

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7338127号
(P7338127)

(45)発行日 令和5年9月5日(2023.9.5)

(24)登録日 令和5年8月28日(2023.8.28)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 9 D 17/00 (2006.01)	C 0 9 D 17/00	
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 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00	
C 0 9 D 7/41 (2018.01)	C 0 9 D 7/41	

請求項の数 4 (全28頁)

(21)出願番号	特願2019-46523(P2019-46523)	(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
(22)出願日	平成31年3月13日(2019.3.13)	(74)代理人	100074561 弁理士 柳野 隆生
(65)公開番号	特開2020-147682(P2020-147682 A)	(74)代理人	100177264 弁理士 柳野 嘉秀
(43)公開日	令和2年9月17日(2020.9.17)	(74)代理人	100124925 弁理士 森岡 則夫
審査請求日	令和4年3月4日(2022.3.4)	(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	山地 健太 兵庫県姫路市延末8 1 番地 山陽色素株 最終頁に続く

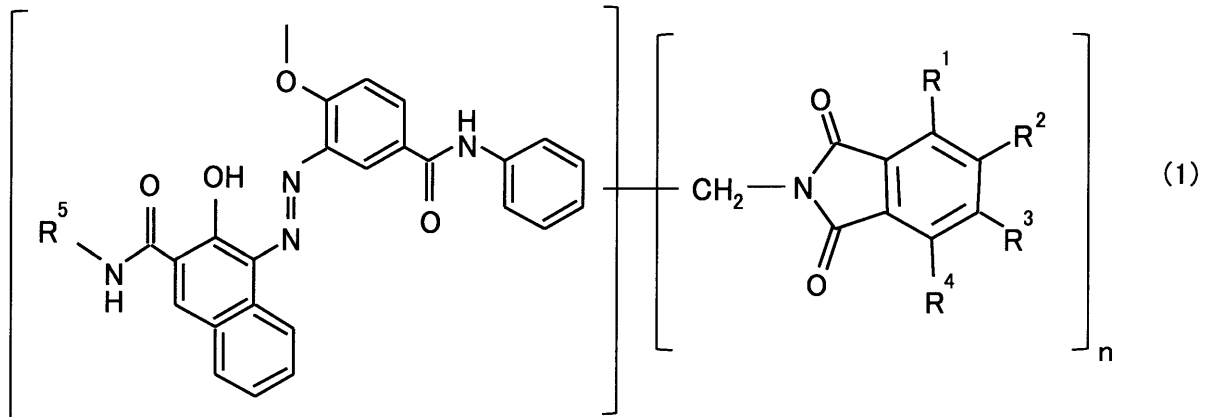
(54)【発明の名称】 顔料誘導体を含むアゾ顔料分散体及び塗膜形成用着色組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

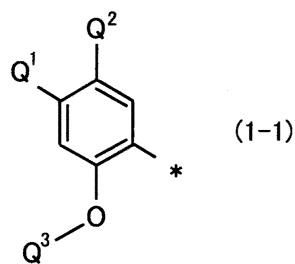
アゾ顔料、下記式(1)で示される顔料誘導体、分散剤及び溶剤を含み、
前記アゾ顔料が、下記式(2)、下記式(4)で示されるベースと、下記式(3)、下
下記式(5)で示されるカップラーの反応生成物を含み、式(2)と式(3)の反応生成物
の含量(固形分基準)が80~95重量%である、アゾ顔料分散体。

【化1】



(式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、独立して水素原子又はハロゲン原子を示し、 R^5 は、下記式(1-1)又は式(1-2)で表される基を示す。 n は0より大きく2以下の実数である。)

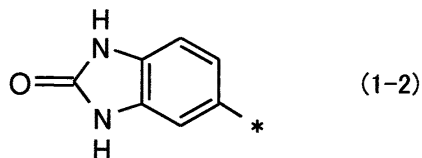
【化2】



10

(式(1-1)中、 Q^1 は水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示し、 Q^2 は水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示し、 Q^3 は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $*$ は結合手であることを示す。)

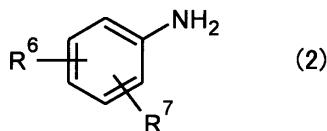
【化3】



20

(式(1-2)中、 $*$ は結合手であることを示す。)

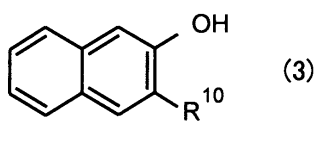
【化4】



30

(式(2)中、 R^6 は $R^8 - NH - C(=O) -$ で表される基、 R^7 はハロゲン原子又は $R^9O -$ で表される基を示す。 R^8 は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^9 は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

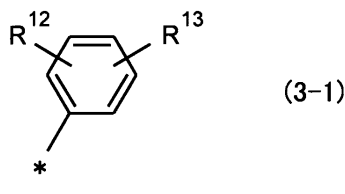
【化5】



40

(式(3)中、 R^{10} は、水素原子又は $R^{11} - NH - C(=O) -$ で表される基を示す。 R^{11} は、下記式(3-1)で表される基を示す。)

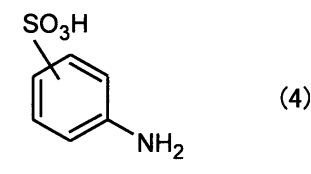
【化6】



50

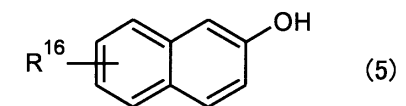
(式(3-1)中、 $R^{1.2}$ は $R^{1.4}-NH-C(=O)-$ 又は $R^{1.4}-C(=O)-NH-$ 又は CH_3O- で表される基、 $R^{1.3}$ は水素原子、ハロゲン原子又は $R^{1.5}O-$ で表される基を示す。 $R^{1.4}$ は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 $R^{1.5}$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。*は結合手であることを示す。)

【化7】



10

【化8】



(式(5)中、 $R^{1.6}$ は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ で表される基を示す。)

【請求項2】

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90.6/9.4~98.9/1.1であり、式(3)に由来する成分と式(5)に由来する成分の重量比((3)/(5))が82.4/17.6~96.5/3.5である請求項1記載のアゾ顔料分散体。

20

【請求項3】

前記アゾ顔料の平均一次粒子径が25~70nmである請求項1または2に記載のアゾ顔料分散体。

【請求項4】

請求項1~3の何れか1項に記載のアゾ顔料分散体及び塗膜形成成分を含む塗膜形成用着色組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料誘導体を含むアゾ顔料分散体及び該アゾ顔料分散体を含む塗膜形成用着色組成物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1~5)。

40

【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

50

ラストを実現可能にするとされている。

【 0 0 0 4 】

特許文献 2 には、600 ~ 700 nm 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。

【 0 0 0 5 】

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級アミノ基及びノ又は 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る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。

10

【 0 0 0 6 】

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。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【文献】特開 2011 - 162722 号公報

特開 2012 - 198453 号公報

特開 2016 - 61979 号公報

特開 2016 - 108451 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

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、高画質化の市場の要望が強く、例えば特許文献 1 ~ 4 に記載の発明を採用してもなお、改善の余地がある。例えば、塗膜のコントラストを向上することができても輝度は低下する場合がある。そこで、本発明の目的とするところは、輝度の低下を抑制し、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分散体及び該アゾ顔料分散体を含む塗膜形成用着色組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

