

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-18207

(P2015-18207A)

(43) 公開日 平成27年1月29日 (2015.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 1 O 1	2 H 1 2 5
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 5	2 H 1 4 8
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 5 O 2	2 H 1 9 1
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 A	4 H O 4 8
G02F 1/1335 (2006.01)	G02F 1/1335 5 O 5	4 H O 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 72 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-237603 (P2013-237603)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成25年11月18日 (2013.11.18)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-124116 (P2013-124116)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
(32) 優先日	平成25年6月12日 (2013.6.12)	(72) 発明者	山本 裕一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内
		(72) 発明者	高木 悠大
			東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内
		(72) 発明者	小原 浩輔
			東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内
		(72) 発明者	宮沢 由昌
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキ S Cホールディングス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色組成物及びカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】

本発明の課題は、染料に対し、有機溶剤への溶解性を付与すること、堅牢性を付与すること、蛍光を発する色素に対し蛍光発光を抑制すること、の3点であり、以上の課題を解決し、高明度・高コントラスト比なカラーフィルタ用着色組成物の提供することである。

【解決手段】

前記課題は、蛍光を有する有機色素骨格を有することを特徴とする特定の一般式で表わされる色素単量体 (A)、金属錯体化合物 (B)、及びバインダー樹脂 (C) を含むことを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物によって、解決される。

【選択図】 なし

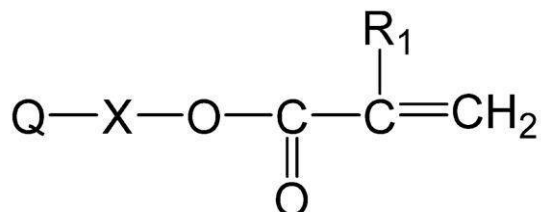
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表わされる蛍光を有する色素単量体（Ａ）、金属錯体化合物（Ｂ）、及びバインダー樹脂（Ｃ）を含むことを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物。

一般式（１）

【化 1】



10

[一般式（１）中、Ｑは蛍光を有する有機色素骨格を表す。

Ｘは、直接結合、 $-\text{R}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{O}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{CO}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}_3-$ 、または $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_3-$ を表す。

R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

R_2 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のエステル結合（ $-\text{COO}-$ ）もしくはエーテル結合（ $-\text{O}-$ ）から選ばれる一種類以上の結合を少なくとも１つ含むアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{COO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、または $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_6-\text{CO}-\text{R}_5-$ を表す。

20

R_3 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、または $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_6-\text{CO}-\text{R}_5-$ を表す。 R_4 および R_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。 R_5 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、または $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ を表す。]

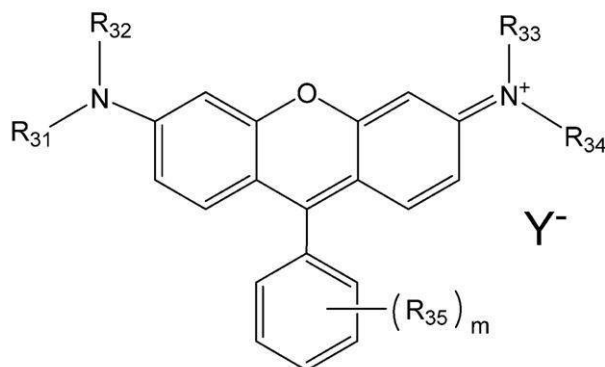
30

【請求項 2】

一般式（１）における蛍光を有する有機色素骨格Ｑが、一般式（２）で示されるキサントン系骨格、一般式（３－１）（３－２）（３－３）で示されるアントラキノ系骨格のいずれか１種の有機色素骨格である請求項１記載のカラーフィルタ用着色組成物。

一般式（２）

【化 2】



40

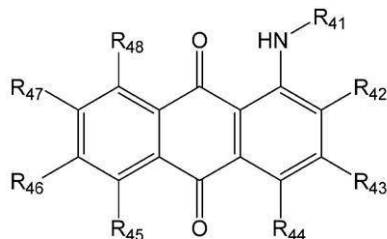
[一般式（２）中、 $\text{R}_{31} \sim \text{R}_{34}$ は、各々独立に、水素原子又は１価の置換基を表し、 R_{31}

50

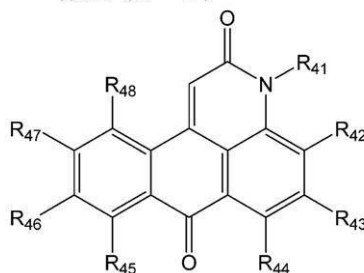
と R_{32} 、および R_{33} と R_{34} は、環構造を形成しても良い。 R_{35} は、各々独立に、1 価の置換基を表し、 m は、0 から 5 の整数を表す。 Y^- は、無機または有機のアニオンを表す。ここで、 $R_{31} \sim R_{35}$ のいずれか 1 つは、 X との結合手である。]

【化 3】

一般式 (3-1)

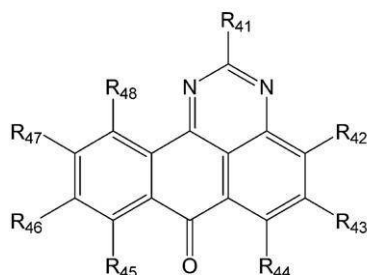


一般式 (3-2)



10

一般式 (3-3)



20

[一般式 (3-1)、(3-2)、および (3-3) 中、
 R_{41} は水素原子、 $-ROH$ (R は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基)、 $-RCOOH$ (R は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基)、または置換基を有してもよいフェニル基を表す。 $R_{42} \sim R_{48}$ は、各々独立に水素原子、水酸基、 $-NHR_{49}$ (R_{49} と R_{41} は同義である)、 SO_3M 基、ハロゲン原子、 $-COR'$ (R' は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す) である。ここで、 $R_{41} \sim R_{48}$ のいずれか 1 つは、 X との結合手である。]

30

【請求項 3】

金属錯体化合物 (B) の中心金属が、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、および銅 (Cu) のいずれかより選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 4】

金属錯体化合物 (B) が、アゾ染料もしくはメチン染料を配位子とし、クロムもしくはコバルトを中心金属とする金属錯塩染料である請求項 1 ~ 3 いずれか記載のカラーフィルタ用着色組成物。

40

【請求項 5】

色素単量体 (A) と金属錯体化合物 (B) との重量比 ((B) / (A)) が、0.005 ~ 1.0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 6】

さらに、有機顔料 (D) を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 7】

さらに光重合性単量体および／または光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか記載のカラーフィルタ用着色組成物。

50

【請求項 8】

基板上に、請求項 1～7 いずれか記載のカラーフィルタ用着色組成物から形成されてなるフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、及びカラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用着色組成物、並びにこれを用いて形成されるフィルタセグメントを具備するカラーフィルタに関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

液晶表示装置は、2枚の偏光板に挟まれた液晶層が、1枚目の偏光板を通過した光の偏光度合いを制御して、2枚目の偏光板を通過する光量をコントロールすることにより表示を行う表示装置であり、ツイストネマチック（TN）型液晶を用いるタイプが主流となっている。その他の代表的な液晶表示装置の方式としては、一对の電極を片側の基板上に設けて基板に平行な方向に電解を印加するイン・プレーン・スイッチング（IPS）方式、負の誘電異方性をもつネマチック液晶を垂直配向させるヴァーティカルリー・アライメント（VA）方式、また一軸性の位相差フィルムの光軸を互いに直交させ、光学補償を行なっているオプティカルリー・コンベンセンド・ベンド（OCB）方式等があり、それぞれが実用化されている。

20

【0003】

液晶表示装置は、2枚の偏光板の間にカラーフィルタを設けることによりカラー表示が可能となり、近年、テレビやパソコンモニタ等に用いられるようになったことから、カラーフィルタに対して高コントラスト化、高明亮度化の要求が高まっている。

【0004】

カラーフィルタは、ガラス等の透明な基板の表面に2種以上の異なる色相の微細な帯（ストライプ）状のフィルタセグメントを平行又は交差して配置したもの、あるいは微細なフィルタセグメントを縦横一定の配列で配置したものからなっている。フィルタセグメントは、数ミクロン～数100ミクロンと微細であり、しかも色相毎に所定の配列で整然と配置されている。

30

【0005】

一般的に、カラー液晶表示装置では、カラーフィルタの上に液晶を駆動させるための透明電極が蒸着あるいはスパッタリングにより形成され、さらにその上に液晶を一定方向に配向させるための配向膜が形成されている。これらの透明電極及び配向膜の性能を十分に得るには、その形成を一般に200℃以上、好ましくは230℃以上の高温で行う必要がある。このため、現在、カラーフィルタの製造方法としては、耐光性、耐熱性に優れる顔料を着色剤とする顔料分散法と呼ばれる方法が主流となっている。

【0006】

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

40

【0007】

また、明度が低いカラーフィルタを用いると、光の透過率が低いため、暗い画面となってしまう、明るい画面とするためには、光源であるバックライトの数を増量する必要がある。そのため消費電力の増大を抑制する観点から、カラーフィルタの高明亮度化がトレンドとなっている。さらに、前述のようにカラー液晶装置がテレビやパソコンモニタ等に用いられるようになったことから、カラーフィルタに対して高明亮度化、高コントラスト化とと

50

もに、高い信頼性の要求も高くなっている。

【0008】

近年顔料で達成し得ない高コントラスト比・高明度化を実現するため、染料系の色材に注目が集まっている。中でもローダミン色素、エオシン色素等のキサンテン系色素、ジフェニルメタン等のジアリールメタン系色素、トリフェニルメタン等のトリアリールメタン系色素等は色特性に優位性があることから、高明度化を達成する材料として期待されている。また染料は、溶剤下において、顔料のような粒子状態ではなく溶解状態で存在するため、光散乱等が生じず、結果的に、従来の顔料同士の組み合わせた着色組成物より、コントラスト比の高いカラーフィルタが得られることが期待されている。

【0009】

しかし、染料種によっては、蛍光発光特性を示す（例えば特許文献6参照）ため、コントラスト比が低くなるという問題があった。また、染料一般の特性として、顔料に比較して耐熱性・耐光性など堅牢性に劣る傾向にあり、またカラーフィルタ用着色物として好適な有機溶剤への溶解性が劣る傾向にある。そのため、染料を使用するに当たって、有機溶剤溶解性を付与すること、堅牢性を付与すること、蛍光を有する染料においては蛍光発光を抑制する技術が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平6-75375号公報

【特許文献2】特開2000-162429号公報

【特許文献3】特開2001-81348号公報

【特許文献4】特開2005-292305号公報

【特許文献5】特開2009-265641号公報

【特許文献6】特開2010-32999号公報

【特許文献7】特開2011-138095号公報

【特許文献8】特開2005-025175号公報

【特許文献9】特開2013-101166号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、染料に対し、有機溶剤への溶解性を付与すること、堅牢性を付与すること、蛍光を発する色素に対し蛍光発光を抑制すること、の3点であり、以上の課題を解決し、高明度・高コントラスト比なカラーフィルタ用着色組成物の提供を可能とすることである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表わされる蛍光を有する色素単量体(A)、金属錯体化合物(B)、及びバインダー樹脂(C)を含むことを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0013】

一般式(1)

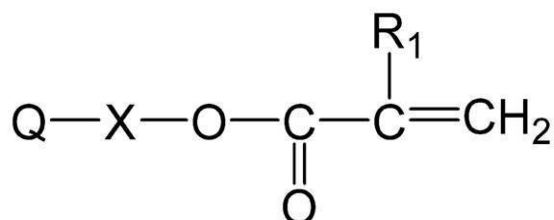
10

20

30

40

【化 1】



【0014】

10

[一般式(1)中、Qは蛍光を有する有機色素骨格を表す。

Xは、直接結合、 $-\text{R}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{O}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{CO}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}_3-$ 、または $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_3-$ を表す。

R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

R_2 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のエステル結合($-\text{COO}-$)もしくはエーテル結合($-\text{O}-$)から選ばれる一種類以上の結合を少なくとも1つ含むアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{COO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、または $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_6-\text{CO}-\text{R}_5-$ を表す。 R_3 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、または $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_6-\text{CO}-\text{R}_5-$ を表す。 R_4 および R_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。 R_5 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、または $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ を表す。]

20

【0015】

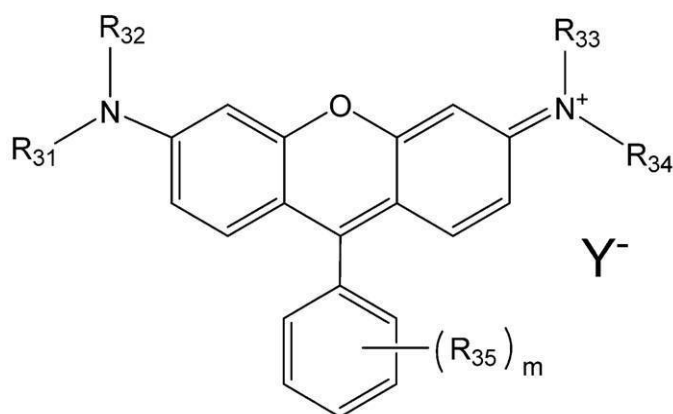
また、本発明は、一般式(1)における蛍光を有する有機色素骨格Qが、一般式(2)で示されるキサンテン系骨格、一般式(3-1)(3-2)(3-3)で示されるアントラキノ系骨格のいずれか1種の有機色素骨格である前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

30

【0016】

一般式(2)

【化 2】



40

【0017】

[一般式(2)中、 $\text{R}_{31} \sim \text{R}_{34}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表し、 R_{31} と R_{32} 、および R_{33} と R_{34} は、環構造を形成しても良い。 R_{35} は、各々独立に、1価の置

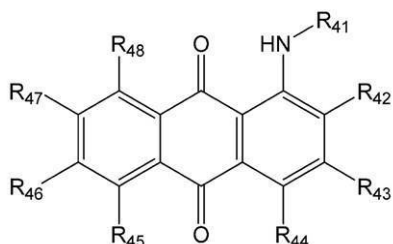
50

換基を表し、 m は、0から5の整数を表す。 Y^- は、無機または有機のアニオンを表す。
ここで、 $R_{31} \sim R_{35}$ のいずれか1つは、 X との結合手である。]

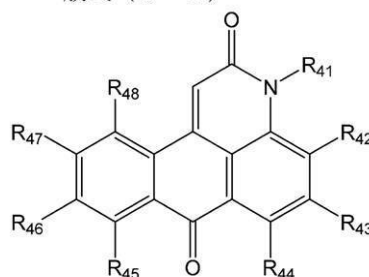
【0018】

【化3】

一般式(3-1)

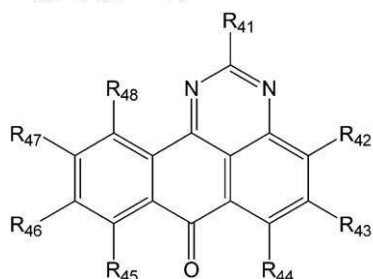


一般式(3-2)



10

一般式(3-3)



20

【0019】

[一般式(3-1)、(3-2)、および(3-3)中、
 R_{41} は水素原子、 $-ROH$ (R は炭素数1~5のアルキレン基)、 $-RCOOH$ (R は炭素数1~5のアルキレン基)、または置換基を有してもよいフェニル基を表す。 $R_{42} \sim R_{48}$ は、各々独立に水素原子、水酸基、 $-NHR_{49}$ (R_{49} と R_{41} は同義である)、 SO_3M 基、ハロゲン原子、 $-COR'$ (R' は炭素数1~3のアルキル基を表す)である。
ここで、 $R_{41} \sim R_{48}$ のいずれか1つは、 X との結合手である。]

30

【0020】

また、本発明は、金属錯体化合物(B)の中心金属が、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、および銅(Cu)のいずれかより選ばれたものであることを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0021】

また、本発明は、金属錯体化合物(B)が、アゾ染料もしくはメチン染料を配位子とし、クロムもしくはコバルトを中心金属とする金属錯塩染料である前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

40

【0022】

また、本発明は、色素単量体(A)と金属錯体化合物(B)との重量比((B)/(A))が、0.005~1.0であることを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0023】

また、本発明は、さらに、有機顔料(D)を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0024】

また、本発明は、さらに光重合性単量体および/または光重合開始剤を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

50

【0025】

さらに、本発明は、基板上に、前記カラーフィルタ用着色組成物から形成されてなるフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタに関する。

【発明の効果】

【0026】

本発明により、溶剤溶解性と堅牢性（耐熱性、耐光性）、蛍光発光抑制を満たすカラーフィルタ用着色組成物を提供することができる。本発明のカラーフィルタ用着色組成物を用いてカラーフィルタを作成することで、高明度・高コントラスト比を有するカラーフィルタを形成することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

10

【0027】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書では、「（メタ）アクリロイル」、「（メタ）アクリル」、「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリレート」、又は「（メタ）アクリルアミド」と表記した場合には、特に説明がない限り、それぞれ、「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」、「アクリル及び／又はメタクリル」、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、又は「アクリルアミド及び／又はメタクリルアミド」を表すものとする。

また、本明細書に挙げる「C. I.」は、カラーインデックス（C. I.）を意味する。

20

【0028】

<着色剤>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、着色剤として、一般式（1）で記載される蛍光を有する色素（A）を含むことを特徴とする。また、さらに有機顔料（D）を併用して用いることも好ましいものである。一般式（1）で示されるような色素単量体（A）は、末端に官能基を付加した効果により、通常の染料より有機溶剤への溶解性が向上するほか、耐熱性など堅牢性の向上にも寄与するため、カラーフィルタ用着色組成物として好適となる。

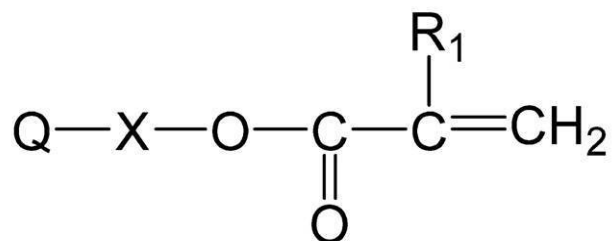
【0029】

<蛍光を有する色素単量体（A）>

30

一般式（1）

【化4】



40

【0030】

一般式（1）中、Qは蛍光を有する有機色素骨格を表す。

Xは、直接結合、 $-\text{R}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{O}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{CO}-\text{R}_3-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}_3-$ 、または $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_3-$ を表す。

R_1 は、水素原子、またはメチル基を表す。

R_2 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のエステル結合（ $-\text{COO}-$ ）もしくはエーテル結合（ $-\text{O}-$ ）から選ばれる一種類以上の結合を少なくとも1つ含むアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリレン基、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{COO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、または $-\text{R}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_6-\text{CO}-\text{R}_5-$

50

は 1 から 5 の整数である)、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

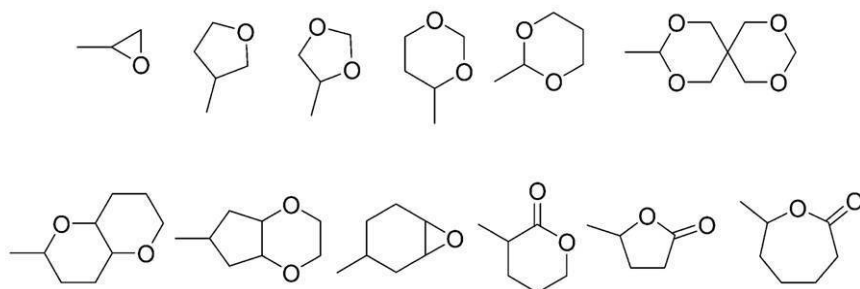
【0035】

炭素数 2 から 30 であり場合により、エステル結合 ($-\text{COO}-$)、エーテル結合 ($-\text{O}-$) から選ばれる一種類以上の結合を少なくとも 1 つ含む単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0036】

