

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/78873 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09B 67/22 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04019 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠山康彦 (HATAKEYAMA, Yasuhiko) [JP/JP]. 田村俊和 (TAMURA, Toshikazu) [JP/JP]. 加藤茂樹 (KATO, Shigeki) [JP/JP]; 〒104-0031 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 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 20 日 (20.06.2000)
(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:
特願平11/173498 1999 年 6 月 21 日 (21.06.1999) JP (74) 代理人: 三好秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビル3階 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING GREEN PIGMENT COMPOSITION CONTAINING NO HALOGEN

(54) 発明の名称: ハロゲンを含有しない緑色顔料組成物の調製方法

(57) Abstract: A process for preparing a green pigment composition which comprises subjecting a mixture of a halogen-free blue pigment material and a halogen-free yellow pigment material to size reduction. The size reduction desirably comprises (1) kneading the pigment mixture in the presence of a grinding medium or (2) dissolving the blue pigment material and yellow pigment material in a strong acid to obtain a solution and injecting the solution into water to recover the pigment materials as a precipitate. This process provides a high-quality pigment composition which has a green hue completely free from the problem of shading into white and combines sufficient light resistance with sufficient heat resistance. The pigment composition obtained is highly suitable for use in the coloring of plastics required to be processed at a high temperature. It is highly safe and hygienic and does not pose an environmental problem.

(57) 要約:

ハロゲンを含有しない青色顔料材料とハロゲンを含有しない黄色顔料材料とを混合状態で微細化プロセスに付すことから成る、緑色顔料組成物の調製方法が開示されている。微細化プロセスは、望ましくは、(1) 磨砕剤の存在下で行う共ニーディング・プロセスであるか、又は、(2) 前記青色顔料材料と黄色顔料材料とを強酸中で溶解して溶解液を得ることと、前記溶解液を水中に注入して再析出物を得ることとから成るプロセスである。本発明の方法は、“白ぼけ”の問題が全くなく、十分な耐光性、耐熱性をも同時に備えた高品質緑色色相を提供する。得られる顔料組成物は、高温加熱加工を要するプラスチック着色用途にも優れ、安全衛生性が高く、環境問題を招かない。



— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハロゲンを含むしない緑色顔料組成物の調製方法

技術分野

本発明は、鮮明な色相、高耐光性、高耐熱性を有するとともに、安全衛生性が高く、焼却の際に有害物質を一切発生しないため環境問題のない緑色色材を与える、新規な緑色顔料組成物の製造方法に関する。

背景技術

近年、特殊な化学物質による安全衛生性の問題やダイオキシン等による環境汚染の問題が深刻化している。世間一般においても、人体に対する化学物質の安全性や環境問題に対する関心が高まってきている。こうした中、工業製品の素材面からの問題解決推進が唱われ、顔料などの色材も無視できない状況になってきている。特に、製造品が廃棄され、焼却処分される際に発生する分解物や副生成物等の人体や環境に対する安全性まで製造者責任が問われる状況となってきた。特に、焼却の際に直接PCBやダイオキシン発生の原因となるハロゲン化物を日常使用する製品の素材から撤廃しようという動きがある。

現在、印刷物、着色物等の緑色の発色は、高塩素化フタロシアニングリーンに代表されるハロゲン化フタロシアニンを中心とした混色か、或いは、フタロシアニンプールとジスアゾイエローの混色によるのが一般的である。顔料の分子構造中或いは顔料組成物中にハロゲン原子を全く含有しない緑色顔料はこれまで皆無であったと言っても過言ではない。

前者では、顔料の分子構造中に多量に存在するハロゲン（塩素）のために、印刷物、着色物焼却の際に、該顔料物質はダイオキシン等毒性の高い化学物質に変性あるいは副生する可能性がある。後者では、例えばC. I. PIGMENT YELLOW 83、12、13、14、17、55、87等のジスアゾイエロー顔料は、顔料そのものは十分な耐熱性を有するものの、プラスチック用着色剤として用いられるなどその成形過程において200℃以上に加熱されると熱分解してしまう。従って後者も安全

衛生面や環境面から好ましくない。

こうした事情により、ハロゲン含有しないフタロシアニンブルー顔料とハロゲン含有しない黄色高級顔料とを混合し、強分散することによって、耐光性、耐熱性を兼ね備えた、目的とする緑色色相を有する色材を得る試みもなされてきている。しかし、従来の単なる混色、すなわち複数顔料の混合、強分散だけでは色相不鮮明な色材しか得られていないのが現状である。

