



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1906524 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200580001846. 6

G02B 5/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 12. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

363686/2004 2004. 12. 15 JP

JP 2004-126549 A, 2004. 04. 22, 全文.

CN 1453313 A, 2003. 11. 05, 全文.

JP 2004-29261 A, 2004. 01. 29, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 06. 30

CN 1550891 A, 2004. 12. 01, 权利要求书、说

明书第 1 页第 20 — 28 行、第 2 页第 24 — 29 行及  
第 11 页第 23 — 25 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/023042 2005. 12. 15

审查员 孙曙旭

(87) PCT申请的公布数据

W02006/064873 JA 2006. 06. 22

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山内康嗣

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 赵仁临

(51) Int. Cl.

G02F 1/1333 (2006. 01)

G02F 1/1335 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

液晶板用树脂组合物和使用其的滤色片以及  
液晶板

(57) 摘要

本发明提供一种液晶板用树脂组合物、和使  
用其的滤色片以及液晶板,所述液晶板用树脂组  
合物可以同时解决涂布不均和干燥不均的发生。  
该液晶板用树脂组合物含有粘合剂树脂、表面活  
性剂以及溶剂,其特征在于,该树脂组合物的液滴  
对洁净玻璃面的接触角  $\theta$  (度)、和该树脂组合  
物的表面张力  $\sigma$  (mN/m) 满足下述式 (1)、(2) 和

(3) :

$$\theta \leq 5 \times (\sigma_0 - \sigma) \quad (1);$$

$$\sigma \leq \sigma_0 - 1 \quad (2);$$

$$\theta \leq 15 \quad (3)。$$

1. 一种液晶板用树脂组合物,该树脂组合物含有粘合剂树脂、表面活性剂、分散剂以及溶剂,其特征在于,所述分散剂为分子量 1000 ~ 20000 的聚氨酯类分散剂,所述分子量是用 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量,所述溶剂为含有丙二醇单甲醚乙酸酯和甲氧基丁基乙酸酯的溶剂,该树脂组合物的液滴对洁净玻璃面的接触角  $\theta$  (度)、和该树脂组合物的表面张力  $\sigma$  (mN/m) 满足下述式 (1)、(2) 和 (3) :

$$\theta \leq 5 \times (\sigma_0 - \sigma) \quad (1)$$

$$\sigma \leq \sigma_0 - 1 \quad (2)$$

$$\theta \leq 15 \quad (3)$$

上述式中,  $\sigma_0$  是树脂组合物中使用的溶剂单独的表面张力 (mN/m)。

2. 权利要求 1 所述的液晶板用树脂组合物,其中,用该树脂组合物使用的溶剂稀释该液晶板用树脂组合物至该溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  (mN/m) 和稀释前的表面张力  $\sigma$  (mN/m) 满足下述式 (4) :

$$|\sigma - \sigma'| \leq 0.4 \quad (4)。$$

3. 权利要求 1 所述的液晶板用树脂组合物,其中,该树脂组合物含有聚硅氧烷类表面活性剂作为表面活性剂。

4. 权利要求 2 所述的液晶板用树脂组合物,其中,该树脂组合物含有聚硅氧烷类表面活性剂作为表面活性剂。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的液晶板用树脂组合物,其中,该树脂组合物含有氟类表面活性剂作为表面活性剂。

6. 一种滤色片,该滤色片使用权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的液晶板用树脂组合物而形成。

7. 一种液晶板,该液晶板使用权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的液晶板用树脂组合物而形成。

## 液晶板用树脂组合物和使用其的滤色片以及液晶板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液晶板用树脂组合物和使用其的滤色片以及液晶板。

### 背景技术

[0002] 以往,在液晶板的制造中,作为液晶板部分的像素、黑色矩阵(ブラックマトリックス)、感光间隙子(フォトスペーサ)、带筋(リブ)型材(液晶分割取向突起)、保护涂层(オーバーコート)等按照以下顺序形成。即,(1)将含有感光性成分、粘合剂树脂、色料以及溶剂等的液晶板用树脂组合物涂布在基板上。(2)干燥上述树脂组合物的涂膜形成树脂组合物层。(3)将上述树脂组合物层曝光、显影,形成液晶板用抗蚀剂图像。

[0003] 在上述(1)、(2)工序中,特别是在对基板涂布树脂组合物时产生的涂布不均等成为问题。因此,为防止这些问题,采用了添加各种表面活性剂的方法。例如,特别是在模涂法中,由于树脂组合物是低固体成分浓度且是低粘度的,因此容易发生针孔(ピン跡)、贝纳胞(Benard cell)、皴裂(吹き荒れ)、柚皮状(ゆず肌)、马兰戈尼(marangoni)、边缘隆起(端面盛り上がり)(框缘(額縁))等“干燥不均”。对此,采用了增加表面活性剂的添加量,或者使用表面张力的降低能力高的表面活性剂等方法。但是,这些防止干燥不均的方法在另一方面也成分产生树脂组合物的“涂布不均”的原因。所谓这样的涂布不均,例如,树脂组合物对玻璃基板的浸润性恶化,或者平整性恶化而引起的横向不均(横段ムラ)、径向不均(筋ムラ)、细点(シンスポット)、条纹(ストリーク)等。并且,这些涂布不均和干燥不均存在一种折衷选择关系,同时防止两种不均的发生是困难的。

[0004] 对此,例如在专利文献1中,通过使用具有苯基并且分子量为3千~4千的硅类表面活性剂作为滤色片用聚合性组合物中含有的表面活性剂,可以防止在向基板进行狭缝涂布(スリットコート)时在涂布面的端部形成角状的厚膜部。但是,根据本发明者的研究判定,如果仅仅单独使用上述硅类表面活性剂,对于防止包括其他种类的不均匀在内的统一的不均匀是不充分的。另外,例如在专利文献2中,通过将着色感光性树脂组合物的表面张力设定为25.5mN/m~29.0mN/m,可以在无旋转涂布机(スピンスコーター)中实现良好的涂布性。但是,根据本发明人的研究判定,仅仅简单地将表面张力规定在特定范围内,对于解决与玻璃面的润湿性、特别是对于解决无旋转涂布机所特有的断液(液切れ)的问题是不充分的。

[0005] 专利文献1:特开2004-29261号公报

[0006] 专利文献2:特开2004-126549号公报

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 本发明是鉴于上述现有技术而作成的,其目的在于提供可以同时解决涂布不均和干燥不均的液晶板用树脂组合物和使用其的滤色片以及液晶板。

[0009] 解决问题的方法

[0010] 本发明者为解决上述问题而进行深入研究的结果发现,特别是通过选择粘合剂树脂、表面活性剂以及溶剂的种类、量、组合等,并调整表面活性剂的亲水性·疏水性、亲油性·疏油性、分子量和溶剂的极性的平衡,由此得到的相对于玻璃面的接触角和表面张力具有特定关系的树脂组合物可以解决上述问题,以至完成本发明。因此,本发明的要点如下。

[0011] (i) 一种液晶板用树脂组合物,该组合物含有粘合剂树脂、表面活性剂以及溶剂,其特征在于,该树脂组合物的液滴对洁净玻璃面的接触角  $\theta$  (度)、和该树脂组合物的表面张力  $\sigma$  (mN/m) 满足下述式 (1)、(2) 和 (3) :

$$[0012] \quad \theta \leq 5 \times (\sigma_0 - \sigma) \quad (1)$$

$$[0013] \quad \sigma \leq \sigma_0 - 1 \quad (2)$$

$$[0014] \quad \theta \leq 15 \quad (3),$$

[0015] [上述式中,  $\sigma_0$  为树脂组合物中使用的溶剂单独的表面张力 (mN/m)]。

[0016] (ii) 一种滤色片,该滤色片是使用上述 (i) 中所述的液晶板用树脂组合物形成的。

[0017] (iii) 一种液晶板,该液晶板是使用上述 (i) 中所述的液晶板用树脂组合物形成的。

[0018] 发明的效果

[0019] 按照本发明,可以提供能够同时解决涂布不均和干燥不均的发生的液晶板用树脂组合物、和使用其的滤色片以及液晶板。

## 具体实施方式

[0020] [1. 液晶板用树脂组合物]

[0021] 本发明的含有粘合剂树脂、表面活性剂以及溶剂的液晶板用树脂组合物优选含有光聚合性单体以及光聚合引发体系作为感光性成分。另外,视需要还含有色料、分散剂、其他成分等。以下,对本发明的液晶板用树脂组合物的构成成分进行说明。

[0022] [1-1. 光聚合性单体]

[0023] 本发明的液晶板用树脂组合物优选含有光聚合性单体。光聚合性单体只要是可以聚合的低分子化合物即可,没有特别的限制,但优选至少具有 1 个乙烯性双键的可以加成聚合的化合物(以下,有时称为“乙烯性化合物”)。乙烯性化合物是在本发明的液晶板用树脂聚合物受到活性光线的照射时,通过后述的光聚合引发体系的作用而进行加成聚合并固化的具有乙烯性双键的化合物。另外,本发明中的单体是相对于所谓的高分子物质的概念,除狭义的单体以外还包括二聚体、三聚体、低聚物。

[0024] 作为乙烯性化合物,可以举出,例如,(甲基)丙烯酸(另外,在本发明中,所谓“(甲基)丙烯酸”,是指“丙烯酸”和/或“甲基丙烯酸”的意思)等不饱和羧酸、单羟基化合物和不饱和羧酸的酯、脂肪族多羟基化合物和不饱和羧酸的酯、芳香族多羟基化合物和不饱和羧酸的酯、由不饱和羧酸和多元羧酸以及上述的脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多羟基化合物进行酯化反应而得到的酯、多异氰酸酯化合物和含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的乙烯性化合物等。

[0025] 作为脂肪族多羟基化合物和不饱和羧酸的酯,可以举出,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲

基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯。另外,将这些丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸部分替换为衣康酸部分的衣康酸酯、替换为巴豆酸部分的巴豆酸酯、或者替换为马来酸部分的马来酸酯等。另外,作为芳香族多羟基化合物和不饱和羧酸的酯,可以举出,氢醌二(甲基)丙烯酸酯、间苯二酚二(甲基)丙烯酸酯、焦赓酚三(甲基)丙烯酸酯等。另外,由不饱和羧酸和多元羧酸以及多元羟基化合物通过酯化反应得到的酯不必是单一物质,也可以是混合物。作为代表例,可以举出,(甲基)丙烯酸、邻苯二甲酸以及乙二醇的缩合物、(甲基)丙烯酸、马来酸以及二乙二醇的缩合物、(甲基)丙烯酸、对苯二甲酸以及季戊四醇的缩合物、(甲基)丙烯酸、己二酸、丁二醇以及甘油的缩合物等。

[0026] 作为多异氰酸酯化合物和含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应得到的具有氨基甲酸酯骨架的乙烯性化合物,可以举出,六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯;苯二甲基二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯等和 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟基[1,1,1-三(甲基)丙烯酰氧基甲基]丙烷等含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物的反应物。

[0027] 另外,作为本发明中使用的乙烯性化合物的例子,可以举出,亚乙基双(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙酯类;邻苯二甲酸二乙烯酯等含有乙烯基的化合物等。

[0028] 另外,乙烯性化合物也可以是具有酸值的单体。作为具有酸值的单体,是例如脂肪族多羟基化合物和不饱和羧酸的酯,优选脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基与非芳香族羧酸酐反应而得到的具有酸基的多官能单体,特别优选的是,在这些酯中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇和/或二季戊四醇的酯。这些单体可以单独使用 1 种,但在制造上难以得到单一的化合物,因此,也可以混合 2 种或 2 种以上使用。另外,视需要,也可以同时使用不具有酸基的多官能单体和具有酸基的多官能单体作为单体。

[0029] 作为具有酸基的多官能单体的优选的酸值为  $0.1 \sim 40\text{mg} \cdot \text{KOH/g}$ , 特别优选  $5 \sim 30\text{mg} \cdot \text{KOH/g}$ 。多官能单体的酸值过低时,显影溶解特性降低,过高时,制造或处理变得困难,并且光聚合性能降低,象素的表面平滑性等固化性差。因此,在同时使用 2 种或 2 种以上不同酸基的多官能单体时,或者同时使用不具有酸基的多官能单体时,优选将全体多官能单体的酸值调整到落入上述范围内。在本发明中,具有更为优选的酸值的多官能单体为市售的东亚合成(株)制造的“T01382”,其是以二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯的琥珀酸酯为主要成分的混合物。也可以组合该多官能单体和其他多官能单体使用。

[0030] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些乙烯性化合物的含有比例在全体固体成分[另外,在本发明中,所谓“全体固体成分”是指除后述的溶剂以外的液晶板用树脂组合物中的全部成分]中,通常为 0 重量%或 0 重量%以上,优选 5 重量%或 5 重量%以上,更为优选 10 重量%或 10 重量%以上,此外,通常在 80 重量%或 80 重量%以下,优选 70 重量%或 70 重量%以下,更为优选 50 重量%或 50 重量%以下,特别优选 40 重量%或 40 重量%以下。另外,相对于后述的色料的比例通常为 0 重量%或 0 重量%以上,优选 5 重量%或 5

重量%以上,更为优选 10 重量%或 10 重量%以上,特别优选 20 重量%或 20 重量%以上,另外,通常在 200 重量%或 200 重量%以下,优选 100 重量%或 100 重量%以下,更为优选 80 重量%或 80 重量%以下。

[0031] [1-2. 光聚合引发体系]

[0032] 本发明的液晶板用树脂组合物优选含有光聚合引发体系。光聚合引发体系是通常制成和光聚合引发剂、以及视需要添加的增感色素、聚合增速剂等附加剂(付加剂)的混合物使用,并具有如下功能的成分:直接吸收光或进行光敏化而引起分解反应或脱氢反应,从而产生聚合活性自由基。

