

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5546254号
(P5546254)

(45) 発行日 平成26年7月9日 (2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日 (2014.5.23)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 B 67/22 (2006.01)

C 0 9 B 67/22 A

C 0 9 B 67/20 (2006.01)

C 0 9 B 67/20 K

C 0 9 B 63/00 (2006.01)

C 0 9 B 63/00

C 0 9 B 41/00 (2006.01)

C 0 9 B 41/00 C

C 0 9 D 11/00 (2014.01)

C 0 9 D 11/00

請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-550232 (P2009-550232)
 (86) (22) 出願日 平成20年2月12日 (2008.2.12)
 (65) 公表番号 特表2010-519356 (P2010-519356A)
 (43) 公表日 平成22年6月3日 (2010.6.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/001037
 (87) 国際公開番号 W02008/101612
 (87) 国際公開日 平成20年8月28日 (2008.8.28)
 審査請求日 平成22年9月8日 (2010.9.8)
 (31) 優先権主張番号 102007008218.7
 (32) 優先日 平成19年2月20日 (2007.2.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 398056207
 クラリアント・ファイナンス・（ビーブイ
 アイ）・リミテッド
 イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、
 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、
 シトコ ビルディング（番地なし）
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (72) 発明者 ボルヒャート・ティル
 ドイツ連邦共和国、64291 ダルムシ
 ュタット、シュメルツェルヴェーク、1

最終頁に続く

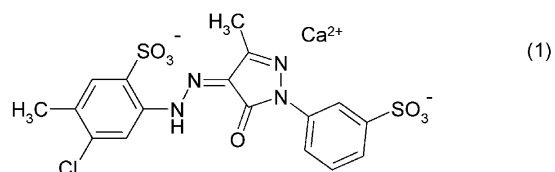
(54) 【発明の名称】 C. 1. ピグメントイエロー191をベースとする顔料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

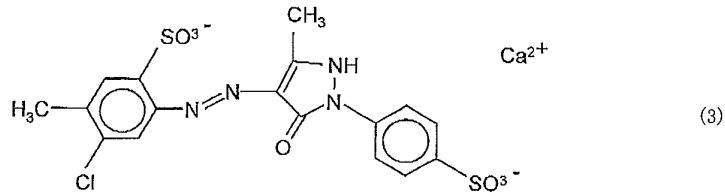
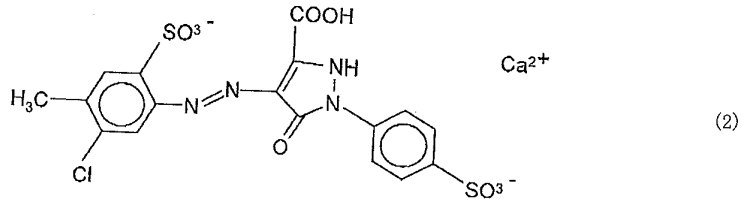
式(1)

【化1】

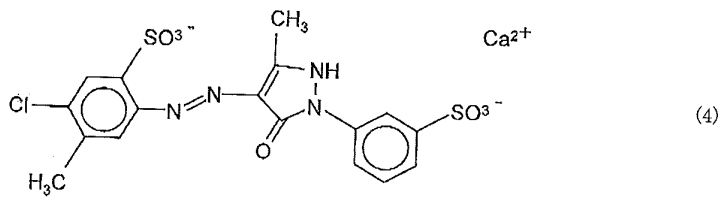


で表される P . Y . 1 9 1 をベースとする顔料組成物において、P . Y . 1 9 1 と他のイエローの着色剤との合計を基準として 0 . 0 5 ~ 5 モル % の、下記化学式の化合物群から選択される少なくとも 1 種類の前記他のイエロー着色剤を含有する上記顔料組成物。

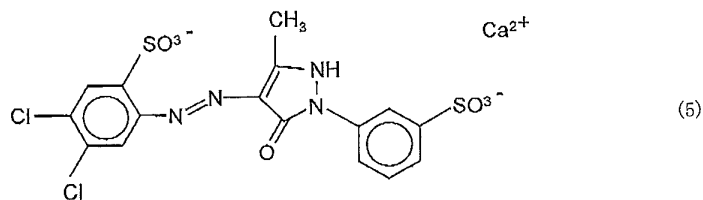
【化 2】



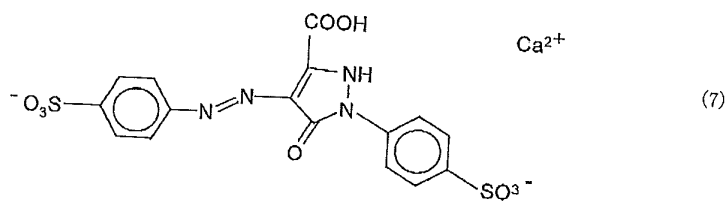
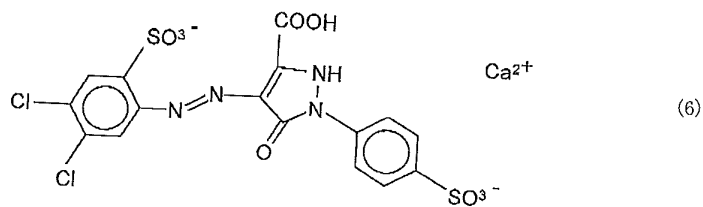
10



