

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5652961号
(P5652961)

(45) 発行日 平成27年1月14日(2015.1.14)

(24) 登録日 平成26年11月28日(2014.11.28)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | |
|-------------|-----------|-------------|
| CO8F 293/00 | (2006.01) | CO8F 293/00 |
| CO8F 8/34 | (2006.01) | CO8F 8/34 |
| CO8L 53/00 | (2006.01) | CO8L 53/00 |
| CO8K 3/00 | (2006.01) | CO8K 3/00 |
| CO8K 5/00 | (2006.01) | CO8K 5/00 |

請求項の数 16 (全 44 頁) 最終頁に続く

| | |
|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-169130 (P2011-169130) |
| (22) 出願日 | 平成23年8月2日(2011.8.2) |
| (65) 公開番号 | 特開2013-32441 (P2013-32441A) |
| (43) 公開日 | 平成25年2月14日(2013.2.14) |
| 審査請求日 | 平成25年4月23日(2013.4.23) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| (73) 特許権者 | 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 |
| (74) 代理人 | 100098707 弁理士 近藤 利英子 |
| (74) 代理人 | 100135987 弁理士 菅野 重慶 |
| (74) 代理人 | 100161377 弁理士 岡田 真 |
| (74) 代理人 | 100169812 弁理士 阿部 寛志 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スルホン酸基含有ブロックコポリマーおよびその製造方法、顔料分散剤、顔料着色剤組成物、樹脂処理顔料組成物およびその製造方法ならびにカラーフィルター用顔料着色剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

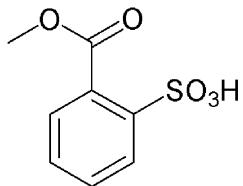
90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Bブロックコポリマーであり、且つ、A-Bどちらか一方のポリマーブロックのみが、メタクリレートを構成成分として形成されてなる、ベンゼンスルホン酸基がエステル結合を介して結合している下記式1で表される構造部分を持ち、

下記式1で表される構造部分を持つスルホン酸基を有するポリマーブロックをB、他方の、その構造中に下記式1で表される構造部分を有さないポリマーブロックをAとした場合に、

Aのポリマーブロックの数平均分子量が3,000~20,000であり、

Bのポリマーブロックが、少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分となる数平均分子量が300~3,000であるCのポリマーブロックの水酸基にスルホ安息香酸無水物を反応させたものであることを特徴とするスルホン酸基含有ブロックコポリマー。

[式1]



【請求項 2】

前記 A のポリマーブロックが、メタクリル酸又はカルボキシル基を有するメタクリレートを少なくとも構成成分としてなり、且つ、その酸価が 30 ~ 200 mg KOH / g である請求項 1 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマー。 10

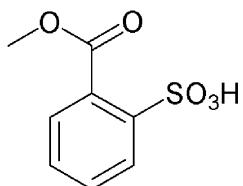
【請求項 3】

下記式 1 で表される構造部分を有さず、且つ、数平均分子量が 3,000 ~ 20,000 である水酸基を有さない A のポリマーブロックと、

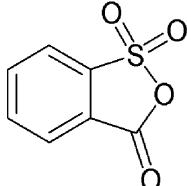
少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなる数平均分子量が 300 ~ 3,000 の C のポリマーブロックとから、90 質量 % 以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなる A - C ブロックコポリマーを合成する工程と、

合成した A - C ブロックコポリマーに、下記式 2 で表される 2 - スルホ安息香酸無水物を上記水酸基と反応させて、請求項 1 に記載の A - B ブロックコポリマーを合成する工程を有することを特徴とするスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。 20

[式1]



[式2]



30

【請求項 4】

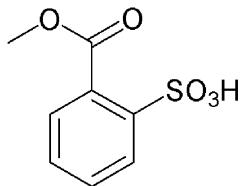
少なくともメタクリル酸又はカルボキシル基を有するメタクリレートを構成成分としてなり、

下記式 1 で表される構造部分を有さず、且つ、数平均分子量が 3,000 ~ 20,000 である水酸基を有さない A のポリマーブロックと、

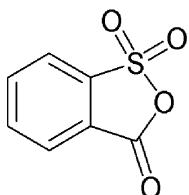
少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなる数平均分子量が 300 ~ 3,000 の C のポリマーブロックとから、90 質量 % 以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなる A - C ブロックコポリマーを合成する工程と、 40

合成した A - C ブロックコポリマーに、下記式 2 で表される 2 - スルホ安息香酸無水物を上記水酸基と反応させて、その酸価が 30 ~ 200 mg KOH / g である請求項 2 に記載の A - B ブロックコポリマーを合成する工程を有することを特徴とするスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

[式1]



[式2]



10

【請求項 5】

さらに、前記 A のポリマーブロックの分子量分布（重量平均分子量 / 数平均分子量）が 1.6 以下であり、

前記 A - C ブロックコポリマーの数平均分子量が 4,000 ~ 23,000 であり、且つ、その分子量分布が 1.6 以下である請求項 3 又は 4 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

20

【請求項 6】

前記 A のポリマーブロックは、少なくともメタクリル酸を構成成分としてなる請求項 4 又は 5 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

【請求項 7】

A - C ブロックコポリマーを合成する工程において、少なくともヨウ素化合物を重合開始化合物として用い、メタクリレート系モノマーをリビングラジカル重合する請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

【請求項 8】

合成温度が 30 ~ 70 である請求項 7 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

30

【請求項 9】

その成分が、請求項 1 又は 2 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーであることを特徴とする顔料分散剤。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の顔料分散剤と、平均粒子径が 10 ~ 150 nm の顔料を含有してなることを特徴とする顔料着色剤組成物。

【請求項 11】

塩基性官能基を有する色素誘導体をさらに含有する請求項 10 に記載の顔料着色剤組成物。

【請求項 12】

顔料 100 部に対して、請求項 1 又は 2 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを 10 ~ 100 部および塩基性官能基を有する色素誘導体を 5 ~ 100 部を用いてなることを特徴とする樹脂処理顔料組成物。

40

【請求項 13】

顔料を、請求項 1 又は 2 に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマー、塩基性基を有する色素誘導体、水及び / 又は多価アルコールとを必須成分とする処理溶液中で処理することを特徴とする樹脂処理顔料組成物の製造方法。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の樹脂処理顔料組成物を含有することを特徴とする顔料着色剤組成物。

50

【請求項 15】

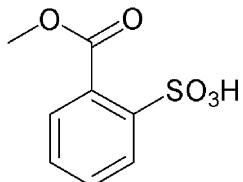
さらに、アルカリ現像性ポリマーを含有してなり、

該アルカリ現像性ポリマーが、下記式1で表される構造部分を有さず、且つ、水酸基を有さないAのポリマーブロックAと、少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなるCのポリマーブロックとから合成された、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Cブロックコポリマーか、或いは、

該A-Cブロックコポリマーに、グリシジル基を有する(メタ)アクリレート及び/又はイソシアネート基を有する(メタ)アクリレートを反応させてなる不飽和結合含有ブロックコポリマーである請求項10、11、14のいずれか1項に記載の顔料着色剤組成物。

10

[式1]



【請求項 16】

請求項10、11、14、15のいずれか1項に記載の顔料着色剤組成物を使用して得られることを特徴とするカラーフィルター用顔料着色剤組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成された、A-Bどちらか一方のポリマーブロックのみに、ベンゼンスルホン酸基がエステル結合を介して結合している特有の構造部分を有してなる新規なスルホン酸基含有ブロックコポリマーに関する。より詳しくは、重合が容易で、収率もよく、安価で環境に対して負荷が少ない材料を使用し、特殊な化合物も必要としない新規な重合方法で得ることができる、上記した構造が制御された新規なスルホン酸基含有ブロックコポリマー、該ブロックコポリマーを主成分とする顔料分散剤、該顔料分散剤を含有してなる顔料着色剤組成物、又は、該ブロックコポリマーで処理された樹脂処理顔料組成物、及び該樹脂処理顔料を分散して得られる顔料着色組成物、さらには、これらの顔料着色剤組成物を用いたカラーフィルター用顔料着色剤組成物を提供する技術に関する。

30

【背景技術】

【0002】

昨今の情報化機器の急速な発展に伴い、情報化機器の情報表示部材として液晶カラーディスプレーが多岐にわたって使用されている。液晶カラーディスプレーの用途としては、例えば、テレビジョン、プロジェクター、パーソナル・コンピューター、モバイル情報機器、モニター、カーナビゲーション、携帯電話、電子計算機や電子辞書の表示画面、情報掲示板、案内掲示板、機能表示板、標識板などのディスプレーや、デジタルカメラやビデオカメラの撮影画面などが挙げられる。このような様々な用途に用いられる液晶カラーディスプレーには、カラーフィルターが搭載されている。そして、このカラーフィルターについては、精細性、色濃度、光透過性、コントラスト性などの画像性能の色彩特性、及び光学特性に優れたものが要求されている。

40

【0003】

従来のカラーフィルターの3原色画素に使用されるカラーフィルター用の着色剤(以下、「カラーフィルター用カラー」とも記す)には、顔料とともに分散安定剤が使用されている。この分散安定剤としては、(a)通常「シナジスト」と称される、顔料に類似した骨格を有するとともに、この骨格にスルホン酸基などの酸性基等が導入された色素誘導体(以下、「色素誘導体」を単に「シナジスト」とも記す)と、(b)このシナジストの酸

50

性基と対になるアミノ基を有する塩基性ポリマー型の顔料分散剤を組み合わせたもの、が用いられる場合が多い（例えば、特許文献1参照）。このような（a）シナジストと（b）ポリマー型の顔料分散剤とを組み合わせて使用することによって、有機溶媒中における顔料の分散安定性を向上させることができるもの、得られる顔料インキの粘度を下げ、インクの長期保存安定性を向上させることができ、有用である。

【0004】

しかし、液晶カラー・テレビジョン用のカラーフィルターについては、例えば、色濃度、光透過性、及びコントラスト比などのカラー表示性能（画素の性能）をより向上させることが要求され、従来技術では十分に対応できていない。上記要求に対し、画素の性能を改良する目的で、使用する顔料の粒子径を小さくして超微粒子化する傾向にある。その結果、超微粒子化された顔料は、超微粒子化されない顔料と質量が同じであっても粒子個数が増加しており、表面積も拡大することになる。このため、従来の技術では、超微粒子化した顔料の分散安定性を十分に維持することが困難である。

10

【0005】

これに対し、超微粒子化した顔料を安定に分散させるべく、酸性基を有するシナジストと顔料分散剤の使用量を増加させる方法がある（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この場合、顔料濃度が相対的に低下するので、色濃度（画素の高色濃度）を満たすことができなくなる。すなわち、画素を高色濃度化して適切な画素塗膜組成とするために顔料含有率を高めるといった要求と、顔料の分散安定性とが両立したインクを提供することは非常に困難である。

20

【0006】

また、顔料濃度の相対的な低下を改良すべく、顔料分散剤の分子構造中に酸性基を導入する方法が考えられる（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この方法はアミノ基を有する塩基性の顔料分散剤については適用することが困難である。これは、酸性基を有するシナジストと、アミノ基を有する塩基性のポリマー型の顔料分散剤との組合せにおいて、この顔料分散剤の分子構造中に酸性基を導入してしまうと、酸性基とアミノ基がイオン結合してしまう場合があるからである。そして、酸性基とアミノ基がイオン結合してしまうと、有機溶媒中で顔料分散剤がゲル化してしまう場合がある。また、顔料分散剤がゲル化しない場合であっても、顔料分散剤の分子内又は分子同士にイオン結合が存在するので、顔料分散剤とシナジストとがイオン結合し難くなる。このため、イオン結合を有する顔料分散剤は、顔料分散剤として十分機能しない場合がある。

30

【0007】

ところで、カラーフィルターは、通常、カラーフィルター用カラーをガラス上に塗布した後、フォトマスクなどを用いて必要部分のみ露光して不溶化させた後、アルカリ現像水溶液で未露光部分（不要部分）を除去する方法で製造されている。なお、カラーフィルター用カラーには、例えば、カルボキシル基などの酸性基を有する現像ポリマーが添加されている。このため、アルカリ現像水溶液で現像ポリマーの酸性基を中和し、現像ポリマーを水に可溶化させて除去している。しかしながら、アミノ基を有する塩基性の顔料分散剤は、その分子構造中に酸性基を導入することができないので、アルカリ現像水溶液には溶解しない。このため、現像時間が長い、或いは画素エッジがシャープではない等、現像性を悪化させる原因となっていた。

40

【0008】

一方、顔料着色剤としては、顔料を顔料分散剤で分散して得られる顔料分散体の他に、顔料の分散性を高め、容易に分散させるため、顔料に様々な表面処理がなされたものが用いられている。特に、樹脂処理によって表面処理をした顔料が有用である。この樹脂による顔料の処理方法としては、下記に挙げるような様々な処理方法がある。例えば、あらかじめ作成した顔料分散液中にモノマーを添加した後、重合開始剤で顔料表面に樹脂を生成させる方法（例えば、特許文献4参照）や、顔料を樹脂型の顔料分散剤で分散した後、その分散液に顔料分散剤の貧溶剤を添加し、又は逆に大量の貧溶剤に添加させて、その顔料分散剤を析出させて処理する方法（例えば、特許文献5参照）がある。また、中和水溶解

50

型の分散剤を使用して、水媒体で分散した後、pHを調整することで分散剤を水不溶として析出させて、顔料を処理する方法や、或いは、分散剤で分散された顔料分散液を、その分散剤の温度変化によって析出するものであれば、分散液の温度変化を利用して析出させる方法、樹脂エマルジョンと顔料を複合させて処理させる方法、又はお互い反応する基を有する樹脂中で分散して、加温することでその反応性基が反応して、架橋して顔料をカプセル化する方法（例えば、特許文献6参照）がある。また、顔料表面に重合する基または重合が開始する基を導入して、モノマーを添加して重合して、顔料表面に樹脂を生成させて樹脂処理顔料（例えば、非特許文献1参照）とする方法などがある。これらの方法は、顔料表面に樹脂を処理するため、複数の工程を取るものであるが、より簡便な方法であることが好ましく、また、より確実に顔料が樹脂にて処理されることが望まれている。 10

【0009】

このような中、近年、リビングラジカル重合によるブロックコポリマーの製造方法が開発され、これを利用した構造や分子量を容易に制御できる重合方法が、種々開発されている。具体例としては、下記に列挙した方法などが開発され、幅広く研究開発が行われている。アミンオキシドラジカルの解離と結合を利用するニトロキサイド法（Nitroxide mediated polymerization: NMP法）（非特許文献2参照）。銅やルテニウム、ニッケル、鉄などの重金属、そして、それと錯体を形成するリガンドを使用して、ハロゲン化合物を開始化合物として重合する原子移動ラジカル重合（Atom transfer radical polymerization: ATRP法）（特許文献7および特許文献8、非特許文献3参照）。ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物などを開始化合物として、付加重合性モノマーとラジカル開始剤を使用して重合する可逆的付加解裂型連鎖移動重合（Reversible addition- fragmentation chain transfer: RAFT法）（特許文献9参照）や、Macromolecular Design via Interchange of Xanthate（MADX法）（特許文献10参照）。有機テルルや有機ビスマス、有機アンチモン、ハロゲン化アンチモン、有機ゲルマニウム、ハロゲン化ゲルマニウムなどの重金属を用いる方法（Degenerative transfer: DT法）（特許文献11、非特許文献4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平9-176511号公報

30

【特許文献2】特開2001-240780号公報

【特許文献3】特開2008-298967号公報

【特許文献4】特開2001-240780号公報

【特許文献5】特開2008-298967号公報

【特許文献6】特開2000-191974号公報

【特許文献7】特表2000-500516号公報

【特許文献8】特表2000-514479号公報

【特許文献9】特表2000-515181号公報

【特許文献10】国際公開第1999-05099号パンフレット

【特許文献11】特開2007-277533号公報

40

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】塗装工学(2011)46, p49

【非特許文献2】Chemical Review(2001)101, p3661

【非特許文献3】Chemical Review(2001)101, p3689

【非特許文献4】Journal of American Chemical Society(2002)124 p2874、同(2002)124 p13666、同(2003)125 p8720

