

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031634 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 297/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) G02B 5/20 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/028052

(22) 国際出願日: 2019年7月17日(17.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-148513 2018年8月7日(07.08.2018) JP

(71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪府中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 清水達彦 (SHIMIZU Tatsuhiko); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 二口治 (FUTAKUCHI Osamu); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島3丁目8番15号新大阪松島ビル8F Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

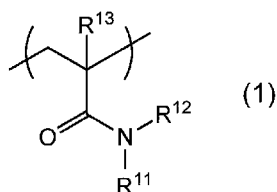
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DISPERSANT COMPOSITION, COLORING COMPOSITION AND COLOR FILTER

(54) 発明の名称: 分散剤組成物、着色組成物、および、カラーフィルタ



(57) Abstract: [Problem] To provide a dispersant composition which exhibits little generation of formaldehyde over time. [Solution] A dispersant composition characterized by containing a polymer which has a structural unit represented by general formula (1). [In general formula (1), R¹¹ represents a hydrogen atom or a chain-shaped or ring-shaped hydrocarbon group which may have a substituent group. R¹² represents a chain-shaped or ring-shaped hydrocarbon group which may have a substituent group. R¹¹ and R¹² may form a ring-shaped structure by bonding with one another. R¹³ is a hydrogen atom or a methyl group.]

(57) 要約: 【課題】経時的なホルムアルデヒドの発生量が少ない分散剤組成物を提供する。【解決手段】分散剤組成物は、一般式(1)で表される構造単位を有する重合体を含有することを特徴とする分散剤組成物。【一般式(1)において、R¹¹は水素原子または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。R¹²は置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。R¹¹およびR¹²が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。R¹³は水素原子またはメチル基を表す。】

WO 2020/031634 A1

明 細 書

発明の名称：

分散剤組成物、着色組成物、および、カラーフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、重合体を含有する分散剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルタの製造において、基材への着色材の付与方法としては、染色法、印刷法、インクジェット法、電着法、顔料分散法等が知られている。これらの中でも、分光特性、耐久性、パターン形状および精度の観点から、顔料分散法が主流となっている。この顔料分散法においては、顔料、分散剤、分散媒体（溶媒）、バインダー樹脂等を混合した着色組成物からなる塗布膜を基板上に形成し、所望のパターン形状のフォトマスクを介して放射線を照射して硬化し、アルカリ現像が行われる。

[0003] 近年、カラーフィルタの良好な色再現性および高コントラストを得るために着色組成物中の顔料の高濃度化が検討されている。顔料を高濃度化する場合、相対的に分散剤の割合が減少するため、分散剤には高い分散性が求められる（例えば、特許文献１（段落０００４）参照）。また、アルカリ現像では、アルカリ可溶性を有するバインダー樹脂が大きな役割を果たしている。しかし、顔料を高濃度化した顔料分散組成物の場合には、現像成分であるバインダー樹脂の割合が減少し、アルカリ現像性が低下する。そのため、本来、バインダー樹脂に求められてきたアルカリ現像性が、分散剤にも求められる。このような分散剤として、特許文献２には、側鎖にポリラクトン鎖を有するＡブロックと、側鎖に３級アミノ基を有するＢブロックとからなる、Ａ－Ｂブロック共重合体を顔料分散として用いることが記載されている（特許文献２（段落００２３～００４５）参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 2 6 5 5 1 5 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 3 － 1 1 9 5 6 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

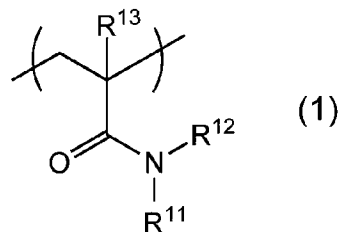
[0005] 樹脂型分散剤において、着色材の分散性を高めるために、側鎖に 3 級アミノ基を導入することが提案されている（特許文献 2 参照）。しかしながら、3 級アミノ基を有する樹脂型分散剤は、この 3 級アミノ基に起因して、経時的にホルムアルデヒドが発生すると考えられる。そのため、このような樹脂型分散剤を着色組成物に使用すると、着色組成物中にホルムアルデヒドが含まれることとなる。近年、環境基準が厳しくなっているため、従来の樹脂型分散剤を使用すると、着色組成物中のホルムアルデヒド量が、環境基準に合致しなくなる。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、経時的なホルムアルデヒドの発生量が少ない分散剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決することができた本発明の分散剤組成物は、一般式（1）で表される構造単位を有する重合体を含有することを特徴とする。

[0008] [化1]



[一般式（1）において、 R^{11} は水素原子または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{12} は置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{11} および R^{12} が互いに結合して環状構造を

形成していてもよい。R¹³は水素原子またはメチル基を表す。]

[0009] アミノ基を有する重合体を分散剤として使用すると、このアミノ基に起因して、経時的にホルムアルデヒドが発生すると考えられる。本発明では驚くべきことに、アミノ基を有する構造単位を、アミノ基を有さない一般式（1）で表される構造単位にすることで、着色材の分散性能を低下させることなく、経時的なホルムアルデヒドの発生を抑制し、分散剤組成物中のホルムアルデヒドを低減できる。

[0010] 本発明には、前記分散剤組成物、着色材、バインダー樹脂および分散媒体を含有することを特徴とする着色組成物も含まれる。また、本発明には、前記着色組成物を用いて形成された着色層を備えることを特徴とするカラーフィルムも含まれる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、経時的なホルムアルデヒドの発生量が少ない分散剤組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、以下の実施形態は単なる例示である。以下の実施形態に何ら限定されない。

[0013] 本発明において、「（メタ）アクリル」は「アクリルおよびメタクリルの少なくとも一方」をいう。「（メタ）アクリルモノマー」は、分子中に「（メタ）アクリロイル基」を有するモノマーをいう。「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイルおよびメタクリロイルの少なくとも一方」をいう。「ビニルモノマー」とは分子中にラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合を有するモノマーのことをいう。「（メタ）アクリルモノマーに由来する構造単位」とは、（メタ）アクリルモノマーのラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合が、重合して炭素－炭素単結合になった構造単位をいう。「ビニルモノマーに由来する構造単位」とは、ビニルモノマーのラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合が、重合して炭素－炭素単結合になった構造単位をいう。

[0014] <分散剤組成物>

本発明の分散剤組成物は、分散剤成分として、一般式（１）で表される構造単位を有する重合体を含有することを特徴とする。

[0015] アミノ基を有する重合体を分散剤として使用すると、このアミノ基に起因して、経時的にホルムアルデヒドが発生すると考えられる。本発明では驚くべきことに、アミノ基を有する構造単位を、アミノ基を有さない一般式（１）で表される構造単位にすることで、着色材の分散性能を低下させることなく、経時的なホルムアルデヒドの発生を抑制し、分散剤組成物中のホルムアルデヒドを低減できる。

[0016] 一般式（１）で表される構造単位を有する重合体としては、（メタ）アクリル系重合体を挙げることができる。

[0017] 一般式（１）で表される構造単位を有する重合体としては、経時的なホルムアルデヒドの発生量を低減する観点から、アミノ基を有さないことが好ましい。つまり、重合体を構成するビニルモノマーには、アミノ基を有するビニルモノマーを含有しないことが好ましい。重合体中のアミノ基を有するビニルモノマーに由来する構造単位（アミノ基が４級化されているものを含む。）の含有率は、２質量％以下が好ましく、より好ましくは１質量％以下、さらに好ましくは０．１質量％以下、もっとも好ましくは０質量％である。また、前記重合体のアミン価は、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満が好ましく、より好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、さらに好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であり、もっとも好ましくは０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0018] 一般式（１）で表される構造単位を有する重合体の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法により測定される。前記重合体の重量平均分子量（ M_w ）は３，０００以上が好ましく、より好ましくは４，０００以上、さらに好ましくは５，０００以上であり、特に好ましくは６，０００以上であり、４０，０００以下が好ましく、より好ましくは３０，０００以下、さらに好ましくは２５，０００以下であり、特に好ましくは２０，０００以下である。重量平均分子量が上記範囲内にあれば、分散剤として使用した際の分散性能がより良好となる。

[0019] (ブロック共重合体)

前記重合体は、分散性の観点から、好ましくは(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位を有するAブロックと、一般式(1)で表される構造単位を有するBブロックとを有するブロック共重合体が好ましい。前記ブロック共重合体の各種構成成分等について以下説明する。

[0020] (Aブロック)

Aブロックは、(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位を含むポリマーブロックである。Aブロックにおける(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上を有していてもよい。(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位を有することで、分散媒体(溶媒)、着色組成物に配合されるバインダー樹脂との高い親和性を維持できる。

[0021] 前記(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位の含有率は、前記Aブロック100質量%中において、80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%である。

[0022] 前記(メタ)アクリルモノマーは、鎖状アルキル基(直鎖アルキル基または分岐鎖アルキル基)を有する(メタ)アクリレート、環状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、多環式構造を有する(メタ)アクリレート、芳香族基を有する(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール構造単位を有する(メタ)アクリレート、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート、ラクトン変性ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート、アルコキシ基を有する(メタ)アクリレート、含酸素ヘテロ環基を有する(メタ)アクリレート、酸性基を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等を挙げることができ、これらの中から1種または2種以上を組み合わせることができる。

[0023] 前記直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレートとしては、直鎖アルキル基の炭素数が1~20である直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレー

トが好ましく、直鎖アルキル基の炭素数が1～10である直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートがより好ましい。前記直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0024] 前記分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、分岐鎖アルキル基の炭素数が3～20である分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、分岐鎖アルキル基の炭素数が3～10である分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。前記分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（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、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0025] 前記環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、環状アルキル基の炭素数が6～12の環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。環状アルキル基としては、単環構造を有する環状アルキル基（例えば、シクロアルキル基）が挙げられる。単環構造の環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0026] 前記多環式構造を有する（メタ）アクリレートとしては、多環式構造の炭素数が6～12の多環式構造を有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。多環式構造としては、橋かけ環構造を有する環状アルキル基（例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基）が挙げられる。多

