

【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 0 2 B 5/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G 0 2 F 1/1335 (2006.01)

C 0 8 L 33/06 (2006.01)

C 0 8 F 20/28 (2006.01)

【F I】

G 0 2 B 5/20 1 0 1

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 2 F 1/1335 5 0 5

C 0 8 L 33/06

C 0 8 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 1 2 0 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 5 0 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 5 5 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】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

[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】 0 0 3 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 6 】

(式 (3) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L^1 、 L^2 は式 (2) における R^2 、 R^3 、 R^4 、 L^1 、 L^2 と同義であり、 R^5 、 R^6 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、 R^5 、 R^6 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、アシル基、カルボキシ基、アシ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 のアシル基、炭素数 1 のカルボキシ基、炭素数 1 ~ 15 のアシルオキシ基であり、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。

R^5 、 R^6 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、 R^1 のアルキル基、 R^2 ~ R^4 の各有機基、 L^1 ~ L^3 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もよく、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】 0 0 4 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 7 】

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、 α -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、イソプ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

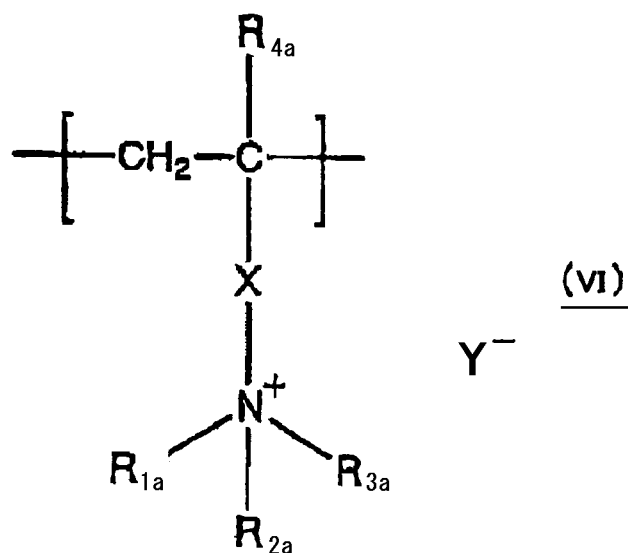
【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

【化14】



【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

[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 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

[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 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0110】

(式 (5) 中、 R^{12} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{13} 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 M_w 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 (10 ml) 中の下記化合物 0.5 mg 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 $M_n = 11$ のオリゴマーを得た。このオリゴマー 200 mg とジメチルアミノエチルメタクリレート 10 ml 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ゴム状物質は、 $M_n = 8100$, アミン価 86 mg - 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 時間撹拌を行い、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-tert-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 127 mg KOH / 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撹拌し 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 時間撹拌し続けた。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 Mw 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 時間撹拌を行い、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時間撹拌を行い、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-tert-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時間分散させて青顔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) | 色材に対する割合 | 一般式(1)を含む分散剤 (b) | 色材に対する割合 | その他分散剤 | 色材に対する割合 | 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 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 9 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 9 4】

[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 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 9 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 9 5】

【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 | ジペンタエリスリトー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ゾール | 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。

×：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ったが、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50μm長さ500μm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、2μm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

×：101個以上