

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6056844号  
(P6056844)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>GO2B</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B	5/20	101
<b>HO1L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/14	A
<b>HO5B</b>	<b>33/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/12	E
<b>GO3F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	GO3F	7/004	505
<b>GO2F</b>	<b>1/1335</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F	1/1335	505

請求項の数 14 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-266723 (P2014-266723)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成26年12月26日(2014.12.26)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2016-126162 (P2016-126162A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年7月11日(2016.7.11)	(74) 代理人	100104499
審査請求日	平成28年5月13日(2016.5.13)		弁理士 岸本 達人
早期審査対象出願		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	遠藤 大輔
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	小倉 教弘
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用色材分散液、カラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材、カラーフィルタ、液晶表示装置及び発光表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤とを含有し、前記(A)色材が、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含み、前記酸性染料が、キサンテン系酸性染料、フタロシアニン系酸性染料、トリアリールメタン系酸性染料、及びアゾ系酸性染料よりなる群から選択される1種以上の酸性染料である、カラーフィルタ用色材分散液。

【請求項2】

前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤が、塩基性多核縮合イオンを形成可能なジルコニウム化合物である、請求項1に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

【請求項3】

前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤が、ジクロロオキソジルコニウム、クロロヒドロキシオキソジルコニウム、及びこれらの水和物の少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

【請求項4】

前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材において、前記酸性染料がローダミン系酸性染料である、請求項1～3のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

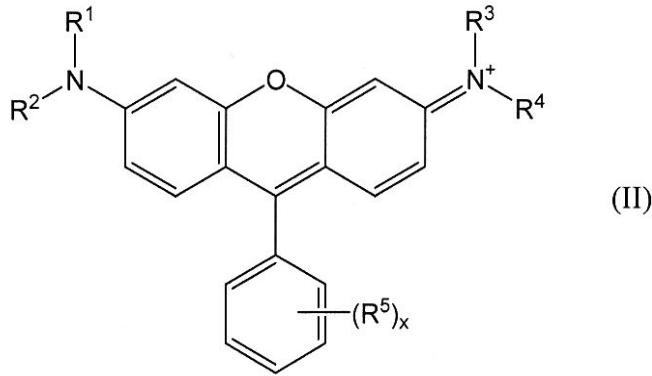
【請求項5】

前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材において、前記酸性染料が下記一般式(II)で表されるローダミン系酸性染料である、請求項1～4のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

10

20

## 【化1】



10

(一般式 (I I) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  がそれぞれ結合して環構造を形成してもよく、 $R^1$  とキサントン環の 5 位の炭素原子、 $R^2$  とキサントン環の 7 位の炭素原子、 $R^3$  とキサントン環の 4 位の炭素原子、又は、 $R^4$  とキサントン環の 2 位の炭素原子がそれぞれ結合して環構造を形成してもよい。

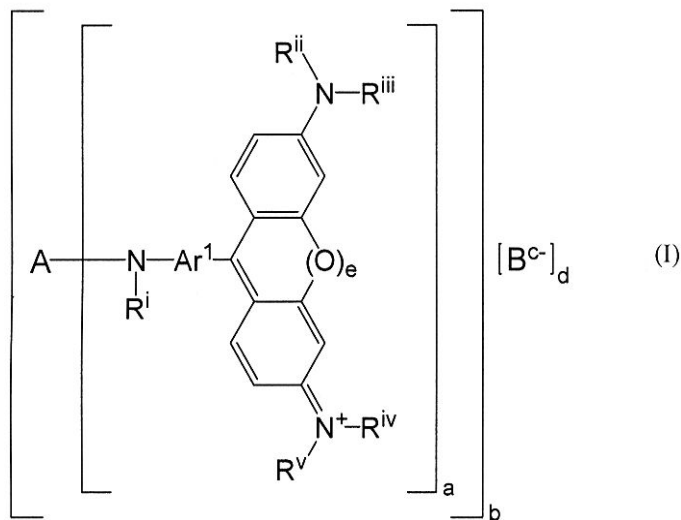
上記アリール基、又はヘテロアリール基が有する水素原子が、酸性基又はその塩、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。

$R^5$  は、酸性基又はその塩を表し、 $x$  は 0 ~ 5 の整数である。但し、一般式 (I I) は、酸性基又はその塩を少なくとも 2 つ有し、そのうち 1 つは分子内塩を形成する。) 20

## 【請求項 6】

前記 (A) 色材が、更に、下記一般式 (I) で表される色材を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

## 【化 2】



30

40

(一般式 (I) 中、 $A$  は、 $N$  と直接結合する炭素原子が 結合を有しない  $a$  個の有機基であって、当該有機基は、少なくとも  $N$  と直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基、又は当該脂肪族炭化水素基を有する芳香族基を表し、炭素鎖中に  $O$ 、 $S$ 、 $N$  が含まれていてもよい。 $B^{c-}$  は  $c$  個のポリ酸アニオンを表す。 $R^i \sim R^v$  は各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 $R^{ii}$  と  $R^{iii}$ 、 $R^{iv}$  と  $R^v$  が結合して環構造を形成してもよい。 $Ar^1$  は置換基を有していてもよい 2 個の芳香族基を表す。複数ある  $R^i \sim R^v$  及び  $Ar^1$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

$a$  及び  $c$  は 2 以上の整数、 $b$  及び  $d$  は 1 以上の整数を表す。 $e$  は 0 又は 1 であり、 $e$  が 50

0 のとき結合は存在しない。複数ある e は同一であっても異なってもよい。)

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の色材分散液と、(D) バインダー成分とを含有する、カラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項 8】

ローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材である、カラーフィルタ用色材。

【請求項 9】

前記ローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤が、塩基性多核縮合イオンを形成可能なジルコニウム化合物である、請求項 8 に記載のカラーフィルタ用色材。

10

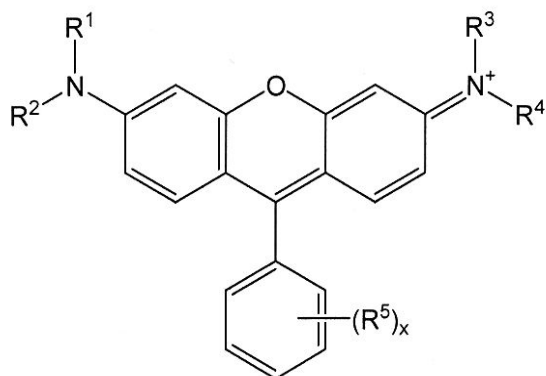
【請求項 10】

前記ローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤が、ジクロロオキシジルコニウム、クロロヒドロキシオキシジルコニウム、及びこれらの水和物の少なくとも 1 種である、請求項 8 又は 9 に記載のカラーフィルタ用色材。

【請求項 11】

前記ローダミン系酸性染料が、下記一般式 (II) で表されるローダミン系酸性染料である、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用色材。

【化 3】



(II)

20

(一般式 (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  がそれぞれ結合して環構造を形成してもよく、 $R^1$  とキサテン環の 5 位の炭素原子、 $R^2$  とキサテン環の 7 位の炭素原子、 $R^3$  とキサテン環の 4 位の炭素原子、又は、 $R^4$  とキサテン環の 2 位の炭素原子がそれぞれ結合して環構造を形成してもよい。

30

上記アリール基、又はヘテロアリール基が有する水素原子が、酸性基又はその塩、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。

$R^5$  は、酸性基又はその塩を表し、 $x$  は 0 ~ 5 の整数である。但し、一般式 (II) は、酸性基又はその塩を少なくとも 2 つ有し、そのうち 1 つは分子内塩を形成する。)

【請求項 12】

透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、当該着色層の少なくとも 1 つが、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含み、前記酸性染料が、キサテン系酸性染料、フタロシアニン系酸性染料、トリアリールメタン系酸性染料、及びアゾ系酸性染料よりなる群から選択される 1 種以上の酸性染料である、カラーフィルタ。

40

【請求項 13】

前記請求項 12 に記載のカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 14】

前記請求項 12 に記載のカラーフィルタと、発光体を有することを特徴とする発光表示装置。

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、カラーフィルタ用色材分散液、カラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材、カラーフィルタ、液晶表示装置及び発光表示装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ディスプレイ等に代表される薄型画像表示装置、いわゆるフラットパネルディスプレイが、ブラウン管型ディスプレイよりも薄く奥行き方向に場所をとらないことを特徴として数多く上市された。その市場価格は生産技術の進化と共に年々価格が手ごろになり、さらに需要が拡大され、生産量も年々増加している。特にカラー液晶テレビはほぼTVのメインストリームに到達した。また、最近においては、自発光により視認性が高い有機ELディスプレイのような有機発光表示装置等の発光表示装置も、次世代画像表示装置として注目されている。これらの画像表示装置の性能においては、コントラストや色再現性の向上といったさらなる高画質化や消費電力の低減が強く望まれている。

10

これらの液晶表示装置や発光表示装置には、カラーフィルタが用いられる。例えばカラー液晶ディスプレイの場合は、バックライトを光源とし、電氣的に液晶を駆動させることで光量を制御し、その光がカラーフィルタを通過することで色表現を行っている。よって液晶テレビの色表現にはカラーフィルタは無くはならず、またディスプレイの性能を左右する大きな役目を担っている。また、有機発光表示装置では、白色発光の有機発光素子にカラーフィルタを用いた場合は液晶表示装置と同様にカラー画像を形成する。

20

**【0003】**

近年の傾向として、画像表示装置の省電力化が求められており、バックライトの利用効率を向上させるためにカラーフィルタの高輝度化が特に求められている。特にモバイルディスプレイ（携帯電話、スマートフォン、タブレットPC）では大きな課題である。

技術進化により電池容量が大きくなったとはいえ、モバイルの蓄電量は有限であることに変わりはなく、その一方で画面サイズの拡大に伴い消費電力は増加する傾向にある。モバイル端末の使用可能時間や充電頻度に直結するために、カラーフィルタを含む画像表示装置は、モバイル端末の設計や性能を左右する。

**【0004】**

30

ここで、カラーフィルタは、一般的に、透明基板と、透明基板上に形成され、赤、緑、青の三原色の着色パターンからなる着色層と、各着色パターンを区画するように透明基板上に形成された遮光部とを有している。

このような着色層の形成方法においては、色材として耐熱性や耐光性に優れた顔料を用いた顔料分散法が広く用いられてきた。しかし、顔料を用いたカラーフィルタでは、現在の更なる高輝度化の要求を達成することが困難となってきた。

**【0005】**

高輝度化を達成するための一つ的手段として、染料を用いたカラーフィルタ用着色樹脂組成物が検討されている。染料は顔料に比べて、一般に透過率が高く、高輝度のカラーフィルタを製造し得るが、耐熱性や耐光性が悪く、カラーフィルタ製造工程における高温加熱時等に、色度の変化し易いという問題があった。また、染料を用いた着色樹脂組成物は、硬化塗膜の耐溶剤性が悪く、隣接する他色の画素や保護膜等の着色剤を含まない硬化膜に染料が色移りする問題があった。さらに、染料を溶解して用いた着色樹脂組成物は、乾燥工程で硬化塗膜表面に異物が析出しやすいという問題や、染料の蛍光発光によってコントラストが著しく低下するなど、カラーフィルタ用途として使用するには多くの問題があった。

40

**【0006】**

染料の各種耐性を向上する手法として、染料を造塩する手法が知られている。

特許文献1には、耐熱性、耐光性、色特性、透明性に優れた着色感光性組成物として、染付けレーキ顔料を含有する着色感光性組成物が開示されており、当該染付けレーキ顔料

50

として、カラーインデックス番号が付された公知の顔料が挙げられている。

【0007】

また、高い明度と広い色再現領域を可能にするカラーフィルタ用青色着色組成物として、特許文献2には、銅フタロシアニンプルー顔料とキサンテン系染料の金属レーキ顔料とからなる着色剤を有するカラーフィルタ用青色着色組成物が開示されている。また、高い明度と広い色再現領域を可能にする有機EL表示装置用カラーフィルタ用青色着色組成物として、特許文献3には、青色顔料と、キサンテン系酸性染料と四級アンモニウム塩とを反応させて得られた造塩化合物を含むことが開示されている。しかしながら、当該造塩化合物としても、硬化塗膜の耐溶剤性の問題や蛍光によるコントラスト低下の問題があった。

10

【0008】

また、本出願人は、特許文献4において、複数の染料骨格が架橋基によって架橋された2価以上のカチオンと、2価以上のアニオンを含む特定の色材を用いたカラーフィルタを開示している。上記色材は2価以上のカチオンと2価以上のアニオンを含むことにより分子会合体が形成されて、耐熱性に優れ、当該色材を用いたカラーフィルタは高コントラストで、耐溶剤性及び電気信頼性に優れていることを開示している。

【0009】

一方、特許文献5にはジルコニウムレーキ顔料が記載されており、染料骨格にトリアリールメタン、キサンテン、アゾ、キノリン系染料が例示されている。キサンテン系染料の例示としては、フルオロセイン系染料のみであり、ローダミン系酸性染料は一切記載されていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2001-81348号公報

【特許文献2】特開2010-26334号公報

【特許文献3】特開2012-194523号公報

【特許文献4】国際公開第2012/144521号公報

【特許文献5】米国特許2626255号明細書

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

多様化するバックライトに合わせて所望の色調に調整するためには、2種以上の色材を組み合わせる必要がある。例えば青色着色層とする場合にも、通常、青色色材の他に、より赤味を呈する紫色色材や赤色色材を組み合わせる用いて所望の色調に調整している。色材として、従来使用されている顔料を用いた場合には、当該顔料の透過率が低いために輝度が低下するという問題があり、染料を用いた場合には、耐熱性が悪化し、カラーフィルタ製造工程におけるポストバーク工程を経ると輝度が低下するという問題があった。

そのため、特許文献2では、銅フタロシアニンプルーからなる青色顔料に対して、キサンテン系塩基性染料(ローダミン6G)の金属レーキ顔料(PR81など)を添加することが提案されている。

40

しかしながら、キサンテン系塩基性染料の金属レーキ顔料を用いた場合、カラーフィルタ製造工程におけるポストバーク工程において、キサンテン色素が昇華するという問題が分かってきた。カラーフィルタの着色層から色材が昇華すると、当該着色層の色調が変化するばかりか、他の着色層等に付着して他の着色層の色調をも変化させ輝度が低下したり、加熱装置内の汚染が発生するという問題があった。更に、特許文献3に記載されているキサンテン系酸性染料と四級アンモニウム塩とを反応させて得られた造塩化合物を用いた場合も、ポストバーク工程において、昇華物が発生するという問題があった。

また、酸性染料の金属レーキ色材として、特許文献2に記載されている塩化アルミニウム

50

をレーキ化剤として使用した場合、分散性が悪く、カラーフィルタとしてのコントラストが悪いという問題があった。

【0012】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、分散性に優れ、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能なカラーフィルタ用色材分散液、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能なカラーフィルタ用着色樹脂組成物、分散性に優れ、高温加熱時の色材の昇華が抑制された色材、高コントラスト且つ高輝度なカラーフィルタ、当該カラーフィルタを有する液晶表示装置及び発光表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液は、(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤とを含有し、前記(A)色材が、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含み、前記酸性染料が、キサンテン系酸性染料、フタロシアニン系酸性染料、トリアリールメタン系酸性染料、及びアゾ系酸性染料よりなる群から選択される1種以上の酸性染料である。

【0014】

本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液においては、前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤が、塩基性多核縮合イオンを形成可能なジルコニウム化合物であることが、色材の分散性が向上し、塗膜のコントラストが向上する点から好ましい。

【0015】

本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液においては、中でも、前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤が、ジクロロオキソジルコニウム、クロロヒドロキシオキソジルコニウム、及びこれらの水和物の少なくとも1種であることが、色材の分散性が向上し、塗膜のコントラストが向上する点から好ましい。

