

(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2009-280819

(P2009-280819A)

(43) 公開日 平成21年12月3日(2009.12.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 48/00 (2006.01)	C09B 48/00 C S P A	2 H 0 4 8
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 H	4 C 0 6 5
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22 F	
C09B 67/52 (2006.01)	C09B 67/52 Z	
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 I O 1	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L 外国語出願 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-124342 (P2009-124342)
 (22) 出願日 平成21年5月22日 (2009.5.22)
 (31) 優先権主張番号 10 2008 025 006.6
 (32) 優先日 平成20年5月24日 (2008.5.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 505422707
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ
 ーハー
 ドイツ・5 1 3 6 9・レーフェルクレーゼン
 (番地なし)
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

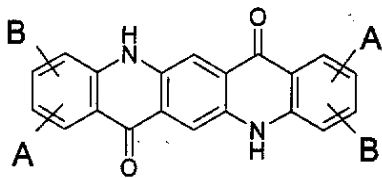
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LCD用カラーフィルターでのフッ素含有キナクリドン

(57) 【要約】

【課題】 LCD用カラーフィルターでのフッ素含有キナクリドンを提供する。

【解決手段】 LCD用カラーフィルターでの式 (I)



(I)

(式 I 中、

A は、1 個以上のフッ素原子で置換された有機基であり、

B は、H、F、Cl、Br、または場合により置換された有機基であって、これは場合により A と一緒になって環を形成してもよい)

のキナクリドンの使用。

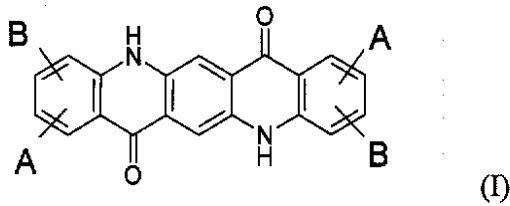
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



(式中、

A は、1 個以上のフッ素原子で置換された有機基であり、

B は、H、F、Cl、Br、または A と一緒になって環を形成していても形成していなくてもよい置換または非置換の有機基である)

のキナクリドンを含む顔料を用いてカラーフィルターを着色する工程を含む、液晶ディスプレイ用カラーフィルターの着色方法。

【請求項 2】

前記式中、

A が、それぞれが 1 個以上のフッ素原子で置換されている、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、フェニル、またはフェノキシであり、かつ、B が H であるか、

または、

A および B が一緒になって架橋であり、前記架橋は 1 個以上のフッ素原子で置換されており、且つ前記架橋は式 (I) のベンゾ環の 2 つの隣接する C 原子とともに、O、S もしくは N などのヘテロ原子を含むか又は含まない炭素環である 5 員、6 員もしくは 7 員環を形成している、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記式中、

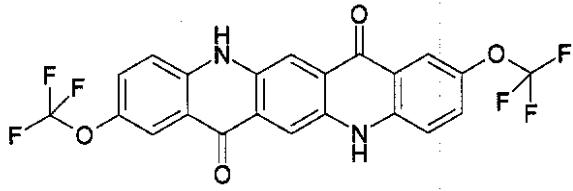
A が、フルオロメチル、トリフルオロメチル、2 - フルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロオクチル、またはこれらの相当するアルコキシ基、特にトリフルオロメチルまたはトリフルオロメトキシであり、かつ、B が H であるか、

または、A および B が一緒になって、 $-OCF_2O-$ 、 $-OCF_2CF_2O-$ 、 $-OCHFCHFO-$ 、もしくは $-OCF_2CF_2CF_2O-$ である、請求項 1 に記載の方法。

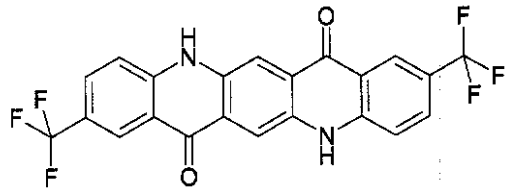
【請求項 4】

式 (II) ~ (VII) の少なくとも 1 つの顔料が、式 (I) の顔料として使用される、請求項 1 に記載の方法。

【化 2 A】

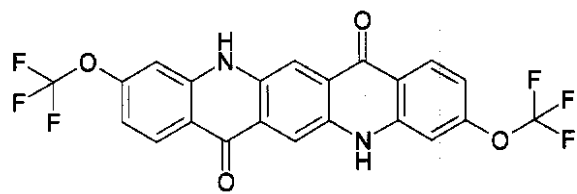


(II)



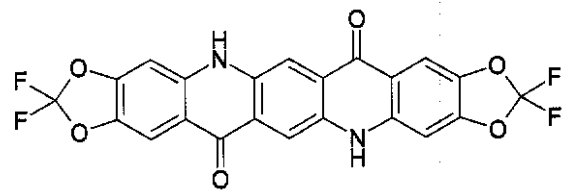
10

(III)



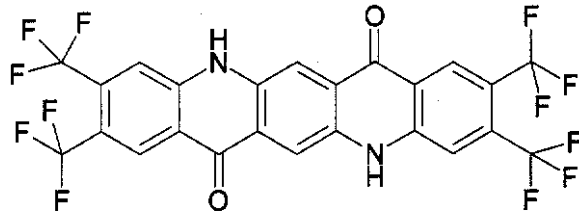
(IV)

20



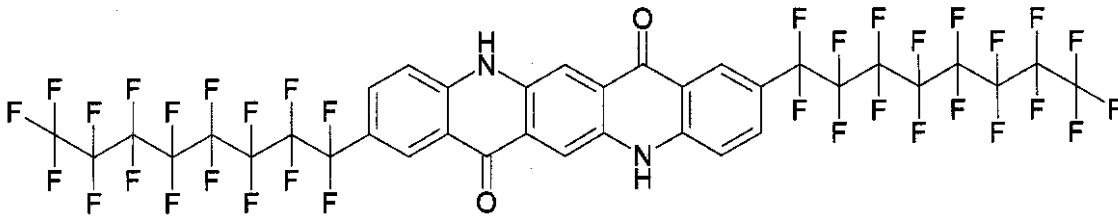
(V)

【化 2 B】



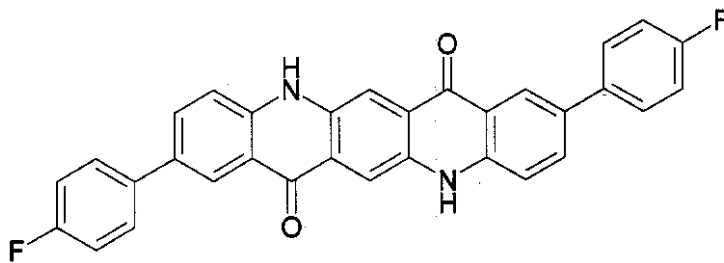
(VI)

10



(VII)

20



(VIII)

30

【請求項 5】

式 (I) の顔料が他の顔料と組み合わせて使用される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

式 (I) の顔料が、モノアゾ、ジアゾ、レーキ型アゾ、 β -ナフトール、ナフトール A S、ベンズイミダゾロン、キナクリドン、ジアゾ縮合物、アゾ金属錯体、イソインドリンおよびイソインドリノン類からの顔料と、および/または、例えば、フタロシアニン、キナクリドン (式 I のもの以外のもの)、ペリレン、ペリノン、チオインジゴ、アントラキノン、ジオキサジン、キノフタロン、およびジケトピロロピロール類からなどの多環式顔料と、および/またはレーキ型染料、特にスルホン酸もしくはカルボン酸基を有する染料の Ca、Mg および Al レーキ、と組み合わせて使用される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 7】

- 式 (I) の少なくとも 1 つの顔料と、
 - C . I . ピグメントレッド 122、C . I . ピグメントレッド 149、C . I . ピグメントレッド 177、C . I . ピグメントレッド 179、C . I . ピグメントレッド 254、および C . I . ピグメントバイオレット 19 からなる群からの少なくとも 1 つのさらなる赤色顔料と
 を含む混合物を用いる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

- 式 (I) の少なくとも 1 つの顔料および

50

- 400 ~ 520 nmの範囲に吸収帯を有する少なくとも1つの黄色顔料を含む混合物を用いる、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

式(I)の顔料が40 ~ 200 m² / gのB.E.T.表面積を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

式(I)の顔料が、DIN 53775、パート7に準拠し、冷間圧延の温度が25であり且つ熱間圧延の温度が150で測定して、10 ~ 500の分散ハーシュネスを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

少なくとも1つの光硬化性モノマーと、少なくとも1つの光開始剤と、請求項1 ~ 10のいずれか一項に記載の式(I)の少なくとも1つの顔料とを含むフォトレジスト。

【請求項12】

請求項1 ~ 10のいずれか一項に記載の少なくとも1つの顔料を含むカラーフィルター。

【請求項13】

請求項12に記載の少なくとも1つのカラーフィルターを含む液晶ディスプレイ。

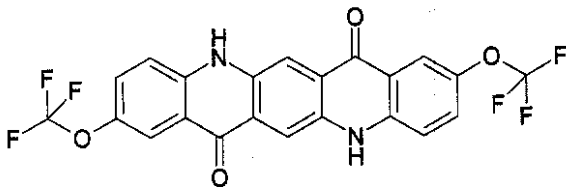
【請求項14】

X線回折図(Cu-K放射線)で次のd値:

d : 5.30 ; d : 4.09 ; d : 3.69 ; d : 3.22 (A形態)

にラインを有する式(II) :

【化3】



(II)

の化合物。

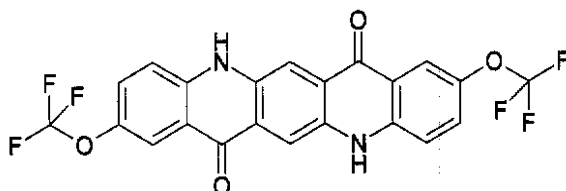
【請求項15】

X線回折図(Cu-K放射線)で次のd値:

d : 4.22 ; d : 3.55 ; d : 3.31 (B形態)

にラインを有する式(II) :

【化4】



(II)

の化合物。

【請求項16】

式(IVa) :

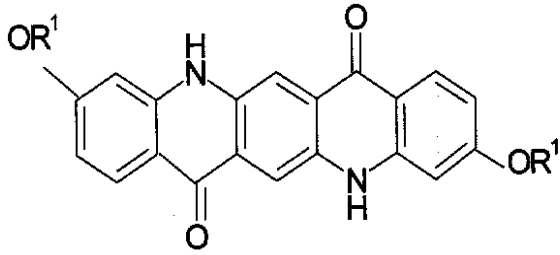
10

20

30

40

【化5】

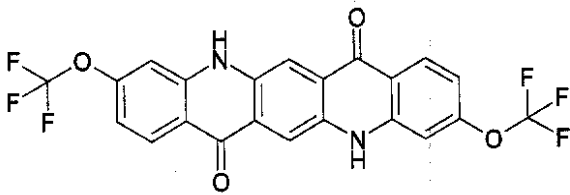


(IVa)

(式中、R¹がフッ素含有脂肪族基、特にフッ素含有C₁~C₈基、好ましくは、フルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、パーフルオロプロピル、またはパーフルオロオクチルである)

の化合物、特に式(IV)：

【化6】



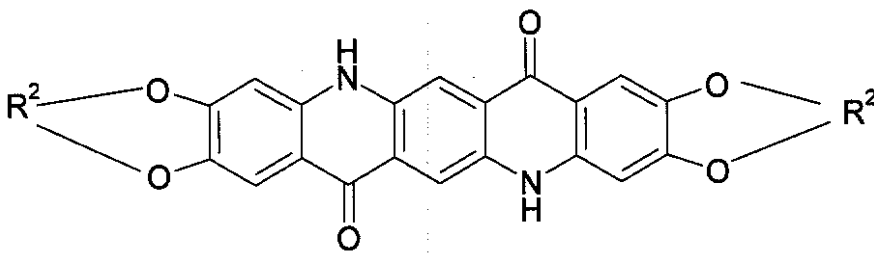
(IV)

の化合物。

【請求項17】

式(Va)：

【化7】

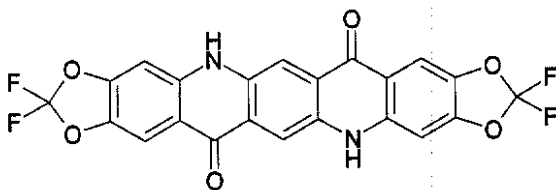


(Va)

(式中、R²は、フッ素置換C₁~C₃アルキレン単位、特に-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CHFCHF-、または-CF₂CF₂CF₂-である)

の化合物、特に式(V)：

【化8】



(V)

の化合物。

【請求項18】

- 式(I)の少なくとも1つの顔料と、
- C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピ

グメントレッド177、C.I.ピグメントレッド179、C.I.ピグメントレッド254、およびC.I.ピグメントバイオレット19からなる群からの少なくとも1つのさらなる赤色顔料とを含む混合物。

【請求項19】

- 式(I)の少なくとも1つの顔料および、
- 400~520nmの範囲に吸収帯を有する少なくとも1つの黄色顔料

を含む混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、LCD(液晶ディスプレイ)用カラーフィルターにおける特定のフッ素含有キナクリドンの使用に、およびまたかかる着色剤の調合物に、およびカラーフィルターを製造するためのそれらの使用に、カラーフィルターそれ自体に、ならびにまた新規キナクリドンに関する。

【背景技術】

【0002】

カラーフィルターは現在、液晶ディスプレイおよびスクリーン、色分解機器およびセンサーで主として用いられている。公知の一例は、パソコン、テレビおよびビデオカメラでのフラットスクリーンである。色が塗布される方法においてのみならず、原色の赤、緑および青、並びに黒からの色成分パターンの生成においても異なる、カラーフィルターの様々な製造方法がある。色は、例えば、可溶性染料または顔料を用いるベース層(例えば、ゼラチン)の着色(「染色法」、「染料分散法」)、顔料ペースト、顔料調合物または顔料インクのスクリーン印刷、オフセット印刷またはインクジェット印刷、染料または顔料をベースとするフォトレジストの電着によって、そしてまた、特に、ポリイミド樹脂中(「非感光性ポリイミド法」)、またはフォトレジスト中(「感光性アクリル法」)のどちらかに分散された顔料を使用する、顔料分散法を用いて塗布されてもよい。記載された方法と関連して、印刷による色成分パターンの直接生成、および間接的なフォトリソグラフィ生成の両方とも重要であり、後者は特に、前述の顔料分散法との関連で重要である。「非感光性ポリイミド法」の形態での顔料分散法の技術は、例えば、(特許文献1)(1998年)に開示されている。