[0033] 作为构成光聚合引发体系的光聚合引发剂,可以举出,例如,特开昭 59-152396 号、特开昭 61-151197 号各公报等中记载的二茂钛衍生物类、特开平 10-300922 号、特开平 11-174224 号、特开 2000-56118 号各公报等中记载的六芳基双咪唑衍生物类、特开平 10-39503 号公报等中记载的卤甲基化噁二唑衍生物类、卤甲基-s-三嗪衍生物类、N-苯基甘氨酸等 N-芳基- $\alpha$ -氨基酸类、N-芳基- $\alpha$ -氨基酸盐类、N-芳基- $\alpha$ -氨基酸酯类等自由基活化剂、 $\alpha$ -氨基烷基苯酮衍生物类、特开 2000-80068 号公报等中记载的脲酯类衍生物类等。

[0034] 具体地,例如,作为二茂钛衍生物类,可以举出,二氯化二环戊二烯基钛、双苯基二环戊二烯基钛、双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)二环戊二烯基钛、双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)二环戊二烯基钛、双(2,4,6-三氟苯-1-基)二环戊二烯基钛、二(2,6-二氟苯-1-基)二环戊二烯基钛、二(2,4-二氟苯-1-基)二环戊二烯基钛、双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)二(甲基环戊二烯基)钛、双(2,6-二氟苯-1-基)二(甲基环戊二烯基)钛、[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基]二环戊二烯基钛等,另外,作为双咪唑衍生物类,可以举出,2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑 2 聚体、2-(2'-氯苯基)-4,5-双(3'-甲氧基苯基)咪唑 2 聚体、2-(2'-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑 2 聚体、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑 2 聚体、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑 2 聚体等,另外,作为卤甲基化噁二唑衍生物类,可以举出,2-三氯甲基-5-(2'-苯并呋喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[ $\beta$ -(2'-苯并呋喃基)乙烯基]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-[ $\beta$ -(2'-(6"-苯并呋喃基)乙烯基)]-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-噁二唑等,另外,作为卤甲基化三嗪衍生物类,可以举出,2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪等,另外,作为 $\alpha$ -氨基烷基苯酮衍生物类,可以举出,2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、4-二甲基氨基乙基苯甲酸酯、4-二甲基氨基异戊基苯甲酸酯、4-二乙基氨基乙酰苯、4-二甲基氨基苯丙酮、2-乙基己基-1,4-二甲基氨基苯甲酸酯、2,5-双(4-二乙基氨基苄叉)环己酮、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基苯甲酰)香豆素、4-(二乙基氨基)查耳酮等,另外,作为脲酯类衍生物类,可以举出,1,2-辛二酮-1-[4-(苯基硫代)苯基]-2-(0-苯甲酰脲)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰脲)等。

[0035] 另外,还可以举出,苯偶因甲基醚、苯偶因苯基醚、苯偶因异丁基醚、苯偶因异丙基醚等苯偶因烷基醚类;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌衍生物类;二苯甲酮、米蚩酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物类;2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、2,2-二乙氧基乙酰苯、1-羟基环己基苯基酮、 $\alpha$ -羟基-2-甲基苯基丙酮、1-羟基-1-甲基乙基-(对异丙基苯基)酮、1-羟基-1-(对十二烷基苯基)酮、2-甲基-(4'-甲基硫代苯基)-2-吗啉代-1-丙酮、1,1,1-三氯甲基-(对丁基苯基)酮等乙酰苯衍生物类;噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮衍生物类;对二甲基氨基苯甲酸乙酯、对二乙基氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯衍生物类;9-苯基吡啶、9-(对甲氧基苯基)吡啶等吡啶衍生物类;9,10-二甲基苯并吩嗪等吩嗪衍生物类;苯并蒽酮等蒽酮衍生物类等。

[0036] 另外,作为视需要使用的聚合增速剂,可以举出,例如,N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯等N,N-二甲基氨基苯甲酸烷基酯类;2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑等具有杂环的巯基化合物、或脂肪族多官能巯基化合物等巯基化合物类等。这些光聚合引发剂以及聚合增速剂可以分别单独使用1种,也可以2种或2种以上混合使用。

[0037] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些光聚合引发体系的含有比例在全体固体成分中通常为0.1重量%或0.1重量%以上,优选0.5重量%或0.5重量%以上,此外,通常在40重量%或40重量%以下,优选30重量%或30重量%以下。该含有比例明显低时,有时成为对曝光光线的灵敏度降低的原因,相反地,明显高时,未曝光部分对显影液的溶解性降低,有时引起显影不良。

[0038] 另外,视需要,为提高感应灵敏度,作为根据图像曝光光源的波长而使用的增感色素,可以举出,特开平4-221958号、特开平4-219756号各公报等中记载的咕吨类色素、特开平3-239703号、特开平5-289335号各公报等中记载的具有杂环的香豆素类色素、特开平3-239703号、特开平5-289335号各公报等中记载的3-氧代香豆素类色素、特开平6-19240号公报等中记载的甲撑吡咯类色素、特开昭47-2528号、特开昭54-155292号、特公昭45-37377号、特开昭48-84183号、特开昭52-112681号、特开昭58-15503号、特开昭60-88005号、特开昭59-56403号、特开平2-69号、特开昭57-168088号、特开平5-107761号、特开平5-210240号、特开平4-288818号各公报等中记载的具有二烷基氨基苯骨架的色素等。

[0039] 这些增感色素中优选的是含有氨基的增感色素,更为优选的是,同一分子内具有氨基以及苯基的化合物。特别优选的是,例如,4,4'-二甲基氨基二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、2-氨基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮类化合物;2-(对二甲基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[4,5]苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并[6,7]苯并噻唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基)苯并咪唑、2-(对二乙基氨基苯基)苯并咪唑、2,5-双(对二乙基氨基苯基)-1,3,4-噻二唑、(对二甲基氨基苯基)吡啶、(对二乙基氨基苯基)吡啶、(对二甲基氨基苯基)喹啉、

(对二乙基氨基苯基)喹啉、(对二甲基氨基苯基)嘧啶、(对二乙基氨基苯基)嘧啶等含有对二烷基氨基苯基的化合物等。这其中最为优选的是 4,4'-二烷基氨基二苯甲酮。增感色素可以单独使用 1 种,也可以 2 种或 2 种以上混合使用。

[0040] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些增感色素的含有比例,在全体固体成分中,通常为 0 重量%或 0 重量%以上,优选 0.2 重量%或 0.2 重量%以上,更为优选 0.5 重量%或 0.5 重量%以上,此外,通常在 20 重量%或 20 重量%以下,优选 15 重量%或 15 重量%以下,更为优选 10 重量%或 10 重量%以下的范围。

[0041] [1-3. 色料]

[0042] 本发明的液晶板用树脂组合物,视需要(例如,在用于像素、黑色矩阵用途时等)含有色料。作为色料,可以使用颜料或染料,但从耐热性、耐光性等方面看,优选颜料。作为颜料,可以使用红色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、黄色颜料、紫色颜料、橙色颜料、棕色颜料等各种颜色的颜料。另外,作为其化学结构,可以举出,偶氮类、酞菁类、喹吖酮类、苯并咪唑酮类、异吲哚满酮类、二噁嗪类、阴丹士林类、茈类等有机颜料。此外,还可以使用各种无机颜料等。下面,用颜料号示出可以使用的颜料的具体例子。以下举出的“C. I.”表示染料索引(C. I.)。

[0043] 作为红色颜料,可以举出, C. I. 颜料红 1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276。这些之中,优选 C. I. 颜料红 48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254,更加优选 C. I. 颜料红 177、209、224、254。

[0044] 作为蓝色颜料,可以举出, C. I. 颜料蓝 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。这些之中,优选 C. I. 颜料蓝 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6,更为优选 C. I. 颜料蓝 15:6。

[0045] 作为绿色颜料,可以举出, C. I. 颜料绿 1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55。这些之中,优选 C. I. 颜料绿 7、36。

[0046] 作为黄色颜料,可以举出, C. I. 颜料黄 1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208。这些之中,优选 C. I. 颜料黄 83、117、129、138、139、150、154、155、180、185,更为优选 C. I. 颜料黄 83、138、139、150、180。

[0047] 作为紫色颜料,可以举出,C.I. 颜料紫 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。这些之中,优选C.I. 颜料紫 19、23,更为优选C.I. 颜料紫 23。

[0048] 作为橙色颜料,可以举出,C.I. 颜料橙 1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79。这些之中,优选C.I. 颜料橙 38、71。

[0049] 另外,作为无机颜料,可以举出,硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、铬黄、氧化铁红、氧化铬等。

[0050] 上述各种颜料可以同时使用多种。例如,为调整色度,可以同时使用绿色颜料和黄色颜料作为颜料,或者同时使用蓝色颜料和紫色颜料作为颜料。另外,这些颜料的平均粒径通常为 $1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以下,优选 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以下,更为优选 $0.25\mu\text{m}$ 或 $0.25\mu\text{m}$ 以下。另外,通常为 $0.001\mu\text{m}$ 或 $0.001\mu\text{m}$ 以上,优选 $0.005\mu\text{m}$ 或 $0.005\mu\text{m}$ 以上。

[0051] 另外,可以作为色料使用的染料,可以举出,偶氮类染料、蒽醌类染料、酞菁类染料、醌亚胺类染料、喹啉类染料、硝基类染料、羰基类染料、次甲基类染料等。

[0052] 作为偶氮类染料,可以举出,例如,C.I. 酸性黄 11、C.I. 酸性橙 7、C.I. 酸性红 37、C.I. 酸性红 180、C.I. 酸性蓝 29、C.I. 直接红 28、C.I. 直接红 83、C.I. 直接黄 12、C.I. 直接橙 26、C.I. 直接绿 28、C.I. 直接绿 59、C.I. 活性黄 2、C.I. 活性红 17、C.I. 活性红 120、C.I. 活性黑 5、C.I. 分散橙 5、C.I. 分散红 58、C.I. 分散蓝 165、C.I. 碱性蓝 41、C.I. 碱性红 18、C.I. 媒染红 7、C.I. 媒染黄 5、C.I. 媒染黑 7

[0053] 作为蒽醌类染料,可以举出,例如,C.I. 瓮蓝 4、C.I. 酸性蓝 40、C.I. 酸性绿 25、C.I. 活性蓝 19、C.I. 活性蓝 49、C.I. 分散红 60、C.I. 分散蓝 56、C.I. 分散蓝 60 等。

[0054] 作为酞菁类染料,可以举出,例如,C.I. 瓮蓝 5 等,作为醌亚胺染料,可以举出,例如,C.I. 碱性蓝 3、C.I. 碱性蓝 9 等,作为喹啉类染料,可以举出,例如,C.I. 溶剂黄 33、C.I. 酸性黄 3、C.I. 分散黄 64 等,作为硝基类染料,可以举出,例如,C.I. 酸性黄 1、C.I. 酸性橙 3、C.I. 分散黄 42 等。

[0055] 另外,使用本发明的液晶板用树脂组合物形成滤色片的树脂黑色矩阵时,可以使用黑色色料。黑色色料可以单独使用黑色色料,也可以是由混合红、绿、蓝等而形成的色料。另外,这些色料,可以从无机或有机的颜料或染料中适当选择。在无机、有机颜料的情况下,优选通常分散为平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以下,更为优选 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以下来使用。

[0056] 作为可以单独使用的黑色色料,可以举出,炭黑、乙炔黑、灯黑、骨炭、石墨、铁黑、苯胺黑、赛安宁黑、钛黑等。这些之中,从遮光率,图像特性的观点来看,优选炭黑、钛黑。

[0057] 作为炭黑的例子,可以举出,例如,作为三菱化学公司制造的商品的MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA220、MA230、MA600、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B 等,作为デグサ公司制造的商品的Printex3、Printex30P、Printex30、Printex300P、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、

SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、Color Black FW1、Color BlackFW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color BlackFW200、Color Black S160、Color Black S170 等,作为キヤボット公司制造的商品的 Monarch120、Monarch280、Monarch460、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL55R0、REGAL660R、BLACKPEARLS480、PEARLS130、VULCAN XC72R、ELFTEX-8 等,作为コロニヤンカーボン公司制造的商品的 RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000 等。另外,为了制造具有高光学浓度以及高表面电阻率的树脂黑色矩阵,优选使用被树脂包覆的炭黑。

[0058] 另外,作为钛黑,作为其制造方法,有以下方法:将二氧化钛和金属钛的混合物在还原氛围下加热还原的方法(特开昭 49-5432 号公报);将由四氯化钛的高温水解得到的超微细二氧化钛在含有氢的还原氛围中还原的方法(特开昭 57-205322 号公报);二氧化钛或氢氧化钛在氨存在下进行高温还原的方法(特开昭 60-65069 号公报、特开昭 61-201610 号公报)、在二氧化钛或氢氧化钛上附着钒化合物,在氨存在下进行高温还原的方法(特开昭 61-201610 号公报)等,但并不限于这些。作为钛黑的市售品的例子,可以举出,三菱マテリアル公司制造的钛黑 10S、12S、13R、13M、13M-C 等。

[0059] 作为其他黑色颜料的例子,可以混合红色、绿色、蓝色三色色料作为黑色颜料使用。为了制备黑色色料,作为可以混合使用的色料,可以举出,维多利亚纯蓝(42595)、槐黄 O(41000)、阳离子碱性吡啶黄(Cathilon BrilliantFlavine)(basic13)、若丹明 6GCP(45160)、若丹明 B(45170)、藏红 OK70:100(50240)、羊毛罌红 X(42080)、No. 120/立索尔(リオノール)黄(21090)、立索尔黄 GR0(21090)、西姆拉(シムラー)坚牢黄 8GF(21105)、联苯胺黄 4T-564D(21095)、西姆拉坚牢红 4015(12355)、立索尔宝红 7B4401(15850)、坚牢蓝 TGR-L(74160)、立索尔蓝 SM(26150)、立索尔蓝 ES(颜料蓝 15:6)、喹吡啶红 GD(颜料红 168)、立索尔绿 2YS(颜料绿 36)等。另外上述括号内的数字表示染料索引(C. I.)。另外,对于其他可以混合使用的颜料,用 C. I. 号表示,可以举出,例如, C. I. 黄色颜料 20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C. I. 橙色颜料 36、43、51、55、59、61、C. I. 赤色颜料 9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C. I. 紫色颜料 19、23、29、30、37、40、50、C. I. 蓝色颜料 15、15:1、15:4、22、60、64、C. I. 绿色颜料 7、C. I. 棕色颜料 23、25、26 等。

