

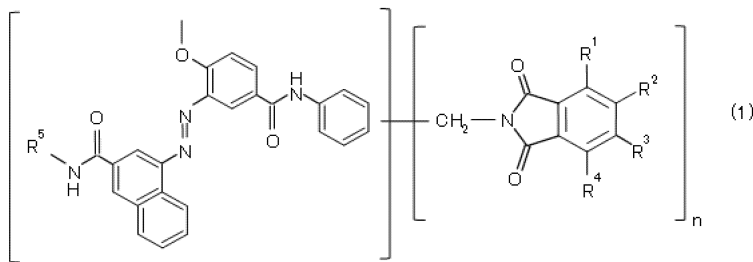
**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2020-0110208  
**(43) 공개일자** 2020년09월23일(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09B 67/20* (2006.01) *C09B 29/00* (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
*C09B 67/0069* (2013.01)  
*C09B 29/00* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0030128  
(22) 출원일자 2020년03월11일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-046523 2019년03월13일 일본(JP)(71) 출원인  
산요 시키소 가부시카가이샤  
일본국 효고켄 670-0966 히메지시 노부쓰에 81반지  
(72) 발명자  
야마지 겐타  
일본 670-0966 효고켄 히메지시 노부쓰에 81 산요 시키소 가부시카가이샤 나이  
(74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 6 항

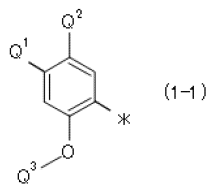
(54) 발명의 명칭 **안료 유도체를 포함하는 아조 안료 분산체 및 도막 형성용 착색 조성물****(57) 요약**

본 발명은 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 종래의 것보다 향상시키는 것이 가능한 아조 안료 분산체 및 상기 아조 안료 분산체를 포함하는 도막 형성용 착색 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

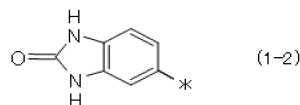
아조 안료, 하기 식 (1)로 표시되는 안료 유도체, 분산체 및 용제를 포함하는 아조 안료 분산체, 및 상기 안료 분산체 및 도막 형성 성분을 포함하는 도막 형성용 착색 조성물.



(식 (1) 중,  $R^1 \sim R^4$ 는, 독립적으로 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고,  $R^5$ 는, 하기 식 (1-1) 또는 식 (1-2)로 표시되는 기를 나타낸다.  $n$ 은 0보다 크고 2 이하인 실수이다.)



(식 (1-1) 중,  $Q^1$ 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타내고,  $Q^2$ 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타내고,  $Q^3$ 은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)



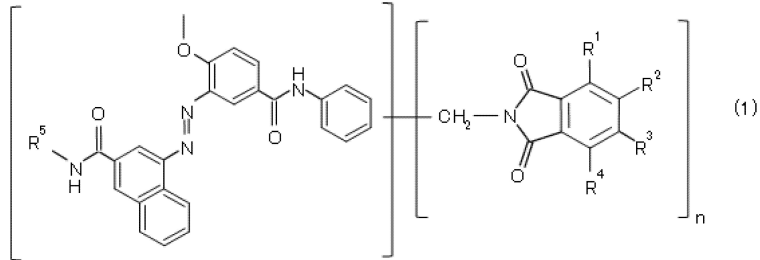
(식 (1-2) 중, \*은 결합수인 것을 나타낸다.)

명세서

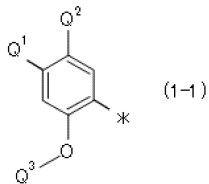
청구범위

청구항 1

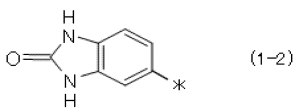
아조 안료, 하기 식 (1)로 표시되는 안료 유도체, 분산제 및 용제를 포함하는 아조 안료 분산체.



(식 (1) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>는 독립적으로 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고, R<sup>5</sup>는 하기 식 (1-1) 또는 식 (1-2)로 표시되는 기를 나타낸다. n은 0보다 크고 2 이하인 실수이다.)



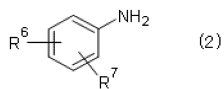
(식 (1-1) 중, Q<sup>1</sup>은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타내고, Q<sup>2</sup>는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타내고, Q<sup>3</sup>은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)



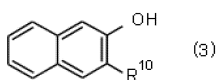
(식 (1-2) 중, \*은 결합수인 것을 나타낸다.)

청구항 2

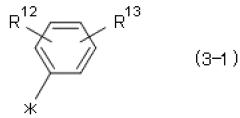
제1항에 있어서, 아조 안료가, 하기 식 (2)로 표시되는 베이스와 하기 식 (3)으로 표시되는 커플러와의 반응 생성물을 80 중량% 이상(고형분 기준) 포함하는 아조 안료 분산체.



(식 (2) 중, R<sup>6</sup>은 R<sup>8</sup>-NH-C(=O)-로 표시되는 기, R<sup>7</sup>은 할로젠 원자 또는 R<sup>9</sup>O-로 표시되는 기를 나타낸다. R<sup>8</sup>은 수소 원자 또는 페닐기(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)



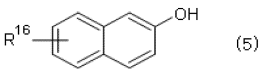
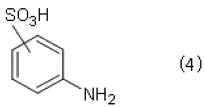
(식 (3) 중, R<sup>10</sup>은 수소 원자 또는 R<sup>11</sup>-NH-C(=O)-로 표시되는 기를 나타낸다. R<sup>11</sup>은 하기 식 (3-1)로 표시되는 기를 나타낸다.)



(식 (3-1) 중, R<sup>12</sup>는 R<sup>14</sup>-NH-C(=O)- 또는 R<sup>14</sup>-C(=O)-NH-로 표시되는 기, R<sup>13</sup>은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R<sup>15</sup>O-로 표시되는 기를 나타낸다. R<sup>14</sup>는 수소 원자 또는 페닐기(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)를 나타낸다. R<sup>15</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)

**청구항 3**

제2항에 있어서, 아조 안료가, 상기 식 (2), 하기 식 (4)로 표시되는 베이스와, 상기 식 (3), 하기 식 (5)로 표시되는 커플러의 반응 생성물을 포함하고, 식 (2)와 식 (3)의 반응 생성물의 함량(고형분 기준)이 80~95 중량%인 아조 안료 분산체.



(식 (5) 중, R<sup>16</sup>은 -SO<sub>3</sub>H 또는 -COOH로 표시되는 기를 나타낸다.)

**청구항 4**

제3항에 있어서, 식 (2)에서 유래하는 성분과 식 (4)에서 유래하는 성분의 중량비((2)/(4))가 90.6/9.4~98.9/1.1이고, 식 (3)에서 유래하는 성분과 식 (5)에서 유래하는 성분의 중량비((3)/(5))가 82.4/17.6~96.5/3.5인 아조 안료 분산체.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아조 안료의 평균 1차 입자 직경이 25~70 nm인 아조 안료 분산체.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 아조 안료 분산체 및 도막 형성 성분을 포함하는 도막 형성용 착색 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 안료 유도체를 포함하는 아조 안료 분산체 및 상기 아조 안료 분산체를 포함하는 도막 형성용 착색 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 아조 안료는, 도료, 오프셋 잉크, 그라비아 잉크, 컬러 토너, 기록용 잉크젯 잉크, 컬러 필터의 착색제 등의 착색제로서 널리 사용되고 있다. 이러한 용도에서 형성되는 도막의 휘도나 콘트라스트 등의 각종 특성을 향상시키기 위해, 미세화된 아조 안료가 이용되는 경우가 있다. 그러나, 일반적으로, 미세화된 안료를 포함하는 착색 조성물에서는, 그 분산 안정성이 나빠지는 경향이 있는 것이 알려져 있다. 따라서, 안료 등의 분산 안정성을 확보하고, 이들 각종 특성을 향상시키기 위한 대책이 제안되어 있다(특허문헌 1~5).

[0003] 특허문헌 1에는, 유기 안료, 상기 유기 안료와 동일한 골격을 갖는 화합물의 술폰화물인 안료 분산 조제 A, 특정 구조의 안료 분산 조제 B, 안료 분산제, 및 유기 용제를 함유하는 컬러 필터용 적색 안료 분산물의

제조에서, 분산 조제 A와 유기 안료를 혼합하여 미세화 처리를 행한 후, 안료 분산 조제 B, 안료 분산제, 유기 용매를 혼합하여 분산 처리하는 공정을 행하는 것이 기재되어 있다. 이와 같이 2종류의 안료 분산 조제를 이용하는 것에 의해, 안료의 미세 분산성과 그 후의 분산 안정성이 향상되고, 우수한 색특성과 높은 투과도, 콘트라스트를 실현 가능하게 한다고 되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 600~700 nm의 광과장 영역에서의 최대 굴절률이 1.8 이하인 적색계 아조 안료(a1)를 포함하는 착색제(A)와, 수지(B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터용 착색 조성물이 기재되어 있다. 이러한 안료(a1)를 포함하는 경우, 고콘트라스트비이면서, 안료를 파장으로 미세화할 필요가 없기 때문에, 안정성도 우수하다고 되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, C.I. 피그먼트 레드 221을 포함하는 안료를 미립자화하여 얻어지는 미립자화물에, 특정한 구조를 갖는 안료 분산 조제, 3급 아미노기 및/또는 4급 암모늄기를 갖는 아크릴계 블록 공중합체, 및 유기 용제를 가하고 분산시켜 안료 분산물을 얻은 후, 컬러 필터용 적색 안료 분산 레지스트 조성물로 하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에 의해, C.I. 피그먼트 레드 221을 포함하는 안료의 미세 입자의 분산 안정성을, 종래 기술과 비교하더라도 각별하게 향상시킬 수 있어, 분산 안정성, 착색력, 콘트라스트, 휘도, 내열성 및 내용제성이 우수한 컬러 필터용 적색 안료 분산 레지스트 조성물을 제공할 수 있다고 되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에는, 특정 구조의 나프톨 레드를 특정 구조의 친수성 나프톨 유도체 혹은 친수성 페놀 유도체에 의해 표면 처리함으로써, 분산성, 발색성, 투명성이 우수한 나프톨 레드가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2011-162722호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 제2012-198453호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 제2016-61979호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 공개 제2016-108451호 공보

