

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成19年7月19日(2007.7.19)

【公開番号】特開2007-65155(P2007-65155A)

【公開日】平成19年3月15日(2007.3.15)

【年通号数】公開・登録公報2007-010

【出願番号】特願2005-249271(P2005-249271)

【国際特許分類】

G 02 B 5/20 (2006.01)

G 03 F 7/004 (2006.01)

G 02 F 1/1335 (2006.01)

C 08 L 33/06 (2006.01)

C 08 F 20/28 (2006.01)

【F I】

G 02 B 5/20 1 0 1

G 03 F 7/004 5 0 5

G 02 F 1/1335 5 0 5

C 08 L 33/06

C 08 F 20/28

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月1日(2007.6.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

(B)分散剤の含量が(A)色材に対して120重量%以下である請求項1又は2に記載の色材分散液。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項4】

(B)分散剤として、(a)窒素原子を含有するグラフト共重合体及び/又はアクリル系ブロック共重合体を含み、該(a)成分が(A)色材に対して50重量%以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載の色材分散液。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項5】

一般式(1)で示される化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマーが(A)色材に対して55重量%以下である請求項1乃至4の何れか1項に記載の色材分散液。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

[1-2](B)分散剤

本発明の色材分散液は(B)分散剤として、特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマーを含むことが必須である。以下、分散剤について詳述する。

[1-2-1]特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー

特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマーとは、下記一般式(1)で示される化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマーをいう。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

(式(3)中、R²、R³、R⁴、L¹、L²は式(2)におけるR²、R³、R⁴、L¹、L²と同義であり、R⁵、R⁶は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、有機基を表す。)

前記一般式(3)中、R⁵、R⁶の有機基は、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシリル基、カルボキシル基、アシリルオキシ基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18のシクロアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数3~18のシクロアルケニル基、炭素数1~15のアルコキシ基、炭素数1~15のアルキルチオ基、炭素数1~15のアシリル基、炭素数1のカルボキシル基、炭素数1~15のアシリルオキシ基であり、更に好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~15のシクロアルキル基である。

R⁵、R⁶の中で好ましい置換基としては、水素原子、水酸基、炭素数1~10のアルキル基である。

また、R¹のアルキル基、R²~R⁴の各有機基、L¹~L³の2価の連結基、Xのアダマンチル基はそれぞれ独立して置換基を有していてよく、具体的には以下の置換基を挙げることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

前記ポリマーを得る際の単量体成分は、上記単量体のほかに、必要に応じて、他の共重合可能なモノマーを含んでいてもよい。

前記他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ブタジエン、イソブレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリ

リル酸メチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。これら共重合可能な他のモノマーは、1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

特に分散剤として用いる場合は、(メタ)アクリル酸ベンジルを用いることが好ましく、その場合、全単量体成分中1~70重量%、好ましくは5~60重量%であるのがよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

[1-2-2] その他分散剤

本発明の色材分散液に用いられる分散剤は上記分散剤の他、必要に応じ、その他の分散剤を含有していても良い。その他の分散剤としては、窒素原子を含有する分散剤が好ましく、中でも窒素原子を含有するグラフト共重合体、アクリル系ブロック共重合体(a)が好ましい。

これは、分散剤に含まれる窒素原子は顔料表面に対して親和性があり、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性をたかめるものと考えられ、全体として分散安定性が高まるためと推定される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

Aブロックとしては、特に、下記一般式(VI)で表わされる部分構造を含有するものが好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

