

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6089877号
(P6089877)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl.			F I		
C09B	67/20	(2006.01)	C09B	67/20	F
C09B	67/22	(2006.01)	C09B	67/22	F
C09B	25/00	(2006.01)	C09B	25/00	CSPD
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505

請求項の数 6 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2013-70316 (P2013-70316)
(22) 出願日	平成25年3月28日 (2013.3.28)
(65) 公開番号	特開2014-193955 (P2014-193955A)
(43) 公開日	平成26年10月9日 (2014.10.9)
審査請求日	平成27年11月4日 (2015.11.4)

(73) 特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(73) 特許権者	591183153 トーヨーカラー株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(72) 発明者	坂本 昌平 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トーヨーカラー株式会社内
(72) 発明者	飯田 裕介 東京都中央区京橋二丁目3番13号 トーヨーカラー株式会社内

審査官 山本 昌広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キノフタロン化合物およびそれを含有する着色組成物

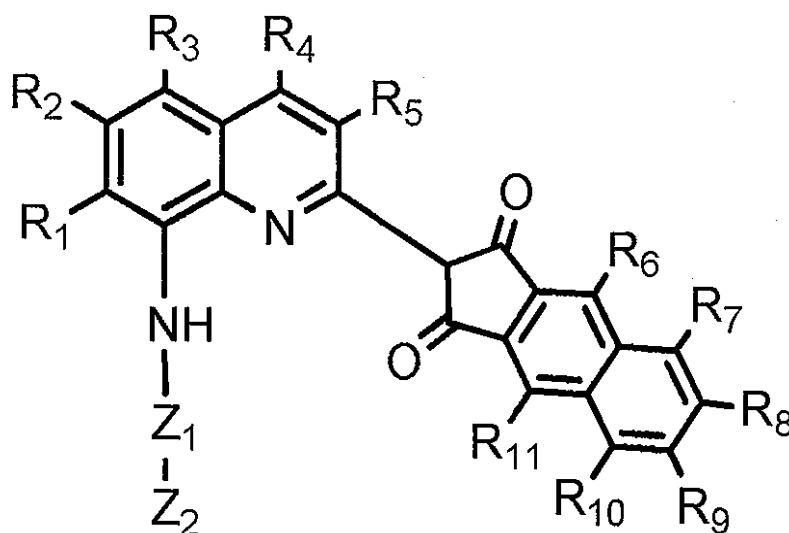
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤 [A] (後記色素誘導体である場合を除く)、色素誘導体、バインダー樹脂、および有機溶剤を含有してなる着色組成物であって、色素誘導体が、下記一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物 [B] であることを特徴とする着色組成物。

【化1】

一般式(1)



10

20

【一般式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ および $R_6 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基、スルホ基；カルボキシル基；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩を示し、 Z_1 は、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示し、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香環残基であって、置換基が、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基、スルホ基；カルボキシル基；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩、からなる群から選ばれた置換基である。

30

ただし、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 の内、少なくとも一つは、スルホ基、スルホ基の金属塩およびスルホ基のアルキルアンモニウム塩からなる群より選ばれた基を含む。]

【請求項2】

Z_1 が、 $-CO-$ である請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】

着色剤[A]が、キノフタロン系顔料、金属フタロシアニン系顔料、イソインドリン系顔料、アゾ金属錯体系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、およびアントラキノン系顔料からなる群より選ばれるいずれか1種以上である請求項1または2に記載の着色組成物。

【請求項4】

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してなる請求項1～3のいずれか1項に記載の着色組成物。

40

【請求項5】

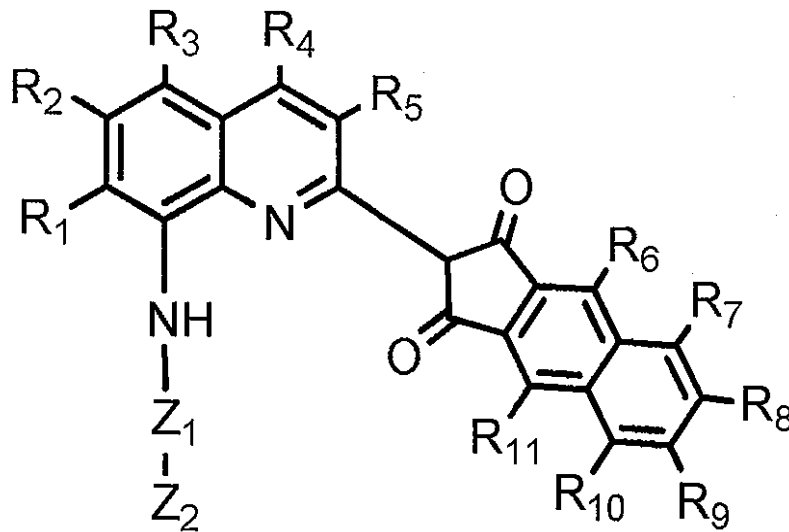
基材上に、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色組成物から形成されてなるフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項6】

一般式(1)で表されるキノフタロン化合物。

【化2】

一般式(1)



10

20

【一般式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ および $R_6 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基、スルホ基；カルボキシル基；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩を示し、 Z_1 は、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示し、 Z_2 は、置換基を有してもよい芳香環残基であって、置換基が、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基、スルホ基；カルボキシル基；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩、からなる群から選ばれた置換基である。

30

ただし、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 の内、少なくとも一つは、スルホ基、スルホ基の金属塩およびスルホ基のアルキルアンモニウム塩からなる群より選ばれた基を含む。】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なキノフタロン化合物およびそれを含有する着色組成物に関するものであり、特にカラー液晶表示装置、カラー撮像素子、および有機EL表示装置等に好適に用いられるカラーフィルタの製造に使用される着色組成物に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

カラー液晶表示装置は、2枚の偏光板に挟まれた液晶層が、1枚目の偏光板を通過した光の偏光度合いを制御して、2枚目の偏光板を通過する光量をコントロールすることにより表示を行う表示装置であり、ツイストネマチック(TN)型液晶を用いるタイプが主流となっている。液晶表示装置は、2枚の偏光板の間にカラーフィルタを設けることによりカラー表示が可能となった。そのため液晶表示装置は、テレビやパソコンモニタ用途への展開が進んでいる。

【0003】

その他の代表的な液晶表示装置の方式としては、一対の電極を片側の基板上に設けて基板に平行な方向に電解を印加するイン・プレーン・スイッチング(IPS)方式、負の誘

50

電異方性をもつネマチック液晶を垂直配向させるヴァーティカリー・アライメント（VA）方式、また一軸性の位相差フィルムの光軸を互いに直交させ、光学補償を行なっているオプティカリー・コンペンセンド・ベンド（OCB）方式等があり、それぞれが実用化されている。

【0004】

一般的にカラーフィルタは、ガラス等の透明な基板の表面に形成された、赤色フィルタ層（R）、緑色フィルタ層（G）および青色フィルタ層（B）からなる微細な帯（ストライプ）状のフィルタセグメント（画素）を平行又は交差して配置したもの、あるいは微細なフィルタセグメントを縦横一定の配列で配置したものからなっている。フィルタセグメントは、数ミクロン～数100ミクロンと微細であり、しかも色相毎に所定の配列で整然と配置されている。また最近では、赤色フィルタ層（R）、緑色フィルタ層（G）、青色フィルタ層（B）に加えて、黄色フィルタ層（Y）からなるフィルタセグメントも使用されるようになってきている。

10

【0005】

カラー液晶表示装置に用いられているカラーフィルタの上には、一般に液晶を駆動させるための透明電極が、蒸着あるいはスパッタリングにより形成され、さらにその上に液晶を一定方向に配向させるための配向膜が形成されている。これらの透明電極及び配向膜の性能を十分に得るには、その形成工程を一般に200以上、好ましくは230以上の高温で行う必要があり、カラーフィルタには耐熱性が要求される。

【0006】

カラーフィルタに要求される重要な品質項目としては、コントラストと明度が挙げられる。コントラストが低いカラーフィルタを用いると、液晶が制御した偏光度合いを乱してしまい、光を遮断しなければならないとき（OFF状態）に光が漏れたり、光を透過しなければならないとき（ON状態）に透過光が減衰したりするため、ぼやけた画面となってしまう。そのため高品質な液晶表示装置を実現するためには、コントラストを高めることが不可欠である。

20

【0007】

また、明度が低いカラーフィルタを用いると、光の透過率が低いため、暗い画面となってしまう、明るい画面とするためには、光源であるバックライトの数を増量する必要がある。しかし、消費電力を抑制する観点から、カラーフィルタの高明度化がトレンドとなっている。

30

【0008】

さらに、前述のようにカラー液晶装置がテレビやパソコンモニタ等に用いられるようになったことから、カラーフィルタに対して高コントラスト化、高明度化とともに、広い色再現領域や高い信頼性の要求も高くなっている。

【0009】

またC-MOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor：相補型金属酸化膜半導体）、CCD（Charge Coupled Device：電荷結合素子）などに代表されるカラー撮像素子は、その受光素子上に赤色フィルタ層（R）、緑色フィルタ層（G）および青色フィルタ層（B）の加法混合の原色のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタをそれぞれ配設して色分解するのが一般的である。また、原色のカラーフィルタに比べ高感度が得られるため、赤色、緑色、青色の補色に相当する、シアン、マゼンタ、イエロー（CMY）のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタもよく用いられている。補色のカラーフィルタは、フラッシュなどの補助光源を利用しにくいビデオカメラ等で採用される場合が多い。

40

近年においては、カラー撮像素子に用いられるカラーフィルタにおいても高透過率すなわち明度や、高い信頼性といった要求が高まっている。

【0010】

カラーフィルタの製造方法には、着色剤として染料、造塩染料を使った染色法、染料分散法や、着色剤として顔料を使った顔料分散法、印刷法、電着法などがある。このうち染

50

色法、あるいは染料分散法は着色剤が染料であることから、耐熱性や耐光性にやや劣る欠点がある。よってカラーフィルタの着色剤としては耐熱性や耐光性に優れた顔料が用いられ、製造方法としては形成方法の精度や安定性から顔料分散法を用いる場合が多い。

【0011】

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

【0012】

一般に顔料粒子に微細化処理を行い、その微細化された顔料を極限まで一次粒子に近づけた顔料分散体を作成することによって、顔料による光の散乱が抑制され、高コントラスト化が達成できる。また分散体の透明度も向上するため、分散体の分光スペクトルが高透過率を持ち、高光度化が実現する。この分散体をカラーレジストに用いることにより、高コントラスト、高光度をもつカラーフィルタが得られる。

【0013】

上記のように、カラーフィルタの高コントラスト化、および高光度化には、微細化処理された顔料を、より微細な状態で分散させること（良好な分散性）が求められている。しかしながら、微細化処理された顔料は表面積が大きくなるため、顔料粒子間の凝集力が強くなり、顔料の分散性が不十分である場合には、分散体が高粘度化し、カラーフィルタの、コントラストが著しく劣化したりするという問題がある。高度なレベルでの分散性とコントラストを両立することは、困難であることが多い。

【0014】

このような問題を解決するために、様々な色素誘導体が開発されている。例えば、特許文献1～5には、キノフタロン化合物を色素誘導体として使用した着色組成物が提案されている。これらの特許文献で提案されているキノフタロン化合物では、微細化処理された顔料を分散するにあたって、明度、コントラスト、分散性、および耐熱性のすべてを満たす着色組成物を得ることができず、新たなキノフタロン化合物の開発が望まれていた。また、特許文献6～7には、スルホン酸が置換したフタルイミド基を持つキノフタロン化合物が実施例の中間体として記載されているが、カラーフィルタ用途での有用性について明細書に記載がされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2003-167112号公報

【特許文献2】特開2002-179979号公報

【特許文献3】特開2002-121456号公報

【特許文献4】特開2004-307854号公報

【特許文献5】特開2007-156395号公報

【特許文献6】特開2008-050420号公報

【特許文献7】特開2008-081566号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、明度、コントラスト、分散性、および耐熱性に優れたカラーフィルタ用着色組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、新規なキノフタロ

10

20

30

40

50

ン化合物を得、これと着色剤とを含有するカラーフィルタ用着色組成物が、上記した課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

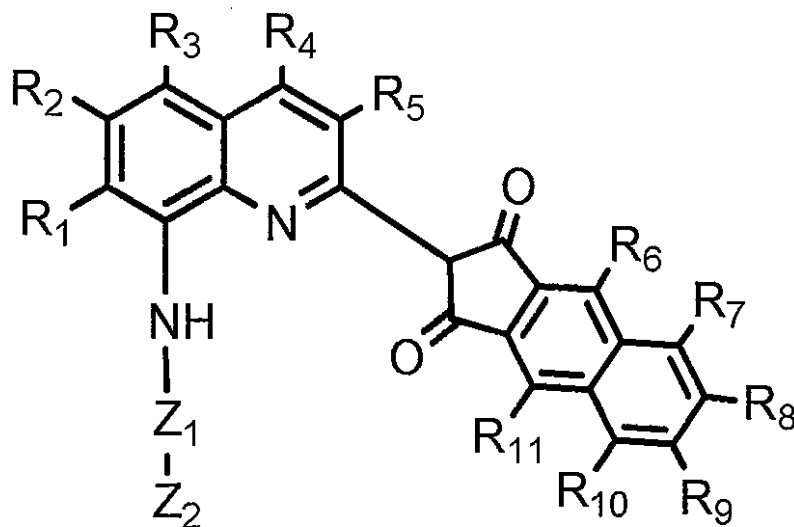
【0018】

即ち、本発明の実施態様は、着色剤 [A]、色素誘導体、バインダー樹脂、および有機溶剤を含有してなる着色組成物であって、色素誘導体が、下記一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物 [B] であることを特徴とする着色組成物に関する。

【0019】

【化1】

一般式 (1)



【0020】

[一般式 (1) 中、 $R_1 \sim R_5$ および $R_6 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基、スルホ基；カルボキシル基；およびこれら酸性基の 1 価 ~ 3 価の金属塩；アルキルアンモニウム塩を示し、 Z_1 は、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示し、 Z_2 は、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基、スルホ基；カルボキシル基；およびこれら酸性基の 1 価 ~ 3 価の金属塩；アルキルアンモニウム塩、からなる群から選ばれた置換基を有してもよい芳香環残基を示す。ただし、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 の内、少なくとも一つは、スルホ基、カルボキシル基、スルホ基の金属塩、カルボキシル基の金属塩、スルホ基のアルキルアンモニウム塩およびカルボキシル基のアルキルアンモニウム塩からなる群より選ばれた基を含む。]

【0021】

また、本発明の実施態様は、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 の内、少なくとも一つは、スルホ基、スルホ基の金属塩、カルボキシル基の金属塩およびスルホ基のアルキルアンモニウム塩からなる群より選ばれた基を含む基である上記着色組成物に関する。

【0022】

また、本発明の実施態様は、 Z_1 が、 $-CO-$ である上記着色組成物に関する。

【0023】

また、本発明の実施態様は、着色剤 [A] が、キノフタロン系顔料、金属フタロシアン系顔料、イソインドリン系顔料、アゾ金属錯体系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、およびアントラキノン系顔料からなる群より選ばれるいずれか 1 種以上である上記着色組成物に関する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

また、本発明の実施態様は、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してなる上記着色組成物に関する。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の実施態様は、基材上に、上記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。

【 0 0 2 6 】

また、本発明の実施態様は、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物に関する。

【発明の効果】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、前記一般式(1)で表されるキノフタロン化合物を着色剤と併用することで、明度、コントラスト、耐熱性が良好で、低粘度であるカラーフィルタ用着色組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図1】図1は、実施例1で製造したキノフタロン化合物(B-1)の赤外吸収スペクトルである。

【図2】図2は、実施例2で製造したキノフタロン化合物(B-2)の赤外吸収スペクトルである。

【図3】図3は、実施例3で製造したキノフタロン化合物(B-3)の赤外吸収スペクトルである。

【図4】図4は、実施例4で製造したキノフタロン化合物(B-4)の赤外吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書における「C.I.」とは、カラーインデックスを意味する。

【 0 0 3 0 】

本発明は、着色剤[A]、色素誘導体、バインダー樹脂、および有機溶剤を含有する着色組成物およびカラーフィルタ用着色組成物であって、該色素誘導体が、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物[B]を含有することを特徴とする。

以下、本発明の着色組成物を構成する各成分について詳述する。

【 0 0 3 1 】

<着色剤[A]>

本発明の着色組成物に用いることができる着色剤としては、従来公知の種々の顔料、および染料から任意に選択することができる。以下、本発明に使用しうる代表的な顔料を挙げる。