環式構造を有する（メタ）アクリレートの実例としては、イソボルニル（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、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0027] 前記芳香族基を有する（メタ）アクリレートとしては、芳香族基の炭素数が6～12の芳香族基を有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。芳香族基としては、アリール基等を挙げることができ、またアルキルアリール基、アラルキル基、アリールオキシアルキル基等のように鎖状部分を有していてもよい。芳香族基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0028] 前記ポリアルキレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレートとしては、ポリエチレングリコール（重合度＝2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度＝2～10）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度＝2～10）プロピルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度＝2～10）フェニルエーテル（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレート；ポリプロピレングリコール（重合度＝2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度＝2～10）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度＝2～10）プロピルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度＝2～10）フェニルエーテル（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0029] 前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、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、2-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、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、12-ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも炭素数が1～5のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0030] 前記ラクトン変性ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートにラクトンを付加したものが挙げられ、カプロラクトンを付加したものが好ましい。カプロラクトンの付加量は、1mol～10molが好ましく、1mol～5molがより好ましい。前記ラクトン変性ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン1mol付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン2mol付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン3mol付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン4mol付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン5mol付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン10mol付加物等が好ましい。

[0031] 前記アルコキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0032] 前記含酸素ヘテロ環基を有する（メタ）アクリレートとしては、4員環～6員環の含酸素ヘテロ環基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。含酸素ヘテロ環基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、2-〔（2-テトラヒドロピラニル）オキシ〕エチル（メタ）アクリレート

、1, 3-ジオキサノン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0033] 前記酸性基としては、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、リン酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）、ホスホン酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）、ホスフィン酸基（ $-\text{PO}_2\text{H}_2$ ）が挙げられる。前記酸性基を有する（メタ）アクリレートとしては、カルボキシ基を有する（メタ）アクリレート、リン酸基を有する（メタ）アクリレート、スルホン酸基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0034] 前記カルボキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルマレアート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート等のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートに無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等の酸無水物を反応させたモノマー等が挙げられる。前記スルホン酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、スルホン酸エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。前記リン酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸2-（ホスホノオキシ）エチル等が挙げられる。

[0035] 前記Aブロックは、（メタ）アクリルモノマーに由来する構造単位以外の他の構造単位を有していてもよい。Aブロックに含まれ得る他の構造単位は、（メタ）アクリルモノマーおよび後述のBブロックを形成するビニルモノマーの両方と共重合し得るビニルモノマーにより形成されるものであれば特に制限はない。Aブロックの他の構造単位を形成し得るビニルモノマーは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] Aブロックの他の構造単位を形成し得るビニルモノマーの具体例としては、 α -オレフィン、芳香族ビニルモノマー、ヘテロ環を含有するビニルモノマー、カルボン酸ビニル、ジエン類等が挙げられる。これらのビニルモノマーはヒドロキシ基、エポキシ基を有していてもよい。

[0037] α -オレフィンとしては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が

挙げられる。

芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、1-ビニルナフタレン等が挙げられる。

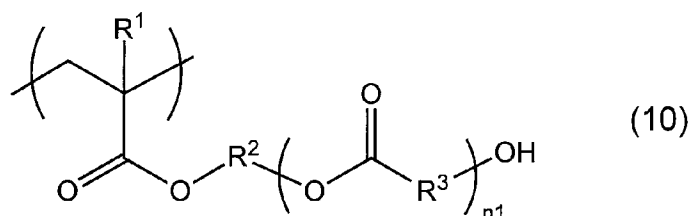
ヘテロ環を含有するビニルモノマーとしては、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニルピロール、1-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

カルボン酸ビニルとしては、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。

ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等が挙げられる。

[0038] Aブロックは、一般式(10)で表される構造単位、すなわち前記ラクトン変性ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位を含有することが好ましい。一般式(10)で表される構造単位は、側鎖にエステル結合部分および末端ヒドロキシ基を有することから、分散媒体、バインダー樹脂との高い親和性を有し、ブロック共重合体のアルカリ現像性を高める。

[0039] [化2]



[一般式(10)において、 n_1 は1～10の整数を表す。 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。 R^2 は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。]

- [0040] 前記式(10)の n_1 は、1～7の整数であることが好ましく、1～5の整数であることがより好ましい。
- [0041] 前記 R^2 で示される炭素数が1～10のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよいが、直鎖状が好ましい。前記 R^2 で示される炭素数が1～10のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、1-メチルエチレン基等が挙げられる。 R^2 は、炭素数が1～5のアルキレン基であることが好ましい。
- [0042] 前記 R^3 で示される炭素数が1～10のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよいが、直鎖状が好ましい。前記 R^3 で示される炭素数が1～10のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。 R^3 は、炭素数が1～8のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が3～8のアルキレン基であることがより好ましい。
- [0043] 前記Aブロックが、一般式(10)で表される構造単位を含有する場合、その含有率は、Aブロック100質量%中において10質量%以上が好ましく、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、特に好ましくは60質量%以上であり、95質量%以下が好ましく、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。ラクトン変性ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位の含有率を上記範囲内とすることで、ブロック共重合体のアルカリ現像性を高めることができる。
- [0044] Aブロックは、酸性基を有するビニルモノマー(好ましくは酸性基を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸)に由来する構造単位を有することが好ましい。酸性基を有するビニルモノマーに由来する構造単位を有することでアルカリ現像液への溶解性が増し、アルカリ現像性を向上させる

ことができる。

[0045] 酸性基を有するビニルモノマーに由来する構造単位を含有する場合、その含有率は、Aブロック100質量%中において2質量%以上が好ましく、20質量%以下が好ましい。酸性基を有するビニルモノマーに由来する構造単位の含有率が2質量%以上であればアルカリ現像において、アルカリで中和した際の溶解速度が速くなり、20質量%以下であれば親水性が高すぎず、形成される画素が乱雑になることを抑制できる。

[0046] 前記Aブロックは、後述する一般式(1)で表される構造単位の含有率が5質量%未満、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以下、一般式(1)で表される構造単位を含有しないことが最も好ましい。Aブロック中の一般式(1)で表される構造単位の合計含有率が低い程、着色材の分散性能が向上する。

[0047] Aブロックにおいて2種以上の構造単位が含有される場合は、Aブロックに含有される各種構造単位は、Aブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合等のいずれの態様で含有されていてもよく、均一性の観点からランダム共重合の態様で含有されていることが好ましい。例えば、Aブロックが、a1ブロックからなる構造単位とa2ブロックとからなる構造単位との共重合体により形成されていてもよい。

[0048] (Bブロック)

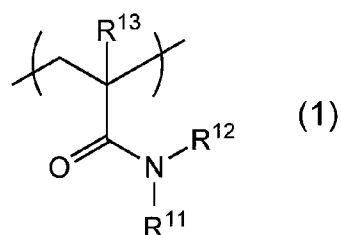
Bブロックは下記一般式(1)で表される構造単位を含むポリマーブロックである。

[0049] (一般式(1)で表される構造単位)

一般式(1)で表される構造単位は、1種のみでもあってもよいし、2種以上を有していてもよい。一般式(1)で表される構造単位を有することで、着色材との吸着性が高く、経時的なホルムアルデヒドの発生を抑制することができる。

[0050]

[化3]



[一般式(1)において、 R^{11} は水素原子または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{12} は置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{11} および R^{12} が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 R^{13} は水素原子またはメチル基を表す。]

[0051] 前記 R^{11} で表される鎖状の炭化水素基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基等を挙げることができる。前記直鎖状アルキル基の炭素数としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、炭素数1～5がさらに好ましい。前記直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基等が挙げられる。前記分岐鎖状アルキル基の炭素数としては、炭素数3～20が好ましく、炭素数3～10がより好ましく、炭素数3～5がさらに好ましい。前記分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ネオペンチル基、イソオクチル基等が挙げられる。

[0052] 前記 R^{11} で表される鎖状の炭化水素基が有する置換基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、ベンゾイル基($-\text{COC}_6\text{H}_5$)、ヒドロキシ基等が挙げられる。なお、前記 R^{11} で表される鎖状の炭化水素基は、置換基としてアミノ基(アミノ基の水素原子がアルキル基で置換された置換アミノ基を含む。)を有さないことが好ましい。

[0053] 前記 R^{11} で表される環状の炭化水素基としては、環状アルキル基、芳香族基等が挙げられ、環状アルキル基および芳香族基は鎖状部分を有していてもよ

い。前記環状アルキル基の炭素数としては、炭素数4～18が好ましく、炭素数6～12がより好ましく、炭素数6～10がさらに好ましい。前記環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。前記芳香族基の炭素数としては、炭素数6～18が好ましく、炭素数6～12がより好ましく、炭素数6～8がさらに好ましい。前記芳香族基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等が挙げられる。鎖状部分を有する環状アルキル基および鎖状部分を有する芳香族基の鎖状部分の例としては、炭素数1～12のアルキレン基、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基が挙げられる。

[0054] 前記R¹¹で表される環状の炭化水素基が有する置換基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、鎖状のアルキル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。なお、前記R¹¹で表される環状の炭化水素基は、置換基としてアミノ基（アミノ基の水素原子がアルキル基で置換された置換アミノ基を含む。）を有さないことが好ましい。

[0055] 前記R¹²で表される鎖状の炭化水素基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基等を挙げることができる。前記直鎖状アルキル基の炭素数としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、炭素数1～5がさらに好ましい。前記直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基等が挙げられる。前記分岐鎖状アルキル基の炭素数としては、炭素数3～20が好ましく、炭素数3～10がより好ましく、炭素数3～5がさらに好ましい。前記分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ネオペンチル基、イソオクチル基等が挙げられる。

[0056] 前記R¹²で表される鎖状の炭化水素基が有する置換基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、ベンゾイル基（-COC₆H₅）、ヒドロキシ基等が挙げられ

る。なお、前記 R¹² で表される鎖状の炭化水素基は、置換基としてアミノ基（アミノ基の水素原子がアルキル基で置換された置換アミノ基を含む。）を有さないことが好ましい。

