

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-184414

(P2012-184414A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 75/04 (2006.01)	C08L 75/04	2H048
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2H191
C09D 17/00 (2006.01)	C09D 17/00	4J002
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 1O1	4J011
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	4J034
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-30658 (P2012-30658)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成24年2月15日 (2012.2.15)		東洋インキＳＣホールディングス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-30371 (P2011-30371)		東京都中央区京橋2丁目3番13号
(32) 優先日	平成23年2月16日 (2011.2.16)	(72) 発明者	野上 孝幸
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	田中 良和
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	池上 智紀
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	重森 一範
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、およびカラーフィルタ並びにその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インキ塗膜の乾燥状態を制御し、転写性持続時間が長く精密なパターンを形成し得る着色組成物、上記インキを用いて印刷法により形成されるカラーフィルタを提供する。

【解決手段】 アミン価が10～80mg KOH/g、ガラス転移温度が-20～150、重量平均分子量が5000～100,000である樹脂(E)、顔料(F)、平均粒子径が1～30nmの無機微粒子(G)、レベリング剤(H)及び有機溶剤(I)を含む着色組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミン価が 10 ～ 80 mg KOH / g、ガラス転移温度が - 20 ～ 150、重量平均分子量が 5000 ～ 100,000 である樹脂 (E)、顔料 (F)、平均粒子径が 1 ～ 30 nm の無機微粒子 (G)、レベリング剤 (H) 及び有機溶剤 (I) を含む着色組成物。

【請求項 2】

有機溶剤 (I) を除く成分の合計 100 重量 % 中、顔料 (F) が 1 ～ 20 重量 % であり、顔料 (F) と無機微粒子 (G) との合計が 10 ～ 50 重量 % である、請求項 1 記載の着色組成物。

【請求項 3】

無機微粒子 (G) が SiO₂ である請求項 1 又は 2 記載の着色組成物。

【請求項 4】

樹脂 (E) のアミン価が 20 ～ 60 mg KOH / g である、請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 5】

樹脂 (E) が、片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) のヒドロキシル基と、ジイソシアネート (B) のイソシアネート基とを反応してなる、前記ビニル重合体の片末端領域にウレタン鎖を有し、前記ウレタン鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (C) のイソシアネート基と、ポリアミン (D) を含むアミン化合物の一級及び / 又は二級アミノ基とを反応させてなる樹脂である、請求項 1 ～ 4

【請求項 6】

片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) が、分子内に 2 つのヒドロキシル基と 1 つのチオール基とを有する化合物 (a1) の存在下に、エチレン性不飽和単量体 (a2) をラジカル重合してなる重合体である、請求項 5 記載の着色組成物。

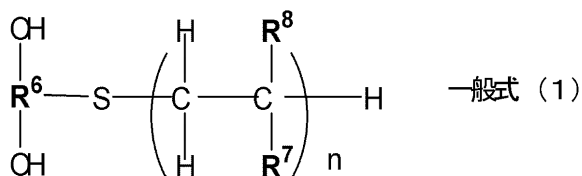
【請求項 7】

片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) の重量平均分子量が、500 ～ 30,000 である、請求項 5 又は 6 記載の着色組成物。

【請求項 8】

片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) が、下記一般式 (1) にて示される、請求項 5 ～ 7 いずれか 1 項に記載の着色組成物。

【化 1】



[一般式 (1) 中、

R⁶ は、化合物 (a1) からヒドロキシル基とチオール基とを除く残基であり、

R⁷ は、エチレン性不飽和単量体 (a2) から二重結合部位及び R⁸ を除く残基であり、

R⁸ は水素原子又はメチル基であり、

n は、2 以上の整数、好ましくは 3 ～ 200 の整数である。

ここで R⁶ がビニル重合体 (A) でいう、末端領域となる。]

【請求項 9】

ポリアミン(D)が、3つ以上のアミノ基を有する化合物(d2)であり、前記化合物(d2)が、両末端以外に二級アミノ基を有する化合物(d2-1)、及び両末端以外に三級アミノ基を有する化合物(d2-2)からなる群より選ばれる、請求項5～8いずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項10】

カラーフィルタ形成用である請求項1～9いずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項11】

基材上に、請求項1～10いずれか1項に記載の着色組成物により形成された印刷層を担持してなるカラーフィルタ。

【請求項12】

反射型である、請求項11記載のカラーフィルタ。

【請求項13】

請求項1～10いずれか1項に記載の着色組成物を、シリコンゴム製の離型性面に塗布・乾燥し、着色組成物層を形成する工程と、前記着色組成物層に所定形状の凸版を押圧して凸版の凸部分に前記着色組成物層の一部を転写して、前記離型性面から除去する除去工程と、前記離型性面上に残った着色組成物層を基材に転写する転写工程とを含む、カラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色組成物、およびカラーフィルタに関する。本発明の着色組成物は、例えば、液晶ディスプレイパネルのカラーフィルタの製造に好適に用いることができる。

【背景技術】

【0002】

着色組成物を用い、種々の方法で形成された微細な着色パターンは、エレクトロニクス等の様々な分野で広く利用されている。例えば、液晶ディスプレイに利用される着色パターンは、アルカリ可溶性樹脂、光重合性化合物、および着色剤を含む活性エネルギー線硬化性着色組成物をスピンコーター等で塗工し、露光とアルカリ現像を行うフォトリソ法により形成されている。しかし、フォトリソ法によるパターンニングは、黒、赤、緑、青等のそれぞれパターンにおいて、洗浄・塗布・露光・現像・熱処理を繰り返すため工程が多く、液晶ディスプレイの大型化に伴い、より安価かつ精密なパターンニングを行うことが求められている。

【0003】

そこで、近年、低コスト、高精密化に向けて、印刷によるパターンニングが行われている。印刷によるパターンニング方法に、いわゆる反転転写型印刷法がある(特許文献1～7参照)。

反転転写型印刷法は、シリコンブランケットの表面にインキを塗布・乾燥し、インキ皮膜を形成する工程と、前記インキ皮膜に、所定の形状の凸版(又は凹版)を押圧し、前記インキ皮膜の一部、即ち前記凸版の凸部(又は凹版の凹部)に対応する部分を前記ブランケット表面から除去する除去工程と、前記ブランケット表面に残されたインキ皮膜を基材に転写する工程とを含む方法である。

この方法は、フォトリソ法と異なり、短工程によって製造が行えるため、低コスト化を実現できる。

【0004】

しかし、反転転写印刷法によってカラーフィルタを製造する場合、インキを撥き易い(はじきやすい)シリコンブランケット上に均一なインキ皮膜を形成することが困難であり、インキの塗工性を向上させることが課題であった。

【0005】

また、反転転写印刷法によるカラーフィルタの製造を詳細に説明すると、以下のような複数色ごとの工程を経る。即ち、シリコンブランケット上に一色目のインキ皮膜を形成

10

20

30

40

50

し、前記一色目のインキ皮膜の不要部分を除去する。次いで、他のシリコーンブランケット上に二色目のインキ皮膜を形成し、前記二色目のインキ皮膜の不要部分を除去する。三色目、四色目も同様とする。そして、各シリコーンブランケット上の残ったインキ皮膜は同一基板の所定位置に順次転写される。つまり、各色のインキ皮膜は各シリコーンブランケット上で、転写までの間、僅かではあっても待たされることとなる。基材への転写までの待ち時間の間にシリコーンブランケット上のインキ皮膜が完全に乾燥してしまうと、転写性を失ってしまう。転写性維持のためには、インキには乾燥しにくいことが求められる。しかし、不要部分の迅速な除去のためには、乾燥性に優れることが望まれる。

【 0 0 0 6 】

さらに、反転転写印刷法の場合、前記除去工程または前記転写工程において、糸引きが発生しやすかったり、パターン縁に微小な凹凸（ギザギザ）が生じやすかったりする。フォトリソ法の場合に比して、反転転写型印刷法の場合、パターン形状の精細さが損なわれやすかった。

カラーフィルタには、顔料を多量に含む透過型と顔料の含有量の少ない反射型とがある。反射型のカラーフィルタを反転転写型印刷法で製造しようとする、透過型のカラーフィルタよりもいっそうパターン形状の精細さが損なわれやすいという問題があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 0 5 6 0 4 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 1 2 8 3 4 6 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 1 7 7 2 0 0 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 8 - 0 3 8 0 9 5 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 8 - 1 5 8 2 8 4 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 8 - 2 6 6 5 3 4 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 1 0 - 2 5 4 7 4 6 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 9 - 2 5 5 0 6 3 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、反転転写印刷法による反射型カラーフィルタの製造において用いられる、乾燥後十分長い転写性維持時間を持ち得る着色組成物であって、精細な形状のパターンを形成できる着色組成物を提供することにある。

また、本発明の課題は、上記着色組成物を用いて凸版反転オフセット印刷法によりカラーフィルタを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、アミン価が $10 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ 、ガラス転移温度が $-20 \sim 150$ 、重量平均分子量が $5000 \sim 100,000$ である樹脂（E）、顔料（F）、平均粒子径が $1 \sim 30 \text{ nm}$ の無機微粒子（G）、レベリング剤（H）及び有機溶剤（I）を含む着色組成物に関する。

前記着色組成物は、有機溶剤（I）を除く成分の合計 100 重量％中、顔料（F）が $1 \sim 20$ 重量％であり、顔料（F）と無機微粒子（G）との合計が $10 \sim 50$ 重量％であることが好ましい。

前記発明において、前記無機微粒子（G）は、 SiO_2 であることが好ましい。

前記発明において、前記樹脂（E）のアミン価は $20 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、前記樹脂（E）の重量平均分子量は $10,000 \sim 70,000$ であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記発明において、前記樹脂（E）は、片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビ

10

20

30

40

50

ニル重合体（Ａ）のヒドロキシル基と、ジイソシアネート（Ｂ）のイソシアネート基とを反応してなる、前記ビニル重合体の片末端領域にウレタン鎖を有し、前記ウレタン鎖の両末端に有するウレタンプレポリマー（Ｃ）のイソシアネート基と、ポリアミン（Ｄ）を含むアミン化合物の一級及び／又は二級アミノ基とを反応させてなる樹脂であることが好ましい。

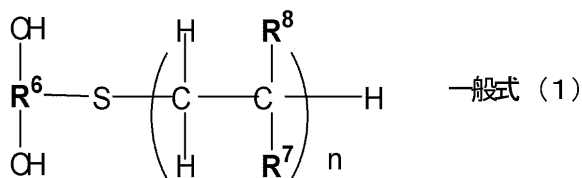
前記片末端領域に２つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（Ａ）は、分子内に２つのヒドロキシル基と１つのチオール基とを有する化合物（ａ１）の存在下に、エチレン性不飽和単量体（ａ２）をラジカル重合してなる重合体であることが好ましく、

前記片末端領域に２つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（Ａ）の重量平均分子量は５００～３０，０００であることが好ましい。

さらに、前記片末端領域に２つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（Ａ）は、下記一般式（１）にて示されることが好ましい。

【００１１】

【化１】



[一般式（１）中、

R⁶は、化合物（ａ１）からヒドロキシル基とチオール基とを除く残基であり、

R⁷は、エチレン性不飽和単量体（ａ２）から二重結合部位及びR⁸を除く残基であり、

R⁸は水素原子又はメチル基であり、

nは、２以上の整数、好ましくは３～２００の整数である。

ここでR⁶がビニル重合体（Ａ）でいう、末端領域となる。]

【００１２】

また、前記発明において、前記ポリアミン（Ｄ）は、３つ以上のアミノ基を有する化合物（ｄ２）であり、前記化合物（ｄ２）が、両末端以外に二級アミノ基を有する化合物（ｄ２－１）、及び両末端以外に三級アミノ基を有する化合物（ｄ２－２）からなる群より選ばれることが好ましい。

【００１３】

さらに、本発明は、カラーフィルタ形成用である前記発明のいずれかに記載の着色組成物に関する。

【００１４】

また、本発明は、基材上に、前記発明のいずれかに記載の着色組成物により形成された印刷層を担持してなるカラーフィルタに関し、前記カラーフィルタは反射型であることが好ましい。

【００１５】

さらに、本発明は、前記発明のいずれかに記載の着色組成物を、シリコーンゴム製の離型性面に塗布・乾燥し、着色組成物層を形成する工程と、前記着色組成物層に所定形状の凸版を押圧して凸版の凸部分に前記着色組成物層の一部を転写して、前記離型性面から除去する除去工程と、前記離型性面上に残った着色組成物層を基材に転写する転写工程とを含む、カラーフィルタの製造方法に関する。

