

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6032992号
(P6032992)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 17/00 (2006.01)	C09D 17/00
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 A
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505
G03F 7/028 (2006.01)	G03F 7/004 504
G02B 5/20 (2006.01)	G03F 7/028

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-166750 (P2012-166750)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成24年7月27日(2012.7.27)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介
(65) 公開番号	特開2013-47336 (P2013-47336A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成25年3月7日(2013.3.7)	(72) 発明者	新藤 太一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
審査請求日	平成27年7月15日(2015.7.15)	(72) 発明者	氏房 孝行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-163949 (P2011-163949)		
(32) 優先日	平成23年7月27日(2011.7.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散体、該顔料分散体を用いたカラーフィルター用レジスト組成物及びインク組成物

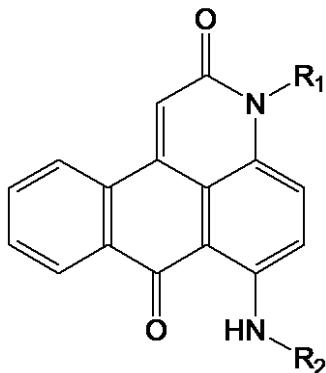
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分散媒体中に、一般式(1)で表される化合物とキナクリドン骨格を有する顔料が分散した顔料分散体。

【化 1】

一般式(1)



10

[一般式(1)中、R₁及びR₂は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、

R₁、R₂がアルキル基またはアリール基である場合、置換基を有していても良く、

アルキル基である場合、置換基はアルコキシ基、またはシクロヘキセンの1位の水素原子

20

を脱離させることにより形成される基であり、
アリール基である場合、置換基はアルコキシ基、アルキル基、またはクロロ基である。】

【請求項 2】

前記一般式(1)中、R₁がアルキル基又はアリール基である請求項1に記載の顔料分散体。

【請求項 3】

前記一般式(1)中、R₁がメチル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基又は4-メチルフェニル基である請求項1に記載の顔料分散体。

【請求項 4】

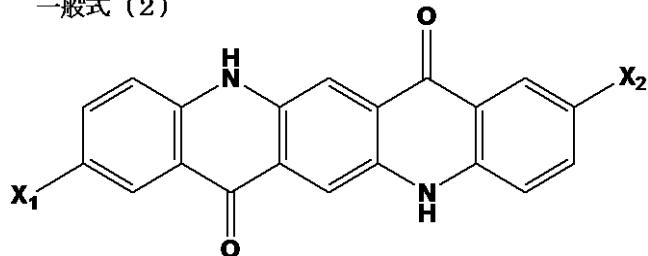
一般式(1)で表される化合物の使用量が顔料100質量部に対して0.01乃至10質量部であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の顔料分散体。

【請求項 5】

前記キナクリドン骨格を有する顔料が一般式(2)で表わされることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の顔料分散体。

【化2】

一般式(2)



20

[一般式(2)中、X₁、X₂は、各々独立して、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。]

【請求項 6】

前記キナクリドン骨格を有する顔料がC.I.Pigment Red 122、C.I.Pigment Red 202、C.I.Pigment Violet 19の群から1種以上選ばれることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の顔料分散体。

30

【請求項 7】

請求項1乃至6の何れか一項に記載の顔料分散体を含有してなることを特徴とするカラーフィルター用レジスト組成物。

【請求項 8】

請求項1乃至6の何れか一項に記載の顔料分散体を含有してなることを特徴とするインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料、インキ、カラーフィルター、樹脂成型品等の製造工程において用いられる顔料分散体及びその製造方法に関する。更に、該顔料分散体を着色剤とするカラーフィルター用レジスト組成物、インク組成物及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、カラー画像の普及が盛んで高画質化への要求が高まっている。デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては、色画像原稿をブルー、グリーン、レッドの各色フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した潜像をイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色現像剤を用い現像する。そのため、各色の現像剤中の着色剤が画質に大きな影響を与えることになる。一般に、顔料の各種媒体への分散は、顔料を十分に微細化させることや、均一に分散させることが困難である。塗料、インキ、カラーフィルター、樹脂

50

成型品等の製造において、顔料の粒径を細かくし、色材としての性能（着色力、透明性、光沢など）を十分に発現させるための添加剤として顔料分散剤が利用されている。

【0003】

カラーフィルターは液晶ディスプレイのカラー表示化には必要不可欠であり、液晶ディスプレイの性能を左右する重要な部品である。従来のカラーフィルターの製造方法としては、染色法、印刷法、インクジェット法、フォトレジスト法等が知られている。中でも、分光特性の制御や再現性を容易にできること、解像度が高いためより高精細なパターニングが可能であることから、近年フォトレジスト法が製造方法の主流となっている。

【0004】

このフォトレジスト法では、一般に着色剤として顔料が用いられている。しかし顔料は一定の粒径を有するため消偏作用（偏光が崩されること）を伴い、液晶ディスプレイのカラー表示のコントラスト比が低下することが知られている。また、顔料を用いた系ではバックライト光の高い透過性を得ることが困難であり、カラーフィルターの明度を向上させるには限界がある。更に、顔料は有機溶剤やポリマーに不溶であるため、着色レジスト組成物は分散物として得られるが、その分散の安定化は難しい。これに対して、染料は一般に有機溶剤やポリマーに可溶であり、着色レジスト組成物中でも凝集を起こさずに安定している。このため、染料を着色剤として用いたレジスト組成物から得られるカラーフィルターは、染料が分子レベルで分散されているため消偏作用がなく、バックライト光の透過性も優れている。これまで、分光特性が良好で表示コントラストの高い画像表示を可能とするため、モノアゾ系色素であるC.I.Acid Red 6を用いた赤色カラーフィルターが報告されている（特許文献1参照）。プロードバンド化が進むにつれ、より高精細な画像を表示するために、分光特性や、高いコントラスト比が実現できるために、顔料の粒径を細かくし、色材としての性能（着色力、透明性、光沢など）を十分に発現させるための添加剤の開発が強く求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-005361号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記した課題を解決することを目的とする。即ち本発明は、キナクリドン骨格を有する顔料の分散性に優れ、分光特性に優れた顔料分散体を提供することを目的とする。

