

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6264903号
(P6264903)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.

F 1

H05B	33/12	(2006.01)	H05B	33/12	E
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14	A
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
C09B	69/02	(2006.01)	C09B	69/02	

請求項の数 14 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-14640 (P2014-14640)
 (22) 出願日 平成26年1月29日(2014.1.29)
 (65) 公開番号 特開2015-141835 (P2015-141835A)
 (43) 公開日 平成27年8月3日(2015.8.3)
 審査請求日 平成28年9月29日(2016.9.29)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキSCホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目2番1号
 (73) 特許権者 591183153
 トーヨーカラー株式会社
 東京都中央区京橋二丁目2番1号
 (72) 発明者 常川 美沙緒
 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 二井 洋文
 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 寺島 嘉孝
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置用青色着色組成物、カラーフィルタ、および有機EL表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

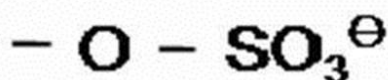
トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物(A)との造塩化合物を含む着色剤、バインダー樹脂、光重合性単量体、および光重合開始剤を含有する有機EL表示装置用青色着色組成物であって、

カウンタ化合物(A)が、一般式(1)で表される硫酸基を有する硫酸エステルもしくはその金属塩(a1)、または一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂(a2)であり、

一般式(1)で表される硫酸基を有する硫酸エステルもしくはその金属塩(a1)が、一般式(11)で表わされる化合物、または一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)であることを特徴とする有機EL表示装置用青色着色組成物。

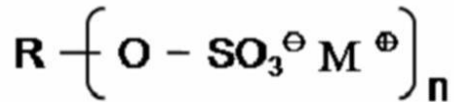
【化1】

一般式(1)



【化 2】

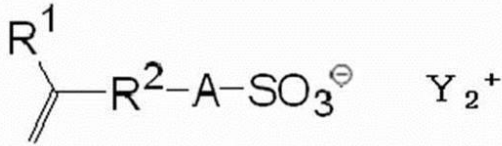
一般式 (11)



[一般式 (11) 中、R は、置換もしくは無置換のアルキル基、または、置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、M⁺ はそれぞれ独立に、水素イオン、または金属イオンを表す。n は、1 ~ 4 の整数を表す。]

【化 3】

一般式 (21)



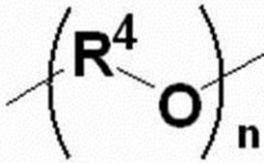
[一般式 (21) 中、R¹ は水素原子、またはメチル基を表す。

R² は、単結合または 2 価の連結基を表し、

A は一般式 (22) を表し、Y₂⁺ は無機または有機のカチオンを表す。]

【化 4】

一般式 (22)



[一般式 (22) 中、R⁴ は置換基を有しても良いアルキレン基を表し、n = 1 ~ 20 の整数である。]

【請求項 2】

少なくとも波長 430 nm ~ 485 nm の範囲と波長 560 nm ~ 620 nm の範囲とに発光強度が極大となるピーク波長 (λ₁)、(λ₂) を有し、波長 λ₁ における発光強度 I₁ と波長 λ₂ における発光強度 I₂ の比 (I₂ / I₁) が、0.4 以上 0.9 以下である発光スペクトルを有する白色有機 EL 光源を用いて測定された、着色膜の XYZ 表色系における色度座標が、x = 0.160、かつ y = 0.100 を満たす場合に、着色膜の膜厚が 3.5 μm 未満になることを特徴とする請求項 1 記載の有機 EL 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 3】

一般式 (1) で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂 (a2) が、一般式 (21) で表されるエチレン性不飽和単量体 (a1 - 1) と、その他のエチレン性不飽和単量体との共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機 EL 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 4】

バインダー樹脂が、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含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載の有機 EL 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 5】

さらに増感剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の有機 EL 表示装

10

20

30

40

50

置用青色着色組成物。

【請求項 6】

着色剤が、さらにキサンテン系色素を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の有機 E L 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 7】

キサンテン系色素が、キサンテン系酸性染料の造塩化合物およびキサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の有機 E L 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 8】

キサンテン系酸性染料が、C . I . アシッドレッド 5 2、C . I . アシッドレッド 8 7、C . I . アシッドレッド 9 2、C . I . アシッドレッド 2 8 9、および C . I . アシッドレッド 3 8 8 からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 表示装置用青色着色組成物。

10

【請求項 9】

着色剤が、さらに青色顔料を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 いずれか 1 項記載の有機 E L 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 10】

着色剤が、さらに紫色顔料を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項記載の有機 E L 表示装置用青色着色組成物。

【請求項 11】

20

少なくとも 1 つの赤色フィルタセグメント、少なくとも 1 つの緑色フィルタセグメントおよび少なくとも 1 つの青色フィルタセグメントを備える有機 E L 表示装置用カラーフィルタにおいて、少なくとも 1 つの青色フィルタセグメントが、請求項 1 ~ 10 いずれか 1 項記載の有機 E L 表示装置用青色着色組成物により形成されてなる有機 E L 表示装置用カラーフィルタ。

【請求項 12】

少なくとも波長 4 3 0 n m ~ 4 8 5 n m の範囲と波長 5 6 0 n m ~ 6 2 0 n m の範囲に発光強度が極大となるピーク波長 (λ_1)、(λ_2) を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比 (I_2 / I_1) が、0 . 4 以上 0 . 9 以下である分光特性をもつ白色有機 E L 光源を用いた場合に、着色膜の X Y Z 表色系における色度座標をそれぞれ (x_R, y_R)、(x_G, y_G)、(x_B, y_B) としたとき、これらの 3 点で囲まれる三角形の面積が、赤 (0 . 6 7 , 0 . 3 3)、緑 (0 . 2 1 , 0 . 7 1)、青 (0 . 1 4 , 0 . 0 8) により囲まれる面積に対して 7 5 % 以上であることを特徴とする請求項 11 に記載の有機 E L 表示装置用カラーフィルタ。

30

【請求項 13】

請求項 11 または 12 記載の有機 E L 表示装置用カラーフィルタと、白色有機 E L 光源とを具備することを特徴とする有機 E L 表示装置。

【請求項 14】

白色有機 E L 光源が、少なくとも波長 4 3 0 n m ~ 4 8 5 n m の範囲と波長 5 6 0 n m ~ 6 2 0 n m の範囲とに発光強度が極大となるピーク波長 (λ_1)、(λ_2) を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比 (I_2 / I_1) が、0 . 4 以上 0 . 9 以下である発光スペクトルを有することを特徴とする請求項 13 記載の有機 E L 表示装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白色発光有機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子 (以下、「有機 E L 素子」ということがある。) を用いたカラー表示装置に好ましく用いられる有機 E L 表示装置用青色着色組成物、カラーフィルタ、およびカラー表示装置に関する。なお、白色とは、擬似白色を含めた広い概念を意味する。

50

【背景技術】

【0002】

カラーフィルタを使用するカラー表示装置としては、たとえば(i)光源としてのバックライト、光シャッターとしての液晶、色調整機能(色変換機能、色分解機能、色補正機能など)を有するカラーフィルタの組み合わせからなる液晶表示装置、(ii)合成白色有機EL光源、色調整機能(色変換機能、色分解機能、色補正機能など)を有するカラーフィルタの組み合わせからなる有機EL表示装置などが挙げられる。

【0003】

現在フラットパネルディスプレイは(i)の液晶ディスプレイが主流となっており、低消費電力、省スペース等の利点から、パソコンのモニター、携帯電話のディスプレイや、ノート型パーソナルコンピューター、携帯情報端末等の様々な用途で使用され、また近年は、従来のブラウン管テレビに替わり液晶テレビの用途にも使用されている。液晶テレビの用途では、色再現性が重要視される。カラー液晶表示装置の色再現性は、赤、緑、青のフィルタセグメントから放射される光の色で決まり、それぞれのフィルタセグメントの色度点をそれぞれ(x_R, y_R)、(x_G, y_G)、(x_B, y_B)としたとき、 $x-y$ 色度図上のこれらの3点で囲まれる三角形の面積で評価され、アメリカNational Television System Committee(NTSC)により定められた標準方式の3原色、赤(0.67, 0.33)、緑(0.21, 0.71)、青(0.14, 0.08)により囲まれる面積に対する比(単位は%、以下NTSC比と略す。)として表現される。この値は、一般のノートパソコンで40~100%、パソコン用のモニターで50~100%、液晶テレビでは70%~100%となっている。

【0004】

(i)の液晶表示装置におけるバックライトとしては、冷陰極管タイプバックライト、無機材料を用いた発光ダイオードや有機EL素子を用いた、2波長ピークの擬似白色バックライトと3波長ピークのバックライトなどがある。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、VAモード、IPSモード等があり、中でもTN(ツイストネマチック)モード型液晶を用いるタイプが主流となっている。しかしながら、これら液晶表示装置においては、黒表示でもバックライトユニットは白表示と同じ発光をし続けているため、エネルギーの無駄が大きいという問題点を有している。

【0005】

(ii)の有機EL表示装置の合成白色光源としては、2波長ピークを有する光源や3波長ピークを有する光源および可視光領域に多数のピークを有するものがあり、各色に発光する有機EL材料を混ぜるか層状に重ねるなどして合成白色光を得ている。

【0006】

有機EL表示装置は、TFT(薄膜トランジスタ)などにより直接画素の光源をオン/オフコントロールすることが出来るため、指定画素の発光を消すことで黒表示を行うことが可能である。したがって、発光装置内に液晶表示装置において用いられる偏光板が不要となり、かつ液晶体によりコントロールを行う必要も無くなる。このため、表示装置における透過光の光量が増大するとともに、黒表示において発光装置を消すことにより、エネルギーの消費を大幅に減少させることができる。また真の暗闇の黒を再現することが可能となり、コントラスト比を大きくすることができる。このような液晶表示装置における問題点が解決された有機ELカラー表示装置として、例えばSONY社製「XEL-1」などの製品が既に上市されている。(例えば特許文献1参照)

【0007】

しかしながら、このような有機EL素子を用いた発光装置は、従来用いられている光源の発光スペクトルと発光スペクトルが異なっている。例えば従来の光源では420~430nm付近にピークを有しているが、有機EL素子を用いた光源では、材料の特性から420~430nm近辺にピークは無く、460nm付近にピークを有している。また有機

10

20

30

40

50

EL素子を用いた光源の発光スペクトルは、従来の光源と比較して全体的にブロードなピークを有しているため、460nm近辺のピークを過ぎた後においても、500nm付近まで従来の光源よりスペクトルが高くなっている。これらの理由から、有機EL素子を用いた光源を使用した表示装置に、現在使用されているカラーフィルタをそのまま用いることができないのが現状である。このため有機EL素子を用いた光源に使用できる、最適な色相や透過率特性を持つカラーフィルタ材料の選択、開発が必要となっている。

【0008】

このような光源を有する有機EL表示装置においても、液晶表示装置と同様、NTSC比を高くすることが求められる。NTSC比を大きくするためには、それぞれのフィルタセグメントの色純度を高くする必要があるが、色純度を高くすると光源の光の利用効率（明度Y値で表す。）が低くなるため、消費電力が多くなるという問題点がある。

10

【0009】

有機EL表示装置において、従来青色フィルタセグメントの形成に用いられる着色組成物には、一般に耐性および色調に優れたフタロシアニン顔料が用いられることが多い。このフタロシアニン顔料には、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、アルミニウム等の種々の中心金属を持つものが知られている。中でも、銅フタロシアニンは、最も色調が鮮明であることから、広く用いられているが、銅フタロシアニン以外の、メタルフリーフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、コバルトフタロシアニン等の異種金属フタロシアニンも実用化されている。また、フタロシアニン顔料は、型、型、型、型等の異なる結晶型を持ち、それぞれが鮮明で着色力も高いという優れた性質を持っていることから、カラーフィルタ用顔料として優れている。また従来のカラーフィルタにおいては、これらの銅フタロシアニン顔料をジオキサジン系顔料のC.I.ピグメントバイオレット23等と組み合わせることで、広い色表示領域を達成することができていた。

20

【0010】

近年、顔料で達成し得ない高明度化を実現するため、特許文献2のように、着色剤として染料を使用する技術が提案されている。しかし、例えば特許文献3に記載されているように、染料の特性として、顔料に比較して耐熱性・耐光性など堅牢性に劣る傾向がある。これまでも特許文献4、5のように解決が検討されているが、カラーフィルタ用として適応するために必要な耐溶剤性が劣り、部材として不適合となるなどの欠点があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2005-100921号公報

【特許文献2】特開平6-75375号公報

【特許文献3】特開平8-327811号公報

【特許文献4】特開2012-098522号公報

【特許文献5】特開2012-173399号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の着色組成物は、白色発光有機EL素子を光源として用いる有機EL表示装置において、高い明度と高純度という2つの特性が満足できるカラーフィルタの提供が可能である。また、高NTSC比といった有機EL表示装置用カラーフィルタとして要求される品質も達成可能なカラー表示装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記の諸問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、トリアリールメタン系塩基性染料と、アニオン部が一般式(1)で表される硫酸基である化合物との造塩化合物を含むことにより、白色発光有機EL素子を光源として用いる発光装置をバックライトとして用いる場合において、高い明度と広い色再現領域が可能となること見出し

50

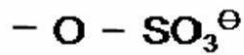
、この知見に基づいて本発明をなしたものである。

【0014】

すなわち、本発明は、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物(A)との造塩化合物を含む着色剤、バインダー樹脂、光重合性単量体、および光重合開始剤を含有する有機EL表示装置用青色着色組成物であって、前記カウンタ化合物(A)のアニオン部が、下記一般式(1)で表される硫酸基であることを特徴とする有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

【化1】

一般式(1)



10

【0015】

また、本発明は、少なくとも波長430nm~485nmの範囲と波長560nm~620nmの範囲とに発光強度が極大となるピーク波長(λ_1)、(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である発光スペクトルを有する白色有機EL光源を用いて測定された、着色膜のXYZ表色系における色度座標が、 $x=0.160$ 、かつ $y=0.100$ を満たす場合に、着色膜の膜厚が3.5 μ m未満になることを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

20

【0016】

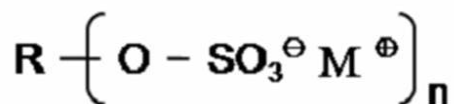
また、本発明は、カウンタ化合物(A)が、一般式(1)で表される硫酸基を有する硫酸エステルもしくはその金属塩(a1)、または一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂(a2)であることを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

【0017】

一般式(1)で表される硫酸基を有する硫酸エステルもしくはその金属塩(a1)が、一般式(11)で表わされる化合物であることを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

【化2】

一般式(11)



30

[一般式(11)中、Rは、置換もしくは無置換のアルキル基、または、置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、 M^+ はそれぞれ独立に、水素イオン、または金属イオンを表す。nは、1~4の整数を表す。]

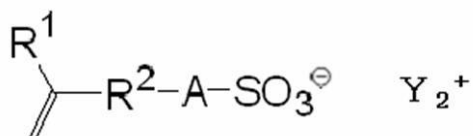
【0018】

また、本発明は、一般式(1)で表される硫酸基を有する硫酸エステルもしくはその金属塩(a1)が、一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)であることを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

40

【化3】

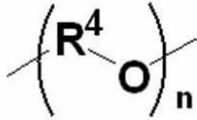
一般式(21)



50

[一般式(21)中、 R^1 は水素原子、またはメチル基を表す。
 R^2 は、単結合または2価の連結基を表し、
 A は一般式(22)を表し、 Y_2^+ は無機または有機のカチオンを表す。]
 【化4】

一般式(22)



10

[一般式(22)中、 R^4 は置換基を有しても良いアルキレン基を表し、 $n = 1 \sim 20$ の整数である。]

【0019】

また、本発明は、着色剤が、さらにキサンテン系色素を含有することを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

【0020】

また、本発明は、キサンテン系色素が、キサンテン系酸性染料の造塩化合物およびキサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

20

【0021】

また、本発明は、キサンテン系酸性染料が、C.I.アシッドレッド52、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289、およびC.I.アシッドレッド388からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

【0022】

また、本発明は、着色剤が、さらに青色顔料を含有することを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

30

【0023】

また、本発明は、着色剤が、さらに紫色顔料を含有することを特徴とする前記有機EL表示装置用青色着色組成物に関する。

【0024】

また、本発明は、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントおよび少なくとも1つの青色フィルタセグメントを備える有機EL表示装置用カラーフィルタにおいて、少なくとも1つの青色フィルタセグメントが、前記有機EL表示装置用青色着色組成物により形成されてなる有機EL表示装置用カラーフィルタに関する。

【0025】

また、本発明は、少なくとも波長430nm~485nmの範囲と波長560nm~620nmの範囲に発光強度が極大となるピーク波長(λ_1)、(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である分光特性をもつ白色有機EL光源を用いた場合に、着色膜のXYZ表色系における色度座標をそれぞれ(x_R, y_R)、(x_G, y_G)、(x_B, y_B)としたとき、これらの3点で囲まれる三角形の面積が、赤(0.67, 0.33)、緑(0.21, 0.71)、青(0.14, 0.08)により囲まれる面積に対して75%以上であることを特徴とする前記有機EL表示装置用カラーフィルタに関する。

40

【0026】

また、本発明は、前記有機EL表示装置用カラーフィルタと、白色有機EL光源とを具

50

備することを特徴とする有機 E L 表示装置に関する。

【 0 0 2 7 】

また、本発明は、白色有機 E L 光源が、少なくとも波長 4 3 0 n m ~ 4 8 5 n m の範囲と波長 5 6 0 n m ~ 6 2 0 n m の範囲とに発光強度が極大となるピーク波長 (λ_1)、(λ_2) を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比 (I_2 / I_1) が、0 . 4 以上 0 . 9 以下である発光スペクトルを有することを特徴とする前記有機 E L 表示装置に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 8 】

本発明の有機 E L 表示装置用青色着色組成物は、着色剤として、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物 (A) との造塩化合物を含み、カウンタ化合物 (A) のアニオン部が、下記一般式 (1) で表される硫酸基であることにより、白色発光有機 E L 素子を光源として用いる発光装置をバックライトとして用いる場合において、高い明度と広い色再現領域が可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

【 図 1 】 白色有機 E L 光源の発光スペクトルの一例である (E L - 1) 。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本願では、「(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。

【 0 0 3 1 】

< 青色着色組成物 >

まず、本発明の有機 E L 表示装置用青色着色組成物について説明する。

本発明の青色着色組成物は、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物 (A) との造塩化合物を含む着色剤、バインダー樹脂、光重合性単量体、および光重合開始剤を含有する有機 E L 表示装置用青色着色組成物であって、前記カウンタ化合物 (A) のアニオン部が、下記一般式 (1) で表される硫酸基であることを特徴とし、特に白色有機 E L 光源を具備するカラー表示装置のカラーフィルタに好ましく用いられる。

【 0 0 3 2 】

まず、青色着色組成物に用いられる着色剤、バインダー樹脂、光重合性単量体、光重合開始剤、必要に応じ用いられる溶剤、分散性向上剤、分散助剤などのその他の成分について順次説明する。

【 0 0 3 3 】

< 着色剤 >

本発明の着色組成物は、着色剤として、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物 (A) との造塩化合物を含み、カウンタ化合物 (A) のアニオン部が、下記一般式 (1) で表される硫酸基であることにより、有機溶剤への溶解性良好であり、耐熱性など堅牢性にも優れたものとなる。また、白色発光有機 E L 素子を光源として用いる発光装置をバックライトとして用いる場合において、高い明度と広い色再現領域が可能となる。

また、造塩化合物に加えて、さらにその他の着色剤としては、キサンテン系色素、青色

10

20

30

40

50

顔料、または紫色顔料を含むことができる。キサンテン系色素を含むことにより高い明度と広い色再現性が可能となる。青色顔料、紫色顔料を含むことにより、色度範囲を広げることが可能となり、耐性にも優れたものとすることができる。

【0034】

その他の着色剤を含有する場合、その他の着色剤の含有量は、造塩化合物100重量部に対し1～300重量部が好ましい。より好ましくは25～200重量部、さらに好ましくは50～100重量部である。その他の着色剤の添加量が1重量部以上、300重量部以下の場合、再現可能な色度領域が広がるために好ましい。

