

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5573417号
(P5573417)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.	F 1
G02B 5/20	(2006.01) G02B 5/20 101
G02B 5/22	(2006.01) G02B 5/22
C09B 67/20	(2006.01) C09B 67/20 F
G03F 7/004	(2006.01) G03F 7/004 505
C09B 11/00	(2006.01) C09B 11/00 G

請求項の数 4 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-147490 (P2010-147490)	(73) 特許権者 000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋三丁目7番1号
(22) 出願日	平成22年6月29日(2010.6.29)	
(65) 公開番号	特開2012-13758 (P2012-13758A)	
(43) 公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)	
審査請求日	平成25年4月8日(2013.4.8)	
		(72) 発明者 小山 美沙緒 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者 中村 高士 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者 斎藤 悠生 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		審査官 濱野 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カラーフィルタ用青色着色組成物、およびカラー固体撮像素子に用いるカラーフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも着色剤、バインダー樹脂、および有機溶剤を含むカラーフィルタ用青色着色組成物であって、

該着色剤が、カチオン性基を有する化合物(a)とキサンテン系酸性染料とを反応させて得られた造塩化合物(A)および青色顔料を含有し、

カチオン性基を有する化合物(a)が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)を含み

波長570nmにおける分光透過率が3%になるように塗膜を形成した際に、該塗膜における分光透過率50%となる波長が490nmから510nmの範囲にあり、波長450nmにおける分光透過率が85%以上、波長540nmにおける分光透過率が11%以下となる分光特性を有することを特徴とするカラーフィルタ用青色着色組成物。

【請求項 2】

カラー撮像素子用であることを特徴とする請求項1に記載のカラーフィルタ用青色着色組成物。

【請求項 3】

少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備するカラーフィルタであって、該青色フィルタセグメントが、請求項1または2に記載のカラーフィルタ用青色着色組成物から形成されてなるカラー撮像素子に用いるカラーフィルタ。

【請求項 4】

請求項3に記載のカラーフィルタを有するカラー撮像素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、C-MOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor: 相補型金属酸化膜半導体)、CCD (Charge Coupled Device: 電荷結合素子) などに代表されるカラー撮像素子に装着されるカラーフィルタおよびカラーフィルタ用着色組成物に関する。 10

【背景技術】**【0002】**

C-MOS、CCDなどのカラー撮像素子は、その受光素子上にB(青)、G(緑)、R(赤)の加法混合の原色のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタをそれぞれ配設して色分解するのが一般的である。近年、カラー撮像素子の小型化および高画素化によって1画素当たりの面積が減少する方向にある。その結果、撮像素子に装着されるカラーフィルタの薄膜化ならびに着色成分を高濃度化することが要求されている。

【0003】

カラーフィルタの製造方法には、色材に染料を使った染色法、染料分散法や、色材に顔料を使った顔料分散法、印刷法、電着法などがある。このうち染色法、あるいは染色分散法は色素が染料であることから、耐熱性や耐光性にやや劣る欠点がある。よってカラーフィルタの色材としては耐熱性や耐光性に優れる顔料が用いられ、製造方法としては形成方法の精度や安定性から顔料分散法を用いる場合が多い。 20

【0004】

顔料分散法は、透明樹脂中に色素である顔料粒子を分散させたものに感光剤や添加剤などを混合・調合することによってカラーレジスト化し、このカラーレジストを基板上にスピンドルコーターなどの塗布装置により塗膜形成し、アライナーやステッパー等によりマスクを介して選択的に露光を行い、アルカリ現像、熱硬化処理をすることによりパターニングし、この操作を繰り返すことによってカラーフィルタを作製する方法である。

【0005】

近年では、透過率すなわち明度や、色純度の向上、フィルタセグメントを形成する際の塗布均一性、感度、現像性、パターン形状など、カラーフィルタに対する色特性の要求が高まっている。特にビデオカメラやデジタルカメラ、カラースキャナー等に使われている固体撮像素子に用いられているカラーフィルタにおいては、高精細化、高輝度化、高色再現性が要求されており、透過率が高く、色再現性、色分離性の優れたカラーフィルタが求められている。 30

【0006】

従来、青色フィルタセグメント(画素)の形成に用いられる着色剤としては、一般に耐性および色調に優れたフタロシアニン顔料が用いられることが多い。フタロシアニン顔料は、I型、II型、III型等の異なる結晶型を持っており、それぞれが鮮明で着色力も高いという優れた性質を持っていることから、カラーフィルタ用の着色剤として適したものである。このフタロシアニン顔料には、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、アルミニウム等の種々の中心金属を持つものが知られている。中でも銅フタロシアニン顔料は、最も色調が鮮明であることから広く用いられている。その他にもメタルフリーフタロシアニン顔料や、亜鉛フタロシアニン顔料、アルミフタロシアニン顔料、コバルトフタロシアニン顔料等の異種金属フタロシアニン顔料も実用化されている。 40

【0007】

また、青色フィルタセグメントやシアン色フィルタセグメントの製造には銅フタロシアニン顔料とジオキサジン系顔料等を組み合わせることで、高い明度と広い色表示領域を達成することができていた。しかしながら前述のように、カラーフィルタに対して更なる高 50

明度化や広い色再現領域が要求されている。

【0008】

上記の課題を解決するために、着色剤として顔料ではなく染料を樹脂等に溶解させる技術が提案されている（例えば特許文献1参照）。

またフタロシアニン系染料とキサンテン系染料とを含有するカラーフィルタ用インクも検討されている。特に直接染料、酸性染料を組み合わせたものであったが、発色性は良好であったものの耐熱性、耐光性に劣り、満足の行くものとはいえないかった。（例えば特許文献2参照）

【0009】

さらにカラーフィルタ用の青色画素として、トリフェニルメタン系染料とキサンテン系染料とを併用することが提案されている。しかしながら前述のように染料は顔料に比較して、耐候性が劣っているため、染料同士をただ混合するだけでは、十分な耐候性が得ることが出来ず、改善の余地を残すものであった。（例えば特許文献3参照）

【0010】

また銅フタロシアニン系酸性染料等のアミン塩、銅フタロシアニン系酸性染料のスルホンアミド化合物をカラーフィルタ用着色剤に用いることも提案されている。しかしながらここで開示される造塩化合物は、溶剤溶解性が劣り、また十分な耐熱性、耐光性を有するものではなかった。（例えば特許文献4、5参照）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平6-75375号公報

【特許文献2】特開平8-327811号公報

【特許文献3】特開平11-223720号公報

【特許文献4】特開平6-194828号公報

【特許文献5】特開平6-51115号公報

【0012】

従来、青色フィルタセグメントの製造には、紫色顔料としてジオキサジン系顔料を用いた青色着色組成物が使用されている。これらの青色着色組成物においては、色分離性の優れたカラーフィルタを製造するため、またカラーフィルタ塗膜を薄くするために、カラーフィルタ中の顔料含有量を増やすという手法がとられている。

【0013】

しかしこれらの顔料を使用した青色カラーフィルタにおいては、緑色カラーフィルタとの色分離性をよくするために570nm付近における分光透過率が3%以下になるように塗膜を形成すると、その分光特性から450nm付近における分光透過率の最大値が低くなってしまい、青色の色再現性が悪くなる。このように青色カラーフィルタに高透過率を持たせながら、緑色、赤色のカラーフィルタの両方に十分な色分離性を得ることは困難なのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、優れた色再現性及び高透過率を有し、他色の透過領域に影響を与えていく、カラーフィルタ用青色着色組成物及びカラー撮像素子に用いるカラーフィルタを提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、少なくとも着色剤、バインダー樹脂、および有機溶剤を含むカラーフィルタ用青色着色組成物であって、該着色剤が、カチオン性基を有する化合物(a)とキサンテン系酸性染料とを反応させて得られた造塩化合物(A)、および青色顔料を含有し、570nmにおける分光透過率が3

10

20

30

40

50

% になるように塗膜を形成した際に、該塗膜における分光透過率 50 % の波長が 490 nm から 510 nm の範囲にあり、450 nm における分光透過率が 85 % 以上、540 nm における分光透過率が 11 % 以下となる分光特性を有するカラーフィルタ用青色着色組成物が、良好な分光特性を示し、また耐性においても優れていること見出し、この知見に基づいて本発明をなしたものである。

【0016】

すなわち本発明は、少なくとも着色剤、バインダー樹脂、および有機溶剤を含むカラーフィルタ用青色着色組成物であって、

該着色剤が、カチオン性基を有する化合物 (a) とキサンテン系酸性染料とを反応させて得られた造塩化合物 (A) および青色顔料を含有し、波長 570 nm における分光透過率が 3 % になるように塗膜を形成した際に、該塗膜における分光透過率 50 % となる波長が 490 nm から 510 nm の範囲にあり、波長 450 nm における分光透過率が 85 % 以上、波長 540 nm における分光透過率が 11 % 以下となる分光特性を有することを特徴とするカラーフィルタ用青色着色組成物に関する。 10

【0017】

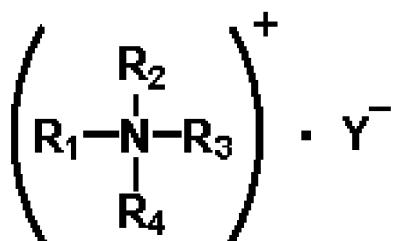
また本発明は、造塩化合物 (A) が、水溶液中でカチオン性基を有する化合物 (a) とキサンテン系酸性染料とを混合し、カチオン性基を有する化合物 (a) の対アニオンとキサンテン系酸性染料の対カチオンとからなる塩を除去して作製した化合物であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0018】

また本発明は、カチオン性基を有する化合物 (a) が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1) 及び / または下記一般式 (1) で表される四級アンモニウム塩化合物 (a2) であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。 20

一般式 (1)

【化1】



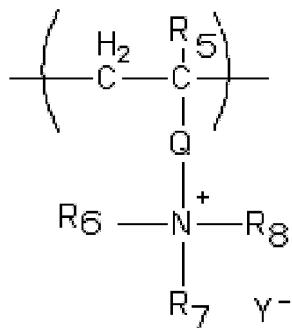
[一般式 (1) 中、R₁ ~ R₄ は、それぞれ独立にアルキル基またはベンジル基を表す。Y- は無機または有機のアニオンを表す。] 30

【0019】

また本発明は、側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1) が、下記一般式 (2) で表される構造単位を含むアクリル系樹脂であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。 40

一般式 (2)

【化2】



10

[一般式(2)中、R₅は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。R₆～R₈は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R₆～R₈のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。Qはアルキレン基、アリーレン基、CONH-R₉-、COO-R₉-を表し、R₉はアルキレン基を表す。Y⁻は無機または有機のアニオンを表す。]

【0020】

また本発明は、四級アンモニウム塩化合物(a2)のカチオン部分の分子量が、190～900の範囲であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

20

【0021】

また本発明は、一般式(1)で表される四級アンモニウム塩化合物(a2)のR₁～R₄が、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基またはベンジル基を示し、かつ少なくとも2つが炭素数5～20であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0022】

また本発明は、青色顔料が、フタロシアニン系顔料および/またはトリアリールメタン系レーキ顔料であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0023】

30

また本発明は、キサンテン系酸性染料が、C.I.アシッドレッド52、C.I.アシッドレッド87、C.I.アシッドレッド92、C.I.アシッドレッド289、およびC.I.アシッドレッド388からなる群から選択されるいづれかであることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0024】

また本発明は、フタロシアニン系顔料が、C.I.ピグメントブルー15:6であることを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0025】

また本発明は、着色剤が、さらにC.I.ピグメントバイオレット23を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

40

【0026】

また本発明は、さらに光重合性单量体および/または光重合開始剤を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0027】

また本発明は、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備するカラーフィルタであって、該青色フィルタセグメントが、前記カラーフィルタ用青色着色組成物から形成されてなるカラー固体撮像素子に用いるカラーフィルタに関する。

