(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
2018年9月7日(07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/159372 A1

(51) 国際特許分類:
C09B 25/00 (2006.01)　*G02B 5/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/005875

(22) 国際出願日：　2018年2月20日(20.02.2018)

(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 2017-038267　2017年3月1日(01.03.2017)　JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

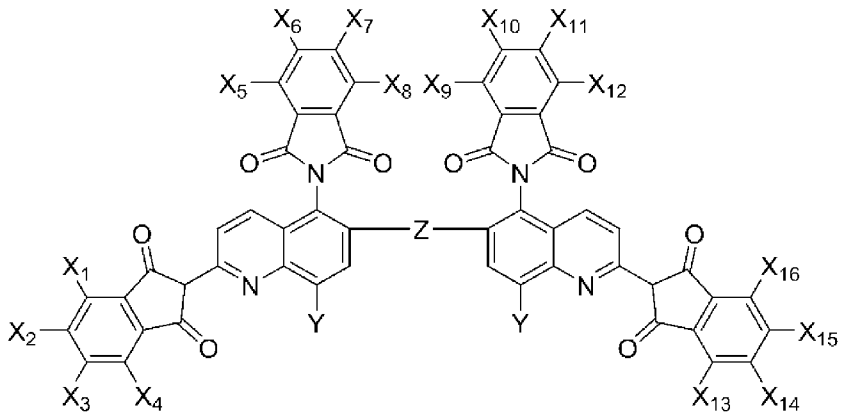
(72) 発明者: 重廣　龍矢 (**SHIGEHIRO Tatsuya**); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 近藤 仁(**KONDO Hitoshi**); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 安井 健悟(**YASUI Kengo**); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(**OGAWA Shinji**); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (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,

(54) **Title:** QUINOPHTHALONE COMPOUND

(54) 発明の名称： キノフタロン化合物



(1)

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a novel yellow pigment having excellent brightness and tinctorial strength. The problem is solved by providing a quinophthalone compound represented by formula (1) (in formula (1), X_1-X_{16} are, each independently, a hydrogen atom or a halogen atom, Y is a hydrogen atom or a halogen atom, and Z is a lower alkylene group). Also provided are: a colorant containing the quinophthalone compound represented by formula (1); and a coloring composition containing the colorant.

(57) 要約：本発明が解決しようとする課題は、優れた輝度と着色力を兼備する新規黄色顔料を提供することにある。下記式（１）：（式（１）中、X_1～X_{16}は各々独立に水素原子又はハロゲン原子であり、Ｙは水素原子又はハロゲン原子であり、Ｚは低級アルキレン基である）で表されるキノフタロン化合物を提供することにより、上記課題を解決する。さらに、式（１）で表されるキノフタロン化合物を含有する着色剤、及び当該着色剤を含有する着色組成物を提供する。

WO 2018/159372 A1

［続葉有］

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： キノフタロン化合物

技術分野

[0001]　本発明は、新規キノフタロン化合物に関する。

背景技術

[0002]　特許文献１及び２には、一定の構造を有するビスキノフタロン化合物が開示されている。また、特許文献３には、一定の構造を有するキノフタロン化合物が開示されている。しかしながら、特許文献１、２及び３には、下記式（１）で表される本発明の化合物は開示されていない。

[0003] 特許文献1：特公昭４８－３２７６５号公報

特許文献2：国際公開２０１３／０９８８３６号パンフレット

特許文献3：特開昭５３－２２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　現在、着色組成物は様々な分野に用いられており、具体的な用途としては印刷インキ、塗料、樹脂用着色剤、繊維用着色剤、情報記録用色材（カラーフィルタ、トナー、インクジェットなどに用いる色材）などが挙げられる。着色組成物に用いられる色素は主に顔料と染料に大別され、それらに求められる性能としては、色特性（着色力、鮮明性）、耐性（耐候性、耐光性、耐熱性、耐溶剤性）などがある。通常、分子状態で発色する染料とは異なり、顔料は粒子状態（一次粒子の凝集体）からの発色となる。そのため、顔料は染料に比べ、一般的に耐性においては優位であるものの、着色力や鮮明性では劣っているものが多い。このような背景から高着色力・高彩度な顔料が求められている。その中でも、着色力の点において優勢とされている有機顔料にとりわけ注目が集まっている。

[0005]　それら有機顔料において、黄色顔料はカラーインデックスの登録数が赤色顔料に次いで多いなど、これまで多くの新規顔料が積極的に開発されてきた

。実際に用いられている黄色有機顔料として、例えば、印刷インキ用途ではＣ．Ｉ．ピグメント　イエロー３、同１２、同７４等が、塗料用途では同７４、同８３、同１０９、同１１０等が、カラーフィルタ用途では、同１２９、同１３８、同１５０、同１８５等が使用されている。しかし、それらの基本構造は主にアゾ、アゾメチン、イソインドリン、イソインドリノンなどである。よって、黄色有機顔料における構造バリエーションは要求される様々な用途に対応するのに未だ十分ではない。

[0006] 特に、液晶ディスプレイ用カラーフィルタ、あるいは、それらカラーフィルタに用いられる顔料には、従来の汎用用途とは異なる特性が求められている。具体的には、バックライトの消費電力を低減できる「高輝度」、さらに、カラーフィルタの薄膜化及び高色再現を可能とする「高着色力」等の要求がある。しかしながら、現行のカラーフィルタ用黄色顔料では、これら全ての要求に応える顔料が無いのが現状である。

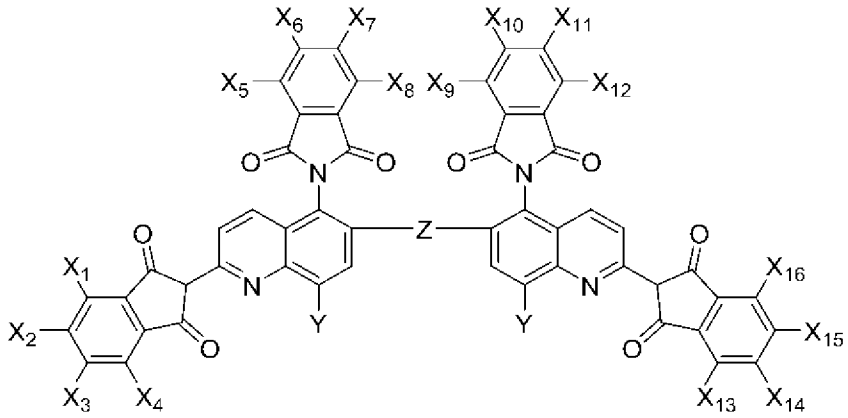
ここで、カラーフィルタは、赤色画素部（Ｒ）、緑色画素部（Ｇ）及び青色画素部（Ｂ）からなり、黄色顔料は、緑色画素部の調色用として用いられる場合が多い。黄色顔料の中で、最も使用量が多いのはＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８であるが、この同１３８は着色力に乏しく、高色再現性が求められる色規格では実用性がない。よって、高色再現性の色規格においては、Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー１５０が現行の黄色顔料として用いられているが、同１５０も輝度・着色力ともに十分であるとはいえない。そこで、優れた輝度と着色力を兼備する新規黄色顔料の創出が希求されている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、キノフタロン骨格を二量化することで、より選択的な吸収・透過を示すことを見出した。さらに、二量化手法にも検討を重ね、単純に直接結合を採用するのではなく、低級アルキレン鎖をスペーサーとして用い、共役を切断することで、過剰な赤味化を抑制できることを見出した。加えて、ポリハロゲン化およびイミド構造を導入することで分散性を向上させた。

