

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5732924号
(P5732924)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(51) Int. Cl.

F 1

C09B	67/46	(2006.01)	C09B	67/46	A
C09B	67/20	(2006.01)	C09B	67/20	F
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G02B	5/22	(2006.01)	G02B	5/22	
H05B	33/02	(2006.01)	H05B	33/02	

請求項の数 10 (全 79 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-50131 (P2011-50131)
 (22) 出願日 平成23年3月8日 (2011. 3. 8)
 (65) 公開番号 特開2011-219741 (P2011-219741A)
 (43) 公開日 平成23年11月4日 (2011. 11. 4)
 審査請求日 平成25年10月31日 (2013. 10. 31)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-70598 (P2010-70598)
 (32) 優先日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (72) 発明者 小川 克浩
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内
 (72) 発明者 迫 直樹
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内
 (72) 発明者 西村 政昭
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内

最終頁に続く

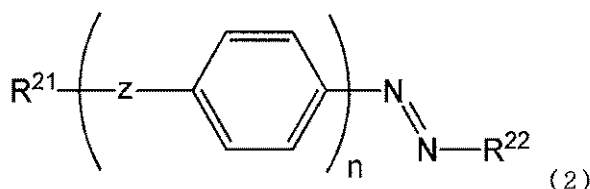
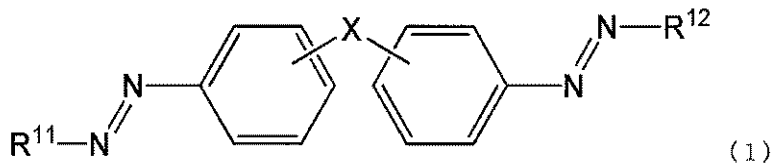
(54) 【発明の名称】 顔料分散液、着色樹脂組成物、カラーフィルタ、並びに液晶表示装置及び有機ELディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 顔料、及び(B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩を含有し、
 前記(B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩が、下記一般式(1)で表
 される化合物又は一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする顔料分散液

【化1】



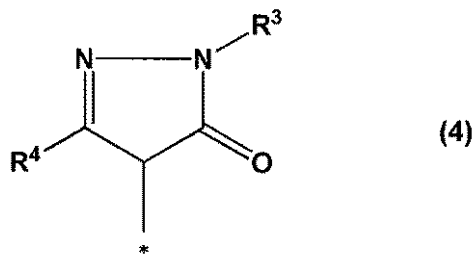
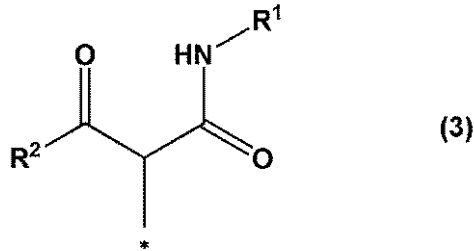
(上記一般式(1)における R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族基、又は下記一般式(3)で表される構造もしくは一般式(4)で表される構造を示す。

一般式(2)における R^{21} は、1つ以上の窒素原子が含まれる5又は6員複素環基を示す。

一般式(2)における R^{22} は、置換基を有していてもよい芳香族基、下記一般式(3)で表される構造、下記一般式(4)で表される構造、又は下記一般式(5)で表される構造を示す。

n は0又は1を表す。

【化2】



(尚、上記一般式(3)及び(4)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を示し、*は、一般式(1)、又は(2)中のアゾ基と結合する部位を示す。

上記一般式(5)における R^5 は前記一般式(3)中の R^1 、 R^2 、及び前記一般式(4)中の R^3 、 R^4 と同義である。*は、一般式(2)中のアゾ基と結合する部位を示す。)

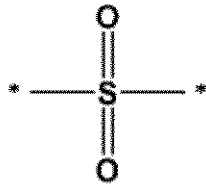
又、一般式(1)におけるXは直接結合もしくは下記構造式(1-1)~(1-11)で表されるいずれかの連結基を示す。

10

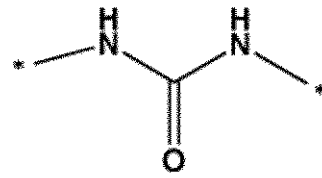
20

30

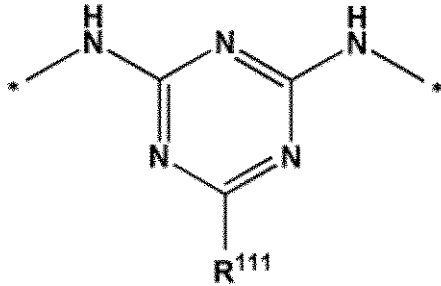
【化3】



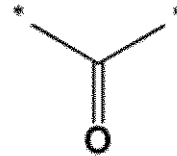
(1-1)



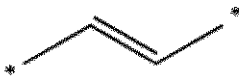
(1-2)



(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)



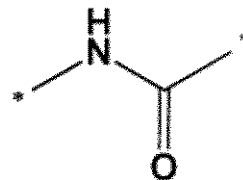
(1-7)



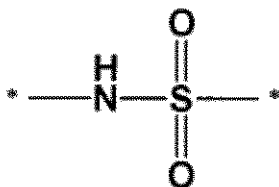
(1-8)



(1-9)



(1-10)



(1-11)

(尚、上記構造式(1-1)~(1-11)中の*は、一般式(1)中のベンゼン環と結合する部位を示す。)

構造式(1-3)中のR¹¹¹は、水素原子、水酸基、又は-N A¹ A²(A¹及びA²は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を示す。)で表される基を示す。)

又、一般式(2)中のZは、直接結合、もしくは下記構造式(2-11)~(2-13)で表されるいずれかの構造である(尚、下記構造式(2-11)~(2-13)における*は、一般式(2)中のベンゼン環及びR²¹と結合する部位を示す。)

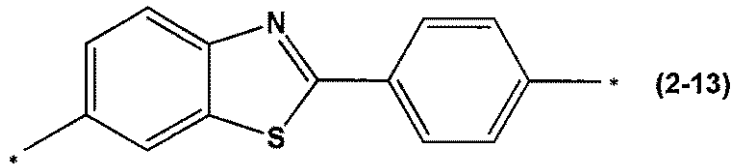
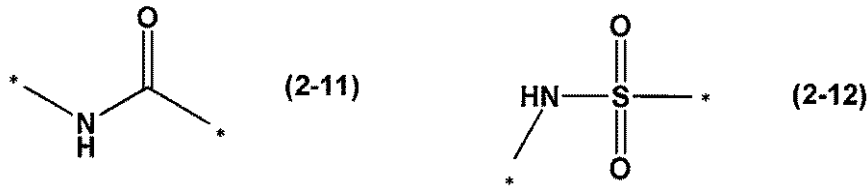
10

20

30

40

【化4】



尚、一般式(1)及び(2)中のベンゼン環は、更に、ニトロ基、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、スルホ基、スルホン酸塩の基、カルボキシ基、カルボン酸塩の基、フォスホ基、燐酸塩の基、並びに置換基を有していてもよい芳香族基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基を有していてもよい。

更に、上記一般式(1)における R^{11} 及び R^{12} 、一般式(2)における R^{22} 、構造式(1-3)における R^{11} 、並びに上記一般式(1)もしくは(2)中のベンゼン環と結合する置換基のうち少なくとも1つが、酸性基のアルカリ土類金属塩の基であるか、酸性基のアルカリ土類金属塩の基を有する基である。))

【請求項2】

(A) 顔料が、C.I.(カラーインデックス)ピグメントレッド177、ピグメントレッド242、ピグメントレッド254、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー180、ピグメントグリーン7、ピグメントグリーン36、及びピグメントグリーン58からなる群より選択された少なくとも1種の顔料を含有することを特徴とする請求項1に記載の顔料分散液。

【請求項3】

(B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩の含有量が、(A)顔料100重量部に対し、0.01重量部以上、60重量部以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の顔料分散液。

【請求項4】

更に(C)分散剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の顔料分散液。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の顔料分散液、及び(D)バインダ樹脂を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項6】

更に(E)重合性モノマーを含有することを特徴とする請求項5に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項7】

更に(F)光重合開始剤及び/又は熱重合開始剤を含有することを特徴とする請求項5又は6に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項8】

請求項5~7のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物を用いて作製された画素を有することを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項9】

10

20

30

40

50

請求項 8 に記載のカラーフィルタを有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のカラーフィルタを有することを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料分散液、着色樹脂組成物（以下、「レジスト」と称することがある。）
、カラーフィルタ、並びに液晶表示装置及び有機 EL ディスプレイに関する。更に詳しく
は、高コントラスト・高透過率（即ち高輝度）、及び分散安定性の両立を実現でき、且つ
微粒化工程及び分散工程、もしくは焼成後の結晶異物発生を抑制する効果を有する顔料分
散液及び着色樹脂組成物、当該着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有するカラーフ
ィルタ、及び当該カラーフィルタを有する液晶表示装置及び有機 EL ディスプレイに関す
る。

10

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルタを製造する方法としては、顔料分散
法、染色法、電着法、印刷法等が知られている。中でも、分光特性、耐久性、パターン形
状及び精度等の観点から、平均的に優れた特性を有する顔料分散法が最も広範に採用され
ている。

近年、技術革新の流れは急速であり、カラーフィルタに対しては、より高透過率（以下
、「輝度」と称することもある。）・高コントラスト、且つ高色濃度が要求されるようにな
った。カラーフィルタの色を決める色材としては、耐熱性、耐光性等の観点から一般に
は顔料が用いられる。顔料としては、可視光波長領域における固有の透過吸収スペクトル
が、バックライトの蛍光体発光スペクトルと合致するものが好適に用いられている。又、
高コントラスト、高輝度のカラーフィルタを製造するには、高い透過率を有する顔料を高
度に微粒化し、更に顔料の粒度分布を粒子サイズの小さい領域で狭く制御して分散する必
要があり、顔料粒径の制御技術も急速に発展している。

20

【0003】

例えば、赤色顔料としては、従来ジアントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピ
ロロピロール系顔料等が用いられてきた。特に、ジケトピロロピロール系顔料は透過性が
高く、耐光性、耐熱性に優れているため、各種黄色顔料と組み合わせて用いられている。
しかし、近年更に透過性の高い顔料系が求められており、顔料の一次粒子径を微粒化する
ことによる透過性の更なる向上が検討されている。

30

【0004】

顔料を微粒化する方法としては、例えば顔料と食塩等の水溶性の無機塩と水溶性の有機
溶媒を共にニーダー等で機械的に混練した後、水洗により無機塩と有機溶媒を除去して微
粒化した顔料を得るソルトミリング法のような公知の方法がある。

しかしながら、一般的に顔料は配向性が高く、外部からのエネルギーで再配向すること
により容易に結晶化してしまう。従って、微粒化工程にて粒子径を小さくする目的でエネ
ルギーを加えれば加えるほど、磨砕及び熱等のエネルギーにより顔料の結晶転移が起こり
やすくなる。又、カラーフィルタ製造工程での焼成においても同様な結晶転移が容易に起
こる。

40

【0005】

更に、顔料粒子径が小さくなることにより顔料の表面積が増大し、顔料分散工程におい
ても、分散剤の吸着量が不足して再凝集を起こしやすく、分散系が不安定になりやすい。
従って、輝度・コントラストを上げるために微粒化した顔料を、如何に安定な分散液とし
て存在させるかが、近年極めて重要な技術的課題となっている。

こうした問題を解決するために、例えば、特許文献 1、2、3 では顔料分散液を調製す
る際に、ジケトピロロピロール系顔料に、スルホ基やその塩を導入したジケトピロロピ
ロール系顔料誘導体を混ぜることが示されており、実施例では C . I . ピグメントレッド 2

50

54 (以下、「PR254」と称することがある。)に、スルホ基を導入したC.I.ピグメントレッド254が併用されている。

【0006】

又、特許文献4には、スルホン化ジケトピロロピロール及びマンニッヒタイプ置換ジドロキナクロドンを含む組成物が記載されており、実施例では、フタルイミド-メチル6,13-ジドロキナクリドンとジケトピロロピロールナトリウムスルホネートとPR254を用いる例が記されている。

上記顔料誘導体は、母骨格に顔料を適用しているため、顔料との親和性が高く顔料表面に吸着しやすいという利点がある。このような顔料誘導体を微粒化及び分散時に添加した際、顔料に容易に吸着することができ、又、顔料誘導体に導入されたスルホ基やその塩の立体反発により顔料由来の高い配向性が阻害され、顔料の結晶成長を抑制できると考えられる。又、上記顔料誘導体は、導入されたスルホ基もしくはその塩の静電反発及び分散剤などとの相互作用により、分散安定性の向上にも一定の効果がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2000-160084号公報

【特許文献2】特開2006-265528号公報

【特許文献3】特開2007-23266号公報

【特許文献4】特表2004-505157号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者らの検証によれば、上述した様々な方法を用いても、高度に微粒化された顔料、例えば高度に微粒化されたジケトピロロピロール系顔料を十分に分散し、分散の安定性を保ち、高コントラスト・高輝度を得るには不十分であった。これは、結晶転移を抑制する目的で混合している顔料誘導体自身もやはり配向性が高く、十分に結晶転移を抑えきれないと考えられる。しかも、顔料を母骨格とする顔料誘導体を混合することにより、顔料自身の透過性を損なうことも多く、顔料を母骨格とする顔料誘導体を含む顔料分散液及びカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、必ずしも現在の市場要求を満足していない。そこで顔料に効率よく吸着し、化合物自身の配向性が低く、更に顔料の再配向を阻害することで顔料の結晶転移を十分に抑制でき、なお且つ顔料の透過性を損なわない新しい素材の開発が望まれている。

30

【0009】

本発明は当該課題に鑑みてなされたもので、その目的は下記の通りである。

(1) 近年の高度に微粒化された顔料を、顔料自身の輝度を下げることなく、少量の添加量で効率よく安定に分散でき、その結果、高輝度・高コントラスト且つ高色濃度のカラーフィルタを製造し得る顔料分散液及び着色樹脂組成物を提供すること。

(2) 上記着色樹脂組成物を用いた高輝度・高コントラスト且つ高色濃度、高品質のカラーフィルタを提供すること。

40

【0010】

(3) 上記カラーフィルタを使用した高品質の液晶表示装置及び有機ELディスプレイを提供すること。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、顔料に酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩を混合することにより、顔料自身の輝度を下げることなく、高度に微粒化された顔料についても、少量の添加量で効率よく安定に分散できることを実現し、液晶表示装置用又は有機ELディスプレイ用として十分に高い輝度・コントラスト、及び色濃度を示すカラーフィルタを提供し得ることを見出し、本発明の完成に至った

50

。【0012】

本発明の要旨は、次の通りである。

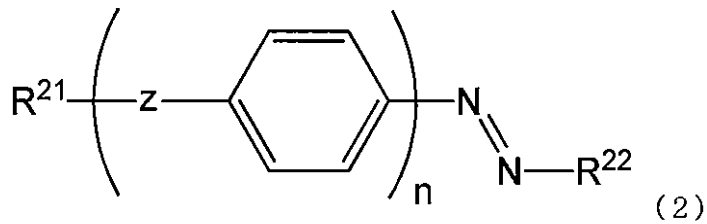
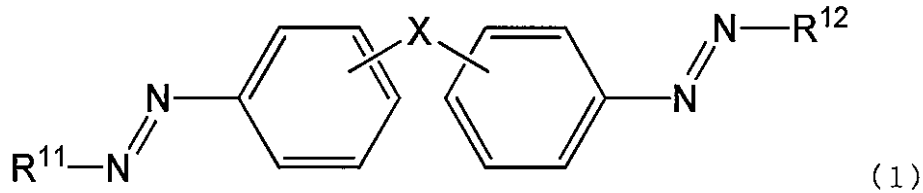
(1) (A) 顔料、及び (B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩を含有し

前記 (B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩が、下記一般式 (1) で表される化合物又は一般式 (2) で表される化合物を含有することを特徴とする顔料分散液

。【0013】

【化1】

10



20

【0014】

(上記一般式 (1) における R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族基、又は下記一般式 (3) で表される構造もしくは一般式 (4) で表される構造を示す。

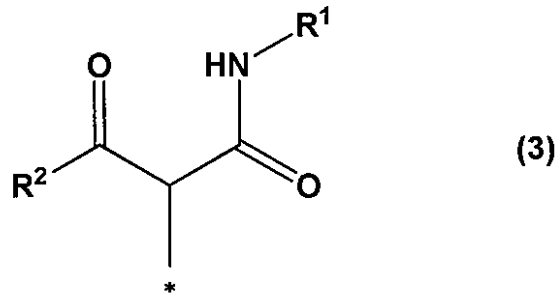
一般式 (2) における R^{21} は、1つ以上の窒素原子が含まれる5又は6員複素環基を示す。

30

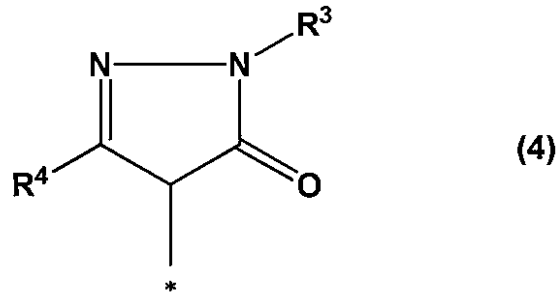
一般式 (2) における R^{22} は、置換基を有していてもよい芳香族基、下記一般式 (3) で表される構造、下記一般式 (4) で表される構造、又は下記一般式 (5) で表される構造を示す。nは0又は1を表す。

【0015】

【化 2】



10



20



【 0 0 1 6 】

(尚、上記一般式(3)及び(4)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を示し、*は、一般式(1)、又は(2)中のアゾ基と結合する部位を示す。

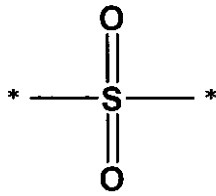
上記一般式(5)における R^5 は前記一般式(3)中の R^1 、 R^2 、及び前記一般式(4)中の R^3 、 R^4 と同義である。*は、一般式(2)中のアゾ基と結合する部位を示す。

30

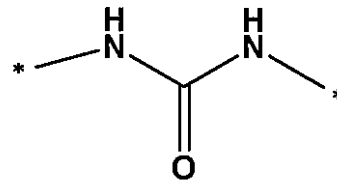
又、一般式(1)におけるXは直接結合もしくは下記構造式(1-1)~(1-11)で表されるいずれかの連結基を示す。

【 0 0 1 7 】

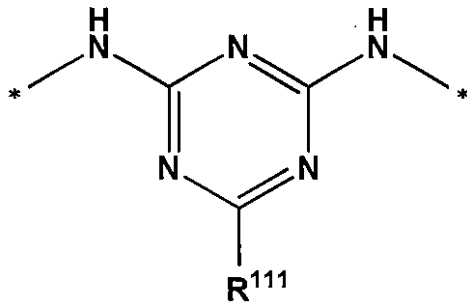
【化3】



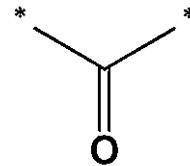
(1-1)



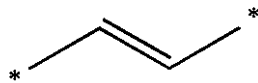
(1-2)



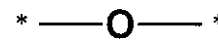
(1-3)



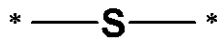
(1-4)



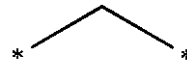
(1-5)



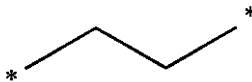
(1-6)



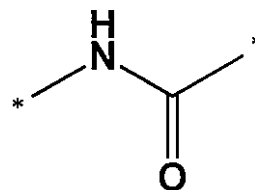
(1-7)



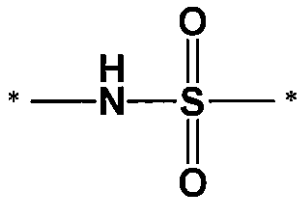
(1-8)



(1-9)



(1-10)



(1-11)

【0018】

(尚、上記構造式(1-1)~(1-11)中の*は、一般式(1)中のベンゼン環と結合する部位を示す。

構造式(1-3)中のR¹¹¹は、水素原子、水酸基、又は-NA¹A²(A¹及びA²は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を示す。)で表される基を示す。)

又、一般式(2)中のZは、直接結合、もしくは下記構造式(2-11)~(2-13)で表されるいずれかの構造である(尚、下記構造式(2-11)~(2-13)における*は、一般式(2)中のベンゼン環及びR²²と結合する部位を示す。)

【0019】

10

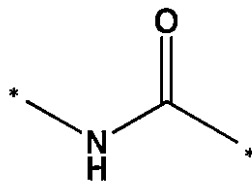
20

30

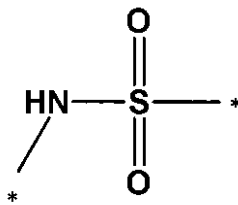
40

50

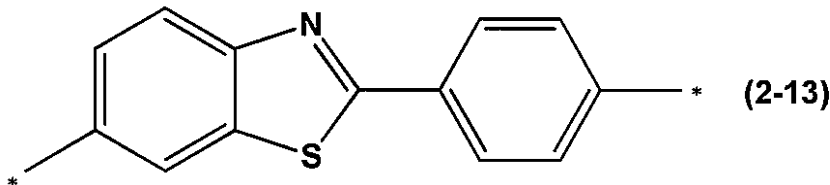
【化4】



(2-11)



(2-12)



(2-13)

10

【0020】

尚、一般式(1)及び(2)中のベンゼン環は、更に、ニトロ基、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、スルホ基、スルホン酸塩の基、カルボキシ基、カルボン酸塩の基、フォスホ基、燐酸塩の基、並びに置換基を有していてもよい芳香族基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基を有していてもよい。

20

【0021】

更に、上記一般式(1)における R^{11} 及び R^{12} 、一般式(2)における R^{22} 、構造式(1-3)における R^{111} 、並びに上記一般式(1)もしくは(2)中のベンゼン環と結合する置換基のうち少なくとも1つが、酸性基のアルカリ土類金属塩の基であるか、酸性基のアルカリ土類金属塩の基を有する基である。

(2)(A) 顔料が、C. I. (カラーインデックス) ピグメントレッド177、ピグメントレッド242、ピグメントレッド254、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー180、ピグメントグリーン7、ピグメントグリーン36、及びピグメントグリーン58からなる群より選択された少なくとも1種の顔料を含有することを特徴とする前記(1)に記載の顔料分散液。

30

(3)(B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩の含有量が、(A) 顔料100重量部に対し、0.01重量部以上、60重量部以下であることを特徴とする前記(1)又は前記(2)に記載の顔料分散液。

(4) 更に(C) 分散剤を含有することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか1項に記載の顔料分散液。

(5) 前記(1)~(4)のいずれか1項に記載の顔料分散液、及び(D) バインダ樹脂を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

(6) 更に(E) 重合性モノマーを含有することを特徴とする前記(5)に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

40

(7) 更に(F) 光重合開始剤及び/又は熱重合開始剤を含有することを特徴とする前記(5)又は(6)に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

(8) 前記(5)~(7)のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物を用いて作製された画素を有することを特徴とするカラーフィルタ。

(9) 前記(8)に記載のカラーフィルタを有することを特徴とする液晶表示装置。

(10) 前記(8)に記載のカラーフィルタを有することを特徴とする有機ELディスプレイ。

【発明の効果】

【0031】

50

本発明の顔料分散液及び着色樹脂組成物は、酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩を顔料の微粒化工程及び分散工程で添加することにより、これら工程及びカラーフィルタの焼成工程において顔料の結晶転移を十分に抑制でき、なお且つ顔料自身の輝度（透過率）を下げることなく、少量の添加量で効率よく分散することができる。又、当該顔料分散液及当該着色樹脂組成物を使用することにより、高輝度・高コントラスト且つ高色濃度のカラーフィルタを製造し得、結果として高品質の液晶表示装置及び有機ELディスプレイを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明のカラーフィルタを有する有機EL素子の一例を示す断面概略図である。 10

【図2】実施例における、着色板の平行透過光及び直交透過光の色度を測定する方法を説明するための模式的な図である。

【図3】実施例で使用した、バックライト37の発光スペクトルを表す図である。

【図4】実施例で使用した、偏光板33、35のスペクトル特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下に、本発明の構成要件及び実施の形態等について詳細に説明するが、これらは本発明の実施態様の一例であり、これらの内容に限定されるものではない。

尚、「(メタ)アクリル」等は「アクリル及びメタクリルのうち少なくとも一つ」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリレート及びメタクリレートのうち少なくとも一つ」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸及びメタクリル酸のうち少なくとも一つ」を意味するものとする。 20

【0034】

又、「全固形分」とは、顔料分散液または着色樹脂組成物に含まれる、後記する溶媒成分以外の全成分を意味するものとする。

本発明において、特に断りの無い限り、重量平均分子量(Mw)とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量を指す。「C.I.」は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0035】

更に、本発明において、「アミン価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分1gあたりの塩基量と当量のKOHの重量で表される値である。尚、測定方法については後述する。一方、「酸価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算の酸価を表し、中和滴定することで算出する。 30

<顔料分散液の構成成分>

以下に本発明の顔料分散液の各構成成分を説明する。本発明の顔料分散液は、(A)顔料及び(B)酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩を必須成分とし、更に要すれば、これら成分以外の他の添加物、及び溶媒等が配合されていてもよい。

【0036】

以下、各構成成分について説明する。

<(A)顔料>

本発明の顔料分散液は、(A)顔料を必須成分としており、発明の効果の点から、(A)顔料として、通常、赤色顔料、青色顔料、緑色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料等各種の色の顔料を使用することができる。 40

【0037】

各種顔料の化学構造としては、例えばアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等の有機顔料が挙げられる。これらの他に種々の無機顔料等も利用可能である。

尚、本発明に使用できる顔料は、以下にその具体例をピグメントナンバーで示すが、これら例示によって限定されるものではない。

【0038】 50

まず赤色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントレッド48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントレッド177、209、224、242、254等である。

【0039】

青色顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、60等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントブルー15:6等である。

【0040】

緑色顔料としては、C.I.ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントグリーン7、36、58等である。

黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208、並びに特開2005-325350号公報及び特開2007-25687号公報に記載の顔料等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、154、155、180、185、及び前記2公報記載の顔料等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントイエロー83、138、139、150、180、及び前記2公報記載の顔料等である。

【0041】

紫色顔料としては、C.I.ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3

: 1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントバイオレット19、23等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントバイオレット23等である。

【0042】

オレンジ顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントオレンジ38、71等である。

10

【0043】

又、本発明の顔料分散液を使用し、後述するように着色樹脂組成物を調製してカラーフィルタの樹脂ブラックマトリックスを形成してもよく、その場合には、黒色顔料を使用することができる。尚、黒色顔料は、単独で使用してもよく、赤色、緑色、青色等の顔料を混合して使用してもよい。又、無機顔料であっても有機顔料であってもよい。

本発明に使用する(A)顔料としては、後述する(B)酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩と併用する際、顔料分散液の色味の点からは、赤色又は黄色顔料が好ましく、主に水素結合により顔料化するジケトピロロピロール系顔料、アントラキノン系顔料が好ましい。ジケトピロロピロール系顔料としては、例えば前記ピグメントレッド254、ピグメントレッド255、ピグメントレッド264、及びピグメントレッド272

20

が好ましい。一方、前記一般式(1)で表される化合物は平面性も非常に高いため、分子間相互作用も可能である。従って分子間相互作用にて顔料化するもの、即ちピグメントレッド242、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー180、ピグメントグリーン7、ピグメントグリーン36が好ましい。

これらのうち、透過性が良好である点から、特にC.I.ピグメントレッド254、ピグメントイエロー138が最も好ましい。

【0044】

又、本発明に使用可能な無機顔料として、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム等が挙げられる。

30

尚、上記各種の顔料は、複数種を併用することもできる。例えば、色度の調整のために、(A)顔料として、赤色顔料と黄色顔料とを併用したり、緑色顔料と黄色顔料とを併用したりすることができる。

【0045】

又、本発明に係る(A)顔料は、その平均一次粒径が、通常100nm以下、好ましくは80nm以下、より好ましくは20nm以上70nm以下である。本発明は、高度に微粒化された顔料を含む組成物の場合に特に有効であるため、平均一次粒径20nm以上60nm以下である顔料を含む場合が特に好ましい。

使用する(A)顔料の平均一次粒径を上記範囲とすることにより、消偏特性を良好に保ち、高いコントラストや透過率などを実現し、又、分散安定性が良好で、耐熱性や耐光性にも優れたカラーフィルタ画素形成用組成物を得ることができる。

40

【0046】

尚、顔料の一次粒径は次の方法で求めることができる。

まず、顔料をクロロホルム中に超音波分散し、コロジオン膜貼り付けメッシュ上に滴下して、乾燥させ、透過電子顕微鏡(TEM)観察により、顔料の一次粒子像を得る。但し、有機顔料の場合は、個々の顔料粒子の粒径を、同じ面積となる円の直径に換算した面積円相当径として、複数個(通常200~300個程度)の顔料粒子についてそれぞれ粒径を求める。得られた一次粒径の値を用い、下式の計算式の通り個数平均値を計算し平均粒径を求める。

50

【 0 0 4 7 】

【 数 1 】

個々の顔料粒子の粒径： $X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_i, \dots, X_m$

$$\text{平均粒径} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m}$$

【 0 0 4 8 】

こうして得られた (A) 顔料は、単独で使用してもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で 1 種又は 2 種以上の種類を混合して用いることができる。

本発明における (A) 顔料の含有量は、固形分全量に対し、通常 80 重量% 以下、好ましくは 70 重量% 以下、より好ましくは 60 重量% 以下であり、又、通常 0.1 重量% 以上、好ましくは 0.5 重量% 以上、より好ましくは 1 重量% 以上である。