【発明の効果】

【0028】

50

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物は、カチオン性基を有する化合物(a)とキサンテン系酸性染料とを反応させて得られた造塩化合物(A)と青色顔料とを用いることで、その色特性において高い分光透過率をもち、また長波長領域において分光透過率が低く推移するものとなり、青色領域での広い色再現性を得ることができる。

またキサンテン系酸性染料の形態を造塩化合物とすることで耐性にも優れたカラーフィルタを得ることができる。

【 0 0 2 9 】

特に本発明の青色着色組成物中の造塩化合物(A)の分光特性は、緑色領域、赤色領域との色分離性に優れるものであり、その結果、カラーフィルタとして広い色再現性、高い明度、高いコントラスト比を得ることができる。特にカラー撮像素子に用いるカラーフィルタとして最適なものとなる。 10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下に挙げる「C . I . 」は、カラーインデックス(C . I .)を意味する。

【 0 0 3 1 】

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物は、樹脂を含む着色剤担体、有機溶剤と、着色剤として青色顔料およびキサンテン系酸性染料とカチオン性基を有する化合物(a)とを反応させて得られた造塩化合物(A)を含むカラーフィルタ用青色着色組成物である。

造塩化合物(A)と青色顔料とを併用、混合することで、波長450nm付近において、分光スペクトルが高い透過率を有することが可能になり、従来の銅フタロシアニン系顔料とジオキサジン系顔料を組み合わせたカラーフィルタより、広い色再現性とその色特性において高い分光透過率を得ることができる。さらに酸性染料を造塩化することで、高い耐熱性、耐光性、有機溶剤溶解性を併せて持つことが出来る。 20

【 0 0 3 2 】

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物は、紫色染料としてカチオン性基を有する化合物(a)とキサンテン系酸性染料とを反応させて得られた造塩化合物(A)を含有することを特徴としている。

造塩化合物(A)はジオキサジン系顔料と比較すると、その色特性が分光透過率のピークにおいて高透過率をもち、また長波長領域において分光透過率が低く推移するという特性を示す。そのため造塩化合物(A)を用いた青色着色組成物と、ジオキサジン系顔料であるC . I . ピグメント バイオレット23を用いた青色着色組成物とを波長570nmにおける分光透過率が3%になるように塗膜を形成して、その塗膜の分光透過率を測定、対比すると、造塩化合物(A)を用いた青色着色組成物は波長450nm付近の領域において高い分光透過率を示し、また波長650nm付近において低い分光透過率を示す。 30

【 0 0 3 3 】

このため造塩化合物(A)と青色顔料とを使用した青色着色組成物を用いて形成したカラーフィルタにおいては、その分光透過率の最大値が高くなるため、青色領域の色再現性が非常に優れたものとなる。

また緑色領域との色分離性を考慮し、波長570nm付近の透過率が3%程度になるように本青色着色組成物を塗工しても波長650nm付近の透過率が低くなりその結果、赤色領域との色分離性も良好なカラーフィルタが得られる。 40

【 0 0 3 4 】

さらに造塩化合物(A)の分光特性においては、緑色領域との色分離性を考慮し、540nm付近の透過率が10%程度になるように塗工しても450nm付近の透過率が高くなりその結果、青色領域の色再現性が優れ、かつ緑色領域との色分離性も良好となるため、赤色、緑色のカラーフィルタの両方と色分離性が良好なカラーフィルタ得ることが出来る。

【 0 0 3 5 】

<造塩化合物(A)>

10

20

30

40

50

(カチオン性基を有する化合物 (a))

カチオン性基を有する化合物としては、少なくとも1つのオニウム塩基を有する化合物であれば、特に制限はないが、好ましいオニウム塩基を有する化合物としては、アンモニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、及びホスホニウム塩化合物であることが好ましい。

中でも好ましいカチオン性基を有する化合物としては、樹脂の形態を取る、側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1) や一般式 (1) で表される四級アンモニウム塩化合物 (a2) であることが好ましいものである。

【0036】

カチオン性基を有する化合物 (a) の好ましい形態は、無色、または白色を呈するものである。ここで無色、または白色とはいわゆる透明な状態を意味し、可視光領域の400~700 nm の全波長領域において、透過率が95%以上、好ましくは98%以上となっている状態と定義されるものである。すなわち染料成分の発色を阻害しない、色変化を起さないものである必要がある。

【0037】

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1)]

本発明に用いる造塩化合物 (A) を得るための側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1) について説明する。

造塩化合物 (A) を得るための側鎖にカチオン性基を有する樹脂としては、側鎖に少なくとも1つのオニウム塩基を有するものであれば、特に制限はないが、好適なオニウム塩構造としては、入手性等の観点からは、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、及びホスホニウム塩であることが好ましく、保存安定性(熱安定性)を考慮すると、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、及びスルホニウム塩であることがより好ましい。さらに好ましくはアンモニウム塩である。

【0038】

造塩化合物 (A) を含有するカラーフィルタ用青色着色組成物を調製し、カラーフィルタとしての特性を発現させる場合は、カラーフィルタ用青色着色組成物を構成する(バイオインダー)樹脂と同種の樹脂を使用することが望ましい。本発明では、カラーフィルタ用着色組成物にアクリル系樹脂が好ましく用いられることから、造塩化合物 (A) を得るための側鎖にカチオン性基を有する樹脂としてはアクリル系樹脂であることが望ましい。

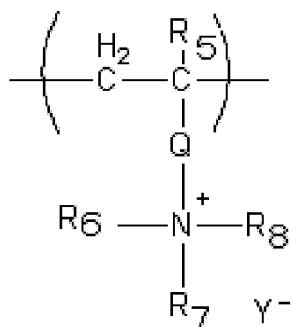
【0039】

また、本発明の側鎖にカチオン性基を有する樹脂としては、下記一般式 (2) で表される構造単位を含むアクリル系樹脂が用いられる。

【0040】

一般式 (2)

【化3】



【0041】

一般式 (2) 中、R₅ は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。R₆ ~ R₈ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されてい

10

20

30

40

50

てもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、 $R_6 \sim R_8$ のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。Qはアルキレン基、アリーレン基、CONH- R_9 -、COO- R_9 -を表し、 R_9 はアルキレン基を表す。Y-は無機または有機のアニオンを表す。】

【0042】

一般式(2)中、 R_5 は、水素原子、または置換若しくは無置換のアルキル基を表す。 R_5 におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~8のアルキル基がより好ましく、炭素数1~4のアルキル基が特に好ましい。

10

【0043】

R_5 で表されるアルキル基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、水酸基、アルコキシル基等が挙げられる。

【0044】

上記の中でも、 R_5 としては、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【0045】

一般式(1)中、 $R_6 \sim R_8$ としては、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基が挙げられる。

【0046】

ここで、 $R_6 \sim R_8$ におけるアルキル基としては、例えば、直鎖アルキル基(メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシル等)、分岐アルキル基(イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル、2-エチルヘキシル及び1,1,3,3-テトラメチルブチル等)、シクロアルキル基(シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等)及び架橋環式アルキル基(ノルボルニル、アダマンチル及びピナニル等)が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1~18のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。

20

【0047】

$R_6 \sim R_8$ におけるアルケニル基としては、例えば、直鎖又は分岐のアルケニル基(ビニル、アリル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-ブロペニル及び2-メチル-2-ブロペニル等)、シクロアルケニル基(2-シクロヘキセニル及び3-シクロヘキセニル等)が挙げられる。該アルケニル基としては、炭素数2~18のアルケニル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数2~8のアルケニル基である。

30

【0048】

$R_6 \sim R_8$ におけるアリール基としては、例えば、単環式アリール基(フェニル等)、縮合多環式アリール基(ナフチル、アントラセニル、フェナ NS レニル、アントラキノリル、フルオレニル及びナフトキノリル等)及び芳香族複素環炭化水素基(チエニル(チオフェンから誘導される基)、フリル(フランから誘導される基)、ピラニル(ピランから誘導される基)、ピリジル(ピリジンから誘導される基)、9-オキソキサンテニル(キサントンから誘導される基)及び9-オキソチオキサンテニル(チオキサントンから誘導される基)等)が挙げられる。

40

【0049】

$R_6 \sim R_8$ で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びフェニル基等から選択される置換基が挙げられる。該置換基としては、中でも、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシル基、フェニル基が特に好ましい。

50

【0050】

$R_6 \sim R_8$ としては、安定性の観点から置換されていてもよいアルキル基が好ましく、無置換のアルキル基が更に好ましい。

【0051】

また、 $R_6 \sim R_8$ のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。

【0052】

一般式(2)中、アクリル部位とアンモニウム塩基を連結するQの成分はアルキレン基、アリーレン基、 $-CONH-R_9-$ 、 $-COO-R_9-$ を表し、 R_9 はアルキレン基を表すが、中でも、重合性、入手性の理由から、 $-CONH-R_9-$ 、 $-COO-R_9-$ であることが好ましい。また、 R_9 がメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基であることが更に好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。10

【0053】

当該樹脂の対アニオンを構成する一般式(2)中における Y^- の成分は、無機または有機のアニオンであればよい。対アニオンとしては、公知のものが制限なく採用でき、具体的には、水酸化物イオン；塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン；ギ酸イオン、酢酸イオン等のカルボン酸イオン；炭酸イオン、重炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、クロム酸イオン、ニクロム酸イオン、リン酸イオン、シアン化物イオン、過マンガン酸イオン、さらには、ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンのような錯体イオン等が挙げられる。合成適性や安定性の点からは、ハロゲンイオン及びカルボン酸イオンが好ましく、ハロゲンイオンが最も好ましい。対アニオンがカルボン酸イオン等の有機酸イオンである場合は、樹脂中に有機酸イオンが共有結合し、分子内塩を形成していてもよい。20

【0054】

本発明の好ましい様態である一般式(2)で表される構造単位を含むアクリル系樹脂を得るには、アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分として共重合する方法だけでなく、アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分として共重合したアミノ基を有するアクリル系樹脂を得た後、オニウム塩化剤を反応させ、アンモニウム塩化する方法により得ても良い。

【0055】

以下に、本発明の好ましい様態である一般式(2)で表される構造単位を含むアクリル系樹脂を得るために使用可能なエチレン性不飽和単量体の具体例を示す。なお、本明細書において「アクリル、メタクリル」、のいずれか或いは双方を示す場合「(メタ)アクリル」と記載することがある。同様に、「アクリロイル、メタクリロイル」のいずれか或いは双方を示す場合、「(メタ)アクリロイル」と記載することがある。30

【0056】

4級アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルホリノアンモニウムクロライド等のアルキル(メタ)アクリレート系第4級アンモニウム塩、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド等のアルキル(メタ)アクリロイルアミド系第4級アンモニウム塩、ジメチルジアリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライド等が挙げられる。40

【0057】

アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソブチルアミノエチル(メタ)アクリレート50

、ジ t -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジ t -ブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルまたは(メタ)アクリルアミドが挙げられ、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミン等のジアリルアミン化合物、N-ビニルピロリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等のアミノ基含有芳香族ビニル系单量体が挙げられる。

10

【0058】

オニウム塩化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、またはジブロピル硫酸等のアルキル硫酸、p-トルエンスルホン酸メチル、またはベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル、メチルクロライド、エチルクロライド、プロピルクロライド、またはオクチルクロライド等のアルキルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、プロピルブロマイド、またはオクチルクロブロマイド等のアルキルブロマイド、あるいは、ベンジルクロライド、またはベンジルブロマイド等が挙げられる。

【0059】

アミノ基を有するエチレン性不飽和单量体とオニウム塩化剤との反応は、通常はアミノ基に対して等モル以下のオニウム塩化剤を、アミノ基を有するエチレン性不飽和单量体溶液に滴下することによって行うことができる。アンモニウム塩化反応時の温度は90程度以下であり、特にビニルモノマーをアンモニウム塩化する場合には30程度以下が好ましく、反応時間は1~4時間程度である。