【 0 0 3 2 】

本発明で使用することができる赤色顔料は、例えば、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、57:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、221、224、226、242、246、254、255、264、270、272、273、274、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、または特表2011-52343号公報に記載のジケトピロロピロール顔料等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、キサンテン系、アゾ系、ジスアゾ系、アントラキノン系などの赤色染料も使用

10

20

30

40

50

できる。具体的には、C.I.アシッドレッド52、87、92、289、338などのキサンテン系酸性染料の造塩化合物等が挙げられる。

【0033】

本発明で使用することができる橙色顔料は、例えば、C.I.ピグメントオレンジ38、43、71、または73等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0034】

本発明で使用することができる黄色顔料は、例えば、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、または221等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、キノリン系、アゾ系、ジスアゾ系、メチン系などの黄色染料も使用できる。

【0035】

本発明で使用することができる緑色顔料は、例えば、C.I.ピグメントグリーン7、10、36、37、58、特開2008-19383号公報、特開2007-32098号公報、特開2004-70342号公報等に記載の亜鉛フタロシアニン顔料等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0036】

本発明で使用することができる青色顔料は、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、22、60、64、特開2004-333817号公報、特許第4893859号公報等に記載のアルミニウムフタロシアニン顔料等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0037】

着色剤のなかでも、後述するキノフタロン化合物[B]の色特性との関係上、キノフタロン系顔料、金属フタロシアニン系顔料、イソインドリン系顔料、アゾ金属錯体系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、およびアントラキノン系顔料からなる群より選ばれりいずれかの顔料を1種単独、または、2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。さらに、これらの中でもキノフタロン系顔料、金属フタロシアニン系顔料が特に好ましい。

【0038】

上記キノフタロン系顔料としては、C.I.ピグメントイエロー138、または一般式(3)で表されるキノフタロン化合物等が好ましい。

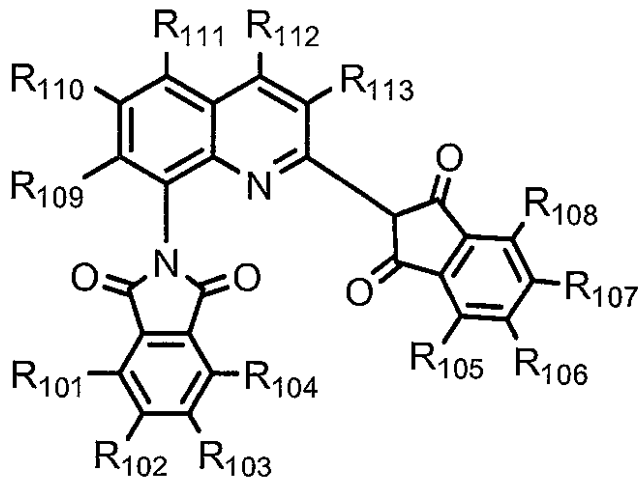
10

20

30

【化3】

一般式(3)



10

【0039】

〔一般式(3)中、 $R_{101} \sim R_{113}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基を示す。 $R_{101} \sim R_{104}$ 、および/または、 $R_{105} \sim R_{108}$ の隣接した基は、一体となって、置換基を有してもよい芳香環を形成してもよい。〕

20

【0040】

$R_{101} \sim R_{113}$ における置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリール基は、後述する一般式(1)のそれと同義である。

【0041】

また、 $R_{101} \sim R_{104}$ 、および/または、 $R_{105} \sim R_{108}$ の隣接した基は、一体となって、置換基を有してもよい芳香環を形成する。ここでいう芳香環とは、炭化水素芳香環および複素芳香環が挙げられ、炭化水素芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が、また、複素芳香環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピロール環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、インドール環、カルバゾール環などが挙げられる。

30

【0042】

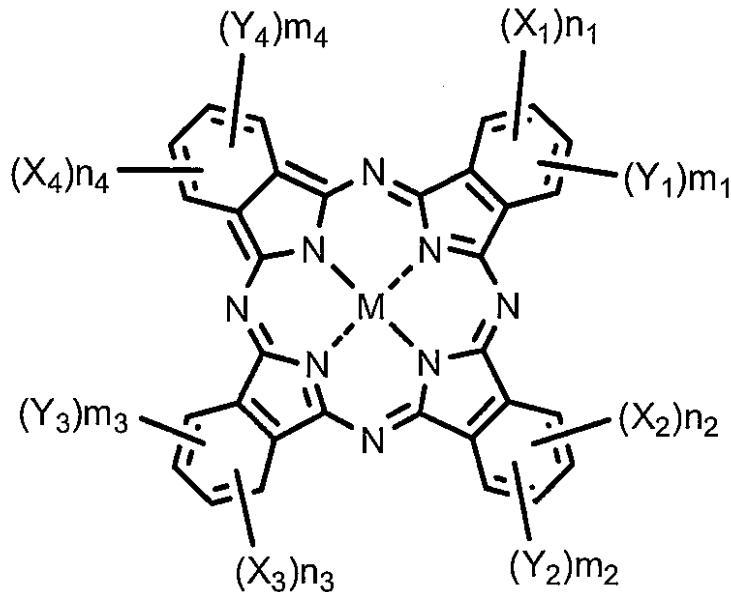
上記金属フタロシアニン系顔料としては、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、またはアルミニウムフタロシアニン顔料が好ましい。より好ましくは、C.I.ピグメントグリーン7、36、58、または一般式(4)で表されるアルミニウムフタロシアニン化合物である。

40

【0043】

【化4】

一般式(4)



10

20

【0044】

[一般式(4)式中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いシクロアルキル基、置換基を有しても良い複素環基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアリールオキシ基、置換基を有しても良いアルキルチオ基、または、置換基を有しても良いアリールチオ基を表す。 $Y_1 \sim Y_4$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有しても良いフタルイミドメチル基、または、置換基を有しても良いスルファモイル基を表す。

30

Mは、Al - Zを表す。

Zは、水酸基、塩素原子、または $-OP(=O)R_{201}R_{202}$ を表し、ここで $R_{201} \sim R_{202}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いアルコキシル基、または、置換基を有しても良いアリールオキシ基を表し、 $R_{201} \sim R_{202}$ 同士が互いに結合して環を形成しても良い。

$m_1, m_2, m_3, m_4, n_1, n_2, n_3$ 、および n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 4の整数を表し、 $m_1 + n_1, m_2 + n_2, m_3 + n_3, m_4 + n_4$ は、各々、0 ~ 4で、同一でも異なっても良い。]

【0045】

$X_1 \sim X_4$ 、または $R_{201} \sim R_{202}$ における置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、および置換基を有しても良いアリール基は、後述する一般式(1)ののそれと同義である。

40

【0046】

置換基を有しても良いシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0047】

置換基を有しても良い複素環基としては、ピリジル基、ピラジル基、ピペリジノ基、ピラニル基、モルホリノ基、アクリジニル基、3-メチルピリジル基、N-メチルピペリジル基、N-メチルピロリル基等が挙げられる。

50

【0048】

置換基を有しても良いアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アンスリルオキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基、2,4-ジクロロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、2-メチル-4-クロロフェノキシ基等が挙げられる。

【0049】

置換基を有しても良いアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、メトキシエチルチオ基、アミノエチルチオ基、ベンジルアミノエチルチオ基、メチルカルボニルアミノエチルチオ基、フェニルカルボニルアミノエチルチオ基等が挙げられる。

10

【0050】

置換基を有しても良いアリールチオ基としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、9-アンスリルチオ基、クロロフェニルチオ基、トリフルオロメチルフェニルチオ基、シアノフェニルチオ基、ニトロフェニルチオ基、2-アミノフェニルチオ基、2-ヒドロキシフェニルチオ基等が挙げられる。

【0051】

置換基を有しても良いフタルイミドメチル基 ($C_6H_4(CO)_2N-CH_2-$)、および置換基を有しても良いスルファモイル基 (H_2NSO_2-) の置換基としては、 $X_1 \sim X_4$ の置換基と同義である。

20

【0052】

一般式(4)の中では、Zは $-OP(=O)R_{201}R_{202}$ であることが分散性と明度の観点から、さらに好ましい。

【0053】

上記イソインドリン系顔料としては、C.I.ピグメントイエロー139、185、上記アゾ金属錯体系顔料としては、C.I.ピグメントイエロー150、上記ジケトピロロピロール系顔料としては、C.I.ピグメントレッド254、特表2011-52343号公報に記載の臭素化ジケトピロロピロール顔料、上記アントラキノン系顔料としては、C.I.ピグメントレッド177が好ましい。

【0054】

<顔料の微細化>

本発明の着色組成物に使用する着色剤が顔料の場合、微細化して用いることが好ましい。微細化方法は特に限定されるものではなく、例えば湿式磨砕、乾式磨砕、溶解析出法いずれも使用でき、本発明で例示するように湿式磨砕の1種であるニーダー法による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TEM(透過型電子顕微鏡)により求められる平均一次粒子径は5~90nmの範囲であることが好ましい。5nmより小さくなると有機溶剤中への分散が困難になり、90nmより大きくなると十分なコントラスト比を得ることができない場合がある。このような理由から、より好ましい平均一次粒子径は10~70nmの範囲である。

30

【0055】

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、ポールミル、アトライター、サンドミル、プラネタリー型ミキサー等のバッチ式または連続式混練機を用いて、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。

40

【0056】

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

50

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から、顔料100重量部に対し、50～200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。

【0057】

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-プトキシエタノール、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。

10

【0058】

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

20

【0059】

<色素誘導体>

(キノフタロン化合物[B])

次に、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物[B]について説明する。

本発明のキノフタロン化合物は、色素として優れた色特性(明度)を発現するだけでなく、分散性をも兼ね備えることができる。また、本発明のキノフタロン化合物は、塗料、印刷インキ、カラーフィルタ用着色組成物、インクジェット用インキ用途などで、色素あるいは顔料分散用色素誘導体として利用できる。

30

【0060】

まず、一般式(1)における Z_1 および Z_2 について説明する。

Z_1 は、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示し、 $-CO-$ であることがより好ましい。

Z_2 は、後述の置換基を有してもよい芳香環残基を示す。

【0061】

ここでいう芳香環とは、炭化水素芳香環および複素芳香環が挙げられ、炭化水素芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が、また、複素芳香環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピロール環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、インドール環、カルバゾール環などが挙げられる。

40

【0062】

つづいて、一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ および Z_2 における置換基について説明する。

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0063】

また、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、ステアリル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖又は分岐アルキル基の他、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロ

50

エチル基、2,2-ジブromoエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2-エトキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ニトロプロピル基、ジエチルアミノエチル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-ニトロベンジル基、2,4-ジクロロベンジル基等の置換基を有するアルキル基が挙げられる。

【0064】

また、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2,3-ジメチル-3-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、ステアリルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の直鎖又は分岐アルコキシ基の他、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルオキシ基、2,2-ジトリフルオロメチルプロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-ブトキシエトキシ基、2-ニトロプロポキシ基、ベンジルオキシ基等の置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。

10

【0065】

また、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等のアリール基の他、p-メチルフェニル基、p-プロモフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-アミノフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、4,5,8-トリクロロ-2-ナフチル基、アントラキノニル基、2-アミノアントラキノニル基等の置換基を有するアリール基が挙げられる。

20

【0066】

また、エステル基としては、本明細書ではギ酸エステルのカルボニル基上の水素原子が遊離した一価の残基を意味し、具体的には、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルコキシカルボニル基等が挙げられ、より具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0067】

また本明細書において、「スルホ基；カルボキシ基；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩」とは、スルホ基、カルボキシ基、スルホ基の金属塩、カルボキシ基の金属塩、スルホ基のアルキルアンモニウム塩およびカルボキシ基のアルキルアンモニウム塩を意味する。

30

【0068】

スルホ基もしくはカルボキシ基の1価～3価の金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、鉄塩、アルミニウム塩等が挙げられる。また、アルキルアンモニウム塩としては、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン等の長鎖モノアルキルアミンのアンモニウム塩、パルミチルトリメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム塩等の4級アルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

40

【0069】

本発明の着色組成物に用いられる一般式(1)のキノフタロン系化合物[B]は、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ または Z_2 が、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基のいずれかである場合、その置換基の内、少なくとも一つは、スルホ基、カルボキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基の金属塩、またはスルホ基もしくはカルボキシ基のアルキルアンモニウム塩である。

【0070】

好ましい実施態様として、上記 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 の内、好ましくは、ハロゲン

50

原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基、スルホ基、カルボキシ基が挙げられ、より好ましくは、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基が挙げられ、さらに好ましくは、スルホ基が挙げられる。

【0071】

また、他の好ましい実施態様として、上記 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 が、置換基を有しても良いアルキル基を有する芳香環残基、置換基を有しても良いアルコキシ基を有する芳香環残基、置換基を有しても良いアリール基を有する芳香環残基のいずれかである場合、それら置換基の内、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアルキル基、アルコキシ基、アリール基、エステル基、スルホ基、カルボキシ基が挙げられ、より好ましい置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基が挙げられ、さらに好ましい置換基としては、スルホ基が挙げられる。特にカラーフィルタ用着色組成物として使用する場合、色特性（明度）と分散性の観点から好ましい。

10

【0072】

カラーフィルタ用着色組成物として使用する場合、スルホ基もしくはカルボキシ基以外の $R_1 \sim R_5$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、 Z_2 が、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基、エステル基のいずれかである場合、その置換基は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、あるいは置換基を有しても良いアルコキシ基であることが、色特性（明度）の観点から好ましい。また、 $R_6 \sim R_{11}$ は、水素原子であることが、色特性（明度）と分散性の観点から好ましい。

20

【0073】

また、 Z_2 が有する置換基が、それぞれ独立に、水素原子、スルホ基もしくはカルボキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基の金属塩、またはスルホ基もしくはカルボキシ基のアルキルアンモニウム塩であって、少なくとも一つは、スルホ基、スルホ基の金属塩、またはスルホ基のアルキルアンモニウム塩であることが、色特性（明度）と分散性の観点から好ましい。

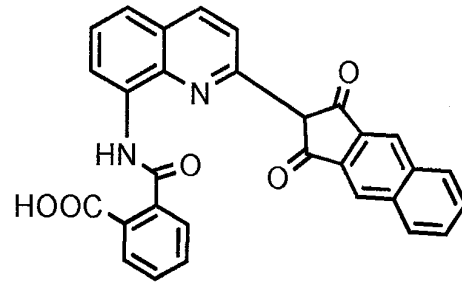
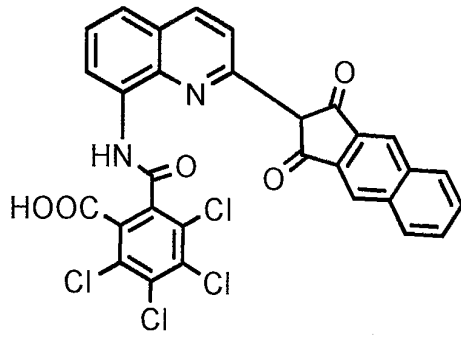
【0074】

本発明の着色組成物に用いられるキノフタロン化合物 [B] の具体例として、下記に示すものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、下記の例示化合物の内、スルホ基やカルボキシ基は、イオン交換反応によって、その金属塩やアルキルアンモニウム塩に誘導することができる。

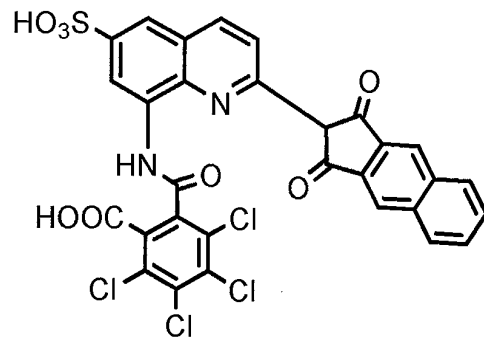
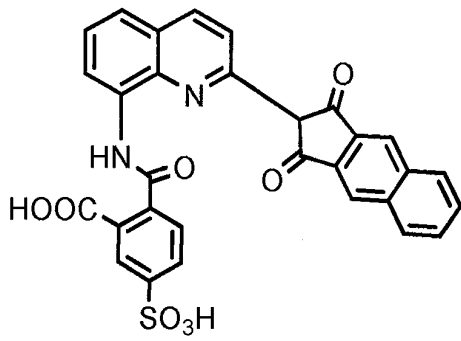
30