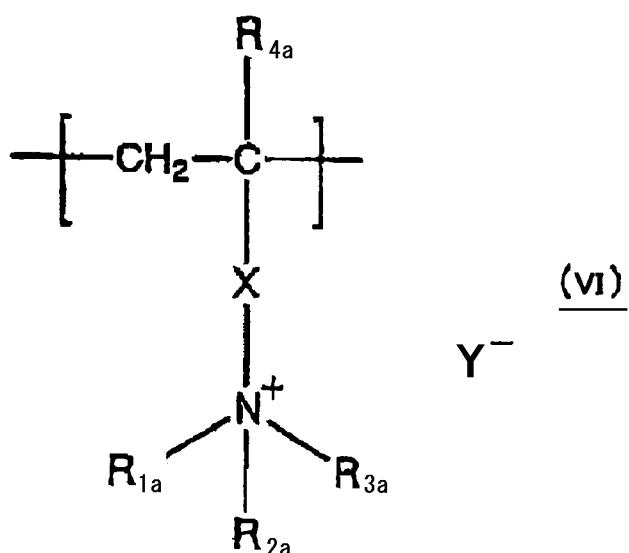
【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

【化14】



【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 1】

[1 - 2 - 1] に記載の特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー (b) の含有割合は、(A) 色材に対して、通常 55 重量% 以下、好ましくは 50 重量% 以下、更に好ましくは 35 重量% 以下である。 (b) 分散剤の含有割合が少なすぎると、分散液が不安定であり、逆に多すぎると、硬化性等の画像形成性が低下する。

[1 - 2 - 2] に記載のその他の分散剤の含有割合は、(A) 色材に対して、通常 50 重量% 以下、好ましくは 30 重量% 以下、更に好ましくは 20 重量% 以下である。 [1 - 2 - 2] の分散剤の含有割合が少なすぎると、分散液が不安定であり、逆に多すぎると、硬化性等の画像形成性が低下する。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 0】

[2 - 1] バインダー樹脂

バインダー樹脂としては、例えば、特開平 7 - 207211 号公報、特開平 8 - 259876 号公報、特開平 10 - 300922 号公報、特開平 11 - 140144 号公報、特開平 11 - 174224 号公報、特開 2000 - 56118 号公報、特開 2003 - 233179 号公報、特開 2004 - 224894 号公報、特開 2004 - 300203 号公報、特開 2004 - 300204 号公報等に記載される公知の高分子化合物を使用することが出来、また、[1 - 2 - 1] に前述した「特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー」をバインダー樹脂として用いることも出来る。中でも窒素原子非含有の高分子化合物が好ましく、更に特開 2004 - 300203 号公報、特開 2004 - 300204 号公報に記載の樹脂、[1 - 2 - 1] に前述した「特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー」並びに (W) : エポキシ基含有 (メタ) アクリレート 5 ~ 90 モル%、(X) : (W) 成分と共に重合し得る他のラジカル重合性化合物 10 ~ 95 モル% を共重合させ、得られた共重合物に含まれるエポキシ基の 10 ~ 100 モル% に (Y) 不飽和一塩基酸を付加させ、前記 (Y) 成分を付加したときに生成される水酸基の 10 ~ 100 モル% に (Z) 多塩基酸無水物を付加させて得られる感光性樹脂が好ましい。

なお、[1 - 2 - 1] に前述した「特定の化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー」をバインダー樹脂として用いる場合は、色材分散液の分散剤に同ポリマーを用いなくても本発明と同様の効果を示すため、本発明の着色組成物は、(A) 色材、(C) 溶剤を含有し、且つ上記ポリマーを含有する構成であっても良い。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 0】

(式 (5) 中、R¹² は水素原子又はメチル基を表し、R¹³ は前記の化学式 (1) を表す。)

共重合モノマー中の前記の化学式 (1) の構造を有するモノ (メタ) アクリレートの含有量は、通常 5 ~ 90 モル%、好ましくは 10 ~ 70 モル% であり、更に好ましくは 15

~ 50 モル%である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0178

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0178】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。尚、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

<実施例1～9及び比較例1～3>

[1] 分散剤A～Dの合成

[1-1] 合成例1：分散剤Aの合成

分子量約5000を有するポリエチレンイミン50重量部、およびn=5のポリカプロラクトン40重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300重量部と混合し、150～3時間、窒素雰囲気下にて攪拌した。こうして合成した分散剤のGPCで測定した重量平均分子量Mwは約9000であった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0181