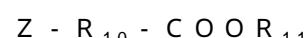
20

【0060】

別に、オニウム塩化剤として、アルコキシカルボニルアルキルハライドを使用することもできる。アルコキシカルボニルアルキルハライドは下記一般式(3)で表される。

【0061】

一般式(3)



30

【0062】

[一般式(3)中、Zは、塩素、または臭素等のハロゲン、好ましくは臭素であり、R₁₀は、炭素数1~6、好ましくは1~5、より好ましくは1~3のアルキレン基であり、R₁₁は、炭素数1~6、好ましくは1~3の低級アルキル基である。]

【0063】

アミノ基を有するエチレン性不飽和单量体とアルコキシカルボニルアルキルハライドとの反応は、アミノ基に対して等モル以下のアルコキシカルボニルアルキルハライドを上記オニウム塩化剤同様に反応させた後、-COOR₁₀を加水分解してカルボキシレートイオン(-COO⁻)に変換することにより得られる。これにより、一般式(3)式で示すカルボキシベタイン構造を有しアンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和单量体を得ることができる。

40

【0064】

その他、一般式(2)で表される構造単位以外で用いることができるエチレン性不飽和单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルアルコールのエステル類、スチレン類、(メタ)アクリロニトリルなどが好ましい。

【0065】

このようなビニルモノマーの具体例としては、例えば以下のような化合物が挙げられる。

50

(メタ)アクリル酸エステル類の例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸t-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸アセトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸-フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジシクロベンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロベンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸トリフロロエチル、(メタ)アクリル酸オクタフロロベンチル、(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロベンタニル、(メタ)アクリル酸トリブロモフェニル、(メタ)アクリル酸トリブロモフェニルオキシエチルなどが挙げられる。
10

【0066】

クロトン酸エステル類の例としては、クロトン酸ブチル、及びクロトン酸ヘキシル等が挙げられる。

【0067】

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、及び安息香酸ビニルなどが挙げられる。

マレイン酸ジエステル類の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、及びマレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0068】

フマル酸ジエステル類の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、及びフマル酸ジブチルなどが挙げられる。

【0069】

イタコン酸ジエステル類の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、及びイタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0070】

(メタ)アクリルアミド類の例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチルアクリル(メタ)アミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。
40

【0071】

ビニルエーテル類の例としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシリビニルエーテル、及びメトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

スチレン類の例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロ
50

ロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基（例えば *t* - Boc など）で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、及び - メチルスチレンなどが挙げられる。

【0072】

その他、一般式（2）で表される構造単位以外で用いることができるエチレン性不飽和単量体は、更に、酸基を有する単量体に由来する共重合単位を含んでもよい。

【0073】

酸基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 - クロルアクリル酸、けい皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物類；3 倍以上の不飽和多価カルボン酸またはその無水物類；こはく酸モノ（2 - アクリロイロキシエチル）、こはく酸モノ（2 - メタクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（2 - アクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（2 - メタクリロイロキシエチル）等の2 倍以上の多価カルボン酸のモノ[（メタ）アクリロイロキシアルキル]エステル類； - カルボキシ - ポリカプロラクトンモノアクリレート、 - カルボキシ - ポリカプロラクトンモノメタクリレート等の両末端カルボキシポリマーのモノ（メタ）アクリレート類等を挙げられる。

【0074】

本発明に好適な一般式（2）で表される構造単位を含むアクリル系樹脂を得る方法としては、アニオン重合、リビングアニオン重合、カチオン重合、リビングカチオン重合、フリーラジカル重合、及びリビングラジカル重合等、公知の方法が使用できる。このうち、フリーラジカル重合またはリビングラジカル重合が好ましい。

【0075】

フリーラジカル重合法の場合は、重合開始剤を使用するのが好ましい。重合開始剤としては例えば、アゾ系化合物及び有機過酸化物を用いることができる。アゾ系化合物の例としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）、1, 1' - アゾビス（シクロヘキサン 1 - カルボニトリル）、2, 2' - アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル）、2, 2' - アゾビス（2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル）、ジメチル 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオネート）、4, 4' - アゾビス（4 - シアノバレリック酸）、2, 2' - アゾビス（2 - ヒドロキシメチルプロピオニトリル）、または 2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]等が挙げられる。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、*t* - ブチルパーセンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - *n* - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ（2 - エトキシエチル）パーオキシジカーボネート、*t* - ブチルパーオキシネオデカノエート、*t* - ブチルパーオキシビラレート、（3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイル）パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、またはジアセチルパーオキシド等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で、若しくは2種類以上組み合わせて用いることができる。反応温度は好ましくは40 ~ 150、より好ましくは50 ~ 110、反応時間は好ましくは3 ~ 30時間、より好ましくは5 ~ 20時間である。

【0076】

リビングラジカル重合法は一般的なラジカル重合に起こる副反応が抑制され、更には、重合の成長が均一に起こる為、容易にブロックポリマーや分子量の揃った樹脂を合成できる。

【0077】

中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法は、広範囲の単量体に適応できる点、既存の設備に適応可能な重合温度を採用できる点で好ましい。原子移動ラジカル重合法は、下記の参考文献1 ~ 8等に記載された方法で行うことができる。

【0078】

10

20

30

40

50

(参考文献1) Fukudaら、Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 329
 (参考文献2) Matyjaszewskiら、Chem. Rev. 2001, 101, 2921
 (参考文献3) Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614
 (参考文献4) Macromolecules 1995, 28, 7901, Scien
 ce, 1996, 272, 866
 (参考文献5) WO96/030421
 (参考文献6) WO97/018247
 (参考文献7) 特開平9-208616号公報
 (参考文献8) 特開平8-41117号公報

10

【0079】

上記重合には有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キレン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、またはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が用いられる。これらの重合溶媒は、2種類以上混合して用いてもよい。

20

【0080】

本発明に用いる側鎖にカチオン性基を有する樹脂中に存在するカチオン性基の量は、特に限定されるものではないが、樹脂のカチオン塩価が10～200mg KOH/gであることが好ましく、20～130mg KOH/gであることがより好ましい。カチオン塩価とは、オニウム塩価、四級アンモニウム塩価、アミン塩価として表されるものである。また、中でも本発明に好適な一般式(1)で表される構造単位を含むアクリル系樹脂中に存在するアンモニウム塩基、アミン塩基の量は、樹脂のアンモニウム塩価、アミン塩価が10～200mg KOH/gであることが好ましく、20～130mg KOH/gであることがより好ましい。

30

10mg KOH/gよりも小さないと、キサンテン系酸性染料に由来する色素の濃度が低く、樹脂成分が多くなってしまい着色剤成分として機能しない。また200mg KOH/gよりも大きくなってしまうと、染料成分が多くなり溶剤溶解性が低下してしまう。

【0081】

本発明に使用される一般式(2)で表される構造単位を含むアクリル系樹脂の分子量は、特に限定されるものではないが、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した換算重量平均分子量が1000～5000であることが好ましく、3000～15000であることがより好ましい。

【0082】

また、本発明に好適な一般式(2)で表される構造単位を含むアクリル系樹脂は、カラーフィルタ用着色組成物に広く使用される溶剤に溶解する特性を有することが好ましい。これにより異物発生のない塗膜を得ることができる。特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解することがより好ましい。

40

【0083】

側鎖にカチオン性基を有する樹脂において、上記一般式(2)で表される構造単位の総含有量は、特に制限はないが、側鎖にカチオン性基を有する樹脂に含有される全構造単位を100重量%とした場合に、造塩化合物の溶剤溶解性と着色力の点から、上記一般式(2)で表される構造単位の総含有量は、5重量%以上であることが好ましく、10～50重量%であることがより好ましい。

【0084】

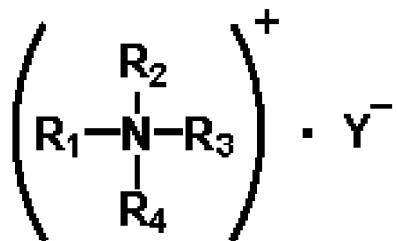
[一般式(1)で表される四級アンモニウム塩化合物(a2)]

50

一般式(1)で表される四級アンモニウム塩化合物(a2)は、アミノ基を有することで酸性染料のカチオン成分のカウンタになるものである。

一般式(1)

【化4】



10

[一般式(1)中、R₁～R₄は、それぞれ独立にアルキル基またはベンジル基を表す。Y⁻は無機または有機のアニオンを表す。]

【0085】

なかでも一般式(1)で表される四級アンモニウム塩化合物(a2)のR₁～R₄が、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基またはベンジル基を示し、かつ少なくとも2つが炭素数5～20であることが好ましい。

20

【0086】

R₁～R₄の少なくとも2つの炭素数が5～20であることで、溶剤に対する溶解性が良好なものとなる。炭素数が5より小さいアルキル基が3つ以上になると溶剤に対する溶解性が悪くなり、塗膜異物が発生しやすくなってしまう。また炭素数が20を超えてしまうアルキル基が存在すると造塩化合物(A)の発色性が損なわれてしまう。

【0087】

四級アンモニウム塩化合物のカチオン成分であるカウンタ部分の分子量は190～900の範囲であることが好ましい。ここでカチオン部分とは、下記一般式(1)中の(NR₁R₂R₃R₄)⁺の部分に相当する。分子量が190よりも小さく耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう。また分子量が900よりも大きくなると分子中の発色成分の割合が低下してしまい、発色性が低下し、明度も低下してしまう。より好ましくはカウンタ部分の分子量が240～850の範囲である。特に好ましいのは、カウンタ部分の分子量が350～800の範囲である。

30

ここで分子量は構造式を基に計算を行ったものであり、Cの原子量を12、Hの原子量を1、Nの原子量を14とした。

【0088】

具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が74)、テトラエチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が122)、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が312)、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が550)、トリステアリルモノメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が788)、セチルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が284)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が368)、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が270)、モノラウリルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が228)、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が382)、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が536)、トリアミルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が318)、トリヘキシリルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が360)、トリオクチルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が360)、トリオクチルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が360)。

40

50

子量が444)、トリラウリルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が612)、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が388)、及びベンジルジメチルオクチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が248)、ジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライド(硬化牛脂)(カチオン部分の分子量が438~550)等を用いることが好ましい。

【0089】

アニオンを構成するY-の成分は、無機または有機のアニオンであればよいが、ハロゲンであることが好ましく、通常は塩素である。

【0090】

具体的な四級アンモニウム塩化合物の製品としては、花王社製のコータミン24P、コータミン86Pコンク、コータミン60W、コータミン86W、コータミンD86P、サニゾールC、サニゾールB-50等、ライオン社製のアーカード210-80E、2C-75、2HT-75、2HTフレーク、2O-75I、2HP-75、2HPフレーク等があげられ、中でもコータミンD86P(ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド)、アーカード2HT-75(ジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライド)が好ましいものである。

【0091】

(キサンテン系酸性染料)

次に、造塩化合物(A)を得るためのキサンテン系酸性染料について説明する。

キサンテン系酸性染料は、赤色、紫色、を呈するものであり、染料の形態を有するものである。赤色、紫色を呈するとは、C.I.アシッドレッド、C.I.アシッドバイオレット等の酸性染料、C.I.ダイレクトレッド、C.I.ダイレクトバイオレット等の直接染料に属するものである。ここで直接染料は、スルホン酸基を有することから本発明においては酸性染料と同義とみなす。

さらに造塩化合物(A)は、これらのキサンテン系酸性染料(直接染料も含む)とカウンタイオンとしてはたらくカウンタ成分である側鎖にカチオン性基を有する樹脂とで造塩、変性した造塩染料に属するものである。

【0092】

具体的なキサンテン系染料の酸性染料としては、C.I.アシッドレッド51(エリスロシン(食用赤色3号))、C.I.アシッドレッド52(アシッドローダミン)、C.I.アシッドレッド87(エオシンG(食用赤色103号))、C.I.アシッドレッド92(アシッドフロキシンPB(食用赤色104号))、C.I.アシッドレッド289、C.I.アシッドレッド388、ローズベンガルB(食用赤色5号)、アシッドローダミンG、C.I.アシッドバイオレット9、C.I.アシッドバイオレット9、C.I.アシッドバイオレット30を用いることが好ましい。