【化 5】



20

【0037】

$\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ における置換もしくは無置換のアルケニレン基としては、下記置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数 1 から 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルケニル基が挙げられる。それらは構造中に複数の炭素-炭素二重結合を有していてもよい。具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロペンタジエニル基から 1 個の水素原子を除いて出来る 2 価の基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0038】

$\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ における置換もしくは無置換のアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 30 を有する置換もしくは無置換のヘテロ原子を含んでもよい単環または縮合多環芳香族基であり、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、p-ビフェニル基、m-ビフェニル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、9-フェナントリル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、9-フルオレニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、3-ペリレニル基、ターフェニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ナフトチエニル基、フリル基、ピラニル基、ピロリル基、イミダゾイル基、ピリジル基、インドール基、チアゾール基から 1 個の水素原子を除いて出来る 2 価の基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0039】

また、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ における置換もしくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていても良い。

【0040】

そのような置換基としては、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、ニトロ基、ヒドロキシ

50

ル基、置換もしくは無置換のアルコキシル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基が挙げられる。

【0041】

ここで、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0042】

Xは、直接結合、 $-R_2-$ 、 $-O-R_3-$ 、または $-COO-R_3-$ であることが好ましく、直接結合、無置換のアルキレン基、 $-COO-R_3-$ (R_3 は炭素数1～5のアルキレン基)、または $-R_4-O-R_5-$ (R_4 および R_5 は各々独立して炭素数1～5のアルキレン基)、であることがより好ましい。

10

【0043】

(蛍光を有する色素骨格・Q)

一般式(1)中の蛍光を有する有機色素骨格Qとしては、蛍光発光する色素であれば制限されない。すなわち蛍光を有する染料、蛍光を有する顔料であれば用いることができる。染料の形態である場合は、油性染料、酸性染料、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料等の各種染料のいずれかの形態を有するものであることが好ましい。染料の場合、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)で染料に分類されている化合物や、染色ノート(色染社)に記載されている公知の染料が挙げられる。また顔料の形態であるものとしては、蛍光を有する顔料や、前記染料をレーキ化したレーキ顔料が挙げられる。

20

中でも、トリフェニルメタン系染料、トリフェニルメタン系レーキ顔料、ジフェニルメタン系染料、ジフェニルメタン系レーキ顔料、キノリン系染料、キノリン系顔料、チアジン系染料、チアゾール系染料、キサントゲン系染料、キサントゲン系レーキ顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ系染料、アゾ系顔料、シアニン系染料等を用いることができる。

特に可視光領域において蛍光発光する色素を用いた場合、高コントラスト比のカラーフィルタとする効果に優れている。

【0044】

本発明においては、蛍光を有する有機色素骨格の中でも、キサントゲン系染料、アントラキノンを染料を用いることが、色相の点から特に好ましい。

【0045】

30

(キサントゲン系染料)

キサントゲン系染料とは、キサントゲン環を含む染料であり、水酸基を含む酸性形(フルオレセインの類)、アミノ基を含む塩基性形(ローダミンの類)、その混合系(ロドールの類)に大別される。その大部分は塩基性染料または酸性染料に属し、著しく鮮明な色調を有している。中でも色調の点でローダミン染料が好ましいものである。

【0046】

[一般式(2)で表されるキサントゲン系染料]

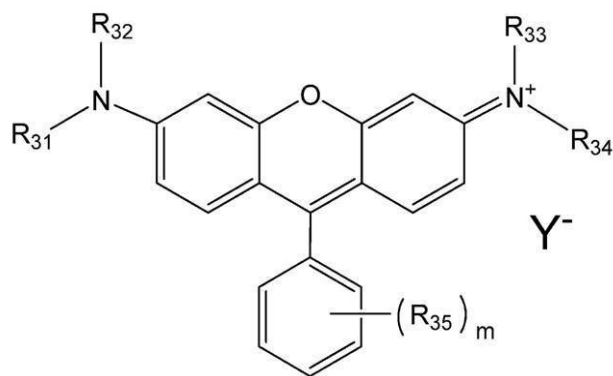
キサントゲン系染料のなかでも、一般式(2)で表されるキサントゲン系染料は、明度および耐性に優れるために好ましいものである。

【0047】

40

一般式(2)

【化 6】



10

【0048】

一般式(2)中、 $R_{31} \sim R_{34}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表し、 R_{31} と R_{32} 、および R_{33} と R_{34} は、環構造を形成しても良い。 R_{35} は、各々独立に、1価の置換基を表し、 m は、0から5の整数を表す。 Y^- は、無機または有機のアニオンを表す。ここで、 $R_{31} \sim R_{35}$ のいずれか1つは、 X との結合手である。

【0049】

一般式(2)における $R_{31} \sim R_{34}$ 及び R_{35} が取りうる置換基を、下記置換基群Aで示す。

20

【0050】

《置換基群A》

置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコ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、アミノ基(アルキルアミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、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、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基などが挙げられる。以下詳細に記述する。

30

【0051】

ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、直鎖もしくは分岐のアルキル基(直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1~30のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3~30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルが挙げられ、多シクロアルキル基、例えば、ビスシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5~30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基で、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)やトリシクロアルキル基等の多環構造の基が挙げられる。好ましくは単環のシクロアルキル基、ビスシクロアルキル基であり、単環のシクロアルキル基が特に好ましい。)

40

【0052】

直鎖もしくは分岐のアルケニル基(直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルケニル

50

基で、好ましくは炭素数 2～30 のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、

シクロアルケニル基 (好ましくは、炭素数 3～30 の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基で、例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イルが挙げられ、多シクロアルケニル基、例えば、ビシクロアルケニル基 (好ましくは、炭素数 5～30 の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基で、例えば、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ [2, 2, 2] オクト-2-エン-4-イル) やトリシクロアルケニル基であり、単環のシクロアルケニル基が特に好ましい。)

アルキニル基 (好ましくは、炭素数 2～30 の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、

10

【0053】

アリール基 (好ましくは炭素数 6～30 の置換もしくは無置換のアリール基で、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、

ヘテロ環基 (好ましくは 5～7 員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族もしくは非芳香族、単環もしくは縮環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有するヘテロ環基であり、更に好ましくは、炭素数 3～30 の 5 もしくは 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、4-ピリジル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、

20

【0054】

アルコキシ基 (好ましくは、炭素数 1～30 の置換もしくは無置換のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、

アリールオキシ基 (好ましくは、炭素数 6～30 の置換もしくは無置換のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、

シリルオキシ基 (好ましくは、炭素数 3～20 のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ)、

30

ヘテロ環オキシ基 (好ましくは、炭素数 2～30 の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、

【0055】

アシロキシ基 (好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2～30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6～30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基であり、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、

カルバモイルオキシ基 (好ましくは、炭素数 1～30 の置換もしくは無置換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、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、

40

アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは、炭素数 2～30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基で、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、

アリールオキシカルボニルオキシ基 (好ましくは、炭素数 7～30 の置換もしくは無置換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、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

50

【0056】

アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、炭素数0～30のヘテロ環アミノ基であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ、N-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ）、

アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基であり、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）、

アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）、

アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換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、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ）、

【0057】

アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数7～30の置換もしくは無置換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、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）、

スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数0～30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基で、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ）、

アルキル又はアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基であり、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ）、

メルカプト基、

【0058】

アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ）、

アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ）、

ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のヘテロ環チオ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）、

スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30の置換もしくは無置換のスルファモイル基で、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル）、

スルホ基、

【0059】

アルキル又はアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6～30の置換または無置換のアリールスルフィニル基であり、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル）、

10

20

30

40

50

アルキル又はアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6～30の置換または無置換のアリールスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル）、

アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数2～30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基であり、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル）、

アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数7～30の置換もしくは無置換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、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル）、

【0060】

アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル）、

カルバモイル基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル）、

アリール又はヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3～30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基（ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましい）、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオール1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ）、

イミド基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のイミド基で、例えばN-スクシンイミド、N-フタルイミド）、

ホスフィノ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）、

ホスフィニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニル基で、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）、

【0061】

ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基で、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）、

ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基で、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）、

シリル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）、が挙げられる。

【0062】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、官能基中の水素原子の部分が、上記いずれかの基で置換されていてもよい。置換基として導入可能な官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられ、具体的には、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0063】

一般式(2)中の R_{31} と R_{32} 、 R_{33} と R_{34} 、及びmが2以上の場合の R_{35} 同士は、各々独立に、互いに結合して5員、6員若しくは7員の飽和環、又は5員、6員若しくは7員の不飽和環を形成していてもよい。形成される5員、6員又は7員の環が、さらに置換可能な基である場合には、前記 R_{31} ～ R_{35} で説明した置換基で置換されていてもよく、2個

10

20

30

40

50

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いる場合もよい。

上記一般式(2)中の R_{31} と R_{32} 、 R_{33} と R_{34} 、及び m が2以上の場合の R_{35} 同士は、各々独立に、互いに結合して、置換基を有しない5員、6員並びに7員の飽和環又は5員、6員並びに7員の不飽和環を形成する場合、置換基を有しない5員、6員並びに7員の飽和環又は5員、6員並びに7員の不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環が挙げられる。

10

【0064】

特に、 R_{32} 及び R_{33} は水素原子であり、 R_{31} 及び R_{34} は置換又は無置換のフェニル基であることが好ましい。また、 R_{35} はハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシ基であることが好ましい。 R_{31} 及び R_{34} のフェニル基が有する置換基は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシ基であることが最も好ましい。

【0065】

Xとの結合手は、 R_{35} であることが好ましい。

【0066】

20

《カウンター・アニオン Y^- 》

Y^- は無機または有機のアニオンを表し、アニオンイオンを有するものであれば、いずれも使用可能である。

代表的なものとしては、カルボン酸イオン、ハロゲン化物イオン(クロライドイオン、ブロマイドイオンなど)、トリフラートイオン、硫酸イオン、有機スルホネートイオン(例えば炭素数1～20のアルキルスルホネート、ベンゼンスルホネートなど)、脂肪酸イオン(炭素数1～20の脂肪族カルボキシレートなど)、安息香酸イオン、しゅう酸イオン、過ハロゲン酸イオン、チオシアン酸イオン、フッ素基含有リンアニオン、フッ素基含有ホウ素アニオン、シアノ基含有窒素アニオン、スルホン酸基含有窒素アニオン、またはハロゲン化炭化水素基を有する有機酸の共役塩基を有するアニオンなどが挙げられ、好ま

30

しく用いることができる。中でも、フッ素基含有リンアニオン、フッ素基含有ホウ素アニオン、シアノ基含有窒素アニオン、ハロゲン化炭化水素基を有する有機酸の共役塩基を有するものが、耐性付与の面から特に好ましい。

【0067】

フッ素基含有リンアニオンとしては、 PF_6^- 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(C_2F_5)_2PF_4^-$ 、 $(C_2F_5)_3PF_3^-$ 、 $[(CF_3)_2CF]_2PF_4^-$ 、 $[(CF_3)_2CF]_3PF_3^-$ 、 $(n-C_3F_7)_2PF_4^-$ 、 $(n-C_3F_7)_3PF_3^-$ 、 $(n-C_4F_9)_3PF_3^-$ 、 $(C_2F_5)(CF_3)_2PF_3^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2]_2PF_4^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2]_3PF_3^-$ 、 $(n-C_4F_9)_2PF_4^-$ 、 $(n-C_4F_9)_3PF_3^-$ 、 $(C_2F_4H)(CF_3)_2PF_3^-$ 、 $(C_2F_3H_2)_3PF_3^-$ 、 $(C_2F_5)(CF_3)_2PF_3^-$ 等が挙げられる。中でも、 PF_6^- 、 $(C_2F_5)_2PF_4^-$ 、 $(C_2F_5)_3PF_3^-$ 、 $(n-C_3F_7)_3PF_3^-$ 、 $(n-C_4F_9)_3PF_3^-$ 、 $[(CF_3)_2CF]_3PF_3^-$ 、 $[(CF_3)_2CF]_2PF_4^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2]_3PF_3^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2]_2PF_4^-$ が好ましい。

40

【0068】

フッ素基含有ホウ素アニオンとしては、 BF_4^- 、 $(CF_3)_4B^-$ 、 $(CF_3)_3BF^-$ 、 $(CF_3)_2BF_2^-$ 、 $(CF_3)BF_3^-$ 、 $(C_2F_5)_4B^-$ 、 $(C_2F_5)_3BF^-$ 、 $(C_2F_5)BF_3^-$ 、 $(C_2F_5)_2BF_2^-$ 、 $(CF_3)(C_2F_5)_2BF^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $[(CF_3)_2C_6H_3]_4B^-$ 、 $(CF_3C_6H_4)_4B^-$

50

$^-$ 、 $(C_6F_5)_2BF_2^-$ 、 $(C_6F_5)BF_3^-$ 、 $(C_6H_3F_2)_4B^-$ 、 $B(CN)_4^-$ 、 $B(CN)F_3^-$ 、 $B(CN)_2F_2^-$ 、 $B(CN)_3F^-$ 、 $(CF_3)_3B(CN)^-$ 、 $(CF_3)_2B(CN)_2^-$ 、 $(C_2F_5)_3B(CN)^-$ 、 $(C_2F_5)_2B(CN)_2^-$ 、 $(n-C_3F_7)_3B(CN)^-$ 、 $(n-C_4F_9)_3B(CN)^-$ 、 $(n-C_4F_9)_2B(CN)_2^-$ 、 $(n-C_6F_{13})_3B(CN)^-$ 、 $(CHF_2)_3B(CN)^-$ 、 $(CHF_2)_2B(CN)_2^-$ 、 $(CH_2CF_3)_3B(CN)^-$ 、 $(CH_2CF_3)_2B(CN)_2^-$ 、 $(CH_2C_2F_5)_3B(CN)^-$ 、 $(CH_2C_2F_5)_2B(CN)_2^-$ 、 $(CH_2CH_2C_3F_7)_2B(CN)_2^-$ 、 $(n-C_3F_7CH_2)_2B(CN)_2^-$ 、 $(C_6H_5)_3B(CN)^-$ 等が挙げられる。中でも、 BF_4^- 、 $B(CN)_3F^-$ 、 $(CF_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $[(CF_3)_2C_6H_3]_4B^-$ が好ましい。

10

【0069】

シアノ基含有窒素アニオンとしては、 $[(CN)_2N]^-$ 、 $[(FSO_2)_2N]^-$ 、 $[(FSO_2)N(CF_3SO_2)]^-$ 、 $[(FSO_2)N(CF_3CF_2SO_2)]^-$ 、 $[(FSO_2)N\{(CF_3)_2CFSO_2\}]^-$ 、 $[(FSO_2)N(CF_3CF_2CF_2SO_2)]^-$ 、 $[(FSO_2)N(CF_3CF_2CF_2CF_2SO_2)]^-$ 、 $[(FSO_2)N\{(CF_3)_2CFCF_2SO_2\}]^-$ 、 $[(FSO_2)N\{CF_3CF_2(CF_3)CFSO_2\}]^-$ 、 $[(FSO_2)N\{(CF_3)_3CSO_2\}]^-$ 等が挙げられる。中でも、 $[(CN)_2N]^-$ が特に好ましい。

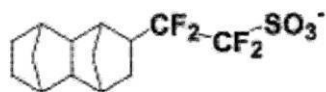
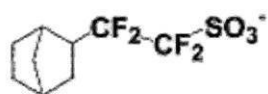
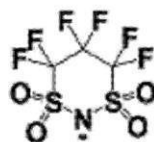
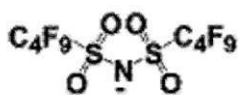
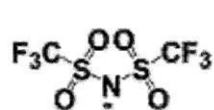
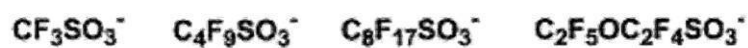
【0070】

ハロゲン化炭化水素基を有する有機酸の共役塩基としては、特に限定されるものではないが、ハロゲン化炭化水素基を有する有機酸としては、例えば、ハロゲン化炭化水素基を有するスルホン酸 $(-SO_3H)$ 、スルホンイミド酸 $(-SO_2NH_2SO_2-)$ 等を挙げることができる。

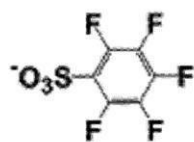
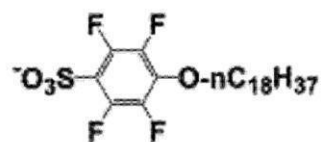
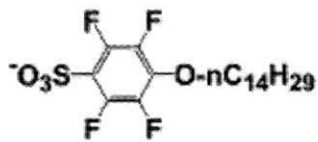
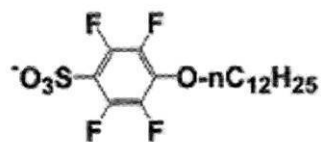
【0071】

20

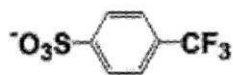
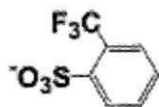
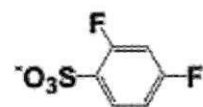
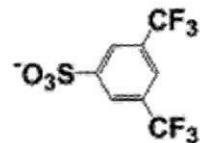
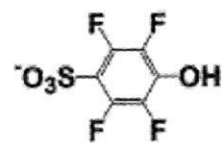
【化 7】



10



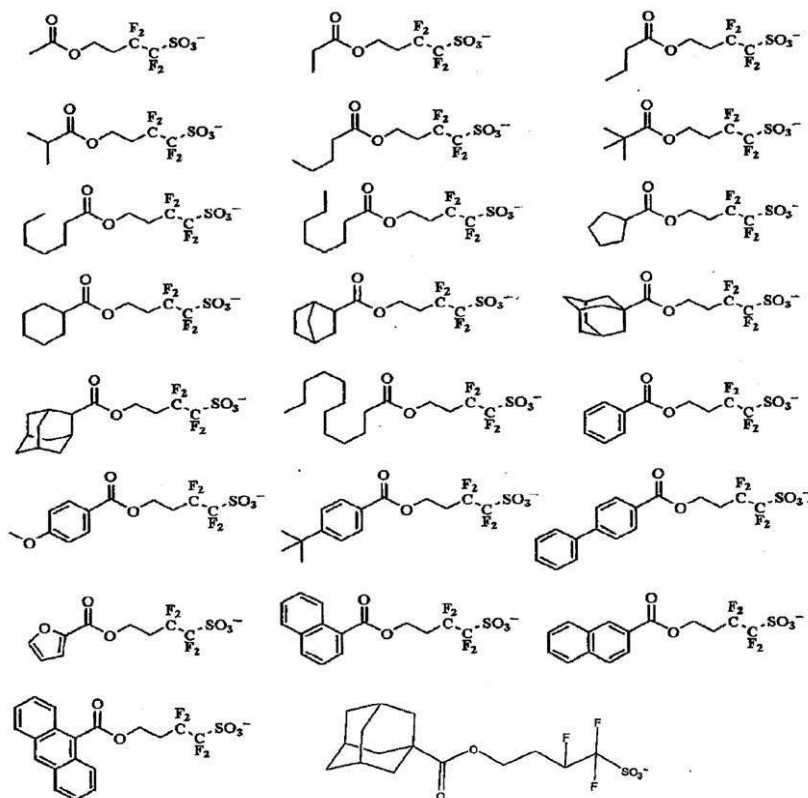
20



【 0 0 7 2 】

30

【化 8】



10

20

【0073】

以下に、キサンテン系染料の具体例として、下記の酸性染料、油溶性染料、塩基性染料等を挙げるが、これらに制限されるものではない。

【0074】

[キサンテン系酸性染料]

キサンテン系酸性染料としては、C. I. アシッドレッド 51 (エリスロシン (食用赤色 3 号))、C. I. アシッドレッド 52 (アシッドローダミン)、C. I. アシッドレッド 87 (エオシン G (食用赤色 103 号))、C. I. アシッドレッド 92 (アシッドフロキシリン B (食用赤色 104 号))、C. I. アシッドレッド 289、C. I. アシッドレッド 388、ローズベンガル B (食用赤色 5 号)、アシッドローダミン G、C. I. アシッドバイオレット 9 を用いることが好ましい。