【0035】

《造塩化合物》

造塩化合物は、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物(A)とからなる造塩化合物である。このような造塩化合物において、カウンタ化合物(A)のアニオン部が、下記一般式(1)で表される硫酸基であることにより、耐熱性、耐光性が良好であり、さらに高明度なカラーフィルタとすることができる。

【0036】

このようなトリアリールメタン系塩基性染料とカウンタ化合物(A)は、水溶液、アルコール溶液中等に両者を溶解させることで反応し、造塩化合物を得ることができる。あるいは両者を加熱しながら熔融混練することで得ることも可能である。

【0037】

[トリアリールメタン系塩基性染料]

トリアリールメタン系塩基性染料は、中心の炭素に対してパラの位置にあるNH₂あるいはOH基が酸化によりキノン構造をとることによって発色するものである。

NH₂、OH基の数によって以下3つの型に分けられるが、中でもトリアミノアリールメタン系の塩基性染料の形態であることが良好な青色を発色する点で好ましいものである。

- a) ジアミノトリアリールメタン系塩基性染料
- b) トリアミノトリアリールメタン系塩基性染料
- c) OH基を有するロゾール酸系塩基性染料

トリアミノトリアリールメタン系塩基性染料、ジアミノトリアリールメタン系塩基性染料は色調が鮮明であり、他のものよりも日光堅牢性に優れ好ましいものである。

【0038】

ブルー系のトリアリールメタン系塩基性染料は、400～440nmにおいて高い透過率を持つ分光特性を有しているために、とくに青色フィルタセグメントの形成用に用いた場合に、高い明度とすることができるために好ましいものである。

【0039】

好ましいトリアリールメタン系塩基性染料の具体例としては、下記一般式(51)で表される化合物が挙げられるが、これに限定されない。

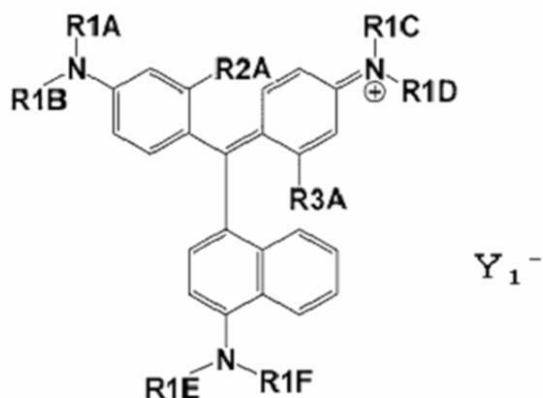
10

20

30

【化5】

一般式(51)



10

【0040】

一般式(51)中、R1A～R1Fは、それぞれ独立に、水素原子、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、または、置換もしくは無置換のアリール基を表す。

R2AおよびR3Aは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、または、エチル基を表す。

20

Y₁⁻は、カウンタ化合物と塩交換可能な有機、または無機のアニオンである。

【0041】

R1A～R1F、Rにおけるアルキル基としては、炭素数1から30の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基、または炭素数2から30であり1個以上のエステル結合(-COO-)および/またはエーテル結合(-O-)を含む直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基が挙げられる。炭素数1から30の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、トリフルオロメチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、tert-オクチル基、ネオペンチル基、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、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、4-デシルシクロヘキシル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

【0042】

炭素数2から30であり1個以上のエステル結合を含む直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、-CH₂-CH₂-CH₂-COO-CH₂-CH₃、-CH₂-CH(-CH₃)-CH₂-COO-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-CH₂-OCO-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-COO-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃、-(CH₂)₅-COO-(CH₂)₁₁-CH₃、-CH₂-CH₂-CH₂-CH(-COO-CH₂-CH₃)₂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

【0043】

また、炭素数2から30であり1個以上のエーテル結合を含む直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、-CH₂-O-CH₃、-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃、-(CH₂-CH₂-O)_n-CH₃(ここでnは1から8である)、-(CH₂-CH₂-CH₂-O)_m-CH₃(ここでmは1から5である)、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃、-CH₂-CH-(OCH₃)₂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。

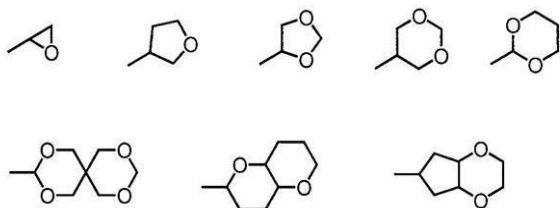
50

【0044】

炭素数2から30であり場合により1個以上のエーテル結合を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ができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

【化6】



10

【0046】

さらに、炭素数3から30であり1個以上のエステル結合(-COO-)およびエーテル結合(-O-)を含む直鎖状、分岐鎖状、アルキル基の具体例としては、 $-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0047】

R1A~R1F、Rにおけるアルケニル基としては、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等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0048】

R1A~R1Fにおけるアリール基としては、炭素数6~18を有する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-ピフェニル基、m-ピフェニル基、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-ペリレニル基等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

これらR1A~R1F、Rにおけるアルキル基、アルケニル基、および、R1A~R1Fにおけるアリール基は、置換基を有しても良い。そのような置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基が挙げられ、これらは前述したものと同義である。

40

【0050】

R2AおよびR3Aは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、または、エチル基を表す。

【0051】

トリアリールメタン色素のカチオンの位置は、安定な共鳴構造が取れる位置であればどこでも良く、アミン部分のいずれかの窒素部分でも、トリアリールメタンの中心炭素部分でも良い。

【0052】

Y_1^- は、本発明におけるカウンタ化合物と塩交換可能な有機、または無機のアニオン

50

である。

通常ハロゲンであることが好ましく、塩素等であって、アニオン部が一般式(1)で表される硫酸基以外のものである。

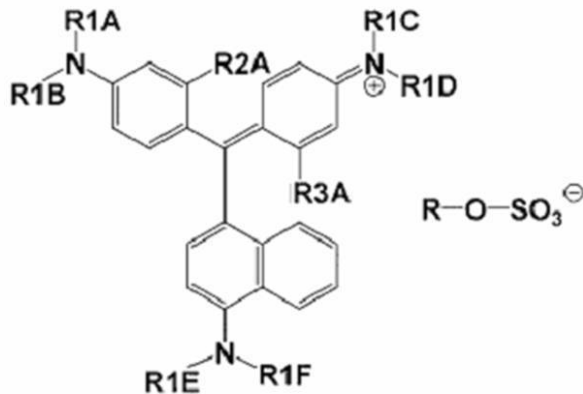
【0053】

例えば一般式(52)で示されるトリアリールメタン色素は対応するトリアリールメタン塩基性染料と特定の硫酸ナトリウム塩やカリウム塩、アンモニウム塩等とを塩交換することで得ることができる。

【0054】

【化7】

一般式(52)

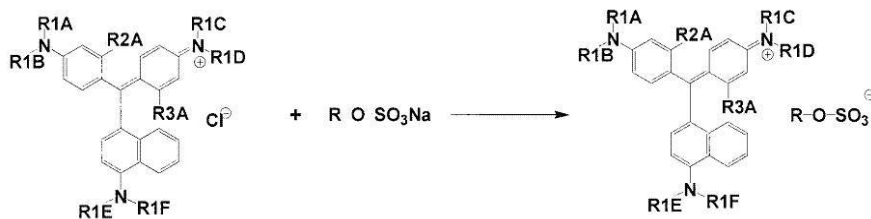


10

20

【0055】

【化8】



30

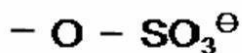
【0056】

[カウンタ化合物(A)]

本発明において、アニオン成分としてのカウンタ化合物は、アニオン部が、下記一般式(1)で表される硫酸基を有していれば、制限はない。このような特定の硫酸基を有していることにより、有機溶剤への溶解性良好であり、耐熱性に優れたものとすることができる。また、白色発光有機EL素子を光源として用いる発光装置をバックライトとして用いる場合において、高い明度と広い色再現領域が可能となる。

【化9】

一般式(1)



40

【0057】

このような、アニオン部が、一般式(1)で表される硫酸基を有するカウンタ化合物(A)の中でも、硫酸エステル、もしくはその金属塩(a1)、または一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂(a2)であることが耐性に優れるために好ましい。

また、硫酸エステル、もしくはその金属塩の中でも、一般式(11)、または一般式(12)で表わされる脂肪族硫酸が好ましく、より好ましくは、一般式(11)で表わされる脂肪族硫酸、または一般式(21)に示すエチレン性不飽和単量体(a1-1)である

50

。

【0058】

本発明において規定する分子量、平均分子量は、原子量から換算した理論値で表したものである。また少数第1位を有効数字として計算し、算出された数値を四捨五入し、少数を除外した。

またカウンタ化合物をナトリウム塩などの金属塩として用いた場合は、例えばNaをHに置き換えた上で分子量を考慮するものとする。

【0059】

(硫酸エステル、もしくはその金属塩(a1))

一般式(1)で表される硫酸基を有する化合物の中でも、色相、耐熱性、耐溶剤性の観点から、硫酸エステル、もしくはその金属塩が好ましい。また、アンモニウム塩などの塩であっても良い。

なかでも、一般式(11)、または一般式(12)で表わされる硫酸エステル、もしくはその金属塩が好ましい。

一般式(11)、または一般式(12)で表わされる脂肪族硫酸、もしくは芳香族硫酸、すなわち脂肪族硫酸エステルもしくは芳香族硫酸エステルが色再現性に優れるために好ましい。また、後述の一般式(21)に示すエチレン性不飽和単量体(a1-1)で表される硫酸基を有するエチレン性不飽和単量体も、耐熱性、耐溶剤性の点で好適に用いることができる。

【0060】

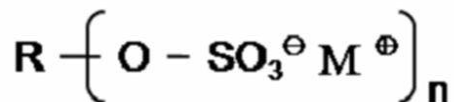
硫酸エステル、もしくはその金属塩の場合、好ましいカウンタ化合物の分子量の範囲は、200~750であり、より好ましい分子量の範囲は、200~400の範囲である。さらにより好ましくは、250~400の範囲である。分子量をこの範囲にすることで、耐性と着色力においてバランスのとれた着色剤とすることができ好ましいものである。

【0061】

{一般式(11)、または一般式(12)で表わされる硫酸エステル、もしくはその金属塩}

【化10】

一般式(11)



[一般式(11)中、Rは、置換もしくは無置換のアルキル基、または、置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、M⁺は、水素イオン、または金属イオンを表す。nは、1~4の整数を表す。]

【0062】

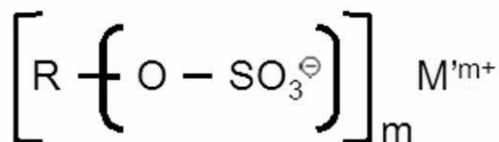
Mとして具体的には、水素原子、アルカリ金属等が挙げられる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。

また、nが2以上である場合には、Mは同じであっても、異なっても良い。

【0063】

【化11】

一般式(12)



10

20

30

40

50

[一般式(12)中、Rは、置換もしくは無置換のアルキル基、または、置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、 M'^{m+} は金属イオンを表す。mは、2~4の整数を表す。]

【0064】

M' として具体的には、アルカリ土類金属、遷移金属等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられ、遷移金属としては、マンガン、銅等が挙げられる。

【0065】

Rにおける置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素数1から30の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基、または炭素数2から30であり1個以上のエステル結合(-COO-)および/またはエーテル結合(-O-)を含む直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基が挙げられる。

10

【0066】

炭素数1から30の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシル基、tert-オクチル基、4-デシルシクロヘキシル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。

【0067】

炭素数2から30であり1個以上のエステル結合を含む直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、 $-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COO-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-OCO-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 、 $-(CH_2)_5-COO-(CH_2)_{11}-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_3)_2$ 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。

20

【0068】

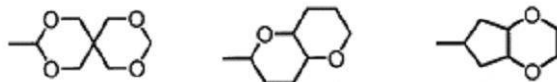
また、炭素数2から30であり1個以上のエーテル結合を含む直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、 $-(CH_2-CH_2-O)_t-CH_3$ (ここでtは3から8である)、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_p-CH_3$ (ここでpは2から5である)、等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0069】

炭素数2から30であり場合により1個以上のエーテル結合を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。

【化12】



【0070】

さらに、炭素数3から30であり1個以上のエステル結合(-COO-)およびエーテル結合(-O-)を含む直鎖状、分岐鎖状、アルキル基の具体例としては、 $-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 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

【0071】

Rにおける置換もしくは無置換のアルケニル基としては、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、1-オクテニル基、2-オク

50

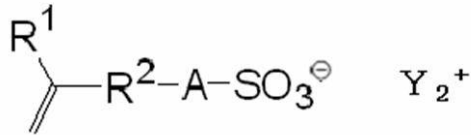
テニル基、3 - オクテニル基、4 - オクテニル基、5 - オクテニル基、6 - オクテニル基、7 - オクテニル基、等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

{一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)}
 一般式(1)で表される硫酸基を有するエチレン性不飽和単量体として、下記一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)を用いることが、明度および耐性の面で好ましい。

【化13】

一般式(21)

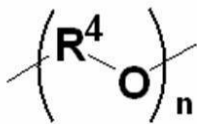


10

[一般式(21)中、R¹は水素原子、またはメチル基を表す。
 R²は、単結合または2価の連結基を表し、
 Aは一般式(22)を表し、Y₂⁺は無機または有機のカチオンを表す。]

【化14】

一般式(22)



20

[一般式(22)中、R⁴は置換基を有しても良いアルキレン基を表し、n = 1 ~ 20の整数である。]

【0073】

一般式(21)中のR²としては、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいオキシアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、-CH₂-O-CH₂CH(R³)O-、-CONH-R⁵-、-R⁶-O-又は、-COO-R⁵-を表し、R³は炭素数1~30の1価のアルキル基を表し、R⁵は単結合、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいオキシアルキレン基、-A-R⁶-CH₂-R⁶-、又は、置換基を有してもよいアリーレン基、R⁶は置換基を有してもよいアリーレン基を表す。

30

【0074】

一般式(21)中、R²の置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、または、オクタメチレン基等；

40

一般式(21)中、R²の置換基を有してもよいオキシアルキレン基の具体例としては、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシヘキサメチレン基、または、オキシオクタメチレン基等；

一般式(21)中、R²の置換基を有してもよいアリーレン基の具体例としては、フェニル基、ノニルフェニル基、または、パラクミルフェニル基等；

一般式(21)中、R³の炭素数1~30の1価のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、または、ドデシル基等；

が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

【0075】

R³の炭素数1～30の1価のアルキル基としては、炭素数1～18の1価のアルキル基が好ましく、炭素数8～18の1価のアルキル基が好ましい。理由としては、炭素数の少ないアルキル基の場合は耐熱性に悪影響を与える。また炭素数が大きいアルキル基の場合は、樹脂や染料造塩物を作成する際の溶解性に悪影響を及ぼすことが懸念される。

【0076】

一般式(21)中、R⁵の置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいオキシアリレン基、置換基を有してもよいアリーレン基としては、一般式(21)中のR²で説明したアルキレン基、オキシアリレン基、アリーレン基が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0077】

一般式(21)中、R⁶の置換基を有してもよいアリーレン基としては、一般式(21)中、R²で説明したアリーレン基が挙げられるがこれらに限定されない。

【0078】

一般式(21)中のR²としては、その中でも、炭素数8～18の長鎖アルキル基の分岐を有する、 $-CH_2-O-CH_2-CH(R^3)O-$ が、重合性、入手性、耐熱性の理由から好ましい。

【0079】

一般式(21)中、Aは一般式(22)を表す。

本願発明のエチレン性不飽和単量体(a1-1)は、スルホ基(SO₃)の隣のAが、一般式(22)で示されるアルキレンオキサイドであり、硫酸基を有することを特徴とする。通常、カルボン酸基やスルホン酸基を有する樹脂が使用されるが、本発明者らはカルボキシ基やスルホン酸基よりも酸性度の強い硫酸基を有する樹脂が、カルボキシル基やスルホン酸基よりも、特に塩基性染料との強い相互作用によって塩形成し、着色組成物の耐熱性を向上するものと考え、本発明に至った。

20

【0080】

一般式(22)中、R⁴の置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、一般式(1)中のR³で説明したアルキレン基が挙げられる。当該アルキレン基の炭素数としては、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～5がより好ましく、炭素数2または3が特に好ましい。

30

【0081】

また、一般式(22)中のnは1～20の整数であり、nが2～15の整数であることが好ましく、nが5～10の整数であることがより好ましい。

【0082】

当該エチレン性不飽和単量体を構成する一般式(21)中におけるY₂⁺の成分は、無機または有機のカチオンを表し、公知のものが制限なく採用できる。Y₂として具体的には、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物等が挙げられる。その際、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウムであり、アルカリ土類金属は、カルシウム、マグネシウムであることが好ましい。また、アンモニウム化合物とは、NH₄⁺または、そのHを炭化水素基などで置換した化合物のことである。

40

【0083】

一般式(21)で示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)としては、市販されているものであってもよいし、適宜合成したものであってもよく、

具体例としては、

第一工業製薬社製市販品の、アクアロンKH-10、KH-1025、若しくは、KH-05等のポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸アンモニウム；

HS-10、HS-1025、BC-10、BC-20等のポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム；

三洋化成工業社製市販品の、エレミノールRS-3000等のポリオキシアリレン硫酸

50

ナトリウムメタクリレート；

日本乳化剤社製市販品の、アントックスMS-60等のビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0084】

これら一般式(21)に示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、アクアロンKH-10、KH-05を好ましく用いることができる。

【0085】

(一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂(a2))

一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂としては、少なくとも1つの一般式(21)で表される硫酸基を含有するモノマーを単量体成分として得られる共重合体が好ましく、少なくとも1つの硫酸基を含有するモノマーを単量体成分として得られる共重合体がより好ましい。

10

【0086】

本発明の造塩化合物を含有するカラーフィルタ用着色組成物を調製し、カラーフィルタとしての特性を発現させる場合は、カラーフィルタ用着色組成物を構成するバインダー樹脂と同種の樹脂を使用することが望ましい。バインダー樹脂はビニル樹脂が好ましく用いられることから、造塩化合物を得るための樹脂として、ビニル樹脂が最も好ましい。

【0087】

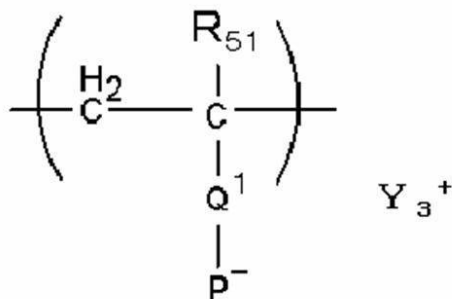
また、本発明の一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂としては、下記一般式(51)で表される構造単位を含むビニル系樹脂が好ましく、中でもアクリル系樹脂が好ましく用いられる。

20

【0088】

【化15】

一般式(51)



30

【0089】

[一般式(51)中、R₅₁は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。

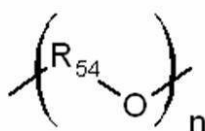
Q¹は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のオキシアリレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または、-R₅₂-A₁-を表し、

40

A₁は一般式(52)を表し、

【化16】

一般式(52)



[一般式(52)中、R₅₄は置換基を有しても良いアルキレン基を表し、n=1~20

50

の整数である。]

R_{52} 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オキシアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}(\text{R}_{53})\text{O} -$ 、 $-\text{CONH} - \text{R}_{55} -$ 、 $-\text{COO} - \text{R}_{55} -$ 、 $-\text{R}_{56} - \text{O} -$ を表し、 R_{53} は、炭素数 1 ~ 30 の 1 価のアルキル基を表し、 R_{55} は単結合、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いオキシアルキレン基、 $\text{A}_1 - \text{R}_{56} - \text{CH}_2 - \text{R}_{56} -$ 、又は、置換基を有しても良いアリーレン基を表し、 R_{56} は置換基を有しても良いアリーレン基を表し、 P^- は、 $-\text{SO}_3^-$ を表す。 Y_3^+ は無機または有機のカチオンを表す。]

