(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7533037号
(P7533037)

(45)発行日　令和6年8月14日(2024.8.14)

(24)登録日　令和6年8月5日(2024.8.5)

(51)国際特許分類		FI	
C09D 17/00	*(2006.01)*	C09D	17/00
C08F 8/30	*(2006.01)*	C08F	8/30
C08F 293/00	*(2006.01)*	C08F	293/00
C08L 101/00	*(2006.01)*	C08L	101/00
C09B 67/20	*(2006.01)*	C09B	67/20 L

請求項の数　8　（全36頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-148678(P2020-148678)
(22)出願日　令和2年9月4日(2020.9.4)
(65)公開番号　特開2021-80433(P2021-80433A)
(43)公開日　令和3年5月27日(2021.5.27)
審査請求日　令和5年5月8日(2023.5.8)
(31)優先権主張番号　特願2019-209309(P2019-209309)
(32)優先日　令和1年11月20日(2019.11.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000222118
ａｒｔｉｅｎｃｅ株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(73)特許権者　718000495
東洋ビジュアルソリューションズ株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(72)発明者　村田 ちひろ
東京都中央区京橋二丁目２番１号トーヨーカラー株式会社内
(72)発明者　阿部 悠太
東京都中央区京橋二丁目２番１号東洋ビジュアルソリューションズ株式会社内
審査官　桜田 政美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　顔料組成物、感光性顔料組成物、カラーフィルタおよび表示装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

顔料（Ａ）、塩基性分散剤（Ｂ）、および酸性分散剤（Ｃ）を含み、

塩基性分散剤（Ｂ）は、リビングラジカル重合で合成されてなるＡ－Ｂ、またはＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーであり、Ａブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との生成物単位を有し、Ｂブロックは、（メタ）アクリル酸エステルのモノマー単位を有する、顔料組成物。

【請求項２】

塩基性分散剤（Ｂ）のＡブロックとＢブロックとのモル比率が、Ａ－Ｂブロックポリマーは Ａ／（Ａ＋Ｂ）＝５～７０モル％で、Ｂ－Ａ－Ｂブロックポリマーは Ａ／（Ａ＋Ｂ）＝１０～７０モル％である、請求項１記載の顔料組成物。

【請求項３】

顔料（Ａ）、塩基性分散剤（Ｂ）、および酸性分散剤（Ｃ）の質量比が、Ａ／Ａ＋Ｂ＋Ｃ＞０．５を満たす請求項１または２記載の顔料組成物。

【請求項４】

前記イソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基が、アミノ基である、請求項１～３いずれか１項に記載の顔料組成物。

【請求項５】

顔料（Ａ）が、アゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アントラキノン系顔料、キ

ナクリドン系顔料、インドール系顔料、キノフタロン系顔料、フタロシアニン系顔料、およびジオキサジン系顔料からなる群より選択される１種以上である、請求項１～４いずれか１項に記載の顔料組成物。
【請求項６】
請求項１～５いずれか１項に記載の顔料組成物、光重合性単量体、および光重合開始剤を含む感光性顔料組成物。
【請求項７】
基材、および請求項６に記載の感光性顔料組成物から形成されてなるフィルタセグメントを備える、カラーフィルタ。
【請求項８】
請求項７記載のカラーフィルタを備える、表示装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、表示装置や固体撮像素子等のカラーフィルタ等の製造に使用する顔料組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来からインクジェットインキやカラーフィルタ用組成物等に使用する顔料組成物は、その使用態様に応じて顔料の微細な分散が必要であった。
特にカラーフィルタ用途は、液晶テレビ、スマートフォン、固体撮像素子等の高精細化、高解像度化に伴い、顔料の微細な分散が必要とされている。しかし、顔料を微細化させると、分散安定性が悪くなり顔料の凝集や粘度上昇を招きやすくなる。微細化された顔料を安定に分散するためには分散剤を多量に用いなければならず、結果として現像性の低下や、分散剤の黄変による輝度低下、顔料濃度低下による着色力不足などが発生する問題があった。このため顔料の微細化に加えて、高輝度化や高着色力、耐熱性といった堅牢性、現像性など近年の様々な高い要求物性をすべて満たすことが難しかった。
【０００３】
そこで、特許文献１および２には、ブロックポリマーの塩基性分散剤を含む顔料組成物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】ＷＯ２０１０／０１６５２３号
【文献】特開２０１４－０５８６７２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、特許文献１の分散剤を用いた場合、顔料安定性は良好であるが、塩基性分散剤のみの使用では酸性分散剤を使用した場合と比較して現像性に劣るという問題があった。また、特許文献２の分散剤を用いた場合、４級アンモニウム塩基を有するブロックを有するため、分散剤の親水性が高くなり、２５℃を超える温度で保存すると顔料組成物の粘度の経時安定性が低い問題があった。
【０００６】
本発明は、２５℃を超える温度での保存安定性に優れ、耐熱性、高輝度、および現像性に優れた被膜を形成できる顔料組成物の提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の顔料組成物は、顔料（Ａ）、塩基性分散剤（Ｂ）、および酸性分散剤（Ｃ）を含み、

塩基性分散剤（Ｂ）は、リビングラジカル重合で合成されてなるＡ－Ｂ、またはＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーであり、Ａブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との生成物単位を有し、Ｂブロックは、（メタ）アクリル酸エステルのモノマー単位を有する。

【発明の効果】

【０００８】

上記の本発明によれば、２５℃を超える温度での保存安定性に優れ、耐熱性、高輝度、および現像性に優れた被膜を形成できる顔料組成物、感光性顔料組成物、カラーフィルタおよび表示装置を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本明細書の用語を定義する。「（メタ）アクリロイル」、「（メタ）アクリル」、「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリレート」、及び「（メタ）アクリロイルオキシ」と表記した場合には、特に説明がない限り、それぞれ、「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」、「アクリル及び／又はメタクリル」、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、及び「アクリロイルオキシ及び／又はメタクリロイルオキシ」を表すものとする。モノマーは、エチレン性不飽和基含有単量体である。イソシアネート基反応性官能基は、イソシアネート基と反応する官能基である。単量体とモノマーは同義語である。

【００１０】

本発明の顔料組成物は、顔料（Ａ）、塩基性分散剤（Ｂ）、および酸性分散剤（Ｃ）を含み、

塩基性分散剤（Ｂ）は、リビングラジカル重合で合成されてなるＡ－Ｂ、またはＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーであり、Ａブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との生成物単位を有し、Ｂブロックは、（メタ）アクリル酸エステルのモノマー単位を有する。本発明の顔料組成物は、カラーフィルタの形成に使用することが好ましい。

【００１１】

本発明において塩基性分散剤（Ｂ）はＡ－Ｂブロックポリマー、またはＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーであり、

Ａブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との生成物単位を有する。

イソシアネート基と反応可能な官能基は、第１級アミノ基、第２級アミノ基、水酸基等が挙げられる。またエポキシ基と反応可能な官能基としては、カルボキシル基、第１級アミノ基、第２級アミノ基、水酸基等が挙げられる。

【００１２】

Ａブロックの芳香族性を有する含窒素複素環基は、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位と反応した生成物単位の末端であるポリマーの側鎖に位置するため、顔料に対して吸着し易く顔料の分散安定性が向上する。特に、芳香環を有する顔料の分散に使用すると塩基性分散剤（Ｂ）のＡブロックは、顔料に充分吸着するため、２５℃以上の温度で保存する場合にも塩基性分散剤（Ｂ）が顔料から外れ難い。そのため保存安定性が優れている。

Ｂブロックは、（メタ）アクリル酸エステルのモノマー単位を有するポリマーブロックである。Ｂブロックは、顔料（Ａ）以外の材料に対する親和性が高く、かつ立体反発機能を有するため顔料同士の凝集を抑える分散安定性に寄与する。

【００１３】

＜顔料（Ａ）＞

顔料（Ａ）は、有機または無機の顔料を、単独でまたは２種類以上混合して用いることができる。顔料の中でもアゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、インドール系顔料、キノフタロン系顔料、フタロシアニン系顔料、およびジオキサジン系顔料からなる群より選択される１種以上が好ましく、アゾ顔料がより好ましい。

以下、本発明の顔料組成物に使用できる代表的な顔料を挙げる。

【００１４】

赤色顔料は、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、４、５、６、７、８、９、１２、１４、１５、１６、１７、２１、２２、２３、３１、３２、３７、３８、４１、４７、４８、４８：１、４８：２、４８：３、４８：４、４９、４９：１、４９：２、５０：１、５２：１、５２：２、５３、５３：１、５３：２、５３：３、５７、５７：１、５７：２、５８：４、６０、６３、６３：１、６３：２、６４、６４：１、６８、６９、８１、８１：１、８１：２、８１：３、８１：４、８３、８８、９０：１、１０１、１０１：１、１０４、１０８、１０８：１、１０９、１１２、１１３、１１４、１２２、１２３、１４４、１４６、１４７、１４９、１５１、１６６、１６８、１６９、１７０、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１７７、１７８、１７９、１８１、１８４、１８５、１８７、１８８、１９０、１９３、１９４、２００、２０２、２０６、２０７、２０８、２０９、２１０、２１４、２１６、２２０、２２１、２２４、２３０、２３１、２３２、２３３、２３５、２３６、２３７、２３８、２３９、２４２、２４３、２４５、２４７、２４９、２５０、２５１、２５３、２５４、２５５、２５６、２５７、２５８、２５９、２６０、２６２、２６３、２６４、２６５、２６６、２６７、２６８、２６９、２７０、２７１、２７２、２７３、２７４、２７５、２７６、２７７、２７８、２７９、２８０、２８１、２８２、２８３、２８４、２８５、２８６、２８７、２９１、２９５、２９６等が挙げられる。

【００１５】

黄色顔料は、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、２、３、４、５、６、１０、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、２４、３１、３２、３４、３５、３５：１、３６、３６：１、３７、３７：１、４０、４２、４３、５３、５５、６０、６１、６２、６３、６５、７３、７４、７７、８１、８３、９３、９４、９５、９７、９８、１００、１０１、１０４、１０６、１０８、１０９、１１０、１１３、１１４、１１５、１１６、１１７、１１８、１１９、１２０、１２３、１２６、１２７、１２８、１２９、１３８、１３９、１４７、１５０、１５１、１５２、１５３、１５４、１５５、１５６、１６１、１６２、１６４、１６６、１６７、１６８、１６９、１７０、１７１、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１７７、１７９、１８０、１８１、１８２、１８５、１８７、１８８、１９２、１９３、１９４、１９６、１９８、１９９、２１３、２１４、２３１，２３３等が挙げられる。

【００１６】

青色顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントブルー１：２、９、１４、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６、１６、１７、１９、２５、２７、２８、２９、３３、３５、３６、５６、５６：１、６０、６１、６１：１、６２、６３、６６、６７、６８、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７８、７９等が挙げられる。

【００１７】

紫色顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット１、１：１、２、２：２、３、３：１、３：３、５、５：１、１４、１５、１６、１９、２３、２５、２７、２９、３１、３２、３７、３９、４２、４４、４７、４９、５０等が挙げられる。

【００１８】

緑色顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントグリーン１、２、４、７、８、１０、１３、１４、１５、１７、１８、１９、２６、３６、３７、４５、４８、５０、５１、５４、５５、５８、５９、６２、６３等が挙げられる。

【００１９】

無機顔料は、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、合成鉄黒等が挙げられる。

【００２０】

＜顔料の微細化＞

本明細書で顔料は、微微細化してから他の材料と配合することが好ましい。微細化方法は、例えば、湿式磨砕、乾式磨砕、溶解析出法等が挙げられる。本明細書では、湿式磨砕の１種であるニーダー法によるソルトミリング処理が好ましい。