30

中でも、耐熱性、耐光性の面で、キサンテン系酸性染料である C. I. アシッドレッド 87、C. I. アシッドレッド 92、C. I. アシッドレッド 388、あるいは、ローダミン系酸性染料である C. I. アシッドレッド 52 (アシッドローダミン)、C. I. アシッドレッド 289、アシッドローダミン G、C. I. アシッドバイオレット 9 を用いることがより好ましい。

この中でも特に、発色性、耐熱性、耐光性に優れる点において、ローダミン系酸性染料である C. I. アシッドレッド 52、C. I. アシッドレッド 289 を用いることが最も好ましい。

40

【0075】

[キサンテン系油溶性染料]

キサンテン系油溶性染料としては、C. I. ソルベントレッド 35、C. I. ソルベントレッド 36、C. I. ソルベントレッド 42、C. I. ソルベントレッド 43、C. I. ソルベントレッド 44、C. I. ソルベントレッド 45、C. I. ソルベントレッド 46、C. I. ソルベントレッド 47、C. I. ソルベントレッド 48、C. I. ソルベントレッド 49、C. I. ソルベントレッド 72、C. I. ソルベントレッド 73、C. I. ソルベントレッド 109、C. I. ソルベントレッド 140、C. I. ソルベントレッド 141、C. I. ソルベントレッド

50

237、C.I.ソルベントレッド246、C.I.ソルベントバイオレット2、またはC.I.ソルベントバイオレット10等が挙げられる。

【0076】

中でも、発色性の高いローダミン系油溶性染料であるC.I.ソルベントレッド35、C.I.ソルベントレッド36、C.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド109、C.I.ソルベントレッド237、C.I.ソルベントレッド246、C.I.ソルベントバイオレット2がより好ましい。

【0077】

[キサンテン系塩基性染料]

キサンテン系塩基性染料としては、C.I. ベーシック レッド 1 (ローダミン6G CP)、8 (ローダミンG)、C.I. ベーシック バイオレット 10 (ローダミンB)、11等があげられる。中でも発色性に優れる点において、C.I. ベーシック レッド 1、C.I. ベーシック バイオレット 10、11を用いることが好ましい。

【0078】

(アントラキノ系染料)

アントラキノ系染料は、アントラキノ骨格を有するものであれば、制限されないが、ジアミノアントラキノ骨格を有するアントラキノ系染料が、耐熱性、耐光性を有しながら、発色性、色再現性、高明度を呈することの点において好ましいものである。これらが耐熱性、耐光性に優れる理由は、アントラキノ骨格のカルボニル基の部分と、アミノ基の部分とが水素結合で結合することで構造が安定することと推測される。

【0079】

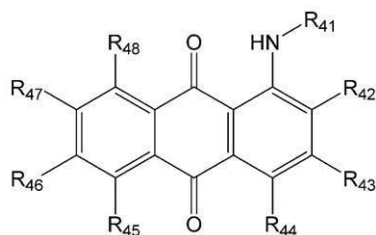
[一般式(3-1)、(3-2)、および(3-3)で表されるアントラキノ系染料]

アントラキノ系染料のなかでも、一般式(3-1)、(3-2)、および(3-3)で表されるアントラキノ系染料は、明度および耐性に優れるために好ましいものである。

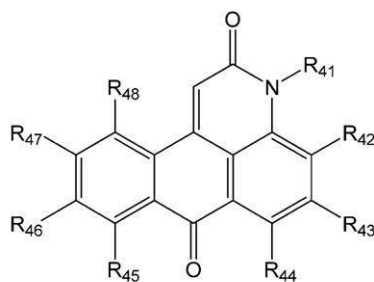
【0080】

【化9】

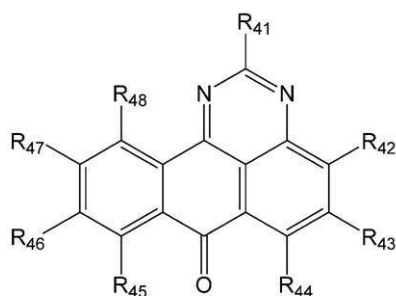
一般式(3-1)



一般式(3-2)



一般式(3-3)



【0081】

一般式(3-1)、(3-2)、および(3-3)中、
R₄₁は水素原子、-ROH(Rは炭素数1~5のアルキレン基)、-RCOOH(Rは炭

10

20

30

40

50

素数 1～5 のアルキレン基)、または置換基を有してもよいフェニル基を表す。 $R_{42} \sim R_{48}$ は、各々独立に水素原子、水酸基、 $-NHR_{49}$ (R_{49} と R_{41} は同義である)、 SO_3M 基、ハロゲン原子、 $-COR'$ (R' は炭素数 1～3 のアルキル基を表す) である。
ここで、 $R_{41} \sim R_{48}$ のいずれか 1 つは、X との結合手である。

【0082】

一般式 (3-1)、(3-2)、および (3-3) 中の、 R_{41} は、 $-ROH$ (R は炭素数 1～5 のアルキレン基)、 $-RCOOH$ (R は炭素数 1～5 のアルキレン基)、置換基を有してもよいフェニル基であることが好ましい。 $R_{42} \sim R_{48}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはアルコキシ基であることが好ましい。

【0083】

X との結合手は、 R_{41} 、 R_{48} のいずれかであることが好ましく、より好ましくは R_{41} である。

【0084】

本発明における「置換基」としては、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、水酸基、カルバモイル基、N-置換カルバモイル基、スルファモイル基、N-置換スルファモイル基、カルボキシル基、スルホ基、カルボキシル基またはスルホ基から選ばれる酸性基の 1 価～3 価の金属塩 (例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アルミニウム塩等) などが挙げられる。したがって、置換基を有してもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基、p-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-メトキシフェニル基、o-トリフルオロメチルフェニル基、p-クロロフェニル基、p-ブromoフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、3-カルバモイルフェニル基、2-クロロ-4-カルバモイルフェニル基、2-メチル-4-カルバモイルフェニル基、2-メトキシ-4-カルバモイルフェニル基、2-メトキシ-4-メチル-3-スルファモイルフェニル基、4-スルホフェニル基、4-カルボキシフェニル基、2-メチル-4-スルホフェニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

アントラキノン系染料の具体例としては、下記の酸性染料、油溶性染料を挙げることができるが、これらに制限させるものではない。

【0086】

[アントラキノン系酸性染料]

アントラキノン系酸性染料としては、C.I. アシッドブルー 23、25、27、35、40、41、43、45、47、49、51、53、55、56、62、68、69、78、80、81:1、11、124、127、127:1、140、150、175、215、230、277、344、C.I. アシッドバイオレット 41、42、43、C.I. アシッドグリーン 25、27、またはダイレクトバイオレット 17 等が挙げられる。

【0087】

[アントラキノン系油溶性染料]

アントラキノン系油溶性染料としては、C.I. ソルベントレッド 172、222、C.I. ソルベントバイオレット 60 等が挙げられる。

【0088】

<色素単量体 (A) の製造方法>

本発明の色素単量体 (A) の合成方法としては、官能基を有する有機色素の基本骨格に一般的な有機合成手法によって重合性部位を導入するか、有機色素の合成原料に重合性部位を導入した後に、染料を合成することによって得ることができる。

例えば、ヒドロキシ基を有する有機色素と、重合性基を有するカルボン酸クロライドを反応させて両者をエステル結合させることにより、色素単量体 (A) を製造することができる。

あるいは、カルボキシ基を有する有機色素とエポキシ基を有する重合性化合物もしくは

10

20

30

40

50

はヒドロキシル基を有する重合性化合物等を反応させることにより、色素単量体（A）を製造することができ、従来公知のどのような方法を用いても、本発明の色素単量体（A）が得られれば、制限はない。

【0089】

原料として用いることのできる有機色素について、酸性染料、油溶性染料、塩基性染料等を挙げることができるが、得られた色素単量体が、一般式（1）に表される構造を有するものであれば、どのような有機色素、および化合物等を用いて合成したものであっても、制限はない。

【0090】

（色素単量体（A）の造塩化合物、誘導体）

蛍光を有する色素単量体（A）は、良好な分光特性を有し、発色性に優れるものの、耐光性、耐熱性に問題があり、高い信頼性が要求されるカラーフィルタを使用する画像表示装置に用いるには、その特性は十分なものではない場合がある。

そのため、これらの欠点を改善するために、塩基性染料の形態の場合は、有機酸や過塩素酸を用いて造塩化して用いることが好ましい。有機酸としては、有機スルホン酸、有機カルボン酸を用いることが好ましい。中でもトビアス酸等のナフタレンスルホン酸、過塩素酸を用いることが耐性の面で好ましい。

また、酸性染料、直接染料の形態の場合は、四級アンモニウム塩化合物、三級アミン化合物、二級アミン化合物、一級アミン化合物等、及びこれらの官能基を有する樹脂成分を用いて造塩化して造塩化合物として用いること、あるいはスルホンアミド化してスルホン酸アミド化合物として用いることが耐性の面で好ましい。

【0091】

これらの中でも特に、酸性染料の造塩化合物および／または酸性染料のスルホン酸アミド化合物が耐性、顔料との併用性に優れているために好ましく、さらに酸性染料を、カウンタイオンとしてはたらくカウンタ成分である四級アンモニウム塩化合物を用いて造塩化した化合物を用いることがより好ましいものである。

【0092】

<金属錯体化合物（B）>

本発明の金属錯体化合物は、蛍光消光能を有するものであり、蛍光を有する色素単量体（A）と併用することで、着色組成物のコントラスト比を増大させる効果がある。

【0093】

本発明において使用する金属錯体化合物は、遷移金属原子による錯体化合物が好ましい。遷移金属イオンを構成する遷移金属としては、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、テクネチウム（Tc）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、金（Au）、等が挙げられる。

【0094】

遷移金属の好ましい例としては、遷移金属が第一系列（即ち第4周期）に属するもの、すなわちスカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）で構成されたものが挙げられる。これらの中で好ましい例としては、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）であり、特に好ましいのは、クロム（Cr）、コバルト（Co）である。

【0095】

金属錯体化合物における配位子 1 個の分子量は、20 以上 300 未満であることが好ましい。300 以上は分子量の増大を招き、コントラスト比向上効果が薄れる。

【0096】

金属錯体化合物における配位子としては、一般的な配位子は全て用いることができ、単座配位子および多座配位子のいずれも好適に用いることができる。上記配位子の具体例としては、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキソ、アクア、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、オキソ、ペルオキソ、カルボニル、カルボナト、オキサラト、アセタト、エタノラト、1-ブタンチオラト、チオフエノラト、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチル)フェノレート、アセチルアセトナト、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト、トリフルオロアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、エチルアセトアセトナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ジエチルジチオカルバメート、ジ-n-ブチルジチオカルバメート、シアノ、アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、テトラエチルアンモニウム、ピペリジン、N-メチルアニリン、ピリジン、2-フェニルピリジン、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントリン、エチレンジアミンテトラアセタト、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、トリス(2-アミノエチル)アミン、スルファト、ニトロ、ニトリト、ホスファト、ジイソプロピルジチオホスフェート、ジエチルジチオホスフェート、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、シクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2, 5-ジエン、ベンゼン、ナフタレン、アリル等が挙げられる。

10

20

【0097】

上記配位子の好ましいものとしては、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキソ、アクア、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、オキソ、ペルオキソ、カルボニル、カルボナト、オキサラト、アセタト、エタノラト、1-ブタンチオラト、アセチルアセトナト、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト、トリフルオロアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、エチルアセトアセトナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ジエチルジチオカルバメート、ジ-n-ブチルジチオカルバメート、シアノ、アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、テトラエチルアンモニウム、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、エチレンジアミンテトラアセタト、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、トリス(2-アミノエチル)アミン、スルファト、ニトロ、ニトリト、ホスファト、ジイソプロピルジチオホスフェート、ジエチルジチオホスフェート、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2, 5-ジエン、アリル等が挙げられる。

30

【0098】

上記配位子の更に好ましい例としては、アセタト、アセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、チオシアナト、ジエチルジチオカルバメート、ジ-n-ブチルジチオカルバメートが挙げられる。

40

【0099】

(金属錯塩染料)

本発明の金属錯体化合物(B)として、特に好ましいのが、分子中に金属原子と錯塩化し得る基を含む染料分子と、金属原子とを錯塩化した金属錯塩染料である。中でも、アゾ染料、メチン染料を配位子とし、クロム、コバルトを中心金属とする、金属錯塩染料が好ましい。

【0100】

50

また、金属錯塩染料としては、金属原子と染料分子との結合比が 1 : 1 である 1 : 1 形金属錯塩染料と、該比が 1 : 2 である 1 : 2 形金属錯塩染料とが挙げられ、1 : 2 形金属錯塩染料が好ましい。

【0101】

金属錯塩染料としては、例えば、C. I. ソルベントイエロー 13、19、21、25、25 : 1、62、79、81、82、83、83 : 1、88、89、90、151、161、C. I. ソルベントオレンジ 5、11、20、40 : 1、41、45、54、56、58、62、70、81、99、C. I. ソルベントレッド 8、35、83 : 1、84 : 1、90、90 : 1、91、92、118、119、122、124、125、127、130、132、160、208、212、214、225、233、234、243 ; C. I. ソルベントバイオレット 2、21、21 : 1、46、49、58、61 ; C. I. ソルベントブルー 137 ; C. I. ソルベントブラウン 28、42、43、44、53、62、63 ; C. I. アシッドイエロー 59、121 ; C. I. アシッドオレンジ 74、162 ; C. I. アシッドレッド 211 が挙げられる。これらの中でも、色素単量体 (A) の蛍光発光抑制の観点から、C. I. ソルベントイエロー 21、79、81、82、C. I. ソルベントオレンジ 41、54、56、62、99、C. I. ソルベントレッド 8、118、122、127 が好ましく、蛍光発光抑制効果と明度のバランスを考えると、C. I. ソルベントオレンジ 41、56、62、99 が特に好ましい。これらの金属錯塩染料は単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

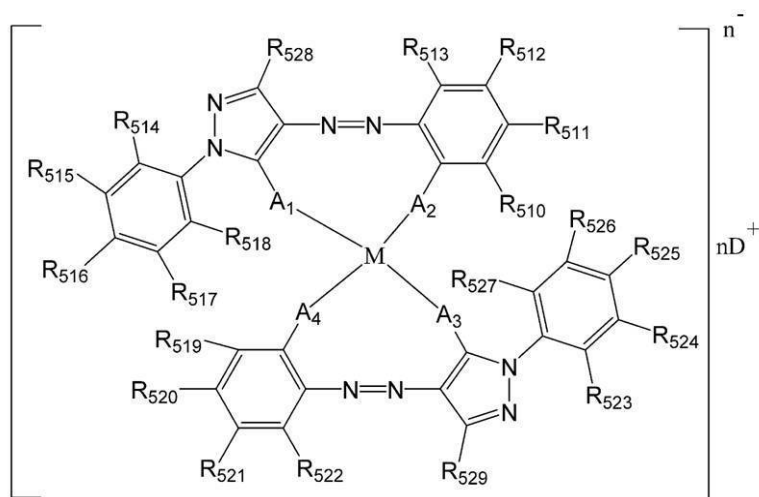
【0102】

金属錯塩染料 (B) のもっとも好ましい形態としては、下記一般式 (4) で表される化合物、または下記一般式 (5) で表される化合物、または下記一般式 (6) で表される化合物であることが好ましい。

【0103】

一般式 (4)

【化 10】



【0104】

[一般式 (4) 中、 $R_{510} \sim R_{527}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の飽和炭化水素基、ニトロ基、 $-\text{SO}_2\text{NHR}_{530}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、ハロゲン基を表す。

R_{528} 及び R_{529} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基、 $-\text{SO}_2\text{NHR}_{530}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、ハロゲン基を表す。

R_{530} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の飽和炭化水素基、炭素数 2 ~ 15 のアルコキシアルキル基を表す。

$A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立に、 $^*-O-$ 、 $^*-O-CO-$ 、 $^*-CO-O-$ を表す。

*は、Mとの結合手を表す。

Mは、Cr又はCoを表す。

nは、1～5の整数を表す。

D⁺は、ヒドロシ、1価の金属カチオンを表す。]

【0105】

R₅₁₀～R₅₂₇、R₅₃₀で表される炭素数1～8の1価の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-メチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 6-ジメチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基及び1, 1, 5, 5-テトラメチルヘキシル基等の分枝鎖状アルキル基が挙げられる。

10

R₅₁₀～R₅₂₇のうち、少なくとも1つがニトロ基であることが好ましい。ニトロ基を有することにより、化合物の分光濃度が高くなる傾向がある。

R₅₂₈及びR₅₂₉は、メチル基、または-SO₃Hが好ましい。

【0106】

R₅₃₀で表される炭素数2～15のアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、1-エトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、1-イソプロポキシプロピル基、2-イソプロポキシプロピル基、1-イソプロポキシ-1-メチルエチル基、2-イソプロポキシ-1-メチルエチル基、オクチルオキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル基等が挙げられる。

20

【0107】

上記式(4)において、D以外の各基の好ましい組合せは以下の通りである。すなわち、R₅₁₀～R₅₁₈のうち1つが水素原子又はニトロ基であり、1つが水素原子、SO₂NH R₅₃₀、-SO₃H、及び-SO₂CH₃、ハロゲン基から選ばれる1つであり、残りが水素原子であり、

R₅₁₉～R₅₂₇のうち1つが水素原子又はニトロ基であり、1つが水素原子、SO₂NH R₅₃₀、-SO₃H、及び-SO₂CH₃、ハロゲン基から選ばれる1つであり、残りが水素原子であり、

30

R₅₂₈及びR₅₂₉がメチル基または-SO₃Hであり、

R₅₃₀が水素原子、炭素数1～4の1価の飽和炭化水素基、又は炭素数2～8のアルコキシアルキル基であり、

A₁～A₄のうち2つが*-O-、残りが同一に*-O-又は*-O-CO-であり、

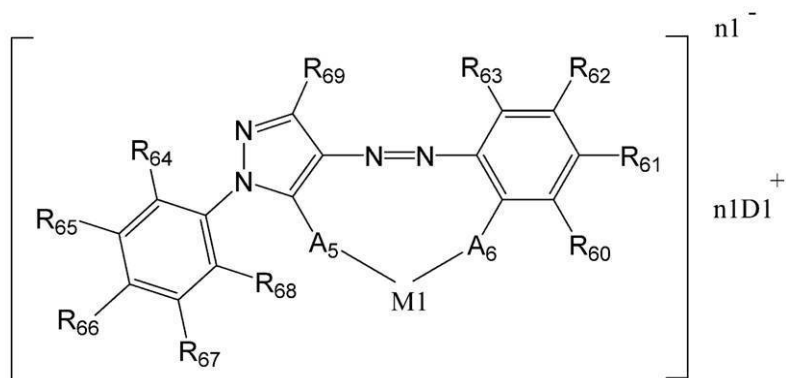
MはCrであり、

nは1となる組合せが好ましい。

【0108】

一般式(5)

【化 1 1】



10

【0 1 0 9】

〔一般式（5）中、 $R_{60} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基、ニトロ基、 $-SO_2NHR_{641}$ 、 $-SO_3H$ 又は $-SO_2CH_3$ 、ハロゲン基を表す。

R_{69} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基、 $-SO_2NHR_{641}$ 、 $-SO_3H$ 又は $-SO_2CH_3$ 、ハロゲン基を表す。

R_{641} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数20
2～15のアルコキシアルキル基を表す。