20

30

【0003】

フォトレジストを必要とする顔料分散法の場合には、色付与顔料は、UV硬化性フォトレジスト中に微細分散(分配)されている。このフォトレジストは、顔料だけでなく、一般にバインダー樹脂、重合性モノマー、光開始剤および、場合により、溶媒からなる。それは、例えば、先ず溶媒および、場合により、バインダー樹脂中の濃縮物の形態で顔料を微細分散させ、塗布の直前に分散系をモノマーおよび光開始剤ならびにその上任意のさらなる成分と一緒に調整することによって製造される。顔料入りフォトレジストは、例えばスピンコーティング法を用いて基材、例えばガラスに均一に塗布され、予備乾燥させられ、フォトマスクを用いてUV露光され、一般に無機アルカリ性溶液を用いて所望の色成分パターンに現像され、このコーティングはきれいにされ、場合により後硬化させられる。この操作は、それぞれの色について、すなわち、三色刷りのためには、例えば、色赤、緑および青で一般に3回繰り返される。

40

【0004】

顔料分散法と併せての顔料の使用と関連する利点は、染料ベースのコーティングシステムと比べてカラーフィルターの改善された耐光性、耐湿性および耐温度性にある。その一方で、顔料をベースとするコーティングの透明性および色純度は、コーティング法にかかわらず、依然として不十分である。さまざまな顔料が混合物に組み込まれてフォトレジストでの所望の色軌跡値へ混合物を色づけするときに特に、輝度および透明性の望ましくない損失があり、その結果、ディスプレイまたはスクリーン(LCD)の操作がエネルギー

50

コストの増大を不可避免的に伴う。

【0005】

赤色カラーフィルターは多くの場合、C・I・ピグメントレッド179などのペリレンテトラカルボン酸ジイミドタイプ、またはC・I・ピグメントレッド254などのジケトピロロピロールタイプ、またはC・I・ピグメントレッド177などのアントラキノンの顔料を使用する。

【0006】

(特許文献2)は、C・I・ピグメントバイオレット19およびC・I・ピグメントレッド122などのキナクリドンの混合結晶、ならびにとりわけカラーフィルター向けのそれらの使用を記載している。特異な混合結晶に加えて、キナクリドンがキナクリドン核上にフッ素で置換された状態でのそれらについての一般的な言及もある。

10

【0007】

(特許文献3)は、カラーフィルター用の、キナクリドン核上にフッ素で場合により置換されたキナクリドンと、それらのスルホン化誘導体との混合物を開示している。これらのタイプの顔料の幾つかは前々から、高い光堅牢度および色の濃さを特色とする。透明性および色純度は不十分なままである。さらに、混合結晶(固溶体)の製造はしばしば、品質の観点で再現性の問題を伴い、それはその結果、特に透明性および色純度に対して、まさに色の濃さおよび光堅牢度に対しても有害な結果を与えるかもしれない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】特開平11-217514号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開A-1004941号明細書

【特許文献3】特開2002-348493号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、従って、赤色有機顔料およびLCD用赤色カラーフィルターでのそれらの使用、そしてまたこれらの欠点を持たない、かかる有機顔料の調合物を提供することである。

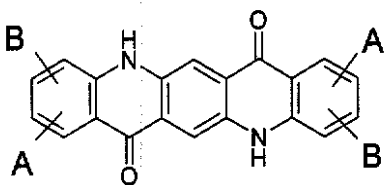
30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は従って、LCD用カラーフィルターでの式(I)

【化1】



(I)

40

(式中、

Aは、1個以上のフッ素原子で置換された有機基であり、

Bは、H、F、Cl、Br、または場合によりAと一緒に環を形成してもよい場合によって置換されていてもよい有機基である)

のキナクリドンの使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

式(I)の化合物は、好ましくはスルホ基を全く含有しない。

【0012】

50

好ましくはBは水素であり、且つAは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、フェニルまたはフェノキシであって、それらのそれぞれは1個以上のフッ素原子で置換されている。

【0013】

同様に好ましくはAおよびBは一緒になって、1個以上のフッ素原子で置換されており、かつ、式(I)のベンゼン環の2つの隣接C原子と共に炭素環であるかまたはO、SもしくはNなどのヘテロ原子を含有していてもよい5員、6員または7員環を形成する架橋を形成する。

【0014】

好適なフッ素置換 $C_1 \sim C_8$ アルキル基または $C_1 \sim C_8$ アルコキシ基は、例えば、少なくとも1個のフッ素原子を有する、メチル、エチル、もしくは場合により分岐していてもよい、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルもしくはオクチル基または相当するアルコキシ基である。例は、フルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロオクチル、特に、パーフルオロ-n-オクチル、および相当するアルコキシ基である。

10

【0015】

好適なフッ素置換フェニルまたはフェノキシ基は、例えば、2-、3-または4-フルオロフェニルまたは-フェノキシ、2,4-または3,4-ジフルオロフェニルまたは-フェノキシ、ペンタフルオロフェニルまたは-フェノキシである。

20

【0016】

Bの可能な定義として好適な、場合により置換されていてもよい有機基は、好ましくは、1個以上のフッ素原子で置換された有機基、特に、Aとは独立して、基Aと同じ定義を有するものである。Aの好ましい定義、特にトリフルオロメチルが特に好ましい。

【0017】

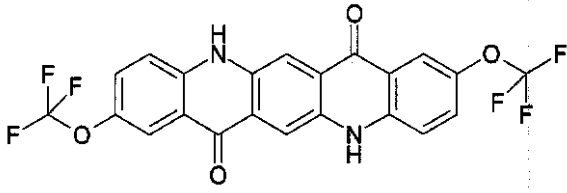
AとBとによって一緒に形成される好適な架橋は、例えば、 $-O-CF_2-O-$ 、 $-O-CF_2CF_2-O-$ 、 $-OCHF-CHF-O-$ 、または $-O-CF_2CF_2CF_2-O-$ である。

【0018】

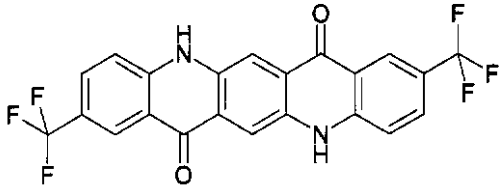
式(I)の好ましい顔料は、式(II)~(VII)に相当する。

30

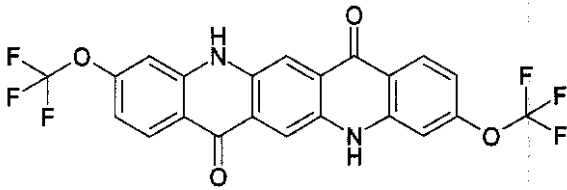
【化 2 A】



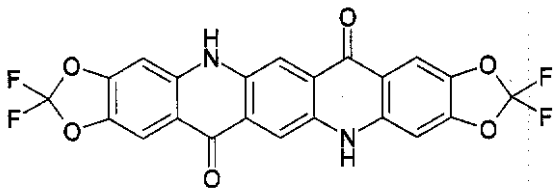
(II)



(III)



(IV)



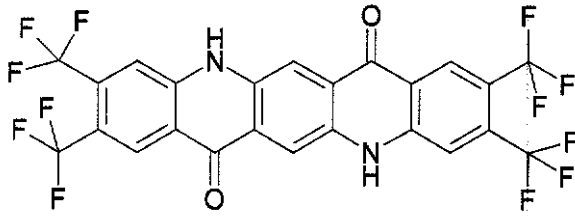
(V)

10

20

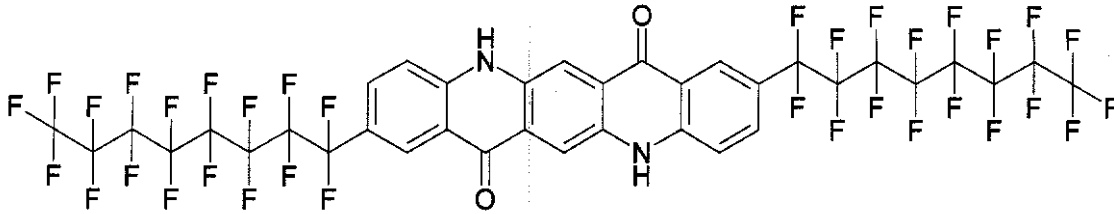
30

【化 2 B】



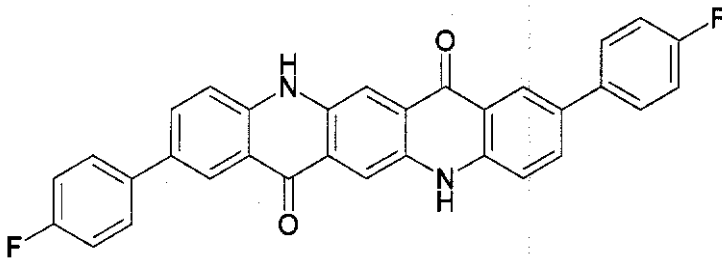
(VI)

10



(VII)

20



(VIII).

30

【0019】

X線回折図(Cu-K放射線)で次のd値(d:5.30; d:4.09; d:3.69; d:3.22)にラインを示し、かつ、本明細書で形態A(modification A)と呼ばれる式(II)の新規顔料が特に好ましい。

【0020】

X線回折図(Cu-K放射線)で次のd値(d:4.22; d:3.55; d:3.31)にラインを示し、かつ、本明細書で形態Bと呼ばれる式(II)の新規顔料が同様に特に好ましい。

【0021】

本発明に従って使用される顔料の粒度および表面積は、それ自体公知であり、かつ、塩混練またはボールミル粉碎、および/または場合により、例えば、添加剤の添加ありまたはなしで水性、有機もしくは水性/有機溶媒中での熱処理などの後仕上げ工程など、例えば、米国特許第6,068,695号明細書に記載されている方法によって調整することができる。

40

【0022】

本発明に従って使用される顔料は、好ましくは、 $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の、特に $60 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ の、非常に好ましくは $70 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。表面積は、DIN 66131: Brunauer、EmmettおよびTeller(B.E.T.)の方法による、ガス吸着による固形分の比表面積の測定に従って測定される。

【0023】

50

本発明に従って使用される顔料は、冷間圧延の温度が25 であり、そして熱間圧延の温度が150 である、D I N 53775、パート7に従って測定される、10~500の分散ハーシュネスを有することが好ましい。特に好ましく使用される顔料は、20~250の分散ハーシュネスを有する。

【0024】

分散ハーシュネスは、D I N 53775、パート7に従って測定され、冷間圧延の温度が25 であり、そして熱間圧延のそれが150 である。

【0025】

本明細書に報告される分散ハーシュネスの全ては、この修正D I N仕様に従って測定された。

【0026】

本発明に従って使用される顔料は、好ましくは、10~200nmの、特に20~100nmの粒度(透過電子顕微鏡での縦軸サイズ)を有する。好ましくは、本発明に従って使用される顔料は、50%未満の、特に35%未満の、より好ましくは20%未満の相対標準偏差をもつ狭い粒度分布(標準偏差/粒度)を有する。好ましくは本発明に従って使用される顔料は、5:1~1:1の、特に3:1~1:1の、より好ましくは2:1~1.2:1の長さ対幅比を有する。

【0027】

本発明に従って使用される式(I)の顔料はまた、例えば、カラーフィルターの光学特性を最適化する目的のために、他の顔料と組み合わせることもできる。本発明は、可能な追加使用のための他の顔料の選択に関していかなる制限も課さない。有機および無機顔料の両方とも好適である。

【0028】

好ましい有機顔料は、例えば、モノアゾ、ジアゾ、レーキ型アゾ、 -ナフトール、ナフトールAS、ベンズイミダゾロン、キナクリドン、ジアゾ縮合物、アゾ金属錯体、イソインドリンおよびイソインドリノン類のもの、そしてまた、例えば、フタロシアニン、キナクリドン(上記式Iのもの以外のもの)、ペリレン、ペリノン、チオインジゴ、アントラキノン、ジオキサジン、キノフタロンおよびジケトピロロピロール類からなどの多環式顔料である。加えて、レーキ型染料、特にスルホン酸またはカルボン酸基を有する染料のCa、MgおよびAlレーキ。非常に特に好ましくは、アゾバルビツール酸のメラミン挿入(インターカレート型)ニッケル錯体が、併用するための顔料として主張される。

【0029】

場合により併用されることが意図され、かつ、カラーインデックスで知られる他の有機顔料の例は、

カラーインデックス・ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、185、

カラーインデックス・ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、72、73、

カラーインデックス・ピグメントレッド9、97、122、123、144、149、166、168、177、179、180、192、215、216、224、254、272、

カラーインデックス・ピグメントグリーン7、10、36、37、45、

カラーインデックス・ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、

カラーインデックス・ピグメントバイオレット19、23

である。

【0030】

カラーインデックスでは知られていないさらなる顔料は、例えば、式

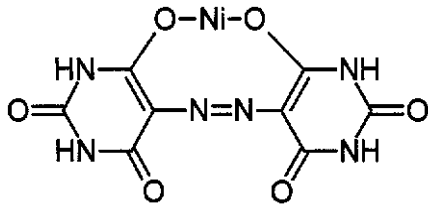
10

20

30

40

【化 3】



のメラミン挿入(インターカレート)ニッケル - アゾバルピツール酸錯体顔料およびまたその互変異性体形態であり、DE 1 0 2 0 0 5 0 3 3 5 8 1、特に実施例 2 で知られている。

10

【0031】

本発明に従って使用される式(I)の顔料のスルホン化誘導体について同様に言及されてもよい。

【0032】

式(I)のもの以外の「他の顔料」が追加して使用される場合、式(I)に従う、上に定義された「顔料」の割合は、全顔料の用いられる総量を基準として、好ましくは1~99質量%、特に20~80質量%である。

【0033】

併用するのに好ましい顔料は、ピグメントレッド122、ピグメントレッド149、ピグメントレッド177、ピグメントレッド179、ピグメントレッド254、ピグメントバイオレット19、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー150、またはメラミン挿入ニッケル - アゾバルピツール酸錯体顔料である。

20

【0034】

LCD用カラーフィルターでの

- 式(I)の少なくとも1つの顔料、

- C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド179、C.I.ピグメントレッド254、およびC.I.ピグメントバイオレット19からなる群からの少なくとも1つのさらなる赤色顔料

30

を含む顔料混合物の使用が特に好ましい。

【0035】

好ましい使用のためのこの混合物は、場合により、1つ以上の黄色顔料をさらに含んでもよい。

【0036】

併用される黄色または橙色顔料は、好ましくは、400~520nmの領域に吸収帯を有する。

【0037】

特にこの好ましい混合物は、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150およびメラミン挿入ニッケル - アゾバルピツール酸錯体顔料からなる群から選択される黄色顔料を含む。

40

【0038】

混合物はそれ自体、本発明によって同様に提供される。

【0039】

黄色または橙色顔料が「他の顔料」として使用される場合、これらの黄色または橙色の「他の顔料」の割合は好ましくは、全顔料の用いられる総量を基準として、1%~50質量%、特に5%~30質量%である。

