

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7401041号
(P7401041)

(45)発行日 令和5年12月19日(2023.12.19)

(24)登録日 令和5年12月11日(2023.12.11)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 B 67/20 (2006.01)

C 0 9 B 67/20

K

C 0 9 B 29/20 (2006.01)

C 0 9 B 29/20

B

C 0 9 B 29/15 (2006.01)

C 0 9 B 29/15

C 0 9 B 67/04 (2006.01)

C 0 9 B 67/04

請求項の数 6 (全22頁)

(21)出願番号 特願2019-231289(P2019-231289)

(22)出願日 令和1年12月23日(2019.12.23)

(65)公開番号 特開2020-111728(P2020-111728
A)

(43)公開日 令和2年7月27日(2020.7.27)

審査請求日 令和4年10月18日(2022.10.18)

(31)優先権主張番号 特願2019-3802(P2019-3802)

(32)優先日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 000180058

山陽色素株式会社
兵庫県姫路市延末8 1 番地

(74)代理人 100074561

弁理士 柳野 隆生

(74)代理人 100177264

弁理士 柳野 嘉秀

(74)代理人 100124925

弁理士 森岡 則夫

(74)代理人 100141874

弁理士 関口 久由

(74)代理人 100163577

弁理士 中川 正人

(72)発明者 改發 敬之

兵庫県姫路市延末8 1 番地 山陽色素株
最終頁に続く

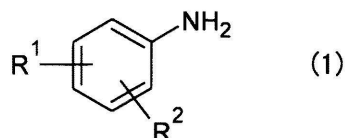
(54)【発明の名称】 アゾ顔料組成物及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

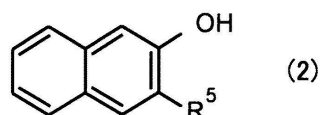
下記式(1)で示されるベースと下記式(2)で示されるカップラーとの反応生成物であるアゾ顔料の製造の際に、式(1)で示されるベース100重量部に対して、式(3)で示される異種のベースを0.5~4重量部と、式(2)で示されるカップラー100重量部に対して、式(4)で示される異種のカップラーを2~20重量部添加する、アゾ顔料組成物の製造方法。

【化1】



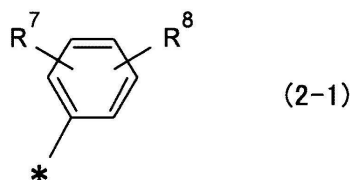
(式(1)中、 R^1 は、 $R^3-NH-C(=O)-$ 、 R^2 は、ハロゲン原子又は R^4O- を示す。 R^3 は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^4 は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

【化 2】



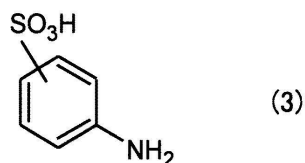
(式 (2) 中、 R^5 は、水素原子又は $-CONH-R^6$ を示す。 R^6 は、下記式 (2-1) を示す。)

【化 3】

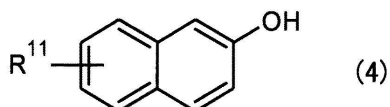


(式 (2-1) 中、 R^7 は、 $R^9-NH-C(=O)-$ 又は CH_3O- 、 R^8 は、ハロゲン原子又は $R^{10}O-$ を示す。 R^9 は水素原子又はフェニル基 ($-C_6H_5$) を示す。 R^{10} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。* は結合手を示す。)

【化 4】



【化 5】



(式 (4) 中、 R^{11} は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ を示す。)

【請求項 2】

式 (2) で示されるカップラー 100 重量部に対して、式 (4) で示されるカップラーを 2 ~ 10 重量部添加する、請求項 1 に記載のアゾ顔料組成物の製造方法

【請求項 3】

前記アゾ顔料の平均一次粒子径が 25 ~ 70 nm となるように微細化処理を行う請求項 1 又は 2 に記載のアゾ顔料組成物の製造方法。

【請求項 4】

微細化処理を顔料誘導体の存在下で行う請求項 3 に記載のアゾ顔料組成物の製造方法。

【請求項 5】

下記式 (1) で示されるベースと下記式 (2) で示されるカップラーとの反応生成物であるアゾ顔料を含むアゾ顔料組成物であって、

式 (1)、(3) で示されるベースと、式 (2)、(4) で示されるカップラーの反応生成物を含み、式 (1) と式 (2) の反応生成物の含量 (固形分基準) が 80 ~ 95 重量 % であるアゾ顔料組成物。

10

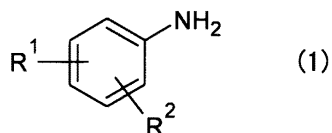
20

30

40

50

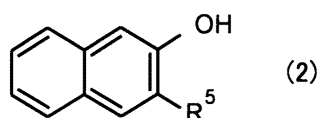
【化 6】



(式 (1) 中、 R^1 は、 $R^3 - NH - C(=O) -$ 、 R^2 は、ハロゲン原子又は $R^4 O -$ を示す。 R^3 は水素原子又はフェニル基 ($-C_6H_5$) を示す。 R^4 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

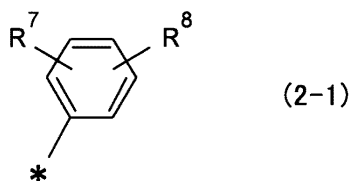
10

【化 7】



(式 (2) 中、 R^5 は、水素原子又は $-CONH - R^6$ を示す。 R^6 は、下記式 (2-1) を示す。)

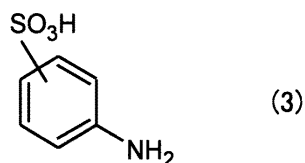
【化 8】



(式 (2-1) 中、 R^7 は、 $R^9 - NH - C(=O) -$ 又は $CH_3 O -$ 、 R^8 は、ハロゲン原子又は $R^{10} O -$ を示す。 R^9 は水素原子又はフェニル基 ($-C_6H_5$) を示す。 R^{10} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。 $*$ は結合手を示す。)

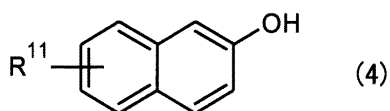
20

【化 9】



30

【化 10】



40

(式 (4) 中、 R^{11} は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ を示す。)

【請求項 6】

式 (1) に由来する成分と式 (3) に由来する成分の重量比 ((1) / (3)) が 90 . 6 / 9 . 4 ~ 98 . 9 / 1 . 1 であり、式 (2) に由来する成分と式 (4) に由来する成分の重量比 ((2) / (4)) が 82 . 4 / 17 . 6 ~ 96 . 5 / 3 . 5 である請求項 5 記載のアゾ顔料組成物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、アゾ顔料組成物及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アゾ顔料は、塗料、オフセットインク、グラビアインク、カラートナー、記録用インク、ジェットインク、カラーフィルターの着色剤等の着色剤として広く使用されている。これらの用途において形成される塗膜の輝度やコントラスト等の各種の特性を向上させるため、微細化されたアゾ顔料が用いられる場合がある。しかし、一般に、微細化された顔料を含む着色組成物では、その分散安定性が悪くなる傾向にあることが知られている。そこで、顔料等の分散安定性を確保するとともに、それら各種の特性を向上させるための方策が提案されている（特許文献1～6）。

10

【0003】

特許文献1には、有機顔料、該有機顔料と同一の骨格をもつ化合物のスルホン化物である顔料分散助剤A、特定構造の顔料分散助剤B、顔料分散剤、並びに、有機溶剤を含有するカラーフィルター用赤色顔料分散物の製造において、分散助剤Aと有機顔料を混合して微細化処理を行った後、顔料分散助剤B、顔料分散剤、有機溶媒を混合して分散処理する工程を行うことが記載されている。このように2種類の顔料分散助剤を用いることにより、顔料の微細分散性とその後の分散安定性が向上し、優れた色特性と高い透過度、コントラストを実現可能にするとされている。