【００２１】

微細化後の顔料の平均一次粒子径は、２０～１００ｎｍが好ましく、２５～８５ｎｍがより好ましい。適度な平均一次粒子径を有すると分散性がより向上し、コントラスト比もより向上する。なお、顔料の平均一次粒子径は、以下の方法により測定（算出）した。顔料の粉末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を加え、樹脂型分散剤としてＤｉｓｐｅｒｂｙｋ－１６１（ビックケミージャパン社製）を少量添加し、超音波洗浄機で１分間分散し、測定用試料を調製した。この試料を透過型電子顕微鏡（日本電子社製「ＪＥＭ－１２００ＥＸ」）により、１００個以上の顔料の一次粒子が確認出来る写真を３枚（３視野分）撮影し、それぞれ左上から順番に１００個の１次粒子の大きさを測定した。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径をｎｍ単位で計測し、その平均をその顔料の一次粒子径とし、合計３００個の分布を５ｎｍ刻みで作成し、５ｎｍ刻みの中央値（例えば６ｎｍ以上１０ｎｍ以下の場合は８ｎｍ）をそれらの粒子の粒子径として近似し、それぞれの粒子径とその数を基に計算することで個数平均粒子径を算出した。

【００２２】

ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、例えばニーダー、２本ロールミル、３本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル、または、プラネタリー型ミキサー等のバッチ式又は連続式混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破砕される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

【００２３】

水溶性無機塩は、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも安価な塩化ナトリウム（食塩）が好ましい。水溶性無機塩は、処理効率と生産効率の両面から、顔料１００質量部に対し、５０～２０００質量部用いることが好ましく、３００～１０００質量部がより好ましい。

【００２４】

水溶性有機溶剤は、顔料及び水溶性無機塩を湿潤することができる。水溶性有機溶剤は、水に溶解（混和）し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであればよい。本明細書では、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点１２０℃以上の高沸点溶剤が好ましい。水溶性有機溶剤は、例えば、２－メトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、２－（イソペンチルオキシ）エタノール、２－（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤は、顔料１００質量部に対し、５～１０００質量部用いることが好ましく、５０～５００質量部用いることが最も好ましい。

【００２５】

顔料をソルトミリング処理する際には、必要に応じて樹脂を添加してもよい。用いられる樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等を用いることができる。用いられる樹脂は、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることがさらに好ましい。樹脂の使用量は、顔料１００質量部に対し、５～２００質量部の範囲であることが好ましい。

【００２６】

＜塩基性分散剤（Ｂ）＞

塩基性分散剤（Ｂ）は、リビングラジカル重合で合成される、Ａ－Ｂブロックポリマー、またはＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーである。塩基性分散剤（Ｂ）のＡブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との生成物単位を有する。塩基性分散剤（Ｂ）のＢブロックは、（メタ）アクリル酸エステルのモノマー単位を有する。

【００２７】

ブロックポリマーの合成は、例えば、先にＡブロックを合成し、その後にＢブロックを合成することで、Ａ－Ｂブロックポリマーを製造できる。また、まず、Ｂブロックを合成し、次いでＡブロックを合成し、さらにＢブロックを合成することでＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーを製造できる。なお、ＡブロックおよびＢブロックの合成順が任意であることは言うまでもない。

【００２８】

リビングラジカル重合に使用するラジカル重合開始剤は、例えば、アゾ系化合物、過酸化物が好ましい。アゾ系化合物は、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２、２’－アゾビス（イソ酪酸メチル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチル－４－メトキシバレロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリック酸）、２，２’－アゾビス（２－ヒドロキシメチルプロピオニトリル）、または２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］等が挙げられる。過酸化物は、例えば、過酸化ベンゾイル、ｔ－ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジ（２－エトキシエチル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシビバレート、（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、またはジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

【００２９】

重合開始剤は、単独または２種類以上を併用して使用できる。

【００３０】

重合の反応温度は、４０～１５０℃が好ましく、５０～１１０℃がより好ましい。反応時間は、３～３０時間が好ましく、５～２０時間がより好ましい。

【００３１】

リビングラジカル重合は、公知の重合法で行うことができるところ、ＲＡＦＴ重合（可逆的付加開裂連鎖移動重合）が好ましい。

ＲＡＦＴ重合は、ＲＡＦＴ剤の存在下、モノマーをラジカル重合する方法であり、ポリマーの分子量および分子量分布を制御しやすい。

【００３２】

ＲＡＦＴ剤は、連鎖移動効果、および重合開始効果を有する化合物であり、例えば、ジチオベンゾエート型、トリチオカーボネート型、ジチオカルバメート型、およびキサンテート型等、ならびにこれらの前駆体であるジスルフィド型が挙げられる。ジチオベンゾエート型は、例えば、ジチオ安息香酸２－シアノ－２－プロピル、４－シアノ－４－（チオベンゾイルチオ）ペンタン酸、ベンゾジチオ酸２－フェニル－２－プロピル等が挙げられる。

トリチオカーボネート型は、例えば、４－［（２－カルボキシエチルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］－４－シアノペンタン酸、２－{［（２－カルボキシエチル）スルファニルチオカルボニル］スルファニル}プロパン酸、４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸、２－シアノ－２－[（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル]プロパン、２－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］プロパン酸、４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル、２－メチル－２－[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸、Ｓ,Ｓ－ジベンジルトリチオ炭酸、トリチオ炭酸＝ビス［４－（アリルオキシカルボニル）ベンジル］、トリチオ炭酸＝ビス［４－（２,３－ジヒドロキシプロポキシカルボニル）ベンジル］、トリチオ炭酸＝ビス{４－［エチル－（２－アセチルオキシエチル）カルバモイル］ベンジル}、トリチオ炭酸ビス{４－［エチル－（２－ヒドロキシエチル）カルバモイル］ベンジル}、トリチオ炭酸＝ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシカルボニル）ベンジル］等が挙げられるジチオカルバメート型は、例えば、４－クロロ－３,５－ジメチルピラゾール－１－カルボジチオ酸２'－シアノブタン－２'－イル、３,５－ジメチルピラゾール－１－カルボジチオ酸２'－シアノブタン－２'－イル、３,５－ジメチルピラゾール－１－カルボジチオ酸シアノメチル、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルジチオカルバミン酸シアノメチル等が挙げられる。
ジスルフィド型としては、ビス（ドデシルスルファニルチオカルボニル）ジスルフィド、ビス（チオベンゾイル）ジスルフィド等が挙げられる。これらはＡ－Ｂブロックポリマーの製造に好ましい。

【００３３】

これらの中でも、合成時の反応制御が容易なトリチオカーボネート型化合物が好ましく、４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸、２－シアノ－２－[（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル]プロパン、４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル、トリチオ炭酸ビス{４－［エチル－（２－ヒドロキシエチル）カルバモイル］ベンジル}、ビス（ドデシルスルファニルチオカルボニル）ジスルフィドがより好ましい。

【００３４】

ＲＡＦＴ剤の使用量は、モノマー１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましい。

【００３５】

塩基性分散剤（Ｂ）の合成は、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤は、例えば、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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モノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、またはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられる。

【００３６】

有機溶剤は、単独または２種類以上を併用して使用できる。

【００３７】

＜Ａブロック＞

Ａブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との生成物単位を有する。Ａブロックは、芳香族性を有する含窒素複素環基が側鎖の末端付近に位置するため顔料（Ａ）に十分吸着しやすい。そのため顔料組成物を常温を超えて保存する場合、顔料（Ａ）から塩基性分散剤（Ｂ）が脱離し難く、優れた保存安定性が得られる。Ａブロックは、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位に、芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させて前記形成することが好ましい。前記反

応前のイソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位をＡブロック前駆体ともいう。

【００３８】

Ａブロック中の全構成単位における芳香族性を有する含窒素複素環基およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物の割合は、課題が解決できる範囲であれば特に限定されないが、３０モル％以上になると顔料への吸着性が向上し、経時安定性が向上する。３０～１００モル％が好ましく、５０～１００モル％がより好ましく、８０～１００モル％がさらに好ましい。

【００３９】

＜芳香族性を有する含窒素複素環基およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物＞

イソシアネート基と反応可能な官能基は、例えば、第１級アミノ基、第２級アミノ基、水酸基等が挙げられる。またエポキシ基と反応可能な官能基としては、カルボキシル基、第１級アミノ基、第２級アミノ基等が挙げられる。

【００４０】

芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物は、芳香族性を有する含窒素複素環基、ならびにイソシアネート基およびエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物、芳香族性を有する含窒素複素環基およびイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物、芳香族性を有する含窒素複素環基およびエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物が挙げられる。

【００４１】

芳香族性を有する含窒素複素環基、ならびにイソシアネート基およびエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物は、例えば、２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－（アミノメチル）ピリジン、３－（アミノメチル）ピリジン、４－（アミノメチル）ピリジン、１－（２－ピリジル）ピペラジン、１－（４－ピリジル）ピペラジン、１－（２－ピリミジル）ピペラジン、ビス－２－ピコリルアミン、２－アミノ－１Ｈ－イミダゾール、１Ｈ－イミダゾール－４－エタンアミン、２－アミノ－１Ｈ－ベンゾイミダゾール、１－（３－アミノプロピル）イミダゾール、５－アミノ－２－ベンゾイミダゾリノン、２－アミノ－Ｎ－エチルカルバゾール、３－アミノ－９Ｈ－カルバゾール、３－（アミノエチル）－９－メチル－９Ｈ-カルバゾール、３－（アミノメチル）－９－メチル－９Ｈ－カルバゾール、８－アミノキノリン、９－アミノアクリジン、1－（３－アミノプロピル）－２－ピロリドン、イミダゾール、ピラゾール、１，２，４－トリアゾール等が挙げられる。これらの中でも２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－（アミノメチル）ピリジン、３－（アミノメチル）ピリジン、４－（アミノメチル）ピリジン、１－（３－アミノプロピル）イミダゾール、５－アミノ－２－ベンゾイミダゾリノン、３－アミノ－９Ｈ－カルバゾールが好ましい。これらはＡブロック前駆体の官能基がイソシアネート基およびエポキシ基の両者に対応できる。なお、上記化合物中のＮは、複素環アミノ基の水素原子が未置換であることを意味する。

【００４２】

芳香族性を有する含窒素複素環基およびイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物は、例えば、２－ピリジンメタノール、３－ピリジンメタノール、３－ピリジンメタノール、２－ピリジンエタノール、３－ピリジンエタノール、４－ピリジンエタノール等を使用してもよい。

【００４３】

芳香族性を有する含窒素複素環基およびエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物は、例えば、ピリジン－２－カルボン酸、ピリジン－３－カルボン酸、ピリジン－４－カルボン酸、３－（３－ピリジル）プロピオン酸、５－キノリンカルボン酸等を使用してもよい。

【００４４】

イソシアネート基含有モノマーは、例えば、２－イソシアナトエチルメタクリレート、

２－イソシアナトエチルアクリレート、２－（２－イソシアナトエトキシ）エチルメタクリレート、イソシアン酸３－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジル等が挙げられる。これらの中でも重合性とイソシアネート基の反応性の観点から２－イソシアナトエチルメタクリレートおよび２－イソシアナトエチルアクリレートが好ましい。

【００４５】

エポキシ基含有モノマーは、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、２－メチルグリシジル（メタ）アクリレート、３,４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイロキシエチルグリシジルエーテル、（メタ）ア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（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのビニル系単量体が挙げられる。

【００４６】

Ａブロックの合成は、例えば、（１）イソシアネート基含有モノマーの重合体に芳香族性有する含窒素複素環基およびイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応せる方法、（２）イソシアネート基含有モノマーに芳香族性を有する含窒素複素環基およびイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させた後に重合する方法、（３）エポキシ基含有モノマーの重合体に芳香族性を有する含窒素複素環基およびエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させる方法、（４）エポキシ基含有モノマーに芳香族性を有する含窒素複素環基およびエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させた後に重合する方法等が挙げられる。

【００４７】

＜Ｂブロック＞

Ｂブロックは、（メタ）アクリル酸エステル単位を含有するポリマーブロックである。（メタ）アクリル酸エステル単位を構成する（メタ）アクリル酸エステルは、反応性官能基を含有しないモノマーである。（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の鎖状および脂環状アルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等の芳香環（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００４８】