中でもC.I.アシッドレッド52、C.I.アシッドレッド87、C.I.アシッドレッド92、C.I.アシッドレッド289、C.I.アシッドレッド388を用いることが好ましい。

【0093】

本発明に用いるキサンテン系酸性染料は、透過スペクトルにおいて650nmの領域で透過率が90%以上であり、600nmの領域で透過率が75%以上、550nmの透過率が5%以下、400nmの領域で透過率が70%以上であるものが好ましい。より好ましくは、650nmの領域で透過率が95%以上であり、600nmの領域で透過率が80%以上、550nmの透過率が10%以下、400nmの領域で透過率が75%以上である。

【0094】

またキサンテン系酸性染料としては、発色性の優れる点でローダミン系酸性染料を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0095】

(造塩化処理)

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)とキサンテン系酸性染料との塩形成]

本発明に用いる造塩化合物(A)は、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)と、キサンテン系酸性染料とを溶解させた水溶液を攪拌または振動させるか、あるいは側鎖にカチオン性基を有する樹脂の水溶液とキサンテン系酸性染料の水溶液とを攪拌または振動下で混合させることにより、容易に得ることができる。水溶液中で、樹脂のカチオン性基とキサンテン系酸性染料のアニオン性基がイオン化され、これらがイオン結合し、該イオン結合部分が水不溶性となり析出する。逆に、樹脂の対アニオンとキサンテン系酸性染料の対カチオンからなる塩は水溶性のため、水洗等により除去が可能となる。使用する側鎖にカチオン性基を有する樹脂、およびキサンテン系酸性染料は、各々單一種類のみを使用しても、構造の異なる複数種類を使用してもよい。

10

【0096】

塩形成時に使用する水溶液として、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)、およびキサンテン系酸性染料を溶解させるため、水と水溶性有機溶剤との混合溶液を使用してもよい。水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシリオキシ)エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレンゴリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコール、アニリン、ピリジン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、2-ピロリドン、2-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,2-ヘキサンジオール、2,4,6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4メチルペンタノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、水溶液の全重量を基準(100重量%)として、5~50重量%用いることが好ましく、5~20重量%用いることが最も好ましい。

20

【0097】

側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)と、キサンテン系酸性染料との比率は、樹脂の全カチオンユニットとキサンテン系酸性染料の全アニオン性基とのモル比が10/1~1/4の範囲であれば本発明の造塩化合物(A)を好適に調整でき、2/1~1/2の範囲であればより好ましい。

30

【0098】

[四級アンモニウム塩化合物(a2)とキサンテン系酸性染料との塩形成]

40

キサンテン系酸性染料と四級アンモニウム塩化合物(a2)との造塩化合物は、従来知られている方法により合成することができる。特開平11-72969号公報などに具体的な手法が開示されている。

一例をあげると、キサンテン系酸性染料を水に溶解した後、四級アンモニウム塩化合物を添加、攪拌しながら造塩化処理を行なえばよい。ここでキサンテン系酸性染料中のスルホン酸基(-SO₃H)の部分と四級アンモニウム塩化合物のアンモニウム基(NH₄⁺)の部分が結合した造塩化合物が得られる。また水の代わりに、メタノール、エタノールも造塩化時に使用可能な溶媒である。

【0099】

(造塩化合物(A)中に含まれる有効色素成分の含有量)

50

造塩化合物(A)中のキサンテン系酸性染料に由来する有効色素成分の含有量は、造塩化合物(A)100重量%に対して、10~90重量%の範囲に調整でき、特に15~85重量%の範囲とすることが好ましい。この範囲に制御することで、溶剤溶解性に優れる造塩化合物(A)を得ることができる。

【0100】

また造塩化合物(A)に含まれるキサンテン系酸性染料の有効色素成分の重量%は、同濃度に調整した造塩化合物(A)溶液とキサンテン系酸性染料溶液の分光スペクトルを測定し、極大吸収波長の分光強度比を求ることによって算出することができる。

造塩化合物(A)とキサンテン系酸性染料の両方を良く溶解させることができる溶媒(N-メチル-2-ピロリドンなど)を用いて、造塩化合物(A)溶液およびキサンテン系酸性染料溶液をある一定濃度で調製し、吸光度測定にて得られた造塩化合物(A)溶液およびキサンテン系酸性染料溶液の極大吸収波長における吸光度をそれぞれX_aおよびX_bとする。キサンテン系酸性染料にはアルカリ金属イオンなどの対イオンを含むものが多く、その場合、1分子中に存在する対イオンの個数をN_a個、その対イオンの原子量をM_aとし、キサンテン系酸性染料の分子量をM_bとすると、キサンテン系酸性染料中の有効色素成分の重量%は、下記式にて与えられる。

$$(1 - M_a \times N_a / M_b) \times 100 \quad [\text{重量\%}]$$

そしてこの式を用いて、造塩化合物(A)に含まれるキサンテン系酸性染料中の有効色素成分の重量%は、下記式より算出することができる。

$$(X_a / X_b) \times (1 - M_a \times N_a / M_b) \times 100 \quad [\text{重量\%}]$$

【0101】

<青色顔料>

本発明に用いる着色剤を構成する青色顔料としては、フタロシアニン系顔料および/またはトリアリールメタン系レーキ顔料等が用いられる。フタロシアニン系顔料としては、銅フタロシアニンブルー顔料を用いることが好ましいものである。

銅フタロシアニンブルー顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6、等の顔料が挙げられ、中でも、型、型の構造を有する銅フタロシアニンブルー顔料が好ましい。このような好ましい顔料は、具体的にはC.I.ピグメントブルー15:6およびC.I.ピグメントブルー15:1である。

トリアリールメタン系レーキ顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、同1:2、同1:3、C.I.ピグメントブルー2、同2:1、同2:2、C.I.ピグメントブルー3、C.I.ピグメントブルー8、C.I.ピグメントブルー9、C.I.ピグメントブルー10、同10:1、C.I.ピグメントブルー11、C.I.ピグメントブルー12、C.I.ピグメントブルー18、C.I.ピグメントブルー19、C.I.ピグメントブルー24、同24:1、C.I.ピグメントブルー53、C.I.ピグメントブルー56、同56:1、C.I.ピグメントブルー57、C.I.ピグメントブルー58、C.I.ピグメントブルー59、C.I.ピグメントブルー61、C.I.ピグメントブルー62等が挙げられる。

これらの中でも青色顔料としてC.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントブルー1を用いることが好ましいものである。

【0102】

(顔料の微細化)

本発明の青色着色組成物に使用する青色顔料、さらにオプションとして用いる顔料は、ソルトミリング処理を行い微細化することができる。顔料の一次粒子径は、着色剤担体中の分散が良好なことから、20nm以上であることが好ましい。また、コントラスト比が高いフィルタセグメントを形成できることから、100nm以下であることが好ましい。特に好ましい範囲は、25~85nmの範囲である。

10

20

30

40

50

なお、顔料の一次粒子径は、顔料のTEM(透過型電子顕微鏡)による電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で行った。具体的には、100個以上の顔料粒子について、個々の顔料の、一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料粒子の粒径とした。このとき顔料粒子をグリッドメッシュ上にサンプリングし、TEM観察用の試料を作製した。

【0103】

ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等の混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破碎助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破碎される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

【0104】

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等を用いることができるが、価格の点から塩化ナトリウム(食塩)を用いるのが好ましい。水溶性無機塩は、処理効率と生産効率の両面から、顔料の全重量を基準(100重量%)として、50~2000重量%用いることが好ましく、300~1000重量%用いることが最も好ましい。

【0105】

水溶性有機溶剤は、顔料及び水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解(混和)し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。ただし、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点120以上の中沸点溶剤が好ましい。例えば、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤は、顔料の全重量を基準(100重量%)として、5~1000重量%用いることが好ましく、50~500重量%用いることが最も好ましい。

【0106】

顔料をソルトミリング処理する際には、必要に応じて樹脂を添加してもよい。用いられる樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等を用いることができる。用いられる樹脂は、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることがさらに好ましい。樹脂の使用量は、顔料の全重量を基準(100重量%)として、5~200重量%の範囲であることが好ましい。

【0107】

青色顔料と造塩化合物(A)との配合割合は、青色顔料100重量部に対し造塩化合物(A)が1~800重量部であることが好ましい。より好ましくは5~400重量部である。造塩化合物(A)の添加量が1重量部よりも少ないと再現可能な色度領域が狭くなり、また800重量部を越えると色相が変化してしまうため好ましくない。

【0108】

また色構成を考慮すると、造塩化合物(A)中の有効色素成分の含有量が、青色顔料100重量部に対して1~400重量部の範囲であることが好ましい。より好ましくは、造塩化合物(A)中の有効色素成分の重量が、青色顔料100重量部に対して5~300重量部の範囲である。特に好ましくは、青色顔料100重量部に対して、造塩化合物(A)

10

20

30

40

50

中の有効色素成分の重量が 17 ~ 300 重量部の範囲である。

【0109】

造塩化合物 (A) は、特にキサンテン系酸性染料として C.I. アシッド レッド 289 を用いることで、溶剤溶解性に優れ、青色顔料と併用した場合に、耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れたものとなる。また造塩化合物 (A) が青色顔料と併用することで良好なものとなるのは、溶剤中に溶解、分散しながら青色顔料に吸着することによるものである。

【0110】

< その他の着色剤 >

また本発明の青色着色組成物には、前記着色剤の成分に加えて、調色の目的で、効果に 10 支障を来たさない範囲でその他の有機顔料を添加することができる。

有機顔料の場合は、ジオキサン系顔料、アントラキノン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料を併用することが好ましい。中でもジオキサン系顔料を併用することが好ましい。ジオキサン系顔料としては、C.I. ピグメント バイオレット 23 を用いることが好ましい。本発明の青色着色組成物にジオキサン系顔料を併用することで、さらに耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れ、安定した高品質な青色着色組成物とすることができる。

【0111】

< バインダー樹脂 >

バインダー樹脂は、着色剤、特に造塩化合物を分散するもの、もしくは造塩化合物を染色、浸透させるものであって、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。

バインダー樹脂としては、可視光領域の 400 ~ 700 nm の全波長領域において分光透過率が好ましくは 80 % 以上、より好ましくは 95 % 以上の樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型着色レジスト材の形態で用いる場合には、酸性基含有エチレン性不飽和单量体を共重合したアルカリ可溶性ビニル系樹脂を用いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

特に側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂をカラーフィルタ用アルカリ現像型レジストに用いることで、造塩化合物 (A) を塗布した後の塗膜異物が発生せず、レジスト材中の造塩化合物 (A) の安定性が改善され好ましい。側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有さない直鎖状の樹脂を用いた場合は、樹脂と染料の混在する液中で染料が樹脂にトラップされにくく自由度を持っていることで染料成分が凝集・析出しやすいが、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることで、樹脂と染料の混在する液中で染料が樹脂にトラップされ易いため、染料成分が凝集・析出しにくく、また、さらに活性エネルギー線で露光し膜を形成する際に樹脂が 3 次元架橋されることで染料分子が固定され、その後の現像工程で溶剤が除去されても染料成分が凝集・析出しにくくなると推定される。

【0112】

バインダー樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、着色剤を好ましく分散させるためには、10,000 ~ 100,000 の範囲が好ましく、より好ましくは 10,000 ~ 80,000 の範囲である。また数平均分子量 (Mn) は 5,000 ~ 50,000 の範囲が好ましく、Mw / Mn の値は 10 以下であることが好ましい。

【0113】

バインダー樹脂をカラーフィルタ用感光性着色組成物として使用する場合には、顔料及び造塩化合物の分散性、浸透性、現像性、及び耐熱性の観点から、着色剤吸着基及び現像時のアルカリ可溶基として働くカルボキシル基、着色剤担体及び溶剤に対する親和性基として働く脂肪族基及び芳香族基のバランスが、顔料及び造塩化合物の分散性、浸透性、現像性、さらには耐久性にとって重要であり、酸価 20 ~ 300 mg KOH / g の樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20 mg KOH / g 未満では、現像液に対する溶解性が悪く、微細パターン形成するのが困難である。300 mg KOH / g を超えると、微細パタ

