

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6481479号  
(P6481479)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月22日(2019.2.22)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 101/02 (2006.01)** CO8L 101/02  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00

請求項の数 10 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2015-85127 (P2015-85127)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成27年4月17日 (2015.4.17)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2015-214682 (P2015-214682A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成27年12月3日 (2015.12.3)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	平成30年1月11日 (2018.1.11)		特許業務法人アルガ特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2014-90171 (P2014-90171)	(74) 代理人	100077562
(32) 優先日	平成26年4月24日 (2014.4.24)		弁理士 高野 登志雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤、硬化性組成物、硬化膜、並びに表示素子及び固体撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 着色剤、(B) バインダー樹脂、及び(C) 重合性化合物を含有する硬化性組成物であって、

(A) 着色剤が、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子を含有し、

前記発色団を有する重合性不飽和化合物が、カチオン性発色団と、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部との塩であって、カチオン性発色団がトリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、又はキサントゲン発色団であり、重合性不飽和基が、(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩であり、

(B) バインダー樹脂が、カルボキシ基、又はフェノール性水酸基を有する樹脂であって、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~100,000である樹脂であり、

(C) 重合性化合物が、2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、又は2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物である、硬化性組成物。

【請求項2】

(A) 着色剤、(B) バインダー樹脂、及び(C) 重合性化合物を含有する硬化性組成物であって、

10

20

(A) 着色剤が、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子を含有し、

前記発色団を有する重合性不飽和化合物が、アニオン性発色団と、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部との塩であって、アニオン性発色団がトリアリールメタン発色団、アゾ発色団、フタロシアニン発色団、又はキサンテン発色団であり、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩であり、

(B) バインダー樹脂が、カルボキシ基、又はフェノール性水酸基を有する樹脂であって、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~100,000である樹脂であり、

(C) 重合性化合物が、2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、又は2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物である、硬化性組成物。

【請求項3】

重合体粒子の形状が、球状である、請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】

前記重合体粒子が、更に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物に由来する構造単位を有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記重合体粒子の平均粒子径が、30~1000nmである、請求項1~4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

少なくとも下記の工程(1)及び(2)を含む、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子からなる着色剤の分散液の製造方法。

工程(1)：水、乳化剤、重合開始剤、並びに下記の(i)及び(ii)から選択される発色団を有する重合性不飽和化合物を含む混合液を調製する工程。

(i) カチオン性発色団と、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部との塩であって、カチオン性発色団がトリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、又はキサンテン発色団であり、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩。

(ii) アニオン性発色団と、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部との塩であって、アニオン性発色団がトリアリールメタン発色団、アゾ発色団、フタロシアニン発色団、又はキサンテン発色団であり、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩。

工程(2)：工程(1)で得られた混合液を乳化重合する工程。

【請求項7】

発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子を含有し、

前記発色団を有する重合性不飽和化合物が、下記の(i)及び(ii)から選択される化合物である、硬化膜。

(i) カチオン性発色団と、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部との塩であって、カチオン性発色団がトリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、又はキサンテン発色団であり、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩。

(ii) アニオン性発色団と、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部との塩であって、アニオン性発色団がトリアリールメタン発色団、アゾ発色団、フタロシアニン発色団、又はキサンテン発色団であり、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩。

【請求項8】

請求項7に記載の硬化膜を具備する表示素子。

10

20

30

40

50

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載の硬化膜を具備する固体撮像素子。

## 【請求項 10】

発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子からなり、

前記発色団を有する重合性不飽和化合物が、下記の ( i ) 及び ( ii ) から選択される化合物である、着色剤。

( i ) カチオン性発色団と、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部との塩であって、カチオン性発色団がトリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、又はキサントゲン発色団であり、重合性不飽和基が ( メタ ) アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩。

10

( ii ) アニオン性発色団と、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部との塩であって、アニオン性発色団がトリアリールメタン発色団、アゾ発色団、フタロシアニン発色団、又はキサントゲン発色団であり、重合性不飽和基が ( メタ ) アクリロイル基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、又はアリル基である塩。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、着色剤、硬化性組成物、硬化膜、並びに表示素子及び固体撮像素子に関わり、より詳しくは、透過型あるいは反射型のカラー液晶表示素子、固体撮像素子、有機 EL 表示素子、電子ペーパー等に用いられる硬化膜の形成に用いられる硬化性組成物、当該硬化性組成物を用いて形成された硬化膜、当該硬化膜を具備する表示素子及び固体撮像素子、並びに当該硬化性組成物に好適な着色剤に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

着色感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを製造するに当たっては、基板上に、顔料分散型の着色感放射線性組成物を塗布して乾燥したのち、乾燥塗膜を所望のパターン形状に放射線を照射 ( 以下、「露光」という。 ) し、現像することにより、各色の画素を得る方法 ( 例えば、特許文献 1 ~ 2 参照。 ) が知られている。また、カーボンブラックを分散させた光重合性組成物を利用してブラックマトリックスを形成する方法 ( 例えば、特許文献 3 参照。 ) も知られている。さらに、顔料分散型の着色樹脂組成物を用いてインクジェット方式により各色の画素を得る方法 ( 例えば、特許文献 4 参照。 ) も知られている。

30

## 【0003】

近年では、液晶表示素子の高コントラスト化や固体撮像素子の高精細化が強く求められており、これらを実現するために、着色剤として染料の適用が検討されている。しかし一般的に言えば、着色剤として顔料を適用した場合と比べて、染料を適用した場合には耐溶剤性に問題が生じる場合が多い。このような背景の下、耐溶剤性等に優れた着色パターンを形成可能な着色組成物として、例えば、重合体構造を有する着色剤を含む着色組成物が提案されている ( 例えば、特許文献 5 ~ 7 参照。 ) 。

## 【先行技術文献】

40

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開平 2 - 144502 号公報

【特許文献 2】特開平 3 - 53201 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 35188 号公報

【特許文献 4】特開 2000 - 310706 号公報

【特許文献 5】特開 2012 - 194466 号公報

【特許文献 6】特許第 4873101 号明細書

【特許文献 7】特開 2013 - 041097 号公報

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特許文献5～7に記載されているような着色剤を含む着色組成物であっても、求められる耐溶剤性が達成できているとは言えないのが現状である。

したがって、本発明の課題は、耐溶剤性に優れる硬化膜の形成に好適な硬化性組成物を提供することにある。また、本発明の課題は、当該硬化性組成物を用いて形成された硬化膜、当該硬化膜を具備する表示素子及び固体撮像素子、並びに当該硬化性組成物に好適な着色剤を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の着色剤を用いることによって、上記課題を解決できることを見出した。

## 【0007】

即ち、本発明は、(A)着色剤、(B)バインダー樹脂、及び(C)重合性化合物を含有する硬化性組成物であって、

(A)着色剤が、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子を含有する、硬化性組成物を提供するものである。

## 【0008】

また本発明は、(A)着色剤、(B)バインダー樹脂、及び(C)重合性化合物を含有する硬化性組成物であって、

(A)着色剤が、少なくとも下記工程(1)及び(2)を経て得られるものである、硬化性組成物を提供するものである。

工程(1)：水、乳化剤、重合開始剤、及び発色団を有する重合性不飽和化合物を含む混合液を調製する工程。

工程(2)：工程(1)で得られた混合液を乳化重合する工程。

## 【0009】

更に本発明は、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子を含有する硬化膜、並びに該硬化膜を具備する表示素子及び固体撮像素子を提供するものである。ここで、「硬化膜」とは、表示素子や固体撮像素子に用いられる各色画素、ブラックマトリックス、ブラックスペーサーや、固体撮像素子に用いられる赤外線カットフィルタ等を意味する。

## 【0010】

更に本発明は、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子からなる着色剤を提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の硬化性組成物を用いれば、耐溶剤性に優れる硬化膜を形成することができる。

したがって、本発明の硬化性組成物は、カラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等の表示素子、CMOSイメージセンサ等の固体撮像素子の作製に極めて好適に使用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】合成例1で得られた重合体粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

硬化性組成物

以下、本発明の硬化性組成物の構成成分について詳細に説明する。

## 【0014】

- (A)着色剤 -

10

20

30

40

50

本発明の硬化性組成物は、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子（以下、「本着色剤」とも称する。）を含有するものである。本着色剤は、溶剤不溶の粒状重合体からなるため、耐溶剤性に優れるものである。

【0015】

本着色剤の形状は、特に限定されるものではないが、耐溶剤性の観点から、球状であることが好ましい。本着色剤は、球状粒子の割合が、個数基準で30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。なお、本着色剤の一部に、例えば、2つの球状粒子が接合した2連球状や、球状粒子の一部が欠損した形状の粒子が含まれていてもよい。ここで、本明細書において「球状」とは、真球状又は略球状を包含する概念であり、粒子の長径/短径の比が1.0~2.0であることを意味する。球状粒子の長径/短径の比は、1.0~1.5が好ましく、1.0~1.2がより好ましい。本着色剤の形状は、透過型電子顕微鏡により目視で観察することが可能であり、また球状粒子の個数基準の割合は、透過型電子顕微鏡の観察視野中に存在する粒子100個に占める球状粒子の割合である。

10

【0016】

本着色剤の平均粒子径は、以下の態様が好ましい。即ち、本着色剤の平均粒子径は、25~1000nmが好ましく、40~600nmがより好ましく、60~500nmが更に好ましく、90~400nmが特に好ましい。なお、本明細書において、本着色剤の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡の観察視野中に存在する一次粒子100個の長径を測定し、それらの平均値を算出した値とする。

20

【0017】

<発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位>

以下、本着色剤の構造単位をなす重合性不飽和化合物について説明する。

重合性不飽和化合物は、発色団を有するものである。ここで、本明細書において「発色団」とは、可視光領域から赤外線領域までの光を吸収して発色する原子団をいう。本発明の硬化性組成物を、表示素子や固体撮像素子に用いられる各色画素、ブラックマトリックス、ブラックスペーサーの形成に用いる場合、発色団は、360~830nmに吸収極大を有する原子団が好ましく、380~780nmに吸収極大を有する原子団がより好ましい。一方、本発明の硬化性組成物を、固体撮像素子に用いられる赤外線カットフィルタの形成に用いる場合、発色団は、700~2000nmに吸収極大を有する原子団が好ましく、750~1300nmに吸収極大を有する原子団がより好ましく、800~1200nmに極大吸収を有する原子団が更に好ましい。

30

発色団としては、例えば、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、ジアリールメタン発色団、キノンイミン発色団、アントラキノン発色団、フタロシアン発色団、キサンテン発色団、スクアリリウム発色団、キノフタロン発色団等を挙げることができる。

また、重合性不飽和基としては特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、アリル基等を好適例として挙げることができる。

【0018】

中でも、発色団を有する重合性不飽和化合物としては、例えば、

i) カチオン性発色団と、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部との塩（以下、「化合物(a1)」とも称する。）、

ii) アニオン性発色団と、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部との塩（以下、「化合物(a2)」とも称する。）、

iii) 電氣的に中性の発色団及び重合性不飽和基を有する化合物（以下、「化合物(a3)」とも称する。）、

iv) 重合性不飽和基を有するカチオン性発色団と、アニオン部との塩、

v) 重合性不飽和基を有するアニオン性発色団と、カチオン部との塩

を挙げることができ、中でも、耐溶剤性と良好な電圧保持率との両立の観点から、化合物

40

50

(a1) ~ (a3) を好適例として挙げるができる。

【0019】

ここで、本明細書において「カチオン性発色団」とは、正電荷を有する原子団をいう。なお、原子団が正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を有しており、これらの電荷を合計して全体で正電荷となる場合にはカチオン性発色団に包含するものとする。また、「アニオン性発色団」とは、負電荷を有する原子団をいう。なお、原子団が正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を有しており、これらの電荷を合計して全体で負電荷となる場合にはアニオン性発色団に包含するものとする。なお、本明細書では、カチオン性発色団にもアニオン性発色団にも該当しない原子団であって、正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を有していないか、あるいは正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を有していたとしても、両者の官能基数が同数であり、全体として電氣的に中性である原子団を「電氣的に中性の発色団」とする。

10

【0020】

まず、化合物(a1)について説明する。

化合物(a1)は、カチオン性発色団と、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部との塩であり、カチオン性発色団は、化合物(a1)のカチオン部を構成するものである。

カチオン性発色団としては、例えば、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、ジアリールメタン発色団、キノイミン発色団、アントラキノン発色団、フタロシアニン発色団、キサントゲン発色団、スクアリリウム発色団、キノフタロン発色団等を挙げることができる。中でも、原料入手の観点から、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、キサントゲン発色団が好ましい。カチオン性発色団としては、カラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行)において、C.I.ベーシックに分類される染料のカチオン部を用いることもできる。

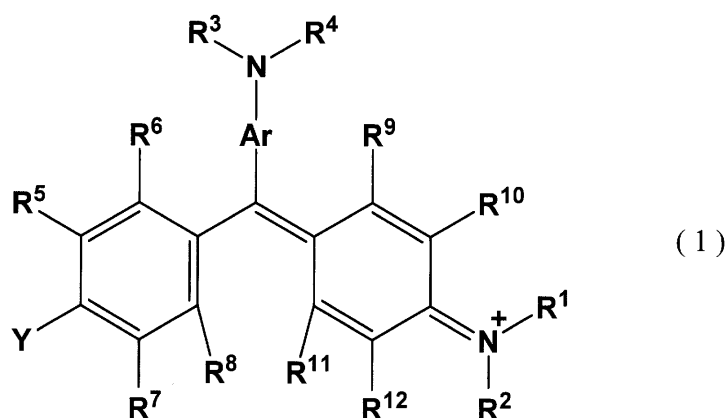
20

【0021】

トリアリールメタン発色団としては、下記式(1)で表されるものが好ましい。なお、下記式(1)で表されるカチオンには種々の共鳴構造が存在するが、本明細書においては、それら共鳴構造について下記式(1)で表されるカチオンと同等のものとする。

【0022】

【化1】



40

【0023】

〔式(1)において、

Arは、置換又は非置換の芳香族炭化水素基を示す。

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup>は、相互に独立に、水素原子、炭素数1 ~ 8のアルキル基、炭素数3 ~ 8のシクロアルキル基、又はフェニル基を示す。

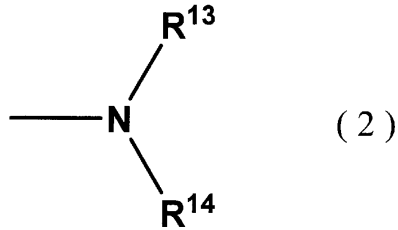
R<sup>5</sup> ~ R<sup>12</sup>は、水素原子、ハロ基、炭素数1 ~ 8のアルキル基、又は -COOR<sup>a</sup>を示す。但し、R<sup>a</sup>は、水素原子又は炭素数1 ~ 8のアルキル基を示す。

50

Y は、水素原子又は下記式 (2) で表される基を示す。]

【0024】

【化2】



10

【0025】

〔式(2)において、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、相互に独立に、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、又はフェニル基を示す。〕

【0026】

Arに係る芳香族炭化水素基は、単環式芳香族炭化水素環でも、多環式芳香族炭化水素環でもよく、炭素数は6~20が好ましく、6~10がより好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントリレン基等を挙げることができる。芳香族炭化水素基の置換基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、該アルキル基は直鎖でも、分岐鎖でもよい。その具体例としては、例

20

例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。中でも、Arに係る芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、炭素数1~6のアルキル基で置換されたフェニレン基、炭素数1~6のアルキル基で置換されたナフチレン基が好ましい。

R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>(R<sup>5</sup>~R<sup>12</sup>に係る-COOR<sup>a</sup>のR<sup>a</sup>を含む)に係る炭素数1~8のアルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、具体例としては、前述と同様のものの他、例えば、ヘプチル基、オクチル基等を挙げることができる。

R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>13</sup>、及びR<sup>14</sup>に係る炭素数3~8のシクロアルキル基の具体例としては、例えば、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

30

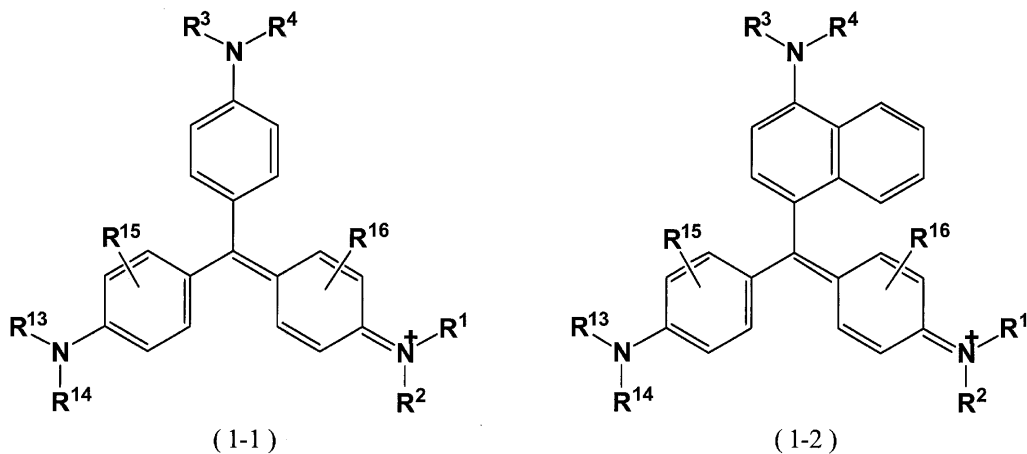
R<sup>5</sup>~R<sup>12</sup>に係るハロ基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、中でも、フッ素原子が好ましい。

【0027】

本発明においては、上記式(1)で表される発色団の中でも、耐熱性及び耐溶剤性の観点から、特に下記式(1-1)又は(1-2)で表される発色団が好ましい。

【0028】

【化3】



40

50

## 【 0 0 2 9 】

〔式(1-1)、(1-2)において、

R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、相互に独立に、水素原子、ハロ基又は炭素数1～8のアルキル基を示す。

R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、上記式(1)及び(2)に係るR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>と同義である。〕

## 【 0 0 3 0 】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、R<sup>3</sup>としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基又はフェニル基が好ましい。また、R<sup>4</sup>としては、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基が好ましく、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>としては、水素原子、ハロ基又は炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