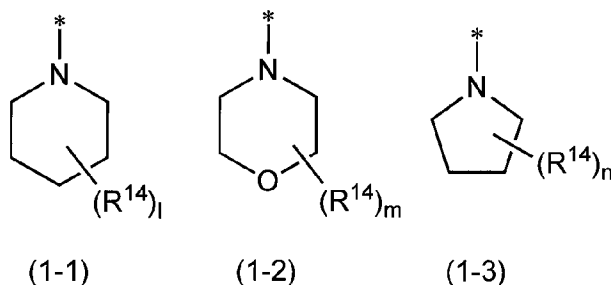
[0057] 前記 R¹² で表される環状の炭化水素基としては、環状アルキル基、芳香族基等が挙げられ、環状アルキル基および芳香族基は鎖状部分を有していてもよい。前記環状アルキル基の炭素数としては、炭素数 4 ～ 18 が好ましく、炭素数 6 ～ 12 がより好ましく、炭素数 6 ～ 10 がさらに好ましい。前記環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。前記芳香族基の炭素数としては、炭素数 6 ～ 18 が好ましく、炭素数 6 ～ 12 がより好ましく、炭素数 6 ～ 8 がさらに好ましい。前記芳香族基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等が挙げられる。鎖状部分を有する環状アルキル基および鎖状部分を有する芳香族基の鎖状部分の例としては、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基、好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、より好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基が挙げられる。

[0058] 前記 R¹² で表される環状の炭化水素基が有する置換基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、鎖状のアルキル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。なお、前記 R¹² で表される環状の炭化水素基は、置換基としてアミノ基（アミノ基の水素原子がアルキル基で置換された置換アミノ基を含む。）を有さないことが好ましい。

[0059] 前記 R¹¹ および R¹² が互いに結合して形成する環状構造としては、例えば、5 員環～7 員環の含窒素ヘテロ環またはこれらが 2 個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素ヘテロ環は芳香族性を有しないものが好ましく、飽和環がより好ましい。具体的には下記式（1-1）、（1-2）、（1-3）で表される構造が挙げられる。

[0060]

[化4]



[一般式 (1-1)、(1-2)、(1-3) において、 R^{14} は、炭素数 1～6 のアルキル基を示す。 l は 0～5 の整数を表す。 m は 0～4 の整数を表す。 n は 0～4 の整数を表す。 $*$ は結合手を表す。 l が 2～5、 m が 2～4、 n が 2～4 の場合、複数存在する R^{14} は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

[0061] 一般式 (1) で表される構造単位を形成するビニルモノマーの具体例としては、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, N-ジイソプロピル (メタ) アクリルアミド等のジアルキル (メタ) アクリルアミド；N- (メタ) アクリロイルモルフォリン等の環状アミド；N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド等のアルコキシアルキルアクリルアミド等が挙げられる。これらの中でも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- (メタ) アクリロイルモルフォリンが好ましい。

[0062] Bブロックは、一般式 (1) で表される構造単位のみであっても良いし、他の構造単位が含まれていてもよい。着色材との親和性を保持する観点から、Bブロック中の一般式 (1) で表される構造単位の含有率は、Bブロック 100質量%中において80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。また、Bブロックは、酸性基を有するビニルモノマーに由来する構造単位を実質的に含有しないことが好ましい。すなわち、酸性基を有するビニルモノマーに由来する構造単

位の含有率は、Bブロック100質量%中において、5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。

[0063] Bブロックの他の構造単位を形成し得るビニルモノマーの具体例としては、Aブロックの他の構造単位を形成し得るビニルモノマーの具体例として例示したものと同一のものを挙げるができる。

[0064] Bブロックにおいて2種以上の構造単位が含有される場合は、Bブロックに含有される各種構造単位は、Bブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合等の何れの態様で含有されていてもよく、均一性の観点からランダム共重合の態様で含有されていることが好ましい。例えば、Bブロックが、b1ブロックからなる構造単位とb2ブロックとからなる構造単位との共重合体により形成されていてもよい。

[0065] (ブロック共重合体)

前記ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体であることが好ましい。また、線状ブロック共重合体は、いずれの構造（配列）であっても良いが、線状ブロック共重合体の物性、または組成物の物性の観点から、AブロックをA、BブロックをBと表現したとき、 $(A-B)_m$ 型、 $(A-B)_m-A$ 型、 $(B-A)_m-B$ 型（mは1以上の整数、例えば1～3の整数）よりなる群から選択される少なくとも1種の構造を持つ共重合体であることが好ましい。これらの中でも、加工時の取扱い性、組成物の物性の観点から、A-B型ジブロック共重合体であることが好ましい。A-B型ジブロック共重合体を構成することで、Aブロックに有する（メタ）アクリルモノマーに由来する構造単位と、Bブロックに有する一般式（1）で表される構造単位とが局在化し、効率的に着色材と、分散媒体（溶媒）、バインダー樹脂（アルカリ可溶性樹脂）と好適に作用することができると考えられる。前記ブロック共重合体は、AブロックおよびBブロック以外の他のブロックを有していてもよい。

[0066] Aブロックの含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、35質量%以上が好ましく、より好ましくは40質量%以上、さらに好まし

くは45質量%以上であり、85質量%以下が好ましく、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下である。Bブロックの含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、15質量%以上が好ましく、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上であり、65質量%以下が好ましく、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは55質量%以下である。AブロックおよびBブロックの含有率を、上記範囲内に調整することで、分散剤として使用した際の分散性能がより一層向上する。

[0067] ブロック共重合体中のAブロックとBブロックとの質量比（Aブロック／Bブロック）は、50／50以上が好ましく、より好ましくは55／45以上、さらに好ましくは60／40以上であり、95／5以下が好ましく、より好ましくは90／10以下、さらに好ましくは80／20以下である。AブロックとBブロックとの質量比が前記範囲内であれば、分散剤として使用した際の分散性能がより一層向上する。

[0068] 前記ブロック共重合体が酸性基を有する構造単位を含有する場合、前記ブロック共重合体における酸性基を有するビニルモノマーに由来する構造単位の含有率は、1質量%以上が好ましく、10質量%以下が好ましい。

[0069] 前記ブロック共重合体における前記一般式（1）で表される構造単位の含有率は、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上であり、50質量%以下が好ましく、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

[0070] 前記ブロック共重合体の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下「GPC」という）法により測定される。前記ブロック共重合体の重量平均分子量（M_w）は3,000以上が好ましく、より好ましくは4,000以上、さらに好ましくは5,000以上であり、特に好ましくは6,000以上であり、40,000以下が好ましく、より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは25,000以下であり、特に好ましくは20,000以下である。重量平均分子量が上記範囲内にあれば、分散剤として使用した際

の分散性能がより良好となる。

[0071] 前記ブロック共重合体の分子量分布（PDI）は、2.5以下が好ましく、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.6以下である。なお、本発明において、分子量分布（PDI）とは、（ブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ））／（ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ））によって求められるものである。PDIが小さいほど分子量分布の幅が狭い、分子量のそろった共重合体となり、その値が1.0のとき最も分子量分布の幅が狭い。即ち、PDIの下限値は1.0である。ブロック共重合体の分子量分布（PDI）が、2.5を超えると、分子量の小さいものや、分子量の大きいものが含まれることになる。

[0072] 前記ブロック共重合体は、経時的なホルムアルデヒドの発生量を低減する観点から、アミノ基を有さないことが好ましい。つまり、ブロック共重合体を構成するビニルモノマーには、アミノ基を有するビニルモノマーを含有しないことが好ましい。ブロック共重合体中のアミノ基を有するビニルモノマーに由来する構造単位（アミノ基が4級化されているものを含む。）の含有率は、2質量%以下が好ましく、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下、もっとも好ましくは0質量%である。また、前記ブロック共重合体のアミン価は、10mg KOH/g未満が好ましく、より好ましくは5mg KOH/g未満、さらに好ましくは3mg KOH/g未満であり、もっとも好ましくは0mg KOH/gである。

[0073] 前記ブロック共重合体が酸性基を有する構造単位を含有する場合、ブロック共重合体の酸価は、5mg KOH/g以上が好ましく、50mg KOH/g以下が好ましい。酸価をこの範囲にすることで、ブロック共重合体の着色材との親和性を損なうことなく、バインダー樹脂（アルカリ可溶性樹脂）と好適に作用することができる。

[0074] （ブロック共重合体の製造方法）

前記ブロック共重合体の製造方法としては、ビニルモノマーの重合反応によって、Aブロックを先に製造し、AブロックにBブロックのモノマーを重

合する方法；Bブロックを先に製造し、BブロックにAブロックのモノマーを重合する方法；AブロックとBブロックとを別々に製造した後、AブロックとBブロックとをカップリングする方法等が挙げられる。

[0075] 重合法は特に限定されないが、リビングラジカル重合が好ましい。すなわち、前記ブロック共重合体としては、リビングラジカル重合により重合されたものが好ましい。従来のラジカル重合法は、開始反応、成長反応だけでなく、停止反応、連鎖移動反応により成長末端の失活が起こり、様々な分子量、不均一な組成のポリマーの混合物となり易い傾向がある。これに対してリビングラジカル重合法は、従来のラジカル重合法の簡便性と汎用性を保ちながら、停止反応や、連鎖移動が起こりにくく、成長末端が失活することなく成長するため、分子量分布の精密制御、均一な組成のポリマーの製造が容易である点で好ましい。

[0076] リビングラジカル重合法には、重合成長末端を安定化させる手法の違いにより、遷移金属触媒を用いる方法（A T R P法）；硫黄系の可逆的連鎖移動剤を用いる方法（R A F T法）；有機テルル化合物を用いる方法（T E R P法）等の方法がある。A T R P法は、アミン系錯体を使用するため、酸性基を有するビニルモノマーの酸性基を保護せず使用することができない場合がある。R A F T法は、多種のモノマーを使用した場合、低分子量分布になりづらく、かつ硫黄臭や着色等の不具合がある場合がある。これらの方法のなかでも、使用できるモノマーの多様性、高分子領域での分子量制御、均一な組成、あるいは着色の観点から、T E R P法を用いることが好ましい。