[0060] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些色料的含有比例,在全体固体成分中通常为 1 重量%或 1 重量%以上,优选 10 重量%或 10 重量%以上,另外,通常为 70 重量%或 70 重量%以下,优选 60 重量%或 60 重量%以下。色料的比例过少时,相对于颜色浓度,膜厚过大,会给液晶单元化时的缝隙控制等带来不良影响。另一方面,相反,当色料的比例过多时,有时难以得到充分的图像形成性。

[0061] [1-4. 分散剂]

[0062] 本发明的液晶板用树脂组合物含有视需要使用的分散剂。分散剂没有特别的限定,但优选聚氨酯类分散剂,作为该聚氨酯类分散剂,特别优选多异氰酸酯化合物和同一分子内具有1个或2个羟基的化合物以及同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物进行反应而得到的聚氨酯树脂。

[0063] 作为上述多异氰酸酯化合物的例子,可以举出,对亚苯基二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、4,4'- 二苯甲烷二异氰酸酯、萘-1,5- 二异氰酸酯、三嗪二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲酯二异氰酸酯、2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'- 亚甲基双(环己基异氰酸酯)、 $\omega, \omega'$ - 二异氰酸酯二甲基环己烷等脂环族二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - 四甲基苯二甲基二异氰酸酯等具有芳香环的脂肪族二异氰酸酯、以及赖氨酸酯三异氰酸酯、1,6,11- 十一烷三异氰酸酯、1,8- 二异氰酸酯-4- 异氰酸基甲基辛烷、1,3,6- 六亚甲基三异氰酸酯、双环庚烷三异氰酸酯、三(异氰酸基苯基甲烷)、三(异氰酸基苯基)硫代磷酸酯(チオホスフェート)等三异氰酸酯、及其它们的三聚物、水加成物、及其多醇加成物等。作为多异氰酸酯优选的是有机二异氰酸酯的三聚物,最为优选的是甲苯二异氰酸酯的三聚物和异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体,这些可以单独使用,也可以同时使用。

[0064] 作为异氰酸酯的三聚体的制造方法,可以举出以下方法,用适当的三聚化催化剂,例如叔胺类、膦类、烷氧化物类、金属氧化物、羧酸盐类等对上述多异氰酸酯类的异氰酸基部分进行三聚化,通过添加催化剂毒物停止三聚化之后,通过溶剂萃取、薄膜蒸馏来除去未反应的多异氰酸酯,得到含有目的异氰脲酸酯基的多异氰酸酯。

[0065] 另外,作为上述同一分子中具有1个或2个羟基的化合物,可以举出,聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃二醇等以及这些化合物的一个末端的羟基被碳原子数1~25的烷基进行烷氧化的物质及其2种或2种以上的混合物。

[0066] 作为聚醚二醇,可以举出,聚醚二醇、聚酯二醇以及它们的2种或2种以上的混合物。作为聚醚二醇,可以举出,将环氧烷烃均聚或共聚得到的物质,例如,聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇、聚氧化四亚甲基二醇、聚氧化六亚甲基二醇、聚氧化八亚甲基二醇以及它们的2种或2种以上的混合物。作为聚酯二醇,可以举出,将含有醚基的二醇或其他二醇的混合物与二羧酸或其酸酐反应,或者,使聚酯二醇与环氧烷烃反应而得到的物质,例如,聚(聚氧化四亚甲基)己二酸酯等。作为聚醚二醇,最为优选的是,聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧化四亚甲基二醇或这些化合物的一个末端羟基被碳原子数为1~25的烷基烷氧化的化合物。

[0067] 作为聚酯二醇,可以举出,例如,琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、邻苯二甲酸等二羧酸类或者它们的酸酐,和例如,乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、2,3- 丁二醇、3- 甲基-1,5- 戊二醇、新戊二醇、2- 甲基-1,3- 丙二醇、2- 甲基-2- 丙基-1,3- 丙二醇、2- 丁基-2- 乙基-1,3- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2- 甲基-2,4- 戊二醇、2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇、2- 乙基-1,3- 己二醇、2,5- 二甲基-2,5- 己二醇、1,8- 八亚甲基二醇、2- 甲基-1,8- 八亚甲基二醇、1,9- 壬二醇等脂肪族二醇;双羟基甲基环己烷等脂环族二醇;苯二亚甲基二醇、双羟基乙氧基苯等芳香族二醇;N- 甲基二乙醇胺等N- 烷基二乙醇胺等二醇类缩聚而得到

的物质,例如,聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸亚丁基酯、聚己二酸亚己基酯、聚己二酸亚乙基/亚丙基酯等、或者使用上述二醇类或碳原子数为 1~25 的一元醇作为引发剂得到的聚内酯二醇或聚内酯单醇,例如,聚己内酯二醇、聚甲基戊内酯以及它们的 2 种或 2 种以上的混合物。作为聚酯二醇最为优选的是,聚己内酯二醇或以碳原子数为 1~25 的醇作为引发剂的聚己内酯,更为具体地,是在单醇上开环加成聚合  $\epsilon$ -己内酯而得到的化合物。

[0068] 作为聚碳酸酯二醇,可以举出,聚(1,6-亚己基)碳酸酯、聚(3-甲基-1,5-亚戊基)碳酸酯等。另外,作为聚烯烃二醇,可以举出,聚丁二烯二醇、加氢型聚丁二烯二醇、加氢型聚异戊二烯二醇等。

[0069] 这些同一分子内具有 1 个或 2 个羟基的化合物中,特别优选聚醚二醇和聚酯二醇。另外,同一分子内具有 1 个或 2 个羟基的化合物的数均分子量通常为 300~10000,优选 500~6000,更为优选 1000~4000。

[0070] 另外,在上述同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物中,作为活泼氢,即直接结合在氧原子、氮原子、或硫原子上的氢原子,可以举出,羟基、氨基、巯基等官能基团中的氢原子,其中,优选氨基的氢原子,特别优选伯氨基的氢原子。另外,作为叔氨基,可以举出,例如,具有甲基、乙基、异丙基、正丁基等碳原子数为 1~4 的烷基的二烷基氨基,或该二烷基氨基连接而形成杂环结构的基团,更为具体地,可以举出,例如,咪唑环或三嗪环,其中,由于二甲基氨基以及咪唑环的分散稳定性优异,因此优选。

[0071] 如果列举在同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物,可以举出,N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二丙基-1,3-丙二胺、N,N-二丁基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-二丙基-1,4-丁二胺、N,N-二丁基-1,4-丁二胺等。

[0072] 另外,作为叔氨基为含氮的杂环的物质,可以举出,吡唑环、咪唑环、三唑环、四唑环、吡啶环、呋唑环、吡唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并噻二唑环等含氮原子的杂 5 员环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、吡啶环、异喹啉环等含氮原子的杂 6 员环。如果具体地列举这些具有咪唑环和伯氨基的化合物,可以举出,1-(3-氨基丙基)咪唑、组氨酸、2-氨基咪唑、1-(2-氨基乙基)咪唑等。另外,如果具体地列举具有三唑环和伯氨基的化合物,可以举出,3-氨基-1,2,4-三唑、5-(2-氨基-5-氯苯基)-3-苯基-1H-1,2,4-三唑、4-氨基-4H-1,2,4-三唑-3,5-二醇、3-氨基-5-苯基-1H-1,3,4-三唑、5-氨基-1,4-二苯基-1,2,3-三唑、3-氨基-1-苄基-1H-2,4-三唑等。这些之中,优选 N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、3-氨基-1,2,4-三唑等。

[0073] 这些聚氨酯树脂分散剂原料的优选使用比例为,相对于多异氰酸酯化合物 100 重量份,同一分子内具有 1 个或 2 个羟基的化合物通常为 10~200 重量份,优选 20~190 重量份,更为优选 30~180 重量份,同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物通常为 0.2~25 重量份,优选 0.3~24 重量份。

[0074] 另外,聚氨酯树脂分散剂的制造按照制造聚氨酯树脂的公知方法进行。作为制造时的溶剂,通常可以使用丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯类;苯、甲苯、二甲苯、己烷等烃类;二丙酮醇、异丙醇、

仲丁醇、叔丁醇等一部分醇类；二氯甲烷、氯仿等卤化烃类；四氢呋喃、乙醚等醚类；二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜等非质子性极性溶剂等。另外，作为制造时的催化剂，可以使用通常的氨基甲酸酯化反应催化剂。可以举出，例如，二丁基锡二月桂酸酯、二辛基锡二月桂酸酯、二丁基锡二辛酸酯、辛酸亚锡等锡类、乙酰丙酮合铁、氯化铁等铁类，三乙胺、三亚乙基二胺等叔胺类等。另外，同一分子内具有活泼氢和叔氨基的化合物的导入量优选控制反应后的分散树脂的胺值为1～100mgKOH/g的范围，更为优选5～80mgKOH/g的范围，尤其优选10～60mgKOH/g的范围。胺值在上述范围以下时，分散能力有降低的倾向，另外，超过上述范围时，显影性容易降低。另外，在以上反应中，分散树脂中残存有异氰酸酯基团时，进一步用醇或氨基化合物破坏异氰酸酯基团时，分散树脂随时间的稳定性变高，因此优选。

[0075] 另外，这些聚氨酯树脂分散剂的用GCP测定的聚苯乙烯换算的重均分子量通常为1000～200000，优选2000～100000，更为优选3000～50000的范围。分子量为1000或1000以下时，分散性以及分散稳定性差，在200000或200000以上时，溶解性降低，分散性差，同时难以控制反应。

[0076] 本发明的液晶板用树脂组合物中，这些分散剂的含有比例，相对于上述色料成分，通常为10重量%或10重量%以上，优选20重量%或20重量%以上，特别优选30重量%或30重量%以上，另外，通常为300重量%或300重量%以下，优选100重量%或100重量%以下，特别优选80重量%或80重量%以下。分散剂过少时，对色料的吸附不足，不能防止凝聚，有时发生高粘度化或凝胶化，相反地，过多时，膜厚过厚，制成滤色片之后，在液晶单元化工序中有时出现单元缝隙控制不良，因此均不优选。

[0077] [1-5. 粘合剂树脂]

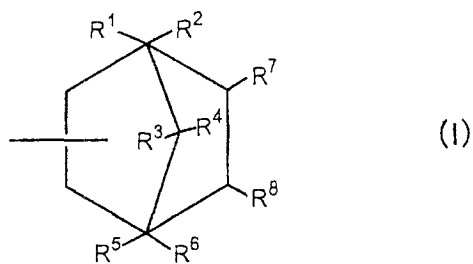
[0078] 本发明的液晶板用树脂组合物以粘合剂树脂为必须成分。粘合剂树脂，可以使用特开平7-207211号、特开平8-259876号、特开平10-300922号、特开平11-140144号、特开平11-174224号、特开2000-56118号、特开2003-233179号各公报等中记载的公知的高分子化合物，但其中优选不含氮原子的高分子化合物，特别优选以下方法得到的树脂：在5～90摩尔%含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯和10～95摩尔%可以与之共聚的其他自由基聚合性单体的共聚物的环氧基的10～100摩尔%上加成不饱和一元酸，再在由此生成的羟基的10～100摩尔%上加成多元酸酐而得到的树脂。

[0079] 作为这些含有环氧基团的（甲基）丙烯酸酯，可以举出，例如，（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸3,4-环氧丁酯、（甲基）丙烯酸（3,4-环氧环己基）甲酯、（甲基）丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油醚等，其中，优选（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。这些含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯可以1种单独使用也可以2种或2种以上混合使用。

[0080] 另外，作为可以与该含有环氧基团的（甲基）丙烯酸酯共聚的其他自由基聚合性单体，优选使用具有下述通式(I)表示的结构单（甲基）丙烯酸酯的1种或2种或2种以上。

[0081] [化学式1]

[0082]

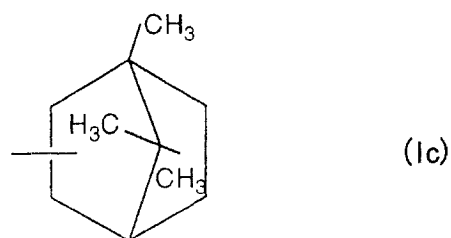
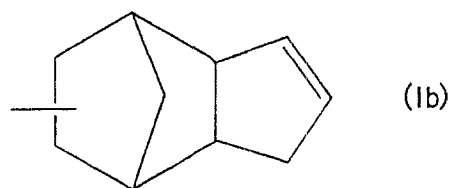
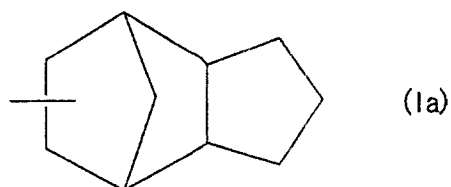


[0083] [式(I)中,  $R^1 \sim R^6$  各自独立地表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烷基,  $R^7$  和  $R^8$  各自独立地表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烷基, 或者也可以连接形成环]。

[0084] 在上述通式(I)中,  $R^7$  和  $R^8$  连接形成的环优选脂肪族环, 可以是饱和或不饱和中的任意一种, 另外, 优选碳原子数为 5 ~ 6。这些之中, 作为上述通式(I)的结构, 优选下述式(Ia)、(Ib)或(Ic)表示的结构。通过向粘合剂树脂中导入这些结构, 可以增加作为液晶板用树脂组合物的耐热性或强度。另外, 具有这些结构的单(甲基)丙烯酸酯可以单独使用 1 种, 也可以 2 种或 2 种以上混合使用。

[0085] [化学式 2]

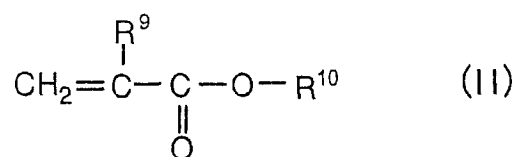
[0086]