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

50

本発明は、従来技術に存在する上記問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、微粒子化された顔料を高度に微分散させることができるとともに、長期保存安定性に優れた顔料着色剤組成物を調製可能な新規な顔料分散剤、及びその製造方法を提供することにある。また、本発明の課題とするところは、塗布特性及び長期保存安定性に優れた顔料着色剤組成物を提供することにある。

【0013】

さらに、本発明の課題とするところは、容易に樹脂処理が可能で、確実に顔料表面に樹脂処理されている樹脂処理顔料を提供することにある。また、この樹脂処理顔料を分散することで、上記の優れた顔料着色剤組成物を提供することにある。

さらには、本発明の課題とするところは、塗布特性及び長期保存安定性に優れるとともに、画素の色濃度、精細性、コントラスト性、及び透明性などの光学的特性に優れた、液晶カラーテレビジョンなどの情報表示機器に装備されるカラーフィルターを製造することが可能な、カラーフィルター用顔料着色剤組成物を提供することにある。

【0014】

また、樹脂の構造や分子量を容易に制御可能であるものの、先に列挙したリビングラジカル重合には、それぞれ以下のような実用上の問題があり、本発明の課題とするところは、顔料分散剤として機能し得る新規なA-Bプロックコポリマーを、このような問題が生じない製造方法で得る技術を提供することにある。例えば、前記NMP法では、テトラメチルピペリジンオキシドラジカルを使用するが、この場合、100以上の中温の重合温度が必要である。さらに、重合率を上げるには、溶剤を使用せずにモノマー単独で重合する必要があるため、重合条件が厳しくなる。また、この重合法では、メタクリレート系モノマーは、一般的には重合が進行しない。これに対し、重合温度を下げることや、メタクリレート系モノマーを重合させることも可能ではあるが、その場合には、特殊なニトロキシド化合物を用いることが必要になる。

【0015】

前記ATRP法では、重金属を使用する必要があり、重合後には微量といえども重金属をポリマーから除去し、該ポリマーを精製することが必要になる。また、上記ポリマーを精製する場合には、精製処理における排水や廃溶剤中にも環境への負荷が高い重金属が含まれているので、それらからも重金属を除去して浄化する必要がある。また、銅を使用したATRP法では、重合を不活性ガス下で行う必要がある。これは、重合雰囲気に酸素が存在すると、一価の銅触媒が酸化されて二価の銅になり、触媒が失活してしまうからである。その場合、還元剤である第二錫化合物やアスコルビン酸などを添加して銅を元に戻す方法があるが、やはり重合が途中で停止してしまう可能性があり、重合雰囲気から酸素を十分除去することが必須である。

【0016】

さらに、アミン化合物をリガンドとして錯体を形成し重合する方法では、重合系に酸性物質が存在すると錯体の形成を阻害するので、この方法では、酸基を有する付加重合性モノマーを重合させることは困難である。この方法でポリマー中への酸基を導入するには、モノマーの酸基を保護した状態で重合し、重合後に保護基を脱離させなければならず、酸基をポリマー ブロックに導入することは容易なことではない。

【0017】

上記したことから、従来技術として先に挙げた特許文献1および特許文献2に記載の方法は、銅を使用するので、重合後に銅を除去し、ポリマーを精製することが必要である。また、銅とリガンドの錯体形成を阻害する酸が存在すると、重合は進行しないので、これらの文献に記載の技術では、酸基を有するモノマーを直接重合することができない。

【0018】

さらに、前記RAFT法やMADIX法では、ジチオカルボン酸エステルや、ザンテート化合物などの特殊な化合物を合成して使用する必要がある。また、硫黄系の化合物を使用することから、得られるポリマーは硫黄系の不快な臭気が残り、また、着色もあり、これらの臭気や着色をポリマーから除去する必要がある。DT法は、ATRP法と同様に重

10

20

30

40

50

金属を使用するので、ポリマーから重金属の除去が必要であり、除去した場合は重金属を含む排水の浄化の問題がある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意研究した結果、以下の本発明によって達成した。本発明を特徴づける樹脂の基本構造は、溶媒可溶性鎖と、酸基であるベンゼンスルホン酸基を有する酸性鎖を有するA-Bブロックコポリマーである。さらに、当該ブロックコポリマーは、先に列挙した従来のリビングラジカル重合ではなく、得られるポリマーに臭気や着色がなく、重金属の使用の問題やコストの問題のない、非常に容易な重合方法と、水酸基との反応性が高い2-スルホ安息香酸無水物との反応によって、容易に得られる。また、上記構成のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを顔料分散剤として使用することで、顔料が高度に微分散された高安定性の顔料分散体を得ることができる。さらに、塩基性基を有する色素誘導体で処理された顔料と、該スルホン酸基含有ブロックコポリマーとを水や多価アルコール中で混合するだけで、顔料表面の塩基性基とスルホン酸基がイオン結合して、表面に樹脂が完全に被覆、堆積し、容易に樹脂処理顔料とすることができる。

【0020】

より詳しくは、本発明者らは、一方のポリマーブロックのみに特有の構造を有するように設計した新規なスルホン酸基含有A-Bブロックコポリマーを顔料分散剤として用いると、微粒子化された顔料を高度に微分散させることができるとともに、長期保存安定性に優れた顔料着色剤組成物を調製可能であり、加えて、顔料と混合するだけで得られる樹脂処理顔料も同様の効果を生じ、さらに、これらの顔料分散体は、カラーフィルター製造の工程におけるアルカリ現像工程において、分散剤自身がアルカリ現像性を示すことで、現像時間の短縮や顔料濃度アップに繋がることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】

先に列挙した従来のリビングラジカル重合は、それぞれ問題点を持っている。本発明のブロックコポリマーの製造方法は、重合開始化合物としてヨウ素化合物を使用し、必要に応じて触媒として活性なリン、窒素、酸素、炭素原子を持つ有機化合物を使用するリビングラジカル重合とすることで、従来技術の課題を解決し、容易に分子量分布（以下PDI）が狭く上記の優れた性質を持ったブロックコポリマーを得ることが可能とする。さらに、この製造方法を使用してブロックコポリマーを得、その後に2-スルホ安息香酸無水物を反応させることで、構造が確実に制御された上記優れた作用効果を発揮し得るスルホン酸基含有ブロックコポリマーを容易に得ることができる。そして、該ブロックコポリマーを顔料分散剤とすることで、従来の課題を解決できる顔料分散剤、樹脂処理顔料及び顔料着色剤組成物を開発するに至った。

【0022】

すなわち、本発明は、上記した課題を解決できる以下に示す樹脂を提供する。

[1] 90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Bブロックコポリマーであり、且つ、A-Bどちらか一方のポリマーブロックのみが、メタクリレートを構成成分として形成されてなる、ベンゼンスルホン酸基がエステル結合を介して結合している下記式1で表される構造部分を持つことを特徴とするスルホン酸基含有ブロックコポリマーである。中でも、下記式1で表される構造部分を持つスルホン酸基を有するポリマーブロックをB、他方の、その構造中に下記式1で表される構造部分を有さないポリマーブロックをAとした場合に、Aのポリマーブロックの数平均分子量が3,000~20,000であり、Bのポリマーブロックが、少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなる数平均分子量が300~3,000であるCのポリマーブロックの水酸基にスルホ安息香酸無水物を反応させたものであることを要する。

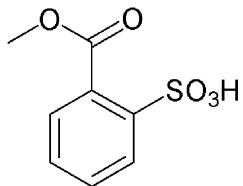
10

20

30

40

[式1]



【0023】

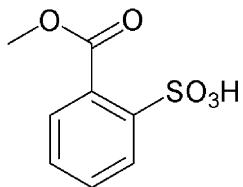
[2] 本発明の好ましい形態としては、前記Aのポリマーブロックが、メタクリル酸又はカルボキシル基を有するメタクリレートを少なくとも構成成分としてなり、且つ、その酸価が30～200mg KOH/gである[1]のスルホン酸基含有ブロックコポリマーが挙げられる。
10

【0024】

また、本発明によれば、以下に示すスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法が提供される。

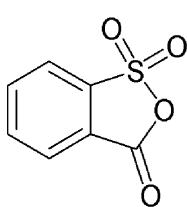
[3] 下記式1で表される構造部分を有さず、且つ、数平均分子量が3,000～20,000である水酸基を有さないAのポリマーブロックと、少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなる数平均分子量が300～3,000のCのポリマーブロックとから、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Cブロックコポリマーを合成する工程と、合成したA-Cブロックコポリマーに、下記式2で表される2-スルホ安息香酸無水物を上記水酸基と反応させて、[1]に記載のA-Bブロックコポリマーを合成することを特徴とするスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法である。
20

[式1]



30

[式2]



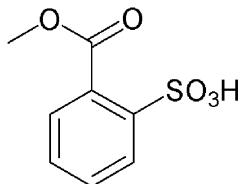
【0025】

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法の好ましい形態としては、下記のものが挙げられる。

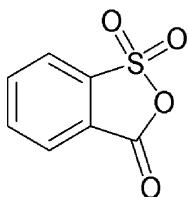
[4] 少なくともメタクリル酸又はカルボキシル基を有するメタクリレートを構成成分としてなり、下記式1で表される構造部分を有さず、且つ、数平均分子量が3,000～20,000である水酸基を有さないAのポリマーブロックと、少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなる数平均分子量が300～3,000のCのポリマーブロックとから、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Cブロックコポリマーを合成する工程と、

合成したA-Cブロックコポリマーに、下記式2で表される2-スルホ安息香酸無水物を上記水酸基と反応させて、その酸価が30～200mg KOH/gである[2]に記載のA-Bブロックコポリマーを合成する工程を有することを特徴とするスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。
40
50

[式1]



[式2]



[5] さらに、前記Aのポリマーブロックの分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が1.6以下であり、前記A-Cブロックコポリマーの数平均分子量が4,000~23,000であり、且つ、その分子量分布が1.6以下である[3]又は[4]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

[6] 前記Aのポリマーブロックは、少なくともメタクリル酸を構成成分としてなる[4]又は[5]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

【0026】

[7] A-Cブロックコポリマーを合成する工程において、少なくともヨウ素化合物を重合開始化合物として用い、メタクリレート系モノマーをリビングラジカル重合する[3]~[6]のいずれかに記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

[8] ハロゲン化リン、フォスファイト系化合物及びフォスフィネート化合物からなる群から選ばれるリン系化合物；イミド系化合物である窒素系化合物；フェノール系化合物である酸素系化合物；ジフェニルメタン系化合物、シクロペンタジエン系化合物である炭化水素からなる群から選ばれる1種以上を触媒として使用する[7]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

[9] 合成温度が30~70である[7]又は[8]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法。

【0027】

さらに、本発明によれば、上記スルホン酸基含有ブロックコポリマーの用途として、以下に示す顔料分散剤、顔料着色剤組成物が提供される。

[10] その成分が、[1]又は[2]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーであることを特徴とする顔料分散剤である。

[11] [10]に記載の顔料分散剤と、平均粒子径が10~150nmの顔料を含有してなることを特徴とする顔料着色剤組成物である。

[12] 塩基性官能基を有する色素誘導体をさらに含有する[11]に記載の顔料着色剤組成物である。

【0028】

さらに、本発明によれば、上記スルホン酸基含有ブロックコポリマーを使用してなる以下に示す樹脂処理顔料及び顔料着色剤組成物が提供される。

[13] 顔料100部に対して、[1]又は[2]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを10~100部および塩基性官能基を有する色素誘導体を5~100部を用いてなることを特徴とする樹脂処理顔料組成物である。

[14] 顔料を、[1]又は[2]に記載のスルホン酸基含有ブロックコポリマー、塩基性基を有する色素誘導体、水及び/又は多価アルコールとを必須成分とする処理溶液中で処理することを特徴とする樹脂処理顔料組成物の製造方法である。

[15] [13]に記載の樹脂処理顔料組成物を含有することを特徴とする顔料着色剤組成物である。

成物。

【0029】

また、本発明によれば、上記したいずれかの顔料着色剤組成物に、さらに、アルカリ現像性ポリマーを含有してなる顔料着色剤組成物が提供される。

【16】さらに、アルカリ現像性ポリマーを含有してなり、該アルカリ現像性ポリマーが、下記式1で表される構造部分を有さず、且つ、水酸基を有さないAのポリマーブロックと、少なくとも水酸基を有するメタクリレートを構成成分としてなるCのポリマーブロックとから合成された、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Cブロックコポリマーか、或いは、該A-Cブロックコポリマーに、グリシジル基を有する(メタ)アクリレート及び/又はイソシアネート基を有する(メタ)アクリレートを反応させてなる不飽和結合含有ブロックコポリマーである【11】、【12】、【15】のいずれかの顔料着色剤組成物。

【0030】

また、本発明によれば、上記したいずれかの顔料着色剤組成物を使用して得られることを特徴とするカラーフィルター用顔料着色剤組成物が提供される。

【発明の効果】

【0031】

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、その構造中にスルホン酸基を有しないポリマーブロック(以下、便宜上、これをAのポリマーブロックと称する)と、その構造中にベンゼンスルホン酸基を有するポリマーブロック(以下、便宜上、これをBのポリマーブロックと称する)とからなることを特徴とする、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されたA-Bブロックコポリマーである。上記したように、Aのポリマーブロックが、溶媒に、溶解、親和、分散、溶融することができる分散媒体に相溶するポリマーブロックであり、且つ、Bのポリマーブロックが、強酸性のスルホン酸基を有するポリマーブロックであるため、その用途としては、イオン交換樹脂など様々なものが考えられるが、顔料分散剤とすることが特に好適である。すなわち、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、上記のように制御された構造を有し、塩基性基で処理された顔料の塩基性基とBのポリマーブロックがもつスルホン酸基が強固にイオン結合して、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーが顔料に吸着して、また、このイオン結合によって、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを用いて樹脂処理顔料とした場合は、確実に顔料が樹脂にて処理された樹脂処理顔料を与える。これらの作用によって、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーによれば、微粒子化された顔料を高度に微分散させることができるとともに、長期保存安定性に優れた顔料着色剤組成物の調製を可能にすることができる。また、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを主成分とする顔料分散剤を用いることで、微粒子化された顔料を高度に微分散させることができるとともに、長期保存安定性に優れた顔料着色剤組成物や、樹脂処理顔料を簡便に製造することができる。

【0032】

さらに、本発明によって提供される顔料着色剤組成物は、低い粘度が長期間安定に保持され、塗布特性に優れたものである。本発明の顔料着色剤組成物は、塗料、インク、コーティング剤、文具、トナー、プラスチックなどに多目的に利用できるが、特に好ましくは、カラーフィルター用顔料着色剤とするものである。本発明のカラーフィルター用の顔料着色剤組成物は、塗布特性及び長期保存安定性に優れるとともに、画素の色濃度、精細性、コントラスト性、及び透明性などの光学的特性に優れた、液晶カラー・テレビジョンなどの情報表示機器に装備されるカラーフィルターを製造可能なものである。なお、本発明のカラーフィルター用顔料着色剤組成物を用いれば、アルカリ現像の際の現像性に優れたカラーフィルター用レジストを得ることができる。

【0033】

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、従来公知のラジカル重合では得られないものである。これは、従来のラジカル重合では、再結合や不均化の副反応が起こり、

10

20

30

40

50

重合が停止してしまうからであり、構造が制御されたブロックコポリマーを得ることはできない。これに対しリビングラジカル重合が発明されたが、前記したように従来の方法は種々の問題があった。本発明者らの開発した新規のリビングラジカル重合を使用して本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを製造すれば、重金属化合物を使用することなく、また、ポリマーの精製が必ずしも必要でなく、特殊な化合物を合成せずともよく、市場にある比較的安価な材料のみで容易に目的物を得ることができる。さらに、下記に挙げる利点がある。その重合条件は、穏和で、従来のラジカル重合方法と同様の条件で行うことができ、特殊な設備を必要とせず、従来のラジカル重合設備が使用可能であり、しかも、重合中に酸素、水や光の影響をそれほど受けない。また、使用するモノマーや溶媒なども精製する必要がなく、様々な官能基を有するモノマーが使用可能であるので、ポリマー中に、所望する様々な官能基を導入することができる。さらには重合率も非常に高く、大量に容易に、本発明のブロックコポリマーを製造することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

