

(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2014-152251

(P2014-152251A)

(43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 20/34 (2006.01)	C08F 20/34	2H048
C09B 23/00 (2006.01)	C09B 23/00 C S P J	2H125
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 A	4H006
C07C 255/42 (2006.01)	C07C 255/42	4J026
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00	4J038
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-23309 (P2013-23309)
 (22) 出願日 平成25年2月8日 (2013.2.8)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目７番１号
 (72) 発明者 清水 宏明
 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
 Fターム(参考) 2H048 BA02 BA57 BA64 BB34 CA04
 CA19 CA26
 2H125 AC21 AC33 AC63 AC75 AD02
 AD14 AM22P AM23P AM25P AM32P
 AN39P AN93P AN94P BA16P BA17P
 BA35P CA17 CC01 CC13
 4H006 AA01 AA03 AB46

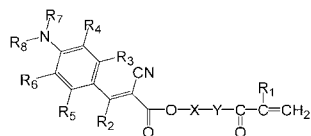
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性化合物、およびそれを用いた重合性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

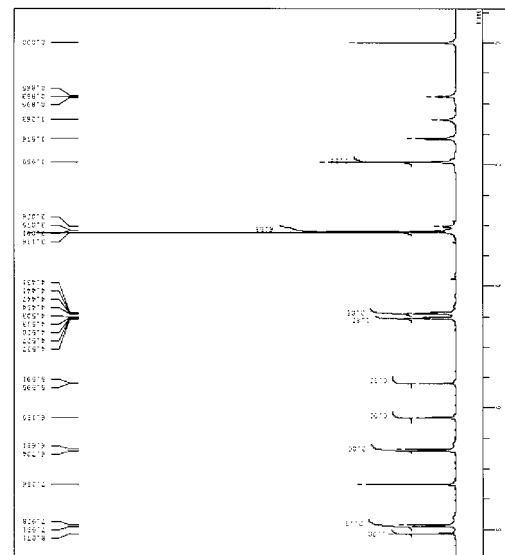
【課題】 カラーフィルタ用着色組成物やインクジェット用着色組成物、塗料などの各種コーティングまたはインキ組成物において、鮮明な色調、高い明度、高い着色力、優れたコントラストを有し、かつ堅牢性（耐熱性、耐光性、耐溶剤性）の高い色素単量体、並びに、これを含む重合性組成物の提供。

【解決手段】 下記一般式で表されるスチリル色素単量体と、ラジカル重合開始剤とを含む重合性組成物。



(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、または置換基を表す。
 X は、2 価の連結基を表す。 Y は酸素原子、またはNHを表す。)

【選択図】 図 1



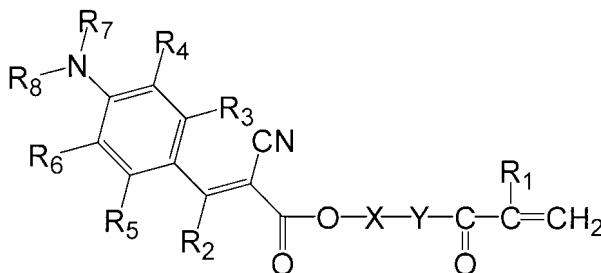
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるスチリル色素単量体（Ａ）と、ラジカル重合開始剤（Ｃ）とを含有する重合性組成物。

一般式（１）

【化 1】



10

（式中、 R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

Xは、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または $-R_9-O-C-O-Z-C-O-R_{10}-$ を表す。

20

R_9 、および R_{10} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアルケニレン基を表す。

Zは置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基を表す。

Yは酸素原子、またはNHを表す。

R_2 は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、フェニル基、またはシアノ基を表す。

$R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルコキシ基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_3 および R_4 、ならびに、 R_5 および R_6 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。

30

R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_7 および R_8 、 R_4 および R_7 、ならびに、 R_6 および R_8 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。）

【請求項 2】

さらに、スチリル色素単量体（A）以外の重合性単量体（B）を含有する請求項1記載の重合性組成物。

【請求項 3】

請求項1または2記載の重合性組成物を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物。

40

【請求項 4】

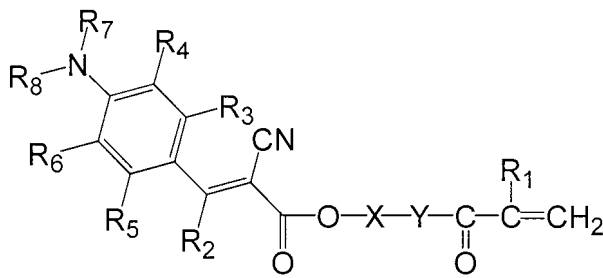
請求項1または2記載の重合性組成物を含有することを特徴とするインクジェットインキ用着色組成物。

【請求項 5】

下記一般式（２）で表される化合物。

一般式（２）

【化 2】



10

(式中、 R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

X は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または $-R_9-O-C-O-Z-C-O-R_{10}-$ を表す。

R_9 、および R_{10} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアルケニレン基を表す。

Z は置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基を表す。

Y は酸素原子、または NH を表す。

20

R_2 は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、フェニル基、またはシアノ基を表す。

$R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルコキシ基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_3 および R_4 、ならびに、 R_5 および R_6 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。

R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_7 および R_8 、 R_4 および R_7 、ならびに、 R_6 および R_8 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子および／または酸素原子を含んでもよい環を形成する。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はスチリル色素単量体(A)、およびそれを用いた重合性組成物に関し、さらに詳細には溶剤溶解性かつ堅牢性(耐熱性、耐光性、耐溶剤性)に優れ、塗料、印刷インキ、カラー表示板等に好適に使用し得る色素単量体(A)、およびそれを用いた重合性組成物を含有してなるカラーフィルタ用着色組成物、インクジェットインキ用着色組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

40

有機染料にはさまざまな化学構造のものがあり、カラーフィルタ用着色組成物やインクジェット用着色組成物、塗料などの各種コーティングまたはインキ組成物において、鮮明な色調、高い明度、高い着色力、優れたコントラストを発揮する。

【0003】

特に、カラーフィルタ、活性エネルギー線硬化型インクジェットインキなどの各用途において染料含有の着色硬化物が使用されている。しかしながら、染料含有の重合性組成物には以下の問題点が指摘されており、更なる改良が求められている。

(1) 染料は、一般的に顔料に比べて耐熱性、耐光性等に劣り更なる堅牢性の改良が求められる。

(2) 染料のモル吸光係数が低い場合には、多量の染料を添加しなければならず、このた

50

め、重合性組成物中の重合性化合物やバインダー、光重合開始剤等の他の成分を減らさざるをえないことに起因する組成物の硬化性、硬化後の耐熱性、非硬化部の現像性等が低下する等の問題点の改良が望まれる。

(3) 染料骨格によっては、ラジカル重合を阻害する化合物もあり、染料骨格由来の重合感度の低下という問題点が挙げられる。

(4) 染料は重合性組成物中の他の成分と相互作用を示す場合が多く、硬化部や非硬化部の現像性（溶解性）の調節が困難であることから、この点についても改良が求められている。

(5) 染料は、水への溶解度が高いものが多いが、エーテル、ケトンまたはエステル系の溶剤に十分に溶解するものは少ない。

10

【0004】

このように従来から重合性組成物に用いられる染料においては、おおくの問題点があり、特に堅牢性を十分に満足できるものはなく、更に、溶剤や樹脂組成物に対する溶解性が低く高濃度で染料を含有させることも困難でありその改良が求められていた。

【0005】

特にカラーフィルタ用途に関しては、耐熱性の高さにより有機顔料が用いられてきたが、顔料であるため表示装置としての輝度を低下させてしまうという問題があり、光源の輝度を高めることでこの問題を解決してきた。しかし、低消費電力化の流れに伴い、溶剤や樹脂組成物に溶解性が優れ、耐熱性の高い染料の開発、該染料を用いたカラーフィルタの開発が盛んになっている。

20

【0006】

特許文献1～4には、特定の構造を有する化合物を用いた染料が開示されている。特許文献5、6には、特許文献1～4の類似構造を有する化合物を用いた染料が開示されており、連結基により多量化することで、溶解性向上、耐性向上を狙っている。しかしながら、上記の全課題を解決するには不十分であり、更なる改良が必要不可欠である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平02-262546号公報

【特許文献2】特開2007-286189号公報

30

【特許文献3】特開2011-180169号公報

【特許文献4】特開2012-12492号公報

【特許文献5】国際公開第2012/039286号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2012/101946号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、カラーフィルタ用着色組成物やインクジェット用着色組成物、塗料などの各種コーティングまたはインキ組成物において、鮮明な色調、高い明度、高い着色力、優れたコントラストを有し、かつ堅牢性（耐熱性、耐光性、耐溶剤性）の高い色素単量体、並びに、これを含む重合性組成物を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の諸問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0010】

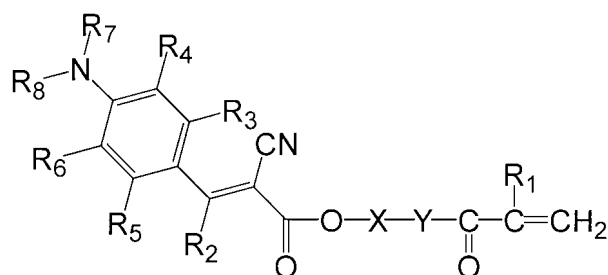
すなわち本発明は、下記一般式(1)で表されるスチリル色素単量体(A)と、ラジカル重合開始剤(C)とを含む重合性組成物に関する。

【0011】

一般式(1)

50

【化 1】



10

【0012】

式中、 R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

Xは、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または $-R_9-O-C-O-Z-C-O-R_{10}-$ を表す。

R_9 、および R_{10} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアルケニレン基を表す。

Zは置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基を表す。

20

Yは酸素原子、またはNHを表す。

R_2 は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、フェニル基、またはシアノ基を表す。

$R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルコキシ基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_3 および R_4 、ならびに、 R_5 および R_6 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。

R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_7 および R_8 、 R_4 および R_7 、ならびに、 R_6 および R_8 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。

30

【0013】

また、本発明は、スチリル色素単量体(A)以外の重合性単量体(B)を含有する上記記載の重合性組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、上記記載の重合性組成物を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、上記記載の重合性組成物を含有することを特徴とするインクジェットインキ用着色組成物に関する。

40

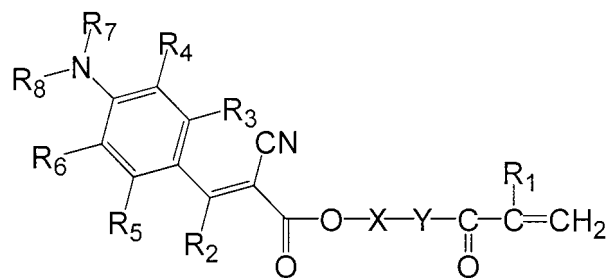
【0016】

また、本発明は、下記一般式(2)で表される化合物に関する。

【0017】

一般式(2)

【化 2】



10

【0018】

式中、 R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

Xは、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または $-R_9-O-C-O-Z-C-O-R_{10}-$ を表す。

R_9 、および R_{10} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアルケニレン基を表す。

Zは置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基を表す。

Yは酸素原子、またはNHを表す。

20

R_2 は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、フェニル基、またはシアノ基を表す。

$R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルコキシ基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_3 および R_4 、ならびに、 R_5 および R_6 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。

R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_7 および R_8 、 R_4 および R_7 、ならびに、 R_6 および R_8 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子および／または酸素原子を含んでもよい環を形成する。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明により色特性（鮮明な色調、明度、コントラスト、着色力）と堅牢性（耐熱性、耐光性、耐溶剤性）を両立して満たすスチリル色素単量体（A）、およびそれを用いた重合性組成物を提供することができる。また、色素骨格に重合性置換基を導入することで、染料特有の課題であった重合感度の低下を解決することができた。

【0020】

また、開発したスチリル色素単量体（A）は、十分な溶剤溶解性を満たしているため、分散レス工程が可能であり、かつ粗大粒子に起因する色ムラが著しく少ない。更には、堅牢性も満たしているため、カラーフィルタ、インクジェットインキなどの各用途で使用可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は化合物1の ^1H NMRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

【0023】

一般式（1）および一般式（2）において、 R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

。

50

Xは、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または $-R_9-O-C-O-Z-C-O-O-R_{10}-$ を表す。

R_9 、および R_{10} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアルケニレン基を表す。

Zは置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基を表す。

Yは酸素原子、またはNHを表す。

R_2 は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、フェニル基、またはシアノ基を表す。

$R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルコキシ基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_3 および R_4 、ならびに、 R_5 および R_6 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。

10

R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基を表すか、あるいは、 R_7 および R_8 、 R_4 および R_7 、ならびに、 R_6 および R_8 はそれぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子および／または酸素原子を含んでもよい環を形成する。

【0024】

$R_2 \sim R_6$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

20

【0025】

X、 R_9 、 R_{10} における置換もしくは無置換のアルキレン基としては、炭素数1から30の直鎖状、分岐鎖状アルキレン基、または炭素数2から30であり、エステル結合($-C-O-O-$)、エーテル結合($-O-$)から選ばれる一種類以上の結合を少なくとも1つ含む直鎖状、分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。

【0026】

炭素数1から30の直鎖状、分岐鎖状アルキレン基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルドデシル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、tert-オクチル基、ネオペンチル基等から1個の水素原子を除いてできる二価の基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0027】

炭素数2から30であり、エステル結合($-C-O-O-$)、エーテル結合($-O-$)から選ばれる一種類以上の結合を少なくとも1つ含む直鎖状、分岐鎖状アルキレン基の具体例としては、 $-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COO-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-OCO-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_5-COO-(CH_2)_{11}-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-$ (ここでnは1から8の整数である)、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-CH_2-CH_2-$ (ここでmは1から8の整数である)、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_l-CH_2-CH_2-$ (ここでlは1から8の整数である)、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 等を挙げることが