【 0 0 4 9 】

(A) 顔料の含有量を上記範囲とすることにより、色濃度に対する膜厚が大きくなり過ぎず、液晶セル化の際のギャップ制御等に悪影響を及ぼすことなく、且つ十分な画像形成性が得られるうえ、顔料の分散状態も維持され、凝集や沈降が生じにくく、結果として、増粘や輝度・コントラストの低下などといった問題を解消することができる。

< (B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩 >

本発明の顔料分散液は、前記 (A) 顔料及び以下に説明する (B) 酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩 (以下、「(B) 成分」と称することがある。) を含有することを特徴とする。

【 0 0 5 0 】

尚、酸性基とは、水に溶解した際にプロトンを放出する基であり、通常、スルホ基、カルボキシ基、及びフォスホ基等を挙げることができる。

又、水溶性染料とは、水への溶解を促進するために水酸基、酸性基、及び塩基性基のいずれかを有し、可視光波長領域において吸収スペクトルを有する化合物である。尚、本発明の (B) 成分における水溶性染料は酸性基を有する。これらの多くは、カラーインデックスに収録されている。例えば 2, 2' - (1, 2 - エテンジイル) ビス [5 - [(4 - ヒドロキシフェニル) アゾ] ベンゼンスルホン酸] ニナトリウム、2 - [4 - [[6 - [[[[4 - (アセチルアミノ) フェニル] アミノ] カルボニル] アミノ] - 1 - ヒドロキシ - 3 - スルホ - 2 - ナフチル] アゾ] - 3 - スルホフェニル] - 6 - メチル - 7 - ベンゾチアゾールスルホン酸三ナトリウム、4 - [[7 - [(2, 4 - ジアミノフェニル) アゾ] - 1 - ヒドロキシ - 3 - スルホナフタレン - 2 - イル] アゾ] - 4' - [(4 - ヒドロキシフェニル) アゾ] [1, 1' - ピフェニル] - 2, 2' - ジスルホン酸トリナトリウム等の化合物等の化合物等が挙げられる。

また、アルカリ土類金属とは、長周期型周期表 (以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。) 第 2 族から選ばれる金属をいう。

【 0 0 5 1 】

本発明に用いる (B) 成分は、酸性基のアルカリ土類金属塩の基を有するため、水に難溶であり、特に微粒化工程で水などの溶媒中に流れてしまうことなく、(A) 顔料を十分に分散することができ、高い分散安定性を確保することができる。又、(B) 成分はモノアゾ化合物、ビスアゾ化合物、及びジアゾアミノ化合物のうち、少なくとも 1 つを含有することにより、従来技術で使用する顔料誘導体等の顔料を母骨格とする化合物に比べ、顔料の透過性を損なわずに高透過率を達成することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明に用いる (B) 成分は、酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩であれば、特に制限されることなく使用できるが、又、前述の通り、(B) 成分を含有する組成物の透過率の低下を防止する点からモノアゾ化合物、ビスアゾ化合物、又はジアゾアミノ

10

20

30

40

50

化合物を使用することが好ましい。

モノアゾ化合物としては、例えば、2', 2'' - [アゾビス(4, 1-フェニレン)]ビス(6-メチル-2, 6'-ビベンゾチアゾール-7-スルホン酸カルシウム)、3, 3' - [[1, 1'-ピフェニル]-4, 4'-ジイル]ビス(アゾ)]ビス[6-ヒドロキシ安息香酸カルシウム]、6-メチル-2' - [4 - [2 - オキソ - 1 - (フェニルアミノカルボニル)プロピルアゾ]フェニル] - 2, 6' - ビベンゾチアゾール - 7 - スルホン酸マグネシウム、5 - [[4 - [[6 - [(4 - アミノベンゾイル)アミノ] - 1 - ヒドロキシ - 3 - スルホ - 2 - ナフタレニル]アゾ]ベンゾイル]アミノ] - 2 - ヒドロキシ安息香酸バリウム、2 - [4 - [[6 - [[4 - (アセチルアミノ)フェニル]アミノ]カルボニル]アミノ] - 1 - ヒドロキシ - 3 - スルホ - 2 - ナフチル]アゾ] - 3 - スルホフェニル] - 6 - メチル - 7 - ベンゾチアゾールスルホン酸カルシウム) - エトキシ - 4 - ヒドロキシ - 3 - [[4 - (6-メチルベンゾチアゾール - 2 - イル)フェニル]アゾ] - 2, 7 - ナフタレンジスルホン酸カルシウム等が挙げられる。

10

【0053】

ビスアゾ化合物としては、例えば、2, 2' - (1, 2-エテンジイル)ビス[5 - [(4-ヒドロキシフェニル)アゾ]ベンゼンスルホン酸マグネシウム]、3, 3' - [カルボニルビス[イミノ(2-メチル-4, 1-フェニレン)アゾ]]ビス[1, 5-ナフタレンジスルホン酸カルシウム]、3, 5-ビス[(2, 4-ジアミノ-5-ニトロフェニル)アゾ] - 4 - メチルベンゼンスルホン酸カルシウム、3, 3' - [(1, 6-ジヒドロ - 6 - オキソ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル)ビス[イミノ(5-メトキシ - 2 - メチル - 4, 1 - フェニレン)アゾ]]]ビス(1, 5-ナフタレンジスルホン酸バリウム)、7 - [[4 - [[2 - メトキシ - 4 - [(3-スルホフェニル)アゾ]フェニル]アミノカルボニル]アミノ]フェニル]アゾ] - 1, 3 - ナフタレンジスルホン酸カルシウム、3, 3' - [[6 - [(2-ヒドロキシエチル)アミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル]ビス[イミノ(2-メチル-4, 1-フェニレン)アゾ]]]ビス[1, 5-ナフタレンジスルホン酸カルシウム]、7 - (ベンゾイルアミノ) - 4 - ヒドロキシ - 3 - [[4 - [(4-ソジオオキシルフェニル)アゾ]フェニル]アゾ] - 2 - ナフタレンジスルホン酸バリウム)、6-ヒドロキシ-2-[3-[(2-ヒドロキシ-6-スルホ-1-ナフチル)アゾ]フェニル]-7-(フェニルアゾ)-1H-ナフト[1, 2-d]イミダゾール-8-スルホン酸カルシウム等が挙げられる。

20

30

【0054】

又、ジアゾアミノ化合物として、例えば、2 - [4 - [1 - (4-ニトロフェニル)トリアゼン - 3 - イル]フェニル] - 6 - メチルベンゾチアゾール - 7 - スルホン酸カルシウム、2 - ヒドロキシ - 5 - [[4' - [3 - [4 - (6-メチル-7-ソジオスルホベンゾチアゾール - 2 - イル)フェニル]トリアゼン - 1 - イル] - 1, 1' - ピフェニル - 4 - イル]アゾ]安息香酸カルシウム、2 - ヒドロキシ - 5 - [[4' - [3 - (4-ソジオスルホフェニル)トリアゼン - 1 - イル] - 1, 1' - ピフェニル - 4 - イル]アゾ]安息香酸カルシウム、4, 4' - (トリアゼン - 1, 3 - ジイル)ビス(安息香酸カルシウム)等を使用することができる。

【0055】

尚、これらアゾ系化合物は、単独1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

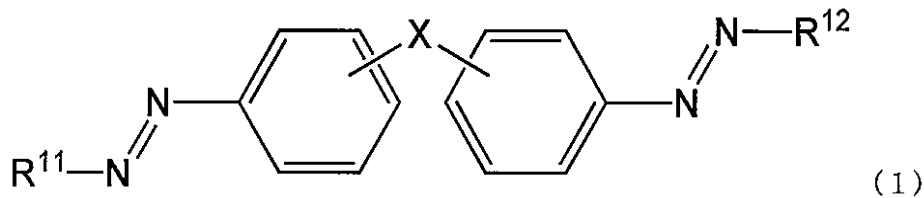
[一般式(1)で表される化合物]

本発明に用いる(B)成分は、相互作用による顔料への吸着の強さ等といった観点から、下記一般式(1)で表される化合物を使用することが好ましい。

【0056】

40

【化 9】



【0057】

上記一般式(1)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族基、下記一般式(3)で表される構造、又は下記一般式(4)で表される構造を示す。尚、 R^{11} 及び/又は R^{12} は、芳香族基であった場合、これら芳香族基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基等を挙げることができる。更に、これら芳香族基は、例えば、後述する R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれかが芳香族基であった場合の当該芳香族の有する置換基と同じ基等で置換されていてもよい。

10

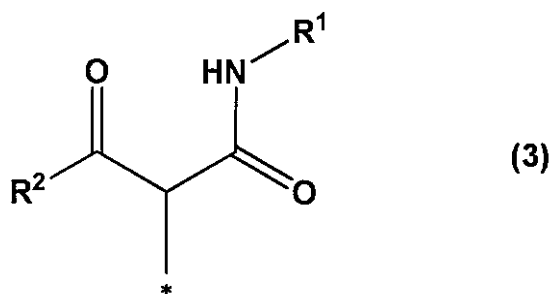
【0058】

ただ、(B)成分の(A)顔料との分子間水素結合による顔料表面への吸着性能から、上記一般式(1)における R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、下記一般式(3)で表される構造もしくは一般式(4)で表される構造であることが好ましい。更に水素結合を形成する箇所が多いことから、下記一般式(3)で表される構造が特に好ましい。

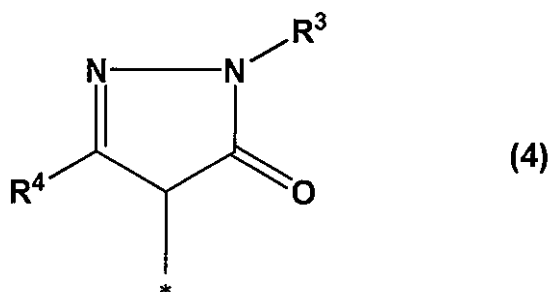
20

【0059】

【化10】



30



40

【0060】

尚、上記一般式(3)及び(4)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい芳香族基を示し、*は、一般式(1)及び(2)中のアゾ基と結合する部位を示す。

アルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基など、炭素数1~20の直鎖、分岐、又は環状アルキル基を挙げることができる。より好ましくメチル基、エチル基、ブ

50

ロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは分岐アルキル基である。

【0061】

アルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、ブチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、ペンチル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシエチル基、*t*-ブトキシメチル基、ペントキシ基、メトキシブチル基、エトキシプロピル基、プロポニルエチル基、イソプロポニルエチル基、ヘキソキシル基など、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐、又は環状アルコキシ基を挙げることができる。より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、ブチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基などの炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは分岐アルコキシ基である。

10

【0062】

芳香族基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基等を挙げることができるが、より好ましくはフェニル基等である。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれかは、前記アルキル基又はアルコキシ基であった場合、そのアルキル基が更に任意の置換基を有していてもよい。前記アルキル基又はアルコキシ基が更に有していてもよい任意の置換基としては、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、スルホン酸塩の基、カルボン酸塩の基、フォスホ基、リン酸塩の基等が好ましい。

20

【0063】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれかは、前記芳香族基であった場合、その芳香族基が更に任意の置換基を有していてもよい。芳香族基が更に有していてもよい任意の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基など、炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル基；フェニル基、ハロゲン化フェニル基、アルキルフェニル基、アルキルハロゲン化フェニル基、アルコキシフェニル基、アルコキシカルボニルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、ブチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、ペンチル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシエチル基、*t*-ブトキシメチル基、ペントキシ基、メトキシブチル基、エトキシプロピル基、プロポニルエチル基、イソプロポニルエチル基など、炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルコキシ基；ニトロ基；水酸基；カルボキシ基；スルホ基；スルホン酸塩の基；カルボン酸塩の基；フォスホ基；リン酸塩の基、或いはこれら置換基の組み合わせ等が挙げられる。

30

【0064】

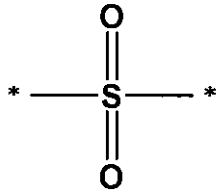
R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基などが更に好ましい。

又、一般式(1)におけるXは直接結合もしくは下記構造式(1-1)~(1-11)で表されるいずれかの連結基を示す。

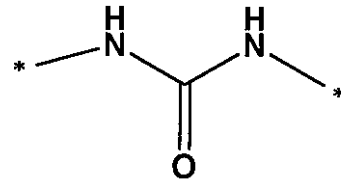
40

【0065】

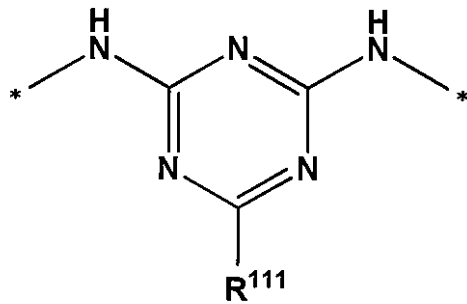
【化 1 1】



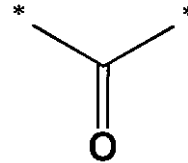
(1-1)



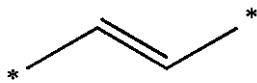
(1-2)



(1-3)



(1-4)



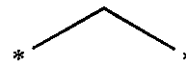
(1-5)



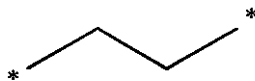
(1-6)



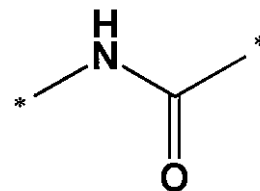
(1-7)



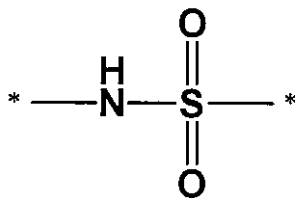
(1-8)



(1-9)



(1-10)



(1-11)

【0066】

尚、上記構造式(1-1)~(1-11)中の*は、一般式(1)中のベンゼン環と結合する部位を示す。

構造式(1-3)中のR¹¹¹は、水酸基、又は-NA¹A²(A¹及びA²は、前記R¹、R²、R³及びR⁴と同義である。)で表される基を示す。R¹¹¹は、より好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、フェニルアミノ基等である。尚、フェニルアミノ基中のフェニル部位につき更に任意の置換基を有していてもよい。

【0067】

又、一般式(1)におけるXは、直接結合、上記構造式(1-1)で表される連結基、又は上記構造式(1-2)で表される連結基のいずれかであることが好ましい。直接結合

10

20

30

40

50

もしくは上記構造式(1-1)で表される連結基であることが特に好ましい。

本発明に用いる(B)成分として上記一般式(1)で表される化合物を使用する場合、一般式(1)中のベンゼン環は、更に、ニトロ基、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、スルホ基、スルホン酸塩の基、カルボキシ基、カルボン酸塩の基、フォスホ基、燐酸塩の基、並びに置換基を有していてもよい芳香族基からなる群より選択された少なくとも1つの置換基を有していてもよい。係るアルキル基、アルコキシ基、及芳香族基は、例えば前記R¹~R⁴と同じ基等を挙げる事ができる。

【0068】

又、本発明の効果の点から、一般式(1)中のベンゼン環は、更に、スルホ基、スルホン酸塩の基、カルボキシ基、カルボン酸塩の基等の置換基を有することが好ましい。

尚、本発明において、(B)成分として上記一般式(1)で表される化合物を使用する場合、上記一般式(1)におけるR¹¹及びR¹²、一般式(3)及び(4)におけるR¹、R²、R³、R⁴、構造式(1-3)におけるR¹¹、並びに上記一般式(1)におけるベンゼン環と結合する置換基のうち、少なくとも1つが酸性基のアルカリ土類金属塩の基であるか、酸性基のアルカリ土類金属塩の基を有する基である。

【0069】

上記一般式(1)で表される化合物において、酸性基のアルカリ土類金属塩の基の数は、通常1~6である。酸性基のアルカリ土類金属塩の基の数が多すぎるとイオンの溶出が増加することになり電気特性が悪化する可能性がある。酸性基のアルカリ土類金属塩の基の数がより好ましくは1~4であり、更に好ましくは1~2である。

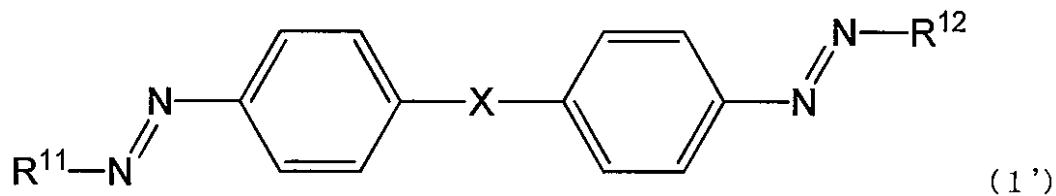
又、酸性基のアルカリ土類金属塩の基として、例えば、スルホン酸カルシウム、スルホン酸マグネシウム、スルホン酸バリウム、燐酸カルシウム、燐酸バリウム、カルボン酸カルシウム等が挙げられ、より好ましくは、スルホン酸カルシウム、又はカルボン酸カルシウム等である。

【0070】

本発明に用いる(B)成分として上記一般式(1)で表される化合物を使用する場合、水素結合に加え、平面性の増大による顔料とのスタッキングが可能になり、より顔料と強く吸着される点で、下記一般式(1')で表される化合物が好ましい。

【0071】

【化12】



【0072】

但し、上記一般式(1')におけるX、R¹¹及びR¹²は一般式(1)と同義である。又、一般式(1')中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよく、具体的には、例えば前記一般式(1)中のベンゼン環における任意の置換基として挙げた基と同様の基等が挙げられる。

本発明の(B)成分として使用する上記一般式(1)で表される化合物の具体例を、以下に例示するが、これらに限定されるわけではない。

【0073】

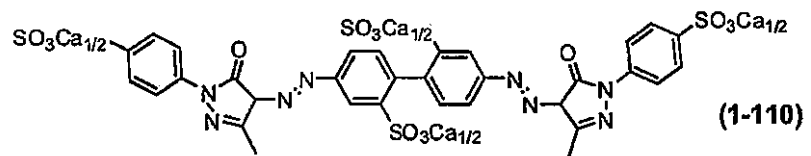
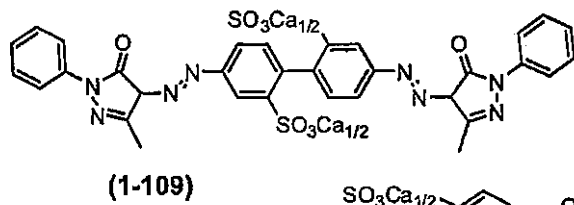
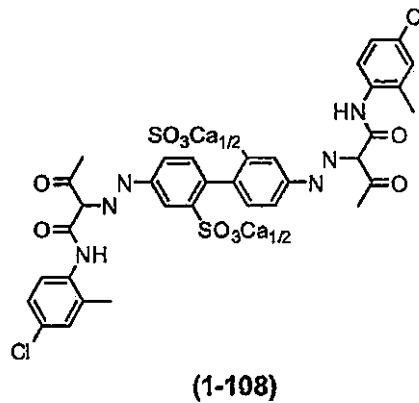
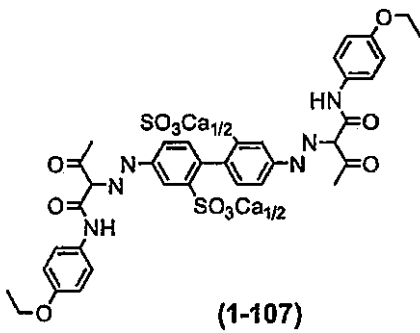
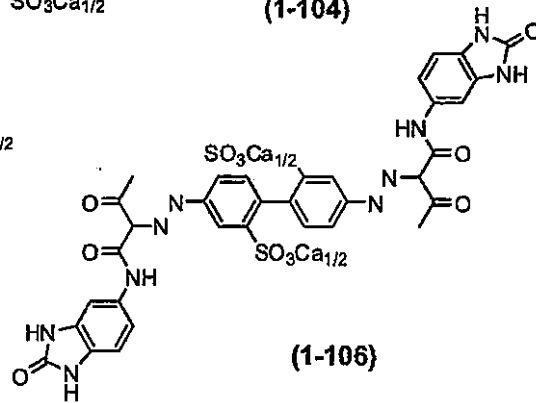
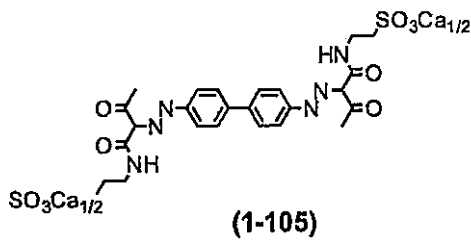
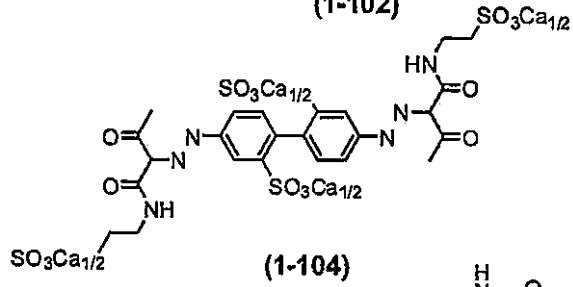
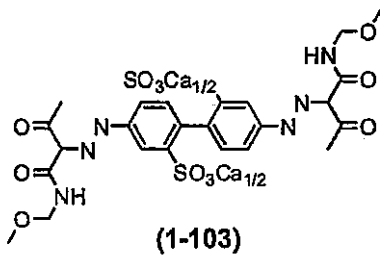
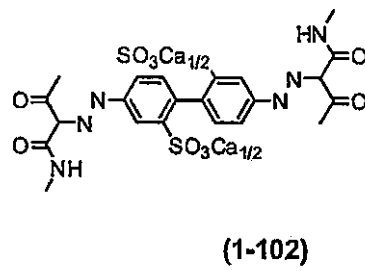
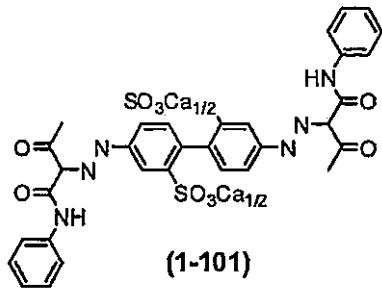
10

20

30

40

【化 1 3】



【 0 0 7 4 】

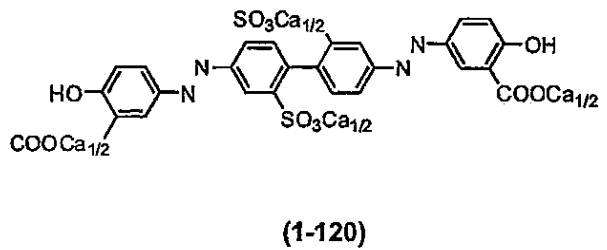
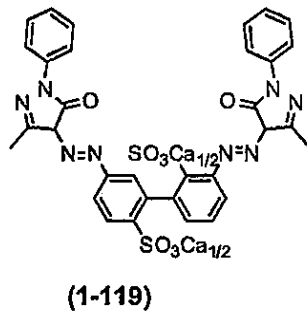
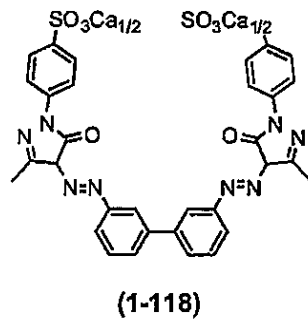
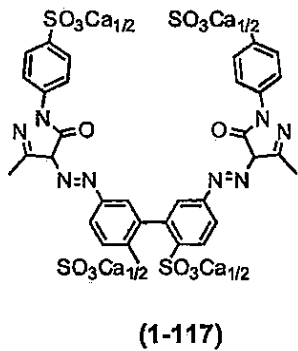
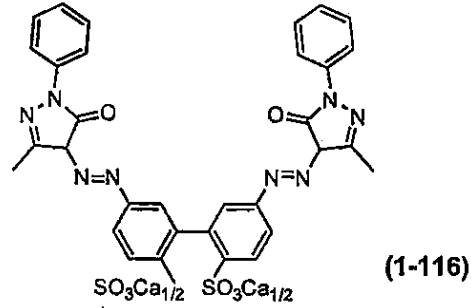
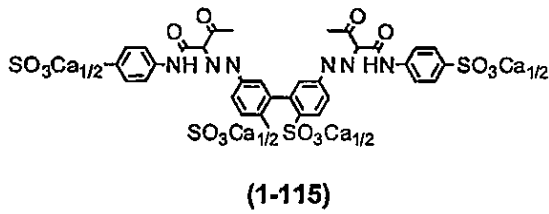
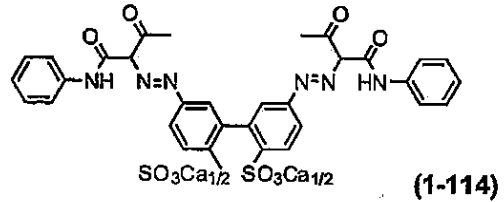
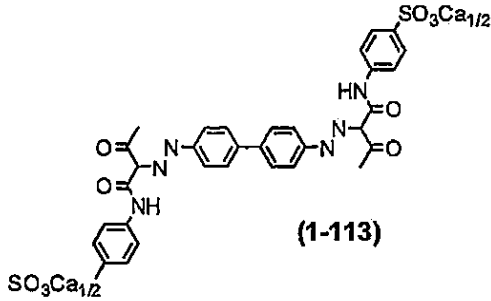
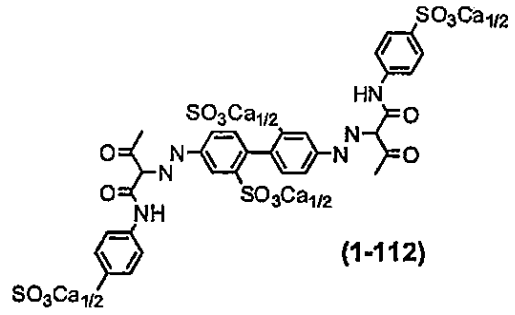
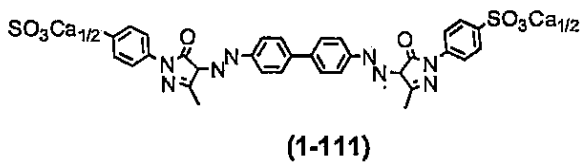
10

20

30

40

【化 1 4】



10

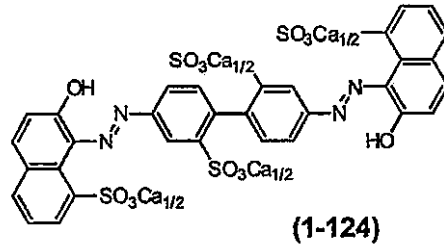
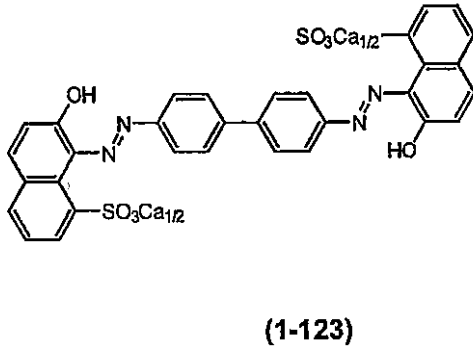
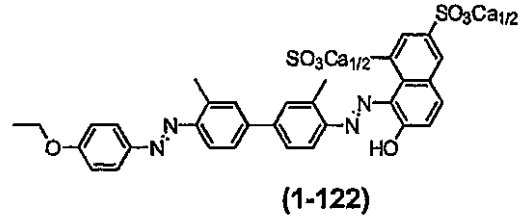
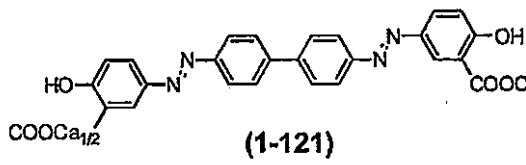
20

30

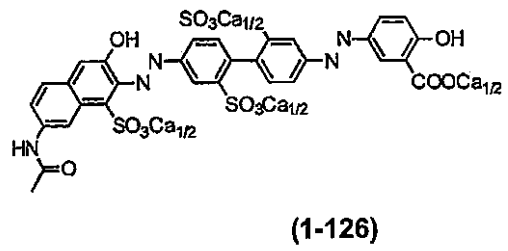
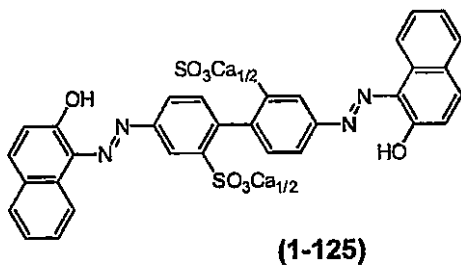
40

【 0 0 7 5 】

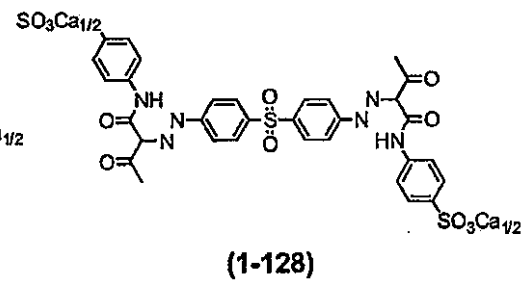
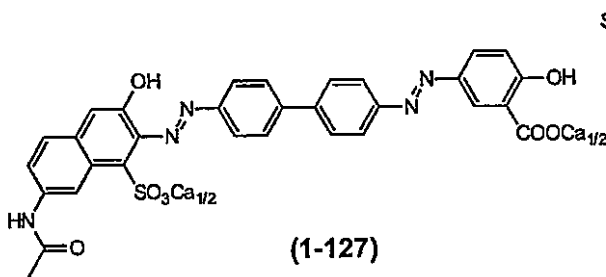
【化 1 5】



