

(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2017-90780

(P2017-90780A)

(43) 公開日 平成29年5月25日(2017.5.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1	2 H 1 2 5
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 H 1 4 8
C 0 9 B 67/46 (2006.01)	C 0 9 B 67/46 B	2 H 2 2 5
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	C 0 9 B 67/20 F	
C 0 9 B 67/22 (2006.01)	C 0 9 B 67/22 F	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-223357 (P2015-223357)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成27年11月13日 (2015.11.13)		東洋インキＳＣホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
		(72) 発明者	松崎 弘平 東京都中央区京橋二丁目7番19号トーヨーカラー株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 俊之 東京都中央区京橋二丁目7番19号トーヨーカラー株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色組成物、およびカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】

カラーフィルタ用着色組成物、該カラーフィルタ用着色組成物を用いて形成された、高コントラストであるカラーフィルタを提供すること。

【解決手段】

着色剤〔A〕、バインダー樹脂〔B〕、トリアリールメタン系化合物〔C〕および有機溶剤〔D〕を含有するカラーフィルタ用着色組成物であって、着色剤〔A〕が、酸性染料イオンとカウンターイオンとからなる造塩化合物〔A1〕を含み、トリアリールメタン系化合物〔C〕の含有量が、該造塩化合物〔A1〕100重量部に対して、0.1～40重量部である

ことを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物により解決される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

青色着色剤（トリアリールメタン系化合物を除く）〔A〕、バインダー樹脂〔B〕、トリアリールメタン系化合物〔C〕および有機溶剤〔D〕を含有するカラーフィルタ用着色組成物であって、前記青色着色剤〔A〕が、酸性染料イオンとカウンタイオンとからなる造塩化合物〔A 1〕を含み、トリアリールメタン系化合物〔C〕の含有量が、該造塩化合物〔A 1〕100重量部に対して、0.1～40重量部であることを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 2】

トリアリールメタン系化合物〔C〕の含有量が、該造塩化合物〔A 1〕100重量部に対して、0.5～20重量部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着色組成物。

【請求項 3】

着色剤〔A〕がさらに青色顔料を含む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着色組成物。

【請求項 4】

トリアリールメタン系化合物〔C〕が、トリフェニルメタン系塩基性染料イオンと重量平均分子量が200～3500の範囲であるカウンタイオンとからなる造塩化合物〔C 1〕である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着色組成物。

【請求項 5】

さらに光重合性単量体および／または光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 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。

【請求項 6】

基材上に、請求項 1～5 いずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用着色組成物から形成されてなる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】

【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、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、及びこれを用いて形成されてなるフィルタセグメントを備え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枚の偏光板の間に液晶物質と画素を介在させ、画素ごとに電圧を印加して液晶物質の配向状態を変化させ、1枚目の偏光板を通過した光の偏光度合いを変化させ、2枚目の偏光板を通過する透過光を制御して画面表示する表示装置である。

この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、テレビやパソコン、モニタ等に用いられるようになった。

【0003】

カラーフィルタは、ガラス板などの透明な基板に透過光の混色を防ぎ、表示コントラストを高める目的で格子状の遮光膜ブラックマトリクス（以下BM）を設け、次に画素ごとに複数色（通常 赤、緑、青）のフィルタセグメントが設けられている。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、フィルタセグメントの配列には、2種以上の異なる色相の微細な帯（ストライプ）状に配置したもの（ストライプ配列）、あるいは縦横一定の配列で配置したもの（デルタ配列）等がある。フィルタセグメントおよびBMは、着色組成物を塗布し一般に200℃以上、好ましくは230℃の高温で乾燥形成される。

【0004】

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

10

20

30

40

50

着あるいはスパッタリングにより形成され、更に、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充分に得るには、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。

【0005】

カラー液晶表示装置に要求される品質としては、高画質、低消費電力などが挙げられ、それらを達成すべく高明度、高コントラスト、高解像度なカラーフィルタが求められている。

特に、近年消費電力の観点から、カラーフィルタの高明度化がトレンドとなっている。明度が高いカラーフィルタを用いると、光の透過率が高いため、光源であるバックライトの数を減らす事ができ消費電力を抑える事ができる。

10

【0006】

近年顔料で達成し得ない高コントラスト比・高明度化を実現するため、染料系の色材に注目が集まっている。中でもローダミン色素、エオシン色素等のキサンテン系色素、ジフェニルメタン等のジアリールメタン系色素、トリフェニルメタン等のトリアリールメタン系色素等は色特性に優位性があることから、高明度化を達成する材料として期待されている。また染料は、溶剤下において、顔料のような粒子状態ではなく溶解状態で存在するため、光散乱等が生じず、結果的に、従来の顔料同士の組み合わせた着色組成物より、コントラスト比の高いカラーフィルタが得られることが期待されている。

20

【0007】

しかし、キサンテン染料に代表されるような特定の染料種によっては、蛍光発光特性を示すため、コントラスト比が低くなるという問題があった。また、染料一般の特性として、顔料に比較して耐熱性・耐光性など堅牢性に劣る傾向にあり、またカラーフィルタ用着色物として好適な有機溶剤への溶解性が劣る傾向にある（特許文献6～8）。そのため、染料を使用するに当たって、有機溶剤溶解性を付与すること、堅牢性を付与すること、蛍光を有する染料においては蛍光発光を抑制する技術が求められている。

【0008】

カラーフィルタの高コントラスト化には銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物の添加が有効であるが（特許文献9）、この場合、カラーフィルタの製造工程における230℃以上での焼成の際に耐熱性が劣るという問題がある。そのため、耐熱性・耐光性など堅牢性と高コントラスト化を両立するカラーフィルタが得られていないのが現状である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2009-265641号公報

【特許文献2】特開2010-32999号公報

【特許文献3】特開平6-75375号公報

【特許文献4】特開平8-327811号公報

【特許文献5】特開平11-223720号公報

40

【特許文献6】特開2010-32999号公報

【特許文献7】特開平6-222059号公報

【特許文献8】特開2011-102841号公報

【特許文献9】特開2011-227491号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、蛍光を発する染料に対し蛍光発光を抑制することであり、高明度・高コントラスト比なカラーフィルタ用着色組成物の提供を可能とすることである。

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、酸性染料イオンとカウンタイオンとからなる造塩化合物に、トリアリールメタン系化合物を添加することにより、蛍光発光を抑制することであり、高光度・高コントラスト比なカラーフィルタ用着色組成物を得られることを見出し、本発明に至った。

【0012】

すなわち、本発明は、青色着色剤〔A〕、バインダー樹脂〔B〕、トリアリールメタン系化合物〔C〕および有機溶剤〔D〕を含有するカラーフィルタ用着色組成物であって、青色着色剤〔A〕が、酸性染料イオンとカウンタイオンとからなる造塩化合物〔A1〕を含み、トリアリールメタン系化合物〔C〕の含有量が、該造塩化合物〔A1〕100重量部に対して、0.1～40重量部であることを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物に関する。

10

【0013】

また、本発明は、トリアリールメタン系化合物〔C〕の含有量が、該造塩化合物〔A1〕100重量部に対して、0.5～20重量部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着色組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、青色着色剤〔A〕がさらに青色顔料を含む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着色組成物に関する。

20

また、本発明は、トリアリールメタン系化合物〔C〕が、トリフェニルメタン系塩基性染料と分子量が200～3500の範囲であるカウンタ化合物とからなる造塩化合物〔C1〕である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着色組成物に関する。

【0015】

さらに光重合性単量体および／または光重合開始剤を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0016】

基材上に、前記カラーフィルタ用着色組成物から形成されてなる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に関する。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物により、蛍光を発する染料に対し蛍光発光を抑制し、高光度・高コントラスト比なカラーフィルタの提供を可能とすることである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

なお、本願では、「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリル酸」、又は「(メタ)アクリルアミド」と表記した場合には、特に説明がない限り、それぞれ、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」、又は「アクリルアミド及び／又はメタクリルアミド」を表すものとする。

40

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

【0019】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、青色着色剤〔A〕、バインダー樹脂〔B〕、トリアリールメタン系化合物〔C〕および有機溶剤〔D〕を含有するカラーフィルタ用着色組成物であって、青色着色剤〔A〕が、酸性染料イオンとカウンタイオンとからなる造塩化合物〔A1〕を含み、トリアリールメタン系化合物〔C〕の含有量が、該造塩化合物〔A1〕100重量部に対して、0.1～40重量部であることを特徴とする。

まず、本発明のカラーフィルタ用着色組成物の各種構成成分について説明する。

【0020】

<青色着色剤〔A〕>

50

本発明の着色組成物は、青色着色剤〔A〕として、酸性染料イオンとカウンタイオンとからなる造塩化合物〔A 1〕を含有する。また、さらに青色顔料を含むことが好ましく、他の染料、染料造塩化合物などを含んでいてもかまわない。但し、他の染料、染料造塩化合物は、トリアリールメタン系化合物ではない。

【0021】

《造塩化合物〔A 1〕》

造塩化合物〔A 1〕は、酸性染料イオンとカウンタイオンとからなり、通常、酸性染料とカウンタ化合物とのイオン交換反応により得られ、青色、紫色、緑色、マゼンタ色、シアン色を呈するものである。

【0022】

酸性染料の化学構造としては、例えば、アゾ系染料、アゾメチン系染料（インドアニリン系染料、インドフェノール系染料など）、ジピロメテン系染料、キノン系染料（ベンゾキノン系染料、ナフトキノン系染料、アントラキノン系染料、アントラピリドン系染料など）、カルボニウム系染料（ジフェニルメタン系染料、トリフェニルメタン系染料、キサテン系染料、アクリジン系染料など）、キノンイミン系染料（オキサジン系染料、チアジン系染料など）、アジン系染料、ポリメチン系染料（オキソノール系染料、メロシアニン系染料、アリーリデン系染料、スチリル系染料、シアニン系染料、スクアリリウム系染料、クロコニウム系染料など）、キノフタロン系染料、フタロシアニン系染料、サブフタロシアニン系染料、ペリノン系染料、インジゴ系染料、チオインジゴ系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ニトロソ系染料、及びそれらの金属錯体系染料等から選ばれる染料に由来する色素構造を挙げることができる。この中でも、380～560 nmの範囲内での透過率において、400～500 nmに最大透過率を有するものが好ましい。特にキサテン系色素は、425～500 nm付近に最大透過率を有するため、高明度のカラーフィルタを作製できるためにより好ましい。

