

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/114859 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) C09B 57/10 (2006.01)
C07D 207/44 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
C07D 417/04 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052668
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 7 日(07.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-038731 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011) JP
特願 2011-197416 2011 年 9 月 9 日(09.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神保 良弘 (JIMBO Yoshihiro) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 法月 祐太郎 (NORIZUKI Yutaro) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 石地 洋平 (ISHIJI Yohei) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 八木 一

成 (YAGI Kazunari) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

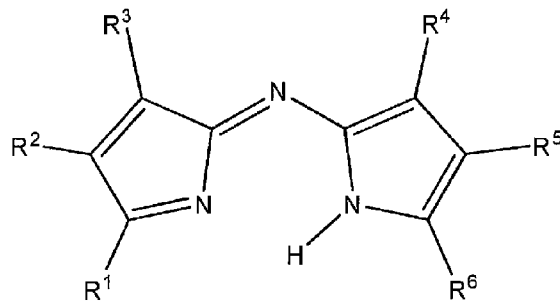
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COLORING COMPOSITION, COLOR FILTER AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, SOLID-STATE IMAGE-CAPTURING DEVICE, AND DYE COMPOUND.

(54) 発明の名称: 硬化性着色組成物、カラーフィルタおよびその製造方法、液晶表示装置、固体撮像素子、並びに、色素化合物

(1)



(57) Abstract: A curable coloring composition that admits light of a magenta region and absorbs light of a cyan region is provided. The curable coloring composition is characterized by comprising a metal complex having a compound represented by formula (1) coordinated to a metal atom or a metal compound.

(57) 要約: マゼンタ領域の光を透過しシアン領域の光を吸収する着色硬化性組成物を提供する。下記式(1)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

WO 2012/114859 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

硬化性着色組成物、カラーフィルタおよびその製造方法、液晶表示装置、
固体撮像素子、並びに、色素化合物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性着色組成物、該硬化性着色組成物を用いたカラーフィルタおよびその製造方法、該硬化性着色組成物を用いた液晶表示装置と固体撮像素子、並びに、該硬化性着色組成物に用いる色素化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、カラーフィルタは、有機顔料や無機顔料を分散させた顔料分散組成物と、多官能モノマー、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂、および必要に応じその他の成分とを含有することにより着色組成物とし、これを用いてフォトリソグラフィ法、インクジェット法などによって着色パターンを形成することで製造されている。

[0003] 近年、カラーフィルタは、液晶表示素子（LCD）用途においてモニターのみならずテレビ（TV）へと用途が拡大する傾向にある。この用途拡大の傾向に伴い、カラーフィルタには、色度、コントラストなどにおいて高度の色特性が要求されるに至っている。また、イメージセンサ（固体撮像素子）用途のカラーフィルタにおいても、同様に色ムラの低減、色分解能の向上など色特性の更なる向上が求められるようになっている。

[0004] ところが、従来の顔料分散系では、顔料の粗大粒子による散乱の発生、分散安定性不良による粘度上昇等の問題が起きやすく、コントラスト、輝度をさらに向上させることは困難であることが多い。

[0005] そこで、従来から着色材としては、顔料だけでなく、染料を用いることが検討されている（例えば、特許文献1参照）。着色剤として染料を使用すると、染料自体の色純度やその色相の鮮やかさにより、画像表示させたときの表示画像の色相や輝度を高めることができ、かつ粗大粒子がなくなるためコ

ントラストを向上させられる点で有用とされている。

[0006] 染料の例としては、アリールメタン系色素、ジピロメテン系染料、ピリミジンアゾ系染料、ピラゾールアゾ系染料、キサンテン系染料など、多種多様な色素母体を持つ化合物が知られている（例えば、特許文献2～4参照）。ジピロメテン系染料については、金属錯体化することで、耐熱性・耐光性が向上することが知られており、この技術を用いた、青色カラーフィルタへの応用例が知られている（例えば、特許文献5～8参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平6－75375号公報
特許文献2：特開2008－292970号公報
特許文献3：特開2007－039478号公報
特許文献4：特許第3387541号
特許文献5：特開2008－292970号公報
特許文献6：特開2009－31713号公報
特許文献7：特開2010－13639号公報
特許文献8：特開2010－18788号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、従来提供されているジピロメテン金属錯体染料はバイオレット領域に吸収を持ち、緑色カラーフィルタとしての用途を想定した場合、シアン色素としては吸収が短波長であり、利用性が大幅に制限されるという課題があった。本発明は、このような従来技術がかかえる課題に鑑みなされたものであり、耐熱性がある、マゼンタ領域の光を透過しシアン領域の光を吸収することが可能な着色硬化性組成物並びにカラーフィルタおよびその製造方法、表示画像の彩色が鮮やかで高いコントラストを示す液晶表示装置および固体撮像素子を提供することを課題とする。

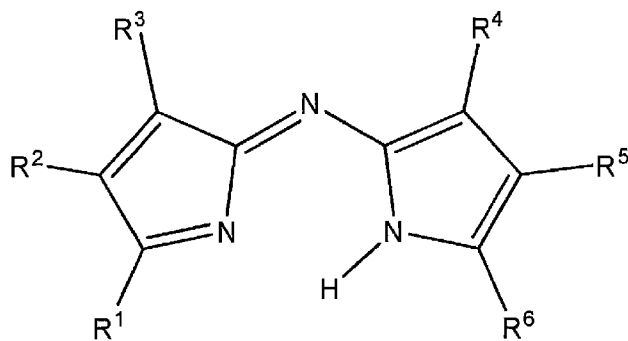
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討を進めた結果、アザピロメテン金属錯体を用いれば、マゼンタ領域の光を透過しシアン領域の光を吸収するという好ましい吸収波長特性を有する硬化性着色組成物を提供しうることを見出し、本発明を提供するに至った。すなわち、前記課題を達成するための具体的手段として、以下の本発明を提供する。

[0010] <1>下記式(1)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

式(1)

[化1]

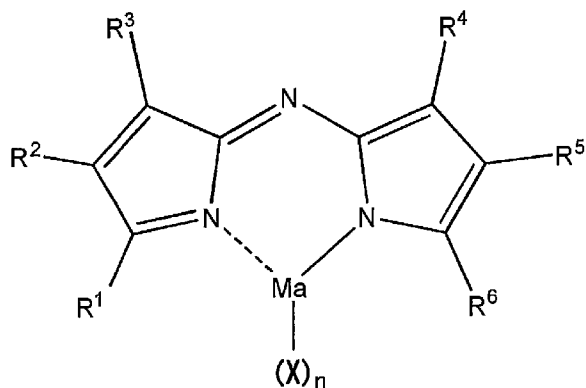


(式(1)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ、水素原子または置換基を表す。)

<2>下記式(2)で表される金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

式(2)

[化2]

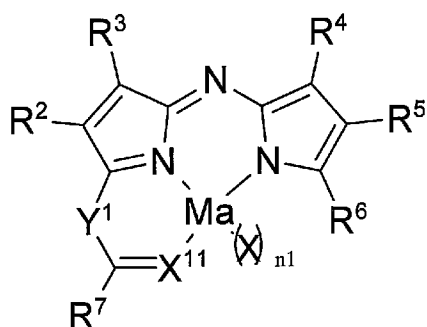


(式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表し、 X は、それぞれ置換基である。 Ma と X の間は、共有結合、配位結合またはイオン結合である。 n は2～4の整数である。)

<3>下記式(2-2)で表される金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

式(2-2)

[化3]



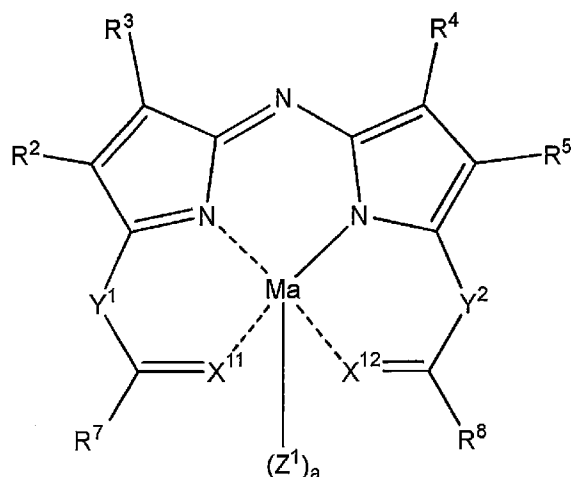
(式(2-2)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表し、 X は、それぞれ置換基である。 X^{11} は、 NR (R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホ

ニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表す。 Y^1 は、 NR^c (R^c は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、または炭素原子を表す。 Ma と X の間は、共有結合、配位結合またはイオン結合である。 n_1 は2～4の整数である。)

<4>下記式(3)で表される金属錯体を含むことを特徴とする硬化性着色組成物。

式(3)

[化4]

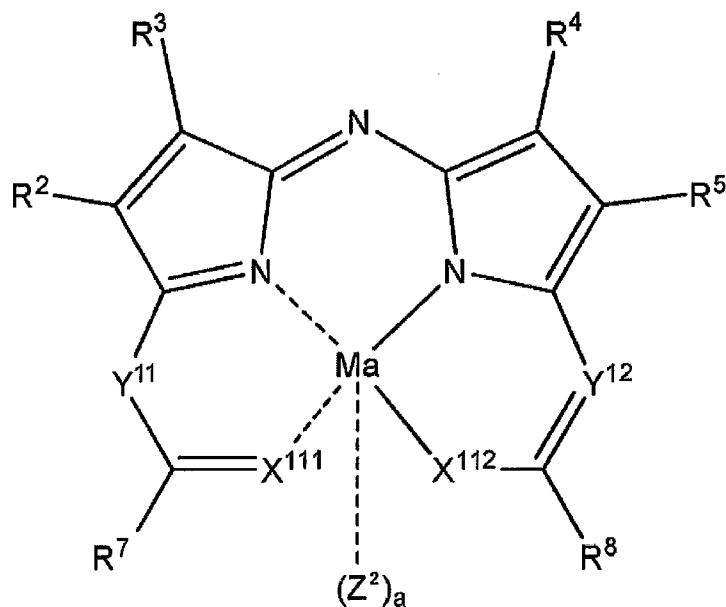


(式(3)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^{11} 、 X^{12} は、それぞれ、 NR (R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表す。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ、 NR^c (R^c は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、または炭素原子

を表す。 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。）
 <5>下記式（4）で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

式（4）

[化5]



（式（4）中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^{111} は、 NR （ R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を表し、 X^{112} は、 NRa （ Ra は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。）、酸素原子、または硫黄原子を表す。 Y^{11} は、 NRc （ Rc は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。）、窒素原

子、または炭素原子を表し、 Y^{12} は、窒素原子、または炭素原子を表す。 Z^2 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。)

<6> R^5 が2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基である、<1>~<5>のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

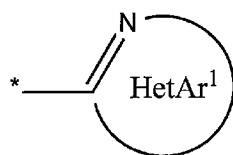
<7> R^2 および R^5 が2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基である、<1>~<5>のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

<8> R^2 および R^5 が、それぞれ、置換基を有していても良いヘテロアリール基である、<1>~<5>のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

<9> R^2 および R^5 が、それぞれ、下記式(18-1)で表される、<1>~<5>のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

式(18-1)

[化6]

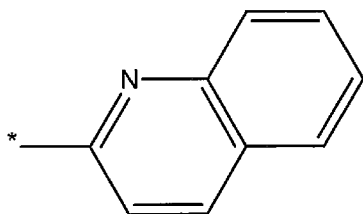


(式(18-1)中、HetAr¹はヘテロアリール環を表し、置換基を有していても良い。さらに、該置換基は互いに結合し、単環または縮合環を形成しても良い。 R^2 および R^5 は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。)

<10> R^2 および R^5 が、それぞれ、式(19-1)~(19-5)のいずれかで表される、<1>~<5>のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

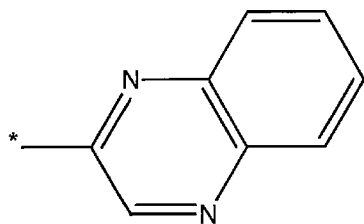
式(19-1)

[化7]



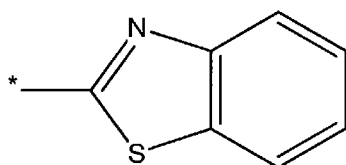
式 (19-2)

[化8]



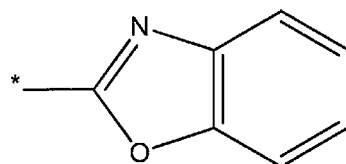
式 (19-3)

[化9]



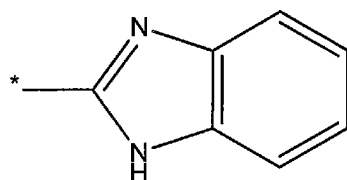
式 (19-4)

[化10]



式 (19-5)

[化11]



(上記式 (19-1) ~ (19-5) において、 R^2 および R^5 は、それぞれ、* で中心の化合物に結合する。これらの基は、置換基を有していてもよい。)

<11> R^2 および R^5 が、それぞれ、置換基を有していても良い、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、アミド基、イミド基、または

シアノ基である、＜1＞～＜5＞のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

＜12＞さらに、黄色色素を含有することを特徴とする、＜1＞～＜11＞のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

＜13＞さらに、緑色色素を含有することを特徴とする、＜1＞～＜12＞のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

＜14＞さらに、モノマーと重合開始剤とを含有することを特徴とする、＜1＞～＜13＞のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

＜15＞＜1＞～＜14＞のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物を用いた着色層を有するカラーフィルタ。

＜16＞＜1＞～＜14＞のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物を支持体上に塗布し、着色層を形成する工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光する工程を有するカラーフィルタの製造方法。

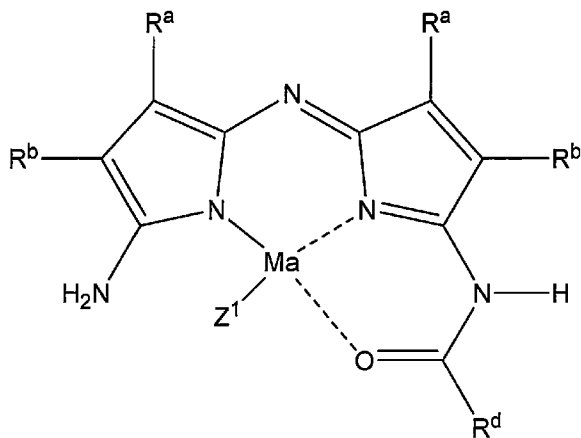
＜17＞＜15＞に記載のカラーフィルタ、または＜16＞に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを備えた液晶表示装置。

＜18＞＜15＞に記載のカラーフィルタ、または＜16＞に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

＜19＞下記式（5-1）または（5-2）表される化合物。

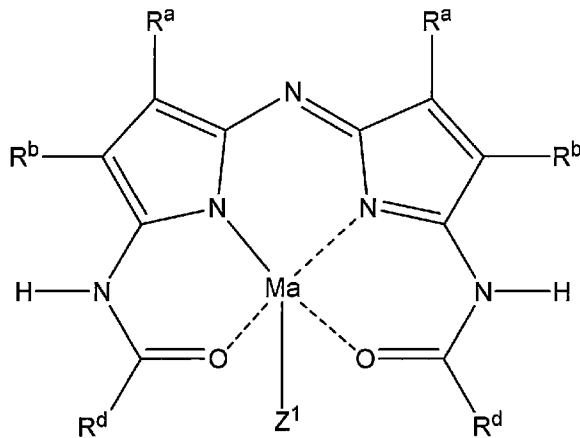
式（5-1）

[化12]



式 (5-2)

[化13]

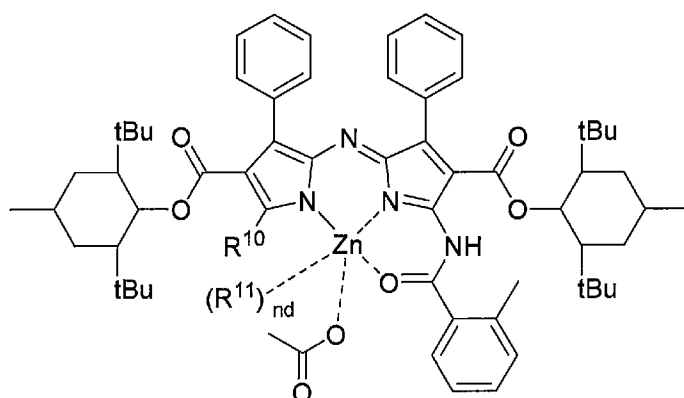


(式 (5-1) および式 (5-2) 中、 R^a は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^b は、それぞれ、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基またはシアノ基であり、 R^d は、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 Ma は、金属原子または金属化合物であり、 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表す。)

<20>下記式 (5-3) で表される化合物。

式 (5-3)

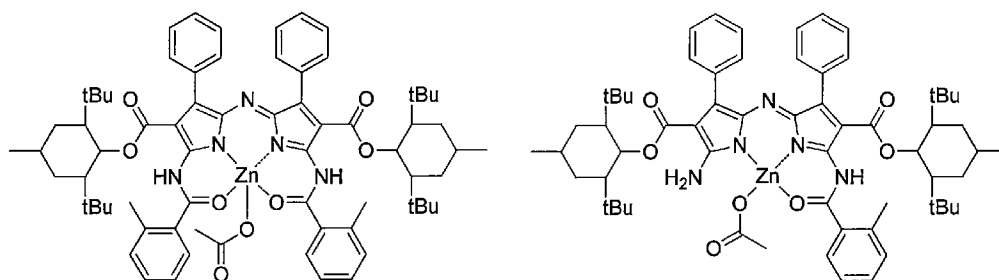
[化14]



(式(5-3)中、 R^{10} は、窒素原子を含む置換基であり、 R^{11} は、置換基であり、 R^{10} と R^{11} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。 n は0または1である。)

<21>下記いずれかの化合物。

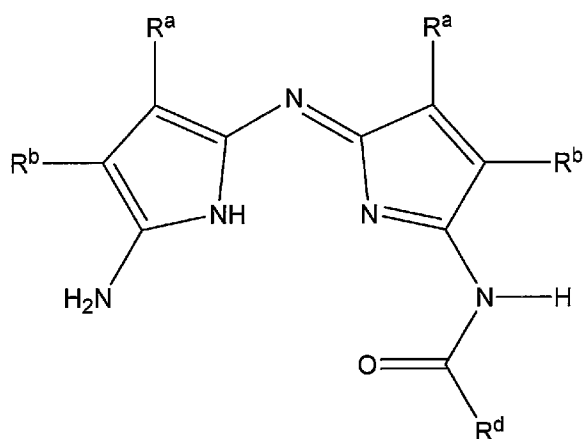
[化15]



<22>下記式(1-1)または式(1-2)で表される化合物。

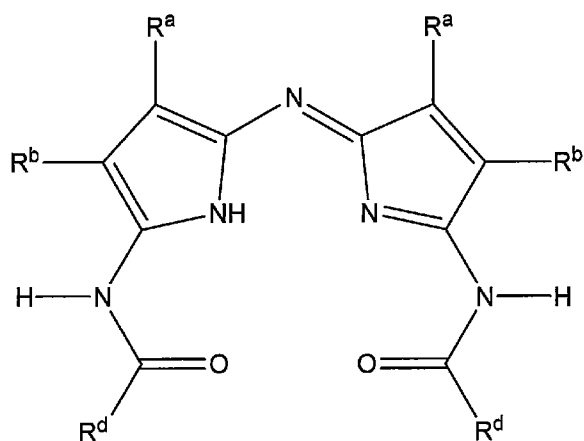
下記式(1-1)

[化16]



下記式 (1-2)

[化17]

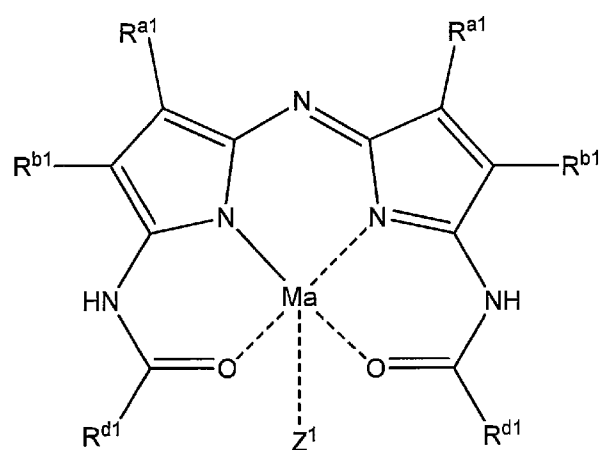


(式 (1-1) および (1-2) 中、 R^a は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^b は、それぞれ、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基またはシアノ基であり、 R^d は、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基である。)

<23>下記のいずれかの化合物。

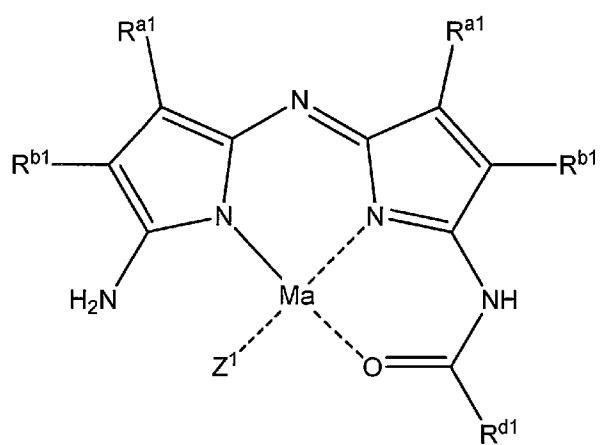
式 (21-1)

[化18]



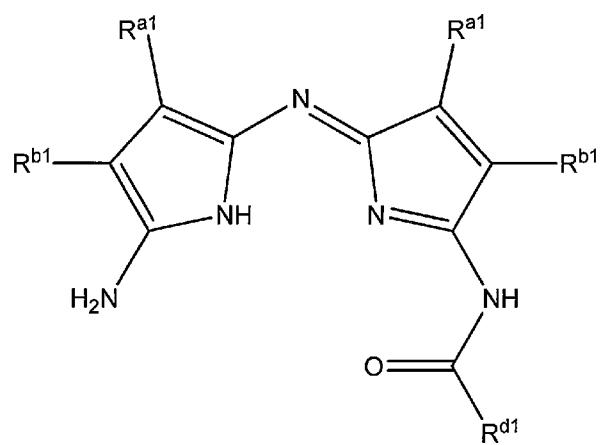
式 (2 1 - 2)

[化19]



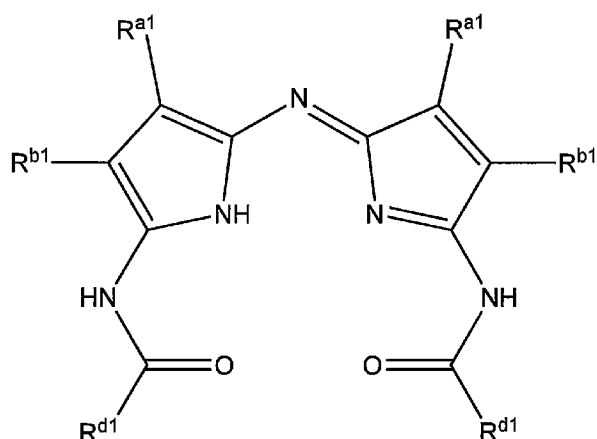
式 (2 1 - 3)

[化20]



式 (21-4)

[化21]

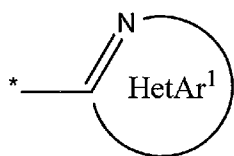


(上記式 (21-1) ~ (21-4) 中、 R^{a1} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b1} は置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^{d1} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 Ma は、金属原子または金属化合物であり、 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表す。)

<24> R^{b1} が下記式 (22-1) で表される、<23>に記載の化合物。

式 (22-1)

[化22]

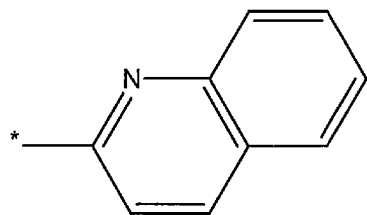


(式 (22-1) 中、 $HetAr1$ はヘテロアリール環を表し、置換基を有していてもよい。さらに、該置換基は互いに結合し、単環または縮合環を形成してもよい。 R^{b1} は、*で中心の化合物に結合する。)

<25> R^{b1} が、それぞれ、下記式 (23-1) ~ (23-5) のいずれかで表される、<23>に記載の化合物。

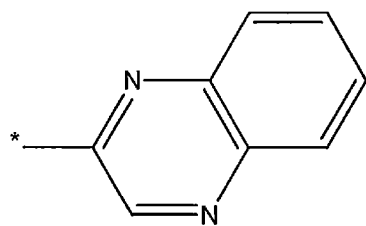
式 (23-1)

[化23]



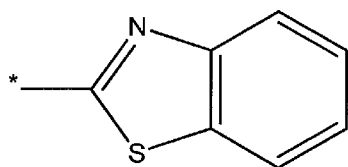
式 (2 3 - 2)

[化24]



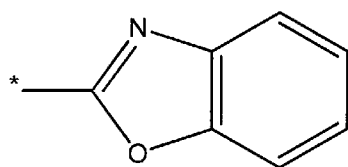
式 (2 3 - 3)

[化25]



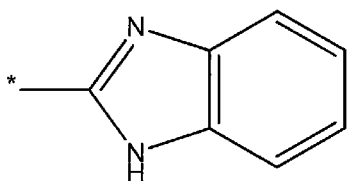
式 (2 3 - 4)

[化26]



式 (2 3 - 5)

[化27]

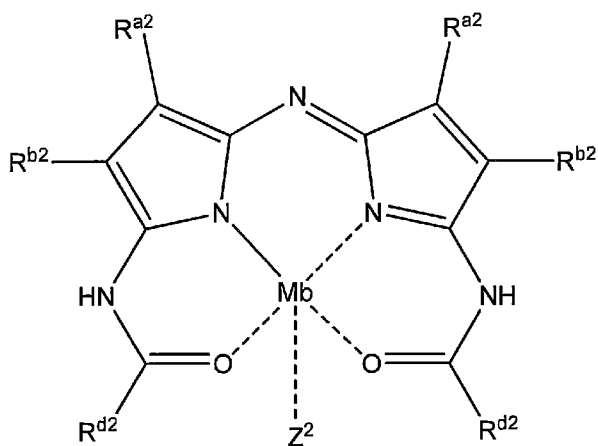


(上記式(23-1)～(23-5)において、 R^b は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。これらの基は、置換基を有していてもよい。)

<26>下記いずれかの化合物。

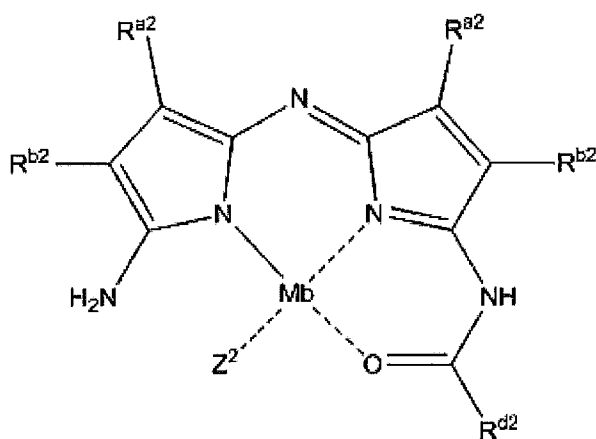
式(25-1)

[化28]



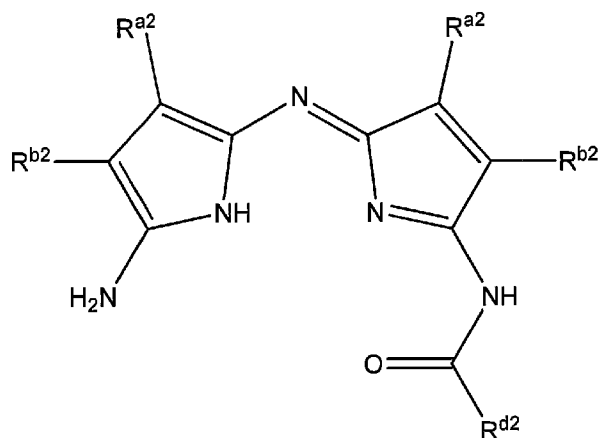
式(25-2)

[化29]



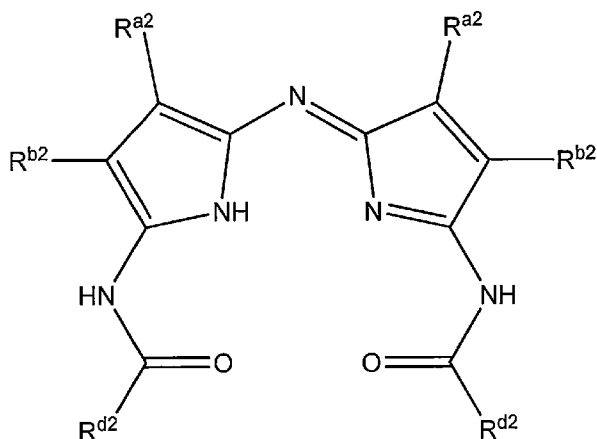
式 (25-3)

[化30]



式 (25-4)

[化31]



(上記式 (25-1) ~ (25-4) 中、 R^{a2} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b2} は、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミド基、イミド基またはシアノ基であり、 R^{d2} は、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 M^b は、金属原子または金属化合物であり、 Z^2 は、 M^a と結合可能な基を表す。)

発明の効果

[0011] 本発明の硬化性着色組成物は、耐熱性がある、マゼンタ領域の光を透過しシアン領域の光を吸収する好ましい吸収特性を有する。また、黄色色素化合物を添加する等により、グリーン用途として特に効果が高い硬化性着色組成物を提供することができる。本発明によれば、色純度が高く、薄層で高い吸光係数が得られ、堅牢性（特に、耐熱性および耐光性）および電圧保持率に優れる硬化性着色組成物並びにカラーフィルタおよびその製造方法を提供することが可能である。また本発明によれば、表示画像の彩色が鮮やかで高いコントラストを示す液晶表示装置および固体撮像素子を提供することが可能である。さらに本発明を用いれば、表示画像の彩色が鮮やかで高いコントラストを示す液晶表示装置および固体撮像素子を提供することが可能である。

発明を実施するための形態

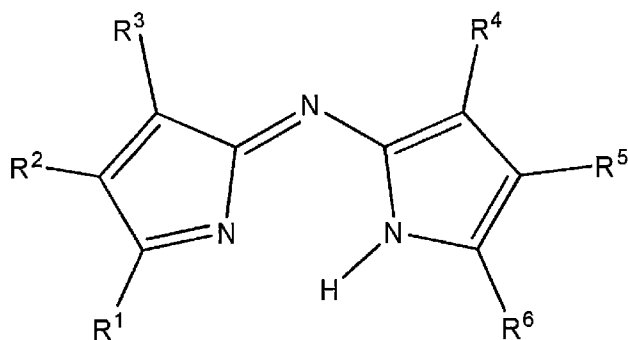
[0012] 以下、本発明の硬化性着色組成物、本発明の硬化性着色組成物を用いたカラーフィルタおよびその製造方法、本発明の硬化性着色組成物を用いた液晶表示装置および固体撮像素子、並びに、本発明の色素化合物について詳細に説明する。本発明の色素化合物は、前記硬化性着色組成物の着色成分としての使用が可能である。

[0013] 本発明の硬化性着色組成物

本発明の硬化性着色組成物は、下記式（１）で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体を含有する。

式（１）

[化32]



(式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子または置換基を表す。)

[0014] 上記置換基は、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素）、アルキル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24の、直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～18のアルケニル基で、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環基で、ヘテロアリール基が好ましい。例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基）、シリル基（好ましくは炭素数3～38、より好ましくは炭素数3～18のシリル基で、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ヘキシルジメチルシリル基）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のアルコキシ基で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ドデシルオキシ基、シクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環オキシ基で、例えば

、 1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、 2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、 シリルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~32、 より好ましくは炭素数 1~18 のシリルオキシ基で、 例えば、 トリメチルシリルオキシ基、 t-ブチルジメチルシリルオキシ基、 ジフェニルメチルシリルオキシ基)、 アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2~48、 より好ましくは炭素数 2~24 のアシルオキシ基で、 例えば、 アセトキシ基、 ピバロイルオキシ基、 ベンゾイルオキシ基、 ドデカノイルオキシ基)、 アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2~48、 より好ましくは炭素数 2~24 のアルコキシカルボニルオキシ基で、 例えば、 エトキシカルボニルオキシ基、 t-ブトキシカルボニルオキシ基、 シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、 例えば、 シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基)、 アリールオキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 7~32、 より好ましくは炭素数 7~24 のアリールオキシカルボニルオキシ基で、 例えば、 フェノキシカルボニルオキシ基)、 カルバモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~48、 よりこの好ましくは炭素数 1~24 のカルバモイルオキシ基で、 例えば、 N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、 N-ブチルカルバモイルオキシ基、 N-フェニルカルバモイルオキシ基、 N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ基)、 スルファモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~32、 より好ましくは炭素数 1~24 のスルファモイルオキシ基で、 例えば、 N, N-ジエチルスルファモイルオキシ基、 N-プロピルスルファモイルオキシ基)、 アルキルスルホニルオキシ基 (好ましくは炭素数 1~38、 より好ましくは炭素数 1~24 のアルキルスルホニルオキシ基で、 例えば、 メチルスルホニルオキシ基、 ヘキサデシルスルホニルオキシ基、 シクロヘキシルスルホニルオキシ基)、

[0015] アリールスルホニルオキシ基 (好ましくは炭素数 6~32、 より好ましくは炭素数 6~24 のアリールスルホニルオキシ基で、 例えば、 フェニルスルホニルオキシ基)、 アシル基 (好ましくは炭素数 1~48、 より好ましくは炭素数 1~24 のアシル基で、 例えば、 ホルミル基、 アセチル基、 ピバロイル基、 ベンゾイル基、 テトラデカノイル基、 シクロヘキサノイル基)、 アルコ

キシカルボニル基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～32、より好ましくは炭素数7～24のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル基）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル基、N，N-ジエチルカルバモイル基、N-エチル-N-オクチルカルバモイル基、N，N-ジブチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-メチルN-フェニルカルバモイル基、N，N-ジシクロヘキシルカルバモイル基）、アミノ基（好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ基、N，N-ジブチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基）、アニリノ基（好ましくは炭素数6～32、より好ましくは6～24のアニリノ基で、例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは1～18のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ基）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～24のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ピバロイルアミド基、シクロヘキサナミド基）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のウレイド基で、例えば、ウレイド基、N，N-ジメチルウレイド基、N-フェニルウレイド基）、イミド基（好ましくは炭素数36以下、より好ましくは炭素数24以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミ

ノ基、*t*-ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のスルファモイルアミノ基で、例えば、*N,N*-ジプロピルスルファモイルアミノ基、*N*-エチル-*N*-ドデシルスルファモイルアミノ基)、アゾ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ基、3-ピラゾリルアゾ基)、

[0016] アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルキルチオ基で、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~18のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ピリジルチオ基、1-フェニルテトラゾリルチオ基)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル基)、アリールスルフィニル基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、オ

クチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N-エチル-N-フェニルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル基)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基)、ホスフィノイルアミノ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のホスフィノイルアミノ基で、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ基、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基)を表す。

[0017] 式(1)中の $R^1 \sim R^6$ の置換基が更に置換可能な基である場合には、 $R^1 \sim R^6$ で説明した置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有している場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0018] R^1 および R^6 は、好ましくは、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはホスフィノイルアミノ基で表される。

[0019] R^2 および R^5 は、好ましくは、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基(より好ましくは、ヘテロアリール基)、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ

ールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、スルホニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基で表され、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基（より好ましくは、ヘテロアリール基）、シアノ基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、がより好ましい。R²およびR⁵は、異なっているとしても良いが同一であることが好ましい。

また、R²およびR⁵は、以下の3つの実施形態が特に好ましい。もちろん、本発明はこれら以外を排除するものでないことは言うまでもない。

[0020] 本発明の好ましい第一の実施形態としては、R²およびR⁵が、それぞれ、アルコキシカルボニル基である場合であり、さらに好ましくは、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基である場合である。

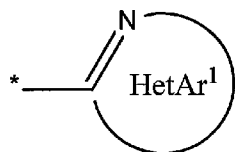
[0021] 本発明の好ましい第二の実施形態として、R²およびR⁵が、それぞれ、置換基を有していても良いヘテロアリール基である態様が例示される。ヘテロアリール環は5員環または6員環が好ましい。ヘテロアリール環を構成するヘテロ原子としては、窒素・酸素・硫黄原子のいずれか1種以上であることが好ましく、窒素および／または硫黄原子を含むことがより好ましい。

[0022] ヘテロアリール環が有する置換基としては、上記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶と同義であり、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスフィノイルアミノ基で表され、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基がより好ましく、ハロゲン原子および／またはアルキル基がより好ましい。

[0023] ヘテロアリール環は式（１８－１）で表される構造であることが好ましい。

式（１８－１）

[化33]



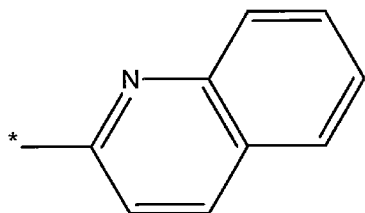
（式（１８－１）中、HetAr¹はヘテロアリール環を表し、置換基を有していても良い。さらに、該置換基は互いに結合し、単環または縮合環を形成しても良い。R²およびR⁵は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。）

ヘテロアリール環は、縮合環が好ましい。また、ヘテロアリール環に含まれるヘテロ原子は、窒素原子のみか、窒素原子と酸素原子および／または硫黄原子であることが好ましい。

HetAr¹上の置換基は、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶と同義であり、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスフィノイルアミノ基で表され、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基がより好ましく、ハロゲン原子および／またはアルキル基がより好ましい。

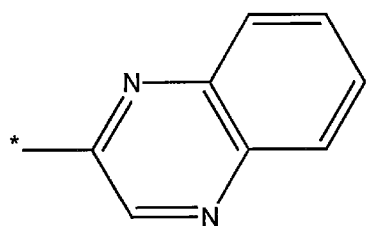
[0024] 式（１９－１）

[化34]



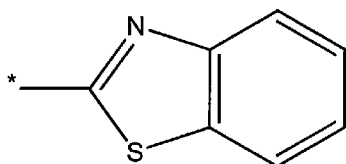
式 (1 9 - 2)

[化35]



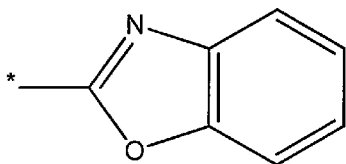
式 (1 9 - 3)

[化36]



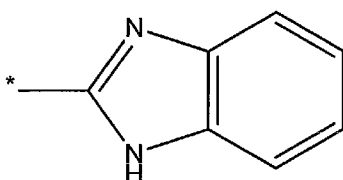
式 (1 9 - 4)

[化37]



式 (1 9 - 5)

[化38]



(上記式(19-1)～(19-5)において、 R^2 および R^5 は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。これらの基は、置換基を有していてもよい。)

式(19-1)～式(19-5)は、式(19-1)、式(19-3)、および式(19-4)のいずれかであることが好ましく、式(19-1)または式(19-3)がより好ましく、式(19-3)がさらに好ましい。

式(19-1)～式(19-5)が有していてもよい置換基は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 で説明したものと同義であり、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスフィノイルアミノ基で表され、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基がより好ましく、ハロゲン原子および／またはアルキル基がより好ましい。

[0025] 本発明の好ましい第三の実施形態としては、 R^2 および R^5 が、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミド基、イミド基、またはシアノ基である態様である。

置換基を有していても良い、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基は、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を介してアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基と連結することが好ましい。

アミド基は、(アミド基を介して1つ以上のアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基と連結することが好ましい。)、イミド基(チオアミド基を介して1つ以上のアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基と連結することが好ましい。)、シアノ基である。

R²およびR⁵はアルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、アミド基が好ましく、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基がより好ましく、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基が特に好ましい。

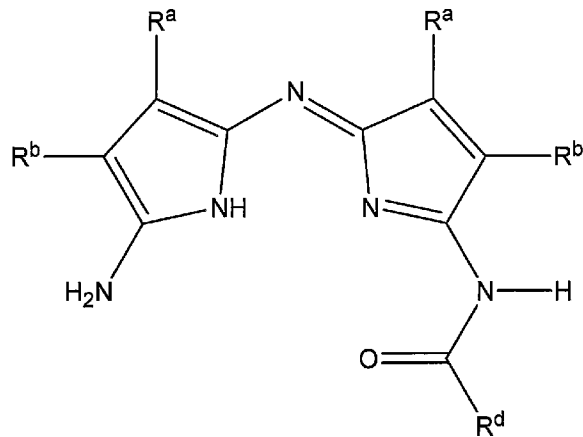
[0026] R³およびR⁴は、好ましくは、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基、又はホスフィノイルアミノ基で表され、アルキル基、アリアル基またはヘテロ環基がより好ましく、アリアル基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。

[0027] 式(1)中のR¹とR²、R²とR³、R⁴とR⁵および／またはR⁵とR⁶がそれぞれ互いに結合して5員、6員、または7員の飽和環、または不飽和環を形成していてもよい。形成される5員、6員、および7員の環が、更に置換可能な基である場合には、前記R¹～R⁶で説明した置換基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0028] 本発明の第一の実施形態は、好ましくは、式(1)で表される化合物が下記式(1-1)または式(1-2)で表される形態が例示される。

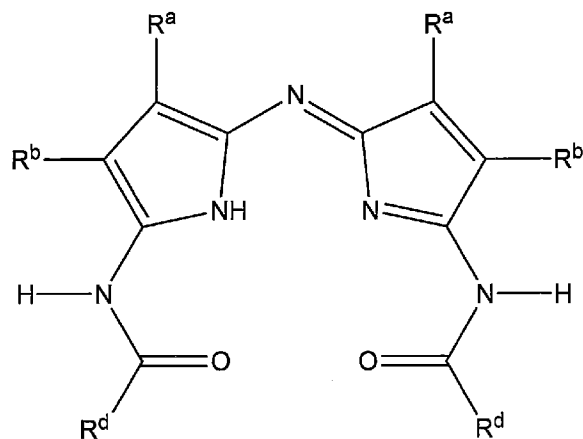
下記式(1-1)

[化39]



下記式（１－２）

[化40]

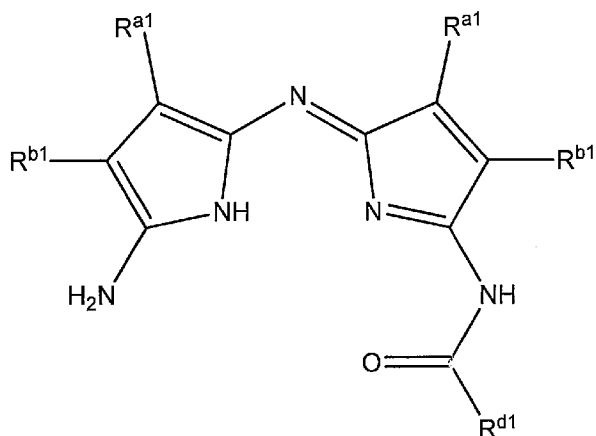


（式（１－１）および（１－２）中、 R^a は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^b は、それぞれ、2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基またはシアノ基であり、 R^d は、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基である。）

[0029] 本発明の第二の実施形態は、好ましくは、式（１）で表される化合物が下記式（２１－３）または式（２１－４）で表される形態が例示される。

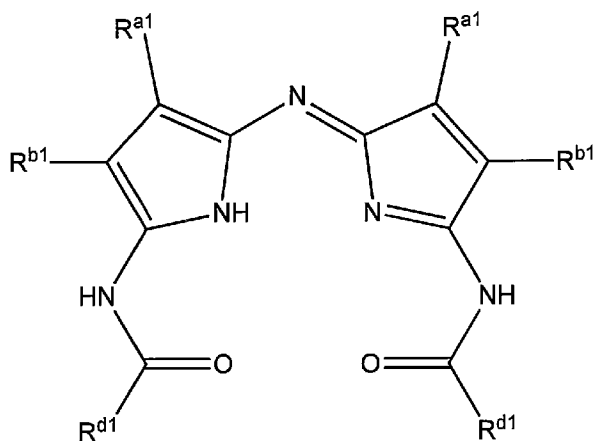
式（２１－３）

[化41]



