

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-149506

(P2014-149506A)

(43) 公開日 平成26年8月21日(2014.8.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G02B 5/20 (2006.01)</b>	G02B 5/20 101	2H048
<b>G02B 5/22 (2006.01)</b>	G02B 5/22	2H125
<b>G02F 1/1335 (2006.01)</b>	G02F 1/1335 505	2H191
<b>C09B 67/20 (2006.01)</b>	C09B 67/20 K	
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	C09B 67/20 L	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 74 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-19637 (P2013-19637)  
 (22) 出願日 平成25年2月4日 (2013.2.4)

(71) 出願人 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  
 (72) 発明者 田中 直宏  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トー  
 ヨーカー株式会社内  
 (72) 発明者 阿部 悠太  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トー  
 ヨーカー株式会社内  
 (72) 発明者 山本 裕一  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トー  
 ヨーカー株式会社内  
 (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SCホールディングス株式会社  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用赤色着色組成物及びカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】

流動性に優れる安定なカラーフィルタ用着色組成物、並びに、明度、及びコントラスト比が高い赤色組成物を用いて形成された、色特性が良く、耐熱性に優れたカラーフィルタを提供することである。

【解決手段】

前記課題は、着色剤と、樹脂と、樹脂型分散剤と、溶剤とを含有するカラーフィルタ用赤色着色組成物において、該着色剤が、特定のナフトールアゾ顔料 [ A 1 ] を含み、該樹脂型分散剤が、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤 ( c ) を含むことを特徴とするカラーフィルタ用赤色着色組成物によって解決される。

【選択図】 なし

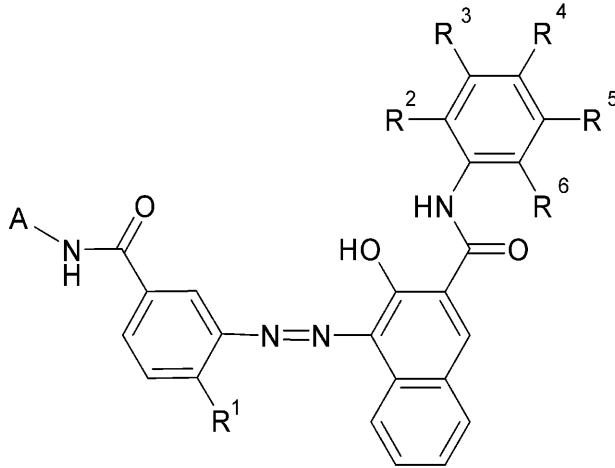
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

着色剤と、樹脂と、樹脂型分散剤と、溶剤とを含有するカラーフィルタ用赤色着色組成物において、該着色剤が、下記一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料[A1]を含み、該樹脂型分散剤が、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)を含むことを特徴とするカラーフィルタ用赤色着色組成物。

一般式(1)

## 【化 1】



10

20

[一般式(1)中、Aは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、ベンズイミダゾロン基、置換基を有してもよいフェニル基、または置換基を有してもよい複素環基を表す。

R<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>7</sup>、または-COOR<sup>8</sup>を表す。R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>9</sup>、-COOR<sup>10</sup>、-CONHR<sup>11</sup>、または-SO<sub>2</sub>NHR<sup>12</sup>を表し、R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つはトリフルオロメチル基を表す。R<sup>7</sup>~R<sup>12</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1~4のアルキル基を表す。]

30

## 【請求項 2】

Aが、置換基を有してもよいフェニル基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赤色着色組成物。

## 【請求項 3】

塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)が、窒素原子を含む樹脂型分散剤であることを特徴とする請求項1または2に記載のカラーフィルタ用赤色着色組成物。

## 【請求項 4】

さらに、色素誘導体(e)を含み、該色素誘導体(e)が、酸性置換基を有する顔料誘導体、酸性置換基を有するナフトール誘導体及び酸性置換基を有するトリアジン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の酸性置換基を有する色素誘導体を含むことを特徴とする請求項1~3いずれか1項に記載のカラーフィルタ用赤色着色組成物。

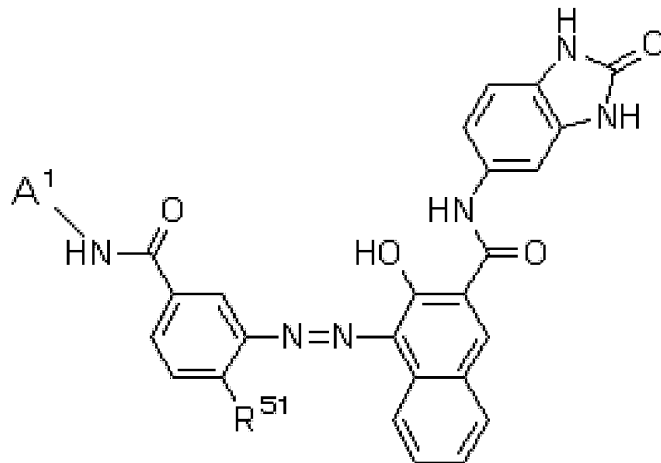
40

## 【請求項 5】

着色剤が、さらに下記一般式(6)で表わされるナフトールアゾ顔料[A']、アゾ系顔料[C]、ジケトピロロピロール系顔料、およびアントラキノン系顔料からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1~4いずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

一般式(6)

## 【化 2】



10

【一般式(6)中、 $A^1$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよい複素環基を表す。 $R^{51}$ は、水素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、 $-OR^{57}$ または $-COOR^{58}$ を表す。 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。】

## 【請求項6】

20

さらに光重合性単量体及び/または光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1~5いずれか1項に記載のカラーフィルタ用赤色着色組成物。

## 【請求項7】

基板上に、請求項1~6いずれか1項に記載のカラーフィルタ用赤色着色組成物から形成されてなる赤色フィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、及びカラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用着色組成物、並びにこれを用いて形成されるフィルタセグメントを具備するカラーフィルタに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶表示装置は、2枚の偏光板に挟まれた液晶層が、1枚目の偏光板を通過した光の偏光度合いを制御して、2枚目の偏光板を通過する光量をコントロールすることにより表示を行う表示装置であり、ツイストネマチック(TN)型液晶を用いるタイプが主流となっている。その他の代表的な液晶表示装置の方式としては、一对の電極を片側の基板上に設けて基板に平行な方向に電解を印加するイン・プレーン・スイッチング(IPS)方式、負の誘電異方性をもつネマチック液晶を垂直配向させるヴァーティカル・アライメント(VA)方式、また一軸性の位相差フィルムの光軸を互いに直交させ、光学補償を行なっているオプティカル・コンペンセンド・バンド(OCB)方式等があり、それぞれが実用化されている。

40

## 【0003】

液晶表示装置は、2枚の偏光板の間にカラーフィルタを設けることによりカラー表示が可能となり、近年、テレビやパソコンモニタ等に用いられるようになったことから、カラーフィルタに対して高コントラスト化、高明度化の要求が高まっている。

## 【0004】

50

カラーフィルタは、ガラス等の透明な基板の表面に２種以上の異なる色相の微細な帯（ストライプ）状のフィルタセグメントを平行又は交差して配置したもの、あるいは微細なフィルタセグメントを縦横一定の配列で配置したものからなっている。フィルタセグメントは、数ミクロン～数１００ミクロンと微細であり、しかも色相毎に所定の配列で整然と配置されている。

【０００５】

一般的に、カラー液晶表示装置では、カラーフィルタの上に液晶を駆動させるための透明電極が蒸着あるいはスパッタリングにより形成され、さらにその上に液晶を一定方向に配向させるための配向膜が形成されている。これらの透明電極及び配向膜の性能を十分に得るには、その形成を一般に２００以上、好ましくは２３０以上の高温で行う必要がある。このため、現在、カラーフィルタの製造方法としては、耐光性、耐熱性に優れる顔料を着色剤とする顔料分散法と呼ばれる方法が主流となっている。

10

【０００６】

カラーフィルタ基板の３原色（赤・緑・青；RGB）の一つである赤色フィルタセグメントには、一般的に２種類以上の顔料が併用され、赤色顔料についてはC.I.ピグメントレッド２５４やC.I.ピグメントレッド１７７が、また調色用として黄色顔料であるC.I.ピグメントイエロー１５０、C.I.ピグメントイエロー１３８、またはC.I.ピグメントイエロー１３９等が用いられている。

【０００７】

ここでC.I.ピグメントレッド２５４は、着色組成物としたときに特に輝度に優れる顔料である。また、着色力が高いため、カラーフィルタの色度調整、膜厚調整の際に有利となる。しかし、C.I.ピグメントレッド２５４は、微細化して用いる場合に耐熱性に問題があり、微細化物を用いて着色塗膜とした場合はコントラスト比が低下するという欠点を有している。

20

【０００８】

また、コントラスト比の高いカラーフィルタを得る方法として、C.I.ピグメントレッド２５４に、C.I.ピグメントレッド１７７を加えて着色組成物を製造する手法が用いられている。しかしながら、C.I.ピグメントレッド１７７自体は輝度、着色力が低いため、高含有率で使用することができず、結果としてC.I.ピグメントレッド２５４にC.I.ピグメントレッド１７７を含有すると、輝度、着色力、コントラストは相加平均的に低くなり、これら従来用いられている赤色顔料と黄色顔料との組み合わせを用いる限り、高コントラスト比と高輝度は限界となっているのが現状である。

30

【０００９】

特許文献１～３には、赤色フィルタセグメントの更なる明度向上を図るべく、C.I.ピグメントレッド１７６、C.I.ピグメントレッド２４２、およびC.I.ピグメントオレンジ３８などのアゾ顔料を主顔料として使用することが提案されているが、明度は十分ではなく、更なる改善が求められていた。

【００１０】

また、ナフトールアゾ顔料は、顔料自体の溶剤への親和性や、顔料表面の酸性度等がC.I.ピグメントレッド２５４やC.I.ピグメントレッド１７７などとは異なるため、分散性、流動性、保存安定性に優れ、かつ明度およびコントラスト比の高い着色組成物を得ることはできていないというのが現状であった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特開２００９－２３７４６２号公報

【特許文献２】特開平１１－１４８２４号公報

【特許文献３】特開平１０－１１５７０９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0012】

本発明は、明度、及びコントラスト比が高く、流動性に優れた安定なカラーフィルタ用着色組成物、並びに、該カラーフィルタ用着色組成物を用いて形成された、色特性が良く、耐熱性に優れたカラーフィルタを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

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、一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料[A1]を含む着色剤と、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)を含む樹脂型分散剤を含有する着色組成物により、上記課題が解決することを見出したものである。

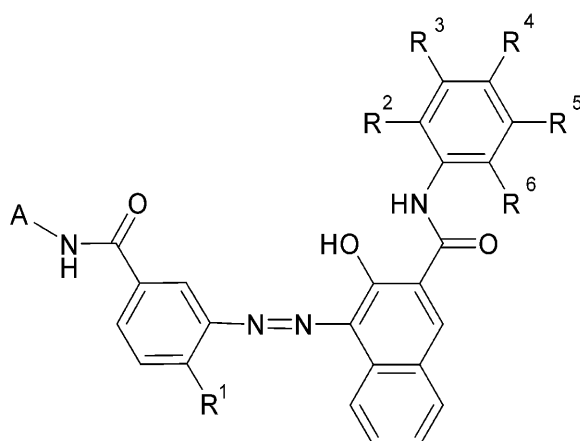
10

## 【0014】

すなわち、本発明は、着色剤と、樹脂と、樹脂型分散剤と、溶剤とを含有するカラーフィルタ用赤色着色組成物において、該着色剤が、下記一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料[A1]を含み、該樹脂型分散剤が、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)を含むことを特徴とするカラーフィルタ用赤色着色組成物に関する。

一般式(1)

## 【化1】



20

30

[一般式(1)中、Aは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、ベンズイミダゾロン基、置換基を有してもよいフェニル基、または置換基を有してもよい複素環基を表す。

R<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>7</sup>、または-COOR<sup>8</sup>を表す。R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>9</sup>、-COOR<sup>10</sup>、-CONHR<sup>11</sup>、または-SO<sub>2</sub>NHR<sup>12</sup>を表し、R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つはトリフルオロメチル基を表す。R<sup>7</sup>~R<sup>12</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1~4のアルキル基を表す。]

## 【0015】

また、本発明は、Aが、置換基を有してもよいフェニル基であることを特徴とする前記カラーフィルタ用赤色着色組成物に関する。

40

## 【0016】

また、本発明は、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)が、窒素原子を含む樹脂型分散剤であることを特徴とする前記カラーフィルタ用赤色着色組成物に関する。

## 【0017】

また、本発明は、さらに、色素誘導体(e)を含み、該色素誘導体(e)が、酸性置換基を有する顔料誘導体、酸性置換基を有するナフトール誘導体及び酸性置換基を有するトリアジン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の酸性置換基を有する色素誘導体を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用赤色着色組成物に関する。

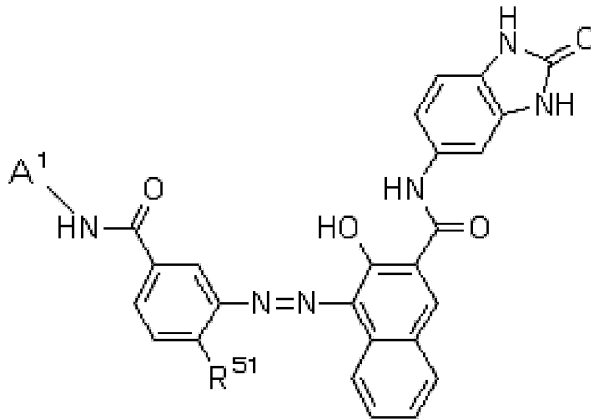
## 【0018】

50

また、本発明は、着色剤が、さらに下記一般式(6)で表わされるナフトールアゾ顔料 [A']、アゾ系顔料 [C]、ジケトピロロピロール系顔料、およびアントラキノン系顔料からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

一般式(6)

【化2】



10

[一般式(6)中、A<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよい複素環基を表す。R<sup>51</sup>は、水素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>57</sup>または-COOR<sup>58</sup>を表す。R<sup>57</sup>、R<sup>58</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。]

20

【0019】

また、本発明は、さらに光重合性単量体及び/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赤色着色組成物に関する。

【0020】

さらに、本発明は、基板上に、前記カラーフィルタ用赤色着色組成物から形成されてなる赤色フィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタ。

【発明の効果】

30

【0021】

本発明により、着色剤として、一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料 [A1] と、樹脂型分散剤として塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)を用いることで、明度、及びコントラスト比が高く、高流動性で安定性が良好なカラーフィルタ用着色組成物となり、これを使用することにより、色特性が良く、高明度かつ高コントラスト比であるカラーフィルタを形成することが可能となる。

【0022】

本発明の一般式(1)で表されるアゾ顔料を使用することにより、明度に優れ、かつ耐熱性、および耐光性が良好なカラーフィルタを提供することができる。また、インクジェット用着色組成物、印刷インキ、樹脂着色剤、および塗料等に展開しても、同様の効果を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のカラーフィルタ用赤色着色組成物は、一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料 [A1] を含む着色剤と、樹脂と、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)である樹脂型分散剤と、溶剤とを含有する着色組成物である。

【0024】

<着色剤>

(ナフトールアゾ顔料 [A1])

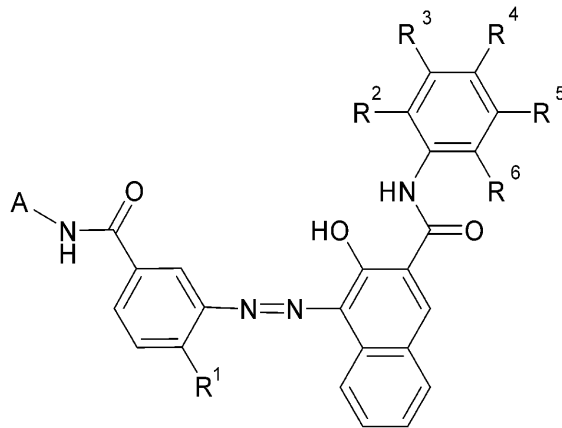
50

本発明のカラーフィルタ用着色組成物における着色剤は、一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料[A1]を含むことを特徴とする。

【0025】

一般式(1)：

【化3】



10

[一般式(1)中、Aは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、ベンズイミダゾロン基、置換基を有してもよいフェニル基、または置換基を有してもよい複素環基を表す。

20

R<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>7</sup>、または-COOR<sup>8</sup>を表す。R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、-OR<sup>9</sup>、-COOR<sup>10</sup>、-CONHR<sup>11</sup>、または-SO<sub>2</sub>NHR<sup>12</sup>を表し、R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つはトリフルオロメチル基を表す。R<sup>7</sup>~R<sup>12</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1~4のアルキル基を表す。]

【0026】

一般式(1)中、Aにおいて、置換基を有してもよいフェニル基の「置換基」としては、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、水酸基、カルバモイル基、N-置換カルバモイル基、スルファモイル基、N-置換スルファモイル基、カルボキシル基、スルホ基、カルボキシル基またはスルホ基から選ばれる酸性基の1価~3価の金属塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アルミニウム塩等)などが挙げられる。したがって、置換基を有してもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基、p-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-メトキシフェニル基、o-トリフルオロメチルフェニル基、p-クロロフェニル基、p-プロモフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、3-カルバモイルフェニル基、2-クロロ-4-カルバモイルフェニル基、2-メチル-4-カルバモイルフェニル基、2-メトキシ-4-カルバモイルフェニル基、2-メトキシ-4-メチル-3-スルファモイルフェニル基、4-スルホフェニル基、4-カルボキシフェニル基、2-メチル-4-スルホフェニル基などが挙げられるが、これら

30

40

【0027】

また、Aにおいて、置換基を有してもよい複素環基の「置換基」としては、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、水酸基、カルバモイル基、N-置換カルバモイル基、スルファモイル基、N-置換スルファモイル基、カルボキシル基、スルホ基、カルボキシル基またはスルホ基から選ばれる酸性基の1価~3価の金属塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アルミニウム塩等)などが挙げられる。また、「複素環」とは、環系を構成する原子の中に、炭素原子以外のヘテロ原子が1個以上含まれるものを意味し、飽和環であっても不飽和環であっても良く、更に単環であっても縮合環であっても良い。したがって、複素環

50

としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、キノリン環、ベンゾフラン環、インドール環、モルホリン環、ピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロフラン環などが挙げられる。ゆえに、複素環基とは、これら複素環から水素原子を除いて誘導される一価の基を意味し、したがって、置換基を有してもよい複素環基の具体例としては、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2 - ピローリル基、3 - ピローリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - イミダゾリル基、2 - オキサゾリル基、2 - チアゾリル基、ピペリジノ基、4 - ピペリジル基、モルホリノ基、2 - モルホリニル基、N - インドリル基、2 - インドリル基、2 - ベンゾフリル基、2 - ベンゾチエニル基、2 - キノリノ基、N - カルバゾリル基などが挙げられる。

【0028】

また、 $R^1 \sim R^6$ におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0029】

また、 $R^1 \sim R^{12}$ における炭素数1 ~ 4のアルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基が挙げられる。

【0030】

本発明の着色剤としては、

Aは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、ベンズイミダゾロン基、または置換基を有してもよいフェニル基であることが好ましく、

$R^1$ は、水素原子、炭素数1 ~ 4のアルキル基または $-OR^7$ であることが好ましく、

$R^7$ は炭素数1 ~ 4のアルキル基であることが好ましく、

$R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基であることが好ましく、 $R^2 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはトリフルオロメチル基である。

明度の観点から、Aが、置換基を有してもよいフェニル基であることが好ましい。さらに、明度および分散性の観点から、 $R^1$ が炭素数1 ~ 4のアルキル基または $-OR^7$ であることが好ましく、 $R^1$ がメチル基またはメトキシ基であることがより好ましい。

【0031】

また、 $R^2 \sim R^6$ のうち少なくとも1つがトリフルオロメチル基であることで、微細化が容易となる。

これらの中でも、 $R^5$ が - トリフルオロメチル基であることが好ましく、 $R^2$ が - Cl基であることが、好ましい。これらを満たすことにより、顔料の微細化が可能となるため、高コントラスト化を達成できる。

【0032】

本発明の着色剤は、化学構造が一般式(1)、またはその互変異性体であっても良く、あらゆる結晶形態を持った顔料であっても良く、いわゆる多形と呼称されるあらゆる結晶形態を持った顔料同士の混晶であっても良い。これら顔料の結晶形態は、粉末X線回折測定やX線結晶構造解析により確認できる。

【0033】

本発明の着色剤に用いられるアゾ化合物の具体例として、下記表1 ~ 表3に示すアゾ化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、表1 ~ 表3中、Phはフェニル基を表わす。