本発明者らは、このような検討結果に基づき下記式（１）で表される化合物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。即ち本発明は、下記式（１）：

[0008] [化1]



(1)

（式（１）中、X_1～X_{16}は各々独立に水素原子又はハロゲン原子であり、Ｙは水素原子又はハロゲン原子であり、Ｚは低級アルキレン基である）で表されるキノフタロン化合物（以下、「本発明化合物」と表記する場合がある）に関する。

発明の効果

[0009] 本発明化合物は、優れた輝度と着色力を有する。特に、カラーフィルタ用途における高色再現用色規格において、本発明化合物は、現行の黄色顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー１５０）より良好な輝度を有し、かつ、これを超える優れた着色力を有する。

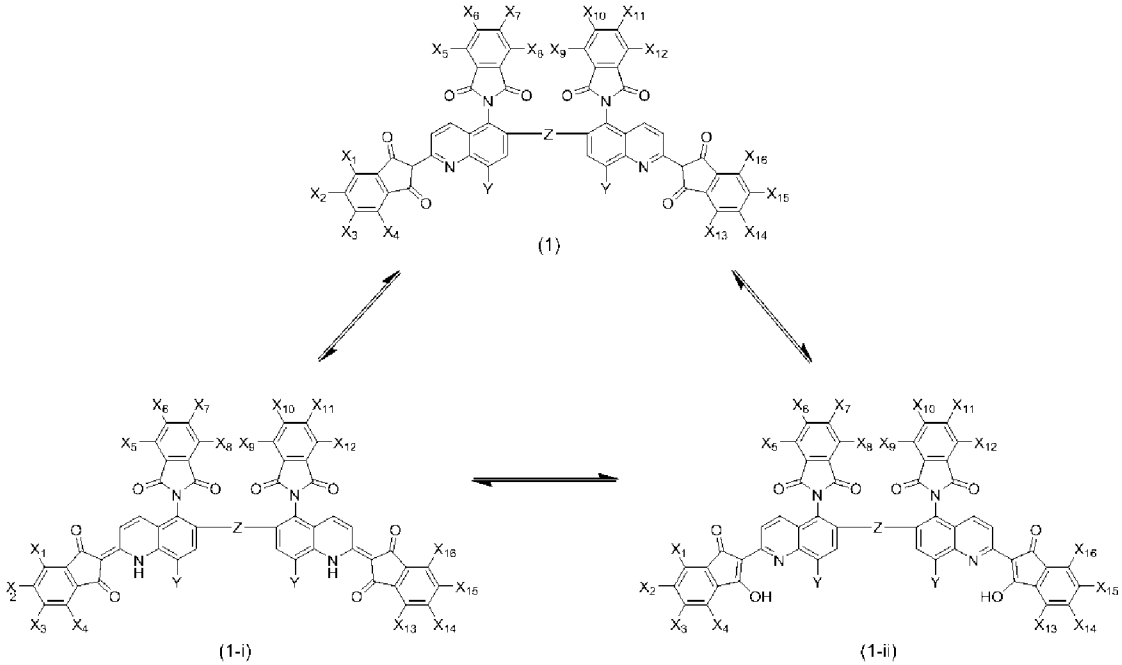
発明を実施するための形態

[0010] 上記式（１）中のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素の各原子が挙げられ、なかでも、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0011] 上記式（１）中の低級アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレンなどのＣ１～３のものなどが挙げられ、なかでも、メチレンである場合がより好ましい。

[0012] なお、上記式（１）で表されるキノフタロン化合物は、下記一般式（１－ｉ）及び一般式（１－ｉｉ）等の構造の互変異性体が存在するが、これらについても本発明に包含されるものである。

[0013] [化2]

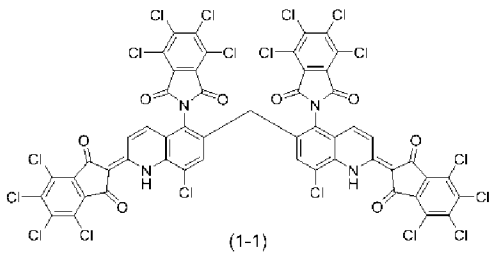


[0014] 式（１－ｉ）及び式（１－ｉｉ）中、X_1～X_{16}、Ｙ及びＺは上述の通りである。

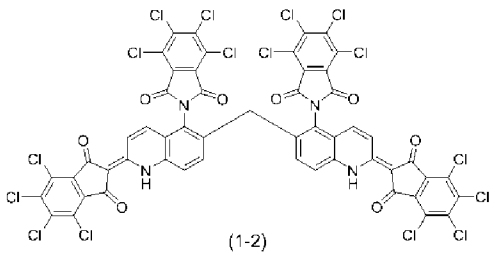
[0015] 本発明のキノフタロン化合物の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0016]

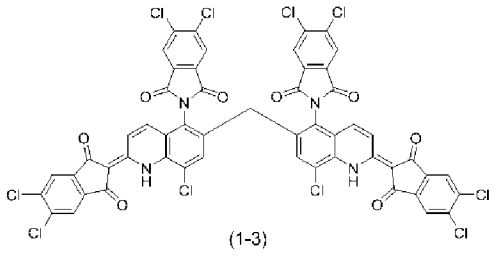
[化3]



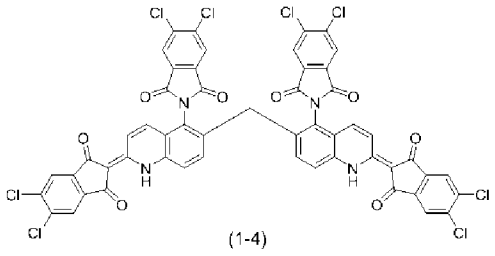
(1-1)