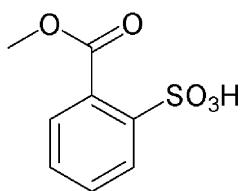
次に、本発明を実施するための好ましい形態を例に挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

(1) スルホン酸基含有ブロックコポリマーの構造と作用

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、90質量%以上がメタクリル酸系モノマーで構成されてなるA-Bブロックコポリマーであり、且つ、Bのポリマーブロックのみが、メタクリレートを構成成分として形成されてなる、ベンゼンスルホン酸基がエステル結合を介して結合している下記式1で表される構造部分を持つことを特徴とする。さらに、その構造中に下記式1で表される構造部分を有さないAのポリマーブロックが、カルボキシル基を有するメタクリレートを少なくとも構成成分としてなり、且つ、その酸価が30~200mg KOH/gであるスルホン酸基含有ブロックコポリマーであることがより好ましい。

【0035】

[式1]



【0036】

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの構造はA-Bブロックコポリマーであり、その構造の働きとして、Aのポリマーブロックが、分散させる媒体に、溶解、相溶するポリマーブロックである働きをし、もう一方のBのポリマーブロックは、その構造中にスルホン酸基が結合されているため、このスルホン酸基が、顔料、好ましくは塩基性含有色素誘導体で処理された顔料（以下、顔料とは、顔料自体及び塩基性色素誘導体で表面処理された顔料の両方を示すものとする）との吸着をする働きをする。この吸着は、顔料の構造中にある活性水素（水酸基、アミド基、カルボキシル基、チオール基、ウレタン基など）とスルホン酸基の水素結合や、塩基性を持つ構造の顔料や塩基性基含有色素誘導体で処理された顔料の塩基性基とスルホン酸基とがイオン結合することでなされる。このA-Bブロックコポリマーの特有の構造と、その作用によって、微粒子化された顔料の表面にBのポリマーブロックがイオン結合などによって吸着し、Aのポリマーブロックが、媒体に溶解や相溶をして、且つ、Aのポリマーブロックの立体的反発や電気的反発で粒子間の凝集を防止することで、微粒子化された顔料の微分散性、保存安定性を高める働きをすることが、本発明の大きな特徴である。

【0037】

加えて、下記に述べるように、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを用いた

10

20

30

40

50

顔料着色剤組成物を、カラーフィルターの製造工程に適用することも有用である。この場合には、アルカリ現像が行われるため、その際に、本発明の顔料着色剤組成物がアルカリ水溶液に溶解するように、アルカリ現像性ポリマーを配合することが有効である。このアルカリ現像性ポリマーは、構造中に酸基、殆どがカルボキシル基を有し、アルカリ水溶液でカルボキシル基が中和されて水可溶となって、アルカリ現像できるものである。すなわち、アルカリ現像性ポリマーにも酸基を有するものであって、塩基性表面の顔料とのイオン結合をするものがあると考えられる。しかし、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、その構造中に存在するスルホン酸基が強酸であるために、例えば、上記した場合のようにカルボキシル基が併存していても、スルホン酸基の方が選択的に顔料表面の塩基性基とイオン結合するので、他の酸基が含まれていても高分散性を与えることができる。

10

【 0 0 3 8 】

また、より好ましい形態として、Aのポリマーブロックの形成材料にカルボキシル基を有するメタクリレートを使用することで、Aのポリマーブロックは、アルカリで中和するとイオン化して水に溶解するようになり、カラーフィルターの製造工程におけるアルカリ現像にて現像できることが、もう一つの大きな特徴である。

【 0 0 3 9 】

なお、Aのポリマーブロックにカルボキシル基である酸基、Bのポリマーブロックにスルホン酸基である酸基を有する構造とすることは、顔料に対して酸基がイオン結合吸着するのであれば、どちらも中和してイオン結合吸着がなされるのではないかとする考えがあるかもしれない。しかし、前記したことと同様であるが、スルホン酸基は、カルボキシル基よりも非常に強い酸である、すなわち、pK_a値が低いことが知られているので、スルホン酸が選択的に顔料に吸着する。

20

【 0 0 4 0 】

アルカリ現像できるように、Aのポリマーブロックに導入されるカルボキシル基の量は、30～200mg KOH / g があることが好ましい。30mg KOH / g より少ないとアルカリで中和されても溶解しない、又は溶解が遅くなるので好ましくない。一方、200mg KOH / g より多いと耐水性が悪く、カラーフィルターを製造する場合、露光して硬化させるが、この露光硬化部分まで水との親和性が出てしまい、アルカリ現像水溶液を使用するので、耐水性が悪くなり、画素が乱雑になってしまう可能性があるので好ましくない。より好ましくは、50～150mg KOH / g である。

30

【 0 0 4 1 】

さらに特徴的なことは、通常、ポリマーの水溶液化は、カルボキシル基などの酸基やアミノ基などの塩基性基などを中和してイオン化することや、ポリエチレングリコール基などのノニオン系の基を導入することによってなされるが、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、その構造中にスルホン酸基を導入したことによって、未中和でも、そのまま水や多価アルコールに溶解、分散、乳化する。これは、スルホン酸基の高極性と溶媒との水素結合によるものと考えられる。このスルホン酸基の量や他の共重合されるモノマーによって、その水溶解性は変わってくるので、スルホン酸基の導入量は限定されないが、好ましくは、ブロックコポリマー中に5～30質量%である。この作用によって、水や多価アルコール中で、塩基性表面の顔料と混合するだけで、スルホン酸基と塩基性基がイオン結合して不溶化し、析出する。すなわち、本発明のブロックコポリマーを用いれば、確実に樹脂にて処理された顔料を得ることができる。

40

【 0 0 4 2 】

(2) スルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法

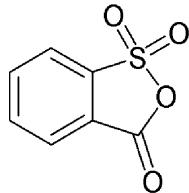
そのBのポリマーブロックを構成する、上記式1で表されるスルホン酸基を有する構造部分の導入は、例えば、次のようにすれば容易になれる。すなわち、下記式2で表される2-スルホ安息香酸無水物は、水酸基と反応して、カルボン酸エステルとスルホン酸になることが知られている。これをを利用して、まず、水酸基含有のメタクリレートを構成成分とするCのポリマーブロックを有するA-Cブロックコポリマーを合成し、該コポリマ

50

一に、下記式の 2 - スルホ安息香酸無水物を反応させることによって、本発明の A - B ブロックコポリマーを容易に得ることができる。

【0043】

[式2]



10

【0044】

スルホン酸基をポリマーの構造中に導入する方法としては、例えば、スルホン酸基を有する付加重合性モノマー（以下、「付加重合性モノマー」とことを、単に「モノマー」とも記す）を重合する方法がある。なお、スルホン酸基を有するモノマーは、そのスルホン酸基が不飽和結合との反応性を有すると考えられている。このため、モノマー中のスルホン酸基は、通常、金属塩やアミン塩などの塩の状態、又はエステルの状態となっている場合が多い。スルホン酸基を塩の状態で有するモノマーは、ほとんどの有機溶剤には溶解しない。このため、スルホン酸基を塩の状態で有するモノマーを重合して、スルホン酸基含有ポリマーを有機溶剤中で製造することは困難である。また、スルホン酸基が塩の状態であるので、モノマーは水分を含有していたり、水溶液となっていたりする場合がある。このため、スルホン酸基を塩の状態で有するモノマーを用いて重合した場合には、重合後に水分を除去する必要がある。また、重合後には、スルホン酸塩についてはスルホン酸に戻す必要があり、エステルについては加水分解する必要があり、煩雑である。

20

【0045】

また、スルホン酸基を有するモノマーも存在するが、この様なモノマーは一般的に有機溶剤に対する溶解性が極めて乏しい。スルホン酸基を有するモノマーの具体例としては、ジメチルプロパンスルホン酸アクリルアミドがある。このジメチルプロパンスルホン酸アクリルアミドは、アルコールなどには若干溶解するが、アルコール以外の一般的な有機溶媒にはほとんど溶解しない。

30

【0046】

上記以外にも、スルホン酸基をアクリル系ポリマーに導入する方法として、クロロスルホン酸、硫酸、又は二酸化硫黄などのスルホン化剤をポリマーに反応させる方法がある。しかしながら、これらのスルホン化剤を用いるとポリマーが分解してしまう場合がある。このように、他の方法では種々の問題があり、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを容易に得ることができない。先に述べた、水酸基含有のメタクリレートを構成成分とするCのポリマー ブロックを有するA - Cブロックコポリマーを経由し、Cのポリマー ブロック中の水酸基と2 - スルホ安息香酸無水物と反応させることを特徴とする本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法は、極めて有用である。

【0047】

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの製造方法に用いる2 - スルホ安息香酸無水物は、スルホン酸基とカルボキシル基とが脱水縮合した酸無水物であるため、有機溶剤に対する溶解性が十分に高い。また、2 - スルホ安息香酸無水物は、水酸基との反応性も高い。このため、水酸基含有のA - Cブロックコポリマーに、2 - スルホ安息香酸無水物を反応させることで、容易にスルホン酸基含有のA - Bブロックコポリマーとすることができます。

40

【0048】

水酸基を有するメタクリレートに、2 - スルホ安息香酸無水物を反応させて得られるスルホン酸基含有モノマーを重合して、スルホン酸基含有のA - Bブロックコポリマーを製造することも考えられる。しかしながら、前述の通り、スルホン酸基含有モノマーは有機溶剤に溶解し難いので、スルホン酸基含有モノマーを重合しても、重合反応が完結しない

50

、或いは副反応が起きやすくなる等の不具合が生ずる傾向にある。これに対し、水酸基含有の A - C ブロックコポリマーに、2 - スルホ安息香酸無水物を反応させることで、スルホン酸基の A - B ブロックコポリマーを容易かつ高収率で得ることができる。

【 0 0 4 9 】

2 - スルホ安息香酸無水物と水酸基との反応は、従来公知の方法で行なわれ、特に限定されない。好ましくは有機溶媒中で、反応温度 - 20 ~ 100 の範囲で行なわれる。また、2 - スルホ安息香酸無水物は高い反応活性を有するので、特に触媒は使用しなくてもよい。但し、必要に応じて硫酸や p - トルエンスルホン酸などの酸性触媒；トリエチルアミン、ピリジン、1 , 8 - ジアザビシクロ [5 , 4 , 0] - 7 - ウンデセンなどの塩基性触媒を使用してもよい。

10

【 0 0 5 0 】

本発明の A - B ブロックコポリマーは、B のポリマーブロックに、前記したスルホン酸基を有する式 1 で示される構造部分を導入する必要があるが、先に述べた通り、まず、水酸基を有する C のポリマーブロックを有する A - C ブロックコポリマーを合成し、該コポリマーの C のポリマーブロックの水酸基に、2 - スルホ安息香酸無水物を反応して得られる。このため、反応後に本発明の A - B ブロックコポリマーになるように、A - C ブロックコポリマーを調製する。すなわち、A - C ブロックコポリマーは、90 質量 % 以上がメタクリル酸系モノマーで構成され、A のポリマーブロックは水酸基を有さないポリマーブロックであって、C のポリマーブロックは少なくとも水酸基を有するメタクリレートを有するポリマーブロックからなるように調製する。更に好ましくは、90 質量 % 以上がメタクリル酸系モノマーで構成される A - C ブロックコポリマーであって、A のポリマーブロックは水酸基を有せず且つカルボキシル基を有するメタクリレートを少なくとも構成成分とし、その酸価が 30 ~ 200 mg KOH / g であり、B のポリマーブロックに少なくとも水酸基を有するメタクリレートを有する C のポリマーブロックからなるように調製する。このような構造の A - C ブロックコポリマーに、2 - スルホ安息香酸無水物を反応させれば、容易に本発明の A - B ブロックコポリマーとすることができる。

20

【 0 0 5 1 】

(3) スルホン酸基含有 A - B ブロックコポリマーの構成成分

本発明のスルホン酸基含有 A - B ブロックコポリマーは、その構成成分の 90 % 以上、好ましくはすべての構成成分がメタクリル酸系のモノマーである。これは、本発明の製造方法に使用する重合方法は、特にメタクリル酸系モノマーが好適であるからであり、他のスチレン等のビニル系モノマーやアクリレート系モノマー、ビニルエーテル系モノマーなどでは、その末端ヨウ素が安定化しそうてしまい、解離するのに温度が必要であったり又は解離しなかったりなどの可能性がある。このため、これらのモノマーを用いた場合は、本発明で目的とする、特有の構造を有するブロックコポリマーであり且つ分子量分布が揃つたものにならない可能性があるからである。また、スルホン酸基という強酸を有するので、ビニルエステル系やアクリル系では、分解してしまう可能性がある。これに対し、メタクリレートは 3 級のエステルなので、分解性には比較的強い。また、前記した本発明の課題は、メタクリル酸系モノマーで十分達成できるものである。ただし、前記したビニル系モノマーなどのモノマーを必要に応じて、所期の目的に反しない範囲内で使用してもよい。以下に、本発明のスルホン酸基含有 A - B ブロックコポリマーの各構成成分について説明する。

30

【 0 0 5 2 】

先に述べたように、本発明のスルホン酸基含有 A - B ブロックコポリマーは、水酸基含有メタクリレートを構成成分とする C のポリマーブロックを有する A - C ブロックコポリマーを、2 - スルホ安息香酸無水物と反応させることで容易に得られる。

40

【 0 0 5 3 】

この際に使用する C のポリマーブロックを構成する水酸基含有メタクリレートとしては、従来公知のものが挙げられ、特に限定はない。例えば、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、グリ

50

セリルモノメタクリレート、ポリ($n = 2$ 以上)エチレングリコールモノメタクリレート、ポリ($n = 2$ 以上)プロピレングリコールモノメタクリレートなどのポリアルキレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。さらには、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基や3-メチル-3-オキセタニルメチルメタクリレートなどのオキセタニル基を有するメタクリレートにカルボキシル基、アミノ基などの活性水素を持つ化合物を反応させて開環して得られる水酸基を利用することができる。

【0054】

この場合は、メタクリル酸グリシジルなどのモノマーを反応させて水酸基を生成させた後、本発明の重合で導入してもよいし、メタクリル酸グリシジルを共重合した後、活性水素を持つ化合物を反応させて水酸基を生成させてもよい。この水酸基含有メタクリレートは、Aのポリマーブロックの構成成分として使用してはいけない。吸着するBのポリマーブロックのほかに、Aのポリマーブロックにもスルホン酸基が導入されてしまい、本発明のスルホン酸基含有A-Bブロックコポリマーの構造とは異なってしまうからである。

10

【0055】

また、Cのポリマーブロックは、これらの水酸基含有メタクリレートのホモポリマーでもよいが、他のメタクリレートを共重合成分としてもよい。水酸基を有するポリマーブロックとなればよい。

【0056】

その他のメタクリレートとしては、従来公知のものが挙げられ、特に限定はない。例示すると、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-メチルプロパンメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、シクロデシルメタクリレート、シクロデシルメチルメタクリレート、トリシクロデシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アリルメタクリレートなどのアルキル、シクロアルキルメタクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノラウリルエーテルメタクリレート((ポリ)プロピレングリコ-ルモノメチルエーテルメタクリレートなどのグリコールモノアルキルエーテル系メタクリレート；

20

【0057】

グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、メタクリロイロキシエチルグリシジルエーテル、メタクリロイロキシエトキシエチルグリシジルエーテルなどのグリシジル基含有メタクリレート；