【0040】

赤色顔料が「他の顔料」として使用される場合、これらの赤色の「他の顔料」の割合は好ましくは、全顔料の用いられる総量を基準として、1~99質量%、特に20%~80

50

質量%である。

【0041】

本発明の顔料またはそれらの混合物で製造されるカラーフィルターは、高い色純度および優れた透明性について特に注目値する。

【0042】

同様に、好ましくは、式(I)の顔料は、式(I)の他に黄色顔料、好ましくは400~520nmの領域に吸収帯を有するものをまた含む混合物の形態で使用される。特に、この好ましい混合物は、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、およびメラミン挿入1:1ニッケル-アゾバルピツール酸錯体顔料からなる群から選択される黄色顔料を含む。この混合物はそれ自体その上、本発明によって同様に提供される。

10

【0043】

液晶ディスプレイ用カラーフィルターを製造するための上記の顔料または顔料混合物の本発明に係る使用は、フォトレジスト法に従った顔料分散法の例に関連して以下に記載される。

【0044】

カラーフィルターを製造するための本発明の顔料の本発明に係る使用は、例えば、顔料が、場合によりバインダー樹脂および有機溶媒と共に、場合により分散剤を添加して、均一にされ、次に、特に、99.5%が1000nm未満、好ましくは95%が500nm未満、特に90%が200nm未満の数による粒度(電子顕微鏡測定)にまで、連続または回分湿式粉碎にかけられることを特徴とする。好適な湿式粉碎法には、例えば、攪拌機または溶解機分散、攪拌ボールミルまたはビーズミル、混練機、ロールミルを用いる細砕、高圧均一化または超音波分散が含まれる。

20

【0045】

この分散処理に、少なくとも1つの光硬化性モノマーおよび光開始剤の添加が伴うかまたは続く。分散後に、さらなるバインダー樹脂、溶媒、または慣用のフォトレジスト補助剤が、カラーフィルターを製造するための所望の感光性コーティング調合物(フォトレジスト)に必要な応じて導入されてもよい。本発明の目的のためには、フォトレジストは、式(I)顔料に加えて、少なくとも1つの光硬化性モノマーと光開始剤とを含む調合物である。

30

【0046】

有用な分散剤には一般に、例えば、ポリカルボン酸またはポリスルホン酸、およびまたポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロックコポリマーをベースとする、高分子の、イオン性または非イオン性分散剤などの、商業的に入手可能な分散剤が含まれる。有機染料の誘導体はまた、さらに、分散剤または共分散剤として使用することができる。

【0047】

カラーフィルターの製造はそれ故、調製に基づいて

- 本明細書の目的のために本発明の顔料と呼ばれる、式(I)の少なくとも1つのキナクリドン、
 - 場合により1つ以上の他の顔料、
 - 場合によりバインダー樹脂、
 - 少なくとも1つの有機溶媒、および
 - 場合により分散剤
- を含む「調製物」を生じさせる。

40

【0048】

好ましい一実施態様では、本調製物は、

- 1~50質量%の式(I)の少なくとも1つのキナクリドン、
- 0~50質量%の1つ以上の他の顔料、
- 0~20質量%のバインダー樹脂、

50

0 ~ 20 質量%の分散剤、
 10 ~ 94 質量%の有機溶媒
 を（調製物を基準とする量）含有する。

【0049】

着色画素パターンを生成するための、プレート上へのフォトレジストのコーティングは、直接塗布または間接塗布のどちらかによって実施することができる。言及されてもよい塗布法の例には、インクジェット、ローラーコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティングおよびエアナイフコーティングが挙げられる。

【0050】

好適なプレートの例には、用途に依存して、次のものが挙げられる：白色または青色ガラスプレートなどの透明ガラス、ケイ酸塩被覆青色ガラスプレート、例えばポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂もしくは塩化ビニル樹脂をベースとする合成樹脂プレートまたは合成樹脂フィルム、およびさらにアルミニウム、銅、ニッケルもしくはスチールをベースとする金属プレート、およびまた光電子転写要素が塗布されたセラミックプレートまたは半導体プレート。

10

【0051】

塗布は、一般に、得られる感光層が厚さ0.1 ~ 10 μmであるような方法で達成される。

【0052】

塗布に、その層の熱乾燥が続いてもよい。

20

【0053】

露光は、好ましくは、フォトマスクを用いて画像パターンの形態で活性光ビームに感光層を曝すことによって好ましくは行われる。これは、露光部で層を硬化させる。好適な光源の例には、次のものが挙げられる：高圧および超高圧水銀灯、キセノン灯、ハロゲン化金属ランプ、蛍光灯、および可視領域のレーザービーム。

【0054】

露光後の現像により、コーティングの非露光部を除去して、色成分の所望の画像パターン形態を与える。慣例的な現像法には、水性のアルカリ性現像液の吹き付けもしくはその中への浸漬または、例えば、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ、またはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミンもしくはそれらの塩などの有機塩基を含有する有機溶媒中への浸漬が含まれる。

30

【0055】

現像に、画像パターンの熱後乾燥/硬化が一般に続く。

【0056】

例えば、顔料分散法によってカラーフィルターにまたはカラーフィルターを製造するための調製物に、本明細書に基づく「顔料」または顔料調合物（すなわち、バインダー樹脂および式（I）の顔料を含有する）と一緒に使用することができるバインダー樹脂として、本発明は特定の制限を全く課さず、具体的には従来フィルム形成樹脂がカラーフィルターでの適用に好適である。

40

【0057】

一例として、カルボキシメチル-ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリアミド-イミン、ならびにポリイミドの群からのバインダー樹脂が好適である。

【0058】

好適なバインダー樹脂には、また、光重合性の不飽和バインダーを含有するものが含まれる。バインダー樹脂は、例えば、アクリル樹脂の群からの樹脂であってもよい。特に、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、スチレンおよびスチレン誘導体などの重合性モノマ

50

ーのホモポリマーおよびコポリマー、ならびにさらに、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、特に1~12個の炭素原子のアルキルの、マレイン酸モノアルキルエステルなどのカルボキシルを有する重合性モノマーと、例えば、(メタ)アクリル酸、スチレンおよび -メチルスチレン、m-もしくはp-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンなどの、スチレン誘導体などの重合性モノマーとの間のコポリマーについて言及されてもよい。言及されてもよい例は、カルボキシル含有高分子化合物と、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロイルグリシジルエーテルおよびイタコン酸モノアルキルグリシジルエーテルなどの、各場合に1つのオキシラン環とエチレン系不飽和化合物とを含有する化合物との反応生成物、ならびにまた、カルボキシル含有高分子化合物と、アリアルコール、2-ブテン-4-オール、オレイルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミドなどの、ヒドロキシル基とエチレン系不飽和結合とを含有する化合物(不飽和アルコール)との反応生成物であり、この種のバインダー樹脂は、遊離のイソシアネート基を有する不飽和化合物をさらに含んでもよい。

10

【0059】

一般に、上記バインダー樹脂の不飽和当量(不飽和化合物当たりのバインダー樹脂の分子量)は、十分な光重合性のみならずフィルム硬度をもたらすために、200~3000、特に230~1000である。酸価は、一般に、フィルムの露光後の十分なアルカリ現像性をもたらすために、20~300、特に40~200である。

20

【0060】

使用されるべきバインダー樹脂の平均分子量は、1500~200,000、特に10,000~50,000g/molである。

【0061】

カラーフィルター用の顔料調合物(調製物)の本発明に係る使用との関連で使用される有機溶媒は、例えば、ケトン、アルキレングリコールエーテル、アルコール、および芳香族化合物である。例は、ケトンの群から：アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど；アルキレングリコールエーテルの群から：メチルセロソルブ(エチレングリコールモノメチルエーテル)、ブチルセロソルブ(エチレングリコールモノブチルエーテル)、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールイソプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール第三ブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールイソプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコール第三ブチルエーテルアセテートなど；アルコールの群から：メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなど；および芳香族溶媒の群から：ベンゼン、トルエン、キシレン、N-メチル-2-ピロリドン、エチルN-ヒドロキシメチル-2-アセテートなどである。

30

40

【0062】

さらなる他の溶媒は、例えば、1,2-プロパンジオールジアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチルアセテート、テトラヒドロフランなどである。溶媒は、個々に、または相互の混合物で使用することができる。

50

【0063】

本発明は、上に定義した少なくとも1つの顔料または本発明の少なくとも1つの顔料調合物（調製物）と、少なくとも1つの光硬化性モノマー、およびまた少なくとも1つの光開始剤とを含むフォトレジストをさらに提供する。

【0064】

光硬化性モノマーは、分子中に少なくとも1つの反応性二重結合、および場合により他の反応性基、を含有する。

【0065】

光硬化性モノマーはこの文脈では、特に、反応性溶媒または、例えば、モノ-、ジ-、トリ-および多官能性アクリレートおよびメタクリレート、ビニルエーテル、ならびにグリシジルエーテルの群からの、反応性希釈剤と呼ばれるものであると解釈することができる。追加で存在する好適な反応性基には、アリル、ヒドロキシル、ホスフェート、ウレタン、第二級アミン、およびN-アルコキシメチル基が含まれる。この種のモノマーは当業者に公知であり、例えば[Dr. Ulrich Zorll, Roempp Lexikon, Lacke und Druckfarben, New York, Thieme Verlag Stuttgart社、1998年、491/492ページ]に、またはオンラインで「Reaktivverduenner」[反応性希釈剤(Reactive diluents)]という見出しで<http://www.roempp.com>に列挙されている。

10

【0066】

モノマーの選択は、具体的には、用いられる露光放射線の性質および強度、光開始剤との所望の反応、ならびにフィルム特性によって導かれる。モノマー組み合わせも使用することができる。

20

【0067】

光反応開始剤または光開始剤は、可視または紫外放射線を吸収することによって、例えば、上述のモノマーおよび/またはバインダー樹脂の部分で重合反応を誘導できる反応性中間体を形成する化合物であると理解されてもよい。光反応開始剤は同様に常識であり、同様に[Dr. Ulrich Zorll, Roempp Lexikon, Lacke und Druckfarben, New York, Thieme Verlag Stuttgart社、1998年、445/446ページ]から、またはオンラインで「Photoinitiatoren」[光開始剤(Photoinitiators)]という見出しで<http://www.roempp.com>で取得できる。

30

【0068】

本発明は、用いられるべきである光硬化性モノマーまたは光開始剤に関して制限を全く課さない。

【0069】

本発明は、好ましくは、

A) 上に定義した少なくとも1つの「顔料」、特に、他の顔料との混合物、またはそれらに基づく本発明の顔料調合物、

B 1) 少なくとも1つの光硬化性モノマー、

B 2) 少なくとも1つの光開始剤、

C 1) 場合により有機溶媒、

D) 場合により分散剤、

E) 場合によりバインダー樹脂、

および場合によりさらなる添加剤を含むフォトレジストを提供する。

40

【0070】

本発明はまた、本発明に従った使用のための固体顔料調合物または顔料に基づく着色画素パターンの生成技術に関して制限を全く課さない。上記のフォトリソグラフィ法に加えて、オフセット印刷、化学研磨、またはインクジェット印刷などの他の方法もまた好適

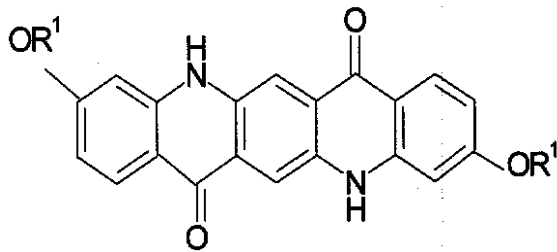
50

である。好適なバインダー樹脂および溶媒または顔料媒剤(ピグメントベシクル)の、ならびにさらなる添加物の選択は、その特定の方法に適合するべきである。熱的のみならず機械的および圧電機械的インクジェット印刷を包含するインクジェット法の場合には、顔料および場合によりバインダー樹脂のための好適な媒剤(ベシクル)には、純有機媒剤のみならず、水性有機媒剤も含まれ、好適な有機溶媒は上で特定されたものであって、水性有機媒剤が実際に好ましい。

【0071】

本発明は、式(IVa)

【化4】



(IVa)

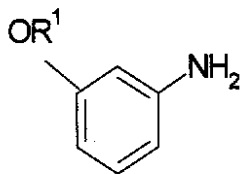
(式中、R¹は、フッ素含有脂肪族基、特にフッ素含有C₁~C₈基、好ましくは、フルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、パーフルオロブチル、またはパーフルオロオクチルである)

の化合物をさらに提供する。

【0072】

本発明は、OR¹で3位に好ましくは置換されたアニリン、特に式(IVb)

【化5】



(IVb)

(式中、R¹は、フッ素含有脂肪族基、特にフッ素含有C₁~C₈基、好ましくはフルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、パーフルオロブチル、またはパーフルオロオクチルである)

のアニリンが、好ましくは溶媒および酸性触媒の存在下に、スクシニルコハク酸ジメチルと反応させられ、生成物が次に酸化され、かつ、加水分解され、その後、生じたジカルボン酸が、好ましくは単離および乾燥後に、硫酸またはポリリン酸中で縮合させられてキナクリドンを与えることを特徴とする、式(IVa)の化合物の製造方法をさらに提供する。

【0073】

本発明は、式(Va)

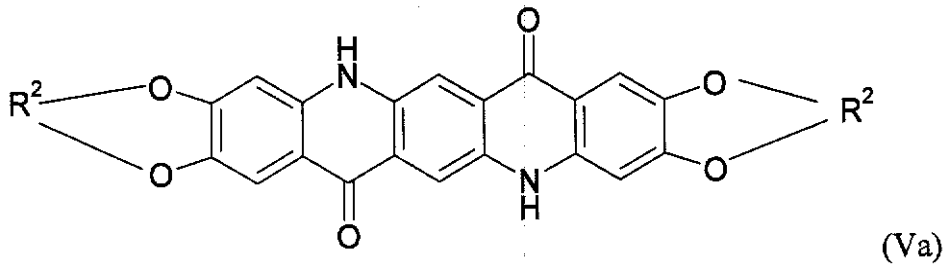
10

20

30

40

【化6】

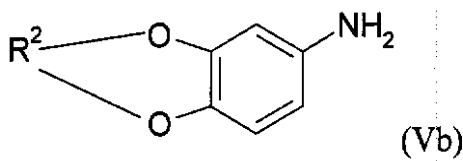


(式中、 R^2 は、フッ素置換 $C_1 \sim C_3$ アルキレン単位、特に $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CHF-$ 、または $-CF_2-CF_2-CF_2-$ である) の化合物をさらに提供する。