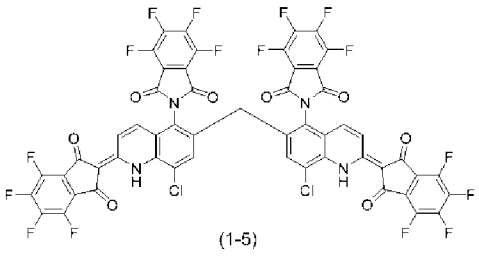
(1-2)



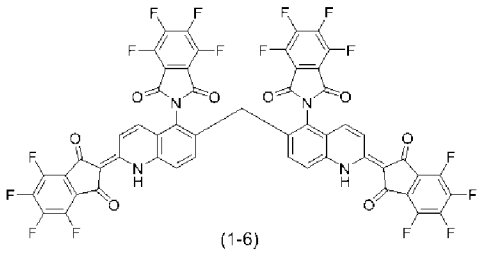
(1-3)



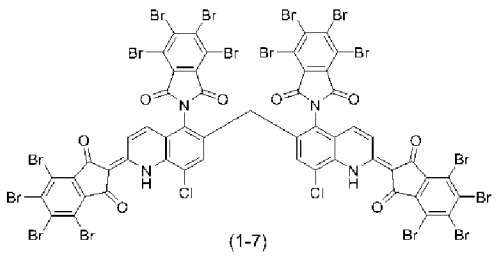
(1-4)



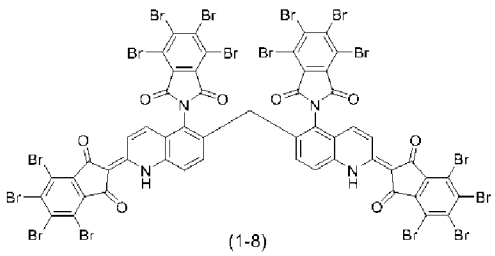
(1-5)



(1-6)



(1-7)



(1-8)

[0017] このような本発明化合物の製造方法は、特に制限されるものではなく従来公知の方法を適宜利用して製造することができる。以下、本発明化合物の製造方法の一態様を記載する。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

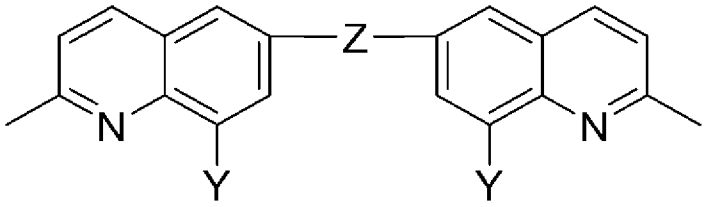
[0018] 本発明化合物は、例えば以下の工程Ｉ、工程ＩＩ、工程ＩＩＩ及び工程ＩＶを含む方法により得ることができる。

＜工程Ｉ＞

まず、Ｊ．Ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｉｃ，Ｃｈｅｍ，３０，１７（１９９３）に記載の方法などにより、ビスハロアニリンを１当量に対し、クロトンア

ルデヒドを２～３当量加え、酸化剤存在下、強酸中において反応させ、後記する式（２）の化合物を合成する。

[0019] [化4]



(2)

[0020] 式（２）中、Ｙ及びＺは上述の通りである。

[0021] ここで、強酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。

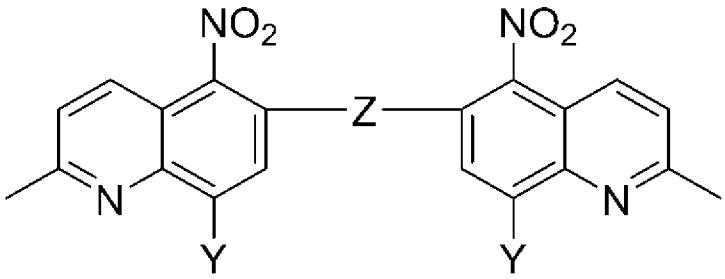
酸化剤としては、ヨウ化ナトリウム、ｐ－クロラニル、ニトロベンゼンなどが挙げられる。

工程Ｉに関し、反応温度は、８０℃～１００℃、好ましくは９０℃～１００℃で行うことができ、反応時間は、１時間～６時間、好ましくは３時間～６時間で行うことができる。

[0022] ＜工程ＩＩ＞

さらに、得られた式（２）の化合物と発煙硝酸を濃硫酸存在下において反応させることで、式（３）の化合物を得ることができる。

[0023] [化5]



(3)

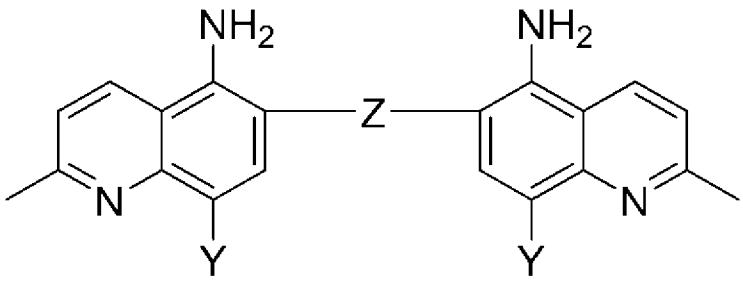
[0024] 式（３）中、Ｙ及びＺは上述の通りである。

[0025] 工程ＩＩに関し、反応温度は、４０℃～７０℃、好ましくは４０℃～５０℃で行うことができ、反応時間は、１時間～３時間、好ましくは１時間～２時間で行うことができる。

[0026] ＜工程ＩＩＩ＞

さらに、得られた式（３）の化合物を１当量に対し、還元鉄を６～８当量加え、反応させることで、式（４）の化合物を得ることができる。

[0027] [化6]



(4)

[0028] 式（４）中、Ｙ及びＺは上述の通りである。

[0029] 工程ＩＩＩに関し、反応温度は、６０℃～８０℃、好ましくは７０℃～８０℃で行うことができ、反応時間は、１時間～３時間、好ましくは２時間～３時間で行うことができる。

[0030] ＜工程ＩＶ＞

さらに、特開２０１３－６１６２２号公報に記載の方法などにより、得られた式（４）の化合物１当量に対し、無水フタル酸あるいはテトラハロフタル酸無水物４～６当量を酸触媒存在下において反応させることで、式（１）の化合物を得ることができる。