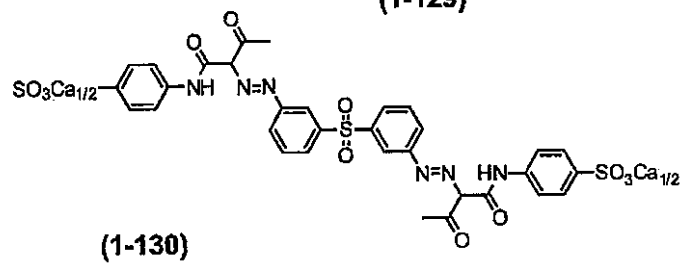
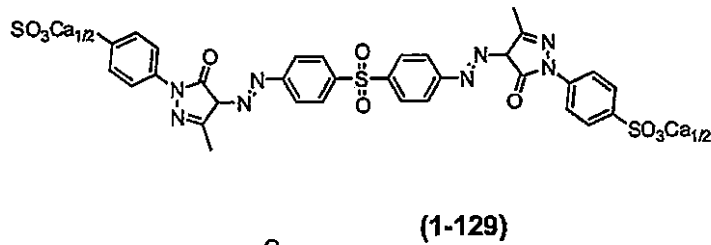
10



20



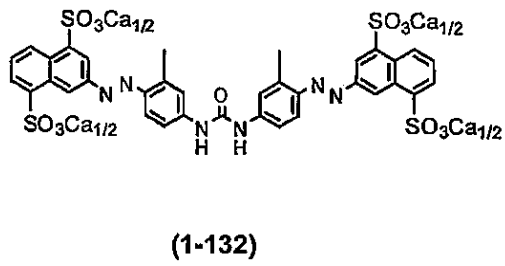
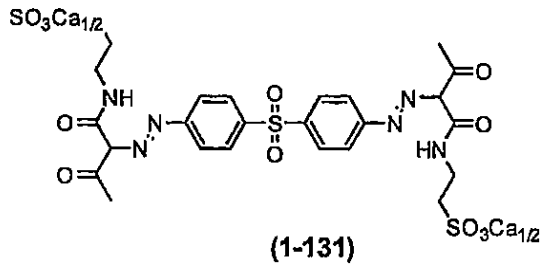
30



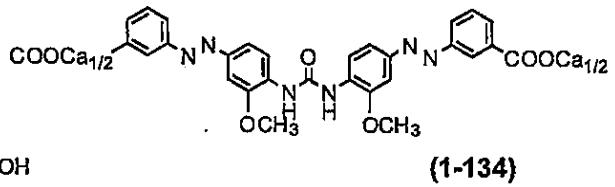
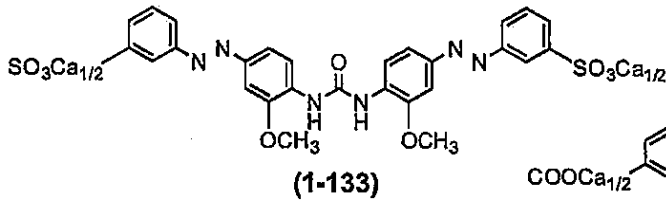
40

【 0 0 7 6 】

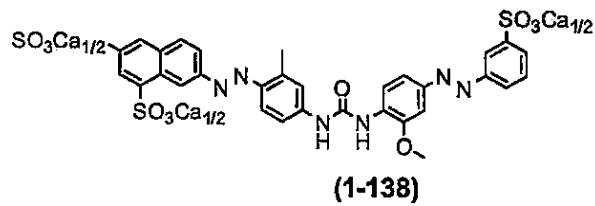
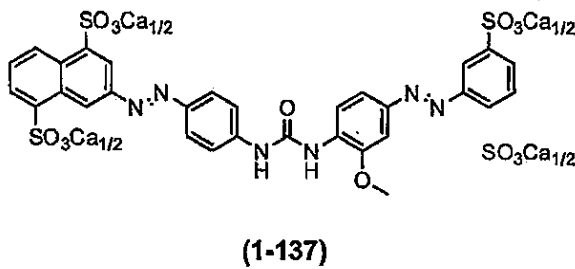
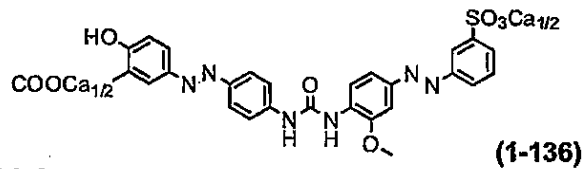
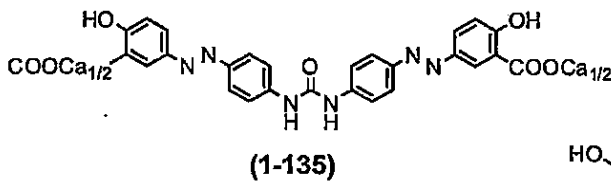
【化 1 6】



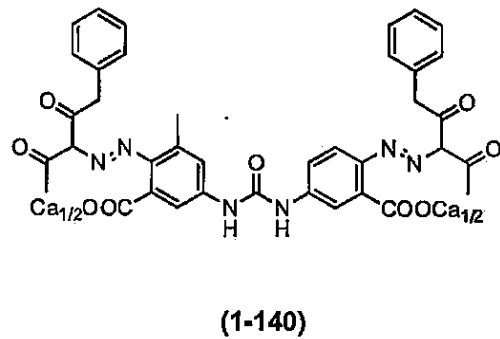
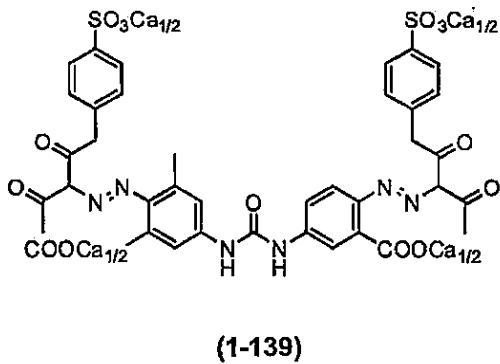
10



20



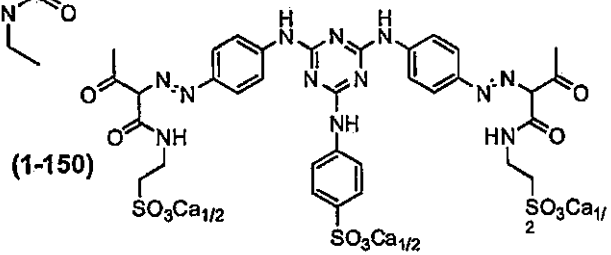
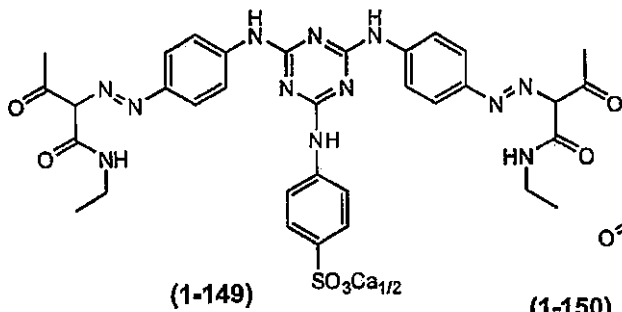
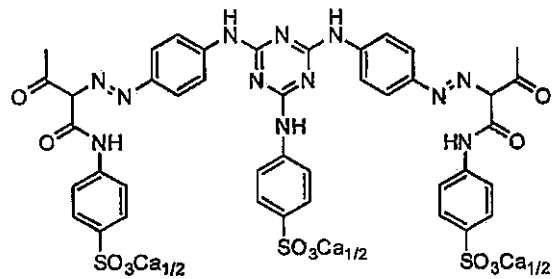
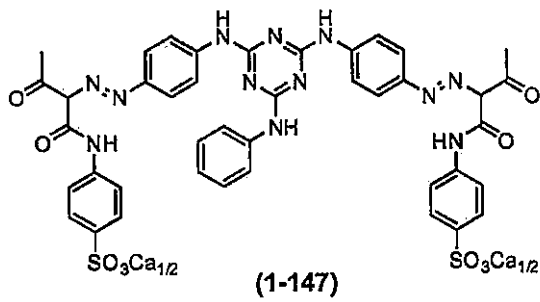
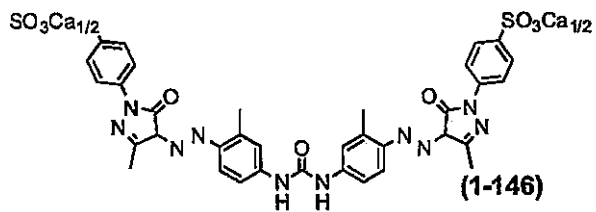
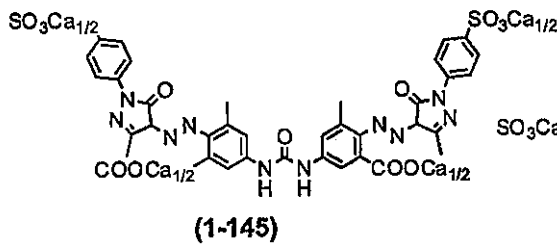
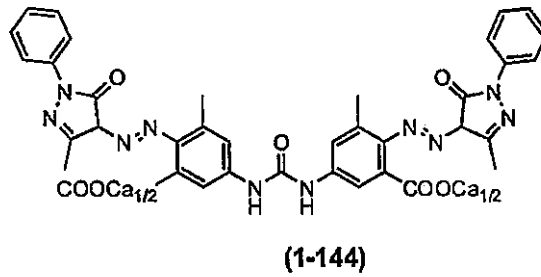
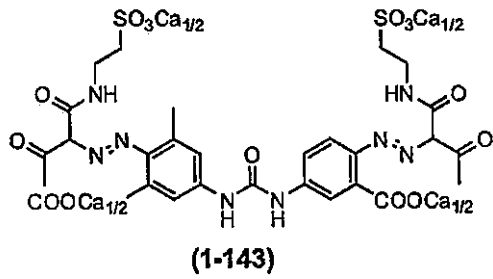
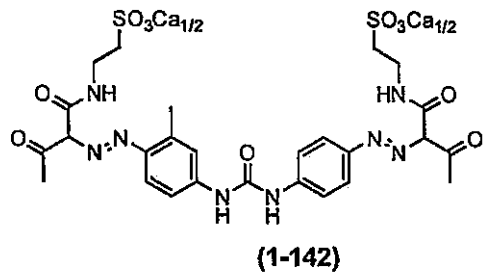
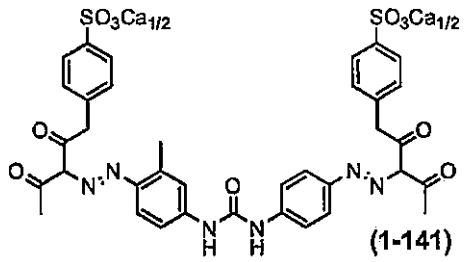
30



40

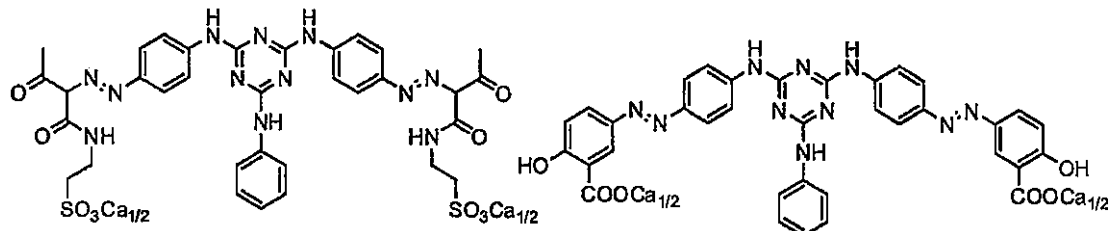
【 0 0 7 7 】

【化 17】

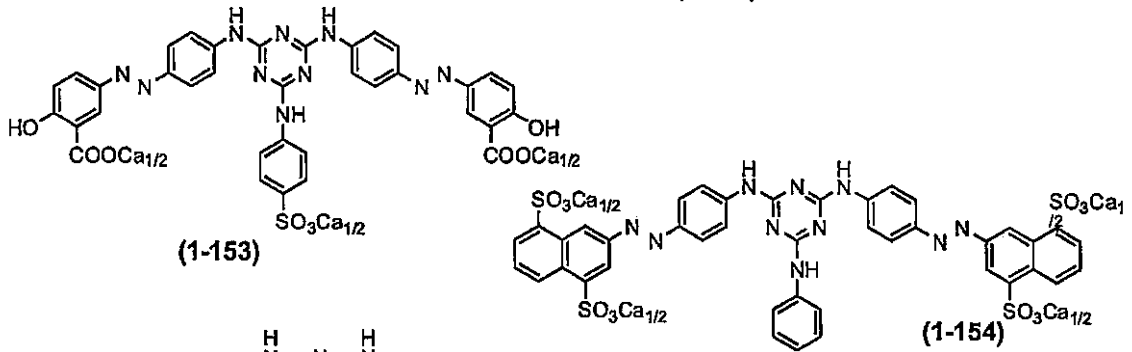


【 0 0 7 8 】

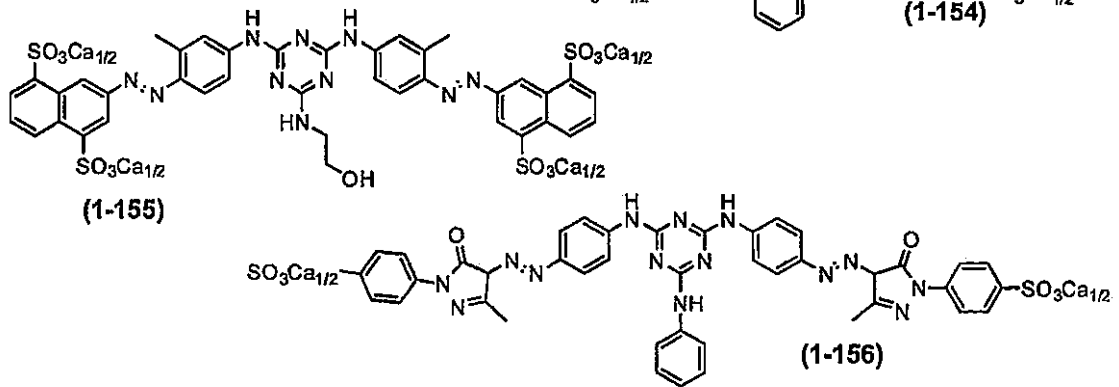
【化 1 8】



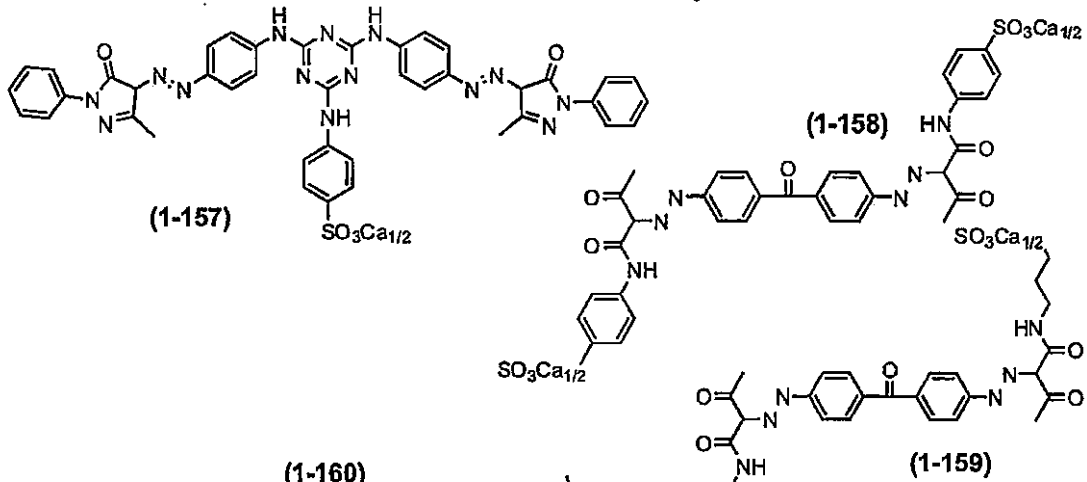
10



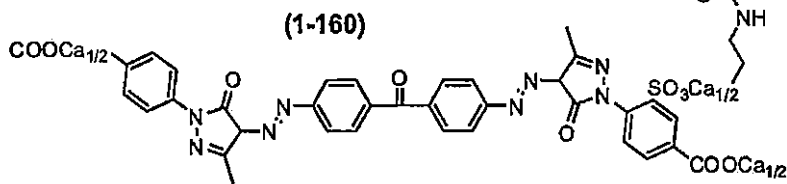
20



30

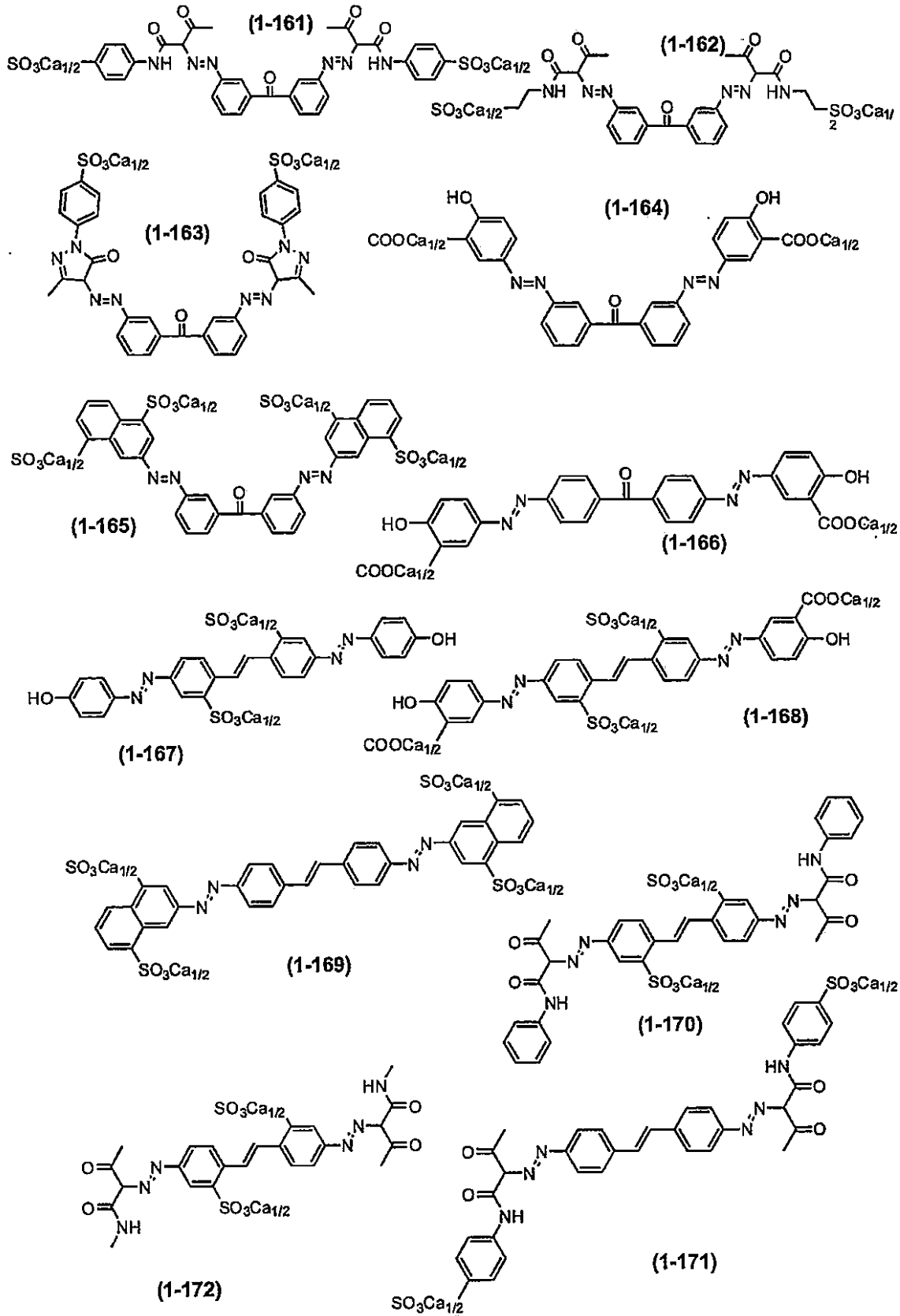


40



【 0 0 7 9 】

【化 19】



10

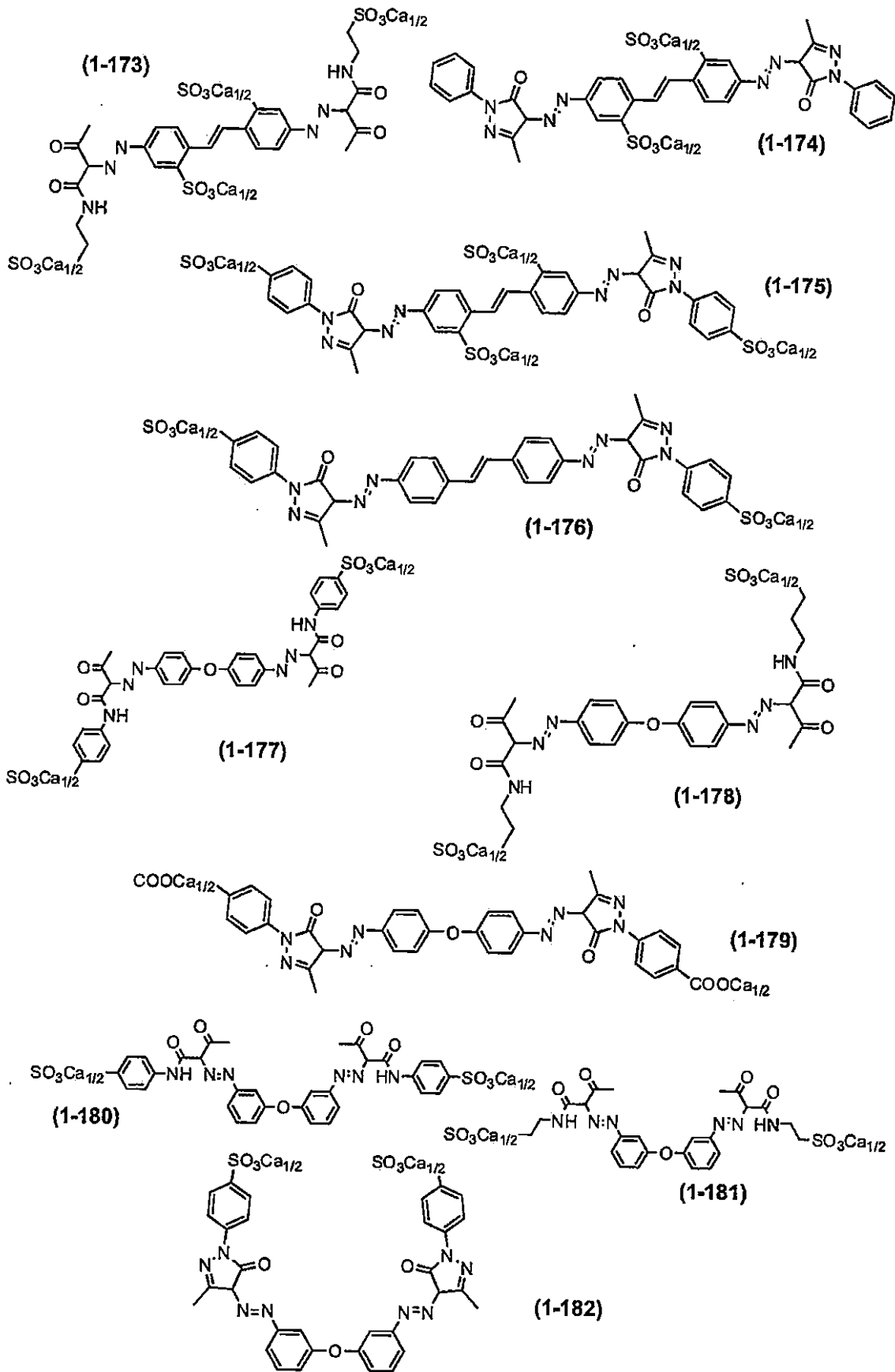
20

30

40

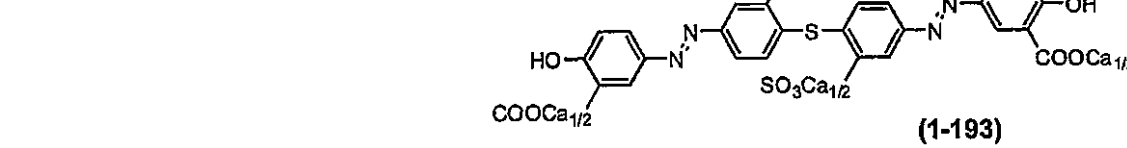
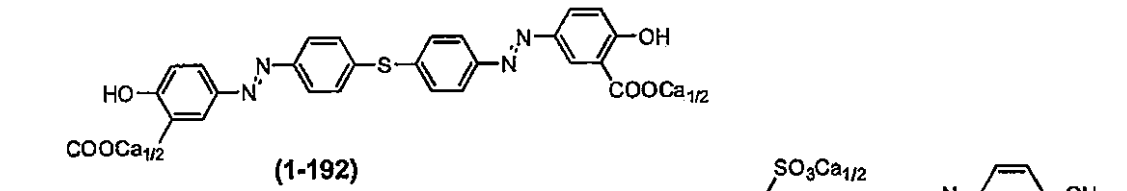
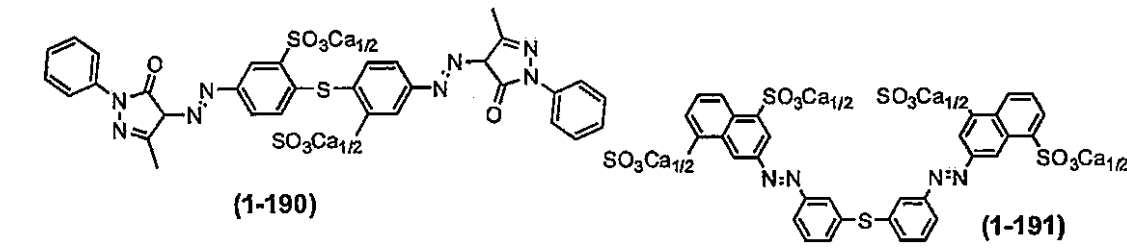
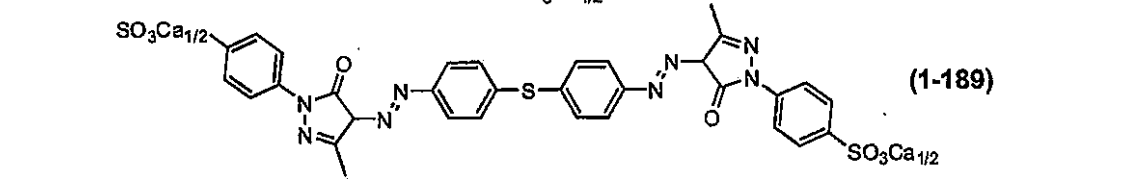
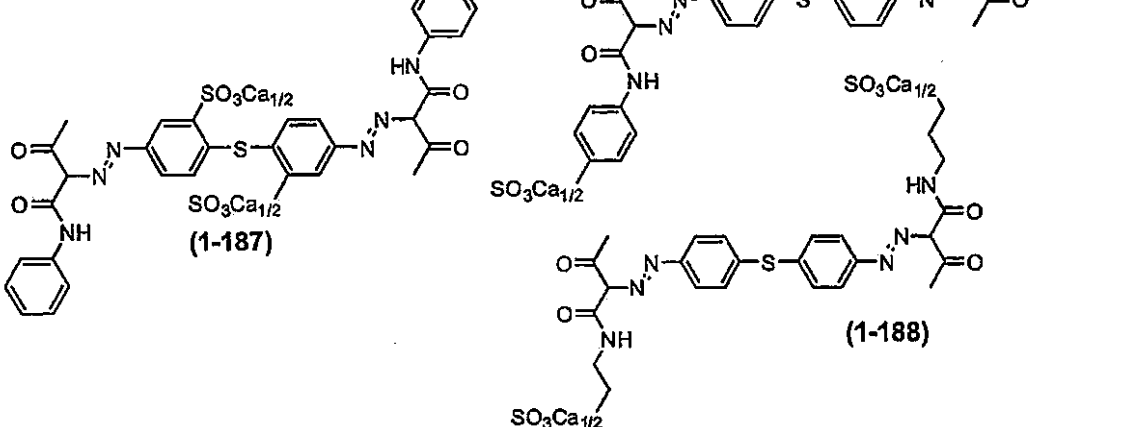
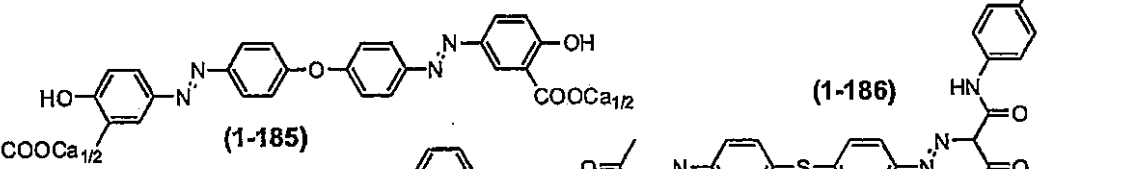
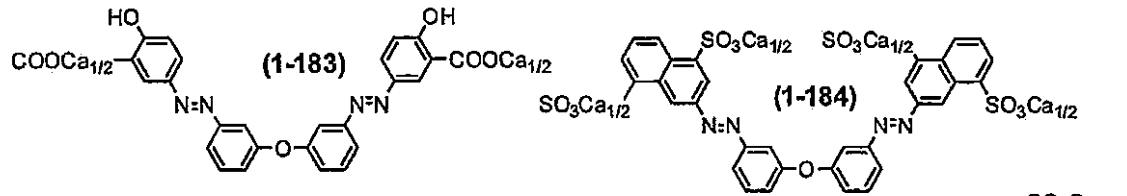
【 0 0 8 0 】

