

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6368643号
(P6368643)

(45) 発行日 平成30年8月1日(2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日(2018.7.13)

(51) Int. Cl. F I
G02B 5/20 (2006.01) G O 2 B 5/20 I O I
C09B 67/20 (2006.01) C O 9 B 67/20 L
C09B 67/46 (2006.01) C O 9 B 67/46 B

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-266633 (P2014-266633)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成26年12月26日(2014.12.26)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2016-126153 (P2016-126153A)	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(43) 公開日	平成28年7月11日(2016.7.11)	(74) 代理人	100149250 弁理士 山下 耕一郎
審査請求日	平成29年9月15日(2017.9.15)	(72) 発明者	代田 協一 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 式会社研究所内

最終頁に続く

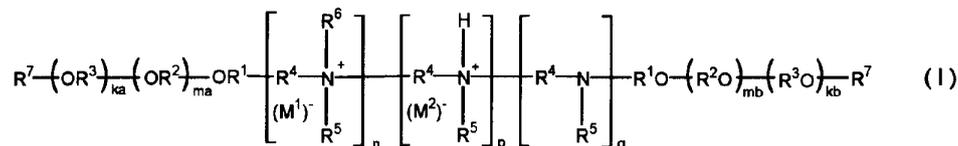
(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用顔料分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される化合物、有機顔料、及びエーテル系有機溶媒を含有する、カラーフィルター用顔料分散体。

【化1】



〔式(I)中、R¹は炭素数2以上18以下のアルカンジイル基、R²は炭素数3又は4のアルカンジイル基を示し、R³はエチレン基を示し、R⁴は炭素数2以上18以下のアルカンジイル基(ただしR¹と隣接しているR⁴は単結合を示す)を示し、R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子の一部が水酸基で置換されていてもよい炭素数1以上10以下の炭化水素基を示し、R⁷は水素原子、炭素数1以上6以下の炭化水素基又は炭素数2以上6以下のアシル基を示し、(M¹)⁻及び(M²)⁻はアニオンを示し、k_a、k_b、m_a及びm_bは平均付加モル数を表す0以上の数であり、k_aとk_bの合計数をk、m_aとm_bの合計数をmとし、kは0以上であり、mは10以上であり、k+mは10以上200以下であり、n、p及びqは平均構造単位数を意味し、n+p+qは2以上50以下

であり、 $p / (n + p + q)$ は 0 超 1 . 0 以下である。ただし、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ はそれぞれ複数存在する場合、同一であっても異なってもよく、 n, p, q で平均構造単位数を示す構造単位はいかなる配列順序であってもよく、 R^3O, R^2O で示される構造単位はいかなる配列順序であってもよい。]

【請求項 2】

R^2 がプロパンジイル基である、請求項 1 に記載のカラーフィルター用顔料分散体。

【請求項 3】

$(n + p) / (n + p + q)$ が、0 . 1 以上 1 . 0 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルター用顔料分散体。

【請求項 4】

$p / (n + p + q)$ が 0 . 3 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のカラーフィルター用顔料分散体。

【請求項 5】

$k + m$ が 5 0 以上 1 0 0 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のカラーフィルター用顔料分散体。

【請求項 6】

$n + p + q$ が 2 以上 1 0 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のカラーフィルター用顔料分散体。

【請求項 7】

$(M^2)^-$ は、その共役酸の 2 5 の水中における pK_a が 3 . 5 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のカラーフィルター用顔料分散体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のカラーフィルター用顔料分散体と、バインダー成分とを含有する、カラーフィルター用着色組成物。

【請求項 9】

請求項 8 のカラーフィルター用着色組成物を用いて製造される、カラーフィルター。

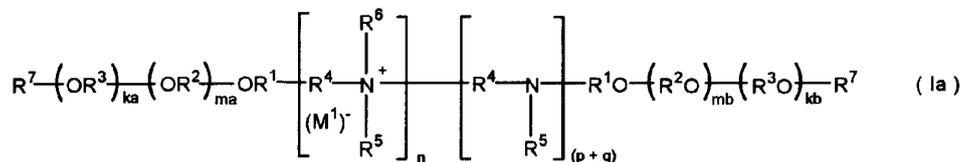
【請求項 10】

下記工程 (1) 及び工程 (2) を含む、カラーフィルター用顔料分散体の製造方法。

工程 (1) : 式 (I a) で表される化合物、酸、有機顔料、及びエーテル系有機溶媒を配合する工程

工程 (2) : 前記工程 (1) で配合された混合物を分散機で分散処理する工程

【化 2】



〔式 (I a) 中、 R^1 は炭素数 2 以上 1 8 以下のアルカンジイル基、 R^2 は炭素数 3 又は 4 のアルカンジイル基を示し、 R^3 はエチレン基を示し、 R^4 は炭素数 2 以上 1 8 以下のアルカンジイル基 (ただし R^1 と隣接している R^4 は単結合を示す) を示し、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子の一部が水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 1 0 以下の炭化水素基を示し、 R^7 は水素原子、炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基又は炭素数 2 以上 6 以下のアシル基を示し、 $(M^1)^-$ はアニオンを示し、 k_a, k_b, m_a 及び m_b は平均付加モル数を表す 0 以上の数であり、 k_a と k_b の合計数を k 、 m_a と m_b の合計数を m とし、 k は 0 以上であり、 m は 1 0 以上であり、 $k + m$ は 1 0 以上 2 0 0 以下であり、 n 、及び $(p + q)$ は平均構造単位数を意味し、 $n + (p + q)$ は 2 以上 5 0 以下である。ただし、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ はそれぞれ複数存在する場合、同一であっても異なってもよく、 $n, (p + q)$ で平均構造単位数を示す構造単位はいかなる配列順序であってもよく、 R^3O, R^2O で示される構造単位はいかなる配列

10

20

30

40

50

順序であってもよい。]

【請求項 11】

前記酸の量が、式 (I a) で表される化合物中に含まれるアミノ基の当量に対して、30 ~ 200 mol % である、請求項 10 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルターに用いられる顔料分散体、これを含む着色組成物、及びこれを用いて製造されるカラーフィルターに関する。

【背景技術】

10

【0002】

液晶表示装置に用いられるカラーフィルターは、顔料分散体に樹脂等を配合した着色組成物をガラス等の透明基板に塗工した後、露光・硬化、現像、熱硬化させるフォトリソグラフィ法等によって製造されている。ここで用いられる顔料分散体は、顔料を有機溶媒に分散した非水系顔料分散体であるが、非水系顔料分散体の製造方法として、グラフトポリマー等の高分子分散剤を用いる製造方法が知られており、様々な要求性能を満たすために、分散剤の改良検討が行われている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、高い耐熱性と優れた分散性を併せ持つ顔料分散剤を含有するカラーフィルター用組成物として、顔料、A - B ブロック共重合体及び / 又は B - A - B ブロック共重合体 (但し、A は側鎖に 4 級アンモニウム塩基を有するブロックを、B は側鎖に 4 級アンモニウム塩基を有さないブロックをそれぞれ示す。) から成る分散剤、及び溶媒を含む顔料分散組成物が記載されている。

20

特許文献 2 には、明度、及びコントラスト比が高く、流動性に優れた安定なカラーフィルター用着色組成物として、着色剤 (a) と、樹脂 (b) と、樹脂型分散剤 (c) と、有機顔料の酸性誘導体等 (d) と、溶剤 (e) とを含有する着色組成物において、該樹脂型分散剤 (c) が側鎖に 4 級アンモニウム塩基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基を有さない B ブロックとからなる、A - B ブロック共重合体または B - A - B ブロック共重合体である、カラーフィルター用着色組成物が記載されている。

特許文献 3 には、優れた顔料分散性とアルカリ現像性を併せ持つ顔料分散剤を含有するカラーフィルター用レジスト組成物として、顔料、特定の構造を有するグラフト共重合体の酸性硫酸エステル塩及び / 又はスルホン酸塩からなる顔料分散剤、アルカリ可溶性樹脂、多官能モノマー、光開始剤、溶媒を含むレジスト組成物が記載されている。

30

特許文献 4 には、優れた顔料分散性とアルカリ現像性を併せ持つ顔料分散剤を含有するカラーフィルター用レジスト組成物として、顔料、特定のポリウレタン系グラフト共重合体であり、それが有する 3 級アミノ基の少なくとも一部と有機酸化合物とが塩を形成したグラフト共重合体からなる顔料分散剤、アルカリ可溶性樹脂、多官能モノマー、光開始剤、溶媒を含むレジスト組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 182787 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 068559 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 054593 号公報

【特許文献 4】特開 2012 - 118264 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

カラーフィルターの技術分野においては、例えば、コントラストを向上させるため、顔料をより微細化することが行われる。しかしながら、顔料等の粒子は微細化することよ

50

て粒子同士の凝集力が高まるため、顔料分散体の粘度が高くなる傾向がある。

そこで、顔料等の粒子表面への吸着に優れる吸着基と溶媒への親和性に優れる分散基を導入した分散剤を用いて、分散特性を向上させる検討が行われている。しかしながら、分散体中の顔料の微粒化又は低粘度化に改善の余地を有するものであった。

本発明は、低粘度かつ微粒化された顔料を含む顔料分散体、それを含有する着色組成物、及びこれを用いて製造されるカラーフィルターに関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、顔料分散体において、下記式(Ⅰ)で表される化合物(以下「化合物(Ⅰ)」ともいう)を用いることで、低粘度かつ微粒化された顔料を含む顔料分散体が得られることを見出した。