(メタ)アクリロイロキシエチルイソシアネート、2-(2-イソシアナトエトキシ)エチルメタクリレート、およびそれらイソシアネートの-カプロラクトンやM E Kオキシム、ピラゾールなどでイソシアネートをブロックしてあるモノマーなどのイソシアネート基含有メタクリレート；

30

テトラヒドロフルフリルメタクリレート、オキセタニルメチルメタクリレートなどの環状メタクリレート；

40

オクタフルオロオクチルメタクリレート、テトラフルオロエチルメタクリレートなどのハロゲン元素含有メタクリレート；

2-(4-ベンゾキシ-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルメタクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの如き紫外線を吸収するメタクリレート；

トリメトキシシリル基やジメチルシリコーン鎖を持ったケイ素原子含有メタクリレートなどのモノマーが挙げられる。また、これらのモノマーを重合して得られるオリゴマーの

50

片末端に(メタ)アクリル基を導入して得られるマクロモノマーなども使用することができる。

【0058】

本発明では、Cのポリマーブロックの構造中の水酸基に2-スルホ安息香酸無水物が反応してスルホン酸基を導入できればよく、このCのポリマーブロックに酸基を有するモノマーを含有してもよい。例えば、メタクリル酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルにフタル酸などの二塩基酸を反応して得られるメタクリレート、グリシジルメタクリレートにフタル酸を反応させた水酸基とカルボキシル基を有するメタクリレート、メタクリル酸エチルリン酸などが挙げられる。

【0059】

しかし、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基を有するメタクリレートは、カルボキシル基やスルホン酸基とイオン結合してしまい、ゲル化などが起こり、又は顔料の塩基性基との吸着性を阻害するので、使用するべきではない。

【0060】

次に、本発明のスルホン酸基含有A-Bブロックコポリマーを構成するAのポリマーブロックの構成成分について説明する。Aのポリマーブロックは、前記したようなメタクリレートを1種以上使用でき、媒体への親和性を出すために最適化される。また、好ましくは、前記したようにAのポリマーブロックにカルボキシル基を有するメタクリル酸系モノマーを共重合させることがよい。その際に使用するカルボキシル基を有するメタクリル酸系モノマーとしては、前記したが、メタクリル酸や、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルにフタル酸などの二塩基酸を反応して得られるメタクリレート、グリシジルメタクリレートにフタル酸を反応させた水酸基とカルボキシル基を有するメタクリレートなどが挙げられる。特に好ましくは、分子量が小さく、重合性がよいメタクリル酸が好ましい。他のモノマーは、分子量が大きく、重合せずに残存してしまう可能性があるからである。ここで、Aのポリマーブロックにカルボキシル基を有するA-Cブロックコポリマーを、A-C1ブロックコポリマーと称す。

【0061】

上記したようなモノマーを構成成分とする水酸基を有するA-Cブロックコポリマーに、2-スルホ安息香酸無水物を反応させることで、本発明のA-Bブロックコポリマーは容易に得られる。この場合に用いるA-Cブロックコポリマーにおける分子量は、Aのポリマーブロックの数平均分子量が3,000~20,000であり、且つ分子量分布が1.6以下、Cのポリマーブロックの分子量が500~3,000であり、A-Cブロックコポリマーの数平均分子量が4,000~23,000であり、且つ分子量分布が1.6以下であることが好ましい。

【0062】

Aのポリマーブロックは、媒体への溶解、相溶するポリマーブロックであって、数平均分子量は3,000~20,000が好ましい。3,000以下であると、顔料吸着したA-BブロックコポリマーのAのポリマーブロックの立体的反発が作用せず安定性に欠ける可能性があり、20,000以上であると、溶解している部分が多くなり粘度が上がり、現像性が悪くなったりする場合がある。好ましくは、4,000~10,000である。

【0063】

また、このAのポリマーブロックの分子量分布は1.6以下がよい。本発明で使用するリビングラジカル重合によれば、このような分子量分布を達成できる。この1.6以下というのは、分子量が揃っていることを示し、すなわち、広いと、前記した分子量範囲外の分子量、3,000以下や20,000以上を多く含むことになってしまい、安定性や現像性、粘度が悪くなってしまう可能性がある。より好ましい分子量分布は、1.5以下である。

【0064】

Cのポリマーブロックは水酸基を有し、その基に2-スルホ安息香酸無水物を反応させ

10

20

30

40

50

て、スルホン酸基が導入されたBのポリマーブロックとなるもととなるポリマーブロックである。このCのポリマーブロックの分子量は、A-Cブロックコポリマーの数平均分子量からAのポリマーブロックの数平均分子量を引いた分子量を表す。Cのポリマーブロックの分子量は300~3,000である。この基は顔料吸着するポリマーブロックであるので、300より小さいと、吸着が弱く安定性に欠ける場合があり、3,000以上だと分子量が大きすぎて、顔料粒子間の吸着が起こり、安定性に欠ける場合がある。より好ましくは、Cのポリマーブロックの分子量は600~2,000である。

【0065】

結果として得られるA-Cのブロックコポリマーの数平均分子量としては、4,000~23,000である。また、分子量分布としては1.6以下が好ましく、より好ましくは、1.5以下である。10

【0066】

(4) ブロックコポリマーを得る重合方法

次に、上記したような構成成分で、本発明に使用されるA-Cブロックコポリマーを得る方法について説明する。この方法は前記した従来のリビングラジカル重合方法でも得ることができるが、好ましくは、前記した問題がない新規なリビングラジカル重合で得る。20

【0067】

その新規なリビングラジカル重合とは、少なくともヨウ素化合物を開始化合物とするリビングラジカル重合によって合成される。これは、ヨウ素化合物を重合開始化合物から熱や光でヨウ素ラジカルが解離し、その解離状態でモノマーが挿入され、すぐに再びヨウ素ラジカルがポリマー末端ラジカルと結合して安定化し、停止反応を防止するリビングラジカル重合方法である。20

【0068】

この重合開始化合物であるヨウ素化合物としては、特に限定されないが、例示すると、2-アイオド-1-フェニルエタン、1-アイオド-1-フェニルエタンなどのアルキルヨウ化物、2-シアノ-2-アイオドプロパン、2-シアノ-2-アイオドブタン、1-シアノ-1-アイオドシクロヘキサン、2-シアノ-2-アイオドバレロニトリルなどのシアノ基含有ヨウ化物などが挙げられる。

【0069】

また、これらの化合物は、市販品をそのまま使用することができるが、従来公知の方法で得ることもできる。例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどの、アゾ化合物とヨウ素の反応によって得られる。または前記した有機ヨウ化物のヨウ素の代わりにプロマイド、クロライドなどの他のハロゲン原子が置換した有機ハロゲン化物を、第4級アンモニウムアイオダイドやヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物塩を使用し、ハロゲン交換反応させて本発明で用いる有機ヨウ化物を得ることができる。それらは特に限定されない。30

【0070】

また、本発明では、そのヨウ素を引き抜くことができる触媒を使用することができる。この触媒としては、ハロゲン化リン、フォスファイト系化合物及びフォスフィネート化合物であるリン系化合物；イミド系化合物である窒素系化合物；フェノール系化合物である酸素系化合物；ジフェニルメタン系化合物、シクロペントジエン系化合物、シクロヘキサジエン系化合物である炭化水素であり、それらから選ばれる1種以上を触媒として使用する。40

【0071】

この化合物類であれば特に限定されないが、例示すると、リン系化合物では、三ヨウ化リン、ジエチルfosfate、ジブチルfosfate、エトキシフェニルfosfate、フェニルフェノキシfosfateなどが挙げられる。

窒素系化合物では、スクシンイミド、2,2-ジメチルスクシンイミド、マレイミド、フタルイミド、N-アイオドスクシンイミド、ヒダントインなどが挙げられる。

酸素系化合物としては、フェノール、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、t-ブチルフェノール、カテコール、ジ-t-ブチルヒドロキシトルエンなどが挙げられる。50

活性な炭素を有する炭化水素としては、シクロヘキサジエン、シクロペントジエン、ジフェニルメタンなどが挙げられる。

【0072】

この触媒の量としては、重合開始剤のモル数未満である。このモル数が多すぎると、重合が制御されすぎて重合が進行しないので好ましくない。

【0073】

次に重合条件であるが、特に本発明で使用されるメタクリル酸の重合において、合成する温度が30～70であることが好ましい。これは温度が高いと、重合末端のヨウ素基がメタクリル酸の酸によって分解してしまい、末端が安定せず、リビング的な重合とならない場合があるからである。

10

【0074】

また、本発明の重合にはラジカルが発生する開始剤を添加する。この開始剤は、従来公知のものが使用され、アゾ系開始剤や過酸化物系開始剤が使用され、特に限定されない。特に好ましくは、前記したように、重合温度が好ましくは30～70であるので、その範囲で十分にラジカルが発生する開始剤がよく、例えばアゾ系開始剤の2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)が挙げられる。

【0075】

この開始剤の量はモノマーのモル数に対して、0.001～0.1モル倍、さらに好ましくは0.002～0.05モル倍を使用する。これは量が、上記範囲以下だと重合が十分進まず、また多すぎると副反応として、リビングラジカル重合ではない通常のラジカル重合が進行する可能性があるからである。

20

【0076】

重合条件としては、特に限定されない。有機溶剤を使用しないバルク重合を行ってもよいが、好ましくは溶媒を使用する溶液重合がよい。本発明で使用するヨウ化物、触媒、モノマー及び開始剤を溶解する溶媒であればよい。スルホ安息香酸無水物と反応しうる基、例えば水酸基をもつアルコール類なども使用でき、A-Cブロックコポリマーを得た後、精製してアルコール類などを除去した後、スルホ安息香酸無水物と反応しうる基を持たない溶媒でスルホ安息香酸無水物と反応させることができるからである。

【0077】

この際に用いる有機溶剤は、特に限定されないが、下記のものが例示できる。

30

ヘキサン、オクタン、デカン、イソデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭化水素系溶剤；

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール系溶剤；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、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、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プロピルエーテル、ジグライム、トリグライム、ジプロピリングリコールジメチルエーテル、ブチルカルビトール、ブチルトリエチレングリコール、メチルジプロピレングリコール、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶剤；

40

【0078】

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルシクロプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶剤；

メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、カブロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；

50

クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化溶剤；
ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、カプロラクタムなどのアミド系溶剤；

ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジメチルなどが挙げられ、これらの1種の単独系又は2種以上の混合溶剤として使用される。

【0079】

しかし、精製工程がはいるのはコスト的に不利であるので、好ましくは、2-スルホ安息香酸無水物と反応しない溶剤を使用するとよい。更に好ましくは、2-スルホ安息香酸無水物との反応で生成するスルホン酸基は強酸であることから、エステル基などを分解する恐れがあるので、炭化水素系、エーテル系、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル類などがよい。

【0080】

溶液重合において、重合液の固体分（モノマー濃度）は、特に限定されないが、好ましくは5～80質量%、より好ましくは20～60質量%である。固体分が5質量%未満であると、モノマー濃度が低過ぎて重合が完結しない可能性があり、一方、80質量%～バルク重合では、重合液の粘度が高くなり過ぎ、攪拌が困難になり、重合収率が悪くなる可能性がある。

【0081】

重合時間は、モノマーがなくなるまで重合を続けることが好ましいが、特に限定されず、例えば0.5～48時間、実質的な時間としては1～24時間である。

【0082】

重合雰囲気は、特に限定されず、そのまま重合してもよく、すなわち、系内に通常の範囲内で酸素が存在してもよいし、必要に応じて、酸素を除去するため窒素気流下で行ってもよい。

【0083】

また、重合に使用する材料は、蒸留、活性炭やアルミナで不純物を除去してもよいが、市販品をそのまま使用できる。また、重合は、遮光下で行ってもよいし、ガラスのような透明容器中で行っても何ら問題はない。以上の重合条件にて、本発明のブロックコポリマーを得ることができる。

【0084】

また、その重合の順序は、Aのポリマーブロックから重合して、Cのポリマーブロックを得てもよいし、Cのポリマーブロックを重合後、Aのポリマーブロックを重合してもよい。しかし、Cのポリマーブロックは水酸基を有し、Aのポリマーブロックは水酸基を有しないことが必須である。したがって、Cのポリマーブロックの水酸基含有メタクリレートが完全に残らない状態でAのポリマーブロックを重合する必要がある。または、Cのブロックコポリマーを重合した後、Cのポリマーブロックだけを取り出し生成した後、再度Aのポリマーブロックを重合してもよい。しかし、より簡便にするには、Cのポリマーブロックには、Aのポリマーブロックを形成するモノマーが導入されていても、カルボキシル基を有するメタクリレートが導入されていても問題はないので、好ましくはAのポリマーブロックを重合して、完全に、又は重合率50%以上で、より好ましくは、80%以上で重合した後、水酸基を有するメタクリレートを添加してCのポリマーブロックを形成したほうがよい。

【0085】

本発明で用いる重合方法では、開始化合物の量によってポリマーの分子量をコントロールすることができる。すなわち、開始化合物のモル数に対してモノマーのモル数を設定することで、任意の分子量、または分子量の大小を制御できる。例えば、開始化合物を1モル使用して、分子量100のモノマーを500モル使用して重合した場合、 $1 \times 100 \times 500 = 50,000$ の理論分子量を与えるものである。すなわち、設定分子量として、[開始化合物1モル×モノマー分子量×モノマー対開始化合物モル比]という式で算出す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0086】

しかし、本発明で用いる重合方法では、二分子停止や不均化の副反応を伴う場合があり、上記の理論分子量にならない場合がある。これらの副反応がないポリマーが好ましいが、カップリングして分子量が大きくなってしまっても、停止して分子量が小さくなっていてもよい。また、重合率が100%でなくてもよく、所望のブロックコポリマーを得た後、重合開始剤や触媒を加えて残っているモノマーを重合して完結させてもよい。本発明で用いるブロックコポリマーを生成、含有していればよく、それぞれのポリマーブロック単位を含んでいてもなんら問題はない。

【0087】

10

また、本発明で用いる重合方法ではヨウ素を使用するが、そのヨウ素が結合した状態で使用してもよいが、そのヨウ素を除去できるようポリマーから脱離させておくことが好ましい。その方法は従来公知の方法であって特に限定されないが、空気を流しながら加熱によって脱離させたり、酸やアルカリを添加して脱離させたりしてもよく、また、チオ硫酸ナトリウムなどを添加して分解してもよい。脱離せず、そのまま使用してもよいし、分解した後、活性炭やアルミナなどのヨウ素吸着剤を通すことによって除去してもよい。

以上のようにして本発明に使用されるA-Cブロックコポリマーを得ることができ、次いで、2-スルホ安息香酸無水物と反応させることで、本発明のA-Bブロックコポリマーを容易に得ることができる。

【0088】

20

(5)スルホン酸基含有ブロックコポリマーの使用について

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、スルホン酸基を有することから、様々な用途が考えられるが、本発明では、顔料分散剤、または樹脂処理顔料用の樹脂成分として用いることが好ましい。

【0089】

(5-1)顔料分散剤としての使用

まず、顔料分散剤の主成分として本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーを用いた場合は、塩基性顔料又は塩基性基含有色素誘導体で処理された顔料の塩基性基と、該ブロックコポリマーの構造中のスルホン酸基が強固に吸着することで、分散性を高める働きをする。この作用によって顔料を分散するものであるので、使用される顔料は特に限定はなく、有機顔料、無機顔料、金属粉末又は微粒子などの金属系顔料、無機フィラーなどが使用できる。顔料の具体例としては、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリレン系顔料、フタロシアニンブルー系顔料、フタロシアニングリーン系顔料、イソインドリノン系顔料、インジゴ・チオインジゴ顔料、ジオキサジン系顔料、キノフタロン顔料、ニッケルアゾ顔料、不溶性アゾ系顔料、溶性アゾ系顔料、高分子量アゾ系顔料、カーボンブラック顔料、複合酸化物系黒色顔料、酸化鉄ブラック顔料、酸化チタン系黒色顔料、及びアゾメチナゾ系黒色顔料、酸化チタン系顔料などからなる群より選択される、赤色、緑色、青色、黄色、橙色、紫色、黒色、及び白色顔料を挙げることができる。