40

50

できるが、これらに限定されるものではない。

【0028】

X、R₉、R₁₀における置換もしくは無置換のアルケニルレン基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状アルケニル基が挙げられる。それらは構造中に複数の炭素-炭素二重結合を有していてもよい。具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基等から1個の水素原子を除いてできる二価の基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0029】

Xにおける置換もしくは無置換のアリーレン基としては、炭素数3~30を有する置換もしくは無置換のヘテロ原子を含んでもよい単環または縮合多環芳香族基であり、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、p-ビフェニル基、m-ビフェニル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、9-フェナントリル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、9-フルオレニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、3-ペリレニル基、ターフェニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ナフトチエニル基、フリル基、ピラニル基、ピロリル基、イミダゾイル基、ピリジル基、インドール基、チアゾール基等から1個の水素原子を除いてできる二価の基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0030】

また、X、R₉、R₁₀における置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、およびR₉における置換もしくは無置換のアリーレン基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていても良い。

【0031】

そのような置換基としては、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシル基、ニトロ基、ヒドロキシル基が挙げられる。

【0032】

ここでのハロゲン原子としては、R₂~R₆におけるハロゲン原子と同義である。

30

【0033】

Zにおける置換もしくは無置換のフェニレン基の結合位置としては、1, 2位、1, 3位、1, 4位を挙げることができる。

【0034】

Zにおける置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

Zにおける置換もしくは無置換のフェニレン基、または置換もしくは無置換の2価のシクロアルキル基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていても良い。

40

【0036】

そのような置換基としては、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシル基、ニトロ基、ヒドロキシル基が挙げられる。

【0037】

ここでのハロゲン原子としては、R₂~R₆におけるハロゲン原子と同義である。

【0038】

R₃~R₈における置換もしくは無置換の炭素数1~8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、sec-ブ

50

チル基、tert-ブチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、tert-オクチル基、ネオペンチル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

$R_3 \sim R_6$ における置換もしくは無置換の炭素数1～8のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、イソプロピルオキシ基、イソブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

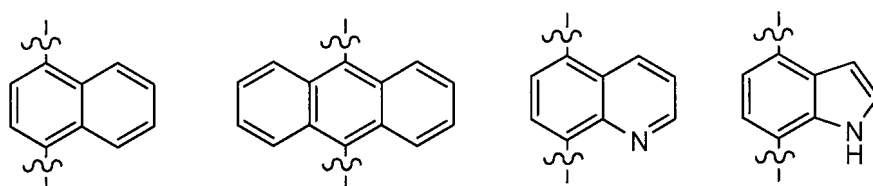
10

【0040】

R_3 と R_4 、および R_5 と R_6 が結合して環を形成する場合、それぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子を含んでもよい環を形成する。この環の具体例として、例えば以下のものが挙げられる。これらの環は置換基を有してもよい。

【0041】

【化3】



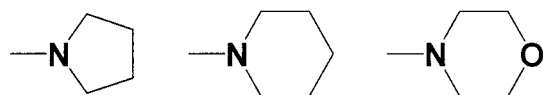
20

【0042】

R_7 と R_8 が結合して環を形成する場合、それぞれ5員環もしくは6員環であって、窒素原子および／または酸素原子を含んでもよい環を形成する。この環の具体例として、例えば以下のものが挙げられる。これらの環は置換基を有してもよい。

【0043】

【化4】



30

【0044】

$R_3 \sim R_6$ が炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル基である場合、これらの基はさらに、特定の置換基で置換されていても良い。また、 R_3 と R_4 、および R_5 と R_6 が結合して形成する環についても、特定の置換基で置換されていても良い。該置換基としては、例えば以下の置換基群Aに例示した物が挙げられる。

40

【0045】

置換基群A

フッ素原子、塩素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルケニル基、炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル基、メシチル基、トリル基、ナフチル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数2～9のアルキルカルボキシ基、スルホン酸アミド基、炭素数2～9のスルホンアルキルアミド基、炭素数2～9のアルキルカルボニル基、フェネチル基、ヒドロキシエチル基、アセチルアミド基、炭素数1～4のアルキル基が結合してなるジアルキルアミノエチル基、トリフルオロメチル基、炭素数1～8のトリアルキル

50

シリル基、ニトロ基、炭素数 1～8 のアルキルチオ基。

【0046】

R_7 と R_8 が炭素数 1～8 のアルキル基、フェニル基である場合、これらの基はさらに、特定の置換基で置換されていても良い。また、 R_3 と R_4 、および R_5 と R_6 が結合して形成する環についても、特定の置換基で置換されていても良い。該置換基としては、例えば以下の置換基群 B に例示した物が挙げられる。

【0047】

置換基群 B

フッ素原子、塩素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルケニル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、メチル基、トリル基、ナフチル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数 2～9 のアルキルカルボキシル基、スルホン酸アミド基、炭素数 2～9 のスルホンアルキルアミド基、炭素数 2～9 のアルキルカルボニル基、フェネチル基、ヒドロキシエチル基、アセチルアミド基、炭素数 1～4 のアルキル基が結合してなるジアルキルアミノエチル基、トリフルオロメチル基、炭素数 1～8 のトリアルキルシリル基、ニトロ基、炭素数 1～8 のアルキルチオ基。

10

【0048】

ここで置換もしくは無置換のフェニル基および置換もしくは無置換のフェノキシ基の置換基としては、無置換の炭素数 1～8 の直鎖状、分岐鎖状、単環状アルキル基が挙げられる。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、tert-オクチル基、ネオペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

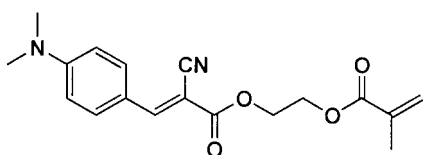
20

【0049】

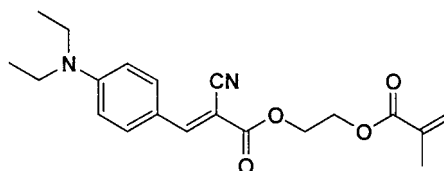
本発明の一般式 (1) および一般式 (2) の具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0050】

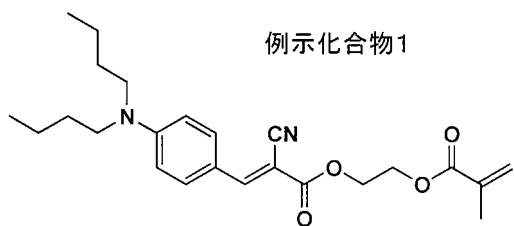
【化 5】



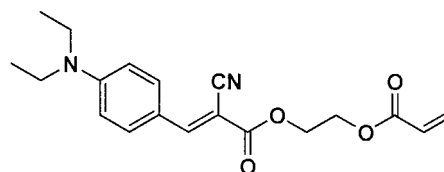
例示化合物1



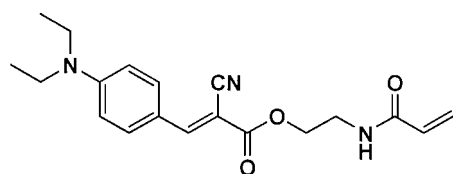
例示化合物2



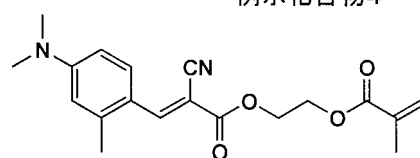
例示化合物3



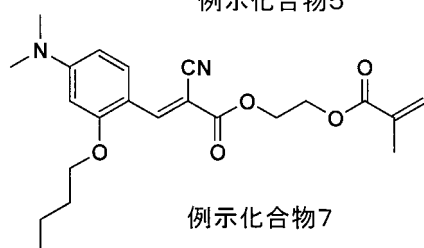
例示化合物4



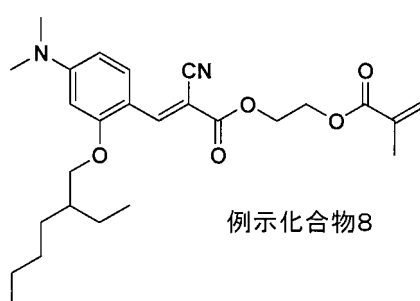
例示化合物5



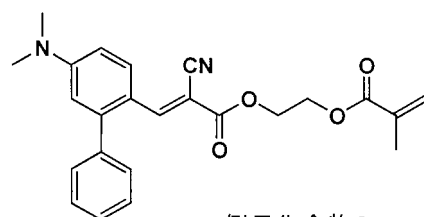
例示化合物6



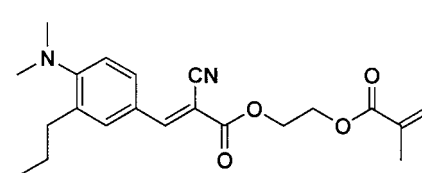
例示化合物7



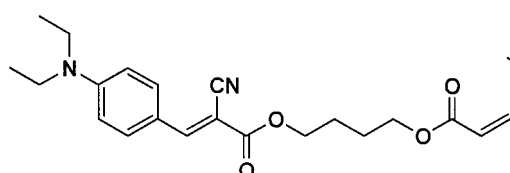
例示化合物8



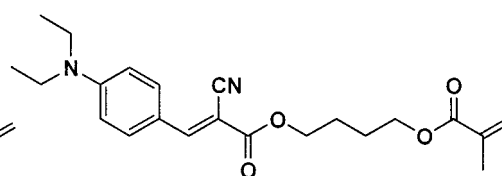
例示化合物9



例示化合物10



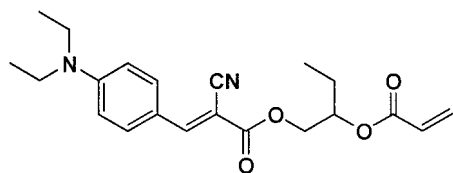
例示化合物11



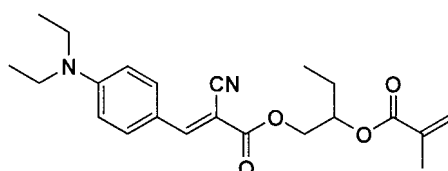
例示化合物12

【0051】

【化 6】



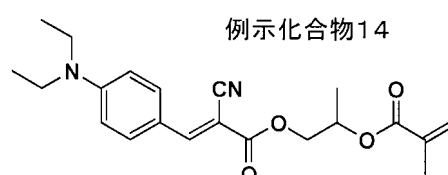
例示化合物13



例示化合物14



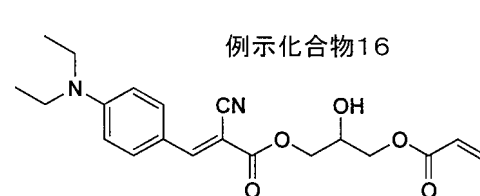
例示化合物15



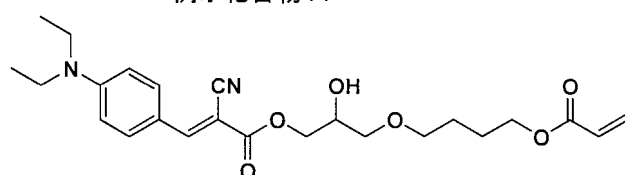
例示化合物16



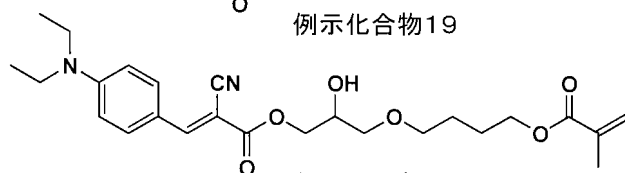
例示化合物17



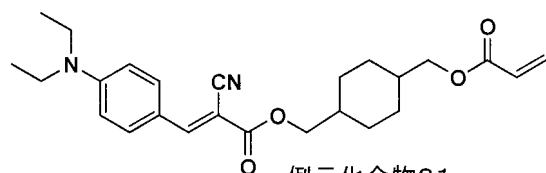
例示化合物18



例示化合物19



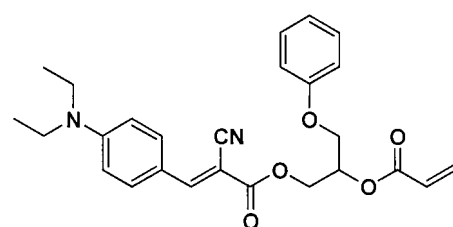
例示化合物20



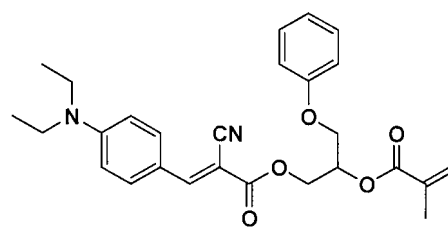
例示化合物21



例示化合物22



例示化合物23



例示化合物24

【0052】

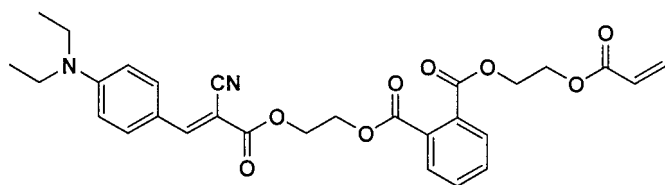
10

20

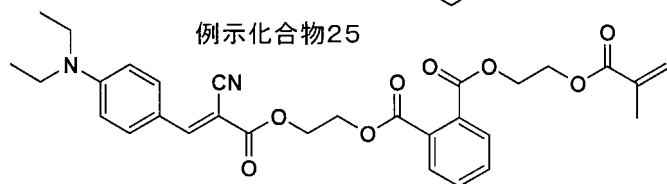
30

40

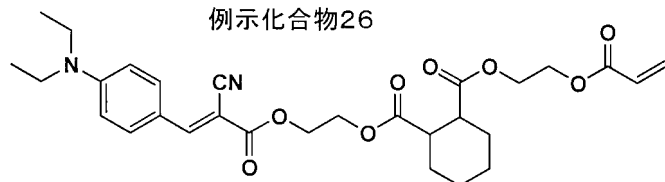
【化 7】



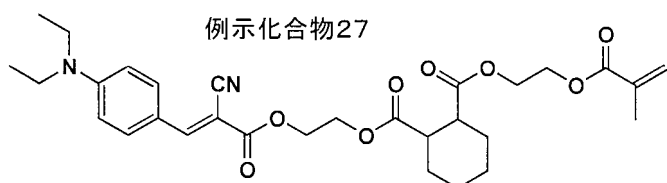
例示化合物25



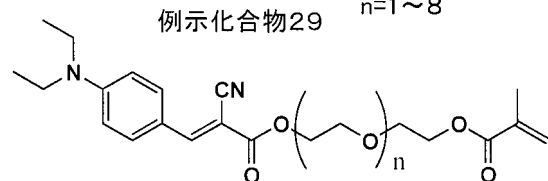
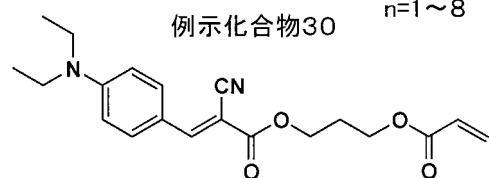
例示化合物26