式 (21-4)

[化42]



(上記式 (21-3) および (21-4) 中、 R^{a1} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b1} は置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^{d1} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基である。)

R^{a1} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基（例えば、フェニル基、ナフタレン基、アントラセニル基、等が挙げられ、環の構成炭素が、好ましくは 6～14、より好ましくは 6～10、特に好ましくは 6 である。）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基

等、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、構成炭素数が、好ましくは1～10、より好ましくは2～8、より好ましくは3～6である。）、ヘテロアリール基（例えば、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、等が挙げられる。環の構成炭素数が好ましくは10以下、より好ましくは5～10、特に好ましくは5～9である。）であり、アリール基および／またはアルキル基が好ましい。

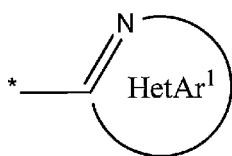
R^{a1}が有していてもよい置換基としては、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶で説明したものと同義であり、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスフィノイルアミノ基で表され、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基がより好ましく、ハロゲン原子および／またはアルキル基がより好ましい。

[0030] R^{b1}は、それぞれ、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、等が挙げられ、環の構成炭素数は、好ましくは10以下、より好ましくは5～10、特に好ましくは5～9である）である。2つのR^{b1}は、同一の基であることが好ましい。

R^{b1}は、好ましくは、下記式（22-1）で表される。

式（22-1）

[化43]



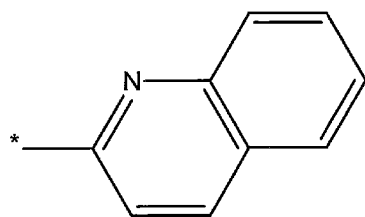
(式(22-1)中、HetAr1はヘテロアリール環を表し、置換基を有していても良い。さらに、該置換基は互いに結合し、単環または縮合環を形成しても良い。R^{b1}は、*で中心の化合物に結合する。)

式(22-1)は、式(18-1)と同義であり、置換基の好ましい範囲も同じである。

[0031] R^{b1}は、より好ましくは、それぞれ、下記式(23-1)～(23-5)のいずれかで表される。

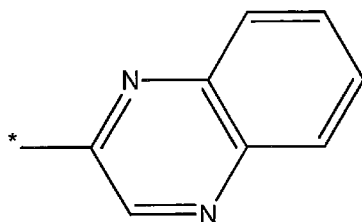
式(23-1)

[化44]



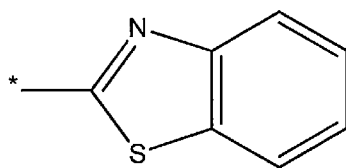
式(23-2)

[化45]



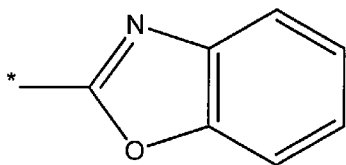
式(23-3)

[化46]



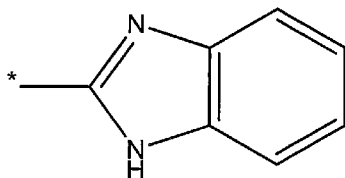
式(23-4)

[化47]



式 (23-5)

[化48]



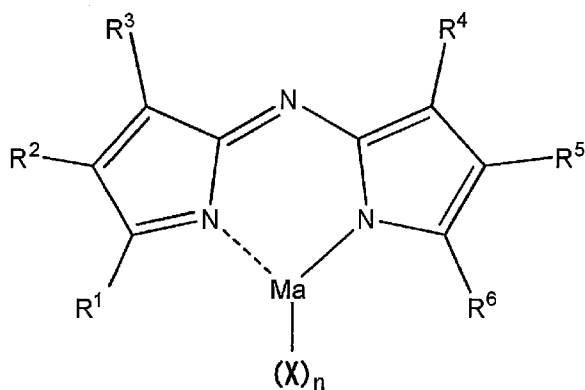
(上記式 (23-1) ~ (23-5) において、 R^b は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。これらの基は、置換基を有していてもよい。)

式 (23-1) ~ 式 (23-5) は、それぞれ、式 (19-1) ~ 式 (19-6) と同義であり、置換基の好ましい範囲も同じである。

[0032] 式 (1) で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体は、好ましくは式 (2) で表される金属錯体である。

式 (2)

[化49]



(式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表し、 X は、それぞれ置換基である。 Ma と X の間は、共有結合、配位結合またはイオン結合

である。 n は2～4の整数である。)

上記式(2)において、点線は、配位結合である(以下、式(3)以降についても同じ)。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 と同義であり、好ましい範囲も同義である。 R^2 および R^5 については、上記第一の実施形態および第二の実施形態のいずれも、それぞれ、好ましい。

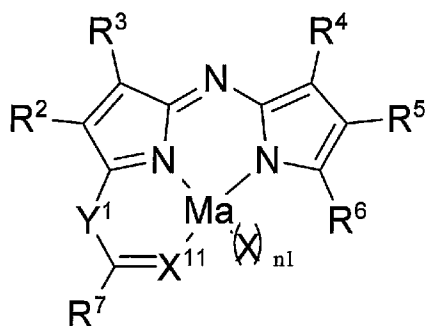
ここで、 R^1 と X 、 R^6 と X は、互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。

Ma と X の間は、少なくとも1つは配位結合であることが好ましい。 n は2～4の整数であり、3が好ましい。

Ma は、好ましくは、 Zn 、 Mg 、 Sc 、 Fe 、 Al 、 Cr 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、または VO であり、より好ましくは、 Zn 、 Mg 、 Sc 、 Fe 、 Al 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、または VO であり、特に好ましくは、 Zn 、 Cu または Co である。

[0033] 式(2)で表され金属錯体は、式(2-2)で表される金属錯体であることが好ましい。

[化50]



(式(2-2)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物

を表し、Xは、それぞれ置換基である。X¹¹は、NR（Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表す。Y¹は、NR^c（R^cは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、または炭素原子を表す。MaとXの間は、共有結合、配位結合またはイオン結合である。n¹は2～4の整数である。）

R⁷とY¹、R⁷とX¹¹、X¹¹とXは、それぞれ、互いに結合して、5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。

式（2-2）における、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ、式（2）におけるR²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶と同義であり、好ましい範囲も同義である。

式（2-2）における、R⁷は、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。これらは置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

式（2-2）におけるMaは、式（2）におけるMaと同義であり、好ましい範囲も同義である。

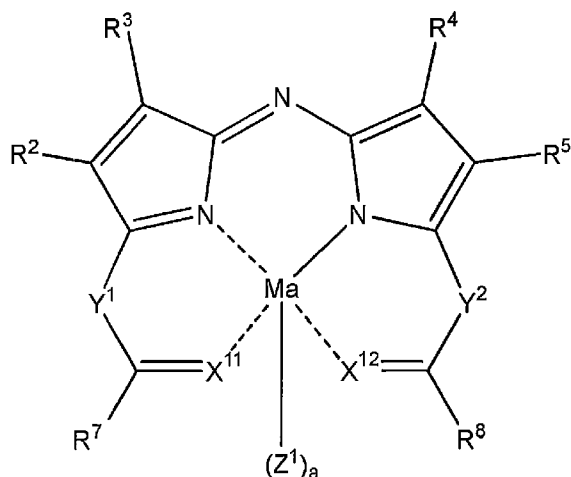
式（2-2）におけるX¹¹は、酸素原子が好ましい。

式（2-2）におけるY¹は、NR^cが好ましい。R^cは水素原子が好ましい。

[0034] 式（1）で表される金属錯体は、より好ましくは式（3）で表される金属錯体である。

式（3）

[化51]



(式(3)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^{11} 、 X^{12} は、それぞれ、 NR (R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表す。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ、 NR^c (R^c は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、または炭素原子を表す。 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。)

R^7 と Y^1 とは互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよく、 R^8 と Y^2 とは互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。また、 R^7 と X^{11} 、 R^8 と X^{12} 、 R^7 と Z^1 、 R^8 と Z^1 は、それぞれ、互いに結合して、5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。

[0035] 式(3)における R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、式(2)における R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

式(3)における R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。こ

れらは置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

式(3)におけるMaは、式(2)におけるMaと同義であり、好ましい範囲も同義である。

式(3)におけるX¹¹、X¹²は、それぞれ、酸素原子が好ましい。

式(3)におけるY¹、Y²は、それぞれ、NR^cが好ましい。R^cは水素原子が好ましい。

Z¹は、Maとイオン結合もしくは共有結合可能な基を表す。Z¹としては、テトラフルオロホウ素イオン、ヘキサフルオロリンイオン、ヘキサフルオロアンチモンイオン、トリストリフルオロメタンスルホン酸メチドイオン、過塩素酸イオン、シアノ基、ハロゲン基(塩素が好ましい)、アルキルカルボン酸基(酢酸基、乳酸基、デカンカルボン酸基等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アリールカルボン酸(安息香酸基、アントラキノンカルボン酸基、ナフタレンカルボン酸基等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～11がより好ましく、2～7が特に好ましい。)、アルキルスルホン酸基(メタンスルホン酸基、トリフルオロメタンスルホン酸基が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アリールスルホン酸基(ベンゼンスルホン酸基、p-トルエンスルホン酸基、ナフタレンスルホン酸基が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～11がより好ましく、2～7が特に好ましい。)、ヒドロキシ基、イミド基(フタルイミド基、ジアセトイミド基、ビストリフルオロメタンスルホンイミド基等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アリールオキシ基(フェノキシ基等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アルキルチオ基(ドデシルチオ基等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アリールチオ基(ベンゼンチオ基が挙げられる。炭素数が2～20

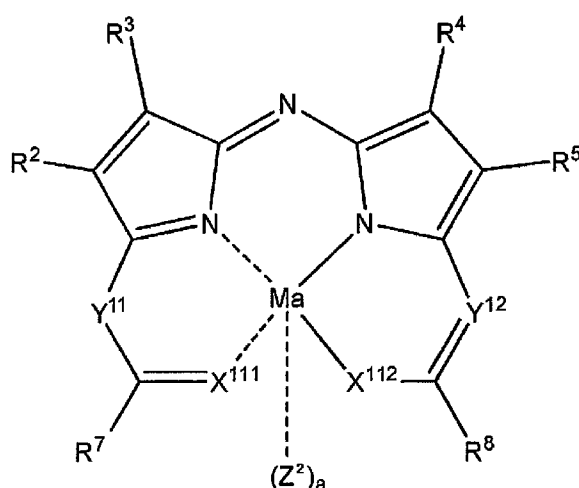
が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)等が挙げられる。中でも、アルキルカルボン酸基、アリールカルボン酸基、アリールスルホン酸基、イミド基が好ましく、アルキルカルボン酸基、イミド基がより好ましく、アルキルカルボン酸基が特に好ましい。

aは好ましくは1である。

[0036] 式(1)で表される金属錯体は、また、式(4)で表される金属錯体であることも好ましい。

式(4)

[化52]



(式(4)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^{111} は、 NR (R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を表し、 X^{112} は、 NRa (Ra は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、または硫黄原子を表す。 Y^{11} は、 NRc (Rc は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基

、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。) 、窒素原子、または炭素原子を表し、 Y^{12} は、窒素原子、または炭素原子を表す。 Z^2 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。)

R^7 と Y^{11} とは互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよく、 R^8 と Y^{12} とは互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。また、 R^7 と X^{111} 、 R^8 と X^{122} 、 R^7 と Z^2 、 R^8 と Z^2 は、それぞれ、互いに結合して、5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。

[0037] 式(4)における R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、式(1)における R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

式(4)における R^7 および R^8 は、それぞれ、式(3)における R^7 および R^8 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

式(4)における Y^{11} は、 NR^c または窒素原子が好ましい。 R^c は水素原子が好ましい。

式(4)における Y^{12} は、窒素原子が好ましい。

式(4)における X^{111} および X^{112} は、酸素原子が好ましい。

式(4)における Z^2 は、 Ma と配位結合可能な基を表す。 Z^2 としては、エーテル(テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル)、アルキルカルボン酸(酢酸、乳酸、デカンカルボン酸等が挙げられる。炭素数が2~20が好ましく、2~12がより好ましく、2~8が特に好ましい。)、アリールカルボン(安息香酸基、アントラキノンカルボン酸基、ナフタレンカルボン酸等が挙げられる。炭素数が2~20が好ましく、2~11がより好ましく、2~7が特に好ましい。)、アルキルスルホン酸(メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸が挙げられる。炭素数が2~20が好ましく、2~12がより好ましく、2~8が特に好ましい。)、アリールスルホン酸(ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸が挙げられる。炭素数が2~20が好ましく、2~11がより好ましく、2~7が特に好ましい。)、水、イミド(フタルイミド、ジアセトイミド、ビストリフルオロメタンスルホンイミド等が挙げられる。炭素数が2~20が好ましく、

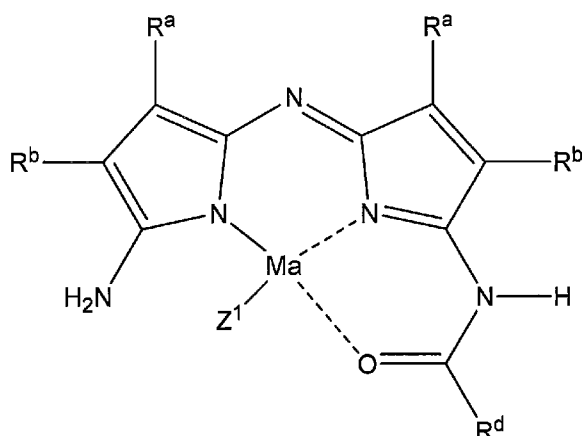
2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アルキルアルコール(メタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等、炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、1～8が特に好ましい。)、アリアルアルコール(フェノール等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)アリアルメルカプタン(ベンゼンチオール等が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)、アルキルチオ基(ドデカンチオールが挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)等が挙げられる。中でも、水、アルキルカルボン酸、アリアルカルボン酸、アリアルスルホン酸、イミドが好ましく、アルキルカルボン酸、水がより好ましく、アルキルカルボン酸が特に好ましい。

aは好ましくは1である。

[0038] 式(1)で表される化合物は、特に、式(5-1)、式(5-2)、式(21-1)、式(22-2)、上記式(21-3)、上記式(21-4)、式(25-1)～式(25-4)で表される化合物であることが好ましい。式(5-1)および(5-2)の中では後述する式(5-3)が特に好ましい。式(21-1)～式(21-4)の中では、式(21-1)が特に好ましい。

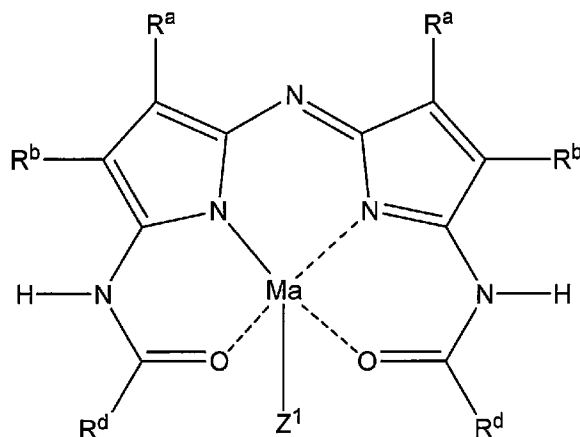
式(5-1)

[化53]



式 (5-2)

[化54]



(式 (5-1) および式 (5-2) 中、 R^a は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^b は、それぞれ、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基またはシアノ基であり、 R^d は、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 Ma は、金属原子または金属化合物であり、 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表す。)

[0039] 上記式 (5-1) または (5-2) 中、 R^a は、それぞれ、アリール基が好ましい。

置換基を有していてもよいアリール基としては、好ましくは置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のトリル基、置換または無置換のクロロフェニル基、置換または無置換のブロモフェニル基、置換または無置換のシアノフェニル基であり、より好ましくは、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のトリル基であり、さらに好ましくは、置換または無置換のフェニル基である。

アルキル基としては、好ましくはメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基であり、より好ましくはエチル基、イソプロピル基である。

式 (5-1) または (5-2) において、 R^b は、好ましくは2, 6-ジ-tert-

tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基である。2つのR^bは同一の基であることが好ましい。

式(5-1)または(5-2)において、R^dは、それぞれ、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。

置換基を有していても良い、アルキル基としては、好ましくは2級アルキル基、3級アルキル基であり、より好ましくは3級アルキル基であり、特に好ましくはtert-ブチル基である。アリール基としては、好ましくはフェニル基、トリル基、キシリル基またはナフチル基、より好ましくは、トリル基、フェニル基であり、特に好ましくはトリル基である。

アルケニル基としては、好ましくはβ-スチリル基である。

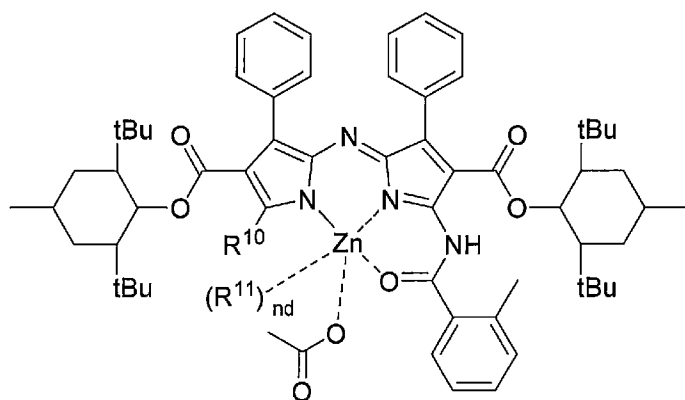
式(5-1)または(5-2)におけるMaは、式(2)におけるMaと同義であり、好ましい範囲も同義である。

式(5-1)または(5-2)におけるZ¹は、式(3)におけるZ¹と同義であり、好ましい範囲も同義である。

式(5-1)または(5-2)で表される化合物の中では、特に、式(5-3)で表される化合物であることが好ましい。

式(5-3)

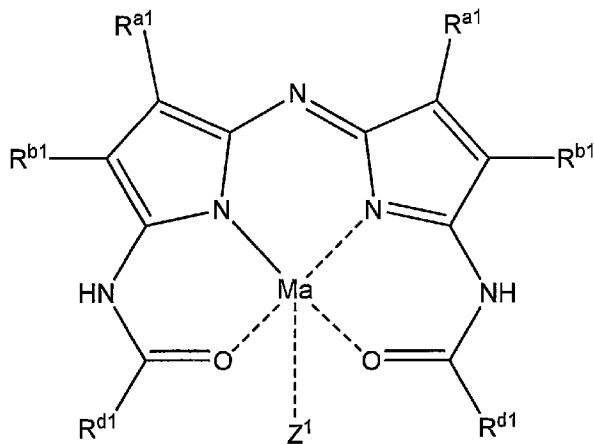
[化55]



(式(5-3)中、R¹⁰は、窒素原子を含む置換基であり、R¹¹は、置換基であり、R¹⁰とR¹¹は、互いに結合して、環を形成していてもよい。ndは0または1である。)

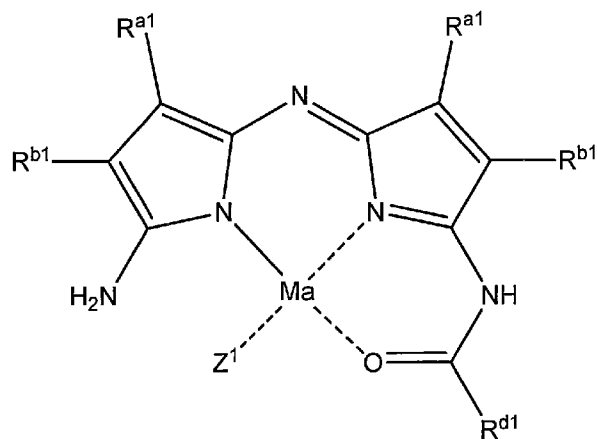
[0040] 式 (21-1)

[化56]



式 (21-2)

[化57]



(上記式 (21-1) および (21-2) 中、 R^{a1} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b1} は置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^{d1} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 Ma は、金属原子または金属化合物であり、 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表す。)

R^{a1} および R^{b1} は、それぞれ、上記式 (21-3) および (21-4) における R^{a1} および R^{b1} と同義であり、好ましい範囲も同義である。

R^{d1} は、式（５－１）における R^d と同義であり、好ましい範囲も同義である。

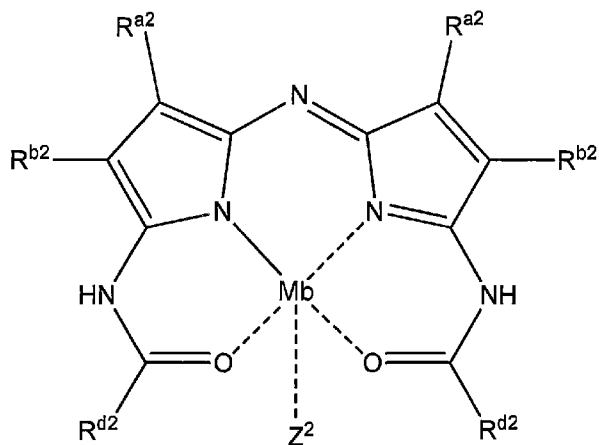
Ma は、金属原子または金属化合物であり、 Ma は、好ましくは、 Zn 、 Mg 、 Sc 、 Fe 、 $FeCl$ 、 Al 、 Cr 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、 $TiCl$ 、または VO 、 VCl であり、より好ましくは、 Zn 、 Mg 、 Sc 、 Fe 、 Al 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、 $TiCl$ 、 VO または VCl であり、特に好ましくは、 Zn 、 Cu または Co である。

Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表す。 Z^1 としては、テトラフルオロホウ素イオン、ヘキサフルオロリンイオン、ヘキサフルオロアンチモンイオン、トリストリフルオロメタンスルホン酸メチドイオン、過塩素酸イオン、シアノ基、ハロゲン基（塩素が好ましい）、アルキルカルボン酸基（酢酸基、乳酸基、デカンカルボン酸基等が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。）、アリアルカルボン酸（安息香酸基、アントラキノンカルボン酸基、ナフタレンカルボン酸基等が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１１がより好ましく、２～７が特に好ましい。）、アルキルスルホン酸基（メタンスルホン酸基、トリフルオロメタンスルホン酸基が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。）、アリアルスルホン酸基（ベンゼンスルホン酸基、*p*-トルエンスルホン酸基、ナフタレンスルホン酸基が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１１がより好ましく、２～７が特に好ましい。）、ヒドロキシ基、イミド基（フタルイミド基、ジアセトイミド基、ビストリフルオロメタンスルホンイミド基等が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。）、アリアルオキシ基（フェノキシ基等が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。）、アルキルチオ基（ドデシルチオ基等が挙げられる。炭素数が２～２０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。）、アリアルチオ基

(ベンゼンチオ基が挙げられる。炭素数が2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～8が特に好ましい。)等が挙げられる。中でも、アルキルカルボン酸基、アリールカルボン酸基、アリールスルホン酸基、イミド基が好ましく、アルキルカルボン酸基、イミド基がより好ましく、アルキルカルボン酸基が特に好ましい。

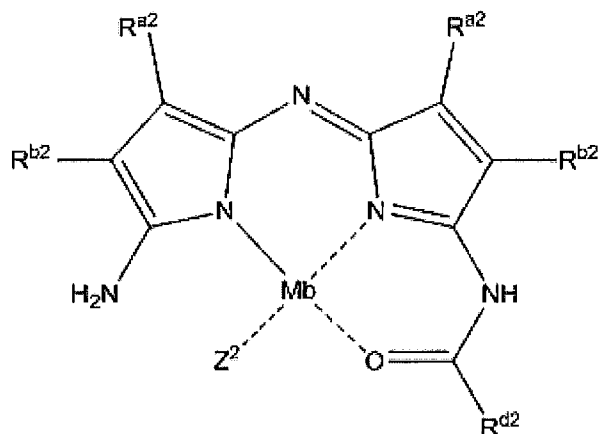
[0041] 式(25-1)

[化58]



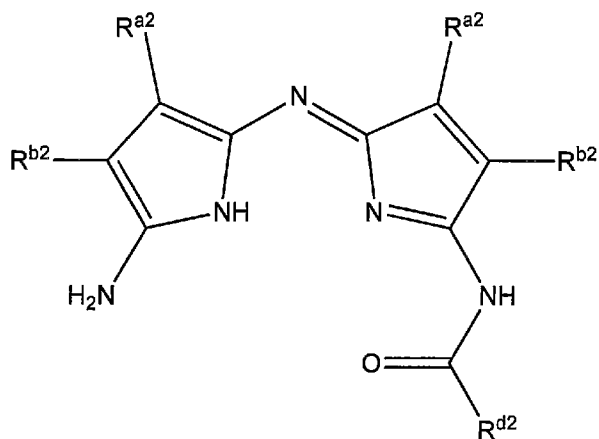
式(25-2)

[化59]



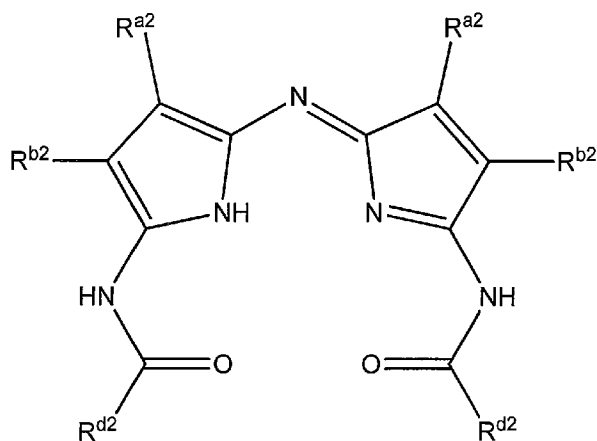
式(25-3)

[化60]



式 (25-4)

[化61]



(上記式 (25-1) ~ (25-4) 中、 R^{a2} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b2} は、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミド基、イミド基またはシアノ基であり、 R^{d2} は、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 Mb は、金属原子または金属化合物であり、 Z^2 は、 Ma と結合可能な基を表す。)

R^{a2} は、上記式 (21-1) における R^{a1} と同義であり、好ましい範囲も同義である。

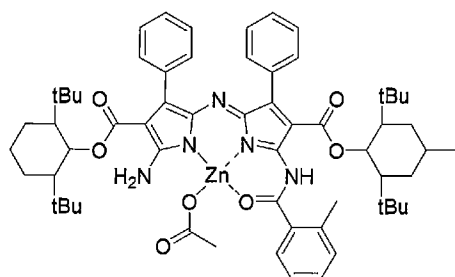
R^{b1}はシアノ基が好ましい。

M^bは、上記式（21-1）におけるM^aと同義であり、好ましい範囲も同義である。

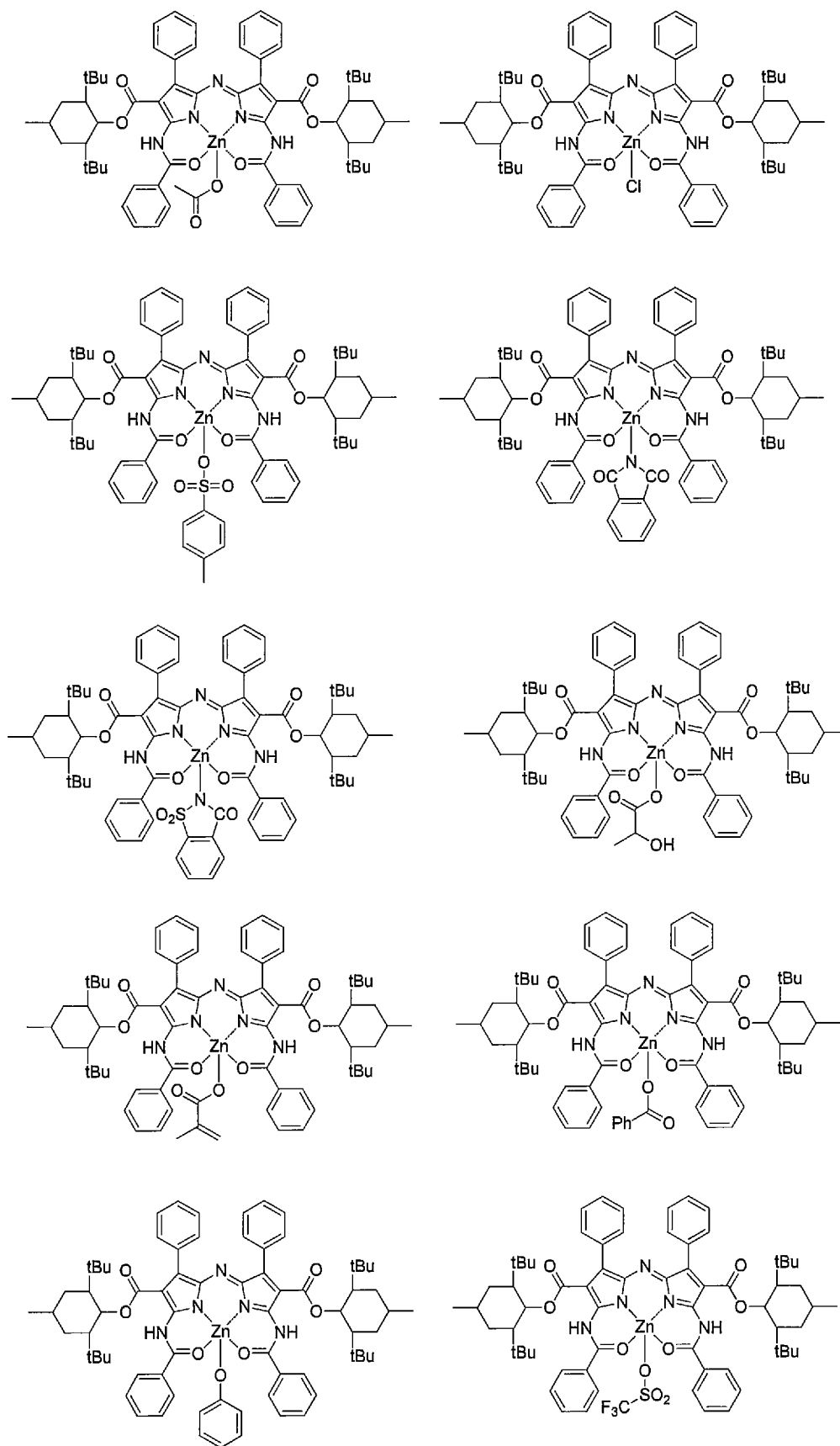
Z²は、上記式（21-1）におけるZ¹と同義であり、好ましい範囲も同義である。

[0042] 以下に本発明で用いられる金属錯体の具体例を示すが、本願発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。なお、下記化合物において、t-Buは、t-ブチル基を示す。

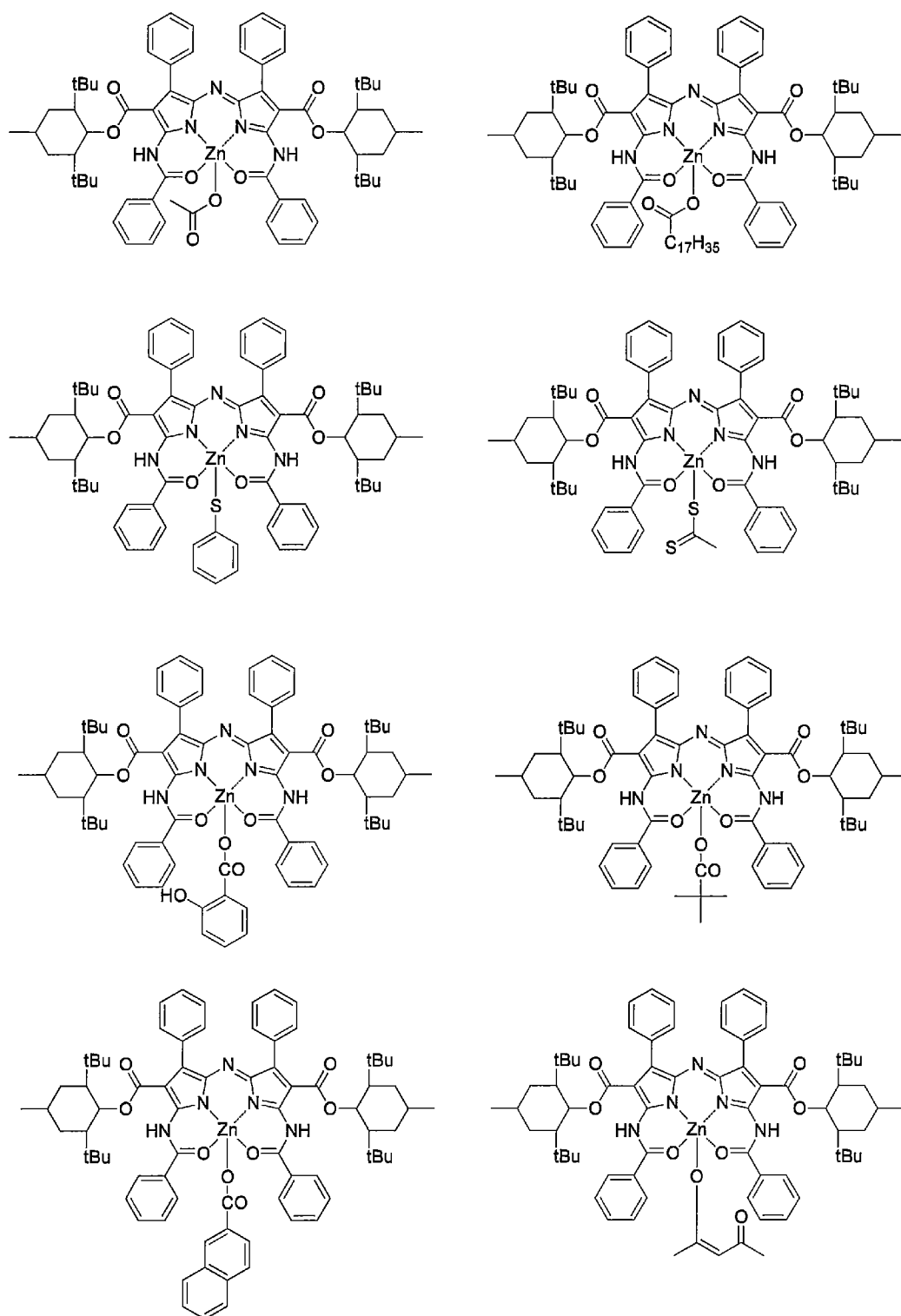
[0043] [化62]



[化63]

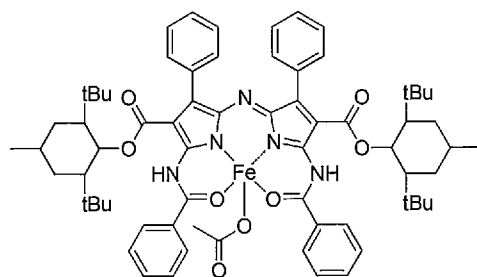
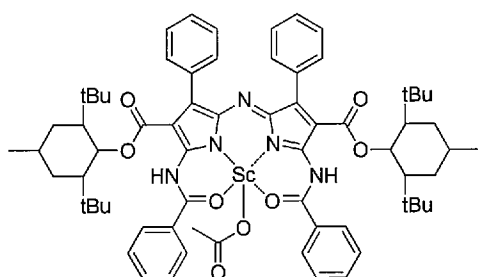
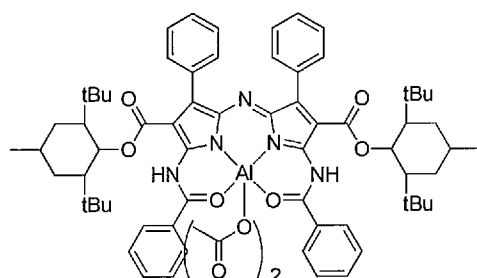
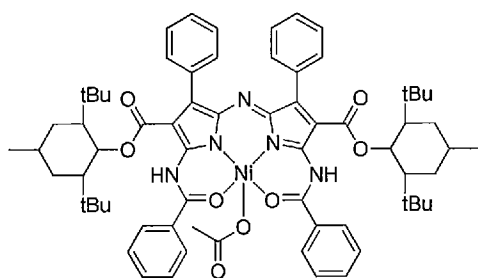
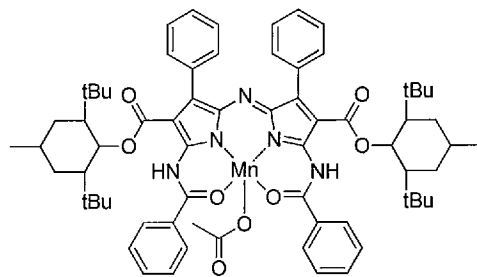
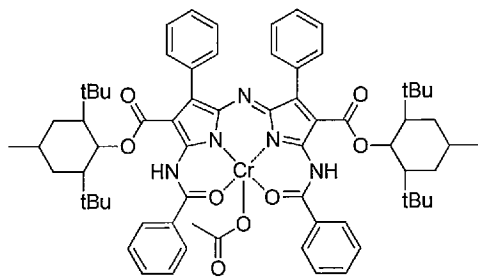
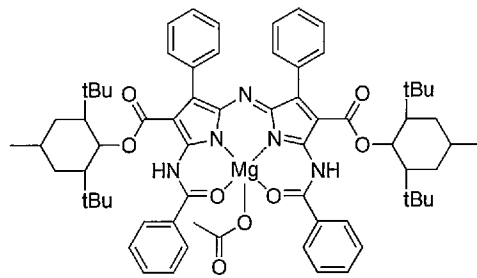
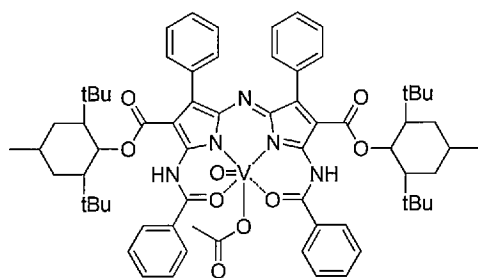
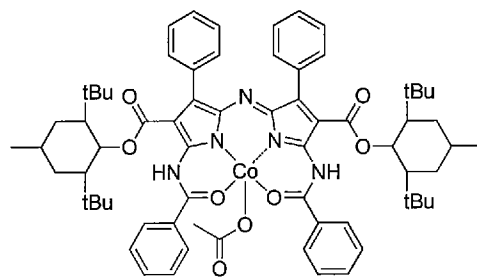
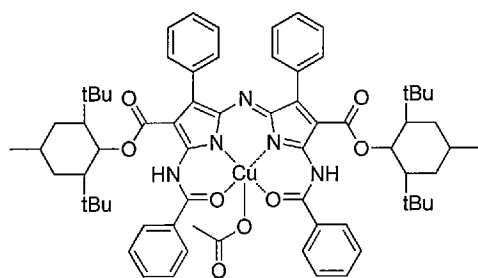


[0044] [化64]



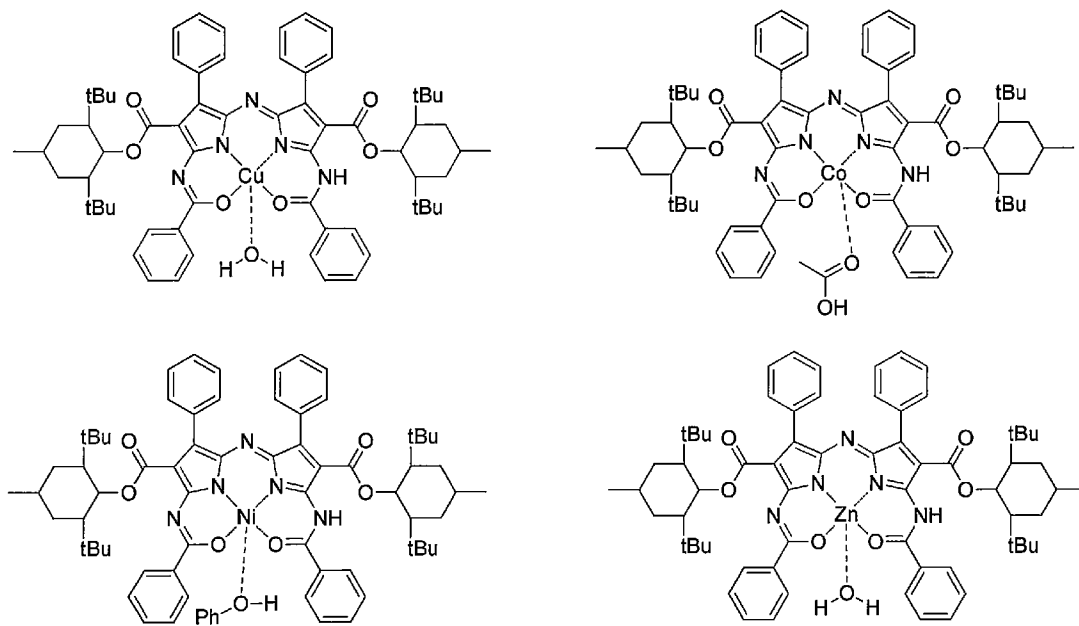
[0045]

[化65]



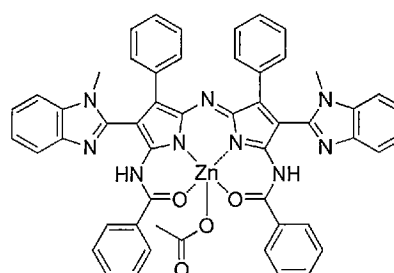
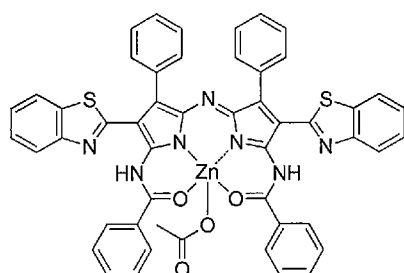
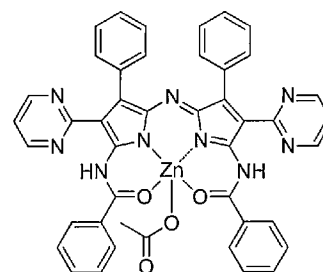
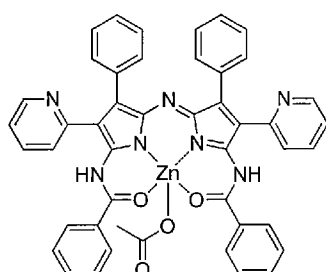
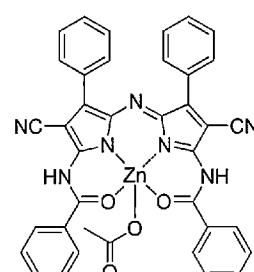
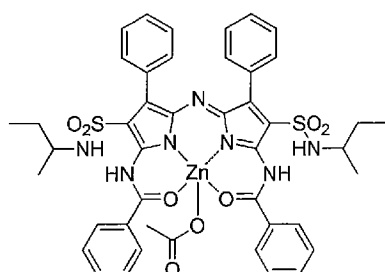
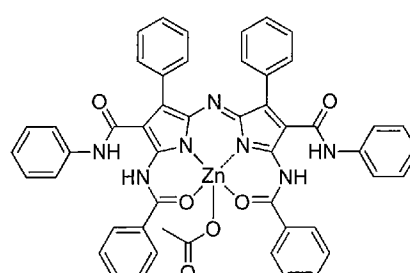
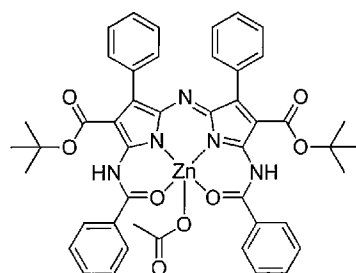
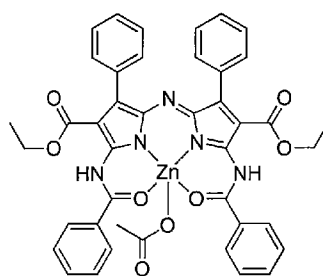
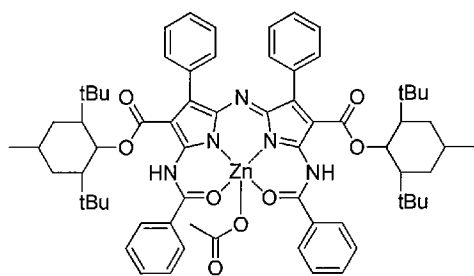
[0046]