（メタ）アクリル酸エステルは、単独または２種類以上を併用して使用できる。

【００４９】

Ｂブロックは、さらに反応性官能基を含有するモノマー単位、アルキレンオキシ基含有モノマー単位、その他モノマー単位を含有できる。反応性官能基を含有するモノマーは、例えば、カレンズＭＯＩ－ＢＭ、カレンズＭＯＩ－ＢＰ（昭和電工社製）等のブロックイソシアネート基を有する（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル等のオキセタン基を有する（メタ）アクリレート；ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート等のｔｅｒｔ－ブチル基を有する（メタ）アクリレート；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸等のカルボキシル酸基含有（メタ）アクリレート；スルホン酸エチル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基およびメタクリロイロキシエチルリン酸エステル等のリン酸基等含有（メタ）アクリレートが挙げられる。なお、Ａブロックの合成にイソシアネート基を有するモノマーを使用する場合、Ｂブロックの合成に水酸基含有（メタ）アクリレートおよびカルボキシル基含有（メタ）アクリレートを使用すると反応するため、前記Ａブロックの合成（２）のようにイソシアネート基含有モノマーに芳香族性を有する含窒素複素環基およびイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させた後に重合する方法で使用することが好ましい。

【００５０】

アルキレンオキシ基含有モノマー単位のアルキレンオキシ基含有モノマーから形成できる。前記アルキレンオキシ基は、例えば、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基等が挙げられる。これらの中でも現像性や解像性が向上する面でエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基がより好ましい。アルキレンオキシ基含有モノマーは、例えば、ポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０）プロピルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝１～３０）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝１～３０）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝１～３０）プロピルエーテル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも保存安定性が向上する面でエチレンオキシ基を１～３０個有するポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０）メチルエーテル（メタ）アクリレートが好ましい。なお、ｎは、アルキレンオキシ基の平均数を示す。

【００５１】

その他モノマー単位は、その他モノマーから形成できる。その他モノマーは、例えば、スチレン、α－メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系モノマー；酢酸ビニル；Ｎ－メタクリロイルモルホリン等が挙げられる。

【００５２】

顔料分散剤（Ｂ）のＡブロックとＢブロックのモル比率は、Ａ－Ｂブロックポリマーの場合、Ａ／（Ａ＋Ｂ）＝５～７０モル％が好ましく、１５～５０モル％がより好ましい。また、同じくＢ－Ａ－Ｂブロックポリマーの場合、Ａ／（Ａ＋Ｂ）＝１０～７０モル％が好ましく、１５～５０モル％がより好ましい。適切な比率で使用すると初期粘度を抑制できる上、保存安定性がより向上する。

【００５３】

本明細書で塩基性分散剤（Ｂ）は、分散安定性の面で、Ａ－Ｂブロックポリマーが好ましい。

【００５４】

塩基性分散剤（Ｂ）のアミン価は、１０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、２０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、３０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇがさらに好ましい。適度なアミン価を有すると顔料（Ａ）に対して吸着性が向上し、かつ溶媒への溶解性が向上するため分散安定性がより向上する。

【００５５】

塩基性分散剤（Ｂ）の重量平均分子量は、３，０００～８０，０００が好ましく、５，０００～５０，０００がより好ましい。適度な分子量を有すると分散安定性がより向上する。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定した数値である。塩基性分散剤（Ｂ）の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は、１．０５～２．５が好ましく、１．０５～１．８がより好ましい。

【００５６】

＜酸性分散剤（Ｃ）＞

酸性分散剤（Ｃ）は、塩基性分散剤（Ｂ）の塩基性基と親和する酸性基を有する樹脂型分散剤である。酸性分散剤（Ｃ）を含有すると塩基性分散剤のみを用いたときと比較してイオン的な安定性が向上するため顔料組成物の保存安定性が向上する。酸性分散剤（Ｃ）は、例えば、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸（部分）アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、および水酸基含有ポリカルボン酸エステル、ならびにこれらの変性物；ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤；（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）

アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加化合物、燐酸エステル系等が挙げられる。

【００５７】

酸性分散剤（Ｃ）の市販品は、ビックケミー・ジャパン社製のＤｉｓｐｅｒｂｙｋ－１０１、１０２、１０３、１０６、１１０、１１１、１３０、１４０、１４２、１４５、１７０、１７１、１７４、１８０、２００１、２０２０、２０２５、２０７０、またはＢＹＫ－Ｐ１０４、Ｐ１０４Ｓ、２２０Ｓ等、日本ルーブリゾール社製のＳＯＬＳＰＥＲＳＥ－３０００、２１０００、２６０００、３６０００、３６６００、４１０００、４１０９０、４３０００、４４０００、４６０００、５３０９５、５５０００等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーＰＡ１１１、ＰＮ４１１、ＰＢ８２１、ＰＢ８２２等が挙げられる。

【００５８】

また、酸性分散剤（Ｃ）は、下記（Ｃ１）又は（Ｃ２）の分散剤が好ましい。（Ｃ１）水酸基を有する重合体の水酸基と、トリカルボン酸無水物及び／又はテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基との反応生成物である酸性分散剤。（Ｃ２）水酸基を有する化合物の水酸基と、トリカルボン酸無水物及び／又はテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基との反応生成物の存在下に、エチレン性不飽和単量体を重合した重合体である酸性分散剤。

【００５９】

酸性分散剤（Ｃ１）は、ＷＯ２００８／００７７７６号公報、特開２００８－０２９９０１号公報、特開２００９－１５５４０６号公報等の公知の方法で合成できる。

まず、酸性分散剤（Ｃ１）の前駆体である水酸基を有する重合体（ｐ）は、末端に水酸基を有する重合体であることが好ましい。水酸基を有する重合体（ｐ）は、例えば、水酸基を有する化合物（ｑ）の存在下に、モノマー（ｒ）を重合した重合体として合成できる。

水酸基を有する化合物（ｑ）は、分子内に水酸基とチオール基を有する化合物が好ましく、末端に水酸基を２以上有する化合物がより好ましく、分子内に２つの水酸基と１つのチオール基とを有する化合物（ｑ１）がさらに好ましい。

水酸基を有する重合体（ｐ）の水酸基は、トリカルボン酸無水物及び／又はテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基と反応してエステル結合を形成する一方、無水環は開環し、カルボン酸を生成する。

【００６０】

酸性分散剤（Ｃ１）の好ましい合成は、例えば、分子内に２つの水酸基と１つのチオール基とを有する化合物（ｑ１）の存在下に、モノマー（ｒ）を重合した重合体（ｐ１）を得た後、重合体（ｐ１）の水酸基とトリカルボン酸無水物及び／又はテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基とを反応させる方法である。

【００６１】

酸基を有する化合物（ｑ）は、分子内に水酸基とチオール基を有する化合物を少なくとも含み、分子内に水酸基とチオール基を有する化合物は、水酸基とチオール基を有していれば、限定されない。このような化合物としては、例えば、後述する分子内に２つの水酸基と１つのチオール基とを有する化合物に加え、メルカプトエタノール等の分子内に１つの水酸基と１つのチオール基を有する化合物；１，２－ジメルカプト－３－プロパノール、１，３－ジメルカプト－２－プロパノール等の分子内に１つの水酸基と２つのチオール基とを有する化合物；ペンタエリトリトールトリス(３－メルカプトアセタート)、ジペンタエリトリトールペンタキス(3－メルカプトプロピオナート)等の分子内に１つの水酸基と３つ以上のチオール基とを有する化合物；

１，２－ジメルカプト－１，２－エタンジオール等の分子内に２つの水酸基と２つのチオール基とを有する化合物；ジメルカプトジペンタエリスリトール等の分子内に３つ以上の水酸基と２つのチオール基とを有する化合物；トリメルカプトジペンタエリスリトール等の分子内に２つ以上の水酸基と３つ以上のチオール基とを有する化合物；１－メルカプト

－１，２，２’－エタントリオール等の分子内に３つ以上の水酸基と１つのチオール基とを有する化合物；等が挙げられる。

【００６２】

分子内に２つの水酸基と１つのチオール基とを有する化合物（ｑ１）は、例えば、１－メルカプト－１，１―メタンジオール、１－メルカプト－１，１－エタンジオール、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール、２－メルカプト－１，２－プロパンジオール、２－メルカプト－２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－メルカプト－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１－メルカプト－２，２プロパンジオール、２－メルカプトエチル－２－メチル－１，３プロパンジオール、２－メルカプトエチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール等が挙げられる。

【００６３】

モノマー（ｒ）は、共重合可能なモノマーであれば特に限定されず、用途によって適宜選択することができる。

【００６４】

モノマー（ｒ）は、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）、ターシャリブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、及びイソステアリル（メタ）アクリレート等の直鎖または分岐アルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ターシャリブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、及びイソボルニル（メタ）アクリレート等の環状アルキル（メタ）アクリレート類；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、及び３－メチル－３－オキセタニル（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート類；

ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（メタ）アクリレート類；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシプロｒピル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、５－ヒドロキシ－３－メチルペンチル（メタ）アクリレートネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート類；

２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ－２－エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノステアリルエーテル（メタ）アクリレート、及びオクトキシポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート類；

フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アク

リレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、及びノニルフェノキシポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート類；３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、及び３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルキルオキシシリル基を有する（メタ）アクリレート類；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、及びテトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリロキシ変性ポリジメチルシロキサン（シリコーンマクロマー）類；等が挙げられる。

【００６５】

スチレン、及びα－メチルスチレン等のスチレン類；

エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、及びイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

並びに、酢酸ビニル、及びプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類等が挙げられる。

【００６６】

また、カルボキシル基含有モノマーは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸等が挙げられる。

【００６７】

トリカルボン酸無水物は、例えば、３－カルボキシメチルグルタル酸無水物、１，２，４－ブタントリカルボン酸－１，２－無水物、ｃｉｓ－プロペン－１，２，３－トリカルボン酸－１，２－無水物、又は１，３，４－シクロペンタントリカルボン酸無水物等の脂肪族トリカルボン酸無水物；

ベンゼントリカルボン酸無水物（１，２，３－ベンゼントリカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物［１，２，４－ベンゼントリカルボン酸無水物］など）、ナフタレントリカルボン酸無水物（１，２，４－ナフタレントリカルボン酸無水物、１，４，５－ナフタレントリカルボン酸無水物、２，３，６－ナフタレントリカルボン酸無水物、１，２，８－ナフタレントリカルボン酸無水物など）、３，４，４’－ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、３，４，４’－ビフェニルエーテルトリカルボン酸無水物、３，４，４’－ビフェニルトリカルボン酸無水物、２，３，２’－ビフェニルトリカルボン酸無水物、３，４，４’－ビフェニルメタントリカルボン酸無水物、３，４，４’－ビフェニルスルホントリカルボン酸無水物等の芳香族トリカルボン酸無水物；が挙げられる。これらの中でも顔料に対する吸着性の観点から、芳香族トリカルボン酸無水物が好ましい。

【００６８】

テトラカルボン酸二無水物は、例えば、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、３，５，６－トリカルボキシノルボルナン－２－酢酸二無水物、２，３，４，５－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、又はビシクロ［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、プロピレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、ブチレングリ

コールジ無水トリメリット酸エステル、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、３，３’，４，４’－ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸無水物、３，３’，４，４’－テトラフェニルシランテトラカルボン酸無水物、１，２，３，４－フランテトラカルボン酸無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン無水物、３，３’，４，４’－パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸無水物、ビス（フタル酸）フェニルホスフィンオキサイド無水物、ｐ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）無水物、ｍ－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルエーテル無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４’－ジフェニルメタン無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン酸無水物、９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン酸無水物、３，４－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレンコハク酸無水物、３，４－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－６－メチル－１－ナフタレンコハク酸無水物、などの芳香族テトラカルボン酸無水物等が挙げられる。これらの中でも顔料に対する吸着性の観点から、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【００６９】

なお、本発明で使用されるトリカルボン酸およびテトラカルボン酸無水物は上記に例示した化合物に限らず、カルボキシル基を含有していればどのような構造をしていてもかまわない。これらは単独で用いても、併用してもかまわない。また、分子中にカルボン酸無水物基を１つ持つ化合物や３つ以上持つ化合物を併用することができる。トリカルボン酸およびテトラカルボン酸無水物は、芳香族カルボキシル基を含有していることが好ましい。芳香族カルボキシル基含有分散剤を使用すると、顔料の吸着性が高いため分散後の顔料の再凝集の防止が特に向上する。なお、芳香族カルボキシル基は、芳香環にカルボキシル基が直接結合した基である。