【化 2 0】



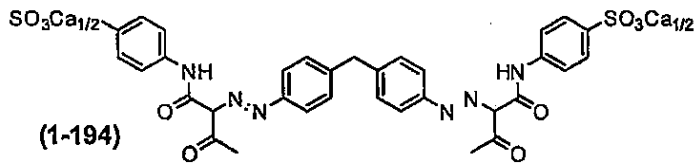
【 0 0 8 1】

【化 2 1】

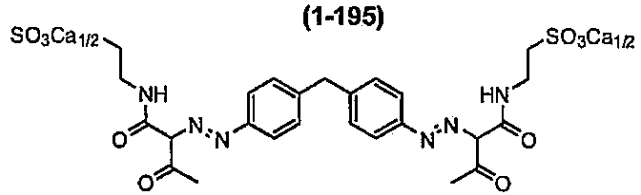


【 0 0 8 2 】

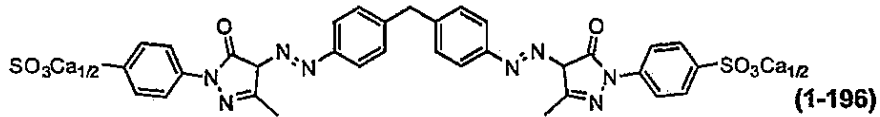
【化 2 2】



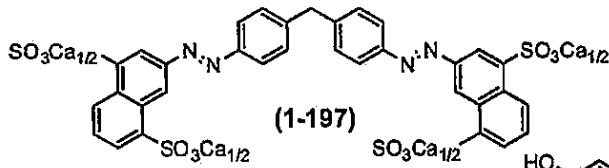
(1-194)



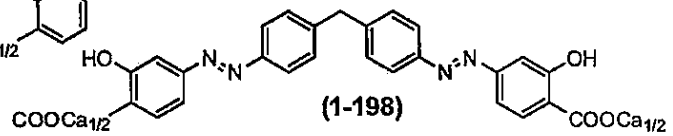
(1-195)



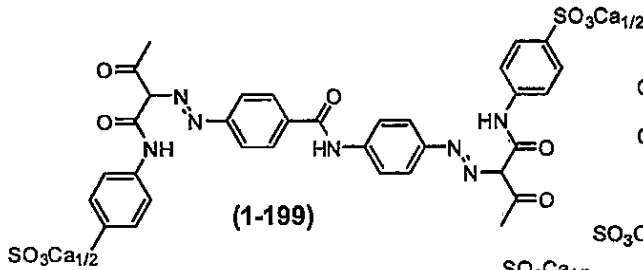
(1-196)



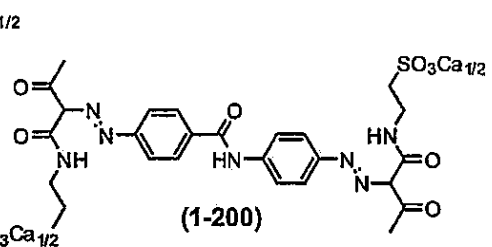
(1-197)



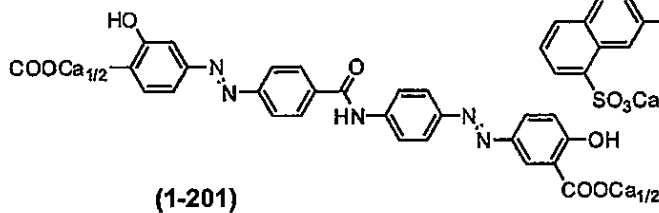
(1-198)



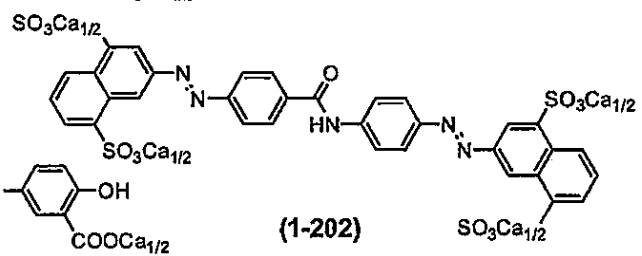
(1-199)



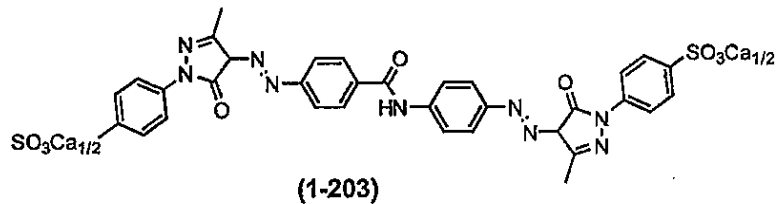
(1-200)



(1-201)



(1-202)



(1-203)

【 0 0 8 3 】

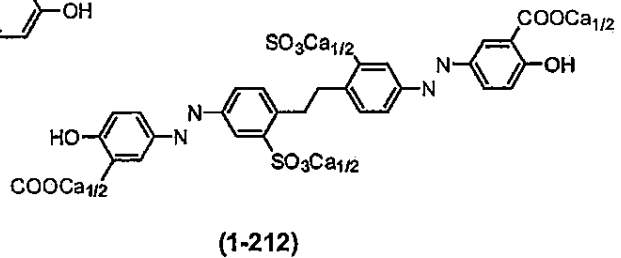
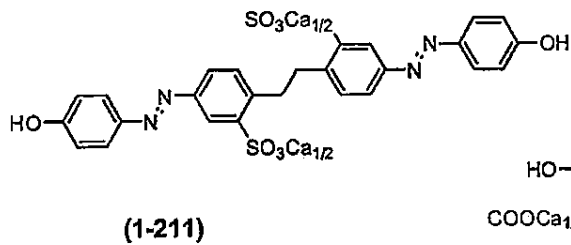
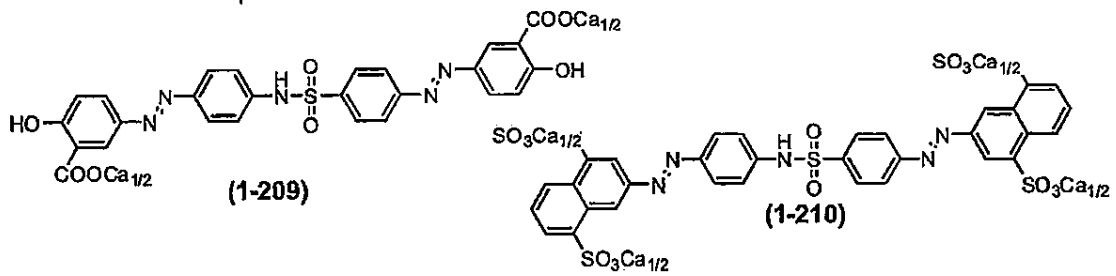
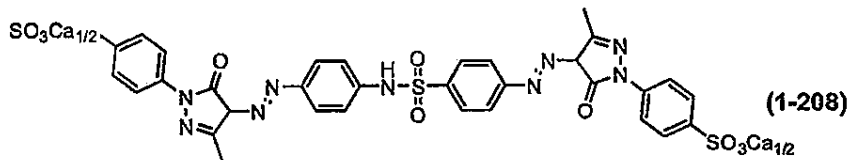
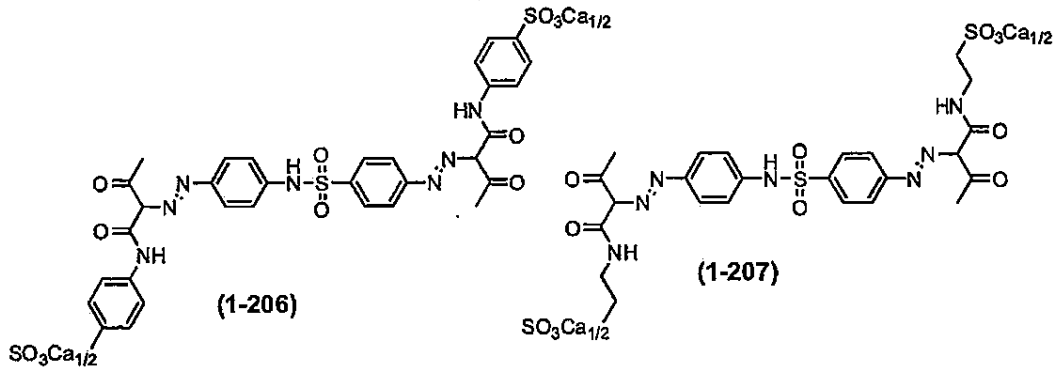
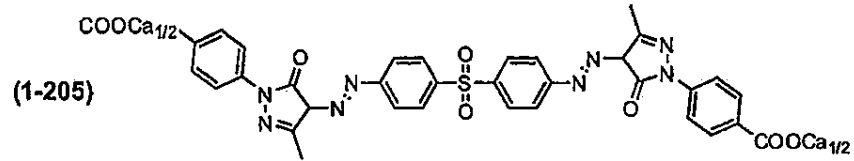
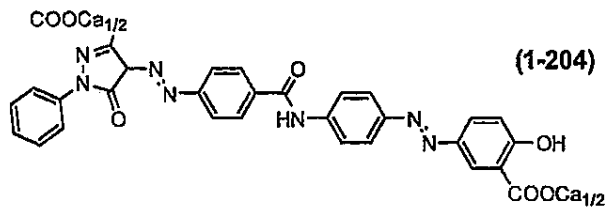
10

20

30

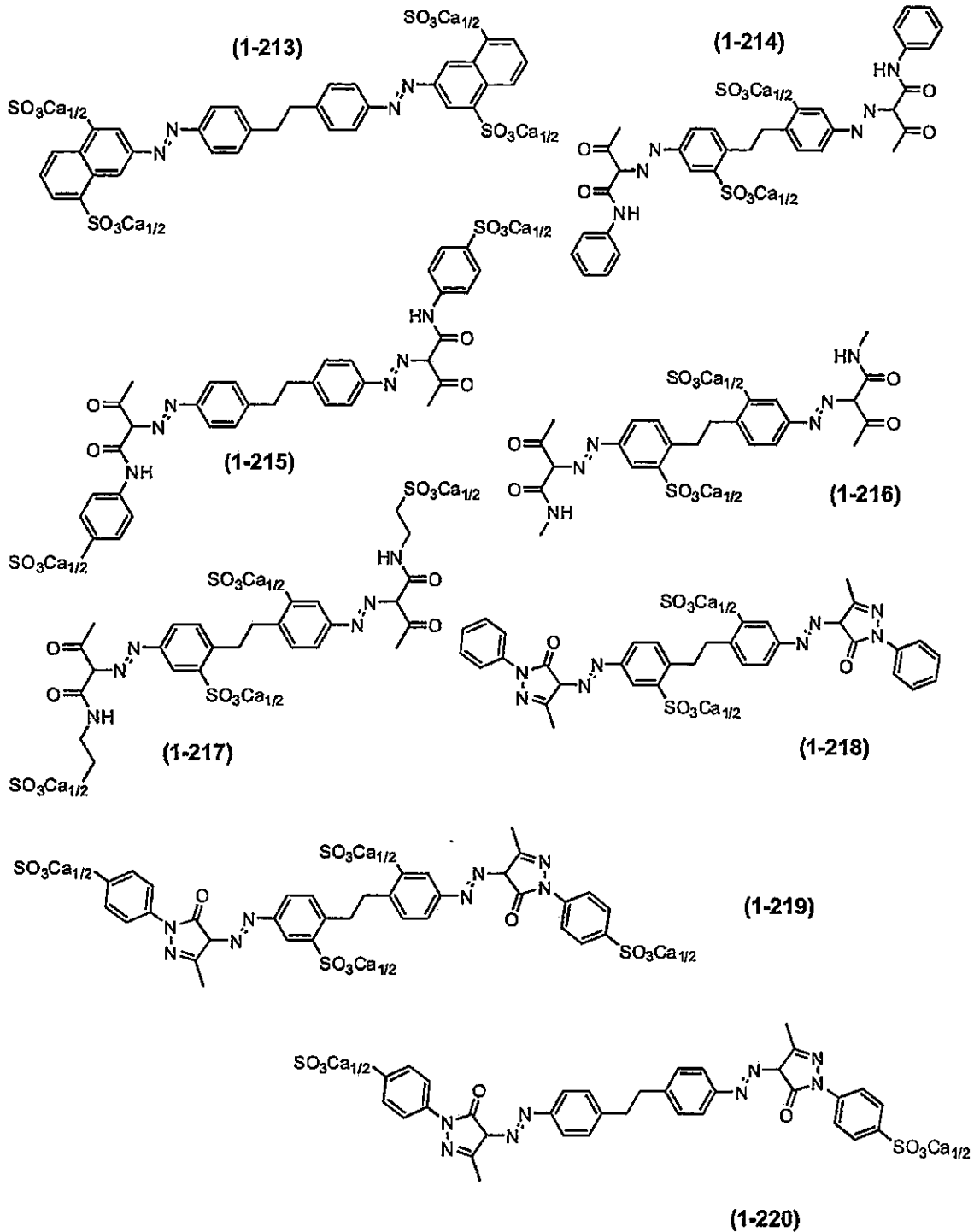
40

【化 2 3】



【 0 0 8 4 】

【化24】



10

20

30

40

【0085】

前記構造式中、分散安定性及び顔料の結晶転移を効率的に抑制するなどの点から、より好ましくは前記構造式(1-102)で表される化合物、構造式(1-103)で表される化合物、構造式(1-104)で表される化合物、構造式(1-105)で表される化合物、構造式(1-106)で表される化合物、構造式(1-107)で表される化合物、構造式(1-108)で表される化合物、構造式(1-109)で表される化合物、構造式(1-114)で表される化合物、構造式(1-116)で表される化合物、構造式(1-133)で表される化合物、構造式(1-135)で表される化合物、構造式(1-141)で表される化合物、構造式(1-156)で表される化合物、構造式(1-188)で表される化合物、構造式(1-199)で表される化合物、構造式(1-203

50

)で表される化合物、及び構造式(1-214)で表される化合物等である。

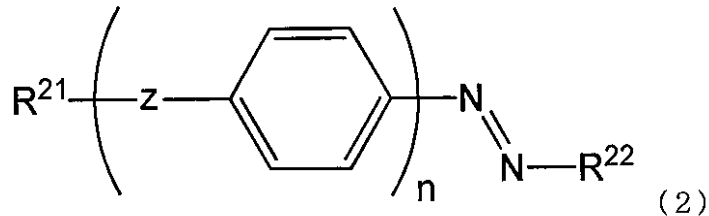
[一般式(2)で表される化合物]

【0086】

又、本発明に用いる(B)成分として下記一般式(2)で表される化合物を使用することも、高い平面性により、より強固に顔料表面に吸着し易く、その結果高い分散安定性を有する点で好ましい。

【0087】

【化25】



10

【0088】

上記一般式(2)において、R²²は、置換基を有していてもよい芳香族基、前記一般式(3)で表される構造、前記一般式(4)で表される構造、又は下記一般式(5)で表される構造を示す。尚、R²²が前記一般式(3)又は(4)で表される構造である場合、これら一般式における*は、一般式(2)におけるアゾ基と結合する部位を表す。nは0又は1を表す。

20

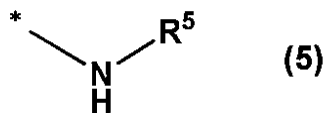
【0089】

一般式(2)中のR²²は、置換基を有していてもよい芳香族基であった場合、当該芳香族の種類及び当該芳香族の有する置換基の種類は、例えば前記一般式(1)におけるR¹¹及びR¹²として挙げたものと同じものであってもよい。

ただ、(B)成分の(A)顔料との分子間水素結合による顔料表面への吸着性能を考慮すれば、R²²は、前記一般式(3)で表される構造、前記一般式(4)で表される構造、又は下記一般式(5)で表される構造のいずれかであることが好ましい。より好ましくは、前記一般式(3)で表される構造もしくは下記一般式(5)で表される構造である。

【0090】

【化26】



30

【0091】

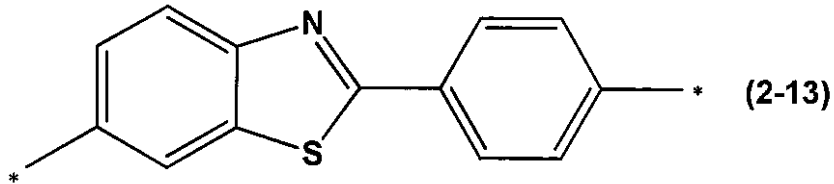
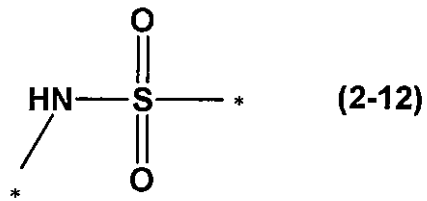
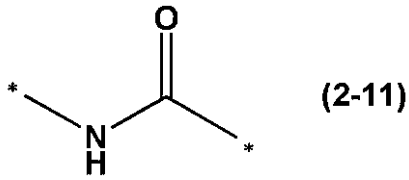
(但し、上記一般式(5)におけるR⁵は前記一般式(3)中のR¹、R²、及び前記一般式(4)中のR³、R⁴と同義である。*は、一般式(2)中のアゾ基と結合する部位を示す。)

又、一般式(2)におけるZは、直接結合、もしくは下記構造式(2-11)~(2-13)で表されるいずれかの構造である(尚、下記構造式(2-11)~(2-13)における*は、一般式(2)中のベンゼン環及びR²¹と結合する部位を示す。)。相互作用による顔料への吸着性能を向上させる点から、Zは直接結合であることが好ましい。

40

【0092】

【化 2 7】



10

【0093】

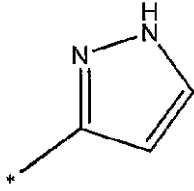
上記式(2-13)中、ベンゼン環及びベンゾチアゾール環は、連結部位以外に置換基を有していてもよい。

上記一般式(2)における R^{21} は、1つ以上の窒素原子が含まれる5又は6員複素環基を示すが、より具体的には、例えば、下記構造式(2-21)~(2-33)で表される複素環基等を挙げる事ができる。より好ましくは、ベンゾチアゾリル基又はピリミジル基等である。

20

【0094】

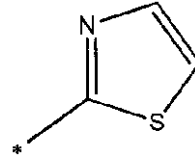
【化 2 8】



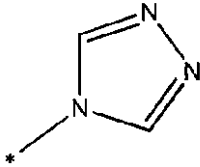
(2-21)



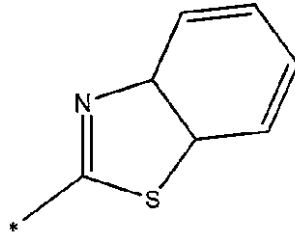
(2-22)



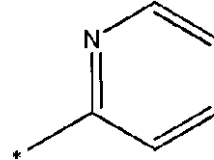
(2-23)



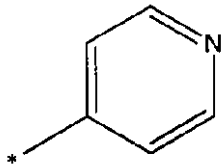
(2-24)



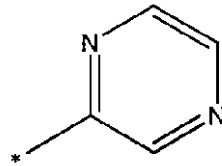
(2-25)



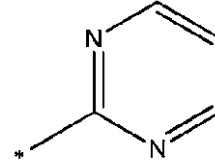
(2-26)



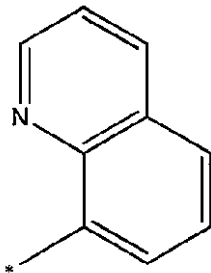
(2-27)



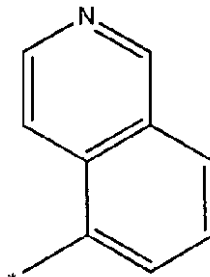
(2-28)



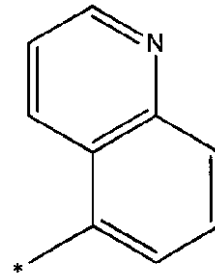
(2-29)



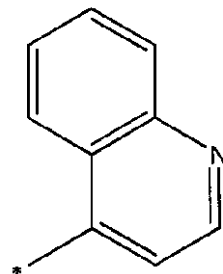
(2-30)



(2-31)



(2-32)



(2-33)

【 0 0 9 5 】

本発明の (B) 成分として一般式 (2) で表される化合物を使用する場合、一般式 (2) におけるベンゼン環は、前記一般式 (1) と同様、更に、ニトロ基、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、スルホ基、スル

10

20

30

40

50

ホン酸塩の基、カルボキシ基、カルボン酸塩の基、フォスホ基、燐酸塩の基、並びに置換基を有していてもよい芳香族基からなる群より選択された少なくとも1つの基を有していてもよい。該アルキル基、アルコキシ基、及び芳香族基の具体例としては、例えば前記 R¹ ~ R⁵ と同じ基等を挙げることができる。

【0096】

又、本発明の効果が良好に得られる点から、一般式(2)中のベンゼン環は、更に、メチル基、エチル基など、炭素数1~3の直鎖もしくは分岐アルキル基；メトキシ基、エトキシ基など、炭素数1~3の直鎖もしくは分岐アルコキシ基；スルホ；スルホン酸塩の基；カルボキシ基；カルボン酸塩の基等の置換基を有することが好ましい。

尚、本発明において、(B)成分として上記一般式(2)で表される化合物を使用する場合、上記一般式(2)における R²、一般式(3)~(5)における R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、並びに上記一般式(2)におけるベンゼン環と結合する置換基のうち、少なくとも1つが酸性基のアルカリ土類金属塩の基であるか、酸性基のアルカリ土類金属塩の基を有する基である。

10

【0097】

上記一般式(2)で表される化合物において、酸性基のアルカリ土類金属塩の基の数は、通常1~6であるが、より好ましくは1~3であり、更に好ましくは1~2である。

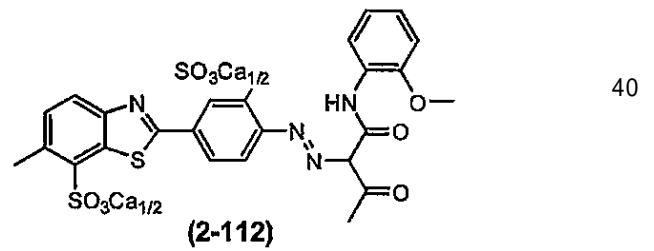
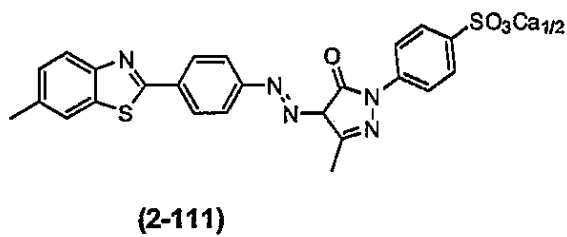
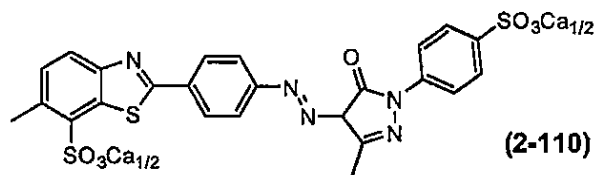
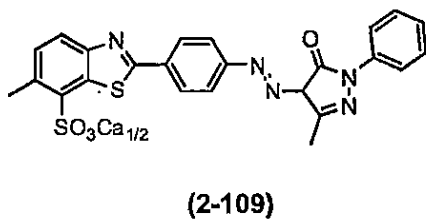
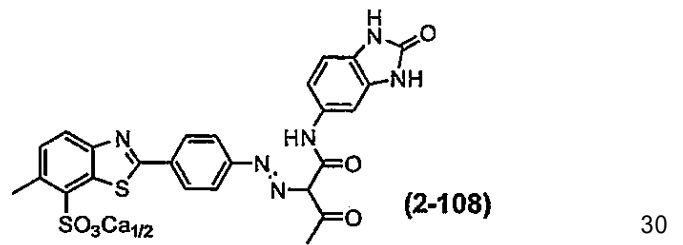
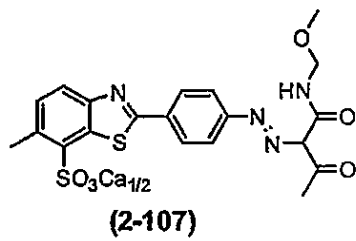
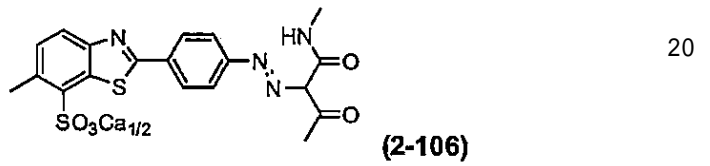
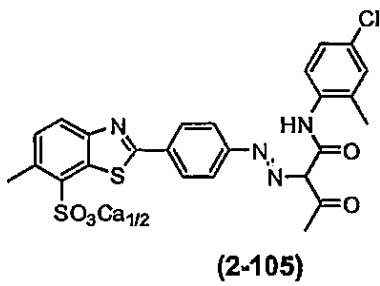
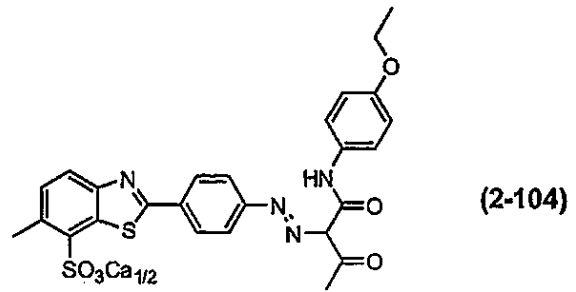
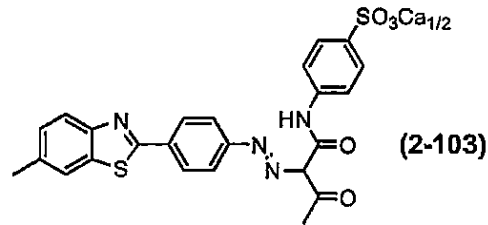
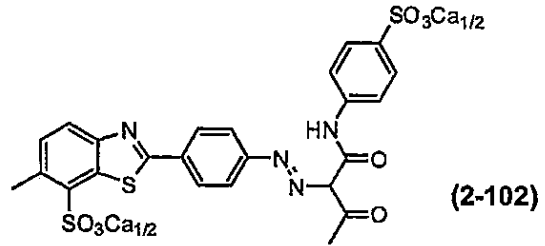
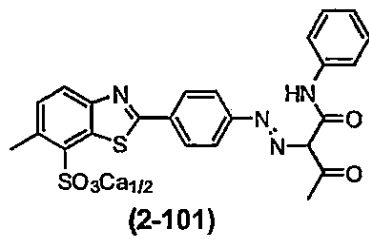
又、酸性基のアルカリ土類金属塩の基については、例えば前記一般式(1)におけると同様の基等を挙げることができる。

本発明の(B)成分として使用する上記一般式(2)で表される化合物の具体例を、以下に例示するが、これらに限定されるわけではない。分散安定性及び顔料の結晶転移を効率的に抑制するなどの点から、より好ましくは下記構造式(2-101)で表される化合物、構造式(2-104)で表される化合物、構造式(2-105)で表される化合物、構造式(2-108)で表される化合物、構造式(2-112)で表される化合物、構造式(2-115)で表される化合物、構造式(2-117)で表される化合物、構造式(2-149)で表される化合物、構造式(2-150)で表される化合物、構造式(2-159)で表される化合物、及び構造式(2-160)で表される化合物である。