【0007】

また、該顔料分散体を用いたカラーフィルター用レジスト組成物、インク組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的は、以下の発明によって達成される。

【0009】

即ち、本発明は、分散媒体中に、一般式（1）で表される化合物とキナクリドン骨格を有する顔料とを含有する顔料分散体に関する。また、該顔料分散体を用いたカラーフィルター用レジスト組成物、インク組成物を提供するものである。

【0010】

10

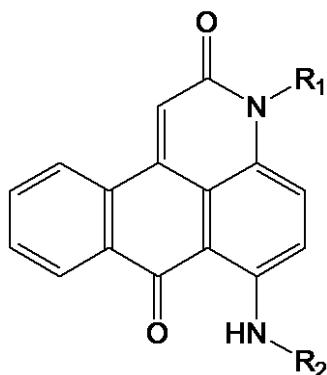
20

30

40

【化1】

一般式(1)



10

[一般式(1)中、R₁及びR₂は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、

R₁、R₂がアルキル基またはアリール基である場合、置換基を有していても良く、
アルキル基である場合、置換基はアルコキシ基、またはシクロヘキセンの1位の水素原子
を脱離させることにより形成される基であり、

アリール基である場合、置換基はアルコキシ基、アルキル基、またはクロロ基である。]

【発明の効果】

【0011】

20

本発明によれば、分散性に優れた顔料分散体及びその製造方法を提供することができる。更に、該顔料分散体を用いることで、良好な赤色の色調を有するカラーフィルター用レジスト組成物、インク組成物を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一般式(1)で表される化合物(16)のCDCl₃中、室温、400MHzにおける¹H-NMRスペクトルを表す図である。

【図2】本発明の一般式(1)で表される化合物(2)を用いた顔料分散体(2)のSEM写真を表す図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0013】

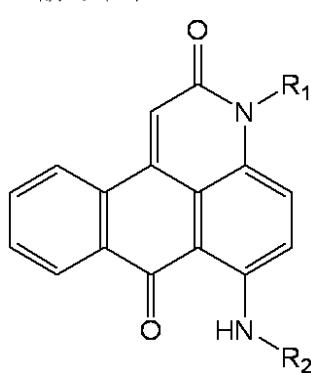
以下に、実施するための形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは、前記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、分散媒体中に、一般式(1)で表される化合物とキナクリドン骨格を有する顔料とを含有すると分散性に優れた顔料分散体が得られることを見出した。すなわち、本発明の特徴は、一般式(1)で表される化合物とキナクリドン骨格を有する顔料が親和性を持ち、顔料の再凝集を防止し分散効果を示す顔料分散体が得られることである。

【0014】

【化2】

一般式(1)

40



50

(一般式(1)中、R₁及びR₂は各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。)

【0015】

一般式(1)中のR₁及びR₂におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、または、エチルヘキシル基等の直鎖、分岐、または、環状の炭素数1乃至20個のアルキル基が挙げられる。

【0016】

一般式(1)中のR₁及びR₂におけるアリール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、または、ナフチル基等の6乃至14員環の単環式または多環式アリール基が挙げられる。

10

【0017】

一般式(1)中のR₁及びR₂におけるアラルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンジル基、または、フェニル基等が挙げられる。

【0018】

更に、R₁及びR₂は置換基を有してもよく、化合物の安定性を著しく阻害するものでなければ、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メチルアミノ基、プロピルアミノ基等のモノ置換アミノ基、ジメチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、または、N-エチル-N-フェニル基等のジ置換アミノ基等が挙げられる。また、R₁及びR₂の構造がアリール基、或いは、アラルキル基である場合には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基などのアリール基を用いても良い。

20

【0019】

R₁がアルキル基、アリール基であることが好ましく、特に、分散性が向上するため、R₁がメチル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、4-メチルフェニル基であることが好ましい。