[化66]

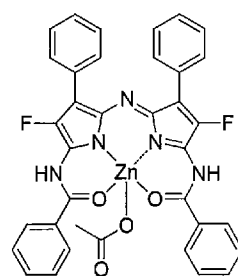
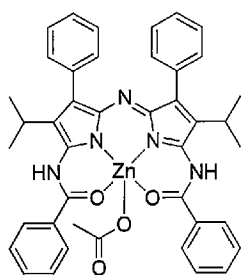
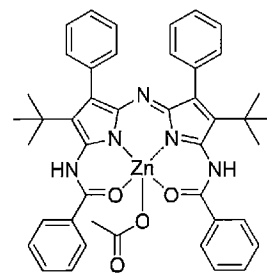
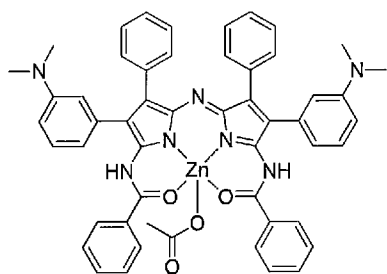
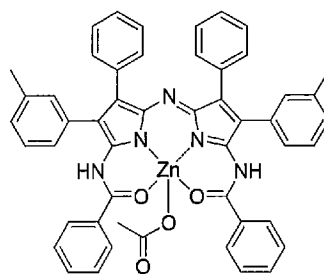
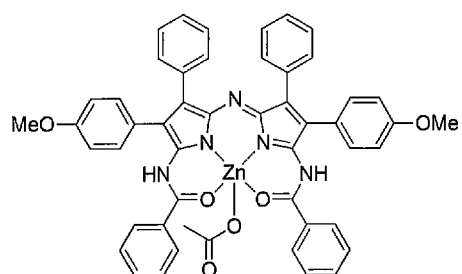
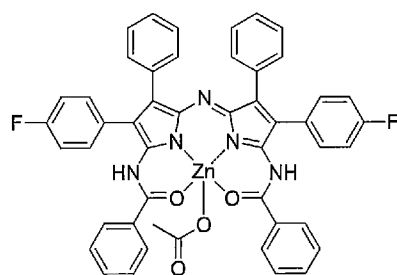
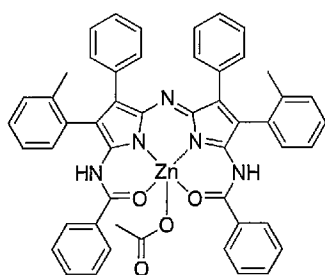
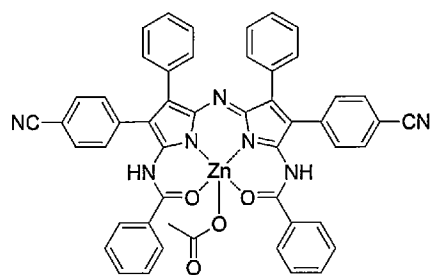
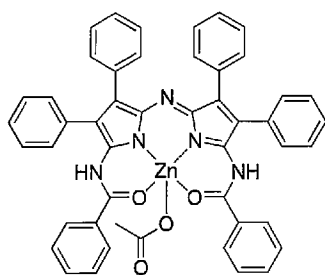


[0047]

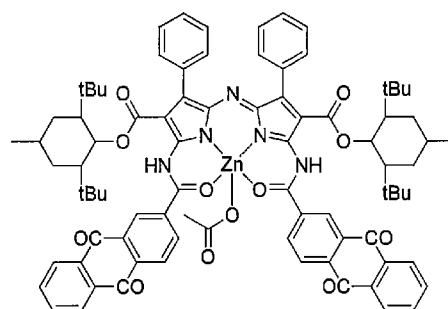
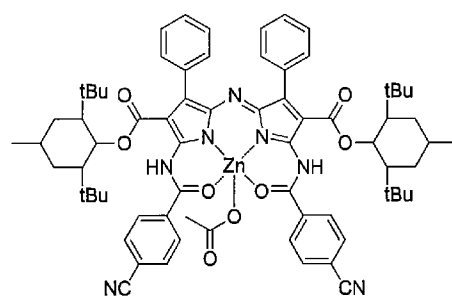
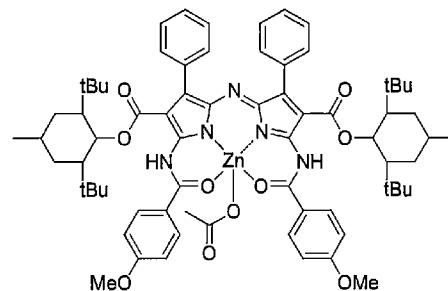
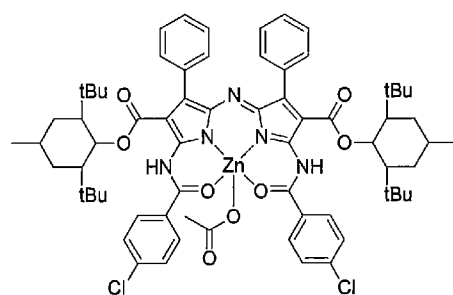
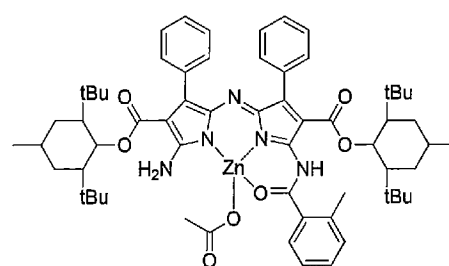
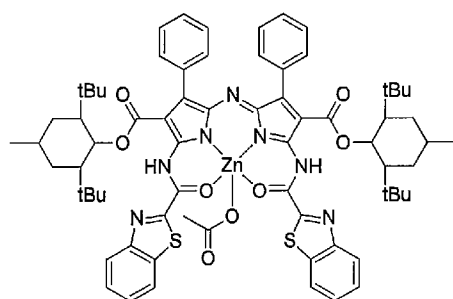
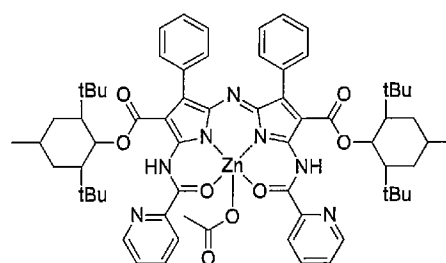
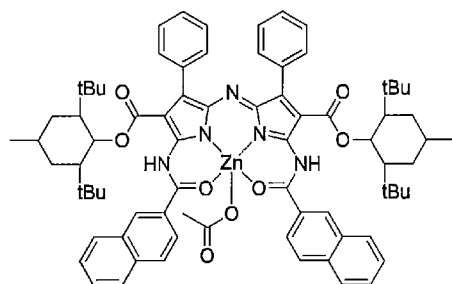
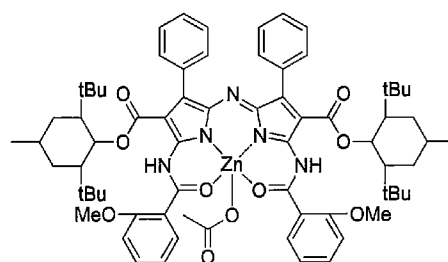
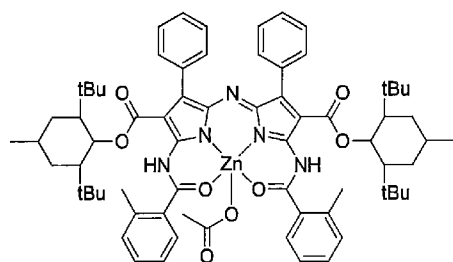
[化67]



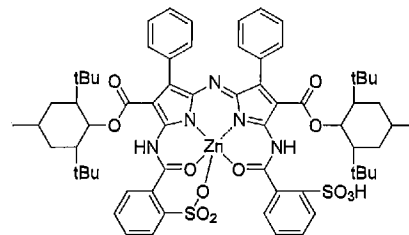
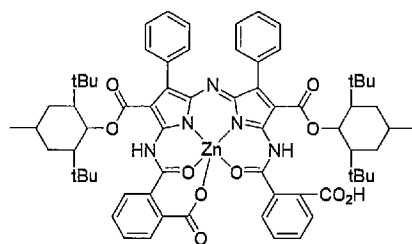
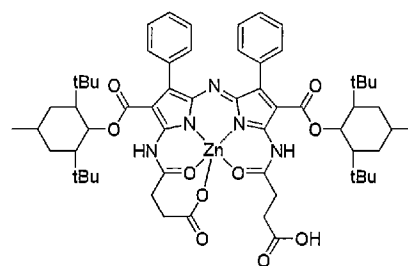
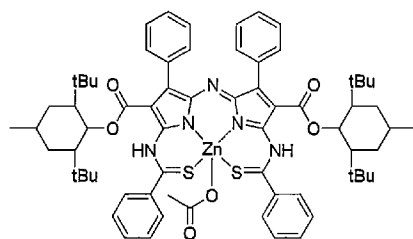
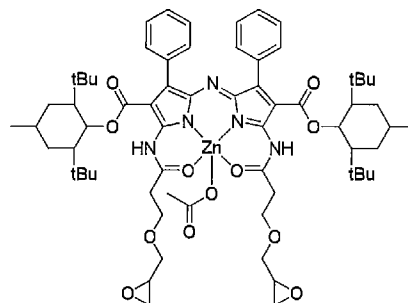
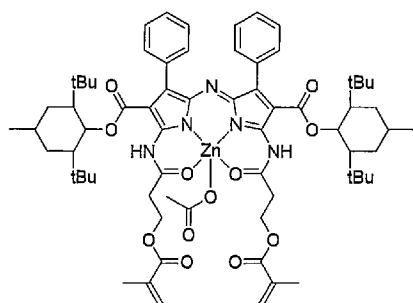
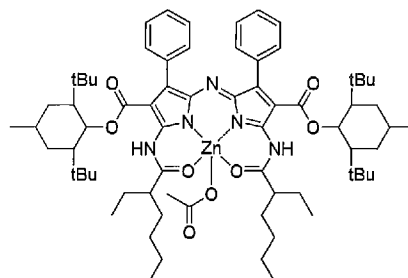
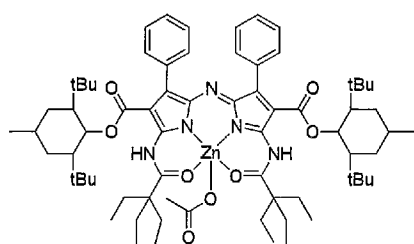
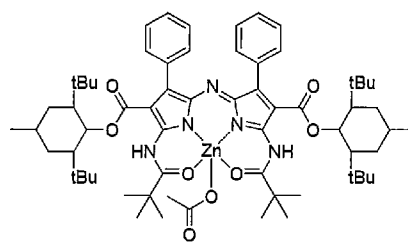
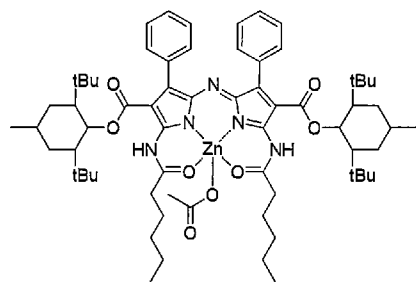
[0048] [化68]



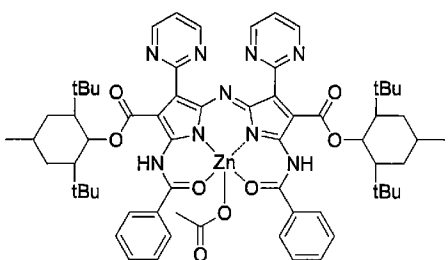
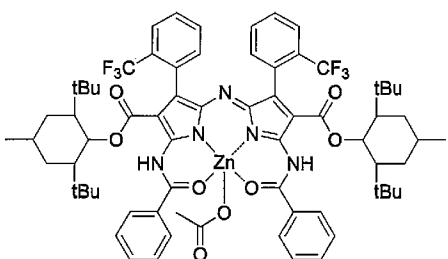
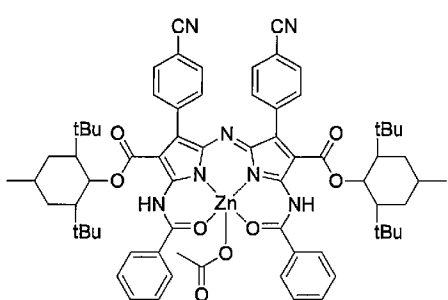
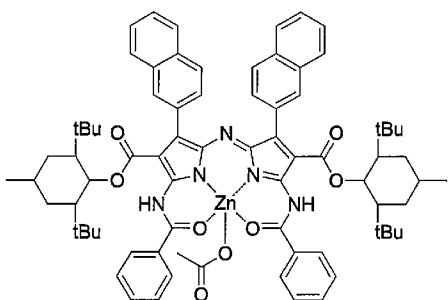
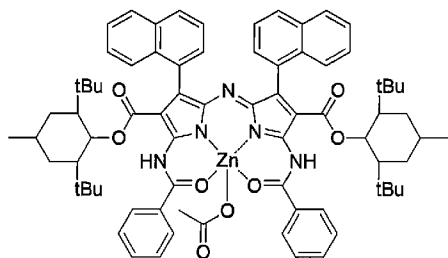
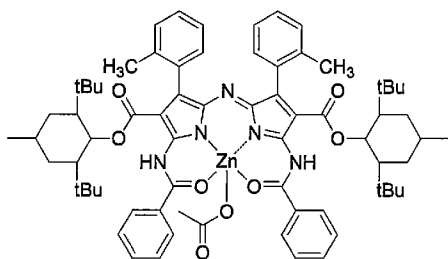
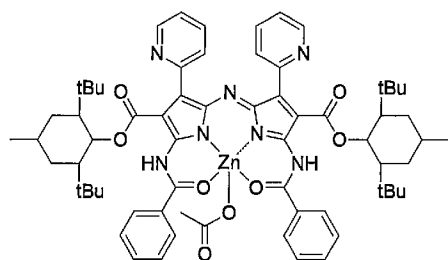
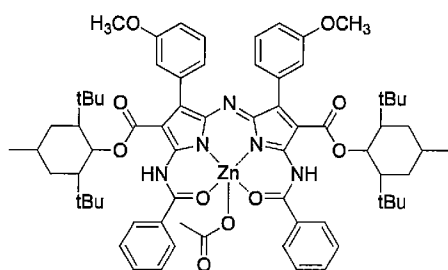
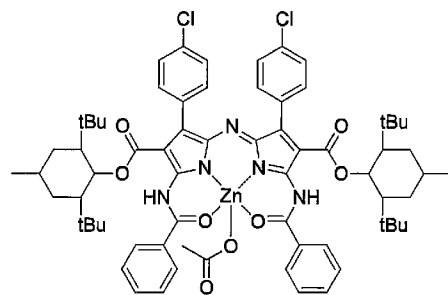
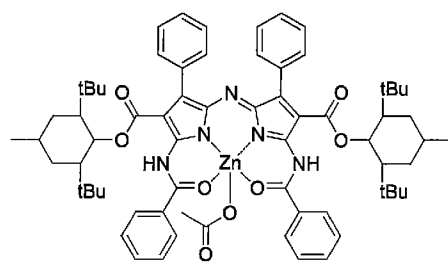
[0049] [化69]



[0050] [化70]

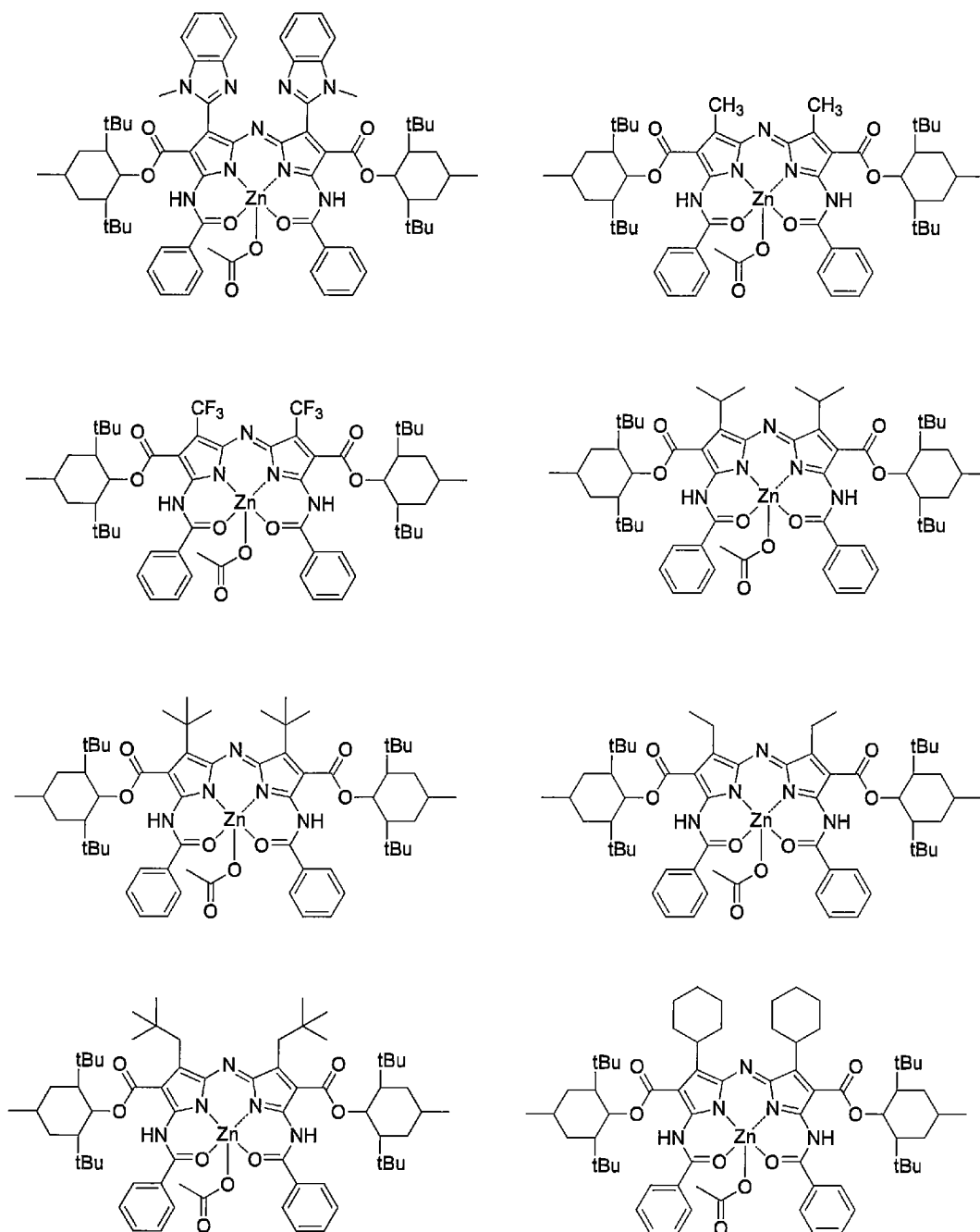


[0051] [化71]



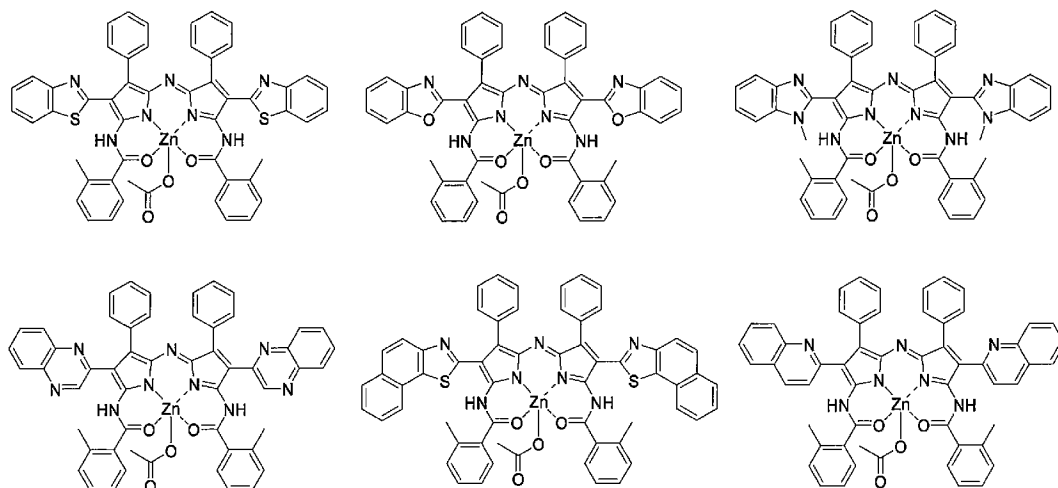
[0052]

[化72]

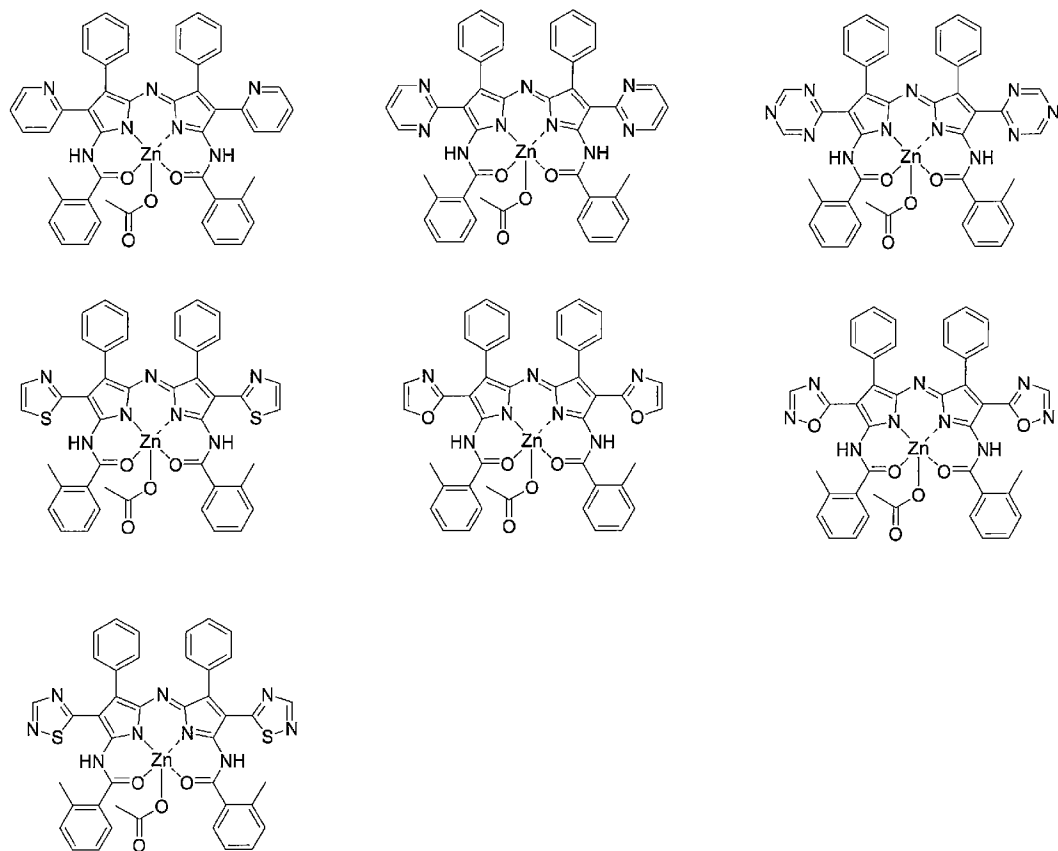


[0053]

[化73]

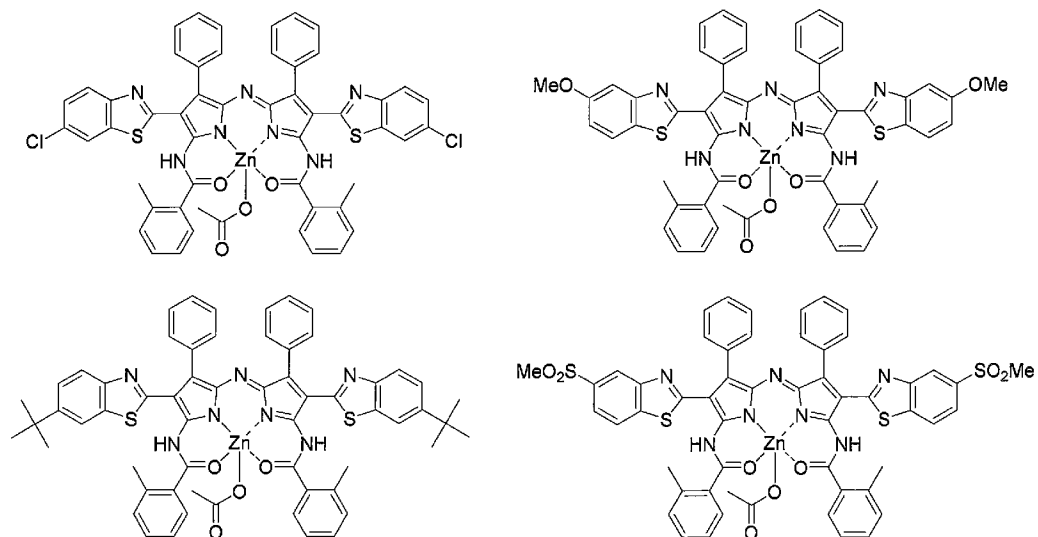


[化74]

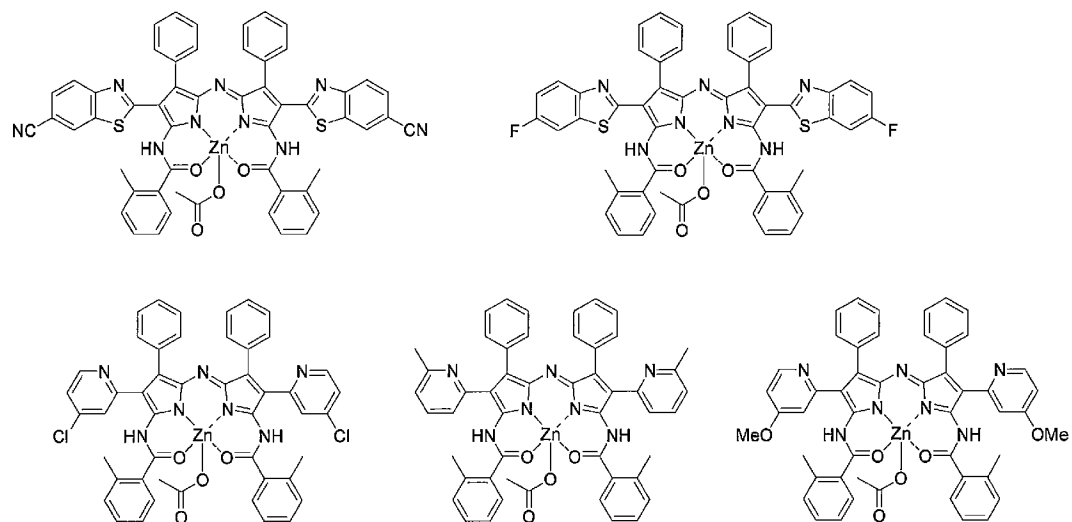


[0054]

[化75]

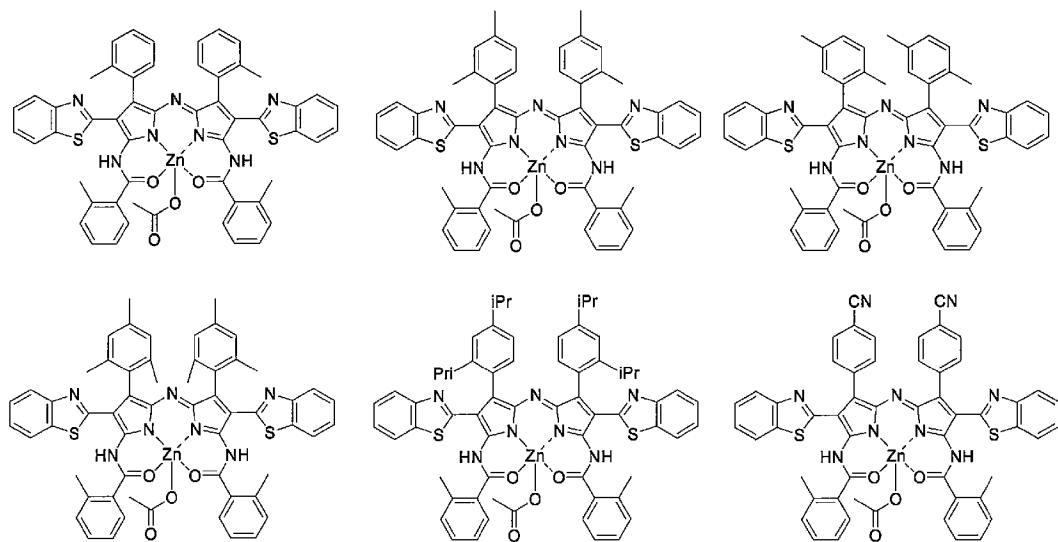


[化76]

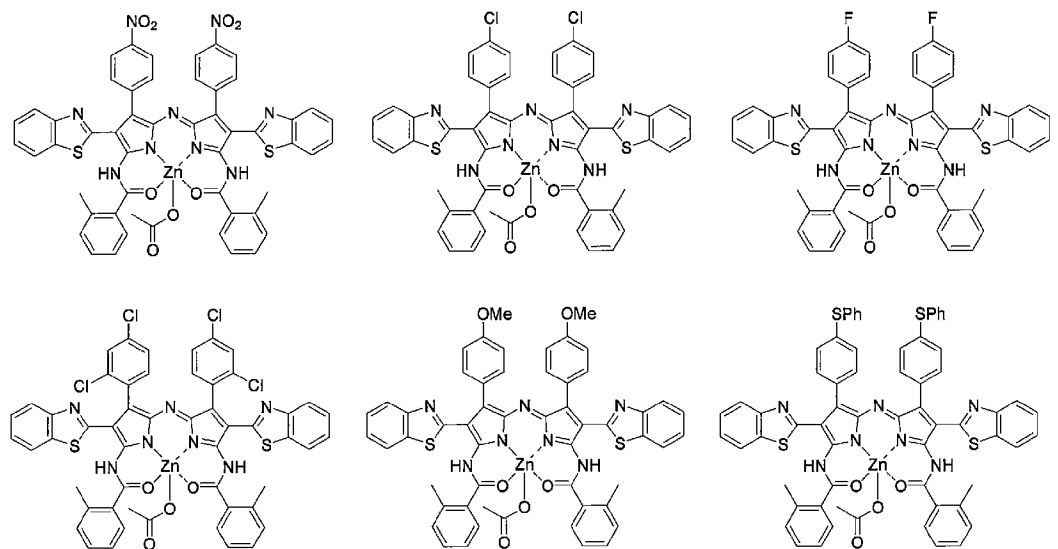


[0055]

[化77]

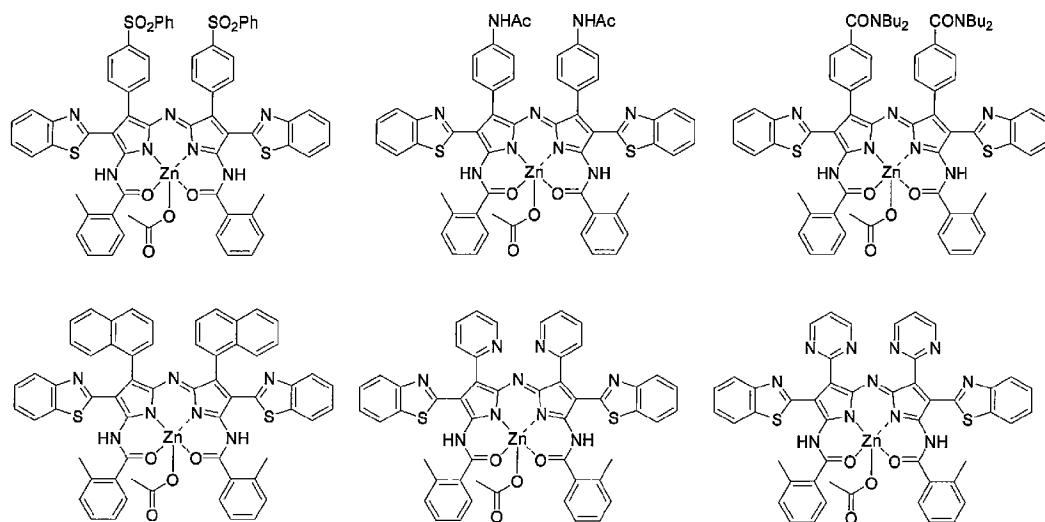


[化78]

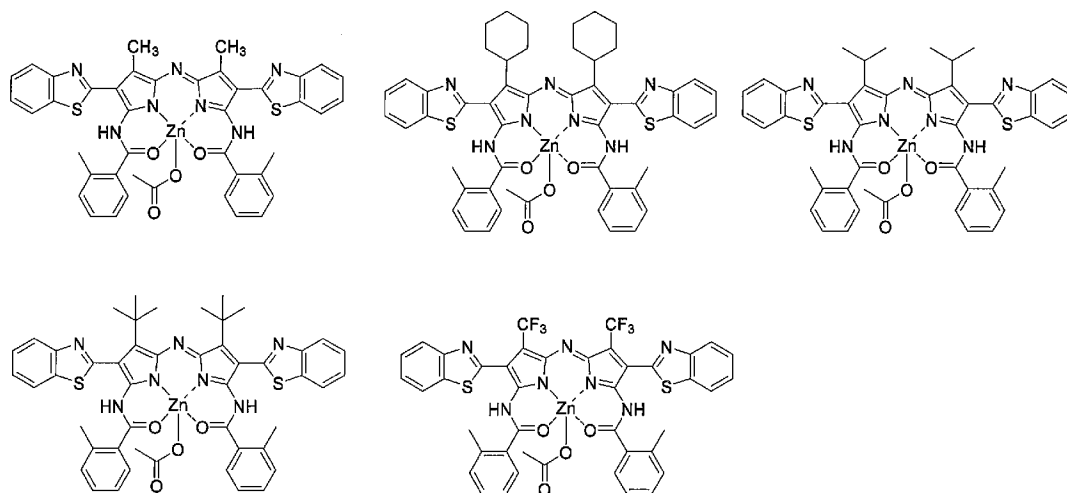


[0056]

[化79]

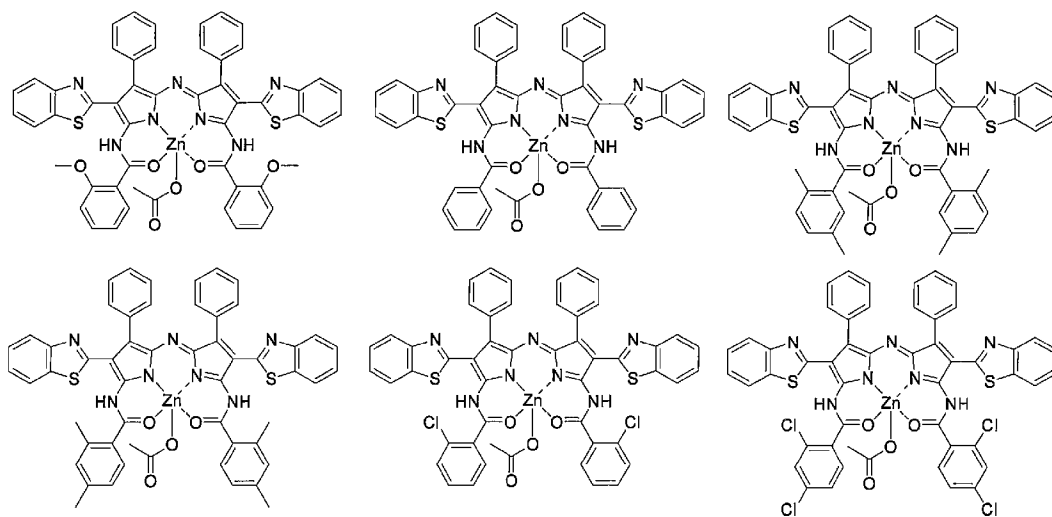


[化80]

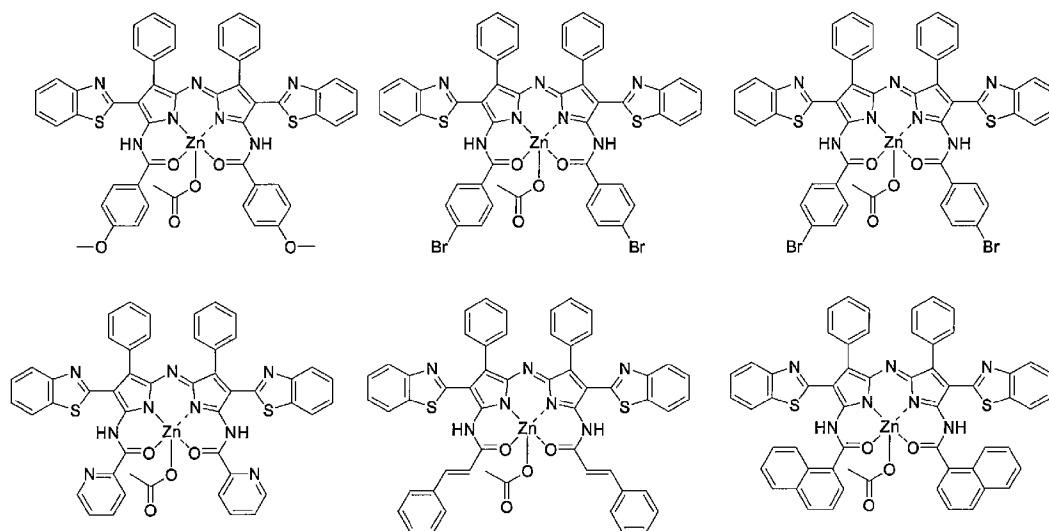


[0057]

[化81]

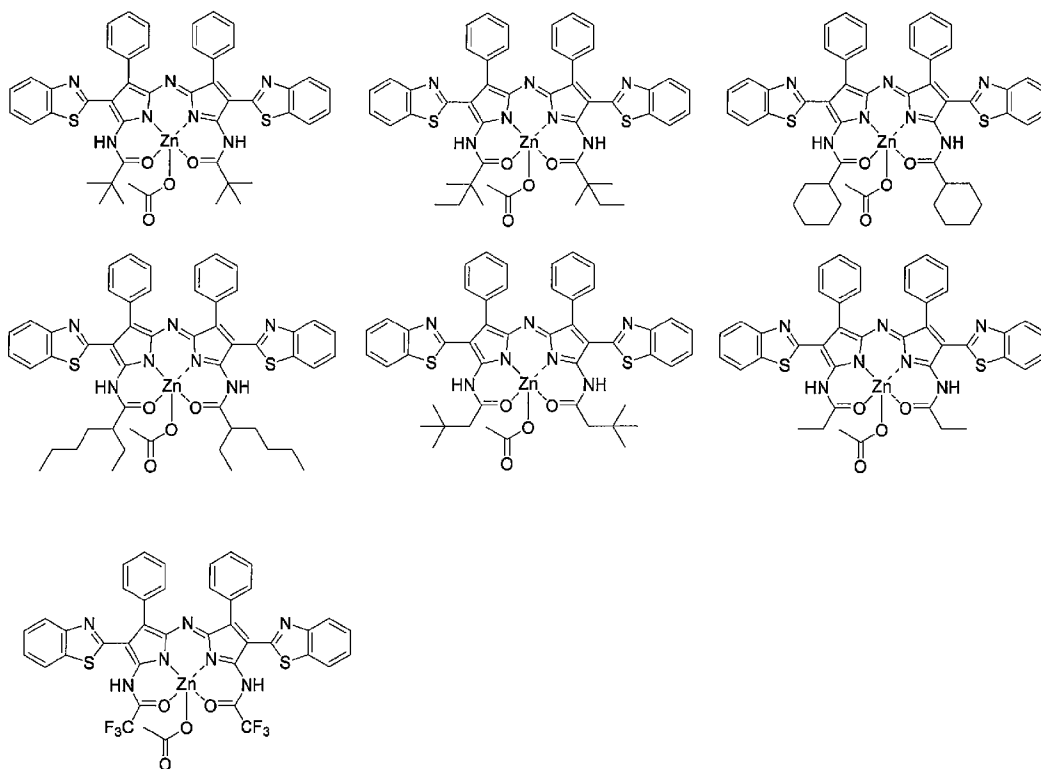


[化82]

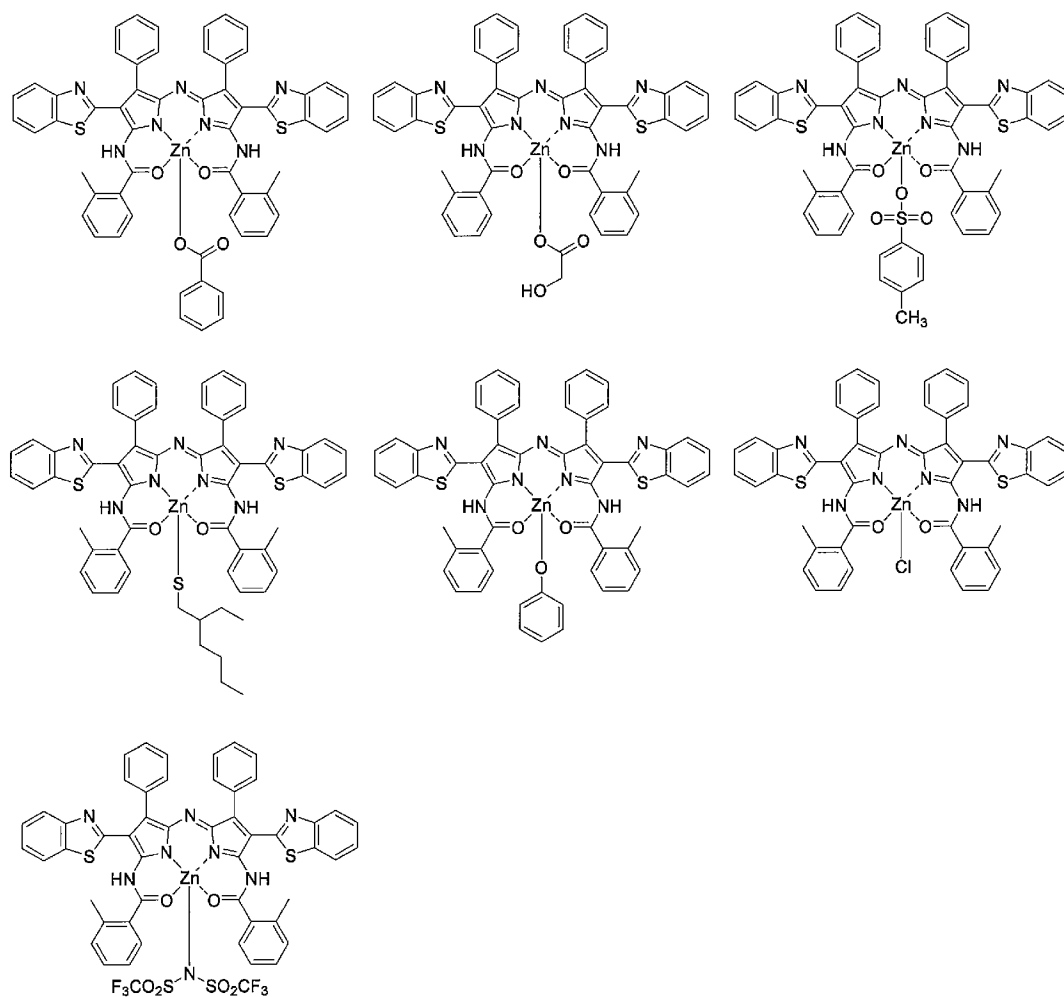


[0058]