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、特定の顔料誘導体を用いることで、得られる顔料分散体を含む塗膜の輝度の低下を抑制し、コントラスト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。

40

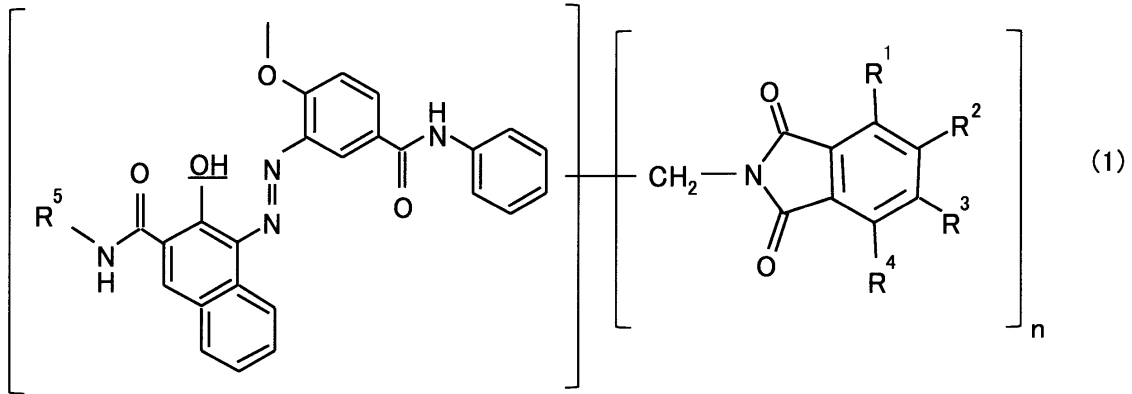
【 0 0 1 0 】

本発明の第一は、アゾ顔料、下記式 (1) で示される顔料誘導体、分散剤及び溶剤を含むアゾ顔料分散体に関する。

【 0 0 1 1 】

50

【化1】



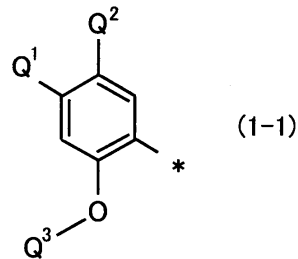
10

【0012】

(式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、独立して水素原子又はハロゲン原子を示し、 R^5 は、下記式(1-1)又は式(1-2)で表される基を示す。 n は0より大きく2以下の実数である。)

【0013】

【化2】



20

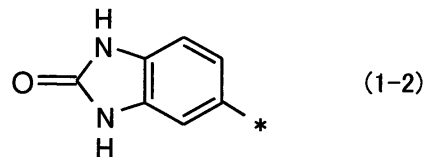
【0014】

(式(1-1)中、 Q^1 は水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示し、 Q^2 は水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示し、 Q^3 は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $*$ は結合手であることを示す。)

30

【0015】

【化3】



40

【0016】

(式(1-2)中、 $*$ は結合手であることを示す。)

【0017】

ここで、式(1-1)、式(1-2)中、 $*$ は結合手であることを示すとは、「 $*$ 」で示した末端が窒素原子と直接結合することを示している。

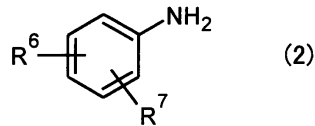
【0018】

本発明の実施形態では、アゾ顔料が、下記式(2)で示されるベースと下記式(3)で示されるカップラーとの反応生成物を80重量%以上(固形分基準)含んでもよい。

【0019】

50

【化4】



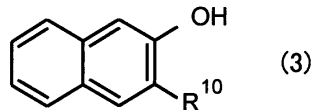
【0020】

(式(2)中、 R^6 は $R^8 - NH - C(=O) -$ で表される基、 R^7 はハロゲン原子又は $R^9 O -$ で表される基を示す。 R^8 は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^9 は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

10

【0021】

【化5】



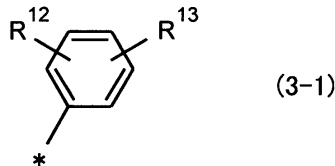
【0022】

(式(3)中、 R^{10} は、水素原子又は $R^{11} - NH - C(=O) -$ で表される基を示す。 R^{11} は、下記式(3-1)で表される基を示す。)

20

【0023】

【化6】



【0024】

(式(3-1)中、 R^{12} は $R^{14} - NH - C(=O) -$ 又は $R^{14} - C(=O) - NH -$ 又は $CH_3O -$ で表される基、 R^{13} は水素原子、ハロゲン原子又は $R^{15} O -$ で表される基を示す。 R^{14} は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^{15} は炭素数1~4のアルキル基を示す。*は結合手であることを示す。)

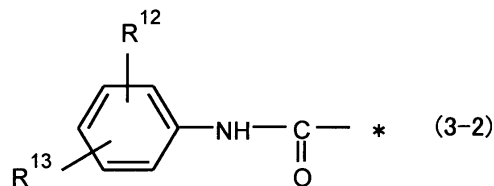
30

【0025】

ここで、式(3-1)中、*は結合手であることを示すとは、「*」で示した末端が窒素原子と直接結合することを示している。即ち、 R^{10} が $R^{11} - NH - C(=O) -$ で表される基である場合、 R^{10} は下記式(3-2)で示される基である。尚、式(3-2)中、 R^{12} 、 R^{13} は前述のとおりである。

【0026】

【化7】



40

【0027】

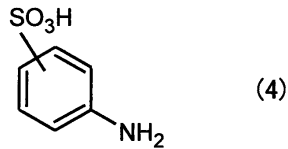
本発明の実施形態では、アゾ顔料が、上記式(2)、下記式(4)で示されるベースと、上記式(3)、下記式(5)で示されるカップラーの反応生成物を含み、式(2)と式

50

(3) の反応生成物の含量 (固形分基準) が 80 ~ 95 重量% であってもよい。

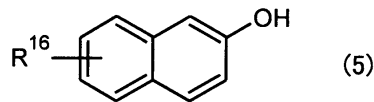
【0028】

【化8】



【0029】

【化9】



【0030】

(式(5)中、R¹⁶は、-SO₃H又は-COOHで表される基を示す。)

【0031】

本発明の実施形態では、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90.6/9.4~98.9/1.1であり、式(3)に由来する成分と式(5)に由来する成分の重量比((3)/(5))が82.4/17.6~96.5/3.5であってもよい。

【0032】

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であってもよい。

【0033】

本発明の第二は、前述のアゾ顔料分散体及び塗膜形成成分を含む塗膜形成用着色組成物に関する。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、輝度の低下を抑制し、コントラストを従来のも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ができる。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0036】