【0016】

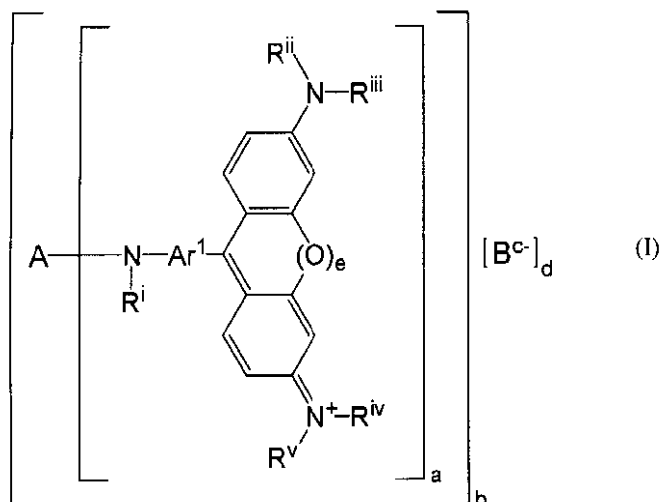
本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液においては、前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材において、前記酸性染料がローダミン系酸性染料であることが、色材の分散性が向上し、塗膜のコントラストが向上し、且つ耐熱性が良好でカラーフィルタ製造工程におけるポストバーク工程後にも高輝度が得られる点から好ましい。

【0017】

本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液においては、前記(A)色材が、更に、下記一般式(I)で表される色材を含むことが、青色着色層に適した色調に容易に制御しながら、耐熱性に優れ、色材の分散性に優れ、高コントラスト且つ高輝度の塗膜が得られる点から好ましい。

【0018】

【化1】



(一般式(I)中、Aは、Nと直接結合する炭素原子が結合を有しないa価の有機基で

10

20

30

40

50

あって、当該有機基は、少なくともNと直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基、又は当該脂肪族炭化水素基を有する芳香族基を表し、炭素鎖中にO、S、Nが含まれていてもよい。B<sup>c</sup>はc価のポリ酸アニオンを表す。R<sup>i</sup>~R<sup>v</sup>は各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、R<sup>i</sup>とR<sup>i</sup>、R<sup>v</sup>とR<sup>v</sup>が結合して環構造を形成してもよい。Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。複数あるR<sup>i</sup>~R<sup>v</sup>及びAr<sup>1</sup>はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

a及びcは2以上の整数、b及びdは1以上の整数を表す。eは0又は1であり、eが0のとき結合は存在しない。複数あるeは同一であっても異なってもよい。)

#### 【0019】

本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記カラーフィルタ用色材分散液に(D)バインダー成分を含むことを特徴とする。

本発明に係るカラーフィルタ用色材は、ローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材であり、前記レーキ色材のレーキ化剤が、塩基性多核縮合イオンを形成可能なジルコニウム化合物であることを特徴とする。

本発明に係るカラーフィルタ用色材は、色材の分散性に優れ、耐熱性に優れ、高温加熱時の色材の昇華が抑制されるものである。

#### 【0020】

本発明に係るカラーフィルタ用色材においては、前記レーキ色材のレーキ化剤が、特に、ジクロロオキシジルコニウム、クロロヒドロキシオキシジルコニウム、及びこれらの水和物の少なくとも1種であることが、色材の分散性に優れ、耐熱性が向上する点から好ましい。

#### 【0021】

本発明に係るカラーフィルタは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、当該着色層の少なくとも1つが、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含み、前記酸性染料が、キサンテン系酸性染料、フタロシアニン系酸性染料、トリアリールメタン系酸性染料、及びアゾ系酸性染料よりなる群から選択される1種以上の酸性染料である。

#### 【0022】

本発明に係る液晶表示装置は、前記本発明に係るカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする。

本発明に係る発光表示装置は、前記本発明に係るカラーフィルタと、発光体を有することを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明によれば、分散性に優れ、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能なカラーフィルタ用色材分散液、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能なカラーフィルタ用着色樹脂組成物、分散性に優れ、高温加熱時の色材の昇華が抑制された色材、高コントラストかつ高輝度なカラーフィルタ、当該カラーフィルタを有する液晶表示装置及び発光表示装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0024】

【図1】図1は、本発明のカラーフィルタの一例を示す模式断面図である。

【図2】図2は、本発明の液晶表示装置の一例を示す模式断面図である。

【図3】図3は、本発明の発光表示装置の一例を示す模式断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0025】

以下、本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液、カラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材、カラーフィルタ、液晶表示装置、及び発光表示装置について順に説明する。

なお、本発明において光には、可視及び非可視領域の波長の電磁波、さらには放射線が

10

20

30

40

50

含まれ、放射線には、例えばマイクロ波、電子線が含まれる。具体的には、波長5 μm以下の電磁波、及び電子線のことをいう。

本発明において(メタ)アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

また、本発明において有機基とは、炭素原子を1個以上有する基のことをいう。

#### 【0026】

##### 1. カラーフィルタ用色材分散液

本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液は、(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤とを含有し、前記(A)色材が、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含むことを特徴とする。

#### 【0027】

本発明では、酸性染料をジルコニウム化合物でレーキ化して用いるため、当該レーキ色材は、溶剤中でも塗膜中でも微粒子の状態分散される。本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液は、(A)色材が、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含み、当該(A)色材が(C)溶剤中で分散されていることにより、所望の色調に調整しながら、色材の分散性に優れ、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能な色材分散液となる。

上記特定の組み合わせにより、上記のような効果を発揮する作用としては、未解明であるが、以下のように推定される。

水溶液中のジルコニウム化合物は、多様な構造を有することが知られているが、これはジルコニウム(IV)イオンが高電荷で比較的サイズが大きく、配位子を受容し易い性質をもつためである。多くの場合、ジルコニウムは $Zr^{4+}$ 単量体の形態ではなく、重合体として存在すると考えられている(例えば、BUNSEKI KAGAKU VOL. 59, No. 6, pp 447-454)。本発明においては、このような性質を持つジルコニウム化合物をレーキ化剤として使用するため、レーキ化の際には、溶液中で重合して塩基性多核縮合イオンを形成しやすいと考えられる。このため、レーキ化剤が4価以上の高い正電荷をもちやすく、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ などの一般的な金属カチオンをレーキ化剤として使用した場合と比較して、分子サイズが大きくなるため粒子が成長する前に析出し、1次粒子が小さくなると推定される。このようにレーキ化された酸性染料の溶剤に対する溶解度は大きく低下し、より顔料に近い性質となる。そのため、色材の分散性や耐熱性が良好になるとともに、色材製造時のレーキ化色材の回収(濾別)が容易であるというメリットもある。

更に、ジルコニウム化合物のカチオンが酸性染料の透過性を阻害しないために酸性染料と同様の透過性が得られ、輝度が高くなると推定される。

#### 【0028】

一方、本発明者らは、カラーフィルタの着色層にキサンテン系染料を用いた場合に、当該キサンテン系染料がレーキ化された場合であっても、カラーフィルタ製造時における高温加熱工程において、昇華することがあるとの知見を得た。本発明者らは、当該知見に基づいて、鋭意検討した結果、キサンテン系染料の中でも、フルオレセイン系染料やローダミン系塩基性染料の金属レーキ色材は昇華しやすく、ローダミン系酸性染料と四級アンモニウム塩化合物との造塩化合物も昇華物を発生するが、本発明に係るローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材を用いた場合には、耐熱性が向上して高温加熱時の色材の昇華が抑制されるものとなるとの知見を得た。

#### 【0029】

本発明のカラーフィルタ用色材分散液は、少なくとも(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤とを含有するものであり、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、他の成分を含有してもよいものである。以下、本発明のカラーフィルタ用色材分散液の各成分について順に説明する。

#### 【0030】

##### (A)色材

本発明の色材分散液に用いられる(A)色材は、少なくとも、酸性染料のジルコニウム

10

20

30

40

50

レーキ色材を含むものである。

< 酸性染料のジルコニウムレーキ色材 >

本発明において酸性染料とは、分子中にスルホ基及びカルボキシ基等の酸性基及びその塩の少なくとも1種を有し、分子全体としてアニオン性を示す染料である。酸性染料のジルコニウムレーキ色材においては、酸性染料のアニオンと、レーキ化剤として用いられるジルコニウム化合物のカチオンにより、レーキ色材が構成されている。

このような酸性染料のジルコニウムレーキ色材は、溶剤中でも塗膜中でも微粒子の状態で分散される。当該微粒子中の染料はレーキ化剤のカチオンと塩形成しながら分子レベルで凝集している。本発明においては、当該レーキ色材同士の凝集が抑制されやすく、分散性に優れるため、塗膜のコントラストが高くなると考えられる。

また、このような酸性染料のジルコニウムレーキ色材は、ジルコニウムを含み微粒子の状態で分散されてなることから、塗膜状態での耐薬品性に優れるものである。

【0031】

(酸性染料)

前記酸性染料としては、特に限定はされず、例えば、ローダミン系酸性染料及びフルオレセイン系酸性染料を包含するキサンテン系酸性染料、フタロシアニン系酸性染料、トリアリールメタン系酸性染料、アゾ系酸性染料、アントラキノン系酸性染料、インジゴ系酸性染料等が挙げられる。

【0032】

従来のフルオレセイン系染料やローダミン系塩基性染料の金属レーキ色材は昇華しやすかったのに対して、本発明に係るローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材は、色材の分散性に優れ、且つ、耐熱性が向上して高温加熱時の色材の昇華が抑制されるものとなることから、本発明の色材として好適に用いられる。

【0033】

ローダミン系酸性染料とは、6-アミノキサンテン-3-イミンの誘導体であって、分子中の水素原子の少なくとも2つが、スルホ基及びカルボキシ基などの酸性基及びその塩の少なくとも1種を有する置換基によって置換された構造を有し、アニオン性を示す染料である。

このようなローダミン系酸性染料は、カチオン性を示すイミン部分を含み、且つ、分子全体としてアニオン性となっていることから、上記酸性基及びその塩の少なくとも1種を有する置換基は、通常1分子中に2個以上含まれ、少なくとも一对の分子内塩(ペタイン構造)を有するため、安定化して耐熱性に優れるものと推定される。また、ローダミン系酸性染料は、1分子内に上記した分子内塩構造を有する以外に、さらにアニオン性を示す酸性基を有するため、当該ローダミン系酸性染料をカチオン性ジルコニウム化合物とレーキ化して、微粒子とした場合には、ローダミン系色素の分子内と分子間の双方で強い電気的相互作用や酸塩基相互作用等が生じ、耐熱性に優れ、且つ、昇華が抑制されるものと推定される。

【0034】

ローダミン系酸性染料としては、中でもキサンテン骨格の9位にフェニル基を有することが好ましく、下記一般式(II)で表される構造が好適に用いられる。

【0035】

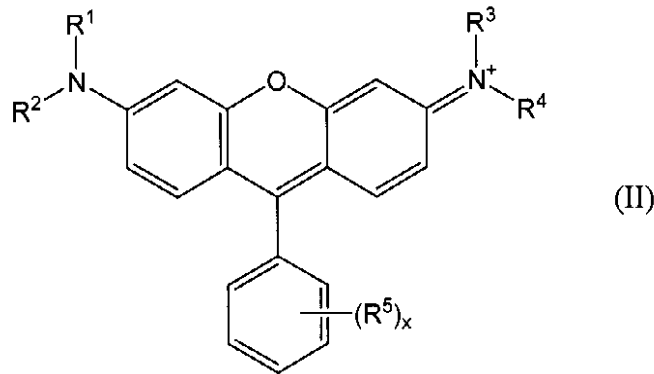
10

20

30

40

## 【化2】



10

(一般式(II)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ がそれぞれ結合して環構造を形成してもよく、 $R^1$ とキサントレン環の5位の炭素原子、 $R^2$ とキサントレン環の7位の炭素原子、 $R^3$ とキサントレン環の4位の炭素原子、又は、 $R^4$ とキサントレン環の2位の炭素原子がそれぞれ結合して環構造を形成してもよい。

上記アリール基、又はヘテロアリール基が有する水素原子が、酸性基又はその塩、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。

$R^5$ は、酸性基又はその塩を表し、 $x$ は0～5の整数である。但し、一般式(II)は、酸性基又はその塩を少なくとも2つ有し、そのうち1つは分子内塩を形成する。) 20

## 【0036】

$R^1$ ～ $R^4$ におけるアルキル基は、中でも、置換基を有していてもよい炭素数1～20の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、炭素数が1～8の直鎖又は分岐のアルキル基であることがより好ましく、更に炭素数が1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であることがより好ましい。アルキル基が有してもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられ、当該アリール基は、更に置換基としてハロゲン原子や、酸性基又はその塩を有していてもよい。

$R^1$ ～ $R^4$ におけるアリール基は、中でも、炭素数6～20の置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基等を有する基がより好ましい。 30

また、 $R^1$ ～ $R^4$ におけるヘテロアリール基は、中でも、炭素数5～20の置換基を有していてもよいヘテロアリール基が好ましく、ヘテロ原子として、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものが好ましい。

アリール基又はヘテロアリール基が有してもよい置換基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、酸性基又はその塩、水酸基、アルコキシ基、ニトリル基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基等が挙げられる。

## 【0037】

$R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ がそれぞれ結合して環構造を形成しているとは、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ がそれぞれ窒素原子を介して環構造を形成していることをいう。環構造は特に限定されないが、例えば5～7員環の含窒素複素環が挙げられ、具体的には、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環等が挙げられる。 40

また、 $R^1$ とキサントレン環の5位の炭素原子、 $R^2$ とキサントレン環の7位の炭素原子、 $R^3$ とキサントレン環の4位の炭素原子、又は、 $R^4$ とキサントレン環の2位の炭素原子が結合して環構造を形成しているとは、 $R^1$ ～ $R^4$ と、キサントレン環の所定位の炭素原子との上記組み合わせがそれぞれ、窒素原子及びキサントレン骨格の一部を介して環構造を形成していることをいう。環構造は特に限定されないが、例えば5～7員環の含窒素複素環が挙げられる。

## 【0038】

前記一般式(II)で表されるローダミン系酸性染料の中でも、特に、 $R^1$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 50

R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、アリール基、又はヘテロアリール基であることが、耐光性、及び耐熱性が向上する点から好ましい。R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> が、それぞれ独立に、アリール基、又はヘテロアリール基である場合には、R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> が結合している窒素原子が有する孤立電子対が、キサントゲン骨格のみならず当該アリール基又はヘテロアリール基とも共鳴することにより、分子がより安定化するからと推定される。

【0039】

酸性基又はその塩の具体例としては、カルボキシ基(-COOH)、カルボキシラト基(-COO<sup>-</sup>)、カルボン酸塩基(-COOM、ここでMは金属原子を表す。)、スルホナト基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)、スルホン酸塩基(-SO<sub>3</sub>M、ここでMは金属原子を表す。)等が挙げられ、中でも、スルホナト基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)、又はスルホン酸塩基(-SO<sub>3</sub>M)の少なくとも1種を有することが好ましい。なお金属原子Mとしては、ナトリウム原子、カリウム原子等が挙げられる。

10

一般式(II)は、酸性基又はその塩を少なくとも2つ有し、そのうち1つは分子内塩を形成するものであるが、中でもxは1~2の正数であることが好ましく、更に1であることが好ましい。

xが1の場合は、R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> の少なくとも1つが酸性基を有することが好ましく、R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> の少なくとも1つが酸性基を有するアリール基であることが更に好ましい。酸性基が1分子内で離れた位置に存在することで、酸性基とカチオン種との反応が効率的に進行する点から好ましい。

【0040】

20

ローダミン系酸性染料の具体例としては、C.I.アシッドレッド50、52、289、388、アシッドバイオレット9、30、アシッドブルー19等が挙げられる。

【0041】

また、ローダミン系酸性染料以外の酸性染料の具体例としては、C.I.アシッドレッド51、87、91、92、93、94、98、C.I.アシッドオレンジ11、C.I.アシッドイエロー73、74等のフルオレセイン系酸性染料等のキサントゲン系酸性染料；

C.I.アシッドバイオレット34、36、39、41、42、43、47、51、63、126、C.I.アシッドブルー25、27、35、40、41、43、45、46、47、49、51、55、56、62、68、69、78、80、81、96、111、124、127、127:1、129、138、145、150、175、183、215、225、230、258、260、264、271、277、281、290、324、344、350、C.I.アシッドグリーン25、27、36、37、38、40、41、42、44、54、95、等のアントラキノン系酸性染料；