A_5 及び A_6 は、それぞれ独立に、 $*-O-$ 、 $*-O-CO-$ 、 $*-CO-O-$ を表す。

$*$ は $M1$ との結合手を表す。

$M1$ は、 Cr 又は Co を表す。

$n1$ は、0～2の整数を表す。

$D1^+$ は、ヒドロン、1価の金属カチオンを表す。〕

【0 1 1 0】

$R_{60} \sim R_{68}$ 、 R_{641} で表される炭素数1～8の1価の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、1-メチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 6-ジメチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基及び1, 1, 5, 5-テトラメチルヘキシル基等の分枝鎖状アルキル基が挙げられる。

$R_{60} \sim R_{68}$ のうち、少なくとも1つがニトロ基であることが好ましい。ニトロ基を有することにより、化合物の分光濃度が高くなる傾向がある。

【0 1 1 1】

R_{641} で表される炭素数2～15のアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、1-エトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、1-イソプロポキシプロピル基、2-イソプロポキシプロピル基、1-イソプロポキシ-1-メチルエチル基、2-イソプロポキシ-1-メチルエチル基、オクチルオキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-（2-エチルヘキシルオキシ）プロピル基等が挙げられる。

【0 1 1 2】

上記式（5）において、 $D1$ 以外の各基の好ましい組合せは以下の通りである。すなわち、 $R_{60} \sim R_{68}$ のうち1つがニトロ基であり、1つが SO_2NHR_{641} 、 $-SO_3H$ 、及び SO_2CH_3 、ハロゲン基から選ばれる1つであり、残りが水素原子であり、

R_{69} がメチル基であり、

R_{641} が水素原子、炭素数1～4の1価の飽和炭化水素基、又は炭素数2～8のアルコキシアルキル基であり、

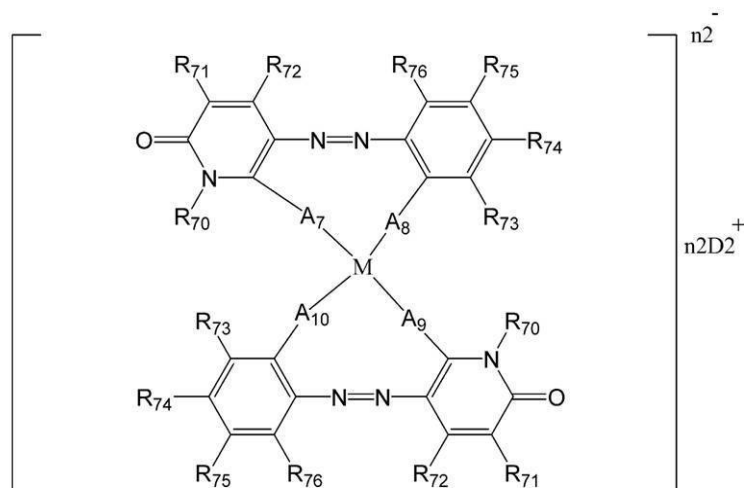
50

$A_5 \sim A_6$ のうち1つが $*-O-$ 、残りが $*-O-$ 又は $*-O-CO-$ であり、
 M^1 はCr又はCoであり、
 n^1 は0又は1となる組合せが好ましい。

【0113】

一般式(6)

【化12】



10

20

【0114】

[一般式(6)中、 R_{70} は、炭素数1～12の1価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-OH$ 、 $-OR_{77}$ 、 $-CO-OR_{77}$ 、 $-O-COR_{77}$ 、 $-CONR_{77}R_{78}$ 、炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも1つで置き換わっていてもよい。

R_{71} は、水素原子、 $-CN$ 、又は $-CONH_2$ を表す。

R_{72} は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基を表す。

$R_{73} \sim R_{76}$ は、互いに独立に、 $-R_{77}$ 、 $-OR_{77}$ 、 $-CO-OR_{77}$ 、 $-COR_{77}$ 、 $-OCO-OR_{77}$ 、 $-O-COR_{77}$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲン原子、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3N$ 、 $-SO_3K$ 、 $-SO_2NR_{77}R_{78}$ 又は $-NR_{792}R_{793}$ を表す。 R_{73} 及び R_{74} 、 R_{74} 及び R_{75} 、並びに R_{75} 及び R_{76} は、互いに結合してベンゼン環の炭素を含んだ6～7員環を形成してもよい。

30

R_{77} 及び R_{78} は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数7～12のアラルキル基、又は炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、該アラルキル基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-OR_{79}$ で置換されていてもよい。

R_{79} は、水素原子、炭素数1～8の1価の飽和炭化水素基又は炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基を表す。

R_{792} 及び R_{793} は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数2～8のアシル基又はテトラヒドロフルフリル基を表す。 R_{792} 及び R_{793} は、互いに結合して窒素原子を含んだ環を形成してもよい。

40

$A_7 \sim A_{10}$ は、それぞれ独立に、 $*-O-$ 、 $*-O-CO-$ 、 $*-CO-O-$ を表す。 $*$ は M^2 との結合手を表す。

M^2 は、Cr又はCoを表す。

n^2 は、1～5の整数を表す。

D^{2+} は、ヒドロゲン、1価の金属カチオンを表す。]

【0115】

R_{70} で表される炭素数1～12の1価の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、

50

n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基等の直鎖状飽和炭化水素基；

イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、メチルペンチル基、エチルブチル基、メチルヘキシル基、エチルペンチル基、プロピルブチル基、(メチルエチル)ブチル基、(メチルエチル)(メチル)プロピル基、メチルヘブチル基、エチルヘキシル基、プロピルペンチル基、(メチルエチル)ペンチル基、ブチルブチル基、(ブチル)(メチル)ブチル基、(ジメチルエチル)(ブチル)ブチル基、ジメチルプロピル基、ジメチルブチル基、(エチル)(メチル)プロピル基、ジメチルペンチル基、(エチル)(メチル)ブチル基、ジメチルヘキシル基、(エチル)(メチル)ペンチル基、(プロピル)(メチル)ブチル基、(メチルエチル)(メチル)ブチル基、ジエチルブチル基等の分枝鎖状飽和炭化水素基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。

【0116】

R₇₂で表される炭素数1～4のアルキル基としては、R₇₀で例示した前記各基のうち炭素数が4以下の直鎖状飽和炭化水素基、炭素数が4以下の分枝鎖状飽和炭化水素基が例示できる。

【0117】

R₇₇、R₇₉、R₇₉₂及びR₇₉₃で表される炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基としては、R₇₀で例示した前記各基のうち炭素数が8以下のものが例示できる。さらには、ビニル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、2-メチルプロベニル基等も挙げられる。

【0118】

R₇₇及びR₇₈における炭素数7～12のアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。R₇₇、R₇₈及びR₇₉における炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₇₉で表される炭素数1～8の1価の飽和炭化水素基としては、R₇₀で例示した前記各基のうち炭素数が8以下のものが例示できる。

【0119】

R₇₉₂及びR₇₉₃における炭素数2～8のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基等が挙げられる。

【0120】

R₇₀において、-CH₂-が-O-又は-CO-で置き換えられた飽和炭化水素基としては、例えば、アセチル基、オキシブチル基、オキシペンチル基、オキシヘキシル基等のオキシ基を含有する飽和炭化水素基；

フェナシル基、オキシ(ナフチル)エチル基、オキシ(ヒドロキシフェニル)エチル基、オキシ(ヒドロキシナフチル)エチル基、オキシ(メトキシフェニル)エチル基、オキシ(フェニル)プロピル基、オキシ(ナフチル)プロピル基等の芳香族基で置換されたオキシ基含有飽和炭化水素基；等の1つの-CH₂-が-CO-で置き換えられた飽和炭化水素基；並びに

2-[2-(アセチルオキシ)アセトキシ]エチル基、2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エチル基、2-[2-(メトキシカルボニル)エチルカルボニルオキシ]エチル基等のアルキル基、アルキレン基、及びエステル結合とで形成される基；

2-ベンゾイルオキシエチル基等のアルキレン基、芳香族環、及びエステル結合とで形成される基；等の1つの-CH₂-が-CO-で置き換えられ、1つの-CH₂-が-O-で置き換えられた飽和炭化水素基が挙げられる。

【0121】

上記式(5)において、D2以外の各基の好ましい組合せは、

10

20

30

40

50

R_{70} が、炭素数1～4のアルキル基；炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；アルキル基とアルキレン基と2つのエステル結合とで形成される基、アルキレン基と芳香族環と1つのエステル結合とで形成される基のいずれかであり、

R_{71} が $-CN$ であり、

R_{72} が炭素数1～4のアルキル基であり、

$R_{73} \sim R_{76}$ のうち3つが水素原子である R_{77} であり、残る一つが水素原子である R_{77} 又は $-NR_{792}R_{793}$ であり、この $-NR_{792}R_{793}$ を構成する R_{792} 及び R_{793} のうち一方は水素原子であり、他方は炭素数2～4のアシル基であり、

$A_{11} \sim A_{14}$ のうち2つが $*-O-$ 、残りが同一に $*-O-$ 又は $*-O-CO-$ であり、

M_2 は Cr であり、

n_2 は1となる組合せである。

【0122】

D^+ 、 $D1^+$ 、 $D2^+$ で表される1価の金属カチオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン等が挙げられる。

【0123】

(一般式(4)で表される金属錯塩染料)

一般式(4)で表される金属錯塩染料としては、C. I. ソルベントレッド130、C. I. ソルベントオレンジ41、C. I. ソルベントオレンジ62等が挙げられる。

【0124】

(一般式(5)で表される金属錯塩染料)

一般式(5)で表される金属錯塩染料としては、例えば、C. I. ソルベントオレンジ56等が挙げられる。

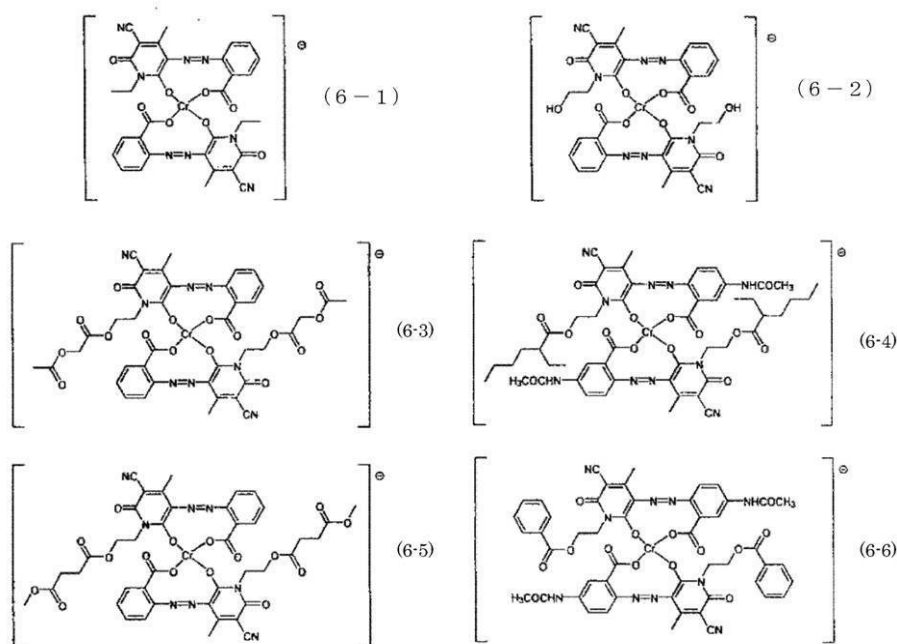
【0125】

(一般式(6)で表される金属錯塩染料)

一般式(6)で表される金属錯塩染料としては、式(6-1)～(6-6)で表されるアニオン構造を含む化合物と、ヒドロン、1価の金属カチオンとの塩である。

【0126】

【化13】



【0127】

(金属錯塩染料の造塩化合物)

本発明の金属錯塩染料は、耐光性、耐熱性に問題があり、高い信頼性が要求されるカラ

10

20

30

40

50

ーフィルタを使用する画像表示装置に用いるには、その特性は十分なものではない場合がある。

そのため、これらの欠点を改善するために、金属錯塩染料がアニオン性である場合は、四級アンモニウム塩化合物（カチオン性化合物）、三級アミン化合物、二級アミン化合物、一級アミン化合物等、及びこれらの官能基を有する樹脂成分を用いて造塩化して造塩化合物として用いること、あるいはスルホンアミド化してスルホン酸アミド化合物として用いることが耐性の面で好ましい。

【0128】

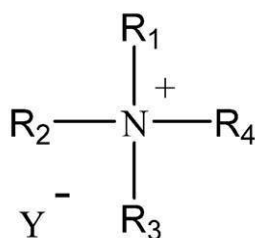
〔カチオン性化合物〕

前述のとおり、本発明の金属錯塩染料が、アニオン性基を有する色素である場合は、カチオン性基を有する化合物と造塩をすることで造塩化合物の形態として用いることが出来る。その場合、カチオン性基を有する化合物としては、下記一般式（7）で表わされる化合物を用いることが出来る。

【0129】

一般式（7）

【化14】



【0130】

一般式（7）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。 Y^- は無機または有機のアニオンを表す。

ここでいう、置換基、アルキル基、アルケニル基、アリール基は、前述の《置換基群A》の項で述べたものと同様である。

【0131】

一般式（7）で表される化合物（四級アンモニウム塩化合物）の好ましい形態は、無色、または白色を呈するものである。ここで無色、または白色とは、いわゆる透明な状態を意味し、可視光領域の400～700nmの全波長領域において、透過率が95%以上、好ましくは98%以上となっている状態と定義されるものである。すなわち染料成分の発色を阻害しない、色変化を起こさないものである必要がある。

【0132】

四級アンモニウム塩化合物のカウンタとなるカチオン部分の分子量は190～900の範囲であることが好ましい。ここでカチオン部分とは、下記一般式（1）中の $(\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)^+$ の部分に相当する。分子量が190よりも小さいと耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう場合がある。また分子量が900よりも大きくなると分子中の発色成分の割合が低下するために、発色性が低下し、明度も低下してしまう場合がある。より好ましくはカチオン部分の分子量が240～850の範囲であり、特に好ましいのは350～800の範囲である。

ここで分子量は構造式を基に計算を行ったものであり、Cの原子量を12、Hの原子量を1、Nの原子量を14とした。

【0133】

一般式（7）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも2つ以上の側鎖のCの数を5～20個とすることで、溶剤に対する溶解性が良好なものとなる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちCの数が5より小さいア

ルキル基が3つ以上になると溶剤に対する溶解性が悪くなり、塗膜異物が発生しやすくなってしまう。また側鎖にCの数で20を超えてしまうアルキル基が存在すると造塩化合物の発色性が損なわれてしまうことがある。

【0134】

四級アンモニウム塩化合物のアニオンを構成するY-の成分は、無機または有機のアニオンであればよいが、ハロゲンであることが好ましく、塩素であることがより好ましい。

【0135】

このような四級アンモニウム塩化合物として具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が74）、テトラエチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が122）、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が312）、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が550）、トリステアリルモノメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が788）、セチルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が284）、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が368）、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が270）、モノラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が228）、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が382）、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が536）、トリアミルベンジルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が318）、トリヘキシルベンジルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が360）、トリオクチルベンジルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が444）、トリラウリルベンジルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が612）、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が388）、及びベンジルジメチルオクチルアンモニウムクロライド（カチオン部分の分子量が248）、またはジアルキル（アルキルがC₁₄～C₁₈）ジメチルアンモニウムクロライド（硬化牛脂）（カチオン部分の分子量が438～550）等を用いることが好ましい。

【0136】

製品としては、花王社製のコータミン24P、コータミン86Pコンク、コータミン60W、コータミン86W、コータミンD86P、サニゾールC、サニゾールB-50等、ライオン社製のアーカード210-80E、2C-75、2HT-75、2HTフレック、2O-75I、2HP-75、または2HPフレック等があげられ、中でもコータミンD86P（ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド）、またはアーカード2HT-75（ジアルキル（アルキルがC₁₄～C₁₈）ジメチルアンモニウムクロライド）等が好ましいものである。

【0137】

[カチオン性基構造単位含むアクリル樹脂]

また、カチオン性基を有する化合物として、4級アンモニウム塩などカチオン性基構造単位含むアクリル樹脂を使用しても良い。カチオン性基構造単位含むアクリル樹脂は、アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体もしくはアミノ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分として共重合して作製したアクリル樹脂である。

【0138】

以下に、本発明のカチオン性基構造単位含むアクリル樹脂を作成するのに好適なエチレン性不飽和単量体を示す。なお、本明細書において「アクリル、メタクリル」、のいずれか或いは双方を示す場合「（メタ）アクリル」、と記載することがある。同様に、「アクリロイル、メタクリロイル」のいずれか或いは双方を示す場合、「（メタ）アクリロイル」と記載することがある。

【0139】

[アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体]

アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチ

ルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルモルホリノアンモニウムクロライド等のアルキル(メタ)アクリレート系第4級アンモニウム塩、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等のアルキル(メタ)アクリロイルアミド系第4級アンモニウム塩、ジメチルジアリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0140】

[アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体]

アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジセブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジセブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルまたは(メタ)アクリルアミドが挙げられ、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミン等のジアリルアミン化合物、N-ビニルピロリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等のアミノ基含有芳香族ビニル系単量体が挙げられる。

【0141】

[その他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体]

その他、用いることのできるモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルアルコールのエステル類、スチレン類、(メタ)アクリロニトリルなどが好ましい。

【0142】

カチオン性基構造単位含むアクリル樹脂中に存在するアンモニウム塩基の量は、特に限定されるものではないが、樹脂のアンモニウム塩価が $10 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 130 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。

樹脂のアンモニウム塩価が、上記範囲を満たすためには、4級アンモニウム塩基を有する構造単位の好ましい含有量は、樹脂を構成する構造単位の合計100重量%のうち2～50重量%を含む共重合体であることが好ましく、より好ましくは、10～40重量%を含む共重合体であることが好ましい。

【0143】

本発明に使用されるカチオン性基構造単位含むアクリル樹脂の分子量は、特に限定されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した換算重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ であることが好ましく、 $3,000 \sim 15,000$ であることがより好ましい。

【0144】

また、本発明に好適なカチオン性基構造単位含むアクリル樹脂は、カラーフィルタ用着色組成物に広く使用される溶剤に溶解する特性を有することが好ましい。これにより異物発生のない塗膜を得ることができる。特に、グリコールアセテート類、中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解することが好ましい。

【0145】

(金属錯塩染料の塩形成)

本発明の金属錯塩染料の造塩化合物は、金属錯塩染料を溶解させた溶液と、カチオン性基を有する化合物を攪拌または振動させるか、あるいは金属錯塩染料を溶解させた溶液と、カチオン性基を有する化合物の溶液とを攪拌または振動下で混合させることにより、造塩化合物を容易に得ることができる。溶液中で、金属錯塩染料を溶解させた溶液のアニオン性基と、カチオン性基を有する化合物のカチオン性基がイオン化され、これらがイオン結合し、該イオン結合部分が水不溶性となる場合は、造塩化合物が析出する。その場合、カチオン性基を有する化合物の対アニオンと金属錯塩染料の対カチオンからなる塩は水溶性のため、水洗等により除去が可能となる。使用するカチオン性基を有する化合物、および（蛍光を有する）アニオン性基を有する色素は、各々単一種類のみを使用しても、構造の異なる複数種類を使用してもよい。

また、造塩化合物が析出しない場合は、適宜、大量の貧溶媒中に溶液を落とし、析出物を得る。この析出物は水洗することで、カチオン性基を有する化合物の対アニオンと金属錯塩染料の対カチオンからなる塩を除去する。使用するアニオン性基を有する化合物、および金属錯塩染料は、各々単一種類のみを使用しても、構造の異なる複数種類を使用してもよい。