【0023】

本発明における造塩化合物〔A 1〕は、酸性染料を、四級アンモニウム塩化合物、三級アミン化合物、二級アミン化合物、一級アミン化合物等、及びこれらの官能基を有する樹脂成分を用いて造塩化するものであり、中でも特にキサテン系酸性染料の造塩化合物が高い耐熱性、耐光性、耐溶剤性を付与することができるために好ましい。

【0024】

一級アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン（ラウリルアミン）、トリドデシルアミン、テトラデシルアミン（ミリスチルアミン）、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、ココアルキルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、アリルアミン等の脂肪族不飽和1級アミン、アニリン、ベンジルアミン等が挙げられる。

【0025】

二級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジアリルアミン等の脂肪族不飽和2級アミン、メチルアニリン、エチルアニリン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジココアルキルアミン、ジ硬化牛脂アルキルアミン、ジステアシルアミン等が挙げられる。

【0026】

三級アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリベンジルアミン等が挙げられる。

【0027】

・四級アンモニウム塩化合物

四級アンモニウム塩化合物は、アミノ基を有することで、そのカチオン部分が酸性染料

のカウンタになるものである。

【0028】

造塩化合物のカウンタ成分となる四級アンモニウム塩化合物の好ましい形態は、無色、または白色を呈するものである。ここで無色、または白色とは、いわゆる透明な状態を意味し、可視光領域の400～700nmの全波長領域において、透過率が95%以上、好ましくは98%以上となっている状態と定義されるものである。すなわち染料成分の発色を阻害しない、色変化を起こさないものである必要がある。

【0029】

四級アンモニウム塩化合物のカウンタとなるカチオン部分の分子量は190～900の範囲であることが好ましい。ここでカチオン部分とは、下記一般式(1)中の $(NR_1R_2R_3R_4)^+$ の部分に相当する。分子量が190よりも小さいと耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう場合がある。また分子量が900よりも大きくなると分子中の発色成分の割合が低下するために、発色性が低下し、明度も低下してしまう場合がある。より好ましくはカチオン部分の分子量が240～850の範囲であり、特に好ましいのは350～800の範囲である。

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

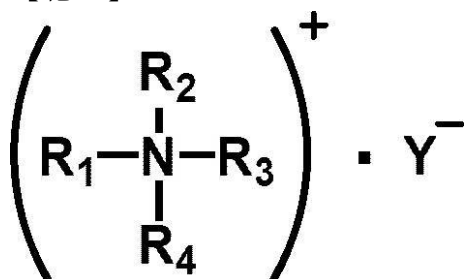
【0030】

また、四級アンモニウム塩化合物として下記一般式(1)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0031】

一般式(1)

【化1】



[一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基またはベンジル基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、又は R_4 の少なくとも2つ以上が、Cの数が5～20個である。 Y^- は無機または有機のアニオンを表す。]

【0032】

$R_1 \sim R_4$ の少なくとも2つ以上の側鎖のCの数を5～20個とすることで、溶剤に対する溶解性が良好なものとなる。 $R_1 \sim R_4$ のうちCの数が5より小さいアルキル基が3つ以上になると溶剤に対する溶解性が悪くなり、塗膜異物が発生しやすくなってしまう。また側鎖にCの数が20を超えてしまうアルキル基が存在すると造塩化合物の発色性が損なわれてしまうことがある。

【0033】

四級アンモニウム塩化合物のアニオンを構成する Y^- の成分は、無機または有機のアニオンであればよいが、ハロゲンであることが好ましく、通常は塩素である。

【0034】

このような四級アンモニウム塩化合物として具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が74)、テトラエチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が122)、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が312)、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン

10

20

30

40

50

部分の分子量が 550)、トリステアリルモノメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 788)、セチルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 284)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 368)、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 270)、モノラウリルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 228)、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 382)、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 536)、トリアミルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 318)、トリヘキシルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 360)、トリオクチルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 444)、トリラウリルベンジルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 612)、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 388)、及びベンジルジメチルオクチルアンモニウムクロライド(カチオン部分の分子量が 248)、またはジアルキル(アルキルが $C_{14} \sim C_{18}$)ジメチルアンモニウムクロライド(硬化牛脂)(カチオン部分の分子量が 438~550)等を用いることが好ましい。

10

【0035】

製品としては、花王社製のコータミン 24P、コータミン 86P コンク、コータミン 60W、コータミン 86W、コータミン D86P、サニゾール C、サニゾール B-50 等、ライオン社製のアーカード 210-80E、2C-75、2HT-75、2HT フレーク、2O-75I、2HP-75、または 2HP フレーク等があげられ、中でもコータミン D86P(ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド)、またはアーカード 2HT-75(ジアルキル(アルキルが $C_{14} \sim C_{18}$)ジメチルアンモニウムクロライド)等が好ましいものである。

20

【0036】

四級アンモニウム塩化合物は、側鎖にカチオン性基、特にアミノ基、アンモニウム基を有し、酸性染料と反応、造塩化させ四級アンモニウム塩構造を形成できる樹脂の形態であってもよい。(参考文献 1 参照)

(参考文献 1) 特願 2011-150752

特に、四級アンモニウム塩化合物を含有する化合物として、側鎖にカチオン性基を有する樹脂を用いることが好ましい。

30

【0037】

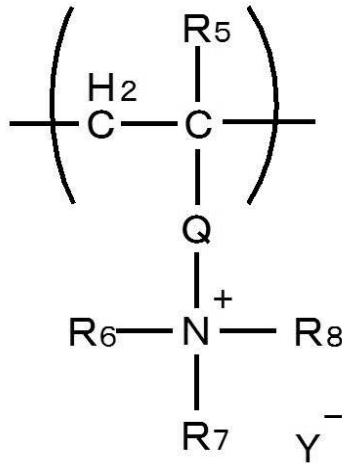
・側鎖にカチオン性基を有する樹脂

側鎖にカチオン性基を有する樹脂は、下記一般式(2)で表される構造単位を含むアルカリ樹脂であって一般式(2)中のカチオン性基が、酸性染料のアニオン性基と塩形成することで、造塩化合物を得ることができる。

【0038】

一般式(2)

【化 2】



10

〔一般式（2）中、 R_5 は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、 $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。 Q はアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-\text{R}_9-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}_9-$ を表し、 R_9 はアルキレン基を表す。 Y^- は無機または有機のアニオンを表す。〕

20

【0039】

・造塩化合物の製造方法

酸性染料と四級アンモニウム塩化合物との造塩化合物は、従来知られている方法により製造することができる。特開平11-72969号公報などに具体的な手法が開示されている。

一例をあげると、酸性染料を水に溶解した後、四級アンモニウム塩化合物を添加、攪拌しながら造塩化処理を行なえばよい。酸性染料中のたとえばスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、スルホン酸ナトリウム基（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）の部分と四級アンモニウム塩化合物のアンモニウム基（ NH_4^+ ）の部分が結合した造塩化合物が得られる。また水の代わりに、メタノール、エタノールも造塩化時に使用可能な溶媒である。

30

【0040】

また、本発明に用いる造塩化合物は、一般式（2）で表される側鎖にカチオン性基を有する樹脂と、酸性染料とを溶解させた水溶液を攪拌または振動させるか、あるいは一般式（2）で表される側鎖にカチオン性基を有する樹脂の水溶液と酸性染料の水溶液とを攪拌または振動下で混合させることにより、容易に得ることができる。水溶液中で、樹脂のアンモニウム基と酸性染料のアニオン性基がイオン化され、これらがイオン結合し、該イオン結合部分が水不溶性となり析出する。逆に、樹脂の対アニオンと酸性染料の対カチオンからなる塩は水溶性のため、水洗等により除去が可能となる。使用する側鎖にカチオン性基を有する樹脂、および酸性染料は、各々単一種類のみを使用しても、構造の異なる複数種類を使用してもよい。

40

【0041】

造塩化合物としては、特にキサンテン系酸性染料であるC. I. アシッドレッド289やC. I. アシッドレッド52と、カウンタとなるカチオン部分の分子量が350～800である四級アンモニウム塩化合物との造塩化合物を用いることで、溶剤溶解性に優れ、後述する顔料と併用した場合に、より耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れたものとなる。また造塩化合物が顔料と併用することで良好なものとなるのは、溶剤中に溶解、分散しながら顔料に吸着することによるものであると推測される。このとき、顔料の一次粒子径は、20～100nmであることが好適である。

本発明の着色組成物は、後述するが、青色顔料と併用する青色着色組成物の形態が好ま

50

しい。

【0042】

<トリアリールメタン系化合物 [C]>

本発明の着色組成物は、トリアリールメタン系化合物 (C) を含む。本発明のトリアリールメタン系化合物 [C] としては、トリアリールメタン系塩基性染料、トリアリールメタン系塩基性染料と重量平均分子量が 200～3500 の範囲であるカウンタ化合物とからなる造塩化合物 [C1]、またはトリアリールメタン系酸性染料が挙げられる。なかでも、トリアリールメタン系塩基性染料と重量平均分子量が 200～3500 の範囲であるカウンタ化合物とからなる造塩化合物 [C1] が好ましい。重量平均分子量が、200以上であると、耐熱性がより高くなるため好ましく、3500 以下であると着色力がより向上するため好ましい。

10

【0043】

本発明におけるトリアリールメタン系化合物 [C] の含有量は、該造塩化合物 [A1] 100 重量部に対して、0.1～40 重量部が好ましく、0.1 重量部未満であると、蛍光消光作用が発揮されずコントラスト比が小さくなり、40 重量部を超えると、トリアリールメタン系化合物 [C] 由来のコントラスト比の小ささが影響するため好ましくない。より好ましくは、トリアリールメタン系化合物 [C] の含有量が、該造塩化合物 [A1] 100 重量部に対して、0.5～20 重量部である。

【0044】

以上の特徴を有する本発明のトリアリールメタン系化合物 [C] は 550～700 nm に吸収帯を有するため、例えば、キサンテン染料の場合、600 nm 付近に蛍光発光を有するためキサンテン染料由来の蛍光が本発明のトリアリールメタン系化合物 [C] に再吸収されることで、消光能が発現する。

20

【0045】

[トリアリールメタン系酸性染料]

トリアリールメタン系酸性染料としては、C.I. アシッドブルー 1、3、5、7、9、11、15、17、19、22、24、38、48、75、83、90、91、93、93:1、100、103、104、109、110、119、147、269、123、213、C.I. ダイレクトブルー 41、C.I. アシッドバイオレット 17、19、21、23、25、38、49、72、ダイレクトブルー 41 などが挙げられる。

30

【0046】

[トリアリールメタン系塩基性染料]

