

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶
 G03F 7/004

(45) 공고일자 2005년11월22일
 (11) 등록번호 10-0481350
 (24) 등록일자 2005년03월28일

(21) 출원번호	10-1998-0008685	(65) 공개번호	10-1998-0080278
(22) 출원일자	1998년03월14일	(43) 공개일자	1998년11월25일

(30) 우선권주장 97-61457 1997년03월14일 일본(JP)

(73) 특허권자 후지 샤신 필름 가부시기기이샤
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지

(72) 발명자 스스키 노부오
 일본국 시주오카센 하이바라군 요시다코오 카와시리 4 후지샤신휴루무
 카부시키가이샤 나이

(74) 대리인 하상구
 하영옥

심사관 : 김현숙

(54) 감방사선성착색조성물

요약

본 발명은 안료의 분산성 및 경시에 의한 분산안정성에 우수한 감방사선성 착색조성물을 제공한다. 본 발명의 감방사선성 착색조성물을 사용하는 것에 의해, 도막성이 우수하고, 현상 후의 오염이 발생하기 어렵고, 또한 형성된 화소의 밀착성이 우수하고, 패턴 재현성이 양호한 칼라필터를 제작할 수 있다.

(해결수단)(A) 특정한 중합체성분 중의 적어도 1종을 함유하는 중합체 주체의 한쪽 말단에만 특정한 중합성 이중결합기를 결합하여 이루어지는 일관능성 매크로모노머, ②특정한 모노머 ③4급 암모늄염 모노머, 및 ④산아미드기를 한개 이상 분자 내에 보유하는 특정한 모노머로부터 적어도 이루어지는 공중합체, (B) 감방사선성 화합물, 및 (C)안료를 함유하는 감방사선성 착색조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 안료를 분산하여 이루어지는 감방사선성 착색조성물에 관한 것이고, 특히 액정표시소자나 고체활상소자에 사용되는 컬러필터를 제작하는데 적당한, 안료를 분산하여 이루어지는 감방사선성 착색조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 상기 감방사선성 착색조성물 중의 안료분산성 및 그 경시분산안정성이 향상되고, 상기 감방사선성 착색조성물을 사용하여 제작한 컬러필터의 패턴재현성이 뛰어난 감방사선성 착색조성물에 관한 것이다.

액정표시소자나 고체활상소자에 사용되는 컬러필터를 제작하는 방법으로서는, 염색법, 인쇄법, 전착법(電着法) 및 안료분산법이 알려지고 있다.

염색법은, 젤라틴, 아교, 카제인 등의 천연수지 또는 아민변성폴리비닐알콜 등의 합성수지로 이루어지는 염착기재를 산성염료 등의 염료로 염색하여 컬러필터를 제작하는 방법이다.

염색법에 있어서는 염료를 사용하기 때문에, 내광성이나 내열성 및 내습성 등에 문제가 있는 것 외에, 대화면에서는 염색 및 고착특성을 균일하게 조절하는 일이 어렵고, 색얼룩이 발생하기 쉽고, 또 염색할 때에는 방염층을 필요로 하여 공정이 번잡하다는 등의 문제점을 가진다.

전착법은, 미리 투명전극을 소정의 패턴으로 형성하여 두고, 용매 중에 용해 또는 분산된 안료를 함유하는 수지를 이온화시켜 전압을 인가하여 착색화상을 패턴형상으로 형성하는 것에 의하여 컬러필터를 제작하는 방법이다.

전착법에서는 표시용의 투명전극 이외에 컬러필터 형성용의 투명전극의 제막과 예칭공정을 포함하는 포토리소그래피공정이 필요하다. 그때 쇼트가 있으면 선결함으로 되어 수율의 저하를 초래한다. 또 원리상 스트라이프배열 이외, 예컨대 모자이크배열에는 적용이 곤란하고, 또는 투명전극의 관리가 어렵다는 등의 문제점이 있다.

인쇄법은 열경화수지 또는 자외선경화수지에 안료를 분산한 잉크를 사용하여 오프셋인쇄 등의 인쇄에 의하여 컬러필터를 제작하는 간편한 방법이지만, 사용할 수 있는 잉크가 고점도이기 때문에 필터링이 어렵고, 먼지, 이물질, 및 잉크바인더의 겔화한 부분에 의한 결함이 발생하기 쉽다는 것과, 인쇄 정밀도에 따르는 위치 정밀도나 선폭 정밀도 및 평면평활성에 문제가 있다.

안료 분산법은 안료를 여러가지의 감광성 조성물에 분산시킨 착색감방사선성 조성물을 사용하여 포토리소그래피법에 의하여 컬러필터를 제작하는 방법이다. 이 방법은 안료를 사용하고 있기 때문에 빛이나 열 등에 안정함과 동시에, 포토리소그래피법에 의하여 패터닝하기 때문에, 위치 정밀도도 충분하고, 대화면, 고정밀 컬러디스플레이용 컬러필터의 제작에 적당한 방법이다.

일본특허공개 소60-237403호 공보에 있어서 감광성 폴리이미드수지에 안료를 분산한 것이 개시되어 있으나, 폴리이미드수지의 경우, 두께가 1.0μ 이상으로 되면 가시광영역에 흡수를 일으켜 색재현성에 문제를 일으킨다.

안료 분산법으로 제작된 컬러필터는, 안료의 분산성이 불충분하면 색순도나 치수 정밀도에 문제를 일으키거나, 소편작용 때문에 표시콘트라스트비가 현저하게 열화한다. 또, 안료를 분산한 감방사선성 조성물은 경시에 의하여 응집을 일으켜서도 포성에 문제를 일으키거나, 컬러필터에 상술의 문제를 발생시킨다.

안료의 분산성을 높이는 수단으로서, 일본특허공개 평1-102429호 공보에서는 안료를 아크릴수지, 말레인산계 수지, 염화비닐초산비닐수지 등으로 처리한 가공안료를 사용하는 방법, 특허공개 평2-181704호, 특허공개 평2-199403호의 각 공보에서는 분산제로서 유기색소유도체를 분산제로서 사용하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 결점을 충분히 해결하는 것은 아니다.

계면활성제를 사용하는 분산법도 알려지고 있으나, 이 방법에서는 계면활성제와 안료 또는 수지가 반응하거나, 컬러필터의 사용 중에 계면활성제가 석출되는 등의 문제가 있다.

일본특허공개 평4-76062호 공보에서는, 이온성 계면활성제와 동극성의 이온성 수지의 조합에 의한 안료분산방법이 개시되어 있으나, 만족한 결과가 얻어지고 있지 않은 것이 실상이다.

일본특허공고 평4-39041호 공보에서는 특정 사이즈의 안료를 사용하는 컬러필터의 제조법이 개시되어 있으나, 특정 사이즈의 안료입자를 얻기 위해 원심분리하고, 또한, 유리필터나 여과막에서 여과하고 있다. 이 방법에 의하면, 목적의 입자 사이즈의 것을 얻을 수 있으나, 공정이 번잡하고 효율이 떨어진다.

특허공개 평7-140654호 공보에서는 알칼리가용성 모노머, 알콜성 수산기를 보유하는 모노머 및 스티렌이나 메틸메타크릴레이트의 매크로모노머로 이루어지는 수지를 함유하는 감방사선성 조성물이 제안되고 있으나, 그 수지에 의한 안료의 분산성은 만족할 수 있는 것은 아니였다.

또, 안료분산법에 의해 컬러필터를 제작하는 데는, 유리기판상에 감방사선성 조성물을 스피너터나 로울코터 등에 의해 도포건조시켜 도막을 형성하고, 그 도막을 패턴노광하고, 현상하는 것에 의해 착색된 화소를 얻고, 이 조작을 각색마다에 행하여 컬러필터를 얻고 있다. 그러나, 종래의 감방사선성 조성물을 사용하는 화소의 제작에서는, 화소가 현상 중 또는 수세 중에 기판으로부터 벗겨져서 컬러필터에 결함이 생기기 쉽고, 이 대책을 위해 화소의 밀착성을 향상시키면 현상시에 비화상부의 용해성이 저하하고, 비화상부에 오염이 발생하기 쉽다는 등의 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기의 종래기술의 여러 결점을 개량하기 위해 이루어진 것으로서 그 목적은, 안료의 분산을 향상시킬 수 있는 새로운 감방사선성 착색조성물을 제공하는데 있다.

또, 본 발명의 다른 목적은 감방사선성 조성물 중의 안료의 미립자분산을 가능하게 하고, 또한, 분산된 안료의 경시에 의한 분산안정성이 개량된 안료를 함유하는 감방사선성 착색조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 도막성이 우수하고, 현상 후의 오염을 일으키기 어렵고, 또한 형성된 화소의 밀착성이 뛰어나고, 패턴재현성이 양호하고, 패턴 가장자리가 선명하고, 또한 색의 콘트라스트의 양호한 컬러필터를 제작할 수 있는 감방사선성 착색조성물을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

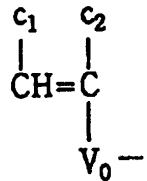
상기 목적은, 하기 구성에 의하여 구성되었다.

(1) (A) 적어도 ① 하기 일반식(Ⅱa) 및 (Ⅱb)로 나타내어지는 중합체성분중 적어도 1종을 함유하는 중합체 주체의 한쪽의 말단에만 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 중합성 이중결합기를 결합하여 이루어지는, 중량평균분자량 3×10^4 이하의 일관능성 매크로모노머, ② 하기 일반식(Ⅲ)으로 나타내어지는 모노머, ③ 4급 암모늄염 모노머 및 ④ 하기 일반식(Ⅳ)로 나타내어지는 무치환 또는 치환산 아미도기를 적어도 한 개 분자 내에 보유하는 모노머로 적어도 이루어지는 공중합체,

(B) 감방사선성 화합물 및

(C) 안료를 함유하는 감방사선성 착색조성물.

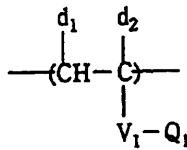
일반식(I)



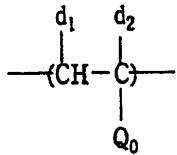
[식(I) 중, V_0 은 $-\text{COO}^-$, $-\text{OCO}^-$, $-\text{CH}_2\text{OCO}^-$, $-\text{CH}_2\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$, $-\text{SO}_2^-$, $-\text{CO}^-$, $-\text{CONHCOO}^-$, $-\text{CONHCONH}^-$, $-\text{CONHSO}_2^-$, $-\text{CON}(\text{P}_3)^-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{P}_3)^-$ 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4^-$ 를 나타낸다(P_3 은, 수소원자 또는 탄화수소기를 나타낸다).]

c_1 , c_2 는, 서로 같아도 다르더라도 좋고, 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 탄화수소기, $-\text{COO}-\text{Z}'$ 또는 탄화수소를 통한 $-\text{COO}-\text{Z}'(\text{Z}'는 수소원자 또는 치환되어도 좋은 탄화수소기를 나타낸다)를 표시한다.]$

일반식(Ⅱa)



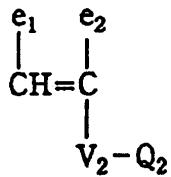
일반식(IIb)



[식(IIa) 또는 (IIb) 중, V_1 은 식(I) 중의 V_0 와 동일하다. Q_1 은, 탄소수 1~18개의 지방족기 또는 탄소수 6~12개의 방향족기를 나타낸다. d_1 , d_2 는, 서로 같아도 다르더라도 좋고, 일반식(I) 중의 c_1 , c_2 와 동일하다.]

Q_0 는 $-\text{CN}$ 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{T}$ 를 나타낸다. 여기서, T 는 수소원자, 할로겐원자, 탄화수소기, 알콕시기 또는 $-\text{COOZ}'$ (Z' 는 알킬기, 아릴킬기 또는 아릴기를 나타낸다)를 표시한다.]

일반식(III)



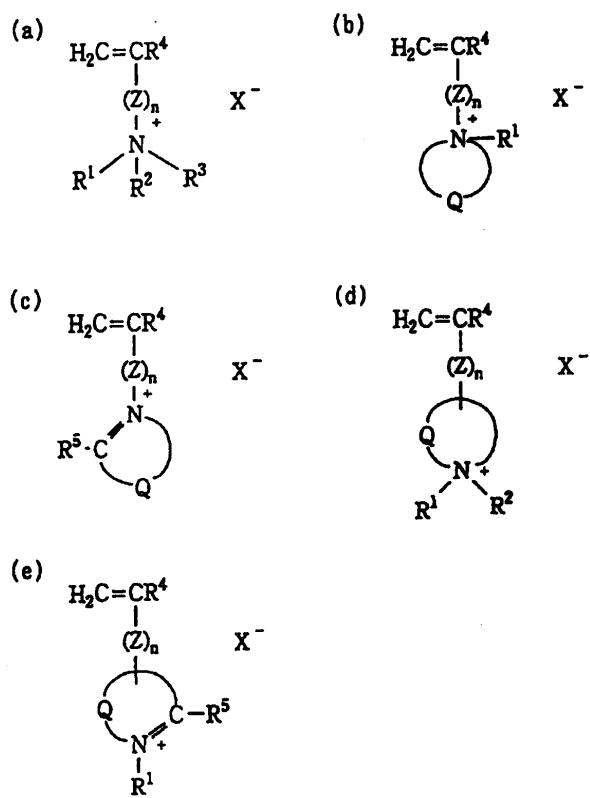
[식(III) 중, V_2 는 일반식(IIa) 중의 V_1 과 동일하다. Q_2 는 일반식(IIa) 중의 Q_1 과 동일하다.]

e_1 , e_2 는, 서로 같아도 다르더라도 좋고, 일반식(I) 중의 c_1 , c_2 와 동일하다.]

$-\text{CON}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ (IV)

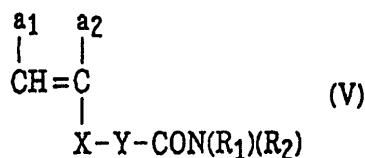
[식(IV) 중, R_1 , R_2 는 각각 같아도 다르더라도 좋고, 수소원자 또는 탄소수 1~18개의 치환되어도 좋은 탄화수소기를 나타내고, 또 R_1 과 R_2 가 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_3-$ (여기서 R_3 는 수소원자 또는 탄소수 1~12개의 탄화수소기를 나타낸다)를 통해 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.]

(2) 상기 4급 암모늄염 모노머가 하기 일반식(a)~(e)로부터 선택된 적어도 1종의 모노머인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 감방사선성 착색조성물.



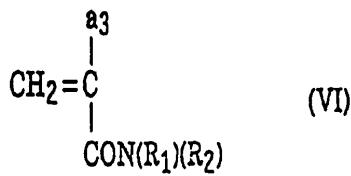
[식 중, R¹, R² 및 R³은, 각각 수소원자, 또는 일반식(IIa) 중의 Q₁과 R⁴ 및 R⁵는 일반식(I)의 c₁, c₂와 동일하고, Q는 복소환을 완성하는데 필요한 복수개의 원자를 나타내고, X⁻는 음이온이고, Z는 -R⁶-, -C(O)-OR⁶-, -C(O)-NH-R⁶-, -O-C(O)-R⁶- 및 -CH₂OC(O)-R⁶-(여기서, R⁶은 일반식(I) 중의 Q₁과 동일하다.)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종의 연결기이고, n은 0 또는 1이다.]

(3) 상기 일반식(IV)에서 나타내어지는 무치환 또는 치환산 아미드기를 적어도 한 개 분자 내에 보유하는 모노머가 하기 일반식(V)으로 표시되는 모노머인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 감방사선성 착색조성물.



[식(V) 중, a₁, a₂는 각각 상기 일반식(I)의 c₁, c₂와 동일하고, R₁, R₂는 각각 상기 일반식(IV)의 R₁, R₂와 동일하다. X는 단결합, -COO-, -OCO-, -(CH₂)_{u1}-COO-, -(CH₂)_{u2}-OCO-(u1, u2는 각각 1~3의 정수), -CON(R₄)-(R₄는 수소원자 또는 탄소수 1~12개의 탄화수소기를 나타낸다), -CONH-COO-, -O-, -C₆H₄- 또는 -SO₂-를 나타낸다. Y는 단결합 또는 -[C(R₅)(R₆)]-, -C₆H₄-, -C₆H₁₀-, -(CH₂)_n-,-[C(R₇)=C(R₈)]-, -COO-, -OCO-, -O-, -S-, -SO₂-, -N(R₉)-, -CON(R₁₀)-, -SO₂N(R₁₁)-, -NHCOO-, -NHCONH- 및 -C(=O)-로부터 선택되는 연결기 또는 이들의 연결기의 조합에 의하여 형성되는 연결기를 나타낸다. 여기서, R₅~R₈은 각각 같아도 다르더라도 좋고, 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~7개의 탄화수소기를 나타내고, R₉~R₁₁은 각각 상기 R₄와 동일하고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.]