【発明の効果】

【００１６】

本発明の着色組成物は、顔料分散性に優れた特定のアミン価及び特定のガラス転移温度の樹脂（Ｅ）（以下、樹脂型分散剤（Ｅ）ということもある）を含有しているため、印刷工程中のインキの流動性が保たれ、効率よく塗工、パターンニング、転写のそれぞれの工程において最適な性状に制御でき、転写性持続時間が長く、基板上に精密な黒、赤、緑、青

10

20

30

40

50

等のパターンを形成することができる。また、本発明の着色組成物を利用してカラーフィルタを製造する場合に、従来の方法と比較してはるかに効率よく高性能なカラーフィルタを生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例で用いた薄膜印刷装置を示した説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(1) 樹脂(E)

まず、本発明に用いられる樹脂(E)について説明する。

本発明に用いられる樹脂(E)は、アミン価が $10 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ 、ガラス転移温度(以下、 T_g ということもある)が $-20 \sim 150$ 、重量平均分子量が $5000 \sim 100,000$ である。

【0019】

樹脂(E)のアミン価が 10 mg KOH/g 未満、または、 80 mg KOH/g を超えると、後述する無機微粒子(G)同士の凝集が起こり、粘度安定性効果の不足や塗膜外観に不具合を生じさせ、パターン形状を低下させる場合がある。

そこで、樹脂(E)のアミン価は $10 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であることが重要であり、 $20 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $25 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは、 $30 \sim 45 \text{ mg KOH/g}$ である。

【0020】

また、樹脂(E)の T_g が -20 よりも低いと、1次転写までの乾燥時間が、遅くなる。一方、 T_g が 150 よりも高いと、1次転写までの乾燥時間が、速くなりすぎて転写性悪化の原因となる場合がある。

そこで、樹脂(E)の T_g は $-20 \sim 150$ であることが重要であり、 $-20 \sim 120$ であることが好ましく、 $-10 \sim 120$ であることがより好ましい。

なお、本発明においては後述する理由により、樹脂(E)のうち、「特定の樹脂型分散剤」の T_g はビニル重合体(A)の理論 T_g で近似できるものとする。

「特定の樹脂型分散剤」以外の T_g は、示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry、DSC)で、測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測する熱分析の手法から得られたものである。

【0021】

また、樹脂(E)の重量平均分子量は、好ましくは $5,000 \sim 100,000$ であり、より好ましくは $10,000 \sim 70,000$ 、特に好ましくは $15,000 \sim 50,000$ である。樹脂(E)の重量平均分子量が $5,000$ 未満であれば着色組成物の安定性が低下する場合があり、 $100,000$ を超えると、着色組成物の増粘が起きる場合がある。

また、樹脂(E)の数平均分子量は、好ましくは $2000 \sim 40,000$ であり、より好ましくは $3000 \sim 30,000$ 、特に好ましくは $4000 \sim 20,000$ である。

【0022】

本発明に用いられる樹脂(E)は、種々の方法で得ることができる。

例えば、片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体(A)のヒドロキシル基と、ジイソシアネート(B)のイソシアネート基とを反応させ、ウレタン結合鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(C)を得る。次いで、前記ウレタンプレポリマー(C)中のイソシアネート基と、ポリアミン(D)を必須成分として含むアミン化合物の一級及び/又は二級アミノ基とを反応させることによって合成される。

【0023】

本発明で用いられる樹脂(E)におけるビニル重合体(A)由来のビニル重合体部位は、それを構成しているビニル単量体を選択することにより、広範囲にわたる顔料担体及び分散媒との親和性に優れ、溶剤親和性部位として機能する。一方、該ビニル重合体部位の

10

20

30

40

50

片末端領域に導入されたヒドロキシル基を起点として導入されたウレタン結合につながるウレア結合部位とアミノ基とが、顔料表面の吸着基として機能する。

【 0 0 2 4 】

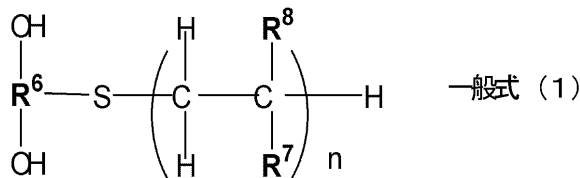
< 片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) >

本発明で用いられる樹脂型分散剤 (E) を構成する片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) (以下、ビニル重合体 (A) と略記する場合がある。) は、分子内に 2 つのヒドロキシル基と 1 つのチオール基とを有する化合物 (a 1) の存在下に、エチレン性不飽和単量体 (a 2) をラジカル重合することで得ることが好ましい。ビニル重合体 (A) のビニル重合体部位は、バインダー樹脂等の顔料担体及び分散媒である有機溶剤 (K) に親和性の高い部位であり、下記一般式 (1) で表される。

10

【 0 0 2 5 】

【 化 2 】



[一般式 (1) 中、

R^1 は、化合物 (a 1) からヒドロキシル基とチオール基とを除く残基であり、

R^2 は、エチレン性不飽和単量体 (a 2) から二重結合部位及び R^3 を除く残基であり、

R^3 は、水素原子又はメチル基であり、

n は、2 以上の整数、好ましくは 3 ~ 2 0 0 の整数である。

ここで $-\text{R}^1 (-\text{OH})_2$ の領域がビニル重合体 (A) という、末端領域となる。]

20

【 0 0 2 6 】

分子内に 2 つのヒドロキシル基と 1 つのチオール基とを有する化合物 (a 1)

分子内に 2 つのヒドロキシル基と 1 つのチオール基とを有する化合物 (a 1) (以下、化合物 (a 1) と表記する場合がある。) としては、分子内に 2 つのヒドロキシル基と 1 つのチオール基とを有する化合物であれば特に限定されず、例えば、1 - メルカプト - 1 , 1 - メタンジオール、1 - メルカプト - 1 , 1 - エタンジオール、3 - メルカプト - 1 , 2 - プロパンジオール (別名 : チオグリセロール) 、2 - メルカプト - 1 , 2 - プロパンジオール、2 - メルカプト - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - メルカプト - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、1 - メルカプト - 2 , 2 - プロパンジオール、2 - メルカプトエチル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、及び 2 - メルカプトエチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール等が挙げられる。これらのうち、3 - メルカプト - 1 , 2 - プロパンジオールが好ましい。

30

【 0 0 2 7 】

目的とする片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) の分子量にあわせて、化合物 (a 1) とエチレン性不飽和単量体 (a 2) と、任意に重合開始剤とを混合して加熱することでビニル重合体 (A) を得ることができる。

40

化合物 (a 1) は、エチレン性不飽和単量体 (a 2) 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 3 0 重量部用いて、塊状重合又は溶液重合により得ることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 2 0 重量部、更に好ましくは 2 ~ 1 5 重量部、特に好ましくは 2 ~ 1 0 重量部である。反応温度は、4 0 ~ 1 5 0 、好ましくは 5 0 ~ 1 1 0 である。

化合物 (a 1) が 0 . 5 重量部未満であると、ビニル重合体部位の分子量が高すぎて、顔料担体及び溶剤に対する親和性部位として、その絶対量が増えてしまい、分散性の効果自体が低下する場合があります。3 0 重量%を超えると、ビニル重合体部位の分子量が低すぎて、顔料担体及び溶剤に対する親和性部位として、その立体反発の効果がなくなると共に、顔料の凝集を抑えることが困難になる。

【 0 0 2 8 】

50

エチレン性不飽和単量体 (a 2)

エチレン性不飽和単量体 (a 2) としては、例えば、

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)、ターシャリブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、及びイソステアリル(メタ)アクリレート等の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレート類；

10

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ターシャリブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、及びイソボルニル(メタ)アクリレート等の環状アルキル(メタ)アクリレート類；

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、及び3-メチル-3-オキセタニル(メタ)アクリレート等の複素環を有する(メタ)アクリレート類；

ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、パラクミルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、及びノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の芳香族環を有する(メタ)アクリレート類；

20

トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、及びテトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のフルオロアルキル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリロキシ変性ポリジメチルシロキサン(シリコンマクロマー)類；

2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル(メタ)アクリレート、及びポリエチレングリコールモノステアリルエーテル(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート類；

30

N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の三級アミノ基を有する(メタ)アクリレート類；

40

(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、及びアクリロイルモルホリン等のN置換型(メタ)アクリルアミド類；並びに、(メタ)アクリロニトリル等のニトリル類等が挙げられる。

又、上記アクリル系単量体と併用できる単量体として、

スチレン、及び -メチルスチレン等のスチレン類；

エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、及びイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

50

並びに、

酢酸ビニル、及びプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類等が挙げられる。

【0029】

又、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を併用することもできる。

カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ダイマー、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルヘキサヒドロフタレート、エチレンオキサイド変性コハク酸(メタ)アクリレート、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、及び γ -カルボキシポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等が挙げられる。以上挙げた、エチレン性不飽和単量体の中から、1種又は2種以上を選択することができる。

10

【0030】

その他、エチレン性不飽和単量体(a2)としては、以下のようなものを挙げるができる。

水酸基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)モノメタクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)モノアクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)モノメタアクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)モノアクリレート、プロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレートが挙げられる。

20

【0031】

アルキル基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート等が挙げられる。

30

【0032】

R^3 が $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ である、アリル基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、アリロキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート等が挙げられる。

40

R^3 が置換基を有していてもよいフェニル基である、フェニル基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノアクリレート、フェノールEO変性アクリレート、ノニルフェノールEO変性アクリレート等が挙げられる。

【0033】

R^3 が $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$ である、両末端(メタ)アクリロイル基のポリアルキレング

50

リコールモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)ジメタクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)ジメタクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)ジメタクリレート、ポリ(エチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール)ジメタクリレート等が挙げられる。

10

【0034】

両末端(メタ)アクリロイル基のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートの例としては、例えば、日油株式会社(株)社製のプレンマーシリーズのPME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000等が上げられる。

【0035】

本発明で用いられる樹脂型分散剤(E)においては、上記に例示したエチレン性不飽和単量体(a2)の中でも、分散性及び耐性の観点から、少なくともメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、およびt-ブチル(メタ)アクリレートから選択されるエチレン性不飽和単量体が一部用いられるのが好ましい。

20

【0036】

重合開始剤

重合の際、エチレン性不飽和単量体(a2)100重量部に対して、任意に0.001~5重量部の重合開始剤を使用することができる。

重合開始剤としては、アゾ系化合物及び有機過酸化物を用いることができる。アゾ系化合物の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、及び2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられる。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、及びジアセチルパーオキシド等があげられる。これらの重合開始剤は、単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

30

40

【0037】

重合溶剤

溶液重合の場合には、重合溶媒として、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、ヘキサン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メトキシプロピルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールジエチルエーテル等が用いられるが特にこれらに限定されるものではない。これらの重合溶媒は、2種類以上混合して用いても良いが、最終用途で使用する溶剤であることが好ましい。

【0038】

片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体(A)のガラス転移温度(T

50

g) は、カラーフィルタとなった場合の耐性の点から - 50 ~ 200 が好ましく、 - 30 ~ 150 がより好ましい。

【0039】

片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体(A)のT_gは、下記のFoxの式で算出した値を用いた。なお、分子内に2つのヒドロキシル基と1つのチオール基とを有する化合物(a1)由来の骨格もビニル重合体(A)中に存在するが、ガラス転移温度を計算する以下の計算から除くものとする。

【0040】

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

W₁からW_nは、使用している各単量体の重量分率を示し、T_{g1}からT_{gn}は、各単量体から得られるそれぞれのホモポリマーのガラス転移温度(単位は絶対温度「K」)を示す。

10

【0041】

算出に使用する主なホモポリマーのT_gを下記に例示する。

メチルメタクリレート: 105 (378 K)

ブチルメタクリレート: 20 (293 K)

t-ブチルメタクリレート: 107 (380 K)

ラウリルメタクリレート: -65 (208 K)

2-エチルヘキシルメタクリレート: -10 (263 K)

シクロヘキシルメタクリレート: 66 (339 K)

20

ブチルアクリレート: -45 (228 K)

エチルアクリレート: -20 (253 K)

ベンジルメタクリレート: 54 (327 K)

スチレン: 100 (373 K)

【0042】

片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体(A)の、GPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)は500~30000であることが好ましく、1000~20000であることがより好ましい。ビニル重合体(A)の数平均分子量(M_n)は、200~12000であることが好ましく、400~8000であることがより好ましい。

30

ビニル重合体(A)の分子量が小さすぎると立体反発力が低下する可能性がある。一方、ビニル重合体(A)の分子量が大きすぎると吸着部位が減少し、分散性が悪くなる可能性があるので好ましくない。