【００７０】

［酸性分散剤（Ｃ２）］

酸性分散剤（Ｃ２）は、ＷＯ２００８／００７７７６号公報、特開２００９－１５５４０６号公報、特開２０１０－１８５９３４号公報、特開２０１１－１５７４１６号公報等の公知の方法で合成できる。酸性分散剤（Ｃ２）は、例えば、水酸基を有する化合物（ｑ）の水酸基と、トリカルボン酸無水物及び／又はテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基との反応生成物の存在下に、モノマー（ｒ）を重合することで得られる。中でも、分子内に２つの水酸基と１つのチオール基とを有する化合物（ｑ１）の水酸基と、トリカルボン酸無水物及び／又はテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基との反応生成物の存在下に、モノマー（ｒ）を重合した重合体であることが好ましい。

【００７１】

ちなみに酸性分散剤（Ｃ１）と酸性分散剤（Ｃ２）は、モノマー（ｒ）を重合した重合体部位の導入を先に行うか後で行うかの違いである。諸条件により分子量等が若干異なることがあるが、原料と反応条件が同じであれば、理論上は同じものができる。

【００７２】

酸性分散剤（Ｃ）の使用量は、顔料（Ａ）１００質量部に対して５～２００質量部程度が好ましく、５～１００質量部がより好ましい。適量使用すると成膜性が向上する。

【００７３】

酸性分散剤（Ｃ）の数平均分子量は、１,０００～５，０００が好ましく、３,０００～２，００００がより好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定した数値である。

【００７４】
本明細書では、顔料（Ａ）、塩基性分散剤（Ｂ）、および酸性分散剤（Ｃ）の質量比がＡ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ）＞０．５を満たすことが好ましい。本明細書の特徴的な塩基性分散剤と酸性分散剤を併用することによって顔料を多量に含む場合も良好な保存安定性や現像性が得られる。
【００７５】
＜顔料組成物の製造＞
顔料組成物は、例えば、顔料（Ａ）、塩基性分散剤（Ｂ）、酸性分散剤（Ｃ）および溶剤等を使用して分散処理を行い顔料（Ａ）分散体を作製する。分散処理の際、色素誘導体等の分散助剤を併用すると顔料（Ａ）をより微細に分散できる、また、顔料（Ａ）が溶剤への溶解性が高い場合、分散処理を必要としない場合がある。顔料（Ａ）を２種類以上併用する場合、顔料（Ａ）分散体は、別個に顔料（Ａ）を使用、または、複数の顔料（Ａ）を併用してもよい。なお、各材料を配合するタイミングが任意である。
【００７６】
前記分散処理は、例えば、ニーダー、２本ロールミル、３本ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、又はアトライター等の分散装置を使用できる。
【００７７】
本明細書の感光性顔料組成物は、上記顔料組成物、光重合性単量体、および光重合開始剤を含むことが好ましい。感光性顔料組成物は、カラーフィルタの製造に使用することが好ましい。
【００７８】
＜光重合性単量体＞
感光性顔料組成物は、光重合性単量体を含有できる。光重合性単量体は、紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれる。
【００７９】
光重合性単量体は、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、β－カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、エステルアクリレート、メチロール化メラミンの（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。
【００８０】
光重合性単量体は、単独または２種類以上を併用して使用できる。
【００８１】
光重合性単量体の含有量は、顔料（Ａ）１００質量部に対し、５～５００質量部が好ましく、１０～４００質量部がより好ましい。適量含有すると光硬化性、現像性が向上する。
【００８２】
＜光重合開始剤＞

感光性顔料組成物は、光重合開始剤を含有できる。
光重合開始剤は、例えば、４－フェノキシジクロロアセトフェノン、４－ｔ－ブチル－ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルフォリニル）フェニル］－１－ブタノン、又は２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、又はベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルサルファイド、又は３，３’，４，４’－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、２－クロルチオキサントン、２－メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン、又は２，４－ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；２，４，６－トリクロロ－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ピペロニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－スチリル－ｓ－トリアジン、２－（ナフト－１－イル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシ－ナフト－１－イル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４－トリクロロメチル－（ピペロニル）－６－トリアジン、又は２，４－トリクロロメチル－（４’－メトキシスチリル）－６－トリアジン等のトリアジン系化合物；１，２－オクタンジオン，１－〔４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）〕、又はＯ－（アセチル）－Ｎ－（１－フェニル－２－オキソ－２－（４’－メトキシ－ナフチル）エチリデン）ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物；ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、又は２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物；９，１０－フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノン等のキノン系化合物；ボレート系化合物；カルバゾール系化合物；イミダゾール系化合物；チタノセン系化合物等が挙げられる。

【００８３】

光重合開始剤は、単独または２種類以上を併用して使用できる。

【００８４】

光重合開始剤の含有量は、顔料（Ａ）１００質量部に対し、１～５００質量部が好ましく、５～４００質量部がより好ましい。適量含有すると光硬化性、現像性が向上する。

【００８５】

感光性顔料組成物は、上記以外にレベリング剤、貯蔵安定剤、密着向上剤等の添加剤を含有できる。

【００８６】

＜カラーフィルタ＞

本明細書のカラーフィルタは、基材（基板、透明基板ともいう）、感光性顔料組成物から形成されてなるフィルタセグメントを備える。フィルタセグメントは、使用する顔料（Ａ）の種類を適宜選択することで、赤色フィルタセグメント、緑色フィルタセグメント、および青色フィルタセグメントを有することが好ましい。また、さらにマゼンタ色フィルタセグメント、シアン色フィルタセグメント、黄色フルタセグメントを有することができる。なお、透明基板に代えて反射基板を使用できる。透明基板は、例えば、ソーダ石灰ガラス、低アルカリ硼珪酸ガラス、および無アルカリアルミノ硼珪酸ガラス等のガラス基板

、ならびにポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、およびポリエチレンテレフタレート等の樹脂基板が挙げられる。また、透明基板の表面には、パネル化後の液晶駆動のために、酸化インジウム、酸化錫等からなる透明電極が形成されていてもよい。
反射基板は、例えばアルミ電極や金属薄膜を反射面として使用する基板が挙げられる。本明細書のカラーフィルタは、複数のカラーフィルタセグメントのうち少なくとも１を本明細書の顔料組成物を使用して作製する。
【００８７】
＜カラーフィルタの製造方法＞
カラーフィルタは、まず基材上にブラックマトリクスを形成し、次いでフィルタセグメントを形成することが好ましい。なお、基材上に薄膜トランジスター（ＴＦＴ）をあらかじめ形成してからブラックマトリクスを形成することができる。
ブラックマトリクスは、例えば、クロムやクロム／酸化クロムの多層膜、窒化チタニウムなどの無機膜や、遮光剤を分散した樹脂膜が挙げられる。
【００８８】
フィルタセグメントの形成は、例えば、印刷法、電着法、転写法、インクジェット法、フォトリソグラフィー法等で作製できる。以下、フォトリソグラフィー法を説明する。フォトリソグラフィー法は、印刷法より精度の高いカラーフィルタが製造できるため好ましい。
【００８９】
フォトリソグラフィー法は、例えば、ある色調の着色剤を含有する感光性着色組成物を、透明基板上に、乾燥膜厚が０．２～５μｍ程度になるように塗布し被膜を形成する。得られた被膜（以下、第一の被膜という）は、所定のパターンを有するマスクを通して露光（光照射）を行う。次いで、溶剤又はアルカリ現像液に浸漬するかもしくはスプレーなどにより現像液を噴霧し現像を行い、未硬化部分を除去して所望のパターンを得る。この工程を他の色調の着色剤を有する感光性着色組成物を使用して同様に行うことで、各色のフィルタセグメントを有するカラーフィルタを製造できる。また、露光前の第一の被膜上にさらにポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂を使用して第二の被膜（酸素遮断膜）を形成できる。これにより第一の被膜は、酸素に接しないため露光感度がより向上する。また、カラーフィルタは、フィルタセグメント中に未硬化の光重合性化合物を硬化させるために加熱を行うことができる。
【００９０】
塗布装置は、例えば、スプレーコートやスピンコート、スリットコート、ロールコート等が挙げられる。塗工に際し、乾燥工程を行うことができる。乾燥装置は、例えば、熱風オーブン、赤外線ヒーター等が挙げられる。
【００９１】
前記現像液は、アルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ；ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリが挙げられる。また、現像液は、消泡剤や界面活性剤を添加できる。
【００９２】
本明細書でカラーフィルタは、フィルタセグメント形成後、シール剤を用いて対向基板と張り合わせ、シール部に設けられた注入口から液晶を注入したのち注入口を封止し、必要に応じて偏光膜や位相差膜を基板の外側に貼り合わせることにより、液晶表示装置が作製できる。液晶表示装置は、例えば、ツイステッド・ネマティック（ＴＮ）、スーパー・ツイステッド・ネマティック（ＳＴＮ）、イン・プレーン・スイッチング（ＩＰＳ）、ヴァーティカリー・アライメント（ＶＡ）、オプティカリー・コンベンセンド・ベンド（ＯＣＢ）等が挙げられる。
【００９３】
本明細書の表示装置は、カラーフィルタを備える。表示装置は、例えば、上記液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、固体撮像素子等カラーフィルタを備える表示装置であればよく限定されない。

【実施例】
【００９４】
以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。なお、「部」は「質量部」、「％」は「質量％」を意味する。表中の配合量は、特に断りがない限り質量部である。
【００９５】
以下、実施例で使用する測定方法を記載する。
【００９６】
（塩基性分散剤（Ｂ）の分子量）
塩基性分散剤（Ｂ）の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）は下記の方法で行った。カラムにＴＳＫｇｅｌＳＵＰＥＲ－ＡＷ３０００（東ソー社製）を２本直列で用いＲＩ検出器を装備したＧＰＣ（東ソー社製、ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）で、展開溶媒に３ｍＭトリエチルアミン及び１０ｍＭ ＬｉＢｒのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液を用いて測定したポリスチレン換算の分子量である。移動相流量は０．６ｍＬ／ｍｉｎ、試料注入量は１０μＬ、試料濃度は約０．１質量％、測定温度は４０℃で行った。
【００９７】
（顔料分散剤のアミン価）
アミン価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は、０．１Ｎの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法によって求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した。
【００９８】
（酸性分散剤（Ｃ）の分子量）
酸性分散剤（Ｃ）の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）は下記の方法で行った。カラムにＴＳＫ－ＧＥＬ ＳＵＰＥＲ ＨＺＭ－Ｎ（東ソー社製）を２本直列で用い、ＲＩ検出器を装備したＧＰＣ（東ソー社製、ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）で、展開溶媒にテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶液を用いて測定したポリスチレン換算の分子量である。移動相流量は０．３５ｍｌ/ｍｉｎ、試料注入量は１０μＬ、試料濃度は約０．１質量％、測定温度は４０℃で行った。
【００９９】
（酸価）
酸性分散剤（Ｃ）およびバインダー樹脂の酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は、０．１Ｎの水酸化カリウム・エタノール溶液を用い、電位差滴定法によって求めた。
【０１００】
＜塩基性分散剤（Ｂ）の製造＞
（合成例１：塩基性分散剤Ｂ－１の合成）
ガス導入管、コンデンサー、撹拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、ブチルメタクリレート８０部、ＲＡＦＴ剤１の４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル２．１部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー８２部を仕込み、窒素を流しながら９０℃まで加熱撹拌した。ここに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＢブロックの重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ｂブロックの重合を完了した。
次に、この反応槽に２－イソシアナトエチルメタクリレート２０部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２０部を仕込み、９０℃窒素雰囲気下を保持したまま撹拌し、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＡブロック前駆体の重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ａブロック前駆体の重合を完了した。さらにこの反応槽を室温まで冷却し、３－(

アミノメチル)ピリジン１４部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート７２部の混合溶液を１時間かけて滴下して、Ａブロック前駆体のイソシアネート基に反応させて、芳香属性を有する含窒素複素環基を有する単位を含むＡブロックを作製した。このようにして不揮発分４０％、アミン価６３ｍｇｋＯＨ／ｇ、重量平均分子量２２０００、分子量分布１．３のＡＢブロックポリマーである塩基性分散剤（Ｂ－１）溶液を得た。

