



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103901720 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201310728486. 6

G02F 1/1339 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 25

G02F 1/1335 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2012-282569 2012. 12. 26 JP

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小木聪 小渊香津美 堀口尚文

山本和义

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

活性能量射线固化型树脂组合物、显示元件用着色间隔物以及黑色矩阵

(57) 摘要

本发明涉及活性能量射线固化型树脂组合物、显示元件用着色间隔物以及黑色矩阵。本发明提供电压保持率、密合性优良的显示元件用着色间隔物和 / 或黑色矩阵。一种显示元件用着色间隔物或黑色矩阵用活性能量射线固化型树脂组合物, 其含有反应性多元羧酸化合物(A)、反应性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、黑色色料(D)、分散剂(E) 和有机溶剂(F), 反应性多元羧酸化合物(A) 为使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)、一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)、根据需要的一个分子中至少具有两个以上羟基和一个以上羧基的化合物(c) 的反应产物与作为多元酸酐(d) 的衣康酸酐和 / 或柠康酸酐进一步反应而得到的反应性多元羧酸化合物(A)。

1. 一种显示元件用着色间隔物或黑色矩阵用活性能量射线固化型树脂组合物,其含有反应性多元羧酸化合物(A)、反应性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、黑色色料(D)、分散剂(E)和有机溶剂(F),

反应性多元羧酸化合物(A)为使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)和一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)的反应产物与作为多元酸酐(d)的衣康酸酐和 / 或柠康酸酐进一步反应而得到的反应性多元羧酸化合物(A)。

2. 一种显示元件用着色间隔物或黑色矩阵用活性能量射线固化型树脂组合物,其含有反应性多元羧酸化合物(A)、反应性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、黑色色料(D)、分散剂(E)和有机溶剂(F),

反应性多元羧酸化合物(A)为使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)和一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)以及一个分子中至少具有两个以上羟基和一个以上羧基的化合物(c)的反应产物与作为多元酸酐(d)的衣康酸酐和 / 或柠康酸酐进一步反应而得到的反应性多元羧酸化合物(A)。

3. 一种显示元件用着色间隔物,其由权利要求 1 或 2 所述的活性能量射线固化型树脂组合物形成。

4. 一种黑色矩阵,其由权利要求 1 或 2 所述的活性能量射线固化型树脂组合物形成。

活性能量射线固化型树脂组合物、显示元件用着色间隔物 以及黑色矩阵

技术领域

[0001] 本发明涉及活性能量射线固化型树脂组合物、显示元件用着色间隔物(spacer)以及黑色矩阵(black matrix)。

背景技术

[0002] 显示器件用材料中,使用包含粘结剂聚合物、可光聚合单体及光聚合引发剂等的树脂组合物。近年来,作为显示器件用材料(LCD、EL、PDP、FED (SED)、背投显示器、电子纸或者数码相机等中使用的材料,特别是显示元件、显示元件周边材料),例如彩色液晶显示装置(LCD)迅速普及。一般而言,彩色液晶显示装置的结构为:将彩色滤光片与 TFT 基板等电极基板对置并设置约 $1\mu\text{m}$ ~ 约 $10\mu\text{m}$ 的间隙部,在该间隙部内填充液晶化合物,并将其周围用密封材料密封。

[0003] 彩色滤光片的结构为:在透明基板上从靠近透明基板的一侧起依次层叠有为了将像素间的边界部遮光而形成规定图案的黑色矩阵层、为了形成各像素而通常以规定顺序布置红(R)、绿(G)、蓝(B)的着色层、保护膜和透明电极膜。另外,在彩色滤光片以及与其对置的电极基板的内面侧设置有取向膜。另外,在间隙部中,为了将彩色滤光片与电极基板之间的单元间隙保持恒定且均匀,而分散有具有一定粒径的颗粒(pearl)作为间隔物,或者形成具有与单元间隙对应的高度的柱状或条纹状间隔物。而且,通过控制位于着色为各种颜色的各像素背后的液晶层的透光率,可以得到彩色图像。这样的彩色滤光片不限于彩色液晶显示装置,也可以用于其它显示装置 EL、背投显示器等。

[0004] 上述的着色层、保护膜和间隔物,可以使用树脂形成。着色层需要对于各色像素的每一个形成为规定的图案。对于保护膜而言,考虑到密封部的密合性和密闭性时,优选为能够仅将透明基板上的形成着色层的区域覆盖的保护膜。另外,间隔物需要准确地设置在黑色矩阵层的形成区域内即非显示区域中。因此,使用通过光掩模能够容易地限定想要固化的区域的固化性树脂形成着色层、保护膜和柱状间隔物。

[0005] 在将固化性树脂的涂布面曝光后用有机溶剂进行显影时,在操作以及废液处理的方面繁杂,缺乏经济性、安全性。为了改良这一点,开发了在固化性树脂中引入酸性基团从而在曝光后能够用碱水溶液进行显影的固化性树脂。由于在显示器件的制造时施加高温($200\sim 260^{\circ}\text{C}$ 或其以上),因此对于所使用的固化性树脂要求非常高的耐热性。另外,对于彩色光阻、间隔物中使用的显示器件材料,要求耐热着色性。

[0006] 另外,对于间隔物而言,需要能够耐受制作显示面板时的液晶注入后的面板密封工序中的高温、高压的机械强度和耐热性(专利文献 1)。

[0007] 作为间隔物中使用的感光性树脂,使用碱可溶性感光性树脂,其具有的优点是能够自由地调节羧基和可自由基聚合的(甲基)丙烯酰基的量。作为这样的树脂,提出了各种树脂骨架。

[0008] 在专利文献 2 中,作为黑色矩阵用感光性树脂组合物的聚合物成分,使用甲酚酚

醛清漆环氧树脂的酸改性环氧丙烯酸酯。但是,存在辐射敏感度、电压保持率(VHR)差、不是能够完全令人满意的水平的问题。

[0009] 另一方面,专利文献3~4中记载了环氧羧酸酯化合物以及包含其的树脂组合物。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2002-040440号公报

[0013] 专利文献2:日本特开平11-084126号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2009-046604号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2009-102501号公报

[0016] 专利文献5:日本特开2009-120737号公报

[0017] 专利文献6:日本特开2009-275167号公报

发明内容

[0018] 发明所要解决的问题

[0019] 本发明的目的在于改善上述现有技术的问题,提供显影性、固化性、高速涂布性良好的组合物,电压保持率、密合性(密着性)优良的显示元件用着色间隔物及黑色矩阵。

[0020] 用于解决问题的手段

[0021] 本发明如下所述。

[0022] (1)本发明涉及一种显示元件用着色间隔物或黑色矩阵用活性能量射线固化型树脂组合物,其含有反应性多元羧酸化合物(A)、反应性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、黑色色料(D)、分散剂(E)和有机溶剂(F),

[0023] 反应性多元羧酸化合物(A)为使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)和一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)的反应产物与作为多元酸酐(d)的衣康酸酐和/或柠康酸酐进一步反应而得到的反应性多元羧酸化合物(A)。

[0024] (2)本发明涉及一种显示元件用着色间隔物或黑色矩阵用活性能量射线固化型树脂组合物,其含有反应性多元羧酸化合物(A)、反应性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、黑色色料(D)、分散剂(E)和有机溶剂(F),

[0025] 反应性多元羧酸化合物(A)为使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)和一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)以及一个分子中至少具有两个以上羟基和一个以上羧基的化合物(c)的反应产物与作为多元酸酐(d)的衣康酸酐和/或柠康酸酐进一步反应而得到的反应性多元羧酸化合物(A)。

[0026] (3)本发明还涉及一种显示元件用着色间隔物,其由前述活性能量射线固化型树脂组合物形成。

[0027] (4)本发明还涉及一种黑色矩阵,其由前述活性能量射线固化型树脂组合物形成。

[0028] 发明效果

[0029] 本发明的组合物显影性优良,具有高辐射敏感度,能够提供电压保持率、密合性优良的显示元件用着色间隔物或黑色矩阵。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明进行详细说明。

[0031] 本发明中的反应性多元羧酸化合物(A),可以通过使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)和一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)进行反应而得到反应性环氧羧酸酯化合物(G)与作为多元酸酐(d)的衣康酸酐和/或柠康酸酐进一步反应而得到、和/或可以通过使一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)和一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b)以及一个分子中至少具有两个以上羟基和一个以上羧基的化合物(c)进行反应而得到的反应性环氧羧酸酯化合物(G')与作为多元酸酐(d)的衣康酸酐和/或柠康酸酐进一步反应而得到。

[0032] 反应性多元羧酸化合物(A)在侧链具有来源于衣康酸酐和/或柠康酸酐的烯属不饱和基团,因此本发明的组合物的耐热性、电压保持率大幅提高。

[0033] 作为本发明中的一个分子中至少具有两个以上环氧基的环氧树脂(a)的具体例,可以列举例如:苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、三(羟苯基)甲烷型环氧树脂、二聚环戊二烯酚型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、联酚型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、含萘骨架环氧树脂、乙二醛型环氧树脂、杂环式环氧树脂等。