【0020】

本発明にかかる一般式(1)で表される化合物は、市販されており入手可能であるが、公知の方法によって合成することも可能である。

30

【0021】

本発明の前記一般式(1)で表される化合物の製造方法について、一態様を示すが、製造方法がこれに限定されるわけではない。

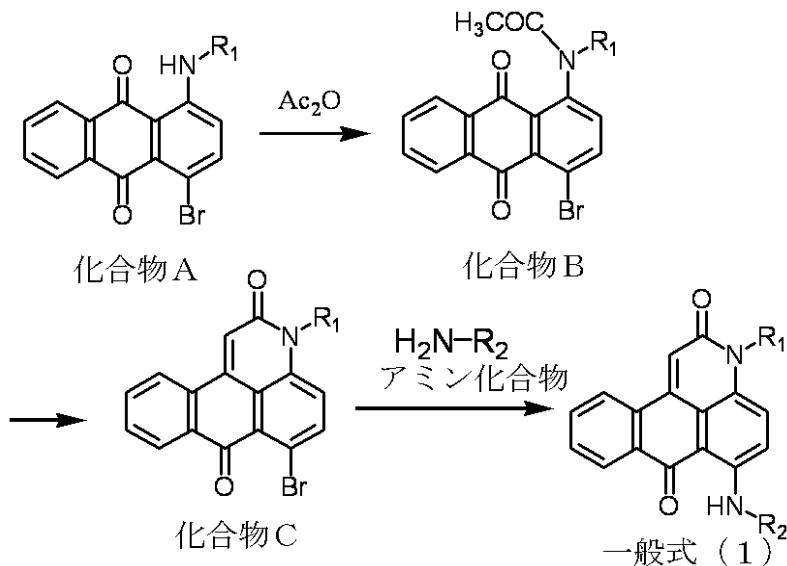
【0022】

即ち、化号物Aを無水酢酸でアセチル化させ、化合物Bを得ることが出来る。さらに環化させて化合物Cを得る。化合物Cとアミン化合物を縮合させて、本発明の一般式(1)で表わされる化合物を得る。また、各化合物の官能基において必要に応じて、公知の保護・脱保護反応、加水分解等の反応を追加することは、当該事業者には適宜選択可能である。

【0023】

40

【化3】



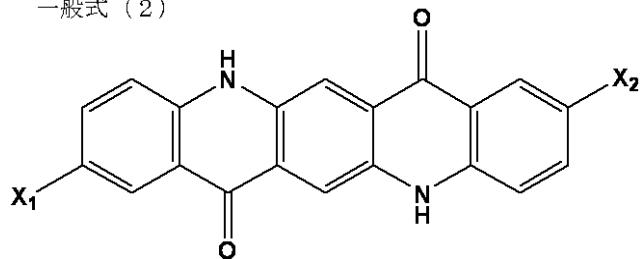
【0024】

本発明でキナクリドン骨格を有する顔料は、一般式(2)で表わすことが出来る。

【0025】

【化4】

一般式(2)



(一般式(2)中、X₁及びX₂は、各々独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を表す。)

30

【0026】

一般式(2)中のX₁及びX₂におけるアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、または、エチルヘキシル基等の直鎖、分岐、または、環状の炭素数1乃至20個のアルキル基が挙げられる。特にメチル基が好ましい。

【0027】

一般式(2)中のX₁及びX₂におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、クロロ原子、ブロモ原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0028】

一般式(2)で表わされるキナクリドン骨格を有する顔料の具体例として、C.I.Pigment Red 122、C.I.Pigment Red 202、C.I.Pigment Violet 19(それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による)が好ましい。

40

【0029】

キナクリドン骨格を有する顔料は、単独で、あるいは公知のマゼンタ顔料、または、染料を2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0030】

<顔料分散体について>

本発明における分散媒体とは、水または有機溶剤のことを指す。

50

【0031】

本発明の顔料分散体は、少なくとも、分散媒体中、一般式(1)で表される化合物とキナクリドン骨格を有する顔料を分散処理することで得られる。

【0032】

キナクリドン骨格を有する顔料は、公知の方法で分散することが出来る。

【0033】

本発明の顔料分散体は例えば、以下のようにして得られる。分散媒中に前記一般式(1)、および必要に応じて樹脂を溶かし込み、攪拌しながらキナクリドン骨格を有する顔料粉末を除々に加え十分に分散媒にまぜる。さらに分散機により機械的せん断力を加えることで、顔料を安定に均一な微粒子状に微分散することができる。

10

【0034】

本発明で用いる分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

【0035】

本発明の顔料分散体中の顔料量は、分散媒体100質量部に対して1.0乃至30.0質量部、好ましくは2.0乃至20.0質量部、より好ましくは3.0乃至15.0質量部である。上記の範囲内であれば、良好な着色力が得られ、また粘度の上昇が起こりにくいため、好ましい。

【0036】

一般式(1)で表される化合物の使用量は、キナクリドン骨格を有する顔料100質量部に対して、分散性に影響を与えなければ限定はされないが、0.01乃至10質量部で用いる事が出来る。好ましくは0.05乃至10質量部、より好ましくは0.1乃至5質量部用いることがよい。

20

【0037】

本発明で顔料分散体は良好な分散安定性を得るために乳化剤を用いて水に分散させることが出来る。乳化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等が挙げられる。

【0038】

本発明で用いられる乳化剤として用いられるカチオン界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムプロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムプロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド等が挙げられる。

30

【0039】

また、アニオン界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪酸石鹼、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0040】

さらにノニオン界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

40

【0041】

本発明の顔料分散体の分散媒に使用し得る有機溶剤としては顔料の目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されない。具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、変成エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、s e c - ブチルアルコール、t e r t - アミルアルコール、3 - ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリ

50

コール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；ジエチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類；ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の硫黄・窒素含有有機化合物類が挙げられる。

【0042】

10

また本発明で用いる有機溶剤としては、重合性単量体を用いることもできる。重合性単量体は、付加重合性あるいは縮重合性単量体であり、好ましくは、付加重合性単量体である。具体的にはスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のアクリレート系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリロニトリル、メタクリル酸アミド等のメタクリレート系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブレン、イソブチレン、シクロヘキセン等のオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン化合物を挙げることができる。これらは使用用途に応じて、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0043】

20

顔料分散体にはさらに樹脂を加えてよい。顔料分散体に使用し得る樹脂としては目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されない。具体的には、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレン共重合体、ポリアクリル酸樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、アクリル酸系共重合体、メタクリル酸系共重合体、ポリエステル樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルメチルエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等が挙げられる。その他ポリウレタン樹脂やポリペプチド樹脂が挙げられる。これらの樹脂は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0044】

30

本発明の顔料分散体を構成する着色剤としては、本発明の顔料分散体の分散性を阻害しない限りは、他の着色剤を併用することできる。併用できる着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等、様々なものが挙げられる。