【０１０１】

（合成例２～１７、２１：塩基性分散剤Ｂ－２～１７、２１の合成）

合成例１の配合を、表１および２－１に示す原料、および配合量に変更した以外は、合成例１と同様に反応を行い、Ａ－Ｂブロックポリマーである（塩基性分散剤Ｂ－２～Ｂ－１７、２１）溶液をそれぞれ作製した。なお、塩基性分散剤の重量平均分子量は、連鎖移動剤、反応条件等を適宜追加変更して表中の重量平均分子量に調整した。

【０１０２】

（合成例１８：塩基性分散剤Ｂ－１８の合成）

ガス導入管、コンデンサー、撹拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、ブチルメタクリレート８０部、ＲＡＦＴ剤１の４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル２．１部、ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート８２部を仕込み、窒素を流しながら９０℃まで加熱撹拌した。ここに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＢブロックの重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ｂブロックの重合を完了した。

次に、この反応槽にグリシジルメタクリレート２０部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２０部を仕込み、９０℃窒素雰囲気下を保持したまま撹拌し、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＡブロック前駆体の重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ａブロック前駆体の重合を完了した。

さらにこの反応槽に３－(アミノメチル)ピリジン１４部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート７２部を仕込み、８０℃で３時間撹拌しＡブロック前駆体のグリシジル基にアミンを反応させた。このようにして不揮発分４０％、アミン価６３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量２４０００、分子量分布１．４のＡ－Ｂブロックポリマーである塩基性分散剤（Ｂ－１８）溶液を得た。

【０１０３】

（合成例１９：塩基性分散剤Ｂ－１９の合成）

温度計、撹拌機、滴下ロート、冷却器を具備した４つ口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８３部、ＲＡＦＴ２のビス（ドデシルスルファニルチオカルボニル）ジスルフィドを１．４部、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を０．６部仕込み窒素気流下で８０℃に昇温し、２時間反応させた。そこにｎ－ブチルメタクリレートを８０部仕込み窒素気流下で９０℃に昇温した。ここに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）を０．０８部仕込み、Ｂブロックの合成を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ｂブロック前駆体の重合を完了した。

その後、２－イソシアナトエチルメタクリレートを２０部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１９部を仕込み、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）を０．０８部仕込み、Ａブロック前駆体の重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．

０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ａブロック前駆体の重合を完了した。さらにこの反応槽を５℃に冷却し、３－(アミノメチル)ピリジン１４部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート７２部の混合溶液を１時間かけて滴下して、Ａブロック前駆体のイソシアネート基に反応させて、芳香属性を有する含窒素複素環基を有する単位を含むＡブロックを作製した。このようにして不揮発分４０％、アミン価６３ｍｇｋＯＨ／ｇ、重量平均分子量１９５００、分子量分布１．３のＡ－Ｂブロックポリマーである塩基性分散剤（Ｂ－１９）の溶液を得た。

【０１０４】

（合成例２０：塩基性分散剤Ｂ－２０の合成）

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、ブチルメタクリレート４０部、ＲＡＦＴ剤１の４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル２．１部、ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー４２部を仕込み、窒素を流しながら９０℃まで加熱撹拌した。ここに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＢブロックの重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ｂブロックの重合を完了した。

次に、この反応槽に２－イソシアナトエチルメタクリレート２０部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２０部を仕込み、９０℃窒素雰囲気下を保持したまま撹拌し、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＡブロック前駆体の重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに１時間反応を継続した。重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ａブロック前駆体の重合を完了した。

続いて、この反応槽にブチルメタクリレート４０部、ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４０部を仕込み、９０℃窒素雰囲気下を保持したまま撹拌し、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込み重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ｂブロックの重合を完了した。さらにこの反応槽を室温まで冷却し、３－(アミノメチル)ピリジン１４部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート７２部の混合溶液を１時間かけて滴下して、Ａブロック前駆体のイソシアネート基に反応させて、芳香属性を有する含窒素複素環基を有する単位を含むＡブロックを作製した。このようにして不揮発分４０％、アミン価６３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量２３０００、分子量分布１．４の塩基性分散剤（Ｂ－２０）溶液を得た。

【０１０５】

（合成例２２：塩基性分散剤Ｂ－２２の合成）

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、ブチルメタクリレート８０部、２－イソシアナトエチルメタクリレート２０部、ＲＡＦＴ剤１の４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル２．１部、ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー８２部を仕込み、窒素を流しながら９０℃まで加熱撹拌した。ここに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＢブロックの重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、ランダムポリマーであるＢ－２２の前駆体の重合を完了した。

さらにこの反応槽を室温まで冷却し、３－(アミノメチル)ピリジン１４部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート７２部の混合溶液を１時間かけて滴下して、Ａブロック前駆体のイソシアネート基に反応させて、芳香属性を有する含窒素複素環基を有する単位を含むＡブロックを作製した。このようにして不揮発分４０％、アミン価６３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量２２０００、分子量分布１．３の塩基性分散剤（Ｂ－２２）溶液を得た。

【０１０６】

（Ｂ－１０１の合成）

ＷＯ２０１０／０１６５２３号公報の合成例１に準じて合成した。Ｂブロックにジｎ－ブチルアミンと反応したグリシジル基を有するＡ－Ｂブロックポリマーを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈して不揮発分４０％、アミン価６１ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量２００００、分子量分布１．３の塩基性分散剤（Ｂ－１０１）の溶液を得た。

【０１０７】

（モノマー（ａ）の合成）

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、エチルアセテート５０部、３－（アミノメチル）ピリジン２０．５部を仕込み、窒素を流しながら室温で攪拌した。そこに、２－イソシアナトエチルメタクリレート２９．５部を１時間かけて滴下して、イソシアネート基とアミノ基を反応させた。析出してきた固体を吸引ろ過で回収し、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより同定して目的物であることを確認した。減圧乾燥にて溶剤を除くことで「芳香族性を有する含窒素複素環基、およびイソシアネート基またはエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物と、イソシアネート基またはエポキシ基を有するモノマー単位との反応物」のモノマー（ａ）を得た。

【０１０８】

（合成例２３：塩基性分散剤Ｂ－２３の合成）

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、ブチルメタクリレート８０部、ＲＡＦＴ剤１の４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル２．１部、ブロピレングリコールモノメチルエーテル８２部を仕込み、窒素を流しながら９０℃まで加熱撹拌した。ここに２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＢブロックの重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ｂブロックの重合を完了した。

次にこの反応槽に、先に作製したモノマー（ａ）３４部、プロピレングリコールモノメチルエーテル９２部を仕込み、９０℃窒素雰囲気下を保持したまま撹拌し、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０８部を仕込みＡブロック前駆体の重合を開始した。重合開始から５時間後、および６時間にそれぞれ２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１部を仕込んだ後、さらに1時間後に重合溶液をサンプリングして不揮発分測定を行った。不揮発分から換算して重合転化率が８０％以上であることを確認し、Ａブロック前駆体の重合を完了した。このようにして不揮発分４０％、アミン価６３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量２２５００、分子量分布１．３のＡ－Ｂブロックポリマーである塩基性分散剤（Ｂ－２３）溶液を得た。

【０１０９】

（合成例２４～２６：塩基性分散剤Ｂ－２４～２６の合成）

合成例２３の配合を、表２－２に示す原料、および配合量に変更した以外は、合成例２３と同様に反応を行い、Ａ－Ｂブロックポリマーである（塩基性分散剤Ｂ－２４～Ｂ－２６）溶液をそれぞれ作製した。

【０１１０】

表１～表２－２中の略語について示す。

ＢＭＡ：ｎ－ブチルメタクリレート
ＭＭＡ：メチルメタクリレート
ＥＡ：エチルアクリレート
２－ＭＴＡ：２－メトキシエチルアクリレート
ＯＸＭＡ：（３－エチルオキセタン－３－イル）メチルメタクリレート
ｔＢＭＡ：ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート
ＭＯＩ：２－イソシアナトエチルメタクリレート
ＡＯＩ：２－イソシアナトエチルアクリレート
ＭＯＩ－ＥＧ：２－（２－イソシアナトエトキシ）エチルメタクリレート
ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート
ＲＡＦＴ剤１：４－シアノ－４－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］ペンタン酸メチル
ＲＡＦＴ剤２：ビス（ドデシルスルファニルチオカルボニル）ジスルフィド
ＡＩＢＮ：２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）
Ｖ６５：２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）
ＰＧＭＡｃ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
ＭＡＡ：メタクリル酸
ＨＥＭＡ：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル
ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル
【０１１１】

【表１】

表1

			合成例1 B−1	合成例2 B−2	合成例3 B−3	合成例4 B−4	合成例5 B−5	合成例6 B−6	合成例7 B−7	合成例8 B−8	合成例9 B−9	合成例10 B−10
Bブロックのモノマー	BMA	(部)	80	80	80	90	62	82	75		40	
	MMA	(部)								40		
	EA	(部)								20		
	2−MTA	(部)									40	
	OXMA	(部)										40
	tBA	(部)								20		40
RAFT剤	RAFT剤1	(部)	2.1	4.4	1.4	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2
溶剤	PGMAc	(部)	82	84	81	92	64	84	77	82	82	82
重合開始剤	AIBN	(部)	0.08	0.17	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Bブロック転化率		(%)	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Aブロックのモノマー	MOI	(部)	20	20	20	10	38	18		20	20	20
	AOI	(部)							25			
	MOI−EG	(部)										
溶剤	PGMAc	(部)	20	20	20	10	38	18	25	20	20	20
重合開始剤	AIBN	(部)	0.08	0.17	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Aブロック転化率		(%)	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
アミン化合物	3−(アミノメチル)ピリジン	(部)	14	14	14	7	26	14	14	14	14	14
溶剤	PGMAc	(部)	72	73	72	62	91	72	72	72	72	72
A／(A+B)		(モル%)	19%	19%	19%	9%	36%	17%	20%	18%	18%	21%
スペック	重量平均分子量(Mw)		22000	10000	35000	20000	25000	20000	24500	20000	21000	20000
	分子量分布		1.3	1.3	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3
	アミン価(mgKOH／g)		63	63	63	34	109	63	63	63	63	63

【０１１２】

【表２－１】

表2－1

			合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22
			B－11	B－12	B－13	B－14	B－15	B－16	B－17	B－18	B－19	B－20	B－21	B－22
Bブロック(1)のモノマー	BMA	(部)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	40	80	80
	MOI	(部)												20
RAFT剤	RAFT剤1	(部)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1		2.1	2.1	2.1
	RAFT剤2	(部)									1.4			
	V65	(部)									0.6			
溶剤	PGMAc	(部)	82	82	82	82	82	82	82	82	83	42	82	102
重合開始剤	AIBN	(部)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Bブロック(1)転化率		(%)	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Aブロックのモノマー	MOI	(部)	20	20	20	20	20	20	20		20	20	20	
	GMA	(部)								20				
溶剤	PGMAc	(部)	20	20	20	20	20	20	20	20	19	20	20	
重合開始剤	AIBN	(部)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
Aブロック転化率		(%)	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	
Bブロック(2)のモノマー	BMA	(部)										40		
溶剤	PGMAc	(部)										40		
重合開始剤	V65	(部)										0.08		
Bブロック(2)の転化率		(部)										95%		
アミン化合物	3－(アミノメチル)ピリジン	(部)								14	14	14		14
	2－(アミノメチル)ピリジン	(部)	14											
	4－(アミノメチル)ピリジン	(部)		14										
	3－アミノピリジン	(部)			13									
	3－アミノ－9－エチルカルバゾール	(部)				27								
	5－アミノ－2－ベンズイミダゾリノン	(部)					19							
	1－(3－アミノプロピル)イミダゾール	(部)						16						
	3－ピリジンエタノール	(部)							16					
	3－(ジメチルアミノ)プロピルアミン	(部)											13	
溶剤	PGMAc	(部)	72	72	70	92	80	75	75	72	72	72	71	72
A／(A+B)		(モル%)	19%	19%	19%	19%	19%	19%	19%	19%	19%	19%	19%	0%
スペック	重量平均分子量(Mw)		21500	21000	20000	23500	23000	22000	24000	24000	19500	23000	22000	24500
	分子量分布		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4
	アミン価(mgKOH／g)		63	63	64	57	61	62	62	63	63	63	63	63