20



30



40

【請求項 2】

0 . 1 ~ 5 モル % の他のイエロー着色剤を含有する請求項 1 に記載の顔料組成物。

【請求項 3】

1 ~ 5 モル % の他のイエロー着色剤を含有する請求項 1 又は 2 に記載の顔料組成物。

【請求項 4】

他のイエローの着色剤が C . I . ピグメントイエロー 183 である、請求項 1 ~ 3 のいず

50

れか一つに記載の顔料組成物。

【請求項 5】

P . Y . 1 9 1 及び他のイエローの着色剤の後続の製造段階の少なくとも一つ、即ち (a) アゾカップリング反応 ; (b) レーキ化を共通して実施することによって製造された請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の顔料組成物。

【請求項 6】

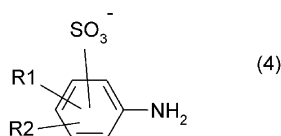
請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の顔料組成物をジアゾ化、アゾカップリング反応、レーキ化及び場合によっては仕上げ処理によって製造する方法において、P . Y . 1 9 1 及び他のイエローの着色剤のための後続の製造段階の少なくとも一つ、即ち (a) アゾカップリング反応 ; (b) レーキ化を共通して実施することを特徴とする、上記方法。

10

【請求項 7】

式 (4)

【化 3】



[式中、R¹ 及び R² が互いに無関係に水素原子、ハロゲン原子、-CH₃、-NO₂ 又は NH-R⁶ を意味し、ただし R⁶ は C₁ ~ C₄ - アルキル基を意味する。]

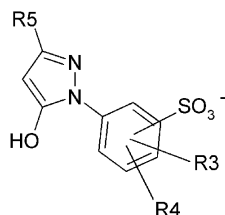
で表される 2 種類の異なるアミンを別々にジアゾ化し、次いで共通して 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンにカップリング反応させる、請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 8】

2 - アミノ - 4 - クロロ - 5 - メチル - ベンゼンスルホン酸をジアゾ化しそして 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンとこれと異なる一般式 (5)

【化 4】



30

[式中、R³ 及び R⁴ は互いに無関係に水素原子、ハロゲン原子、-CH₃、-NO₂ 又は NH-R⁶ を意味し、ただし R⁶ は C₁ ~ C₄ - アルキル基を意味し、R⁵ はメチル又はカルボキシル基を意味する。]

で表される化合物との混合物にカップリング反応させる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

あらゆる種類の天然及び合成物質、特に塗料、被覆剤、例えば壁紙着色剤、印刷インク、水及び / 又は溶剤含有分散塗料及びワニス、及び合成樹脂の顔料化及び着色のための請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の顔料組成物の使用。

40

【請求項 10】

電子写真用トナー、インクジェットインク、メタリック塗料及びカラーフィルターの顔料化のための、請求項 9 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は C . I . ピグメントイエロー 1 9 1 (以降、P . Y . 1 9 1 と称する。) をベースとし、ドーピング成分として他の着色剤を含有する顔料組成物並びにその製法及び用途に関する。

50

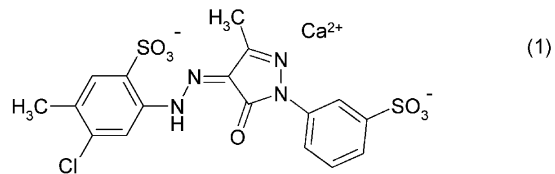
【背景技術】

【0002】

P . Y . 1 9 1 とは、ジアゾ化した 2 - アミノ - 4 - クロロ - 5 - メチル - ベンゼンスルホン酸と 1 - (3 ' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンとのカップリング反応及び生じたジスルホン酸とカルシウム塩との後続の反応で生じる式 (I) で表される化合物を言う。P . Y . 1 9 1 は E P - 0 , 3 6 1 , 4 3 1 B 1 号明細書に記載されている。

【0003】

【化 1】



10

【0004】

化合物 (1) は固体状態において他の互変異性体及びノ又はシス - トランス異性体の状態でも存在し得る。P . Y . 1 9 1 は合成樹脂の着色のために主として使用される。この顔料はこの目的のための沢山の有利な性質、例えば高い耐光性及び高い耐熱性を有している。しかしながら色の濃さが他の顔料、例えば P . Y . 1 8 0 に比較して明らかに薄い。

【0005】

C Z - B 6 - 2 8 0 , 3 9 5 号明細書には P . Y . 1 9 1 及び P . Y . 1 8 0 の発色団を含む顔料組成物が開示されているが、混合されたカルシウム / 脂肪アンモニウム - カチオンを含有している。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、C . I . ピグメントイエロー 1 9 1 の色の濃さを増しそして透明性を向上させることであつた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