20

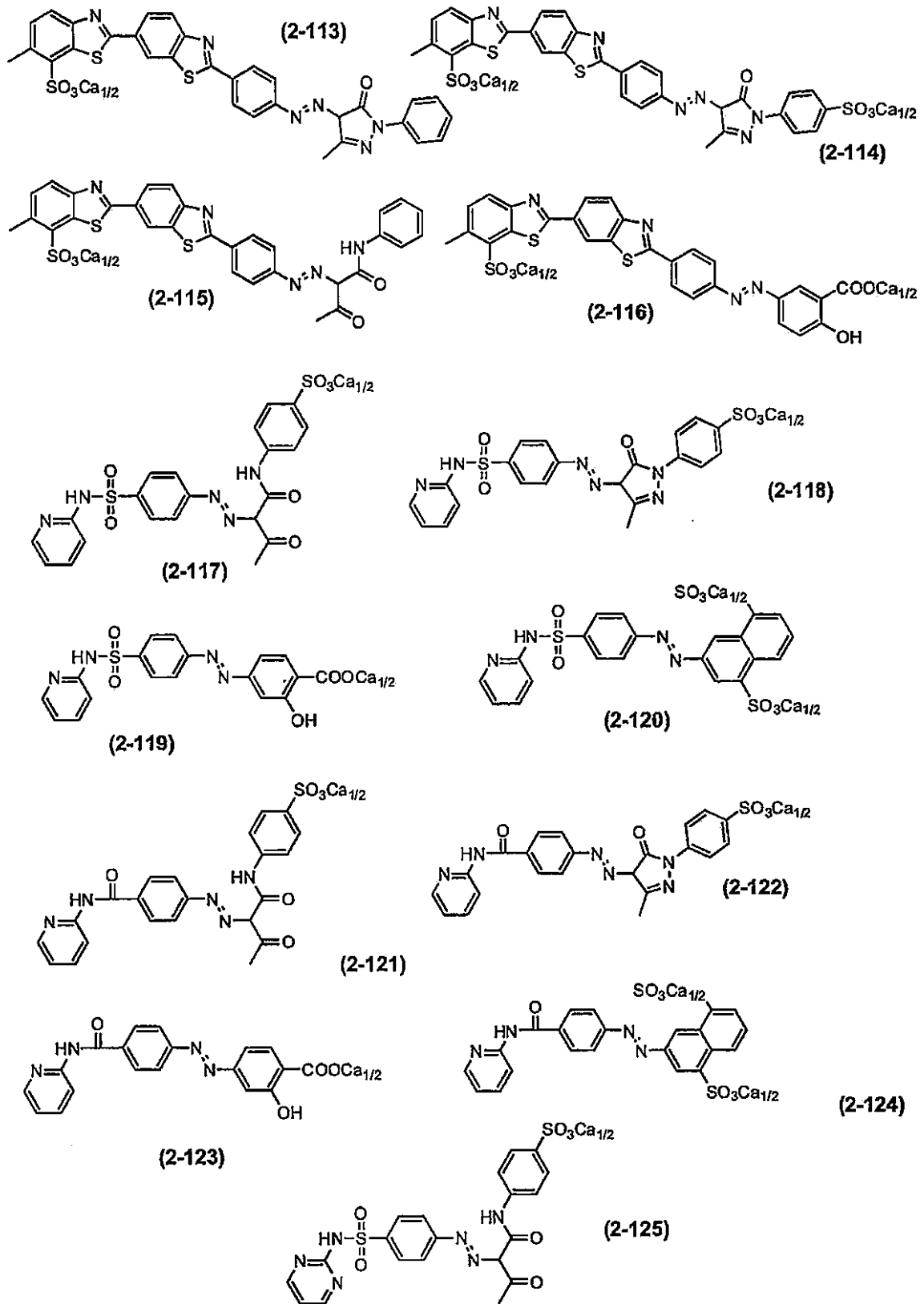
【0098】

【化 2 9】



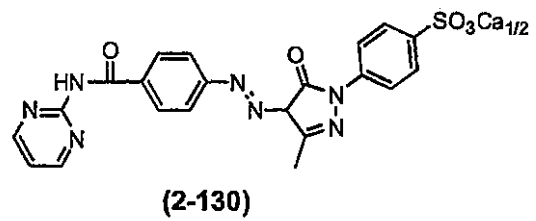
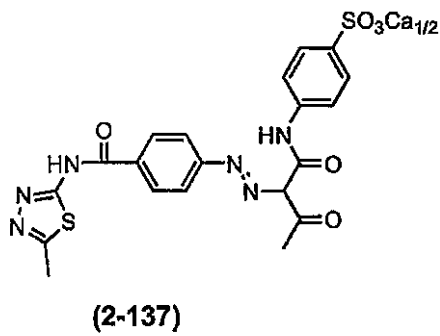
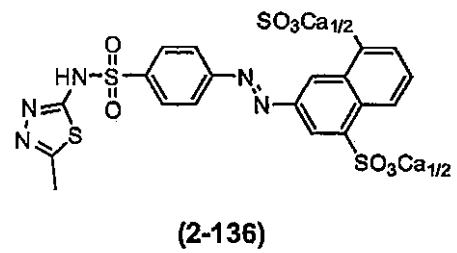
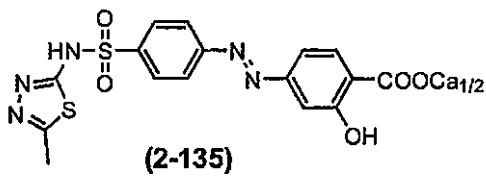
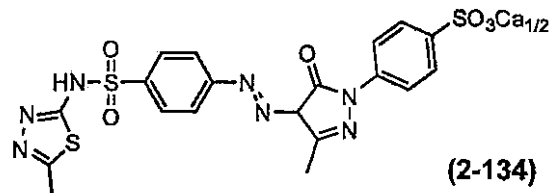
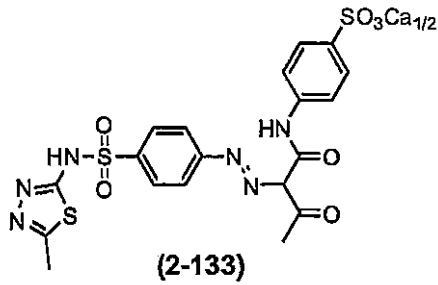
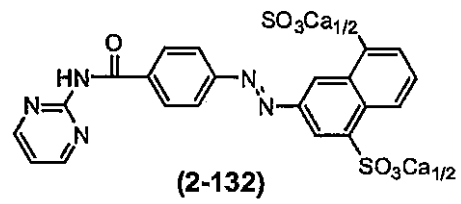
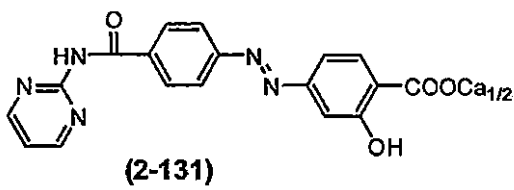
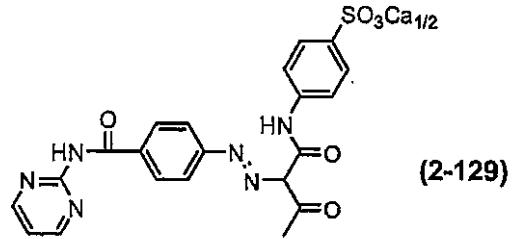
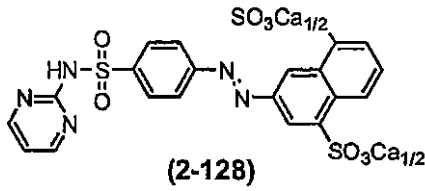
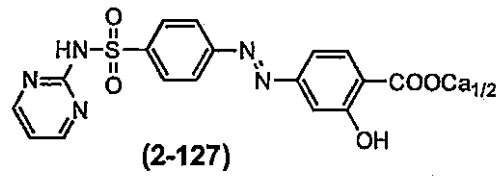
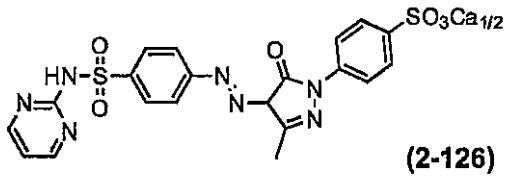
【 0 0 9 9 】

【化30】



【0100】

【化 3 1】



【 0 1 0 1】

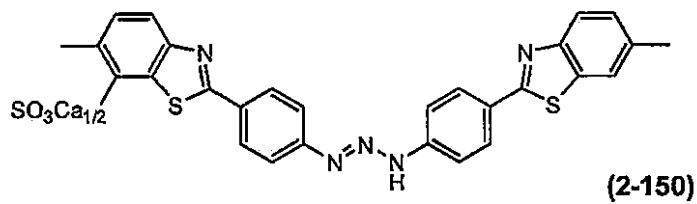
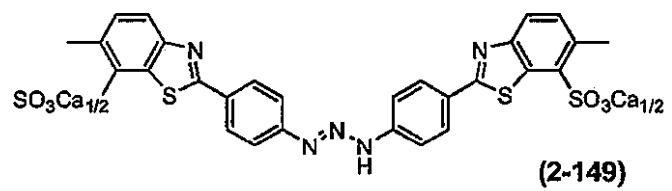
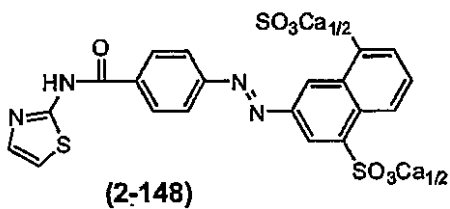
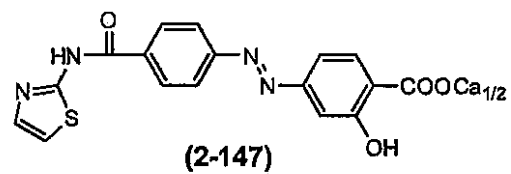
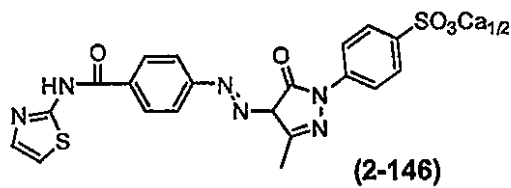
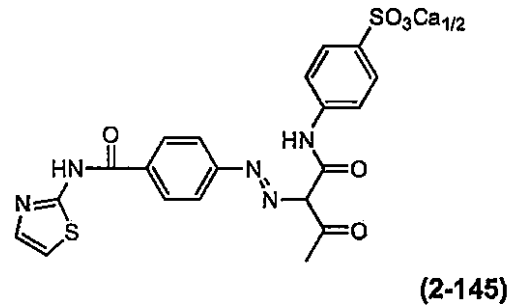
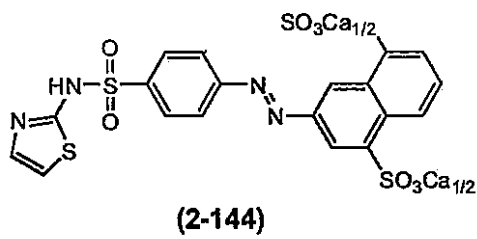
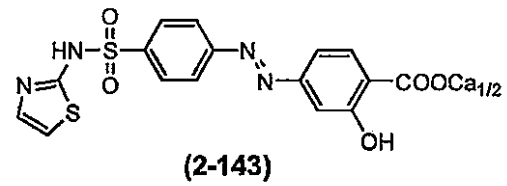
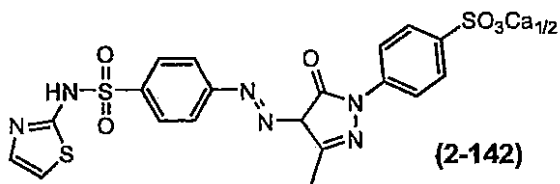
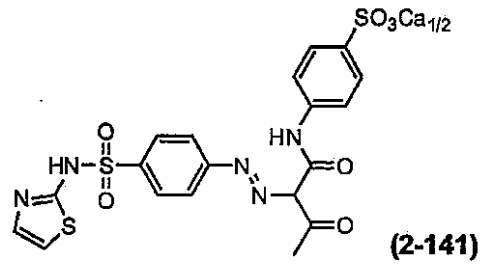
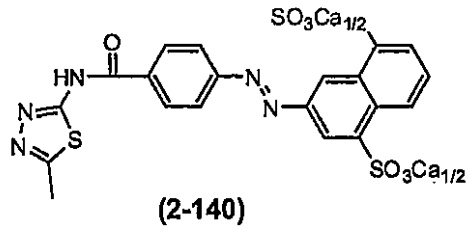
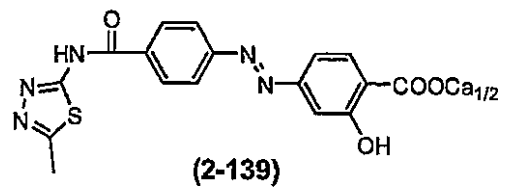
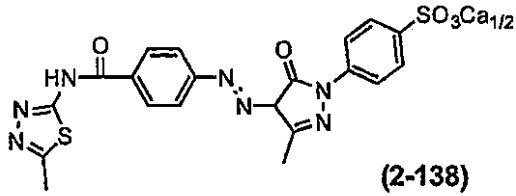
10

20

30

40

【化 3 2】



【 0 1 0 2 】

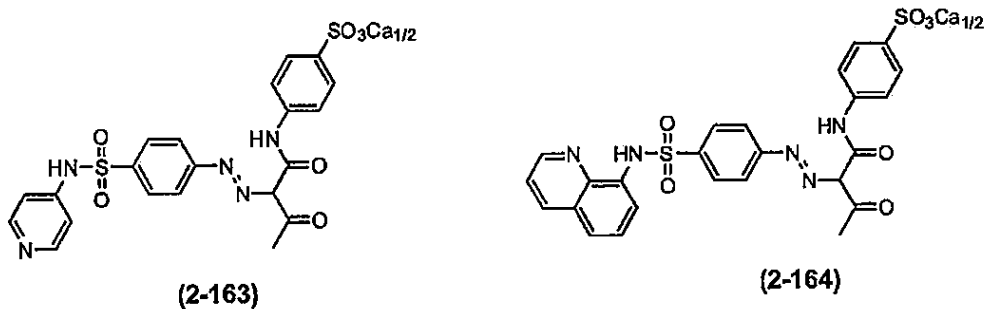
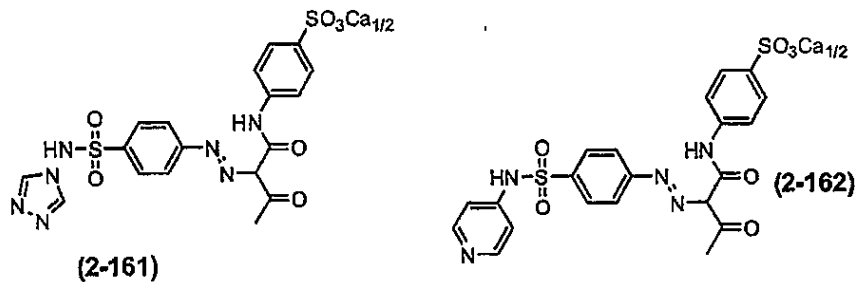
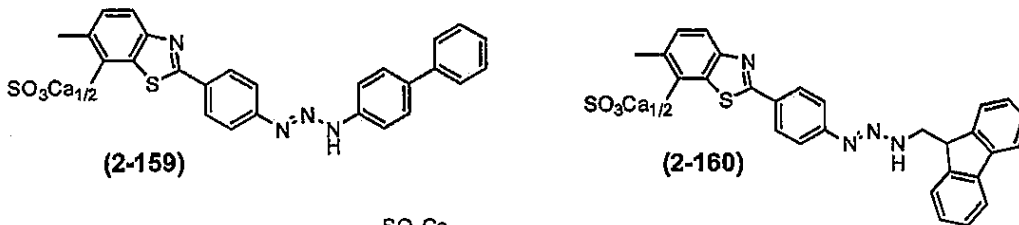
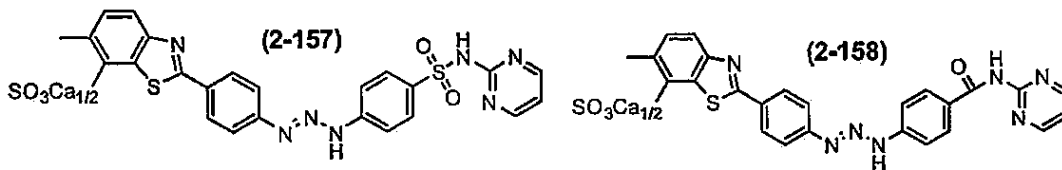
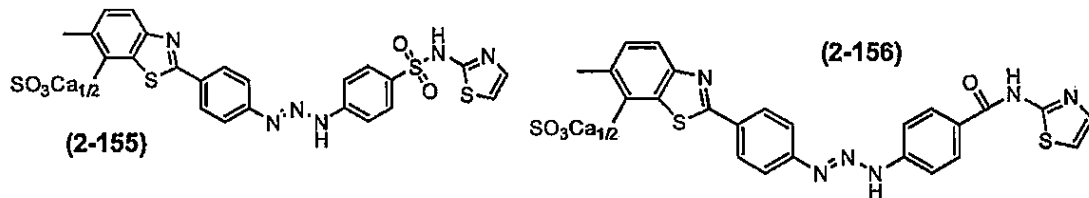
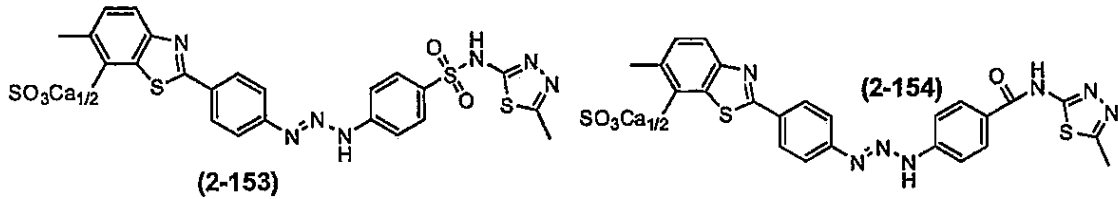
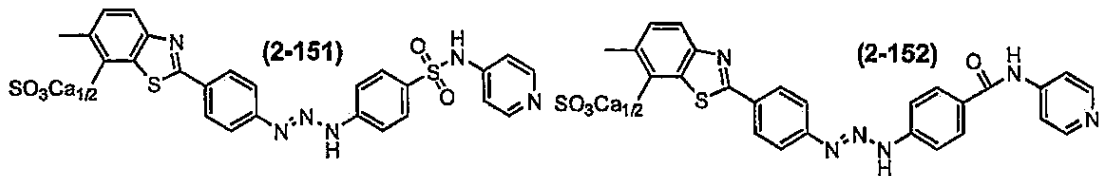
10

20

30

40

【化 3 3】



【 0 1 0 3 】

本発明において、(B)成分として上記一般式(1)で表される化合物もしくは一般式(2)で表される化合物のうち、単独1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

又、(B)成分の含有量は、(A)顔料100重量部に対し、通常、0.01重量部以上、1重量部以上、また通常90重量部以下、好ましくは60重量部以下、更に好ましく

10

20

30

40

50

は40重量部以下である。

上記範囲内であると、イオンの溶出がし難いため、電気特性への影響が小さく、また分散安定性及び顔料の結晶転移に十分な効果が得られる点で好ましい。

【0104】

<(C)分散剤>

本発明の顔料分散液は、(C)分散剤を含有する。

該(C)分散剤としては、本発明の(B)酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩を用いるのが好ましいが、その他の分散剤を含んでいてもよい。

その他の分散剤としては、本発明の効果を損なわない限り、特に制限されないが、分散安定性の点から、(C-1)窒素原子を含有するグラフト共重合体(以下、(C-1)分散剤と称することがある。)、及び/又は(C-2)窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体(以下、(C-2)分散剤と称することがある。)を含有することが好ましい。より好ましくは(C-2)分散剤である。

10

【0105】

これら(C-1)、及び(C-2)分散剤はいずれも、分散剤の構造に含まれる窒素原子が顔料表面に対して親和性をもち、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性を高めることにより、全体として分散安定性の向上に寄与するものと推定される。又、(C)分散剤の性能は、その固体表面に対する吸着挙動により大きく左右される。分子のアーキテクチャーと吸着挙動の関係については、同じユニットを用いた場合、ランダム共重合<グラフト共重合体<ブロック共重合体の順で吸着挙動が優れていることが知られている(例えば、Jones and Richards, "Polymers at Surfaces and Interfaces" p. 281)。

20

【0106】

<(C-1)窒素原子を含有するグラフト共重合体>

(C-1)窒素原子を含有するグラフト共重合体は、(C)顔料を極めて効率よく分散しうる点で好ましい。その理由は、明らかではないが、顔料と分散剤との吸着の障害となる部分(分子)が、顔料への吸着部周辺に配置することを、積極的に排斥し得る構造を有しているためと推察される。窒素原子を含有するグラフト共重合体としては、主鎖に窒素原子を含有する繰り返し単位を有するものが好ましい。中でも、下記一般式(I)で表される繰り返し単位、及び/又は下記一般式(II)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

30

【0107】

【化34】



40

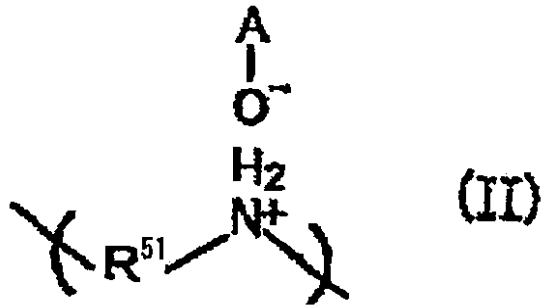
【0108】

(一般式(I)中、R⁵¹は炭素数1~5のアルキレン基を表し、Aは水素原子又は下記一般式(III)~(V)のいずれかを表す。)

一般式(I)中、R⁵¹は、メチレン、エチレン、プロピレン等の直鎖状又は分岐状の炭素数1~5のアルキレン基を表し、好ましくは炭素数2~3であり、更に好ましくはエチレン基である。Aは水素原子又は下記一般式(III)~(V)のいずれかを表すが、好ましくは下記一般式(III)である。

【0109】

【化35】



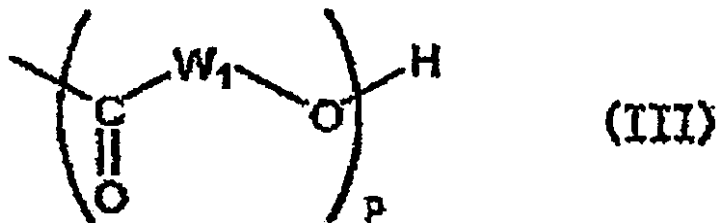
10

【0110】

(一般式(II)中、 R^{51} 、 A は、それぞれ一般式(I)の R^{51} 、 A と同義である。)

【0111】

【化36】



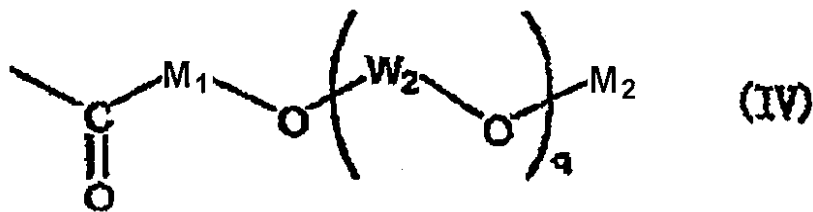
20

【0112】

(一般式(III)中、 W_1 は炭素数2~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表し、中でもブチレン、ペンチレン、ヘキシレン等の炭素数4~7のアルキレン基が好ましい。cは1~20の整数を表し、好ましくは5~10の整数である。)

【0113】

【化37】



30

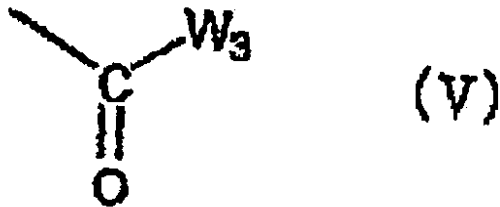
【0114】

(一般式(IV)中、 M_1 は2価の連結基を表し、中でもエチレン、プロピレン等の炭素数1~4のアルキレン基、又はエチレンオキシ、プロピレンオキシ等の炭素数1~4のアルキレンオキシ基が好ましい。 W_2 はエチレン、プロピレン、ブチレン等の直鎖状又は分岐状の炭素数2~10のアルキレン基を表し、中でもエチレン、プロピレン等の炭素数2~3のアルキレン基が好ましい。 M_2 は水素原子又は $-\text{CO}-\text{R}^{52}$ (R^{52} はエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等の炭素数1~10のアルキル基を表し、中でもエチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数2~5のアルキル基が好ましい。)を表す。 q は、1~20の整数を表し、好ましくは5~10の整数である。)

40

【0115】

【化 3 8】



【0116】

(上記一般式(V)中、 W_3 は炭素数1~50のアルキル基又は水酸基を1~5個有する炭素数1~50のヒドロキシアルキル基を表し、中でもステアリル等の炭素数10~20のアルキル基、モノヒドロキシステアリル等の水酸基を1~2個有する炭素数10~20のヒドロキシアルキル基が好ましい。)

10

(C-1)分散剤における一般式(I)又は(II)で表される繰り返し単位の含有率は、高い方が好ましく、合計で通常50モル%以上であり、好ましくは70モル%以上である。一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(II)で表される繰り返し単位の、両方を併有してもよく、その含有比率に特に制限は無いが、一般式(I)の繰り返し単位を多く含有していた方が好ましい。一般式(I)又は(II)で表される繰り返し単位の合計数は、1分子中に通常1~100、好ましくは10~70、更に好ましくは20~50である。

20

【0117】

又、(C-1)分散剤は一般式(I)及び(II)以外の繰り返し単位を含んでいてもよく、他の繰り返し単位としては、例えばアルキレン基、アルキレンオキシ基などが例示できる。又、グラフト共重合体は、その末端が $-NH_2$ 及び $-R^{51}-NH_2$ (R^{51} は、一般式(I)の R^{51} と同義である)のものが好ましい。

尚、(C-1)分散剤はグラフト共重合体であれば、主鎖が直鎖状であっても分岐していてもよい。

【0118】

(C-1)分散剤のアミン価は、通常5~100mg KOH/gであり、好ましくは10~70mg KOH/gであり、更に好ましくは15~40mg KOH/g以下である。

30

アミン価が低すぎると、分散安定性が低下し、粘度が不安定になる可能性があり、また逆に高すぎると、残渣が増加したり、液晶パネルを形成した後の電気特性が低下したりする可能性がある。

【0119】

尚、分散剤のアミン価(有効固形分換算)は、分散剤試料中の溶剤を除いた固形分1gあたりの塩基量と当量のKOHの重量で表し、次の方法により測定する。

100mLのビーカーに分散剤試料の0.5~1.5gを精秤し、50mLの酢酸で溶解する。pH電極を備えた自動滴定装置を使って、この溶液を0.1mol/L HClO₄酢酸溶液にて中和滴定する。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点とし次式によりアミン価を求める。

40

【0120】

$$\text{アミン価 [mg KOH/g]} = (561 \times V) / (W \times S)$$

(但し、W:分散剤試料秤取量[g]、V:滴定終点での滴定量[mL]、S:分散剤試料の固形分濃度[w t %]を表す。)

又、(C-1)分散剤の酸価は、当該酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般的に低い方が好ましい。

【0121】

(C-1)分散剤のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、3000~100000が好ましく、5000~50000が特に好ましい。重量平均分子量(Mw)が3000未満であると、顔

50

料の凝集を防ぐことができず、高粘度化ないしはゲル化してしまう可能性があり、また逆に、10000を超えるとそれ自体が高粘度となり、有機溶媒への溶解性が不足する場合がある。更に、現像性、解像性が低下する恐れがある。

【0122】

尚、(C-1)分散剤の合成方法は、例えば特公昭63-30057号公報記載の方法等を用いることができる。

更に(C-1)分散剤としては、上述のものと同様の構造を有する市販のグラフト共重合体を適用することもできる。

<(C-2)アクリル系ブロック共重合体>

(C-2)アクリル系ブロック共重合体は、(A)顔料を極めて効率よく分散しうる点で好ましい。その理由は明らかではないが、分子配列が制御されていることにより、分散剤が顔料に吸着する際に障害となる構造が少ないためと推察される。

【0123】

又、アクリル系ブロック共重合体として、特に親溶媒性基を有するAブロック、及び窒素原子含有官能基を有するBブロックからなるブロック共重合体が好ましい。

具体的には、窒素原子含有官能基を有するBブロックとして、側鎖に4級アンモニウム塩基、及び/又はアミノ基を有する単位構造が挙げられ、一方、親溶媒性のAブロックとして、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さない単位構造が挙げられる。

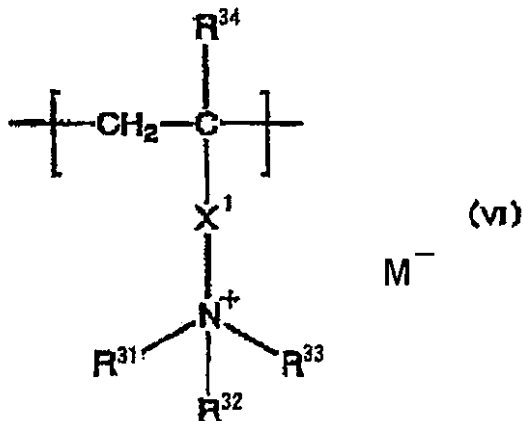
【0124】

係るアクリル系ブロック共重合体を構成するBブロックは、4級アンモニウム塩基、及び/又はアミノ基を有する単位構造を有し、顔料吸着機能を持つ部位である。

又、係るBブロックとして、4級アンモニウム塩基を有する場合、当該4級アンモニウム塩基は、直接主鎖に結合していてもよいが、2価の連結基を介して主鎖に結合していてもよい。又、このような4級アンモニウム塩基としては、特に下記一般式(VI)で表される部分構造を含有するものが好ましい。

【0125】

【化39】



【0126】

上記一般式(VI)中、 R^{34} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^1 は、2価の連結基を表す。又、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は、それぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6~15の芳香族炭化水素基、置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基等が好ましい。

【0127】

具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベンジル基、フェニル基等を挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基等が好ましい。

又、上記一般式(VI)において、2価の連結基 X^1 としては、例えば、炭素数1~1

0のアルキレン基、アリーレン基、 $-CONH-R^{35}-$ 、 $-COO-R^{36}-$ （但し、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1~10のアルキレン基、又は炭素数1~10のエーテル基（ $-R^{37}-O-R^{38}-$ ； R^{37} 及び R^{38} は、各々独立にアルキレン基を表す。）等が挙げられ、好ましくは $-COO-R^{36}-$ である。

【0128】

尚、対アニオンの M^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 等が挙げられる。

又、上記特定の4級アンモニウム塩基を含有する部分構造は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上の4級アンモニウム塩基含有部分構造は、当該Bブロック中において、ランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。更に、当該4級アンモニウム塩基を含有しない部分構造が、Bブロック中に含まれていてもよく、又、当該部分構造の例としては、後述の（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。4級アンモニウム塩基を含まない部分構造のBブロック中の含有量は、好ましくは0~50重量%、より好ましくは0~20重量%であるが、4級アンモニウム塩基非含有部分構造はBブロック中に含まれないことが最も好ましい。

【0129】

尚、上述するアクリル系ブロック共重合体のBブロック中において、3級アミノ基を若干有していてもよい。これは、3級アミノ基の4級化反応が完全に完了していない場合に残るものであり、そのアミン価は、通常10mg KOH/g以下程度である。

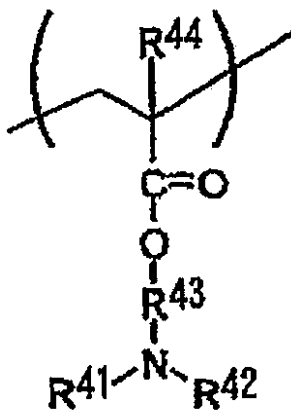
一方、係るアクリル系ブロック共重合体を構成するBブロックとして、1~3級アミノ基を含む場合、当該1~3級アミノ基を有する単量体の含有割合は、当該共重合体を構成する単量体組成において、20モル%以上であることが好適であり、より好ましくは50モル%以上である。

