

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-224177
(P2007-224177A)

(43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09B 57/00	(2006.01)	C09B 57/00	Z	4H056
C09B 67/04	(2006.01)	C09B 67/04		
C09B 67/02	(2006.01)	C09B 67/02	A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-48067 (P2006-48067)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成18年2月24日 (2006.2.24)	(72) 発明者	皆嶋 英範 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	望月 重雄 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		Fターム(参考)	4H056 DD03 EA16 FA01

(54) 【発明の名称】 微細ジケトピロロピロール顔料、その製造方法及びそれを用いた着色組成物

(57) 【要約】

【課題】 微細でかつ整粒化されたジケトピロロピロール顔料の提供、生産効率が高く、環境に負荷を与える産業廃棄物が発生、微細でかつ整粒化されたジケトピロロピロール顔料の製造方法の提供、および優れた粘度特性を有し、コントラスト比の高い均一な着色膜を形成することができる着色組成物の提供。

【解決手段】 平均一次粒子径が10～30nmのジケトピロロピロール顔料であって、一次粒子径の標準偏差/平均一次粒子径で表される変動係数が40%以下である粒度分布を有する微細ジケトピロロピロール顔料、ジケトピロロピロール顔料を湿潤剤の存在下に乾式粉碎する工程(1)と、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物を水溶性無機塩類と水溶性有機溶剤の混合物として湿式粉碎する工程(2)とを有する前記微細ジケトピロロピロール顔料の製造方法、および前記微細ジケトピロロピロール顔料と顔料担体とを含む着色組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均一次粒子径が10～30nmのジケトピロロピロール顔料であって、一次粒子径の標準偏差/平均一次粒子径で表される変動係数が40%以下である粒度分布を有することを特徴とする微細ジケトピロロピロール顔料。

【請求項2】

ジケトピロロピロール顔料が、C.I.ピグメントレッド254である請求項1記載の微細ジケトピロロピロール顔料。

【請求項3】

ジケトピロロピロール顔料を湿潤剤の存在下に乾式粉碎する工程(1)と、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物を水溶性無機塩類と水溶性有機溶剤の混合物として湿式粉碎する工程(2)とを有することを特徴とする請求項1記載の微細ジケトピロロピロール顔料の製造方法。 10

【請求項4】

乾式粉碎が、色素誘導体の存在下に行われる請求項3記載の微細ジケトピロロピロール顔料の製造方法。

【請求項5】

湿式粉碎が、色素誘導体の存在下に行われる請求項3または4記載の微細ジケトピロロピロール顔料の製造方法。

【請求項6】

色素誘導体が、ジケトピロロピロール誘導体、キナクリドン誘導体またはアゾ色素誘導体である請求項3ないし5いずれか記載の製造方法。 20

【請求項7】

請求項1または2記載の微細ジケトピロロピロール顔料と顔料担体とを含むことを特徴とする着色組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細でかつ均一な粒子径に整粒され、分散性が極めて良好な微細ジケトピロロピロール顔料に関する。また、本発明は、優れた粘度特性を有し、カラーフィルターに好適な、コントラスト比の高い均一な着色膜を形成することができる着色組成物に関する。 30

【背景技術】

【0002】

有機顔料には、例えばアゾ顔料のように合成時に適切な反応条件を選択することにより微細で整粒された粒子を得ることができるものもあるが、銅フタロシアニングリーン顔料のように合成時に生成する極めて微細で凝集した粒子を後工程で粒子成長、整粒させることにより顔料化するもの、銅フタロシアニンブルー顔料のように合成時に生成する粗大で不揃いな粒子を後工程で微細化し、整粒させることにより顔料するものもある。 40

粗大な顔料粒子を微細化する方法として現在広く用いられている方法には、湿式粉碎法、乾式粉碎法等がある。

湿式粉碎法の一例として、粗大な粗製顔料粒子を塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の無機塩類とエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の粘性の高い水溶性有機溶剤の存在下で、ニーダー等により機械的に摩砕するソルベントソルトミリング法が、一般的に広く用いられている。

【0003】

湿式粉碎法は、顔料を微細化、整粒させるのには有効な方法である。しかし、液晶ディスプレイがモニター用途から大型カラーテレビ用途に拡大するに従って、カラーフィルターに高いコントラスト比が求められるようになり、その要求に応じて、カラーフィルター 50

に用いられる顔料にも、印刷インキや着色剤で通常使用されているレベルより、さらに微細化、整粒化が求められている。顔料のさらなる微細化は、より多くの無機塩類による摩砕や長時間の摩砕により達成可能であるが、電力消費量が大きいため、単位エネルギー当たりの生産性が悪く、顔料が高価になってしまう。また、顔料に対して数倍量以上の無機塩類と数倍量以上の有機溶剤を使用するため、これらの無機塩類と有機溶剤を顔料から分離した後の洗浄、ろ過工程で、水、有機溶剤及び無機塩を含む大量の廃液が発生する。この廃液は、COD値、BOD値が高く、産業廃棄物としての処理工程が必要であり、コストアップや環境に与える負荷も大きいという点で問題である。また、顔料を微細化するのみで整粒が不十分だと、着色組成物が高粘度になるために、塗工時のむらや、分散顔料の凝集による着色膜のコントラスト比低下の要因になってしまう。

10

【0004】

乾式粉砕法は、粗大な粗製顔料粒子をボールミル、アトライター、振動ミル等により乾式で粉砕する方法であり、ソルベントソルトミリング法と比較して単位エネルギー当たりの生産効率が高く、環境に負荷を与える産業廃棄物が発生しない点では好ましい方法である。しかしながら、粗大な粗製顔料粒子を単に乾式粉砕するだけでは、粗製顔料粒子を微細化することはできるものの、一次粒子径のばらつきが大きく、また顔料粒子間の凝集力が極めて強いため、多くの場合、多数の微細化された顔料の一次粒子が極めて強い力で結合した巨大な凝集体しか得られない。

例えば、特開2004-277434号公報(特許文献1)には、ジケトピロロピロール顔料を機械的に乾式粉砕し、微細化する方法が開示されている。この方法によれば、確かにジケトピロロピロール顔料の微細化は可能であるが、平均一次粒子径が100nm以上の粒子が存在し、しかも粒子の整粒も不十分であるため、より高いコントラスト比の着色膜を得ることは困難であった。

20

【0005】

また、特開2001-220520号公報(特許文献2)には、ジケトピロロピロール顔料、色素誘導体、水溶性の無機塩と水溶性溶剤で湿式粉砕してジケトピロロピロール顔料を微細化する方法が開示されている。しかし、この方法を用いて長時間湿式粉砕を行っても、微細化の程度が飽和に達してしまうため、より高いコントラスト比の着色膜を形成可能な、より微細な粒子を得ることは困難であった。そのため、より微細なジケトピロロピロール顔料粒子を得るためには、湿式粉砕するジケトピロロピロール顔料として、これまでよりさらに細かいものを用いる必要があった。