金属系顔料としては、銅粉末、アルミフレークなどが挙げられ、またフィラーとしては、マイカ系顔料、天然鉱物、シリカなどが挙げられる。

【0090】

40

特にカラーフィルター用として使用するのは有機顔料やブラックマトリックス用無機顔料であって、カラーフィルターで使用される顔料を選択することが好ましい。赤色顔料としては、カラーインデックス(以下、C.I.)ピグメントレッド(P R)56、58、122、166、168、176、177、178、224、242、254、255を挙げることができる。緑色顔料としては、C.I.ピグメントグリーン(P G)7、36、58、ポリ(14~16)プロム銅フタロシアニン、ポリ(12~15)プロム-ポリ(4~1)クロル銅フタロシアニンを挙げができる。青色顔料としては、C.I.ピグメントブルー15:1、15:3、15:6、60、80などを挙げができる

50

。

また、上記の顔料に対する補色顔料又は多色型の画素用顔料として、以下のものを挙げることができる。黄色顔料として、例えばC.I.ピグメントイエロー(PY)12、13、14、17、24、55、60、74、83、90、93、126、128、138、139、150、154、155、180、185、216、219、C.I.ピグメントバイオレット(PV)19、23を使用することができる。また、ブラックマトリックス用の黒色顔料として、例えばC.I.ピグメントブラック(PBK)6、7、11、26、銅・マンガン・鉄系複合酸化物を使用することができる。

【0091】

顔料の平均粒子径は10～150nmであり、20～80nmであることが好ましい。このように顔料を微細にして分散させることによって、顔料着色剤組成物をカラーフィルターに用いた場合にも、高透明性及び高コントラスト性を達成することができる。また、本発明の顔料着色剤組成物には、微粒子化された顔料を高度に微分散させることができ、前述の顔料分散剤が含有されている。このため、本発明の顔料着色剤組成物には、上記のような極めて微細な顔料が良好な状態で分散されているとともに、長期保存安定性にも優れている。

【0092】

本発明の顔料着色剤組成物には、顔料分散剤を構成するスルホン酸基とイオン結合させて吸着させるために、塩基性官能基を有する塩基性の色素誘導体を含有させることができ。この色素誘導体は、色素骨格に塩基性官能基が導入されたものである。色素骨格としては、顔料と同一又は類似の骨格、顔料の原料となる化合物と同一、又は類似の骨格が好ましい。色素骨格の具体例としては、アゾ系色素骨格、フタロシアニン系色素骨格、アントラキノン系色素骨格、トリアジン系色素骨格、アクリジン系色素骨格、ペリレン系色素骨格等を挙げることができる。

【0093】

色素骨格に導入される塩基性官能基としては、アミノ基が好ましい。導入されるアミノ基としては、1級、2級、及び3級アミノ基のいずれであってもよく、第4級アンモニウム塩であってもよい。また、アミノ基等の塩基性官能基は、色素骨格に直接結合してもよいが、アルキル基やアリール基などの炭化水素基；エステル、エーテル、スルホンアミド、ウレタン結合を介して色素骨格に結合してもよい。合成上、且つ、結合の強さからスルホンアミドであることが好ましい。

以上によって、本発明のブロックコポリマーを顔料分散剤として、顔料分散体とすることができる。

【0094】

(5-2)樹脂処理顔料用樹脂としての使用

本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、そのスルホン酸基によって、水や多価アルコールに溶解、分散、乳化する作用を有することが大きな特徴である。この溶解性を利用して、顔料、塩基性顔料、塩基性基含有色素誘導体を水及び/又は多価アルコール中で混合、攪拌している状態で、本発明のスルホン酸基含有ブロックコポリマーの水溶液又は分散液又は乳化液を添加すると、顔料表面の塩基性基とスルホン酸がイオン結合を形成し、樹脂が不溶化して析出してくる。これは、顔料分散における吸着が、顔料と樹脂とのイオン結合という吸着作用であり、確実に、顔料に本発明のブロックコポリマーが作用しているということになり、分散性の確実性を大きく高める働きである。前記した樹脂処理のように、複数の工程をとる必要がなく、混合するだけで樹脂処理顔料ができる非常に簡便な方法である。

【0095】

この使用できる溶媒としては、水及び/又は多価アルコールであるが、例示すると、水、メタノール、エタノールなどの低級アルコール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、それらのアルキルエーテル類、グリセリン、ジグリセリンなどであり、1種以上で使用される。

10

20

30

40

50

【0096】

これらの顔料、塩基性基含有色素誘導体、本発明のブロックコポリマーの比率としては、顔料100質量部に対し、スルホン酸基含有ブロックコポリマーが10～100質量部、塩基性官能基を有する色素誘導体が5～100質量部である。ブロックコポリマーが10質量部未満であると十分な分散性が発揮できず、100質量部より多いと分散に寄与しない樹脂が生成する可能性がある。より好ましくは、10～50質量部である。色素誘導体については、5質量部未満だと、表面を覆う塩基性基が少なく、十分な吸着がなされない可能性があり、100質量部より多いと、色素誘導体の色が顔料に対して出てきてしまい、目的とする色相にならない可能性がある。より好ましくは、10～30質量部である。

10

【0097】

この処理の方法は特に限定されない。例示すると、顔料と色素誘導体の固形分1～10質量%スラリーを作成し、あらかじめ水で希釈したブロックコポリマー溶液を添加するだけである。この工程は、攪拌だけでもよいし、分散しながらでもよい。添加した後、加温して粒子を凝集してもよい。

【0098】

また、顔料の微細化時に使用することもできる。混練中、又は混練後に、本発明のブロックコポリマーを添加して、その混練でイオン吸着させるものである。混練方法としては、特に限定されないが、例えば、ニーダー、押出し機、ボールミル、二本ロール、三本ロール、フランジャーなどの従来公知の混練機によって、常温で又は加熱して30分～60時間、好ましくは、1時間から12時間混練する。また、必要に応じて、混合物中に顔料を微細化するための微細なメディアとして炭酸塩、塩化物塩などを併用して、さらに、潤滑性付与などを行うために、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの粘性のある有機溶剤を併用するのが好ましい。この粘性のある有機溶剤に本発明のブロックコポリマーが溶解するので、析出することなしに、顔料を処理することができる。上記塩は顔料に対して1～30質量倍、好ましくは2～20質量倍の量を使用する。粘性のある有機溶剤の使用量は、顔料混練時の粘度に応じて調整される。また、脱塩後、水ペーストとして使用してもよいし、粉碎して粉末として使用してもよい。得られた樹脂処理顔料は、液媒体に分散して顔料分散体とすることができます。

20

【0099】

30

(5-3)顔料着色剤組成物について

上記のようにして、本発明のブロックコポリマーを顔料分散剤として得られる顔料分散体、又は樹脂処理顔料を分散して得られる顔料分散体である顔料着色組成物について説明する。

【0100】

40

この顔料着色剤組成物は、上記のように、顔料、本発明のブロックコポリマー、必要に応じて塩基性基含有色素誘導体を液媒体に分散して得られるものである。必要に応じて、カラーフィルターの着色剤としての成分として、アルカリ現像性ポリマーを添加してもよい。本発明の顔料分散剤であるスルホン酸基含有ブロックコポリマーは、カルボキシル基を有する場合は中和してイオン化し、水に可溶性となることから、アルカリ現像できることが大きな特徴であるが、好ましくは、顔料着色剤組成物には、アルカリ現像性ポリマーであるカルボキシル基を有するポリマーであるアルカリ現像性バインダーを含有させることが好ましい。

【0101】

50

このアルカリ現像性ポリマーとしては、感光性基（不飽和結合基）を有するポリマーや非感光性のポリマーが使用され、感光性樹脂の具体例としては、感光性環化ゴム系樹脂、感光性フェノール系樹脂、感光性ポリアクリレート系樹脂、感光性ポリアミド系樹脂、感光性ポリイミド系樹脂、及び不飽和ポリエステル系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、ポリエポキシアクリレート系樹脂、ポリウレタンアクリレート系樹脂、ポリエーテルアクリレート系樹脂、ポリオールアクリレート系樹脂等を挙げることができる。非感光性

樹脂ポリマーの具体例としては、セルロースアセテート系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、スチレン系(共)重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ樹脂変性ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリルポリオールウレタン系樹脂、可溶性ポリアミド系樹脂、可溶性ポリイミド系樹脂、可溶性ポリアミドイミド系樹脂、可溶性ポリエステルイミド系樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、スチレン-マレイン酸エステル系共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体等を挙げることができる。これらのアルカリ現像性ポリマーは、一種、又は二種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0102】

特に好ましくは、このアルカリ現像性ポリマーとして、本発明で使用されるAのポリマー-ブロックにカルボキシル基を有するA-CブロックコポリマーであるA-C1ブロックコポリマー、又は該A-C1ポリマーにグリシジル基、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートを反応させた不飽和結合含有ブロックコポリマーであることが好ましい。これは、本発明で使用されるA-Bブロックコポリマーと同様のポリマーであるので相溶性がよいためである。相溶性が悪いと、膜の分離による耐性低下や濁りにつながり、カラーフィルター膜としての透明性、物性に劣る場合があり、同種のポリマーを使用することで、膜物性を阻害させない効果を有する。

【0103】

また、グリシジル基、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートを反応させた不飽和基含有ブロックコポリマーについては、さらに、カラーフィルターの光硬化時に分散剤も膜成分として膜となって、強度などの耐性を向上でき、画素のエッジや画素形成後の溶剤耐性に寄与する効果を有する。この不飽和結合はアクリル基、メタクリル基が好適で、この導入は従来公知の方法でなされる。

【0104】

カルボキシル基や水酸基を有するA-Cブロックコポリマーに、そのカルボキシル基や水酸基と反応しうる基をもつ(メタ)アクリレート系モノマーを反応させて導入することができる。このカルボキシル基や水酸基と反応する基とは、カルボキシル基の場合は、グリシジル基、イソシアネート基が好ましく、水酸基の場合はイソシアネート基が好ましい。

このグリシジル基を有するモノマーとしては、特に限定はされないが、グリシジルメタクリレート、(メタ)アクリル酸エポキシシクロヘキシル、アクリル酸グリシジルエトキシエチルなどが挙げられる。イソシアネートを有するモノマーとしては、(メタ)アクリロイロキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイロキシエトキシエチルイソシアネート、及びそのイソシアネートブロック体などが挙げられる。

【0105】

これらの反応については、特に限定されず、70以上、好ましくは80以上で、ヒドロキノンなどの重合禁止剤を添加して、好ましくは空気気流下で行う。必要に応じて、グリシジル基の場合は、第4級アンモニウム塩やトリフェニルfosfinなどを触媒として、イソシアネート基の場合は、チタン系触媒、ジルコニア系触媒、ビスマス系触媒、錫系触媒が触媒として使用される。アルカリ現像を出すためには、カルボキシル基を有していないなくてはならないので、カルボキシル基に対するグリシジル基やイソシアネート基のモル量は等モルだと、Aにカルボキシル基がなくなってしまうので、カルボキシル基のモル量がグリシジル基のモル量より過剰である必要がある。また、前記した感光性ポリマーや非感光性ポリマーと組み合わせて使用してもよい。

【0106】

本発明の顔料着色剤組成物の液媒体としては、有機溶剤、水、又は水と親水性有機溶剤との混合溶剤を媒体として用いることができる。媒体としては、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の具体例としては、ヘキサンやトルエンなどの炭化水素系溶剤；ブタノールなどのアルコール系溶剤；酢酸プロピルや酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；シクロヘキサンやメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ジエチレングリコールモノ

10

20

30

40

50

ブチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートやジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのグリコール系エステル又はエーテル溶剤；N-メチルピロリドンやジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；エチレンカーボネットやプロピオンカーボネットなどのカーボネット系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、一種、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0107】

本発明の顔料着色剤組成物には、さらに、従来公知の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、光重合開始剤等を挙げることができ、又は反応性希釈剤として、メタクリレートやアクリレートなどの不飽和結合を有するモノマーが添加されてもよい。

10

【0108】

次に本発明の顔料着色剤組成物の製造方法について説明すると、顔料、顔料分散剤、及び色素誘導体は、個別に配合してもよい。なお、顔料の原料を用いて顔料化する際、或いは顔料を微細化する際に色素誘導体を添加し、色素誘導体によってその表面が塩基性となつた顔料（表面処理顔料）を用いることも好ましい。さらに、樹脂処理顔料においては、液媒体、必要に応じてアルカリ現像性ポリマーなどの材料を添加して分散する。必要に応じて、他の顔料分散剤を添加してもなんら問題はない。

【0109】

以上述べたように、本発明の顔料着色剤組成物は、顔料分散剤と顔料を少なくとも含有し、好ましくは色素誘導体をさらに含有し、更に好ましくは、アルカリ現像性ポリマーを含有し、必要に応じて有機溶媒、添加剤を添加して、顔料が分散されたものである。顔料着色剤組成物に含有される顔料の割合は、全体を100質量%とした場合に5～40質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがさらに好ましい。また、顔料着色剤組成物に含有される顔料分散剤の量は、顔料100質量部に対して5～300質量部であることが好ましく、10～100質量部であることがさらに好ましい。顔料着色剤組成物に含有される色素誘導体の量は、顔料100質量部に対して1～50質量部であることが好ましく、5～20質量部であることがさらに好ましい。アルカリ現像性バインダーの量は、5～300質量部であることが好ましく、10～100質量部であることがさらに好ましい。

20

【0110】

また、顔料を分散させる方法は従来公知の方法であればよく、特に限定されない。なお、顔料を分散させるために用いられる装置としては、例えば、縦型・横型メディアミル、サンドミル、アトライター、マイクロフルイダイザー、超音波分散機、3本ロール等を挙げることができる。これらの装置を使用して、顔料が所定の平均粒子径となるまで分散させることができが好ましい。

30

【0111】

本発明の顔料着色剤組成物は、様々な物品の着色剤として使用することができ、グラビアインキ、オフセットインキ、UVインクジェットインク等として用いることができる。特に、低粘度化と顔料の高微細化が可能であるとともに、長期保存安定性が良好なことから、カラーフィルター用顔料着色剤組成物（カラーフィルター用の着色剤）として好適である。このカラーフィルター用の着色剤としての使用は、特に限定されない。

40

【実施例】

【0112】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下、文中の「部」及び「%」は、特に断りのない限り質量基準である。

【0113】

[合成例1]

還流管、ガス導入装置、温度計、攪拌装置を取り付けた2リッターセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下PGMAcと略）260

50

部、ヨウ素4.5部、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(以下V-70と略)22.1部、メタクリル酸メチル(以下MMAと略)64.8部、メタクリル酸ブチル(以下BMAと略)64.8部、メタクリル酸2-エチルヘキシル(以下EHMAと略)32.4部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール($n = 3 \sim 5$)(以下PME200と略)32.4部、メタクリル酸ベンジル(以下BzMAと略)16.2部、メタクリル酸(以下MAAと略)22.5部、ジフェニルメタン(以下DPMと略)0.75部を仕込んで、窒素を流しながら40で7時間重合し、Aのポリマーブロック溶液を得た。得られたポリマーブロック溶液の固体分から算出した重合率は87.2%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは5,300、PDIは1.31、ピークトップ分子量は7,100であった。また、酸価を測定したところ、62.7mg KOH/gであった。このAのポリマーブロックはメタクリル酸を由来とするカルボキシル基を有するポリマーブロックである。

【0114】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMAを13.5部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(以下HEMAと略)を48.7部、V-70を0.5部の混合液を添加して、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、窒素を流すのを止めて、80に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。褐色透明の液体となつたことによりヨウ素が遊離したことを確認した後、PGMAc402部を添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。