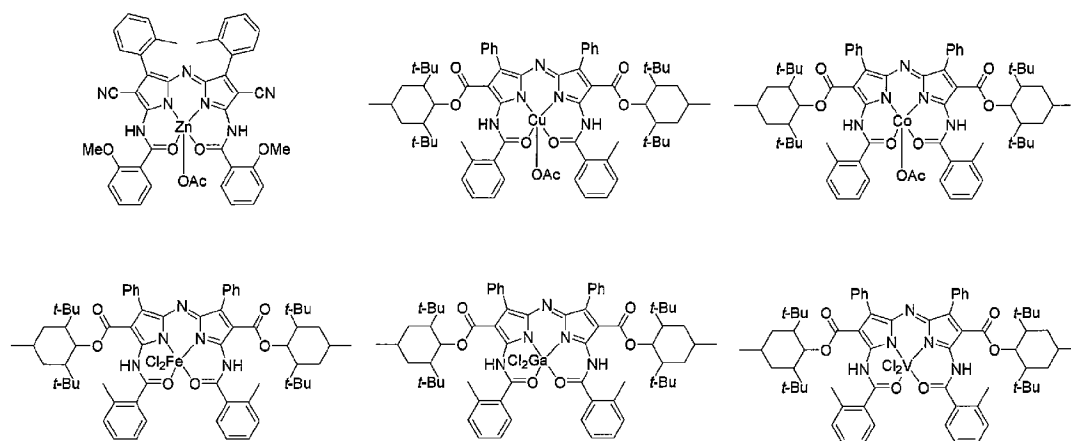
[化83]



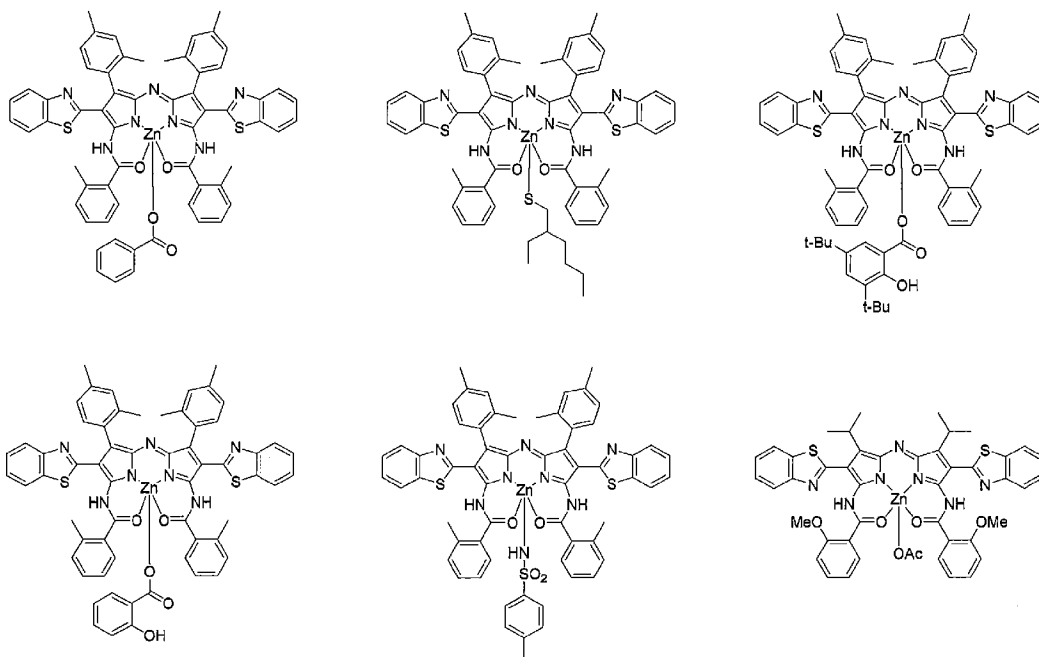
[化84]



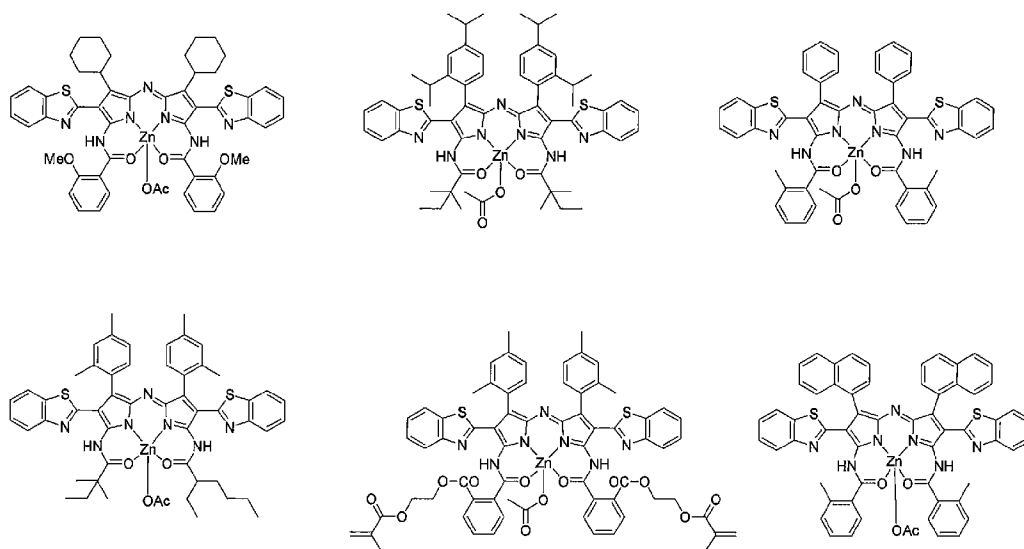
[0059] [化85]



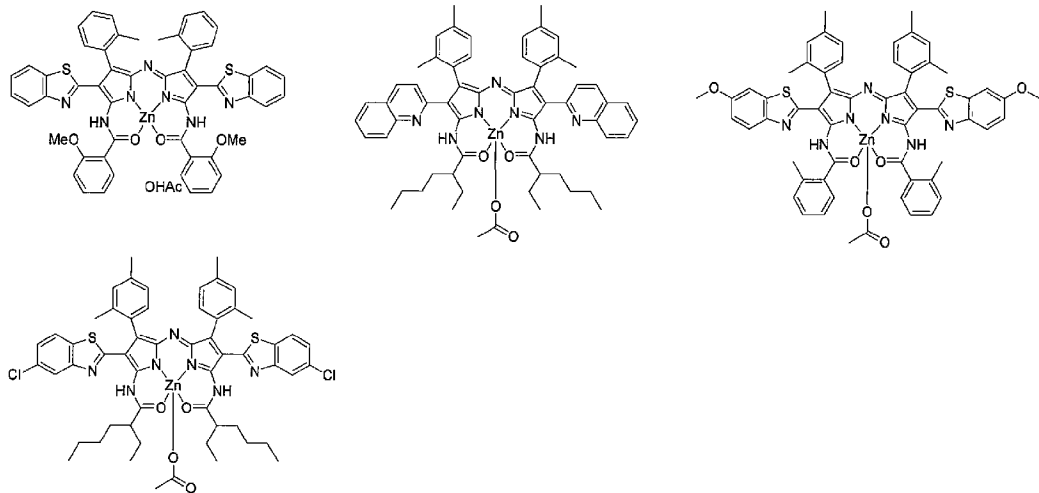
[化86]



[0060] [化87]

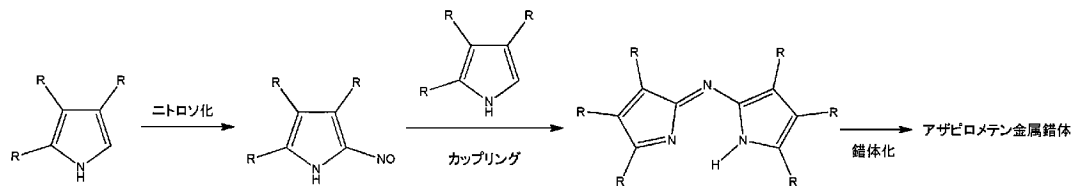


[化88]



[0061] 本発明の硬化性着色組成物に含まれるアザピロメテン化合物の製造方法の例を示す。製造方法は下記の方法に限定されない。

[化89]



[0062] 各工程について説明する。

原料のピロール化合物は、例えば上記特許文献5を参考にして製造することができる。

(1) ニトロソ化

実験化学講座（丸善出版、第五版、14巻、469～473ページ）の手法を参考に行うことが出来る。具体例としては、亜硝酸（亜硝酸塩と酸を反応させることで発生させてもよい）とピロールを反応させることにより、合成することが可能である。

(2) カップリング

ニトロソ化ピロールとピロールとを反応させることで得られる。触媒として適当な酸を共存させることが好ましい。また脱水剤として、適当な酸無水

物を共存させることが好ましい。

(3) 錯体化

ジピロメテン化合物と金属源とを適当な溶媒中で反応させることで得られる。

[0063] 本発明の硬化性着色組成物では、式(1)で表される色素化合物を1種単独で含有してもよいし、二種以上併用してもよい。

式(1)で表される色素化合物の本発明の硬化性着色組成物中における含有量としては、分子量、およびその吸光係数によって異なるが、硬化性着色組成物の全固形分に対して、1～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。染料の含有量は、10質量%以上であると、良好な色濃度(例えば液晶表示するのに適した色濃度)が得られ、50質量%以下であると、画素のパターニングが良好になる点で有利である。

[0064] また、さらに本発明の硬化性着色組成物には、その他の構造の染料化合物や顔料化合物およびその分散物を含んでもよい。染料化合物としては、着色画像の色相に影響を与えないものであればどのような構造であってもよく、例えば、アントラキノ系(例えば、特開2001-108815号公報記載のアントラキノ化合物)、フタロシアニン系(例えば、米国特許出願公開第2008/0076044号公報記載のフタロシアニン化合物)、キサントン系(例えば、シー・アイ・アシッド・レッド289(C.I. Acid Red 289))、トリアリールメタン系(例えば、シー・アイ・アシッドブルー7(C.I. Acid Blue 7)、シー・アイ・アシッドブルー83(C.I. Acid Blue 83)、シー・アイ・アシッドブルー90(C.I. Acid Blue 90)、シー・アイ・ソルベント・ブルー38(C.I. Solvent Blue 38)、シー・アイ・アシッド・バイオレット17(C.I. Acid Violet 17)、シー・アイ・アシッド・バイオレット49(C.I. Acid Violet 49)、シー・アイ・アシッド・グリーン3(C.I. Acid Green 3)、スクアリリウム系、ピラゾールアゾ系、メチン系、ピラズロンアゾ系、バルビツールアゾ系、などが挙げられる。有機溶剤に可溶な染料としては、例えばC. I. ソルベントイエロー4、C. I. ソルベントイエロー8

8、C. I. ソルベントイエロー14、C. I. ソルベントイエロー15、C. I. ソルベントイエロー24、C. I. ソルベントイエロー94、C. I. ソルベントイエロー98、C. I. ソルベントイエロー162、C. I. ソルベントイエロー82等が挙げられる。

[0065] 顔料化合物としては、ペリレン、ペリノン、キナクリドン、キナクリドンキノン、アントラキノン、アントアントロン、ベンズイミダゾロン、ジスアゾ縮合、ジスアゾ、アゾ、インダントロン、フタロシアニン、トリアリールカルボニウム、ジオキサジン、アミノアントラキノン、ジケトピロロピロール、インジゴ、チオインジゴ、イソインドリン、イソインドリノン、ピラントロンもしくはイソピオラントロン等が挙げられる。更に詳しくは、例えば、ピグメント・レッド190、ピグメント・レッド224、ピグメント・バイオレット29等のペリレン化合物顔料、ピグメント・オレンジ43、もしくはピグメント・レッド194等のペリノン化合物顔料、ピグメント・バイオレット19、ピグメント・バイオレット42、ピグメント・レッド122、ピグメント・レッド192、ピグメント・レッド202、ピグメント・レッド207、もしくはピグメント・レッド209のキナクリドン化合物顔料、ピグメント・レッド206、ピグメント・オレンジ48、もしくはピグメント・オレンジ49等のキナクリドンキノン化合物顔料、ピグメント・イエロー147等のアントラキノン化合物顔料、ピグメント・レッド168等のアントアントロン化合物顔料、ピグメント・ブラウン25、ピグメント・バイオレット32、ピグメント・オレンジ36、ピグメント・イエロー120、ピグメント・イエロー180、ピグメント・イエロー181、ピグメント・オレンジ62、もしくはピグメント・レッド185等のベンズイミダゾロン化合物顔料、ピグメント・イエロー93、ピグメント・イエロー94、ピグメント・イエロー95、ピグメント・イエロー128、ピグメント・イエロー166、ピグメント・オレンジ34、ピグメント・オレンジ13、ピグメント・オレンジ31、ピグメント・レッド144、ピグメント・レッド166、ピグメント・レッド220、ピグメント・レッド221、ピグメント

・レッド 242、ピグメント・レッド 248、ピグメント・レッド 262、もしくはピグメント・ブラウン 23 等のジスアゾ縮合化合物顔料、ピグメント・イエロー 13、ピグメント・イエロー 83、もしくはピグメント・イエロー 188 等のジスアゾ化合物顔料、ピグメント・レッド 187、ピグメント・レッド 170、ピグメント・イエロー 74、ピグメント・イエロー 150、ピグメント・レッド 48、ピグメント・レッド 53、ピグメント・オレンジ 64、もしくはピグメント・レッド 247 等のアゾ化合物顔料、ピグメント・ブルー 60 等のインダントロン化合物顔料、ピグメント・グリーン 7、ピグメント・グリーン 36、ピグメント・グリーン 37、ピグメント・グリーン 58、ピグメント・ブルー 16、ピグメント・ブルー 75、もしくはピグメント・ブルー 15 等のフタロシアニン化合物顔料、ピグメント・ブルー 56、もしくはピグメント・ブルー 61 等のトリアリールカルボニウム化合物顔料、ピグメント・バイオレット 23、もしくはピグメント・バイオレット 37 等のジオキサジン化合物顔料、ピグメント・レッド 177 等のアミノアントラキノン化合物顔料、ピグメント・レッド 254、ピグメント・レッド 255、ピグメント・レッド 264、ピグメント・レッド 272、ピグメント・オレンジ 71、もしくはピグメント・オレンジ 73 等のジケトピロロピロール化合物顔料、ピグメント・レッド 88 等のチオインジゴ化合物顔料、ピグメント・イエロー 139、ピグメント・オレンジ 66 等のイソインドリン化合物顔料、ピグメント・イエロー 109、もしくはピグメント・オレンジ 61 等のイソインドリノン化合物顔料、ピグメント・オレンジ 40、もしくはピグメント・レッド 216 等のピラントロン化合物顔料、またはピグメント・バイオレット 31 等のイソピオラントロン化合物顔料が挙げられる。

[0066] 前記染料および顔料の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で使用でき、本発明の硬化性着色組成物の全固形分に対して、0.5 質量%～70 質量%であることが好ましい。

前記染料または顔料を分散物として配合することにより本発明の硬化性着

色組成物を調製する場合、特開平 9-197118 号公報、特開 2000-239544 号公報の記載に従って調製することができる。

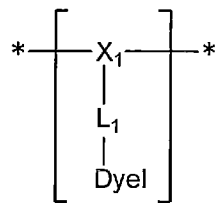
[0067] (色素構造を有する樹脂)

高濃度の染料を樹脂に分散する際は染料の析出が問題となることがある。この問題を介する観点から、本発明における金属錯体(色素)を樹脂構成材料に結合させることにより、色素構造を有する樹脂(A)として用いてもよい。

[0068] 色素構造を有する樹脂(A)としては、下記一般式(A)、一般式(B)、及び、一般式(C)で表される構成単位の少なくとも一つを含んでなる色素構造を有する樹脂であることが好ましい。これらを順次説明する。

[0069] <一般式(A)で表される構成単位>

[化90]



一般式(A)

[0070] 一般式(A)中、 X_1 は重合によって形成される連結基を表し、 L_1 は単結合又は2価の連結基を表す。 DyeI は本発明における金属錯体に由来する色素構造を表す。

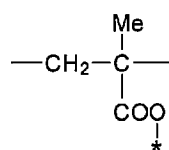
以下、一般式(A)について詳細に説明する。

[0071] 一般式(A)中、 X_1 は重合によって形成される連結基を表す。すなわち重合反応で形成される主鎖に相当する繰り返し単位を形成する部分を指す。なお、2つの*で表された部位が繰り返し単位となる。 X_1 としては、公知の重合可能なモノマーから形成される連結基であれば得に制限ないが、特に下記($\text{XX}-1$)~($\text{X}-24$)で表される連結基が好ましく、($\text{XX}-1$)及び($\text{XX}-2$)で表される(メタ)アクリル系連結鎖、($\text{XX}-10$)~($\text{XX}-17$)で表されるスチレン系連結鎖、及び($\text{XX}-24$)で表される

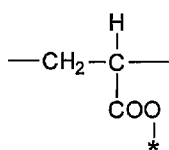
ビニル系連結鎖であることが最も好ましい。(X X-1) ~ (X-24) 中、*で示された部位でL₁と連結していることを表す。Meはメチル基を表す。また、(X X-18) 及び (X X-19) 中のRは、水素原子、炭素数1 ~ 5のアルキル基又はフェニル基を表す。

[0072]

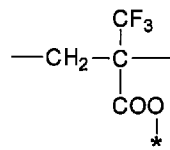
[化91]



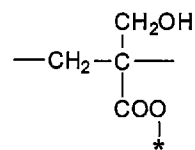
(XX-1)



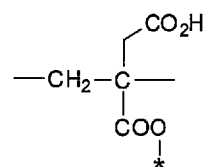
(XX-2)



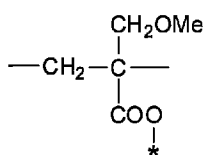
(XX-3)



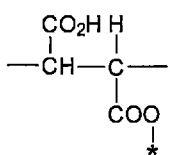
(XX-4)



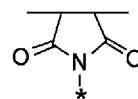
(XX-5)



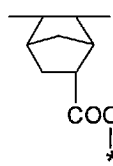
(XX-6)



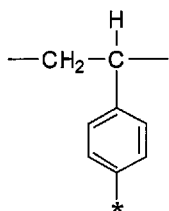
(XX-7)



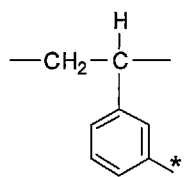
(XX-8)



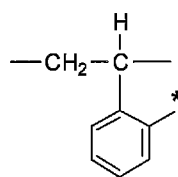
(XX-9)



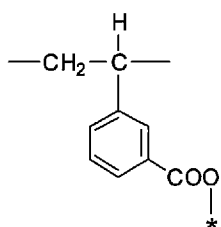
(XX-10)



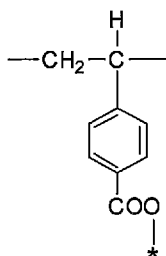
(XX-11)



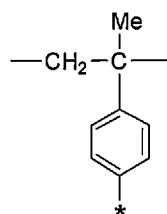
(XX-12)



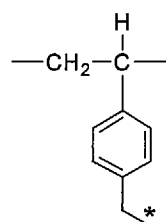
(XX-13)



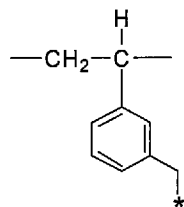
(XX-14)



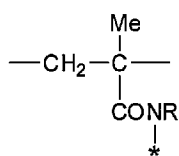
(XX-15)



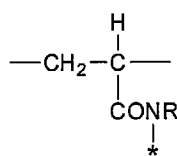
(XX-16)



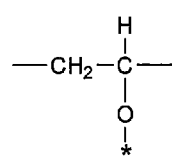
(XX-17)



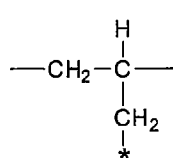
(XX-18)



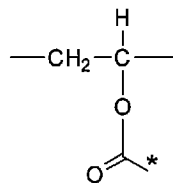
(XX-19)



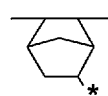
(XX-20)



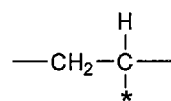
(XX-21)



(XX-22)



(XX-23)



(XX-24)

[0073] 一般式 (A) 中、 L^1 は単結合又は2価の連結基を表す。 L^1 が2価の連結基

を表す場合の該2価の連結基としては、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及びこれらを2個以上連結して形成される連結基を表す。ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

[0074] 一般式(A)中、Dye Iは本発明における金属錯体に由来する色素構造を表す。

一般式(A)の樹脂と色素化合物が結合する形態について述べる。本発明で用いる式(3)で表される化合物が一般式(A)の樹脂と結合する場合、製造適正の観点から、 R^7 または R^8 または Z^1 と結合するのが好ましく、 R^7 または R^8 と結合するのがより好ましく、 R^7 と結合するのが特に好ましい。本発明で用いる式(4)で表される化合物が一般式(A)の樹脂と結合する場合、製造適正の観点から、 R^7 または R^8 または Z^2 と結合するのが好ましく、 R^7 または R^8 と結合するのがより好ましく、 R^7 と結合するのが特に好ましい。

[0075] 一般式(A)で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂は、(1)色素構造を有するモノマーを用いて付加重合により合成する方法、(2)イソシアネート基、酸無水物基又はエポキシ基等の高反応性官能基を有するポリマーと、高反応性基と反応可能な官能基（ヒドロキシル基、一級又は二級アミノ基、カルボキシル基等）を有する色素とを反応させる方法により合成できる。

(1)の付加重合の際に、上述した(i)重合禁止剤の存在下で重合反応により製造する方法を適用することにより20,000以上の分子量成分の占めるピーク面積を、樹脂(A)の分子量分布全体のピーク面積に対して好適に10%以下とすることができる。また、付加重合後に、上述した(ii)得られた重合溶液に20,000以上の高分子量成分に対しての貧溶媒（

水など)を添加し、析出した20,000以上の高分子量成分をろ過により除去する工程を経て製造する方法を適用してもよい。

同様に、(2)の反応に供する高反応性官能基を有するポリマーが、上述した(i)重合禁止剤の存在下で重合反応により製造する方法により合成された樹脂であってもよいし、前記ポリマーないしは前記色素と反応後のポリマーが、上述した(ii)重合溶液に20,000以上の高分子量成分に対しての貧溶媒を添加し、析出した20,000以上の高分子量成分をろ過により除去する工程を経て製造する方法を適用されてもよい。

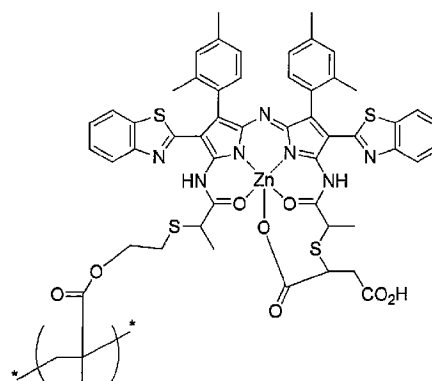
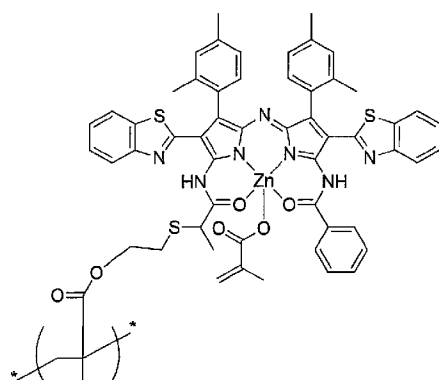
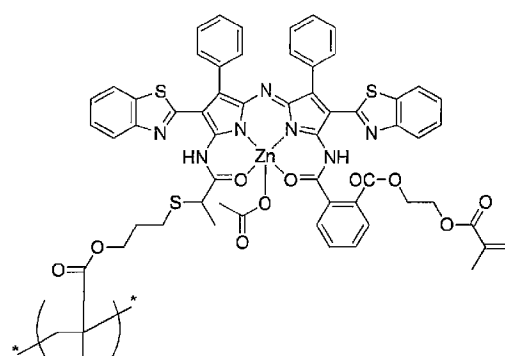
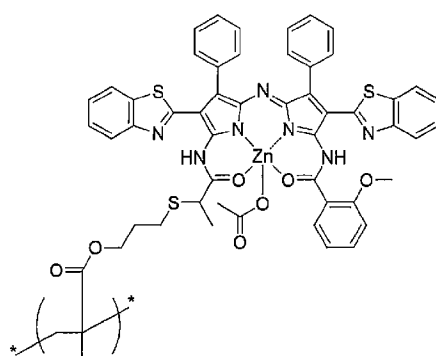
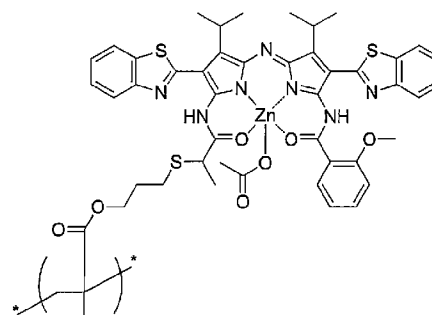
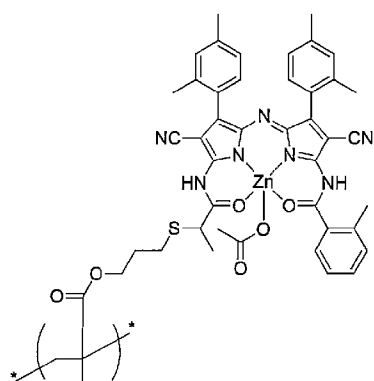
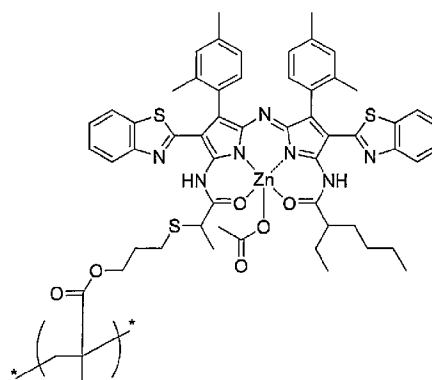
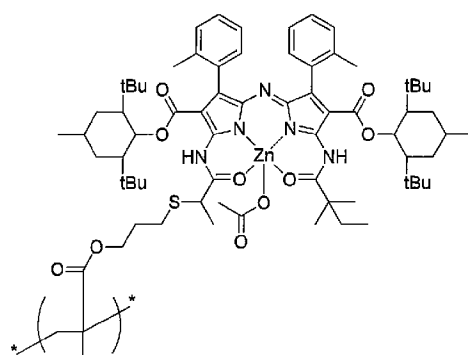
付加重合には公知の付加重合(ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合)が適用できるが、このうち、特にラジカル重合により合成することが反応条件を穏和化でき、色素構造を分解させないため好ましい。ラジカル重合には、公知の反応条件を適用することができる。

中でも、本発明における一般式(A)で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂は、他色パターン上への残渣抑制及び塗布欠陥抑制の観点から、エチレン性不飽和結合を有する色素単量体(色素構造を有するモノマー)を用いてラジカル重合して得られたラジカル重合体であることが好ましい。

[0076] 以下に一般式(A)で表される構成単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0077]

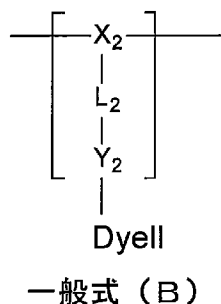
[化92]



[0078] <一般式 (B) で表される構成単位>

次に、一般式 (B) で表される構成単位について詳細を説明する。

[0079] [化93]



[0080] 一般式 (B) 中、 X_2 は前記一般式 (A) 中の X_1 と同義である。 L_2 は前記一般式 (A) 中の L_1 と同義である。 Y_2 はDyeとイオン結合もしくは配位結合可能な基を表す。Dyeは本発明における金属錯体に由来する色素構造を表す。以下詳細に説明する。

[0081] 一般式 (B) 中、 X_2 は前記一般式 (A) 中の X_1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。 L_2 は前記一般式 (A) 中の L_1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。 Y_2 はDyeとイオン結合もしくは配位結合可能な基であればよく、アニオン性基又はカチオン性基のどちらでもよい。アニオン性基としては、 COO^- 、 PO_3H^- 、 SO_3^- 、 $-\text{SO}_3\text{NH}^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{N}^-\text{CO}-$ 等が挙げられるが、 COO^- 、 PO_3H^- 、 SO_3^- が好ましい。

[0082] カチオン性基としては、置換又は無置換のオニウムカチオン（例えば、アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム及びホスホニウム等）が挙げられ、特にアンモニウムカチオンが好ましい。

[0083] Y_2 は、Dyeが有しているアニオン部（ COO^- 、 SO_3^- 、 O^- 等）やカチオン部（前記オニウムカチオンや金属カチオン等）と結合することができる。

一般式 (B) の樹脂と色素化合物が結合する形態について述べる。本発明で用いる式 (3) で表される化合物が一般式 (B) の樹脂と結合する場合、製造適正の観点から、 R^7 または R^8 または Z^1 と結合するのが好ましく、 R^7 ま

たは R^8 と結合するのがより好ましく、 R^7 と結合するのが特に好ましい。本発明で用いる式(4)で表される化合物が一般式(B)の樹脂と結合する場合、製造適正の観点から、 R^7 または R^8 または Z^2 と結合するのが好ましく、 R^7 または R^8 と結合するのがより好ましく、 R^7 と結合するのが特に好ましい。

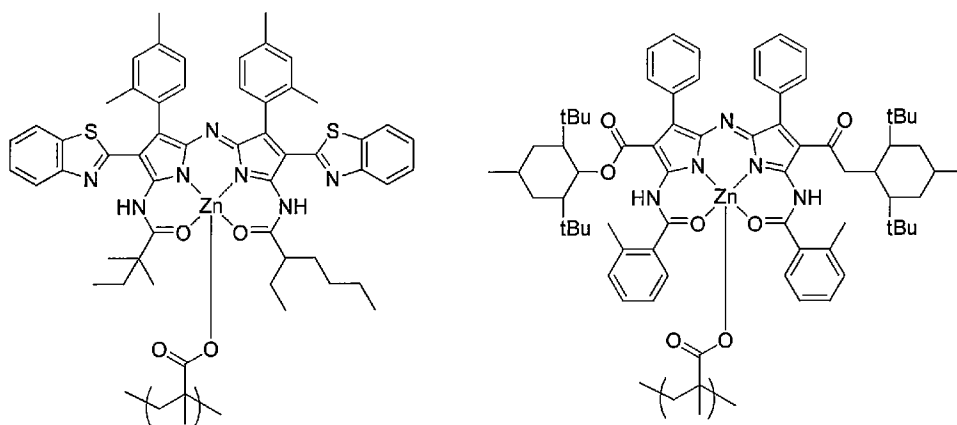
[0084] 本発明における一般式(B)で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂は、前記一般式(A)で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂と同様に合成することができる。

20,000以上の分子量成分の占めるピーク面積が、樹脂(A)の分子量分布全体のピーク面積に対して好適に10%以下とする観点から、上述した(i)重合禁止剤の存在下で重合反応により製造する方法、(ii)重合溶液に20,000以上の高分子量成分に対しての貧溶媒(水など)を添加し、析出した20,000以上の高分子量成分をろ過により除去する工程を経て製造する方法を適用し得る点についても同様である。

中でも、一般式(B)で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂は、他色パターン上の残渣抑制及び塗布欠陥抑制の観点から、エチレン性不飽和結合を有する色素単量体(色素構造を有するモノマー)を用いてラジカル重合して得られたラジカル重合体であることが好ましい。

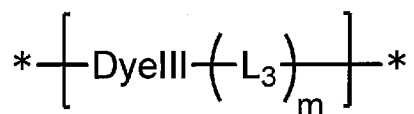
[0085] 以下に一般式(B)で表される構成単位具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0086] [化94]



[0087] <一般式 (C) で表される構成単位>

[0088] [化95]



一般式 (C)

[0089] 上記一般式 (C) 中、 L_3 は単結合又は2価の連結基を表す。DyeIIIは、本発明における金属錯体に由来する色素構造を表す。 m は0又は1を表す。以下、詳細に説明する。

[0090] 前記一般式 (C) 中、 L_3 で表される2価の連結基としては、炭素数1～30の置換もしくは無置換の直鎖、分岐もしくは環状アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-$ （Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。）、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、および、これらを2個以上連結して形成される連結基が好適に挙げられる。 m は0又は1を表すが、1であることが好ましい。

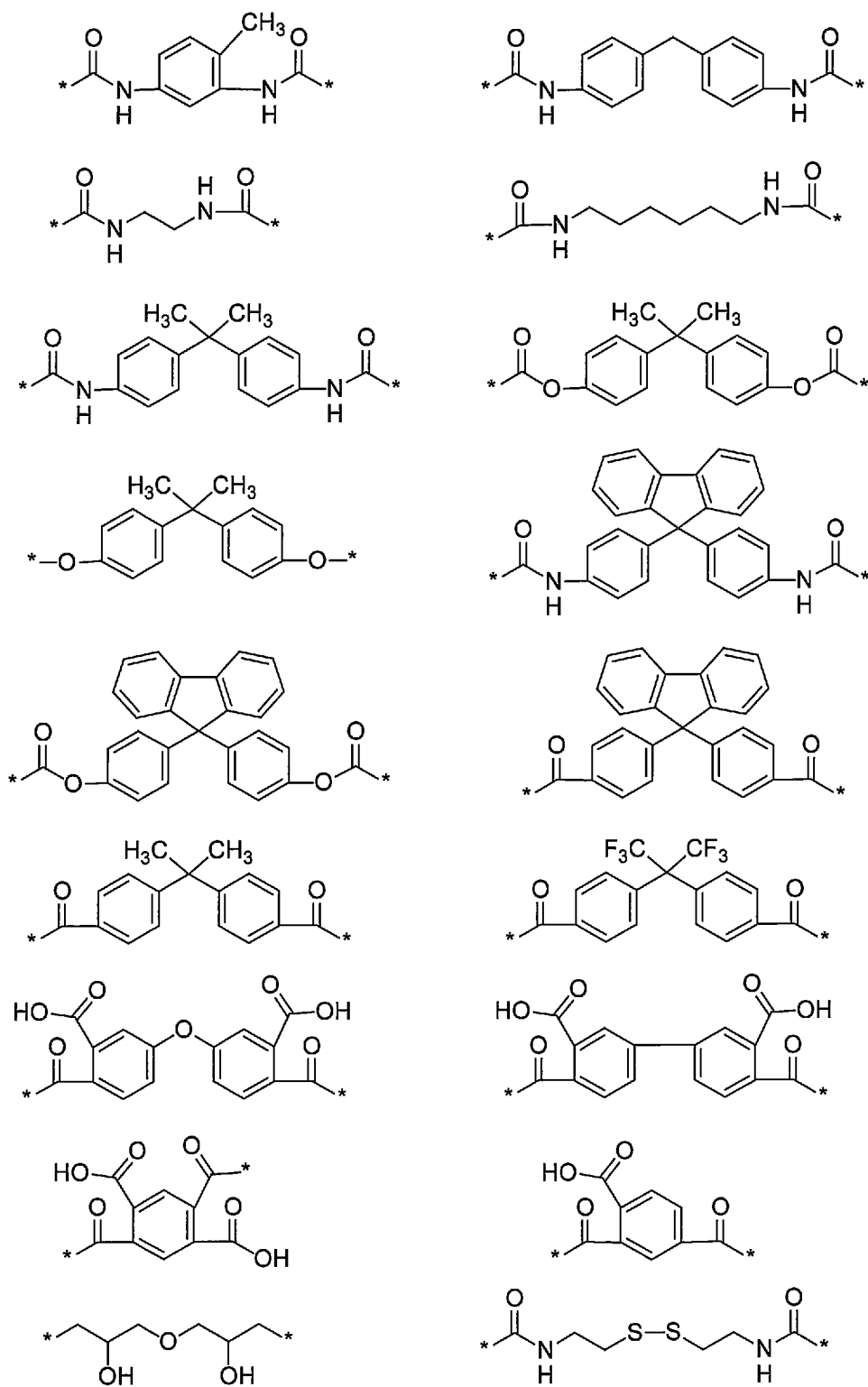
一般式 (C) 中、DyeIは本発明における金属錯体に由来する色素構造を表す。

一般式 (C) の樹脂と色素化合物が結合する形態について述べる。本発明で用いる式 (3) で表される化合物が一般式 (C) の樹脂と結合する場合、製造適正の観点から、 R^7 または R^8 または Z^1 と結合するのが好ましく、 R^7 または R^8 と結合するのがより好ましく、 R^7 と結合するのが特に好ましい。本発明で用いる式 (4) で表される化合物が一般式 (C) の樹脂と結合する場合、製造適正の観点から、 R^7 または R^8 または Z^2 と結合するのが好ましく、 R^7 または R^8 と結合するのがより好ましく、 R^7 と結合するのが特に好ましい。

[0091] 以下に一般式 (C) 中の L_3 で表される2価の連結基として好適に使用され

る具体例を記載するが、本発明のL₃としてはこれらに限定されるものではない。

[0092] [化96]



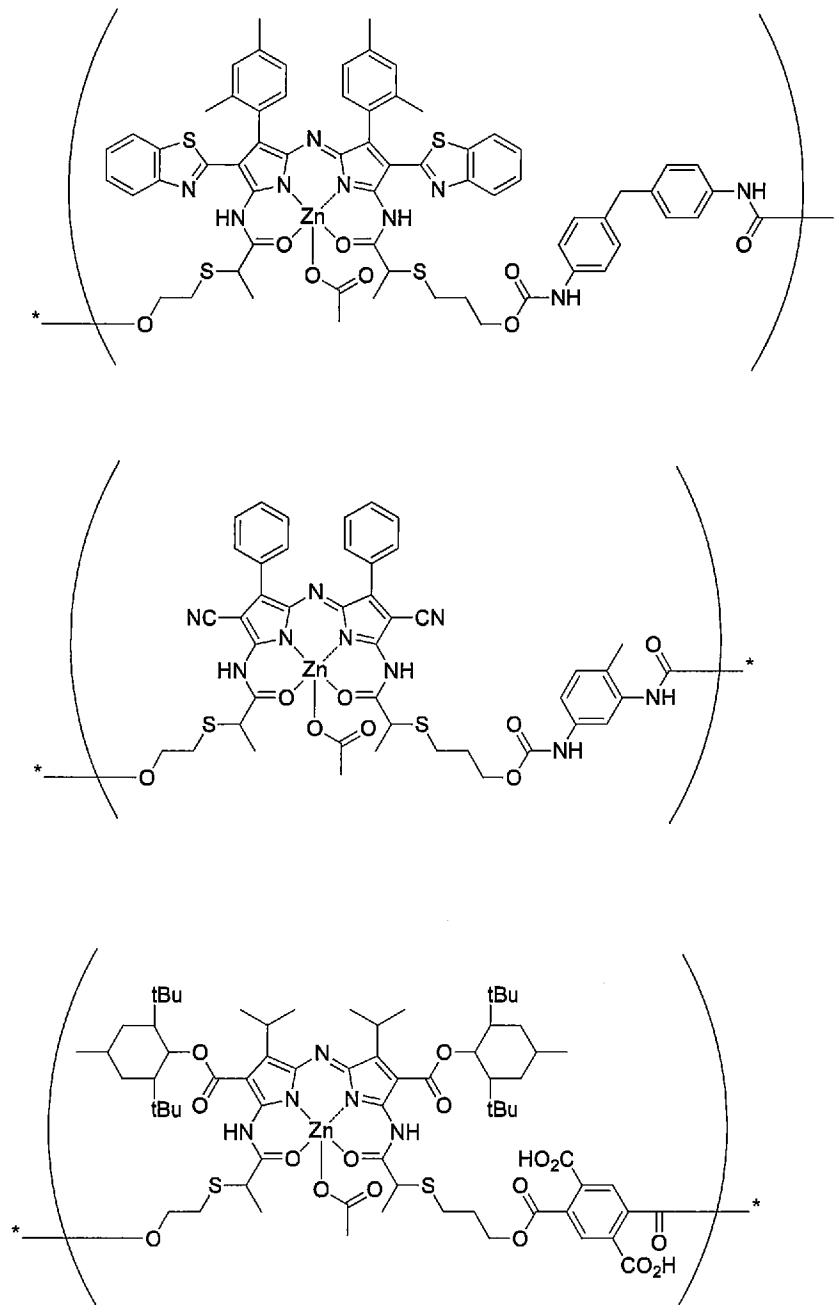
[0093] 一般式 (C) で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂は、逐次重合により合成される。逐次重合とは、重付加（例えば、ジイソシアナート化合物とジオールとの反応、ジエポキシ化合物とジカルボン酸との反応、テトラカルボン酸二無水物とジオールとの反応等）及び重縮合（例えば、ジカルボン酸とジオールとの反応、ジカルボン酸とジアミンとの反応等）が挙げられる。このうち、特に重付加反応により合成することが反応条件を穏和化でき、色素構造を分解させないため好ましい。逐次重合には、公知の反応条件を適用することができる。

逐次重合の際に、上述した (i) 重合禁止剤の存在下で重合反応により製造する方法を適用することにより 20,000 以上の分子量成分の占めるピーク面積を、樹脂 (A) の分子量分布全体のピーク面積に対して好適に 10% 以下とすることができる。また、逐次重合後に、上述した (ii) 得られた重合溶液に 20,000 以上の高分子量成分に対しての貧溶媒（水など）を添加し、析出した 20,000 以上の高分子量成分をろ過により除去する工程を経て製造する方法を適用してもよい。

[0094] 以下に一般式 (C) で表される構成単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0095]

[化97]



[0096] 一般式（A）、一般式（B）及び／又は一般式（C）で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂のうち、一般式（A）及び一般式（C）で表される構成単位を有する色素構造を有する樹脂は、色素に由来する部分構造が分子構造中に共有結合で連結されているため、該色素構造を有する樹脂を含有する着色組成物は耐熱性に優れる。このため、該着色組成物を、高温プ

ロセスを有するパターン形成に適用した場合において、隣接する他の着色パターンへの色移り抑制に効果があるため好ましい。また、特に一般式（A）で表される化合物は、色素構造を有する樹脂の分子量の制御がし易く好ましい。

[0097] （色素構造を有する樹脂（A）が有する重合性基）

本発明における色素構造を有する樹脂（A）は、重合性基を有することが好ましい。これにより、薄層化された場合でも耐光性、耐熱性、耐溶剤性などに優れ、パターン成形性の良好な着色硬化膜を形成し得る。

重合性基としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性基を用いることができ、例えばエチレン性不飽和結合を含む基、環状エーテル基（エポキシ基、オキセタン基）、メチロール基等が挙げられるが、特にエチレン性不飽和結合を含む基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジル及び3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート由来の（メタ）アクリロイル基が最も好ましい。

[0098] 重合性基の導入方法としては、（1）色素構造を有する樹脂を重合性基含有化合物で変性して導入する方法、（2）色素単量体と重合性基含有化合物を共重合して導入する方法等がある。以下、詳細に述べる。

[0099] －（1）色素構造を有する樹脂を重合性基含有化合物で変性して導入する方法－

色素構造を有する樹脂を重合性基含有化合物で変性して導入する方法としては、特に制限なく公知の方法を用いることができる。例えば、（a）色素構造を有する樹脂が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる方法、（b）色素構造を有する樹脂が有するヒドロキシル基又はアミノ基と不飽和結合含有イソシアネート化合物とを反応させる方法、（c）色素構造を有する樹脂が有するエポキシ化合物と不飽和結合含有カルボン酸化合物とを反応させる方法が製造上の観点から好ましい。

[0100] 前記（a）色素構造を有する樹脂が有するカルボン酸と不飽和結合含有エ

ポキシ化合物とを反応させる方法における不飽和結合含有エポキシ化合物としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられうるが、特にメタクリル酸グリシジル及び3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートが、架橋性及び保存安定性に優れ好ましい。反応条件は公知の条件を用いることが出来る。

[0101] 前記(b)色素構造を有する樹脂が有するヒドロキシル基又はアミノ基と不飽和結合含有イソシアネート化合物とを反応させる方法における不飽和結合含有イソシアネート化合物として、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアタクリレート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられるが、2-イソシアナトエチルメタクリレートが、架橋性及び保存安定性に優れ好ましい。反応条件は公知の条件を用いることが出来る。