【0045】

40

本発明の顔料分散体は、鮮やかな色調を有し、その優れた分光特性により、マゼンタの着色剤、好ましくは画像情報の記録用材料として用いることができる。例えば、分散媒体が水系の場合には、インクジェット用インク、印刷用水性インク、水性塗料、筆記具用水性インク等の着色剤に用いることが出来る。また、分散媒体が有機溶剤系の場合には、カラーフィルター用レジスト組成物、印刷用油性インク、油性塗料、筆記具用油性インク等の着色剤に用いる事が出来る。

50

【0046】

<カラーフィルター用レジスト組成物について>

本発明の顔料分散体は、鮮やかな赤色の色調を有し、その分光特性により赤色用色材、好ましくは、カラーフィルター用着色剤として用いることが出来る。

【0047】

本発明の液体組成物を用いて、カラーフィルター用レジスト組成物を調製する際、他の着色剤を併用して、任意の色のレジスト組成物とすることもできるが、他の着色剤と併用せずに、或いは、本発明の液体組成物の色調を阻害しない程度の量で他の着色剤と併用して、赤色レジスト組成物とすることが好ましい。

【0048】

本発明のレジスト組成物は、少なくともバインダー樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、溶剤、本発明の顔料分散体を1種以上含有してなる。

【0049】

また、基板上に異なる分光特性を持つ二種以上の画素が隣接して配列されてなるカラーフィルターにおいて、その複数の画素（例えば、赤、緑、青）のうち、少なくとも1つに本発明の顔料分散体を用いることによって、高透明で高色純度な画素を得ることができると、更に、染料を混合することで分光特性を改善することもできるため、本発明の顔料分散体と染料との混合物を用いてもよい。染料は要望の色相を得るために2種類以上を混合して用いても構わない。

【0050】

本発明のキナクリドン骨格を有する顔料の含有量としては、下記バインダー樹脂100質量部に対して、0.1乃至400質量部が好ましく、1乃至200質量部がより好ましい。

【0051】

本発明のカラーフィルター用のレジスト組成物に使用できるバインダー樹脂としては、光照射部、あるいは、遮光部が有機溶剤、アルカリ水溶液、水、または市販の現像液によって溶解可能なものであればよく、特に限定されるものではない。更に、作業性、廃棄物処理などの観点からは水あるいはアルカリ現像可能な組成を有すものがより好ましい。

【0052】

このような樹脂としては、一般にアクリル酸やメタクリル酸、2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-ビニルピロリドンやアンモニウム塩を有するモノマーなどに代表されるような親水性のモノマーとアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、N-ビニルカルバゾールなどに代表されるような親油性のモノマーとを適度な混合比で既知の手法で共重合したバインダー樹脂が知られている。これらのバインダー樹脂はエチレン性の不飽和基を有するラジカル重合性のモノマーやオキシラン環、あるいは、オキセタン環を有するカチオン重合性のモノマー、ラジカル発生剤或いは酸発生剤や塩基発生剤との組み合わせによってネガ型、即ち遮光部分が現像によって除去されるタイプのレジストとして用いることができる。

【0053】

また、ポリヒドロキシスチレンのtert-ブチル炭酸エステル、tert-ブチルエステル、テトラヒドロキシピラニルエステル、あるいは、テトラヒドロキシピラニルエーテルなどに代表されるバインダー樹脂を使用することもできる。この種のバインダー樹脂は、酸発生剤との組み合わせによってポジ型、即ち光照射部分が現像によって除去されるタイプのレジストとして用いることができる。

【0054】

本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、光の照射によって付加重合するエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーとして、エチレン性不飽和二重結合を1個以上有する光重合性モノマーとしては、分子中に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上の化合物が挙げられる。例えば、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコール

10

20

30

40

50

モノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート等の単官能アクリレートや、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロビル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）シアヌレート、グリセリントリアクリレート、グリセリントリメタクリレートなどの多官能アクリレートおよびメタクリレート、トリメチロールプロパンやグリセリンなどの多官能アルコールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加した後アクリレート化またはメタクリレート化したものなどの多官能アクリレートや多官能メタクリレートを挙げることができる。 10

【0055】

さらに、ウレタンアクリレート類、ポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類などの多官能アクリレートやメタクリレートも挙げられる。上記の中でも、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、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メタクリレートが好ましい。 20

【0056】

エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する光重合成モノマーは、単独で用いても2種類以上を混合して用いても良い。前記重合性化合物の含有量としては、着色感光性組成物の質量（全固形分）の5乃至50質量%が一般的であり、特に10乃至40質量%が好ましい。 30

【0057】

本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、紫外線硬化性である場合には、光重合開始剤を含有して構成される。該光重合開始剤としては、ビシナールポリケトアルドニル化合物、-カルボニル化合物、アシロインエーテル、多岐キノン化合物、トリアリルミダゾールダイマー／p-アミノフェニルケトンの組み合わせ、トリオキサジアゾール化合物などが挙げられる。好ましくは、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)ブタノン（商品名：イルガキュア369、BASF社製）が挙げられる。なお、本発明の着色レジストによる画素の形成に際し、電子線を用いる場合には、上記光重合開始剤は必須ではない。 40

【0058】

本発明のカラーフィルター用のレジスト組成物は上記バインダー樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤などを溶解若しくは分散させるための溶剤を含有する。使用できる溶剤としては、シクロヘキサン、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルセロソルブ、メチル-n-アミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、 50

エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルケトン、石油系溶剤などが挙げられる。これらは単独若しくは混合して用いることができる。

【0059】

以上のように、本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、着色剤として本発明の顔料分散体を含有して構成されるので、形成される画素の色相が良好で透明性、透光性を向上させることができる。