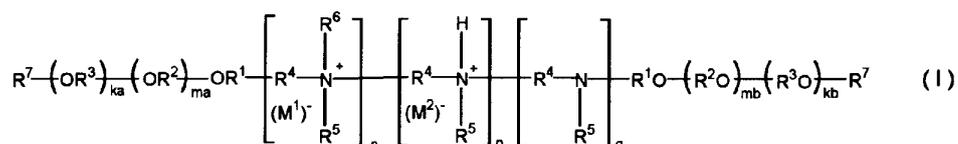
10

【0007】

すなわち本発明は、[1]～[4]に関する。

[1] 式(Ⅰ)で表される化合物、有機顔料、及びエーテル系有機溶媒を含有する、カラーフィルター用顔料分散体。

【化1】



20

[式(Ⅰ)中、R¹は炭素数2以上18以下のアルカンジイル基、R²は炭素数3又は4のアルカンジイル基を示し、R³はエチレン基を示し、R⁴は炭素数2以上18以下のアルカンジイル基(ただしR¹と隣接しているR⁴は単結合を示す)を示し、R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子の一部が水酸基で置換されていてもよい炭素数1以上10以下の炭化水素基を示し、R⁷は水素原子、炭素数1以上6以下の炭化水素基又は炭素数2以上6以下のアシル基を示し、(M¹)⁻及び(M²)⁻はアニオンを示し、k a、k b、m a及びm bは平均付加モル数を表す0以上の数であり、k aとk bの合計数をk、m aとm bの合計数をmとし、kは0以上であり、mは10以上であり、k+mは10以上200以下であり、n、p及びqは平均構造単位数を意味し、n+p+qは2以上50以下であり、p/(n+p+q)は0超1.0以下である。ただし、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ複数存在する場合、同一であっても異なっていてもよく、n、p、qで平均構造単位数を示す構造単位はいかなる配列順序であってもよく、R³O、R²Oで示される構造単位はいかなる配列順序であってもよい。]

30

[2] 上記[1]に記載のカラーフィルター用顔料分散体と、バインダー成分とを含有する、カラーフィルター用着色組成物。

[3] 上記[2]のカラーフィルター用着色組成物を用いて製造される、カラーフィルター。

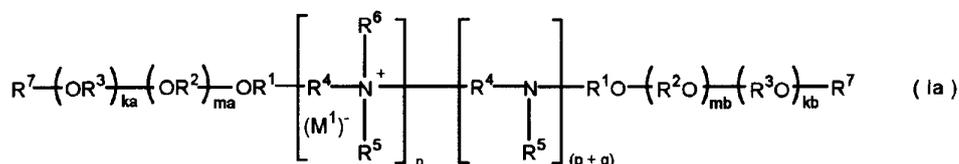
[4] 下記工程(1)及び(2)を含む、カラーフィルター用顔料分散体の製造方法。

工程(1): 式(Ⅰa)で表される化合物、酸、有機顔料、及びエーテル系有機溶媒を配合する工程

40

工程(2): 前記工程(1)で配合された混合物を分散機で分散処理する工程

【化2】



[式(Ⅰa)中、R¹は炭素数2以上18以下のアルカンジイル基、R²は炭素数3又は

50

4 のアルカンジイル基を示し、 R^3 はエチレン基を示し、 R^4 は炭素数 2 以上 18 以下のアルカンジイル基（ただし R^1 と隣接している R^4 は単結合を示す）を示し、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子の一部が水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基を示し、 R^7 は水素原子、炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基又は炭素数 2 以上 6 以下のアシル基を示し、 $(M^1)^-$ はアニオンを示し、 k_a 、 k_b 、 m_a 及び m_b は平均付加モル数を表す 0 以上の数であり、 k_a と k_b の合計数を k 、 m_a と m_b の合計数を m とし、 k は 0 以上であり、 m は 10 以上であり、 $k + m$ は 10 以上 200 以下であり、 n 、及び $(p + q)$ は平均構造単位数を意味し、 $n + (p + q)$ は 2 以上 50 以下である。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ複数次存在する場合、同一であっても異なってもよく、 n 、 $(p + q)$ で平均構造単位数を示す構造単位はいかなる配列順序であってもよく、 R^3O 、 R^2O で示される構造単位はいかなる配列順序であってもよい。]

10

【発明の効果】

【0008】

本発明は、低粘度かつ微粒化された顔料を含む顔料分散体、それを含有する着色組成物、これを用いて製造されるカラーフィルター、及び顔料分散体の製造方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[顔料分散体]

本発明は、上記の化合物 (I)、有機顔料、及びエーテル系有機溶媒を含有する、カラーフィルター用顔料分散体である。

20

本発明の顔料分散体は、化合物 (I) を用いることで低粘度であり、且つ、微粒化された顔料を含む顔料分散体を得ることができる。

【0010】

本発明の効果が得られる理由は定かではないが以下のように推測される。

本発明の化合物 (I) は、溶媒親和性が高いポリアルキレンオキシド部位と、顔料表面への強い吸着性を長期的に維持できる三級アミノ基の中和塩部位とを有する。カラーフィルター用顔料に対して顔料分散剤として化合物 (I) を使用した場合、三級アミノ基の中和塩部位を有するブロック部位で顔料に吸着し、両端に形成されたポリアルキレンオキシド部位が溶媒中に広がるため、顔料粒子間に強い斥力が生じ、顔料同士の凝集を有効に抑えることが可能であると考えられる。

30

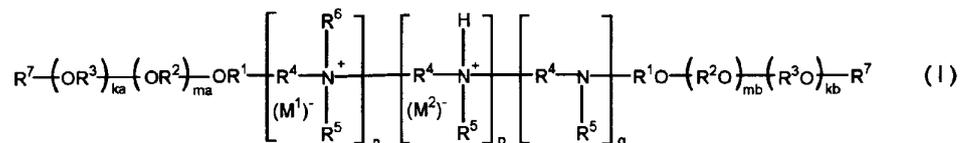
以下、本発明に用いられる各成分、工程等について説明する。

【0011】

<化合物 (I)>

本発明の顔料分散体は、低粘度かつ微粒化された顔料を含む顔料分散体を得る観点から、顔料分散剤として、式 (I) で表される化合物 (I) を含有する。

【化 3】



40

〔式 (I) 中、 R^1 は炭素数 2 以上 18 以下のアルカンジイル基、 R^2 は炭素数 3 又は 4 のアルカンジイル基を示し、 R^3 はエチレン基を示し、 R^4 は炭素数 2 以上 18 以下のアルカンジイル基（ただし R^1 と隣接している R^4 は単結合を示す）を示し、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子の一部が水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基を示し、 R^7 は水素原子、炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基又は炭素数 2 以上 6 以下のアシル基を示し、 $(M^1)^-$ 及び $(M^2)^-$ はアニオンを示し、 k_a 、 k_b 、 m_a 及び m_b は平均付加モル数を表す 0 以上の数であり、 k_a と k_b の合計数を k 、 m_a

50

と m_b の合計数を m とし、 k は 0 以上であり、 m は 10 以上であり、 $k + m$ は 10 以上 200 以下であり、 n 、 p 及び q は平均構造単位数を意味し、 $n + p + q$ は 2 以上 50 以下であり、 $p / (n + p + q)$ は 0 超 1.0 以下である。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ複数存在する場合、同一であっても異なってもよく、 n 、 p 、 q で平均構造単位数を示す構造単位はいかなる配列順序であってもよく、 R^3 、 R^2 、 R^1 で示される構造単位はいかなる配列順序であってもよい。]

化合物 (I) における態様は、好ましくは以下の通りである。

【0012】

$(n + p + q)$ は、微粒化及び低粘度化の観点から、2 以上であり、好ましくは 3 以上、より好ましくは 4 以上であり、同様の観点から、50 以下であり、好ましくは 30 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 8 以下、更に好ましくは 6 以下である。 10

$p / (n + p + q)$ は、微粒化及び低粘度化の観点から、0.0 超であり、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.2 以上、更に好ましくは 0.3 以上、更に好ましくは 0.6 以上、更に好ましくは 0.8 以上であり、同様の観点から、1.0 以下であり、更に好ましくは 1.0 である。

$n / (n + p + q)$ は、微粒化及び低粘度化の観点から、1.0 未満であり、好ましくは 0.8 以下、より好ましくは 0.5 以下、更に好ましくは 0.3 以下、更に好ましくは 0.1 以下であり、同様の観点から、0.0 以上であり、更に好ましくは 0.0 である。

$(n + p) / (n + p + q)$ は、微粒化及び低粘度化の観点から、0.0 超であり、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.2 以上、更に好ましくは 0.6 以上、更に好ましくは 0.8 以上であり、同様の観点から、1.0 以下であり、更に好ましくは 1.0 である。 20

n は、微粒化及び低粘度化の観点から、50 以下であり、好ましくは 30 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 3 以下、更に好ましくは 1 以下、更に好ましくは 0.4 以下であり、同様の観点から、0.0 以上であり、更に好ましくは 0.0 である。

p は、微粒化及び低粘度化の観点から、50 以下であり、好ましくは 10 以下、より好ましくは 8 以下、更に好ましくは 6 以下、更に好ましくは 5 以下、更に好ましくは 4 以下であり、同様の観点から、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.5 以上、更に好ましくは 1 以上、更に好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上であり、更に好ましくは 4 である。 30

q は、微粒化及び低粘度化の観点から、50 以下であり、好ましくは 10 以下、より好ましくは 7 以下、更に好ましくは 6 以下、更に好ましくは 5 以下、更に好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下、更に好ましくは 2 以下、更に好ましくは 1 以下であり、同様の観点から、0 以上であり、更に好ましくは 0 である。

n 、 p 、 q で平均構造単位数を示す構造単位は、いかなる配列順序であってもよく、その配列はランダム、又はブロックのいずれであってもよい。

上記化合物 (I) は、 n 、 p 、 q が平均構造単位数で示され、これらの構造単位数が異なる複数種の化合物の混合物を包含する。

【0013】

R^2 の炭素数は、微粒化及び低粘度化の観点から、3 又は 4 であり、好ましくは 3 である。 R^2 としては、プロパンジイル基、ブタンジイル基が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくはプロパンジイル基であり、製造容易性の観点から、より好ましくはプロパン - 1, 2 - ジイル基である。 40

k_a と k_b の合計数を k とし、 m_a と m_b の合計数を m とする。

$k + m$ は、微粒化及び低粘度化の観点から、10 以上であり、好ましくは 25 以上、より好ましくは 45 以上、更に好ましくは 55 以上であり、同様の観点から、200 以下であり、好ましくは 140 以下、より好ましくは 110 以下、更に好ましくは 95 以下である。