### 발명의 내용

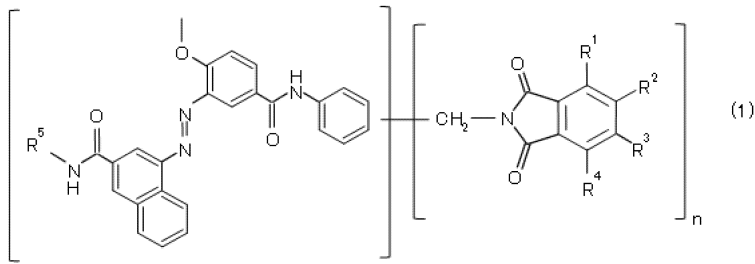
#### 해결하려는 과제

[0008] 예컨대, 컬러 필터가 이용되는 표시 장치의 분야에서는, 고화질화의 시장의 요망이 강하여, 예컨대 특허문헌 1~4에 기재된 발명을 채용하더라도 더욱 개선할 여지가 있다. 예컨대, 도막의 콘트라스트를 향상시킬 수 있더라도 휘도는 저하되는 경우가 있다. 따라서, 본 발명의 목적으로 하는 바는, 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 종래의 것보다 향상시키는 것이 가능한 아조 안료 분산체 및 상기 아조 안료 분산체를 포함하는 도막 형성용 착색 조성물을 제공하는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

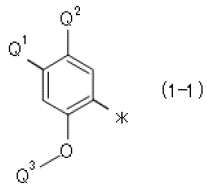
[0009] 전술한 과제를 해결하기 위해 본 발명자는 예의 검토를 했다. 그 결과, 특정한 안료 유도체를 이용함으로써, 얻어지는 안료 분산체를 포함하는 도막의 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 종래의 것보다 향상시키는 것이 가능한 것을 발견하여 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 본 발명의 제1은, 아조 안료, 하기 식 (1)로 표시되는 안료 유도체, 분산제 및 용제를 포함하는 아조 안료 분산체에 관한 것이다.



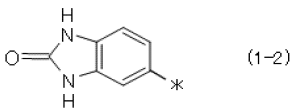
[0011]

[0012] (식 (1) 중,  $R^1 \sim R^4$ 는, 독립적으로 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고,  $R^5$ 는, 하기 식 (1-1) 또는 식 (1-2)로 표시되는 기를 나타낸다.  $n$ 은 0보다 크고 2 이하인 실수이다.)



[0013]

[0014] (식 (1-1) 중,  $Q^1$ 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타내고,  $Q^2$ 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타내고,  $Q^3$ 은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)

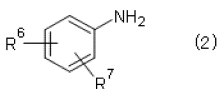


[0015]

[0016] (식 (1-2) 중, \*은 결합수인 것을 나타낸다.)

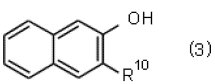
[0017] 여기서, 식 (1-1), 식 (1-2) 중, \*은 결합수인 것을 나타낸다는 것은, 「\*」로 나타낸 말단이 질소 원자와 직접 결합하는 것을 나타내고 있다.

[0018] 본 발명의 실시형태에서는, 아조 안료가, 하기 식 (2)로 표시되는 베이스와 하기 식 (3)으로 표시되는 커플러의 반응 생성물을 80 중량% 이상(고형분 기준) 포함해도 좋다.



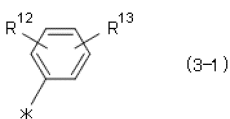
[0019]

[0020] (식 (2) 중,  $R^6$ 은  $R^8-NH-C(=O)-$ 로 표시되는 기,  $R^7$ 은 할로젠 원자 또는  $R^9O-$ 로 표시되는 기를 나타낸다.  $R^8$ 은 수소 원자 또는 페닐기( $-C_6H_5$ )를 나타낸다.  $R^9$ 는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)



[0021]

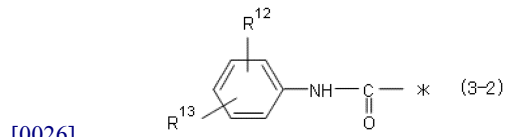
[0022] (식 (3) 중,  $R^{10}$ 은, 수소 원자 또는  $R^{11}-NH-C(=O)-$ 로 표시되는 기를 나타낸다.  $R^{11}$ 은, 하기 식 (3-1)로 표시되는 기를 나타낸다.)



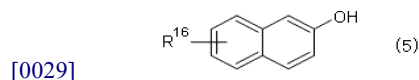
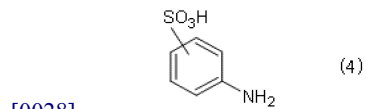
[0023]

[0024] (식 (3-1) 중,  $R^{12}$ 는  $R^{14}-NH-C(=O)-$  또는  $R^{14}-C(=O)-NH-$ 로 표시되는 기,  $R^{13}$ 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는  $R^{15}O-$ 로 표시되는 기를 나타낸다.  $R^{14}$ 는 수소 원자 또는 페닐기( $-C_6H_5$ )를 나타낸다.  $R^{15}$ 는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)

[0025] 여기서, 식 (3-1) 중, \*은 결합수인 것을 나타낸다는 것은, 「\*」로 나타낸 말단이 질소 원자와 직접 결합하는 것을 나타내고 있다. 즉, R<sup>10</sup>이 R<sup>11</sup>-NH-C(=O)-로 표시되는 기인 경우, R<sup>10</sup>은 하기 식 (3-2)로 표시되는 기이다. 또한, 식 (3-2) 중 R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>은 전술한 바와 같다.



[0027] 본 발명의 실시형태에서는, 아조 안료가, 상기 식 (2), 하기 식 (4)로 표시되는 베이스와, 상기 식 (3), 하기 식 (5)로 표시되는 커플러의 반응 생성물을 포함하고, 식 (2)와 식 (3)의 반응 생성물의 함량(고형분 기준)이 80~95 중량%이어도 좋다.



[0030] (식 (5) 중, R<sup>16</sup>은 -SO<sub>3</sub>H 또는 -COOH로 표시되는 기를 나타낸다.)

[0031] 본 발명의 실시형태에서는, 식 (2)에서 유래하는 성분과 식 (4)에서 유래하는 성분의 중량비((2)/(4))가 90.6/9.4~98.9/1.1이고, 식 (3)에서 유래하는 성분과 식 (5)에서 유래하는 성분의 중량비((3)/(5))가 82.4/17.6~96.5/3.5이어도 좋다.

[0032] 본 발명의 실시형태에서는, 상기 아조 안료의 평균 1차 입자 직경이 25~70 nm이어도 좋다.

[0033] 본 발명의 제2는, 전술한 아조 안료 분산체 및 도막 형성 성분을 포함하는 도막 형성용 착색 조성물에 관한 것이다.

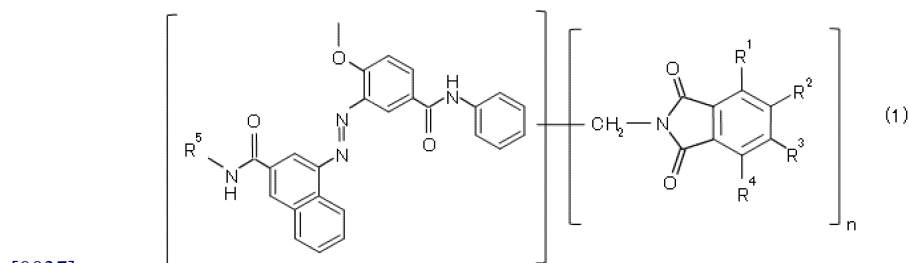
**발명의 효과**

[0034] 본 발명에 의하면, 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 종래의 것보다 향상시키는 것이 가능한 아조 안료 조성물 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

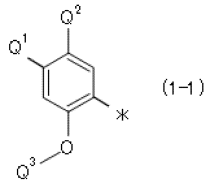
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0035] 이하, 본 발명의 실시형태를 설명한다.

[0036] 실시형태에 관한 아조 안료 분산체는, 아조 안료, 하기 식 (1)로 표시되는 안료 유도체, 분산제 및 용제를 포함한다.

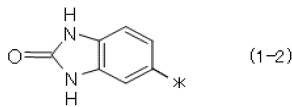


[0038] (식 (1) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>는, 독립적으로 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고, R<sup>5</sup>는, 하기 식 (1-1) 또는 식 (1-2)로 표시되는 기를 나타낸다. n은 0보다 크고 2 이하인 실수이다.)



[0039]

[0040] (식 (1-1) 중,  $Q^1$ 은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알콕시기를 나타내고,  $Q^2$ 은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알콕시기를 나타내고,  $Q^3$ 은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)



[0041]

[0042] (식 (1-2) 중, \*은 결합수인 것을 나타낸다.)

[0043] 이러한 특정한 안료 유도체를 이용함으로써, 아조 안료 분산체를 이용하여 형성된 도막의 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트가 향상된다. 그 이유는 분명하지 않지만, 특정한 안료 유도체가 존재함으로써, 목적으로 하는 아조 안료의 결정화, 결정 성장이 억제되는 것에 기인한다고 추측된다. 이와 같이 결정화 내지는 결정 성장이 억제됨으로써 아조 안료의 응집도 억제되고, 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 향상시킬 수 있다고 추측된다.

[0044] 안료 유도체는, 식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 것이면 되며, 용도에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 예컨대, 컬러 필터 용도에서는, 그 제조 과정에서 200℃ 이상의 고온으로 가열하는 경우가 있기 때문에, 가열후에도 양호한 콘트라스트를 확보하는(이하, 「내열성」으로 칭함) 관점에서는, 식 (1) 중의  $R^1 \sim R^4$ 는, 할로겐 원자인 경우에 내열성이 향상되는 경향이 있다. 할로겐 원자로는, 예컨대, 브롬 원자, 염소 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 이들은, 용도 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 내열성의 관점에서는 염소 원자가 바람직하다.