[0034] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂,可以列举例如:エピクロン N-770 (大日本油墨化学工业株式会社制造)、D. E. N438 (ダウ・ケミカル公司制造)、エピコート 154 (油化シエルエポキシ株式会社制造)、EPPN-201、RE-306 (日本化药株式会社制造)等。作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂,可以列举例如:エピクロン N-695 (大日本油墨化学工业株式会社制造)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S (日本化药株式会社制造)、UVR-6650 (联合碳化物(ユニオン・カーバイド)公司制造)、ESCN-195 (住友化学工业株式会社制造)等。

[0035] 作为三(羟苯基)甲烷型环氧树脂,可以列举例如:EPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H (日本化药株式会社制造)、TACTIX-742 (ダウ・ケミカル公司制造)、エピコート E1032H60 (油化シエルエポキシ株式会社制造)等。作为二聚环戊二烯酚型环氧树脂,可以列举例如:XD-1000 (日本化药株式会社制造)、エピクロン EXA-7200 (大日本油墨化学工业株式会社制造)、TACTIX-556 (ダウ・ケミカル公司制造)等。

[0036] 作为双酚型环氧树脂,可以列举例如:エピコート 828、エピコート 1001 (油化シエルエポキシ株式会社制造)、UVR-6410 (联合碳化物(ユニオン・カーバイド)公司制造)、D. E. R-331 (ダウ・ケミカル公司制造)、YD-8125 (东都化成公司制造)、NER-1202、NER-1302 (日本化药株式会社制造)等双酚A型环氧树脂、UVR-6490 (联合碳化物(ユニオン・カーバイド)公司制造)、YDF-8170 (东都化成公司制造)、NER-7403、NER-7604 (日本化药株式会社制造)等双酚F型环氧树脂等。

[0037] 作为联酚型环氧树脂,可以列举例如:NC-3000、NC-3000-H (日本化药株式会社制造)等联苯酚型环氧树脂、YX-4000 (油化シエルエポキシ株式会社制造)等联二甲苯酚型环氧树脂、YL-6121 (油化シエルエポキシ株式会社制造)等。作为双酚A酚醛清漆型环氧树脂,可以列举例如:エピクロン N-880 (大日本油墨化学工业株式会社制造)、エピコート E157S75 (油化シエルエポキシ株式会社制造)等。

[0038] 作为含萘骨架环氧树脂,可以列举例如:NC-7000(日本化药株式会社制造)、EXA-4750(大日本油墨化学工业株式会社制造)等。作为乙二醛型环氧树脂,可以列举例如:GTR-1800(日本化药株式会社制造)等。作为脂环式环氧树脂,可以列举例如:EHPE-3150(ダイセル化学工业株式会社制造)等。作为杂环式环氧树脂,可以列举例如:TEPIC(日产化学工业株式会社制造)等。

[0039] 其中,作为特别优选的环氧树脂,可以列举甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联酚型环氧树脂、二聚环戊二烯酚型环氧树脂等。

[0040] 本发明中的一个分子中具有一个以上可聚合的烯属不饱和基团和一个以上羧基的化合物(b),为了赋予反应性多元羧酸化合物(A)对活性能量射线的反应性而进行反应。烯属不饱和基团和羧基只要各自在分子内具有一个以上,则没有限制。作为这些化合物,可以列举一元羧酸化合物、多元羧酸化合物。

[0041] 作为一个分子中具有一个羧基的一元羧酸化合物,可以列举例如:(甲基)丙烯酸类或巴豆酸、 α -氰基肉桂酸、肉桂酸或者饱和或不饱和二元酸与含有不饱和基团的单缩水甘油基化合物的反应产物。上述中,作为(甲基)丙烯酸类,可以列举例如:(甲基)丙烯酸、 β -苯乙基丙烯酸、 β -糠基丙烯酸、(甲基)丙烯酸二聚物、饱和或不饱和二元酸酐与一个分子中具有一个羟基的(甲基)丙烯酸酯衍生物的等摩尔反应产物即半酯类、饱和或不饱和二元酸与单缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯衍生物类的等摩尔反应产物即半酯类等。

[0042] 另外,作为一个分子中具有2个以上羧基的多元羧酸化合物,可以列举:与一个分子中具有多个羟基的(甲基)丙烯酸酯衍生物的等摩尔反应产物即半酯类、饱和或不饱和二元酸与具有多个环氧基的缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯衍生物类的等摩尔反应产物即半酯类等。

[0043] 这些当中,从制成活性能量射线固化型树脂组合物时的敏感度的方面考虑,最优选可以列举(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸与 ϵ -己内酯的反应生成物或肉桂酸。作为化合物(b),优选化合物中不具有羟基。

[0044] 本发明中的一个分子中至少具有两个以上羟基和一个以上羧基的化合物(c),用于在羧酸酯化合物中引入羟基。

[0045] 作为本发明中的一个分子中至少具有两个以上羟基和一个以上羧基的化合物(c)的具体例,可以列举例如:二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基乙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基戊酸、二羟甲基己酸等含多羟基一元羧酸类等。作为特别优选的化合物(c),可以列举例如二羟甲基丙酸等。

[0046] 这些当中,考虑前述环氧树脂(a)与化合物(b)以及化合物(c)的反应的稳定性时,化合物(b)和化合物(c)优选为一元羧酸,在将一元羧酸与多元羧酸组合使用的情况下,以一元羧酸的总摩尔量/多元羧酸的总摩尔量表示的值优选为15以上。

[0047] 作为该反应中环氧树脂(a)与化合物(b)以及化合物(c)的羧酸总量的投料比例,应该根据用途适当改变。即,将全部环氧基羧酸酯化时,由于不残留未反应的环氧基,因此作为反应性环氧羧酸酯化合物的保存稳定性高。此时,仅利用所引入的双键的反应性。

[0048] 另一方面,通过有意地减少羧酸化合物的投料量而残留未反应的残留环氧基,可以综合利用所引入的不饱和键的反应性以及残留的环氧基的反应,例如基于光阳离子催化剂的聚合反应或热聚合反应。但是,此时应该注意反应性环氧羧酸酯化合物(G)或反应性

环氧羧酸酯化合物(G')的保存以及制造条件的研究。

[0049] 在制造不残留环氧基的反应性环氧羧酸酯化合物(G)或反应性环氧羧酸酯化合物(G')时,化合物(b)和化合物(c)的总量相对于前述环氧树脂(a)1当量优选为90~120当量%。如果在该范围内,则可以在比较稳定的条件下制造。化合物(b)和化合物(c)的总投料量比该范围多时,残留过量的化合物(b)和化合物(c),因此不优选。

[0050] 另外,有意地残留环氧基时,化合物(b)和化合物(c)的总量相对于前述环氧树脂(a)1当量优选为20~90当量%。在该范围以外时,环氧基的进一步反应不会充分地进行。此时,需要充分注意反应中的凝胶化、反应性环氧羧酸酯化合物(G)的经时稳定性。

[0051] 化合物(b)和化合物(c)的使用比率,以关于羧酸的摩尔比计,优选化合物(b):化合物(c)为100:0~5:95的范围、进一步优选为100:0~40:60的范围。化合物(c)的使用量为0时,为反应性环氧羧酸酯化合物(G),化合物(c)的使用量大于0时,为反应性环氧羧酸酯化合物(G')。如果在该范围内,则对活性能量射线的敏感度良好,并且能够引入足够使多元酸酐(F)与反应性环氧羧酸酯化合物(G)或反应性环氧羧酸酯化合物(G')反应的羟基。

[0052] 羧酸酯化反应,可以在无溶剂条件下反应或者也可以用溶剂稀释后进行反应。作为在此可以使用的溶剂,只要是对羧酸酯化反应为惰性的溶剂则没有特别限制。

[0053] 优选的溶剂的使用量应该根据所得到的树脂的粘度、用途适当调节,优选以相对于固体成分90~30质量份、更优选80~50质量份的方式使用。

[0054] 具体例示的话,可以列举例如:甲苯、二甲苯、乙苯、四甲基苯等芳烃溶剂、己烷、辛烷、癸烷等脂肪烃溶剂、以及作为它们的混合物的石油醚、无铅汽油、溶剂石脑油等、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂等。

[0055] 作为酯类溶剂,可以列举乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等乙酸烷基酯类、 γ -丁内酯等环状酯类、乙二醇单甲醚单乙酸酯、二乙二醇单甲醚单乙酸酯、二乙二醇单乙醚单乙酸酯、三乙二醇单乙醚单乙酸酯、二乙二醇单丁醚单乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丁二醇单甲醚乙酸酯等单或聚烷撑二醇单烷基醚单乙酸酯类、戊二酸二烷基酯、琥珀酸二烷基酯、己二酸二烷基酯等多元羧酸烷基酯类等。

[0056] 作为醚类溶剂,可以列举:乙醚、乙基丁基醚等烷基醚类、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚等二醇醚类、四氢呋喃等环状醚类等。

[0057] 作为酮类溶剂,可以列举:丙酮、甲乙酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、异佛尔酮等。