トリアリールメタン系塩基性染料としては、C.I. ベーシック バイオレット 1 (メチルバイオレット)、同 3 (クリスタルバイオレット)、同 14 (Magenta)、C.I. ベーシック ブルー 1 (ベーシックシアニン 6G)、同 5 (ベーシックシアニン EX)、同 7 (ビクトリアピュアブルー BO)、同 26 (ビクトリアブルー B conc.)、C.I. ベーシック グリーン 1 (ブリリアントグリーン GX)、同 4 (マラカイトグリーン) 等があげられる。

中でも C.I. ベーシック ブルー 7、同グリーン 4、同バイオレット 1、同バイオレット 3 を用いることが好ましい。

40

トリアリールメタン系塩基性染料は、中心の炭素に対してパラの位置にある NH₂ あるいは OH 基が酸化によりキノン構造をとることによって発色するものである。

NH₂、OH 基の数によって以下 3 つの型に分けられるが、中でもトリアミノアリールメタン系の塩基性染料の形態であることが良好な青色を発色する点で好ましいものである。

- a) ジアミノトリアリールメタン系塩基性染料
- b) トリアミノトリアリールメタン系塩基性染料
- c) OH 基を有するロゾール酸系塩基性染料

トリアミノトリアリールメタン系塩基性染料、ジアミノトリアリールメタン系塩基性染料は色調が鮮明であり、他のものよりも日光堅ろう性に優れ好ましいものである。またジ

50

フェニルナフチルメタン塩基性染料および／またはトリアリールメタン塩基性染料が好ましい。

〔分子量が200～3500の範囲であるカウンタ化合物〕

本発明において、好ましく使用することのできるアニオン成分としてのカウンタ化合物は、分子量が200～3500範囲であるアニオン性の化合物であり、具体的にはヘテロポリ酸や、芳香族スルホン酸等の有機スルホン酸、芳香族カルボン酸、脂肪酸などの有機カルボン酸といった有機酸、酸性染料の形態を有するものである。

【0047】

好ましくはカウンタ化合物の分子量が200～750の範囲のものである。カウンタ化合物の分子量が200よりも小さいと、耐熱性、耐光性が低下してしまい、またカウンタ化合物の分子量が3500よりも大きくなると1分子あたりの発色成分の割合が低下してしまい十分な発色ができなくなってしまう好ましくない。

10

さらに酸基を有する樹脂により変性することも好ましいものである。

【0048】

これらの中でもアニオン成分としてのカウンタ化合物は、有機スルホン酸、有機カルボン酸、酸性染料の形態を有することが好ましい。中でも有機スルホン酸、酸性染料の形態が好ましいものである。この場合、好ましいカウンタ化合物の分子量の範囲は、200～750となる。

【0049】

本発明において規定する分子量、平均分子量は、原子量から換算した理論値で表したものである。また少数第1位を有効数字として計算し、算出された数値を四捨五入し、少数を除外した。

20

またカウンタ化合物をナトリウム塩として用いた場合は、NaをHに置き換えた上で分子量を考慮するものとする。

【0050】

(ヘテロポリ酸)

ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$: はニアリーイコールを表す。)(分子量3421)、ケイタングステン酸 $H_4(SiW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$)(分子量3418)、リンモリブデン酸 $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$)(分子量2205)、ケイモリブデン酸 $H_3(SiMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$)(分子量2202)、リンタングストモリブデン酸 $H_3(PW_{12-X}Mo_XO_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$)($6 < X < 12$)、リンバナドモリブデン酸 $H_{15-X}(PV_{12-X}Mo_XO_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$)等があげられる。

30

またリンタングストモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイタングストモリブデン酸は、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸等の構成比を変えることで分子量を2202～3421の範囲に調整することができる。

またヘテロポリ酸をカウンタ化合物として使用する場合は、その平均分子量は2820～3421の範囲であることが好ましい。これはモリブデンとタングステンを含む場合、タングステンの割合が50%を超えることが好ましいことによるものである。リンタングストモリブデン酸の場合、Moの含有量を減らしWを多く含ませることで透過性に優れた色材を得ることができる。

40

【0051】

(有機酸)

有機酸としては、芳香族スルホン酸等の有機スルホン酸、芳香族カルボン酸、脂肪酸などの有機カルボン酸が挙げられる。

【0052】

有機酸の場合、より好ましい分子量の範囲は、200～400の範囲である。より好ましくは、250～400の範囲である。分子量をこの範囲にすることで、耐性と着色力に

50

においてバランスのとれた着色剤とすることができ好ましいものである。

【0053】

芳香族スルホン酸として好ましい化合物は、1-ナフチルアミン-4, 8-ジスルホン酸（分子量303）、1-ナフチルアミン-3, 8-ジスルホン酸（分子量303）、1-ナフチルアミン-5, 7-ジスルホン酸（分子量303）、1-ナフチルアミン-3, 6-ジスルホン酸（分子量303）、1-ナフチルアミン-3, 6, 8-トリスルホン酸（コッホ酸）（分子量383）、2-ナフチルアミン-6, 8-ジスルホン酸（分子量303）、2-ナフチルアミン-1, 6-ジスルホン酸（分子量303）、2-ナフチルアミン-4, 8-ジスルホン酸（分子量303）、2-ナフチルアミン-3, 6-ジスルホン酸（アミノ-R酸）（分子量303）、2-ナフチルアミン-5, 7-ジスルホン酸（アミノ-J酸）（分子量303）、1-ナフトール-4, 8-ジスルホン酸（分子量304）、1-ナフトール-3, 8-ジスルホン酸（ε酸）（分子量304）、1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸（分子量304）、1-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸（分子量384）、2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸（分子量304）、2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸（R酸）（分子量304）、2-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸（分子量384）、N-フェニル-1-ナフチルアミン-8-スルホン酸（分子量299）、N-p-トリル-1-ナフチルアミン-8-スルホン酸（分子量313）、N-フェニル-1-ナフチルアミン-5-スルホン酸（分子量299）、N-フェニル-2-ナフチルアミン-6-スルホン酸（分子量299）、N-アセチル-7-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量281）、N-フェニル-7-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量315）、N-アセチル-6-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量281）、N-フェニル-6-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量315）、1, 8-ジハイドロ-3, 6-ジスルホン酸（クロモトロブ酸）（分子量320）、8-アミノ-1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸（分子量319）、8-アミノ-1-ナフトール-5, 7-ジスルホン酸（分子量319）、1, 6-ジアミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸（分子量254）、1-アミノ-2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸（分子量319）、1-アミノ-2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸（分子量319）、2, 8-ジアミノ-1-ナフトール-5, 7-ジスルホン酸（分子量334）、2, 7-ジアミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量254）、2, 6-ジアミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量254）、2, 8-ジアミノ-1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸（分子量334）、2-アミノ-7-フェニルアミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸（分子量330）等があげられる。

【0054】

またアントラセンスルホン酸（分子量258）、アントラキノ-2-スルホン酸、アントラキノ-1-スルホン酸（分子量288）を用いることも好ましい。

【0055】

また、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（トビアス酸 分子量223）、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（ナフチオン酸 分子量223）、8-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（ペリ酸 分子量223）、2-アミノ-6-ナフタレンスルホン酸（ブレンナー酸 分子量223）、1-アミノ-5-ナフタレンスルホン酸（ローレンツ酸 分子量223）、5-アミノ-2-ナフタレンスルホン酸（分子量223）、1-アミノ-6-ナフタレンスルホン酸（分子量223）、6-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（分子量223）、3-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（分子量223）等の1つのアミノ基と1つのスルホン酸基を有するナフチルアミンスルホン酸を用いることが、耐熱性、耐光性が良好な点において好ましいものである。これらの中でも2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（トビアス酸）が特に好ましいものである。

さらに、2-ヒドロキシ-6-ナフタレンスルホン酸（シェファ酸 分子量224）、1-ヒドロキシ-4-ナフタレンスルホン酸（ネビル-ウィンター酸：NW酸 分子量224）、1-ヒドロキシ-5-ナフタレンスルホン酸（L酸 分子量224）、2-ヒド

ロキシ-8-ナフタレンスルホン酸（クロセイン酸 分子量 224）等の 1 つの水酸基と 1 つのスルホン酸基を有するヒドロキシナフタレンスルホン酸を用いることも好ましい。

【0056】

中でも発色性が良好で、高明度を達成できる点で、2～3 個のスルホン基を有する有機スルホン酸が好ましい。4 個以上のスルホン酸があると環境安定性が悪くなり経時変化を起こしやすく、1 個のスルホン酸では塩基性染料とカウンタ化合物とが 1：1 で反応するために主色とする場合に発色性が悪くなる場合がある。

【0057】

分子量が 200～250 の範囲である有機スルホン酸の場合は、1 分子あたりスルホン酸基が 1 つであっても、カウンタ化合物それ自体としての分子量が小さいことから発色性は損なわれないものである。

【0058】

また有機カルボン酸としては、テトラクロルフタル酸（分子量 304）、パルミチン酸（分子量 257）、ステアリン酸（分子量 285）、アラキジン酸（分子量 313）、ベヘン酸（分子量 341）、リグノセリン酸（分子量 369）、オレイン酸（分子量 282）、エライジン酸（分子量 282）、エルカ酸（分子量 339）、ネルボン酸（分子量 367）、リノール酸（分子量 280）、ガモレン酸（分子量 278）、アラキドン酸（分子量 305）、 α -リノレン酸（分子量 278）、ステアリドン酸（分子量 276）、エイコサペンタエン酸（分子量 302）、ドコサヘキサエン酸（分子量 328）等があげられる。

【0059】

（酸性染料）

またカウンタ化合物を酸性染料として用いることで色相をコントロールすることもできる。

酸性染料としては、例えば、アントラキノ系酸性染料、モノアゾ系酸性染料、ジスアゾ系酸性染料、オキサジン系酸性染料、アミノケトン系酸性染料、キノリン系酸性染料、トリアリールメタン系酸性染料などが挙げられる。

【0060】

より具体的には、酸性染料としては、C. I. アシッド グリーン 3（食用緑色 1 号）、C. I. アシッド グリーン 5（食用緑色 2 号）、C. I. アシッド グリーン 9、C. I. アシッド グリーン 16、C. I. アシッド グリーン 19、C. I. アシッド グリーン 25 等があげられる。

【0061】

酸性染料の場合、より好ましい分子量の範囲は、300～750 の範囲である。より好ましくは、350～700 の範囲である。分子量をこの範囲にすることで、耐候性と着色力においてバランスのとれた着色剤とすることができ好ましいものである。

〔造塩〕

これらの塩基性染料とカウンタ化合物との造塩化合物は従来知られている方法により合成することができる。特開 2003-215850 号公報などに具体的な手法が開示されている。