10

20

30

40

50

ーンが残らなくなる。

【0114】

バインダー樹脂は、成膜性および諸耐性が良好なことから、着色剤の全重量を基準(100重量%)として、30重量%以上の量で用いることが好ましく、着色剤濃度が高く、良好な色特性を発現できることから、500重量%以下の量で用いることが好ましい。

【0115】

(熱可塑性樹脂)

熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、ステレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン(HDPE、LDPE)、ポリブタジエン、およびポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0116】

酸性基含有エチレン性不飽和モノマーを共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、-オレフィン/(無水)マレイン酸共重合体、ステレン/ステレンスルホン酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、又はイソブチレン/(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、およびステレン/ステレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性基を有するアクリル樹脂は、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

【0117】

エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂としては、たとえば以下に示す(a)や(b)の方法により不飽和エチレン性二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0118】

[方法(a)]

方法(a)としては、例えば、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、不飽和エチレン性二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0119】

エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-グリシドキシエチル(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、及び3,4エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0120】

不飽和一塩基酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0121】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解すること等もできる。また

10

20

30

40

50

、多塩基酸無水物として、不飽和エチレン性二重結合を有する、エトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更に不飽和エチレン性二重結合を増やすことができる。

【0122】

方法(a)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有する不飽和エチレン性単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体を付加反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0123】

[方法(b)]

10

方法(b)としては、水酸基を有する不飽和エチレン性単量体を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体や、他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0124】

水酸基を有する不飽和エチレン性単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ(メタ)アクリレートや、(ポリ)-バレロラクトン、(ポリ)-カプロラクトン、及び/又は(ポリ)1,2-ヒドロキシステアリン酸等を付加した(ポリ)エステルモノ(メタ)アクリレートも使用できる。塗膜異物抑制の観点から、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、又はグリセロール(メタ)アクリレートが好ましい。

20

【0125】

イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1,1-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2種類以上併用することもできる。

30

【0126】

(熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、およびフェノール樹脂等が挙げられる。

【0127】

<有機溶剤>

本発明の青色着色組成物には、着色剤を充分に着色剤担体中に分散、浸透させ、ガラス基板等の基板上に乾燥膜厚が0.2~5μmとなるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために溶剤を含有させることができる。

40

【0128】

有機溶剤としては、例えば乳酸エチル、ベンジルアルコール、1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1,3-ブロパンジオール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブチルアセテート、4-ヘプタノン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、N,N-ジ

50

メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、n-ブチルアルコール、n-ブチルベンゼン、n-プロピルアセテート、o-キシレン、o-クロロトルエン、o-ジエチルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-クロロトルエン、p-ジエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、-ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサンオールアセテート、シクロヘキサンオノン、ジプロピレンジコールジメチルエーテル、ジプロピレンジコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレンジコールモノブチルエーテル、トリアセチン、トリプロピレンジコールモノブチルエーテル、トリプロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールジアセテート、プロピレンジコールフェニルエーテル、プロピレンジコールモノエチルエーテル、プロピレンジコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレンジコールモノブチルエーテル、プロピレンジコールモノプロピルエーテル、プロピレンジコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチル、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

【0129】

中でも、本発明の顔料、造塩化合物(A)の分散、溶解が良好なことから、乳酸エチル、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類やシクロヘキサンオノン等のケトン類を用いることが好ましい。特に、安全衛生面と低粘度化の観点からプロピレンジコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。

これらの有機溶剤は、1種を単独で、若しくは2種以上を混合して用いることができる。2種以上の混合溶剤とする場合、上記の好ましい有機溶剤が65~95重量%含有されていることが好ましい。

また有機溶剤は、着色組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚のフィルタセグメントを形成できることから、着色剤の全重量を基準(100重量%)にして、800~4000重量%の量で用いることが好ましい。

【0130】

<分散>

本発明の青色着色組成物は、青色顔料および側鎖にカチオン性基を有する樹脂とキサンテン系酸性染料とを反応させて得られた造塩化合物(A)とを含む着色剤と前記バインダー樹脂と溶剤とからなる着色剤担体中に、好ましくは色素誘導体などの分散助剤と一緒に、三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、またはアトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる。また、本発明の青色着色組成物は、青色顔料、造塩化合物(A)、その他の着色剤等を別々に着色剤担体に分散したも

10

20

20

30

40

50

のを混合して製造することもできる。

【0131】

(分散助剤)

着色剤を着色剤担体中に分散する際には、適宜、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の分散助剤を用いることができる。分散助剤は、着色剤の分散に優れ、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて着色剤を着色剤担体中に分散してなる着色組成物を用いた場合には、分光透過率の高いカラーフィルタが得られる。本発明において、造塩化合物(A)は、顔料の分散助剤としての役割を果たすこともでき好ましい組み合わせである。

【0132】

10

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

【0133】

20

色素誘導体の配合量は、添加顔料の分散性向上の観点から、添加顔料の全量を基準(100重量%)として、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、最も好ましくは3重量%以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、添加顔料の全量を基準(100重量%)として、好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは35重量%以下である。

【0134】

30

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

【0135】

市販の樹脂型分散剤としては、ビックケミー・ジャパン社製のD is p e r b y k - 101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155またはAnti-Terra-U、203、204、またはBYK-P104、P104S、220S、6919、またはLactimon、Lactimon-WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500等、チバ・ジャパン社製のE F K A - 46、47、48、452、4008、4009、4010、40

40

50

15、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

【0136】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート等のノニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0137】

樹脂型分散剤、界面活性剤を添加する場合の配合量は、着色剤の全量を基準(100重量%)とし、好ましくは0.1~5.5重量%、さらに好ましくは0.1~4.5重量%である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量%未満の場合には、添加した効果が得られ難く、配合量が5.5重量%より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【0138】

本発明の青色着色組成物は、さらに光重合性单量体および/または光重合開始剤を添加し、カラーフィルタ用感光性着色組成物として使用することが出来る。

【0139】

<光重合性单量体>

本発明の光重合性单量体には、紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれ、これらを単独で、または2種以上混合して用いることができる。モノマーの配合量は、着色剤の全重量を基準(100重量%)として、5~40.0重量%であることが好ましく、光硬化性および現像性の観点から10~30.0重量%であることがより好ましい。

【0140】

紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマー、オリゴマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルペンタ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、

リレート、エステルアクリレート、メチロール化メラミンの(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0141】

<光重合開始剤>

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

【0142】

光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン、または2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、またはベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、または3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、または2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2,4,6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ビペロニル)-6-トリアジン、または2,4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系化合物；1,2-オクタンジオン、1-(4-(フェニルチオ)-,2-(O-ベンゾイルオキシム))、またはO-(アセチル)-N-(1-フェニル-2-オキソ-2-(4'-メトキシ-ナフチル)エチリデン)ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、または2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物；9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノン等のキノン系化合物；ボレート系化合物；カルバゾール系化合物；イミダゾール系化合物；あるいは、チタノセン系化合物等が用いられる。

【0143】

これらの光重合開始剤は1種または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いる

10

20

30

40

50

ことができる。これらの光重合開始剤は、カラーフィルタ用青色着色組成物中の着色剤の全量を基準(100重量%)として、5~200重量%であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から10~150重量%であることがより好ましい。

【0144】

<増感剤>

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

増感剤としては、カルコン誘導体、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノ-ル誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、またはミヒラーケトン誘導体、-アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3'または4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

【0145】

さらに具体的には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、及び「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。

【0146】

増感剤は、必要に応じて任意の比率で2種以上用いても構わない。増感剤を使用する際の配合量は、着色組成物中に含まれる光重合開始剤の全重量を基準(100重量%)として、3~60重量%であることが好ましく、光硬化性、現像性の観点から5~50重量%であることがより好ましい。

【0147】

<アミン系化合物>

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

【0148】

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

【0149】

<レベリング剤>

本発明の青色着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性を良くするため、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、主鎖にポリエーテル構

10

20

30

40

50

造またはポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製FZ-2122、ピックケミー社製BYK-333などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ピックケミー社製BYK-310、BYK-370などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、青色着色組成物の全重量を基準(100重量%)として、0.03~0.5重量%用いることが好ましい。

【0150】

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

【0151】

また、ポリアルキレンオキサイド単位のジメチルポリシロキサンとの結合形態は、ポリアルキレンオキサイド単位がジメチルポリシロキサンの繰り返し単位中に結合したペンドント型、ジメチルポリシロキサンの末端に結合した末端変性型、ジメチルポリシロキサンと交互に繰り返し結合した直鎖状のブロックコポリマー型のいずれであってもよい。ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンは、東レ・ダウコーニング株式会社から市販されており、例えば、FZ-2110、FZ-2122、FZ-2130、FZ-2166、FZ-2191、FZ-2203、FZ-2207が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0152】

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

レベリング剤に補助的に加えるアニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0153】

レベリング剤に補助的に加えるカオチン性界面活性剤としては、アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。レベリング剤に補助的に加えるノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどの；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤、また、フッ素系やシリコーン系の界面活性剤が挙げられる。

【0154】

10

20

30

40

50

<硬化剤、硬化促進剤>

また本発明の青色着色組成物には、熱硬化性樹脂の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでいてもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。前記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等）、4級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、ゲアナミン化合物（例えば、メラミン、ゲアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、S-トリアジン誘導体（例えば、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂全量に対し、0.01～15重量%が好ましい。

【0155】

<その他の添加剤成分>

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

【0156】

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

【0157】

密着向上剤としては、ビニルトリス（-メトキシエトキシ）シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン類、-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、-（3,4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシラン類、N-（アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（アミノエチル）-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（アミノエチル）-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。密着向上剤は、青色着色組成物中

10

20

30

40

50

の着色剤の全量を基準（100重量%）として、0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%の量で用いることができる。

【0158】

<カラーフィルタ用着色組成物の製造方法>

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物は、バインダー樹脂、着色剤、更に上記任意の成分を含む混合物を2本ロールミルにより練肉してシート状物とする工程を複数回行った後、粉碎することで得るチップを有機溶剤に攪拌溶解させ、ビーズミル等のメディア分散機で分散するか、あるいは、上記混合物を直接ビーズミル等のメディア分散機で分散した青色着色組成物に、光重合性单量体、光重合開始剤、有機溶剤等を配合することにより調整できる。

10

【0159】

本発明の青色着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5μm以上の粗大粒子、好ましくは1μm以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5μm以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。

【0160】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備し、前記少なくとも1つの青色フィルタセグメントは、本発明カラーフィルタ用青色着色組成物を用いて形成される。

20

【0161】

赤色フィルタセグメントは、赤色顔料と着色剤担体を含む通常の赤色着色組成物を用いて形成することができる。赤色着色組成物には、例えばC.I.ピグメントレッド7、14、41、48:1、48:2、48:3、48:4、57:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、122、146、168、169、177、178、184、185、187、200、202、208、210、242、246、254、255、264、270、272、273、274, 276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、又は287等の赤色顔料が用いられる。また赤色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を使用することもできる。

30

【0162】

また赤色着色組成物には、C.I.ピグメントオレンジ43、71、又は73等の橙色顔料及び/またはC.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、又は221等の黄色顔料を併用することができる。また橙色及び/または黄色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を使用することもできる。

40

【0163】

緑色フィルタセグメントは、緑色顔料と着色剤担体を含む通常の緑色着色組成物を用いて形成することができる。緑色顔料としては、例えばC.I.ピグメントグリーン7、10、36、37、58等が用いられる。

また緑色着色組成物には、黄色顔料を併用することができる。併用可能な黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14