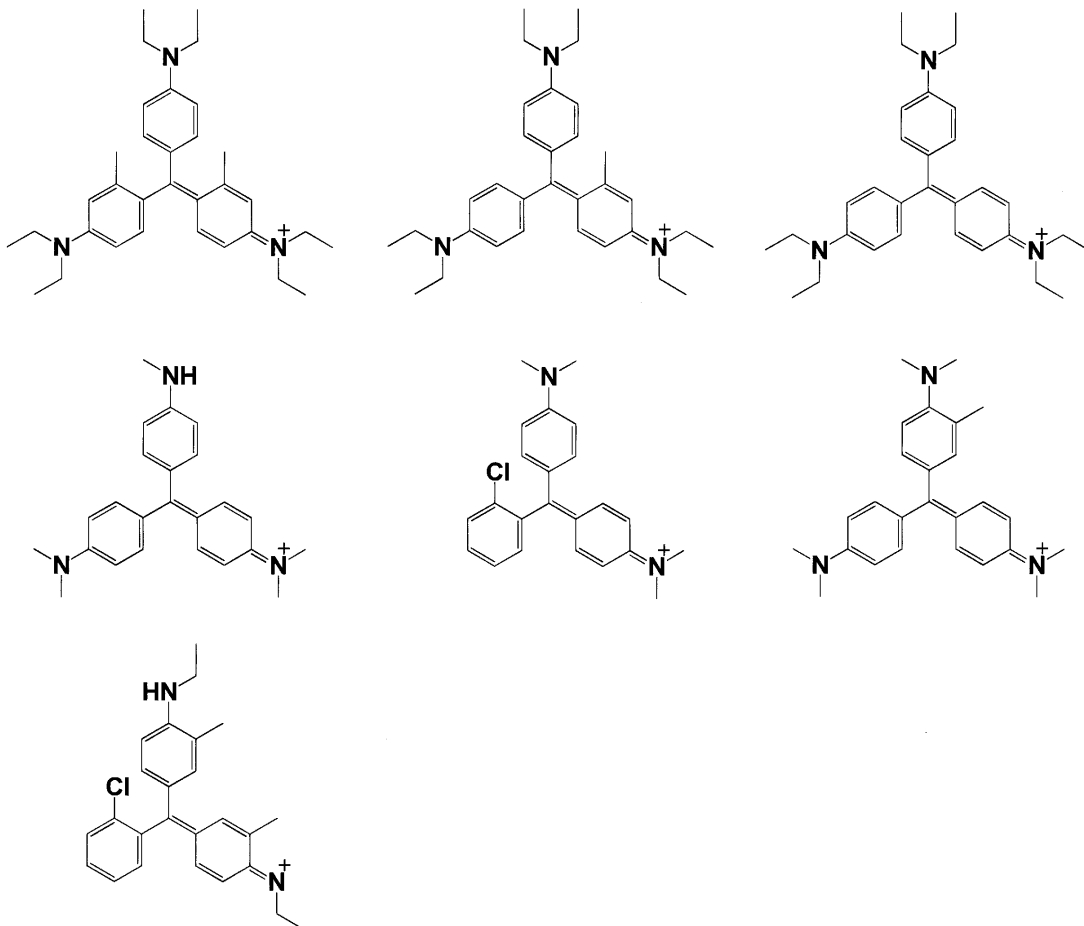
10

## 【 0 0 3 1 】

上記式(1)で表される発色団の代表例としては、例えば、下記式で表される発色団を挙げることができる。

## 【 0 0 3 2 】

## 【化4】



20

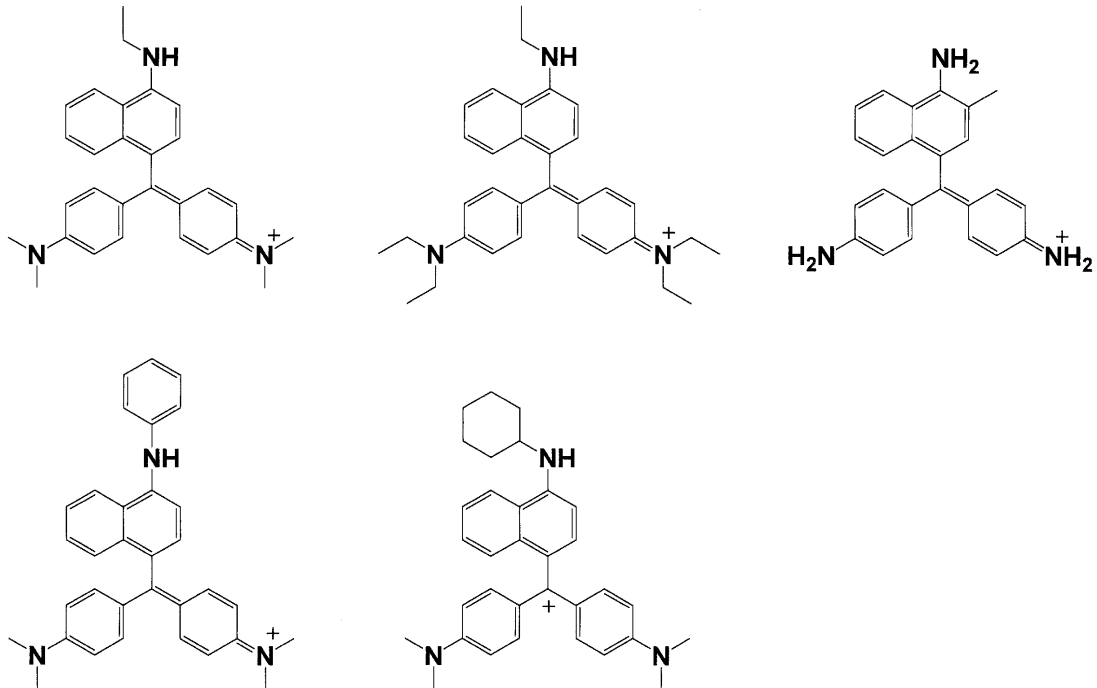
30

40

## 【 0 0 3 3 】



## 【化5】



10

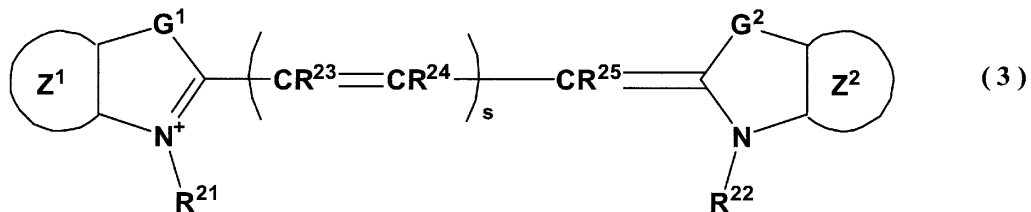
20

## 【0034】

ポリメチン発色団としては、下記式(3)で表されるポリメチン発色団が好ましい。

## 【0035】

## 【化6】



30

## 【0036】

〔式(3)において、

$R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、相互に独立に、置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。

$R^{23} \sim R^{25}$ は、相互に独立に、水素原子、ハロ基、置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。複数存在する $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は同一でも異なっていても良い。

環 $Z^1$ 及び環 $Z^2$ は、相互に独立に、置換若しくは非置換の芳香族炭化水素環を示す。

$G^1$ 及び $G^2$ は、相互に独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CR^{26}R^{27}-$ を示す。但し、 $R^{26}$ 及び $R^{27}$ は、相互に独立に、置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。

40

$s$ は1～3の整数を示す。〕

## 【0037】

$R^{21} \sim R^{27}$ に係る炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を挙げることができる。

脂肪族炭化水素基は、直鎖及び分岐鎖のいずれの形態でもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましく、1～8が特に好ましい。アルキル基としては、例えば、前述の具体例の他、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルデシル基、ドデシル基、1-メチルウンデシル基、1-エチルデシル基、トリデシル基、テトラデシル基

50

、tert-ドデシル基、ペンタデシル基、1-ヘプチルオクチル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等を挙げることができる。アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-オクテニル基、(4-エテニル)-5-ヘキセニル基、2-デセニル基等を挙げることができる。また、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、3-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-エチル-2-ブチニル基、2-オクチニル基、(4-エチニル)-5-ヘキシニル基、2-デシニル基等を挙げることができる。

#### 【0038】

脂環式炭化水素基としては、飽和でも不飽和でもよく、また脂環式炭化水素基の炭素数は3~30が好ましく、3~12がより好ましい。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、縮合多環炭化水素基、橋かけ環炭化水素基、スピロ炭化水素基、環状テルペン炭化水素基等を挙げることができる。シクロアルキル基の具体例としては、前述と同様のものが挙げられ、シクロアルケニル基の具体例としては、例えば、1-シクロヘキセニル基等を挙げることができる。また、縮合多環炭化水素基の具体例としては、例えば、トリシクロデカニル基、デカヒドロ-2-ナフチル基、アダマンチル基等が挙げられ、橋かけ環炭化水素基の具体例としては、例えば、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル基、ペンタシクロペンタデカニル基、イソボニル基、ジシクロペンテニル基、トリシクロペンテニル基等を挙げることができる。更に、スピロ炭化水素基の具体例としては、例えば、スピロ[3,4]ヘプタン、スピロ[3,4]オクタンから水素原子を1つ除いた1価の基等が挙げられ、環状テルペン炭化水素基の具体例としては、例えば、p-メンタン、ツジャン、カラン等から水素原子を1つ除いた1価の基等を挙げることができる。

芳香族炭化水素基としては、単環式芳香族炭化水素環でも、多環式芳香族炭化水素環でもよく、炭素数は6~20が好ましく、6~10がより好ましい。具体例としては、前述と同様のものが挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

炭化水素基の置換基としては、ハロ基、水酸基、炭素数1~6のアルコキシ基等が挙げられ、炭化水素基が脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基である場合、置換基として炭素数1~6のアルキル基を有することもできる。炭素数1~6のアルコキシ基の具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、3-(iso-プロピルオキシ)プロピルオキシ基等を挙げることができる。

#### 【0039】

R<sup>23</sup>~R<sup>25</sup>に係るハロ基、炭化水素基が有するハロ基の具体例としては、前述と同様のものを挙げることができる。

環Z<sup>1</sup>及び環Z<sup>2</sup>に係る芳香族炭化水素環は、単環式芳香族炭化水素環でも、多環式芳香族炭化水素環でもよい。芳香族炭化水素環の炭素数は6~20が好ましく、6~10がより好ましい。具体例としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ナフタセン環、トリフェニレン環等を挙げることができる。

#### 【0040】

中でも、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>における炭化水素基としては、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~8のアルキル基がより好ましく、炭素数1~6のアルキル基が特に好ましい。

R<sup>23</sup>~R<sup>25</sup>としては、水素原子が好ましい。

環Z<sup>1</sup>及び環Z<sup>2</sup>としては、ベンゼン環が好ましい。

G<sup>1</sup>及びG<sup>2</sup>としては、-O-、-CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>-が好ましく、R<sup>26</sup>及びR<sup>27</sup>としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

10

20

30

40

50

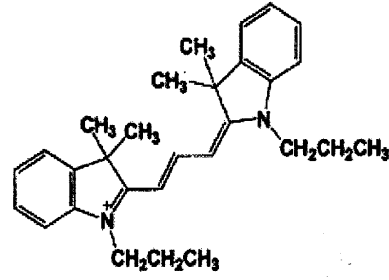
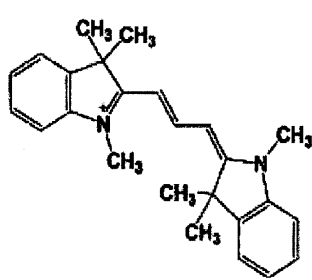
s は、1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい。

【0041】

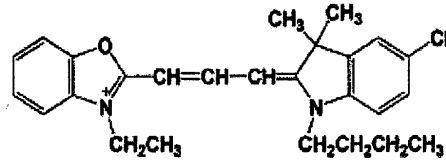
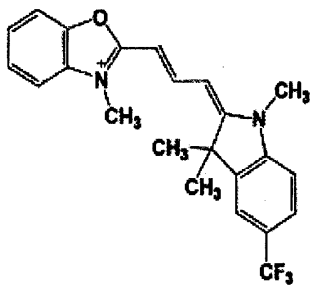
上記式(3)で表されるポリメチン発色団の具体例としては、例えば、下記式で表されるものを挙げる事ができる。

【0042】

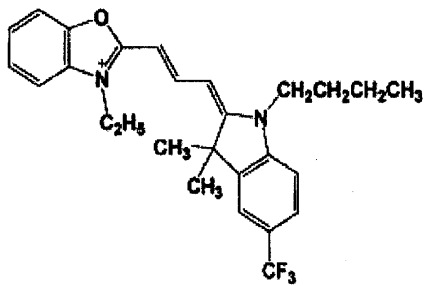
【化7】



10



20



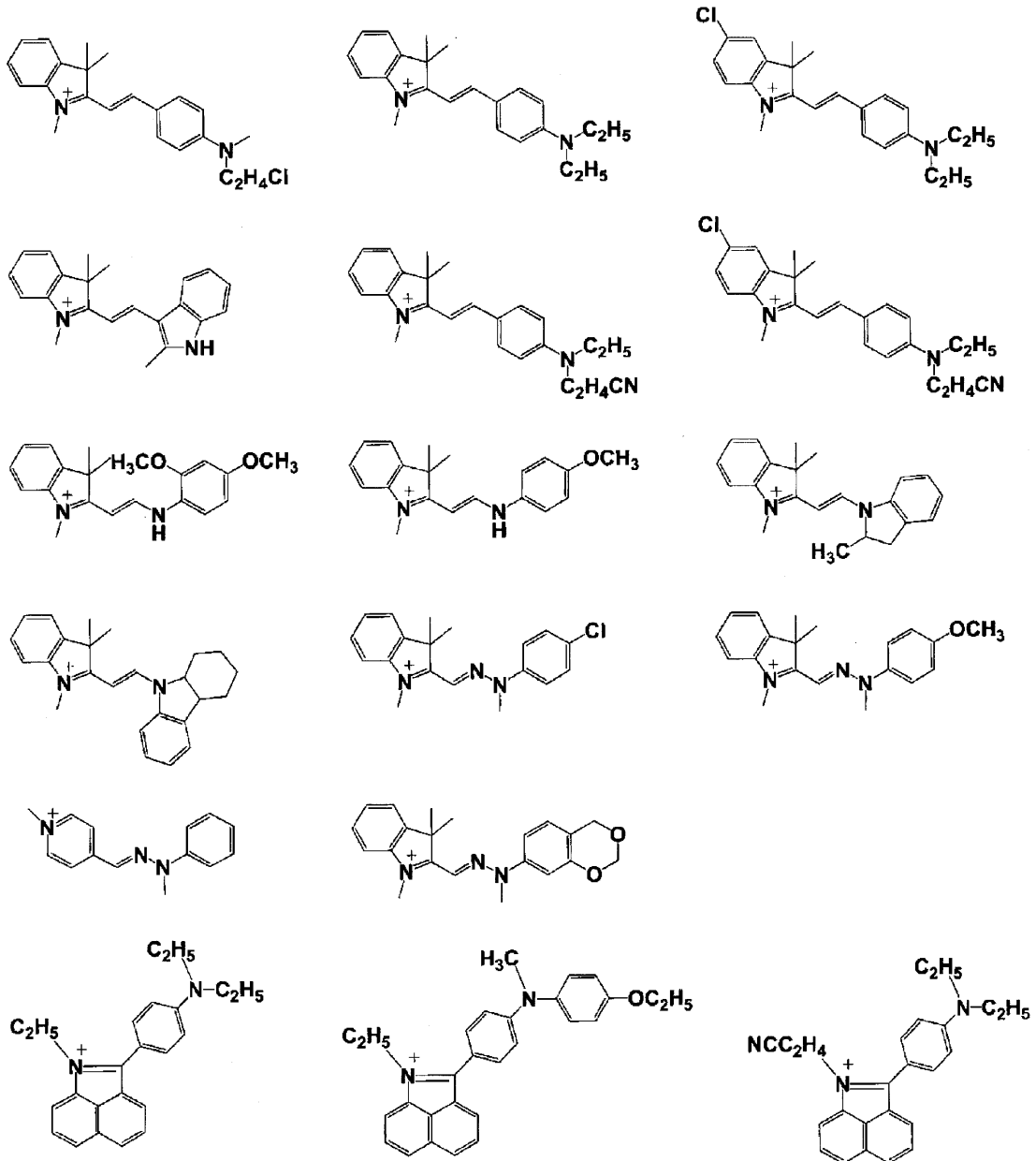
30

【0043】

このほか、ポリメチン発色団として以下の発色団を用いることもできる。

【0044】

## 【化 8】



10

20

30

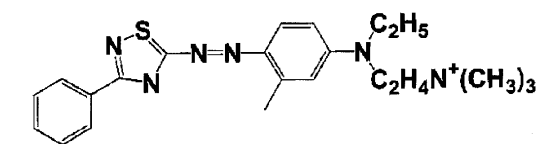
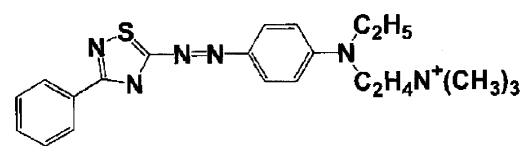
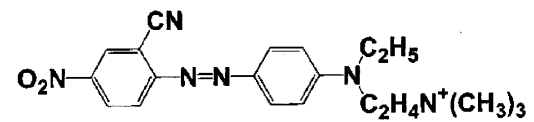
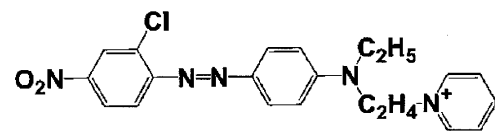
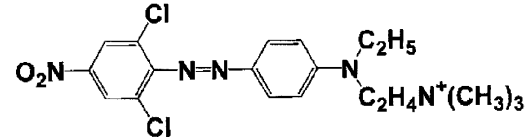
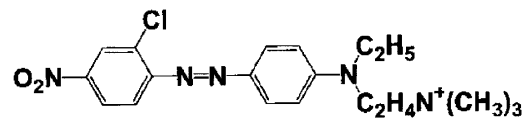
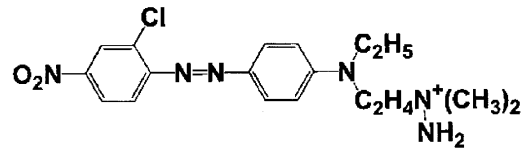
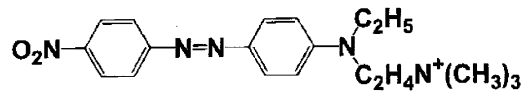
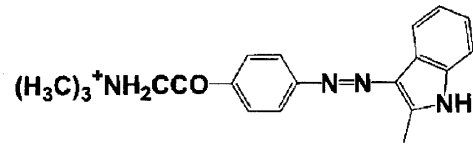
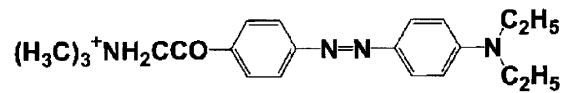
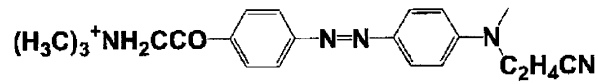
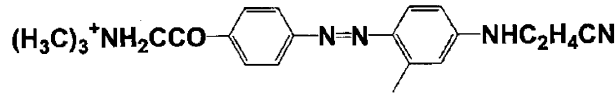
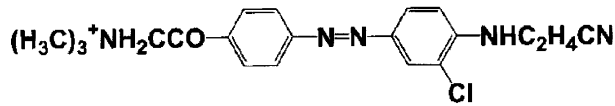
## 【 0 0 4 5 】