[0077] T E R P法とは、有機テルル化合物を連鎖移動剤として用い、ラジカル重合性化合物（ビニルモノマー）を重合させる方法であり、例えば、国際公開第2004/14848号、国際公開第2004/14962号、国際公開第2004/072126号、および国際公開第2004/096870号に記載された方法である。

[0078] T E R P法の具体的な重合法としては、下記（a）～（d）が挙げられる。

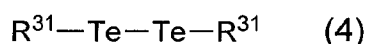
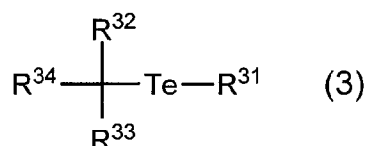
(a) ビニルモノマーを、一般式 (3) で表される有機テルル化合物を用いて重合する。

(b) ビニルモノマーを、一般式 (3) で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤との混合物を用いて重合する。

(c) ビニルモノマーを、一般式 (3) で表される有機テルル化合物と一般式 (4) で表される有機ジテルリド化合物との混合物を用いて重合する。

(d) ビニルモノマーを、一般式 (3) で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と一般式 (4) で表される有機ジテルリド化合物との混合物を用いて重合する。

[0079] [化5]



[一般式 (3) において、 R^{31} は、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基または芳香族ヘテロ環基を示す。 R^{32} および R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を示す。 R^{34} は、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アシル基、アミド基、オキシカルボニル基、シアノ基、アリル基またはプロパルギル基を示す。

一般式 (4) において、 R^{31} は、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基または芳香族ヘテロ環基を示す。]

[0080] R^{31} で表される基は、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基または芳香族ヘテロ環基であり、具体的には次の通りである。

炭素数 1～8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の

直鎖または分岐鎖アルキル基や、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等を挙げることができる。好ましくは炭素数 1～4 の直鎖または分岐鎖アルキル基であり、更に好ましくはメチル基またはエチル基である。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

[0081] R^{32} および R^{33} で表される基は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基であり、各基は、具体的には次の通りである。

炭素数 1～8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基や、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等を挙げることができる。好ましくは炭素数 1～4 の直鎖または分岐鎖アルキル基であり、更に好ましくはメチル基またはエチル基である。

[0082] R^{34} で表される基は、炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アシル基、アミド基、オキシカルボニル基、シアノ基、アリル基またはプロパルギル基であり、具体的には次の通りである。

炭素数 1～8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等を挙げることができる。好ましくは炭素数 1～4 の直鎖または分岐鎖アルキル基であり、更に好ましくはメチル基またはエチル基である。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。好ましくはフェニル基である。

置換アリール基としては、置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等を挙げることができる。前記置換基を有しているアリー

ル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{341}$ で示されるカルボニル含有基（ R^{341} は炭素数1～8のアルキル基、アリール基、炭素数1～8のアルコキシ基またはアリールオキシ基）、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。また、これらの置換基は、1個または2個置換しているのがよい。

芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、炭素数1～8のアルキル基が酸素原子に結合した基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等を挙げることができる。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

アミド基としては、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{3421}\text{R}^{3422}$ （ R^{3421} 、 R^{3422} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはアリール基）を挙げることができる。

オキシカルボニル基としては、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{3431}$ （ R^{3431} は水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはアリール基）で表される基が好ましく、例えばカルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が挙げられる。

アリル基としては、 $-\text{C}(\text{R}^{3441})\text{R}^{3442}-\text{C}(\text{R}^{3443})=\text{C}(\text{R}^{3444})\text{R}^{3445}$ （ R^{3441} 、 R^{3442} は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基、 R^{3443} 、 R^{3444} 、 R^{3445} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはアリール

ル基であり、それぞれの置換基が環状構造で繋がっていてもよい）等を挙げることができる。

プロパルギル基としては、 $-C R^{3451} R^{3452}-C \equiv C R^{3453}$ (R^{3451} 、 R^{3452} は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基、 R^{3453} は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはシリル基)等を挙げることができる。

[0083] 一般式(3)で表される有機テルル化合物は、具体的には(メチルテラニルメチル)ベンゼン、(メチルテラニルメチル)ナフタレン、エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート、エチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネート、(2-トリメチルシロキシエチル)-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート、(2-ヒドロキシエチル)-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネートまたは(3-トリメチルシリルプロパルギル)-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート等、国際公開第2004/14848号、国際公開第2004/14962号、国際公開第2004/072126号、および国際公開第2004/096870号に記載された有機テルル化合物の全てを例示することができる。

[0084] 一般式(4)で表される有機ジテルリド化合物の具体例としては、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、ジ-s-ブチルジテルリド、ジ-t-ブチルジテルリド、ジシクロブチルジテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス-(p-メトキシフェニル)ジテルリド、ビス-(p-アミノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-ニトロフェニル)ジテルリド、ビス-(p-シアノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-スルホニルフェニル)ジテルリド、ジナフチルジテルリドまたはジピリジルジテルリド等を例示することができる。

[0085] アゾ系重合開始剤は、通常ラジカル重合で使用するアゾ系重合開始剤であれば特に制限なく使用することができる。例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチ

ロニトリル) (AMBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (ADV N)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (ACHN)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート (MAIB)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸) (ACVA)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチルアミド)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (V-70)、2, 2'-アゾビス(2-メチルアミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、または2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等を例示することができる。

[0086] 重合工程は、不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと一般式(3)の有機テルル化合物と、ビニルモノマーの種類に応じて反応促進、分子量および分子量分布の制御等の目的で、さらにアゾ系重合開始剤および／または一般式(4)の有機ジテルリド化合物を混合する。このとき、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が良い。

[0087] 前記(a)、(b)、(c)および(d)におけるビニルモノマーの使用量は、目的とする共重合体の物性により適宜調節すればよい。一般式(3)の有機テルル化合物1molに対しビニルモノマーを5mol~10000molとすることが好ましい。

[0088] 前記(b)の一般式(3)の有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤とを併用する場合、一般式(3)の有機テルル化合物1molに対してアゾ系重合開始剤を0.01mol~10molとすることが好ましい。

[0089] 前記(c)の一般式(3)の有機テルル化合物と一般式(4)の有機ジテ

ルリド化合物とを併用する場合、一般式（３）の有機テルル化合物 1 mol に対して一般式（４）の有機ジテルリド化合物を 0.01 mol ~ 100 mol とすることが好ましい。

[0090] 前記（d）の一般式（３）の有機テルル化合物と一般式（４）の有機ジテルリド化合物とアゾ系重合開始剤とを併用する場合、一般式（３）の有機テルル化合物 1 mol に対して一般式（４）の有機ジテルリド化合物を 0.01 mol ~ 100 mol とすることが好ましく、一般式（３）の有機テルル化合物 1 mol に対してアゾ系重合開始剤を 0.01 mol ~ 10 mol とすることが好ましい。

[0091] 重合反応は、無溶媒でも行うことができるが、ラジカル重合で一般に使用される非プロトン性溶媒またはプロトン性溶媒を使用し、前記混合物を撹拌して行なってもよい。使用できる非プロトン性溶媒は、例えば、アニソール、ベンゼン、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトン、2-ブタノン（メチルエチルケトン）、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸エチルまたはトリフルオロメチルベンゼン等を例示することができる。また、プロトン性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノールまたはジアセトンアルコール等を例示することができる。

[0092] 溶媒の使用量としては、適宜調節すればよく、例えば、ビニルモノマー 1 g に対して、0.01 ml 以上が好ましく、より好ましくは 0.05 ml 以上、さらに好ましくは 0.1 ml 以上であり、50 ml 以下が好ましく、より好ましくは 10 ml 以下、さらに好ましくは 1 ml 以下である。

[0093] 反応温度、反応時間は、得られる共重合体の分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、0℃~150℃で、1分~100時間撹拌する。TERP法は、低い重合温度および短い重合時間であっても高い収率

と精密な分子量分布を得ることができる。このとき、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧または減圧しても構わない。

[0094] 重合反応の終了後、得られた反応混合物から、通常の分離精製手段により、使用溶媒、残存ビニルモノマーの除去等を行い、目的とする共重合体を分離することができる。

[0095] 重合反応により得られる共重合体の成長末端は、テルル化合物由来の $-TeR^{31}$ （式中、 R^{31} は上記と同じである）の形態であり、重合反応終了後の空気中の操作により失活していくが、テルル原子が残存する場合がある。テルル原子が末端に残存した共重合体は着色したり、熱安定性が劣ったりするため、テルル原子を除去することが好ましい。

[0096] テルル原子を除去する方法としては、トリブチルスタナンまたはチオール化合物等を用いるラジカル還元方法；活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、モレキュラーシーブスおよび高分子吸着剤等で吸着する方法；イオン交換樹脂等で金属を吸着する方法；過酸化水素水または過酸化ベンゾイル等の過酸化物を添加したり、空気または酸素を系中に吹き込むことで共重合体末端のテルル原子を酸化分解させ、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留テルル化合物を除去する液-液抽出法や固-液抽出法；特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法を用いることができ、また、これらの方法を組み合わせて用いることもできる。

[0097] なお、重合反応により得られる共重合体の他方端（成長末端と反対側の末端）は、テルル化合物由来の $-CR^{32}R^{33}R^{34}$ （式中、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、式（3）中の R^{32} 、 R^{33} および R^{34} と同じである。）の形態である。

[0098] （重合生成物）

前記分散剤組成物は、分散剤成分として、前記ブロック共重合体を含有する重合生成物を用いてもよい。前記重合生成物とは、前記ブロック共重合体を得るために重合操作を行った際に得られる生成物を指す。前記重合生成物には、所望とするブロック共重合体と、このブロック共重合体を合成する際

に副生した重合体不純物を含む。

[0099] 前記重合体不純物とは、所望とするブロック共重合体を合成する際に、不可避免的に副生する他の重合体である。例えば、A-Bジブロック共重合体を合成する際に副生する重合体不純物としては、Aブロックと同様の組成を有するランダムポリマー、Bブロックと同様の組成を有するランダムポリマーが挙げられる。なお重合体不純物は、所望とするブロック共重合体を合成する際に副生した重合体であり、別途添加される重合体は含まない。