(4) 상기 일반식(V)에서 나타내는 모노머가 하기 일반식(VI)으로 나타내어지는 모노머인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 감방사선성 착색조성물.



[식(VI) 중, a_3 는 상기 일반식(V)의 a_1, a_2 와 동일하고, R_1, R_2 는 각각 상기 일반식(IV)의 R_1, R_2 와 동일하다.]

(5) 상기 일반식(VI)로 나타내어지는 모노머가 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 감방사선성 착색조성물.

(6) 아크릴가용성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 감방사선성 착색조성물.

이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명에서는 안료를 함유하는 감방사선성 착색조성물에 있어서, 특정의 구조를 가지는 그래프트공중합체(A), 감방사선성 화합물(B) 및 안료(C)를 필수성분으로 하고, 또한 현상성을 향상시키기 위해, 알카리가용성 수지를 함유시킬 수 있다. 상기 감방사선성 조성물을 본 발명의 구성으로 하는 것으로서, 감방사선성 조성물 중의 안료의 분산성이 좋다. 즉, 너무 에너지나 시간을 들이지 않고 안료를 미세하게 분산시킬 수 있고, 또한 분산한 안료는 경시하여도 응집하거나 침강하거나 하는 일없이 장시간에 걸쳐서 분산안전성이 양호한 감방사선성 조성물을 얻을 수가 있었다. 따라서 본 발명의 감방사선성 조성물은 도포성이 뛰어나고, 견조막의 탁도가 적으로 빛의 투과율이 높다.

또, 도포, 견조된 도막은 투명도가 높고, 기판에 대한 밀착성이 좋고, 화상노광할 때 감도가 높고, 현상할시 현상 후의 오염이 생기기 어렵고, 또한, 형성된 화소의 밀착성이 뛰어나고, 현상조건의 의존성이 적은, 즉, 현상위도가 넓고, 화소의 가장자리에 텁날처럼 깔죽깔죽한 모양이 적은 화소(즉, 가장자리 선명도가 뛰어난 화소)가 얻어지므로, 본 발명의 안료를 함유하는 감방사선성 착색조성물을 사용하여 패턴재현성이 양호한 컬러필터를 제작하는 것이 가능하게 되었다.

본 발명에 있어서의 트렁크부(주쇄)에 특정의 산아미도기 함유 모노머 및 4급 암모늄염 모노머기 잔기를 가지는 그래프트공중합체(A)는, 특히 안료의 분산성이 뛰어난 작용을 가지는 것이다.

또, 본 발명에 있어서는, 감방사선성 착색조성물 중에 첨가하는 안료로서, 종래 공지의 여러가지의 무기안료 또는 유기안료를 사용할 수 있으나, 이소인드린 또는 이소인드리논계 안료, 그 중에서도(C. I. 명으로 표시하며) P.Y.109, P.Y.110, P.Y.139, P.Y.150, 또는 P.Y.185 및 카본블랙을 사용하는 것에 의하여 더욱 본 발명의 효과를 뛰어난 것으로 할 수 있다.

본 발명에 의해 어째서 본 발명의 효과가 얻어지는 것인가는 명백하지 않으나, 하나의 답은 다음과 같이 생각된다.

안료를 함유하는 감방사선성 착색조성물에는, 안료의 분산성을 개량하기 위해, 바인더 수지 또는 분산제로서 가끔 여러 가지의 관능기(예컨대 카르복실기, 수산기, 술폰산기, 치환 혹은 무치환의 아미노기 등)를 함유하는 공중합체가 사용되나, 분산성의 개량은 불충분한 것이 실정이다. 왜냐하면, 이들 공중합체는 랜덤공중합체인 것이 많고, 이 경우 이들 관능기는 안료를 흡착한다고 하여도, 그 흡착은 불충분하고, 경우에 따라서는 이들 공중합체의 첨가에 의하여 응집이 촉진되는 일도 있기 때문이다.

한편, 본 발명에 있어서의 그래프트공중합체에 있어서는, 그래프트공중합체의 트렁크부(주쇄부)에 특정의 산아미도기 함유 모노머 및 4급 암모늄염 모노머잔기를 갖고, 가지부(그래프트부)에 매크로모노머를 가지는 것으로, 안료에 대한 배향성 또는 흡착성이 향상하고, 또한 가지부의 매크로모노머에 의한 입체반발효과에 의하여 분산성 및 경시에 있어서의 분산안정성이 향상하는 것으로 생각된다.

여기서, 4급 암모늄염 모노머잔기란, 측쇄에 4급 암모늄염을 갖는 공중합성 이중결합기를 갖는 화합물(즉, 4급 암모늄염 모노머)이 매크로모노머나 일반식(III)으로 나타내어지는 모노머 등과 공중합하여 주쇄에 함유된 기를 말한다.

또, 본 발명의 감방사선성 치색조성물에서는 화소의 탈락이 없을 뿐 아니라, 비화상부의 잔사가 없다. 바꾸어 말하면, 화상부의 밀착성이 우수하고, 비화상부의 용해성이 우수하다. 이것은 상기의 그래프트공중합체와 감방사선성 화합물의 함유에 의하여 초래된 것으로 생각되나 확실하지는 않다.

또, 본 발명의 감방사선성 치색조성물에서는, 조성물 중에 바람직하게는 알칼리가용성 수지가 첨가되어 있고, 또 미립자분산을 가능케하는 안료가 사용되고 있다. 이와 같은 안료로서는, 이소인드린 또는 이소인드리논계 안료가 바람직하고, 특히 바람직하게는, C. I. 명이, P.Y.109, P.Y.110, P.Y.139, P.Y.150, P.Y.185인 이소인드린 또는 이소인드리논계 안료가 사용되는 것에 의해 안료의 분산성이 현저하게 향상하고, 경시에 의해서도 안료의 분산성이 악화하지 않는다.

본 발명의 감방사선성 치색조성물은 유리 등의 기체(基體)에 도포, 건조할 때, 도막성이 뛰어나고 도막은 투명도가 높다. 그리하여, 그 도막을 화상노광하여, 현상할시 현상 후의 오염이 생기기 어렵고, 또한, 형성된 화소의 밀착성이 우수하고, 현상위도가 넓고, 화소의 탈락이 없을 뿐만 아니라, 비화상부의 잔사가 없다. 또, 얻어진 화소의 가장자리 선명도가 뛰어나고 있고, 화소의 색의 투명도가 좋다고 하는 극히 뛰어난 효과가 얻어진다. 이것은 상기의 그래프트공중합체, 안료와 감방사선성 화합물의 조합, 바람직하게는 상기의 조합에 더욱 알칼리가용성 수지를 조합시키는 것에 의하여 초래된 것이라고 생각되나 확실하지는 않다.

[실시예]

다음에 본 발명에 제공되는 (A)의 공중합체(이하, 공중합체(A)라고 칭한다)에 대하여 설명한다.

공중합체(A)는 상기 물성을 충족시키고, 특정의 일관능성 매크로모노머(MB), 일반식(III)으로 나타내어지는 단량체, 4급 암모늄염 모노머 및 일반식(IV)으로 나타내어지는 산아미도기를 갖는 모노머를 적어도 함유하는 그래프트형의 공중합체인 것을 특징으로 한다.

공중합체(A)는 바람직하게는 중량평균분자량이 1×10^4 이상의 그래프트형 공중합체이다. 보다 바람직하게는 중량평균분자량이 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 이다.

분자량이 1×10^4 보다 작게 되면, 본 발명의 효과, 특히 분산성의 효과가 충분히 발휘되지 않고, 5×10^5 이상으로 되면, 용해성이 저하하는 경향이 있다.

일관능성 매크로모노머(MB)는, 일반식(I)으로 나타내어지는 중합성 이중결합기를, 일반식(IIa) 또는 (IIb)으로 나타내어지는 중합체성분을 적어도 1종 함유하는 중합체 주체의 한쪽의 말단에만 결합하여 이루어지는 중량평균분자량 3×10^4 이하의 것이다.

일반식(I), (IIa) 및 (IIb)에 있어서, c_1 , c_2 , V_0 , d_1 , d_2 , V_1 , Q_1 및 Q_2 에 함유되는 탄화수소기는 각각 표시된 탄소수(미 치환의 탄화수소기로서의)를 갖지만, 이들 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

일반식(I)에 있어서, V_0 는 $-COO^-$, $-OCO^-$, $-CH_2OCO^-$, $-CH_2COO^-$, $-O^-$, $-SO_2^-$, $-CO^-$, $-CONHCOO^-$, $-CONHCONH^-$, $-CONHSO_2^-$, $-CON(P_3)^-$, $-SO_2(P_3)^-$ 또는 $-C_6H_4^-$ 를 나타낸다. 여기서, P_3 는 수소원자 또는 탄화수소기를 나타낸다. 탄화수소기로서는 탄소수 1~18개의 치환되어도 좋은 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헵틸기, 헥실기, 옥틸기, 테실기, 도데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 2-클로로에틸기, 2-브로모에틸기, 2-시아노에틸기, 2-메톡시카르보닐에틸기, 2-메톡시에틸기, 3-브로모프로필기 등), 탄소수 4~18개의 치환되어도 좋은 알케닐기(예컨대, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-부테닐기, 2-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 1-펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 4-메틸-2-헥세닐기 등), 탄소수 7~12개의 치환되어도 좋은 아랄킬기(예컨대, 벤질기, 페네틸기, 3-페닐프로필기, 나프틸메틸기, 2-나프틸에틸기, 클로로벤질기, 브로모벤질기, 메틸벤질기, 에틸벤질기, 메톡시벤질기, 디메틸벤질기, 디메톡시벤질기 등), 탄소수 5~8개의 치환되어도 좋은 치환식기, (예컨대, 시클로헥실기, 2-시클로헥실에틸기, 2-시클로펜틸에틸기 등) 또는, 탄소수 6~12개의 치환되어도 좋은 방향족기(예컨대, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 크실릴기, 프로필페닐기, 옥틸페닐기, 도데실페닐기, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 부톡시페닐기, 데실옥시페닐기, 클로로페닐기, 디클로로페닐기, 브로모페닐기, 시아노페닐기, 아세틸페닐기, 메톡시카르보닐페닐기, 에톡시카르보닐페닐기, 부톡시카르보닐페닐기, 아세트아미드페닐기, 프로피오아미드페닐기, 도데실로일아미드페닐기 등)가 열거된다.

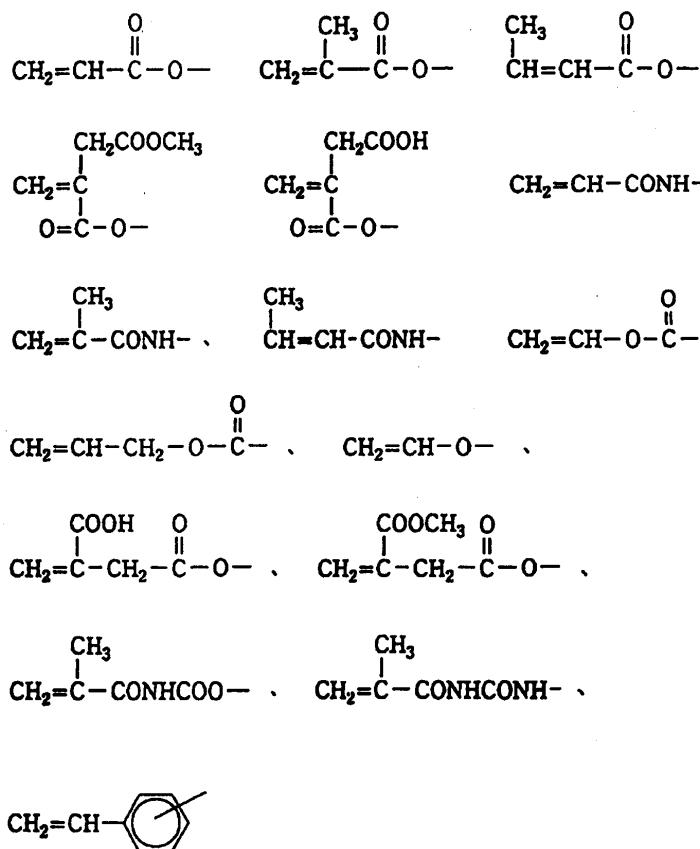
V_0 가 $-C_6H_4-$ 를 나타내는 경우, 벤젠환은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는, 할로겐원자(예컨대 염소원자, 브롬원자 등), 알킬기(예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 클로로메틸기, 메톡시메틸기 등), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로피옥시기, 부톡시기 등)가 열거된다.

c_1 및 c_2 는, 서로 같아도 다르더라도 좋고, 바람직하게는 수소원자, 할로겐원자(예컨대, 염소원자, 브롬원자 등), 탄소수 1~4개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등), $-COO-Z'$ 또는 탄화수소를 통한 $-COO-Z'(Z'$ 는 수소원자 또는 탄소수 1~18개의 알킬기, 알케닐기, 아랄킬기, 치환식기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되어 있어도 좋고, 구체적으로는, 상기 P_3 에 대하여 설명한 것과 동일한 내용을 나타낸다)를 나타낸다.

상기 탄화수소를 통한 $-COO-Z'$ 기에 있어서의 탄화수소로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기가 열거된다.

또한 바람직하게는 일반식(I)에 있어서, V_0 는 $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2OCO-$, $-CH_2COO-$, $-O-$, $-CONHCOO-$, $-CONHCONH-$, $-CONH-$, $-SO_2NH-$ 또는 C_6H_4- 를 나타내고, c_1 , c_2 는 서로 같아도 다르더라도 좋고, 수소원자, 메틸기, $-COO-Z'$ 또는 $-CH_2COO-Z'(Z'$ 는 수소원자 또는 탄소수 1~6개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 등))를 나타낸다. 또한 보다 바람직하게는, c_1 , c_2 에 있어서 어느 한 개의 한쪽이 수소원자를 나타낸다.

즉, 일반식(I)으로 나타내어지는 중합성 이중결합기로서, 구체적으로는,



등이 열거된다.

일반식(IIa)에 있어서, V_1 는 일반식(I) 중의 V_0 와 동일하다.

d_1 , d_2 는 서로 같아도 다르더라도 좋고, 일반식(I) 중의 c_1 , c_2 와 동일하다.

Q_1 은 탄소수 1~18개의 지방족기 또는 탄소수 6~12개의 방향족기를 나타낸다. 구체적으로는, 탄소수 1~18개의 치환되어도 좋은 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헵틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 트리데실기, 헥시데실기, 옥타데실기, 2-클로로에틸기, 2-브로모에틸기, 2-히드록실에틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 2-시아노에틸기, 3-클로로프로필기, 2-(트리메톡시실릴)에틸기, 2-테트라하드로프릴기, 2-티에닐에틸기, 2-N,N-디메틸아미노에틸기, 2-N,N-디에틸아미노에틸기 등), 탄소수 5~8개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로헵틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기 등), 탄소수 7~12개의 치환되어도 좋은 아랄킬기(예컨대, 벤질기, 페네틸기, 3-페닐프로필기, 나프틸메틸기, 2-나프틸에틸기, 클로로벤질기, 브로모벤질기, 디클로로벤질기, 메틸벤질기, 클로로-메틸-벤질기, 디메틸벤질기, 트리메틸벤질기, 메톡시벤질기 등) 등의 지방족기가 열거된다.

또한, 탄소수 6~12개의 치환되어도 좋은 아릴기(예컨대, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 디클로로페닐기, 클로로메틸페닐기, 메톡시페닐기, 메톡시카르보닐페닐기, 나프틸기, 클로로나프틸기 등) 등의 방향족기가 열거된다.

일반식(IIa)에 있어서 바람직하게는 V_1 은 $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2COO-$, $-CH_2OCO-$, $-O-$, $-CO-$, $-CONHCOO-$, $-CONHCONH-$, $-CONH-$, $-SO_2NH-$ 또는 $-C_6H_4-$ 을 나타낸다.

d_1 , d_2 의 바람직한 예는 상기 c_1 , c_2 와 동일하다.

일반식(IIb)에 있어서, Q_0 은 $-CN$ 또는 $-C_6H_4-T$ 를 나타내고, T 는 수소원자, 할로겐원자(예컨대, 염소원자, 브롬원자 등), 탄화수소기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 클로로메틸기, 페닐기 등), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기 등) 또는 $-COO-Z''$ (Z'' 는 바람직하게는 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 7~12개의 알랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다)을 나타낸다.