【0060】

<インクについて>

本発明の顔料分散体をインクとして利用可能なインク組製物を作製出来る。特に好ましくは、分散媒体が水系の場合である。また、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を使用しても良い。この際に使用する水溶性有機溶剤は、水溶性を示すものであれば制限はなく、例えば、アルコール、多価アルコール、ポリエチレングリコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶剤、含硫黄極性溶剤などが挙げられる。

【0061】

本発明の顔料分散体を含有するインクを製造する場合に、インクのpHは特に限定されるものではないが、安全性の面を考慮すると、pH 4.0乃至11.0の範囲内のものが好ましい。また、インクジェット用のインクを作製する場合には、インクの保持性維持のために、尿素、尿素誘導体、トリメチロールプロパンなどの保湿性固形分もインクの成分として用いても良い。尿素、尿素誘導体、トリメチロールプロパン等、保湿性固形分のインク中の含有量は、一般的には、インクに対して0.1質量%以上20.0質量%以下の範囲が好ましく、より好ましくは3.0質量%以上10.0質量%以下の範囲である。

【0062】

更に、インクとする場合には、前記成分以外にも、必要に応じて、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマー等、種々の添加剤を含有させてもよい。

【0063】

以上説明したようにして、本発明の顔料分散体を含有するインクは、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられる。本発明の顔料分散体を含有するインクは、他のインクジェット記録方法に適用するインクや、一般の筆記用具等の材料としても使用できることはいうまでもない。

【実施例】

【0064】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、文中「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。得られた反応生成物の同定は、下記に挙げる装置を用いた複数の分析方法によって行った。即ち、使用した分析装置は、¹H及び¹³C核磁気共鳴分光分析(ECA-400、日本電子(株)製)、LC/TOF MS(LC/MSD TOF、Agilent Technologies社製)を用いた。尚、LC/TOF MSにおけるイオン化法はエレクトロスプレーイオン化法(ESI)を適用した。

【0065】

[一般式(1)で表される化合物の製造]

本発明の一般式(1)で表わされる化合物は市販されており入手可能であるが、公知の方法によって合成することも可能である。

【0066】

以下に記載する方法で本発明の一般式(1)で表される化合物を製造した。

【0067】

製造例1：化合物(16)の製造例

4-ブロモ-1-シクロヘキシリアミノアントラキノン76.9gの1,2-ジクロロベンゼン20g溶液に無水酢酸102gを入れ、濃硫酸1gを入れ110℃で6時間攪拌した。反応終了後、メタノール1000gで希釈してろ過して1-(アセチルシクロヘキ

10

20

30

40

50

シリアミノ) - 4 - プロモアントラキノン 59.8 g (収率 70.1%)を得た。さらに、1-(アセチルシクロヘキシリアミノ) - 4 - プロモアントラキノンのイソブタノール 150 g の溶液に苛性ソーダ 12 g / 水 150 g 溶液を滴下し、90°で 6 時間攪拌した。反応終了後、冷却し、得られた固体をろ過して 4 - プロモ 1, 9 - N - シクロヘキシリアントラピリドン 28.7 g (70.4%)を得た。次に、4 - プロモ 1, 9 - N - シクロヘキシリアントラピリドン 20.4 g の 1, 3 -ジメチル - 2 - イミダゾリジン 40 g 溶液に 4 - メチルアニリンヘキシリアミン 19.3 g、炭酸ナトリウム 8.6 g、銅粉 6.8 g を仕込み、190°で 4 時間反応させた。反応終了後、冷却して、酢酸エチル希釈してろ過した。カラムクロマトグラフィー精製 (トルエン / THF) を行い、17.6 g (収率 85.0%) の化合物 (16) を得た。図 1 に、この化合物 (16) の ^1H NMR スペクトルを示す。 10

【0068】

[化合物 (16) についての分析結果]

[1] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 、室温) : [ppm] = 1.35 - 1.97 (m, 10H)、2.37 (s, 3H)、2.37 - 2.54 (br, 1H)、7.23 (dd, 4H, 14.4、8.93 Hz)、7.52 (d, 1H, J = 9.62 Hz)、7.65 - 7.77 (m, 3Hz)、7.89 (s, 1H)、8.23 (d, 1H, J = 7.79 Hz)、8.51 (dd, 1H, J = 7.79、1.37 Hz)、12.1 (s, 1H)

[2] 質量分析 (ESI - TOF) : m/z = 433.1932 ($\text{M} - \text{H}$)⁺ 20

【0069】

<他の色素化合物の製造例>

上記製造例 1 に準じた方法で、下記表 1 に示す他の化合物を合成した。これらの化合物の構造は、前記した化合物と同様にして確認した。「*」は置換基の結合部位を表す。

【0070】

[顔料分散体の製造]

以下に記載する方法で本発明の顔料分散体及び比較顔料分散体を製造した。

【0071】

<実施例 1>

C. I. Pigment Red 122 (クラリアント社製、商品名「Toner Magenta E」) 17 部と本発明の一般式 (1) で表わされる化合物 (1) 0.85 部の混合物にスチレン 120 部を混合し、アトライター (三井鉱山社製) により 1 時間分散させて本発明の顔料分散体 (1) を得た。 30

【0072】

<実施例 2 乃至 32>

実施例 1 において、化合物 (1) を化合物 (2) 乃至 (32) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、顔料分散体 (2) 乃至 (32) を得た。図 2 に、顔料分散体 (2) の SEM 写真に基づく図を示す。

【0073】

<比較例 1>

実施例 1 において、化合物 (1) を入れないこと以外は実施例 1 と同様にして、比較用顔料分散体 (1) を得た。 40

【0074】

<比較例 2 乃至 6>

実施例 1 において、化合物 (1) を表 2 で表わされる比較用化合物 (1) 乃至 (5) に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較用顔料分散体 (2) 乃至 (6) を得た。