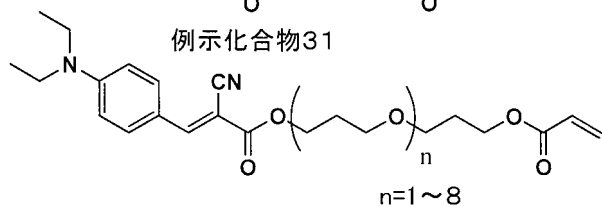
例示化合物27



例示化合物28

例示化合物29 $n=1\sim 8$ 例示化合物30 $n=1\sim 8$ 

例示化合物31



例示化合物32

10

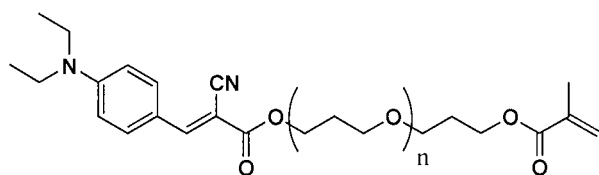
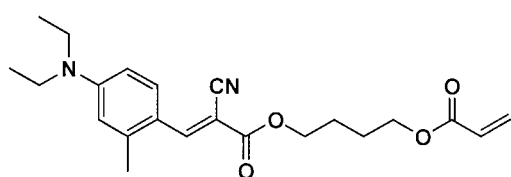
20

30

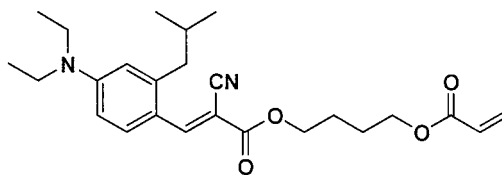
40

【 0 0 5 3 】

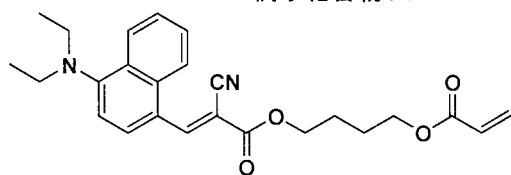
【化 8】

例示化合物33 $n=1\sim 8$ 例示化合物34 $n=1\sim 8$ 例示化合物35 $n=1\sim 8$ 

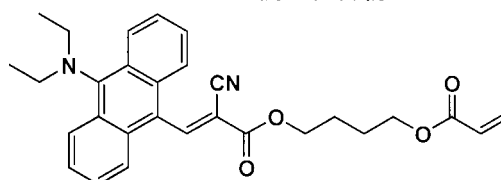
例示化合物36



例示化合物37



例示化合物38



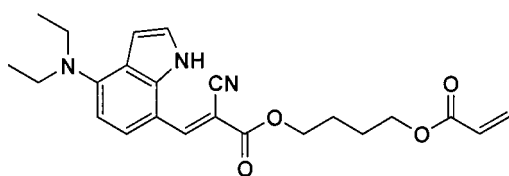
例示化合物39



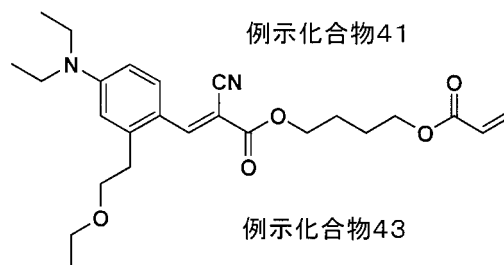
例示化合物40



例示化合物41



例示化合物42



例示化合物43

【 0 0 5 4 】

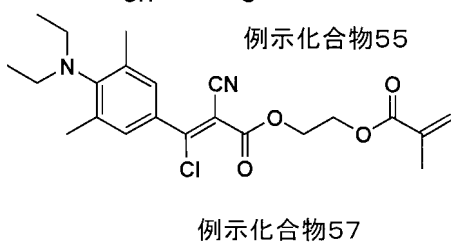
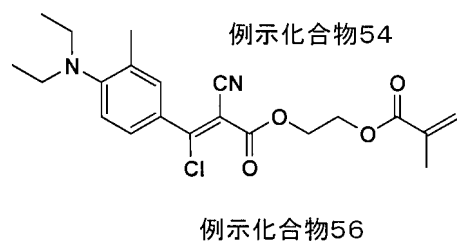
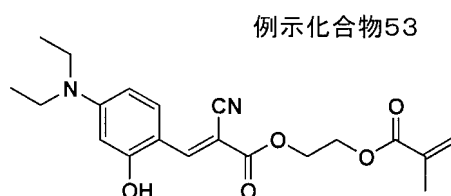
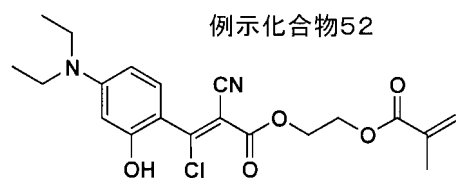
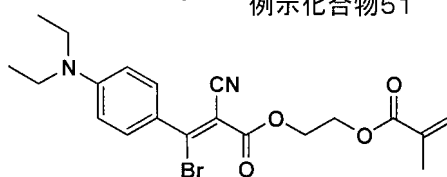
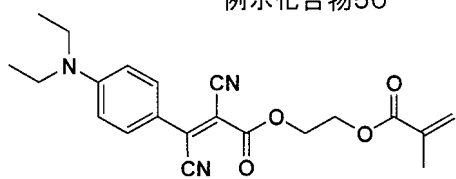
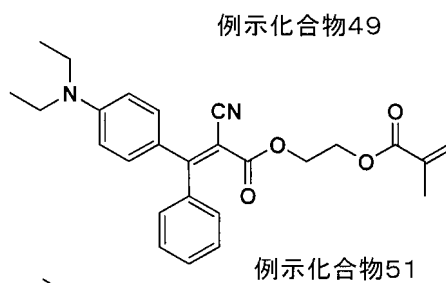
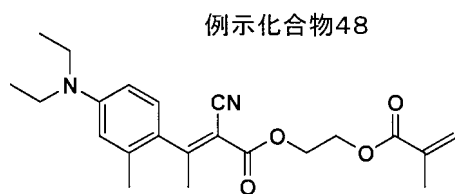
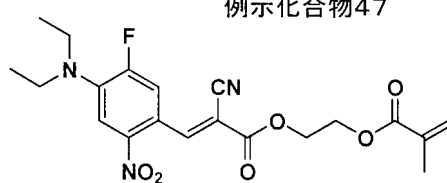
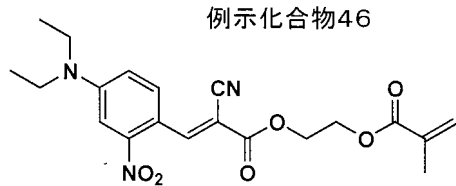
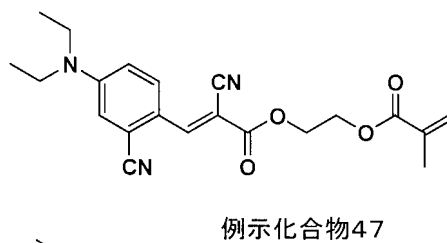
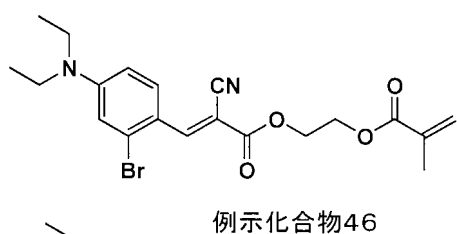
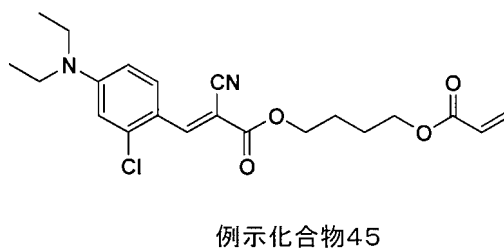
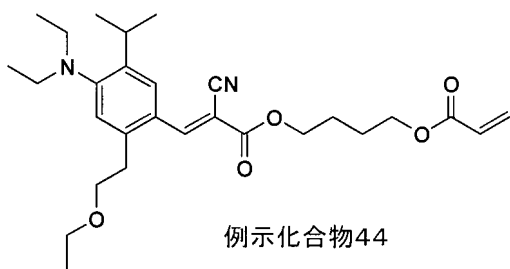
10