【0043】

<ジイソシアネート(B)>

本発明で用いられる樹脂型分散剤(E)を構成するジイソシアネート(B)としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、芳香族系ジイソシアネート(b1)、脂肪族系ジイソシアネート(b2)、芳香-脂肪族系ジイソシアネート(b3)、脂環族系ジイソシアネート(b4)等が挙げられる。

40

【0044】

芳香族系ジイソシアネート(b1)としては、キシリレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、及び1,3-ビス(イソシアネートメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0045】

脂肪族系ジイソシアネート(b2)としては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシ

50

アネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、及び 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0046】

芳香 - 脂肪族系ジイソシアネート (b3) としては、, ' - ジイソシアネート - 1, 3 - ジメチルベンゼン、, ' - ジイソシアネート - 1, 4 - ジメチルベンゼン、, ' - ジイソシアネート - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 4 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、及び 1, 3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0047】

脂環族系ジイソシアネート (b4) としては、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (IPDI)、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、及びメチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0048】

以上、列挙したジイソシアネート (B) は、必ずしもこれらに限定されるものではなく、2 種類以上を併用して使用することもできる。

【0049】

本発明に用いられるジイソシアネート (B) としては、難黄変性の観点から、脂肪族系ジイソシアネート (b2)、芳香 - 脂肪族系ジイソシアネート (b3)、脂環族系ジイソシアネート (b4) が好ましく、さらには脂環族系ジイソシアネート (b4) が好ましく、最も好ましくは 3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (別名：イソホロンジイソシアネート、IPDI) である。

【0050】

また、上記ジイソシアネート以外に、樹脂型分散剤 (E) 製造時にゲル化しない範囲内で、イソシアネート基が一分子中に 3 個以上あるポリイソシアネートも一部使用することができる。これらは、例えば、上記に列挙したジイソシアネート (B) のイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト型、ビウレット型が挙げられる。

【0051】

<ウレタンプレポリマー (C)>

ウレタンプレポリマー (C) は、片末端領域に 2 つのヒドロキシル基を有するビニル重合体 (A) のヒドロキシル基と、ジイソシアネート (B) のイソシアネート基とをイソシアネート過剰の条件下に反応して得られたものを言う。

例えば、ビニル重合体 (A) のモル数を、ジイソシアネート (B) のモル数をとした場合、 $\frac{A}{B} = \frac{1}{n+1}$ の時、理論上、ウレタン結合鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが得られる。を正の整数とすると、が大きくなるほど分子量が高くなる。

【0052】

合成触媒

ウレタンプレポリマー (C) の合成時には、公知の合成触媒を使用することができ、例えば三級アミン系化合物、及び有機金属系化合物等を挙げることができる。

【0053】

三級アミン系化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、N - メチルモルホリン、及びジアザビスクロウンデセン (DBU) 等を挙げることができる。

【0054】

有機金属系化合物としては錫系化合物、及び非錫系化合物を挙げることができる。

【0055】

錫系化合物としては、例えば、

ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル

10

20

30

40

50

錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサイド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキサイド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、及び2-エチルヘキサン酸錫等を挙げることができる。

【0056】

非錫系化合物としては、例えば、

ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系、オレイン酸鉛；

2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、及びナフテン酸鉛等の鉛系；

2-エチルヘキサン酸鉄、及び鉄アセチルアセトネート等の鉄系；

安息香酸コバルト、及び2-エチルヘキサン酸コバルト等のコバルト系；

ナフテン酸亜鉛、及び2-エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系；並びに、

ナフテン酸ジルコニウム等のジルコニウム系を挙げることができる。

【0057】

上記触媒の中で、ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、及び2-エチルヘキサン酸錫等が反応性や衛生性の点で好ましい。

【0058】

上記3級アミン系化合物、及び有機金属系化合物等の触媒は、場合によっては単独でも使用できるが、併用することもできる。

【0059】

ウレタンプレポリマー（C）合成時に用いる有機金属化合物触媒は、後述のアミンとの更なる反応においても、該反応を著しく促進する。

合成溶剤

本発明においてウレタンプレポリマー（C）の合成時には公知の溶剤が好適に使用される。溶剤の使用は反応制御を容易にする役割を果たす。

【0060】

かかる目的で使用される溶剤としては、例えば、

酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、ヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メトキシプロピルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールジエチルエーテル等が用いられるが特にこれらに限定されるものではない。

【0061】

又、溶剤を使用した場合のウレタンプレポリマー反応系内の濃度は、ウレタンプレポリマーの固形分濃度に換算して、反応制御の観点から、好ましくは30～95重量%であり、粘度制御の観点から、さらに好ましくは40～90重量%である。30重量%未満では、反応が遅くなり、未反応物が残ることがあるため好ましくない。95重量%を超えると、反応が部分的に急激に進む場合があり、分子量等のコントロールが難しくなるため好ましくない。

【0062】

合成条件

片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（A）のヒドロキシル基とジイソシアネート（B）のイソシアネート基とを反応させてウレタンプレポリマー（C）をつくるウレタン化反応は、種々の方法が可能である。1）全量仕込みで反応する場合と、2）片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（A）及び必要に応じて、溶剤をフラスコに仕込み、ジイソシアネート（B）を滴下した後必要に応じて触媒を添加する方法に大別されるが、反応を精密に制御する場合は2）が好ましい。ウレタンプレポリマー（C）を得る反応の温度は120以下が好ましい。更に好ましくは50～110である。110より高くなると反応速度の制御が困難になり、所定の分子量と構造を

有するウレタンプレポリマーが得られなくなる。ウレタン化反応は、触媒の存在下、50～110 で1～20時間行うのが好ましい。

【0063】

片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体(A)に対するジイソシアネート(B)の配合モル比は、ウレタンプレポリマーの生産性、樹脂型分散剤としての顔料吸着部位と溶剤親和性部位のバランス、樹脂型分散剤を使った着色組成物の分散安定性の観点から、1.5～2.3が好ましく、1.7～2.2がより好ましく、2であることが最も好ましい。

言い換えるとビニル重合体(A)の片末端領域に位置する2つのヒドロキシル基に対し、2モルのジイソシアネート(B)を反応させることが好ましい。このような比で反応させることによって、相対的に分子量の非常に大きい前記ビニル重合体(A)の片末端領域に極めて短いウレタン鎖を有し、前記極めて短いウレタン鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(C)を生成することができる。

つまり、ビニル重合体(A)に比してウレタン鎖が極めて短く、ウレタンプレポリマー(C)に占める割合が小さくなる。その結果、ウレタンプレポリマー(C)のTgや分子量は、ビニル重合体(A)に近似したものとなる。

そして、ウレタンプレポリマー(C)と後述するポリアミン(D)との反応生成物である樹脂型分散剤(E)についても、ポリアミン(D)の分子量が相対的にビニル重合体(A)よりはるかに小さい。その結果、Tgにおけるウレタン鎖やウレア鎖の寄与は極めて小さくなり、樹脂型分散剤(E)のTgはビニル重合体(A)のTgに近似したものとなる。

なお、前記配合モル比が小さすぎると、最終製品である分散剤が高分子量になり、それを用いた顔料分散体、さらにそれを用いた塗料やインキの粘度が高くなり実用上問題がある。又、前述通り、前記配合モル比が大きいと、ビニル重合体(A)由来のビニル重合部を持たないジイソシアネート(B)及びそれ由来のウレタン部位が増え、最終製品である分散剤の性能が悪化する場合がある。

【0064】

<ポリアミン(D)>

本発明で用いられる樹脂型分散剤(E)は、ウレタン結合鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(C)のイソシアネート基と、ポリアミン(D)とを反応させてなる、ウレア結合を有するものである。

このようなアミンとして、まずはジアミン(d1)が挙げられる。

【0065】

ジアミン(d1)としては、二つの一級アミノ基を有するジアミン(d1-1)、二つの二級アミノ基を有するジアミン(d1-2)、一級及び二級アミノ基を有するジアミン(d1-3)が挙げられる。

【0066】

二つの一級アミノ基を有するジアミン(d1-1)としては、公知のものを使用することができ、具体的には、

エチレンジアミン、プロピレンジアミン[別名: 1,2-ジアミノプロパン又は1,2-プロパンジアミン]、トリメチレンジアミン[別名: 1,3-ジアミノプロパン又は1,3-プロパンジアミン]、テトラメチレンジアミン[別名: 1,4-ジアミノブタン]、2-メチル-1,3-プロパンジアミン、ペンタメチレンジアミン[別名: 1,5-ジアミノペンタン]、ヘキサメチレンジアミン[別名: 1,6-ジアミノヘキサン]、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、及びトリレンジアミン等の脂肪族ジアミン;

イソホロンジアミン、及びジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン等の脂環式ジアミン;並びに、

フェニレンジアミン、及びキシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

又、二つの二級アミノ基を有するジアミン（d 1 - 2）としては、公知のものを使用することができ、具体的には、N，N - ジメチルエチレンジアミン、N，N - ジエチルエチレンジアミン、及びN，N' - ジ - t e r t - ブチルエチレンジアミン等を挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

又、一級及び二級アミノ基を有するジアミン（d 1 - 3）としては、公知のものを使用することができ、具体的には、N - メチルエチレンジアミン〔別名：メチルアミノエチルアミン〕、N - エチルエチレンジアミン〔別名：エチルアミノエチルアミン〕、N - メチル - 1，3 - プロパンジアミン〔別名：N - メチル - 1，3 - ジアミノプロパン又はメチルアミノプロピルアミン〕、N，2 - メチル - 1，3 - プロパンジアミン、N - イソプロピルエチレンジアミン〔別名：イソプロピルアミノエチルアミン〕、N - イソプロピル - 1，3 - ジアミノプロパン〔別名：N - イソプロピル - 1，3 - プロパンジアミン又はイソプロピルアミノプロピルアミン〕、及びN - ラウリル - 1，3 - プロパンジアミン〔別名：N - ラウリル - 1，3 - ジアミノプロパン又はラウリルアミノプロピルアミン〕等挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

本発明で用いられるポリアミン（D）としては、3つ以上のアミノ基を有する化合物（d 2）を用いることができる。3つ以上のアミノ基を有する化合物（d 2）としては、例えば、

両末端に2つの一級アミノ基を有し、更に両末端以外に二級アミノ基又は三級アミノ基を有する化合物、両末端に2つの二級アミノ基を有し、更に両末端以外に二級アミノ基又は三級アミノ基を有する化合物、両末端に一級アミノ基と二級アミノ基とをそれぞれ1つ有し、更に両末端以外に二級アミノ基又は三級アミノ基を有する化合物等が挙げられる。

このような化合物（d 2）を用いると、樹脂型分散剤（E）は、イソシアネート基との反応によりウレタン結合鎖の両末端に顔料吸着部位になるウレア基を有する他、両末端以外に未反応の二級及び／又は三級アミノ基を有するので、顔料（F）に対しての吸着性が向上するため、特に好ましい。

【 0 0 7 0 】

両末端以外に二級アミノ基を有する化合物（d 2 - 1）としては、例えば、イミノビスプロピルアミン〔別名、N，N - ビス（3 - アミノプロピル）アミン〕、N - （3 - メチルアミノプロピル） - N' - メチル - 1，3 - プロピレンジアミン（別名、N，N' - [イミノビス（1，3 - プロパンジイル）]ビスメタンアミン）、N，N' - ビスアミノプロピル - 1，4 - ブチレンジアミン等を挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

両末端以外に三級アミノ基を有する化合物（d 2 - 2）としては、例えば、メチルイミノビスプロピルアミン〔別名、N，N - ビス（3 - アミノプロピル） - N - メチルアミン〕、ラウリルイミノビスプロピルアミン〔別名N，N - ビス（3 - アミノプロピル）ラウリルアミン〕等を挙げることができる。

【 0 0 7 2 】

本発明で用いられる樹脂型分散剤（E）を構成するポリアミン（D）としては、2つ以上の一級及び／又は二級アミノ基を有し、分子量分布のある重合体（d 3）も使用することができる。

【 0 0 7 3 】

一級及び／又は二級アミノ基を有する重合体（d 3）としては、一級アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体や二級アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体、例えば、ビニルアミンやアリルアミンの単独重合体（いわゆるポリビニルアミンやポリアリルアミン）、あるいはそれらと他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、及び、エチレンイミンの開環重合体や塩化エチレンとエチレンジアミンとの重縮合体やオキサゾリドン - 2 の開環

10

20

30

40

50

重合体（いわゆるポリエチレンイミン）から選ばれることが好ましい。

【0074】

上記ポリアミン（D）として例示した（d1）、（d2）、および（d3）のうち、合成の制御の点から（d1）、（d2）が好ましく、さらに分散性能の点から（d2）が好ましく、最も好ましくは両末端以外に二級アミノ基を有するポリアミン（d2-1）である。