トリアリールメタン系塩基性染料での一例をあげると、トリアリールメタン系塩基性染料を水に溶解した後、有機スルホン酸や（有機スルホン酸ナトリウム）溶液を添加、攪拌しながら造塩処理を行えばよい。ここでトリアリールメタン系塩基性染料中のアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）の部分と有機スルホン酸のスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）の部分が結合した造塩化合物が得られる。

ここで有機スルホン酸は造塩処理を行う前に、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液に溶解させ、スルホン酸ナトリウムの形態（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）として用いることもできる。また本発明においては、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）とスルホン酸ナトリウムである官能基（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）も同義である。

【0062】

〔酸基を有する樹脂〕

本発明に用いる造塩化合物は、さらにカルボキシル基のごとき酸基を有する樹脂（ロジン変性マレイン酸樹脂（ロジン変性フマル酸樹脂も同義））や、ロジンエステル、ポリエステル樹脂、酸価を有するスチレンアクリル共重合体等を添加することで、バインダ樹脂中への相溶性、分散性、また溶剤への分散性が大幅に改善される。その結果着色剤として、発色性、耐熱性、耐光性がさらに優れたものとなる。ここで酸基とはカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）が好ましいものである。

【0063】

また酸基を有する樹脂の重量平均分子量は、400～12000の範囲のものを用いることが好ましい。より好ましくは400～6000、特に好ましくは、400～2000の範囲である。この範囲のものを用いることで、造塩化合物との相溶性が良好となり、着色剤としてバインダ樹脂中への分散が良好になる。

またここで酸基を有する樹脂の重量平均分子量の測定は以下の条件にて行った。

検体にテトラヒドロフラン（THF）を加え12時間放置後、検体のTHF溶液を濾過し、濾液中に溶解している検体の分子量を測定した。測定はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ（GPC）法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から分子量を計算した。

GPC装置：東ソー（株）製 HLC-8120GPC

カラム：東ソー（株）製 TSK Guardcolumn

SuperH-HT/SK-GEL/SuperHM-M の3連結

流速：1.0ml/min（THF）

【0064】

酸基を有する樹脂は、中でもロジン変性マレイン酸樹脂を用いることが好ましい。ロジン変性マレイン酸樹脂は、酸を有する極性基の部分と無極性のロジン骨格の部分とを有する。この酸を有する極性基の部分が、未反応のアビエチン酸由来のカルボキシル基およびマレイン酸のカルボキシル基の部分であり、バインダ樹脂の極性基の部分と反応、相溶する。また、無極性のロジン骨格の部分が、バインダ樹脂の非極性部と相溶する。

またロジン変性マレイン酸樹脂の酸成分と塩基性染料（造塩化合物中の未反応の塩基性染料）のアミノ基の部分との反応も起こることの効果も大きいものである。

【0065】

酸基を有する樹脂の酸価は、100～300mg KOH/gの範囲であることが好ましい。酸価が100mg KOH/gよりも小さいと造塩化合物との相溶性が悪くなってしまう。また酸価が300mg KOH/gよりも大きいと後述するアルカリ現像型着色レジストとして用いる場合に、現像性不良となってしまうので好ましくない。

なお、ここで酸価とはJIS K-0070の方法により測定された値である。

【0066】

本発明に用いる造塩化合物に酸基を有する樹脂を添加、混合する場合は以下の方法で得ることができる。

（1）酸基を有する樹脂に可溶な溶媒中に溶解させた上で造塩化合物を添加して溶液中で混合する方法、（2）混練機等を用いて酸基を有する樹脂を溶融させた状態で造塩化合物を添加して混合する方法等があげられるが、従来公知のいずれの方法で合成してもかまわない。

【0067】

それらの中の一例であるが、具体的には以下のようなになる。またここではトリアリールメタン系塩基性染料、ロジン変性マレイン酸樹脂を用いての事例を示す。

【0068】

（1）酸基を有する樹脂に可溶な溶媒中に溶解させた上で造塩化合物を添加して溶液中で混合する方法

（1-1）

トリアリールメタン系塩基性染料を水に溶解した後、有機スルホン酸等のカウンタ化合

10

20

30

40

50

物を添加、攪拌しながら造塩化処理を行なう。ここでトリアリールメタン系塩基性染料中のアミノ基 ($-\text{NH}\text{C}_2\text{H}_5$) の部分とカウンタ中の酸基の部分とが結合した造塩化合物が得られる。

ここでカウンタの化合物は造塩処理を行う前に、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液に溶解させ、スルホン酸ナトリウムの形態 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) として用いることもできる。また本発明においては、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) とスルホン酸ナトリウムである官能基 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) も同義である。

【0069】

(1-2)

次いで、ロジン変性マレイン酸樹脂を添加する工程であるが、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液を添加して中性に調整した後、アルカリ水溶液に溶解させたロジン変性マレイン酸樹脂を添加、攪拌しながら混合を行う。次いで、塩酸、硫酸等の鉱酸を添加して酸性に調製することでロジン変性マレイン酸樹脂を不溶化させ、濾過、洗浄、乾燥を行い、組成物を得る。また必要ならば粉碎工程を経て所望の粒度にして組成物を得ればよい。

【0070】

(2) 混練機等を用いて酸基を有する樹脂を溶融させた状態で造塩化合物を添加して混合する方法

本発明の造塩化合物と酸基を有する樹脂 (ロジン変性マレイン酸樹脂等) を加熱ニーダー、バンバリーミキサー、3本ロールミル、2本ロールミル、振動ミル、ボールミル、アトライター、押出機等の混練機に投入して十分に混合し、酸基を有する樹脂の軟化点以上の温度で溶融混練を行う。これにより酸基を有する樹脂中に造塩化合物が分散する。ここで得られる組成物は造塩化合物に酸基を有する樹脂が被覆されている状態である。さらにこの組成物を粗砕、粉碎して所望の粒度に調整することにより組成物を得ればよい。

【0071】

《青色顔料》

本発明のカラーフィルタ用着色組成物の青色着色剤 [A] としては、青色顔料を併用して用いることができる。

【0072】

用いることの出来る青色顔料としては、例えばC. I. ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79などを挙げることができる。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、好ましくはC. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、または15:6であり、更に好ましくはC. I. ピグメントブルー15:6である。

【0073】

特に、着色組成物を青色画素用に用いる場合、青色顔料を併用することで、多くのバックライトがもつ特徴的なピークをもつ425~500nm付近において、分光スペクトルが高い透過率を有することが可能になり、従来の青色顔料およびその他の顔料を組み合わせた着色剤よりも青色フィルタセグメントとして、高い明度を得ることができるために好ましい。

【0074】

<顔料の微細化>

本発明に用いる顔料は、ソルトミリング処理等を行い微細化することができる。顔料の一次粒子径は、顔料担体中への分散が良好なことから、20nm以上であることが好ましい。また、コントラスト比が高いフィルタセグメントを形成できることから、100nm以下であることが好ましい。特に好ましい範囲は、25~85nmの範囲である。なお、顔料の一次粒子径は、例えば、顔料のTEM (透過型電子顕微鏡) による電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法がある。具体的には、例えば、個々の顔料の一

次粒子の短軸径と長軸径をnm単位で計測し、その平均をその顔料粒子の一次粒子径として、次に、求めた粒径を有する球と仮定して粒子の体積を求め、この作業を100個の顔料粒子について行い、それぞれの粒子径と体積を基に計算することで個数平均粒子径を算出する方法などがある。

【0075】

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

10

【0076】

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100重量部に対し、50～2000重量部用いることが好ましく、300～1000重量部用いることが最も好ましい。

【0077】

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

20

30

【0078】

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

【0079】

<バインダー樹脂[B]>

本発明の着色組成物に含まれるバインダー樹脂は、着色剤を分散するもの、もしくは染色、浸透させるものであって、従来公知の熱可塑性樹脂、および熱硬化性樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂としては、可視光領域の400～700nm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%以上の樹脂であることが好ましい。

40

【0080】

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

50

ポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0081】

また、アルカリ現像型着色レジスト材の形態で用いる場合には、酸性基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性樹脂を用いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

特に側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂をアルカリ現像型着色レジスト材に用いることで、活性エネルギー線で露光し塗膜を形成する際に、樹脂が3次元架橋されることで着色剤が固定され、耐熱性が良好になり、着色剤の熱による退色（明度低下）を抑制できる。また、現像工程においても着色剤成分の凝集・析出を抑制する効果もある。

【0082】

酸性基含有エチレン性不飽和モノマーを共重合したアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、 α -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、またはイソブチレン／（無水）マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、およびスチレン／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。

【0083】

エチレン性不飽和活性二重結合を有するエネルギー線硬化性樹脂としては、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基等の反応性の置換基を有する高分子にイソシアネート基、アルデヒド基、エポキシ基等の反応性置換基を有する（メタ）アクリル化合物やケイヒ酸を反応させて、（メタ）アクリロイル基、スチリル基等の光架橋性基を該高分子に導入した樹脂が用いられる。また、スチレンー無水マレイン酸共重合物や α -オレフィンー無水マレイン酸共重合物等の酸無水物を含む高分子をヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル化合物によりハーフエステル化したものも用いられる。

【0084】

熱可塑性樹脂として、アルカリ可溶性とエネルギー線硬化性能とを併せもつものも、カラーフィルタ用着色組成物として好ましい。

【0085】

上記熱可塑性樹脂を構成するモノマーとして以下のものが挙げられる。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、 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、 t -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、ラウリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、またはエトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類、あるいは、（メタ）アクリルアミド、 N ， N -ジメチル（メタ）アクリルアミド、 N ， N -ジエチル（メタ）アクリルアミド、 N -イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、またはアクリロイルモルホリン等の（メタ）アクリルアミド類、スチレン、または α -メチルスチレン等のスチレン類、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、また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、またはプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類が挙げられる。

【0086】

あるいは、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、1, 2-ビスマレイミドエタン1, 6-ビスマレイミドヘキサン、3-マレイミドプロピオン酸、6, 7-メチレンジオキシ-4-メチル-3-マレイミドクマリン、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N-(1-ピレニル)マレイミド、N-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)マレイミド、N-(4-アミノフェニル)マレイミド、N-(4-ニトロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-プロモメチル-2, 3-ジクロロマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオナート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチラート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドヘキサノアート、N-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]マレイミド、9-マレイミドアクリジン等のN-置換マレイミド類が挙げられる。

10

【0087】

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。中でも、耐熱性向上の観点から、エポキシ樹脂、メラミン樹脂がより好適に用いられる。