アゾ発色団としては、例えば、以下の発色団を例示することができる。

## 【 0 0 4 6 】



【化10】

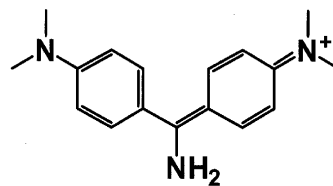
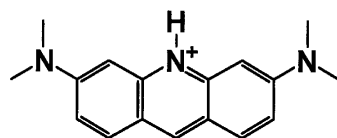


【0048】

ジアリールメタン発色団としては、例えば、以下の発色団を例示することができる。

【0049】

【化11】



【0050】

キノイミン発色団としては、例えば、以下の発色団を例示することができる。

【0051】

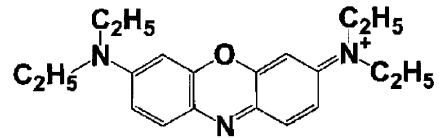
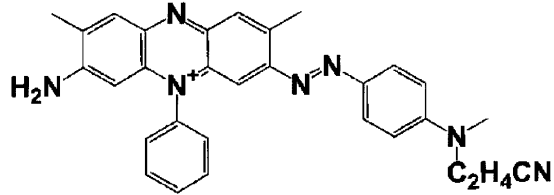
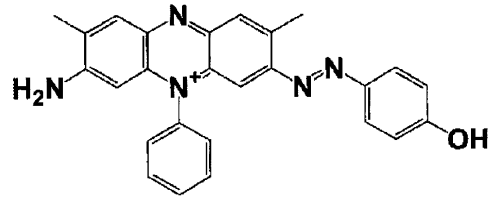
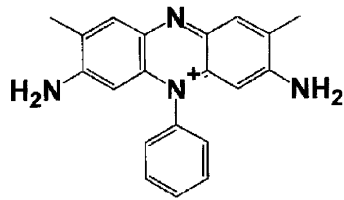
10

20

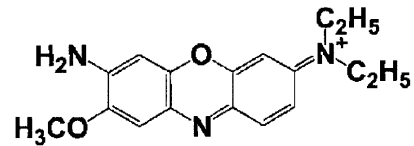
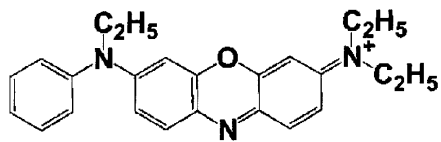
30

40

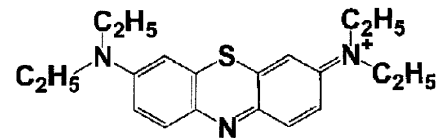
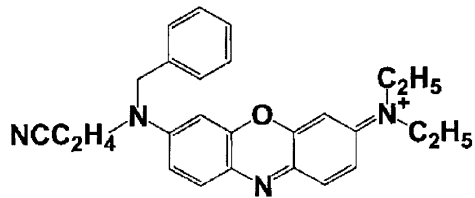
## 【化 1 2】



10



20

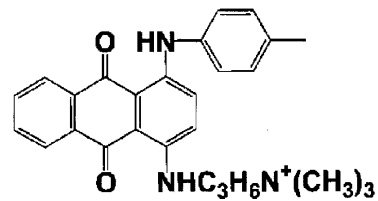
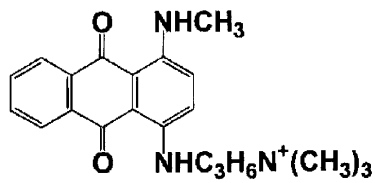


## 【 0 0 5 2】

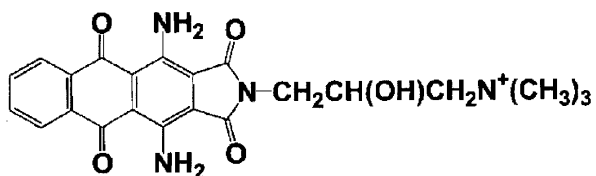
アントラキノン発色団としては、例えば、以下の発色団を例示することができる。

## 【 0 0 5 3】

## 【化 1 3】



30



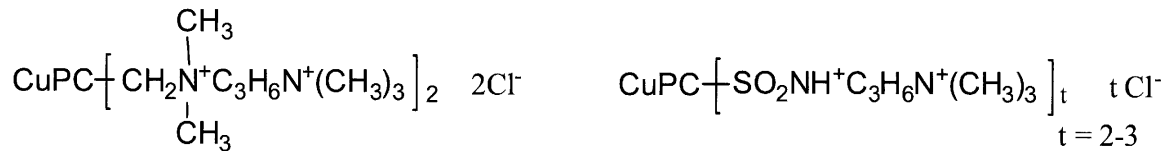
40

## 【 0 0 5 4】

フタロシアニン発色団としては、例えば、以下の発色団を例示することができる。なお下記の化学式において、CuPCは銅フタロシアニン残基を示す。

## 【 0 0 5 5】

【化14】



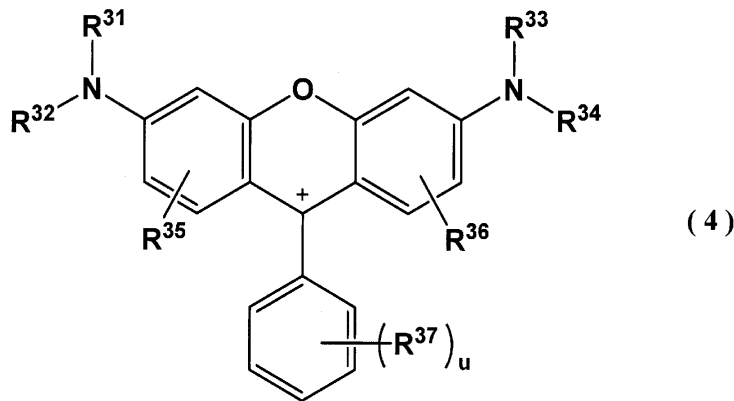
【0056】

キサントン発色団としては、下記式(4)で表されるものが好ましい。

【0057】

【化15】

10



20

【0058】

〔式(4)において、

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ は、相互に独立に、水素原子、 $-R^{38}$ 又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基を示す。但し、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロ基、 $-R^{38}$ 、 $-OH$ 、 $-OR^{38}$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^1$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2M^1$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-SO_3R^{38}$ 、 $-SO_2NHR^{39}$ 又は $-SO_2NR^{39}R^{40}$ で置換されていてもよい。

$R^{35}$ 及び $R^{36}$ は、相互に独立に、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。

$R^{37}$ は、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^1$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2R^{38}$ 、 $-SO_3R^{38}$ 、 $-SO_2NHR^{39}$ 又は $-SO_2NR^{39}R^{40}$ を示す。

30

$u$ は、0~5の整数を示し、 $u$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{37}$ は、同一であっても異なってもよい。

$R^{38}$ は、炭素数1~10の飽和炭化水素基を示す。但し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロ基で置換されていてもよく、また飽和炭化水素基は、C-C結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{38}-$ を有していてもよい。

$R^{39}$ 及び $R^{40}$ は、相互に独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基又は $-X^a$ を示すか、あるいは $R^{39}$ 及び $R^{40}$ が互いに結合して形成される炭素数1~10の置換若しくは非置換の複素環基を示す。但し、該アルキル基及びシクロアルキル基に含まれる水素原子は、水酸基、ハロ基、 $-X^a$ 、 $-CH=CH_2$ 又は $-CH=CHR^{38}$ で置換されていてもよく、また該アルキル基及びシクロアルキル基は、C-C結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{38}-$ を有していてもよく、該複素環基に含まれる水素原子は、 $-R^{38}$ 、 $-OH$ 又は $-X^a$ で置換されていてもよい。

40

$M^1$ は、ナトリウム原子又はカリウム原子を示す。

$X^a$ は、炭素数6~10の芳香族炭化水素基、又は炭素数5~10の芳香族複素環基を示す。但し、該芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基に含まれる水素原子は、 $-OH$ 、 $-R^{38}$ 、 $-OR^{38}$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-CH=CHR^{38}$ 又はハロ基で置換されていてもよい。〕

【0059】

$R^{38}$ に係る飽和炭化水素基は、炭素数が1~10であれば、直鎖、分岐鎖及び環状のい

50



ずれでもよく、また橋かけ構造を有していてもよい。具体的には、例えば、飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基の具体例としては、前述したアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

$R^{39}$  及び  $R^{40}$  が互いに結合して形成される炭素数 1 ~ 10 の複素環基としては、ピロリジニル基、ピラゾリニル基、モルホリニル基、テオモルホリニル基、ピペリジル基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、ホモピペラジニル基、テトラヒドロピリミジン基、1, 3 - ジオキソラン - 2 - イル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、インドリル基、インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、フタルイミド基等を挙げることができる。複素環基の置換基としては、例えば、ハロ基、水酸基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基等を挙げることができる。また、 $X^a$  における炭素数 5 ~ 10 の芳香族複素環基としてはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリミジル基等を挙げることができる。

10

【 0 0 6 1 】

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  及び  $X^a$  に係る芳香族炭化水素基としては、炭素数が 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

20

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  及び  $R^{37}$  に係る  $-SO_3R^{38}$  としては、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、デカンスルホニル基等が挙げられる。また、 $-CO_2R^{38}$  としては、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、メトキシプロピルオキシカルボニル基等が挙げられる。更に、 $-SO_2NHR^{39}$ 、 $-SO_2NR^{39}R^{40}$  に係る  $R^{39}$ 、 $R^{40}$  としては、炭素数 6 ~ 8 の分枝アルキル基、炭素数 5 ~ 7 の脂環式炭化水素基、炭素数 8 ~ 10 のアラルキル基、水酸基又はアルコキシ基で置換された炭素数 2 ~ 8 のアルキル基、アリール基が好ましい。

$R^{35}$  及び  $R^{36}$  係る炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

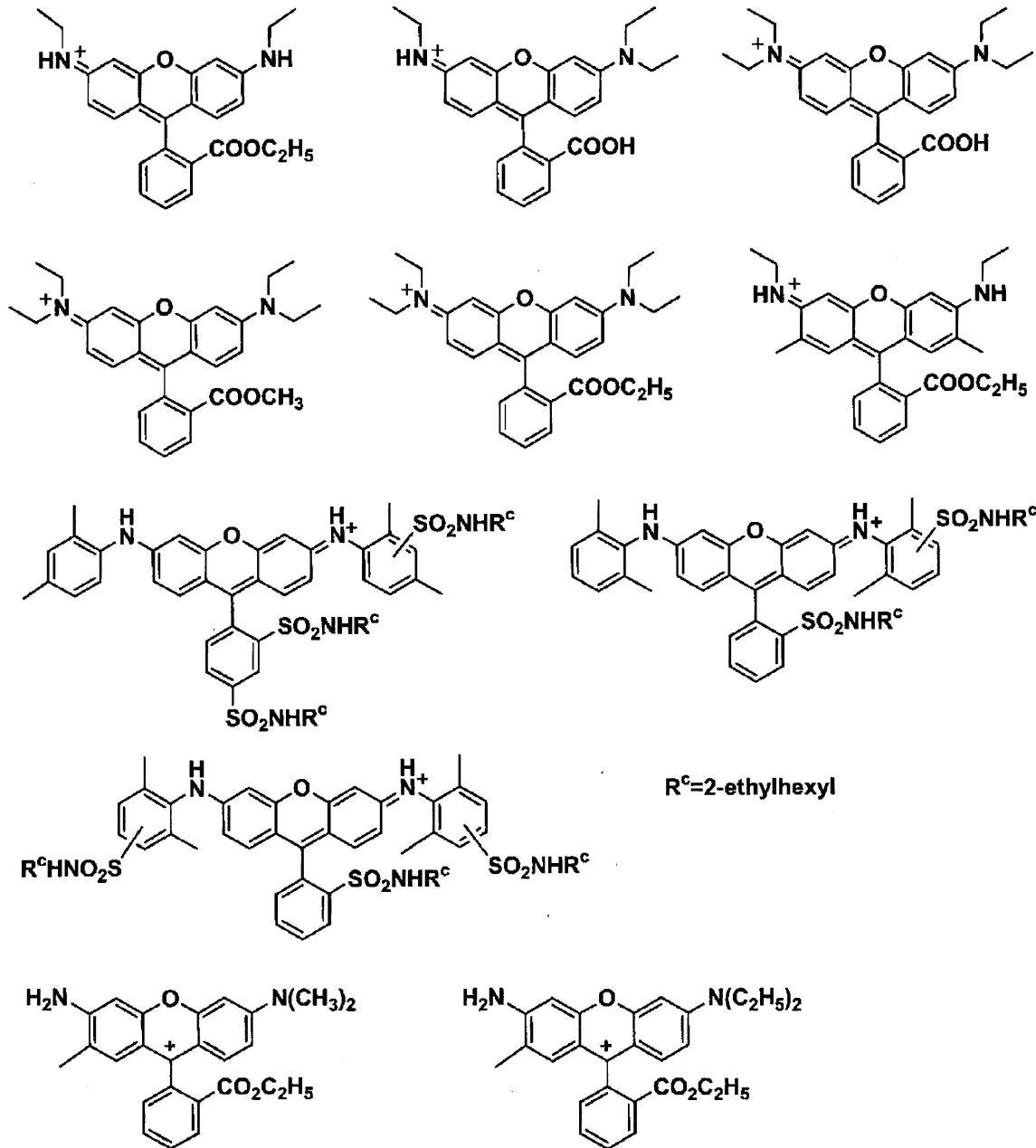
30

【 0 0 6 2 】

上記式 (4) で表される発色団の代表例としては、例えば、下記式で表される発色団を挙げることができる。

【 0 0 6 3 】

## 【化16】



## 【0064】

化合物(a1)のアニオン部は、アニオン性基及び重合性不飽和基を有する。

アニオン性基としては、スルホネートアニオン、イミドアニオン、カルボキシレートアニオンを挙げることができる。中でもイミドアニオンが好ましく、スルホニルイミドアニオンがより好ましい。

また、重合性不飽和基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、アリル基等を挙げることができる。中でも、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアリール基が好ましく、ビニルアリール基がより好ましい。

## 【0065】

化合物(a1)において、アニオン性基及び重合性不飽和基を有するアニオン部としては、下記式(5)で表されるものが好ましい。

## 【0066】

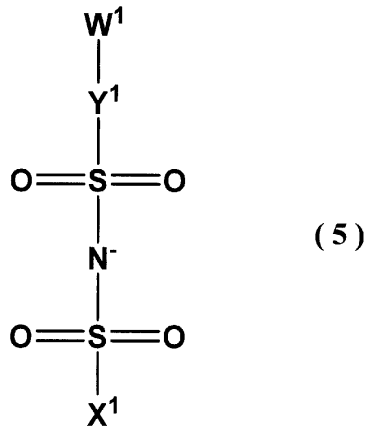
10

20

30

40

【化17】



10

【0067】

〔式(5)において、

W<sup>1</sup>は、重合性不飽和基を示し、X<sup>1</sup>は、ハロ基、ハロゲン化炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基のC - C結合間に炭素原子、水素原子若しくはハロゲン原子以外の原子を含む連結基を有する基を示し、Y<sup>1</sup>は、単結合又は2価の有機基を示す。〕

20

【0068】

W<sup>1</sup>に係る重合性不飽和基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアリアル基が好ましく、ビニルアリアル基がより好ましい。X<sup>1</sup>に係るハロ基としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。X<sup>1</sup>に係るハロゲン化炭化水素基の骨格をなす炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、置換基として脂環式炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基(以下、「脂環式炭化水素置換脂肪族炭化水素基」と称する)、芳香族炭化水素基、置換基として脂肪族炭化水素基を有する芳香族炭化水素基(以下、「脂肪族炭化水素置換芳香族炭化水素基」と称する)、置換基として芳香族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基(以下、「芳香族炭化水素置換脂肪族炭化水素基」と称する)等を挙げる事ができる。ハロゲン化炭化水素基の骨格をなす炭化水素基としては、有機溶媒に対する溶解性の観点から、以下の特性基であることが好ましい。

30

即ち、脂肪族炭化水素基としては、アルキル基が好ましく、該アルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~8がより好ましく、1~6が特に好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。

脂環式炭化水素基は、2~4環の橋かけ脂環式炭化水素基でもよい。脂環式炭化水素基の炭素数は3~20が好ましく、3~12がより好ましく、3~6が特に好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。

脂環式炭化水素置換脂肪族炭化水素基としては、脂環式飽和炭化水素置換アルキル基が好ましく、その炭素数としては、4~20が好ましく、6~14が特に好ましい。具体例としては、例えば、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルプロピル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、シクロペンチルエチル基等を挙げる事ができる。

40

芳香族炭化水素基は、炭素数6~14が好ましく、6~10が特に好ましい。具体例としては、前述と同様のものが挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

脂肪族炭化水素置換芳香族炭化水素基としては、アルキル置換フェニル基が好ましく、その炭素数としては、7~30が好ましく、7~20が特に好ましい。具体例としては、例えば、トリル基、キシリル基、メシチル等を挙げる事ができる。

芳香族炭化水素置換脂肪族炭化水素基としては、アラルキル基が好ましく、その炭素数は、7~30が好ましく、7~20が特に好ましい。具体例としては、例えば、ベンジル

50

基、フェネチル基等が挙げられ、中でもベンジル基が好ましい。

これらの中でも、ハロゲン化炭化水素基の骨格をなす炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素置換脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素置換芳香族炭化水素基又は芳香族炭化水素置換脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキル基、脂環式飽和炭化水素置換アルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アラルキル基がより好ましく、アルキル基、アラルキル基が特に好ましい。

【0069】

また、 $X^1$ に係るハロゲン化炭化水素基中のハロゲン原子としては、着色剤の耐熱性の観点から、フッ素原子が好ましい。置換基としてフッ素原子を選択することにより、イオン結合力のより強い塩が形成されて耐熱性が高められると考えられる。なお、フッ素原子は炭化水素基の水素原子の一部又は全部を置換してもよい。

10

【0070】

$X^1$ は、ハロゲン化炭化水素基のC - C結合間に炭素原子、水素原子若しくはハロゲン原子以外の原子を含む連結基を有する基であってもよいが、炭素原子、水素原子若しくはハロゲン原子以外の原子を含む連結基としては、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-等を挙げることができる。そして、段落【0068】でいうところの炭素数は、該連結基を構成する炭素原子を除いた部分の総炭素数を意味する。