【0034】

10

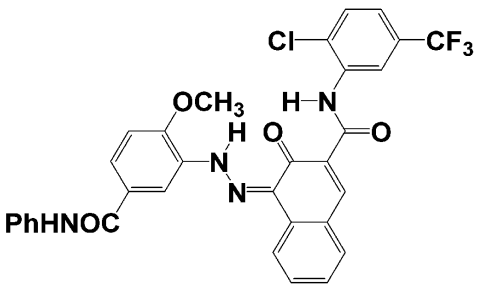
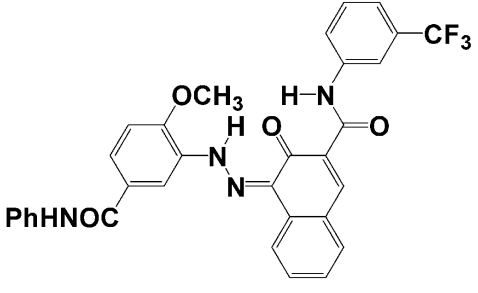
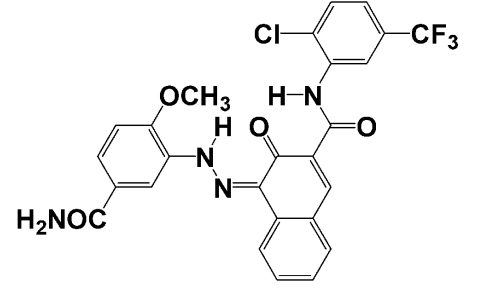
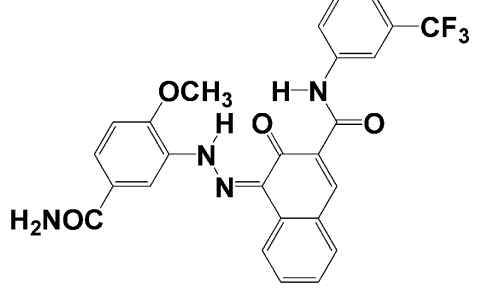
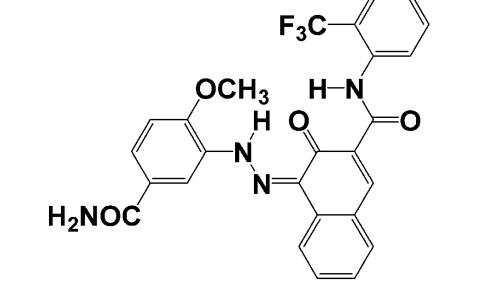
20

30

40

【表 1】

表1

アゾ化合物	構造
アゾ化合物1	
アゾ化合物2	
アゾ化合物3	
アゾ化合物4	
アゾ化合物5	

10

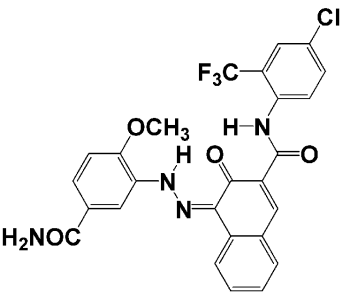
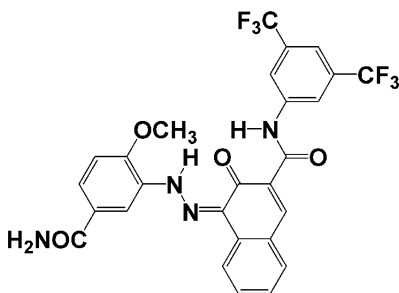
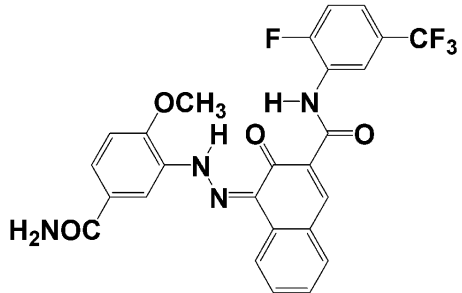
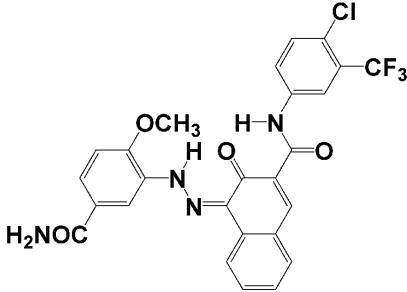
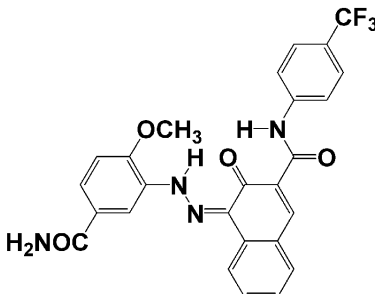
20

30

40

【表 2】

表1(つづき)

アゾ化合物	構造
アゾ化合物6	
アゾ化合物7	
アゾ化合物8	
アゾ化合物9	
アゾ化合物10	

10

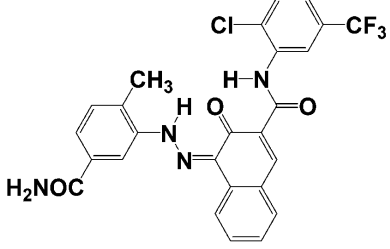
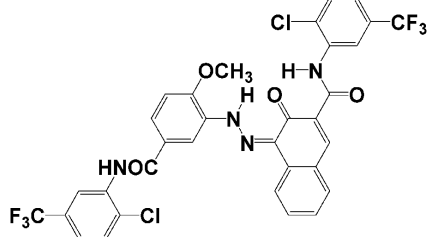
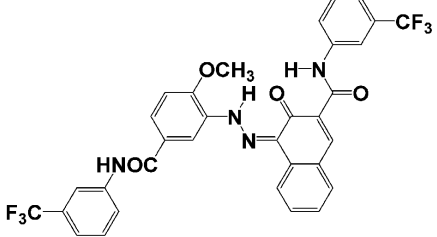
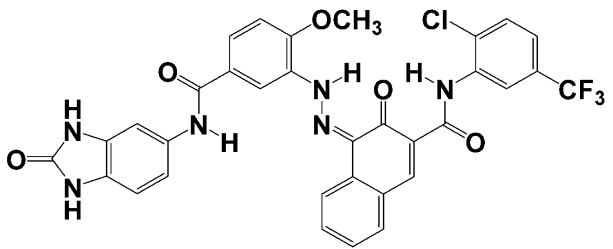
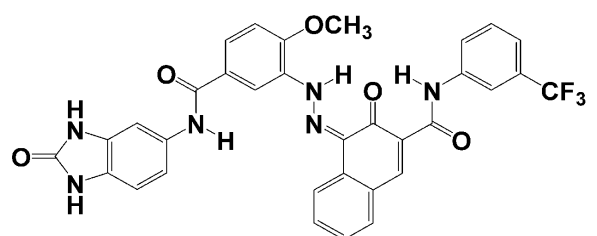
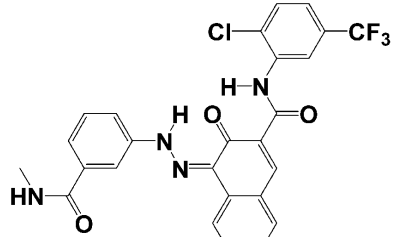
20

30

40

【表 3】

表1(つづき)

アゾ化合物	構造
アゾ化合物11	
アゾ化合物12	
アゾ化合物13	
アゾ化合物14	
アゾ化合物15	
アゾ化合物16	

10

20

30

40

(ナフトールアゾ顔料 [ A 1 ] の製造方法)

本発明のナフトールアゾ顔料 [ A 1 ] は、顔料分野でよく知られているように、ジアゾニウム塩と  $\beta$ -ナフトール類とをカップリング反応させることにより製造できる。また、下記に述べるように、芳香族アミン類 (ジアゾ成分)、または  $\beta$ -ナフトール類 (カップラー成分)、もしくはその両方を 2 種類反応に用いることにより、2 種以上のナフトールアゾ顔料を同時に合成し、複数のナフトールアゾ顔料種を共に含むものとなってもよい。この場合の方が、微細化に優れかつ優れた明度を与える顔料組成物を得ることができる場合もあり、より好ましい。

【 0 0 3 8 】

2 種以上のナフトールアゾ顔料を同時に合成することにより、結晶成長を阻害し、微細な顔料粒子が得られ、透明性が向上する等の理由から明度が向上することもできる。

10

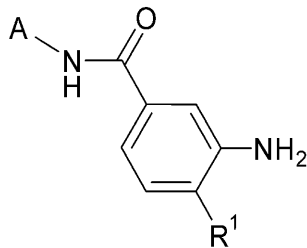
【 0 0 3 9 】

ナフトールアゾ顔料 [ A 1 ] の製造は、先ず、下記一般式 ( 3 ) で表されるアミン類 (ジアゾ成分) を、塩酸、硫酸、または酢酸などを加えた酸性水溶液中、亜硝酸、亜硝酸塩または亜硝酸エステルにより、ジアゾ化することによって得られる下記一般式 ( 4 ) で表されるジアゾニウム塩を製造する。

【 0 0 4 0 】

一般式 ( 3 )

【 化 4 】

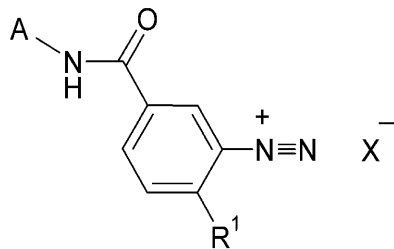


20

【 0 0 4 1 】

一般式 ( 4 )

【 化 5 】



30

[ 一般式 ( 3 ) および ( 4 ) 中、A および R<sup>1</sup> は、一般式 ( 1 ) におけるものと同義である。X<sup>-</sup> は、無機または有機アニオンを表す。 ]

40

【 0 0 4 2 】

上記無機または有機アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  などが挙げられ、好ましくは塩化物イオン、臭化物イオン、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

次いで、上記一般式 ( 4 ) で表されるジアゾニウム塩と、下記一般式 ( 5 ) で表される  $\beta$ -ナフトール類 (カップリング成分) とを、通常、水性溶媒中 5 ~ 70 で反応させ、常法による後処理を行って、一般式 ( 1 ) のナフトールアゾ顔料 [ A 1 ] を製造する。また、界面活性剤、樹脂、色素誘導体、または不活性溶剤の存在下で、カップリング反応を行っても良い。また、本発明のナフトールアゾ顔料 [ A 1 ] の製造方法は、これらの方

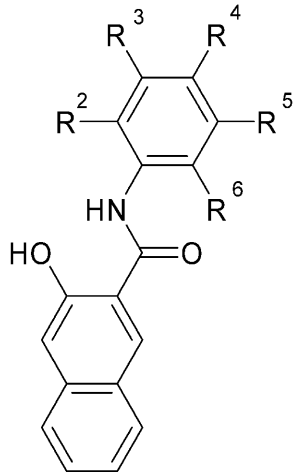
50

法に限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

一般式 ( 5 )

【 化 6 】



10

[一般式 ( 5 ) 中、 $R^2 \sim R^6$ は、一般式 ( 1 ) におけるものと同義である。]

【 0 0 4 5 】

また、2種以上のナフトールアゾ顔料種を同時に製造する場合には、例えば下記に記す方法が挙げられる。

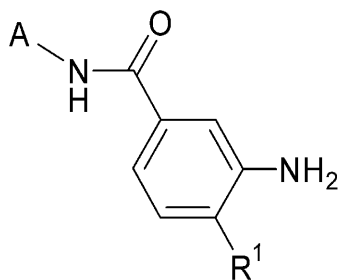
20

まず、少なくとも1種の下記一般式 ( 3 ) で表される芳香族アミン類 (ジアゾ成分) の混合物を、塩酸、硫酸、または酢酸などを加えた酸性水溶液中、亜硝酸、亜硝酸塩または亜硝酸エステルにより、ジアゾ化することによって得られる下記一般式 ( 4 ) で表されるジアゾニウム塩の混合物を製造する。

【 0 0 4 6 】

一般式 ( 3 )

【 化 7 】

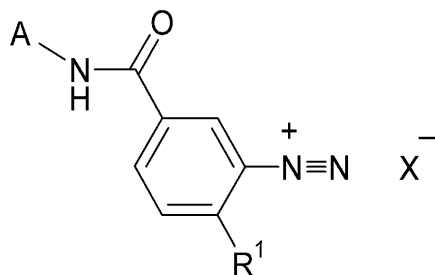


30

【 0 0 4 7 】

一般式 ( 4 )

【 化 8 】



40

[一般式 ( 3 ) および ( 4 ) 中、A および  $R^1$  は、一般式 ( 1 ) におけるものと同義である。  
 $X^-$  は、無機または有機アニオンを表す。]

【 0 0 4 8 】

50

上記無機または有機アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ などが挙げられ、好ましくは塩化物イオン、臭化物イオン、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ が挙げられる。

【0049】

次いで、上記一般式(4)で表されるジアゾニウム塩と、下記一般式(5)で表される -ナフトール類(カップリング成分)と下記一般式(10)で表される -ナフトール類(カップリング成分)との混合物とを、通常、水性溶媒中5 ~ 70 で反応させ、常法による後処理を行って、一般式(1)のナフトールアゾ顔料[A1]と、一般式(6)で表されるナフトールアゾ顔料[A']とを含有する顔料組成物を製造することができる。

10

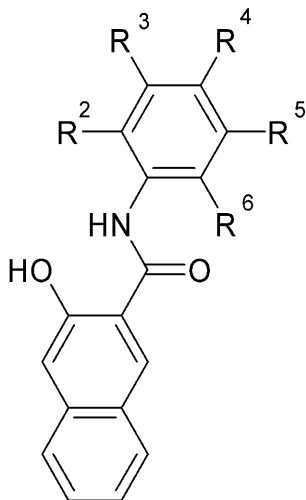
このとき、一般式(6)における $\text{A}^1$ は、一般式(1)のAと同じになり、 $\text{R}^{51}$ は $\text{R}^1$ と同じである顔料となる。

また、界面活性剤、樹脂、色素誘導体、または不活性溶剤の存在下で、カップリング反応を行っても良い。また、本発明のナフトールアゾ顔料[A1]の製造方法は、これらの方法に限定されるものではない。

【0050】

一般式(5)

【化9】



20

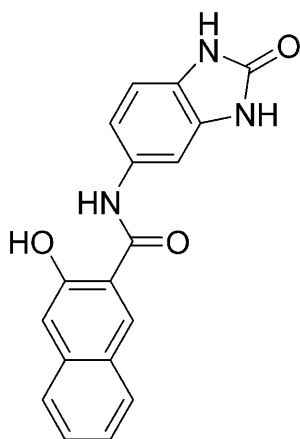
30

[一般式(5)中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ は、一般式(1)におけるものと同義である。]

【0051】

一般式(10)

【化10】



40

【0052】

50

反応に用いる一般式(3)の芳香族アミン類の混合比および一般式(5)と一般式(10)のナフトール類の混合比はそれぞれ、60:40~100:0の間で設定することができる。これらの混合比を調整することにより、目的の質量比の顔料組成物を得ることができる。

【0053】

このように、一般式(5)で表されるナフトール化合物と一般式(10)で表されるナフトール化合物の混合物からなるカップラー成分と、一般式(3)で表される芳香族アミンのジアゾ化合物とを反応させて、一般式(1)、および一般式(6)で表されるアゾ顔料を含有する着色剤を製造することができる。

このような着色剤は、明度およびコントラスト比に優れ、好ましいものである。

10

このとき、一般式(5)で表されるナフトール化合物と一般式(10)で表されるナフトール化合物の混合物の質量比は、60:40~100:0であることが好ましく、100:0の場合には、一般式(1)で表されるナフトールアゾ顔料[A1]が唯一の生成物となる。

【0054】

(その他の着色剤)

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、色度を調製するため等に、本発明の効果を損なわない範囲で上記一般式(1)のナフトールアゾ顔料[A1]以外の顔料あるいは染料といったその他の着色剤を併用してもよい。これらの顔料・染料は、単独で、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ことができる。

20

【0055】

併用することのできる着色剤としては、顔料として、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ、ジスアゾ、又はポリアゾ等の一般式(1)のナフトールアゾ顔料[A1]以外のアゾ系顔料、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、又はピオラントロン等のアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料または金属錯体系顔料等が挙げられる。

染料として、キサンテン系染料、アゾ系(ピリドン系、バルビツール酸系、金属錯体系など)染料、ジスアゾ系染料、アントラキノン系染料、メチン系染料などが挙げられる。またこれらの染料をレキ化したレキ顔料、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有する酸性染料の無機塩、酸性染料と含窒素化合物との造塩化合物、酸性染料のスルホン酸アミド化合物等の形態であっても良い。

30

【0056】

これらの中でも好ましいものは、明度および着色力の観点から、一般式(1)のナフトールアゾ顔料[A1]以外のアゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、およびアントラキノン系顔料である。

【0057】

一般式(1)のナフトールアゾ顔料[A1]以外のアゾ系顔料としては、例えば、一般式(6)で表されるナフトールアゾ顔料[A']、またはさらにその他のアゾ顔料[C]が挙げられ、一般式(6)で表されるナフトールアゾ顔料[A']が、明度およびコントラスト比が高いために好ましい。

40

【0058】

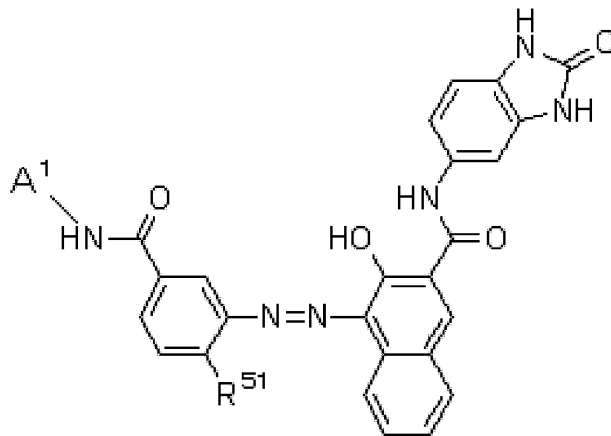
(ナフトールアゾ顔料[A'])

ナフトールアゾ顔料[A']は、一般式(6)で表わされるナフトールアゾ顔料である。

【0059】

一般式(6)

## 【化 1 1】



10

【一般式(6)中、 $A^1$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよい複素環基を表す。 $R^{51}$ は、水素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~4のアルキル基、 $-OR^{57}$ または $-COOR^{58}$ を表す。 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。】

## 【0060】

$A^1$ において、置換基を有してもよいフェニル基の「置換基」、および置換基を有してもよい複素環基の「置換基」は、一般式(1)のAにおける「置換基」置換基と同様である。

20

## 【0061】

また、 $R^{51}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ における炭素数1~4のアルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

## 【0062】

顔料としては、明度の観点から、 $A^1$ が、置換基を有してもよいフェニル基であることが好ましい。さらに、明度および分散性の観点から、 $R^{51}$ が炭素数1~4のアルキル基または $-OR^{57}$ であることが好ましく、 $R^{51}$ がメチル基またはメトキシ基であることがより好ましい。

30

## 【0063】

本発明の着色剤は、化学構造が一般式(6)、またはその互変異性体であっても良く、あらゆる結晶形態を持った顔料であっても良く、いわゆる多形と呼称されるあらゆる結晶形態を持った顔料同士の混晶であっても良い。これら顔料の結晶形態は、粉末X線回折測定やX線結晶構造解析により確認できる。

## 【0064】

着色剤が、一般式(6)で表されるナフトールアゾ顔料[ $A'$ ]を含む場合には、一般式(1)で表わされるナフトールアゾ顔料[ $A1$ ]と、一般式(6)で表されるナフトールアゾ顔料[ $A'$ ]の重量比は60.0:40.0~95.0:5.0の範囲であることが好ましい。より好ましくは70.0:30.0~90.0:10.0の範囲である。ナフトールアゾ顔料[ $A$ ]の含有量が60以上、あるいは95以下の場合には、より優れた明度を得ることができるために好ましい。

40

## 【0065】

このような一般式(6)で表されるナフトールアゾ顔料としては、例えばC.I.ピグメントレッド176等が挙げられる。

## 【0066】

(その他のアゾ顔料[ $C$ ])

その他のアゾ顔料[ $C$ ]は、一般式(1)で表わされるナフトールアゾ顔料[ $A1$ ]、一般式(6)で表されるアゾ顔料[ $A'$ ]以外のアゾ、ジスアゾ、又はポリアゾ等のアゾ

50

系顔料等が挙げられる。

このような顔料としては、例えばC・I・ピグメントレッド2、5、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、21、22、23、95、112、114、119、136、144、164、166、170、171、175、185、208、213、214、220、221、242、253、256、258、C・I・ピグメントオレンジ1、4、15、16、22、24、38、74、C・I・ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、9、10、12、13、14、15、16、17、49、55、60、63、65、73、74、75、77、81、83、87、97、98、105、106、111、113、114、116、124、126、127、130、152、155、165、167、170、172、174、176、205、214、219などが挙げられる。このなかでも、色相・明度・コントラスト比の観点から、C・I・ピグメントレッド185、242、C・I・ピグメントオレンジ38が望ましい。