【0074】

本発明は、 $-O-R^2-O-$ と好ましくは 3, 4 - 位で縮合したアニリン、特に式 (Vb)

【化7】



(式中、 R^2 は、フッ素置換 $C_1 \sim C_3$ アルキレン単位、特に $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CHF-$ 、または $-CF_2-CF_2-CF_2-$ である) のアニリンが、好ましくは溶媒および酸性触媒の存在下に、スクシニルコハク酸ジメチルと反応させられ、生成物が次に酸化され、かつ、加水分解され、その後、生じたジカルボン酸が、好ましくは単離および乾燥後に、硫酸またはポリリン酸中で縮合させられてキナクリドンを与えることを特徴とする、式 (Va) の化合物の製造方法をさらに提供する。

【実施例】

【0075】

〔実施例1〕

a) 中間体

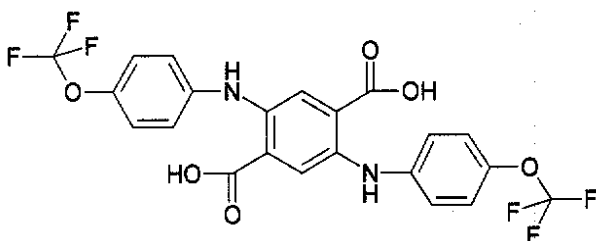
1000 g のメタノールを導入し、1.00 モルの p - トリフルオロメトキシアニリンを添加した。0.44 モルの DMSO (スクシニルコハク酸ジメチル) および 6 g の 98 % 硫酸を導入した。反応を圧力下に 85 で 2 時間行った。その後、室温で、0.44 モルの m - ニトロベンゼンスルホン酸 Na 塩を導入した。その後、2.05 モルの 50 % 水酸化カリウム溶液を滴下により添加し、37 g の水を添加した。反応を圧力下に 85 で 3 時間行った。

さらに、1500 g の水で希釈し、リン酸 (85 % 濃度) を使用して pH を 4 に調整し、混合物をさらに 1 時間攪拌し、生成物を単離し、洗浄し、乾燥させた。

【0076】

収率：式：

【化8】



10

20

30

40

50

の 95%ジカルボン酸

【0077】

b) 環化

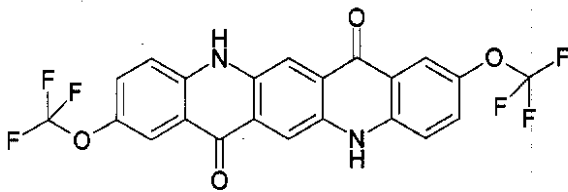
450gのポリリン酸(純度:84%P₂O₅)を導入し、約100に加熱した。実施例1で製造したジカルボン酸0.13モルを、30分にわたって導入した。その後の攪拌を105で2時間行った。2.5時間にわたって、375gの75%リン酸を105で滴下して添加した。

30分にわたって、その粘稠な懸濁物を500gの水の装入物に滴下して加え、引き続き30分間攪拌した。生成物を単離し、塩がなくなるまで洗浄し、次に1000gの2%三リン酸カリウム溶液に懸濁させ、再び単離し、中性になるまで洗浄した。フィルターケ-キを、メタノールとともにすり潰し、次にメタノールがなくなるまで水で洗浄し、乾燥させた。

【0078】

収率:91%のトリフルオロメトキシキナクリドン(式II)結晶形態A

【化9】



(II)

【0079】

BET:14m²/g

【0080】

c) 色相および分散ハ-シュネスを測定するためのPVCサンプルの製造

分散ハ-シュネスを測定するために、4.2部のVestolit(登録商標)E7004(エマルジョン-PVC粉末)、1.8部のフタル酸ジイソオクチル、0.15部のBaerostab(登録商標)UBZ770(液体バリウム-亜鉛安定剤)および0.125部のMoltopren(登録商標)白ペーストRUN01(50%のTiO₂を含有する顔料調合物)から製造したPVCペースト100gを、150でCollin実験室混合ロールミルにかけた。ロールニップは0.8mmであった。

【0081】

0.1gのサンプルをPVCシートに塗布し、ロールニップを0.12mmにセットした。圧延シートを取り出し、再びロールにかけた。この操作を8回繰り返した。ロールニップを0.8mmにセットし、圧延シートを取り出した。60×60mmの大きさの試験体を圧延シートから打ち抜いた。

【0082】

シートの残りを次に25でロールミルにかけた。ロールニップは0.2mmであった。圧延シートを取り出し、再びロールにかけた。このプロセスを15回繰り返した。冷間圧延によってもはや平滑ではないシートを、0.8mmのロールニップで150にてロールにかけた。60秒後に、シートを取り出し、60×60mmの大きさの試験体をそれから打ち抜いた。ロールの回転速度を一定の20rpmに、フリクションを1:1.1に保持した。

【0083】

分散ハ-シュネスは、25で圧延後の色の濃さの百分率増加である。

【0084】

分散ハ-シュネス:78

【0085】

透明な試験体を、同じ方法で製造したが、ただし4.2部のVestolit(登録商

10

20

30

40

50

標) E7004 (E-PVC粉末)、1.8部のフタル酸ジイソオクチル、および0.15部のBaerostab(登録商標)UBZ770(液体バリウム-亜鉛安定剤)からなる試験ペーストを使用した。

【0086】

色相は、Gretag Macbeth分光計を用いて測定した。サンプルを、10°観測者角度、D65光源で、グロストラックなし：反射測定、で測定にかけた：

L* : 65.82 a* : 38.34 b* : -14.39 C* : 40.95 h° : 339.44

【0087】

〔実施例2〕

110gの98%硫酸を20 で導入した。14.9gのトリフルオロメトキシキナクリドン(実施例1で製造した)を10~25 で30分にわたって導入した。この溶液を20gの硫酸で希釈し、20分にわたって約20 で500mlのメタノールに滴下して加えた。懸濁物を800gの水で希釈し、生成物を単離し、中性まで洗浄し、乾燥させた。

10

【0088】

収量：13gのトリフルオロメトキシキナクリドン(式II)結晶形態B

【0089】

BET : 46 m² / g

【0090】

色相および分散ハースユネスを測定するためのPVCサンプルの製造は、実施例1cと同じであった。

20

【0091】

分散ハースユネス : 600

【0092】

L* : 63.37 a* : 43.64 b* : -17.11 C* : 46.87 h° : 338.59

【0093】

〔実施例3〕

370gのポリリン酸(純度：84% P₂O₅)を導入し、約100 に加熱した。実施例1a)で製造した、37.2gのジカルボン酸を30分にわたって導入した。引き続き105 で1時間攪拌した。その粘稠な溶液を60 で500mlのメタノールに滴下して加えた。引き続き60 で1時間攪拌し、生成物を次に単離し、水で洗浄し、乾燥させた。

30

【0094】

収量：31.6gのトリフルオロメトキシキナクリドン(式II)結晶形態B

【0095】

BET : 47 m² / g

【0096】

色相および分散ハースユネスを測定するためのPVCサンプルの製造は、実施例1cと同じであった。

40

【0097】

分散ハースユネス : 106

【0098】

L* : 64.58 a* : 43.29 b* : -14.82 C* : 45.76 h° : 341.11

【0099】

〔実施例4〕

1200gの98%濃度の硫酸を導入した。150gのトリフルオロメトキシキナクリドン(実施例1で製造した)を10~25 で30分にわたって導入し、ガラスフリット

50

によって浄化した。

【0100】

1000mlの水を導入し、1500gの水を導入した。30分にわたって、硫酸溶液を滴下して加え、約2500gの水の添加によって温度を約-5に保持した。引き続き約30分間攪拌し、その後生成物を単離し、塩がなくなるまで洗浄した。

【0101】

収量：146gのトリフルオロメトキシキナクリドン(式II)結晶形態B

【0102】

BET：72m²/g

【0103】

c)色相および分散ハースユネスを測定するためのPVCサンプルの製造は実施例1cと同じであった。

【0104】

分散ハースユネス：20

【0105】

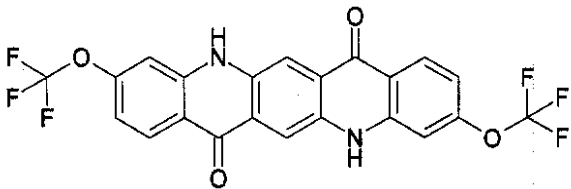
L*：66.57 a*：43.40 b*：-12.91 C*：45.28 h°：343.44

【0106】

〔実施例5〕

化合物(IV)を、実施例1についてと同じ方法で(m-トリフルオロメトキシアニリンから出発して)製造し、試験にかけた。

【化10】



(IV)

【0107】

BET：46m²/g

【0108】

分散ハースユネス：100

【0109】

L*：64.85 a*：30.28 b*：-1.16 C*：30.30 h°：357.81

【0110】

〔使用例〕

赤調合物の調製および赤色カラーフィルターを製造するためのその使用

〔使用例1(本発明に係らない)〕

使用した顔料：ピグメントレッド122

【0111】

攪拌容器中で774質量部のメトキシブチルアセテートと、ベンジルメタクリレート(70部)/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(15部)/メタクリル酸(15部)をベースとするアルカリ可溶性コポリマー(バインダー樹脂)(分子量約25,000g/モル)のメトキシプロピルアセテート中の21%濃度溶液286質量部とを均一に混合した。

【0112】

その後、1質量%未満の残留含水率まで70で予め乾燥させた、100質量部のピグメントレッド122を均一に導入した。

10

20

30

40

50

【0113】

この顔料懸濁物を、0.14未満の多分散性と併せて150nm未満の有効粒径（メトキシプロピルアセテート中の約0.5質量%希釈物に関してレーザー散乱光相関分光法で測定した）が得られるまで、イットリウム安定化酸化ジルコニウムビーズ（直径0.6～1.0mm）を用いる水平の密封ビーズミルで何回も磨り潰した（比較のために、メトキシプロピルアセテート中の1%希釈物の乾燥フィルムは、100nmより下の粒子の数の95%で非常に狭い粒度分布を有することが電子顕微鏡法下で観察された）。

【0114】

〔フォトレジストの製造〕

生じた調製物1000質量部中へ、34.5質量部のトリメチロールプロパントリアクリレート（モノマー反応性希釈剤）と、3/1質量部比のベンゾフェノンおよびN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノンをベースとする13.8質量部の光反応開始剤とを、攪拌しながら均一に導入した。

これはUV硬化性フォトレジストを与え、それを透明な基材に塗布し、現像してカラーフィルターを得た。

【0115】

この目的のために、フォトレジストを、300×350mm大きさのきれいにしたホウケイ酸ガラス（Corning（登録商標）7059、Owens Corning Corp）の一部ヘスピンコートし、クリーン条件下にオープン中110で5分間乾燥させて約1.5～2μm厚さのフィルムを得た。

このフィルムを、冷却後に、次にネガティブマスクを用いて、超高压水銀灯で200mJ/cm²の照射量でUV露光して所望の縞画像パターンを得、次に室温で0.06%濃度の水酸化カリウム水溶液を用いて現像し、完全脱塩水で洗浄し、乾燥させた。次に、クリーン条件下にオープン中235で30分間後硬化させた。

【0116】

〔使用例2（本発明）〕

使用した顔料：実施例3からの顔料

【0117】

攪拌容器中で774質量部のメトキシプロピルアセテートと、ベンジルメタクリレート（70部）/2-ヒドロキシエチルメタクリレート（15部）/メタクリル酸（15部）をベースとするアルカリ可溶性コポリマー（バインダー樹脂）（分子量約25,000g/mol）の21%濃度のメトキシプロピルアセテート中の溶液286質量部とを均一に混合した。

【0118】

その後、1質量%未満の残留含水率まで70で予め乾燥させた100質量部の実施例3からの顔料を均一に導入した。

【0119】

この顔料懸濁物を、0.14未満の多分散性と併せて150nm未満の有効粒径（メトキシプロピルアセテート中の約0.5質量%希釈物に関してレーザー散乱光相関分光法で測定した）が得られるまで、イットリウム安定化酸化ジルコニウムビーズ（直径0.6～1.0mm）を用いる水平の密封ビーズミルで何回も磨り潰した（比較のために、メトキシプロピルアセテート中の1%希釈物の乾燥フィルムは、100nmより下の粒子の数の95%で、非常に狭い粒度分布を有することが電子顕微鏡法下で観察された）。

【0120】

〔フォトレジストの製造〕

生じた調製物1000質量部中へ34.5質量部のトリメチロールプロパントリアクリレート（モノマー反応性希釈剤）と、3/1質量部比のベンゾフェノンおよびN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノンをベースとする13.8質量部の光反応開始剤とを攪拌しながら均一に導入した。

【0121】

10

20

30

40

50

これはUV硬化性フォトレジストを与え、それを透明な基材に塗布し、現像してカラーフィルターを得た。

【0122】

この目的のためにフォトレジストを、300×350mm大きさのきれいにしたホウケイ酸ガラス(Corning(登録商標)7059、Owens Corning Corp)の一部ヘスピンコートし、クリーン条件下にオープン中110で5分間乾燥させて約1.5~2μm厚さのフィルムを得た。

【0123】

フィルムを、冷却後に、次にネガティブマスクを用いて超高压水銀灯で200mJ/cm²の照射量でUV露光して所望の縞画像パターンを得、次に室温で0.06%濃度の水酸化カリウム水溶液を用いて現像し、完全脱塩水で洗浄し、乾燥させた。次に、クリーン条件下にオープン中235で30分間後硬化させた。

10

【0124】

実施例3をベースとして、使用例2に従って製造された、得られた赤色発明カラーフィルター2は、ピグメントレッド122をベースとして使用例1に従って製造された、本発明ではないカラーフィルター1と比べて著しく向上したスペクトル透明性を有していた。カラーフィルター2の色純度および輝度は優れている。

【0125】

〔使用例3(本発明)〕

使用した顔料：

80%の実施例3からの顔料

20%のメラミン挿入1:1ニッケル-アゾバルピツール酸顔料

20

【0126】

〔赤色調合物の調製および赤色カラーフィルターを製造するためのその使用〕

使用例2に記載したものと同一方法で、ただし80質量部の実施例3からの顔料および20質量部のメラミン挿入ニッケル-アゾバルピツール酸錯体(DE 10 2005 033 581 B4の実施例2に従って製造した)を用いて、カラーフィルター用の赤色フォトレジストの製造に非常に好適である調製物を調製した。

【0127】

使用例2に記載したように製造したフォトレジスト、およびそれを使用して製造した赤色の本発明のカラーフィルターは、非常に良好なスペクトル透明性ならびにまた優れた色純度および輝度を有していた。