【0090】

一般式(51)中、 R_{51} は水素原子、または置換若しくは無置換のアルキル基を表す。10
 R_1 におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が特に好ましい。

【0091】

R_{51} で表されるアルキル基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、水酸基、アルコキシル基等が挙げられる。上記の中でも、 R_{51} としては、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【0092】

一般式(51)中、アクリル部位と P^- を連結する Q^1 の成分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オキシアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、または、 $-\text{R}_{52} - \text{A}_1 -$ を表す。 20

【0093】

一般式(51)中、 Q_1 の置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいオキシアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基としては、一般式(21)中の R^2 で説明したアルキレン基、オキシアルキレン基、アリーレン基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0094】

R_{52} 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オキシアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}(\text{R}_{53})\text{O} -$ 、 $-\text{CONH} - \text{R}_{55} -$ 、 $-\text{COO} - \text{R}_{55} -$ 、 $-\text{R}_{56} - \text{O} -$ を表し、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、または環状アルキレン基のいずれかでもよい。中でも、重合性、入手性の理由から、 $-\text{CONH} - \text{R}_{55} -$ 、 $-\text{COO} - \text{R}_{55} -$ 、または、炭素数 8 ~ 18 の長鎖アルキル基を有する $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}(\text{R}_{53})\text{O} -$ であることが好ましい。 30

【0095】

一般式(51)中の R_{52} の置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、前述の一般式(21)中の R_2 における置換基を有してもよいアルキレン基が挙げられるがこれらに限定されない。

【0096】

一般式(51)中の R_{53} の炭素数 1 ~ 30 の 1 価のアルキル基としては、前述の R_3 で示した炭素数 1 ~ 30 の 1 価のアルキル基と同義である。炭素数 1 ~ 18 の 1 価のアルキル基が好ましく、炭素数 8 ~ 18 の 1 価のアルキル基が好ましい。理由としては、炭素数の少ないアルキル基の場合は耐熱性に悪影響を与える。また炭素数が大きいアルキル基の場合は、樹脂や染料造塩物を作成する際の溶解性に悪影響を及ぼすことが懸念される。 40

【0097】

一般式(52)中の R_{54} の置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、前述の一般式(22)中の R_4 における置換基を有してもよいアルキレン基が挙げられる。当該アルキレン基の炭素数としては、炭素数 1 ~ 10 が好ましく、炭素数 1 ~ 5 がより好ましく、炭素数 2 または 3 が特に好ましい。

【0098】

また、一般式(52)中のnは1~20の整数であり、nが2~15の整数であることが好ましく、nが5~10の整数であることがより好ましい。

【0099】

一般式(51)中、 R_{55} の置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいオキシアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基としては、一般式(21)中の R_2 で説明したアルキレン基、オキシアルキレン基、アリーレン基が挙げられるが、これらに限定されない

【0100】

一般式(51)中、 R_{56} の置換基を有してもよいアリーレン基としては、一般式(21)中の R_2 で説明したアリーレン基が挙げられるが、これらに限定されない

10

【0101】

一般式(51)中の R_{52} としては、その中でも、炭素数8~18の長鎖アルキル基の分岐を有する、 $CH_2-O-CH_2CH(R_{53})O-$ が、重合性、入手性、耐熱性の理由から好ましい。

【0102】

一般式(51)中、 A_1 は一般式(52)を表す。

【0103】

一般式(52)中、 R_{54} の置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、一般式(21)中の R_3 で説明したアルキレン基が挙げられる。

20

【0104】

当該樹脂を構成する一般式(51)中における Y_3^+ の成分は、無機または有機のカチオンを表し、公知のものが制限なく採用できる。 Y_3 として具体的には、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム化合物等が挙げられる。その際、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウムであり、アルカリ土類金属は、カルシウム、マグネシウムであることが好ましい。また、アンモニウム化合物とは、 NH_4^+ または、そのHを炭化水素基などで置換した化合物のことである。

【0105】

本発明の好ましい様態である下記一般式(51)で表される構造単位を含むビニル系樹脂を得るには、前述した一般式(21)に示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分とし、その他のエチレン性不飽和単量体と共重合する方法が挙げられる。

30

【0106】

{一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)}

一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)は、一般式(1)で表される硫酸基を有するエチレン性不飽和単量体において説明したものと同様のものを用いることができる。

【0107】

{その他のエチレン性不飽和単量体}

その他のエチレン性不飽和単量体としては、上記一般式(21)に示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)とラジカル重合可能なものであれば特に限定されず、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、

40

【0108】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシ

ル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)ア

50

クリレート、又はイソステアリル(メタ)アクリレート等の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレート類；

【0109】

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ターシャリブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、又はイソボルニル(メタ)アクリレート等の環状アルキル(メタ)アクリレート類；

【0110】

トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、又はテトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のフルオロアルキル(メタ)アクリレート類；

(メタ)アクリロキシ変性ポリジメチルシロキサン(シリコンマクロマー)類；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、又は3-メチル-3-オキセタニル(メタ)アクリレート等の複素環を有する(メタ)アクリレート類；

【0111】

ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、パラクミルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、又はノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の芳香族環を有する(メタ)アクリレート類；

【0112】

(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルヘキサヒドロフタレート、エチレンオキサイド変性コハク酸(メタ)アクリレート、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、又は α -カルボキシポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等のカルボキシル基を有する(メタ)アクリレート類；

【0113】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の例としては、特に限定されないが、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシビニルベンゼン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートまたはこれらモノマーのカプロラクトン付加物(不可モル数は1~5)等の水酸基を有する(メタ)アクリレート類；

【0114】

メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 n -ブトキシエチル(メタ)アクリレート、 n -ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のエーテル基を有する(メタ)アクリレート類；

【0115】

10

20

30

40

50

3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - メチルオキシタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - メチルオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - エチルオキシタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - エチルオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - ブチルオキシタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - ブチルオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - ヘキシルオキシタン及び3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - ヘキシルオキシタン等のオキシタニル基を有する(メタ)アクリレート類；

【0116】

スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸ビニル、又は(メタ)アクリル酸アリル等のビニル類；

(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチル(メタ)アクリルアミド、N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、又はアクリロイルモルホリン等のN置換型(メタ)アクリルアミド類；

N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、又はN, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート類；

(メタ)アクリロニトリル等のニトリル類；

1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチルピペリジル(メタ)アクリレートや2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジル(メタ)アクリレート等のヒンダードアミン骨格を有する酸化防止ユニット含有(メタ)アクリレート類；

あるいは、これらの混合物があげられる。

【0117】

また、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、又はイソブチルビニルエーテル等のエーテル基を有するビニルエーテル類も、単量体(a1 - 1)と共重合させることができる。

【0118】

その他のエチレン性不飽和単量体としては一般式(21)に示す単量体との重合性や着色組成物の耐熱性の観点から熱架橋性官能基やアルキル基を有するものが好ましい。

【0119】

熱架橋性官能基としては、好適な構造としては特に限定されないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸無水物、1級または2級アミノ基、イミノ基、オキシタニル基、ターシャリブチル基、エポキシ基、メルカプト基、イソシアネート基、アリル基、(メタ)アクリル、グリシジル基等を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられる。中でもカラーフィルタ用着色組成物という用途における保存安定性や他の材料との反応性の観点から、水酸基、カルボキシル基、オキシタニル基、ターシャリブチル基、イソシアネート基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、グリシジル基が好ましく、特に水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基が好ましい。

【0120】

用いることのできるエチレン性不飽和単量体としては、熱架橋性官能基を有するものが耐熱性の観点から好ましい。好適な構造としては特に限定されないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸無水物、1級または2級アミノ基、イミノ基、オキシタニル基、ターシャリブチル基、エポキシ基、メルカプト基、イソシアネート基、アリル基、(メタ)アクリル、グリシジル基等を有するエチレン性不飽和単量体が挙げられる。中でもカラーフィルタ用着色組成物という用途における保存安定性や他の材料との反応性の観点から、水酸基、カルボキシル基、オキシタニル基、ターシャリブチル基、イソシアネート基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、グリシジル基が好ましく、特に水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基が好ましい。

【0121】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体のなかでも、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが耐熱性の観点から最も好ましい。

【 0 1 2 2 】

オキセタニル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - メチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - メチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - エチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - エチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - ブチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - ブチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) 3 - ヘキシルオキセタン及び3 - (メタクリロイルオキシメチル) 3 - ヘキシルオキセタンなどが挙げられる。

【 0 1 2 3 】

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、例えば、2 - イソシアネートエチルメタクリレート、2 - イソシアネートエチルアクリレート、4 - イソシアネートブチルメタクリレート、4 - イソシアネートブチルアクリレートなどが挙げられる。

10

【 0 1 2 4 】

本発明におけるイソシアネート基としては、ブロックイソシアネート基も含まれ、好ましく使用することができる。ブロックイソシアネート基とは、通常の条件では、イソシアネート基を他の官能基で保護することにより該イソシアネート基の反応性を抑える一方で、加熱により脱保護し、活性なイソシアネート基を再生させることができるイソシアネートブロック体のことを示す。

【 0 1 2 5 】

このようなブロックイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の市販品としては、例えば、2 - [(3 , 5 - ジメチルピラゾリル) カルボキシアミノ] エチルメタクリレート (カレンズ M O I - B P , 昭和電工製) ; メタクリル酸 2 - (0 - [1 ' メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル (カレンズ M O I - B M , 昭和電工製) などが挙げられる。

20

【 0 1 2 6 】

グリシジル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、グリシジル (メタ) アクリレート基などが挙げられる。

【 0 1 2 7 】

アルキル基として好適な構造としては特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、2エチルヘキシル基、ラウリル基、ドデシル基、またはイソステアリル基が好ましく、エチレン性不飽和単量体としては、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレートが好ましい。

30

【 0 1 2 8 】

本発明に好適なエチレン性不飽和単量体 (a 1 - 1) を含むエチレン性不飽和単量体を共重合してなる樹脂を得る方法としては、フリーラジカル重合、及びリピングラジカル重合等、公知の方法が使用できる。

【 0 1 2 9 】

フリーラジカル重合法の場合は、重合開始剤を使用するのが好ましい。重合開始剤としては例えば、アゾ系化合物及び有機過酸化物を用いることができる。アゾ系化合物の例としては、2 , 2 ' - アゾビスイソプロピロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピロニトリル) 、 1 , 1 ' - アゾビス (シクロヘキサン 1 - カルボニトリル) 、 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルパレロニトリル) 、 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチル - 4 - メトキシパレロニトリル) 、 ジメチル 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 、 4 , 4 ' - アゾビス (4 - シアノバレリク酸) 、 2 , 2 ' - アゾビス (2 - ヒドロキシメチルプロピオニトリル) 、 または 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 等が挙げられる。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、t - ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ (2 - エトキシエチル) パ

40

50

ーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、またはジアセチルパーオキシド等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で、若しくは2種類以上組み合わせて用いることができる。反応温度は好ましくは40~150、より好ましくは50~110、反応時間は好ましくは3~30時間、より好ましくは5~20時間である。

【0130】

リビングラジカル重合法は一般的なラジカル重合に起こる副反応が抑制され、更には、重合の成長が均一に起こる為、容易にブロックポリマーや分子量の揃った樹脂を合成できる。

10

【0131】

中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法は、広範囲の単量体に適応できる点、既存の設備に適応可能な重合温度を採用できる点で好ましい。原子移動ラジカル重合法は、下記の参考文献1~8等に記載された方法で行うことができる。

【0132】

(参考文献1) Fukudaら、Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 329

(参考文献2) Matyjaszewskiら、Chem. Rev. 2001, 101, 2921

(参考文献3) Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614

20

(参考文献4) Macromolecules 1995, 28, 7901, Science, 1996, 272, 866

(参考文献5) WO96/030421

(参考文献6) WO97/018247

(参考文献7) 特開平9-208616号公報

(参考文献8) 特開平8-41117号公報

【0133】

上記重合には有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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、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エチルエーテルアセテート、またはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が用いられる。これらの重合溶媒は、2種類以上混合して用いてもよい。

30

【0134】

本発明に好適な、上記一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)は全エチレン性不飽和単量体の重量を基準として10重量%~95重量%が好ましく、より好ましくは20重量%~60重量%である。

40

【0135】

一般式(21)で表されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)の重量が、10重量%より少ないと、造塩反応が起こるカチオン性染料の割合が低くなる。そのため、未造塩のカチオン性染料が多くなり、その結果、溶剤溶解性も低くなり異物の析出といった現象が起こるため好ましくない。また、異物の析出を防止するためには、レジスト材中の溶剤量を多くする必要はあるが、そうすると塗工性が著しく悪化するため好ましくない。一方95重量%より多くなると、一般式(21)で示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)を含むエチレン性不飽和単量体をラジカル重合してなる樹脂に造塩されるカチオン染料の量が多くなりすぎてしまうため、耐熱性が悪化するため好ましくない。

50

【0136】

本発明に使用される一般式(21)で示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)を含むエチレン性不飽和単量体をラジカル重合してなる樹脂の分子量は、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1,000~500,000であることが好ましく、3,000~15,000であることがより好ましい。

【0137】

また、本発明に好適な一般式(21)で示されるエチレン性不飽和単量体(a1-1)を含むエチレン性不飽和単量体をラジカル重合してなる樹脂は、有機溶剤との混合溶液を使用してもよい。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)、ジオキサソ、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である。また、カラーフィルタ用着色組成物に広く使用される溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等に溶解する特性を有していてもよい。

【0138】

[造塩]

これらの塩基性染料とカウンタ化合物との造塩化合物は従来知られている方法により合成することができる。特開2003-215850号公報などに具体的な手法が開示されている。

一例をあげると、トリアリルメタン系塩基性染料を水に溶解した後、硫酸エステルや(硫酸エステルのナトリウム塩)溶液を添加、攪拌しながら造塩化処理を行えばよい。ここでトリアリルメタン系塩基性染料中のアミノ基(-NH₂)の部分と硫酸エステルの硫酸基(-O-SO₃)の部分とが結合した造塩化合物が得られる。

ここで硫酸エステルは造塩処理を行う前に、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液に溶解させ、硫酸ナトリウムの形態(-O-SO₃Na)として用いることもできる。また本発明においては、硫酸基(-O-SO₃H)と硫酸ナトリウムである官能基(-SO₃Na)も同義である。

【0139】

[酸基を有する樹脂]

本発明に用いる造塩化合物は、さらにカルボキシル基のごとき酸基を有する樹脂(ロジン変性マレイン酸樹脂(ロジン変性フマル酸樹脂も同義))や、ロジンエステル、ポリエステル樹脂、酸価を有するスチレンアクリル共重合体等を添加することで、バインダ樹脂中への相溶性、分散性、また溶剤への分散性が大幅に改善される。その結果着色剤として、発色性、耐熱性、耐光性がさらに優れたものとなる。ここで酸基とはカルボキシル基(-COOH)、スルホン基(-SO₃H)が好ましいものである。

【0140】

また酸基を有する樹脂の重量平均分子量は、400~12000の範囲のものを用いる

ことが好ましい。より好ましくは400～6000、特に好ましくは、400～2000の範囲である。この範囲のものを用いることで、造塩化合物との相溶性が良好となり、着色剤としてバインダ樹脂中への分散が良好になる。

またここで酸基を有する樹脂の重量平均分子量の測定は以下の条件にて行った。

検体にテトラヒドロフラン（THF）を加え12時間放置後、検体のTHF溶液を濾過し、濾液中に溶解している検体の分子量を測定した。測定はゲル・パ・ミエーション・クロマトグラフィ（GPC）法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から分子量を計算した。

GPC装置：東ソ - （株）製 HLC - 8120GPC

カラム：東ソ - （株）製 TSK Guardcolumn

SuperH - HT/TK - GEL/SuperHM - M の3連結

流速：1.0ml/min（THF）

【0141】

酸基を有する樹脂は、中でもロジン変性マレイン酸樹脂を用いることが好ましい。ロジン変性マレイン酸樹脂は、酸を有する極性基の部分と無極性のロジン骨格の部分とを有する。この酸を有する極性基の部分が、未反応のアビエチン酸由来のカルボキシル基およびマレイン酸のカルボキシル基の部分であり、バインダ樹脂の極性基の部分と反応、相溶する。また、無極性のロジン骨格の部分が、バインダ樹脂の非極性部と相溶する。

またロジン変性マレイン酸樹脂の酸成分と塩基性染料（造塩化合物中の未反応の塩基性染料）のアミノ基の部分との反応も起こることの効果も大きいものである。

【0142】

酸基を有する樹脂の酸価は、100～300mg KOH/gの範囲であることが好ましい。酸価が100mg KOH/gよりも小さいと造塩化合物との相溶性が悪くなってしまう。また酸価が300mg KOH/gよりも大きいと後述するアルカリ現像型着色レジストとして用いる場合に、現像性不良となってしまうので好ましくない。

なお、ここで酸価とはJIS K - 0070の方法により測定された値である。

【0143】

本発明に用いる造塩化合物に酸基を有する樹脂を添加、混合する場合は以下の方法で得ることができる。

（1）酸基を有する樹脂に可溶性溶媒中に溶解させた上で造塩化合物を添加して溶液中で混合する方法、（2）混練機等を用いて酸基を有する樹脂を溶融させた状態で造塩化合物を添加して混合する方法等があげられるが、従来公知のいずれの方法で合成してもかまわない。

【0144】

それらの中の一例であるが、具体的には以下ようになる。またここではトリアリ - ルメタン系塩基性染料、ロジン変性マレイン酸樹脂を用いての事例を示す。

【0145】

（1）酸基を有する樹脂に可溶性溶媒中に溶解させた上で造塩化合物を添加して溶液中で混合する方法

（1 - 1）

トリアリ - ルメタン系塩基性染料を水に溶解した後、有機スルホン酸等のカウンタ化合物を添加、攪拌しながら造塩化処理を行なう。ここでトリアリ - ルメタン系塩基性染料中のアミノ基（ $-NH_2$ ）の部分とカウンタ中の酸基の部分が結合した造塩化合物が得られる。

ここでカウンタの化合物は造塩処理を行う前に、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液に溶解させ、スルホン酸ナトリウムの形態（ $-SO_3Na$ ）として用いることもできる。また本発明においては、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）とスルホン酸ナトリウムである官能基（ $-SO_3Na$ ）も同義である。

【0146】

（1 - 2）

次いで、ロジン変性マレイン酸樹脂を添加する工程であるが、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液を添加して中性に調整した後、アルカリ水溶液に溶解させたロジン変性マレイン酸樹脂を添加、攪拌しながら混合を行う。次いで、塩酸、硫酸等の鉱酸を添加して酸性に調製することでロジン変性マレイン酸樹脂を不溶化させ、濾過、洗浄、乾燥を行い、組成物を得る。また必要ならば粉碎工程を経て所望の粒度にして組成物を得ればよい。

【0147】

(2) 混練機等を用いて酸基を有する樹脂を溶融させた状態で造塩化合物を添加して混合する方法

本発明の造塩化合物と酸基を有する樹脂(ロジン変性マレイン酸樹脂等)を加熱ニ - ダ - 、バンバリ - ミキサ - 、3本口 - ルミル、2本口 - ルミル、振動ミル、ボ - ルミル、アトライタ - 、押出機等の混練機に投入して十分に混合し、酸基を有する樹脂の軟化点以上の温度で溶融混練を行う。これにより酸基を有する樹脂中に造塩化合物が分散する。ここで得られる組成物は造塩化合物に酸基を有する樹脂が被覆されている状態である。さらにこの組成物を粗砕、粉碎して所望の粒度に調整することにより組成物を得ればよい。

10

【0148】

本発明の造塩化合物と酸基を有する樹脂の重量混合比率(造塩化合物:酸基を有する樹脂)は、70:30~95:5の範囲であると良好な着色剤を得ることができる。酸基を有する樹脂の比率が30重量%よりも大きくなってしまうと発色性の低下、即ち酸基を有する樹脂由来の色の障害が生じやすく、また酸基を有する樹脂の比率が5重量%よりも小