20

30

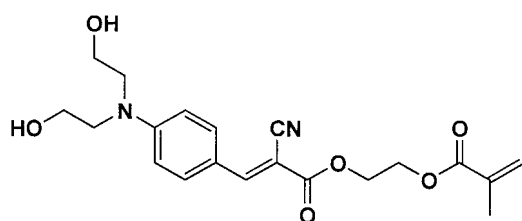
40

【化 9】

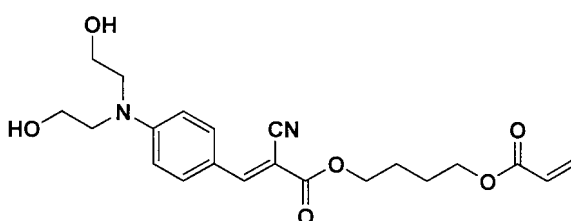


【 0 0 5 5 】

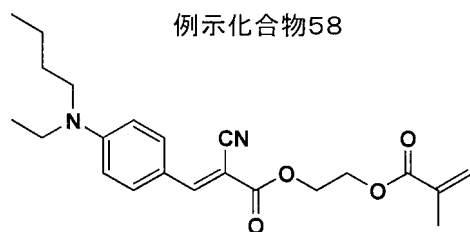
【化 10】



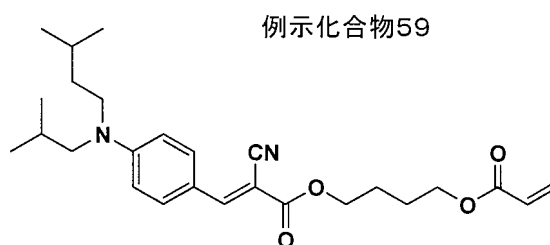
例示化合物58



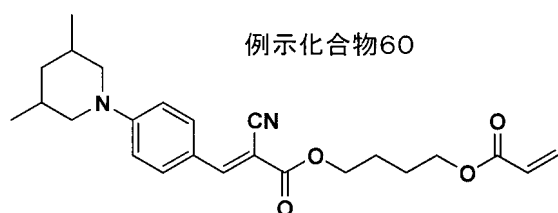
例示化合物59



例示化合物60



例示化合物61



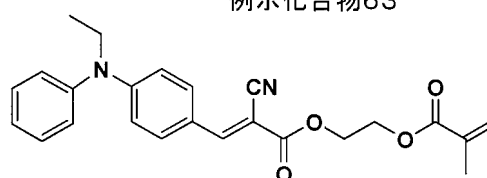
例示化合物62



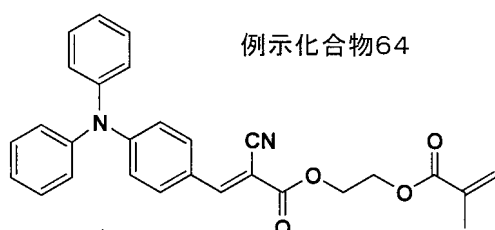
例示化合物63



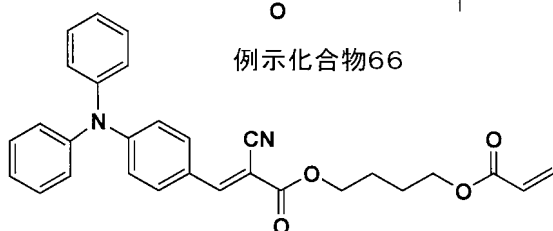
例示化合物64



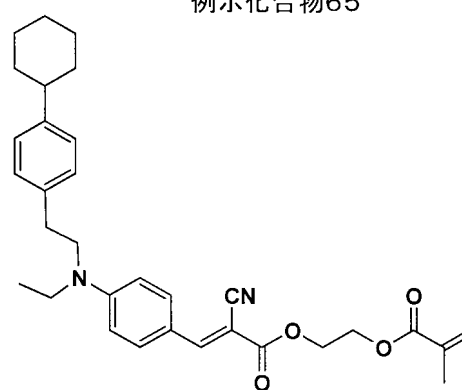
例示化合物65



例示化合物66



例示化合物67



例示化合物69



例示化合物68

【0056】

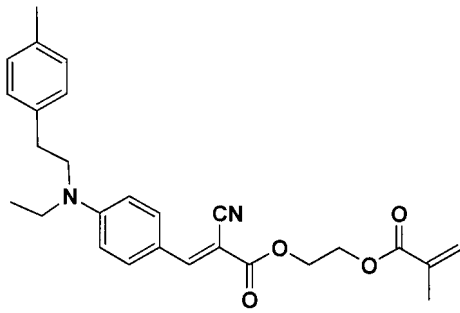
10

20

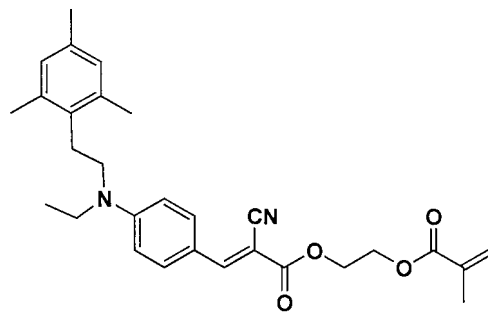
30

40

【化 1 1】

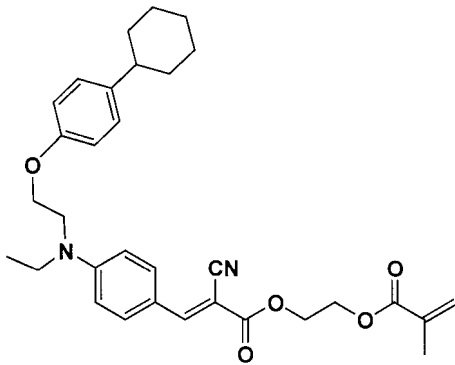


例示化合物70

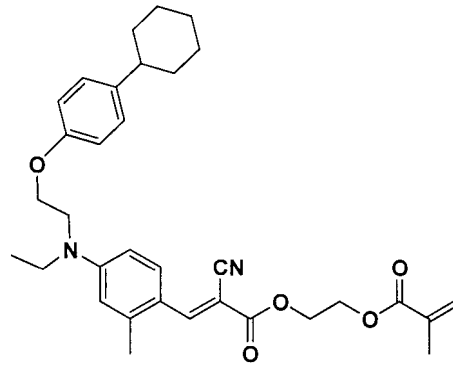


例示化合物71

10

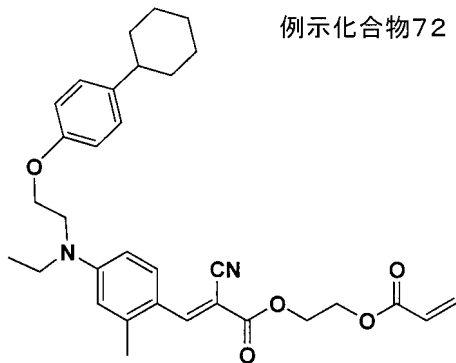


例示化合物72

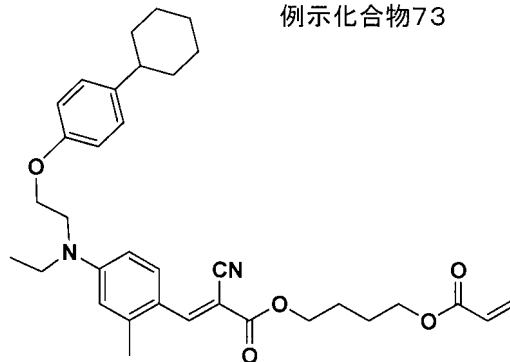


例示化合物73

20

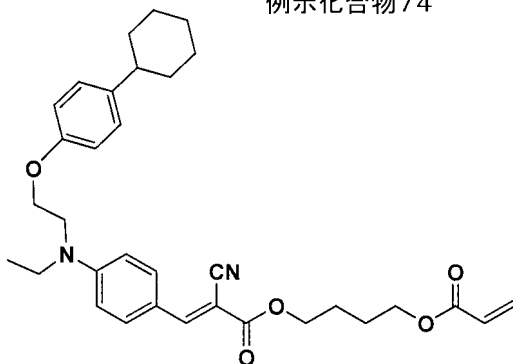


例示化合物74

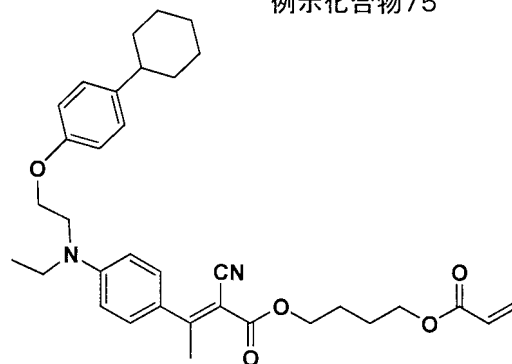


例示化合物75

30



例示化合物76



例示化合物77

40

【0057】

本発明のラジカル重合開始剤(C)について説明する。本発明のラジカル重合開始剤(C)としては、従来公知の重合開始剤を用いることが可能である。具体的には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-ブ

50

ロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；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、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類；その他フェニルグリオキシリクメチルエステル等が挙げられる。より具体的には、イルガキュアー651、イルガキュアー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー500、イルガキュアー1000、イルガキュアー2959、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー379、イルガキュアー1700、イルガキュアー149、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、イルガキュアー819、イルガキュアー784、イルガキュアー261、イルガキュアーOXE-01 (CGI 124)、CGI 242 (BAS F社)、アデカオプトマーN1414、アデカオプトマーN1717、アデカオプトマーN5050 (ADEKA社)、Esacure 1001M (Lamberti社)、特公昭59-1281号公報、特公昭61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号公報ならびに特開昭61-243807号公報記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号公報、特公昭44-6413号公報、特公昭47-1604号公報ならびにUSP第3567453号明細書記載のジアゾニウム化合物公報、USP第2848328号明細書、USP第2852379号明細書ならびにUSP第2940853号明細書記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号公報、特公昭37-13109号公報、特公昭38-18015号公報ならびに特公昭45-9610号公報記載のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-39162号公報、特開昭59-140203号公報ならびに「マクロモレキュルス(MACROMOLECULES)」、第10巻、第1307頁(1977年)記載のヨードニウム化合物をはじめとする各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109851号明細書、ヨーロッパ特許第126712号明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. IMAG. SCI.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレン錯体、特開昭61-151197号公報記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(COORDINATION CHEMISTRY REVIEW)」、第84巻、第85～第277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報記載のアルミナート錯体、特開平2-157760号公報記載のホウ酸塩化合物、特開昭55-127550号公報ならびに特開昭60-202437号公報記載の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物、特開平5-255347号公報記載のスルホニウム錯体またはオキソスルホニウム錯体、特開昭54-99185号公報、特開昭63-264560号公報ならびに特開平10-29977記載のアミノケトン化合物、特開2001-264530号公報、特開2001-261761号公報、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166、特開2008-094770、特開2009-40762、特開2010-15025、特開2010-189279、特開2010-189280公報、特表2010-526846、特表2010-527338、特表2010-527339、USP3558309号明細書(1971年)、USP4202697号明細書(1980年)ならびに特開昭61-24558号公報記載のオキシムエステル化合物等が挙げられる。

【0058】

これらの中でも、好ましくは、アミノケトンに代表されるアセトフェノン類、ホスフィ

10

20

30

40

50

ン類、オキシムエステル化合物が挙げられる。

【0059】

これらは単独または複数の組み合わせで使用することが可能であり、硬化物に求める特性に応じて、任意に混合使用が可能であり、これらのラジカル重合開始剤(C)を用いる場合の使用量は、色素単量体(A)と併用可能なラジカル重合性化合物の総量100重量部に対して0.01から200重量部の範囲で含有され、0.1～100重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

【0060】

本発明の重合性組成物には、硬化性を向上させるために色素単量体(A)以外の重合性単量体(B)を使用することができる。本発明における重合性単量体(B)とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を少なくとも一つ以上を有する化合物を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体のモノマー、オリゴマーないしポリマーの化学形態を持つものである。

【0061】

このような重合性単量体(B)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびそれらの塩、エステル、酸アミドや酸無水物が挙げられ、さらには、ウレタンアクリレート、アクリロニトリル、スチレン誘導体、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下に、本発明における重合性単量体(B)の具体例を挙げる。

【0062】

アクリレート類の例：

単官能アルキルアクリレート類の例：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート。

【0063】

単官能含ヒドロキシアクリレート類の例：

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

【0064】

単官能含ハロゲンアクリレート類の例：

2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 6-ジプロモ-4-ブチルフェニルアクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノール3EO付加アクリレート。

【0065】

単官能含エーテル基アクリレート類の例：

2-メトキシエチルアクリレート、1, 3-ブチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、エチルカル

ビトールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、クレジルポリエチレングリコールアクリレート、p-ノニルフェノキシエチルアクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

【0066】

単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

β-カルボキシエチルアクリレート、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート。

10

【0067】

その他の単官能アクリレート類の例：

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、モルホリノエチルアクリレート、トリメチルシロキシエチルアクリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性-2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン。

20

【0068】

二官能アクリレート類の例：

1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート、ポリエチレングリコール#300ジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジアクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールビス(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル)エーテル、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノベンゾエート、ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、PO変性ビスフェノールAジアクリレート、水素化ビスフェノールAジアクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、PO変性ビスフェノールFジアクリレート、EO変性テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン。

30

40

【0069】

三官能アクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ε-カプロラクトン変性トリアクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリア

50

クリレートトリプロピオネート。

【0070】

四官能以上のアクリレート類の例：

ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルテトラアクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)ホスフェート。

【0071】

メタクリレート類の例：

単官能アルキルメタクリレート類の例：

10

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート。

【0072】

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

20

2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

【0073】

単官能含ハロゲンメタクリレート類の例：

30

2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3EO付加メタクリレート。

【0074】

単官能含エーテル基メタクリレート類の例：

40

2-メトキシエチルメタクリレート、1, 3-ブチレンジグリコールメチルエーテルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレンジグリコールメタクリレート、メトキシポリエチレンジグリコール#400メタクリレート、メトキシジプロピレンジグリコールメタクリレート、メトキシトリプロピレンジグリコールメタクリレート、メトキシジエチレンジグリコールメタクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレンジグリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレンジグリコールメタクリレート、クレジルポリエチレンジグリコールメタクリレート、p-ノニルフェノキシエチルメタクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレンジグリコールメタクリレート、グリシジルメタクリレート。

【0075】

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

β -カルボキシエチルメタクリレート、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート。

50

【0076】

その他の単官能メタクリレート類の例：

ジメチルアミノメチルメタクリレート、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリメチルシロキシエチルメタクリレート、ジフェニル－2－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性－2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等。

【0077】

二官能メタクリレート類の例：

1，4－ブタンジオールジメタクリレート、1，6－ヘキサジオールジメタクリレート、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、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラ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#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#300ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピ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#400ジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジメタクリレート、1，6－ヘキサジオールビス(2－ヒドロキシ－3－メタクリロイルオキシプロピル)エーテル、1，9－ノナンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノベンゾエート、2，2－ビス(4－メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性ビスフェノールAジメタクリレート、水素化ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート、PO変性ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート、2－ヒドロキシ－1，3－ジメタクリロキシプロパン。

【0078】

三官能メタクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ε－カプロラクトン変性トリメタクリレート、1，3，5－トリメタクリロイルヘキサヒドロ－s－トリアジン、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレートトリプロピオネート。

【0079】

四官能以上のメタクリレート類の例：

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、オリゴエステルテトラメタクリレート、トリス(メタクリロイルオキシ)ホスフェート。

【0080】

アリレート類の例：

アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、イソシ

アヌル酸トリアリレート。

【0081】

酸アミド類の例：

アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド、N，N-ジエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン。

【0082】

スチレン類の例：

スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン。

【0083】

他のビニル化合物の例：

酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等。

【0084】

上記の重合性単量体（B）は、以下に示すメーカーの市販品として、容易に入手することができる。例えば、共栄社油脂化学工業(株)社製の「ライトアクリレート」、「ライトエステル」、「エポキシエステル」、「ウレタンアクリレート」および「高機能性オリゴマー」シリーズ、新中村化学(株)社製の「NKエステル」および「NKオリゴ」シリーズ、日立化成工業(株)社製の「ファンクリル」シリーズ、東亜合成化学(株)社製の「アロニックスM」シリーズ、大八化学工業(株)社製の「機能性モノマー」シリーズ、大阪有機化学工業(株)社製の「特殊アクリルモノマー」シリーズ、三菱レイヨン(株)社製の「アクリエステル」および「ダイヤビームオリゴマー」シリーズ、日本化薬(株)社製の「カヤラッド」および「カヤマー」シリーズ、(株)日本触媒社製の「アクリル酸／メタクリル酸エステルモノマー」シリーズ、日本合成化学工業(株)社製の「N I C H I G O-U V 紫外光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、信越酢酸ビニル(株)社製の「カルボン酸ビニルエステルモノマー」シリーズ、(株)興人社製の「機能性モノマー」シリーズ等が挙げられる。

【0085】

また以下に示す環状化合物も重合性単量体（B）として挙げられる。

三員環化合物の例：

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.)、第17巻、3169頁(1979年)記載のビニルシクロプロパン類、マクロモレキュラー・ケミー・ラピッド・コミュニケーション(Makromol.Chem.Rapid Commun.)、第5巻、63頁(1984年)記載の1-フェニル-2-ビニルシクロプロパン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.)、第23巻、1931頁(1985年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.)、第21巻、4331頁(1983年)記載の2-フェニル-3-ビニルオキシラン類、日本化学会第50春期年会講演予稿集、1564頁(1985年)記載の2，3-ジビニルオキシラン類。

【0086】

環状ケテンアセタール類の例：

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.)、第20巻、3021頁(1982年)およびジャーナル・オ