10

【0067】

これらのように併用することができる赤色顔料として具体的に挙げると、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、166、168、176、177、178、179、184、185、187、200、202、210、221、242、246、254、255、264、270、272、及び279等の赤色顔料を併用することができる。これらの中でも、高コントラスト比、高明度を得る観点から、C・I・ピグメントレッド177、C・I・ピグメントレッド254、C・I・ピグメントレッド242を用いることが好ましく、これらを共に用いても良い。

20

【0068】

併用することができる橙色顔料・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、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、及び214等を挙げることができる。

30

橙色顔料としては、C・I・ピグメントオレンジ38、43、71、または73等が挙げられる。

これらの中でも、色度領域を広げることができる点でC・I・ピグメントイエロー138、139、150、C・I・ピグメントオレンジ38が好ましい。

【0069】

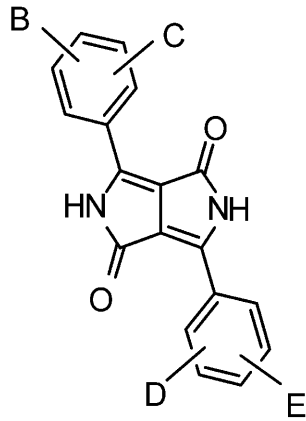
また、併用する色素として、下記一般式(2)で表されるジケトピロロピロール顔料が好ましい。

40

【0070】

一般式(2)

【化 1 2】



10

[一般式(2)中、

B、C、DおよびEは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、炭素数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、 $-CF_3$ 、 $-OR^{13}$ 、 $-SR^{14}$ 、 $-N(R^{15})R^{16}$ 、 $-COOR^{17}$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR^{18}$ 、 $-CON(R^{19})R^{20}$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHR^{21}$ 、または、 $-SO_2N(R^{22})R^{23}$ であり、

$R^{13} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立して、炭素数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、または、置換基を有してもよいアラルキル基である。]

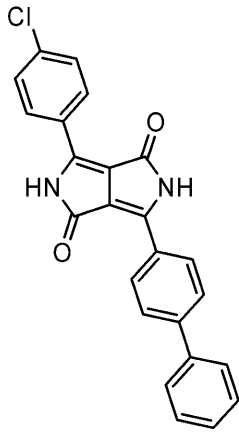
20

【0071】

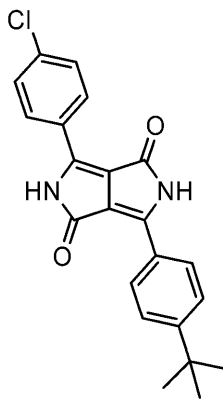
本発明に用いることができる一般式(2)で表されるジケトピロロピロール顔料の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

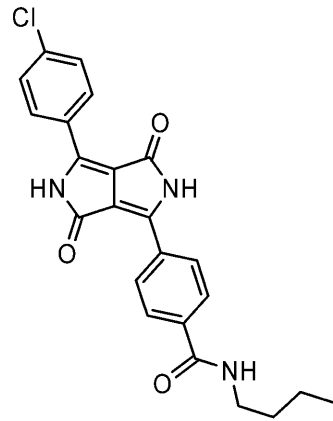
【化 1 3】



式 (2-1)

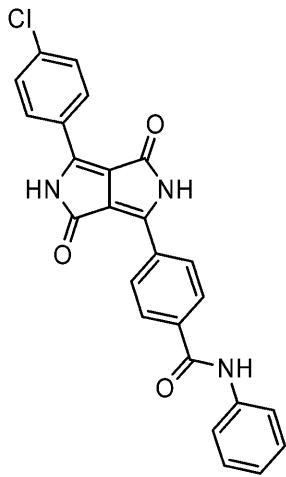


式 (2-2)

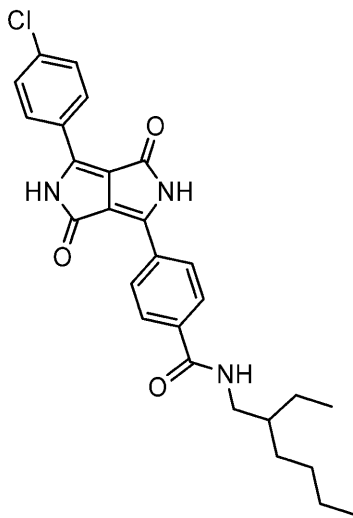


式 (2-3 a)

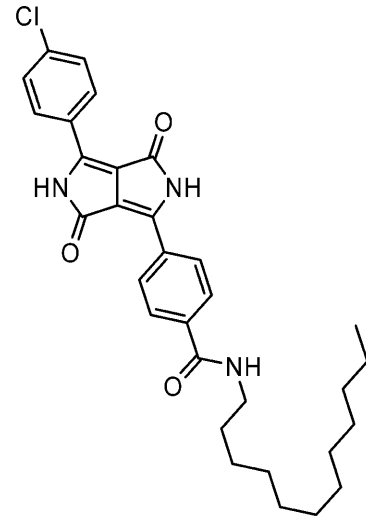
10



式 (2-3 b)



式 (2-3 c)



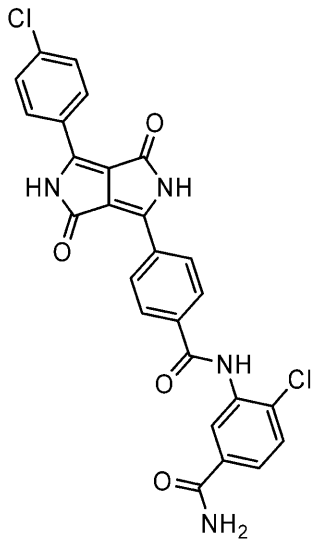
式 (2-3 d)

20

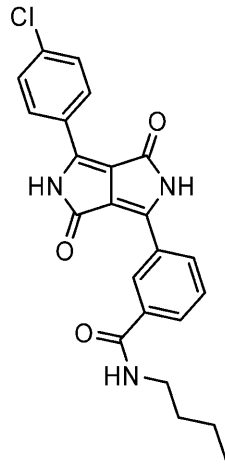
30

【 0 0 7 3】

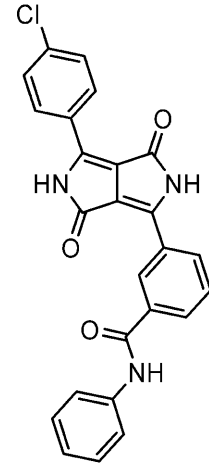
【化 1 4】



式 (2-3 e)

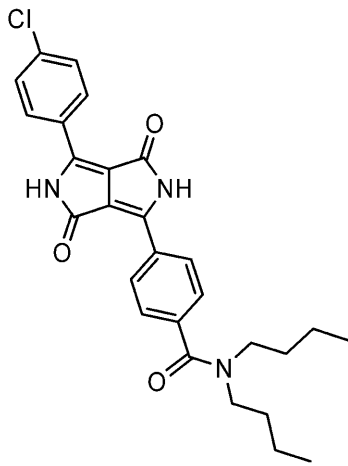


式 (2-3 f)

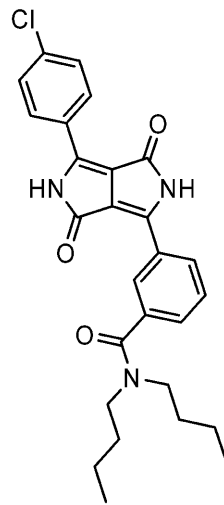


式 (2-3 g)

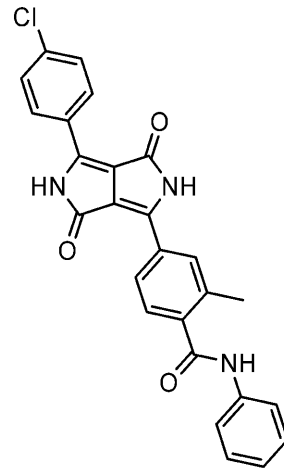
10



式 (2-4 a)



式 (2-4 b)



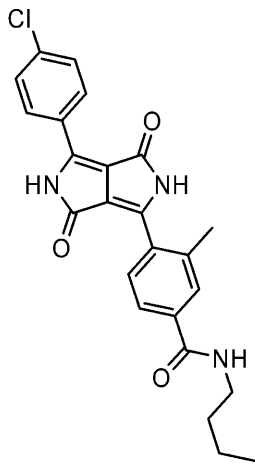
式 (2-5)

20

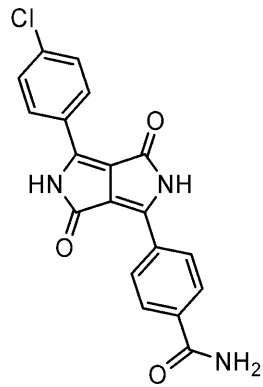
30

【 0 0 7 4 】

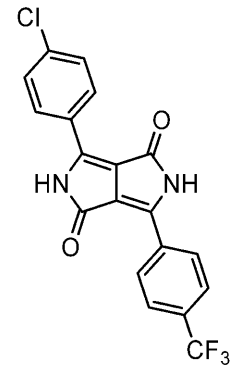
【化 1 5】



式 (2-6)

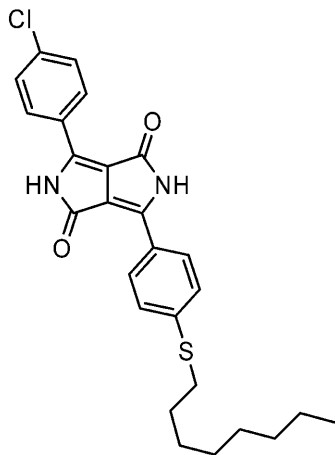


式 (2-7)

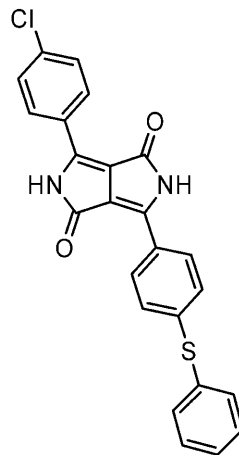


式 (2-8)

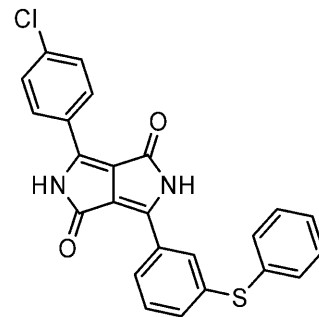
10



式 (2-9 a)



式 (2-9 b)



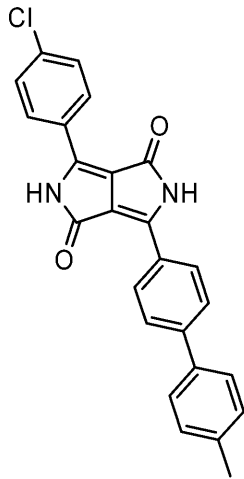
式 (2-9 c)

20

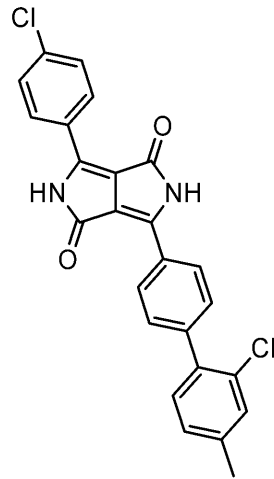
30

【 0 0 7 5 】

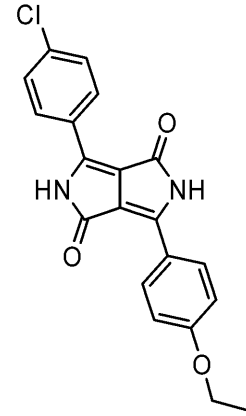
## 【化 1 6】



式 (2-10)

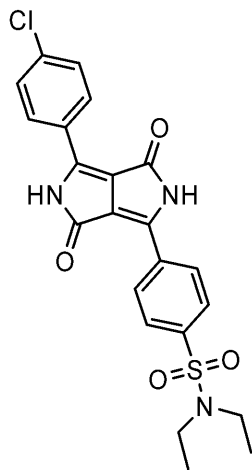


式 (2-11)

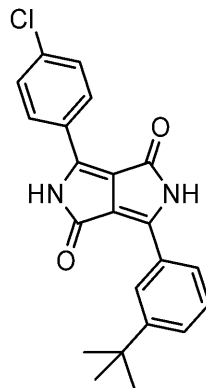


式 (2-12)

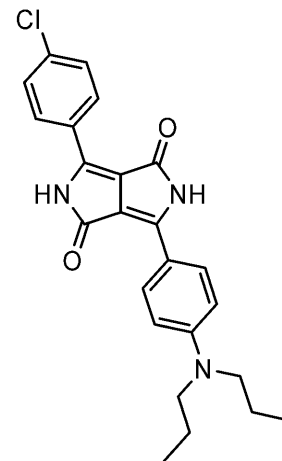
10



式 (2-13)



式 (2-14)



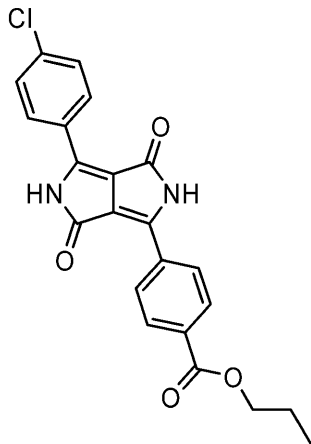
式 (2-15)

20

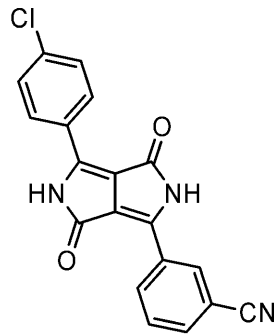
30

## 【 0 0 7 6 】

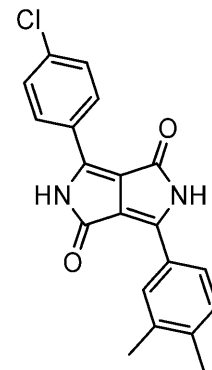
## 【化 17】



式 (2-16)

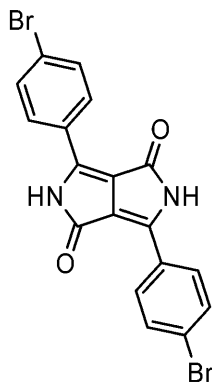


式 (2-17)

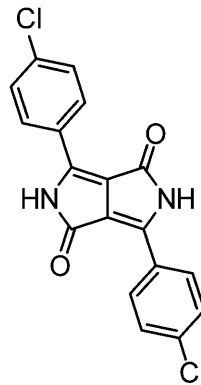


式 (2-18)

10



式 (2-19)



式 (2-20)

20

30

## 【0077】

本発明に用いることができる一般式(2)で表されるジケトピロロピロール顔料の中でも、式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)、式(2-19)、式(2-20)が明度、コントラスト、および結晶析出抑制効果の点から好ましい。特に、明度の点からは式(2-19)、式(2-20)が好ましい。また、式(2-3)、式(2-4)の $R^{18} \sim R^{20}$ は、炭素数4以上のアルキル基、または置換基を有しても良いフェニル基が、コントラストおよび結晶析出抑制効果の点から好ましい。これらが高コントラスト化、および結晶析出抑制に効果を発揮する理由は、炭素数4以上のアルキル基を有するカルボアミド基、フェニル基、*t*-ブチル基等のかさ高い置換基による立体障害効果によって、顔料の凝集が抑制されるためと考えられる。また、カルボアミド基、フェニル基、*t*-ブチル基を有するジケトピロロピロール顔料は、色特性も優れている。

40

## 【0078】

併用することができる染料としては、赤色、紫色を呈するものであり、油性染料、酸性染料、直接染料、塩基性染料のいずれかの形態を有するものであることが好ましい。

これらの中でも、キサンテン系油性染料、キサンテン系塩基性染料、キサンテン系酸性染料、を用いることが色相に優れるために好ましい。またこれらの染料をレ-キ化したレ-キ顔料、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有する酸性染料の無機塩、酸性染料と含窒素化合物との造塩化合物、酸性染料のスルホン酸アミド化合物等の形態であっても良

50

い。

【0079】

キサントン系油溶性染料としては、C.I.ソルベントレッド35、C.I.ソルベントレッド36、C.I.ソルベントレッド42、C.I.ソルベントレッド43、C.I.ソルベントレッド44、C.I.ソルベントレッド45、C.I.ソルベントレッド46、C.I.ソルベントレッド47、C.I.ソルベントレッド48、C.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド72、C.I.ソルベントレッド73、C.I.ソルベントレッド109、C.I.ソルベントレッド140、C.I.ソルベントレッド141、C.I.ソルベントレッド237、C.I.ソルベントレッド246、C.I.ソルベントバイオレット2、C.I.ソルベントバイオレット10などがあげられる。中でも、発色性の高いローダミン系油溶性染料であるC.I.ソルベントレッド35、C.I.ソルベントレッド36、C.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド109、C.I.ソルベントレッド237、C.I.ソルベントレッド246、C.I.ソルベントバイオレット2がより好ましい。

10

キサントン系塩基性染料としては、C.I.ベーシックレッド1(ローダミン6GCP)、8(ローダミンG)、C.I.ベーシックバイオレット10(ローダミンB)等があげられる。中でも発色性に優れる点において、C.I.ベーシックレッド1、C.I.ベーシックバイオレット10を用いることが好ましい。

キサントン系酸性染料としては、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を用いることが好ましい。

20

中でも、耐熱性、耐光性の面で、キサントン系酸性染料である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388、あるいは、ローダミン系酸性染料である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289、アシッドローダミンG、C.I.アシッドバイオレット9を用いることがより好ましい。

これら染料の中でも、特に、発色性、耐熱性、耐光性に優れる点において、ローダミン系酸性染料であるC.I.アシッドレッド52を用いることが最も好ましい。

30

【0080】

上記の赤色顔料や黄色顔料、橙色顔料、染料と併用する場合、一般式(1)に記載されるナフトールアゾ顔料[A1]の含有量は、着色剤の合計100重量%中、10~90重量%、好ましくは20~80重量%である。この含有量の範囲にあることにより色度領域を広げることができる。

【0081】

(着色剤の微細化)

本発明のカラーフィルタ用着色剤は、着色組成物とした場合に高い明度および高いコントラストを得るため、必要に応じてソルトミリング処理等により、着色剤粒子の微細化を施すことにより、カラーフィルタ用着色剤として好適に使用することができる。着色剤の一次粒子径は、着色剤担体中への分散性を高めるために、10nm以上であることが好ましい。また、コントラストが高いフィルタセグメントを得るためには、50nm以下であることが好ましい。

40

【0082】

ソルトミリング処理とは、着色剤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、破砕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着色剤が破砕される。着色剤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

50

の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ着色剤を得ることができる。

【0083】

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。

【0084】

水溶性有機溶剤は、着色剤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以上の高沸点のものが好ましい。そのようなものとしては、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。これら水溶性有機溶剤は、着色剤の全重量を基準（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。

10

20

【0085】

着色剤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。ここで、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、かつ上記水溶性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、着色剤の全重量を基準（100重量％）として、2～200重量％の範囲であることが好ましい。

【0086】

<樹脂>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物に含まれる樹脂は、着色剤を分散するものであって、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。樹脂は、可視光領域の400～700nm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％以上の透明樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型感光性着色組成物の形態で用いる場合には、酸性置換基含有エチレン性不飽和単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。

30

【0087】

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、スチレン-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。

40

【0088】

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。

【0089】

酸性置換基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂とし

50

ては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性置換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、酸性置換基を有するアクリル樹脂、 $\alpha$ -オレフィン/(無水)マレイン酸共重合体、スチレン/スチ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、酸性置換基を有するアクリル樹脂、およびスチレン/スチ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、特に酸性置換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。

**【0090】**

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(i)や(ii)の方法によりエチレン性不飽和二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

10

**【0091】****[方法(i)]**

方法(i)としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と、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、エチレン性不飽和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、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

**【0092】**

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、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。

20

**【0093】**

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 $\alpha$ 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。

30

**【0094】**

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したりすること等もできる。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、テ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、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

**【0095】**

方法(i)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、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エチレン性不飽和単量体を付加反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

40

**【0096】****[方法(ii)]**

方法(ii)としては、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を使用し、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エチレン性不飽和単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

50

## 【0097】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、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用いてもかまわない。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 - パレロラクトン、ポリ - カプロラクトン、及び/又はポリ12 - 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。

10

## 【0098】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、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。

## 【0099】

着色剤を好ましく分散させるためには、樹脂の重量平均分子量(Mw)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。