【0115】

このポリマー溶液は固体分31.6%であり、ほぼ100%の重合率であることが確認できた。またMnは7,000、PDIは1.35、ピークトップ分子量は10,200であった。Aのポリマーブロックを形成した際よりも分子量が高分子量側にずれていることが確認されたことより、ブロックコポリマーが形成されたと考えられる。Cのポリマーブロックの分子量は、A-Cブロックコポリマーの分子量からAのポリマーブロックを引いた値として算出することができ、1,700と算出された。以下、Cのポリマーブロックの分子量はこの方法にて算出する。また、酸価を測定したところ、49.7mg KOH/gであった。

【0116】

さらに、活性炭としてカルボラフィン(日本エンバイロケミカルズ社製)を25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去し、レモン色の透明液体を得た。分子量を測定したところ、Mnは7,000、PDIは1.34、ピークトップ分子量は10,200であり、酸価は50.9mg KOH/gであり、固体分は31.1%であった。また、赤外分光光度計(以下IRと略)の測定においても、ピークの変化は全く見られず、ポリマーが活性炭で除去されていないことを確認した。得られたA-Cブロックコポリマー溶液をP-1と称す。

【0117】

次に、P-1を150部、上記と同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50に加温した。ついで、2-スルホ安息香酸無水物(以下SBAと略)8.4部を添加して3.5時間反応させ、ポリマーを得た。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである $1,800 \text{ cm}^{-1}$ を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。このスルホン酸カルボン酸無水物の脱離は強酸が遊離基となることが知られており、事実、IRにおいてカルボン酸のピークが増大していないことを確認した。スルホン酸はピークでは確認できない。得られたポリマーの固体分を測定したところ、34.2%であり、またGPCによる分子量は、Mnが4,700、PDIが1.37、ピークトップ分子量が6,600であり、もとのポリマーよりも小さくなってしまった。これはスルホン酸のカラム吸着によって測定ができなかつたためと考えられる。

【0118】

また、驚くべきことに、得られたポリマーを水に添加したところ溶解した。上記反応前のポリマー(P-1)は水に不溶であったが、スルホン酸を多く導入したことで親水性が

10

20

30

40

50

増し、且つ高極性の基が導入されることで溶解したものと考えられる。以上のようにしてカルボキシル基を有するAのポリマーブロックと水酸基を有するCのポリマーブロックとのA-Cブロックコポリマーにスルホン酸を導入して本発明のA-Bブロックコポリマーを得た。酸価は89.6mg KOH/gであった。これをPSB-1と称す。

【0119】

[合成例2]

合成例1と同様の反応装置に、PGMAcを377部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを97.2部、BMAを97.2部、EHMAを48.6部、PME200を48.6部、BzMAを24.3部、MAAを33.8部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40℃で7時間重合し、Aのポリマーブロックの溶液を得た。
10 得られたポリマーブロック溶液の固形分から算出した重合率は90.1%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは7,700、PDIは1.34、ピークトップ分子量は10,100であった。また、酸価は63.2mg KOH/gであった。

【0120】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMAを13.5部、HEMAを48.7部、V-70を0.5部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80℃に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。その後、PGMAcを646部添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。
20 このポリマー溶液の固形分は31.7%であり、ほぼ100%の重合率であることが確認できた。またMnは9,400、PDIは1.36、ピークトップ分子量は12,600であった。Cのポリマーブロックの分子量は、1,700と算出された。また、酸価は、44.7mg KOH/gであった。

【0121】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは9,300、PDIは1.35、ピークトップ分子量は12,400であり、酸価は48.1mg KOH/gであり、固形分は31.6%であった。得られたA-Cブロックコポリマー溶液をP-2と称す。

【0122】

次に、P-2を150部、上記と同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50℃に加温した。ついで、SBAを5.7部添加して3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである1,800cm⁻¹を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bブロックコポリマーの固形分は、34.7%であり、またGPCによる分子量は、Mnが5,200、PDIが1.40、ピークトップ分子量が6,700であり、酸価は83.2mg KOH/gであった。
30 これをPSB-2と称す。

【0123】

[合成例3]

合成例1と同様の反応装置に、PGMAcを253部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを59.2部、BMAを59.2部、EHMAを29.6部、PME200を29.6部、BzMAを14.8部、MAAを33.7部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40℃で7時間重合し、Aのポリマーブロックの溶液を得た。
40 得られたポリマーブロック溶液の固形分から算出した重合率は91.1%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは5,000、PDIは1.28、ピークトップ分子量は6,500であった。また、酸価は96.2mg KOH/gであった。

【0124】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMA13.5部、HEMA48.7部、V-70を0.5部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80℃に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。
50 PGMAc420部を添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。このポリマ

一溶液の固形分は、31.5%であり、ほぼ100%の重合率であることが確認できた。またMnは6,900、PDIは1.30、ピークトップ分子量は9,000であった。これより算出されたCのポリマーブロックの分子量は1,900であった。また、酸価を測定したところ、77.3mgKOH/gであった。

【0125】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは6,800、PDIは1.30、ピークトップ分子量は8,900であった。また、酸価は77.0mgKOH/gであり、固形分は31.3%であった。得られたA-Cブロックコポリマー溶液をP-3と称す。

10

【0126】

次に、P-3を150部、上記と同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50℃に加温した。ついで、SBA7.7部を添加して3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである1,800cm⁻¹を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bブロックコポリマーの固形分を測定したところ、34.1%であり、またGPCによる分子量は、Mnが4,300、PDIが1.37、ピークトップ分子量が5,500であった。また、酸価は113.1mgKOH/gであった。これをPSB-3と称す。

【0127】

【合成例4】

20

合成例1と同様の反応装置に、PGMAcを260部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを64.8部、BMAを64.8部、EHMAを32.4部、PME200を32.4部、BzMAを16.2部、MAAを22.5部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40℃で7時間重合し、Aのポリマーブロック溶液を得た。得られたポリマーブロック溶液の固形分から算出した重合率は87.1%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは5,300、PDIは1.27、ピークトップ分子量は6,700であった。また、酸価を測定したところ、62.9mgKOH/gであった。

【0128】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMAを9.5部、HEMAを34.1部、V-70を0.4部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80℃に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。その後、PGMAcを395部添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。このポリマーの固形分は31.2%であり、ほぼ100%の重合率であることが確認できた。また、Mnは6,200、PDIは1.30、ピークトップ分子量は8,000であった。Cのポリマーブロックの分子量は、900と算出された。また、酸価は60.3mgKOH/gであった。

30

【0129】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは6,200、PDIは1.30、ピークトップ分子量は8,100であった。また、酸価は60.1mgKOH/gであり、固形分は31.3%であった。このA-Cブロックコポリマー溶液をP-4と称す。

40

【0130】

次に、P-4を150部、同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50℃に加温した。ついで、SBAを6.0部添加して、3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである1,800cm⁻¹を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bブロックコポリマーの固形分を測定したところ、33.5%であり、またGPCによる分子量は、Mnが4,400、PDIが1.38、ピークトップ分子量が5,600であった。酸価は、83.4mgKOH/g

50

H / g であった。これを P S B - 4 と称す。

【0131】

[合成例5]

合成例1と同様の反応装置に、PGMAcを242部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを74.8部、BMAを74.8部、EHMAを42.4部、MAAを22.5部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40で7時間重合し、Aのポリマーブロックの溶液を得た。得られたポリマーブロック溶液の固形分から算出した重合率は92.0%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは4,900、PDIは1.25、ピークトップ分子量は6,400であった。酸価を測定したところ、67.7mg KOH / g であった。

10

【0132】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMAを13.5部、HEMAを48.7部、V-70を0.5部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。PGMAcを404部添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。このポリマー溶液の固形分は31.5%であり、ほぼ100%の重合率であることが確認できた。またMnは8,000、PDIは1.28、ピークトップ分子量は10,400であった。Cのポリマーブロックの分子量は、1,600と算出された。また、酸価は74.1mg KOH / g であった。

20

【0133】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは8,000、PDIは1.28、ピークトップ分子量は10,200であった。酸価は74.2mg KOH / g であり、固形分は31.3%であった。このブロックコポリマー溶液をP-5と称す。

【0134】

次に、P-5を150部、上記と同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50に加温した。ついで、SBAを8.7部添加して、3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである $1,800\text{ cm}^{-1}$ を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bブロックコポリマーの固形分を測定したところ、34.3%であり、またGPCによる分子量は、Mnが4,600、PDIが1.39、ピークトップ分子量が5,900であった。酸価は94.5mg KOH / g であった。これをP S B - 5と称す。

30

【0135】

[参考合成例1]

還流管、ガス導入装置、温度計、攪拌装置を取り付けた1リッターセパラブルフラスコに、PGMAcを125部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを32.4部、BMAを32.4部、EHMAを16.2部、PME200を16.2部、BzMAを8.1部、MAAを11.3部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40で7時間重合し、Aのポリマーブロックの溶液を得た。得られたポリマーブロック溶液の固形分から算出した重合率は92.5%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは2,400、PDIは1.21、ピークトップ分子量は3,000であった。酸価を測定したところ、63.0mg KOH / g であった。

40

【0136】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMAを13.5部、HEMAを48.7部、V-70を0.5部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。PGMAcを292部添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。このポリマー溶液の固形分は31.5%であった。またMnは4,200、PDIは1.23、ピークトップ分子量は5,200であった。Cのポリマーブロックの分子量は、1,80

50

0と算出された。また、酸価は、40.7 mg KOH / gであった。

【0137】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25 g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させ、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mn 4,100、PDI 1.23、ピークトップ分子量5,200であり、酸価は40.1 mg KOH / gであり、固形分は31.6%であった。このA-Cブロックコポリマー溶液をP-6と称す。

【0138】

次に、P-6を150部、上記と同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50℃に加温した。ついで、SBAを13.3部添加して、3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである1,800 cm⁻¹を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bブロックコポリマーの固形分を測定したところ、34.4%であり、またGPCによる分子量は、Mnが2,700、PDIが1.44、ピークトップ分子量が3,900であった。酸価は、103.0 mg KOH / gであった。これをHSB-1と称す。このHSB-1は、Mnの値が2,700であり、合成例1～5で得たもののMnが3,000以上、特に4,000以上であるのに比べて小さい。

【0139】

[参考合成例2]

合成例1と同様の反応装置に、PGMAcを260部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを64.8部、BMAを64.8部、EHMAを32.4部、PME200を32.4部、BzMAを16.2部、MAAを22.5部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40℃で7時間重合し、Aのポリマーブロックの溶液を得た。得られたポリマーブロック溶液の固形分から算出した重合率は88.4%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは5,000、PDIは1.30、ピークトップ分子量は6,800であった。酸価を測定したところ、62.6 mg KOH / gであった。

【0140】

ついで、上記で得たAのポリマーブロック溶液に、MMAを27.0部、HEMAを97.4部、V-70を1.0部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80℃に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。PGMAcを583部添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。このポリマー溶液は固形分31.7%であった。またMnは9,000、PDI 1.35、ピークトップ分子量は12,700であった。Cのポリマーブロックの分子量は、4,000と算出された。また、酸価を測定したところ、45.6 mg KOH / gであった。

【0141】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25 g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは9,000、PDIは1.35、ピークトップ分子量は12,400であった。また、酸価は45.2 mg KOH / gであり、固形分は31.6%であった。このA-Cブロックコポリマーの溶液をP-7と称す。

【0142】

次に、P-7を150部、上記と同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50℃に加温した。ついで、SBAを17.1部添加して、3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである1,800 cm⁻¹を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bブロックコポリマーの固形分を測定したところ、36.5%であり、またGPCによる分子量は、Mnが5,200、PDIが1.40、ピークトップ分子量が6,700であった。酸価は102.5 mg KOH / gであった。これをHSB-2と称す。該HSB-2は、合成に用いたCのポリマーブロックの分子量が4,000であり、合成例1～5で用いたものの分子量が3

10

20

30

40

50

, 0 0 0 以下、特に 2 , 0 0 0 以下であるのに比べて大きい。

【 0 1 4 3 】

上記の各合成例で得られたポリマーの組成と物性を、合成例 1 ~ 5 については表 1 に、参考合成例 1 、 2 については表 2 に示した。

【 0 1 4 4 】

表1:合成例1~5で得られたポリマーの組成及び物性

| | | 合成例1 | 合成例2 | 合成例3 | 合成例4 | 合成例5 |
|-------------|-----|---|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| ポリマー | | PSB-1 | PSB-2 | PSB-3 | PSB-4 | PSB-5 |
| A ブロック | 組成 | MMA/BMA/EHMA/PME200/BzMA/MAA | | | | |
| | 組成比 | 28/28/14/14 /7/9 | 28/28/14/14 /7/9 | 26/26/13/13 /7/15 | 28/28/14/14 /7/9 | 35/35/20/10 |
| | Mn | 5,300 | 7,700 | 5,000 | 5,300 | 4,900 |
| | PDI | 1.31 | 1.34 | 1.28 | 1.27 | 1.25 |
| | 酸価 | 62.7 | 63.2 | 96.2 | 62.9 | 67.7 |
| C ブロック | 組成 | MMA/HEMA | | | | |
| | 組成比 | 22/78 | | | | |
| | Mn | 1,700 | 1,700 | 1,900 | 900 | 1,600 |
| A-B ブロック | 組成 | (MMA/BMA/EHMA/PME200/BzMA/MAA)-b- (MMA/HEMA/HEMA·SBA※) | | | | (MMA/BMA/ EHMA/MAA)-b- (MMA/HEMA/ HEMA·SBA) |
| | 組成比 | (18/18/9/9/ 5/7-b- (4/3/27) | (21/21/10/10 /5/7)-b- (3/2/21) | (17/17/9/9/ 4/10)-b- (4/3/27) | (21/21/10/10 /5/7)-b- (3/2/21) | (26/26/14/8)-b- (4/3/19) |
| | Mn | 4,700 | 5,200 | 4,300 | 4,400 | 4,600 |
| | PDI | 1.37 | 1.4 | 1.37 | 1.38 | 1.39 |
| | 酸価 | 89.6 | 83.2 | 113.1 | 83.4 | 94.5 |
| | 固形分 | 34.2 | 34.7 | 34.1 | 33.5 | 34.3 |

※HEMA·SBA=メタクリル酸2-ヒドロキシエチルに
2-スルホ安息香酸無水物を付加させたもの

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

表2:参考合成例1、2で得られたポリマーの組成及び物性

| | | 参考合成例1 | 参考合成例2 |
|---------------------|-----|--|--------|
| ポリマー | | HSB-1 | HSB-2 |
| A ブロック | 組成 | MMA/BMA/EHMA/PME200/BzMA/MAA | |
| | 組成比 | 28/28/14/14/7/9 | |
| | Mn | 2,400 | 5,000 |
| | PDI | 1.21 | 1.30 |
| | 酸価 | 63.0 | 62.6 |
| C ブロック | 組成 | MMA/HEMA | |
| | 組成比 | 22/78 | |
| | Mn | 1,800 | 4,000 |
| A - B ブロック | 組成 | (MMA/BMA/EHMA/PME200/BzMA/MAA)-b-(MMA/HEMA/HEMA·SBA) | |
| | 組成比 | (14/14/7/7/3/5)-b-(6/4/40) | |
| | Mn | 2,700 | 5,200 |
| | PDI | 1.44 | 1.40 |
| | 酸価 | 103.0 | 102.5 |
| | 固形分 | 34.4 | 36.5 |

【0146】

[合成例6]

合成例1と同様の反応装置に、PGMAcを253部、ヨウ素を4.5部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)(以下V-65と略)を13.4部、MMAを72.0部、BMAを72.0部、EHMAを36.0部、PME200を36.0部、BzMAを18.0部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら60で7時間重合し、Aのポリマーブロックの溶液を得た。上記で得たポリマー溶液の固形分から算出した重合率は95.3%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは5,200、PDIは1.25、ピークトップ分子量は6,500であった。

【0147】

ついで、上記で得たAのポリマーブロックの溶液に、MMAを13.5部、HEMAを48.7部、V-65を0.4部の混合液を添加し、さらに5時間重合し、Cのポリマーブロックを形成した。ついで、空気を流しながら80に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。その後、PGMAcを438部添加し、A-Cブロックコポリマーの溶液を得た。このポリマー溶液の固形分は31.1%であり、ほぼ100%の重合率であることが確認できた。また、Mnは7,000、PDIは1.28、ピークトップ分子量は8,900であった。Cのポリマーブロックの分子量は、1,800と算出された。