매크로모노머(MB)는, 일반식(IIa) 또는 (IIb)로 나타내어지는 중합체성분을 2종이상 함유하고 있어도 좋다. 또, 일반식(IIa)에 있어서 Q_1 이 지방족기의 경우, 탄소수 6~12개의 지방족기는 매크로모노머(MB) 중의 전체 중합체 성분중의 20중량%를 넘지 않는 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

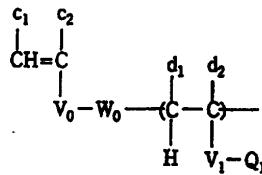
또한, 일반식(IIa)에 있어서의 V_1 이 $-COO-$ 인 경우에는 매크로모노머(MB) 중의 전체 중합체 성분 중, 식(IIa)로 나타내어지는 중합체성분이 적어도 30중량%이상 함유되는 것이 바람직하다.

또, 매크로모노머(MB)에 있어서, 0 일반식(IIa) 및/또는 (IIb)로 나타내어지는 합체성분과 함께 공중합될 수 있는 반복단위에 상당하는 단량체로서, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 스티렌 및 그 유도체(예컨대, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 히드록시메틸스티렌, N,N-디메틸아미노메틸스티렌 등), 복소환비닐류(예컨대, 비닐피리딘, 비닐아미다졸, 비닐파리돈, 비닐티오펜, 비닐파라졸, 비닐디옥산, 비닐옥사딘 등) 등이 열거된다.

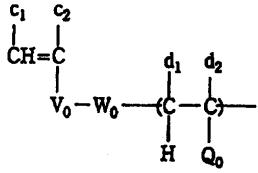
본 발명의 공중합체(A)에 있어서, 제공되는 매크로모노머(MB)는 상술한 바와 같은 일반식(IIa) 및/또는 (IIb)으로 나타내어지는 반복단위로 이루어지는 중합체 주체의 한 쪽의 말단에만, 일반식(I)으로 나타내어지는 중합성 이중결합기가 직접 결합하거나, 또는 임의의 연결기로 결합된 화학구조를 갖는 것이다. 일반식(I)성분과 일반식(IIa) 또는 (IIb)성분을 연결하는 기로서는, 탄소-탄소(단일결합 혹은 이중결합), 탄소-헤테로원자결합(헤테로원자로서는 예컨대, 산소원자, 황원자, 질소원자, 규소원자 등), 헤테로원자-헤테로원자결합의 원자단의 임의의 조합으로 구성되는 것이다.

본 발명의 매크로모노머(MB) 중, 바람직한 것은 일반식(Ma) 또는 (Mb)로 나타내어지는 것과 같은 것이다.

(Ma)

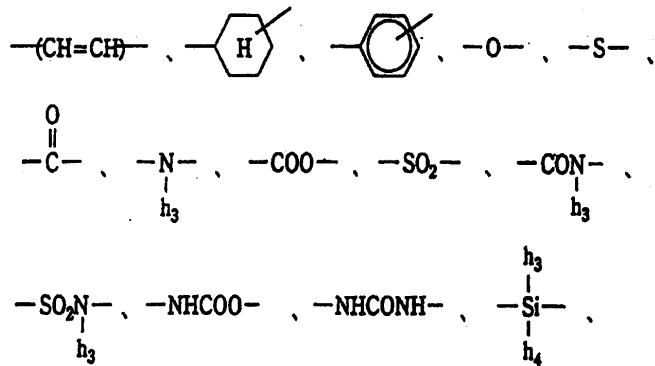


(Mb)



일반식(Ma) 또는 (Mb) 중, c_1 , c_2 , d_1 , d_2 , V_0 , V_1 , Q_1 , Q_0 는 각각, 식(I), 식(IIa), 식(IIb)에 있어서 설명한 것과 동일하다.

W_0 는 단순한 결합 또는, $-[C(h_1)(h_2)]-$ (여기서, h_1 , h_2 는, 각각 수소원자, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 등), 시아노기, 히드록실기, 알킬기(예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기 등) 등을 나타낸다.



[h_3 , h_4 는 각각 수소원자, 상기 식(IIa)에 있어서의 Q_1 과 동일한 탄화수소기를 나타낸다] 등의 원자단으로부터 선택된 단독의 연결기 또는 임의의 조합으로 구성된 연결기를 나타낸다.

매크로모노머(MB)의 중량평균분자량이 3×10^4 을 넘으면, 식(III)으로 나타내어지는 모노머, 4급 암모늄염 모노머 및 일반식(IV)으로 나타내어지는 모노머와의 공중합성이 저하한다. 다른 한편, 분자량이 너무 적으면, 안료의 분산성의 향상 효과가 작아지게 되므로, 1×10^3 이상인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 공중합체(A)에 제공되는 매크로모노머(MB)는 종래 공지의 합성방법에 의하여 제조할 수 있다. 예컨대, 음이온중합 또는 양이온중합에 의하여 얻어지는 리빙폴리머의 말단에 여러가지의 시약을 반응시켜서 매크로모노머로 하는 이온중합법에 의한 방법, 분자 내에 카르복실기, 히드록실기, 아미노기 등의 반응성기를 함유한 중합개시제 및/또는 연쇄이동제를 사용하여 라디칼중합하여 얻어지는 말단반응성기 결합의 올리고머와 여러가지의 시약을 반응시켜서 매크로모노머로 하는 라디칼중합법에 의한 방법, 중부기(重付加) 또는 중축합반응에 의하여 얻어진 올리고머에 상기 라디칼중합방법과 동일하게 하여, 중합성 이중결합기를 도입하는 중부가축합법에 의한 방법 등이 열거된다.

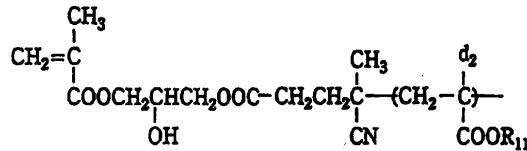
구체적으로는, P.Dreyfuss & R.P.Quirk, Encycl. Polym. Sci. Eng., 7, 551 (1987), P.F.Rempp, E.Franta, Adv. Polym. Sci., 58, 1 (1984), V.Percec, Appl. Polym. Sci., 285, 95 (1984), R.Asami, M.TakaRi, Makromol. Chem. Suppl., 12, 163 (1985), P.Rempp et al., Makromol. Chem. Suppl., 8, 3 (1984), 가와가미유우시, 화학공업, 38, 56

(1987), 야마시타유우야, 고분자, 31, (1982), 고바야시시로, 고분자, 30, 625 (1981), 히가스무라도시노베, 일본접착협회지 18, 536 (1982), 이토오히로이찌, 고분자가공, 35, 262 (1986), 히가시팡시로, 쓰다다카시, 기능재료, 1987 No.10, 5 등의 초설 및 그것에 인용된 문헌·특히 등에 기재된 방법에 따라서 합성할 수 있다.

본 발명의 매크로모노머(MB)는 보다 구체적으로는, 하기의 화합물을 예로서 들 수가 있다. 단, 본 발명의 범위는, 이들에 한정되는 것은 아니다.

단, 이하의 각 예에 있어서, c_1 는 $-H$ 또는 $-CH_3$ 를 나타내고, d_1 은 $-H$ 또는 $-CH_3$ 를 나타내고, d_2 는 $-H$, $-CH_3$ 또는 $-CH_2COOCH_3$ 를 나타내고, R_{11} 는 $-C_dH_{2d+1}$, $-CH_2C_6H_5$, $-C_6H_5$ 또는 $-C_6H_4-CH_3$ 를 나타내고, R_{12} 는 $-C_dH_{2d+1}$, $-(CH_2)_4-C_6H_5$ 또는 $-C_6H_4-T_1$ 을 나타내고, R_{13} 은 $-C_dH_{2d+1}$, $-CH_2C_6H_5$ 또는 $-C_6H_5$ 를 나타내고, R_{14} 는 $-C_dH_{2d+1}$ 또는 $-CH_2C_6H_5$ 를 나타내고, R_{15} 는 $-C_dH_{2d+1}$, $-CH_2C_6H_5$ 또는 $-CH_2-C_6H_4-T_1$ 을 나타내고, R_{16} 은 $-C_dH_{2d+1}$ 를 나타내고, R_{17} 은 $-C_dH_{2d+1}$, $-CH_2C_6H_5$ 또는 $-C_6H_4-T_2$ 을 나타내고, R_{18} 은 $-C_dH_{2d+1}$, $-CH_2C_6H_5$ 또는 $-C_6H_4-T_3$ 을 나타내고, V_1 은 $-COOCH_3$, $-C_6H_5$ 또는 $-CN$ 을 나타내고, V_2 은 $-OC_dH_{2d+1}$, $-OCOC_dH_{2d+1}$, $-COOCH_3$, $-C_6H_5$ 또는 $-CN$ 을 나타내고, V_3 은 $-COOCH_3$, $-C_6H_5$, $-C_6H_4-T_4$ 또는 $-CN$ 을 나타내고, V_4 는 $-OCOC_dH_{2d+1}$, $-CN$ 또는 $-C_6H_5$ 를 나타내고, V_5 은 $-CN$ 또는 $-C_6H_5$ 을 나타내고, V_6 은 $-COOCH_3$, $-C_6H_5$ 또는 $-C_6H_4-T_1$ 을 나타내고, T_1 은 $-CH_3$, $-Cl$, $-Br$ 또는 $-OCH_3$ 을 나타내고, T_2 은 $-CH_3$, $-Cl$ 또는 $-Br$ 을 나타내고, T_3 은 $-H$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$, $-CN$ 또는 $-COOCH_3$ 을 나타내고, T_4 은 $-CH_3$, $-Cl$ 또는 $-Br$ 을 나타내고, T_5 은 $-Cl$, $-Br$, $-F$, $-OH$ 또는 $-CN$ 을 나타내고, T_6 은 $-H$, $-CH_3$, $-Cl$, $-Br$, $-OCH_3$ 또는 $-COOCH_3$ 을 나타내고, d 는 1~18의 정수를 나타내고, e 는 1~3의 정수를 나타내고, f 는 2~4의 정수를 나타낸다.

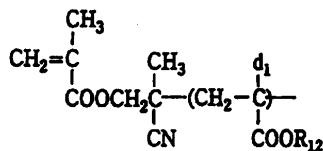
(MB-1)



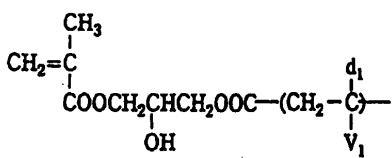
(MB - 2)



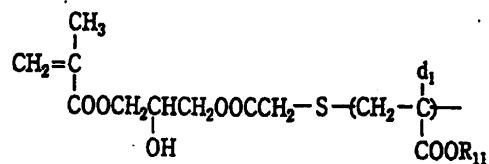
(MB - 3)



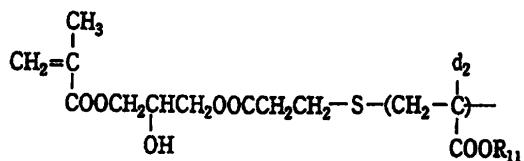
(MB - 4)



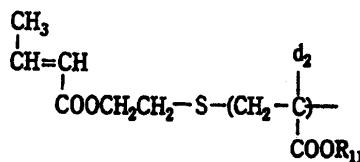
(MB - 5)



(MB - 6)



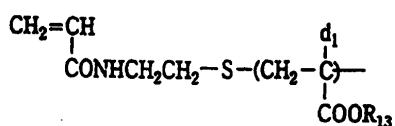
(MB - 7)



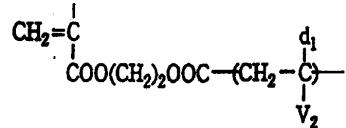
(MB - 8)



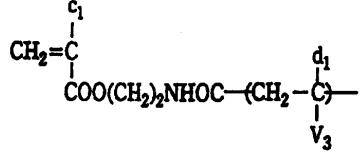
(MB - 9)



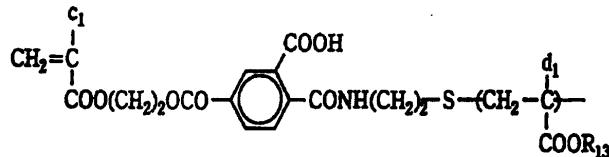
(MB-10)



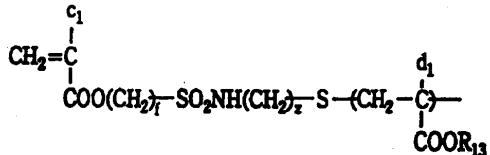
(MB-11)



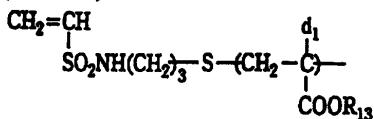
(MB-12)



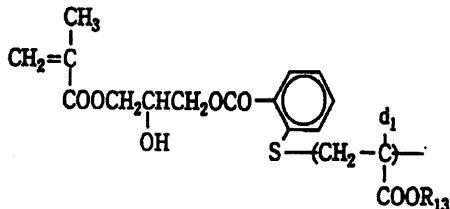
(MB-13)

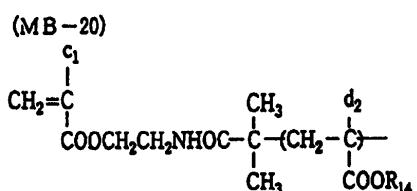
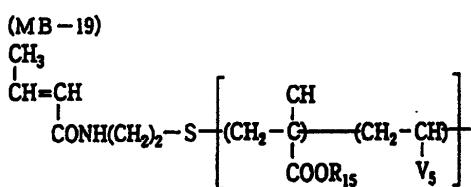
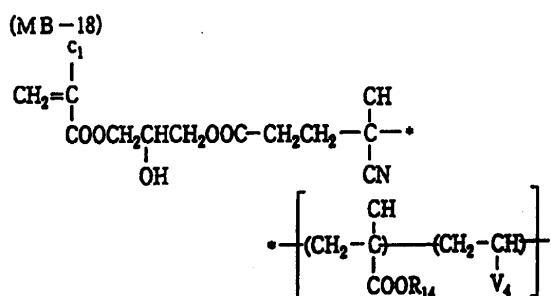
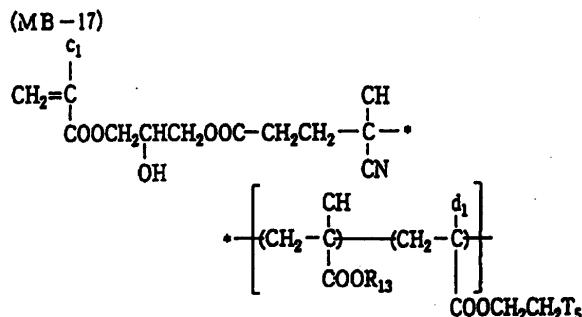
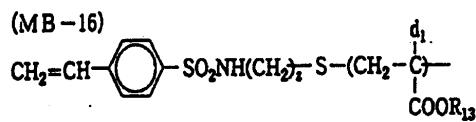


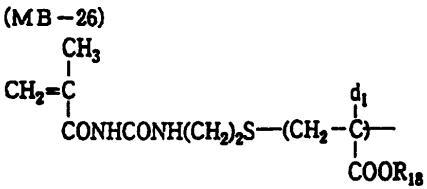
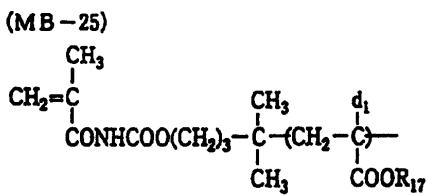
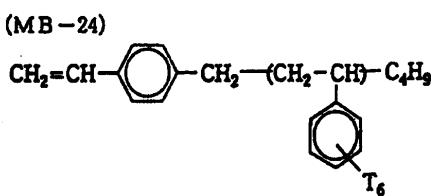
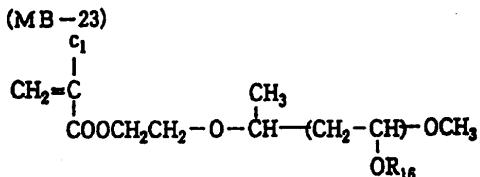
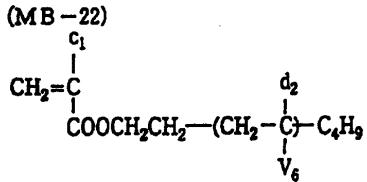
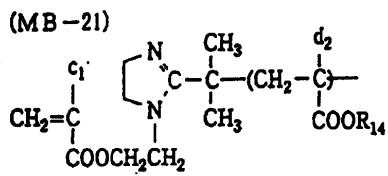
(MB-14)



(MB-15)







매크로모노머(MB)로서는, 그 외 시판의 각종 매크로모노머도 사용할 수 있다. 시판의 매크로모너머로서는, AA-6(메틸메타크릴레이트매크로모노머, 동아합성(주)제), AS-6(스티렌매크로모너머, 동아합성(주)제), AB-6(부틸아크릴레이트매크로모노머, 동아합성(주)제) 등이 열거된다.