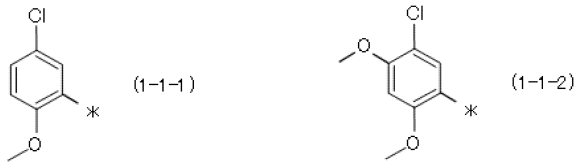
[0045] 식 (1) 중  $R^5$ 는, 용도 등에 따라서, 식 (1-1) 또는 식 (1-2)로 표시되는 기를 적절하게 선택하여 채용할 수 있다. 예컨대, 컬러 필터 용도에서는, 내열성의 관점에서 식 (1-1)로 표시되는 기가 바람직하다.

[0046] 식 (1-1) 중  $Q^1$ 은, 용도 등에 따라서, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알콕시기를 적절하게 선택하여 채용할 수 있다. 그 중, 내열성의 관점에서는 알콕시기가 바람직하다. 알콕시기는, 탄소수 1~6의 쇠형 또는 고리형의 탄화수소기가 산소 원자에 결합한 구조를 갖는 것이면 된다. 예컨대, 컬러 필터 용도에서는, 내열성의 관점에서, 탄소수 1~6의 쇠형의 탄화수소기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 또한, 할로겐 원자로는, 예컨대, 브롬 원자, 염소 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 이들은, 용도 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 내열성의 관점에서는 염소 원자가 바람직하다.

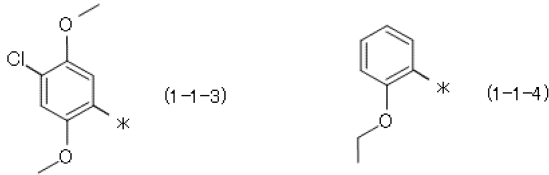
[0047] 식 (1-1) 중  $Q^2$ 는, 용도 등에 따라서, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알콕시기를 적절하게 선택하여 채용할 수 있다. 내열성의 관점에서는 할로겐 원자가 바람직하다. 할로겐 원자로는, 예컨대, 브롬 원자, 염소 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 이들은, 용도 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 내열성의 관점에서는 염소 원자가 보다 바람직하다. 알콕시기는, 탄소수 1~6의 쇠형 또는 고리형의 탄화수소기가 산소 원자에 결합한 구조를 갖는 것이면 된다. 예컨대, 컬러 필터 용도에서는, 내열성의 관점에서, 탄소수 1~6의 쇠형의 탄화수소기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0048] 식 (1-1) 중  $Q^3$ 은, 탄소수 1~4의 알킬기이면 되며, 그 탄소수는, 용도 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 알킬기는 직쇄형이어도 좋고 분기형이어도 좋다. 예컨대, 컬러 필터 용도에서는, 내열성의 관점에서, 탄소수는 1 또는 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

[0049] 식 (1-1)로 표시되는 기로는, 예컨대 하기 식 (1-1-1)~(1-1-4)로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0050]



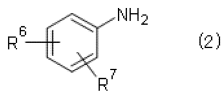
[0051]

[0052] 식 (1) 중, n은, 0보다 크고 2 이하의 실수이면 된다. 내열성의 관점에서, n은 0.5보다 크고 1.5보다 작은 범위가 바람직하다. n이 0.5보다 작으면 내열성 향상의 효과가 작고, n이 1.5보다 크더라도, 내열성 향상의 효과가 증가하기 어려워지기 때문이다.

[0053] 본 발명의 실시형태에 관한 안료 분산체에는, 안료 분산체 혹은 도막 형성용 착색 조성물 중의 입자의 분산 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 식 (1)로 표시되는 것 이외의 안료 유도체, 분산 수지 등이 포함되어 있어도 좋다. 안료 유도체의 함유량(고형분 또는 유효 성분)은, 분산 안정성의 관점에서, 아조 안료 100 중량부에 대하여 합계로 2~15 중량부가 바람직하다. 분산 수지에 관해서는, 특히, 도막 형성 성분이 광중합성 성분을 포함하는 경우에 이용하는 것이 적합하다. 이러한 분산 수지로는, 후술하는 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다. 분산 수지는, 도막 형성 성분으로서 이용하는 알칼리 가용성 수지와 동종의 수지종이어도 좋고, 이종의 수지종이어도 좋다. 분산 수지의 함유량, 아조 안료 및 안료 유도체의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 10~50 중량부이다. 또한, 식 (1)로 표시되는 것 이외의 안료 유도체 및 분산 수지의 구체예에 관해서는 후술한다.

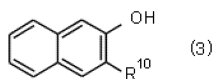
[0054] 아조 안료로는, 특별히 한정은 없고, 일반적인 아조 안료를 채용할 수 있다. 컬러 인덱스번호로 예시하면 예컨대, 컬러 인덱스 번호로 나타내면, 예컨대 C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 40, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 50:2, 51, 52:1, 52:2, 53, 54, 55, 56, 57, 58:1, 58:2, 58:3, 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 등이다.

[0055] 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 향상시키는 관점에서는, 하기 식 (2)로 표시되는 베이스와 하기 식 (3)으로 표시되는 커플러의 반응 생성물을 80 중량% 이상(고형분 기준) 포함하는 아조 안료가 바람직하다.



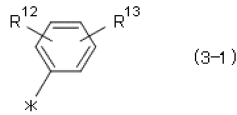
[0056]

[0057] (식 (2) 중, R<sup>6</sup>은 R<sup>8</sup>-NH-C(=O)-로 표시되는 기, R<sup>7</sup>은 할로젠 원자 또는 R<sup>9</sup>-로 표시되는 기를 나타낸다. R<sup>8</sup>은 수소 원자 또는 페닐기(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)



[0058]

[0059] (식 (3) 중, R<sup>10</sup>은, 수소 원자 또는 R<sup>11</sup>-NH-C(=O)-로 표시되는 기를 나타낸다. R<sup>11</sup>은, 하기 식 (3-1)로 표시되는 기를 나타낸다.)



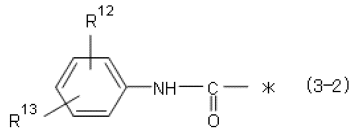
[0060]

[0061] (식 (3-1) 중, R<sup>12</sup>는 R<sup>14</sup>-NH-C(=O)- 또는 R<sup>14</sup>-C(=O)-NH-로 표시되는 기, R<sup>13</sup>은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R<sup>15</sup>O-로 표시되는 기를 나타낸다. R<sup>14</sup>는 수소 원자 또는 페닐기(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)를 나타낸다. R<sup>15</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. \*는 결합수인 것을 나타낸다.)

[0062] 식 (2) 중, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>의 결합 위치는 특별히 한정은 없다. R<sup>6</sup>은, NH<sub>2</sub>-C(=O)- 또는 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-C(=O)-로 표시되는 기이면 된다. R<sup>7</sup>은, 할로젠 원자 또는 R<sup>9</sup>O-로 표시되는 기이면 된다. 할로젠 원자로는, 염소 원자, 브롬 원자 등 어느 것이어도 좋다. R<sup>9</sup>는, 탄소수 1~4의 알킬기이면 되며, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이면 된다. 프로필기 및 부틸기는 직쇄형이어도 좋고 분기형이어도 좋다. 이러한 베이스로는, 예컨대, 3-아미노-4-메톡시벤즈아닐라이드, 2-클로로-5-메톡시아닐린, 3-클로로-6-메톡시아닐린 등을 들 수 있다.

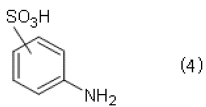
[0063] 식 (3) 중, R<sup>10</sup>은, 수소 원자 또는 R<sup>11</sup>-NH-C(=O)-로 표시되는 기이면 된다. R<sup>11</sup>은, 상기 식 (3-1)로 표시되는 작용기이면 되며, 식 (3-1) 중 R<sup>12</sup>와 R<sup>13</sup>의 결합 위치는 특별히 한정은 없다. R<sup>12</sup>는, NH<sub>2</sub>-C(=O)- 혹은 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-C(=O)-로 표시되는 기, 또는 H-C(=O)-NH- 혹은 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(=O)-NH-로 표시되는 기이면 된다. R<sup>13</sup>은, 할로젠 원자 또는 R<sup>15</sup>O-로 표시되는 기이면 된다. 할로젠 원자로는, 염소 원자, 브롬 원자 등 어느 것이어도 좋다. R<sup>15</sup>는, 탄소수 1~4의 알킬기이면 되며, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이면 된다. 프로필기 및 부틸기는 직쇄형이어도 좋고 분기형이어도 좋다. 이러한 커플러로는, 예컨대, N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌 카르복시아미드, β 나프톨 등을 들 수 있다.

[0064] 또한, 식 (3)에서, R<sup>11</sup>이 식 (3-1)로 표시되는 기인 경우는, R<sup>10</sup>은, 하기 식 (3-2)로 표시되는 기이다. 식 (3-2) 중 R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>은 전술한 바와 같다. 또한, \*은 결합수를 나타낸다.

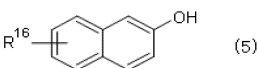


[0065]

[0066] 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 보다 향상시키는 관점에서는, 아조 안료가, 상기 식 (2), 하기 식 (4)로 표시되는 베이스와, 상기 식 (3), 하기 식 (5)로 표시되는 커플러의 반응 생성물을 포함하고, 식 (2)와 식 (3)의 반응 생성물의 함량(고형분 기준)이 80~95 중량%의 아조 안료 조성물인 것이 바람직하다.



[0067]



[0068]

[0069] (식 (5) 중, R<sup>16</sup>은 -SO<sub>3</sub>H 또는 -COOH로 표시되는 기를 나타낸다.)

[0070] 식 (4) 중, 술폰산기의 결합 위치는 특별히 한정은 없다. 이러한 이종 베이스는, p-아미노벤조산(술폰산), o-아미노벤조산(안트라닐산 : anthranilic acid), m-아미노벤조산을 들 수 있다. 이종의 베이스는 1종 이용해도 좋고, 2종 이상 이용해도 좋다.