[0087] 作为具有上述通式(I)表示的结构的单(甲基)丙烯酸酯, 只要具有上述通式(I)表示的结构, 则可以使用已知的各种物质, 但特别优选下述通式(II)表示的物质。

[0088] [化学式 3]

[0089]



[0090] [式(III)中,  $R^9$  表示氢原子或甲基,  $R^{10}$  表示上述通式(I)的结构]。

[0091] 在本发明中, 作为上述含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯和可以与之共聚的其他

自由基聚合性单体的共聚物,优选在来自可以共聚的其他自由基聚合性单体的构成重复单元中含有 5 ~ 90 摩尔%的来自具有用上述通式 (I) 表示的单(甲基)丙烯酸酯的构成重复单元者,更加优选含有 10 ~ 70 摩尔%,特别优选含有 15 ~ 50 摩尔%。

[0092] 另外,作为具有用上述通式 (I) 表示的结构的其他自由基聚合性单体,没有特别的限制,具体地,可以举出,例如,苯乙烯、苯乙烯的  $\alpha$ -、邻-、间-、对-烷基、硝基、氰基、酰胺、酯衍生物等乙烯基芳香族类;丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等二烯类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸-正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸二环己酯、(甲基)丙烯酸异佛尔酮酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸蒽酯、(甲基)丙烯酸蒽醌酯((メタ)アクリル酸アントラニニル)、(甲基)丙烯酸胡椒酯、(甲基)丙烯酸水杨酯、(甲基)丙烯酸呋喃酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸吡喃酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸甲苯酚酯、(甲基)丙烯酸-1,1,1-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丙酯、(甲基)丙烯酸全氟异丙酯、(甲基)丙烯酸三苯基甲酯、(甲基)丙烯酸异丙苯酯、(甲基)丙烯酸 3-(N,N-二甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲酰胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙酰胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二丙酰胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二异丙酰胺、(甲基)丙烯酸蒽酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;(甲基)丙烯酰替苯胺、(甲基)丙烯酰脲、丙烯醛、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、醋酸乙烯等乙烯基化合物类;柠康酸二乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等不饱和二羧酸二酯类;N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺等单马来酰亚胺类;N-(甲基)丙烯酰基邻苯二甲酰亚胺等。

[0093] 在这些其他的自由基聚合性单体中,为了由树脂组合物赋予优异的耐热性以及强度,使用选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯以及单马来酰亚胺中的至少一种是有用的,共聚物中的来自可以共聚的其他自由基聚合性单体的构成重复单元中,来自这些选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯以及单马来酰亚胺中的至少一种的构成重复单元的含有比例优选 1 ~ 70 摩尔%,更加优选 3 ~ 50 摩尔%。

[0094] 另外,上述含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯和可以与之共聚的上述其他自由基聚合性单体的共聚反应可以使用已知的溶液聚合法。使用的溶剂只要是对自由基聚合为非活性的物质即可,没有特别的限制,可以使用通常使用的有机溶剂。

[0095] 作为其有机溶剂的具体例,可以举出,乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸溶纤剂、乙酸丁基溶纤剂等乙二醇单烷基醚乙酸酯类;二乙二醇单甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯等二乙二醇单烷基醚乙酸酯类;丙二醇单烷基醚乙酸酯类;二丙二醇单烷基醚乙酸酯类等乙酸酯类;乙二醇二烷基醚类;甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等二乙二醇

二烷基醚类；三乙二醇二烷基醚类；丙乙二醇二烷基醚类；1,4-二噁烷、四氢呋喃等醚类；丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类；苯、甲苯、二甲苯、辛烷、癸烷等烃类；石油醚、石脑油、氢化石脑油、溶剂粗汽油等石油类溶剂；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等乳酸酯类；二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。这些溶剂可以单独使用，也可以同时使用 2 种或 2 种以上。这些溶剂的使用量相对于得到的共聚物 100 重量份通常为 30 ~ 1000 重量份，优选 50 ~ 800 重量份。溶剂的使用量在此范围之外时，共聚物的分子量难以控制。

[0096] 另外，可以在共聚反应中使用的自由基聚合引发剂只要是可以引发自由基聚合的物质即可，没有特别的限制，可以使用通常使用的有机过氧化物催化剂或偶氮化合物催化剂。作为该有机过氧化物催化剂，可以举出，已知的分类为酮过氧化物、过氧酮缩醇、过氧化氢、二烯丙基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯的物质。作为其具体的例子，可以举出，过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、二异丙基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化苯甲酸酯、叔己基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己基-3,3-异丙基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、二异丙苯过氧化氢、过氧化乙酰、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、异丁基过氧化物、3,3,5-三甲基己酰过氧化物、月桂基过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷等。另外，作为偶氮化合物催化剂，可以举出，偶氮二异丁腈、偶氮羧酸酰胺等。这些之中，可以根据聚合温度选择 1 种或 2 种或 2 种以上适当半衰期的自由基聚合引发剂使用。自由基聚合引发剂的使用量相对于共聚反应中使用的上述单体的总量 100 重量份为 0.5 ~ 20 重量份，优选 1 ~ 10 重量份。

[0097] 共聚反应可以将共聚反应中使用的上述单体以及自由基聚合引发剂溶解在溶剂中，边搅拌边升温来进行，也可以将添加了自由基聚合引发剂的单体滴加在升温、搅拌的溶液中进行。另外，也可以将单体滴加到添加了自由基聚合引发剂并升温了的溶剂中。反应条件可以根据目的分子量而自由地变更。

[0098] 在本发明中，作为上述含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯和可以与之共聚的上述其他自由基聚合性单体的共聚物，优选由 5 ~ 90 摩尔%的来自含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯的构成重复单元、和 10 ~ 95 摩尔%的来自可以与之共聚的其他自由基聚合性单体的构成重复单元构成，更加优选由 20 ~ 80 摩尔%的前者和 80 ~ 20 摩尔%的后者构成，特别优选由 30 ~ 70 摩尔%的前者和 70 ~ 30 摩尔%的后者构成。当前者含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯过少而后者其他的自由基聚合性单体过多时，由于聚合性成分以及碱可溶性成分的加成量不充分，因此不优选，当前者含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯过多而后者其他自由基聚合性单体过少时，耐热性或强度有时降低。

[0099] 另外，作为与上述含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯和可以与之共聚的上述其他自由基聚合性单体的共聚物的环氧基团加成的不饱和一元酸，可以使用公知的物质，可以举出具有乙烯性不饱和双键的不饱和羧酸，作为具体例子，可以举出，(甲基)丙烯酸、巴豆酸、邻-、间-、对-乙烯基苯甲酸、(甲基)丙烯酸的  $\alpha$  位卤代烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基取代物等单羧酸等。其中，优选(甲基)丙烯酸。可以单独使用这些中的 1 种，也可以 2 种或 2 种以上混合使用。

[0100] 这些不饱和一元酸可以加成在共聚物的 10 ~ 100 摩尔%的环氧基团上, 但优选加成在 30 ~ 100 摩尔%, 更为优选加成在 50 ~ 100 摩尔%上。这些不饱和一元酸的加成比例过少时, 有可能产生随时间推移的稳定性等由残存的环氧基团带来的不良影响。另外, 作为将不饱和一元羧酸加成在共聚物的环氧基团上的方法, 可以采用公知的方法。

[0101] 另外, 作为与不饱和一元酸加成到共聚物的环氧基团上时产生的羟基加成的多元酸酐, 可以使用公知的物质, 可以举出, 马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、六氯降冰片烯二酸酐等二元酸酐; 偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、联苯四羧酸酐等多元酸酐。其中, 优选的是, 四氢邻苯二甲酸酐和 / 或琥珀酸酐。这些多元酸酐可以单独使用 1 种, 也可以 2 种或 2 种以上混合使用。通过加成这些成分, 可以对本发明中使用的粘合剂树脂赋予碱可溶性。

[0102] 这些多元酸酐可以与不饱和一元酸加成到共聚物的环氧基团上时产生的羟基的 10 ~ 100 摩尔%加成, 优选加成 20 ~ 90 摩尔%, 更为优选加成 30 ~ 80 摩尔%。该加成比例过多时, 显影时的残膜率有时降低, 过少时, 溶解性不充分。另外, 作为将多元酸酐与不饱和一元酸加成到共聚物的环氧基团上时产生的羟基加成的方法, 可以采用公知的方法。

[0103] 另外, 在本发明中, 为了进一步提高光灵敏度, 在加成上述多元酸酐之后, 在生成的羧基的一部分上加成 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯或具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物, 或者, 为了提高显影性, 可以在生成的羧基的一部分上加成不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物, 或者也可以加成二者。作为不具有聚合性不饱和基团的缩水甘油醚化合物的具体例子, 可以举出, 例如, 具有苯基或烷基的缩水甘油醚化合物等, 作为市售品, 例如, 有ナガセ化成工业 (株) 制造的商品名“デナコール EX-111”、“デナコール EX-121”、“デナコール EX-141”、“デナコール EX-145”、“デナコール EX-146”、“デナコール EX-171”、“デナコール EX-192”等。另外, 关于这些树脂结构, 在例如特开平 8-297366 号公报或特开 2001-89533 号公报中有记载, 已经是公知的。

[0104] 作为以上的粘合剂树脂的用 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw), 优选 3000 ~ 100000, 特别优选 5000 ~ 50000。该分子量不足 3000 时, 耐热性、膜强度差, 超过 100000 时, 对显影液的溶解性不足, 因此不优选。另外, 作为分子量分布基准的重均分子量 (Mw) / 数均分子量 (Mn) 之比, 优选 2.0 ~ 5.0。

[0105] 另外, 作为本发明中的粘合剂树脂, 特别优选在含有羧基的树脂的羧基部分上加成含有环氧基团的不饱和化合物而得到的树脂。

[0106] 作为该含有羧基的树脂, 只要具有羧基即可, 没有特别的限制, 通常可以聚合含有羧基的聚合性单体而得到。作为含有羧基的聚合性单体, 可以举出, 例如, (甲基) 丙烯酸、马来酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、2-(甲基) 丙烯酰氧乙基琥珀酸、2-(甲基) 丙烯酰氧乙基己二酸、2-(甲基) 丙烯酰氧乙基马来酸、2-(甲基) 丙烯酰氧乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基) 丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丙基琥珀酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丙基己二酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丙基马来酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丙基氢化邻苯二甲酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丙基邻苯二甲酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丁基琥珀酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丁基己二酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丁基马来酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丁基氢化邻苯二甲酸、2-(甲基) 丙烯酰氧丁基邻苯二甲酸等乙烯基类单体、在丙烯酸上加成  $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯等内酯类而得到的单体、以及在 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯上加成

琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸、或它们的酸酐等酸或酸酐而得到的单体等。其中,优选(甲基)丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧乙基琥珀酸,更为优选(甲基)丙烯酸。这些还可以使用多种。

[0107] 另外,含有羧基的树脂,还可以使上述含有羧基的聚合性单体和不含有羧基的其他聚合性单体共聚而得到。作为其他的聚合性单体,没有特别的限制,可以举出,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等(甲基)丙烯酸酯类;苯乙烯及其衍生物等乙烯基芳香族类;N-乙烯基吡咯烷酮等乙烯基化合物类;N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺类;聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体、聚苯乙烯大分子单体、聚(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯大分子单体、聚乙二醇大分子单体、聚丙二醇大分子单体、聚己内酯大分子单体等大分子单体类等。特别优选的是苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺。这些还可以同时使用多种。

[0108] 另外,作为含有羧基的树脂,从颜料的分散性来看,更为优选具有羟基的树脂,作为该含有羟基的单体,可以举出,例如,(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯等。

[0109] 作为这些含有羧基的树脂,具体地,可以举出,例如,甲基丙烯酸、和(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、环己基马来酰亚胺等不含羟基的聚合性单体、和(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯等含有羟基的单体的共聚物、以及(甲基)丙烯酸、和(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯等(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸和苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸和环己基马来酰亚胺的共聚物等。