20

【0004】

特許文献2には、600～700nmの光波長領域における最大屈折率が1.8以下である赤色系アゾ顔料(a1)を含む着色剤(A)と、樹脂(B)とを含むことを特徴とするカラーフィルター用着色組成物が記載されている。このような顔料(a1)を含む場合、高コントラスト比でありながら、顔料を過剰に微細化する必要がないために、安定性にも優れるとされている。

【0005】

特許文献3には、C.I.ピグメントレッド221を含む顔料を微粒子化して得られる微粒子化物に、特定の構造を有する顔料分散助剤、3級アミノ基及び／又は4級アンモニウム基を有するアクリル系ブロック共重合体、及び有機溶剤を加え、分散させて顔料分散物を得た後、カラーフィルター用赤色顔料分散レジスト組成物とする方法が記載されている。この方法により、C.I.ピグメントレッド221を含む顔料の微細粒子の分散安定性が、従来技術と比較しても格段に向上させることができ、分散安定性、着色力、コントラスト、輝度、耐熱性、及び耐溶剤性に優れたカラーフィルター用赤色顔料分散レジスト組成物を提供することができるとされている。

30

【0006】

特許文献4には、特定構造のナフトールレッドを特定構造の親水性ナフトール誘導体或いは親水性フェノール誘導体により表面処理することで、分散性、発色性、透明性に優れたナフトールレッドが得られることが記載されている。

【0007】

特許文献5には、特定構造のモノアゾ顔料と特定構造のアゾナフトエ酸成分とを含有するモノアゾ系赤色顔料組成物の製造において、特定構造のモノアゾ顔料がジアソニウム塩成分とカップラー成分とのカップリング反応により合成され、アゾナフトエ酸成分は、カップリング反応に先だって予めカップラー成分にヒドロキシナフトエ酸を添加しておくことにより得られることが記載されている。このようにして得られるモノアゾ系赤色顔料組成物及びこの組成物を用いたカラートナーは、モノアゾ系赤色顔料の黄味領域の反射特性を維持し、かつ、青味領域の反射特性が良好で色再現範囲が広く、十分な明度と彩度を有し、透明性、耐光性、分散性に優れていることが記載されている。

40

【0008】

特許文献6には、水性インクビヒクル中に分散している特定のポリマー結合型顔料を含

50

むインクジェットインクが記載されている。そして、このような構成により、インク粘度を増大させることなく、良好な光沢性並びに耐久性を有する印刷画像を生成し得る、インクジェットインクを提供することができるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2011-162722号公報

【文献】特開2012-198453号公報

【文献】特開2016-61979号公報

【文献】特開2016-108451号公報

【文献】特開2000-248191号公報

【文献】特許第4532387号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

例えば、カラーフィルターが用いられる表示装置の分野や、記録用インクジェットインクの分野においては、高画質化の市場の要望が強く、例えば特許文献1～6に記載の発明を採用してもなお、改善の余地がある。そこで、本発明の目的とするところは、カラーフィルターが用いられる表示装置の分野においては、輝度及びコントラストを従来のものより向上させることが可能なアゾ顔料組成物及びその製造方法を提供することにある。また、記録用インクジェットインクの分野においては、印刷濃度（発色性）を従来のものより向上させることが可能なアゾ顔料組成物及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

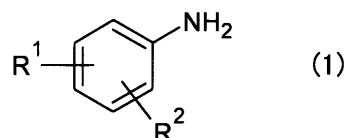
前述の課題を解決するため、本発明者は鋭意検討を行った。その結果、特定のアゾ顔料を製造する際に、そのベース及びカップラーとは異種のベースとカップラーを添加してカップリング反応を行うと、例えば、カラーフィルターが用いられる表示装置の分野においては、得られる顔料組成物を含む塗膜の輝度及びコントラストが、並びに、例えば、記録用インクジェットインクの分野においては、得られる顔料組成物を含む印刷物の印刷濃度（発色性）が、従来のものより向上させることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

本発明の第一は、下記式（1）で示されるベースと下記式（2）で示されるカップラーとの反応生成物であるアゾ顔料の製造の際に、式（3）で示される異種のベースと式（4）で示される異種のカップラーを添加する、アゾ顔料組成物の製造方法に関する。

【0013】

【化1】



【0014】

（式（1）中、 R^1 は、 $R^3-NH-C(=O)-$ 、 R^2 は、ハロゲン原子又は R^4O- を示す。 R^3 は水素原子又はフェニル基（ $-C_6H_5$ ）を示す。 R^4 は炭素数1～4のアルキル基を示す。）

【0015】

10

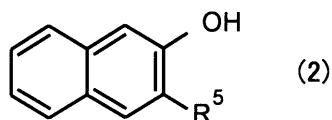
20

30

40

50

【化 2】

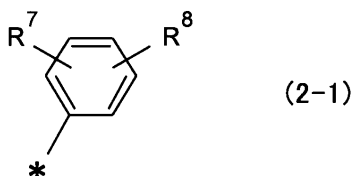


【0016】

(式(2)中、 R^5 は、水素原子又は $-CONH-R^6$ を示す。 R^6 は、下記式(2-1)を示す。)

【0017】

【化 3】

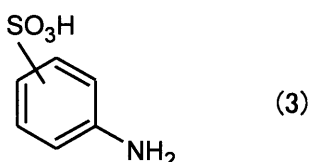


【0018】

(式(2-1)中、 R^7 は、 $R^9-NH-C(=O)-$ 又は CH_3O- 、 R^8 は、ハロゲン原子又は $R^{10}O-$ を示す。 R^9 は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^{10} は炭素数1~4のアルキル基を示す。*は結合手を示す。)

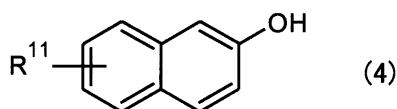
【0019】

【化 4】



【0020】

【化 5】



【0021】

(式(4)中、 R^{11} は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ を示す。)

【0022】

本発明の実施形態では、式(1)で示されるベース100重量部に対して、式(3)で示されるベースを0.5~4重量部、式(2)で示されるカップラー100重量部に対して、式(4)で示されるカップラーを2~10重量部添加してもよい。

【0023】

本発明の実施形態では、前記アゾ顔料の平均一次粒子径が25~70nmとなるように微細化処理を行ってもよい。また、この場合、微細化処理を顔料誘導体の存在下で行ってもよい。

【0024】

本発明の第二は、下記式(1)で示されるベースと下記式(2)で示されるカップラー

10

20

30

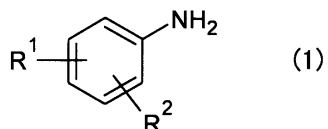
40

50

との反応生成物であるアゾ顔料を含むアゾ顔料組成物であって、式（１）、（３）で示されるベースと、式（２）、（４）で示されるカップラーの反応生成物を含み、式（１）と式（２）の反応生成物の含量（固形分基準）が８０～９５重量％であるアゾ顔料組成物に関する。

【００２５】

【化６】



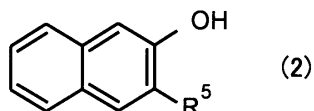
10

【００２６】

（式（１）中、 R^1 は、 $R^3-NH-C(=O)-$ 、 R^2 は、ハロゲン原子又は R^4O- を示す。 R^3 は水素原子又はフェニル基（ $-C_6H_5$ ）を示す。 R^4 は炭素数１～４のアルキル基を示す。）