10

20

30

40

50

ブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Lett. Ed.)、第21巻、373頁(1983年)記載の2-メチレン-1, 3-ジオキセパン、ポリマー・プレプレプリント(Polym.Preprints)、第34巻、152頁(1985年)記載のジオキソラン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.)、第20巻、361頁(1982年)、マクロモレキュラー・ケミー(Makromol.Chem.)、第183巻、1913頁(1982年)およびマクロモレキュラー・ケミー(Makromol.Chem.)、第186巻、1543頁(1985年)記載の2-メチレン-4-フェニル-1, 3-ジオキセパン、マクロモレキュルズ(Macromolecules)、第15巻、1711頁(1982年)記載の4, 7-ジメチル-2-メチレン-1, 3-ジオキセパン、ポリマー・プレプレプリント(Polym.Preprints)、第34巻、154頁(1985年)記載の5, 6-ベンゾ-2-メチレン-1, 3-ジオセパン。

10

【0087】

さらに、重合性単量体(B)は、以下に示す文献に記載のものも挙げることができる。例えば、山下晋三ら編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年、大成社)や加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」、(1985年、高分子刊行会)、ラドテック研究会編、赤松清編、「新・感光性樹脂の実際技術」、(1987年、シーエムシー)、遠藤剛編、「熱硬化性高分子の精密化」、(1986年、シーエムシー)、滝山榮一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)、ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、(2002年、シーエムシー)が挙げられる。

【0088】

20

本発明の重合性単量体(B)は、ただ一種のみ用いても、所望とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合したものを用いても構わない。

【0089】

本発明の重合性組成物には、上記モノマー以外にオリゴマー、プレポリマーと呼ばれるものを使用できる。具体的には、ダイセルUCB社製「Ebecryl 230、244、245、270、280/15IB、284、285、4830、4835、4858、4883、8402、8803、8800、254、264、265、294/35HD、1259、1264、4866、9260、8210、1290、1290K、5129、2000、2001、2002、2100、KRM7222、KRM7735、4842、210、215、4827、4849、6700、6700-20T、204、205、6602、220、4450、770、IRR567、81、84、83、80、657、800、805、808、810、812、1657、1810、IRR302、450、670、830、835、870、1830、1870、2870、IRR267、813、IRR483、811、436、438、446、505、524、525、554W、584、586、745、767、1701、1755、740/40TP、600、601、604、605、607、608、609、600/25TO、616、645、648、860、1606、1608、1629、1940、2958、2959、3200、3201、3404、3411、3412、3415、3500、3502、3600、3603、3604、3605、3608、3700、3700-20H、3700-20T、3700-25R、3701、3701-20T、3703、3702、RDX63182、6040、IRR419」、サートマー社製「CN104、CN120、CN124、CN136、CN151、CN2270、CN2271E、CN435、CN454、CN970、CN971、CN972、CN9782、CN981、CN9893、CN991」、BASF社製「Laromer EA81、LR8713、LR8765、LR8986、PE56F、PE44F、LR8800、PE46T、LR8907、PO43F、PO77F、PE55F、LR8967、LR8981、LR8982、LR8992、LR9004、LR8956、LR8985、LR8987、UP35D、UA19T、LR9005、PO83F、PO33F、PO84F、PO94F、LR8863、LR8869、LR8889、LR8997、LR8996、LR9013、LR9019、PO9026V、PE9027V」、コグニス社製

30

40

50

「フォトマー 3005、3015、3016、3072、3982、3215、5010、5429、5430、5432、5662、5806、5930、6008、6010、6019、6184、6210、6217、6230、6891、6892、6893-20R、6363、6572、3660」、根上工業社製「アートレジン UN-9000HP、9000PEP、9200A、7600、5200、1003、1255、3320HA、3320HB、3320HC、3320HS、901T、1200TPK、6060PTM、6060P」、日本合成化学社製「紫光 UV-6630B、7000B、7510B、7461TE、3000B、3200B、3210EA、3310B、3500BA、3520TL、3700B、6100B、6640B、1400B、1700B、6300B、7550B、7605B、7610B、7620EA、7630B、7640B、2000B、2010B、2250EA、2750B」、日本化薬社製「キャラッド R-280、R-146、R131、R-205、EX2320、R190、R130、R-300、C-0011、TCR-1234、ZFR-1122、UX-2201、UX-2301、UX3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101、MAX-5101、MAX-5100、MAX-3510、UX-4101」等が挙げられる。

【0090】

また本発明の重合性組成物には、樹脂を使用することができる。ここで樹脂とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体の化学形態を持つものである。

【0091】

分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム等が挙げられる。これらの樹脂は、その中の1種または2種以上を用いることができる。

【0092】

さらに本発明の重合性組成物は、いわゆるアルカリ現像型のフォトレジスト材料として画像形成用に用いる等の目的のために、下記に示すカルボキシル基含有ポリマーを添加して用いても良い。カルボキシル基含有ポリマーはアルカリ水溶液に対する溶解性を有するため、本発明の重合性組成物を用いて作成した膜を部分的に硬化すれば、アルカリ水溶液に対する溶解度の違いから、いわゆるネガ型レジストのパターンを形成することが可能である。ここでカルボキシル基含有ポリマーとは、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。これらの共重合体は単独であるいは2種以上混合しても差し支えない。

【0093】

ここで、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等のアクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル類、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル等の水酸基含有アクリル酸エステル類、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等の窒素含有アクリル酸エステル類、アクリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸モルホルル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル等のその他アクリル酸エステル類を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0094】

メタアクリル酸エステルとしては、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メ

タアクリル酸-n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸-t-ブチル、メタアクリル酸-2-エチルヘキシル等のメタアクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル類、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル等の水酸基含有メタアクリル酸エステル類、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等の窒素含有メタアクリル酸エステル類、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸モルホルル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸シクロヘキシル等のその他メタアクリル酸エステル類を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0095】

(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとしては、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、アクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

【0096】

本発明の重合性組成物は、成膜性を高めるため有機高分子重合体等のバインダーと混合して使用することが可能である。

【0097】

さらに本発明の重合性組成物と混合して使用可能なバインダーとしては、ポリアクリレート類、ポリ- α -アルキルアクリレート類、ポリアミド類、ポリビニルアセタール類、ポリホルムアルデヒド類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリビニルエステル類等の重合体、共重合体が挙げられ、さらに具体的には、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂その他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実際技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」、657~767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体が挙げられる。

【0098】

また、本発明の重合性組成物は、さらなる感度向上や、硬化後の膜特性を向上させる目的で、増感剤を併用することが可能である。

【0099】

本発明の重合性組成物と混合して併用可能な増感剤としては、ベンゾフェノン誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン誘導体、ベンジルやカンファーキノンなどに代表される1, 2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキシノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体などが挙げられ、その他さらに具体例には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能

材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。上記、増感剤の中でチオキサントン誘導体としては、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等を挙げることができ、ベンゾフェノン類としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができ、クマリン類としては、クマリン1、クマリン338、クマリン102等を挙げることができ、ケトクマリン類としては、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0100】

本発明の重合性組成物に添加可能な増感剤の使用量は、ラジカル重合開始剤(C)100重量部に対して、0.01~100重量部の範囲が好ましく、さらに0.1~50重量部の範囲がより好ましい。

【0101】

本発明の重合性組成物は、粘度調整をはじめとする塗工適正の向上等を目的として、必要に応じて溶媒を添加して使用することも可能である。本発明の着色重合性組成物に添加して使用することのできる溶媒は特に限定されず、本発明の着色重合性組成物と均一に混合することのできる溶媒であればいかなるものも使用可能である。例えば、アルコール系、ケトン系、エステル系、芳香族系、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系などの公知の溶媒等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0102】

また、本発明の重合性組成物は保存時の重合を防止する目的で重合防止剤を添加することが可能である。

【0103】

本発明の重合性組成物に添加可能な重合防止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等を挙げることができ、これらの重合防止剤は、ラジカル重合性化合物(C)100重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

30

【0104】

また、本発明の重合性組成物はさらに重合を促進する目的で、アミンやチオール、ジスルフィドなどに代表される重合促進剤や連鎖移動触媒を添加することが可能である。

【0105】

本発明の重合性組成物に添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノアセトフェノン、N-フェニルグリシン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、オクチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン、フェニルジエタノールアミン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、アニリンアクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル等のアミン類、USP第4414312号明細書や特開昭64-13144号公報記載のチオール類、特開平2-291561号公報記載のジスルフィド類、USP第3558322号明細書や特開昭64-17048号公報記載のチオン類、特開平2-291560号公報記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類が挙げられる。

40

50

【0106】

本発明の重合性組成物には、基材への濡れ性を向上させる目的で、表面調整剤を加えることができる。表面調整剤の具体例としては、ビックケミー社製「BYK-300、302、306、307、310、315、320、322、323、325、330、331、333、337、340、344、370、375、377、350、352、354、355、356、358N、361N、357、390、392、UV3500、UV3510、UV3570」テゴケミー社製「Tegorad-2100、2200、2250、2500、2700」等が挙げられる。これら表面調整剤は、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0107】

本発明における併用してもよい表面調整剤は、重合性組成物中に0～5.0重量%の範囲で用いられる。

【0108】

本発明の重合性組成物はさらに目的に応じて、染料、有機および無機顔料、顔料分散剤、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、増量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、色素前駆体、紫外線吸収剤、発砲剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体、樹脂型分散剤等の分散剤シランカップリング剤や4級アンモニウムクロライド等の貯蔵安定剤、可塑剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、赤外吸収剤、界面活性剤、チキソトロピー剤、抗菌剤、シリカ等の微粒子やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。

【0109】

本発明の重合性組成物は重合反応に際して、熱または紫外線や可視光線、近赤外線等、電子線等によるエネルギーの付与により重合し、目的とする重合物を得ることが可能であるが、エネルギーの付与をする光源として、250nmから450nmの波長領域に発光の主波長を有する光源が好ましい。250nmから450nmの波長領域に発光の主波長を有する光源の例としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、Nd-YAG3倍波レーザー、He-Cdレーザー、窒素レーザー、Xe-Clエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、365nm、375nm、385nmに発行波長を有するLEDランプ光源などの各種光源が挙げられる。なお本明細書でいう、紫外線や可視光、近赤外線等の定義は久保亮五ら編「岩波理化学辞典第4版」(1987年、岩波)によった。

【0110】

故に、バインダーその他とともに基板上に塗布して各種インキ、インクジェットインキ、オーバーコートニス、各種刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、光ファイバー、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、さらには接着剤、粘着剤、粘接着剤、剥離コート剤、封止剤および各種塗料に応用することが可能である。

【0111】

本発明の重合性組成物を塗布する部材は、ガラス、プラスチック、金属および紙からなる群から適宜選択することができる。さらに、複数の部材から構成される複合部材も選択することができる。これらの部材は、板、フィルム、紙のように平坦な形状のものでもよいし、立体的な形状のものでもよい。プラスチック製のフィルムとしては、透明であるものが好ましい。

【0112】

プラスチックの素材としては、たとえば、ポリエステル系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、アクリル系ポリマー等の透明ポリマーが挙げられる

。

ポリエステル系ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。セルロース系ポリマーとしては、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)等が挙げられる。アクリル系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【0113】

プラスチックの素材として、スチレン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、およびアミド系ポリマー等の透明ポリマーも挙げられる。

スチレン系ポリマーとしては、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等が挙げられる。オレフィン系ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等が挙げられる。アミド系ポリマーとしては、ナイロンや芳香族ポリアミド等が挙げられる。

【0114】

さらに、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニルスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、およびエポキシ系ポリマー、ならびに前記ポリマーのブレンド物等の透明ポリマー等も挙げられる。

【0115】

本発明のスチリル色素単量体(A)からなる重合性組成物は、その色相自体は黄色を呈するものであり、顔料と併用して用いることで、同色の黄色、さらに緑色、赤色を呈する着色組成物とすることができ、堅牢性に優れ、かつ発色性、色再現性に優れた着色剤を得ることができる。以下にこれらに用いることのできる顔料について述べる。

【0116】**[緑色顔料]**

緑色顔料としては、ポリハロゲン化フタロシアニン顔料を用いることが好ましい。ポリハロゲン化フタロシアニン顔料とは、少なくとも2つ以上のハロゲン原子を有するフタロシアニン顔料を表すものである。具体的には、C. I. ピグメント グリーン7、36、37、58等が挙げられる。

【0117】**[青色顔料]**

青色顔料としては、アルミニウムフタロシアニン顔料を用いることが好ましいものである。アルミニウムフタロシアニン顔料は、ハロゲン化フタロシアニン顔料と比べて、着色力が高い点で好ましい顔料である。これにより顔料の添加量を低減したり、カラーフィルタの膜厚を小さくすることができる。またハロゲン原子を含有しない点も環境安全性を考慮した場合に好ましいものである。そして、アルミニウムフタロシアニン顔料は軸置換基を変更すると色相が変化する。軸置換基としてはリン酸化合物、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物が好ましい。

【0118】**[黄色顔料]**

併用可能な黄色顔料としては、C. I. ピグメント イエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、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、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、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、198、199、213、214、218、219

、 2 2 0、又は 2 2 1 等の黄色顔料を挙げることができる。

【0 1 1 9】

[赤色顔料]

赤色顔料としては、C. I. ピグメント レッド 7、1 4、4 1、4 8 : 1、4 8 : 2、4 8 : 3、4 8 : 4、5 7 : 1、8 1、8 1 : 1、8 1 : 2、8 1 : 3、8 1 : 4、1 2 2、1 4 6、1 4 9、1 5 0、1 6 6、1 6 8、1 6 9、1 7 6、1 7 7、1 7 8、1 7 9、1 8 4、1 8 5、1 8 7、2 0 0、2 0 2、2 0 8、2 1 0、2 2 1、2 4 2、2 4 6、2 5 4、2 5 5、2 6 4、2 6 9、2 7 0、2 7 2、2 7 3、2 7 4、2 7 6、2 7 7、2 7 8、2 7 9、2 8 0、2 8 1、2 8 2、2 8 3、2 8 4、2 8 5、2 8 6、又は 2 8 7 等が用いられる。

10

【0 1 2 0】

[赤色染料]

また、キサンテン系、アゾ系、ジスアゾ系、アントラキノ系などの赤色染料も使用できる。具体的には、C. I. アシッドレッド 5 2、8 7、9 2、2 8 9、3 3 8 などのキサンテン系酸性染料の造塩化合物等が挙げられる。