ここで、酸触媒としては、安息香酸、塩化亜鉛などが挙げられる。

工程ＩＶに関し、反応温度は、１８０℃～２５０℃、好ましくは２１０℃～２５０℃で行うことができ、反応時間は、１時間～８時間、好ましくは３

時間～８時間で行うことができる。

[0031] 本発明化合物は、単独で用いてもよいし、２種類以上の化合物を適宜選択し併用してもよい。

[0032] 本発明化合物は、多様な用途に適用可能と考えられる。例えば、印刷インキ、塗料、着色プラスチック、トナー、インクジェット用インキ、ディスプレイ用遮光性部材、種子着色などの広範囲な用途の着色剤として用いることができる。

[0033] 本発明化合物は、有機顔料としての性質を示すものであり、ソルトミリング処理などにより、顔料粒子の微細化を施すことで、より好適に使用できる場合がある。このような処理は、公知慣用の方法で行えばよい。

[0034] 本発明化合物は、本発明化合物以外の有機顔料、有機染料、有機顔料誘導体などの色材を、調色などの目的で併用してもよい。これらは、上述のような用途にあわせて適宜選択されるべきものであり、用途によっては、本発明化合物を単独で用いてもよいし、２種以上を適宜併用してもよい。

[0035] 併用可能な色材としては、公知の顔料、染料等いずれのものでも構わない。

用途によって、アゾ系、ジスアゾ系、アゾメチン系、アントラキノン系、キノフタロン系、キナクリドン系、ジケトピロロピロール系、ジオキサジン系、ベンズイミダゾロン系、フタロシアニン系、イソインドリン系、イソインドリノン系、ペリレン系顔料、及びキサンテン系、アゾ系、ジスアゾ、アンラキノン系、キノフタロン系、トリアリールメタン系、メチン系、フタロシアニン系、ローダミン系染料などが挙げられる。

[0036] 本発明化合物と併用可能な黄色顔料としては、インキ用途ではＣ．Ｉ．ピグメント　イエロー３、同１２、同７４等が、塗料用途では同７４、同８３、同１０９、同１１０等が、カラーフィルタ用途では、同８３、同１２９、同１３８、同１３９、同１５０、同１８５、同２３１などを例示することができる。

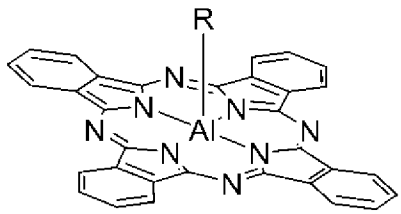
[0037] 特にカラーフィルタ用途における緑色画素部形成用として本発明化合物を

使用する場合には、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメント・グリーン１、同２、同４、同７、同８、同１０、同１３、同１４、同１５、同１７、同１８、同１９、同２６、同３６、同４５、同４８、同５０、同５１、同５４、同５５、同５８、同５９、同６２、同６３のような緑色顔料などと併用することができるが、これらに限定されない。カラーフィルタ用途における緑色画素部形成用として本発明化合物を使用する場合、緑色顔料と、本発明の黄色顔料との併用割合は、例えば、緑色顔料１００質量部当たり、黄色顔料が１０～１５０質量部である。

[0038] また、緑色画素部形成用として本発明化合物を使用する場合には、本発明化合物と青色顔料を併用することもできる。青色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、同１５：１、同１５：２、同１５：３、同１５：４、同１５：６、アルミニウムフタロシアニン誘導体などが挙げられる。

ここで、上記のアルミニウムフタロシアニン誘導体とは、例えば、下記一般式（５－１）で表される化合物等が挙げられる。

[0039] [化7]

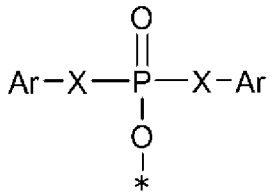


(5-1)

[0040] （式（５－１）中、Ｒはハロゲン原子、ヒドロキシ基、又は下記一般式（５－２）で表される基である。）

[0041]

[化8]



(5-2)

[0042] （式（５－２）中、Ｘは直接結合又は酸素原子である。Ａｒはフェニル基又はナフチル基である。式中、アスタリスクは結合部位を示す。）

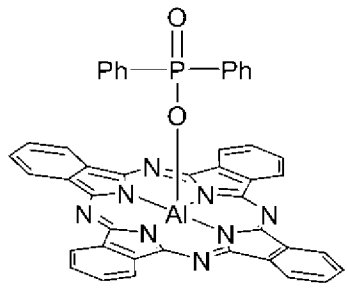
[0043] 上記した式（５－１）中のＲにおける前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。中でも、Ｒにおける前記ハロゲン原子としては、塩素原子、又は臭素原子であることが好ましい。

[0044] 式（５－１）中、Ｒは、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、又は上記一般式（５－２）で表される基であることが好ましい。

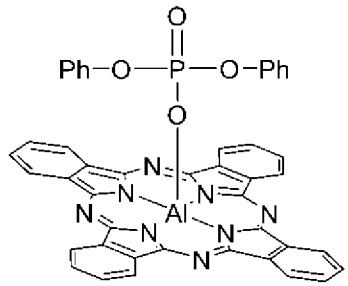
[0045] 式（５－２）中、Ｘは酸素原子であることが好ましい。

[0046] 式（５－１）の中でも好ましいものとしては、例えば、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、ブロモアルミニウムフタロシアニン、下記式（５－１－１）で表される化合物、下記式（５－１－２）で表される化合物、下記式（５－１－３）で表される化合物などが挙げられる。

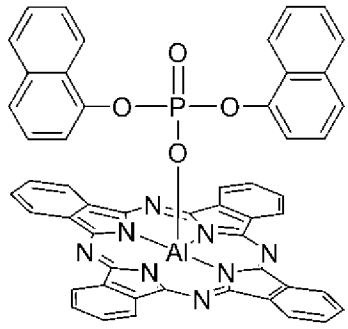
[0047] [化9]



(5-1-1)



(5-1-2)



(5-1-3)

[0048] さらに、本発明化合物は、カラーフィルタ用途における赤色画素部形成用として、赤色顔料と併用することもできる。赤色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、同２５４などが挙げられる。

[0049] 本発明をカラーフィルタの緑色画素部のパターンの形成に用いる際には、公知の方法を採用することができる。典型的には、本発明の化合物と、感光性樹脂とを必須成分として含むカラーフィルタ用感光性組成物を得ることができる。