[0102] 前記(c)色素構造を有する樹脂が有するエポキシ化合物と不飽和結合含有カルボン酸化合物とを反応させる方法における不飽和結合含有カルボン酸化合物として、公知の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するカルボン酸化合物であれば特に制限なく使用できるが、メタクリル酸及びアクリル酸が好ましく、特にメタクリル酸が架橋性及び保存安定性に優れ好ましい。反応条件は公知の条件を用いることが出来る。

[0103] —(2)色素単量体と重合性基含有化合物を共重合して導入する方法—

(2)色素単量体と重合性基含有化合物を共重合して導入する方法として、特に制限なく公知の方法を用いることができるが、(d)ラジカル重合可能な色素単量体とラジカル重合可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法、(e)重付加可能な色素単量体と重付加可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法が好ましい。

[0104] (d)ラジカル重合可能な色素単量体とラジカル重合可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法におけるラジカル重合可能な重合性基含有化合物

として、特にアリル基含有化合物（例えば、（メタ）アクリル酸アリル等）、エポキシ基含有化合物（例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等）、オキセタン基含有化合物（例えば、3-メチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート等）、メチロール基含有化合物（例えば、N-（ヒドロキシメチル）アクリルアミド等）が挙げられ、特にエポキシ化合物、オキセタン化合物が好ましい。反応条件は公知の条件を用いることが出来る。

[0105] （e）重付加可能な色素単量体と重付加可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法における重付加可能な重合性基含有化合物として、不飽和結合含有ジオール化合物（例えば、2, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）が挙げられる。反応条件は公知の条件を用いることが出来る。

[0106] 重合性基の導入方法として、色素構造を有する樹脂が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる方法が最も好ましい。

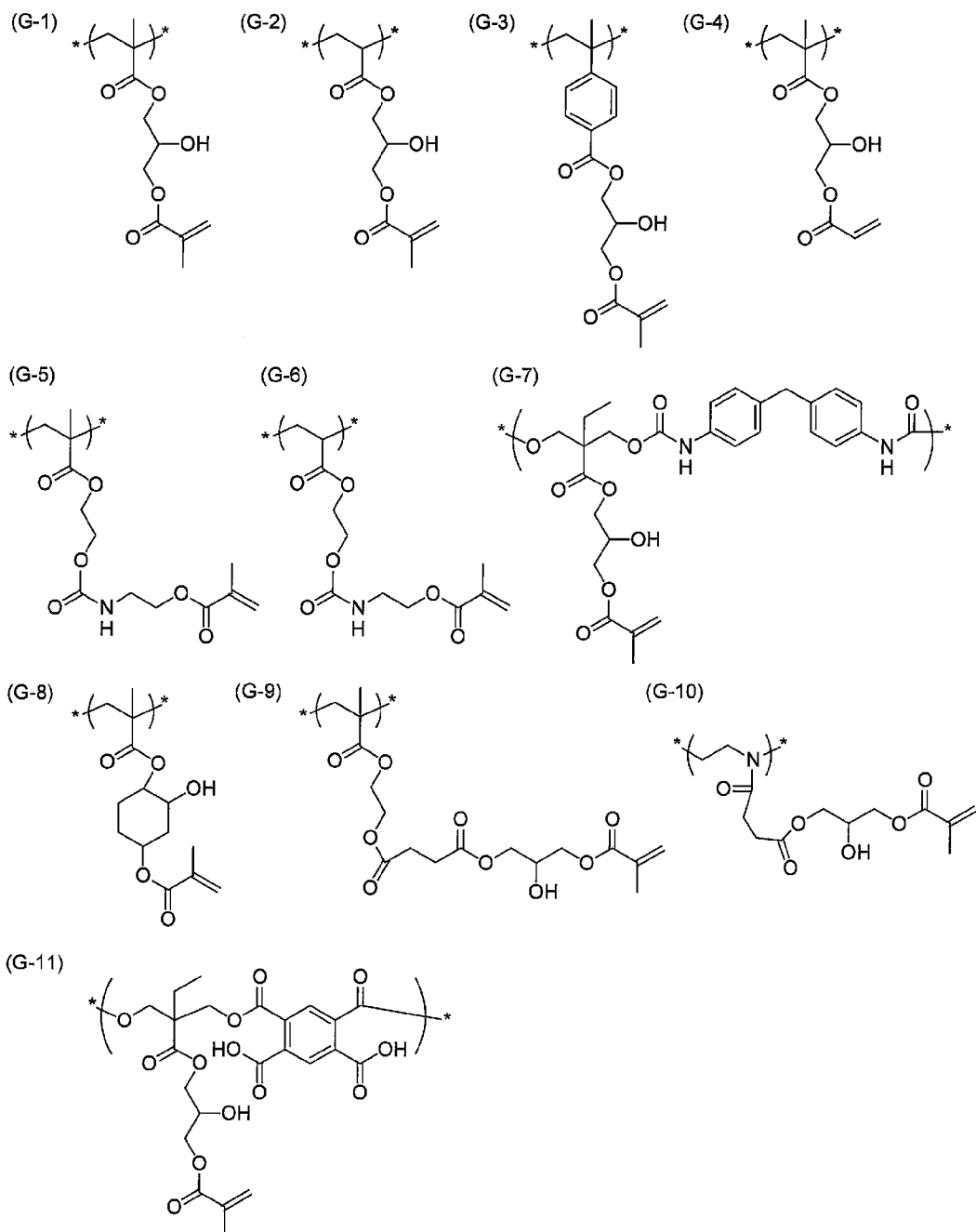
[0107] 色素構造を有する樹脂（A）が有する重合性基量は、色素構造を有する樹脂（A）1 g に対し0.1～2.0 mmolであることが好ましく、0.2～1.5 mmolであることがさらに好ましく、0.3～1.0 mmolであることが最も好ましい。

[0108] 前記重合性基の導入方法として、色素構造を有する樹脂が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる方法が最も好ましい。

[0109] 前記重合性基を有する構成単位としては、以下のような具体例が挙げられる。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

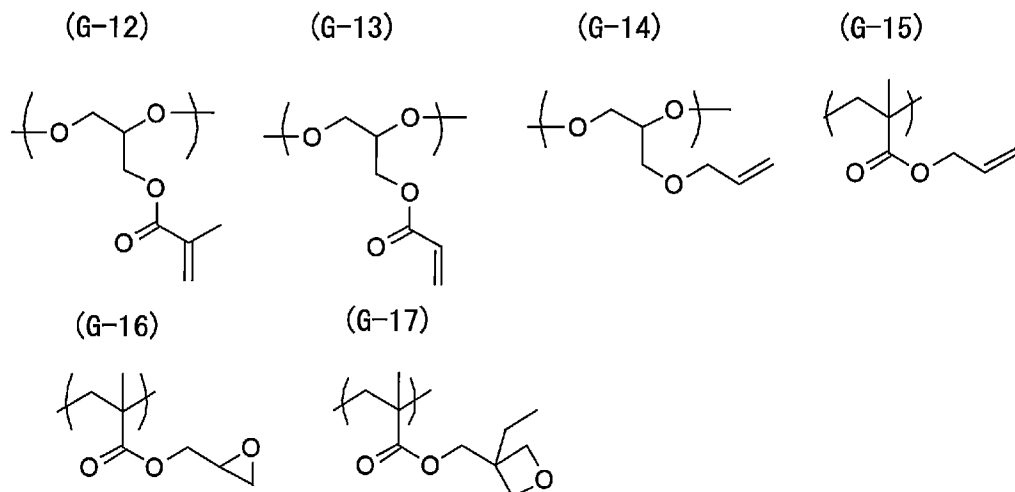
[0110]

[化98]



[0111]

[化99]



[0112] 上記した具体例のうち、基板密着性及び表面粗度の観点より、エチレン性不飽和結合を有する色素単量体が好ましく、中でもメタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基、又はビニルオキシ基が好ましく、メタクリロイル基が最も好ましい。

[0113] (色素構造を有する樹脂 (A) が有するその他の官能基)

本発明における色素構造を有する樹脂 (A) は、その他の官能基を有してもよい。その他の官能基としては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸及びフェノール性水酸基等のアルカリ可溶性基を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としては、カルボン酸が最も好ましい。

[0114] 色素構造を有する樹脂へのアルカリ可溶性基の導入方法としては、色素単量体にあらかじめアルカリ可溶性基を導入しておく方法及びアルカリ可溶性基を有する色素単量体以外のモノマー ((メタ) アクリル酸、アクリル酸のカプロラクトン変性物、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの無水こはく酸変性物、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの無水フタル酸変性物、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物変性物、スチレンカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、ノルボルネンカルボン酸等のカルボン酸含有モノマー、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、ビニルホスホン酸等のリン酸含有モノマー、ビ

ニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸等のスルホン酸含有モノマー)を共重合する方法が挙げられるが、双方の方法を用いることが最も好ましい。

- [0115] 色素構造を有する樹脂(A)が有するアルカリ可溶性基量(酸価)は、色素構造を有する樹脂(A)1gに対し0.3mmol~2.0mmolであることが好ましく、0.4mmol~1.5mmolであることがさらに好ましく、0.5mmol~1.0mmolであることが最も好ましい。

本発明において、色素構造を有する樹脂の酸価は、例えば、色素構造を有する樹脂中におけるアルカリ可溶性基(酸基)の平均含有量から算出することができる。また、色素構造を有する樹脂を構成する酸基を含有する繰り返し単位(構成単位)の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

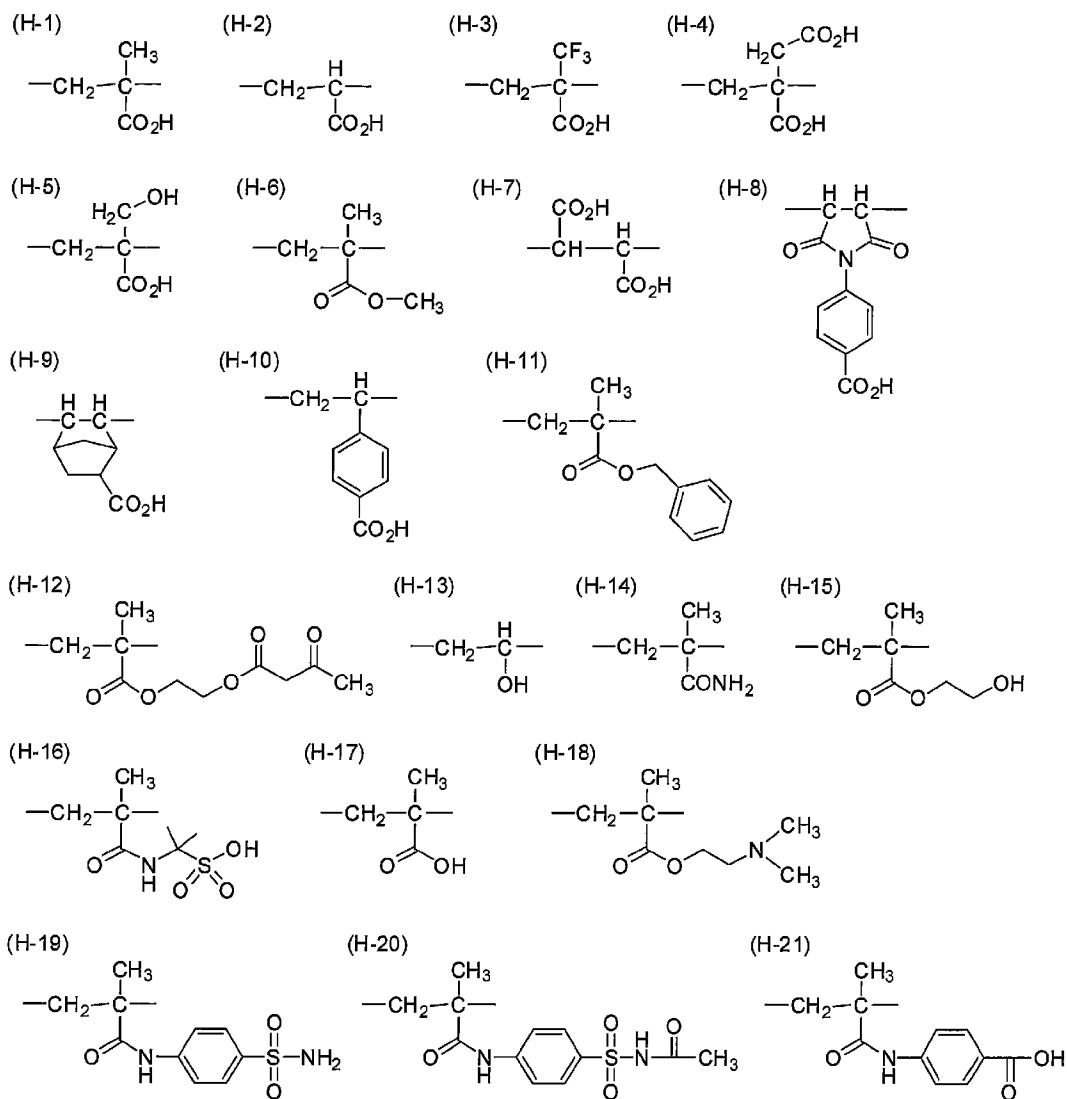
- [0116] 色素構造を有する樹脂(A)が有するその他の官能基として、ラクトン、酸無水物、アミド、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ 、シアノ基等の現像促進基、長鎖及び環状アルキル基、アラルキル基、アリール基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、マレイミド基、アミノ基等の親疏水性調整基等が挙げられ、適宜導入することができる。

導入方法として、色素単量体にあらかじめ導入しておく方法、及び上記官能基を有するモノマーを共重合する方法が挙げられる。

- [0117] 色素構造を有する樹脂(A)が有するその他の官能基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

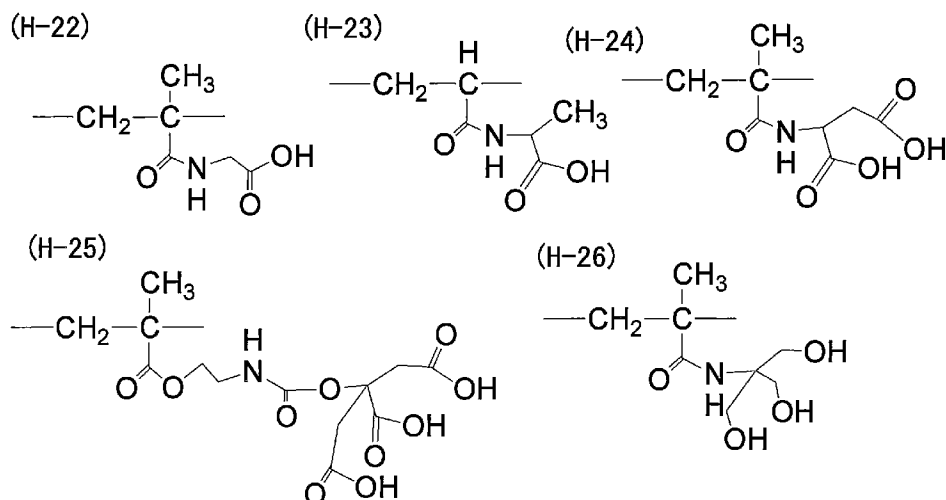
- [0118]

[化100]

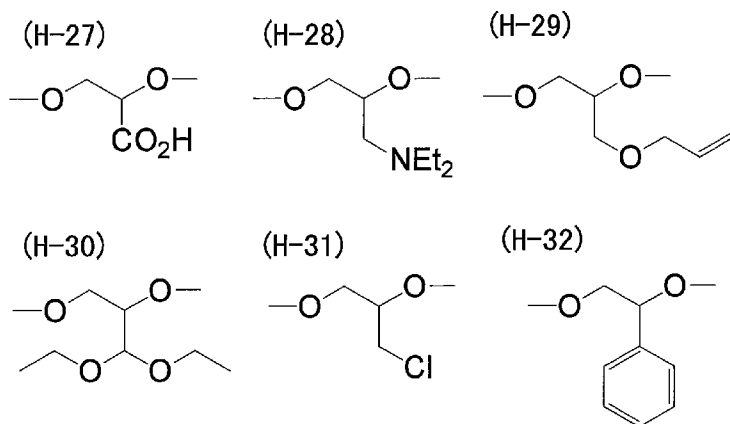


[0119]

[化101]



[0120] [化102]



[0121] 本発明に係る色素構造を有する樹脂（Ａ）のＴ_gは、５０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましい。また、熱重量分析（ＴＧＡ測定）による５％重量減少温度が、１２０℃以上であることが好ましく、１５０℃以上であることがより好ましく、２００℃以上であることが更に好ましい。この領域にあることで、本発明の着色組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、加熱プロセスに起因する濃度変化を低減することができるようになる。

[0122] また、本発明に係る色素構造を有する樹脂の単位重量あたりの吸光係数（以後 ϵ' と記す。 $\epsilon' = \epsilon / \text{平均分子量}$ 、単位：L / g · cm）が、30以

上であることが好ましく、60以上であることがより好ましく、100以上であることが更に好ましい。この範囲にあることで、本発明の着色組成物を適用してカラーフィルタを作製する場合において、色再現性のよいカラーフィルタを作製することができる。

[0123] 本発明の着色組成物に用いる色素構造を有する樹脂（A）のモル吸光係数は、着色力の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。

[0124] 本発明に係る色素構造を有する樹脂（A）は、以下の有機溶剤に溶解する化合物であることが好ましい。

有機溶剤としては、エステル類（例えば、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等）、エーテル類（例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、ケトン類（メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）が挙げられ、これら溶剤に対し、1質量%以上50質量%以下溶解することが好ましく、より好ましくは5質量%以上40質量%以下、更に好ましくは10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。この領域にあることで、本発明の着色組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、好適な塗布面状や、他色塗布後の溶出による濃度低下を低減することができるようになる。

[0125] 本発明の着色組成物においては、前記色素構造を有する樹脂を1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0126] 本発明では、特に黄色色素化合物を添加することにより、硬化性緑着色組成物を好ましく提供することができる。提供される硬化性緑着色組成物は、色純度が高く、液晶表示装置および固体撮像素子に適用した場合に、表示画像の彩色が鮮やかで高いコントラストを示すものとすることができる。

黄色色素化合物の添加量は、本発明の硬化性着色組成物の全固形分に対して、1質量%～70質量%であることが好ましく、10質量%～50質量%

であることがより好ましい。また、本発明の式（１）で表される色素化合物を１００質量部としたときに、黄色色素化合物の添加量は、１０質量部～１０００質量部であることが好ましく、２０質量部～５００質量部であることがより好ましい。

[0127] [重合性化合物]

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物としては、例えば、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を挙げることができる。

[0128] 具体的には、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は、当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの（共）重合体などの化学的形態のいずれであってもよい。

[0129] モノマーおよびその（共）重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの（共）重合体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの（共）重合体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類

、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0130] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等が挙げられる。

また、メタクリル酸エステルとして、例えば、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラ

メタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。

[0131] 更に、イタコン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が、また、クロトン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が、イソクロトン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が、また、マレイン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

その他のエステルの例として、例えば、特公昭5 1-4 7 3 3 4号公報、特開昭5 7-1 9 6 2 3 1号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭5 9-5 2 4 0号公報、特開昭5 9-5 2 4 1号公報、特開平2-2 2 6 1 4 9号公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-1 6 5 6 1 3号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0132] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

[0133] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載の、1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(B)で表される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



[一般式(B)中、RおよびR'は、それぞれ独立にHまたはCH₃を表す。]

[0134] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、硬化性着色組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、着色硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。また、硬化性着色組成物に含有される他の成分（例えば、光重合開始剤、着色剤（顔料）、バインダーポリマー等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0135] 着色組成物の全固形分中における重合性化合物の含有量（2種以上の場合には総含有量）としては、特に限定はなく、本発明の効果をより効果的に得る観点から、10質量%～80質量%が好ましく、15質量%～75質量%がより好ましく、20質量%～60質量%が特に好ましい。

[0136] [光重合開始剤]

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は、前記重合性化合物を重合させ得るものであれば、特に制限はなく、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれるのが好ましい。

[0137] 光重合開始剤としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物およびハロメチルー s-トリアジン化合物から選択される少なくとも 1 つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフィン 2 量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、オキシム系化合物、等が挙げられる。光重合開始剤の具体例については、特開 2004-295116 号公報の段落番号 [0070] ~ [0077] に記載のものが挙げられる。中でも、重合反応が迅速である点等から、オキシム系化合物が好ましい。

[0138] 前記オキシム系化合物（以下、「オキシム系光重合開始剤」ともいう。）としては、特に限定はなく、例えば、特開 2000-80068 号公報、W002/100903A1、特開 2001-233842 号公報等に記載のオキシム系化合物が挙げられる。

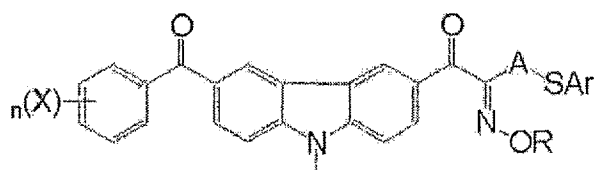
具体的な例としては、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ペンタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ヘキサンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ヘプタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(エチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(ブチルフェニルチオ

）フェニル〕－１，２－ブタンジオン、１－（Ｏ－アセチルオキシム）－１－〔９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノン、１－（Ｏ－アセチルオキシム）－１－〔９－メチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノン、１－（Ｏ－アセチルオキシム）－１－〔９－プロピル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノン、１－（Ｏ－アセチルオキシム）－１－〔９－エチル－６－（２－エチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノン、１－（Ｏ－アセチルオキシム）－１－〔９－エチル－６－（２－ブチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノンなどが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

[0139] また、本発明においては、感度、径時安定性、後加熱時の着色の観点から、オキシム系化合物として、下記一般式（１１）で表される化合物がより好ましい。

[0140] [化103]

一般式（１１）



[0141] 前記一般式（１１）中、RおよびXは、それぞれ独立に、１価の置換基を表し、Aは、２価の有機基を表し、Arは、アリール基を表す。nは、１～５のいずれかの整数である。

[0142] Rとしては、高感度化の点から、アシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルイル基が好ましい。

[0143] Aとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基）で置換されたアルキレン基、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）で置換されたアルキレン基、アリール基（例えば、フ

エニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基)で置換されたアルキレン基が好ましい。

[0144] Arとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換または無置換のフェニル基が好ましい。置換フェニル基の場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基が好ましい。

[0145] Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオキシ基、置換基を有してもよいアリールチオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基が好ましい。

また、一般式(11)におけるnは1または2が好ましい。

[0146] また、本発明の硬化性着色組成物には、上記の光重合開始剤のほかに、特開2004-295116号公報の段落番号[0079]に記載の他の公知の光重合開始剤を使用してもよい。

[0147] 光重合開始剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる含有することができる。

光重合開始剤の硬化性着色組成物の全固形分中における含有量(2種以上の場合には総含有量)は、本発明の効果をより効果的に得る観点から、3質量%~20質量%が好ましく、4質量%~19質量%がより好ましく、5質量%~18質量%が特に好ましい。

[0148] [有機溶剤]

本発明の硬化性着色組成物は、少なくとも一種の有機溶剤を含有することができる。

有機溶剤は、並存する各成分の溶解性や硬化性着色組成物としたときの塗布性を満足できるものであれば、基本的には特に制限はなく、特に、バイン

ダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

[0149] 有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキルエステル類（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（具体的には、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等が挙げられる。））、3－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3－オキシプロピオン酸メチル、3－オキシプロピオン酸エチル等（具体的には、3－メトキシプロピオン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸メチル、3－エトキシプロピオン酸エチル等が挙げられる。））、2－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2－オキシプロピオン酸メチル、2－オキシプロピオン酸エチル、2－オキシプロピオン酸プロピル等（具体的には、2－メトキシプロピオン酸メチル、2－メトキシプロピオン酸エチル、2－メトキシプロピオン酸プロピル、2－エトキシプロピオン酸メチル、2－エトキシプロピオン酸エチル等が挙げられる。））、2－オキシ－2－メチルプロピオン酸メチル、2－オキシ－2－メチルプロピオン酸エチル（具体的には、2－メトキシ－2－メチルプロピオン酸メチル、2－エトキシ－2－メチルプロピオン酸エチル等が挙げられる。））、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2－オキソブタン酸メチル、2－オキソブタン酸エチル等が挙げられる。

[0150] また、エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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エチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。

ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0151] これらの有機溶剤は、前述の各成分の溶解性、およびアルカリ可溶性バインダーを含む場合はその溶解性、塗布面状の改良などの観点から、２種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶液である。

[0152] 有機溶剤の硬化性着色組成物中における含有量としては、組成物中の全固形分濃度が１０質量％～８０質量％になる量が好ましく、１５質量％～６０質量％になる量がより好ましい。

[0153] [他の成分]

本発明の硬化性着色組成物は、上述の各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、アルカリ可溶性バインダー、架橋剤などの他の成分を含んでいてもよい。

[0154] ーアルカリ可溶性バインダーー

アルカリ可溶性バインダーは、アルカリ可溶性を有すること以外は、特に限定はなく、好ましくは、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選択することができる。

[0155] アルカリ可溶性バインダーとしては、線状有機高分子重合体であり、且つ

、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。

[0156] 上述したものの他、本発明におけるアルカリ可溶性バインダーとしては、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。また、線状有機高分子重合体は、親水性を有するモノマーを共重合したものであってもよい。この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級若しくは3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のブチル(メタ)アクリレート、または、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。その他、親水性を有するモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル基、燐酸基、燐酸エステル基、4級アンモニウム塩基、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸基およびその塩由来の基、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

[0157] また、アルカリ可溶性バインダーは、架橋効率を向上させるために、重合

性基を側鎖に有してもよく、例えば、アリル基、（メタ）アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。上述の重合性基を含有するポリマーの例としては、市販品のKSレジストー106（大阪有機化学工業（株）製）、サイクロマーPシリーズ（ダイセル化学工業（株）製）等が挙げられる。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロルヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

[0158] これら各種アルカリ可溶性バインダーの中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

[0159] 前記アクリル系樹脂としては、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体や、市販品のKSレジストー106（大阪有機化学工業（株）製）、サイクロマーPシリーズ（ダイセル化学工業（株）製）等が好ましい。

[0160] アルカリ可溶性バインダーは、現像性、液粘度等の観点から、重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）が1000～ 2×10^5 の重合体が好ましく、2000～ 1×10^5 の重合体がより好ましく、5000～ 5×10^4 の重合体が特に好ましい。

[0161] ー架橋剤ー

本発明の硬化性着色組成物に補足的に架橋剤を用い、硬化性着色組成物を硬化させてなる着色硬化膜の硬度をより高めることもできる。

架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば、特に限定はなく、例えば、（a）エポキシ樹脂、（b）メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合

物またはウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

架橋剤の具体例などの詳細については、特開2004-295116号公報の段落番号〔0134〕～〔0147〕の記載を参照することができる。

[0162] ー界面活性剤ー

本発明の硬化性着色組成物は、界面活性剤を含んでいても良い。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、または、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

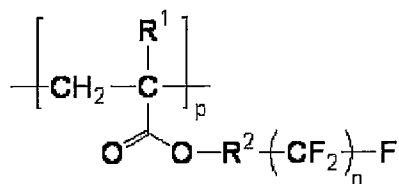
ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（JEMCO社製）、メガファック（DIC（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子（株）製）PolyFox（OMNOVA社製）等の各シリーズを挙げることができる。

また、界面活性剤として、下記の構成単位Aおよび構成単位Bを繰り返し単位として含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）が1,000～10,000である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

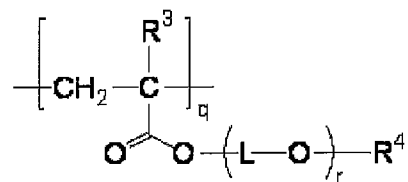
[0163]

[化104]

構成単位A

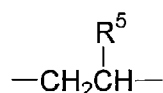


構成単位B



(構成単位 (A) および (B) 中、R¹およびR³はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、R²は炭素数1～4の直鎖アルキレン基を表し、R⁴は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、Lは炭素数3～6のアルキレン基を表し、下記式：

[化105]



(R⁵は、炭素数1～4のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、炭素数2または3のアルキル基がより好ましい) で表される分岐アルキレン基であることが好ましく、pおよびqは重合比を表す重量百分率であり、pは10重量%～80重量%の数値を表し、qは20重量%～90重量%の数値を表し、rは1～18の整数を表し、nは1～10の整数を表す。)

構成単位Aおよび構成単位Bを繰り返し単位として含む共重合体である界面活性剤の重量平均分子量(M_w)は、1,500～5,000がより好ましい。

これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の硬化性着色組成物における界面活性剤の添加量は、他の成分の合計質量100部に対して、10重量部以下であることが好ましく、0.01～10重量部であることがより好ましく、0.01～1重量部であることが

さらに好ましい。

[0164] −その他の添加物−

本発明の硬化性着色組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、上記以外的高分子化合物、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開 2004-295116 号公報の段落番号〔0155〕〜〔0156〕に記載のものを挙げることができる。

本発明の硬化性着色組成物においては、特開 2004-295116 号公報の段落番号〔0078〕に記載の増感剤や光安定剤、同公報の段落番号〔0081〕に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

[0165] また、非露光領域のアルカリ溶解性を促進し、硬化性着色組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量 1000 以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行なうことが好ましい。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

[0166] 硬化性着色組成物の製造方法

本発明の硬化性着色組成物は、前述の各成分と必要に応じて任意成分とを

混合することで調製される。

なお、硬化性着色組成物の調製に際しては、硬化性着色組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

上記のようにして調製された硬化性着色組成物は、好ましくは、孔径0.01 μm ～3.0 μm 、より好ましくは孔径0.05 μm ～0.5 μm 程度のフィルタなどを用いて濾別した後、使用に供することができる。

本発明の硬化性着色組成物は、色相およびコントラストに優れた着色硬化膜を形成することができるため、液晶表示装置（LCD）や固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS等）に用いられるカラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷インキ、インクジェットインキ、および塗料などの作製用途として好適に用いることができる。特に、液晶表示装置用の着色画素形成用途に好適である。

[0167] カラーフィルタおよびその製造方法

本発明のカラーフィルタは、基板上に着色領域を設けて構成されたものである。基板上的着色領域は、カラーフィルタの各画素をなす例えば赤（R）、緑（G）、青（B）等の着色膜で構成されている。本発明のカラーフィルタは、所定の構造を持つジアリールメタン化合物を含ませて形成されるので、画像表示したときの彩色が鮮やかでコントラストが高く、特に液晶表示装置用として好適である。

[0168] 本発明のカラーフィルタは、アリールメタン化合物を含有して硬化された着色領域（着色パターン）を形成できる方法であれば、いずれの方法で形成されてもよい。好ましくは、本発明の硬化性着色組成物を用いて作製される。

[0169] 本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に既述の硬化性着色組成

物を塗布し、着色層（着色組成物層ともいう。）を形成する工程（A）と、工程（A）にて形成された着色組成物層を（好ましくはマスクを介して）パターン状に露光し、塗布膜の未硬化部を現像液で現像除去して着色領域（着色パターン）を形成する工程（B）とを設けて構成されている。これらの工程を経ることで、各色（3色或いは4色）の画素からなる着色パターンが形成され、カラーフィルタを得ることができる。また、本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、工程（B）で形成された着色パターンに対して紫外線を照射する工程（C）と、工程（C）で紫外線が照射された着色パターンに対して加熱処理を行なう工程（D）とを更に設けた態様が好ましい。

このような方法により、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタをプロセス上の困難性が少なく、高品質で、かつ低コストに作製することができる。

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について、より具体的に説明する。

[0170] ー工程（A）ー

本発明のカラーフィルタの製造方法では、まず、支持体上に直接または他の層を介して、既述の本発明の硬化性着色組成物を所望の塗布方法により塗布して、硬化性着色組成物からなる塗布膜（着色組成物層）を形成し、その後、必要に応じて、予備硬化（プリベーク）を行ない、該硬化性着色組成物層を乾燥させる。

[0171] 支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、およびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば、シリコン基板や、プラスチック基板等が挙げられる。また、これらの支持体上には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されていたり、密着促進等のために透明樹脂層が設けられたりしていてもよい。また、支持体上には必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、或いは表面の平坦化のために、下塗り層を設けてもよい。

また、プラスチック基板は、その表面に、ガスバリアー層および／または耐溶剤性層を有していることが好ましい。

[0172] このほか、支持体として、薄膜トランジスター（ＴＦＴ）方式カラー液晶表示装置の薄膜トランジスター（ＴＦＴ）が配置された駆動用基板（以下、「ＴＦＴ方式液晶駆動用基板」という。）を用い、この駆動用基板上にも、本発明の硬化性着色組成物を用いてなる着色パターンを形成し、カラーフィルタを作製することができる。

ＴＦＴ方式液晶駆動用基板における基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。例えば、ＴＦＴ方式液晶駆動用基板の表面に、窒化ケイ素膜等のパッシベーション膜を形成した基板を用いることができる。

[0173] 本発明の硬化性着色組成物を、直接または他の層を介して基板に回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、バー塗布、インクジェット等の塗布方法により塗布して、硬化性着色組成物の塗布膜を形成することができる。

[0174] 塗布工程において、本発明の硬化性着色組成物を基板に塗布する方法としては、特に限定されるものではないが、スリット・アンド・スピン法、スピンスレス塗布法等のスリットノズルを用いる方法（以下、スリットノズル塗布法という）が好ましい。

スリットノズル塗布法において、スリット・アンド・スピン塗布法とスピンスレス塗布法は、塗布基板の大きさによって条件は異なるが、例えば、スピンスレス塗布法により第五世代のガラス基板（１１００ｍｍ×１２５０ｍｍ）を塗布する場合、スリットノズルからの硬化性着色組成物の吐出量は、通常、５００マイクロリットル／秒～２０００マイクロリットル／秒、好ましくは８００マイクロリットル／秒～１５００マイクロリットル／秒であり、ま

た、塗工速度は、通常、50 mm/秒～300 mm/秒、好ましくは100 mm/秒～200 mm/秒である。

また、塗布工程で用いられる硬化性着色組成物の固形分としては、通常、10%～20%、好ましくは13%～18%である。

[0175] 基板上に本発明の硬化性着色組成物による塗布膜を形成する場合、該塗布膜の厚み（プリベーク処理後）としては、一般に0.3 μm ～5.0 μm であり、望ましくは0.5 μm ～4.0 μm 、最も望ましくは0.5 μm ～3.0 μm である。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタの場合であれば、塗布膜の厚み（プリベーク処理後）は、0.5 μm ～5.0 μm の範囲が好ましい。

[0176] 塗布工程において、通常は、塗布後にプリベーク処理を施す。必要によっては、プリベーク前に真空処理を施すこともできる。真空乾燥の条件は、真空度が、通常、0.1 torr～1.0 torr、好ましくは0.2 torr～0.5 torr程度である。

また、プリベーク処理は、ホットプレート、オーブン等を用いて50℃～140℃の温度範囲で、好ましくは70℃～110℃程度であり、10秒～300秒の条件にて行うことができる。なお、プリベーク処理には、高周波処理などを併用してもよい。高周波処理は単独でも使用可能である。

[0177] プリベークの条件としては、ホットプレートやオーブンを用いて、70℃～130℃で、0.5分間～15分間程度加熱する条件が挙げられる。

また、硬化性着色組成物により形成される着色組成物層の厚みは、目的に応じて適宜選択される。液晶表示装置用カラーフィルタにおいては、0.2 μm ～5.0 μm の範囲が好ましく、1.0 μm ～4.0 μm の範囲が更に好ましく、1.5 μm ～3.5 μm の範囲が最も好ましい。また、固体撮像素子用カラーフィルタにおいては、0.2 μm ～5.0 μm の範囲が好ましく、0.3 μm ～2.5 μm の範囲が更に好ましく、0.3 μm ～1.5 μm の範囲が最も好ましい。

なお、着色組成物層の厚みは、プリベーク後の膜厚である。

[0178] ー工程 (B) ー

続いて、本発明のカラーフィルタの製造方法では、支持体上に前述のようにして形成された着色組成物からなる塗布膜（着色組成物層）に対し、例えばフォトリソマスクを介して露光が行なわれる。露光に適用し得る光もしくは放射線としては、g線、h線、i線、j線、KrF光、ArF光が好ましく、特にi線が好ましい。照射光にi線を用いる場合、 $100\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 10000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光量で照射することが好ましい。

[0179] また、その他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザー光源、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

[0180] ～レーザー光源を用いた露光工程～

レーザー光源を用いた露光方式では、光源として紫外光レーザーを用いる。

照射光は、波長が $300\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ の範囲である波長の範囲の紫外光レーザーが好ましく、さらに好ましくは $300\text{ nm} \sim 360\text{ nm}$ の範囲の波長である紫外光レーザーがレジストの感光波長に合致しているという点で好ましい。具体的には、特に出力が大きく、比較的安価な固体レーザーのNd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm)や、エキシマレーザーのXeCl(308 nm)、XeF(353 nm)を好適に用いることができる。

被露光物（パターン）の露光量としては、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲であり、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 50\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。露光量がこの範囲であると、パターン形成の生産性の点で好ましい。

[0181] 露光装置としては、特に制限はないが市販されているものとしては、Calisto（バイテクノロジー株式会社製）やEGIS（バイテクノロジー株式会社製）やDF2200G（大日本スクリーン（株）製）などが使用可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

液晶表示装置用のカラーフィルタを製造する際には、プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機により、主として、h線、i線を使用した露光が好ましく用いられる。また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する際には、ステッパー露光機にて、主として、i線を使用することが好ましい。なお、TFT方式液晶駆動用基板を用いてカラーフィルタを製造する際には、用いられるフォトリソマスクは、画素（着色パターン）を形成するためのパターンの他、スルーホール或いはコの字型の窪みを形成するためのパターンが設けられているものが使用される。

[0182] 上記のようにして露光された着色組成物層は加熱することができる。

また、露光は、着色組成物層中の色材の酸化褪色を抑制するために、チャンバー内に窒素ガスを流しながら行なうことができる。

[0183] 続いて、露光後の着色組成物層に対して、現像液にて現像が行なわれる。これにより、ネガ型もしくはポジ型の着色パターン（レジストパターン）を形成することができる。現像工程では、露光後の塗布膜の未硬化部を現像液に溶出させ、硬化分のみを基板上に残存させる。

現像液は、未硬化部における着色組成物の塗布膜（着色組成物層）を溶解する一方、硬化部を溶解しないものであれば、いずれのものも用いることができる。例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性水溶液を用いることができる。

現像に用いられる有機溶剤としては、本発明の硬化性着色組成物を調製する際に使用できる既述の溶剤が挙げられる。

前記アルカリ性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビスクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように

溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度は、好ましくはpH 11～13、更に好ましくはpH 11.5～12.5となるように調整するのがよい。

アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

[0184] 現像温度としては、通常は20℃～30℃であり、現像時間としては20秒～90秒である。

現像は、ディップ方式、シャワー方式、スプレー方式などいずれでもよく、これにスウィング方式、スピン方式、超音波方式などを組み合わせてもよい。現像液に触れる前に、被現像面を予め水等で湿しておいて、現像ムラを防ぐこともできる。また、基板を傾斜させて現像することもできる。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する場合にはパドル現像も用いられる。

[0185] 現像処理後は、余剰の現像液を洗浄除去するリンス処理を経て、乾燥を施した後、硬化を完全なものとするために、加熱処理（ポストバーク）が施される。

リンス工処理は、通常は純水で行なうが、省液のために、最終洗浄で純水を用い、洗浄初期は使用済の純水を使用したり、また、基板を傾斜させて洗浄したり、超音波照射を併用したりする方法を用いてもよい。

[0186] リンス処理後、水切り、乾燥をした後には通常、約200℃～250℃の加熱処理を行なわれる。この加熱処理（ポストバーク）は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式或いはバッチ式で行なうことができる。

[0187] 以上の各工程を、所望の色相数に合わせて各色毎に順次繰り返すことにより、複数色の着色された硬化膜（着色パターン）が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

本発明のカラーフィルタは、コントラストが高く、色濃度ムラの小さい、

色特性の良好であることから、固体撮像素子または液晶表示素子に好適に用いることができる。

[0188] ー工程 (C) ー

本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、本発明の硬化性着色組成物を用いて形成された着色パターン（画素）に対して、紫外線照射による後露光を行なうこともできる。

[0189] ー工程 (D) ー

上記のような紫外線照射による後露光が行なわれた着色パターンに対して、さらに加熱処理を行なうことが好ましい。形成された着色パターンを加熱処理（いわゆるポストバーク処理）することにより、着色パターンを更に硬化させることができる。この加熱処理は、例えば、ホットプレート、各種ヒーター、オーブンなどにより行なうことができる。

加熱処理の際の温度としては、 100°C ～ 300°C であることが好ましく、更に好ましくは、 150°C ～ 250°C である。また、加熱時間は、 10 分～ 120 分程度が好ましい。

[0190] このようにして得られた着色パターンは、カラーフィルタにおける画素を構成する。複数の色相の画素を有するカラーフィルタの作製においては、上記の工程 (A)、工程 (B)、および必要に応じて工程 (C) や工程 (D) を所望の色数に合わせて繰り返せばよい。

なお、単色の着色組成物層の形成、露光、現像が終了する毎に（１色毎に）、前記工程 (C) および／または工程 (D) を行なってもよいし、所望の色数の全ての着色組成物層の形成、露光、現像が終了した後に、一括して前記工程 (C) および／または工程 (D) を行なってもよい。

[0191] 本発明のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタ（本発明のカラーフィルタ）は、本発明の硬化性着色組成物を用いていることから、色相およびコントラストに優れている。

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子や固体撮像素子に用いることが可能であり、特に液晶表示装置の用途に好適である。液晶表示装置に用いた

場合、染料を着色剤として用い、良好な色相を達成しながら、分光特性およびコントラストに優れた画像の表示が可能になる。

[0192] 本発明の硬化性着色組成物の用途としては、上記において主にカラーフィルタの着色パターンの形成用途を中心に説明したが、カラーフィルタを構成する着色パターン（画素）を隔離するブラックマトリックスの形成にも適用することができる。

基板上のブラックマトリックスは、カーボンブラック、チタンブラックなどの黒色顔料の加工顔料を含有する硬化性着色組成物を用い、塗布、露光、および現像の各工程を経て、その後、必要に応じて、ポストバークすることにより形成することができる。

[0193] 液晶表示装置および固体撮像素子

本発明の液晶表示素子および固体撮像素子は、本発明のカラーフィルタを備えてなるものである。より具体的には、例えば、カラーフィルタの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、本発明の液晶表示素子であるパネルが得られる。また、例えば、受光素子上にカラーフィルタを形成することにより、本発明の固体撮像素子が得られる。

[0194] 液晶表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0195] 本発明のカラーフィルタは、中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に

記載されている。更に、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、およびROCB等にも適用できる。

また、本発明のカラーフィルタは、明るく高精細なCOA (Color-filter On Array) 方式にも供することが可能である。

[0196] 本発明のカラーフィルタを液晶表示素子に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、更に、赤、緑、青のLED光源 (RGB-LED) をバックライトとすることによって輝度が高く、また、色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

[0197] 色順に説明すると、青発光ダイオードとしては、窒化ガリウム (GaN) を主材料とするものが挙げられ、具体的には、サファイア基板/ n -GaN/ n -AlO.15GaO.85N/MQWまたはSQW層/ p -AlO.15GaO.85N/ p -GaN/電極の層構成を有するものがある。ここで、MQWまたはSQW層とは、マルチ量子井戸構造 (MQW) またはシングル量子井戸構造 (SQW) のことである。これら量子井戸構造を構成する材料としては、 $In_xGa_{1-x}N$ が例示でき、 $x=0.2$ で青色の発色、 $x=0.4$ 程度で緑色の発色となる。この材料では、 In (インジウム) 組成を増やすと緑発光が得られるが、 In 組成の増加に伴い結晶性が悪くなるので、発光効率が低下する。

[0198] 十分な発光輝度を確保する別の材料として、GaN緑色LEDを使うか、GaN青色LED+緑色蛍光体という組合せを使うことも可能である。このようにすることにより、520~570nmの範囲の適当な波長にピーク波長をもつてくることができる。