[0058] 此外,可以在后述的反应性化合物(B)等的单独或混合有机溶剂中进行。此时,作为固化性组合物使用时,可以直接作为组合物使用,因此优选。

[0059] 反应时,为了促进反应,优选使用催化剂,该催化剂的使用量相对于反应物即环氧树脂(a)、羧酸化合物(b)、化合物(c)以及根据情况添加溶剂及其它成分的反应物的总量100质量份为0.1~10质量份。此时的反应温度为60~150°C,另外,反应时间优选为5~60小时。作为能够使用的催化剂的具体例,可以列举例如:三乙胺、苄基二甲胺、三乙基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基碘化铵、三苯基膦、三苯基锑、甲基三苯基锑、辛酸铬、辛酸锆等已知的碱性催化剂等。

[0060] 另外,作为热聚合抑制剂,优选使用对苯二酚单甲醚、2-甲基对苯二酚、对苯二酚、二苯基苦基肼、二苯胺、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯等。

[0061] 本反应在适当取样的同时以样品的酸值为 5mgKOH/g 以下、优选 3mgKOH/g 以下的时刻为终点。

[0062] 作为这样得到的反应性环氧羧酸酯化合物(G)的优选分子量范围,通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量为 1000 ~ 50000 的范围,更优选为 2000 ~ 30000。

[0063] 比该分子量小时,不能充分地发挥固化物的韧性,另外,比该分子量过大时,粘度变高,从而难以涂布等。

[0064] 以下,对于酸加成工序进行详细说明。酸加成工序为了在前一工序中得到的反应性环氧羧酸酯化合物(G)或反应性环氧羧酸酯化合物(G')中引入羧基,而得到反应性多元羧酸化合物(A)的目的而进行。即,使多元酸酐(d)与通过羧酸酯化反应而产生的羟基进行加成反应,由此通过酯键引入羧基。

[0065] 作为多元酸酐(d),只要是分子中具有可聚合的烯属不饱和基团和酸酐结构的化合物则均可以使用,特别优选碱水溶液显影性、耐热性、耐水解性优良的衣康酸酐、柠康酸酐。

[0066] 加成多元酸酐(d)的反应,可以通过在前述羧酸酯化反应液中添加多元酸酐(d)来进行。添加量应该根据用途适当改变。

[0067] 多元酸酐(d)的添加量,例如在将反应性多元羧酸化合物(A)作为碱显影型阻剂使用时,优选投入使得最终所得到的反应性多元羧酸化合物(A)的固体成分酸值(根据 JIS K5601-2-1:1999)为 40 ~ 120mgKOH/g、更优选 60 ~ 120mgKOH/g 的计算值的多元酸酐(d)。此时的固体成分酸值在该范围内时,本发明的组合物的碱水溶液显影性显示良好的显影性。即,对良好的图案化性和过度显影的控制范围大,并且不残留过量的酸酐。

[0068] 反应时,为了促进反应优选使用催化剂,该催化剂的使用量相对于反应性环氧羧酸酯化合物(G)或者反应性环氧羧酸酯化合物(G')以及多元酸酐(d)、根据情况添加有溶剂及其它物质的反应物的总量 100 质量份为 0.1 ~ 10 质量份。此时的反应温度为 60 ~ 150℃,另外,反应时间优选为 5 ~ 60 小时。作为能够使用的催化剂的具体例,可以列举例如三乙胺、苄基二甲胺、三乙基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基碘化铵、三苯基膦、三苯基锑、甲基三苯基锑、辛酸铬、辛酸锆等。

[0069] 本酸加成反应可以在无溶剂条件下反应或者也可以用溶剂稀释后进行反应。作为在此可以使用的溶剂,只要是对酸加成反应呈惰性的溶剂则没有特别限制,另外,在前一工序即羧酸酯化反应中使用溶剂进行制造的情况下,在对该两反应呈惰性的条件下,可以不除去溶剂而直接供给到下一工序即酸加成反应。能够使用的溶剂可以与羧酸酯化反应中能够使用的溶剂相同。

[0070] 优选的溶剂的使用量应该根据得到的树脂的粘度或用途适当调节,优选以相对于固体成分为 90 ~ 30 质量份,更优选为 80 ~ 50 质量份的方式使用。

[0071] 此外,可以在反应性化合物(B)等的单独或混合有机溶剂中进行。此时,作为固化性组合物使用时,可以直接作为组合物使用,因此优选。

[0072] 另外,热聚合抑制剂等优选使用与前述羧酸酯化反应中例示的同样的物质。

[0073] 本反应在适当取样的同时以反应产物的酸值处于设定的酸值的正负 10% 的范围

内的时点作为终点。

[0074] 作为反应性多元羧酸化合物(A)的优选分子量范围,通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量为 1000 ~ 50000 的范围,更优选为 2000 ~ 30000。

[0075] 作为本发明中可以使用的反应性化合物(B),可以列举自由基反应型的丙烯酸酯类、阳离子反应型的其它环氧化合物类、对该双方敏感的乙烯基化合物类等所谓的反应性低聚物类。反应性多元羧酸化合物(A)不包含在反应性化合物(B)中。

[0076] 作为自由基反应型的丙烯酸酯类,可以列举例如:单官能(甲基)丙烯酸酯、双官能(甲基)丙烯酸酯、三官能以上的(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物等。

[0077] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:丙烯酰吗啉;(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯;环己烷-1,4-二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢二聚环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸二氢二聚环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸二氢二聚环戊二烯氧基乙酯等脂肪族(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯基(聚)乙氧基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸对枯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、苯基苯酚(聚)乙氧基(甲基)丙烯酸酯、苯基苯酚环氧(甲基)丙烯酸酯等芳香族(甲基)丙烯酸酯。

[0078] 作为双官能(甲基)丙烯酸酯,可以列举:1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A (聚)乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A (聚)丙氧基二(甲基)丙烯酸酯、双酚 F (聚)乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇酯的 ϵ -己内酯加成物的二(甲基)丙烯酸酯(例如日本化药株式会社制造的 KAYARAD HX-220、HX-620 等)等。

[0079] 作为三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯,可以列举:二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷(聚)乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷(聚)丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷(聚)乙氧基(聚)丙氧基三(甲基)丙烯酸酯等羟甲基类;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(聚)乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(聚)丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等赤藓醇类;三[(甲基)丙烯酰氧乙基]异氰脲酸酯、己内酯改性三[(甲基)丙烯酰氧乙基]异氰脲酸酯等;琥珀酸改性季戊四醇三丙烯酸酯、琥珀酸改性二季戊四醇五丙烯酸酯类。

[0080] 作为(聚)酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以列举例如:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇、(聚)乙二醇、(聚)丙二醇等二醇类、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇等直链或支链烷基二醇类、环己烷-1,4-二甲醇等脂环式烷基二醇类、双酚 A (聚)乙氧基二醇或双酚 A (聚)丙氧基二醇等二醇化合物与前述二元酸或其酸酐的反应产物(聚)酯二醇、以及与(甲基)丙烯酸的反应产物等。

[0081] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以列举例如:使二醇化合物(例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、环己烷-1,4-二甲醇、聚乙二醇、聚丙二醇、双酚 A 聚乙氧基二醇、双酚 A 聚丙氧基二醇等)或者这些二醇化合物与二元酸或其酸酐(例如,琥珀酸、己二酸、壬二酸、二聚酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸或它们的酸酐)的反应产物聚酯二醇与有机多异氰酸酯(例如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等链状饱和和炔异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯等环状饱和和炔异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、6-异丙基-1,3-苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯)反应,然后加成含羟基(甲基)丙烯酸酯而得到的反应产物等。

[0082] 作为环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物,为具有环氧基的化合物与(甲基)丙烯酸的羧酸酯化合物。可以列举例如:苯酚酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯、三(羟苯基)甲烷型环氧(甲基)丙烯酸酯、二聚环戊二烯酚型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚 F 型(甲基)丙烯酸酯、联酚型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯、含萘骨架环氧(甲基)丙烯酸酯、乙二醛型环氧(甲基)丙烯酸酯、杂环式环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0083] 作为乙烯基化合物类,可以列举:乙烯基醚类、苯乙烯类、其它乙烯基化合物。作为乙烯基醚类,可以列举乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚等。作为苯乙烯类,可以列举苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯等。作为其它乙烯基化合物,可以列举三烯丙基异氰脲酸酯、三甲基烯丙基异氰脲酸酯等。

[0084] 另外,作为阳离子反应型单体,一般只要是具有环氧基的化合物则没有特别限制。可以列举例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油基醚、乙基缩水甘油基醚、丁基缩水甘油基醚、双酚 A 二缩水甘油基醚、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(联合碳化物公司制造的“サイラキユア UVR-6110”等)、3,4-环氧环己基乙基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、乙烯基环己烯二氧化物(联合碳化物公司制造的“ELR-4206”等)、柠檬烯二氧化物(ダイセル化学工业公司制造的“セロキサイド 3000”等)、烯丙基环己烯二氧化物、3,4-环氧-4-甲基环己基-2-丙烯氧化物、2-(3,4-环氧)环己基-5,5-螺-(3,4-环氧)环己烷-间二氧杂环己烷、双(3,4-环氧环己基)己二酸酯(联合碳化物公司制造的“サイラキユア UVR-6128”等)、双(3,4-环氧环己基)己二酸酯、双(3,4-环氧环己基)醚、双(3,4-环氧环己基)甲基醚、双(3,4-环氧环己基)二乙基硅氧烷等。