[0050] カラーフィルタの製造方法としては、例えば、本発明化合物を感光性樹脂からなる分散媒に分散させた後、スピンコート法、ロールコート法、インクジェット法等でガラス等の透明基板上に塗布し、ついでこの塗布膜に対して、フォトマスクを介して紫外線によるパターン露光を行った後、未露光部分を溶剤等で洗浄して緑色パターンを得る、フォトリソグラフィーと呼ばれる方法が挙げられる。本発明をカラーフィルタの赤色画素部のパターンの形成

に用いる場合も同様である。

[0051] その他、電着法、転写法、ミセル電解法、ＰＶＥＤ（Ｐｈｏｔｏｖｏｌｔａｉｃ Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法の方法で画素部のパターンを形成して、カラーフィルタを製造してもよい。

[0052] カラーフィルタ用感光性組成物を調製するには、例えば、顔料と、感光性樹脂と、光重合開始剤と、前記樹脂を溶解する有機溶剤とを必須成分として混合する。その製造方法としては、顔料と有機溶剤と必要に応じて分散剤を用いて分散液を調製してから、そこに感光性樹脂等を加えて調製する方法が一般的である。

[0053] ここでの顔料として、緑色画素部を得る場合には、本発明化合物を顔料化したものと、上記した緑色顔料や青色顔料を用いることができる。同様に、赤色画素部を得る場合には、本発明化合物を顔料化したものと、上記した赤色顔料を用いることができる。

[0054] 必要に応じて用いる分散剤としては、例えばビックケミー社のＤＩＳＰＥＲＢＹＫ（登録商標名）１３０、同１６１、同１６２、同１６３、同１７０、同ＬＰＮ－６９１９、同ＬＰＮ－２１１１６、ＢＡＳＦ社のエフカ４６、エフカ４７、エフカ４３００等が挙げられる。また、レベンリグ剤、カップリング剤、カチオン系の界面活性剤なども併せて使用可能である。

[0055] 有機溶剤としては、例えばトルエンやキシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピ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等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、γ－ブチロラクタム、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、アニリン、ピリジ

ン等の窒素化合物系溶剤、γ－ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの４８：５２の混合物のようなカルバミン酸エステル等がある。有機溶剤としては、特にプロピオネート系、アルコール系、エーテル系、ケトン系、窒素化合物系、ラクトン系等の極性溶媒で水可溶のものが適している。

[0056] 本発明のカラーフィルタ用顔料組成物１００質量部当たり、３００～１０００質量部の有機溶剤と、必要に応じて１００質量部以下の分散剤及び／又は２０質量部以下のキノフタロン誘導体とを、均一となる様に攪拌分散して分散液を得ることができる。次いでこの分散液に、分散液１００質量部当たり、３～２０質量部の感光性樹脂、感光性樹脂１質量部当たり０．０５～３質量部の光重合開始剤と、必要に応じてさらに有機溶剤を添加し、均一となる様に攪拌分散してカラーフィルタ画素部用感光性組成物を得ることができる。

[0057] 上記のカラーフィルタ用顔料組成物とは、緑色画素用途の場合、本発明のキノフタロン顔料組成物１０質量部当たり、緑色画素用途の場合、緑色顔料２００質量部以下または／及び青色顔料２００質量部以下を適宜設定し混合したもの、また、赤色画素用途の場合、赤色顔料２００質量部以下を混合したものである。なお、他の黄色顔料を必要に応じ、混合しても良い。

[0058] この際に使用可能な感光性樹脂としては、例えばウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド酸系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂、スチレン無水マレイン酸系樹脂等の熱可塑性樹脂や、例えば１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ビス（アクリロキシエトキシ）ビスフェノールＡ、３－メチルペンタンジオールジアクリレート等のような２官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等のような多官能

モノマー等の光重合性モノマーが挙げられる。

[0059] 光重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタノール、ベンゾイルパーオキサイド、２－クロロチオキサントン、１，３－ビス（４’－アジドベンザル）－２－プロパン、１，３－ビス（４’－アジドベンザル）－２－プロパン－２’－スルホン酸、４，４’－ジアジドスチルベン－２，２’－ジスルホン酸等がある。

[0060] こうして調製されたカラーフィルタ画素部用感光性組成物は、フォトマスクを介して紫外線によるパターン露光を行った後、未露光部分を有機溶剤やアルカリ水等で洗浄することによりカラーフィルタを作製することができる。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において特に断りがない場合は、「部」及び「％」は質量基準である。

[0062] ［合成例］

合成例１

フラスコ中に４，４’－メチレンビス（２－クロロアニリン）３０．４ｇ（１１４ｍｍｏｌ）、ｐ－クロラニル５６．１ｇ（２２８ｍｍｏｌ）、濃塩酸２９．５ｍＬ、ｎ－ブタノール１４７ｍＬを添加して９５℃で３０分間攪拌した。この混合物に、クロトンアルデヒド１９．２ｇ（２７４ｍｍｏｌ）を滴下して、さらに１時間攪拌した。温度を８０℃に下げ、塩化亜鉛１５．５ｇ（１１４ｍｍｏｌ）を少量ずつ加えた後、ＴＨＦ１００ｍＬを添加して８０℃を保ったまま１時間攪拌した。室温まで放冷した後、氷浴につけ、減圧ろ過にて黒色粉末を回収した。得られた黒色粉末をエタノール５００ｍＬで洗浄し、再び減圧ろ過にて黒色粉末を回収した。さらに、得られた黒色粉末をフラスコに移し、エタノール２００ｍＬと１０％水酸化ナトリウム水溶液４００ｍＬを加え、８０℃で１時間攪拌した。減圧ろ過にて粉末を回収し、中間体（Ａ）３５．６ｇ（９６．９ｍｍｏｌ）を得た。（収率：８５％）

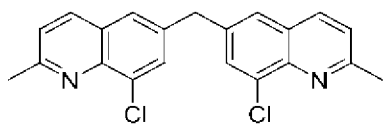
[0063] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δppm: 2.81 (s, 6H), 4.24 (s, 2H), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δppm: 25.8, 41.1, 123.2, 126.2, 127.8, 130.9, 133.1, 136.3, 137.6, 143.1, 160.0

FT-IR cm^{-1}: 3435, 3054, 3030, 2915, 1603, 1487, 1206

FD-MS: 366 M+

[0064] [化10]



(A)