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0181】

[1-4] 合成例4：分散剤Dの合成

ブチルアクリレート(10ml)中の下記化合物0.5mgとの脱ガスした溶液を80で2時間、引き続き120で0.5時間加熱した。揮発分を除去すると平均Mn=11のオリゴマーを得た。このオリゴマー200mgとジメチルアミノエチルメタクリレート10mlとの脱ガスした溶液を120で1時間加熱した。揮発分の除去し得た無色のガム状物質は、Mn=8100、アミン価86mg-KOH/gのブロックコポリマーであった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0183

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0183】

[2] 分散剤G～Kの合成

[2-1] 合成例5：分散剤Gの合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート212.28部、V-59(和光純薬(株)製アゾ系重合開始剤)9部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、80に昇温し、下記式で表される化合物(以下、「化合物A」とする。)のメチルエチルケトン40%溶液46.2部、ベンジルメタクリレート83.03部、メチルメタクリレート31.45部、メタクリル酸27.05部を2時間かけて滴下、さらに4時間攪拌を行い、重合反応液を得た。このようにして得られたバインダー樹脂のGPCによる重合平均分子量はポリスチレン換算で15000、またKOHによる中和滴定を行ったところ、酸価は107であった。

<化合物A>

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0185

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0185】

[2-2] 合成例6：分散剤Hの合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート220.73部、V-59（和光純薬（株）製アゾ系重合開始剤）10部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、80℃に昇温し、化合物Aのメチルエチルケトン40%溶液32.13部、ベンジルメタクリレート57.76部、メチルメタクリレート21.88部、メタクリル酸44.21部を2時間かけて滴下、さらに4時間攪拌を行い、重合反応液を得た。

次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシル23.30部、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)0.2部、トリエチルアミン0.4部を仕込み、そのまま110℃で9時間反応させた。その後、ジエチレングリコールジメチルエーテル128部を加えて室温まで冷却し、濃度が40%の重合体溶液を得た。重合体の重量平均分子量は12000、酸価は127mgKOH/gであった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

[2-3] 合成例7：分散剤Iの合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145重量部を窒素置換しながら攪拌し80℃に昇温した。ここにポリメチルメタクリレートマクロモノマー20重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部、ベンジルメタクリレート10部、およびメタクリル酸35部を滴下し、更に2時間攪拌し続けた。次にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート155重量部を加え、p-メトキシフェノール0.2重量部、トリフェニルホスフィン1.5重量部を添加、溶解させた後、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレート31重量部を滴下し、85℃24時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する分散樹脂溶液を得た。こうして得られた分散樹脂のGPCにより測定した重量平均分子量M_wは約14000であった。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0187】

[2-4] 合成例8：分散剤Jの合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート35部、1-メトキシ-2-プロパノール8.8部、V-59（和光純薬（株）製アゾ系重合開始剤）1.5部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、80℃に昇温し、ベンジルメタクリレート9.5部、メチルメタクリレート6.5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.5部、メタクリル酸10.7部を2時間かけて滴下、さらに4時間攪拌を行い、重合反応液を得た。さらにこの重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25.5部を加え、p-メトキシフェノール0.05部、トリフェニルホスフィン0.3部を添加、溶解させた後、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレート17.5部を滴下し、85℃24時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂溶液を得た。このようにして得られたバインダー樹脂のGPCによる重合平均分子量はポリスチレン換算で18000、またKOHによる中和滴定を行ったところ、酸価は50であった。

(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から66%であった。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0188】

合成例9：分散剤Kの合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート220.73部、V-59（和光純薬（株）製アゾ系重合開始剤）10部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、80℃に昇温し、下記式で表される化合物（以下、「化合物B」とする。）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40%溶液32.13部、ベンジルメタクリレート57.76部、メチルメタクリレート21.88部、メタクリル酸44.21部を2時間かけて滴下、さらに4時間攪拌を行い、重合反応液を得た。