[0085] 这些当中,作为反应性化合物(B),从聚合性良好、提高所得到的间隔物、黑色矩阵等的强度的观点考虑,最优选单官能、双官能、三官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0086] 反应性化合物(B)可以单独使用也可以使用两种以上。作为本发明的组合物中反应性化合物(B)的使用比例,相对于反应性多元羧酸化合物(A)100质量份优选30质量份~250质量份,更优选50质量份~200质量份。反应性化合物(B)的使用量为30质量份~

250 质量份时,本发明的组合物的敏感度、所得到的显示元件用着色间隔物等的耐热性以及弹性特性更加良好。

[0087] 作为光聚合引发剂(C),为对活性能量射线敏感而产生能够引发反应性多元羧酸化合物(A)与反应性化合物(B)的聚合的活性种的成分。作为这样的聚合引发剂(C),可以列举 O-乙酰基脲化合物、苯乙酮化合物、联咪唑化合物等。

[0088] 作为 O-乙酰基脲化合物,可以列举例如:乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、1-[9-乙基-6-苯甲酰基-9H-咪唑-3-基]辛烷-1-酮脲-O-乙酸酯、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-酮脲-O-苯甲酸酯、1-[9-正丁基-6-(2-乙基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-乙烷-1-酮脲-O-苯甲酸酯、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢吡喃基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢呋喃基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷基)甲氧基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、1-[4-(苯硫基)-1,2-辛二酮-2-(O-苯甲酰基乙酰基脲)]等。其中,优选乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)或乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷基)甲氧基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲)、2-(苯甲酰基脲基)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1-辛酮。这些 O-乙酰基脲化合物可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0089] 作为苯乙酮化合物,可以列举例如: α -氨基酮化合物、 α -羟基酮化合物。

[0090] 作为 α -氨基酮化合物,可以列举例如:2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)丁烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮等。

[0091] 作为 α -羟基酮化合物,可以列举例如:1-苯基-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)甲酮、1-羟基环己基苯基甲酮等。

[0092] 这些苯乙酮化合物中,优选 α -氨基酮化合物,更优选2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮或2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)丁烷-1-酮。

[0093] 作为联咪唑化合物,可以列举例如:2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑等。其中,优选2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑或2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑,更优选2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑。

[0094] 光聚合引发剂(C)可以使用市售品,可以列举例如:2-(4-甲基苄基)-2-(二甲氨基)-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮(Irgacure379)、2-(苯甲酰基脲基)-1-[4-(苯硫

基)苯基]-1-辛酮(Irgacure OXE01)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脲)(Irgacure OXE02)(以上均为汽巴特殊化学品公司制造)等。

[0095] 本发明的组合物中,光聚合引发剂(C)的使用量在设本发明的组合物的固体成分(反应性多元羧酸化合物(A)、反应性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、黑色色料(D)与分散剂(E)之和。根据情况,还包括碱可溶性树脂(J)、表面活性剂(K)、交联剂(L))为100质量%时为1质量%以上且20质量%以下,优选为1质量%以上且15质量%以下。

[0096] 另外,光聚合引发剂(C)也可以与固化促进剂(H)同时使用。作为能够同时使用的固化促进剂,可以列举例如:三乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、苯甲酸2-甲基氨基乙酯、二甲氨基苯乙酮、对二甲氨基苯甲酸异戊酯、EPA等胺类、2-巯基苯并噻唑等氢供体。这些固化促进剂的使用量在设本发明的组合物的固体成分为100质量%时为0质量%以上且5质量%以下。

[0097] 黑色色料(D)可以单独使用或者混合红、绿、蓝等后使用。另外,这些色料可以从无机或有机颜料、染料中适当选择。无机、有机颜料的情况下,优选分散到平均粒径为1 μ m以下,优选0.5 μ m以下使用。

[0098] 作为可以混合用于制备黑色色料的色料,可以列举:碱性艳蓝(ビクトリアピユアブルー)(42595)、金胺O(41000)、Catilon Brilliant Flavin(カチロンブリリアントフラビン)(碱性13)、若丹明6GCP(45160)、若丹明B(45170)、番红OK70:100(50240)、罌红X(エリオグラウシンX)(42080)、No.120/雷奥诺尔黄(21090)、雷奥诺尔黄GRO(21090)、斯姆勒坚牢黄8GF(シムラーファストイエロー)(21105)、联苯胺黄4T-564D(21095)、斯姆勒坚牢红4015(シムラーファストレッド)(12355)、雷奥诺尔红7B4401(15850)、Fastogen BlueTGR-L(74160)、雷奥诺尔蓝SM(26150)、雷奥诺尔蓝ES(颜料蓝15:6)、雷奥诺尔红GD(颜料红168)、雷奥诺尔绿2YS(颜料绿36)等(另外,上述()内的数字是指染料索引(C.I.))。

[0099] 另外,关于其它可以混合使用的颜料,以C.I.数字表示时,可以列举例如:C.I.黄色颜料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C.I.橙色颜料36、43、51、55、59、61、C.I.红色颜料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.紫色颜料19、23、29、30、37、40、50、C.I.蓝色颜料15、15:1、15:4、22、60、64、C.I.绿色颜料7、C.I.棕色颜料23、25、26等。

[0100] 另外,作为可以单独使用的黑色色料,可以列举炭黑、乙炔黑、灯黑、骨黑、石墨、铁黑、苯胺黑、花青黑、钛黑等。

[0101] 这些之中,从遮光率、图像特性的观点考虑,优选炭黑。作为炭黑的例子,可以列举以下的炭黑。可以列举三菱化学公司制造的MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA220、MA230、MA600、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B等。

[0102] 德固赛公司制造的Printex3、Printex30P、Printex30、Printex300P、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、PrintexA、PrintexL、PrintexG、PrintexP、PrintexU、PrintexV、PrintexG、Special Black550、Special Black350、Special Black250、Special Black100、Special Black6、

Special Black5、Special Black4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170 等。

[0103] 卡博特公司制造的 Monarch120、Monarch280、Monarch460、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL55R0、REGAL660R、BLACKPEARLS480、PEARLS130、VULCANXC72R、ELFTEX-8 等。

[0104] コロンビヤンカーボン公司制造的 RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000 等。

[0105] 作为其它黑色颜料的例子,可以将钛黑、苯胺黑、氧化铁类黑色颜料以及将红色、绿色、蓝色的三色有机颜料混合作为黑色颜料使用。

[0106] 另外,作为颜料,也可以使用硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、氧化铅、三氧化二铁(ベンガラ)、氧化铬等。

[0107] 这些各种颜料,也可以将多种组合使用。例如,为了调节色度,可以将绿色颜料和黄色颜料组合使用或者将蓝色颜料和紫色颜料组合使用作为颜料。

[0108] 另外,这些颜料的平均粒径通常为 $1\ \mu\text{m}$, 优选 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下。另外,作为能够用作色料的染料,可以列举偶氮类染料、蒽醌类染料、酞菁类染料、醌亚胺类染料、喹啉类染料、硝基类染料、羰基类染料、次甲基类染料等。

[0109] 作为偶氮染料,可以列举例如:C. I. 酸性黄 11, C. I. 酸性橙 7, C. I. 酸性红 37, C. I. 酸性红 180, C. I. 酸性蓝 29, C. I. 直接红 28, C. I. 直接红 83, C. I. 直接黄 12, C. I. 直接橙 26, C. I. 直接绿 28, C. I. 直接绿 59, C. I. 活性黄 2, C. I. 活性红 17, C. I. 活性红 120, C. I. 活性黑 5, C. I. 分散橙 5, C. I. 分散红 58, C. I. 分散蓝 165, C. I. 碱性蓝 41, C. I. 碱性红 18, C. I. 媒染红 7, C. I. 媒染黄 5, C. I. 媒染黑 7 等。

[0110] 作为蒽醌类染料,可以列举例如:C. I. 还原蓝 4, C. I. 酸性蓝 40, C. I. 酸性绿 25, C. I. 活性蓝 19, C. I. 活性蓝 49, C. I. 分散红 60, C. I. 分散蓝 56, C. I. 分散蓝 60 等。

[0111] 此外,作为酞菁类染料,可以列举例如:C. I. 还原蓝 5 等,作为醌亚胺类染料,可以列举例如:C. I. 碱性蓝 3, C. I. 碱性蓝 9 等,作为喹啉类染料,可以列举例如:C. I. 溶剂黄 33, C. I. 酸性黄 3, C. I. 分散黄 64 等,作为硝基类染料,可以列举例如:C. I. 酸性黄 1, C. I. 酸性橙 3, C. I. 分散黄 42 等。