【００２７】

【化７】



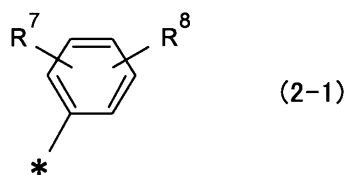
20

【００２８】

（式（２）中、 R^5 は、水素原子又は $-CONH-R^6$ を示す。 R^6 は、下記式（２－１）を示す。）

【００２９】

【化８】



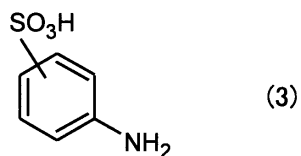
30

【００３０】

（式（２－１）中、 R^7 は、 $R^9-NH-C(=O)-$ 又は CH_3O- 、 R^8 は、ハロゲン原子又は $R^{10}O-$ を示す。 R^9 は水素原子又はフェニル基（ $-C_6H_5$ ）を示す。 R^{10} は炭素数１～４のアルキル基を示す。＊は結合手を示す。）

【００３１】

【化９】

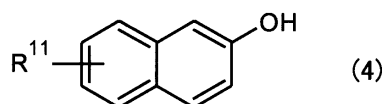


40

【００３２】

50

【化 10】



【0033】

(式(4)中、 R^{11} は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ を示す。)

10

【0034】

本発明では、式(1)に由来する成分と式(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))が $90.6/9.4 \sim 98.9/1.1$ であり、式(2)に由来する成分と式(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))が $82.4/17.6 \sim 96.5/3.5$ であってもよい。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、例えば、カラーフィルターが用いられる表示装置の分野においては、得られる顔料組成物を含む塗膜の輝度及びコントラストを、並びに、例えば、記録用インクジェットインクの分野においては、インクジェット方式の印刷物の印刷濃度(発色性)

20

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明の実施形態を説明する。

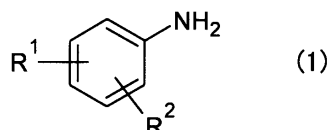
【0037】

本発明に係るアゾ顔料組成物の製造方法の実施形態では、下記式(1)で示されるベースと下記式(2)で示されるカップラーとの反応生成物であるアゾ顔料の製造の際に、式(3)で示される異種のベースと式(4)で示される異種のカップラーを添加する。尚、以下では、式(1)で示されるベースを主ベース、式(2)で示されるカップラーを主カップラーと称する場合がある。また、主ベースと主カップラーから得られるアゾ顔料を主アゾ顔料と称する場合がある。

30

【0038】

【化 11】



40

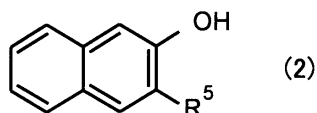
【0039】

(式(1)中、 R^1 は、 $R^3-NH-C(=O)-$ 、 R^2 は、ハロゲン原子又は R^4O- を示す。 R^3 は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^4 は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

【0040】

50

【化 1 2】

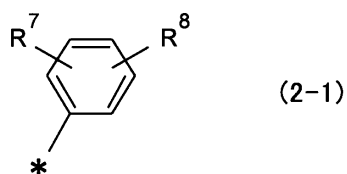


【0 0 4 1】

(式 (2) 中、 R^5 は、水素原子又は $-CONH-R^6$ を示す。 R^6 は、下記式 (2-1) を示す。)

【0 0 4 2】

【化 1 3】

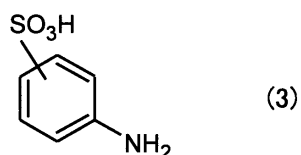


【0 0 4 3】

(式 (2-1) 中、 R^7 は、 $R^9-NH-C(=O)-$ 又は CH_3O- 、 R^8 は、ハロゲン原子又は $R^{10}O-$ を示す。 R^9 は水素原子又はフェニル基 ($-C_6H_5$) を示す。 R^{10} は炭素数 1~4 のアルキル基を示す。* は結合手を示す。)

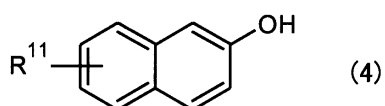
【0 0 4 4】

【化 1 4】



【0 0 4 5】

【化 1 5】



【0 0 4 6】

(式 (4) 中、 R^{11} は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ を示す。)

【0 0 4 7】

このように、特定のアゾ顔料を構成する主ベースと主カップラーとは異種のベースとカップラーをも添加することで、カラーフィルターの輝度やコントラスト或いはインクジェット方式の印刷物の印刷濃度（発色性）を向上させることが可能な理由は、異種のベースとカップラーの存在により生成する主アゾ顔料以外の反応生成物（以下、副生成物と称する場合がある。）の存在により、目的とするアゾ顔料（主アゾ顔料）の結晶化、結晶成長

10

20

30

40

50

が抑制されることに起因すると推測される。このように結晶化ないしは結晶成長が抑制されることで主アゾ顔料の凝集も抑制され、カラーフィルターの輝度やコントラスト或いはインクジェット方式の印刷物の印刷濃度（発色性）を向上させることができると推測される。

【0048】

主ベースは、前記式（1）で示すものを用いることができる。式（1）中、 R^1 及び R^2 の結合位置は特に限定はない。 R^1 は、 $NH_2-C(=O)-$ 又は $C_6H_5-NH-C(=O)-$ であればよい。 R^2 は、ハロゲン原子又は R^4O- であればよい。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等何れでもよい。 R^4 は、炭素数1～4のアルキル基であればよく、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であればよい。プロピル基及びブチル基は直鎖状でも分岐状でもよい。このようなベースとしては、例えば、3-アミノ-4-メトキシベンズアニライド、2-クロロ-5-メトシアニリン、3-クロロ-6-メトシアニリン等が挙げられる。

【0049】

主カップラーは、前記式（2）で示すものを用いることができる。式（2）中、 R^5 は、水素原子又は $-CONH-R^6$ であればよい。 R^6 は、前記式（2-1）で示す官能基であればよく、式（2-1）中 R^7 と R^8 の結合位置は特に限定はない。 R^7 は、 $NH_2-C(=O)-$ 又は $C_6H_5-NH-C(=O)-$ 又は CH_3O- であればよい。 R^8 は、ハロゲン原子又は $R^{10}O-$ であればよい。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等何れでもよい。 R^{10} は、炭素数1～4のアルキル基であればよく、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であればよい。プロピル基及びブチル基は直鎖状でも分岐状でもよい。このようなカップラーとしては、例えば、 $N-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキシアミド$ 、 β -ナフトール等が挙げられる。

【0050】

前述の主ベースに対する異種のベースは、式（3）で示されるものであればよい。式（3）中、スルホン酸基の結合位置は特に限定はない。このような異種ベースは、 p -アミノ安息香酸（スルファニル酸）、 o -アミノ安息香酸（アンスラニル酸：anthranilic acid）、 m -アミノ安息香酸が挙げられる。異種のベースは1種用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

【0051】

前述の主カップラーに対する異種のカップラーは、式（4）で示されるものであればよい。式（4）中、 R^{11} の結合位置は特に限定はない。 R^{11} は $-SO_3H$ 又は $-COOH$ であればよいが、 $-COOH$ が好ましい。このような異種のカップラーとしては、例えば、 β -ナフトール、 BON 酸、シェファー酸、 F 酸等が挙げられる。

【0052】

異種のベース及びカップラーは、主ベースと主カップラーとを用いてカップリング反応させる際に存在していればよい。例えば、（1）主ベース及び異種ベースを含む溶液をジアゾ化したジアゾ化液と、主カップラー及び異種カップラーを含むカップラー溶液とを混合し、カップリング反応させる、（2）主ベースのジアゾ化液と主カップラーを含むカップラー溶液とを混合しカップリング反応させる際に、異種ベースのジアゾ化液と異種カップラーのカップラー溶液とを主ベース及び主カップラーとは別に添加して、カップリング反応させる、等の方法を採用することができる。ベースのジアゾ化及びカップリング反応は公知の条件を採用して行うことができる。