【0075】

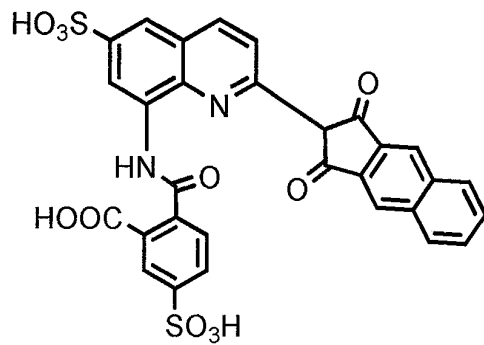
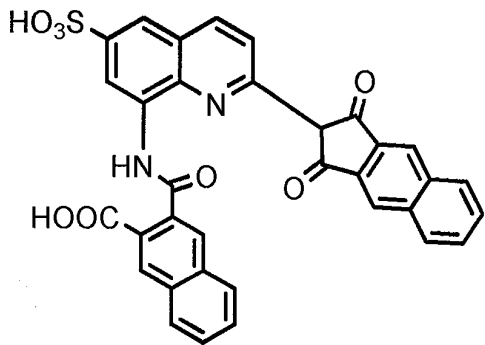
【化5】



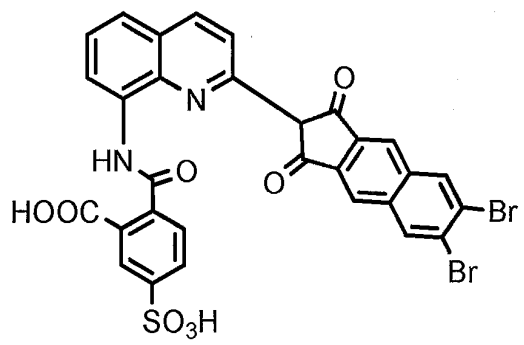
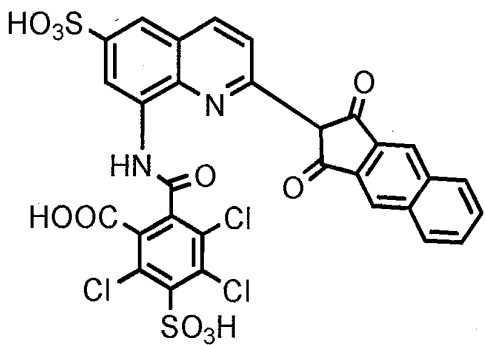
10



20



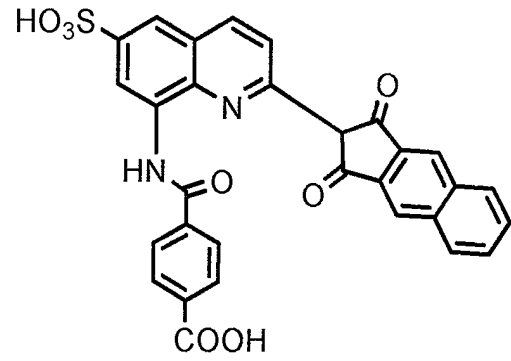
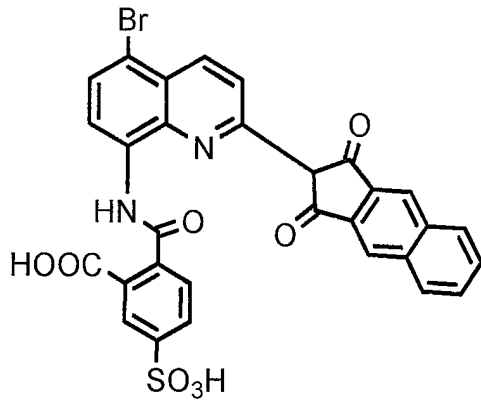
30



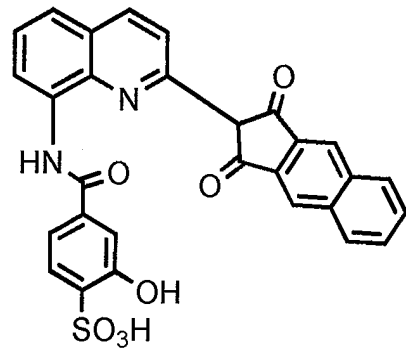
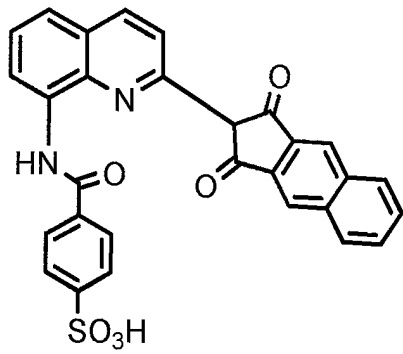
40

【0076】

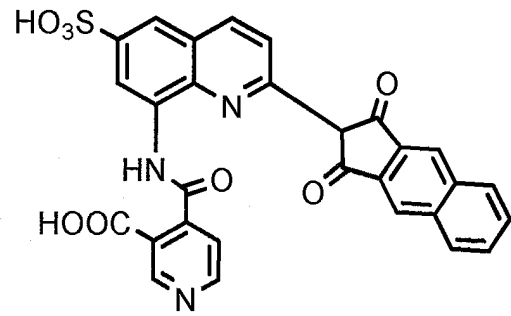
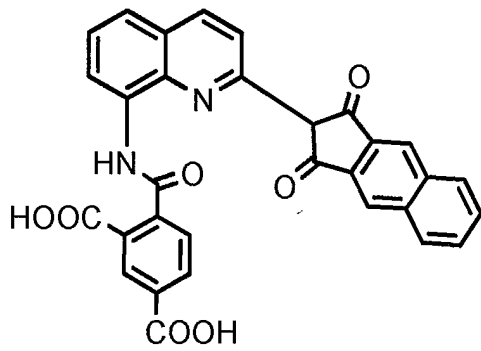
【化 6】



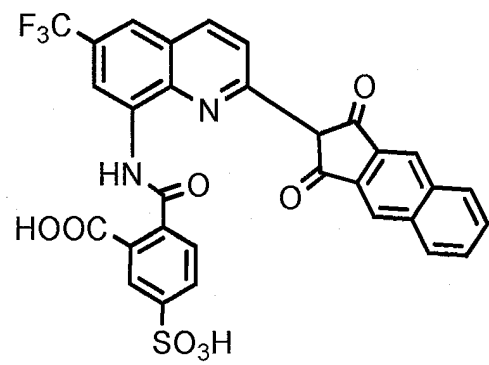
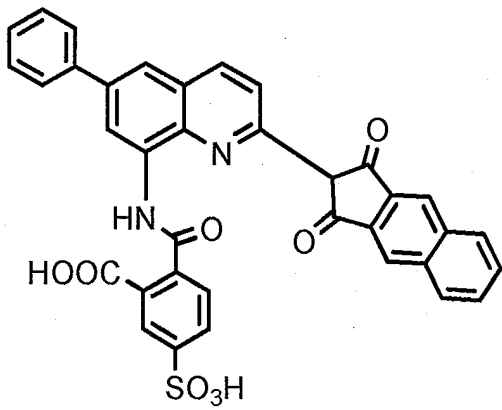
10



20



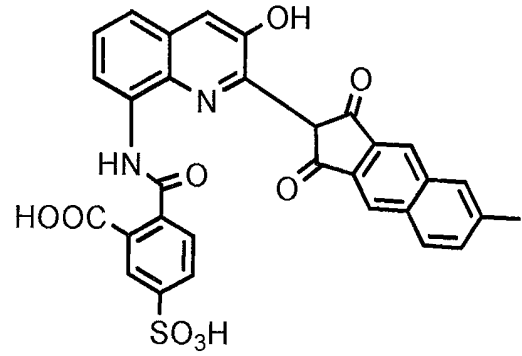
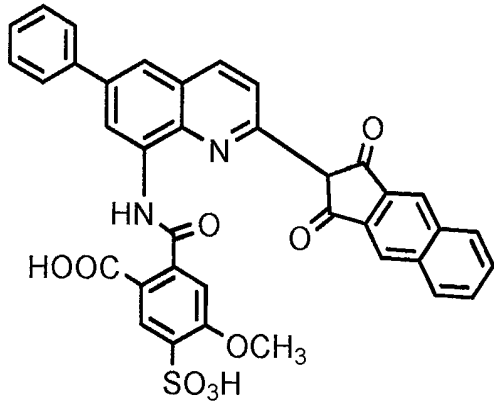
30



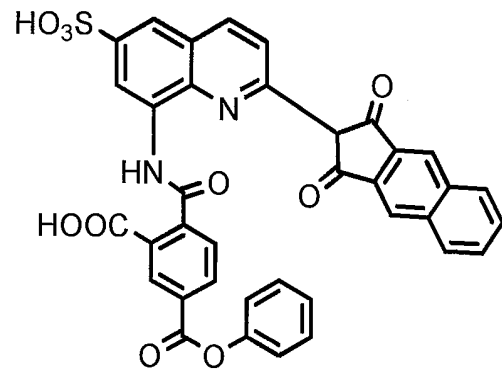
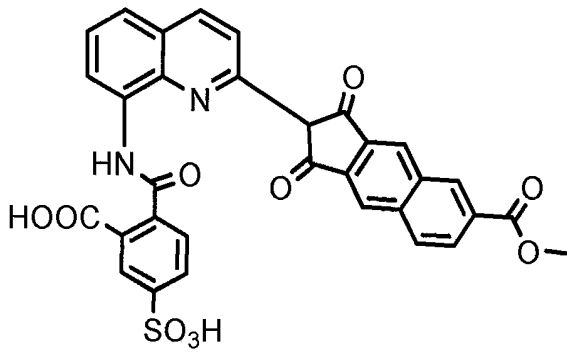
40

【 0 0 7 7 】

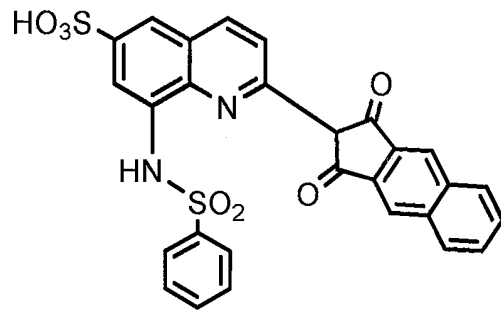
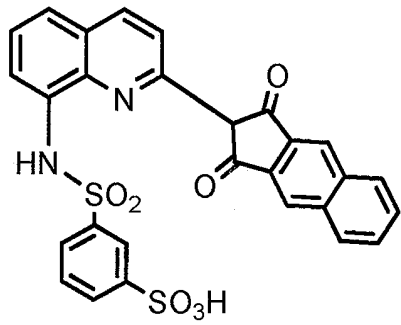
【化7】



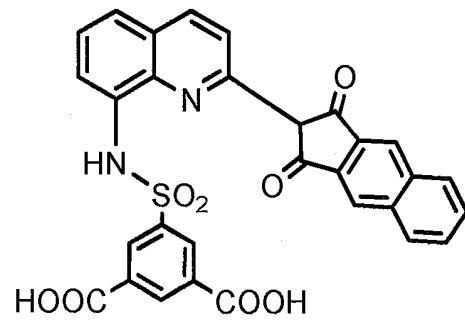
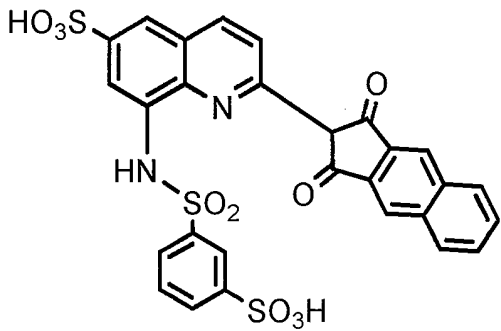
10



20



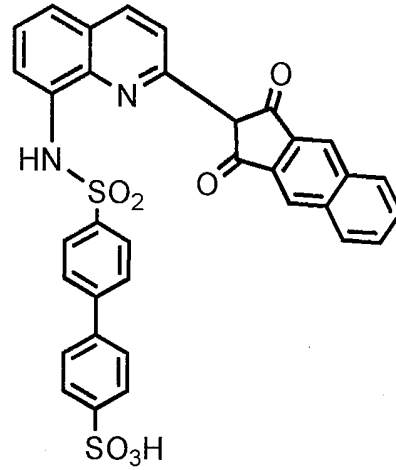
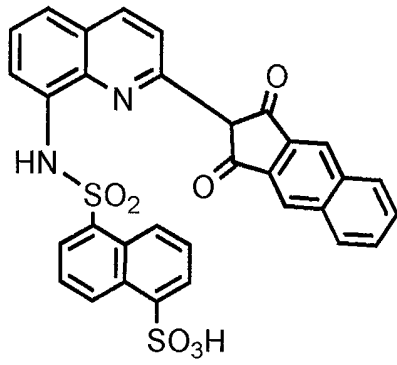
30



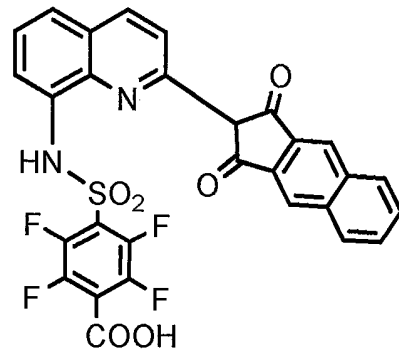
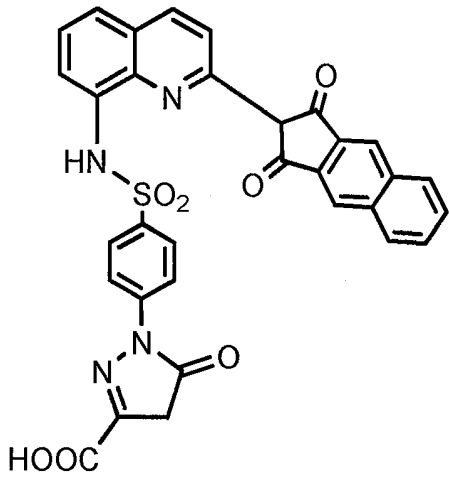
40

【0078】

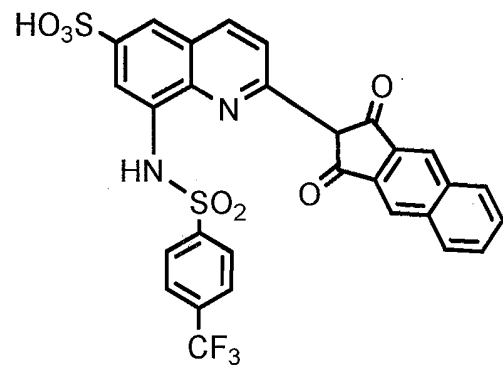
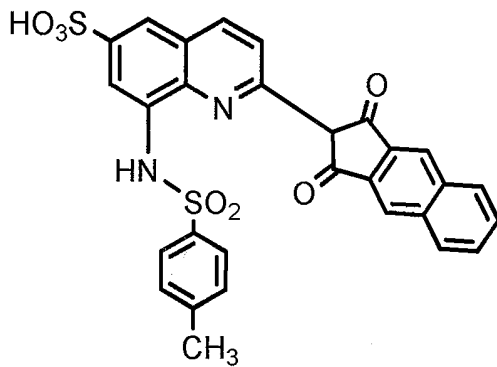
【化 8】



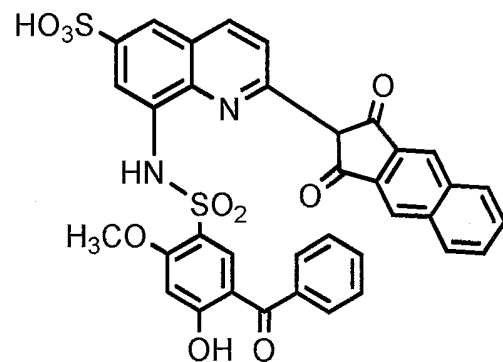
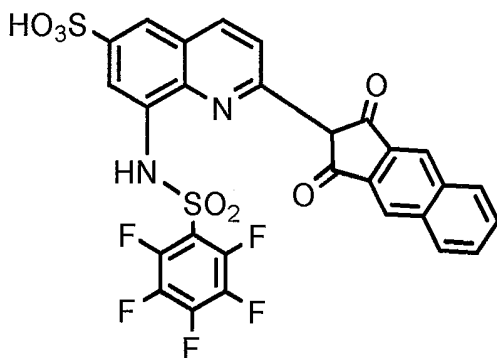
10



20



30



40

【 0 0 7 9 】

着色剤 [A] と、一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物 [B] との重量比は、 [A] : [B] = 6 0 : 4 0 ~ 9 9 : 1 の範囲にあることが好ましく、 [A] : [B] = 8