【0146】

本発明の金属錯塩染料の造塩化合物は、水溶液中でカチオン性基を有する化合物と金属錯塩染料とを混合し、カチオン性基を有する化合物の対アニオンと、金属錯塩染料の対カチオンとからなる塩を除去してなる化合物であることが、耐熱性、保存安定性の観点で好ましい。造塩化合物中に塩形成で生じた副生物（例えばNaCl）などが存在する場合は、着色組成物中で造塩化合物が経時で析出してしまう可能性がある。

【0147】

塩形成時に使用する溶液として、カチオン性基を有する化合物、および金属錯塩染料（BX）を溶解させるための溶媒として、水と水溶性有機溶剤との混合溶液を使用してもよい。水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-ブトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコール、アニリン、ピリジン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、2-ピロリドン、2-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1，2-ヘキサジオール、2，4，6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、水溶液の全重量（100重量%）中、5～90重量%用いることが好ましく、5～20重量%用いることが最も好ましい。

【0148】

カチオン性基を有する化合物と、金属錯塩染料との比率は、カチオン性基を有する化合物の全カチオンユニットと金属錯塩染料の全アニオン性基とのモル比が10/1～1/4の範囲であれば本発明の金属錯塩染料の造塩化合物（B）を好適に調整でき、2/1～1/2の範囲であればより好ましい。

【0149】

本発明の金属錯体化合物の添加量としては、蛍光を有する色素単量体（A）と金属錯体化合物（B）との重量比（B/A）が、0.005～1.0の範囲であることが好ましく

、さらに、0.01～0.2の範囲であるのが最も好ましい。0.005以下では、蛍光消光効果が乏しく、コントラスト比向上効果に乏しい。1.0以上では、明度低下を引き起こす場合がある。

【0150】

＜その他の着色剤＞

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、さらに、その他の着色剤を併用して用いてもよい。その他の着色剤としては、染料、または有機顔料である。

【0151】

(有機顔料(D))

その他の着色剤と併用する場合には、中でも有機顔料(D)を用いることが色相の調整、および耐性向上のために好ましい。蛍光を有する色素単量体(A)と有機顔料(D)とを併用する場合、蛍光を有する色素単量体(A)と有機顔料(D)との使用割合は、有機顔料(D)100重量部に対し蛍光を有する色素単量体(A)が1～80重量部であることが好ましい。より好ましくは5～60重量部である。蛍光を有する色素単量体(A)の添加量がこの範囲にある場合、色相、および再現可能な色度領域も優れた組成物とすることができる。

10

【0152】

併用する顔料としては、各色のフィルタセグメントごとに下記のものが用いられる。

【0153】

[赤色フィルタセグメントを形成する顔料]

20

赤色フィルタセグメントを形成する赤色顔料としては、以下に述べる赤色顔料、または赤色染料を併用して用いることができる。

赤色顔料としては、C. I. ピグメントレッド7、14、41、48:1、48:2、48:3、48:4、57:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、122、146、149、166、168、169、176、177、178、179、184、185、187、200、202、208、210、221、242、246、254、255、264、268、269、270、272、273、274、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、または287等が用いられる。中でもC. I. ピグメントレッド177、242、254、269を用いることが好ましい。

30

【0154】

赤色フィルタセグメント形成のためには、さらに、黄色または橙色顔料を併用しても良い。黄色または橙色顔料としては、以下に述べる黄色顔料、橙色顔料等が挙げられる。

【0155】

黄色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、または、221等が用いられる。橙色顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ38、43、71、または73等が用いられる。

40

【0156】

これらの顔料は、単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0157】

50

本発明における赤色フィルタセグメントに用いられる着色剤として有機顔料（D）と併用して用いる場合、色再現域・耐性などの観点から、赤色顔料または橙色顔料と蛍光を有する色素単量体（A）とを併用することが好ましい。本発明に使用する赤色顔料または橙色顔料としては、明度、コントラスト比の観点から、C. I. ピグメントレッド 254、177、242、269またはC. I. ピグメント オレンジ 38が特に好ましい。これらの有機顔料（D）と蛍光を有する色素単量体（A）とを併用して用いることで、明度・コントラスト比・耐性いずれにも優れた赤色着色組成物の提供が可能となる。

【0158】

〔青色フィルタセグメントを形成する顔料〕

青色フィルタセグメントを形成する顔料としては、青色顔料として、例えばC. I. ピグメントブルー 1、1：2、1：3、2、2：1、2：2、3、8、9、10、10：1、11、12、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、18、19、22、24、24：1、53、56、56：1、57、58、59、60、61、62、64等の青色顔料、および／またはC. I. ピグメントバイオレット 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料を併用することができる。

【0159】

本発明における青色フィルタセグメントに用いられる着色剤として有機顔料（D）と併用して用いる場合、色再現域・耐性などの観点から、青色顔料と蛍光を有する色素単量体（A）とを併用することが好ましい。本発明に使用する青色顔料としては、明度、コントラスト比の観点から、C. I. ピグメント ブルー 15：1、15：6が特に望ましく、また蛍光を有する色素（A）としては、ローダミン系色素、トリフェニルメタン系色素を用いることが好ましい。これらの色素（A）を組み合わせることで、明度・コントラスト比・耐性に優れた青色着色組成物の提供が可能となる。

【0160】

〔緑色フィルタセグメントを形成する顔料〕

緑色フィルタセグメントを形成する顔料としては、C. I. ピグメント グリーン 7、10、36、37、58等の緑色顔料を用いることができる。中でもC. I. ピグメント グリーン 36、58を用いることが好ましい。

また緑色着色組成物には、C. I. ピグメント イエロー 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、または221等の黄色顔料を併用することができる。

これらの中でも、C. I. ピグメント イエロー 138、150等を用いることが好ましい。

【0161】

本発明における緑色フィルタセグメントに用いられる着色剤として有機顔料（D）と併用して用いる場合、色再現域・耐性などの観点から、緑色顔料と蛍光を有する色素単量体（A）とを併用することが好ましい。本発明に使用する緑色顔料としては、明度、コントラスト比の観点から、C. I. ピグメント グリーン 36、58が特に望ましく、また蛍光を有する色素（A）としては、黄色を呈する染料が好ましく、特にキノリン系色素を用いることが好ましい。これらの色素（A）を組み合わせることで、明度・コントラスト比・耐性に優れた緑色着色組成物の提供が可能となる。

【0162】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物において、全不揮発成分に対する着色剤濃度は、十分な色再現性を得る観点から10～90重量%であることが好ましく、より好ましくは15～85重量%であり、最も好ましくは20～80重量%である。着色剤成分の濃度が、10重量%未満になると、十分な色再現性を得ることができない場合があり、90重量%を超えるとバインダー樹脂などの着色剤担体の濃度が低くなり、着色組成物の安定性が悪くなる場合がある。

【0163】

(顔料の微細化)

本発明で併用してもよい有機顔料(D)は、微細化して用いることが好ましい。微細化方法は特に限定されるものではなく、例えば湿式磨砕、乾式磨砕、溶解析出法いずれも使用でき、本発明で例示するように湿式磨砕の1種であるニーダー法によるソルトミリング処理等を行い微細化することができる。顔料の一次粒子径は、着色剤担体中への分散が良好なことから、20nm以上であることが好ましい。また、コントラスト比が高いフィルタセグメントを形成できることから、100nm以下であることが好ましい。特に好ましい範囲は、25～85nmの範囲である。なお、顔料の一次粒子径は、顔料のTEM(透過型電子顕微鏡)による電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で行った。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料粒子の粒径とした。

【0164】

ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル、プラネタリー型ミキサー等のバッチ式または連続式混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破砕される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

【0165】

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等を用いることができるが、価格の点から塩化ナトリウム(食塩)を用いるのが好ましい。水溶性無機塩は、処理効率と生産効率の両面から、顔料の全重量100重量部に対し、50～2000重量部用いることが好ましく、300～1000重量部用いることが最も好ましい。

【0166】

水溶性有機溶剤は、顔料及び水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解(混和)し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。ただし、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点120℃以上の高沸点溶剤が好ましい。例えば、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤は、顔料の全重量100重量部に対し、5～1000重量部用いることが好ましく、50～500重量部用いることが最も好ましい。

【0167】

顔料をソルトミリング処理するには、必要に応じて樹脂を添加してもよい。用いられ

る樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等を用いることができる。用いられる樹脂は、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることがさらに好ましい。樹脂の使用量は、顔料の全重量100重量部に対し、5～200重量部の範囲であることが好ましい。

【0168】

顔料をソルトミリング処理（微細化）する際に、同時に本発明の蛍光を有する色素（A）を添加することも好ましいものである。顔料を微細化する際に、共に添加することで良好な着色剤とすることができる。

【0169】

（染料）

本発明のカラーフィルタ用着色組成物の着色剤として、さらに染料を使用しても良い。着色剤に使用可能な染料としては、特に限定されるものではなく、公知の染料を使用することができる。例えば、油性染料、酸性染料、酸性染料のアミン塩や酸性染料のスルホンアミド誘導体などが挙げられる。目的とする分光に合わせて、染料種を選択することができる。

【0170】

前記の染料としては、例えば、カラーインデックス（The Society of Dyers and Colourists出版）で染料に分類されている化合物や、染色ノート（色染社）に記載されている公知の染料が挙げられる。

具体的には、C. I. ソルベントイエロー4（以下、C. I. ソルベントイエローの記載を省略し、番号のみの記載とする。）、14、15、23、24、38、62、63、68、82、94、98、99、162、C. I. ソルベントレッド45、49、125、130、C. I. ソルベントオレンジ2、7、11、15、26、56、62、C. I. ソルベントブルー35、37、59、67、C. I. ソルベントグリーン1、3、4、5、7、28、29、32、33、34、35などが挙げられる。

【0171】

またC. I. アシッド染料として、C. I. アシッドイエロー1、3、7、9、11、17、23、25、29、34、36、38、40、42、54、65、72、73、76、79、98、99、111、112、113、114、116、119、123、128、134、135、138、139、140、144、150、155、157、160、161、163、168、169、172、177、178、179、184、190、193、196、197、199、202、203、204、205、207、212、214、220、221、228、230、232、235、238、240、242、243、251、C. I. アシッドレッド1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、66、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、182、183、198、206、211、215、216、217、227、228、249、252、257、258、260、261、266、268、270、274、277、280、281、195、308、312、315、316、339、341、345、346、349、382、383、394、401、412、417、418、422、426、C. I. アシッドオレンジ6、7、8、10、12、26、50、51、52、56、62、63、64、74、75、94、95、107、108、169、173、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、18、23、25、27、29、40、42、45、51、62、70、74、80、83、86、87、90、92、96、103、112、113、120、129、138、147、150、158、171、182、192、210、242、243、256、259、267、278、280、285、290、296、315、324：1、335、340、C. I. アシッドバイオレット6B、7、9、17、19、C. I. アシッドグリーン1、3、5、9、16、25、2

10

20

30

40

50

7、50、58、63、65、80、104、105、106、109などの染料が挙げられる。

【0172】

またC. I. ダイレクト染料として、C. I. ダイレクトイエロー2、33、34、35、38、39、43、47、50、54、58、68、69、70、71、86、93、94、95、98、102、108、109、129、136、138、141、C. I. ダイレクトレッド79、82、83、84、91、92、96、97、98、99、105、106、107、172、173、176、177、179、181、182、184、204、207、211、213、218、220、221、222、232、233、234、241、243、246、250、C. I. ダイレクトオレンジ34、39、41、46、50、52、56、57、61、64、65、68、70、96、97、106、107、C. I. ダイレクトブルー57、77、80、81、84、85、86、90、93、94、95、97、98、99、100、101、106、107、108、109、113、114、115、117、119、137、149、150、153、155、156、158、159、160、161、162、163、164、166、167、170、171、172、173、188、189、190、192、193、194、196、198、199、200、207、209、210、212、213、214、222、228、229、237、238、242、243、244、245、247、248、250、251、252、256、257、259、260、268、274、275、293、C. I. ダイレクトバイオレット47、52、54、59、60、65、66、79、80、81、82、84、89、90、93、95、96、103、104、C. I. ダイレクトグリーン25、27、31、32、34、37、63、65、66、67、68、69、72、77、79、82などの染料が挙げられる。

10

20

【0173】

さらに、C. I. モーダント染料として、C. I. モーダントイエロー5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、45、56、61、62、65、C. I. モーダントレッド1、2、3、4、9、11、12、14、17、18、19、22、23、24、25、26、30、32、33、36、37、38、39、41、43、45、46、48、53、56、63、71、74、85、86、88、90、94、95、C. I. モーダントオレンジ3、4、5、8、12、13、14、20、21、23、24、28、29、32、34、35、36、37、42、43、47、48、C. I. モーダントブルー1、2、3、7、8、9、12、13、15、16、19、20、21、22、23、24、26、30、31、32、39、40、41、43、44、48、49、53、61、74、77、83、84、C. I. モーダントバイオレット1、2、4、5、7、14、22、24、30、31、32、37、40、41、44、45、47、48、53、58、C. I. モーダントグリーン1、3、4、5、10、15、19、26、29、33、34、35、41、43、53などの染料が挙げられる。

30

【0174】

また、着色剤に使用するのに好適な染料としては、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、アントラキノン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料、シアニン染料、ナフトキノン染料、キノンイミン染料、メチン染料、スクワリリウム染料及びフタロシアニン染料などが挙げられる。

40

【0175】

<バインダー樹脂(C)>

本発明におけるバインダー樹脂は、着色剤を分散するものであって、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。樹脂は、可視光領域の400~700nmの全波長領域において分光透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の透明樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型感光性着色組成物の形態で用いる場合には、酸性置換基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性ビニル系樹脂を用

50

いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

【0176】

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

【0177】

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、およびフェノール樹脂等が挙げられる。

【0178】

酸性置換基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性置換基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性置換基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン／（無水）マレイン酸共重合体、スチレン／スチレンスルホン酸共重合体、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、又はイソブチレン／（無水）マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性置換基を有するアクリル樹脂、およびスチレン／スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性置換基を有するアクリル樹脂は、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

【0179】

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

【0180】

[方法(i)]

方法(i)としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0181】

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

【0182】

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

【0183】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテ

10

20

30

40

50

トラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解したりすること等もできる。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、テトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

【0184】

方法(i)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を付加反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0185】

[方法(ii)]

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

【0186】

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

【0187】

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

【0188】

着色剤を好ましく分散させるためには、樹脂の重量平均分子量(Mw)は10,000~100,000の範囲が好ましく、より好ましくは10,000~80,000の範囲である。また数平均分子量(Mn)は5,000~50,000の範囲が好ましく、Mw/Mnの値は10以下であることが好ましい。

【0189】

また、着色剤の分散性、安定性、現像性、及び耐熱性の観点から、着色剤吸着基及び現像時のアルカリ可溶性基として働くカルボキシル基、着色剤担体及び溶剤に対する親和性基として働く脂肪族基及び芳香族基のバランスが、顔料の分散性、塗膜における現像液浸透性、未硬化部分の現像液溶解性、さらには耐久性にとって重要であり、酸価20~300mg KOH/gの樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20mg KOH/g未満では、現像液に対する溶解性が悪く、微細パターン形成するのが困難である。また300mg KOH/gを超えると、微細パターンが残らなくなる場合がある。

【0190】

樹脂は、成膜性および諸耐性が良好なことから、着色剤の全重量100重量部に対して、30重量部以上の量で用いることが好ましく、着色剤濃度が高く、良好な色特性を発現することから、500重量部以下の量で用いることが好ましい。より好ましくは100~400重量部。さらに好ましくは160~320重量部である。このような顔料の構成

比率により色度領域を広げることができる。

【0191】

<有機溶剤>

本発明の着色組成物には、着色剤を十分に着色剤担体中に分散、浸透させ、ガラス基板等の基板上に乾燥膜厚が0.2～5 μmとなるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために有機溶剤を含有させる。有機溶剤は、着色組成物の塗布性が良好であることに加え、着色組成物各成分の溶解性、さらには安全性を考慮して選定される。

【0192】

有機溶剤としては、例えば、乳酸エチル、ベンジルアルコール、1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブチルアセテート、4-ヘプタノン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、n-ブチルアルコール、n-ブチルベンゼン、n-プロピルアセテート、o-キシレン、o-クロロトルエン、o-ジエチルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-クロロトルエン、p-ジエチルベンゼン、s-sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、γ-ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

これらの溶剤は、単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0193】

中でも、着色剤の分散性、浸透性、および着色組成物の塗布性が良好なことから、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモ

10

20

30

40

50

ノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類、ベンジルアルコール、ダイアセトンアルコール等のアルコール類やシクロヘキサノン等のケトン類を用いることが好ましい。

【0194】

また有機溶剤は、着色組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚のフィルタセグメントを形成できることから、着色剤100重量部に対して、500～4000重量部の量で用いることが好ましい。

【0195】

<光重合性単量体>

本発明の着色組成物に添加しても良い光重合性単量体には、紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれる。

【0196】

紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマー、オリゴマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、エステルアクリレート、メチロール化メラミンの（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

これらの光重合性化合物は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0197】

光重合性単量体の配合量は、着色剤100重量部に対し、5～400重量部であることが好ましく、光硬化性および現像性の観点から10～300重量部であることがより好ましい。

【0198】

<光重合開始剤>

本発明の着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フォトリソグラフィによりフィルタセグメントを形成するために、光重合開始剤を加えて溶剤現像型あるいはアルカリ現像型感光性着色組成物の形態で調製することができる。

【0199】

光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル〕-1-〔4-（4-モルホリニル）フェニル〕-1-ブタノン、または2-ベンジル-2-ジメチ

10

20

30

40

50

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

これらの光重合開始剤は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0200】

光重合開始剤の含有量は、着色剤100重量部に対し、2～200重量部であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から3～150重量部であることがより好ましい。

【0201】

<増感剤>

さらに、本発明の着色組成物には、増感剤を含有させることができる。

増感剤としては、カルコン誘導体、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1, 2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、又はミヒラーケトン誘導体、 α -アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4, 4'-ジエチルイソフタロフェノン、3, 3', 又は4

、4'-テトラ(ｔ-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

これらの増感剤は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0202】

さらに具体的には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、及び「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。

10

【0203】

増感剤の含有量は、着色組成物中に含まれる光重合開始剤100重量部に対し、3～60重量部であることが好ましく、光硬化性、現像性の観点から5～50重量部であることがより好ましい。

【0204】

<酸化防止剤>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤は、カラーフィルタ用着色組成物に含まれる光重合開始剤や熱硬化性化合物が、熱硬化やITOアニール時の熱工程によって酸化し黄変することを防ぐため、塗膜の透過率を高くすることができる。そのため、酸化防止剤を含むことで、加熱工程時の酸化による黄変を防止し、高い塗膜の透過率を得る事ができる。

20

【0205】

本発明における「酸化防止剤」とは、紫外線吸収機能、ラジカル補足機能、または、過氧化物分解機能を有する化合物であればよく、具体的には、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、イオウ系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒドロキシルアミン系、サルチル酸エステル系、およびトリアジン系の化合物があげられ、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤等が使用できる。

【0206】

これらの酸化防止剤の中でも、塗膜の透過率と感度の両立の観点から、好ましいものとしては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤またはイオウ系酸化防止剤が挙げられる。また、より好ましくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、またはリン系酸化防止剤である。

30

【0207】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2,4-ビス〔(ラウリルチオ)メチル〕-o-クレゾール、1,3,5-トリス(3,5-ジ-ｔ-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)、1,3,5-トリス(4-ｔ-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-ｔ-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-ｔ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-ｔ-ブチル-4-ノニルフェノール、2,2'-イソブチリデン-ビス-(4,6-ジメチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(2-ｔ-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス-(6-ｔ-ブチル-4-メチルフェノール)、2,5-ジ-ｔ-アミル-ヒドロキノン、2,2'-チオジエチルビス-(3,5-ジ-ｔ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,1,3-トリス-(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-ｔ-ブチルフェニル)-ブタン、2,2'-メチレン-ビス-(6-(1-メチル-シクロヘキシル)-p-クレゾール)、2,4-ジメチル-6-(1-メチル-シクロヘキシル)-フェノール、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-ｔ-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナムアミド)等が挙げられる。その他ヒンダードフェノール構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使