30

C.I.アシッドブルー74等のインジゴ系酸性染料；

C.I.アシッドバイオレット15、16、17、19、21、23、24、25、38、49、72、C.I.アシッドブルー1、3、5、7、9、19、22、83、90、93、100、103、104、109、C.I.アシッドグリーン3、5、6、7、8、9、11、15、16、22、50、等のトリアリールメタン系酸性染料；

C.I.アシッドブルー249、C.I.ダイレクトブルー86等のフタロシアニン系酸性染料；

40

C.I.アシッドイエロー11、C.I.アシッドオレンジ7、C.I.アシッドレッド37、180、183、C.I.アシッドブルー29、C.I.ダイレクトレッド28、83、C.I.ダイレクトイエロー12、C.I.ダイレクトオレンジ26、C.I.ダイレクトグリーン59、C.I.リアクティブイエロー2、C.I.リアクティブレッド17、C.I.リアクティブレッド120、C.I.リアクティブブラック5、C.I.モルダントレッド7、C.I.モルダントイエロー5、C.I.モルダントブラック7、C.I.ダイレクトグリーン28等のアゾ系酸性染料；

などが挙げられる。

【0042】

50

(レーキ化剤)

前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤として用いられるジルコニウム化合物としては、特に限定はされないが、例えば、ジクロロオキシジルコニウム、クロロヒドロキシオキシジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム及びこれらの水和物等が挙げられる。

【0043】

本発明において、酸性染料のジルコニウムレーキ色材は、分散性に優れ、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能であるが、これらの効果がより向上する点からは、前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤としては、塩基性多核縮合イオンを形成可能なジルコニウム化合物であることが好ましい。

10

中でも、溶液中で塩基性多核縮合イオンが形成されやすく、レーキ色材の分散性に優れる点から、ジクロロオキシジルコニウム、クロロヒドロキシオキシジルコニウム、及びこれらの水和物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ジクロロオキシジルコニウム及びその水和物が特に好ましい。

【0044】

前記ジルコニウム化合物としては、市販品を用いてもよい。例えば、ジクロロオキシジルコニウムの市販品としては、第一稀元素化学工業(株)製のジルコゾールZC及びジルコゾールZC-2等を挙げることができ、クロロヒドロキシオキシジルコニウムの市販品としては、第一稀元素化学工業(株)製のジルコゾールZC-2等を挙げることができる。

20

【0045】

酸性染料のジルコニウムレーキ色材は、所望の酸性染料と、所望のジルコニウム化合物とを、溶剤中で混合することにより得ることができる。具体的には、例えば、(1)前記酸性染料と前記レーキ化剤となるジルコニウム化合物とが可溶性溶剤に、所望の酸性染料と、所望のジルコニウム化合物とを添加し、必要に応じて加熱又は冷却しながら、攪拌し混合する方法、(2)所望の酸性染料溶液と、所望のジルコニウム化合物を含むレーキ化剤溶液とを別々に調製し、上記染料溶液と、上記レーキ化剤溶液とを必要に応じて加熱又は冷却しながら混合する方法、などが挙げられる。

レーキ化時の加熱温度は、特に限定されないが、溶剤として水を用いる場合には、5～90とすることができる。

30

ローダミン系酸性染料等の酸性染料は、例えば、細田 豊著「新染料化学」技報堂等に記載の合成方法など、公知の方法を参考にして合成してもよく、市販品を用いてもよい。

【0046】

<他の色材>

本発明に用いられる(A)色材は、本発明の効果を損なわない範囲で、色調の制御を目的として、更に他の色材を含有してもよい。他の色材としては、公知の顔料及び染料等が挙げられ、本発明の効果が損なわれない範囲であれば特に限定されず、後述するカラーフィルタ用着色樹脂組成物で用いられる場合と同様とすることができる。

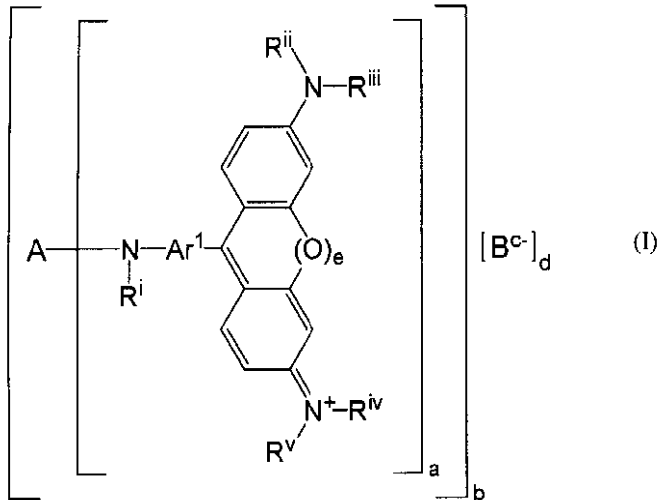
【0047】

本発明においては、前記(A)色材が、更に、下記一般式(I)で表される色材を含むことが、所望の色調に調整しながら、分散性に優れ、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能なカラーフィルタ用着色樹脂組成物を得られる点から好ましい。中でも、高コントラストで、高輝度な塗膜を形成可能な点から、前記ローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材と下記一般式(I)で表される色材とを組み合わせ用いることが好ましい。

40

【0048】

## 【化3】



10

(一般式 (I) 中の各符号は、上述のとおりである。)

## 【0049】

前記一般式 (I) で表される色材のカチオン部は、国際公開第 2012/144521 号公報に記載の一般式 (I) で表される色材のカチオン部と同様であってよい。

前記一般式 (I) における A は、N (窒素原子) と直接結合する炭素原子が結合を有しない a 個の有機基であって、当該有機基は、少なくとも N と直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基、又は当該脂肪族炭化水素基を有する芳香族基を表し、炭素鎖中に O (酸素原子)、S (硫黄原子)、N (窒素原子) が含まれていてもよいものである。N と直接結合する炭素原子が結合を有しないため、カチオン性の発色部位が有する色調や透過率等の色特性は、連結基 A や他の発色部位の影響を受けず、単量体と同様の色を保持することができる。

20

A において、少なくとも N と直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基は、N と直接結合する末端の炭素原子が結合を有しなければ、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、末端以外の炭素原子が不飽和結合を有していてもよく、置換基を有していてもよく、炭素鎖中に、O、S、N が含まれていてもよい。例えば、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、アミド基等が含まれていてもよく、水素原子が更にハロゲン原子等に置換されていてもよい。

30

また、A において上記脂肪族炭化水素基を有する芳香族基は、少なくとも N と直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基を有する、単環又は多環芳香族基が挙げられ、置換基を有していてもよく、O、S、N が含まれる複素環であってもよい。

中でも、骨格の堅牢性の点から、A は、環状の脂肪族炭化水素基又は芳香族基を含むことが好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基としては、中でも、有橋脂環式炭化水素基が、骨格の堅牢性の点から好ましい。有橋脂環式炭化水素基とは、脂肪族環内に橋かけ構造を有し、多環構造を有する多環状脂肪族炭化水素基をいい、例えば、ノルボルナン、ビシクロ [2, 2, 2] オクタン、アダマンタン等が挙げられる。有橋脂環式炭化水素基の中でも、ノルボルナンが好ましい。また、芳香族基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環を含む基が挙げられ、中でも、ベンゼン環を含む基が好ましい。

40

原料入手の容易さの観点から A は 2 ~ 4 個が好ましく、2 ~ 3 個が好ましく、更に 2 個が好ましい。例えば、A が 2 個の有機基の場合、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐、又は環状のアルキレン基や、キシリレン基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を 2 個置換した芳香族基等が挙げられる。

## 【0050】

R<sup>i</sup> ~ R<sup>v</sup> におけるアルキル基は、特に限定されない。例えば、炭素数 1 ~ 20 の直鎖

50

又は分岐状アルキル基等が挙げられ、中でも、炭素数が1～8の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましく、炭素数が1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であることが、製造及び原料調達の容易さの点から、より好ましい。中でも、 $R^i \sim R^v$ におけるアルキル基がエチル基又はメチル基であることが特に好ましい。アルキル基が有してもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、アリール基、ハロゲン原子、水酸基等が挙げられ、置換されたアルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。

$R^i \sim R^v$ におけるアリール基は、特に限定されない。例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アリール基が有してもよい置換基としては、例えばアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

#### 【0051】

$R^{ii}$ と $R^{iii}$ 、 $R^{iv}$ と $R^v$ が結合して環構造を形成しているとは、 $R^{ii}$ と $R^{iii}$ 、 $R^{iv}$ と $R^v$ が窒素原子を介して環構造を形成していることをいう。環構造は特に限定されないが、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環等が挙げられる。

#### 【0052】

中でも、化学的安定性の点から $R^i \sim R^v$ としては、各々独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、又は、 $R^{ii}$ と $R^{iii}$ 、 $R^{iv}$ と $R^v$ が結合してピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成していることが好ましい。

#### 【0053】

$R^i \sim R^v$ はそれぞれ独立に上記構造をとることができるが、中でも、色純度の点から $R^i$ が水素原子であることが好ましく、さらに製造および原料調達の容易さの点から $R^i \sim R^v$ がすべて同一であることがより好ましい。

#### 【0054】

$Ar^1$ における2価の芳香族基は特に限定されない。芳香族基は、炭素環からなる芳香族炭化水素基の他、複素環基であってもよい。芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素としては、ベンゼン環の他、ナフタレン環、テトラリン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の縮合多環芳香族炭化水素；ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、スチルベン等の鎖状多環式炭化水素が挙げられる。当該鎖状多環式炭化水素においては、ジフェニルエーテル等のように鎖状骨格中にO、S、Nを有していてもよい。一方、複素環基における複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール等の5員複素環；ピラン、ピロン、ピリジン、ピロン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン等の6員複素環；ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール、クマリン、ベンゾピロン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン等の縮合多環式複素環が挙げられる。これらの芳香族基は置換基を有していてもよい。

#### 【0055】

芳香族基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

#### 【0056】

$Ar^1$ は炭素数が6～20の芳香族基であることが好ましく、炭素数が10～14の縮合多環式炭素環からなる芳香族基がより好ましい。中でも、構造が単純で原料が安価である点からフェニレン基やナフチレン基であることがより好ましい。

#### 【0057】

1分子内に複数ある $R^i \sim R^v$ 及び $Ar^1$ は、同一であっても異なってもよい。複数ある $R^i \sim R^v$ 及び $Ar^1$ がそれぞれ同一である場合には、発色部位が同一の発色を示すため、発色部位の単体と同様の色が再現でき、色純度の点から好ましい。一方、 $R^i \sim R^v$ 及び $Ar^1$ のうち少なくとも1つを異なる置換基とした場合には、複数種の単量体を混合した色を再現することができ、所望の色に調整することができる。

#### 【0058】

前記一般式(I)で表される色材のアニオン( $B^{c-}$ )は2価以上のポリ酸アニオンである。ポリ酸アニオンとしては、イソポリ酸イオン( $M_m O_n$ )<sup>d-</sup>であってもヘテロポ

10

20

30

40

50

リ酸イオン ( $X_1 M_m O_n$ )<sup>d-</sup> であってもよい。上記イオン式中、Mはポリ原子、Xはヘテロ原子、mはポリ原子の組成比、nは酸素原子の組成比を表す。ポリ原子Mとしては、例えば、Mo、W、V、Ti、Nb等が挙げられる。またヘテロ原子Xとしては、例えば、Si、P、As、S、Fe、Co等が挙げられる。また、一部にNa<sup>+</sup>やH<sup>+</sup>等の対カチオンが含まれていてもよい。

中でも、高輝度で耐熱性や耐光性に優れる点から、タングステン(W)及びモリブデン(Mo)の少なくとも1種を含むポリ酸アニオンであることが好ましく、少なくともタングステンを含み、且つモリブデンを含んでいてもよいポリ酸アニオンであることが、耐熱性の点からより好ましい。

#### 【0059】

タングステン(W)及びモリブデン(Mo)の少なくとも1種を含むポリ酸アニオンとしては、例えば、イソポリ酸である、タングステン酸イオン $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 、モリブデン酸イオン $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ や、ヘテロポリ酸である、リンタングステン酸イオン $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 、ケイタングステン酸イオン $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、リンモリブデン酸イオン $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 、ケイモリブデン酸イオン $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 、リンタングストモリブデン酸イオン $[PW_{12-x}Mo_xO_{40}]^{3-}$  (xは1~11の整数)、 $[P_2W_{18-y}Mo_yO_{62}]^{6-}$  (yは1~17の整数)、ケイタングストモリブデン酸イオン $[SiW_{12-x}Mo_xO_{40}]^{4-}$  (xは1~11の整数)等が挙げられる。タングステン(W)及びモリブデン(Mo)の少なくとも1種を含むポリ酸アニオンとしては、耐熱性の点、及び原料入手の容易さの点から、上記の中でもヘテロポリ酸であることが好ましく、更にP(リン)を含むヘテロポリ酸であることがより好ましい。

#### 【0060】

少なくともタングステン(W)を含むポリ酸アニオンにおいて、タングステンとモリブデンとの含有比は特に限定されないが、特に耐熱性に優れる点から、タングステンとモリブデンとのモル比が100:0~85:15であることが好ましく、100:0~90:10であることがより好ましい。

ポリ酸アニオン(B<sup>c-</sup>)は、上記のポリ酸アニオンを1種単独で、又は2種以上組み合わせる用いることができ、2種以上組み合わせる用いる場合には、ポリ酸アニオン全体におけるタングステンとモリブデンとのモル比が上記範囲内であることが好ましい。

#### 【0061】

前記一般式(I)で表される色材は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に他のカチオンやアニオンを含んだ複塩となってもよい。このようなカチオンの具体例としては、他の塩基性染料のほか、アミノ基、ピリジン基、イミダゾール基などアニオンと塩形成可能な官能基を含んだ有機化合物や、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、銅イオン、鉄イオン等の金属イオンが挙げられる。また、アニオンの具体例としては、他の酸性染料のほか、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオンや、無機酸のアニオン等が挙げられる。上記無機酸のアニオンとしては、

リン酸イオン、硫酸イオン、クロム酸イオン、タングステン酸イオン( $WO_4^{2-}$ )、モリブデン酸イオン( $MoO_4^{2-}$ )等のオキソ酸のアニオン等が挙げられる。

#### 【0062】

本発明に用いられる(A)色材の平均分散粒径としては、カラーフィルタの着色層とした場合に、所望の発色が可能なものであればよく、特に限定されず、分散性に優れ、コントラスト及び輝度を向上し、耐熱性及び耐光性に優れる点から、10~200nmの範囲内であることが好ましく、20~150nmの範囲内であることがより好ましい。(A)色材の平均分散粒径が上記範囲であることにより、本発明のカラーフィルタ用色材分散液を用いて製造された液晶表示装置、発光表示装置を高コントラストで、かつ高品質なものとする事ができる。

色材分散液中の(A)色材の平均分散粒径は、少なくとも溶媒を含有する分散媒体中に

10

20

30

40

50

分散している色材粒子の分散粒径であって、レーザー光散乱粒度分布計により測定されるものである。レーザー光散乱粒度分布計による粒径の測定としては、色材分散液に用いられている溶媒で、色材分散液をレーザー光散乱粒度分布計で測定可能な濃度に適宜希釈（例えば、1000倍など）し、レーザー光散乱粒度分布計（例えば、日機装社製ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150）を用いて動的散乱法により23にて測定することができる。ここでの平均分散粒径は、体積平均粒径である。

#### 【0063】

本発明の色材分散液において、色材の含有量は、特に限定されない。色材の含有量は、分散性及び分散安定性の点から、色材分散液全量に対して3～40質量%、更に5～20質量%の範囲内であることが好ましい。

10

また、本発明の色材分散液において、酸性染料のジルコニウムレーキ色材と、前記一般式(I)で表される色材とを組み合わせる場合の混合比は、所望の色調に調整するために適宜設定すればよく、特に限定されない。カラーフィルタの青色着色層用途の色調整の点からは、酸性染料のジルコニウムレーキ色材と、前記一般式(I)で表される色材の質量比が50:50～1:99であることが好ましく、30:70～5:95であることがより好ましい。