【0 1 2 1】

また、赤色着色剤はさらに黄色顔料、橙色顔料を併用してもよい。黄色顔料に関しては、前記した黄色顔料と同義である。

【0 1 2 2】

[橙色顔料]

橙色顔料としては、C. I. ピグメント オレンジ 3 8、4 3、7 1、又は 7 3 等が用いられる。

20

【0 1 2 3】

本発明の重合性組成物は、カラーフィルタ用途、インクジェットインキ用途などの各種インキ用途で 사용할 ことができる。

【0 1 2 4】

まず、本発明のカラーフィルタ用着色組成物について詳述する。

【0 1 2 5】

本発明の重合性組成物を含んでなるカラーフィルタ用着色組成物は、その色相自体は黄色を呈するものであり、顔料や染料と併用して用いることで、同色の黄色、さらに緑色、赤色を呈する着色組成物とすることができ、耐性に優れ、かつ発色性、色再現性に優れた着色剤を得ることができる。中でも本発明の着色組成物は、緑色顔料及び／または青色顔料と併用することで、高光度、高 C R 比を有する、緑色フィルタセグメントに用いる緑色着色剤を得ることができる。また、本発明の着色組成物は、赤色顔料と併用することで、高光度、高 C R 比を有する、赤色フィルタセグメントに用いる赤色着色剤を得ることができる。また、本発明の着色組成物は、黄色顔料と併用することで、高光度、高 C R 比を維持しながら耐性に優れ、着色力のある、黄色フィルタセグメントに用いる黄色着色剤を得ることができる。さらに、十分な溶解性を有しているために、分散レス化が可能となる。

30

【0 1 2 6】

<有機顔料>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物に使用される顔料としては、前記した有機顔料が挙げられる。これらはただ一種のみ用いても、または色相および濃度の調整等を目的とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合した系でもかまわない。

40

【0 1 2 7】

<バインダー樹脂>

バインダー樹脂は、顔料や色素などの着色剤、特に本発明のスチリル色素単量体 (A) を分散するもの、もしくは本発明のスチリル色素単量体 (A) を染色、浸透させるものであって、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。

【0 1 2 8】

(熱可塑性樹脂)

50

バインダー樹脂に用い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）、ポリブタジエン、およびポリイミド樹脂等が挙げられる。中でもアクリル樹脂を用いることが好ましい。

【0129】

（熱硬化性樹脂）

バインダー樹脂に用い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、尿素樹脂、カルド樹脂、およびフェノール樹脂等が挙げられる。

【0130】

＜有機溶剤＞

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、着色剤を十分にモノマー、樹脂などに溶解させ、ガラス基板等の基板上に乾燥膜厚が0.2～5 μmとなるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために溶剤を含有させることができる。

【0131】

有機溶剤としては、例えば乳酸エチル、ベンジルアルコール、1, 2, 3-トリクロロプロパン、1, 3-ブタンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、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、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブチルアセテート、4-ヘプタノン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、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-ブチルアルコール、n-ブチルベンゼン、n-プロピルアセテート、o-キシレン、o-クロロトルエン、o-ジエチルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-クロロトルエン、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、γ-ブチrolacton、イソブチルアルコール、イソホロン、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、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エチルエーテル、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ターシャリーブチルエーテル、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ブチルエーテルアセテート、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ヘキシルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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モノイソプロピルエーテル、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、ジ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、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコール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、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、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メチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリ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、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、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エチ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、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メチルエーテル、プロピレングリコー

10

20

30

40

50

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メチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

【0132】

これらの有機溶剤は、1種を単独で、若しくは2種以上を混合して用いることができる。2種以上の混合溶剤とする場合、上記の好ましい有機溶剤が、全体の有機溶剤100重量部中65～95重量%含有されていることが好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが、主成分であることが好ましく、全有機溶剤中65～100重量%含有されていることが好ましいものである。

10

【0133】

また、有機溶剤は、着色組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚のフィルタセグメントを形成できることから、着色剤の全重量100重量部に対し、500～4000重量部の量で用いることが好ましい。

【0134】

<着色組成物の製造方法>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、本発明のスチリル色素単量体(A)を含む着色剤を、前記樹脂と、必要に応じて溶剤とからなる着色剤担体中に、好ましくは色素誘導体などの分散助剤と一緒に、三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、又はアトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる。また、本発明のスチリル色素単量体(A)の溶解性が高い場合、具体的には使用する溶剤への溶解性が高く、攪拌により溶解、異物が確認されない状態であれば、上記のような微細に分散して製造する必要はない。

20

【0135】

また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、顔料、本発明のスチリル色素単量体(A)、その他の着色剤等を別々に着色剤担体に分散したものを混合して製造することもできる。

【0136】

(分散助剤)

着色剤を着色剤担体中に分散する際には、適宜、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の分散助剤を用いることができる。分散助剤は、着色剤の分散に優れ、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて着色剤を着色剤担体中に分散してなる着色組成物を用いた場合には、分光透過率の高いカラーフィルタが得られる。

30

【0137】

本発明において、本発明のスチリル色素単量体(A)は、併用する顔料の分散助剤としての役割を果たすこともできる。

【0138】

色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられ、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。

40

【0139】

色素誘導体の配合量は、分散性向上の点から、着色剤100重量部に対し、好ましくは0.5重量部以上、さらに好ましくは1重量部以上、最も好ましくは3重量部以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、着色剤100重量部に対し、好ましくは40重量部以下、最も好ましくは35重量部以下である。

【0140】

樹脂型分散剤は、着色剤に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、着色剤担体と相溶

50

性のある部位とを有し、着色剤に吸着して着色剤担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸（部分）アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤、（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加化合物、リン酸エステル系等が用いられ、これらは単独または２種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

10

【0141】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2009、2010、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155、2163、2164またはAnt i-Terra-U、203、204、またはBYK-P104、P104S、220S、6919、21116、21324またはLactimon、Lactimon-WSまたはBykumen等、日本ルーブリール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、56000、76500等、チバ・ジャパン社製のEFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

20

30

【0142】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、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、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリ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、スチレン－アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、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のアニオン性界面活性剤；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等のノニオン性界面活性剤；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のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは２種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

40

【0143】

樹脂型分散剤、界面活性剤を添加する場合には、着色剤１００重量部に対し、好ましく

50

は0.1～55重量部、さらに好ましくは0.1～45重量部である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量部未満の場合には、添加した効果が得られ難く、配合量が55重量部より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【0144】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、さらに重合性単量体（B）および／またはラジカル重合開始剤（C）を添加し、カラーフィルタ用感光性着色組成物として使用することが出来る。

【0145】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フォトリソグラフィによりフィルタセグメントを形成する場合は、光重合開始剤等を加えて溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材の形態で調整することができる。光重合開始剤を使用する際の配合量は、着色剤の全量100重量部に対し、5～200重量部であることが好ましく、光硬化性および現像性の観点から10～150重量部であることがより好ましい。

【0146】

さらに、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、増感剤を含有させることができる。

【0147】

<多官能チオール>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、連鎖移動剤としての働きをする多官能チオールを含有することができる。

多官能チオールは、チオール基を2個以上有する化合物であればよく、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ブタンジオールビスチオプロピオネート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-（N,N-ジブチルアミノ）-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン等が挙げられる。

これらの多官能チオールは、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0148】

多官能チオールの含有量は、カラーフィルタ用着色組成物の全固形分の重量を基準（100重量%）として好ましくは0.1～30重量%であり、より好ましくは1～20重量%である。多官能チオールの含有量が0.1重量%未満では多官能チオールの添加効果が不十分であり、30重量%を越えると感度が高すぎて逆に解像度が低下する。

【0149】

<酸化防止剤>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤は、カラーフィルタ用着色組成物に含まれる光重合開始剤や熱硬化性化合物が、熱硬化やITOアニール時の熱工程によって酸化し黄変することを防ぐため、塗膜の透過率を高くすることができる。そのため、酸化防止剤を含むことで、加熱工程時の酸化による黄変を防止し、高い塗膜の透過率を得る事ができる。

【0150】

本発明における「酸化防止剤」とは、紫外線吸収機能、ラジカル補足機能、または、過氧化物分解機能を有する化合物であればよく、具体的には、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、イオウ系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒドロキシルアミン系、サルチル酸エステル系、およびトリアジン系の化合

10

20

30

40

50

物があげられ、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤等が使用できる。

【0151】

これらの酸化防止剤の中でも、塗膜の透過率と感度の両立の観点から、好ましいものとしては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤またはイオウ系酸化防止剤が挙げられる。また、より好ましくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、またはリン系酸化防止剤である。

【0152】

これらの酸化防止剤は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0153】

酸化防止剤の含有量は、カラーフィルタ用着色組成物の固形分重量を基準（100重量％）として、0.5～5.0重量％の場合、明度、感度が良好であるためより好ましい。

【0154】

<アミン系化合物>

また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、溶存している酸素を還元する働きのあるアミン系化合物を含有させることができる。

【0155】

このようなアミン系化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、及びN、N-ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。

【0156】

<レベリング剤>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性を良くするため、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、主鎖にポリエーテル構造またはポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製FZ-2122、ビックケミー社製BYK-333などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ビックケミー社製BYK-310、BYK-370などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、着色組成物の合計100重量％中、0.003～0.5重量％用いることが好ましい。

【0157】

レベリング剤として特に好ましいものとしては、分子内に疎水基と親水基を有するいわゆる界面活性剤の一種で、親水基を有しながらも水に対する溶解性が小さく、着色組成物に添加した場合、その表面張力低下能が低いという特徴を有し、さらに表面張力低下能が低いにも拘らずガラス板への濡れ性が良好なものが有用であり、泡立ちによる塗膜の欠陥が出現しない添加量において十分に帯電性を抑止できるものが好ましく使用できる。このような好ましい特性を有するレベリング剤として、ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンが好ましく使用できる。ポリアルキレンオキサイド単位としては、ポリエチレンオキサイド単位、ポリプロピレンオキサイド単位があり、ジメチルポリシロキサンは、ポリエチレンオキサイド単位とポリプロピレンオキサイド単位とを共に有していてもよい。

【0158】

また、ポリアルキレンオキサイド単位のジメチルポリシロキサンとの結合形態は、ポリアルキレンオキサイド単位がジメチルポリシロキサンの繰り返し単位中に結合したペンダント型、ジメチルポリシロキサンの末端に結合した末端変性型、ジメチルポリシロキサン

10

20

30

40

50

と交互に繰り返し結合した直鎖状のブロックコポリマー型のいずれであってもよい。ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンは、東レ・ダウコーニング株式会社から市販されており、例えば、FZ-2110、FZ-2122、FZ-2130、FZ-2166、FZ-2191、FZ-2203、FZ-2207が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0159】

レベリング剤には、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、または両性の界面活性剤を補助的に加えることも可能である。界面活性剤は、2種以上混合して使用しても構わない。

【0160】

レベリング剤に補助的に加えるアニオン性界面活性剤としては、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、アルキルナフタリ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、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0161】

レベリング剤に補助的に加える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が挙げられる。レベリング剤に補助的に加える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などの；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、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤、また、フッ素系やシリコン系の界面活性剤が挙げられる。

【0162】

<硬化剤、硬化促進剤>

また本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、熱硬化性樹脂の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。前記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-（ジメチルアミノ）-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N，N-ジメチルベンジルアミン等）、4級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、S-トリアジン誘導体（例えば、2，4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2，4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4，6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2，4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは1種単独で使用してもよく

10

20

30

40

50

、2種以上を併用してもよい。前記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂100重量部に対し、0.01～15重量部が好ましい。

【0163】

＜その他の添加剤成分＞

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。また、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。

【0164】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、 α -ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。貯蔵安定剤は、着色剤の全量100重量部に対し、0.1～10重量部の量で用いることができる。

【0165】

密着向上剤としては、ビニルトリス（ β -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、 γ -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、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（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、 β -（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、 β -（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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -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、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -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のシランカップリング剤が挙げられる。密着向上剤は、着色組成物中の着色剤の全量100重量部に対し、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の量で用いることができる。

【0166】

＜粗大粒子の除去＞

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように着色組成物は、実質的に0.5 μ m以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは0.3 μ m以下であることが好ましい。

【0167】

次に、本発明のインクジェットインキ用着色組成物について詳述する。

【0168】

本発明のインクジェットインキとしては、活性エネルギー線硬化型インクジェットインキが挙げられる。

【0169】

本発明で使用されるインクジェットインキ用着色組成物の顔料としては、前記した有機顔料が挙げられる。これらはただ一種のみ用いても、または色相および濃度の調整等を目的とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合した系でもかまわない。

【0170】

本発明では、顔料を併用する場合、顔料の分散性およびインキの保存安定性を向上させるために顔料分散剤を添加するのが好ましい。顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン

酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、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塩、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ノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート等を用いることができる。

【0171】

本発明のインクジェットインキ用着色組成物には、顔料を併用する場合、顔料の分散性およびインキの保存安定性をより向上させるために、有機顔料の誘導体を顔料の分散時に配合することが可能である。

【0172】

本発明のインクジェットインキ用着色組成物は、モノマー、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作成しておいてモノマーで希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インキ成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインキが調製される。インキは、孔径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下さらには、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0173】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、 25°C での粘度が $5\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ と高めに調整することが好ましい。 25°C での粘度が $5\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のインキは、特に通常の $4\sim 10\text{ KHz}$ の周波数を有するヘッドから、 $10\sim 50\text{ KHz}$ の高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。

粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

【0174】

また、本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、ピエゾヘッドにおいては、 $10\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の電導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインキとすることが好ましい。また、コンティニュアスタイプにおいては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、 $0.5\text{ mS}/\text{cm}$ 以上の電導度に調整する必要がある。

【0175】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを使用するには、まずこのインクジェットインキをインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから基材上に吐出し、その後紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上の組成物は速やかに硬化する。