30

【0128】

〔使用例4(本発明)〕

使用した顔料：

40%の実施例3からの顔料

40%のC.I.ピグメントレッド254

20%のメラミン挿入1:1ニッケル-アゾバルピツール酸顔料

【0129】

〔赤色調合物の調製および赤色カラーフィルターを製造するためのその使用〕

使用例2に記載したものと同一方法で、ただし40質量部の実施例3からの顔料、40質量部のC.I.ピグメントレッド254、および20質量部のメラミン挿入ニッケル-アゾバルピツール酸錯体(DE 10 2005 033 581 B4の実施例2に従って製造した)を用いて、カラーフィルター用の赤色フォトレジストの製造に非常に好適である調製物を調製した。

40

【0130】

使用例2に記載したように製造したフォトレジスト、およびそれを使用して製造した赤色の本発明のカラーフィルターは、非常に良好なスペクトル透明性ならびにまた優れた色純度および輝度を有していた。

【0131】

50

〔使用例 5 (本発明)〕

使用した顔料：実施例 4 からの顔料

【0132】

〔赤色調合物の調製および赤色カラーフィルターを製造するためのその使用〕

使用例 2 に記載されたものと同じ方法で、ただし実施例 4 からの顔料を使用して、カラーフィルター用の赤フォトレジストの製造に非常に好適である調製物を調製した。

【0133】

使用例 2 に記載したように製造したフォトレジスト、およびそれを使用して製造した赤色の本発明のカラーフィルターは、非常に良好なスペクトル透明性ならびにまた優れた色純度および輝度を有していた。

10

【0134】

〔使用例 6 (本発明)〕

使用した顔料：実施例 5 からの顔料

【0135】

〔赤色調合物の調製および赤色カラーフィルターを製造するためのその使用〕

使用例 2 に記載したものと同一方法で、ただし実施例 5 からの顔料を使用して、カラーフィルター用の赤色フォトレジストの製造に非常に好適である調製物を調製した。

【0136】

使用例 2 に記載されたように製造したフォトレジスト、およびそれを使用して製造した赤色の本発明のカラーフィルターは、非常に良好なスペクトル透明性ならびにまた優れた色純度および輝度を有していた。

20

【0137】

〔使用例 7 (本発明)〕

使用した顔料：式 (III) の顔料

【0138】

〔赤色調合物の調製および赤色カラーフィルターを製造するためのその使用〕

使用例 2 に記載したものと同一方法で、ただし式 (III) の顔料を使用して、カラーフィルター用の赤色フォトレジストの製造に非常に好適である調製物を調製した。

【0139】

使用例 2 に記載したように製造したフォトレジスト、およびそれを使用して製造した赤色の本発明のカラーフィルターは、非常に良好なスペクトル透明性ならびにまた優れた色純度および輝度を有していた。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
G 0 2 B 5/22	(2006.01)		G 0 2 B 5/22	
C 0 7 D 471/04	(2006.01)		C 0 7 D 471/04	1 1 2 X
(72)発明者	ウルリヒ・フェルトヒュース			
	ドイツ・D - 5 1 4 6 5・ベルギッシュ・グラートバッハ・ザウアーブルフシュトラッセ・1 8			
(72)発明者	フランク・リンケ			
	ドイツ・D - 5 1 0 6 9・ケルン・グラーツァー・シュトラッセ・3 8			
(72)発明者	シュテファン・ミヒャエリス			
	ドイツ・D - 5 1 5 1 9・オデンタール・ムツプロイヒャー・シュトラッセ・1 5 アー			
(72)発明者	ディルク・ピュッツェンロイター			
	ドイツ・D - 5 1 3 9 9・プルシャイト・グロースハンベルク・1 5 アー			
(72)発明者	ホルスト・ベルネト			
	ドイツ・D - 5 1 3 7 3・レーフェルクーゼン・エルフルテール・シュトラッセ・1			
(72)発明者	マインハルト・ロルフ			
	ドイツ・D - 5 1 3 7 3・レーフェルクーゼン・ライプツィジャー・シュトラッセ・2 9			
Fターム(参考)	2H048 BA02 BA48 BB02 BB42 CA04 CA14 CA19 CA22			
	4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02 EE02 HH01 JJ04 KK01 LL04			
	PP01 QQ01 QQ02			

【 外国語明細書 】

Fluorine-containing quinacridones in colour filters for LCDs

The invention relates to the use of specific fluorine-containing quinacridones in colour filters for LCDs (liquid-crystal displays) and also to formulations of such colorants and to their use for producing colour filters, to the colour filters themselves, and also to new quinacridones.

Colour filters are chiefly employed today in liquid-crystal displays and screens, colour resolution instruments and sensors. One known example are the flat screens on personal computers, televisions and video cameras. There are various ways to produce colour filters, which differ not only in the way the colours are applied but in the generation of the colour element patterns from the primary colours red, green and blue, as well as black. The colours may be applied, for example, by colouring a base layer (e.g. gelatine) by means of soluble dyes or pigments ("Dye Method", "Dye Dispersion Method"), screenprinting, offset printing or ink-jet printing of pigment pastes, pigment formulations or pigment inks, electrodeposition of photoresists based on dyes or pigments, and also, in particular, by means of the pigment dispersion method, which uses pigments dispersed either in a polyimide resins ("non-photosensitive polyimide method") or in a photoresist ("photosensitive acrylic method"). Associated with the stated methods, both the direct generation of the colour element patterns, by printing, and the indirect, photolithographic generation, are important, the latter in relation to the aforementioned pigment dispersion method in particular. The technique of the pigment dispersion method in the form of the "non-photosensitive polyimide method", for example, is disclosed in JP-A-11-217514 (1998).

In the case of the pigment dispersion method involving a photoresist, the colour-imparting pigments are in fine dispersion (distribution) in a UV-curable photoresist. This photoresist, as well as the pigment, is generally composed of binder resin, polymerizable monomer, photoinitiator and, optionally, a solvent. It is prepared by, for example, first finely dispersing the pigment in the form of a concentrate in solvent and, optionally, binder resin, and adjusting the dispersion immediately prior to application together with the monomer and the photoinitiator and any further components as well. The pigmented photoresist is applied uniformly to the substrate, glass for example, by means for example of the spincoating method, and is predried, UV-exposed by means of a photomask, developed to the desired colour element patterns by means of a generally inorganic alkaline solution, and the coating is cleaned and optionally aftercured. This operation is repeated for each colour, i.e. generally three times for a trichromatism in the colours red, green and blue, for example.

The advantages associated with the use of pigments in conjunction with the pigment dispersion method lie in the improved light resistance, moisture resistance and temperature resistance of the colour filters as compared with dye-based coating systems. On the other hand, the transparency

and colour purity of coatings based on pigments, irrespective of the coating method, are still unsatisfactory. Particularly when different pigments are incorporated in a mixture to shade the mixture to the desired colour locus values in a photoresist, there are unwanted losses in brilliance and transparency, with the result that operation of the displays or screens (LCDs) unavoidably entails an increased energy cost.

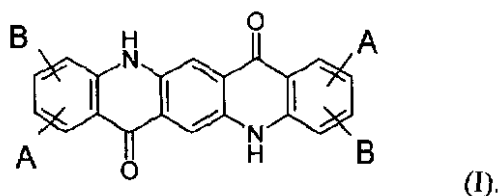
Red colour filters often use pigments of the perylenetetracarboxylic diimide type such as C.I. Pigment Red 179 or diketopyrrolopyrrole type such as C.I. Pigment Red 254 or anthraquinones such as C.I. Pigment Red 177.

EP-A-1004941 describes mixed crystals of quinacridones such as C.I. Pigment Violet 19 and C.I. Pigment Red 122 and their use inter alia for colour filters. Besides the specific mixed crystal, there is also a general mention of those with quinacridones substituted by fluorine on the quinacridone nucleus.

JP-A-2002348493 discloses mixtures of quinacridones optionally substituted by fluorine on the quinacridone nucleus, and their sulphonated derivatives, for colour filters. Some of these types of pigments already feature high lightfastness and colour strength. Transparency and colour purity remain unsatisfactory. Moreover, the production of mixed crystals (solid solutions) frequently entails reproducibility problems in terms of the quality, which may then have deleterious consequences for transparency and colour purity in particular, but also for colour strength and lightfastness.

The object of the present invention, accordingly, is to provide red organic pigments and their use in red colour filters for LCDs, and also formulations of such organic pigments, that do not have these disadvantages.

The invention accordingly provides for the use of quinacridones of the formula (I)



in which

- A is an organic radical substituted by one or more fluorine atoms,
- B is H, F, Cl, Br or an optionally substituted organic radical which may optionally together with A form a ring

in colour filters for LCDs.

The compounds of the formula (I) preferably contain no sulpho groups.

Preferably B is hydrogen and A is C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkoxy, phenyl or phenoxy, each of which is substituted by one or more fluorine atoms.

Likewise preferably A and B together form a bridge which is substituted by one or more fluorine atoms and which with two adjacent C atoms of the benzene ring of the formula (I) forms a five-, six- or seven-membered ring which is carbocyclic or may contain heteroatoms such as O, S or N.

Suitable fluorine-substituted C₁-C₈-alkyl radicals or C₁-C₈-alkoxy radicals are, for example, methyl, ethyl or optionally branched propyl, butyl, pentyl, hexyl or octyl radicals or the corresponding alkoxy radicals which carry at least one fluorine atom. Examples are fluoromethyl, trifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluoroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl, perfluorobutyl, perfluorooctyl, especially perfluoro-n-octyl, and the corresponding alkoxy radicals.

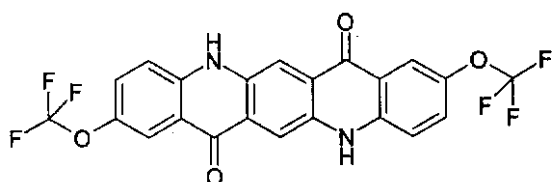
Suitable fluorine-substituted phenyl or phenoxy radicals are, for example, 2-, 3- or 4-fluorophenyl or -phenoxy, 2,4- or 3,4-difluorophenyl or -phenoxy, pentafluorophenyl or -phenoxy.

Suitable optionally substituted organic radicals as a possible definition of B are preferably organic radicals substituted by one or more fluorine atoms, especially those which independently of A have the same definition as the radical A. Particularly preferred are the preferred definitions of A, especially trifluoromethyl.

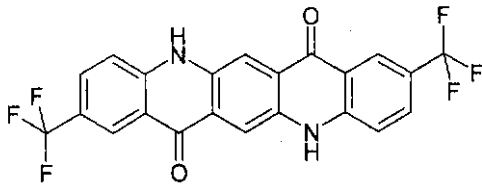
A suitable bridge formed by A and B together is for example

-O-CF₂-O-, -O-CF₂CF₂-O-, OCHF-CHF-O- or -O-CF₂CF₂CF₂-O-.

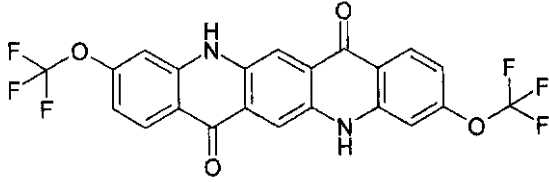
Preferred pigments of the formula (I) correspond to the formulae (II) to (VIII).



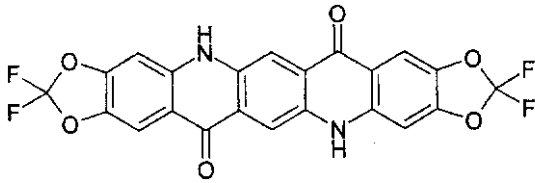
(II)



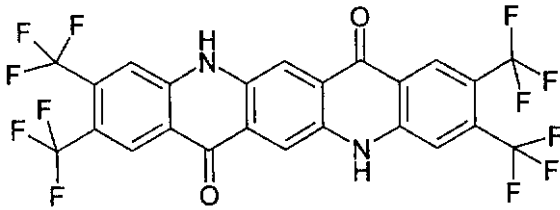
(III)



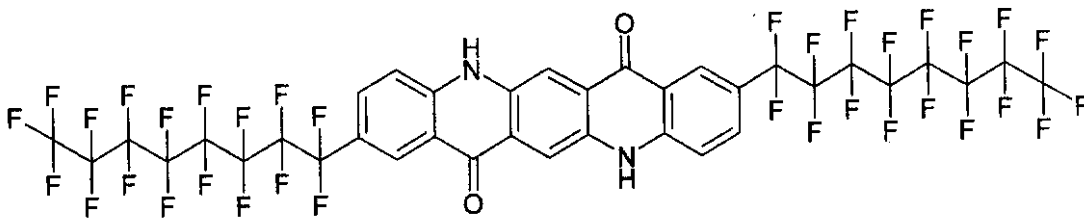
(IV)



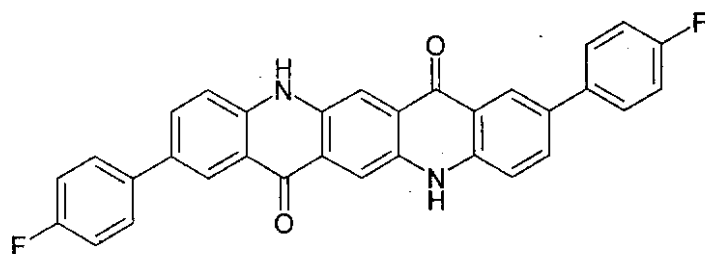
(V)



(VI)



(VII)



(VIII).

Particularly preferred are new pigments of the formula (II) which in the X-ray diffraction diagram (Cu-K_α radiation) exhibit lines at the following d values (d: 5.30; d: 4.09; d: 3.69; d: 3.22) and which in this specification are referred to as modification A.

Likewise particularly preferred are new pigments of the formula (II) which in the X-ray diffraction diagram (Cu-K_α radiation) exhibit lines at the following d values (d: 4.22; d: 3.55; d: 3.31) and which in this specification are referred to as modification B.

The particle size and surface area of the pigments used in accordance with the invention can be adjusted by methods which are known per se and are set out, for example, in US 6,068,695, such as salt kneading or ball milling and/or optionally downstream finishing steps such as, for example, heat treatments in aqueous, organic or aqueous/organic solvents with or without addition of additives.

The pigments used in accordance with the invention preferably possess a specific surface area of 40 to 200 m²/g, in particular of 60 to 140 m²/g, very preferably of 70 to 120 m²/g. The surface area is determined in accordance with DIN 66131: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption by the method of Brunauer, Emmett and Teller (B.E.T.).

The pigments used in accordance with the invention preferably possess a dispersion harshness of 10 to 500, measured according to DIN 53775, part 7, the temperature of cold rolling being 25°C and the temperature of hot rolling being 150°C. Pigments used with particular preference possess a dispersion harshness of 20 to 250.