#### 【0064】

##### [(B)分散剤]

本発明の色材分散液において、(A)色材は、(B)分散剤により、溶剤中に分散させて用いられる。(B)分散剤としては、従来、分散剤として用いられているものの中から適宜選択して用いることができる。分散剤の具体例としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できる。界面活性剤の中でも、均一に、微細に分散し得る点から、高分子界面活性剤(高分子分散剤)が好ましい。これらの(B)分散剤は1種で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

#### 【0065】

高分子分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体類；ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸の(共)重合体の(部分)アミン塩、(部分)アンモニウム塩や(部分)アルキルアミン塩類；水酸基含有ポリアクリル酸エステル等の水酸基含有不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体やそれらの変性物；ポリウレタン類；不飽和ポリアミド類；ポリシロキサン類；長鎖ポリアミノアミドリン酸塩類；ポリエチレンイミン誘導体(ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離カルボキシル基含有ポリエステルとの反応により得られるアミドやそれらの塩基)；ポリアリルアミン誘導体(ポリアリルアミンと、遊離のカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物(ポリエステルアミド)の3種の化合物の中から選ばれる1種以上の化合物とを反応させて得られる反応生成物)等が挙げられる。

30

#### 【0066】

このような分散剤の市販品としては、例えば、Disperbyk-2000、2001、BYK-LPN6919、21116(以上、ビックケミー・ジャパン(株)製)、アジスパーPB821、881(味の素(株)製)等を挙げることができる。中でも、耐熱性、電気信頼性、分散性の点から、BYK-LPN6919、21116が好ましい。

40

#### 【0067】

高分子分散剤としては、中でも、上記(A)色材を好適に分散でき、分散安定性が良好である点から、少なくとも下記一般式(IV)で表される構成単位を有した重合体、及び、1分子内に1個以上のウレタン結合(-NH-COO-)を有する化合物からなるウレタン系分散剤よりなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

以下、上記好ましい分散剤について詳細に説明する。

#### 【0068】

<少なくとも下記一般式(III)で表される構成単位を有した重合体>

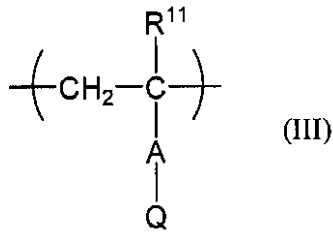
本発明においては(B)分散剤として、少なくとも下記一般式(III)で表される構

50

成単位を有した重合体を好適に用いることができる。

【0069】

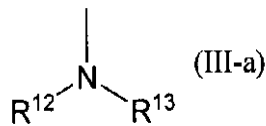
【化4】



(一般式(III)中、 $\text{R}^{11}$ は、水素原子又はメチル基、Aは、直接結合又は2価の連結基、Qは、下記一般式(III-a)で表される基、又は、置換基を有していても良い、塩形成可能な窒素複素環基を表す。)

【0070】

【化5】



(一般式(III-a)中、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ は互いに同一であっても異なっても良い。)

【0071】

一般式(III)において、Aは、直接結合又は2価の連結基である。直接結合とは、Qが連結基を介することなく一般式(III)における炭素原子に直接結合していることを意味する。

Aにおける2価の連結基としては、例えば、炭素原子数1~10のアルキレン基、アリーレン基、-CONH-基、-COO-基、炭素原子数1~10のエーテル基(-R'-OR''-; R'及びR''は、各々独立にアルキレン基)及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

中でも、分散性の点から、一般式(III)におけるAは、直接結合、-CONH-基、又は、-COO-基を含む2価の連結基であることが好ましい。

【0072】

また、これらの分散剤の上記一般式(III)で表される構成単位を任意の割合で下記塩形成剤によって塩形成することによって特に好適に用いることができる。

【0073】

一般式(III)で表される構成単位を有した重合体としては、中でも、WO2011/108495号公報、特開2013-054200号公報、特開2010-237608号公報、特開2011-75661号公報に記載の構造を有するブロック共重合体、及びグラフト共重合体が、色材の分散性及び分散安定性及び樹脂組成物の耐熱性を向上し、高輝度且つ高コントラストな着色層を形成できる点から好ましい。

また、一般式(III)で表される構成単位を有した重合体の市販品としては、BYK-LPN6919等が挙げられる。

【0074】

(塩形成剤)

本発明の好ましい分散剤は、上記一般式(III)で表される構成単位が有する窒素部位の少なくとも一部が塩を形成(以下、塩変性と称することがある。)した重合体である。

本発明においては、塩形成剤を用い、一般式(III)で表される構成単位が有する窒素部位を塩形成することにより、同様に塩形成している色材に対して強く分散剤が吸着す

10

20

30

40

50

ること色材の分散性及び分散安定性が向上する。塩形成剤としては、WO 2011/108495号公報、特開2013-054200号公報に記載の酸性有機リン化合物、有機スルホン酸化合物、4級化剤などを好適に使用できる。特に、塩形成剤が酸性有機リン化合物である場合には、色材の粒子表面に分散剤の酸性有機リン化合物を含む塩形成部位が局在化することで、色材表面がリン酸塩で被覆された状態となるため、活性酸素による色材の染料骨格への攻撃（水素引き抜き）が抑制され、染料骨格を含む色材の耐熱性や耐光性が向上する。このため、酸性有機リン化合物によって塩変性した重合体を分散剤として用いると、本発明に用いられる高透過率の色材（A）が良好に分散した状態で高温加熱時の退色をより抑制できることから、カラーフィルタ製造工程における高温加熱工程を経ても、より高輝度な着色層を形成できる。

10

## 【0075】

<ウレタン系分散剤>

分散剤として好適に用いられるウレタン系分散剤は、1分子内に1個以上のウレタン結合（-NH-COO-）を有する化合物からなる分散剤である。

ウレタン系分散剤を用いることにより、少量で良好な分散が可能となる。分散剤を少量とすることにより、相対的に硬化成分等の配合量を増やすことができ、その結果、耐熱性に優れた着色層を形成することができる。

## 【0076】

本発明においてウレタン系分散剤としては、中でも、（1）1分子中にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート類と、（2）片末端又は両末端に水酸基を有するポリエステル類、及び片末端又は両末端に水酸基を有するポリ（メタ）アクリレート類から選択される1種以上との反応生成物であることが好ましく、更に、（1）1分子中にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート類と、（2）片末端又は両末端に水酸基を有するポリエステル類、及び片末端又は両末端に水酸基を有するポリ（メタ）アクリレート類から選択される1種以上と、（3）同一分子内に活性水素と、塩基性基又は酸性基とを有する化合物との反応生成物であることがより好ましい。

20

## 【0077】

ウレタン系分散剤の市販品としては、Disperbyk-161、162、163、164、167、168、170、171、174、182、183、184、185、BYK-9077（以上、ビッケミー・ジャパン（株）製）、アジスパーPB711（味の素（株）製）、EFKA-46、47、48（EFKA CHEMICALS社製）等を挙げることができる。中でも、耐熱性、電気信頼性、分散性の点から、Disperbyk-161、162、166、170、174が好ましい。

30

## 【0078】

これらの（B）分散剤は1種で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明の色材分散液において、（B）分散剤の含有量は、分散性、分散安定性及び膜物性の点から、通常、色材分散液全量に対して1～50質量%、更に1～20質量%の範囲内であることが、好ましい。

## 【0079】

〔（C）溶剤〕

本発明においては（C）溶剤は、色材分散液乃至後述する着色樹脂組成物中の各成分とは反応せず、これらを溶解乃至分散可能な溶剤の中から、適宜選択して用いることができる。具体的には、アルコール系；エーテルアルコール系；エステル系；ケトン系；エーテルアルコールアセテート系；エーテル系；非プロトン性アミド系；ラクトン系；不飽和炭化水素系；飽和炭化水素系などの有機溶剤が挙げられ、中でも、分散時の溶解性や塗布適性の点からエステル系溶剤を用いることが好ましい。

40

## 【0080】

好ましいエステル系溶剤としては、例えば、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、3-メトキシブチル

50

アセテート、メトキシブチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、シクロヘキサノールアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート、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アセテート等が挙げられる。

中でも、人体への危険性が低いこと、室温付近での揮発性が低いが加熱乾燥性が良い点から、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を用いることが好ましい。この場合には、従来のPGMEAを用いた色材分散組液との切り替えの際にも特別な洗浄工程を必要としないというメリットがある。

これらの溶剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

#### 【0081】

本発明の色材分散液は、(C)溶剤を、色材分散液の全量に対して、通常は45~95質量%、好ましくは60~85質量%の割合で用いて調製する。溶剤が少なすぎると、粘度が上昇し、分散性が低下しやすい。また、溶剤が多すぎると、色材濃度が低下し、カラーフィルタ用着色樹脂組成物を調製後、目標とする色度座標に達成することが困難な場合がある。

#### 【0082】

(その他の成分)

本発明の色材分散液には、本発明の効果が損なわれない限り、更に必要に応じて、分散補助樹脂、その他の成分を配合してもよい。

20

分散補助樹脂としては、例えば後述するバインダー成分で例示されるアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂の立体障害によって色材粒子同士が接触しにくくなり、分散安定化することやその分散安定化効果によって分散剤を減らす効果がある場合がある。

また、その他の成分としては、例えば、濡れ性向上のための界面活性剤、密着性向上のためのシランカップリング剤、消泡剤、ハジキ防止剤、酸化防止剤、凝集防止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

#### 【0083】

本発明の色材分散液は、後述するカラーフィルタ用着色樹脂組成物を調製するための予備調製物として用いられる。すなわち、色材分散液とは、後述の着色樹脂組成物を調製する前段階において予備調製される、(組成物中の色材成分質量)/(組成物中の色材成分以外の固形分質量)比の高い色材分散液である。具体的には、(組成物中の色材成分質量)/(組成物中の色材成分以外の固形分質量)比は通常0.3以上であり、好ましくは0.5以上であり、さらに1.0以上であることがより好ましい。色材分散液と少なくともバインダー成分を混合することにより、分散性に優れた着色樹脂組成物を調製することができる。

30

#### 【0084】

<色材分散液の製造方法>

本発明において、色材分散液の製造方法は、(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤と、所望により用いられる各種添加成分とを含有し、(A)色材が分散剤により溶剤中に均一に分散させ得る方法であればよく、公知の混合手段を用いて混合することにより、調製することができる。

40

#### 【0085】

色材分散液の調製方法としては、(B)分散剤を(C)溶剤に混合、攪拌し、分散剤溶液を調製した後、当該分散剤溶液に、(A)色材と必要に応じてその他の成分を混合し、公知の攪拌機または分散機を用いて分散させることによって分散液を調製することができる。また、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を分散した色材分散液と、その他の色材を分散した色材分散液とを別々に調製し、これらを混合することにより、本発明の色材分散液としてもよい。

#### 【0086】

50

分散処理を行うための分散機としては、2本ロール、3本ロール等のロールミル、ボールミル、振動ボールミル等のボールミル、ペイントコンディショナー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニュラー型ビーズミル等のビーズミルが挙げられる。ビーズミルの好ましい分散条件として、使用するビーズ径は0.03~2.00mmが好ましく、より好ましくは0.10~1.0mmである。

【0087】

具体的には、ビーズ径が比較的大きめな2mmジルコニアビーズで予備分散を行い、更にビーズ径が比較的小さめな0.1mmジルコニアビーズで本分散することが挙げられる。また、分散後、0.5~5.0μmのメンブランフィルターで濾過することが好ましい。

10

【0088】

2. カラーフィルタ用着色樹脂組成物

前記本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液に、(D)バインダー成分を添加することにより、カラーフィルタ用着色樹脂組成物としてもよい。

即ち、(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤と、(D)バインダー成分を含有し、前記(A)色材が、前記酸性染料のジルコニウムレーキ色材のレーキ化剤を含む、カラーフィルタ用着色樹脂組成物とすることができる。本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、色材の分散性に優れ、高輝度且つ高コントラストな着色層を形成することができる。中でも、耐熱性に優れ、高コントラストで、高輝度な着色層を形成可能な点から、前記色材(A)としては、前記ローダミン系酸性染料のジルコニウムレーキ色材と前記一般式(I)で表される色材とを組み合わせる用いることが好ましい。

20

【0089】

当該着色樹脂組成物は、(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤と、(D)バインダー成分とを含有するものであり、必要に応じて他の成分を含有してもよいものである。

以下、このようなカラーフィルタ用着色樹脂組成物について説明するが、(A)色材、(B)分散剤、及び(C)溶剤については、前記本発明に係る色材分散液と同様のものとするため、ここでの説明は省略する。

【0090】

[(D)バインダー成分]

カラーフィルタ用着色樹脂組成物は、成膜性や被塗工面に対する密着性を付与するためにバインダー成分を含有する。塗膜に十分な硬度を付与するために、硬化性バインダー成分を含有することが好ましい。硬化性バインダー成分としては、特に限定されず、従来公知のカラーフィルタの着色層を形成するのに用いられる硬化性バインダー成分を適宜用いることができる。

30

硬化性バインダー成分としては、例えば、可視光線、紫外線、電子線等により重合硬化させることができる光硬化性樹脂を含む光硬化性バインダー成分や、加熱により重合硬化させることができる熱硬化性樹脂を含む熱硬化性バインダー成分を含むものを用いることができる。

【0091】

カラーフィルタ用着色樹脂組成物は、成膜性や被塗工面に対する密着性を付与するためにバインダー成分を含有する。塗膜に十分な硬度を付与するために、硬化性バインダー成分を含有することが好ましい。硬化性バインダー成分としては、特に限定されず、従来公知のカラーフィルタの着色層を形成するのに用いられる硬化性バインダー成分を適宜用いることができる。

40

硬化性バインダー成分としては、例えば、可視光線、紫外線、電子線等により重合硬化させることができる光硬化性樹脂を含む光硬化性バインダー成分や、加熱により重合硬化させることができる熱硬化性樹脂を含む熱硬化性バインダー成分を含むものを用いることができる。

【0092】

前記カラーフィルタ用着色樹脂組成物を、例えばインクジェット方式で用いる場合など

50

、基板上にパターン状に選択的に付着させて着色層を形成可能な場合には、硬化性バインダー成分に現像性は必要がない。この場合、インクジェット方式等でカラーフィルタ着色層を形成する場合に用いられる、公知の熱硬化性バインダー成分や、感光性バインダー成分等を適宜用いることができる。

熱硬化性バインダーとしては、1分子中に熱硬化性官能基を2個以上有する化合物と硬化剤の組み合わせが通常用いられ、更に、熱硬化反応を促進できる触媒を添加しても良い。熱硬化性官能基としては、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、エチレン性不飽和結合等が挙げられる。熱硬化性官能基としてはエポキシ基が好ましく用いられる。熱硬化性バインダー成分の具体例としては、例えば、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載のものを挙げる事ができる。

10

#### 【0093】

一方、着色層を形成する際にフォトリソグラフィー工程を用いる場合には、アルカリ現像性を有する感光性バインダー成分が好適に用いられる。

以下、感光性バインダー成分について説明するが、硬化性バインダー成分はこれらに限定されるものではない。以下に説明する感光性バインダー成分の他に、エポキシ樹脂のような加熱により重合硬化させることができる熱硬化性のバインダー成分を更に用いてもよい。

#### 【0094】

感光性バインダー成分としては、ポジ型感光性バインダー成分とネガ型感光性バインダー成分が挙げられる。ポジ型感光性バインダー成分としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と、感光性付与成分としてo-キノンジアジド基含有化合物とを含んだ系等が挙げられる。

20

#### 【0095】

一方、ネガ型感光性バインダー成分としては、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤を少なくとも含有する系が好適に用いられる。

カラーフィルタ用着色樹脂組成物においては、ネガ型感光性バインダー成分であることが、フォトリソグラフィー法によって既存のプロセスを用いて簡便にパターンを形成できる点から好ましい。

以下、ネガ型感光性バインダー成分を構成する、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤について、具体的に説明する。