【0053】

主ベースと異種ベースとの混合比は、主アゾ顔料を主要な着色剤として得るとともに、主アゾ顔料の特性を確保し、異種ベース及びカップラーに由来する生成物による所望のアゾ顔料の結晶化、結晶成長を効果的に抑制する観点から、主ベース100重量部に対して、異種ベースを0.5～4重量部となるように添加するのが好ましい。

【0054】

主カップラーと異種カップラーとの混合比は、同様の理由により、主カップラー 100 重量部に対して、異種カップラーを 2～20 重量部となるように添加するのが好ましい。

【0055】

カップリング反応させた後、ろ過、水洗を行って乾燥させることで、アゾ顔料組成物の乾燥物が得られる。この乾燥物をそのままアゾ顔料組成物として用いることも可能である。乾燥物を粉碎した粉碎物をアゾ顔料組成物として用いることも可能である。乾燥物や粉碎物を微細化処理した微細化物をアゾ顔料組成物として用いることも可能である。

【0056】

粉碎物は、ロールミル、ビーズミルなどの分散機により粉碎することで得ることができる。また、微細化物は、例えばソルトミリング法等により得ることができる。ソルトミリング法、特にソルベントソルトミリング法による微細化は、例えば、顔料組成物の乾燥物や粉碎物、水溶性無機塩及び水溶性溶剤を混合し、得られた混合物を、混練機等を用いて機械的に混練し、水溶性無機塩により顔料組成物を摩砕することにより行なわれる。このようなソルトミリングは、従来公知の条件を採用することができる。ソルトミリングを行った後、水洗し、水溶性無機塩、水溶性溶剤を除去し、微細化された顔料組成物が得られる。水洗は、水溶性無機塩及び水溶性溶剤が完全に除去されるまで行うのが好ましい。用途に応じて水を除去するため乾燥させてもよい。

【0057】

微細化処理を行う際に、アゾ顔料の結晶化や結晶成長をより効果的に抑制する観点から顔料誘導体や樹脂等の表面処理剤の存在下で微細化処理を行ってもよい。例えば前述のソルベントソルトミリング法の場合は、顔料組成物を混練機で摩砕する際に、表面処理剤を存在させればよい。表面処理剤の添加は、混練開始時に全量添加してもよいし、混練開始後に複数回に分けて添加してもよい。

【0058】

顔料誘導体は、有機顔料を基本骨格とし、側鎖に酸性基や芳香族基を置換基として導入した化合物である。母体骨格となる有機顔料は、具体的には、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料、ジオキサジン系顔料等が挙げられる。また、母体骨格としては、一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。このような顔料誘導体としては、例えば、特開平11-49974号公報、特開平11-189732号公報、特開平10-245501号公報、特開2006-265528号公報、特開平8-295810号公報、特開平11-199796号公報、特開2005-234478号公報、特開2003-240938号公報、特開2001-356210号公報、特開2007-186681号公報、特開2003-167112号公報、特開2013-199470号公報等に記載されているものを使用できる。

【0059】

顔料誘導体の添加量（不揮発分又は固形分）は、顔料組成物 100 重量部に対して 1～20 重量部が好ましい。

【0060】

表面処理剤としての樹脂は、例えば、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。表面処理剤としての樹脂の添加量は、顔料組成物 100 重量部に対して 3～30 重量部が好ましい。

【0061】

微細化された顔料組成物中のアゾ顔料の平均一次粒子径は、25～70 nmであるのが好ましい。このような平均一次粒子径は、例えば、透過型電子顕微鏡（商品名：JEM-1011、日本電子（株）製）による5万倍及び10万倍の画像から、任意の微細化顔料粒子50個を選択し、画像中に示された計測尺をもとに各微細化顔料粒子の最大粒径を測定し、算術平均として求めることができる。

10

20

30

40

50

【0062】

インクジェットインク用の場合は、分散性向上の観点、および、インクジェット記録方式の印刷機に備えられるインク吐出用ノズルからの吐出性の観点からは、顔料の二次粒子の平均粒子径が、好ましくは300nm以下、より好ましくは150nm以下である。インクジェットインク用に用いられる顔料組成物に含まれる顔料の二次粒子の平均粒子径とは、インクジェットインク用着色組成物又はインクジェットインクに含まれる粒子をレーザーゼータ電位計で測定した時に得られる測定値を意味するものとする。

【0063】

顔料誘導体は、微細化処理を行う際に存在させる以外に、微細化処理後に添加して混合しもよい。

【0064】

本発明に係るアゾ顔料組成物の実施形態は、上記式(1)で示されるベースと上記式(2)で示されるカップラーとの反応生成物であるアゾ顔料を含む。また、上記式(1)、(3)で示されるベースと、上記式(2)、(4)で示されるカップラーの反応生成物を含み、且つ、式(1)と式(2)の反応生成物の含量(固形分基準)が80~95重量%であるのが好ましい。このようなアゾ顔料組成物は、例えば、前述の製造方法により得られる。

【0065】

前述のような製造方法により得られるアゾ顔料組成物には、主ベースのジアゾ化物と主カップラーとのカップリング反応により生成する反応生成物である主アゾ顔料以外に、異種ベース及びカップラーが関与してカップリング反応により生成する副生成物等が含まれる。前述のように、この異種ベース及びカップラーが関与して生成する副生成物により、主アゾ顔料の結晶化、結晶成長が抑制されると考えられる。主アゾ顔料自体の機能を発揮させるとともに、副生成物による機能を有効に作用させ、カラーフィルターの輝度やコントラスト或いはインクジェット方式の印刷物の印字濃度(発色性)を向上させる観点から、主アゾ顔料の含量(固形分基準)の好ましい範囲は前述のとおりである。言い換えると、副生成物の含量(固形分基準)は、20~5重量%が好ましい。

【0066】

顔料誘導体を用いて微細化処理を行った場合及び微細化処理後に顔料誘導体を添加した場合は、アゾ顔料組成物には、顔料誘導体が含まれる。この場合は、主アゾ顔料の含量(固形分基準)は、64~94重量%が好ましい。

【0067】

アゾ顔料組成物に含まれる主アゾ顔料と副生成物の組成については、副生成物の機能を発揮させ、カラーフィルターの輝度及びコントラスト或いはインクジェット方式の印刷物の印字濃度(発色性)をより向上させる観点から、式(1)に由来する成分と式(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))が90.6/9.4~98.9/1.1であり、式(2)に由来する成分と式(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))が82.4/17.6~96.5/3.5であるのが好ましい。

【0068】

主アゾ顔料と副生成物の組成は出発原料の組成比から把握が可能であるが、得られたアゾ顔料組成物を用い、ガスクロマトグラフィ質量分析法(GC/MS)により測定することも可能である。

【0069】

本発明に係る製造方法及びアゾ顔料組成物の実施形態において含まれる主アゾ顔料を、カラーインデックス番号で例示すると、C.I.ピグメントレッド269等である。

【0070】

以上のようなアゾ顔料組成物は、塗料、オフセットインク、グラビアインク、カラートナー、記録用インクジェットインク、カラーフィルターの着色剤等の着色剤として用いることができる。輝度およびコントラストを従来よりも向上させることができるため、画像表示装置のカラーフィルター等の着色剤として特に好適である。また、近年、カラーフィ

10

20

30

40

50

ルターを用いた画像表示装置では、光源のバックライトとして冷陰極管、発光ダイオード、有機EL素子等各種の光源が採用されているが、着色力の強い顔料であるため、いずれの光源を用いても、色再現性が良好で、種々の色域で良好な輝度が得られる。また、印字濃度（発色性）を従来よりも向上させることができるため、記録用インクジェットインク等の着色剤としても好適である。