The dispersion harshness is measured in accordance with DIN 53 775, part 7, the temperature of cold rolling being 25°C and that of hot rolling being 150°C.

All of the dispersion harshnesses reported in this specification were determined in accordance with this modified DIN specification.

The pigments used in accordance with the invention preferably possess a particle size (longitudinal axis in the transmission electron microscope) of 10 to 200 nm, in particular of 20 to 100 nm. Preferably the pigments used in accordance with the invention possess a narrow particle size

distribution with a relative standard deviation (standard deviation/particle size) < 50%, especially < 35%, more preferably < 20%. Preferably the pigments used in accordance with the invention possess a length-to-width ratio of 5 : 1 to 1 : 1, in particular of 3 : 1 to 1 : 1, more preferably of 2 : 1 to 1.2 : 1.

The pigments of the formula (I) used in accordance with the invention can also be employed in combination with other pigments, for the purpose, for example, of optimizing the optical properties of the colour filters. The invention does not impose any restriction on the selection of other pigments for possible additional use. Both organic and inorganic pigments are suitable.

Preferred organic pigments are, for example, those of the monoazo, disazo, laked azo, β -naphthol, Naphthol AS, benzimidazolone, quinacridone, disazo condensation, azo metal complex, isoindoline and isoindolinone series, and also polycyclic pigments such as, for example, from the phthalocyanine, quinacridone (other than those of the formula I), perylene, perinone, thioindigo, anthraquinone, dioxazine, quinophthalone and diketopyrrolopyrrole series. In addition, laked dyes, especially Ca, Mg and Al lakes of dyes containing sulphonic or carboxylic acid groups. With very particular preference, the melamine-intercalated nickel complex of azobarbituric acid is claimed as a pigment for accompanying use.

Examples of other organic pigments which are intended for optionally accompanying use and which are known in the Colour Index are:

Colour Index Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 74, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 185,

Colour Index Pigment Orange 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71, 72, 73,

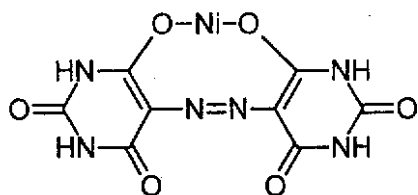
Colour Index Pigment Red 9, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 179, 180, 192, 215, 216, 224, 254, 272,

Colour Index Pigment Green 7, 10, 36, 37, 45,

Colour Index Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16,

Colour Index Pigment Violet 19, 23.

Further pigments not known from the Colour Index are, for example, the melamine-intercalated nickel-azobarbituric acid complex pigment of the formula



and also its tautomeric forms, known from DE102005033581, especially Example 2.

Mention may likewise be made of sulphonated derivatives of the pigments of the formula (I) used in accordance with the invention.

Where "other pigments" - other than those of the formula (I) - are used additionally, the fraction of "pigment" as defined above, conforming to the formula (I), is preferably 1-99% by weight, in particular 20-80% by weight, based on the total amount employed of all pigments.

Pigments preferred for accompanying use are Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 254, Pigment Violet 19, Pigment Yellow 138, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 150 or a melamine-intercalated nickel-azobarbituric acid complex pigment.

Particular preference is given to the use of pigment mixtures comprising

- at least one pigment of the formula (I)
- at least one further red pigment from the group consisting of C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 149, C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 179, C.I. Pigment Red 254 and C.I. Pigment Violet 19

in colour filters for LCDs.

This mixture for preferred use optionally comprises additionally one or more yellow pigments.

The yellow or orange pigments used accompanyingly preferably possess an absorption band in the range from 400 to 520 nm.

In particular this preferred mixture comprises yellow pigments selected from the group consisting of C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 150 and a melamine-intercalated nickel-azobarbituric acid complex pigment.

The mixtures per se are likewise provided by this invention.

Where yellow or orange pigments are used as "other pigments", the fraction of these yellow or orange "other pigments" is preferably 1% to 50% by weight, in particular 5% - 30% by weight,

based on the total amount employed of all pigments.

Where red pigments are used as "other pigments", the fraction of these red "other pigments" is preferably 1 to 99% by weight, in particular 20% – 80% by weight, based on the total amount employed of all pigments.

The colour filters produced with the pigments of the invention or mixtures thereof are notable in particular for high colour purity and excellent transparency.

Likewise with preference the pigments of the formula (I) are used in the form of a mixture which besides the formula (I) also comprises yellow pigments. Preferably those which possess an absorption band in the range from 400 to 520 nm. In particular this preferred mixture comprises yellow pigments selected from the group consisting of C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 150 and a melamine-intercalated 1:1 nickel-azobarbituric acid complex pigment. This mixture per se as well is likewise provided by this invention.

The inventive use of the above-described pigments or pigment mixtures for producing colour filters for liquid-crystal displays will be described below with reference to the example of the pigment dispersion method according to the photoresist method.

The inventive use of the pigments of the invention for producing colour filters is characterized for example in that the pigment, optionally with a binder resin and an organic solvent, optionally with addition of a dispersant, is homogenized and then subjected to continuous or batchwise wet-comminution, in particular to a particle size by number (electron-microscopic determination) of $99.5\% < 1000 \text{ nm}$, preferably $95\% < 500 \text{ nm}$ and in particular $90\% < 200 \text{ nm}$. Suitable wet-comminution methods include, for example, stirrer or dissolver dispersion, grinding by means of stirred ball mills or bead mills, kneaders, roll mill, high-pressure homogenization or ultrasonic dispersion.

The dispersing treatment is accompanied or followed by the addition of at least one photocurable monomer and a photoinitiator. Following dispersion, further binder resin, solvent or customary photoresist adjuvants may be introduced as is necessary for the desired photosensitive coating formulation (photoresist) for producing the colour filters. For the purposes of this invention, a photoresist is a formulation comprising at least one photocurable monomer and a photoinitiator in addition to the formula (I) pigment.

Useful dispersants include generally commercially available dispersants, such as polymeric, ionic or nonionic dispersants, based for example on polycarboxylic acids or polysulphonic acids, and

also polyethylene oxide-polypropylene oxide block copolymers. Derivatives of organic dyes can also be used, furthermore, as dispersants or co-dispersants.

The production of colour filters therefore gives rise to "preparations" which comprise, based on the preparation:

- at least one quinacridone of the formula (I), referred to for the purposes of this specification as pigment of the invention,
- optionally one or more other pigments,
- optionally a binder resin,
- at least one organic solvent, and
- optionally a dispersant.

In one preferred embodiment the preparation contains (amounts based on preparation):

- 1 - 50% by weight of at least one quinacridone of the formula (I)
- 0 - 50% by weight of one or more other pigments
- 0 - 20% by weight of binder resins
- 0 - 20% by weight of dispersants
- 10 - 94% by weight of organic solvent.

The coating of the photoresist onto a plate to produce the coloured image element pattern can be carried out by either direct or indirect application. Examples of application methods that may be mentioned include ink jet, roller coating, spincoating, spray coating, dip coating and air knife coating.

Examples of suitable plates include, depending on use, the following: transparent glasses such as white or blue glass plate, silicate-coated blue glass plate, synthetic resin plate or synthetic resin films based for example on polyester resin, polycarbonate resin, acrylic resin or vinyl chloride resin, and additionally metal plates based on aluminium, copper, nickel or steel, and also ceramic plates or semiconductor plates with photoelectric transfer elements applied.

Application is generally effected in such a way that the photosensitive layer obtained is 0.1 to 10 μm thick.

Application may be followed by thermal drying of the layer.

Exposure takes place preferably by exposing the photosensitive layer to an active light beam in the form, preferably, of an image pattern by means of photomask. This cures the layer at the exposed areas. Examples of suitable light sources include the following: high-pressure and ultrahigh-pressure mercury vapour lamp, xenon lamp, metal halide lamp, fluorescent lamp, and laser beam in the visible region.

Development following exposure removes the unexposed portion of the coating, to give the desired image pattern form of the colour elements. Customary development methods include spraying with or dipping in aqueous alkaline developer solution or in an organic solvent that contains inorganic alkali such as, for example, sodium hydroxide or potassium hydroxide, sodium metasilicate or organic bases such as monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, triethylamine or salts thereof.

Development is generally followed by thermal afterdrying/-curing of the image patterns.

As binder resins which can be used together with the "pigment" or pigment formulations based thereon (i.e. containing binder resin and pigment of the formula (I)) in colour filters or in the preparations for producing colour filters by, for example, the pigment dispersion method, the invention imposes no particular restriction; conventional film-forming resins in particular are suitable for application in colour filters.

By way of example, binder resins from the group of the cellulose resins such as carboxymethylhydroxyethylcellulose and hydroxyethylcellulose, acrylic resins, alkyd resins, melamine resins, epoxy resins, polyvinyl alcohols, polyvinylpyrrolidones, polyamides, polyamide-imines and polyimides are suitable.

Suitable binder resins also include those containing photopolymerizable, unsaturated binders. The binder resins may for example be resins from the group of the acrylic resins. Mention may be made in particular of homopolymers and copolymers of polymerizable monomers such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, styrene and styrene derivatives, and additionally copolymers between carboxyl-bearing polymerizable monomers such as (meth)acrylic acid, itaconic acid, maleic acid, maleic anhydride, maleic acid monoalkyl esters, particularly with alkyl of 1 to 12 carbon atoms, and polymerizable monomers such as (meth)acrylic acid, styrene and styrene derivatives, such as α -methylstyrene, m- or p-methoxystyrene, p-hydroxystyrene, for example. Examples that may be mentioned are reaction products of carboxyl-containing polymeric compounds with compounds which contain in each case one oxirane ring and an ethylenically unsaturated compound such as, for example, glycidyl

(meth)acrylate, acryloyl glycidyl ether and itaconic acid monoalkylglycidyl ethers, etc., and also reaction products of carboxyl-containing polymeric compounds with compounds containing one hydroxyl group and an ethylenically unsaturated bond (unsaturated alcohols), such as allyl alcohol, 2-buten-4-ol, oleyl alcohol, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, N-methylolacrylamide, etc; binder resins of this kind may further comprise unsaturated compounds which possess free isocyanate groups.

In general the equivalence of the unsaturation (molar weight of binder resin per unsaturated compound) of the said binder resins is 200 to 3000, in particular 230 to 1000, to provide not only adequate photopolymerizability but also film hardness. The acid value is generally 20 to 300, in particular 40 to 200, to provide sufficient alkali developability following exposure of the film.

The average molar weight of the binder resins to be used is between 1500 and 200 000, in particular 10 000 to 50 000 g/mol.

The organic solvents used in the context of the inventive use of the pigment formulations for colour filters are, for example, ketones, alkylene glycol ethers, alcohols and aromatic compounds. Examples are, from the group of the ketones: acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, etc.; from the group of the alkylene glycol ethers: methylcellosolve (ethylene glycol monomethyl ether), butylcellosolve (ethylene glycol monobutyl ether), methylcellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, butylcellosolve acetate, ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol monohexyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, diethylene glycol methyl ether acetate, diethylene glycol ethyl ether acetate, diethylene glycol propyl ether acetate, diethylene glycol isopropyl ether acetate, diethylene glycol butyl ether acetate, diethylene glycol tert-butyl ether acetate, triethylene glycol methyl ether acetate, triethylene glycol ethyl ether acetate, triethylene glycol propyl ether acetate, triethylene glycol isopropyl ether acetate, triethylene glycol butyl ether acetate, triethylene glycol tert-butyl ether acetate, etc.; from the group of the alcohols: methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, 3-methyl-3-methoxybutanol, etc.; and, from the group of the aromatic solvents, benzene, toluene, xylene, N-methyl-2-pyrrolidone, ethyl N-hydroxymethyl-2-acetate, etc.

Further other solvents are for example 1,2-propanediol diacetate, 3-methyl-3-methoxybutyl acetate, ethyl acetate, tetrahydrofuran, etc. The solvents can be used individually or in mixtures with one another.

The invention further provides a photoresist comprising at least one pigment as defined above or at least one pigment formulation of the invention and at least one photocurable monomer and also at least one photoinitiator.

The photocurable monomers contain at least one reactive double bond and optionally other reactive groups in the molecule.

Photocurable monomers may be interpreted in this context as being, in particular, reactive solvents or what are called reactive diluents from the group, for example, of the mono-, di-, tri- and multifunctional acrylates and methacrylates, vinyl ethers, and glycidyl ethers. Suitable reactive groups additionally present include allyl, hydroxyl, phosphate, urethane, secondary amine and N-alkoxymethyl groups. Monomers of this kind are known to the skilled person and are listed for example in [*Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pp. 491/492*] or online at <http://www.roempp.com> under the entry heading 'Reaktivverdünner' [Reactive diluents]

The selection of the monomers is guided in particular by the nature and intensity of the exposing radiation used, the desired reaction with the photoinitiator, and the film properties. Monomer combinations can also be used.

Photoreaction initiators or photoinitiators may be understood as being compounds which by absorbing visible or ultraviolet radiation form reactive intermediates that are capable of inducing a polymerization reaction on the part, for example, of the abovementioned monomers and/or binder resins. Photoreaction initiators are likewise general knowledge and may likewise be taken from [*Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, pp. 445/446*] or online at <http://www.roempp.com> under the entry heading 'Photoinitiatoren' [Photoinitiators].

The invention imposes no restriction with regard to the photocurable monomers or photoinitiators that are to be employed.

The invention preferably provides photoresists comprising

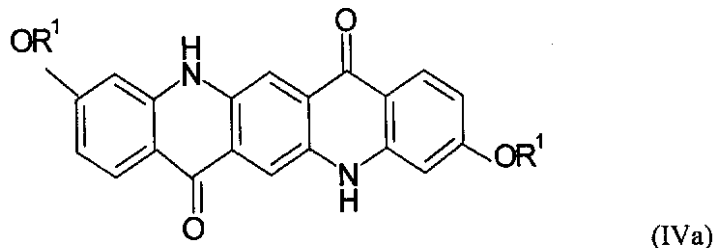
- A) at least one "pigment" as defined above, in particular in a mixture with other pigments, or a pigment formulation of the invention that is based thereon,
- B1) at least one photocurable monomer,
- B2) at least one photoinitiator,

- C1) optionally an organic solvent,
 D) optionally a dispersant,
 E) optionally a binder resin,

and optionally further additions.

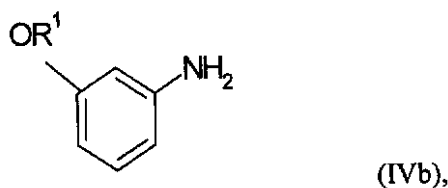
The invention also imposes no restriction with regard to the technology for generating the coloured image element patterns on the basis of the solid pigment formulations or pigments for use in accordance with the invention. In addition to the above-described photolithographic method, other methods such as offset printing, chemical milling or ink-jet printing are also suitable. The selection of suitable binder resins and solvents or pigment vehicles, and of further additions, should be conformed to the particular method. In the case of the ink-jet method, which comprehends not only thermal but also mechanical and piezomechanical ink-jet printing, suitable vehicles for the pigments and optionally binder resins include not only purely organic vehicles but also aqueous-organic vehicles; aqueous-organic vehicles are in fact preferred, with suitable organic solvents being those specified above.