【0088】

20

バインダー樹脂の重量平均分子量(Mw)は、着色剤を好ましく分散させるためには、5,000~80,000の範囲が好ましく、より好ましくは7,000~50,000の範囲である。また数平均分子量(Mn)は2,500~40,000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。

【0089】

ここで重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)は、東ソー株式会社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー「HLC-8120GPC」において、分離カラムを4本直列に繋ぎ、充填剤には順に東ソー株式会社製「TSK-GEL SUPER H5000」、「H4000」、「H3000」、および「H2000」を用い、移動相にテトラヒドロフランを用いて測定したポリスチレン換算分子量である。

30

【0090】

バインダー樹脂をカラーフィルタ用着色組成物として使用する場合には、着色剤吸着基および現像時のアルカリ可溶基として働くカルボキシル基、着色剤担体および溶剤に対する親和性基として働く脂肪族基および芳香族基のバランスが、着色剤の分散性、浸透性、現像性、さらには耐久性にとって重要であり、酸価20~300mg KOH/gの樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20mg 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。300mg KOH/gを超えると、現像で微細パターンが残らなくなる。

【0091】

バインダー樹脂は、着色剤100重量部に対し、20~500重量部の量で用いることが好ましい。20重量部未満では、成膜性および諸耐性が不十分となり、500重量部より多いと着色剤の濃度が低くなり、色特性を発現できない。

40

【0092】

<有機溶剤[D]>

本発明の着色組成物には、着色剤を十分に着色剤担体中に分散、浸透させ、ガラス基板等の基板上に乾燥膜厚が0.2~5μmとなるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために有機溶剤を含有させる。有機溶剤は、着色組成物の塗布性が良好であることに加え、着色組成物各成分の溶解性、さらには安全性を考慮して選定される。

【0093】

50

有機溶剤としては、例えば、乳酸エチル、ベンジルアルコール、1, 2, 3-トリクロロプロパン、1, 3-ブタンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1, 3-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、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、γ-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、二塩基酸エステル等が挙げられる。

これらの溶剤は、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。

【0094】

中でも、着色剤の分散性、浸透性、および着色組成物の塗布性が良好なことから、乳酸エチル等のアルキルラクテート類、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、ダイアセトンアルコール等の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。

【0095】

また有機溶剤は、着色組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚のフィルタセグメントを形成できることから、着色剤100重量部に対して、500～4000重量部の量で用いることが好ましい。

【0096】

<光重合性単量体>

本発明の着色組成物に添加しても良い光重合性単量体には、紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれる。

【0097】

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

これらの光重合性化合物は、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。

【0098】

光重合性単量体の配合量は、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。

【0099】

<光重合開始剤>

本発明の着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フォトリソグラフィによりフィルタセグメントを形成するために、光重合開始剤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。

【0100】

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-tert-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-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、または2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、またはベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、または3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、または2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキ

サントン系化合物；2，4，6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシフェニル）-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-トリル）-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-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-（ピペロニル）-6-トリアジン、または2，4-トリクロロメチル-（4'-メトキシスチリル）-6-トリアジン等のトリアジン系化合物；1，2-オクタジオン，1-〔4-（フェニルチオ）-，2-（O-ベンゾイルオキシム）〕、またはO-（アセチル）-N-（1-フェニル-2-オキソ-2-（4'-メトキシナフチル）エチリデン）ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物；ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、または2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物；9，10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノン等のキノン系化合物；ボレート系化合物；カルバゾール系化合物；イミダゾール系化合物；あるいは、チタノセン系化合物等が用いられる。

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。

【0101】

光重合開始剤の含有量は、着色剤100重量部に対し、2～200重量部であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から3～150重量部であることがより好ましい。

【0102】

<増感剤>

さらに、本発明の着色組成物には、増感剤を含有させることができる。

増感剤としては、カルコン誘導体、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1，2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントニル誘導体、チオキサントニル誘導体、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、ナフトロシアニン誘導体、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、ビイミダゾール誘導体、 α -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。

【0103】

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

10

20

30

40

50

を示す増感剤を含有させることもできる。

【0104】

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。

【0105】

<多官能チオール>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、連鎖移動剤としての働きをする多官能チオールを含有することができる。

多官能チオールは、チオール基を2個以上有する化合物であればよく、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ブタンジオールビスチオプロピオネート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、

2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-(N,N-ジブチルアミノ)-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン等が挙げられる。これらの多官能チオールは、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。

【0106】

多官能チオールの含有量は、カラーフィルタ用着色組成物の全固形分の重量を基準(100重量%)として好ましくは0.1～30重量%であり、より好ましくは1～20重量%である。多官能チオールの含有量が0.1重量%未満では多官能チオールの添加効果が不充分であり、30重量%を越えると感度が高すぎて逆に解像度が低下する。

【0107】

<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。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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。

【0111】

酸化防止剤の含有量は、カラーフィルタ用着色組成物の固形分重量を基準(100重量

%)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。

【0112】

＜アミン系化合物＞

また、本発明の着色組成物には、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。

【0113】

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

10

【0114】

＜レベリング剤＞

本発明の着色組成物には、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またはポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製FZ-2122、ビックケミー社製BYK-333などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ビックケミー社製BYK-310、BYK-370などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、着色組成物の全重量を基準（100重量%）として、0.003～0.5重量%用いることが好ましい。

20

【0115】

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していてもよい。

30

【0116】

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。

40

【0117】

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

50

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。

【0118】

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

【0119】

<硬化剤、硬化促進剤>

また本発明の着色組成物には、熱硬化性樹脂の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでいてもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。上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ン化合物およびその塩（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。上記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂100重量部に対し、0.01～15重量部が好ましい。

【0120】

<その他の添加剤成分>

本発明の着色組成物には、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。

【0121】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、ト-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。

【0122】

密着向上剤としては、ビニルトリス（ β -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、 γ -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、 β -（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、 β -（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、 β -（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、 β -（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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -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- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -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、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -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、着色組成物中の着色剤100重量部に対して、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。

10

【0123】

<着色組成物の製造方法>

本発明の着色組成物は、青色着色剤〔A〕を、バインダー樹脂などの着色剤担体および／または溶剤中に、好ましくは分散助剤と一緒に、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、またはアトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる（着色剤分散体）。このとき、造塩化合物〔A1〕、キサンテン系色素〔A2〕、およびその他の着色剤等を同時に着色剤担体に分散しても良いし、別々に着色材担体に分散したものを混合しても良い。また、着色剤の溶解性が高い場合、具体的には使用する溶剤への溶解性が高く、攪拌により溶解、異物が確認されない状態であれば、上記のような微細に分散して製造する必要はない。

20

【0124】

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、前記着色剤分散体と、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、その他の顔料分散剤、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。

30

【0125】

（分散助剤）

着色剤を着色剤担体中に分散する際に、適宜、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の分散助剤を含有してもよい。分散助剤は、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて着色剤を着色剤担体中に分散してなる着色組成物は、明度および粘度安定性が良好になる。

40

【0126】

色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられ、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報、特開2001-335717号公報、特開2003-128669号公報、特開2004-091497号公報、特開2007-156395号公報、特開2008-094873号公報、特開2008-094986号公報、特開2008-095007号公報、特開2008-195916号公報、特許第4585781号公報等に

50

記載されているものを使用でき、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。色素誘導体を使用する場合、明度の観点から、キノフタロン骨格、アゾ骨格を有するものが好ましい。

【0127】

色素誘導体の含有量は、分散性向上の観点から、着色剤100重量部に対し、好ましくは0.5重量部以上、さらに好ましくは1重量部以上、最も好ましくは3重量部以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、好ましくは40重量部以下、さらに好ましくは35重量部以下である。

【0128】

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

【0129】

市販の樹脂型分散剤としては、ビックケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2009、2010、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155、2163、2164またはAnti-Terra-U、203、204、またはBYK-P104、P104S、220S、6919、21116またはLactimon、Lactimon-WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、56000、76500等、BASF社製のEFGA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

【0130】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン－アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノール

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

【０１３１】

樹脂型分散剤、界面活性剤を添加する場合には、着色剤１００重量部に対し、好ましくは０．１～５５重量部、さらに好ましくは０．１～４５重量部である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、０．１重量部未満の場合には、添加した効果が得られ難く、含有量が５５重量部より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【０１３２】

<粗大粒子の除去>

本発明の着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタやメンブレンフィルタによる濾過等の手段にて、５μm以上の粗大粒子、好ましくは１μm以上の粗大粒子、さらに好ましくは０．５μm以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように着色組成物は、実質的に０．５μm以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは

【０１３３】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

本発明のカラーフィルタは、基材上に、本発明のカラーフィルタ用着色組成物から形成されるフィルタセグメントおよび／またはブラックマトリックスを備えるものであり、一般的なカラーフィルタは、例えば、ブラックマトリックスと、赤色、緑色、青色のフィルタセグメントとを備えることができる。前記フィルタセグメントは、さらにマゼンタ色フィルタセグメント、シアン色フィルタセグメント、および黄色フィルタセグメントを具備するものであってもよい。

【０１３４】

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

【０１３５】

基材上にフィルタセグメントを形成する前に、あらかじめブラックマトリックスを形成しておくこと、液晶表示パネルのコントラストを一層高めることができる。ブラックマトリックスとしては、クロムやクロム／酸化クロムの多層膜、窒化チタニウム等の無機膜や、遮光剤を分散した樹脂膜が用いられるが、これらに限定されず、本発明のカラーフィルタ用着色組成物から形成されてなるブラックマトリックスが好ましいものである。又、前記の透明基板又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、その後にフィルタセグメントを形成することもできる。ＴＦＴ基板上にフィルタセグメントおよび／またはブラックマトリックスを形成することにより、液晶表示パネルの開口率を高め、輝度を向上させることができる。

【０１３６】

フィルタセグメントおよびブラックマトリックスの乾燥膜厚は、０．２～１０μmであることが好ましく、より好ましくは０．２～５μmである。塗布膜を乾燥させる際には、減圧乾燥機、コンベクションオーブン、ＩＲオーブン、ホットプレート等を使用してもよ

い。

【0137】

フォトリソグラフィー法による各色フィルタセグメントおよびブラックマトリックスの形成は、下記の方法で行う。すなわち、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色カラーフィルタ用着色組成物として調製したカラーフィルタ用着色組成物を、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0.2～10 μ mとなるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。

【0138】

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所望のパターンを形成してフィルタセグメントおよびブラックマトリックスを形成することができる。さらに、現像により形成されたフィルタセグメントおよびブラックマトリックスの重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィー法によれば、印刷法より精度の高いフィルタセグメントおよびブラックマトリックスが形成できる。

【0139】

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。

現像処理方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。

なお、紫外線露光感度を上げるために、上記カラーフィルタ用着色組成物を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ可溶性樹脂、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。