実施形態に係るアゾ顔料分散体は、アゾ顔料、下記式(1)で示される顔料誘導体、分散剤及び溶剤を含む。

【0037】

10

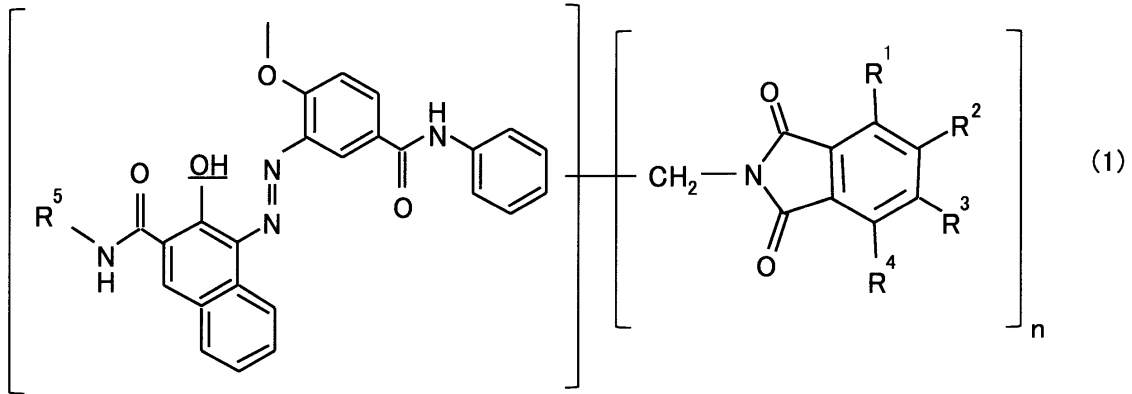
20

30

40

50

【化 1 0】



10

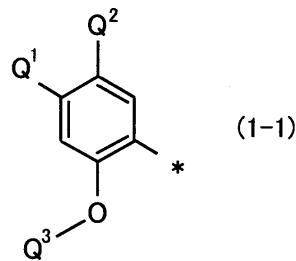
【0038】

(式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、独立して水素原子又はハロゲン原子を示し、 R^5 は、下記式(1-1)又は式(1-2)で表される基を示す。 n は0より大きく2以下の実数である。)

【0039】

【化 1 1】

20



(1-1)

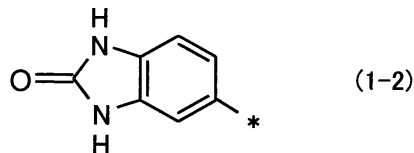
【0040】

(式(1-1)中、 Q^1 は水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示し、 Q^2 は水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示し、 Q^3 は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $*$ は結合手であることを示す。)

30

【0041】

【化 1 2】



(1-2)

40

【0042】

(式(1-2)中、 $*$ は結合手であることを示す。)

【0043】

このような特定の顔料誘導体を用いることで、アゾ顔料分散体を用いて形成された塗膜の輝度の低下を抑制し、コントラストが向上する。その理由は、明らかではないが、特定の顔料誘導体が存在することで、目的とするアゾ顔料の結晶化、結晶成長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アゾ顔料の凝集も抑制され、輝度の低下を抑制し、コントラストを向上させることができると推測される。

50

【 0 0 4 4 】

顔料誘導体は、式(1)で示される構造を有するものであればよく、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、カラーフィルター用途では、その製造過程で200以上の高温に加熱する場合があるため、加熱後も良好なコントラストを確保する(以下、「耐熱性」と称する。)観点からは、式(1)中の $R^1 \sim R^4$ は、ハロゲン原子である場合に耐熱性が向上する傾向にある。ハロゲン原子としては、例えば、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらは、用途等に応じて適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、塩素原子が好ましい。

【 0 0 4 5 】

式(1)中 R^5 は、用途等に応じて、式(1-1)又は式(1-2)で表される基を適宜選択して採用することができる。例えば、カラーフィルター用途では、耐熱性の観点から、式(1-1)で表される基が好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

式(1-1)中 Q^1 は、用途等に応じて、水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を適宜選択して採用することができる。このうち、耐熱性の観点からは、アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基は、炭素数1~6の鎖状又は環状の炭化水素基が酸素原子に結合した構造を有するものであればよい。例えば、カラーフィルター用途では、耐熱性の観点から、炭素数1~6の鎖状の炭化水素基が好ましく、メチル基がより好ましい。また、ハロゲン原子としては、例えば、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらは、用途等に応じて適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、塩素原子が好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

式(1-1)中 Q^2 は、用途等に応じて、水素原子、ハロゲン原子又はアルコキシ基を適宜選択して採用することができる。耐熱性の観点からは、ハロゲン原子が好ましい。ハロゲン原子としては、例えば、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらは、用途等に応じて適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、塩素原子がより好ましい。アルコキシ基は、炭素数1~6の鎖状又は環状の炭化水素基が酸素原子に結合した構造を有するものであればよい。例えば、カラーフィルター用途では、耐熱性の観点から、炭素数1~6の鎖状の炭化水素基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【 0 0 4 8 】

式(1-1)中 Q^3 は、炭素数1~4のアルキル基であればよく、その炭素数は、用途等に応じて、適宜選択することができる。アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。例えば、カラーフィルター用途では、耐熱性の観点から、炭素数は1又は2が好ましく、1がより好ましい。

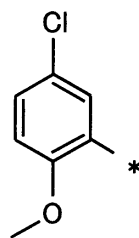
30

【 0 0 4 9 】

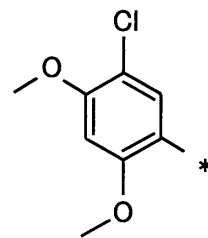
式(1-1)で示される基としては、例えば、下記式(1-1-1)~(1-1-4)で示される基が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 3 】



(1-1-1)



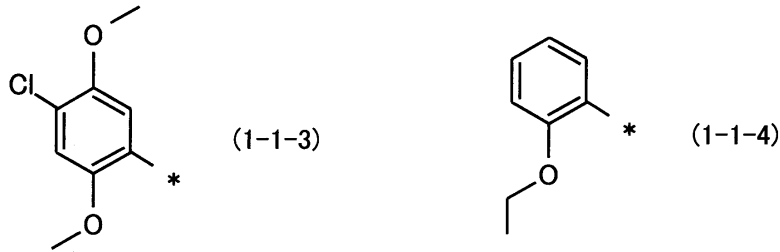
(1-1-2)

40

【 0 0 5 1 】

50

【化 1 4】



10

【0052】

式(1)中、 n は、0より大きく2以下の実数であればよい。耐熱性の観点から、 n は0.5より大きく1.5より小さい範囲が好ましい。 n が0.5より小さいと耐熱性向上の効果が小さく、 n が1.5より大きくても、耐熱性向上の効果が増していきにくくなるからである。

【0053】

本発明の実施形態に係る顔料分散体には、顔料分散体あるいは塗膜形成用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、式(1)で示されるもの以外の顔料誘導体、分散樹脂等が含まれていてもよい。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100重量部に対して合計で2~15重量部が好ましい。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、アゾ顔料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。尚、式(1)で示されるもの以外の顔料誘導体及び分散樹脂の具体例については、後述する。

20

【0054】

アゾ顔料としては、特に限定はなく、一般的なアゾ顔料を採用することができる。カラーインデックス番号で例示すると例えば、カラーインデックス番号で示すと、例えば、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、40、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、50:2、51、52:1、52:2、53、54、55、56、57、58:1、58:2、58:3、58:4、59、60:1、61、62、63:1、63:2、64:1、65、66、67、68、69、70、77、93、95、99、112、114、115、117、119、133、139、140、141、142、143、144、146、147、148、150、151、157、162、163、164、166、170、171、175、176、183、184、185、187、188、193、200、208、210、212、214、220、221、222、237、238、239、242、243、245、247、248、253、258、261、262、266、267、268、269、273、274、等である。

30

40

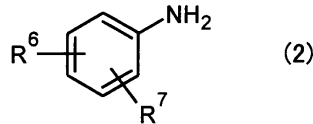
【0055】

輝度の低下を抑制し、コントラストを向上させる観点からは、下記式(2)で示されるベースと下記式(3)で示されるカップラーとの反応生成物を80重量%以上(固形分基準)含むアゾ顔料が好ましい。