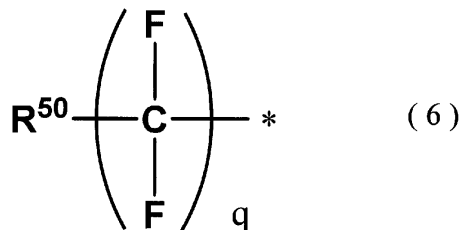
【0071】

本発明において、着色剤の耐熱性の観点から、 $X^1$ としては、ハロゲン化炭化水素基、又はハロゲン化炭化水素基のC - C結合間に炭素原子、水素原子若しくはハロゲン原子以外の原子を含む連結基を有する基が好ましく、下記式(6)又は(7)で表される基がより好ましく、より酸性度の強い有機酸の共役塩基を形成する下記式(6)で表される基が特に好ましい。

20

【0072】

【化18】



30

【0073】

〔式(6)において、

$R^{50}$ は、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、脂環式炭化水素基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、 $R^{51}COOR^{52}$  - 又は  $R^{53}COOR^{54}CFH$  - を示し、

$R^{51}$ 及び $R^{53}$ は、相互に独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、ヘテロアリール基又は置換若しくは非置換のアリール基を示し、

40

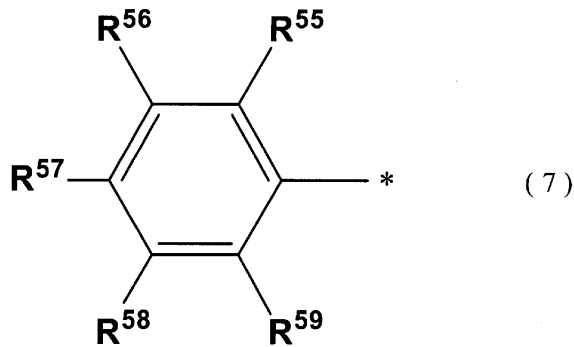
$R^{52}$ 及び $R^{54}$ は、相互に独立に、アルカンジイル基を示し、

$q$ は1以上の整数を示し、

「\*」は結合手であることを示す。〕

【0074】

## 【化 19】



10

## 【0075】

〔式(7)において、

$R^{55} \sim R^{59}$ は、相互に独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、フッ化アルキル基又はアルコキシ基を示し、

「\*」は結合手であることを示す。

但し、 $R^{55} \sim R^{59}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ化アルキル基である。

〕

## 【0076】

式(6)において、 $R^{50}$ に係るアルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、炭素数は1 ~ 20が好ましく、1 ~ 8がより好ましく、1 ~ 4が特に好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。

20

また、 $R^{50}$ に係るフッ化アルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、炭素数は1 ~ 20が好ましく、1 ~ 8がより好ましく、1 ~ 4が特に好ましい。具体例としては、前述のアルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置換したものが挙げられ、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

$R^{50}$ に係る脂環式炭化水素基は、2 ~ 4環の橋かけ脂環式炭化水素基でもよい。脂環式炭化水素基の炭素数は3 ~ 20が好ましく、3 ~ 12がより好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。

$R^{50}$ に係るアルコキシ基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、炭素数は1 ~ 10が好ましく、1 ~ 8がより好ましく、1 ~ 4が特に好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。

30

また、 $R^{50}$ に係るフッ化アルコキシ基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、炭素数は1 ~ 10が好ましく、1 ~ 6がより好ましく、1 ~ 4が特に好ましい。具体例としては、前述のアルコキシ基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子に置換したものを挙げられ、特にパーフルオロアルコキシ基が好ましい。

## 【0077】

$R^{50}$ に係る  $R^{51}COOR^{52}$  -、 $R^{53}COOR^{54}CFH$  - において、 $R^{51}$ 及び $R^{53}$ は、相互に独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、ヘテロアリアル基、又は置換若しくは非置換のアリアル基を示すが、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、炭素数は1 ~ 12が好ましく、1 ~ 8がより好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げる事ができる。また、脂環式炭化水素基は、2 ~ 4環の橋かけ脂環式炭化水素基でもよく、炭素数は3 ~ 20が好ましく、3 ~ 12がより好ましい。ヘテロアリアル基としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる1以上のヘテロ原子を含む5 ~ 10員の芳香族複素環から構成される基が好ましい。具体例としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基等を挙げる事ができる。アリアル基は、炭素数6 ~ 14、更に炭素数6 ~ 10のアリアル基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。なお、アリアル基の置換基としては、例えば、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数1 ~ 6のアルコキシ基、ハロ基又はトリフルオロメチル基が挙げられ、置換基の位置及び数は任意であり、置換基を2以上有する場合、当該置換基は同一でも

40

50

異なってもよい。

【0078】

また、 $R^{52}$ 及び $R^{54}$ に係るアルカンジイル基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、炭素数は1～10が好ましい。具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基等が挙げられる。中でも、炭素数2～6のアルカンジイル基が好ましく、炭素数2～4のアルカンジイル基がより好ましい。中でも、製造のし易さの点から、エチレン基が好ましい。

10

【0079】

なお、 $q$ の上限は、10が好ましく、8がより好ましい。

$R^{50}$ としては、フッ素原子、フッ化アルキル基、脂環式炭化水素基、フッ化アルコキシ基、 $R^{51}COOR^{52}$  - 又は $R^{53}COOR^{54}CFH$  - が好ましく、特にフッ素原子、脂環式炭化水素基、パーフルオロアルコキシ基、 $R^{51}COOCH_2CH_2$  - 又は $R^{53}COOCH_2CH_2CFH$  - が好ましい。

【0080】

また、式(7)において、 $R^{55} \sim R^{59}$ に係るアルキル基、フッ化アルキル基及びアルコキシ基としては、前述の式(6)の $R^{50}$ に係るアルキル基、フッ化アルキル基及びアルコキシ基と同様の構成を採用することができる。但し、 $R^{55} \sim R^{59}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はフッ化アルキル基であるが、 $R^{55} \sim R^{59}$ のうち少なくとも3つがフッ素原子又はフッ化アルキル基であることが好ましい。

20

【0081】

$Y^1$ における2価の有機基としては、2価の炭化水素基、2価の炭化水素基と炭素原子及び水素原子以外の原子を含む連結基とを組み合わせる基、又は、これらの基の水素原子の一部がハロ基で置換された基を挙げることができる。このような有機基としては、例えば、炭素数1～10のアルカンジイル基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアリーレンアルカンジイル基、又は、炭素数1～10のアルカンジイル基及び炭素数6～20のアリーレン基から選ばれる少なくとも1種と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR^b-$  ( $R^b$ は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。)及び $-SO_2-$ から選ばれる少なくとも1種とを組み合わせる基等が挙げられる。

30

【0082】

アルカンジイル基の具体例としては、前述と同様のものを挙げることができる。中でも、炭素数2～8のアルカンジイル基が好ましく、炭素数2～6のアルカンジイル基がより好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントリル基などを挙げることができる。中でも、炭素数6～10のアリーレン基が好ましく、特にフェニレン基が好ましい。

アリーレンアルカンジイル基とは、アリーレン基とアルカンジイル基とを組み合わせる2価の基である。アリーレンアルカンジイル基としては、原料の入手及び製造上の容易さの点から、炭素数7～15のアリーレンアルカンジイル基が好ましく、炭素数7～13のアリーレンアルカンジイル基がより好ましい。具体的には、例えばフェニレンメチレン基、フェニレンジメチレン基、フェニレントリメチレン基、フェニレンテトラメチレン基、フェニレンペンタメチレン基、フェニレンヘキサメチレン基等のフェニレン $C_{1-6}$ アルカンジイル基を挙げることができる。なお、アリーレンアルカンジイル基では、オルト体、メタ体及びパラ体があるが、立体障害が少ない点から、パラ体であることが好ましい。

40

【0083】

また、炭素数1～10のアルカンジイル基及び炭素数6～20のアリーレン基から選ば

50

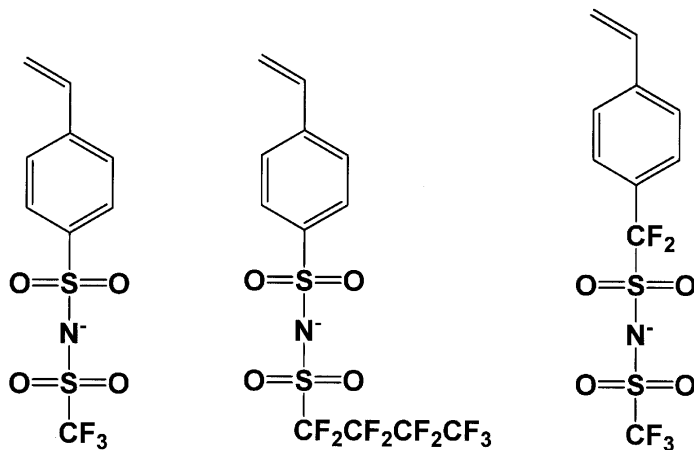
れる少なくとも1種と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR^b-$  ( $R^b$ は水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。)及び $-SO_2-$ から選ばれる少なくとも1種とを組み合わせる基としては、炭素数1~10のアルカンジイル基及び炭素数6~20のアリーレン基から選ばれる少なくとも1種と、 $-O-$ 、 $-COO-$ 及び $-SO_2-$ から選ばれる少なくとも1種とを組み合わせる基が好ましく、炭素数1~10のアルカンジイル基及び炭素数6~20のアリーレン基から選ばれる少なくとも1種と、 $-O-$ 及び $-SO_2-$ から選ばれる少なくとも1種とを組み合わせる基がより好ましい。なお、 $R^b$ に係る炭素数1~8のアルキル基の具体例は、前述と同様のものを挙げるができる。

【0084】

上記式(5)で表されるアニオン部の具体例としては、例えば、下記式で表されるものを挙げるができる。

【0085】

【化20】



10

20

【0086】

また、化合物(a1)において、アニオン性基としてスルホネートアニオンを有するアニオン部としては、例えば、p-スチレンスルホネートや、国際公開第2006/121096号に記載されている、スルホネートアニオン及び重合性不飽和基を有するアニオンを例示することができる。

30

【0087】

次に、化合物(a2)について説明する。

化合物(a2)は、アニオン性発色団と、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部との塩であり、アニオン性発色団は、化合物(a2)のアニオン部を構成するものである。

アニオン性発色団としては、例えば、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、ジアリールメタン発色団、キノイミン発色団、アントラキノン発色団、フタロシアニン発色団、キサンテン発色団、スクアリリウム発色団、キノフタロン発色団等を挙げるができる。中でも、トリアリールメタン発色団、アゾ発色団、フタロシアニン発色団、キサンテン発色団が好ましく、 $-SO_3^-$ 及び $-CO_2^-$ から選ばれる1又は2以上の置換基を有する、トリアリールメタン発色団、アゾ発色団、フタロシアニン発色団、又はキサンテン発色団がより好ましい。アニオン性発色団としては、カラーインデックスにおいてC.I.アシッドに分類される染料のアニオン部を用いることもできる。

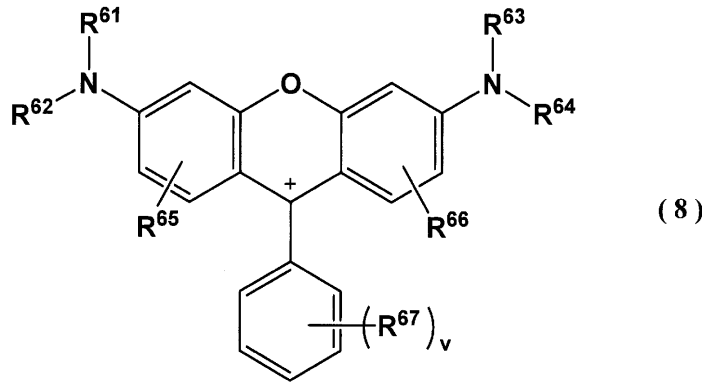
40

【0088】

アニオン性発色団の具体例としては、例えば、下記式(8)で表されるキサンテン発色団を挙げることができる。

【0089】

## 【化 2 1】



10

## 【0090】

〔式(8)において、

$R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ は、相互に独立に、水素原子、 $-R^{68}$ 又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基を示す。但し、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロ基、 $-R^{68}$ 、 $-OH$ 、 $-OR^{68}$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^2$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2M^2$ 、 $-COO^-$ 、 $-CO_2R^{68}$ 、 $-SO_3R^{68}$ 、 $-SO_2NHR^{69}$ 又は $-SO_2NR^{69}R^{70}$ で置換されていてもよい。

$R^{65}$ 及び $R^{66}$ は、相互に独立に、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。

20

$R^{67}$ は、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^2$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2M^2$ 、 $-COO^-$ 、 $-CO_2R^{68}$ 、 $-SO_3R^{68}$ 、 $-SO_2NHR^{69}$ 又は $-SO_2NR^{69}R^{70}$ を示す。

$v$ は、0~5の整数を示し、 $v$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{67}$ は、同一であっても異なってもよい。

$R^{68}$ は、炭素数1~10の飽和炭化水素基を示す。但し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロ基で置換されていてもよく、また飽和炭化水素基は、C-C結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{68}-$ を有していてもよい。

$R^{69}$ 及び $R^{70}$ は、相互に独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基又は $-X^b$ を示すか、あるいは $R^{69}$ 及び $R^{70}$ が互いに結合して形成される炭素数1~10の置換若しくは非置換の複素環基を示す。但し、該アルキル基及びシクロアルキル基に含まれる水素原子は、水酸基、ハロ基、 $-X^b$ 、 $-CH=CH_2$ 又は $-CH=CHR^{68}$ で置換されていてもよく、また該アルキル基及びシクロアルキル基は、C-C結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{68}-$ を有していてもよく、該複素環基に含まれる水素原子は、 $-R^{68}$ 、 $-OH$ 又は $-X^b$ で置換されていてもよい。

30

$M^2$ は、ナトリウム原子又はカリウム原子を示す。

$X^b$ は、炭素数6~10の芳香族炭化水素基、又は炭素数5~10の芳香族複素環基をし、該芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基に含まれる水素原子は、 $-OH$ 、 $-R^{68}$ 、 $-OR^{68}$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-CH=CHR^{68}$ 又はハロ基で置換されていてもよい。

但し、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 及び $R^{67}$ のうちのいずれか2以上が $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を有するものである。]

40

## 【0091】

$R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ に係る芳香族炭化水素基、 $R^{65}$ 及び $R^{66}$ に係るアルキル基、 $R^{68}$ に係る飽和炭化水素基、 $R^{69}$ 及び $R^{70}$ に係るアルキル基、シクロアルキル基及び複素環基、並びに $X^b$ に係る芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、上記式(4)の芳香族炭化水素基、アルキル基、飽和炭化水素基、複素環基及び芳香族複素環基と同様の構成を採用することが可能であり、好適な態様についても上記式(4)において説明したとおりである。

上記式(8)で表されるキサンテン発色団は、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 及び $R^{67}$ のうちのいずれか2以上が $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を有するものであるが、その具体的態様と

50



しては、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ のうちの2以上が $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ で置換された芳香族炭化水素基であるか、 $R^{67}$ が $-SO_3^-$ 及び $-COO^-$ から選ばれる2以上であるか、あるいは $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ のうちの1以上が $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ で置換された芳香族炭化水素基であり、かつ $R^{67}$ の1以上が $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ である態様が挙げられる。

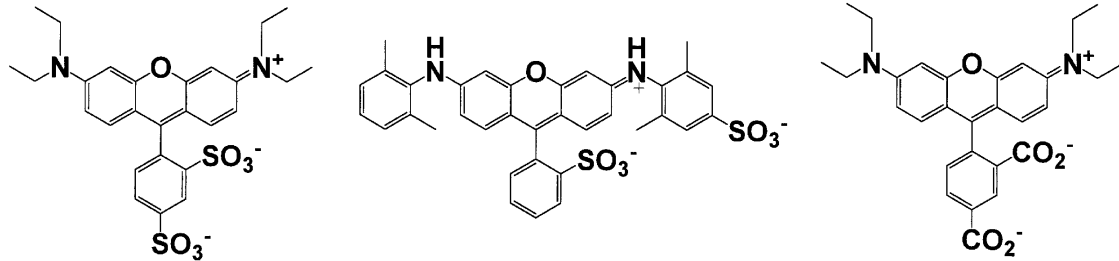
【0092】

上記式(8)で表されるキサンテン発色団の代表例としては、例えば、下記式で表される発色団を挙げることができる。

【0093】

【化22】

10



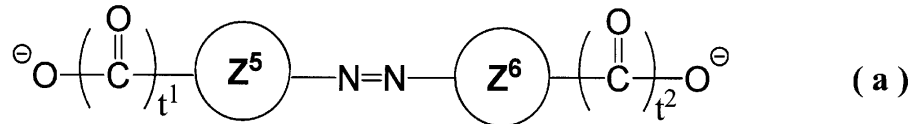
【0094】

アニオン性発色団としては、下記式(a)で表されるアゾ発色団を配位子に有するアニオンを用いることもでき、具体的には下記式(b)で表されるアニオンが挙げられる。

20

【0095】

【化23】



【0096】

〔式(a)において、

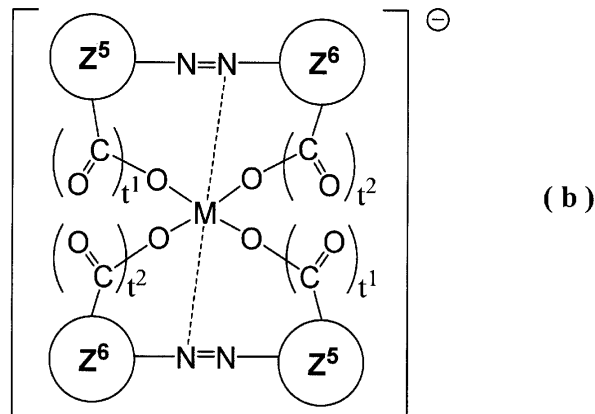
30

- 環 $Z^5$ は、相互に独立に、置換又は非置換の複素環基を示し、
- 環 $Z^6$ は、相互に独立に、置換又は非置換の芳香族炭化水素基を示し、
- $t^1$ 及び $t^2$ は、相互に独立に、0又は1を示す。〕

【0097】

【化24】

40



【0098】

〔式(b)において、

- 環 $Z^5$ は、相互に独立に、置換又は非置換の複素環基を示し、

50

環 Z<sup>6</sup>は、相互に独立に、置換又は非置換の芳香族炭化水素基を示し、  
Mは、クロム、コバルト、鉄、ニッケル、銅又はアルミニウムを示し、  
t<sup>1</sup>及びt<sup>2</sup>は、相互に独立に、0又は1を示す。]