[0071] 식 (5) 중, R<sup>16</sup>의 결합 위치는 특별히 한정은 없다. R<sup>16</sup>은 -SO<sub>3</sub>H 또는 -COOH로 표시되는 기이면 되지만, -COOH로 표시되는 기가 바람직하다. 이러한 이종의 커플러로는, 예컨대, β-나프톨, BON산, 세피산, F산 등을 들 수 있

다.

- [0072] 이 아조 안료 조성물은, 식 (2)로 표시되는 커플러를 주커플러, 식 (3)으로 표시되는 베이스를 주베이스로서 이용하고, 주커플러와는 상이한 이종의 커플러, 주베이스와는 상이한 이종의 베이스의 존재하에, 주커플러와 주베이스를 반응시켜 얻어지는 반응 생성물을 함유하는 것이며, 주커플러와 주베이스의 주반응 생성물 이외에, 이들 및 이종 커플러와 이종 베이스의 임의의 조합의 부반응 생성물을 포함할 수 있다. 함유될 수 있는 부반응 생성물은 조건 등에 따라 상이하다. 이와 같이, 특정한 아조 안료를 구성하는 주베이스와 주커플러는 이종의 베이스와 커플러도 첨가함으로써, 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 그 이유는, 이종의 베이스와 커플러의 존재에 의해 생성되는 주아조 안료 이외의 부반응 생성물의 존재에 의해, 목적으로 하는 아조 안료(주아조 안료)의 결정화, 결정 성장이 억제되는 것에 기인한다고 추측된다. 이와 같이 결정화 내지는 결정 성장이 억제됨으로써 주아조 안료의 응집도 억제되고, 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 보다 향상시킬 수 있다고 추측된다.
- [0073] 아조 안료에 포함되는 주아조 안료와 부생성물의 조성에 관해서는, 부생성물의 기능을 발휘시켜, 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 보다 향상시키는 관점에서, 식 (2)에서 유래하는 성분과 식 (4)에서 유래하는 성분의 중량비((2)/(4))가 90.6/9.4~98.9/1.1이고, 식 (3)에서 유래하는 성분과 식 (5)에서 유래하는 성분의 중량비 ((3)/(5))가 82.4/17.6~96.5/3.5인 것이 바람직하다.
- [0074] 주아조 안료와 부생성물의 조성은 출발 원료의 조성비로부터 파악이 가능하지만, 얻어진 아조 안료 조성물을 이용하여, 가스 크로마토그래피 질량 분석법(GC/MS)에 의해 측정하는 것도 가능하다.
- [0075] 상기 식 (2)로 표시되는 베이스와 상기 식 (3)으로 표시되는 커플러의 반응 생성물은, 종래 공지의 일반적인 아조 안료의 제조 방법에 따라서 얻을 수 있다. 혹은, 시판하는 것을 이용할 수도 있다. 또한, 이들에 대하여 후술하는 미세화 처리를 행해도 좋다.
- [0076] 한편, 상기 식 (2)로 표시되는 주베이스, 상기 식 (4)로 표시되는 이종 베이스와, 상기 식 (3)으로 표시되는 주커플러, 상기 식 (5)로 표시되는 이종 커플러의 반응 생성물이며, 상기 식 (2)와 상기 식 (3)의 반응 생성물의 함량(고형분 기준)이 80~95 중량%인 아조 안료 조성물은, 다음과 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0077] 예컨대, 상기 식 (2)로 표시되는 베이스와 상기 식 (3)으로 표시되는 커플러를 반응시킬 때에, 상기 식 (4)로 표시되는 이종의 베이스와 상기 식 (5)로 표시되는 이종의 커플러를 첨가함으로써 얻을 수 있다.
- [0078] 이종의 베이스 및 커플러는, 주베이스와 주커플러를 이용하여 커플링 반응시킬 때에 존재하고 있으면 된다. 예컨대, (1) 주베이스 및 이종 베이스를 포함하는 용액을 디아조화한 디아조화액과, 주커플러 및 이종 커플러를 포함하는 커플러 용액을 혼합하여 커플링 반응시키고, (2) 주베이스의 디아조화액과 주커플러를 포함하는 커플러 용액을 혼합하여 커플링 반응시킬 때에, 이종 베이스의 디아조화액과 이종 커플러의 커플러 용액을 주베이스 및 주커플러와는 별도로 첨가하여 커플링 반응시키는 등의 방법을 채용할 수 있다. 베이스의 디아조화 및 커플링 반응은 공지의 조건을 채용하여 행할 수 있다.
- [0079] 주베이스와 이종 베이스의 혼합비는, 주아조 안료를 주요 착색제로서 얻고, 주아조 안료의 특성을 확보하고, 이종 베이스 및 커플러에서 유래하는 생성물에 의한 원하는 아조 안료의 결정화, 결정 성장을 효과적으로 억제하는 관점에서, 주베이스 100 중량부에 대하여, 이종 베이스를 0.5~4 중량부가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0080] 주커플러와 이종 커플러의 혼합비는, 동일한 이유에 의해, 주커플러 100 중량부에 대하여, 이종 커플러를 2~20 중량부가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0081] 커플링 반응시킨 후, 여과, 수세를 행하여 건조시킴으로써 아조 안료 조성물의 건조물이 얻어진다. 이 건조물을 그대로 아조 안료 조성물로서 이용하는 것도 가능하다. 건조물을 분쇄한 분쇄물을 아조 안료 조성물로서 이용하는 것도 가능하다. 건조물이나 분쇄물을 미세화 처리한 미세화물을 아조 안료 조성물로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0082] 분쇄물은, 롤밀, 비드밀 등의 분산기에 의해 분쇄함으로써 얻을 수 있다. 또한, 미세화물은, 예컨대 솔트 밀링법 등에 의해 얻을 수 있다. 솔트 밀링법, 특히 솔벤트 솔트 밀링법에 의한 미세화는, 예컨대, 안료 조성물의 건조물이나 분쇄물, 수용성 무기염 및 수용성 용제를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 혼련기 등을 이용하여 기계적으로 혼련하고, 수용성 무기염에 의해 안료 조성물을 마쇄하는 것에 의해 행해진다. 이러한 솔트 밀링은, 종래 공지의 조건을 채용할 수 있다. 솔트 밀링을 행한 후 수세하고, 수용성 무기염, 수용성 용제를 제거하여, 미세

화된 안료 조성물이 얻어진다. 수세는, 수용성 무기염 및 수용성 용제가 완전히 제거될 때까지 행하는 것이 바람직하다. 용도에 따라서 물을 제거하기 위해 건조시켜도 좋다.

- [0083] 미세화 처리를 행할 때에, 아조 안료의 결정화나 결정 성장을 보다 효과적으로 억제하는 관점에서 안료 유도체나 수지 등의 표면 처리제의 존재하에 미세화 처리를 행해도 좋다. 예컨대 전술한 솔벤트 솔트 밀링법의 경우에는, 안료 조성물을 혼련기로 마쇄할 때에 표면 처리제를 존재시키면 된다. 표면 처리제의 첨가는, 혼련 개시시에 전량 첨가해도 좋고, 혼련 개시후에 복수회로 나눠 첨가해도 좋다.
- [0084] 표면 처리제로서의 안료 유도체는, 식 (1)로 표시되는 것이어도 좋고, 그 이외의 것이어도 좋다. 식 (1) 이외의 안료 유도체로는, 예컨대 식 (1) 중의 기본 골격이 되는 아조 안료 이외의 유기 안료를 기본 골격으로 하고, 측쇄에 산성기나 방향족기를 치환기로서 도입한 화합물을 들 수 있다. 모체 골격이 되는 유기 안료는, 구체적으로는, 쿠나클리돈계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료(단, 식 (1)의 기본 골격에 포함되는 것을 제외함), 퀴노프탈론계 안료, 이소인돌린계 안료, 이소인돌리논계 안료, 퀴놀린 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 벤조이미다졸론 안료, 디옥사진계 안료 등을 들 수 있다. 또한, 모체 골격으로는, 일반적으로, 색소로 불리지 않는 나프탈렌계, 안트라퀴논계, 트리아진계, 퀴놀린계 등의 담황색의 방향족 다환 화합물도 포함된다. 이러한 안료 유도체로는, 예컨대, 일본 특허 공개 평11-49974호 공보, 일본 특허 공개 평11-189732호 공보, 일본 특허 공개 평10-245501호 공보, 일본 특허 공개 제2006-265528호 공보, 일본 특허 공개 평8-295810호 공보, 일본 특허 공개 평11-199796호 공보, 일본 특허 공개 제2005-234478호 공보, 일본 특허 공개 제2003-240938호 공보, 일본 특허 공개 제2001-356210호 공보, 일본 특허 공개 제2007-186681호 공보, 일본 특허 공개 제2003-167112호 공보, 일본 특허 공개 제2013-199470호 공보 등에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0085] 안료 유도체의 첨가량(불휘발분 또는 고형분)은, 아조 안료 100 중량부에 대하여 1~20 중량부가 바람직하다.
- [0086] 표면 처리제로서의 수지는, 예컨대, 비닐에스테르 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 표면 처리제로서의 수지의 첨가량은, 아조 안료 100 중량부에 대하여 3~30 중량부가 바람직하다.
- [0087] 미세화된 아조 안료의 평균 1차 입자 직경은, 25~70 nm인 것이 바람직하다. 이러한 평균 1차 입자 직경은, 예컨대, 투과형 전자 현미경(상품명 : JEM-1011, 니혼덴시(주) 제조)에 의한 5만배 및 10만배의 화상으로부터 임의의 미세화 안료 입자 50개를 선택하고, 화상 중에 나타난 계측자를 기초로 각 미세화 안료 입자의 최대 입경을 측정하여, 산술 평균으로서 구할 수 있다.
- [0088] 식 (1)로 표시되는 안료 유도체 및 그 이외의 안료 유도체는, 미세화 처리를 행할 때에 존재시키는 것 외에, 미세화 처리후에 첨가하여 혼합해도 좋다.
- [0089] 분산제로는, 예컨대, 수지형 분산제, 계면 활성제형 분산제 등을 들 수 있다. 수지형 안료 분산제의 구체예로서, 예컨대, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 불포화 폴리아미드, 인산에스테르, 폴리카르복실산 및 그 아민염·암모늄염·알킬아민염, 폴리카르복실산에스테르, 수산기 함유 폴리카르복실산에스테르, 폴리실록산, 변성 폴리아크릴레이트 등의 유성 분산제, (메트)아크릴산-(메트)아크릴산에스테르 공중합체, (메트)아크릴산-스티렌 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체 등의 수용성 수지나 수용성 고분자 화합물을 들 수 있다.
- [0090] 수지형 분산제는 시판하는 것을 이용할 수 있다. 시판품의 구체예는 이하와 같지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 일본 루브리졸 주식회사 제조 : 솔스퍼스 3000, 9000, 13240, 17000, 20000, 24000, 26000, 27000, 28000, 32000, 32500, 36000, 38500, 39000, 55000, 41000,
- [0092] 빅케미·재팬주식회사 제조 : Disperbyk 108, 110, 112, 140, 142, 145, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 171, 174, 182, 190, 2000, 2001, 2050, 2070, 2150, LPN6919, LPN22101, LPN21116, LPN21715,
- [0093] BASF사 제조 : EFKA 4401, 4403, 4406, 4330, 4340, 4010, 4015, 4046, 4047, 4050, 4055, 4060, 4080, 5064, 5207, 5244,
- [0094] 아지노모토 파인테크노 주식회사 제조 : 아지스퍼-PB821(F), PB822, PB880,
- [0095] 카와켄 파인케미컬 주식회사 제조 : 히노액트 T-8000,
- [0096] 쿠스모토 화성 주식회사 제조 : 디스팔론 PW-36, 디스팔론 DA-325, 375, 7301,
- [0097] 오오츠카 화학 주식회사 제조 : TERPLUS D2015 등.