[0112] 本发明的组合物中,上述(D)成分的使用量,在设本发明的组合物的固体成分为 100 质量%时,为 1 质量%以上且 70 质量%以下,优选 10 质量%以上且 70 质量%以下。黑色色料(D)的含量过少时,相对于色浓度的膜厚过大,对形成液晶单元时的间隙控制等产生不利影响。另外,相反,黑色色料(D)的含量过多时,有时不能得到充分的图像形成性。

[0113] 本发明中,使黑色色料(D)细微地分散并且使其分散状态稳定在品质稳定方面是重要的,因此需要含有分散剂(E)。

[0114] 作为分散剂(E),优选为具有官能团的聚合物分散剂。另外,从分散稳定性的方面考虑,使用具有羧基、磷酸基、磺酸基以及它们的盐、伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵盐、吡啶、嘧啶、吡嗪等含氮杂环等官能团的聚合物分散剂。

[0115] 作为分散剂(E),可以列举例如:氨基甲酸酯类分散剂、丙烯酸类分散剂、聚乙撑亚胺类分散剂、聚氧化乙烯烷基醚类分散剂、聚氧化乙烯二醇二酯类分散剂、失水山梨醇脂肪族酯类分散剂、脂肪族改性聚酯类分散剂等,作为具体例,可以列举商品名为:EFKA(エフカーケミカルズビーグイ(EFKA)公司制造)、Disperbyk(ビツクケミー公司制造)、デイスパロン(楠本化成株式会社制造)、SOLSPERSE(ゼネカ公司制造)、KP(信越化学工业株式会社制造)、ポリフロア(共栄社化学株式会社制造)、アジスパー(味之素ファインテクノ株式会社制造)等。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0116] 这些分散剂(E)的通过GPC测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)为700以上,优选1000以上;10万以下,优选5万以下。

[0117] 分散剂(E),从密合性、线性的方面考虑,特别优选含有具有官能团的氨基甲酸酯类以及丙烯酸类聚合物分散剂。作为氨基甲酸酯类以及丙烯酸类聚合物分散剂,可以列举Disperbyk160~166系列、Disperbyk2000,2001等(均为ビツクケミー公司制造)等。

[0118] 另外,分散剂(E)可以为颜料衍生物,作为颜料衍生物,可以列举偶氮类、酞菁类、喹吡啶酮类、苯并咪唑酮类、喹啉酮类、异吲哚啉酮类、二噁嗪类、葱醌类、阴丹士林类、茈萘类、紫环酮类、二酮吡咯并吡咯类、二噁嗪类等的衍生物,其中,优选喹啉酮类。作为颜料衍生物的取代基,可以列举磺酸基、磺酰胺基及其季盐、邻苯二甲酰亚胺甲基、二烷基氨基烷基、羟基、羧基、酰胺基等直接或者通过烷基、芳基、杂环基等与颜料骨架结合的基团,优选磺酸基。另外,这些取代基在一个颜料骨架上可以多取代。作为颜料衍生物的具体例,可以列举酞菁的磺酸衍生物、喹啉酮的磺酸衍生物、葱醌的磺酸衍生物、喹吡啶酮的磺酸衍生物、二酮吡咯并吡咯的磺酸衍生物、二噁嗪的磺酸衍生物等。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。另外,作为分散剂,优选将聚合物分散剂与颜料衍生物组合使用。

[0119] 本发明的组合中,分散剂(E)的使用量在设本发明的组合物的固体成分为100质量%时为1质量%以上且50质量%以下,优选5质量%以上且30质量%以下。分散剂(E)的含量过少时,得不到充分的分散性,过多时其它成分的比例相对地减少,色浓度、敏感度、成膜性等下降。

[0120] 作为有机溶剂(F),优选使用将各构成成分均匀地溶解或分散、并且不与各构成成分反应的溶剂。作为这样的有机溶剂(F),可以列举上述的芳烃溶剂、脂肪烃溶剂以及作为它们的混合物的石油醚、无铅汽油、溶剂石脑油等、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂等,此外可以列举例如醇类、乙二醇单烷基醚类、丙二醇单烷基醚类、二乙二醇单烷基醚类、二乙二醇单烷基醚乙酸酯类、二丙二醇单烷基醚类、二丙二醇单烷基醚乙酸酯类、乳酸酯类、脂肪族羧酸酯类、酰胺类、酮类等。这些有机溶剂可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0121] 作为有机溶剂(F),可以列举例如:苯醇等醇类;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚等乙二醇单烷基醚类;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等丙二醇单烷基醚类;二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚等二乙二醇单烷基醚类;二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯等二乙二醇单烷基醚乙酸酯类;二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙

二醇单丙醚、二丙二醇单丁醚等二丙二醇单烷基醚类；二丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单丙醚乙酸酯、二丙二醇单丁醚乙酸酯等二丙二醇单烷基醚乙酸酯类；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸异丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异丁酯、乳酸正戊酯、乳酸异戊酯等乳酸酯类；羟基乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等脂肪族羧酸酯类；N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类；N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯等酮类等。这些有机溶剂可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0122] 本发明的组合物的固体成分浓度，在设组合物整体为100质量%时，为5质量%以上且40质量%以下。本发明的组合物的优选固体成分浓度为10质量%以上且35质量%以下。通过将本发明的组合物的固体成分浓度调节到上述范围内，能够提高涂布性、提高膜厚均匀性以及有效地抑制涂布不均的产生。

[0123] 作为本发明的组合物的25℃下的粘度，为1.0mPa·s以上且1000mPa·s以下。优选为2.0mPa·s以上且100mPa·s以下。通过将本发明的组合物的粘度调节到上述范围内，可以得到保持膜厚均匀性并且即使产生涂布不均也能够自发地均匀的程度的粘度。

[0124] 本发明的组合物中，根据需要可以使用碱可溶性树脂(J)。作为碱可溶性树脂(J)，例如可以通过将具有羟基的单体、具有烯属双键的酸酐、具有羧基的单体、具有环氧基的单体等、具有酚羟基的单体、具有磺酸基的单体、其它单体、上述的单官能(甲基)丙烯酸酯共聚来制造。

[0125] 作为具有羟基的单体的具体例，可以列举：(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、环己烷二醇单乙烯基醚、2-羟基乙基烯丙基醚、N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(羟甲基)(甲基)丙烯酰胺等。

[0126] 作为具有烯属双键的酸酐的具体例，可以列举马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、邻苯二甲酸酐、3-甲基邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、2-丁烯-1-基-琥珀酸酐等。

[0127] 作为具有羧基的单体的具体例，可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、肉桂酸或者它们的盐。

[0128] 作为具有环氧基的单体的具体例，可以列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯。

[0129] 作为具有酚羟基的单体，可以列举邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯等。另外可以列举这些苯环的一个以上的氢原子被甲基、乙基、正丁基等烷基、甲氧基、乙氧基、正丁氧基等烷氧基、卤素原子、烷基的一个以上氢原子被卤素原子取代的卤代烷基、硝基、氰基、酰胺基等取代的单体。

[0130] 作为具有磺酸基的单体，可以列举乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、

2-羟基-3-(甲基)烯丙氧基丙磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-磺基丙酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧丙磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸等。

[0131] 作为其它单体,可以列举烯属烯烃类、乙烯基醚类、异丙烯基醚类、烯丙基醚类、乙烯基酯类、烯丙酯类、(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、芳香族乙烯基化合物、氯烯烃类、共轭二烯类。这些化合物中可以含有官能团,作为官能团,可以列举例如羰基、烷氧基等。为了得到耐热性优良的固化物,优选(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类。

[0132] 将碱可溶性树脂(J)共聚时,可以通过在溶剂中在聚合引发剂存在下将不饱和化合物自由基聚合来制造。制造时可以使用前述溶剂,可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0133] 作为用于制造碱可溶性树脂(J)的聚合反应中使用的聚合引发剂,可以使用一般已知作为自由基聚合引发剂的物质。作为自由基聚合引发剂,可以列举例如:2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化特戊酸叔丁酯、1,1'-双(叔丁基过氧基)环己烷等有机过氧化物及过氧化氢。使用过氧化物作为自由基聚合引发剂时,可以将还原剂与过氧化物一起使用而得到氧化还原型引发剂。

[0134] 在用于制造碱可溶性树脂(J)的聚合反应中,为了调节分子量,可以使用分子量调节剂。作为分子量调节剂,可以列举例如:氯仿、四溴化碳等卤代烃类;正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙酸等硫醇类;二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等黄原酸酯类;异松油烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

[0135] 作为相对于具有羟基的单体、具有烯属双键的酸酐、具有羧基的单体、具有环氧基的单体等、具有酚羟基的单体、具有磺酸基的单体等具有反应性基团的单体(e)的、具有能够与前述反应性基团结合的官能团和烯属双键的化合物(f),可以列举例如以下的组合。

[0136] (1) 相对于具有羟基的单体(e),具有烯属双键的酸酐(f);

[0137] (2) 相对于具有羟基的单体(e),具有异氰酸酯基和烯属双键的化合物(f);

[0138] (3) 相对于具有羟基的单体(e),具有氯酰基和烯属双键的化合物(f);