【０１１３】

【表２－２】

表2－2

			合成例23 B－23	合成例24 B－24	合成例25 B－25	合成例26 B－26
Bブロック(1)のモノマー	BMA	(部)	80	75	65	70
	MAA	(部)		5	15	
	HEMA	(部)				10
RAFT剤	RAFT剤1	(部)	2.1	2.1	2.1	2.1
溶剤	PGME	(部)	82	82	82	82
重合開始剤	AIBN	(部)	0.08	0.08	0.08	0.08
Bブロック(1)転化率		(%)	95%	95%	95%	95%
Aブロックのモノマー	モノマー(a)	(部)	34	34	34	34
溶剤	PGME	(部)	92	92	92	92
重合開始剤	AIBN	(部)	0.08	0.08	0.08	0.08
Aブロック転化率		(%)	95%	95%	95%	95%
A／(A＋B)		(モル%)	19%	18%	17%	18%
スペック	重量平均分子量(Mw)		22500	23000	24500	24500
	分子量分布		1.3	1.4	1.4	1.4
	アミン価(mgKOH／g)		63	63	63	63

【０１１４】

＜酸性分散剤（Ｃ）の製造＞

（酸性分散剤（Ｃ－１）溶液の製造）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌機を備えた反応容器に、メタクリル酸１０部、メチルメタクリレート１００部、ｉｓｏ－ブチルメタクリレート７０部、ベンジルメタクリレート２０部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を８０℃に加熱して、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール１０部に、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．１部を溶解した溶液を添加して、１０時間反応した。不揮発分測定により９５％が反応したことを確認した。ピロメリット酸無水物２０部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２００．０部、触媒として１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン０．４０部を追加し、１２０℃で７時間反応させた。酸価の測定で９８％以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了し酸価７７ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量（Ｍｎ）８５００の分散剤を得た。ここに不揮発分測定で不揮発分４０％となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して芳香族カルボキシル基を有する酸性分散剤（Ｃ－１）溶液を得た。

【０１１５】

（酸性分散剤（Ｃ－２）溶液の製造）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌機を備えた反応容器に、メタクリル酸１０部、メチルメタクリレート１００部、ｉｓｏ－ブチルメタクリレート７０部、ベンジルメタクリレート２０部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を８０℃に加熱して、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール１０部に、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．１部を溶解した溶液を添加して、１０時間反応した。不揮発分測定により９５％が反応したことを確認した。トリメリット酸無水物３６部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２００．０部、触媒として１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン０．４０部を追加し、１２０℃で７時間反応させた。酸価の測定で９８％以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了し酸価１０９ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量（Ｍｎ）８５００の分散剤を得た。ここに不揮発分測定で不揮発分４０％となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して芳香族カルボキシル基を有する酸性分散剤（Ｃ－２）溶液を得た。

【０１１６】

（酸性分散剤（Ｃ－３）溶液の製造）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌機を備えた反応容器に、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール６．５部、ピロメリット酸無水物４．０部、ジメチルベンジルアミン０．０１部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４１．８部を仕込み

、窒素ガスで置換した。反応容器内を１００℃に加熱して、７時間反応させた。酸価の測定で９８％以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した後、反応液の温度を７０℃に冷却し、メチルメタクリレート６７部、メタクリル酸５．０部、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート１６．０部、ヒドロキシメチルメタクリレート１０．０部、エチルアクリレート２．０部を仕込み、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．１０部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート６０．０部を添加して、１０時間反応した。不揮発分測定により重合が９５％進行したことを確認し反応を終了し酸価４３ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量（Ｍｎ）１５０００の分散剤を得た。ここに不揮発分測定で不揮発分４０％となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して芳香族カルボキシル基を有する酸性分散剤（Ｃ－３）溶液を得た。

【０１１７】

（酸性分散剤（Ｃ－４）溶液の製造）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール６．５部、ピロメリット酸無水物４．０部、ジメチルベンジルアミン０．０１部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４１．８部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を１００℃に加熱して、７時間反応させた。酸価の測定で９８％以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した後、反応液の温度を７０℃に冷却し、メチルメタクリレート６７部、メタクリル酸５．０部、ｔ－ブチルアクリレート１６．０部、（３－エチルオキセタン－３－イル）メチルメタクリレート１０．０部、エチルアクリレート２．０部を仕込み、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．１０部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート６０．０部を添加して、１０時間反応した。不揮発分測定により重合が９５％進行したことを確認し反応を終了し酸価４７ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量（Ｍｎ）１５０００の分散剤を得た。ここに不揮発分測定で不揮発分４０％となるようプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して芳香族カルボキシル基を有する酸性分散剤（Ｃ－４）溶液を得た。

【０１１８】

＜アクリル樹脂溶液の製造方法＞

（アクリル樹脂溶液１の製造）

セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管および撹拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン１９６部を仕込み、８０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管より、ｎ－ブチルメタクリレート３７．２部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１２．９部、メタクリル酸１２．０部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート２０．７部、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル１．１部の混合物を２時間かけて滴下した。滴下終了後、更に３時間反応を継続し、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約２部をサンプリングして１８０℃、２０分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が２０％になるようにメトキシプロピルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液１を製造した。重量平均分子量（Ｍｗ）は２６０００であった。

【０１１９】

（アクリル樹脂溶液２の製造）

セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管および撹拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン２０７部を仕込み、８０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管より、メタクリル酸２０部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート）２０部、メタクリル酸メチル４５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート８．５部、及び２，２'－アゾビスイソブチロニトリル１．３３部の混合物２時間かけて滴下した。滴下終了後、更に３時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。次に得られた共重合体溶液全量に対して、窒素ガスを停止し乾燥空気を１時間注入しながら攪拌したのちに、室温まで冷却した後、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工社製カレンズＭＯＩ）６．５部、ラウリン酸ジブチル錫０．０８部、シクロヘキサノン２６部の混合物を７０℃で３時間かけて滴下した。滴下終了後、更に１時間反

応を継続し、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約２部をサンプリングして１８０℃、２０分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が２０％になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液２を製造した。重量平均分子量（Ｍｗ）は１８０００であった。

【０１２０】

＜微細化顔料の製造＞

（赤色微細化顔料ＲＰ－１の製造）

特許第６３６８８４４号の実施例４に準じて合成した顔料１００部、塩化ナトリウム１２００部、及びジエチレングリコール１２０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、６０℃で６時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を３リットルの温水に投入し、７０℃に加熱しながら１時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８０℃で一昼夜乾燥し、９８部の赤色微細化顔料ＲＰ－１を得た。平均一次粒子径は２８ｎｍであった。

【０１２１】

（赤色微細化顔料ＲＰ－２の製造）

特許第６３６８８４４号の実施例２２に準じて合成した顔料１００部、塩化ナトリウム１２００部、及びジエチレングリコール１２０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、６０℃で６時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を３リットルの温水に投入し、７０℃に加熱しながら１時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８０℃で一昼夜乾燥し、９８部の赤色微細化顔料ＲＰ－２を得た。平均一次粒子径は３０ｎｍであった。

【０１２２】

（赤色微細化顔料ＲＰ－３の製造）

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６９（ＰＲ２６９）（山陽色素社製「ＰｅｒｍａｎｅｎｔＣａｒｍｉｎｅ　３８１０」）１００部、塩化ナトリウム１２００部、及びジエチレングリコール１２０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、６０℃で６時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を３リットルの温水に投入し、７０℃に加熱しながら１時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８０℃で一昼夜乾燥し、９８部の赤色微細化顔料ＲＰ－３を得た。平均一次粒子径は３５ｎｍであった。

【０１２３】

（赤色微細化顔料ＲＰ－４の製造）

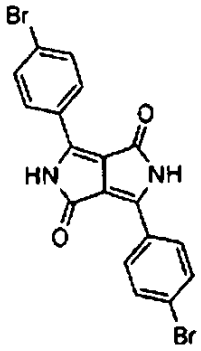
還流管を付けたステンレス製反応容器に、窒素雰囲気下、モレキュラシーブで脱水したｔｅｒｔ－アミルアルコール２００部、及びナトリウム－ｔｅｒｔ－アミルアルコキシド１４０部を加え、撹拌しながら１００℃に加熱し、アルコラート溶液を製造した。一方で、ガラス製フラスコに、コハク酸ジイソプロピル８８部、４－ブロモベンゾニトリル１５３．６部を加え、撹拌しながら９０℃に加熱して溶解させ、これらの混合物の溶液を調製した。この混合物の加熱溶液を、１００℃に加熱した上記アルコラート溶液中に、激しく撹拌しながら、２時間かけて一定の速度でゆっくり滴下した。滴下終了後、９０℃にて２時間、加熱撹拌を継続し、ジケトピロロピロール系化合物のアルカリ金属塩を得た。さらに、ガラス製ジャケット付き反応容器に、メタノール６００部、水６００部、及び酢酸３０４部を加え、－１０℃に冷却した。この冷却した混合物を、高速撹拌ディスパーサーを用いて、直径８ｃｍのシェアディスクを４０００ｒｐｍで回転させながら、この中に、７５℃まで冷却した先に得られたジケトピロロピロール系化合物のアルカリ金属塩溶液を、少量ずつ添加した。この際、メタノール、酢酸、及び水からなる混合物の温度が常に－５℃以下の温度を保つように、冷却しながら、かつ、７５℃のジケトピロロピロール系化合物のアルカリ金属塩の添加する速度を製造しながら、およそ１２０分にわたって少量ずつ添加した。アルカリ金属塩添加後、赤色の結晶が析出し、赤色の懸濁液が生成した。続いて、得られた赤色の懸濁液を５℃にて限外濾過装置で洗浄後、濾別し赤色ペーストを得た。

このペーストを０℃に冷却したメタノール３５００部にて再分散し、メタノール濃度約９０％の懸濁液とし、５℃にて３時間攪拌し、結晶転移を伴う粒子整粒及び洗浄を行った。続いて、限外濾過機で濾別し、得られたジケトピロロピロール系化合物の水ペーストを、８０℃にて２４時間乾燥させ、粉砕することにより化学式（１）で示す臭素化ジケトピロロピロール顔料１５０．８部を得た。

【０１２４】

【化１】

化学式（１）



【０１２５】

得られた化学式（１）で示す臭素化ジケトピロロピロール顔料１００部、塩化ナトリウム１２００部、及びジエチレングリコール１２０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、６０℃で６時間混練し、ソルトミリング処理した。得られた混練物を３リットルの温水に投入し、７０℃に加熱しながら１時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８０℃で一昼夜乾燥し、９８部の赤色微細化顔料ＰＲ－４を得た。平均一次粒子径は４５ｎｍであった。

【０１２６】

（赤色微細化顔料ＲＰ－５の製造）

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６９（ＰＲ２６９）（山陽色素社製「ＰｅｒｍａｎｅｎｔＣａｒｍｉｎｅ ３８１０」）を、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５４（ＰＲ２５４）（ＢＡＳＦジャパン社製「イルガジンレッドＤ３６５６ ＨＤ」）に変更した以外は、赤色微細化顔料ＲＰ－３の製造と同様に行い、９７部の赤色微細化顔料ＲＰ－５を得た。平均一次粒子径は３３ｎｍであった。

【０１２７】

（赤色微細化顔料ＲＰ－６の製造）

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６９（ＰＲ２６９）（山陽色素社製「ＰｅｒｍａｎｅｎｔＣａｒｍｉｎｅ ３８１０」）を、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７（ＰＲ１７７）（シニック社製「シニレックスレッドＳＲ３Ｃ」）に変更した以外は、赤色微細化顔料ＲＰ－３の製造と同様に行い、９７部の赤色微細化顔料ＲＰ－６を得た。平均一次粒子径は３７ｎｍであった。

【０１２８】

（赤色微細化顔料ＲＰ－７の製造）

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６９（ＰＲ２６９）（山陽色素社製「ＰｅｒｍａｎｅｎｔＣａｒｍｉｎｅ ３８１０」）を、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２（ＰＲ１２２）（クラリアント社製「Ｈｏｓｔａｐｅｒｍ Ｐｉｎｋ Ｅ」）に変更した以外は、赤色微細化顔料ＲＰ－３の製造と同様に行い、９７部の赤色微細化顔料ＲＰ－７を得た。平均一次粒子径は４１ｎｍであった。