30

【0006】

また、特開2001-264528号公報(特許文献3)には、ジケトピロロピロール顔料をアシッドペーシティングで一旦微細化し、色素誘導体、水溶性の無機塩と水溶性溶剤で湿式粉砕してジケトピロロピロール顔料を微細化する方法が開示されている。しかし、アシッドペーシティングを行うと顔料の結晶転移が起こり、結晶型が不安定型の型になってしまうため、湿式粉砕で結晶転移を行い、結晶型を安定型の型に戻す必要がある。そのため、湿式粉砕の過程で微細化を行っても、同時に結晶転移による粒子成長も進行して、微細化の程度が飽和に達してしまい、高いコントラスト比の着色膜を形成可能な、より微細な粒子を得ることは困難であった。

40

【特許文献1】特開2004-277434号公報

【特許文献2】特開2001-220520号公報

【特許文献2】特開2001-264528号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、微細でかつ整粒化されたジケトピロロピロール顔料を提供することを目的とする。

また、本発明は、生産効率が高く、環境に負荷を与える産業廃棄物が発生しないという乾式粉砕法の利点と、整粒化に適した湿式粉砕法の利点を生かした、微細でかつ整粒化さ

50

れたジケトピロロピロール顔料の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、優れた粘度特性を有し、コントラスト比の高い均一な着色膜を形成することができる着色組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、平均一次粒子径が10～30nmのジケトピロロピロール顔料であって、一次粒子径の標準偏差/平均一次粒子径で表される変動係数が40%以下である粒度分布を有することを特徴とする。

また、本発明の微細ジケトピロロピロール顔料の製造方法は、ジケトピロロピロール顔料を湿潤剤の存在下に乾式粉碎する工程(1)と、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物を水溶性無機塩類と水溶性有機溶剤の混合物として湿式粉碎する工程(2)とを有することを特徴とする。

また、本発明の着色組成物は、本発明の微細ジケトピロロピロール顔料と顔料担体とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、微細かつ高度に整粒されているため、該顔料を顔料担体に分散した着色組成物は、塗工に適する低い粘度特性を有すると共に、該着色組成物を用いて形成される着色膜は、高い明度、鮮明性及び透過率を有する。

また、本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、カラー液晶表示装置や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターに使用されるのに好ましい吸収波長特性を有しており、かつ微細で整粒された顔料粒子であるので、カラーフィルターの特性として重要なコントラスト比の高い着色膜が得られる。

【0010】

本発明の着色組成物は、微細かつ高度に整粒されている微細ジケトピロロピロール顔料が顔料担体に分散されているため、本発明の着色組成物を用いることにより、表示品位に優れる、すなわち高い明度、鮮明性、透過率を有するカラーフィルターを得ることができる。

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料の製造方法によれば、乾式粉碎時にジケトピロロピロール顔料が湿潤剤と接触することによる湿潤効果で、より摩砕が進み、得られた乾式粉碎物を湿式粉碎することで、さらに微細化され整粒化されたジケトピロロピロール顔料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、平均一次粒子径が10～30nmのジケトピロロピロール顔料であって、一次粒子径の標準偏差/平均一次粒子径で表される変動係数が40%以下である粒度分布を有する。本発明において、変動係数を計算するのに必要な一次粒子径の標準偏差と平均一次粒子径は、得られた顔料を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製「電子顕微鏡H-7650」)で観察し、画像解析ソフトウェア(Soft Imaging System社製)で一次粒子の粒度分布解析を行い、平均一次粒子径および一次粒子の標準偏差を算出する。これから、変動係数(一次粒子径の標準偏差/平均一次粒子径)を求めることができる。

【0012】

本発明において、上記変動係数が小さい程、顔料粒子の整粒が進んでいると判断できる。例えば、平均一次粒子径が30nmで、一次粒子径の標準偏差が10nmの場合は、上記変動係数は33.3%である。また、顔料粒子の微細化が進行して、平均一次粒子径が20nmになり、一次粒子径の標準偏差が5nmの場合は、上記変動係数は25%である。しかしながら、顔料粒子の微細化が進行して平均一次粒子径が20nmになっても、一次粒子径の標準偏差に変化がなく10nmの場合は、上記変動係数は50%になってしまう。すなわち、単にニーダー等で強制的に微細化させて平均一次粒子径を小さくしても、

10

20

30

40

50

一次粒子径の標準偏差（粒子径のバラツキの尺度）が小さくならず、粗大粒子が混在していると、上記変動係数が大きくなる。そして、平均一次粒子径が10～30nmであっても、上記変動係数が40%を超えるジケトピロロピロール顔料を用いた場合には、カラーフィルターの特性であるコントラスト比は向上しない。

【0013】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、平均一次粒径が10nm以上20nm未満のものでは、一次粒子径の変動係数が40%以下、好ましくは35%以下である粒度分布を有する。また、平均一次粒径が20nm以上30nm以下のものでは、一次粒子径の変動係数が40%以下、好ましくは35%以下、より好ましくは20%以下である粒度分布を有する。このような粒度分布を有する微細ジケトピロロピロールを用いると、カラーフ

10

【0014】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、ジケトピロロピロール顔料を湿潤剤の存在下に乾式粉碎する工程（1）と、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物を水溶性無機塩類と水溶性有機溶剤の混合物として湿式粉碎する工程（2）とを経ることにより、製造することができる。

乾式粉碎する工程（1）で用いられるジケトピロロピロール顔料は、顔料として一般に入手可能な市販顔料でも、合成されたままで顔料化されていない、粗大な粒子を含む粗製顔料でも良い。

乾式粉碎する工程（1）は、湿潤剤の存在下、ジケトピロロピロール顔料を粉体の状態を保持したままで粉碎する工程である。従って、湿潤剤の添加量は、顔料の表面を濡らす程度に止める必要があり、具体的には、顔料を基準（100重量%）として、0.5重量%～50重量%の範囲であり、好ましくは、装置内での内容物の付着の危険性から1重量%～20重量%の範囲である。

20

【0015】

湿潤剤としては、顔料と接触させることで、顔料が湿潤して摩砕効果が増大し、微細化を促進するものであれば特に制限はないが、高級脂肪酸または有機溶剤が好ましい。

高級脂肪酸は、炭素数が多い酸でグリセリンとの反応で油脂を構成し、広く動物脂肪や植物油の成分として含まれる、親油性の強い水に難溶の酸であり、パルミチン酸、リノール酸、ステアリン酸、リノレン酸、オレイン酸等がある。高級脂肪酸としては、炭素数10以上の脂肪酸が好ましく、さらに20～30で液体である不飽和高級脂肪酸が好ましい。これに対して、炭素数の少ない脂肪酸には酢酸、吉草酸、ラク酸があり、遊離酸の状態になり親水性である。顔料を湿潤させて摩砕効果を増大させ、微細化を促進する脂肪酸としては、親油性の強い高級脂肪酸が適している。また、工程（2）で使用する水溶性無機塩類および水溶性有機溶剤は、水で洗浄することにより微細顔料から分離するが、炭素数の少ない親水性の脂肪酸は水中に溶解してしまい、BOD、CODの増加の要因になるので好ましくない。高級脂肪酸は、必要に応じて2種類以上を混合して使用してもよい。