## 【0099】

環 Z<sup>5</sup>における複素環基は、単環式複素環基でも、多環式複素環基でもよい。かかる複素環基の具体例としては、前記式(4)において例示した炭素数1~10の複素環基を挙げることができる。中でも、含窒素芳香族複素環基が好ましく、ピリジル基、ピラゾリル基がより好ましい。かかる複素環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、ニトロ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、トリアルキルシリル基、メルカプト基、アリル基、アルキルスルホニル基、アルキルスルファモイル基、アルキル基、炭素数6~20の芳香族炭化水素基等を挙げることができる。中でも、複素環基の置換基としては、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、フェニル基が好ましい。また、アルキル基は、C-C結合間に炭素原子、水素原子若しくはハロゲン原子以外の原子を含む連結基を有していてもよく、該連結基としては、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-等を挙げることができる。なお、置換基の位置及び数は任意であり、置換基を2以上有する場合、当該置換基は同一でも異なってもよい。

10

## 【0100】

環 Z<sup>6</sup>における芳香族炭化水素基としては、炭素数が6~20が好ましく、炭素数6~10がより好ましい。かかる芳香族炭化水素基の具体例としては、前記式(1)において例示したものと同様のものが挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。かかる芳香族炭化水素基の置換基としては、環 Z<sup>5</sup>における複素環基の説明において例示したものの他、スルホ基、スルファモイル基、アルキルアミド基等が挙げられる。中でも、ハロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、スルホ基、アルキルスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、アルキルアミド基、アルキル基が好ましい。

20

## 【0101】

化合物(a2)のカチオン部は、カチオン性基及び重合性不飽和基を有する。

カチオン性基としては、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ジアゾニウムカチオンを挙げることができる。中でもアンモニウムカチオンが好ましい。

また、重合性不飽和基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアリール基、ビニルオキシ基、アリル基等を挙げることができる。中でも、(メタ)アクリロイルオキシ基、アリル基が好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基がより好ましい。

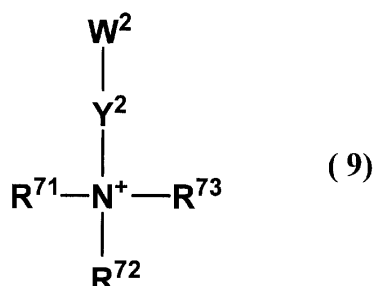
30

## 【0102】

化合物(a2)において、カチオン性基及び重合性不飽和基を有するカチオン部としては、下記式(9)で表されるものが好ましい。

## 【0103】

## 【化25】



40

50

## 【 0 1 0 4 】

〔式(9)において、

$R^{71} \sim R^{73}$ は、相互に独立に、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示し、

$W^2$ は、重合性不飽和基を示し、

$Y^2$ は、単結合又は2価の有機基を示す。〕

## 【 0 1 0 5 】

$R^{71} \sim R^{73}$ に係る炭化水素基は、炭素数が1～10であれば、直鎖、分岐鎖及び環状のいずれでもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でも、橋かけ構造を有していてもよい。具体的には、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、脂環式炭化水素置換脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素置換芳香族炭化水素基、芳香族炭化水素置換脂肪族炭化水素基等を挙げることができる。中でも、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数7～10の芳香族炭化水素置換脂肪族炭化水素基が好ましい。炭素数1～6の脂肪族炭化水素基の中では、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。炭素数6～10の芳香族炭化水素基の中では、フェニル基、ナフチル基が好ましい、炭素数7～10の芳香族炭化水素置換脂肪族炭化水素基の中では、ベンジル基が好ましい。

$W^2$ に係る重合性不飽和基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、アリル基が好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基がより好ましい。

$Y^2$ に係る2価の有機基としては、前述の $Y^1$ と同様のものが挙げられ、中でも、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数1～6のアルカンジイル基と-O-とを組み合わせる基が好ましい。炭素数1～6のアルカンジイル基の中では、炭素数1～4のアルカンジイル基が好ましく、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基がより好ましい。炭素数1～6のアルカンジイル基と-O-とを組み合わせる基の中では、炭素数1～4のアルカンジイル基と-O-とを組み合わせる基が好ましく、エタン-1,2-ジイルオキシ基、エタン-1,2-ジイルオキシ基、プロパン-1,3-ジイルオキシ基、プロパン-1,3-ジイルオキシ基がより好ましい。

## 【 0 1 0 6 】

化合物(a2)のカチオン部が、アンモニウムカチオン及び重合性不飽和基を有するカチオン部であるものの具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウム、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム、(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルホルノアンモニウム等の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する四級アンモニウム；(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウム、(メタ)アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウム等の(メタ)アクリロイルアミノ基を有する四級アンモニウム；ジメチルジアリルアンモニウム、トリメチルビニルフェニルアンモニウム等を挙げることができる。

## 【 0 1 0 7 】

次に、化合物(a3)について説明する。

化合物(a3)は、電氣的に中性の発色団及び重合性不飽和基を有する化合物である。

電氣的に中性の発色団としては、例えば、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、ジアリールメタン発色団、キノイミン発色団、アントラキノン発色団、フタロシアニン発色団、キサントン発色団、スクアリリウム発色団、キノフタロン発色団等を挙げることができる。これら発色団は、正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を有しないか、あるいは正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を同数有するものである。中でも、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、アントラキノン発色団、フタロシアニン発色団、キサントン発色団、スクアリリウム発色団、キノフタロン発色団が好ましい。

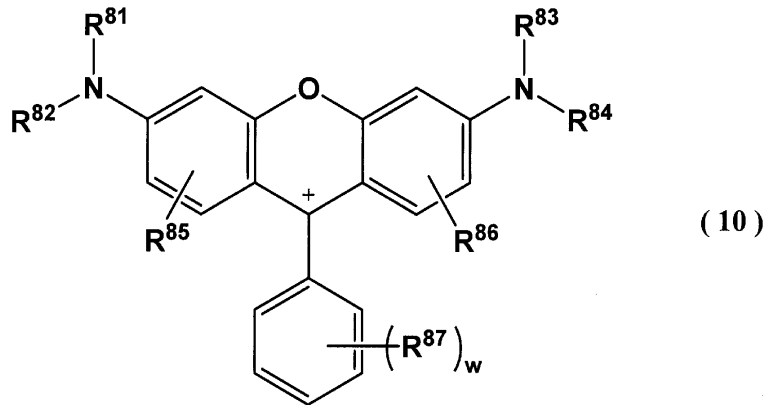
## 【 0 1 0 8 】

正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を同数有し、かつ電氣的に中性の発色

団の具体例としては、例えば、下記式(10)で表されるキサンテン発色団を挙げることができる。

【0109】

【化26】



10

【0110】

〔式(10)において、

$R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 及び $R^{84}$ は、相互に独立に、水素原子、 $-R^{88}$ 又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基を示す。但し、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロ基、 $-R^{88}$ 、 $-OH$ 、 $-OR^{88}$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^3$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2M^3$ 、 $-COO^-$ 、 $-CO_2R^{88}$ 、 $-SO_3R^{88}$ 、 $-SO_2NHR^{89}$ 又は $-SO_2NR^{89}R^{90}$ で置換されていてもよい。

20

$R^{85}$ 及び $R^{86}$ は、相互に独立に、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。

$R^{87}$ は、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^3$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2M^3$ 、 $-COO^-$ 、 $-CO_2R^{88}$ 、 $-SO_3R^{88}$ 、 $-SO_2NHR^{89}$ 又は $-SO_2NR^{89}R^{90}$ を示す。

$w$ は、0~5の整数を示し、 $w$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{87}$ は、同一であっても異なってもよい。

$R^{88}$ は、炭素数1~10の飽和炭化水素基を示す。但し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロ基で置換されていてもよく、また飽和炭化水素基は、C-C結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{88}-$ を有していてもよい。

30

$R^{89}$ 及び $R^{90}$ は、相互に独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基又は $-X^c$ を示すか、あるいは $R^{89}$ 及び $R^{90}$ が互いに結合して形成される炭素数1~10の置換若しくは非置換の複素環基を示す。但し、該アルキル基及びシクロアルキル基に含まれる水素原子は、水酸基、ハロ基、 $-X^c$ 、 $-CH=CH_2$ 又は $-CH=CHR^{88}$ で置換されていてもよく、また該アルキル基及びシクロアルキル基は、C-C結合間に $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{88}-$ を有していてもよく、該複素環基に含まれる水素原子は、 $-R^{88}$ 、 $-OH$ 又は $-X^c$ で置換されていてもよい。

$M^3$ は、ナトリウム原子又はカリウム原子を示す。

$X^c$ は、炭素数6~10の芳香族炭化水素基、又は炭素数5~10の芳香族複素環基を示す。但し、該芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基に含まれる水素原子は、 $-OH$ 、 $-R^{88}$ 、 $-OR^{88}$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-CH=CHR^{88}$ 又はハロ基で置換されていてもよい。

40

。但し、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 及び $R^{87}$ のうちのいずれかが一つが $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を有するものである。]

【0111】

$R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 及び $R^{84}$ に係る芳香族炭化水素基、 $R^{85}$ 及び $R^{86}$ に係るアルキル基、 $R^{88}$ に係る飽和炭化水素基、 $R^{89}$ 及び $R^{90}$ に係るアルキル基、シクロアルキル基及び複素環基、並びに $X^c$ に係る芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、上記式(4)の芳香族炭化水素基、アルキル基、飽和炭化水素基、複素環基及び芳香族複素環基と同様の構成を採

50

用することが可能であり、好適な態様についても上記式(4)において説明したとおりである。

上記式(10)で表されるキサンテン発色団は、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 及び $R^{87}$ のうちのいずれか一つが $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ を有するものであるが、その具体的態様としては、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 及び $R^{84}$ のうちのいずれか一つが $-SO_3^-$ 又は $-COO^-$ で置換された芳香族炭化水素基であるか、あるいは $R^{87}$ が $-SO_3^-$ 及び $-COO^-$ から選ばれる1種である態様が挙げられる。

【0112】

スクアリリウム発色団としては、例えば特開2012-013945号公報の段落〔0132〕～〔0135〕に記載された化合物が例示できる。

10

【0113】

キノフタロン発色団としては、例えば特開2013-209614号公報の段落〔0084〕～〔0115〕に記載された化合物が例示できる。

【0114】

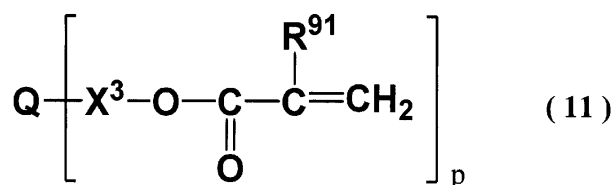
また、重合性不飽和基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアール基、ビニルオキシ基、アシル基等を挙げることができる。中でも、(メタ)アクリロイルオキシ基が好ましい。

中でも、化合物(a3)としては、下記式(11)で表されるものが好ましい。

【0115】

【化27】

20



【0116】

〔式(11)中、

$R^{91}$ は、水素原子、又はメチル基を示す。

$X^3$ は、直接結合、置換若しくは非置換の2価の炭化水素基、又は該2価の炭化水素基と、炭素原子及び水素原子以外の原子を含む1以上の連結基とを組み合わせる2価の基を示す。

30

Qは、電気的に中性の発色団を示す。

pは、1以上の整数を示す。〕

【0117】

Qとしては、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、ジアリールメタン発色団、キノイミン発色団、アントラキノン発色団、フタロシアニン発色団、キサンテン発色団、スクアリリウム発色団又はキノフタロン発色団から水素原子を1つ除いた基を挙げることができる。中でも、トリアリールメタン発色団、ポリメチン発色団、アゾ発色団、アントラキノン発色団、フタロシアニン発色団、キサンテン発色団、スクアリリウム発色団又はキノフタロン発色団から水素原子をp個除いた基が好ましい。なお、Qは、正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を有しないか、あるいは正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基を同数有するものである。正電荷を有する官能基及び負電荷を有する官能基をそれぞれ1つ有するQの具体例としては、例えば、上記式(10)で表されるキサンテン発色団を挙げることができる。

40

pは、1～8の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましい。

【0118】

$X^3$ に係る2価の炭化水素基としては、例えば、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基を挙げることができる。2価の脂肪族炭化水素基は直鎖及び分岐鎖のいずれの形態でもよく、また2価の脂肪族炭化水素基及び2価の脂環

50

式炭化水素基は飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。更に、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基は、脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい。

【0119】

2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルカンジイル基、アルケンジイル基が挙げられ、その炭素数は、1~20が好ましく、2~12がより好ましく、2~6が特に好ましい。具体例としては、前述と同様のものを挙げるができる。

2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基が挙げられ、その炭素数は、3~20が好ましく、3~12がより好ましい。具体例としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロブテニレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基等の単環式炭化水素環基、1,4-ノルボルニレン基、2,5-ノルボルニレン基等のノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基、2,6-アダマンチレン基等の架橋環式炭化水素環基等を挙げるができる。

2価の芳香族炭化水素基は、単環式芳香族炭化水素基でも、多環式芳香族炭化水素基でもよく、炭素数は6~14が好ましい。具体例としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、フェナントレン基、アンスリレン基等を挙げるができる。

【0120】

また、2価の炭化水素基と、炭素原子及び水素原子以外の原子を含む1以上の連結基とを組み合わせる2価の基において、連結基としては、例えば、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONR<sup>d</sup>- (R<sup>d</sup>は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す)、-NR<sup>d</sup>- (R<sup>d</sup>は、前記と同義である)が挙げられ、1種又は2種以上有することができる。連結基の結合位置は任意であり、例えば、2価の炭化水素基の末端又はC-C結合間に有することができるが、中でも、片末端又はC-C結合間に有することが好ましい。また、2価の炭化水素基と前記連結基とが結合して環構造を形成してもよい。なお、段落【0119】でいうところの炭素数は、該連結基を構成する炭素原子を除いた部分の総炭素数を意味する。

【0121】

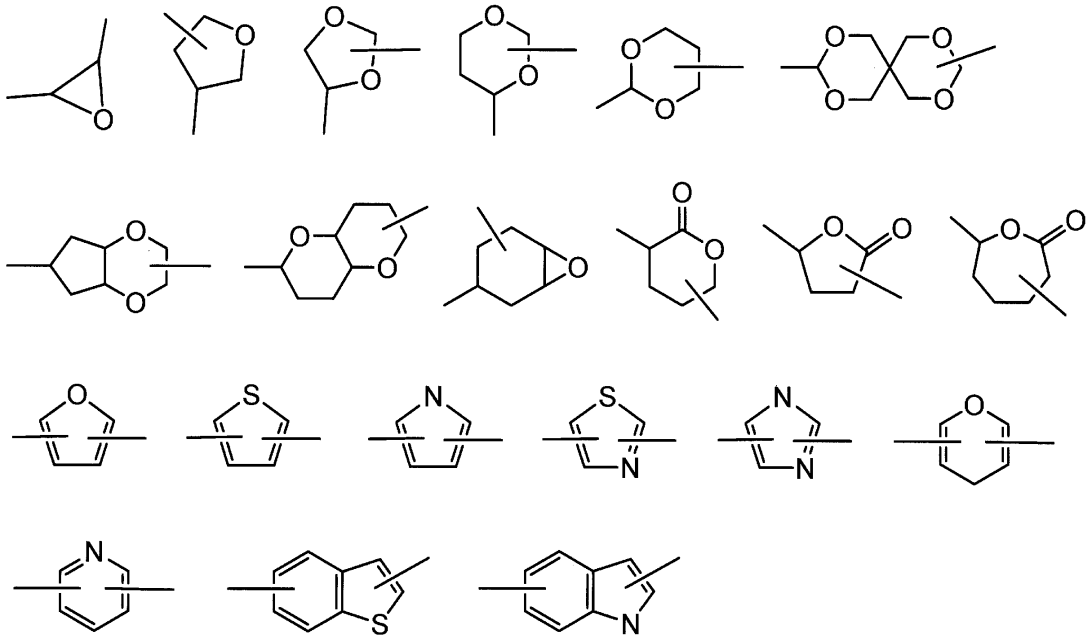
C-C結合間に前記連結基を有する2価の炭化水素基の具体例としては、例えば、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C-(COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>- (nは1~8の整数である)、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>- (mは1~5の整数である)、-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH-(OCH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO-CH<sub>2</sub>-等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0122】

また、2価の炭化水素基と前記連結基とが結合して形成される環構造を有する基の具体例としては、例えば、以下のものを挙げるができるが、これらに限定されない。

【0123】

## 【化 2 8】



10

## 【0 1 2 4】

20

2 価の炭化水素基が有する置換基としては、ハロ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基等を挙げることができる。ハロ基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。アルコキシル基は直鎖及び分岐鎖のいずれの形態でもよく、炭素数は 1 ~ 6 が好ましい。具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アリールオキシ基としては、炭素数 6 ~ 14 のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等を挙げることができる。また、アルコキシル基及びアリールオキシ基の置換基としては、ハロ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基等を挙げることができる。更に、2 価の炭化水素基が 2 価の芳香族炭化水素基である場合、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基で置換されていてもよい。アルキル基及びアルケニル基の炭素数は 1 ~ 6 が好ましい。なお、アルキル基及びアルケニル基の具体例、並びにそれらの置換基の具体例としては、前述と同様のものを挙げることができる。

30

## 【0 1 2 5】

< 他の共重合可能な重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位 >

本着色剤は、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位と共に、他の共重合可能な重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有していてもよい。他の共重合可能な重合性不飽和化合物としては、上記化合物 ( a 1 ) ~ 化合物 ( a 3 ) と共重合可能な化合物であれば特に限定されるものではないが、2 個以上の重合性不飽和基を有する化合物を含むことが、転化率や、得られる粒子の機械的強度の観点から好ましい。

40

## 【0 1 2 6】

2 個以上の重合性不飽和基を有する化合物としては、  
 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン等の如き脂肪族共役ジエン化合物；  
 ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼンの如き非共役ジビニル化合物；  
 エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)ア

50

クリレート)の如きアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジ(メタ)アクリレート化合物を挙げることができる。

中でも、非共役ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物が好ましく、非共役ジビニル化合物、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物がより好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0127】

上記以外の共重合可能な重合性不飽和化合物としては、

(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、 $\alpha$ -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、*p*-ビニル安息香酸の如きカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体；

【0128】

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-位置換マレイミド；

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アセナフチレンの如き芳香族ビニル化合物；

【0129】

メチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングルコール(重合度2~10)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングルコール(重合度2~10)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-イル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3-〔(メタ)アクリロイルオキシメチル〕オキセタン、3-〔(メタ)アクリロイルオキシメチル〕-3-エチルオキセタンの如き(メタ)アクリル酸エステル；

【0130】

シクロヘキシルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-イルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル、3-(ビニルオキシメチル)-3-エチルオキセタンの如きビニルエーテル；

ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-*n*-ブチル(メタ)アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー；

を挙げることができる。

【0131】

中でも、転化率、耐溶剤性、及び得られる粒子の機械的強度の観点から、(メタ)アクリル酸エステルを含むことが好ましい。

【0132】

本着色剤が他の共重合可能な重合性不飽和化合物を構造単位として有する場合、全構造単位中の発色団を有する重合性不飽和化合物の共重合割合は、好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~40質量%、更に好ましくは15~35質量%である。また、他の共重合可能な重合性不飽和化合物として2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を併用する場合、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物の共重合割合は、他の共重合可能