【0056】

50

【化15】



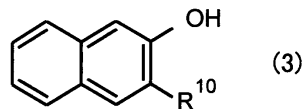
【0057】

(式(2)中、 R^6 は $R^8 - NH - C(=O) -$ で表される基、 R^7 はハロゲン原子又は $R^9 O -$ で表される基を示す。 R^8 は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^9 は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

10

【0058】

【化16】



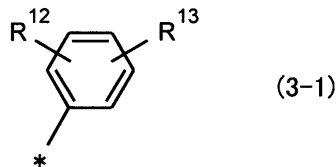
【0059】

(式(3)中、 R^{10} は、水素原子又は $R^{11} - NH - C(=O) -$ で表される基を示す。 R^{11} は、下記式(3-1)で表される基を示す。)

20

【0060】

【化17】



【0061】

(式(3-1)中、 R^{12} は $R^{14} - NH - C(=O) -$ 又は $R^{14} - C(=O) - NH -$ 又は $CH_3O -$ で表される基、 R^{13} は水素原子、ハロゲン原子又は $R^{15} O -$ で表される基を示す。 R^{14} は水素原子又はフェニル基($-C_6H_5$)を示す。 R^{15} は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $*$ は結合手であることを示す。)

30

【0062】

式(2)中、 R^6 及び R^7 の結合位置は特に限定はない。 R^6 は、 $NH_2 - C(=O) -$ 又は $C_6H_5 - NH - C(=O) -$ で表される基であればよい。 R^7 は、ハロゲン原子又は $R^9 O -$ で表される基であればよい。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^9 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-メトキシベンズアミド、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。

40

【0063】

式(3)中、 R^{10} は、水素原子又は $R^{11} - NH - C(=O) -$ で表される基であればよい。 R^{11} は、前記式(3-1)で示される官能基であればよく、式(3-1)中 R^{12} と R^{13} の結合位置は特に限定はない。 R^{12} は、 $NH_2 - C(=O) -$ 若しくは $C_6H_5 - NH - C(=O) -$ で表される基、又は、 $H - C(=O) - NH -$ 若しくは $C_6H_5 - C(=O) - NH -$ で表される基、又は、 $CH_3O -$ であればよい。 R^{13} は、ハロゲン原子又は $R^{15} O -$ で表される基であればよい。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^{15} は、炭素数1~4のアルキル基であればよく、メチル基、エチ

50

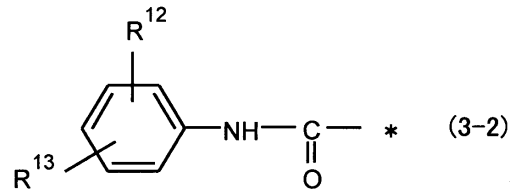
ル基、プロピル基又はブチル基であればよい。プロピル基及びブチル基は直鎖状でも分岐状でもよい。このようなカップラーとしては、例えば、N-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトレンカルボキサミド、ナフトール等が挙げられる。

【0064】

尚、式(3)において、 R^{11} が式(3-1)で示される基の場合は、 R^{10} は、下記式(3-2)で示される基である。式(3-2)中、 R^{12} 、 R^{13} は前述のとおりである。また、*は結合手を示す。

【0065】

【化18】



10

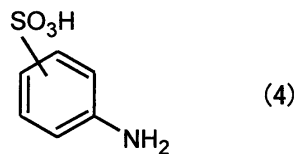
【0066】

輝度の低下を抑制し、コントラストをより向上させる観点からは、アゾ顔料が、上記式(2)、下記式(4)で示されるベースと、上記式(3)、下記式(5)で示されるカップラーの反応生成物を含み、式(2)と式(3)の反応生成物の含量(固形分基準)が80~95重量%のアゾ顔料組成物であるのが好ましい。

20

【0067】

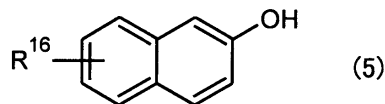
【化19】



30

【0068】

【化20】



(式(5)中、 R^{16} は、 $-SO_3H$ 又は $-COOH$ で表される基を示す。)

【0069】

式(4)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。

40

【0070】

式(5)中、 R^{16} の結合位置は特に限定はない。 R^{16} は $-SO_3H$ 又は $-COOH$ で表される基であればよいが、 $-COOH$ で表される基が好ましい。このような異種のカップラーとしては、例えば、-ナフトール、BON酸、シェファー酸、F酸等が挙げられる。

【0071】

このアゾ顔料組成物は、式(2)で示されるカップラーを主カップラー、式(3)で示

50

されるベースを主ベースとして用い、主カップラーとは異なる異種のカップラー、主ベースとは異なる異種のベースの存在下で、主カップラーと主ベースを反応させて得られる反応生成物を含有するものであり、主カップラーと主ベースとの主反応生成物以外に、これら及び異種カップラーと異種ベースの任意の組み合わせの副反応生成物を含み得る。含有され得る副反応生成物は、条件等により異なる。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なる異種のベースとカップラーをも添加することで、輝度の低下を抑制し、コントラストを向上させることができる。その理由は、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副反応生成物の存在により、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、輝度の低下を抑制し、コントラストをより向上させることができると推測される。

10

【 0 0 7 2 】

アゾ顔料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、輝度の低下を抑制し、コントラストをより向上させる観点から、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 $90.6 / 9.4 \sim 98.9 / 1.1$ であり、式（ 3 ）に由来する成分と式（ 5 ）に由来する成分の重量比（（ 3 ） / （ 5 ））が $82.4 / 17.6 \sim 96.5 / 3.5$ であるのが好ましい。

【 0 0 7 3 】

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ー質量分析法（GC / MS）により測定することも可能である。

20

【 0 0 7 4 】

前記式（ 2 ）で示されるベースと前記式（ 3 ）で示されるカップラーとの反応生成物は、従来公知の一般的なアゾ顔料の製造方法に従って得ることができる。或いは、市販のものを用いることもできる。また、これらに対して後述する微細化処理を行ってもよい。

【 0 0 7 5 】

一方、前記式（ 2 ）で示される主ベース、前記式（ 4 ）で示される異種ベースと、前記式（ 3 ）で示される主カップラー、前記式（ 5 ）で示される異種カップラーの反応生成物であり、前記式（ 2 ）と前記式（ 3 ）の反応生成物の含量（固形分基準）が $80 \sim 95$ 重量%であるアゾ顔料組成物は、次のようにして得ることができる。

30

【 0 0 7 6 】

例えば、前記式（ 2 ）で示されるベースと前記式（ 3 ）で示されるカップラーとを反応させる際に、前記式（ 4 ）で示される異種のベースと前記式（ 5 ）で示される異種のカップラーを添加することで得ることができる。

【 0 0 7 7 】

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。

40

【 0 0 7 8 】

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 $0.5 \sim 4$ 重量部となるように添加するのが好ましい。

【 0 0 7 9 】

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、主ベース 100 重量

50

部に対して、異種ベースを2～20重量部となるように添加するのが好ましい。

【0080】

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。

【0081】

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。

10

【0082】

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體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。

20

【0083】

表面処理剤としての顔料誘導體は、式(1)で示されるものでもよいし、それ以外のものであってもよい。式(1)以外の顔料誘導體としては、例えば、式(1)中の基本骨格となるアゾ顔料以外の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が挙げられる。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(但し、式(1)の基本骨格に含まれるものを除く。)、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體としては、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。