30

【0016】

有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、アニリン、ピリジン、キノリン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、イソブタノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。有機溶剤は、必要に応じて2種類以上の溶剤を混合して使用してもよい。しかし、あまり低沸点の有機溶剤は、乾式粉碎装置の内部温度が高いと発火の恐れ

40

50

があるので、その選定は注意が必要である。

【0017】

乾式粉碎する工程(1)で使用する乾式粉碎装置については特に制限はなく、ビーズ等の粉碎メディアを内蔵した通常の乾式粉碎機、例えばボールミル(セイワ技研製)、アトライター(三井鉱山製)、振動ミル(中央化工製)などの装置を用いることができる。顔料の粉碎は、粉碎メディア同士の衝突や摩擦を通じて進行する。また、工程(1)は、必要に応じて粉碎容器の内部を減圧したり、窒素ガスなどの不活性ガスを充填して行ってもよい。

本発明における乾式粉碎装置の運転条件については特に制限はないが、粉碎メディアによる磨砕を効果的に進行させるため、以下の運転条件が好ましい。

10

【0018】

すなわち、装置がアトライターの場合の運転条件は、以下の通りである。装置の回転数は100~500rpmが好ましく、運転時間は0.5~8時間が好ましく、装置の内温は50~150℃が好ましいが、安全上の観点から100℃以下がより好ましい。また、粉碎メディアは直径4~30mmの球形が好ましく、粉碎メディアの使用量は、顔料の5~50倍重量が好ましい。

また、装置がボールミルの場合の運転条件は、以下の通りである。装置の回転数は50~200rpmが好ましく、運転時間は1~12時間が好ましく、装置の内温は30~100℃が好ましい。また、粉碎メディアは直径10~50mmの球形が好ましく、粉碎メディアの使用量は、顔料の5~50倍重量が好ましい。

20

【0019】

湿式粉碎する工程(2)は、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物を水溶性有機溶剤と水溶性無機塩類の粘稠で液状の混合物として粉碎する工程である。

水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、イソブタノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。これらは、必要に応じて2種類以上を混合して使用してもよい。

30

【0020】

湿式粉碎する工程(2)では、少量用いることで顔料に吸着して廃水中に流失しないならば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、アニリン、ピリジン、キノリン、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキササン、ハロゲン化炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等を上記水溶性有機溶剤と併用しても良い。これらは、必要に応じて2種類以上を混合して使用してもよい。

【0021】

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられる。

40

水溶性無機塩の使用量は、多い方が顔料の摩砕効果は高いが、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物中に含まれる顔料に対して1~50重量倍であることが好ましく、生産性の点で1~20重量倍であることがより好ましい。さらに、水溶性無機塩に含まれる水分は1%以下であることが好ましい。

また、水溶性有機溶剤の使用量は、ジケトピロロピロール顔料の乾式粉碎物中に含まれる顔料に対して0.5~3重量倍であることが好ましく、1~2重量倍であることがより好ましい。

【0022】

湿式粉碎する工程(2)で使用する装置については特に制限はなく、トリミックス(井

50

上製作所製)、スーパーミックス(新栄機械製)や、摩砕効果が高いニーダー(井上製作所製)等の装置を用いることができる。

本発明における湿式粉砕装置の運転条件については特に制限はないが、粉砕メディアによる磨砕を効果的に進行させるため、装置がニーダーの場合は、以下の運転条件が好ましい。すなわち、装置内のブレードの回転数は10~200rpmが好ましく、2軸の回転比が相対的に大きいほうが、摩砕効果が大きく好ましい。また、運転時間は1~24時間が好ましく、装置の内温は50~150℃が好ましい。また、粉砕メディアである水溶性無機塩は、粉砕粒度が5~50μmで、粒子径の分布がシャープで、かつ球形が好ましい。

【0023】

乾式粉砕する工程(1)および/または湿式粉砕する工程(2)においては、色素誘導体を使用することも可能である。

乾式粉砕する工程(1)で色素誘導体を使用すると、ジケトピロロピロール顔料の微細化に非常に有効である。さらには、摩砕時の顔料の結晶転移と顔料の一次粒子の凝集を防止することが可能である。色素誘導体の使用量は、特に限定されないが、ジケトピロロピロール顔料を基準(100重量%)として0.5~30重量%が好ましく、特に2~20重量%が好ましい。

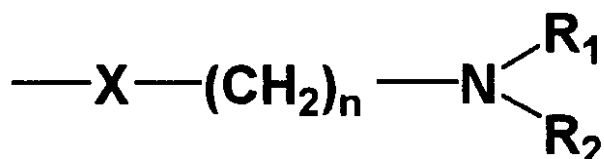
また、湿式粉砕する工程(2)で色素誘導体を使用すると、ジケトピロロピロール顔料のさらなる微細化および整粒化に非常に有効である。

【0024】

色素誘導体は、色素に、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、カルバモイル基、スルホンアミド基、フタルイミドメチル基や、下記一般式(1)~(2)で示される塩基性置換基を導入した化合物である。

【化1】

一般式(1)



【0025】

一般式(1)において、

Xは、直接結合、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CONHOCH}_2\text{NH}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_q\text{NH}-$ を表す。

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、置換されてもよい飽和もしくは不飽和のアルキル基、または R_1 、 R_2 で、窒素、酸素もしくは硫黄原子を含む、置換されてもよい複素環を示す。

ただし、n、qは1~10の整数を表す。

【0026】

10

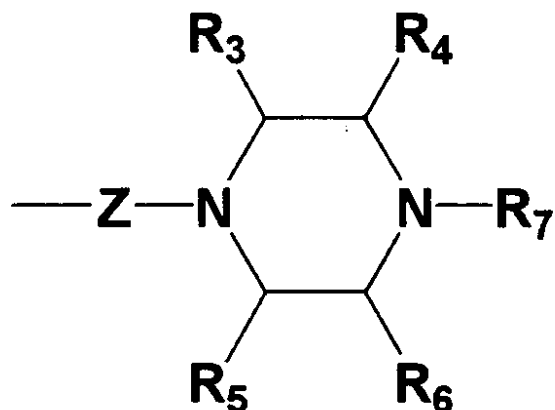
20

30

40

【化 2】

一般式 (2)



10

【0027】

一般式(2)において、

Zは、直接結合、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2-$ 、 $-(CH_2)_q-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2NH-$ 、または $-(CH_2)_qNH-$ を表す。ただし、qは1~10の整数を表す。

20

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、置換されてもよい飽和もしくは不飽和のアルキル基、またはアリール基を表す。