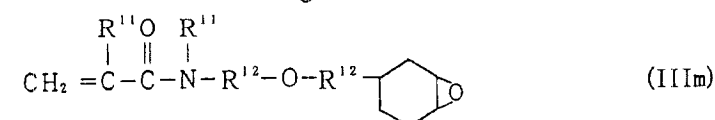
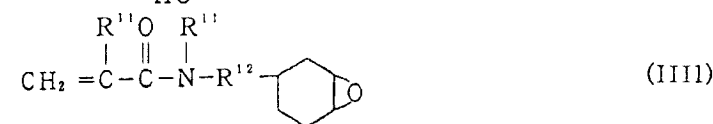
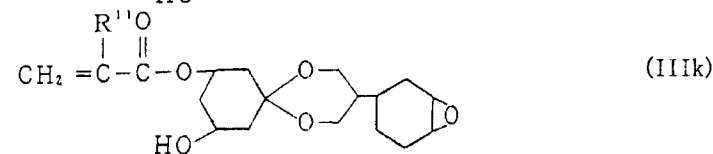
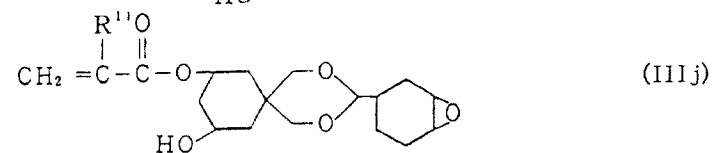
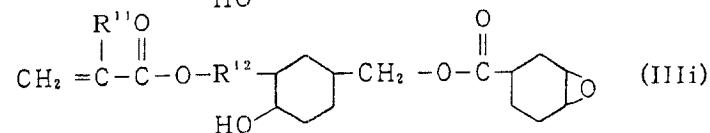
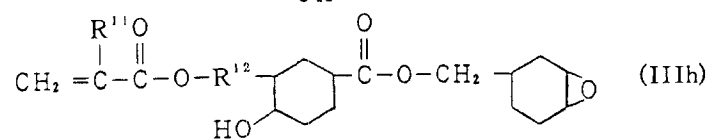
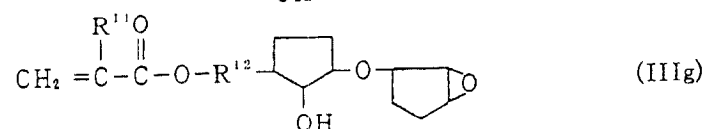
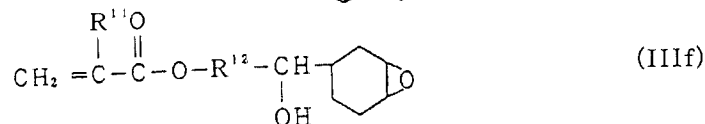
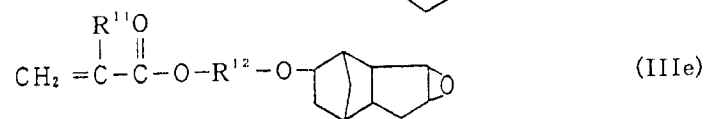
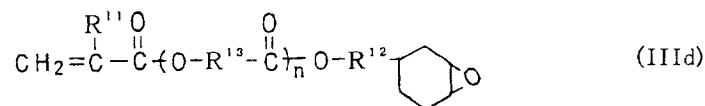
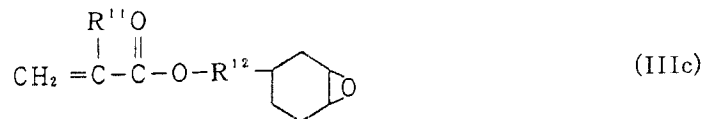
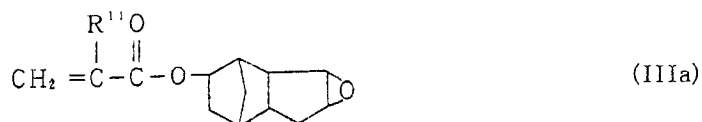
[0110] 本发明中的含有羧基的树脂的酸值通常为 30 ~ 500KOHmg/g, 优选 40 ~ 350KOHmg/g, 更加优选 50 ~ 300KOHmg/g。另外,在 GPC 中的重均分子量以聚苯乙烯换算通常为 2000 ~ 80000, 优选 4000 ~ 50000, 更加优选 5000 ~ 30000。重均分子量过小时,液体稳定性差,过大时,液晶板用树脂组合物的溶解性有恶化的倾向。

[0111] 另外,作为加成在上述含有羧基的树脂的羧基部分的含有环氧基的不饱和化合物,只要是在分子内具有乙烯性不饱和基团或环氧基团的物质即可,没有特别的限定,可以举出,例如,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、缩水甘油基- $\alpha$ -乙基丙烯酸酯、巴豆酰缩水甘油醚、(异)巴豆酸缩水甘油醚、N-(3,5-二甲基-4-缩水甘油基)苄基丙烯酰胺、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯缩水甘油醚等含有非环式环氧基团的不饱和化合物,但从耐热性、分散性的观点来看,优选含有脂环式环氧基团的不饱和化合物。

[0112] 这里,作为含有脂环式环氧基团的不饱和化合物,作为脂环式环氧基团,可以举出,例如,2,3-环氧环戊基、3,4-环氧环己基、7,8-环氧[三环[5.2.1.0]癸-2-基]基等,另外,作为乙烯性不饱和基团,优选来自(甲基)丙烯酰基的基团,作为优选的含有脂环式环氧基团的不饱和化合物,可以举出用下述通式(IIIa)~(IIIm)表示的化合物。

[0113] [化学式 4]

[0114]



[0115] [式 (IIIa) ~ (IIIIm) 中,  $\text{R}^{11}$  表示氢原子或甲基,  $\text{R}^{12}$  表示亚烷基、 $\text{R}^{13}$  表示 2 价烃基,  $n$  为 1 ~ 10 的整数]。

[0116] 在上述通式 (IIIa) ~ (IIIIm) 中, 作为  $\text{R}_2$  的亚烷基, 优选碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基, 具体地, 可以举出, 亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等, 但优选亚甲基、亚乙基、亚丙

基。另外,作为  $R^{13}$  的烃基,优选碳原子数为 1 ~ 10 的烃基,可以举出亚烷基、亚苯基等。

[0117] 这些含有脂环式环氧基团的不饱和化合物可以 2 种或 2 种以上同时使用,这些之中,优选上述通式 (IIIc) 表示的化合物,特别优选 3,4- 环氧环己基甲基 (甲基) 丙烯酸酯。

[0118] 为了在上述含有羧基的树脂的羧基部分加成上述含有环氧基团的不饱和化合物,可以使用已知的方法,例如,在三乙胺、苄基甲基胺等叔胺、十二烷基三甲基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵等季铵盐、吡啶、三苯基膦等催化剂存在下,在有机溶剂中,在 50 ~ 150℃ 的反应温度下使含有羧基的树脂和含有环氧基团的不饱和化合物反应数小时 ~ 数十小时,由此可以在树脂的羧基中导入含有环氧基团的不饱和化合物。

[0119] 导入了含有环氧基团的不饱和化合物的含有羧基的树脂的酸值通常为 10 ~ 200KOHmg/g, 优选 20 ~ 150KOHmg/g, 更为优选 30 ~ 150KOHmg/g。另外,用 GPC 测定的重均分子量以聚苯乙烯换算通常为 2000 ~ 100000, 优选 4000 ~ 50000, 更为优选 5000 ~ 30000。

[0120] 在本发明中,作为粘合剂树脂,可以单独使用 1 种上述的粘合剂树脂,也可以混合 2 种或 2 种以上使用,特别是上述粘合剂树脂通过与上述聚氨酯树脂分散剂等同时使用,可以实现不溶解物不会残留在基板上的非图像部分,与基板的密合性优异,并且可以发挥所谓的形成高浓度的颜色色素 (色画素) 的效果,因此优选。

[0121] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些粘合剂树脂的含有比例在固体成分中通常为 0.1 重量% 或 0.1 重量% 以上,优选 1 重量% 或 1 重量% 以上,另外,通常为 80 重量% 或 80 重量% 以下,优选 60 重量% 或 60 重量% 以下。粘合剂树脂的含量比该范围小时,膜会变脆,有时对基板的密合性降低。相反地,比该范围多时,显影液对曝光部的浸透性变高,有时色素的表面平滑性或灵敏度恶化。

[0122] [1-6. 表面活性剂]

[0123] 本发明的液晶板用树脂组合物以表面活性剂为必须成分。作为表面活性剂,可以使用阴离子性、阳离子性、非离子性、两性表面活性剂等各种表面活性剂,但从给电压保持率或对有机溶剂的相溶性等各特性带来不良影响的可能性低这一点上,优选使用非离子性表面活性剂。

[0124] 作为阴离子性表面活性剂,可以举出,例如,花王株式会社制造的“エマール 10”等烷基硫酸酯盐类表面活性剂、花王株式会社制造的“ベレックス NB-L”等烷基萘磺酸盐类表面活性剂、花王株式会社制造的“ホモゲノール L-18”、“ホモゲノール L-100”等特殊高分子类表面活性剂等。这些之中,优选特殊高分子类表面活性剂,更为优选特殊多羧酸型高分子类表面活性剂。

[0125] 另外,作为阳离子性表面活性剂,可以举出,例如,花王株式会社制造的“アセタミン 24”等烷基胺盐类表面活性剂、花王株式会社制造的“コータミン 24P”、“コータミン 86W”等季铵盐类表面活性剂等。这些之中,优选季铵盐类表面活性剂,更为优选硬脂基三甲基铵盐类表面活性剂。另外,作为非离子性表面活性剂,可以举出,例如,トーレシリコーン株式会社制造的“SH8400”、シリコーン株式会社制造的“KP341”等聚硅氧烷类表面活性剂、住友 3M 株式会社制造的“FC430”、大日本インキ化学工业株式会社制造的“F470”、ネオス株式会社制造的“DFX-18”等氟类表面活性剂、花王株式会社制造的“エマルゲン 104P”、

“エマルゲン A60”等聚氧化乙烯类表面活性剂等。这些之中,优选聚硅氧烷类表面活性剂,更加优选具有在聚二甲基硅氧烷上加成了聚醚基或芳烷基的侧链的结构的、所谓聚醚改性或芳烷基改性聚硅氧烷类表面活性剂。

[0126] 表面活性剂也可以是 2 种或 2 种以上的组合,可以举出,聚硅氧烷类表面活性剂 / 氟类表面活性剂、聚硅氧烷类表面活性剂 / 特殊高分子类表面活性剂、氟类表面活性剂 / 特殊高分子类表面活性剂的组合等。其中优选聚硅氧烷类表面活性剂 / 氟类表面活性剂。在该聚硅氧烷类表面活性剂 / 氟类表面活性剂的组合中,可以举出,聚醚改性聚硅氧烷类表面活性剂 / 低聚物型氟类表面活性剂等。具体地,可以举出,例如,ジーイー东芝シリコーン公司制造的“TSF4460” / ネオス公司制造的“DFX-18”、ビツクケミー公司制造的“BYK-300” / セイミケミカル公司制造的“S-393”、信越シリコーン公司制造的“KP340” / 大日本インキ公司制造的“F-478”、トーレシリコーン 公司制造的“SH7PA” / ダイキン公司制造的“DS-401”、日本ユニカー公司制造的“L-77” / 住友 3M 公司制造的“FC4430”等。

[0127] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些表面活性剂的含有比例在全体固体成分中通常为 0.001 重量%或 0.001 重量%以上,优选 0.005 重量%或 0.005 重量%以上,更加优选 0.01 重量%或 0.01 重量%以上,特别优选 0.02 重量%或 0.02 重量%以上,另外,通常在 10 重量%或 10 重量%以下,优选 1 重量%或 1 重量%以下,更加优选 0.1 重量%或 0.1 重量%以下,特别优选 0.05 重量%或 0.05 重量%以下的范围使用。

[0128] [1-7. 溶剂以外的其他成分]

[0129] 本发明的液晶板用树脂组合物除上述各成分之外,还可以含有分散助剂、有机羧酸和 / 或有机羧酸酐、增塑剂、热聚合抑制剂、保存稳定剂、表面保护剂、密合提高剂、显影改良剂等。

[0130] 分散助剂是为了提高上述色料的分散性、提高分散稳定性等而使用的,作为该分散助剂,可以举出,例如,偶氮类、酞菁类、喹吖酮类、苯并咪唑酮类、奎酞酮、异吲哚满酮类、二噁嗪类、蒽醌类、阴丹士林类、茈萸类、ペリノン类、二氧化吡咯并吡咯(ジクトピロロピロール)类、二噁嗪类颜料等的衍生物。作为这些颜料衍生物的取代基,可以举出,磺酸基、磺酰胺基及其季盐、邻苯二甲酰亚胺甲基、二烷基氨基烷基、羟基、羧基、酰胺基等,这些取代基可以直接或通过烷基、芳基、杂环基团等结合在颜料骨架上,优选的是,磺酰胺基及其季盐、磺酸基,更为优选磺酸基。另外,这些取代基可以多个取代在一个颜料骨架上,也可以是取代数不同的化合物的混合物。作为颜料衍生物的具体例子,可以举出,例如,偶氮类颜料的磺酸衍生物、酞菁类颜料的磺酸衍生物、奎酞酮类颜料的磺酸衍生物、蒽醌类颜料的磺酸衍生物、喹吖酮类颜料的磺酸衍生物、二氧化吡咯并吡咯类颜料的磺酸衍生物、二噁嗪类颜料的磺酸衍生物等。其中优选的是,颜料黄 138 的磺酸衍生物、颜料黄 139 的磺酸衍生物、颜料红 254 的磺酸衍生物、颜料红 255 的磺酸衍生物、颜料红 264 的磺酸衍生物、颜料红 272 的磺酸衍生物、颜料红 209 的磺酸衍生物、颜料橙 71 的磺酸衍生物、颜料紫 23 的磺酸衍生物,更为优选的是,颜料黄 138 的磺酸衍生物、颜料红 254 的磺酸衍生物。

[0131] 30 重量%以下,优选 20 重量%或 20 重量%以下,更为优选 10 重量%或 10 重量%以下,特别优选 5 重量%或 5 重量%以下。添加量少时,其效果不能发挥,相反地,添加量过多时,有时分散性、分散稳定性反而变差。

[0132] 另外,为保持高图案密合性,同时进一步减少树脂组合物的未溶解物的残存,本发明的液晶板用树脂组合物还可以含有分子量 1000 或 1000 以下的有机羧酸和 / 或有机羧酸酐,优选在上述分散剂为聚氨酯树脂分散剂时含有它们。作为该有机羧酸,具体地,可以举出,脂肪族羧酸以及芳香族羧酸。作为脂肪族羧酸,可以举出,甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、三甲基乙酸、己酸、乙醇酸、(甲基)丙烯酸等单羧酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、环己烷二羧酸、环己烯二羧酸、衣康酸、柠康酸、富马酸等二羧酸、丙三羧酸、乌头酸等三羧酸等。另外,作为芳香族羧酸,可以举出,苯甲酸、邻苯二甲酸等羧基直接结合在苯基上的羧酸、羧基通过碳键结合在苯基上的羧酸等。其中,特别优选分子量为 600 或 600 以下,尤其是分子量为 50 ~ 500 的物质,具体地,优选马来酸、丙二酸、丁二酸、衣康酸。另外,作为有机羧酸酐,可以举出,脂肪族羧酸酐、芳香族羧酸酐,具体地,可以举出,乙酸酐、三氯乙酸酐、三氟乙酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、戊二酸酐、1,2-环己烯二羧酸酐、正十八烷基琥珀酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸等脂肪族羧酸酐。作为芳香族羧酸酐,可以举出,邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、萘酸酐等。这些之中,特别优选分子量 600 或 600 以下,尤其是分子量 50 ~ 500 者,具体地,优选马来酸酐、丁二酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐。

[0133] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些有机羧酸和 / 或有机羧酸酐的含有比例,在固体成分中通常为 0.01 重量%或 0.01 重量%以上,优选 0.03 重量%或 0.03 重量%以上,更加优选 0.05 重量%或 0.05 重量%以上,另外,通常为 10 重量%或 10 重量%以下,优选 5 重量%或 5 重量%以下,更加优选 3 重量%或 3 重量%以下。