【0130】

又、上記1~3級アミノ基としては、好ましくは $-NR^{41}R^{42}$ （但し、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。）で表され、又、これを含む部分構造（繰返し単位）として好ましいものは、例えば下記一般式で表されるような構造が挙げられる。

【0131】

【化40】



【0132】

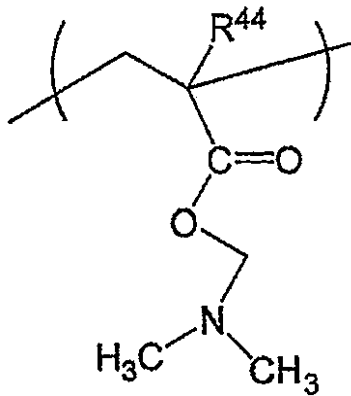
（但し、 R^{41} 及び R^{42} は、上記の R^{41} 及び R^{42} と同義であり、 R^{43} は炭素数1以上のアルキレン基、 R^{44} は水素原子又はメチル基を示す。）

中でも、 R^{41} 及び R^{42} はメチル基が好ましく、 R^{43} はメチレン基、エチレン基が好ましく、 R^{44} は水素原子もしくはメチル基であるのが好ましい。このような部分構造としては下記一般式で表されるジメチルアミノエチルアクリレートやジメチルアミノエチ

ルメタアクリレート由来の構造等が、特に好適に用いられる。

【0133】

【化41】



10

【0134】

(上記一般式中、 R^{44} は前述と同義である。)

更に、上記アミノ基を含有する部分構造は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上のアミノ基含有部分構造は、該Bブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。又、アミノ基を含有しない部分構造が、Bブロック中に一部含まれていてもよく、そのような部分構造の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。係るアミノ基を含まない部分構造の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0～50重量%、より好ましくは0～20重量%であるが、係るアミノ基非含有部分構造はBブロック中に含まれないことが最も好ましい。

20

【0135】

又、係る(e-2)分散剤のブロック共重合体を構成する親溶媒性のAブロックは、上述したアミノ基等の窒素原子含有官能基を有さず、上述したBブロックを構成するモノマーと共重合しうるモノマーから成るものであれば、特に制限は無い。Aブロックは、顔料吸着基となる窒素原子含有官能基を有さない親溶媒性の部位であり、溶媒に親和性があるため、分散剤に吸着した顔料を溶媒中に安定化させる働きがある。

30

【0136】

親溶媒性のAブロックとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチルアクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール；(メタ)アクリル酸クロライド等の(メタ)アクリル酸塩系モノマー；酢酸ビニル系モノマー；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル等のグリシジルエーテル系モノマー等のコモノマーを共重合させたポリマー構造が挙げられる。

40

【0137】

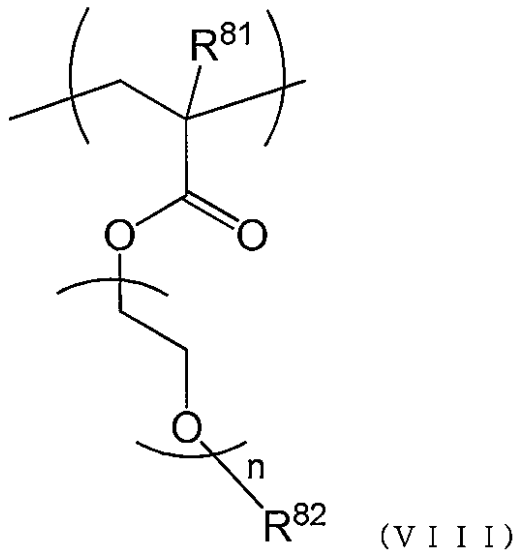
中でも、Aブロックとしては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを共重合成分として含むものが好ましい。又、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを共重合成分として含む(即ち、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート由来の部分構造を含む)ものも好ましい。更に、本発明のカラーフィルタ画素形成用組成物

50

に用いられる分散剤が(メタ)アクリル系共重合体である場合、下記一般式(VIII)で表される部分構造を有するAブロックが特に好ましい。

【0138】

【化42】



10

20

【0139】

(上記一般式(VIII)中、 n は1~5の整数を示すが、1分子中に上記ユニット、即ち一般式(VIII)が複数ある場合、 n は同一でも異なってもよい。又、 R^{81} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{82} は炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示す。又、 R^{82} として、エチル基であることが特に好ましい。)

上記一般式(VIII)で表される部分構造は、当該(メタ)アクリル系共重合体を構成する単量体換算で1分子中に3~20モル%含まれていることが好ましく、3~10モル%含まれていることが最も好ましい。

【0140】

詳細の作用機構は不明であるが、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート由来の部分構造、特に上記一般式にて表される部分構造を有することにより、水素結合性を高めることが可能であり、分散溶媒との親和性が向上し、分散系の安定性が増すものと考えられる。

30

前記一般式(VIII)で表わされる部分構造は、1つのAブロック中に2種以上含有されていてもよい。勿論、当該Aブロックは、更にこれら以外の部分構造を含有していてもよい。2種以上のモノマー由来の部分構造がAブロック中に存在する場合、各部分構造は該Aブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。

【0141】

本発明の顔料分散液に使用できる(C-2)分散剤は、上述するようなAブロックとBブロックとからなるABブロック又はABAブロック共重合型高分子化合物である。中でもABブロック共重合体が好ましい。このようなブロック共重合体は、例えばリビング重合法にて調製される。

40

リビング重合法にはアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、ラジカルリビング重合法がある。具体的には、例えば特開2007-270147号公報に記載の方法が挙げられる。

【0142】

尚、上記(C-2)分散剤1gのアミン価は、有効固形分換算で通常1~300mg KOH/g程度であるが、その好ましい範囲は、Bブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合とそうでない場合とで異なる。

50

即ち、(C-2)分散剤のABブロック共重合体及びABAブロック共重合体の、Bブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合、当該共重合体1g中の4級アンモニウム塩基の量は、0.1~10mmolであることが好ましい。この範囲外では、良好な耐熱性と分散性を兼備することができない場合がある。このようなブロック共重合体中には、製造過程で生じたアミノ基が含有される場合があり、そのアミン価は、通常、共重合体1gあたり1~100mg KOH/g程度、好ましくは1~50mg KOH/g、より好ましくは1~30mg KOH/gである。

【0143】

又、Bブロックに4級アンモニウム塩基を含まない場合、当該共重合体のアミン価は、通常、1gあたり50~300mg KOH/g程度、好ましくは50~200mg KOH/g、より好ましくは80mg KOH/g以上150mg KOH/g以下、更に好ましくは90~150mg KOH/gであり、最も好ましくは100~140mg KOH/gである。

10

【0144】

窒素原子含有官能基が少なすぎると、分散剤分子の顔料表面への吸着力が不十分となり、十分な分散安定性を得ることが困難となる場合がある。一方、アミン価が高すぎると、相対的にAブロックの分子量が小さくなり、分散安定性が不十分となる場合がある。

又、このブロック共重合体の酸価は、該酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般に低い方が好ましく、通常100mg KOH/g以下であり、好ましくは50mg KOH/g以下、より好ましくは40mg KOH/g以下、最も好ましくは30mg KOH/g以下である。又、その分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で通常1000以上、100,000以下の範囲である。

20

【0145】

又、本発明において、上述のものと同様の構造を有する市販の(メタ)アクリル系ブロック共重合体も使用することができる。

<その他の分散剤>

(C)分散剤としては、上記各種(C-1)、及び(C-2)分散剤以外の分散剤(以下、(C-3)分散剤と称することがある。)を含有していてもよい。

【0146】

(C-3)分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤、アミノ基を持つモノマーとマクロモノマーからなる分散剤、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ジエステル系分散剤、ポリエーテルリン酸系分散剤、ポリエステルリン酸系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性ポリエステル系分散剤等を挙げることができる。

30

【0147】

このような分散剤の具体例としては、E F K A (エフカーケミカルズビーブイ(E F K A)社製)、Disperbyk (ビッケミー社製)、ディスパロン(楠本化成社製)、SOLSPERSE (ルーブリゾール社製)、KP (信越化学工業社製)、ポリフロー(共栄社化学社製)、アジスパー(味の素ファインテクノ社製)等のシリーズ名で市販のものを挙げることができる。

40

【0148】

尚、上述した(C-1)分散剤~(C-3)分散剤は、1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

本発明において、顔料分散液に更に(C)分散剤を含有する場合、その(C)分散剤の含有割合が、(A)顔料に対して0~200重量%程度使用することが好ましく、10~150重量%程度使用することがより好ましい。

【0149】

(C)分散剤の含有割合をこの範囲に制御することにより、必要且つ十分な量の分散剤が顔料表面に付着するため、後述する着色樹脂組成物の着色力を低下させずに、凝集を効果的に防ぐことが可能となり、また高粘度化ないしゲル化を避けることができるため、高

50

い分散安定性を確保することができる。

<分散助剤>

本発明の顔料分散液には、更に分散助剤を含有していてもよい。ここでいう分散助剤、即ち顔料誘導体としては、例えば特開2001-220520号公報、特開2001-271004号公報、特開2002-179976号公報、特開2007-113000号公報、及び特開2007-186681号公報等に記載の各種化合物等を使用することができる。

【0150】

尚、本発明の顔料分散液に、更に分散助剤を含有する場合、その添加量が、(A)顔料に対して通常0.1重量%以上、又、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。添加量を上記の範囲に制御することにより、分散助剤としての効果が発揮され、又、分散性、分散安定性が悪くなるのを防ぐこともできる。

10

【0151】

<分散樹脂>

本発明の顔料分散液には、後述する(D)バインダ樹脂もしくはその他のバインダ樹脂から選ばれた樹脂の一部又は全部を下記の分散樹脂として含有していてもよい。

具体的には、後述する分散処理工程において、前述の(C)分散剤等の成分とともに、(D)バインダ樹脂を含有させることにより、当該(D)バインダ樹脂が、(C)分散剤との相乗効果で(A)顔料の分散安定性に寄与する。結果として(C)分散剤の添加量を減らせる可能性があるため好ましい。又、現像性が向上し、基板の非画素部に未溶解物が残存せず、画素の基板への密着性が向上する、といった効果も奏するため好ましい。

20

【0152】

このように、分散処理工程に使用される(C)バインダ樹脂を、分散樹脂と称することがある。分散樹脂は、顔料分散液中の顔料全量に対して0~200重量%程度使用することが好ましく、10~100重量%程度使用することがより好ましい。

分散樹脂としては、後述する各種(D)バインダ樹脂を使用することができる。

分散樹脂の酸価は0mg KOH/g以上が好ましく、1mg KOH/g以上がより好ましく、5mg KOH/g以上が最も好ましく、また300mg KOH/g以下が好ましく、200mg KOH/g以下がより好ましく、150mg KOH/g以下が最も好ましい。酸価を上記の範囲に制御することにより、アルカリ現像性が良好となり、合成上等においても、取り扱いやすくなる。

30

【0153】

又、分散樹脂のGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、2000以上が最も好ましく、また200000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、30000以下が最も好ましい。分子量を上記の範囲に制御することにより、アルカリ現像性が良好となり、又、分散安定性が低下するのを防ぐこともできる。

【0154】

<着色樹脂組成物>

本発明の着色樹脂組成物は、少なくとも、前述した(A)顔料、(B)酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩及び下記(D)バインダ樹脂を含有し、更に要すれば、これらの成分以外の添加物等を含有していてもよい。又、後述する溶媒、及び(E)重合性モノマー、(F)光重合開始剤類、及び/又は熱重合開始剤類等を含有することが特に好ましい。

40

【0155】

尚、本発明の着色樹脂組成物は、予め調製しておいた顔料分散液に、その他の成分を混合することにより調製しても良く、また全ての成分を同時に、または順次混合してもよい。

これら必須成分以外の成分としては、本願明細書に記載された各種成分以外にも、カラ

50

ーフィルタ形成材料として使用できるものであれば、特に制限無く使用できる。

【0156】

<(D)バインダ樹脂>

本発明の着色樹脂組成物に使用する(D)バインダ樹脂としては、カラーフィルタの画素形成に使用可能なものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、特開昭60-184202号公報等に記載された所謂リフトオフ方式のカラーフィルタ製造工程に用いる熱硬化性樹脂組成物や、特開2004-220036号公報等に記載されたインクジェット方式のカラーフィルタ製造工程に用いる熱硬化性樹脂組成物などに含まれる樹脂、或いは後述する光重合性樹脂等が挙げられる。

【0157】

ただ本発明の効果に照らせば、係る(D)バインダ樹脂は、フォトリソグラフィ法によるカラーフィルタの画素形成に使用されるバインダ樹脂の中から選択することが好ましい。

このようなバインダ樹脂としては、例えば、特開平7-207211号、特開平8-259876号、特開平10-300922号、特開平11-140144号、特開平11-174224号、特開2000-56118号、特開2003-233179号、特開2007-270147号などの各公報等に記載された様々な高分子化合物を使用することができるが、好ましくは、

(D-1): 特定の構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及びエポキシ基含有(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸、を含むエチレン性不飽和基含有単量体を反応させて得られる(メタ)アクリル系アルカリ可溶樹脂、

(D-2): 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂、

(D-3): 前記カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂、

(D-4): (メタ)アクリル系樹脂等が挙げられる。

【0158】

中でも、上記(D-1)記載の樹脂が特に好ましい。

以下、これら各樹脂について説明する。

<(D-1)特定の構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及びエポキシ基含有(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸、を含むエチレン性不飽和基含有単量体を反応させて得られる(メタ)アクリル系アルカリ可溶樹脂>

本発明の着色樹脂組成物に用いる(D)バインダ樹脂の中でも、特に好ましい(D)バインダ樹脂として、「エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂(以下、(D-1)樹脂と称することがある。)」が挙げられる。

【0159】

より具体的には、(D-1)樹脂として、例えば、以下に説明する特定の脂環式炭化水素基を有するモノ(メタ)アクリレートを用いてなる(メタ)アクリル系共重合体(D-1-1)~(D-1-3)が好ましい。中でも、下記(D-1-1)に記載の(メタ)アクリル系共重合体が、画素の輝度低下の抑制に特に効果的である点から、より好ましい。

<(D-1-1)(a)下記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b)エポキシ基含有(メタ)アクリレートを含むエチレン性不飽和基含有単量体を反応させて得られる(メタ)アクリル系共重合体(以下、(D-1-1)共重合体と称することがある。)>

(D-1-1)共重合体は、(a)下記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート由来の部分構造を必須成分とする。

【0160】

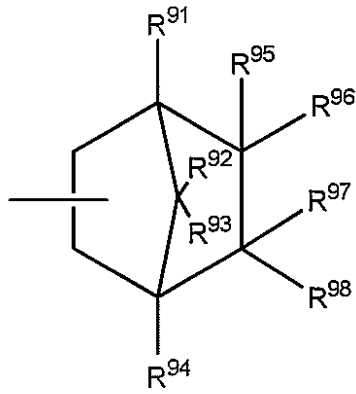
10

20

30

40

【化43】



(D1)

10

【0161】

上記一般式(D1)中、R⁹¹~R⁹⁴は各々独立に、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、R⁹⁵~及びR⁹⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示すか、或いは互いに連結して環を形成していてもよい。

又、上記一般式(D1)において、R⁹⁵及びR⁹⁶並びにR⁹⁷及びR⁹⁸が連結して形成される環は、脂肪族環であるのが好ましく、飽和又は不飽和のいずれでもよく、更に炭素数は5~6であることが好ましい。

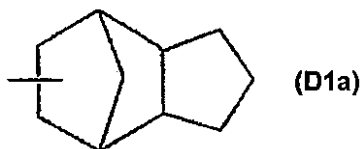
20

【0162】

中でも、一般式(D1)で表される構造としては、下記構造式(D1a)、(D1b)、又は(D1c)で表されるものが好ましい。

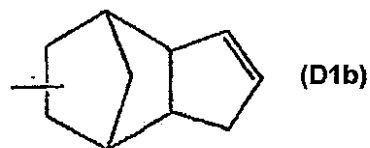
【0163】

【化44】

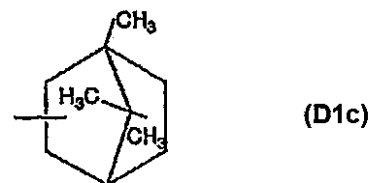


(D1a)

30



(D1b)



(D1c)

40

【0164】

(D-1-1)樹脂にこれらの構造を導入することによって、本発明の着色樹脂組成物をカラーフィルタ又は液晶表示素子等に使用する場合に、当該着色樹脂組成物の耐熱性を向上させたり、当該着色樹脂組成物を用いて形成された画素の強度を増すことが可能である。

【0165】

尚、前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

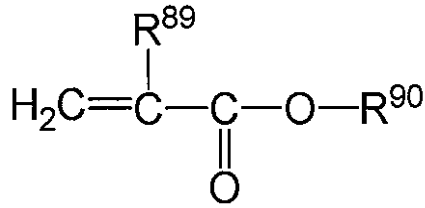
又、前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートとしては、当該構造を有する限り、公知の各種のものが使用できるが、特に下記一般式(D2)で表

50

されるものが好ましい。

【0166】

【化45】



(D2)

10

【0167】

上記一般式(D2)中、 R^{89} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{90} は前記一般式(D1)で表される構造を示す。

又(D-1-1)共重合体は、(b)エポキシ基含有(メタ)アクリレート(以下、(b1)エポキシ基含有(メタ)アクリレートと称することがある。)由来の部分構造を必須成分とする。

【0168】

(b1)エポキシ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジルエーテル等が例示できる。中でもグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。これらのエポキシ基含有(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0169】

尚、(a)前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートと、(b1)エポキシ基含有(メタ)アクリレートとの共重合反応には、公知の溶液重合が適用される。使用する溶媒はラジカル重合に不活性なものであれば、特に限定されるものではなく、通常用いられている有機溶媒を使用することができる。

溶媒の使用量は、得られる(D-1-1)共重合体100重量部に対し、通常30~1000重量部、好ましくは50~800重量部である。溶媒の使用量は、この範囲外であると、共重合体の分子量の制御が困難となる。

30

【0170】

又、共重合反応に使用されるラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を開始できるものであれば、特に限定されるものではなく、通常用いられている有機過酸化触媒やアゾ化合物触媒を使用することができる。

有機過酸化触媒やアゾ化合物触媒を使用したラジカル重合開始剤の中から、重合温度に応じて、適当な半減期のラジカル重合開始剤が1種又は2種以上使用される。ラジカル重合開始剤の使用量は、共重合反応に使用される単量体の合計100重量部に対して、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0171】

共重合反応は、共重合反応に使用される単量体及びラジカル重合開始剤を溶媒に溶解し、攪拌しながら昇温して行ってもよいし、ラジカル重合開始剤を添加した単量体を、昇温、攪拌した溶媒中に滴下して行ってもよい。又、溶媒中にラジカル重合開始剤を添加し昇温した中に単量体を滴下してもよい。反応条件は目標とする分子量に応じて自由に変えることができる。

40

【0172】

又、上述した必須成分として(a)前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b1)エポキシ基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られる共重合体は、更に(e)その他の単量体由来の部分構造を含有していてもよい。

(e)その他の単量体としては、特に制限はなく、(a)、(b1)、及び(b2)(

50

メタ)アクリル酸と共重合しうる化合物であればよい。

【0173】

具体的には、例えば、スチレン、スチレンの -、o -、m -、p - アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体等のビニル芳香族類；ブタジエン、2,3 - ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 - n - プロピル、(メタ)アクリル酸 - i s o - プロピル、(メタ)アクリル酸 - n - ブチル、(メタ)アクリル酸 - s e c - ブチル、(メタ)アクリル酸 - t e r t - ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 - 2 - メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸プロパルギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸アントラニノニル、(メタ)アクリル酸ピペロニル、(メタ)アクリル酸サリチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸クレジル、(メタ)アクリル酸 - 1,1,1 - トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ - n - プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ - イソプロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸3 - (N,N - ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N,N - ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N - ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N - ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N,N - ジ - i s o - プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミド等の(メタ)アクリル酸アミド；(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等のビニル化合物類；シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル類；N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル)マレイミド等のモノマレイミド類；N - (メタ)アクリロイルフタルイミド等が挙げられる。

10

20

30

【0174】

(e)その他の単量体の中で、着色硬化性樹脂組成物に優れた耐熱性、塗膜の強度、及び顔料分散性を付与させるためには、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート等の(e1)芳香族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体が好ましい。

この(e1)芳香族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体に由来する部分構造が(D-1-1)共重合体に含まれる場合、その含有割合は、1~70モル%であるものが好ましく、3~50モル%であるものがより好ましい。

40

【0175】

<(D-1-2)(a)前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b1)エポキシ基含有(メタ)アクリレートを含むエチレン性不飽和基含有単量体を重合して幹樹脂を得、該幹樹脂における(b1)由来のエポキシ基の少なくとも一部に(c)不飽和一塩基酸を反応させ、生じた水酸基の少なくとも一部に(d)多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる(メタ)アクリル系共重合体。> 本発明において、使用できる(D-1)樹脂は、前述した「(a)前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b1)エポキシ基含有(メタ)アクリレート(並びに、必要に応じて(e)その他の単量体)を反応させて得られる(メタ)アク

50

リル系共重合体」の (b 1) 由来のエポキシ基の少なくとも一部に、 (c) 不飽和一塩基酸を付加反応させ、生じた水酸基の少なくとも一部に (d) 多塩基酸無水物を反応させて得られる共重合体 (以下、 (D - 1 - 2) 共重合体と称することがある。) であってもよい。

【 0 1 7 6 】

(c) 不飽和一塩基酸としては、公知のものを使用することができ、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸が挙げられる。具体例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o - 、 m - 、 p - ビニル安息香酸、 - 位がハロアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基などで置換された(メタ)アクリル酸等のモノカルボン酸等が挙げられる。中でも好ましくは(メタ)アクリル酸である。これらの (c) 不飽和一塩基酸を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。このような成分を付加させることにより、本発明で用いる (D) バインダ樹脂に重合性を付与することができる。

10

【 0 1 7 7 】

これら (c) 不飽和一塩基酸は、通常、前記共重合体における (b 1) 由来のエポキシ基の 1 0 ~ 1 0 0 モル%に付加させるが、好ましくは 3 0 ~ 1 0 0 モル%、より好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 モル%に付加させる。(c) 不飽和一塩基酸の付加割合が少なすぎると、濡れ拡がり不十分となる可能性がある。尚、共重合体のエポキシ基に (c) 不飽和一塩基酸を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

【 0 1 7 8 】

更に、(b 1) 由来のエポキシ基に (c) 不飽和一塩基酸を付加させたときに、生じる水酸基に付加させる (d) 多塩基酸またはその無水物としては、公知のものが使用できる。例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、クロレンド酸等の二塩基酸；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸の三塩基以上の酸又はこれらの無水物が挙げられる。

20

【 0 1 7 9 】

中でも、酸無水物が好ましく、特にテトラヒドロ無水フタル酸、及びノ又は無水コハク酸が好ましい。これら (d) 多塩基酸又はその無水物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

これら (d) 多塩基酸又はその無水物は、通常、前記共重合体が有する (b 1) 由来のエポキシ基に、(c) 不飽和一塩基酸を付加させることにより生じる水酸基の 1 0 ~ 1 0 0 モル%に付加させるが、好ましくは 2 0 ~ 9 0 モル%、より好ましくは 3 0 ~ 8 0 モル%に付加させる。尚、当該水酸基に多塩基酸無水物を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

【 0 1 8 0 】

更に、本発明の着色樹脂組成物を光重合性の組成物とする場合には、光に対する感度を向上させるために、前述の多塩基酸無水物を付加させた後、生成したカルボキシ基の一部にグリシジル(メタ)アクリレートや重合性不飽和基を有するグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。又、現像性を向上させるために、生成したカルボキシ基の一部に、重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。又、この両方を付加させてもよい。

40

【 0 1 8 1 】

重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物の具体例としては、フェニル基やアルキル基を有するグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。市販品として、例えば、ナガセ化成工業社製の商品名「デナコール EX - 1 1 1 」、 「デナコール EX - 1 2 1 」、 「デナコール EX - 1 4 1 」、 「デナコール EX - 1 4 5 」、 「デナコール EX - 1 4 6 」、 「デナコール EX - 1 7 1 」、 「デナコール EX - 1 9 2 」、等がある。

【 0 1 8 2 】

尚、 (D - 1 - 2) 共重合体における幹樹脂も、前記 (D - 1 - 1) 共重合体における

50

のと同様に、前述した(e)その他の単量体由来の部分構造を有していてもよい。(e)その他の単量体としては、(D-1-1)共重合体におけるのと同様の化合物が挙げられる。又、好ましいものも同様に、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート等の(e1)芳香族炭化水素を有するエチレン性不飽和単量体である。

【0183】

<(D-1-3)(a)前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b2)(メタ)アクリル酸を含むエチレン性不飽和基含有単量体を反応させて得られる(メタ)アクリル系共重合体>

本発明において、(D)パインダ樹脂として使用できる(D-1)樹脂は、(a)前記一般式(D1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b2)(メタ)アクリル酸を含むエチレン性不飽和基含有単量体を反応させて得られる(メタ)アクリル系共重合体(以下、(D-1-3)共重合体と称することがある。)であってもよい。

10

【0184】

(D-1-3)共重合体においても、(D-1-1)共重合体と同様に、更に前述した(e)その他の単量体由来の部分構造を有していてもよい。(e)その他の単量体としては、(D-1-1)共重合体の項で述べたのと同様の化合物が挙げられ、中でもスチレン、ベンジル(メタ)アクリレート等の(e1)芳香族炭化水素を有するエチレン性不飽和単量体が好ましい。

【0185】

この(e1)芳香族炭化水素基を有するエチレン性不飽和単量体に由来する部分構造が(D-1-3)共重合体に含まれる場合、その含有割合は、1~70モル%であるものが好ましく、3~50モル%であるものがより好ましい。

20

尚、本発明の着色樹脂組成物に使用される(D-1)樹脂のGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、3000~100000であることが好ましく、4000~50000であることがより好ましい。分子量が3000未満であると、耐熱性や膜強度に劣る可能性があり、100000を超えると現像液に対する溶解性が不足する傾向がある。又、分子量分布の目安として、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比は、2.0~5.0が好ましい。

【0186】

又、本発明の着色樹脂組成物に使用される(D-1)樹脂の酸価は、通常10~200mg KOH/g、好ましくは15~150mg KOH/g、更に好ましくは25~100mg KOH/gである。

30

<(D-2)主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂(以下、(D-2)樹脂と称することがある。)>

(D-2)主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有していれば特に限定されず、通常、カルボキシル基を含有する重合性モノマーを重合して得られる。

【0187】

カルボキシル基含有重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルフタル酸等のビニル系モノマー；アクリル酸に -カプロラクトン、 -プロピオラクトン、 -ブチロラクトン、 -バレロラ

40

50

クトン等のラクトン類を付加させたものであるモノマー；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにコハク酸、マレイン酸、フタル酸、或いはそれらの無水物等の酸或いは無水物を付加させたモノマー等が挙げられる。これらは複数種使用してもよい。

【0188】

中でも好ましいのは、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸であり、更に好ましいのは、（メタ）アクリル酸である。

又、（D-2）樹脂は、上記のカルボキシル基含有重合性モノマーに、カルボキシル基を有さない他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

他の重合性モノマーとしては、特に限定されないが、特開2009-52010号公報に記載されているもの等が挙げられる。又、これら重合性モノマーのうち、顔料分散性に優れる点からは、特にベンジル（メタ）アクリレートを含む共重合体樹脂が好ましい。

10

【0189】

尚、本発明の着色樹脂組成物に用いる（D-2）樹脂の酸価は、通常30～500mg KOH/g、好ましくは40～350mg KOH/g、更に好ましくは50～300mg KOH/gである。又、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000～80000、好ましくは3000～50000、更に好ましくは4000～30000である。

【0190】

<（D-3）（D-2）の樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂（以下、（D-3）樹脂と称することがある。）>

20

前記（D-2）主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂の、カルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂も好ましい。

エポキシ基含有不飽和化合物としては、分子内にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0191】

例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジル-エチルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、（イソ）クロトン酸グリシジルエーテル、N-（3,5-ジメチル-4-グリシジル）ベンジルアクリルアミド、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等の非環式エポキシ基含有不飽和化合物も挙げることができるが、耐熱性や、顔料の分散性の観点から、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

30

【0192】

ここで、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては、その脂環式エポキシ基として、例えば、2,3-エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、7,8-エポキシ〔トリシクロ〔5.2.1.0〕デシ-2-イル〕基等が挙げられる。又、エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基に由来するものであるのが好ましい。

【0193】

上記一般式（3a）～（3m）、 R^{11} は水素原子又はメチル基を、 R^{12} はアルキレン基を、 R^{13} は2価の炭化水素基をそれぞれ示し、nは1～10の整数である。

40

一般式（3a）～（3m）における、 R^{12} のアルキレン基は、炭素数1～10であるものが好ましい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示できるが、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基である。

【0194】

又、 R^{13} の炭化水素基としては、炭素数が1～10であるものが好ましく、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。これら脂環式エポキシ基含有不飽和化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、一般式（3c）で表される化合物が好ましく、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

50

【0195】

前記(D-2)の樹脂のカルボキシル基部分に、前記エポキシ基含有不飽和化合物を付加させるには、様々な手法を用いることができる。例えば、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物とを、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン；ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；ピリジン、トリフェニルホスフィン等の触媒の存在下、有機溶媒中、反応温度50～150で数時間～数十時間反応させることにより、樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物を導入することができる。