40

50

用することが出来る。

【0208】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)(1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ}-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチル{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、ポリ[(6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、N, N'-4, 7-テトラキス[4, 6-ビス{N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ}-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン等が挙げられる。その他ヒンダードアミン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

10

20

【0209】

リン系酸化防止剤としては、トリス(イソデシル)フォスファイト、トリス(トリデシル)フォスファイト、フェニルイソオクチルフォスファイト、フェニルイソデシルフォスファイト、フェニルジ(トリデシル)フォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、ジフェニルトリデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、トリスジノニルフェニルフォスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(ビフェニル)フォスファイト、ジステアarylペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラトリデシル4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジフォスファイト、ヘキサトリデシル1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタントリフォスファイト、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスファイトジエチルエステル、ソジウムビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、ソジウム-2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-1-フォスファイト、1, 3-ビス(ジフェノキシフォスフォニロキシ)-ベンゼン、亜リン酸エチルビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)等が挙げられる。その他フォスファイト構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

30

40

【0210】

イオウ系酸化防止剤としては、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、2, 4-ビス[(ラウリルチオ)メチル]-o-クレゾール等が挙げられる。その他チオエーテル構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0211】

ベンゾトリアゾール系酸化防止剤としては、ベンゾトリアゾール構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等を使用することが出来る。

50

【0212】

ベンゾフェノン系酸化防止剤として具体的には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5スルフォベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-クロロベンゾフェノン等が挙げられる。その他ベンゾフェノン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

10

【0213】

トリアジン系酸化防止剤としては、2,4-ビス(アリル)-6-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン等が挙げられる。その他トリアジン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0214】

サルチル酸エステル系酸化防止剤としては、サリチル酸フェニル、サリチル酸p-オクチルフェニル、サリチル酸p-tertブチルフェニル等が挙げられる。その他サルチル酸エステル構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

20

【0215】

これらの酸化防止剤は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0216】

また酸化防止剤の含有量は、カラーフィルタ用感光性着色組成物の固形分重量を基準として、0.5~5.0重量%の場合、明度、感度が良好であるためより好ましい。

【0217】

<アミン系化合物>

また、本発明の着色組成物には、溶存している酸素を還元する働きのあるアミン系化合物を含有させることができる。

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

30

【0218】

<レベリング剤>

本発明の着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性をよくするため、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、主鎖にポリエーテル構造またはポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製FZ-2122、ビックケミー社製BYK-333などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ビックケミー社製BYK-310、BYK-370などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、着色組成物の全重量を基準(100重量%)として、0.003~0.5重量%用いることが好ましい。

40

【0219】

レベリング剤として特に好ましいものとしては、分子内に疎水基と親水基を有するいわゆる界面活性剤の一種で、親水基を有しながらも水に対する溶解性が小さく、着色組成物に添加した場合、その表面張力低下能が低いという特徴を有し、さらに表面張力低下能が

50

低いにも拘らずガラス板への濡れ性が良好なものが有用であり、泡立ちによる塗膜の欠陥が出現しない添加量において十分に帯電性を抑止できるものが好ましく使用できる。このような好ましい特性を有するレベリング剤として、ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンが好ましく使用できる。ポリアルキレンオキサイド単位としては、ポリエチレンオキサイド単位、ポリプロピレンオキサイド単位があり、ジメチルポリシロキサンは、ポリエチレンオキサイド単位とポリプロピレンオキサイド単位とを共に有していてもよい。

【0220】

また、ポリアルキレンオキサイド単位のジメチルポリシロキサンの結合形態は、ポリアルキレンオキサイド単位がジメチルポリシロキサンの繰り返し単位中に結合したペンダント型、ジメチルポリシロキサンの末端に結合した末端変性型、ジメチルポリシロキサンと交互に繰り返し結合した直鎖状のブロックコポリマー型のいずれであってもよい。ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンは、東レ・ダウコーニング株式会社から市販されており、例えば、FZ-2110、FZ-2122、FZ-2130、FZ-2166、FZ-2191、FZ-2203、FZ-2207が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0221】

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

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

【0222】

レベリング剤に補助的に加えるカオチン性界面活性剤としては、アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。レベリング剤に補助的に加えるノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどの；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤、また、フッ素系やシリコン系の界面活性剤が挙げられる。

【0223】

<硬化剤、硬化促進剤>

また本発明の着色組成物には、熱硬化性樹脂の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。上記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアングリアミド、ベンジルジメチルアミン、4-（ジメチルアミノ）-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N，N-ジメチルベンジルアミン等）、4級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミ

ジン化合物およびその塩（例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、S-トリアジン誘導体（例えば、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂100重量部に対し、0.01~15重量部が好ましい。

10

【0224】

<その他の添加剤成分>

本発明の着色組成物には、経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。また、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。

【0225】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、ト-ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。貯蔵安定剤は、着色剤100重量部に対し、0.1~10重量部の量で用いることができる。

20

【0226】

密着向上剤としては、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン類、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。密着向上剤は、着色組成物中の着色剤100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の量で用いることができる。

30

40

【0227】

<着色組成物の製造方法>

本発明の着色組成物は、着色剤を、バインダー樹脂〔C〕などの色素担体および／または溶剤中に、好ましくは分散助剤と一緒に、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、またはアトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる（顔料分散体）。このとき、蛍光を有する色素単量体（A）、金属錯体化合物（B）、およびその他の着色剤等を同時に着色剤担体に分散しても良いし、別々に着色材担体に分散したものを混合しても良い。また、着色剤の溶解性が高い場合、具体的には使用する溶剤への溶解性が高く、攪拌により溶解、異物が確認されない状態であれば、上記のような微細に分散して製

50

造する必要はない。

【0228】

また、カラーフィルタ用感光性着色組成物（レジスト材）として用いる場合には、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色組成物として調製することができる。溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色組成物は、前記顔料分散体と、光重合性単量体及び／または光重合開始剤と、必要に応じて、溶剤、その他の顔料分散剤、及び添加剤等を混合して調整することができる。光重合開始剤は、着色組成物を調製する段階で加えてもよく、調製した着色組成物に後から加えてもよい。

【0229】

（分散助剤）

着色剤を着色剤担体中に分散する際に、適宜、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の分散助剤を含有してもよい。分散助剤は、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて着色剤を着色剤担体中に分散してなる着色組成物は、明度および粘度安定性が良好になる。

【0230】

色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられ、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報、特開2001-335717号公報、特開2003-128669号公報、特開2004-091497号公報、特開2007-156395号公報、特開2008-094873号公報、特開2008-094986号公報、特開2008-095007号公報、特開2008-195916号公報、特許第4585781号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。

【0231】

色素誘導体の含有量は、分散性向上の観点から、着色剤100重量部に対し、好ましくは0.5重量部以上、さらに好ましくは1重量部以上、最も好ましくは3重量部以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、好ましくは40重量部以下、さらに好ましくは35重量部以下である。

【0232】

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

【0233】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、20

25、2050、2070、2095、2150、2155、またはAnti-Terra-U、203、204、またはBYK-P104、P104S、220S、6919、またはLactimon、Lactimon-WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500等、BASF社製のEFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

10

【0234】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート等のノニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

20

30

【0235】

樹脂型分散剤、界面活性剤を添加する場合には、着色剤100重量部に対し、好ましくは0.1～55重量部、さらに好ましくは0.1～45重量部である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量部未満の場合には、添加した効果が得られ難く、含有量が55重量部より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【0236】

<粗大粒子の除去>

本発明の着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタやメンブレンフィルタによる濾過等の手段にて、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように着色組成物は、実質的に0.5 μ m以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは0.3 μ m以下であることが好ましい。

40

【0237】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

本発明のカラーフィルタは、本発明のカラーフィルタ用着色組成物により形成されてなる少なくとも1つのフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタである。カラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメントと、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントと、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントとを具備し、前記少なくとも1つの赤色フィルタセグメントが、本発明のカラーフィルタ用着色組成

50

物を用いて形成されることが好ましい。また、カラーフィルタは、さらにマゼンタ色フィルタセグメント、シアン色フィルタセグメント、および黄色フィルタセグメントを具備するものであってもよい。

【0238】

緑色フィルタセグメントは、通常の緑色着色組成物を用いて形成することができる。緑色着色組成物は、例えば、C. I. ピグメントグリーン7、10、36、37、または58等の緑色顔料を用いて得られる組成物である。緑色着色組成物には、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、または214等の黄色顔料を併用することができる。

10

【0239】

青色フィルタセグメントは、青色顔料と着色剤担体を含む通常の青色着色組成物を用いて形成することができる。青色顔料としては、例えばC. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、または64等が用いられる。

20

【0240】

また、青色着色組成物には、C. I. ピグメントバイオレット23等の紫色顔料や、C. I. ピグメントレッド81、81:1、81:2、81:3、81:4、81:5などのローダミン系染料の金属レーキ顔料を併用できる。また青色や紫色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を使用することもできる。

【0241】

＜カラーフィルタの製造方法＞

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

30

【0242】

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

【0243】

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

40

50

【0244】

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

【0245】

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

10

【0246】

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

20

【0247】

カラーフィルタは、シール剤を用いて対向基板と張り合わせ、シール部に設けられた注入口から液晶を注入したのち注入口を封止し、必要に応じて偏光膜や位相差膜を基板の外側に張り合わせるにより、液晶表示パネルが製造される。

【0248】

かかる液晶表示パネルは、ツイステッド・ネマティック（TN）、スーパー・ツイステッド・ネマティック（STN）、イン・プレーン・スイッチング（IPS）、ヴァーティカルリー・アライメント（VA）、オブティカルリー・コンベンセンド・ベンド（OCB）等のカラーフィルタを使用してカラー化を行う液晶表示モードに使用することができる。

30

【実施例】

【0249】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中、「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」をそれぞれ表す。また、「PGMAC」とはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを意味する。

【0250】

（樹脂の重量平均分子量（Mw））

40

樹脂の重量平均分子量（Mw）は、TSK gel カラム（東ソー社製）を用い、RI 検出器を装備したGPC（東ソー社製、HLC-8120GPC）で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）である。

【0251】

（樹脂の酸価）

樹脂溶液0.5～1.0部に、アセトン80mlおよび水10mlを加えて攪拌して均一に溶解させ、0.1mol/LのKOH水溶液を滴定液として、自動滴定装置（「COM-555」平沼産業製）を用いて滴定し、樹脂溶液の酸価を測定した。そして、樹脂溶液の酸価と樹脂溶液の固形分濃度から、樹脂の固形分あたりの酸価を算出した。

【0252】

50

続いて、実施例および比較例に用いた色素単量体、その他の顔料、およびバインダー樹脂の製造方法と、樹脂型分散剤溶液の調製方法と、色素単量体・分散溶液、顔料分散体、感光性着色組成物の製造方法とその評価法について説明する。

【0253】

＜バインダー樹脂の製造方法＞

（アクリル樹脂溶液1の調整）

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン70.0部を仕込み、80℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりn-ブチルメタクリレート13.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6部、メタクリル酸4.3部、バラクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亜合成株式会社製「アロニックスM110」）7.4部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、重量平均分子量（Mw）26000のアクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180℃、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液1を調製した。

10

【0254】

＜金属錯塩染料の造塩化合物の製造方法＞

（金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-1））

N-メチルピロリドン20部にC. I. ソルベントオレンジ62（SO62：オリエン化学工業株式会社製 VALIFAST ORANGE 3209）10部を十分に攪拌混合させることで溶解させた。一方、3部の水にメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩2.85部を添加して十分攪拌混合させることで溶解させ、これを先ほどのC. I. ソルベントオレンジ62溶液に少しずつ滴下していき、50℃で2時間攪拌を行った。次に、これを2000部の水中に添加し、さらに1時間攪拌を実施した。得られた析出物を、吸引濾過にて取り出し、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機で乾燥し、32部のC. I. ソルベントオレンジ62とメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩との造塩化合物である、金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-1）を得た。

20

30

【0255】

（金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-2））

金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-1）の作製方法において、C. I. ソルベントオレンジ62（SO62：オリエン化学工業株式会社製 VALIFAST ORANGE 3209）をC. I. ソルベントオレンジ41（SO41：CLARIANT株式会社製 Saviny l Orange RLS）に変更した以外は（KZ-1）と同様の作製法で、金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-2）を得た。

【0256】

（金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-3））

金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-1）の作製方法において、C. I. ソルベントオレンジ62（SO62：オリエン化学工業株式会社製 VALIFAST ORANGE 3209）をC. I. ソルベントイエロー21（SY21：オリエン化学工業株式会社製 VALIFAST YELLOW 3120）に変更した以外は（KZ-1）と同様の作製法で、金属錯塩染料の造塩化合物（KZ-3）を得た。

40

【0257】

＜色素単量体・前駆体の製造方法＞

（色素単量体・前駆体STZ-1の製造方法）

特開平9-255882記載に従って、色素単量体・前駆体STZ-1を作製した。

【0258】

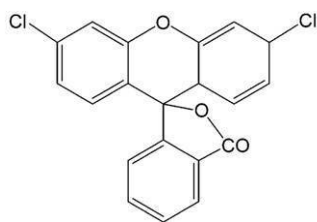
原料（1）を20g、原料（2）を31g及び塩化亜鉛9gをフラスコ中に順次入れ1

50

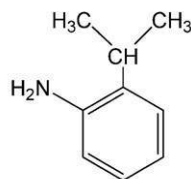
40℃から160℃で2時間反応させた。反応液を希塩酸100ml中に注ぎ、析出した結晶を濾取した。水洗、乾燥して23gのSTZ-1を得た。NMR、質量分析計から構造を同定した。

【0259】

【化15】

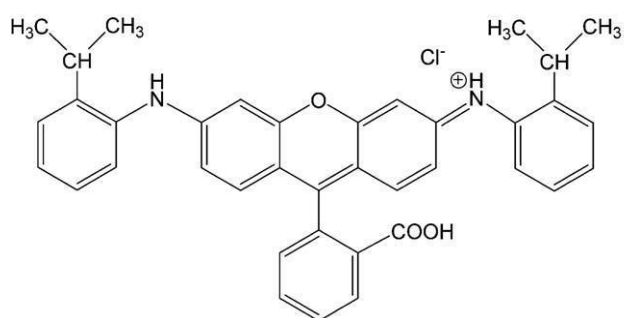


原料(1)



原料(2)

10



STZ-1

20

【0260】

(色素単量体・前駆体STZ-2の製造方法)

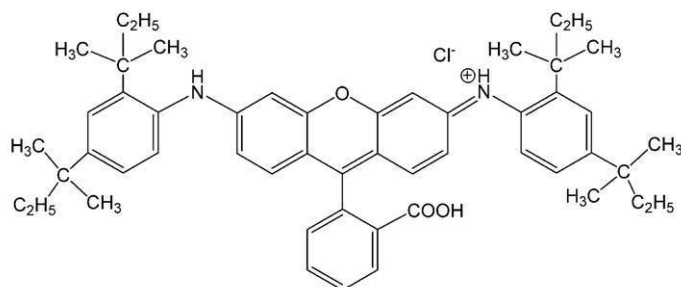
色素単量体・前駆体STZ-1の原料(2)を原料(3)に変更した他は、STZ-1と同様の方法にて、STZ-2を作成した。

30

【0261】

CC(C)C1=CC=C(C=C1C(C)(C)CC)N

10



20

環流管を付けた 1 L のステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、C. I. Basic Violet 10 (BV10: 田岡化学社製: Rodamine B) を 5.0 部、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 1.6 部をジクロロメタン 40 ml に溶解させ、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 2.2 部、ジメチルアミノピリジン 0.25 部を添加して室温で 24 時間攪拌を行った。得られたジクロロメタン溶液を、水で洗浄し、減圧乾燥させた後、シリカゲルカラムにて精製を行い、色素単量体 ST-1 を得た。収率は 51.6 % であった。

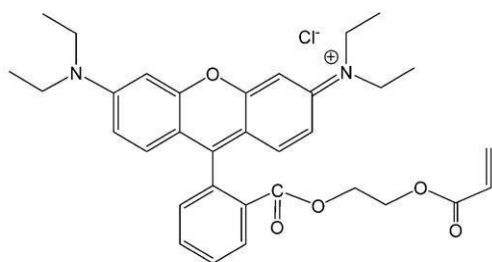
CCN(CC)c1ccc2c(c1)oc3cc(ccc3c2)C(c4ccccc4C(=O)O)N(CC)CC.[Cl-]CCN(CC)c1ccc2c(c1)oc3cc(ccc3c2)C(=N(CC)CC)[Cl-]C(=O)OCCOC(=O)C=C

30

ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）をアクリル酸 2-ヒドロキシエチル（HEA）に変更した他は、色素単量体 ST-1 と同様の方法にて、色素単量体 ST-2 を作成した。収率は 48.8% であった。

【 0 2 6 5 】

【化 18】



色素単量体：ST-2

10

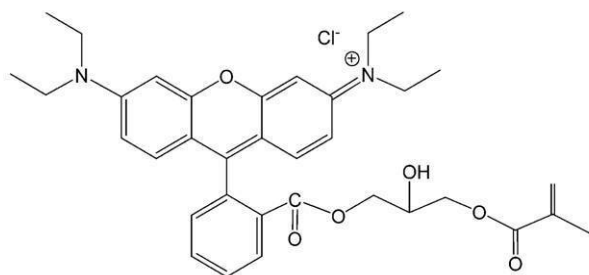
【0266】

(色素単量体 ST-3 の製造方法)

ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) をグリセリンモノメタクリレート (GLM) に変更した他は、色素単量体 ST-1 と同様の方法にて、色素単量体 ST-3 を作成した。収率は 49.1% であった。

【0267】

【化 19】



色素単量体：ST-3

20

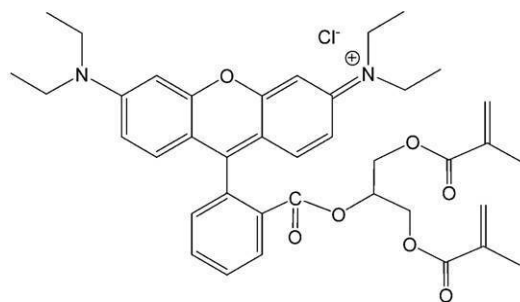
【0268】

(色素単量体 ST-4 の製造方法)

ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) をグリセリンジメタクリレート (GMR) に変更した他は、色素単量体 ST-1 と同様の方法にて、色素単量体 ST-4 を作成した。収率は 50.6% であった。

【0269】

【化 20】



色素単量体：ST-4

40

【0270】

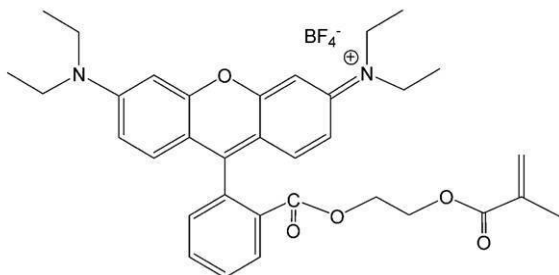
(色素単量体 ST-5 の製造方法)

50

色素単量体 S T - 1 ・ 1 . 0 部を水 1 0 0 m l に溶解させ、これに 1 . 4 部のテトラフルオロボロ酸ナトリウム (NaBF_4) を添加して、2 時間室温にて攪拌を行った。ろ過後、水洗後、8 0 °C にて乾燥して、色素単量体 S T - 5 を得た。収率は 8 7 . 8 % であった。

【 0 2 7 1 】

【 化 2 1 】



10

色素単量体：S T - 5

【 0 2 7 2 】

(色素単量体 S T - 6 の製造方法)