【0176】

本発明で用いることのできる基材としては、非コート紙、コート紙、非吸収性支持体等が挙げられる。

【0177】

具体的な非吸収性支持体としては、各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムが挙げられ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることが出来る。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、金属類やガラス類も使用することが出来る。

【0178】

本発明で得られた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、従来同様の手法を用いて、印刷や硬化をすることが出来る。

【実施例】

【0179】

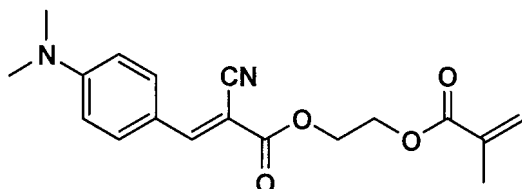
以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例のみに、なんら限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、例中、部とは重量部を示す。

【0180】

<スチリル色素単量体（A）の製造方法>

実施例1（例示化合物1の製造）

【化12】

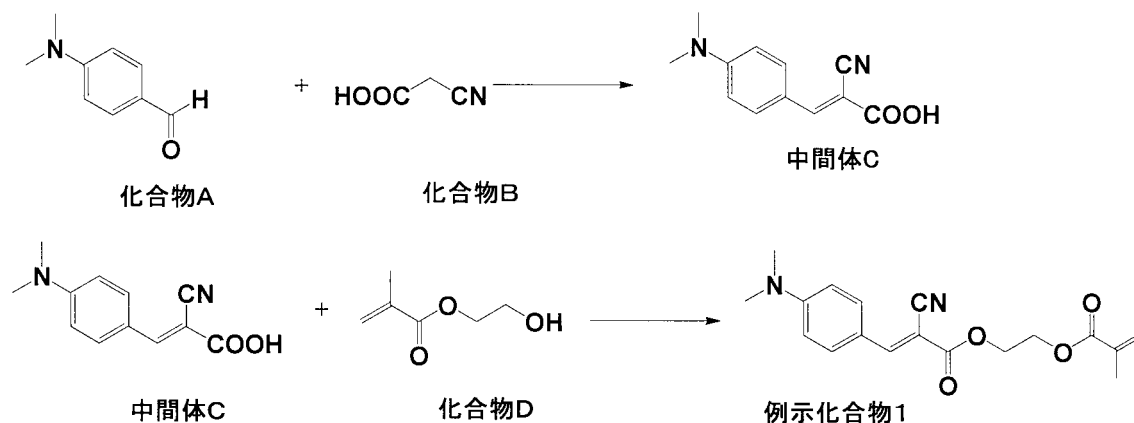


10

【0181】

例示化合物1の反応式

【化13】



20

30

【0182】

（中間体Cの合成）

化合物A 4.0部と化合物B 3.6部、ピペリジン 1.2部、アセトン 40部を混合し、50℃で5時間攪拌した。反応後の溶液を濃縮することでアセトン除去し、メタノールを100部入れ、30分間室温で攪拌後、吸引ろ過で固体を収集した。真空乾燥機（40℃）で一晩乾燥し、4.4部の生成物を得た。収率は72%であった。質量分析装置（TOF-MS：ブルカー・ダルトニクス社製 autoflex II）で化合物の同定を行った。m/z = 216（分子量 216.24）であり、中間体Cであることを確認した。

【0183】

（例示化合物1の合成）

中間体C 5.0部と化合物D 3.6部、1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩 5.3部、ピリジン 20部を混合し、70℃で3時間攪拌した。放冷後、クロロホルム100部、イオン交換水100部を添加し、抽出した。さらに、抽出したクロロホルム層を、飽和食塩水100部で2回洗浄した。そして、得られたクロロホルム層に硫酸マグネシウム（無水物）を10部添加し、室温で30分攪拌することで脱水した。その後、硫酸マグネシウムを吸引ろ過でろ別して、得られたクロロホルム層をヘキサン200部へ滴下し、1時間攪拌後、吸引ろ過で得られた固体を収集した。真空乾燥機（40℃）で一晩乾燥し、5.4部の生成物を得た。収率は71%であった。質量分析装置（TOF-MS：ブルカー・ダルトニクス社製 autoflex II）

40

50

で化合物の同定を行った。 $m/z = 328$ （分子量 328.36）であり、例示化合物 1 であることを確認した。また、 ^1H NMR（JEOL 社製 JMN-ECX400P）を測定し例示化合物 1 であることを確認した。 ^1H NMR スペクトルを図 1 に示す。

【0184】

実施例 2（例示化合物 2、11、12、15、16、21、24、25、27、36、38、45、50、55、69、73、76、77 の製造）

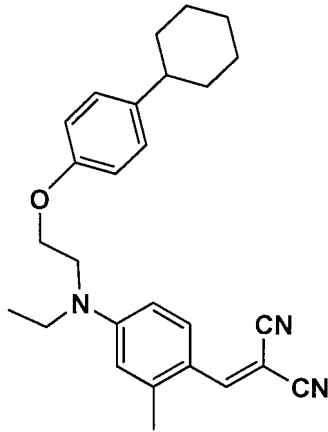
例示化合物 2、11、12、15、16、21、24、25、27、36、38、45、50、55、69、73、76、77 は、実施例 1 に準じた方法で合成した。

【0185】

比較例 1（スチリル色素 1：Solvent Yellow 179）

10

【化 14】

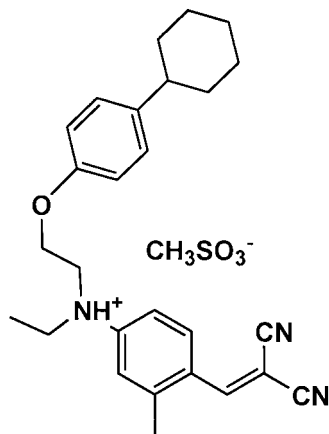


20

【0186】

比較例 2（スチリル色素 2：特開 2012-12492 号公報記載の黄色化合物塩（3））

【化 15】



30

【0187】

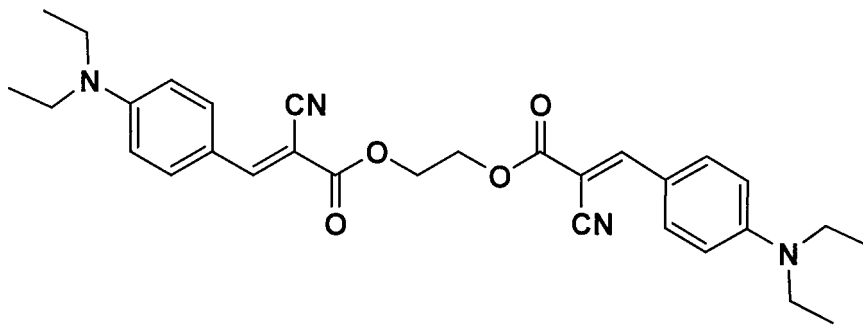
特開 2012-12492 号公報の実施例 3 の合成法を基に合成を行った。

【0188】

比較例 3（スチリル色素 3：国際公開第 2012/039286 号パンフレットの化合物 No. 1）

40

【化 16】



10

【0189】

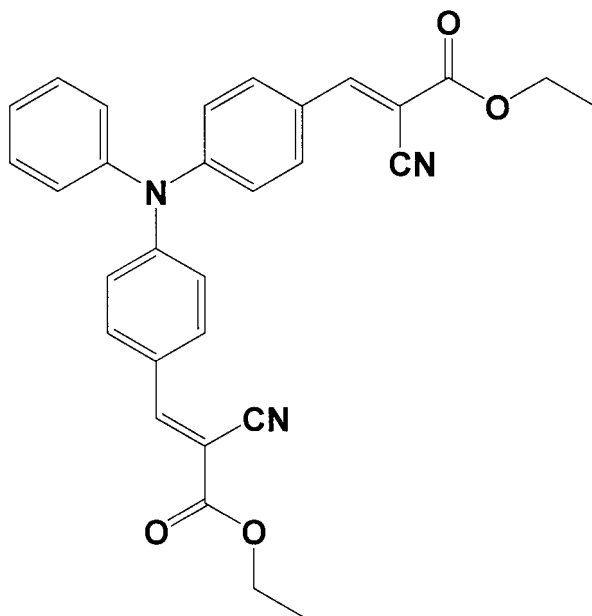
国際公開第2012/039286号パンフレットの化合物No. 1の合成法を基に合成を行った。

【0190】

比較例4（スチリル色素4：国際公開第2012/101946号パンフレットの化合物No. 1）

【化 17】

20



30

【0191】

国際公開第2012/101946号パンフレットの化合物No. 1の合成法を基に合成を行った。

40

【0192】

[実施例3～21、比較例5～8]

<スチリル色素単量体（A）の溶解性試験>

試験は、シクロヘキサノンとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC）、酢酸エチルに対して行った。スチリル色素単量体（A）、またはスチリル色素と溶媒を混合させ、40℃に加熱し完全溶解を確認後、室温に戻しても析出が確認されないスチリル色素単量体（A）、またはスチリル色素濃度を測定した。評価は下記の3段階であり、評価が○以上であれば実用上問題ないレベルである。

◎：10.0wt%以上

○：5.0wt%以上、10.0wt%未満

50

△：1.0wt%以上、5.0wt%未満

×：1.0wt%未満

結果は表1に示した通りである。

【0193】

表1

【表1】

	色素	溶解度		
		シクロヘキサノン	PGMAC	酢酸エチル
実施例3	例示化合物1	○	○	○
実施例4	例示化合物2	◎	◎	◎
実施例5	例示化合物11	◎	◎	◎
実施例6	例示化合物12	◎	◎	◎
実施例7	例示化合物15	◎	◎	◎
実施例8	例示化合物16	◎	◎	◎
実施例9	例示化合物21	◎	◎	◎
実施例10	例示化合物24	◎	◎	◎
実施例11	例示化合物25	○	○	◎
実施例12	例示化合物27	○	○	○
実施例13	例示化合物36	◎	◎	◎
実施例14	例示化合物38	◎	◎	◎
実施例15	例示化合物45	○	○	○
実施例16	例示化合物50	○	○	○
実施例17	例示化合物55	◎	◎	◎
実施例18	例示化合物69	◎	◎	◎
実施例19	例示化合物73	◎	◎	◎
実施例20	例示化合物76	◎	○	◎
実施例21	例示化合物77	◎	○	◎
比較例5	スチリル色素1	△	△	○
比較例6	スチリル色素2	△	△	○
比較例7	スチリル色素3	○	△	○
比較例8	スチリル色素4	○	○	○

【0194】

実施例3～21の例示化合物は、いずれも高い溶剤溶解性を示し、実用上問題ないレベルにある。特に、実施例4～10、13、14、17～19はPGMACへの溶解度が10.0wt%以上と非常に良好であり、使用時のハンドリングが格段に向上した。これらの結果より、本発明のスチリル色素単量体(A)は染料として使用可能な溶剤溶解性を持つと言える。

【0195】

<カラーフィルタ用着色組成物の実施例>

【0196】

<アクリル樹脂溶液の調製>

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC）70.0部を仕込み、80℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりn-ブチルメタクリレート13.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6部、メタクリル酸4.3部、バラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成株式会社製「アロニックスM110」）7.4部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、重量平均分子量26000のアクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180℃、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC）を添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

10

【0197】

[実施例22～40、比較例9～12]

<スチリル色素単量体（A）含有重合性組成物の調製>

下記組成の色素溶液を作製することでスチリル色素単量体（A）含有重合性組成物S-1を得た。

- ・例示化合物1 : 11.0部
- ・先に調整したアクリル樹脂溶液 : 30.0部
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート : 24.4部
（新中村化学社製「NKエステルATMPT」）
- ・光重合開始剤（チバ・ジャパン社製「イルガキュアー907」） : 1.2部
- ・増感剤（保土ヶ谷化学社製「EAB-F」） : 0.4部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC） : 33.0部
: 33.0部

20

【0198】

以下、例示化合物1を、例示化合物2、11、12、15、16、21、24、25、27、36、38、45、50、55、69、73、76、77とスチリル色素1～4に置き換えた以外は、スチリル色素単量体（A）含有重合性組成物S-1と同様にして、スチリル色素単量体（A）含有重合性組成物S-2～23を作製した。

30

【0199】

<スチリル色素単量体（A）含有重合性組成物S-1～23の耐熱性試験>

透明基板上に乾燥塗膜が約2.0μmとなるように重合性組成物を塗布し、紫外線露光を行った後、オーブンで230℃20分加熱し試験基板を得た。C光源での色度1（L*（1），a*（1），b*（1））を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP200」）を用いて測定した。そして、耐熱試験としてオーブンで250℃1時間加熱し、C光源での色度2（L*（2），a*（2），b*（2））を測定した。測定した色差値を用いて、下記計算式により、色差ΔEab*を算出し、塗膜の耐熱性を下記の3段階で評価した。また、評価が○以上であれば実用上問題ないレベルである。以下、表2にその結果を示す。

40

$$\Delta E_{ab*} = \sqrt{((L^*(2) - L^*(1))^2 + (a^*(2) - a^*(1))^2 + (b^*(2) - b^*(1))^2)}$$

◎：ΔEab*が1.5未満

○：ΔEab*が1.5以上、5.0未満

×：ΔEab*が5.0以上

【0200】

<スチリル色素単量体（A）含有重合性組成物S-1～23の耐光性試験>

耐熱性試験と同じ手順で試験用基板を作製し、C光源での色度1（L*（1），a*（1）

50

、 $b^*(1)$))を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)を用いて測定した。その後、基板を耐光性試験機(TOYOSEIKI社製「SUNTEST CPS+」)に入れ、500時間放置した。基板を取り出した後、C光源での色度2($L^*(2)$ 、 $a^*(2)$ 、 $b^*(2)$)を測定し、耐熱性試験と同様にして色差 ΔE_{ab} を算出し、耐熱性と同様の基準により塗膜の耐光性を評価した。以下、表2にその結果を示す。