R_7 は、置換されてもよい飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアリール基を表す。

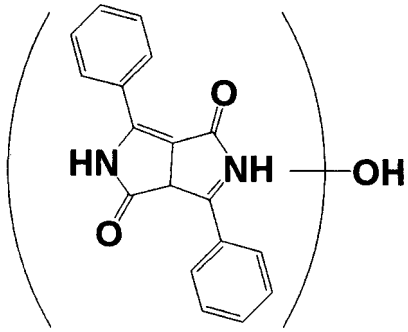
【0028】

色素誘導体としては、ジケトピロロピロール顔料の色相を汚さない観点からジケトピロロピロール誘導体、キナクリドン誘導体、アゾ色素誘導体が好ましい。

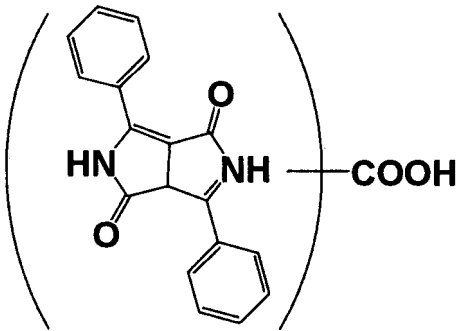
【0029】

ジケトピロロピロール誘導体としては、以下の化合物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

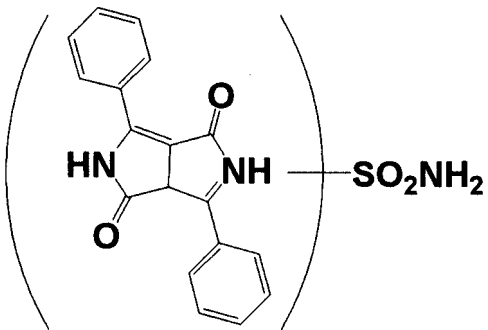
【化 3】



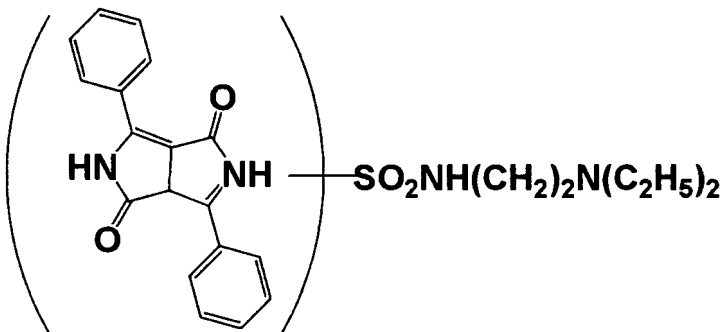
10



20



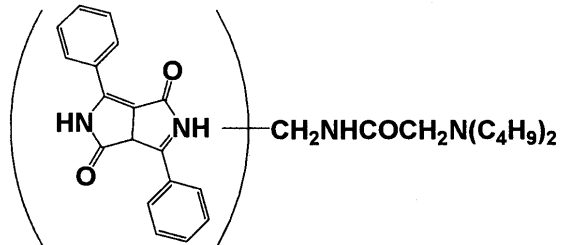
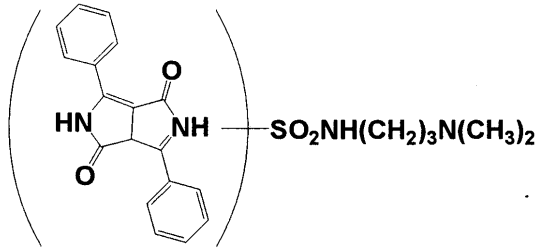
30



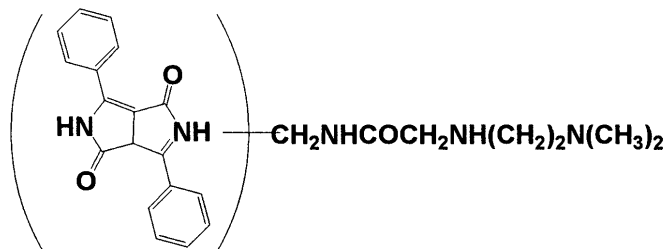
40

【 0 0 3 0 】

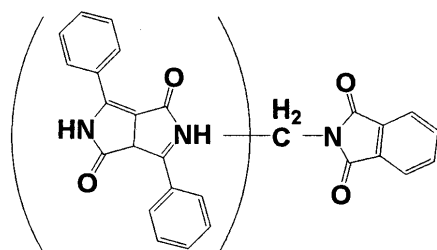
【化4】



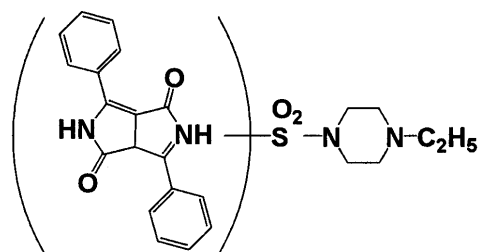
10



20



30

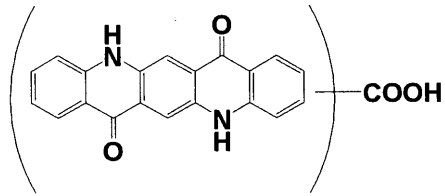
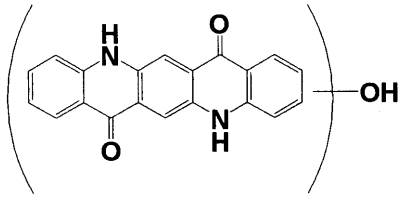


【0031】

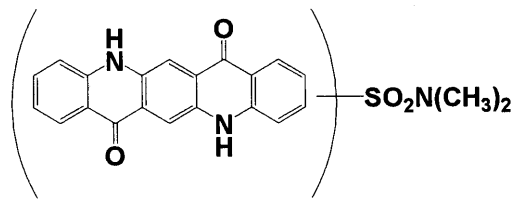
40

また、キナクリドン誘導体としては、以下の化合物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

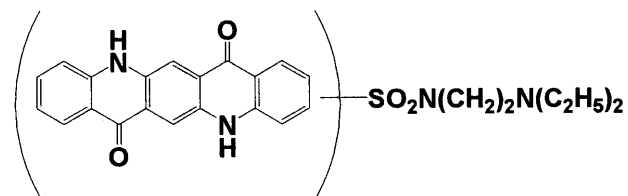
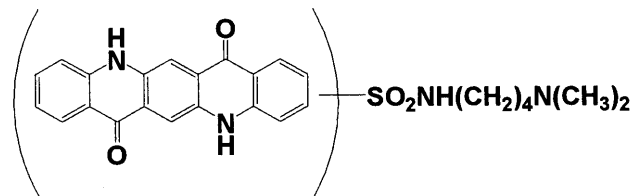
【化5】