テトラフルオロボロ酸ナトリウム (NaBF_4) を $\text{NaB}(\text{CF}_3)_4$ へ変更した他は、色素単量体 S T - 5 と同様の方法で、色素単量体 S T - 6 を合成した。収率は 8 9 . 2 % であった。

20

【 0 2 7 3 】

(色素単量体 S T - 7 の製造方法)

テトラフルオロボロ酸ナトリウム (NaBF_4) を下記に示す原料 (4) へ変更した他は、色素単量体 S T - 5 と同様の方法で、色素単量体 S T - 7 を合成した。収率は 8 3 . 5 % であった。

【 0 2 7 4 】

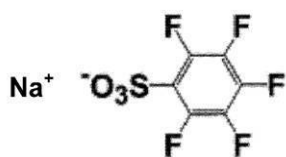
(色素単量体 S T - 8 の製造方法)

テトラフルオロボロ酸ナトリウム (NaBF_4) を下記に示す原料 (5) (三菱マテリアル電子化成社製：シクロヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミドカリウム塩) へ変更した他は、色素単量体 S T - 5 と同様の方法で、色素単量体 S T - 8 を合成した。収率は 8 6 . 6 % であった。

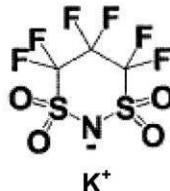
30

【 0 2 7 5 】

【 化 2 2 】



原料 (4)



原料 (5)

40

【 0 2 7 6 】

(色素単量体 S T - 9 の製造方法)

色素単量体 S T - 5 の製造方法において、色素単量体 S T - 1 を色素単量体 S T - 3 へ、テトラフルオロボロ酸ナトリウム (NaBF_4) を $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ へ変更した他は、色素単量体 S T - 5 と同様の方法で、色素単量体 S T - 9 を合成した。収率は 8 4 . 1 % であった。

50

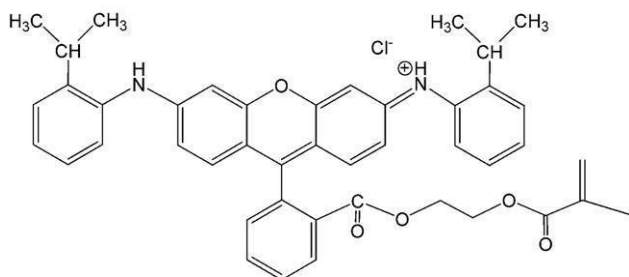
【0277】

(色素単量体 ST-10 の製造方法)

C. I. Basic Violet 10 (田岡化学社製: Rodamine B) を色素単量体・前駆体 STZ-1 に変更した他は、色素単量体 ST-1 と同様の方法にて、色素単量体 ST-10 を作成した。収率は 42.8% であった。

【0278】

【化23】



色素単量体: ST-10

10

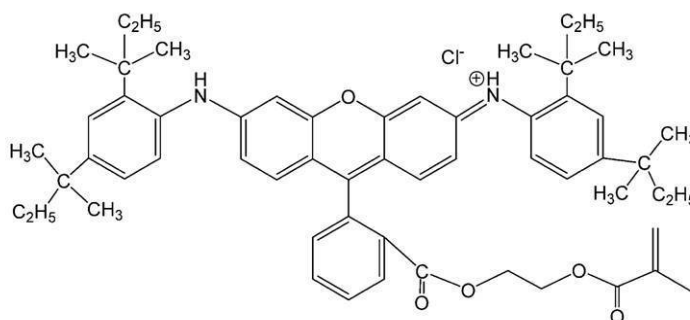
【0279】

(色素単量体 ST-11 の製造方法)

C. I. Basic Violet 10 (田岡化学社製: Rodamine B) を色素単量体・前駆体 STZ-2 に変更した他は、色素単量体 ST-1 と同様の方法にて、色素単量体 ST-11 を作成した。収率は 46.8% であった。

【0280】

【化24】



色素単量体: ST-11

30

【0281】

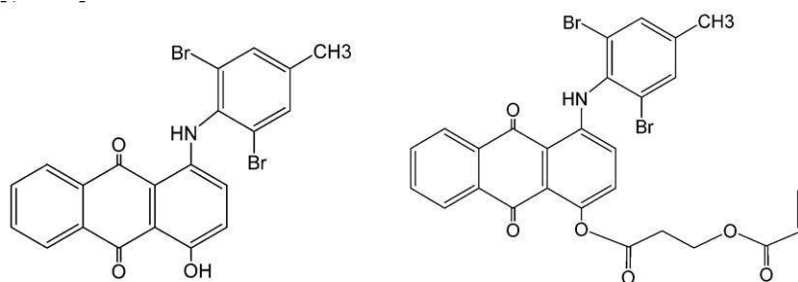
(色素単量体 ST-12 の製造方法)

環流管を付けた 1 L のステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、C. I. Solvent RED 172 (SR172: Sunbelt 社製: Morolas Magenta 36) を 5.0 部、3-アクリロイルオキシプロパン酸 1.6 部をジクロロメタン 40 ml に溶解させ、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 2.2 部、ジメチルアミノピリジン 0.25 部を添加して室温で 24 時間攪拌を行った。得られたジクロロメタン溶液を、水で洗浄し、減圧乾燥させた後、シリカゲルカラムにて精製を行い、色素単量体 ST-12 を得た。収率は 46.8% であった。

40

【0282】

【化 2 5】



SR172

色素単量体：ST-12

10

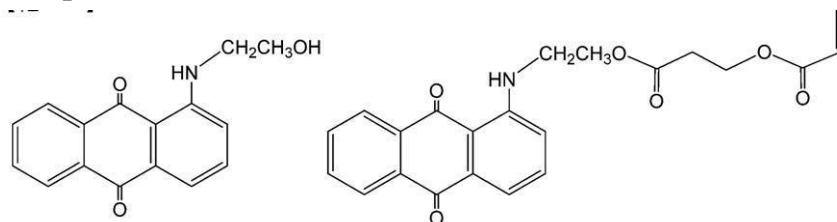
【0283】

(色素単量体 ST-13 の製造方法)

C. I. Solvent RED 172 を C. I. Solvent RED 222 (SR222: New Dragon Industrial 社製) を変更した以外は、色素単量体 ST-12 と同様の方法にて、色素単量体 ST-13 を作成した。収率は 47.2 % であった。

【0284】

【化 2 6】



SR222

色素単量体：ST-13

20

【0285】

【表 1】

表1	Q	Y^-	$-X-$	$-R_1$
ST-1	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	Cl^-	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-2	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	Cl^-	$-COO-C_2H_4-$	H
ST-3	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	Cl^-	$-COO-CH_2-CHOH-CH_2-$	$-CH_3$
ST-4	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	Cl^-	$-COO-CH(CH_2-)-CH_2-$	$-CH_3$
ST-5	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	BF_4^-	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-6	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	$B(CF_3)_4^-$	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-7	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	$C_6F_5SO_3^-$	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-8	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	$C_3F_6SO_2N-SO_2$	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-9	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である $R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}$ がエチル基である	$(C_6F_5)_4B^-$	$-COO-CH_2-CHOH-CH_2-$	$-CH_3$
ST-10	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である R_{31}, R_{33} がH、 R_{32}, R_{34} が $-ph-CH-(CH_3)_2$ である	Cl^-	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-11	一般式(2) R_{35} がXとの結合手である R_{31}, R_{33} がH、 R_{32}, R_{34} が $-ph-(C_5H_{11})_2$ である	Cl^-	$-COO-C_2H_4-$	$-CH_3$
ST-12	一般式(3-1) R_{44} がXとの結合手である $R_{42}, R_{43}, R_{45}, R_{46}, R_{47}, R_{48}$ がH、 R_{41} が $C_6H_2Br_2CH_3$ 、である	—	$-OCO-C_2H_4-$	H
ST-13	一般式(3-1) R_{41} がXとの結合手である $R_{42}, R_{43}, R_{44}, R_{45}, R_{46}, R_{47}, R_{48}$ がH、である	—	$C_2H_5O-CO-C_2H_4$	H

10

20

30

40

【0286】

＜色素単量体の溶解性・評価＞

作成した色素単量体の有機溶剤への溶解性の確認を行った。作製した色素単量体をそれぞれ下記の組成で混合した後、超音波照射を60分行って、色素単量体を溶解した。溶解性の結果を表2に示す。評価結果は、目視で溶解が確認できたものを○、底に沈殿物が見られたものを×とした。

色素単量体 : 40部

メトキシプロピルアセテートもしくはシクロヘキサノン : 60部

【0287】

【表 2】

表2.

色素単量体名	メキシプロピル アセテート	シクロ ヘキサノン
ST-1	○	○
ST-2	○	○
ST-3	○	○
ST-4	○	○
ST-5	○	○
ST-6	○	○
ST-7	○	○
ST-8	○	○
ST-9	○	○
ST-10	○	○
ST-11	○	○
ST-12	○	○
ST-13	○	○
B.V.10	×	○
S.R.172	×	×
S.R.222	×	○

10

20

30

【0288】

今回作成した色素単量体ST-1～13は、有機溶剤への溶解性が向上していることが分かる。

【0289】

<色素単量体分散溶液の製造方法>

[実施例1]

(色素単量体分散溶液SB-1の製造)

下記に従って、各種材料を混合した後、1時間超音波照射を行うことで、色素単量体分散溶液SB-1を得た。

色素単量体・ST-1 : 3.8部

金属錯体化合物・ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)Co(II)水和物

(東京化成社製) : 0.2部

アクリル樹脂溶液1 : 30.0部

シクロヘキサノン : 16.0部

計 : 50.0部

40

【0290】

[実施例2～42、比較例1～3]

(色素単量体分散溶液SB-2～45の製造)

色素単量体分散溶液(SB-1)の製造における色素単量体ST-1を表3に記載した材料へ変更した以外は、色素単量体分散溶液(SB-1)の場合と同様の方法で、色素単

50

量体分散溶液 S B - 2 ~ 4 5 を得た。
【 0 2 9 1 】

【表 3】

表3.	色素単量体分散溶液名	色素単量体(A)		金属錯体化合物(B)				重量比(B)/(A)	ハインダー樹脂(C)		溶剤	
		名前	重量部	中心金属	C.I	化合物名	入手先	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	SB-1		3.8	Co	-	ビス(ヘキシルアクリレート)Co(II)水和物	東京化成社製	0.2		30		16
実施例2	SB-2		3.8	Ni	-	ビス(ジブチルカルバミン酸)Ni(II)	東京化成社製	0.2		30		16
実施例3	SB-3		3.8	V	-	ビス(2,4-ペンタジニル)V(IV)オキソド	東京化成社製	0.2		30		16
実施例4	SB-4		3.8	Mo	-	ビス(2,4-ペンタジニル)Mo(VI)シオキサイト	東京化成社製	0.2		30		16
実施例5	SB-5		3.8	Fe	-	シクロペンタジニル鉄シカルボニルイマー	東京化成社製	0.2		30		16
実施例6	SB-6		3.8	Cu	-	ビス(トリフェニルホスフィン)銅テトラヒドポレート	東京化成社製	0.2		30		16
実施例7	SB-7		3.8		S.O.54	Neozapon Orange251	BASF社製	0.2		30		16
実施例8	SB-8		3.8		S.O.56	Neozapon Orange245	BASF社製	0.2		30		16
実施例9	SB-9		3.8	Cr	S.O.62	Valfast Orange3209	オリエント社製	0.2		30		16
実施例10	SB-10		3.8		S.O.99	Neozapon Orange272	BASF社製	0.2		30		16
実施例11	SB-11		3.8		S.R.8	Valfast Red 3311	オリエント社製	0.2		30		16
実施例12	SB-12	ST-1	3.8	Co	S.R.118	Neozapon RED471	BASF社製	0.2		30		16
実施例13	SB-13		3.8		S.R.122	Neozapon Rot 395	BASF社製	0.2		30		16
実施例14	SB-14		3.8		S.R.127	Neozapon Rosa478	BASF社製	0.2		30		16
実施例15	SB-15		3.8		S.Y.21	Valfast Yellow 3120	オリエント社製	0.2		30		16
実施例16	SB-16		3.8		S.Y.79	Orasol Yellow 081	BASF社製	0.2		30		16
実施例17	SB-17		3.8		S.Y.81	Orasol Yellow 141	BASF社製	0.2		30		16
実施例18	SB-18		3.8		S.Y.82	Valfast Yellow 4121	オリエント社製	0.2		30		16
実施例19	SB-19		3.8		S.Y.83	Savinyl Yellow RLSN	CLARIANT社製	0.2		30		16
実施例20	SB-20		3.8		S.Y.83.1	Savinyl Yellow RLS	CLARIANT社製	0.2		30		16
実施例21	SB-21		3.8		S.Y.62	Savinyl Yellow 2RLS	CLARIANT社製	0.2		30		16
実施例22	SB-22		3.8		S.R.91	Savinyl RED 3BLS	CLARIANT社製	0.2		30		16
実施例23	SB-23		3.8		S.O.41	Savinyl Orange RLS	CLARIANT社製	0.2		30		16
実施例24	SB-24	ST-2	3.8					0.2		30		16
実施例25	SB-25	ST-3	3.8					0.2		30		16
実施例26	SB-26	ST-4	3.8					0.2		30		16
実施例27	SB-27	ST-5	3.8					0.2		30		16
実施例28	SB-28	ST-6	3.8					0.2		30		16
実施例29	SB-29	ST-7	3.8					0.2		30		16
実施例30	SB-30	ST-8	3.8					0.2		30		16
実施例31	SB-31	ST-9	3.8					0.2		30		16
実施例32	SB-32	ST-10	3.8					0.2		30		16
実施例33	SB-33	ST-11	3.8					0.2		30		16
実施例34	SB-34	ST-12	3.8					0.2		30		16
実施例35	SB-35	ST-13	3.8					0.2		30		16
実施例36	SB-36		3.8			KZ-1 (SO62/塩化化合物)		0.2		30		16
実施例37	SB-37		3.8		S.O.41	KZ-2 (SO41/塩化化合物)		0.2		30		16
実施例38	SB-38		3.8		S.Y.21	KZ-3 (SY21/塩化化合物)		0.2		30		16
実施例39	SB-39	ST-1	3.6					0.4		30		16
実施例40	SB-40		3.2					0.8		30		16
実施例41	SB-41		3.9					0.1		30		16
実施例42	SB-42		3.95					0.05		30		16
比較例1	SB-43	ST-1	4					0		30		16
比較例2	SB-44	B.V.10	4					0		30		16
比較例3	SB-45	S.R.222	4					0		30		16

S.O.41 : C. I. ソルベントオレンジ 41
 S.O.54 : C. I. ソルベントオレンジ 54
 S.O.56 : C. I. ソルベントオレンジ 56
 S.O.62 : C. I. ソルベントオレンジ 62
 S.O.99 : C. I. ソルベントオレンジ 99
 S.R.8 : C. I. ソルベントレッド 8
 S.R.91 : C. I. ソルベントレッド 91
 S.R.118 : C. I. ソルベントレッド 118
 S.R.122 : C. I. ソルベントレッド 122
 S.R.127 : C. I. ソルベントレッド 127
 S.Y.21 : C. I. ソルベントイエロー 21
 S.Y.62 : C. I. ソルベントイエロー 62
 S.Y.79 : C. I. ソルベントイエロー 79
 S.Y.81 : C. I. ソルベントイエロー 81
 S.Y.82 : C. I. ソルベントイエロー 82
 S.Y.83 : C. I. ソルベントイエロー 83
 S.Y.83:1 : C. I. ソルベントイエロー 83:1
 B.V.10 : C. I. ベーシックバイオレット 10
 S.R.222 : C. I. ソルベントレッド 222

10

【0293】

20

<顔料の製造方法>

(微細化PR254顔料 (PR254-1) の製造)

ジケトピロロピロール顔料C. I. ピグメント レッド 254 (BASF社製「BCF」) 200部、塩化ナトリウム1400部、およびジエチレングリコール360部をステンレス製1ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、80℃で6時間混練した。次にこの混練物を8000部の温水に投入し、80℃に加熱しながら2時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、190部の微細化ジケトピロロピロール顔料 (PR254-1) を得た。

【0294】

30

(微細化PR177顔料 (PR177-1) の製造)

アントラキノン系赤色顔料C. I. ピグメント レッド 177 (BASF社製「クロモフタルレッド A2B」) 200部、塩化ナトリウム1400部、およびジエチレングリコール360部をステンレス製1ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、80℃で6時間混練した。次にこの混練物を8000部の温水に投入し、80℃に加熱しながら2時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、アントラキノン系の微細化赤色顔料 (PR177-1) を得た。

【0295】

(微細化緑色顔料 (PG58-1) の製造)

40

フタロシアニン系緑色顔料C. I. ピグメント グリーン 58 (DIC株式会社製「FASTOGEN GREEN A110」) 200部、塩化ナトリウム1400部、およびジエチレングリコール360部をステンレス製1ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、80℃で6時間混練した。次にこの混練物を8000部の温水に投入し、80℃に加熱しながら2時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、微細化緑色顔料 (PG58-1) を得た。

【0296】

(微細化黄色顔料 (PY150-1) の製造)

ニッケル錯体系黄色顔料C. I. ピグメント イエロー 150 (ランクセス社製「E

50

ー 4 G N」) 200 部、塩化ナトリウム 1400 部、およびジエチレングリコール 360 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、80℃で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80℃に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、微細化黄色顔料 (P Y 150-1) を得た。

【0297】

(微細化青色顔料 (P B 15:6-1) の製造)

フタロシアニン系青色顔料 C. I. ピグメント ブルー 15:6 (トーヨーカラー株式会社製「L I O N O L B L U E E S」、比表面積 60 m²/g) 200 部、塩化ナトリウム 1400 部、およびジエチレングリコール 360 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、80℃で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8000 部の温水に投入し、80℃に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、微細化青色顔料 (P B 15:6-1) を得た。

【0298】

(微細化紫色顔料 (P V 23-1) の製造)

ジオキサジン系紫色顔料 C. I. ピグメント バイオレット 23 (トーヨーカラー株式会社製「L I O N O G E N V I O L E T R L」) 200 部、塩化ナトリウム 1400 部、およびジエチレングリコール 360 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、80℃で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8000 部の温水に投入し、80℃に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85℃で一昼夜乾燥し、紫色微細化紫色顔料 (P V 23-1) を得た。

【0299】

<樹脂型分散剤溶液の調製>

市販の樹脂型分散剤である、B A S F 社製 E F K A 4300 と、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて不揮発分 40 重量% 溶液に調製し、樹脂型分散剤溶液 1 として使用した。

【0300】

<顔料分散体の製造方法>

(P R 254・顔料分散体 (G P-1))

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0.5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー ジャパン 社製「ミニモデル M-250 M K I I」) で 3 時間分散した後、5.0 μm のフィルタで濾過し、不揮発成分が 20 重量% の顔料分散体 (P-22) を作製した。

微細化 P R 254 顔料 (P R 254-1)	: 11.0 部
アクリル樹脂溶液 1	: 17.5 部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M A C)	: 66.5 部
樹脂型分散剤溶液 1	: 5.0 部

【0301】

(P R 177・顔料分散体 (G P-2))

顔料分散体 (G P-1) の製造方法における微細化 P R 254 顔料 (P R 254-1) 顔料を P R 177-1 に変更した以外は顔料分散体 (G P-1) と同様の方法で P R 177・顔料分散体 (G P-2) を作製した。

【0302】

(P G 58・顔料分散体 (G P-3))

顔料分散体 (G P-1) の製造方法における微細化 P R 254 顔料 (P R 254-1) 顔料を P G 58-1 に変更した以外は顔料分散体 (G P-1) と同様の方法で P G 58・顔料分散体 (G P-3) を作製した。

【0303】

(P Y 1 5 0 ・顔料分散体 (G P - 4))

顔料分散体 (G P - 1) の製造方法における微細化 P R 2 5 4 顔料 (P R 2 5 4 - 1) 顔料を P Y 1 5 0 - 1 に変更した以外は顔料分散体 (G P - 1) と同様の方法で P Y 1 5 0 ・顔料分散体 (G P - 4) を作製した。