[0065] 合成例２

フラスコ中に合成例１で得た中間体（Ａ）４．１５ｇ（１１．３ｍｍｏｌ）と濃硫酸７．５５ｍＬを加え、４５℃で２０分間攪拌した。その後、発煙硝酸１．６２ｍＬを滴下し、温度を保持し１時間攪拌を続けた。放冷後、氷水２５０ｍＬを系中にゆっくりと注いだ。さらに、１０ｗｔ％水酸化ナトリウム水溶液を用いて、ｐＨを８－９に調整した。析出した粉末を減圧ろ過で回収し、蒸留水２００ｍＬ、エタノール１００ｍＬで洗浄することで、黄橙色粉末である中間体（Ｂ）５．１３ｇ（１１．２ｍｍｏｌ）を得た。（収率：９９％）

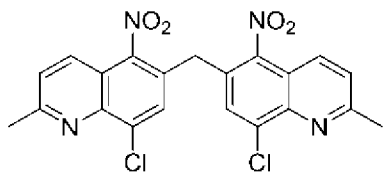
[0066] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δppm: 2.86 (s, 6H), 4.27 (s, 2H), 7.56 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δppm: 25.7, 32.4, 119.9, 125.6, 127.5, 130.1, 131.1, 137.3, 143.1, 145.9, 162.2

FT-IR cm^{-1}: 3465, 1604, 1530, 1487, 1362

[0067]

[化11]



(B)

[0068] 合成例３

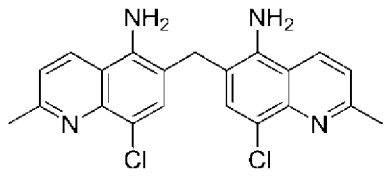
フラスコ中に合成例２で得た中間体（Ｂ）５．００ｇ（１０．９ｍｍｏｌ）とエタノール２３．３ｍＬを加え、室温で１０分間攪拌した。その後、鉄４．８８ｇ（８７．４ｍｍｏｌ）を系中に加え、室温でさらに１０分間攪拌した。続いて、濃塩酸６．３３ｍＬを滴下し、温度を８０℃に昇温し、６時間攪拌を続けた。放冷後、蒸留水１５０ｍＬに注ぎ、１０％水酸化ナトリウム水溶液を用いて、ｐＨを９に調整した。析出した粉末を減圧ろ過で回収した。さらに、回収した粉末を酢酸エチル７００ｍＬ中で十分攪拌させ、減圧ろ過を行った。そこで得られたろ液の溶媒を減圧留去することで、黄土色粉末である中間体（Ｃ）１．４７ｇ（３．６９ｍｍｏｌ）を得た。（収率：３４％）

[0069] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 2.65 (s, 6H), 3.97 (s, 2H), 5.92 (s, 4H), 7.32 (s, 2H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 8.8 Hz, 2H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 25.4, 31.9, 116.8, 117.7, 117.9, 121.0, 131.8, 132.2, 142.0, 143.1, 158.9

FT-IR cm^{-1}: 3476, 3373, 1627, 1605, 1409, 1359, 1250

[0070] [化12]



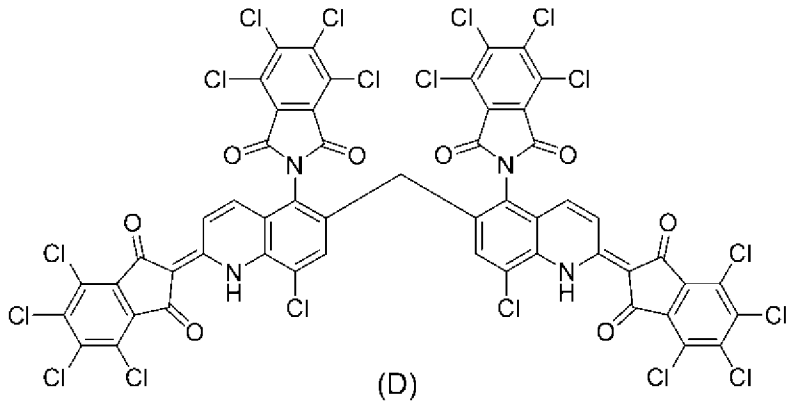
(C)

[0071] 合成例４

窒素雰囲気下、フラスコ中に安息香酸１４．１ｇ（１１６ｍｍｏｌ）を量りとり、１４０℃にて溶融させた。そこに、合成例３で得た中間体（Ｃ）１．４４ｇ（３．６２ｍｍｏｌ）とテトラクロロフタル酸無水物５．５３ｇ（１９．３ｍｍｏｌ）を加え、２２０℃にて４時間攪拌した。放冷後、反応溶液にアセトン３００ｍＬを加え、１時間攪拌した後、減圧ろ過にて黄色粉末である目的物（Ｄ）を４．４１ｇ（３．００ｍｍｏｌ）得た。（収率：８３％）

[0072] FT-IR cm^{-1}: 3449, 1727, 1622, 1536, 1410, 1363, 1308, 1192, 1112, 737
FD-MS: 1467 M+

[0073] [化13]



[0074] 顔料化

前記合成例で得たキノフタロン化合物（式（Ｄ）の化合物）　０．５００質量部を塩化ナトリウム１．５０質量部、ジエチレングリコール０．７５０質量部とともに磨砕した。その後、この混合物を６００質量部の温水に投じ、１時間攪拌した。水不溶分をろ過分離して温水でよく洗浄した後、９０℃で送風乾燥して顔料化を行った。顔料の粒子系は、１００ｎｍ以下、粒子の平均長さ／幅比は３．００未満であった。得られたキノフタロン化合物の黄色顔料を用いて以下の分散試験及びカラーフィルタ評価試験を行った。

[0075] 製造例１

キノフタロン化合物（Ｄ）０．７００質量部をガラス瓶に入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２．８質量部、ＤＩＳＰＥＲ

ＢＹＫ（登録商標名）ＬＰＮ－６９１９（ビックケミー株式会社製）０．４６７質量部、ＤＩＣ株式会社製アクリル樹脂溶液ユニディック（登録商標名）ＺＬ－２９５　０．７００質量部、０．３－０．４ｍｍφセプルビーズ２２．０質量部を加え、ペイントコンディショナー（東洋精機株式会社製）で４時間分散し、顔料分散体を得た。さらに、得られた顔料分散体２．００質量部、ＤＩＣ株式会社製アクリル樹脂溶液ユニディック（登録商標名）ＺＬ－２９５　０．４９０質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．１１０質量部をガラス瓶に入れ、振とうさせることで黄色調色用組成物を作製した。