[0100] 前記重合生成物中の前記ブロック共重合体の含有率は、重合生成物100質量%中、50質量%以上が好ましい。重合生成物中のブロック共重合体の含有率が、50質量%以上であれば、重合生成物を分散剤として使用した際に、分散性能が向上する。

[0101] (分散媒体)

前記分散剤組成物は、分散媒体を含有してもよい。前記分散媒体としては、ブロック共重合体を分散または溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度に揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用できる。例えば、従来公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコール t -ブチルエーテル、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 n -ブチルエーテル、メトキシメチルペンタノール、メトキシプロパノール、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコール

ジメチルエーテル、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル類；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、エチレングリコールモノ- n -ブ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アセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、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、ジエチレングリコールモノ- n -ブ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、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等のグリコールアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセテート等のグリコールジアセテート類；シクロヘキサノールアセテート等のアルキルアセテート類；アミルエーテル、プロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジヘキシルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、メトキシメチルペンタノン等のケトン類；エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレング

リコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ベンジルアルコール等の1価または多価アルコール類；*n*-ペンタン、*n*-オクタン、ジイソブチレン、*n*-ヘキサン、ヘキセン、イソブレン、ジペンテン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、ビスシクロヘキシル等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素類；アミルホルメート、エチルホルメート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、メチルイソブチレート、エチレングリコールアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカプリレート、ブチルステアレート、エチルベンゾエート、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等の鎖状または環状エステル類；3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸等のアルコキシカルボン酸類；ブチルクロライド、アミルクロライド等のハロゲン化炭化水素類；メトキシメチルペンタノン等のエーテルケトン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等が挙げられる。

[0102] 前記分散剤組成物中の分散媒体の含有量は、特に限定されず、適宜調整することができる。分散剤組成物中の分散媒体の含有量の上限値は、通常99質量%である。また、分散剤組成物中の分散媒体の含有量の下限値は、後述する着色組成物の製造に適した粘度を考慮して、通常10質量%であり、30質量%であることが好ましい。

[0103] <着色組成物>

本発明の着色組成物は、前記分散剤組成物、着色材、バインダー樹脂および分散媒体を含有する。

[0104] (着色材)

前記着色材の種類は、その用途に応じて適宜選択すればよく、例えば顔料

、染料が挙げられる。前記着色組成物は、耐光性および耐熱性の観点から、着色材として顔料を含有することが好ましい。顔料としては、有機顔料および無機顔料のいずれでもよいが、有機化合物を主成分とする有機顔料が特に好ましい。顔料としては、例えば、赤色顔料、黄色顔料、橙色顔料、青色顔料、緑色顔料、紫色顔料等の各色の顔料が挙げられる。顔料の構造は、モノアゾ系顔料、ジアゾ系顔料、縮合ジアゾ系顔料等のアゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、キナクリドン系顔料、インディゴ系顔料、チオインディゴ系顔料、キノフタロン系顔料、ジオキサジン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料等の多環系顔料等が挙げられる。着色組成物に含まれる顔料は、1種類のみであってもよいし、複数種類であってもよい。

[0105] 顔料の具体例としては、C. I. Pigment Red 7、9、14、41、48 : 1、48 : 2、48 : 3、48 : 4、81 : 1、81 : 2、81 : 3、122、123、146、149、166、168、177、178、179、187、200、202、208、210、215、224、254、255、264、269等の赤色顔料；C. I. Pigment Yellow 1、3、5、6、14、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、93、97、98、104、108、110、138、139、147、150、151、154、155、166、167、168、170、180、185、188、193、194、213等の黄色顔料；C. I. Pigment Orange 36、38、43等の橙色顔料；C. I. Pigment Blue 15、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60等の青色顔料；C. I. Pigment Green 7、36、58、59、62、63、アルミニウムフタロシアニン、ポリハロゲン化アルミニウムフタロシアニン、アルミニウムフタロシアニンハイドロオキサイド、ジフェノキシホスフィニルオキシアルミニウムフタロシアニン、ジフェニルホスフィニルオキシアルミニウム

ムフタロシアニン、ポリハロゲン化ジフェノキシホスフィニルオキシアルミニウムフタロシアニン、ポリハロゲン化ジフェニルホスフィニルオキシアルミニウムフタロシアニン等の緑色顔料；C. I. Pigment Violet 23、32、50等の紫色顔料等が挙げられる。顔料は、これらの中でも、C. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Red 255、C. I. Pigment Red 264、C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:2、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、C. I. Pigment Blue 15:6、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Green 7、C. I. Pigment Green 36、C. I. Pigment Green 58、C. I. Pigment Green 59等が好ましい。

[0106] 本発明の着色組成物を使用してカラーフィルタのブラックマトリックス等の遮光材を形成する場合には、黒色の顔料を使用することができる。黒色顔料は単独で使用してもよく、また、前記赤色顔料、前記緑色顔料、前記青色顔料等を混合して使用してもよい。黒色顔料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、チタンブラック等を挙げることができる。これらの中では、遮光率、画像特性の観点からカーボンブラック、チタンブラックが好ましい。

[0107] 前記着色材の平均粒子径は、その用途に応じて適宜選択すればよく、特に限定はない。前記着色組成物は、高透明性及び高コントラスト性の観点から、平均粒子径が10nm～150nmの着色材を含有することが好ましい。

[0108] 前記着色材は、分散助剤として色素誘導体を含有していてもよい。前記色素誘導体としては、分散剤組成物に含まれる重合体中のアミド基とイオン結合させて吸着させるために、酸性基を有する酸性の色素誘導体を含有することが好ましい。この色素誘導体は、色素骨格に酸性官能基が導入されたものである。色素骨格としては、着色組成物を構成している着色材と同一または

類似の骨格、該顔料の原料となる化合物と同一または類似の骨格が好ましい。色素骨格の具体例としては、アゾ系色素骨格、フタロシアニン系色素骨格、アントラキノン系色素骨格、トリアジン系色素骨格、アクリジン系色素骨格、ペリレン系色素骨格等を挙げることができる。色素骨格に導入される酸性基としては、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基が好ましい。なお、合成の都合上、および酸性度の強さからスルホン酸基が好ましい。また、酸性基は、色素骨格に直接結合してもよいが、アルキル基やアリアル基等の炭化水素基；エステル、エーテル、スルホンアミド、ウレタン結合を介して色素骨格に結合してもよい。色素誘導体の使用量は特に限定はないが、例えば、着色材 100 質量部に対して 4 質量部～17 質量部であることが好ましい。

[0109] 着色組成物における着色材の含有量の上限値は、輝度の観点から、着色組成物の固形分全量中において、通常 80 質量％であり、70 質量％であることが好ましく、60 質量％であることがより好ましい。また、着色組成物における着色材の含有量の下限値は、着色組成物の固形分全量中において、通常 10 質量％であり、20 質量％であることが好ましく、30 質量％であることがより好ましい。ここで固形分とは、後述する分散媒体以外の成分である。

[0110] 着色組成物における着色材に対する分散剤成分（ブロック共重合体および重合生成物）の含有量は、着色材 100 質量部に対して 5 質量部～200 質量部であることが好ましく、10 質量部～100 質量部であることが好ましく、10 質量部～80 質量部であることがさらに好ましい。

[0111] （バインダー樹脂）

前記着色組成物は、バインダー樹脂（ただし、前記一般式（1）で表される構造単位を有する重合体は除く。）を含有する。これにより、着色組成物のアルカリ現像性や基板への結着性を高めることができる。このようなバインダー樹脂としては、特に限定されるものではないが、カルボキシ基、フェノール性ヒドロキシ基等の酸性基を有する樹脂であることが好ましい。

- [0112] 前記バインダー樹脂としては、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来する構造単位と（メタ）アクリレートに由来する構造単位とを含有するランダム共重合体が好ましい。前記カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸が好ましい。前記（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0113] 前記バインダー樹脂は、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来する構造単位と（メタ）アクリレートに由来する構造単位との合計含有率が、50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。また、前記バインダー樹脂は、カルボキシ基含有ビニルモノマーに由来する構造の含有率が、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上であり、90質量%以下が好ましく、より好ましくは70質量%以下である。
- [0114] これらの中でも、カルボキシ基含有ビニルモノマーと（メタ）アクリレートとのランダム共重合体であることが好ましい。このような共重合体の具体例としては、（メタ）アクリル酸とブチル（メタ）アクリレートとのランダム共重合体、（メタ）アクリル酸とベンジル（メタ）アクリレートとのランダム共重合体、（メタ）アクリル酸とブチル（メタ）アクリレートとベンジル（メタ）アクリレートとのランダム共重合体等が挙げられる。バインダー樹脂と着色材との親和性の観点からは、バインダー樹脂は、（メタ）アクリル酸とベンジル（メタ）アクリレートとのランダム共重合体であることが特に好ましい。
- [0115] カルボキシ基含有ビニルモノマーと（メタ）アクリレートとの共重合体において、（メタ）アクリル酸の含有量は、全モノマー成分中、通常5質量%～90質量%であり、10質量%～70質量%であることが好ましく、20質量%～70質量%であることがより好ましい。
- [0116] 前記バインダー樹脂は、側鎖にラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合を有するものであってもよい。側鎖に二重結合を有することで、本発明に係る

着色組成物の光硬化性が高まるため、解像度、密着性を更に向上することができる。側鎖にラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合を導入する方法としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、o－（またはm－、またはp－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等の化合物を、前記バインダー樹脂の酸性基に反応させる方法が挙げられる。

[0117] バインダー樹脂のMwは、3，000～100，000であることが好ましく、5，000～50，000であることがより好ましく、5，000～20，000であることがさらに好ましい。バインダー樹脂のMwが3，000以上であると、着色組成物から形成された着色層の耐熱性、膜強度等が良好となり、Mwが100，000以下であると、この塗布膜のアルカリ現像性がより一層良好となる。