【０１２９】

（黄色微細化顔料ＹＰ－１の製造）
キノフタロン系黄色顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８（ＢＡＳＦジャパン社製「パリオトールイエローＬ０９６２－ＨＤ」）５００部、塩化ナトリウム５００部、及びジエチレングリコール２５０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、１２０℃で８時間混練した。次に、この混練物を５リットルの温水に投入し、７０℃に加熱しながら１時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８０℃で一昼夜乾燥し、４９０部の黄色微細化顔料ＹＰ－１を得た。平均一次粒子径は６３ｎｍであった。
【０１３０】
（黄色微細化顔料ＹＰ－２の製造）
イソインドリン系黄色顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３９（ＢＡＳＦジャパン社製「パリオトールイエローＬ１８２０」）５００部、塩化ナトリウム５００部、及びジエチレングリコール２５０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、１２０℃で８時間混練した。次に、この混練物を５リットルの温水に投入し、７０℃に加熱しながら１時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８０℃で一昼夜乾燥し、５１０部の黄色微細化顔料ＹＰ－２を得た。平均一次粒子径は６８ｎｍであった。
【０１３１】
（緑色微細化顔料ＧＰ－１の製造）
フタロシアニン系緑色顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン５８（ＤＩＣ社製「ＦＡＳＴＯＧＥＮ ＧＲＥＥＮ Ａ１１０）２００部、塩化ナトリウム１４００部、及びジエチレングリコール３６０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、８０℃６時間混練した。次にこの混練物を８０００部の温水に投入し、８０℃に加熱しながら２時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８５℃で一昼夜乾燥し、１９０部の緑色微細化顔料ＧＰ－１を得た。平均一次粒子径は６９ｎｍであった。
【０１３２】
（青色微細化顔料ＢＰ－１の製造）
フタロシアニン系青色顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６（トーヨーカラー社製「ＬＩＯＮＯＬ ＢＬＵＥ ＥＳ」）２００部、塩化ナトリウム１４００部、及びジエチレングリコール３６０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、８０℃で６時間混練した。次にこの混練物を８０００部の温水に投入し、８０℃に加熱しながら２時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８５℃で一昼夜乾燥し、１９０部の青色微細化顔料ＢＰ－１を得た。平均一次粒子径は７４ｎｍであった。
【０１３３】
（紫色微細化顔料ＶＰ－１の製造）
ジオキサジン系紫色顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３（トーヨーカラー社製「ＬＩＯＮＯＧＥＮ ＶＩＯＬＥＴ ＲＬ」）２００部、塩化ナトリウム１４００部、及びジエチレングリコール３６０部をステンレス製１ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、８０℃で６時間混練した。次にこの混練物を８０００部の温水に投入し、８０℃に加熱しながら２時間撹拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、８５℃で一昼夜乾燥し、１９０部の紫色微細化顔料ＶＰ－１を得た。平均一次粒子径は６９ｎｍであった。
【０１３４】
＜顔料組成物の製造方法＞
［実施例１］
（顔料組成物（Ｍ－１）の作製）
下記の混合物を均一になるように撹拌混合した後、直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル（アイガージャパン社製「ミニモデルＭ－２５０ ＭＫＩＩ」）で３

時間分散した後、孔径５．０μｍのフィルタで濾過し、不揮発成分が２０質量％の顔料組成物（Ｍ－１）を作製した。
赤色微細化顔料（ＲＰ－１）：１１．０部
アクリル樹脂溶液１：２７．０部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）：５３．０部
塩基性分散剤（Ｂ－１）溶液：４．５部
酸性分散剤（Ｃ－１）溶液：４．５部
【０１３５】
［実施例２～５８、２０１～２０８、比較例１～２、４］
（顔料組成物（Ｍ－２～Ｍ－６０、Ｍ－６２、２０１～２０８）
以下、表３－１および表３－２に示す組成に変更した以外は顔料組成物（Ｍ－１）と同様にして、顔料組成物（Ｍ－２～Ｍ－６０、Ｍ－６２、２０１～２０８）を製造した。
【０１３６】
［比較例３］
（顔料組成物（Ｍ－６１）の作製）
下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル（アイガージャパン社製「ミニモデルＭ－２５０ ＭＫＩＩ」）で３時間分散した後、孔径５．０μｍのフィルタで濾過し、不揮発成分が２０質量％の顔料組成物（Ｍ－６１）を作製した。
赤色微細化顔料（ＲＰ－１）：１１．０部
アクリル樹脂溶液１：２７．０部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）：５３．０部
塩基性分散剤（Ｂ－１）溶液：９．０部
【０１３７】
＜顔料組成物の評価＞
得られた顔料組成物およびそれを用いて作製した塗膜の耐熱性および保存安定性を下記方法で行った。評価結果を表３－１および表３－２に示す。
【０１３８】
（耐熱性）
顔料組成物を縦１００ｍｍ×横１００ｍｍ、１．１ｍｍ厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて乾燥膜厚が２．０μｍになるように塗布し、次に７０℃で２０分間乾燥した。次いで、２３０℃で６０分間加熱することで塗膜基板を作製した。得られた塗膜基板について、Ｃ光源での色度（［Ｌ＊(１)、ａ＊(１)、ｂ＊(１)］）を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「ＯＳＰ－ＳＰ１００」）を用いて経時前の色度を測定した。さらにその後、塗膜基板を２５０℃で１時間加熱した後、Ｃ光源で耐熱性試験後の色度（［Ｌ＊(２)、ａ＊(２)、ｂ＊(２)］）を測定した。これらの数値を元に下記計算式（１）により、色差ΔＥａｂ＊を求めた。塗膜の耐熱性を下記基準で評価した。
計算式（１）ΔＥａｂ＊＝√((Ｌ＊(2)-Ｌ＊(1))2+(ａ＊(2)-ａ＊(1))2+(ｂ＊(2)-ｂ＊(1))2)
◎：ΔＥａｂ＊が１．０未満（極めて良好）
○：ΔＥａｂ＊が１．０以上、２．５未満（良好）
△：ΔＥａｂ＊が２．５以上、５．０未満（不良）
×：ΔＥａｂ＊が５．０以上（極めて不良）
【０１３９】
（保存安定性）
得られた顔料組成物の粘度を、Ｅ型粘度計（東機産業社製ＴＵＥ－２０Ｌ型、コーンロータ１°３４′×Ｒ２４）を用い２５℃、回転数２０ｒｐｍの条件で測定した。顔料組成物の作製当日の初期粘度と、４０℃の恒温室にて７日間保存後に測定した粘度から、粘度変化率（％）（＝（４０℃７日間保存後の粘度－初期粘度）／初期粘度）を算出した。保存安定性の評価基準は以下の通りである。

◎：粘度変化率が１０％未満（極めて良好）
○：粘度変化率が１０％以上、２０％未満（良好）
△：粘度変化率が２０％以上、５０％未満（不良）
×：粘度変化率が５０％以上（極めて不良）

【０１４０】

【表３－１】

表3－1

	顔料組成物	使用した材料名			評価結果	
		微細化顔料	塩基性分散剤	酸性分散剤	耐熱性	保存安定性
実施例1	M－1	RP－1	B－1	C－1	◎	◎
実施例2	M－2	RP－1	B－2	C－1	◎	◎
実施例3	M－3	RP－1	B－3	C－1	◎	◎
実施例4	M－4	RP－1	B－4	C－1	◎	◎
実施例5	M－5	RP－1	B－5	C－1	◎	◎
実施例6	M－6	RP－1	B－6	C－1	◎	◎
実施例7	M－7	RP－1	B－7	C－1	◎	◎
実施例8	M－8	RP－1	B－8	C－1	◎	◎
実施例9	M－9	RP－1	B－9	C－1	◎	◎
実施例10	M－10	RP－1	B－10	C－1	◎	◎
実施例11	M－11	RP－1	B－11	C－1	◎	◎
実施例12	M－12	RP－1	B－12	C－1	◎	◎
実施例13	M－13	RP－1	B－13	C－1	◎	○
実施例14	M－14	RP－1	B－14	C－1	◎	○
実施例15	M－15	RP－1	B－15	C－1	◎	○
実施例16	M－16	RP－1	B－16	C－1	◎	○
実施例17	M－17	RP－1	B－17	C－1	◎	○
実施例18	M－18	RP－1	B－18	C－1	◎	○
実施例19	M－19	RP－1	B－19	C－1	◎	◎
実施例20	M－20	RP－1	B－20	C-1	◎	○
実施例21	M－21	RP－1	B－1	C－2	◎	◎
実施例22	M－22	RP－1	B－1	C－3	◎	◎
実施例23	M－23	RP－1	B－1	C－4	◎	◎
実施例24	M－24	RP－1	B－1	C－101	○	○
実施例25	M－25	RP－2	B－1	C－1	◎	◎
実施例26	M－26	RP－2	B－2	C－1	◎	◎
実施例27	M－27	RP－2	B－3	C－1	◎	◎
実施例28	M－28	RP－2	B－4	C－1	◎	◎
実施例29	M－29	RP－2	B－5	C－1	◎	◎
実施例30	M－30	RP－2	B－6	C－1	◎	◎
実施例31	M－31	RP－2	B－7	C－1	◎	◎
実施例32	M－32	RP－2	B－8	C－1	◎	◎
実施例33	M－33	RP－2	B－9	C－1	◎	◎
実施例34	M－34	RP－2	B－10	C－1	◎	◎
実施例35	M－35	RP－2	B－11	C－1	◎	◎
実施例36	M－36	RP－2	B－12	C－1	◎	◎
実施例37	M－37	RP－2	B－13	C－1	◎	○
実施例38	M－38	RP－2	B－14	C－1	◎	○
実施例39	M－39	RP－2	B－15	C－1	◎	○
実施例40	M－40	RP－2	B－16	C－1	◎	○
実施例41	M－41	RP－2	B－17	C－1	◎	○
実施例42	M－42	RP－2	B－18	C－1	◎	○
実施例43	M－43	RP－2	B－19	C－1	◎	◎
実施例44	M－44	RP－2	B－20	C-1	◎	○
実施例45	M－45	RP－2	B－1	C－2	◎	◎
実施例46	M－46	RP－2	B－1	C－3	◎	◎
実施例47	M－47	RP－2	B－1	C－4	◎	◎
実施例48	M－48	RP－2	B－1	C－101	○	○
実施例49	M－49	RP－3	B－1	C－1	◎	◎
実施例50	M－50	RP－4	B－1	C－1	○	○
実施例51	M－51	RP－5	B－1	C－1	○	○
実施例52	M－52	RP－6	B－1	C－1	○	○
実施例53	M－53	RP－7	B－1	C－1	○	○
実施例54	M－54	YP－1	B－1	C－1	○	○
実施例55	M－55	YP－2	B－1	C－1	○	○
実施例56	M－56	GP－1	B－1	C－1	○	○
実施例57	M－57	BP－1	B－1	C－1	○	○
実施例58	M－58	VP－1	B－1	C－1	○	○
比較例1	M－59	RP－1	B－21	C－1	△	×
比較例2	M－60	RP－1	B－22	C－1	△	×
比較例3	M－61	RP－1	B－1	－	△	×
比較例4	M－62	RP－1	B－101	C－1	△	×

【０１４１】

【表３－２】

表3－2

	顔料組成物	使用した材料名			評価結果	
		微細化顔料	塩基性分散剤	酸性分散剤	耐熱性	保存安定性
実施例201	M－201	RP－1	B－23	C－1	◎	◎
実施例202	M－202	RP－1	B－24	C－1	◎	◎
実施例203	M－203	RP－1	B－25	C－1	◎	◎
実施例204	M－204	RP－1	B－26	C－1	◎	◎
実施例205	M－205	RP－2	B－23	C－1	◎	◎
実施例206	M－206	RP－2	B－24	C－1	◎	◎
実施例207	M－207	RP－2	B－25	C－1	◎	◎
実施例208	M－208	RP－2	B－26	C－1	◎	◎

【０１４２】

表中の略号を以下に示す。

Ｂ－１０１：ＷＯ２０１０／０１６５２３号公報の合成例１を参考にして製造したジｎ－ブチルアミンと反応したグリシジル基を有するＡ－Ｂブロックポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）で不揮発分４０％に希釈した芳香族性を有する含窒素複素環基を有さない塩基性分散剤溶液