[0139] (4) 相对于具有烯属双键的酸酐(e),具有羟基和烯属双键的化合物(f);

[0140] (5) 相对于具有羧基的单体(e),具有环氧基和烯属双键的化合物(f);

[0141] (6) 相对于具有环氧基的单体(e),具有羧基和烯属双键的化合物(f)。

[0142] 作为具有异氰酸酯基和烯属双键的化合物的具体例子,可以列举2-(甲基)丙烯酰氧乙基异氰酸酯、1,1-双((甲基)丙烯酰氧甲基)乙基异氰酸酯等。

[0143] 作为具有氯酰基和烯属双键的化合物的具体例子,可以列举(甲基)丙烯酰氯。

[0144] 作为具有羟基和烯属双键的化合物的具体例子,可以列举上述的具有羟基的单体的例子。

[0145] 作为具有环氧基和烯属双键的化合物的具体例子,可以列举上述的具有环氧基的单体的例子。

[0146] 作为具有羧基和烯属双键的化合物的具体例子,可以列举上述的具有羧基的单体的例子。

[0147] 使共聚物与具有能够与反应性基团结合的官能团和烯属双键的化合物(f)反应时,作为反应中使用的溶剂,可以使用上述共聚物的合成中例示的溶剂。

[0148] 另外,在用于制造碱可溶性树脂(J)的聚合反应中,优选配合阻聚剂。作为阻聚剂,

可以使用公知公用的阻聚剂,具体地可以列举 2,6-二叔丁基对甲酚。

[0149] 另外,可以添加催化剂和中和剂。例如,使具有羟基的共聚物与具有异氰酸酯基和烯属双键的化合物反应时,可以使用锡化合物等。作为锡化合物,可以列举二月桂酸二丁基锡、二(马来酸单酯)二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二(马来酸单酯)二辛基锡、二乙酸二丁基锡等。

[0150] 使具有羟基的共聚物与具有氯酰基和烯属双键的化合物反应时,可以使用碱性催化剂。作为碱性催化剂,可以列举三乙胺、吡啶、二甲基苯胺、四甲基脲等。

[0151] 作为碱可溶性树脂(J)的 Mw,优选 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$,更优选 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 。通过将碱可溶性树脂(J)的 Mw 调节到 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$,可以提高本发明的组合物的辐射敏感度和显影性(准确形成所需的图案形状的特性)。

[0152] 另外,本发明的组合物中根据需要可以将表面活性剂(K)、流平剂、消泡剂、填料、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻聚剂、交联剂(L)、粘附剂、颜料、染料等添加到本发明的组合物中,分别赋予目标功能性。作为流平剂、消泡剂,可以列举含氟化合物、聚硅氧烷类化合物、丙烯酸类化合物等,作为紫外线吸收剂,可以列举苯并三唑类化合物、二苯甲酮类化合物、三嗪类化合物等,作为光稳定剂,可以列举受阻胺类化合物、苯甲酸酯类化合物等,作为抗氧化剂,可以列举酚类化合物等,作为阻聚剂,可以列举对甲氧基苯酚、甲基对苯二酚、对苯二酚等,作为交联剂,可以列举前述多异氰酸酯类、三聚氰胺化合物等。

[0153] 此外,作为对活性能量射线不显示反应性的树脂类(所谓的惰性聚合物),可以使用例如其它环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、酮醛树脂、甲酚树脂、二甲苯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、苯乙烯树脂、脲胺树脂、天然及合成橡胶、丙烯酸类树脂、聚烯烃树脂以及它们的改性物。这些物质优选在不超过 40 质量份的范围内用于树脂组合物中。

[0154] 本发明的组合物在成分(A)+成分(B)+成分(C)+成分(D)+成分(E)+成分(F)的总计为 100 质量份时,组合物中含有反应性多元羧酸化合物(A)1~31 质量份、优选 1~27 质量份,含有反应性化合物(B)1~31 质量份、进一步优选 1~27 质量份,含有光聚合引发剂(C)0.1~8 质量份、优选 0.1~6 质量份,含有黑色色料(D)0.1~28 质量份、优选 0.5~28 质量份,含有分散剂(E)0.1~20 质量份、优选 0.3~12 质量份,含有有机溶剂(F)60~95 质量份、优选 65~90 质量份。根据需要,可以含有其它成分 0~80 质量份。

[0155] <黑色矩阵以及显示元件用着色间隔物的形成方法>

[0156] 由本发明的组合物形成的黑色矩阵以及显示元件用着色间隔物,为本发明的方式之一。该黑色矩阵以及显示元件用着色间隔物的形成方法包括:

[0157] (1) 将本发明的组合物涂布到基板上形成涂膜的工序、

[0158] (2) 对所述涂膜的至少一部分照射辐射线的工序、

[0159] (3) 将所述照射辐射线后的涂膜显影的工序、和

[0160] (4) 将所述显影的涂膜加热的工序。

[0161] 对使用本发明的组合物通过光刻法形成黑色矩阵以及显示元件用着色间隔物的方法进行简单说明。通过辊涂、旋涂、喷涂、狭缝涂布等公知的方法将本发明的组合物均匀地涂布到基板上,使其干燥而形成感光性树脂组合物层。作为涂布装置,可以使用公知的涂布装置,可以列举例如:旋涂机、气刀涂布机、辊涂机、刮棒涂布机、幕涂机、凹版涂布机以及逗号刮刀涂布机等。

[0162] 涂布本发明的组合物后,根据需要加热使其干燥(预烘)。作为干燥温度,优选 50°C 以上、进一步优选 70°C 以上,另外优选低于 150°C ,进一步优选 120°C 以下。干燥时间优选30秒以上,进一步优选1分钟以上,另外优选20分钟以下,进一步优选10分钟以下。

[0163] 然后,通过规定的光掩模利用活性能量射线进行组合物层的曝光。如果是本发明的组合物,则即使是直径约 $5\mu\text{m}$ ~约 $10\mu\text{m}$ (面积约 $20\mu\text{m}^2$ ~约 $100\mu\text{m}^2$)的掩模开口部,也可以精度良好地、即在直径 $6\mu\text{m}$ ~ $12\mu\text{m}$ (面积 $30\mu\text{m}^2$ ~ $120\mu\text{m}^2$)的范围内形成。

[0164] 作为用于曝光的活性能量射线,只要能够使本发明的组合物固化则没有特别限制。本发明的组合物利用活性能量射线容易固化。在此,作为活性能量射线的具体例,可以列举紫外线、可见光、红外线、X射线、 γ 射线、激光束等电磁波、 α 射线、 β 射线、电子射线等粒子射线等。如果考虑本发明的适合用途,则在这些活性能量射线中,优选紫外线、激光束、可见光或者电子射线。作为曝光量,没有特别限制,优选为 $20\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0165] 接着,利用显影液除去未曝光部,进行显影。在此,在显影中使用的显影液,可以使用有机溶剂,但是优选使用碱水溶液。作为可以用作显影液的碱水溶液,可以列举例如:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠等无机盐的水溶液;羟基四甲基铵、羟基四乙基铵等有机盐的水溶液。这些可以单独使用或者两种以上组合使用。另外,可以添加阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂等表面活性剂、甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂使用。碱水溶液中的碱浓度,从得到适当的显影性的观点考虑,优选 $0.1\sim 5$ 质量%。作为显影方法,有浸渍方式和喷淋方式、液施(液盛り)方式、振动浸渍方式,优选喷淋方式。显影液的温度优选在 $25\sim 40^{\circ}\text{C}$ 下使用。显影时间根据膜厚或阻剂的溶解性适当确定。

[0166] 为了更可靠地进行固化,根据需要可以进行加热。进行加热时,作为加热温度,优选为 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。加热时间根据加热设备的种类而不同,例如在热板上进行加热工序时可以设定为5分钟~30分钟,在烘箱中进行加热工序时可以设定为30分钟~90分钟。也可以使用进行两次以上加热工序的逐步烘烤法等。

[0167] 作为这样形成的黑色矩阵的膜厚,优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,更优选 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,特别优选 $0.8\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0168] 作为着色间隔物的膜厚,优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$,更优选 $0.1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$,特别优选 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。

实施例

[0169] 以下通过实施例更详细地说明本发明,但是本发明不受这些实施例的限定。另外,实施例中,除非另有说明,“份”表示质量份。

[0170] 软化点、环氧当量、酸值在以下的条件下测定。

[0171] 1) 环氧当量:通过根据 JIS K7236:2001 的方法测定

[0172] 2) 软化点:通过根据 JIS K7234:1986 的方法测定

[0173] 3) 酸值:通过根据 JISK0070:1992 的方法测定

[0174] 合成例 1-1~1-18:反应性多元羧酸化合物(A)的制备

[0175] 以表1中记载的量添加作为环氧树脂(a)的 NC-3000H(日本化药株式会社制造,环氧当量 $288\text{g}/\text{eq}$)、XD-1000(日本化药株式会社制造,环氧当量 $254\text{g}/\text{eq}$)、EOCN-103S(日