[0076] 製造例２

Ｃ．Ｉ．ピグメント　グリーン５９（ＤＩＣ株式会社製）２．４８質量部をガラス瓶に入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１０．９量部、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ（登録商標名）ＬＰＮ－６９１９（ビックケミー株式会社製）１．２４質量部、ＤＩＣ株式会社製アクリル樹脂溶液ユニディック（登録商標名）ＺＬ－２９５　１．８６質量部、０．３－０．４ｍｍφセプルビーズを加え、ペイントコンディショナー（東洋精機株式会社製）で２時間分散し、顔料分散体を得た。さらに、得られた顔料分散体４．００質量部、ＤＩＣ株式会社製アクリル樹脂溶液ユニディック（登録商標名）ＺＬ－２９５　０．９８０質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．２２０質量部をガラス瓶に入れ、振とうさせることで緑色調色用組成物を作製した。

[0077] 実施例１

製造例１で得られた黄色調色用組成物と製造例２で得られた緑色調色用組成物を混合し、スピンコーターによりガラス基板上に塗布後、乾燥させた。得られた評価用ガラス基板を２３０℃で１時間加熱した後に、高色再現用色規格におけるＣ光源を用いた場合の各緑色色度を示す緑色カラーフィルタを作製した。なお、緑色色度としては、特開２０１３－２０５５８１で使用されている（０．２１０，０．７１０）、及び特開２０１１－２４２４２５で

使用されている（０．２３０，０．６７０）を用いた。

[0078] 製造例３

製造例１において、キノフタロン化合物（Ｄ）に代えてＣ．Ｉ．ピグメント　イエロー１３８（ＢＡＳＦ社製）を、また、分散前に加えるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを６．４２重量部用いた以外は同様の方法で黄色調色用組成物を作製した。

[0079] 比較例１

実施例１において、黄色調色用組成物として製造例１で得られた組成物に代えて、製造例３で得られた組成物を用いた以外は同様の方法で緑色カラーフィルタを作製した。

[0080] 製造例４

Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー１５０（山陽色素社製）１．１４質量部をポリ瓶に入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２．０質量部、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ（登録商標名）ＬＰＮ－２１１１６（ビックケミー株式会社社製）２．８４質量部、０．３－０．４ｍｍφセプルビーズ３８．０質量部を加え、ペイントコンディショナー（東洋精機株式会社製）で４時間分散し、顔料分散体を得た。さらに、得られた顔料分散体２．００質量部、ＤＩＣ株式会社製アクリル樹脂溶液ユニディック（登録商標名）ＺＬ－２９５　０．４９０質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート０．１１０質量部をガラス瓶に入れ、振とうさせることで黄色調色用組成物を作製した。

[0081] 比較例２

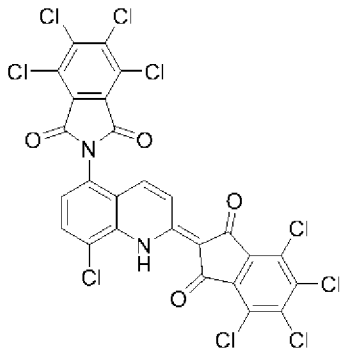
実施例１において、黄色調色用組成物として製造例１で得られた組成物に代えて、製造例４で得られた組成物を用いた以外は同様の方法で緑色カラーフィルタを作製した。

[0082] 製造例５

製造例３において、Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー１３８（ＢＡＳＦ社製）に代えて、特開昭５３－２２８に記載の方法で合成したキノフタロン単量

体（６）を用いた以外は、同様の方法で黄色調色用組成物を作製した。

[0083] [化14]



(6)

[0084] 比較例３

実施例１において、黄色調色用組成物として製造例１で得られた組成物に代えて、製造例５で得られた組成物を用いた以外は同様の方法で緑色カラーフィルタを作製した。

[0085] カラーフィルタ試験例

・カラーフィルタ特性試験

それぞれ作製したカラーフィルタを用いて、分光光度計（ＨＩＴＡＣＨＩ社製Ｕ３９００／３９００Ｈ形）によって色度ならびに透過スペクトルを、膜厚計（ＨＩＴＡＣＨＩ社製　ＶＳ１０００　走査型白色干渉顕微鏡）によって膜厚を（膜厚は薄いほど高着色力）、それぞれ測定した。結果を以下の表１および表２に示す。

[0086] [表1]

カラーフィルタ	（０．２１０，０．７１０）@C光源	
	輝度Y	膜厚（μm）
実施例１	２５．７	３．９
比較例１	２０．６	１６．４
比較例２	２１．３	７．８
比較例３	１９．５	９．３

[0087]

[表2]

カラーフィルタ	（０．２３０，０．６７０）@C光源	
	輝度Y	膜厚（μm）
実施例１	３６．１	２．４
比較例１	３５．０	７．４
比較例２	３３．９	４．３
比較例３	３２．２	５．１

[0088] 実施例１は、現行の黄色顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー１５０）を用いた比較例２と比べ、良好な輝度を示し、膜厚が顕著に薄くなった。これは、本発明の黄色顔料が高色再現性規格において、高輝度・高着色力であり、カラーフィルタ用黄色顔料として好適であることを示している。

また、比較例３（キノフタロン単量体（６））との比較検討でも同様に、実施例１の方がより高い輝度を示し、膜厚がより薄いことから、二量化によるカラーフィルタ特性の顕著な向上が確認された。キノフタロン単量体（６）は、特開昭５３－２２８の実施例２として記載されている化合物である。

なお、比較例１（Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー１３８）は、輝度が低く、膜厚が非常に厚いため、実用レベルにない。このように、本発明化合物は、現行の代表的な黄色顔料を超える顕著な効果を有するものである。

[0089] 合成例５

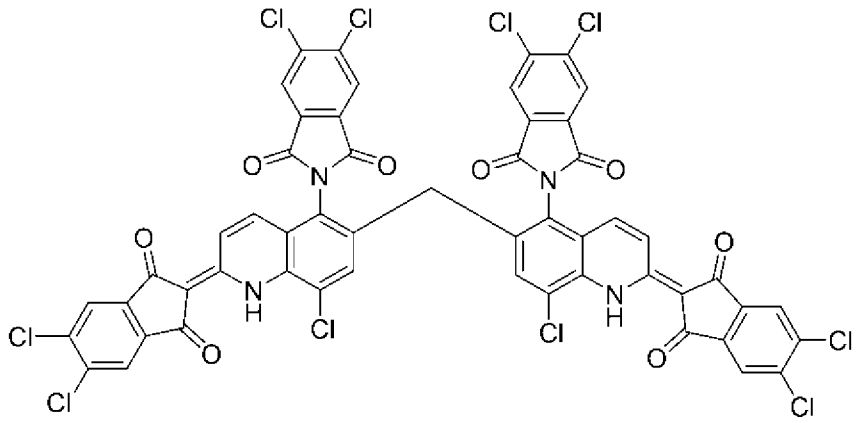
窒素雰囲気下、フラスコ中に安息香酸７０．０ｇ（５７３ｍｍｏｌ）を量りとり、１４０℃にて溶融させた。そこに、合成例３で得た中間体（Ｃ）２．５０ｇ（６．２９ｍｍｏｌ）と４，５－ジクロロフタル酸無水物７．２４ｇ（３３．３ｍｍｏｌ）を加え、２２０℃にて６時間攪拌した。放冷後、反応溶液にアセトン５００ｍＬを加え、１時間攪拌した後、減圧ろ過にて黄色粉末である目的物（Ｅ）を５．９２ｇ（４．９６ｍｍｏｌ）得た。（収率：７９％）