[0118] バインダー樹脂の酸価は、20mg KOH/g～170mg KOH/gであることが好ましく、50mg KOH/g～150mg KOH/gであることがより好ましく、90mg KOH/g～150mg KOH/gであることがさらに好ましい。バインダー樹脂の酸価が20mg KOH以上/gであると、着色組成物を着色層としたときのアルカリ現像性がより一層良好となり、170mg KOH/g以下であると耐熱性が良好となる。

[0119] 着色組成物に含まれるバインダー樹脂は、1種類のみであってもよいし、複数種類であってもよい。着色組成物において、バインダー樹脂の含有量は、着色材100質量部に対して、3質量部～200質量部であることが好ましく、10質量部～100質量部であることがより好ましく、20質量部～80質量部であることがさらに好ましい。

[0120] （架橋剤）

前記着色組成物は、必要に応じて、架橋剤を含有してもよい。架橋剤とは、2個以上の重合可能な基を有する化合物をいう。重合可能な基としては、例えば、エチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N－アルコキシメチルアミノ基等を挙げることができる。前記架橋剤としては、2個

以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、または2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。

[0121] 前記2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性された多官能（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性された多官能（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートと酸無水物を反応させて得られるカルボキシ基を有する多官能（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0122] 前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の2価の脂肪族ポリヒドロキシ化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物が挙げられる。前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（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、グリセロールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。前記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。前記酸無水物としては、例えば、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸の無水物；無水ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の四塩基酸二無水物が挙げられる。

[0123] 前記着色組成物において、架橋剤の含有量は、着色材100質量部に対し

て、10質量部～1,000質量部が好ましく、特に20質量部～500質量部が好ましい。架橋剤の含有量が少なすぎると、十分な硬化性が得られないおそれがある。一方、架橋剤の量が多すぎると、本発明の着色組成物にアルカリ現像性が低下し、未露光部の基板上または遮光層上に地汚れ、膜残り等が発生しやすくなる傾向がある。

[0124] (光重合開始剤)

前記着色組成物は、必要に応じて、光重合開始剤を含有してもよい。これにより、着色組成物に感放射線性を付与することができる。前記光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠赤外線、電子線、X線等の放射線の露光により、架橋剤の重合を開始し得る活性種を発生する化合物である。

[0125] 前記光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ビミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物、オニウム塩系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α -ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、ジアゾ系化合物、イミドスルホナート系化合物、アミノケトン系化合物等を挙げることができる。光重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0126] 本発明の着色組成物において、光重合開始剤の含有量は、架橋剤100質量部に対して、0.01質量部～120質量部が好ましく、特に1質量部～100質量部が好ましい。この場合、光重合開始剤の含有量が少なすぎると、露光により硬化が不十分となるおそれがあり、一方多すぎると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

[0127] (分散媒体)

前記着色組成物は、分散媒体を含有する。前記分散媒体としては、着色組成物を構成する他の成分を分散または溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度に揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用できる。例えば、従来公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、前記分散剤組成物に使用し得る有機溶媒（分散媒体）が挙げられる。有機溶媒は、顔料等の分

散性、分散剤の溶解性、顔料分散組成物の塗布性等の観点から、グリコールアルキルエーテルアセレート類、１価または多価アルコール類であることが好ましい。顔料分散組成物に含まれる溶媒は、１種類のみであってもよいし、複数種類であってもよい。

[0128] フォトリソグラフィ法にてカラーフィルタの画素を形成する場合、前記分散媒体の沸点（圧力１０１３．２５ｈＰａ条件下。以下、沸点に関しては全て同様。）は、１００℃～２００℃が好ましい。上記分散媒体の中でも、塗布性、表面張力などのバランスがよく、着色組成物中の構成成分の溶解度が比較的高い点から、グリコールアルキルエーテルアセレート類が好ましい。また、沸点が１５０℃以上の分散媒体を使用することも好ましい。沸点の高い分散媒体を使用することにより、着色組成物が急激に乾燥することによる着色組成物の相互関係の破壊を抑制できる。なお、沸点が１５０℃以上の分散媒体が、グリコールアルキルエーテルアセレート類であってもよい。沸点が１５０℃以上の分散媒体の含有割合は、分散媒体全体１００質量％中、３～５０質量％が好ましい。

[0129] 着色組成物中の分散媒体の含有量は、特に限定されず、適宜調整することができる。着色組成物中の分散媒体の含有量の上限値は、通常９９質量％である。また、着色組成物中の分散媒体の含有量の下限値は、着色組成物の塗布に適した粘度を考慮して、通常７０質量％であり、８０質量％であることが好ましい。上記分散媒体は、着色組成物から形成される析出物を溶解、除去するための溶媒として使用できる。

[0130] （他の配合剤）

前記着色組成物には、本発明の好ましい物性を損なわない範囲であれば、前記配合剤以外に、他の配合剤を配合することができる。他の配合剤としては、増感色素、熱重合防止剤、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、可塑剤、有機カルボン酸化合物、有機カルボン酸無水物、ｐＨ調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防腐剤、防カビ剤、界面活性剤、凝集防止剤、密着性改良剤、現像改

良剤、保存安定剤等を挙げることができる。

[0131] 増感色素としては、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等が挙げられる。

[0132] 熱重合防止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2, 6-t-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール等が挙げられる。

[0133] 非イオン系界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリオキシエチレン系界面活性剤等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチ

レンアルキルフェニルエーテル硫酸塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸塩類、特殊高分子系界面活性剤等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩類、イミダゾリン誘導体類、アルキルアミン塩類等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、ベタイン型化合物類、イミダゾリウム塩類、イミダゾリン類、アミノ酸類等が挙げられる。

[0134] 可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が挙げられる。

[0135] 有機カルボン酸化合物としては、モノカルボン酸、フェニル基に直接カルボキシ基が結合したカルボン酸、フェニル基から炭素結合を介してカルボキシ基が結合したカルボン酸類等が挙げられる。

[0136] 有機カルボン酸無水物としては、無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水1, 2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸等が挙げられる。

[0137] <着色組成物の製造方法>

前記着色組成物は、着色材、分散剤組成物、バインダー樹脂、分散媒体、必要に応じて、架橋剤、光重合開始剤、他の配合剤を混合することで調製できる。混合は、例えば、ペイントシェーカー、ビーズミル、ボールミル、ディゾルバー、ニーダー等の混合分散機を用いることができる。着色組成物は、混合後に濾過することが好ましい。前記着色組成物は、アルカリ現像性を有することから、カラーフィルタ用として好適に使用することができる。

[0138] また、着色材は、本発明の分散剤組成物により予め表面処理したものを

いることもできる。表面処理方法としては、ヘンシェルミキサー、ボールミル、アトマイザーコロイドミル、バンバリミキサー等を用いて着色材を攪拌しながら分散剤を添加して混合する乾式法、溶剤中で処理した後溶剤を除去する湿式法を用いることができる。このように本発明の分散剤組成物で表面処理を行うことにより、着色材の分散性を向上させ、凝集を防止することができる。

[0139] ＜カラーフィルタ＞

本発明のカラーフィルタは、前記着色組成物を用いて形成された着色層を備えるものである。

[0140] カラーフィルタを製造する方法としては、例えば、次の方法が挙げられる。まず、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂などの熱可塑性樹脂シート；エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂シート；各種ガラス等の透明基板上に、赤色（R）、緑色（G）及び青色（B）の三原色の光を透過させる色画素を備えるものであり、好ましくは前記着色組成物から形成されたブラックマトリックスを備えるものである。カラーフィルタを製造する方法としては、黒色の着色組成物を塗布したのち、プレバークを行って溶媒（分散媒体）を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液（有機溶剤又は界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液など）を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去し、黒色のパターン（ブラックマトリックス）を形成する。その後、必要に応じてポストバークした後、同様の操作を赤色（R）、緑色（G）および青色（B）について順次繰り返すことにより、赤色、緑色および青色の三原色の画素アレイが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない。

[0141] 着色組成物を基板に塗布する際には、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法等の適宜の塗

布法を採用することができるが、特に、スピンコート法、スリットダイ塗布法を採用することが好ましい。

[0142] このようにして得られた画素パターン上に、必要に応じて保護膜を形成した後、透明導電膜（酸化インジウムスズ（ITO）等）をスパッタリングにより形成する。透明導電膜を形成した後、更にスペーサーを形成してカラーフィルタとすることもできる。

[0143] 本発明のカラーフィルタは、寸法精度等が高く、カラー液晶表示素子、カラー撮像管素子、カラーセンサー、有機EL表示素子、電子ペーパー等に好適に使用することができる。

[0144] また、前記着色組成物は、粘度が低く、着色材の分散性が優れていることから、液晶層を間に挟んで位置する薄膜トランジスタ（TFT）基板とカラーフィルタ基板に支持する着色カラムスペーサとして好適に使用することができる。例えば、特開2015-191234号公報に記載の高い光学密度（Optical Depth：OD）の組成物が挙げられる。

実施例

[0145] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。なお、ブロック共重合体およびバインダー樹脂の重合率、重量平均分子量（Mw）、分子量分布（PDI）およびアミン価、分散剤組成物のホルムアルデヒド量、並びに着色組成物の分散性（粘度）は、下記の方法に従って評価した。

[0146] なお、略語の意味は下記のとおりである。

BA：ブチルアクリレート

BMA：ブチルメタクリレート

PCL5：2-ヒドロキシエチルメタクリレートの5molカプロラクトン付加物（ダイセル化学社製、プラクセル（登録商標）FM5）

PCLFA5：2-ヒドロキシエチルアクリレートの5molカプロラクトン付加物（ダイセル化学社製、プラクセル（登録商標）FA5）

DMAEMA : ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMAAm : ジメチルアクリルアミド

BTEE : エチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネート

DBDT : ジブチルジテルリド

AIBN : 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)

PMA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0147] (重合率)