10

【0196】

エポキシ基含有不飽和化合物を導入したカルボキシル基含有樹脂の酸価は、通常10～200mg KOH/g、好ましくは20～150mg KOH/g、更に好ましくは30～150mg KOH/gである。又、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000～100000、好ましくは4000～50000、更に好ましくは5000～30000である。

【0197】

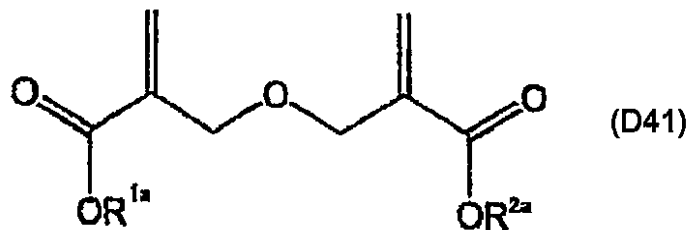
<(D-4)(メタ)アクリル系樹脂(以下、(D-4)樹脂と称することがある。)>

(メタ)アクリル系樹脂としては、例えば特開2006-161035号公報等に記載の下記一般式(D41)で示される化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー等が挙げられる。

20

【0198】

【化46】



30

【0199】

(上記一般式(D41)中、R^{1a}及びR^{2a}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を示す。)

尚、本発明の着色樹脂組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、上述の(D-1)～(D-4)樹脂以外のバインダ樹脂を含有していてもよい。又、本発明の着色樹脂組成物に用いる(D)バインダ樹脂としては、前述の各種樹脂のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0200】

更に、(D)バインダ樹脂全量の含有割合は、全固形分中、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上であり、又、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下である。(D)バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、膜が脆くなり、基板への密着性が低下する場合がある。逆に、多すぎた場合、露光部への現像液の浸透性が高くなり、画素の表面平滑性や感度が悪化することがある。

40

【0201】

<溶媒>

溶媒は、本発明において、上記成分のほか、場合により配合したこれら以外の成分等を溶解又は分散させ、粘度を調節する機能を有する。

溶媒としては、特に制限がなく、各成分を溶解又は分散させることができるものであれ

50

ばよい。このような溶媒としては、例えば国際公開公報WO 2009/107734等に記載の溶剤等が挙げられる。

【0202】

又、これら溶剤に該当する市販のものとしては、ミネラルスピリット、バルソル#2、アブコ#18ソルベント、アブコシンナー、ソーカルソルベントNo.1及びNo.2、ソルベッソ#150、シェルTS28ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム(いずれも商品名)などが挙げられる。これら溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0203】

尚、本発明の着色樹脂組成物全体に占める溶媒の含有割合は、特に制限されないが、その上限は通常99重量%以下とし、塗布に適した粘性等をも考慮すれば、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。

<(E)重合性モノマー>

本発明の着色樹脂組成物は、必要に応じ更に上記以外の成分を含有していてもよい。このような成分としては、(E)重合性モノマー、(F)光重合開始剤類及び/又は熱重合開始剤類、界面活性剤、熱重合防止剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、密着向上剤、現像改良剤、染料等が挙げられる。

【0204】

(E)重合性モノマーとしては、例えば国際公開公報WO 2009/107734等に記載のものなどが挙げられる。

これらモノマーは1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いても良い。又、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

【0205】

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mg KOH/gであり、特に好ましくは5~30mg KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣る傾向がある。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

【0206】

又、より好ましい酸基を有する多官能モノマーは、東亜合成社製TO1382として市販されているジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、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ペンタアクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物である。この多官能モノマーの他の多官能モノマーを組み合わせ使用することもできる。

【0207】

(E)重合性モノマーの配合率は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常0重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは70重量%以下、更に好ましくは50重量%以下、特に好ましくは40重量%以下である。

<(F)光重合開始剤類及び/又は熱重合開始剤類>

本発明の着色樹脂組成物は、塗膜を硬化させる目的で、(F)光重合開始剤類、及び/又は熱重合開始剤類を更に含むことが好ましい。但し、硬化の方法はこれらの開始剤によるもの以外でもよい。

【0208】

特に、本発明の着色樹脂組成物が、(D)バインダ樹脂成分としてエチレン性二重結合を有する樹脂を含む場合や、前述する(E)重合性モノマー成分としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収し、又は光増感されて分解反応あるいは水素引き抜き反応

10

20

30

40

50

を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する光重合開始剤類、及び/又は熱によって重合活性ラジカルを発生する熱重合開始剤類を含有することが好ましい。

【0209】

尚、本発明において、光重合開始剤類としての(F)成分とは、光重合開始剤(以下、(F-1)成分と称することがある。)に重合加速剤(以下、(F-2)成分と称することがある。)、増感色素(以下、(F-3)成分と称することがある。)等の付加剤が併用されている混合物を意味する。

<光重合開始剤類>

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい(F)光重合開始剤類は、通常、(F-1)光重合開始剤と、必要に応じて添加される(F-3)増感色素、(F-2)重合加速剤等の付加剤との混合物として用いられ、光を直接吸収し、或いは光増感されて分解反応または水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する成分である。

10

【0210】

(F)光重合開始剤類を構成する(F-1)光重合開始剤としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報等に記載のチタノセン誘導体類；特開平10-300922号、特開平11-174224号、特開2000-56118号各公報等に記載されるヘキサアリアルピイミダゾール誘導体類；特開平10-39503号公報等に記載のハロメチル化オキサジアゾール誘導体類、ハロメチル-s-トリアジン誘導体類、N-フェニルグリシン等のN-アリアル- -アミノ酸類、N-アリアル- -アミノ酸塩類、N-アリアル- -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 -アミノアルキルフェノン誘導体類；特開2000-80068号公報等に記載のオキシムエステル系誘導体類等が挙げられる。

20

【0211】

具体的には、例えば国際公開公報2009/107734等に記載の光重合開始剤等が挙げられる。

これら光重合開始剤の中では、 -アミノアルキルフェノン誘導体類、オキシムエステル系誘導体類、ピイミダゾール誘導体類、アセトフェノン誘導体類、及びチオキサントン誘導体類がより好ましい。

【0212】

又、本発明の着色樹脂組成物は、特に(F)光重合開始剤類を含む場合、必要に応じて更に(F-2)重合加速剤を配合することができる。(F-2)重合加速剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のN,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル類；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、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物；脂肪族多官能メルカプト化合物等のメルカプト化合物類等が挙げられる。

30

【0213】

これらの(F-1)光重合開始剤及び(F-2)重合加速剤は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物において、更に(F)光重合開始剤類に、感応感度を高める目的で(F-3)増感色素が用いられることがある。(F-3)増感色素は、画像露光光源の波長に応じて、適切なものが用いられるが、例えば特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報等に記載のキサンテン系色素；特開平3-239703号、特開平5-289335号各公報等に記載の複素環を有するクマリン系色素；特開平3-239703号、特開平5-289335号各公報等に記載の3-ケトクマリン系色素；特開平6-19240号公報等に記載のピロメテン系色素；特開昭47-2528号、特開昭54-155292号、特公昭45-37377号、特開昭48-84183号、特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号、特開昭59-56403号、特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報等に記載の

40

50

ジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

【0214】

これら(F-3)増感色素のうち好ましいものは、アミノ基含有増感色素であり、更に好ましいものは、アミノ基およびフェニル基を同一分子内に有する化合物である。(F-3)増感色素として特に好ましいのは、例えば、特開2009-25813号公報等に記載の化合物等が挙げられる。

(F-3)増感色素もまた1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0215】

本発明の着色樹脂組成物において、これら(F)光重合開始剤類((F-1)光重合開始剤、(F-2)重合加速剤及び(F-3)増感色素)の含有割合は、全固形分中、通常0重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、又、通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

<熱重合開始剤類>

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい熱重合開始剤類の具体例としては、アゾ系化合物、有機過酸化物、及び過酸化水素等を挙げることができる。これらのうち、アゾ系化合物が好適に用いられる。

【0216】

アゾ系化合物、有機過酸化物、及び過酸化水素の具体例としては、例えば特開2009-7560号公報等に記載の化合物などが挙げられる。

尚、上述した(F-1)光重合開始剤の中には、例えばアミノアルキルフェノン誘導体のように熱重合開始剤としても働くものがある。そのため、熱重合開始剤として、(F-1)光重合開始剤の例として挙げた中から選択した化合物を使用してもよい。

【0217】

これらの熱重合開始剤類は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

尚、本発明において、熱重合開始剤類の含有割合は、着色樹脂組成物の全固形分中0~30重量%、特に0~20重量%の範囲とすることが好ましい。

<界面活性剤>

本発明の着色樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性界面活性剤等、各種のものを用いることができるが、電圧保持率や有機溶媒に対する相溶性等の諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0218】

界面活性剤としては、例えば特開2009-25813号公報記載のものを使用できる。

これら界面活性剤の含有割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中において、好ましくは0.001重量%以上、より好ましくは0.005重量%以上、更に好ましくは0.01重量%以上である。又、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下の範囲で用いられる。

【0219】

<顔料分散液及び着色樹脂組成物の調製方法>

本発明の着色樹脂組成物は、当該組成物を構成する材料を一度に、又は順次混合して調製してもよいが、以下に述べるように、予め顔料分散液を調製し、これに他の成分を混合することが好ましい。

以下、本発明の顔料分散液及び着色樹脂組成物を調製する方法の一例を説明するが、調製方法に特に制限はなく、以下に述べる方法に限定されるわけではない。

【0220】

又、本発明の顔料分散液及び着色樹脂組成物は、前述したように「本発明の効果」等の点から、カラーフィルタ用顔料分散液及び着色樹脂組成物として用いることが好ましい。具体的には、カラーフィルタの画素形成用の材料として用いることが好ましい。

尚、本発明の顔料分散液及び着色樹脂組成物は、適用したいカラーフィルタの製造プロ

10

20

30

40

50

セスに応じて、光硬化性（光重合性）であっても熱重合性であってもよい。

【0221】

本発明の着色樹脂組成物は、先ず、少なくとも（A）顔料、（B）酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩、及び任意に分散樹脂、溶媒等を含む顔料分散液を調製し、これと（D）バインダ樹脂、及び任意に用いられる（E）重合性モノマー等、他の成分を混合して調製することが好ましい。

本発明における（B）酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩は、特に微粒化工程及び／又は分散処理工程に用いるのが好ましい。

微粒化工程としては、顔料及び添加剤を機械的に粉碎して粒径を細かくする磨砕法が挙げられる。磨砕法は顔料及び／又は添加剤をボールミル、サンドミル又はニーダーを用いて、磨砕剤として食塩などの水溶性無機塩、及び必要に応じてそれらを溶解しない水溶性有機溶剤とともに磨砕した後に、水洗などにより磨砕剤及び水溶性有機溶剤を除去して一次粒子を細かくする方法で、比較的均一な顔料及び／又は添加剤粒子が得られる。しかしながらこの微粒化工程時に発生する熱などのエネルギーにより顔料微粒子が結晶転移する現象が起こりやすいが、本発明における（B）酸性基を有する水溶性染料のアルカリ土類金属塩の共存下ではこの現象を抑制することが可能となる。

また、分散処理工程においては、（A）顔料を分散させてインキ状液体（顔料分散体又は顔料分散液）とする。この分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を使用することができる。この分散処理を行なうことによって顔料が微粒子化されるため、着色樹脂組成物の塗布特性が向上し、製品のカラーフィルタ基板等の透過率が向上する。

【0222】

サンドグラインダーを用いて分散処理を行なう場合は、0.1～数mm径のガラスビーズ、又はジルコニアビーズを用いるのが好ましい。分散処理する際の温度は、通常0以上、好ましくは室温以上、又、通常100以下、好ましくは80以下の範囲に設定する。尚、分散時間は、インキ状液体の組成、及びサンドグラインダーの装置の大きさ等により適正時間が異なるため、適宜調整する必要がある。

【0223】

上記分散処理によって得られた顔料分散液に、（D）バインダ樹脂、及び任意に用いられる（E）重合性モノマー、（F）光重合開始剤類、及び／又は熱重合開始剤類、界面活性剤など、他の成分を混合し、均一な分散溶液とすることにより着色樹脂組成物を得る。尚、分散処理工程及び混合処理の各工程において、微細なゴミが混入することがあるため、得られたインキ状液体をフィルタ等によって濾過処理することが好ましい。

【0224】

<着色樹脂組成物の応用>

本発明の着色樹脂組成物は、通常、すべての構成成分が溶媒中に溶解或いは分散された状態である。これが基板上へ供給され、カラーフィルタや、表示装置の構成部材が形成される。

以下、本発明の着色樹脂組成物の応用例として、カラーフィルタの画素としての応用、及びそれらを用いた液晶表示装置（パネル）並びに有機ELディスプレイについて説明する。

【0225】

<カラーフィルタ基板の製造>

次に、本発明のカラーフィルタ（以下、「カラーフィルタ基板」と称することがある。）について説明する。

本発明のカラーフィルタは、基板上に上述の着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有することを特徴とする。

【0226】

<透明基板（支持体）>

カラーフィルタの透明基板としては、透明で適度の強度があれば、その材質は特に限定

10

20

30

40

50

されるものではない。材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂シート、又は各種ガラス等が挙げられる。これらの中で、耐熱性の観点からガラスまたは耐熱性樹脂が好ましい。

【0227】

透明基板及びブラックマトリクス形成基板には、接着性等の表面物性の改良のため、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤や、ウレタン系樹脂等の各種樹脂の薄膜形成処理等を行なってもよい。透明基板の厚さは、通常0.05mm以上、好ましくは0.1mm以上、また、通常10mm以下、好ましくは7mm以下の範囲とされる。また、各種樹脂の薄膜形成処理を行なう場合、その膜厚は、通常0.01 μ m以上、好ましくは0.05 μ m以上、また、通常10 μ m以下、好ましくは5 μ m以下の範囲である。

10

【0228】

<ブラックマトリクス>

上述の透明基板上にブラックマトリクスを設け、更に通常は赤色、緑色、青色の画素画像を形成することにより、本発明に係るカラーフィルタを製造することができる。本発明の着色樹脂組成物は、通常赤色、緑色および青色である画素の形成用塗布液として使用される。

20

【0229】

ブラックマトリクスは、遮光金属薄膜又はブラックマトリクス形成用塗布液(本発明の着色樹脂組成物であってもよい)を利用して、透明基板上に形成される。遮光金属材料としては、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物、ニッケルとタンゲステン合金等が用いられ、これらを複数層状に積層させたものであってもよい。

これらの金属遮光膜は、一般にスパッタリング法によって形成され、ポジ型フォトリソストにより、膜状に所望のパターンを形成した後、クロムに対しては硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸、及び/又は硝酸とを混合したエッチング液を用い、その他の材料に対しては、材料に応じたエッチング液を用いて蝕刻され、最後にポジ型フォトリソストを専用の剥離剤で剥離することによって、ブラックマトリクスを形成することができる。

30

【0230】

この場合、まず、蒸着又はスパッタリング法等により、透明基板上にこれら金属又は金属・金属酸化物の薄膜を形成する。次いで、この薄膜上に着色樹脂組成物の塗布膜を形成した後、ストライプ、モザイク、トライアングル等の繰り返しパターンを有するフォトマスクを用いて、塗布膜を露光・現像し、レジスト画像を形成する。その後、この塗布膜にエッチング処理を施してブラックマトリクスを形成することができる。

【0231】

ブラックマトリクス形成用塗布液を利用する場合は、黒色顔料を含有する着色樹脂組成物を使用して、ブラックマトリクスを形成する。例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等の黒色顔料単独又は複数、もしくは、無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択される赤色、緑色、青色等の混合による黒色顔料を含有する着色樹脂組成物を使用し、以下の赤色、緑色、青色の画素画像を形成する方法と同様にして、ブラックマトリクスを形成することができる。

40

【0232】

尚、インクジェット方式にてカラーフィルタ(の画素)を作製する場合、まず基板上に隔壁パターン(ブラックマトリクス)を設け、そのパターン内(以下「画素バンク内」と称することがある。)に画素形成用のインク(着色樹脂組成物)をダイレクトに付与し、カラーフィルタを作製する。インクの微小液滴を所望の位置に描画できるため、カラーフィルタの高生産性、低コスト化が達成できる。

50

【0233】

インクジェット方式によるカラーフィルタのブラックマトリックスは、従来必要とされている遮光機能のみならず、画素バンク内に打ち込まれたRGBインクが混色しないための隔壁としての機能も果たしているため、従来のフォトリソグラフィ法によるカラーフィルタの場合に比べ、膜厚が厚い（通常は膜厚1.5 μm以上、好ましくは1.8～2.5 μm程度、より好ましくは2.0～2.3 μm程度の厚さである。）という特徴がある。また、RGBインクの混色を防ぐために、ブラックマトリックスの上面に撥液処理を施す場合が多い。

【0234】

従って、従来用いられてきた金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物や、ニッケルとタングステン合金等の遮光金属材料からなるブラックマトリックスより、黒色色材を含む感光性材料を用いて形成された、樹脂ブラックマトリックスの方が好ましい。

10

インクジェット方式にて本発明のカラーフィルタを作製する場合、樹脂ブラックマトリックスは上述のようにブラックマトリックス用感光性着色樹脂組成物を用いて、一般的なフォトリソグラフィ法にて形成すればよい。続いて、透明基板表面の親水化とブラックマトリックスパターンの撥液化を、各々化学的処理あるいは物理的処理により施す。

【0235】

<画素の形成>

画素の形成方法は、使用する着色樹脂組成物の種類により異なる。まずは、着色樹脂組成物として光重合性組成物を用い、フォトリソグラフィ法にて画素を形成する場合を例に説明する。

20

ブラックマトリックスを設けた透明基板上に、赤色、緑色、青色のうち一色の着色樹脂組成物を塗布し、乾燥した後、塗布膜の上にフォトマスクを重ね、このフォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化又は光硬化により画素画像を形成させ、着色層を作成する。この操作を、赤色、緑色、青色の三色の着色樹脂組成物について各々行なうことによって、カラーフィルタ画像を形成することができる。

【0236】

着色樹脂組成物の塗布は、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法等によって行なうことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液使用量が大幅に削減され、かつ、スピンコート法によった際に付着するミスト等の影響が全くなく、更には異物発生が抑制される等、総合的な観点から好ましい。

30

【0237】

塗布膜の厚さは、大き過ぎるとパターン現像が困難となるとともに、液晶セル化工程でのギャップ調整が困難となることがある一方で、小さ過ぎると顔料濃度を高めることが困難となり、所望の色発現が不可能となることがある。塗布膜の厚さは、乾燥後の膜厚として、通常0.2 μm以上、好ましくは0.5 μm以上、より好ましくは0.8 μm以上、また、通常20 μm以下、好ましくは10 μm以下、より好ましくは5 μm以下の範囲である。

40

【0238】

次に、インクジェット方式にて画素を形成する場合について説明する。

樹脂ブラックマトリックスを設けた基板上の画素バンク内に、本発明の着色樹脂組成物を用いてインクジェット装置により描画し、乾燥および光硬化および/または熱硬化にて該組成物を完全に硬化させ、画素を形成することによりカラーフィルタを得る。なお、画素形成用の着色樹脂組成物としては、R（赤）、G（緑）、B（青）の3色が使用される場合が多いが、これらに限定されない。

【0239】

<塗布膜の乾燥>

基板に着色樹脂組成物を塗布してなる塗布膜の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン

50

、コンベクションオープンを使用した乾燥法によるのが好ましい。通常は、予備乾燥の後、再度加熱させて乾燥させる。

予備乾燥の条件は、前記溶媒成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて適宜選択することができる。乾燥温度及び乾燥時間は、溶媒成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて選択されるが、具体的には、乾燥温度は通常40以上、好ましくは50以上、また、通常80以下、好ましくは70以下の範囲であり、乾燥時間は通常15秒以上、好ましくは30秒以上、また、通常5分間以下、好ましくは3分間以下の範囲である。

【0240】

再加熱乾燥の温度条件は、予備乾燥温度より高い温度が好ましく、具体的には、通常50以上、好ましくは70以上、また、通常200以下、好ましくは160以下、特に好ましくは130以下の範囲である。また、乾燥時間は、加熱温度にもよるが、通常10秒以上、中でも15秒以上、また、通常10分以下、中でも5分の範囲とするのが好ましい。乾燥温度は、高いほど透明基板に対する接着性が向上するが、高過ぎるとポリマーが分解し、熱重合を誘発して現像不良を生ずる場合がある。なお、この塗布膜の乾燥工程としては、温度を高めず減圧チャンバー内で乾燥を行なう減圧乾燥法を用いてもよい。好ましい乾燥条件は、0.1~1 Torr、乾燥時間は10秒~60分の範囲である。

【0241】

又、本発明の着色樹脂組成物が光重合性である場合は、この乾燥工程に続き、露光工程を行う。

<露光工程>

画像露光は、着色樹脂組成物の塗布膜上に、ネガのマトリクスパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線又は可視光線の光源を照射して行なう。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、光重合性層上にポリビニルアルコール層等の酸素遮断層を形成した後に露光を行なってもよい。

【0242】

上記の画像露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。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、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルタを利用することもできる。

【0243】

本発明のカラーフィルタをフォトリソグラフィ法にて作製した場合は、さらに現像工程に移る。

<現像工程>

本発明のカラーフィルタは、本発明の着色樹脂組成物を用いた塗布膜に対し、上記の光源によって画像露光を行なった後、有機溶媒、又は、界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液を用いて現像を行なうことによって、基板上に画像を形成して製造することができる。この水溶液には、更に有機溶媒、緩衝剤、錯化剤、染料又は顔料を含ませることができる。

【0244】

アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ性化合物や、モノ-ジ-又はトリエタノールアミン、モノ-ジ-又はトリメチルアミン、モノ-ジ-又はトリエチルアミン、モノ-又はジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノ-ジ-又はトリエチルアミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン等の有機アルカリ性化合物が挙げられる。

【 0 2 4 5 】

これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルピタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が挙げられる。

【 0 2 4 6 】

有機溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。有機溶媒は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

現像処理の条件には特に制限はないが、現像温度は通常10以上、中でも15以上、更には20以上、また、通常50以下、中でも45以下、更には40以下の範囲が好ましい。現像方法は、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法等の何れかの方法によることができる。

【 0 2 4 7 】

< 熱硬化（焼成）処理 >

現像後のカラーフィルタには、熱硬化処理を施すことが好ましい。この際の熱硬化処理条件は、温度は通常100以上、好ましくは150以上、また、通常280以下、好ましくは250以下の範囲で選ばれ、時間は5分間以上、60分間以下の範囲で選ばれる。これら一連の工程を経て、一色のパターンニング画像形成は終了する。この工程を順次繰り返し、ブラック、赤色、緑色、青色をパターンニングし、カラーフィルタを形成する。なお、4色のパターンニングの順番は、上記した順番に限定されるものではない。

【 0 2 4 8 】

又、インクジェット方式にてカラーフィルタを作製する場合において、本発明の着色樹脂組成物が光重合性である場合は前記露光工程後、熱硬化性である場合はインクジェット方式による塗布工程後に、熱硬化処理を行う。好ましい熱硬化処理の条件は、上述と同様である。

尚、本発明のカラーフィルタは、上記した製造方法の他に、(1)バインダ樹脂としてポリイミド系樹脂を含む、本発明の着色樹脂組成物を、基板に塗布し、エッチング法により画素画像を形成する方法によっても作製することができる。又、(2)本発明の着色樹脂組成物を着色インキとして用い、印刷機によって、透明基板上に直接画素画像を形成する方法、(3)本発明の着色樹脂組成物を電着液として用い、基板をこの電着液に浸漬させ所定パターンにされたITO電極上に、着色膜を析出させる方法、更に、(4)本発明の着色樹脂組成物を塗布したフィルムを、透明基板に貼りつけて剥離し、画像露光、現像し画素画像を形成する方法、(5)本発明の着色樹脂組成物を着色インキとして用い、インクジェットプリンターにより画素画像を形成する方法等によっても作製することができる。

【 0 2 4 9 】

カラーフィルタの作製方法は、本発明の着色樹脂組成物の組成に応じ、これに適した方法が採用される。

< 透明電極の形成 >

本発明のカラーフィルタは、このままの状態画像上にITO等の透明電極を形成して、カラーディスプレイ、液晶表示装置等の部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を高めるため、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミド等のトップコート層を設けることもできる。また一部、平面配向型駆動方式（IPSモード）等の用途においては、透明電極を形成しないこともある。

【 0 2 5 0 】

< 液晶表示装置（パネル） >

次に、本発明の液晶表示装置（パネル）の製造法について説明する。本発明の液晶表示装置は、通常、上記本発明のカラーフィルタ上に配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサを散布した後、対向基板と貼り合わせて液晶セルを形成し、形成した液晶セルに液晶を注入し、対向電極に結線して完成する。配向膜は、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。配向膜の形成には、通常、グラビア印刷法及び／又はフレキソ印刷法が採用され、配向膜の厚さは数10nmとされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行なった後、紫外線の照射やラビング布による処理によって表面処理し、液晶の傾きを調整しうる表面状態に加工される。

【0251】

スペーサは、対向基板とのギャップ（隙間）に応じた大きさのものが用いられ、通常2～8μmのものが好適である。カラーフィルタ基板上に、フォトリソグラフィ法によって透明樹脂膜のフォトスペーサ（PS）を形成し、これをスペーサの代わりに活用することもできる。対向基板としては、通常、アレイ基板が用いられ、特にTFT（薄膜トランジスタ）基板が好適である。

【0252】

対向基板との貼り合わせのギャップは、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常2μm以上、8μm以下の範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂等のシール材によって封止する。シール材は、UV照射及び／又は加熱することによって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

周辺をシールされた液晶セルは、パネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧とし、上記液晶注入口を液晶に浸漬した後、チャンバー内をリークすることによって、液晶を液晶セル内に注入する。液晶セル内の減圧度は、通常 1×10^{-2} Pa以上、好ましくは 1×10^{-3} Pa以上、また、通常 1×10^{-7} Pa以下、好ましくは 1×10^{-6} Pa以下の範囲である。また、減圧時に液晶セルを加熱するのが好ましく、加熱温度は通常30以上、好ましくは50以上、また、通常100以下、好ましくは90以下の範囲である。

【0253】

減圧時の加熱保持は、通常10分間以上、60分間以下の範囲とされ、その後、液晶中に浸漬される。液晶を注入した液晶セルは、液晶注入口を、UV硬化樹脂を硬化させて封止することによって、液晶表示装置（パネル）が完成する。液晶の種類には特に制限がなく、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物等、従来から知られている液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶等の何れでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スメスティック液晶及びコレステリック液晶等が知られているが、何れであってもよい。

【0254】

<有機ELディスプレイ>

本発明のカラーフィルタを用いて有機ELディスプレイを作成する場合、例えば図4に示すように、まず透明支持基板10上に、着色樹脂組成物により形成されたパターン（画素20、または隣接する画素20の間に設けられた樹脂ブラックマトリックス（図示せず））が形成されてなるカラーフィルタを作製し、該カラーフィルタ上に有機保護層30および無機酸化膜40を介して有機発光体500を積層することによって、有機EL素子を作製することができる。なお、画素20の内、少なくとも一つは本発明の着色樹脂組成物を用いて作製されたものである。

【0255】

有機発光体500の積層方法としては、カラーフィルタ上面へ透明陽極50、正孔注入層51、正孔輸送層52、発光層53、電子注入層54、および陰極55を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体500を無機酸化膜40上に貼り合わせる方法などが挙げられる。このようにして作製された有機EL素子100を用い、例えば「有機ELディスプレイ」（オーム社、2004年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載された方法等にて、有機ELディスプレイを作製することができる。

10

20

30

40

50

尚、本発明のカラーフィルタは、パッシブ駆動方式の有機ELディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機ELディスプレイにも適用可能である。

【実施例】

【0256】

以下に、実施例、及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。尚、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[1] 化合物の合成

<合成例1：化合物1の合成>

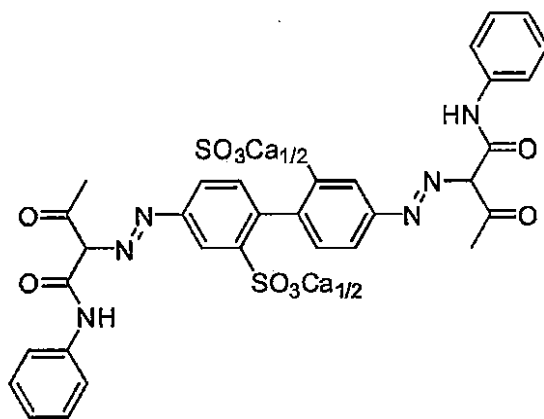
2, 2'-ベンジジンジスルホン酸(6.88g、0.020mol)を水(200ml)に加えて温度を5℃にした後、35%塩酸(10.3g、0.080mol)、及び23%亜硝酸ナトリウム水溶液(13.2g、0.044mol)を加え、30分間攪拌してテトラゾニウム塩を得た。アセト酢酸アニリド(7.09g、0.040mol)をメタノール/水混合溶液(240ml/120ml)に溶解させ、5℃に冷却した液に上記のテトラゾニウム塩液を5℃~10℃で20%炭酸ナトリウム水溶液を加えながら、溶液のpH=6~8に保ち、30分間かけて滴下した。更に2時間5℃で攪拌した。得られた沈殿物をろ過して水で洗浄し、60℃の減圧下で乾燥してナトリウム塩のアゾ化合物を得た(3.8g、収率25%)。

【0257】

上記方法で得られたアゾ化合物(3.8g、0.0050mol)に水(3800ml)を加えて1時間攪拌した後、20%塩化カルシウム水溶液(4.2g、0.0080mol)を加えて3時間攪拌した。得られた沈殿物をろ過し、水(700ml)で洗浄したのち60℃の減圧下で乾燥して下記化合物1(3.5g、収率92%)を得た。化合物1をNMP/MeOHの混合溶媒にて溶解させ、0.1%HCOOH Water/MeOH=8/2の測定溶媒を用いてWaters社製のLCT Premier XEにてESI(electro-spray ionization)手法による質量分析を行ったところ、m/z=719.1[Mw-(Ca-H)]のピークを観測し目的の下記化合物1が生成していることを確認した。