20

さくなってしまうとバインダ樹脂中への造塩化合物の分散性向上効果が小さくなる。より好ましくは、本発明の造塩化合物と酸基を有する樹脂の重量混合比率(造塩化合物:酸基を有する樹脂)は、75:25~90:10の範囲である。

【0149】

《その他の着色剤》

本発明の青色着色組成物は、造塩化合物に加えて、さらにその他の着色剤を含むことができる。その他の着色剤としては、再現可能な色度領域が広がるために、キサンテン系色素、青色顔料、紫色顔料であることが好ましい。

【0150】

[キサンテン系色素]

本発明において好ましく用いることのできるキサンテン系色素は、赤色、紫色を呈するものであり、染料の形態を有することが好ましく、油性染料、酸性染料、直接染料、塩基性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。またこれらの染料をレーキ化したレーキ顔料の形態であってもかまわない。

30

これらの中でも、キサンテン系油性染料、キサンテン系酸性染料、を用いることが色相に優れるために好ましい。

【0151】

赤色、紫色を呈するとは、C.I.ソルベントレッド、C.I.ソルベントバイオレット等の油性染料、C.I.ベーシックレッド、C.I.ベーシックバイオレット等の塩基性染料、C.I.アシッドレッド、C.I.アシッドバイオレット等の酸性染料、C.I.ダイレクトレッド、C.I.ダイレクトバイオレット等の直接染料等、に属するものが挙げられる。

40

ここで直接染料は、構造中にスルホン酸基(-SO₃H、-SO₃Na)を有しており、本発明においては、直接染料はキサンテン系酸性染料として見なすものである。

【0152】

本発明に用いるキサンテン系色素は、透過スペクトルにおいて650nmの領域で透過率が90%以上であり、600nmの領域で透過率が75%以上、500~550nmの領域で透過率が5%以下、400nmの領域で透過率が70%以上であるものが好ましい。より好ましくは、650nmの領域で透過率が95%以上であり、600nmの領域で透過率が80%以上、500~550nmの領域で透過率が10%以下、400nmの領

50

域で透過率が75%以上である。

【0153】

なかでも、キサンテン系塩基性染料、およびキサンテン系酸性染料は、400~450nmにおいて高い透過率を持つ分光特性を有しているが、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、キサンテン系塩基性染料は、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。中でもトピ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。

10

また、キサンテン系酸性染料は、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。

【0154】

これらの中でも特に、キサンテン系酸性染料の造塩化合物および/またはキサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物が色相および耐性に優れているために好ましく、さらにキサンテン系酸性染料を、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、およびキサンテン系酸性染料をスルホンアミド化したスルホン酸アミド化合物を用いることがより好ましいものである。

20

【0155】

また、キサンテン系色素の中でも、ローダミン系色素は発色性、耐性にも優れているために好ましい。

【0156】

以下、本発明に用いるキサンテン系色素の形態について具体的に詳述する。

【0157】

(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、C.I.ソルベントバイオレット10などがあげられる。

30

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。

【0158】

40

(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6GCP)、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)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を用いることが好ましい。

【0159】

(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

50

フロキシンプ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。

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、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５２、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２８９、およびＣ．Ｉ．アシッドレッド３８８からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく、より好ましくは、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である。

10

【０１６０】

本発明に用いるキサンテン系色素は、キサンテン系酸性染料の造塩化合物およびキサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく、中でもキサンテン系酸性染料を四級アンモニウム塩、もしくは側鎖にカチオン性基を有する樹脂を用いて造塩化した、キサンテン系酸性染料の造塩化合物、またはキサンテン系酸性染料をスルホンアミド化して用いることが特に好ましいことから、これらの２つの形態について以下に詳述する。

20

【０１６１】

（キサンテン系酸性染料の造塩化合物）

本発明におけるキサンテン系酸性染料は、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、キサンテン系酸性染料の造塩化合物とする、もしくはスルホンアミド化し、スルホン酸アミド化合物とすることで、高い耐熱性、耐光性、耐溶剤性を付与することができるために好ましい。

【０１６２】

一級アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン（ラウリルアミン）、トリドデシルアミン、テトラデシルアミン（ミリスチルアミン）、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ココアルキルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、アリルアミン等の脂肪族不飽和１級アミン、アニリン、ベンジルアミン等が挙げられる。

30

【０１６３】

二級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジアリルアミン等の脂肪族不飽和２級アミン、メチルアニリン、エチルアニリン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジココアルキルアミン、ジ硬化牛脂アルキルアミン、ジステアリルアミン等が挙げられる

40

【０１６４】

三級アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリベンジルアミン等が挙げられる。

【０１６５】

・キサンテン系酸性染料と四級アンモニウム塩化合物とからなる造塩化合物

本発明に用いるキサンテン系色素は、前述したキサンテン系酸性染料と四級アンモニウム塩化合物とからなる造塩化合物として用いることが、耐熱性、耐光性、耐溶剤性の観点から、最も好ましい。

50

【0166】

・四級アンモニウム塩化合物

四級アンモニウム塩化合物は、アミノ基を有することで、そのカチオン部分がキサンテン系酸性染料のカウンタになるものである。

【0167】

造塩化合物のカウンタ成分となる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。

10

【0168】

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 $(NR_1R_2R_3R_4)^+$ 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。

20

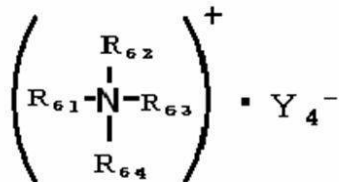
【0169】

また、四級アンモニウム塩化合物として下記一般式(61)で表される化合物を用いることができる。

【0170】

【化17】

一般式(61)



30

[一般式(61)中、 $R_{61} \sim R_{64}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基またはベンジル基を示し、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、又は R_{64} の少なくとも2つ以上が、Cの数が5～20個である。 Y_4^- は無機または有機のアニオンを表す。]

【0171】

$R_{61} \sim R_{64}$ 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。 $R_{61} \sim R_{64}$ 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ふ。また側鎖にCの数が20を超えてしまふ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ふことがある。

40

【0172】

四級アンモニウム塩化合物のアニオンを構成する Y_4^- 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、通常は塩素である。

【0173】

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

50

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。

10

【0174】

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フレーク、2O-75I、2HP-75、または2HPフレーク等があげられ、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。

20

【0175】

四級アンモニウム塩化合物は、側鎖にカチオン性基、特にアミノ基、アンモニウム基を有し、キサンテン系酸性染料と反応、造塩化させ四級アンモニウム塩構造を形成できる樹脂の形態であってもよい。(参考文献1参照)

(参考文献1)特願2011-150752

【0176】

・側鎖にカチオン性基を有する樹脂

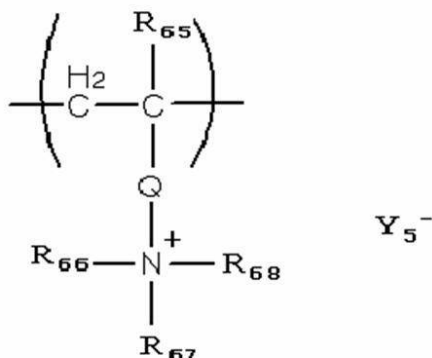
側鎖にカチオン性基を有する樹脂は、下記一般式(62)で表される構造単位を含むアルカリ樹脂であって一般式(62)中のカチオン性基が、キサンテン系酸性染料のアニオン性基と塩形成することで、造塩化合物を得ることができる。

30

【0177】

【化18】

一般式(62)



40

【0178】

[一般式(62)中、R₆₅は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す

50

。R₆ ~ R₈は、それぞれ独立に、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、R₆₆ ~ R₆₈のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。Qはアルキレン基、アリーレン基、-CONH-R₆₉-、-COO-R₆₉-を表し、R₆₉はアルキレン基を表す。Y₅⁻は無機または有機のアニオンを表す。]

【0179】

・造塩化合物の製造方法

キサンテン系酸性染料と四級アンモニウム塩化合物との造塩化合物は、従来知られている方法により製造することができる。特開平11-72969号公報などに具体的な手法が開示されている。

一例をあげると、キサンテン系酸性染料を水に溶解した後、四級アンモニウム塩化合物を添加、攪拌しながら造塩化処理を行えばよい。ここでキサンテン系酸性染料中のスルホン酸基(-SO₃H)、スルホン酸ナトリウム基(-SO₃Na)の部分と四級アンモニウム塩化合物のアンモニウム基(NH₄⁺)の部分が結合した造塩化合物が得られる。また水の代わりに、メタノール、エタノールも造塩化時に使用可能な溶媒である。

【0180】

また、本発明に用いる造塩化合物は、一般式(62)で表される側鎖にカチオン性基を有する樹脂と、キサンテン系酸性染料とを溶解させた水溶液を攪拌または振動させるか、あるいは一般式(62)で表される側鎖にカチオン性基を有する樹脂の水溶液とキサンテン系酸性染料の水溶液とを攪拌または振動下で混合させることにより、容易に得ることができる。水溶液中で、樹脂のアンモニウム基とキサンテン系酸性染料のアニ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り析出する。逆に、樹脂の対アニオンとキサンテン系酸性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。使用する側鎖にカチオン性基を有する樹脂、およびキサンテン系酸性染料は、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。

【0181】

造塩化合物としては、特にC.I.アシッドレッド289やC.I.アシッドレッド52と、カウンタとなるカチオン部分の分子量が350~800である四級アンモニウム塩化合物との造塩化合物を用いることで、溶剤溶解性に優れ、後述する顔料と併用した場合に、より耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れたものとなる。また造塩化合物が顔料と併用することで良好なものとなるのは、溶剤中に溶解、分散しながら顔料に吸着することによるものであると推測される。このとき、顔料の一次粒子径は、20~100nmであることが好適である。

【0182】

(キサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物)

本発明におけるキサンテン系酸性染料は、スルホンアミド化し、スルホン酸アミド化合物とすることで、高い耐熱性、耐光性、耐溶剤性を付与することができるために好ましい。

本発明のキサンテン系色素に好ましく用いることのできるキサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物は、-SO₃H、-SO₃Naを有するキサンテン系酸性染料を常法によりクロル化して、-SO₃Hを-SO₂Clとし、この化合物を、-NH₂基を有するアミンと反応して製造することができる。

また、スルホンアミド化において好ましく使用できるアミン化合物としては、具体的には、2-エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、3-デシロキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、シクロヘキシルアミン等を用いることが好ましい。

一例をあげると、C.I.アシッドレッド289を3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミンを用いて変性したスルホン酸アミド化合物を得る場合は、C.I.アシッドレッド289をスルホニルクロリド化した後、ジオキサン中で理論当量の3-(2-エ

10

20

30

40

50

チルヘキシルオキシ)プロピルアミンと反応させてC.I.アシッドレッド289のスルホン酸アミド化合物を得ればよい。

また、C.I.アシッドレッド52を3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミンを用いて変性したスルホン酸アミド化合物を得る場合も、C.I.アシッドレッド52をスルホニルクロリド化した後、ジオキサン中で理論当量の3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミンと反応させてC.I.アシッドレッド52のスルホン酸アミド化合物を得ればよい。

【0183】

[青色顔料]

青色顔料としては、例えばC.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79などを挙げることができる。これらの中でも、高コントラスト比、高明度を得る観点から、好ましくはC.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、または15:6であり、更に好ましくはC.I.ピグメントブルー15:6である。

10

【0184】

特に、着色組成物を青色フィルタセグメント用に用いる場合、青色顔料を併用することで、多くのバックライトがもつ特徴的なピークをもつ425~500nm付近において、分光スペクトルが高い透過率を有することが可能になり、従来の青色顔料およびその他の顔料を組み合わせた着色剤よりも青色フィルタセグメントとして、高い明度を得ることができるために好ましい。

20

【0185】

[紫色顔料]

紫色顔料としては、例えばC.I.ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50などを挙げることができる。これらの中でも、高コントラスト比、高明度を得る観点から、好ましくはC.I.ピグメントバイオレット19、または23であり、更に好ましくはC.I.ピグメントバイオレット23である。

30

【0186】

(顔料の微細化)

本発明の着色組成物に併用する着色剤が顔料の場合、ソルトミリング処理等により微細化することができる。顔料のTEM(透過型電子顕微鏡)により求められる平均一次粒子径は5~90nmの範囲であることが好ましい。5nmよりも小さくなると有機溶剤中への分散が困難になり、90nmよりも大きくなると十分な分光特性を得ることができない場合がある。このような理由から、より好ましい平均一次粒子径は10~70nmの範囲である。

【0187】

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-ダ-、2本口-ルミル、3本口-ルミル、ボ-ルミル、アトライタ-、サンドミル等の混練機を用いて、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、破碎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碎される。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-プな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

40

【0188】

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100重量部に対し、50~

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。

【0189】

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。

10

【0190】

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。

20

【0191】

上記着色剤の含有量としては、カラーフィルタ用着色組成物の固形分を基準として10～45重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは15～40重量%の範囲である。この範囲であれば、カラーフィルタを一般的な膜厚範囲（1.0～3.0μm程度）で使用した際の色再現性が良好であるために好ましい。

【0192】

<光重合性単量体>

本発明の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、これらを単独で、または2種以上混合して用いることができる。

30

【0193】

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、ポリエチレングリコールジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエステル(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、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、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、本発明の効果はこれらに限定されるものではない。

40

【0194】

50

また、光重合性単量体は酸基を含有してもよい。例えば、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との遊離水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート類と、ジカルボン酸類とのエステル化物；多価カルボン酸と、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類とのエステル化物等を挙げることができる。具体例としては、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のモノヒドロキシオリゴアクリレートまたはモノヒドロキシオリゴメタクリレート類と、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸類との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物；プロパン-1,2,3-トリカルボン酸(トリカルバリル酸)、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸等のトリカルボン酸類と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノヒドロキシモノアクリレートまたはモノヒドロキシモノメタクリレート類との遊離カルボキシル基含有オリゴエステル化物等が挙げられるが、本発明の効果はこれらに限定されるものではない。

これらの光重合性単量体は、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。

【0195】

光重合性単量体の含有量は、光硬化性および現像性の観点から着色剤100重量部に対して、10~300重量部であることが好ましく、さらに10~200重量部の量で用いることが好ましい。

【0196】

<光重合開始剤>

本発明の着色組成物は、紫外線照射や熱照射により光重合開始剤から発生するラジカルを用いて硬化させることができる。光重合開始剤を使用する際の配合量は、着色剤100重量部に対し、5~200重量部であることが好ましく、光硬化性の観点から10~150重量部であることがより好ましい。

【0197】

光重合開始剤としては、従来公知の重合開始剤を用いることが可能である。具体的には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、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-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；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、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；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、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等のホスフィン類；その他フェニルグリオキシリックメチルエステル等が挙げられる。より具体的には、イルガキュアー651、イルガキュアー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー500、イルガキュアー1000、イルガキュアー2959、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー379、イルガキュアー1700、イルガキュアー149、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、イルガキュアー819、イルガキュアー784、イルガキュアー261、イルガキュアーOXE-01、イルガキュアーOXE-02(BASF社)、アデカオプトマーN1717、アデカオプトマーN1919、アデカアークルズNCI-831(ADEKA社)、Esacure1001M(Lamberti社)、特公昭59-1281号公報、特公昭6

10

20

30

40

50

1 - 9 6 2 1号公報ならびに特開昭60 - 60104号公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59 - 1504号公報ならびに特開昭61 - 243807号公報記載の有機過酸化化合物、特公昭43 - 23684号公報、特公昭44 - 6413号公報、特公昭47 - 1604号公報ならびにUSP第3567453号明細書記載のジアゾニウム化合物公報、USP第2848328号明細書、USP第2852379号明細書ならびにUSP第2940853号明細書記載の有機アジド化合物、特公昭36 - 22062号公報、特公昭37 - 13109号公報、特公昭38 - 18015号公報ならびに特公昭45 - 9610号公報記載のオルト - キノンジアジド類、特公昭55 - 39162号公報、特開昭59 - 140203号公報ならびに「マクロモレキュルス(MACROMOLECULES)」、第10巻、第1307頁(1977年)記載のヨードニウム化合物をはじめとする各種オニウム化合物、特開昭59 - 142205号公報記載のアゾ化合物、特開平1 - 54440号公報、ヨーロッパ特許第109851号明細書、ヨーロッパ特許第126712号明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. IMAG. SCI.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレン錯体、特開昭61 - 151197号公報記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(COORDINATION CHEMISTRY REVIEW)」、第84巻、第85～第277頁(1988年)ならびに特開平2 - 182701号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3 - 209477号公報記載のアルミナート錯体、特開平2 - 157760号公報記載のホウ酸塩化合物、特開昭55 - 127550号公報ならびに特開昭60 - 202437号公報記載の2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59 - 107344号公報記載の有機ハロゲン化合物、特開平5 - 255347号公報記載のスルホニウム錯体またはオキソスルホニウム錯体、特開昭54 - 99185号公報、特開昭63 - 264560号公報ならびに特開平10 - 29977記載のアミノケトン化合物、特開2001 - 264530号公報、特開2001 - 261761号公報、特開2000 - 80068号公報、特開2001 - 233842号公報、特表2004 - 534797号公報、特開2006 - 342166、特開2008 - 094770、特開2009 - 40762、特開2010 - 15025、特開2010 - 189279、特開2010 - 189280号公報、特表2010 - 526846、特表2010 - 527338、特表2010 - 527339、USP3558309号明細書(1971年)、USP4202697号明細書(1980年)ならびに特開昭61 - 24558号公報記載のオキシムエステル化合物等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は、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。

【0198】

これらの光重合開始剤は1種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。

【0199】

<酸化防止剤>

本発明の着色組成物は、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。

【0200】

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。

【0201】

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

10

20

30

40

50

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。

【0202】

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(5,5-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-(5,5-ジ-tert-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-(5,5-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(5,5-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用することが出来る。

【0203】

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。

【0204】

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-t-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(ピフェニル)フォスファイト、ジステアリルペンタエリスリ

10

20

30

40

50

トールジフォスファイト、ジ(2, 4 - ジ - t - 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(5 - メチル - 6 - t - 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 - t - ブチルフェニル)ブタントリフォスファイト、3, 5 - ジ - t - 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 - t - 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 - t - ブチルフェニル) - 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。

10

【0205】

イオウ系酸化防止剤としては、2, 2 - チオ - ジエチレンビス〔3 - (5, 5 - ジ - t - 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。

【0206】

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。

20

【0207】

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。

30

【0208】

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。

【0209】

サルチル酸エステル系酸化防止剤としては、サルチル酸フェニル、サルチル酸p - オクチルフェニル、サルチル酸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。

40

【0210】

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。

【0211】

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。

【0212】

<バインダー樹脂>

バインダー樹脂は、着色剤を分散、染色、または浸透させるものであって、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。

50

【0213】

バインダー樹脂としては、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%以上の樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型着色レジスト材の形態で用いる場合には、酸性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いることが好ましい。また、さらに光感度を向上と耐溶剤の改善を目的に、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。

【0214】

特に側鎖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カラーフィルタ用アルカリ現像型レジストに用いることで、着色剤を塗布した後の塗膜異物が発生せず、レジスト材中の着色剤の安定性が改善され好ましい。側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有さない直鎖状の樹脂を用いた場合は、樹脂と着色剤の混在する液中で着色剤が樹脂にトラップされにくく自由度を持っていることで着色剤成分が凝集・析出しやすいが、側鎖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で、樹脂と着色剤の混在する液中で着色剤が樹脂にトラップされ易いため、耐溶剤性試験において、色素が溶出しにくく、着色剤成分が凝集・析出しにくく、また、さらに活性エネルギー線で露光し膜を形成する際に樹脂が3次元架橋されることで着色剤分子が固定され、その後の現像工程で溶剤が除去されても着色剤成分が凝集・析出しにくくなると推定される。

【0215】

バインダー樹脂の重量平均分子量(Mw)は、着色剤を好ましく分散させるためには、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。