$k / (k + m)$ は、低粘度化の観点から、0.0 以上であり、好ましくは 0.1 以上、 50

より好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.3以上である。 $k/(k+m)$ は、微粒化の観点から、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.4以下、更に好ましくは0.0である。

m は、微粒化及び低粘度化の観点から、10以上であり、好ましくは25以上、より好ましくは45以上、更に好ましくは55以上であり、同様の観点から、200以下であり、好ましくは140以下、より好ましくは110以下、更に好ましくは95以下である。

k は、低粘度化の観点から、0以上であり、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは28以上である。 k は、微粒化の観点から、200以下であり、好ましくは90以下、より好ましくは45以下、更に好ましくは33以下、更に好ましくは0である。

10

R^2O 、 R^3O で示される構造単位は、双方が存在する場合、いかなる配列順序であってもよく、その配列はランダム、又はブロックのいずれであってもよい。これらの中でもブロックが好ましく、 R^2O ブロックの R^2 が酸素原子を介して R^1 と結合し、 R^3O ブロックの R^3 が酸素原子を介して R^7 と結合することが好ましい。

R^7 は、好ましくは、水素原子、炭素数1以上6以下の炭化水素基又は炭素数2以上6以下のアシル基であり、好ましくは水素原子である。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ヘキシル基、ベンジル基が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基が挙げられる。

【0014】

R^1 及び R^4 のアルカンジイル基の炭素数は、微粒化及び低粘度化の観点から、2以上、より好ましくは3以上であり、同様の観点から、18以下であり、好ましくは14以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは10以下、更に好ましくは6以下である。

20

R^1 及び R^4 のアルカンジイル基としては、例えば、エチレン基、各種プロパンジイル基、各種ヘキサンジイル基、各種オクタンジイル基及び各種ノナンジイル基から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくはプロパン-1,3-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、及びノナン-1,9-ジイル基から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはプロパン-1,3-ジイル基及びヘキサン-1,6-ジイル基から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはヘキサン-1,6-ジイル基である。

30

【0015】

R^5 の炭素数は、微粒化及び低粘度化の観点から、10以下であり、好ましくは4以下、より好ましくは3以下であり、同様の観点から、1以上である。 R^5 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシメチル基、6-ヒドロキシヘキシル基が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくはメチル基及びエチル基から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはメチル基である。

R^6 の炭素数は、微粒化及び低粘度化の観点から、10以下であり、好ましくは7以下、より好ましくは4以下、更に好ましくは2以下であり、同様の観点から、1以上である。 R^6 としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びベンジル基から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくはメチル基及びエチル基から選ばれる少なくとも1種である。

40

【0016】

$(M^1)^-$ は、アニオンであり、低粘度化、微粒化及び製造容易性の観点から、好ましくは、ハロゲン化物イオン、アルキル硫酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン及びアルキル炭酸イオンから選ばれる少なくとも1種、より好ましくはハロゲン化物イオン、アルキル硫酸イオン及びアルキルベンゼンスルホン酸イオンから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはアルキル硫酸イオン及びアルキルベンゼンスルホン酸イオンから選ばれる少なくとも1種である。

ハロゲン化物イオンとしては、微粒化、低粘度化及び製造容易性の観点から、好ましく

50

は、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは塩化物イオンである。

アルキルベンゼンスルホン酸イオンとしては、製造容易性の観点から、好ましくは $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ である。

アルキル硫酸イオンとしては、製造容易性の観点から、好ましくは $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 及び $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^-$ 及から選ばれる少なくとも1種であり、微粒化及び低粘度化の観点から、より好ましくは $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ である。

$(\text{M}^1)^-$ は、製造容易性の観点から、好ましくは $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^-$ 及び $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ から選ばれる少なくとも1種、より好ましくは $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 及び $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^-$ から選ばれる少なくとも1種であり、微粒化及び低粘度化の観点から、更に好ましくは $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ である。

10

【0017】

$(\text{M}^2)^-$ は、アニオンであり、微粒化、低粘度化及び製造容易性の観点から、好ましくは、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオンから選ばれる少なくとも1種である。

カルボン酸イオンとしては、例えば、酢酸イオン、*o*-ニトロ安息香酸イオン、(メタ)アクリル酸含有ポリマーイオン、ギ酸イオン、プロピオン酸イオン、シュウ酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンが挙げられ、これらの中でも好ましくは、酢酸イオン、*o*-ニトロ安息香酸イオン、(メタ)アクリル酸含有ポリマーイオンから選ばれる少なくとも1種である。

20

スルホン酸イオンとしては、例えば、メタンスルホン酸イオン、*p*-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられ、これらの中でも好ましくは、メタンスルホン酸イオンである。

ハロゲン化物イオンとしては、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、シュウ化物イオン、ヨウ化物イオンが挙げられる。

上記の中でも、微粒化、低粘度化及び製造容易性の観点から、好ましくは、酢酸イオン、*o*-ニトロ安息香酸イオン、(メタ)アクリル酸含有ポリマーイオン、及びメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である。

$(\text{M}^2)^-$ は、その共役酸の25℃の水中における pK_a が、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、更に好ましくは1.0以下、更に好ましくは0.5以下であり、化合物(I)の製造容易性の観点から、好ましくは-5.0以上、より好ましくは-4.0以上、更に好ましくは-3.0以上である。

30

【0018】

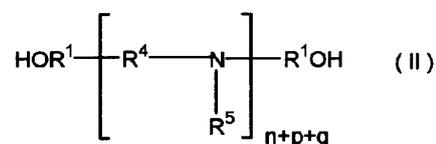
<化合物(I)の製造方法>

化合物(I)は、例えば、以下の工程a及び工程cを含み、任意で工程bを含む方法により製造できる。

工程a： 下記式(II)で表されるポリアミン化合物を出発物質として、下記式(III)で表されるアルキレンオキシドを開環重合させ、下記式(Iaa)の化合物を得る工程

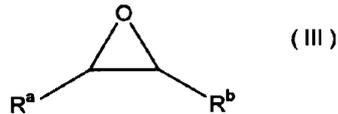
【化4】

40



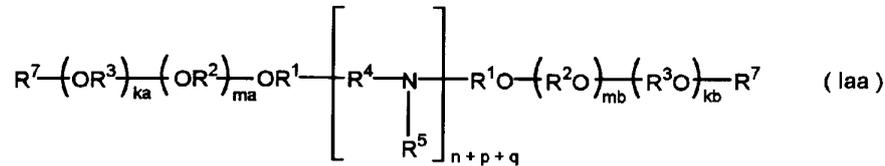
〔式(II)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 及び $n+p+q$ は前述のものと同様である。〕

【化5】



〔式(III)中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、水素原子及び炭素数1以上2以下の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を示し、 R^a と R^b との合計炭素数は0以上2以下である。〕

【化6】



〔式(Iaa)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 $n+p+q$ 、 ka 、 kb 、 ma 及び mb は前述のものと同様である。 R^3O 、 R^2O で示される構造単位は、各々いかなる配列順序であってもよい。〕

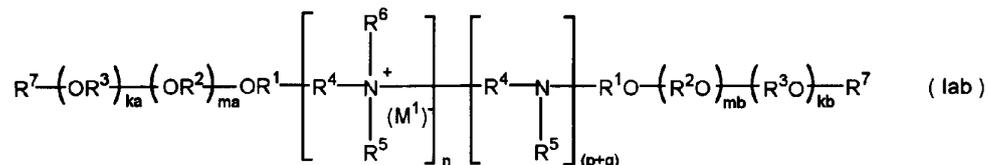
工程b： 上記式(Iaa)の化合物と、下記式(IV)で表される4級化剤とを反応させて、下記式(Iab)の化合物を得る工程

【化7】



〔式(IV)中、 R^6 は前述のものと同様であり、 M^1 は $(M^1)^-$ を形成する脱離基である。〕

【化8】



〔式(Iab)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $(M^1)^-$ 、 n 、 $(p+q)$ 、 ka 、 kb 、 ma 及び mb は前述のものと同様であり、 $(p+q)$ は平均構造単位数を意味し、 $n+(p+q)$ は2以上50以下である。 n 、 $(p+q)$ で平均構造単位数を示す構造単位、 R^3O 、 R^2O で示される構造単位は、各々いかなる配列順序であってもよい。〕

工程c： 上記式(Iaa)の化合物、又は、上記式(Iab)の化合物と、式(V)： M^2H (M^2 は $(M^2)^-$ を形成する基である。)で表される酸とを反応させて、式(I)の化合物を得る工程

【0019】

【工程a】

工程aで用いる上記式(III)で表されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられる。

R^7 が、水素原子以外である場合、上記開環重合後、当該 R^7 を導入する工程を有する。

【0020】

工程aにおいては、塩基触媒を用いることができる。塩基触媒としては、公知の塩基物質を用いることができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。

10

20

30

40

50

ブロック重合体を得る場合には、例えば、塩基触媒の存在下で、上記式(II)で表されるポリアミン化合物を出発物質として、上記式(III)で表されるプロピレンオキシドを開環重合させることで、ポリプロピレンオキシド重合体部位を導入する。そして、ポリプロピレンオキシド重合体部位を導入した後に、更に塩基触媒の存在下でエチレンオキシドを開環重合させることでポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドブロック重合体部位を導入することができる。

【0021】

工程aでは、上記原料を無溶媒又は溶媒中で反応させることで、式(Iaa)で表される化合物が得られる。

当該工程における反応雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

当該工程における反応の温度は、反応促進の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは80以上であり、副反応及び反応生成物の着色を抑制する観点から、好ましくは160以下、より好ましくは150以下である。