10

20

30

40

50



な重合性不飽和化合物の全体に対して、好ましくは10～50質量%、より好ましくは15～40質量%である。このような範囲で共重合させることにより、転化率、耐溶剤性、機械的強度に優れた本着色剤を得ることができる。

#### 【0133】

<本着色剤の製造方法>

次に、本着色剤の製造方法について説明する。

本着色剤の製造には、従来公知の乳化重合方法を採用することが可能であり、例えば、水のような水性媒体中に、発色団を有する重合性不飽和化合物及び必要に応じて他の共重合可能な重合性不飽和化合物（以下、これらの重合性不飽和化合物を総称して「前駆体モノマー」とも称する。）、連鎖移動剤、重合開始剤、乳化剤などを加えて乳化重合を行う方法が挙げられる。

10

本発明においては、少なくとも下記工程（1）及び（2）を経て本着色剤を製造することが好ましい。

工程（1）：少なくとも、水、乳化剤、重合開始剤、及び発色団を有する重合性不飽和化合物を含む混合液を調製する工程。

工程（2）：工程（1）で得られた混合液を乳化重合する工程。

#### 【0134】

以下、各工程について説明する。

工程（1）は、少なくとも、水、乳化剤、及び発色団を有する重合性不飽和化合物を含む混合液（以下、「前駆体モノマー混合液」とも称する）を調製する工程である。先ず、各成分について説明する。

20

#### 【0135】

（i）乳化剤

乳化剤は、一般に乳化重合において知られている通常の乳化剤を用いることができる。

このような乳化剤としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸のアルカリ金属塩（特にナトリウム塩、カリウム塩）；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、琥珀酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム、ロジン酸アルカリ金属塩（特にナトリウム塩、カリウム塩）、ホルムアルデヒド縮合ナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等のノニオン系界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタインの塩などのアルキルベタイン型の塩；ラウリル- -アラニン、ラウリルジ（アミノエチル）グリシン、オクチルジ（アミノエチル）グリシンなどのアミノ酸型等の両面界面活性剤などを併用することができる。

30

#### 【0136】

このような乳化剤の使用量は、前駆体モノマー100質量部に対して通常0.1～8質量部、好ましくは1～6質量部である。

#### 【0137】

（ii）重合開始剤

重合開始剤は、一般に乳化重合において知られている通常の重合開始剤を用いることができる。このような重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過硫酸塩；クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルベンゼンパーオキシド等の有機過酸化物；アゾイソブチロニトリル等のアゾ系の開始剤等が用いられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせてもよく、さらに例えば、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜ニチオン酸塩、ニチオン酸塩、チオ硫酸塩、例えばホルムアルデヒドスルホン酸塩、ベンズアルデヒドスルホン酸塩などの還元性スルホキシレート；硫酸第一鉄、硫酸アンモニウム第一鉄、ナフテン酸第一銅などの還元剤と組み合わせる所謂レドックス系開始剤としても用いることができる。本発明においては過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモ

40

50

ニウム等の無機過硫酸塩が重合安定性の面からも特に好ましく用いられる。

【0138】

重合開始剤の使用量は、前駆体モノマー100質量部に対して通常0.1～5質量部、好ましくは0.2～2質量部である。

【0139】

(iii) 連鎖移動剤

一般に乳化重合においては連鎖移動剤が併用される。連鎖移動剤は、一般に乳化重合において知られている通常の連鎖移動剤を用いることができる。このような連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン、1,1-ジフェニルエチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等の炭化水素類；アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\beta$ -テルピネン、ジペンテン等を挙げることができる。

これら連鎖移動剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0140】

これら連鎖移動剤の使用量は、前駆体モノマー100質量部あたり、通常0.05～20質量部、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは0.2～10質量部である。

【0141】

(iv) その他の成分

さらに、本発明の方法においては、乳化重合をエチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどのキレート剤、ポリカルボン酸塩などの分散剤や燐酸塩のような無機塩などの存在下に行ってもよい。また必要に応じて、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのpH調整剤；スチレン化フェノール、ヒンダードフェノール、イミダゾール類、パラフェニレンジアミン等の老化防止剤；アセトフェノン、桂皮アルデヒド、パニリン、ラベンダー油などの付香剤；サイアベンダゾール、プレバントール、バイナジン等の防菌剤；シリコン系、高級アルコール系等の消泡剤；ジメチルジチオカルバミン酸塩類、NNジメチルヒドロキシアミン、チオ尿素等の反応停止剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、尿素等の凍結防止剤などの添加剤を適宜加えてもよい。

【0142】

各成分の混合方法は特に限定されず、各成分を個別に添加しても、全ての成分を同時に添加してもよい。なお、個別に添加する場合、各成分の添加順序は特に限定されない。なお、混合液中の前駆体モノマーの濃度は適宜選択可能であるが、通常10～30質量%である。

前駆体モノマー混合液を調製後、乳化してもよいが、該混合液をそのまま次工程に供することもできる。乳化方法は特に限定されず、公知の方法を適宜選択することができる。

【0143】

工程(2)

工程(2)は、工程(1)で得られた混合液を乳化重合する工程である。

工程(2)においては、前駆体モノマー混合液の全部を一括して反応容器に仕込む方法、前駆体モノマー混合液を重合の進行に伴って連続的に又は断続的に仕込む方法、前駆体モノマー混合液の一部を仕込んで重合を開始した後、残りの前駆体モノマー混合液を一括して又は連続的にもしくは断続的に仕込んで重合する方法等のいずれの方法でもよい。これらの場合、連続的にあるいは断続的に添加される前駆体モノマー混合液の組成は同一であっても変化させてもよい。

【0144】

10

20

30

40

50

乳化重合の重合温度は、通常、5～85、好ましくは20～80であり、重合時間は、通常、1～12時間である。また、乳化重合は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。なお、乳化重合における最終的な重合転化率は、90%以上が好ましい。

【0145】

得られた重合体粒子は、必要に応じて精製を行ってから硬化性組成物の製造に供することができる。乳化重合後の反応液（懸濁液）に含まれる重合体粒子を精製する方法としては、例えば、フィルター濾過、遠心分離、デカンテーションなどを挙げることができる。

【0146】

なお本発明においては、本着色剤の屈折率と、後述するバインダー樹脂及び重合性化合物の屈折率とを、一致させる又は近づけることにより、高いコントラストを有する着色硬化膜となることが期待される。

【0147】

<他の着色剤>

本発明の硬化性組成物は、本着色剤以外の他の着色剤を混合して用いることもできる。他の着色剤としては、特に限定されるものではなく、用途に応じて色彩や材質を適宜選択することができる。他の着色剤としては、顔料、染料を挙げることができ、他の着色剤は単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。中でも、輝度、コントラスト及び着色力の高い画素を得るという点から、顔料としては、有機顔料が好ましく、また染料としては、有機染料が好ましい。

【0148】

有機顔料としては、例えば、カラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行)においてピグメントに分類されている化合物、即ち下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げることができる。

【0149】

C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド224、C.I.ピグメントレッド242、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド264;

C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36、C.I.ピグメントグリーン58、C.I.ピグメントグリーン59;

C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー80;

C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー179、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントイエロー211、C.I.ピグメントイエロー215;

C.I.ピグメントオレンジ38;

C.I.ピグメントバイオレット23。

その他、特開2001-081348号公報、特開2010-026334号公報、特開2010-237384号公報、特開2010-237569号公報、特開2011-006602号公報、特開2011-145346号公報等に記載のレーキ顔料を挙げることができる。

【0150】

本発明においては、任意に混合する他の顔料を、再結晶法、再沈殿法、溶剤洗浄法、昇華法、真空加熱法又はこれらの組み合わせにより精製して使用することもできる。また、これらの顔料は、所望により、その粒子表面を樹脂で改質して使用してもよい。顔料の粒子表面を改質する樹脂としては、例えば、特開2001-108817号公報に記載のビヒクル樹脂、又は市販の各種の顔料分散用の樹脂が挙げられる。カーボンブラック表面の

10

20

30

40

50

樹脂被覆方法としては、例えば、特開平9-71733号公報、特開平9-95625号公報、特開平9-124969号公報等に記載の方法を採用することができる。また、有機顔料は、いわゆるソルトミリングにより、一次粒子を微細化して使用してもよい。ソルトミリングの方法としては、例えば、特開平8-179111号公報に開示されている方法を採用することができる。

【0151】

また、本発明においては、任意に混合する他の着色剤と共に、更に公知の分散剤及び分散助剤を含有せしめることもできる。公知の分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系分散剤、ポリエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル系分散剤、ポリエステル系分散剤、アクリル系分散剤等が挙げられ、また分散助剤としては顔料誘導体等を挙げる事ができる。

10

【0152】

このような分散剤は商業的に入手することができ、例えば、アクリル系分散剤として、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001、BYK-LPN6919、BYK-LPN21116（以上、ビッケミー（BYK）社製）等、ウレタン系分散剤として、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182（以上、ビッケミー（BYK）社製）、ソルスパス76500（ルーブリゾール（株）社製）等、ポリエチレンイミン系分散剤として、ソルスパス24000（ルーブリゾール（株）社製）等、ポリエステル系分散剤として、アジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB880、アジスパーPB881（以上、味の素ファインテクノ（株）社製）等を、それぞれ挙げる事ができる。その他、BYK-LPN21324（ビッケミー（BYK）社製）を使用することもできる。

20

【0153】

また、顔料誘導体としては、具体的には、銅フタロシアニン、ジケトピロロピロール、キノフタロンのスルホン酸誘導体等を挙げる事ができる。

【0154】

本発明において他の着色剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0155】

他の着色剤の含有割合は、着色剤の合計含有量に対して70質量%以下が好ましく、50質量部以下がより好ましい。下限値は特に限定されるものではなく、0.01質量%以上であればよい。

30

【0156】

(A)着色剤の含有割合は、耐熱性、耐溶剤性、移染性抑制、及び輝度が高く色純度に優れる画素、あるいは遮光性に優れるブラックマトリックス、ブラックスペーサー、赤外線カットフィルタを形成する点から、通常、硬化性組成物の固形分中に3~70質量%、好ましくは5~60質量%である。ここで固形分とは、後述する溶媒以外の成分である。

【0157】

- (B) バインダー樹脂 -

40

本発明における(B)バインダー樹脂としては、特に限定されるものではないが、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有する樹脂であることが好ましい。中でも、カルボキシル基を有する重合体（以下、「カルボキシル基含有重合体」とも称する。）が好ましく、例えば、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体(b1)」とも称する。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体(b2)」とも称する。）との共重合体を挙げる事ができる。

【0158】

不飽和単量体(b1)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、-カルボキシポリカ

50

プロラクトンモノ(メタ)アクリレート、p-ビニル安息香酸等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体(b1)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0159】

また、不飽和単量体(b2)としては、例えば、N-位置換マレイミド、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエーテル、重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げられ、具体例としては前述と同様のものを挙げることができる。

不飽和単量体(b2)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0160】

不飽和単量体(b1)と不飽和単量体(b2)の共重合体において、該共重合体中の不飽和単量体(b1)の共重合割合は、好ましくは5~50質量%、更に好ましくは10~40質量%である。このような範囲で不飽和単量体(b1)を共重合させることにより、アルカリ現像性及び保存安定性に優れた硬化性組成物を得ることができる。

【0161】

不飽和単量体(b1)と不飽和単量体(b2)の共重合体の具体例としては、例えば、特開平7-140654号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-31308号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-174224号公報、特開平11-258415号公報、特開2000-56118号公報、特開2004-101728号公報等に開示されている共重合体を挙げることができる。

【0162】

また、本発明においては、例えば、特開平5-19467号公報、特開平6-230212号公報、特開平7-207211号公報、特開平9-325494号公報、特開平11-140144号公報、特開2008-181095号公報等に開示されているように、側鎖に(メタ)アクリロイル基等の重合性不飽和結合を有するカルボキシ基含有重合体を、バインダー樹脂として使用することもできる。

【0163】

本発明におけるバインダー樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す。)(溶出溶媒:テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、通常1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000である。このような態様とすることで、被膜の残膜率、パターン形状、耐熱性、電気特性、解像度がより一層高められ、また塗布時の乾燥異物の発生を高水準で抑制することができる。

【0164】

また、本発明におけるバインダー樹脂の重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0である。なお、ここでいう、Mnは、GPC(溶出溶媒:テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量をいう。

【0165】

本発明におけるバインダー樹脂は、公知の方法により製造することができるが、例えば、特開2003-222717号公報、特開2006-259680号公報、国際公開第07/029871号パンフレット等に開示されている方法により、その構造やMw、Mw/Mnを制御することもできる。

【0166】

本発明において、(B)バインダー樹脂は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0167】

本発明において、(B)バインダー樹脂の含有量は、(A)着色剤100質量部に対して、通常10~1,000質量部、好ましくは20~500質量部である。このような態様とすることで、アルカリ現像性、硬化性組成物の保存安定性、色度特性をより一層高め

10

20

30

40

50

ることができる。

【0168】

- (C) 重合性化合物 -

本発明において重合性化合物とは、2個以上の重合可能な基を有する化合物をいう。重合可能な基としては、例えば、エチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N-アルコキシメチルアミノ基等を挙げることができる。本発明において、重合性化合物としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、又は2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。

【0169】

2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタン(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0170】

ここで、脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如き2個の脂肪族ポリヒドロキシ化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールの如き3個以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物を挙げることができる。上記水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールジメタアクリレート等を挙げることができる。上記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。酸無水物としては、例えば、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の如き二塩基酸の無水物、無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の如き四塩基酸二無水物を挙げることができる。

【0171】

また、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、特開平11-44955号公報の段落〔0015〕～〔0018〕に記載されている化合物を挙げることができる。上記アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレートとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたイソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0172】

また、2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、例えば、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造、ウレア構造を有する化合物等を挙げることができる

。なお、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造とは、1以上のトリアジン環又はフェニル置換トリアジン環を基本骨格として有する化学構造をいい、メラミン、ベンゾグアナミン又はそれらの縮合物をも含む概念である。2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物の具体例としては、N, N, N', N', N'', N'' -ヘキサ(アルコキシメチル)メラミン、N, N, N', N' -テトラ(アルコキシメチル)ベンゾグアナミン、N, N, N', N' -テトラ(アルコキシメチル)グリコールウリル等を挙げることができる。

その他、本着色剤において説述した脂肪族共役ジエン化合物、非共役ジビニル化合物を挙げることができる。

#### 【0173】

これらの重合性化合物のうち、3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレート、多官能ウレタン(メタ)アクリレート、カルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート、N, N, N', N', N'', N'' -ヘキサ(アルコキシメチル)メラミン、N, N, N', N' -テトラ(アルコキシメチル)ベンゾグアナミンが好ましい。3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレートの中では、トリメチロールプロパントリアクリレート、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ペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが、カルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの中では、ペンタエリスリトールトリアクリレートと無水こはく酸を反応させて得られる化合物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートと無水こはく酸を反応させて得られる化合物が、着色層の強度が高く、着色層の表面平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上及び遮光層上に地汚れ、膜残り等を発生し難い点で特に好ましい。

本発明において、(C)重合性化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0174】

本発明における(C)重合性化合物の含有量は、(A)着色剤100質量部に対して、10~1,000質量部が好ましく、更に20~800質量部、更に100~500質量部が好ましい。このような態様とすることで、硬化性、アルカリ現像性を良好にすることができる。

#### 【0175】

- 光重合開始剤 -

本発明の硬化性組成物には、光重合開始剤を含有せしめることができる。これにより、硬化性組成物に感放射線性を付与することができる。本発明に用いる光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の露光により、上記重合性化合物の重合を開始しうる活性種を発生する化合物である。

#### 【0176】

このような光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物、オニウム塩系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、ジアゾ系化合物、イミドスルホナート系化合物等を挙げることができる。

#### 【0177】

本発明において、光重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。光重合開始剤としては、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

#### 【0178】

本発明における好ましい光重合開始剤のうち、チオキサントン系化合物の具体例としては、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソ

10

20

30

40

50

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、2, 4 - ジクロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等を挙げることができる。

【0179】

また、上記アセトフェノン系化合物の具体例としては、2 - メチル - 1 - [ 4 - (メチルチオ)フェニル ] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - ( 4 - モルフォリノフェニル ) ブタン - 1 - オン、2 - ( 4 - メチルベンジル ) - 2 - ( ジメチルアミノ ) - 1 - ( 4 - モルフォリノフェニル ) ブタン - 1 - オン等を挙げることができる。

【0180】

また、上記ビミダゾール系化合物の具体例としては、2, 2' - ビス ( 2 - クロロフェニル ) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビミダゾール、2, 2' - ビス ( 2, 4 - ジクロロフェニル ) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビミダゾール、2, 2' - ビス ( 2, 4, 6 - トリクロロフェニル ) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビミダゾール等を挙げることができる。

【0181】

なお、光重合開始剤としてビミダゾール系化合物を用いる場合、水素供与体を併用することが、感度を改良することができる点で好ましい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。水素供与体としては、例えば、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール等のメルカプタン系水素供与体、4, 4' - ビス ( ジメチルアミノ ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス ( ジエチルアミノ ) ベンゾフェノン等のアミン系水素供与体を挙げることができる。本発明において、水素供与体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、1種以上のメルカプタン系水素供与体と1種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用することが、さらに感度を改良することができる点で好ましい。

【0182】

また、上記トリアジン系化合物の具体例としては、2, 4, 6 - トリス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - [ 2 - ( 5 - メチルフラン - 2 - イル ) エテニル ] - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - [ 2 - ( フラン - 2 - イル ) エテニル ] - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - [ 2 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル ) エテニル ] - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - [ 2 - ( 3, 4 - ジメトキシフェニル ) エテニル ] - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - ( 4 - エトキシステリル ) - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン、2 - ( 4 - n - ブトキシフェニル ) - 4, 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - s - トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン系化合物を挙げることができる。

【0183】

また、O - アシルオキシム系化合物の具体例としては、1, 2 - オクタンジオン, 1 - [ 4 - ( フェニルチオ ) フェニル ] - , 2 - ( O - ベンゾイルオキシム )、エタノン, 1 - [ 9 - エチル - 6 - ( 2 - メチルベンゾイル ) - 9H - カルバゾール - 3 - イル ] - , 1 - ( O - アセチルオキシム )、エタノン, 1 - [ 9 - エチル - 6 - ( 2 - メチル - 4 - テトラヒドロフランニルメトキシベンゾイル ) - 9H - カルバゾール - 3 - イル ] - , 1 - ( O - アセチルオキシム )、エタノン, 1 - [ 9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - ( 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサソラニル ) メトキシベンゾイル } - 9H - カルバゾール - 3 - イル ] - , 1 - ( O - アセチルオキシム ) 等を挙げることができる。O - アシルオキシム系化合物の市販品としては、NCI - 831、NCI - 930 ( 以上、株式会社 ADEKA 社製 ) 等を使用することもできる。