30

#### 【0096】

(アルカリ可溶性樹脂)

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は酸性基を有するものであり、バインダー樹脂として作用し、かつパターン形成する際に用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に可溶性である限り、適宜選択して使用することができる。

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂は、酸性基としてカルボキシル基を有する樹脂であることが好ましく、具体的には、カルボキシル基を有するアクリル系共重合体、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、側鎖にカルボキシル基を有するとともに、さらに側鎖にエチレン性不飽和基等の光重合性官能基を有するものである。光重合性官能基を含有することにより形成される硬化膜の膜強度が向上するからである。また、これらアクリル系共重合体、及びエポキシアクリレート樹脂は、2種以上混合して使用してもよい。

40

#### 【0097】

カルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーとエチレン性不飽和モノマーを共重合して得られる。

カルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、更に芳香族炭素環を有する構成単位を含有していてもよい。芳香族炭素環はカラーフィルタ用着色樹脂組成物に塗膜性を付与する成分として機能する。

カルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、更にエステル基を有する構成単位を含有していてもよい。エステル基を有する構成単位は、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の

50

アルカリ可溶性を抑制する成分として機能するだけでなく、溶剤に対する溶解性、さらには溶剤再溶解性を向上させる成分としても機能する。

【0098】

カルボキシル基を有するアクリル系共重合体の具体例としては、例えば、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載のものを挙げることができ、具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のカルボキシル基を有しないモノマーと、(メタ)アクリル酸及びその無水物から選ばれる1種以上とからなるコポリマーを例示できる。また、上記のコポリマーに、例えばグリシジル基、水酸基等の反応性官能基を有するエチレン性不飽和化合物を付加させるなどして、エチレン性不飽和結合を導入したポリマー等も例示できるが、これらに限定されるものではない。

10

これらの中で、コポリマーにグリシジル基又は水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を付加等することにより、エチレン性不飽和結合を導入したポリマー等は、露光時に、後述する多官能性モノマーと重合することが可能となり、着色層がより安定なものとなる点で、特に好適である。

【0099】

カルボキシル基含有共重合体におけるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合割合は、通常、5～50質量%、好ましくは10～40質量%である。この場合、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合割合が5質量%未満では、得られる塗膜のアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、パターン形成が困難になる。また、共重合割合が50質量%を超えると、アルカリ現像液による現像時に、形成されたパターン

20

の基板からの脱落やパターン表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

【0100】

カルボキシル基含有共重合体の好ましい質量平均分子量は、好ましくは1,000～500,000の範囲であり、さらに好ましくは3,000～200,000である。1,000未満では硬化後のバインダー機能が著しく低下し、500,000を超えるとアルカリ現像液による現像時に、パターン形成が困難となる場合がある。なお、質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレン換算値として求める。

【0101】

カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応物を酸無水物と反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート化合物が適している。

30

エポキシ化合物、不飽和基含有モノカルボン酸、及び酸無水物は、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。具体例としては、例えば、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載のもの等が挙げられる。エポキシ化合物、不飽和基含有モノカルボン酸、及び酸無水物は、それぞれ1種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0102】

カラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その含有量としては、着色樹脂組成物に含まれる色材100質量部に対して、通常、10～1000質量部の範囲内、好ましくは20～500質量部の範囲内である。アルカリ可溶性樹脂の含有量が少な過ぎると、十分なアルカリ現像性が得られない場合があり、また、アルカリ可溶性樹脂の含有量が多すぎると色材の割合が相対的に低くなって、十分な着色濃度が得られない場合がある。

40

【0103】

(多官能モノマー)

カラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる多官能モノマーは、後述する光開始剤によって重合可能なものであればよく、特に限定されず、通常、エチレン性不飽和二重結合を2つ以上有する化合物が用いられ、特にアクリロイル基又はメタクリロイル基を

50

2つ以上有する、多官能(メタ)アクリレートであることが好ましい。

このような多官能(メタ)アクリレートとしては、従来公知のものの中から適宜選択して用いればよい。具体例としては、例えば、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載のもの等が挙げられる。

#### 【0104】

これらの多官能(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の着色樹脂組成物に優れた光硬化性(高感度)が要求される場合には、多官能モノマーが、重合可能な二重結合を3つ(三官能)以上有するものであるものが好ましく、3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物が好ましく、具体的には、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トリ(メタ)アクリレートのコハク酸変性物、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートのコハク酸変性物、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、トリ(2-メタリロイルオキシエチル)ホスフェート等が好ましい。

10

カラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる上記多官能モノマーの含有量は、特に制限はないが、上記アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、通常5~500質量部程度、好ましくは20~300質量部の範囲である。多官能モノマーの含有量が上記範囲より少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が溶出する場合があります。また、多官能モノマーの含有量が上記範囲より多いとアルカリ現像性が低下するおそれがある。

20

#### 【0105】

(光開始剤)

カラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる光開始剤としては、特に制限はなく、従来知られている各種光開始剤の中から、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。具体例としては、例えば、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載のもの等が挙げられる。

#### 【0106】

カラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる光開始剤の含有量は、上記多官能モノマー100質量部に対して、通常0.01~100質量部程度、好ましくは5~60質量部である。この含有量が上記範囲より少ないと十分に重合反応を生じさせることができないため、着色層の硬度を十分なものとすることができない場合があります。一方上記範囲より多いと、着色樹脂組成物の固形分中の色材等の含有量が相対的に少なくなり、十分な着色濃度が得られない場合がある。

30

#### 【0107】

<任意添加成分>

カラーフィルタ用着色樹脂組成物には、必要に応じて他の色材や各種添加剤を含むものであってもよい。

#### 【0108】

(他の色材)

色調の制御を目的として必要に応じて他の色材を配合してもよい。他の色材としては、例えば、従来公知の顔料や染料を目的に応じて選択することができ、1種又は2種以上用いることができる。

40

他の色材としては、中でも前記一般式(I)で表される2価以上のカチオンと2価以上のアニオンを含む、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載の色材を用いることが好ましい。

その他の色材の具体例としては、例えば、国際公開第2012/39416号及び国際公開第2012/39417号パンフレットに記載の色材、C.I.ピグメントバイオレット1、C.I.ピグメントバイオレット2、C.I.ピグメントバイオレット3、C.

50

I . ピグメントバイオレット 19、C . I . ピグメントバイオレット 23 ; C . I . ピグメントブルー 1、C . I . ピグメントブルー 15、C . I . ピグメントブルー 15 : 3、C . I . ピグメントブルー 15 : 4、C . I . ピグメントブルー 15 : 6、C . I . ピグメントブルー 60、C . I . ピグメントレッド 81、C . I . ピグメントレッド 82 等の顔料や、アシッドレッド等の染料が挙げられる。

#### 【 0 1 0 9 】

他の色材を用いる場合、その配合量は、特に限定されない。その中でも、他の色材として、前記一般式 ( I ) で表される 2 価以上のカチオンと 2 価以上のアニオンを含む国際公開第 2 0 1 2 / 1 4 4 5 2 1 号パンフレットに記載の色材を用いる場合には、任意の割合で好適に使用できる。

他の色材の配合量としては、本発明の効果が損なわれない範囲で用いることができ、( A ) 色材全量 1 0 0 質量部に対して、他の色材が 9 5 質量部以下であることが好ましく、9 0 質量部以下であることがより好ましい。

#### 【 0 1 1 0 】

( 酸化防止剤 )

カラーフィルタ用着色樹脂組成物は、更に酸化防止剤を含有することが、耐熱性及び耐光性の点から好ましい。酸化防止剤は従来公知のものの中から適宜選択すればよい。酸化防止剤の具体例としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ヒドラジン系酸化防止剤等が挙げられ、耐熱性の点から、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤とは、少なくとも 1 つのフェノール構造を含有し、当該フェノール構造の水酸基の 2 位と 6 位の少なくとも 1 つに炭素原子数 4 以上の置換基が置換されている構造を有する酸化防止剤を意味する。

#### 【 0 1 1 1 】

酸化防止剤を用いる場合、その配合量は、本発明の効果が損なわれない範囲であれば特に限定されない。酸化防止剤の配合量としては、着色樹脂組成物中の全固形分 1 0 0 質量部に対して、酸化防止剤が 0 . 1 ~ 5 . 0 質量部であることが好ましく、0 . 5 ~ 4 . 0 質量部であることがより好ましい。上記下限値以上であれば、耐熱性に優れている。一方、上記上限値以下であれば、着色樹脂組成物を高感度の感光性樹脂組成物とすることができる。

#### 【 0 1 1 2 】

( 他の添加剤 )

添加剤としては、上記酸化防止剤の他、例えば、重合停止剤、連鎖移動剤、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、密着促進剤等などが挙げられる。

界面活性剤及び可塑剤の具体例としては、例えば、国際公開第 2 0 1 2 / 1 4 4 5 2 1 号パンフレットに記載のものが挙げられる。

#### 【 0 1 1 3 】

< 着色樹脂組成物における各成分の配合割合 >

( A ) 色材の合計の含有量は、着色樹脂組成物の固形分全量に対して、3 ~ 6 5 質量%、より好ましくは 4 ~ 5 5 質量%の割合で配合することが好ましい。上記下限値以上であれば、着色樹脂組成物を所定の膜厚 ( 通常は 1 . 0 ~ 5 . 0  $\mu\text{m}$  ) に塗布した際の着色層が十分な色濃度を有する。また、上記上限値以下であれば、分散性及び分散安定性に優れると共に、十分な硬度や、基板との密着性を有する着色層を得ることができる。尚、本発明において固形分は、上述した溶剤以外のもの全てであり、液状の多官能モノマー等も含まれる。

また、( B ) 分散剤の含有量としては、( A ) 色材を均一に分散することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、着色樹脂組成物の固形分全量に対して 3 ~ 7 0 質量%用いることができる。更に、着色樹脂組成物の固形分全量に対して 5 ~ 6 0 質量%の割合で配合するのが好ましく、特に 5 ~ 5 0 質量%の割合で配合するのが好ま

10

20

30

40

50

しい。上記下限値以上であれば、(A)色材の分散性及び分散安定性に優れ、保存安定性に優れている。また、上記上限値以下であれば、現像性が良好なものとなる。

(D)バインダー成分は、これらの合計量が、着色樹脂組成物の固形分全量に対して10~92質量%、好ましくは15~87質量%の割合で配合するのが好ましい。上記下限値以上であれば、十分な硬度や、基板との密着性を有する着色層を得ることができる。また上記上限値以下であれば、現像性に優れたり、熱収縮による微小なシワの発生も抑制される。

また、(C)溶剤の含有量は、着色層を精度良く形成することができる範囲で適宜設定すればよい。該溶剤を含む上記着色樹脂組成物の全量に対して、通常、55~95質量%の範囲内であることが好ましく、中でも、65~88質量%の範囲内であることがより好ましい。上記溶剤の含有量が、上記範囲内であることにより、塗布性に優れたものとする

#### 【0114】

<カラーフィルタ用着色樹脂組成物の製造方法>

カラーフィルタ用着色樹脂組成物の製造方法は、(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤と、(D)バインダー成分と所望により用いられる各種添加成分とを含有し、(A)色材が(B)分散剤より(C)溶剤中に均一に分散させ得る方法であればよく、特に制限されず、公知の混合手段を用いて混合することにより、調製することができる。

当該樹脂組成物の調製方法としては、例えば、(1)前記本発明に係る色材分散液に、(D)バインダー成分と所望により用いられる各種添加成分を混合する方法；(2)(C)溶剤中に、(A)色材と、(B)分散剤と、(D)バインダー成分と、所望により用いられる各種添加成分とを同時に投入し、混合する方法；(3)(C)溶剤中に、(B)分散剤と、(D)バインダー成分と、所望により用いられる各種添加成分とを添加し、混合したのち、(A)色材を加えて混合する方法；などを挙げることができる。

これらの方法の中で、上記(1)の方法が、色材の凝集を効果的に防ぎ、均一に分散させ得る点から好ましい。

#### 【0115】

### 3. カラーフィルタ

本発明に係るカラーフィルタは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、当該着色層の少なくとも1つが、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含むことを特徴とする。

#### 【0116】

このような本発明に係るカラーフィルタについて、図を参照しながら説明する。図1は、本発明のカラーフィルタの一例を示す概略断面図である。図1によれば、本発明のカラーフィルタ10は、透明基板1と、遮光部2と、着色層3とを有している。

#### 【0117】

(着色層)

本発明のカラーフィルタに用いられる着色層は、少なくとも1つが、少なくとも酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含む着色層である。

着色層は、通常、後述する透明基板上の遮光部の開口部に形成され、通常3色以上の着色パターンから構成される。

また、当該着色層の配列としては、特に限定されず、例えば、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等の一般的な配列とすることができる。また、着色層の幅、面積等は任意に設定することができる。

当該着色層の厚みは、塗布方法、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の固形分濃度や粘度等を調整することにより、適宜制御されるが、通常、1~5 μmの範囲であることが好ましい。

#### 【0118】

当該着色層は、例えば、前記カラーフィルタ用着色樹脂組成物が感光性樹脂組成物の場合、下記の方法により形成することができる。本発明のカラーフィルタに用いられる前記

酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含む着色層は、前述した(A)色材と、(B)分散剤と、(C)溶剤と、(D)バインダー成分を含有し、前記(A)色材が、酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含む、カラーフィルタ用着色樹脂組成物を用いて形成されることが好ましく、当該カラーフィルタ用着色樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。

まず、カラーフィルタ用着色樹脂組成物を、スプレーコート法、ディップコート法、バーコート法、コーンコート法、スピコート法などの塗布手段を用いて後述する透明基板上に塗布して、ウェット塗膜を形成させる。

次いで、ホットプレートやオープンなどを用いて、該ウェット塗膜を乾燥させたのち、これに、所定のパターンのマスクを介して露光し、アルカリ可溶性樹脂及び多官能モノマー等を光重合反応させて、感光性の塗膜とする。露光に使用される光源としては、例えば  
10 低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどの紫外線、電子線等が挙げられる。露光量は、使用する光源や塗膜の厚みなどによって適宜調整される。

また、露光後に重合反応を促進させるために、加熱処理を行ってもよい。加熱条件は、使用するカラーフィルタ用着色樹脂組成物中の各成分の配合割合や、塗膜の厚み等によって適宜選択される。

#### 【0119】

次に、現像液を用いて現像処理し、未露光部分を溶解、除去することにより、所望のパターンで塗膜が形成される。現像液としては、通常、水や水溶性溶剤にアルカリを溶解させた溶液が用いられる。このアルカリ溶液には、界面活性剤などを適量添加してもよい。また、現像方法は一般的な方法を採用することができる。  
20

現像処理後は、通常、現像液の洗浄、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の硬化塗膜の乾燥が行われ、着色層が形成される。なお、現像処理後に、塗膜を十分に硬化させるために加熱処理を行ってもよい。加熱条件としては特に限定はなく、塗膜の用途に応じて適宜選択される。

#### 【0120】

(遮光部)

本発明のカラーフィルタにおける遮光部は、後述する透明基板上にパターン状に形成されるものであって、一般的なカラーフィルタに遮光部として用いられるものと同様とすることができる。

当該遮光部のパターン形状としては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、マトリクス状等の形状が挙げられる。この遮光部としては、例えば、黒色顔料をバインダー樹脂中に分散又は溶解させたものや、クロム、酸化クロム等の金属薄膜等が挙げられる。この金属薄膜は、 $CrO_x$ 膜(xは任意の数)及びCr膜が2層積層されたものであってもよく、また、より反射率を低減させた $CrO_x$ 膜(xは任意の数)、 $CrN_y$ 膜(yは任意の数)及びCr膜が3層積層されたものであってもよい。  
30

当該遮光部が黒色色材をバインダー樹脂中に分散又は溶解させたものである場合、この遮光部の形成方法としては、遮光部をパターンニングすることができる方法であればよく、特に限定されず、例えば、遮光部用着色樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ法、印刷法、インクジェット法等を挙げることができる。  
40

#### 【0121】

遮光部の膜厚としては、金属薄膜の場合は0.2~0.4 $\mu m$ 程度で設定され、黒色色材をバインダー樹脂中に分散又は溶解させたものである場合は0.5~2 $\mu m$ 程度で設定される。