【0216】

バインダー樹脂をカラーフィルタ用着色組成物として使用する場合には、本発明の色素単量体(A)及び顔料(B)の分散性、浸透性、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。300mg KOH/gを超えると、微細パターンが残らなくなる。

【0217】

バインダー樹脂は、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、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できることから、500重量部以下の量で用いることが好ましい。

【0218】

(熱可塑性樹脂)

バインダー樹脂に用いる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。中でもアクリル樹脂を用いることが好ましい。

【0219】

酸性基含有エチレン性不飽和モノマー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

10

20

30

40

50

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。

【0220】

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(a)や(b)の方法により不飽和エチレン性二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0221】

[方法(a)]

方法(a)としては、例えば、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体と、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、不飽和エチレン性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、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0222】

エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体としては、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。

【0223】

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。

【0224】

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すること等もできる。また、多塩基酸無水物として、不飽和エチレン性二重結合を有する、エ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、更に不飽和エチレン性二重結合を増やすことができる。

【0225】

方法(a)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有する不飽和エチレン性単量体と、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不飽和エチレン性単量体を付加反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0226】

[方法(b)]

方法(b)としては、水酸基を有する不飽和エチレン性単量体を使用し、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不飽和エチレン性単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0227】

水酸基を有する不飽和エチレン性単量体としては、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

10

20

30

40

50

- 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) - バレロラクトン、(ポリ) - 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。

【0228】

イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体としては、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。

【0229】

(熱硬化性樹脂)

バインダー樹脂に用いる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、カルド樹脂、およびフェノール樹脂等が挙げられる。

【0230】

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ化合物、ベンゾグアナミン化合物、ロジン変性マレイン酸化合物、ロジン変性フマル酸化合物、メラミン化合物、尿素化合物、カルド化合物、およびフェノール化合物といった、低分子化合物でもよく、本発明はこれに限定されるものではない。このような熱硬化性樹脂を含むことで、フィルタセグメントの焼成時に樹脂が反応し、塗膜の架橋密度を高め、耐熱性が向上し、フィルタセグメント焼成時の顔料凝集が抑えられるという効果が得られる。

これらの中でも、エポキシ樹脂、カルド樹脂、またはメラミン樹脂が好ましい。

【0231】

<有機溶剤>

本発明の着色組成物には、着色剤を十分にモノマー、樹脂などに溶解させ、ガラス基板等の基板上に乾燥膜厚が0.2~5μm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溶剤を含有させることができる。

【0232】

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、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、-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

10

20

30

40

50

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。

10

【0233】

20

中でも、乳酸エチル等のアルキルラクテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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等の芳香族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。

【0234】

これらの有機溶剤は、1種を単独で、若しくは2種以上を混合して用いることができる。2種以上の混合溶剤とする場合、上記の好ましい有機溶剤が、全体の有機溶剤100重量%中65~95重量%含有されていることが好ましい。

【0235】

30

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、着色剤の全重量100重量%に対し、500~4000重量%の量で用いることが好ましい。

【0236】

<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、ベンゾフェノン誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン誘導体、ベンジルやカンファーキノンなどに代表される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、オキシ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、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、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

50

【0237】

さらに具体例には、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)、池森忠三郎ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、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色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。上記、増感剤の中でチオキサントン誘導体としては、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等を挙げることができ、ベンゾフェノン類としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができ、クマリン類としては、クマリン1、クマリン338、クマリン102等を挙げることができ、ケトクマリン類としては、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)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。

10

【0238】

増感剤は、必要に応じて任意の比率で2種以上用いても構わない。増感剤を使用する際の配合量は、着色感光性組成物中に含まれる光重合開始剤(D)の全重量100重量%に対し、3~60重量%であることが好ましく、光硬化性の観点から5~50重量%であることがより好ましい。

20

【0239】

<多官能チオール>

本発明の着色組成物は、連鎖移動剤としての働きをする多官能チオールを含有することができる。

多官能チオールは、チオール基を2個以上有する化合物であればよく、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ブタンジオールビスチオプロピオネート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(5-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-(N,N-ジブチルアミノ)-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン等が挙げられる。

30

これらの多官能チオールは、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。

【0240】

多官能チオールの含有量は、カラーフィルタ用着色組成物の全固形分の重量を基準(100重量%)として好ましくは0.1~30重量%であり、より好ましくは1~20重量%である。多官能チオールの含有量が0.1重量%未満では多官能チオールの添加効果が不十分であり、30重量%を越えると感度が高すぎて逆に解像度が低下する。

40

【0241】

<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。

【0242】

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、トリエタノールアミン、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

50

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、及び N , N - ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。

【 0 2 4 3 】

<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良くするため、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 F Z - 2 1 2 2、ビックケミー社製 B Y K - 3 3 3 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 B Y K - 3 1 0、B Y K - 3 7 0 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、着色組成物の合計 1 0 0 重量%中、0 . 0 0 3 ~ 0 . 5 重量%用いることが好ましい。

10

【 0 2 4 4 】

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。

20

【 0 2 4 5 】

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との結合形態は、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、F Z - 2 1 1 0、F Z - 2 1 2 2、F Z - 2 1 3 0、F Z - 2 1 6 6、F Z - 2 1 9 1、F Z - 2 2 0 3、F Z - 2 2 0 7 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 2 4 6 】

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。

【 0 2 4 7 】

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。

40

【 0 2 4 8 】

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

50

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。

【0249】

<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。前記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、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ン化合物及びその塩（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。前記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂100重量%に対し、0.01~15重量%が好ましい。

【0250】

<その他の添加剤成分>

本発明の着色組成物には、組成物の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。

【0251】

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、*t*-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、着色剤の全量100重量%に対し、0.1~10重量%の量で用いることができる。

【0252】

密着向上剤としては、ビニルトリス(-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、-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、-(5,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-(5,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、-(5,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、-(5,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-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

10

20

30

40

50

シラン類、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - - 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、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - 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の全量100重量%に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の量で用いることができる。

<着色組成物の製造方法>

本発明の着色組成物は、本発明の造塩化合物を含む着色剤を、前記樹脂と、必要に応じて溶剤とからなる着色剤担体中に、好ましくは色素誘導体などの分散助剤と一緒に、三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、又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。

【0253】

また、本発明の着色組成物は、本発明の造塩化合物、その他の着色剤等を別々に着色剤担体に分散したものを混合して製造することもできる。さらに、本発明の造塩化合物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造する必要はない。

【0254】

[分散助剤]

着色剤を着色剤担体中に分散する際には、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用いることができる。分散助剤は、着色剤の分散に優れ、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を用いた場合には、分光透過率の高いカラーフィルタが得られる。

【0255】

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。

【0256】

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

【0257】

樹脂型分散剤は、着色剤に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、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、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩、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、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、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

10

20

30

40

50

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。

【0258】

市販の樹脂型分散剤としては、ビックケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2009、2010、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155、2163、2164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、56000、76500等、BASFジャパン社製の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

20

【0259】

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。

30

【0260】

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%に対し、好ましくは0.1~55重量%、さらに好ましくは0.1~45重量%である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量%未満の場合には、添加した効果が得られ難く、配合量が55重量%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。

40

【0261】

<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、メンブレンフィルタ等の手段にて、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。

<カラーフィルタ>

50

本発明の有機EL表示装置用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、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備し、少なくとも1つの青色フィルタセグメントが本発明の青色着色組成物からなるものであることが好ましい。

【0262】

また、本発明の青色フィルタセグメントは、少なくとも波長430nm～485nmの範囲と波長560nm～620nmの範囲とに発光強度が極大となるピーク波長(λ_1)、(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である発光スペクトルを有する白色有機EL光源を用いて測定された、着色膜のXYZ表色系における色度座標が、 $x=0.160$ 、かつ $y=0.100$ を満たす場合に、着色膜の膜厚が3.5 μ m未満であることが好ましい。

10

この要件を満たすことで、高い明度と高純度という2つの特性が満足でき、高NTSC比も達成可能なカラー表示装置とすることが可能となる。

【0263】

また赤色フィルタセグメントを形成する赤色着色組成物は、赤色顔料、黄色顔料もしくは染料に置き換えることで、前記述べた青色着色組成物と同様に作製できる。緑色フィルタセグメントを形成する緑色着色組成物についても同様である。

【0264】

赤色フィルタセグメントは、赤色顔料と着色剤担体を含む通常の赤色着色組成物を用いて形成することができる。赤色着色組成物には、例えば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、168、169、177、178、179、184、185、187、200、202、208、210、242、246、254、255、264、269、270、272、273、274、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、又は287等の赤色顔料が用いられる。また赤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。

20

【0265】

また赤色着色組成物には、C.I.ピグメントオレンジ43、71、又は73等の橙色顔料及び/または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、又は221等の黄色顔料を併用することができる。また橙色及び/または黄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。

30

40

【0266】

また、本発明において、赤色フィルタセグメントが白色有機EL光源との最適化を考慮し高い明度と広い色表示領域を実現するためには、少なくともC.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド179、C.I.ピグメントレッド254および、C.I.ピグメントレッド269からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の赤色顔料を含むことが好ましい。赤色フィルタセグメントにおいて、これら顔料を用いることが好ましい理由としては、これらの顔料の持つ高い着色力が広い色表示領域発現に効果的であ

50

ることが挙げられる。

【0267】

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

【0268】

緑色フィルタセグメント形成に併用可能な青色顔料としては、C.I.ピグメントブルー15:3、15:4、およびアルミニウムフタロシアニン顔料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。併用する青色顔料で好ましいものは、明度の観点からアルミニウムフタロシアニン顔料が挙げられる。アルミニウムフタロシアニン顔料は、フタロシアニン環の中心に3価のアルミニウムが配位した構造を有するものであれば、特に制限はない。

20

【0269】

緑色フィルタセグメント用の顔料として、緑色顔料としてはC.I.ピグメントグリーン7、またはC.I.ピグメントグリーン58、黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150およびC.I.ピグメントイエロー185から選ばれる少なくとも1種の黄色顔料、青色顔料としては、アルミニウムフタロシアニン顔料を含有する場合には、顔料の着色力が大きく、薄膜化が可能であり、明度(Y値)を高くすることが出来るため好ましい。

【0270】

また、該フィルタセグメントは、少なくとも波長430nm~485nmの範囲と波長560nm~620nmの範囲に発光強度が極大となるピーク波長(λ_1)、(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である分光特性をもつ白色有機EL光源を用いた場合に、各色それぞれにおいて、特定の色度特性を有する場合、カラー表示装置としての色再現性が高くなるため好ましい。

30

【0271】

このような発光スペクトルの発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下、好ましくは、0.5以上0.8以下、さらに好ましくは0.5以上0.7以下であって、これらの範囲内のいずれかの条件において特定の色度特性を満たすことにより、NTSC比といった有機EL表示装置用カラーフィルタとして要求される品質を達成することができる。

40

【0272】

本発明の有機EL表示装置用カラーフィルタは、少なくとも波長430nm~485nmの範囲と波長560nm~620nmの範囲に発光強度が極大となるピーク波長(λ_1)、(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である分光特性をもつ白色有機EL光源を用いた場合に、着色膜のXYZ表色系における色度座標をそれぞれ(x_R, y_R)、(x_G, y_G)、(x_B, y_B)としたとき、これらの3点で囲まれる三角形の面積が、赤(0.67, 0.33)、緑(0.21, 0.71)、青(0.14, 0.08)により囲ま

50

れる面積に対して75%以上である場合、カラー表示装置としての色再現性が高くなるため好ましい。

【0273】

基材としては、ソーダ石灰ガラス、低アルカリ珪酸ガラス、無アルカリアルミノ珪酸ガラスなどのガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板が用いられる。また、ガラス板や樹脂板の表面には、パネル化後の液晶駆動のために、酸化インジウム、酸化錫などからなる透明電極が形成されていてもよい。

【0274】

<カラーフィルタの製造方法>

本発明のカラーフィルタは、着色組成物を用いて、印刷法またはフォトリソグラフィ法により、製造することができる。

【0275】

印刷法による着色膜の形成は、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、印刷の版上にて、あるいはブランケット上にてインキが乾燥、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。

【0276】

フォトリソグラフィ法により着色膜を形成する場合は、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か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。

【0277】

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。

【0278】

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着色膜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、あらかじめ着色膜を形成しておき、この着色膜を所望の基板に転写させる方法である。

【0279】

透明基板または反射基板上に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しておくこと、表示パネルのコントラストを一層高めることができる。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、前

10

20

30

40

50

記の透明基板または反射基板上に薄膜トランジスタ(TFT)をあらかじめ形成しておき、その後フィルタセグメントを形成することもできる。TFT基板上にフィルタセグメントを形成することにより、パネルの開口率を高め、輝度を向上させることができる。

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。

【0280】

<有機EL表示装置>

本発明における有機EL表示装置は、着色剤、バインダー樹脂、光重合性単量体、および光重合開始剤を含有し、着色剤がトリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物(A)との造塩化合物を含む青色着色組成物により形成されてなるカラーフィルタと、白色発光有機EL素子(以下有機EL素子とする)を光源として有する表示装置であることが好ましい。

10

【0281】

(有機EL素子(白色発光有機EL素子))

本発明に用いられる有機EL素子としては、少なくとも波長430nm~485nmの範囲と波長560nm~620nmの範囲とに発光強度が極大となるピーク波長(λ_1)、(λ_2)を有し、波長 λ_1 における発光強度 I_1 と波長 λ_2 における発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である発光スペクトルを有していることが好ましく、0.5以上0.8以下であることがより好ましい。特に好ましくは、0.5以上0.7以下である。

20

発光強度 I_2 の比(I_2/I_1)が、0.4以上0.9以下である発光スペクトルを有している場合、高い明度と広い色再現性が得られるため好ましい。

【0282】

さらに波長530nm~650nmの範囲に、発光強度の極大値またはショルダーを有していることが好ましい。

波長430nm~485nmの範囲は、前記カラーフィルタを具備するカラー表示装置が色再現性のよい青色を表示する際に好ましいものである。より好ましくは430nm~475nmの範囲である。

これらの構成を満足する有機EL素子と前記カラーフィルタとを用いることで、色再現領域が広く、高明度を有するカラー表示装置を得ることができる。

30

【0283】

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成される。ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指し、一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(5)陽極/正孔注入層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(6)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(7)陽極/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(8)陽極/発光層/電子注入層/陰極等の多層構成で積層した素子構成が挙げられる。しかし、本発明で用いられる有機EL素子がこれらに限定されるものではない。

40

【0284】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよく、いくつかの層が繰り返し積層されていてもよい。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述多層型有機EL素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板/陽極/正孔輸送層/電子輸送性発光層/電子注入層/電荷発生層/発光ユニット/陰極から構

50

成される有機EL素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法が挙げられる。

【0285】

まず、これら各層に用いることのできる材料を具体的に例示する。但し、本発明に使用出来る材料はこれ等に限定されるものではない。

【0286】

正孔注入層に用いることができる材料としては、フタロシアニン系化合物が有効であり、銅フタロシアニン(略:CuPc)、バナジルフタロシアニン(略:VOPc)等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリエチレンジオキシチオフェン(略:PEDOT)にポリスチレンスルホン酸(略: PSS)をドーピングした材料や、ポリアニリン(略:PANI)などを用いることもできる。また、酸化モリブデン(略:MoO_x)、酸化バナジウム(略:VO_x)、酸化ニッケル(略:NiO_x)などの無機半導体の薄膜や、酸化アルミニウム(略:Al₂O₃)などの無機絶縁体の超薄膜も有効である。また、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(略:TDATA)、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(略:MTDATA)、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(略:TPD)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(略:-NTPD)、4,4'-ビス[N-(4-(N,N-ジ-m-トリル)アミノ)フェニル-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略:DNTPD)などの芳香族アミン系化合物も用いることができる。さらに、それら芳香族アミン系化合物に対してアクセプタ性を示す物質を芳香族アミン系化合物に添加してもよく、具体的にはVOPcにアクセプタである2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(略:F4-TCNQ)を添加したものや、-NPDにアクセプタであるMoO_xを添加したものをを用いてもよい。

【0287】

正孔輸送層に用いることができる材料としては、芳香族アミン系化合物が好適であり、正孔注入材料で記述したTDATA、MTDATA、TPD、-NPD、DNTPDなどを用いることができる。

【0288】

電子輸送層に用いることができる電子輸送材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略:Alq3)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略:Almq3)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリノラト)ベリリウム(略:BeBq2)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(略:BA1q)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略:Zn(BOX)2)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略:Zn(BTZ)2)などの金属錯体が挙げられる。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略:PBD)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略:OXD-7)などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略:TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略:p-EtTAZ)などのトリアゾール誘導体、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](略:TPBI)のようなイミダゾール誘導体、バソフェナントロリン(略:BPhen)、バソキュプロイン(略:BCP)などのフェナントロリン誘導体を用いることができる。

【0289】

電子注入層に用いることができる材料としては、先に記述したAlq3、Almq3、

10

20

30

40

50

B e B q 2、B A l q、Z n (B O X)₂、Z n (B T Z)₂、P B D、O X D - 7、T A Z、p - E t T A Z、T P B I、B P h e n、B C Pなどの電子輸送材料を用いることができる。その他に、L i F、C s Fなどのアルカリ金属ハロゲン化物や、C a F₂のようなアルカリ土類ハロゲン化物、L i₂Oなどのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート(略：L i (a c a c))や8 - キノリノラト - リチウム(略：L i q)などのアルカリ金属錯体も有効である。また、これら電子注入材料に対してドナー性を示す物質を電子注入材料に添加してもよく、ドナーとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属などを用いることができる。具体的にはB C Pにドナーであるリチウムを添加したものや、A l q₃にドナーであるリチウムを添加したものをを用いることができる。

10

【0290】

さらに、正孔阻止層には、発光層を經由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8 - ヒドロキシキノリナ - ト)(4 - フェニルフェノラ - ト)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナ - ト)(4 - フェニルフェノラ - ト)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(略：B C P)等の含窒素縮合芳香族化合物が挙げられる。

【0291】

白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、例えば、下記のものを用いることができる。すなわち、有機E L積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの(欧州特許第0390551号公報)、同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの(特開平3 - 230584号公報)、二層構造の発光層が記載されているもの(特開平2 - 220390号公報および特開平2 - 216790号公報)、発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの(特開平4 - 51491号公報)、青色発光体(蛍光ピーク380 ~ 480 nm)と緑色発光体(480 ~ 580 nm)とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含む構成のもの(特開平6 - 207170号公報)、青色発光層が青色蛍光色素を含むし、緑色発光層が赤色蛍光色素を含む領域を有し、さらに緑色蛍光体を含む構成のもの(特開平7 - 142169号公報)等が挙げられる。

20

30

【0292】

さらに、本発明において用いられる発光材料は、従来発光材料として公知の材料が用いられればよい。下記に青色、緑色、橙色から赤色発光のために好適に用いられる化合物を例示する。しかし、発光材料が以下の具体的に例示したものに限定されるものではない。

【0293】

青色の発光は、例えば、ペリレン、2, 5, 8, 11 - テトラ - t - ブチルペリレン(略：T B P)、9, 10 - ジフェニルアントラセン誘導体などをゲスト材料として用いることによって得られる。また、4, 4' - ビス(2, 2 - ジフェニルビニル)ピフェニル(略：D P V B i)などのスチリルアリーレン誘導体や、9, 10 - ジ - 2 - ナフチルアントラセン(略：D N A)、9, 10 - ビス(2 - ナフチル) - 2 - t e r t - ブチルアントラセン(略：t - B u D N A)などのアントラセン誘導体から得ることもできる。また、ポリ(9, 9 - ジオクチルフルオレン)等のポリマーを用いてもよい。

40

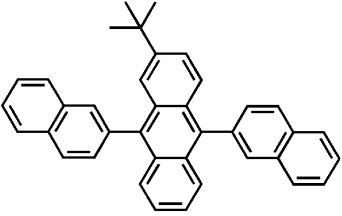
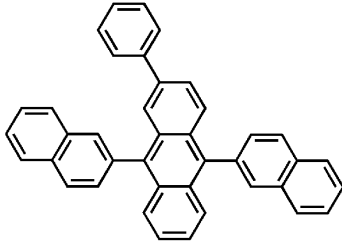
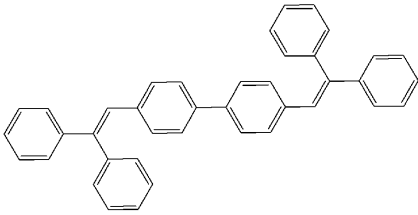
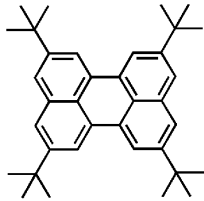
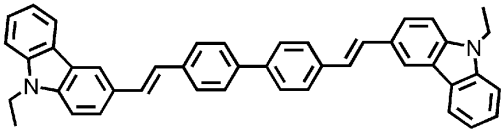
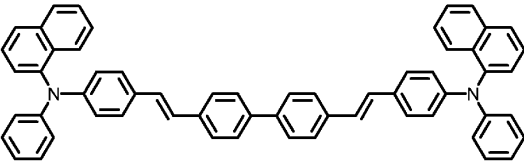
【0294】

さらに好ましい具体例を、表1に示す。

【0295】

【表 1】

表 1.