【0071】

以下では、先ず、カラーフィルター用途の着色剤として、前述のアゾ顔料組成物を用いる場合を例に、カラーフィルター用途の塗膜形成用着色組成物の概要を説明する。

【0072】

塗膜形成用着色組成物は、前述のアゾ顔料組成物、分散剤、分散助剤、溶剤、塗膜形成成分、他の添加剤を含む。これらのうち、分散助剤、溶剤、他の添加剤は、アゾ顔料組成物の成分に応じて、必要に応じて添加することができる。

【0073】

分散剤としては、例えば、樹脂型分散剤、界面活性剤型分散剤等が挙げられる。樹脂型顔料分散剤の具体例として、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、不飽和ポリアミド、燐酸エステル、ポリカルボン酸及びそのアミン塩・アンモニウム塩・アルキルアミン塩、ポリカルボン酸エステル、水酸基含有ポリカルボン酸エステル、ポリシロキサン、変性ポリアクリレート等の油性分散剤、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物が挙げられる。界面活性剤型顔料分散剤としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル等のアニオン活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン活性剤、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン活性剤等が挙げられる。分散剤は、1種又は2種以上含まれていてもよい。分散剤の含有量（固形分又は有効成分）は、分散安定性の観点から、アゾ顔料組成物100重量部に対して10～40重量部が好ましい。

【0074】

分散助剤としては、前述の顔料誘導体、分散樹脂等が挙げられる。顔料誘導体については、アゾ顔料組成物中に含まれる場合は不要である場合があるが、着色組成物中の粒子の分散安定性をより向上させる観点から、さらに添加してもよい。顔料誘導体の含有量（固形分又は有効成分）は、分散安定性の観点から、アゾ顔料組成物100重量部に対して2～15重量部が好ましい。アゾ顔料組成物に顔料誘導体が含まれる場合は合計量を基準とする。分散樹脂については、特に、塗膜形成成分が光重合性成分を含む場合に用いるのが好適である。このような分散樹脂としては、後述するアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。分散樹脂は、塗膜形成成分として用いるアルカリ可溶性樹脂と同種の樹脂種でもよいし、異種の樹脂種であってもよい。分散樹脂の含量は、顔料組成物及び顔料誘導体の合計100重量部に対し、好ましくは10～50重量部である。

【0075】

溶剤としては、例えば、芳香族系、ケトン系、エステル系、グリコールエーテル系、アルコール系、脂肪族系等の各種の有機溶剤が挙げられる。これらは、塗膜形成成分の種類などに応じて適宜選択することができる。溶剤の添加量は、取り扱い性の観点から、アゾ顔料組成物等を含む固形分濃度が10～30重量%となるように添加することができる。

【0076】

塗膜形成成分としては、例えば、熱可塑性ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレン・マレイン酸系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコーン樹脂、カルド樹脂等の重合体、光重合性成分等の重合性の成分等が挙げられる。重合体としては、アルカリ領域の溶液に溶解性を示すアルカリ可溶性樹脂が好ましい。重合体の着色組成物における含有量としては、着色組成物の全固形分中で、10～40重量%が好ましい。前述の分散樹脂を用いる場合は、合計量である。光重合性成分としては、光重合性化合物及び光重合開始剤を含む。このような光重合性化合物及び光重合

10

20

30

40

50

開始剤は、例えば、特開 2009-179789 号公報に記載のものを用いることができる。光重合性化合物の着色組成物中における含有量は、着色組成物中の全不揮発性成分に対して、5～70 重量%が好ましく、光重合開始剤の着色組成物中における含有量は、着色組成物の全不揮発成分に対して、0.1～10 質量%が好ましい。

【0077】

他の添加剤としては、他の顔料、染料、増感剤（増感色素）、連鎖移動剤、フッ素系有機化合物、熱重合開始剤、熱重合成分、充填剤、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、凝集防止剤、表面調整剤（レベリング剤）等が挙げられる。他の顔料や染料は、調色のために前述の主アゾ顔料と併用する顔料や染料である。

【0078】

塗膜形成用着色組成物は、前述の各成分をビーズミル、サンドミル、ディスパー等の公知の分散機に添加し、分散することで得ることができる。また、各成分の添加方法としては、全ての成分を混合して分散してもよいし、各成分のうち、いくつかの成分を混合して分散し、その後残りの成分を一度に、又は、複数回に分けて、添加して分散してもよい。例えば、アゾ顔料組成物、分散剤、溶剤、必要に応じて分散助剤を含む顔料分散体を調製し、これに塗膜形成成分、必要に応じて添加剤を添加して分散させて得ることができる。

【0079】

次に、記録用インクジェットインク用途の着色剤として、前述のアゾ顔料組成物を用いる場合を例に、インクジェットインク用着色組成物及びインクジェットインクの概要を説明する。

【0080】

インクジェットインク用着色組成物は、前述のアゾ顔料組成物、分散剤、分散助剤、溶剤、他の添加剤を含む。これらのうち、分散助剤、溶剤、他の添加剤は、アゾ顔料組成物の成分に応じて、必要に応じて添加することができる。

【0081】

分散剤としては、例えば、前述の塗膜形成用着色組成物の場合と同じものを用いることができる。また、例えば、国際公開第 2012/118078 号に記載のシクロヘキシルメタクリレート単位とアクリル酸単位を含む共重合体を含む樹脂型分散剤を用いることができる。分散剤の含有量（固形分又は有効成分）は、分散安定性の観点から、アゾ顔料組成物 100 重量部に対して 10～40 重量部が好ましい。

【0082】

分散助剤としては、例えば、前述の顔料誘導体が挙げられる。前述の塗膜形成用着色組成物の場合と同様に、アゾ顔料組成物中に顔料誘導体が含まれる場合は、必要に応じて添加することができる。顔料誘導体の含有量（固形分又は有効成分）は、分散安定性の観点から、アゾ顔料組成物 100 重量部に対して 2～14 重量部が好ましい。アゾ顔料組成物に顔料誘導体が含まれる場合は合計量を基準とする。

【0083】

溶剤としては、有機系溶剤、水性溶剤の何れを用いても良い。

【0084】

有機系溶剤としては、水性溶剤を除く有機系溶剤で、インクジェットインキに一般的に使用されるアルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、グリコールアセテート類、飽和炭水素類、不飽和炭化水素類、環状飽和炭化水素類、環状不飽和炭化水素類、芳香族炭化水素類等の有機溶剤が広く利用できる。

【0085】

水性溶剤としては、水及び／又は水溶性の有機溶剤が挙げられる。水としては、例えば、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水や超純水を用いることができる。水溶性の有機溶剤としては、インクジェットインク用として一般的に用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、水よりも蒸気圧の小さいもの、例えば、ジエチレングリコールなどの多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールエーテル類、ケトン類、エステル類、低級アルコキシアアルコール類、ア

10

20

30

40

50

ミン類、アミド類、複素環類、スルホキシド類、スルホン類などが挙げられる。また、カビやバクテリア等の発生を防ぐ目的で紫外線処理、過酸化水素水処理等により滅菌されたものを用いても良い。ここで、水溶性とは、水と混和するか、20℃において3.3g/100mL以上の水に対する溶解度を示すことを意味する。

【0086】

溶剤の含有量は、特に限定はないが、概ね、顔料組成物（固形分）100重量部に対して200～600重量部とするとよい。

【0087】

他の添加剤としては、他の顔料や染料、表面張力調整剤又は浸透剤（界面活性剤）、湿潤乾燥防止剤、防腐剤、殺菌剤、pH調整剤、防錆剤、保湿剤などが挙げられる。これらは、必要に応じて、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