#### 【0122】

(透明基板)

本発明のカラーフィルタにおける透明基板としては、可視光に対して透明な基材であればよく、特に限定されず、一般的なカラーフィルタに用いられる透明基板を使用することができる。具体的には、石英ガラス、無アルカリガラス、合成石英板等の可撓性のない透明なリジッド材、あるいは、透明樹脂フィルム、光学用樹脂板、フレキシブルガラス等の可撓性やフレキシブル性を有する透明なフレキシブル材が挙げられる。  
50

当該透明基板の厚みは、特に限定されるものではないが、本発明のカラーフィルタの用途に応じて、例えば100 $\mu$ m~1mm程度のもを使用することができる。

なお、本発明のカラーフィルタは、上記透明基板、遮光部及び着色層以外にも、例えば、オーバーコート層や透明電極層、さらには配向膜や柱状スペーサ等が形成されたものであってもよい。

#### 【0123】

#### 4．液晶表示装置

本発明の液晶表示装置は、前述した本発明に係るカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする。

このような本発明の液晶表示装置について、図を参照しながら説明する。図2は、本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。図2に例示するように本発明の液晶表示装置40は、カラーフィルタ10と、TFTアレイ基板等を有する対向基板20と、上記カラーフィルタ10と上記対向基板20との間に形成された液晶層30とを有している。

なお、本発明の液晶表示装置は、この図2に示される構成に限定されるものではなく、一般的にカラーフィルタが用いられた液晶表示装置として公知の構成とすることができる。

#### 【0124】

本発明の液晶表示装置の駆動方式としては、特に限定はなく一般的に液晶表示装置に用いられている駆動方式を採用することができる。このような駆動方式としては、例えば、TN方式、IPS方式、OCB方式、及びMVA方式等を挙げることができる。本発明においてはこれらのいずれの方式であっても好適に用いることができる。

また、対向基板としては、本発明の液晶表示装置の駆動方式等に応じて適宜選択して用いることができる。

さらに、液晶層を構成する液晶としては、本発明の液晶表示装置の駆動方式等に応じて、誘電異方性の異なる各種液晶、及びこれらの混合物を用いることができる。

#### 【0125】

液晶層の形成方法としては、一般に液晶セルの作製方法として用いられる方法を使用することができ、例えば、真空注入方式や液晶滴下方式等が挙げられる。

真空注入方式では、例えば、あらかじめカラーフィルタ及び対向基板を用いて液晶セルを作製し、液晶を加温することにより等方性液体とし、キャピラリー効果を利用して液晶セルに液晶を等方性液体の状態に注入し、接着剤で封止することにより液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。

また液晶滴下方式では、例えば、カラーフィルタの周縁にシール剤を塗布し、このカラーフィルタを液晶が等方相になる温度まで加熱し、ディスペンサー等を用いて液晶を等方性液体の状態に滴下し、カラーフィルタ及び対向基板を減圧下で重ね合わせ、シール剤を介して接着させることにより、液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。

#### 【0126】

#### 5．発光表示装置

本発明に係る発光表示装置は、前述した本発明に係るカラーフィルタと、発光体とを有することを特徴とする。本発明に係る発光表示装置としては、例えば前記発光体として有機発光体を有する有機発光表示装置が挙げられる。発光体は有機発光体に限定されず、無機発光体も適宜使用できる。

このような本発明の発光表示装置について、図を参照しながら説明する。図3は、本発明の発光表示装置の一例を示す概略図である。図3に例示するように本発明の発光表示装置100は、カラーフィルタ10と、発光体80とを有している。カラーフィルタ10と、発光体80との間に、有機保護層50や無機酸化膜60を有していても良い。

#### 【0127】

発光体80の積層方法としては、例えば、カラーフィルタ上面へ透明陽極71、正孔注

10

20

30

40

50

入層 72、正孔輸送層 73、発光層 74、電子注入層 75、および陰極 76 を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した発光体 80 を無機酸化膜 60 上に貼り合わせる方法などが挙げられる。発光体 80 における、透明陽極 71、正孔注入層 72、正孔輸送層 73、発光層 74、電子注入層 75、および陰極 76、その他の構成は、公知のものを適宜用いることができる。このようにして作製された発光表示装置 100 は、例えば、パッシブ駆動方式の有機 EL ディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機 EL ディスプレイにも適用可能である。

なお、本発明の発光表示装置は、この図 3 に示される構成の発光表示装置に限定されるものではなく、一般的にカラーフィルタが用いられた発光表示装置として公知の構成とすることができる。

10

#### 【実施例】

#### 【0128】

以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。

#### (合成例 1：ジルコニウムレーキ色材 A1 の合成)

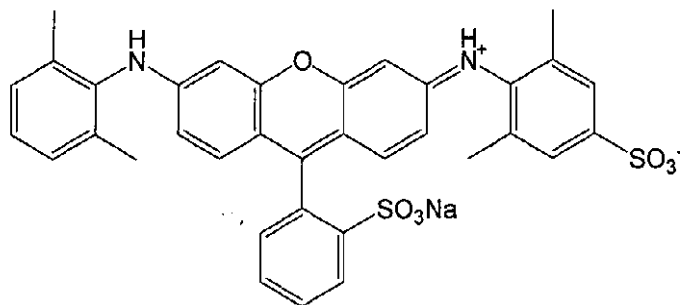
Acid Red 289 (東京化成社製、ローダミン系酸性染料(下記化学式(1))) 5.00 g を水 166 ml に加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-20 (第一稀元素化学社製) 5.00 g を水 200 ml に入れ、常温で攪拌し、ジクロロオキシジルコニウム水溶液を調製した。調製したジクロロオキシジルコニウム水溶液を、15 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに 80 で 1 時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材 A1 7.67 g を得た。

20

#### 【0129】

#### 【化 6】

#### 化学式 (1)



30

#### 【0130】

#### (合成例 2：ジルコニウムレーキ色材 A2 の合成)

Acid Red 289 (東京化成社製、ローダミン系酸性染料(上記化学式(1))) 5.00 g を水 166 ml に加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-2 (第一稀元素化学社製) 5.50 g を水 200 ml に入れ、常温で攪拌し、クロロヒドロキシオキシジルコニウム水溶液を調製した。調製したクロロヒドロキシオキシジルコニウム水溶液を、15 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに 80 で 1 時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材 A2 7.65 g を得た。

40

#### 【0131】

#### (合成例 3：ジルコニウムレーキ色材 A3 の合成)

Acid Red 289 (東京化成社製、ローダミン系酸性染料(上記化学式(1))) 5.00 g を水 166 ml に加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。オキシ塩化ジルコニウム八水和物(和光純薬製) 2.50 g を水 200 ml に入れ、常温で攪拌し、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を調製した。調製したオキシ塩化ジルコニウムを、15 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに 80 で 1 時間攪拌した。生成した沈殿物を濾

50

取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材 A 3 6.24 g を得た。

【0132】

(合成例4：ジルコニウムレーキ色材Bの合成)

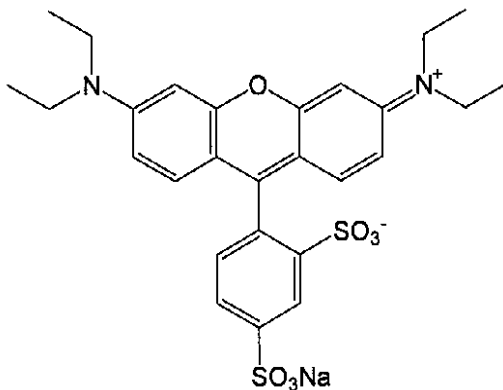
Acid Red 52 (東京化成社製、ローダミン系酸性染料(下記化学式(2))) 5.00 g を水 166 ml に加え、常温で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-20 (第一稀元素化学社製) 6.00 g を水 200 ml に入れ、常温で攪拌し、ジクロロオキソジルコニウム水溶液を調製した。調製したジクロロオキソジルコニウム水溶液を、15 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに常温で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材 B 3.01 g を得た。

10

【0133】

【化7】

化学式(2)



20

【0134】

(合成例5：ジルコニウムレーキ色材Cの合成)

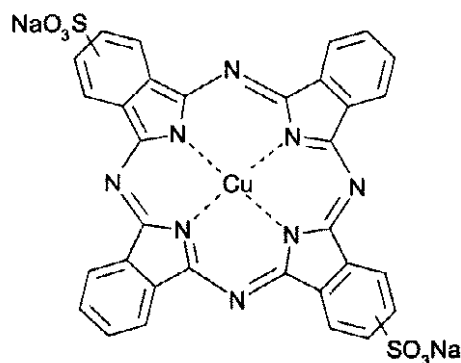
Direct blue 86 (東京化成社製、フタロシアニン系酸性染料(下記化学式(3))) 5.00 g を水 166 ml に加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-20 (第一稀元素化学社製) 9.00 g を水 200 ml に入れ、常温で攪拌し、ジクロロオキソジルコニウム水溶液を調製した。調製したジクロロオキソジルコニウム水溶液を、15 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材 C 4.33 g を得た。

30

【0135】

【化8】

化学式(3)



40

【0136】

(合成例6：ジルコニウムレーキ色材Dの合成)

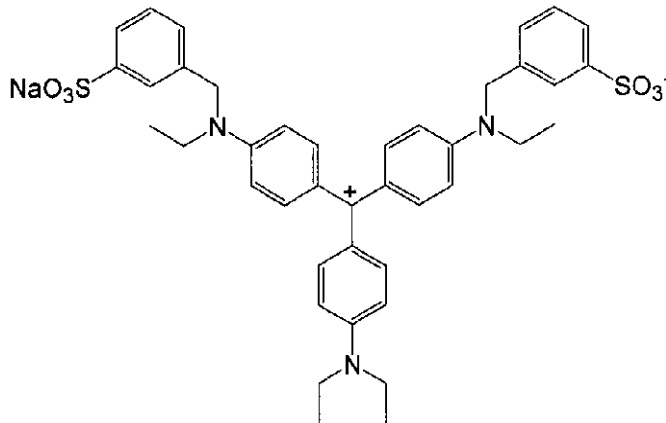
50

Acid violet 17 (Sigma-Aldrich社製、トリアリールメタン系酸性染料(下記化学式(4))) 5.00 gを水166 mlに加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-20 (第一稀元素化学社製) 5.00 gを水200 mlに入れ、常温で攪拌し、ジクロロオキシジルコニウム水溶液を調製した。調製したジクロロオキシジルコニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材D 2.40 gを得た。

【0137】

【化9】

化学式(4)



10

20

【0138】

(合成例7: ジルコニウムレーキ色材Eの合成)

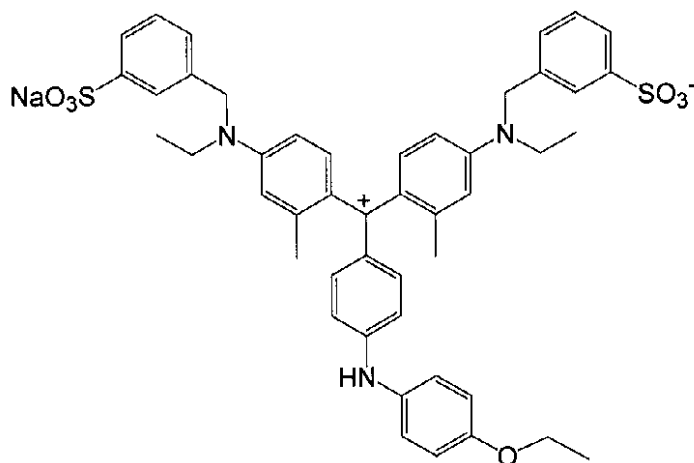
Acid Blue 90 (東京化成社製、トリアリールメタン系酸性染料(下記化学式(5))) 5.00 gを水166 mlに加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-20 (第一稀元素化学社製) 2.50 gを水200 mlに入れ、常温で攪拌し、ジクロロオキシジルコニウム水溶液を調製した。調製したジクロロオキシジルコニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材E 5.08 gを得た。

30

【0139】

【化10】

化学式(5)



40

【0140】

(合成例8: ジルコニウムレーキ色材Fの合成)

Acid red 183 (Sigma-Aldrich社製、アゾ系酸性染料(下記

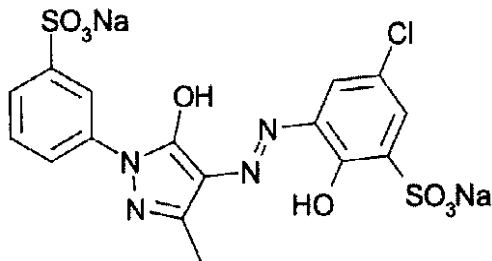
50

化学式(6)) 5.00 g を水 166 ml に加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。ZC-20 (第一稀元素化学社製) 5.00 g を水 200 ml に入れ、常温で攪拌し、ジクロロオキソジルコニウム水溶液を調製した。調製したジクロロオキソジルコニウム水溶液を、15 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに 80 で 1 時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してジルコニウムレーキ色材 F 2.22 g を得た。

【0141】

【化11】

化学式(6)



10

【0142】

(合成例 9 : 青色レーキ色材 の合成)

20

(1) 中間体 1 の合成

国際公開第 2012/144521 号に記載の中間体 3 及び中間体 4 の製造方法を参照して、下記化学式(7)で示される中間体 1 を 15.9 g 得た。

得られた化合物は、下記の分析結果より目的の化合物であることを確認した。

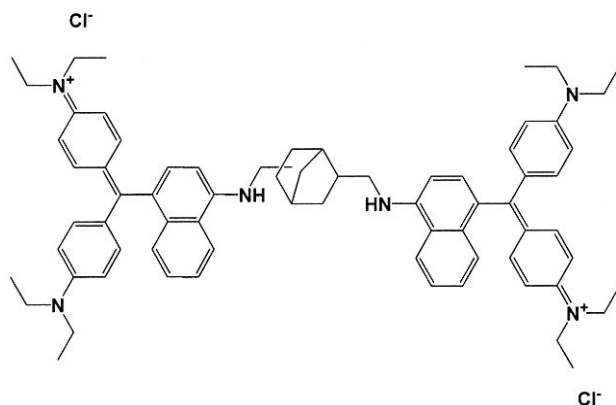
- ・MS (ESI) (m/z) : 511 (+)、2 価
- ・元素分析値 : CHN 実測値 (78.13%、7.48%、7.78%) ; 理論値 (78.06%、7.75%、7.69%)

【0143】

【化12】

化学式(7)

30



40

化学式(7)

【0144】

(2) 青色レーキ色材 の合成

前記中間体 1 5.00 g (4.58 mmol) を水 300 ml に加え、90 で溶解させ中間体 1 溶液とした。次に日本無機化学工業製リンタングステン酸・n水和物 H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]・nH<sub>2</sub>O (n=30) 10.44 g (3.05 mmol) を水 100 ml に入れ、90 で攪拌し、リンタングステン酸水溶液を調製した。先の中間体 1 溶液に調製したリンタングステン酸水溶液を 90 で混合し、生成した沈殿物を濾取し、

50

水で洗浄した。得られたケーキを乾燥して下記化学式(8)で表される青色レーキ色材を13.25g(収率98%)を得た。

得られた化合物は、下記の分析結果より目的の化合物であることを確認した。(モル比W/Mo=100/0)

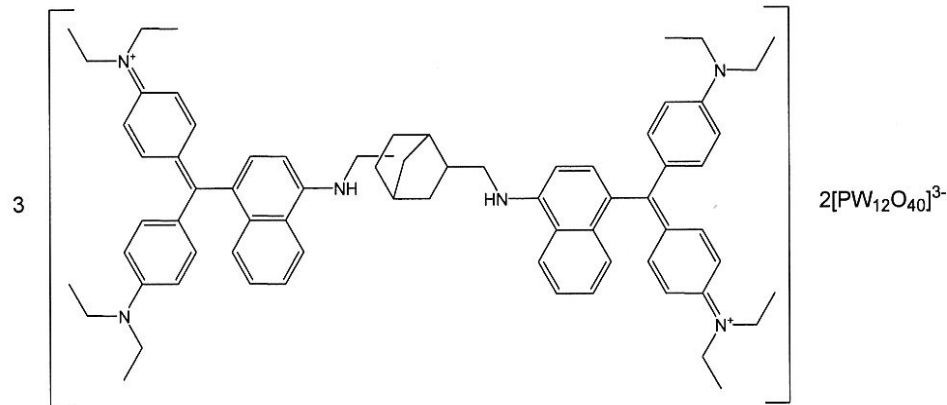
・MS(ESI)(m/z):510(+),2価

・元素分析値:CHN実測値(41.55%,5.34%,4.32%);理論値(41.66%,5.17%,4.11%)