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

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）、オブティカリー・コンペンセンド・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】

【0143】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中、「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」をそれぞれ表す。

【0144】

また、顔料の平均一次粒子径、樹脂の重量平均分子量（Mw）、および側鎖にカチオン性基を有する樹脂のアンモニウム塩価の測定方法は以下の通りである。

【0145】

（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

10

20

30

40

50

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。

【0146】

（樹脂の重量平均分子量（Mw））

樹脂の重量平均分子量（Mw）は、TSKgell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）である。

【0147】

（側鎖にカチオン性基を有する樹脂のアンモニウム塩価）

側鎖にカチオン性基を有する樹脂のアンモニウム塩価は、5%クロム酸カリウム水溶液を指示薬として、0.1Nの硝酸銀水溶液で滴定して求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した値であり、固形分のアンモニウム塩価を示す。

【0148】

続いて、実施例および比較例で用いたバインダー樹脂溶液の製造方法、造塩染料用樹脂の製造方法、トリアリールメタン系造塩化合物の製造方法、トリアリールメタン系着色剤含有溶液の製造方法、キサンテン系色素の製造方法、キサンテン系色素含有溶液の製造方法、微細化顔料の製造方法、顔料分散剤溶液の調製方法、および顔料分散体の製造方法について説明する。

【0149】

<バインダー樹脂溶液の製造方法>

（アクリル樹脂溶液（B-1））

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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート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（東亜合成株式会社社製「アロニックスM110」）7.4部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合を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、固形分30重量%、重量平均分子量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ルカリ可溶性樹脂である、アクリル樹脂溶液（B-1）を得た。

【0150】

（アクリル樹脂溶液（B-2））

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207部を仕込み、80℃に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、メタクリル酸20部、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスM110）20部、メタクリル酸メチル45部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8.5部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.33部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。

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

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添加してアクリル樹脂溶液（B-2）を調製した。重量平均分子量（Mw）は18000であった

10

20

30

40

50

。

【0151】

<造塩化合物用カウンタイオン含有樹脂の製造方法>

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂1の作製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール75.1部を仕込み、窒素気流下で75℃に昇温した。別途、メチルメタクリレート33.2部、n-ブチルメタクリレート27.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート27.3部、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩12.2部、およびメチルエチルケトン15.6部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固形分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、7420であることを確認し、50℃へ冷却した。その後、イソプロピルアルコールを72部加え、樹脂成分が40重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は33mg KOH/gであった。

10

【0152】

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂2の作製)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール75.1部を仕込み、窒素気流下で75℃に昇温した。別途、メチルメタクリレート15.7部、n-ブチルメタクリレート27.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート27.3部、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩12.2部、ヒドロキシエチルメタクリレート15.0部、メタクリル酸2.5部およびメチルエチルケトン15.6部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固形分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、7420であることを確認し、50℃へ冷却した。その後、イソプロピルアルコールを72部加え、樹脂成分が40重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂2を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は33mg KOH/gであった。

20

【0153】

<トリアリールメタン系化合物の製造方法>

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-1、A1-1a)の作製)

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、2,8-ジアミノ-1-ナフトール-5,7-ジスルホン酸(分子量334)を溶解させ十分に混合・攪拌を行いそのナトリウム塩を得る。この2,8-ジアミノ-1-ナフトール-5,7-ジスルホン酸ナトリウム塩水溶液を70~90℃に加熱した後、ビクトリアピュアブルー染料(C.I. ベーシックブルー 7)を少しずつ滴下していく。またビクトリアピュアブルー染料は水に溶解し水溶液として用いても良い。ビクトリアピュアブルー染料を滴下した後、70~90℃で40~60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い水洗する。水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、ビクトリアピュアブルー染料と2,8-ジアミノ-1-ナフトール-5,7-ジスルホン酸との造塩化合物、トリアリールメタン系造塩化合物(A1-1)を得た。

30

40

さらに得られた造塩化合物100質量部に対して、ロジン変性マレイン酸樹脂(酸価:130 重量平均分子量1000 荒川化学社製マルキードNo. 32)を20質量部添加して、加圧ニーダーで混合(材料温度120℃にて30分間)を行い、冷却後機械式粉碎機(アーステクニカ社製クリプトロンKTM1型)にて微粉碎を行い平均粒径10μmの粒子を得、トリアリールメタン系造塩化合物(A1-1a)を得た。

【0154】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-2)の作製)

9モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸(トビ

50

アス酸) (分子量 223) を溶解させ十分に混合・攪拌を行いそのナトリウム塩を得る。この 2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 (トビアス酸) (分子量 223) ナトリウム塩水溶液を 85℃ に加熱した後、ビクトリアピュアブルー染料 (C. I. ベーシック ブルー 7) を少しずつ滴下していく。またビクトリアピュアブルー染料は水に溶解し水溶液として用いても良い。ビクトリアピュアブルー染料を滴下した後、85℃ で 55 分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い水洗する。水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、ビクトリアピュアブルー染料と 2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 (トビアス酸) との造塩化合物、トリアリールメタン系造塩化合物 (A1-2) を得た。

10

【0155】

(トリアリールメタン系造塩化合物 (A1-3) の作製)

9 モル % の水酸化ナトリウム溶液中に、1-アミノ-5-ナフタレンスルホン酸 (ローレンツ酸) (分子量 223) を溶解させ十分に混合・攪拌を行いそのナトリウム塩を得る。この 1-アミノ-5-ナフタレンスルホン酸 (ローレンツ酸) (分子量 223) ナトリウム塩水溶液を 85℃ に加熱した後、ビクトリアピュアブルー染料 (C. I. ベーシック ブルー 7) を少しずつ滴下していく。またビクトリアピュアブルー染料は水に溶解し水溶液として用いても良い。ビクトリアピュアブルー染料を滴下した後、85℃ で 55 分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い水洗する。水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、ビクトリアピュアブルー染料と 1-アミノ-5-ナフタレンスルホン酸 (ローレンツ酸) との造塩化合物、トリアリールメタン系造塩化合物 (A1-3) を得た。

20

【0156】

(トリアリールメタン系造塩化合物 (A1-4) の作製)

9 モル % の水酸化ナトリウム溶液中に、1-ヒドロキシ-4-ナフタレンスルホン酸 (NW 酸) (分子量 224) を溶解させ十分に混合・攪拌を行いそのナトリウム塩を得る。この 1-ヒドロキシ-4-ナフタレンスルホン酸 (NW 酸) (分子量 224) ナトリウム塩水溶液を 85℃ に加熱した後、ビクトリアピュアブルー染料 (C. I. ベーシック ブルー 7) を少しずつ滴下していく。またビクトリアピュアブルー染料は水に溶解し水溶液として用いても良い。ビクトリアピュアブルー染料を滴下した後、85℃ で 55 分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い水洗する。水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、ビクトリアピュアブルー染料と 1-ヒドロキシ-4-ナフタレンスルホン酸 (NW 酸) との造塩化合物、トリアリールメタン系造塩化合物 (A1-4) を得た。

30

【0157】

(トリアリールメタン系造塩化合物 (A1-5) の作製)

7~15 モル % の水酸化ナトリウム溶液中に、リタングステン酸 (分子量 2880) を溶解させ十分に混合・攪拌を行いそのナトリウム塩を得る。このリタングステン酸ナトリウム塩水溶液を 70~90℃ に加熱した後、ビクトリアピュアブルー染料 (C. I. ベーシック ブルー 7) を少しずつ滴下していく。またビクトリアピュアブルー染料は水に溶解し水溶液として用いても良い。ビクトリアピュアブルー染料を滴下した後、70~90℃ で 40~60 分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い水洗する。水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、ビクトリアピュアブルー染料とリ

40

50

ンタングステン酸との造塩化合物、トリアリールメタン系造塩化合物（A 1－5）を得た。

【0158】

（トリアリールメタン系造塩化合物（A 1－7））

下記の手順でC．I．アシッドブルー1とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド（コータミンD 8 6 P）（カチオン部分の分子量が550）とからなる造塩化合物（A 1－7）を作製した。

7～15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C．I．アシッドブルー1を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70～90℃に加熱した後、コータミンD 8 6 Pを少しずつ滴下していく。またコータミンD 8 6 Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD 8 6 Pを滴下した後、70～90℃で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C．I．アシッドブルー1とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物（A 1－7）を得た。このとき造塩化合物（A 1－7）中のC．I．アシッドブルー1に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

【0159】

（トリアリールメタン系造塩化合物（A 1－8））

下記の手順でC．I．アシッドブルー90とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド（コータミンD 8 6 P）（カチオン部分の分子量が550）とからなる造塩化合物（A 2－6）を作製した。

7～15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C．I．アシッドブルー90を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70～90℃に加熱した後、コータミンD 8 6 Pを少しずつ滴下していく。またコータミンD 8 6 Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD 8 6 Pを滴下した後、70～90℃で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C．I．アシッドブルー90とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物（A 1－8）を得た。このとき造塩化合物（A 1－8）中のC．I．アシッドブルー90に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

【0160】

<トリアリールメタン系化合物含有溶液の製造方法>

（トリアリールメタン系化合物含有溶液（DB－1）の作製）

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

トリアリールメタン系造塩化合物（A 1－1）：11.0部

アクリル樹脂溶液（B－1）：40.0部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAC）：49.0部

【0161】

（トリアリールメタン系造塩化合物含有溶液（DB－2～5）の作製）

以下、造塩化合物1を表1に示すトリアリールメタン系造塩化合物（A 1－1a、A 1－2～5）変更した以外は、上記の造塩化合物含有溶液（DB－1）と同様にして、造塩化合物含有溶液（DB－2～6）を作製した。

【0162】

作製したトリアリールメタン系化合物含有溶液を表1にまとめて示した。

【表 1】

表1

トリアリールメタン 系化合物含有溶液	トリアリールメタン 系化合物	色素	カウンター	カウンター 分子量
DB-1	A1-1	C.I.ペーシックブルー7	2,6-ジアミノ-1-ナフトール-5,7-ジスルホン酸	334
DB-2	A1-1a	C.I.ペーシックブルー7	2,6-ジアミノ-1-ナフトール-5,7-ジスルホン酸	334
DB-3	A1-2	C.I.ペーシックブルー7	トピアス酸	223
DB-4	A1-3	C.I.ペーシックブルー7	ローレンツ酸	223
DB-5	A1-4	C.I.ペーシックブルー7	NW酸	224
DB-6	A1-5	C.I.ペーシックブルー7	リンタングステン酸	2880
DB-7	A1-6	C.I.ペーシックブルー7	Cl	17
DB-8	A1-7	C.I.アシッドブルー1	コータミンD86P	550
DB-9	A1-8	C.I.アシッドブルー90	コータミンD86P	550