前記反応温度は、プロピレンオキシドを反応させる場合には、副反応及び反応生成物の着色を抑制する観点から、更に好ましくは120以下であり、エチレンオキシドを反応させる場合には、反応促進の観点から、更に好ましくは130以上である。

【0022】

式(II)で表されるポリアミン化合物は、例えば、Cu-Ni触媒の存在下で、アルキレンジオールと1級アミン又は2級アミンとを反応させる方法、あるいはアルキレンジアミンをアルデヒドにより還元アルキル化する方法により、得られる。

その他、市販品として、花王株式会社製ポリアミングリコール「カオーライザー P200」等を用いることができる。

【0023】

〔工程b〕

式(IV)で表される4級化剤としては、3級アミノ基と反応し当該アミノ基を4級アンモニウム化する物質が使用され、例えば、硫酸ジアルキル、ハロゲン化アルキル、p-トルエンスルホン酸アルキル等が挙げられる。硫酸ジアルキルとしては、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等が挙げられ、ハロゲン化アルキルとしては塩化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル等が挙げられ、p-トルエンスルホン酸アルキルとしてはp-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル等が挙げられる。4級化剤としては、製造容易性の観点から、好ましくは硫酸ジアルキルであり、微粒化及び低粘度化の観点から、より好ましくは硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは硫酸ジメチルである。

工程bでは、上記原料を無溶媒又は溶媒中で反応させることで、式(Iab)で表される化合物が得られる。

反応で用いる溶媒は、例えば後述の本発明に用いられるエーテル系有機溶媒が挙げられる。エーテル系有機溶媒としては、顔料分散体の製造容易性の観点から、好ましくは(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、より好ましくは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、「PGMEA」ともいう)及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(以下、「BCA」ともいう)から選ばれる1種以上、更に好ましくはPGMEAである。

当該工程における反応は、副反応及び反応生成物の着色を抑制する観点から、好ましくは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行われる。

当該工程における反応の温度は、4級化剤の種類にもよるが、反応促進の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは80以上であり、副反応及び反応生成物の着色を抑制する観点から、好ましくは100以下である。

【0024】

〔工程c〕

式(V)で表される酸としては、上記(M²)⁻を形成する酸であり、例えば、カルボ

10

20

30

40

50

ン酸、スルホン酸、ハロゲン化水素、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくはカルボン酸、スルホン酸及びハロゲン化水素、より好ましくはスルホン酸である。

カルボン酸としては、例えば、酢酸、*o*-ニトロ安息香酸、(メタ)アクリル酸含有ポリマー、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくは酢酸、*o*-ニトロ安息香酸及び(メタ)アクリル酸含有ポリマーから選ばれる少なくとも1種である。

スルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくはメタンスルホン酸である。

10

ハロゲン化水素としては、例えば、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素が挙げられ、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくは塩化水素である。

上記の中でも、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくは酢酸、*o*-ニトロ安息香酸、(メタ)アクリル酸含有ポリマー、及びメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種、より好ましくは*o*-ニトロ安息香酸及びメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはメタンスルホン酸である。

工程bでは、上記原料を無溶媒又は溶媒中で反応させることで、式(I a b)で表される化合物が得られる。当該工程における反応の温度は、反応性の観点から、好ましくは20以上であり、反応生成物の着色等を抑制する観点から、好ましくは100以下である。

20

【0025】

<有機顔料>

本発明で用いられる有機顔料(以下、単に「顔料」ともいう)としては、カラーフィルターに好適に用いられるものが好ましく、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環顔料、レーキ顔料等が挙げられる。

アゾ顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド3等の不溶性アゾ顔料、C.I.ピグメントレッド48:1等の溶性アゾ顔料、C.I.ピグメントレッド144等の縮合アゾ顔料が挙げられる。

フタロシアニン顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー15:6等の銅フタロシアニン顔料、C.I.ピグメントグリーン58等の亜鉛フタロシアニン顔料が挙げられる。

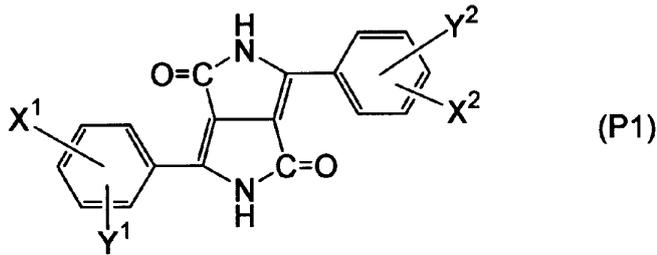
30

縮合多環顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド177等のアントラキノン系顔料、C.I.ピグメントレッド123等のペリレン系顔料、C.I.ピグメントオレンジ43等のペリノン系顔料、C.I.ピグメントレッド122等のキナクリドン系顔料、C.I.ピグメントバイオレット23等のジオキサジン系顔料、C.I.ピグメントイエロー109等のイソインドリノン系顔料、C.I.ピグメントオレンジ66等のイソインドリン系顔料、C.I.ピグメントイエロー138等のキノフタロン系顔料、C.I.ピグメントイエロー150等のニッケルアゾ錯体系顔料、C.I.ピグメントレッド88等のインジゴ系顔料、C.I.ピグメントグリーン8等の金属錯体顔料、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド255、C.I.ピグメントオレンジ71等のジケトピロロピロール系顔料が挙げられる。

40

これらの中では、本発明の効果をより有効に発現させる観点から、好ましくはジケトピロロピロール系顔料、より好ましくは下記式(P1)で表されるジケトピロロピロール系顔料である。

【化9】



【0026】

10

式(P1)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は水素原子が置換されていてもよい芳香族炭化水素基を示し、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して、水素原子、 $-SO_3H$ 、又は $-SO_3^-Z^+$ を示し、 Z^+ はカチオンを示す。 X^1 及び X^2 は、好ましくはハロゲン原子、より好ましくは塩素原子及び臭素原子から選ばれる少なくとも1種である。 Y^1 及び Y^2 は、好ましくは水素原子である。

ジケトピロロピロール系顔料としては、本発明の効果をより有効に発現させる観点から、更に好ましくは、式(P1)において、 Y^1 及び Y^2 が水素原子であり、 X^1 及び X^2 が、塩素原子(C.I.ピグメントレッド254)又は臭素原子である。

上述の好ましいジケトピロロピロール系顔料の市販品としては、BASF社製「Irgaphor Red」シリーズの「B-CF」、「BK-CF」、「BT-CF」、「S3620CF」、「S3621CF」；「Irgazin DPP Red」シリーズの「BO」、「BL」；「Cromophthal DPP Red」シリーズの「BP」、「BOC」；クラリアント社製「HOSTAPERME RED D2B」シリーズの「C0F01」、「C0FLV3781」；大日精化工業株式会社製「クロモファインレッド6156EC」等が挙げられる。

20

有機顔料は、明度Y値の向上の観点から、その平均一次粒子径を、好ましくは100nm以下、より好ましくは20~60nmにした微粒化処理品を用いる。有機顔料の平均一次粒子径は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で求めることができる。具体的には、個々の一次粒子の長軸径と直交する径を短軸径とし、短軸径と長軸径とを計測してその平均値をその粒子の粒子径とし、100個以上の粒子について、それぞれの粒子の体積を、粒子径を一辺とする立方体の体積と近似して体積平均粒子径を求め、それを平均一次粒子径とする。

30

上記の有機顔料は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

有機顔料とエーテル系有機溶媒との親和性を高め、分散性及び保存安定性を高めるといふ観点から、有機顔料の表面に、樹脂や高分子、顔料誘導体等により予め表面処理を施した顔料を用いることもできる。

【0027】

<エーテル系有機溶媒>

本発明の顔料分散体は、顔料の分散性を高めるとともに、カラーフィルターに用いられるバインダー成分等との相溶性を高め、得られる硬化膜の基板密着性と現像性を両立させる観点から、エーテル系有機溶媒を含有する。

40

エーテル系有機溶媒の25での粘度は、顔料分散体及び着色組成物の取扱い容易性の観点から、好ましくは0.8mPa·s以上、より好ましくは0.9mPa·s以上、更に好ましくは1.0mPa·s以上であり、顔料分散体を用いた硬化膜のコントラストを向上させる観点及び着色組成物を塗工し易くする観点から、好ましくは5.0mPa·s以下、より好ましくは3.5mPa·s以下、更に好ましくは2.0mPa·s以下である。

エーテル系有機溶媒のSP値は、顔料表面との適度な親和性、低表面張力、カラーフィルターに用いられるバインダー成分等との相溶性を高め、得られる硬化膜のコントラストを向上させる観点から、好ましくは7.5以上、より好ましくは8.0以上、更に好まし

50

くは 8.5 以上であり、同様の観点から、好ましくは 10.5 以下、より好ましくは 9.5 以下、更に好ましくは 9.0 以下である。前記 S P 値は F e d o r の方法〔Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154(1974)〕によって求められる。

エーテル系有機溶媒の沸点は、作業安全性の観点から、好ましくは 50 以上、より好ましくは 100 以上、更に好ましくは 120 以上であり、着色組成物の塗工後における溶媒除去の容易性の観点から、好ましくは 300 以下、より好ましくは 260 以下、更に好ましくは 200 以下である。

【0028】

エーテル系有機溶媒としては、顔料表面との適度な親和性、着色組成物の塗工後における溶媒除去の容易性、低表面張力、カラーフィルターに用いられるバインダー成分等との相溶性を高め、得られる硬化膜のコントラストを向上させる観点から、好ましくはグリコールエーテル系溶媒、より好ましくは(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルプロピオネート及び(ポリ)アルキレングリコールジアルキルエーテルから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートである。本明細書において(ポリ)アルキレングリコールとは、アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールから選ばれる少なくとも1種を意味する。

(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、エチ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、P G M E A、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメ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、B C A 等が挙げられ、なかでも有機顔料の分散性の観点から、好ましくは P G M E A (沸点: 146、25 での粘度: 1.1 m P a · s、S P 値: 8.73) 及び B C A (沸点: 247、25 での粘度: 3.1 m P a · s、S P 値: 8.94) から選ばれる少なくとも1種、より好ましくは P G M E A である。