50

、 1 5 、 1 6 、 1 7 、 1 8 、 2 4 、 3 1 、 3 2 、 3 4 、 3 5 、 3 5 : 1 、 3 6 、 3 6 : 1
 、 3 7 、 3 7 : 1 、 4 0 、 4 2 、 4 3 、 5 3 、 5 5 、 6 0 、 6 1 、 6 2 、 6 3 、 6 5 、 7
 3 、 7 4 、 7 7 、 8 1 、 8 3 、 9 3 、 9 4 、 9 5 、 9 7 、 9 8 、 1 0 0 、 1 0 1 、 1 0 4
 、 1 0 6 、 1 0 8 、 1 0 9 、 1 1 0 、 1 1 3 、 1 1 4 、 1 1 5 、 1 1 6 、 1 1 7 、 1 1 8
 、 1 1 9 、 1 2 0 、 1 2 3 、 1 2 6 、 1 2 7 、 1 2 8 、 1 2 9 、 1 3 8 、 1 3 9 、 1 4 7
 、 1 5 0 、 1 5 1 、 1 5 2 、 1 5 3 、 1 5 4 、 1 5 5 、 1 5 6 、 1 6 1 、 1 6 2 、 1 6 4
 、 1 6 6 、 1 6 7 、 1 6 8 、 1 6 9 、 1 7 0 、 1 7 1 、 1 7 2 、 1 7 3 、 1 7 4 、 1 7 5
 、 1 7 6 、 1 7 7 、 1 7 9 、 1 8 0 、 1 8 1 、 1 8 2 、 1 8 5 、 1 8 7 、 1 8 8 、 1 9 3
 、 1 9 4 、 1 9 8 、 1 9 9 、 2 1 3 、 2 1 4 、 2 1 8 、 2 1 9 、 2 2 0 、 又は 2 2 1 等の
 黄色顔料を挙げることができる。また黄色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を 10
 併用することもできる。

【 0 1 6 4 】

透明基板としては、ソーダ石灰ガラス、低アルカリ硼珪酸ガラス、無アルカリアルミノ硼珪酸ガラスなどのガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板が用いられる。また、ガラス板や樹脂板の表面には、バネル化後の液晶駆動のために、酸化インジウム、酸化錫などからなる透明電極が形成されていてもよい。

【 0 1 6 5 】

< カラーフィルタの製造方法 >

本発明のカラーフィルタは、印刷法またはフォトリソグラフィー法により、製造することができる。

【 0 1 6 6 】

印刷法によるフィルタセグメントの形成は、印刷インキとして調製した着色組成物の印刷と乾燥を繰り返すだけでパターン化ができるため、カラーフィルタの製造法としては、低コストであり、かつ量産性に優れている。さらに、印刷技術の発展により高い寸法精度および平滑度を有する微細パターンの印刷を行うことができる。印刷を行うためには、印刷の版上にて、あるいはプランケット上にてインキが乾燥、固化しないような組成とすることが好ましい。また、印刷機上でのインキの流動性制御も重要であり、分散剤や体質顔料によってインキ粘度の調整も行うことができる。

【 0 1 6 7 】

フォトリソグラフィー法によりフィルタセグメントを形成する場合は、上記溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製した着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピンドルコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ となるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するかもしくはスプレーなどにより現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成したのち、同様の操作を他色について繰り返してカラーフィルタを製造することができる。さらに、着色レジスト材の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィー法によれば、上記印刷法より精度の高いカラーフィルタが製造できる。

【 0 1 6 8 】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

なお、紫外線露光感度を上げるために、上記着色レジスト材を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【 0 1 6 9 】

本発明のカラーフィルタは、上記方法の他に電着法、転写法、インクジェット法などにより製造することができるが、本発明の着色組成物はいずれの方法にも用いることができる

10

20

30

40

50

る。なお、電着法は、基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめフィルタセグメントを形成しておき、このフィルタセグメントを所望の基板に転写させる方法である。

【実施例】

【0170】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、特にことわりがない限り、「部」とは「重量部」を意味する。

また、アクリル樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、T S K g e 1 カラム (東ソー社製) を用い、R I 検出器を装備した G P C (東ソー社製、H L C - 8 1 2 0 G P C) で、展開溶媒に T H F を用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) である。 10

【0171】

まず、実施例および比較例に用いたアクリル樹脂溶液、微細化顔料、側鎖にカチオン性基を有する樹脂、造塩化合物 (A)、キサンテン系化合物、顔料分散体、造塩化合物含有樹脂溶液、キサンテン系化合物含有樹脂溶液、赤色レジスト材、緑色レジスト材の製造方法から説明する。

【0172】

<アクリル樹脂溶液の製造方法>

(アクリル樹脂溶液 1 の調製)

セパラブル 4 口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサン 70.0 部を仕込み、80 に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管より n - プチルメタクリレート 13.3 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 4.6 部、メタクリル酸 4.3 部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート (東亞合成株式会社製「アロニックス M 110」) 7.4 部、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.4 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間反応を継続し、重量平均分子量 (M_w) 26000 のアクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180 、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 20 重量 % になるようにメトキシプロピルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液 1 を調製した。 30

【0173】

(アクリル樹脂溶液 2 の調製)

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル 4 口フラスコにシクロヘキサン 207 部を仕込み、80 に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、メタクリル酸 20 部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート (東亞合成社製アロニックス M 110) 20 部、メタクリル酸メチル 45 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 8.5 部、及び 2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.33 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。

次に得られた共重合体溶液全量に対して、窒素ガスを停止し乾燥空気を 1 時間注入しながら攪拌したのちに、室温まで冷却した後、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工社製カレンズ M O I) 6.5 部、ラウリン酸ジブチル錫 0.08 部、シクロヘキサン 26 部の混合物を 70 で 3 時間かけて滴下した。 40

樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180 、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 20 重量 % になるようにシクロヘキサンを添加してアクリル樹脂溶液 2 を調製した。重量平均分子量 (M_w) は 18000 であった。

【0174】

(アクリル樹脂溶液 3 の調製)

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル 4 口フラスコにシクロヘキサン 207 部を仕込み、80 に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後

10

20

30

40

50

、滴下管より、メタクリル酸 20 部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックス M 110）20 部、メタクリル酸メチル 45 部、グリセロールモノメタクリレート 8.5 部及び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.33 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 3 時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。

次に得られた共重合体溶液全量に対して、窒素ガスを停止し乾燥空気を 1 時間注入しながら攪拌したのちに、室温まで冷却した後、2-メタクリロイオキシルエチルイソシアネート 6.5 部、ラウリン酸ジブチル錫 0.08 部、シクロヘキサン 26 部の混合物を 70 度 3 時間かけて滴下した。

樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180 度、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 20 重量% になるようにシクロヘキサンを添加してアクリル樹脂溶液 3 を調製した。重量平均分子量 (Mw) は 19000 であった。 10

【0175】

（アクリル樹脂溶液 4 の調製）

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル 4 口フラスコにシクロヘキサン 370 部を仕込み、80 度に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックス M 110）18 部、ベンジルメタクリレート 10 部、グリシジルメタクリレート 18.2 部、メタクリル酸メチル 25 部、及び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.0 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。滴下後、更に 100 度 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサン 50 部で溶解させたものを添加し、更に 100 度 1 時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸 9.3 部（グリシジル基の 100%）にトリスジメチルアミノフェノール 0.5 部及びハイドロキノン 0.1 部を上記容器内に投入し、120 度 6 時間反応を続け固体分酸価 0.5 となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。更に、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸 19.5 部（生成した水酸基の 100%）、トリエチルアミン 0.5 部を加え 120 度 3.5 時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。 20

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180 度、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 20 重量% になるようにシクロヘキサンを添加してアクリル樹脂溶液 4 を調製した。重量平均分子量 (Mw) は 19000 であった。 30

【0176】

（微細化顔料の製造方法）

（青色微細顔料 1 の作製）

フタロシアニン系青色顔料 C.I. ピグメント ブルー 15:6（東洋インキ製造株式会社製「LIONOL BLUE ES」、比表面積 60 m²/g）200 部、塩化ナトリウム 1400 部、およびジエチレングリコール 360 部をステンレス製 1 ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、80 度 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80 度に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 度で一昼夜乾燥し、190 部の青色微細顔料 1 を得た。青色微細顔料 1 の比表面積は 80 m²/g であった。 40

【0177】

（青色微細顔料 2 の作製）

トリフェニルメタン系青色顔料 C.I. ピグメント ブルー 1（BASF 社製「Fanal Blue D 6340」）200 部、塩化ナトリウム 1400 部、およびジエチレングリコール 360 部をステンレス製 1 ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、80 度 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80 度に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 度で一昼夜乾燥し、190 部の青色微細顔料 2 を得。 50

た。青色微細顔料2の比表面積は6.5m²/gであった。

【0178】

(紫色微細顔料1の作製)

ジオキサン系紫色顔料C.I.ピグメントバイオレット23(東洋インキ製造株式会社製「LIONOGEN VIOLET RL」)200部、塩化ナトリウム1400部、およびジエチレングリコール360部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、80℃で6時間混練した。次にこの混練物を8リットルの温水に投入し、80℃に加熱しながら2時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、190部の紫色微細顔料1を得た。紫色微細顔料1の比表面積は9.5m²/gであった。

10

【0179】

<側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)の調製方法>

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂1の調製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン67.3部を仕込み窒素気流下で75℃に昇温した。別途、メチルメタクリレート34.0部、n-ブチルメタクリレート28.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート28.0部、ジメチルアミノエチルメタクリレート10.0部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を6.5部、およびメチルエチルケトン25.1部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固体分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(M_w)が、6830である事を確認し、50℃へ冷却した。ここへ、塩化メチル3.2部、エタノール22.0部を追加し、50℃で2時間反応させた後、1時間かけて80℃まで加温し、更に、2時間反応させた。このようにして樹脂成分が47重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は34mgKOH/gであった。

20

【0180】

ここで、側鎖にカチオン性基を有する樹脂の重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。また、側鎖にカチオン性基を有する樹脂のアンモニウム塩価は、5%クロム酸カリウム水溶液を指示薬として、0.1Nの硝酸銀水溶液で滴定して求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した値であり、固体分のアンモニウム塩価を示す。

30

【0181】

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂2の調製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール62.4部を仕込み、窒素気流下で75℃に昇温した。別途、エチルメタクリレート32.1部、n-プロピルメタクリレート25.1部、ラウリルメタクリレート25.1部、メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド17.7部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を5.7部、およびメチルエチルケトン15.6部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固体分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(M_w)が、7420である事を確認し、50℃へ冷却した。その後、イソプロピルアルコールを72部加え、樹脂成分が40重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂2を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は45mgKOH/gであった。

40

【0182】

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂3の調製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン67.3部を仕込み窒素気流下で75℃に昇温した。別途、イソプロピルメタクリレート27.5部、ベンジルメタクリレート25.0部、2-エチルヘキシルアクリレート27.5部、N,N-ジメチルアミノメチルスチレン20.0部、2,2'-ア

50

ゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を6.7部、およびメチルエチルケトン25.1部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固体分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、6770である事を確認し、50℃へ冷却した。ここへ、塩化ベンジル15.7部、エタノール22.0部を追加し、50℃で2時間反応させた後、1時間かけて80℃まで加温し、更に、2時間反応させた。このようにして樹脂成分が50重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂3を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は60mgKOH/gであった。

【0183】

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂4の調製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール62.4部を仕込み窒素気流下で75℃に昇温した。別途、メチルメタクリレート25.0部、ステアリルメタクリレート25.0部、シクロヘキシルメタクリレート20.0部、ブレンマーPE90(日油社製、ジエチレンゲリコールモノメタクリレート)を15.0部、N-ビニルピロリドン20.0部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を4.7部、およびイソプロピルアルコール15.6部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固体分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、7550である事を確認し、50℃へ冷却した。ここへ、塩化メチル9.0部、イソプロピルアルコール22.0部を追加し、50℃で2時間反応させた後、1時間かけて80℃まで加温し、更に、2時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールを50部加え、樹脂成分が44重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂4を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は92mgKOH/gであった。