30

【0084】

顔料誘導體の添加量(不揮発分又は固形分)は、アゾ顔料100重量部に対して1～20重量部が好ましい。

40

【0085】

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、アゾ顔料100重量部に対して3～30重量部が好ましい。

【0086】

微細化されたアゾ顔料の平均一次粒子径は、25～70nm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

50

として求めることができる。

【0087】

式(1)で示される顔料誘導体及びそれ以外の顔料誘導体は、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てもよい。

【0088】

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

10

【0089】

樹脂型分散剤は、市販のものを用いることができる。市販品の具体例は以下の通りであるが、これらに限定されるわけではない。

日本ルーブリゾール株式会社製：ソルスパー 3000、9000、13240、17000、20000、24000、26000、27000、28000、32000、32500、36000、38500、39000、55000、41000、

ビクケミー・ジャパン株式会社製：Disperbyk 108、110、112、140、142、145、161、162、163、164、166、167、171、174、182、190、2000、2001、2050、2070、2150、LPN 6919、LPN22101、LPN21116、LPN21715、

20

BASF社製：EFKA 4401、4403、4406、4330、4340、4010、4015、4046、4047、4050、4055、4060、4080、5064、5207、5244、

味の素ファインテクノ株式会社製：アジスパー-PB821(F)、PB822、PB880、

川研ファインケミカル株式会社製：ヒノアクトT-8000、

楠本化成株式会社製：ディスパロンPW-36、ディスパロンDA-325、375、7301、

30

大塚化学株式会社製：TERPLUS D2015等。

【0090】

樹脂型分散剤の分子量は、各成分の特性を考慮して適宜選択することができる。例えば、重量平均分子量は1000~100000であるものを用いることができる。

【0091】

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。

【0092】

40

界面活性剤型分散剤は、市販のものを用いることができる。市販品の具体例は以下の通りであるが、これらに限定されるわけではない。

花王株式会社製：デモール N、RN、MS、SN-B、エマルゲン 120、430、アセタミン 24、86、コータミン24P、

日光ケミカルズ株式会社製：NIKKOL BPS-20、BPS-30、DHC-30、BPSH-25、

第一工業製薬株式会社製：プライサーフ AL、A208F、

ライオン株式会社製：アーカード C-50、T-28、T-50、など。

【0093】

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

50

分)は、分散安定性の観点から、アゾ顔料100重量部に対して10~40重量部が好ましい。ただし、分散剤の最適な添加量は、使用する顔料の種類との組み合わせなどにより、適宜、調整するとよい。

【0094】

溶剤としては、後述する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、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。このうち、塗膜形成性の観点からは、芳香族系、ケトン系、エステル系、グリコールエーテル系から選択される有機溶剤が好ましい。有機溶剤は、1種のみでもよいし、2種以上組み合わせたものでもよい。

【0095】

芳香族系の有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。

【0096】

ケトン系の有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、イソホロン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0097】

エステル系の有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、酢酸-3-メトキシブチル、エチルグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)、プロピ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、モノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル、モノクロロ酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ブチルカルビトールアセテート、乳酸ブチル、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸プロピル、1,3-ブチレングリコールジアセテート等が挙げられる。

【0098】

グリコールエーテル系の有機溶剤としては、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-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、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-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の水溶性のグリコールエーテル類、

エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコール-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート等の非水溶性のグリコールエーテル類等が挙げられる。

【0099】

アルコール系の有機溶剤としては、例えば、エタノール、メタノール、ブタノール、ブ

10

20

30

40

50

ロパノール、イソプロパノール等の炭素数 1 ~ 4 のアルキルアルコール類、

エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、トリプロピレングリコール、分子量 2 0 0 0 以下のポリエチレングリコール、1 , 3 - プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

脂肪族系の有機溶剤としては、例えば、n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。

10

【 0 1 0 1 】

溶剤の添加量は、取り扱い性の観点から、アゾ顔料等を含む固形分の濃度が顔料分散体全体中 1 0 ~ 3 0 重量 % となるように添加することができる。

【 0 1 0 2 】

本発明の顔料分散体の実施形態には、前述した成分以外に他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、他の顔料、染料、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。

【 0 1 0 3 】

顔料分散体は、例えば、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。各成分の添加の仕方は特に限定はなく、各成分を同時に混合したものを分散処理してもよい。また、顔料を複数種使用する場合、各顔料及び溶剤と、分散剤及び/又は他の任意成分とを混合したものを分散して顔料毎に顔料分散体を調製し、それら顔料分散体を混合した後、再度分散してもよい。その他の方法でもよい。

20

【 0 1 0 4 】

以上のようなアゾ顔料分散体は、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。輝度の低下を抑制し、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を呈し得る。

30

【 0 1 0 5 】

実施形態に係る塗膜形成用着色組成物は、前述のアゾ顔料分散体及び塗膜形成成分を含む。前述のアゾ顔料分散体を含むことで、輝度の低下が抑制され、良好なコントラストを有する塗膜を形成することができる。そのため、例えば、カラーフィルター用途の着色剤等として好適である。

【 0 1 0 6 】

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。

40

【 0 1 0 7 】

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。アルカリ可溶性樹脂を含有すると、例えばカラーフィルターの製造時のフォトリソグラフィ工程において、パターン形成に顔料組成物を適用した際に、パターン形成性をより向上させることができる。

【 0 1 0 8 】

50

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、特開 2009-179789 号公報に記載のものを用いることができる。簡単に述べると、アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも 1 つのアルカリ可溶性を促進する基（例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基など）を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。このうち、更に好ましくは、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものである。

【0109】

アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、現像性の観点からは、5000～50000 が好ましい。

10

【0110】

アルカリ可溶性樹脂は、種々のものが市販されており、その具体例は以下の通りであるが、これらに限定されるわけではない。

昭和高分子株式会社製：リポキシ SPC-2000、

三菱レイヨン株式会社製：ダイヤナ-ル NR シリーズ、

Diamond hamrock Co. Ltd., 製：Photomer 6173 (COOH 含有 Polyurethane acrylic oligomer)、

大阪有機化学工業株式会社製：ビスコート R-264、KS レジスト 106、SOP-005、

ダイセル化学工業株式会社製：サイクロマー P シリーズ、ブラクセル CF 200 シリーズ、

20

ダイセルユーシービー株式会社製：Ebecryl 3800、

株式会社日本触媒製：アクリキュアー（登録商標）RD-Y-503、RD-Y-702-A、BX-Y-10、

綜研化学株式会社製：フォレット（登録商標）ZAH110 等。

【0111】

重合体の着色組成物中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。

【0112】

重合性の成分としては、現像（ネガ現像）により、パターンングを施すことが容易であることから、光重合性成分が好ましい。

30

【0113】

光重合性の成分としては、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。詳述すると、このような光重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該技術分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。光重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。

40

【0114】

モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸

50

エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0115】

光重合性化合物の着色組成物における含有量は、着色組成物中の全不揮発性成分に対して、5～70重量%が好ましい。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。その他、光重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択できる。

10

【0116】

前記光重合開始剤としても、特開2009-179789号公報に記載のものを用いることができる。例えば、アセトフェノン系、ケタール系、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾイル系、キサントン系、活性ハロゲン化合物(トリアジン系、オキサジアゾール系、クマリン系)、アクリジン系、ビイミダゾール系、オキシムエステル系等である。