10

【0163】

＜キサンテン系造塩化合物の製造方法＞

（キサンテン系造塩化合物（A2-1））

下記の手順でC. I. アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなるキサンテン系造塩化合物（A2-1）を製造した。

20

水2000部に51部のビニル系樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱した。一方、90部の水に10部のC. I. アシッドレッド52を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC. I. アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物（A2-1）を得た。このとき造塩化合物（A2-1）中のC. I. アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

【0164】

（キサンテン系造塩化合物（A2-2））

30

下記の手順でC. I. アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂2とからなる造塩化合物（A2-2）を製造した。

水2000部に51部のカチオン性基を有する樹脂2を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱した。一方、90部の水に10部のC. I. アシッドレッド52を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC. I. アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂2との造塩化合物（A2-2）を得た。このとき造塩化合物（A2-2）中のC. I. アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

40

【0165】

（キサンテン系造塩化合物（A2-3））

下記の手順でC. I. アシッドレッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物（A2-3）を製造した。

10%のメタノール水溶液2000部に88部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60℃に加熱した。一方、90部の水に10部のC. I. アシッドレッド289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60℃で120分攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得

50

られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、43部のC. I. アシッドレッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A2-3)を得た。このとき造塩化合物(A2-3)中のC. I. アシッドレッド289に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

【0166】

(キサンテン系造塩化合物(A2-4))

下記の手順でC. I. アシッドレッド52とジステアрилジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A2-4)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C. I. アシッドレッド52を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90℃に加熱した後、コータミンD86Pを少しずつ滴下していく。またコータミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD86Pを滴下した後、70~90℃で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C. I. アシッドレッド52とジステアрилジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物(A2-4)を得た。このとき造塩化合物(A2-4)中のC. I. アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は51重量%であった。

【0167】

(キサンテン系造塩化合物(A2-5))

下記の手順でC. I. アシッドレッド52とジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライド(アーカード2HT-75)(カチオン部分の分子量が438~550)とからなる造塩化合物(A2-5)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C. I. アシッドレッド52を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90℃に加熱した後、アーカード2HT-75を少しずつ滴下していく。またアーカード2HT-75は水に溶解し水溶液として用いても良い。アーカード2HT-75を滴下した後、70~90℃で60分攪拌し十分に反応を行なう。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C. I. アシッドレッド52とジアルキル(アルキルがC14~C18)ジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物(A2-5)を得た。このとき造塩化合物(A2-5)中のC. I. アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は50重量%であった。

【0168】

(キサンテン系造塩化合物(A2-6))

下記の手順でC. I. アシッドレッド87とジステアрилジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A2-6)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C. I. アシッドレッド87を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90℃に加熱した後、コータミンD86Pを少しずつ滴下していく。またコータミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コータミンD86Pを滴下した後、70~90℃で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C. I. アシッドレッド87とジステアрилジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物、造塩化合物(A2-6)を得た。このとき造塩化合物(A2-6)中のC. I. アシッドレッド8

7に由来する有効色素成分の含有量は56重量%であった。

【0169】

(キサントゲン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物)

C. I. アシッドレッド52を常法によりスルホニルクロリド化後、ジオキサンの中で理論当量の2-エチルヘキシルアミンと反応させてC. I. アシッドレッド52のスルホン酸アミド化合物を得た。(特開平6-194828号公報の記載に基づく。)

【0170】

＜キサントゲン系造塩化合物含有溶液の製造方法＞

(キサントゲン系色素含有溶液(DA-1)の作製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0μmのフィルタで濾過しキサントゲン系造塩化合物含有溶液(DA-1)を作製した。

キサントゲン系造塩化合物(A2-1)

: 20.0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) : 80.0部

【0171】

(キサントゲン系造塩化合物含有溶液(DA-2~7)の作製)

以下、キサントゲン系造塩化合物(A2-1)を表1に示す造塩化合物(A2-2~6)またはスルホン酸アミド化合物に変更した以外は、上記の着色剤含有樹脂溶液(DA-1)と同様にして、キサントゲン系造塩化合物含有溶液(DA-2~7)を作製した。

【0172】

作製したキサントゲン系色素含有溶液を表1にまとめて示した。

【表2】

表2.

キサントゲン系色素含有溶液	造塩化合物またはスルホン酸化合物	キサントゲン系色素	カウンター
DA-1	造塩化合物 A2-1	アシッドレッド52	側鎖にカチオン性基を有する樹脂1
DA-2	造塩化合物 A2-2	アシッドレッド52	側鎖にカチオン性基を有する樹脂2
DA-3	造塩化合物 A2-3	アシッドレッド289	側鎖にカチオン性基を有する樹脂1
DA-4	造塩化合物 A2-4	アシッドレッド52	コータミンD86P
DA-5	造塩化合物 A2-5	アシッドレッド52	アーカード2HT-75
DA-6	造塩化合物 A2-6	アシッドレッド87	コータミンD86P
DA-7	スルホン酸アミド化合物	アシッドレッド52	---

【0173】

(アントラキノン系染料含有溶液(AQ-1))

特開2012-093696号公報、化合物(13)の合成方法を用い、化合物(13A)の代わりにSolvent Blue 104(Polysynthren Blue RBL)(クラリアント社製)を、2-エチルヘキシルアミンの代わりに3-メトキシプロピルアミンを用いて、アントラキノン系染料を合成した。

さらに下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0μmのフィルタで濾過し、アントラキノン系染料含有溶液(AQ-1)を作製した。

アントラキノン系染料

: 11.0部

アクリル樹脂溶液(B-1)

: 40.0部

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

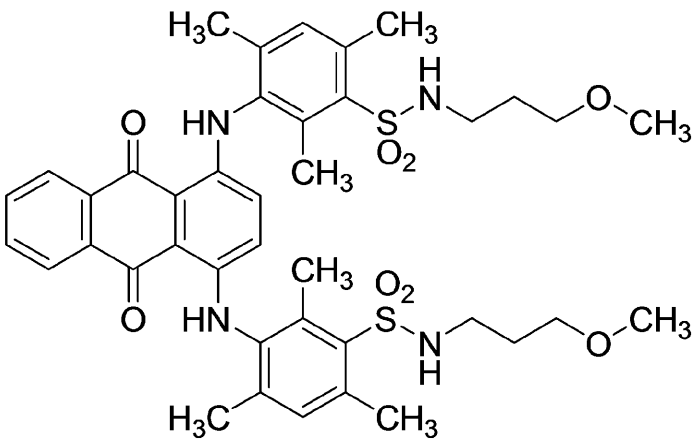
【0174】

(銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物(PC-1))

クロルスルホン酸300部中に銅フタロシアニン30部を仕込み、完全に溶解した後、塩化チオニル24部を加え、徐々に昇温して101℃で3時間反応させた。その反応液を水9000部中に注入し、攪拌後、濾過、水洗した。得られたプレスケーキを水300部でスラリーとした後、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン15部を加え、室温で3時間、次いで、60℃で2時間攪拌した後、濾過、水洗、乾燥し、銅フタロシアニンスルホ

ン酸アミド化合物（PC-1）36部を得た。得られた銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物（PC-1）について、Waters社製液体クロマトグラフ質量分析計プラットフォームLCZで組成分析したところ、3個以上置換基を有するものは含まれておらず、下記式（11）の置換基を1個有する銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物（PC-1-D1）と下記一般式（11）の置換基を2個有する銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物（PC-1-D2）の混合物であり、各々の重量比は85：15であった。

【表3】

AQ-1	
PC-1	$\text{CuPc} \left(\text{SO}_2\text{NH} \left(\text{CH}_2 \right)_3 \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right)_m \quad m=1,2$

10

20

30

【0175】

表3中の略語の意味

CuPC：銅フタロシアニン残基

【0176】

<微細化顔料の製造方法>

（青色微細化処理顔料（PB-1））

青色顔料C．I．ピグメントブルー15：6（PB15：6）（トーヨーカラー社製「リオノールブルーES」）500部、塩化ナトリウム2500部、及びジエチレングリコール250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、120℃で12時間混練した。次に、この混練物を5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及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、青色微細化処理顔料（PB-1）を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は25nmであった。

40

【0177】

<顔料分散剤溶液の調製方法>

顔料分散剤（味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821」）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、不揮発分が30重量%の顔料分散剤溶液を調整した。

【0178】

<顔料分散体の製造方法>

50

(顔料分散体 (P-B1))

青色微細化処理顔料 (PB-1) を 12.0 部、アクリル樹脂溶液 (B-1) 32.5 部、顔料分散剤溶液 5 部、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.5 部を均一に攪拌混合した後、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 μ m のフィルタで濾過し、PB15:6 の顔料分散体 (P-B1) を得た。

【0179】

[実施例 1]

(着色組成物 1 の作製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0 μ m のフィルタで濾過し着色組成物 1 を作製した。 10

顔料分散体 (P-B1)	:	68.7 部
トリアリールメタン系造塩化合物含有溶液 (DB-1)	:	1.5 部
キサンテン系造塩化合物含有溶液 (DA-1)	:	29.8 部

【0180】

[実施例 2 ~ 17、比較例 1 ~ 6]

(着色組成物 2 ~ 23 の作製)

以下、トリアリールメタン系造塩化合物含有溶液、造塩化合物 [A1] 含有溶液、および顔料分散体を表 4 に示す種類、および配合量 (重量部) に変更した以外は実施例 1 の着色組成物 1 と同様にして、着色組成物 2 ~ 23 を作製した。 20