- [0098] 수지형 분산제의 분자량은, 각 성분의 특성을 고려하여 적절하게 선택할 수 있다. 예컨대, 중량 평균 분자량은 1000~100000인 것을 이용할 수 있다.
- [0099] 계면 활성제형 안료 분산제로는, 나프탈렌술폰산포르말린 축합물염, 방향족 술폰산포르말린 축합물, 폴리옥시에틸렌알킬인산에스테르 등의 음이온 활성제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 등의 비이온 활성제, 알킬아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온 활성제 등을 들 수 있다.
- [0100] 계면 활성제형 분산제는 시판하는 것을 이용할 수 있다. 시판품의 구체에는 이하와 같지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 카오 주식회사 제조 : 데몰 N, RN, MS, SN-B, 에멀젠 120, 430, 아세타민 24, 86, 코타민 24P,
- [0102] 닛코 케미컬즈 주식회사 제조 : NIKKOL BPS-20, BPS-30, DHC-30, BPSH-25,
- [0103] 다이이치 공업 제약 주식회사 제조 : 플라이서프 AL, A208F,
- [0104] 라이온 주식회사 제조 : 아카드 C-50, T-28, T-50 등.
- [0105] 분산제는, 1종 또는 2종 이상 포함되어 있어도 좋다. 분산제의 함유량(고형분 또는 유효 성분)은, 분산 안정성의 관점에서, 아조 안료 100 중량부에 대하여 10~40 중량부가 바람직하다. 단, 분산제의 최적의 첨가량은, 사용하는 안료의 종류와의 조합 등에 의해, 적절하게 조정하는 것이 좋다
- [0106] 용제로는, 후술하는 도막 형성 성분의 종류 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있고, 예컨대, 방향족계, 케톤계, 에스테르계, 글리콜에테르계, 알콜계, 지방족계 등의 각종 유기 용제를 들 수 있다. 그 중, 도막 형성성의 관점에서는, 방향족계, 케톤계, 에스테르계, 글리콜에테르계에서 선택되는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제는, 1종이어도 좋고, 2종 이상 조합한 것이어도 좋다.
- [0107] 방향족계의 유기 용제로는, 예컨대, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다.
- [0108] 케톤계의 유기 용제로는, 예컨대, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 이소포론, 아세토페논, 시클로헥산은 등을 들 수 있다.
- [0109] 에스테르계의 유기 용제로는, 예컨대, 아세트산에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산이소프로필, 프로피온산메틸, 아세트산-3-메톡시부틸, 에틸글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PMA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 모노클로로아세트산메틸, 모노클로로아세트산에틸, 모노클로로아세트산부틸, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 부틸카르비톨아세테이트, 락트산부틸, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산프로필, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0110] 글리콜에테르계의 유기 용제로는, 예컨대, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-이소-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-이소-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜모노-t-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-t-부틸에테르, 1-메틸-1-메톡시부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-t-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-이소-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-이소-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 수용성의 글리콜에테르류,
- [0111] 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르, 에틸렌글리콜페닐에테르, 디에틸렌글리콜-n-헥실에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트 등의 비수용성의 글리콜에테르류 등을 들 수 있다.
- [0112] 알콜계의 유기 용제로는, 예컨대, 에탄올, 메탄올, 부탄올, 프로판올, 이소프로판올 등의 탄소수 1~4의 알킬알콜류,
- [0113] 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 2-부텐-1,4-디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌글리콜, 분자량 2000 이하의 폴리에틸렌글리콜, 1,3-프로

필렌글리콜, 이소프로필렌글리콜, 이소부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 메소에리트리트, 펜타에리트리트 등을 들 수 있다.

- [0114] 지방족계의 유기 용제로는, 예컨대, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소 등을 들 수 있다.
- [0115] 용제의 첨가량은, 취급성의 관점에서, 아조 안료 등을 포함하는 고휘도의 농도가 안료 분산체 전체 중 10~30 중량%가 되도록 첨가할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 안료 분산체의 실시형태에는, 전술한 성분 이외에 다른 첨가제를 포함해도 좋다. 다른 첨가제로는, 다른 안료, 염료, 산화 방지제, 응집 방지제, 표면 조정제(레벨링제) 등을 들 수 있다. 다른 안료나 염료는, 조색을 위해 전술한 주아조 안료와 병용하는 안료나 염료이다.
- [0117] 안료 분산체는, 예컨대, 전술한 각 성분을 비드밀, 샌드밀, 디스퍼 등의 공지의 분산기에 첨가하여 분산함으로써 얻을 수 있다. 각 성분의 첨가 방법은 특별히 한정은 없고, 각 성분을 동시에 혼합한 것을 분산 처리해도 좋다. 또한, 안료를 복수종 사용하는 경우, 각 안료 및 용제와, 분산제 및/또는 다른 임의 성분을 혼합한 것을 분산하여 안료마다 안료 분산체를 조제하고, 이들 안료 분산체를 혼합한 후 다시 분산해도 좋다. 그 밖의 방법이어도 좋다.
- [0118] 이상과 같은 아조 안료 분산체는, 도료, 오프셋 잉크, 그라비아 잉크, 컬러 토너, 기록용 잉크젯 잉크, 컬러 필터의 착색제 등의 착색제로서 이용할 수 있다. 휘도의 저하를 억제하고, 콘트라스트를 종래보다 향상시킬 수 있기 때문에, 화상 표시 장치의 컬러 필터 등의 착색제로서 특히 적합하다. 또한, 최근 컬러 필터를 이용한 화상 표시 장치에서는, 광원의 백라이트로서 냉음극관, 발광 다이오드, 유기 EL 소자 등 각종 광원이 채용되고 있지만, 착색력이 강한 안료이기 때문에, 어느 광원을 이용하더라도, 색재현성이 양호하고, 여러가지 색영역에서 양호한 휘도를 나타낼 수 있다.
- [0119] 실시형태에 관한 도막 형성용 착색 조성물은, 전술한 아조 안료 분산체 및 도막 형성 성분을 포함한다. 전술한 아조 안료 분산체를 포함함으로써, 휘도의 저하가 억제되고, 양호한 콘트라스트를 갖는 도막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 예컨대 컬러 필터 용도의 착색제 등으로서 적합하다.
- [0120] 도막 형성 성분으로는, 예컨대, 열가소성 우레탄계 수지, (메트)아크릴계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 스티렌·말레산계 수지, 폴리에스테르계 수지, 실리콘 수지, 카르도 수지 등의 중합체, 광중합성 성분 등의 중합성의 성분 등을 들 수 있다.
- [0121] 중합체로는, 알칼리 영역의 용액에 용해성을 나타내는 알칼리 가용성 수지가 바람직하다. 알칼리 가용성 수지를 함유하면, 예컨대 컬러 필터의 제조시의 포토리소그래피 공정에서, 패턴 형성에 안료 조성물을 적용했을 때 패턴 형성성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0122] 이러한 알칼리 가용성 수지로는, 일본 특허 공개 제2009-179789호 공보에 기재된 것을 이용할 수 있다. 간단히 설명하면, 알칼리 가용성 수지로는, 예컨대 선형 유기 고분자 중합체이며, 분자(바람직하게는, 아크릴계 공중합체, 스티렌계 공중합체를 주쇄로 하는 분자) 중에 적어도 하나의 알칼리 가용성을 촉진하는 기(예컨대, 카르복실기, 인산기, 술폰산기 등)를 갖는 알칼리 가용성 수지 중에서 적절하게 선택할 수 있다. 그 중, 더욱 바람직하게는, 유기 용제에 가용이며 약알칼리 수용액에 의해 현상 가능한 것이다.
- [0123] 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량은, 현상성의 관점에서는 5000~50000이 바람직하다.
- [0124] 알칼리 가용성 수지는, 여러가지 것이 시판되고 있고, 그 구체에는 이하와 같지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0125] 쇼와 고분자 주식회사 제조 : 리폭시 SPC-2000,
- [0126] 미쯔비시 레이온 주식회사 제조 : 다이아날 NR 시리즈,
- [0127] Diamond hamrock Co. Ltd., 제조 : Photomer6173(COOH 함유 Polyurethane acrylic oligomer),
- [0128] 오사카 유기 화학 공업 주식회사 제조 : 비스코트 R-264, KS 레지스트 106, SOP-005,
- [0129] 다이셀 화학 공업 주식회사 제조 : 사이클로머 P 시리즈, 플라셀 CF200 시리즈,
- [0130] 다이셀 UCB 주식회사 제조 : Ebecryl 3800,
- [0131] 주식회사 니혼쇼쿠바이 제조 : 아크리큐어(등록상표) RD-Y-503, RD-Y-702-A, BX-Y-10,