상기 매크로모노머(MB)와 공중합시키는 단량체는 일반식(Ⅲ)으로 나타내어지는 단량체, 4급 암모늄염 모노머(바람직하게는 상기 일반식(a)~(e)으로 나타내어지는 4급 암모늄염 모노머) 및 일반식(Ⅳ)으로 나타내어지는 산아미드기를 갖는 모노머이다.

식(III)에 있어서, e_1, e_2 는 서로 같아도 다르더라도 좋고, 식(I)의 c_1, c_2 와 동일하다. V_2 는 식(IIa)의 V_1 과, Q_2 는 식(IIa)의 Q_1 과 각각 동일하다.

상기 4차 암모늄염 모노머를 나타내는 일반식(a)~(e)에 있어서, 상기 복수개의 원자(Q)를 함유하는 복소환의 예로서는 피롤리딘, 피페리딘, 몰포린, 피롤, 피리딘, 피리미딘, 이미다졸, 인돌, 이소인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 벤즈이미다졸, 카르바졸, 아크리딘, 옥사졸, 이소옥사졸이 열거된다. 또, 음이온 X^- 의 예로서는 할로겐이온 및 숀폰산, 카르복실산, 티오카르복실산, 포스폰산 등의 산의 음이온을 들 수 있다.

4급 암모늄염 모노머로서는, 4급 암모늄염을 함유하는 단량체이면 어느 것이라도 사용할 수가 있다. 구체적으로는 예컨대, 하기의 화합물을 들 수 있다.

메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄p-톨루엔술포네이트, 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로리드, 메타크릴로일옥시에틸디메틸암모늄p-톨루엔술포네이트, 메타크릴로일옥시에틸디메틸이소프로필암모늄p-톨루엔술포네이트, 아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄P-톨루엔술포네이트, 디메틸옥타데실비닐벤질암모늄클로리드, 2-비닐-N-메틸피리디늄메틸술페이트, N-메틸-N-메타크릴로일옥시에틸피페리디늄브로미드, N-메타크릴로일옥시에틸피페리디늄니트레이트 등이다.

또한, 이들의 피페리디늄염 및 피페리디늄염과 동종인 그 밖의 복소환식 암모늄염, 예컨대, 몰포리늄염 및 티아몰포리늄염도 또 상기와 마찬가지로 유용하다.

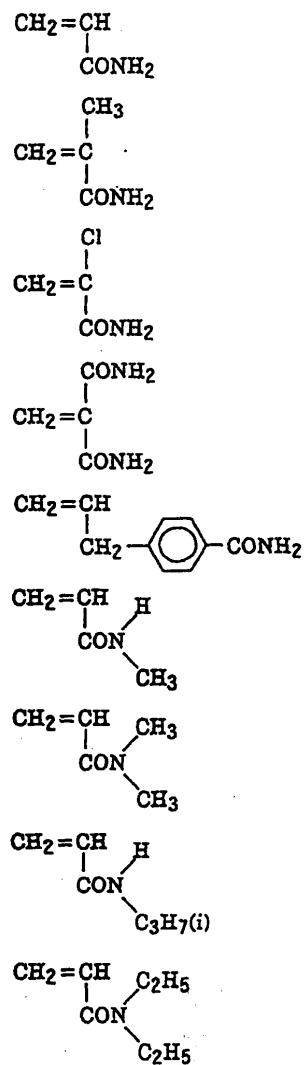
이들의 4급 암모늄염 모노머는 중합시에는, 3급 아민의 형의 화합물로서 중합하고, 중합한 후, 적당한 4급화 시약을 작용시켜 4급화하여도 좋다. 4급화 시약으로서는, p-톨루엔술폰산메틸 등의 p-톨루엔술폰산알킬에스테르가 바람직하게 사용될 수 있다.

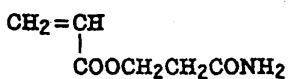
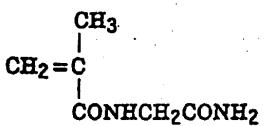
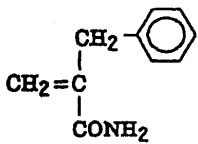
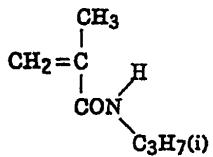
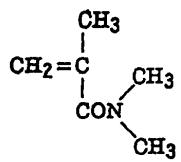
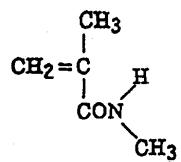
일반식(IV)에 있어서의 R_1 , R_2 의 바람직한 탄화수소기로서는, 탄소수 1~18개의 치환되어도 좋은 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헵틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 2-클로로에틸기, 2-브로모에틸기, 2-시아노에틸기, 2-메톡시카르보닐에틸기, 2-메톡시에틸기, 3-브로모프로필기 등), 탄소수 4~18개의 치환되어도 좋은 알케닐기(예컨대, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-부테닐기, 2-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 1-펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 4-메틸-2-헥세닐기 등), 탄소수 7~12개의 치환되어도 좋은 아랄킬기(예컨대, 벤질기, 페네틸기, 3-페닐프로필기, 나프틸메틸기, 2-나프틸에틸기, 클로로벤질기, 브로모벤질기, 메틸벤질기, 에틸벤질기, 메톡시벤질기, 디메틸벤질기, 디메톡시벤질기 등), 탄소수 5~8개의 치환되어도 좋은 지환식기(예컨대, 시클로헥실기, 2-시클로헥실에틸기, 2-시클로펜틸에틸기 등) 또는, 탄소수 6~12개의 치환되어도 좋은 방향족기(예컨대, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 크실릴기, 프로필페닐기, 부틸페닐기, 옥틸페닐기, 도데실페닐기, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 부톡시페닐기, 데실옥시페닐기, 클로로페닐기, 디클로로페닐기, 브로모페닐기, 시아노페닐기, 아세틸페닐기, 메톡시카르보닐페닐기, 에톡시카르보닐페닐기, 부톡시카르보닐페닐기, 아세트아미드페닐기, 프로피오아미드페닐기, 도데실로일아미드페닐기 등)가 열거된다.

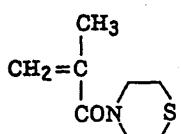
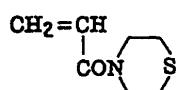
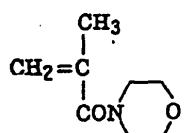
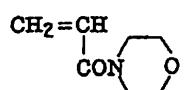
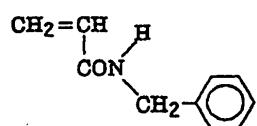
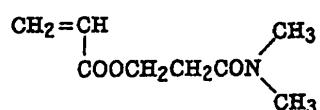
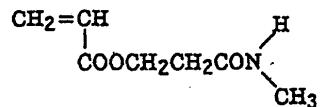
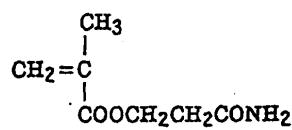
일반식(V)에 있어서의 a_1 , a_2 는 일반식(I)중의 c_1 , c_2 와 동일하고, 각각 독립으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 탄소수 1~8개의 탄화수소기, -COOZ' 또는 탄화수소를 통한 -COOZ'(Z')는 각각 수소원자 또는 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~18개 탄화수소기를 나타낸다)을 나타낸다. 바람직하게는 a_1 과 a_2 중 어느 하나가 수소원자를 나타낸다.

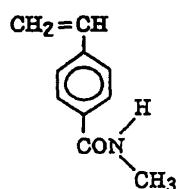
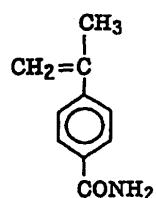
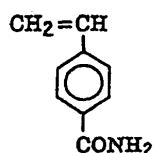
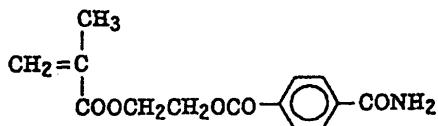
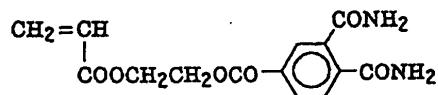
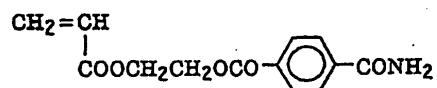
R_5 ~ R_8 의 탄소수 1~7개의 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 2-클로로에틸기, 2-메톡시에틸기, 2-메톡시카르보닐에틸기, 벤질기, 메톡시벤질기, 페닐기, 메톡시페닐기, 메톡시카르보닐페닐기 등을 나타낸다.

이하, 일반식(IV)으로 나타내어지는 산아미드기를 갖는 모노머의 구체예를 나타내지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.









$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{COCH}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CONH}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH})_2\text{H}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCOCH}_3$,
 $(\text{CH}_2=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCOOCH}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_2$

N-메틸아크릴아미드

N-에틸아크릴아미드

N-프로필아크릴아미드

N-ω소프로필아크릴아미드

N-알릴아크릴아미드

N-n-부틸아크릴아미드

N-t-부틸아크릴아미드

N-n-헵틸아크릴아미드

N-n-옥틸아크릴아미드

N-t-옥틸아크릴아미드

N-도데실아크릴아미드

N-옥타데실아크릴아미드

N-시클로헥실아크릴아미드

N-페닐메틸아크릴아미드

N-페닐에틸아크릴아미드

N- α -나프틸아크릴아미드

N- β -나프틸아크릴아미드

N-p-아니실아크릴아미드

N-p-톨릴아크릴아미드

N-o-톨릴아크릴아미드

N-페닐아크릴아미드

N-p-크롤페닐아크릴아미드

N-m-크롤페닐아크릴아미드

N-p-니트로페닐아크릴아미드

N-p- β -크롤에틸아미노술포닐아크릴아미드

N-메틸메타크릴아미드

N-에틸메타크릴아미드

N-알릴메타크릴아미드

N-t-부틸메타크릴아미드

N-n-옥틸메타크릴아미드

N-벤질메타크릴아미드

N-시클로헥실메타크릴아미드

N-2-나프틸메타크릴아미드

N-o-아니실메타크릴아미드

N-m-아니실메타크릴아미드

N-p-아니실메타크릴아미드

N-o-에톡시페닐메타크릴아미드

N-m-에톡시페닐메타크릴아미드

N-p-에톡시페닐메타크릴아미드

N-o-톨릴메타크릴아미드

N-m-톨릴메타크릴아미드

N-p-톨릴메타크릴아미드

상기 구체예 중 바람직한 화합물로서는, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, α - 벤질아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드 등이 열거된다. 특히 바람직한 예로서는 아크릴아미드, 메타크릴아미드이다.

본 발명에 있어서 사용하는 공중합체(A)는 상기 매크로모노머(MB)를 반복단위로 하는 공중합체 성분, 상기 일반식(III)으로 나타내어지는 단량체를 반복단위로 하는 공중합체 성분, 4차암모늄염모노머를 반복단위로 하는 공중합체 성분 및 상기 일반식(IV)으로 나타내어지는 산아미드기를 갖는 공중합체 성분으로 이루어지고, 그 조성비는 1~70/10~98/0, 1~40/0, 1~30(중량비)이고, 바람직하게는 10~60/10~98/1~25/1~20(중량비)이다.

(공중합체(A)에 사용하는 매크로모노머의 제조예)

매크로모노머의 제조예1:(M-1)

메틸메타크릴레이트 95g, 티오글리콜산 5g 및 툴루엔 200g의 혼합용액을 질소기류 하에서 교반하면서, 온도 75°C에서 가열하였다. 2,2'-아조비스(시아노길초산)(약칭 A. C. V) 1.0g을 가하여, 8시간 반응하였다. 다음에, 이 반응용액에 글리시딜메타크릴레이트 8g, N,N-디메틸도데실아민 1.0g 및 t-부틸하이드로퀴논 0.5g을 가하여, 온도 100°C에서 12시간 교반하였다. 냉각 후, 이 반응용액을 메탄올 2리터 중에 재침하고, 백색분말을 82g 얻었다.

중합체(M-1)의 수평균분자량은 6,500, 중량평균분자량은 12,000이였다.

매크로모노머의 제조예:(M-2)

메틸메타크릴레이트 95g, 티오글리콜산 5g 및 툴루엔 200g의 혼합용액을 질소기류 하에서 교반하면서, 온도 70°C에서 가열하였다. 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(약칭 A. I. B. N) 1.5g을 부가하고 8시간 반응하였다. 다음에, 이 반응용액에, 글리시딜메타크릴레이트 7.5g, N,N-디메틸도데실아민 1.0g 및 t-부틸하이드로퀴논 0.8g을 부가하고, 온도 100°C로 12시간 교반하였다. 냉각 후, 이 반응용액을 메탄올 2리터 중에 재침하고, 무색투명의 점성물 85g을 얻었다. 중합체(M-2)의 수평균분자량은 2,400, 중량평균분자량은 6,000이였다.

매크로모노머의 제조예3:(M-3)

프로필메타크릴레이트 94g, 2-메르캅토에탄올 6g, 툴루엔 200g의 혼합용액을 질소기류 하에서 온도 70°C에서 가열하였다. A. I. B. N. 1.2g을 부가하여 8시간 반응하였다.

다음에, 이 반응용액을 수육 중에서 냉각하여 온도 20°C로 하고, 트리에틸아민 10.2g을 부가하고, 메타크릴산클로라이드 14.5g을 온도 25°C 이하에서 교반하여 적하하였다. 적하 후, 그대로 1시간 더 교반하였다. 그 후, t-부틸하이드로퀴논 0.5g을 가하여 온도 60°C로 가온하여 4시간 교반하였다. 냉각 후, 메탄올 2리터 중에 재침하고, 무색투명한 점성물 79g을 얻었다. 중합체(M-3)의 수평균분자량은 4,500, 중량평균분자량은 9,200이였다.

매크로모노머의 제조예4:(M-4)

에틸메타크릴레이트 95g 및 툴루엔 200g의 혼합용액을 질소기류 하에서 온도 70°C에서 가온하였다. 2,2'-아조비스(시아노헵탄올) 5g을 부가하여, 8시간 반응하였다.

냉각 후, 이 반응액을 수육 중에서 온도 20°C로 하고, 트리에틸아민 1.0g 및 메타크릴산무수물 21g을 부가하여 1시간 교반한 후, 온도 60°C에서 6시간 교반하였다.

얻어진 반응물을 냉각한 후, 메탄올 2리터 중에 재침하고, 무색투명한 점성물 75g을 얻었다. 중합체(M-4)의 수평균분자량은 6,200, 중량평균분자량은 12,100이였다.

매크로모노머의 제조예5:(M-5)

벤질메타크릴레이트 93g, 6-메르캅토프로피온산 7g, 톨루엔 170g 및 이소프로판올 30g의 혼합물을 질소기류 하에서 온도 70°C로 가온하고, 균일용액으로 하였다. A. I. B. N. 2.0g을 가하고, 8시간 반응하였다. 냉각 후, 메탄올 2리터 중에 재침하고, 감압 하에서 온도 50°C로 가온하여, 용매를 제거하였다. 얻어진 점성물을 톨루엔 200g에 용해하고, 이 혼합용액에 글리시딜메타크릴레이트 16g, N,N-디메틸도데실메타크릴레이트 1.0g 및 t-부틸하이드로퀴논 1.0g을 가하여 온도 110°로 10시간 교반하였다. 이 반응용액을 재차 메탄올 2리터 중에 재침하였다. 얻어진 담황색의 점성물(M-5)의 수평균 분자량은 3,400, 중량평균분자량은 7,500이였다.

매크로모노머의 제조예6:(M-6)

프로필메타크릴레이트 95g, 티오글리콜산 5g 및 톨루엔 200g의 혼합용액을 질소기류 하에서 교반하면서 온도 70°C로 가온하였다. A. I. B. N. 1.0g을 부가하여 8시간 반응하였다. 다음에, 반응용액에 글리시딜메타크릴레이트 13g, N,N-디메틸도데실아민 1.0g 및 t-부틸하이드로퀴논 1.0g을 부가하여 온도 110°C로 10시간 교반하였다. 냉각 후, 이 반응용액을 메탄올 2리터 중에 재침하고, 백색분말 86g을 얻었다. 중합체(M-6)의 수평균분자량은 3,500, 중량평균분자량은 8,200이였다.

매크로모노머의 제조예7:(M-7)

메틸메타크릴레이트 40g, 에틸메타크릴레이트 54g, 2-메르캅토에틸아민 6g, 톨루엔 150g 및 테트라히드로프란 50g의 혼합물을 질소기류 하 교반하면서 온도 75°C로 가온하였다. A. I. B. N. 2.0g을 부가하여 8시간 반응하였다. 다음에 이 반응용액을 수욕중 온도 20°C로 하고, 이것에 메타크릴산무수물 23g을 온도가 25°C를 넘지 않도록 하여 적하고, 그 후 그대로 1시간 더 교반하였다. 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-p-크레졸) 0.5g을 부가하여, 온도 40°C에서 3시간 교반하였다. 냉각 후, 이 용액을 메탄올 2리터 채침중에 재침하고, 점성물 83g을 얻었다. 중합체(M-7)의 수평균분자량은 2,200, 중량평균분자량은 4,900이였다.