The invention further provides compounds of the formula (IVa)



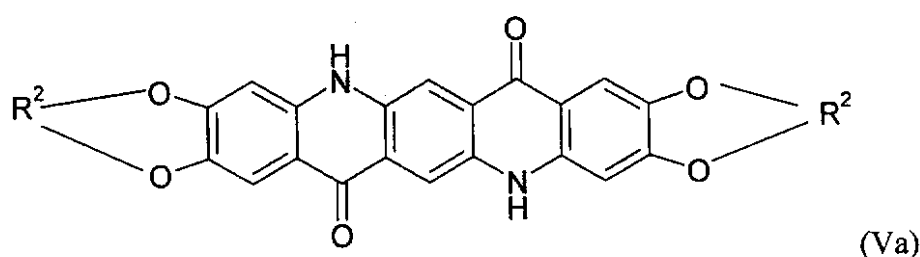
in which R¹ is a fluorine-containing aliphatic radical, especially a fluorine-containing C₁-C₈-radical, preferably fluoromethyl, trifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluoroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl, perfluorobutyl or perfluorooctyl.

The invention further provides a process for preparing compounds of the formula (IVa), characterized in that an aniline substituted preferably in 3 position by OR¹, especially an aniline of the formula (IVb)



in which R^1 is a fluorine-containing aliphatic radical, especially a fluorine-containing C_1 - C_8 -radical, preferably fluoromethyl, trifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluoroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl, perfluorobutyl or perfluorooctyl, is reacted with dimethyl succinylsuccinate preferably in the presence of a solvent and acidic catalyst, and the product is then oxidized and hydrolysed, and subsequently the resulting dicarboxylic acid, preferably following isolation and drying, is condensed in sulphuric acid or polyphosphoric acid to give the quinacridone.

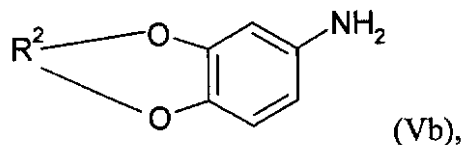
The invention further provides compounds of the formula (Va)



in which

R^2 is a fluorine-substituted C_1 - C_3 -alkylene unit, especially $-CF_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CHF-CHF-$ or $-CF_2-CF_2-CF_2-$.

The invention further provides a process for preparing compounds of the formula (Va), characterized in that an aniline fused preferably in 3,4-position with $-O-R^2-O-$, especially an aniline of the formula (Vb)



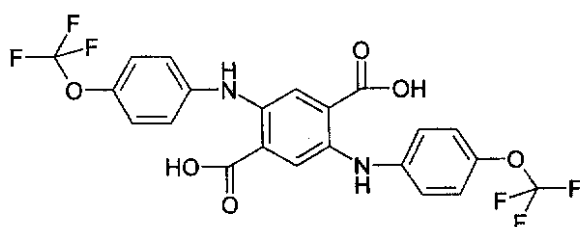
in which R^2 is a fluorine-substituted C_1 - C_3 -alkylene unit, especially $-CF_2-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CHF-CHF-$ or $-CF_2-CF_2-CF_2-$, is reacted with dimethyl succinylsuccinate, preferably in the presence of a solvent and acidic catalyst, and the product is then oxidized and hydrolysed, and subsequently the resulting dicarboxylic acid, preferably after isolation and drying, is condensed in sulphuric acid or polyphosphoric acid to give the quinacridone.

Examples:**Example 1****a) Intermediate**

1000 g of methanol were introduced, 1.00 mol of p-trifluoromethoxyaniline was added. 0.44 mol of DMSS (dimethyl succinylsuccinate) and 6 g of 98% sulphuric acid were introduced. Reaction took place at 85°C for 2 hours under pressure. Subsequently, at room temperature, 0.44 mol of m-nitrobenzenesulphonic acid Na salt was introduced. Thereafter 2.05 mol of 50% potassium hydroxide solution were added dropwise and 37 g of water. Reaction took place at 85°C for 3 h under pressure.

Additionally, dilution was carried out with 1500 g of water, the pH was adjusted to 4 using phosphoric acid (85% strength) and the mixture was stirred for a further hour, the product being isolated, washed and dried.

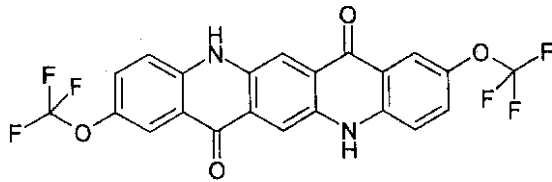
Yield: 95% dicarboxylic acid of the formula

**b) Cyclization**

450 g of polyphosphoric acid (purity: 84% P₂O₅) were introduced and heated to about 100°C. 0.13 mol of dicarboxylic acid, prepared in Example 1, was introduced over the course of 30 min. Subsequent stirring took place at 105°C for 2 hours. Over 2.5 hours, 375 g of 75% phosphoric acid were added dropwise at 105°C.

Over the course of 30 min, the viscous suspension was added dropwise to a charge of 500 g of water, followed by stirring for 30 min. The product was isolated, washed free of salt, then suspended in 1000 g of 2% potassium triphosphate solution, isolated again and washed to neutrality. The filtercake was triterated with methanol and then washed free of methanol with water and dried.

Yield: 91% of trifluoromethoxyquinacridone (formula II) crystal modification A



(II)

BET: 14 m²/g

c) Production of the PVC sample for determining the hue and the dispersion harshness

For determining the dispersion harshness, 100 g of PVC paste, prepared from 4.2 parts of Vestolit® E 7004 (emulsion-PVC powder), 1.8 parts of diisooctylphthalate, 0.15 part of Baerostab® UBZ 770 (liquid barium-zinc stabilizer) and 0.125 part of Moltopren® white paste RUN 01 (pigment formulation containing 50% TiO₂) were applied at 150°C to a Collin laboratory mixing roll mill. The roll nip was 0.8 mm.

0.1 g of the sample was applied to the PVC sheet and the roll nip was set to 0.12 mm. The rolled sheet was taken off and applied again. This operation was repeated eight times. The roll nip was set to 0.8 mm and the rolled sheet was removed. A test specimen measuring 60 × 60 mm was punched from the rolled sheet.

The remainder of the sheet was then applied to the roll mill at 25°C. The roll nip was 0.2 mm. The rolled sheet was taken off and applied again. This process was repeated 15 times. The sheet, which is no longer smooth from the cold rolling, was applied to the roll at 150°C with a roll nip of 0.8 mm. After 60 s, the sheet was removed and a test specimen measuring 60 × 60 mm was punched from it. The rotational speed of the roll was held at a constant 20 rpm and the friction at 1:1.1.

The dispersion harshness is the percentage increase in colour strength after rolling at 25°C.

Dispersion harshness: 78

The transparent test specimens were produced in the same way, but using a test paste consisting of 4.2 parts of Vestolit® E 7004 (E-PVC powder), 1.8 parts of diisooctyl phthalate and 0.15 part of Baerostab® UBZ 770 (liquid barium-zinc stabilizer).

The hues were determined using a Gretag Macbeth spectrometer. The samples were subjected to measurement with a 10° observer angle, D65 illuminant, without a gloss track: Reflection measurements:

L*: 65.82 a*: 38.34 b*: -14.39 C*: 40.95 h°: 339.44

Example 2

110 g of 98% sulphuric acid were introduced at 20°C. 14.9 g of trifluoromethoxy-quinacridone (prepared in Example 1) were introduced over the course of 30 min at 10 – 25°C. The solution was diluted with 20 g of sulphuric acid and over the course of 20 min was added dropwise to 500 ml of methanol at about 20°C. The suspension was diluted with 800 g of water and the product was isolated, washed to neutrality and dried.

Yield: 13 g of trifluoromethoxyquinacridone (formula II) crystal modification B

BET: 46 m²/g

Production of the PVC sample for determining the hue and the dispersion harshness same as for Example 1c

Dispersion harshness: 600

L*: 63.37 a*: 43.64 b*: -17.11 C*: 46.87 h°: 338.59

Example 3

370 g of polyphosphoric acid (purity: 84% P₂O₅) were introduced and heated to about 100°C. 37.2 g of dicarboxylic acid, prepared in Example 1a), were introduced over the course of 30 min. This was followed by stirring at 105°C for 1 hour. The viscous solution was added dropwise to 500 ml of methanol at 60°C. This was followed by stirring at 60°C for an hour and the product was then isolated, washed with water and dried.

Yield: 31.6 g of trifluoromethoxyquinacridone (formula II) crystal modification B

BET: 47 m²/g

Production of the PVC sample for determining the hue and the dispersion harshness same as for Example 1c

Dispersion harshness: 106

L*: 64.58 a*: 43.29 b*: -14.82 C*: 45.76 h°: 341.11

Example 4

1200 g of 98% strength sulphuric acid were introduced. 150 g of trifluoromethoxyquinacridone (prepared in Example 1) were introduced over the course of 30 min at 10 – 25°C and clarified via a glass frit.

1000 ml of water were introduced, 1500 g of ice were introduced. Over the course of 30 minutes, the sulphuric acid solution was added dropwise, the temperature being held at about -5°C by addition of approximately 2500 g of ice. This was followed by stirring for about 30 minutes, after which the product was isolated and washed free of salt.

Yield: 146 g of trifluoromethoxyquinacridone (formula II) crystal modification B

BET: 72 m²/g

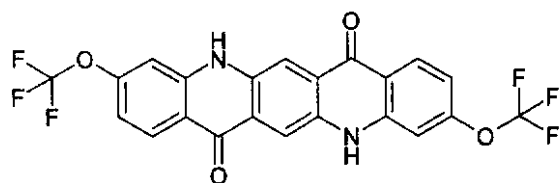
c) Production of the PVC sample for determining the hue and the dispersion harshness same as for Example 1c

Dispersion harshness: 20

L*: 66.57 a*: 43.40 b*: -12.91 C*: 45.28 h°: 343.44

Example 5

Compound (IV) was prepared (starting from m-trifluoromethoxyaniline) in the same way as for Example 1, and subjected to testing.



(IV)

BET: 46 m²/g

Dispersion harshness: 100

L*: 64.85 a*: 30.28 b*: -1.16 C*: 30.30 h°: 357.81

Use examples

Preparation of a red formulation and its use for producing a red colour filter

Use Example 1 (not inventive):

Pigment used: Pigment Red 122

In a stirred vessel 774 parts by weight of methoxybutyl acetate and 286 parts by weight of a 21% strength solution of an alkali-soluble copolymer (binder resin) based on benzyl methacrylate (70 parts)/2-hydroxyethyl methacrylate (15 parts)/methacrylic acid (15 parts), molar weight around 25 000 g/mol, in methoxypropyl acetate were mixed homogeneously.

Subsequently 100 parts by weight of Pigment Red 122, dried beforehand at 70°C to a residual moisture content of less than 1% by weight, were introduced homogeneously.

This pigment suspension was ground in a horizontal, sealed bead mill using yttrium-stabilized zirconium oxide beads (diameter 0.6 to 1.0 mm) in a number of passes until an effective particle diameter (measured with laser scattering light correlation spectroscopy on an approximately 0.5% by weight dilution in methoxypropyl acetate) of less than 150 nm was obtained in conjunction with a polydispersity of less than 0.14. (For comparison, a dried film of a 1% dilution in methoxypropyl acetate was observed under electron microscopy to have a very narrow particle size distribution, with 95% of the number of particles below 100 nm.)

Preparation of a photoresist

Introduced homogeneously with stirring into 1000 parts by weight of the resulting preparation were 34.5 parts by weight of trimethylolpropane triacrylate (monomeric reactive diluent) and 13.8 parts by weight of a photoreaction initiator based on benzophenone and N,N'-tetraethyl-4,4'-diaminobenzophenone in a ratio of 3/1 parts by weight.

This gave a UV-curable photoresist, which was applied to a transparent substrate and developed to give the colour filter.

For this purpose the photoresist was spin-coated into a section of cleaned borosilicate glass (Corning® 7059, Owens Corning Corp.) measuring 300 x 350 mm and was dried at 110°C for 5 minutes in an oven under clean conditions to give a film approximately 1.5 - 2 µm thick.

The film, after cooling, was then UV-exposed at a dose of 200 mJ/cm² with an ultra-high-pressure mercury vapour lamp, by means of a negative mask to obtain the desired stripe image pattern, and then developed by means of 0.06% strength aqueous potassium hydroxide solution at room

temperature, cleaned with fully demineralized water and dried. This was followed by a 30-minute aftercure at 235°C in an oven under clean conditions.

Use Example 2 (inventive):

Pigment used: Pigment from Example 3

In a stirred vessel 774 parts by weight of methoxybutyl acetate and 286 parts by weight of a 21% strength solution of an alkali-soluble copolymer (binder resin) based on benzyl methacrylate (70 parts)/2-hydroxyethyl methacrylate (15 parts)/methacrylic acid (15 parts), molar weight around 25 000 g/mol, in methoxypropyl acetate were mixed homogeneously.

Subsequently 100 parts by weight of pigment from Example 3, dried beforehand at 70°C to a residual moisture content of less than 1% by weight, were introduced homogeneously.

This pigment suspension was ground in a horizontal, sealed bead mill using yttrium-stabilized zirconium oxide beads (diameter 0.6 to 1.0 mm) in a number of passes until an effective particle diameter (measured with laser scattering light correlation spectroscopy on an approximately 0.5% by weight dilution in methoxypropyl acetate) of less than 150 nm was obtained in conjunction with a polydispersity of less than 0.14. (For comparison, a dried film of a 1% dilution in methoxypropyl acetate was observed under electron microscopy to have a very narrow particle size distribution, with 95% of the number of particles below 100 nm.)

Preparation of a photoresist

Introduced homogeneously with stirring into 1000 parts by weight of the resulting preparation were 34.5 parts by weight of trimethylolpropane triacrylate (monomeric reactive diluent) and 13.8 parts by weight of a photoreaction initiator based on benzophenone and N,N'-tetraethyl-4,4'-diaminobenzophenone in a ratio of 3/1 parts by weight.

This gave a UV-curable photoresist, which was applied to a transparent substrate and developed to give the colour filter.

For this purpose the photoresist was spin-coated into a section of cleaned borosilicate glass (Corning® 7059, Owens Corning Corp.) measuring 300 x 350 mm and was dried at 110°C for 5 minutes in an oven under clean conditions to give a film approximately 1.5 - 2 µm thick.