10

20

30

40

50



## 【0184】

本発明において、アセトフェノン系化合物等のピイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤を用いる場合には、増感剤を併用することもできる。このような増感剤としては、例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)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、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、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2-エチルヘキシル、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、4-(ジエチルアミノ)カルコン等を挙げることができる。

## 【0185】

本発明において、光重合開始剤の含有量は、(C)重合性化合物100質量部に対して、0.01~120質量部が好ましく、特に1~100質量部が好ましい。このような態様とすることで、硬化性、被膜特性を良好にすることができる。

## 【0186】

- 溶媒 -

本発明の硬化性組成物は、上記(A)~(C)成分、並びに任意的に加えられる他の成分を含有するものであるが、通常、有機溶媒を配合して液状組成物として調製される。

上記溶媒としては、硬化性組成物を構成する(A)~(C)成分や他の成分を分散又は溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。

## 【0187】

このような有機溶媒のうち、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル；

## 【0188】

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル；

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、t-ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール等の(シクロ)アルキルアルコール；

ジアセトンアルコール等のケトアルコール；

## 【0189】

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；

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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；

10

20

30

40

50

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等のケトン；

【0190】

プロピレングリコールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート；

3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート等のアルコキシカルボン酸エステル；

酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 i - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、ぎ酸 n - アミル、酢酸 i - アミル、プロピオン酸 n - ブチル、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸 i - プロピル、酪酸 n - ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸 n - プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキソブタン酸エチル等の脂肪酸アルキルエステル；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；

N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド又はラクタム等を挙げることができる。

【0191】

これらの溶媒のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサンジオールジアセテート、乳酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、ぎ酸 n - アミル、酢酸 i - アミル、プロピオン酸 n - ブチル、酪酸エチル、酪酸 i - プロピル、酪酸 n - ブチル、ピルピン酸エチル等が好ましい。

本発明において、溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0192】

溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、硬化性組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5 ~ 50 質量%となる量が好ましく、10 ~ 40 質量%となる量がより好ましい。このような態様とすることにより、分散性、安定性の良好な着色剤分散液、並びに塗布性、安定性の良好な硬化性組成物を得ることができる。

【0193】

- 添加剤 -

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、種々の添加剤を含有することもできる。

添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリ（フロオロアルキルアクリレート）類等の高分子化合物；フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2 - メトキシエトキシ）シラン、N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - （3, 4 - エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2 - チオビス（4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール）、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール等の酸化防止剤；2 - （3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル） - 5 - クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン

10

20

30

40

50

酸、フマル酸、メサコン酸、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、5 - アミノ - 1 - ペンタノール、3 - アミノ - 1, 2 - プロパンジオール、2 - アミノ - 1, 3 - プロパンジオール、4 - アミノ - 1, 2 - ブタンジオール等の残渣改善剤；こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイロキシエチル〕、 - カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の現像性改善剤等を挙げることができる。

#### 【0194】

本発明の硬化性組成物は、適宜の方法により調製することができ、その調製方法としては、例えば、(A)～(C)成分を、溶媒や任意的に加えられる他の成分と共に、混合することにより調製することができる。(A)着色剤として本着色剤と共に顔料を用いる場合は、顔料を溶媒中、分散剤の存在下で、場合により(B)バインダー樹脂の一部と共に、例えばビーズミル、ロールミル等を用いて、粉碎しつつ混合・分散して顔料分散液とし、次いで、この顔料分散液に、本着色剤及び(C)重合性化合物と、必要に応じて(B)バインダー樹脂、光重合開始剤、更に追加の溶媒や他の成分を添加し、混合することにより調製する方法が好ましい。

10

#### 【0195】

##### 硬化膜及びその形成方法

本発明の硬化膜は、発色団を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子を含有するものであり、本発明の硬化性組成物を用いて形成することができる。硬化膜とは、具体的には、表示素子や固体撮像素子に用いられる各色画素、ブラックマトリックス、ブラックスペーサー、赤外線カットフィルタ等を意味する。

20

#### 【0196】

以下、表示素子や固体撮像素子を構成するカラーフィルタに用いられる着色硬化膜及びその形成方法について説明する。

カラーフィルタを製造する方法としては、第一に次の方法が挙げられる。まず、基板の表面上に、必要に応じて、画素を形成する部分を区画するように遮光層(ブラックマトリックス)を形成する。次いで、この基板上に、例えば、青色の本発明の感放射線性着色組成物の液状組成物を塗布したのち、プレベークを行って溶媒を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去する。その後、ポストベークすることにより、青色の画素パターン(着色硬化膜)が所定の配列で配置された画素アレイを形成する。

30

#### 【0197】

次いで、緑色又は赤色の各感放射線性着色組成物を用い、上記と同様にして、各感放射線性着色組成物の塗布、プレベーク、露光、現像及びポストベークを行って、緑色の画素アレイ及び赤色の画素アレイを同一基板上に順次形成する。これにより、青色、緑色及び赤色の三原色の画素アレイが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない。

#### 【0198】

上記ブラックマトリックスは、スパッタや蒸着により成膜したクロム等の金属薄膜を、フォトリソグラフィ法を利用して所望のパターンとすることにより形成することができるが、黒色の着色剤が分散された感放射線性着色組成物を用いて、上記画素の形成の場合と同様にして形成することもできる。

40

#### 【0199】

カラーフィルタを形成する際に使用される基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。

また、これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

#### 【0200】

50

感放射線性着色組成物を基板に塗布する際には、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法（スリット塗布法）、バー塗布法等の適宜の塗布法を採用することができるが、特に、スピコート法、スリットダイ塗布法を採用することが好ましい。

【0201】

プレバークは、通常、減圧乾燥と加熱乾燥を組み合わせて行われる。減圧乾燥は、通常50～200 Paに到達するまで行う。また、加熱乾燥の条件は、通常70～110℃で1～10分程度である。

【0202】

塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、0.6～8 μm、好ましくは1.2～5 μmである。

10

【0203】

画素及びブラックマトリックスから選ばれる少なくとも1種を形成する際に使用される放射線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、XeClエキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等を挙げることができる。露光光源として、紫外線LEDを使用することもできる。波長は、190～450 nmの範囲にある放射線が好ましい。

【0204】

放射線の露光量は、一般的には10～10,000 J/m<sup>2</sup>が好ましい。

20

また、上記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、1,8-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液が好ましい。

【0205】

アルカリ現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。

30

【0206】

ポストバークの条件は、通常180～280℃で10～60分程度である。

このようにして形成された画素の膜厚は、通常0.5～5 μm、好ましくは1.0～3 μmである。

【0207】

また、カラーフィルタを製造する第二の方法として、特開平7-318723号公報、特開2000-310706号公報等に開示されている、インクジェット方式により各色の画素を得る方法を採用することができる。この方法においては、まず、基板の表面上に、遮光機能も兼ねた隔壁を形成する。次いで、形成された隔壁内に、例えば、青色の熱硬化性着色組成物の液状組成物を、インクジェット装置により吐出したのち、プレバークを行って溶媒を蒸発させる。次いで、この塗膜を必要に応じて露光したのち、ポストバークすることにより硬化させ、青色の画素パターンを形成する。

40

【0208】

次いで、緑色又は赤色の各熱硬化性着色組成物を用い、上記と同様にして、緑色の画素パターン及び赤色の画素パターンを同一基板上に順次形成する。これにより、青色、緑色及び赤色の三原色の画素パターンが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない。

【0209】

なお、隔壁は、遮光機能のみならず、区画内に吐出された各色の熱硬化性着色組成物が混色しないための機能も果たしているため、上記した第一の方法で使用されるブラックマ

50

トリックスに比べ、膜厚が厚い。したがって、隔壁は、通常、黒色感放射線性組成物を用いて形成される。

カラーフィルタを形成する際に使用される基板や放射線の光源、また、プレバークやポストバークの方法や条件は、上記した第一の方法と同様である。このようにして、インクジェット方式により形成された画素の膜厚は、隔壁の高さと同程度である。

#### 【0210】

このようにして得られた画素パターン上に、必要に応じて保護膜を形成した後、透明導電膜をスパッタリングにより形成する。透明導電膜を形成した後、更にスペーサーを形成してカラーフィルタとすることもできる。スペーサーは、通常、感放射線性組成物を用いて形成されるが、遮光性を有するスペーサー（ブラックスペーサー）とすることもできる。この場合、黒色の着色剤が分散された感放射線性着色組成物が用いられるが、本発明の硬化性組成物は、かかるブラックスペーサーの形成にも好適に使用することができる。

10

#### 【0211】

本発明の硬化性組成物は、上記カラーフィルタに用いられる各色画素、ブラックマトリックス、ブラックスペーサー等のいずれの着色硬化膜の形成においても、好適に用いることができる。

このようにして形成された本発明の着色硬化膜を有するカラーフィルタは、輝度及び色純度が極めて高いため、カラー液晶表示素子、カラー撮像管素子、カラーセンサー、有機EL表示素子、電子ペーパー等に極めて有用である。なお、後述する表示素子は、本発明の硬化性組成物を用いて形成された着色硬化膜を少なくとも1以上具備するものであればよい。

20

#### 【0212】

##### 表示素子

本発明の表示素子は、本発明の硬化膜を具備するものである。表示素子としては、カラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等を挙げることができる。

本発明の硬化膜を具備するカラー液晶表示素子は、透過型でも反射型でもよく、適宜の構造を採ることができる。例えば、カラーフィルタを、薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板とは別の基板上に形成して、駆動用基板とカラーフィルタを形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造を採ることができる。また、薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板の表面上にカラーフィルタを形成した基板と、ITO（錫をドーブした酸化インジウム）電極あるいはIZO（酸価インジウムと酸化亜鉛との混合物）電極を形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造を採ることもできる。後者の構造は、開口率を格段に向上させることができ、明るく高精細な液晶表示素子が得られるという利点を有する。なお、後者の構造を採用する場合、ブラックマトリックスやブラックスペーサーは、カラーフィルタを形成した基板側、並びにITO電極あるいはIZO電極を形成した基板側のどちらに形成されていても良い。

30

#### 【0213】

本発明の硬化膜を具備するカラー液晶表示素子は、冷陰極蛍光管（CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp）の他、白色LEDを光源とするバックライトユニットを具備することができる。白色LEDとしては、例えば、赤色LEDと緑色LEDと青色LEDを組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと赤色LEDと緑色蛍光体を組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと赤色発光蛍光体と緑色発光蛍光体を組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、青色LEDとYAG系蛍光体の混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと橙色発光蛍光体と緑色発光蛍光体を組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、紫外線LEDと赤色発光蛍光体と緑色発光蛍光体と青色発光蛍光体を組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED等を挙げることができる。

40

#### 【0214】

本発明の硬化膜を具備するカラー液晶表示素子には、TN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型、IPS（In

50

- Planes Switching)型、VA (Vertical Alignment)型、OCB (Optically Compensated Birefringence)型等の適宜の液晶モードが適用できる。

【0215】

また、本発明の硬化膜を具備する有機EL表示素子は、適宜の構造をとることが可能であり、例えば、特開平11-307242号公報に開示されている構造を挙げることができる。

また、本発明の硬化膜を具備する電子ペーパーは、適宜の構造をとることが可能であり、例えば、特開2007-41169号公報に開示されている構造を挙げることができる。

10

【0216】

固体撮像素子

本発明の固体撮像素子は、本発明の硬化膜を具備するものである。また、本発明の固体撮像素子は適宜の構造を採ることができる。例えば、1つの実施の形態として、本発明の硬化性組成物を用いて、CMOS基板などの半導体基板の上に、前述と同様の操作により着色画素（着色硬化膜）を形成することにより、特に色分離性に優れた固体撮像素子を作製することができる。また、別の実施の形態として、本発明の硬化性組成物を用いて、CMOS基板などの半導体基板の上に、前述と同様の操作により赤外線カットフィルタを形成することができる。

【実施例】

20

【0217】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0218】

< 本着色剤の平均粒子径及び形状、並びに本着色剤中の球状粒子の個数基準の割合 >

下記で合成した本着色剤の平均粒子径及び形状は、以下の方法で測定した。

透過型電子顕微鏡（「H-7650」、日立ハイテクノロジーズ社製）によって観察される本着色剤の一次粒子の長径を測定し、観察視野中に存在する100個の一次粒子の長径の平均値を平均粒子径として算出した。また、透過型電子顕微鏡により粒子の形状を目視にて確認するとともに、観察視野中に存在する粒子100個に占める球状粒子の割合を算出した。

30

【0219】

< 本着色剤の合成 >

合成例1

メチルメタクリレート20.0g、エチレングリコールジメタクリレート5.00g、下記式で表される単量体(1)6.50gを均一になるよう混合した。これをドデシルスルホン酸ナトリウム6.3g、及びイオン交換水56.9gが入った容器に加えて、前駆体モノマー混合液を調製した。

一方、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.6g、過硫酸ナトリウムの5質量%水溶液1.5g、及びイオン交換水110.5gを混合して、重合開始剤溶液を調製した。

40

前駆体モノマー混合液を窒素フロー下、80℃に加熱した。ここに、重合開始剤溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、内温を80℃で1時間維持して熟成した。続いて、過硫酸ナトリウムの2質量%水溶液1.3gとイオン交換水0.5gとを混合した水溶液を添加した。80℃で更に2時間熟成させた後、室温まで放冷した。その後、この反応液をフィルター濾過し、濾液にジアセトンアルコールを600g加え、溶剤を減圧除去した。この残渣にジアセトンアルコールを混合して、固形分濃度が20質量%になるように調製し、着色剤分散液(A-1)とした。なお、着色剤分散液(A-1)中の本着色剤は、個数基準で90%以上が球状粒子であった。また透過型電子顕微鏡の観察で求められる平均粒子径は、250nmであった。本着色剤(重合体粒子)の透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。

50



液 (A - 4) ~ (A - 11) 中の固形分濃度はいずれも 20 質量%である。

本着色剤はいずれも、個数基準で 90% 以上が球状粒子であった。またその平均粒子径は、表 1 に示す通りであった。なお、単量体 (4) ~ (11) は、下記式で表される化合物である。

【 0 2 2 6 】

【表 1】

	着色剤分散液	用いた単量体	本着色剤の平均粒子径
合成例 1	着色剤分散液 (A - 1)	単量体 (1)	250 nm
合成例 2	着色剤分散液 (A - 2)	単量体 (2)	280 nm
合成例 3	着色剤分散液 (A - 3)	単量体 (3)	230 nm
合成例 4	着色剤分散液 (A - 4)	単量体 (4)	200 nm
合成例 5	着色剤分散液 (A - 5)	単量体 (5)	220 nm
合成例 6	着色剤分散液 (A - 6)	単量体 (6)	230 nm
合成例 7	着色剤分散液 (A - 7)	単量体 (7)	240 nm
合成例 8	着色剤分散液 (A - 8)	単量体 (8)	210 nm
合成例 9	着色剤分散液 (A - 9)	単量体 (9)	260 nm
合成例 10	着色剤分散液 (A - 10)	単量体 (10)	230 nm
合成例 11	着色剤分散液 (A - 11)	単量体 (11)	210 nm

10

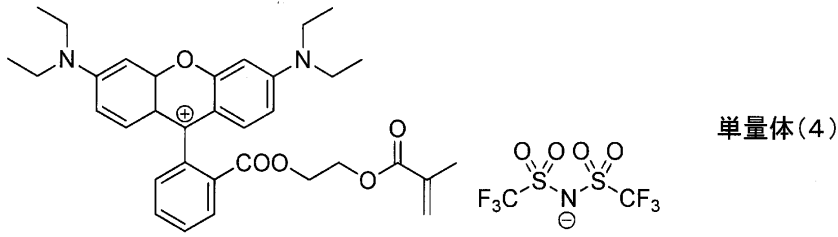
20

30

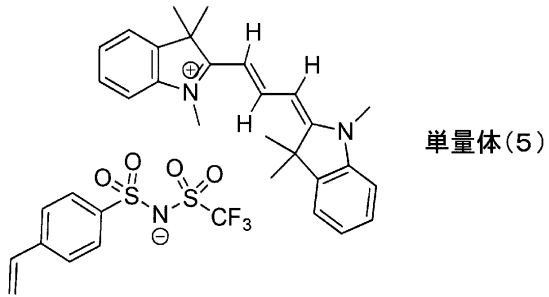
【 0 2 2 7 】



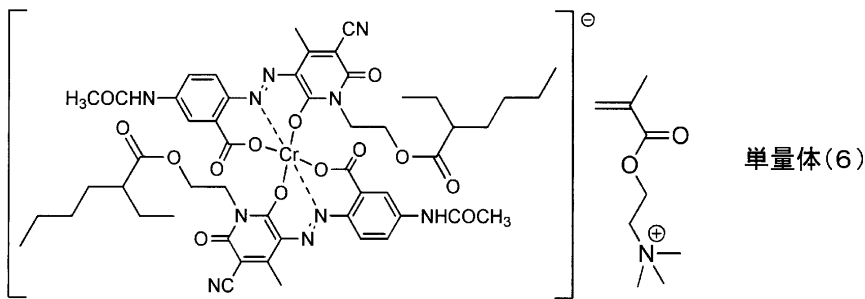
【化32】



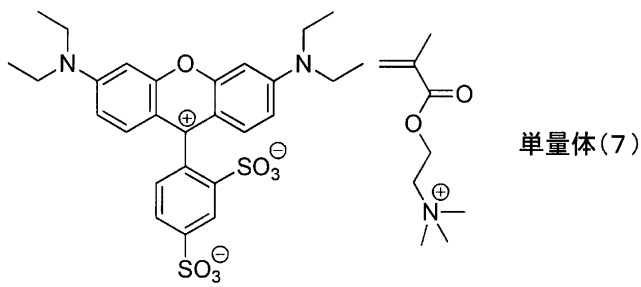
10



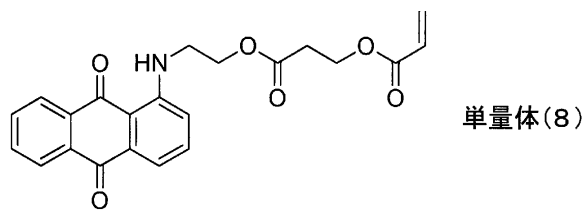
20



30

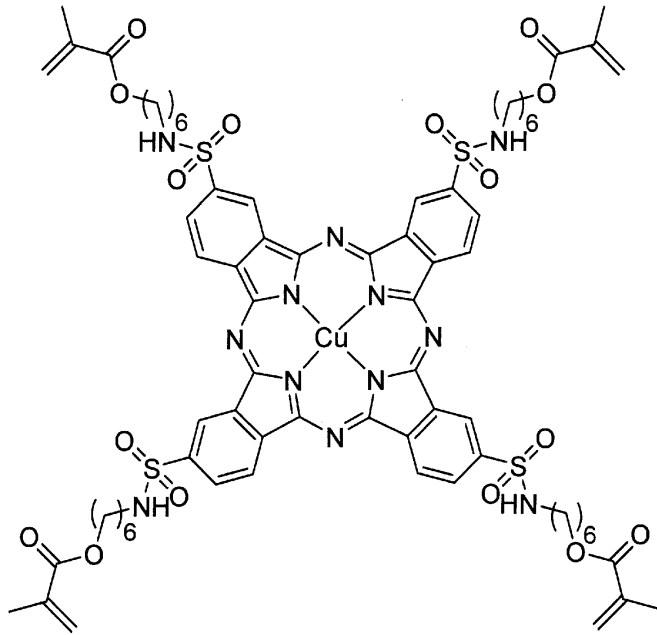


40



【0228】

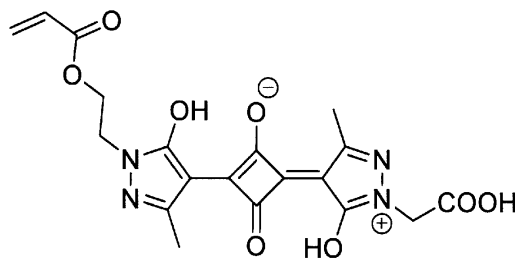
## 【化 3 3】



単量体(9)