[0199] なお、使用可能な緑色蛍光体として、セリウムおよび/またはユーロピウムを賦活した、酸化物、窒化物、酸窒化物を挙げることが出来る。

[0200] 赤色LEDとしては、AlInGaP系LEDを用いることにより、満足すべき発光特性を得ることが出来る。その他の赤色LEDとしては、GaA

ⅠＡｓ系赤色ＬＥＤがある。その構造は、ＧａＡｓ基板／ｎ－ＧａＡｓ／ｎ－ⅠｎＧａＡｌＰ／アンドープⅠｎＧａＡｌＰ／ｐ－ⅠｎＧａＡｌＰ／ｐ－ＧａＡｓ／電極の層構成を有するものである。Ⅰｎ、Ｇａ、Ａｌの３元素のうち、Ⅰｎの原子比を０．５としてＧａＡｓと格子定数をあわせ、ＧａとＡｌの比を変えることにより発光波長を変えることが出来る。Ａｌの割合を多くすると発光は短波長へシフトする。Ｇａの原子比を０．２５、Ａｌの原子比を０．２５程度にすると、波長６００ｎｍ程度の赤色発光が得られる。

[0201] 以上挙げたＬＥＤは、有機金属を用いた化学的気相蒸着法(MOCVD法)により作ることが出来るので、反応室に導入する有機金属原料の割合をコントロールすることで組成を比較的簡単に制御することができる。従って、青色ＬＥＤの発光のピーク波長を４３０～４８０ｎｍの範囲にもっていくこと、あるいは赤色ＬＥＤの発光のピーク波長を６００～６６０ｎｍの範囲にもっていくことは、比較的容易である。

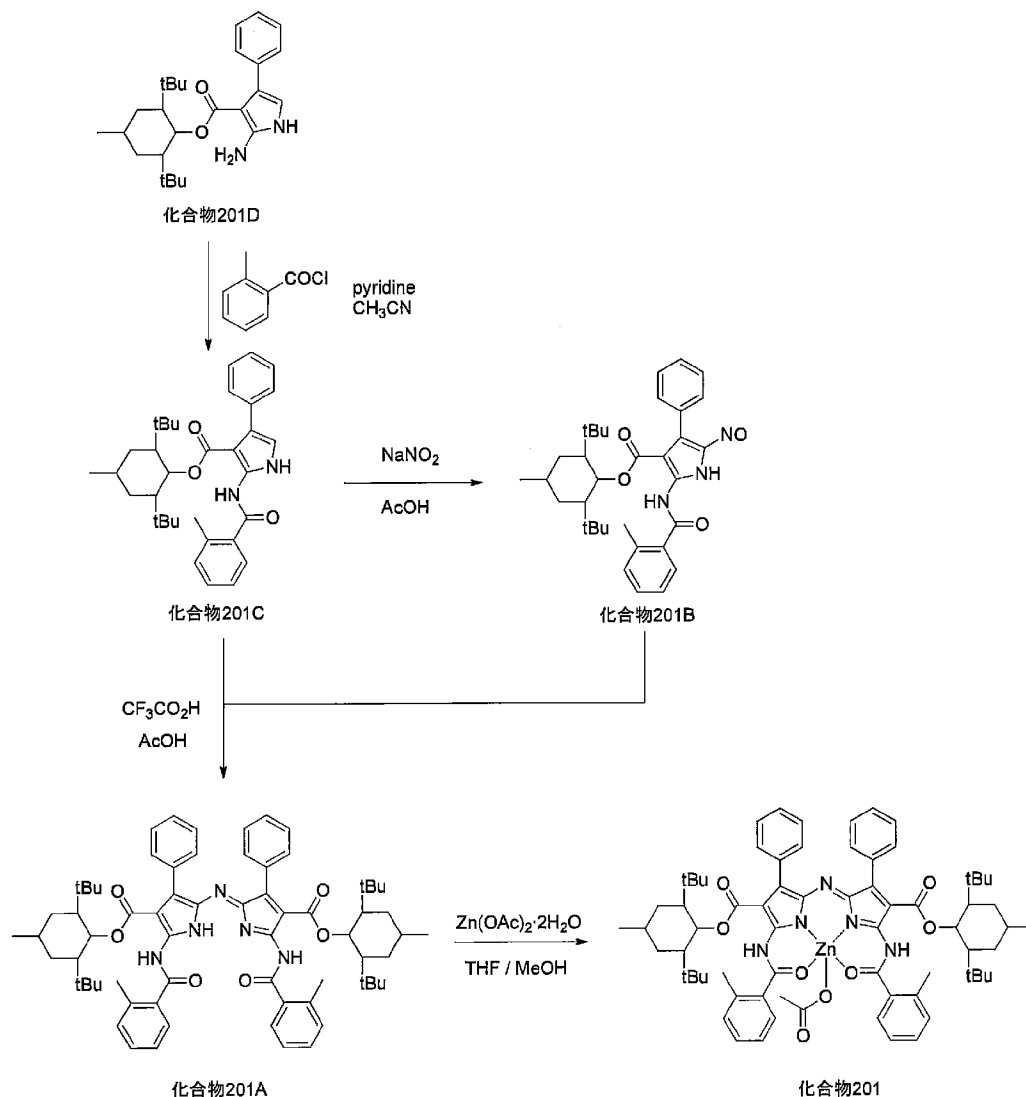
[0202] なお、これらＬＥＤに加えて、各色の発光を示す、蛍光体材料を用いることも可能である。

実施例

[0203] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」は質量基準である。

[0204] <化合物２０１の合成例>

[化106]



[0205] 上記のスキームに従い、化合物201を合成した。

原料である化合物201Dは特開2008-292970号公報の手法に従い合成した。

[0206] 化合物201Cの合成

500 mL 丸底フラスコに化合物201D (103 g)、アセトニトリル (300 mL) を加えた。この混合液を氷冷しながら、2-メチル安息香酸クロリド (42.6 g)、ついでピリジン (23.8 g) を反応液温度が15℃以上にならぬよう滴下速度を調節しながら添加した。添加後、氷冷下で2時間攪拌し、得られた結晶を濾別し、アセトニトリル (750 mL) で洗

浄した。結晶を室温で乾燥し、化合物 201C (109 g) を得た。

[0207] 化合物 201B の合成

200 mL 丸底フラスコに、化合物 201C (5.3 g)、酢酸 (50 mL) を加え、懸濁液を得た。懸濁液を攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム (0.8 g) を水 (5 mL) に溶解させた水溶液を、氷冷下で滴下した。この反応液を 1 時間攪拌し、水 (50 mL) を添加した。この反応液から結晶を濾別し、水洗後、室温で乾燥させることで、化合物 201B (6.0 g) を得た。

[0208] 化合物 201A の合成

100 mL 丸底フラスコに酢酸 (12 mL)、トリフルオロ酢酸 (3 mL)、化合物 201B (2.2 g)、化合物 201C (2.1 g) を順次加え、室温で 2 日間攪拌した。ここにトリフルオロ酢酸 (3 mL) を加え、さらに室温で 2 日間攪拌した後、反応液を 60℃ に加温し 3 時間攪拌した。得られた反応液を室温まで冷却し、水 (6 mL)、メタノール (18 mL) を順次添加した。得られた結晶を濾別し、メタノールで洗浄した。得られた結晶を酢酸エチル (8 mL)、アセトニトリル (16 mL) の混合溶媒から再結晶し、化合物 201A (2.3 g) を得た。

^1H NMR: 13.24 (bs, 1H), 11.32 (s, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.20–7.48 (m, 18H), 5.86 (s, 2H), 2.89 (s, 6H), 0.40–1.32 (m, 56H) (CDCl₃ 中)

[0209] 化合物 201 の合成

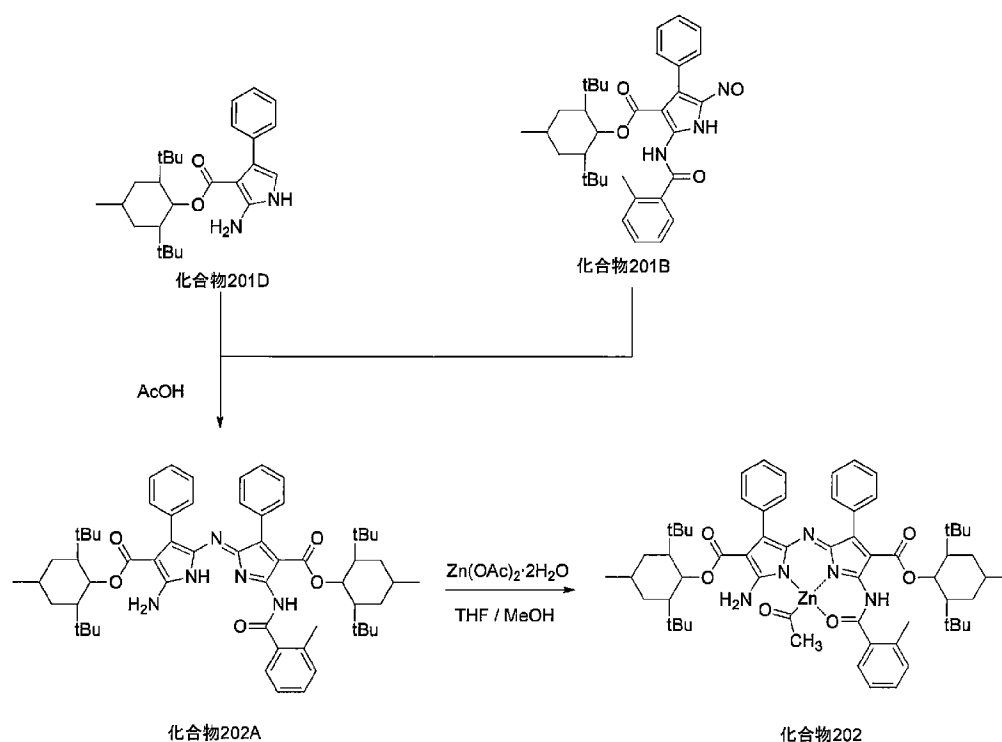
100 mL 丸底フラスコに化合物 201A (1.1 g) とテトラヒドロフラン (3 mL) を加え、ここに酢酸亜鉛 2 水和物 (0.3 g) をメタノール (3 mL) に溶かした溶液を添加した。室温で 1 時間攪拌した後、得られた結晶を濾別した。この結晶を 6 mL のメタノール中で攪拌洗浄し、濾取した。室温で乾燥することで、化合物 201 (0.9 g) を得た。

^1H NMR: 11.78 (s, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.18–

8.00 (m, 18H), 5.88 (s, 2H), 2.70 (s, 6H),
1.97 (s, 3H), 0.56–1.30 (m, 56H) (CDCl₃中)

[0210] <化合物202の合成例>

[化107]



[0211] 上記スキームに従い合成した。

[0212] 化合物202Aの合成

100 mL 丸底フラスコに化合物201B (1.7 g)、化合物201D (1.3 g)、酢酸 (9 mL) を添加し、室温で1時間攪拌した。反応液に水 (3 mL)、メタノール (9 mL) を順次加え、結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。この結晶をアセトニトリル (18 mL) 中で加熱還流洗浄し、室温まで冷却後に得られた結晶を濾別した。室温で乾燥することで化合物202A (2.0 g) を得た。

¹H NMR: 13.36 (s, 1H), 11.15 (s, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.20–7.48 (m, 13H), 5.95–6.18 (bs, 1H), 5.90 (s, 1H), 5.84 (s, 1H), 2.63 (s

, 3 H), 0.48–1.40 (m, 56 H) (CDCl₃中)

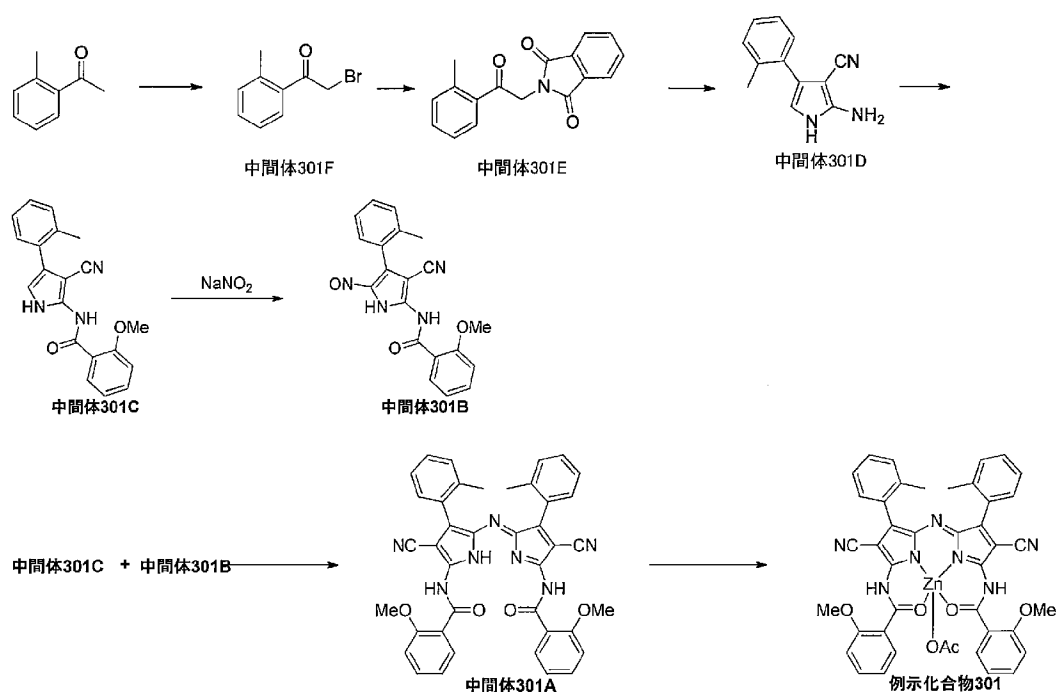
[0213] 化合物202の合成

100 mL 丸底フラスコに化合物202A (1.4 g)、テトラヒドロフラン (THF、3 mL) を加え、ここに酢酸亜鉛2水和物 (0.4 g) をメタノール (3 mL) に溶かした溶液を添加した。室温で1時間攪拌した後、得られた結晶を濾別した。この結晶を12 mL のメタノール中で攪拌洗浄し、濾取した。室温で乾燥することで、化合物201 (1.3 g) を得た。

¹H NMR: 12.04 (s, 1H), 7.80–8.04 (bs, 1H), 7.73 (d, 2H), 7.00–7.42 (m, 13H), 5.81 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 0.36–1.32 (m, 56 H) (CDCl₃中)

[0214] <化合物301の合成例>

[化108]



[0215] 上記スキームに従い、化合物301を合成した。

2'-メチルアセトフェノン (100 g)、酢酸エチル (800 mL) の混合物を攪拌しながら、ピリジニウムブロミドペルブロミド (252 g) を

添加した。この反応液をさらに1時間攪拌した後、水（500 mL）を加えて、分離した水層を除去した。得られた有機層を、1 N塩酸（500 mL）、次いで飽和色泉水（500 mL）で洗浄した後、5%チオ硫酸ナトリウム水溶液（500 mL）で洗浄した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することで、中間体301F（167 g）を得た。

[0216] 中間体301F（167 g）をN-メチルピロリドン（450 mL）の混合物を攪拌しながら、フタルイミドカリウム（152 g）を添加した。これをさらに1時間攪拌したのち、反応液を1.4 Lの水に注ぎ、析出した結晶を濾過した。この結晶を水（400 mL）で洗浄し、次いでメタノール（300 mL）で洗浄することで中間体301E（185 g）を得た。

中間体301Eの¹H-NMR, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO-d₆) ppm: 2.4 (s, 3H), 5.1 (s, 2H), 7.3–7.4 (m, 2H), 7.5 (dd, 1H), 7.8–8.0 (m, 4H), 8.0 (d, 1H)

[0217] 窒素雰囲気下で、マロノニトリル（0.94 g）、中間体301E（4.0 g）、50%水酸化ナトリウム水溶液（2.5 g）、エチレングリコール（20 mL）の混合物を100℃で3時間攪拌した。室温まで冷却し、水（50 mL）を加え、析出した結晶を濾別し、水（50 mL）で洗浄した。この結晶を乾燥させることで中間体301D（1.35 g）を得た。

[0218] 中間体301D（8.0 g）、N-メチルピロリドン（100 mL）の混合物を攪拌しながら、*o*-アニソイルクロリド（7.6 g）を滴下した。反応液をさらに1時間攪拌した後、水（200 mL）を加えて析出した結晶を濾取した。得られた結晶を水（50 mL）、次いでメタノール（30 mL）で洗浄することで、中間体301C（10 g）を得た。

[0219] 2.0 g（6.0 mmol）の中間体301Cに酢酸15 mLを加え、室温で攪拌した。この溶液に対して、水（1.5 mL）に溶かした亜硝酸ナトリウム（460 mg、6.6 mmol）を滴下しながら加え、室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応液に水（60 mL）を加え、室温で1時間攪拌し

た。析出した固体をろ過し、ろ物を水で洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体301B (1.0 g、収率46%)を得た。

[0220] 酢酸 (6 ml) 中に、中間体301C (1.0 g、3.0 mmol)、中間体301B (1.1 g、3.0 mmol) を加え、室温で攪拌した。この溶液に対して、トリフルオロ酢酸 (3.5 ml) を加え、室温で16時間攪拌した。反応終了後、反応液に水 (60 ml) を加え、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ過し、ろ物を水、アセトニトリル、酢酸エチルを用いて洗浄し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体301A (0.30 g、収率15%)を得た。

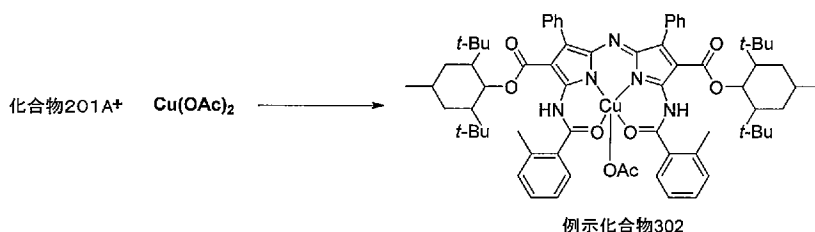
尚、 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) の詳細は、 δ : 12.13 (s, 2H), 10.72 (s, 1H), 7.95~7.11 (m, 16H), 4.00 (s, 6H), 2.53 (s, 6H) であった。

[0221] クロロホルム12 ml に中間体3を0.10 g (0.15 mmol) 加え、室温で攪拌し、続いて酢酸亜鉛2水和物を35 mg (0.16 mmol) 加え、室温で2時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、水で洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物301を0.10 g (84%) 得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物301の最大吸収波長 λ_{max} は639 nmであった。

[0222] <化合物302の合成>

[化109]



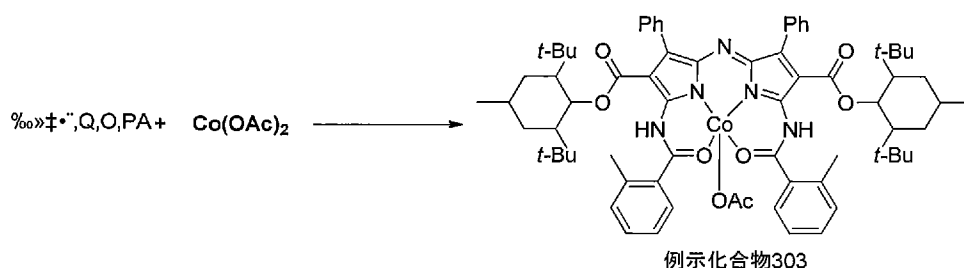
[0223] テトラヒドロフラン (5 ml)、メタノール (5 ml) に化合物201A (0.50 g、0.53 mmol) を加え、室温で攪拌し、続いて酢酸銅 (0.11 g、0.58 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。続いて、

析出した固体をろ過し、水で洗浄し、得られた固体を乾燥し、化合物 302 (0.50 g、収率 79%) を得た。

また、最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ の測定を行なったところ、化合物 302 の最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ は 635 nm (テトラヒドロフラン溶液) であった。

[0224] <化合物 303>

[化110]

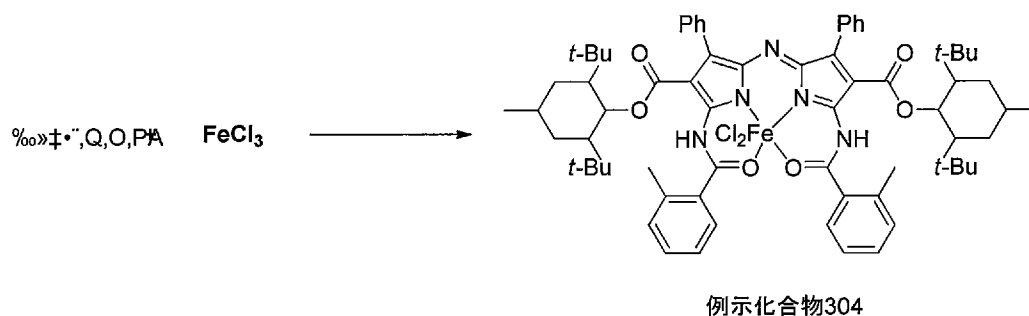


[0225] テトラヒドロフラン (5 ml)、メタノール (5 ml) に化合物 201A (0.50 g、0.53 mmol) 加え、室温で攪拌し、続いて酢酸コバルト 4 水和物 (0.14 g、0.58 mmol) 加え、室温で 2 時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、水で洗浄し、得られた固体を乾燥し、化合物 303 (0.45 g、収率 72%) を得た。

また、最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ の測定を行なったところ、化合物 303 の最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ は 630 nm (テトラヒドロフラン溶液) であった。

[0226] <化合物 304 の合成例>

[化111]



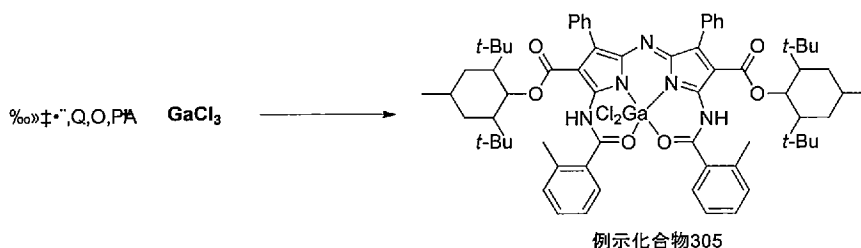
[0227] テトラヒドロフラン (5 ml)、メタノール (5 ml) に化合物 201A (0.50 g、0.53 mmol) を加え、室温で攪拌し、続いて塩化鉄 (

111) (94 mg、0.58 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、水で洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物304 (0.52 g、収率82%) を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物304の最大吸収波長 λ_{max} は610 nm (テトラヒドロフラン溶液) であった。

[0228] <化合物305の合成例>

[化112]

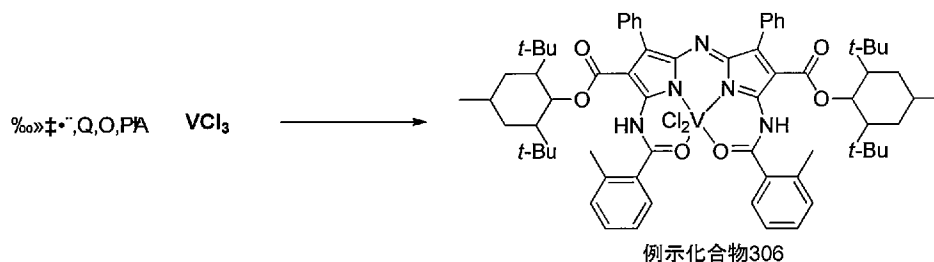


[0229] テトラヒドロフラン (5 ml)、メタノール (5 ml) に、化合物201 A (0.50 g、0.53 mmol) を加え、室温で攪拌し、続いて塩化ガリウム (111) (0.10 g、0.58 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、水で洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物305 (0.48 g、収率75%) を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物305の最大吸収波長 λ_{max} は630 nm (テトラヒドロフラン溶液) であった。

[0230] <化合物306の合成例>

[化113]



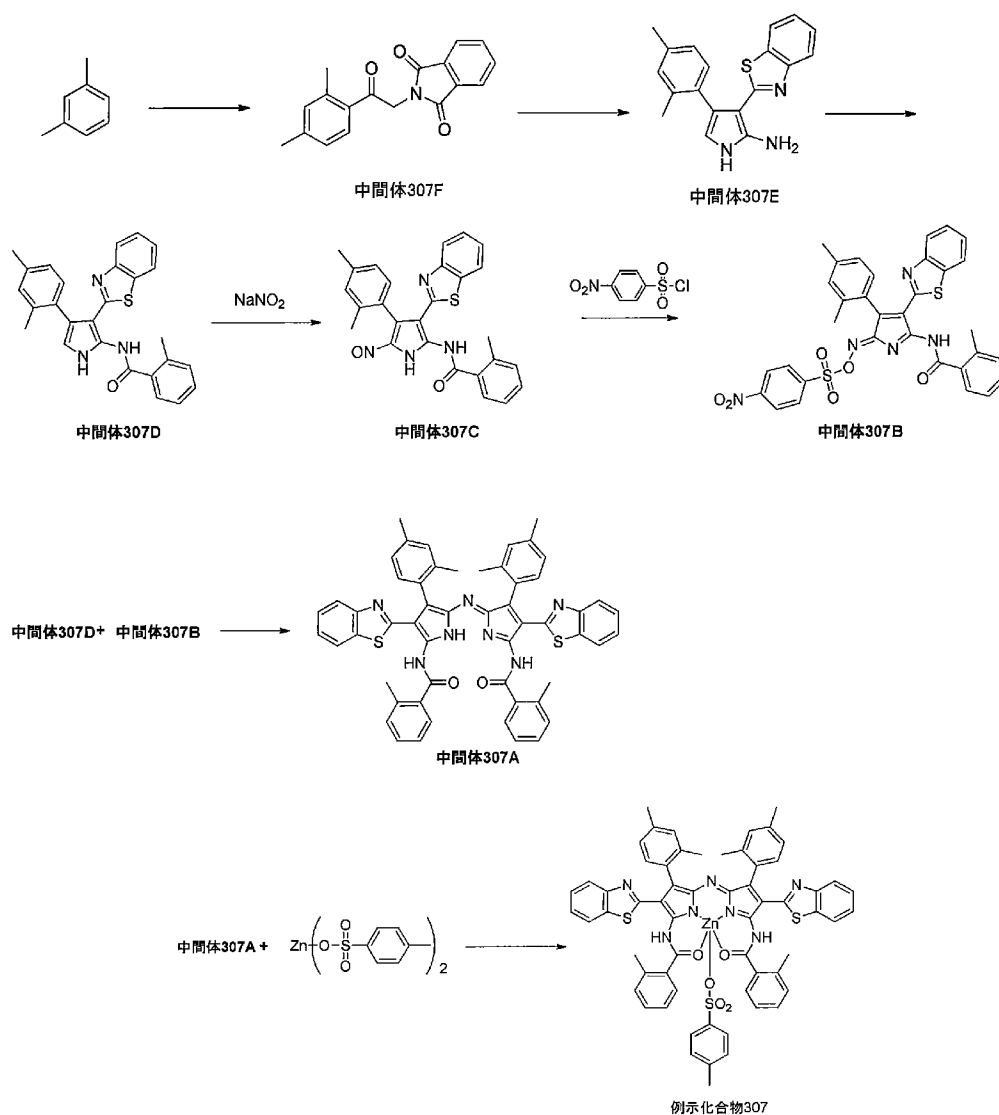
[0231] テトラヒドロフラン (5 ml)、メタノール (5 ml) に化合物201 A (0.50 g、0.53 mmol) を加え、室温で攪拌し、続いて塩化バナ

ジウム (111) (91 mg、0.58 mmol) 加え、室温で2時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、水で洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物306 (0.46 g、収率73%) を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物306の最大吸収波長 λ_{max} は625 nm (テトラヒドロフラン溶液) であった。

[0232] <化合物307の合成例>

[化114]



[0233] 氷冷下、*m*-キシレン (159 g)、クロロ酢酸クロリド (185 g)、クロロホルム (800 mL) の混合物に、塩化アルミニウム (220 g) を少量ずつ添加した。得られた反応液をさらに30分攪拌した後、ここに水1

Lを加えた。水層を除去したあと、有機層を1 Nの塩酸500 mLで3度洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥したあと、減圧濃縮した。得られた残渣に対して、N-メチルピロリドン(600 mL)を加え、ここにフタルイミドカリウム(306 g)を内温が50℃を超えないよう、少しずつ添加した。反応液を30分攪拌した後、水(1 L)を添加した。析出した結晶を濾別し、メタノール(1 L)で洗浄することで、中間体307F(375 g)を得た。

中間体307F の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm: 2.3 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 5.1 (s, 2H), 7.2–7.3 (m, 2H), 7.9–8.0 (m, 3H)

[0234] 窒素雰囲気下で、中間体307F(29.3 g)、2-(シアノメチル)ベンゾチアゾール(17.4 g)、20%水酸化ナトリウム水溶液(40 g)、1-ブタノール(60 mL)の混合物を95℃で3時間攪拌した。0℃まで冷却後、水60 mLを滴下し、さらに30分攪拌した。析出した結晶を濾別し、冷水で洗浄後に真空乾燥することで、中間体307E(18.5 g)を得た。

中間体307E の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl $_3$) ppm: 2.2 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 5.6–5.9 (bs, 2H), 6.2 (s, 1H), 7.0–7.4 (m, 5H), 7.7 (d, 1H), 7.6–7.8 (bs, 1H), 7.8 (d, 1H)

[0235] 中間体307E(3.2 g)とN-メチルピロリドン(15 mL)の混合物に、オルトトルオイルクロリド(1.6 g)を滴下した。これをさらに30分攪拌した後、水(50 mL)を加え、析出した結晶を濾別し、メタノール(30 mL)で洗浄することで、中間体307D(3.9 g)を得た。

中間体307D(2.0 g、4.5 mmol)に酢酸(20 mL)を加え、室温で攪拌した。この溶液に対して、ニトロシル硫酸43%硫酸溶液(1.5 g、5.0 mmol)を滴下しながら加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応液に水(80 mL)を加え、室温で1時間攪拌した。析出した

固体をろ過し、ろ物を水で洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体307C (2.0 g、収率94%)を得た。

中間体307C (2.0 g、4.3 mmol) にアセトニトリル (15 ml) を加え、氷冷下で攪拌した。この溶液に対して、ピリジン (0.51 g、6.5 mmol) を加えた後、4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド (1.0 g、4.7 mmol) を滴下しながら加え、氷冷下で1時間攪拌した。反応終了後、反応液に水 (80 ml) を加え、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ過し、ろ物をメタノールで洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体307B (2.4 g、収率87%)を得た。

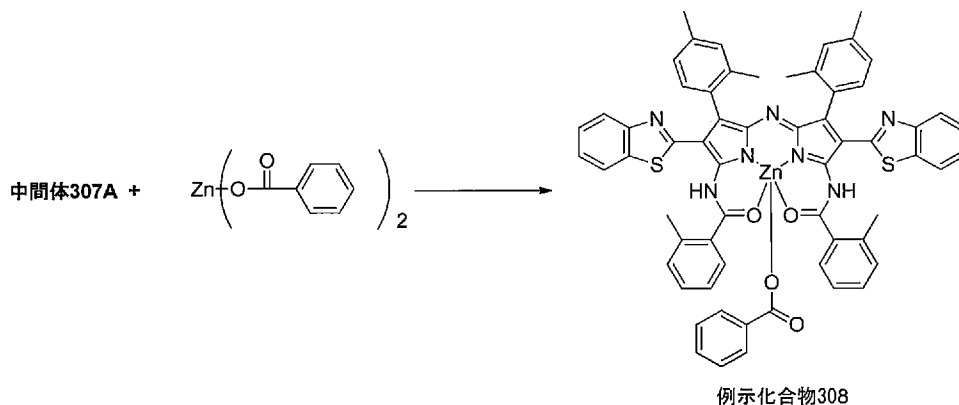
酢酸 (6 ml) 中に、中間体307D (1.0 g、2.3 mmol)、中間体307B (1.5 g、2.3 mmol)、酢酸カリウム (0.23 g、2.3 mmol) を加え、60℃で1時間攪拌した。この溶液に対して、トリフルオロ酢酸 (3.5 ml) を加え、室温で12時間攪拌した。反応終了後、反応液に水200 mlを加え、室温で1時間攪拌した。析出した固体をろ過し、ろ物を水、酢酸エチルを用いて洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体307A (0.42 g、20%)を得た。

テトラヒドロフラン (5 ml)、メタノール (5 ml) に中間体307A (0.50 g、0.56 mmol) を加え、室温で攪拌し、続いてビス (4-メチルベンゼンスルホン酸) 亜鉛 (0.25 g、0.62 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物307 (0.53 g、収率84%)を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物307の最大吸収波長 λ_{max} は672 nm (酢酸エチル溶液) であった。

[0236] <化合物308の合成例>

[化115]

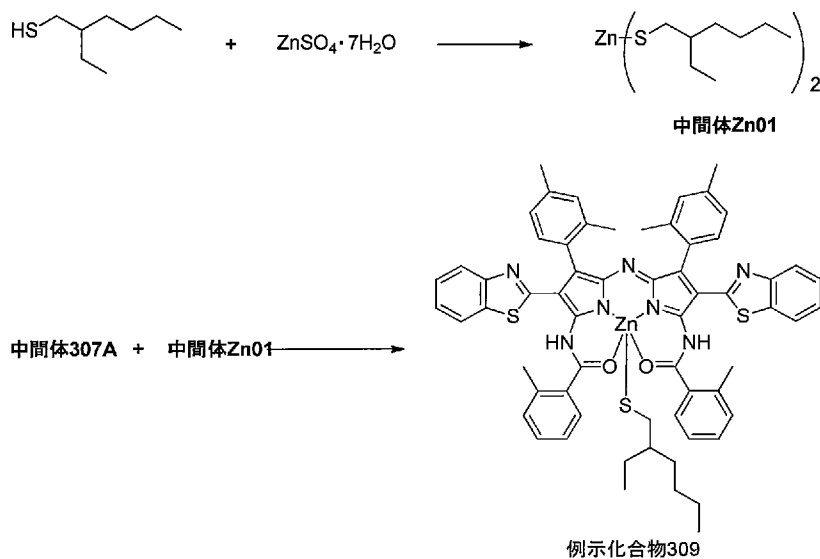


[0237] テトラヒドロフラン（5 ml）、メタノール（5 ml）に中間体307A（0.50 g、0.56 mmol）を加え、室温で攪拌し、続いてビス安息香酸亜鉛（0.19 g、0.62 mmol）を加え、室温で1時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物308（0.47 g、収率78%）を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物308の最大吸収波長 λ_{max} は672 nm（酢酸エチル溶液）であった。

[0238] <化合物309の合成例>

[化116]



[0239] 水（10 ml）、メタノール（12 ml）の混合溶媒に2-エチルヘキシ

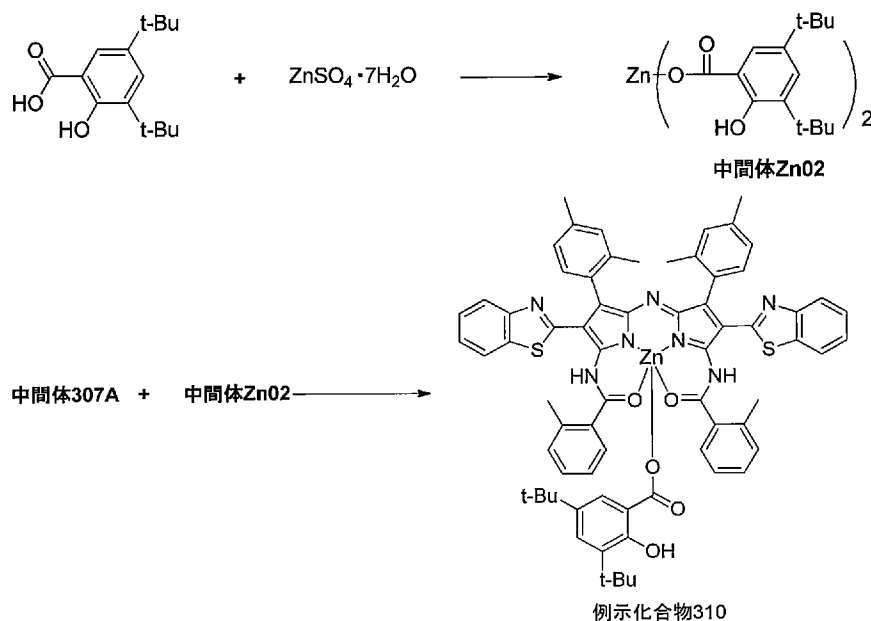
ルチオール（2.0 g、14 mmol）、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液（2.6 g、14 mmol）を加え、室温で攪拌した。この溶液に、水2 mlに硫酸亜鉛7水和物（1.8 g、6.2 mmol）を溶かした溶液を加え、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、得られた析出物をろ過し、ろ物を水、メタノールを用いて洗浄し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体Zn01（2.0 g、収率90%）を得た。

トルエン（10 ml）に中間体307A（0.50 g、0.56 mmol）を加え、室温で攪拌し、続いて中間体Zn03（0.22 g、0.62 mmol）を加え、室温で8時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、イソプロピルアルコールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物309（0.11 g、収率59%）を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物309の最大吸収波長 λ_{max} は672 nm（酢酸エチル溶液）であった。

[0240] <化合物310の合成例>

[化117]



[0241] 水（10 ml）、メタノール（15 ml）の混合溶媒に3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸5.8 g（23 mmol）、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液（4.4 g、23 mmol）を加え、室温で攪拌した。この

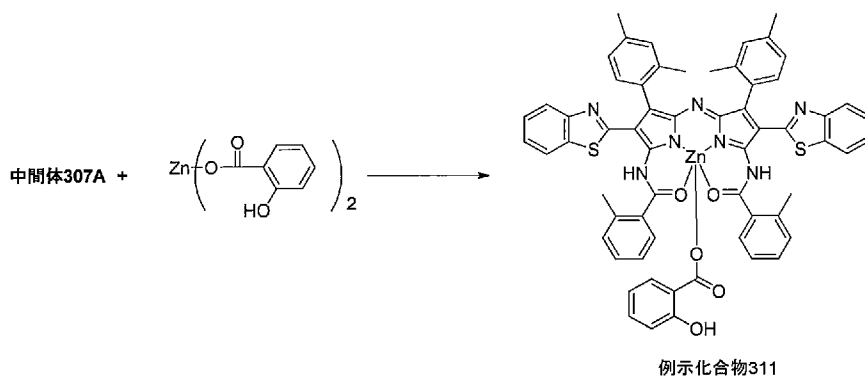
溶液に、水（４ｍｌ）に硫酸亜鉛７水和物（３．０ｇ、１０ｍｍｏｌ）を溶かした溶液を加え、室温で１時間攪拌した。攪拌終了後、得られた析出物をろ過し、ろ物を水、メタノールを用いて洗浄し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体ＺｎＯ２（４．８ｇ、８５％）を得た。

テトラヒドロフラン（５ｍｌ）、メタノール（５ｍｌ）に中間体３０７Ａ（０．５０ｇ、０．５６ｍｍｏｌ）を加え、室温で攪拌し、続いて中間体ＺｎＯ２（０．３５ｇ、０．６２ｍｍｏｌ）を加え、室温で２時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物３１０（０．５７ｇ、収率９１％）を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物３１０の最大吸収波長 λ_{max} は６７１ｎｍ（酢酸エチル溶液）であった。

[0242] ＜化合物３１１の合成例＞

[化118]

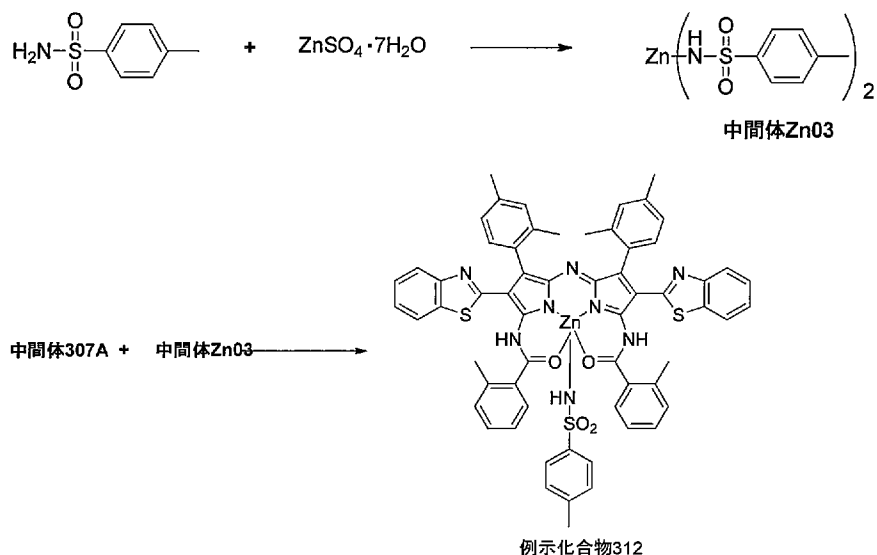


[0243] テトラヒドロフラン（５ｍｌ）、メタノール（５ｍｌ）に中間体３０７Ａ（０．５０ｇ、０．５６ｍｍｏｌ）を加え、室温で攪拌し、続いてビス（２－ヒドロキシ安息香酸）亜鉛（０．２１ｇ、０．６２ｍｍｏｌ）を加え、室温で４時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物３１１（０．４６ｇ、収率７６％）を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物３１１の最大吸収波長 λ_{max} は６７１ｎｍ（酢酸エチル溶液）であった。

[0244] ＜化合物３１２の合成例＞

[化119]



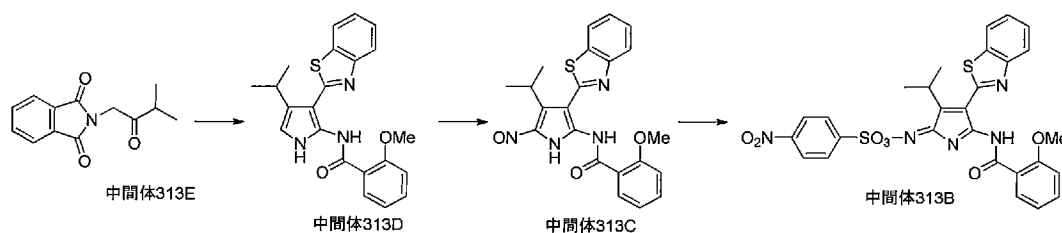
[0245] 水（10 ml）、メタノール（12 ml）の混合溶媒に p-トルエンスルホンアミド（2.0 g、12 mmol）、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液（2.3 g、12 mmol）を加え、室温で攪拌した。この溶液に、水（2 ml）に硫酸亜鉛7水和物（1.6 g、5.5 mmol）を溶かした溶液を加え、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、得られた析出物をろ過し、ろ物を水、メタノールを用いて洗浄し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体Zn03（1.8 g、収率80%）を得た。

テトラヒドロフラン（5 ml）、メタノール（5 ml）に中間体307A（0.50 g、0.56 mmol）を加え、室温で攪拌し、続いて中間体Zn03（0.25 g、0.62 mmol）を加え、室温で8時間攪拌した。続いて、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。化合物312（0.30 g、収率48%）を得た。

また、最大吸収波長 λ_{max} の測定を行なったところ、化合物312の最大吸収波長 λ_{max} は672 nm（酢酸エチル溶液）であった。

[0246] <化合物313の合成例>

[化120]



[0247] 中間体 3 1 3 E (7 . 7 g) 、 2 - (シアノメチル) ベンゾチアゾール (5 . 2 g) 、 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (6 0 m L) の混合物に、窒素気流下において 5 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 (5 . 3 m L) を加え、室温において 3 0 分間攪拌したのち、さらに 9 0 ° C において 3 時間攪拌した。この反応混合物に水 (1 3 5 m L) を加え、酢酸エチル (4 5 m L) で 3 回抽出した。

