-2-吗啉基丙酰基)苯基)硫代)丙酸=钠盐(自由基引发剂)
- [0191] E-7:N,N-双(2-羟基乙基)丁烷-1-铵-2-羧基二苯甲酮(自由基引发剂)
- [0192] E-8:钾-2-羧基二苯甲酮(自由基引发剂)
- [0193] E-9:二钾-4,4'-二羧基二苯甲酮(自由基引发剂)
- [0194] F-1:BONJET BLACK CW-1
- [0195] (Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制、改质炭黑自分散体、浓度20%)
- [0196] F-2:MICROPIGMO WMRD-5
- [0197] (Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制、Pigment Red17树脂分散体、浓度20%)
- [0198] F-3:MICROPIGMO WMGN-5
- [0199] (Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制、Pigment Green7树脂分散体、浓度21%)
- [0200] F-4:MICROPIGMO WMBE-5
- [0201] (Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制、Pigment Blue15:6树脂分散体、浓度20%)
- [0202] [水溶性组合物和固化物的评价]
- [0203] 对于实施例1~39和比较例1~8的水溶性组合物,按下述顺序进行相容性、涂布性、光刻性、固化物的状态变化(耐湿热性1)和雾度变化(耐湿热性2)的评价。将结果一并示于[表5]~[表10]。
- [0204] (相容性)
- [0205] 通过目视确认各水溶性组合物的状态,按以下的基准进行评价。
- [0206] ○:均匀
- [0207] △:为均匀体系,但通过目视有少许混浊
- [0208] ×:不相容,可观察到凝胶化或不溶物
- [0209] 评价为○的物质可以优选地使用,评价为×的物质不适宜使用。
- [0210] (涂布性)
- [0211] 使用以利用触针式形状测定器(ULVAC, Inc.制Dektak150)测得的膜厚为5.0~5.5 μm的方式调整了条件的旋涂机将各水溶性组合物涂布于玻璃基板上,然后用90℃的热板进行10分钟预烘焙。通过目视确认此时的膜的状态,按以下的基准进行评价。
- [0212] ○:涂布膜均匀
- [0213] △:虽然为均匀的膜,但通过目视可观测到混浊
- [0214] ×:可观察到表面存在不均等不均匀的状态或析出物
- [0215] 评价为○的物质可以优选地使用,评价为×的物质不适宜使用。
- [0216] (光刻性)
- [0217] 使用以利用触针式形状测定器(ULVAC, Inc.制Dektak150)测得的膜厚为5.0~5.5 μm的方式调整了条件的旋涂机将各水溶性组合物涂布于玻璃基板上,然后用90℃的热板进行10分钟预烘焙。然后,冷却至室温,介由光掩模(LINE/SPACE=50 μm/50 μm),使用高压汞灯,照射500mJ/cm²的包含365nm的波长的光,在23℃的离子交换水中浸渍1分钟后,用气枪去除附着的水,在140℃的烘箱内将基板干燥30分钟。用激光显微镜确认干燥后的图案,按

以下的基准进行评价。

[0218] ○:图案为 $50 \pm 3\mu\text{m}$ 以内

[0219] △: $50 \pm 10\mu\text{m}$ 以内

[0220] ×:超过 $50 \pm 10\mu\text{m}$ 或图案消失

[0221] 对于评价结果,○或△的物质可以用作图案形成剂,其中○的物质可以特别优选地使用,×的物质不适宜用作图案形成剂。

[0222] (耐湿热性1:固化物的状态变化)

[0223] 使用以利用触针式形状测定器 (ULVAC, Inc. 制Dektak150) 测得的膜厚为 $5.0 \sim 5.5\mu\text{m}$ 的方式调整了条件的旋涂机将各水溶性组合物涂布于玻璃基板上,然后用 90°C 的热板进行10分钟预烘焙。然后,冷却至室温后,使用高压汞灯,照射 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的包含 365nm 的波长的光,在 140°C 的烘箱内将基板干燥30分钟。将得到的固化物在 85°C 、 $85\% \text{RH}$ 的条件下放置24小时后,通过目视确认固化物的状态。按以下的基准评价了耐湿性试验后的膜的状态。

[0224] ○:与试验前无变化,无剥离、脱色等的变化

[0225] ×:有变化

[0226] 评价结果为○的固化物能用于要求耐湿热性的用途,评价结果为×的固化物无法用于要求耐湿热性的用途。

[0227] (耐湿热性2:雾度变化)

[0228] 使用以利用触针式形状测定器 (ULVAC, Inc. 制Dektak150) 测得的膜厚为 $5.0 \sim 5.5\mu\text{m}$ 的方式调整了条件的旋涂机将各水溶性组合物涂布于玻璃基板上,然后用 90°C 的热板进行10分钟预烘焙。然后,冷却至室温后,使用高压汞灯,照射 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的包含 365nm 的波长的光,在 140°C 的烘箱内将基板干燥30分钟。利用日本电色HAZEMETER NDH5000测定了得到的固化物的雾度。进而将得到的固化物在 85°C 、 $85\% \text{RH}$ 的条件下放置24小时后,同样地测定了固化物的雾度。在耐湿性试验前后,按以下的基准进行评价。

[0229] ◎:雾度的变化量低于0.5

[0230] ○:雾度的变化量为0.5以上且低于1

[0231] △:雾度的变化量为1以上低于3

[0232] ×:雾度的变化量为3以上

[0233] 评价结果为◎、○和△的固化物能用于要求耐湿热性的用途,以◎、○、△的顺序,耐湿热性优异。其中为◎的固化物特别适宜要求耐湿热性的用途。另一方面,为×的固化物无法用于要求耐湿热性的用途。需要说明的是,对于实施例32~39和比较例6~8,添加了着色剂,因此未进行雾度的测定。

[0234] [表5]

[0235]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 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							
总计	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5	1000.5
相容性	○	○	○	○	○	○	○
涂布性	○	○	○	○	○	○	○
光刻性	△	△	○	○	○	○	○
耐湿热性 1	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 2	○	○	◎	○	○	○	◎

[0236] [表6]

[0237]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 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							
总计	1000.5	1000.5	1000.5	1000.4	1000.4	1000.4	1000.4
相容性	○	○	○	○	○	○	○
涂布性	○	○	○	○	○	○	○
光刻性	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 1	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 2	◎	△	△	○	○	○	○

[0238] [表7]

[0239]

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 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							
总计	1000.2	910.5	910.5	910.5	910.5	910.5	910.5
相容性	○	○	○	○	○	○	○
涂布性	○	○	○	○	○	○	○
光刻性	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 1	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 2	◎	○	○	○	◎	◎	◎

[0240] [表8]

[0241]

	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 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										
总计	913.5	1000.3	1000.3	1000.5	913.4	913.5	823.5	555.5	913.4	555.5
相容性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
涂布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光刻性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 2	○	◎	△	△	○	◎	◎	○	△	△

[0242] [表9]

[0243]

	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 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				
总计	947.4	947.4	1048.1	920.4	970.4	947.4	947.4	945.4
相容性	○	○	○	○	○	○	○	○
涂布性	○	○	○	○	○	○	○	○
光刻性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 1	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿热性 2	—	—	—	—	—	—	—	—

[0244] [表10]

[0245]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 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
总计	1000.4	1000.2	1000.2	910.2	555.4	1050.4	1050.2	605.4
相容性	○	○	○	○	△	○	○	×
涂布性	○	○	○	○	△	○	○	×
光刻性	×	△	×	×	△	×	×	△
耐湿热性 1	○	○	○	○	○	○	×	×
耐湿热性 2	○	×	×	×	×	—	—	—

[0246] 由[表1]~[表10]明确了:本发明的水溶性组合物的相容性高、涂布性优异、光刻性优异,所得的固化物的耐湿热性良好。因此,本发明的水溶性组合物可以适宜地用于墨、图像形成材料和图案形成剂等用途,本发明的固化物能够可以适宜地用于光学薄膜等用途。