50

0 : 20 ~ 97 : 3 の範囲にあることがより好ましい。さらに好ましくは、[A] : [B] = 85 : 15 ~ 95 : 5 の範囲である。

【 0080 】

<キノフタロン化合物の製造法>

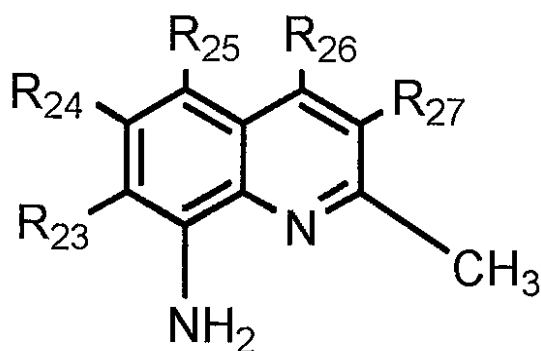
本発明のキノフタロン化合物は、例えば、以下のような方法によって製造することができる。以下、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物の代表的な製造法について述べる。まず、下記一般式(5)で表される8-アミノキナルジン類1当量に対して、下記一般式(6)で表されるナフタレンジカルボン酸無水物類約2~3当量を、安息香酸中、窒素雰囲気下、約160~200 で加熱して縮合反応させることで、下記一般式(7)で表される化合物を得ることができる。

10

【 0081 】

【化13】

一般式(5)



20

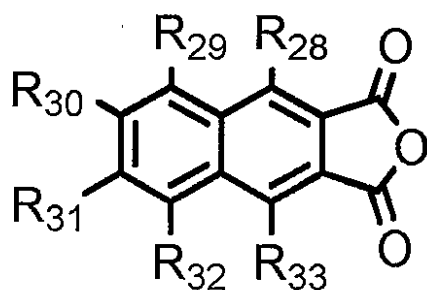
【 0082 】

[式中、R₂₃ ~ R₂₇は、一般式(1)におけるR₁ ~ R₅と同義である。]

【 0083 】

【化14】

一般式(6)



30

40

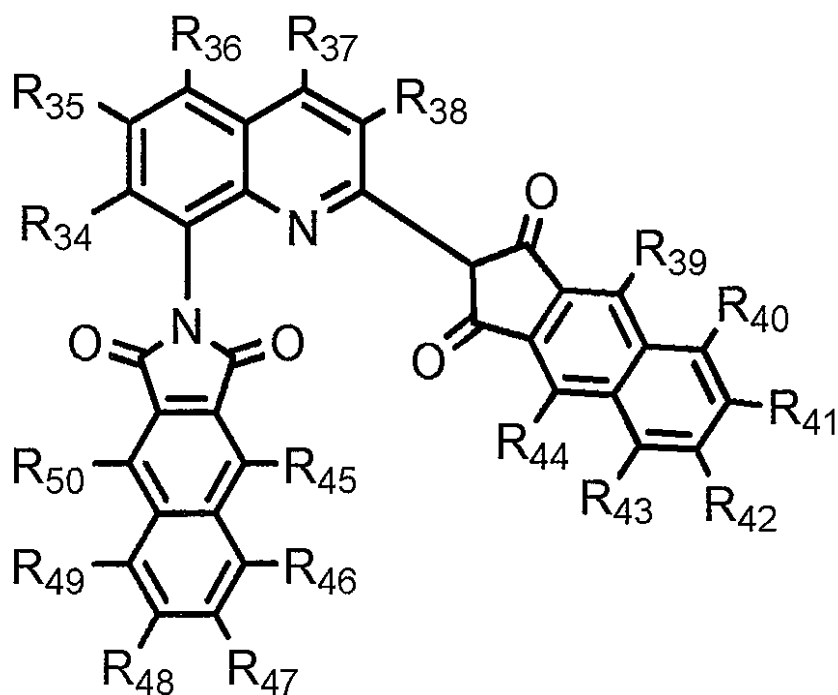
【 0084 】

[式中、R₂₈ ~ R₃₃は、一般式(1)におけるR₆ ~ R₁₁と同義である。]

【 0085 】

【化15】

一般式(7)



10

20

【0086】

[式中、 $R_{34} \sim R_{38}$ および $R_{39} \sim R_{50}$ は、一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ および $R_6 \sim R_{11}$ と同義である。]

【0087】

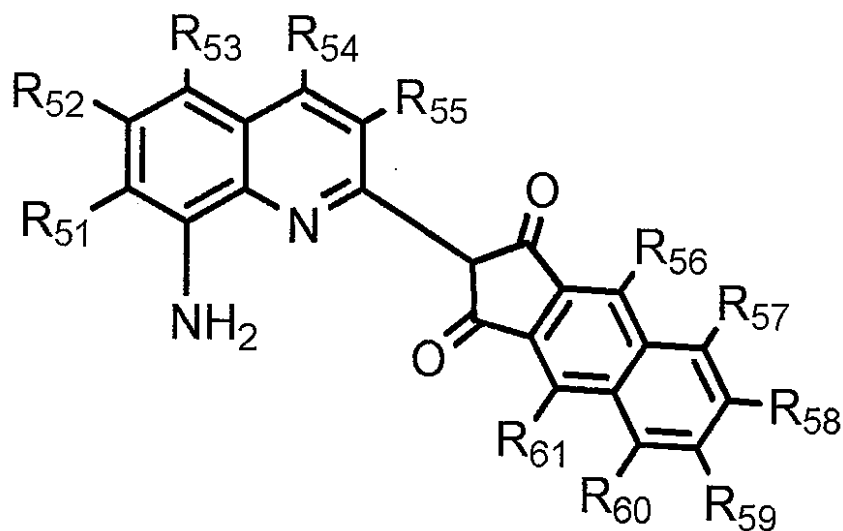
つづいて、上記一般式(7)で表される化合物を、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液中で約60 ~ 100 で加熱することで、下記一般式(8)で表される化合物を得ることができる。

30

【0088】

【化16】

一般式(8)



40

50

【 0 0 8 9 】

[式中、 $R_{51} \sim R_{55}$ および $R_{56} \sim R_{61}$ は、一般式 (1) における $R_1 \sim R_5$ および $R_6 \sim R_{11}$ と同義である。]

【 0 0 9 0 】

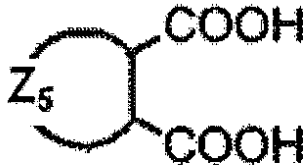
つづいて、上記一般式 (8) で表される化合物 1 当量に対して、下記一般式 (9) で表されるフタル酸類、もしくは下記一般式 (1 0) で表される無水フタル酸類約 1 ~ 2 当量を、安息香酸中、窒素雰囲気下、約 1 6 0 ~ 2 0 0 で加熱して縮合反応させることで、下記一般式 (1 1) で表される化合物を得ることができる。

【 0 0 9 1 】

【 化 1 7 】

10

一般式 (9)



【 0 0 9 2 】

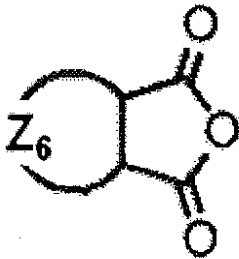
[式中、 Z_5 は、一般式 (1) における Z_2 と同義である。]

20

【 0 0 9 3 】

【 化 1 8 】

一般式 (1 0)



30

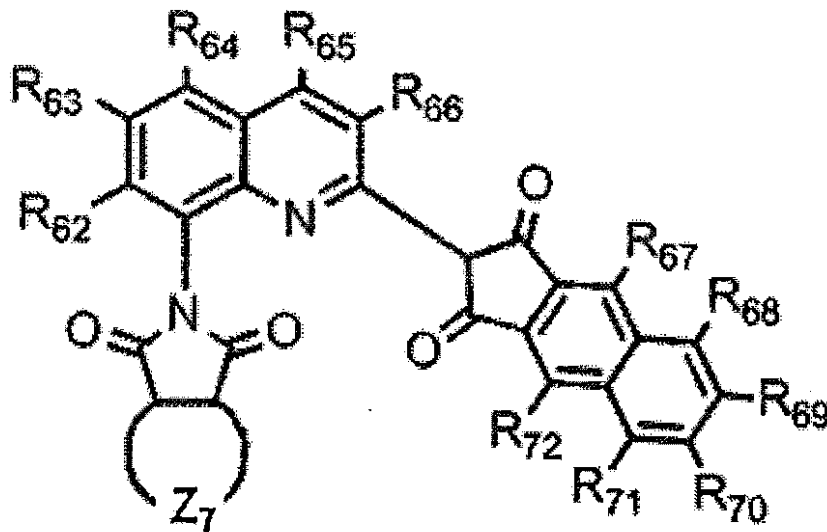
【 0 0 9 4 】

[式中、 Z_6 は、一般式 (1) における Z_2 と同義である。]

【 0 0 9 5 】

【化19】

一般式(11)



10

20

【0096】

[式中、 $R_{62} \sim R_{66}$ 、 $R_{67} \sim R_{72}$ および Z_7 は、一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ および $R_6 \sim R_{11}$ および Z_2 と同義である。]

【0097】

つづいて、上記一般式(11)で表される化合物を水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液中で約10 ~ 50 で加熱することで、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物を得ることができる。

【0098】

また、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物は、以下のような方法によっても製造することができる。

30

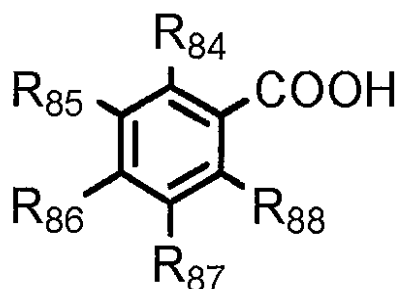
【0099】

上記一般式(8)で表される化合物1当量に対して、下記一般式(12)で表される芳香族カルボン酸類、もしくは下記一般式(13)で表される芳香族スルホン酸類約1~2当量を、N,N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒中、塩化チオニル等を用いて酸塩化物とした後に縮合反応させることで、一般式(1)で表される化合物を得ることができる。ただし、キノフタロン化合物の製造方法はこれらの方法に限定されるものではない。

【0100】

【化20】

一般式(12)



40

【0101】

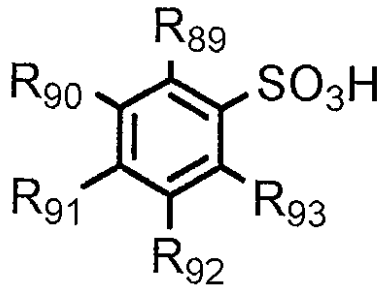
50

[式中、 $R_{84} \sim R_{88}$ は、一般式(1)における Z_2 が有してよい置換基と同義である。]

【0102】

【化21】

一般式(13)



10

【0103】

[式中、 $R_{89} \sim R_{93}$ は、一般式(1)における Z_2 が有してよい置換基と同義である。]

【0104】

本発明のキノフタロン化合物は、その使用用途に合わせて、2種類以上のキノフタロン化合物を併用してもよい。このとき別々に製造したキノフタロン化合物同士を混合しても良いし、同時に2種類以上のキノフタロン化合物を合成することによって製造して、使用しても良い。

20

【0105】

(その他の色素誘導体)

キノフタロン化合物[B]以外の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2003-167112号公報、特開2004-091497号公報、特開2004-307854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号公報等に記載されているものを使用でき、これらの1種類以上をキノフタロン化合物[B]と併用しても良い。

30

【0106】

<バインダー樹脂>

本発明の着色組成物に用いられるバインダー樹脂は、着色剤を分散、染色、または浸透させるものであって、熱可塑性樹脂等が挙げられる。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ビニル系樹脂を用いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

40

【0107】

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(分光特性の悪化)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。

【0108】

50

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。

【0109】

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、5,000～100,000の範囲が好ましく、より好ましくは7,000～80,000の範囲である。また数平均分子量(Mn)は2,000～50,000の範囲が好ましく、Mw/Mnの値は10以下であることが好ましい。

【0110】

バインダー樹脂をカラーフィルタ用感光性着色組成物として使用する場合には、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及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場合がある。300mg KOH/gを超えると、微細パターンが残らなくなる場合がある。

10

【0111】

バインダー樹脂は、成膜性および諸耐性が良好なことから、着色剤の全重量100重量部に対し、20重量部以上の量で用いることが好ましく、着色剤濃度が高く、良好な色特性を発現できることから、1000重量部以下の量で用いることが好ましい。

20

【0112】

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

【0113】

酸性基含有エチレン性不飽和モノマーを共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホ基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。

30

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、又はイソブチレン/(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、およびスチレン/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。

【0114】

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

40

【0115】

[方法(i)]

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

【0116】

エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)ア

50

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

【0117】

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

10

【0118】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解すること等もできる。また、多塩基酸無水物として、不飽和エチレン性二重結合を有する、エトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更に不飽和エチレン性二重結合を増やすことができる。

【0119】

20

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

【0120】

[方法(ii)]

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

30

【0121】

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

40

【0122】

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

【0123】

(熱硬化性化合物)

本発明においては、バインダー樹脂である熱可塑性樹脂と併用して、さらに熱硬化性化

50

合物を含んでもよい。

【0124】

熱硬化性化合物としては、例えば、エポキシ化合物及び/または樹脂、ベンゾグアナミン化合物及び/または樹脂、ロジン変性マレイン酸化合物及び/または樹脂、ロジン変性フマル酸化合物及び/または樹脂、メラミン化合物及び/または樹脂、尿素化合物及び/または樹脂、フェノール化合物及び/または樹脂、が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0125】

<有機溶剤>

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着色膜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。

【0126】

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、1,3-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、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-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、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。

10

20

30

40

50

【0127】

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、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。

【0128】

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着色膜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。

10

【0129】

<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。

【0130】

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、 α -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。

20

30

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。

【0131】

光重合性単量体の配合量は、着色剤の全重量を基準(100重量部)として、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。

40

【0132】

<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法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。

【0133】

光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェ

50

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 - ブタン、または 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、またはベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルサルファイド、または 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2 - クロルチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントン、または 2 , 4 - ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2 , 4 , 6 - トリクロロ - s - トリアジン、2 - フェニル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - 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 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、または O - (アセチル) - N - (1 - フェニル - 2 - オキソ - 2 - (4 ' - メトキシ - ナフチル) エチリデン) ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物；ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド、または 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物；9 , 10 - フェナンスレンキノ、カンファーキノ、エチルアントラキノ等のキノ系化合物；ポレート系化合物；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。

10

20

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。

30

【 0 1 3 4 】

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。

【 0 1 3 5 】

< 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、ナフトキノ誘導体、アントラキノ誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、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

40

50

ラーケトン誘導体、ピ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(α -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。

【0136】

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)、池森忠三郎ら編、及び「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。

【0137】

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。

【0138】

<多官能チオール>

本発明の着色組成物は、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。

【0139】

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十分であり、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場合がある。

【0140】

<酸化防止剤>

本発明の着色組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤は、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。

【0141】

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、過酸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

10

20

30

40

50

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。

【0142】

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。

【0143】

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。

【0144】

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。

【0145】

<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。

【0146】

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

【0147】

<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。

【0148】

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。

【0149】

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

10

20

30

40

50

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。

【0150】

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

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

【0151】

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。

【0152】

<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ジ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

10

20

30

40

50

． 0 1 ~ 1 5 重量部が好ましい。

【 0 1 5 3 】

< 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。

【 0 1 5 4 】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、*t*-ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニル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。

【 0 1 5 5 】

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

【 0 1 5 6 】

< 着色組成物の製造方法 >

本発明の着色組成物は、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、2種以上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、キノフタロン化合物[B]についても同時に着色剤担体に分散しても良いし、別々に着色剤担体に分散したものを混合しても良い。染料等、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。

【 0 1 5 7 】

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。

【 0 1 5 8 】

< 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。色素誘導体に関しては、前記に説明した通りである。

【0159】

<樹脂型分散剤>

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

【0160】

上記分散剤のうち少量の添加量で分散体の粘度が低くなり高いコントラストを示すという理由から、塩基性官能基を有する高分子分散剤が好ましく、窒素原子含有グラフト共重合体や、側鎖に3級アミノ基、4級アンモニウム塩基、含窒素複素環などを含む官能基を有する、窒素原子含有アクリル系ブロック共重合体およびウレタン系高分子分散剤などが好ましい。

樹脂型分散剤は、着色剤全量に対して5～200重量%程度使用することが好ましく、成膜性の観点から10～100重量%程度使用することがより好ましい。

【0161】

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、6919、21116、21324またはAnti-Terra - U、203、204、またはBYK - P104、P104S、220S、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ジャパン社製のEFKA - 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、味の素ファインテック社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

【 0 1 6 2 】

<界面活性剤>

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

10

【 0 1 6 3 】

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0.1~5.5重量部、さらに好ましくは0.1~4.5重量部である。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5.5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場合がある。