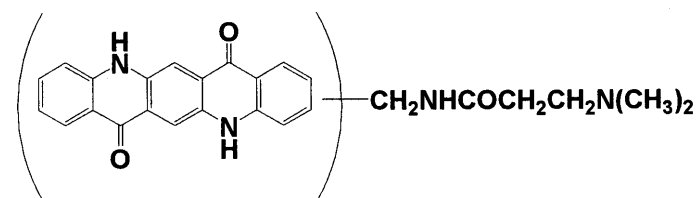
10



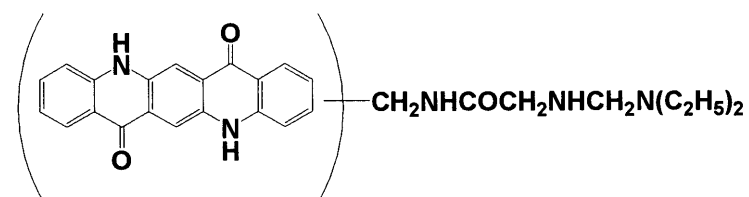
20



30

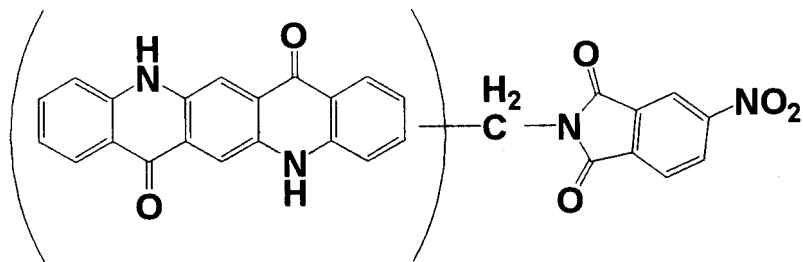


40

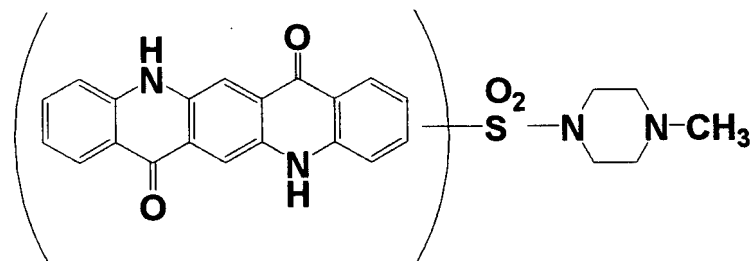


【0032】

【化6】



10



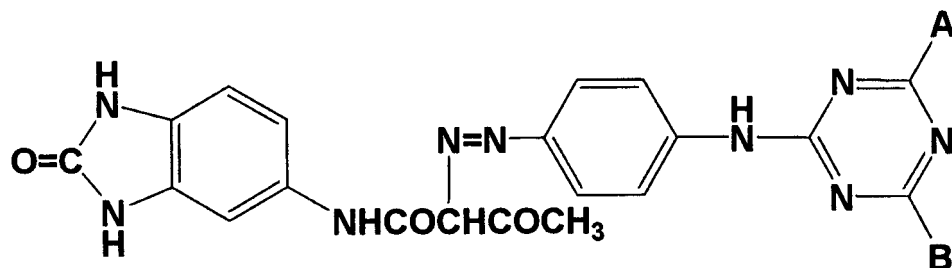
【0033】

また、アゾ色素誘導体としては、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

20

【化7】

一般式(3)



30

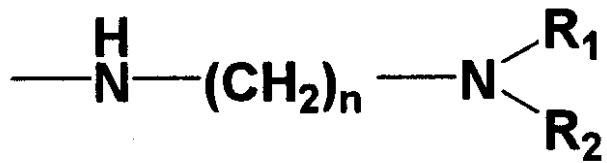
【0034】

一般式(3)において、

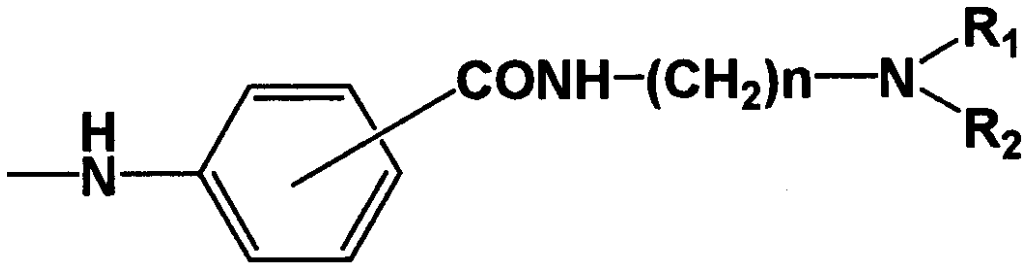
A、Bは、水酸基、あるいは下記一般式(4)~(5)で示される塩基性置換基を表す。

【化 8】

一般式 (4)



一般式 (5)



10

【0035】

一般式 (4)、(5) において、

R₁、R₂は、それぞれ独立に、置換されてもよい飽和もしくは不飽和のアルキル基、または R₁、R₂ で、窒素、酸素もしくは硫黄原子を含む、置換されてもよい複素環を示す。ただし、nは 1 ~ 10 の整数を表す。

20

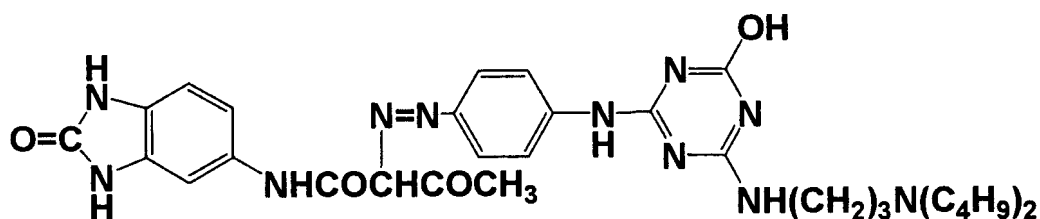
【0036】

アゾ色素誘導体としては、以下の化合物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

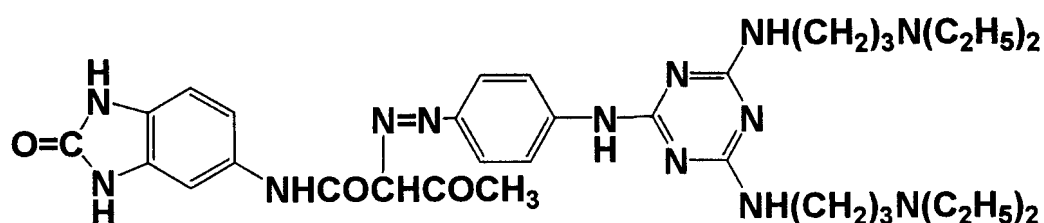
【化 9】



30



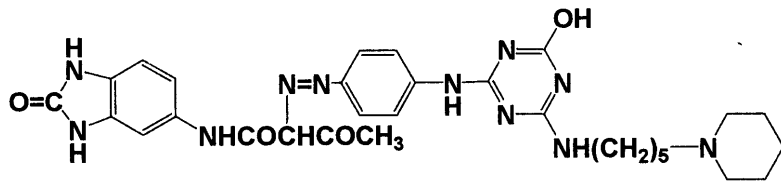
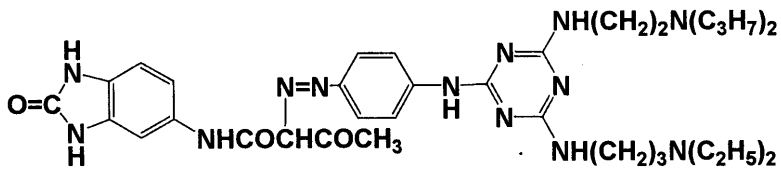
40