매크로모노머의 제조예 8~12:(M-8)~(M-12)

매크로모노머의 제조예2에 있어서, 메틸메타크릴레이트 대신에, 하기 표 1의 단량체를 사용한 것 외에는 제조예2와 동일하게 조작하여 매크로모노머(M-8)~(M-12)를 제조하였다.

[표 1]

제조예	매크로모노머	단량체	(중량)	수평균분자량 Mn	
				중량평균분자량 Mw	Mn
8	M-8	에틸메타크릴레이트	95g	Mn 2,800	
9	M-9	메틸메타크릴레이트	60g	Mn 3,200	
10	M-10	부틸메타크릴레이트	35g	Mn 3,300	
11	M-11	2-히드록시에틸메타크릴레이트	10g	Mn 2,200	
12	M-12	스티렌	80g	Mn 2,500	
		메틸메타크리레이트	15g	Mn 5,100	

이하에, 본 발명에 있어서 사용하는 공중합체(A)의 제조의 구체예를 나타낸다.

공중합체(A)의 제조예

공중합체(A)의 제조예1:공중합체[A-1]

벤질메타크릴레이트 35g, 매크로모노머(M-1) 50g, 아크릴아미드 5g, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 10g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200g의 혼합액을 질소기류 하에서 온도 75°C로 가온하였다. 다음에 A. I. B. N. 1.2g을 부가하고, 6시간 반응시켰다. 다음에 p-톨루엔솔폰산메틸 12.86g을 가하고, 2시간 반응시켜 메틸화를 행하여 4급 염화하였다. 얻어진 공중합체[A-1]의 중량평균분자량은 8.0×10^4 이였다.

공중합체(A)의 제조예 2~22:공중합체[A-2]~[A-22]

공중합체(A)의 제조예1과 동일의 중합조건, 하기 표 2에 기재한 조성으로 공중합체[A-2]~[A-22]를 합성하였다. 또, [A-2]~[A-21]에 대하여는 p-톨루엔솔폰산메틸을 3급 아민모노머와 당몰량 사용하여 4급 염화하고, [A-22]에 대하여는 염화메틸을 베블링하여 4차 염화하였다. [A-2]~[A-22]의 중량평균분자량은 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 이였다.

[표 2]

공중합체의 제조예	아크릴아미드류	3급아민모노머 (4급암모늄염 모노머전구체)	공중합모노머	마크로모노머
A-2	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 5g	벤질메타크릴레이트 40g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-3	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-4	메타크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 5g	벤질메타크릴레이트 40g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-5	디메틸 아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-6	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-3) 50g
A-7	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-5) 50g
A-8	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-7) 50g
A-9	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-9) 50g
A-10	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-11) 50g
A-11	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	AS-6 50g
A-12	N-에틸 아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-13	N-프로필 아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-14	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	메틸메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-15	메타크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 5g	메틸메타크릴레이트 40g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-16	디메틸 아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	메틸메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-17	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	메틸메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-3) 50g
A-18	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	에틸메타크릴레이트 35g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-19	메타크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 5g	에틸메타크릴레이트 40g	크롬모노머 (M-1) 50g
A-20	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	에틸메타크릴레이트 35g	AS-6 50g
A-21	메타크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 5g	에틸메타크릴레이트 40g	AA-6 50g
A-22	아크릴아미드 5g	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 10g	벤질메타크릴레이트 35g	AB-6 50g

또, 표 중 AA-6은 메틸메타크릴레이트 매크로모노머(동아합성(주)제)를, AS-6은 스티렌 매크로모노머(동아합성(주)제), AB-6은 부틸아크릴레이트 매크로모노머(동아합성(주)제)를 사용하였다. 그들 매크로모노머a 수평균분자량은 모두 6,000이다.

본 발명의 그래프트공중합체의 사용량은 안료에 대하여 0.1~100중량%, 바람직하게는 2~50중량%이고, 감방사선성착색조성물의 전체 고형분에 대하여 0.01~60중량%, 바람직하게는 0.5~30중량%이다.

다음에, 본 발명의 감방사선성화합물에 관해서 설명한다.

본 발명의 감방사선성화합물로서는, 종래 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 하기의 것이 열거된다.

감방사선성화합물은

(1) 적어도 한개의 부가중합 가능한 에틸렌기를 갖는, 상압 하에서 100°C 이상의 비점을 가지는 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물과

(2) 할로메틸옥사디아졸화합물, 할로메틸-s-트리아진화합물로부터 선택된 적어도 하나의 활성 할로겐화합물, 및 3-아릴치환 쿠마린화합물

(3) 적어도 일종의 로핀 2량체

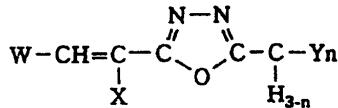
중, (1)과 (2), (1)과 (3), 또는 (1), (2) 및 (3)의 조합으로 이루어지는 것이 바람직하다.

여기서, (2)와 (3)은 광중합개시제이고, (1)의 모노머를 광조사에 의하여 중합시키는 작용을 갖는 것이다.

(1)로서, 적어도 한개의 부가중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 지니며, 비점이 상압에서 100°C 이상의 화합물로서는, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등의 단관능 아크릴레이트나 메타아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 네오텐틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세린이나 트리메틸올에탄 등의 다관능알콜에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후 (메타)아크릴레이트화한 것, 일본특허공고 소48-41708호, 일본특허공고 소50-6034호, 일본특허공개 소51-37193호 각 공보에 기재되어 있는 것 같은 우레탄아크릴레이트류, 일본특허공개 소48-64183호, 일본특허공고 소49-43191호, 일본특허공고 소52-30490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시수지와 (메타)아크릴산의 반응생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 일본접착협회지 Vol.20, No. 7, 300~308페이지에 광경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다. 이것들의 방사선 중합성 모노머 또는 올리고머는 본 발명의 조성물이 방사선의 조사를 얻어 접착성을 갖는 도막을 형성할 수 있으면 본 발명의 목적 및 효과를 손상하지 않은 범위에서 임의의 비율로 사용할 수 있다. 사용량은 감방사선성 조성물의 전체 고형분에 대하여 5~90중량%, 바람직하게는 10~50중량%이다.

(2)의 할로메틸옥사디아졸이나 할로메틸-s-트리아진 등의 활성 할로겐화합물로서는, 일본특허공고 소57-6096호 공보에 기재된 하기 일반식 I로 나타내어지는 2-할로메틸-5-비닐-1,3,4-옥사디아졸 화합물이 열거된다.

일반식 I

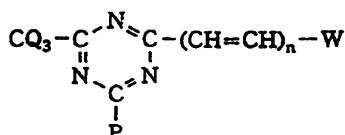


여기서, W는 치환된 또는 무치환의 아릴기를, X는 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를, Y는 불소원자, 염소원자 또는 브롬원자를, n은 1-3의 정수를 나타낸다.

구체적인 화합물로서는 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-시아노스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸 등이 열거된다.

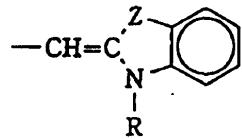
할로메틸-s-트리아진계 화합물의 광중합 개시제로서는, 일본특허공고 소59-1281호 공보에 기재된 하기 일반식 II으로 나타내어지는 비닐-할로메틸-s-트리아진화합물, 일본특허공개 소53-133428호 공보에 기재된 하기 일반식 III으로 나타내어지는 2-(나프토-1-일)-4,6-비스할로메틸-s-트리아진화합물 및 하기 일반식 IV로 나타내어지는 4-(p-아미노페닐)-2,6-디할로메틸-s-트리아진화합물이 열거된다.

일반식 II

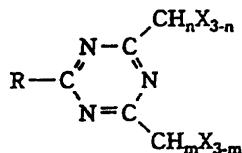


여기서, Q_3 는 Br, Cl을 나타내며, P는 $-CQ_3$, $-NH_2$, $-NHR$, $-N(R)_2$, $-OR$ (단 R는 페닐 또는 알킬기), W는 임의로 치환된 방향족, 복소환식핵 또는 하기 일반식 II A으로 나타내어지는 것이다. 여기서, Z는 $-O-$ 또는 $-S-$ 이다.

일반식 II A

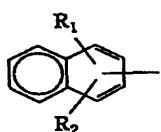


일반식 III

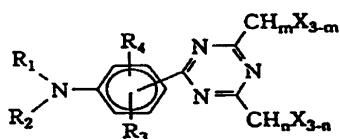


일반식 III 중, X는 Br, Cl을 나타내며, m, n은 0~3의 정수이고, R는 일반식 III A으로 나타내어진다. R_1 은 H 또는 OR(R는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴기), R_2 는 Cl, Br, 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알콕시기를 나타낸다.

일반식 III A

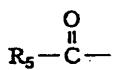


일반식 IV

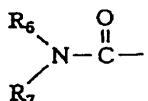


일반식 IV 중, R_1 , R_2 는 $-H$, 알킬기, 치환알킬기, 아릴기, 치환아릴기 또는 하기 일반식 IV A, IV B로 나타낸다. R_3 , R_4 는 $-H$, 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기를 나타낸다.

일반식 IV A

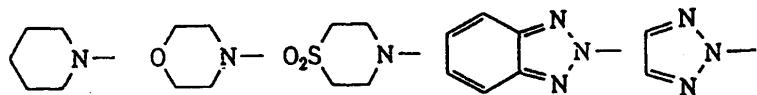


일반식 IV B



여기서 R_5 , R_6 , R_7 은 각각 알킬기, 치환알킬기, 아릴기, 치환아릴기를 나타낸다. 치환알킬기 및 치환아릴기의 예로서는, 페닐기 등의 아릴기, 할로겐원자, 알콕시기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 아실기, 니트로기, 디알킬아미노기, 술포닐유도체 등이 열거된다. X는 $-Cl$, $-Br$ 을 나타내며, m, n은 0, 1 또는 2를 나타낸다.

R_1 과 R_2 가 그것과 결합되어 질소원자와 함께 비금속원자로 이루어지는 이절환(異節環)을 형성하는 경우, 이절환으로서는 하기와 나타내는 것이 옳거된다.



일반식 II의 구체적인 예로서는, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸아미노페닐-1,3-부타디에닐)-s-트리아진, 2-트리클로로메틸-4-아미노-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진 등이 열거된다.

일반식Ⅲ의 구체적인 예로서는, 2-(나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-에톡시나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-부톡시나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-메톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-에톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-부톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(2-메톡시나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-5-메틸-나프토-2-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시나프토-2-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(5-메톡시나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4,7-디메톡시나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-에톡시나프토-2-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4,5-디메톡시나프토-1-일)-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진 등이 열거된다.

이들 개시제에는 이하의 증감제를 병용할 수 있다.

그 구체예로서, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인, 9-플루오레논, 2-클로로-9-플루오레논, 2-메틸-9-플루오레논, 9-안트론, 2-브로모-9-안트론, 2-에틸-9-안트론, 9,10-안트라퀴논, 2-에틸-9,10-안트라퀴논, 2-t-부틸-9,10-안트라퀴논, 2,6-디클로로-9,10-안트라퀴논, 크산톤, 2-메틸크산톤, 2-메톡시크산톤, 2-메톡시크산톤, 티오크산톤, 벤질, 디벤잘아세톤, p-(디메틸아미노)페닐스티릴케톤, p-(디메틸아미노)페닐-p-메틸스티릴케톤, 벤조페논, p-(디메틸아미노)벤조페논(또는 미히러케톤), p-(디에틸아미노)벤조페논, 벤조안트론 등이나 일본특허공고 소51-48516호 공보기재의 벤조티아졸계 화합물이 열거된다.

3-아릴치환 쿠마린화합물은 하기 일반식 V로 나타내어지는 화합물을 나타낸다. R_8 은 수소원자, 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 6~10개의 아릴기(바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기)를, R_9 는 수소원자, 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 6~10개의 아릴기, 하기 일반식 VA로 나타내어지는 기(바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 일반식 VA로 나타내어지는 기, 특히 바람직하게는 일반식 VA로 나타내어지는 기)를 나타낸다.

R_{10} , R_{11} 는 각각 수소원자, 탄소수 1~8개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기), 탄소수 1~8개의 할로알킬기(예컨대, 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 1~8개의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기), 치환되도 좋은 탄소수 6~10개의 아릴기(예컨대, 페닐기), 아미노기, $-N(R_{16})(R_{17})$, 할로겐(예컨대, $-Cl$, $-Br$, $-F$)를 나타낸다. 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 페닐기, $-N(R_{16})(R_{17})$, $-Cl$ 이다.

R_{12} 는 치환되어도 좋은 탄소수 6~16개의 아릴기(예컨대, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 쿠밀기)를 나타낸다. 치환기로서는 아미노기, $-N(R_{16})(R_{17})$, 탄소수 1~8개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기), 탄소수 1~8개의 할로알킬기(예컨대, 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 1~8개의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기), 히드록시기, 시아노기, 할로겐(예컨대, $-Cl$, $-Br$, $-F$)가 열거된다.

R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} 은 각각 수소원자, 탄소수 1~8개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기)를 나타낸다. R_{13} 과 R_{14} 및 R_{16} 과 R_{17} 은 서로 결합하여 질소원자와 함께 복소환(예컨대, 피페리딘, 피페라진환, 몰포린환, 피라졸환, 디아졸, 트리아졸환, 벤조트리아졸환 등)을 형성하여도 좋다.

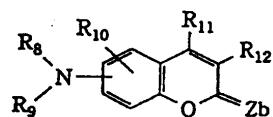
R_{15} 는 수소원자, 탄소수 1~8개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기), 탄소수 1~8개의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기), 치환되도 좋은 탄소수 6~10개의 아릴기(예컨대, 페닐기), 아미노기, $-N(R_{16})(R_{17})$, 할로겐(예컨대, $-Cl$, $-Br$, $-F$)를 나타낸다.

Zb 는 $=O$, $=S$ 또는 $=C(R_{18})(R_{19})$ 을 나타낸다. 바람직하게는 $=O$, $=S$, $=C(CN)_2$ 이고, 특히 바람직하게는 $=O$ 이다.

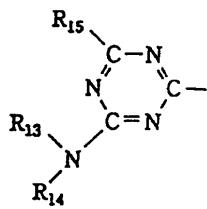
R_{18} , R_{19} 는 각각, 시아노기, $-COOR_{20}$, $-COR_{21}$ 를 나타낸다. R_{20} , R_{21} 는 각각 탄소수 1~8개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기), 탄소수 1~8개의 할로알킬기(예컨대, 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등), 치환되어도 좋은 탄소수 6~10개의 아릴기(예컨대, 페닐기)를 나타낸다.

특히 바람직한 3-아릴치환 쿠마린화합물은 일반식 VI로 나타내어지는 $\{(s\text{-트리아진-2-일})\text{아미노}\}\text{-3-아릴}\text{кума린화합물류이다.}$

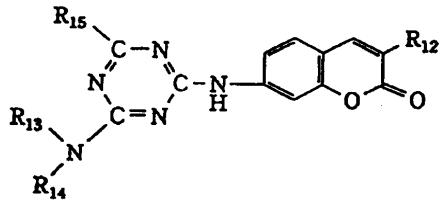
일반식 V



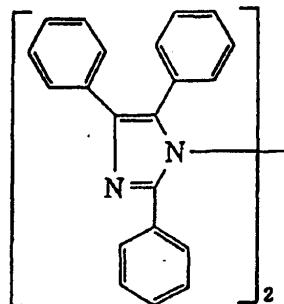
일반식 VA



일반식VI



(3)의 로핀이량체는 2개의 로핀잔기로 이루어지는 2,4,5-트리페닐이미다조릴이량체를 의미하여, 그 기본구조를 하기에 나타낸다.



그 구체예로서는 2-(o-크롤페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체, 2-(p-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체, 2-(p-메틸메르캅토페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이량체 등이 열거된다.

본 발명에서는, 이상의 개시제 외에 다른 공지의 것도 사용할 수 있다.

미국특허 제2,367,660호 명세서에 개시되어 있는 비시닐폴리케톨아르도닐화합물, 미국특허 제2,367,661호 및 제2,367,670호 명세서에 개시되어 있는 α -카르보닐화합물, 미국특허 제2,448,828호 명세서에 개시되어 있는 아실로인에테르, 미국특허 제2,722,512호 명세서에 개시되어 있는 α -탄화수소로 치환된 방향족아실로인화합물, 미국특허 제3,046,127호 및 제2,951,758호 명세서에 개시되어 있는 다핵퀴논화합물, 미국특허 제3,549,367호 명세서에 개시되어 있는 트리알릴이미다졸다이페닐- p -아미노페닐케톤의 조합, 일본특허공고 소51-48516호 공보에 개시되어 있는 벤조티아졸계화합물/트리할로메틸- s -트리아진계화합물.