20

【 0 1 6 4 】

<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、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように着色組成物は、実質的に0.5 μ m以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは0.3 μ m以下であることが好ましい。

【 0 1 6 5 】

<カラーフィルタ>

次に、本発明の着色組成物を使用したカラーフィルタについて説明する。

カラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備する。さらには、上記3色のフィルタセグメントに加えて、黄色フィルタセグメントを具備することもできる。

好ましくは、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントは、本発明のカラーフィルタ用着色組成物を用いて形成される。また、少なくとも1つの黄色フィルタセグメントは、本発明の着色組成物を用いて形成される。

【 0 1 6 6 】

赤色フィルタセグメント、緑色フィルタセグメント、および黄色フィルタセグメントは、前記着色剤[A]に記載した着色剤と着色剤担体を含む着色組成物を用いて形成することができる。

40

【 0 1 6 7 】

青色フィルタセグメントは、青色着色剤と着色剤担体を含む通常の青色着色組成物を用いて形成することができる。青色着色剤としては、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、22、60、64、特開2004-333817号公報、特許第4893859号公報等に記載のアルミニウムフタロシアニン顔料等の青色顔料が用いられる。また、青色着色組成物には、紫色着色剤を併用することができる。併用可能な紫色着色剤としては、C.I.ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1

50

、14、15、16、19、23、27、29、30、31、32、37、39、40、42、44、47、49、50等の紫色顔料を挙げることができる。また、青色や紫色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を使用することもできる。染料を使用する場合、トリアリールメタン系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料、またはキサンテン系染料が明度の点で好ましい。

【0168】

<カラーフィルタの製造方法>

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

【0169】

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

【0170】

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

【0171】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。なお、紫外線露光感度を上げるために、上記着色レジストを塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【0172】

本発明のカラーフィルタは、上記方法の他に電着法、転写法、インクジェット法などにより製造することができるが、本発明の着色組成物はいずれの方法にも用いることができる。なお、電着法は、基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめフィルタセグメントを形成しておき、このフィルタセグメントを所望の基板に転写させる方法である。

【0173】

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

10

20

30

40

50

ト膜や透明導電膜などが形成される。

【0174】

本発明のカラーフィルタは、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、カラー液晶表示装置が製造される。このカラー液晶表示装置は、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)、オプティカリー・コンペンセンド・バンド(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。

【0175】

また、本発明のカラーフィルタは、カラー撮像素子、および有機EL表示装置の製造に使用することもできる。

【実施例】

【0176】

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。実施例中、特に断りの無い限り、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。

【0177】

また、顔料の平均一次粒子径、および樹脂の重量平均分子量(Mw)は以下の通りである。

【0178】

(顔料の平均一次粒子径)

顔料の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を使用して、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で測定した。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料一次粒子の粒径とした。次に、100個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積(重量)を、求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径とした。

【0179】

(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。

【0180】

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、着色剤の製造方法について説明する。

【0181】

<バインダー樹脂溶液の製造方法>

(アクリル樹脂溶液1の調製)

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管および攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン196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37.2部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート12.9部、メタクリル酸12.0部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート(東亜合成株式会社製「アロニックスM110」)20.7部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.1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、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2部をサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにメトキシプロピルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液1を調製した。重量平均分子量(Mw)は26000であった。

【0182】

(アクリル樹脂溶液 2 の調製)

セパラブル 4 口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管および攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン 207 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、メタクリル酸 20 部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックス 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。滴下終了後、更に 1 時間反応を継続し、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 部をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 20 重量%になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液 2 を調製した。重量平均分子量（Mw）は 18000 であった。

10

【0183】

< 着色剤 [A] の製造方法 >

(着色剤 (A - 1) の製造)

C. I. ピグメントグリーン 7（トーヨーカラー社製「リオノールグリーン YS - 07」）を 100 部、塩化ナトリウム 1200 部、およびジエチレングリコール 120 部をステンレス製 1 ガロンニードラー（井上製作所製）に仕込み、70 で 6 時間混練した。この混練物を 3000 部の温水に投入し、70 に加熱しながら 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、着色剤 (A - 1) を得た。平均一次粒子径は 28.2 nm であった。

20

【0184】

(着色剤 (A - 2) の製造)

前記着色剤 (A - 1) で使用した C. I. ピグメントグリーン 7 を C. I. ピグメントグリーン 58（DIC 社製「FAST GEN GREEN A110」）に変更した以外は、着色剤 (A - 1) と同様にして、着色剤 (A - 2) を得た。平均一次粒子径は 32.5 nm であった。

30

【0185】

(着色剤 (A - 3) の製造)

特許第 4893859 号公報の実施例に記載の青色着色剤 (PB - 1) と同様の製造方法で、アルミフタロシアニン顔料である着色剤 (A - 3) を得た。平均一次粒子径は 31.2 nm であった。

【0186】

(着色剤 (A - 4) の製造)

前記着色剤 (A - 1) で使用した C. I. ピグメントグリーン 7 を C. I. ピグメントイエロー 138（BASF 社製商品名パリオールイエロー K0961HD）に変更した以外は、着色剤 (A - 1) と同様にして、着色剤 (A - 4) を得た。平均一次粒子径は 27.5 nm であった。

40

【0187】

(着色剤 (A - 5) の製造)

安息香酸メチル 100 部に、8 - アミノキナルジン 40 部、2, 3 - ナフトレンジカルボン酸無水物 110 部、安息香酸 154 部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら 6 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール 1200 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物に、水 900 部、水酸化カリウム 150 部を

50

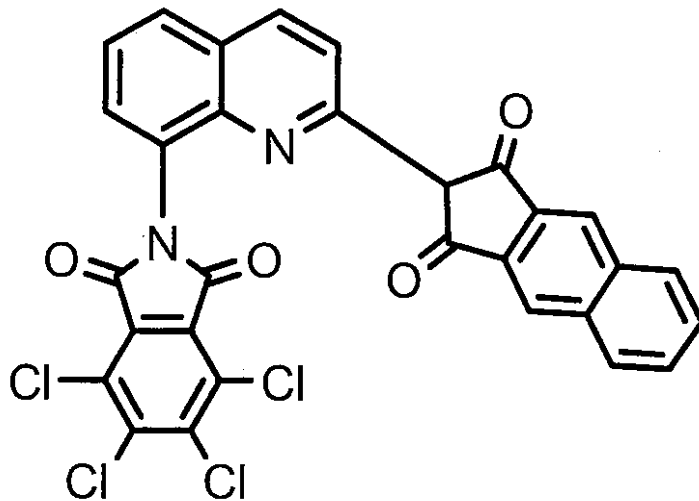
加え、90 に加熱し、16時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、安息香酸メチル300部に加え、さらにテトラクロロ無水フタル酸73部、安息香酸123部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら5時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1200部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。TOF-MSによる質量分析の結果、下記式(3-1)であることを同定した。

前記着色剤(A-1)で使用したC.I.ピグメントグリーン7を、下記式(3-1)のキノフタロン系顔料に変更した以外は、着色剤(A-1)と同様にして、着色剤(A-5)を得た。平均一次粒子径は28.7nmであった。

【0188】

【化22】

式(3-1)



【0189】

(着色剤(A-6)の製造)

前記着色剤(A-1)で使用したC.I.ピグメントグリーン7をC.I.ピグメントイエロー150(ランクセス社製商品名E4GN)に変更した以外は、着色剤(A-1)と同様にして、着色剤(A-6)を得た。平均一次粒子径は25.5nmであった。

【0190】

(着色剤(A-7)の製造)

前記着色剤(A-1)で使用したC.I.ピグメントグリーン7をC.I.ピグメントイエロー185(BASF社製「パリオゲンイエローD1155」)に変更した以外は、着色剤(A-1)と同様にして、着色剤(A-7)を得た。平均一次粒子径は29.8nmであった。

【0191】

(着色剤(A-8)の製造)

前記着色剤(A-1)で使用したC.I.ピグメントグリーン7をC.I.ピグメントレッド254(BASF社製「イルガフォアレッドB-CF」)に変更した以外は、着色剤(A-1)と同様にして、着色剤(A-8)を得た。平均一次粒子径は24.9nmであった。

【0192】

(着色剤(A-9)の製造)

前記着色剤(A-1)で使用したC.I.ピグメントグリーン7をC.I.ピグメン

10

20

30

40

50

トレッド177 (BASFジャパン社製「クロモフタルレッド A2B」)に変更した以外は、着色剤(A-1)と同様にして、着色剤(A-9)を得た。平均一次粒子径は23.5nmであった。

【0193】

<キノフタロン化合物[B]の製造方法>

キノフタロン化合物の製造に先だて、本発明に用いたキノフタロン化合物の同定方法について説明する。

【0194】

(キノフタロン化合物の同定方法)

本発明のキノフタロン化合物の同定は、元素分析、赤外吸収スペクトル、およびMALDI TOF-MSスペクトルを用いた。元素分析は、パーキン・エルマー社製 2400 CHN Element Analyzerを用いた。赤外吸収スペクトルは日本分光(株)社製のフーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-410を使用して、分解能2cm⁻¹、KBr錠剤法にて測定した。MALDI TOF-MSスペクトルは、ブルカー・ダルトニクス社製MALDI質量分析装置autoflex IIIを用い、得られたマススペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる質量数との一致をもって、得られた化合物の同定を行った。

10

【0195】

[実施例1]

(キノフタロン化合物(B-1)の製造)

安息香酸メチル100部に、8-アミノキナルジン40部、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物115部、安息香酸154部を加え、180に加熱し、水を留去しながら6時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1200部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物に、水900部、水酸化カリウム150部を加え、90に加熱し、16時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、安息香酸メチル300部に加え、さらにテトラクロロ無水フタル酸87部、安息香酸123部を加え、180に加熱し、水を留去しながら5時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1200部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行った。つづいて、上記生成物に、水3000部、水酸化ナトリウム75部を加え、40に加熱し、3時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物(B-1)152部(収率:96%)を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物(B-1)であることを同定した。キノフタロン化合物(B-1)の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

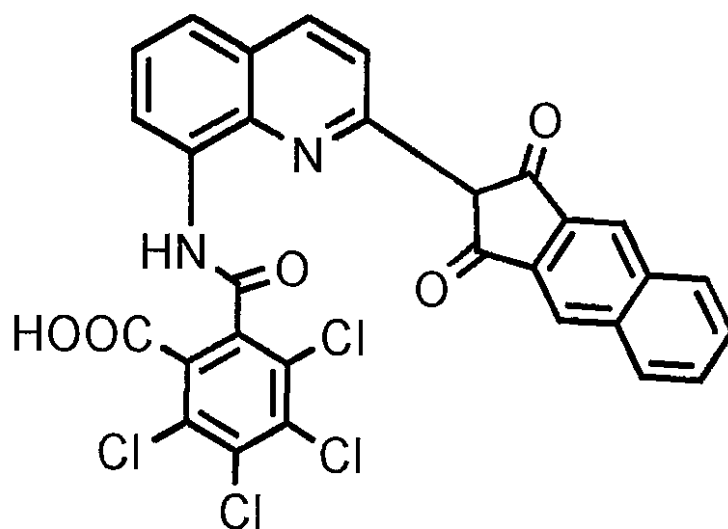
20

30

【0196】

【化23】

キノフタロン化合物 (B-1)



10

20

【0197】

[実施例2]

(キノフタロン化合物 (B-2) の製造)

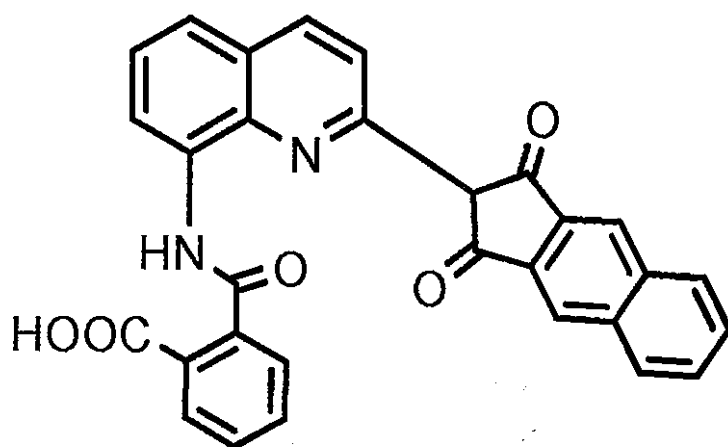
実施例1で使用したテトラクロロ無水フタル酸87部の代わりに、無水フタル酸45部を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、キノフタロン化合物 (B-2) 112部 (収率: 91%) を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-2) であることを同定した。キノフタロン化合物 (B-2) の赤外吸収スペクトルを図2に示す。

【0198】

【化24】

30

キノフタロン化合物 (B-2)



40

【0199】

[実施例3]

(キノフタロン化合物 (B-3) の製造)

実施例1で使用したテトラクロロ無水フタル酸87部の代わりに、4-スルホフタル酸

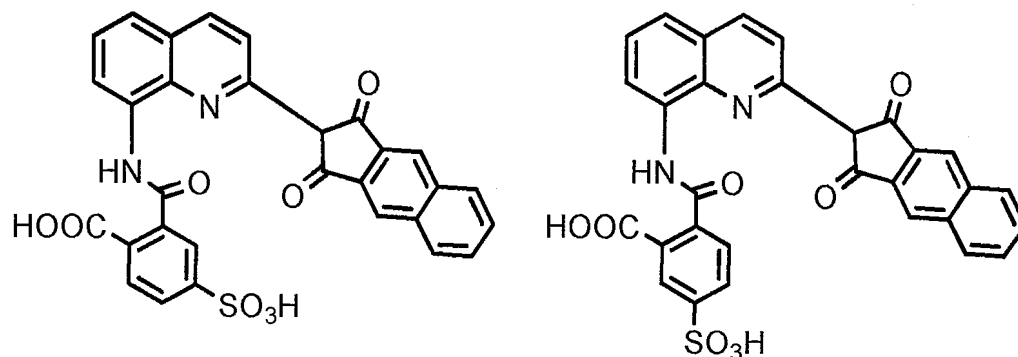
50

(50%水溶液) 149部を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、キノフタロン化合物(B-3) 126部(収率: 88%)を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物(B-3)であることを同定した。キノフタロン化合物(B-3)の赤外吸収スペクトルを図3に示す。

【0200】

【化25】

キノフタロン化合物(B-3)



10

【0201】

[実施例4]

(キノフタロン化合物(B-4)の製造)

安息香酸メチル100部に、8-アミノキナルジン40部、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物115部、安息香酸154部を加え、180に加熱し、水を留去しながら6時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1200部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物に、水900部、水酸化カリウム150部を加え、90に加熱し、16時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、安息香酸メチル300部に加え、さらにテトラクロロ無水フタル酸87部、安息香酸123部を加え、180に加熱し、水を留去しながら5時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1200部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物を100%硫酸1400部に溶解させ、80で4時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物を水14000部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行った。つづいて、上記生成物に、水3000部、水酸化ナトリウム75部を加え、40に加熱し、3時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物(B-4) 166部(収率: 93%)を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物(B-4)であることを同定した。キノフタロン化合物(B-4)の赤外吸収スペクトルを図4に示す。

20

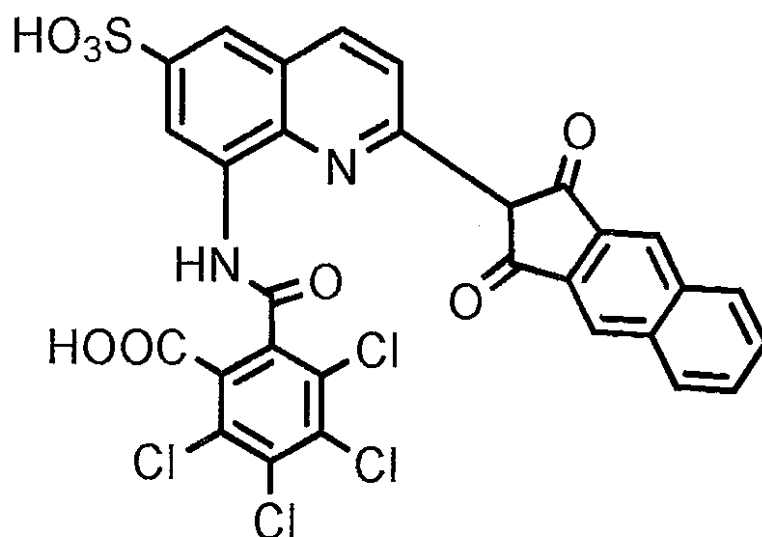
30

40

【0202】

【化 2 6】

キノフタロン化合物 (B-4)