Ｃ－１０１：ビックケミー・ジャパン社製Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１０１をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）で不揮発分４０％に希釈した酸性分散剤溶液

【０１４３】

表３－１および表３－２の結果より本発明の顔料組成物は、塗膜の耐熱性および保存安定性において良好な結果であった。特にＲＰ－１～ＲＰ－３に代表されるアゾ系顔料を使用した場合、耐熱性や保存安定性において特に良好な結果が得られた。また、顔料組成物中の顔料（Ａ）、ならびに塩基性分散剤（Ｂ）、および酸性分散剤（Ｃ）の質量比がＡ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ）＞０．５を満たすような顔料濃度が比較的高い組成でも優れた保存安定性を有することが分かった。

【０１４４】

＜感光性顔料組成物の製造＞

［実施例５９］

（感光性顔料組成物（Ｒ－１））

下記の混合物(合計１００部)を均一になるように攪拌混合した後、孔径１．０μｍのフィルタで濾過して、感光性顔料組成物（Ｒ－１）を得た。

顔料組成物１（Ｍ－１）：２４．０部

顔料組成物２（Ｍ－５０）：２６．０部

アクリル樹脂溶液２：７．５部

光重合性単量体（東亞合成社製「アロニックスＭ－４０２」ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）：２．０部

光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン社製「ＯＸＥ－０２」エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（０－アセチルオキシム））：１．５部

シクロヘキサノン：３９．０部

【０１４５】

［実施例６０～１０９、２０９～２１６、比較例５～８］

（感光性顔料組成物（Ｒ－２～Ｒ－５５、２０９～２１６））

表４－１および表４－２に示すように、顔料組成物１の種類を変更した以外は感光性顔料組成物（Ｒ－１）と同様にして感光性顔料組成物（Ｒ－２～Ｒ－５５、２０９～２１６）を得た。

【０１４６】

＜感光性顔料組成物の評価＞

得られた感光性顔料組成物の輝度、塗膜異物、現像性を下記方法で行った。表４に評価結果を示す。

【０１４７】

（輝度）

得られた感光性顔料組成物を１００ｍｍ×１００ｍｍ、１．１ｍｍ厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて乾燥膜厚が２．０μｍになるように塗布し、７０℃で２０分間乾燥後、さらに２３０℃で６０分間加熱して色度がＣ光源においてｘ＝０．６５５、ｙ＝０．３２０になる塗膜基板を得た。得られた基板の輝度（Ｙ）を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「ＯＳＰ－ＳＰ２００」）で測定した。

【０１４８】

（塗膜異物）

輝度の評価で作製した塗膜基板を使用して表面観察による塗膜異物評価を行った。評価はオリンパスシステム社製金属顕微鏡「ＢＸ６０」を用いた。倍率は５００倍とし、透過にて任意の５視野で観測可能な粒子の数をカウントした。評価基準を以下に示す。

◎：異物の数が５個未満（極めて良好）

○：異物の数が５個以上、１０個未満（良好）

△：異物の数が１０個以上、６０個未満（不良）

×：異物の数が６０個以上（極めて不良）

【０１４９】

（現像性）

得られた感光性顔料組成物を、ガラス基板上に、スリットダイコーターを用いて乾燥膜厚２．４μｍになるように塗布したのち、９０℃のホットプレートで２分間プレベークを行って、塗膜を有する基板を形成した。次いで基板を室温に冷却した後、高圧水銀ランプを用い、ストライプ状フォトマスクを介して、塗膜に３６５ｎｍ、４０５ｎｍ及び４３６ｎｍの各波長を含む放射線を１，０００Ｊ／ｍ２の露光量で露光した。アルカリ現像を行った後、超純水で洗浄し、更に２３０℃で２０分間ポストベークを行うことにより、基板上に赤色のストライプ状画素を形成した。アルカリ現像時にストライプ状画素が現像されるのに要した時間を測定して、現像性を下記の基準で評価した。

◎：２０秒以内に現像された（極めて良好）

○：３０秒以内に現像された（良好）

△：６０秒以内に現像された（不良）

×：１２０秒以内に現像された（極めて不良）

【０１５０】

【表４－１】

表4－1

	感光性顔料組成物	使用した顔料組成物1	評価結果		
			輝度	塗膜異物	現像性
実施例59	R－1	M－1	18.4	◎	◎
実施例60	R－2	M－2	18.2	◎	◎
実施例61	R－3	M－3	18.2	◎	◎
実施例62	R－4	M－4	18.2	◎	◎
実施例63	R－5	M－5	18.2	○	○
実施例64	R－6	M－6	18.3	◎	◎
実施例65	R－7	M－7	18.3	◎	◎
実施例66	R－8	M－8	18.3	◎	◎
実施例67	R－9	M－9	18.3	◎	◎
実施例68	R－10	M－10	18.3	◎	◎
実施例69	R－11	M－11	18.3	◎	◎
実施例70	R－12	M－12	18.3	◎	◎
実施例71	R－13	M－13	18.3	○	○
実施例72	R－14	M－14	18.3	○	○
実施例73	R－15	M－15	18.3	○	○
実施例74	R－16	M－16	18.3	○	○
実施例75	R－17	M－17	18.3	○	○
実施例76	R－18	M－18	18.3	○	○
実施例77	R－19	M－19	18.4	◎	◎
実施例78	R－20	M－20	18.2	○	○
実施例79	R－21	M－21	18.3	◎	◎
実施例80	R－22	M－22	18.5	◎	○
実施例81	R－23	M－23	18.5	◎	○
実施例82	R－24	M－24	18.3	○	○
実施例83	R－25	M－25	18.4	◎	◎
実施例84	R－26	M－26	18.2	◎	◎
実施例85	R－27	M－27	18.2	◎	◎
実施例86	R－28	M－28	18.2	◎	◎
実施例87	R－29	M－29	18.2	○	○
実施例88	R－30	M－30	18.3	◎	◎
実施例89	R－31	M－31	18.3	◎	◎
実施例90	R－32	M－32	18.3	◎	◎
実施例91	R－33	M－33	18.3	◎	◎
実施例92	R－34	M－34	18.3	◎	◎
実施例93	R－35	M－35	18.3	◎	◎
実施例94	R－36	M－36	18.3	◎	◎
実施例95	R－37	M－37	18.3	○	○
実施例96	R－38	M－38	18.3	○	○
実施例97	R－39	M－39	18.3	○	○
実施例98	R－40	M－40	18.3	○	○
実施例99	R－41	M－41	18.3	○	○
実施例100	R－42	M－42	18.3	○	○
実施例101	R－43	M－43	18.4	◎	◎
実施例102	R－44	M－44	18.2	○	○
実施例103	R－45	M－45	18.3	◎	◎
実施例104	R－46	M－46	18.5	◎	○
実施例105	R－47	M－47	18.5	◎	○
実施例106	R－48	M－48	18.3	○	○
実施例107	R－49	M－49	18.2	◎	◎
実施例108	R－50	M－52	18.0	○	○
実施例109	R－51	M－53	18.0	○	○
比較例5	R－52	M－59	17.4	×	△
比較例6	R－53	M－60	17.4	×	△
比較例7	R－54	M－61	18.0	×	×
比較例8	R－55	M－62	17.6	×	×

【０１５１】

【表４－２】

表4－2

	感光性顔料組成物	使用した顔料組成物1	評価結果		
			輝度	塗膜異物	現像性
実施例209	R－209	M－201	18.6	◎	○
実施例210	R－210	M－202	18.6	◎	◎
実施例211	R－211	M－203	18.6	◎	◎
実施例212	R－212	M－204	18.6	◎	◎
実施例213	R－213	M－205	18.6	◎	○
実施例214	R－214	M－206	18.6	◎	◎
実施例215	R－215	M－207	18.6	◎	◎
実施例216	R－216	M－208	18.6	◎	◎

【０１５２】
表４－１および表４－２の結果より、本発明の実施例は、輝度が優れており、塗膜異物や現像性も良好であることが明らかとなった。これらの中でも水酸基やカルボキシ基を有する塩基性分散剤（Ｂ）を用いると特に輝度および現像性が向上することが分かる。
【０１５３】
＜緑色および青色感光性顔料組成物の製造方法＞
（緑色感光性顔料組成物１：ＰＧ５８／ＰＹ１３８）
下記組成の混合物を均一になるように撹拌混合した後、孔径１μｍのフィルタで濾過して、緑色感光性顔料組成物１を作製した。
緑色顔料組成物（Ｍ－５６）：３２．０部
黄色顔料組成物（Ｍ－５４）：１８．０部
アクリル樹脂溶液２：７．５部
光重合性単量体（東亞合成社製「アロニックスＭ－４０２」）：２．０部
光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン社製「ＯＸＥ－０２」）：１．５部
シクロヘキサノン：３９．０部
【０１５４】
緑色顔料組成物３２．０部、黄色顔料組成物１８．０部の合計５０．０部を青色顔料組成物（Ｍ－５７）４６．０部、紫色顔料組成物（Ｍ－５８）４．０部の合計５０．０部に置き換えた以外は緑色感光性顔料組成物１と同様にして青色感光性顔料組成物１を得た。
【０１５５】
＜カラーフィルタの作製及び評価＞
感光性顔料組成物（Ｒ－１）を、ブラックマトリックスが形成されたガラス基板上に、スリットダイコーターを用いて塗布したのち、９０℃のホットプレートで２分間プレベークを行って、塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された基板を室温に冷却した後、高圧水銀ランプを用い、ストライプ状フォトマスクを介して、塗膜に３６５ｎｍ、４０５ｎｍ及び４３６ｎｍの各波長を含む放射線を１，０００Ｊ／ｍ２の露光量で露光した。アルカリ現像を行った後、超純水で洗浄し、更に２３０℃で２０分間ポストベークを行うことにより、基板上に赤色のストライプ状画素を形成した。
次いで、同様の方法により、緑色感光性顔料組成物１を用いて、赤色のストライプ状画素の隣に緑色のストライプ状画素を形成した。更に、青色感光性顔料組成物１を用いて同様に、赤色、緑色画素と隣接した青色のストライプ状画素を形成した。
次いで、赤色、緑色、青色の３色からなる画素上に、光硬化性樹脂組成物を用いて保護膜を形成した。このようにして、輝度が高く、塗膜異物や現像性も良好なＲＧＢ３色カラーフィルタを作成することができた。

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
C09B 67/46 (2006.01)		C09B	67/46	B
G02B 5/20 (2006.01)		G02B	5/20	101
G03F 7/004(2006.01)		G03F	7/004	504
G03F 7/027(2006.01)		G03F	7/004	505
C09B 1/22 (2006.01)		G03F	7/027	
C09B 19/02 (2006.01)		C09B	1/22	
C09B 25/00 (2006.01)		C09B	19/02	
C09B 35/039 (2006.01)		C09B	25/00	B
C09B 35/28 (2006.01)		C09B	35/039	
C09B 47/04 (2006.01)		C09B	35/28	
C09B 47/10 (2006.01)		C09B	47/04	
C09B 48/00 (2006.01)		C09B	47/10	
C09B 57/00 (2006.01)		C09B	48/00	Z
		C09B	57/00	Z

(56)参考文献 国際公開第２０１０／０１６５２３（WO，Ａ１）
特開２００９－１８５２７７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１８８９９３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１９－１１３７５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１９１９０９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０９Ｄ １７／００
Ｃ０８Ｆ ８／３０
Ｃ０８Ｆ ２９３／００
Ｃ０８Ｌ １０１／００
Ｃ０９Ｂ ６７／２０
Ｃ０９Ｂ ６７／４６
Ｇ０２Ｂ ５／２０
Ｇ０３Ｆ ７／００４
Ｇ０３Ｆ ７／０２７
Ｃ０９Ｂ １／２２
Ｃ０９Ｂ １９／０２
Ｃ０９Ｂ ２５／００
Ｃ０９Ｂ ３５／０３９
Ｃ０９Ｂ ３５／２８
Ｃ０９Ｂ ４７／０４
Ｃ０９Ｂ ４７／１０
Ｃ０９Ｂ ４８／００
Ｃ０９Ｂ ５７／００