【0075】

<評価>

[分散性]

顔料分散体の分散性の評価を以下のように行った。顔料の分散粒径と紙への展開した後

10

20

30

40

50

の光沢は相関がある事がわかっている。かみ粒度測定器（グラインドメーター）（テスター産業株式会社）を用い、紙への展開した後の光沢の向上率を測定することによって顔料の分散性を決定した。

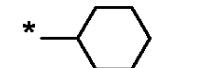
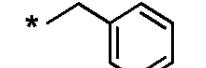
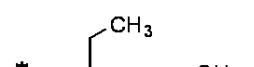
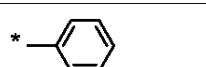
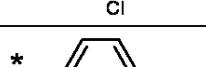
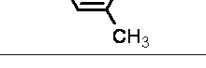
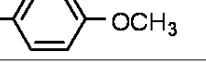
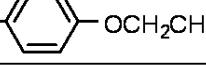
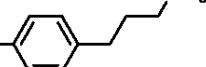
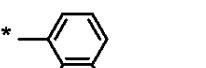
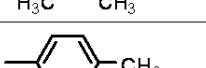
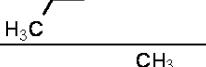
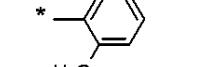
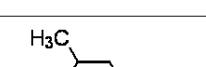
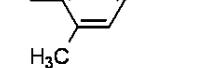
- A : 光沢性が 15 % 以上の向上率（分散性が非常に良い）
- B : 光沢性が 5 % 以上、15 % 未満の向上率（分散性が良い）
- C : 光沢性が 5 % 未満の向上率（分散性が悪い）

【 0 0 7 6 】

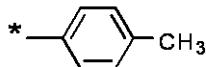
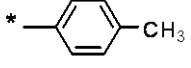
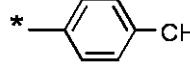
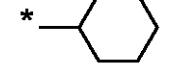
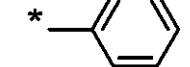
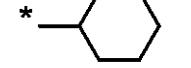
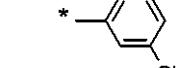
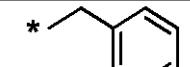
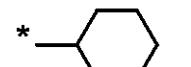
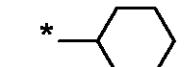
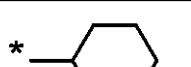
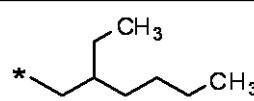
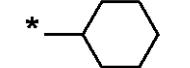
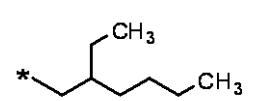
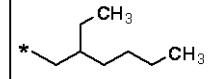
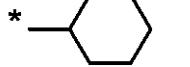
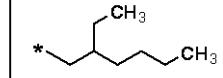
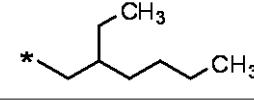
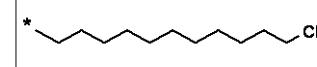
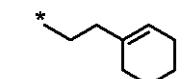
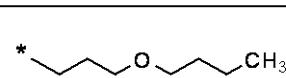
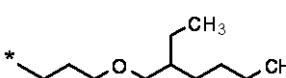
上記顔料分散体の実施例、及び、顔料分散体の比較例の評価結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

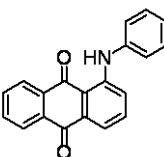
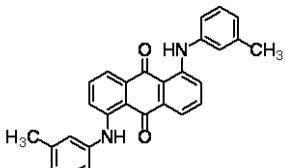
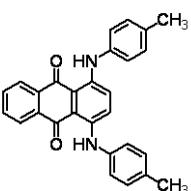
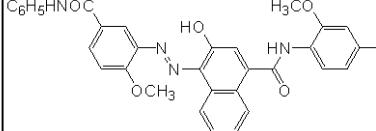
【表1-1】

実施例	化合物	R ₁	R ₂	λ ex	光沢	向上率(%)	評価
実施例 1	(1)	CH ₃	*— 	539	65.5	18	A
実施例 2	(2)	CH ₃	*— 	550	68.8	24	A
実施例 3	(3)	CH ₃	*— 	538	67.7	22	A
実施例 4	(4)	CH ₃	*— 	548	66	19	A
実施例 5	(5)	CH ₃	*— 	534	67.1	21	A
実施例 6	(6)	CH ₃	*— 	538	66	19	B
実施例 7	(7)	CH ₃	*— 	540	62.7	13	B
実施例 8	(8)	CH ₃	*— 	537	66.1	19	B
実施例 9	(9)	CH ₃	*— 	538	64.9	17	A
実施例 10	(10)	CH ₃	*— 	540	67.5	21	A
実施例 11	(11)	CH ₃	*— 	537	59.9	8	B
実施例 12	(12)	CH ₃	*— 	537	67.2	21	A
実施例 13	(13)	CH ₃	*— 	537	66.6	20	A
実施例 14	(14)	CH ₃	*— 	534	59.9	8	B
実施例 15	(15)	CH ₃	*— 	540	66.1	19	A
実施例 16	(16)	*— 	*— 	537	61.6	11	B