【0088】

pH調整剤としては、所望のpHに制御できるものであれば特に限定はなく、公知のものを使用することができる。例えば、メチルアミン、エチルアミン等のような有機アミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のような低級アルカノールアミン類；水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のような無機塩基等が挙げられる。

【0089】

また、インクジェットインク用着色組成物は、後述する方法にて測定される粘度が、概ね2～50mPa・sであるのが好ましい。これにより、当該インクジェットインク用着色組成物を含むインクジェットインクの粘度も低く維持することが可能で、インクジェットインクのより安定したノズルからの吐出が可能となり、より良好な吐出性能を得ることが可能となる。

【0090】

また、インクジェットインク用着色組成物は、特に水性溶剤を用いる場合、pHが、概ね7～10であるのが好ましい。これにより、当該インクジェットインク用着色組成物の保存安定性がより良好となる。

【0091】

インクジェットインク用着色組成物の製造方法は特に限定はなく、例えば、前述のアゾ顔料組成物、分散剤、その他の任意成分を投入し、ディスパー／高速ディスパー等で分散する方法等が挙げられる。さらに、必要に応じて、ビーズミルやロールミル等で分散してもよい。そして、最終的に、得られたインクジェットインク用着色組成物に含まれ得る一定以上の大きさの粒子を除去するため、フィルターろ過や遠心分離を行う。また、フィルターろ過を行う際は、必要に応じて、インクジェットインク用着色組成物に含まれる粒子の粒子径を所定粒子径になるように調整するようにフィルターの孔径（メッシュの大きさ）を適宜選択してもよい。もっとも、フィルターろ過は、インクジェットインク用着色組成物の調製段階で行ってもよいが、インクジェットインクを調製する段階で行ってもよいし、インクジェットインク用着色組成物およびインクジェットインクの調製時のそれぞれの段階で行ってもよい。

【0092】

インクジェットインクは、例えば、前述のインクジェットインク用着色組成物に、インクジェットインクに含まれる成分として従来公知の、溶剤、界面活性剤、その他の添加剤を必要に応じて添加して得られるものが挙げられる。インクジェットインクに含まれる各成分の含有量は特に限定はないが、顔料組成物（固形分）の含有量は、概ね2～10重量%が好ましく、分散剤の含有量は、概ね1～10重量%が好ましく、溶剤の含有量は、概ね70～97重量%が好ましい。

【0093】

インクジェットインクの製造方法は特に限定はなく、例えば、インクジェットインク用着色組成物に、溶剤、界面活性剤、その他の添加剤を必要に応じて添加し、混合、攪拌することで得られる。混合、攪拌の方法は特に限定はなく、一般的なミキサーを用いても良

10

20

30

40

50

いし、顔料の分散性をより向上させるために、ビーズミルを用いてもよい。必要に応じて、インクに含まれ得る一定以上の大きさの粒子を除去するため、フィルター過などを行ってもよい。

【0094】

前述のインクジェットインクは、所定のアゾ顔料組成物を含むため、記録用インクとして用いた場合には、優れた印字濃度（発色性）を有する。印字濃度（発色性）は、例えば、後述する光学濃度（OD）の測定値を指標とすることができる。光学濃度（OD）は、1.1～1.3の場合に優れた印字濃度を有すると判断できる。

【実施例】

【0095】

以下、本発明の実施形態を実施例に基づきより詳細に説明する。

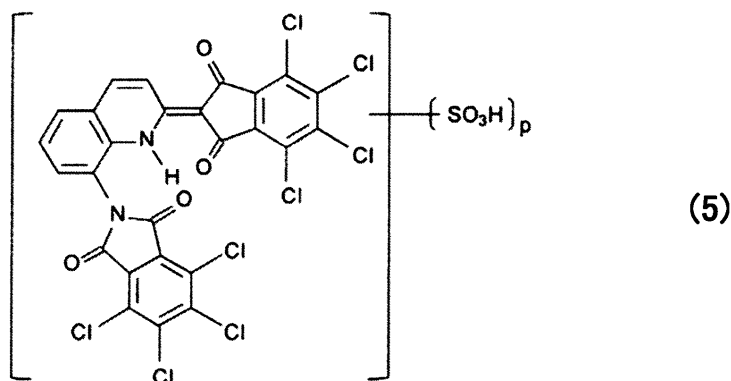
【0096】

（製造例1）顔料誘導体（I）の製造

C. I. Pigment Yellow 138（BASF社製、Paliotol Gelb K0961HD）20重量部と、98%硫酸、300重量部とを500mlセパラブルフラスコに入れ、120℃で5時間反応させてフタルイミドキノフタロン化合物のスルホン化物を得た。反応混合物を、攪拌しながら水3000部中に注ぎ、フタルイミドキノフタロン化合物のスルホン化物を析出させて、30分攪拌した後、濾過、水洗を3回繰り返した。得られたウェットケーキを1%希硫酸300重量部で洗浄後、濾過し水洗した。熱風乾燥機中で乾燥させ、54重量部の下記式（5）で示される顔料誘導体（I）を得た。得られた顔料誘導体（I）を、ヒューレットパッカード社製液体クロマトグラフィ質量分析機「LC/MS」（Electro Spray Ionization）により、質量分析を行った結果、 m/z 733 [M-H]⁻を検出した。顔料誘導体（I）の元素分析及び質量分析を行ったところ、 $p = 0.8$ であった。

【0097】

【化16】



【0098】

（実施例1）

3-アミノ-4-メトキシベンズアニライド50g（0.21モル）と異種ベースとしてスルファニル酸1.2g（0.0069モル）を水1000gに分散させ、氷を加えて0～5℃の温度条件に設定し、35%塩酸水溶液55g（0.53モル）を加えて30分間攪拌した。その後、30%亜硝酸ソーダ水溶液50g（0.22モル）を加えて60分間攪拌後、過剰の亜硝酸を消去するためのスルファミン酸1.2g（0.012モル）を加えた。更に、酢酸ソーダ40g（0.29モル）、90%酢酸58g（0.87モル）を添加して、ジアゾニウム塩溶液とした。これとは別に、N-（5-クロロ-2-メトキシフェニル）-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミド64g（0.1954モル）と異種カップラーとしてBON酸4.4g（0.0235モル）を水1000g、苛性ソーダ25g（0.63モル）と共に温度80℃以下で溶解させ、カップラー溶液と

した。この溶液を10℃以下の温度条件で上記ジアゾニウム塩溶液に添加し、カップリング反応を行い、90℃で加熱処理した。この反応混合物を濾過し、水洗を行った後、100℃で乾燥させた。その後、乾燥物を粉碎し、粉碎物を得た。3-アミノ-4-メトキシベンズアニライドのジアゾ化物とN-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドの反応生成物であるピグメントレッド269の含量は、89.1重量%であった。主ベース(1)と異種ベース(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))は、97.1/2.9、主カップラー(2)と異種カップラー(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))は、91.7/8.3であった。

【0099】

得られた粉碎物を以下のようにして微細化処理を行って微細化されたアゾ顔料組成物を得た。すなわち、粉碎物300g、表面処理剤45g(リボキシ(登録商標)SPC2000、昭和電工(株)、ビニルエステル樹脂)、摩砕剤として芒硝3000g、粘結剤としてエチレングリコール((株)日本触媒製)800gを、双腕型混練機(モリヤマ製、5LニーダーΣ型、以下、ニーダーという。)に仕込み、ニーダー中の混練物の温度が40℃になるように温度をコントロールして9時間混練した。混練が終了したら混練物を取り出し、予め脱イオン水を16L溜めておいた温調可能なタンク内に移し、攪拌装置で、回転数180rpmで30分攪拌し、35%塩酸でpHを2.3~2.5に調整した後、さらに1時間攪拌し、混練物を分散した。その分散液をヌッチェに移して濾過し、洗浄排水の電気伝導度が3μS/cm以下になるまで残渣を脱イオン水で洗浄した。水洗後の水分を含んだ残渣を取り出し、乾燥用棚(材質SUS304)に採って、乾燥機に移して95℃、20時間乾燥させた。乾燥物を粉碎機(協立理工(株)製、小型粉碎機、サンプルミルSK-M2)で粉碎し、微細化された粉体状のアゾ顔料組成物を得た。微細化されたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、50nmであった。