これらのうち、ベンゾフェノン系光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。

【0117】

光重合開始剤の着色組成物における含有量は、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。光重合開始剤の含有量がこの範囲内であると、重合反応を良好に進行させて強度の良好な膜形成が可能である。

20

【0118】

着色組成物には、塗膜形成成分として光重合性成分を含む場合に、前述のアルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。

【0119】

本発明の塗膜形成用着色組成物の実施形態には、前述した成分以外に他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、例えば、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。これらは、顔料分散体の成分に応じて、適宜選択することができる。

30

【0120】

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。

【実施例】

【0121】

以下、実施例に基づき本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0122】

(製造例1)

濃硫酸500重量部、パラホルムアルデヒド5.3重量部、フタルイミド23.5重量部を混合し、22で1時間攪拌して反応させた。次いで、これに3-アミノ-4-メトキシベンズアニライドを36.3重量部加え、50に加熱し、3時間攪拌して反応させた。得られた反応液を多量の冷水と混合して結晶を析出させた。得られた結晶を濾別した後、純水で洗浄し、285重量部(固形分37重量%)の淡黄色ペーストを得た。

40

【0123】

これとスルファニル酸0.5重量部を水600重量部に分散させ、35%塩酸水溶液57.5重量部を加えて50分間攪拌した。氷を加えて0～5の温度条件に設定し、19%亜硝酸ソーダ水溶液62重量部を加えて30分間攪拌後、過剰の亜硝酸を除去するためのスルファミン酸1.2重量部を加えた。更に、酢酸ソーダ60重量部、80%酢酸30

50

重量部を添加して、ジアゾニウム塩溶液とした。

【0124】

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48重量部と異種カップラーとしてBON酸1.8重量部を水1400重量部、30%苛性ソーダ25重量部と共に温度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、85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、顔料誘導体1を含む粉碎物を得た。

【0125】

得られた顔料誘導体1の化学構造の同定は、(株)島津製作所製AXIMA-CFR plus型マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析計(MALDI-TOF-MS)にて、2,5-ジヒドロキシ安息香酸(DHBA)をマトリックスとして、正イオンモードで測定することにより行った。その結果、 $m/z = 740$ に分子イオンピークが観測された。この値は、一般式(1)における R^5 が式(1-1-1)で表される基に相当するモノアイソトピック質量と一致する。

【0126】

以上のようにして、式(1)において $R^1 \sim R^4$ が水素原子で、 R^5 が式(1-1-1)で表される基で、 n が1.0である顔料誘導体1を得た。

【0127】

(製造例2)

フタルイミドを23.5重量部用いるのに替えて、ジクロロフタルイミドを30.0重量部用い、濃硫酸を500重量部から1000重量部とした以外は、製造例1と同様の操作を行って、顔料誘導体2を含む粉碎物を得た。得られた顔料誘導体2の化学構造の同定は、(株)島津製作所製AXIMA-CFR plus型マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析計(MALDI-TOF-MS)にて、2,5-ジヒドロキシ安息香酸(DHCA)をマトリックスとして、負イオンモードで測定することにより行った。その結果、 $m/z = 806$ に分子イオンピークが観測された。この値は、式(1)において R^1 、 R^4 が水素原子、 R^2 、 R^3 が塩素原子、 R^5 が式(1-1-1)で示される基に相当するモノアイソトピック質量と一致する。

【0128】

以上のようにして、式(1)において R^1 、 R^4 が水素原子、 R^2 、 R^3 が塩素原子で、 R^5 が式(1-1-1)で表される基で、 n が1.0である顔料誘導体2を得た。

【0129】

(製造例3)

フタルイミドを23.5重量部用いるのに替えて、3,4,5,6-テトラクロロフタルイミドを45.4重量部用い、濃硫酸を500重量部から1000重量部とした以外は、製造例1と同様の操作を行って、顔料誘導体3を含む粉碎物を得た。製造例1の場合と同様にして顔料誘導体3の化学構造の同定を行ったところ、 $m/z = 876$ に分子イオンピークが観測された。この値は、式(1)において $R^1 \sim R^4$ が塩素原子、 R^5 が式(1-1-1)で表される基に相当するモノアイソトピック質量と一致する。

【0130】

以上のようにして、式(1)において $R^1 \sim R^4$ が塩素原子、 R^5 が式(1-1-1)で表される基で、 n が1.0である顔料誘導体3を得た。

【0131】

(製造例4)

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48重量部用いるのに替えて、N-(5-クロロ-2,4-ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボキシアミドを52重量部用いた以外は、製造例1と同様の操作を行って、顔料誘導体4を含む粉碎物を得た。製造例1の場合と同様

10

20

30

40

50

にして顔料誘導体 4 の化学構造の同定を行ったところ、 $m/z = 770$ に分子イオンピークが観測された。この値は、式 (1) において $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 R^5 が式 (1 - 1 - 2) で表される基に相当するモノアイソトピック質量と一致する。

【0132】

以上のようにして、式 (1) において $R^1 \sim R^4$ が水素原子、 R^5 が式 (1 - 1 - 2) で表される基で、 n が 1 . 0 である顔料誘導体 4 を得た。

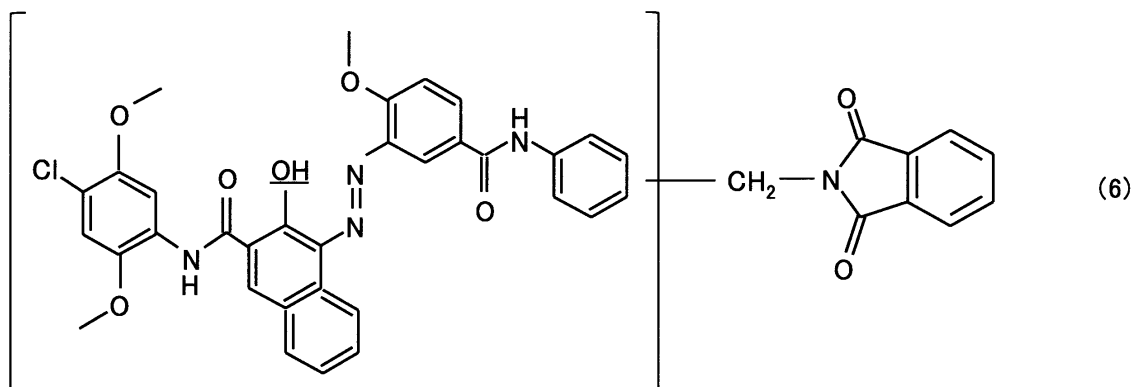
【0133】

(製造例 5)

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 48 重量部用いるのに替えて、N - (4 - クロロ - 2 , 5 - ジメトキシフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドを 52 重量部用いた以外は、製造例 1 と同様の操作を行って、顔料誘導体 5 を含む粉砕物を得た。製造例 1 の場合と同様にして顔料誘導体 5 の化学構造の同定を行ったところ、 $m/z = 770$ に分子イオンピークが観測された。この値は、下記式 (6) に相当するモノアイソトピック質量と一致する。以上のようにして、下記式 (6) で示される顔料誘導体 5 を得た。

【0134】

【化 2 1】



【0135】

(製造例 6)