一般に色材を被印刷物、被着色物に展色したとき、見る角度によってその色相が異なって見えることがある。この現象は2色性と呼ばれ、顔料粒子の形状、分散状態に依存して生じることがある。特に、皮膜の透明性、鮮明性が重要であるインキや塗料を用いた塗布皮膜において、ある角度で該皮膜が特定波長の光を反射して皮膜全体が白みがかかり、不透明で曇った状態に見えることがある。2色性の現象の中でもこのような現象は特に”白ぼけ（かぶり）”と呼ばれている。このような色相の変化は、黒、紫、青、並びに緑など、明度の低い色材で特に現れやすい。この中でも、混色で作成される従来の緑色色材においては、異種顔料粒子を混合して調色しているため白ぼけの現象は特に発生しやすく、ハロゲン化フタロシアニン顔料と同一色相となるよう調色を試みても、得られる色相の鮮明性は著しく低い。従来の混色による緑色色材においては、それぞれの顔料の性状の違いから塗膜中で各自が均一に分布せず、このため色相が安定せず、白ぼけ、色むらが特に発生しやすい状況となっていた。

従って、鮮明な色相、高耐候性、高耐熱性など緑色色材として要求される品質を維持した上で、こうした安全衛生面や環境汚染問題を含めて満足できる緑色顔料あるいは緑色顔料組成物は見出されていないのが現状である。

本発明者らはこういった現状を克服すべく、顔料の選択、顔料の品質、特に顔料化工工程の詳細な検討を行ってきた結果、本発明を完成するに至った。

発明の開示

本発明は、ハロゲン含有しない青色顔料材料とハロゲン含有しない黄色顔料材料とを混合状態で微細化プロセスに付すことから成る、緑色顔料組成物の調製方法である。本方法によって調製された緑色顔料組成物とビヒクル成分とから

顔料分散体を得ることができる。

前記微細化プロセスは、磨砕剤の存在下で行う共ニーディング・プロセスであることが好ましい。この場合、共ニーディングは、グリコール溶剤の存在下で行われることがより望ましい。前記磨砕剤としては無機塩が望ましい。

前記微細化プロセスは、また、前記青色顔料材料と黄色顔料材料とを強酸中で溶解して溶解液を得ることと、前記溶解液を水中に注入して再析出物を得ることとから成ることが望ましい。前記強酸は、例えば、硫酸、トリフルオロ酢酸、ポリリン酸、又はクロルスルホン酸であってよい。

本発明による緑色顔料組成物の調製方法においては、使用する青色顔料材料と黄色顔料材料との比が、重量で、90：10～40：60であることが望ましい。本調製方法においては、フタロシアニン系、スレン系、又はインジゴ系の青色顔料から少なくとも一種を選んで青色顔料材料として用いることができる。本調製方法においては、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系、フラバンズロン系、アンスラピリミジン系、アンスラキノ系、キノリノキノロン系、フルオロフラビン系、又はフルオルビン系の黄色顔料から少なくとも一種を選んで黄色顔料材料として用いることができる。また、該黄色顔料材料は、キノロキノロン、フルオフラビン、又はフルオルビンのうちの少なくとも一種の材料であることが望ましい。

顔料の分散系は、顔料分子結晶が集まってできた微細な一次粒子、さらにそれらが複数凝集してできた凝集体が分散してできた微粒子分散系である。本発明者らは、微粒子系という大きな界面効果を伴う環境下で、特に生成起源を異にする顔料微粒子同士をその界面レベルで相互に接触乃至近接させ均一な分散系を得ることは、従来の通常の分散手法によっては困難ではないかと考えた。本発明がその適用の対象としている混色による緑色色材においては、このような微視的オーダーでの異種微粒子相互間の接近、均一分散が不十分であって、このために従来の緑色色材においては色材として甚だ不満足な品質しか得られていなかったと考えている。

本発明においては、この緑色色材がこれまで抱えていたと思われる難点を根本から解決し、他色相と比較し引けを取らない緑色色相を実現するため、特に顔料

の微細化プロセスが提供する特異な界面環境に注目し、これを巧みに利用するものである。

一般に、顔料などの微粒子の微細化プロセスは、顔料分子結晶が集まってできた一次粒子、およびそれらの凝集体など、種々スケールでの顔料粒子において、その比表面積を増大させ、不安定な表面分子を増大させる過程と捉えることができる。このため、この過程において系は一時的に熱力学的に非常に不安定な、エネルギーの高い特異な状態におかれている。本発明の方法は、微細化プロセス(atomization process)において実現される、微粒子が相互接合することによって自らを安定化させようとする性質を内在するこの”不安定系”下に、両タイプの顔料粒子を付す(subject to the process)ことによって、微視的オーダでの相互の分散を強く推進せしめるものである。結果として、これまで強く望まれていた高品質な混色による緑色色相を実現しようとするものである。