【0181】

【表 4】

表 4

	着色組成物	顔料分散体		造塩化合物[A1]含有溶液	トリアールメタン系化合物溶液 またはアントラキノン系染料含有溶液 または銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物	造塩化合物 [A1]	トリアールメタン系化合物[C]	造塩化合物[A1]/ トリアールメタン系化合物[C]比率		
		種類	重量部						種類	重量部
実施例1	組成物1	P-B1	67.7	29.3	DB-1	5.9	0.3	5%		
実施例2	組成物2		DA-1	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%	
実施例3	組成物3			59.0	25.6	DB-1	5.1	1.7	30%	
実施例4	組成物4			65.8	28.5	DB-2	5.7	0.6	10%	
実施例5	組成物5			65.8	28.5	DB-3	5.7	0.6	10%	
実施例6	組成物6			65.8	28.5	DB-4	5.7	0.6	10%	
実施例7	組成物7			65.8	28.5	DB-5	5.7	0.6	10%	
実施例8	組成物8			65.8	28.5	DB-6	5.7	0.6	10%	
実施例9	組成物9		DA-2	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%	
実施例10	組成物10			DA-3	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%
実施例11	組成物11				65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%
実施例12	組成物12		DA-4	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%	
実施例13	組成物13		DA-5	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%	
実施例14	組成物14		DA-6	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%	
実施例15	組成物15		DA-7	65.8	28.5	DB-1	5.7	0.6	10%	
実施例16	組成物16		DA-1	65.8	28.5	DB-7	5.7	0.6	10%	
実施例17	組成物17			67.7	29.3	DB-8	5.7	0.6	10%	
比較例1	組成物18	比較例	65.8	29.4	DB-9	5.7	0.6	10%		
比較例2	組成物19		69.8	30.2	-	-	6.0	-	0%	
比較例3	組成物20		P-B1	53.6	23.2	トリアールメタン系化合物含有溶液	DB-1	4.6	2.6	50%
比較例4	組成物21			DA-1	67.7	29.3	AQ-1	5.9	-	-
比較例5	組成物22				65.8	28.5	AQ-1	5.7	-	-
比較例6	組成物23	59.0	25.6	AQ-1	15.4	5.1	-	-		
		68.4	30.3	銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物	PC-1	6.1	-	-		

【0182】

[着色組成物の評価]

10

20

30

40

50

得られた着色組成物について明度、コントラスト比の評価を下記の方法で行った。結果を表5に示す。

<明度評価>

得られた着色組成物を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピコーターを用いてC光源において $x=0.140$ 、 $y=0.093$ になるような膜厚にガラス基板上に塗布し、得られた塗膜について、オーブンで230℃20分熱処理前後の明度を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP200」）で測定した。

なお、色度がずれた場合は、適宜トリアリアルメタン系着色剤含有溶液、キサントゲン系色素含有溶液および顔料分散体の比率を変えた着色組成物を作成、色度を測定し検量線を引く事で所望の色度での明度を算出した。

なお、評価結果において、○は良好、△は使用上問題ないレベル、×は使用することができない状態に相当する

○：11.0以上11.5未満

△：10.8以上11.0未満

×：10.8未満

【0183】

<耐熱性評価>

明度評価で得た基板をオーブンで230℃60分熱処理前後の色度を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP200」）で測定し、230℃20分熱処理前後の明度との差分を測定した。評価のランクは次の通りである。なお、評価結果において、○は良好であり、△は使用上問題ないレベル、×は使用することができない状態に相当する。

明度差（ ΔY ）＝|（耐熱後の明度Y）－（耐熱前の明度Y）|

○：0.3未満

△：0.3以上0.5未満

×：0.5以上

<コントラスト比>

明度評価を測定したものと同一基板を用いてコントラスト比を測定した。

なお、評価結果において、◎は特に良好であり、○は良好、△は使用上問題ないレベル、×は使用することができない状態に相当する

◎：6500以上

○：5500以上6500未満

△：5000以上5500未満

×：5000未満

【0184】

10

20

30

【表 5】

表5

	着色組成物	明度		耐熱性	コントラスト比	
実施例1	組成物1	11.1	○	○	5842	○
実施例2	組成物2	11.0	○	○	6652	◎
実施例3	組成物3	10.9	△	○	6012	○
実施例4	組成物4	11.1	○	○	6152	○
実施例5	組成物5	11.2	○	○	5602	○
実施例6	組成物6	11.1	○	○	5500	○
実施例7	組成物7	11.2	○	○	6419	○
実施例8	組成物8	11.3	○	○	6635	◎
実施例9	組成物9	11.1	○	○	5570	○
実施例10	組成物10	11.2	○	○	6476	○
実施例11	組成物11	11.2	○	○	5796	○
実施例12	組成物12	11.1	○	○	6035	○
実施例13	組成物13	11.2	○	○	6213	○
実施例14	組成物14	11.2	○	○	5870	○
実施例15	組成物15	10.8	△	△	5530	○
実施例16	組成物16	11.0	○	○	5160	△
実施例17	組成物17	11.2	○	○	5388	△
比較例1	組成物18	11.3	○	○	3956	×
比較例2	組成物19	10.7	×	△	4542	×
比較例3	組成物20	10.7	×	○	5238	△
比較例4	組成物21	10.7	×	○	5339	△
比較例5	組成物22	10.6	×	△	5302	△
比較例6	組成物23	10.6	×	△	5203	△

【0185】

実施例1～17は、コントラスト比がいずれも良好な結果であった。特に塩基性トリアリールメタン系化合物を用いた実施例1～15はより優れたコントラスト比を示した。

また、トリアリールメタン系化合物〔C〕を添加した実施例1～17は、消光剤添加による明度低下が抑制されたことで高い明度を示し、さらに良好な耐熱性を示した。また、カウンタの分子量が200以上3500以下であるトリアリールメタン系化合物〔C〕を添加した実施例1～14、16、17は、より優れた明度・耐熱性を示した。

【0186】

トリアリールメタン系化合物〔C〕を添加していない比較例1は、コントラスト比が低く、カラーフィルタとしての使用が困難である。また造塩化合物〔A1〕100重量部に対して、50重量部の塩基性トリアリールメタン系化合物を添加した比較例2や、アントラキノン染料を添加した比較例3～5、銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物を添加した比較例6もまた、実施例1～15に比べコントラスト比が低い結果であった。

また、アントラキノン染料を添加した比較例3～5、フタロシアニンスルホン酸アミド化合物を添加した比較例6の明度は、トリアリールメタン系化合物〔C〕を添加した実施例1～14、16、17に比べ低く、使用上問題ないレベルではあるが、良好な結果とはならなかった。

【0187】

＜カラーフィルタの作製＞

まず、カラーフィルタの作製に使用する青色感光性着色組成物と赤色感光性着色組成物と緑色感光性着色組成物の作製を行った。

【0188】

（青色感光性着色組成物（RB-1）の作製）

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0 μmのフィルタで濾過し着色組成物1を作製した。

着色組成物 1	: 39.0 部	
バインダー樹脂溶液 (B-1)	: 3.4 部	
光重合開始剤	: 1.4 部	
2- (ジメチルアミノ) - 2- [(4-メチルフェニル) メチル] - 1- [4- (4-モルホリニル) フェニル] - 1- ブタノン (BASF社製「イルガキュア379」)		
増感剤	: 0.2 部	
2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬社製「カヤキュアDET X-S」)		
光重合性単量体	: 5.0 部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (東亜合成社製「アロニックス M-402」)		10
溶剤	: 51.0 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		

【0189】

(赤色感光性着色組成物 (RR-1) の作製)

下記の組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mm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」) にて5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、赤色顔料分散体1を作製した。

20

赤色顔料 (C. I. ピグメントレッド254)	9.6 部
赤色顔料 (C. I. ピグメントレッド177)	2.4 部
樹脂型分散剤 (BASF社製「E F K A 4300」)	1.0 部
アクリル樹脂溶液 (B-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	52.0 部

【0190】

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、1.0μmのフィルタで濾過し、赤色着色組成物 (RR-1) を作製した。

30

赤色顔料分散体 1	42.0 部
アクリル樹脂溶液 (B-1)	13.2 部
光重合性単量体 (東亜合成社製「アロニックスM400」)	2.8 部
光重合開始剤 (BASF社製「イルガキュア907」)	2.0 部
増感剤 (保土谷化学工業社製「E A B-F」)	0.4 部
エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	39.6 部

【0191】

(緑色感光性着色組成物 (RG-1) の作製)

下記の組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mm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」) にて5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、緑色顔料分散体1を作製した。

40

緑色顔料 (C. I. ピグメント グリーン 58)	: 7.04 部
黄色顔料 (C. I. ピグメント イエロー 150)	: 3.96 部
アクリル樹脂溶液 (B-1)	: 35.0 部
樹脂型分散剤溶液 (BASF社製「E F K A 4300」)	: 5.0 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	: 49.0 部

【0192】

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、1.0μmのフィルタ

50

で濾過し、緑色着色組成物（R G - 1）を作製した。

緑色顔料分散体 1	: 50.0 部
アクリル樹脂溶液（B - 1）	: 7.5 部
光重合性単量体	: 2.0 部
（東亜合成社製「アロニックス M - 402」）	
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
シクロヘキサノン	: 39.0 部

【0193】

10

（カラーフィルタの作製）

ガラス基板上にブラックマトリクスをパターン加工し、該基板上にスピコートで赤色着色組成物（R R - 1）を塗布し着色被膜を形成した。該被膜にフォトマスクを介して、超高圧水銀ランプを用いて 150 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。次いで 0.2 重量% の炭酸ナトリウム水溶液からなるアルカリ現像液によりスプレー現像して未露光部分を取り除いた後、イオン交換水で洗浄し、この基板を 230°C で 20 分加熱して、赤色フィルタセグメントを形成した。ここで、赤色フィルタセグメントは、 230°C での熱処理後で、C 光源において（以下、緑色、青色にも用いる） $x = 0.640$ 、 $y = 0.330$ の色度に合うようにした。また、同様の方法により、緑色フィルタセグメントは、緑色着色組成物（R G - 1）を用いて $x = 0.290$ 、 $y = 0.600$ の色度に合うようにし、青色フィルタセグメントは、本発明の青色着色組成物 4 を用いて $x = 0.150$ 、 $y = 0.060$ の色度に合うようにし、各フィルタセグメントを形成して、カラーフィルタを得た。

20

【0194】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物を用いることにより、カラーフィルタの高コントラスト化が可能であり、その他物性にも問題なく好適に使用することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 1/34 (2006.01)	C 0 9 B 1/34	
C 0 9 B 47/28 (2006.01)	C 0 9 B 47/28	

F ターム(参考) 2H125 AC36 AC43 AC44 AC47 AD02 AD06 AD14 AD15 AM18P AM22P
AM23P AM25P AM26P AM32P AM57P AM62P AM95P AM96P AN11P AN35P
AN39P AN42P AN47P AN56P AN66P AN94P BA02P BA16P BA17P BA35P
CA17 CB05 CC01 CC13 CD08P CD40
2H148 BE13 BE14 BE15 BE18 BE22 BF12 BF16 BG03 BG11 BH03
BH08
2H225 AC36 AC43 AC44 AC47 AD02 AD06 AD14 AD15 AM18P AM22P
AM23P AM25P AM26P AM32P AM57P AM62P AM95P AM96P AN11P AN35P
AN39P AN42P AN47P AN56P AN66P AN94P AN95P AN96P AN97P AN98P
BA02P BA16P BA17P BA35P CA17 CB05 CC01 CC13