【0304】

(P B 1 5 : 6 ・顔料分散体 (G P - 5))

顔料分散体 (G P - 1) の製造方法における微細化 P R 2 5 4 顔料 (P R 2 5 4 - 1) 顔料を P B 1 5 : 6 - 1 に変更した以外は顔料分散体 (G P - 1) と同様の方法で P B 1 5 : 6 ・顔料分散体 (G P - 5) を作製した。

【0305】

(P V 2 3 ・顔料分散体 (G P - 6))

顔料分散体 (G P - 1) の製造方法における微細化 P R 2 5 4 顔料 (P R 2 5 4 - 1) 顔料を P V 2 3 - 1 に変更した以外は顔料分散体 (G P - 1) と同様の方法で P V 2 3 ・顔料分散体 (G P - 6) を作製した。

【0306】

<緑色および青色感光性着色組成物の製造方法>

(緑色感光性着色組成物 (R G - 1))

下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1 μm のフィルタで濾過して、緑色感光性着色組成物 (R G - 1) を作製した。

P G 5 8 ・顔料分散体 (G P - 3) : 3 2 . 0 部

P Y 1 5 0 ・顔料分散体 (G P - 4) : 1 8 . 0 部

アクリル樹脂溶液 1 : 7 . 5 部

光重合性単量体 (東亜合成社製「アロニックス M - 4 0 2」) : 2 . 0 部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

光重合開始剤 (B A S F 社製「O X E - 0 2」) : 1 . 5 部

エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H -

カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (0 - アセチルオキシム)

シクロヘキサノン : 3 9 . 0 部

【0307】

(青色感光性着色組成物 (R B - 1))

下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1 μm のフィルタで濾過して、青色感光性着色組成物 (R B - 1) を作製した。

P B 1 5 : 6 ・顔料分散体 (G P - 5) : 4 5 . 0 部

P V 2 3 ・顔料分散体 (G P - 6) : 5 . 0 部

アクリル樹脂溶液 1 : 7 . 5 部

光重合性単量体 (東亜合成社製「アロニックス M - 4 0 2」) : 2 . 0 部

光重合開始剤 (B A S F 社製「O X E - 0 2」) : 1 . 5 部

シクロヘキサノン : 3 9 . 0 部

【0308】

<着色組成物の評価>

[実施例 1 4 ~ 5 5、比較例 4 ~ 6]

得られた色素単量体分散溶液 (S B - 1 ~ 4 5) を用いて、塗膜のコントラスト比 (C R)、および耐熱性の評価を下記方法で行った。表 4 に評価結果を示す。

【0309】

(塗膜のコントラスト比 (C R) 評価)

液晶ディスプレイ用バックライトユニットから出た光は、偏光板を通過して偏光され、ガラス基板上に塗布された着色組成物の塗膜を通過し、もう一方の偏光板に到達する。この際、偏光板と偏光板の偏光面が並行であれば、光は偏光板を透過するが、偏光面が直交している場合には光は偏光板により遮断される。しかし、偏光板によって偏光された光が着色組成物の塗膜を通過する際に、着色剤粒子によって散乱等が起こり、偏光面の一部に

10

20

30

40

50

ずれが生じると、偏光板が並行のときは透過する光量が減り、偏光板が直交のときは一部光が透過する。この透過光を偏光板上の輝度として測定し、偏光板が並行の際の輝度と、直交の際の輝度との比を、コントラスト比として算出した。

$$(\text{コントラスト比}) = (\text{並行のときの輝度}) / (\text{直交のときの輝度})$$

従って、塗膜中の着色剤により散乱が起こると、並行のときの輝度が低下し、かつ直交のときの輝度が増加するため、コントラスト比が低くなる。

【0310】

なお、輝度計としては色彩輝度計（トプコン社製「BM-5A」）、偏光板としては偏光板（日東電工社製「NPF-G1220DUN」）を用いた。測定に際しては、測定部分に1cm角の孔を開けた黒色マスクを介して測定した。

【0311】

色素単量体・分散溶液（SB-1～45）を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布し、次に70℃で20分乾燥し、ついで220℃で60分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。得られた塗布基板のコントラスト比（CR）を測定した。作製した塗膜基板は、220℃での熱処理後で、膜厚が1.5μmとなるよう調整した。

コントラスト比は、下記基準に従って判定した。

◎：9000以上

○：6000以上～9000未満

△：3000以上～6000未満

×：3000未満

【0312】

（耐熱性評価）

色素単量体・分散溶液（SB-1～45）を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布し、次に70℃で20分乾燥し、ついで220℃で60分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。作製した塗膜基板は、220℃での熱処理後で、得られた塗膜の膜厚が1.5μmとなるよう調整した。得られた塗膜のC光源での色度（ $[L^*(1), a^*(1), b^*(1)]$ ）を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP100」）を用いて測定した。さらにその後、耐熱性試験として220℃で1時間加熱し、C光源での色度（ $[L^*(2), a^*(2), b^*(2)]$ ）を測定し、下記計算式により、色差 ΔE_{ab} を求め、下記基準に従って判定した。

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{((L^*(2) - L^*(1))^2 + (a^*(2) - a^*(1))^2 + (b^*(2) - b^*(1))^2)}$$

◎： ΔE_{ab} が3.0未満

○： ΔE_{ab} が5.0未満

△： ΔE_{ab} が5.0以上、10.0未満

×： ΔE_{ab} が10.0以上

【0313】

10

20

30

【表 4】

表4	色素単量体分散溶液名	色素単量体(A)	金属錯体化合物(B)			重量比(B)/(A)	分散溶液・塗膜・評価結果		
		名前	中心金属	C.I	化合物名		コントラスト比	耐熱性	
実施例1	SB-1	ST-1	Co	-	ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)Co(Ⅱ)水和物	0.05	◎	○	
実施例2	SB-2		Ni	-	ビス(ジブチルジカルバミン酸)Ni(Ⅱ)	0.05	○	○	
実施例3	SB-3		V	-	ビス(2,4-ペンタンジオナト)V(Ⅳ)オキシド	0.05	◎	△	
実施例4	SB-4		Mo	-	ビス(2,4-ペンタンジオナト)Mo(Ⅵ)ジオキサイド	0.05	◎	△	
実施例5	SB-5		Fe	-	シクロペンタジエン鉄ジカルボニルダイマー	0.05	◎	△	
実施例6	SB-6		Cu	-	ビス(トリフェニルホスフィン)銅テトラヒドロホレート	0.05	○	○	
実施例7	SB-7		Cr	S.O.54	Neozapon Orange251	0.05	△	○	
実施例8	SB-8			S.O.56	Neozapon Orange245	0.05	○	○	
実施例9	SB-9			S.O.62	Valifast Orange3209	0.05	○	○	
実施例10	SB-10			S.O.99	Neozapon Orange272	0.05	○	○	
実施例11	SB-11			S.R.8	Valifast Red 3311	0.05	◎	○	
実施例12	SB-12		Co	S.R.118	Neozapon RED471	0.05	◎	○	
実施例13	SB-13		Cr	S.R.122	Neozapon Rot 395	0.05	◎	○	
実施例14	SB-14			S.R.127	Neozapon Rosa478	0.05	○	○	
実施例15	SB-15			S.Y.21	Valifast Yellow3120	0.05	△	○	
実施例16	SB-16			S.Y.79	Orasol Yellow081	0.05	△	○	
実施例17	SB-17			S.Y.81	Orasol Yellow141	0.05	△	○	
実施例18	SB-18			S.Y.82	Valifast Yellow 4121	0.05	△	○	
実施例19	SB-19			SY.83	Savinyl Yellow RLSN	0.05	△	○	
実施例20	SB-20			SY.83:1	Savinyl Yellow RLS	0.05	△	○	
実施例21	SB-21			S.Y.62	Savinyl Yellow 2RLS	0.05	△	○	
実施例22	SB-22			S.R.91	Savinyl RED 3BLS	0.05	◎	○	
実施例23	SB-23			S.O.41	Savinyl Orange RLS	0.05	○	○	
実施例24	SB-24	ST-2		Cr	S.O.62	Valifast Orange3209	0.05	○	○
実施例25	SB-25	ST-3					0.05	△	○
実施例26	SB-26	ST-4	0.05				△	◎	
実施例27	SB-27	ST-5	0.05				△	○	
実施例28	SB-28	ST-6	0.05				○	◎	
実施例29	SB-29	ST-7	0.05				○	◎	
実施例30	SB-30	ST-8	0.05				○	◎	
実施例31	SB-31	ST-9	0.05				○	◎	
実施例32	SB-32	ST-10	0.05				△	○	
実施例33	SB-33	ST-11	0.05				△	○	
実施例34	SB-34	ST-12	0.05				△	○	
実施例35	SB-35	ST-13	0.05				△	○	
実施例36	SB-36	ST-1	S.O.41				KZ-1 (SO62/造塩化合物)	0.05	○
実施例37	SB-37			S.Y.21	KZ-2 (SO41/造塩化合物)	0.05		○	◎
実施例38	SB-38					KZ-3 (SY21/造塩化合物)		0.05	△
実施例39	SB-39		S.O.62	Valifast Orange3209	0.11	◎	○		
実施例40	SB-40				0.25	◎	○		
実施例41	SB-41				0.03	○	○		
実施例42	SB-42				0.013	△	○		
比較例1	SB-43	ST-1	なし			0	×	○	
比較例2	SB-44	B.V.10				0	×	×	
比較例3	SB-45	S.R.222				0	×	×	

10

20

30

【0314】

40

表4に示すように、本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、いずれも耐熱性に優れた高コントラスト比であった。本発明の色素単量体(A)と金属錯体化合物(B)と組み合わせることで高コントラスト化を達成している。

【0315】

<感光性着色組成物の製造>

[実施例43]

(赤色感光性着色組成物(RR-1))

下記の混合物(合計100部)を均一になるように攪拌混合した後、1.0μmのフィルタで濾過して、赤色感光性着色組成物(RR-1)を得た。

(色素単量体分散溶液/顔料分散体) (計62.5部)

50

色素単量体・分散溶液 (S B-1) : 37.5部
 P R 2 5 4・顔料分散体 (G P-1) : 25.0部
 アクリル樹脂溶液 1 : 7.5部
 光重合性単量体 (東亜合成社製「アロニックスM-402」) : 2.0部
 光重合開始剤 (B A S F社製「O X E-02」) : 1.5部
 メトキシプロピルアセテート : 26.5部

【0316】

[実施例44～84、比較例4]

(赤色感光性着色組成物 (R R-2～43))

色素単量体・分散溶液と顔料分散体を、表5に示す種類に変更した以外は、赤色感光性着色組成物 (R R-1) と同様にして赤色感光性着色組成物 (R-2～43) を得た。各感光性着色組成物においては、色素単量体分散溶液と顔料分散体の合計の62.5部の内訳を、それぞれの着色組成物の明度評価用の塗膜基板がC光源において $x=0.658$ 、 $y=0.325$ になるように、比率を調整し、赤色感光性着色組成物100部を調製した。

10

【0317】

[比較例8]

(赤色感光性着色組成物 (R R-44))

下記の混合物(合計100部)を均一になるように攪拌混合した後、 $1.0\mu\text{m}$ のフィルタで濾過して、赤色感光性着色組成物 (R R-44) を得た。

20

P R 2 5 4・顔料分散体 (G P-1) : 27.0部
 P R 1 7 7・顔料分散体 (G P-2) : 23.0部
 アクリル樹脂溶液 1 : 7.5部
 光重合性単量体 (東亜合成社製「アロニックスM-402」) : 2.0部
 光重合開始剤 (B A S F社製「O X E-02」) : 1.5部
 メトキシプロピルアセテート : 39.0部

【0318】

<感光性着色組成物の評価>

得られた赤色感光性着色組成物 (R R-1～44) を用いて、作製した赤色塗膜の明度の評価を下記方法で行った。表5に評価結果を示す。

30

【0319】

(明度評価)

感光性着色組成物 (R R-1～44) を、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 、 1.1mm 厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布し、 70°C で20分乾燥後、さらに 230°C で60分加熱して得られた基板の色度が、C光源において $x=0.658$ 、 $y=0.325$ になるような塗布基板を得た。得られた基板の明度 (Y) を顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「O S P-S P 200」) で測定した。評価基準は下記のとおりである。

◎ . . . 19.2以上
 ○ . . . 19.0以上19.2未満
 △ . . . 18.8以上19.0未満
 × . . . 18.8未満

40

【0320】

(コントラスト比評価)

感光性着色組成物 (R R-1～44) を、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 、 1.1mm 厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布し、次に 70°C で20分乾燥し、ついで 220°C で60分間加熱、放冷することで塗膜基板を作製した。得られた塗布基板のコントラスト比 (C R) を測定した。作製した塗膜基板は、 220°C での熱処理後で、C光源において $x=0.658$ 、 $y=0.325$ になるよう調整した。

コントラスト比は、下記基準に従って判定した。

◎ : 16000以上

50

○：14000以上～16000未満
 △：12000以上～14000未満
 ×：12000未満

【0321】

【表5】

表5	感光性着色組成物名	顔料分散体		色素単量体分散溶液名	色素単量体(A)名前	金属錯体化合物(B)			重量比(B)/(A)	感光性着色組成物評価	
		PR254	PR177			中心金属	C.I.	化合物名		明度	コントラスト比
実施例43	RR-1	GP-1	なし	SB-1	ST-1	Co	-	ビス(ヘキサフルオロアザトリゾロ)Co(Ⅱ)水和物	0.05	○	◎
実施例44	RR-2			Ni		-	ビス(ジブチルジアルキルアミン酸)Ni(Ⅱ)	0.05	△	○	
実施例45	RR-3			V		-	ビス(2,4-ヘンタジオート)V(Ⅳ)オキサイド	0.05	△	◎	
実施例46	RR-4			Mo		-	ビス(2,4-ヘンタジオート)Mo(Ⅵ)シオキサイト	0.05	△	◎	
実施例47	RR-5			Fe		-	シクロペンタジエン鉄ジカルボニルダイマー	0.05	△	◎	
実施例48	RR-6			Cu		-	ビス(トリフェニルホスフィン)銅テトラフェニルホレート	0.05	△	○	
実施例49	RR-7			Cr		S.O.54	Neozapon Orange251	0.05	○	△	
実施例50	RR-8					S.O.56	Neozapon Orange245	0.05	○	○	
実施例51	RR-9					S.O.62	Valifast Orange3209	0.05	○	○	
実施例52	RR-10					S.O.99	Neozapon Orange272	0.05	○	○	
実施例53	RR-11			Co		S.R.8	Valifast Red 3311	0.05	○	◎	
実施例54	RR-12					S.R.118	Neozapon RED471	0.05	△	◎	
実施例55	RR-13					S.R.122	Neozapon Rot 395	0.05	△	○	
実施例56	RR-14					S.R.127	Neozapon Rosa478	0.05	△	○	
実施例57	RR-15			ST-2	S.Y.21	Valifast Yellow3120	0.05	○	△		
実施例58	RR-16				S.Y.79	Orasol Yellow081	0.05	○	△		
実施例59	RR-17				S.Y.81	Orasol Yellow141	0.05	○	△		
実施例60	RR-18				S.Y.82	Valifast Yellow 4121	0.05	○	△		
実施例61	RR-19				S.Y.83	Savinyl Yellow RLSN	0.05	○	△		
実施例62	RR-20				S.Y.83.1	Savinyl Yellow RLS	0.05	○	△		
実施例63	RR-21				S.Y.62	Savinyl Yellow 2RLS	0.05	○	△		
実施例64	RR-22				S.R.91	Savinyl RED 3BLS	0.05	△	◎		
実施例65	RR-23				S.O.41	Savinyl Orange RLS	0.05	○	○		
実施例66	RR-24				Cr	Valifast Orange3209	0.05	○	○		
実施例67	RR-25			0.05			○	△			
実施例68	RR-26			0.05			○	△			
実施例69	RR-27			0.05			○	△			
実施例70	RR-28			0.05			○	○			
実施例71	RR-29			0.05			○	○			
実施例72	RR-30			0.05			○	○			
実施例73	RR-31			0.05			○	○			
実施例74	RR-32			0.05			○	△			
実施例75	RR-33			0.05			○	△			
実施例76	RR-34			0.05			△	△			
実施例77	RR-35			0.05			△	△			
実施例78	RR-36			ST-13		KZ-1 (SO62/造塩化合物)	0.05	◎	○		
実施例79	RR-37						S.O.41	KZ-2 (SO41/造塩化合物)	0.05	◎	○
実施例80	RR-38						S.Y.21	KZ-3 (SY21/造塩化合物)	0.05	◎	△
実施例81	RR-39			ST-1	Valifast Orange3209	S.O.62	0.11	○	◎		
実施例82	RR-40						0.25	△	◎		
実施例83	RR-41						0.03	◎	○		
実施例84	RR-42						0.013	◎	△		
比較例4	RR-43			GP-2	なし	なし	0	○	×		
比較例5	RR-44	0	×				◎				

【0322】

表5に示すように、本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、顔料系に比べ明度に優れた結果であった。また、色素単量体(A)と金属錯体化合物(B)を組み合わせることで

10

20

30

40

50

高コントラスト比を達成することができた。

【0323】

＜カラーフィルタの作製＞

本発明の赤色感光性着色組成物（RR-1）をスピンコート法により、予めブラックマトリックスが形成されているガラス基板に塗工した後、クリーンオープン中で、70℃で20分間プリバークした。次いで、この基板を室温に冷却した後、超高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して紫外線を露光した。

その後、この基板を23℃の0.2重量%の炭酸ナトリウム水溶液にて30秒間スプレー現像した後、イオン交換水で洗浄し、風乾した。さらに、クリーンオープン中で、230℃で30分間ポストバークを行い、基板上にストライプ状の着色画素層を形成した。

次に、緑色感光性着色組成物（RG-1）を使用し、赤色着色画素層と同様にして緑色着色画素層を形成し、さらに、青色感光性着色組成物（RB-1）を使用して赤色着色画素層と同様にして青色着色画素層を形成し、カラーフィルタ（CF-1）を得た。各着色画素層の形成膜厚はいずれも2.0μmであった。

【0324】

本発明の赤色着色組成物を使用したカラーフィルタは明度が高く、コントラスト比も優れた結果であり、本発明の効果が立証された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
C 0 9 B 11/28 (2006.01)	C 0 9 B 11/28		E	
C 0 9 B 1/32 (2006.01)	C 0 9 B 1/32			
C 0 9 B 1/26 (2006.01)	C 0 9 B 1/26			
C 0 9 B 45/16 (2006.01)	C 0 9 B 45/16		D	
C 0 9 B 45/20 (2006.01)	C 0 9 B 45/20			
C 0 7 F 15/06 (2006.01)	C 0 7 F 15/06			
C 0 7 F 15/04 (2006.01)	C 0 7 F 15/04			
C 0 7 F 11/00 (2006.01)	C 0 7 F 11/00		B	
C 0 7 F 1/08 (2006.01)	C 0 7 F 1/08		Z	
C 0 7 F 17/02 (2006.01)	C 0 7 F 17/02			
C 0 7 F 15/02 (2006.01)	C 0 7 F 15/02			
C 0 7 F 9/00 (2006.01)	C 0 7 F 9/00		A	

Fターム(参考) 2H125 AC21 AC31 AC36 AC74 AC75 AC76 AD06 AM22P AM23P AM25P
 AM32P AN39P AN42P AN66P AN80P AN94P BA01P BA16P BA17P CA17
 CB05 CC01 CC13
 2H148 BE13 BE14 BE16 BE22 BG02 BG11 BH03
 2H191 FA02Y FB02 FB04 FC10 FC13 LA22 LA40
 4H048 AA03 AB99 VA45 VB10
 4H050 AA03 AB99 WB13 WB21