20

## 【0100】

また、着色剤の分散性、安定性、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性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、顔料の分散性、塗膜における現像液浸透性、未硬化部分の現像液溶解性、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。また300 mg KOH/gを超えると、微細パターンが残らなくなる場合がある。

30

## 【0101】

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100重量部に対して、30重量部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重量部以下の量で用いることが好ましい。より好ましくは100 ~ 400重量部。さらに好ましくは160 ~ 320重量部である。このような顔料の構成比率により色度領域を広げることができる。

## 【0102】

## &lt;樹脂型分散剤&gt;

本発明における樹脂型分散剤は、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)を含有する。本発明の樹脂型分散剤は、ナフトールアゾ顔料[A1]に吸着する塩基性置換基を含む顔料親和性のユニットと、顔料担体と相溶性のあるユニットとを有し、ナフトールアゾ顔料[A1]の顔料担体への分散を安定化する働きをするものである。

40

## 【0103】

特に、ナフトールアゾ顔料[A1]と、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)と、さらに、後述の酸性置換基を有する色素誘導体とを用いると、流動性と分散性の両立といった優れた効果を発揮するために好ましい。

## 【0104】

樹脂型分散剤のなかでも、窒素原子を含む塩基性置換基を有する樹脂型分散剤は、より着色組成物の分散安定性に優れ、好ましいものである。

## 【0105】

50

本発明で用いる樹脂型分散剤の重量平均分子量としては、通常500～50000が好ましく、特に700～30000が好ましく、更に700～20000が好ましい。上記数平均分子量が500未満であると、顔料親和性基による立体反発の効果、顔料担体との相溶性の効果、並びに溶剤を用いた場合の顔料担体及び溶剤との相溶性の効果が少なく、顔料の凝集を防ぐことが困難となり、分散体の粘度が上昇してしまうことがある。又数平均分子量が50000以上であると、分散に必要な樹脂の添加量が多くなり、塗膜中の顔料濃度の低下を招く場合がある。

#### 【0106】

樹脂型分散剤のアミン価は、2～80mg KOH/gであることが好ましく、3～60mg KOH/gであることが特に好ましく、4～25mg KOH/gであることが更に好ましい。

10

アミン価が2mg KOH/g未満であると、顔料に十分吸着されず分散不良となる場合があり、80mg KOH/gを超えると、顔料担体中の酸性成分に対する吸着又は反応により、ナフトールアゾ顔料[A1]に対する吸着効率が悪くなり、分散不良となる場合がある。

#### 【0107】

樹脂型分散剤は、ビニル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリエーテル系、又はポリアミド系等の様々なタイプの樹脂系が使用できるが、樹脂設計が容易で諸耐性に優れたビニル系モノマー共重合体タイプが好ましく、具体的には、N,N-ジ置換アミノ基含有ビニルモノマー単位と、アルキル(メタ)アクリレートモノマー単位と、その他のビニル系モノマー単位との共重合体樹脂が好適であり、後述のとおり、特にこれらのブロック共重合体が、コントラストだけでなく明度の観点から、好ましい。

20

#### 【0108】

N,N-ジ置換アミノ基含有ビニルモノマー単位としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、又はN,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらのモノマー単位は、塩基性基含有モノマー単位として、ナフトールアゾ顔料[A1]へ吸着する。

30

#### 【0109】

アルキル(メタ)アクリレートモノマー単位としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、又はラウリル(メタ)アクリレート等の不飽和モノカルボン酸と炭素数1～18のアルキルアルコールとの反応で得られる(メタ)アクリルエステル類等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらのモノマー単位は、顔料担体親和性基として作用する。

#### 【0110】

その他のビニル系モノマー単位としては、(メタ)アクリロニトリル等のニトロ基含有ビニル系モノマー類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、又はベンジル(メタ)アクリレート等のビニル系芳香族モノマー類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、又はポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニル系モノマー類、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、又はダイアセトンアクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー類、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、又はジメチロール(メタ)アクリルアミド等のビニル系モノマー類、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、又はN-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアルコキシメチル基含有ビニル系モノマー類、エチレン、プロピレン、又はイソブレン等のオレフィン類、クロロ

40

50

ブレン、又はブタジエン等のジエン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、又はイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、又はプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類等が挙げられ、適宜目的に応じて使用されるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0111】

アリルアミン等の1級アミノ基含有モノマー単位を有する重合体、又は、ポリエチレンイミン、ポリエチレンポリアミン、ポリキシリレンポリ(ヒドロキシプロピレン)ポリアミン、若しくはポリ(アミノメチル化)エポキシ樹脂等を、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、又は、ポリエーテル樹脂等で変性した櫛形の塩基性置換基を有する樹脂型分散剤も挙げることができる。

10

【0112】

このような樹脂型分散剤の市販品としては、例えばビックケミー・ジャパン社のDISPERBYK161、162、163、164、166、167、168、174、182、183、184、185、2000、2001、2050、2150、2163、2164、BYK-LPN6919、21116、21324、日本ルーブリゾール社のSOLSPERSE11200、13240、13650、13940、24000、26000、28000、32000、32500、32550、32600、33000、34750、35100、35200、37500、38500、39000、53095、56000、71000、BASF社のEFKA4300、4330、4046、4060、4080、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

20

【0113】

本発明のカラーフィルタ用赤色着色組成物の樹脂型分散剤として、特に好ましいのは、塩基性共重合体ブロック(A)と、顔料担体親和性共重合体ブロック(B)とからなるブロック共重合体樹脂であり、塩基性共重合体ブロック(A)が、窒素原子を含む場合が好ましい。

以下、ブロック共重合体である樹脂型分散剤について説明する。

【0114】

(ブロック共重合体)

樹脂型分散剤は、顔料に吸着する部位(以下、吸着部と略記する。)と、顔料同士の凝集を防ぎ、分散性を高める効果をもたらす、顔料担体に対する親和性が高い部位(以下、親和性部と略記する。)を有する。ナフトールアゾ顔料[A1]に対する吸着部である塩基性共重合体ブロック(A)と、顔料担体に対する親和性部である顔料担体親和性共重合体ブロック(B)が、同一分子上に分かれて存在しているブロック共重合体を樹脂型分散剤として用いることにより、ナフトールアゾ顔料[A1]を、その色特性を損なうことなく、微細かつ低粘度で、しかも安定に分散した赤色着色組成物を提供することができる。

30

【0115】

ブロック共重合体を構成する塩基性共重合体ブロック(A)と、顔料担体親和性共重合体ブロック(B)は、それぞれ様々な樹脂系を選択することができるが、樹脂設計が容易でかつ諸耐性に優れたビニル系共重合体が望ましい。以下、各共重合体ブロックについて説明する。

40

【0116】

「塩基性共重合体ブロック(A)」

塩基性共重合体ブロック(A)の具体例として、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等のN,N-ジ置換アミノ基含有ビニル系モノマー単位を有する共重合体、アリルアミン等の1級アミノ基含有モノマー単位を有する重合体、

50

又は、ポリエチレンジイミン、ポリエチレンポリアミン、ポリキシリレンポリ(ヒドロキシポロピレン)ポリアミン、ポリ(アミノメチル化)エポキシ樹脂等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0117】

この中で、特に、ブロック共重合体の樹脂設計が容易でかつ諸耐性に優れたN, N - ジ置換アミノ基含有ビニル系モノマー単位を有する共重合体が好ましく、この場合、塩基性共重合体ブロック(A)中に含まれるN, N - ジ置換アミノ基含有ビニル系モノマー単位は60 ~ 100重量%、更に好ましくは、80 ~ 100重量%であり、N, N - ジ置換アミノ基含有ビニル系モノマー単位以外のビニル系モノマー単位としては顔料担体親和性共重合体ブロック(B)で説明するビニル系モノマー単位であることが好ましい。

10

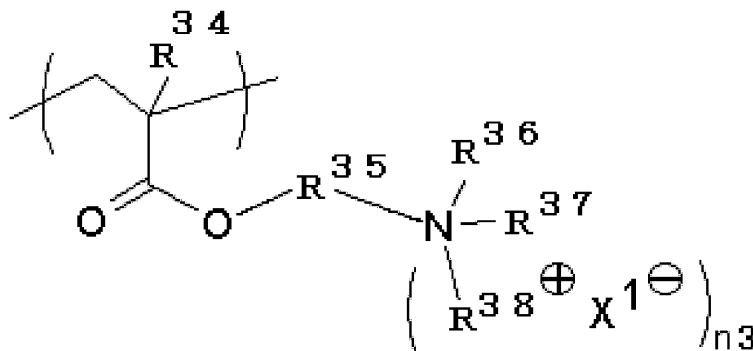
【0118】

さらに好ましくは、着色組成物の安定性の点で、下記の構造式で示される構成単位を有する。

【0119】

一般式(7)

【化18】



20

[一般式(7)中、R<sup>34</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>35</sup>は炭素数1 ~ 10のアルキレン基、アリーレン基、-CONH-R<sup>g</sup>-基、-COO-R<sup>h</sup>-基(但し、R<sup>g</sup>及びR<sup>h</sup>は直接結合、炭素数1 ~ 10のアルキレン基、又は炭素数1 ~ 10のエーテル基(-R'-O-R''- : R'及びR''は、各々独立にアルキレン基)である)を表す。n<sub>3</sub>は0又は1の整数であって、R<sup>36</sup> ~ R<sup>38</sup>は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、X<sup>1-</sup>はn<sub>3</sub> = 1である場合のカウンターアニオンを表す。]

30

【0120】

対アニオンのX<sup>1-</sup>としては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等が挙げられる。

【0121】

中でも、R<sup>36</sup> ~ R<sup>38</sup>はメチル基、エチル基、ベンジル基などが好ましく、X<sup>1-</sup>はCl<sup>-</sup>などが好ましく、R<sup>35</sup>はメチレン基、エチレン基などが好ましい。

40

また、n<sub>3</sub> = 1である、4級アンモニウム塩基を有する場合が好ましく、n = 0である、3級アミノ基を有する場合もまた好ましい。

【0122】

上記の如きアミノ基を含む繰り返し単位は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上のアミノ基を含む繰り返し単位は、該Bブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。

【0123】

一般式(7)の-N<sup>+</sup>R<sup>36</sup>R<sup>37</sup>R<sup>38</sup>において、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>及びR<sup>38</sup>のうち2つ以上が互いに結合して形成する環状構造となってもよく、例えば5 ~ 7員環の含窒素複素環単

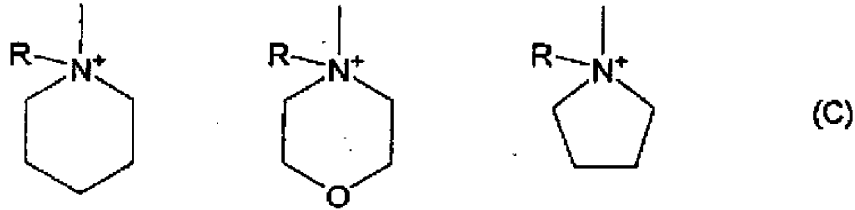
50

環又はこれらが2個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素複素環は芳香性を有さないものが好ましく、飽和環であればより好ましい。具体的には、例えば下記式(C)のものが挙げられる。

【0124】

式(C)

【化19】



10

【0125】

これらの環状構造は、さらに置換基を有していてもよい。 $-N^+R^{36}R^{37}R^{38}$ における $R^{36} \sim R^{38}$ として、より好ましいのは、置換基を有していてもよい炭素数1~3のアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基である。

【0126】

上記一般式(7)において、2価の連結基 $R^{35}$ としては、例えば、炭素数1~10のアルキレン基、アリーレン基、 $-CONH-R^g$ -基、 $-COO-R^h$ -基(但し、 $R^g$ 及び $R^h$ は直接結合、炭素数1~10のアルキレン基、又は炭素数1~10のエーテル基( $-R'-O-R''-$ : $R'$ 及び $R''$ は、各々独立にアルキレン基)である)が挙げられ、好ましくは $-COO-R^h$ -基である。 $-COO-R^h$ -基の中でも、 $R^h$ 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。

20

【0127】

上記一般式(7)で表される構成単位としては、(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(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが好ましく、特に顔料分散性の点から(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが好ましい。

30

これらの構成単位は、2種以上含有されていてもよい。

【0128】

また、本発明に係る顔料分散剤に上記一般式(7)の1つである4級アンモニウム八口ゲン塩が含まれていることは、例えば、以下の方法により確認することができる。試料単独または試料の有機溶剤溶液を純水と激しく攪拌し、水層に硝酸銀水溶液を加え、不溶物が発生することでイオン性八口ゲンの存在を検出できる。また、対となる4級アンモニウムは赤外線吸収スペクトル分析で $2900 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 及び $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を示すことで検出できる。

40

【0129】

「顔料担体親和性共重合体ブロック(B)」

顔料担体親和性共重合体ブロック(B)の前駆体であるモノマーとしては、アミノ基等の窒素原子を含む官能基を有さず、A-ブロックを構成するモノマーと共重合しうるものであれば特に制限は無い。

例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アク

50

リル酸 2 - エチルヘキシル、グリシジル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、エチルアクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル系モノマー； (メタ) アクリル酸クロライドなどの (メタ) アクリル酸塩系モノマー；酢酸ビニル系モノマー；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル系モノマーなどのコモノマーを共重合させたポリマー構造が挙げられる。

【0130】

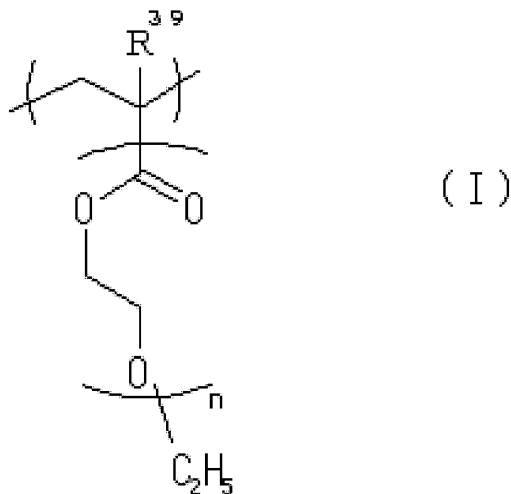
なかでも B - ブロックとしては、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートを共重合成分として含む (すなわち、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート由来の部分構造を含む) ものが好ましく、特に下記一般式 (I) で表される部分構造を有することが好ましい。

10

【0131】

一般式 (I)

【化20】



20

30

[一般式 (I) 中、n は 1 ~ 5 の整数を表し、R<sup>39</sup> は水素原子又はメチル基を表す。]

【0132】

一般式 (I) で表される部分構造は、B - ブロック中に 5 ~ 40 モル% 含まれていることが、特に好ましい。

【0133】

また、分散安定性を高める観点から、B - ブロック中に、さらに一般式 (I) で表される部分構造以外の (メタ) アクリル酸エステル系モノマーを前駆体とする構成単位を 50 ~ 90 モル% 含有することが好ましく、より好ましくは 60 ~ 80 モル% である。なかでも、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーとして、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル (メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチルを用いることで、着色組成物の分散性、安定性に優れるものとなるために好ましい。

40

【0134】

B - ブロック中に、一般式 (I) で表される部分構造を含むことで親水性が付与され現像液への溶解性が良化する。一方、さらに一般式 (I) で表される部分構造以外の (メタ) アクリル酸エステル系モノマーを前駆体とする構成単位を含むことでバインダー樹脂との相溶性が上がり、分散安定性が向上する。

【0135】

顔料担体親和性共重合体ブロック (B) には、アミノ基を含むビニル系モノマー単位は

50

0重量%であることが好ましいが、10重量%未満であれば含まれていても構わない。

【0136】

「ブロック共重合体の製造方法」

ブロック共重合体は、公知の方法で製造することができるが、特に、(1)リビング重合を用いる方法、又は(2)末端に官能基を有する塩基性共重合体ブロック(A)の前駆体(a)と末端に官能基を有する顔料担体親和性共重合体ブロック(B)の前駆体(b)とを反応させるポリマーカップリング法が好ましい。この中で、特に(1)リビング重合を用いた方法が好ましい。

【0137】

(1)リビング重合法

リビング重合法は、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。中でも、有機ハロゲン化物、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。

(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, Science, 1996, 272, 866

(参考文献5) 国際公開第96/30421号パンフレット

(参考文献6) 国際公開第97/18247号パンフレット

(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

【0138】

原子移動ラジカル重合法では、レドックス触媒として銅、ルテニウム、鉄、及びニッケル等の遷移金属錯体を用いて行われる。遷移金属錯体の具体的な例としては、塩化銅(I)、臭化銅(I)等の低原子価のハロゲン化遷移金属が挙げられるが、重合速度をコントロールするために、周知の方法に従って塩化銅(II)や臭化銅(II)等の高原子価の遷移金属を重合系に添加してもよい。

【0139】

上記金属錯体には有機配位子が使用される。有機配位子は、重合溶媒への可溶性及びレドックス共役錯体の可逆的な変化を可能にするために使用される。金属の配位原子としては、窒素原子、酸素原子、リン原子、及び硫黄原子等が挙げられるが、好ましくは窒素原子又はリン原子である。有機配位子の具体例としては、スパルテイン、2,2'-ピピリジル及びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス(ジメチルアミノエチル)アミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン、トリフェニルホスフィン、並びに、トリブチルホスフィン等が挙げられる。以上の触媒の中で、ハロゲン化銅とテトラエチレンジアミンとを組み合わせ用いて重合するのが重合速度、ブロック樹脂の分子量のコントロールの点で好ましい。

【0140】

前記の遷移金属と有機配位子とは、別々に添加して重合体中で金属錯体を生成させてもよいし、予め金属錯体を合成して重合系へ添加しても良い。特に、遷移金属が銅の場合、前者の方法が好ましく、ルテニウム、鉄、ニッケルは、後者の方法が好ましい。予め合成されるルテニウム、鉄、ニッケル錯体の具体例としては、トリストリフェニルホスフィノニ塩化ルテニウム( $Ru(Cl)_2(PPh_3)_3$ )、ピストリスフェニルホスフィ

10

20

30

40

50

ノニ塩化鉄 ( $\text{Fe}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ )、ピストリスフェニルホスフィノニ塩化ニッケル ( $\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及びピストリブチルホスフィノニ臭化ニッケル ( $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ ) 等が挙げられる。

【0141】

原子移動ラジカル重合法に使用される開始剤としては、公知のものを使用できるが、主に反応性の高い炭素ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物、及びハロゲン化スルホニル化合物等が用いられる。具体的に例示すると、プロモイソ酪酸エチル、プロモ酪酸エチル、クロロイソ酪酸エチル、クロロ酪酸エチル、パラトルエンスルホン酸クロライド、プロモエチルベンゼン、及びクロロエチルベンゼン等である。これらは単独又は併用で用いる。

10

【0142】

上記原子移動ラジカル重合において、原子移動ラジカル重合の開始剤は、合成される樹脂の分子量に応じて適宜選択されるが、ラジカル重合性モノマー全量に対し、好ましくは0.001~10モル%、より好ましくは0.01~1モル%の割合で用いられる。

【0143】

又、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物等の形態として、開始剤1モルに対して、好ましくは0.03~3モル、より好ましくは0.1~2モルの割合で用いられる。更に、その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物等の形態)1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは1.2~3モルの割合で用いられる。上記原子移動ラジカル重合の開始剤と遷移金属と配位子とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量等の点で好適となる。

20

【0144】

又、原子移動ラジカル重合の特性上、得られた樹脂の停止末端には活性な炭素-ハロゲン結合を有し、公知の方法でこれを変性して官能基を導入することができる。又官能基を有する重合開始剤により重合を行い、樹脂末端に官能基を導入して種々の反応に利用することができる。

【0145】

原子移動ラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、アニソール、メチルエチルケトン、又はシクロヘキサノン等の溶剤の存在下で進行させてもよい。特に重合速度の面からケトン系溶媒が好ましく、特にメチルエチルケトンが好ましい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる使用量とするのがよい。無溶剤又は少量の溶剤量でも、重合熱の制御等に関する安全性の問題は特に無く、むしろ溶剤削減によって経済性や環境対策等の面で好適である。

30

【0146】

重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点から、60~130の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。又、重合反応に際しては、酸素による重合触媒の失活を防ぐ為、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われるのが望ましい。

【0147】

又、重合反応終了後、重合反応系を好ましくは0以下、より好ましくは-78程度に冷却して反応を停止させ、周知の方法に従って、残存モノマー及び/又は溶剤の除去、適当な溶媒中での再沈殿、沈殿したポリマーの濾過は遠心分離、ポリマーの洗浄及び乾燥を行うことができる。必要に応じて周知の方法により重合系に含まれる遷移金属等を除去した後、揮発分を蒸発させることによって、本発明で用いるブロック樹脂を得ることが出来る。除去方法としては、テトラヒドロフラン、トルエン、又はメチルエチルケトン等の有機溶媒で反応混合液を希釈し、水・希塩酸やアミン水溶液等で洗浄、樹脂溶液を陽イオン交換樹脂又はキレート樹脂に接触させる方法、アルミナ・シリカ若しくはクレーのラム又はパッドに通す方法、還元剤やヒドロタルサイト類等の吸着剤を加えた後に濾過・遠心分離する方法等がある。処理の簡便さの面から、希釈された樹脂溶液に陽イオン交換