驚くべきことに本発明者は P . Y . 1 9 1 に対するドーピング成分として適切に添加される特定のイエローのピラゾロン顔料が純粋の P . Y . 1 9 1 に比べて色の濃さを増しそして透明度を向上させることができることを見出した。

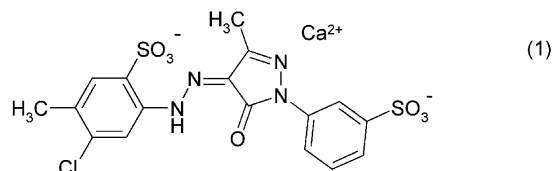
30

【0008】

本発明の対象は、式 (1)

【0009】

【化 2】



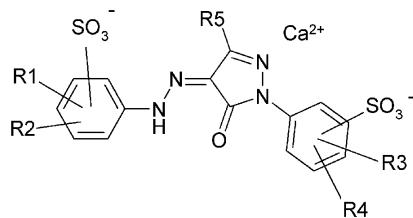
40

【0010】

で表される P . Y . 1 9 1 をベースとする顔料組成物において、P . Y . 1 9 1 と他のイエローの着色剤との合計を基準として 0 . 0 5 ~ 3 0 モル %、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 モル %、特に好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 モル %、中でも 1 ~ 5 モル % の式 (2)

【0011】

【化 3】



(2)

【 0 0 1 2 】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに無関係に水素原子、ハロゲン原子、 $-CH_3$ 、 $-NO_2$ 又は $NH-R^6$ を意味し、ただし R^6 は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を意味し、 R^5 はメチル又はカルボキシル基を意味するが、式 (2) の化合物は P . Y . 1 9 1 と同じではない。]

10

で表される少なくとも 1 種類の前記他のイエローの着色剤及び / 又は C . I . ピグメントイエロー 1 0 0 を含有する上記顔料組成物に関する。

【 0 0 1 3 】

この場合にハロゲン原子は塩素原子、臭素原子又は沃素原子、特に塩素原子である。式 (2) の特に有利な化合物は $R^1 = R^2 = Cl$ 、 $R^3 = R^4 = H$ 又は Cl でそして $R^5 = CH_3$ である化合物である。中でも P . Y . 1 8 3 が極めて有利である。

【 0 0 1 4 】

20

式 (1) 及び (2) の化合物は他の互変異性体及び / 又はシス - トランス異性体の状態で存在し得るし、場合によってはナトリウムイオン又は塩素イオン並びに水を含有していてもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明の顔料組成物は難溶性でありそして高い色濃度、良好な堅牢性及び高透明度の黄色に特徴がある。

【 0 0 1 6 】

本発明の対象は、特に、前述で規定した通りの顔料組成物であり、P . Y . 1 9 1 及び他のイエローの着色剤の後続の製造段階の少なくとも一つ、即ち (a) アゾカップリング反応 ; (b) レーキ化を共通して実施することによって製造される顔料組成物である。

30

【 0 0 1 7 】

本発明の対象は本発明の顔料組成物をジアゾ化、アゾカップリング反応、レーキ化及び場合によっては仕上げ処理によって製造する方法において、P . Y . 1 9 1 及び他のイエローの着色剤のための後続の製造段階の少なくとも一つ、即ち (a) アゾカップリング反応 ; (b) レーキ化を共通して実施することを特徴とする、上記方法にも関する。

【 0 0 1 8 】

例えば式 (4) の 2 種類の異なるアミンを別々にジアゾ化し、次いで共通して 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンにカップリング反応させることができる。

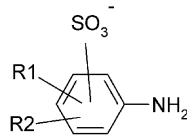
【 0 0 1 9 】

40

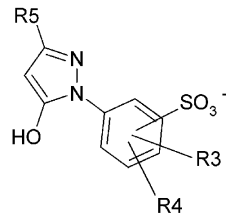
適当な場合には本発明の顔料組成物は、2 - アミノ - 4 - クロロ - 5 - メチル - ベンゼンスルホン酸をジアゾ化しそして 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンとこれと異なる一般式 (5) の化合物との混合物にカップリング反応させることによって製造できる。場合によっては相前後してカップリング反応させてもよい。

【 0 0 2 0 】

【化 4】



(4)



(5)

10

【 0 0 2 1 】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前述の意味を有する。]

ジアゾ化反応のためにはアルカリ金属亜硝酸塩又は短鎖アルカンのアルキル亜硝酸塩を強い鉱酸と一緒に用いて実施するのが適する。亜硝酸ナトリウム及び塩酸が特に適している。この反応は $-5 \sim +35$ の温度範囲内で、特に $0 \sim 10$ の間で実施することができる。

20

【 0 0 2 2 】

カップリング反応は直接的又は間接的方法によることが可能であるが、好もしくは直接的に行う。すなわち、ジアゾニウム塩を予め準備されたカップリング成分に添加する。カップリング反応は $-5 \sim 80$ 、好しくは $10 \sim 50$ の温度範囲内でそして $pH 3 \sim 14$ 、好しくは $pH 5 \sim 8$ の pH 値で実施することができる。アゾカップリング反応は好しくは水溶液中で又は水性懸濁液中で行うのが好ましいが、有機溶剤の場合によっては水との混合状態で使用してもよい。一般にカップリング成分はジアゾニウム化合物を基準として僅かに過剰量で使用し、好しくは1当量のジアゾ成分と $1.001 \sim 1.10$ 当量のカップリング成分とを反応させる。

【 0 0 2 3 】

レーキ化されていないカップリング懸濁物を次いでカルシウム塩好しくは塩化カルシウムを用いてレーキ化する。

30

【 0 0 2 4 】

レーキ化後に本発明の顔料組成物は水性、水性有機性又は有機性媒体中で $60 \sim 98$ 、好しくは $60 \sim 85$ の温度で場合によっては加圧下に $0.1 \sim 4$ 時間熱処理に付してもよい。

【 0 0 2 5 】

次いで得られる顔料組成物は通例の方法で濾過し、プレスケーキ状物を水で塩不含状態に洗浄し、乾燥しそして粉碎する。

【 0 0 2 6 】

合成で得られた顔料組成物を最初に通例の機械的な微細化、例えば粉碎処理に付すのが合目的的であり得る。この微細化は湿式又は乾式粉碎又は混練によって行うことができる。粉碎あるいは混練に続いて上述の熱処理を、顔料を実用的な状態にするために溶剤、水又は溶剤/水-混合物を用いて実施することができる。

40

【 0 0 2 7 】

他の一つの実施態様においては本発明の顔料組成物を、 $P.Y. 191$ を最終的なドーピング成分の存在下に製造することによって製造することができる。この場合にはドーピング成分はカップリング反応の前に又はレーキ化の前に添加してもよい。

【 0 0 2 8 】

方法の任意の位置で通例の顔料分散剤、即ちアニオン性又は非イオン性界面活性剤、消

50

泡剤、エキステンダー又は他の通例の添加物をこれらが本発明の長所にマイナスの影響を及ぼさない限り添加することが可能である。これらの添加物の混合物も使用することができる。添加物の添加は一度に又は複数回で行ってもよい。添加物は合成の又は色々な後処理のあらゆる時点で又は後処理工程で添加することができる。最も適する時点は予備実験によって予め決めなければならない。

【0029】

本発明の顔料組成物を製造する上述の方法段階の1つ以上を例えばヨーロッパ特許出願公開第1,257,602A号明細書に記載される様なマイクロリアクター中で実施することも可能である。この場合、熱処理は1時間より著しく短い時間であり、例えば0.01~600秒である。

10

【0030】

本発明の顔料組成物はあらゆる種類の天然及び合成物質、特に塗料、被覆剤、例えば壁紙着色剤、印刷インク、水及び/又は溶剤含有分散塗料及びワニス、特にメタリック塗料を顔料化及び着色するのに適している。

【0031】

更に本発明の顔料組成物はあらゆる種類の巨大分子物質、例えば天然及び合成繊維材料、特にセルロース繊維を着色するのに有用であるが、製紙用パルプの染色及び積層物の着色にも有用である。他の用途には印刷インクの製造、例えば繊維製品プリント用ペースト、フレキシ印刷インク、柄プリント用インク又はグラビア印刷インク、壁紙用色、水で希釈可能な塗料、木材保存剤系、ビスコース紡糸用原液、着色剤、ワニス、ソーセージの皮、種子、肥料、ガラス、特にガラス瓶、及び屋根板用着色原液の製造、電子写真用トナー及び顔色剤中の着色剤として、漆喰、コンクリートの着色のために、木材着色剤、色鉛筆の芯、フェルト芯ペン、ワックス、パラフィン、グラフィックインク、ボールペン用ペースト、クレヨン、洗剤及び洗浄剤、靴のケア剤、ラテックス製品、研磨剤の着色のために及び合成樹脂及びあらゆる種類の高分子量物質の着色のために用いられる。高分子有機物質には例えばセルロースエーテル及び-エステル、例えばエチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート又はセルロースブチラート、天然樹脂又は合成樹脂、例えば重合樹脂又は縮合樹脂、例えばアミノプラスト、特に尿素-及びメラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリカルボナート、ポリオレフィン、例えばポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド、ポリウレタン又はポリエステル、ゴム、カゼイン、ラテックス、シリコーン、シリコーン樹脂のそれぞれ又はそれら相互の混合物がある。

20

30

【0032】

さらに本発明の顔料組成物はあらゆる慣用のインクジェットプリンターで使用するための印刷インク、特にバブルジェット法又はピエゾ法をベースとするもの、例えば水性又は非水性ベース(“溶剤ベース”)インク、マイクロエマルジョン-インク、紫外線硬化性インク並びにホットメルト法に従って機能するインクを製造するのに有用である。これらの印刷インクでは紙並びに天然又は合成繊維材料、フィルム及び合成樹脂に印刷することができる。さらに本発明の顔料組成物は塗工された又は非塗工基材材料の広範な種類に使用することができ、例えば板紙、ボール紙、木材及び木質材料、金属材料、半導体材料、セラミック材料、メガネ、ガラス及びセラミック繊維、無機系建材、コンクリート、皮革、食料品、化粧品、皮膚及び髪に印刷するのに使用できる。この場合、基材材料は二次元の平面体であっても又は空間的広がりを持ち、即ち、三次元の構造を有していてもよく、全体的にでも部分的にでも印刷又は被覆することができる。

40

【0033】

さらに本発明の顔料組成物は粉末及び粉末塗料、特に例えば金属、木材、ガラス、セラミック、コンクリート、繊維材料、髪又はゴムよりなる対象物の表面に対して層費される摩擦電氣的に又は動電氣的に噴霧塗装可能な粉末塗料の着色剤として適している。

【0034】

50

さらに本発明の顔料組成物はフラットパネル・ディスプレイのためのカラーフィルタのための着色剤としても有用であり、並びに加法混色の原色の発生だけでなく減法混色の原色の発生にも、フォトリソグラムのために及び“電子インク”(“e-インク”)又は“電子ペーパー”(“e-ペーパー”)のための着色剤として有用である。

【0035】

以下の実施例において百分率は重量%であり、部は重量部を意味する。

比較例(CZ-280395 B6号明細書に従う)：

700 mLの水中に18 gの水酸化カルシウム、1 gの活性炭、17.7 g(0.08 mol)の2-アミノ-4-クロロ-5-メチル-ベンゼンスルホン酸及び4.8 g(0.02 mol)の2-アミノ-4,5-ジクロロベンゼンスルホン酸を添加し、60 に加熱しそして全ての成分が溶解するまで攪拌する。次いで13.3 mLの40%濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加する。この溶液を濾過する。0~10 で25 mLの塩酸(31%)を回分的に添加する。

10

【0036】

700 mLの水中に14.5 gの炭酸カルシウム、1 gの活性炭及び28 g(0.11 mol)の1-(3'-スルホフェニル)-3-メチルピラゾール-5-オンを添加し、30 に調整しそして全ての成分が溶解するまで攪拌する。この溶液を濾過しそして0~15 に冷却する。15 で、予め準備したジアゾニウム塩溶液を回分的に添加する。

【0037】

20

冷却後に、生じた顔料懸濁物に、希薄な酢酸にオクタデシルアミンを溶解した0.8 gの溶液を添加する。この反応混合物を90~95 で2~3時間、後攪拌し、濾過しそして洗浄する。プレスケーキ状物を120 で乾燥する。53 gの黄色の顔料粉末が得られる。

【0038】

合成例(実施例)1：

22.1 g(0.1 mol)の2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸を200 mLの水中に導入しそして9.1 mLの苛性ソーダ(33%濃度)と一緒に加温下に溶解し、透明にさせそして25.0 mLの塩酸(31%濃度)と混合する。得られる懸濁物を15 に冷却し、13.3 mLの40%濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加してジアゾ化する。

30

【0039】

400 mLの水及び11.1 mLの苛性ソーダ(33%濃度)に24.6 g(0.0975 mol)の1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン及び0.7 g(0.0025 mol)の1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラゾロン-3-カルボン酸を添加し溶解する。

【0040】

60 の温かいカップリング成分溶液中にジアゾニウム塩の懸濁物をゆっくり添加し、そのときにpH値を苛性ソーダの添加下に6.0~6.5の範囲に維持する。カップリング反応の終了後に黄色の懸濁物を80 に加熱する。次いで33.7 gの塩化カルシウムを添加する。顔料懸濁物を80 で2時間、後攪拌し、濾過し、洗浄しそして120 で乾燥する。48 gの黄色の顔料粉末が得られる。

40

【0041】

合成例(参考例)2：

合成例1を繰り返すが、22.8 g(0.09 mol)の1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン及び2.8 g(0.01 mol)の1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラゾロン-3-カルボン酸を最初に装填する。35.0 gの塩化カルシウムでレーキ化する。44 gの黄色の顔料粉末が得られる。

【0042】

合成例(参考例)3：

50

合成例 1 を繰り返すが、19.0 g (0.075 mol) の 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン及び 7.1 g (0.025 mol) の 1 - (4' - スルホフェニル) - 5 - ピラゾロン - 3 - カルボン酸を最初に装填する。37.5 g の塩化カルシウムでレーキ化する。39 g の黄色の顔料粉末が得られる。

【0043】

合成例 (実施例) 4 :

22.1 g (0.1 mol) の 2 - アミノ - 4 - クロロ - 5 - メチルベンゼン - 1 - スルホン酸を 200 mL の水中に導入しそして 9.1 mL の苛性ソーダ (33% 濃度) と一緒に加温下に溶解し、透明にさせそして 25.0 mL の塩酸 (31% 濃度) と混合する。得られる懸濁物を 15 に冷却し、13.3 mL の 40% 濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加してジアゾ化する。

10

【0044】

400 mL の水及び 11.1 mL の苛性ソーダ (33% 濃度) に 24.8 g (0.0975 mol) の 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン及び 0.6 g (0.0025 mol) の 1 - (4' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンを添加し溶解する。

【0045】

60 の温かいカップリング成分溶液中にジアゾニウム塩の懸濁物をゆっくり添加し、そのときに pH 値を苛性ソーダの添加下に 6.0 ~ 6.5 の範囲に維持する。カップリング反応の終了後に黄色の懸濁物を 80 に加熱する。次いで 33.7 g の塩化カルシウムを添加する。顔料懸濁物を 80 で 2 時間、後攪拌し、濾過し、洗浄しそして 120 で乾燥する。53 g の黄色の顔料粉末が得られる。

20

【0046】

合成例 (実施例) 5 :

21.6 g (0.0975 mol) の 2 - アミノ - 4 - クロロ - 5 - メチルベンゼン - 1 - スルホン酸を 200 mL の水中に導入しそして 9.1 mL の苛性ソーダ (33% 濃度) と一緒に加温下に溶解し、透明にさせそして 25.0 mL の塩酸 (31% 濃度) と混合する。得られる懸濁物を 15 に冷却し、13.3 mL の 40% 濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加してジアゾ化する。

【0047】

30

400 mL の水及び 11.1 mL の苛性ソーダ (33% 濃度) に 24.8 g (0.0975 mol) の 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンを添加し溶解する。

【0048】

60 の温かいカップリング成分溶液中にジアゾニウム塩の懸濁物をゆっくり添加し、そのときに pH 値を苛性ソーダの添加下に 6.0 ~ 6.5 の範囲に維持する。カップリング反応の終了後に 1.2 g (0.0025 mol) の 5 - クロロ - 2 - [5 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - (3 - スルホフェニル) - 1H - ピラゾール - 4 - アゾ] - 4 - メチル - ベンゼン - 1 - スルホン酸を添加し、この黄色の懸濁物を 80 に加熱する。次いで 40 g の塩化カルシウムを添加する。顔料懸濁物を 80 で 2 時間、後攪拌し、濾過し、洗浄しそして 120 で乾燥する。55 g の黄色の顔料粉末が得られる。

40

【0049】

合成例 (参考例) 6 :

合成例 5 を繰り返すが、19.9 g (0.09 mol) の 2 - アミノ - 4 - クロロ - 5 - メチルベンゼン - 1 - スルホン酸でジアゾ化しそして 22.9 g (0.09 mol) の 1 - (3' - スルホフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロンにカップリングする。このカップリング懸濁物を 4.8 g (0.01 mol) の 5 - クロロ - 2 - [5 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - (3 - スルホフェニル) - 1H - ピラゾール - 4 - アゾ] - 4 - メチル - ベンゼン - 1 - スルホン酸と混合しそして 45 g の塩化カルシウムでレーキ化する。53 g の黄色の顔料粉末が得られる。

50

【0050】

合成例（参考例）7：

合成例5を繰り返すが、16.6g(0.075mol)の2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸でジアゾ化しそして19.1g(0.075mol)の1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロンにカップリングする。このカップリング懸濁物を12.1g(0.025mol)の5-クロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-メチル-1-(3-スルホフェニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-4-メチル-ベンゼン-1-スルホン酸(100%)と混合しそして50gの塩化カルシウム(77%)でレーキ化する。53gの黄色の顔料粉末が得られる。

【0051】

合成例（実施例）8：

22.1g(0.1mol)の2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸を200mLの水中に導入しそして9.1mLの苛性ソーダ(33%濃度)と一緒に加温下に溶解し、透明にさせそして25.0mLの塩酸(31%濃度)と混合する。得られる懸濁物を15に冷却し、13.3mLの40%濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加してジアゾ化する。

【0052】

400mLの水及び11.1mLの苛性ソーダ(33%濃度)に25.4g(0.1mol)の1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロンを添加し溶解する。

【0053】

60の温かいカップリング成分溶液中にジアゾニウム塩の懸濁物をゆっくり添加し、そのときにpH値を苛性ソーダの添加下に6.0~6.5の範囲に維持する。カップリング反応の終了後に1.4g(0.0025mol)の4,5-ジクロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-メチル-1-(3-スルホフェニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-ベンゼンスルホン酸にカルシウム塩を添加し、この黄色の懸濁物を80に加熱する。次いで33.3gの塩化カルシウムを添加する。顔料懸濁物を80で2時間、後攪拌し、濾過し、洗浄しそして120で乾燥する。55gの黄色の顔料粉末が得られる。

【0054】

合成例（参考例）9：

合成例8を繰り返すが、カップリング懸濁物を6.0g(0.011mol)の4,5-ジクロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-メチル-1-(3-スルホヘニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-ベンゼンスルホン酸のカリウム塩と混合する。60gの黄色の顔料粉末が得られる。

【0055】

合成例（参考例）10：

合成例8を繰り返すが、カップリング懸濁物を12.7g(0.023mol)の4,5-ジクロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-メチル-1-(3-スルホヘニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-ベンゼンスルホン酸のカリウム塩と混合する。67gの黄色の顔料粉末が得られる。

【0056】

合成例（実施例）11：

21.6g(0.0975mol)の2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸を200mLの水中に導入しそして9.1mLの苛性ソーダ(33%濃度)と一緒に加温下に溶解し、透明にさせそして25.0mLの塩酸(31%濃度)と混合する。得られる懸濁物を15に冷却し、13.3mLの40%濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加してジアゾ化する。

【0057】

400mLの水及び11.1mLの苛性ソーダ(33%濃度)に24.8g(0.0975mol)の1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロンを添加し溶

10

20

30

40

50

解する。

【 0 0 5 8 】

60 の温かいカップリング成分溶液中にジアゾニウム塩の懸濁物をゆっくり添加し、そのときに pH 値を苛性ソーダの添加下に 6.0 ~ 6.5 の範囲に維持する。カップリング反応の終了後に 1.4 g (0.0025 mol) の 4,5-ジクロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-カルボキシル-1-(4-スルホフェニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-ベンゼン-1-スルホン酸を添加し、この黄色の懸濁物を 80 に加熱する。次いで 40 g の塩化カルシウムを添加する。顔料懸濁物を 80 で 2 時間、後攪拌し、濾過し、洗浄しそして 120 で乾燥する。54 g の黄色の顔料粉末が得られる。

【 0 0 5 9 】

合成例 (参考例) 12 :

合成例 11 を繰り返すが、19.9 g (0.09 mol) の 2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸でジアゾ化しそして 22.9 g (0.09 mol) の 1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラズロンにカップリングする。このカップリング懸濁物を 5.4 g (0.01 mol) の 4,5-ジクロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-カルボキシル-1-(4-スルホフェニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-ベンゼン-1-スルホン酸と混合しそして 45 g の塩化カルシウムでレーキ化する。49 g の黄色の顔料粉末が得られる。

【 0 0 6 0 】

合成例 (参考例) 13 :

合成例 11 を繰り返すが、16.6 g (0.075 mol) の 2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸でジアゾ化しそして 19.1 g (0.075 mol) の 1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラズロンにカップリングする。このカップリング懸濁物を 13.5 g (0.025 mol) の 4,5-ジクロロ-2-[5-ヒドロキシ-3-カルボキシル-1-(4-スルホフェニル)-1H-ピラゾール-4-アゾ]-ベンゼン-1-スルホン酸と混合しそして 50 g の塩化カルシウムでレーキ化する。41 g の黄色の顔料粉末が得られる。

【 0 0 6 1 】

合成例 (実施例) 14 :

22.1 g (0.1 mol) の 2-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸を 200 mL の水中に導入しそして 9.1 mL の苛性ソーダ (33% 濃度) と一緒に加温下に溶解し、透明にさせそして 25.0 mL の塩酸 (31% 濃度) と混合する。得られる懸濁物を 15 に冷却し、13.3 mL の 40% 濃度亜硝酸ナトリウム溶液を添加してジアゾ化する。

【 0 0 6 2 】

400 mL の水及び 11.1 mL の苛性ソーダ (33% 濃度) に 25.4 g (0.1 mol) の 1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラズロンを添加し溶解する。

【 0 0 6 3 】

60 の温かいカップリング成分溶液中にジアゾニウム塩の懸濁物をゆっくり添加し、そのときに pH 値を苛性ソーダの添加下に 6.0 ~ 6.5 の範囲に維持する。カップリング反応の終了後に 1.4 g (0.0026 mol) の C.I. アシドイエロー 23 を添加し、この黄色の懸濁物を 80 に加熱する。次いで 40 g の塩化カルシウムを添加する。顔料懸濁物を 80 で 2 時間、後攪拌し、濾過し、洗浄しそして 120 で乾燥する。53 g の黄色の顔料粉末が得られる。

【 0 0 6 4 】

合成例 (参考例) 15 :

合成例 14 を繰り返すが、カップリング懸濁物を 6.0 g (0.011 mol) の C.I. アシドイエロー 23 と混合しそして 45 g の塩化カルシウムでレーキ化する。51 g の黄色の顔料粉末が得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

合成例 (参考例) 1 6 :

合成例 1 4 を繰り返すが、カップリング懸濁物を 1 8 . 0 g (0 . 0 3 3 m o l) の C . I . アシドイエロー 2 3 と混合しそして 5 0 g の塩化カルシウムでレーキ化する。4 8 g の黄色の顔料粉末が得られる。

【 0 0 6 6 】

使用例 1 :

6 8 2 部の軟質 P V C (Hostalit^(R)S 4170)、3 0 8 部のジイソデシルフタレート及び 1 0 部のジブチル錫チオグリコレートを計量しそして混合容器中で混合する。この目的のために、準備したベース混合物を合成例 1 ~ 1 6 の顔料組成物それぞれ 1 部それぞれに混合する。次いで混合器中で混合し、次に圧延機スタンドに載せ、約 1 3 0 で 8 分間、加工する。透明な有色の軟質 P V C マットが得られる。

10

【 0 0 6 7 】

使用例 2 :

6 8 2 部の軟質 P V C (Hostalit^(R)S 4170)、3 0 8 部のジイソデシルフタレート、1 0 部のジブチル錫チオグリコレート及び 1 0 部の二酸化チタン顔料 (P V - Echtweis R 01) を計量しそして混合容器中で混合する。この目的のために、準備したベース混合物を合成例 1 ~ 1 6 の顔料組成物それぞれ 1 部それぞれに混合する。次いで混合器中で 1 0 分間混合し、この混合物を次に圧延機スタンドに載せ、約 1 3 0 で 8 分間、加工する。不透明な有色の軟質 P V C マットが得られる。

20

【 0 0 6 8 】

着色剤調製物の色特性の試験 :

色濃度及び色相差 d H を測定するために、各顔料調製物から使用例 2 に従う使用用調製物を製造する。色特性 (色濃度及び色相 - d H -) を次いでミノルタ株式会社の分光光度計 C M - 3 7 0 0 d によって測定した。

【 0 0 6 9 】

プラスの d H 値は緑の色合いを意味し、マイナスの d H 値は標準に比べての赤みの色合いを意味する。

【 0 0 7 0 】

透明性を測定するためにあらゆる顔料調製物から使用例 1 に従う使用用調製物を製造する。透明性の評価は次のように視覚的に行った。

30

【 0 0 7 1 】

色濃度、色相差 d H 及び透明性の標準としてヨーロッパ特許出願公開第 0 , 3 6 1 , 4 3 1 A 号明細書の実施例 1 に従う生成物を比較対象とする。

【 0 0 7 2 】

得られた結果を表 1 に総括掲載する。“ t r a ” は透明を意味している。“ d e ” は標準よりも隠蔽力があることを意味している。“ d C ” は色の純粋さ (色度) を意味する。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1 :

| 例 | 色濃度 [%] | dH | dC | 透明性 |
|---------------|---------|-------|-------|-------|
| 比較例 | 94.3 | -2.07 | -0.97 | 5 de |
| 標準 | 100% | +/- 0 | +/- 0 | -- |
| 合成例 | | | | |
| <u>実施例 1</u> | 138.0 | 4.34 | 0.71 | 5 tra |
| <u>参考例 2</u> | 110.4 | 4.04 | 0.49 | 5 tra |
| <u>参考例 3</u> | 123.0 | 4.36 | 0.63 | 5 tra |
| <u>実施例 4</u> | 112.2 | 4.32 | 0.19 | 5 tra |
| <u>実施例 5</u> | 121.6 | 1.19 | 0.34 | 4 tra |
| <u>参考例 6</u> | 115.9 | 0.13 | 0.06 | 4 tra |
| <u>参考例 7</u> | 110,6 | -1,09 | -0,40 | 4 tra |
| <u>実施例 8</u> | 123.1 | 1.23 | 0.64 | 4 tra |
| <u>参考例 9</u> | 121.6 | 0.90 | 0.4 | 3 tra |
| <u>参考例 10</u> | 126.7 | 1.33 | 0.32 | 4 tra |
| <u>実施例 11</u> | 113.4 | 2,59 | 0,37 | 4 tra |
| <u>参考例 12</u> | 111.2 | 3.11 | 0.46 | 4 tra |
| <u>参考例 13</u> | 110.8 | 2.88 | 0.44 | 5 tra |
| <u>実施例 14</u> | 116.9 | 1.31 | 0.38 | 4 tra |
| <u>参考例 15</u> | 116.4 | 1.29 | 0.30 | 4 tra |
| <u>参考例 16</u> | 115.3 | 1.08 | 0.19 | 4 tra |

10

20

30

フロントページの続き

| | | | |
|----------------|-------------|------------------|---------------------------|
| (51)Int.Cl. | | F I | |
| C 0 9 D | 7/12 | (2006.01) | C 0 9 D 7/12 |
| B 4 1 J | 2/01 | (2006.01) | B 4 1 J 2/01 5 0 1 |

- (72)発明者 シュミット・マルティーン・ウー
ドイツ連邦共和国、6 5 9 3 1 フランクフルト・アム・マイン、キューファーストラーゼ、3 0
- (72)発明者 アクス・アルパド
韓国、6 1 2 - 8 5 0 プサン・ヘウンデ - グ、キュン・ドン・メルヴィル、1 0 1 - 1 5 0 1、
チュン - 2 - ドン、1 5 1 5 - 2
- (72)発明者 ユング・リューディガー
ドイツ連邦共和国、6 5 7 7 9 ケルクハイム、ヨーハン - シュトラウス - ストラーゼ、1 1

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 国際公開第0 0 / 0 7 8 8 7 2 (W O , A 1)
特開2 0 0 2 - 0 5 3 7 6 7 (J P , A)
特表2 0 0 6 - 5 0 6 4 8 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 0 9 B | 6 7 / 2 2 |
| B 4 1 J | 2 / 0 1 |
| C 0 9 B | 4 1 / 0 0 |
| C 0 9 B | 6 3 / 0 0 |
| C 0 9 B | 6 7 / 2 0 |
| C 0 9 D | 7 / 1 2 |
| C 0 9 D | 1 1 / 0 0 |