【0100】

(実施例2)

スルファニル酸の添加量を、0.7g(0.0040モル)とし、BON酸の添加量を、2.5g(0.013モル)とした以外は、実施例1と同様にして微細化された粉体状のアゾ顔料組成物を得た。ピグメントレッド269の含量は、93.6重量%であった。主ベース(1)と異種ベース(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))は、98.3/1.7、主カップラー(2)と異種カップラー(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))は、95.2/4.8であった。微細化されたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、55nmであった。

【0101】

(実施例3)

BON酸4.4g(0.0235モル)に替えて、シェファール酸ナトリウム5.8g(0.0235モル)を用いた以外は、実施例1と同様にして微細化された粉体状のアゾ顔料組成物を得た。ピグメントレッド269の含量は、88.1重量%であった。主ベース(1)と異種ベース(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))は、97.1/2.9、主カップラー(2)と異種カップラー(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))は、90.6/9.4であった。微細化されたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、65nmであった。

【0102】

(実施例4)

BON酸4.4g(0.0235モル)に替えて、F酸5.3g(0.0235モル)を用いた以外は、実施例1と同様にして微細化された粉体状のアゾ顔料組成物を得た。ピグメントレッド269の含量は、88.5重量%であった。主ベース(1)と異種ベース(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))は、97.1/2.9、主カップラー(2)と異種カップラー(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))は、91.1/8.9であった。微細化されたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、60nmであった。

【0103】

(比較例1)

スルファニル酸及びBON酸を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして乾燥物を得た後、微細化処理を行って、紛体状のアゾ顔料組成物を得た。得られたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、90nmであった。

【0104】

(比較例2)

BON酸を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして乾燥物を得た後、微細化処理を行って、紛体状のアゾ顔料組成物を得た。得られたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、100nmであった。

【0105】

(比較例3)

スルファニル酸を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして乾燥物を得た後、微細化処理を行って、紛体状のアゾ顔料組成物を得た。得られたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、120nmであった。

【0106】

(比較例4)

スルファニル酸1.2g(0.0069mol)に替えて、p-アミノ安息香酸0.95g(0.0069mol)を用いた以外は、実施例1と同様にして乾燥物を得た後、微細化処理を行って、紛体状のアゾ顔料組成物を得た。ピグメントレッド269の含量は、87.8重量%であった。主ベース(1)と異種ベース(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))は、97.3/2.7、主カップラー(2)と異種カップラー(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))は、91.7/8.3であった。得られたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、80nmであった。

【0107】

(比較例5)

BON酸4.4g(0.0235mol)に替えて、β-ナフトール3.4g(0.0235mol)を用いた以外は、実施例1と同様にして乾燥物を得た後、微細化処理を行って、紛体状のアゾ顔料組成物を得た。ピグメントレッド269の含量は、89.8重量%であった。主ベース(1)と異種ベース(3)に由来する成分の重量比((1)/(3))は、97.1/2.9、主カップラー(2)と異種カップラー(4)に由来する成分の重量比((2)/(4))は、92.4/7.6であった。得られたアゾ顔料組成物中の粒子の平均一次粒子径は、110nmであった。

【0108】

(試験例1)

<顔料分散体A1～9の調製>

実施例1～4、比較例1、2、5で得られたアゾ顔料組成物：22.5重量%、製造例1で得られた顔料誘導体(I)：2.5重量%(アゾ顔料組成物に対して11.1重量%) (以下、アゾ顔料組成物と顔料誘導体(I)を合わせて着色剤成分と称する場合がある。)、高分子系分散剤(ビッケミー・ジャパン社製、Disperbyk LPN-21715)：固形分量が着色剤成分に対して28重量%、高分子系分散剤(ビッケミー・ジャパン社製、Disperbyk 111)：固形分量が着色剤成分に対して2重量%、分散樹脂(綜研化学株式会社製、フォレット(登録商標)ZAH110、固形分35.0%、アルカリ可溶性)：固形分量が着色剤成分に対して20重量%、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PM)：10重量%、溶剤として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)：残部を、内容量550mlの攪拌機(一軸ミキサー)に投入し、10分間攪拌を行った。次に、平均粒径0.8mmのジルコニアビーズ(東レ株式会社製、Toray ceram 粉砕ボール)480gを添加して、40℃恒温槽中、30分間攪拌し分散処理を行った。その後、アゾ顔料組成物が20重量%となるようにPMAを添加し、10分間攪拌を行い、ろ過により、ジルコニアビーズを

10

20

30

40

50

除去した。次に、平均粒径0.1mmのジルコニアビーズ（東レ株式会社製、T o r a y c e r a m 粉砕ボール）を重量にして全体仕込み量の4倍量添加し、40℃恒温槽中50分間攪拌し分散処理を行った。その後、アゾ顔料組成物が15重量%となるようにPMAを添加し、10分間攪拌を行い、フィルター（PALL社製、PALL HD C I I M e m b r a n e F i l t e r）を用いたろ過により、ジルコニアビーズを除去し、顔料分散体A1～6、9を得た。

【0109】

比較例3、4で得られたアゾ顔料組成物を用いて同様に分散処理を行ったところ、ゲル化して所望の顔料分散体A7、8は得られなかった。したがって、下記の評価は行わなかった。

【0110】

<評価>

<<塗膜の形成>>

顔料分散体A1～6、9に、アゾ顔料組成物が12重量%、並びに、分散樹脂及び高分子系分散剤との合計量がアゾ顔料組成物に対して100重量%となるように塗膜形成成分（綜研化学株式会社製、フォレット（登録商標）Z A H 1 1 0、アクリル系ポリマー、固形分35.0%、アルカリ可溶性）とPMAを添加し、着色組成物A1～6、9を調製した。得られた着色組成物A1～6、9を、スピンコーター（ミカサ株式会社製、スピンコーターM S - 1 5 0 A）を用いて、厚さ1mm、100mm角のガラス板にそれぞれ塗布した。この際、各着色組成物A1～6、9について、色度xが異なる3つの塗膜が形成されるように塗布した3枚の塗布板を作製した。即ち、スピンコーターの回転数を変化させて厚みを変え、3枚のうちの1枚の色度xが必ず0.6850より小さい値となるように、他の1枚の色度xが必ず0.6850より大きい値となるようにした。得られた塗布板を、90℃で2.5分間予備乾燥（P r e b a k e）を行い、さらに、230℃で30分間乾燥（P o s t b a k e）を行った。

【0111】

<<色度y、輝度Y、コントラストの測定>>

P r e b a k e後及びP o s t b a k e後の各塗膜について、色度計（株式会社日立製作所製、U 3 3 1 0）を用いて、x y Y表色法による三刺激値を求めた。コントラスト比（C R比）に関しては、色彩輝度計（株式会社トプコンテクノハウス、B M - 5 A S）を用いて求めた。各塗膜につき前述のようにして用意した3枚の塗布板の測定値から近似直線（検量線）を求め、色度x（R x）が0.6850の時の色度y（R y）と輝度Y（R Y）の値を各塗膜の結果として採用した。着色組成物A1を用いて得られた塗膜A1を基準として、各塗膜A2～6、9のR Yの差 $\Delta R Y$ （ $R Y(A2 \sim 6, 9) - R Y(A1)$ ）、C R比（ $A2 \sim 6, 9 / A1$ ）を求めた。結果を表1に示す。