【0148】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは7,000、PDIは1.28、ピークトップ分子量は9,000であった。また、固形分は31.2%であった。このA-Cブロックコポリマーの溶液をP-8と称す。

【0149】

10

20

40

50

次に、P-8を150部、同様の反応装置に装填し、窒素を流しながら50℃に加温した。ついで、SBAを8.5部添加して、3.5時間反応させた。IRにてカルボン酸スルホン酸無水物のピークである1,800cm⁻¹を確認したところ、全く検出されず、すべて水酸基と反応したことが確認された。得られたA-Bプロックコポリマーの固形分は、34.5%であり、またGPCによる分子量は、Mnが4,800、PDIが1.38、ピークトップ分子量が6,600であった。また、酸価は49.5mgKOH/gであった。これをPSB-6と称す。

【0150】

表3:合成例6で得られたポリマーの組成及び物性

| | | 合成例6 |
|-------------|-----|--|
| ポリマー | | PSB-6 |
| A ブロック | 組成 | MMA/BMA/EHMA/PME200/BzMA |
| | 組成比 | 31/31/15/15/8 |
| | Mn | 4,800 |
| | PDI | 1.25 |
| | 酸価 | — |
| C ブロック | 組成 | MMA/HEMA |
| | 組成比 | 22/78 |
| | Mn | 1,800 |
| A-B ブロック | 組成 | (MMA/BMA/EHMA/PME200/BzMA)-b-(MMA/HEMA/HEMA·SBA) |
| | 組成比 | (20/20/10/10/5)-b-(4/3/28) |
| | Mn | 4,800 |
| | PDI | 1.38 |
| | 酸価 | 49.5 |
| | 固形分 | 34.5 |

【0151】

[合成例7] (バインダーの合成1)

還流管、ガス導入装置、温度計、攪拌装置を取り付けた1リッターセパラブルフラスコに、PGMAcを253部、ヨウ素を4.5部、V-70を22.1部、MMAを59.2部、BMAを59.2部、EHMAを29.6部、PME200を29.6部、BzMAを14.8部、MAAを33.7部、DPMを0.75部仕込んで、窒素を流しながら40℃で9時間重合し、ポリマー溶液を得た。上記で得たポリマー溶液の固形分から算出した重合率は98.2%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、Mnは5,100、PDIは1.27、ピークトップ分子量は6,400であった。酸価を測定したところ、96.6mgKOH/gであった。ついで空気を流しながら80℃に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。その後、PGMAcを275部添加し、ポリマー溶液を得た。

【0152】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを25g添加して、室温で12時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、Mnは5,100、PDIは1.27、ピークトップ分子量は6,400であった。

10

20

30

40

50

また、酸価は 96.6 mg KOH / g であり、固体分は 31.6 % であった。このポリマーを BP-1 と称す。

【 0153 】

[合成例 8] (バインダーの合成 2)

合成例 6 と同様の反応装置に、 PGMAc を 265 部、 ヨウ素を 4.5 部、 V-70 を 22.1 部、 MMA を 59.2 部、 BMA を 59.2 部、 EHMA を 29.6 部、 PME 200 を 29.6 部、 BzMA を 14.8 部、 MAA を 45.0 部、 DPM を 0.75 部 10 仕込んで、窒素を流しながら 40 ℃ で 9 時間重合し、ポリマー溶液を得た。上記で得たポリマー溶液の固体分から算出した重合率は 98.5 % であった。また、 GPC にて分子量を測定したところ、 Mn は 4,800 、 PDI は 1.26 、ピークトップ分子量は 6,200 であった。酸価を測定したところ、 123.3 mg KOH / g であった。ついで空気を流しながら 80 ℃ に加温し、末端であるヨウ素を脱離させた。その後 PGMAc を 28.9 部添加し、ポリマー溶液を得た。

【 0154 】

さらに、活性炭としてカルボラフィンを 25 g 添加して、室温で 12 時間攪拌して、ヨウ素を吸着させた後、フィルターにてろ過して活性炭を除去した。分子量を測定したところ、 Mn は 4,700 、 PDI は 1.26 、ピークトップ分子量は 6,100 であった。また、酸価は 123.1 mg KOH / g であり、固体分は 31.6 % であった。このポリマー溶液を P-9 と称す。

【 0155 】

次に、この P-9 を 150 部、同様の反応装置に装填し、空気を流しながら 70 ℃ に加温した。ついで、メタクリル酸グリシジル (以下 GMA と略) 4.1 部、触媒としてトリフェニルfosfijn 1 部を添加して 5 時間反応させた。IR にて水酸基由来のピークである $3,500 \text{ cm}^{-1}$ 、不飽和基由来のピーク $1,650 \text{ cm}^{-1}$ を確認できた。固体分を測定したところ、 33.1 % であることから、ほぼ全ての GMA がカルボキシル基に付加したと思われる。 GPC による分子量は、 Mn が 5,900 、 PDI が 1.45 、ピークトップ分子量が 8,700 であった。酸価は 78.3 mg KOH / g であった。このポリマーを BP-2 と称す。

【 0156 】

表4:合成例7、8で得られたバインダー用のポリマーの組成及び物性

| | 合成例7 | 合成例8 |
|------|----------------------------------|---|
| ポリマー | BP-1 | BP-2 |
| 組成 | MMA/BMA/EHMA/PME200 /BzMA/MAA | MMA/BMA/EHMA/PME200 /BzMA/MAA/MAA·GMA※ |
| 組成比 | 26/26/13/13/7/15 | 23/23/11/11/6/12/14 |
| Mn | 5,100 | 5,900 |
| PDI | 1.27 | 1.45 |
| 酸価 | 96.6 | 78.3 |
| 固体分 | 31.6 | 33.1 |

※ MAA·GMA=メタクリル酸にメタクリル酸グリシジルを付加させたもの

【 0157 】

(実施例 1 ~ 6 : 顔料着色剤組成物)

(a) 顔料の微細化処理

カラーフィルター用顔料として、 PR254 、 PG58 、 PY138 、 PY150 、 PB15-6 、及び PV23 を準備し、以下に示す方法で微細化処理を行なった。

それぞれの顔料 100 部、塩化ナトリウム 400 部、及びジエチレングリコール 130 50

部を、加圧蓋を装着したニーダーに仕込んだ。ニーダー内に均一に湿潤された塊ができるまで予備混合を行った。加圧蓋を閉じて、圧力 6 kg/cm^2 で内容物を押さえ込みながら、7時間混練及び摩碎処理を行った。得られた摩碎物を、3,000部の2%硫酸中に投入して、1時間攪拌処理を行った。ろ過して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除去した後、十分水洗し、乾燥及び粉碎してそれぞれの顔料粉末を得た。得られた顔料粉末の平均粒子径は約 30 nm であった。

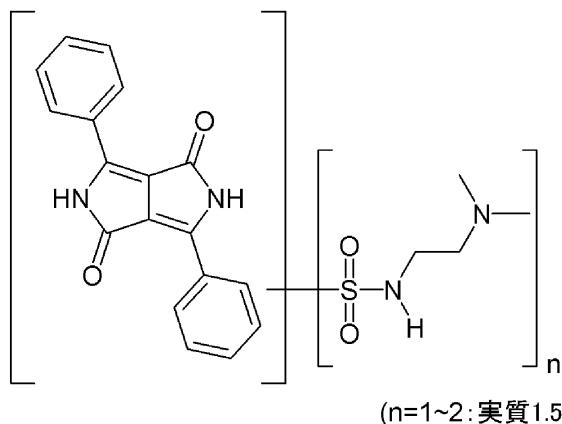
【0158】

(b) 顔料着色剤組成物の調製

表5に示した「使用材料」を表5に示す量(部)で配合し、ディゾルバーで2時間攪拌した。顔料の塊がなくなったことを確認した後、横型メディア分散機を使用し、顔料を分散処理して顔料着色剤組成物を調製した。なお、表5中の「シナジスト1」、「シナジスト2」、及び「シナジスト3」は、それぞれ下記構造で表される、アミノ基を有する色素誘導体である。得られた顔料着色剤組成物を、使用した顔料それぞれの色の「顔料分散液」とした。

【0159】

シナジスト-1

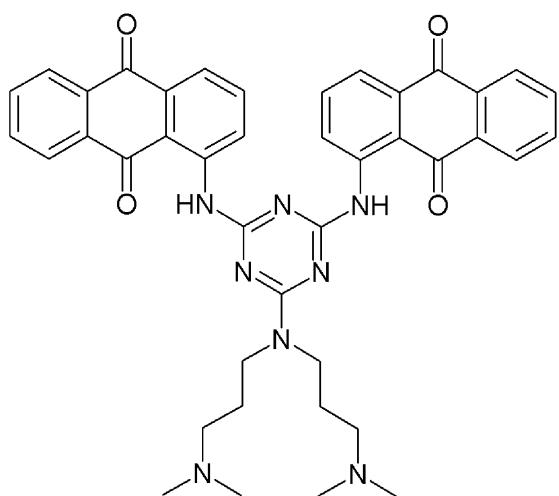


10

20

【0160】

シナジスト-2

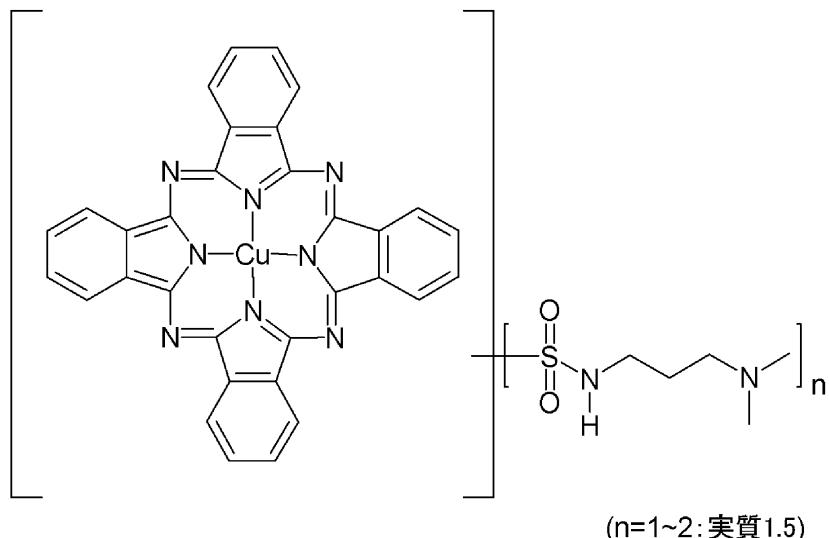


30

40

【0161】

シナジスト-3



【 0 1 6 2 】

また、表5中の「アクリル樹脂」は、モノマー組成がBzMA / MAA = 80 / 20であり、GPC測定によるMnが5,500、PDIが2.02であるものを使用した。なお、この「アクリル樹脂」は、PGMAc溶液（固体分濃度：30%）として使用した。

【 0 1 6 3 】

表5: 顔料着色剤組成物(顔料分散液)の調製

(単位:部)

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 参考例1 | 参考例2 |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 赤色顔料分散液-1 | 緑色顔料分散液-1 | 黄色顔料分散液-1 | 黄色顔料分散液-2 | 青色顔料分散液-1 | 紫色顔料分散液-1 | 赤色顔料分散液-2 | 赤色顔料分散液-3 |
| PR254(30nm) | 13.5 | | | | | | 13.5 | 13.5 |
| PG58(30nm) | | 13.5 | | | | | | |
| PY138(30nm) | | | 13.5 | | | | | |
| PY150(30nm) | | | | 13.5 | | | | |
| PB15-6(30nm) | | | | | 13.5 | | | |
| PV23(30nm) | | | | | | 13.5 | | |
| PSB-1 | | 13.2 | | | | | | |
| PSB-2 | | | | | 14.5 | | | |
| PSB-3 | | | 13.0 | | | | | |
| PSB-4 | | | | 13.3 | | | | |
| PSB-5 | 13.1 | | | | | 13.1 | | |
| HSB-1 | | | | | | | 13.1 | |
| HSB-2 | | | | | | | | 12.3 |
| シナジスト1 | 1.5 | | | | | | 1.5 | 1.5 |
| シナジスト2 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | | | | |
| シナジスト3 | | | | | 1.5 | 1.5 | | |
| アクリル樹脂 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| PGMAc | 56.9 | 56.8 | 57.0 | 65.7 | 55.5 | 56.9 | 56.9 | 57.7 |
| 合計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

【 0 1 6 4 】

10

20

30

40

50

得られた顔料分散液に含まれる顔料の数平均粒子径の測定結果を表6に示した。また、顔料分散液の初期の粘度、及び45で3日間放置した後（保存後）の粘度の測定結果を表6に示す。

【0165】

表6:顔料着色剤組成物(顔料分散液)の物性

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 参考例1 | 参考例2 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 赤色顔料分散液-1 | 緑色顔料分散液-1 | 黄色顔料分散液-1 | 黄色顔料分散液-2 | 青色顔料分散液-1 | 紫色顔料分散液-1 | 赤色顔料分散液-2 | 赤色顔料分散液-3 |
| 平均粒子径 (nm) | 50 | 40 | 41 | 43 | 45 | 52 | 70 | 75 |
| 初期の粘度 (mPa·s) | 4.5 | 7.9 | 8.5 | 5.1 | 8.3 | 9.5 | 6.7 | 7.2 |
| 保存後の粘度 (mPa·s) | 4.5 | 7.9 | 8.6 | 5.2 | 8.5 | 9.8 | ゲル | 56.2 |

【0166】

表6に示すように、実施例1～6で得られた各色の顔料分散液に含まれる顔料の平均粒子径は、いずれも約50nmであり、微細化された顔料は十分に微分散されていることが判明した。また、いずれの顔料分散液も初期の粘度は10mPa·s以下であり、初期の粘度と保存後の粘度とを比較すると、粘度変化は小さいことが明らかである。このため、顔料分散液は十分な安定性を有することが判明した。

一方、参考例1、2で得られた赤色顔料分散液は、実施例1と比較した場合、平均粒子径が大きく、十分に微分散化されておらず、また、保存後の粘度が大きく増加していることから分散安定性も不十分であることが判明した。以上のことから、使用するA-Bブロックポリマーが、参考例1のようにAのポリマーブロックの分子量が小さすぎたり、参考例2のようにCのポリマーブロックの分子量（Bのポリマーブロックの分子量）が大きすぎると、経時変化のない安定した顔料分散を達成するのが難しいことが確認された。

【0167】

（実施例7～9：カラーフィルター用顔料着色剤組成物）

（c）カラーフィルター用顔料着色剤組成物の調製

表7に示す「使用材料」を表7に示す量（部）で配合し、混合機で十分混合して、各色のカラーフィルター用顔料着色剤組成物（カラーレジスト）を得た。得られたカラーレジストを各色の「顔料インク」とした。

【0168】

10

20

30

表7:カラーフィルター用顔料着色剤組成物の調製

(単位:部)

| | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 赤色顔料インク-1 | 緑色顔料インク-1 | 青色顔料インク-1 |
| 実施例1の 赤色顔料分散液-1 | 113.3 | | |
| 実施例2の 緑色顔料分散液-1 | | 80 | |
| 実施例3の 黄色顔料分散液-1 | 20 | | |
| 実施例4の 黄色顔料分散液-2 | | 53.3 | |
| 実施例5の 青色顔料分散液-1 | | | 113.3 |
| 実施例6の 紫色顔料分散液-1 | | | 20 |
| 感光性アクリル樹脂ワニス | 50 | 50 | 50 |
| TMPTA | 10 | 10 | 10 |
| HEMPA | 2 | 2 | 2 |
| DEAP | 1 | 1 | 1 |
| PGMA | 3.7 | 3.7 | 3.7 |
| 合計 | 200 | 200 | 200 |