【0145】

【化13】

化学式(8)



【0146】

(比較合成例1:アルミニウムレーキ色材Aの合成)

Acid Red 289(東京化成社製、ローダミン系酸性染料(上記化学式(1)))5.00gを水166mlに加え、80で溶解させ、染料溶液を調製した。塩化アルミニウム(III)六水和物(関東化学社製)0.60gを水200mlに入れ、常温で攪拌し、塩化アルミニウム水溶液を調製した。調製した塩化アルミニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してアルミニウムレーキ色材A 3.15gを得た。

【0147】

(比較合成例2:アルミニウムレーキ色材Bの合成)

Acid Red 52(東京化成社製、ローダミン系酸性染料(上記化学式(2)))5.00gを水166mlに加え、常温で溶解させ、染料溶液を調製した。塩化アルミニウム(III)六水和物(関東化学社製)0.90gを水200mlに入れ、常温で攪拌し、塩化アルミニウム水溶液を調製した。調製した塩化アルミニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに常温で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してアルミニウムレーキ色材B 0.75gを得た。

【0148】

(比較合成例3:アルミニウムレーキ色材Cの合成)

Direct blue 86(東京化成社製、フタロシアニン系酸性染料(上記化学式(3)))5.00gを水166mlに加え、80で溶解させ、染料溶液を調製した。塩化アルミニウム(III)六水和物(関東化学社製)1.86gを水200mlに入れ、常温で攪拌し、塩化アルミニウム水溶液を調製した。調製した塩化アルミニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してアルミニウムレーキ色材C 2.98gを得た。

【0149】

(比較合成例4:アルミニウムレーキ色材Dの合成)

10

20

30

40

50

Acid violet 17 (Sigma-Aldrich社製、トリアリールメタン系酸性染料(上記化学式(4))) 5.00 gを水166 mlに加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。塩化アルミニウム(III)六水和物(関東化学社製) 0.79 gを水200 mlに入れ、常温で攪拌し、塩化アルミニウム水溶液を調製した。調製した塩化アルミニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してアルミニウムレーキ色材D 0.88 gを得た。

【0150】

(比較合成例5:アルミニウムレーキ色材Eの合成)

Acid blue 90 (東京化成社製、トリアリールメタン系酸性染料(上記化学式(5))) 5.00 gを水166 mlに加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。塩化アルミニウム(III)六水和物(関東化学社製) 0.47 gを水200 mlに入れ、常温で攪拌し、塩化アルミニウム水溶液を調製した。調製した塩化アルミニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してアルミニウムレーキ色材E 3.35 gを得た。

【0151】

(比較合成例6:アルミニウムレーキ色材Fの合成)

Acid red 183 (Sigma-Aldrich社製、アゾ系酸性染料(上記化学式(6))) 5.00 gを水166 mlに加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。塩化アルミニウム(III)六水和物(関東化学社製) 1.51 gを水200 mlに入れ、常温で攪拌し、塩化アルミニウム水溶液を調製した。調製した塩化アルミニウム水溶液を、15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに80 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してアルミニウムレーキ色材F 0.80 gを得た。

【0152】

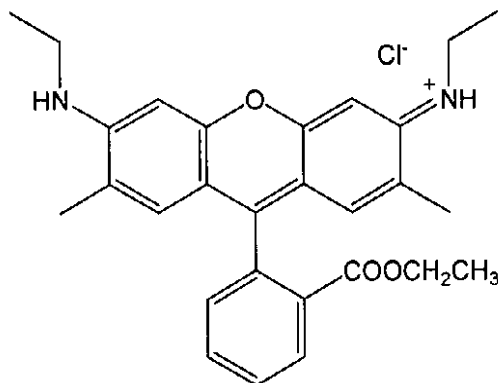
(比較合成例7:リンタングステン酸レーキ色材Aの合成)

ローダミン6G (東京化成社製、ローダミン系塩基性染料(下記化学式(9))) 5.00 gを水500 mlに加え、90 で溶解させ、染料溶液を調製した。リンタングステン酸・n水和物  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  ( $n=30$ ) (日本無機化学工業社製) 11.90 gを水200 mlに入れ、90 で攪拌し、リンタングステン酸水溶液を調製し、90 で15分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに90 で1時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥してリンタングステン酸レーキ色材Aを13.45 gを得た。

【0153】

【化14】

化学式(9)



【0154】

(比較合成例8:四級アンモニウム塩造塩色材Aの合成)

Acid Red 289 (東京化成社製、ローダミン系酸性染料(上記化学式(1)) ) 5.00 g を水 500 ml に加え、80 で溶解させ、染料溶液を調製した。アークード 2 HP フレーク (ライオンアクゾ社製、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリド、有効固形分 95.5%) 4.99 g をイソプロピルアルコール 85 g に入れて溶解させ、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリド溶液を調製した。染料溶液を氷浴で 5 まで冷却し、調製したジメチルジステアリルアンモニウムクロリド溶液を、5 で 25 分かけて前記染料溶液に滴下し、さらに 5 で 1 時間攪拌した。生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄した。得られたケーキを乾燥して、四級アンモニウム塩造塩色材 A 9.07 g を得た。

#### 【0155】

(合成例 10: バインダー樹脂 A の合成)

冷却管、添加用ポート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた反応器に、溶剤としてジエチレングリコールエチルメチルエーテル(略称 EMDG) 130 質量部を仕込み、窒素雰囲気下で 90 に昇温した後、メタクリル酸メチル 32 質量部、メタクリル酸シクロヘキシル 22 質量部、メタクリル酸 24 質量部、開始剤として AIBN 2.0 質量部および連鎖移動剤として n-ドデシルメルカプタン 4.5 質量部を含む混合物を 1.5 時間かけて連続的に滴下した。

その後、合成温度を保持して反応を続け、滴下終了から 2 時間後に重合禁止剤として、p-メトキシフェノール 0.05 質量部を添加した。

次に、空気を吹き込みながら、メタクリル酸グリシジル 22 質量部を添加して、110 に昇温した後、トリエチルアミン 0.2 質量部を添加して 110 で 15 時間付加反応させ、バインダー樹脂 A (固形分 44 質量%) を得た。

得られたバインダー樹脂 A は、質量平均分子量 (Mw) 8500、数平均分子量 (Mn) 4200、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.02、酸価 85 mg KOH/g であった。

#### 【0156】

(調製例 1: 塩型ブロックポリマー分散剤 A 溶液の調製)

反応器に、PGMEA 60.74 質量部、3級アミノ基を含むブロック共重合体(商品名: BYK-LPN6919、ビックケミー社製)(アミン価 120 mg KOH/g、固形分 60 質量%) 35.64 質量部(有効固形分 21.38 質量部)をそれぞれ溶解させ、フェニルホスホン酸(「PPA」日産化学製)を 3.62 質量部(ブロック共重合体の 3級アミノ基に対して 0.5 モル当量)を加え、40 で 30 分攪拌することで塩型ブロックポリマー分散剤 A 溶液(固形分 25 質量%)を調製した。

#### 【0157】

(調製例 2: バインダー組成物 A の調製)

PGMEA 39.64 質量部、合成例 10 のバインダー樹脂 A (固形分 44 質量%) 36.36 質量部、5~6 官能アクリレートモノマー(商品名: アロニックス M403、東亜合成社製) 16.00 質量部、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン(商品名: イルガキュア 907、BAS F社製) 6.00 質量部、2,4ジエチルチオキサントン(商品名: カヤキュア-DETX-S、日本化薬社製) 2.00 質量部を混合することでバインダー組成物 A (固形分 40 質量%) を調製した。

#### 【0158】

(調製例 3: バインダー組成物 B の調製)

シクロヘキサノン 39.64 質量部、合成例 10 のバインダー樹脂 A (固形分 44 質量%) 36.36 質量部、5~6 官能アクリレートモノマー(商品名: アロニックス M403、東亜合成社製) 16.00 質量部、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン(商品名: イルガキュア 907、BAS F社製) 6.00 質量部、2,4ジエチルチオキサントン(商品名: カヤキュア-DETX-S、日本化薬社製) 2.00 質量部を混合することでバインダー組成物 B (固形分 40 質量%) を調製した。

10

20

30

40

50

## 【0159】

(実施例1)

(1) 色材分散液A1の調製

合成例1のジルコニウムレーキ色材A1 5.00質量部、調製例1で調製した塩型ブロックポリマー分散剤A溶液を36.00質量部(有効固形分9.00質量部)、PGMEA 59.00質量部を混合し、ペイントシェーカー(浅田鉄工製)にて予備分散として2mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで6時間分散し、色材分散液A1を得た。

## 【0160】

(2) 着色樹脂組成物A1の調製

上記(1)で得られた色材分散液A 70.98質量部、調製例2で得られたバインダー組成物A 18.16質量部、PGMEA 10.42質量部、界面活性剤R08MH(DIC社製)0.04質量部、シランカップリング剤KBM503(信越シリコン社製)0.40質量部を添加混合し、加圧濾過を行って、着色樹脂組成物A1を得た。

10

## 【0161】

(実施例2)

(1) 色材分散液A2の調製

実施例1の(1)において、ジルコニウムレーキ色材A1を合成例2のジルコニウムレーキ色材A2に変更し、本分散の分散時間を12時間に变えたこと以外は、実施例1の(1)と同様にして色材分散液A2を調製した。

20

## 【0162】

(2) 着色樹脂組成物A2の調製

実施例1の(2)において、色材分散液A1の代わりに、上記により得られた色材分散液A2を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして、着色樹脂組成物A2を得た。

## 【0163】

(実施例3)

(1) 色材分散液A3の調製

実施例1の(1)において、ジルコニウムレーキ色材A1を合成例3のジルコニウムレーキ色材A3に変更したこと以外は、実施例1の(1)と同様にして色材分散液A3を調製した。

30

## 【0164】

(2) 着色樹脂組成物A3の調製

実施例1の(2)において、色材分散液A1の代わりに、上記により得られた色材分散液A3を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして、着色樹脂組成物A3を得た。

## 【0165】

(比較例1~4)

(1-1) 比較色材分散液A1、A3、A4の調製

実施例1の(1)において、ジルコニウムレーキ色材A1を比較合成例1、7、8のアルミニウムレーキ色材A、リンタンゲステン酸レーキ色材A、四級アンモニウム塩造塩色材Aに変更したこと以外は、実施例1の(1)と同様にして比較色材分散液A1、A3、A4を調製した。

40

(1-2) 比較色材分散液A2の調製

実施例1の(1)において、ジルコニウムレーキ色材A1を比較合成例1のアルミニウムレーキ色材Aに変更し、本分散の分散時間を12時間に变えたこと以外は、実施例1の(1)と同様にして比較色材分散液A2を調製した。

## 【0166】

(2) 比較着色樹脂組成物A1~A4の調製

実施例1の(2)において、色材分散液A1の代わりに、上記により得られた比較色材分散液A1~A4を用いた以外は実施例1の(2)と同様にして、比較着色樹脂組成物A1~A4を得た。

50

## 【 0 1 6 7 】

( 比較例 5 )

( 1 ) 比較色材溶液 A 5 の調製

比較合成例 8 の四級アンモニウム塩造塩色材 A 5 . 0 0 質量部、合成例 9 のバインダー樹脂 A 2 0 . 4 5 質量部 ( 有効固形分 9 . 0 0 質量部 )、シクロヘキサノン 7 4 . 5 5 質量部を混合攪拌することで、四級アンモニウム塩造塩色材 A が溶解した比較色材溶液 A 5 を調整した。

( 3 ) 比較着色樹脂組成物 A 5 の調製

上記 ( 1 ) で得られた比較色材溶液 A 5 7 0 . 9 8 質量部、調製例 3 で得られたバインダー組成物 B 1 8 . 1 6 質量部、シクロヘキサノン 1 0 . 4 2 質量部、界面活性剤 R 0 8 M H ( D I C 社製 ) 0 . 0 4 質量部、シランカップリング剤 K B M 5 0 3 ( 信越シリコーン社製 ) 0 . 4 0 質量部を添加混合し、加圧濾過を行って、比較着色樹脂組成物 A 5 を得た。

10

## 【 0 1 6 8 】

( 実施例 4 ~ 8 )

( 1 ) 色材分散液 B ~ F の調製

実施例 1 の ( 1 ) において、ジルコニウムレーキ色材 A 1 を合成例 4 ~ 8 のジルコニウムレーキ色材 B ~ F に変更したこと以外は、実施例 1 の ( 1 ) と同様にして色材分散液 B ~ F を調製した。

## 【 0 1 6 9 】

20

( 2 ) 着色樹脂組成物 B ~ F の調製

実施例 1 の ( 2 ) において、色材分散液 A 1 の代わりに、上記により得られた色材分散液 B ~ F を用いた以外は実施例 1 の ( 2 ) と同様にして、着色樹脂組成物 B ~ F を得た。

## 【 0 1 7 0 】

( 比較例 6 ~ 1 0 )

( 1 ) 比較色材分散液 B ~ F の調製

実施例 1 の ( 1 ) において、ジルコニウムレーキ色材 A 1 を比較合成例 2 ~ 6 のアルミニウムレーキ色材 B ~ F に変更したこと以外は、実施例 1 の ( 1 ) と同様にして比較色材分散液 B ~ F を調製した。

## 【 0 1 7 1 】

30

( 2 ) 比較着色樹脂組成物 B ~ F の調製

実施例 1 の ( 2 ) において、色材分散液 A 1 の代わりに、上記により得られた比較色材分散液 B ~ F を用いた以外は実施例 1 の ( 2 ) と同様にして、比較着色樹脂組成物 B ~ F を得た。

## 【 0 1 7 2 】

( 実施例 9 )

( 1 ) 青色色材分散液 A の調製

色材成分として、合成例 9 の青色レーキ色材 1 2 . 0 3 質量部と合成例 1 のジルコニウムレーキ色材 A 1 0 . 9 7 質量部、調製例 1 で調製した塩型ブロックポリマー分散剤 A 溶液を 1 8 . 2 0 質量部 ( 有効固形分 4 . 5 5 質量部 )、合成例 1 0 のバインダー樹脂 A 1 3 . 3 0 質量部 ( 有効固形分 5 . 8 5 質量部 )、P G M E A 5 5 . 5 0 質量部を混合し、ペイントシェーカー ( 浅田鉄工製 ) にて予備分散として 2 m m ジルコニアビーズで 1 時間、さらに本分散として 0 . 1 m m ジルコニアビーズで 6 時間分散し、青色色材分散液 A を得た。

40

## 【 0 1 7 3 】

( 2 ) 青色着色樹脂組成物 A の調製

上記 ( 1 ) で得られた青色色材分散液 A 2 7 . 3 0 質量部、調製例 2 で得られたバインダー組成物 A 2 7 . 0 3 質量部、P G M E A 5 5 . 5 0 質量部、界面活性剤 R 0 8 M H ( D I C 社製 ) 0 . 0 4 質量部、シランカップリング剤 K B M 5 0 3 ( 信越シリコーン社製 ) 0 . 4 0 質量部を添加混合し、加圧濾過を行って、青色着色樹脂組成物 A を得た

50

。

## 【0174】

(実施例10)

(1) 青色色材分散液Bの調製

実施例9の(1)において、色材成分を合成例9の青色レーキ色材 11.31質量部と合成例4のジルコニウムレーキ色材B 1.69質量部に変更したこと以外は、実施例9の(1)と同様にして青色色材分散液Bを調製した。