【0184】

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂5の調製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン82.0部を仕込み窒素気流下で75℃に昇温した。別途、エチルメタクリレート23.5部、t-ブチルメタクリレート26.0部、ラウリルメタクリレート25.0部、カヤマーPM-21(日本化薬社製、-カプロラクロン1mol付加2-ヒドロキシエチルメタクリレートのリン酸エステル)を10.0部、ジエチルアミノプロピルメタクリレート17.5部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を6.0部、およびメチルエチルケトン25.6部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固体分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、7010である事を確認し、50℃へ冷却した。このようにして樹脂成分が48重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂5を得た。得られた樹脂のアミン塩価は49mgKOH/gであった。

ここで、側鎖にカチオン性基を有する樹脂のアミン価は、0.1Nの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法によって求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した。

【0185】

<造塩化合物の製造方法>

(造塩化合物(A-1))

下記の手順でC.I.アシッドレッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物(A-1)を製造した。

【0186】

水2000部に51部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッドレッド289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩

10

20

30

40

50

化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A-1)を得た。このとき造塩化合物(A-1)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は29重量%であった。

【0187】

(造塩化合物(A-2))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂2とからなる造塩化合物(A-2)を製造した。

【0188】

10%のメタノール水溶液2000部に88部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂2を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、43部のC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂2との造塩化合物(A-2)を得た。このとき造塩化合物(A-2)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は22重量%であった。

【0189】

(造塩化合物(A-3))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂3とからなる造塩化合物(A-3)を製造した。

【0190】

10%のN,N-ジメチルホルムアミド水溶液2000部に46.7部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂3を添加し、十分に攪拌混合を行った後、70に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、70で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、29部のC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂3との造塩化合物(A-3)を得た。このとき造塩化合物(A-3)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は30重量%であった。

【0191】

(造塩化合物(A-4))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂4とからなる造塩化合物(A-4)を製造した。

【0192】

1000部の水に20.0部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂4を溶解させた溶液を調製し、十分に攪拌混合を行った後、70に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、19部のC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂4との造塩化合物(A-4)を得た。このとき造塩化合物(A-4)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は53重量%であった。

【0193】

10

20

30

40

50

(造塩化合物(A-5))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂5とからなる造塩化合物(A-5)を製造した。

【0194】

20%酢酸2000部に63.2部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂5を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱し、側鎖の3級アミノ基のアンモニウム塩化を行う。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどのアンモニウム塩化された樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、38部のC.I.アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂5との造塩化合物(A-5)を得た。このとき造塩化合物(A-5)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は23重量%であった。

【0195】

(造塩化合物(A-6))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289とDisperbyk-2000(ビックケミー・ジャパン社製、変性アクリル系ブロック共重合物、アンモニウム塩価61mg KOH/g)とからなる造塩化合物(A-6)を製造した。

【0196】

水2000部に50.9部のDisperbyk-2000を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、31部のC.I.アシッド レッド 289とDisperbyk-2000との造塩化合物(A-6)を得た。このとき造塩化合物(A-6)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は33重量%であった。

【0197】

(造塩化合物(A-7))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物(A-7)を製造した。

【0198】

水2000部に51部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド 52を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC.I.アシッド レッド 52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A-7)を得た。このとき造塩化合物(A-7)中のC.I.アシッド レッド 52に由来する有効色素成分の含有量は30重量%であった。

【0199】

(造塩化合物(A-8))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 87と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物(A-8)を製造した。

10

20

30

40

50

【0200】

水2000部に51部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッドレッド87を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC.I.アシッドレッド87と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A-8)を得た。このとき造塩化合物(A-8)中のC.I.アシッドレッド87に由来する有効色素成分の含有量は28重量%であった。 10

【0201】

(造塩化合物(A-9))

下記の手順でC.I.アシッドレッド92と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物(A-9)を製造した。

【0202】

水2000部に51部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッドレッド92を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC.I.アシッドレッド92と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A-9)を得た。このとき造塩化合物(A-9)中のC.I.アシッドレッド92に由来する有効色素成分の含有量は29重量%であった。 20

【0203】

(造塩化合物(A-10))

下記の手順でC.I.アシッドレッド388と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物(A-10)を製造した。 30

【0204】

水2000部に51部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッドレッド388を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC.I.アシッドレッド388と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A-10)を得た。このとき造塩化合物(A-10)中のC.I.アシッドレッド388に由来する有効色素成分の含有量は30重量%であった。 40

【0205】

(造塩化合物(A-11))

下記の手順でC.I.アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂5とからなる造塩化合物(A-11)を製造した。

【0206】

20%酢酸2000部に63.2部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂5を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱し、側鎖の3級アミノ基のアンモニウム塩化を行う。一方、90部の水に10部のC.I.アシッドレッド52を溶解させた水溶液を調製し、先ほどのアンモニウム塩化された樹脂溶液に少しづつ滴下していく。滴下後、6 50

0 で 120 分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、38部のC.I.アシッド レッド 52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂5との造塩化合物(A-11)を得た。このとき造塩化合物(A-11)中のC.I.アシッド レッド 52に由来する有効色素成分の含有量は22重量%であった。

【0207】

(造塩化合物(A-12))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A-12)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 289を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、コータミンD86Pを少しづつ滴下していく。またコータミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD86Pを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 289とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-12)を得た。このとき造塩化合物(A-12)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は54重量%であった。

【0208】

(造塩化合物(A-13))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289とジラウリルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が382)とからなる造塩化合物(A-13)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 289を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライドを少しづつ滴下していく。またジラウリルジメチルアンモニウムクロライドは水に溶解し水溶液として用いても良い。ジラウリルジメチルアンモニウムクロライドを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 289とジラウリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-13)を得た。このとき造塩化合物(A-13)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は63重量%であった。

【0209】

(造塩化合物(A-14))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289とトリステアリルモノメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が788)とからなる造塩化合物(A-14)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 289を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、トリステアリルモノメチルアンモニウムクロライドを少しづつ滴下していく。またトリステアリルモノメチルアンモニウムクロライドは水に溶解し水溶液として用いても良い。トリステアリルモノメチルアンモニウムクロライドを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過

10

20

30

40

50

を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 289とトリステアリルモノメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-14)を得た。このとき造塩化合物(A-14)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は45重量%であった。

【0210】

(造塩化合物(A-15))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 52とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A-15)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 52を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、コータミンD86Pを少しづつ滴下していく。またコータミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD86Pを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 52とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-15)を得た。このとき造塩化合物(A-15)中のC.I.アシッド レッド 52に由来する有効色素成分の含有量は50重量%であった。

【0211】

(造塩化合物(A-16))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 87とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A-16)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 87を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、コータミンD86Pを少しづつ滴下していく。またコータミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD86Pを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 87とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-16)を得た。このとき造塩化合物(A-16)中のC.I.アシッド レッド 87に由来する有効色素成分の含有量は55重量%であった。

【0212】

(造塩化合物(A-17))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 92とトリラウリルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が612)とからなる造塩化合物(A-17)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 92を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、トリラウリルベンジルアンモニウムクロライドを少しづつ滴下していく。またトリラウリルベンジルアンモニウムクロライドは水に溶解し水溶液として用いても良い。トリラウリルベンジルアンモニウムクロライドを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 92とトリラウリルベンジルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-17)を得た。このとき造塩化合物(A-17)中のC.I.アシッド レッド 92に由来する有効色素成分の含有量は57重量%であった。

10

20

30

40

50

【0213】

(造塩化合物(A-18))

下記の手順でC.I.アシッド レッド388とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A-18)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド388を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、コータミンD86Pを少しずつ滴下していく。またコータミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD86Pを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド388とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-18)を得た。このとき造塩化合物(A-18)中のC.I.アシッド レッド388に由来する有効色素成分の含有量は51重量%であった。

【0214】

(造塩化合物(A-19))

下記の手順でC.I.アシッド レッド289とジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライド(アーカード2HT-75)(カチオン部分の分子量が438~550)とからなる造塩化合物(A-19)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド289を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、アーカード2HT-75を少しずつ滴下していく。またアーカード2HT-75は水に溶解し水溶液として用いても良い。アーカード2HT-75を滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド289とジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-19)を得た。このとき造塩化合物(A-19)中のC.I.アシッド レッド289に由来する有効色素成分の含有量は57重量%であった。

【0215】

(造塩化合物(A-20))

下記の手順でC.I.アシッド レッド52とジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライド(アーカード2HT-75)(カチオン部分の分子量が438~550)とからなる造塩化合物(A-20)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド52を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、アーカード2HT-75を少しずつ滴下していく。またアーカード2HT-75は水に溶解し水溶液として用いても良い。アーカード2HT-75を滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド52とジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-20)を得た。このとき造塩化合物(A-20)中のC.I.アシッド レッド52に由来する有効色素成分の含有量は53重量%であった。

【0216】

(造塩化合物(A-21))

下記の手順でC.I.アシッド レッド289とモノラウリルトリメチルアンモニウム

10

20

30

40

50

ムクロライド(カチオン部分の分子量が228)とからなる造塩化合物(A-21)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 289を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90℃に加熱した後、モノラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを少しづつ滴下していく。またモノラウリルトリメチルアンモニウムクロライドは水に溶解し水溶液として用いても良い。モノラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを滴下した後、70~90℃で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 289とモノラウリルトリメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-21)を得た。このとき造塩化合物(A-21)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は74重量%であった。

【0217】

(造塩化合物(A-22))

下記の手順でC.I.アシッド レッド 289とテトラエチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が122)とからなる造塩化合物(A-22)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C.I.アシッド レッド 289を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90℃に加熱した後、テトラエチルアンモニウムクロライドを少しづつ滴下していく。またテトラエチルアンモニウムクロライドは水に溶解し水溶液として用いても良い。テトラエチルアンモニウムクロライドを滴下した後、70~90℃で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C.I.アシッド レッド 289とテトラエチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A-22)を得た。このとき造塩化合物(A-22)中のC.I.アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は84重量%であった。

【0218】

<キサンテン系化合物の製造方法>

(キサンテン系化合物(C-1))

C.I.アシッド レッド 289を常法によりスルホニルクロリド化後、ジオキサン中に理論当量のドデシルアミンと反応させてC.I.アシッド レッド 289のスルホニアミド化合物、キサンテン系化合物(C-1)を得た。(特開平6-194828号公報の記載に基づく。)

【0219】

(キサンテン系化合物(C-2))

C.I.アシッド レッド 52を常法によりスルホニルクロリド化後、ジオキサン中に理論当量のドデシルアミンと反応させてC.I.アシッド レッド 52のスルホニアミド化合物、キサンテン系化合物(C-2)を得た。(特開平6-194828号公報の記載に基づく。)

【0220】

<顔料分散体の製造方法>

(青色顔料分散体(DP-1)の作製)

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

青色微細顔料1 (C.I.ピグメント ブルー15:6) : 11.0部

アクリル樹脂溶液1 : 40.0部

10

20

30

40

50

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M A C) : 48.0 部
樹脂型分散剤 (チバ・ジャパン社製「 E F K A 4300 」) : 1.0 部

【 0221 】

以下、表 1 に示す顔料に変更した以外は、上記の顔料分散体 (D P - 1) と同様にして、顔料分散体 (D P - 2 、 3)) を作製した。

【 0222 】

【 表 1 】

顔料分散体	着色剤 (顔料)		顔料分散体中の顔料量 (重量 %)
DP-1	青色微細顔料 1	C.I. ピグメント ブルー 15:6	11%
DP-2	青色微細顔料 2	C.I. ピグメント ブルー 1	11%
DP-3	紫色微細顔料 1	C.I. ピグメント バイオレット 23	11%

10

【 0223 】

< 造塩化合物含有樹脂溶液の製造方法 >

(造塩化合物含有樹脂溶液 (D A - 1) の作製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、 5.0 μm のフィルタで濾過し造塩化合物含有樹脂溶液 (D A - 1) を作製した。