개시제의 사용량은 모노머 고형분에 대하여, 0.01중량%~50중량%, 바람직하게는 1중량%~20중량%이다. 개시제의 사용량이 0.01중량%보다 적으면 중합이 진행하기 어렵고, 또한 50중량%를 넘으면 중합률은 커지지만 분자량이 낮게 되어 막강도가 약해진다.

다음에 본 발명에 제공되는 (C)의 안료에 관해서 설명한다.

본 발명에 제공되는 안료(C)로서는, 종래 공지의 여러 가지 무기안료, 유기안료 또는 카본블랙, 아닐린블랙을 이용할 수 있다.

무기안료로서는, 금속산화물, 금속착염 등으로 나타내어지는 금속화합물이고, 구체적으로는 철, 코발트, 알루미늄, 카드뮴, 납, 동, 티타늄, 마그네슘, 크롬, 아연, 안티몬 등의 금속산화물, 및 상기 금속의 복합산화물을 들 수 있다.

유기안료로서는,

C.I.Pigment Yellow 11, 24, 31, 53, 83, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 185

C.I.Pigment Orange 36, 38, 43

C.I.Pigment Red 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, 224, 254, 255

C.I.Pigment Violet 19, 23, 32, 39

C.I.Pigment Blue 1, 2, 15:1, 15:2, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66

C.I.Pigment Green 7, 36, 37

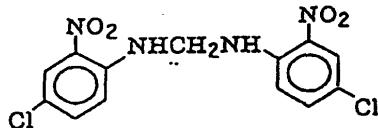
C.I.Pigment Brown 25, 28

C.I.Pigment Black 1, 7

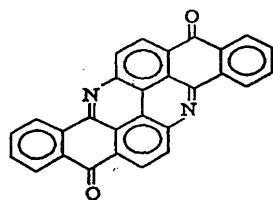
등을 들 수 있다. 또한, 카본블랙도 바람직한 안료로서 들 수 있다.

바람직한 안료로서, 이하의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

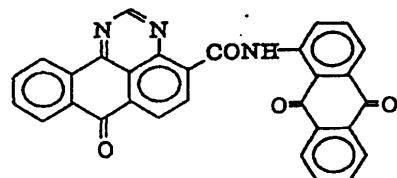
C.I.Pigment Yellow 11



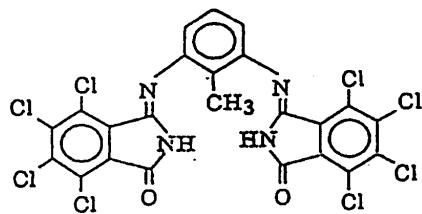
C.I.Pigment Yellow 24



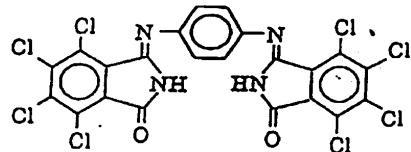
C.I.Pigment Yellow 108



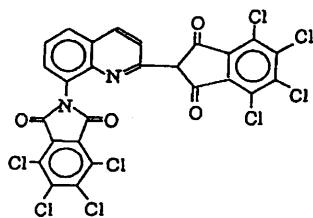
C.I.Pigment Yellow 109



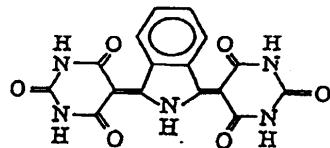
C.I.Pigment Yellow 110



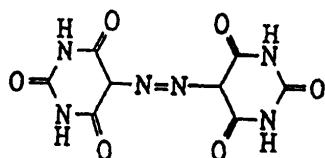
C.I.Pigment Yellow 138



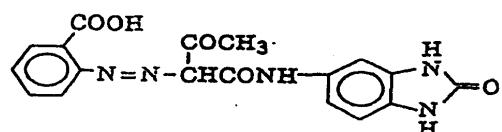
C.I.Pigment Yellow 139



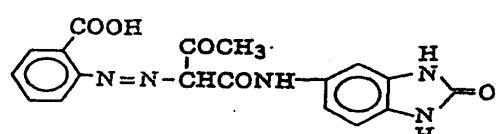
C.I.Pigment Yellow 150



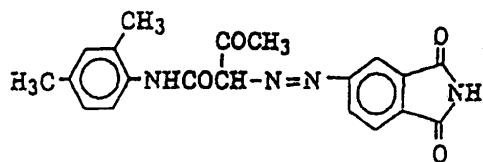
C.I.Pigment Yellow 151



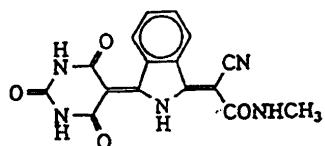
C.I.Pigment Yellow 154



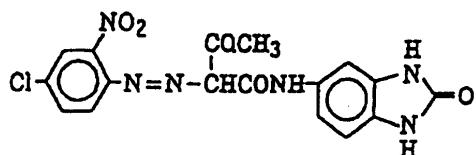
C.I.Pigment Yellow 167



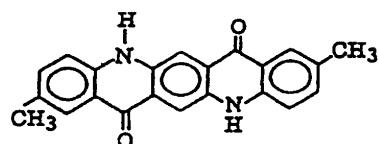
C.I.Pigment Yellow 185



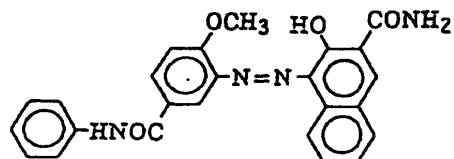
C.I.Pigment Orange 36



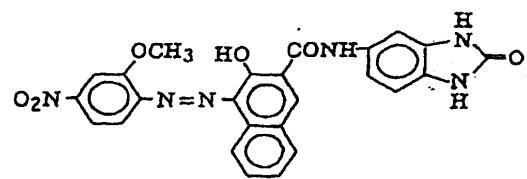
C.I.Pigment Red 122



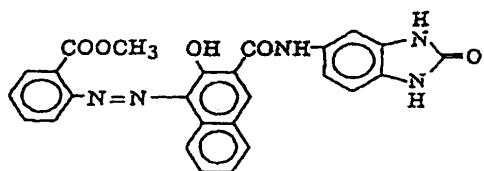
C.I.Pigment Red 150



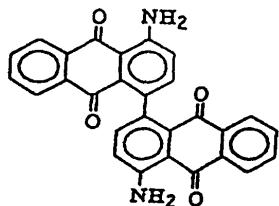
C.I.Pigment Red 171



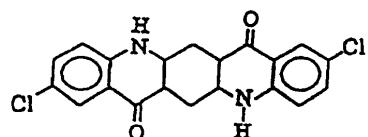
C.I.Pigment Red 175



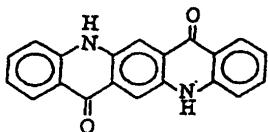
C.I.Pigment Red 177



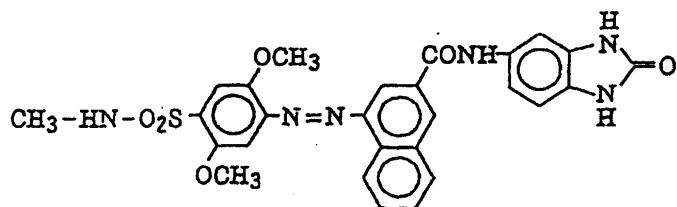
C.I.Pigment Red 209



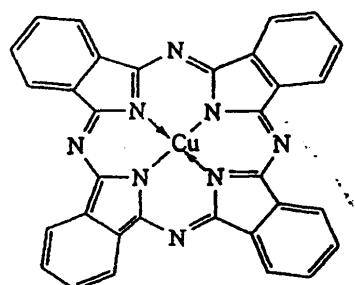
C.I.Pigment Violet 19



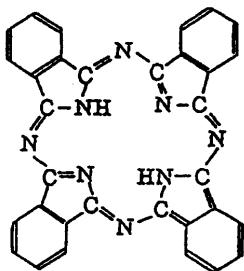
C.I.Pigment Violet 32



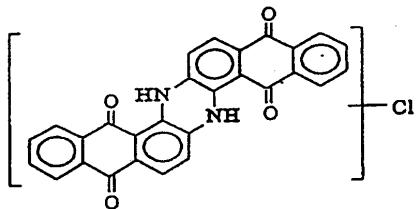
C.I.Pigment Blue 15



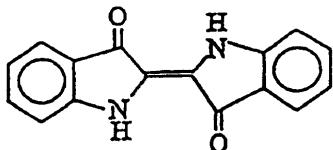
C.I.Pigment Blue 16



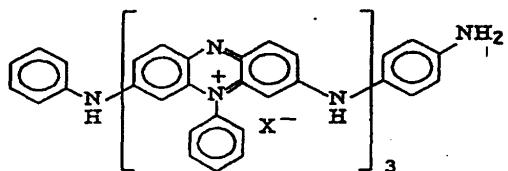
C.I.Pigment Blue 22



C.I.Pigment Blue 66



C.I.Pigment Black 1



X : 동크롬착체

게다가 P.Y.139, P.Y.185 또는 P.Y.150이 특히 바람직한 것이다.

그러나 본 발명의 안료는 상기 이소인돌린 또는 이소인돌리논계안료에 한정되는 것은 아니다.

이들 안료는 합성 후 여러방법으로 건조를 거쳐 공급된다. 통상은 물매체로부터 건조시켜 분말체로서 공급되지만, 물이 건조하는데는 큰 증발잠열을 필요로 하기 때문에, 건조하여 분말화하는데는 큰 열에너지를 공급한다.

그 때문에 안료는 일차입자가 집합한 응집체(이차입자)를 형성하고 있는것이 보통이다.

이러한 응집체를 형성하고 있는 안료를 미립자로 분산하는 것은 쉽지 않다. 그 때문에 안료를 미리 여러 수지로 처리해 두는 것이 바람직하다.

이들 수지로서, 본 발명의 그래프트공중합체를 들 수 있다.

처리방법으로서는, 플러싱처리나 니이더, 압출기, 볼밀, 2개 또는 3개 률밀 등에 의한 혼련방법이 있다. 이 중 플러싱처리나 2개 또는 3개 률밀에 의한 혼련법이 미립자화에 바람직하다.

플러싱처리는 통상, 안료의 수분산액과 물과 혼화하지 않은 용매에 용해한 수지용액을 혼합하여, 수매체 중으로부터 유기매체 중으로 안료를 추출하여, 안료를 수지로 처리하는 방법이다. 이 방법에 의하면, 안료의 건조를 거치는 일이 없기 때문에, 안료의 응집을 막을 수 있어, 분산이 용이해진다.

2개 또는 3개 룰밀에 의한 혼합에는, 안료와 수지 또는 수지의 용액을 혼합한 후, 높은 셰어(share;전단력)을 걸면서, 안료와 수지를 혼련함으로써, 안료표면에 수지를 코우팅하는 것에 의하여, 안료를 처리하는 방법이다.

또, 본 발명에 있어서는, 미리 아크릴수지, 염화비닐초산비닐수지, 말레인산수지, 에틸셀룰로오즈수지, 니트로셀룰로오즈수지 등으로 처리한 가공안료도 경우에 따라서 이용할 수 있다.

본 발명의 그래프트공중합체나 상기의 여러가지 수지로 처리된 가공안료의 형태로서는, 수지와 안료가 균일하게 분산되어 있는 분말, 페이스트형상, 입자상이 바람직하다. 또 수지가 겔화한 불균일한 덩어리형상의 것은 바람직하지 않다.

이들 유기안료는 단독 또는 색순도를 높이기 위해 여러 가지를 조합시켜 사용한다. 구체예를 이하에 나타낸다.

적색 안료로서는, 안트라퀴논계안료, 페릴렌계안료 단독 또는 그것들의 적어도 일종과 디스아조계 황색안료 또는 이소인돌린계 황색안료와의 혼합이 이용된다. 예컨대, 안트라퀴논계 안료로서는, C.I.피그먼트레드177, 페릴렌계 안료로서는, C.I.피그먼트레드155가 열거되고, 색 재현성의 점에서 C.I.피그먼트 엘로우83, C.I.피그먼트 엘로우139, C.I.피그먼트 엘로우150, C.I.피그먼트 엘로우185, C.I.피그먼트 엘로우110, C.I.피그먼트 엘로우109와의 혼합이 양호하였다. 적색안료와 황색안료의 중량비는 100:5~100:50이 양호하였다. 100:4이하에서는 400nm~500nm의 광투과율을 억제하는 것이 불가능해서 색순도를 높이는 것이 불가능했다. 또한 100:51이상에서는 주파장이 단파장으로 되어 NTSC 목표색상으로부터의 차이가 커졌다. 특히 100:10~100:30의 범위가 알맞다.

녹색 안료로서는, 할로겐화프탈로시아닌계 안료 단독 또는 디스아조계 황색 안료 또는 이소인돌린계 황색 안료와의 혼합이 이용되며, 예컨대, C.I.피그먼트 그린 7, 36, 37과 C.I.피그먼트 엘로우 83 또는 C.I.피그먼트 엘로우 139, C.I.피그먼트 엘로우 150, C.I.피그먼트 엘로우 185, C.I.피그먼트 엘로우 110, C.I.피그먼트 엘로우 109와의 혼합이 양호하였다. 녹색 안료와 황색 안료의 중량비는 100:5~100:40이 양호하였다. 100:4이하에서는 400nm~450nm의 광투과율을 억제하는 것이 불가능하여 색순도를 높이는 것이 불가능했다. 또한 100:41이상에서는 주파장이 장파장으로 되어 NTSC목표색상으로부터의 차이가 커졌다. 특히 100:5~100:20의 범위가 가장 바람직하였다. 이와 같이, 적색이나 녹색 안료에는 황색 안료가 병용되어 이용된다. 황색 안료의 분산성이 나쁘면 충분히 투명성이 있는 칼라 필터가 얻어지지 않는다.

청색안료로서는, 프탈로시아닌계안료 단독 또는 디옥사진계 보라색안료와의 혼합이 이용되며, 예컨대, C.I.피그먼트 블루 15:3 또는 C.I.피그먼트 블루 15:6과 C.I.피그먼트 바이올렛 23의 혼합이 양호했다. 청색안료와 보라색안료의 중량비는 100:5~100:50이 양호하였다. 100:4이하에서는 400nm~420nm의 광투과율을 억제하는 것이 불가능하여 색순도를 높이는 것이 불가능했다. 100:51이상에서는 주파장이 장파장으로 되어 NTSC목표색상으로부터의 차이가 커졌다. 특히 100:5~100:20의 범위가 알맞았다.

또한, 상기 안료를 아크릴계수지, 말레인산계수지, 염화비닐-초산비닐코폴리머 및 에틸셀룰로오즈 수지 등에 미분산시킨 분말형상 가공안료를 이용하는 것에 의해 분산성 및 분산안정성이 양호한 안료함유 감광수지를 얻었다.

블랙매트릭스용 안료로서는, 카본, 티탄카본, 산화철 단독 또는 혼합이 이용되고 카본과 티탄카본의 경우가 양호하였다. 중량비는 100:5~100:40의 범위가 양호하였다. 100:4이하에서 장파장의 광투과율이 커졌다. 100:41이상에서는 분산안정성에 문제가 있었다.

또 각 색의 안료의 감방사선성 착색조성물의 전체 고형성분 중의 안료농도는 5중량%~80중량%이다. 5중량%미만에서는 10 μm 이상의 막두께로 하지 않으면 색순도가 향상되지 실용상 문제가 되었다. 80중량%을 넘으면 비화상부의 오염이나 막찌꺼기가 발생하기 쉬운 등의 문제가 발생하였다. 바람직하게는 10중량%~60중량%이다.

본 발명의 감방사선성 착색조성물에 있어서는, 본 발명의 상기 그래프트공중합체와 함께 알칼리 가용성 수지를 결착수지로서 이용할 수 있다.

이들 알칼리 가용성 결착수지로서는 선형상 유기고분자중합체로, 유기용제에 가용이고, 약알칼리 수용액에서 현상할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 선형상 유기고분자중합체로서는 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머, 예컨대, 일본특허공개

소59-44615호, 일본특허공고 소54-34327호, 일본특허공고 소58-12577호, 일본특허공개 소59-53836호, 일본특허공개 소59-71048호 명세서에 기재되어 있는 것 같은 메타크릴산공중합체, 아크릴산공중합체, 이타콘산공중합체, 크로톤산공중합체, 말레인산공중합체, 부분에스테르화 말레인산공중합체 등이 있고, 또한 동일하게 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성셀룰로오즈 유도체가 있다. 이 외에 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것 등도 유용하다. 특히, 이들 중에서 벤질(메타)아크릴레이트/ (메타)아크릴산공중합체나 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/ 및 다른 모노머와의 다원공중합체가 바람직하다. 이 외에 수용성 폴리머로서, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈이나 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜 등도 유용하다. 또한, 경화피막의 강도를 높이기 위해서 알콜가용성 나일론이나 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로히드린의 폴리에테르 등도 유용하다.