核磁気共鳴 (NMR) 測定装置 (ブルカー・バイオスピン社製、型式 : AVANCE 500 (周波数 500 MHz)) を用いて、 ^1H -NMR を測定 (溶媒 : CDCl_3 、内部標準 : TMS) した。得られた NMR スペクトルについて、モノマー由来のビニル基とポリマー由来のエステル側鎖のピークの積分比を求め、モノマーの重合率を算出した。

[0148] (重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (PDI))

高速液体クロマトグラフ (東ソー製、型式 HLC-8320) を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) より求めた。カラムは SHODEX KF-603 ($\phi 6\text{ mm} \times 150\text{ mm}$) (SHODEX 社製) を 1 本、移動相に 10 mmol/L 臭化リチウム / 10 mmol/L 酢酸 / N-メチル-2-ピロリドン溶液、検出器に示差屈折計を使用した。測定条件は、カラム温度を 40°C、試料濃度を 20 mg/mL、試料注入量を 10 μm 、流速を 0.2 mL/min とした。標準物質としてポリスチレン (分子量 427, 000、190, 000、96, 400、37, 400、10, 200、2, 630、906) を使用して検量線 (校正曲線) を作成し、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) を測定した。この測定値から分子量分布 ($\text{PDI} = M_w / M_n$) を算出した。

[0149] (アミン価)

アミン価は、固形分 1 g あたりの塩基性成分と当量の水酸化カリウム (KOH) の質量を表したものである。測定試料をテトラヒドロフランに溶解し、電位差滴定装置 (商品名 : GT-06、三菱化学社製) を用いて、得られ

た溶液を 0.1 mol/L 塩酸 / 2 -プロパノール溶液で中和滴定した。滴定 pH 曲線の変曲点を滴定終点として次式によりアミン価 (B) を算出した。

$$B = 56.11 \times V_s \times 0.1 \times f / w$$

B : アミン価 (mg KOH/g)

V_s : 滴定に要した 0.1 mol/L 塩酸 / 2 -プロパノール溶液の使用量 (mL)

f : 0.1 mol/L 塩酸 (2 -プロパノール性) の力価

w : 測定サンプルの質量 (g) (固形分換算)

[0150] (粘度)

E型粘度計 (商品名: TVE-22L、東機産業社製) を用い、コーンローター ($1^\circ 34' \times R24$) を使用して、 25°C 下、ローター回転数 60 rpm で粘度を測定した。測定は、調製後、 25°C で2時間保管した着色組成物について行った。

[0151] (ホルムアルデヒド量)

分散剤組成物 0.5 g を DNPH ($2, 4$ -ジニトロフェニルヒドラジン) を含浸したシリカゲルを充填したカートリッジ (ウォーターズ社製、Sep Pak (登録商標) DNPHシリカプラスカートリッジ (商品番号: WAT037500)) に注入し、室温で2時間静置させた。

アセトニトリル 4 mL で洗い出し、 5 mL にメスアップした。液体クロマトグラフ (島津製作所製、商品名: LC-10AD、カラム: Pro C18 RS ($4.6 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$ (YMC社製)、移動相: アセトニトリル / 超純水 = $65 : 35$ 溶液、カラム温度: 40°C 、流速: 1.0 mL/min 、検出波長: 360 nm) を用い、標準物質として2種アルデヒド-DNPH混合標準液 ($0.1 \mu\text{g}$ アルデヒド / μL アセトニトリル、和光純薬製) を使用し、測定を行った。測定結果よりホルムアルデヒド量を算出した。

[0152] <ブロック共重合体の製造>

(ブロック共重合体 No. 1)

アルゴンガス導入管、攪拌機を備えたフラスコにPCL FA5 (135.0 g)、BA (20.5 g)、AIBN (0.82 g)、PMA (103.6 g)を仕込み、アルゴン置換後、BTEE (7.49 g)を加え、60℃で21時間反応させた。重合率は、97.6%であった。

[0153] 得られた溶液に、予めアルゴン置換したDMAAm (51.1 g)、PMA (34.1 g)の混合溶液、AIBN (0.41 g)を加え、60℃で13時間反応させた。重合率は、100%であった。

[0154] 反応終了後、反応液を攪拌しているn-ヘプタン中に注いだ。析出したポリマーを吸引濾過、乾燥することによりブロック共重合体No. 1を得た。得られたブロック共重合体No. 1は、Mwが14,614、PDIが1.42、アミン価が0 mg KOH/gであった。また、表2にブロック共重合体No. 1の組成を示した。なお、共重合体中の各構造単位の含有率は、重合反応に用いたモノマーの仕込み比率および重合率から算出した。

[0155] (ブロック共重合体No. 2)

アルゴンガス導入管、攪拌機を備えたフラスコにPCL5 (275.8 g)、BMA (45.3 g)、AIBN (1.64 g)、PMA (90.3 g)を仕込み、アルゴン置換後、BTEE (14.99 g)、DBDT (18.47 g)を加え、60℃で10時間反応させた。重合率は、99.6%であった。

[0156] 得られた溶液に、予めアルゴン置換したDMAEMA (162.6 g)、PMA (40.6 g)の混合溶液を加え、60℃で11時間反応させた。重合率は、98.1%であった。

[0157] 反応終了後、反応液を攪拌しているn-ヘプタン中に注いだ。析出したポリマーを吸引濾過、乾燥することによりブロック共重合体No. 2を得た。得られたブロック共重合体No. 2は、Mwが14,797、PDIが1.44、アミン価が118 mg KOH/gであった。また、表2にブロック共重合体No. 2の組成を示した。なお、共重合体中の各構造単位の含有率は、重合反応に用いたモノマーの仕込み比率および重合率から算出した。

[0158] [表1]

ブロック共重合体No.			1	2
Aブロック作製工程	モノマー	種類	BA	BMA
		使用量(g)	20.5	45.3
		種類	PCL FA5	PCL5
		使用量(g)	135.0	275.8
	有機テルル化合物	種類	BTEE	BTEE
		使用量(g)	7.49	14.99
	有機ジテルリド化合物	種類	DBDT	DBDT
		使用量(g)	0	18.47
	アゾ系重合開始剤	種類	AIBN	AIBN
		使用量(g)	0.82	1.64
Bブロック作製工程	溶媒	種類	PMA	PMA
		使用量(g)	103.6	90.3
	反応温度(°C)		60	60
	反応時間(時間)		21	10
	重合率(%)		97.6	99.6
	モノマー	種類	DMAAm	DMAEMA
		使用量(g)	51.1	162.6
	アゾ系重合開始剤	種類	AIBN	AIBN
		使用量(g)	0.41	0
	溶媒	種類	PMA	PMA
		使用量(g)	34.1	40.6
	反応温度(°C)		60	60
	反応時間(時間)		13	11
	重合率(%)		100	98.1

[0159] <分散剤組成物>

各ブロック共重合体0.325gを、PMA0.675gに溶解させ、分散剤組成物を調製した。この分散剤組成物についてホルムアルデヒド量を測定し、表2に示した。

[0160]

[表2]

分散剤組成物No.				1	2
分散剤	種類		ブロック共重合体No.	1	2
	組成	Aブロック	組成	BA/ PCL FA5	BMA/ PCL5
			一般式(10)の構造単位 の含有率(質量%)	86.8	85.9
		Bブロック	組成	DMAAm /残モノマー	DMAEMA /残モノマー
			一般式(1)の構造単位 の含有率(質量%)	93.2	0.0
		全体	Aブロック/Bブロック の質量比	73/27	67/33
			一般式(1)の構造単位 の含有率(質量%)	24.7	0.0
	一般式(10)の構造単位 の含有率(質量%)		65.3	57.4	
	物性	アミン価(mgKOH/g)		0	118
		重量平均分子量		14,614	14,797
		分子量分布		1.42	1.44
ホルムアルデヒド量(ppm)				0.1	1.7

[0161] 分散剤組成物 No. 2 は、分散剤であるブロック共重合体の B ブロックが一般式 (1) の構造単位を有しておらず、ジメチルアミノエチルメタクリレートに由来する構造単位を有している。この分散剤組成物 No. 2 は、ホルムアルデヒド量が 1.7 ppm と高かった。これに対して、分散剤組成物 No. 1 は、分散剤であるブロック共重合体の B ブロックが一般式 (1) の構造単位を有している。この分散剤組成物 No. 1 は、ホルムアルデヒド量が 0.1 ppm であり、非常に低減されていた。

[0162] <アルカリ可溶性樹脂 (バインダー樹脂) の合成>

アルゴンガス導入管、攪拌機を備えたフラスコにメタクリル酸 (MAA) (40.0 g)、ベンジルメタクリレート (BzMA) (160.0 g)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) (580.0 g) を仕込み、アルゴン置換後、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) (4.0 g)、n-ドデカンチオール (6.0 g)、PMA (20.0 g) を加え 90℃ まで昇温した。その溶液を 90℃ に保ちなが

ら、その溶液にM A A (8 0 . 0 g) 、 B z M A (3 2 0 . 0 g) 、 A I B N (8 . 0 g) 、 n - ドデカンチオール (1 2 . 0 g) 、 P M A (5 0 . 0 g) を 1 . 5 時間かけて滴下した。滴下が終了してから6 0 分後、温度を 1 1 0 ° C まで昇温し、A I B N (0 . 8 g) 、 P M A (1 0 . 0 g) を加えて 1 時間反応させ、さらにA I B N (0 . 8 g) 、 P M A (1 0 . 0 g) を加え 1 時間反応させ、さらにA I B N (0 . 8 g) 、 P M A (1 0 . 0 g) を加え 1 時間反応させた。

[0163] 得られた反応溶液を室温に冷却し、P M A (2 4 0 . 0 g) を加え、不揮発分 3 9 . 5 % のアルカリ可溶性樹脂の溶液を得た。アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 (M w) は 9 , 1 5 0 、分子量分布 (P D I) は 1 . 9 2 、酸価は 1 2 8 m g K O H / g であった。