以降に示す実施例によって前述のごとくの本発明概念の有用性は見事に実証されている。

発明を実施するための最良の態様

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる青色顔料は、ハロゲンを含有しない青色顔料であれば格別制限されることはなく、目標とする色相によって品位を定めて使用されることができる。以下は、カラーインデックス(C. I. No.)を用いて示した、本発明に使用できる青色顔料の例である：

C. I. PIGMENT BLUE 15、C. I. PIGMENT BLUE 15:2、C. I. PIGMENT BLUE 15:3、C. I. PIGMENT BLUE 15:4、C. I. PIGMENT BLUE 15:5、C. I. PIGMENT BLUE 15:6、C. I. PIGMENT BLUE 16、C. I. PIGMENT BLUE 60、C. I. PIGMENT BLUE 64、並びに、C. I. PIGMENT BLUE 66、である。

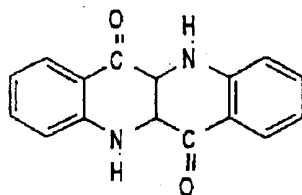
フタロシアニン顔料は、中心金属がCuであるものが一般的な青色顔料であるが、Ni、Co、Fe等の金属を有していても無金属であっても使用できる。結晶型についても、 α 型、 β 型、 ε 型等、目標とする色相に応じて種々の結晶型のフタロシアニン顔料を使用することができる。これらの中で、コスト面からは銅

フタロシアニンが特に好ましい。

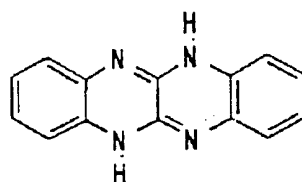
本発明に用いられる黄色顔料は、ハロゲンを含有しないもの、あるいはジズアゾイエロー顔料以外であれば、格別限定はされない。しかし、プラスチック用着色剤として用られるなど200℃以上に加熱される場合も考慮し、高耐光性、高耐熱性を付与するためには、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系、フラバノン系、アンスラピリミジン系、アンスラキノ系、キノリノキノロン系、フルオロフラビン系、或いはフルオルビン系黄色顔料が望ましい。以下は、本発明に使用できる黄色顔料の一例である：

C. I. Pigment Yellow 1、4、5、9、24、42、65、61、62、74、100、101、104、117、120、123、129、133、139、147、148、151、155、168、169、175、180、181、182、185、192、194、キノリノキノロン、ジメチルキノリノキノロン、ジメチルフルオフラビン。

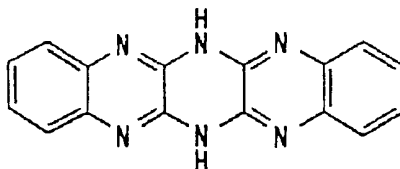
(1) キノロキノロン



(2) フルオフラビン



(3) フルオルビン



青色顔料材料と黄色顔料材料との配合割合は、目標とする緑色色相により調整することができる。配合割合は一般に、重量比率で、青色顔料：黄色顔料＝90

: 10 ~ 40 : 60 の範囲が好適であり、とくに望ましくは 90 : 10 ~ 50 : 50 の範囲である。

本発明の緑色顔料組成物の調製方法においては、青色顔料粉末と黄色顔料粉末とを予め混合した混合物を使用してもよいし、ニーダーへの仕込みの際あるいは強酸への溶解の際、指定した割合となるように青色顔料材料と黄色顔料材料とを個別に仕込んでよい。

共ニーディングのプロセスにおいては、例えば、上述した割合で青色顔料と黄色顔料とをニーダーに仕込んだ後、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の無機塩類を含む摩砕剤とジエチレングリコール等の溶剤とともに適当な温度の下で適当な時間、ニーディングを行う。摩砕材は安価で、共ニーディング後の後処理が簡便なことから食塩が最も適している。摩砕材の量は、顔料材料の総重量を 1 としたとき、1 ~ 20 倍重量であってよいが、より好ましくは 4 ~ 8 倍重量である。共ニーディングの際用いてもよい適当な溶剤として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の水に溶解するグリコール溶剤があげられるが、好ましくはジエチレングリコールである。