40

50

樹脂とハイドロタルサイト等の酸吸着剤等を投入攪拌し、イオン交換樹脂と酸吸着剤を濾別して樹脂溶液を得るのが好ましい。

【0148】

精製処理により樹脂溶液に水分が混入する場合は、本発明で用いるブロック樹脂と硬化剤との反応を阻害する場合があります、水と混和する溶剤を樹脂溶液に添加し、共沸脱水する等の処理で樹脂溶液から水分を除去するのが望ましい。

【0149】

本発明に使用する原子移動ラジカル重合では、一般的なラジカル重合中に発生する副反応を抑制するために、重合時に添加する原子移動ラジカル重合の開始剤とラジカル重合性モノマーとの仕込み比によって、樹脂の分子量や塩基性共重合体ブロック(A)又は顔料担体親和性共重合体ブロック(B)の比率を自由にコントロールできる。

10

【0150】

(2) ポリマーカップリング法

ポリマーカップリング法の塩基性共重合体ブロック(A)の前駆体(a)及び顔料担体親和性共重合体ブロック(B)の前駆体(b)の末端の官能基として好ましいものとして、具体的には、カルボキシル基、1級アミノ基、水酸基、及びアルコキシシリル基等が挙げられる。

【0151】

末端官能基を塩基性共重合体ブロック(A)の前駆体(a)及び顔料担体親和性共重合体ブロック(B)の前駆体(b)に導入する方法としては、上記挙げた官能基とチオール基を有する連鎖移動剤を用いて、ラジカル重合する方法が好ましい。カルボキシル基を有する連鎖移動剤としてはメルカプトプロピオン酸、1級アミノ基を有する連鎖移動剤としてはシステアミン、水酸基を有する連鎖移動剤としてはメルカプトエタノール、アルコキシシリル基を有する連鎖移動剤としては、3-メルカプトプロピルメチルメトキシシラン、及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランがそれぞれ例示できる。

20

【0152】

前駆体(a)と、前駆体(b)との反応は、例えば、以下の表4の組合せで公知の反応で可能である。

【0153】

【表4】

30

前駆体 (a) 末端基	前駆体 (b) 末端基	結合剤	反応
水酸基	水酸基	ポリイソシアネート化合物	重付加
アミノ基	アミノ基	ポリイソシアネート化合物 ポリエポキシ化合物	重付加
カルボキシル基	カルボキシル基	ポリエポキシ化合物	重付加
水酸基 1級アミノ基	カルボキシル基		脱水縮合
カルボキシル基	水酸基 1級アミノ基		脱水縮合
アルコキシシリル基	アルコキシシリル基	(水)	加水分解及び 脱アルコール縮合

40

【0154】

結合剤のポリイソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,

50

6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、2, 4, 6 - トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、ジアニジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、又は4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、又は2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。芳香族脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3 - ジイソシアネート - 1, 3 - ジメチルベンゼン、1, 4 - ジイソシアネート - 1, 4 - ジメチルベンゼン、1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 4 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又は1, 3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、メチル - 2, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、又は1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。又、一部上記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0155】

結合剤のポリエポキシ化合物としては、少なくとも2個のグリシジル基を有するポリエポキシ化合物が好ましい。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、又はペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物、ビスフェノールAあるいはビスフェノールFタイプの芳香族ポリエポキシ化合物、テトラグリシジルアミノフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、又は1, 3 - ビス(N, N - グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

#### 【0156】

塩基性共重合体ブロック(A)と顔料担体親和性共重合体ブロック(B)の構成重量比率及びそれぞれのブロックの重量平均分子量は、樹脂型分散剤全体の重量平均分子量及びアミン価が、前記の好適な範囲になるように任意に設計することが好ましい。

#### 【0157】

本発明の赤色着色組成物において、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤(c)の含有量は、着色剤100重量部に対し、好ましくは5~70重量部、更に好ましくは10~50重量部である。5重量部未満であると分散性が悪くなる場合があり、70重量部を超えると耐熱性、耐光性が悪くなる場合がある。

#### 【0158】

本発明においては、上記の樹脂型分散剤に加えて、他の樹脂型分散剤等を含んでも良く、酸性基を有する樹脂型分散剤を併用しても良い。

#### 【0159】

##### < 溶剤 >

溶剤は、着色剤を十分に樹脂中に分散させ、ガラス基板等の透明基板上に本発明の着色組成物を乾燥膜厚が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用いられる。

溶剤としては、1,2,3-トリクロロプロパン、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-プロパンジオール、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ノン、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、N-メチルピロリドン、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ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ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、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、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコール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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ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モノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、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、及び二塩基酸エステル等が挙げられる。

これらの溶剤は、1種を単独で、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ことができる。

#### 【0160】

中でも、本発明の着色剤の分散性が良好なことから、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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ノン等のケトン類を用いることが好ましい。

#### 【0161】

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100重量部に対し、800~4000重量部の量で用いることが好ましい。

#### 【0162】

<色素誘導体(e)>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、好ましくは、色素誘導体(e)を用いること

10

20

30

40

50

ができる。色素誘導体は、ナフトールアゾ顔料の分散に優れ、分散後のナフトールアゾ顔料の再凝集を防止する効果が大きいものである。

色素誘導体としては有機顔料、ベンズイミダゾロン系化合物、アクリドン系化合物、  
-ナフトール系化合物またはトリアジン化合物に塩基性置換基、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等があげられる。

#### 【0163】

特に有機顔料に酸性置換基またはその金属塩を有する色素誘導体を含有することが好ましい。有機顔料に酸性置換基またはその金属塩を有する色素誘導体は、顔料と樹脂型分散剤の顔料吸着をより促進し、顔料の分散性を向上させるため、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大きい。そのため、酸性置換基またはその金属塩を有する色素誘導体を用いて顔料を顔料担体中に分散してなる着色組成物を用いた場合には、安定性に優れたカラーフィルタが得られる。さらに、窒素原子を含む塩基性置換基を有する樹脂型分散剤と同時に使用することで、より分散性が向上するために好ましい。これは、顔料付近に配置している色素誘導体の酸性置換基と分散剤の塩基性置換基の酸塩基相互作用により、分散剤の顔料吸着を促すためと考えられる。

10

#### 【0164】

すなわち、本発明で用いることができる色素誘導体 ( e ) の構造は、下記一般式 ( 5 2 ) で示される化合物である。

P - L n 一般式 ( 5 2 )

[ 一般式 ( 5 2 ) 中、

P : 有機顔料残基、ベンズイミダゾロン残基、アクリドン残基、  
-ナフトール残基またはトリアジン残基

L : 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、  
n : 1 ~ 4 の整数である。 ]

20

#### 【0165】

P の有機顔料残基を構成する有機顔料としては、例えば、ジケトピロロピロール系顔料 ; アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料 ; 銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料 ; アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料 ; キナクリドン系顔料 ; ジオキサジン系顔料 ; ペリノン系顔料 ; ペリレン系顔料 ; チアインジゴ系顔料 ; イソインドリン系顔料 ; イソインドリノン系顔料 ; キノフタロン系顔料 ; スレン系顔料 ; 金属錯体系顔料等が挙げられる。

30

#### 【0166】

中でも、P の有機顔料残基を構成する有機顔料が、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チアインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料である場合は、主顔料に対して色味が近く、調色しやすいためより好ましく、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、チアインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、が特に好ましい。

40

#### 【0167】

P の - ナフトール残基を構成する - ナフトールは、アルキル基 ( メチル基、エチル基、ブチル基等 )、アミノ基、アルキルアミノ基 ( ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基等 )、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基 ( メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等 )、ハロゲン ( 塩素、臭素等 )、フェニル基 ( アルキル基、アミノ基、アル

50

キルアミノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン等で置換されていてもよい)、およびフェニルアミノ基(アルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン等で置換されていてもよい)等の置換基を有していてもよい - ナフトールである。

【0168】

Lの酸性置換基としては、たとえばスルホン酸、カルボン酸、リン酸等が挙げられる。

【0169】

色素誘導体を含むことにより、色素誘導体なしでは分散の難しい顔料の場合も、分散性、流動性、保存安定性に優れた顔料組成物とすることができ好ましく、流動性、保存安定性に優れた顔料組成物とせしめることができる。

10

【0170】

さらに本願発明の着色剤はアゾ系色素であるため、色素誘導体もアゾ系の色素誘導体であることが望ましい。アゾ色素と色素誘導体の組合せは、色素誘導体の顔料への吸着性が高まり、微細な顔料粒子がより安定な状態で存在すると考えられる。

【0171】

本発明において、色素誘導体(e)の配合量は、分散性向上の点から、着色剤100重量部に対し、好ましくは1重量部以上、さらに好ましくは5重量部以上、最も好ましくは10重量部以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、着色剤100重量部に対し、好ましくは25重量部以下、最も好ましくは20重量部以下である。

20

【0172】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、さらに光重合性単量体及び/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(レジスト材)として使用することが出来る。

【0173】

<光重合性単量体>

本発明に用いる光重合性単量体には、紫外線や熱などにより硬化して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。

【0174】

光重合性単量体としては、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、シクロヘキシルメタアクリレート、 $\alpha$ -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、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、1,6-ヘキサ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ールヘキサメタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、トリシクロデカニルメタアクリレート、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、アクリル酸、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。

30

40

【0175】

光重合性単量体の含有量は、着色剤100重量部に対し、5~400重量部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10~300重量部であることがより好ましい。

50

## 【0176】

## &lt;光重合開始剤&gt;

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フトリソグラフィ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感光性着色組成物の形態で調製することができる。

## 【0177】

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-モルフォリル)フェニル]-1-ブタノン、又は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、又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、又は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、又は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-ピペロニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-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-(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-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-,2-(0-ベンゾイルオキシム)]、又は0-(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、又は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。

これらの光重合開始剤は、1種を単独で、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ことができる。

## 【0178】

光重合開始剤の含有量は、着色剤100重量部に対し、5~200重量部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重量部であることがより好ましい。

## 【0179】

## &lt;増感剤&gt;

さらに、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、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

10

20

30

40

50

、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、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、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、オキソノー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、又はミヒラーケトン誘導体、 $\alpha$ -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', 又は 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。

これらの増感剤は、1種を単独で、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ことができる。

#### 【0180】

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。

#### 【0181】

増感剤の含有量は、着色組成物中に含まれる光重合開始剤100重量部に対し、3~60重量部であることが好ましく、光硬化性、現像性の観点から5~50重量部であることがより好ましい。

#### 【0182】

##### <酸化防止剤>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤は、カラーフィルタ用着色組成物に含まれる光重合開始剤や熱硬化性化合物が、熱硬化やITOアニール時の熱工程によって酸化し黄変することを防ぐため、塗膜の透過率を高くすることができる。そのため、酸化防止剤を含むことで、加熱工程時の酸化による黄変を防止し、高い塗膜の透過率を得る事ができる。

#### 【0183】

本発明における「酸化防止剤」とは、紫外線吸収機能、ラジカル補足機能、または、過氧化物分解機能を有する化合物であればよく、具体的には、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、イオウ系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒドロキシルアミン系、サルチル酸エステル系、およびトリアジン系の化合物があげられ、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤等が使用できる。

#### 【0184】

これらの酸化防止剤の中でも、塗膜の透過率と感度の両立の観点から、好ましいものとしては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤またはイオウ系酸化防止剤が挙げられる。また、より好ましくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、またはリン系酸化防止剤である。

#### 【0185】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2, 4 - ビス〔(ラウリルチオ)メチル

10

20

30

40

50

〕 - o - クレゾール、 1, 3, 5 - トリス ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル )、 1, 3, 5 - トリス ( 4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル )、 2, 4 - ビス - ( n - オクチルチオ ) - 6 - ( 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ペンタエリスリトールテトラキス [ 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - ノニルフェノール、 2, 2' - イソブチリデン - ビス - ( 4, 6 - ジメチル - フェノール )、 4, 4' - ブチリデン - ビス - ( 2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール )、 2, 2' - チオ - ビス - ( 6 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール )、 2, 5 - ジ - t - アミル - ヒドロキノン、 2, 2' - チオジエチルビス - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) - プロピオネート、 1, 1, 3 - トリス - ( 2' - メチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル ) - ブタン、 2, 2' - メチレン - ビス - ( 6 - ( 1 - メチル - シクロヘキシル ) - p - クレゾール )、 2, 4 - ジメチル - 6 - ( 1 - メチル - シクロヘキシル ) - フェノール、 N, N - ヘキサメチレンビス ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナムアミド ) 等が挙げられる。その他ヒンダードフェノール構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

10

## 【 0 1 8 6 】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ビス ( N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、N, N - ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、2 - メチル - 2 - ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) アミノ - N - ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) プロピオンアミド、テトラキス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ( 1, 2, 3, 4 - ブタントラカルボキシレート、ポリ [ { 6 - ( 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル ) イミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ヘキサメチル { ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ]、ポリ [ ( 6 - モルホリノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル ) { ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ヘキサメチン { ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ]、コハク酸ジメチルと 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの重縮合物、N, N - 4, 7 - テトラキス [ 4, 6 - ビス { N - ブチル - N - ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) アミノ } - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル ] - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 - ジアミン等が挙げられる。その他ヒンダードアミン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

20

30

## 【 0 1 8 7 】

リン系酸化防止剤としては、トリス ( イソデシル ) フォスファイト、トリス ( トリデシル ) フォスファイト、フェニルイソオクチルフォスファイト、フェニルイソデシルフォスファイト、フェニルジ ( トリデシル ) フォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、ジフェニルトリデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリス ( ノニルフェニル ) フォスファイト、4, 4' - イソプロピリレンジフェノールアルキルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、トリスジノニルフェニルフォスファイト、トリス ( 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイト、トリス ( ビフェニル ) フォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ ( 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ ( ノニルフェニル ) ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニルビスフェノール A ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラトリデシル 4, 4' - ブチリデンビス ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール ) ジフォスファイト、ヘキサトリデシル 1, 1, 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル ) ブタントリフォスファイト、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォ

40

50

スファイトジエチルエステル、ソジウムビス(4-t-ブチルフェニル)フォスファイト、ソジウム-2,2-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)-フォスファイト、1,3-ビス(ジフェノキシフォスフォニロキシ)-ベンゼン、亜リン酸エチルビス(2,4-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル)等が挙げられる。その他フォスファイト構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0188】

イオウ系酸化防止剤としては、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス〔(オクチルチオ)メチル〕-o-クレゾール、2,4-ビス〔(ラウリルチオ)メチル〕-o-クレゾール等が挙げられる。その他チオエーテル構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

10

【0189】

ベンゾトリアゾール系酸化防止剤としては、ベンゾトリアゾール構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等を使用することが出来る。

【0190】

ベンゾフェノン系酸化防止剤として具体的には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2'ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5スルフォベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-クロロベンゾフェノン等が挙げられる。その他ベンゾフェノン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

20

【0191】

トリアジン系酸化防止剤としては、2,4-ビス(アリル)-6-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン等が挙げられる。その他トリアジン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0192】

サルチル酸エステル系酸化防止剤としては、サリチル酸フェニル、サリチル酸p-オクチルフェニル、サリチル酸p-tertブチルフェニル等が挙げられる。その他サルチル酸エステル構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

30

【0193】

これらの酸化防止剤は、1種を単独で、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ことができる。

【0194】

また酸化防止剤の含有量は、カラーフィルタ用感光性着色組成物の固形分重量を基準として、0.5~5.0重量%の場合、明度、感度が良好であるためより好ましい。

40

【0195】

<アミン系化合物>

また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、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。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、トリス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。

【0196】

<レベリング剤>

50

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性をよくするため、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造又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、ビッケミー社製 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、ビッケミー社製 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、着色組成物の全重量100重量%中、0.003~0.5重量%用いることが好ましい。

10

**【0197】**

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、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帯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

20

**【0198】**

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ダント型、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。

30

**【0199】**

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、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、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。

40

**【0200】**

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

50

やシリコーン系の界面活性剤が挙げられる。

【0201】

<硬化剤、硬化促進剤>

また本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、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、ジシアンジアミド、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）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、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、熱硬化性樹脂の全重量を基準（100重量部）として、0.01～15重量部が好ましい。

10

20

【0202】

<その他の添加剤成分>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させ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。

30

【0203】

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及びそのメチルエステル、t-ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォス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、着色剤の全重量100重量部に対し、0.1～10重量部の量で用いることができる。

【0204】

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、-（3,4-エポキシシクロヘキシル）メ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

40

50

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、着色剤の全重量100重量部に対し、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の量で用いることができる。

#### 【0205】

##### <着色組成物の製造方法>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、ナフトールアゾ顔料[A1]を含む着色剤と、樹脂型分散剤と、必要に応じて樹脂、溶剤(e)、色素誘導体(e)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、トリミックス、又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(顔料分散体)。また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、ナフトールアゾ顔料[A1]と、併用する赤色顔料や黄色顔料等のその他の着色剤と一緒に分散してもよく、別々に分散したものを混合して製造することもできる

10

#### 【0206】

また、カラーフィルタ用感光性着色組成物(レジスト材)として用いる場合には、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色組成物として調製することができる。溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色組成物は、前記顔料分散体と、光重合性単量体及び/または光重合開始剤と、必要に応じて、溶剤、その他の分散剤、及び添加剤等を混合して調整することができる。光重合開始剤は、着色組成物を調製する段階で加えてもよく、調製した着色組成物に後から加えてもよい。

20

#### 【0207】

##### <粗大粒子の除去>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、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、5 $\mu$ m以上の粗大粒子、好ましくは1 $\mu$ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 $\mu$ m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。このようにカラーフィルタ用着色組成物は、実質的に0.5 $\mu$ m以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは0.3 $\mu$ m以下であることが好ましい。

#### 【0208】

##### <カラーフィルタ>

本発明のカラーフィルタは、本発明のカラーフィルタ用着色組成物により形成されてなる少なくとも1つのフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタである。

30

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と、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントと、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントとを具備し、前記少なくとも1つの赤色フィルタセグメントが、本発明のカラーフィルタ用赤色着色組成物を用いて形成されることが好ましい。

#### 【0209】

緑色フィルタセグメントは、通常の色着色組成物を用いて形成することができる。緑色着色組成物は、例えば、C.I. Pigment Green 7、10、36、37、58等の緑色顔料を用いて得られる組成物である。緑色着色組成物には、C.I. Pigment Yellow 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等の黄色顔料を併用することができる。

40

50

## 【0210】

また、青色フィルタセグメントは、通常の青色着色組成物を用いて形成することができる。青色着色組成物は、例えばC.I. Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64等の青色顔料を用いて得られる組成物である。青色着色組成物には、C.I. Pigment Violet 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料を併用することができる。

## 【0211】

## &lt;カラーフィルタの製造方法&gt;

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法により、製造することができる。

10

## [印刷法]

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、あるいはブ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の制御も重要であり、分散剤や体質顔料によるインキ粘度の調整を行うこともできる。

## 【0212】

20

## [フォトリソグラフィ法]

フォトリソグラフィ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組成物として調製した感光性着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピコート、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0.2~5 $\mu\text{m}$ 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活性エネルギー線である紫外線露光を行う。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、着色組成物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。

30

## 【0213】

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、上記着色組成物を塗布乾燥後、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。

## 【0214】

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。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。

40

## 【0215】

本発明の着色組成物は上記記載のいずれの方法にも用いることができるが、フォトリソグラフィ法に最も適している。

## 【0216】

透明基板あるいは反射基板上に各色フィルタセグメントを形成する前に、あらかじめブ

50

ラックマトリクスを形成することができる。ブラックマトリクスとしては、クロムやクロム/酸化クロムの多層膜、窒化チタニウムなどの無機膜や、遮光剤を分散した樹脂膜が用いられるが、これらに限定されない。また、前記の透明基板あるいは反射基板上に薄膜トランジスター(TFT)をあらかじめ形成しておき、その後に各色フィルタセグメントを形成することもできる。また本発明のカラーフィルタ上には、必要に応じてオーバーコート膜や柱状スペーサー、透明導電膜、液晶配向膜等が形成される。

【0217】

カラーフィルタは、シール剤を用いて対向基板と張り合わせ、シール部に設けられた注入口から液晶を注入したのち注入口を封止し、必要に応じて偏光膜や位相差膜を基板の外側に張り合わせるにより、液晶表示パネルが製造される。