[0164] <着色組成物の調製>

着色組成物 N o . 1 - 1 、 1 - 2

顔料 8 質量部、ブロック共重合体 N o . 1 6 質量部、アルカリ可溶性樹脂 6 質量部、P M A 8 0 質量部となるように配合組成を調製し、0 . 3 m m ジルコニアビーズ 5 5 5 質量部を加え、ビーズミル (商品名 : D I S P E R M A T C A 、 V M A - G E T Z M A N N G m b H 社製) にて 3 時間混合し十分に分散させた。分散終了後、ビーズをろ別して着色組成物を得た。顔料には C . I . P i g m e n t R e d 2 5 4 (商品名 : B K C F 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) または C . I . P i g m e n t G r e e n 5 8 (商品名 : F A S T O G E N (登録商標) G R E E N A 3 1 0 、 D I C 社製) を使用し、着色組成物 N o . 1 - 1 (赤色組成物) および着色組成物 N o . 1 - 2 (緑色組成物) を調製した。得られた赤色組成物および緑色組成物の分散性を評価したところ、いずれの組成物も粘度が 3 0 m P a ・ s 以下であった。

[0165] 着色組成物 N o . 2 - 1 、 2 - 2

ブロック共重合体を変更したこと以外は着色組成物 N o . 1 - 1 、 1 - 2 の調製法と同様にして、着色組成物 N o . 2 - 1 (赤色組成物) および着色

組成物 N o. 2-2 (緑色組成物) を調製した。得られた赤色組成物および緑色組成物の分散性を評価したところ、いずれの組成物も粘度が $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であった。

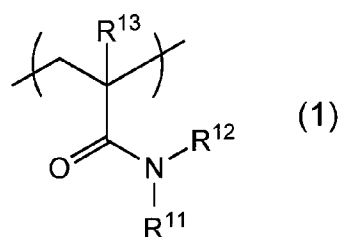
[0166] 着色組成物 N o. 1-1、1-2 は、いずれも粘度が $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、着色組成物 N o. 2-1、2-2 と同様に顔料の分散性が良好である。よって、B ブロックが一般式 (1) の構造単位を有しているブロック共重合体は、アミノ基や 4 級化アンモニウム塩基を有していないが、分散剤として使用し得ることが理解できる。よって、B ブロックが一般式 (1) の構造単位を有しているブロック共重合体を使用すれば、ホルムアルデヒド量を低減することができ、かつ、顔料分散性にも優れた着色組成物が得られることがわかる。

[0167] 本発明には以下の実施態様が含まれる。

(実施態様 1)

一般式 (1) で表される構造単位を有する重合体を含有することを特徴とする分散剤組成物。

[0168] [化6]



[一般式 (1) において、 R^{11} は水素原子または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{12} は置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{11} および R^{12} が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 R^{13} は水素原子またはメチル基を表す。]

[0169] (実施態様 2)

前記重合体のアミン価が、 10 mg KOH/g 未満である態様 1 に記載の分散剤組成物。

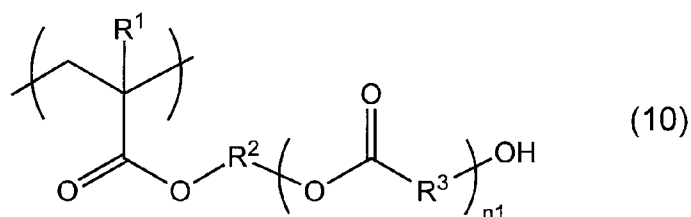
[0170] (実施態様3)

前記重合体が、(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位を有するAブロックと、前記一般式(1)で表される構造単位を有するBブロックとを有するブロック共重合体である態様1または2に記載の分散剤組成物。

[0171] (実施態様4)

前記Aブロックが、一般式(10)で表される構造単位を有する態様3に記載の分散剤組成物。

[0172] [化7]



[一般式(10)において、n1は1～10の整数を表す。R¹は水素原子またはメチル基を表す。R²は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。R³は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。]

[0173] (実施態様5)

前記ブロック共重合体中のAブロックとBブロックとの質量比(Aブロック/Bブロック)が、50/50以上である態様3または4に記載の分散剤組成物。

[0174] (実施態様6)

前記ブロック共重合体の分子量分布(PDI)が、2.5以下である態様3～5のいずれか一項に記載の分散剤組成物。

[0175] (実施態様7)

前記ブロック共重合体が、リビングラジカル重合により重合されたものである態様3～6のいずれか一項に記載の分散剤組成物。

[0176] (実施態様8)

態様1～7のいずれか一項に記載の分散剤組成物、着色材、バインダー樹

脂および分散媒体を含有することを特徴とする着色組成物。

[0177] (実施態様 9)

カラーフィルタ用である態様 8 に記載の着色組成物。

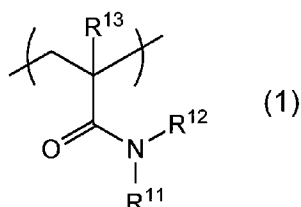
[0178] (実施態様 10)

態様 9 に記載の着色組成物を用いて形成された着色層を備えることを特徴とするカラーフィルタ。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される構造単位を有する重合体を含有することを特徴とする分散剤組成物。

[化1]



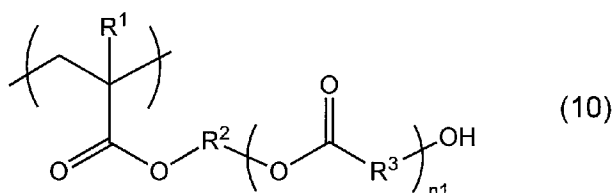
[一般式（１）において、 R^{11} は水素原子または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{12} は置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基を表す。 R^{11} および R^{12} が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 R^{13} は水素原子またはメチル基を表す。]

[請求項2] 前記重合体のアミン価が、 10 mg KOH/g 未満である請求項１に記載の分散剤組成物。

[請求項3] 前記重合体が、（メタ）アクリルモノマーに由来する構造単位を有するＡブロックと、前記一般式（１）で表される構造単位を有するＢブロックとを有するブロック共重合体である請求項１または２に記載の分散剤組成物。

[請求項4] 前記Ａブロックが、一般式（１０）で表される構造単位を有する請求項３に記載の分散剤組成物。

[化2]



[一般式（１０）において、 n は１～１０の整数を表す。 R^1 は水

素原子またはメチル基を表す。R²は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。R³は炭素数が1～10のアルキレン基を表す。]

- [請求項5] 前記ブロック共重合体中のAブロックとBブロックとの質量比（Aブロック／Bブロック）が、50／50以上である請求項3または4に記載の分散剤組成物。
- [請求項6] 前記ブロック共重合体の分子量分布（PDI）が、2.5以下である請求項3～5のいずれか一項に記載の分散剤組成物。
- [請求項7] 前記ブロック共重合体が、リビングラジカル重合により重合されたものである請求項3～6のいずれか一項に記載の分散剤組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の分散剤組成物、着色材、バインダー樹脂および分散媒体を含有することを特徴とする着色組成物。
- [請求項9] カラーフィルタ用である請求項8に記載の着色組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の着色組成物を用いて形成された着色層を備えることを特徴とするカラーフィルタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/028052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F297/00 (2006.01) i, C08K3/013 (2018.01) i, C08L53/00 (2006.01) i,
C08L101/00 (2006.01) i, G02B5/20 (2006.01) i, G02F1/1335 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F297/00, C08K3/013, C08L53/00, C08L101/00, G02B5/20,
G02F1/1335

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-321633 A (CANON INC.) 14 November 2003, claims, paragraphs [0083]-[0089], [0113], examples (Family: none)	1, 2, 8-10 3-7
Y	JP 2013-119568 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 17 June 2013, claims, paragraphs [0046], [0049], [0050], [0052] & US 2015/0152212 A1, claims, paragraphs [0045], [0048], [0049], [0051] & WO 2013/084815 A1 & EP 2789635 A1 & CN 103974987 A & KR 10-2014-0099256 A	3-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 October 2019 (04.10.2019)

Date of mailing of the international search report
15 October 2019 (15.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/028052

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/163405 A1 (SEIKO PMC CORP.) 29 October 2015, claims, paragraphs [0008], [0023], [0044], examples (Family: none)	1-3, 5-8
X	JP 2015-120875 A (RICOH CO., LTD.) 02 July 2015, claims, paragraphs [0033], [0057], [0105], examples (Family: none)	1, 2, 8-10
P, X	JP 2019-99801 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 24 June 2019, claims, paragraphs [0043], [0044] (Family: none)	1-10
P, X	JP 2019-2005 A (SANYO COLOR WORKS, LTD.) 10 January 2019, claims, paragraphs [0098], [0109], [0155], [0180], examples & CN 109082138 A & KR 10-2018-0136389 A	1-3, 5-8
E, X	JP 2019-142787 A (JSR CORPORATION) 29 August 2019, claims, paragraph [0124] (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F297/00(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F297/00, C08K3/013, C08L53/00, C08L101/00, G02B5/20, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-321633 A (キヤノン株式会社) 2003.11.14, 特許請求の範囲、[0083] - [0089]、[0113]、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8-10 3-7
Y	JP 2013-119568 A (大塚化学株式会社) 2013.06.17, 特許請求の範囲、[0046]、[0049]、[0050]、[0052] & US 2015/0152212 A1, Claims, [0045], [0048], [0049], [0051] & WO 2013/084815 A1 & EP 2789635 A1 & CN 103974987 A & KR 10-2014-0099256 A	3-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.10.2019

国際調査報告の発送日

15.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2015/163405 A1 (星光PMC株式会社) 2015.10.29, 請求の範囲、 [0008]、[0023]、[0044]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-8
X	JP 2015-120875 A (株式会社リコー) 2015.07.02, 特許請求の範囲、 [0033]、[0057]、[0105]、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8-10
P, X	JP 2019-99801 A (大塚化学株式会社) 2019.06.24, 特許請求の範囲、 [0043]、[0044] (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2019-2005 A (山陽色素株式会社) 2019.01.10, 特許請求の範囲、 [0098]、[0109]、[0155]、[0180]、実施例 & CN 109082138 A & KR 10-2018-0136389 A	1-3, 5-8
E, X	JP 2019-142787 A (JSR株式会社) 2019.08.29, 特許請求の範囲、 [0124] (ファミリーなし)	1, 2