【表1-2】

実施例	化合物	R1	R2	λ_{ex}	光沢	向上率 (%)	評価
実施例 17	(17)	n-Bu	*- 	538	67.2	21	A
実施例 18	(18)	*- 	*- 	539	66	19	A
実施例 19	(19)	*- 	*- 	536	62.7	13	B
実施例 20	(20)	*- 	*- 	531	64.4	16	A
実施例 21	(21)	*- 	*- 	536	59.9	8	B
実施例 22	(22)	*- 	*- 	547	63.8	15	A
実施例 23	(23)	*- 	*- 	546	64.4	16	A
実施例 24	(24)	n-Bu	*- 	548	67.1	21	A
実施例 25	(25)	n-Bu	*- 	547	66.6	20	A
実施例 26	(26)	*- 	*- 	550	65.5	18	A
実施例 27	(27)	*- 	*- 	549	66	19	A
実施例 28	(28)	n-Bu	*- 	545	66.6	20	A
実施例 29	(29)	n-Bu	*- 	544	67.2	21	A
実施例 30	(30)	n-Bu	*- 	544	65.5	18	A
実施例 31	(31)	n-Bu	*- 	544	67.2	21	A
実施例 32	(32)	n-Bu	*- 	541	64.9	17	A

【表2】

比較例	化合物	化合物の構造式	光沢性	向上率(%)	評価
比較例1	なし	なし	55.5	-	-
比較例2	比較用化合物(1)		56.0	1	C
比較例3	比較用化合物(2)		44.4	-20	C
比較例4	比較用化合物(3)		56.1	1	C
比較例5	比較用化合物(4)		55.3	1	C
比較例6	比較用化合物(5)	Solspers24000	55.5	1	C

10

20

30

【0080】

<実施例33乃至39>

実施例1における化合物(1)を表3に記載のように変更すること以外は、実施例1と同様にして顔料分散体(33)乃至(39)を得た。得られた顔料分散体を用いて実施例1と同様の評価を行った。

【0081】

その結果を表3に示す。

【0082】

【表3】

実施例	化合物	使用量(部)	光沢性	向上率(%)	評価
実施例33	(17)	1.19	67.3	21	A
実施例34	(25)	0.17	63.0	14	B
実施例35	(25)	0.51	65.0	17	A
実施例36	(25)	1.36	66.0	19	A
実施例37	(25)	1.70	64.4	16	A
実施例38	(27)	0.34	63.2	14	B
実施例39	(31)	0.51	66.1	19	A

40

50

【0083】

<実施例40乃至42>

実施例1において、C.I.Pigment Red 122及び化合物(1)を用いる代わりに、表4における化合物の組み合わせ及び配合量とする以外は実施例1と同様にして、顔料分散体(40)乃至(42)を得た。得られた顔料分散体を用いて実施例1と同様の評価を行った。その結果を表4に示す。

【0084】

尚、表4においては、C.I.Pigment Red 122をP.R.122、C.I.Pigment Red 202をP.R.202、C.I.Pigment Violet 19をP.V.19と略記して示す。

10

【0085】

【表4】

実施例	一般式(2)で表わされる化合物	一般式(1)で表わされる化合物	向上率(%)	評価
実施例40	P.R.122(15部)+P.V.19(2部)	(17)	21	A
実施例41	P.R.122(16部)+P.V.19(1部)	(25)	20	A
実施例42	P.R.122(16部)+P.R.202(2部)	(25)	19	A

【0086】

表1乃至表4より明らかなように、本発明で得られる顔料分散体は対応する比較用顔料分散体と比較して光沢性の向上することから、顔料の分散性に優れていることが明らかである。

20

【0087】

<赤色レジスト組成物の調製>

<実施例43>

C.I.Pigment Red 122(クラリアント社製、商品名「Toner Magenta E」)12部と化合物(4)0.12部の混合物にシクロヘキサン120部を混合し、アトライター(三井鉱山社製)により1時間分散させて本発明の赤色レジスト用顔料分散体(1)を得た。

30

【0088】

アクリル共重合組成物6.7部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート1.3部、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)ブタノン(光重合開始剤)0.4部のシクロヘキサン96部の溶液に、上記赤色レジスト用顔料分散体(1)22部をゆっくり加え室温で3時間攪拌した。これを1.5μmフィルターで濾過することで、赤色レジスト組成物を得た。

【0089】

<実施例44乃至51>

実施例43において、化合物(4)を用いる代わりに、表5に示す化合物を用いた以外は、実施例43と同様にして赤色レジスト組成物(2)乃至(9)を得た。

40

【0090】

操作の過程で、1.5μmフィルターで濾過する際、本発明の赤色レジスト組成物は、分散性が優れるため、フィルターに詰まりが生じることなくスムーズにろ過することができた。

【0091】

【表5】

実施例	化合物	使用量(部)	赤色レジスト組成物
実施例44	(10)	0.12	(2)
実施例45	(12)	0.17	(3)
実施例46	(17)	0.17	(4)
実施例47	(18)	0.96	(5)
実施例48	(24)	0.25	(6)
実施例49	(25)	1.20	(7)
実施例50	(28)	0.12	(8)
実施例51	(31)	0.60	(9)

10

【0092】

上記で得られた各赤色レジスト組成物を、ガラス上にスピンドルコートし、その後これを90℃で3分間乾燥させ全面露光し、180℃でポストキュアすることで塗布サンプルを作製した。得られた塗布サンプルは光透過性、色調共に良好なものであった。

【0093】

<インクの調製>

<実施例52>

C. I. Pigment Red 122 (クラリアント社製、商品名「Toner Magenta E」) 6部、化合物(23)0.06部、ドデシル硫酸ナトリウム1.2部の混合物に水60部を混合し、アトライター(三井鉱山社製)により1時間分散させて本発明のインク用顔料分散体(1)を得た。さらに、このインク用顔料分散体(1)7.4部にアセチレノールEH(川研ファインケミカル(株)製)1部、エチレングリコール7.5部、グリセリン7.5部、及び尿素7.5部を加え、十分に攪拌させてインク(1)を作製した。