化合物番号	化学構造
(B-1)	
(B-2)	
(B-3)	
(B-4)	
(B-5)	
(B-6)	

10

20

30

40

緑色の発光は、クマリン30、クマリン6などのクマリン系色素や、ビス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナト]ピコリナトイリジウム(略: FIrpic)、ビス(2-フェニルピリジナト)アセチルアセトナトイリジウム(略: Ir(ppy)(cac))などをゲスト材料として用いることによって得られる。また、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(略: Alq₃)、BA1q、Zn(BTZ)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)クロロガリウム(略: Ga(mq)₂Cl)などの金属錯体からも得ることができる。また、ポリ(p-フェニレンビニレン)等のポリマーを用いてもよい。

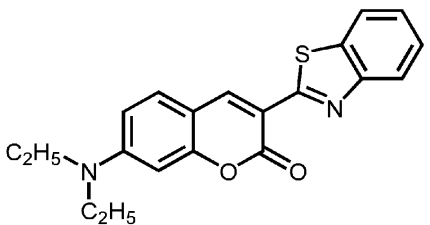
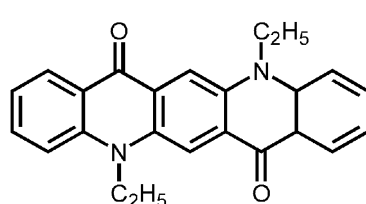
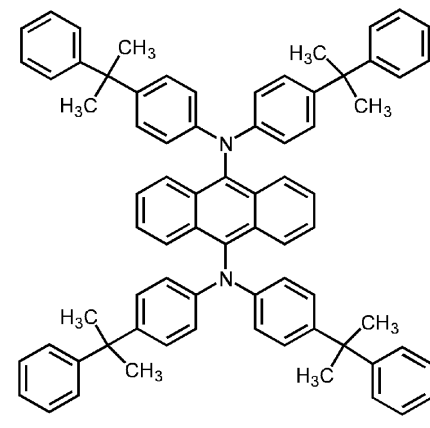
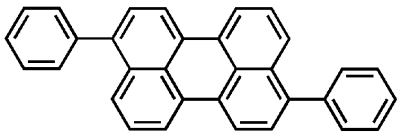
【0297】

さらに好ましい具体例を、表2に示す。

【0298】

【表 2】

表2.

化合物番号	化学構造	
(G-1)		10
(G-2)		20
(G-3)		30
(G-4)		40

【0299】

橙色から赤色の発光は、ルブレン、4-(ジシアノメチレン)-2-[p-(ジメチルアミノ)スチリル]-6-メチル-4H-ピラン(略:DCM1)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(9-ジュロリジル)エチニル-4H-ピラン(略:DCM2)、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ビス[p-(ジメチルアミノ)スチリル]-4H-ピラン(略:BisDCM)、ビス[2-(2-チエニル)ピリジナト]アセチルアセトナトイリジウム(略:Ir(thp)2(acac))、ビス(2-フェニルキノリ

ナト) アセチルアセトナトイリジウム(略: Ir(pq)(acac))などをゲスト材料として用いることによって得られる。ビス(8-キノリノラト)亜鉛(略: Znq₂)やビス[2-シンナモイル-8-キノリノラト]亜鉛(略: Zn_sq₂)などの金属錯体からも得ることができる。また、ポリ(2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンビニレン)等のポリマーを用いてもよい。

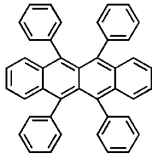
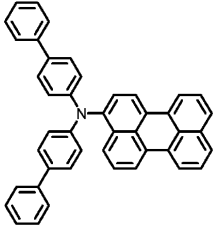
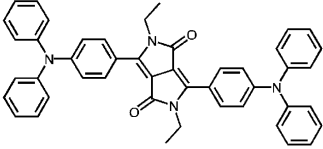
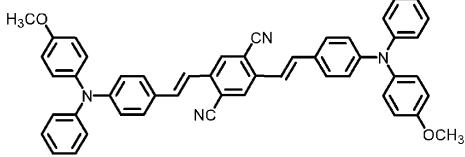
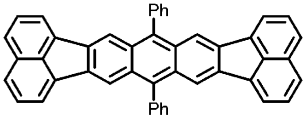
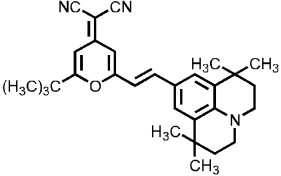
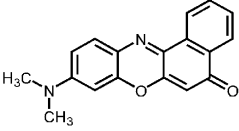
【0300】

さらに好ましい具体例を、表3に示す。

【0301】

【表 3】

表3.

化合物番号	化学構造
(R-1)	
(R-2)	
(R-3)	
(R-4)	
(R-5)	
(R-6)	
(R-7)	

10

20

30

40

さらに、本発明に用いる有機EL素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、 SnO_2 、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω/cm^2 以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm~1 μm 、好ましくは10~200 nmの範囲で選択される。

【0303】

また、本発明に用いる有機EL素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/cm^2 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm~1 μm 、好ましくは50~200 nmである。

【0304】

本発明に用いる有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0305】

この有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400~700 nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

【0306】

これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

【0307】

本発明に用いる有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレティング等の乾式成膜法、もしくはスピニング、ディッピング、フローコーティング、インクジェット法等の湿式成膜法、発光体をドナーフィルム上に蒸着する方法、また、特表2002-534782号公報やS. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002)に記載されているLITI(Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写)法や、印刷(オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

【0308】

有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固

10

20

30

40

50

体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピニング法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1 μ mの範囲が適しているが、10nmから0.2 μ mの範囲がより好ましい。

【0309】

10

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしてもよい。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

【0310】

本発明に用いる有機EL素子に印加する電流は、通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率よく発光させることが望ましい。

【0311】

本発明に用いる有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社（2003年発行）に記載されている。

20

【0312】

本発明に用いる有機EL素子のフルカラー化方式の主な方式は、カラーフィルタ方式である。カラーフィルタ方式では、白色発光の有機EL素子を使って、カラーフィルタを通して3原色の光を取り出す方法であるが、これら3原色に加えて、一部白色光をそのまま取り出して発光に利用することで、素子全体の発光効率をあげることもできる。

30

【0313】

さらに、本発明に用いる有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極および陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

【0314】

40

上記の様にガラス基板等に並置してRGBのカラーフィルタ層を作製し、そのカラーフィルタ層上に、ITO電極層と上記有機EL素子を用いて作製された発光層（バックライト）を載せることでカラー表示が可能となり、カラー表示装置が得られることになる。その際、発光時の電流の流れをTFEによりコントロールすることで高コントラスト比をもつカラー表示装置を実現することが可能となる。

【実施例】

【0315】

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。

50

【0316】

まず、顔料の平均一次粒子径、樹脂の重合平均分子量（Mw）及び酸価の測定方法について説明する。

【0317】

（顔料の平均一次粒子径）

顔料の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を使用して、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測定した。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、平均をその顔料一次粒子の粒径とした。次に、100個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積（重量）を、求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径とした。

10

【0318】

（樹脂の重量平均分子量（Mw））

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。

【0319】

（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」平沼産業社製）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。

20

【0320】

続いて、有機EL素子の製造例と、バインダー樹脂溶液、キサントゲン系色素用造塩樹脂、一般式（1）で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂（a2）、トリアリールメタン系造塩化合物、トリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液、キサントゲン系色素、キサントゲン系色素含有溶液、その他の着色剤、顔料分散体、感光性赤色着色組成物、および感光性緑色着色組成物の製造方法とについて説明する。

【0321】

<有機EL素子の製造例>

以下に白色光源として使用する有機EL素子の製造例を具体的に示す。有機EL素子の製造例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着（真空蒸着）は 10^{-6} Torrの真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

30

【0322】

（有機EL素子1（EL-1）の製造）

洗浄したITO電極付きガラス板を酸素プラズマで約1分間処理した後、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル（-NPD）を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。この正孔注入層の上に、表3の化合物（R-2）と化合物（R-3）を100：0.5の組成比で真空蒸着して、膜厚20nmの第1発光層を作成し、さらに、表1の化合物（B-3）と化合物（B-4）とを100：2の組成比で共蒸着して膜厚40nmの第2発光層を形成した。この発光層の上に、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの第3発光層を形成し、さらに、-NPDを5nm、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、フッ化リチウムを膜厚1nm、さらにアルミニウムを300nm蒸着して電極を形成して有機EL素子1を得た。

40

【0323】

さらに、この有機EL素子を、周囲環境から保護するために、純窒素を充填したドライグローボックス内で気密封止をした。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度1500（c

50

d / m²)、最大発光輝度 6 8 0 0 0 (c d / m²)、発光効率 3 . 1 (l m / W) の白色発光が得られた。図 1 に、得られた有機 E L 素子 1 (E L - 1) の発光スペクトルを示す。

【 0 3 2 4 】

有機 E L 素子 (E L - 1) の 4 3 0 n m ~ 4 8 5 n m の範囲と波長 5 6 0 n m ~ 6 2 0 n m の範囲それぞれにおいて発光強度が極大となるピーク波長 (λ₁)、(λ₂) と、波長 λ₁ における発光強度 I₁ と波長 λ₂ における発光強度 I₂ の比 (I₂ / I₁) を表 4 に示す。

【 0 3 2 5 】

【表 4】

10

表 4.

	λ ₁	λ ₂	I ₁	I ₂
波長および発光強度の相対値(EL-1)	460nm	595nm	1	0.84

【 0 3 2 6 】

次に、実施例および比較例に用いたバインダー樹脂、および造塩化合物の製造方法について説明する。

【 0 3 2 7 】

< バインダ - 樹脂溶液の製造方法 >

20

(アクリル樹脂溶液 (R - 1))

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、滴下管および攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン 1 9 6 部を仕込み、8 0 ℃ 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 3 7 . 2 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 2 . 9 部、メタクリル酸 1 2 . 0 部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート (東亜合成株式会社製「アロニックス M 1 1 0 」) 2 0 . 7 部、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1 . 1 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、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 2 部をサンプリングして 1 8 0 ℃、2 0 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 2 0 質量% になるようにメトキシプロピルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液 (R - 1) を調製した。重量平均分子量 (M w) は 2 6 0 0 0 であった。

30

【 0 3 2 8 】

(アクリル樹脂溶液 (R - 2))

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プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 1 2 0 ℃ に加熱して、同温度で滴下管よりスチレン 5 . 2 部、グリシジルメタクリレート 3 5 . 5 部、ジシクロペンタニルメタクリレート 4 1 . 0 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 . 0 部の混合物を 2 . 5 時間かけて滴下し重合反応を行った。

40

次にフラスコ内を空気置換し、アクリル酸 1 7 . 0 部にトリスジメチルアミノメチルフェノール 0 . 3 部、およびヒドロキノン 0 . 3 部を投入し、1 2 0 ℃ で 5 時間反応を続け固形分酸価 = 0 . 8 となったところで反応を終了し、重量平均分子量が約 1 2 0 0 0 (G P C による測定) の樹脂溶液を得た。

さらにテトラヒドロ無水フタル酸 3 0 . 4 部、トリエチルアミン 0 . 5 部を加え 1 2 0 ℃ で 4 時間反応させ、不揮発分が 2 0 % になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してエチレン性不飽和活性二重結合を有するエネルギー線硬化性樹脂である、アクリル樹脂溶液 (R - 2) を得た。

【 0 3 2 9 】

< キサンテン系色素用造塩樹脂の製造方法 >

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂 1)

50

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール75.1部を仕込み、窒素気流下で75 に昇温した。別途、メチルメタクリレート33.2部、n-ブチルメタクリレート27.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート27.3部、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12.2部、およびメチルエチルケトン15.6部を均一にした後、滴下口-トに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固形分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、7420であることを確認し、50 へ冷却した。その後、イソプロピルアルコールを72部加え、樹脂成分が40重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は33 mg KOH/gであった。

10

【0330】

(側鎖にカチオン性基を有する樹脂2)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール75.1部を仕込み、窒素気流下で75 に昇温した。別途、メチルメタクリレート15.7部、n-ブチルメタクリレート27.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート27.3部、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12.2部、ヒドロキシエチルメタクリレート15.0部、メタクリル酸2.5部およびメチルエチルケトン15.6部を均一にした後、滴下口-トに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、固形分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、7420であることを確認し、50 へ冷却した。その後、イソプロピルアルコールを72部加え、樹脂成分が40重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂2を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は33 mg KOH/gであった。

20

【0331】

<一般式(1)で表される硫酸基を側鎖に有する樹脂(a2)>

(硫酸基を側鎖に有する樹脂1)

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した4つ口セパラブルフラスコに、メタノール75.0部を仕込み窒素気流下で68 に昇温した。別途、RS-3000(三洋化成工業社製)20.0部、メチルメタクリレート45.0部、n-ブチルメタクリレート15.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート10.0部、ヒドロキシエチルメタクリレート10.0部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を7.0部、およびメチルエチルケトン23.0部を均一にした後、滴下口-トに仕込み、4つ口セパラブルフラスコに取り付け、2時間かけて滴下した。滴下終了3時間後、固形分から重合収率が98%以上であり、重量平均分子量(Mw)が、4730であることを確認し、50 へ冷却した。ここへ、エタノール61.0部を追加し、50 で2時間反応させた後、1時間かけて80 まで加温し、更に、2時間反応させた。このようにして樹脂成分が39.0重量%の硫酸基を側鎖に有する樹脂1を得た。

30

【0332】

(硫酸基を側鎖に有する樹脂2~7)

表5に記載した組成、および配合量(重量部)に変更した以外は、硫酸基を側鎖に有する樹脂1と同様の合成条件で反応を行った。反応終了後、メタノールで希釈をし、樹脂成分が39.0重量%の硫酸基を側鎖に有する樹脂2~樹脂7を合成した。得られた硫酸基を側鎖に有する樹脂2~7の重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)を表5に示す。

40

【0333】

C . I . ベーシック ブルー 7 (東京化成品) 12部とドデシル硫酸ナトリウム(東京化成品) 7.4部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、14.7部の色素(造塩化合物(A1-1))を得た。収率は、84.8%であった。

【0337】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-2))

C . I . ベーシック ブルー 7 (東京化成品) 12部とヘキサデシル硫酸ナトリウム(40%ステアリル硫酸ナトリウムを含む、東京化成品) 9.65部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、15.5部の色素(造塩化合物(A1-2))を得た。収率は、82.1%であった。

【0338】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-3))

C . I . ベーシック ブルー 7 (東京化成品) 12部とエチル硫酸ナトリウム(東京化成品) 3.80部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、11.4部の色素(造塩化合物(A1-3))を得た。収率は、81.2%であった。

【0339】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-4))

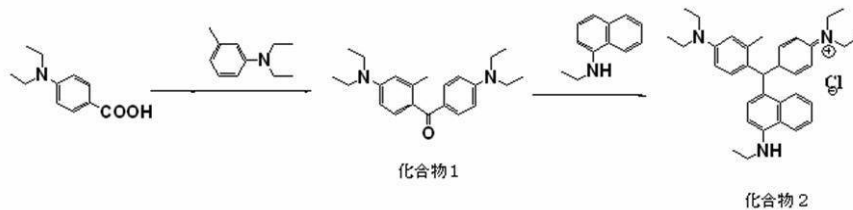
C . I . ベーシック ブルー 26 (東京化成品) 12部とドデシル硫酸ナトリウム(東京化成品) 6.77部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、14.8部の色素(造塩化合物(A1-4))を得た。収率は、87.6%であった。

【0340】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-5))

【0341】

【化20】



【0342】

[化合物1の合成]

4 - ジエチルアミノ安息香酸(東京化成品) 25部とトルエン90部の混合物に塩化チオニル23部を加え80で1時間攪拌後、減圧濃縮し、酸クロリドを得た。別容器に無水塩化アルミニウム20.4部と1,2 - ジクロロエタン130部を加え、氷浴で冷却後、酸クロリドを1,2 - ジクロロエタン60部に溶解させた溶液を滴下した。滴下後、15分攪拌し、N,N - ジエチル - m - トルイジン(東京化成品) 21部を滴下し、室温に戻して、2時間攪拌した。その後、氷水に注ぎ、4N水酸化ナトリウムでpH11以上とし、クロロホルムで抽出した。このものを水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 4/1)で精製し、精製したものをさらにTHFに溶解し、ヘキサンで再沈殿を行った。60で減圧乾燥後、化合物1を15.4部得た。収率は、35.0%であった。

【0343】

10

20

30

40

50

[化合物2の合成]

化合物1 10部とN-エチル-1-ナフチルアミン(東京化成品)5.0部をトルエン40部に溶解させ、オキシ塩化リン6.8部を添加して、3時間還流させた。その後、室温に戻し、1N塩酸を添加し、クロロホルムで抽出した。このものを飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール=4/1)で精製した。60で減圧乾燥後、化合物2を13.8部得た。収率は、88.8%であった。

【0344】

[トリアリールメタン系造塩化合物(A1-5)]

上記化合物2 12部とドデシル硫酸ナトリウム(東京化成品)7.21部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、13.7部の色素(造塩化合物(A1-5))を得た。収率は、79.7%であった。

【0345】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-6))

C.I.ベーシックブルー7(東京化成品)20部と重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有する硫酸塩である「アクアロンKH-10」(商標;第一工業製薬株式会社製)30.8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(PGMAC)120部、水100部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、40.0部の色素(造塩化合物(A1-6))を得た。収率は、78.7%であった。

【0346】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-7))

C.I.ベーシックブルー7(東京化成品)12部と重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有する硫酸塩である「エレノールRS-3000」(商標;三洋化成工業株式会社製)22.0部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、19.8部の色素(造塩化合物(A1-7))を得た。

【0347】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-8))

25にて、2000部の水中に48部の硫酸基を側鎖に有する樹脂1を添加し十分に攪拌混合を行った。一方、190部の水に、10部のC.I.ベーシックブルー7を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、50で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては、濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら、室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、29部の31部のC.I.ベーシックブルー7と硫酸基を側鎖に有する樹脂1との造塩化合物(A1-8)を得た。

【0348】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-9~15))

表6に記載した塩基性色素と硫酸基を側鎖に有する樹脂を用いた以外は、造塩化合物(A1-8)と同様の条件で造塩反応を行い、染料の造塩化合物(A1-9~15)を得た。

【0349】

(トリアリールメタン系造塩化合物(A1-16))

C.I.ベーシックブルー7(東京化成品)12部とNaB(C₆F₅)₄7.4部、ジクロロメタン130部、水200部を混合し、室温で2時間攪拌した。その後、有機層を抽出、水で洗浄を行ない、有機層を減圧濃縮した。そして、60の減圧乾燥機で乾燥し、14.7部の色素(造塩化合物A1-16)を得た。収率は、84.8%であった。

。

10

20

30

40

50

【 0 3 5 0 】

【 表 6 】

表6.