【0258】

【化47】



化合物1

【0259】

<合成例2：化合物2の合成>

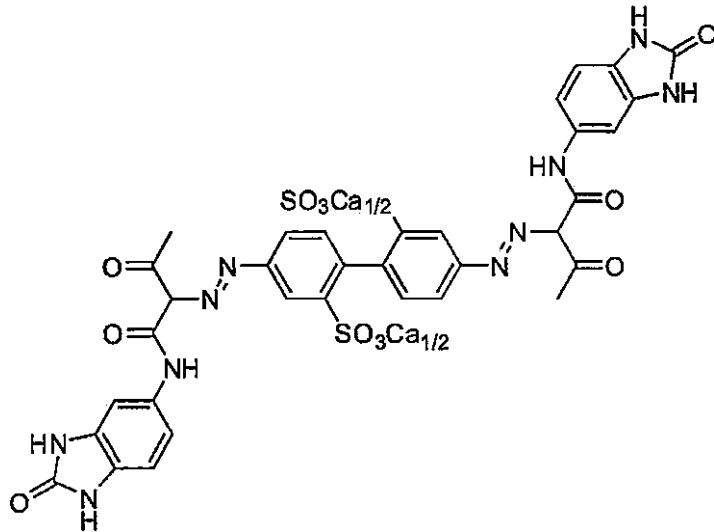
上記化合物1の合成において、カップラー成分としてアセト酢酸アニリドの代わりに5-(アセトアセトアミド)-2-ベンズイミダゾリノンを用いた以外、前記合成例1と同様に行った。

得られた化合物2を前記合成例1と同様の手法により質量分析を行ったところ、m/z

= 831.1 [Mw - (Ca - H)] のピークを観測し目的の下記化合物 2 が生成していることを確認した。

【0260】

【化48】



10

化合物 2

20

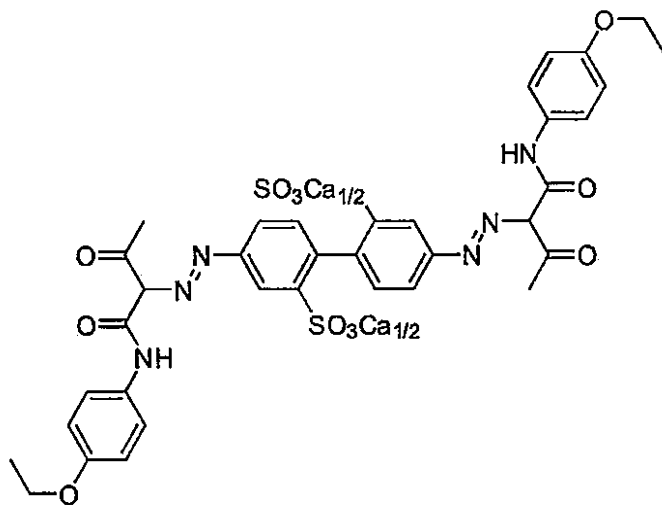
【0261】

< 合成例 3 : 化合物 3 の合成 >

上記化合物 1 の合成において、カップラー成分としてアセト酢酸アニリドの代わりに p - アセトアセトフェネチジドを用いた以外、合成例 1 と同様に行った。得られた化合物 3 を前記合成例 1 と同様の手法により質量分析を行ったところ、m/z = 807.2 [Mw - (Ca - H)] のピークを観測し目的の下記化合物 3 が生成していることを確認した。

【0262】

【化49】



30

化合物 3

40

【0263】

< 合成例 4 : 化合物 4 の合成 >

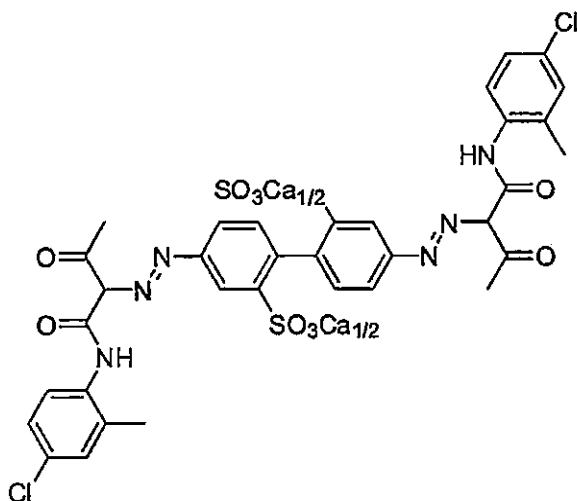
上記化合物 1 の合成において、カップラー成分としてアセト酢酸アニリドの代わりに 4' - クロロ - 2' - メチルアセトアセトアニリドを用いた以外合成例 1 と同様に行った。化合物 4 を前記合成例 1 と同様の手法により質量分析を行ったところ、m/z = 817.2 [Mw - (Ca - H)] のピークを観測し目的の下記化合物 4 が生成していることを確認した。

50

1 [Mw - (Ca - H)] のピークを観測し目的の下記化合物 4 が生成していることを確認した。

【0264】

【化50】



10

化合物 4

20

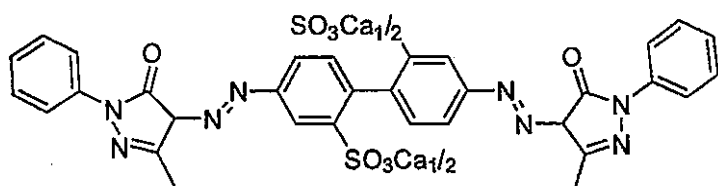
【0265】

<合成例 5 : 化合物 5 の合成>

上記化合物 1 の合成において、カップラー成分としてアセト酢酸アニリドの代わりに 3 - メチル - 1 - フェニル - 5 - ピラゾロンを用いた以外、合成例 1 と同様に行った。

【0266】

【化51】



30

化合物 5

【0267】

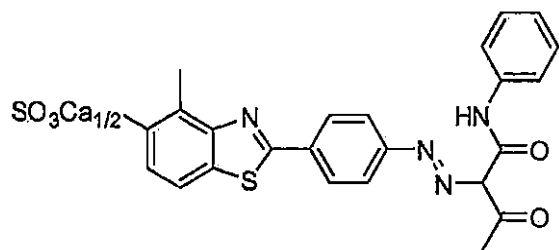
<合成例 6 : 化合物 6 の合成>

6 - メチル - 2 - [4 - [[2 - オキソ - 1 - [(フェニルアミノ) カルボニル] プロピル] アゾ] フェニル] - 7 - ベンゾチアゾールスルホン酸ナトリウム (143 g、0 . 27 mol) を水 (14300 ml) に加えて 1 時間攪拌した。その後 20 % 塩化カルシウム水溶液 (300 g、0 . 54 mol) を加えて 3 時間攪拌した。得られた沈殿物をろ過して水 (7000 ml) で洗浄したのち乾燥して下記化合物 6 (128 g、収率 90 %) を得た。化合物 6 を前記合成例 1 と同様の手法により質量分析を行ったところ、m/z = 508 . 1 [Mw - (Ca - H)] のピークを観測し目的の下記化合物 6 が生成していることを確認した。

40

【0268】

【化52】



化合物6

10

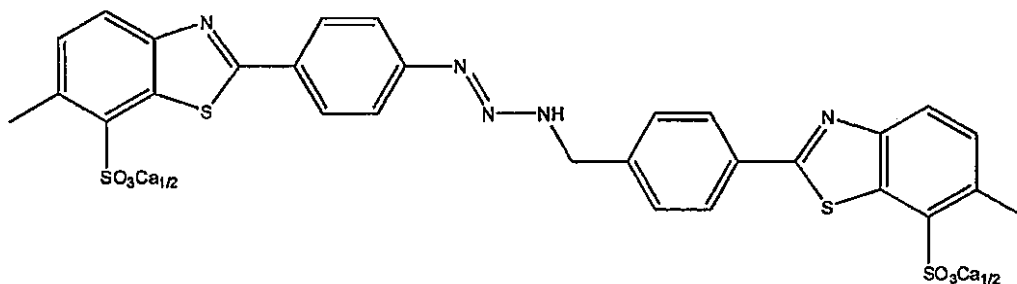
【0269】

<合成例7：化合物7の合成>

6-メチル-2-[4-[2-オキソ-1-[(フェニルアミノ)カルボニル]プロピル]アゾ]フェニル]-7-ベンゾチアゾールスルホン酸ナトリウムの代わりに2,2'-[トリアゼン-1,3-ジイルジ-4,1-フェニレン]ビス(6-メチル-7-ベンゾチアゾールスルホン酸)二ナトリウムを用いた以外、合成例5と同様に行った。

【0270】

【化53】



化合物7

20

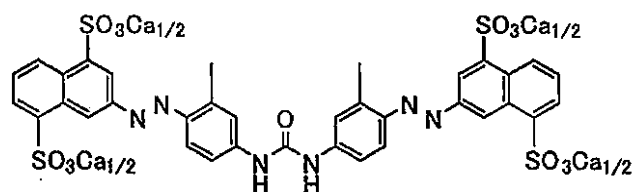
【0271】

<合成例8：化合物8の合成>

6-メチル-2-[4-[2-オキソ-1-[(フェニルアミノ)カルボニル]プロピル]アゾ]フェニル]-7-ベンゾチアゾールスルホン酸ナトリウムの代わりに3,3'-[カルボニルビス[イミノ(2-メチル-4,1-フェニレン)アゾ]]ビス[1,5-ナフタレンジスルホン酸]四ナトリウムを用いた以外合成例5と同様に行った。

【0272】

【化54】



化合物8

40

【0273】

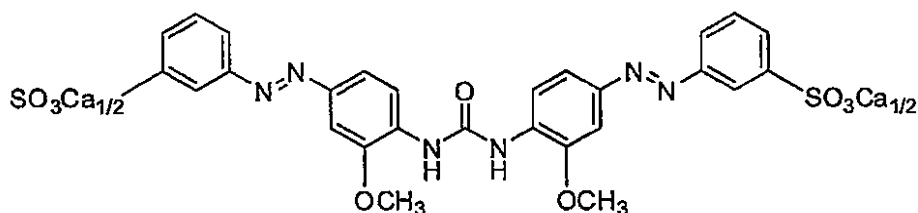
<合成例9：化合物9の合成>

6-メチル-2-[4-[2-オキソ-1-[(フェニルアミノ)カルボニル]プロピル]アゾ]フェニル]-7-ベンゾチアゾールスルホン酸ナトリウムの代わりに3,3'-[(カルボニルジイミノ)ビス(3-メトキシ-4,1-フェニレン)ビス(アゾ)]ビス[ベンゼンスルホン酸ナトリウム]を用いた以外合成例5と同様に行った。

50

【 0 2 7 4 】

【 化 5 5 】



化合物 9

10

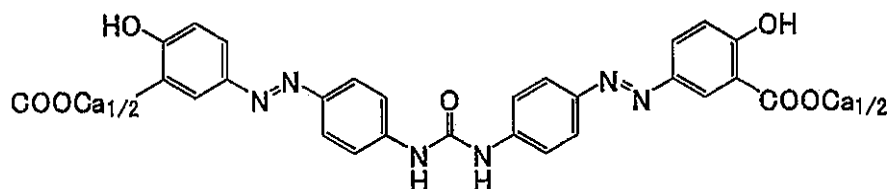
【 0 2 7 5 】

< 合成例 10 : 化合物 10 の合成 >

6 - メチル - 2 - [4 - [[2 - オキシ - 1 - [(フェニルアミノ) カルボニル] プロピル] アゾ] フェニル] - 7 - ベンゾチアゾールスルホン酸ナトリウムの代わりに 3 , 3' - [カルボニルビス (イミノ - 4 , 1 - フェニレンアゾ)] ビス [6 - ヒドロキシ安息香酸] ニナトリウムを用いた以外合成例 5 と同様に行った。

【 0 2 7 6 】

【 化 5 6 】



化合物 10

20

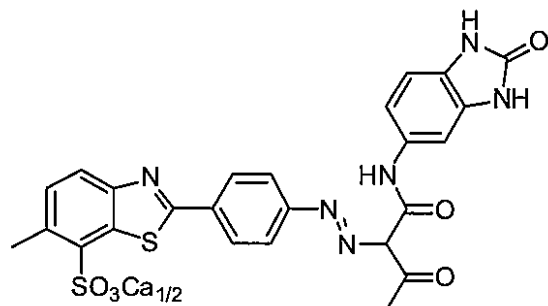
< 合成例 11 : 化合物 12 の合成 >

合成例 1 にて 2 , 2' - ベンジジンジスルホン酸の代わりにデヒドロチオ - p - トルイジンスルホン酸を、アセト酢酸アニリドの代わりに 5 - (アセトアセトアミド) - 2 -

30

【 0 2 7 7 】

【 化 5 7 】



化合物 11

40

【 0 2 7 8 】

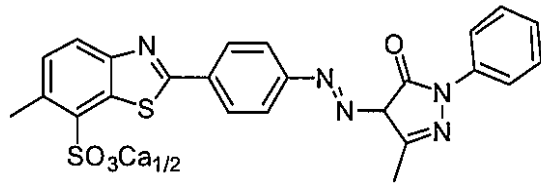
< 合成例 12 : 化合物 12 の合成 >

合成例 1 にて 2 , 2' - ベンジジンジスルホン酸の代わりにデヒドロチオ - p - トルイジンスルホン酸を、アセト酢酸アニリドの代わりに 3 - メチル - 1 - フェニル - 5 - ピラゾロンを用いた以外同様に行い、化合物 12 を得た。

【 0 2 7 9 】

50

【化58】



化合物12

10

【0280】

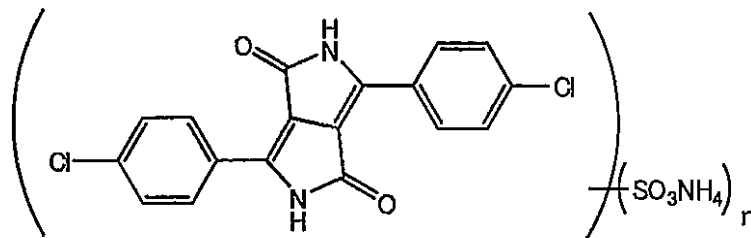
<参考合成例1：顔料誘導体1の合成>

PR254 (100g) を25%発煙硫酸(900g) に添加し、50 で4時間反応させた。冷却後、反応混合物を氷水中(10000ml) に析出させ、析出物を濾過及び水洗し、乾燥後水に懸濁させてPH = 7になるまでアンモニア水を添加、その後イソプロピルアルコールで晶析し、濾過、洗浄を行い、水ペーストを得た。この水ペーストを乾燥させてスルホン酸アンモニウム基が導入されたジケトピロロピロール誘導体、即ち顔料誘導体1 (70g) を得た。尚、スルホ基の導入は1分子あたり平均0.8~1であった。

【0281】

【化59】

20



顔料誘導体1

30

【0282】

<合成例13：樹脂S((D-1-3)共重合体に相当する)の合成>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145重量部を窒素置換しながら攪拌し、120 に昇温した。ここにスチレン10重量部、グリシジルメタクリレート85.2重量部およびトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート(日立化成社製FA-513M)66重量部を滴下し、および2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル8.47重量部を3時間かけて滴下し、更に90 で2時間攪拌し続けた。次に反応容器内を空気置換に変え、アクリル酸43.2重量部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.7重量部およびヒドロキノン0.12重量部を投入し、100 で12時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸(THPA)56.2重量部、トリエチルアミン0.7重量部を加え、100 3.5時間反応させた。こうして得られたバインダ樹脂のGPCにより測定した重量平均分子量Mwは約8400 酸価80mg KOH/gであった。

40

【0283】

[2] 顔料分散液の調製

<実施例1：化合物1を使用した赤色顔料分散液(1)の調製>

レーキ化染料(即ち、(B)成分)として合成例1で得られた化合物1を4.4重量部、顔料誘導体として合成例11で得られた顔料誘導体を5.2重量部、顔料として微粒化されたC.I.ピグメントレッド254を100重量部、合成例12にて得られた樹脂Sを固形分量にて34.1重量部、分散剤としてビクケミー社製「BYK-LPN691

50

量部使用した以外は、実施例 1 と同様に調製を行った。

【 3 】着色樹脂組成物の調製

続いて、上記【 2 】にて得られた各種赤色顔料分散液 (1) ~ (1 5) に、下記表 1 記載の各成分を混合し、各種着色樹脂組成物を調製した。

【 0 2 8 9 】

【表 1】

表 1 各種着色樹脂組成物の調製

成分の種類	成分の詳細	配合量 (重量部)
	赤色顔料分散液 (1) ~ (1 5) のいずれか使用	54.48
溶媒	P G M E A	24.1
バインダ樹脂	樹脂 S	5.6
重合性モノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3.18
光重合開始剤類 1	4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン	0.54
光重合開始剤類 2	2, 2'-ビス(・-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール	1.07
界面活性剤	D I C (株)社製メガファック F 4 7 5	0.02

【 0 2 9 0 】

【 4 】着色樹脂膜及び着色板の作成

透明ガラス基板 (旭硝子社製「AN - 1 0 0」) 上に、上記【 3 】にて得られた各種着色樹脂組成物をそれぞれスピンコート塗布し、80 のホットプレートにて3分間プリベークを行い、乾燥塗布膜を得た。

続いて、得られた乾燥塗布膜に対し、高圧水銀灯により60 m J / c m ² で露光を行った後、230 のオープンにて30分間ポストベークを行い、各種着色樹脂膜を作製した。

【 0 2 9 1 】

尚、塗布に際してはポストベーク後、得られる乾燥塗布膜の色座標が $y = 0.648$ となる膜厚になるよう回転数を調整した。

得られた着色樹脂膜の膜厚は2.4 μ m 程度であった。この様に、透明ガラス基板上に着色樹脂膜を有する各種着色板を作製した。

【 5 】輝度 (Y 値) の測定

上記【 4 】にて得られた各種着色板を分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計「U - 3 0 1 0」) を用いC光源での色度 (Y , x , y) を測定した。Y 値の結果を表 2 に示す。

【 0 2 9 2 】

【 6 】コントラストの測定

図 2 (a) 及び (b) は、いずれも、着色板の平行透過光及び直交透過光の色度を測定する方法を説明するための模式的な図である。

先ず、図 2 (a) に示すように、得られた着色板 (以下、「着色板 3 4」と称すること

がある。)の両側に偏光板33及び35を重ねて、偏光板33及び35の偏光軸を互いに平行にした状態で、一方の偏光板35の側からバックライト37の光36を当てて、他方の偏光板33を透過した光の輝度 L_p (平行透過光の輝度)を色彩輝度計トプコンテクノハウス製「BM-5A」32を使用して、 2° 視野の条件で測定した。

【0293】

次に、図2(b)に示すように、偏光板33及び35の偏光軸を互いに直交させた状態で、一方の偏光板35側からバックライト37の光36を当て、他方の偏光板33を透過した光の輝度 L_c (直交透過光の輝度)を、色彩輝度計32にて上記 L_p と同様に測定した。

尚、バックライト37は、図3に示すような発光スペクトルを有するものを用いた。このスペクトルの測定は、コニカミノルタ製分光放射輝度計CS-1000Aと、光量を制御し測定を容易にするため、ケンコー社製のフィルター「NDフィルターND4」を用いて測定し算出した。

【0294】

又、偏光板33、35は、図4のスペクトル特性を持つものを用いた。

各種着色板のコントラストは、平行透過光の輝度 L_p と直交透過光の輝度 L_c から式 L_p/L_c を用いて算出した。尚、各種着色板の代わりに、素ガラスを用いて測定したときのブランク値は12000であった。測定結果を表2に示す。

[7] 焼成後の異物発生に関する評価

上記[4]にて得られた各種着色板の表面を光学顕微鏡を用いて50倍の倍率にて目視観察を行い、1cm×1cmの範囲にて着色基板表面を観測した際に、顔料由来の結晶がほとんどない場合(0~10%)を、若干観測される場合(10~20%)を、大量に観測される場合(20%~)をxとした。その結果を表2に示す。

【0295】

【表2】

表2

	使用した 赤色顔料分散液	分散助剤		LY	CR	焼成後の 結晶異物
		化合物1	顔料誘導体1			
実施例1	(1)	化合物1	顔料誘導体1	22.3	101	○
実施例2	(2)	化合物2	顔料誘導体1	22.4	99	△
実施例3	(3)	化合物3	顔料誘導体1	22.3	100	○
実施例4	(4)	化合物4	顔料誘導体1	22.3	103	○
実施例5	(5)	化合物5	顔料誘導体1	22.3	105	○
実施例6	(6)	化合物6	顔料誘導体1	22.3	108	△
実施例7	(7)	化合物7	顔料誘導体1	22.4	91	○
実施例8	(8)	化合物8	顔料誘導体1	22.3	102	○
実施例9	(9)	化合物9	顔料誘導体1	22.3	102	○
実施例10	(10)	化合物10	顔料誘導体1	22.3	103	△
実施例11	(11)	化合物1	化合物6	22.3	98	○
実施例12	(12)	化合物1	化合物7	22.5	77	△
実施例13	(13)	化合物1	化合物10	22.4	58	△
比較例1	(14)	-	-	-	-	-
比較例2	(15)	-	顔料誘導体1	22.2	100	x

【0296】

[8] 微粒化顔料の作製

<実施例14: 化合物1を使用した赤色微粒化顔料(R-1)の作製>

微粒化助剤として合成例 1 で得られた化合物 1 (3 . 0 重量部)、C . I . ピグメントレッド 2 5 4 (5 0 重量部)、塩化ナトリウム (5 5 0 重量部)、ジエチレングリコール (1 1 0 重量部)、合成例 1 3 で得られた樹脂 S (固形分量にて 1 5 重量部) を双腕型ニードラーに仕込み、5 0 で 4 時間ソルベントソルトミリング法により微粒化した。この混練物を水 7 0 0 0 重量部に投入し、3 0 分間攪拌後、ろ過と水洗を行い、塩化ナトリウムとジエチレングリコールを除いた後、5 0 で乾燥、粉碎し、赤色微粒化顔料 (R - 1) を得た。

[9] 顔料分散液の調製

< 化合物 1 を含む赤色微粒化顔料 (R - 1) を使用した赤色顔料分散液 (R - 1) の調製 >

分散助剤として合成例 2 で得られた化合物 2 を 9 . 6 重量部、顔料として実施例 1 4 で得られた微粒化された C . I . ピグメントレッド 2 5 4 を 1 0 0 重量部、合成例 1 3 にて得られた樹脂 S を固形分量にて 3 4 . 1 重量部、分散剤として「BYK - LPN 6 9 1 9」(ビックケミー社製 ; (D - 2) 分散剤に相当) を 3 8 . 6 重量部、溶剤として PGM E A を 6 6 9 重量部を攪拌混合し、ジルコニアビーズを 4 0 0 重量部加え、ビーズミルで 6 時間分散を行い、赤色顔料分散液 (R - 1) を調製した。

尚、赤色顔料分散液 (R - 1) の調製を行って、1 時間後の該分散液は、流動性があることが目視にて確認された。

< 実施例 1 5 ~ 1 7 : 化合物 6、1 1 及び 1 2 をそれぞれ含む赤色微粒化顔料 (R - 2) ~ (R - 4) を使用した赤色顔料分散液 (R - 2) ~ (R - 4) の調製 >

実施例 1 4 の [8] 微粒化顔料の作製において、微粒化助剤として用いた合成例 1 で得られた化合物 1 を、それぞれ合成例 6、1 1 及び 1 2 で得られた化合物 6、1 1 及び 1 2 に変更して赤色微粒化顔料 (R - 2) ~ (R - 4) を得た他は、実施例 1 4 と同様にして、顔料分散液の調製を行い、赤色顔料分散液 (R - 2) ~ (R - 4) を調製した。

< 比較例 3 : 顔料誘導体 1 を含む赤色微粒化顔料 (R - 5) を使用した赤色顔料分散液 (R - 5) の調製 >

実施例 1 4 の [8] 微粒化顔料の作製において、微粒化助剤として用いた合成例 1 で得られた化合物 1 を、参考合成例 1 で得られた顔料誘導体 1 に変更して赤色微粒化顔料 (R - 5) を得た他は、実施例 1 4 と同様にして、顔料分散液の調製を行い、赤色顔料分散液 (R - 5) を調製した。

[1 0] 着色樹脂組成物の調製

続いて、上記 [9] にて得られた赤色顔料分散液 (R - 1) ~ (R - 5) に、前記表 1 記載の各成分を混合し、各種着色樹脂組成物を調製した。

[1 1] 着色樹脂膜及び着色板の作成

上記 [1 0] にて得られた着色樹脂組成物を用いて、前記 [4] の方法で着色板を作製した。

[1 2] 輝度 (Y 値) の測定

上記 [1 1] にて得られた着色板を分光光度計「U - 3 3 1 0」(日立ハイテクノロジーズ社製) を用い C 光源での色度 (Y , x , y) を測定した。

得られた結果を、表 3 に示す。

【 0 2 9 7 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	使用した 赤色顔料分散液	微粒化助剤	L Y	焼成後の 結晶異物
実施例 14	(R-1)	化合物 1	22.24	○
実施例 15	(R-2)	化合物 6	22.08	○
実施例 16	(R-3)	化合物 11	22.09	○
実施例 17	(R-4)	化合物 12	22.03	○
比較例 3	(R-5)	顔料誘導体 1	21.87	×

10

【0298】

表 3 に示すが如く、本発明の添加剤を含む着色樹脂組成物を用いて形成された画素は、輝度が高く、焼成後の結晶異物がほとんど見られないことが分かる。

【符号の説明】

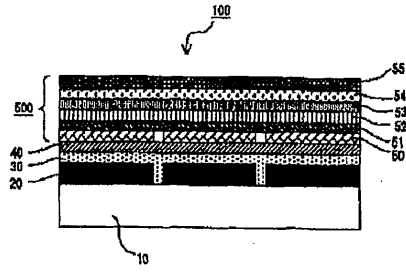
【0299】

- 10 透明支持基板
- 20 画素
- 30 有機保護層
- 32 色彩輝度計
- 33、35 偏光板
- 34 着色板
- 36 光
- 37 バックライト
- 40 無機酸化膜
- 50 透明陽極
- 51 正孔注入層
- 52 正孔輸送層
- 53 発光層
- 54 電子注入層
- 55 陰極
- 100 有機 EL 素子
- 500 有機発光体

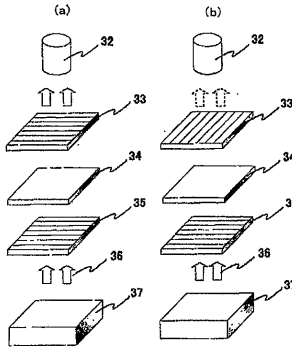
20

30

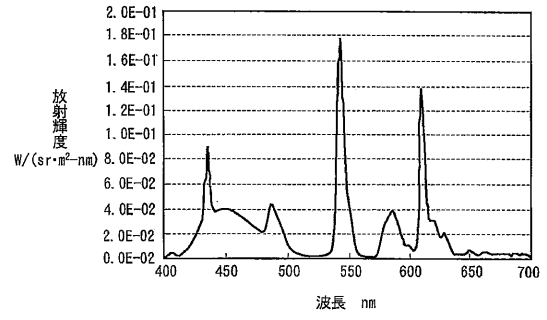
【図1】



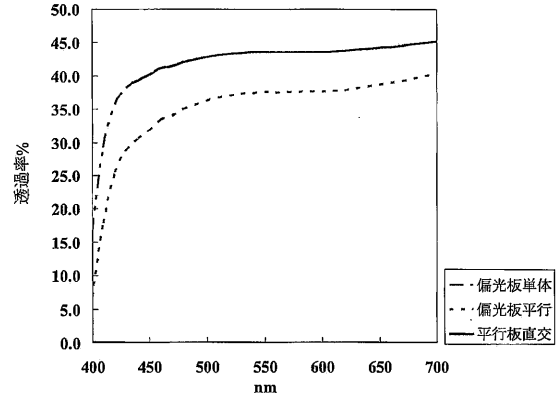
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 L	51/50	(2006.01)	H 0 5 B	33/14 A
H 0 5 B	33/12	(2006.01)	H 0 5 B	33/12 E
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 5
C 0 9 B	67/22	(2006.01)	C 0 9 B	67/20 L
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	C 0 9 B	67/22 B
C 0 9 B	35/025	(2006.01)	C 0 9 B	67/22 C
C 0 9 B	35/03	(2006.01)	G 0 2 F	1/1335 5 0 5
C 0 9 B	35/021	(2006.01)	C 0 9 B	35/025
C 0 9 B	29/045	(2006.01)	C 0 9 B	35/03
C 0 9 B	29/33	(2006.01)	C 0 9 B	35/021
C 0 9 B	29/50	(2006.01)	C 0 9 B	29/045
C 0 9 B	57/00	(2006.01)	C 0 9 B	29/33 A
			C 0 9 B	29/33 B
			C 0 9 B	29/50
			C 0 9 B	57/00 Z

(72)発明者 伊原 武
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 齊藤 貴子

(56)参考文献 特開2005-248127(JP,A)
 特開平07-126546(JP,A)
 特表2007-516325(JP,A)
 特表2010-520340(JP,A)
 特開2010-044243(JP,A)
 特開平09-217017(JP,A)
 特開2009-132748(JP,A)
 特開昭61-083257(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 B 6 7 / 2 0
 C 0 9 B 6 7 / 2 2
 C 0 9 B 6 7 / 4 6
 C 0 9 B 6 3 / 0 0
 C 0 9 B 3 5 / 0 2
 C 0 9 B 2 9 / 0 0