本化药株式会社制造,环氧当量 200g/eq),以表 1 中记载的量添加作为化合物(b)的丙烯酸(简称 AA, Mw=72),以表 1 中记载的量添加作为化合物(c)的二羟甲基丙酸(简称 DMPA, Mw=134)。添加作为催化剂的三苯基膦 3g、并且添加作为溶剂的丙二醇单甲醚单乙酸酯使得固体成分为反应液的 80 质量%。在 100℃反应 24 小时,得到反应性环氧羧酸酯化合物(G)溶液。将固体成分酸值(AV :mgKOH/g)5 以下作为反应终点,进行下一反应。酸值测定中,利用反应溶液进行测定,并换算为固体成分的酸值。

[0176] 然后,在反应性环氧羧酸酯化合物(G)溶液中以表 1 中记载的量添加作为多元酸酐(d)的衣康酸酐(简称 IA)、柠康酸酐(简称 CA),并且添加作为溶剂的丙二醇单甲醚单乙酸酯使得固体成分为反应液的 65 质量%,加热到 100℃,然后进行酸加成反应,得到反应性多元羧酸化合物(A)溶液。固体成分酸值(AV :mgKOH/g)记载在表 1 中。

[0177] 比较合成例 1-1 ~ 1-3 :比较用反应性多元羧酸化合物的制备

[0178] 以表 1 中记载的量添加 NC-3000H (日本化药株式会社制造,环氧当量 288g/eq)、XD-1000 (日本化药株式会社制造,环氧当量 254g/eq)、EOCN-103S (日本化药株式会社制造,环氧当量 200g/eq),以表 1 中记载的量添加作为化合物(b)的丙烯酸,添加作为催化剂的三苯基膦 3g,并且添加作为溶剂的丙二醇单甲醚单乙酸酯使得固体成分为反应液的 80 质量%。在 100℃反应 24 小时,得到羧酸酯化合物溶液。将固体成分酸值(AV :mgKOH/g)5mgKOH/g 以下作为反应终点,进行下一反应。

[0179] 然后,在反应性环氧羧酸酯化合物溶液中以表 1 中记载的量添加作为多元酸酐的四氢邻苯二甲酸酐(简称 THPA),并且添加作为溶剂的丙二醇单甲醚单乙酸酯使得固体成分为反应液的 65 质量%,加热到 100℃,然后进行酸加成反应,得到比较用反应性多元羧酸化合物溶液。固体成分酸值(AV :mgKOH/g)记载在表 1 中。

[0180] 表 1

[0181]

	环氧树脂(a)	AA 量	(摩尔比)	DMPA 量	(摩尔比)	酸酐 (d)	固形成分酸值
合成例 1-1	NC-3000H	288	72	1.00	0.0	0.00	IA 88 98
合成例 1-2	NC-3000H	288	65	0.90	13	0.10	IA 91 100
合成例 1-3	NC-3000H	288	50	0.70	40	0.30	IA 92 98
合成例 1-4	NC-3000H	288	36	0.50	67	0.50	IA 96 99
合成例 1-5	NC-3000H	288	36	0.50	67	0.50	IA 43 50
合成例 1-6	XD-1000	254	72	1.00	0.0	0.00	IA 81 100
合成例 1-7	XD-1000	254	65	0.90	13	0.10	IA 84 101
合成例 1-8	XD-1000	254	50	0.70	40	0.30	IA 85 99
合成例 1-9	XD-1000	254	36	0.50	67	0.50	IA 89 100
合成例 1-10	XD-1000	254	36	0.50	67	0.50	IA 40 50
合成例 1-11	EOCN-103S	200	72	1.00	0.0	0.00	IA 67 99
合成例 1-12	EOCN-103S	200	65	0.90	13	0.10	IA 70 101
合成例 1-13	EOCN-103S	200	50	0.70	40	0.30	IA 74 102
合成例 1-14	EOCN-103S	200	36	0.50	67	0.50	IA 76 100
合成例 1-15	EOCN-103S	200	36	0.50	67	0.50	IA 34 50
合成例 1-16	NC-3000H	288	72	1.00	0	0.00	CA 90 100
合成例 1-17	XD-1000	254	72	1.00	0	0.00	CA 82 101
合成例 1-18	EOCN-103S	200	72	1.00	0	0.00	CA 67 99
比较合成例 1-1	NC-3000H	288	72	1.00	0	0.00	THPA 134 100
比较合成例 1-2	XD-1000	254	72	1.00	0	0.00	THPA 123 101
比较合成例 1-3	EOCN-103S	200	72	1.00	0	0.00	THPA 101 100

[0182] 合成例 1 和比较合成例 1 中使用的各成分的详情如下所示。

[0183] <反应性化合物(B)>

[0184] B-1 : 二季戊四醇六丙烯酸酯和二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物(KAYARAD DPHA,

日本化药株式会社制造)

[0185] <光聚合引发剂(C)>

[0186] C-1:2-(苯甲酰基肟基)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1-辛酮(Irgacure OXE01,汽巴特殊化学品公司制造)

[0187] C-2:乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰基肟)(Irgacure OXE02)(汽巴特殊化学品公司制造)

[0188] <有机溶剂(F)>

[0189] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0190] DEGDM:二乙二醇二甲醚

[0191] <颜料分散液(I)的合成>

[0192] 投入作为黑色色料的炭黑(MA-100,三菱化学株式会社制造)20.0质量份、作为分散剂的アジスパーPB821(味之素ファインテクノ株式会社制造)6.0质量份、作为有机溶剂的PGMEA74质量份,使用珠磨机混合分散12小时,得到颜料分散液(I-1)。

[0193] <其它任意成分>

[0194] <碱可溶性树脂(J)的合成>

[0195] [合成例2]

[0196] 在具有冷凝管、搅拌器的烧瓶中投入2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)7质量份、二乙二醇甲乙醚200质量份。接着,投入苯乙烯5质量份、甲基丙烯酸16质量份、甲基丙烯酸四氢二聚环戊二烯基酯34质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯40质量份、 α -甲基苯乙烯二聚物3质量份,进行氮气置换,然后再投入1,3-丁二烯5质量份,并开始缓慢搅拌。将溶液的温度上升到70°C,将该温度保持5小时,得到含有共聚物[J-1]的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液的固体成分浓度为33.1%,聚合物的重均分子量为10000。

[0197] <表面活性剂(K)>

[0198] K-1:含氟表面活性剂(ネオス公司,フタージエントFTX-218)

[0199] K-2:聚硅氧烷类表面活性剂(東レ・ダウコーニング・シリコーン公司,SH8400FLUID)

[0200] <交联剂(L)>

[0201] L-1:甲酚酚醛清漆型环氧树脂EOCN-103S(日本化药株式会社制造)

[0202] <该组合物的制备>

[0203] [实施例1-1]

[0204] 在含有相当于30质量份(固体成分)的量合成例1-1中得到的反应产物作为反应性多元羧酸化合物(A)的溶液中,添加作为反应性化合物(B)的(B-1)8质量份、作为光聚合引发剂(C)的(C-2)8质量份、作为颜料分散液(I)的(I-1)54质量份(固体成分),并且添加作为有机溶剂的PGMEA、DEGDM以达到所需的固体成分浓度,混合作为表面活性剂(K)的(K-1)0.05质量份,制备本发明的组合物(S-1)。另外,表2中的有机溶剂的数值为PGMEA与DEGDM的质量比。

[0205] [实施例1-2~1-24以及比较例1-1~1-5]

[0206] 除了各成分的种类和配合量如表1的记载所示进行设定以外,与实施例1-1同样地操作,制备实施例1-2~1-24以及比较例1-1~1-5的组合物。另外,表2中的有机溶

剂的数值为 PGMEA 与 DEGDM 的质量比。

[0207]

表 2

实施例	反应性多元羧酸化合物 (A)	反应性化合物 (B-1)	光聚合引发剂 (C)		有机溶剂 (F)		颜料分散液 (I-1)	任意成分			
			C-1	C-2	PGMEA	DEGDM		J-1	K-1	K-2	L-1
实施例 1-1	合成例 1-1	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-2	合成例 1-2	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-3	合成例 1-3	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-4	合成例 1-4	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-5	合成例 1-5	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-6	合成例 1-6	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-7	合成例 1-7	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-8	合成例 1-8	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-9	合成例 1-9	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-10	合成例 1-10	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-11	合成例 1-11	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-12	合成例 1-12	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-13	合成例 1-13	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-14	合成例 1-14	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-15	合成例 1-15	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-16	合成例 1-1	8		8	50	50	54	4	0.05		
实施例 1-17	合成例 1-1	8	4	8	50	50	54			0.05	4
实施例 1-18	合成例 1-6	8		8	50	50	54	4	0.05		
实施例 1-19	合成例 1-6	8	4	8	50	50	54			0.05	4
实施例 1-20	合成例 1-11	8		8	50	50	54	4	0.05		
实施例 1-21	合成例 1-11	8	4	8	50	50	54			0.05	4
实施例 1-22	合成例 1-16	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-23	合成例 1-17	8		8	50	50	54		0.05		
实施例 1-24	合成例 1-18	8		8	50	50	54		0.05		
比较例 1-1	比较合成例 1-1	8		8	50	50	54		0.05		
比较例 1-2	比较合成例 1-2	8		8	50	50	54		0.05		
比较例 1-3	比较合成例 1-3	8		8	50	50	54		0.05		
比较例 1-4	比较合成例 1-1	12		12	50	50	76		0.05		
比较例 1-5	比较合成例 1-2	12		12	50	50	76		0.05		