トリアリールメタン系着色剤	塩基性色素	カウンタ化合物
造塩化合物(A1-1)	C. I. ベーシック ブルー 7	ドデシル硫酸
造塩化合物(A1-2)	C. I. ベーシック ブルー 7	ヘキサデシル硫酸
造塩化合物(A1-3)	C. I. ベーシック ブルー 7	エチル硫酸
造塩化合物(A1-4)	C. I. ベーシック ブルー 26	ドデシル硫酸
造塩化合物(A1-5)	化合物2	ドデシル硫酸
造塩化合物(A1-6)	C. I. ベーシック ブルー 7	アクアロンKH-10
造塩化合物(A1-7)	C. I. ベーシック ブルー 7	エレミノールRS-3000
造塩化合物(A1-8)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂1
造塩化合物(A1-9)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂2
造塩化合物(A1-10)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂3
造塩化合物(A1-11)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂4
造塩化合物(A1-12)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂5
造塩化合物(A1-13)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂6
造塩化合物(A1-14)	C. I. ベーシック ブルー 7	硫酸基を側鎖に有する樹脂7
造塩化合物(A1-15)	化合物2	硫酸基を側鎖に有する樹脂5
造塩化合物(A1-16)	C. I. ベーシック ブルー 7	テトラキスペンタフルオロフェニルホウ酸
C. I. ベーシック ブルー 7	C. I. ベーシック ブルー 7	Cl

10

20

【 0 3 5 1 】

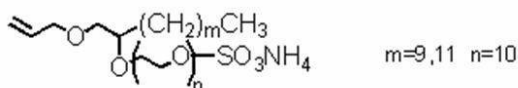
表 6 の略語を下記に示す。

アクアロンKH-10；

ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸アンモニウム(第一工業製薬社製市販品、商品名：アクアロン KH-10)

【化21】

アクアロンKH-10



30

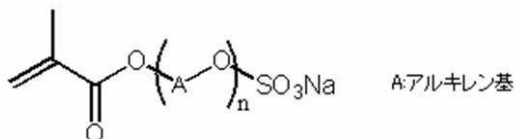
【 0 3 5 2 】

RS-3000；

ポリオキシアルキレン硫酸ナトリウムメタクリレート(三洋化成工業社製市販品 商品名：エレミノールRS-3000)

【化22】

エレミノールRS-3000



40

【 0 3 5 3 】

<トリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液の製造方法>

(トリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液(DB-1))

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0 μmのフィルタで濾過しトリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液(DB-1)を作製した。

造塩化合物(A1-1)

： 1 1 . 0 部

50

アクリル樹脂溶液 (R - 1) : 40.0 部
 プロピレングリコ - ルモノメチルエ - テルアセテ - ト (P G M A C) : 49.0 部

【 0 3 5 4 】

(トリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液 (D B - 2 ~ 1 7))

以下、造塩化合物 (A 1 - 1) を表 7 に示すトリアリールメタン系造塩化合物 (A 1 - 2 ~ 1 6) および C . I . ベーシックブルー 7 に変更した以外は、上記のトリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液 (D B - 1) と同様にして、トリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液 (D B - 2 ~ 1 7) を作製した。

【 0 3 5 5 】

【表 7】

10

表 7.

着色剤含有樹脂溶液	トリアリールメタン系着色剤
(DB-1)	造塩化合物(A1-1)
(DB-2)	造塩化合物(A1-2)
(DB-3)	造塩化合物(A1-3)
(DB-4)	造塩化合物(A1-4)
(DB-5)	造塩化合物(A1-5)
(DB-6)	造塩化合物(A1-6)
(DB-7)	造塩化合物(A1-7)
(DB-8)	造塩化合物(A1-8)
(DB-9)	造塩化合物(A1-9)
(DB-10)	造塩化合物(A1-10)
(DB-11)	造塩化合物(A1-11)
(DB-12)	造塩化合物(A1-12)
(DB-13)	造塩化合物(A1-13)
(DB-14)	造塩化合物(A1-14)
(DB-15)	造塩化合物(A1-15)
(DB-16)	造塩化合物(A1-16)
(DB-17)	C. I. ベーシック ブルー 7

20

30

【 0 3 5 6 】

40

< キサンテン系色素の製造方法 >

(キサンテン系造塩化合物 (A 2 - 1))

下記の手順で C . I . アシッドレッド 5 2 と側鎖にカチオン性基を有する樹脂 1 とからなるキサンテン系造塩化合物 (A 2 - 1) を製造した。

水 2 0 0 0 部に 5 1 部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 1 を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60 に加熱した。一方、90 部の水に 10 部の C . I . アシッドレッド 5 2 を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60 で 1 2 0 分攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を

50

乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC・I・アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A2-1)を得た。このとき造塩化合物(A2-1)中のC・I・アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

【0357】

(キサントゲン系造塩化合物(A2-2))

下記の手順でC・I・アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂2とからなる造塩化合物(A2-2)を製造した。

水2000部に51部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂2を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱した。一方、90部の水に10部のC・I・アシッドレッド52を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32部のC・I・アシッドレッド52と側鎖にカチオン性基を有する樹脂2との造塩化合物(A2-2)を得た。このとき造塩化合物(A2-2)中のC・I・アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

10

【0358】

(キサントゲン系造塩化合物(A2-3))

下記の手順でC・I・アシッドレッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1とからなる造塩化合物(A2-3)を製造した。

10%のメタノール水溶液2000部に88部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂1を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱した。一方、90部の水に10部のC・I・アシッドレッド289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下した。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行った。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、43部のC・I・アシッドレッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂1との造塩化合物(A2-3)を得た。このとき造塩化合物(A2-3)中のC・I・アシッドレッド289に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

20

30

【0359】

(キサントゲン系造塩化合物(A2-4))

下記の手順でC・I・アシッドレッド52とジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(コ-タミンD86P)(カチオン部分の分子量が550)とからなる造塩化合物(A2-4)を作製した。

7~15モル%の水酸化ナトリウム溶液中に、C・I・アシッドレッド52を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、70~90に加熱した後、コ-タミンD86Pを少しずつ滴下していく。またコ-タミンD86Pは水に溶解し水溶液として用いても良い。コ-タミンD86Pを滴下した後、70~90で60分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッドレッド52とジステアリルジメチルアンモニウムクロライドとの造塩化合物(A2-4)を得た。このとき造塩化合物(A2-4)中のC・I・アシッドレッド52に由来する有効色素成分の含有量は25重量%であった。

40

【0360】

(キサントゲン系造塩化合物(A2-5))

下記の手順でC・I・アシッドレッド52とジアルキル(アルキルがC14~C18)

50

ジメチルアンモニウムクロライド（ア - カ - ド 2 H T - 7 5 ）（カチオン部分の分子量が 4 3 8 ~ 5 5 0 ）とからなる造塩化合物（A 2 - 5 ）を作製した。

7 ~ 1 5 モル % の水酸化ナトリウム溶液中に、C . I . アシッドレッド 5 2 を溶解させ十分に混合・攪拌を行い、7 0 ~ 9 0 に加熱した後、ア - カ - ド 2 H T - 7 5 を少しずつ滴下していく。またア - カ - ド 2 H T - 7 5 は水に溶解し水溶液として用いても良い。ア - カ - ド 2 H T - 7 5 を滴下した後、7 0 ~ 9 0 で 6 0 分攪拌し十分に反応を行なう。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、

10

【 0 3 6 1 】

（キサンテン系酸性染料のスルホン酸アミド化合物）

C . I . アシッドレッド 5 2 を常法によりスルホニルクロリド化後、ジオキサン中で理論当量の 2 - エチルヘキシルアミンと反応させて C . I . アシッドレッド 5 2 のスルホン酸アミド化合物を得た。（特開平 6 - 1 9 4 8 2 8 号公報の記載に基づく。）このとき造塩化合物中の C . I . アシッドレッド 5 2 に由来する有効色素成分の含有量は 2 5 重量 % であった。

20

【 0 3 6 2 】

< キサンテン系色素含有溶液の製造方法 >

（キサンテン系色素含有溶液（D A - 1 ））

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5 . 0 μ m のフィルタで濾過しキサンテン系色素含有溶液（D A - 1 ）を作製した。

キサンテン系造塩化合物（A 2 - 1 ） : 2 0 . 0 部
 溶剤 : 8 0 . 0 部

プロピレングリコ - ルモノメチルエ - テルアセテ - ト（P G M A C ）

【 0 3 6 3 】

（キサンテン系色素含有溶液（D A - 2 ~ 6 ））

以下、キサンテン系造塩化合物（A 2 - 1 ）を表 6 に示す造塩化合物（A 2 - 2 ~ 5 ）またはスルホン酸アミド化合物に変更した以外は、上記の着色剤含有樹脂溶液（D A - 1 ）と同様にして、キサンテン系色素含有溶液（D A - 2 ~ 6 ）を作製した。

30

【 0 3 6 4 】

作製したキサンテン系色素含有溶液を表 8 にまとめて示した。

【 表 8 】

表 8.

キサンテン系色素含有溶液	造塩化合物またはスルホン酸化合物	キサンテン系色素	カウンタ化合物
DA-1	キサンテン系造塩化合物(A2-1)	アシッドレッド52	側鎖にカチオン性基を有する樹脂1
DA-2	キサンテン系造塩化合物(A2-2)	アシッドレッド52	側鎖にカチオン性基を有する樹脂2
DA-3	キサンテン系造塩化合物(A2-3)	アシッドレッド289	側鎖にカチオン性基を有する樹脂1
DA-4	キサンテン系造塩化合物(A2-4)	アシッドレッド52	コータミンD86P
DA-5	キサンテン系造塩化合物(A2-5)	アシッドレッド52	アーカード2HT-75
DA-6	スルホン酸アミド化合物	アシッドレッド52	---

40

【 0 3 6 5 】

< その他の着色剤の製造方法 >

50

(青色着色剤 (PB-1))

フタロシアニン系青色顔料 C.I.ピグメント ブルー 15:6 (トヨーカラー株式会社製「LIONOL BLUE ES」) 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 ガロンニードー (井上製作所製) 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、190部の青色着色剤 (PB-1) を得た。

【0366】

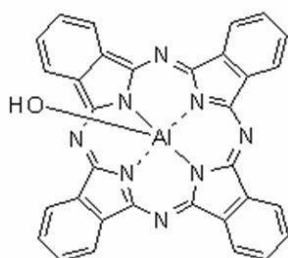
(青色着色剤 (PB-2))

反応容器中で n-アミルアルコール 1250部に、フタロジニトリル 225部、塩化アルミニウム無水物 78部を添加し、攪拌した。これに、DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) 266部を加え、昇温し、136℃で5時間還流させた。攪拌したまま30℃まで冷却した反応溶液を、メタノール 5000部、水 10000部の混合溶媒中へ、攪拌下注入し、青色のスラリーを得た。このスラリーを濾過し、メタノール 2000部、水 4000部の混合溶媒で洗浄し、乾燥して、135部のクロロアルミニウムフタロシアニンを得た。さらに、反応容器中でクロロアルミニウムフタロシアニン 100部をゆっくり濃硫酸 1200部に、室温にて加えた。40℃、3時間攪拌して、30℃の冷水 24000部に硫酸溶液を注入した。青色の析出物をろ過、水洗、乾燥して、下記式 (a) で表される青色着色剤 (PB-2) を得た。平均一次粒子径は 29.4 nmであった。

【0367】

【化23】

式 (a)



【0368】

(青色着色剤 (PB-3))

反応容器中でメタノール 1000部に、式 (a) で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料を 100部とリン酸ジフェニルを 49.5部とを加え、40℃に加熱し、8時間反応させた。これを室温まで冷却後、生成物をろ過し、メタノールで洗浄後、乾燥させて、下記式 (b) で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料 114部を得た。

【0369】

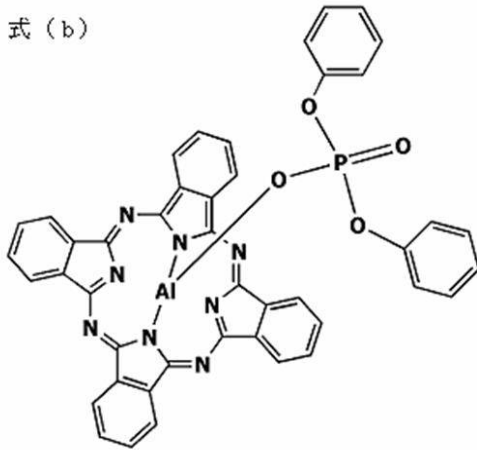
10

20

30

【化24】

式(b)



10

【0370】

得られた式(b)で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料を、青色着色剤(PB-1)と同様のソルトミリング処理法で、青色着色剤(PB-3)を得た。平均一次粒子径は31.2nmであった。

【0371】

(青色着色剤(PB-4))

20

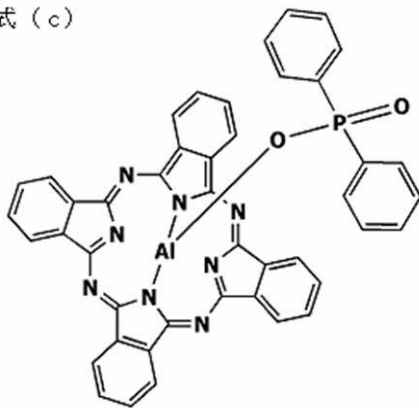
反応容器中でメタノール1000部に、式(a)で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料を100部と、ジフェニルホスフィン酸を43.2部とを加え、40℃に加熱し、8時間反応させた。これを室温まで冷却後、生成物をろ過し、メタノールで洗浄後、乾燥させて、下記式(c)で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料112部を得た。

得られた式(c)で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料を、青色着色剤(PB-1)と同様のソルトミリング処理法で、青色着色剤(PB-4)を得た。平均一次粒子径は29.5nmであった。

【0372】

【化25】

式(c)



30

40

【0373】

(紫色着色剤(PV-1))

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「LIONOGEN VIOLET RL」)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ガロンニード(井上製作所製)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、190部の紫色着色剤(PV-1)を得た。

50

【0374】

(赤色着色剤 (PR-1))

赤色顔料C.I.ピグメント レッド 177 (BASF社製「CROMOPHTAL RED A2B」)152部、表5に示す色素誘導体A-2を8部、塩化ナトリウム1600部、およびジエチレングリコール(東京化成社製)190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、60 で10時間混練した。次に、この混合物を約5リットルの温水に投入し、約70 に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とした後、濾過、水洗して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除き、80 で24時間乾燥し、156部の赤色着色剤(PR-1)を得た。

【0375】

(赤色着色剤 (PR-2))

赤色顔料C.I.ピグメント レッド 179 顔料 (BASFジャパン株式会社社製「パリオゲン マルーン L-3920」)500部、塩化ナトリウム500部、およびジエチレングリコール250部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、120 で8時間混練した。次にこの混練物を5リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1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及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、490部の赤色着色剤(PR-2)を得た。

【0376】

(赤色着色剤 (PR-3))

市販のC.I.ピグメントレッド254 (PR254) (BASF社製「イルガフォアレッドB-CF」)100部、塩化ナトリウム1200部、およびジエチレングリコール120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、60 で6時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を3リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1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、80 で一昼夜乾燥し、98部の赤色着色剤(PR-3)を得た。平均一次粒子径は33nmであった。

【0377】

(赤色着色剤 (PR-4))

市販のC.I.ピグメントレッド269 (平均一次粒子径は35nm)を使用した。

【0378】

(緑色着色剤 (PG-1))

フタロシアニン系緑色顔料C.I.ピグメントグリーン7 (トーヨーカラー株式会社製「リオノールグリーン YS-07」)500部、塩化ナトリウム500部、およびジエチレングリコール250部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、120 で4時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1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及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、490部の緑色着色剤(PG-1)を得た。

【0379】

(黄色着色剤 (PY-1))

フタロシアニン系緑色顔料C.I.ピグメント グリーン 7をイソインドリン系黄色顔料C.I.ピグメント イエロー 185 (BASF社製「パリオゲンイエロー D1155」)に変え、混練時間を4時間から8時間に変えた以外は、緑色微細顔料1の調製と同様にして、490部の黄色着色剤(PY-1)を得た。

【0380】

<顔料分散体の製造方法>

(顔料分散体 (DPB-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0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー社製「ミニモデルM-250 MKII」)

10

20

30

40

50

で5時間分散した後、5.0 μmのフィルタで濾過し着色剤分散体(DR-1)を作製した。

青色着色剤(PB-1) : 12.0部
 樹脂型分散剤 : 1.0部
 (チバ・ジャパン社製「EFKA4300」)
 アクリル樹脂溶液(R-1) : 35.0部
 溶剤 : 52.0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(PGMAC))

【0381】

(顔料分散体(DPB-2~4、DPV-1、DPR-1~4、DPG-1、DPY-1))

表9に示す組成(重量部)の混合物に変更した以外は、着色剤分散体(DPB-1)と同様にして、着色組成物(DPB-2~4、DPV-1、DPR-1~4、DPG-1、DPY-1)を作製した。

【表9】

表9.

顔料分散体	着色剤	化学構造	樹脂型分散剤	アクリル樹脂溶液(R-1)	PGMAC	合計
DPB-1	PB-1	PB15:6	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPB-2	PB-2	式(a)	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPB-3	PB-3	式(b)	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPB-4	PB-4	式(c)	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPV-1	PV-1	PV23	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPR-1	PR-1	PR177	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPR-2	PR-2	PR179	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPR-3	PR-3	PR254	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPR-4	PR-4	PR269	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPG-1	PG-1	PG7	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			
DPY-1	PY-1	PY185	EFKA4300	35.0部	52.0部	100部
	12.0部		1.0部			

【0382】

<感光性赤色着色組成物、感光性緑色着色組成物の製造方法>

(感光性赤色着色組成物(RR-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、1.0 μmのフィルタで濾過し、感光性緑色着色組成物(RR-1)を作製した。

着色剤分散体(DPR-1) : 34.0部

10

20

30

40

50

(C . I . ピグメントレッド 1 7 7 (P R 1 7 7))	
着色剤分散体 (D P R - 2)	: 3 2 . 7 部
(C . I . ピグメントレッド 1 7 9 (P R 1 7 9))	
アクリル樹脂溶液 (R - 2)	: 4 . 3 部
光重合性単量体	: 4 . 2 部
(東亜合成社製「アロニックス M 4 0 2 」)	
光重合開始剤	: 1 . 2 部
(B A S F 社製「イルガキュア - 9 0 7 」)	
増感剤	: 0 . 4 部
(保土谷化学社製「 E A B - F 」)	
溶剤	: 2 3 . 2 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))	

10

【 0 3 8 3 】

(感光性赤色着色組成物 (R R - 2) , 感光性緑色着色組成物 (R G - 1 ~ 4))

以下、顔料分散体、アクリル樹脂溶液、光重合性単量体、光重合開始剤、増感剤、溶剤を表 9 に示す種類、および配合量 (重量部) に変更した以外は感光性緑色着色組成物 (R R - 1) と同様にして、感光性赤色着色組成物 (R R - 2) 、感光性緑色着色組成物 (R G - 1 ~ 4) を作製した。

【 0 3 8 4 】

なお、表 1 0 中の光重合性単量体としては東亜合成社製「アロニックス M 4 0 2 」を、光重合開始剤としては、 B A S F 社製「イルガキュア - 9 0 7 」を、増感剤としては保土谷化学社製「 E A B - F 」を用いた。

20

【 0 3 8 5 】

【 表 1 0 】

表 10.