- [0132] 소켄 화학 주식회사 제조 : 포렛(등록상표) ZAH110 등.
- [0133] 중합체의 착색 조성물 중에서의 함유량으로는, 착색 조성물의 전체 고형분 중에서, 10~40 중량%가 바람직하다. 전술한 분산 수지를 이용하는 경우는 합계량이다.
- [0134] 중합성 성분으로는, 현상(네거티브 현상)에 의해 패터닝을 실시하는 것이 용이하다는 점에서, 광중합성 성분이 바람직하다.
- [0135] 광중합성 성분으로는, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 포함한다. 이러한 광중합성 화합물 및 광중합 개시제는, 예컨대 일본 특허 공개 제2009-179789호 공보에 기재된 것을 이용할 수 있다. 상세히 설명하면, 이러한 광중합성 화합물은, 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 부가 중합성 화합물이며, 말단 에틸렌성 불포화 결합을 적어도 1개, 바람직하게는 2개 이상 갖는 화합물에서 선택된다. 이러한 화합물군은 상기 기술분야에서 널리 알려져 있는 것이며, 본 발명에서는 이들을 특별히 한정없이 이용할 수 있다. 광중합성 화합물은, 예컨대, 모노머, 프리폴리머, 즉 이량체, 삼량체 및 올리고머, 또는 이들의 혼합물 및 이들의 공중합체 등의 화학적 형태를 갖는다.
- [0136] 모노머의 예로는, 불포화 카르복실산(예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산 등)이나, 그 에스테르류, 아미드류를 들 수 있고, 바람직하게는, 불포화 카르복실산과 지방족 다가 알콜 화합물의 에스테르, 불포화 카르복실산과 지방족 다가 아민 화합물의 아미드류가 이용된다. 또한, 히드록실기나 아미노기, 머캡토기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르 혹은 아미드류와 단작용 혹은 다작용 이소시아네이트류 혹은 에폭시류와의 부가 반응물, 및 단작용 혹은 다작용의 카르복실산과의 탈수 축합 반응물 등도 적합하게 사용된다. 또한, 이소시아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르 혹은 아미드류와 단작용 혹은 다작용의 알콜류, 아민류, 티올류와의 부가 반응물, 또한 할로젠기나 토실옥시기 등의 이탈성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르 혹은 아미드류와 단작용 혹은 다작용의 알콜류, 아민류, 티올류와의 치환 반응물도 적합하다. 또한, 별도의 예로서, 상기 불포화 카르복실산 대신에, 불포화 포스폰산, 스티렌, 비닐에테르 등으로 치환한 화합물군을 사용하는 것도 가능하다.
- [0137] 광중합성 화합물의 착색 조성물 중에서의 함유량은, 착색 조성물 중의 전체 불휘발성 성분에 대하여 5~70 중량%가 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상 병용해도 좋다. 기타, 광중합성 화합물의 사용법은, 산소에 대한 중합 저해의 크기, 해상도, 흐림성, 굴절률 변화, 표면 점착성 등의 관점에서 적절한 구조, 배합, 첨가량을 임의로 선택할 수 있다.
- [0138] 상기 광중합 개시제로서도, 일본 특허 공개 제2009-179789호 공보에 기재된 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 아세토페논계, 케탈계, 벤조페논계, 벤조인계, 벤조일계, 크산톤계, 황성 할로겐 화합물(트리아진계, 옥사디아졸계, 쿠마린계), 아크리딘계, 비이미다졸계, 옥심에스테르계 등이다.
- [0139] 이들 중, 벤조페논계 광중합 개시제의 구체예로는, 예컨대, 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0140] 광중합 개시제의 착색 조성물 중에서의 함유량은, 착색 조성물의 전체 불휘발 성분에 대하여 0.1~10 질량%가 바람직하다. 광중합 개시제의 함유량이 이 범위 내이면, 중합 반응을 양호하게 진행시켜 강도가 양호한 막형성이 가능하다.
- [0141] 착색 조성물에는, 도막 형성 성분으로서 광중합성 성분을 포함하는 경우에, 전술한 알칼리 가용성 수지를 함유해도 좋다.
- [0142] 본 발명의 도막 형성용 착색 조성물의 실시형태에는, 전술한 성분 이외에 다른 첨가제를 포함해도 좋다. 다른 첨가제로는, 예컨대, 증감제(증감 색소), 연쇄 이동제, 불소계 유기 화합물, 열중합 개시제, 열중합 성분, 충전제, 계면 활성제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 응집 방지제, 표면 조정제(레벨링제) 등을 들 수 있다. 이들은, 안료 분산체의 성분에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.
- [0143] 도막 형성용 착색 조성물은, 전술한 각 성분을 비드밀, 샌드밀, 디스퍼 등의 공지의 분산기에 첨가하여 분산함으로써 얻을 수 있다.
- [0144] 실시예
- [0145] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명의 실시형태를 상세히 설명한다.

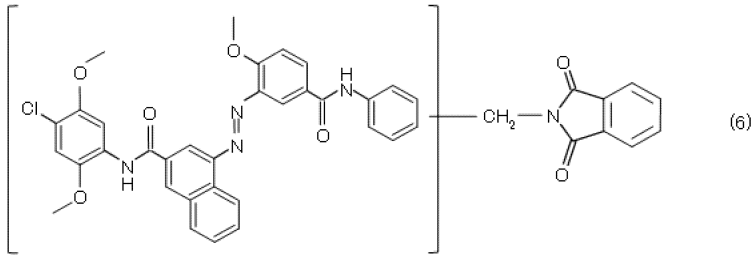
- [0146] (제조예 1)
- [0147] 농황산 500 중량부, 파라포름알데히드 5.3 중량부, 프탈이미드 23.5 중량부를 혼합하고, 22℃에서 1시간 교반하여 반응시켰다. 이어서, 여기에 3-아미노-4-메톡시벤즈아닐라이드를 36.3 중량부 가하여 50℃로 가열하고, 3시간 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응액을 다량의 냉수와 혼합하여 결정을 석출시켰다. 얻어진 결정을 여과 분리한 후, 순수로 세정하여, 285 중량부(고형분 37 중량%)의 담황색 페이스트를 얻었다.
- [0148] 이것과 술폰닐산 0.5 중량부를 물 600 중량부에 분산시키고, 35% 염산 수용액 57.5 중량부를 가하여 50분간 교반했다. 얼음을 가하여 0~5℃의 온도 조건으로 설정하고, 19% 아질산소다 수용액 62 중량부를 가하여 30분간 교반후, 과잉의 아질산을 소거하기 위한 술폰닐산 1.2 중량부를 가했다. 또한, 아세트산소다 60 중량부, 80% 아세트산 30 중량부를 첨가하여 디아조늄염 용액으로 했다.
- [0149] 이것과는 별도로, N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드 48 중량부와 이중 커플러로서 BON산 1.8 중량부를 물 1400 중량부, 30% 가성 소다 25 중량부와 함께 온도 80℃ 이하에서 용해시켜 커플러 용액으로 했다. 이 용액을 10℃ 이하의 온도 조건으로 상기 디아조늄염 용액에 첨가하여 커플링 반응을 행하고, 85℃에서 가열 처리했다. 이 반응 혼합물을 여과하고 수세를 행한 후, 100℃에서 건조시켰다. 그 후, 건조물을 분쇄하여, 안료 유도체 1을 포함하는 분쇄물을 얻었다.
- [0150] 얻어진 안료 유도체 1의 화학 구조의 동정은, (주)시마즈 제작소 제조 AXIMA-CFR plus형 매트릭스 지원 레이저 이탈 이온화-비행시간형 질량 분석계(MALDI-TOF-MS)로, 2,5-디히드록시벤조산(DHBA)을 매트릭스로 하여, 정이온 모드로 측정하는 것에 의해 행했다. 그 결과, m/z=740에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 일반식 (1)에서의 R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다.
- [0151] 이상과 같이 하여 식 (1)에서 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>가 수소 원자이고, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기이고, n이 1.0인 안료 유도체 1을 얻었다.
- [0152] (제조예 2)
- [0153] 프탈이미드를 23.5 중량부 이용하는 대신, 디클로로프탈이미드를 30.0 중량부 이용하고, 농황산을 500 중량부로부터 1000 중량부로 한 것 외에는, 제조예 1과 동일한 조작을 행하여, 안료 유도체 2를 포함하는 분쇄물을 얻었다. 얻어진 안료 유도체 2의 화학 구조의 동정은, (주)시마즈 제작소 제조 AXIMA-CFR plus형 매트릭스 지원 레이저 이탈 이온화-비행시간형 질량 분석계(MALDI-TOF-MS)로, 2,5-디히드록시벤조산(DHCA)을 매트릭스로 하여, 부이온 모드로 측정하는 것에 의해 행했다. 그 결과, m/z=806에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 식 (1)에서 R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>가 수소 원자, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>이 염소 원자, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다.
- [0154] 이상과 같이 하여 식 (1)에서 R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>가 수소 원자, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>이 염소 원자이고, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기이고, n이 1.0인 안료 유도체 2를 얻었다.
- [0155] (제조예 3)
- [0156] 프탈이미드를 23.5 중량부 이용하는 대신, 3,4,5,6-테트라클로로프탈이미드를 45.4 중량부 이용하고, 농황산을 500 중량부로부터 1000 중량부로 한 것 외에는, 제조예 1과 동일한 조작을 행하여, 안료 유도체 3을 포함하는 분쇄물을 얻었다. 제조예 1의 경우와 동일하게 하여 안료 유도체 3의 화학 구조의 동정을 행한 바, m/z=876에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 식 (1)에서 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>가 염소 원자, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다.
- [0157] 이상과 같이 하여, 식 (1)에서 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>가 염소 원자, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기이고, n이 1.0인 안료 유도체 3을 얻었다.
- [0158] (제조예 4)
- [0159] N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드 48 중량부 이용하는 대신, N-(5-클로로-2,4-디메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드를 52 중량부 이용한 것 외에는, 제조예 1과 동일한 조작을 행하여, 안료 유도체 4를 포함하는 분쇄물을 얻었다. 제조예 1의 경우와 동일하게 하여 안료 유도체 4의 화학 구조의 동정을 행한 바, m/z=770에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 식 (1)에서 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>가 수소

원자, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다.