[0134] 另外,在本发明的液晶板用树脂组合物中,还可以含有增塑剂,作为该增塑剂,可以举出,例如,邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(十二烷酯)、三乙二醇二辛酸酯、二甲基乙醇酸丁酯、磷酸三甲酚酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酰甘油等。这些增塑剂的含有比例优选在全体固体成分中为 10 重量%或 10 重量%以下的范围。

[0135] 另外,在本发明的液晶板用树脂组合物中还可以含有热聚合抑制剂,作为该热聚合抑制剂,可以举出,例如,氢醌、对甲氧基苯酚、焦棓酚、儿茶酚、2,6-叔丁基对甲酚、 $\beta$ -萘酚等。这些热聚合抑制剂的含有比例优选在全体固体成分中为 3 重量%或 3 重量%以下的范围。

[0136] [1-8. 溶剂]

[0137] 本发明的液晶板用树脂组合物以溶剂为必须成分。溶剂是具有溶解或分散上述各成分并调节粘度的功能的物质。作为该溶剂,可以举出,例如,二异丙醚、矿油精、正戊烷、戊醚、辛酸乙酯、正己烷、乙醚、异戊二烯、乙基异丁基醚、硬脂酸丁酯、正辛烷、バルソル #2、アプコ #18 溶剂、二异丁烯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、アプコ 稀释剂、丁醚、二异丁基酮、甲基环己烯、甲基壬基酮、丙醚、十二烷、ソーカル溶剂 No. 1 和 No. 2、甲酸戊酯(アミルホルメート)、二己醚、二异丙基酮、ソルベツソ #150、乙酸(正、仲、叔-)丁酯、己烯、シエル TS28 溶剂、丁基氯、乙基戊基酮、苯甲酸乙酯、戊基氯、乙二醇二乙醚、原甲酸乙酯(エチルオルソホルメート)、甲氧基甲基戊酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、异丁酸甲酯、苯甲腈、丙酸乙酯、甲基溶纤剂乙酸酯、甲基异戊基酮、甲基异丁基酮、乙酸丙酯、乙酸戊酯、甲酸戊酯、联二环己烷、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二戊烯、甲氧基甲基戊醇、甲基戊基酮、甲基异丙基酮、丙酸丙酯、丙二醇叔丁醚、甲乙酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、卡必醇、环己

酮、乙酸乙酯、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二乙二醇二甲醚、乙二醇乙酸酯、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙二醇单丁醚、丙二醇叔丁醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、三丙二醇甲醚、甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等。其中,优选丙二醇单甲醚乙酸酯、甲氧基丁基乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯。另外,这些溶剂可以单独使用1种,也可以2种或2种以上同时使用。作为优选的溶剂组合,可以举出,例如,含有丙二醇单甲醚乙酸酯和甲氧基丁基乙酸酯的溶剂、含有丙二醇单甲醚乙酸酯和3-乙氧基丙酸乙酯的溶剂等。

[0138] 在本发明的液晶板用树脂组合物中,这些溶剂的含有比例没有特别的限制,但其上限通常为99重量%或99重量%以下。溶剂超过99重量%时,除溶剂外的各成分的浓度变得过小,对于形成涂膜是不合适的。另一方面,溶剂含有比例的下限考虑到适合涂布的粘性等,通常为75重量%或75重量%以上,优选80重量%或80重量%以上,更为优选82重量%或82重量%以上。

[0139] [2. 液晶板用树脂组合物的制备]

[0140] 接着,说明制备本发明的液晶板用树脂组合物的方法。

[0141] 在本发明中,使用作为任意成分的色料时,首先,按照各规定量称量色料、分散剂以及溶剂,在分散处理工序中,分散色料成为液体状的油墨状液体。在该分散处理工序中,可以使用涂料调节器(ペイントコンディショナー)、砂磨机(サンドグラインダー)、球磨机、轧式磨碎机、磨石粉碎机(ストーンミル)、喷射式粉碎机、均化器等。由于通过进行该分散处理可以使色料微粒化,因此可以提高液晶板用树脂组合物的涂布特性,从而提高产品的滤色片基板等的透过率。分散处理色料时,优选适当同时使用粘合剂树脂以及分散助剂等。另外,使用砂磨机进行分散处理时,优选使用0.1~数mm直径的玻璃珠或者氧化锆珠。分散处理时的温度通常为0℃或0℃以上,优选设定为室温或室温以上,另外,通常设定为100℃或100℃以下,优选80℃或80℃以下的范围。另外,分散时间根据油墨状液体的组成以及砂磨机装置的大小等,在适宜时间上有所不同,因此,有必要进行适当调整。

[0142] 向通过上述分散处理得到的油墨状液体中再混合作为必须成分的粘合剂树脂和溶剂、以及表面活性剂、根据情况添加的作为任意成分的光聚合性单体以及光聚合引发体系、以及这些之外的成分,制成均匀的分散溶液。另外,在分散处理工序以及混合的各工序中,有时会混入微细的杂质(ゴミ),因此,优选通过过滤器等对得到的油墨状液体进行过滤处理。

[0143] [3. 液晶板用树脂组合物的物性]

[0144] 本发明的液晶板用树脂组合物的特征在于,该树脂组合物的液滴对清洁玻璃面的接触角 $\theta$ (度)和表面张力 $\sigma$ (mN/m)满足下式(1)、(2)和(3)。不满足下式(1)、(2)和(3)中的任何一个时,难以同时解决涂布不均和干燥不均的发生。

$$[0145] \quad \theta \leq 5 \times (\sigma_0 - \sigma) \quad (1)$$

$$[0146] \quad \sigma \leq \sigma_0 - 1 \quad (2)$$

$$[0147] \quad \theta \leq 15 \quad (3)$$

[0148] [其中,上述式中, $\sigma_0$ 是树脂组合物中使用的溶剂单独的表面张力(mN/m)]。

[0149] 另外,本发明的液晶板用树脂组合物优选满足下式(1')、(2')和(3'),更为优选满足下式(1'')、(2'')和(3''),特别优选满足下式(2''')和(3''')。

$$[0150] \quad \theta \leq 4 \times (\sigma_0 - \sigma) \quad (1')$$

$$[0151] \quad \sigma \leq \sigma_0 - 1.5 \quad (2')$$

$$[0152] \quad \theta \leq 12 \quad (3')$$

$$[0153] \quad \theta \leq 3 \times (\sigma_0 - \sigma) \quad (1'')$$

$$[0154] \quad \sigma \leq \sigma_0 - 2 \quad (2'')$$

$$[0155] \quad \theta \leq 9 \quad (3'')$$

$$[0156] \quad \sigma \leq \sigma_0 - 2 \quad (2''')$$

$$[0157] \quad \theta \leq 5 \quad (3''')$$

[0158] 另外,从平整性(レベル性)方面来看,本发明的液晶板用树脂组合物优选通过该树脂组合物使用的溶剂稀释至溶剂重量的2倍时的表面张力 $\sigma'$ (mN/m)和稀释前的表面张力 $\sigma$ (mN/m)满足下述式(4),更加优选满足下述式(4'),特别优选满足下述式(4'')。

$$[0159] \quad |\sigma - \sigma'| \leq 0.4 \quad (4)$$

$$[0160] \quad |\sigma - \sigma'| \leq 0.3 \quad (4')$$

$$[0161] \quad |\sigma - \sigma'| \leq 0.2 \quad (4'')$$

[0162] 另外,在本发明中,上述接触角、上述表面张力分别通过以下方法进行测定。另外,上述稀释通过以下方法进行。

[0163] <接触角>

[0164] (i) 通过洗净剂将液晶板用玻璃基板洗净后,通过UV臭氧处理实施光洗净。通过上述洗净,可以制成与纯水的接触角为0(零)度,即完全浸润的洁净玻璃基板。另外,洗净剂可以举出,例如,含有表面活性剂型的碱类洗净剂,优选无机碱。作为具体例,可以举出,ライオン公司制造的“サンウォッシュ TL-100”、横滨油脂公司制造的“セミクリーン KG”等。UV臭氧处理可以通过低压水银灯照射装置(例如オーク制作所公司制造的“VUM”),在照度通常为 $1 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ ,优选 $5 \sim 20 \text{ mW/cm}^2$ , $10 \sim 300$ 秒钟,优选 $30 \sim 120$ 秒钟的条件下进行。

[0165] (ii) 使用采用液滴法的接触角测定装置在 $23^\circ\text{C}$ 下测定树脂组合物对由(i)制作的玻璃基板的静态接触角。这里,所谓“静态接触角”是指随时间推移不会由于流动等而产生状态变化的条件下的接触角。另外,液滴法通常在液滴形成之后1分钟之内进行测定,优选在 $5 \sim 20$ 秒以内进行测定来进行。接触角测定装置可以使用例如直读式、图像处理式等。作为直读式接触角测定装置,可以举出,例如,协和界面科学公司制造的“CA-DT”等。作为图像处理式接触角测定装置,可以举出,例如,协和界面科学公司制造的“MCA-2”、KRUSS公司制造的“DSA100”等。

[0166] <表面张力>

[0167] 准备表面用酒精灯充分红热并清洁化的铂板,使用采用平板法的表面张力计在 $23^\circ\text{C}$ 下测定树脂组合物的静态表面张力。这里,所谓“静态表面张力”是指随时间推移不会由于流动等而产生状态变化的条件下的表面张力。表面张力计可以举出例如,协和界面科学公司制造的“CBVP-A3”、KSV公司制造的“Sigma700”等。

[0168] < 稀释方法 >

[0169] 在室温下,在搅拌下每次少量地向烧杯中的树脂组合物中滴加与该树脂组合物中使用的溶剂相同的溶剂进行稀释。具体地,可以通过例如电磁式搅拌器等在 30 ~ 120rpm 左右的速度下进行搅拌,同时经 10 ~ 30 分钟进行滴加稀释。

[0170] 重要的是,通过选择上述粘合剂树脂、表面活性剂以及溶剂的种类、量、组合等,调整表面活性剂的亲水性・疏水性、亲油性・疏油性、分子量和溶剂的极性的平衡来实现制备本发明的满足上述式 (1)、(2) 和 (3),尤其是 (4) 的液晶板用树脂组合物。这些调节并不能简单地从具体的表面活性剂的分子结构等来推测,而是由组合物全体是否满足上述式而特定的。

[0171] [4. 液晶板用树脂组合物的应用]

[0172] 本发明的液晶板用树脂组合物通常以溶解或分散的状态供给于基板上,用作形成液晶板时的抗蚀材料等。作为向基板的供给方法,可以使用以往已知的方法,例如,可以通过转涂法(スピナー法)、线涂(ワイヤーバー)法、浇涂法、模涂法、辊涂法、喷涂法等来进行。其中,采用模涂法可以大幅度削减涂布液使用量,并且,完全没有采用转涂法时附着的喷雾等的影响,并可以抑制杂质产生等,从综合的观点来看,是优选的。并且,本发明的液晶板用树脂组合物在其涂布时不会产生涂布不均,在之后的干燥工序中也不会产生干燥不均,经过曝光工序、显影工序、热处理工序等,可以形成具有极为平滑的表面的层。

[0173] 以下,举出将本发明的液晶板用树脂组合物用于液晶板的应用例,对作为滤色片的黑色矩阵或像素的应用、作为将滤色片安装在液晶显示装置时的感光式间隙子或带筋型材(液晶分割取向突起)的应用,以及使用它们的液晶显示装置(板)进行说明。

[0174] [4-1. 滤色片的黑色矩阵・像素]

[0175] 作为滤色片的透明基板,只要是透明且具有适度的强度,则其材质没有特别的限制。作为材质,可以举出,例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂;聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃类树脂;聚碳酸酯类树脂;聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类树脂;聚砒类树脂等热塑性树脂制成的片、环氧树脂、不饱和聚酯树脂等热固性树脂片或各种玻璃等。其中,从耐热性的观点来看,优选玻璃、耐热性树脂。为改良粘接性等表面物性,视需要,可以对这些透明基板进行电晕放电处理或臭氧处理等表面处理、采用硅烷偶合剂或聚氨酯类树脂等各种树脂形成薄膜的处理等。透明基板的厚度通常设定为 0.05mm 或 0.05mm 以上,优选 0.1mm 或 0.1mm 以上,另外,通常为 10mm 或 10mm 以下,优选 7mm 或 7mm 以下的范围。另外,进行采用各种树脂的形成薄膜的处理时,其膜厚通常为 0.01  $\mu\text{m}$  或 0.01  $\mu\text{m}$  以上,优选 0.05  $\mu\text{m}$  或 0.05  $\mu\text{m}$  以上,另外,通常为 10  $\mu\text{m}$  或 10  $\mu\text{m}$  以下,优选 5  $\mu\text{m}$  或 5  $\mu\text{m}$  以下的范围。

[0176] 可以通过在上述透明基板上设置黑色矩阵,从而形成通常为红色、绿色、青色的像素图像来制作滤色片。黑色矩阵利用遮光金属薄膜或本发明的液晶板用树脂组合物形成在透明基板上。

[0177] 作为该遮光金属材料,可以使用金属铬、氧化铬、氮化铬等铬化合物、镍和钨的合金等,也可以将它们叠层为多层状。这些遮光金属薄膜通常通过溅射方法形成,通过正性光致抗蚀剂在膜上形成期望的图案。对铬使用混合了硝酸铈铵和高氯酸和/或硝酸的蚀刻液,对于其他材料,使用适合材料的蚀刻液进行蚀刻,最后,用专用的剥离剂将正性光致抗蚀剂剥离,由此可以形成黑色矩阵。此时,首先通过蒸镀或溅射法等透明基板上形成这些

金属或金属・金属氧化物的薄膜。接着,在该薄膜上形成正性光致抗蚀剂用树脂组合物的涂膜。然后,使用具有线条、马赛克、三角形等重复图案的光掩模,对涂膜进行曝光・显影,形成抗蚀图像。然后,可以对该涂膜实施蚀刻处理,形成黑色矩阵。