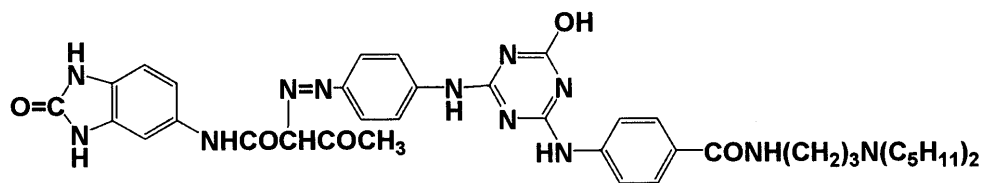
50

【 0 0 3 7 】

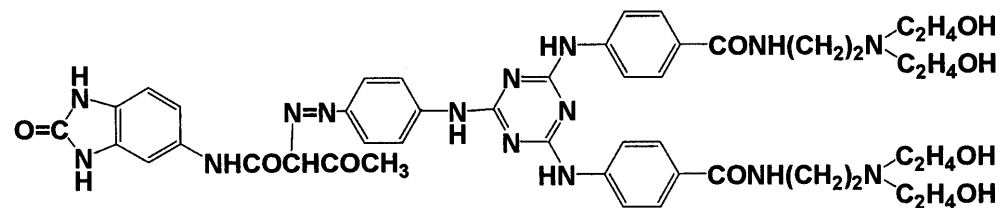
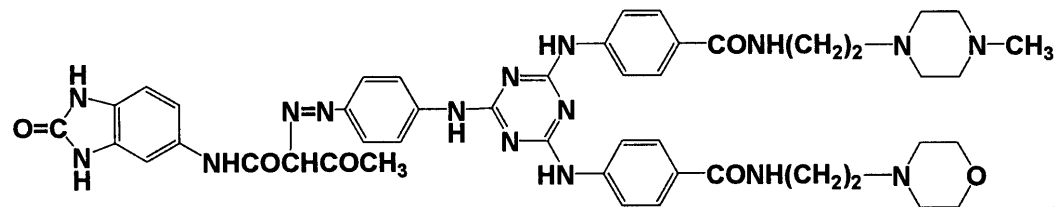
【 化 1 0 】



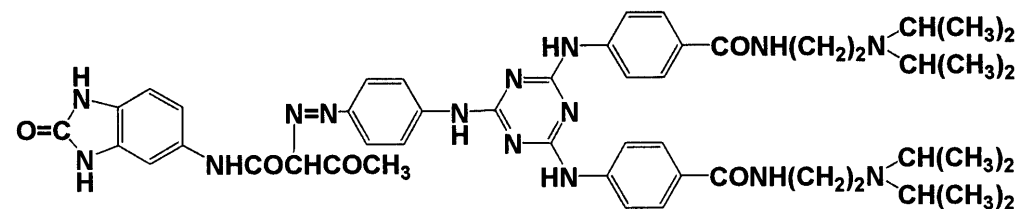
10



20



30



40

【 0 0 3 8 】

本発明においては、工程（１）および／または工程（２）において、必要に応じて、顔料、色素誘導体、有機溶剤、高級脂肪酸の他に、樹脂、界面活性剤を添加してもよい。使用可能な樹脂としては特に制限はないが、ロジン、ロジン誘導体、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ゴム誘導体、タンパク誘導体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、スチレン樹脂、スチレン - マレイン酸共重合樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アルキッド樹脂、ゴム系樹脂、セルロース類、ベンゾグアナミン

50

樹脂、尿素樹脂を挙げることができる。また、界面活性剤としても特に制限はなく、アニオン性、中性、カチオン性のいずれの界面活性剤を用いても良い。

【0039】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、顔料担体中にすることにより、オフセット用印刷インキ、グラビア用印刷インキ、水無しオフセット印刷インキ、シルクスクリーン印刷用インキ、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト剤等の着色組成物とすることができる。

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料は、微細化され、かつ一次粒子径のばらつきが小さく整粒されている。このため、本発明の微細ジケトピロロピロール顔料を、微細な粒子状態を保持したまま、均一に顔料担体中に分散させてなる着色組成物は、安定した粘度特性を示し、該着色組成物を用いることにより、高い明度、鮮明性、透過率を有するカラーフィルターを製造することができる。

10

【0040】

顔料担体は、樹脂、その前駆体、またはそれらの混合物から構成される。樹脂には、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂があり、樹脂の前駆体には、活性エネルギー線照射により硬化して樹脂と同様の塗膜を形成するモノマー、オリゴマー等があり、これらを単独で、または2種類以上混合して用いることができる。顔料担体は、微細ジケトピロロピロール顔料100重量部に対して、好ましくは50~700重量部、より好ましくは100~400重量部の量で用いることができる。

樹脂は、着色組成物を用いてカラーフィルターを製造する場合には、可視光領域の400~700nmの全波長領域において透過率が80%以上、好ましくは95%以上の透明樹脂であることが好ましい。また、カラーフィルターの製造における後の工程において高温加熱の処理が行われるため、耐熱性のよい樹脂を用いることが必要である。

20

【0041】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン(HDPE、LDPE)、ポリブタジエン、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

30

【0042】

活性エネルギー線硬化性樹脂としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の反応性の置換基を有する高分子に、イソシアネート基、アルデヒド基、エポキシ基等を介して、(メタ)アクリル化合物、ケイヒ酸等の光架橋性基を導入した樹脂が用いられる。また、スチレン-無水マレイン酸共重合体や-オレフィン-無水マレイン酸共重合体等の酸無水物を含む線状高分子をヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル化合物によりハーフエステル化した重合体も用いられる。

【0043】

樹脂の前駆体モノマー、オリゴマーとしては、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、ポリエチレングリコールジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートのカプロラクトン付加物のヘキサ(メタ)アクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、(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、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メラミン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートプレポリマー等が挙げられる。

40

【0044】

50

着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化するときには、光重合開始剤等が添加される。光重合開始剤としては、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 - 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、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 - オン等のアセトフェノン系光重合開始剤、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、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系光重合開始剤、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等のベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサソソ、2 - クロルチオキサソソ、2 - メチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2, 4 - ジイソプロピルチオキサソソ等のチオキサソソ系光重合開始剤、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、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光重合開始剤、ポレート系光重合開始剤、カルバゾール系光重合開始剤、イミダゾール系光重合開始剤等が用いられる。光重合開始剤は、微細ジケトピロロピロール顔料100重量部に対して、5 ~ 150重量部の量で用いることができる。

【0045】

上記光重合開始剤は、単独で、あるいは2種以上混合して用いるが、増感剤として、- アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4, 4' - ジエチルイソフタロフェノン、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、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。増感剤は、光重合開始剤100重量部に対して、0.1 ~ 150重量部の量で用いることができる。

【0046】

着色組成物には、顔料を顔料担体中に十分に分散させ、基材に均一に塗布するために、溶剤を用いることができる。溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルセロソルブ、メチル - nアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルケトン、石油系溶剤等が挙げられ、これらを単独で、もしくは混合して用いる。溶剤は、微細ジケトピロロピロール顔料100重量部に対して、500 ~ 4000重量部の量で用いることができる。