造塩化合物 (A - 1) : 11.0 部

20

アクリル樹脂溶液 1 : 40.0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M A C) : 49.0 部

【 0224 】

(造塩化合物含有樹脂溶液 (D A - 2 ~ 11) 、 キサンテン系化合物含有樹脂溶液 (D C - 1 、 2) の作製)

以下、造塩化合物 (A - 1) を表 2 に示す造塩化合物 (A) またはキサンテン系化合物に変更した以外は、上記の造塩化合物含有樹脂溶液 (D A - 1) と同様にして、造塩化合物含有樹脂溶液 (D A - 2 ~ 11) 、 キサンテン系化合物含有樹脂溶液 (D C - 1 、 2) を作製した。またこのときの色素成分の含有量を表 2 に示す。

ここで色素含有量 A は、造塩化合物 (A) またはキサンテン系化合物中の有効色素成分含有量 (重量 %) をあらわし、また色素含有量 B は、着色剤含有樹脂溶液中の有効色素成分含有量 (重量 %) をあらわす。

30

【 0225 】

【表2】

着色剤含有樹脂溶液	造塩化合物 (A) または キサンテン 系化合物	色素成分含有量 A (重量 %)(※1)	色素成分含有量 B (重量 %)(※2)
DA-1	造塩化合物 A- 1	29%	3.2%
DA-2	造塩化合物 A- 2	22%	2.4%
DA-3	造塩化合物 A- 3	30%	3.3%
DA-4	造塩化合物 A- 4	53%	5.8%
DA-5	造塩化合物 A- 5	23%	2.5%
DA-6	造塩化合物 A- 6	33%	3.6%
DA-7	造塩化合物 A- 7	30%	3.3%
DA-8	造塩化合物 A- 8	28%	3.1%
DA-9	造塩化合物 A- 9	29%	3.2%
DA-10	造塩化合物 A- 10	30%	3.3%
DA-11	造塩化合物 A- 11	22%	2.4%
DA-12	造塩化合物 A- 12	54%	5.9%
DA-13	造塩化合物 A- 13	63%	6.9%
DA-14	造塩化合物 A- 14	45%	5.0%
DA-15	造塩化合物 A- 15	50%	5.5%
DA-16	造塩化合物 A- 16	55%	6.1%
DA-17	造塩化合物 A- 17	57%	6.3%
DA-18	造塩化合物 A- 18	51%	5.6%
DA-19	造塩化合物 A- 19	57%	6.3%
DA-20	造塩化合物 A- 20	53%	5.8%
DA-21	造塩化合物 A- 21	74%	8.1%
DA-22	造塩化合物 A- 22	84%	9.2%
DC- 1	キサンテン 系化合物 C- 1	100%	11.0%
DC- 2	キサンテン 系化合物 C- 2	100%	11.0%

※1 色素成分含有量 A: 造塩化合物 (A) または キサンテン 系化合物 の有効色素成分含有量 (重量 %)

※2 色素成分含有量 B: 着色剤含有樹脂溶液中 の有効色素成分含有量 (重量 %)

【0226】

[実施例1]

(レジスト材 (R-1))

上記で得られた顔料分散体及び造塩化合物含有樹溶液を用いてレジスト材を作製し評価を行った。まずレジスト剤の調整方法について説明する。

【0227】

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0 μmのフィルタで濾過して、アルカリ現像型レジスト材 (R-1)を得た。

着色剤分散体

(計60部)

造塩化合物含有樹脂溶液 (DA-1)

: 21.0部

顔料分散体 (DP-1)

: 39.0部

アクリル樹脂溶液 1

: 11.0部

トリメチロールプロパントリアクリレート

: 4.2部

(新中村化学社製「NKエステルATMPT」)

光重合開始剤 (チバ・ジャパン社製「イルガキュア-907」) : 1.2部

増感剤 (保土ヶ谷化学社製「EAB-F」) : 0.4部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMAC) : 23.2部

【0228】

[実施例2~25および比較例1~3]

(レジスト材 (R-2~28))

以下、着色剤分散体を表2に示す着色剤分散体 (顔料分散体または造塩化合物含有樹脂溶液) の種類および配合量に変えた以外はレジスト材 (R-1) と同様にしてアルカリ現像

10

20

30

40

50

型レジスト材 (R-2~28) を得た。レジスト材では着色剤分散体 (顔料分散体または造塩化合物含有樹脂溶液) を併用しているが着色剤分散体の全量は全てのレジスト材において 60 部である。

ただし、実施例 12~22 は参考例である。

【0229】

【表 3】

レジスト材	アクリル樹脂溶液 (着色剤分散体)	レジスト材中の着色剤分散体の配合量				
		配合量	着色剤分散体	配合量	着色剤分散体	配合量
実施例 1	R-1	DA-1	39 部	DP-1	21 部	-
実施例 2	R-2	DA-2	43 部	DP-1	17 部	-
実施例 3	R-3	DA-3	39 部	DP-1	21 部	-
実施例 4	R-4	DA-4	30 部	DP-1	30 部	-
実施例 5	R-5	DA-5	43 部	DP-1	17 部	-
実施例 6	R-6	DA-6	37 部	DP-1	23 部	-
実施例 7	R-7	DA-7	39 部	DP-1	21 部	-
実施例 8	R-8	DA-8	40 部	DP-1	20 部	-
実施例 9	R-9	DA-9	39 部	DP-1	21 部	-
実施例 10	R-10	DA-10	39 部	DP-1	21 部	-
実施例 11	R-11	DA-11	43 部	DP-1	17 部	-
実施例 12	R-12	DA-12	30 部	DP-1	30 部	-
実施例 13	R-13	DA-13	28 部	DP-1	32 部	-
実施例 14	R-14	DA-14	33 部	DP-1	27 部	-
実施例 15	R-15	DA-15	31 部	DP-1	29 部	-
実施例 16	R-16	DA-16	30 部	DP-1	30 部	-
実施例 17	R-17	DA-17	29 部	DP-1	31 部	-
実施例 18	R-18	DA-18	31 部	DP-1	29 部	-
実施例 19	R-19	DA-19	29 部	DP-1	31 部	-
実施例 20	R-20	DA-20	30 部	DP-1	30 部	-
実施例 21	R-21	DA-21	25 部	DP-1	35 部	-
実施例 22	R-22	DA-22	23 部	DP-1	37 部	-
実施例 23	R-23	DA-8	43 部	DP-1	13 部	DP-2 4部
実施例 24	R-24	DA-8	16 部	DP-1	39 部	DP-3 5部
実施例 25	R-25	DA-8	43 部	DP-1	17 部	-
比較例 1	R-26	DP-1	48 部	DP-3	12 部	-
比較例 2	R-27	DC-1	21 部	DP-1	39 部	-
比較例 3	R-28	DC-2	21 部	DP-1	39 部	-

10

20

30

【0230】

【実施例 26~31】

(レジスト材 (R-29~34))

実施例 5 のアクリル樹脂溶液 1 をアクリル樹脂溶液 2, 3, 4 に代えレジスト材 (R-5) と同様にしてアルカリ現像型レジスト材 R-29、30、31 をそれぞれ得た。

さらに、実施例 10 のアクリル樹脂溶液 1 をアクリル樹脂溶液 2, 3, 4 に代えレジスト材 (R-10) と同様にしてアルカリ現像型レジスト材 R-32、33、34 をそれぞれ得た。

40

【0231】

(レジスト材の評価)

得られたレジスト材 (R-1~34) の塗膜分光、異物の各試験を下記の方法で行った。試験の結果を表 4 に示す。

【0232】

(レジスト評価方法)

得られたレジスト材をスピンドルコーターにより、570 nm における分光透過率が 3 % になるように塗布基板を作製し、塗布後 80 度 30 分、熱風オーブンで乾燥したのち、塗膜の膜厚と分光透過率を測定した。分光透過率は顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「

50

OSP-SP100」)を用いて行った。また得られたレジストの分光について、400 nmから5nm毎に480nmまで測定した透過率の和 T_1 を算出し、透過率100%分光の400nmから480nmにおける5nm毎の透過率の和 T_2 との比 T_1/T_2 を求めた。 T_1/T_2 が0.765以上のとき、色再現性が良いと判断できる。また、 T_1/T_2 が0.765未満の時、色再現性が劣ると判断できる。以下に色再現性の判断基準を示す。

： T_1/T_2 が0.765以上
×： T_1/T_2 が0.765未満

【0233】

(塗膜異物試験方法)

10

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

：5個未満
：5個以上、20個未満
：20個以上、100個未満
×：100個以上

以下、表4にその結果を示す。

【0234】

20

【表4】

	レジスト材	分光透過率特性				T ₁ /T ₂	色再現性	塗膜異物
		450 nm	540 nm	570 nm	50%半値			
実施例 1	R- 1	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	◎
実施例 2	R- 2	87.5%	8.6%	3.0%	499	0.778	○	◎
実施例 3	R- 3	87.3%	8.6%	3.0%	500	0.776	○	○
実施例 4	R- 4	87.4%	8.6%	3.0%	499	0.776	○	○
実施例 5	R- 5	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	△
実施例 6	R- 6	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	△
実施例 7	R- 7	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	◎
実施例 8	R- 8	87.0%	8.7%	3.0%	499	0.770	○	○
実施例 9	R- 9	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.771	○	○
実施例 10	R- 10	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.774	○	△
実施例 11	R- 11	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	△
実施例 12	R- 12	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	○
実施例 13	R- 13	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	△
実施例 14	R- 14	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	○
実施例 15	R- 15	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	○
実施例 16	R- 16	87.0%	8.7%	3.0%	499	0.770	○	△
実施例 17	R- 17	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.771	○	○
実施例 18	R- 18	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.774	○	○
実施例 19	R- 19	87.4%	8.6%	3.0%	499	0.776	○	○
実施例 20	R- 20	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	△
実施例 21	R- 21	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	○
実施例 22	R- 22	87.3%	8.6%	3.0%	500	0.776	○	○
実施例 23	R- 23	90.8%	9.0%	3.0%	503	0.820	○	○
実施例 24	R- 24	86.0%	10.1%	3.0%	500	0.769	○	○
実施例 25	R- 25	87.0%	5.7%	3.0%	507	0.766	○	○
実施例 26	R- 29	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	○
実施例 27	R- 30	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	◎
実施例 28	R- 31	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	◎
実施例 29	R- 32	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	○
実施例 30	R- 33	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	◎
実施例 31	R- 34	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	◎
比較例 1	R- 26	82.1%	12.5%	3.0%	500	0.758	×	◎
比較例 2	R- 27	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	×
比較例 3	R- 28	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.771	○	×

【0235】

実施例1～31と比較例1を比較すると、従来用いられていた銅フタロシアニン顔料とジオキサジン系顔料を含有するレジスト材(R-26)に比べ、青色顔料と造塩化合物(A)とを含有する本発明のレジスト材(R-1～25、29～34)において良好な透過率特性を示し、色再現性においてもの判定であった。また実施例26～31レジスト材(R-29～34)の結果からわかるようにエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化樹脂を用いることで塗膜異物が低減していることがわかる。

比較例2、3(R-27、28)は良好な透過率特性を示すものの、異物が多く発生するため実用的に使用することは困難である。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
C 0 9 B 11/28 (2006.01)	C 0 9 B 11/28	C
C 0 9 B 19/02 (2006.01)	C 0 9 B 11/28	J
C 0 9 B 47/04 (2006.01)	C 0 9 B 19/02	
	C 0 9 B 47/04	

(56)参考文献 特開平01-168775 (JP, A)
特開2010-026334 (JP, A)
特開2004-307391 (JP, A)
特開2009-265641 (JP, A)
特許第4492760 (JP, B1)
特開2008-242311 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 B	5 / 2 0
C 0 9 B	6 7 / 2 0
G 0 2 B	5 / 2 2
G 0 3 F	7 / 0 0 4
C 0 9 B	1 1 / 0 0
C 0 9 B	1 1 / 2 8
C 0 9 B	1 9 / 0 2
C 0 9 B	4 7 / 0 4