또한, 특허공개 평7-140654호에 기재된 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/ 폴리스티렌매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트/폴리스티렌매크로모노머/메틸메타크릴레이트/메타크릴산공중합체, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트/폴리스티렌매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체 등이 열거된다.

본 발명의 상기 그래프트공중합체(A)와 이들과 병용가능한 수지와의 비는 중량비로 0.1~99/99.1~10이고, 바람직하게는 1~80/99~20이고, 더욱 바람직하게는 5~50/95~50이다. 알칼리에서 현상하는 경우에는, 알칼리 가용성수지의 비율을 높게 하는 편이 현상에 있어서 바람직한 결과를 가져온다.

본 발명의 조성물에는 필요에 따라서 각종 첨가물, 예컨대, 충전제, 본 발명의 수지 이 외의 고분자화합물, 계면활성제, 밀착촉진제, 산화방지제, 자외선흡수제, 응집방지제 등을 배합할 수 있다.

이들 첨가물의 구체예로서는, 유리, 알루미나 등의 충전제; 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 폴리플루오로알킬아크릴레이트 등의 바인더 폴리머(A) 이 외의 고분자화합물; 비이온계, 양이온계, 음이온계 등의 계면활성제; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 밀착촉진제; 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸페놀 등의 산화방지제; 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논 등의 자외선흡수제; 및 폴리아크릴산나트륨 등의 응집방지제를 들 수 있다.

또한, 방사선 미조사부의 알칼리용해성을 촉진하고, 본 발명의 조성물의 현상성의 새로운 향상을 도모하는 경우에는, 본 발명의 조성물에 유기카르복실산, 바람직하게는 분자량 1000이하의 저분자량 유기카르복실산을 첨가할 수 있다. 구체적으로는, 예컨대, 포름산, 초산, 프로피온산, 락산, 길초산, 피발산, 카푸론산, 디에틸초산, 에난트산, 카푸릴산 등의 지방족 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디핀산, 피멜산, 슈베르산, 아젤라산, 세바신산, 브래실산, 데틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시트라콘산 등의 지방족디카르복실산; 트리카르바릴산, 아코니트산, 캄포론산 등의 지방족트리카르복실산; 안식향산, 톨루산, 쿠민산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등의 방향족모노카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리메리트산, 트리메신산, 멜로판산, 필로메리트산 등의 방향족폴리카르복실산; 폐닐초산, 히드로아트로페산, 히드로계페산, 만텔산, 폐닐숙신산, 아트로페산, 계페산산, 계페산산메틸, 계페산벤질, 신나밀리텐초산, 쿠말산, 웜벨르산 등의 그 외 카르복실산을 들 수 있다.

본 발명에서는 반드시 필요하지 않지만, 안료의 분산성을 향상시키는 분산제를 첨가할 수 있다. 이것들의 분산제로서는, 많은 종류의 분산제가 이용되지만, 예컨대, 프탈로시아닌유도체(시판품EFKA-745(모리시타산업제)); 오르가노실록산폴리머-KP341(신에츠화학공업제), (메타)아크릴산계(공)중합체폴리프로-No. 75, No. 90, No. 95(교에샤유지화학공업제), W001(유우쇼우제)등의 양이온계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테알릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄지방산에스테르 등의 비이온계 계면활성제; 에프톱EF301, EF303, EF352(신슈우텐카세이제), 메가팩F171, F172, F173(다이니폰잉크제), 플로라이드FC430, FC431(스미토모스리엠제), 아사히 가이드 AG710, 사프론S382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-1068(아사히글라스제)등의 불소계 계면활성제; W004, W005, W017(유우쇼오제)등의 음이온계 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA폴리머100, EFKA폴리머400, EFKA폴리머401, EFKA폴리머450(이상 모리시타산업제), 디스파스에이드6, 디스파스에이드8,

디스파스에이드15, 디스파스에이드9100(산노푸코제)등의 고분자분산제; 솔스파스3000, 5000, 9000, 12000, 13240, 13940, 17000, 20000, 24000, 26000, 28000 등의 각종 솔스파스분산제(세네카주식회사제); 그 외 이소넷토 S-20(산요화성제)가 열거된다.

이들 분산제는 단독으로 이용해도 좋고 또 2종 이상 조합시켜 이용해도 좋다. 이와 같은 분산제는 안료분산액 중에, 통상 안료 100중량부에 대하여, 0.1~50 중량부의 양으로 이용된다.

본 발명의 감방사선성 조성물에는 이상의 그 외에, 또한, 열중합방지제를 가하여 두는 것이 바람직하며, 예컨대, 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 디- t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2-메르캅토벤조이미다졸 등이 유용하다.

본 발명의 조성물을 조제할 때에 사용하는 용매로서는 에스테르류, 예컨대 초산에틸, 초산-n-부틸, 초산이소부틸, 포름산아밀, 초산이소아밀, 초산이소부틸, 프로피온산부틸, 락산이소프로필, 락산에틸, 락산부틸, 알킬에스테르류, 유산메틸, 유산에틸, 옥시초산메틸, 옥시초산에틸, 옥시초산부틸, 메톡시초산메틸, 메톡시초산에틸, 메톡시초산부틸, 에톡시초산메틸, 에톡시초산에틸, 3-옥시프로피온산메틸, 3-옥시프로피온산에틸 등의 3-옥시프로피온산알킬에스테르류; 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온프로필, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온프로필, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산메틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산에틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산에틸, 2-옥소부탄산메틸, 2-옥소부탄산에틸등; 에테르류, 예컨대, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트 등; 케톤류, 예컨대, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등; 방향족탄화수소류, 예컨대, 틀루엔, 크실렌 등이 열거된다.

이들 중, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 젖산에틸, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 초산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 2-헵타논, 시클로헥사논, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 등이 바람직하게 사용된다.

이들 용매는 단독으로 이용하여도 또는 2종 이상 조합시켜 이용하여도 좋다.

본 발명의 조성물은 상기 성분(A), (B) 및 (C), 또 필요에 따라서 이용되는 그 외의 첨가제를 용매와 혼합하여 각종 혼합기, 분산기를 사용하여 혼합분산하는 것에 의하여 조제할 수 있다.

혼합기, 분산기로서는 종래 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 호모디나이저, 니이더, 볼밀, 2개 또는 3개 롤밀, 페인트 쉐이커, 샌드그라인더, 다이노밀 등의 샌드밀을 들 수 있다.

바람직한 조제법으로서는 우선 안료와 결착수지에 용제를 가하여 균일하게 혼합한 후, 2개 또는 2개 롤을 이용하여 필요에 따라서 가열하면서 혼합하여, 안료와 결착수지를 충분히 융합시켜, 균일한 착색체를 얻는 방법이 있다.

다음에 얻어진 착색체에 용매를 가하여, 필요에 따라서 분산제나 각종 첨가제를 가하여, 볼밀 또는 글라스 비드를 분산매체로서 이용하는 각종 샌드밀 예컨대, 다이노밀을 이용하여 분산을 수행한다. 이때 글라스 비드의 직경이 작으면 미소한 분산체가 얻어진다. 이때, 분산액의 온도를 일정하게 제어하는 것으로 재현성이 좋은 분산결과가 얻어진다.

여기서, 얻어진 분산체는, 필요에 따라서 원심분리나 상층액 분리에 의하여 매우 거친 입자를 제거할 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 분산액 안료입자의 크기가 1μ 이하가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 $0.02\mu \sim 0.3\mu$ 인 것이 바람직하다.

이렇게 하여 얻어진 착색분산체는 (B)의 감방사선성 화합물과 혼합되어, 감방사선성 조성물로서 공급된다.

본 발명의 조성물은, 기판에 회전도포, 유연도포(流延塗布), 롤도포 등의 도포방법에 의해 도포하고 감방사선성 조성물층을 형성하며, 소정의 마스크 패턴을 통해 노광하여, 현상액으로 현상하는 것에 의하여, 착색된 패턴을 형성한다. 이 때에 사용되는 방사선으로서는, 특히 g선, i선 등의 자외선이 바람직하게 이용된다.

기판으로서는, 예컨대, 액정표시소자 등에 이용되는 소다유리, 파이렉스유리 석영유리 및 이들에 투명도전막을 부착시킨 것이나, 고체활상소자 등에 이용되는 광전변환소자기판, 예를 들면 실리콘 기판 등을 들 수 있다. 이들 기판은, 일반적으로는 각 화소를 격리하는 블랙스트라이프가 형성되어 있다.

현상액으로서는, 본 발명의 감방사선성 착색조성물을 용해하여, 한쪽 방사선의 조사부를 용해하지 않는 조성물이면 어떠한 것도 이용할 수 있다. 구체적으로는 각종 유기용제의 조합이나 알칼리성 수용액을 이용할 수 있다.

유기용제로서는 본 발명의 조성물을 조정할 때에 사용되는 상술의 용제가 열거된다.

알칼리로서는, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로 [5,4,0] -7-운데센 등의 알칼리성 화합물을 농도가 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~1중량%가 되도록 용해한 알칼리성 수용액이 사용된다. 또, 이러한 알칼리성 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용한 경우에는, 일반적으로, 현상 후, 물로 세정한다.

(실시예)

본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 범위를 넘지 않은 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

실시예1

·본 발명의 그래프트공중합체예(A-1) 30중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트용액 20부

·메틸메타크릴레이트/메타크릴산공중합체(80/20중량비) 40부

·디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트 40부

·C.I.Pigment Red 155 30부

·C.I.Pigment Yellow 110 10부

·4-[o-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진 3부

·7-[{4-클로로-6-(디에틸아미노)-s-트리아진-2-일}아미노]-3-페닐쿠마린

2부

·하이드퀴논모노메틸에테르 0.01부

·프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 500부

를 3개 롤밀로 혼연 후, 샌드밀(다이노밀: 신말엔터프라이스사제)로 분산하였다. 분산 후, 구멍직경 5 μ m의 필터로 여과하여, 본 발명의 감방사선성 착색조성물을 얻었다. 얻어진 조성물 중의 안료 입자크기를 레이저광 산란법을 이용한 마이크로트랙UPA입도분석계9340(니키소(주)제)로 측정하였더니, 평균입경은 0.06 μ m, 0.1 μ m이하의 입자는 전체 입자의 100%이었다. 얻어진 조성물은 2주간 방치하더라도 안료의 침강, 폴리머의 석출 및 점도의 변화가 없는 균일의 분산액이었다. 또한, 일주간 방치하였더니, 약간 안료의 침강이 보였지만, 용기를 가볍게 흔들어 쉽게 재분산하였다.

이 조성물을 칼라필터용 글라스기판에 스픈코터로 건조막두께가 $1.5\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하여 100°C 에서 2분간 건조시켰더니, 적색의 균일한 도막이 얻어졌다.

2.5kW의 초고압수은등을 사용하여, 마스크를 통해서 $200\text{mj}/\text{cm}^2$ 의 노광량을 조사하였다. 0.5%의 탄산나트륨수용액에 침지하여 현상하였다. 얻어진 화상은, 핀볼, 막황폐, 화소탈락, 비화상부의 현상잔사 등이 없고, $10\text{--}200\mu\text{m}$ 의 세선패턴을 재현하여, 가장자리 선명도를 갖고 있었다.

비교예-1

실시예-1에 있어서 본 발명의 그래프트공중합체(A-1)를 사용하지 않고, 메틸메타크릴레이트/메타크릴산공중합체를 사용하고, 그 외는 실시예-1과 같게하여 분산시켜 감방사선성 착색조성물을 제작하였다. 얻어진 조성물 중 입자크기를 실시예-1과 동일하게 하여 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

이렇게 얻어진 분산액을 2주간 방치하였더니, 안료가 침강하여 점도가 저하하고 있었다. 실시예-1과 동일하게 도포, 노광, 현상하였더니, 가는선 가장자리의 거침과 비화상부에 안료잔사가 관찰되었다.

실시 예-2~4, 비교예-2

실시예-1과 동일하게 하여 하기 표 3에 나타낸 본 발명의 그래프트공중합체 또는 결착수지를 이용한 감방사선성 조성물을 조합, 분산하여, 실시예-1과 동일하게 칼라필터패턴을 제작하여, 하기와 같이 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 그 결과, 본 발명은, 모두에 있어서 양호하다.

평가와 평가기준

× : 불량함

△ : 약간 불량함

○ : 양호함

◎ : 우수함

분산성: 2주간 방치 후 안료 등의 침강의 유무

화상의 탈락: $20\mu\text{m}$ 선폭의 화소의 탈락에 의한 결함의 상대비교

현상잔사: 비화상부의 안료잔사의 상대비교

패턴재현성: $20\mu\text{m}$ 선폭 화소의 옛지부의 조도면(rough surface) 상태

투과율평가의 정의

얻어진 화상에 있어서, (적색) 580nm 에서 투과율이 10%이하인 때, 620nm 의 투과율이 80%이상인 경우를 ○ (양호), 80%미만의 경우를 ×(불량)로 하였다.

얻어진 화상에 있어서, (녹색, 청색)최대투과율의 과장 $\pm 50\text{nm}$ 에서 투과율이 10%이하인 때, 최대투과율이 80%이상인 경우를 ○ (양호), 80%미만의 경우를 ×(불량)으로 하였다.

콘트래스트비 평가의 정의

칼라필터를 백라이트 상에서, 2매의 편광판 사이에 끼워 교차, 수평의 휘도비로 나타낸 것이다. 콘트래스트비가 400이상은 ○ (양호)로 하고, 400미만을 ×(불량)로 하였다.

[표 3]

실시 예	그래프트 공중합체 예	겸용한 결착수지	분산성	화소의 탈락	현상 잔사	폐턴 재현성	평균입자 사이즈 0.1 μ 이하의 비율	투과율	콘트래 스트비
실시 예- 1	A-1	메틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (80/20중량비)	0	0	0	0	0.06 μ 100%	0	0
비교 예- 1	없음	동상	×	×	×	×	0.22 μ 39%	×	×
실시 예- 2	A-1	벤질메타크릴레이트/아크릴산 (85/15중량비)	◎	0	0	0	0.05 μ 100%	0	0
비교 예- 2	없음	동상	×	0	△	0	0.20 μ 58%	×	×
실시 예- 3	A-2	메틸메타크릴레이트/메타크릴산 (85/15중량비)	0	0	0	0	0.07 μ 100%	0	0
실시 예- 4	A-3	동상	0	0	0	0	0.06 μ 100%	0	0

실시 예-5

실시 예-1의 감방사선성 조성물을 하기의 물질로 바꾸고, 실시 예-1과 동일하게 하여 분산, 도포, 노광, 현상하여 칼라필터폐턴을 제작하였다. 실시 예-1과 동일하게 평가를 수행하였더니, 실시 예-1과 동등한 양호한 결과가 얻어졌다.

·본 발명의 그래프트공중합체 예(A-2) 40중량%톨루엔 용액 50부

·벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체(80/20중량비) 40부

·디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 40부

·C.I.Pigment Red 177 30부

·C.I.Pigment Yellow 139 10부

·2-(2-크롤페닐)-4,5-디페닐이미다조릴2량체 2부

·미히리 케톤 1부

·2-메르캅토-5-메틸티오-1,3,4-티아졸 1부

·하이드로퀴논모노메틸에테르 0.01부

·프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 250부

·3-에톡시프로피온산에틸 250부

실시 예-6~9, 비교 예-3,4

실시 예-5에 있어서, 그래프트공중합체를 하기 표 4에 기재된 것으로 한 것이외에는 실시예-5와 동일하게 하여 감방사선성 조성물을 제작하여 칼라필터패턴을 제작하여, 평가 하였다. 실시예-5와 함께 결과를 하기 표 4에 나타낸다. 그 결과, 본 발명의 조성물은 양호한 것을 알 수 있다.