[0160] 이상과 같이 하여, 식 (1)에서 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>가 수소 원자, R<sup>5</sup>가 식 (1-1-1)로 표시되는 기이고, n이 1.0인 안료 유도체 4를 얻었다.

[0161] (제조예 5)

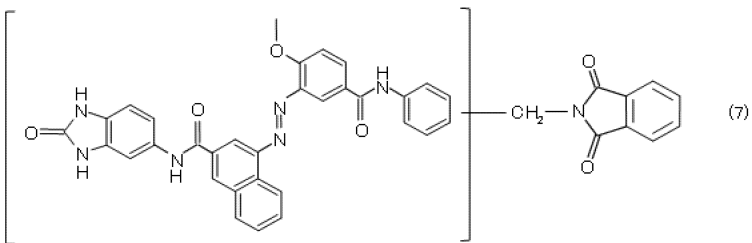
[0162] N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드 48 중량부 이용하는 대신, N-(4-클로로-2,5-디메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드를 52 중량부 이용한 것 외에는, 제조예 1과 동일한 조작을 행하여, 안료 유도체 5를 포함하는 분쇄물을 얻었다. 제조예 1의 경우와 동일하게 하여 안료 유도체 5의 화학 구조의 동정을 행한 바, m/z=770에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 하기 식 (6)에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다. 이상과 같이 하여, 하기 식 (6)으로 표시되는 안료 유도체 5를 얻었다.



[0163]

[0164] (제조예 6)

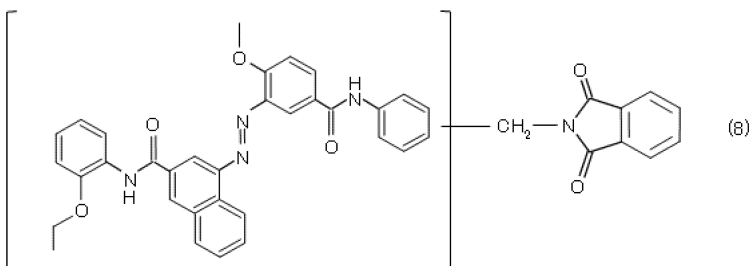
[0165] N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드 48 중량부 이용하는 대신, N-(2,3-디히드로-2-옥소-1H-벤즈이미다졸-5-일)-3-히드록시나프탈렌-2-카르복시아미드를 48 중량부 이용한 것 외에는, 제조예 1과 동일한 조작을 행하여, 안료 유도체 6을 포함하는 분쇄물을 얻었다. 제조예 1의 경우와 동일하게 하여 화학 구조의 동정을 행한 바, m/z=732에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 하기 식 (7)에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다. 이상과 같이 하여, 하기 식 (7)로 표시되는 안료 유도체 6을 얻었다.



[0166]

[0167] (제조예 7)

[0168] N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드 48 중량부 이용하는 대신, N-(2-에톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드를 46 중량부 이용한 것 외에는, 제조예 1과 동일한 조작을 행하여, 안료 유도체 7를 포함하는 분쇄물을 얻었다. 제조예 1의 경우와 동일하게 하여 화학 구조의 동정을 행한 바, m/z=720에 분자 이온 피크가 관측되었다. 이 값은, 하기 식 (8)에 상당하는 동위 원소 질량과 일치한다. 이상과 같이 하여, 하기 식 (8)로 표시되는 안료 유도체 7를 얻었다.



[0169]

[0170] (제조예 8)

[0171] 3-아미노-4-메톡시벤즈아닐라이드 50 중량부와 이중 베이스로서 술폰산 1.2 중량부를 물 1000 중량부에 분산

시키고, 얼음을 가하여 0~5℃의 온도 조건으로 설정하고, 35% 염산 수용액 55 중량부를 가하여 30분간 교반했다. 그 후, 30% 아질산소다 수용액 50 중량부를 가하여 60분간 교반후, 과잉의 아질산을 소거하기 위한 슬퍼민산 1.2 중량부를 가했다. 또한, 아세트산소다 40 중량부, 90% 아세트산 58 중량부를 첨가하여 디아조늄염 용액으로 했다. 이것과는 별도로, N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드 64 g 중량부와 이중 커플러로서 BON산 4.4 중량부를 물 1000 중량부, 가성 소다 25 중량부와 함께 온도 80℃ 이하에서 용해시켜 커플러 용액으로 했다. 이 용액을 10℃ 이하의 온도 조건에서 상기 디아조늄염 용액에 첨가하여 커플링 반응을 행하고, 90℃에서 가열 처리했다. 이 반응 혼합물을 여과하고 수세를 행한 후, 100℃에서 건조시켰다. 그 후, 건조물을 분쇄하여 분쇄물을 얻었다. 3-아미노-4-메톡시벤즈아닐라이드의 디아조화물과 N-(5-클로로-2-메톡시페닐)-3-히드록시-2-나프탈렌카르복시아미드의 반응 생성물인 피그먼트 레드 269의 함량은 89.1 중량%였다. 주베이스(1)와 이중 베이스(3)에서 유래하는 성분의 중량비((1)/(3))는 97.1/2.9, 주커플러(2)와 이중 커플러(4)에서 유래하는 성분의 중량비((2)/(4))는 91.7/8.3이었다.

[0172] 얻어진 분쇄물을 이하와 같이 하여 미세화 처리를 행하여 미세화된 아조 안료 조성물을 얻었다. 즉, 분쇄물 300 g, 표면 처리제 45 g(리폭시(등록상표) SPC2000, 쇼와덴코(주), 비닐에스테르 수지), 마쇄제로서 망초 3000 g, 점결제로서 에틸렌글리콜((주)니혼쇼쿠바이 제조) 800 g을, 쌍완형 혼련기(모리야마 제조, 5L 니더 D형, 이하, 니더라고 함)에 넣고, 니더 중의 혼련물의 온도가 40℃가 되도록 온도를 컨트롤하여 9시간 혼련했다. 혼련이 종료되면 혼련물을 꺼내고, 미리 탈이온수를 16 L 저장해 놓은 온도 조절 가능한 탱크 내로 옮겨, 교반 장치로 회전수 180 rpm으로 30분 교반하고, 35% 염산으로 pH를 2.3~2.5로 조정후 1시간 더 교반하여, 혼련물을 분산시켰다. 그 분산액을 누체로 옮겨 여과하고, 세정 배수의 전기 전도도가 3 μS/cm 이하가 될 때까지 잔사를 탈이온수로 세정했다. 수세후의 수분을 포함한 잔사를 꺼내어 건조용 선반(재질 SUS304)에 취하고, 건조기로 옮겨 95℃, 20시간 건조시켰다. 건조물을 분쇄기(교리츠리코(주) 제조, 소형 분쇄기, 샘플밀 SK-M2)로 분쇄하여, 미세화된 분쇄형의 아조 안료 조성물을 얻었다. 미세화된 아조 안료 조성물 중의 입자의 평균 1차 입자 직경은 50 nm였다.

[0173] (제조예 9)

[0174] 슬퍼민산 및 BON산을 첨가하지 않은 것 외에는, 제조예 8과 동일하게 하여 건조물을 얻은 후, 미세화 처리를 행하여 분쇄형의 아조 안료를 얻었다. 얻어진 아조 안료 중의 입자의 평균 1차 입자 직경은 90 nm였다.

[0175] (제조예 10)

[0176] C.I. 피그먼트 오렌지 38(Clariant사 제조, 제품명 NOVOPERM RED HFG, 아조 안료) 300 g, 표면 처리제 45 g(리폭시(등록상표) SPC2000, 쇼와덴코(주), 비닐에스테르 수지), 마쇄제로서 망초 3000 g, 점결제로서 에틸렌글리콜((주)니혼쇼쿠바이 제조) 800 g을, 쌍완형 혼련기(모리야마 제조, 5L 니더 D형, 이하, 니더라고 함)에 넣고, 니더 중의 혼련물의 온도가 40℃가 되도록 온도를 컨트롤하여 9시간 혼련했다. 혼련이 종료되면 혼련물을 꺼내고, 미리 탈이온수를 16 L 저장해 놓은 온도 조절 가능한 탱크 내로 옮겨, 교반 장치로 회전수 180 rpm으로 30분 교반하고, 35% 염산으로 pH를 2.3~2.5로 조정후 1시간 더 교반하여, 혼련물을 분산시켰다. 그 분산액을 누체로 옮겨 여과하고, 세정 배수의 전기 전도도가 3 μS/cm 이하가 될 때까지 잔사를 탈이온수로 세정했다. 수세후의 수분을 포함한 잔사를 꺼내어 건조용 선반(재질 SUS304)에 취하고, 건조기로 옮겨 95℃, 20시간 건조시켰다. 건조물을 분쇄기(교리츠리코(주) 제조, 소형 분쇄기, 샘플밀 SK-M2)로 분쇄하여, 미세화된 분쇄형의 아조 안료 조성물을 얻었다. 미세화된 아조 안료 조성물 중의 입자의 평균 1차 입자 직경은 40 nm였다.