10

【0218】

かかる液晶表示パネルは、ツイステッド・ネマティック(TN)、スーパー・ツイステッド・ネマティック(STN)、イン・プレーン・スイッチング(IPS)、ヴァーティカルリー・アライメント(VA)、オブティカルリー・コンベンセンド・ベンド(OCB)等のカラーフィルタを使用してカラー化を行う液晶表示モードに使用することができる。

【実施例】

【0219】

以下に、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中、「部」及び「%」とは「重量部」及び「重量%」をそれぞれ意味する。

20

【0220】

また、アゾ顔料の同定方法と、樹脂および樹脂型分散剤の酸価と、樹脂の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)と、樹脂型分散剤のアミン価と、樹脂型分散剤の4級アンモニウム塩価と、顔料の平均一次粒子径と、顔料の比表面積と、塗膜のコントラスト比との測定方法は以下の通りである。

【0221】

<アゾ顔料の同定方法>

本発明のアゾ顔料の同定は、ブルカー・ダルトニクス社製MALDI質量分析装置autoflexIII(以下、TOF-MSと称す)を用い、得られたマスペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる質量数との一致をもって同定した。

30

【0222】

<樹脂および樹脂型分散剤の酸価>

樹脂および樹脂型分散剤の酸価は、0.1Nの水酸化カリウム・エタノール溶液を用い、電位差滴定法によって求めた。樹脂および樹脂型分散剤の酸価は、固形分の酸価を示す。

【0223】

<樹脂の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)>

樹脂の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、TSKgelカラム(東ソー社製)を用い、RI検出器を装備したGPC(東ソー社製、HLC-8120GPC)で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)である。

40

【0224】

<樹脂型分散剤のアミン価>

樹脂型分散剤のアミン価は、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。樹脂型分散剤のアミン価は、固形分のアミン価を示す。

【0225】

<樹脂型分散剤の4級アンモニウム塩価>

樹脂型分散剤の4級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。下記

50

樹脂型分散剤の4級アンモニウム塩価は、固形分の4級アンモニウム塩価を示す。

【0226】

<顔料の平均一次粒子径>

顔料の平均一次粒子径は、透過型(TEM)電子顕微鏡を使用して、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測定した。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料一次粒子の粒径とした。次に、100個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積(重量)を、求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径とした。

【0227】

<顔料の比表面積>

顔料の比表面積の測定は、窒素吸着のBET法による自動蒸気吸着量測定装置(日本ベル社製「BELSORP18」)により行なった。

【0228】

<塗膜のコントラスト比の測定方法>

液晶ディスプレイ用バックライトユニットから出た光は、偏光板を通過して偏光され、ガラス基板上に塗布された着色組成物の乾燥塗膜を通過し、偏光板に到達する。偏光板と偏光板の偏光面が平行であれば、光は偏光板を透過するが、偏光面が直行している場合には光は偏光板により遮断される。しかし、偏光板によって偏光された光が着色組成物の乾燥塗膜を通過するとき、顔料粒子による散乱等が起こり、偏光面の一部にずれを生じると、偏光板が平行のときは偏光板を透過する光量が減り、偏光板が直行のときは偏光板を一部光が透過する。この透過光を偏光板上の輝度として測定し、偏光板が平行のときの輝度と、直行のときの輝度との比(コントラスト比)を算出した。

$$(\text{コントラスト比}) = (\text{平行のときの輝度}) / (\text{直行のときの輝度})$$

なお、輝度計としては色彩輝度計(トプコン社製「BM-5A」)、偏光板としては偏光板(日東電工社製「NPF-G1220DUN」)を用いた。なお、測定に際しては、不要光を遮断するために、測定部分に1cm角の孔を開けた黒色のマスクを当てた。

【0229】

まず、使用した色素誘導体について説明する。

<色素誘導体の構造式>

表5に、使用した酸性置換基を有する誘導体の基礎骨格と末端骨格についてまとめ、有機顔料残基の構造式を付記した。誘導体の構造式は、有機顔料残基に結合する酸性基Aを表5の当該末端骨格に置き換えたものである。

【0230】

10

20

30

【表5】

表5

色素誘導体	有機顔料残基	酸性置換基構造A
誘導体A	一般式(60)	SO <sub>3</sub> H
誘導体B	一般式(61)	SO <sub>3</sub> H
誘導体C	一般式(62)	SO <sub>3</sub> H
誘導体D	一般式(63)	SO <sub>3</sub> H
誘導体E	一般式(64)	SO <sub>3</sub> H
誘導体F	一般式(65)	SO <sub>3</sub> H
誘導体G	一般式(66)	SO <sub>3</sub> H
誘導体H	一般式(67)	SO <sub>3</sub> H
誘導体I	一般式(68)	SO <sub>3</sub> H
誘導体J	一般式(60)	SO <sub>3</sub> K
誘導体K	一般式(60)	COOH

10

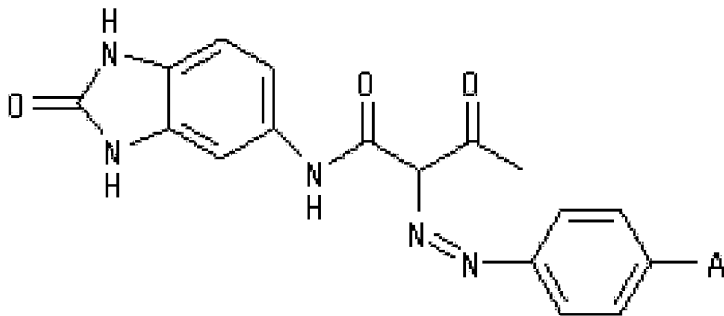
20

【0231】

アゾ系顔料

一般式(60)

【化21】



30

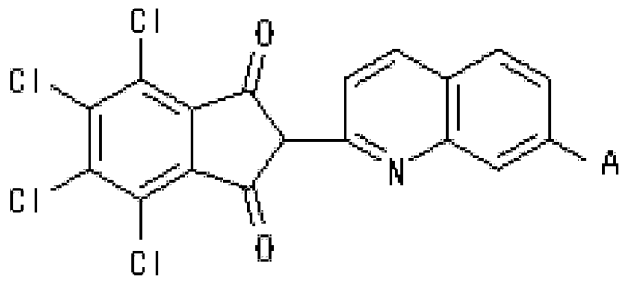
【0232】

キノフタロン系顔料

一般式(61)

40

## 【化 2 2】



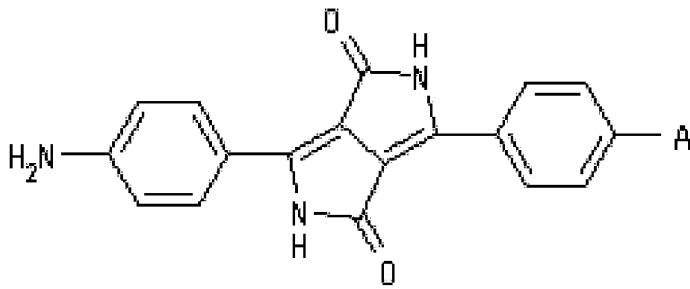
10

## 【 0 2 3 3】

ジケトピロロピロール系顔料

一般式 ( 6 2 )

## 【化 2 3】



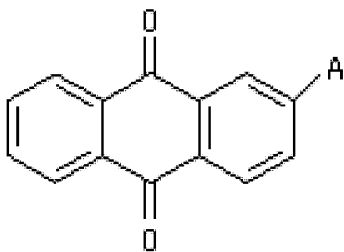
20

## 【 0 2 3 4】

アントラキノン系顔料

一般式 ( 6 3 )

## 【化 2 4】



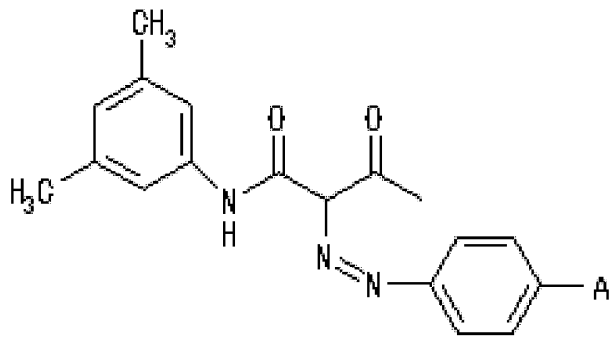
40

## 【 0 2 3 5】

アゾ系顔料

一般式 ( 6 4 )

【化 2 5】



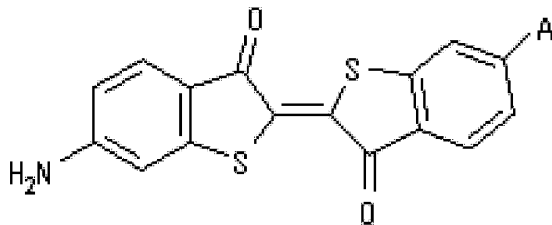
10

【 0 2 3 6】

チアインジゴ系顔料

一般式(65)

【化 2 6】



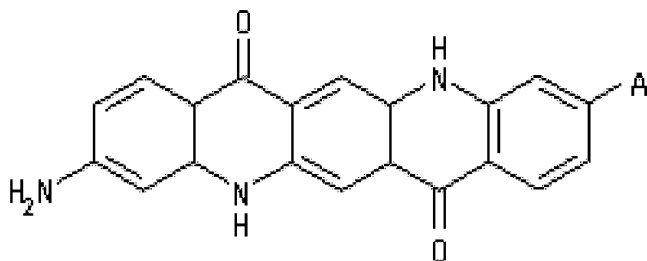
20

【 0 2 3 7】

キナクリドン系顔料

一般式(66)

【化 2 7】



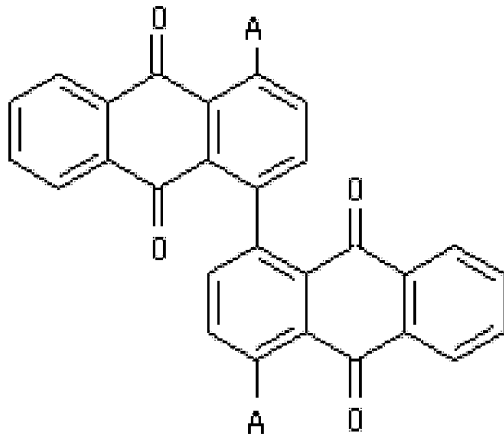
40

【 0 2 3 8】

アントラキノン系顔料

一般式(67)

## 【化 2 8】



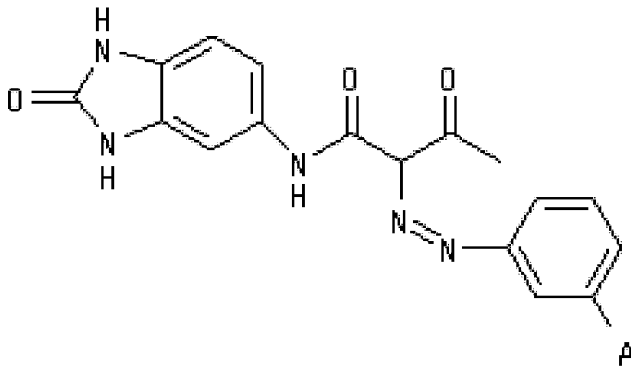
10

## 【 0 2 3 9】

アゾ系顔料

一般式 ( 6 8 )

## 【化 2 9】



20

30

## 【 0 2 4 0】

続いて、実施例および比較例に用いたアクリル樹脂溶液、樹脂型分散剤溶液、微細化顔料、顔料分散体、緑色感光性着色組成物、および青色感光性着色組成物の製造方法について説明する。

## 【 0 2 4 1】

<アクリル樹脂溶液の製造方法>

(アクリル樹脂溶液 1 の調整)

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ノン 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-ブ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シド変性アクリレート(東亜合成株式会社製「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(Mw) 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%になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテ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。

40

50

## 【0242】

(アクリル樹脂溶液2の調整)

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ノン370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、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M110)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で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、更に100で1時間反応を続けた。次に、容器内を空気に置換し、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部及びヒドロキノン0.1部を上記容器内に投入し、120で6時間反応を続け固形分価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で3.5時間反応させ、重量平均分子量(Mw)19000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2g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ノンを追加して活性エネルギー線硬化性樹脂であるアクリル樹脂溶液2を調製した。

10

## 【0243】

&lt;樹脂型分散剤の製造方法&gt;

(樹脂型分散剤D溶液)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン70部、n-ブチルアクリレート96.1部、スバルテイン2.8部、プロモイソ酪酸エチル1.9部を仕込み窒素気流下で40に昇温した。塩化第一銅1.1部を投入し、75まで昇温して重合を開始した。3時間重合後、重合溶液をサンプリングし、重合の固形分から重合収率が95%以上であることを確認し、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート3.9部、及びMEK30.0部を添加し、更に、重合を行った。2時間後重合溶液の固形分から重合収率が97%以上であることを確認し、室温に冷却して重合を停止した。得られた樹脂溶液100部をメチルエチルケトン100部で希釈し、カチオン交換樹脂「ダイアイオンPK228LH(三菱化学(株)製)」60部を添加し室温で1時間攪拌し、更に、中和剤として「キョーワード500SN(協和化学工業(株)製)」を部添加し30分攪拌を行った。濾過によりカチオン交換樹脂と吸着剤を取り除く事で重合触媒の残渣を取り除いた。更に、樹脂溶液を濃縮しエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換して固形分当たりのアミン価76mg KOH/g、重量平均分子量(Mw)9000、不揮発分が40重量%のブロック共重合体である、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤D溶液を得た。

20

30

## 【0244】

&lt;赤色着色剤の製造方法&gt;

(赤色着色剤1(R-1)の製造:アゾ化合物1)

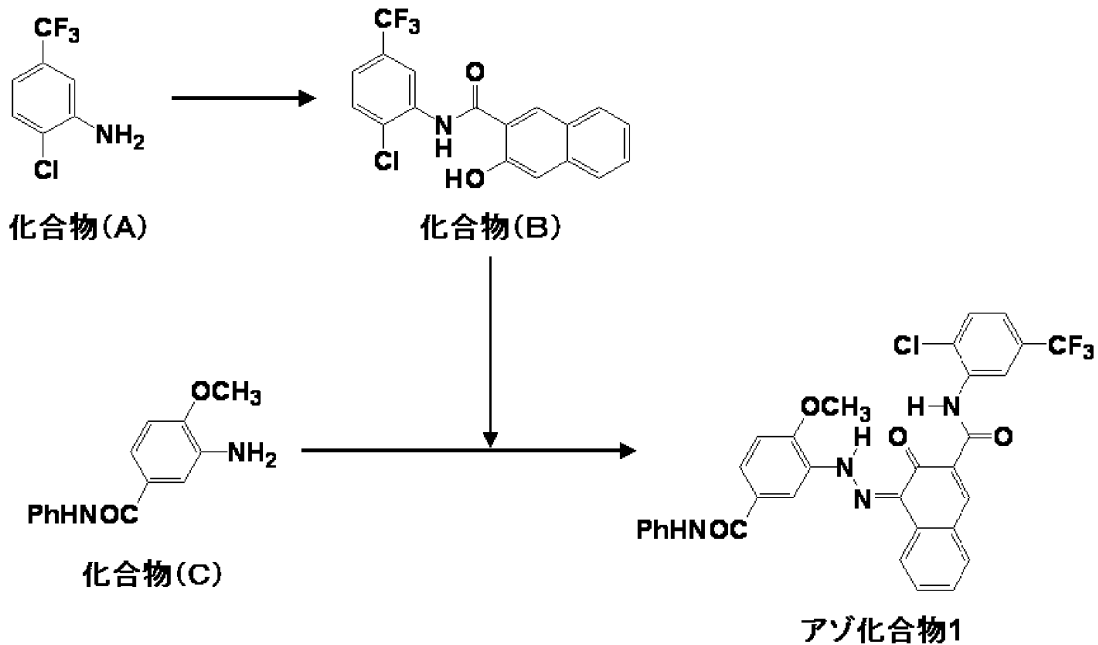
以下に、前記アゾ化合物1の具体的な合成方法をその反応スキーム(下記反応スキームA)とともに示す。本発明に係る他のアゾ化合物も同様のスキームに従って合成することができる。なお、アゾ化合物の製造方法(合成方法)は以下の方法に限定されるものではない。

40

## 【0245】

## 【化30】

## 反応スキームA



10

20

## 【0246】

## 化合物(B)の合成

トルエン573部に、2,3-ヒドロキシナフトエ酸90部、およびN,N-ジメチルホルムアミド1.2部を加え、85℃に加熱後、塩化チオニル556.3部を15分間で滴下した。滴下終了後、1時間還流した。別途調製した化合物(A)80.9部とトルエン264部を85℃に加熱した溶液に、上記反応溶液を30分間かけて滴下し、2時間加熱還流した。この反応液を95℃に冷却後、28%アンモニア水溶液8.0部および水20部を加え、95~100℃にて15分間攪拌後、トルエンおよび未反応の化合物(A)を水蒸気蒸留により除去した。析出した反応物をろ取り、熱湯で洗浄後、乾燥して化合物(B)を152部(収率:95.8%)を得た。

30

## 【0247】

## アゾ化合物1の合成

氷酢酸252.2部に化合物(C)36.3部を加えた後、35%塩酸39.1部を加え、-2~0℃になるよう冷却した。この溶液に25%亜硝酸ナトリウム水溶液42.2部を加えた後、0~5℃に保持しながら、30分間攪拌した。別途調製した前期の方法で得た化合物(B)50.7部と、25%水酸化ナトリウム溶液67.1部、水77.2部、イソプロピルアルコール680部からなる混合溶液に、この反応溶液を15分間で滴下した。滴下終了後、室温で30分間攪拌した後、さらに、80℃に保持しながら攪拌し、析出した反応物をろ取り、熱湯およびメタノールで洗浄後、乾燥してアゾ色素1を85.9部(収率:98%)を得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物1であることを同定した。

40

## 【0248】

次に、上記アゾ化合物1を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所社製)に仕込み、60℃で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1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、80℃で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤1(R-1)を得た。平均一次粒子径は38nmであった。

## 【0249】

50

(赤色着色剤 2 (R - 2) の製造 : アゾ化合物 2 )

赤色着色剤 1 (R - 1) の製造で使用した化合物 (A) 80 . 9 部のかわりに、3 - アミノベンズトリフロリド 66 . 8 部を使用した以外は、赤色着色剤 1 (R - 1) の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物 2 を 80 . 0 部 (収率 98 %) 得た。TOF - MS による質量分析の結果、アゾ化合物 2 であることを同定した。

【0250】

次に、上記アゾ化合物 2 を 80 部、塩化ナトリウム 800 部、およびジエチレングリコール 90 部をステンレス製 1 ガロンニードー (井上製作所社製) に仕込み、60 で 6 時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を 3 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 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、80 で一昼夜乾燥し、78 部の赤色着色剤 2 (R - 2) を得た。平均一次粒子径は 42 nm であった。

10

【0251】

(赤色着色剤 3 (R - 3) の製造 : アゾ化合物 3 )

赤色着色剤 1 (R - 1) の製造で使用した 3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニリド 36 . 3 部のかわりに、3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアミド 24 . 9 部を使用した以外は、赤色着色剤 1 (R - 1) の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物 3 を 80 . 0 部 (収率 97 %) 得た。TOF - MS による質量分析の結果、アゾ化合物 3 であることを同定した。

【0252】

次に、上記アゾ化合物 3 を 80 部、塩化ナトリウム 800 部、およびジエチレングリコール 90 部をステンレス製 1 ガロンニードー (井上製作所社製) に仕込み、60 で 6 時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を 3 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 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、80 で一昼夜乾燥し、78 部の赤色着色剤 3 (R - 3) を得た。平均一次粒子径は 45 nm であった。

20

【0253】

(赤色着色剤 4 (R - 4) の製造 : アゾ化合物 4 )

赤色着色剤 1 (R - 1) の製造で使用した化合物 (A) 80 . 9 部のかわりに、3 - アミノベンズトリフロリドを 66 . 8 部、および 3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニリドのかわりに、3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアミド 24 . 9 部を使用した以外は、赤色着色剤 1 (R - 1) の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物 4 を 80 . 0 部 (収率 97 %) 得た。TOF - MS による質量分析の結果、アゾ化合物 4 であることを同定した。

30

【0254】

次に、上記アゾ化合物 4 を 80 部、塩化ナトリウム 800 部、およびジエチレングリコール 90 部をステンレス製 1 ガロンニードー (井上製作所社製) に仕込み、60 で 6 時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を 3 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 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、80 で一昼夜乾燥し、78 部の赤色着色剤 4 (R - 4) を得た。平均一次粒子径は 39 nm であった。

40

【0255】

(赤色着色剤 5 (R - 5) の製造 : アゾ化合物 5 )

赤色着色剤 1 (R - 1) の製造で使用した化合物 (A) のかわりに、2 - アミノベンズトリフロリドを 66 . 8 部、および 3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニリドのかわりに、3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアミドを 24 . 9 部使用した以外は、赤色着色剤 1 (R - 1) の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物 5 を 80 . 0 部 (収率 95 %) 得た。TOF - MS による質量分析の結果、アゾ化合物 5 であることを同定した。