【0047】

本発明の微細ジケトピロロピロール顔料の顔料担体中への分散には、三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー等の各種分散手段を使用できる。また、これらの分散を良好とするために適宜、各種界面活性剤、色素誘導體等の分散助剤を添加できる。分散助剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大きい。これらの印刷インキ、着色レジスト剤等の着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5 μm以上の粗大粒子、好ましくは1 μm以上の粗大粒子、さら

に好ましくは0.5 μm以上の粗大粒子、および混入した塵を除去することが好ましい。

【実施例】

【0048】

次に本発明を、実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

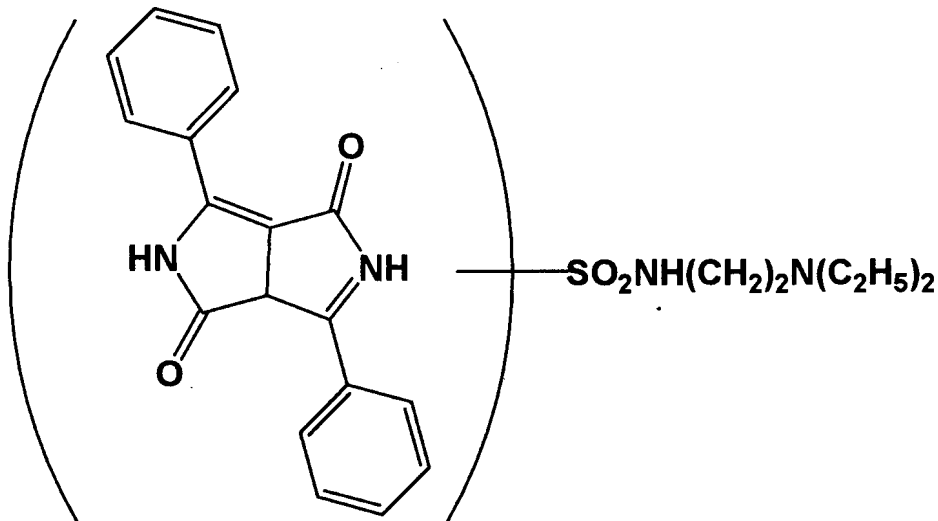
ジケトピロロピロール顔料(C.I.ピグメントレッド254、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「Irgazine Red 2030」)34g、下記のジケトピロロピロール誘導体6g、ジエチレングリコール4g、直径8mmのスチールビーズ2kgを乾式アトライター(三井鉱山製「MA01D型」、タンク容量0.8L)中に仕込み、回転数360rpmで80℃、2時間運転し、乾式粉碎物を得た。 10

上記乾式粉碎物100gを平均粒子径20 μmの粉碎、乾燥した塩化ナトリウム2000gと共に3Lニーダーに加えた。熱媒を80℃にコントロールして、ジエチレングリコール250gを加え、良好なドウ状態を形成後、磨砕を開始した。10時間磨砕後、内容物の10重量倍の水に加えて攪拌し、塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを溶解させた後、ろ過、精製を行って顔料と分離した。この水を含んだウェットケーキを、オーブンで100℃、24時間熱処理を行い、水分1重量%未満になるまで乾燥した後、ハンマー型粉碎機で粉碎し、5mmのスクリーンを通して、微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

【0049】

【化11】

ジケトピロロピロール誘導体



【0050】

[実施例2]

ジケトピロロピロール顔料(C.I.ピグメントレッド254、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「Irgazine Red 2030」)36g、上記のジケトピロロピロール誘導体4g、ジエチレングリコール4g、直径8mmのスチールビーズ2kgを乾式アトライター(三井鉱山製「MA01D型」、タンク容量0.8L)中に仕込み、回転数360rpmで80℃、2時間運転し、乾式粉碎物を得た。 40

上記乾式粉碎物100gを平均粒径20 μmの粉碎、乾燥した塩化ナトリウム2000gと共に3Lニーダーに加えた。熱媒を80℃にコントロールして、上記のジケトピロロピロール誘導体5.3gとジエチレングリコール240gを加え、良好なドウ状態を形成後、磨砕を開始した。10時間磨砕後、内容物の10重量倍の水に加え攪拌し、塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを溶解させた後、ろ過、精製を行って顔料と分離した。この水を含んだウェットケーキを、オーブンで100℃、24時間熱処理を行い、水 50

分1重量%未満になるまで乾燥した後、ハンマーミル型粉砕機で粉砕し、5mmのスクリーンを通して、微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

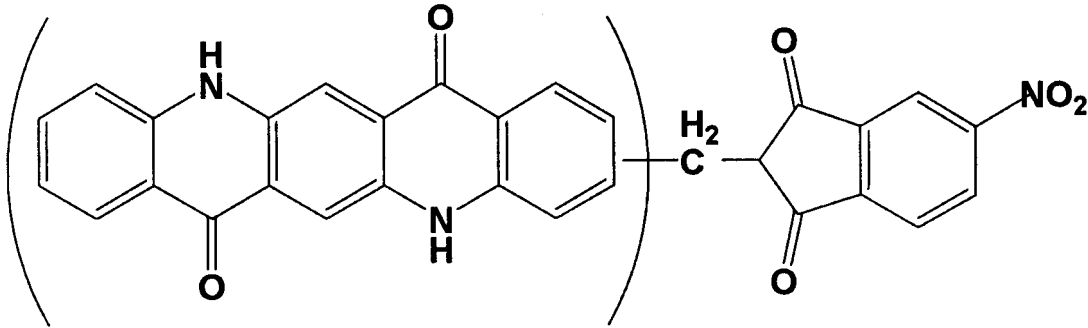
【0051】

[実施例3]

上記のジケトピロロピロール誘導体を下記のキナクリドン誘導体に変えた以外は、実施例1と同様にして微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

【化12】

キナクリドン誘導体



10

【0052】

[実施例4]

上記のジケトピロロピロール誘導体を上記のキナクリドン誘導体に変えた以外は、実施例2と同様にして微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

【0053】

[実施例5]

ジケトピロロピロール顔料(C.I.ピグメントレッド254、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「Irgazine Red 2030」)36g、上記のキナクリドン誘導体4g、ジエチレングリコール4g、直径8mmのスチールビーズ2kgを乾式アトライター(三井鉱山製「MA01D型」、タンク容量0.8L)中に仕込み、回転数360rpmで80、2時間運転し、乾式粉砕物を得た。

上記乾式粉砕物100gを平均粒子径20μmの粉砕、乾燥した塩化ナトリウム200gと共に3Lニーダーに加えた。熱媒を80にコントロールして、上記のジケトピロロピロール誘導体5.3gとジエチレングリコール240gを加え、良好なドウ状態を形成後、磨砕を開始した。10時間磨砕後、内容物の10重量倍の水中に加え攪拌し、塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを溶解させた後、ろ過、精製を行って顔料と分離した。この水を含んだウェットケーキを、オーブンで100、24時間熱処理を行い、水分1重量%未満になるまで乾燥した後、ハンマーミル型粉砕機で粉砕し、5mmのスクリーンを通して、微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