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 48 重量部用いるのに替えて、N - (2 , 3 - ジヒドロ - 2 - オキソ - 1 H - ベンズイミダゾール - 5 - イル) - 3 - ヒドロキシナフタレン - 2 - カルボキシアミドを 48 重量部用いた以外は、製造例 1 と同様の操作を行って、顔料誘導体 6 を含む粉砕物を得た。製造例 1 の場合と同様にして化学構造の同定を行ったところ、 $m/z = 732$ に分子イオンピークが観測された。この値は、下記式 (7) に相当するモノアイソトピック質量と一致する。以上のようにして、下記式 (7) で示される顔料誘導体 6 を得た。

【0136】

10

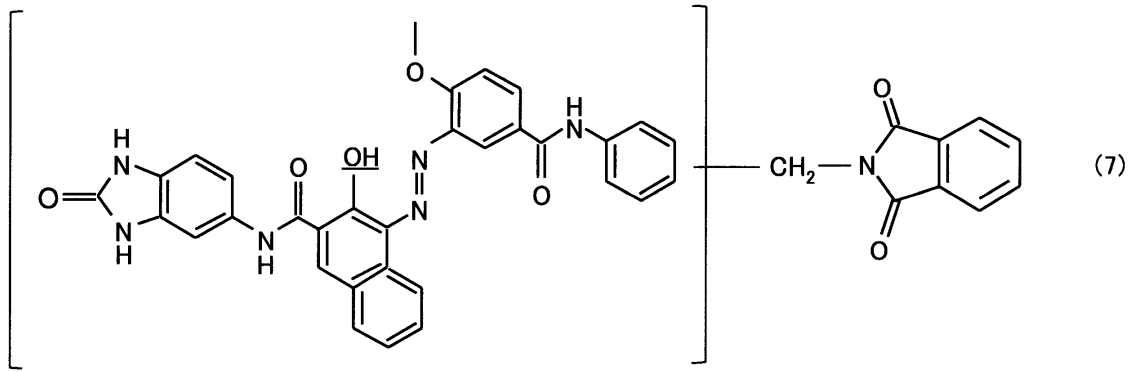
20

30

40

50

【化 2 2】



10

【0137】

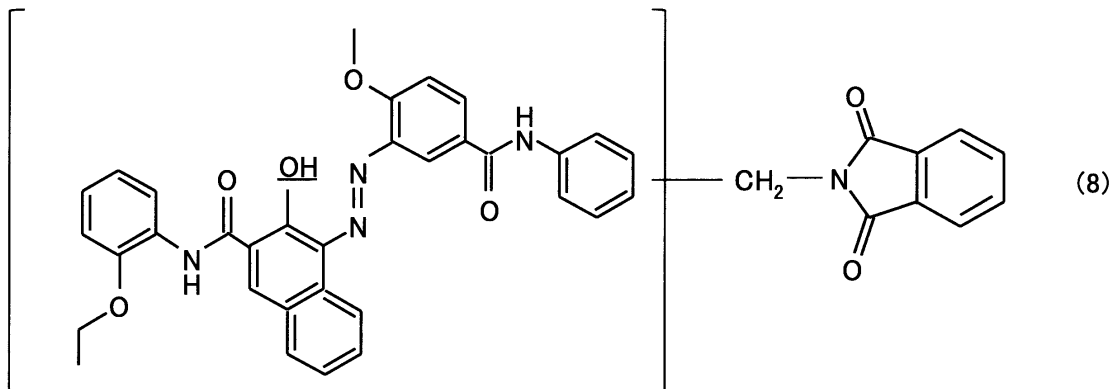
(製造例 7)

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 4.8 重量部用いるのに替えて、N - (2 - エトキシフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボキシアミドを 4.6 重量部用いた以外は、製造例 1 と同様の操作を行って、顔料誘導体 7 を含む粉碎物を得た。製造例 1 の場合と同様にして化学構造の同定を行ったところ、 $m/z = 720$ に分子イオンピークが観測された。この値は、下記式 (8) に相当するモノアイソトピック質量と一致する。以上のようにして、下記式 (8) で示される顔料誘導体 7 を得た。

20

【0138】

【化 2 3】



30

【0139】

(製造例 8)

3 - アミノ - 4 - メトキシベンズアミド 5.0 重量部と異種ベースとしてスルファニル酸 1.2 重量部を水 1000 重量部に分散させ、氷を加えて 0 ~ 5 の温度条件に設定し、35% 塩酸水溶液 5.5 重量部を加えて 30 分間攪拌した。その後、30% 亜硝酸ソーダ水溶液 5.0 重量部を加えて 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 1.2 重量部を加えた。更に、酢酸ソーダ 4.0 重量部、90% 酢酸 5.8 重量部を添加して、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 6.4 g 重量部と異種カップラーとして B O N 酸 4.4 重量部を水 1000 重量部、苛性ソーダ 2.5 重量部と共に温度 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

40

50

砕物を得た。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 - ナフト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。

【 0 1 4 0 】

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 300 g、表面処理剤 45 g (リポキシ (登録商標) S P C 2 0 0 0、昭和電工 (株)、ビニルエステル樹脂)、摩砕剤として芒硝 3000 g、粘結剤としてエチレングリコール ((株) 日本触媒製) 800 g を、双腕型混練機 (モリヤマ製、5 L ニーダー 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 16 L 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 180 r p m 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 3 μ S / c m 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 S U S 3 0 4) 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 S K - M 2) で粉碎し、微細化された紛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、50 n m であった。

【 0 1 4 1 】

(製造例 9)

スルファニル酸及び B O N 酸を添加しなかったこと以外は、製造例 8 と同様にして乾燥物を得た後、微細化処理を行って、紛体状のアゾ顔料を得た。得られたアゾ顔料中の粒子の平均一次粒子径は、90 n m であった。

【 0 1 4 2 】

(製造例 10)

【 0 1 4 3 】

C . I . ピグメントオレンジ 38 (C l a r i a n t 社製、製品名 N O V O P E R M R E D H F G、アゾ顔料) 300 g、表面処理剤 45 g (リポキシ (登録商標) S P C 2 0 0 0、昭和電工 (株)、ビニルエステル樹脂)、摩砕剤として芒硝 3000 g、粘結剤としてエチレングリコール ((株) 日本触媒製) 800 g を、双腕型混練機 (モリヤマ製、5 L ニーダー 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 16 L 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 180 r p m 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 3 μ S / c m 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 S U S 3 0 4) 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 S K - M 2) で粉碎し、微細化された紛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、40 n m であった。

【 0 1 4 4 】

[試験例 A]

(実施例 A 1)

製造例 8 で得られたアゾ顔料組成物 : 12.0 重量%、製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 : 1.2 重量% (アゾ顔料組成物に対して 10.0 重量%) (以下、アゾ顔料組成物と顔料誘導体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 (ビックケミー・ジャパン社製、D i s p e r b y k L P N - 2 1 7 1 5) : 固形分量が着色剤成分

に対して40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30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）：8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、Torayceram粉砕ボール）4倍量を添加して、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19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、Torayceram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90分間攪拌し分散処理を行った。その後、アゾ顔料組成物が12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（PALLS社製、PALLDCCIIMembraneFilter）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を得た。

10

【0145】

（実施例A2）

製造例8で得られたアゾ顔料組成物に替えて、製造例9で得られたアゾ顔料を用いた以外は、実施例A1と同様にして顔料分散体A2を得た。

【0146】

（比較例A1）

製造例8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1：2.5重量%に替えて、製造例8で得られたアゾ顔料組成物：25重量%とした以外は、実施例A1と同様にして顔料分散体A3を得た。