[0177] [시험예 A]

[0178] (실시예 A1)

[0179] 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 12.0 중량%, 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 : 1.2 중량%(아조 안료 조성물에 대하여 10.0 중량%(이하, 아조 안료 조성물과 안료 유도체를 아울러 착색제 성분으로 칭하는 경우가 있음), 고분자계 분산제(빅케미·재팬사 제조, Disperbyk LPN-21715) : 고형분량이 착색제 성분에 대하여 40 중량%, 분산 수지(소켄 화학 주식회사 제조, 포렛트(등록상표) ZAH110, 고형분 35.0%, 알칼리 가용성) : 고형분량이 착색제 성분에 대하여 30 중량%, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PM) : 8 중량%, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PMA) : 잔부를, 내용량 550 ml의 교반기(일축 믹서)에 투입하고, 10분간 교반을 행했다. 다음으로, 평균 입경 0.8 mm의 지르코니아 비드(도레이 주식회사 제조, Toray ceram 분쇄 볼) 4배량을 첨가하고, 40℃ 항온조 중에서 30분간 교반하여 분산 처리를 행했다. 그 후, 아조 안료 조성물이 19 중량%가 되도록 PMA를 첨가하여 10분간 교반을 행하고, 여과에 의해 지르코니아 비드를 제거했다. 다음으로, 평균 입

경 0.1 mm의 지르코니아 비드(도레이 주식회사 제조, Toray ceram 분쇄 볼)를 증량으로 하여 전체 주입량의 4배 량 첨가하고, 40℃ 항온조 중에서 90분간 교반하여 분산 처리를 행했다. 그 후, 아조 안료 조성물이 12 중량%가 되도록 PMA를 첨가하여 10분간 교반을 행하고, 필터(PALL사 제조, PALL HDCII Membrane Filter)를 이용한 여과에 의해 지르코니아 비드를 제거하여, 안료 분산체 A1을 얻었다.

- [0180] (실시에 A2)
- [0181] 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 대신에, 제조예 9에서 얻어진 아조 안료를 이용한 것 외에는, 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 A2를 얻었다.
- [0182] (비교예 A1)
- [0183] 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 22.5 중량%, 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 : 2.5 중량% 대신에, 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 25 중량%로 한 것 외에는, 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 A3을 얻었다.
- [0184] (비교예 A2)
- [0185] 제조예 9에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 22.5 중량% 및 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 : 2.5 중량% 대신에, 제조예 9에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 25 중량%로 한 것 외에는, 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 A4를 얻었다.
- [0186] (평가)
- [0187] <도막 형성용 착색 조성물의 조제>
- [0188] 안료 분산체 A1~4에, 아조 안료 조성물이 12 중량%, 및 분산 수지 및 고분자계 분산제와의 합계량이 아조 안료 조성물에 대하여 100 중량%가 되도록 도막 형성 성분(소켄 화학 주식회사 제조, 포렛(등록상표) ZAH110, 아크릴계 폴리머, 고흡분 35.0%, 알칼리 가용성)과 PMA를 첨가하여, 착색 조성물 A1~4를 조제했다.
- [0189] <도막의 형성>
- [0190] 얻어진 착색 조성물 A1~4를, 스핀코터(미카사 주식회사 제조, 스핀코터 MS-150A)를 이용하여, 두께 1 mm, 가로 세로 100 mm의 유리판에 각각 도포했다. 이 때, 각 착색 조성물 A1~4에 관해, 색도 x가 상이한 3개의 도막이 형성되도록 도포한 3장의 도포판을 제작했다. 즉, 스핀코터의 회전수를 변화시켜 두께를 바꾸고, 3장 중의 1장의 색도 x가 반드시 0.6850보다 작은 값이 되도록, 다른 1장의 색도 x가 반드시 0.6850보다 큰 값이 되도록 했다. 얻어진 도포판을, 90℃에서 2.5분간 예비 건조(프리베이크)를 행하고, 또한 230℃에서 30분간 건조(Postbake)를 행했다.
- [0191] <색도 y, 휘도 Y, 콘트라스트의 측정>
- [0192] 포스트베이크 후의 각 도막에 관해, 색도계(주식회사 히타치 제작소 제조, U 3310)를 이용하여, xyY 표색법에 의한 삼자극치를 구했다. 콘트라스트비(CR비)에 관해서는, 색채 휘도계(주식회사 탐콘 테크노 하우스, BM-5AS)를 이용하여 구했다. 각 도막에 관해 전술한 바와 같이 하여 준비한 3장의 도포판의 측정치로부터 근사직선(검량선)을 구하여, 색도 x가 0.6850일 때의 색도 y와 휘도 Y의 값을 각 도막의 결과로서 채용했다. 단, 휘도 Y는, 보정치 Y\*를 채용했다. 착색 조성물 A3을 이용하여 얻어진 도막 A3을 기준으로 하여, 각 도막 A1~A4의 CR비(A1, A2, A3, A4/A3)를 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	안료 분산체	Y*	y	CR	CR비(%)
실시예 A1	안료 분산체 A1	12.4	0.2937	3222	189
실시예 A2	안료 분산체 A2	12.7	0.2991	2297	135
실시예 A1	안료 분산체 A3	12.3	0.2927	1704	100
실시예 A2	안료 분산체 A4	12.6	0.2981	1026	60

- [0193]
- [0194] [시험예 B]

[0195] (실시에 B1)  
 [0196] 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 대신에, 제조예 2에서 얻어진 안료 유도체 2를 이용한 것 외에는 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 B1을 얻었다.

[0197] (평가)  
 [0198] 대조 B1로서, 비교예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 B2를 얻었다. 시험예 A와 동일하게 하여, 얻어진 안료 분산체 B1, 2를 이용하여, 각각 착색 조성물 B1, 2 및 도막 B1, 2를 조제하고, 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, CR비는, 착색 조성물 B2를 이용하여 얻어진 도막 B2(대조 B1)를 기준으로 하여 구했다.

표 2

	안료 분산체	Y*	y	CR	CR비(%)
실시예 B1	안료 분산체 B1	12.3	0.2931	3393	183
대조 B1	안료 분산체 B2	12.3	0.2932	1854	100

[0199] [시험예 C]  
 [0201] (실시에 C1)  
 [0202] 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 대신에, 제조예 3에서 얻어진 안료 유도체 3을 이용한 것 외에는 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 C1을 얻었다.

[0203] (평가)  
 [0204] 대조 C1로서, 비교예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 C2를 얻었다. 시험예 A와 동일하게 하여, 얻어진 안료 분산체 C1, 2를 이용하여, 각각 착색 조성물 C1, 2 및 도막 C1, 2를 조제하고, 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, CR비는, 착색 조성물 C2를 이용하여 얻어진 도막 C2(대조 C1)를 기준으로 하여 구했다.

표 3

	안료 분산체	Y*	y	CR	CR비(%)
실시예 C1	안료 분산체 C1	12.6	0.2947	4601	202
대조 C1	안료 분산체 C2	12.3	0.2927	2277	100

[0205] [시험예 D]  
 [0207] (실시에 D1)  
 [0208] 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 대신에, 제조예 4에서 얻어진 안료 유도체 4를 이용한 것 외에는 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 D1을 얻었다.

[0209] (실시에 D2)  
 [0210] 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 대신에, 제조예 5에서 얻어진 안료 유도체 5를 이용한 것 외에는 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 D2를 얻었다.

[0211] (평가)  
 [0212] 대조 D1로서, 비교예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 D3을 얻었다. 시험예 A와 동일하게 하여, 얻어진 안료 분산체 D1~3을 이용하여, 각각 착색 조성물 D1~3 및 도막 D1~3을 조제하고, 평가를 행했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, CR비는, 착색 조성물 D3을 이용하여 얻어진 도막 D3(대조 D1)을 기준으로 하여 구했다.

표 4

	안료 분산체	Y*	y	CR	CR비(%)
실시예 D1	안료 분산체 D1	18.1	0.3203	4531	206
실시예 D2	안료 분산체 D2	18.1	0.3207	3980	181
대조D1	안료 분산체 D3	18.1	0.3200	2199	100

[0213]

[0214] [시험예 E]

[0215] (실시예 E1)

[0216] 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 대신에, 제조예 6에서 얻어진 안료 유도체 6을 이용한 것 외에는 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 E1을 얻었다.

[0217] (실시예 E2)

[0218] 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 대신에, 제조예 7에서 얻어진 안료 유도체 7을 이용한 것 외에는 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 E2를 얻었다.

[0219] (평가)

[0220] 대조 E1로서, 비교예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 E3을 얻었다. 시험예 A와 동일하게 하여, 얻어진 안료 분산체 E1~3을 이용하여, 각각 착색 조성물 E1~3 및 도막 E1~3을 조제하고, 평가를 행했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, CR비는, 착색 조성물 E3을 이용하여 얻어진 도막 E3(대조 E1)을 기준으로 하여 구했다.

표 5

	안료 분산체	Y*	y	CR	CR비(%)
실시예 E1	안료 분산체 E1	12.1	0.2939	2976	160
실시예 E2	안료 분산체 E2	12.3	0.2936	2987	161
대조E1	안료 분산체 E3	12.3	0.2927	1860	100

[0221]

[0222] [시험예 F]

[0223] (실시예 F1)

[0224] 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 대신에, 제조예 10에서 얻어진 아조 안료 조성물을 이용한 것 외에는, 실시예 A1과 동일하게 하여 안료 분산체 F1을 얻었다.

[0225] (비교예 F1)

[0226] 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 22.5 중량% 및 제조예 1에서 얻어진 안료 유도체 1 : 2.5 중량% 대신에, 제조예 8에서 얻어진 아조 안료 조성물 : 25 중량%를 이용한 것 외에는, 실시예 F1과 동일하게 하여 안료 분산체 F2를 얻었다.

[0227] (평가)

[0228] 시험예 A와 동일하게 하여, 얻어진 안료 분산체 F1, 2를 이용하여, 각각 착색 조성물 F1, 2 및 도막 F1, 2를 조제하고, 평가를 행했다. 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, CR비는, 착색 조성물 F2를 이용하여 얻어진 도막 F2(비교예 F1)를 기준으로 하여 구했다.

표 6

	안료 분산체	Y*	y	CR	CR비(%)
실시에 F1	안료 분산체 F1	13.9	0.2789	5166	196
비교예 F1	안료 분산체 F2	13.8	0.2798	2636	100

[0229]

[0230]

표 1~6에서, 식 (1)로 표시되는 안료 유도체를 이용함으로써, 아조 안료 분산체를 포함하는 도막 형성용 착색 조성물에 의해 형성되는 도막은, 휘도(Y\*)의 저하가 억제되고, 콘트라스트가 향상된 것을 알 수 있다.