【0169】

表7中の「感光性アクリル樹脂ワニス」は、BzMA/MMA共重合物にメタクリル酸グリシジルを反応させて得られたアクリル樹脂を含むワニスである。このアクリル樹脂のMnは6,000であり、PDIは2.38であり、酸価は110mgKOH/gであった。また、「TMPTA」はトリメチロールプロパントリアクリレートを示し、「HEMPA」は2-ヒドロキシエチル-2-メチルプロピオン酸を示し、「DEAP」は2,2-ジエトキシアセトフェノンを示す。

【0170】

(d-1) 赤色、緑色及び青色ガラス基板の調製

シランカップリング剤で処理したガラス基板をスピンドルにセットした。実施例7で得た赤色顔料インク-1を300rpmで5秒間の条件で、ガラス基板上にスピンドルを回した。80度で10分間プリベークを行った後、超高压水銀灯を用いて100mJ/cm²の光量で露光し、赤色ガラス基板を製造した。同様に、実施例8で得た緑色顔料インク-1、及び実施例9で得た青色顔料インク-1をそれぞれ使用して、緑色ガラス基板及び青色ガラス基板を製造した。

【0171】

得られた各色のガラス基板(カラーガラス基板)は、いずれも優れた分光カーブ特性を有するとともに、耐光性や耐熱性等の堅牢性に優れていた。また、いずれのカラーガラス基板も、光透過性やコントラスト比等の光学特性に優れていた。

【0172】

(実施例10～15：カラーフィルター用顔料着色剤組成物)

実施例7で用いた感光性アクリル樹脂ワニスの代わりに、合成例7、8で得られたBP-1、-2をそれぞれ使用した以外は実施例7と同様にして、各色のカラーフィルター用顔料着色剤組成物(カラーレジスト)を得た。表8に配合結果を示す。

【0173】

10

20

30

40

表8:カラーフィルター用顔料着色剤組成物の調製

(単位:部)

| | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 赤色顔料 インク-2 | 緑色顔料 インク-2 | 青色顔料 インク-2 | 赤色顔料 インク-3 | 緑色顔料 インク-3 | 青色顔料 インク-3 |
| 実施例1の 赤色顔料分散液-1 | 113.3 | | | 113.3 | | |
| 実施例2の 緑色顔料分散液-1 | | 80 | | | 80 | |
| 実施例3の 黄色顔料分散液-1 | 20 | | | 20 | | |
| 実施例4の 黄色顔料分散液-2 | | 53.3 | | | 53.3 | |
| 実施例5の 青色顔料分散液-1 | | | 113.3 | | | 113.3 |
| 実施例6の 紫色顔料分散液-1 | | | 20 | | | 20 |
| BP-1 | 47.5 | 47.5 | 47.5 | | | |
| BP-2 | | | | 45.3 | 45.3 | 45.3 |
| TMPTA | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| HEMPA | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| DEAP | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PGMAc | 6.2 | 6.2 | 6.2 | 8.4 | 8.4 | 8.4 |
| 合計 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |

【0174】

(d-2) 赤色、緑色及び青色ガラス基板の調製

シランカップリング剤で処理したガラス基板をスピンドルコーターにセットした。実施例10、13で得た赤色顔料インク-2、3を300 rpmで5秒間の条件でガラス基板上にスピンドルコートした。80で10分間プリベークを行った後、超高压水銀灯を用いて100 mJ/cm²の光量で露光し、赤色ガラス基板を製造した。同様に、実施例11、14で得た緑色顔料インク-2、3、及び実施例12、15で得た青色顔料インク-2、3をそれぞれ使用して、緑色ガラス基板及び青色ガラス基板を製造した。

【0175】

得られた各色のガラス基板(カラーガラス基板)は、いずれも優れた分光カーブ特性を有するとともに、耐光性や耐熱性等の堅牢性に優れていた。また、いずれのカラーガラス基板も、光透過性やコントラスト比等の光学特性に優れていた。本発明の分散樹脂であるBP-1、-2を用いても本発明の顔料分散剤との相溶性が良好であると考えられ、該分散樹脂は有用であると考えられる。以上より、実施例10～15で得た顔料インクは、カラーフィルターの画素を形成するためのインクとして極めて有用であることが判明した。

【0176】

(実施例16～24：アルカリ現像性試験)

実施例7～15で得た顔料インクを用いて製造したカラーガラス基板に、0.1Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液を5秒ごとにスポットし、「何秒後に塗膜の露光部が溶解するか」といった現像試験を行った。

【0177】

(比較例1及び2)

(1)「PSB-5」に代えて、スルホン酸基を有しないポリエステル系分散剤(12-ヒドロキシステアリン酸を開始化合物とする、ポリ-カブロラクトンとポリエチレンイミンとの縮合物、Mn:12,000、アミン価:12 mg KOH/g)を用いたこと、及び(2)「シナジスト1」に代えて、モノスルホン化ジケトピロロピロールを用いたこと以外は、前述の実施例1と同様にして比較用赤色顔料分散液を調製した。また、(1)

10

20

30

40

50

) 「P S B - 3」に代えて、上記のポリエステル系分散剤を用いたこと、(2)「シナジスト2」に代えて、モノスルホン化P Y - 138を用いたこと以外は、前述の実施例3と同様にして比較用黄色顔料分散液を調製した。

【0178】

調製したこれらの比較用顔料分散液を使用し、実施例7の場合と同様の方法で、比較用の赤色顔料インク及び黄色顔料インクを調製するとともに、これらの顔料インクを用いて比較用の赤色ガラス基板及び黄色ガラス基板を製造した。

【0179】

実施例16～24、比較例3、4のアルカリ現像性試験結果を表9に示す。

10

表9:現像性試験結果

| | 使用した顔料インク | 基板の色 | 溶解時間(秒) | 現像挙動 | 溶解残渣 |
|-------|-----------|------|---------|------|------|
| 実施例16 | 実施例7のインク | 赤 | 15 | 溶解 | なし |
| 実施例17 | 実施例8のインク | 緑 | 25 | 溶解 | なし |
| 実施例18 | 実施例9のインク | 青 | 15 | 溶解 | なし |
| 実施例19 | 実施例10のインク | 赤 | 10 | 溶解 | なし |
| 実施例20 | 実施例11のインク | 緑 | 20 | 溶解 | なし |
| 実施例21 | 実施例12のインク | 青 | 10 | 溶解 | なし |
| 実施例22 | 実施例13のインク | 赤 | 10 | 溶解 | なし |
| 実施例23 | 実施例14のインク | 緑 | 20 | 溶解 | なし |
| 実施例24 | 実施例15のインク | 青 | 10 | 溶解 | なし |
| 比較例1 | 比較例1のインク | 赤 | >50 | 脱膜 | 有り |
| 比較例2 | 比較例1のインク | 黄 | >50 | 脱膜 | 有り |

【0180】

赤色ガラス基板では10秒～15秒後、緑色ガラス基板では20～25秒後、青色ガラス基板では10～15秒後に露光部の塗膜が溶解した。また、実施例16～24のいずれの場合も膜状のカスが出ず、良好な現像性を示した。さらに、溶解せずに残存した塗膜の端部(エッジ)を顕微鏡で観察したところ、シャープであることがそれぞれ確認できた。すなわち、実施例16～24で得た顔料インクを用いれば現像時間を短縮することができ、生産性の向上が可能である。

30

さらに、実施例19～24では、本発明の分散樹脂を用いており、顔料分散剤と同様な組成を有しており相溶性が良く、また、P D Iが狭く分子量が揃ったポリマーなので溶解ムラがないことから、溶解時間が若干速くなったと考えられる。

【0181】

製造した比較用の赤色ガラス基板及び黄色ガラス基板については、塗膜の露光部が完全に無くなるのに50秒以上を要した。これは、顔料分散剤がアルカリ現像できないものであるために、現像時間が長くなったものと考えられる。また、いずれのガラス基板についても、塗膜の露光部は膜状に脱離しており、カスが発生していた。これは、顔料分散剤がアルカリ溶解性ではないためであると考えられる。以上より、本発明の顔料分散剤を用いて形成された塗膜は、現像性に優れることが判明した。

40

【0182】

(実施例25:樹脂処理顔料への応用)

2,000mLガラススピーカーに実施例1で使用したP R 254を45部、シナジスト-1を5部、イオン交換水450部を入れディゾルバーにて2,000r p m、30分間解膠し、赤顔料スラリーを得た。

別の1,000mLガラススピーカーに合成例8で得られたP S B - 6を43.5部、イオン交換水456.5部を入れ樹脂を溶解させた。Bブロック中のスルホン酸基が水へ強

50

く親和しており、アルカリで中和しなくとも溶解した。この樹脂溶液を上記の赤顔料スラリー中にディゾルバーで攪拌しながら添加し、2,000 rpm、30分間攪拌し水性赤色分散液-1を得た。

得られた水性赤色分散液-1を70まで加温し、顔料粒子を凝集させた後、熱時吸引ろ過し、次いでイオン交換水1Lで洗浄を3回繰り返し、ペーストを得た。これを70の乾燥機で24時間乾燥させた。得られた粉体の重さを量ったところ、仕込み量から算出される理論量とほぼ同量であった。このことから顔料へほぼ全てPSB-6は吸着していて、イオン交換水で洗浄しても洗い流されていないことが確認できた。次いで得られた粉体を粉碎機にて粉碎し、200メッシュ通しをして樹脂処理赤色顔料-1を得た。

【0183】

10

(実施例26)

実施例25のPR254を実施例2で使用したPG-58、シナジスト-1をシナジスト-2に代えた以外は実施例25と同様にして、樹脂処理緑色顔料-1を得た。

【0184】

(実施例27)

実施例25のPR254を実施例5で使用したPB15-6に、シナジスト-1をシナジスト-3に代えた以外は実施例25と同様にして、樹脂処理青色顔料-1を得た。

【0185】

20

(実施例28~30)

実施例25~27で得られた樹脂処理顔料を表10に示す量(部)で配合し、ディゾルバーで2時間攪拌した。顔料の塊がなくなったことを確認した後、横型メディア分散機を使用し、顔料を分散処理して顔料着色剤組成物を調製した。なお、表10中の「アクリル樹脂」は、実施例1~6及び比較例1、2で使用したものと同じものを用いた。

【0186】

表10:顔料着色剤組成物(顔料分散液)の調製

(単位:部)

| | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 赤色顔料分散液-4 | 緑色顔料分散液-2 | 青色顔料分散液-2 |
| 実施例25の 樹脂処理赤色顔料-1 | 19.5 | | |
| 実施例26の 樹脂処理緑色顔料-1 | | 19.5 | |
| 実施例27の 樹脂処理青色顔料-1 | | | 19.5 |
| アクリル樹脂 | 15 | 15 | 15 |
| PGMAc | 65.5 | 65.5 | 65.5 |
| 合計 | 100 | 100 | 100 |

【0187】

30

得られた顔料分散液に含まれる顔料の数平均粒子径の測定結果を表11に示した。また、顔料分散液の初期の粘度、及び45で3日間放置した後(保存後)の粘度の測定結果を表11に示した。

【0188】

40

表11:顔料着色剤組成物(顔料分散液)の物性

| | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 赤色顔料分散液-4 | 緑色顔料分散液-2 | 青色顔料分散液-2 |
| 平均粒子径 (nm) | 45 | 39 | 43 |
| 初期の粘度 (mPa·s) | 4.2 | 7.5 | 8.0 |
| 保存後の粘度 (mPa·s) | 4.0 | 7.6 | 8.0 |

10

【0189】

まず、本発明で得られる樹脂処理顔料を用いると、分散時に分散剤を追加しなくても十分に微細化することができる事が確認できた。また、表11に示すように、実施例28～30で得られた各色の顔料分散液に含まれる顔料の平均粒子径は、いずれも50nm以下であり、微細化された顔料は十分に微分散されている事が判明した。さらに、いずれの顔料分散液も初期の粘度は10mPa·s以下であり、初期の粘度と保存後の粘度とを比較すると、粘度変化は小さい事が明らかとなった。このため、顔料分散液は十分な安定性を有することが判明した。

【0190】

20

(実施例31～33：カラーフィルター用顔料着色剤組成物)

カラーフィルター用顔料着色剤組成物の調製

表12に示す「使用材料」を表12に示す量(部)で配合し、混合機で十分混合して、各色のカラーフィルター用顔料着色剤組成物(カラーレジスト)を得た。得られたカラーレジストを各色の「顔料インク」とした。

【0191】

表12:カラーフィルター用顔料着色剤組成物の調製

(単位:部)

| | 実施例31 | 実施例32 | 実施例33 |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 赤色顔料インク-4 | 緑色顔料インク-4 | 青色顔料インク-4 |
| 実施例28の 赤色顔料分散液-4 | 133.3 | | |
| 実施例29の 緑色顔料分散液-2 | | 133.3 | |
| 実施例30の 青色顔料分散液-2 | | | 133.3 |
| 感光性アクリル樹脂ワニス | 50 | 50 | 50 |
| TMPTA | 10 | 10 | 10 |
| HEMPA | 2 | 2 | 2 |
| DEAP | 1 | 1 | 1 |
| PGMA | 3.7 | 3.7 | 3.7 |
| 合計 | 200 | 200 | 200 |

30

【0192】

(d-3)赤色、緑色及び青色ガラス基板の調製

シランカップリング剤で処理したガラス基板をスピンドル上にセットした。実施例31で得た赤色顔料インク-4を300rpmで5秒間の条件でガラス基板上にスピンドル上にセットした。80℃で10分間プリベークを行った後、超高圧水銀灯を用いて100mJ/cm²の光量で露光し、赤色ガラス基板を製造した。同様に、実施例32で得た緑色顔料イ

40

50

ンク - 4、及び実施例 3 3 で得た青色顔料インク - 4 をそれぞれ使用して、緑色ガラス基板及び青色ガラス基板を製造した。

【 0 1 9 3 】

得られた各色のガラス基板（カラーガラス基板）は、色相調整を行っていないので、確実なフィルター色相とはいえないが、いずれも優れた分光カーブ特性を有するとともに、耐光性や耐熱性等の堅牢性に優れていた。また、いずれのカラーガラス基板も、光透過性やコントラスト比等の光学特性に優れていた。

【 0 1 9 4 】

また、合成例 1 ~ 5 で得られた P S B - 1 ~ 5 を用いて顔料処理を行っても、上記したと同様な結果が得られることが分かった。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 9 5 】

本発明によって提供されるポリマーは、溶剤に対し親和性を示す A のポリマーブロックと、顔料に対し親和性を示すスルホン酸基を含有する B のポリマーブロックからなる A - B ブロックコポリマーであり、特に顔料分散剤として優れた顔料分散性を有する。また、このような顔料分散剤を用いることで、低粘度で長期保存安定性に優れた顔料着色剤組成物を調製することができる。そして、この顔料着色剤組成物を用いて得られる顔料インクは、塗布特性や現像性に優れているので、精細性、色濃度、光透過性、コントラスト性などの光学的特性が改良された優れたカラーフィルターを製造するための材料として有用である。なお、このようにして製造されたカラーフィルターを備えた画素表示装置は、精細性、色濃度、光透過性、コントラスト性などの画像性能に優れている。

20

フロントページの続き

| | |
|-------------------------|---------------------|
| (51)Int.Cl. | F I |
| C 0 9 C 3/10 (2006.01) | C 0 9 C 3/10 |
| G 0 2 B 5/20 (2006.01) | G 0 2 B 5/20 1 0 1 |
| G 0 3 F 7/004 (2006.01) | G 0 3 F 7/004 5 0 5 |

(72)発明者 嶋中 博之
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 村上 賀一
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 關 広貴
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 後藤 淳
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内

(72)発明者 梶 弘典
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内

審査官 内田 靖惠

(56)参考文献 特表2011-521065 (JP, A)
国際公開第2010/013651 (WO, A1)
特開2003-055416 (JP, A)
国際公開第2010/016523 (WO, A1)
特開2009-132899 (JP, A)
特表2009-503137 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 9 3 / 0 0
C 0 8 F 2 9 7 / 0 2
C 0 8 L 5 3 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4
C 0 9 D 1 5 3 / 0 0