(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルプロピオネートとしては、エチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート等が挙げられる。

(ポリ)アルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル等が挙げられる。

【0029】

<アルカリ可溶性樹脂>

本発明では、アルカリ可溶性樹脂を用いる。アルカリ可溶性樹脂は、通常、フォトリソグラフィ法によりカラーフィルターを製造する際に、非露光部を現像液に溶解させるために用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、ネガ型レジストに一般的に用いられるものが挙げられ、アルカリ水溶液に可溶性を有するもの、すなわち、0.05 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 20 で 1 質量%以上溶解するものであればよい。

【0030】

アルカリ可溶性樹脂は、好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位 (a s 1) と、酸基を有する単量体由来の構成単位 (a s 2) と含む共重合体である。アルカリ可溶性樹脂は、更に、その他の共重合しうる単量体由来の構成単位 (a s 3) を含んでいてもよい。

(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、sec-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ

10

20

30

40

50

) アクリレート、n - オクチル (メタ) アクリレート、n - デシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (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、1 - アダマンチル (メタ) アクリレート、アリル (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 - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレートが挙げられ、好ましくはベンジル (メタ) アクリレート及びメチル (メタ) アクリレートである。

。酸基を有する単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、アクリル酸の二量体、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びこれらの無水物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

10

その他の共重合しうる単量体としては、例えば、ヒドロキシメチルアクリル酸のエーテル二量体、ビニル酢酸、2, 2' - オキシビス (メチレン) ビス - 2 - プロペノエート、スチレン、メチルスチレン、二官能アクリレート、N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - メチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド及びN - フェニルマレイミドから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

本明細書において「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を意味し、「(メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種を意味する。

【0031】

20

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、顔料の硬化膜中での分散を維持し、コントラストを向上させる観点から、好ましくは(メタ) アクリル酸エステル由来の構成単位と(メタ) アクリル酸由来の構成単位とを含む共重合体である。

前記共重合体としては、好ましくはベンジル (メタ) アクリレート由来の構成単位と(メタ) アクリル酸由来の構成単位とを含む共重合体及びメチル (メタ) アクリレート由来の構成単位と(メタ) アクリル酸由来の構成単位とを含む共重合体より選ばれる少なくとも1種、より好ましくはベンジル (メタ) アクリレート由来の構成単位と(メタ) アクリル酸由来の構成単位とを含む共重合体である。

【0032】

アルカリ可溶性樹脂としては、露光時に、後述する多官能性モノマーと反応して、現像性が向上する観点から、上記の共重合体に、さらに反応性基を導入した樹脂も好ましく挙げられる。反応性基としては、製造容易性の観点から、より好ましくはグリシジル基及びエチレン性不飽和基から選ばれる少なくとも1種である。このようなアルカリ可溶性樹脂の市販品としては、例えば、日本触媒株式会社製「アクリキュアー A X D」シリーズの「RD - KA - 501」、「RD - KA - 502」、「BX - KA - 01」、「BX - KA - 02」；東亜合成株式会社製「アロニックス」シリーズの「M6100」、「M7100」、「M8030」を挙げることができる。

30

【0033】

アルカリ可溶性樹脂中、アクリル酸エステル由来の構成単位 (as1) の量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上であり、好ましくは97質量%以下、より好ましくは94質量%以下、更に好ましくは92質量%以下である。

40

アルカリ可溶性樹脂中、酸基を有する単量体由来の構成単位 (as2) の量は、好ましくは3質量%以上、より好ましくは6質量%以上、更に好ましくは8質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

アルカリ可溶性樹脂中、その他の共重合しうる単量体由来の構成単位 (as3) の量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

50

構成単位 (a s 1) と構成単位 (a s 2) とのモル比 [(a s 1) / (a s 2)] は、好ましくは 9 5 / 5 ~ 5 0 / 5 0、より好ましくは 9 0 / 1 0 ~ 6 0 / 4 0 である。

【 0 0 3 4 】

アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、塗膜の硬化性の観点から、好ましくは 5 , 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0 , 0 0 0 以上であり、現像性の観点から、好ましくは 5 0 , 0 0 0 以下、より好ましくは 4 0 , 0 0 0 以下、更に好ましくは 2 0 , 0 0 0 以下である。

アルカリ可溶性樹脂の酸価 (単位 : m g K O H / g) は、分散性及び現像性の観点から、好ましくは 5 0 以上、より好ましくは 6 0 以上であり、塗膜の硬化性の観点から、好ましくは 2 6 0 以下、より好ましくは 2 4 0 以下、更に好ましくは 2 2 0 以下である。

10

【 0 0 3 5 】

[顔料分散体の製造方法]

本発明の顔料分散体の製造方法は、平均粒子径が小さく、低粘度であり、保存安定性にも優れるカラーフィルター用顔料分散体を製造する観点から、好ましくは、化合物 (I) と、有機顔料と、エーテル系有機溶媒と、好ましくはアルカリ可溶性樹脂とを分散する工程を有する。

【 0 0 3 6 】

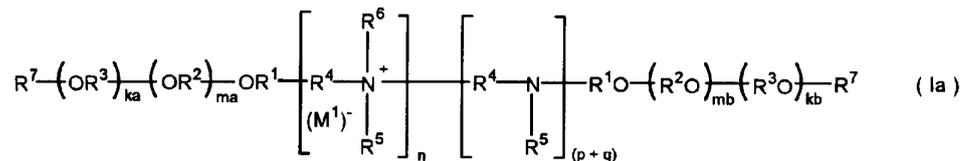
本発明の顔料分散体の製造方法は、より好ましくは下記工程 (1) 及び工程 (2) を有する。

工程 (1) : 式 (I a) で表される化合物 (以下、「化合物 (I a) 」ともいう) と、酸と、有機顔料と、エーテル系有機溶媒と、好ましくはアルカリ可溶性樹脂とを配合する工程

20

工程 (2) : 前記工程 (1) で配合された混合物を分散機で分散処理する工程

【 化 1 0 】



30

[式 (I a) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $(M^1)^-$ 、 n 、 ka 、 kb 、 ma 及び mb は前述のものと同様であり、 $(p+q)$ は平均構造単位数を意味し、 $n+(p+q)$ は 2 以上 5 0 以下である。 n 、 $(p+q)$ で平均構造単位数を示す構造単位、 R^3O 、 R^2O で示される構造単位は、各々いかなる配列順序であってもよい。]

$(p+q)$ は、微粒化及び低粘度化の観点から、5 0 以下であり、好ましくは 1 0 以下、より好ましくは 6 以下、更に好ましくは 5 以下、更に好ましくは 4 以下であり、同様の観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 3 以上であり、更に好ましくは 4 である。

【 0 0 3 7 】

上記工程 (1) において、用いられる酸は、上記工程 c において例示した酸と同様のものが好ましく用いられる。

40

酸の 2 5 の水中における pK_a は、微粒化及び低粘度化の観点から、好ましくは 3 . 5 以下、より好ましくは 3 . 0 以下、更に好ましくは 1 . 0 以下、更に好ましくは 0 . 5 以下であり、化合物 (1) の製造容易性の観点から、好ましくは - 5 . 0 以上、より好ましくは - 4 . 0 以上、更に好ましくは - 3 . 0 以上である。

工程 (1) における酸の量は、高い分散性を得る観点から、化合物 (I a) 中に含まれるアミノ基の当量に対して、好ましくは 3 0 m o l % 以上、より好ましくは 5 0 m o l % 以上、更に好ましくは 8 0 m o l % 以上であり、同様の観点から、好ましくは 2 0 0 m o l % 以下、より好ましくは 1 5 0 m o l % 以下、更に好ましくは 1 0 0 m o l % 以下である。

50

【 0 0 3 8 】

工程(2)の分散処理で用いる混合分散機は、公知の種々の分散機を用いることができる。例えば、ホモキサー等の高速攪拌混合装置、ロールミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモジナイザー等の高圧式分散機、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせて使用することもできる。

これらの中では、有機顔料をエーテル系有機溶媒中に均一に混合させる観点から、好ましくはホモキサー等の高速攪拌混合装置、及びペイントシェーカーやビーズミル等のメディア式分散機である。市販のメディア式分散機としては、寿工業株式会社製「ウルトラ・アベックス・ミル」、浅田鉄工株式会社製「ピコミル」等が挙げられる。

10

メディア式分散機を用いる場合に、分散工程で用いるメディアの材質としては、ジルコニア、チタニア等のセラミックス、ポリエチレン、ナイロン等の高分子材料、金属等が好ましく挙げられ、摩耗性の観点から、より好ましくはジルコニアである。メディアの直径としては、有機顔料中の凝集粒子を解砕する観点から、好ましくは0.003mm以上、より好ましくは0.01mm以上であり、顔料分散体の製造効率の観点から、好ましくは0.5mm以下、より好ましくは0.4mm以下である。

分散時間は、有機顔料を十分に微細化する観点から、好ましくは0.3時間以上、より好ましくは1時間以上であり、顔料分散体の製造効率の観点から、好ましくは200時間以下、より好ましくは50時間以下である。

【 0 0 3 9 】

20

本製造法の工程(2)における分散方法は、前記混合物を一度の分散で目的とする顔料分散体を得る方法でもよく、2回以上の分散を行う方法でもよい。

【 0 0 4 0 】

< 顔料分散体の組成及び物性 >

本発明の顔料分散体中の有機顔料の含有量は、良好な着色性を得る観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、微粒化、低粘度化及び分散体の安定性の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは16質量%以下である。

本発明の顔料分散体中の顔料に対する化合物(I)の質量比〔化合物(I)/顔料〕は、顔料分散体の保存安定性を高める観点及びコントラストを向上させる観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4以上であり、バインダー成分の配合量を増やす観点及び塗膜の物性を高める観点から、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.2以下、更に好ましくは0.9以下、更に好ましくは0.5以下である。そして、再分散性を高める観点からは、更に好ましくは0.6以上である。