10

20

【 0 2 0 3】

[実施例 5]

(キノフタロン化合物 (B-5) の製造)

安息香酸メチル 100 部に、8-アミノキノリン 40 部、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物 115 部、安息香酸 154 部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら 6 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール 1200 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物を 100% 硫酸 1400 部に溶解させ、80 で 4 時間攪拌を行った。反応混合物を水 14000 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行った。つづいて、上記生成物に、

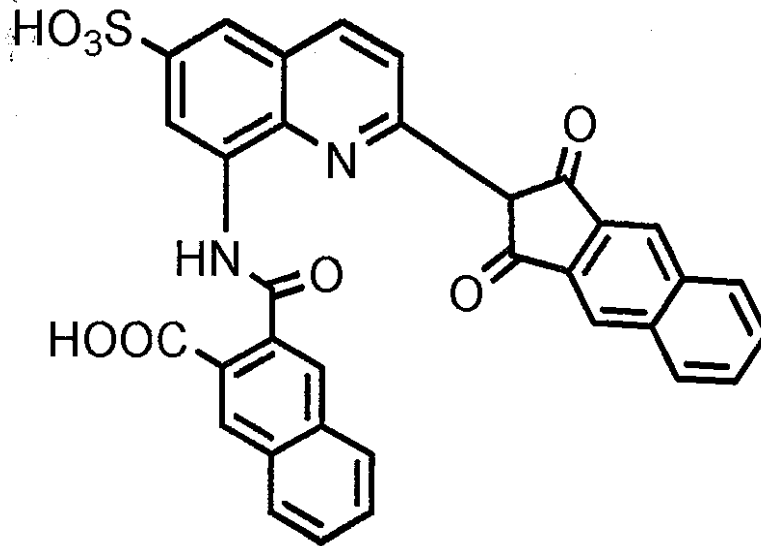
水 3000 部、水酸化ナトリウム 75 部を加え、40 に加熱し、3 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36% 塩酸 200 部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物 (B-5) 147 部 (収率: 94%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-5) であることを同定した。

30

【 0 2 0 4】

【化 27】

キノフタロン化合物 (B-5)



10

【0205】

20

[実施例6]

(キノフタロン化合物 (B-6) の製造)

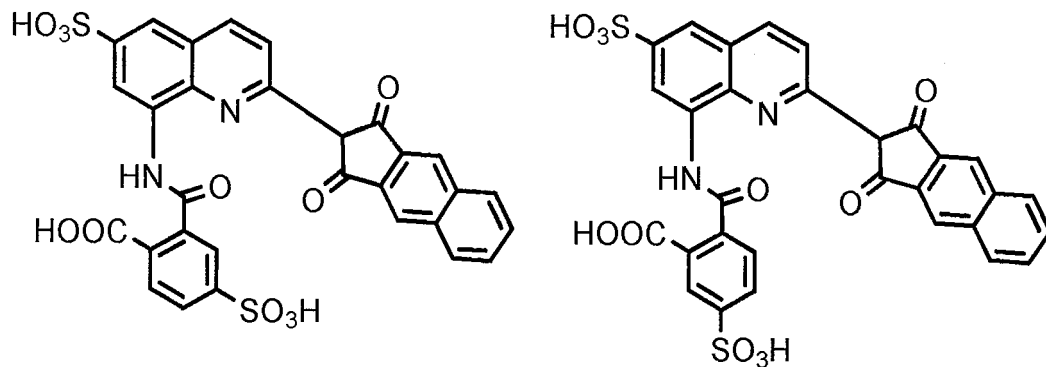
実施例4で使用したテトラクロロ無水フタル酸87部の代わりに、4-スルホフタル酸(50%水溶液)149部を使用した以外は、実施例4と同様の操作を行い、キノフタロン化合物(B-6)142部(収率:87%)を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物(B-6)であることを同定した。

【0206】

【化28】

キノフタロン化合物 (B-6)

30



40

【0207】

[実施例7]

(キノフタロン化合物 (B-7) の製造)

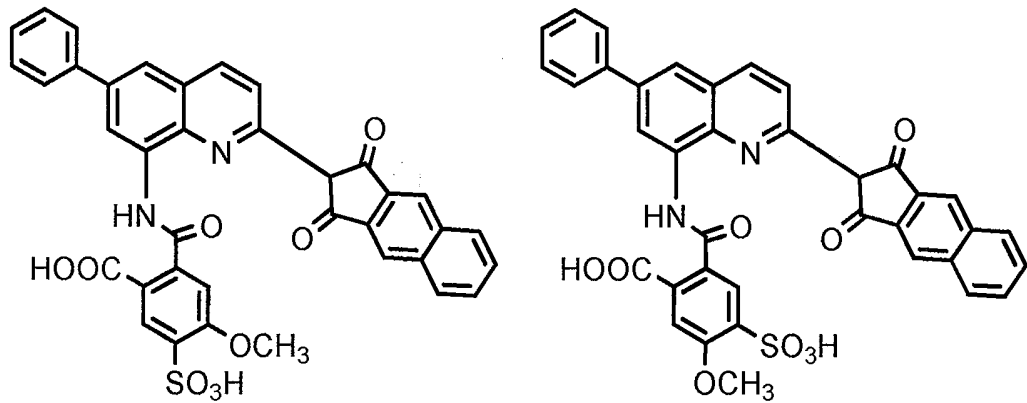
実施例1で使用した8-アミノキノリン40部およびテトラクロロ無水フタル酸87部の代わりに、6-フェニル-8-アミノキノリン59部および5-メトキシ-4-スルホフタル酸78部を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、キノフタロン化合物(B-7)155部(収率:91%)を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物(B-7)であることを同定した。

【0208】

50

【化29】

キノフタロン化合物 (B-7)



10

【0209】

[実施例8]

(キノフタロン化合物 (B-8) の製造)

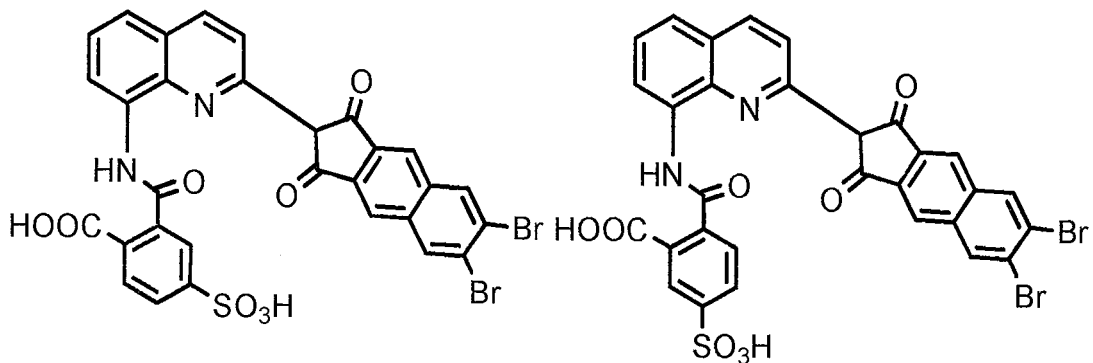
実施例3で使用した2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物115部の代わりに、6,7-ジブromo-2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物207部を使用した以外は、実施例3と同様の操作を行い、キノフタロン化合物 (B-8) 163部 (収率: 89%) を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-8) であることを同定した。

20

【0210】

【化30】

キノフタロン化合物 (B-8)



30

【0211】

[実施例9]

(キノフタロン化合物 (B-9) の製造)

安息香酸メチル100部に、8-アミノキノリン40部、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物115部、安息香酸154部を加え、180に加熱し、水を留去しながら6時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1200部に投入し、室温下にて1時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物に、水900部、水酸化カリウム150部を加え、90に加熱し、16時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、N,N-ジメチルホルムアミド800部に加え、さらにN-ブromosuccinimide47部を加え、60で6時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール1500部に投入し、水1500部を加え、室温下にて1時間攪

40

50

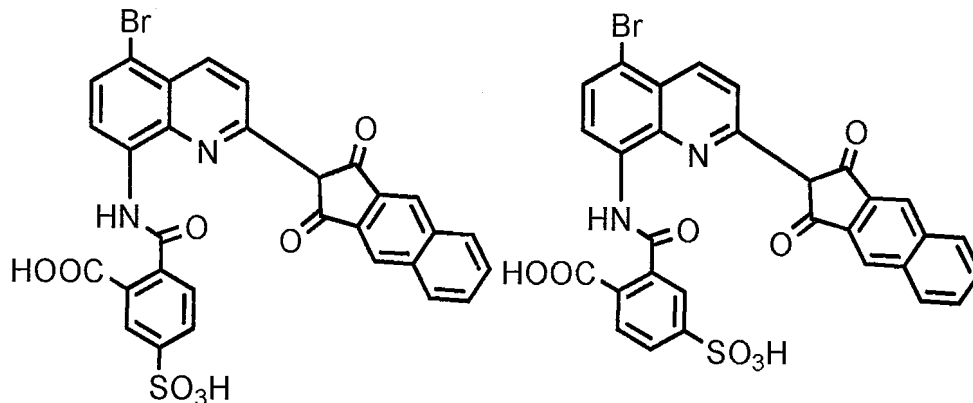
拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、安息香酸メチル 300 部に加え、さらに 4 - スルホフタル酸 (50%水溶液) 149 部、安息香酸 123 部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら 5 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール 1200 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行った。つづいて、上記生成物に、水 3000 部、水酸化ナトリウム 75 部を加え、40 に加熱し、3 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸 200 部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物 (B-9) 147 部 (収率: 90%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-9) であることを同定した。

10

【0212】

【化31】

キノフタロン化合物 (B-9)



20

【0213】

[実施例10]

(キノフタロン化合物 (B-10) の製造)

安息香酸メチル 100 部に、8 - アミノキノリン 40 部、2,3 - ナフタレンジカルボン酸無水物 115 部、安息香酸 154 部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら 6 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール 1200 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物に、水 900 部、水酸化カリウム 150 部を加え、90 に加熱し、16 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸 200 部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物を 100%硫酸 1000 部に溶解させ、80 で 4 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物を水 10000 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、N,N - ジメチルホルムアミド 500 部に加え、室温下にて 1 時間攪拌した。上記混合物に、テレフタル酸 50 部を N,N - ジメチルホルムアミド 300 部に溶解させ、さらに塩化チオニル 30 部を加えた混合物を徐々に滴下し、さらに 3 時間攪拌を行った。反応混合物を水 3000 部に投入し、室温まで冷却後、36%塩酸 200 部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物 (B-10) 126 部 (収率: 88%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-10) であることを同定した。

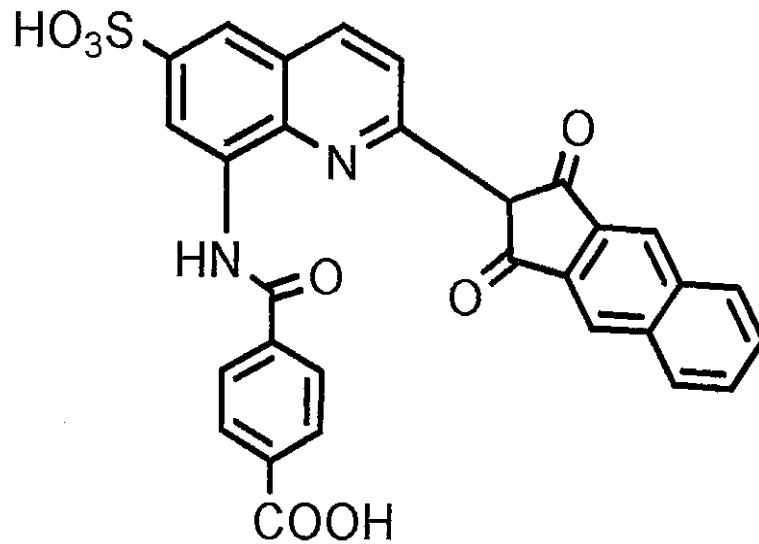
30

40

【0214】

【化 3 2】

キノフタロン化合物 (B-10)



10

20

【0215】

[実施例 11]

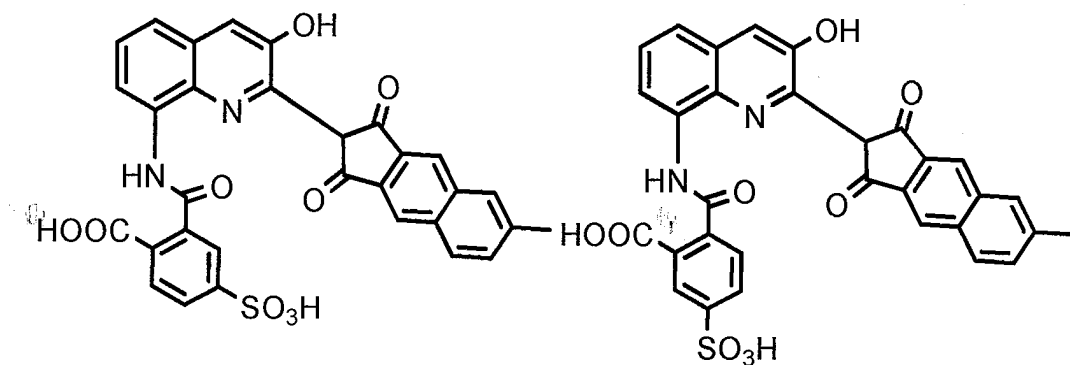
(キノフタロン化合物 (B-11) の製造)

実施例 4 で使用した 8 - アミノキノルジン 40 部および 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物 115 部の代わりに、3 - ヒドロキシ - 8 - アミノキノルジン 44 部および 6 - メチル - 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物 123 部を使用した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、キノフタロン化合物 (B-11) 140 部 (収率: 93%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-11) であることを同定した。

【0216】

【化 3 3】

キノフタロン化合物 (B-11)



40

【0217】

[実施例 12]

(キノフタロン化合物 (B-12) の製造)

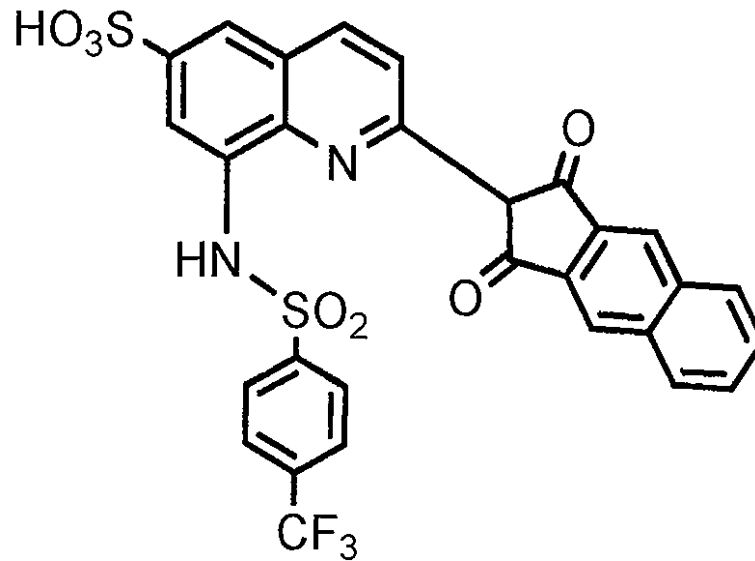
実施例 10 で使用したテレフタル酸 50 部の代わりに、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸 69 部を使用した以外は、実施例 10 と同様の操作を行い、キノフタロン化合物 (B-12) 144 部 (収率: 91%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-12) であることを同定した。

50

【 0 2 1 8 】

【 化 3 4 】

キノフタロン化合物 (B-12)



10

20

【 0 2 1 9 】

[実施例 1 3]

(キノフタロン化合物 (B-13) の製造)

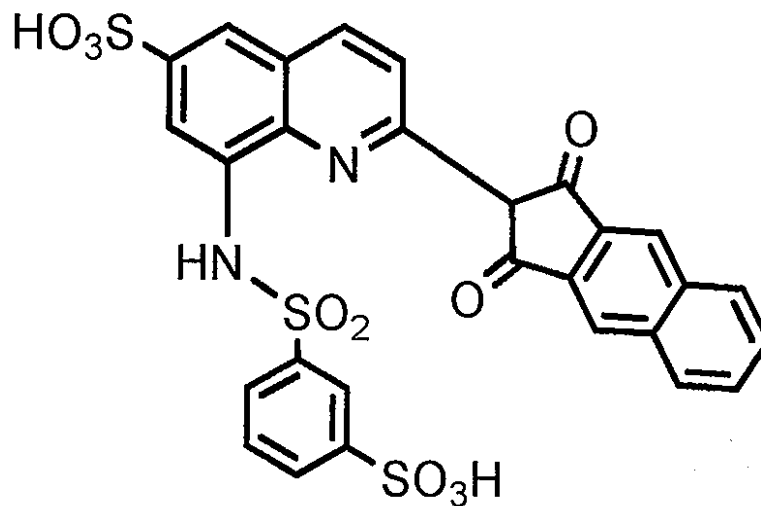
実施例 10 で使用したテレフタル酸 50 部の代わりに、ベンゼン - 1, 3 - ジスルホン酸 72 部を使用した以外は、実施例 10 と同様の操作を行い、キノフタロン化合物 (B-13) 147 部 (収率: 91%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-13) であることを同定した。