[0090] FT-IR (KBr disk)cm^{-1}: 1789, 1730, 1686, 1624, 1574, 1541, 1409, 1315

FD-MS: 1192 M+

[0091]

[化15]



式（Ｅ）

[0092] 顔料化

前記合成例５で得たキノフタロン化合物（式（Ｅ）の化合物）　０．５００質量部を塩化ナトリウム１．５０質量部、ジエチレングリコール０．７５０質量部とともに磨砕した。その後、この混合物を６００質量部の温水に投じ、１時間攪拌した。水不溶分をろ過分離して温水でよく洗浄した後、９０℃で送風乾燥して顔料化を行った。得られた顔料の粒子系は、１００ｎｍ以下、粒子の平均長さ／幅比は３．００未満であった。得られたキノフタロン化合物の黄色顔料を用いて以下の分散試験及びカラーフィルタ評価試験を行った。

[0093] 製造例６

キノフタロン化合物（Ｄ）の代わりに合成例５で得たキノフタロン化合物（Ｅ）を用いた以外は前記製造例１と同様の方法で黄色調色用組成物を作製した。

[0094] 実施例２

前記実施例１において、製造例１で得られた黄色調色用組成物の代わりに、製造例６で得られた黄色調色用組成物を用いた以外は、前記実施例１と同様の方法で緑色カラーフィルタを得た。

[0095] カラーフィルタ試験

実施例２で得られた緑色カラーフィルタを用いて、分光光度計（ＨＩＴＡ

ＣＨＩ社製Ｕ３９００／３９００Ｈ形）によって色度ならびに透過スペクトルを、膜厚計（ＨＩＴＡＣＨＩ社製　ＶＳ１０００　走査型白色干渉顕微鏡）によって膜厚を（膜厚は薄いほど高着色力）測定した。結果を以下の表３に示す。

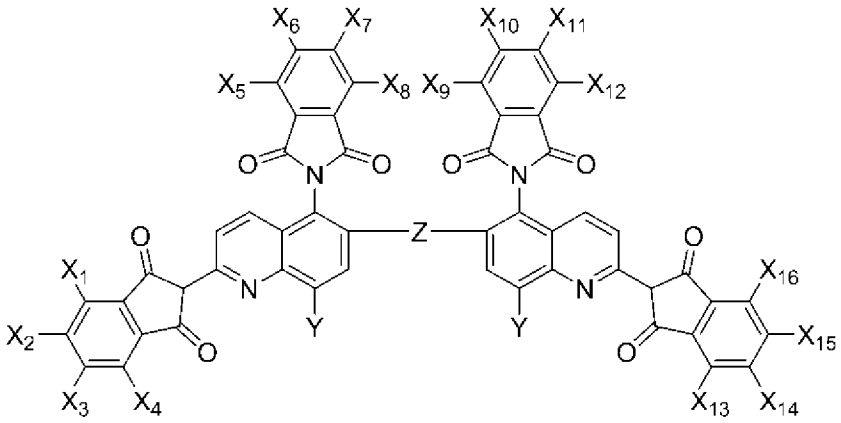
[0096] [表3]

カラーフィルタ	(0.210, 0.710) @C光源		(0.230, 0.670) @C光源	
	輝度Y	膜厚（μm）	輝度Y	膜厚（μm）
実施例２	28.8	2.9	36.8	2.0

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



(1)

（式（１）中、X_1～X_{16}は各々独立に水素原子又はハロゲン原子であり、Ｙは水素原子又はハロゲン原子であり、Ｚは低級アルキレン基である）で表されるキノフタロン化合物。

[請求項2] Ｚがメチレン基である、請求項１に記載のキノフタロン化合物。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のキノフタロン化合物を含有する着色剤。

[請求項4] 請求項３に記載の着色剤を含有するカラーフィルタ用着色組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/005875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09B25/00(2006.01)i, G02B5/20(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. C09B25/00, G02B5/20

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/098836 A1 (GHARDA, Keki Hormusji) 04 July 2013, claims & US 2014/0288311 A1 & EP 2771406 A1 & CN 103946318 A	1-4
A	JP 53-124555 A (TEIJIN LTD.) 31 October 1978, claims, examples 1-3 (Family: none)	1-4
A	JP 53-228 A (TEIJIN LTD.) 05 January 1978, claims, examples 1-5, 9 & US 4150025 A1, claims, examples 1-5, 11 & GB 1570822 A & DE 2706872 A & FR 2341321 A	1-4
A	JP 48-32765 B1 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 09 October 1973, claims (Family: none)	1-4
A	JP 2008-74985 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 03 April 2008, claims, paragraphs [0047]-[0066] (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"T" 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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 May 2018 (11.05.2018)	22 May 2018 (22.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００５８７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09B25/00(2006.01)i, G02B5/20(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.　C09B25/00, G02B5/20

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII),CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	WO 2013/098836 A1 (GHARDA, Keki Hormusji) 2013.07.04, 請求の範囲 & US 2014/0288311 A1 & EP 2771406 A1 & CN 103946318 A	1-4
A	JP 53-124555 A (帝人株式会社) 1978.10.31, 特許請求の範囲, 実施例１－３（ファミリーなし）	1-4

☑　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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０５．２０１８	２２．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　４４２８
石井　徹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
A	JP 53-228 A（帝人株式会社）1978.01.05, 特許請求の範囲，実施例１－５，９ & US 4150025 A1,claims,example1-5,11 & GB 1570822 A & DE 2706872 A & FR 2341321 A	1-4
A	JP 48-32765 B1（東洋インキ製造株式会社）1973.10.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2008-74985 A（東洋インキ製造株式会社）2008.04.03, 特許請求の範囲，段落【００４７】－【００６６】 （ファミリーなし）	1-4