30

本発明の顔料分散体中のエーテル系有機溶媒の含有量は、低粘度化の観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは60質量%以上であり、良好な着色性を得る観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。

顔料分散体中のアルカリ可溶性樹脂の含有量は、分散性の観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、更により好ましくは5質量%以下であり、更により好ましくは3.5質量%以下であり、同様の観点から、好ましくは0質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上である。

40

【 0 0 4 1 】

本発明の顔料分散体の平均粒径は、カラーフィルター用色材として良好なコントラストを得るために、好ましくは200nm以下、より好ましくは110nm以下、更に好ましくは100nm以下、更に好ましくは90nm以下、更に好ましくは80nm以下、更に好ましくは70nm以下、更に好ましくは60nm以下であり、顔料分散体の生産性の観点から、好ましくは20nm以上である。平均粒径の測定は実施例記載の方法による。

本発明の顔料分散体の顔料濃度10質量%における粘度(20)は、カラーフィルタ

50

一の製造容易性の観点から、好ましくは1 mPa・s以上、より好ましくは2 mPa・s以上、更に好ましくは3 mPa・s以上であり、同様の観点から、好ましくは60 mPa・s以下、より好ましくは50 mPa・s以下、更に好ましくは30 mPa・s以下、更に好ましくは8 mPa・s以下である。粘度の測定は実施例記載の方法による。

【0042】

[カラーフィルター用着色組成物]

本発明のカラーフィルター用着色組成物(以下、単に「着色組成物」ともいう)は、本発明の顔料分散体とバインダー成分とを含有する。バインダー成分としては、アルカリ可溶性樹脂、重合性基を複数有する多官能モノマー、電離放射線により活性化する光重合開始剤が挙げられる。

10

本発明のカラーフィルター用着色組成物における態様は、好ましくは以下の通りである。

【0043】

着色組成物中の溶媒を除いた有効分に対する顔料の含有量は、良好な着色性を得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、カラーフィルターの製造容易性の観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

【0044】

着色組成物中の溶媒を除いた有効分に対するアルカリ可溶性樹脂の含有量は、良好な現像性と膜硬度を得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、同様の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

20

【0045】

多官能モノマーとしては、エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル酸エステル(多価アルコールの水酸基の複数をアクリル酸でエステル化して得られる化合物等)、ウレタン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド、アリル化合物、ビニルエステル等が挙げられる。多官能モノマーとしては、好ましくはエチレン性不飽和二重結合を2個以上有するアクリル酸エステル、より好ましくはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートである。

着色組成物中の溶媒を除いた有効分に対する多官能モノマーの含有量は、良好な現像性と膜硬度を得る観点から、好ましくは5質量%以上30質量%以下である。

30

【0046】

光重合開始剤としては、芳香族ケトン類、ロフィン2量体、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ポリハロゲン類等が挙げられる。光重合開始剤としては、好ましくは4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体との組み合わせ、4-[p-N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン]、及び2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン、より好ましくは2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノンである。

着色組成物中の溶媒を除いた有効分に対する光重合開始剤の含有量は、好ましくは0.2質量%以上10質量%以下である。

40

【0047】

バインダー成分としては、上記の他に多官能オリゴマー、単官能モノマー、及び増感剤等が挙げられる。上記のアルカリ可溶性樹脂、多官能モノマー、光重合開始剤、更に多官能オリゴマー、単官能モノマー、及び増感剤等のバインダー成分は、各々単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

着色組成物中の溶媒を除いた有効分に対するバインダー成分の含有量は、好ましくは20質量%以上80質量%以下である。

【0048】

[カラーフィルター]

本発明の着色組成物は、カラーフィルターの製造のために使用される。

50

カラーフィルターの製造方法は、本発明の着色組成物を基板上に塗布、光硬化、現像を行い、塗膜を得る工程（A）と、前記工程（A）で得た塗膜を200～300に加熱して硬化膜を得る工程（B）とを有することが好ましい。

上記塗布後には、光硬化の前に、エーテル系有機溶媒等の溶媒の除去を行うことが好ましい。前記溶媒の除去は、塗膜の平滑性の観点からは、室温で行うことが好ましく、ハンドリング及び生産性の観点からは、加熱して行うことが好ましい。

上記光硬化においては、例えば、塗膜に紫外線を照射して、着色組成物中の多官能モノマーが架橋反応し、塗膜を硬化させる。光硬化は続く現像で例えばガラス基板上にパターンを残すために行い、現像で除去する部分には紫外線を防ぐフォトマスクを載せて硬化させないことが好ましい。

10

上記現像は、例えば、光硬化後の硬化塗膜をアルカリ水溶液中に浸漬し、更に水でリンスして未硬化部分を除去する。

工程（B）は、ポストバイク工程であり、本工程を行うことにより、より硬度に優れた硬化膜を形成することができる。

【実施例】

【0049】

以下の合成例、実施例及び比較例において、「アルキレングリコール（X）」とする表記中のXは、当該アルキレングリコールにおけるアルキレンオキシド（以下「AO」ともいう）の平均付加モル数を意味する。なお、以下、プロピレンオキシドを「PO」ともい、エチレンオキシドを「EO」ともいう。

20

本実施例において、各種数値の測定及び評価は、以下の方法で行った。

【0050】

（1）重量平均分子量の測定

エタノール/水（質量比8/2）に、リチウムプロマイドと酢酸とをそれぞれ50mmol/Lと1質量%の濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲルクロマトグラフィー法（GPC装置：東ソー株式会社製「HLC-8320GPC」、検出器：GPC装置に付属した示差屈折計、カラム：東ソー株式会社製「TSK-GEL-M」2本、流速：0.6mL/min）により、単分散ポリエチレングリコール（東ソー株式会社製：「RE-24（分子量95000）」、「RE-2（分子量26000）」；Aldrich社製：「PEG10000（分子量10000）」；和光純薬工業株式会社製：「PEG4000（分子量3000）」、「PEG1540（分子量1500）」、「PEG1000（分子量1000）」を標準物質として測定した。

30

【0051】

（2）固形分の測定

シャーレに乾燥無水硫酸ナトリウム10g及びガラス棒を入れ、試料2gを量り採り、ガラス棒で混合し、減圧乾燥機（105、8kPa）で2時間乾燥した。乾燥後の質量を計り、次式より固形分を算出した。

固形分 = $\{ (\text{乾燥後の質量 g}) - (\text{シャーレ} + \text{ガラス棒} + \text{乾燥無水硫酸ナトリウムの質量 g}) \} / (\text{試料の質量 g}) \times 100$

【0052】

40

（3）3級アミン価、4級化率、及び中和度の測定

ASTM D 2073に記載の測定法に準じて、アルコール性塩酸標準溶液による電位差滴定から3級アミン価を測定した。そして、JIS K 0070に準じて、中和滴定法により酸価を測定する。

反応前のポリアミンAO付加物の3級アミン価を「AmV1」、4級化反応後の3級アミン価を「AmV2」、4級化反応及び中和後の酸価を「AV3」として、4級化率及び中和度は、次式より算出した。3級アミン価及び酸価は、固形分当たりに換算した値を用いる。

4級化率 [モル%] = $\{ (\text{AmV1} - \text{AmV2}) / \text{AmV1} \} \times 100$
ただし、4級化反応を行わなかった場合の4級化率は0モル%とする。

50

中和度 [モル%] = (AV3 / AmV1) × 100

後述の酸の添加方法Bの場合の中和度は、顔料分散体の調製時に使用したポリアミンA O付加物又はその4級化物と、酸とを、別途同じ比率で混合し、上記の式より算出する。

【0053】

(4) 化合物(I)の $p / (n + p + q)$, $n / (n + p + q)$, $(n + p) / (n + p + q)$

$p / (n + p + q)$ は、[中和度 / 100]の値とする。中和度と4級化率との合計が100モル%を超える場合には、[(100 - 4級化率) / 100]の値とする。

$n / (n + p + q)$ は、[4級化率 / 100]の値とする。

$(n + p) / (n + p + q)$ は、上記の $p / (n + p + q)$ 及び $n / (n + p + q)$ の合計である。

10

【0054】

(5) 顔料分散体の粘度の測定

顔料濃度を10質量%に調整した顔料分散体1mLを、20 で5分間保持した後、E型粘度計(東機産業株式会社製「TV-25 type L」;ローター1°34 × R24)を用いて、20 で顔料分散体の粘度を測定した。ローターの回転数は20 rpmで測定し、150 mPa・sを超えた場合は、10 rpmに変更して測定した。

【0055】

(6) 顔料分散体の平均粒径の測定

PGMEA 15gを入れた容量20mLのガラス製サンプル瓶(マルエム社製「スクリュウ管No.5」)に、実施例及び比較例で得られた顔料分散体を0.01g添加し、試験管ミキサー(IKA社製「Minishaker MS1」)を用いて2500 rpmで1分間攪拌した。粒径測定装置(堀場製作所社製「SZ-100」)を用い、測定条件として、ジケトピロロピロール系顔料の粒子屈折率:1.51、PGMEAの屈折率:1.400と、その粘度:1.136 mPa・sと、測定温度:25 とをそれぞれ入力し、測定した。JIS Z 8826に記載の粒子径解析-光子相関法に基づき、キュムラント解析されて求められたキュムラント平均粒径を顔料分散体の平均粒径とした。

20

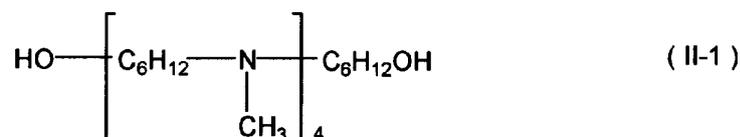
【0056】

合成例II-1 [ポリアミン(II-1)の合成]