ニーディングの際の温度は、共ニーディングする顔料材料その他各成分の配合比にも依存するが、好ましくは 40 ~ 110℃、より好ましくは 80 ~ 100℃ である。ニーディング時間は、共ニーディングする顔料材料その他各成分の配合比、目標とする緑色の色相等に依存するが、典型的には 1 ~ 8 時間の範囲であり、3 ~ 4 時間がより適当である。3 ~ 4 時間の共ニーディングで目標とする色相が得られるように、溶剤、摩砕材等の添加比率やニーディング温度を調整することが好ましい。ニーディング終了後、練肉された顔料ケーキを大量の水中にリスラリーする。場合によっては、この際加熱を行い、均一なスラリーとする。その後、このスラリーをろ過、水洗する。場合によってはこの際メタノール等の溶剤をも用い、このリスラリーを洗浄して摩砕材とニーディング溶剤とを完全に取り除き、目標とする緑色顔料組成物のウェットケーキを得る。

顔料物質を強酸中に溶解し再析出させる方法（以下、強酸法とも呼ぶ）では、濃硫酸、トリフルオロ酢酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸等の強酸中に上述した青色顔料材料と黄色顔料材料とを溶解し、均一な溶液とした後に、この均一溶液

を大量の氷水中に徐々に注入、再析出させると緑色のスラリーが得られる。得られたスラリー中の沈殿物をろ過し、大量の水で洗浄することにより、微細化された緑色顔料組成物のウェットケーキが得られる。この後、必要であれば、ニーダーによる顔料化やエマルジョン処理を行って整粒することによって、目標とする色相の緑色顔料組成物が得られる。

強酸法で使用する強酸としては、濃硫酸が最も適しており、その濃度は90～98重量%、好ましくは95～98重量%である。強酸の量は、青色顔料材料と黄色顔料材料との比率によっても異なるが、典型的には顔料総重量に対して5～30倍重量の範囲であるが、好ましくは6～20倍重量、更に好ましくは10～30倍重量である。顔料材料を強酸中に溶解させるときの温度は、5～50℃の範囲であれば問題はないが、好ましくは5～30℃、更に好ましくは10～30℃である。溶解物を再析出させる際の水量は、使用した強酸の5～40倍重量が適当な範囲であるが、10～20倍重量が好ましい。この時、強酸注入による急激な温度上昇を避けるために、通常氷水を用いる。再析出させた顔料の粒子は一般にかなり微細化されているため、目標とする色相に近づけるため、通常、顔料化と呼ばれる整粒工程を入れることもある。

最終的に得られる緑色顔料の凝集を和らげる目的で、共ニーディングや強酸による溶解析出のプロセスにおいて、少量の樹脂や界面活性剤を添加してもよい。

本発明のビヒクル成分としては、オフセットインキ用ビヒクル、グラビアインキ用ビヒクル、塗料用ビヒクル、プリント配線板インキ用ビヒクル、トナー用樹脂、成型プラスチック用樹脂などがある。

オフセットインキ用ビヒクルとしては、ロジン変成フェノール樹脂、ロジン変成マレイン酸樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂等と大豆油、桐油、アマニ油等とを主成分として組み合わせたビヒクル等が例として挙げられる。

グラビアインキ用ビヒクルとしては、ライムロジン樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、環化ゴム、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロース等と脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、エーテル・アルコール系、エーテル・エステル系、水等の溶媒との組み合わせを主成分とするビヒクル等が

例として挙げられる。

塗料用ビヒクルとしては、ニトロセルロースラッカー、アミノアルキド樹脂、アクリルラッカー、アミノアクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等と脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、エーテル・アルコール系、エーテル・エステル系、水等の溶媒との組み合わせを主成分とするビヒクル等が例として挙げられる。

プリント配線板用インキビヒクルとしては、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂やビスフェノールA型エポキシ化合物、紫外線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂と重合開始剤、ケトン系、エステル系、エーテル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系の溶媒との組合せを主成分とするビヒクル等が例として挙げられる。

トナー用の樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、塩化樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ロジンエステル、ロジン等が例として挙げられる。

成型プラスチック用樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、 α オレフィンとアクリル酸またはマレイン酸との共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸または無水マレイン酸との共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等のビニル樹脂、ホルマル樹脂やブチラール樹脂等のアセタール樹脂、ポリアクリロニトリルやメタクリル樹脂等のアクリル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体等のスチロール樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネート等のポリエステル樹脂、6-ナイロン等のナイロン、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、セルロース樹脂等が例として挙げられる。

上記各種ビヒクル成分用樹脂として、デンプン変性セルロース／キサントン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸類等の生分解性素材も使用

することができる。

これら各種用途用のビヒクルは当業者にとり周知であって、これ以上の詳述を要しないであろう。

実施例

以下、本発明を実施例と比較例とをもって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。

(顔料組成物の製造)