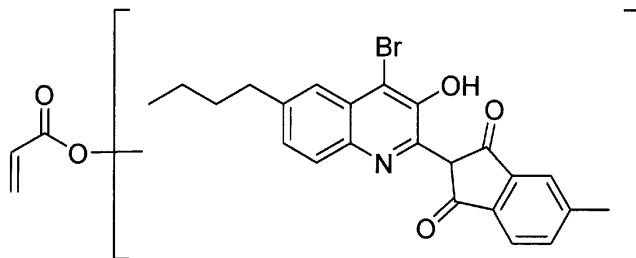
10

20



単量体(10)

30



単量体(11)

## 【0 2 2 9】

40

各単量体は、下記の公報に記載の化合物、または下記の方法により調製したものをを用いた。

単量体(1) : C. I. ベーシックブルー7とp-(ビニルフェニル)トリフルオロメタンスルホニルイミド酸トリエチルアミン塩とを塩交換して得られる化合物

単量体(2) : C. I. アシッドレッド289と[2-(2-メチルアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムとを塩交換して得られる化合物

単量体(3) : 特許第4317152号明細書の合成例1に記載されている化合物(11)

単量体(4) : 特開2013-178478号公報の合成例2に記載されている化合物

単量体(5) : 特開2012-214718号公報の式(g-1)で表される化合物と

50

p - (ビニルフェニル)トリフルオロメタンスルホニルイミド酸トリエチルアミン塩とを塩交換して得られる化合物

単量体(6) : 特開2014-240953号公報の式(d-1)で表される化合物と[2-(2-メチルアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムとを塩交換して得られる化合物

単量体(7) : C.I.アシッドレッド52と[2-(2-メチルアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムとを塩交換して得られる化合物

単量体(8) : 特開2014-240939号公報に記載されている「色素単量体ST-13」

単量体(9) : 特開2010-102343号公報の合成例1に記載されている化合物

単量体(10) : 特開2012-013945号公報の化合物(xi)

単量体(11) : 特開平5-271567号公報の化合物No.64

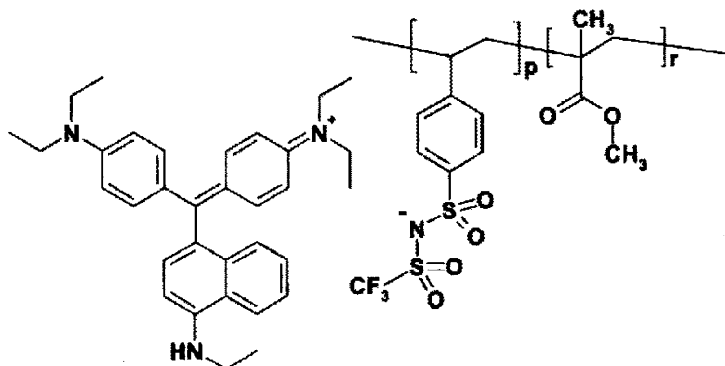
【0230】

比較合成例1

特開2012-194466号公報に記載の「着色剤G」の合成方法に従って、下記式で表される着色剤を合成した。得られた着色剤5質量部をシクロヘキサノン95質量部に溶解させた。得られた溶液を着色剤溶液(a-1)とした。

【0231】

【化34】



20

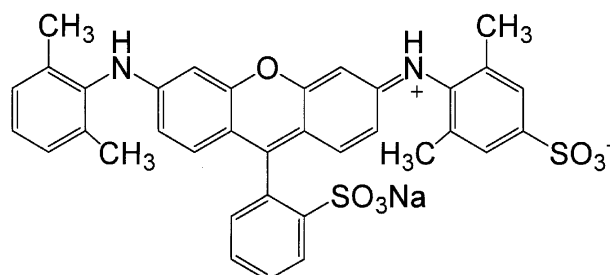
【0232】

比較合成例2

特許第4873101号明細書に記載の「造塩化合物(A-1)」の合成方法に従って、下記式で表されるアニオン性発色団と、側鎖にカチオン性基を有する樹脂との造塩化合物である着色剤を合成した。得られた着色剤5質量部をシクロヘキサノン95質量部に溶解させた。得られた溶液を着色剤溶液(a-2)とする。

【0233】

【化35】



40

【0234】

比較合成例3

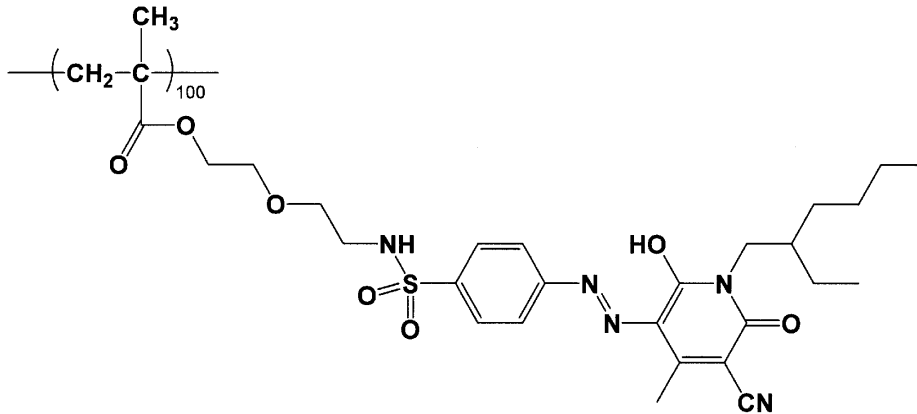
特許第4317152号明細書に記載の「例示化合物(1)」の合成方法に従って、下

50

記式で表される着色剤を合成した。得られた着色剤 5 質量重量部をシクロヘキサノン 9 5 質量部に溶解させた。得られた溶液を着色剤溶液 ( a - 3 ) とする。

【 0 2 3 5 】

【 化 3 6 】



10

【 0 2 3 6 】

< バインダー樹脂の合成 >

合成例 1 2

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 質量部を仕込んで窒素置換した。8 0 に加熱して、同温度で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 質量部、メタクリル酸 2 0 質量部、スチレン 1 0 質量部、ベンジルメタクリレート 5 質量部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 5 質量部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 2 3 質量部、N - フェニルマレイミド 1 2 質量部、こはく酸モノ ( 2 - アクリロイロキシエチル ) 1 5 質量部及び 2 , 2 ' - アゾピス ( 2 , 4 - ジメチルパレロニトリル ) 6 質量部の混合溶液を 1 時間かけて滴下し、この温度を保持して 2 時間重合した。その後、反応溶液の温度を 1 0 0 に昇温させ、さらに 1 時間重合することにより、バインダー樹脂溶液 ( 固形分濃度 3 3 質量 % ) を得た。得られたバインダー樹脂は、Mw が 1 2 , 2 0 0 、Mn が 6 , 5 0 0 であった。このバインダー樹脂を「バインダー樹脂 ( B 1 ) 」とする。

20

30

【 0 2 3 7 】

< 着色組成物の製造 >

実施例 1

( A ) 着色剤として着色剤分散液 ( A 1 ) 3 6 . 0 質量部、( B ) バインダー樹脂としてバインダー樹脂 ( B 1 ) 溶液 2 6 . 3 質量部、( C ) 重合性化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物 ( 日本化薬株式会社製、商品名 K A Y A R A D D P H A ) を 9 . 9 質量部、光重合開始剤として 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - ( 4 - モルフォリノフェニル ) ブタン - 1 - オン ( 商品名 イルガキュア 3 6 9 、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 ) を 1 . 8 質量部及び N C I - 9 3 0 ( 株式会社 A D E K A 社製 ) 0 . 1 質量部、フッ素系界面活性剤としてメガファック F - 5 5 4 ( D I C 株式会社製 ) 0 . 0 5 質量部、及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合して、固形分濃度 2 0 質量 % の着色組成物 ( S - 1 ) を調製した。

40

【 0 2 3 8 】

耐溶剤性の評価

着色組成物 ( S - 1 ) を、ナトリウムイオンの溶出を防止する S i O 2 膜が表面に形成されたソーダガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布した後、9 0 のホットプレートで 2 分間プレベークを行って、膜厚 2 . 5 μ m の塗膜を形成した。

次いで、この基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に 3 6 5 n m 、4 0 5 n m 及び 4 3 6 n m の各波長を含む放射線を 4 0 0 J / m

50

<sup>2</sup>の露光量で露光した。その後、この基板に対して、23 の0.04質量%水酸化カリウム水溶液からなる現像液を現像圧1 kgf/cm<sup>2</sup>(ノズル径1 mm)で吐出することにより、90秒間シャワー現像を行った。その後、この基板を超純水で洗浄し、風乾した後、更に230 のクリーンオープン内で30分間ポストバークを行うことにより、基板上にドットパターンを形成した。

上記基板を、80 のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに40分浸漬した。浸漬前後の色度座標値(x、y)及び刺激値(Y)を測定し、浸漬前後での色変化、即ち E\*<sub>ab</sub>を評価した。その結果、E\*<sub>ab</sub>の値が3.0未満の場合を「○」、3.0以上5.0未満の場合を「△」、5.0以上の場合を「×」として評価した。評価結果を表2に示す。なお、E\*<sub>ab</sub>値が小さい程、耐溶剤性が良好であると言える。

10

【0239】

#### 電圧保持率の評価

ITO(インジウム-酸化錫合金)電極を所定形状に蒸着したガラス基板上に、着色組成物(S-1)をスリットダイコーターを用いて塗布した後、90 のクリーンオープン内で10分間プレバークを行って、膜厚1.8 μmの塗膜を形成した。

次いで、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介さずに、塗膜に365 nm、405 nm及び436 nmの各波長を含む放射線を500 J/m<sup>2</sup>の露光量で露光した。その後、この基板を23 の0.04質量%水酸化カリウム水溶液からなる現像液に1分間浸漬して、現像した後、超純水で洗浄して風乾し、更に180 で30分間ポストバークを行い塗膜を硬化させて、基板上に着色硬化膜を形成した。

20

次いで、液晶セルを60 の恒温層に入れて、液晶セルの電圧保持率(VHR)を、東陽テクニカ製液晶電圧保持率測定システムVHR-1A型(商品名)により測定した。このときの印加電圧は5.0 Vの方形波、測定周波数は60 Hzである。ここで電圧保持率とは、(16.7ミリ秒後の液晶セル電位差/印加直後の電圧)の値である。電圧保持率が90%以上である場合を「○」、60%以上90%未満である場合を「△」、60%未満である場合を「×」として評価した。評価結果を表2に示す。電圧保持率の値が大きいほど、良好であることを意味する。特に電圧保持率が90%以上であれば、液晶セルは16.7ミリ秒の時間、印加電圧を所定レベルに保持できるため、十分に液晶を配向させることができ、残像等の「焼き付き」を起こすおそれが少なくなるため、好ましい。

【0240】

30

#### 実施例2～11及び比較例1～3

実施例1において、着色剤分散液(A-1)に代えて、表2に示す着色剤分散液又は着色剤溶液を用いた以外は実施例1と同様にして着色組成物を調製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0241】

【表 2】

	着色剤分散液又は着色剤溶液		耐溶剤性	電圧保持率
	種類	量 (質量部)		
実施例 1	着色剤分散液 (A-1)	36	○	○
実施例 2	着色剤分散液 (A-2)	36	○	○
実施例 3	着色剤分散液 (A-3)	36	○	○
実施例 4	着色剤分散液 (A-4)	36	○	△
実施例 5	着色剤分散液 (A-5)	36	○	○
実施例 6	着色剤分散液 (A-6)	36	○	○
実施例 7	着色剤分散液 (A-7)	36	○	○
実施例 8	着色剤分散液 (A-8)	36	○	○
実施例 9	着色剤分散液 (A-9)	36	○	○
実施例 10	着色剤分散液 (A-10)	36	○	○
実施例 11	着色剤分散液 (A-11)	36	○	○
比較例 1	着色剤溶液 (a-1)	36	×	△
比較例 2	着色剤溶液 (a-2)	36	×	×
比較例 3	着色剤溶液 (a-3)	36	×	○

10

20

## 【0242】

## 合成例 101

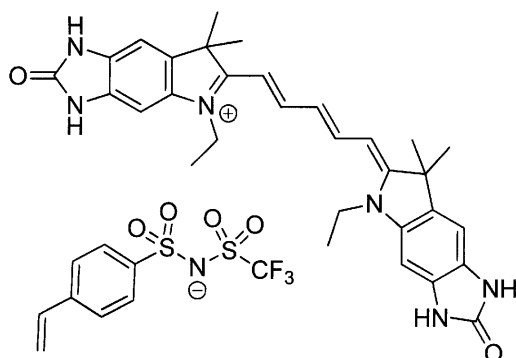
合成例 1 において、単量体 (1) の代わりに下記式で表される単量体 (101) を用いた以外は、合成例 1 と同様の手法にて合成した。得られた溶液を着色剤分散液 (A-101) とした。着色剤分散液 (A-101) 中の本着色剤は、個数基準で 90% 以上が球状粒子であった。またその平均粒子径は、270 nm であった。

30

なお単量体 (101) は、特開 2009-191213 号公報の式 (11) で表される化合物と p-(ビニルフェニル)トリフルオロメタンスルホニルイミド酸トリエチルアミン塩とを塩交換して得られる化合物である。

## 【0243】

## 【化 37】



単量体(101)

40

## 【0244】

## 合成例 102

合成例 1 において、単量体 (1) の代わりに、下記式で表される単量体 (102) を用

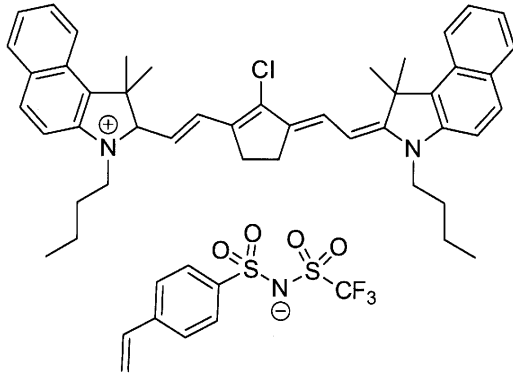
50

いた以外は、合成例 1 と同様の手法にて合成した。得られた溶液を着色剤分散液 (A - 102) とした。着色剤分散液 (A - 102) 中の本着色剤は、個数基準で 90% 以上が球状粒子であった。またその平均粒子径は、190 nm であった。

なお単量体 (102) は、特許第 5216997 号明細書の化学式 37 で表される化合物と p - (ビニルフェニル) トリフルオロメタンスルホニルイミド酸トリエチルアミン塩とを塩交換して得られる化合物である。

【0245】

【化38】



単量体(102)

10

【0246】

実施例 101

YMF - 02 [住友金属鉱山 (株) 製、セシウム酸化タングステン (Cs0.33WO3 (平均分散粒径 800 nm 以下; 極大吸収波長 (max) = 1550 ~ 1650 nm (膜)) の 18.5 質量% 分散液) を 108.3 質量部、着色剤分散液 (A - 101) を 5.0 質量部、KAYARAD DPHA (日本化薬株式会社製) を 5.8 質量部、アクリベース FF - 187 [藤倉化成社製のベンジルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体 (繰り返し単位のモル比 = 70 : 30; 酸価 = 110 mg KOH / g)] を 5.8 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 44.3 質量部、界面活性剤としてメガファック F - 781 (DIC 株式会社製) を 0.3 質量部混合し、攪拌機で混合して、赤外線吸収組成物 (S - 101) を調製した。

得られた赤外線吸収組成物 (S - 101) を用いて、スピン塗布法 (MIKASA Co., LTD 製の MIKASA SPINCOATER 1H - D7 を使用; 340 rpm) により塗布膜を形成し、100, 120 秒間の前加熱 (プリバーク) を行った後、i 線ステッパーを用い、2000 mJ / cm<sup>2</sup> で全面露光を行った。次いで、200、5 分間の後加熱 (ポストバーク) を行い、膜厚が約 2 μm の赤外線カットフィルタを得た。

得られた赤外線カットフィルタは優れた赤外線遮蔽性を示した。

【0247】


実施例 102

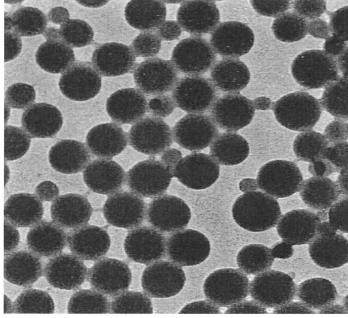
実施例 101 において、着色剤分散液 (A - 101) に代えて着色剤分散液 (A - 102) を用いた以外は実施例 101 と同様にして、赤外線吸収組成物 (S - 102) を調製した。次いで、赤外線吸収組成物 (S - 101) に代えて赤外線吸収組成物 (S - 102) を用いた以外は実施例 101 と同様にして赤外線カットフィルタを形成したところ、当該赤外線カットフィルタは優れた赤外線遮蔽性を示した。

20

30

40

【 1】





## フロントページの続き

- (72)発明者 米田 英司  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 倉 怜史  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 谷口 拓弘  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 川部 泰典  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 江幡 敏  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開昭53-059724(JP,A)  
特開2002-121417(JP,A)  
特開2009-015113(JP,A)  
特開2012-077297(JP,A)  
特開2012-211968(JP,A)  
特開2013-163804(JP,A)  
特表2014-500905(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	1/00	-	101/14
C08K	3/00	-	13/00
C09B	1/00	-	69/10
G02B	5/20	-	5/28
C09D	11/00	-	13/00
C08F	2/00	-	2/60