[0178] 利用本发明的液晶板用树脂组合物时,使用含有黑色色料的着色树脂组合物形成黑色矩阵。例如,可以使用碳黑、石墨、铁黑、苯胺黑、赛安宁黑、钛黑等黑色色料的一种或多种,或者,通过混合含有选自有机或无机的颜料、染料中的红色、绿色、蓝色等混合而得到的黑色色料的着色树脂组合,与形成以下的红色、绿色、蓝色的像素图像的方法同样地,形成黑色矩阵。上述着色树脂组合物可以制成这些黑色、红色、绿色、蓝色中的至少一种用于形成抗蚀剂的涂布液使用。对于黑色抗蚀剂,是在透明基板上,对于红色、绿色、蓝色,是在透明基板上形成的树脂树脂黑色矩阵形成面上,或者使用铬化合物以外的遮光金属材料形成的金属黑色矩阵形成面上进行涂布、加热干燥、图像曝光、显影以及热固化等各种处理,从而形成各种颜色的像素图像。

[0179] 在设置了黑色矩阵的透明基板上,涂布含有红色、绿色、蓝色之一的色料的着色树脂组合物,干燥后,将光掩模叠合在涂膜上,通过该光掩模进行图像曝光、显影、视需要的热固化或光固化而形成像素图像,制作着色层。该操作对红色、绿色、蓝色三色着色树脂组合物分别进行,由此形成滤色片图像。

[0180] 此时的着色树脂组合物的涂布也可以通过上述任意方法进行。其中,优选模涂法,采用模涂法的涂布条件可以根据树脂组合物的组成或制作的滤色片的种类等适当选择。例如,喷嘴前端的唇部宽度设定为  $50 \sim 500 \mu\text{m}$ ,喷嘴前端和基板面之间的间隔优选  $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 。为了调节涂膜的厚度,可以调整唇部的移动速度以及来自唇部的液状的树脂组合物的排出量。涂膜的厚度过大时,图案显影变得困难,同时,液晶单元化工序中的缝隙调整有时变得困难,另一方面,过小时,难以提高颜料浓度,有时不能得到期望的显色(色显现)。涂膜的厚度,作为干燥后的膜厚,通常为  $0.2 \mu\text{m}$  或  $0.2 \mu\text{m}$  以上,优选  $0.5 \mu\text{m}$  或  $0.5 \mu\text{m}$  以上,更为优选  $0.8 \mu\text{m}$  或  $0.8 \mu\text{m}$  以上,另外,通常为  $20 \mu\text{m}$  或  $20 \mu\text{m}$  以下,优选  $10 \mu\text{m}$  或  $10 \mu\text{m}$  以下,更为优选  $5 \mu\text{m}$  或  $5 \mu\text{m}$  以下的范围。

[0181] 在基板上涂布了着色树脂组合物之后的涂膜的干燥优选采用使用热板、IR 炉、对流炉(コンベクションオーブン)的干燥方法。通常在预干燥之后进行再次加热来干燥。预干燥的条件可以根据上述溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等适当选择。干燥温度以及干燥时间可以根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等适当选择,具体地,通常为  $40^\circ\text{C}$  或  $40^\circ\text{C}$  以上,优选  $50^\circ\text{C}$  或  $50^\circ\text{C}$  以上,另外,通常为  $80^\circ\text{C}$  或  $80^\circ\text{C}$  以下,优选  $70^\circ\text{C}$  或  $70^\circ\text{C}$  以下的范围,干燥时间通常为 15 秒或 15 秒以上,优选 30 秒或 30 秒以上,另外,通常为 5 分钟或 5 分钟以下,优选 3 分钟或 3 分钟以下的范围。另外,再加热干燥的温度条件优选比预干燥温度高的温度,具体地,通常为  $50^\circ\text{C}$  或  $50^\circ\text{C}$  以上,优选  $70^\circ\text{C}$  或  $70^\circ\text{C}$  以上,另外,通常为  $200^\circ\text{C}$  或  $200^\circ\text{C}$  以下,优选  $160^\circ\text{C}$  或  $160^\circ\text{C}$  以下,特别优选  $130^\circ\text{C}$  或  $130^\circ\text{C}$  以下的范围。另外,干燥时间虽然取决于加热温度,但通常为 10 秒或 10 秒以上,其中,优选 15 秒或 15 秒以上,另外,通常为 10 分钟或 10 分钟以下,其中,优选 5 分钟或 5 分钟以下的范围。干燥温度越高越能提高对透明基板的粘接性,但过高时会使粘合剂树脂分解,诱发热聚合,有时产生显影不良。另外,作为该涂膜的干燥工序,也可以使用不升高温度而在减压室内进行干燥的减压干燥法。

[0182] 图像曝光通过以下方法进行：在着色树脂组合物的涂膜上叠合负（ネガ）的掩模图案，通过该掩模图案照射紫外线或可视光线的光源。此时，为防止由于氧引起的光聚合性层的灵敏度降低，视需要，可以在光聚合性层上形成聚乙烯醇层等氧阻断层之后再进行曝光。上述图像曝光中使用的光源没有特别的限定。作为光源，可以举出，例如，氙灯、卤素灯、钨灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、中压水银灯、低压水银灯、碳弧灯、荧光灯等灯光源或者氩离子激光、YAG 激光、准分子激光、氮激光、锂镉激光（ヘリウムカドミニウムレーザー）、半导体激光等激光光源等。使用特定波长的光进行照射时，还可以利用光学过滤器。

[0183] 滤色片可以按照例如以下顺序制作。即，(i) 通过上述光源对着色树脂组合物的涂膜进行图像曝光。(ii) 使用含有有机溶剂或表面活性剂和碱性化合物的水溶液进行显影，由此在基板上形成图像。

[0184] 在该水溶液中，还可以含有有机溶剂、缓冲剂、络合化剂（錯化剂）、染料或颜料。这里，作为碱性化合物，可以举出，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、氢氧化铵等无机碱性化合物、或单-·二-·或三-乙醇胺、单-·二-·或三-甲胺、单-·二-·或三-乙胺、单-·或二-异丙胺、正丁胺、单-·二-·或三-异丙醇胺、乙抱亚胺、乙抱二亚胺、四甲基氢氧化铵（TMAH）、胆碱等有机碱性化合物。这些碱性化合物可以是 2 种或 2 种以上的混合物。作为表面活性剂，可以举出，例如，聚氧化乙烯烷基醚类、聚氧化乙烯烷基芳基醚类、聚氧化乙烯烷基酯类、山梨糖醇酐烷基酯类、单甘油烷基酯类等非离子类表面活性剂、烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基硫酸盐类、烷基磺酸盐类、磺基琥珀酸酯盐类等阴离子性表面活性剂、烷基甜菜碱类、氨基酸类等两性表面活性剂。作为有机溶剂，可以举出，例如，异丙醇、苄醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、二丙酮醇等。有机溶剂可以单独使用，也可以与水溶液同时使用。

[0185] 显影处理的条件没有特别的限制，但显影温度通常为 10℃ 或 10℃ 以上，其中优选 15℃ 或 15℃ 以上，特别优选 20℃ 或 20℃ 以上，另外，通常为 50℃ 或 50℃ 以下，其中优选 45℃ 或 45℃ 以下，特别优选 40℃ 或 40℃ 以下的范围。显影方法可以采用浸渍显影法、喷雾显影法、涂刷（ブラシ）显影法、超声波显影法等任何一种方法。

[0186] 另外，本发明的滤色片除上述制造方法以外，还可以通过 (1) 将含有溶剂、作为色料的酞菁类颜料、作为粘合剂树脂的聚酰亚胺类树脂的固化性着色树脂组合物涂布在基板上，通过蚀刻形成像素图像的方法制作。或者，通过以下方法制作：(2) 使用含有酞菁类颜料的着色树脂组合物作为着色油墨，通过印刷机在透明基板上直接形成像素图像的方法，或 (3) 使用含有酞菁类颜料的着色树脂组合物作为电极沉积液，将基板浸渍在该电极沉积液中，在设置有规定图案的 ITO 电极上析出着色膜的方法，以及 (4) 将涂布了含有酞菁类颜料的着色树脂组合物的膜贴合在透明基板上，再剥离，进行图像曝光、显影，形成像素图像的方法，或 (5) 使用含有酞菁类颜料的着色树脂组合物作为着色油墨，通过喷墨打印机形成像素图像的方法等。滤色片的制作方法可以根据本发明的液晶板用树脂组合物的组成采用与之适合的方法。

[0187] 对显影后的滤色片实施热固化处理。此时的热固化处理条件是，温度通常为 100℃ 或 100℃ 以上，优选 150℃ 或 150℃ 以上，另外，通常在 280℃ 或 280℃ 以下，优选 250℃ 或

250℃以下的范围选择,时间在5分钟或5分钟以上,60分钟或60分钟以下的范围选择。经过这一系列的工序,完成形成一种颜色的图案的图像。依次重复该顺序,形成黑色、红色、绿色、蓝色图案,从而形成滤色片。另外,形成4种颜色图案的顺序并不限于以上顺序。

[0188] 另外,滤色片以原本的状态在图像上形成ITO等透明电极并作为彩色显示器、液晶显示装置等的部件的一部分使用,但为了提高表面平滑性或耐久性,视需要还可以在图像上设置聚酰胺、聚酰亚胺等表面涂层。另外,一部分在平面取向型驱动方式(IPS模式)等用途中,有时不形成透明电极。另外,在垂直取向型驱动方式(MVA模式)中,有时还形成带筋(リブ)。另外,有时还通过光蚀刻(フォトリソ)形成柱状结构(感光间隙子)来代替珠泡散布型间隙子(ビーズ散布型スペーサ)。

[0189] [4-2. 感光间隙子]

[0190] 本发明的液晶板用树脂组合物通常以溶解或分散在溶剂中的状态供给到基板上。作为其供给方法,可以按照上述任意一种涂布方法进行。其中,优选模涂法,涂布量以干燥膜厚计通常为 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以上,优选 $1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以上,另外,通常为 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下,优选 $8\mu\text{m}$ 或 $8\mu\text{m}$ 以下,更为优选 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的范围。此时,干燥膜厚或最终形成的间隙子高度在整个基板上是均匀的这一点是很重要的。偏差大时,液晶板有时发生不均缺陷。另外,也可以通过喷墨法或印刷法等供给为图案状。

[0191] 将树脂组合物供给到基板上之后的干燥优选采用使用热板、IR炉、对流炉的干燥方法。另外,也可以组合不升高温度而在减压室内进行干燥的减压干燥法。干燥的条件可以根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能适当选择。干燥时间根据溶剂成分的种类、使用的干燥机的性能等,通常在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下、15秒~5分钟的范围内选择,优选在 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 的温度,30秒~3分钟的范围内选择。

[0192] 曝光按照以下方法进行:在树脂组合物的涂膜上叠合负的掩模图案,通过该掩模图案照射紫外线或可视光线的光源。另外,也可以通过采用激光的扫描曝光方式进行。此时,视需要,为防止由于氧引起的光聚合性层的灵敏度降低,可以在光聚合性层上形成聚乙烯醇层等氧阻断层之后再进行曝光。上述图像曝光中使用的光源可以使用与上述滤色片的制作中同样的光源。

[0193] 进行上述曝光后,通过含有碱性化合物和表面活性剂的水溶液、或者使用有机溶剂的显影,在基板上形成图像图案。该水溶液中还可以含有有机溶剂、缓冲剂、络合化剂、染料或颜料。作为此时使用的碱性化合物、表面活性剂、有机溶剂,可以使用与上述滤色片的制作中同样的物质。另外,优选对显影后的基板实施热固化处理。此时的热固化处理条件是,温度在 $100\sim 280^\circ\text{C}$ 的范围,优选在 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 的范围选择,时间在5~60分钟的范围选择。

[0194] [4-3. 带筋(液晶分割取向突起)]

[0195] 所谓带筋(液晶分割取向突起),是指为改善液晶显示装置的视场角而在透明电极上形成的突起,利用该突起的倾斜,使液晶局部倾斜,在一个像素内将液晶分割为多个方向。

[0196] 在如上所述制作的、在图像上形成了ITO等透明电极的滤色片基板上,通过上述任意涂布方法涂布本发明的液晶板用树脂组合物。树脂组合物的涂膜厚通常为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 。将含有该组合物的涂膜干燥后,将光掩模置于干燥涂膜上,通过该光掩模进行图像曝

光。曝光后,通过显影除去未曝光的未固化部分,由此形成像素。通常,显影后得到的图像要求有 $5\sim 20\mu\text{m}$ 宽度的细线再现性,由于高图像质量的显示器的要求,有要求更为高精度的细线再现性的倾向。在稳定地再现高精度的细线这点上,优选显影后的细线图像的断面形状中,非图像和图像部的对比为明显的矩形,另外,显影时间、显影液随时间推移、显影喷淋(シャワー)的物理刺激等显影界限宽。

[0197] 在本发明中,显影后的图像具有近似矩形的截面形状。为了获得带筋形状所需要的拱形的形状,实施通常 $150^{\circ}\text{C}$ 或 $150^{\circ}\text{C}$ 以上,优选 $180^{\circ}\text{C}$ 以上或 $180^{\circ}\text{C}$ 以上,更加优选 $200^{\circ}\text{C}$ 或 $200^{\circ}\text{C}$ 以上,另外,通常为 $400^{\circ}\text{C}$ 或 $400^{\circ}\text{C}$ 以下,优选 $300^{\circ}\text{C}$ 或 $300^{\circ}\text{C}$ 以下,更为优选 $280^{\circ}\text{C}$ 或 $280^{\circ}\text{C}$ 以下,并且,通常为10分钟或10分钟以上,优选15分钟或15分钟以上,更为优选20分钟或20分钟以上,通常为120分钟或120分钟以下,优选60分钟或60分钟以下,更为优选40分钟或40分钟以下的加热处理,使矩形的截面形状变形为拱形的形状,形成宽 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 、高度 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ 的带筋。作为该加热时变形的范围,可以适当调整树脂组合物和加热条件,使由加热前的细线图像(矩形图像截面形状)的侧面和基板平面形成的接触角(W1)与由上述加热处理后的细线图像的侧面和基板平面形成的接触角(W2)之比W1/W2为1.2或1.2以上,优选1.3或1.3以上,更加优选1.5或1.5以上,另外,通常为10或10以下,优选8或8以下。加热温度越高,或者加热时间越长,变形率越大,相反地,加热温度越低、或者加热时间越短则其变形率越低。