[표 4]

실시 예	그래프트 공중합체 예	겸용한 결착수지	분산성	화소의 탈락	현상 잔사	패턴 재현성	평균입자 사이즈 0.1 μ 이하의 비율	투과율	콘트래 스트비
실시 예- 5	A-2	벤질메타크릴레이트/메타크릴산 (80/20중량비)	0	0	0	0	0.06 μ 100%	0	0
비교 예- 3	없음	동상	×	×	×	×	0.19 μ 66%	×	×
비교 예- 4	R-1	동상	×	×	×	×	0.18 μ 60%	×	×
실시 예- 6	A-2	없음	◎	0	△	0	0.07 μ 100%	0	0
실시 예- 7	A-4	실시 예-5와 같음	0	0	0	0	0.07 μ 100%	0	0
실시 예- 8	A-5	동상	0	0	0	0	0.07 μ 98%	0	0
비교 예- 9	A-6	동상	0	0	0	0	0.08 μ 98%	0	0

실시 예-10,11, 비교 예-5

실시 예-1의 감방사선성 조성물을 하기의 물질로 바꾸고, 실시 예-1과 동일하게 하여 분산, 도포, 노광, 현상하여 칼라필터패턴을 제작하고, 실시 예-1과 동일하게 평가를 하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다. 표 5에 나타낸 바와 같이 본 발명의 것은 실시 예-1과 동등한 양호한 결과가 얻어졌다.

·본 발명의 그래프트공중합체 예(하기 표 5에 기재)

40중량% 틀루엔용액 50부

·병용한 결착수지 (표 5에 기재) 40부

·디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 40부

·C.I.Pigment Green 36 30부

·C.I.Pigment Yellow 139 10부

· 2-(2-크롤페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴2량체 2부

· 미히리 케톤 1부

· 2-메르캅토-5-메틸티오-1,3,4-티아졸 1부

· 하이드로퀴논모노메틸에테르 0.01부

· 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 250부

· 3-에톡시프로피온산에틸 250부

[표 5]

실시 예	그래프트 공중합체 예	병용한 결착수지	분산성	화소의 틸락	현상 잔사	패턴 재현성	평균입자 사이즈 0.1 μ 이하의 비율	투과율	콘트래 스트비
실시 예- 10	A-3	메틸메타크릴레이트/벤질 메타크릴레이트/2-히드록 시에틸메타크릴레이트/메 타크릴산사원공중합체 40/40/10/10(중량비)	◎	0	0	0	0.08 μ m 95%	0	0
비교 예- 5	없음	동상	△	△	△	×	0.20 μ m 55%	×	×
비교 예- 11	A-3	없음	◎	0	△	0	0.07 μ m 100%	0	0
실시 예- 12	A-8	벤질메타크릴레이트/메타 크릴산 80/20(중량비)	◎	0	0	0	0.09 μ m 85%	0	0
실시 예- 13	A-9	동상	◎	0	0	0	0.10 μ m 60%	0	0
실시 예- 14	A-22	동상	◎	0	0	0	0.09 μ m 78%	0	0

실시 예-12

· 본 발명의 그래프트공중합체(A-8) 40중량% 톨루엔용액 75부

· 겸용한 결착수지 (표 5에 기재) 40부

· 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트 10부

4- [p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)]-2,6-디(트리클로로메틸)-

s-트리아진 2부

·7- [{4-클로로-6-(디에틸아미노)-s-트리아진-2-일}아미노] -

3-페닐쿠마린 2부

·하이드로퀴논모노메틸에테르 0.01부

·프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 20부

상기 조성물과 하기 가공안료를

·C.I.Pigment Red 177의 아크릴수지 가공안료 8부

(칼라텍스 레드 U38N, 산양색소제)

·C.I.Pigment Yellow 83의 에틸셀룰로오즈수지 가공안료 2부

(칼라텍스 엘로우 E119, 산양색소제)

·2-(2-크롤페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴2량체 2부

3개 롤밀로 혼련하여 착색 페이스트형상 물질을 작성하였다.

계속해서, 얻어진 착색페이스트형상 물질에 고형분이 25중량%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 부가하고, 직경 1mm의 글라스비드를 이용하여다이노밀로 분산하여, 감방사선성 조성물을 얻었다.

이 조성물은 2주간 방치하더라도 전혀 침강하지 않았다. 이 조성물을 이용하여 실시예1과 동일하게 하여 칼라필터 패턴을 작성하였지만, 도포성, 화소의 탈락, 현상잔사 및 패턴재현성 어느것이나 만족할 수 있는 것이었다. 이들 결과를 표 5에 나타낸다.

실시예-13

·본 발명의 그래프트공중합체(A-9)(40중량%) 프로필렌글리콜

모노메틸에테르아세테이트용액 25부

·병용한 결착수지 (표 5에 기재) 40부

·C.I.Pigment Red 155 10부

를 2개 로울밀로 혼련하고, 시이트 형상의 착색물을 얻었다. 동일하게 하여 안료를 C.I.Pigment Yellow 83 10부로 하는 것 이외는 전부 동일하게 하여, 시이트 형상 착색물을 얻었다.

상기 레드와 엘로우의 착색물을 8:2(중량비)의 비율로 하는 것 이외는 실시예1과 동일한 방법으로 감방사선성 조성물을 얻었다.

얻어진 조성물은 4주간 방치하였지만 안료의 침강은 관찰되지 않았다.

실시예1과 동일하게 하여 칼라필터패턴을 작성하여, 화소의 탈락, 현상잔사 및 패턴재현성은 어느것이나 만족할 수 있는 것이었다. 이들 결과를 표 5에 나타내었다.

실시예-14

실시 예-5에 있어서, 그래프트공중합체(A-2)를 (A-22)로 바꾸는 것 이외는 전부 동일하게 하여 칼라필터 패턴을 제작하고, 실시 예-1과 동일하게 평가를 수행하였더니, 실시 예-1과 동등한 양호한 결과가 얻어졌다. 이 결과도 표 5에 나타내었다.

실시 예-15

실시 예-13의 안료를

C.I.Pigment Red 155 10부

C.I.Pigment Blue 15 30부

C.I.Pigment Violet 19 8부

로 바꾸고, 실시 예-1과 동일하게 하여 분산, 도포, 노광, 현상하여 칼라필터 패턴을 제작하였다. 실시 예-1와 같이 하여 평가를 수행하였더니, 실시 예-1과 동등한 결과가 얻어졌다.

실시 예-16

실시 예-5,10,15의 감방사선성 조성물을 이용하여, 미리 블랙매트릭스의 패터닝이 실시되고 있는 유리기판에 순차로, 도포, 노광, 현상을 반복하여 칼라 필터를 제작하였다. 각 색의 화소와도 막벗겨짐이나 현상잔사가 없게 얻어진 칼라필터는 소편(消偏)작용이 적고 콘트래스트가 높은 것이었다. 상기 다른 실시 예와 같은 평가를 하였더니, 모두 ○(양호)이었다.

발명의 효과

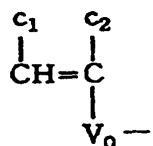
본 발명의 감방사선성 착색조성물은 안료의 분산성 및 경시에 의한 분산안정성에 우수한다. 본 발명의 감방사선성 착색조성물을 사용하는 것에 의해, 도막성이 우수하고, 현상 후의 오염이 발생하여 어렵고, 또한 형성된 화소의 밀착성이 우수하고, 패턴재현성이 양호한 칼라필터를 제작할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

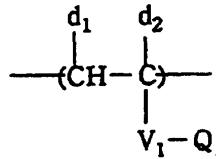
(A) (1) 3×10^4 이하의 중량평균분자량을 갖고, 하기 일반식 (Ia) 또는 (Ib)에 의해 나타내어지는 구성 중 1종 이상의 반복단위를 함유하는 중합체성 주체와 그 중합체성 주체의 한 쪽 말단에만 위치되는 하기 일반식 (I)에 의해 나타내어지는 중합체성 이중결합 함유기를 갖는 일관능기 매크로 모노머, (2)하기 일반식 (II)에 의해 나타내어지는 모노머, (3) 4차 암모늄염 모노머 및 (4) 분자 내에 하기 일반식 (III)에 의해 나타내어지는 미치환 또는 치환 산아미드기를 한개 이상 갖는 모노머를 공중합하여 제조된 코폴리머; (B) 감방사선성 화합물; 및 (C)안료를 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.

일반식(I)

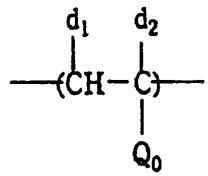


(일반식(I)에 있어서, V_0 는 $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2OCO-$, $-CH_2COO-$, $-O-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-CONHCOO-$, $-CONHCONH-$, $-CONHSO_2-$, $-CON(P_3)-$, $-SO_2N(P_3)-$ 또는 $-C_6H_4-$ 를 나타내고; P_3 은 수소원자 또는 탄화수소기를 나타내고; c_1 및 c_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 탄화수소기, $-COO-Z'$ 또는 탄화수소를 통해 $-COO-Z'$ 를 갖는 기를 나타내고; Z' 는 수소원자 또는 임의로 치환된 탄화수소기를 나타낸다:

일반식(IIa)

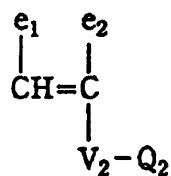


일반식(IIb)



일반식(IIa) 또는 (IIb)에 있어서, V_1 은 일반식(I) 중의 V_0 과 동일하고; Q_1 은 탄소수 1~18을 갖는 지방족기 또는 탄소수 6~12개를 갖는 방향족기를 나타내고; d_1 및 d_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 일반식(I) 중의 c_1 및 c_2 와 동일하고; Q_0 은 $-CN$ 또는 $-C_6H_4-T$ 를 나타내고; T 는 수소원자, 할로겐원자, 탄화수소기, 알콕시기 또는 $-COOZ''$ 를 나타내고; Z'' 는 알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다:

일반식(III)



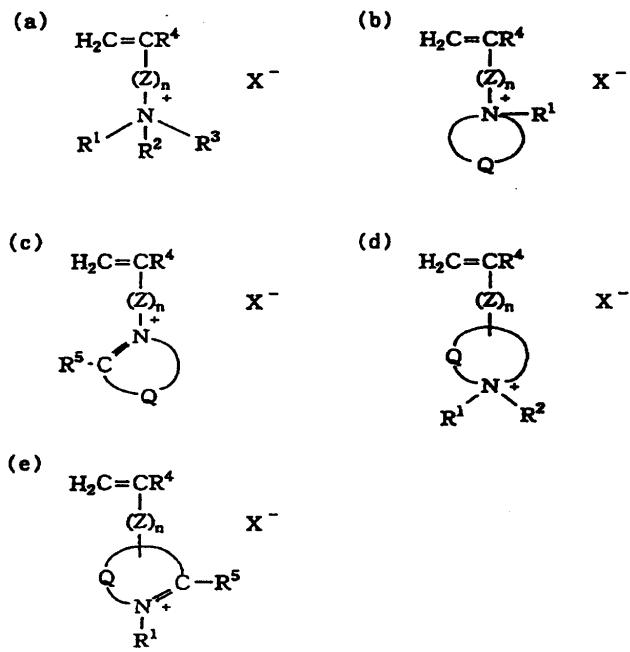
일반식(III)에 있어서, V_2 는 일반식(IIa) 중의 V_1 과 동일하고, Q_2 는 일반식(IIa) 중의 Q_1 과 동일하고; e_1 , e_2 는 각각 일반식(I) 중의 c_1 및 c_2 와 동일하다:

$-CON(R_1)(R_2)$ (IV)

일반식(IV)에 있어서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~18을 갖는 탄화수소기를 나타내고, 또는 R_1 및 R_2 는 $-O-$, $-S-$, 또는 $-NR_3-$ 를 통해 서로 결합하여도 좋고; R_3 는 수소원자 또는 탄소수 1~12를 갖는 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 2.

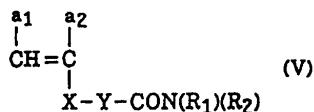
제1항에 있어서, 상기 4차 암모늄염 모노머가 하기 일반식 (a)~(e)의 모노머로부터 선택되는 1종 이상의 모노머인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.



(일반식에 있어서, R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 수소원자, 또는 일반식(IIa) 중의 Q_1 과 동일하고; R^4 및 R^5 는 각각 일반식(I)의 c_1 및 c_2 와 동일하고; Q 는 복소환을 완성하는 원자를 나타내고; X^- 는 음이온이고, Z 는 $-\text{R}^6-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^6-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{R}^6-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^6-$ 및 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{R}^6$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 연결기로서, R^6 은 일반식(I) 중의 Q_1 과 동일하고; n 은 0 또는 1이다.)

청구항 3.

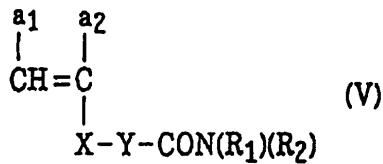
제1항에 있어서, 문자 내에 일반식(IV)에 의해 나타내어지는 미치환 또는 치환 산아미도기를 한개 이상 갖는 상기 모노머는 하기 일반식(V)에 의해 나타내어지는 모노머인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.



(일반식(V)에 있어서, a_1 및 a_2 는 각각 일반식(I)의 c_1 및 c_2 와 동일하고; R_1 및 R_2 는 각각 일반식(IV)의, R_1 및 R_2 와 동일하고; X 는 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, u_1 및 u_2 가 각각 1~3의 정수인 $-(\text{CH}_2)_{\text{u}_1}-\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_{\text{u}_2}-\text{OCO}-$, R_4 가 수소원자 또는 탄소수 1~12를 갖는 탄화수소기인 $-\text{CON}(\text{R}_4)-$, $-\text{CONH}-\text{COO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 를 나타내고; Y 는 단결합, $-\text{[C}(\text{R}_5)(\text{R}_6)\text{]}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{[C}(\text{R}_7)=\text{C}(\text{R}_8)\text{]}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{N}(\text{R}_9)-$, $-\text{CON}(\text{R}_{10})-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{11})-$, $-\text{NHCOO}-$, $-\text{NHCONH}-$ 및 $-\text{C}(\text{=O})-$ 으로 구성되는 군으로부터 선택되는 연결기 또는 상기 열거한 연결기 중 두개 이상의 조합으로서, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~7을 갖는 탄화수소기를 나타내고, R_9 , R_{10} , 및 R_{11} 은 각각 상기 R_4 와 동일하고, n 은 2~8의 정수를 나타낸다.)

청구항 4.

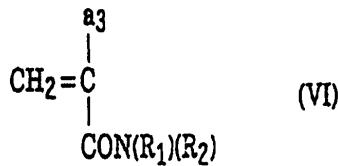
제2항에 있어서, 분자 내에 일반식 (IV)에 의해 나타내어지는 미치환 또는 치환 산아미도기를 한개 이상 갖는 상기 모노머는 하기 일반식(V)에 의해 나타내어지는 모노머인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.



(일반식(V)에 있어서, a_1 및 a_2 는 각각 일반식(I)의 c_1 및 c_2 와 동일하고; R_1 및 R_2 는 각각 일반식(IV)의 R_1 및 R_2 와 동일하고; X 는 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, u_1 및 u_2 가 각각 1~3의 정수인 $-(\text{CH}_2)_{\text{u}_1}-\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_{\text{u}_2}-\text{OCO}-$, R_4 가 수소원자 또는 탄소수 1~12를 갖는 탄화수소기인 $-\text{CON}(\text{R}_4)-$, $-\text{CONH}-\text{COO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 를 나타내고; Y 는 단결합, $-\text{[C}(\text{R}_5)(\text{R}_6)\text{]}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{[C}(\text{R}_7)=\text{C}(\text{R}_8)\text{]}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{N}(\text{R}_9)-$, $-\text{CON}(\text{R}_{10})-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{11})-$, $-\text{NHCOO}-$, $-\text{NHCONH}-$ 및 $-\text{C}(\text{=O})-$ 으로 구성되는 군으로부터 선택되는 연결기 또는 상기 열거한 연결기 중 2개 이상의 조합으로서, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~7을 갖는 탄화수소기를 나타내고, R_9 , R_{10} , 및 R_{11} 은 각각 상기 R_4 와 동일하고, n 은 2~8의 정수를 나타낸다.)

청구항 5.

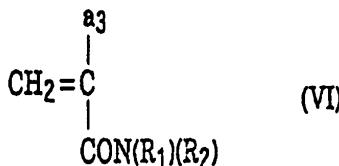
제3항에 있어서, 상기 일반식(V)의 모노머가 하기 일반식(VI)에 의해 나타내어지는 모노머인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.



(일반식(VI)에 있어서, a_3 는 상기 일반식(V)의 a_1 또는 a_2 와 동일하고, R_1 및 R_2 는 각각 일반식(IV)의 R_1 및 R_2 와 동일하다.)

청구항 6.

제4항에 있어서, 일반식(V)의 모노머가 하기 일반식(VI)에 의해 나타내어지는 모노머인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.



(일반식(VI)에 있어서, a_3 는 일반식(V)의 a_1 또는 a_2 와 동일하고, R_1 및 R_2 는 각각 일반식(IV)의 R_1 및 R_2 와 동일하다.)

청구항 7.

제5항에 있어서, 일반식(VI)의 모노머가 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성 물.

청구항 8.

제6항에 있어서, 일반식(VI)의 모노머가 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드인 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성 물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 알칼리가용성 수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선성 착색조성물.