【0201】

＜スチリル色素単量体(A)含有重合性組成物S-1～23の塗膜異物試験＞

評価は試験基板を作製し粒子の数をカウントして行った。透明基板上に乾燥塗膜が約2.0 μm となるように着色組成物を塗布し、オーブンで230℃20分加熱し試験基板を得た。評価はオリンパスシステム社製金属顕微鏡「BX60」を用いて表面観察を行った。倍率は500倍とし、透過にて任意の5視野で観測可能な粒子の数をカウントする。

下記の評価結果において、◎、○は良好であり、△は異物が多いものの使用上問題ないレベルであり、×は異物による塗工ムラ(斑)が発生する。

◎：5個未満

○：5個以上、20個未満

△：20個以上、100個未満

×：100個以上

以下、表2にその結果を示す。

【0202】

＜スチリル色素単量体(A)含有重合性組成物S-1～23の分光評価＞

透明基板上に、450nmの波長の透過率を5%になるよう塗膜を作成し、そのときの550nmの透過率の値を示す。550nmの透過率は高いほど、明度が良好である。550nmの透過率が、○は99%以上、△は97%以上99%未満、×は97%未満である。99%以上であるものが、明度が高くなり好ましい。

以下、表2にその結果を示す。

【0203】

表2

10

20

【表 2】

	着色感光 性組成物	着色剤	塗膜 異物	耐熱性	耐光性	分光 評価
						550 nm
実施例 22	S-1	例示化合物 1	○	◎	○	○
実施例 23	S-2	例示化合物 2	◎	◎	◎	○
実施例 24	S-3	例示化合物 11	◎	◎	◎	○
実施例 25	S-4	例示化合物 12	◎	◎	◎	○
実施例 26	S-5	例示化合物 15	◎	◎	◎	○
実施例 27	S-6	例示化合物 16	◎	◎	◎	○
実施例 28	S-7	例示化合物 21	◎	◎	◎	○
実施例 29	S-8	例示化合物 24	◎	◎	◎	○
実施例 30	S-9	例示化合物 25	○	◎	○	○
実施例 31	S-10	例示化合物 27	○	◎	○	○
実施例 32	S-11	例示化合物 36	◎	◎	◎	○
実施例 33	S-12	例示化合物 38	◎	◎	◎	○
実施例 34	S-13	例示化合物 45	○	◎	○	○
実施例 35	S-14	例示化合物 50	○	◎	○	○
実施例 36	S-15	例示化合物 55	◎	◎	○	○
実施例 37	S-16	例示化合物 69	◎	◎	◎	○
実施例 38	S-17	例示化合物 73	◎	◎	◎	○
実施例 39	S-18	例示化合物 76	○	◎	○	○
実施例 40	S-19	例示化合物 77	○	◎	○	○
比較例 9	S-20	スチリル色素 1	×	×	×	○
比較例 10	S-21	スチリル色素 2	△	×	×	○
比較例 11	S-22	スチリル色素 3	○	○	×	△
比較例 12	S-23	スチリル色素 4	○	○	×	△

【0204】

開発したスチリル色素単量体 (A) は PGMAc に対して高い溶解性を示すため、特にスチリル色素 1～2 とは異なり、非常に綺麗で均一な塗膜の形成が可能である。

【0205】

また、耐熱性、耐光性に関しては、スチリル色素単量体は重合性置換基を導入したことにより、モノマー成分と重合することで強固な塗膜が形成可能となり、非常に良好な結果を示している。(実施例 22～40) 一方で、重合性置換基を有していないスチリル色素 1～4 は、熱や光に弱く、分解または昇華することで退色してしまう。(比較例 9～12)

【0206】

また、スチリル色素単量体 (A) は非常に溶解性が高い色素であるため、染料特有の急

峻な分光、高い透過率が実現可能であり、分光評価も良好である。

【0207】

<着色組成物分散体1の作製>

まず、下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル（アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」）で5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、着色組成物分散体1を作製した。

- ・緑色顔料1（C.I.ピグメント グリーン58）：11.0部
- ・先に調整したアクリル樹脂溶液：30.0部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC）：33.0部
- ・樹脂型分散剤（チバ・ジャパン社製「EFKA4300」）：1.0部

10

【0208】

[実施例41]

<レジスト材G-1の調整>

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0μmのフィルタで濾過して、緑色レジスト材（G-1）を得た。

- ・着色組成物分散体1：9.0部
- ・着色剤（例示化合物2）：6.0部
- ・先に調整したアクリル樹脂溶液：31.0部
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート：4.2部
- （新中村化学社製「NKエステルATMPT」）
- ・光重合開始剤（チバ・ジャパン社製「イルガキュア-907」）：1.2部
- ・増感剤（保土ヶ谷化学社製「EAB-F」）：0.4部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC）：48.2部

20

【0209】

[実施例42～44、比較例13～16]

<レジスト材G-1～8の調整>

以下、例示化合物2を、例示化合物12、36、55とスチリル色素1～4に置き換えた以外は、レジスト材G-1と同様にしてレジスト材G-2～8を得た。

【0210】

<レジスト材の評価>

得られたレジスト材G-1～8の色特性（Y：明度）、塗膜異物、耐熱性、耐光性、耐溶剤性の各試験、コントラスト比評価を下記の方法で行った。試験の結果を表3に示す。

30

【0211】

<色特性（Y：明度）>

ガラス基板上にC光源において、レジスト材G-1～8は $x=0.264$ 、 $y=0.600$ になるような膜厚にレジスト材を塗布し、この基板を230℃で20分加熱した後、得られた基板の明度（Y）を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP200」）で測定した。

以下、表3にその結果を示す。

40

【0212】

<塗膜異物試験>

透明基板上に乾燥塗膜が約2.5μmとなるようにレジスト材を塗布し、全面紫外線露光を行った後、オーブンで230℃20分加熱、放冷し評価基板を得た。評価はオリンパスシステム社製金属顕微鏡「BX60」を用いて表面観察を行った。倍率は500倍とし、透過にて任意の5視野で確認可能な粒子の数をカウントする。下記の評価結果において、◎、○は良好であり、△は異物が多いものの使用上問題ないレベルであり、×は異物による塗工ムラが発生してしまう。

◎：5個未満

○：5個以上、20個未満

50

△：20個以上、100個未満

×：100個以上

以下、表3にその結果を示す。

【0213】

<塗膜耐熱性試験>

透明基板上に乾燥塗膜が約2.5 μmとなるようにレジスト材を塗布し、所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行った後、スプレーによりアルカリ現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成した。その後、オーブンで230℃20分加熱、放冷後、得られた塗膜のC光源での色度1 (L*(1), a*(1), b*(1))を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)を用いて測定した。さらに

10

その後、耐熱試験としてオーブンで250℃1時間加熱し、C光源での色度2 (L*(2), a*(2), b*(2))を測定した。

$$\Delta E_{ab*} = \sqrt{((L^*(2) - L^*(1))^2 + (a^*(2) - a^*(1))^2 + (b^*(2) - b^*(1))^2)}$$

◎：ΔE_{ab*}が1.5未満

○：ΔE_{ab*}が1.5以上、5.0未満

×：ΔE_{ab*}が5.0以上

以下、表3にその結果を示す。

20

【0214】

<塗膜耐光性試験>

塗膜耐熱性試験と同じ手順で試験用基板を作製し、C光源での色度1 (L*(1), a*(1), b*(1))を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)を用いて測定した。その後、基板を耐光性試験機(TOYOSEIKI社製「SUNTEST CPS+」)に入れ、500時間放置した。基板を取り出した後、C光源での色度2 (L*(2), a*(2), b*(2))を測定し、塗膜耐熱性試験と同様にして色差ΔE_{ab*}を算出し、耐熱性と同様の基準により塗膜の耐光性を評価した。

以下、表3にその結果を示す。

30

【0215】

<塗膜耐溶剤性試験>

耐熱性試験と同じ手順で試験用基板を作製し、C光源での色度1 (L*(1), a*(1), b*(1))を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)を用いて測定した。その後、基板をN-メチルピロリドンに30分間浸漬した。基板を取り出した後、C光源での色度2 (L*(2), a*(2), b*(2))を測定し、塗膜耐熱性試験と同様にして色差ΔE_{ab*}を算出し、耐熱性と同様の基準により塗膜の耐溶剤性を評価した。

以下、表3にその結果を示す。

【0216】

<コントラスト比試験>

得られたレジスト材を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピコート用剤を用いて塗布し、次に70℃で20分乾燥し、放冷することで塗膜基板を作成した。得られた塗布基板の初期コントラスト比(初期CR)を測定した。

以下、表3にその結果を示す。

40

【0217】

表3

【表 3】

	レジスト材	Y (明度)	塗膜 異物	耐熱 性	耐光 性	耐溶 剤性	C R
実施例 4 1	G-1	56.7	◎	◎	◎	◎	6690
実施例 4 2	G-2	56.8	◎	◎	◎	○	6510
実施例 4 3	G-3	56.8	◎	◎	○	◎	6650
実施例 4 4	G-4	56.7	◎	◎	◎	◎	6590
比較例 1 3	G-5	56.5	△	×	×	×	6490
比較例 1 4	G-6	56.2	△	×	×	×	6210
比較例 1 5	G-7	56.5	△	○	×	×	6350
比較例 1 6	G-8	56.6	△	○	×	×	6390

10

【0218】

G-1～4は明度(Y)、CRに関して良好な結果を示しており、開発したスチリル色素単量体(A)は有効な着色剤であることが分かる。また、G-1～4は非常に綺麗で均一な塗膜を形成可能である。これは、スチリル色素単量体(A)が非常に高い溶剤溶解性を示しているためである。

20

【0219】

また、耐熱性、耐光性、耐溶剤性に関しては、スチリル色素単量体(A)は重合性置換基を導入したことにより、モノマー成分と重合することで強固な塗膜が形成可能となり、非常に良好な結果を示している。(実施例41～45)一方で、重合性置換基を有していないスチリル色素1～4は、熱や光に弱く、分解または昇華することで退色してしまう。(比較例13～16)また、非重合性の染料であるため、溶剤に対しての塗膜の堅牢性は低く、耐溶剤性が著しく悪い。

【0220】

<インクジェットインキ用着色組成物の実施例>

30

【0221】

[実施例45～48、比較例17～18]

<スチリル色素単量体(A)含有インクジェットインキ組成物の調製>

下記組成の色素溶液を作製することでスチリル色素単量体(A)含有インクジェットインキ用組成物I-1を得た。

- ・例示化合物2 : 45.0部
- ・2-フェノキシエチルアクリレート : 50.0部
- ・Irgacure 369(BASF社製 光重合開始剤) : 5.0部
- 33.0部

【0222】

40

以下、例示化合物2を、例示化合物12、36、55とスチリル色素3～4に置き換えた以外は、スチリル色素単量体(A)含有インクジェットインキ用組成物の調製I-1と同様にして、スチリル色素単量体(A)含有インクジェットインキ用組成物I-2～6を作製した。

【0223】

実施例49～52、比較例19～20

<硬化性試験>

調整したスチリル色素単量体(A)含有インクジェットインキ用組成物を、KコントロールコーターのNo.2バーを用いて、ウェット膜厚が12μmとなるようにペットフィルム上に塗工した後、塗工物をベルトコンベア式の紫外線照射装置(高圧水銀灯100W

50

／c m 1 灯)を用いて、コンベアスピード 5 0 m／分で紫外線照射を実施した。照射後の硬化物の表面を綿布で擦って、皮膜に傷がつかなくなるまで照射を繰り返し、硬化性の判定を実施した。照射回数が少ないほど硬化性が良いと判定した。

以下、表 4 にその結果を示す。

【0 2 2 4】

< 保存安定性試験 >

調整したスチリル色素単量体 (A) 含有インクジェットインキ用組成物を 4 0 °C で 5 日間保存した後の、重合組成物の状態を目視で観察した。

【0 2 2 5】

判定方法

○ : 変化なし

× : 析出した

以下、表 4 にその結果を示す。

【0 2 2 6】

【表 4】

表 4

	インクジェット インキ組成物	着色剤	硬化性	保存安定性
実施例 4 9	I - 1	例示化合物 2	1	○
実施例 5 0	I - 2	例示化合物 1 2	2	○
実施例 5 1	I - 3	例示化合物 3 6	2	○
実施例 5 2	I - 4	例示化合物 5 5	1	○
比較例 2 1	I - 5	スチリル色素 3	1 0 <	×
比較例 2 2	I - 6	スチリル色素 4	1 0 <	×

【0 2 2 7】

本発明のスチリル色素単量体 (A) を用いたインクジェットインキ用着色組成物 (実施例 4 9 ~ 5 2) は、高い硬化性かつ保存安定性に優れていることが判明した。一方、通常の染料であるスチリル色素 3、4 を用いた場合 (比較例 2 1、2 2) は、色素骨格に重合性置換基を有していないため、硬化性が不十分である。さらには、スチリル色素単量体 (A) と比較してモノマーへの溶解性が著しく低いため、経時での色素の析出が確認された。

【0 2 2 8】

以上の結果から、カラーフィルタ用途ではスチリル色素単量体 (A) は分光特性、溶剤溶解性、各種堅牢性を両立し、またインクジェットインキ用途では高硬化性、高い保存安定性を両立しており、どちらの用途でも有効な色素、着色組成物として利用可能である。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 265/06 (2006.01)	C 0 8 F 265/06	4 J 0 3 9
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1	4 J 1 0 0
G 0 2 B 5/22 (2006.01)	G 0 2 B 5/22	
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	
C 0 9 D 4/00 (2006.01)	C 0 9 D 4/00	

Fターム(参考) 4J026 AA45 AC09 AC23 BA27 BA30 BB03 DA02 DA12 DB06 DB24
DB36 FA05 GA08 GA10
4J038 FA011 FA111 FA131 KA08 NA01 NA03 NA14 PA17
4J039 AD21 BE01 BE26 EA06 EA35 EA37 EA39 EA48 GA24
4J100 AL08P AL63Q BA02P BA15P BA31P BA40P BC04P BC43P CA04 DA22
DA61 FA03 JA07 JA32