反応水を分離するための凝縮器および分離器を付けた1Lフラスコに1,6-ヘキサンジオール 600gと、Cu-Ni触媒(花王株式会社製「MX-2141」) 12gとを仕込み、攪拌しながらフラスコ内を窒素で置換した。水素のフラスコ内への吹き込み(流速30L/h)を開始し、約40分かけて185 まで昇温した。185 に到達後、モノメチルアミンのフラスコ内への吹き込み(流速22L/h)を開始し、約10分かけて195 まで昇温した。195 で6.0時間反応を行った後、モノメチルアミンの吹き込みを停止し、更に1.0時間熟成を行った。水素の吹き込みを停止し、反応物を60 で濾過することにより、式II-1で示されるポリアミン(II-1)(窒素を含む構造単位の平均構造単位数4)を得た。

30

【化11】



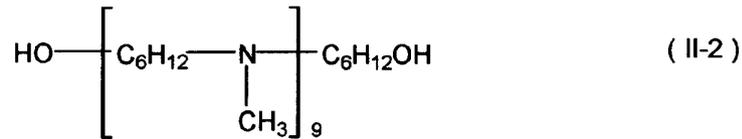
40

【0057】

合成例II-2 [ポリアミン(II-2)の合成]

195 での反応時間を7.5時間とし、反応物を90 である過した以外は、合成例II-1と同様の方法により、式II-2で示されるポリアミン(II-2)(窒素を含む構造単位の平均構造単位数9)を得た。

【化 1 2】



【 0 0 5 8 】

合成例 I a a - 1 [ポリアミン A O 付加物 (I a a - 1) の合成]

攪拌装置、温度制御装置を備えた容積 1.5 L のオートクレーブに、合成例 II - 1 で得たポリアミン (II - 1) 99.1 g (0.2 モル) と、48 質量 % 水酸化カリウム水溶液 1.2 g とを仕込み、100、-0.1 MP a G で 1.5 時間脱水し、オートクレーブ内を窒素で大気圧 (0 MP a G) に戻した。P O 348 g (6 モル) を圧力 0.1 ~ 0.45 MP a G となるように導入し、110 で 8 時間付加反応を行った。反応物を 60 まで冷却し、ポリアミン A O 付加物 (I a a - 1) (ポリアミン (II - 1) の P O 30 モル付加物 (合計付加モル数)) を得た。3 級アミン価は、80.8 mg KOH / g であった。

10

【 0 0 5 9 】

合成例 I a a - 2 [ポリアミン A O 付加物 (I a a - 2) の合成]

P O の導入量を 697 g (12 モル) に、反応時間を 12 時間に、それぞれ代えた以外は、合成例 I a a - 1 と同様の方法により、ポリアミン A O 付加物 (I a a - 2) (ポリアミン (II - 1) の P O 60 モル付加物 (合計付加モル数)) を得た。3 級アミン価は、45.4 mg KOH / g であった。

20

【 0 0 6 0 】

合成例 I a a - 3 [ポリアミン A O 付加物 (I a a - 3) の合成]

P O の導入量を 1045 g (18 モル) に、反応時間を 16 時間に、それぞれ代えた以外は、合成例 I a a - 1 と同様の方法により、ポリアミン A O 付加物 (I a a - 3) (ポリアミン (II - 1) の P O 90 モル付加物 (合計付加モル数)) を得た。3 級アミン価は、31.6 mg KOH / g であった。

【 0 0 6 1 】

合成例 I a a - 4 [ポリアミン A O 付加物 (I a a - 4) の合成]

P O の導入量を 1394 g (24 モル) に、反応時間を 20 時間に、それぞれ代えた以外は、合成例 I a a - 1 と同様の方法により、ポリアミン A O 付加物 (I a a - 4) (ポリアミン (II - 1) の P O 120 モル付加物 (合計付加モル数)) を得た。3 級アミン価は、24.2 mg KOH / g であった。

30

【 0 0 6 2 】

合成例 I a a - 5 [ポリアミン A O 付加物 (I a a - 5) の合成]

P O 348 g を E O 529 g (12 モル) に、反応圧力を 0.1 ~ 0.4 MP a G に、反応温度を 140 に、反応時間を 3 時間に、それぞれ代えた以外は、合成例 I a a - 1 と同様の方法により、ポリアミン A O 付加物 (I a a - 5) (ポリアミン (II - 1) の E O 60 モル付加物 (合計付加モル数)) を得た。3 級アミン価は 57.6 mg KOH / g であった。

40

【 0 0 6 3 】

合成例 I a a - 6 [ポリアミン A O 付加物 (I a a - 6) の合成]

攪拌装置、温度制御装置を備えた容積 1.5 L のオートクレーブに、合成例 1 で得たポリアミン (II - 1) 99.1 g (0.2 モル) と、48 質量 % 水酸化カリウム水溶液 1.2 g とを仕込み、100、-0.1 MP a G で 1.5 時間脱水し、オートクレーブ内を窒素で大気圧 (0 MP a G) に戻した。P O 813 g (14 モル) を圧力 0.1 ~ 0.45 MP a G となるように導入し、110 で 8 時間付加反応を行った。次いで、E O 317 g (12.9 モル) を圧力 0.1 ~ 0.4 MP a G となるように導入し、140 で 2 時間付加反応を行った。反応物を 60 まで冷却し、ポリアミン A O 付加物 (I

50

aa-6) (ポリアミン(II-1)のPO70モル、EO36モル付加物(合計付加モル数))を得た。3級アミン価は、29.4 mg KOH/gであった。

【0064】

合成例Iaa-7 [ポリアミンAO付加物(Iaa-7)の合成]

POの導入量を697g(12モル)に、EOの導入量を264g(6モル)に、それぞれ代えた以外は、合成例Iaa-6と同様の方法により、ポリアミンAO付加物(Iaa-7)(ポリアミン(II-1)のPO60モル、EO30モル付加物(合計付加モル数))ともいう)を得た。3級アミン価は34.1 mg KOH/gであった。

【0065】

合成例Iaa-8 [ポリアミンAO付加物(Iaa-8)の合成]

ポリアミン(II-1) 99.1gを合成例II-2で得たポリアミン(II-2) 227g(0.2モル)に代えた以外は、合成例Iaa-6と同様の方法により、ポリアミンAO付加物(Iaa-8)(ポリアミン(II-2)のPO70モル、EO36モル付加物(合計付加モル数))ともいう)を得た。3級アミン価は26.7 mg KOH/gであった。

【0066】

合成例X [メタクリル酸含有ポリマー(ベンジルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体)の合成]

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管及び温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、メタクリル酸(以下、「MAA」ともいう)3.6g、ベンジルメタクリレート(以下、「BzMA」ともいう)36.4g、3-メルカプトプロピオン酸0.56g、及びPGMEA 40gを仕込み、攪拌しながら窒素置換を行った。

フラスコ内を攪拌しながら78℃まで昇温し、MAA 14.4g、BzMA 145.6g、3-メルカプトプロピオン酸2.2g、PGMEA 160g、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製「V-65」(以下、「V-65」ともいう)) 2.0gを混合した溶液を、3時間かけて滴下し、滴下終了後、V-65 2.0gとPGMEA 10.0gとの混合溶液を加えた。78℃で1時間攪拌し、V-65 1.0gとPGMEA 10.0gと混合溶液を加えた。更に78℃で1時間攪拌し、PGMEA 100gを加え、冷却し、BzMAとMAAとの共重合体(以下、「共重合体1」ともいう)のPGMEA溶液を得た。固形分は40.0質量%、共重合体1の酸価は65 mg KOH/g、重量平均分子量は10900であった。

【0067】

製造例I-1 [化合物(I-1)の製造]

ポリアミンAO付加物(Iaa-6) 80gと、溶媒1としてPGMEA 110gとをガラス容器に入れ、容器内を窒素置換して以下窒素雰囲気とした。容器内を常温にて攪拌しながら、酸としてメタンスルホン酸(和光純薬工業株式会社製)0.40gと、溶媒3としてPGMEA 10gとを予め混合した液を10分間で滴下し、常温で3時間攪拌し、化合物(I-1)(ポリアミンAO付加物(Iaa-6)の中和物)の溶液を得た。固形分は40.1質量%、中和度は10モル%であった。

【0068】

製造例I-2~I-7、I-11~I-18 [化合物(I-2)~(I-7)、(I-11)~(I-18)の製造]

ポリアミンAO付加物、酸及び溶媒を、表1に記載の種類及び量に各々変更した以外は、製造例I-1と同様の方法により、化合物(I-2)~(I-7)、(I-11)~(I-18)を得た。

【0069】

製造例I-8 [化合物(I-8)の製造]

ポリアミンAO付加物(Iaa-6) 80gと、溶媒1としてPGMEA 110gとをガラス容器に入れ、容器内を窒素置換して以下窒素雰囲気とした。容器内を常温にて攪拌しながら、4級化剤として硫酸ジメチル(和光純薬工業株式会社製)1.06gと、

10

20

30

40

50

溶媒2としてPGMEA 10gとを予め混合した液を10分間で滴下し、85℃で3時間攪拌して反応を行った。反応物を常温まで冷却し、酸としてメタンスルホン酸（和光純薬工業株式会社製）1.30gと、溶媒3としてPGMEA 10gとを予め混合した液を10分間で滴下し、常温で3時間攪拌し、化合物（I-8）（ポリアミンAO付加物（Iaa-6）の4級化中和物）の溶液を得た。固形分は38.8質量%、4級化率は20モル%、中和度は80モル%であった。

【0070】

製造例I-9、I-10 [化合物（I-9）、（I-10）の製造]