得られた酢酸エチル相を 5 ° C 以下に冷却し、8 % 水酸化ナトリウム水溶液 (1 5 0 m L) を加えた。ここに 2 - メトキシベンゾイルクロライド (1 0 g) を、5 ° C 以下を保ちながら滴下し、さらに 1 0 ° C 以下で 1 時間攪拌した。この反応混合物から水相を分液操作で除き、残った酢酸エチル相を重曹水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた油状物を加熱したメタノールに溶解してから冷却すると結晶が得られ、これをろ過により回収すると中間体 3 1 3 D (4 . 5 g) が得られた。

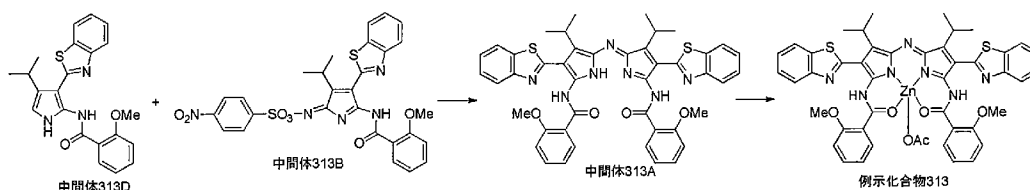
[0248] 中間体 3 1 3 D (2 . 0 g) を酢酸 (2 5 m L) に溶解し、5 ~ 1 0 ° C を保ちながら亜硝酸ナトリウム (3 8 0 m g) を水 (1 m L) に溶解した溶液を滴下した。この混合物を室温で 1 時間攪拌した後、水 (5 0 m L) を加えた。生成した固体をろ過により回収すると中間体 3 1 3 C (2 . 1 g) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 1.8 (d, 6H), 4.0 (s, 3H), 4.1 (m, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.2 (t, 1H), 7.4 (t, 1H), 7.5–7.7 (m, 2H), 8.0 (d, 2H), 8.2 (d, 1H), 12.9 (s, 1H)

[0249] 中間体 3 1 3 C (1 . 1 g) を T H F (5 m L) に懸濁させ、トリエチルアミン (0 . 6 m L) を加えた。この混合物を 5 ° C 以下に冷却し、p - ニトロベンゼンスルホニルクロライド (0 . 6 6 g) を T H F (2 m L) に溶解した溶液を滴下した。室温において 2 0 分撹拌したのち水 (2 5 m L) を加え、生成した固体をろ過により回収した。この固体をメタノール (3 0 m L) に加えて室温にて 1 時間撹拌し、溶解しない固体をろ過により回収すると中間体 3 1 3 B (1 . 4 g) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 1.4 (d, 6H), 4.0 (s, 3H), 4.6 (m, 1H), 7.0–7.2 (m, 2H), 7.4–7.6 (m, 3H), 8.0 (d, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.3 (d, 2H), 8.4 (d, 2H), 8.5 (d, 1H), 10.6 (s, 1H)

[0250] [化121]



[0251] 中間体 3 1 3 D (0 . 7 g) と中間体 3 1 3 B (1 . 1 g) をトルエン (8 m L) に溶解し、酢酸 (0 . 1 m L) を加えた。この混合物を 7 0 ° C で 2 時間撹拌したあと、トルエンを減圧下留去した。この残渣からシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって着色成分を分離し、酢酸エチル次いでアセトニトリルによって洗浄すると、中間体 3 1 3 A (7 0 m g) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 1.7 (d, 12H), 3.8–4.0 (m, 8H), 7.1 (d, 2H), 7.2 (t, 2H), 7.4 (t, 2H), 7.4–7.6 (m, 4H), 7.9 (d, 4H), 8.3 (d, 2H), 12.6 (s, 2H)

紫外可視吸収スペクトル $\cdot$ max = 599 nm (酢酸エチル)

中間体 3 1 3 A (3 6 m g) を T H F (1 . 8 m L) に溶解し、酢酸亜鉛

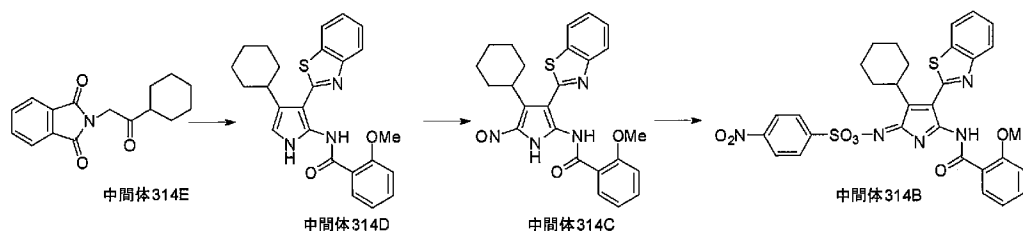
(12 mg) をメタノール (0.3 mL) に溶解した液を滴下した。この混合物を室温で20分間攪拌したあと、メタノール (2 mL) を加えた。析出した固体をろ過により回収すると化合物313 (37 mg) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 1.6 (d, 12H), 1.9 (s, 3H), 3.7–4.0 (m, 8H), 7.1 (d, 2H), 7.2 (t, 2H), 7.4 (t, 2H), 7.5 (t, 2H), 7.6 (t, 2H), 7.9 (m, 4H), 8.3 (d, 2H), 13.1 (s, 2H)

紫外可視吸収スペクトル $\cdot$ max = 661 nm (酢酸エチル)

[0252] <化合物314の合成例>

[化122]



[0253] WO 2011/40628の302ページに記載の方法に従い、シクロヘキシルメチルケトンから中間体314Eを得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 1.2–1.6 (m, 5H), 1.7 (br, 1H), 1.8 (br, 2H), 2.0 (br, 2H), 2.5 (tt, 1H), 4.6 (s, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.9 (d, 2H)

[0254] 中間体314E (6.6 g)、2-(シアノメチル)ベンゾチアゾール (3.8 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (50 mL) の混合物に、窒素気流下において50%水酸化ナトリウム水溶液 (4.0 mL) を加え、室温において30分間攪拌したのち、さらに90℃において5時間攪拌した。この反応混合物に水 (50 mL) を加え、析出した固体をろ過により回収した。

得られた固体をN, N-ジメチルアセトアミド25 mLに溶解し、2-メ

トキシベンゾイルクロライド (7.5 g) を、5℃以下を保ちながら滴下した。これを室温で1時間攪拌すると結晶の析出が見られ、これをろ過により回収すると中間体314D (3.5 g) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm: 1.2–2.1 (m, 10H), 3.0 (m, 1H), 4.1 (s, 3H), 6.4 (s, 1H), 7.2 (t, 1H), 7.4 (m, 2H), 7.5 (d, 1H), 7.6 (t, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.0 (d, 1H), 8.1 (d, 1H), 11.7 (s, 1H), 12.4 (s, 1H)

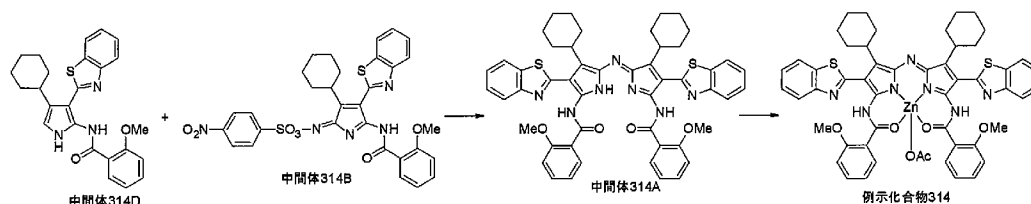
[0255] 中間体314D (1.7 g) を酢酸20 mLに懸濁させ、5～10℃を保ちながら亜硝酸ナトリウム (304 mg) を水1 mLに溶解した溶液を滴下した。この混合物を室温で30分間攪拌した後、水 (30 mL) を加えた。生成した固体をろ過により回収すると中間体314C (1.8 g) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 1.4–1.7 (m, 3H), 1.8 (br, 1H), 2.0 (br, 2H), 2.2 (br, 2H), 2.4 (br, 2H), 3.6 (t, 1H), 4.0 (s, 3H), 7.1–7.2 (m, 2H), 7.5 (t, 1H), 7.5–7.7 (m, 2H), 7.9–8.0 (m, 2H), 8.1 (d, 1H)

[0256] 中間体314C (0.92 g) をアセトニトリル (60 mL) に懸濁させ、ピリジン (0.32 g) を加えた。この混合物を5℃以下に冷却し、*p*-ニトロベンゼンスルホンクロライド (0.53 g) を加えた。この混合物を5℃で1時間攪拌したのちメタノール (10 mL) を加え、生成した固体をろ過により回収すると中間体314B (1.16 g) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 1.2–2.0 (m, 10H), 4.0 (s, 3H), 4.3 (m, 1H), 7.0–7.2 (m, 2H), 7.4–7.6 (m, 3H), 8.0 (d, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.3 (d, 2H), 8.4 (d, 2H), 8.5 (d, 1H), 10.6 (s, 1H)

[0257] [化123]



[0258] 中間体314D (367 mg) をトルエン (4 mL) に懸濁させ、酢酸 (0.1 mL) を加えた。この混合物を95℃に加熱して得られた溶液に対して、中間体314B (549 mg) を少量ずつ添加した。95℃で10分間攪拌したあと、トルエンを減圧下留去した。この残渣からシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって着色成分を分離し、酢酸エチルによって洗浄すると、中間体314A (18 mg) が得られた。

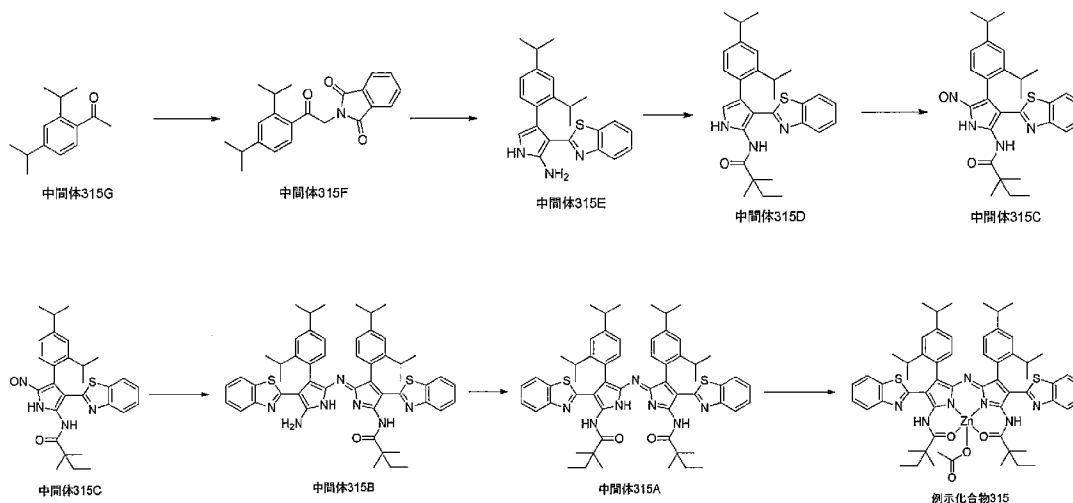
紫外可視吸収スペクトル・max = 599 nm (酢酸エチル)

中間体314A (17 mg) をTHF (1.0 mL) に溶解し、酢酸亜鉛 (5 mg) をメタノール (0.2 mL) に溶解した液を滴下した。この混合物を室温で10分間攪拌したあと、メタノール (2 mL) を加えた。析出した固体をろ過により回収すると化合物314 (9 mg) が得られた。

紫外可視吸収スペクトル・max = 660 nm (酢酸エチル)

[0259] <化合物315の合成例>

[化124]



[0260] フラスコに1, 3-ジイソプロピルベンゼン (162 g) とクロロホルム (500 mL) を加え、氷水浴中で攪拌を始めた。ここに、酢酸クロリド (94 g) をゆっくり滴下し、次に塩化アルミニウム (160 g) を内温が20℃を超えないように分割添加した。一時間後に、フラスコの内容物を氷水 (1 L) に注ぎ、酢酸エチル (1 L) で抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することで中間体315G (184 g) を得た。

中間体315G (183 g) と酢酸エチル (1 L) をフラスコに加え、攪拌を開始した。ここにピリジニウムブロミドペルブロミド (303 g) をゆっくり添加し、さらに1時間攪拌した。ここへ水 (1 L) を加え、水層を除去し、得られた有機層を濃縮した。残渣にN-メチルピロリドン (600 mL) を加え、攪拌を開始した。ここにフタルイミドカリウム (183 g) を加え、さらに2時間攪拌した。得られた反応液を1.8 Lの水に注ぐと、ゴム状の液体と水層に分かれた。水層を除去し、イソプロピルアルコール (400 mL) を加えて析出した結晶を濾取することで中間体315F (93 g) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm: 1.1 (d, 6H), 1.1 (d, 6H), 3.0 (sep, 1H), 3.4 (sep, 1H), 5.1 (s, 2H), 7.3 (d, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.9–8.1 (m, 5H)

[0261] 中間体315F (11.6 g)、2-(シアノメチル)ベンゾチアゾール (5.8 g)、1-ブタノール (20 mL)、50%水酸化ナトリウム水溶液 (5.3 g)、水 (5.3 g) をフラスコに加え、窒素気流下で130℃で2時間加熱還流した。室温まで冷却後、トルエン (50 mL)、水 (50 mL) を加え、水層を除去し、中間体315Eのトルエン溶液を得た。このトルエン溶液に50%水酸化ナトリウム水溶液 (13.2 g)、水 (50 mL) を加え、氷水浴中で攪拌を開始した。ここに2, 2-ジメチル酪酸クロリド (10 g) を滴下し、さらに一時間攪拌した。反応液から水層を除去し、さらに飽和重曹水 (50 mL) で三回洗浄した。得られた有機層を硫酸ナ

トリウムで乾燥後、濃縮し、得られた残渣にメタノール（50 mL）を加え加熱洗浄した。析出した結晶を濾別することで、中間体D（4.59 g）を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm: 0.9 (t, 3H), 1.1 (d, 6H), 1.3 (d, 6H), 1.4 (s, 6H), 1.7 (q, 2H), 2.8–3.1 (m, 2H), 6.4 (s, 1H), 7.1 (m, 2H), 7.2–7.3 (2H), 7.4 (dd, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 11.7 (s, 1H), 11.9 (s, 1H)

[0262] 中間体D（4.59 g）、酢酸（46 mL）をフラスコに入れ、水浴中で攪拌を開始した。ここにニトロシル硫酸（40%硫酸溶液）（4.48 g）をゆっくり滴下し、さらに30分攪拌した。フラスコを氷水浴し、水150 mLを滴下した。滴下後、1時間攪拌した後、析出した固体を濾取し、得られた結晶を水洗した。これを室温で風乾させることで、中間体315Cを得た。

中間体315F（11.6 g）、2-（シアノメチル）ベンゾチアゾール（5.8 g）、1-ブタノール（20 mL）、50%水酸化ナトリウム水溶液（5.3 g）、水（8 g）をフラスコに加え、窒素気流下で130℃で2時間加熱還流した。これを氷浴で冷却し、ここに水（20 mL）を滴下した。析出した固体を除去し、得られた濾液に対して、濃塩酸（20 mL）を加えると、ガム状物質が析出した。水層を除去し、このガム状物質に酢酸エチル（50 mL）を加えると、結晶が析出した。これを濾取することで、中間体315Eの塩酸塩とフタルイミドの混合物（3.6 g）を得た。この混合物3.6 g、中間体C（3.6 g）、酢酸カリウム（3.8 g）、酢酸（30 mL）をフラスコに加え、室温で1.5時間攪拌した。ここにメタノール（60 mL）を加え、析出した結晶を濾取し、得られた結晶をメタノール（30 mL）、次いで水（200 mL）で洗浄することで中間体315B（3.51 g）を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm: 0.4 (t, 3H), 0.6–0.8 (m, 2H), 0.8–1.0 (m, 10H), 1.3 (m, 12H), 1.4 (s, 6H), 1.8 (q, 2H), 2.7–3.0 (m, 4H), 6.9–4.8 (m, 10H), 7.8 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.0 (d, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.5–8.9 (m, 2H), 12.2–12.3 (m, 1H), 12.8–13.0 (m, 1H)

[0263] 中間体315B (3.45 g)、トルエン (20 mL)、50%水酸化ナトリウム水溶液 (3.2 g)、テトラブチルアンモニウムブロミド (3.9 g)、水 (20 mL) をフラスコに加え、氷水浴中で攪拌を開始した。ここに2, 2-ジメチル酪酸クロリド (4 g) を滴下し3時間攪拌した。反応液に酢酸エチル (50 mL) を加え、水層を除去し、得られた有機層をさらに飽和重曹水 (100 mL) で3回、飽和食塩水 (100 mL) で2回洗浄した。この有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、得られた残渣に対してメタノール (50 mL) を加え、加熱洗浄した。析出した結晶を濾取することで、中間体315A (2.2 g) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 0.5 (d, 6H), 0.9 (d, 6H), 1.1 (t, 6H), 1.3 (dd, 12H), 1.5 (s, 1H), 1.9 (q, 4H), 6.9–7.1 (m, 6H), 7.2–7.3 (m, 2H), 7.4 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.9 (d, 2H), 12.3 (s, 2H)

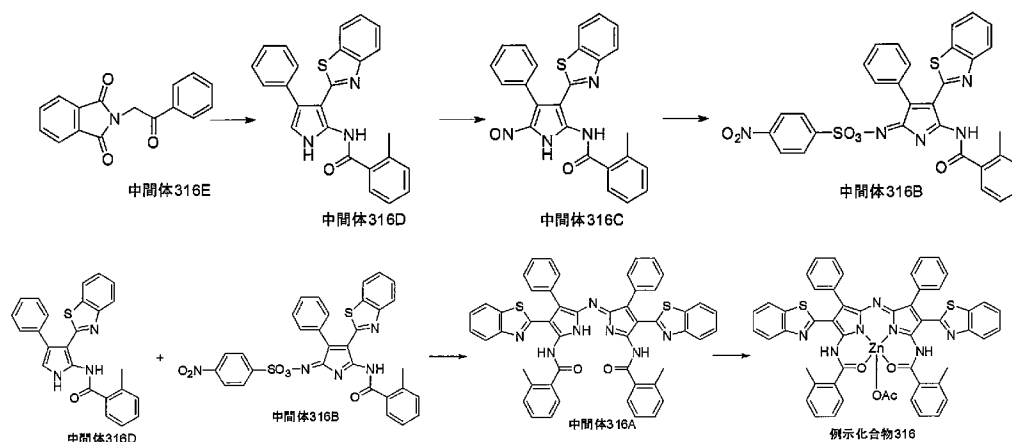
[0264] 中間体315A (2.0 g)、酢酸亜鉛2水和物 (1.0 g)、テトラヒドロフラン (20 mL)、酢酸0.2 mL をフラスコに入れ、30分間攪拌した。ここに水30 mL を加え、析出した固体を濾別し、化合物315 (2.0 g) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 0.5 (d, 6H), 0.9 (d, 6H), 1.1 (t, 6H), 1.3 (m, 12H), 1.5 (s, 12H), 1.9 (q, 4H), 2.0 (s, 3H), 2.

8 (s e p, 2 H), 3. 0 (s e p, 2 H), 6. 9–7. 1 (m, 6 H), 7. 3 (d d, 2 H), 7. 4 (d d, 2 H), 7. 7 (d, 2 H), 7. 8 (d, 2 H), 12. 7 (s, 2 H)

[0265] <化合物 3 1 6 の合成例>

[化125]



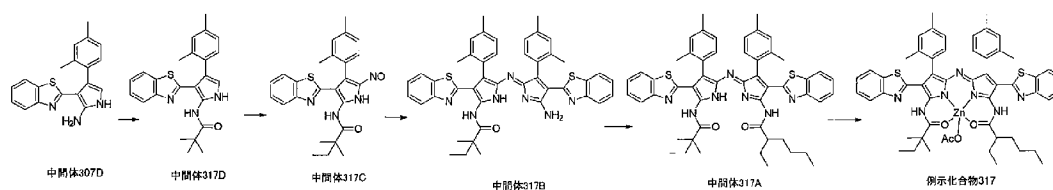
[0266] 化合物 3 1 4 の手法に習った。中間体 3 1 6 D 合成の段階で、中間体 3 1 4 E を中間体 3 1 6 E に、2-メトキシベンゾイルクロライドをオルトルオイルクロリドに換え合成を行った。

中間体 3 1 6 A の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot (\text{CDCl}_3)$ ppm : 2. 8 (s, 6 H), 7. 2–7. 6 (m, 20 H), 7. 7 (d, 2 H), 7. 8 (d, 2 H), 8. 0 (d, 2 H), 12. 8 (s, 2 H)

化合物 3 1 6 の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot (\text{CDCl}_3)$ ppm : 2. 0 (s, 3 H), 3. 8 (s, 6 H), 7. 2–7. 6 (m, 20 H), 7. 7 (d, 2 H), 7. 8 (d, 2 H), 8. 0 (d, 2 H), 13. 3 (s, 2 H)

[0267] <化合物 3 1 7 の合成例>

[化126]



[0268] 中間体 3 1 5 E の代わりに中間体 3 0 7 D を原料として、化合物 3 1 5 を合成したときと同じ手法で中間体 3 1 7 B まで合成した。

中間体 3 1 7 B の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot (\text{CDCl}_3)$ ppm :
1. 0 (t, 3 H), 1. 5 (s, 6 H), 1. 9 (q, 2 H), 1. 9 (d, 3 H), 2. 0 (d, 3 H), 2. 4 (s, 6 H), 6. 9–7. 1 (m, 6 H), 7. 2–7. 5 (m, 4 H), 7. 6–7. 7 (m, 2 H), 7. 8 (d, 1 H), 8. 0 (d, 1 H), 9. 2 (bs, 1 H), 11. 5 (s, 1 H), 11. 6 (s, 1 H)

[0269] 中間体 3 1 5 B の代わりに中間体 3 1 7 B を、2, 2–ジメチル酪酸クロリドの代わりに2–エチルヘキサン酸クロリドを用いて、中間体 3 1 5 A と同様の手法で、中間体 3 1 7 A を合成した。

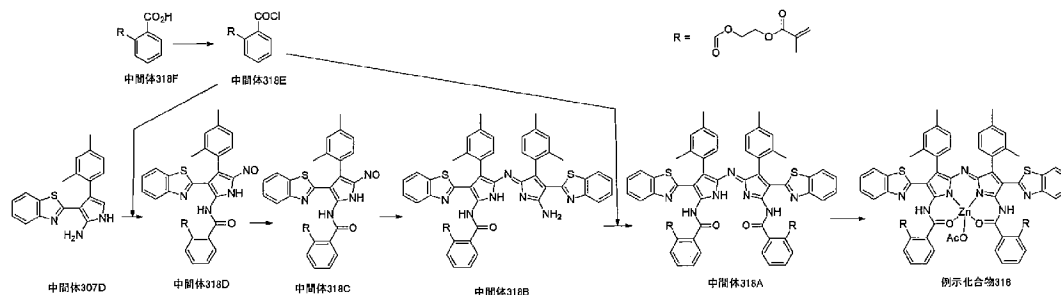
中間体 3 1 7 A の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot (\text{CDCl}_3)$ ppm :
0. 8–1. 2 (m, 9 H), 1. 3–1. 6 (m, 11 H), 1. 7–2. 0 (m, 12 H), 2. 4 (s, 6 H), 6. 9–7. 1 (m, 6 H), 7. 2–7. 3 (m, 2 H), 7. 5 (ddd, 2 H), 7. 7 (d, 2 H), 7. 9 (d, 1 H), 8. 0 (d, 1 H), 12. 0 (s, 1 H), 12. 4 (s, 1 H)

[0270] 中間体 3 1 5 A の代わりに中間体 3 1 7 A を用いて、化合物 3 1 5 と同様の手法で、化合物 3 1 7 を合成した。

化合物 3 1 7 の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot (\text{CDCl}_3)$ ppm :
0. 8–1. 2 (m, 9 H), 1. 3–2. 0 (m, 26 H), 2. 4 (s, 3 H), 2. 4 (s, 3 H), 6. 8–7. 0 (m, 6 H), 7. 2–7. 3 (m, 2 H), 7. 5 (dd, 2 H), 7. 7 (d, 2 H), 7. 9 (d, 2 H), 12. 3–12. 4 (m, 2 H)

[0271] <化合物 3 1 8 の合成例>

[化127]



[0272] 中間体 3 1 8 F (9 . 1 8 g) と塩化オキサリル (4 . 6 1 g) を室温で 2 時間混合し、室温で減圧濃縮することで、中間体 3 1 8 E を得た。

中間体 3 0 7 D (9 . 5 8 g) 、トルエン (3 0 m L) 、 5 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 (7 . 2 g) 、水 (3 0 m L) 、テトラアンモニウムクロリド (3 . 2 g) の混合物を攪拌しながら、中間体 3 1 8 D (8 g) を滴下した。この反応液を 1 時間攪拌した後、酢酸エチルで抽出し、有機層を食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液 : 酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 2) で精製し、中間体 3 1 8 D を得た。

例示化合物 3 1 7 と同様の合成法にて、中間体 3 1 8 D ~ 化合物 3 1 8 を合成した。

中間体 3 1 8 B の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm :
 1. 9 (s , 3 H) , 2. 1 (s , 6 H) , 2. 1 - 2. 2 (m , 2 H) ,
 2. 4 (s , 6 H) , 4. 4 (d , 2 H) , 4. 6 (d , 2 H) , 5. 4
 (s , 1 H) , 6. 1 (s , 1 H) , 6. 9 - 8. 1 (m , 1 8 H) , 1
 2. 5 (s , 1 H)

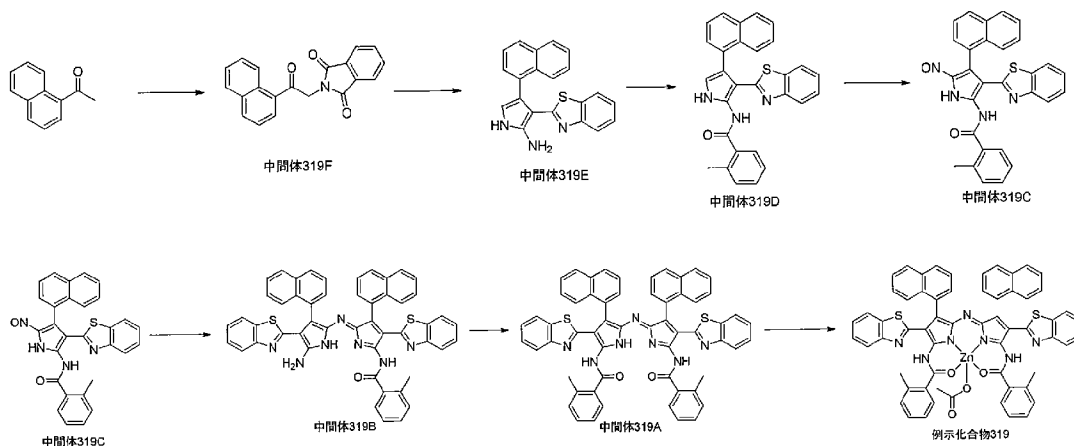
中間体 3 1 8 A の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm :
 1. 2 - 1. 4 (m , 1 H) , 1. 8 - 1. 9 (m , 6 H) , 2. 0 (d ,
 6 H) , 2. 4 (d , 6 H) , 4. 3 - 4. 6 (m , 4 H) , 5. 4 - 5.
 6 (m , 2 H) , 6. 0 - 6. 2 (m , 2 H) , 6. 9 - 8. 1 (m , 2 2
 H) , 1 2. 5 - 1 2. 6 (m , 2 H)

化合物 3 1 8 の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm : 2

. 1 (s, 3 H), 2. 4 (s, 6 H), 2. 5 (s, 6 H), 4. 4 (t, 4 H), 4. 5 (t, 4 H), 5. 5 (s, 2 H), 6. 1 (s, 2 H), 6. 9–8. 1 (m, 22 H), 13. 3–13. 5 (m, 2 H)

[0273] <化合物 319 の合成例>

[化128]

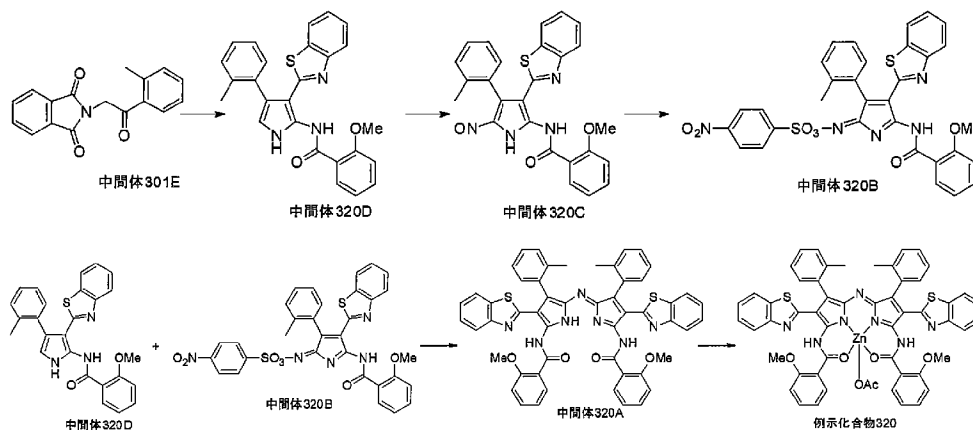


[0274] 化合物 315 の合成手法を用いて、合成を行った。

化合物 312 の最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ は 683 nm (クロロホルム溶液) であった。化合物 318 の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $-\text{CDCl}_3$ ppm: 2. 0 (s, 3 H), 2. 9 (s, 6 H), 7. 2–7. 9 (m, 28 H), 8. 0 (d, 2 H), 13. 2 (s, 2 H)

[0275] <化合物 320 の合成例>

[化129]



[0276] 化合物 314 の合成手法を用いて、合成を行った。中間体 314 E の代わりに中間体 301 E を用いた。

中間体 320 D の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm : 2.1 (s, 3H), 4.1 (s, 3H), 6.5 (s, 1H), 7.1–7.5 (m, 8H), 7.6 (dd, 1H), 7.8–7.9 (m, 2H), 8.1 (d, 1H), 12.0 (s, 1H), 12.4 (s, 1H)

[0277] 中間体 320 C の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm : 2.0 (s, 3H), 3.9 (s, 3H), 8.0 (d, 1H), 7.0–7.9 (m, 10H), 8.2 (d, 1H), 8.5 (bs, 1H)

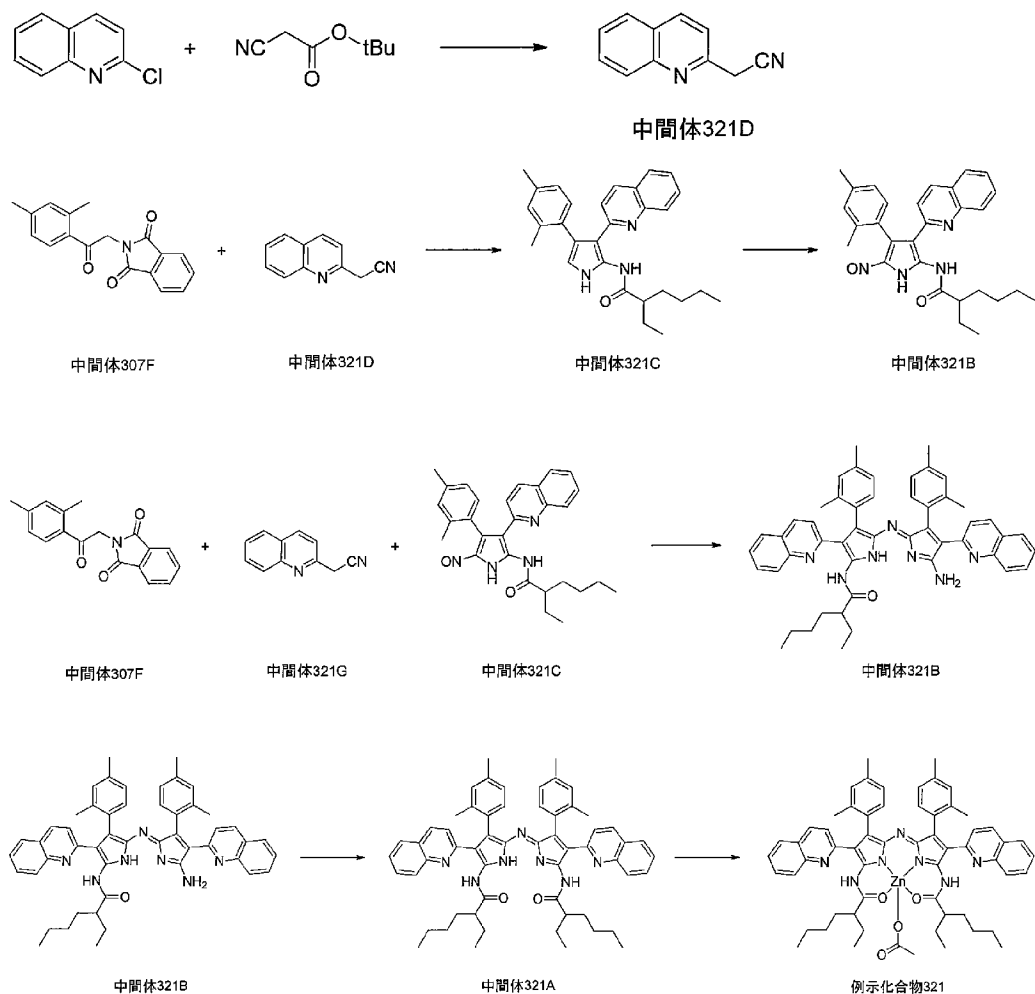
中間体 320 B の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm : 2.0 (s, 3H), 3.9 (s, 3H), 7.0–8.3 (m, 16H), 12.8 (s, 1H)

中間体 320 A の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm : 2.1 (s, 6H), 4.0 (s, 6H), 7.1–7.3 (m, 14H), 7.4 (dd, 2H), 7.6 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.9 (d, 2H), 8.4 (d, 2H), 12.8 (s, 2H)

化合物 320 の $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm : 1.9 (s, 3H), 2.0–2.2 (bs, 6H), 4.1 (s, 6H), 7.1–7.3 (m, 14H), 7.4 (dd, 2H), 7.6–7.7 (m, 4H), 7.9 (d, 2H), 8.4 (d, 2H), 13.2 (s, 2H)

[0278] <化合物 321 の合成例>

[化130]



[0279] 2-クロロキノリン（50 g）、水素化ナトリウム（19.1 g）にジメチルホルムアミド（300 mL）を加え、氷浴下撹拌し、シアノ酢酸 *tert*-ブチル（51.8 g）を加え、氷浴下1時間撹拌した。続いて、2-クロロキノリン（50 g）を加え、室温において1時間撹拌し、さらに130℃において3時間撹拌した。その後、反応液を水（700 mL）中に加え、析出した固体をろ過した。得られた固体にクロロホルム（300 mL）、トリフルオロ酢酸（160 mL）を加え、室温において4時間撹拌した。反応終了後、反応液を水（400 mL）中に加え、炭酸カリウムを用いて中和し、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル相を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラ

ムクロマトグラフィーによって分離することで、中間体321D (10.3 g、20%) 得た。¹H-NMR, 300MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 4.13 (s, 2H), 7.53~7.61 (m, 2H), 7.73~7.79 (m, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), 8.23 (d, 1H)

[0280] 中間体307F (14.0 g)、中間体321D (8.0 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (80 mL) の混合物に、50%水酸化ナトリウム水溶液 (8.4 g) を加え、窒素気流下、室温において30分間攪拌したのち、さらに130℃において4時間攪拌した。この反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル相を重曹水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体に、N-メチルピロリドン (50 mL) を加え、10℃以下に冷却した。2-エチルヘキサノイルクロリド (7.7 g) を滴下しながら加え、氷浴下で30分、室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル相を希塩酸および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体をアセトニトリルおよびメタノールを用いて洗浄し、中間体321C (3.7 g、18%) を得た。

¹H-NMR, 300MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 0.88 (t, 3H), 1.05 (t, 3H), 1.36~1.91 (m, 8H), 2.12 (s, 3H), 2.34~2.41 (m, 4H), 6.40 (d, 1H), 6.92 (d, 1H), 7.05~7.10 (m, 2H), 7.22 (d, 1H), 7.35~7.41 (m, 1H), 7.62~7.67 (m, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.86 (d, 1H)

[0281] 中間体321C (2.0 g) に酢酸 (20 mL) を加え、ニトロシル硫酸 (43%硫酸溶液) (1.5 g) を滴下しながら加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、水 (20 mL) を加え、生成した固体をろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体312B (1.5 g、収率71%)

)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 0.88 (t, 3 H), 1.05 (t, 3 H), 1.34~1.91 (m, 8 H), 2.20 (s, 3 H), 2.44~2.56 (m, 4 H), 7.02~7.28 (m, 3 H), 7.39 (d, 1 H), 7.54~7.59 (m, 1 H), 7.75~7.80 (m, 2 H), 7.96 (d, 2 H)

[0282] 中間体307F (7.7 g)、中間体321D (4.4 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (40 mL) の混合物に、50%水酸化ナトリウム水溶液 (8.4 g) を加え、窒素気流下、室温において30分間攪拌したのち、さらに130℃において4時間攪拌した。この反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル相を重曹水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた残渣に酢酸 (60 mL)、中間体321B (7.2 g) を加えて室温で3時間攪拌した後、水200 mLを添加した。得られた結晶をメタノールで加熱洗浄することで中間体321A (0.5 g、収率3%) を得た。

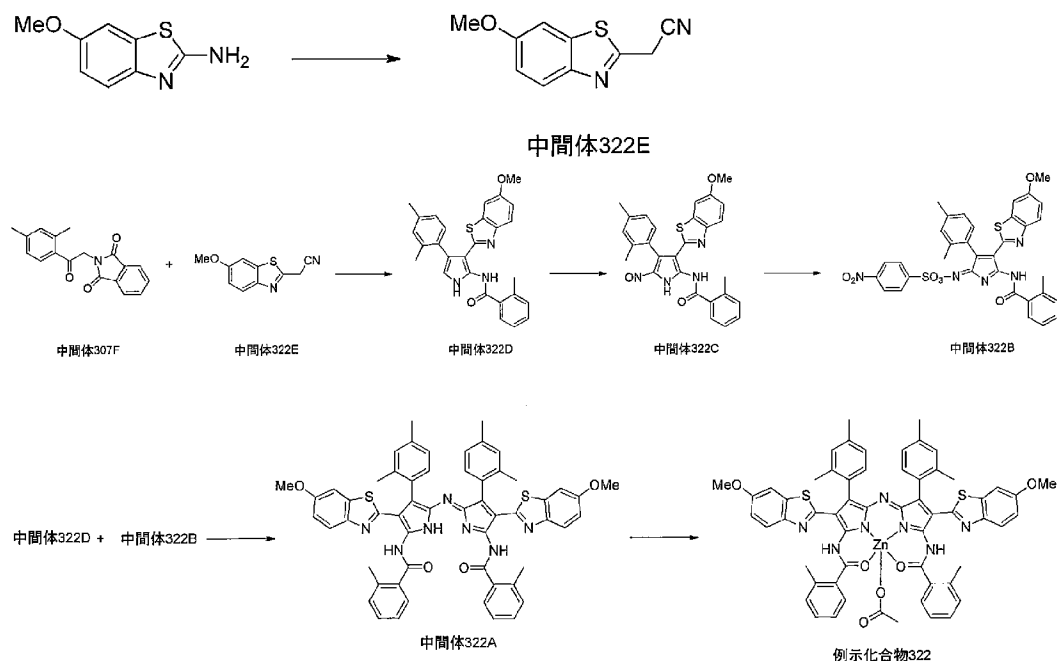
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 0.89 (t, 3 H), 1.09 (t, 3 H), 1.25~2.02 (m, 14 H), 2.36~2.47 (m, 7 H), 6.86~7.28 (m, 10 H), 7.36~7.41 (m, 1 H), 7.46~7.51 (m, 1 H), 7.63~7.89 (m, 6 H), 8.05 (m, 1 H), 13.20 (s, 1 H)

[0283] 中間体中間体321A (270 mg)、テトラブチルアンモニウムブロマイド (1140 mg) にトルエン (9 mL)、水 (9 mL)、50%水酸化ナトリウム水溶液 (1130 mg) を加え、室温において攪拌した。その後、2-エチルヘキサノイルクロリド (290 mg) を滴下し、室温において2時間攪拌した。反応終了後、トルエンで抽出し、得られたトルエン相を重曹水、希塩酸および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体に、酢酸亜鉛2水和物 (95 mg)、テトラヒドロフラン (5 mL)、および酢酸 (2.5 mL) を加え、室温において1時

間攪拌した。反応終了後、水を加え、析出した固体をろ過し、乾燥した。このようにして化合物321 (320 mg、収率89%)を得た。 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot (\text{CDCl}_3)$ ppm: 0.90 (m, 6H), 1.17 (m, 6H), 1.32~2.02 (m, 25H), 2.37 (s, 3H), 2.61 (m, 2H), 6.88 (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 7.19~7.27 (m, 2H), 7.44~7.49 (m, 2H), 7.68~7.73 (m, 4H), 7.81~7.92 (m, 4H), 13.62 (m, 2H)、紫外可視吸収スペクトル・max=656 nm (CHCl_3)

[0284] <化合物322の合成例>

[化131]



[0285] 2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール (50 g) に30重量%水酸化カリウム水溶液 (560 mL) を加え、100℃において16時間攪拌した。攪拌終了後、反応液に50%酢酸水溶液を加え中和し、析出した固体をろ過した。得られた固体に酢酸 (200 mL)、マロノニトリル (22.2 g) を加え、80℃において1時間攪拌した。反応終了後、反応液を冷却し

、析出した固体をろ過し、ろ物をメタノールで洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体322E (24.6 g、収率44%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (DMSO- d_6) ppm: 3.84 (s, 3H), 4.69 (s, 2H), 7.12~7.16 (dd, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.92 (d, 1H)

[0286] 中間体307F (14.4 g)、中間体322E (10.0 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (80 mL) の混合物に、50%水酸化ナトリウム水溶液 (8.6 g) を加え、窒素気流下、室温において30分間攪拌したのち、さらに130℃において4時間攪拌した。この反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル相を重曹水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体に、N-メチルピロリドン (20 mL) を加え、10℃以下に冷却した。オルトトルオイルクロリド (11.4 g) を滴下しながら加え、氷浴下で30分、室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル相を希塩酸および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体をアセトニトリルおよびメタノールを用いて洗浄し、中間体322D (4.3 g、収率19%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl₃) ppm: 2.17 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.69 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 6.45 (d, 1H), 6.94 (m, 1H), 7.10~7.48 (m, 7H), 7.58 (d, 1H), 7.80 (m, 1H), 10.89 (s, 1H), 12.05 (s, 1H)

[0287] 中間体322D (1.0 g) に酢酸 (10 mL) を加え、ニトロシル硫酸 (43%硫酸溶液) (0.7 g) を滴下しながら加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、水 (20 mL) を加え、生成した固体をろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体322C (0.9 g、収率90%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 2.24 (s, 3 H), 2.47 (s, 3 H), 2.69 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 7.06 (m, 1 H), 7.19~7.56 (m, 7 H), 7.69 (d, 1 H), 7.89 (m, 1 H)

[0288] 中間体322C (1.7 g) にアセトニトリル (15 mL) を加え、氷浴下において攪拌した。窒素気流下においてピリジン (0.4 g) を加えた後、*p*-ニトロベンゼンスルホニルクロライド (0.8 g) を加え、10分攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄することで、中間体322B (1.7 g、収率74%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 2.00 (s, 3 H), 2.51 (s, 3 H), 2.69 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 6.97~8.34 (m, 14 H), 12.79 (s, 1 H)

[0289] 中間体322D (1.1 g)、酢酸カリウム (1.2 g) に酢酸 (15 mL) を加え、窒素気流下、85℃において攪拌した。その反応混合液に、中間体322D (1.7 g) を分割して加えた後、30分攪拌した。反応終了後、アセトニトリルを加え、析出した固体をろ過し、得られたる物をアセトニトリル、メタノールおよび酢酸エチルで洗浄した。このようにして、中間体322A (0.5 g、収率22%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 2.05 (s, 6 H), 2.40 (s, 6 H), 2.82 (s, 6 H), 3.80 (s, 6 H), 6.99~7.47 (m, 16 H), 7.65 (d, 2 H), 7.95 (d, 2 H), 12.59 (s, 2 H)