[0208] <评价>

[0209] 对于实施例 1-1 ~ 1-24 以及比较例 1-1 ~ 1-5 的组合物以及由其涂膜形成的黑色矩阵进行下述的评价。评价结果如表 3 所示。

[0210] (粘度)

[0211] 使用 E 型粘度计(东机产业株式会社制造, TV-200),测定 25℃ 下各组合物的粘度(mPa·s)。

[0212] (固体成分浓度)

[0213] 在铝皿中精确称量该组合物 0.3g, 加入约 1g 乙二醇二甲醚, 然后在 175℃、60 分钟条件下在热板上干燥固化, 由干燥前后的质量求出该组合物中的固体成分浓度(质量%)。

[0214] (涂膜外观)

[0215] 在 100×100mm 的无碱玻璃基板上, 使用缝模涂布机(株式会社テクノマシーン制造, 理化模头)涂布该组合物, 减压干燥到 0.5 托后, 在热板上在 100℃ 预烘 2 分钟形成涂膜, 再以 200mJ/cm² 的曝光量进行曝光, 由此形成自形成铬膜的玻璃的上表面起的膜厚 4 μm 的膜。在钠灯下, 通过肉眼进行该涂膜的外观观察。此时, 考查整个涂膜中的条纹不均(涂布方向或与其交叉的方向上形成的一条或多条线形不均)、雾不均(云状不均)、销痕不均(基板支撑销上形成的点状不均)的出现情况。将这些不均的任意一种均几乎未观察到的情况判断为“○(良好)”、将任意一种少量观察到的情况判断为“△(稍差)”、将明显观察到的情况判断为“×(差)”。

[0216] (高速涂布性)

[0217] 在 100mm×100mm 的无碱玻璃基板上使用狭缝涂布机进行涂布, 作为涂布条件, 基底与喷嘴的距离为 150 μm, 以曝光后的膜厚为 2.5 μm 的方式从喷嘴喷出涂布液, 喷嘴的移动速度在 120mm/秒~200mm/秒的范围内变化, 并求出不产生由涂布不均(液切れ)造成的条纹状不均的最大速度。此时, 在以 150mm/秒以上的速度也不产生条纹状不均时, 可以判断为能够应对高速涂布。

[0218] (辐射敏感度)

[0219] 在 100mm×100mm 的溅射有 ITO 的玻璃基板上使用旋涂法涂布该组合物, 然后在 90℃ 的热板上预烘 3 分钟, 由此形成膜厚 3.5 μm 的涂膜。然后, 在所得到的涂膜上通过形成有作为开口部的直径 12 μm 的圆形图案的光掩模, 使用紫外线曝光装置(株式会社オーク制作所制造, 型号 HMW-680GW) 进行曝光。然后, 利用 0.05 质量% 的氢氧化钾水溶液在 25℃ 显影 60 秒, 然后用纯水洗涤 1 分钟, 再在 230℃ 的烘箱中后烘烤 30 分钟, 由此形成包含图案状覆膜的间隔物。此时, 考查后烘烤后的残膜率(后烘烤后的覆膜的膜厚 ×100/ 曝光后(后烘烤前)膜厚)为 90% 以上时的最小曝光量, 将该值作为敏感度。该值为 100mJ/cm² 以下时, 可以说敏感度良好。

[0220] 另外, 通过肉眼观察基板上表面, 确认有无残留物。评价标准如下所述。

[0221] ○……无残留物

[0222] △……有少量残留物

[0223] ×……残留物多

[0224] (密合性)

[0225] 利用显微镜观察忠实再现 20 μm 的掩模图案的曝光量下能够显影的阻剂的最小图案尺寸。显微镜的倍数为 200 倍。评价基准如下所述。

[0226] ○……最小图案尺寸为 10 μm 以下时

[0227] △……最小图案尺寸超过 10 μm 时

[0228] (通过杂质强制提取处理和下 ITO 法测定电压保持率 [VHR])

[0229] 将作为电极的形成有 ITO 电极的玻璃基板(100mm×100mm)按照常规方法洗涤。然后,在上述玻璃基板的 ITO 电极上,使用旋涂法涂布该组合物,然后在 90℃、3 分钟条件下进行预烘,利用框状光掩模以 100mJ/cm² 的能量进行曝光,进行 60 秒使用 0.05%KOH 水溶液的喷雾显影后,进行 230℃、30 分钟的后烘,由此在 ITO 电极上形成膜厚 1.5 μm 的黑色矩阵层。另一方面,准备作为对电极的形成有 ITO 电极的玻璃基板(100mm×100mm),并按照常规方法进行洗涤。

[0230] 将电极和对电极对置,利用密封材料将周围部密封,在两电极间注入液晶(メルクジヤパン公司制造的 MLC-6846-000),将注入口密封,制作测定用液晶单元。另外,使用的液晶在杂质强制提取处理前的状态下,利用上述的测定用液晶单元在下述的电压保持率测定条件下测定的电压保持率为 98% 以上。

[0231] 连同上述制作的测定用液晶单元进行加热处理(烘箱中,105℃,放置 2.5 小时),对黑色矩阵层进行杂质强制提取处理。然后,将如上所述进行了杂质强制提取处理的测定用液晶单元返回到室温,在下述的条件下在电极与对电极间施加电压并测定电压保持率。该值为 95% 以上时,可以说电压保持率良好。另外,电压保持率的测定中使用电压保持率测定系统 VHR-6254 型(株式会社东阳テクニカ制造)。

[0232] (电压保持率测定条件)

[0233] • 电极与对电极间的距离 :5 ~ 15 μm

[0234] • 施加电压脉冲振幅 :5V

[0235] • 施加电压脉冲频率 :60Hz

[0236] • 施加电压脉冲宽度 :20 微秒

[0237] 表 3

[0238]

实施例	粘度 (mPa·s)	固体成分浓度 (质量%)	涂膜外观	高速 涂布性 (mm/秒)	辐射 敏感性 (mJ/cm ²)	显影性	密合性	VHR(%)
实施例 1-1	5.2	24.5	○	150	80	○	○	98
实施例 1-2	5.5	24.3	○	150	80	○	○	98
实施例 1-3	5.0	24.1	○	150	80	○	○	98
实施例 1-4	4.9	24.6	○	150	80	○	○	98
实施例 1-5	5.1	24.8	○	150	80	○	○	98
实施例 1-6	4.8	24.2	○	150	80	○	○	98
实施例 1-7	4.5	24.9	○	150	80	○	○	98
实施例 1-8	4.4	24.3	○	150	80	○	○	98
实施例 1-9	4.6	24.8	○	150	80	○	○	98
实施例 1-10	4.8	24.9	○	150	80	○	○	98
实施例 1-11	4.9	24.7	○	150	80	○	○	98
实施例 1-12	4.4	24.3	○	150	80	○	○	98
实施例 1-13	4.9	24.6	○	150	80	○	○	98
实施例 1-14	4.7	24.8	○	150	80	○	○	98
实施例 1-15	4.6	24.2	○	150	80	○	○	98
实施例 1-16	5.0	24.6	○	150	80	○	○	98
实施例 1-17	5.1	24.5	○	150	80	○	○	98
实施例 1-18	4.7	24.0	○	150	80	○	○	98
实施例 1-19	4.8	24.8	○	150	80	○	○	98
实施例 1-20	4.9	24.1	○	150	80	○	○	98
实施例 1-21	4.6	24.9	○	150	80	○	○	98
实施例 1-22	4.8	24.8	○	150	100	○	○	97
实施例 1-23	4.7	24.7	○	150	100	○	○	97
实施例 1-24	4.6	24.6	○	150	100	○	○	97
比较例 1-1	5.8	24.0	○	150	150	○	○	89
比较例 1-2	5.3	24.6	○	150	150	○	○	90
比较例 1-3	5.0	24.7	○	150	150	○	○	90
比较例 1-4	20.6	34.2	×	20	250	△	△	89
比较例 1-5	21.9	34.5	×	20	250	△	△	88

[0239] 从上述的结果明显可以看出,实施例 1-1 ~ 1-24 的含有本发明的反应性多元羧酸化合物(A)的活性能量射线固化型组合物,与比较例 1-1 ~ 1-5 的组合物相比,显影性、固化性、高速涂布性更好,电压保持率、密合性更加优良。

[0240] 产业实用性

[0241] 本发明的组合物,其显影性、固化性、高速涂布性良好,能够形成电压保持率、密合性优良的显示元件用着色间隔物以及黑色矩阵。因此,该组合物适合作为用于形成液晶显示元件、有机 EL 等显示元件用着色间隔物、黑色矩阵的材料。