ポリアミンAO付加物、4級化剤及び酸を、表1に記載の種類及び量に各々変更した以外は、製造例I-8と同様の方法により、化合物（I-9）、（I-10）を得た。

10

【0071】

製造例に用いたその他の酸は、以下の通りである。

o-ニトロ安息香酸：和光純薬工業株式会社製

酢酸：和光純薬工業株式会社製

【0072】

【表 1】

製造例	ポリアミンAO付加物		溶媒1 PGMEA		4級化剤		溶媒2 PGMEA		酸			溶媒3 PGMEA		生成物	固形分 (質量%)	4級化率*2 (モル%)	中和度*3 (モル%)
	種類	量g	種類	量g	種類	量g	種類	量g	pKa	種類	量g	種類	量g				
製造例 I-1	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-1)	40.1	0	10
製造例 I-2	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-2)	40.4	0	30
製造例 I-3	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-3)	40.6	0	50
製造例 I-4	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-4)	41.2	0	100
製造例 I-5	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-5)	41.8	0	150
製造例 I-6	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-6)	42.0	0	100
製造例 I-7	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-7)	40.7	0	100
製造例 I-8	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-8)	38.8	20	80
製造例 I-9	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-9)	38.5	20	30
製造例 I-10	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-10)	39.2	70	10
製造例 I-11	Iaa-1	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-11)	43.1	0	100
製造例 I-12	Iaa-2	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-12)	41.8	0	100
製造例 I-13	Iaa-3	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-13)	41.3	0	100
製造例 I-14	Iaa-4	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-14)	41.0	0	100
製造例 I-15	Iaa-5	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-15)	42.3	0	100
製造例 I-16	Iaa-7	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-16)	41.4	0	100
製造例 I-17	Iaa-8	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-17)	41.1	0	100
製造例 I-18	Iaa-6	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	化合物(I-18)	46.4	0	100

*1 合成例Iで得られた共重合体1のPGMEA溶液

*2 式(1)中のn/(n+p+q) × 100 (mol%)

*3 原料化合物中に含まれるアミノ基の当量に対する酸の当量 (%)

表 1

【 0 0 7 3 】

以下、上記製造例により得られた化合物 (I - 1) ~ (I - 1 8)、及び、合成例 I a a - 6 により得られたポリアミン A O 付加物 (I a a - 6) の構造を、式 (I) にあてはめて、表 2 - 1 及び表 2 - 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

【表 2 - 1】

式(I)

	n	p	q	n+p+q	R ²	m	R ³	k	R ¹	R ⁴ *1	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(M ¹) ⁻
製造例 I-1	0	0.4	3.6	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-2	0	1.2	2.8	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-3	0	2	2	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-4	0	4	0	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-5	0	4	0	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-6	0	4	0	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-7	0	4	0	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-8	0.8	3.2	0	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-9	0.8	1.2	2	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-10	2.8	0.4	0.8	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-11	0	4	0	4	C ₃ H ₆	30	-	-	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-12	0	4	0	4	C ₃ H ₆	60	-	-	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-13	0	4	0	4	C ₃ H ₆	90	-	-	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-14	0	4	0	4	C ₃ H ₆	120	-	-	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-15	0	4	0	4	-	-	C ₂ H ₄	60	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-16	0	4	0	4	C ₃ H ₆	60	C ₂ H ₄	30	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-17	0	9	0	9	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
製造例 I-18	0	4	0	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻
合成例 Iaa-6	0	0	4	4	C ₃ H ₆	70	C ₂ H ₄	36	C ₈ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	CH ₃	-	H	CH ₃ SO ₃ ⁻

*1 ただしR¹と隣接しているR⁴は単結合を示す

表2-1

【 0 0 7 5 】

【表 2 - 2】

式(1)

	n+p+q	n/ (n+p+q)	p/ (n+p+q)	q/ (n+p+q)	(n+p)/ (n+p+q)	中和度*1 (モル%)
製造例 I-1	4	0.0	0.1	0.9	0.1	10
製造例 I-2	4	0.0	0.3	0.7	0.3	30
製造例 I-3	4	0.0	0.5	0.5	0.5	50
製造例 I-4	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-5	4	0.0	1.0	0.0	1.0	150
製造例 I-6	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-7	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-8	4	0.2	0.8	0.0	1.0	80
製造例 I-9	4	0.2	0.3	0.5	0.5	30
製造例 I-10	4	0.7	0.1	0.2	0.8	10
製造例 I-11	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-12	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-13	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-14	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-15	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-16	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-17	9	0.0	1.0	0.0	1.0	100
製造例 I-18	4	0.0	1.0	0.0	1.0	100
合成例 Iaa-6	4	0.0	0.0	1.0	0.0	-

*1 原料化合物中に含まれるアミノ基の当量に対する酸の当量 (%)

表2-2

【 0 0 7 6 】

実施例 1 (顔料分散体 (1) の調製)

P G M E A 1 2 7 . 0 g と、製造例 I - 1 で得た化合物 (I - 1) の溶液 3 0 . 5 g (固形分 1 2 . 3 g) と、ジケトピロロピロール系顔料 (大日精化工業株式会社製 C . I . ピグメントレッド 2 5 4 「クロモファインレッド 6 1 5 6 E C 」) 1 7 . 5 g と、 0 . 3 m m のジルコニアビーズ 2 6 2 . 5 g とを、 5 0 0 m L ポリ容器に入れ、ペイントシェーカーで 5 時間攪拌し、濾過にてジルコニアビーズを除去し、顔料分散体 (1) を得た。当該手順により得られた分散体は、酸の添加方法 A として示した。

【 0 0 7 7 】

実施例 2 ~ 1 7、比較例 1、2 (顔料分散体 (2) ~ (1 7) 及び (C 1)、(C 2) の調製)

表 3 に示した化合物 (I) の種類、化合物 (I) 溶液量および P G M E A 量に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、顔料分散体 (2) ~ (1 7) 及び (C 1)、(C

10

20

30

40

50

2)を得た。

【0078】

実施例18(顔料分散体(18)の調製)

P G M E A 141.2gと、合成例I a a - 6で得られた化合物(I a a - 6)の溶液12.3g(固形分12.3g)と、メタンスルホン酸(和光純薬工業株式会社製)4.0gと、ジケトピロロピロール系顔料(大日精化工業株式会社製 C . I . ピグメントレッド254「クロモファインレッド6156EC」)17.5gと、0.3mmのジルコニアビーズ262.5gとを、500mLポリ容器に入れ、ペイントシェーカーで5時間攪拌し、濾過にてジルコニアビーズを除去し、顔料分散体(18)を得た。当該手順により得られた分散体は、酸の添加方法Bとして示した。

10

【0079】

実施例19(顔料分散体(19)の調製)

表3に示したP G M E A量、酸の種類及び量に変更した以外は実施例18と同様の方法により、顔料分散体(19)を得た。

上記の実施例に用いたその他の酸は、以下の通りである。

o - ニトロ安息香酸：和光純薬工業株式会社製

【0080】

以上に示した、顔料分散体(1)~(19)、(C1)、(C2)の粒径と粘度を測定した。結果を表3に示す。

【0081】

20

【表 3】

表3

顔料分散体	顔料分散体	化合物(D)	顔料分散体配合量(g)		配合酸種類	(M ²⁻)	酸添加方法	中和度*1 (%)	平均粒径 (nm)	分散体粘度 (mPa·s/20°C)
			顔料	分散剤濃液						
実施例1	1	化合物(I-1)	17.5	30.5	127.0	—	A	10	114.3	13.3
実施例2	2	化合物(I-2)	17.5	30.4	127.1	—	A	30	71.3	4.3
実施例3	3	化合物(I-3)	17.5	30.2	127.3	—	A	50	66.4	3.9
実施例4	4	化合物(I-4)	17.5	29.7	127.8	—	A	100	65.2	3.4
実施例5	5	化合物(I-5)	17.5	29.3	128.2	—	A	150	59.8	3.6
実施例6	6	化合物(I-6)	17.5	29.1	128.4	—	A	100	68.1	3.8
実施例7	7	化合物(I-7)	17.5	30.1	127.4	—	A	100	85.5	5.2
実施例8	8	化合物(I-8)	17.5	31.6	125.9	—	A	80	69.9	3.8
実施例9	9	化合物(I-9)	17.5	31.8	125.7	—	A	30	70.3	3.9
実施例10	10	化合物(I-10)	17.5	31.2	126.3	—	A	10	85.8	5.2
実施例11	11	化合物(I-11)	17.5	28.4	129.1	—	A	100	147.2	38.3
実施例12	12	化合物(I-12)	17.5	29.3	128.2	—	A	100	61.9	3.4
実施例13	13	化合物(I-13)	17.5	29.7	127.8	—	A	100	62.5	3.7
実施例14	14	化合物(I-14)	17.5	29.9	127.6	—	A	100	68.0	6.4
実施例15	15	化合物(I-16)	17.5	29.6	127.9	—	A	100	62.1	3.4
実施例16	16	化合物(I-17)	17.5	29.8	127.7	—	A	100	70.0	5.9
実施例17	17	化合物(I-18)	17.5	26.4	131.1	—	A	100	84.6	5.7
実施例18	18	ポリアミンAO付加物(laa-6)	17.5	12.3	141.2	4.0	B	100	64.2	3.4
実施例19	19	ポリアミンAO付加物(laa-6)	17.5	12.3	138.2	7.0	B	100	67.0	3.8
比較例1	C1	ポリアミンAO付加物(laa-6)	17.5	12.3	145.2	—	—	—	63.0	176
比較例2	C2	化合物(I-15)	17.5	29.0	128.5	—	A	100	>150	353

*1 原料化合物中に含まれるアミノ基の当量に対する酸の当量(%)

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明によれば、低粘度かつ微粒化された顔料を含む顔料分散体を得られるため、それを用いた着色組成物により、優れた性質を有するカラーフィルターを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 井樋 昭人
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 国際公開第2014/104289(WO, A1)
米国特許出願公開第2011/0003241(US, A1)
特開2011-068719(JP, A)
特許第5584847(JP, B2)
特開平03-083955(JP, A)
特開2007-298971(JP, A)
米国特許出願公開第2010/0020274(US, A1)
特開平05-140051(JP, A)
特開2015-060176(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B5/20-5/28
G03F7/004-7/06;7/075-7/115;
7/16-7/18
C09B1/00-69/10
C09C1/00-3/12
CAplus/REGISTRY(STN)