## 【0175】

(2) 青色着色樹脂組成物Bの調製

実施例9の(2)において、青色色材分散液Aの代わりに、上記により得られた青色色材分散液Bを用いた以外は実施例9の(2)と同様にして、青色着色樹脂組成物Bを得た。

10

。

## 【0176】

(比較例11~15)

(1) 比較青色色材分散液A~Eの調製

実施例9の(1)において、色材成分をそれぞれ、比較例11では合成例9の青色レーキ色材 12.16質量部と比較合成例1のアルミニウムレーキ色材A 0.85質量部、比較例12では合成例9の青色レーキ色材 11.96質量部と比較合成例7のリンタングステン酸レーキ色材A 1.04質量部、比較例13では合成例9の青色レーキ色材 11.70質量部とジオキサジン系顔料(PV23:ピグメントバイオレット 23) 1.30質量部、比較例14ではフタロシアニン系顔料(PB15:6:ピグメントブルー15:6) 10.40質量部と比較合成例7のリンタングステン酸レーキ色材A 2.60質量部、比較例15ではフタロシアニン系顔料(PB15:6:ピグメントブルー15:6) 9.75質量部とジオキサジン系顔料(PV23) 3.25質量部、に変更したこと以外は、実施例9の(1)と同様にして比較青色色材分散液A~Eを調製した。

20

## 【0177】

(2) 比較青色着色樹脂組成物A~Eの調製

実施例9の(2)において、青色色材分散液Aの代わりに、上記により得られた比較青色色材分散液A~Eを用いた以外は実施例9の(2)と同様にして、比較青色着色樹脂組成物A~Eを得た。

30

## 【0178】

(調色用青色色材分散液 の調整)

合成例9の青色レーキ色材 13.00質量部、調製例1で調製した塩型ブロックポリマー分散剤A溶液を20.80質量部(有効固形分5.20質量部)、合成例10のバインダー樹脂A 11.82質量部(有効固形分5.20質量部)、PGMEA 54.38質量部を混合し、ペイントシェーカー(浅田鉄工製)にて予備分散として2mmジルコニアビーズで1時間、さらに本分散として0.1mmジルコニアビーズで6時間分散し、調色用青色色材分散液 を得た。

## 【0179】

(実施例11:青色着色樹脂組成物の調製)

上記で得られた調色用青色色材分散液 25.14質量部、実施例1で得られた色材分散液A 5.30質量部、調製例2で得られたバインダー組成物A 26.24質量部、PGMEA 42.88質量部、界面活性剤R08MH(DIC社製)0.04質量部、シランカップリング剤KBM503(信越シリコン社製)0.40質量部を添加混合し、加圧濾過を行って、青色着色樹脂組成物を得た。

40

## 【0180】

(実施例12:青色着色樹脂組成物の調製)

実施例11において、色材分散液A1の代わりに、実施例2で得られた色材分散液A2を用いた以外は実施例11と同様にして、青色着色樹脂組成物を得た。

50

## 【0181】

(比較例16：比較青色着色樹脂組成物の調整)

上記で得られた調色用青色色材分散液 25.42質量部、比較例1で得られた比較色材分散液A1 4.59質量部、調製例2で得られたバインダー組成物A 26.32質量部、PGMEA 43.23質量部、界面活性剤R08MH(DIC社製)0.04質量部、シランカップリング剤KBM503(信越シリコン社製)0.40質量部を添加混合し、加圧濾過を行って、比較青色着色樹脂組成物を得た。

## 【0182】

(比較例17：比較青色着色樹脂組成物の調整)

比較例16において、比較色材分散液A1の代わりに、比較例2で得られた比較色材分散液A2を用いた以外は比較例16と同様にして、比較青色着色樹脂組成物を得た。

10

## 【0183】

(評価)

<分散性能評価>

各実施例及び比較例で使用した色材分散液の分散性能評価として、色材分散液中の色材粒子の平均粒径の測定を行った。平均粒径の測定には、日機装社製「ナノトラック粒度分布計UPA-EX150」を用いた。なおここでの平均粒径は、平均分散粒径であって、体積平均粒径である。結果を表1～3に示す。

## 【0184】

<光学性能評価>

20

各実施例及び比較例で得られた着色樹脂組成物を、厚み0.7mmのガラス基板(日本電気硝子社製、「OA-10G」)上に、スピンコーターを用いて塗布した。その後、80のホットプレート上で3分間加熱乾燥を行った。超高圧水銀灯を用いて40mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射することによって着色塗膜を得た。上記の着色塗膜が形成された基板を150、200又は230のクリーンオープンで25分間ポストバーク処理し、壺坂電機社製「コントラスト測定装置CT-1B」を用いてコントラスト値を測定した。

なお、実施例1～8及び比較例1～10の着色樹脂組成物においては、着色塗膜の膜厚を3.0μmとなるようにし、実施例9～12及び比較例11～17の青色着色樹脂組成物においては、色度がy=0.082となる膜厚とした。着色塗膜の色度と輝度はオリンパス社製「顕微分光測定装置OSP-SP200」を用いて測定した。

30

結果を表1～4に示す。

## 【0185】

<昇華性評価>

実施例1～3及び比較例1～5で得られた着色樹脂組成物と実施例9～12及び比較例11～17で得られた青色着色樹脂組成物を、上記と同様に厚み0.7mmのガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布し、80のホットプレート上で3分間加熱乾燥を行った。この着色層に80μmのライン&スペースのストライプパターンが画かれたフォトマスクを介して超高圧水銀灯を用いて40mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。その後、上記着色層が形成されたガラス板を、アルカリ現像液として0.05質量%水酸化カリウム水溶液を用いて60秒間シャワー現像したのち、さらに60秒間超純水で洗浄した。

40

得られた着色パターンが形成されたガラス基板の0.7mm上面にガラス基板を配置し、230のホットプレート上で30分間加熱した。上面のガラス基板への昇華物の有無を目視で確認することで、昇華性の評価とした。

A：昇華物なし、B：昇華物あり

結果を表1、3、4に示す。

## 【0186】

【 表 1 】

表 1

	色材分散液	色材		色材		分散時間 (h)	粒径 (nm)	ホストペー ク 温度	コントラスト	昇華性
		色材	アニオン	カチオン	アニオン					
実施例 1	色材分散液A1	ジルコニウム レーキ色材A1	Acid Red 289	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	PGMEA	6	88	230°C	2727	A
実施例 2	色材分散液A2	ジルコニウム レーキ色材A2	Acid Red 289	ジルコゾールZC-2 (ZrO(OH)Cl)	PGMEA	12	115	230°C	2618	A
実施例 3	色材分散液A3	ジルコニウム レーキ色材A3	Acid Red 289	オキシ塩化ジルコニ ウム八水和物	PGMEA	6	94	230°C	2749	A
比較例 1	比較色材分散液A1	アルミニウム レーキ色材A	Acid Red 289	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	PGMEA	6	509	230°C	380	A
比較例 2	比較色材分散液A2	アルミニウム レーキ色材A	Acid Red 289	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	PGMEA	12	585	230°C	1561	A
比較例 3	比較色材分散液A3	リンタングステン 酸レーキ色材A	リンタング ステン酸	ローダミン6G	PGMEA	6	141	230°C	1290	B(赤色)
比較例 4	比較色材分散液A4	四級アンモニウ ム塩色材A	Acid Red 289	アーカード2HP	PGMEA	6	2974	230°C	853	B(白色)
比較例 5	比較色材溶液A5	四級アンモニウ ム塩色材A	Acid Red 289	アーカード2HP	シクロヘ キサノン	6	溶解	230°C	630	B(白色)

【 0 1 8 7 】

10

20

30

40

【 表 2 】

表2

	色材分散液	色材			カチオン	粒径 (nm)	ホストペー ク 温度	コントラスト
		色材	アニオン	色材				
実施例4	色材分散液B	ジルコニウム レーキ色材B	Acid Red 52	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	98	230°C	2732	
比較例6	比較色材分散液B	アルミニウム レーキ色材B	Acid Red 52	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	185	230°C	2052	
実施例5	色材分散液C	ジルコニウム レーキ色材C	Direct Blue 86	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	471	200°C	4459	
比較例7	比較色材分散液C	アルミニウム レーキ色材C	Direct Blue 86	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	755	200°C	856	
実施例6	色材分散液D	ジルコニウム レーキ色材D	Acid Violet 17	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	34	150°C	7101	
比較例8	比較色材分散液D	アルミニウム レーキ色材D	Acid Violet 17	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	905	150°C	572	
実施例7	色材分散液E	ジルコニウム レーキ色材E	Acid Blue 90	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	79	150°C	7223	
比較例9	比較色材分散液E	アルミニウム レーキ色材E	Acid Blue 90	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	503	150°C	2373	
実施例8	色材分散液F	ジルコニウム レーキ色材F	Acid Red 183	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	117	200°C	8213	
比較例10	比較色材分散液F	アルミニウム レーキ色材F	Acid Red 183	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	288	200°C	1033	

【 0 1 8 8 】

10

20

30

40

【 表 3 】

表3

	色材分散液	青色色材	紫色色材			B/V比率	粒径 (nm)	ホストペーパーク(230°C、25min.)後				昇華性
			色材	アニオン	カチオン			x	y	Y	コントラスト	
実施例9	青色色材分散液A	青色レーキ色材 $\alpha$	ジルコニウム レーキ色材A1	Acid Red 289	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	92.5/7.5	107	0.144	0.082	10.32	4545	A
実施例10	青色色材分散液B	青色レーキ色材 $\alpha$	ジルコニウム レーキ色材B	Acid Red 52	ジルコゾールZC-20 (ZrOCl <sub>2</sub> )	87/13	130	0.145	0.082	10.36	4366	A
比較例11	比較青色色材分散液A	青色レーキ色材 $\alpha$	アルミニウム レーキ色材A	Acid Red 289	塩化アルミニウム (AlCl <sub>3</sub> )	93.5/6.5	110	0.146	0.082	10.26	3664	A
比較例12	比較青色色材分散液B	青色レーキ色材 $\alpha$	リンタングステン酸 レーキ色材A	リンタングステン 酸	Basic Red 1 (ローダミン6G)	92/8	106	0.146	0.082	10.23	4705	B(赤色)
比較例13	比較青色色材分散液C	青色レーキ色材 $\alpha$		PV23		90/10	90	0.146	0.082	9.79	4301	A
比較例14	比較青色色材分散液D	PB15:6	リンタングステン酸 レーキ色材A	リンタングステン 酸	Basic Red 1 (ローダミン6G)	80/20	133	0.146	0.082	9.03	2599	B(赤色)
比較例15	比較青色色材分散液E	PB15:6		PV23		75/25	45	0.147	0.082	8.86	3731	A

B/V比率 = (Blue色材の固形分量部)/(Violet色材の固形分量部)

【 0 1 8 9 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

表4

	Blue		Violet		分散時間(h)	光学性能				昇華性
	色材分散液	Blue色材 青色 レキ色材α	色材分散液	アゾン アゾン		x	y	Y	コントラスト	
実施例11	調色用青色 色材分散液α	青色 レキ色材α	色材分散液A1	Acid Red 289	6	0.144	0.082	10.35	4456	A
比較例16	調色用青色 色材分散液α	青色 レキ色材α	比較色材分散液 A1	Acid Red 289	6	0.147	0.082	10.24	3765	A
実施例12	調色用青色 色材分散液α	青色 レキ色材α	色材分散液A2	Acid Red 289	12	0.144	0.082	10.34	4383	A
比較例17	調色用青色 色材分散液α	青色 レキ色材α	比較色材分散液 A2	Acid Red 289	12	0.148	0.082	10.29	3759	A

B/V比率 = (Blue色材の固形分量部)/(Violet色材の固形分量部)

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

50

[ 結果のまとめ ]

酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含む実施例 1 ~ 8 の色材分散液は、酸性染料のアルミニウムレーキ色材を含む比較例 1 ~ 2、6 ~ 10 の色材分散液と比較し、分散粒径が小さく分散性に優れていることが明らかにされた。また、実施例 1 ~ 8 の色材分散液を用いて得られた着色樹脂組成物は、着色塗膜のコントラストが高かった。また、実施例 1 ~ 3 ではポストバーク時に昇華物は見られなかったが、塩基性染料のローダミン系塩基性染料のリンタングステン酸レーキ色材を含む比較例 3 及びローダミン系酸性染料の四級アンモニウム塩造塩色材を含む比較例 4、5 を用いて得られた着色樹脂組成物の着色塗膜は、昇華性評価時に比較例 3 では赤色の昇華物が、比較例 4、5 では白色の昇華物が確認された。

10

【 0 1 9 1 】

トリアリールメタン系青色レーキ色材 と酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含む実施例 9、10 は分散粒径が小さく分散性に優れていることが明らかにされた。また、実施例 9、10 の色材分散液を用いて得られた青色着色樹脂組成物は、着色塗膜のコントラストが高かった。実施例 9、10 と比較例 11 ~ 15 で得られた青色着色樹脂組成物の塗膜において、青色色材と組み合わせて y 値を揃えて輝度を比較した場合に、実施例 9、10 はローダミン系酸性染料のアルミニウムレーキ色材を用いた比較例 11 やローダミン系塩基性染料のリンタングステン酸レーキ色材を用いた比較例 12 に比べても輝度が向上していることが示された。また、顔料を用いた比較例 13 ~ 15 に比べて著しく輝度が向上した。実施例 9、10 では昇華性評価時に昇華物は見られなかったが、ローダミン系塩基性染料のリンタングステン酸レーキ色材を用いた比較例 12、14 は昇華性評価時に赤色の昇華物が確認された。

20

【 0 1 9 2 】

トリアリールメタン系青色レーキ色材 を含む調色用青色色材分散液 と酸性染料のジルコニウムレーキ色材を含む色材分散液を混合した実施例 11、12 は、調色用青色色材分散液 と酸性染料のアルミニウムレーキ色材を含む色材分散液を混合した比較例 16、17 と比較し青色着色樹脂組成物の着色塗膜のコントラストが高かった。また、実施例 11、12 と比較例 16、17 で得られた着色樹脂組成物の塗膜において、青色色材と組み合わせて y 値を揃えて輝度を比較した場合に、輝度が向上していることが示された。

30

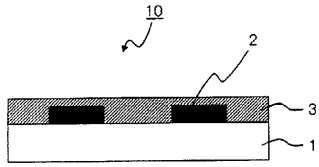
【 符号の説明 】

【 0 1 9 3 】

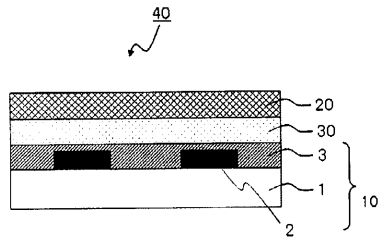
- 1 透明基板
- 2 遮光部
- 3 着色層
- 10 カラーフィルタ
- 20 対向基板
- 30 液晶層
- 40 液晶表示装置
- 50 有機保護層
- 60 無機酸化膜
- 71 透明陽極
- 72 正孔注入層
- 73 正孔輸送層
- 74 発光層
- 75 電子注入層
- 76 陰極
- 80 発光体
- 100 発光表示装置

40

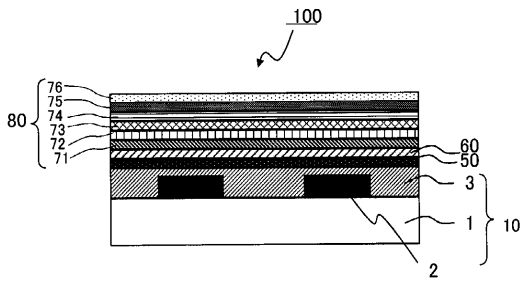
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 B 67/46 (2006.01) C 0 9 B 67/46 A  
C 0 9 B 63/00 (2006.01) C 0 9 B 63/00  
C 0 9 B 11/28 (2006.01) C 0 9 B 11/28 E

(72)発明者 村田 智基  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 村上 史泰  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 大竹 秀紀

(56)参考文献 特開2010-026334(JP,A)  
特開2010-237384(JP,A)  
米国特許第02626255(US,A)  
特開2014-224222(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 2 B 5 / 2 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )