

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年9月20日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/124785 A1

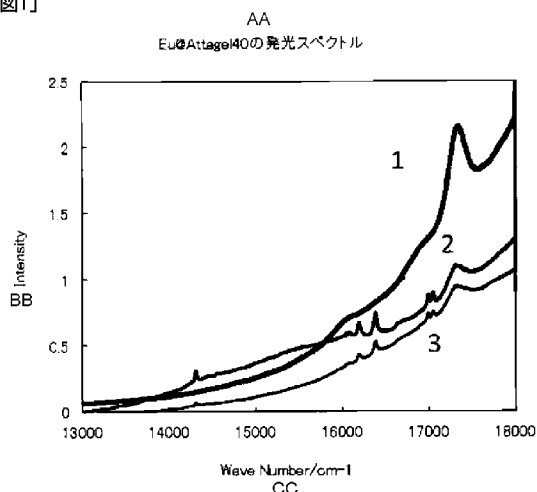
- (51) 国際特許分類:  
C09B 67/46 (2006.01) C09B 7/02 (2006.01)  
C09B 67/00 (2006.01) C09B 7/04 (2006.01)  
C09B 67/02 (2006.01) C09B 7/08 (2006.01)  
C09B 67/20 (2006.01) C09B 25/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056776
- (22) 国際出願日: 2012年3月15日(15.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-056986 2011年3月15日(15.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP];  
〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka  
(JP). ターナー色彩株式会社(TURNER COLOUR  
WORKS LTD.) [JP/JP]; 〒5320032 大阪府大阪市淀  
川区三津屋北2丁目15番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 海崎 純男  
(KAIZAKI Sumio) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市  
山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内  
Osaka (JP). 瀧川 隆弘 (TAKIGAWA Takahiro)  
[JP/JP]; 〒5320032 大阪府大阪市淀川区三津屋北  
2丁目15番7号 ターナー色彩株式会社内  
Osaka (JP). 西村 善彦 (NISHIMURA Yoshihiko)  
[JP/JP]; 〒5320032 大阪府大阪市淀川区三津屋北  
2丁目15番7号 ターナー色彩株式会社内  
Osaka (JP).
- (74) 代理人: 清原 義博 (KIYOHARA Yoshihiro); 〒  
5300004 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番3  
号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE COLORING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 無機・有機複合体着色組成物及びその製造方法

[図1]



- 1. アタゲル#40:Eu(III)
- 2. インジルビン染着 アタゲル#40:Eu(III)
- 3. ディスパーズイエロー染着 アタゲル#40:Eu(III)

1: Attagel#40: Eu(III)  
 2: Indirubin dyeing Attagel#40: Eu(III)  
 3: Disperse Yellow dyeing Attagel#40: Eu(III)  
 AA: Light-emission spectrum of Eu @ Attagel40  
 BB: Intensity  
 CC: Wave number/cm<sup>-1</sup>

(57) Abstract: [Problem] To provide an organic-inorganic composite coloring composition having superior weather resistance and less color fading after an object to be colored has been colored, and a method for producing the composition. [Solution] An organic-inorganic composite coloring composition comprising a clay mineral and an organic dye is characterized in that the clay mineral is a fibrous clay and in that the coloring composition, having colored an object to be colored, has a color difference  $\Delta E$  of at most 2 from an exposure time of 500 hours by weather resistance testing as per JIS K5600-7-7.

(57) 要約: (課題) 着色対象を着色した後の退色が少なく、耐候性に優れる無機・有機複合体着色組成物及びその製造方法を提供すること。(解決手段) 粘土鉱物と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物であって、前記粘土鉱物は繊維状粘土であり、着色対象を着色した前記着色組成物の JIS K5600-7-7 に従う耐候性試験による照射時間 500 時間の色差  $\Delta E$  が 2 以下であることを特徴とする無機・有機複合体着色組成物とする。



WO 2012/124785 A1



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：無機・有機複合体着色組成物及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐候性及び耐薬品性に優れるとともに、経時的な退色（変色）が少ない無機・有機複合体着色組成物及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 青色の顔料として、フタロシアニン、ウルトラマリン、紺青、マヤブルー（Maya blue）等が知られている。中でも、マヤブルーは、メソアメリカの遺跡や壁画等に見られる鮮やかな青色を呈するものである。

マヤブルーは、無機化合物と有機化合物との複合体である。具体的には、粘土鉱物であるパリゴルスカイトと有機染料であるインジゴとから構成される。パリゴルスカイトは、チャンネル構造を有する粘土鉱物である。一方、インジゴは、青藍色を呈する染料である。

マヤブルーは、インジゴが、パリゴルスカイトのチャンネルに取り込まれて形成される無機・有機の複合体の着色材料である。

[0003] マヤブルーは以下の方法により得ることができる。

先ずインジゴを還元して粘土鉱物と混合し、次いでこの混合物を空気に曝露して酸化させる。この工程を経ることで、青色を呈する無機・有機複合体が得られる。

更に、この無機・有機複合体を加熱することで、青の呈色が安定化される。

[0004] 上記した方法により得られたマヤブルーは、鮮やかな青色を呈するが、耐候性に優れるものではなく、経時的に退色して初期の鮮やかな青色を維持できないという問題があった。赤色及び黄色を呈する無機・有機複合体の着色材料についても同様の問題があった。

[0005] 特許文献1には、インジゴの分子誘導体及び繊維状又は層状の粘土からなるコーティング組成物とその製造方法が記載されている。特許文献1では、

インジゴ及び粘土鉱物の複合体は、100～300℃の温度で且つ数時間～4日の間加熱される。この加熱処理を行うことにより呈色の安定化を図っている。このような加熱条件でインジゴ及び粘土鉱物の複合体を加熱することにより、青色の退色が1年間で10%以下のコーティング組成物を得ることができる。

[0006] 一般的に、着色組成物により着色された着色対象の色は、着色後初期の段階で最も多く退色する。つまり、指数関数的に退色していく。

特許文献1の開示技術は、このような初期の大きな退色を防ぐことができるものではなかった。特許文献1に記載の呈色組成物は、上記したように退色の程度が1年間で10%以下のものである。このような割合での退色は、視認できる程度の色の変化が生じる。つまり、特許文献1に記載の技術では、色差( $\Delta E$ )が小さく(例えば2以下)視認できない程度の呈色組成物を得ることはできなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特表2005-530891号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記した従来技術の問題点を解決すべくなされたものであって、着色対象を着色した後の退色が少なく、耐候性に優れた無機・有機複合体着色組成物及びその製造方法を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 請求項1に係る発明は、粘土鉱物と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物であって、前記粘土鉱物は繊維状粘土であり、着色対象を着色した前記着色組成物のJIS K5600-7-7に従う耐候性試験による照射時間500時間の色差 $\Delta E$ が2以下であることを特徴とする無機・有機複合体着色組成物に関する。

- [0010] 請求項 2 に係る発明は、前記有機染料が、インジゴ、インジルピン、ヘリンドンピンク CN、メチルレッド及びキノリン系染料からなる群から選択される少なくとも一つからなる請求項 1 記載の無機・有機複合体着色組成物に関する。
- [0011] 請求項 3 に係る発明は、希土類元素イオンを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無機・有機複合体着色組成物に関する。
- [0012] 請求項 4 に係る発明は、前記希土類元素イオンが、ランタンイオンを含むことを特徴とする請求項 3 記載の無機・有機複合体着色組成物に関する。
- [0013] 請求項 5 に係る発明は、前記希土類元素イオンが、3 価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに 2 価のユウロピウムから選択される少なくとも一種のイオンであることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の無機・有機複合体着色組成物に関する。
- [0014] 請求項 6 に係る発明は、粘土鉱物である繊維状粘土と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物の製造方法であって、  
下記の工程 (1) 及び (2)、並びに (2A) 及び/又は (3) を備えていることを特徴とする無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。  
(1) 前記繊維状粘土及び前記有機染料を 0.1 ~ 70  $\mu\text{m}$  に微粉化、並びに前記繊維状粘土及び前記有機染料を混合する工程  
(2) 前記工程 (1) で得た前記繊維状粘土と前記有機染料からなる着色物を 120 ~ 200  $^{\circ}\text{C}$  で 1 ~ 24 時間加熱する工程  
(2A) 前記工程 (2) の前に、前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる前記着色物を、前記工程 (2) の加熱温度よりも高い沸点を有する溶媒に分散させる工程  
(3) 前記工程 (2) で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程
- [0015] 請求項 7 に係る発明は、粘土鉱物である繊維状粘土と有機染料とからなる

無機・有機複合体着色組成物の湿式の製造方法であって、

下記の工程（１Ｂ）を備えていることを特徴とする請求項６記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

（１Ｂ）前記工程（１）の後に、前記還元された有機染料と前記繊維状粘土とを含有する溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように攪拌しながら超音波を印加し前記還元された有機染料と前記繊維状粘土を十分になじませ、次いで前記溶液を、空気を取り込むように攪拌し、前記有機染料を空気酸化させる工程

[0016] 請求項８に係る発明は、前記有機染料がインジゴであって、前記工程（２）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることを特徴とする請求項６又は７記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

[0017] 請求項９に係る発明は、前記有機染料が、インジルビン、ヘリンドンピンクＣＮ及びメチルレッドからなる群から選択される少なくとも一つからなり、前記工程（２）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又は水によるソックスレー抽出により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることを特徴とする請求項６又は７記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

[0018] 請求項１０に係る発明は、前記有機染料がキノリン系染料であって、前記工程（２）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又はエタノールによるソックスレー抽出により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることを特徴とする請求項６又は７記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

[0019] 請求項１１に係る発明は、前記工程（１）において、希土類元素イオンを前記繊維状粘土にイオン交換で取り込ませた後、前記希土類元素イオンをイ

オン交換で取り込ませた前記繊維状粘土と前記有機染料を混合させることを特徴とする請求項6乃至10いずれか一つに記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

[0020] 請求項12に係る発明は、前記希土類元素イオンが、ランタンイオンを含むことを特徴とする請求項11に記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

[0021] 請求項13に係る発明は、前記希土類元素イオンが、3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウムから選択される少なくとも一種のイオンであることを特徴とする請求項11又は12に記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

[0022] 請求項14に係る発明は、前記還元剤が、ナトリウムヒドロサルファイトであることを特徴とする請求項7乃至13いずれか一つに記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法に関する。

### 発明の効果

[0023] 請求項1に係る発明によれば、粘土鉱物と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物であって、前記粘土鉱物は繊維状粘土であり、着色対象を着色した前記着色組成物のJIS K5600-7-7に従う耐候性試験による照射時間500時間の色差 $\Delta E$ が2以下であるため、着色対象物の退色が少ない耐候性に優れた着色組成物とすることができる。

[0024] 請求項2に係る発明によれば、前記有機染料が、インジゴ、インジルビン、ヘリンドンピンクCN、メチルレッド及びキノリン系染料からなる群から選択される少なくとも一つからなる無機・有機複合体着色組成物であるため、着色対象物の退色が少ない耐候性に優れた青色、赤色及び黄色の着色組成物とすることができる。

[0025] 請求項3に係る発明によれば、希土類元素イオンを含む無機・有機複合体着色組成物であるため、無機・有機複合体着色組成物の表面積と酸性度を増

大することができ、耐候性に優れた着色組成物とすることができる。

[0026] 請求項4に係る発明によれば、ランタンイオンを含む無機・有機複合体着色組成物であるため、無機・有機複合体着色組成物の表面積と酸性度を増大することができ、耐候性に優れた着色組成物とすることができる。

[0027] 請求項5に係る発明によれば、3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウムから選択される少なくとも一種のイオンを含む無機・有機複合体着色組成物であるため、着色組成物に発光性を付与することができ、着色組成物の発色をより鮮やかにすることができる。そのため、着色対象物の視認性を高めることができる。

[0028] 請求項6に係る発明によれば、粘土鉱物である繊維状粘土と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物の製造方法であって、(1)前記繊維状粘土及び前記有機染料を0.1~70 $\mu$ mに微粉化、並びに前記繊維状粘土及び前記有機染料を混合する工程及び(2)前記工程(1)で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる着色物を120~200 $^{\circ}$ Cで1~24時間加熱する工程、並びに(3)前記工程(2)で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えていることにより、着色対象物の退色が少ない耐候性に優れた着色組成物を得ることができる。

[0029] 請求項7に係る発明によれば、粘土鉱物である繊維状粘土と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物の湿式の製造方法であって、(1A)前記工程(1)の前に、前記有機染料を水系溶媒に分散させて還元剤により有機染料を還元し、還元された有機染料を含有する溶液を調製する工程、を備えていることにより、有機染料を水系溶媒に溶解させることができ、有機染料を繊維状粘土に効率よく取り込むことができる。

該製造方法が、(1B)前記工程(1)の後に、前記還元された有機染料と前記繊維状粘土とを含有する溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように

攪拌しながら超音波を印加し前記還元された有機染料と前記繊維状粘土を十分になじませ、次いで前記溶液を、空気を取り込むように攪拌し、前記有機染料を空気酸化させる工程、を備えていることにより、繊維状粘土と染料の分散性を良くすることができるため、着色対象物の退色がより少ない耐候性に優れた着色組成物を得ることができ、且つ有機染料が酸化して不溶化するので、無機・有機複合体着色組成物を効率よく取り出すことができる。

[0030] 請求項 8 に係る発明によれば、前記有機染料がインジゴであって、前記工程（2）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることにより、繊維状粘土のチャンネルに取り込まれず単に付着した状態のインジゴを除去することができ、これにより、着色対象物の退色が少ない耐候性に優れた青色の着色組成物を得ることができる。

[0031] 請求項 9 に係る発明によれば、前記有機染料が、インジルビン、ヘリンドンピンク C N 及びメチルレッドからなる群から選択される少なくとも一つからなり、前記工程（2）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、前記粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又は水によるソックスレー抽出により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることにより、繊維状粘土のチャンネルに取り込まれず単に付着した状態の有機染料を除去することができ、これにより、着色対象物の退色が少ない耐候性に優れた赤色の着色組成物を得ることができる。

[0032] 請求項 10 に係る発明によれば、前記有機染料がキノリン系染料であって、前記工程（2）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又はエタノールによるソックスレー抽出により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることにより、繊維状粘土のチャンネルに取り込まれず単に付着した状態の有機染料を除去することができ、これにより、着色対象物

の退色が少ない耐候性に優れた黄色の着色組成物を得ることができる。

[0033] 請求項 1 1 に係る発明によれば、前記工程 (1) において、希土類元素イオンを前記繊維状粘土にイオン交換で取り込ませた後、前記希土類元素イオンをイオン交換で取り込ませた前記繊維状粘土と前記有機染料を混合させる無機・有機複合体着色組成物の製造方法であるため、無機・有機複合体着色組成物の表面積と酸性度を増大することができ、耐候性に優れた着色組成物を得ることができる。

[0034] 請求項 1 2 に係る発明によれば、ランタンイオンをイオン交換で取り込ませた後、ランタンイオンをイオン交換で取り込ませた前記繊維状粘土と前記有機染料を混合させる無機・有機複合体着色組成物の製造方法であるため、無機・有機複合体着色組成物の表面積と酸性度を増大することができ、耐候性に優れた着色組成物を得ることができる。

[0035] 請求項 1 3 に係る発明によれば、3 価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに 2 価のユウロピウムから選択される少なくとも一種のイオンをイオン交換で取り込ませた後、該イオンをイオン交換で取り込ませた前記繊維状粘土と前記有機染料を混合させる無機・有機複合体着色組成物の製造方法であるため、着色組成物に発光性を付与することができ、発色が鮮やかで視認性に優れた三原色着色三原色発光組成物を得ることができる。

[0036] 請求項 1 4 に係る発明によれば、前記還元剤が、ナトリウムヒドロサルファイトである無機・有機複合体着色組成物の製造方法であるため、有機染料を完全に還元して溶解させることができる。そのため、着色組成物を洗浄した際に、繊維状粘土に付着する耐候性の悪い余剰の有機染料を除くことができる。従って、退色の少ない着色組成物とすることができる。

### 図面の簡単な説明

[0037] [図1]三価Eu(III)イオンを取り込ませた無機・有機複合体着色組成物の発光スペクトルである。

## 発明を実施するための形態

[0038] 以下に、本発明に係る無機・有機複合体着色組成物及びその製造方法について詳細に説明する。

本発明に係る無機・有機複合体着色組成物は、無機化合物である粘土鉱物と有機化合物である有機染料とから構成される。

[0039] 粘土鉱物としては、パリゴルスカイト、セピオライトが使用される。

パリゴルスカイト及びセピオライトは、単位格子が鎖状に繋がって成長する繊維状の粘土鉱物である。これらの粘土鉱物は、チャンネル構造を有している。チャンネルは、単位格子のb軸方向に形成されている。

上記した粘土鉱物はチャンネル構造を有しているため、後述の有機染料をそのチャンネル内に取り込むことができる。

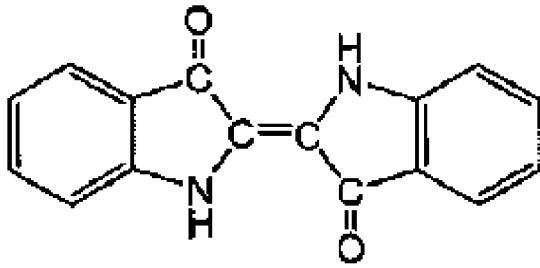
[0040] パリゴルスカイト及びセピオライトは、夫々単独で使用してもよいし、両方を混合して使用してもよい。

また、パリゴルスカイトやセピオライトと構造が類似する粘土鉱物も使用することができる。つまり、チャンネル構造を有する繊維状の粘土鉱物が使用され得る。但し、繊維状ではない粘土鉱物、即ち層状の粘土鉱物を使用することは好ましくない。具体的には例えばカオリナイト、ベントナイト等が挙げられる。層状の粘土鉱物は、有機染料を層間に取り込むことができるが、チャンネル構造と比較すると安定性に欠ける。そのため、有機染料が層間に固定されない虞がある。

[0041] 有機染料としては、インジゴ、インジルピン、ヘリンドンピンクCN、メチルレッド及びキノリン系染料を使用するのが好ましいが、その他の有機染料を使用しても良い。

インジゴは青藍色を呈する有機染料であり、下式(化1)に示す構造を有している。インジゴは下式(化1)に示す状態のままでは、水、アルコール、エーテルに対して不溶の性質を有している。一方、下式(化1)に示す状態のままであっても、トリクロロメタン、ニトロベンゼン、濃硫酸には可溶である。

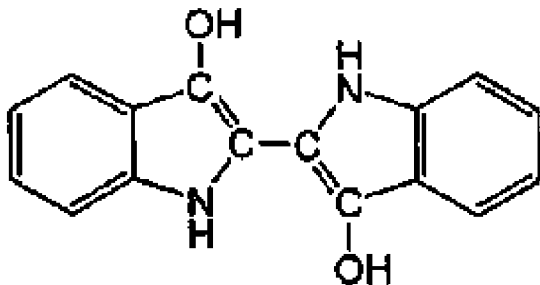
[0042] [化1]



[0043] (化1) に示すインジゴを還元すると、下式(化2)で示す還元型のロイコインジゴとなる。ロイコインジゴは淡黄色を呈するものであり、水に可溶の性質を有している。ロイコインジゴを含有する溶液(以下、ロイコインジゴ溶液と称する)は無色透明である。

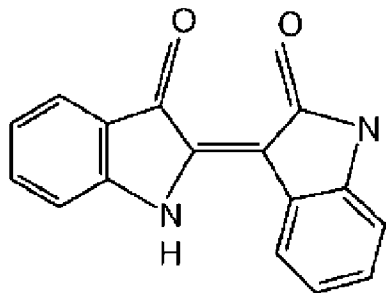
このロイコインジゴを酸化するとインジゴに戻り、再び青藍色を呈する。つまり、インジゴとロイコインジゴは、可逆的な関係にある。

[0044] [化2]

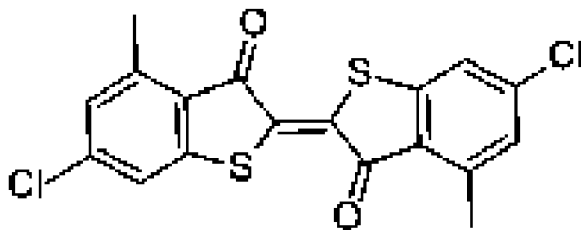


[0045] 赤色を呈する有機染料としてはインジルビン、ヘリンドンピンクCN及びメチルレッドが用いられる。インジルビンは、化学名 $\delta(2,3')$ -ビインドリン)-2',3-ジオン(( $\delta(2,3')$ -Biindoline)-2',3-dione)、CAS No. は479-41-4であり、下式(化3)に示す構造を有している。ヘリンドンピンクCNは、一般的には赤色226号と言われる有機色素であり、化学名6,6'-Dichloro-4,4'-dimethylthioindigo、CAS No. は2379-74-0であり、下式(化4)に示す構造を有している。メチルレッドは、アゾ染料の一つであり、化学名p-ジメチルアミノアゾベンゼン-o-カルボン酸、CAS No. は493-52-7であり、下式(化5)に示す構造を有している。

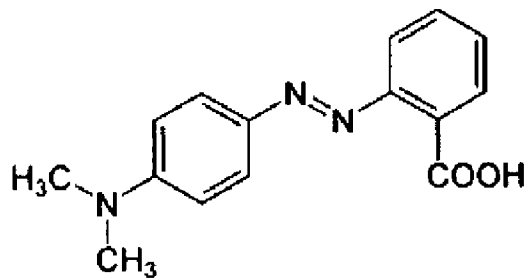
[0046] [化3]



[0047] [化4]



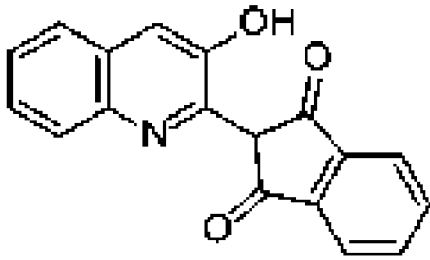
[0048] [化5]



[0049] 黄色を呈する有機染料としてはキノリン系染料が用いられる。キノリン系染料としては、これに限定されるわけではないが、ディスパーズイエロー54が好適に用いられる。ディスパーズイエロー54は、化学名3-Hydroxyquinophthalone、CAS No. は12223-85-7であり、下式(化6)に示す構造を有している。

[0050]

[化6]



[0051] 本発明に係る無機・有機複合体着色組成物は、上記した繊維状の粘土鉱物（パリゴルスカイト、セピオライト）と有機染料とから構成される。

パリゴルスカイトやセピオライト（繊維状粘土）のチャンネルに有機染料分子が取り込まれている。繊維状粘土に取り込まれた有機染料分子は、繊維状粘土を構成する酸素との水素結合あるいはファンデルワールス力（相互作用）によりチャンネル内に安定化される。

[0052] 本発明に係る無機・有機複合体着色組成物、即ち繊維状粘土と有機染料との複合体着色組成物により着色対象を着色した場合、着色後の色差 $\Delta E$ は、キセノンランプの促進耐候性試験機を使用してJIS K5600-7-7に従って測定し、照射時間500時間で2以下である。

上記した繊維状粘土と有機染料との複合体着色組成物は、公知の技術では色差 $\Delta E$ は2を超えてしまう。つまり、着色後から退色が始まり、着色組成物本来の発色を維持することが困難となる。

尚、本発明における色差 $\Delta E$ は、JIS Z8730に基づくものである。

また、本発明に係る無機・有機複合体着色組成物は、後述の無機・有機複合体着色組成物の製造方法により得られる。

[0053] 希土類元素イオンとしては、ランタニドのイオンから選択される。本発明に係る無機・有機複合体着色組成物に含有される希土類元素イオンは、ランタンイオン、及び／又は3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウ

ムから選択される少なくとも一種のイオンである。

ランタン等の希土類元素イオンをイオン交換させることで、無機・有機複合体着色組成物の表面積と酸性度を増大することができる。

3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウムのイオンは、着色組成物に発光性を付与することができる。

上記した希土類元素イオンを含有した無機・有機複合体着色組成物は、希土類元素イオンを含有しないものと同様に、着色後の色差 $\Delta E$ は、JIS K 5600-7-7に従う耐候性試験において照射時間500時間で2以下である。

[0054] 次に、本発明に係る無機・有機複合体着色組成物の製造方法について詳述する。本発明に係る無機・有機複合体着色組成物は、繊維状粘土（パリゴルスカイト、セピオライト）と有機染料を用いて、乾式法及び湿式法により製造される。

[0055] 有機染料としては上記したようにインジゴ、インジルビン、ヘリンドンピンクCN、メチルレッド及びキノリン系染料を用いるのが好ましい。以下に記述する青赤黄三原色無機・有機複合体着色組成物の製造方法においては、有機染料としてインジゴを用いたときの製造方法について記述するが、他の有機染料を用いるときも製造方法は同様である。

[0056] 本発明に係る無機・有機複合体着色組成物の製造方法は、主に（1）繊維状粘土とインジゴの微粉化並びに混合工程、（2）加熱工程、（3）洗浄工程から構成される。

以下に、乾式法と湿式法共通の工程、乾式法による工程、湿式法による工程、の順で工程（1）乃至（3）夫々を説明する。

[0057] <工程（1）繊維状粘土とインジゴの微粉化並びに混合工程>

繊維状粘土とインジゴを微粉化並びに混合する。繊維状粘土とインジゴを夫々微粉化してから混合してもよく、或いは繊維状粘土とインジゴを混合し

てから微粉化してもよい。

繊維状粘土とインジゴは、0.1～70 $\mu\text{m}$ に微粉化する。この微粉化処理により繊維状粘土とインジゴの接触が多くなり、繊維状粘土にインジゴが染着しやすくなる。

[0058] <工程(1C)希土類元素イオンの取り込み工程>

希土類元素イオンを取り込む場合は、希土類元素イオンを含有する化合物を添加する。そうすることで、希土類元素イオンが繊維状粘土のマグネシウムイオンとイオン交換される。

本発明において添加される希土類元素イオンは、ランタンイオン、及び／又は3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウムから選択される少なくとも一つのイオンである。

ランタン等の希土類元素イオンをイオン交換させることで、無機・有機複合体着色組成物の表面積と酸性度を増大することができる。

3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウムのイオンは、着色組成物に発光性を付与することができる。

[0059] 添加される希土類元素イオンは、例えば硝酸塩のような塩の状態で添加される。

具体的には、硝酸ランタン六水和物、硝酸ネオジウム六水和物、硝酸ユウロピウム六水和物である。上記した塩の濃度を調節することにより、繊維状粘土にイオン交換で取り込まれる希土類元素イオンの量が変化する。

希土類元素イオンを繊維状粘土に効率的に取り込む場合は、濃塩酸で繊維状粘土中の不純物である炭酸カルシウムを除去した酸前処理繊維状粘土(酸前処理パリゴルスカイト)を用いることが好ましい。

[0060] 繊維状粘土は不純物である炭酸カルシウムを濃塩酸で除去することが好ま

しい。この酸前処理した繊維状粘土を用いると、希土類元素イオンを効率よく取り込むことができる。

また、希土類元素イオンを取り込んだ繊維状粘土は、ろ過してよく水で洗浄することが好ましい。これにより、繊維状粘土に取り込まれていない希土類元素イオンを除去することができる。

[0061] <乾式法における工程（１）繊維状粘土とインジゴの微粉化並びに混合工程>

乾式法における工程（１）においては、繊維状粘土とインジゴを、例えばミキサー等を用いた機械的方法により混合し、繊維状粘土とインジゴを例えばボールミル等の乾式粉碎機を用いた機械的方法により、 $0.1 \sim 70 \mu\text{m}$ に微粉化する。微粉化の機械的方法は上記方法に限定されるものではない。

[0062] <湿式法における工程（１Ａ）インジゴを還元する工程>

湿式法による製造方法は、上記工程（１）の前に、インジゴを溶媒に分散させて還元剤によりインジゴを還元し、ロイコインジゴ溶液を調製する工程（工程（１Ａ））を備えている。

工程（１Ａ）において、先ずインジゴを水系溶媒に分散させて還元剤によりインジゴを還元する。

インジゴは、そのままの状態（上記（化１）参照）では水には溶解しない。しかし、インジゴを還元したロイコインジゴ（上記（化２）参照）の状態では、水に可溶となる。従って、先ずインジゴを還元剤により還元する。

[0063] 所定量秤量したインジゴを水系溶媒に添加し、分散させる。

インジゴを分散させる水系溶媒としては、水を使用することが好ましい。

水系溶媒に使用する水は、純水や超純水等の精製水であることが好ましい。精製水を使用することで、最終の無機・有機複合体着色組成物中の不純物量を低減することができる。

[0064] インジゴは水溶媒に溶解せずに分散した状態となる。このインジゴが分散した分散媒に還元剤を添加する。

インジゴの添加量は、後述する粘土鉱物 100 重量部に対して 3 ~ 10 重

量部であることが好ましい。上記した範囲で添加すると、繊維状粘土の構造中にインジゴが過不足なく取り込まれることとなり、鮮やかな発色の着色組成物を得ることができる。一方、インジゴの量が3重量部未満であると、繊維状粘土中に取り込まれる染料が過少となるため十分な発色を得られない虞がある。また、10重量部を超えると、繊維状粘土中に取り込まれない染料が生じる。取り込まれない余剰分のインジゴは、繊維状粘土の表面に付着する。この繊維状粘土表面に付着したインジゴは、後述するように、着色対象を着色した後の色の变化（退色）の原因の一つとなるため、好ましくない。

[0065] 還元剤としては公知のものを使用することができる。具体的には、ナトリウムヒドロサルファイト（亜ジチオン酸ナトリウム）が好適である。

ナトリウムヒドロサルファイトを水系溶媒に添加する前に、水系溶媒をアルカリ性とすることが好ましい。ナトリウムヒドロサルファイトは、酸性で分解するという性質を有している。水系溶媒をアルカリ性とすることで、ナトリウムヒドロサルファイトの分解を防止することができる。従って、インジゴを確実に還元することができる。

[0066] 還元剤の添加量は、インジゴに対して100～3000重量%であることが好ましい。100～3000重量%とすることで、インジゴを完全に還元して溶媒に溶解させることができる。

100重量%未満であると、インジゴの還元が不十分となり、還元されずにインジゴがそのままの状態（（化1）参照）で残存する可能性がある。そのため、繊維状粘土に取り込まれないインジゴが生じる虞がある。一方、3000重量%を超えると、それ以上の効果が望めない。

[0067] <湿式法における工程（1）繊維状粘土と有機染料の微粉化並びに混合工程>

上記工程（1A）でロイコインジゴ溶液を得た後、繊維状粘土をロイコインジゴ溶液に添加する。繊維状粘土はあらかじめ水に分散させてから前記溶液に添加するのが好ましいが、直接添加してもよく、粘土鉱物を含む溶液にロイコインジゴ溶液を添加してもよい。

工程（１Ａ）で還元したインジゴは、水系溶媒に溶解している。つまり、水系溶媒中にロイコインジゴの状態が染料が存在している。ロイコインジゴを含有する水系溶媒（ロイコインジゴ溶液）は淡黄色である。

[0068] ロイコインジゴ溶液に添加される繊維状粘土は、前述したパリゴルスカイト及びセピオライトである。これらの繊維状粘土については、本発明に係る無機・有機複合体着色組成物に関する説明において述べたので、ここでは省略する。

繊維状粘土は、 $0.1 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲の粒子サイズに微粉化してロイコインジゴ溶液に添加することが好ましい。微粉化は、乾式法と同様の機械的方法、或いは超音波の印加によって行うことができる。繊維状粘土の粒子サイズを上記の範囲とすることで、溶液中のロイコインジゴとの接触面積を大きくすることができる。

[0069] <湿式法における工程（１Ｂ）超音波印加及び攪拌工程>

上記工程で得たロイコインジゴと繊維状粘土を含有する溶液に超音波を印加する。超音波を上記の溶液に印加することで、ロイコインジゴがより効率的に繊維状粘土のチャンネルに取り込まれることとなる。

超音波を溶液に印加することにより、キャビテーションが生じる。そのため、繊維状粘土の分散性が向上し、ロイコインジゴと繊維状粘土との接触が多くなる。また、キャビテーションによりロイコインジゴが繊維状粘土のチャンネルに加圧的に挿入される。つまり、繊維状粘土のチャンネルに取り込まれずに表面に付着するのを防ぐことができる。従って、耐候性を向上することができる。

[0070] ロイコインジゴ及び繊維状粘土に印加する超音波の周波数は、 $28 \sim 100 \text{kHz}$ であることが好ましく、 $30 \sim 40 \text{kHz}$ であることがより好ましい。

$28 \text{kHz}$ 未満であると、繊維状粘土の分散が不十分となる可能性がある。一方、 $100 \text{kHz}$ を超えても、繊維状粘土の分散及びチャンネルへのロイコインジゴの挿入をそれ以上促進することができない。

超音波の印加時間は、10分以上が望ましく、より好ましくは60分以上である。

10分未満であると、繊維状粘土の分散が不十分となる可能性がある。

[0071] 超音波の印加は、繊維状粘土を添加したロイコインジゴ溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように攪拌しながら行う。超音波の印加と攪拌により、ロイコインジゴが繊維状粘土のチャンネルに取り込まれ易くなる。空気を溶液中に巻き込まないように攪拌するのは、繊維状粘土に取り込まれる前にロイコインジゴが酸化されるのを防ぐためである。

超音波の印加と攪拌をせずに行ってもよいが、その場合はロイコインジゴがチャンネルに効率的に取り込まれない。更に、チャンネルに取り込まれずに粘土鉱物の表面に付着するにとどまる。これは、着色対象を着色した後の退色の原因となるため好ましくない。

次いで、空気を取り込むようにこの溶液を攪拌し、ロイコインジゴを空気に曝すことによって空気酸化させる。

これにより、繊維状粘土のチャンネルに存在するロイコインジゴは酸化して再びインジゴ（（化1）参照）となる。酸化されてインジゴの状態となった染料は、青藍色を呈する。そのため、繊維状粘土自体が青藍色に発色しているかのように見える。

[0072] <工程（2A）分散工程>

後述する工程（2）加熱工程の前に、工程（1）で得られた繊維状粘土とインジゴとからなる着色物を、高沸点を有する溶媒に分散させることが好ましく、特に変色しやすい有機染料を使用する場合にはより好ましい。これにより、後述する工程（2）の加熱によりインジゴが変色するのを防ぐことができる。溶媒としては、加熱により沸騰しないような加熱温度よりも高い沸点を有する溶媒を使用し、使用する有機染料との相性を考慮して、例えばプロピレングリコールが好適に用いられる。

有機染料としてヘリンドンピンクCNを用いるときには、この工程（2A）を行うことが好ましい。

## [0073] &lt;工程（２）加熱工程&gt;

上記工程（１）で得た繊維状粘土とインジゴとからなる着色物を加熱し、乾燥する。

加熱温度は、120～200℃であることが好ましく、150～180℃であることがより好ましい。120℃未満であると、繊維状粘土に付着したインジゴがチャンネルの中にはまりこまず、着色組成物の耐候性が悪くなる。一方、200℃を超えると、インジゴの変色が大きくなる虞があるため好ましくない。

上記した温度範囲で1～24時間加熱することが好ましい。このような条件で加熱することにより、インジゴの安定化を図ることができる。

上記工程（２Ａ）で繊維状粘土とインジゴとからなる着色物をプロピレングリコール等の高沸点溶媒に分散させた場合は、この溶媒を除去し、乾燥させる。この溶媒は、アスピレーターの吸引ろ過或いは遠心分離機を用いて除去することができるが、除去方法はこれらに限定されない。

## [0074] &lt;工程（３）洗浄工程&gt;

上記工程（２）で加熱して得た繊維状粘土とインジゴとからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有する溶液により洗浄する。つまり、工程（３）では、繊維状粘土のチャンネルに取り込まれずに、単に付着した状態のインジゴを除去する。還元剤を使用することで、繊維状粘土に付着したインジゴがロイコインジゴに還元されて溶解可能となる。ロイコインジゴは、還元剤を含有する溶液に溶解して除去される。

[0075] 繊維状粘土のチャンネルに取り込まれずに、単に付着した状態のインジゴは退色の原因となる。

チャンネルに取り込まれたインジゴは、水素結合やファンデルワールス力等の相互作用により繊維状粘土内（チャンネル）に安定化されている。一方、繊維状粘土の表面に付着したインジゴは、安定化されておらず、繊維状粘土鉱物と主に物理吸着しているだけであり、相互作用（水素結合やファンデルワールス力）が弱い少ない。このようなインジゴは、例えば紫外線や酸

等により分解あるいは酸化されてしまう。そうすると、青藍色を呈するインジゴではなくなるため、着色対象物の色の変化が見かけ上大きくなる。

余剰のインジゴを除去することで、色の変化（退色）の要因を除くことができる。

[0076] 還元剤としては、上記工程（1 A）と同じ還元剤を使用することが好ましい。つまり、ナトリウムヒドロサルファイト（亜ジチオン酸ナトリウム）が好適である。

ナトリウムヒドロサルファイトを用いることで、インジゴを還元してロイコインジゴとし、容易に除去（溶解）することができる。

上記したように、この工程（3）を経ることで、粗製の着色組成物を精製することができ、耐候性に優れた退色の少ない無機・有機複合体着色組成物とすることができる。

上記工程（2 A）分散工程を行わない場合は、単に付着した状態のインジゴが多く存在するため、必ずこの洗浄工程を行う必要がある。

[0077] 有機染料として赤色染料であるインジルビン、ヘリンドンピンクCN、メチルレッドからなる群から選択される1種以上を用いる場合は、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又は水によるソックスレー抽出により洗浄することが好ましく、有機染料として黄色染料であるキノリン系染料を用いる場合は、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又はエタノールによるソックスレー抽出により洗浄することが好ましい。これにより、余剰の有機染料を除去することができ、色の変化（退色）の要因を除くことができる。

## 実施例

[0078] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0079] 実施例1 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法1

工程（1）

パリゴルスカイト（アタゲル#40、エンゲルハード社製）10gに、イ

ンジゴ (D y s t a r I n d i g o G r、ダイスタージャパン社製) 0.5 g を添加し、ミキサーによって混合した。この混合物を、ボールミルを用いて粉碎し、微粉化した後、再びミキサーにてよく混合した。

[0080] 工程 (2)

上記工程 (1) で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる着色物を 170°C で 6 時間加熱し、パリゴルスカイトとインジゴとからなる粗製の着色組成物 10 g を得た。

[0081] 工程 (3)

上記工程 (2) で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる粗製の着色組成物を、ナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g、2 M 苛性ソーダ水溶液 10 g 及び蒸留水 100 g からなる溶液で洗浄し、無機・有機複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

尚、洗浄前後のインジゴ減量分は、CHN 分析の結果から約 30% 減であった。

[0082] 実施例 2 湿式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 1

工程 (1 A)

インジゴ (D y s t a r I n d i g o G r、ダイスタージャパン社製) 0.5 g を、蒸留水 22.5 g に添加し、この溶液に 2 M 苛性ソーダ水溶液 10 g を添加した。次いで、還元剤として蒸留水 100 g 及びナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g からなる溶液を空気を遮断して添加してインジゴを還元し、ロイコインジゴ溶液 134.5 g を得た。

[0083] 工程 (1)

パリゴルスカイト (アタゲル # 40、エンゲルハード社製) 10 g を蒸留水 400 g に添加し、この溶液を攪拌しながら周波数 37~42 kHz の超音波を 80°C で、40 分間印加した。この溶液と上記工程 (1 A) で得たロイコインジゴ溶液 134.5 g を混合し、ロイコインジゴとパリゴルスカイトを含む溶液 544.5 g を得た。

[0084] 工程 (1 B)

上記工程（１）で得た溶液を 50℃で 40 分間インキュベートした後、この溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように攪拌しながら、この溶液に周波数 37～42 kHz の超音波を 30 分間印加し、次いで 60 分間、溶液に空気を取り込むように攪拌をし、ロイコインジゴを酸化し不溶化した。

[0085] 工程（２）

上記工程（１Ｂ）で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる着色物を含有する溶液を、吸引ろ過、水洗浄後、50℃乾燥して粉末にし、その粉末を 170℃で 6 時間加熱した。

[0086] 工程（３）

上記工程（２）で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる粗製の着色組成物を、ナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g、2 M 苛性ソーダ水溶液 10 g 及び蒸留水 100 g からなる溶液で、50℃で 40 分間洗浄し、無機・有機複合体着色組成物 8.7 g を精製した。

尚、洗浄前後のインジゴ減量分は、CHN 分析の結果から約 30% 減であった。

[0087] 実施例 3 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 2

工程（１）

セピオライト（パンゲル AD、TOLSA 社製）10 g に、インジゴ（Dystar Indigo Gr、ダイスタージャパン社製）0.5 g を添加し、ミキサーによって混合した。この混合物を、ボールミルを用いて粉碎し、微粉化した後、再びミキサーにてよく混合した。

[0088] 工程（２）

上記工程（１）で得たセピオライトとインジゴとからなる着色物を 170℃で 6 時間加熱し、セピオライトとインジゴからなる粗製の着色組成物 10 g を得た。

[0089] 工程（３）

上記工程（２）で得たセピオライトとインジゴとからなる粗製の着色組成物を、ナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g、2 M 苛性ソーダ水溶液 1

0 g 及び蒸留水 100 g からなる溶液で洗浄し、無機・有機複合体着色組成物 9 g を精製した。

[0090] 実施例 4 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 3

工程 (1)

パリゴルスカイト (ゼメックス 601-P、ゼメックス社製) 10 g に、ヘリンドンピンク CN (赤色 226 号、癸巳化成社製) 0.5 g を添加し、ミキサーによって混合した。この混合物を、ボールミルを用いて粉碎し、微粉化した後、再びミキサーにてよく混合した。

[0091] 工程 (2A)

上記工程 (1) で得たパリゴルスカイトとヘリンドンピンク CN とからなる着色物 10 g を、プロピレングリコール 100 g に添加し、分散させた。

[0092] 工程 (2)

上記工程 (2A) で得たパリゴルスカイトとヘリンドンピンク CN とからなる着色物を含有するプロピレングリコール溶液を、170°C で 6 時間加熱し、プロピレングリコールを吸引ろ過、水洗浄後、50°C で乾燥させ、パリゴルスカイトと赤色 226 号からなる粗製の着色組成物 9.6 g を得た。

[0093] 工程 (3)

上記工程 (2) で得たパリゴルスカイトとヘリンドンピンク CN とからなる粗製の着色組成物を、ナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g、2 M 苛性ソーダ水溶液 10 g 及び蒸留水 100 g からなる溶液で洗浄し、無機・有機複合体着色組成物 8.0 g を精製した。

[0094] 実施例 5 湿式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 2

工程 (1A)

インジゴ (Dystar Indigo Gr、ダイスタージャパン社製) 0.5 g を、蒸留水 22.5 g に添加し、この溶液に 2 M 苛性ソーダ水溶液 10 g を添加した。次いで、還元剤として蒸留水 100 g 及びナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g からなる溶液を添加してインジゴを還元し、ロイコインジゴ溶液 134.5 g を得た。

## [0095] 工程（1C）

パリゴルスカイト（アタゲル#40、エンゲルハード社製）10gを蒸留水115gに添加し、この溶液に蒸留水285g及び硝酸ランタン六水和物0.52gからなる溶液を添加した。この溶液を80℃で4時間攪拌した。

## [0096] 工程（1）

上記工程（1C）で得た溶液と上記工程（1A）で得たロイコインジゴ溶液134.5gを混合し、インジゴとパリゴルスカイトを含む溶液545gを得た。

## [0097] 工程（1B）

上記工程（1）で得た溶液を50℃で40分間インキュベートした後、この溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように攪拌しながらこの溶液に周波数37～42kHzの超音波を30分間印加し、次いで60分間、溶液に空気を取り込むように攪拌をし、ロイコインジゴを酸化し不溶化した。

## [0098] 工程（2）

上記工程（1B）で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる着色物を含有する溶液を、吸引ろ過、水洗浄後、50℃乾燥して粉末にし、その粉末を170℃で6時間加熱した。

## [0099] 工程（3）

上記工程（2）で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる粗製の着色組成物を、ナトリウムヒドロサルファイト1.5g、2M苛性ソーダ水溶液10g及び蒸留水100gからなる溶液で、50℃で40分間洗浄し、無機・有機複合体着色組成物9.0gを精製した。

[0100] 実施例6 湿式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法3

## 工程（1A）

インジゴ（Dystar Indigo Gr、ダイスタージャパン社製）0.5gを、蒸留水22.5gに添加し、この溶液に2M苛性ソーダ水溶液10gを添加した。次いで、還元剤として蒸留水100g及びナトリウムヒドロサルファイト1.5gからなる溶液を添加してインジゴを還元し、

ロイコインジゴ溶液 134.5 g を得た。

[0101] 工程 (1C)

パリゴルスカイト (アタゲル #40、エンゲルハード社製) 10 g を蒸留水 115 g に添加し、この溶液に蒸留水 285 g 及び硝酸ランタン六水和物 0.52 g からなる溶液を 80°C で 4 時間攪拌して、イオン交換でランタンイオンをパリゴルスカイトに取込ませた。この溶液をろ過して、パリゴルスカイトをよく水で洗浄して、乾燥した。

[0102] 工程 (1)

上記工程 (1C) で得たパリゴルスカイトと上記工程 (1A) で得たロイコインジゴ溶液 134.5 g を混合し、スラリー状溶液 545 g を得た。

[0103] 工程 (1B)

上記工程 (1) で得た溶液を 50°C で 40 分間インキュベートした後、この溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように攪拌しながらこの溶液に周波数 37~42 kHz の超音波を 30 分間印加し、次いで 60 分間、溶液に空気を取り込むように攪拌をし、インジゴを酸化し不溶化した。

[0104] 工程 (2)

上記工程 (1B) で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる着色物を含む溶液を、吸引ろ過、水洗浄後、50°C 乾燥して粉末にし、その粉末を 170°C で 6 時間加熱した。

[0105] 工程 (3)

上記工程 (2) で得たパリゴルスカイトとインジゴとからなる粗製の着色組成物を、ナトリウムヒドロサルファイト 1.5 g、2 M 苛性ソーダ水溶液 10 g 及び蒸留水 100 g からなる溶液で、50°C で 40 分間洗浄し、無機・有機複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

尚、洗浄前後のインジゴ減量分は、CHN 分析の結果から約 30% 減であった。

[0106] 実施例 7 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 4

実施例 6 とは、工程 (1C) の前に、濃塩酸でパリゴルスカイト (アタゲ

ル#40、エンゲルハード社製)中の不純物である炭酸カルシウムを除去し、この酸前処理パリゴルスカイトを工程(1)で使用したこと、硝酸ランタン六水和物の代わりに硝酸セリウム六水和物を用いたこと、及び工程(1A)がないこと以外は同じ条件で、無機・有機複合体着色組成物9.0gを精製した。

[0107] 実施例8 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法5

工程(1)

パリゴルスカイト(アタゲル#50、エンゲルハード社製)10gに、メチルレッド(Johnson Matthey Company社製)0.5gを添加し、ミキサーによって混合した。この混合物を、ボールミルを用いて粉碎し、微粉化した後、再びミキサーにてよく混合した。

[0108] 工程(2)

上記工程(1)で得たパリゴルスカイトとメチルレッドとからなる着色物を、170℃で6時間加熱した。

[0109] 工程(3)

上記工程(2)で得たパリゴルスカイトとメチルレッドとからなる粗製の着色組成物を、水によるソックスレー抽出により洗浄し、無機・有機複合体着色組成物9.0gを精製した。

尚、洗浄前後のメチルレッド減量分は、CHN分析の結果から約50%減であった。

[0110] 実施例9 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法6

工程(1C)

パリゴルスカイト(アタゲル#40、エンゲルハード社製)10gを蒸留水115gに添加し、この溶液に蒸留水285g及び硝酸ランタン六水和物0.52gからなる溶液を80℃で4時間攪拌して、イオン交換でランタンイオンをパリゴルスカイトに取込ませた。この溶液をろ過して、パリゴルスカイトをよく水で洗浄して、乾燥した。

[0111] 工程(1)

上記工程（１Ｃ）で得たパリゴルスカイト（アタゲル#５０、エンゲルハード社製）１０ｇに、ディスパーズイエロー５４（有本化学社製）０．５ｇを添加し、ミキサーによって混合した。この混合物を、ボールミルを用いて粉碎し、微粉化した後、再びミキサーにてよく混合した。

[0112] 工程（２）

上記工程（１）で得たパリゴルスカイトとディスパーズイエロー５４とからなる着色物を、１７０℃で６時間加熱した。

[0113] 工程（３）

上記工程（２）で得たパリゴルスカイトとディスパーズイエロー５４とからなる粗製の着色組成物を、エタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、無機・有機複合体着色組成物９．０ｇを精製した。

尚、洗浄前後のディスパーズイエロー５４減量分は、ＣＨＮ分析の結果から約３０％減であった。

[0114] （比較例）

比較例 1 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 7

実施例 1 とは、工程（３）の洗浄を行わなかったこと以外は同じ条件で、無機・有機複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

[0115] 比較例 2 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 8

実施例 1 とは、工程（３）の洗浄を、クロロホルムにより行ったこと、及び工程（１）の前に、濃塩酸でパリゴルスカイト（アタゲル#４０）中の不純物である炭酸カルシウムを除去し、この酸前処理パリゴルスカイトを工程（１）で使用したこと以外は同じ条件で、無機・有機複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

[0116] 比較例 3 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 9

実施例 8 とは、工程（３）の洗浄を、エタノールによるソックスレー抽出により行ったこと、及び工程（１）の前に、濃塩酸でパリゴルスカイト（アタゲル#４０）中の不純物である炭酸カルシウムを除去し、この酸前処理パリゴルスカイトを工程（１）で使用したこと以外は同じ条件で、無機・有機

複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

[0117] 比較例 4 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 1 0

実施例 8 とは、工程 (3) の洗浄を行わなかったこと、及び工程 (1) の前に、濃塩酸でパリゴルスカイト (アタゲル # 4 0) 中の不純物である炭酸カルシウムを除去し、この酸前処理パリゴルスカイトを工程 (1) で使用したこと以外は同じ条件で、無機・有機複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

[0118] 比較例 5 乾式法による無機・有機複合体着色組成物の製造方法 1 1

実施例 9 とは、工程 (3) の洗浄を行わなかったこと以外は同じ条件で、無機・有機複合体着色組成物 9.0 g を精製した。

[0119] (試験例)

(ブリード試験)

上記実施例 2 により得た無機・有機複合体着色組成物 7.7 重量部、顔料分散液 63.5 重量部及びアクリル樹脂であるモビニール 7 2 7 T X N L (日本合成化学社製) 28.8 重量部から、原色塗料を作成し、塗布、乾燥後、その上に白色塗料を塗布しブリードの有無の確認試験を行った。

比較例として、青色塗料である B 1 0 0 0 (Mayan Pigments 社製) についても同様の試験を行った。

結果を表 1 に示す。ブリードによる色差は、白色塗料単独の色に対する、ブリードにより染められた塗料面の色差を測定した。色差が大きいほど、ブリードが大であることを示す。色差  $\Delta E$  が 1.0 以下であれば色の変化がほとんどなく、ブリードがないと判断できるため、色差  $\Delta E$  1.0 以下を合格とした。実施例 2 の無機・有機複合体着色組成物を含む塗料では明確な変色は見られず、合格であった。

[0120] [表 1]

サンプルの種類	ブリードによる色差 $\Delta E$
実施例 2 (青色)	0.30
B1000 (青色)	7.26

## [0121] (耐候性試験1)

上記実施例1により得た無機・有機複合体着色組成物1.71重量部、10%エマルゲンA-500水溶液(花王(株)製)0.17重量部、BYK028(ビッグケミー・ジャパン(株)製)0.03重量部、モビニール727(日本合成化学社製)6.41重量部、Cs-12(チッソ化学(株)製)0.45重量部、及びビッグアートホワイト(ターナー色彩(株)製)91.23重量部から塗料を作成した。上記実施例4及び9により得た無機・有機複合体着色組成物においても同様の配合で塗料を作成した。

尚、以下に記述する耐候性試験に用いる無機・有機複合体着色組成物においても同様の配合で塗料を作成した。

これらの塗料を250 $\mu$ mのアプリケーターで白色のアクリル板に塗布し、乾燥後、キセノンランプの促進耐候性試験機を使用してJIS K5600-7-7に従って耐候性試験を行い、24、100、200、300時間後の色差 $\Delta E$ を測定した。

尚、以下に記述する耐候性試験においても同様の方法で色差 $\Delta E$ を測定した。

結果を表2に示す。実施例1及び4で得た無機・有機複合体着色組成物の色差 $\Delta E$ は、300時間後でも2.0以下であり、優れた耐候性を示した。実施例9で得た無機・有機複合体着色組成物の色差 $\Delta E$ も100hrにおいて、実施例1及び4と同等の優れた耐候性を示した。

[0122] [表2]

	色差( $\Delta E$ )			
	24hr	100hr	200hr	300hr
実施例1(青色)	0.64	0.59	-	0.53
実施例4(赤色)	0.40	0.60	1.10	1.87
実施例9(黄色)	0.79	0.61	-	-

## [0123] (耐候性試験2)

上記実施例1~3で得た無機・有機複合体着色組成物を含有する塗料、並びに比較例としてB1000(Mayan Pigments社製)、RB

1000 (Mayan Pigments社製) 及びフタロシアニンであるユニスパースブルーGS (BASF製) の24、100、200、300、400、500時間後の色差 $\Delta E$ を測定した。実施例1のみ600、700時間後まで測定した。

結果を表3に示す。実施例1及び2で得た無機・有機複合体着色組成物は、フタロシアニンに匹敵し、実施例1、2及び3で得た無機・有機複合体着色組成物は、B1000及びRB1000よりも優れた耐候性を示した。

[0124] [表3]

	色差 ( $\Delta E$ )							
	24hr	100hr	200hr	300hr	400hr	500hr	600hr	700hr
実施例1(青色)	0.64	0.59	-	0.53	0.54	0.38	0.41	0.46
実施例2(青色)	0.25	0.60	0.39	0.40	0.44	0.48	-	-
実施例3(青色)	1.28	1.56	1.63	1.63	1.64	1.76	-	-
B1000(青色)	1.60	2.02	2.21	2.25	2.32	2.27	-	-
RB1000(青色)	3.15	3.61	3.72	3.71	3.73	3.73	-	-
BlueGS(青色)	0.19	0.24	0.40	0.45	0.47	0.49	-	-

[0125] (耐候性試験3)

上記実施例5及び7で得た無機・有機複合体着色組成物を含有する塗料の24、100(124)、200(224)、300(324)、400(424)、500(524)時間後の色差 $\Delta E$ を測定した。

結果を表4に示す。ランタンイオンをイオン交換した実施例5で得た無機・有機複合体着色組成物の色差 $\Delta E$ は、500時間後でも1.5以下であり、優れた耐候性を示した。La濃度1.6%以下の場合、La濃度0%と比べて耐候性が向上した。

[0126]

[表4]

	24hr	100hr	200hr	300hr	400hr	500hr			ランタンイオンの仕込みの粘土に対する重量%
実施例5 サンプル1	0.68	0.63	1.18	1.27	1.26	1.36			0%
実施例5 サンプル2	0.52	0.50	1.19	1.27	1.31	1.32			0.16%
実施例5 サンプル3	0.51	0.49	1.07	1.19	1.23	1.27			0.32%
実施例5 サンプル4	0.58	0.47	1.02	1.09	1.15	1.16			1.60%
実施例5 サンプル5	0.73	0.67	1.24	1.38	1.43	1.46			3.2%
	24hr	124hr	224hr	324hr	424hr	524hr	624hr	724hr	セリウムイオンの仕込みの粘土に対する重量%
実施例7 サンプル1	1.28	1.47	1.57	1.55	1.60	1.72	1.76	1.73	0%
	24hr	100hr	200hr	300hr	400hr	500hr			
実施例7 サンプル2	1.13	1.29	1.40	1.36	1.18	1.65			0.3%

## [0127] (耐候性試験4)

上記比較例1～5で得た無機・有機複合体着色組成物を含有する塗料、及び上記実施例2, 5, 8, 9で得た無機・有機複合体着色組成物を含有する塗料の24、100、200、300、400、500時間後の色差 $\Delta E$ を測定した。

結果を表5に示す。比較例1～5で得た無機・有機複合体着色組成物の色差 $\Delta E$ は2を超えた。よって、工程(3)洗浄工程が耐候性に大きく寄与していることがわかった。

青色については、洗浄無しやクロロホルム洗浄に比べ、実施例2のアルカリ洗浄のものが顕著に優れた耐候性を示した。

赤色については、洗浄無しやエタノール洗浄に比べ、実施例8の水洗浄のものが顕著に優れた耐候性を示した。

黄色については、洗浄無しでも500時間後の色差 $\Delta E$ は2以下であったが、100時間後で比較すると、洗浄工程がある方が優れた耐候性を示した。

## [0128]

[表5]

	色差 ( $\Delta E$ )					
	24hr	100hr	200hr	300hr	400hr	500hr
比較例1(青・洗浄無し)	1.76	1.96	2.07	2.16	2.20	2.24
比較例2(青・クロホルム洗浄)	2.15	2.71	2.98	-	-	-
実施例2(青・アルカリ洗浄)	0.38	0.46	0.43	0.42	0.34	0.39
比較例3(赤・エタノール洗浄)	6.85	7.18	7.03	7.10	7.08	7.10
比較例4(赤・洗浄無し)	13.46	13.87	14.13	13.86	13.85	13.80
実施例8(赤・水洗浄)	1.20	1.62	1.59	1.68	1.79	2.00
比較例5(黄・洗浄無し)	1.34	1.00	0.54	0.85	1.21	1.85
実施例9(黄・エタノール洗浄)	0.79	0.61	-	-	-	-

[0129] 図1は、実施例5とは洗浄工程がないこと、インジゴの代わりにそれぞれディスパーズイエロー54、インジルピンを用いたこと、及び硝酸ランタン六水和物の代わりに硝酸ユウロピウム六水和物を用いたこと以外は同じ条件で製造した無機・有機複合体着色組成物、及びアタゲル#40にユウロピウム(III)イオンを取り込ませたものをラマンスペクトル分光器によって、457.9nm励起、5mW、露光時間10-30secで測定した発光スペクトルである。

16000-17400cm<sup>-1</sup>のシャープなピークはユウロピウム(III)イオン特有の4f-4f発光である。

これにより、ユウロピウム(III)イオンがイオン交換により取り込まれた無機・有機複合体着色組成物は、レーザ励起発光していることがわかる。

[0130] 尚、実施例及び比較例を整理すると以下のようなになる。

[0131]

[表6]

	粘土	染料	方法	洗浄	希土類 イオン	ろ過	粘土の 酸前処理
実施例1	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	乾式	アルカリ	無し	無し	無し
実施例2	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	湿式	アルカリ	無し	無し	無し
実施例3	セピオライト (パンゲルAD)	インジゴ	乾式	アルカリ	無し	無し	無し
実施例4	パリオールスカイト (セメックス)	ヘリントニ ンクCN	乾式	アルカリ	無し	無し	無し
実施例5	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	湿式	アルカリ	La	無し	無し
実施例6	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	湿式	アルカリ	La	有り	無し
実施例7	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	乾式	アルカリ	Ce	有り	有り
実施例8	パリオールスカイト( アタケル#50)	メチルレッド	乾式	水	無し	無し	無し
実施例9	パリオールスカイト (アタケル#50)	デイスパー スイエロー	乾式	エタノール	無し	無し	有り
比較例1	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	乾式	無し	無し	無し	無し
比較例2	パリオールスカイト (アタケル#40)	インジゴ	乾式	クロホルム	無し	無し	有り
比較例3	パリオールスカイト (アタケル#50)	メチルレッド	乾式	エタノール	無し	無し	有り
比較例4	パリオールスカイト (アタケル#50)	メチルレッド	乾式	無し	無し	無し	有り
比較例5	パリオールスカイト (アタケル#50)	デイスパー スイエロー	乾式	無し	無し	無し	有り

## 産業上の利用可能性

[0132] 本発明に係る同じパリオールスカイト粘土を基材とする青赤黄三原色の無機・有機複合体着色組成物は、多様な色彩の発現を可能にし、耐候性、親水性・親油性に優れ、高分散性・低沈降性で高濃度の取扱いが容易な基盤的な色材である。従って、この色材の安全性、ユニークで多彩な色調などを生かし、絵具、文具、化粧品などの製品に好適に利用される。さらには、三原色着色三原色発光性を付与することで、白色LED蛍光体としての照明器具や液晶化によるディスプレイへの応用ばかりでなく、長残光性をもたらすことで、従来にない高耐候性・耐水性で屋外の使用可能な着色蓄光色材の製造が可

能となり、防犯・防災誘導表示板、掲示板を既製品よりも低コストで製造することができる。

また、本発明に係る無機・有機複合体着色組成物の製造方法は、経時的な退色が少ない着色組成物の製造に好適に利用される。

## 請求の範囲

- [請求項1] 粘土鉱物と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物であつて、
- 前記粘土鉱物は繊維状粘土であり、
- 着色対象を着色した前記着色組成物の J I S K 5 6 0 0 - 7 - 7 に従う耐候性試験による照射時間 5 0 0 時間の色差  $\Delta E$  が 2 以下であることを特徴とする無機・有機複合体着色組成物。
- [請求項2] 前記有機染料が、インジゴ、インジルピン、ヘリンドンピンク C N、メチルレッド及びキノリン系染料からなる群から選択される少なくとも一つからなる請求項 1 記載の無機・有機複合体着色組成物。
- [請求項3] 希土類元素イオンを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無機・有機複合体着色組成物。
- [請求項4] 前記希土類元素イオンが、ランタンイオンを含むことを特徴とする請求項 3 記載の無機・有機複合体着色組成物。
- [請求項5] 前記希土類元素イオンが、3 価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに 2 価のユウロピウムから選択される少なくとも一種のイオンであることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の無機・有機複合体着色組成物。
- [請求項6] 粘土鉱物である繊維状粘土と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物の製造方法であつて、
- 下記の工程 (1) 及び (2)、並びに (2 A) 及び／又は (3) を備えていることを特徴とする無機・有機複合体着色組成物の製造方法。
- (1) 前記繊維状粘土及び前記有機染料を 0. 1 ~ 7 0  $\mu m$  に微粉化、並びに前記繊維状粘土及び前記有機染料を混合する工程
- (2) 前記工程 (1) で得た前記繊維状粘土と前記有機染料からな

る着色物を120～200℃で1～24時間加熱する工程

(2A) 前記工程(2)の前に、前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる前記着色物を、前記工程(2)の加熱温度よりも高い沸点を有する溶媒に分散させる工程

(3) 前記工程(2)で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程

[請求項7] 粘土鉱物である繊維状粘土と有機染料とからなる無機・有機複合体着色組成物の湿式の製造方法であって、

下記の工程(1B)を備えていることを特徴とする請求項6記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。

(1B) 前記工程(1)の後に、前記還元された有機染料と前記繊維状粘土とを含有する溶液を、空気を溶液中に巻き込まないように攪拌しながら超音波を印加し前記還元された有機染料と前記繊維状粘土を十分になじませ、次いで前記溶液を、空気を取り込むように攪拌し、前記有機染料を空気酸化させる工程

[請求項8] 前記有機染料がインジゴであって、

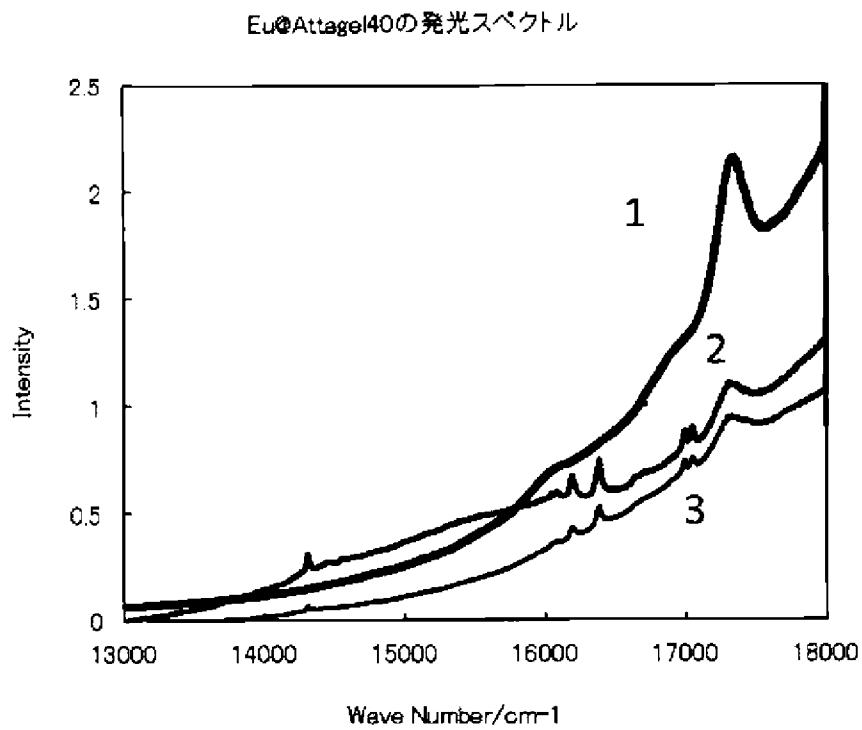
前記工程(2)で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることを特徴とする請求項6又は7記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。

[請求項9] 前記有機染料が、インジルビン、ヘリンドンピンクCN及びメチルレッドからなる群から選択される少なくとも一つからなり、

前記工程(2)で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又は水によるソックスレー抽出により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることを特徴とする請求項6又は7記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。

- [請求項10] 前記有機染料がキノリン系染料であって、  
前記工程（2）で得た前記繊維状粘土と前記有機染料とからなる粗製の着色組成物を、還元剤を含有するアルカリ性溶液により洗浄するか、又はエタノールによるソックスレー抽出により洗浄して無機・有機複合体着色組成物を得る工程を備えることを特徴とする請求項6又は7記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。
- [請求項11] 前記工程（1）において、希土類元素イオンを前記繊維状粘土にイオン交換で取り込ませた後、前記希土類元素イオンをイオン交換で取り込ませた前記繊維状粘土と前記有機染料を混合させることを特徴とする請求項6乃至10いずれか一つに記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。
- [請求項12] 前記希土類元素イオンが、ランタンイオンを含むことを特徴とする請求項11記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。
- [請求項13] 前記希土類元素イオンが、3価のセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウム、並びに2価のユウロピウムから選択される少なくとも一種のイオンであることを特徴とする請求項11又は12に記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。
- [請求項14] 前記還元剤が、ナトリウムヒドロサルファイトであることを特徴とする請求項7乃至13いずれか一つに記載の無機・有機複合体着色組成物の製造方法。

[図1]



1. アタゲル#40:Eu(III)
2. インジルピン染着 アタゲル#40:Eu(III)
3. ディスパーズイエロー染着 アタゲル#40:Eu(III)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056776

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/46(2006.01)i, C09B67/00(2006.01)i, C09B67/02(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B7/02(2006.01)n, C09B7/04(2006.01)n, C09B7/08(2006.01)n, C09B25/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B67/00, C09B7/00, C09B25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DOMENECH, Antonio et al., Evidence of topological indigo/dehydroindigo isomers in Maya Blue-like complexes prepared from palygorskite and sepiolite, Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(28), p.12118-12131	1-14
X	WO 2009/092103 A1 (MAYAN PIGMENTS, INC.), 23 July 2009 (23.07.2009), pages 13 to 14, 22 to 25 & US 2010/0298482 A1	1-14
X	WO 2008/097837 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM), 14 August 2008 (14.08.2008), pages 32 to 35, 39 to 50 & US 2008/0190324 A1 & EP 2121849 A1	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 May, 2012 (16.05.12)

Date of mailing of the international search report  
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09B67/46(2006.01)i, C09B67/00(2006.01)i, C09B67/02(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B7/02(2006.01)n, C09B7/04(2006.01)n, C09B7/08(2006.01)n, C09B25/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09B67/00, C09B7/00, C09B25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	DOMENECH, Antonio et al., Evidence of topological indigo/dehydroindigo isomers in Maya Blue-like complexes prepared from palygorskite and sepiolite, Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(28), p.12118-12131	1-14
X	WO 2009/092103 A1 (MAYAN PIGMENTS, INC.) 2009.07.23, p.13-14, 22-25 & US 2010/0298482 A1	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16.05.2012	国際調査報告の発送日 29.05.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 憲彦	4H	8318
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/097837 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2008.08.14, p. 32-35, 39-50 & US 2008/0190324 A1 & EP 2121849 A1	1-14