【0075】

<樹脂（E）の製造方法及び合成条件等>

本発明で用いられる樹脂型分散剤（E）は、

分子内に2つのヒドロキシル基と1つのチオール基とを有する化合物（a1）の存在下、エチレン性不飽和単量体（a2）をラジカル重合してなる、片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（A）を製造する第一の工程と、前記片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（A）のヒドロキシル基とジイソシアネート（B）のイソシアネート基とを反応してなる両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（C）を製造する第二の工程と、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（C）のイソシアネート基とポリアミン（D）とをアミノ基過剰の条件下に反応させる第三の工程と、により製造することが好ましい。

【0076】

本発明において、ウレタンプレポリマー（C）とポリアミン（D）とからアミノ基を有するポリウレタンウレア樹脂（E）を得るためのウレア反応は、1）ウレタンプレポリマー（C）溶液をフラスコに仕込み、ポリアミン（D）を滴下する方法、2）ポリアミン（D）、及び必要に応じて溶剤からなる溶液をフラスコに仕込み、ウレタンプレポリマー（C）溶液を滴下する方法に大別される。どちらの方法を使用しても構わないが、2）の方法が合成される樹脂型分散剤（E）の分散性能の点で好ましい。本発明におけるウレア反応の温度は、100 以下が好ましい。更に好ましくは70 以下である。70 でも反応速度は大きく、制御できない場合は、50 以下が更に好ましい。100 より高くなると反応速度の制御が困難であり、所定の分子量と構造を有するウレタンウレア樹脂（E）を得ることは難しい。

【0077】

又、ウレタンプレポリマー（C）とポリアミン（D）との配合比は、得られる樹脂（E）のアミン価が10～80mg KOH/gとなる範囲で選択されればよい。

【0078】

反応の終点は、滴定に因るイソシアネート%測定またはIR測定によるイソシアネートピークの消失により判断することができる。

【0079】

得られた樹脂（E）の重量平均分子量は、好ましくは、5,000～100,000で、より好ましくは、10,000～70,000、特に好ましくは15,000～50,000である。重量平均分子量が5,000未満であれば着色組成物の安定性が低下する場合があります、100,000を超えると、着色組成物の増粘が起きる場合がある。

また、得られた樹脂（E）のアミン価は、10～80mg KOH/gであることが重要である。好ましくは30～70mg KOH/gであり、特に好ましくは30～40mg KOH/gである。アミン価が10mg KOH/g未満、または80mg KOH/gを超えると、無機微粒子同士の凝集が起り、粘度安定性効果の不足や塗膜外観に不具合を生じさせ、パターン形状を低下させる場合がある。

【0080】

樹脂（E）としては、上記のようにして得られるものの他、市販品としては、具体的に、BYK Chemie社製 Disperbyk-6919（アミン価：約70、Tg：約20、Mw：7500、Mn：5700）、21715（アミン価：約70、Tg：約20、Mw：9000、Mn：6900）等も使用することができる。

【0081】

10

20

30

40

50

(2) 顔料 (F)

本発明の着色組成物は、顔料を含有している。

顔料としては、有機顔料、無機顔料、またはアセチレンブラック、チャンネルブラック、若しくはファーンズブラック等のカーボンブラックを用いることができ、顔料は2種以上を混合して用いてもよい。

【0082】

有機顔料としては、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ、ジスアゾ、若しくはポリアゾ等のアゾ系顔料、銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン、若しくは無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、若しくはピオラントロン等のアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、または金属錯体系顔料等を挙げることができる。

10

【0083】

無機顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、ホワイต์カーボン、アルミナホワイต์、カオリンクレー、タルク、ベントナイト、黒色酸化鉄、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、モリブデートオレンジ、クロムバーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、ピクトリアグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛シリカブルー、マンガンバイオレット、またはコバルトバイオレット等を挙げることができる。

20

【0084】

また、以下に、本発明の着色組成物に使用可能な顔料をカラーインデックス (C. I.) ナンバーにて示す。

【0085】

赤色着色組成物には、例えば、C. I. Pigment Red 7、9、14、41、48 : 1、48 : 2、48 : 3、48 : 4、81 : 1、81 : 2、81 : 3、97、122、123、146、149、168、177、178、180、184、185、187、192、200、202、208、210、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、246、254、255、264、272等の赤色顔料を用いることができる。赤色着色組成物には、黄色顔料、および/またはオレンジ色顔料を併用することができる。

30

【0086】

黄色着色組成物には、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35 : 1、36、36 : 1、37、37 : 1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199等の黄色顔料を用いることができる。

40

【0087】

オレンジ色着色組成物には、例えば、C. I. Pigment orange 36、43、51、55、59、61等のオレンジ色顔料を用いることができる。

50

【0088】

緑色着色組成物には、例えば、C . I . Pigment Green 7、10、36、37、58等の緑色顔料を用いることができる。緑色着色組成物には黄色顔料を併用することができる。

【0089】

青色着色組成物には、例えば、C . I . Pigment Blue 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60、64等の青色顔料を用いることができる。青色着色組成物には、例えば、C . I . Pigment Violet 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料を併用することができる。

10

【0090】

本発明の着色組成物は、前記顔料を、1種単独で含有するか、あるいは2種以上を混合して含有することができる。

【0091】

顔料の粒子径は、可視光の吸収係数（スペクトルの適正さ）および透明性の点から、可視光の波長に対して充分小さいことが好ましい。すなわち、顔料は、平均一次粒子径が0.01 μ m以上0.3 μ m以下、特に0.01 μ m以上0.1 μ m以下であることが好ましい。なお、一次粒子径とは、最小単位の顔料粒子の直径をいい、電子顕微鏡で測定される。顔料の一次粒子径は、サンドミル、ニーダー、または2本ロール等の既知の分散装置を用いて適正な範囲内に制御することができる。

20

【0092】

本発明に用いる顔料の表面状態としては、酸性表面を有するものが好ましい。酸性表面を有する顔料を用いると、前記分散樹脂と相互作用し易くなり、着色組成物の低粘度化、経時安定性向上に繋がる。

【0093】

(3) 無機微粒子 (G)

本発明の着色組成物に用いられる無機微粒子としては、特に制限はないが、酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物や、窒化ケイ素、窒化アルミ等の金属窒化物及びこれらの混合物を使用することができる。安価であることや、屈折率が、有機樹脂に近いことなどから、コロイダルシリカや液相から作製される酸化ケイ素のスラリーとして、市販されるものが好適に使用される。その他に気相法や粉砕法で作製されたシリカのスラリーや粉を使用することもできる。代表的なものとして、例えば、日産化学工業（株）社製の商品名IPA-ST、MIBK-ST、PMA-ST、MEK-ST、MEK-ST-L、MEK-ST-UP、MA-ST-M、EG-ST、EG-ST-ZL、NPC-ST、DMAC-ST、DMAC-ST、DMAC-ST-ZL、XBA-ST、メタノールシリカゾル等が上げられる。

30

【0094】

無機微粒子の平均粒子径は、1~30nmであることが好ましい。平均粒子径が30nmを超える微粒子を用いると、精密なパターン形状が得られなくなる。

ここで、無機微粒子の平均粒子径は、溶媒に分散させた粒子のブラウン運動による動的光散乱法に基づいて測定し、体積分布が、積算値50%の時の粒子径、いわゆる「D50」粒子径である。測定装置としては、日機装（株）製：Nanotracs UPA-150EXなどを使用することができる。

40

【0095】

本発明の着色組成物は、顔料（F）だけでなく無機微粒子（G）を含有することが重要である。

顔料（F）だけだと、色特性と印刷適性の両立が困難となる。本発明の着色組成物は、有機溶剤（I）を除く成分の合計100重量%中、顔料（F）を1~20重量%含むことが好ましく、1~15重量%含むことがより好ましい。顔料（F）が20重量%より多く含むと、シリコーンブランケットの表面にインキを塗布する工程から、乾燥工程を経て形

50

成されるインキ皮膜に所定の形状の凸版（又は凹版）を押圧し不要部を除去する工程までにかかる時間、すなわち転写性持続時間が著しく短くなり、プロセスマージンを確保出来なくなる場合がある。

また本発明の着色組成物は、有機溶剤（I）を除く成分の合計100重量%中、顔料（F）と無機微粒子（G）との合計が10～50重量%であることが好ましく、10～40重量%であることがより好ましい。顔料（F）と無機微粒子（G）との合計が50重量%を超えると転写性持続時間が著しく短くなり、プロセスマージンを確保出来なくなる場合がある。

【0096】

（4）レベリング剤（H）

本発明の着色組成物は、レベリング剤（H）を含有している。

レベリング剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、または両性界面活性剤を用いることができ、レベリング剤は2種以上を混合して用いてもよい。

【0097】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、またはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等を挙げることができる。

【0098】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、またはジメチルポリシロキサン-ポリアルキレンオキサイド共重合体等を挙げることができる。

【0099】

カオチン性界面活性剤としては、アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

両性界面活性剤としては、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、またはアルキルイミダゾリン等を挙げることができる。

【0100】

上記レベリング剤の使用量は、顔料100重量部に対して、0.1～30重量部が好ましい。更には0.2～15重量部がより好ましい。レベリング剤の含有量が0.1重量部未満であると、インキ塗工時にブランケット上にハジキを発生し易くなり、均一なインキ皮膜を形成できないことがある。一方、レベリング剤（C）の含有量が30重量部を超えると、インキ皮膜の物性が悪化することがある。

【0101】

（5）溶剤（I）

本発明の着色組成物は、顔料を十分に顔料担体中に分散させ、シリコーンブランケットの離型性面に乾燥膜厚が0.2～5μmとなるように塗布することを容易にするために有機溶剤（I）を含有する。

【0102】

有機溶剤（I）としては、例えば、ヘキサン、イソホロン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、n-ブチルベンゼン、o-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、酢酸エチル、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、二塩基酸エステル、n-プロピ

10

20

30

40

50

ルアセテート、シクロヘキサノールアセテート、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 -
 メトキシ - 3 - メチルブチルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、N, N - ジメ
 チルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、ブチロ
 ラクトン、アセトニトリル、1, 2, 3 - トリクロロプロパン、o - クロロトルエン、p
 - クロロトルエン、o - ジクロロベンゼン、m - ジクロロベンゼン、アセトン、メチルエ
 チルケトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、ジイソブチル
 ケトン、シクロヘキサノン、3, 5, 5 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン、
 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノン、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコー
 ル、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、3 - メトキシブタノール、メチルシクロ
 ヘキサノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、ダイアセトンアルコール、
 1, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 3
 - ブタンジオール、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチル
 エーテル、1, 4 - ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレング
 リコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコ
 ールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコー
 ルモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコ
 ールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレ
 ングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ
 レングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエ
 チレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル
 、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル
 、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテ
 ル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテ
 ル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピル
 エーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ
 メチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコ
 ールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレング
 リコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテ
 ート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメ
 チルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチ
 レングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテ
 ルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコ
 ールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテ
 ート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテ
 ート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコー
 ルモノブチルエーテルアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、プロピレン
 グリコールジアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジ
 アセテート、トリエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、
 ジプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジアセテート、ペンタンジ
 オールジアセテート、ブチレングリコールジアセテートには、1, 4 - ブチレングリコー
 ルジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、ペンタンジオールジアセテ
 ートには、1, 5 - ペンタンジオールジアセテート、トリアセチン、等が挙げられ、必ずし
 もこれらに限定されるものではない。これらは1種を単独で、あるいは2種以上を併用し
 て用いられる。

【0103】

上記有機溶剤(I)の使用量は、着色組成物100重量%中、60～95重量%が好ま
 しい。更には70～90重量%がより好ましい。有機溶剤(I)の含有量が60重量%未
 満であると、着色組成物の粘度が著しく大きくなり、シリコーンブランケット上に均一な
 インキ皮膜を形成できなくなることがある。一方、有機溶剤(I)の含有量が95重量%

を越えると、着色組成物の粘度が著しく小さくなり、シリコンブランケット上にインキ皮膜を形成する際、インキが撥じかれ（はじかれ）均一なインキ皮膜を形成できないことがある。

【0104】

本発明の着色組成物には、前記（E）～（I）以外の成分として、熱反応性化合物、活性エネルギー反応性化合物、バインダー樹脂、分散樹脂、顔料誘導体等を含むことができる。

【0105】

（6）熱反応性化合物もしくは活性エネルギー反応性化合物

本発明の着色組成物は、基材転写後の塗膜強度を確保するために、熱反応性化合物もしくは活性エネルギー反応性化合物を含むことができる。

10

【0106】

本発明の着色組成物に用いることのできる熱反応性化合物は、常温下では非反応性であるが、例えば、100 以上（好ましくは150 以上）の温度で、架橋反応、重合反応、重縮合反応、または重付加反応を示す化合物である。本発明の着色組成物に用いることのできる熱反応性化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは50～2000、より好ましくは100～1000である。