20

【0147】

（比較例A2）

製造例9で得られたアゾ顔料組成物：22.5重量%及び製造例1で得られた顔料誘導体1：2.5重量%に替えて、製造例9で得られたアゾ顔料組成物：25重量%とした以外は、実施例A1と同様にして顔料分散体A4を得た。

【0148】

（評価）

<塗膜形成用着色組成物の調製>

顔料分散体A1～4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）ZAH110、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A1～4を調製した。

30

【0149】

<塗膜の形成>

得られた着色組成物A1～4を、スピンコーター（ミカサ株式会社製、スピンコーターMS-150A）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A1～4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（Prebake）を行い、さらに、230で30分間乾燥（Postbake）を行った。

40

【0150】

<色度y、輝度Y、コントラストの測定>

Postbake後の各塗膜について、色度計（株式会社日立製作所製、U3310）を用いて、xyY表色法による三刺激値を求めた。コントラスト比（CR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、BM-5AS）を用いて求めた。各塗膜

50

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 が 0.6850 の時の色度 y と輝度 Y の値を各塗膜の結果として採用した。但し、輝度 Y は、補正值 Y^* を採用した。着色組成物 A 3 を用いて得られた塗膜 A 3 を基準として、各塗膜 A 1 ~ A 4 の CR 比（A 1、A 2、A 3、A 4 / A 3）を求めた。結果を表 1 に示す。

【0151】

【表 1】

	顔料分散体	Y*	y	CR	CR比 (%)
実施例A1	顔料分散体A1	12.4	0.2937	3222	189
実施例A2	顔料分散体A2	12.7	0.2991	2297	135
比較例A1	顔料分散体A3	12.3	0.2927	1704	100
比較例A2	顔料分散体A4	12.6	0.2981	1026	60

10

【0152】

[試験例 B]

(実施例 B 1)

製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 に替えて、製造例 2 で得られた顔料誘導体 2 を用いた以外は実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 B 1 を得た。

20

【0153】

(評価)

対照 B 1 として、比較例 A 1 と同様にして顔料分散体 B 2 を得た。試験例 A と同様にして、得られた顔料分散体 B 1、2 を用いて、それぞれ着色組成物 B 1、2 及び塗膜 B 1、2 を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。尚、CR 比は、着色組成物 B 2 を用いて得られた塗膜 B 2（対照 B 1）を基準として求めた。

【0154】

【表 2】

	顔料分散体	Y*	y	CR	CR比 (%)
実施例B1	顔料分散体B1	12.3	0.2931	3393	183
対照B1	顔料分散体B2	12.3	0.2932	1854	100

30

【0155】

[試験例 C]

(実施例 C 1)

製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 に替えて、製造例 3 で得られた顔料誘導体 3 を用いた以外は実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 C 1 を得た。

【0156】

(評価)

対照 C 1 として、比較例 A 1 と同様にして顔料分散体 C 2 を得た。試験例 A と同様にして、得られた顔料分散体 C 1、2 を用いて、それぞれ着色組成物 C 1、2 及び塗膜 C 1、2 を調製し、評価を行った。結果を表 3 に示す。尚、CR 比は、着色組成物 C 2 を用いて得られた塗膜 C 2（対照 C 1）を基準として求めた。

40

【0157】

50

【表 3】

	顔料分散体	Y*	y	CR	CR比 (%)
実施例C1	顔料分散体C1	12.6	0.2947	4601	202
対照C1	顔料分散体C2	12.3	0.2927	2277	100

【0158】

[試験例 D]

(実施例 D 1)

製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 に替えて、製造例 4 で得られた顔料誘導体 4 を用いた
 以外は実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 D 1 を得た。

10

【0159】

(実施例 D 2)

製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 に替えて、製造例 5 で得られた顔料誘導体 5 を用いた
 以外は実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 D 2 を得た。

【0160】

(評価)

対照 D 1 として、比較例 A 1 と同様にして顔料分散体 D 3 を得た。試験例 A と同様にし
 て、得られた顔料分散体 D 1 ~ 3 を用いて、それぞれ着色組成物 D 1 ~ 3 及び塗膜 D 1 ~
 3 を調製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。尚、CR 比は、着色組成物 D 3 を用いて
 得られた塗膜 D 3 (対照 D 1) を基準として求めた。

20

【0161】

【表 4】

	顔料分散体	Y*	y	CR	CR比 (%)
実施例D1	顔料分散体D1	18.1	0.3203	4531	206
実施例D2	顔料分散体D2	18.1	0.3207	3980	181
対照D1	顔料分散体D3	18.1	0.3200	2199	100

30

【0162】

[試験例 E]

(実施例 E 1)

製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 に替えて、製造例 6 で得られた顔料誘導体 6 を用いた
 以外は実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 E 1 を得た。

【0163】

(実施例 E 2)

製造例 1 で得られた顔料誘導体 1 に替えて、製造例 7 で得られた顔料誘導体 7 を用いた
 以外は実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 E 2 を得た。

【0164】

(評価)

対照 E 1 として、比較例 A 1 と同様にして顔料分散体 E 3 を得た。試験例 A と同様にし
 て、得られた顔料分散体 E 1 ~ 3 を用いて、それぞれ着色組成物 E 1 ~ 3 及び塗膜 E 1 ~
 3 を調製し、評価を行った。結果を表 5 に示す。尚、CR 比は、着色組成物 E 3 を用いて
 得られた塗膜 E 3 (対照 E 1) を基準として求めた。

40

【0165】

50

【表 5】

	顔料分散体	Y*	y	CR	CR比 (%)
実施例E1	顔料分散体E1	12.1	0.2939	2976	160
実施例E2	顔料分散体E2	12.3	0.2936	2987	161
対照E1	顔料分散体E3	12.3	0.2927	1860	100

【0166】

[試験例 F]

(実施例 F 1)

製造例 8 で得られたアゾ顔料組成物に替えて、製造例 10 で得られたアゾ顔料組成物を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にして顔料分散体 F 1 を得た。

【0167】

(比較例 F 1)

製造例 8 で得られたアゾ顔料組成物：22.5 重量% 及び製造例 1 で得られた顔料誘導体 1：2.5 重量% に替えて、製造例 8 で得られたアゾ顔料組成物：25 重量% を用いた以外は、実施例 F 1 と同様にして顔料分散体 F 2 を得た。

【0168】

(評価)

試験例 A と同様にして、得られた顔料分散体 F 1、2 を用いて、それぞれ着色組成物 F 1、2 及び塗膜 F 1、2 を調製し、評価を行った。結果を表 6 に示す。尚、CR 比は、着色組成物 F 2 を用いて得られた塗膜 F 2 (比較例 F 1) を基準として求めた。

【0169】

【表 6】

	顔料分散体	Y*	y	CR	CR比 (%)
実施例F1	顔料分散体F1	13.9	0.2789	5166	196
比較例F1	顔料分散体F2	13.8	0.2798	2636	100

【0170】

表 1 ~ 6 より、式 (1) で示される顔料誘導体を用いることで、アゾ顔料分散体を含む塗膜形成用着色組成物により形成される塗膜は、輝度 (Y *) の低下が抑制され、コントラストが向上していることが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

式会社内

審査官 川嶋 宏毅

(56)参考文献 特公昭44-018588(JP, B1)

特開2016-188346(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D, C09B

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)