30

【0054】

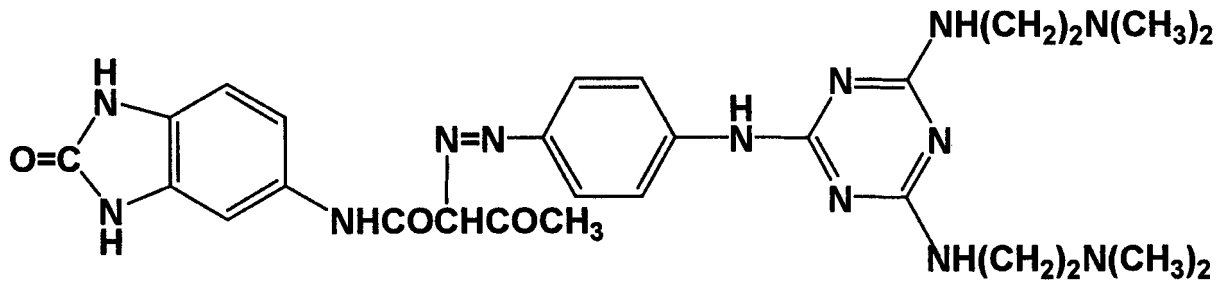
[実施例6]

上記のジケトピロロピロール誘導体を下記のアゾ色素誘導体に変えた以外は、実施例1と同様にして微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

40

【化 1 3】

アゾ色素誘導体



10

【0055】

[実施例 7]

上記のジケトピロロピロール誘導体を上記のアゾ色素誘導体に変えた以外は、実施例 2 と同様にして微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

【0056】

[実施例 8]

ジケトピロロピロール顔料 (C. I. ピグメントレッド 254、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「Irgazine Red 2030」) 36 g、上記のアゾ色素誘導体 4 g、ジエチレングリコール 4 g、直径 8 mm のスチールビーズ 2 kg を乾式アトライター (三井鉱山製「MA01D 型」、タンク容量 0.8 L) 中に仕込み、回転数 360 rpm で 80、2 時間運転し、乾式粉碎物を得た。

20

上記乾式粉碎物 100 g を平均粒子径 20 μm の粉碎、乾燥した塩化ナトリウム 2000 g と共に 3 L ニーダーに加えた。熱媒を 80 にコントロールして、上記のジケトピロロピロール誘導体 5.3 g とジエチレングリコール 240 g を加え、良好なドウ状態を形成後、磨砕を開始した。10 時間磨砕後、内容物の 10 重量倍の水に加え攪拌し、塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを溶解させた後、ろ過、精製を行って顔料と分離した。この水を含んだウェットケーキを、オーブンで 100、24 時間熱処理を行い、水分 1 重量% 未満になるまで乾燥した後、ハンマーミル型粉碎機で粉碎し、5 mm のスクリーンを通して、微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

30

【0057】

[比較例 1]

ジケトピロロピロール顔料 (C. I. ピグメントレッド 254、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「Irgazine Red 2030」) 85 g を平均粒子径 20 μm の粉碎、乾燥した塩化ナトリウム 2000 g と共に 3 L ニーダーに加えた。熱媒を 80 にコントロールして、上記のジケトピロロピロール誘導体 15 g とジエチレングリコール 250 g を加え、良好なドウ状態を形成後、磨砕を開始した。10 時間磨砕後、内容物の 10 重量倍の水に加え攪拌し、塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを溶解させた後、ろ過、精製を行って顔料と分離した。この水を含んだウェットケーキをオーブンで 100、24 時間熱処理を行い、水分 1 重量% 未満になるまで乾燥した後、ハンマーミル型粉碎機で粉碎し、5 mm のスクリーンを通して、微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

40

【0058】

[比較例 2]

上記のジケトピロロピロール誘導体を上記のキナクリドン誘導体に変えた以外は、比較例 1 と同様にして微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

[比較例 3]

上記のジケトピロロピロール誘導体を上記のアゾ色素誘導体に変えた以外は、比較例 1 と同様にして微細ジケトピロロピロール顔料を得た。

【0059】

得られた微細ジケトピロロピロール顔料の一次粒子径を、電子顕微鏡 (日立ハイテクノ

50

ロジ製「H-7650」)で観察すると同時に、画像解析ソフトウェア(Soft Imaging System製)で一次粒子の粒度分布解析を行った。平均一次粒子径および一次粒子の標準偏差から、変動係数(一次粒子径の標準偏差/平均一次粒子径)を算出し、それを整粒度合いの指標にした。

【0060】

次に、得られた微細ジケトピロロピロール顔料を用いて、下記の方法で着色組成物を作成した。すなわち、微細ジケトピロロピロール顔料4.5g、アクリル樹脂溶液(スチレン/メタクリル酸/メチルメタクリレート/ブチルメタクリレートを24/24/26/26の重量比で共重合してなる重量平均分子量約40000のアクリル樹脂のシクロヘキサノン溶液、不揮発分20重量%)24.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学製「NKエステルATMPT」)5.4g、光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「イルガキュア-907」)0.3g、増感剤(保土ヶ谷化学製「EAB-F」)0.2g、シクロヘキサノン65.1gの組成の混合物を均一に攪拌混合した後、1 μ mのフィルタで濾過して着色組成物を作製した。

【0061】

得られた着色組成物の粘度を、B型粘度計(東京計器製)で測定した。また、得られた着色組成物を用いて、下記の方法で着色膜を作成した。すなわち、100mm \times 100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて、着色膜の色度(x)が0.640となるような回転数で、得られた着色組成物を塗布した。次に、70 $^{\circ}$ で20分乾燥後、超高圧水銀ランプを用いて、積算光量150mJで紫外線を照射し、着色膜を作成した。そして、着色膜の明度(Y)およびコントラスト比(CR比)を測定した。明度(Y)は、分光光度計(日立製作所製「U3500」)で測定した。また、コントラスト比(CR比)は、コントラストテスター(壺坂電機製「CT-1BF」)で測定した。以上の結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	平均一次粒子径	変動係数	粘度	明度(Y)	CR比
実施例1	13.4nm	31.8%	13.8	21.9	3300
実施例2	12.7nm	31.5%	12.5	21.9	3350
実施例3	18.1nm	32.5%	18.2	21.5	3050
実施例4	17.8nm	30.9%	17.5	21.6	3180
実施例5	17.2nm	30.8%	15.0	21.3	3220
実施例6	25.3nm	19.8%	12.8	24.1	2980
実施例7	25.1nm	19.5%	12.4	24.1	3000
実施例8	24.7nm	19.0%	11.5	23.5	3170
比較例1	33.2nm	68.7%	14.5	20.1	1620
比較例2	35.6nm	66.0%	15.1	19.6	1510
比較例3	38.9nm	60.9%	14.1	21.0	1430

粘度の単位は、mPa \cdot sである。

【0063】

表 1 において、実施例 1 の結果を見ると、比較例 1 ~ 3 の結果と比較して、平均一次粒子径および一次粒子径の変動係数（一次粒子径の標準偏差 / 平均一次粒子径）が小さく、顔料が微細で、且つより整粒されていることが判る。また、整粒化が進んでいるために、着色組成物の粘度が小さく、着色組成物を用いて形成された着色膜の明度、コントラスト比が向上している。他の実施例も同様の結果である。