【0256】

次に、上記アゾ化合物 5 を 80 部、塩化ナトリウム 800 部、およびジエチレングリコール 90 部をステンレス製 1 ガロンニードー (井上製作所社製) に仕込み、60 で 6 時

50

間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤5(R-5)を得た。平均一次粒子径は38nmであった。

【0257】

(赤色着色剤6(R-6)の製造：アゾ化合物6)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した化合物(A)のかわりに、5-クロロ-2-アミノベンズトリフロリド、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドを24.9部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物6を80.0部得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物6であることを同定した。

10

【0258】

次に、上記アゾ化合物6を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤6(R-6)を得た。平均一次粒子径は42nmであった。

【0259】

(赤色着色剤7(R-7)の製造：アゾ化合物7)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した化合物(A)のかわりに、3,5-ビス(トリフロオロメチル)アニリンを95.1部、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドを24.9部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物7を80.0部(収率96%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物7であることを同定した。

20

【0260】

次に、上記アゾ化合物7を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤7(R-7)を得た。平均一次粒子径は47nmであった。

30

【0261】

(赤色着色剤8(R-8)の製造：アゾ化合物8)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した化合物(A)のかわりに、4-フルオロ-3-アミノベンズトリフロリドを0.050mol量、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドを0.015mol量使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物8を7.97g(収率96%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物8であることを同定した。

40

【0262】

次に、上記アゾ化合物8を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤8(R-8)を得た。平均一次粒子径は42nmであった。

【0263】

(赤色着色剤9(R-9)の製造：アゾ化合物9)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した化合物(A)のかわりに、2-クロロ-5-

50

アミノベンズトリフロリドを74.3部、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドを24.9部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物9を80.0部(収率97%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物9であることを同定した。

【0264】

次に、上記アゾ化合物9を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤9(R-9)を得た。平均一次粒子径は41nmであった。

10

【0265】

(赤色着色剤10(R-10)の製造: アゾ化合物10)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した化合物(A)のかわりに、4-アミノベンズトリフロリドを66.8部、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズアミドを24.9部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物10を80.0部(収率95%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物10であることを同定した。

【0266】

次に、上記アゾ化合物10を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤10(R-10)を得た。平均一次粒子径は48nmであった。

20

【0267】

(赤色着色剤11(R-11)の製造: アゾ化合物11)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メチルベンズアミドを24.9部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物11を80.0部(収率97%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物11であることを同定した。

30

【0268】

次に、上記アゾ化合物11を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤11(R-11)を得た。平均一次粒子径は50nmであった。

【0269】

(赤色着色剤12(R-12)の製造: アゾ化合物12)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズ-(2'-クロロ-5'-トリフルオロメチル)アニリドを51.6部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物12を80.0部(収率96%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物12であることを同定した。

40

【0270】

次に、上記アゾ化合物12を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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

50

ウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤12(R-12)を得た。平均一次粒子径は38nmであった。

【0271】

(赤色着色剤13(R-13)の製造：アゾ化合物13)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した化合物(A)のかわりに、3-アミノベンズトリフロリドを66.8部、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、3-アミノ-4-メトキシベンズ-(3'-トリフルオロメチル)アニリドを46.5部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物13を80.0部(収率95%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物13であることを同定した。

10

【0272】

次に、上記アゾ化合物13を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1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、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤13(R-13)を得た。平均一次粒子径は36nmであった。

【0273】

(赤色着色剤14(R-14)の製造：アゾ化合物14)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、下記化合物(D)を44.7部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物14を80.0部(収率95%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物14であることを同定した。

20

【0274】

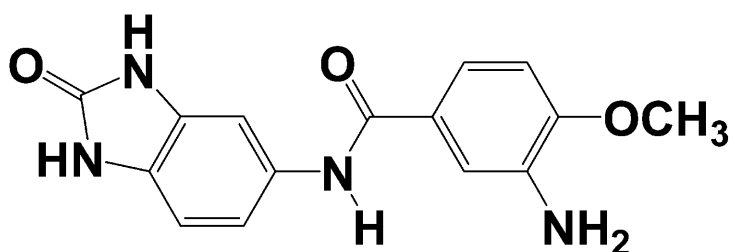
次に、上記アゾ化合物14を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリコール90部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80で一昼夜乾燥し、78部の赤色着色剤14(R-14)を得た。平均一次粒子径は40nmであった。

30

【0275】

化合物(D)

【化31】



40

【0276】

(赤色着色剤15(R-15)の製造：アゾ化合物15)

赤色着色剤1(R-1)の製造で使用した(A)のかわりに、3-アミノベンズトリフロリドを66.8部、および3-アミノ-4-メトキシベンズアニリドのかわりに、化合物(D)を44.7部使用した以外は、赤色着色剤1(R-1)の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物15を80.0部(収率97%)得た。TOF-MSによる質量分析の結果、アゾ化合物15であることを同定した。

【0277】

次に、上記アゾ化合物15を80部、塩化ナトリウム800部、およびジエチレングリ

50

コール 90 部をステンレス製 1 ガロンニードー（井上製作所社製）に仕込み、60 で 6 時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を 3 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 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、80 で一昼夜乾燥し、78 部の赤色着色剤 15 (R - 15) を得た。平均一次粒子径は 43 nm であった。

【0278】

（赤色着色剤 16 (R - 16) の製造：アゾ化合物 16）

赤色着色剤 1 (R - 1) の製造で使用した 3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニリドのかわりに、3 - アミノ - N - メチルベンズアミドを 27.0 部使用した以外は、赤色着色剤 1 (R - 1) の製造と同様の操作を行い、アゾ化合物 16 を 80.0 部（収率 97%）得た。TOF - MS による質量分析の結果、アゾ化合物 16 であることを同定した。

10

【0279】

次に、上記アゾ化合物 16 を 80 部、塩化ナトリウム 800 部、およびジエチレングリコール 90 部をステンレス製 1 ガロンニードー（井上製作所社製）に仕込み、60 で 6 時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を 3 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 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、80 で一昼夜乾燥し、78 部の赤色着色剤 16 (R - 16) を得た。平均一次粒子径は 43 nm であった。

【0280】

（赤色着色剤 17 (R - 17) の製造：アゾ化合物 1 のアシッドペースティング法による微細化）

20

濃硫酸 1200 部に赤色着色剤 1 (R - 1) の製造で得られたアゾ化合物 1 を 80 部加えて、40、3 時間攪拌した後、3 の冷水 24000 部にこの硫酸溶液を注入した。生成した析出物をろ過、水洗した後、80 で一昼夜乾燥し、78 部の赤色着色剤 17 (R - 17) を得た。平均一次粒子径は 65 nm であった。

【0281】

（赤色着色剤 18 (R - 18) の製造：アゾ化合物 1 / PR 176）

3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアニリド 125 部を水 2000 部に分散させ、氷を加えて温度 5 に調整し、35% 塩酸水溶液 205 部を加えて 1 時間攪拌後、亜硝酸ナトリウム 37.5 部を水 110 部に加えて調整した水溶液を添加して 2 時間攪拌した。80% 酢酸水溶液 380 部、25% 水酸化ナトリウム水溶液 418 部、および水 413 部からなる水溶液を加えて、ジアゾニウム塩水溶液とした。

30

一方、N - [2 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルフェニル] - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボアミド 154 部、N - [4 - (2 - オキソ - 2, 3 - ジヒドロ - 1H - ベンズイミダゾール - 5 - イル)] - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボアミド 33.5 部、25% 水酸化ナトリウム水溶液 1344 部をメタノール 3500 部に溶解させ、カップラー溶液とした。

このカップラー溶液を上記 5 のジアゾニウム塩水溶液に 30 分かけて注入し、カップリング反応を行った。この時の pH は 4.4 であった。3 時間攪拌して、ジアゾニウム塩の消失を確認後、70 に加熱し、濾過、水洗、および 90 で 24 時間乾燥させ、アゾ化合物 1 のアゾ顔料と一般式 (6) で表されるアゾ顔料である C . I . ピグメントレッド 176 との混合物 309 部を得た。TOF - MS による質量分析の結果、アゾ化合物 1 のアゾ顔料および C . I . ピグメントレッド 176 のナフトールアゾ顔料の混合物の質量比は 82.1 : 17.9 であることを確認した。

40

【0282】

得られたアゾ化合物を、赤色着色剤 1 (R - 1) と同様のソルトミリング処理法で、赤色着色剤 18 (R - 18) を得た。平均一次粒子径は 32 nm であった。

【0283】

< その他の赤色着色剤の製造方法 >

（赤色着色剤 19 (RC - 1) の製造：PR 254）

50

市販の C . I . ピグメント レッド 254 ( P R 254 ) ( B A S F 社製「イルガフォアレッド B - C F」) 100 部、塩化ナトリウム 1200 部、およびジエチレングリコール 120 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、60 で 6 時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を 3 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 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、80 で一昼夜乾燥し、98 部の赤色着色剤 19 ( R C - 1 ) を得た。平均一次粒子径は 33 nm であった。

【0284】

(赤色着色剤 20 ( R C - 2 ) の製造 : P R 177 )

C . I . ピグメント レッド 254 ( B A S F 社製「イルガフォアレッド B - C F」) を、C . I . ピグメントレッド 177 ( P R 177 ) ( B A S F 社製「C R O M O P H T A L R E D A 2 B」) に変更した以外は、赤色着色剤 1 ( R C - 1 ) の製造と同様に行い、赤色着色剤 20 ( R C - 2 ) 97 部を得た。平均一次粒子径は 37 nm であった。

10

【0285】

(赤色着色剤 21 ( R C - 3 ) の製造 : P R 242 )

C . I . ピグメント レッド 254 ( B A S F 社製「イルガフォアレッド B - C F」) を、C . I . ピグメントレッド 242 ( P R 242 ) ( C l a r i a n t 社製の S a n d o r i n S c a r l e t 4 R F ) に変更した以外は、赤色着色剤 1 ( R C - 1 ) の製造と同様に行い、赤色着色剤 21 ( R C - 3 ) 98 部を得た。平均一次粒子径は 39 nm であった。

20

【0286】

(赤色着色剤 22 ( R C - 4 ) の製造 : P R 176 )

C . I . ピグメント レッド 254 ( B A S F 社製「イルガフォアレッド B - C F」) を、C . I . ピグメントレッド 176 ( P R 176 ) ( クラリアント社製「N o v o p e r m C a r m i n e H F 3 C」) に変更した以外は、赤色着色剤 1 ( R C - 1 ) の製造と同様に行い、赤色着色剤 22 ( R C - 4 ) 98 部を得た。平均一次粒子径は 35 nm であった。

【0287】

(赤色着色剤 23 ( R C - 5 ) の製造 : P O 38 )

C . I . ピグメント レッド 254 ( B A S F 社製「イルガフォアレッド B - C F」) を、C . I . ピグメントオレンジ 38 ( P O 38 ) ( クラリアント社製「N o v o p e r m R e d H F 部」) に変更した以外は、赤色着色剤 1 ( R C - 1 ) の製造と同様に行い、赤色着色剤 23 ( R C - 5 ) 97 部を得た。平均一次粒子径は 39 nm であった。

30

【0288】

(赤色着色剤 24 ( R C - 6 ) の製造 : 式 ( 2 - 19 ) )

還流管を付けたステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、モレキュラシーブで脱水した tert - アミルアルコール 200 部、およびナトリウム - tert - アミルアルコキシド 140 部を加え、攪拌しながら 100 に加熱し、アルコラート溶液を調製した。一方で、ガラス製フラスコに、コハク酸ジイソプロピル 88 部、4 - プロモベンゾニトリル 153.6 部を加え、攪拌しながら 90 に加熱して溶解させ、これらの混合物の溶液を調製した。この混合物の加熱溶液を、100 に加熱した上記アルコラート溶液中に、激しく攪拌しながら、2 時間かけて一定の速度でゆっくり滴下した。滴下終了後、90 にて 2 時間、加熱攪拌を継続し、ジケトピロロピロール系化合物のアルカリ金属塩を得た。さらに、ガラス製ジャケット付き反応容器に、メタノール 600 部、水 600 部、及び酢酸 304 部を加え、- 10 に冷却した。この冷却した混合物を、高速攪拌ディスペーサーを用いて、直径 8 cm のシェアディスクを 4000 rpm で回転させながら、この中に、75 まで冷却した先に得られたジケトピロロピロール系化合物のアルカリ金属塩溶液を、少量ずつ添加した。この際、メタノール、酢酸、および水からなる混合物の温度が常に - 5 以下の温度を保つように、冷却しながら、かつ、75 のジケトピロロピロール系化合物のアルカリ金属塩の添加する速度を調整しながら、およそ 120 分にわたって少量

40

50

ずつ添加した。アルカリ金属塩添加後、赤色の結晶が析出し、赤色の懸濁液が生成した。続いて、得られた赤色の懸濁液を5 にて限外濾過装置で洗浄後、濾別し赤色ペーストを得た。このペーストを0 に冷却したメタノール3500部にて再分散し、メタノール濃度約90%の懸濁液とし、5 にて3時間攪拌し、結晶転移を伴う粒子整粒および洗浄を行った。続いて、限外濾過機で濾別し、得られたジケトピロロピロール系化合物の水ペーストを、80 にて24時間乾燥させ、粉碎することにより式(2-19)で表わされる臭素化ジケトピロロピロール顔料150.8部を得た。

【0289】

上記で得られた式(2-19)で表わされる臭素化ジケトピロロピロール顔料100部、塩化ナトリウム1200部、およびジエチレングリコール120部をステンレス製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、60 で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1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、80 で一昼夜乾燥し、98部の赤色着色剤24(RC-6)を得た。平均一次粒子径は45nmであった。

10

【0290】

<その他の色の着色剤の製造方法>

(緑色着色剤1の製造: PG58)

フタロシアニン系緑色顔料C.I.ピグメント グリーン 58(DIC社製「FASTOGEN GREEN A110」)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ガロンニードー(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8000部の温水に投入し、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部の緑色着色剤1を得た。緑色着色剤1の比表面積は75m<sup>2</sup>/gであった。

20

【0291】

(青色着色剤1の作製: PB15:6)

フタロシアニン系青色顔料C.I.ピグメント ブルー 15:6(トーヨーカラー株式会社製「LIONOL BLUE ES」、比表面積60m<sup>2</sup>/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ガロンニードー(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8000部の温水に投入し、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部の青色着色剤1を得た。青色着色剤1の比表面積は80m<sup>2</sup>/gであった。

30

【0292】

(紫色着色剤1の作製: PV23)

ジオキサジン系紫色顔料C.I.ピグメント バイオレット 23(トーヨーカラー株式会社製「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ガロンニードー(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8000部の温水に投入し、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部の紫色着色剤1を得た。紫色着色剤1の比表面積は95m<sup>2</sup>/gであった。

40

【0293】

<顔料分散体の製造方法>

(顔料分散体(DC-1): PR254)

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3時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20重量%の顔料分散体(DC-1)を作製した。

50

赤色着色剤 19 (RC - 1) : 11.0部  
(C.I.ピグメントレッド 254)

アクリル樹脂溶液 1 : 35.0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 (PGMAC) : 49.0部

樹脂型分散剤溶液 (分散剤 A) : 5.0部

「DISPERBYK 2000」(ビッケミー・ジャパン社製)

不揮発分 40重量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/ブトキシエタノール溶液

【0294】

(顔料分散体 (DC - 2) : PR177)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0.5 mm 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 3 時間分散した後、5.0 μm のフィルタで濾過し、不揮発成分が 20 重量% の顔料分散体 (DC - 2) を作製した。

赤色着色剤 20 (RC - 2) : 11.0部

(C.I.ピグメントレッド 177)

アクリル樹脂溶液 1 : 35.0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 (PGMAC) : 49.0部

樹脂型分散剤溶液 (分散剤 A) : 5.0部

【0295】

(顔料分散体 (DC - 3) : PR242)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0.5 mm 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 3 時間分散した後、5.0 μm のフィルタで濾過し、不揮発成分が 20 重量% の顔料分散体 (DC - 3) を作製した。

赤色着色剤 21 (RC - 3) : 11.0部

(C.I.ピグメントレッド 242)

アクリル樹脂溶液 1 : 35.0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 (PGMAC) : 49.0部

樹脂型分散剤溶液 (分散剤 A) : 5.0部

【0296】

(顔料分散体 (DC - 4) : PR176)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0.5 mm 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 3 時間分散した後、5.0 μm のフィルタで濾過し、不揮発成分が 20 重量% の顔料分散体 (DC - 4) を作製した。

赤色着色剤 22 (RC - 4) : 11.0部

(C.I.ピグメントレッド 176)

アクリル樹脂溶液 1 : 35.0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 (PGMAC) : 49.0部

樹脂型分散剤溶液 (分散剤 A) : 5.0部

【0297】

(顔料分散体 (DC - 5) : PO38)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0.5 mm 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 3 時間分散した後、5.0 μm のフィルタで濾過し、不揮発成分が 20 重量% の顔料分散体 (DC - 5) を作製した。

赤色着色剤 23 (RC - 5) : 11.0部

(C.I.ピグメントオレンジ 38)

アクリル樹脂溶液 1 : 35.0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（PGMAC）：49.0部  
樹脂型分散剤溶液（分散剤A）：5.0部

【0298】

（顔料分散体（DC-6）：臭素化ジケトピロロピロール顔料式（2-19））

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-250MKII」）で3時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20重量%の顔料分散体（DC-6）を作製した。

赤色着色剤24（RC-6）：11.0部

（臭素化ジケトピロロピロール顔料式（2-19））

アクリル樹脂溶液1：35.0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（PGMAC）：49.0部

樹脂型分散剤溶液（分散剤A）：5.0部

【0299】

その他の赤色着色剤を用いた顔料分散体について、表6に示す。

【0300】

【表6】

表6

顔料分散体	その他の赤色着色剤	
	名称	構造
DC-1	RC-1	PR254
DC-2	RC-2	PR177
DC-3	RC-3	PR242
DC-4	RC-4	PR176
DC-5	RC-5	PO38
DC-6	RC-6	式(2-19)

20

30

【0301】

< 緑色感光性着色組成物、青色感光性着色組成物の製造方法 >

（緑色感光性着色組成物1：PG58/PO38）

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-250MKII」）で5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20重量%の緑色顔料分散体を作製した。

緑色着色剤1（C.I.ピグメントグリーン58）：11.0部

アクリル樹脂溶液1：35.0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（PGMAC）：49.0部

樹脂型分散剤溶液（分散剤A）：5.0部

【0302】

続いて、下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1μmのフィルタで濾過して、緑色感光性着色組成物1を作製した。

緑色顔料分散体：32.0部

顔料分散体（DC-5）：18.0部

アクリル樹脂溶液2：7.5部

光重合性単量体（東亜合成社製「アロニックスM-402」）：2.0部

50

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

光重合開始剤 (BASF社製「OXE-02」) : 1.5部

エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(0-アセチルオキシム)

シクロヘキサノン : 39.0部

【0303】

(青色感光性着色組成物1: PB15:6/PV23)

緑色着色剤1(C.I.ピグメント グリーン58)を青色着色剤1(C.I.ピグメント ブルー15:6)に変えた以外は、緑色顔料分散体と同様にして、不揮発分が20重量%の青色顔料分散体を得た。

【0304】

緑色着色剤1(C.I.ピグメント グリーン58)を紫色着色剤1(C.I.ピグメント バイオレット23)に変えた以外は、緑色顔料分散体と同様にして、不揮発分が20重量%の紫色顔料分散体を得た。

【0305】

続いて、緑色顔料分散体32.0部、顔料分散体(DC-5)18.0部の合計50.0部を青色分散体46.0部、紫色分散体4.0部の合計50.0部に置き換えた以外は緑色感光性着色組成物1と同様にして青色感光性着色組成物1を得た。

【0306】

[実施例1]

(顔料分散体(D-1))

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3時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20重量%の顔料分散体(D-1)を作製した。

赤色着色剤1(R-1) : 10.0部

アクリル樹脂溶液1 : 35.0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(PGMAC) : 49.0部

樹脂型分散剤溶液(分散剤A) : 5.0部

誘導体(誘導体A) : 1.0部

【0307】

[実施例2~39、比較例1~4]

(顔料分散体(D-2~43))