[0198] [4-4. 液晶显示装置(板)]

[0199] 本发明涉及的液晶板可以由例如,将上述滤色片基板和采用薄膜晶体管(TFT)的驱动基板对置并夹持液晶层的结构构成。更加具体地,将涂布了取向膜材料并实施了取向处理的滤色片基板和同样的TFT驱动基板通过周边密封材料贴合,在其空隙中注入液晶材料,由此制成液晶板。

[0200] 本发明涉及的液晶板通常按照以下方法制造:在上述本发明涉及的滤色片上形成取向膜,在该取向膜上散布间隙子后,与对置基板贴合形成液晶单元,向形成的液晶单元中注入液晶,再连接对置电极。取向膜优选聚酰亚胺等树脂膜。为了形成取向膜,通常采用凹版印刷法和/或苯胺印刷法,取向膜的厚度设定为数10nm。通过热焙烧进行取向膜的固化处理后,通过采用紫外线照射或摩擦布的处理进行表面处理,加工成可以调整液晶的倾斜的表面状态。

[0201] 间隙子使用适合于与对置基板的间隙的大小的间隙子,通常优选 $2\sim 8\mu\text{m}$ 的。通过照相平版印刷法在滤色片基板上形成透明树脂膜的感光间隙子(PS),可以运用其代替间隙子。作为对置基板,通常使用阵列(アレイ)基板,特别优选TFT(薄膜晶体管)基板。另外,与对置基板的贴合缝隙根据液晶板的用途而不同,但通常在 $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 的范围选择。与对置基板贴合后,液晶注入口以外的部分通过环氧树脂等密封材料进行密封。密封材料通过UV照射和/或加热来固化,密封液晶单元的周边。

[0202] 密封了周边的液晶单元切断成板单元(パネル单位)后,在真空室内减压,将上述液晶注入口浸渍在液晶中之后,漏入室内,由此向液晶单元内注入液晶。液晶单元内的真空度通常为 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 或 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以上,优选 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 或 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上,另外,通常为 $1\times 10^{-7}\text{Pa}$ 或 $1\times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下,优选 $1\times 10^{-6}\text{Pa}$ 或 $1\times 10^{-6}\text{Pa}$ 以下的范围。另外,在减压时,优选将液晶单元加温,加温温度通常为 $30^{\circ}\text{C}$ 或 $30^{\circ}\text{C}$ 以上,优选 $50^{\circ}\text{C}$ 或 $50^{\circ}\text{C}$ 以上,另外,通常为

100℃或 100℃以下,优选 90℃或 90℃以下的范围。减压时的加温保持通常为 10 分钟或 10 分钟以上,60 分钟或 60 分钟以下的范围,然后,浸渍在液晶中。注入了液晶的液晶单元通过使 UV 固化树脂固化来密封液晶注入口,由此完成液晶显示装置(板)。另外,液晶的种类没有特别的限制,可以是芳香族类、脂肪族类、多环化合物等以往已知的液晶,还可以是感胶液晶、热致液晶等任何一种。在热致液晶中,已知向列型液晶、层列型液晶以及胆甾型液晶(コレステリック液晶)等,可以是任意一种。

#### [0203] 实施例

[0204] 下面,通过实施例更为详细地说明本发明,但本发明只要不超出其主旨,则不限于以下实施例。另外,在以下实施例和比较例中,接触角以及表面张力的测定分别采用以下方法。

#### [0205] <接触角>

[0206] 准备通过洗净剂(ライオン公司制造的“サンウオツシユ TL-100”)洗净液晶板用玻璃基板(旭硝子公司制造的“AN100”)后,以 1000mj 进行 UV 臭氧处理,由此实施光洗净,对纯水的接触角为零度,即完全润湿的洁净玻璃基板。接着,使用市售的采用液滴法的接触角测定装置(协和界面科学公司制造的“CA-DT”),在 23℃下测定树脂组合物对玻璃基板的静态接触角。

#### [0207] <表面张力>

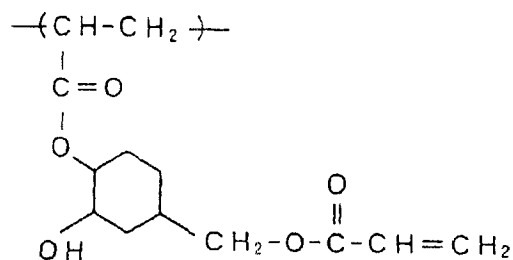
[0208] 准备表面用酒精灯充分红热并清洁化的铂板,使用采用平板法的表面张力计(协和界面科学公司制造的“CBVP-A3”)测定树脂组合物在 23℃下的静态表面张力。

#### [0209] 实施例 1

[0210] 混合 10g 作为色料的颜料红 177、13.3g 作为分散剂的ビツク・ケミー公司制造的“byk-161”(不挥发成分 30%)以及 46.7g 作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯,制作颜料分散液。另外,另行混合 5.0g 作为粘合剂树脂的苯乙烯(55 摩尔%)/ $\alpha$ -甲基苯乙烯(15 摩尔%)/丙烯酸(20 摩尔%)/下述结构的构成重复单元(10 摩尔%)的 4 元共聚物树脂(重均分子量为 12000)、5.0g 作为光聚合性单体的二季戊四醇六丙烯酸酯、0.4g 作为光聚合引发剂的 2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、0.2g 的 4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、0.4g 作为聚合增速剂的 2-甲基苯并噻唑、0.013g 作为表面活性剂的大日本インキ公司制造的氟类表面活性剂“F475”、0.05g 的ビツクケミー公司制造的聚硅氧烷类表面活性“BYK-323”、以及 29.5g 作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯、36.6g 甲氧基丁基乙酸酯,制作透明抗蚀剂(クリアーレジスト)。再将两者混合、搅拌均匀化之后,加入 300g 粒径为 0.5mm 的氧化锆珠,用涂料调节器(ペイントコンディショナー)振动 5 小时,进行分散处理后,过滤,得到均匀的液晶板用树脂组合物。

#### [0211] [化学式 5]

[0212]



[0213] 该液晶板用树脂组合物中,液滴对洁净玻璃面的接触角  $\theta$  为 8 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 25.6mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 25.9mN/m。

[0214] 通过狭缝模在 100mm/s 的涂布速度、涂布缝隙 100  $\mu$ m、湿涂布厚度为 20  $\mu$ m 的条件下将该液晶板用树脂组合物单张涂布(枚葉塗布)在玻璃基板上之后,通过减压干燥室在极限压力(到達压力)1Torr 下进行真空干燥,再在 80℃的热板进行 3 分钟的烘烤。用干涉条纹检查灯(Na 灯)对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0215] 实施例 2

[0216] 除使用 0.025g 作为表面活性剂的ピツケミー公司制造的聚硅氧烷类表面活性“BYK-323”以外,与实施例 1 同样地制备液晶板用树脂组合物。该液晶板用树脂组合物的液滴对清洁玻璃面的接触角  $\theta$  为 3 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 26.2mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 26.5mN/m。用干涉条纹检查灯(Na 灯)对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0217] 实施例 3

[0218] 除使用 0.025g 作为表面活性剂的大日本インキ公司制造的氟类表面活性剂“F470”、0.049g ピツケミー公司制造的聚硅氧烷类表面活性“BYK-330”(不挥发成分 51%)以外,与实施例 1 同样地制备液晶板用树脂组合物。该液晶板用树脂组合物的液滴对清洁玻璃面的接触角  $\theta$  为 5 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 25.7mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 25.9mN/m。用干涉条纹检查灯(Na 灯)对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0219] 比较例 1

[0220] 除使用 0.013g 作为表面活性剂的セイミケミカル公司制造的氟类表面活性剂“S-393”以外,与实施例 1 同样地制备液晶板用树脂组合物。该液晶板用树脂组合物的液滴对清洁玻璃面的接触角  $\theta$  为 25 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 23.8mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 25.0mN/m。用干涉条纹检查灯(Na 灯)对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0221] 比较例 2

[0222] 除使用 0.025g 作为表面活性剂的ネオス公司制造的氟类表面活性剂“DFX-18”以外,与实施例 1 同样地制备液晶板用树脂组合物。该液晶板用树脂组合物的液滴对清洁玻璃面的接触角  $\theta$  为 20 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 26.1mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 26.5mN/m。用干涉条纹检查灯(Na 灯)对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0223] 比较例 3

[0224] 除使用 0.05g 作为表面活性剂的ピツケミー公司制造的聚硅氧烷类表面活性“BYK-333”以外,与实施例 1 同样地制备液晶板用树脂组合物。该液晶板用树脂组合物的液

滴对清洁玻璃面的接触角  $\theta$  为 15 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 25.6mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 26.1mN/m。用干涉条纹检查灯 (Na 灯) 对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0225] 比较例 4

[0226] 除使用 0.025g 作为表面活性剂的 ビツケミー 公司制造的聚硅氧烷类表面活性“BYK-331”以外,与实施例 1 同样地制备液晶板用树脂组合物。该液晶板用树脂组合物的液滴对清洁玻璃面的接触角  $\theta$  为 6 度。另外,表面张力  $\sigma$  为 27.3mN/m,溶剂单独的表面张力  $\sigma_0$  为 27.6mN/m。另外,用溶剂稀释到溶剂重量变为 2 倍时的表面张力  $\sigma'$  为 27.5mN/m。用干涉条纹检查灯 (Na 灯) 对该涂布基板观察涂布不均以及干燥不均的发生情况,结果示于表 1。

[0227]

表1

|      | (1)<br>$\theta \leq 5 \times (\sigma - \sigma')$ |                               | (2)<br>$\sigma \leq \sigma' - 1$ |               | (3)<br>$\theta \leq 15$ | (4)<br>$ \sigma - \sigma'  \leq 0.4$ | 涂布不均、干燥不均发生情况  |      |
|------|--------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------|------|
|      | $\theta$                                         | $5 \times (\sigma - \sigma')$ | $\sigma$                         | $\sigma' - 1$ |                         |                                      | 通过干涉条纹检查灯进行的观察 | 综合评价 |
| 实施例1 | 8                                                | 10.0                          | 25.6                             | 26.6          | 8                       | 0.3                                  | 未发生涂布不均、干燥不均   | ○    |
| 实施例2 | 3                                                | 7.0                           | 26.2                             | 26.6          | 3                       | 0.3                                  | 未发生涂布不均、干燥不均   | ○    |
| 实施例2 | 6                                                | 9.6                           | 25.7                             | 26.6          | 6                       | 0.2                                  | 未发生涂布不均、干燥不均   | ○    |
| 比较例1 | 25                                               | 19.0                          | 23.8                             | 26.6          | 25                      | 1.2                                  | 发生涂布不均(横向不均)   | ××   |
| 比较例2 | 20                                               | 7.5                           | 26.1                             | 26.6          | 20                      | 0.4                                  | 发生干燥不均(边缘隆起)   | ×    |
| 比较例3 | 15                                               | 10.0                          | 25.6                             | 26.6          | 15                      | 0.5                                  | 发生干燥不均(马兰戈尼)   | ××   |
| 比较例4 | 6                                                | 1.5                           | 27.3                             | 26.6          | 6                       | 0.2                                  | 发生涂布不均(径向不均)   | ×    |

[0228] 以上使用特定的实施方式说明了本发明,但不脱离本发明的宗旨和范围可以进行各种变更和变形,这对于本领域的技术人员来说是显而易见的。

[0229] 另外,本申请是基于2004年12月15日提出申请的日本专利申请(特愿2004-363686),并引用了其全部。

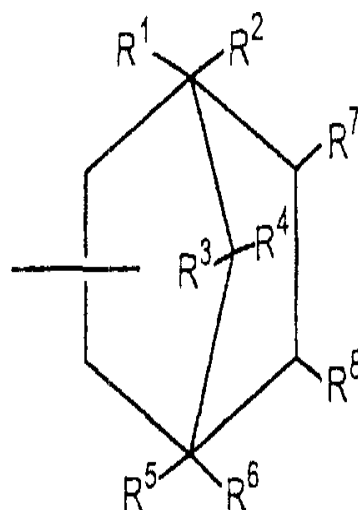
[0230] 工业实用性

[0231] 按照本发明,可以提供能够同时解决涂布不均和干燥不均的发生的液晶板用树脂组合物和使用其的滤色片以及液晶板。

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶板用树脂组合物和使用其的滤色片以及液晶板                         |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN1906524B</a>                     | 公开(公告)日 | 2012-12-26 |
| 申请号            | CN200580001846.6                               | 申请日     | 2005-12-15 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三菱化学株式会社                                       |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三菱化学株式会社                                       |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三菱化学株式会社                                       |         |            |
| [标]发明人         | 山内康嗣                                           |         |            |
| 发明人            | 山内康嗣                                           |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1333 G02F1/1335 G02B5/20                 |         |            |
| CPC分类号         | G02B5/201 C08F290/061 C08F290/06               |         |            |
| 优先权            | 2004363686 2004-12-15 JP                       |         |            |
| 其他公开文献         | CN1906524A                                     |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种液晶板用树脂组合物、和使用其的滤色片以及液晶板，所述液晶板用树脂组合物可以同时解决涂布不均和干燥不均的发生。该液晶板用树脂组合物含有粘合剂树脂、表面活性剂以及溶剂，其特征在于，该树脂组合物的液滴对洁净玻璃面的接触角 $\theta$ (度)、和该树脂组合物的表面张力 $\sigma$ (mN/m)满足下述式(1)、(2)和(3)： $\theta \leq 5 \times (\sigma_0 - \sigma)$  (1)； $\sigma \leq \sigma_0 - 1$  (2)； $\theta \leq 15$  (3)。



(I)