【0112】

【表1】

塗膜	Prebake					Postbake				
	RY*	ΔRY	Ry	CR	CR比(%)	RY*	ΔRY	Ry	CR	CR比(%)
A1	9.38	0	0.2944	297	100.0	8.81	0	0.2944	209	100.0
A2	9.23	-0.15	0.2905	269	90.6	8.64	-0.17	0.2915	365	174.6
A3	9.74	0.36	0.3036	505	170.0	9.42	0.61	0.3032	412	197.1
A4	9.74	0.36	0.3028	632	212.8	9.36	0.55	0.3021	424	202.9
A5	8.04	-1.34	0.2956	22	7.4	7.48	-1.33	0.2939	17	8.1
A6	9.33	-0.05	0.3011	176	59.3	8.75	-0.06	0.2996	101	48.3
A9	9.21	-0.17	0.2999	141	47.5	8.47	-0.34	0.2973	87	41.6

*:補正值

【0113】

(試験例 2)

<顔料分散体 B の調製>

色相 (R_x、R_y) を合わせて輝度とコントラストを評価するため、調色用の黄色顔料を含む顔料分散体 B を以下のようにして調製した。まず、調色用の黄色顔料として C. I. ピグメントイエロー 139 (BASF 社製、製品名 Irgaphor Yellow S 2150 CF) を用い、実施例 1 で得られたアゾ顔料組成物に替えて当該黄色顔料を用いた以外は、顔料分散体 A と同様にして、調色用黄色顔料分散体 (Y) を得た。次に、顔料分散体 A 1～6、9 (R) と調色用黄色顔料分散体 (Y) を表 2 の混合比 (R/Y、重量基準) となるように混合した顔料分散体 B (C. I. ピグメントイエロー 139 と着色剤成分の合計 15 重量%、固形分 22.50%) を調製した。

【0114】

<評価>

得られた顔料分散体 B 1～6、9 を用い、試験例 1 と同様にして、着色組成物 B 1～6、9 及び塗膜 B 1～6、9 を調製し、各塗膜について色度 y (R_y)、輝度 Y (R_Y)、コントラスト (C_R) を測定し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0115】

【表 2】

塗膜	混合比 R/Y	Prebake					Postbake				
		RY*	ΔRY	R _y	CR	CR比(%)	RY*	ΔRY	R _y	CR	CR比(%)
B1	75/25	11.83	0	0.3051	486	100.0	11.30	0	0.3051	368	100.0
B2	70/30	11.79	-0.04	0.3042	490	100.8	11.17	-0.13	0.3053	772	209.8
B3	95/5	11.96	0.13	0.3063	560	115.2	11.72	0.42	0.3059	509	138.3
B4	95/5	11.94	0.11	0.3054	691	142.2	11.69	0.39	0.3051	592	160.9
B5	75/25	10.67	-1.16	0.3051	36	7.4	10.46	-0.84	0.3046	33	9.0
B6	85/15	11.52	-0.31	0.3048	199	40.9	11.10	-0.2	0.3040	138	37.5
B9	85/15	11.60	-0.23	0.3064	195	40.1	11.27	-0.03	0.3057	162	44.0

*:補正值

【0116】

表 1、2 より、特定のベースとカップラーの反応生成物であるアゾ顔料の製造の際に、そのベース及びカップラーとは異種の特定のベースとカップラーを添加することで、従来の製法で得られるアゾ顔料及びアゾ顔料組成物より、コントラスト及び輝度に優れた塗膜を形成可能なアゾ顔料組成物を提供することができることが分かる。

【0117】

(製造例 2) 高分子型分散剤の製造

攪拌装置、冷却器、温度計、滴下ロートを備えた 1000ml のセパラブルフラスコ内に窒素置換した後、酢酸ブチル 200 重量部をセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら 100℃ に昇温した。次いで、滴下ロートに酢酸ブチル 200 重量部、シクロヘキシルメタクリレート (CHMA) 252 重量部、スチレン (St) 4 重量部、ブチルアクリレート (BA) 56 重量部、アクリル酸 (AA) 88 重量部及びアゾビスイソブチロニトリル 14 重量部を入れ、100℃ で 4 時間かけてセパラブルフラスコ中に滴下した。滴下終了後、1 時間保持し反応を完了した。反応の終点は、反応液中の未反応モノマーをガスクロマトグラフィにて測定して判断した。その後、減圧蒸留により酢酸ブチルを除去して、共重合体を得た。得られた共重合体は、モノマーを CHMA/BA/AA/St = 63/14/22/1 の重量比で含み、酸価が 160mg-KOH/g、重量平均分子量が 5300 であった。この共重合体を分散剤として用いた。

【0118】

(評価)

<平均粒子径の測定>

レーザーゼータ電位計（ELS-8000、大塚電子株式会社製）を用いて、実施例5で得られたインクジェットインクに含まれる粒子の平均粒子径を測定した。

【0119】

<粘度の測定>

東機産業株式会社製、TV-22形粘度計を用い、25℃にて実施例5で得られたインクジェットインクの粘度を測定した。

【0120】

<pH測定>

株式会社堀場製作所製、pHメータF-54を用いて25℃にて実施例5で得られたインクジェットインクのpHを測定した。

【0121】

<印字濃度の評価>

実施例5で得られたインクジェットインクを用い、インクジェットプリンターで普通紙（セイコーエプソン株式会社製、両面上質普通紙）にベタ印字し、その印字濃度（光学濃度：OD）を測定し、発色性の指標とした。光学濃度（OD）は、グレッタグマクベス社製GRETAG（登録商標）RD-19を使用し、ODを5点につき測定し、それらを平均した値を採用した。

【0122】

（実施例5）

実施例1で作成した微細化されたアゾ顔料組成物15重量部、製造例2で得られた分散剤4.50重量部（固形分）、pH調整剤として30%水酸化ナトリウム水溶液0.45重量部、pH調整剤としてトリエタノールアミン1.35重量部、防腐防カビ剤としてバイオキラーLS（ケイ・アイ化成株式会社製）0.2重量部、消泡剤としてBYK024（ビックケミー・ジャパン社製）0.05重量部を混合し、顔料分が20重量%となるようイオン交換水を追加して、高速ディスパーで1時間攪拌し、顔料分散スラリーを得た。当該顔料分散スラリーを直径0.65mmのジルコニアビーズを充填した円筒容器に投入し、アジテータにて回転数2000rpmで1.5時間分散処理を行い、顔料分散体を得た。得られた顔料分散体を孔径5μmのフィルター（株式会社エフテック製）にて濾過してインクジェットインク用着色組成物を得た。得られたインクジェットインク用着色組成物に、顔料濃度15重量%になるようにイオン交換水を添加し、水性のインクジェットインクを調製した。得られたインクジェットインクを用いて前述の評価を行った。その結果、平均粒子径：159nm、粘度：8.2mPa・s、pH：9.9、OD：1.17であり、インクジェットインクとして良好な結果であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

式会社内
(72)発明者 川井 康裕
兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内
(72)発明者 山地 健太
兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内
(72)発明者 船越 弘志
兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内
審査官 水野 明梨
(56)参考文献 特開 2010-195906 (JP, A)
特開 2000-248191 (JP, A)
特開 2016-108450 (JP, A)
特開 2018-172449 (JP, A)
特開 2010-047748 (JP, A)
国際公開第 99/061534 (WO, A1)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09B 67/20
C09B 29/20
C09B 29/15
C09B 67/04
Caplus/REGISTRY (STN)