次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシジル23.30部、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)0.2部、トリエチルアミン0.4部を仕込み、そのまま110℃で9時間反応させた。その後、ジエチレングリコールジメチルエーテル128部を加えて室温まで冷却し、濃度が40%の重合体溶液を得た。重合体の重量平均分子量は13000、酸価は113mg KOH/gであった。

<化合物B>

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0191】

[3-2]実施例8、9、比較例3

色材としてC.I.バイオレット23を10.29重量部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.00重量部、分散剤として表-1に記載の分散剤(a)を固形分換算で合計5.18重量部、ソルスパースS12000（ゼネカ社製）を0.20部、表-1に記載の分散剤(b)を5.18重量部、径0.5mmのジルコニアビーズ225重量部をステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて6時間分散させて着色料分散液を調製した。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0193

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0193】

【表1】

表-1

| | 窒素原 子含有 分散剤 (a) | 色材に對 する割合 | 一般式(1) を含む 分散剤 (b) | 色材に對 する割合 | その他 分散剤 | 色材に 對する 割合 | 粘度 変化 | 再溶 解性 | 地汚 れ | かけ |
|------|--------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|------------|------------------|----------|----------|---------|----|
| 実施例1 | A | 12.5 | G | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | B | 12.5 | G | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | C | 12.5 | G | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | D | 12.5 | H | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | C | 12.5 | H | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | C | 12.5 | G | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | A | 12.5 | K | 33.3 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例8 | A | 50 | G | 50 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例9 | A | 50 | K | 50 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | A | 12.5 | — | — | I | 33.3 | × | ○ | △ | ○ |
| 比較例2 | A | 12.5 | — | — | J | 33.3 | × | ○ | △ | △ |
| 比較例3 | A | 50 | — | — | I | 50 | × | ○ | △ | ○ |

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0194

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0194】

[4] 着色樹脂組成物の調製

前記の顔料分散液に他の成分を混合して、実施例1～5、7、8及び比較例1～2については表-2に表す着色樹脂組成物を調製した。

また、実施例6は、実施例3のバインダーXの代わりに分散剤Gをバインダーとして用いた以外は実施例3と同様に行った。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0195】

【表2】

表-2 (実施例1~7、比較例1~2)

| 成分の種類 | 成分の詳細 | 配合量(重量部) |
|------------|--------------------------|----------|
| 色材 | 上記顔料分散液 | 58.35 |
| 溶媒 | プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 34.99 |
| 分散剤 | 表-1に記載 | |
| バインダ樹脂 | バインダ樹脂X* | 3.51 |
| モノマー | ジベンタエリスリトルヘキサアクリレート | 3.16 |
| 光重合開始剤系成分1 | 2-メルカプトベンゾチアソール | 0.69 |
| 光重合開始剤系成分2 | p-ジメチルアミノ安息香酸メチル | 0.69 |
| 光重合開始剤系成分3 | ミヒラーズケトン | 0.69 |

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0200

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0200】

：無塵布への顔料付着は全く認められなかった。

：無塵布への顔料付着がやや認められた。

x：無塵布への顔料付着が明らかに認められた。

表-1より、実施例の着色樹脂組成物を用いたカラーフィルタでは目視による残渣が認められなかつたが、比較例ではやや認められた。

[8]「かけ」の評価

前記[6]で得られたサンプルの幅 $50\text{ }\mu\text{m}$ 長さ $500\text{ }\mu\text{m}$ のラインとスペースが交互にある部分のラインの20本分を観察し、線に直線性がやや乱れ、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のへこみ部分(=かけ)が発生している部分の個数を数えた。

：20個以下

：21個以上50個以下

：51個以上100個以下

x：101個以上