【0107】

熱反応性化合物としては、例えば、メラミン化合物、ベンゾグアナミン化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ベンゾオキサジン化合物、ブロック化カルボン酸化合物、ブロック化イソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、およびシランカップリング剤からなる群から選ばれる化合物1種若しくは2種以上を用いることができる。

20

【0108】

メラミン化合物またはベンゾグアナミン化合物としては、例えば、イミノ基、メチロール基、アルコキシメチル基を有するものが挙げられる。

【0109】

メラミン化合物の市販品の具体例としては以下のものが挙げられる。但し、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0110】

日本カーバイド社製ニカラックMW-30M、MW-30、MW-22、MS-21、MS-11、MW-24X、MS-001、MX-002、MX-730、MX-750、MX-708、MX-706、MX-042、MX-035、MX-45、MX-500、MX-520、MX-43、MX-417、MX-410、MX-302、日本サイテックスインダストリー社製サイメル300、301、303、350、370、325、327、703、712、01、285、232、235、236、238、211、254、204、202、207、マイコート506、508、212、715などが挙げられる。

30

【0111】

ベンゾグアナミン化合物の市販品の具体例としては、例えば、日本カーバイド社製ニカラックBX-4000、SB-401、BX-37、SB-355、SB-303、SB-301、BL-60、SB-255、SB-203、SB-201、日本サイテックスインダストリー社製サイメル1123、マイコート105、106、1128などが挙げられる。

40

【0112】

エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスクレゾールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ジグリシ

50

ジルテレフタレート、ジグリシジル o - フタレート、エチレングリコールジグリシジルーエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルーエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルーエーテル、およびポリプロピレングリコールジグリシジルーエーテル等のポリオールのグリシジルーエーテル、ポリグリシジルーイソシアヌレート等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0113】

オキセタン化合物としては、例えば、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、1, 4 - ビス[[(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メトキシ]メチル]ベンゼン、ビス[1 - エチル(3 - オキセタニル)]メチルーエーテル、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - (シクロヘキシロキシ)メチルーオキセタン、オキセタニルシルセスキオキサン、オキセタニルシリケート、フェノールノボラックオキセタン、1, 3 - ビス[(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メトキシ]ベンゼン、1, 4 - ビス[[(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メトキシ]メチル]ピフェニル、1 - エチル - 3 - オキセタニルメチルメタクリレート、ベンゼン - 1, 4 - ジカルボン酸ビス[1 - エチル(3 - オキセタニル)メチル]エステル等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0114】

ベンゾオキサジン化合物の市販品の具体例としては、例えば、四国化成工業社製ベンゾオキサジン P - d 型、ベンゾオキサジン F - a 型等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0115】

ブロック化カルボン酸化合物としては、カルボン酸化合物として例えば、1, 2 - フタル酸、1, 3 - フタル酸、1, 4 - フタル酸、1, 2, 4 - トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、C1 - C1C 酸、C1C 酸、C3 - C1C 酸、Bis - C1C 酸等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0116】

ブロック剤としては、例えば、エチルビニルーエーテル、n - プロピルビニルーエーテル、イソプロピルビニルーエーテル、n - ブチルビニルーエーテル、イソブチルビニルーエーテル、t - ブチルビニルーエーテル、2 - エチルヘキシルビニルーエーテル等を挙げることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、1 種を単独で、あるいは2 種以上を併用して用いられる。

【0117】

ブロック化イソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物として例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリイジンイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、ビス(4 - イソシアネートシクロヘキシル)メタン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等のジイソシアネート、これらジイソシアネートのイソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト型、ビウレット型、イソシアネート残基を有するプレポリマー(ジイソシアネートとポリオールから得られる低重合体)およびイソシアネート残基を有するウレトジオン等を挙げることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0118】

ブロック剤としては、例えば、フェノール(解離温度 180 以上)、 γ - カプロラクタム(解離温度 160 ~ 180)、オキシム(解離温度 130 ~ 160)、または活性メチレン(100 ~ 120)等を挙げることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、1 種を単独で、あるいは2 種以上を併用して用いられる。

【0119】

カルボジイミド化合物の市販品の具体例としては、例えば、日清紡社製カルボジライト

V - 0 1、V - 0 3、V - 0 5等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0120】

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリス（ - メトキシエトキシ）シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン類、 - （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、 - （3，4 - エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、 - （3，4 - エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 - （3，4 - エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N - （アミノエチル） - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - （アミノエチル） - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - （アミノエチル） - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等を挙げることができる。

10

【0121】

本発明の着色組成物に用いることのできる活性エネルギー反応性化合物は、活性エネルギー線の照射により硬化して透明樹脂を生成する、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、比較的分子量のものをいう。

20

【0122】

活性エネルギー反応性化合物としては、

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）、ターシャリブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、又はイソステアリル（メタ）アクリレート等の直鎖又は分岐アルキル（メタ）アクリレート類；

30

【0123】

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ターシャリブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、又はイソボルニル（メタ）アクリレート等の環状アルキル（メタ）アクリレート類；

【0124】

トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、又はテトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル（メタ）アクリレート類；

40

（メタ）アクリロキシ変性ポリジメチルシロキサン（シリコンマクロマー）類；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、又は3 - メチル - 3 - オキセタニル（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート類；

【0125】

ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、又はノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（

50

メタ) アクリレート類；

【 0 1 2 6 】

2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、3 - メトキシブチル (メタ) アクリレート、2 - メトキシプロピル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル (メタ) アクリレート、又はポリエチレングリコールモノステアリルエーテル (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート類；

10

【 0 1 2 7 】

(メタ) アクリル酸、アクリル酸ダイマー、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフタレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルフタレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタレート、エチレンオキサイド変性コハク酸 (メタ) アクリレート、 - カルボキシエチル (メタ) アクリレート、又は - カルボキシポリカプロラクトン (メタ) アクリレート等のカルボキシル基を有する (メタ) アクリレート類；

20

【 0 1 2 8 】

2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール - プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール - テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール - テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、又はグリセロール (メタ) アクリレート等のヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート類；

30

【 0 1 2 9 】

エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール - プロピレングリコール) ジ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール - テトラメチレングリコール) ジ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール - テトラメチレングリコール) ジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、又は2 - エチル, 2 - ブチル - プロパンジオールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類、

40

【 0 1 3 0 】

ジメチロールジシクロペンタンジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート

50

、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、テトラメチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、テトラメチレンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジアクリル酸亜鉛、エチレンオキサイド変性リン酸トリアクリレート、又はグリセロールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類；

【0131】

ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、又はジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の三級アミノ基を有する(メタ)アクリレート類；

グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、又はジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の三官能以上の多官能(メタ)アクリレート；

【0132】

グリセロールトリグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、グリセロールジグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、1, 6 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、アリルグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、フェニルグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、スチレンオキサイド - (メタ)アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、ビスフェノールFジグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、エピクロルヒドリン変性フタル酸 (メタ)アクリル酸付加物、エピクロルヒドリン変性ヘキサヒドロフタル酸 (メタ)アクリル酸付加物、エチレングリコールジグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル - (メタ)アクリル酸付加物、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (メタ)アクリル酸付加物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 - (メタ)アクリル酸付加物、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 - (メタ)アクリル酸付加物、又は、その他のエポキシ樹脂 - (メタ)アクリル酸付加物等のエポキシ(メタ)アクリレート類；

【0133】

(メタ)アクリロイル変性イソシアヌレート、(メタ)アクリロイル変性ポリウレタン、(メタ)アクリロイル変性ポリエステル、(メタ)アクリロイル変性メラミン、(メタ)アクリロイル変性シリコン、(メタ)アクリロイル変性ポリブタジエン、又は(メタ)アクリロイル変性ロジン等の(メタ)アクリロイル変性樹脂オリゴマー類；

スチレン、 - メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸ビニル、及び(メタ)アクリル酸アリル等のビニル類；

ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、又はペンタエリスリトールトリビニルエーテル等のビニルエーテル類；

(メタ)アクリルアミド、N - ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、又はN - ビニルホルムアミド等のアミド類；あるいは、

アクリロニトリル等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

【0134】

活性エネルギー反応性化合物を含む着色組成物から形成され基材上の転写されたインキ皮膜に、活性エネルギー線、例えば紫外線を照射し、前記インキ皮膜を硬化させる場合には、活性エネルギー線重合開始剤等が添加される。

【0135】

10

20

30

40

50

活性エネルギー線重合開始剤としては、

4 - フェノキシジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、又は2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン等のアセトフェノン系活性エネルギー線重合開始剤；

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、又はベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系活性エネルギー線重合開始剤；

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、又は4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系活性エネルギー線重合開始剤；

チオキサンソン、2 - クロルチオキサンソン、2 - メチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、又は2, 4 - ジイソプロピルチオキサンソン等のチオキサンソン系活性エネルギー線重合開始剤；

2, 4, 6 - トリクロロ - 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 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ピペロニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - スチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (ピペロニル) - 6 - トリアジン、又は2, 4 - トリクロロメチル(4' - メトキシスチリル) - 6 - トリアジン等のトリアジン系活性エネルギー線重合開始剤；

ボレート系活性エネルギー線重合開始剤；

カルバゾール系活性エネルギー線重合開始剤；あるいは、

イミダゾール系活性エネルギー線重合開始剤等が用いられる。

【0136】

これらの活性エネルギー線重合開始剤は、1種を単独であるいは2種以上混合して用いるが、増感剤として、

- アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4, 4' - ジエチルイソフタロフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、又は4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。

【0137】

(7) バインダー樹脂

また、本発明の着色組成物には、フェノール樹脂(A)や、前記の熱反応性化合物、活性エネルギー反応性化合物の他に、公知のバインダー樹脂を併用して用いることができる。本発明に用いることのできるバインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、および活性エネルギー線硬化性樹脂が挙げられる。

【0138】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、スチレン - マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン(HDPE、LDPE)、ポリブタジエ

10

20

30

40

50

ン、およびポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0139】

本発明で用いられる熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、および尿素樹脂等が挙げられる。

【0140】

本発明でバインダー樹脂として用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂としては、例えば、以下に示す(a)や(b)の方法により不飽和エチレン性二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0141】

[方法(a)]

方法(a)としては、例えば、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、不飽和エチレン性二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0142】

エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-グリシドキシエチル(メタ)アクリレート、3,4エポキシブチル(メタ)アクリレート、及び3,4エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0143】

不飽和一塩基酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0144】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解すること等もできる。また、多塩基酸無水物として、不飽和エチレン性二重結合を有する、エトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更に不飽和エチレン性二重結合を増やすことができる。

【0145】

方法(a)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有する不飽和エチレン性単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体を付加反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0146】

[方法(b)]

方法(b)としては、水酸基を有する不飽和エチレン性単量体を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体や、他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0147】

水酸基を有する不飽和エチレン性単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

レート、2 - もしくは 3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - もしくは 3 - もしくは 4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、又はシクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2 種類以上を併用してもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び / 又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ (メタ) アクリレートや、(ポリ) - バレロラクトン、(ポリ) - カプロラクトン、及び / 又は (ポリ) 1,2 - ヒドロキシステアリン酸等を付加した (ポリ) エステルモノ (メタ) アクリレートも使用できる。

【0148】

イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体としては、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は 1,1 - ビス[(メタ) アクリロイルオキシ]エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2 種類以上併用することもできる。

【0149】

(8) 顔料誘導体

前記の樹脂型分散剤 (E) の他に、本発明の着色組成物は、顔料 (F) 表面の表面状態を制御し、分散性向上に寄与するために、さらに顔料誘導体を併用することができる。

顔料誘導体としては、例えば、下記一般式 (2) で表される化合物を用いることができる。

【0150】

一般式 (2) : $G^6 - (Z^6)_q$

(一般式 (2) 中、

G^6 は、色素原型化合物残基であり、

Z^6 は、塩基性置換基、酸性置換基、または中性置換基であり、

q は、1 ~ 4 の整数である)

で表される化合物を用いることができる。

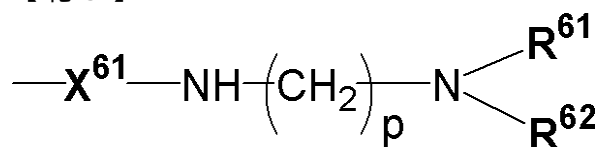
【0151】

一般式 (2) 中、 Z^6 の塩基性置換基としては、例えば、下記一般式 (3)、一般式 (4)、一般式 (5)、または一般式 (6) で示される置換基を挙げることができる。

【0152】

一般式 (3) :

【化 3】



(一般式 (3) 中、

X^{61} は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ または直接結合であり、

p は、1 ~ 10 の整数であり、

R^{61} 、および R^{62} は、それぞれ独立に、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいフェニル基、または R^{61} と R^{62} とで一緒になって更なる窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む置換されていてもよい複素環であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましい。)

【0153】

一般式 (4) :

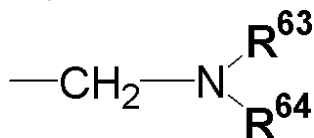
10

20

30

40

【化 4】



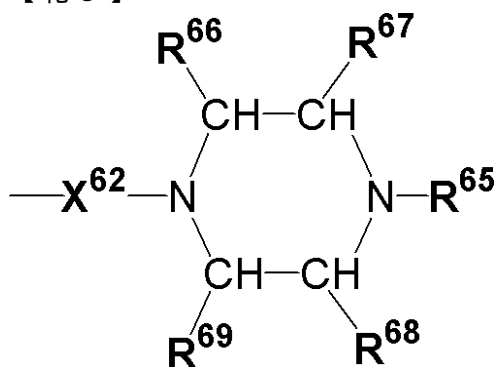
(一般式(4)中、

R^{63} 、 R^{64} は、それぞれ独立に、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいフェニル基、または R^{63} と R^{64} とで一緒になって更なる窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む置換されていてもよい複素環であり、アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～10が好ましい。) 10

【0154】

一般式(5)：

【化 5】



20

(一般式(5)中、

X^{62} は、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —CO— 、 $\text{—CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ または直接結合であり、

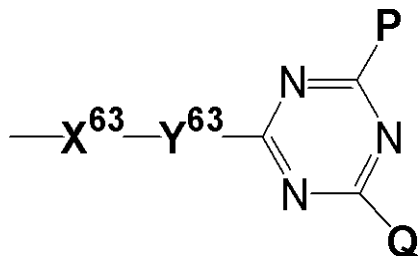
R^{65} は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基または置換されていてもよいフェニル基であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～10が好ましく、

R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、および R^{69} は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基または置換されていてもよいフェニル基であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～5が好ましい。) 30

【0155】

一般式(6)：

【化 6】



40

(一般式(6)中、

X^{63} は、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —CO— 、 $\text{—CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ または直接結合であり、

Y^{63} は、 $\text{—NR}^{70}\text{—Z—NR}^{71}\text{—}$ または直接結合であり、

R^{70} 、および R^{71} は、それぞれ独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基または置換されていてもよいフェニル基であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～5が好ましく、

Zは、置換されていてもよいアルキレン基、置換されていてもよいアルケニレン基、ま 50

たは置換されていてもよいフェニレン基であり、前記アルキレン基およびアルケニレン基の炭素数は1～8が好ましく、

【0156】

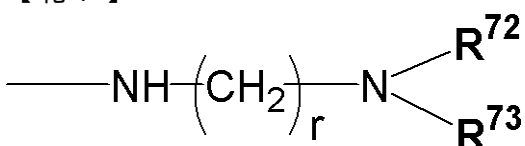
一般式(6)において、Pは、下記一般式(7)で示される置換基または下記一般式(10)で示される置換基であり、

Qは、水酸基、アルコキシ基、前記一般式(4)で示される置換基または前記一般式(5)で示される置換基である。

【0157】

一般式(7)：

【化7】



10

〔一般式(7)中、

rは、1～10の整数であり、

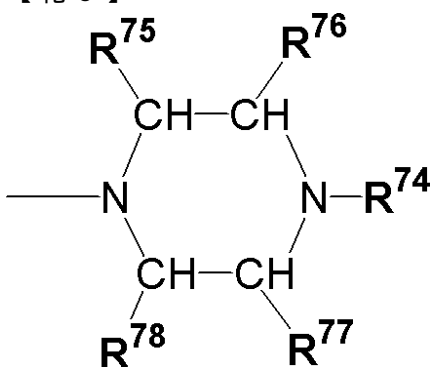
R⁷²、およびR⁷³は、それぞれ独立に、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいフェニル基、またはR⁷²とR⁷³とで一緒になって更なる窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む置換されていてもよい複素環であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～10が好ましい。〕

20

【0158】

一般式(8)：

【化8】



30

〔一般式(8)中、

R⁷⁴は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基または置換されていてもよいフェニル基であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～10が好ましく、

R⁷⁵、R⁷⁶、R⁷⁷、およびR⁷⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基または置換されていてもよいフェニル基であり、前記アルキル基およびアルケニル基の炭素数は1～5が好ましい。〕

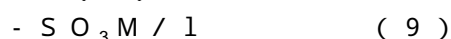
40

【0159】

一般式(2)中、Z⁶の酸性置換基または中性置換基としては、例えば、下記一般式(9)、一般式(10)または一般式(11)で示される置換基を挙げることができる。

【0160】

一般式(9)：



〔一般式(9)中、

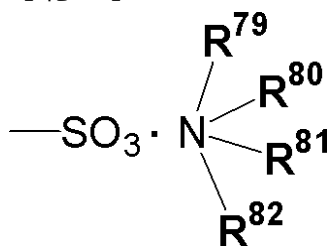
Mは、水素原子、カルシウム原子、バリウム原子、ストロンチウム原子、マンガン原子、またはアルミニウム原子であり、1は、Mの価数である。〕

50

【 0 1 6 1 】

一般式 (1 0) :

【 化 9 】



10

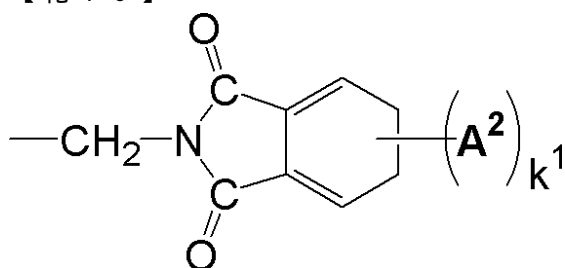
(一般式 (1 0) 中、

R^{79} 、 R^{80} 、 R^{81} 、および R^{82} は、水素原子または炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基である。
〔但し全てが水素原子である場合は除く〕)

【 0 1 6 2 】

一般式 (1 1) :

【 化 1 0 】



20

(一般式 (1 1) 中、

A^2 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 、または SO_3H であり、
 k_1 は、1 ~ 4 の整数である。)

【 0 1 6 3 】

一般式 (2) 中、色素原型化合物の残基 G^6 とは、一般に知られている色素骨格を有する化合物、および可視光領域にほとんど吸収を有さない、色素骨格に類似の骨格を有する化合物を指す。

30

【 0 1 6 4 】

具体的には、色素原型化合物残基 G^6 としては、例えば、ジケトピロロピロール系色素、アゾ、ジスアゾ、若しくはポリアゾ等のアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、イソインドリン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、スレン系色素、または金属錯体系色素、あるいはアントラキノン残基、またはトリアジン残基などを挙げることができる。

【 0 1 6 5 】

40

また、アントラキノン誘導体としては、上記塩基性置換基、酸性置換基または中性置換基を有するアントラキノンを用いることができる。また、トリアジン誘導体としては、メチル基、若しくはエチル基等のアルキル基、またはアミノ基またはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、若しくはジブチルアミノ基等のアルキルアミノ基、またはニトロ基または水酸基またはメトキシ基、エトキシ基、若しくはブトキシ基等のアルコキシ基または塩素等のハロゲンまたはメチル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、水酸基等で置換されていてもよいフェニル基、またはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ニトロ基、若しくは水酸基等で置換されていてもよいフェニルアミノ基等の置換基を有していてもよい 1, 3, 5 - トリアジンに、上記塩基性置換基、酸性置換基または中性置換基を導入した誘導体を用いることが

50

できる。

【0166】

特に顔料(F)表面のアミン吸着量が $50\mu\text{mol/g}$ 未満の、表面酸性度合の低い顔料(例えばC.I. Pigment Blue 15:6 実測値 $26\mu\text{mol/g}$ など)を用いる場合、酸性官能基を有する顔料誘導体を用いることが好ましい。酸性官能基を有する顔料誘導体を用いると、前記分散樹脂と相互作用し易くなり、着色組成物の低粘度化、経時安定性向上に繋がる。

【0167】

(9) 着色組成物の製造

本発明の着色組成物の製造は、樹脂(E)と顔料(F)と無機微粒子(G)と有機溶剤(I)、並びに必要に応じて、熱もしくは活性エネルギー反応性化合物、顔料誘導体、およびバインダー樹脂を通常の分散機に投入し、所望の平均粒子径・粒度分布になるまで分散することにより行うことができる。

【0168】

熱もしくは活性エネルギー反応性化合物を含有する場合、着色組成物100重量%部中熱もしくは活性エネルギー反応性化合物を1~20重量%含むことが好ましく、2~15重量%含むことがより好ましい。

顔料誘導体を含有する場合、顔料100重量部に対して、顔料誘導体を0.5~40重量部含むことが好ましく、1~35重量部含むことがより好ましい。

バインダー樹脂を含有する場合、顔料100重量部に対して、バインダー樹脂を10~300重量部含むことが好ましく、20~250重量部含むことがより好ましい。

【0169】

着色組成物の原料は、一括して混合・分散してもよいし、それぞれの原料の特性や経済性を考慮して別々に混合・分散してもよい。着色組成物の粘度が高過ぎ、希釈が必要な場合には、着色組成物原液に希釈用の液状媒体を加えて均一に攪拌し、着色組成物を調製することもできる。

【0170】

分散機としては、従来公知である、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、アジテータミル、ダイノミル、コボルミル、ペイントシェーカー等を用いて分散するか、または、ミキサー、ディスパーを用いて攪拌、混合することにより製造することができ、コボルミルなどが好適である。

それぞれの分散機において、顔料(F)や無機微粒子(G)の分散に適切な粘度領域がある場合には、樹脂(E)、顔料(F)、無機微粒子(G)、有機溶剤(I)及びその他の成分との比率を変えて粘度を調整することができる。着色組成物は、分散機で分散後に、粗大粒子や異物除去を目的にフィルタや遠心法により濾過することが好ましい。

【0171】

本発明の着色組成物を製造する際には、更に、界面活性剤型分散剤や、アントラキノン誘導体、および/またはトリアジン誘導体を用いることができる。界面活性剤型顔料分散剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、またはステアリルアミンアセテート等を挙げることができる。

【0172】

(10) カラーフィルタの製造

本発明の着色組成物を用いて、印刷法によりカラーフィルタを製造することができる。カラーフィルタは、例えば、薄型テレビジョンなどに利用されている液晶ディスプレイパネルに利用することができる。

印刷方式としては、凸版反転オフセット印刷法をはじめ、グラビアオフセット印刷、水無しオフセット印刷、シルクスクリーン印刷等が挙げられる。

【0173】

カラーフィルタは所望の色相のフィルターセグメントを具備するものであり、フィルタ

10

20

30

40

50

ーセグメントは、本発明では凸版反転オフセット印刷法により、着色組成物を基板に印刷することにより形成される。

即ち、本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明の着色組成物を、シリコンゴム製の離型性面に塗布・乾燥し、着色組成物層を形成する工程と、前記着色組成物層に所定形状の凸版を押圧して凸版の凸部分に前記着色組成物層の一部を転写して、前記離型性面から除去する除去工程と、前記離型性面上に残った着色組成物層をカラーフィルタ用の基材に転写する転写工程とを含むものである。

【0174】

基板としては、ガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂板を用いることができる。

【実施例】

【0175】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を表す。また、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、TSKgellカラム（東ソー社製）を用い、RI検出器を装備したGPC（東ソー社製、HLC-8320GPC）で、展開溶媒にDMFを用いたときのポリスチレン換算分子量である。

【0176】

（合成例1）[ビニル重合体（A-1）の合成]

ガス導入管、温度計、コンデンサー、及び攪拌機を備えた反応容器に、メチルメタクリレート 500部、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール（別名：チオグリセロール）28部、及びジエチレングリコールジエチルエーテル（DEDG）528部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を90℃に加熱して、AIBN[2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）] 0.50部を添加した後7時間反応した。固形分測定により95%が反応したことを確認後、室温まで冷却して、重量平均分子量4,200の、片末端領域に2つの遊離ヒドロキシル基を有するビニル重合体（A-1）の固形分50%溶液を得た。

【0177】

（合成例2～5）[ビニル重合体（A-2～5）の合成]

表1に記載した原料と仕込み量を用いた以外は合成例1と同様にして合成を行い、片末端領域に2つの遊離ヒドロキシル基を有するビニル重合体（A-2～5）の固形分50%溶液を得た。

【0178】

【表1】

ビニル重合体(A)		合成例1 A-1	合成例2 A-2	合成例3 A-3	合成例4 A-4	合成例5 A-5
重合組成 (重量部)	エチレン性 不飽和単量 体 (a2)	MMA BMA BA AAm PME-200	500	500	200	500
	化合物(a1)	チオグリセロール	28	11	28	11
	重合開始剤	AIBN	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合溶剤	DEDG	528	528		
		酢酸プロピル PGMAc		511	511	511
		ガラス転移温度(°C)	105	105	-8	20
		重量平均分子量	4,200	9,300	4,000	7,100

【0179】

表1中の略称は以下に示す通りである。

MMA：メチルメタクリレート

BMA：n-ブチルメタクリレート

BA：n-ブチルアクリレート

AAm：アクリルアミド

PME 200 : プレンマー PME 200 (日油株式会社)
 AIBN : 2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル)
 DEDG : ジエチレングリコールジエチルエーテル
 PGMAc : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 Tg : ガラス転移温度

【0180】

(製造例1) <樹脂型分散剤 (E-1) の製造>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、及び攪拌機を備えた反応容器に、ビニル重合体 (A-1) の固形分 50% 溶液 1056 部と、イソホロンジイソシアネート 115.1 部と、DEDG 436.4 部と、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.23 g を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 100 に加熱して、3 時間反応した後、40 まで冷却して無色透明溶液 (C-1) を得た。

ガス導入管、温度計、コンデンサー、及び攪拌機を備えた反応容器に、メチルイミノビスプロピルアミン 40.8 部 DEDG 631.0 部の混合液を仕込み、100 まで加熱した後、無色透明溶液 (C-1) 1607.7 部を 30 分かけて滴下し、更に 1 時間反応した後、室温まで冷却して反応を終了した。固形分を 30% に調整し、樹脂型分散剤 (E-1) の無色透明溶液を得た。樹脂型分散剤 (E-1) の重量平均分子量は 19,300 であり、アミン価は 42.3 mg KOH / g であり、Tg は 105 であった。

なお、樹脂型分散剤 (E-1) の Tg はビニル重合体 (A-1) の Tg を近似値とする。

【0181】

(製造例2~5)

表2に記載した原料と仕込み量を用いた以外は製造例1と同様にして合成を行い、樹脂型分散剤 (E-2~5) の溶液を得た。

【0182】

【表2】

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
樹脂型分散剤		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
合成組成 (重量部)	ビニル重合体(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
		1,056	1,022	1,056	1,022	1,022
	ジイソシアネート(B)	IPDI	45.2	115.1	45.2	45.2
	触媒	DBTDL	0.23	0.21	0.25	0.25
	ポリアミン(C)	IBPA	40.8	12.6	13.6	13.6
	溶剤	DEDG	1067.4			
		酢酸プロピル		716.3	866.3	866.3
		PGMAc		1025.36		
	重量平均分子量	19,300	26,500	15,200	20,000	20,000
	アミン価	42.3	11.0	35.6	12.0	12.0
ガラス転移温度(°C)		105	105	-8	20	165

【0183】

表2中の略称は、以下に示す通りである。

- ・IPDI : イソホロンジイソシアネート
- ・DBTDL : ジブチル錫ジラウレート
- ・IBPA : イミノビスプロピルアミン [別名 : N, N - ビス (3 - アミノプロピル) アミン]
- ・DEDG : ジエチレングリコールジエチルエーテル
- ・PGMAc : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0184】

(比較樹脂1の製造例6)

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、n - ブチルメタクリレート 100 部とベンジルメタクリレート 100 部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応

容器内を 80 に加熱して、3 -メルカプト - 1 , 2 -プロパンジオール (別名:チオグリセロール) 12 部に、2 , 2' -アゾビスイソブチロニトリル 0 . 1 部を溶解した溶液を添加して、10 時間反応した。固形分測定により 95 % が反応したことを確認した。ピロメリット酸無水物 30 部、シクロヘキサノン 242 部、触媒として 1 , 8 -ジアザビスクロ - [5 . 4 . 0] - 7 -ウンデセン 0 . 40 部を追加し、120 で 7 時間反応させた。酸価の測定で 98 % 以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了し、アミノ基を有しない樹脂型分散剤を得た。

【0185】

(比較樹脂 2 の製造例 7)

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、n - ブチルメタクリレート 100 部とベンジルメタクリレート 100 部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 80 に加熱して、3 -メルカプト - 1 , 2 -プロパンジオール 12 部に、2 , 2' -アゾビスイソブチロニトリル 0 . 1 部を溶解した溶液を添加して、10 時間反応した。固形分測定により 95 % が反応したことを確認した。B P D A 45 部、シクロヘキサノン 240 部、触媒として 1 , 8 -ジアザビスクロ - [5 . 4 . 0] - 7 -ウンデセン 0 . 40 部を追加し、120 で 7 時間反応させた。その後に、ネオペンチルグリコール 5 部を追加し、酸価の測定で 98 % 以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了し、アミノ基を有しない樹脂型分散剤を得た。

10

【0186】

(比較樹脂 3 の製造例 8)

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、ジブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 133 部を仕込み、窒素置換しながら 100 に昇温した。滴下槽に N , N -ジメチルアミノエチルメタクリレート 20 部、メチルメタクリレート 90 部、n - ブチルアクリレート 90 部、ジブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 61 部、および 2 , 2' -アゾビス (2 , 4 -ジメチルバレロニトリル) を 8 部仕込み、均一になるまで攪拌した後、反応槽へ 2 時間かけて滴下し、その後同温度で 3 時間反応を継続した。このようにして、固形分当たりのアミン価が 31 mg KOH / g、Tg が 50、重量平均分子量 4 , 500 の 3 級アミノ基を有する樹脂型分散剤を得た。

20

【0187】

(9) BYK Chemie 社製樹脂 Disperbyk - 6919 (アミン価: 約 70、Tg: 約 20、Mw: 7536、Mn: 5749)

30

【0188】

(10) 味の素ファインテクノ社製樹脂 アジスパー PB821

【0189】

(11) BYK Chemie 社製樹脂 Disperbyk - 21607 (アミン価: 約 84、Tg: 約 - 40、Mw: 4400、Mn: 3500)

【0190】

[2] 顔料 (F)

(F - 1) レッド顔料 A : C . I . Pigment Red 254
 (F - 2) レッド顔料 B : C . I . Pigment Red 177
 (F - 3) グリーン顔料 : C . I . Pigment Green 36
 (F - 4) イエロー顔料 : C . I . Pigment Yellow 150
 (F - 5) ブルー顔料 : C . I . Pigment Blue 15:6
 (F - 6) バイオレット顔料 : C . I . Pigment Violet 23

40

【0191】

[3] レベリング剤 (H)

(FZ - 2203): 東レ・ダウコーニング社製ポリエーテル変性シリコーン化合物 FZ - 2203

【0192】

50

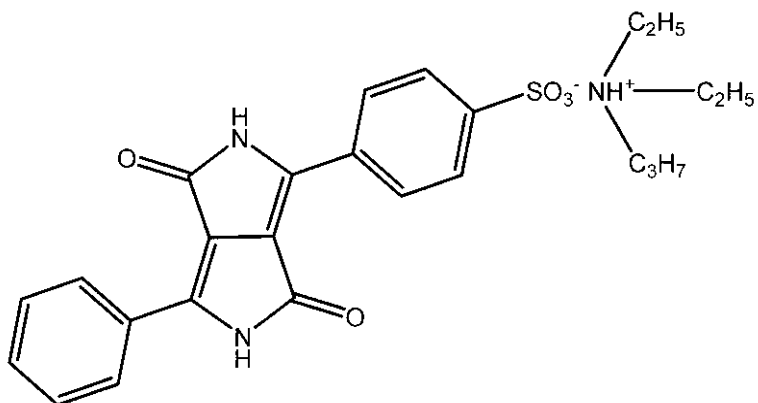
[4] 顔料誘導体 (J)

(J - 1)

一般式 (1 2) :

【 0 1 9 3 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 9 4 】

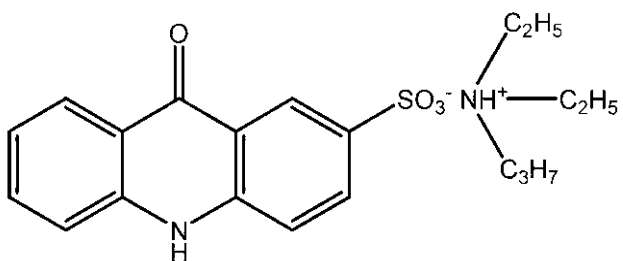
(J - 2)

一般式 (1 3) :

20

【 0 1 9 5 】

【 化 1 2 】



30

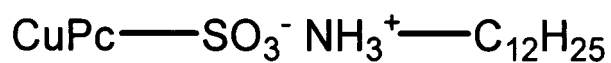
【 0 1 9 6 】

(J - 3)

一般式 (1 4) :

【 0 1 9 7 】

【 化 1 3 】



40

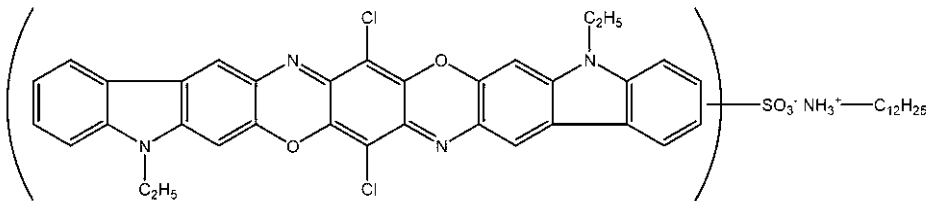
【 0 1 9 8 】

(J - 4)

一般式 (1 5) :

【 0 1 9 9 】

【化 1 4】



【 0 2 0 0】

[5] 熱反応性化合物 (K)

10

(M X - 4 3) : 三和ケミカル社製アルコキシアルキル基含有メラミン化合物 ニカラック M X - 4 3

(M - 4 0 0) : 東亜合成社製アクリルモノマー アロニックス M - 4 0 0

【 0 2 0 1】

[6] 開始剤 (L)

(I R G 3 7 9) : チバ・ジャパン社製 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチル - ベンジル) - 1 - (4 - モリフォリン - 4 - イルフェニル) - ブタン - 1 - オン「イルガキュア 3 7 9」

【 0 2 0 2】

[7] 溶剤 (I)

20

(P G M A c) : メトキシプロピルアセテート

【 0 2 0 3】

[8] バインダー樹脂

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテートを 6 0 部仕込み、 1 1 0 に昇温し反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、n - ブチルメタクリレート 4 0 部、ベンジルメタクリレート 4 8 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 2 部、メトキシプロピルアセテート 4 0 部、及びジメチル - 2 , 2 ' - アゾビスジイソブチレート 6 部を予め均一に混合した混合液を 2 時間かけて滴下し、その後 3 時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。このようにして、数平均分子量が 3 8 0 0 であり、一分子中の水酸基の平均個数が 3 . 5 個であるビニル系樹脂中間体 (C 1) を得た。ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置にビニル系樹脂中間体 (C 1) を固形分で 1 0 0 部、無水トリメリット酸 5 . 1 部、及びジメチルベンジルアミン 0 . 1 部を仕込み、 1 0 0 で 6 時間反応させて、固形分比率は 5 0 % のバインダー樹脂を得た。

30

【 0 2 0 4】

実施例 1

レッド顔料 A : 3 . 6 部、レッド顔料 B : 5 . 0 部、イエロー顔料 : 0 . 4 5 部、顔料誘導体 (J - 1) : 0 . 3 9 部、顔料誘導体 (J - 2) : 0 . 5 6 部、バインダー樹脂溶液 : 4 2 . 8 部 (固形分 : 2 1 . 4 部)、溶剤 (P G M A c) 1 0 7 . 2 部をミキサーに入れて混合し、更にサンドミルに入れて分散を行ない、分散体を得た。更に無機微粒子 (1) 溶液 1 0 0 部 (固形分 : 2 0 . 0)、樹脂型分散剤 (E - 3) 溶液 : 2 8 . 7 部 (固形分 : 8 . 6 部)、レベリング剤 (F Z 2 2 0 3) 2 部、熱反応性化合物 (M X - 4 3) 1 2 部、熱反応性化合物 (M 4 0 0) 2 8 部、溶剤 (P G M A c) 1 6 9 . 3 部を加えホモディスパーにて混合した。ゴミや粗大物をフィルタ濾過し、固形分濃度 2 0 % の印刷インキを得た。

40

【 0 2 0 5】

実施例 2 ~ 1 7、比較例 1 ~ 1 4

実施例 1 と同様にして、表 3、4、5 に示す組成の印刷インキを得た。

【 0 2 0 6】

実施例 1 ~ 1 7、および比較例 1 ~ 1 4 で得られた着色組成物の粘度、および保存安定

50

性を下記の方法で評価した。また、実施例 1 ~ 17、および比較例 1 ~ 14 で得られた着色組成物を図 1 に示す薄膜印刷装置を用いて、ガラス基板上に、乾燥塗膜厚が 1 ~ 2 μm となるように適宜アニロックスロールを交換して印刷を行い、転写性持続時間、精密パターン形成性、および耐熱性を下記の方法で評価した。結果を表 3、4、5 に示す。なお、表 3、4、5 において、「分散樹脂」欄の数値は固形分を示し、「溶剤」欄の数値は、生成された着色組成物中での含有量を示す。

【0207】

(1) 粘度

動的粘弾性測定装置により、ずり速度 100 (1/s) の粘度 (: $\text{mPa} \cdot \text{s}$) を測定した。

< 評価基準 >

: < 30

x : 30

【0208】

(2) 保存安定性

45 のオープンで、7 日間加熱後粘度を測定した。

< 評価基準 >

: 加熱前の粘度と比して増粘率 10 % 未満

x : 加熱前の粘度と比して増粘率 10 % 以上

【0209】

(3) 転写性持続時間

ブランケット胴から基板への転写は、同一基板へ重ねて転写する場合、ブランケット胴上で待ち時間が発生する。このため、着色組成物がブランケット胴へ転移されてからの転写性持続時間を測定した。

< 評価基準 >

: 3 分以上、基板へ界面剥離転写できる。

: 1 分以上 3 分未満、基板へ界面剥離転写できる。

x : 1 分未満しか、基板へ界面剥離転写できない。

< 評価基準 >

: 3 分以上、基板へ界面剥離転写できる。

: 2 分以上 3 分未満、基板へ界面剥離転写できる。

: 1 分以上 2 分未満、基板へ界面剥離転写できる。

- : 0 . 5 分以上 1 分未満、基板へ界面剥離転写できない。

x : 0 . 5 分未満しか、基板へ界面剥離転写できない。

【0210】

(4) 精密パターン形成性 (糸引き有無)

線幅 50 μm の直線の連続印刷を行い、キーエンス社製デジタルマイクロスコープ VHX900 により 500 倍拡大にて糸引き状態の観察を行った。

< 評価基準 >

: パターンからの糸引きがない。

: パターンの一部 (5 か所拡大観察中 1 ~ 2 か所) に糸引きが発生。

x : パターンからの糸引きが発生 (5 か所拡大観察中 3 ~ 5 か所) 。

【0211】

(5) 精密パターン形成性 (直線形状)

線幅 50 μm の直線の連続印刷を行い、10 版、30 版後の直線形状の観察を行った。

< 評価基準 >

: 連続印刷 30 版後も良好な直線パターンが連続して印刷できる。

: 連続印刷 30 版後、直線パターンにゆがみが生じる。

x : 連続印刷 10 版後、直線パターンにゆがみが生じる。

【0212】

10

20

30

40

50

(6) 耐熱性

塗膜を形成したガラス基板を 240 のオープン中に 90 分置き、その前後の塗膜の膜厚変化率 $t = \{ (\text{耐熱試験前膜厚} - \text{耐熱試験後膜厚}) / \text{耐熱試験前膜厚} \}$ を測定した。

< 評価基準 >

○ : $t \leq 10\%$

× : $t > 10\%$

【 0 2 1 3 】

(7) 塗膜外観

ガラス基板上に C 光源において、所望な膜厚になるように着色組成物を塗布し、この基板を 180 で 30 分加熱した。その後、得られた基板の外観について観察を行った。

10

< 評価基準 >

○ : 良好な塗膜外観が、得られる。

× : 白化した基板となり、塗膜外観が悪化。

【 0 2 1 4 】

【表 3】

表3		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
顔料	レド 顔料 A	36	36	36	36					
	レド 顔料 B	50	50	50	50					
	グリーン 顔料					60	60	60		
	イエロー 顔料	05	05	05	05	30	30	30	75	75
	ブルー 顔料								15	15
顔料誘導体	バイオレット 顔料	04	04	04	04					
	J-1	06	06	06	06					
	J-2					10	10	10	07	07
	J-3								03	03
無機微粒子	J-4	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	無機微粒子 1 (15 nm)									
	無機微粒子 2 (50 nm)									
	製造例 1 (E-1) 75/値:42、I _g :106℃		86		86		86		86	
	製造例 2 (E-2) 75/値:11、I _g :105℃									
	製造例 3 (E-3) 75/値:35、I _g :81℃	86				86				
	製造例 4 (E-4) 75/値:12、I _g :20℃							86		
	BK 6919、75/値:70、I _g :20℃									86
	FB 821、75/値:10、I _g :60℃									
	比較樹脂 1 75/値:0									
樹脂型分散剤	比較樹脂 2 75/値:0									
	比較樹脂 3 75/値:31、I _g :50℃									
	製造例 5 (E-5) 75/値:12、I _g :165℃									
	BK 21607、75/値:84、I _g :40℃									
ハインダー 樹脂	MX-43	214	214	214	214	214	214	214	214	214
	熱反応性化合物	120	120	120		120	120	120	120	120
	M400	260	260	260	360	260	280	280	280	280
	開裂剤				40					
レベリング 剤	FZ2203	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		3980	3980	3980	3980	3980	3980	3980	3980	3980
溶剤 注2	PGMAc	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%
	溶剤を除く成分中の顔料成分の比率 [wt %]	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%
	溶剤を除く成分中の(顔料成分+無機微粒子成分)の比率 [wt %]	53	54	52	55	73	72	76	55	52
	粘度 [mPa・s]	2%	2%	2%	2%	4%	4%	2%	2%	2%
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	貯蔵性/経時劣化	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	精密/ターン 形成性 1 (糸1き状態)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	精密/ターン 形成性 2 (直線形状)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	溶解性	7%	9%	8%	9%	8%	6%	8%	6%	6%
	塗膜外觀	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

注1:数値は、固分を示す。
注2:数値は、生成されたイグ組成物中の含有量を示す。

【表 4】

表 4		比 較 例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
顔料	レッド 顔料 A				36	90	90	90						
	レッド 顔料 B				50									
	グリーン 顔料	60							60	70	60			
	イエロー 顔料	30			05				30	20	30			
	ブルー 顔料		75	75								75	75	75
顔料誘導体	バイオレット 顔料		15	15								15	15	15
	J-1				04	10	10	10						
	J-2	10	07	07	06				10	10	10	07	07	07
	J-3		03	03								03	03	03
	J-4		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
無機微粒子	無機微粒子 1 (15 nm)	200		200						200				
	無機微粒子 2 (50 nm)	86		86										
	製造例 1 (E-1) 75/値: 42、T _g : 105 °C													
	製造例 2 (E-2) 75/値: 11、T _g : 105 °C													
	製造例 3 (E-3) 75/値: 35、T _g : -8.1 °C													
樹脂型分散剤 : 注 1	製造例 4 (E-4) 75/値: 12、T _g : 20 °C													
	製造例 5 (E-5) 75/値: 12、T _g : 20 °C													
	BYK 6919、75/値: 70、T _g : 20 °C													
	FB 821、75/値: 10、T _g : -60 °C	86												
	比較樹脂 1、75/値: 0				86					86	86	86	86	86
	比較樹脂 2、75/値: 0													
	比較樹脂 3、75/値: 31、T _g : 50 °C													
	製造例 5 (E-5) 75/値: 12、T _g : 165 °C													
	BYK 21607、75/値: 84、T _g : -40 °C													
	ハインダー 樹脂	214	214	214	214	300	214	214	214	214	214	214	214	-
熱反応性化合物	MX-43	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	M400	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
	IRG379													
	FZ2203	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	PGMAc	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0	398.0
レバレッジ 剤	溶剤を除く成分中の顔料成分の比率 [wt %]	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%
	溶剤を除く成分中の顔料成分 + 無機微粒子成分の比率 [wt %]	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%	28%
	粘度 [mPa・s]	61	53	54	123	156	> 100	> 100	125	> 100	> 100	153	176	> 100
	保存安定性	3%	2%	8%	47%	32%			52%			57%	52%	
	転写性/耐擦性	○	×	○	×	△			×			×	×	
	精製 バターン 形成性 1 (糸引き状態)	○	○	○	○	○			○			○	○	
	精製 バターン 形成性 2 (直線形状)	×	○	○	○	△			○			△	△	
	耐水性	8%	18%	8%	9%	8%			8%			9%	8%	
	塗膜外観	○	○	○	×	×			×			×	×	
	注 1: 数値は、固分を示す。 注 2: 数値は、生成されたインク組成物中の含有量を示す。 注 3: 粘度大で、印刷適性の確認ができない状態。													

【表 5】

表5		実 施 例										比較例
		10	11	12	13	14	15	16	17	18		
顔料	レッド 顔料 A	180	180	180	20	383	509	396				14
	レッド 顔料 B											
	グリーン 顔料											60
	イエロー 顔料											30
	ブルー 顔料								438			
顔料誘導体	バイオレット 顔料											
	J-1	20	20	20	02	43	56	44				
	J-2											
	J-3								43			10
	J-4											
無機微粒子	無機微粒子 1 (15 nm)	112	300	420	70	117	50	50	42			
	無機微粒子 2 (50 nm)											200
	無機微粒子 3 (80 nm)											
	製造例 1 (E-1) 75/値：42、T _g ：105℃											
	製造例 2 (E-2) 75/値：11、T _g ：105℃											
	製造例 3 (E-3) 75/値：5、T _g ：-8.1℃	86	86	86	86				86			86
	製造例 4 (E-4) 75/値：12、T _g ：20℃											
	BK 6919、75/値：70、T _g ：20℃											
	FB 821、75/値：10、T _g ：-60℃											
	比較樹脂 1 75/値：0											
樹脂型分散剤 ：注1	比較樹脂 2 75/値：0											
	比較樹脂 3 75/値：31、T _g ：50℃											
	製造例 5 (E-5) 75/値：12、T _g ：165℃											
	BK 21607、75/値：84、T _g ：-40℃	214	114	54	414	50	96	55	221			214
	MX-43	388	300	240	408	321						120
	M400						184	330	155			280
	IRG379						20	40	15			
	FZ203	20	20	20	20	20	20	20	20			20
	PGMac	3980	3980	3980	3980	3980	3980	3980	3980			3980
	溶剤：注2	18%	18%	18%	2%	38%	50%	38%	43%			9%
溶剤を除く成分中の顔料成分の比率 [wt%]	29%	47%	59%	9%	49%	59%	44%	47%			9%	
溶剤を除く成分中の顔料成分 + 無機微粒子成分の比率 [wt%]	粘度 [mPa・s]	71	78	88	66	151	201	149	169			59
	保存安定性	4%	7%	9%	9%	19%	27%	12%	19%			1%
	転写性持続時間	◎	◎	△	◎	◎	△	△	△			◎
	精密パターン形成性 1 (30 μm)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			△
	精密パターン形成性 2 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			×
	精密パターン形成性 3 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			◎
	精密パターン形成性 4 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			◎
	精密パターン形成性 5 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			◎
	精密パターン形成性 6 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			◎
	精密パターン形成性 7 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			◎
	精密パターン形成性 8 (直線形状)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎			◎

注1: 数値は、固分を示す。
注2: 数値は、生成されたイグ 組成物中の 含有量を示す。

【産業上の利用可能性】

【0217】

本発明の着色組成物は、低粘度かつ保存安定性が良好であり、転写性持続時間が長く、精密なパターンを形成することができる。また、本発明の着色組成物を用いることにより、従来法と比較して、はるかに効率よく、高性能なカラーフィルタ、パッケージ、または屋外看板などを生産することができる。

【0218】

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

【符号の説明】

【0219】

- 1 インキ
- 2 胴
- 3 シリコンゴムブランケット
- 4 キャップコート
- 5 凸版
- 6 基板

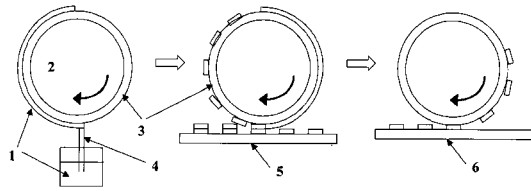
10

20

30

40

【図 1】



(51) Int.Cl.

テーマコード（参考）

4 J 0 3 7

4 J 0 3 9

G 0 2 F 1/1335 5 0 5

EA14 EA42 GA34