【 0 2 2 0 】

【 化 3 5 】

30

キノフタロン化合物 (B-13)



40

【 0 2 2 1 】

[実施例 1 4]

50

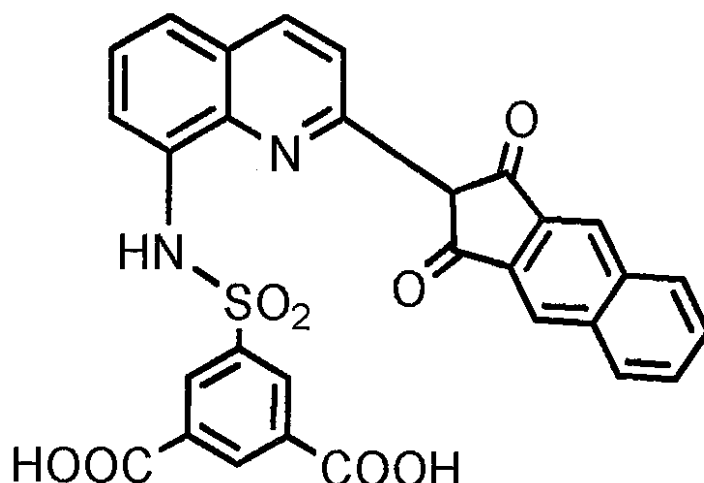
(キノフタロン化合物 (B-14) の製造)

安息香酸メチル 100 部に、8-アミノキノリン 40 部、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物 115 部、安息香酸 154 部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら 6 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をメタノール 1200 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて、上記生成物に、水 900 部、水酸化カリウム 150 部を加え、90 に加熱し、16 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、36%塩酸 200 部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらにメタノールで洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。つづいて上記生成物を、N,N-ジメチルホルムアミド 500 部に加え、室温下にて 1 時間攪拌した。上記混合物に、5-スルホイソフタル酸 75 部を N,N-ジメチルホルムアミド 300 部に溶解させ、さらに塩化チオニル 30 部を加えた混合物を徐々に滴下し、さらに 3 時間攪拌を行った。反応混合物を水 3000 部に投入し、室温まで冷却後、36%塩酸 200 部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物 (B-14) 126 部 (収率: 88%) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-14) であることを同定した。

【0222】

【化36】

キノフタロン化合物 (B-14)



【0223】

[実施例15]

(キノフタロン化合物 (B-15) の製造)

特開 2012-193318 公報を参考にして、前記キノフタロン化合物 (B-3) を、アルカリ条件下、ファーミン 08D (花王社製) を使用してカウンター交換することによって、オクチルアミンのアンモニウム塩であるキノフタロン化合物 (B-15) を得た。TOF-MS による質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物 (B-15) であることを同定した。

【0224】

[実施例16]

(キノフタロン化合物 (B-16) の製造)

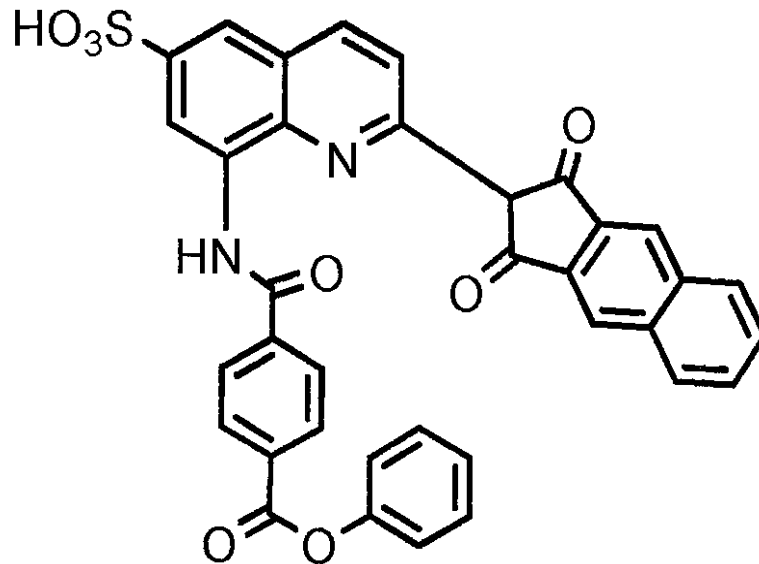
前記キノフタロン化合物 (B-10) 143 部を、N,N-ジメチルホルムアミド 500 部に加え、室温下にて 1 時間攪拌した。上記混合物に、フェノール 29 部を N,N-ジメチルホルムアミド 300 部に溶解させ、さらに塩化チオニル 30 部を加えた混合物を徐々に滴下し、さらに 3 時間攪拌を行った。反応混合物を水 3000 部に投入し、室温まで

冷却後、36%塩酸200部を滴下した。析出した結晶を濾別した後、さらに水で洗浄を行い、減圧下で乾燥させキノフタロン化合物(B-16)144部(収率:89%)を得た。TOF-MSによる質量分析および元素分析の結果、キノフタロン化合物(B-16)であることを同定した。

【0225】

【化37】

キノフタロン化合物 (B-16)



10

20

【0226】

以上、実施例1~16で合成したキノフタロン化合物において、質量分析および元素分析を行った結果を表1および表2に示す。

【0227】

【表 1】

表 1

実施例	キノフタロン 化合物	質量分析 (計算値/実測値)
1	B-1	621.97 / 621.89
2	B-2	486.12 / 486.08
3	B-3	566.08 / 565.99
4	B-4	701.92 / 701.87
5	B-5	616.09 / 616.01
6	B-6	646.04 / 645.96
7	B-7	672.12 / 672.06
8	B-8	721.90 / 721.81
9	B-9	643.99 / 643.91
10	B-10	566.08 / 566.00
11	B-11	596.09 / 596.01
12	B-12	626.04 / 625.97
13	B-13	638.01 / 637.92
14	B-14	566.08 / 566.00
15	B-15	695.23 / 695.17
16	B-16	642.11 / 642.09

10

20

30

【 0 2 2 8 】

【表 2】

表2

実施例	キノフタロン化合物	元素分析 (計算値/実測値)								
		C	H	O	N	F	Cl	Br	S	
1	B-1	57.72 / 57.70	2.26 / 2.26	12.81 / 12.84	4.49 / 4.46	-	22.72 / 22.74	-	-	
2	B-2	74.07 / 74.06	3.73 / 3.76	16.44 / 16.43	5.76 / 5.75	-	-	-	-	
3	B-3	63.60 / 63.57	3.20 / 3.18	22.59 / 22.63	4.94 / 4.95	-	-	-	5.66 / 5.67	
4	B-4	51.16 / 51.18	2.00 / 1.99	18.17 / 18.13	3.98 / 4.01	-	20.13 / 20.12	-	4.55 / 4.57	
5	B-5	66.23 / 66.25	3.27 / 3.24	20.76 / 20.79	4.54 / 4.52	-	-	-	5.20 / 5.19	
6	B-6	55.73 / 55.69	2.81 / 2.83	27.22 / 27.26	4.33 / 4.32	-	-	-	9.92 / 9.90	
7	B-7	66.07 / 66.10	3.60 / 3.59	21.41 / 21.39	4.16 / 4.16	-	-	-	4.77 / 4.76	
8	B-8	49.75 / 49.71	2.23 / 2.25	17.67 / 17.69	3.87 / 3.88	-	-	22.06 / 22.04	4.43 / 4.44	
9	B-9	55.83 / 55.82	2.65 / 2.63	19.83 / 19.81	4.34 / 4.32	-	-	12.38 / 12.41	4.97 / 5.01	
10	B-10	63.60 / 63.60	3.20 / 3.17	22.59 / 22.57	4.94 / 4.99	-	-	-	5.66 / 5.67	
11	B-11	62.41 / 62.39	3.38 / 3.37	24.14 / 24.17	4.70 / 4.69	-	-	-	5.37 / 5.39	
12	B-12	55.59 / 55.61	2.73 / 2.72	17.87 / 17.85	4.47 / 4.48	9.10 / 9.09	-	-	10.23 / 10.25	
13	B-13	52.66 / 52.68	2.84 / 2.85	25.05 / 25.03	4.39 / 4.40	-	-	-	15.06 / 15.03	
14	B-14	63.60 / 63.61	3.20 / 3.18	22.59 / 22.56	4.94 / 4.96	-	-	-	5.66 / 5.68	
15	B-15	65.60 / 65.59	5.36 / 5.39	18.40 / 18.41	6.04 / 6.01	-	-	-	4.61 / 4.60	
16	B-16	67.28 / 67.26	3.45 / 3.46	19.92 / 19.90	4.36 / 4.37	-	-	-	4.99 / 5.01	

10

【0229】

<その他キノフタロン化合物の製造方法>

(キノフタロン化合物(C-1)の製造)

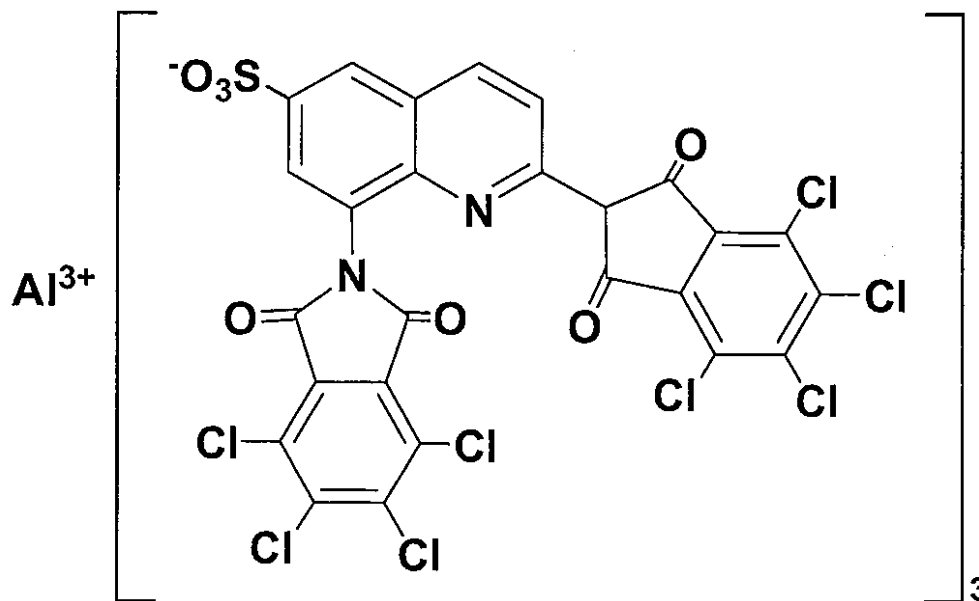
特許第4585781号公報に記載の合成方法に従い、キノフタロン化合物(C-1)を得た。

【0230】

【化38】

20

キノフタロン化合物(C-1)



30

40

【0231】

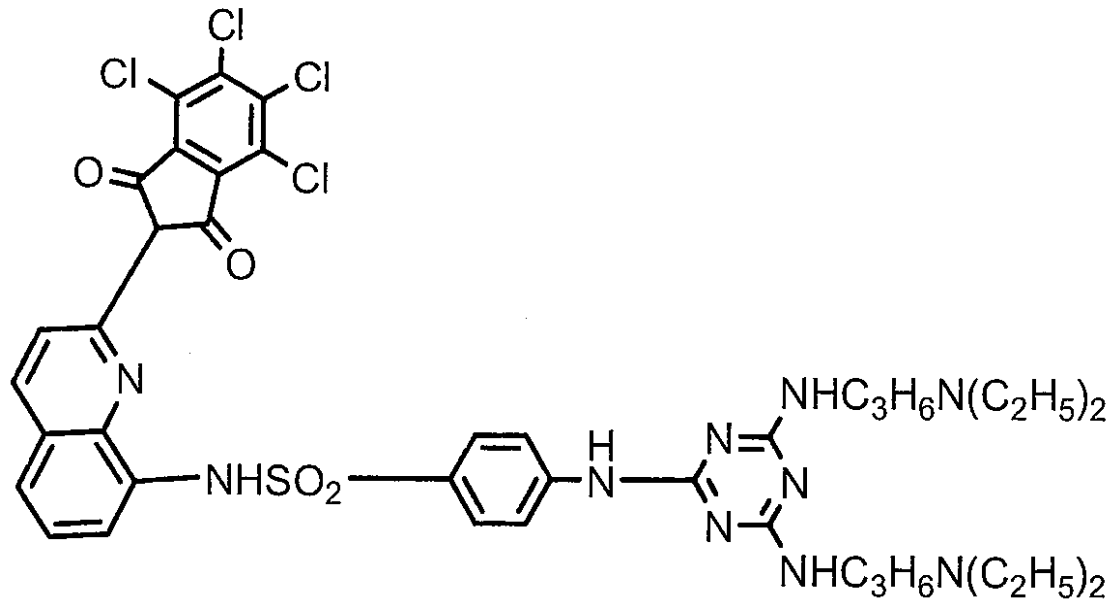
(キノフタロン化合物(C-2)の製造)

特開2007-156395号公報に記載の合成方法に従い、キノフタロン化合物(C-2)を得た。

【0232】

【化 3 9】

キノフタロン化合物 (C-2)



10

20

【0233】

<カラーフィルタ用着色組成物の製造方法>

[実施例17]

(着色組成物(D-1)の製造)

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-250MKII」)にて5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し、着色組成物(D-1)を製した。

着色剤(A-1)	8.8部	30
色素誘導体 キノフタロン化合物(B-1)	2.2部	
樹脂型分散剤(ビッケミー社製「BYK-21116」)	6.9部	
アクリル樹脂溶液1	31.2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	50.9部	

【0234】

[実施例18~54、比較例1~13]

(着色組成物(D-2~51)の製造)

着色剤とキノフタロン化合物の合計含有量はすべて11.0部に固定し、着色剤とキノフタロン化合物の種類と重量比率を表3に記載したように変更する以外は、実施例17と同様にして、着色組成物(D-2~51)を得た。

40

【0235】

【表 3】

表3

	着色組成物	材料				重量比率 (着色剤と色素誘導体の合計を100とした場合)			
		着色剤1 [A]	着色剤2 [A]	色素誘導体 キノフタロン 化合物 [B]	色素誘導体 その他	着色剤1 [A]	着色剤2 [A]	色素誘導体 キノフタロン 化合物 [B]	色素誘導体 その他
実施例17	D-1	A-1	—	B-1	—	80	—	20	—
実施例18	D-2	A-1	—	B-2	—	80	—	20	—
実施例19	D-3	A-1	—	B-3	—	80	—	20	—
実施例20	D-4	A-1	—	B-4	—	80	—	20	—
実施例21	D-5	A-1	—	B-5	—	80	—	20	—
実施例22	D-6	A-1	—	B-6	—	80	—	20	—
実施例23	D-7	A-1	—	B-7	—	80	—	20	—
実施例24	D-8	A-1	—	B-8	—	80	—	20	—
実施例25	D-9	A-1	—	B-9	—	80	—	20	—
実施例26	D-10	A-1	—	B-10	—	80	—	20	—
実施例27	D-11	A-1	—	B-11	—	80	—	20	—
実施例28	D-12	A-1	—	B-12	—	80	—	20	—
実施例29	D-13	A-1	—	B-13	—	80	—	20	—
実施例30	D-14	A-1	—	B-14	—	80	—	20	—
実施例31	D-15	A-1	—	B-15	—	80	—	20	—
実施例33	D-17	A-1	—	B-3	—	97	—	3	—
実施例34	D-18	A-1	—	B-3	—	90	—	10	—
実施例35	D-19	A-1	—	B-3	—	60	—	40	—
比較例1	D-20	A-1	—	—	C-1	80	—	—	20
比較例2	D-21	A-1	—	—	C-2	80	—	—	20
比較例3	D-22	—	—	B-4	—	—	—	100	—
実施例36	D-23	A-2	A-4	B-3	—	80	15	5	—
実施例37	D-24	A-2	A-4	B-4	—	80	15	5	—
比較例4	D-25	A-2	A-4	—	C-1	80	15	—	5
比較例5	D-26	A-2	A-4	—	C-2	80	15	—	5
実施例38	D-27	A-3	—	B-3	—	85	—	15	—
実施例39	D-28	A-3	—	B-4	—	85	—	15	—
比較例6	D-29	A-3	—	—	C-1	85	—	—	15
実施例40	D-30	A-4	—	B-3	—	80	—	20	—
実施例41	D-31	A-4	—	B-4	—	80	—	20	—
比較例7	D-32	A-4	—	—	C-1	80	—	—	20
実施例42	D-33	A-5	—	B-3	—	85	—	15	—
実施例43	D-34	A-5	—	B-4	—	85	—	15	—
実施例44	D-35	A-5	—	B-6	—	85	—	15	—
実施例45	D-36	A-5	—	B-9	—	85	—	15	—
実施例46	D-37	A-5	—	B-12	—	85	—	15	—
比較例8	D-38	A-5	—	—	C-1	85	—	—	15
比較例9	D-39	A-5	—	—	C-2	85	—	—	15
実施例47	D-40	A-6	—	B-3	—	80	—	20	—
実施例48	D-41	A-6	—	B-4	—	80	—	20	—
比較例10	D-42	A-6	—	—	C-1	80	—	—	20
実施例49	D-43	A-7	—	B-3	—	80	—	20	—
実施例50	D-44	A-7	—	B-4	—	80	—	20	—
比較例11	D-45	A-7	—	—	C-1	80	—	—	20
実施例51	D-46	A-8	—	B-3	—	90	—	10	—
実施例52	D-47	A-8	—	B-4	—	90	—	10	—
比較例12	D-48	A-8	—	—	C-2	90	—	—	10
実施例53	D-49	A-9	—	B-3	—	90	—	10	—
実施例54	D-50	A-9	—	B-4	—	90	—	10	—
比較例13	D-51	A-9	—	—	C-2	90	—	—	10