【0094】

<実施例53乃至62>

実施例52において、C. I. Pigment Red 122、化合物(23)を用いる代わりに、表6に示す化合物の組み合わせ及び配合量とする以外は、実施例52と同様にしてインク(2)乃至(11)を得た。

【0095】

【表6】

実施例	一般式(2)で表わされる化合物	一般式(1)で表わされる化合物	インク
実施例52	P. R. 122(6部)	(23)(0.06部)	(1)
実施例53	P. R. 122(6部)	(8)(0.06部)	(2)
実施例54	P. R. 122(6部)	(10)(0.12部)	(3)
実施例55	P. R. 122(6部)	(13)(0.06部)	(4)
実施例56	P. R. 122(6部)	(17)(0.06部)	(5)
実施例57	P. R. 122(6部)	(20)(0.30部)	(6)
実施例58	P. R. 122(6部)	(24)(0.06部)	(7)
実施例59	P. R. 122(6部)	(27)(0.60部)	(8)
実施例60	P. R. 122(5部)+P. V. 19(1部)	(17)(0.06部)	(9)
実施例61	P. R. 122(4部)+P. V. 19(2部)	(25)(0.06部)	(10)
実施例62	P. R. 122(3部)+P. R. 202(3部)	(25)(0.06部)	(11)

20

30

40

【0096】

上記で得られたインクサンプルは、色調、保存安定性共に良好なものであった。

50

【0097】

保存安定性評価は、各インク組成物をガラス製サンプル瓶に封入し、40℃の環境下、1ヶ月間静置する事で沈殿物の有無を確認し、いずれの場合も沈殿物が生じない事を確認した。

【0098】

色調は各インクをバーコード法 (Bar No. 10) により、隠ぺい率測定紙に塗布して、一晩風乾することで画像サンプルを作製した。各画像サンプルに関して、反射濃度計 SpectroLino (Gretag Macbeth社製) にて、 $L^* a^* b^*$ 表色系における色度 (L^* 、 a^* 、 b^*) を測定し確認した。

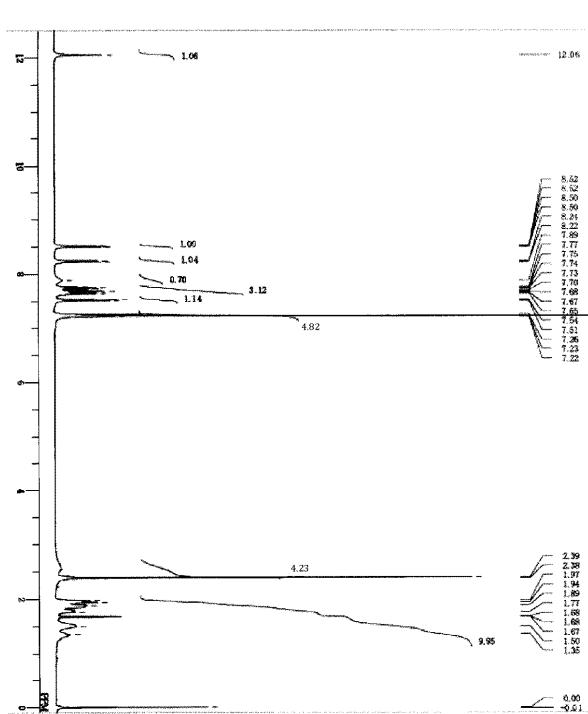
【産業上の利用可能性】

10

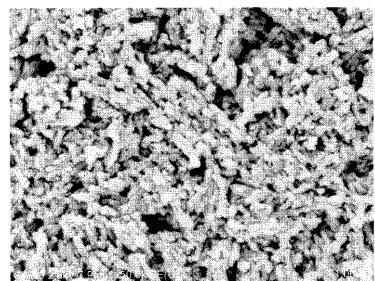
【0099】

本発明によれば、分散媒中での着色剤の分散性に優れた顔料分散体を得ることができる。この顔料分散体を使用することによって顔料の発色性、塗膜の仕上がり外観、耐候性及び物理的性質等の塗膜性能に優れ、しかも顔料の分散安定性が良好で高顔料濃度化可能な塗料組成物を得ることができる。更に、この顔料分散体を使用することによって、顔料の発色性、分散安定性が良好で、鮮明性、透明性、発色性などに優れたインキ組成物を得ることができる。また、インクジェットインク、感熱転写記録シート、カラーフィルター用の着色剤、光記録媒体用の色素としても使用することができる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>G 0 2 B</i>	5/22	(2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1
<i>C 0 9 B</i>	67/22	(2006.01)	G 0 2 B	5/22	
<i>C 0 9 B</i>	67/20	(2006.01)	C 0 9 B	67/22	Z
<i>C 0 9 B</i>	5/14	(2006.01)	C 0 9 B	67/20	F
<i>C 0 9 B</i>	48/00	(2006.01)	C 0 9 B	5/14	
<i>C 0 9 D</i>	11/322	(2014.01)	C 0 9 B	48/00	Z
<i>C 0 9 D</i>	11/38	(2014.01)	C 0 9 D	11/322	
<i>C 0 9 D</i>	11/037	(2014.01)	C 0 9 D	11/38	
			C 0 9 D	11/037	

(72)発明者 仲野 正雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 谷 泰
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 高 橋 薫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 斎藤 恵
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 豊田 隆之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 宮 崎 健
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 広瀬 雅史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開平06-100812 (JP, A)
特表2006-500465 (JP, A)
米国特許出願公開第2006/0144289 (US, A1)
特開2004-292571 (JP, A)
特開2010-001348 (JP, A)
特開2011-122061 (JP, A)
特開2003-201411 (JP, A)
特開2011-195784 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 17 / 0 0
C 0 9 D 11 / 0 0 - 5 4