感光性 着色組成物	組成部							合計
	着色剤分散体		アクリル樹脂溶液 (R - 2)	光重合性 単量体	光重合 開始剤	増感剤	PGMAC	
RR-1	DPR-1	DPR-2	4. 3 部	4. 2 部	1. 2 部	0. 4 部	23. 2 部	100 部
	34. 0 部	32. 7 部						
RR-2	DPR-3	DPR-4	4. 3 部	4. 2 部	1. 2 部	0. 4 部	23. 2 部	100 部
	31. 8 部	34. 9 部						
RG-1	DPG-1	DPY-1	4. 3 部	4. 2 部	1. 2 部	0. 4 部	23. 2 部	100 部
	45. 1 部	21. 6 部						
RG-2	DPB-2	DPY-1	4. 3 部	4. 2 部	1. 2 部	0. 4 部	23. 2 部	100 部
	42. 7 部	24. 0 部						
RG-3	DPB-3	DPY-1	4. 3 部	4. 2 部	1. 2 部	0. 4 部	23. 2 部	100 部
	48. 7 部	18. 0 部						
RG-4	DPB-4	DPY-1	4. 3 部	4. 2 部	1. 2 部	0. 4 部	23. 2 部	100 部
	44. 7 部	22. 0 部						

30

【 0 3 8 6 】

< 有機 E L 表示装置用青色着色組成物の作製 >

[実施例 1]

(感光性青色着色組成物 (R B - 1))

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、 1 . 0 μ m のフィルタで濾過し感光性青色着色組成物 (R B - 1) を作製した。

トリアリールメタン系着色剤含有樹脂溶液 (D B - 1)	: 4 5 . 5 部
(造塩化合物 (A 1 - 1))	
アクリル樹脂溶液 (R - 2)	: 3 0 . 8 部
光重合性単量体	: 3 . 6 部
(東亜合成社製「アロニックス M 4 0 2 」)	

50

光重合開始剤 : 1.2部
(BASF社製「イルガキュア-907」)
増感剤 : 0.4部
(保土谷化学社製「EAB-F」)
溶剤 : 18.5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(PGMAc))

【0387】

[実施例2~36、比較例1~4]

(感光性青色着色組成物(RB-2~40))

以下、着色剤含有樹脂溶液、アクリル樹脂溶液、光重合性単量体、光重合開始剤、増感剤、溶剤を表11、12に示す種類、および配合量(重量部)に変更した以外は感光性青色着色組成物(RB-1)と同様にして、感光性青色着色組成物(RB-2~40)を製した。

なお、表11、12中の光重合性単量体としては東亜合成社製「アロニックスM402」を、光重合開始剤としては、BASF社製「イルガキュア-907」を、増感剤としては保土谷化学社製「EAB-F」を用いた。

【0388】

【表 1 1】

表11.

	感光性 着色組成物	組成(重量部)							
		トリアリールメタン系着 色剤含有樹脂溶液	キサンテン系 色素含有溶液	アクリル 樹脂溶液 (R-2)	光重合性 単量体	光重合 開始剤	増感剤	PGMAC	合計
実施例1	RB-1	DB-1		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例2	RB-2	DB-2		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例3	RB-3	DB-3		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例4	RB-4	DB-4		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例5	RB-5	DB-5		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例6	RB-6	DB-6		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例7	RB-7	DB-7		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例8	RB-8	DB-8		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例9	RB-9	DB-9		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例10	RB-10	DB-10		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例11	RB-11	DB-11		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例12	RB-12	DB-12		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例13	RB-13	DB-13		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例14	RB-14	DB-14		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例15	RB-15	DB-15		30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
		45.5部							
実施例16	RB-16	DB-1	DA-1	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例17	RB-17	DB-1	DA-2	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例18	RB-18	DB-1	DA-3	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例19	RB-19	DB-1	DA-4	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例20	RB-20	DB-1	DA-5	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例21	RB-21	DB-1	DA-6	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例22	RB-22	DB-5	DA-1	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例23	RB-23	DB-5	DA-2	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例24	RB-24	DB-5	DA-3	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例25	RB-25	DB-6	DA-1	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例26	RB-26	DB-6	DA-3	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例27	RB-27	DB-12	DA-1	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						
実施例28	RB-28	DB-12	DA-3	2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
		22.7部	52.6部						

【 0 3 8 9 】

10

20

30

【表 1 2】

表12.

	感光性 着色組成物	組成(重量部)									
		トリアリールメタン系着 色剤含有樹脂溶液	キサンテン系 色素含有溶液	顔料分散体		アクリル 樹脂溶液 (R-2)	光重合性 単量体	光重合 開始剤	増感剤	PGMAC	合計
実施例29	RB-29	DB-1 11.4部		DPV-1 31.3部		32.0部	3.6部	1.2部	0.4部	20.1部	100部
実施例30	RB-30	DB-4 11.4部		DPV-1 31.3部		32.0部	3.6部	1.2部	0.4部	20.1部	100部
実施例31	RB-31	DB-5 11.4部		DPV-1 31.3部		32.0部	3.6部	1.2部	0.4部	20.1部	100部
実施例32	RB-32	DB-6 11.4部		DPV-1 31.3部		32.0部	3.6部	1.2部	0.4部	20.1部	100部
実施例33	RB-33	DB-12 11.4部		DPV-1 31.3部		32.0部	3.6部	1.2部	0.4部	20.1部	100部
実施例34	RB-34	DB-1 5.5部	DA-1 41.1部	DPB-1 20.4部		9.4部	3.6部	1.2部	0.4部	18.4部	100部
実施例35	RB-35	DB-5 5.5部	DA-1 41.1部	DPB-1 20.4部		9.4部	3.6部	1.2部	0.4部	18.4部	100部
実施例36	RB-36	DB-6 5.5部	DA-1 41.1部	DPB-1 20.4部		9.4部	3.6部	1.2部	0.4部	18.4部	100部
比較例1	RB-37			DPB-1 17.9部	DPV-1 23.8部	32.3部	3.6部	1.2部	0.4部	20.8部	100部
比較例2	RB-38	DB-17 22.7部	DA-1 52.6部			2.4部	3.6部	1.2部	0.4部	17.1部	100部
比較例3	RB-39	DB-16 45.5部				30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部
比較例4	RB-40	DB-17 45.5部				30.8部	3.6部	1.2部	0.4部	18.5部	100部

10

【0390】

[感光性青色着色組成物の評価]

実施例および比較例で得られた感光性青色着色組成物の色特性および膜厚の評価を下記の方法で行った。表13に評価結果を示す。

20

【0391】

<フィルタセグメントの形成>

ガラス基板上にブラックマトリクスをパターン加工し、該基板の上にスピンコーターで表13に示す着色組成物を用いて光源として有機EL素子1(EL-1)において、表13記載のx、yの値になるような膜厚にそれぞれ塗布し、着色組成物の被膜を形成した。該被膜にフォトマスクを介して、超高圧水銀ランプを用いて150mJ/cm²の紫外線を照射した。次いで炭酸ナトリウム0.15重量% 炭酸水素ナトリウム0.05重量% 陰イオン系界面活性剤(花王社製「ペレックスNBL」)0.1重量%及び水99.7重量%からなるアルカリ現像液によりスプレー現像して未露光部分を取り除いた後、イオン交換水で洗浄し、この基板を230℃で20分加熱して、表13に示す青色フィルタセグメントを形成した。

30

【0392】

<色特性・膜厚評価>

得られた青色フィルタセグメントに、光源として有機EL素子1(EL-1)を用いて光を照射したときの青色フィルタセグメントの色特性(x、y、Y)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。

膜厚については表面形状測定器DEKTA K150(アルバックイーエス社製)を用いて測定した。

【0393】

40

【表 13】

表13.

	感光性着色組成物	x(EL-1)	y(EL-1)	Y(EL-1)	膜厚/ μm
実施例1	RB-1	0.129	0.080	4.6	3.24
実施例2	RB-2	0.129	0.080	4.6	3.22
実施例3	RB-3	0.130	0.080	4.6	3.21
実施例4	RB-4	0.130	0.080	4.7	3.20
実施例5	RB-5	0.129	0.080	4.7	3.26
実施例6	RB-6	0.130	0.080	4.7	3.27
実施例7	RB-7	0.129	0.080	4.5	3.19
実施例8	RB-8	0.129	0.080	4.6	3.20
実施例9	RB-9	0.129	0.080	4.6	3.18
実施例10	RB-10	0.129	0.080	4.6	3.24
実施例11	RB-11	0.130	0.080	4.7	3.21
実施例12	RB-12	0.130	0.080	4.7	3.23
実施例13	RB-13	0.130	0.080	4.6	3.23
実施例14	RB-14	0.129	0.080	4.6	3.20
実施例15	RB-15	0.129	0.080	4.6	3.21
実施例16	RB-16	0.140	0.080	5.1	1.55
実施例17	RB-17	0.140	0.080	5.1	1.54
実施例18	RB-18	0.140	0.080	5.0	1.46
実施例19	RB-19	0.140	0.080	5.0	1.52
実施例20	RB-20	0.140	0.080	5.1	1.54
実施例21	RB-21	0.140	0.080	5.0	1.52
実施例22	RB-22	0.140	0.080	5.1	1.53
実施例23	RB-23	0.140	0.080	5.1	1.51
実施例24	RB-24	0.140	0.080	5.0	1.45
実施例25	RB-25	0.140	0.080	5.1	1.50
実施例26	RB-26	0.140	0.080	5.1	1.44
実施例27	RB-27	0.140	0.080	5.0	1.54
実施例28	RB-28	0.140	0.080	5.0	1.45
実施例29	RB-29	0.140	0.080	4.2	1.88
実施例30	RB-30	0.140	0.080	4.1	1.86
実施例31	RB-31	0.140	0.080	4.2	1.85
実施例32	RB-32	0.140	0.080	4.2	1.81
実施例33	RB-33	0.140	0.080	4.2	1.84
実施例34	RB-34	0.140	0.080	5.0	1.82
実施例35	RB-35	0.140	0.080	5.0	1.80
実施例36	RB-36	0.140	0.080	5.0	1.79
比較例1	RB-37	0.140	0.080	3.9	1.85
比較例2	RB-38	0.140	0.080	4.0	1.93
比較例3	RB-39	0.131	0.080	3.9	3.31
比較例4	RB-40	0.130	0.080	3.7	3.61

【0394】

本発明の感光性着色組成物は、着色剤として、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物(A)との造塩化合物を含み、カウンタ化合物(A)のアニオン部が、下記一般式(1)で表される硫酸基であることにより、フィルタセグメントが高いYを示しながら、かつ膜厚3.5 μm 以下という実用的な範囲内で形成することが可能であった。

【0395】

<有機EL表示装置用カラーフィルタの作製>

[実施例37]

10

20

30

40

50

(カラーフィルタ(CF-1))

感光性青色着色組成物(RB-1)を用い、実施例1の青色フィルタセグメントと同様の方法により形成した青色フィルタセグメントと、光源として有機EL素子(EL-1)を用い、赤色フィルタセグメントは、感光性青色着色組成物(RR-1)を用いて $x = 0.670$ 、 $y = 0.325$ の色度に合うようにし、緑色フィルタセグメントは、感光性緑色着色組成物(RG-1)を用いて $x = 0.200$ 、 $y = 0.700$ の色度に合うように塗膜を作製し、カラーフィルタ(CF-1)を得た。

【0396】

[実施例38~46、比較例5]

(カラーフィルタ(CF-2~11))

感光性着色組成物(RB-1, RR-1, RG-1)の変わりに、表14に記載した感光性着色組成物を用いた以外は、実施例37(カラーフィルタ(CF-1))と同様にして、(カラーフィルタ(CF-2~11))を得た。

【0397】

<カラーフィルタの評価>

実施例および比較例で作製したカラーフィルタに有機EL素子1(EL-1)を用いて光を照射したときのカラーフィルタの色特性を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)を用いて測定した。各色フィルタセグメントのCIE表色系における色度点(x 、 y)、NTSC比(アメリカNational Television System Committee(NTSC)により定められた標準方式の3原色、赤(0.67, 0.33)、緑(0.21, 0.71)、青(0.14, 0.08)により囲まれる面積に対する比率)、白色表示の明度(Y値)を表14に示す。

【0398】

【表14】

表14.

		感光性赤色着色組成物	感光性緑色着色組成物	感光性青色着色組成物	赤色フィルタセグメント			緑色フィルタセグメント			青色フィルタセグメント			白色	
					x	y	Y	x	y	Y	x	y	Y	Y	NTSC比
実施例37	CF-1	RR-1	RG-1	RB-1	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.129	0.080	4.6	16.3	101%
実施例38	CF-2	RR-1	RG-1	RB-5	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.129	0.080	4.7	16.3	101%
実施例39	CF-3	RR-1	RG-1	RB-12	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.130	0.080	4.7	16.3	100%
実施例40	CF-4	RR-1	RG-1	RB-16	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.140	0.080	5.1	16.5	99%
実施例41	CF-5	RR-1	RG-1	RB-22	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.140	0.080	5.1	16.5	99%
実施例42	CF-6	RR-1	RG-1	RB-29	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.140	0.080	4.2	16.2	99%
実施例43	CF-7	RR-1	RG-1	RB-34	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.140	0.080	5.0	16.4	99%
実施例44	CF-8	RR-2	RG-2	RB-1	0.670	0.325	15.8	0.200	0.700	30.9	0.129	0.080	4.6	17.1	101%
実施例45	CF-9	RR-2	RG-3	RB-1	0.670	0.325	15.8	0.200	0.700	35.2	0.129	0.080	4.6	18.5	101%
実施例46	CF-10	RR-2	RG-4	RB-1	0.670	0.325	15.8	0.200	0.700	28.1	0.129	0.080	4.6	16.2	101%
比較例5	CF-11	RR-1	RG-1	RB-37	0.670	0.325	12.3	0.200	0.700	32.0	0.140	0.080	3.9	16.1	99%

【0399】

本発明の感光性着色組成物は、着色剤として、トリアリールメタン系塩基性染料とアニオン性基を有するカウンタ化合物(A)との造塩化合物を含み、カウンタ化合物(A)のアニオン部が、一般式(1)で表される硫酸基であることにより、該感光性着色組成物により形成された青色フィルタセグメントを含むカラーフィルタ((CF-1~10))は、高い白色表示の明度を維持しながら、NTSC比99%以上という広い色再現性を示していることが確認できた。

【0400】

すなわち、本発明の着色組成物を用いたカラーフィルタにより、白色発光有機EL素子を光源として用いる有機EL表示装置において、高い明度と高純度という2つの特性が満足でき、高NTSC比といった、有機EL表示装置用カラーフィルタとして要求される品質を達成可能な、カラー表示装置を提供できることが確認できた。

10

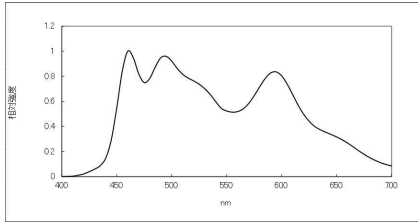
20

30

40

50

【 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 B 67/46 (2006.01)		C 0 9 B 67/46	A
C 0 9 B 11/00 (2006.01)		C 0 9 B 11/00	E
C 0 9 B 11/12 (2006.01)		C 0 9 B 11/12	
C 0 9 B 47/067 (2006.01)		C 0 9 B 47/067	
C 0 9 B 47/04 (2006.01)		C 0 9 B 47/04	
C 0 9 B 19/02 (2006.01)		C 0 9 B 19/02	
C 0 9 B 11/28 (2006.01)		C 0 9 B 11/28	J
		C 0 9 B 11/28	C
		C 0 9 B 11/28	E

- (72)発明者 佐藤 俊之
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 皆嶋 英範
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
- (72)発明者 早川 純平
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

審査官 辻本 寛司

- (56)参考文献 特開2011-070171(JP,A)
特開2012-013757(JP,A)
特開2008-304766(JP,A)
特開2013-163804(JP,A)
特開2012-220751(JP,A)
特開2012-036301(JP,A)
特表平02-501506(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- H 0 5 B 3 3 / 1 2
C 0 9 B 6 7 / 4 6
C 0 9 B 6 9 / 0 2
G 0 2 B 5 / 2 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C 0 9 B 1 1 / 0 0
C 0 9 B 1 1 / 1 2
C 0 9 B 1 1 / 2 8
C 0 9 B 1 9 / 0 2
C 0 9 B 4 7 / 0 4
C 0 9 B 4 7 / 0 6 7
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于有机EL显示装置的蓝色着色组合物，滤色器和有机EL显示装置		
公开(公告)号	JP6264903B2	公开(公告)日	2018-01-24
申请号	JP2014014640	申请日	2014-01-29
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司 东洋彩有限公司		
[标]发明人	常川美沙緒 二井洋文 寺島嘉孝 佐藤俊之 皆嶋英範 早川純平		
发明人	常川 美沙緒 二井 洋文 寺島 嘉孝 佐藤 俊之 皆嶋 英範 早川 純平		
IPC分类号	H05B33/12 G02B5/20 H01L51/50 G03F7/004 C09B69/02 C09B67/46 C09B11/00 C09B11/12 C09B47/067 C09B47/04 C09B19/02 C09B11/28		
FI分类号	H05B33/12.E G02B5/20.101 H05B33/14.A G03F7/004.505 C09B69/02 C09B67/46.A C09B11/00.E C09B11/12 C09B47/067 C09B47/04 C09B19/02 C09B11/28.J C09B11/28.C C09B11/28.E		
F-TERM分类号	2H125/AC36 2H125/AC44 2H125/AC46 2H125/AC49 2H125/AC72 2H125/AD02 2H125/AD14 2H125/AM11P 2H125/AM12P 2H125/AM22P 2H125/AM23P 2H125/AM25P 2H125/AM26P 2H125/AM32P 2H125/AM67P 2H125/AM91P 2H125/AM96P 2H125/AN11P 2H125/AN39P 2H125/AN42P 2H125/AN57P 2H125/AN66P 2H125/AN94P 2H125/BA02P 2H125/BA16P 2H125/BA17P 2H125/BA35P 2H125/CA17 2H125/CA24 2H125/CB05 2H125/CC01 2H125/CC13 2H125/CD21P 2H125/CD31 2H148/BE14 2H148/BE15 2H148/BE18 2H148/BF01 2H148/BF06 2H148/BG06 2H148/BH03 2H148/BH08 2H225/AC36 2H225/AC44 2H225/AC46 2H225/AC49 2H225/AC72 2H225/AD02 2H225/AD14 2H225/AM11P 2H225/AM12P 2H225/AM22P 2H225/AM23P 2H225/AM25P 2H225/AM26P 2H225/AM32P 2H225/AM67P 2H225/AM91P 2H225/AM96P 2H225/AN11P 2H225/AN39P 2H225/AN42P 2H225/AN57P 2H225/AN66P 2H225/AN94P 2H225/AN95P 2H225/AN97P 2H225/AN98P 2H225/BA02P 2H225/BA16P 2H225/BA17P 2H225/BA35P 2H225/CA17 2H225/CA24 2H225/CB05 2H225/CC01 2H225/CC13 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/EE22 3K107/EE23 3K107/FF13		
其他公开文献	JP2015141835A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够在使用白色发光有机EL元件作为光源的有机EL显示装置中满足高亮度和高纯度两个特性的滤色器。本发明的另一个目的是提供一种彩色显示装置，其能够实现有机EL显示装置的滤色器所需的质量，例如高NTSC比。解决方案：该问题通过含有三芳基甲烷碱性染料的成盐化合物和具有阴离子基团的反作用化合物(A)，粘合剂树脂，可光聚合单体的着色剂来解决，一种有机电致发光显示装置，其特征在于，对位化合物(A)的阴离子部分是通式(1)所示的硫酸基，和着色组成。点域1

(45) 発行日 平成30年1月24日 (2018. 1. 24)

(24) 登録日 平成30年1月5日 (2018. 1. 5)

(5) Int. Cl.	F I	
H05B 33/12 (2006.01)	H05B	33/12 E
G02B 5/20 (2006.01)	G02B	5/20 I O 1
H01L 51/50 (2006.01)	H05B	33/14 A
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/004 5 O 5
C09B 69/02 (2006.01)	C09B	69/02

請求項の数 14 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-14640 (P2014-14640)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	平成26年1月29日 (2014. 1. 29)	(73) 特許権者	591183153 トーヨーカラー株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2015-141835 (P2015-141835A)	(72) 発明者	常川 美沙緒 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
(43) 公開日	平成27年8月3日 (2015. 8. 3)	(72) 発明者	二井 洋文 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
審査請求日	平成28年9月29日 (2016. 9. 29)	(72) 発明者	寺島 嘉孝 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置用青色青色組成物、カラーフィルタ、および有機EL表示装置