[0290] 中間体322A (50 mg)、酢酸亜鉛2水和物 (14 mg) にクロロホルム (1.5 mL) を加え、室温において3時間攪拌した。反応終了後、ヘキサンを加え、析出した固体をろ過し、乾燥した。

このようにして、化合物322 (20 mg、収率35%) を得た。

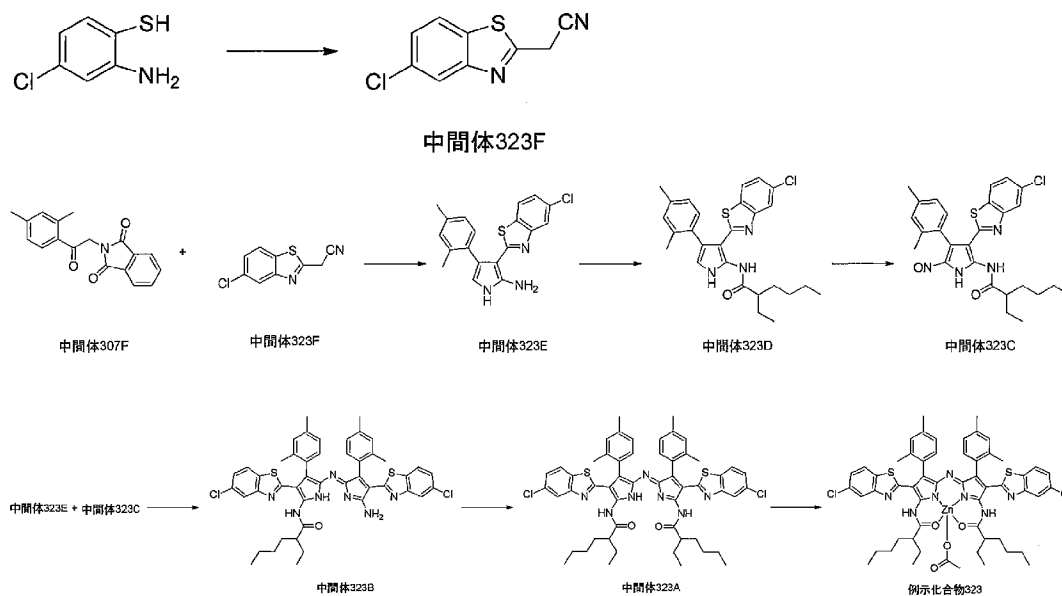
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 2.08 (s, 6 H), 2.39 (s, 6 H), 2.81 (s, 6 H), 3.81 (s, 6

H), 6.99~7.51 (m, 16H), 7.64 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 13.02 (s, 2H)

紫外可視吸収スペクトル・max = 688 nm (CHCl₃)

[0291] <化合物323の合成例>

[化132]



[0292] 2-アミノ-4-クロロベンゼンチオール (68 g) に、酢酸 (120 mL)、マロノニトリル (33.8 g) を加え、90℃において2時間撹拌した。反応終了後、反応液にメタノールを加え、析出した固体をろ過し、乾燥した。このようにして中間体323F (56.2 g、収率63%) を得た。

¹H-NMR, 300 MHz, (DMSO-d₆) ppm: 4.78 (s, 2H), 7.54 (d, 1H), 8.15~8.19 (m, 2H)

[0293] 中間体307F (7.0 g)、中間体323F (5.0 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (12 mL) の混合物に、20%水酸化ナトリウム水溶液 (9.6 g) を加え、窒素気流下、室温において30分間撹拌したのち、さらに130℃において2時間撹拌した。この反応混合物に水を加え、トルエンで抽出した。得られたトルエン相を重曹水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。このようにして、中間体323E (5.7 g、収率67%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 2.15 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 5.74 (br, 2 H), 6.40 (m, 1 H), 7.09~7.26 (m, 4 H), 7.46 (d, 1 H), 7.64 (m, 1 H), 7.75 (m, 1 H)

[0294] 中間体323E (10 g) に、 N -メチルピロリドン (25 mL) を加え、 10°C 以下に冷却した。2-エチルヘキサノイルクロリド (4.6 g) を滴下しながら加え、氷浴下で30分、室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出した。得られたトルエン相を希塩酸および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体をアセトニトリルで洗浄し、中間体323D (8.4 g、収率62%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 0.92 (m, 3 H), 1.05 (t, 3 H), 1.41 (m, 4 H), 1.67~1.84 (m, 4 H), 2.15 (s, 3 H), 2.35~2.44 (m, 4 H), 6.40 (m, 1 H), 7.09~7.28 (m, 4 H), 7.52 (d, 1 H), 7.77 (m, 1 H)

[0295] 中間体323D (4.0 g) に酢酸 (40 mL) を加え、ニトロシル硫酸 (43%硫酸溶液) (2.9 g) を滴下しながら加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、水40 mLを加え、生成した固体をろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体323Cを4.0 g (94%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 0.92 (t, 3 H), 1.05 (t, 3 H), 1.41 (m, 4 H), 1.67~1.88 (m, 4 H), 2.24 (s, 3 H), 2.42~2.50 (m, 4 H), 7.21~7.40 (m, 4 H), 7.65 (d, 1 H), 7.89 (d, 1 H)

[0296] 中間体323E (2.1 g)、中間体323C (3.0 g) に酢酸 (40 mL) を加え、窒素気流下、室温において2時間攪拌した。反応終了後、水

を加え、析出した固体をろ過し、得られたろ物をメタノールを用いて洗浄した。このようにして、中間体323B (2.4 g、収率48%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 0.92 (t, 3H), 1.10 (t, 3H), 1.44 (m, 4H), 1.67~1.95 (m, 10H), 2.40~2.50 (m, 7H), 6.88~7.34 (m, 8H), 7.53~7.61 (m, 2H), 7.81 (m, 1H), 8.00 (m, 1H), 12.20 (d, 1H)

[0297] 中間体323B (0.6 g)、テトラブチルアンモニウムブロマイド (2.3 g) にトルエン (20 mL)、50%水酸化ナトリウム水溶液 (2.3 g) を加え、室温において攪拌した。その後、2-エチルヘキサノイルクロリド (0.6 g) を滴下し、室温において2時間攪拌した。反応終了後、トルエンで抽出し、得られたトルエン相を希塩酸および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体をメタノールで洗浄し、中間体323A (0.6 g、収率81%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 0.94 (t, 6H), 1.14 (t, 6H), 1.39~2.01 (m, 22H), 2.39 (m, 6H), 6.96~7.00 (m, 6H), 7.22 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.90 (s, 2H), 11.83 (s, 2H)

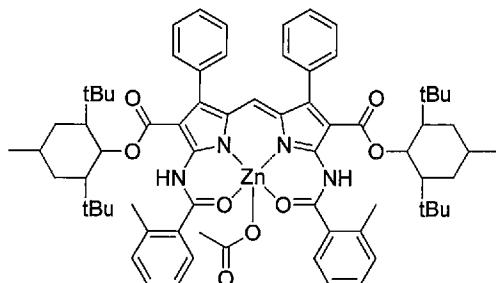
[0298] 中間体323A (240 mg)、酢酸亜鉛2水和物 (80 mg) にテトラヒドロフラン (2.5 mL) を加え、室温において1時間攪拌した。反応終了後、水を加え、析出した固体をろ過し、乾燥した。このようにして化合物323 (197 mg、収率73%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, $\cdot$ (CDCl_3) ppm: 0.94 (t, 6H), 1.14 (t, 6H), 1.39~2.01 (m, 22H), 2.38 (s, 6H), 2.54~2.62 (m, 2H), 6.94~7.05 (m, 6H), 7.23 (m, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.81 (d, 2H), 12.25 (d, 2H)

紫外可視吸収スペクトル・ $\text{max} = 665 \text{ nm}$ (CHCl_3)

[0299] 比較化合物 101

[化133]



[0300] 使用材料

硬化性着色組成物の調製に用いた各成分を以下に示す。

(YD-1) C. I. ピグメントイエロー150 (PY150、12.8部)とアクリル系顔料分散剤(7.2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(80.0部)と混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させて得られた顔料分散液

(YD-2) C. I. ソルベントイエロー162 (SY162、10.0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(90.0部)に溶解させたもの

(GD-1) C. I. ピグメントグリーン58 (PG58、10.0部)とアクリル系顔料分散剤(5.0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(80.0部)と混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させて得られた顔料分散液

(GD-2) C. I. ピグメントグリーン7 (PG7、10.0部)とアクリル系顔料分散剤(10.0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(80.0部)と混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させて得られた顔料分散液

(シアン染料溶液201) 上記化合物201(10.0部)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(90.0部)を混合したもの

(T-1) 光重合性化合物：カヤラドDPHA（日本化薬（株）製；ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物）

(U-1) バインダー樹脂：ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（75／25〔質量比〕共重合体（重量平均分子量：12,000）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溶液（固形分40.0質量％）

(V-1) 光重合開始剤：2-（ベンゾイルオキシイミノ）-1-〔4-（フェニルチオ）フェニル〕-1-オクタノン

(V-2) 光重合開始剤：2-（アセトキシイミノ）-4-（4-クロロフェニルチオ）-1-〔9-エチル-6-（2-メチルベンゾイル）-9H-カルバゾール-3-イル〕-1-ブタノン

(W-1) 光重合開始助剤：4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

(X-1) 溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(X-2) 溶剤：3-エトキシプロピオン酸エチル

(Y-1) 界面活性剤：メガファックF781-F（大日本インキ化学工業（株）製）

[0301] シアン着色膜の作製と評価

1. 硬化性着色組成物（塗布液）の調製

下記組成中の成分を混合して、硬化性着色組成物1を調製した。

<組成>

- ・前記シアン染料溶液201・・・6.9質量部
- ・前記(T-1)・・・103.4質量部
- ・前記(U-1)・・・212.2質量部（固形分換算値：84.9質量部）
- ・前記(V-1)・・・21.2質量部
- ・前記(W-1)・・・3.5質量部
- ・前記(X-1)・・・71.9質量部

- ・前記（X－2） ・・・3．6質量部
- ・前記（Y－1） ・・・0．06質量部

[0302] 2．硬化性着色組成物による着色膜の作製

上記硬化性着色組成物（カラーレジスト液）を、100mm×100mmのガラス基板（1737、コーニング社製）上に、600～700nmにおける最大吸光度が1．5となるように塗布し回転数を調整して塗布し、100℃のオーブンで180秒間乾燥させ、基板上に着色皮膜を作製した（実施例1）。

[0303] 化合物201を以下の表に示す化合物に変え、他は実施例1と同様にして実施例2と比較例1の各基板を作製・評価した。

[0304] 3．硬化性着色組成物による着色膜の評価

上記で得られた基板について下記の評価を行なった。

<色相の評価>

作製した着色皮膜について、紫外可視分光光度計（島津製作所社製UV2400-PC）で550nmと650nmの吸収を測定し、550nmと650nmでの吸光度の比（ Abs_{550nm}/Abs_{650nm} ）を算出した。評価結果を以下の表に示す。

[0305] <耐熱性の評価>

実施例および比較例で作製された基板の耐熱性を評価した。ホットプレートにて、150℃で5分間加熱を行った。実施例および比較例で作製された基板はいずれも色素化合物の残存率が9割以上であり、耐熱性に優れていることが確認された。

[0306] [表1]

	色素化合物	Abs_{550nm}/Abs_{650nm}
比較例1	化合物101	10000
実施例1	化合物201	0.05
実施例2	化合物202	0.06

[0307] 上記表から明らかなとおり、発明の化合物はマゼンタ領域の透過率に優れ

、シアン色素として優れていることが分かる。特に、比較例 1 と実施例 1 は、化合物の 1 つの原子が異なっているだけであり、かかる構造の違いが大きな影響を与えることが分かった。

[0308] 緑着色膜の作製と評価

1. 硬化性着色組成物（塗布液）の調製

下記組成中の成分を混合して、硬化性着色組成物を調製した。

〈組成〉

- ・前記シアン染料溶液 201 . . . 6 質量部
- ・黄色色素化合物（YD-1） . . . 吸収強度比（450nmの吸収／650nmの吸収）が0.95～1.05の範囲に収まるよう、黄色色素化合物の量を調整し加えた。
- ・前記（T-1） . . . 103.4 質量部
- ・前記（U-1） . . . 212.2 質量部（固形分換算値：84.9 質量部）
- ・前記（V-1） . . . 21.2 質量部
- ・前記（W-1） . . . 3.5 質量部
- ・前記（X-1） . . . 71.9 質量部
- ・前記（X-2） . . . 3.6 質量部
- ・前記（Y-1） . . . 0.06 質量部

[0309] 2. 硬化性着色組成物による着色膜の作製

上記で得られた硬化性着色組成物（カラーレジスト液）を、100mm×100mmのガラス基板（1737、コーニング社製）上に、600～700nmにおける最大吸光度が1.9～2.1となるように塗布し、100℃のオーブンで180秒間乾燥させ、基板上に着色皮膜を作製した（実施例101）。

[0310] 比較例101

実施例101において、化合物201を化合物101に変更し、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0311] 比較例 1 0 2

実施例 1 0 1 において、本発明のシアン染料溶液 2 0 1 の代わりに G D - 1 (色素化合物は P G 5 8) (6 0 質量部) を用い、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0312] 比較例 1 0 3

実施例 1 0 1 において、本発明のシアン染料溶液 2 0 1 の代わりに G D - 2 (色素化合物は P G 7) (6 0 質量部) を用い、かつ、Y D - 1 (色素化合物は P Y 1 5 0) のかわりに Y D - 2 (色素化合物は S Y 1 5 0) を用いて、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0313] 実施例 1 0 2

実施例 1 0 1 において、化合物 2 0 1 を化合物 2 0 2 に変更し、Y D - 1 (色素化合物は P Y 1 5 0) のかわりに Y D - 2 (色素化合物は S Y 1 5 0) を用いて、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0314] 実施例 1 0 3

実施例 1 0 1 において、本発明のシアン染料溶液の添加量を 2 重量部に変更し、さらに G D - 1 (色素化合物は P G 5 8) を 4 0 質量部添加し、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0315] 実施例 1 0 4

実施例 1 0 1 において、本発明のシアン染料溶液の添加量を 2 重量部に変更し、さらに G D - 2 (色素化合物は P G 7) を 4 0 質量部添加し、Y D - 1 (色素化合物は P Y 1 5 0) のかわりに Y D - 2 (色素化合物は S Y 1 6 2) を用いて、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0316] 実施例 1 0 5

実施例 1 0 3 において、本発明のシアン染料を化合物 2 0 2 へと変更し、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0317] 実施例 1 0 6

実施例 1 0 1 において、本発明のシアン染料溶液における化合物 2 0 1 を化合物 2 0 2 に変更し、かつ、添加量を 2 重量部に変更し、さらに G D - 1

(色素化合物はPG58)を40質量部添加し、他は同様に行って着色膜を作製した。

[0318] 3. 硬化性着色組成物による着色膜の評価

上記で得られた基板について下記の評価を行なった。

<色相の評価>

作製した着色皮膜について、紫外可視分光光度計(島津製作所社製UV2400-PC)で吸収を測定し、550nmと650nmでの吸光度の比(Abs_{550nm}/Abs_{650nm})を算出した。評価結果を以下の表2に示す。

[0319] <耐熱性の評価>

実施例および比較例で作製された基板の耐熱性を評価した。ホットプレートにて、150℃で5分間加熱を行った。実施例および比較例で作製された基板はいずれもシアン領域の吸収の残存率が9割以上であり、耐熱性に優れていることが確認された。

[0320] [表2]

	色素化合物			Abs_{550nm}/Abs_{650nm}
比較例101	化合物101	—	PY150	12000
比較例102	PG58	—	PY150	0.04
比較例103	PG7	—	SY162	0.07
実施例101	化合物201	—	PY150	0.05
実施例102	化合物201	—	SY162	0.06
実施例103	化合物201	PG58	PY150	0.03
実施例104	化合物201	PG7	SY162	0.05
実施例105	化合物202	—	PY150	0.06
実施例106	化合物202	PG58	PY150	0.03

[0321] 比較例101と実施例101とを比較すると、マゼンタ領域の透過率が優れたグリーン着色物が得られていることが分かる。また比較例102と実施例103、比較例103と実施例104、比較例103と実施例106とを比較すると、緑顔料と本発明色素とを併用することでマゼンタ領域の透過率に優れたグリーン着色物が得られることが分かった。

特に、550nm領域の透過率を上げることは輝度向上(省エネ)の観点

からとても重要である。実施例の濃度の領域だと、 Abs_{550nm}/Abs_{650nm} が0.01ポイント向上すると、透過率が約2%向上することから、輝度向上に非常に有効であることが分かる。

[0322] 実施例201～223

実施例106において、本発明のシアン染料溶液における化合物202を化合物301～323にそれぞれ変更し着色膜を作製した。得られた基板について、実施例1と同様に、

[0323] 3. 硬化性着色組成物による着色膜の評価

上記で得られた基板について下記の評価を行なった。

<色相の評価>

作製した着色皮膜について、紫外可視分光光度計（島津製作所社製UV2400-PC）で吸収を測定し、550nmと650nmでの吸光度の比（ Abs_{550nm}/Abs_{650nm} ）を算出した。評価結果を下記表に示す。

[0324] <耐熱性の評価>

実施例および比較例で作製された基板の耐熱性を評価した。ホットプレートにて、150℃で5分間加熱を行った。実施例および比較例で作製された基板はいずれもシアン領域の吸収の残存率が9割以上であり、耐熱性に優れていることが確認された。

[0325]

[表3]

	色素化合物			$\frac{Abs_{550nm}}{Abs_{650nm}}$
実施例201	化合物301	PG58	PY150	0.035
実施例202	化合物302	PG58	PY150	0.03
実施例203	化合物303	PG58	PY150	0.03
実施例204	化合物304	PG58	PY150	0.035
実施例205	化合物305	PG58	PY150	0.04
実施例206	化合物306	PG58	PY150	0.035
実施例207	化合物307	PG58	PY150	0.025
実施例208	化合物308	PG58	PY150	0.02
実施例209	化合物309	PG58	PY150	0.03
実施例210	化合物310	PG58	PY150	0.025
実施例211	化合物311	PG58	PY150	0.03
実施例212	化合物312	PG58	PY150	0.02
実施例213	化合物313	PG58	PY150	0.03
実施例214	化合物314	PG58	PY150	0.025
実施例215	化合物315	PG58	PY150	0.03
実施例216	化合物316	PG58	PY150	0.035
実施例217	化合物317	PG58	PY150	0.02
実施例218	化合物318	PG58	PY150	0.03
実施例219	化合物319	PG58	PY150	0.035
実施例220	化合物320	PG58	PY150	0.02
実施例221	化合物321	PG58	PY150	0.03
実施例222	化合物322	PG58	PY150	0.02
実施例223	化合物323	PG58	PY150	0.025

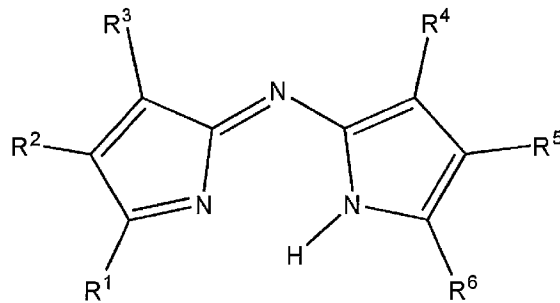
[0326] 上記表から明らかなとおり、上記化合物についても、マゼンダ領域の透過率に優れたグリーン着色物が得られることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

式（１）

[化1]

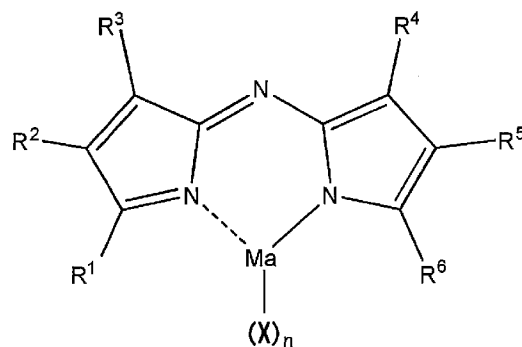


（式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子または置換基を表す。）

[請求項2] 下記式（２）で表される金属錯体を含有することを特徴とする硬化性着色組成物。

式（２）

[化2]



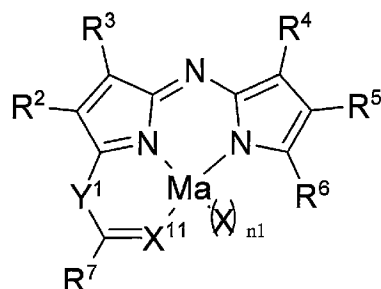
（式（２）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表し、 X は、それぞれ置換基である。 Ma と X の間は、共有結合、配位結合またはイオン結合である。 n は２～４の整数である。）

[請求項3] 下記式（２－２）で表される金属錯体を含有することを特徴とする硬

化性着色組成物。

式 (2-2)

[化3]



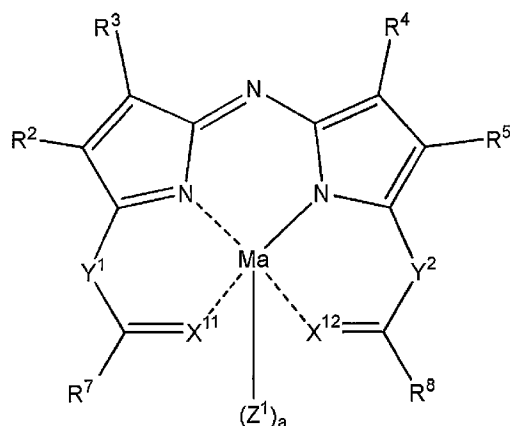
(式 (2-2) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表し、 X は、それぞれ置換基である。 X^{11} は、 NR (R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表す。 Y^1 は、 NR^c (R^c は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、または炭素原子を表す。 Ma と X の間は、共有結合、配位結合またはイオン結合である。 n_1 は 2 ~ 4 の整数である。)

[請求項4]

下記式 (3) で表される金属錯体を含むことを特徴とする硬化性着色組成物。

式 (3)

[化4]

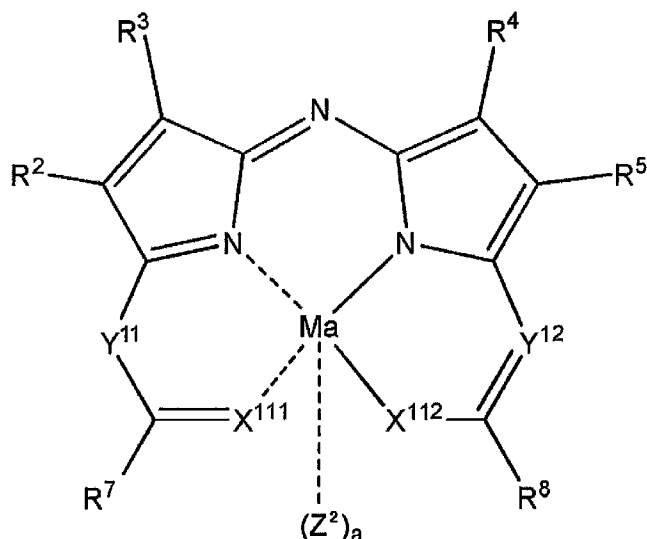


(式(3)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^{11} 、 X^{12} は、それぞれ、NR(R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表す。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ、NR_c(R_c は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、または炭素原子を表す。 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。)

[請求項5] 下記式(4)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した金属錯体を含むことを特徴とする硬化性着色組成物。

式(4)

[化5]



(式(4)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^{111} は、 NR (R は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を表し、 X^{112} は、 NRa (Ra は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、または硫黄原子を表す。 Y^{11} は、 NRc (Rc は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、または炭素原子を表し、 Y^{12} は、窒素原子、または炭素原子を表す。 Z^2 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。)

[請求項6]

R^5 が2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化

性着色組成物。

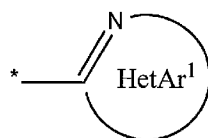
[請求項7] R^2 および R^5 が2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

[請求項8] R^2 および R^5 が、それぞれ、置換基を有していても良いヘテロアリアル基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

[請求項9] R^2 および R^5 が、それぞれ、下記式(18-1)で表される、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

式(18-1)

[化6]

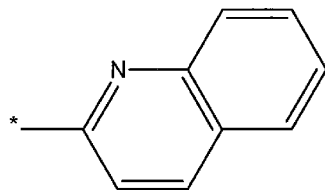


(式(18-1)中、HetAr1はヘテロアリアル環を表し、置換基を有していても良い。さらに、該置換基は互いに結合し、単環または縮合環を形成しても良い。 R^2 および R^5 は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。)

[請求項10] R^2 および R^5 が、それぞれ、式(19-1)～(19-5)のいずれかで表される、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

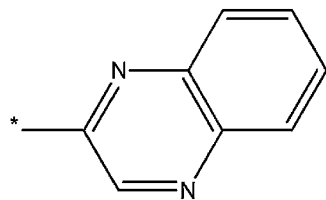
式(19-1)

[化7]



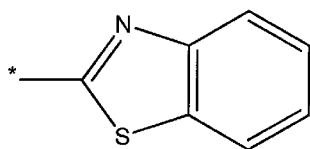
式(19-2)

[化8]



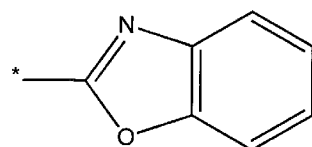
式 (19-3)

[化9]



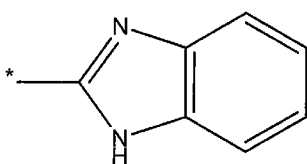
式 (19-4)

[化10]



式 (19-5)

[化11]



(上記式 (19-1) ~ (19-5) において、 R^2 および R^5 は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。これらの基は、置換基を有していてもよい。)

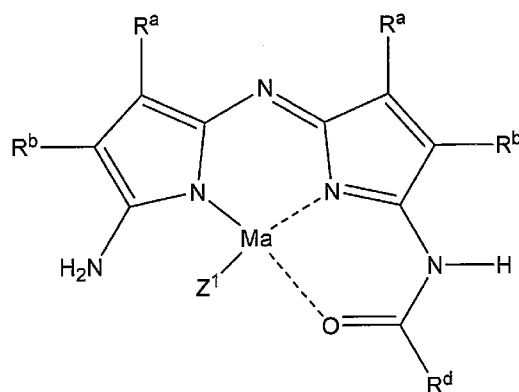
[請求項11]

R^2 および R^5 が、それぞれ、置換基を有していても良い、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミド基、イミド基、またはシアノ基である、請求項1~5のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。

- [請求項12] さらに、黄色色素を含有することを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。
- [請求項13] さらに、緑色色素を含有することを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。
- [請求項14] さらに、モノマーと重合開始剤とを含有することを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物を用いた着色層を有するカラーフィルタ。
- [請求項16] 請求項1～14のいずれか1項に記載の硬化性着色組成物を支持体上に塗布し、着色層を形成する工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光する工程を有するカラーフィルタの製造方法。
- [請求項17] 請求項15に記載のカラーフィルタ、または請求項16に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを備えた液晶表示装置。
- [請求項18] 請求項15に記載のカラーフィルタ、または請求項16に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを備えた固体撮像素子。
- [請求項19] 下記式(5-1)または(5-2)表される化合物。

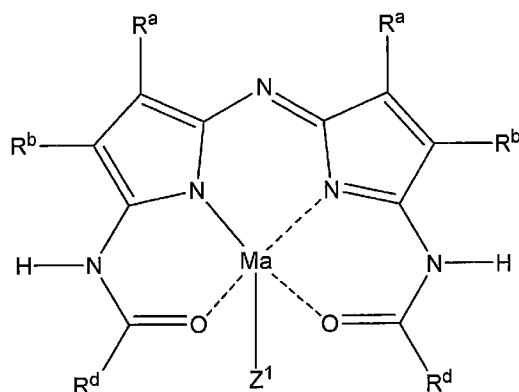
式(5-1)

[化12]



式(5-2)

[化13]



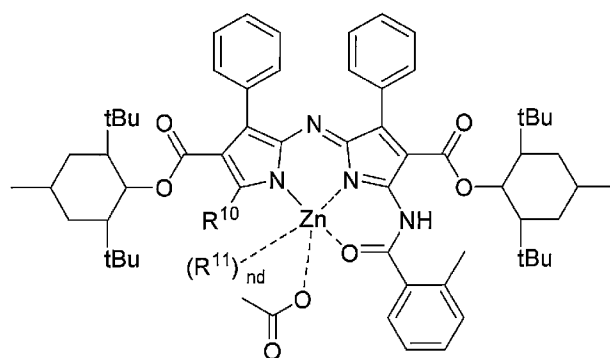
(式(5-1)および式(5-2)中、 R^a は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^b は、それぞれ、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基またはシアノ基であり、 R^d は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 Ma は、金属原子または金属化合物であり、 Z^1 は、 Ma と結合可能な基を表す。)

[請求項20]

下記式(5-3)で表される化合物。

式(5-3)

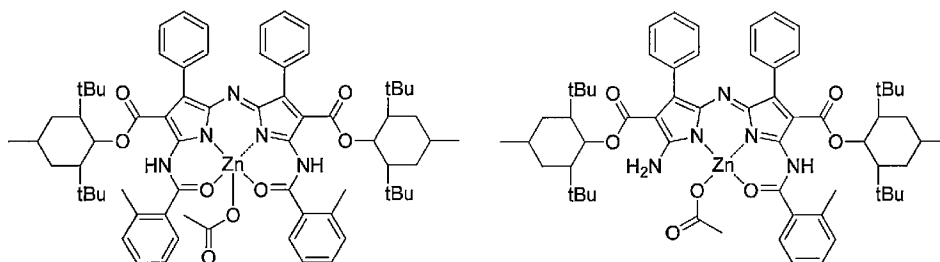
[化14]



(式(5-3)中、 R^{10} は、窒素原子を含む置換基であり、 R^{11} は、置換基であり、 R^{10} と R^{11} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。 n_d は0または1である。)

[請求項21] 下記いずれかの化合物。

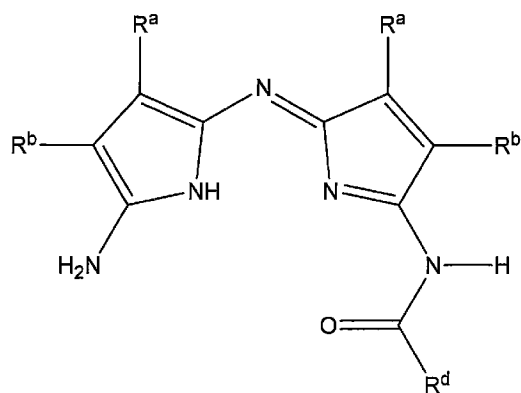
[化15]



[請求項22] 下記式（１－１）または式（１－２）で表される化合物。

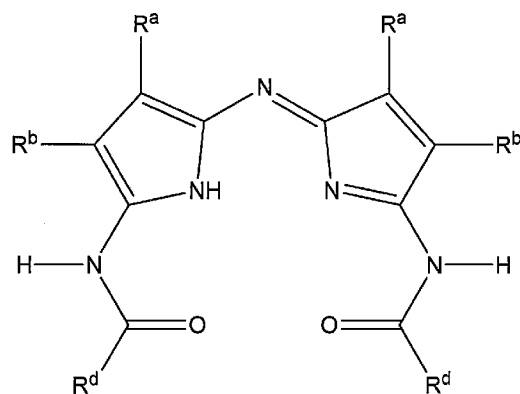
下記式（１－１）

[化16]



下記式（１－２）

[化17]



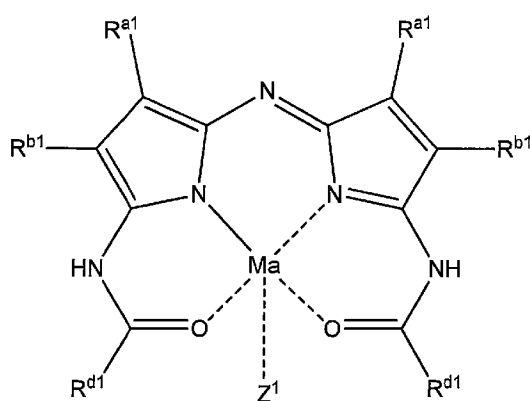
（式（１－１）および（１－２）中、 R^a は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^b は、それぞ

れ、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基またはシアノ基であり、 R^d は、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基である。)

[請求項23] 下記のいずれかの化合物。

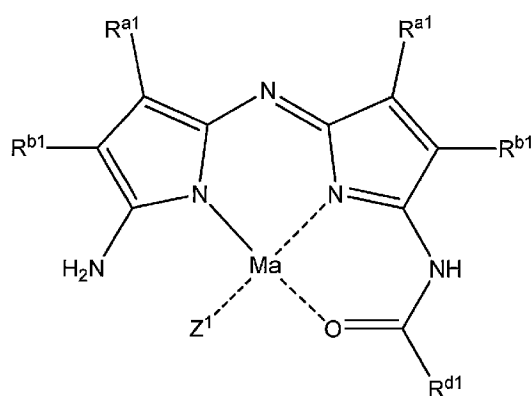
式 (21-1)

[化18]



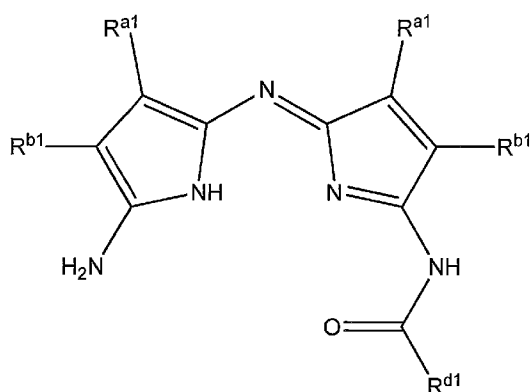
式 (21-2)

[化19]



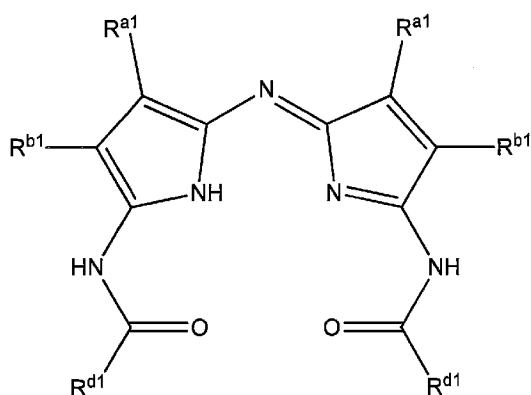
式 (21-3)

[化20]



式 (21-4)

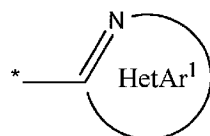
[化21]



(上記式 (21-1) ~ (21-4) 中、 R^{a1} は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b1} は置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^{d1} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 M_a は、金属原子または金属化合物であり、 Z^1 は、 M_a と結合可能な基を表す。)

[請求項24] R^{b1} が下記式 (22-1) で表される、請求項23に記載の化合物。
式 (22-1)

[化22]

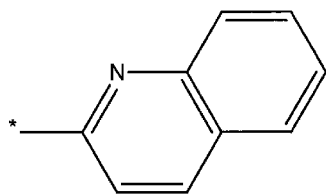


(式(22-1)中、HetAr¹はヘテロアリール環を表し、置換基を有していても良い。さらに、該置換基は互いに結合し、単環または縮合環を形成しても良い。R^{b1}は、*で中心の化合物に結合する。)

[請求項25] R^{b1}が、それぞれ、下記式(23-1)～(23-5)のいずれかで表される、請求項23に記載の化合物。

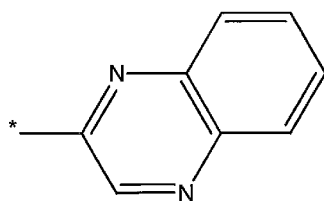
式(23-1)

[化23]



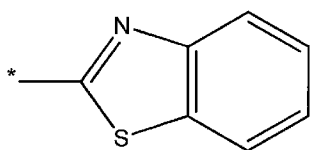
式(23-2)

[化24]



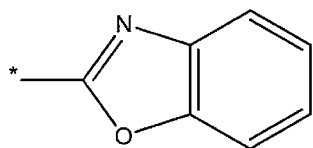
式(23-3)

[化25]



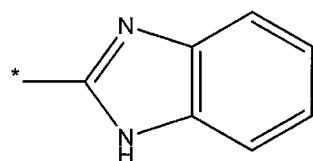
式(23-4)

[化26]



式 (23-5)

[化27]

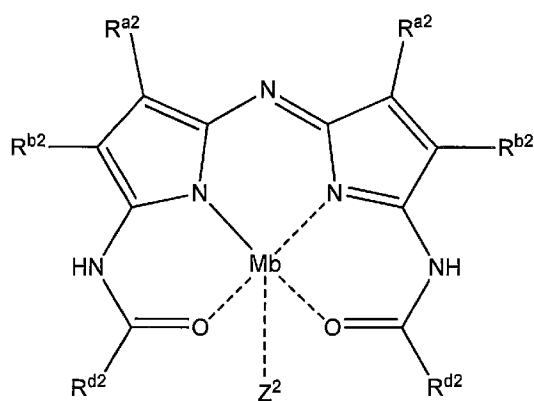


(上記式 (23-1) ~ (23-5) において、 R^b は、それぞれ、*で中心の化合物に結合する。これらの基は、置換基を有していてもよい。)

[請求項26] 下記いずれかの化合物。

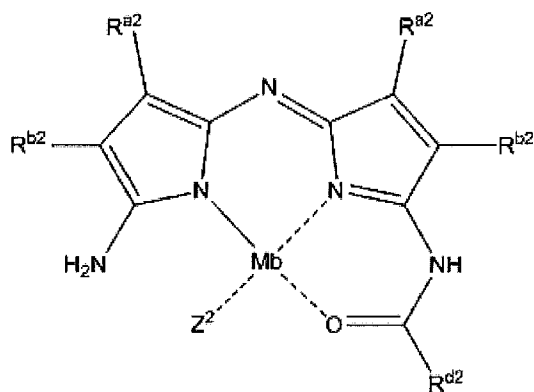
式 (25-1)

[化28]



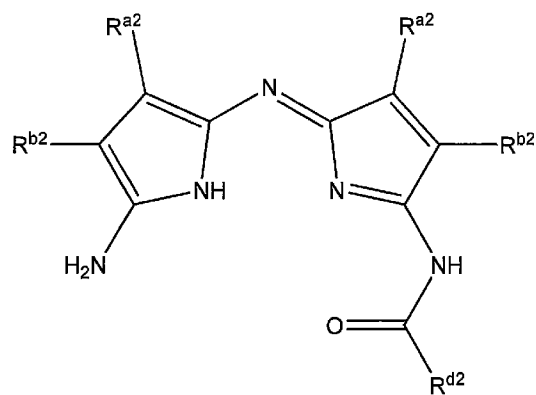
式 (25-2)

[化29]



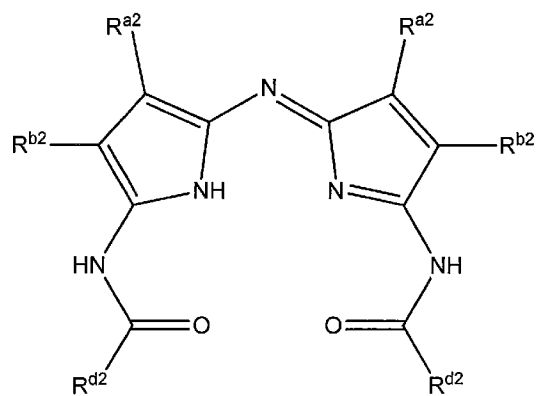
式 (2 5 - 3)

[化30]



式 (2 5 - 4)

[化31]

(上記式 (2 5 - 1) ~ (2 5 - 4) 中、 R^{a2} は、それぞれ、置換基

を有していてもよいアリール基またはアルキル基またはヘテロアリール基であり、 R^{b2} は、それぞれ、置換基を有していても良い、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミド基、イミド基またはシアノ基であり、 R^{d2} は、それぞれ、置換基を有していても良い、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基であり、 M^b は、金属原子または金属化合物であり、 Z^2 は、 M^a と結合可能な基を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01)i, C07D207/44(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i, C07D417/04(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/20, C07D207/44, C07D401/04, C07D417/04, C09B57/10, C09B67/20, G02B5/22, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-251076 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 1 to 3, 7, 9; paragraphs [0017] to [0027], [0031], [0054], [0109] to [0120]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 8, 11, 15, 17
X A	JP 2008-292970 A (Fujifilm Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims 1, 6, 7, 13, 14; paragraphs [0160] to [0191], [0223], [0254] to [0257], [0260] to [0267], [0278] to [0284] & US 2008/0076044 A1 & KR 10-2008-0028823 A	1-5, 13-18 6-12, 19-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2012 (19.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052668

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-92479 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 April 1999 (06.04.1999), claims 1, 2, 7; paragraphs [0016] to [0025], [0032] to [0036], [0045], [0046] (Family: none)	1-18
A	WO 2010/133208 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITAT DRESDEN), 25 November 2010 (25.11.2010), claims & DE 102009021881 A	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052668

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052668

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The document 1 (JP 2006-251076 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 1 to 3, 7, 9, paragraphs [0017] to [0027], [0031], [0054], [0109] to [0120], fig. 1) discloses the matter to define the inventions of claims 1, 2, 8, 11, 15 and 17 of the present application, and the document 2 (JP 2008-292970 A (Fujifilm Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims 1, 6, 7, 13, 14, paragraphs [0160] to [0191], [0223], [0254] to [0257], [0260] to [0267], [0278] to [0284]) discloses the matter to define the inventions of claims 1-5 and 13-18 of the present application.

Therefore, since the inventions of claims 1-5, 8, 11 and 13-18 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1 or 2 and have no special technical feature, the inventions of claims 1-26 are lack in unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, C07D207/44(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i, C07D417/04(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/20, C07D207/44, C07D401/04, C07D417/04, C09B57/10, C09B67/20, G02B5/22, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2 0 0 6 - 2 5 1 0 7 6 A (三菱化学株式会社) 2 0 0 6 . 0 9 . 2 1, 【請求項 1】 - 【請求項 3】, 【請求項 7】, 【請求項 9】, 【0 0 1 7】 - 【0 0 2 7】, 【0 0 3 1】, 【0 0 5 4】, 【0 1 0 9】 - 【0 1 2 0】, 【図 1】 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 11, 15, 17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	J P 2008-292970 A (富士フイルム株式会社) 2008. 12. 04, 【請求項1】, 【請求項6】, 【請求項7】, 【請求項13】, 【請求項14】, 【0160】 - 【0191】, 【0223】, 【0254】 - 【0257】, 【0260】 - 【0267】, 【0278】 - 【0284】 & US 2008/0076044 A1 & KR 10-2008-0028823 A	1-5, 13-18 6-12, 19-26
A	J P 11-92479 A (三井化学株式会社) 1999. 04. 06, 【請求項1】, 【請求項2】, 【請求項7】, 【0016】 - 【0025】, 【0032】 - 【0036】, 【0045】, 【0046】 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2010/133208 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN) 2010. 11. 25, 特許請求の範囲 & DE 102009021881 A	1-18

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献1 (JP 2006-251076 A (三菱化学株式会社) 2006.09.21, 【請求項1】-【請求項3】, 【請求項7】, 【請求項9】, 【0017】-【0027】, 【0031】, 【0054】, 【0109】-【0120】, 【図1】) には、本願の請求項1, 2, 8, 11, 15, 17に係る発明の発明特定事項が記載されており、文献2 (JP 2008-292970 A (富士フイルム株式会社) 2008.12.04, 【請求項1】, 【請求項6】, 【請求項7】, 【請求項13】, 【請求項14】, 【0160】-【0191】, 【0223】, 【0254】-【0257】, 【0260】-【0267】, 【0278】-【0284】) には、本願の請求項1-5, 13-18に係る発明の発明特定事項が記載されている。

したがって、請求項1-5, 8, 11, 13-18に係る発明は、文献1あるいは文献2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないので、請求項1-26に係る発明は、発明の単一性が欠如している。