The film, after cooling, was then UV-exposed at a dose of 200 mJ/cm² with an ultra-high-pressure mercury vapour lamp, by means of a negative mask to obtain the desired stripe image pattern, and then developed by means of 0.06% strength aqueous potassium hydroxide solution at room

temperature, cleaned with fully demineralized water and dried. This was followed by a 30-minute aftercure at 235°C in an oven under clean conditions.

The resulting red inventive colour filter 2, produced in accordance with Use Example 2, on the basis of Example 3, possessed a significantly improved spectral transparency as compared with the non-inventive colour filter 1, produced in accordance with Use Example 1 on the basis of Pigment Red 122. The colour purity and brilliance of colour filter 2 are excellent.

Use Example 3 (inventive):

Pigment used: 80% pigment from Example 3

 20% melamine-intercalated 1:1 nickel-azobarbituric acid pigment

Preparation of a red formulation and its use for producing a red colour filter

By the same method as described in Use Example 2, but using 80 parts by weight of the pigment from Example 3 and 20 parts by weight of a melamine-intercalated nickel-azobarbituric acid complex (prepared according to Example 2 from DE 10 2005 033 581 B4), a preparation was prepared which is very well suited to the preparation of red photoresists for colour filters.

A photoresist prepared as described in Use Example 2, and a red inventive colour filter produced using it, possessed very good spectral transparency properties and also excellent colour purity and brilliance.

Use Example 4 (inventive):

Pigment used: 40% pigment from Example 3

 40% C.I. Pigment Red 254

 20% melamine-intercalated 1:1 nickel-azobarbituric acid pigment

Preparation of a red formulation and its use for producing a red colour filter

By the same method as described in Use Example 2, but using 40 parts by weight of the pigment from Example 3, 40 parts by weight of C.I. Pigment Red 254 and 20 parts by weight of a melamine-intercalated nickel-azobarbituric acid complex (prepared according to Example 2 from DE 10 2005 033 581 B4), a preparation was prepared which is very well suited to the preparation of red photoresists for colour filters.

A photoresist prepared as described in Use Example 2, and a red inventive colour filter produced

using it, possessed very good spectral transparency properties and also excellent colour purity and brilliance.

Use Example 5 (inventive):

Pigment used: Pigment from Example 4

Preparation of a red formulation and its use for producing a red colour filter

By the same method as described in Use Example 2, but using the pigment from Example 4, a preparation was prepared which is very well suited to the preparation of red photoresists for colour filters.

A photoresist prepared as described in Use Example 2, and a red inventive colour filter produced using it, possessed very good spectral transparency properties and also excellent colour purity and brilliance.

Use Example 6 (inventive):

Pigment used: Pigment from Example 5

Preparation of a red formulation and its use for producing a red colour filter

By the same method as described in Use Example 2, but using the pigment from Example 5, a preparation was prepared which is very well suited to the preparation of red photoresists for colour filters.

A photoresist prepared as described in Use Example 2, and a red inventive colour filter produced using it, possessed very good spectral transparency properties and also excellent colour purity and brilliance.

Use Example 7 (inventive):

Pigment used: Pigment of the formula (III)

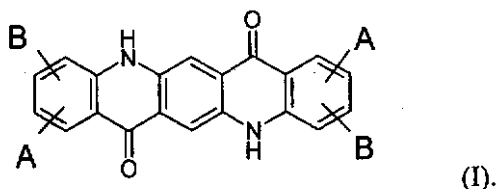
Preparation of a red formulation and its use for producing a red colour filter

By the same method as described in Use Example 2, but using a pigment of the formula (III), a preparation was prepared which is very well suited to the preparation of red photoresists for colour filters.

A photoresist prepared as described in Use Example 2, and a red inventive colour filter produced

using it, possessed very good spectral transparency properties and also excellent colour purity and brilliance.

1. A method of pigmenting color filters for liquid-crystal displays comprising pigmenting the color filters with a pigment comprising a quinacridone of the formula (I)



in which

- A is an organic radical substituted by one or more fluorine atoms,
- B is H, F, Cl, Br or an unsubstituted or substituted organic radical which may or may not together with A form a ring.
2. The method according to Claim 1, in which

A is C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkoxy, phenyl or phenoxy each of which is substituted by one or more fluorine atoms,

and

B is H,

or

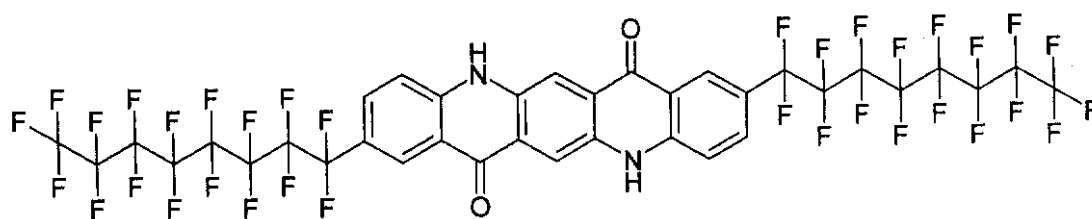
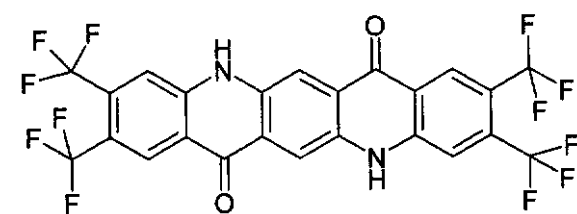
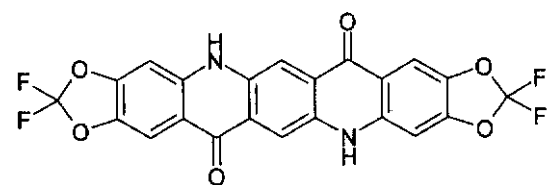
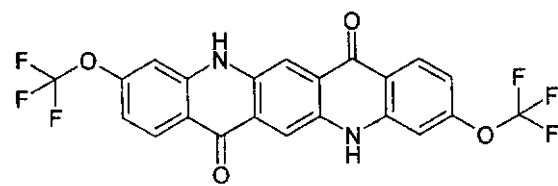
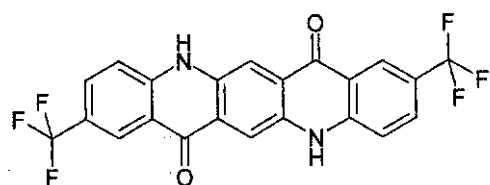
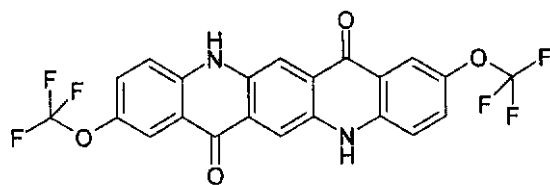
A and B together are a bridge which is substituted by one or more fluorine atoms and which, with two adjacent C atoms of the benzo ring of the formula (I), forms a five-, six- or seven-membered ring which is carbocyclic that does not contain heteroatoms or may contain heteroatoms such as O, S or N.
 3. The method according to Claim 1, in which

A is fluoromethyl, trifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluoroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl, perfluorobutyl, perfluorooctyl or the corresponding alkoxy radicals, especially trifluoromethyl or trifluoromethoxy, and

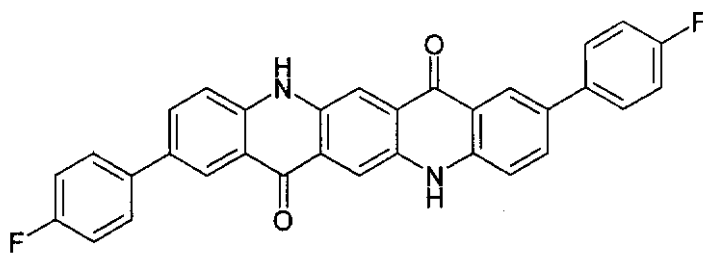
B is H,

or A and B together are $-\text{OCF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCHFCHFO}-$ or $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$.

4. The method according to Claim 1, wherein at least one pigment of the formula (II) to (VIII) is used as pigment of the formula (I),



(VII)

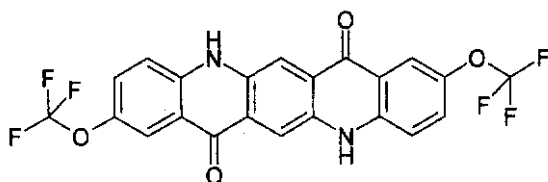


(VIII).

5. The method according to at least one of Claims 1 to 4, wherein the pigment of the formula (I) is used in combination with other pigments.
6. The method according to Claim 1, wherein the pigment of the formula (I) is used in combination with a pigment from the monoazo, disazo, laked azo, β -naphthol, Naphthol AS, benzimidazolone, quinacridone, disazo condensation, azo metal complex, isoindoline and isoindolinone series, and/or with polycyclic pigments such as, for example, from the phthalocyanine, quinacridone (other than those of the formula I), perylene, perinone, thioindigo, anthraquinone, dioxazine, quinophthalone and diketopyrrolopyrrole series, and/or with laked dyes, especially Ca, Mg and Al lakes of dyes containing sulphonic or carboxylic acid groups.
7. The method according to Claim 1, wherein a mixture is used comprising
 - at least one pigment of the formula (I)
 - at least one further red pigment from the group consisting of C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 149, C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 179, C.I. Pigment Red 254 and C.I. Pigment Violet 19.
8. The method according to Claim 1, wherein a mixture is used comprising
 - at least one pigment of the formula (I) and
 - at least one yellow pigment having an absorption band in the range from 400 to 520 nm.
9. The method according to Claim 1, wherein the pigment of the formula (I) has a B.E.T. surface area of 40 – 200 m²/g.
10. The method according to Claim 1, wherein the pigment of the formula (I) possesses a dispersion harshness of 10 to 500, measured according to DIN 53775, part 7, the

temperature of cold rolling being 25°C and the temperature of hot rolling being 150°C.

11. Photoresist comprising at least one photocurable monomer, at least one photoinitiator and at least one pigment of the formula (I) as defined in any of Claims 1 to 10.
12. Colour filter comprising at least one pigment as defined in any of Claims 1 to 10.
13. Liquid-crystal display comprising at least one colour filter according to Claim 12.
14. Compound of the formula (II)

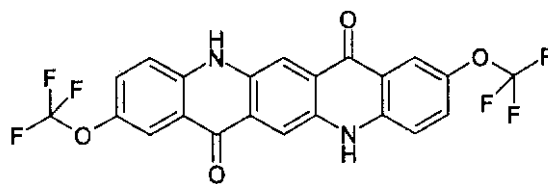


(II),

which in the X-ray diffraction diagram (Cu-K_α radiation) has lines at the following d values:

d: 5.30; d: 4.09; d: 3.69; d: 3.22 (A modification)

15. Compound of the formula (II)

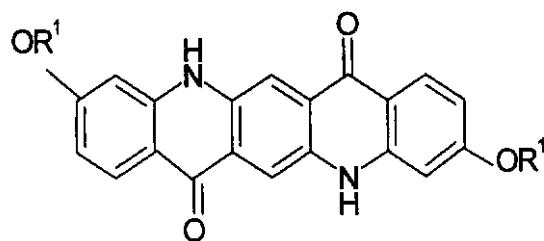


(II),

which in the X-ray diffraction diagram (Cu-K_α radiation) has lines at the following d values:

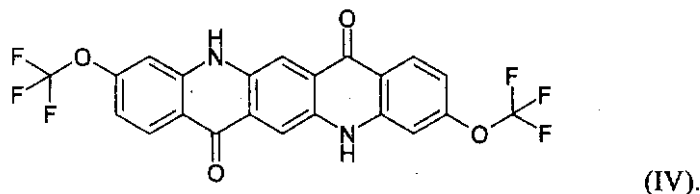
d: 4.22; d: 3.55; d: 3.31 (B modification).

16. Compound of the formula (IVa)

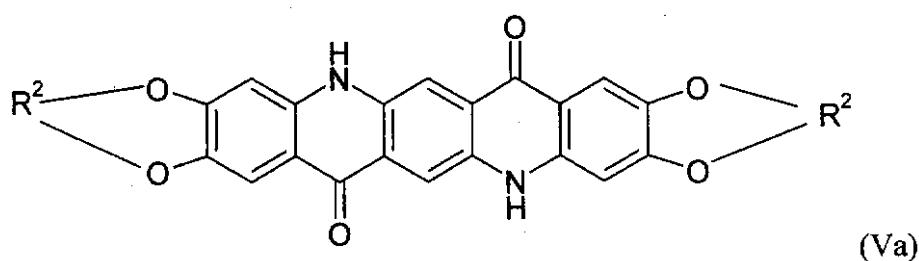


(IVa)

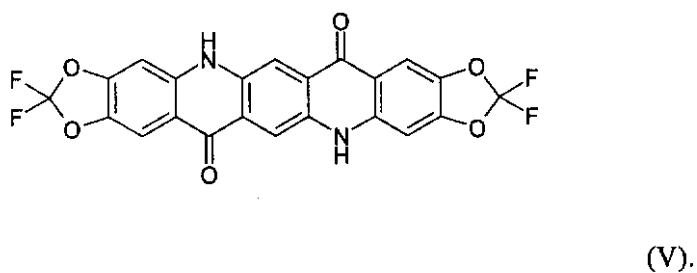
in which R^1 is a fluorine-containing aliphatic radical, especially a fluorine-containing C_1 - C_8 -radical, preferably fluoromethyl, trifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluoroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl, perfluorobutyl or perfluorooctyl, especially a compound of the formula (IV)



17. Compound of the formula (Va)



in which R^2 is a fluorine-substituted C_1 - C_3 -alkylene unit, especially $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CHFCHF-$ or $-CF_2CF_2CF_2-$, especially a compound of the formula (V)



18. Mixtures comprising

- at least one pigment of the formula (I)
- at least one further red pigment from the group consisting of C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 149, C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 179, C.I. Pigment Red 254 and C.I. Pigment Violet 19.

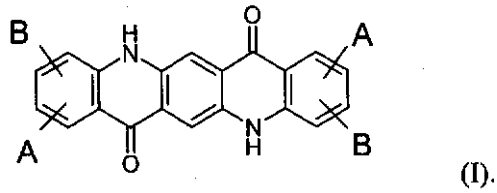
19. Mixtures comprising

- at least one pigment of the formula (I) and

- at least one yellow pigment having an absorption band in the range from 400 to 520 nm.

1 Abstract

Use of quinacridones of the formula (I)



in which

A is an organic radical substituted by one or more fluorine atoms,

B is H, F, Cl, Br or an optionally substituted organic radical which may optionally together with A form a ring

in colour filters for LCDs.

2 Representative Drawing

None