10

20

30

40

【0236】

<着色組成物の評価>

得られた着色組成物(D-1~51)のコントラスト、初期粘度、保存安定性、および耐熱性の評価を下記方法で行った。表4に評価結果を示す。

(コントラストの評価)

得られた着色組成物を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピコートを用いて、回転数を変えて、220での熱処理後の膜厚が約1.5μm前後となるように3点の塗布基板を作製した。乾燥条件は、塗布後70で20分、さらに220で30分であり、それぞれ膜厚およびコントラスト比を測定し、3点のデータが

50

ら膜厚が1.5 μmにおけるコントラストを一次相関法で求めた。

【0237】

(初期粘度の評価)

着色組成物の粘度は、E型粘度計(東機産業社製「ELD型粘度計」)を用いて、25における初期粘度を測定した。

(保存安定性の評価)

得られた着色組成物について、40の恒温機に1週間保存して経時促進させた後、経時後の着色組成物の粘度を前記粘度測定と同じ方法で測定し、40で1週間保存した前後の粘度の変化率を計算し、以下の基準により2段階で評価した。

：粘度変化率が±20%以内で、沈降物を生じなかった場合(良好)

×：粘度変化率が±20%を超える場合、又は粘度変化率が±20%以内であっても沈降物を生じていた場合(不良)

【0238】

(耐熱性の評価)

着色組成物(D-1~51)を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピコーターを用いて塗布し、次に70で20分乾燥し、ついで220で30分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。作製した塗膜基板は、220での熱処理後で、1.5 μmの膜厚に合うようにした。得られた塗膜のC光源での色度([L*(1)、a*(1)、b*(1)])を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)を用いて測定した。さらにその後、耐熱性試験として230で1時間加熱し、C光源での色度([L*(2)、a*(2)、b*(2)])を測定し、下記計算式により、色差Eab*を求め、下記の3段階で評価した。

$$Eab* = ((L*(2) - L*(1))^2 + (a*(2) - a*(1))^2 + (b*(2) - b*(1))^2)$$

：Eab*が3.0未満(良好)

：Eab*が3.0以上、5.0未満(不良)

×：Eab*が5.0以上(極めて不良)

【0239】

10

20

【表4】

表4

	着色組成物	評価結果			
		コントラスト	初期粘度	保存安定性	耐熱性
実施例17	D-1	5350	16.0	○	○
実施例18	D-2	5250	15.8	○	○
実施例19	D-3	6200	9.2	○	○
実施例20	D-4	6100	9.8	○	○
実施例21	D-5	5850	11.5	○	○
実施例22	D-6	6050	10.1	○	○
実施例23	D-7	6100	10.3	○	○
実施例24	D-8	6150	9.9	○	○
実施例25	D-9	6200	9.6	○	○
実施例26	D-10	6050	10.7	○	○
実施例27	D-11	6000	10.5	○	○
実施例28	D-12	5650	15.3	○	○
実施例29	D-13	5550	14.6	○	○
実施例30	D-14	5100	16.5	○	○
実施例31	D-15	5850	12.6	○	○
実施例33	D-17	5850	11.9	○	○
実施例34	D-18	6000	10.5	○	○
実施例35	D-19	5750	12.8	○	○
比較例1	D-20	4950	19.2	×	△
比較例2	D-21	4200	25.2	×	×
比較例3	D-22	1400	78.5	×	×
実施例36	D-23	6900	9.3	○	○
実施例37	D-24	6850	8.8	○	○
比較例4	D-25	6250	12.8	○	△
比較例5	D-26	5000	29.9	×	△
実施例38	D-27	4750	11.0	○	○
実施例39	D-28	4900	10.5	○	○
比較例6	D-29	3800	29.5	×	△
実施例40	D-30	6000	9.3	○	○
実施例41	D-31	6100	9.4	○	○
比較例7	D-32	5750	13.8	○	△
実施例42	D-33	5200	7.0	○	○
実施例43	D-34	5000	7.1	○	○
実施例44	D-35	5050	7.6	○	○
実施例45	D-36	4950	7.1	○	○
実施例46	D-37	4450	9.5	○	○
比較例8	D-38	3850	15.5	○	△
比較例9	D-39	3600	32.1	×	×
実施例47	D-40	7950	9.8	○	○
実施例48	D-41	7900	8.9	○	○
比較例10	D-42	7150	20.2	○	△
実施例49	D-43	4400	14.5	○	○
実施例50	D-44	4250	13.9	○	○
比較例11	D-45	3850	21.0	○	△
実施例51	D-46	7800	11.0	○	○
実施例52	D-47	7600	10.8	○	○
比較例12	D-48	6700	31.4	×	×
実施例53	D-49	8950	9.6	○	○
実施例54	D-50	8800	9.8	○	○
比較例13	D-51	7250	20.6	×	△

10

20

30

40

【0240】

表4に示すように、本発明の特徴である一般式(1)で表されるキノフタロン化合物[B]と着色剤[A]を含有する着色組成物は、コントラスト、初期粘度、保存安定性、および耐熱性が良好な結果であった。

【0241】

50

一方、従来から使用されている色素誘導体を含有する比較例 1 ~ 2、4 ~ 13 の着色組成物 (D - 20、21、25、26、29、32、38、39、42、45、48、51) は、コントラスト、初期粘度、および耐熱性が、本発明の実施例より劣る結果であった。

また、着色剤 [A] を使用しない比較例 3 (D - 22) は、いずれの特性も本発明の実施例より劣る結果であった。

【0242】

<感光性着色組成物の製造方法>

[実施例 55]

(感光性着色組成物 (R - 1) の製造)

下記組成の混合物を均一に攪拌混合した後、1.0 μm のフィルタで濾過して緑色感光性着色組成物 (R - 1) を得た。

着色組成物 (D - 3)	29.0 部
着色組成物 (D - 33)	18.8 部
アクリル樹脂溶液 2	7.1 部
光重合性単量体 (東亜合成社製「アロニックス M402」)	3.3 部
光重合開始剤 (BASF ジャパン社製「イルガキュアー OXE02」)	0.8 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	41.0 部

【0243】

[実施例 56 ~ 61、比較例 14 ~ 16]

(感光性着色組成物 (R - 2 ~ 10) の製造)

着色組成物の計含有量はすべて 47.8 部に固定し、着色組成物の種類と配合量を表 5 に記載したように変更する以外は、実施例 55 と同様にして、感光性着色組成物 (R - 2 ~ 10) を得た。

【0244】

<感光性着色組成物の評価>

得られた感光性着色組成物 (R - 1 ~ 10) の、明度、コントラスト、初期粘度、保存安定性、および耐熱性の評価を下記方法で行った。表 5 に評価結果を示す。

(明度の評価)

感光性着色組成物 (R - 1 ~ 10) を、100mm x 100mm、1.1mm 厚のガラス基板上に、スピコーターを用いて塗布し、次に 70 °C で 20 分乾燥し、超高压水銀ランプを用いて、積算光量 150 mJ / cm² で紫外線露光を行い、2.3% のアルカリ現像液で現像を行い、塗膜基板を得た。ついで 220 °C で 30 分間加熱、放冷後、得られた塗膜基板の明度 Y (C) を顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「OSP-SP100」) を用い、測定した。尚、緑色塗膜基板の場合は、220 °C での熱処理後で、C 光源で x = 0.245、y = 0.650、あるいは x = 0.290、y = 0.600 の色度に合うようにした。また、赤色塗膜基板の場合は、220 °C での熱処理後で、C 光源で x = 0.640、y = 0.330 の色度に合うようにした。アルカリ現像液としては、炭酸ナトリウム 1.5 重量% 炭酸水素ナトリウム 0.5 重量% 陰イオン系界面活性剤 (花王社製「ペリレックス NBL」) 8.0 重量% および水 90 重量% からなるものを用いた。明度 Y (C) に関しては、0.2 ポイント以上であれば、明らかに差があるといえる。

【0245】

(コントラストの評価)

明度評価で使用した基板を使用して、コントラスト測定を実施した。

【0246】

(初期粘度の評価)

感光性着色組成物の粘度は、E 型粘度計 (東機産業社製「ELD 型粘度計」) を用いて、25 °C における初期粘度を測定した。

(保存安定性の評価)

得られた感光性着色組成物について、40 °C の恒温機に 1 週間保存して経時促進させた

10

20

30

40

50

後、経時後の感光性着色組成物の粘度を前記粘度測定と同じ方法で測定し、40で1週間保存した前後の粘度の変化率を計算し、以下の基準により2段階で評価した。

：粘度変化率が±20%以内で、沈降物を生じなかった場合（良好）

×：粘度変化率が±20%を超える場合、又は粘度変化率が±20%以内であっても沈降物を生じていた場合（不良）

【0247】

（耐熱性の評価）

感光性着色組成物（R-1～10）を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板に、スピンコーターを用いて塗布し、次に70で20分乾燥し、ついで220で30分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。作製した塗膜基板は、220での熱処理後で、1.5μmの膜厚に合うようにした。得られた塗膜のC光源での色度（[L*(1)、a*(1)、b*(1)]）を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP100」）を用いて測定した。さらにその後、耐熱性試験として230で1時間加熱し、C光源での色度（[L*(2)、a*(2)、b*(2)]）を測定し、下記計算式により、色差Eab*を求め、下記の3段階で評価した。

$$Eab* = \left((L*(2) - L*(1))^2 + (a*(2) - a*(1))^2 + (b*(2) - b*(1))^2 \right)^{1/2}$$

：Eab*が3.0未満（良好）

：Eab*が3.0以上、5.0未満（不良）

×：Eab*が5.0以上（極めて不良）

【0248】

【表5】

表5

	感光性着色組成物	着色組成物の種類と配合量				評価結果						
		着色組成物1	配合量	着色組成物2	配合量	明度Y	x	y	コントラスト	初期粘度	保存安定性	耐熱性
実施例55	R-1	D-3	29.0	D-33	18.8	43.3	0.245	0.650	5350	5.2	○	○
実施例56	R-2	D-4	28.8	D-34	19.0	43.2	0.245	0.650	5200	5.5	○	○
実施例57	R-3	D-9	29.8	D-36	18.0	43.4	0.245	0.650	5400	5.3	○	○
比較例14	R-4	D-20	27.9	D-38	19.9	42.3	0.245	0.650	4550	9.6	×	△
実施例58	R-5	D-23	28.9	D-30	18.9	59.5	0.290	0.600	6800	5.6	○	○
実施例59	R-6	D-24	28.8	D-31	19.0	59.4	0.290	0.600	6700	5.7	○	○
比較例15	R-7	D-25	28.3	D-32	19.5	59.1	0.290	0.600	5300	8.5	○	△
実施例60	R-8	D-46	31.4	D-49	16.4	20.2	0.640	0.330	8000	5.7	○	○
実施例61	R-9	D-47	31.2	D-50	16.6	20.2	0.640	0.330	7900	5.8	○	○
比較例16	R-10	D-48	32.6	D-51	15.2	19.7	0.640	0.330	6950	12.2	×	×

【0249】

表5に示すように、本発明の特徴であるナフタレン骨格を有するキノフタロン化合物[B]と着色剤[A]を含有する着色組成物は、明度、コントラスト、初期粘度、保存安定性、および耐熱性が良好な結果であった。

【0250】

一方、従来公知の色素誘導体を使用した比較例14～16の着色組成物（R-4、7、10）は、いずれも明度とコントラストが本発明の実施例より劣る結果であった。

【0251】

<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の感光性着色組成物の作製を行った。

【0252】

（青色感光性着色組成物（R-11）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ジルコニアペーストを用いて、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、青色着色組成物（D-52

) を作製した。

青色顔料 (C . I . ピグメントブルー 1 5 : 6)	7 . 2 部
紫色顔料 (C . I . ピグメントバイオレット 2 3)	4 . 8 部
樹脂型分散剤 (B A S F ジャパン社製 「 E F K A 4 3 0 0 」)	1 . 0 部
アクリル樹脂溶液 1	3 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	5 2 . 0 部

【 0 2 5 3 】

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、 $1.0 \mu\text{m}$ のフィルタで濾過し、青色感光性着色組成物 (R - 1 1) を作製した。

青色着色組成物 (D - 5 2)	3 4 . 0 部	10
アクリル樹脂溶液 2	1 5 . 2 部	
光重合性単量体 (東亜合成社製 「アロニックス M 4 0 0 」)	3 . 3 部	
光重合開始剤 (B A S F ジャパン社製 「イルガキュアー 9 0 7 」)	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	4 5 . 1 部	

【 0 2 5 4 】

(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、該基板上にスピンコーターで、本発明の赤色の感光性着色組成物 (R - 8) 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 $150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 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 220°C で 30 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、 220°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、本発明の緑色の感光性着色組成物 (R - 5) 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、青色感光性着色組成物 (R - 1 1) 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。

【 0 2 5 5 】

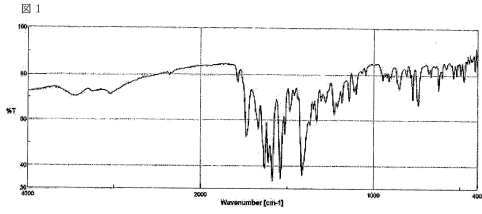
赤色、および緑色フィルタセグメントの形成に、本発明の感光性着色組成物 (R - 8 、 R - 5) を用いることにより、カラーフィルタの高明度化が可能であり、その他物性にも問題なく好適に使用することができた。

10

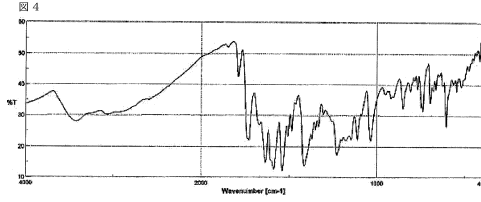
20

30

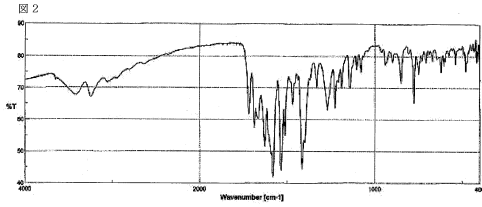
【 1 】



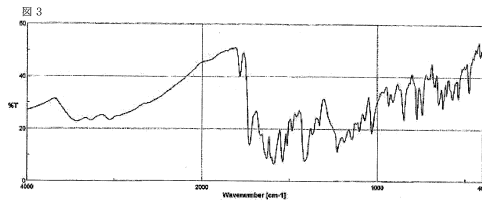
【 4 】



【 2 】



【 3 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭51-93932(JP,A)
特開2013-33213(JP,A)
特開2013-54339(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 1/00-69/10
G02B 5/00-5/32
G03F 7/00-7/42
CAplus/REGISTRY(STN)