以下、顔料、樹脂型分散剤、誘導体を表7に示す組成に変更した以外は顔料分散体(D-1)と同様にして、顔料分散体(D-2~43)を調整した。

【0308】

10

20

30

【表7】

表7	顔料分散体	赤色着色剤		誘導体		樹脂型分散剤	
		名称	化学構造	名称	添加量	名称	添加量
実施例1	D-1	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例2	D-2	R-1	アゾ化合物1	誘導体B	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例3	D-3	R-1	アゾ化合物1	誘導体C	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例4	D-4	R-1	アゾ化合物1	誘導体D	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例5	D-5	R-1	アゾ化合物1	誘導体E	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例6	D-6	R-1	アゾ化合物1	誘導体F	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例7	D-7	R-1	アゾ化合物1	誘導体G	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例8	D-8	R-1	アゾ化合物1	誘導体H	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例9	D-9	R-1	アゾ化合物1	誘導体I	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例10	D-10	R-1	アゾ化合物1	誘導体J	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例11	D-11	R-1	アゾ化合物1	誘導体K	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例12	D-12	R-2	アゾ化合物2	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例13	D-13	R-3	アゾ化合物3	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例14	D-14	R-4	アゾ化合物4	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例15	D-15	R-5	アゾ化合物5	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例16	D-16	R-6	アゾ化合物6	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例17	D-17	R-7	アゾ化合物7	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例18	D-18	R-8	アゾ化合物8	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例19	D-19	R-9	アゾ化合物9	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例20	D-20	R-10	アゾ化合物10	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例21	D-21	R-11	アゾ化合物11	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例22	D-22	R-12	アゾ化合物12	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例23	D-23	R-13	アゾ化合物13	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例24	D-24	R-14	アゾ化合物14	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例25	D-25	R-15	アゾ化合物15	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例26	D-26	R-16	アゾ化合物16	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例27	D-27	R-17	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例28	D-28	R-18	アゾ化合物1/PR176	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例29	D-29	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	0.1部	樹脂型分散剤A	5部
実施例30	D-30	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	2部	樹脂型分散剤A	5部
実施例31	D-31	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	1部
実施例32	D-32	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	10部
実施例33	D-33	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤B	5部
実施例34	D-34	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤C	5部
実施例35	D-35	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤D	5部
実施例36	D-36	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤E	5部
実施例37	D-37	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤F	5部
実施例38	D-38	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	樹脂型分散剤G	5部
実施例39	D-39	R-1	アゾ化合物1	—	—	樹脂型分散剤A	5部
比較例1	D-40	R-1	アゾ化合物1	誘導体A	1部	—	—
比較例2	D-41	RC-2	PR177	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
比較例3	D-42	RC-4	PR176	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部
比較例4	D-43	RC-5	PO38	誘導体A	1部	樹脂型分散剤A	5部

10

20

30

## 【0309】

表中の略語を下記に記す。

< 塩基性基を有する樹脂型分散剤 >

・樹脂型分散剤A：DISPERBYK2000（ビッケミー・ジャパン社製）不揮発分40重量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/ブトキシエタノール溶液、アミン価4mg KOH/g

40

・樹脂型分散剤B：SOLSPERSE76500（ルーブリゾール社製）不揮発分50重量%酢酸ブチル溶液、アミン価10mg KOH/g

・樹脂型分散剤C：BYK-LPN21116（ビッケミー・ジャパン社製）不揮発分40重量%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ブチルエーテル/エタノール溶液、アミン価29mg KOH/g

・樹脂型分散剤D：前述。アミン価76mg KOH/g、Mw9000

・樹脂型分散剤E：BYK-LPN21715（ビッケミー・ジャパン社製）不揮発分60重量%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ブチルエーテル溶液、アミン価44mg KOH/g

・樹脂型分散剤F：EFKA-4300（BSAF社製）不揮発分80重量%プロピレ

50

ングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液、アミン価 56 mg KOH / g  
・樹脂型分散剤 G : B Y K - L P N 6 9 1 9 ( ビックケミー・ジャパン社製 ) 不揮発分  
60 重量% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / エタノール溶液、アミ  
ン価 74 mg KOH / g

【0310】

[カラーフィルタ用着色組成物(顔料分散体)の評価]

実施例および比較例で得られた顔料分散体(D-1~43)の粘度特性、色特性、およ  
びコントラスト比の評価を下記の方法で行った。表8に評価結果を示す。

【0311】

<粘度特性>

顔料分散体の粘度は、E型粘度計(東機産業社製「ELD型粘度計」)を用いて、25  
における初期粘度を測定した。別途、当該顔料分散体25gを、ガラス容器中密閉状態  
で、40、24時間静置した後、上記と同様の方法で粘度を測定し、経時粘度とした。

【0312】

<色特性評価>

ガラス基板上に、得られた感光性着色組成物を塗布し、70 で20分乾燥後、さらに  
230 で60分加熱して得られた基板の色度が、C光源において $x = 0.640$ 、 $y = 0.322$ になるような塗布基板を得た。得られた基板の明度(Y)を顕微分光光度計(オ  
リンパス光学社製「OSP-SP200」)で測定した。

【0313】

<コントラスト比(CR)>

得られた顔料分散体をスピンコーターを用いて、回転数を変えて乾燥膜厚が約1 $\mu$ m前  
後となるように3点の塗布基板を作製した。塗布後80 で30分、熱風オープンで乾燥  
したのち、それぞれ膜厚およびコントラスト比を測定し、3点のデータから膜厚が1 $\mu$ m  
におけるコントラスト比(CR)を一次相関法で求めた。

【0314】

10

20

【表 8】

表8	顔料分散体	初期粘度 [mPa·s]	明度	CR
実施例1	D-1	14	17.7	6200
実施例2	D-2	23	17.7	6100
実施例3	D-3	18	17.5	5400
実施例4	D-4	19	17.7	5500
実施例5	D-5	18	17.6	5300
実施例6	D-6	20	17.6	5200
実施例7	D-7	18	17.5	5300
実施例8	D-8	22	17.5	5200
実施例9	D-9	20	17.7	5800
実施例10	D-10	16	17.7	6000
実施例11	D-11	17	17.7	5900
実施例12	D-12	15	17.7	5800
実施例13	D-13	29	17.5	5800
実施例14	D-14	30	17.5	5600
実施例15	D-15	35	17.4	5300
実施例16	D-16	26	17.4	5200
実施例17	D-17	30	17.6	5200
実施例18	D-18	29	17.5	5600
実施例19	D-19	21	17.6	5500
実施例20	D-20	24	17.6	5700
実施例21	D-21	24	17.5	5800
実施例22	D-22	26	17.7	6200
実施例23	D-23	23	17.7	5900
実施例24	D-24	20	17.5	5800
実施例25	D-25	19	17.6	5900
実施例26	D-26	33	17.5	5600
実施例27	D-27	30	17.7	6200
実施例28	D-28	14	17.7	6300
実施例29	D-29	26	17.8	5400
実施例30	D-30	12	17.3	6500
実施例31	D-31	23	17.5	5700
実施例32	D-32	12	17.5	5900
実施例33	D-33	15	17.4	6300
実施例34	D-34	16	17.4	6000
実施例35	D-35	20	17.4	5600
実施例36	D-36	33	17.5	5900
実施例37	D-37	29	17.5	5700
実施例38	D-38	29	17.4	5800
実施例39	D-39	31	17.8	5200
比較例1	D-40	68	16.7	3100
比較例2	D-41	49	16.3	4800
比較例3	D-42	45	16.3	4700
比較例4	D-43	61	16.2	4300

10

20

30

40

一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料[A1]を含む着色剤と、酸性置換基を有する樹脂型分散剤とを含む本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、比較例の着色組成物に対して粘度が低く、明度・CRが高いという結果を得た。特に本発明の着色組成物のナフトールアゾ顔料[A1]は、既存の顔料であるC.I.ピグメントオレンジ38と比較して、C.I.ピグメントレッド254より青味で、C.I.ピグメントレッド177より黄味で、透過スペクトルの立ち上がり波長が570~590nmの範囲にあるため、液晶表示装置に一般的に用いられているバックライトの輝線に効果的に作用し、高い明度を得られた。またナフトールアゾ顔料と樹脂型分散剤とを併せて用いることで、顔料が一次粒子の状態では安定に存在することが可能となり、高いコントラスト比を同時に得ることが出来た。

10

## 【0316】

特にポリエステル骨格であり、酸性置換基として芳香族カルボン酸基を有する酸性樹脂型分散剤と塩基性置換基を有する色素誘導体とを含んでいる場合、より粘度が低く、CRが高い結果であった。

## 【0317】

また、特にAが、置換基を有してもよいフェニル基である場合、明度とCRに優位性が見られた。

## 【0318】

## [実施例40]

## (感光性着色組成物(DR-1))

下記の混合物(合計100部)を均一になるように攪拌混合した後、1.0μmのフィルタで濾過して、感光性着色組成物(DR-1)を得た。

(顔料分散体)	(計50部)	
顔料分散体(D-1)	: 20.0部	
顔料分散体(RC-1)	: 30.0部	
アクリル樹脂溶液2	: 7.5部	
光重合性単量体(東亜合成社製「アロニックスM-402」)	: 2.0部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート		
光重合開始剤(BASF社製「OXE-02」)	: 1.5部	
エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(0-アセチルオキシム)		30
シクロヘキサノン	: 39.0部	

20

30

## 【0319】

## [実施例41~84、比較例5~8]

## (感光性着色組成物(DR-2~49))

顔料分散体を表9に示す顔料分散体の種類および配合量に変えた以外は感光性着色組成物(DR-1)と同様にして感光性着色組成物(DR-2~49)を得た。各感光性着色組成物調整においては、顔料分散体の合計が50部となるように添加し、感光性着色組成物100部を調整した。

## 【0320】

40

【表 9】

表9	感光性 着色組成物	評価する顔料分散体		色合わせ用の顔料分散体 配合量					
		顔料 分散体	配合量	顔料分散体 (DC-1) (PR254)	顔料分散体 (DC-2) (PR177)	顔料分散体 (DC-3) (PR242)	顔料分散体 (DC-4) (PR176)	顔料分散体 (DC-5) (PO38)	顔料分散体 (DC-6) (式(2-19))
実施例40	DR-1	D-1	19部	31部	—	—	—	—	—
実施例41	DR-2	D-2	17部	33部	—	—	—	—	—
実施例42	DR-3	D-3	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例43	DR-4	D-4	17部	33部	—	—	—	—	—
実施例44	DR-5	D-5	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例45	DR-6	D-6	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例46	DR-7	D-7	22部	28部	—	—	—	—	—
実施例47	DR-8	D-8	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例48	DR-9	D-9	19部	31部	—	—	—	—	—
実施例49	DR-10	D-10	19部	31部	—	—	—	—	—
実施例50	DR-11	D-11	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例51	DR-12	D-12	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例52	DR-13	D-13	23部	27部	—	—	—	—	—
実施例53	DR-14	D-14	19部	31部	—	—	—	—	—
実施例54	DR-15	D-15	17部	33部	—	—	—	—	—
実施例55	DR-16	D-16	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例56	DR-17	D-17	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例57	DR-18	D-18	21部	29部	—	—	—	—	—
実施例58	DR-19	D-19	17部	33部	—	—	—	—	—
実施例59	DR-20	D-20	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例60	DR-21	D-21	14部	36部	—	—	—	—	—
実施例61	DR-22	D-22	22部	28部	—	—	—	—	—
実施例62	DR-23	D-23	21部	29部	—	—	—	—	—
実施例63	DR-24	D-24	22部	28部	—	—	—	—	—
実施例64	DR-25	D-25	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例65	DR-26	D-26	17部	33部	—	—	—	—	—
実施例66	DR-27	D-27	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例67	DR-28	D-28	21部	29部	—	—	—	—	—
実施例68	DR-29	D-29	17部	33部	—	—	—	—	—
実施例69	DR-30	D-30	22部	28部	—	—	—	—	—
実施例70	DR-31	D-31	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例71	DR-32	D-32	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例72	DR-33	D-33	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例73	DR-34	D-34	20部	30部	—	—	—	—	—
実施例74	DR-35	D-35	19部	31部	—	—	—	—	—
実施例75	DR-36	D-36	24部	26部	—	—	—	—	—
実施例76	DR-37	D-37	18部	32部	—	—	—	—	—
実施例77	DR-38	D-38	21部	29部	—	—	—	—	—
実施例78	DR-39	D-39	14部	36部	—	—	—	—	—
実施例79	DR-40	D-1	22部	14部	14部	—	—	—	—
実施例80	DR-41	D-1	28部	10部	—	12部	—	—	—
実施例81	DR-42	D-1	20部	9部	—	—	21部	—	—
実施例82	DR-43	D-1	16部	—	9部	—	25部	—	—
実施例83	DR-44	D-1	17部	—	—	—	—	33部	—
実施例84	DR-45	D-1	22部	—	—	—	—	—	28部
比較例5	DR-46	D-40	24部	26部	—	—	—	—	—
比較例6	DR-47	D-41	25部	25部	—	—	—	—	—
比較例7	DR-48	D-42	23部	—	27部	—	—	—	—
比較例8	DR-49	D-43	17部	—	33部	—	—	—	—

10

20

30

40

50

## 【0321】

[カラーフィルタ用着色組成物(感光性着色組成物)の評価]

実施例および比較例で得られた感光性着色組成物(DR-1~49)の色特性、コントラスト比、耐熱性、耐光性、および異物評価を下記方法で行った。表9に評価結果を示す。

## 【0322】

&lt;色特性評価&gt;

感光性着色組成物(DR1~49)を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布し、次に70℃で20分乾燥し、超高压水銀ランプを用いて、積算光量150mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線露光を行い、23%のアルカリ現像液で現像を行い、ついで230℃で60分間加熱、放冷し、塗布基板を得た。230℃での

熱処理後で、C光源において $x = 0.658$ 、 $y = 0.325$ になるような塗布基板を得た。得られた基板の明度(Y)を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)で測定した。

【0323】

<コントラスト比(CR)>

塗膜の色特性評価と同様の手法で評価基板を作製した。得られた塗布基板のCRを測定した。

【0324】

<耐熱性評価>

100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピナーを用いて乾燥膜厚が $2.0\mu\text{m}$ になるように塗布し、次に70℃で20分乾燥し、超高圧水銀ランプを用いて、積算光量 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線露光を行い、230℃のアルカリ現像液で現像を行い、ついで230℃で60分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。得られた塗膜のC光源での色度([ $L^*(1)$ 、 $a^*(1)$ 、 $b^*(1)$ ])を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)を用いて測定した。さらにその後、耐熱性試験として250℃で1時間加熱し、C光源での色度([ $L^*(2)$ 、 $a^*(2)$ 、 $b^*(2)$ ])を測定し、下記計算式により、色差 $E_{ab}^*$ を求め、下記の3段階で評価した。

$$E_{ab}^* = \sqrt{((L^*(2) - L^*(1))^2 + (a^*(2) - a^*(1))^2 + (b^*(2) - b^*(1))^2)}$$

○ :  $E_{ab}^*$ が2.5未満

△ :  $E_{ab}^*$ が2.5以上、5.0未満

× :  $E_{ab}^*$ が5.0以上

【0325】

<耐光性評価>

耐熱性評価のときと同様の方法で塗膜基板を作製し、C光源での色度([ $L^*(1)$ 、 $a^*(1)$ 、 $b^*(1)$ ])を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)を用いて測定した。続いて、その基板の上に紫外線カットフィルター(ホヤ社製「COLORED OPTICAL BASS L38」)を貼り、 $470\text{W}/\text{m}^2$ のキセノンランプを用いて紫外線を100時間照射した後、C光源での色度([ $L^*(2)$ 、 $a^*(2)$ 、 $b^*(2)$ ])を測定し、上記計算式により、色差 $E_{ab}^*$ を求め、耐熱性のときと同様の基準で評価した。

【0326】

<塗膜異物評価>

100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピナーを用いて乾燥膜厚が $2.0\mu\text{m}$ になるように塗布し、次に70℃で20分乾燥し、超高圧水銀ランプを用いて、積算光量 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線露光を行い、230℃のアルカリ現像液で現像を行い、ついで230℃で60分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。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視野で観測可能な粒子の数をカウントした。下記の3段階で評価した。○は異物数が少なく良好であり、△は異物数が多いものの使用上問題ないレベル、×は異物による塗工ムラ(斑)が発生するため使用することはできない状態に相当する。

○ : 異物の数が10個未満

△ : 異物の数が10個以上、60個未満

× : 異物の数が60個以上

【0327】

10

20

30

40

【表 10】

表10	感光性 着色組成物	明度	CR	耐熱性	耐光性	塗膜 異物
実施例40	DR-1	19.1	7200	○	○	○
実施例41	DR-2	19	7100	○	○	○
実施例42	DR-3	18.9	6500	○	○	○
実施例43	DR-4	18.9	6500	○	○	○
実施例44	DR-5	18.9	6400	○	○	○
実施例45	DR-6	18.9	6300	○	○	○
実施例46	DR-7	18.9	6300	○	○	○
実施例47	DR-8	19	6200	○	○	○
実施例48	DR-9	18.9	6600	○	○	○
実施例49	DR-10	19	7000	○	○	○
実施例50	DR-11	19.1	7100	○	○	○
実施例51	DR-12	19	7200	○	○	○
実施例52	DR-13	19	7000	○	○	○
実施例53	DR-14	18.9	6600	○	○	○
実施例54	DR-15	18.9	6400	○	○	○
実施例55	DR-16	18.9	6300	○	○	○
実施例56	DR-17	18.9	6200	○	○	○
実施例57	DR-18	18.9	6900	○	○	○
実施例58	DR-19	18.9	6700	○	○	○
実施例59	DR-20	19	6600	○	○	○
実施例60	DR-21	19	6900	○	○	○
実施例61	DR-22	19	7200	○	○	○
実施例62	DR-23	19	7200	○	○	○
実施例63	DR-24	18.9	7300	○	○	○
実施例64	DR-25	18.9	7200	○	○	○
実施例65	DR-26	18.9	6400	○	○	○
実施例66	DR-27	19	7000	○	○	○
実施例67	DR-28	19	7400	○	○	○
実施例68	DR-29	19.1	6400	○	○	○
実施例69	DR-30	18.7	7400	○	○	○
実施例70	DR-31	18.8	6800	○	○	○
実施例71	DR-32	18.8	7000	○	○	○
実施例72	DR-33	18.9	7200	○	○	○
実施例73	DR-34	18.9	7000	○	○	○
実施例74	DR-35	18.7	6600	○	○	○
実施例75	DR-36	18.7	6800	○	○	○
実施例76	DR-37	18.7	6700	○	○	○
実施例77	DR-38	18.7	6800	○	○	○
実施例78	DR-39	19.1	6300	○	○	○
実施例79	DR-40	18.6	7200	○	○	○
実施例80	DR-41	18.8	7100	○	○	○
実施例81	DR-42	18.6	7000	○	○	○
実施例82	DR-43	18.6	7000	○	○	○
実施例83	DR-44	18.9	6800	○	○	○
実施例84	DR-45	19	7200	○	○	○
比較例5	DR-46	18	4100	△	△	△
比較例6	DR-47	17.7	5900	×	△	△
比較例7	DR-48	17.5	5600	△	×	△
比較例8	DR-49	17.5	5900	×	△	×

一般式(1)で示されるナフトールアゾ顔料[A1]を含む着色剤と、塩基性置換基を有する樹脂型分散剤物である樹脂型分散剤(c)とを含む本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、いずれも明度およびCRが高く、かつ耐熱性・耐光性・塗膜異物の結果が良好であった。

【0329】

また、さらに色素誘導体を含む感光性着色組成物は、色素誘導体を含まない感光性着色組成物もよりCRが良好であった。

【0330】

これに対し、ナフトールアゾ顔料[A1]を含まない感光性着色組成物は、諸耐性が悪く、明度も低い結果であった。

10

【0331】

[カラーフィルタの製造例]

本発明の赤色感光性着色組成物1と、緑色感光性着色組成物1および青色感光性着色組成物1とを用いて、基板上にスピコートにより、乾燥膜厚が1.7 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥し、塗膜と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い、その後、スプレーによりアルカリ現像液を噴霧して未硬化部を除去し所望のパターンを形成したのち230にて1時間加熱した。同様の操作を、緑色、青色についても繰り返して行い、カラーフィルタを製造することにより、明度が高く、諸耐性に優れた、RGB3色カラーフィルタを作成することができた。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 9 B 45/14 (2006.01)</b>	G 0 3 F 7/004 5 0 5	
C 0 9 B 29/20 (2006.01)	C 0 9 B 45/14 A	
	C 0 9 B 45/14 C	
	C 0 9 B 29/20 B	
	C 0 9 B 29/20 E	

(72)発明者 荒川 久満  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 トーヨーカラー株式会社内

(72)発明者 西中 健  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 トーヨーカラー株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA48 BB02 BB42 BB46 CA04 CA14 CA19  
2H125 AC36 AC43 AC44 AC46 AC72 AD06 AM22P AM23P AM25P AM26P  
AM32P AM95P AM96P AN11P AN13P AN35P AN39P AN42P AN47P AN82P  
AN89P AN94P BA01P BA02P BA16P BA17P BA35P CA17 CB02 CC01  
CC13  
2H191 FA02Y FB03 FB04 FB22 FC10 FC13 LA22 LA31