〔実施例 1〕

No. 3クルードブルー(東洋インキ製造社製銅フタロシアニン顔料C. I. PIGMENT BLUE 15:3) 1 4 0 g、C. I. PIGMENT YELLOW 185 (BASF社製PALIOTOL YELLOW D 1155) 6 0 g、食塩 1 2 0 0 g、ジエチレングリコール 2 0 0 g を 3 L (リットル) ニーダーに仕込み、これら混合物に対して 9 5℃で 4 時間共ニーディングを行った。共ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、1 0 L の水中にリスラリーした。得られたスラリーを 9 0℃で 1 時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、9 0℃で 1 2 時間乾燥、粉碎 (1 5 0 メッシュ) して、緑色粉末 1 9 5 g を得た。

〔比較例 1〕

No. 3クルードブルー (東洋インキ製造社製銅フタロシアニン顔料C. I. PIGMENT BLUE 15:3) 2 0 0 g、食塩 1 2 0 0 g、ジエチレングリコール 2 0 0 g を 3 L ニーダーに仕込み、9 5℃で 4 時間ニーディングを行った。ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、1 0 L の水中にリスラリーした。得られたスラリーを 9 0℃で 1 時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、9 0℃で 1 2 時間乾燥、粉碎 (1 5 0 メッシュ) して、青色粉末 1 9 7 g を得た。

他方、実施例 1 で使用したC. I. PIGMENT YELLOW 185 2 0 0 g、食塩 1 2 0 0 g、ジエチレングリコール 2 0 0 g を 3 L ニーダーに仕込み、9 5℃で 4 時

間ニーディングを行った。ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、10 L の水中にリスラリーした。得られたスラリーを90℃で1時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、90℃で12時間乾燥、粉碎（150メッシュ）して、黄色粉末195 gを得た。

得られた青色粉末顔料140 gと得られた黄色粉末顔料60 gとを混合し、実質的に実施例1と同一組成を有する粉末を得た。

〔実施例2〕

No. 3クルードブルー140 g、C. I. PIGMENT YELLOW 185 60 gの代わりに、各々、No. 3クルードブルー120 g、C. I. PIGMENT YELLOW 151（クラリアント社製HASTAPERM YELLOW H4G）80 gを用いた以外は、実施例1と同様にして共ニーディング及びその後の処理を行い、緑色粉末198 gを得た。

〔比較例2〕

C. I. PIGMENT YELLOW 185の代わりに、実施例2で使用したC. I. PIGMENT YELLOW 151を用いた以外は、比較例1と同様にしてニーディング、後処理、乾燥、粉碎を行い、青色粉末と黄色粉末とを別個に得た。

得られた青色粉末顔料120 gと得られた黄色粉末顔料80 gとを混合し、実質的に実施例2と同一組成を有する粉末を得た。

〔実施例3〕

No. 3クルードブルー140 g、C. I. PIGMENT YELLOW 185 60 gの代わりに、各々、No. 3クルードブルー120 g、C. I. PIGMENT YELLOW 167（大日精化社製SEIKAFAST YELLOW A-3）80 gを用いた以外は、実施例1と同様にして共ニーディング及びその後の処理を行い、緑色粉末196 gを得た。

〔比較例3〕

C. I. PIGMENT YELLOW 185の代わりに、実施例3で使用したC. I. PIGMENT YELLOW 167を用いた以外は、比較例1と同様にしてニーディング、後処理、乾

燥、粉碎を行い、青色粉末と黄色粉末とを別個に得た。

得られた青色粉末顔料 120 g と得られた黄色粉末顔料 80 g とを混合し、実質的に実施例 3 と同一組成を有する粉末を得た。

〔実施例 4〕

No. 3 クルードブルー（東洋インキ製造社製 C. I. PIGMENT BLUE 15:3）120 g、C. I. PIGMENT YELLOW 180（クラリアント社製 HOSTAPERM YELLOW HG）80 g、食塩 1200 g、ジエチレングリコール 200 g を 3 L ニーダーに仕込み、これら混合物に対して 95℃ で 3 時間共ニーディングを行った。共ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、10 L の水中にリスラリーした。得られたスラリーを 90℃ で 1 時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、90℃ で 12 時間乾燥、粉碎（150 メッシュ）して、緑色粉末 195 g を得た。

〔実施例 5〕

C. I. PIGMENT BLUE 60（住友化学社製 ミケスレンブルー RSN）100 g、C. I. PIGMENT YELLOW 180（クラリアント社製 HOSTAPERM YELLOW HG）100 g、食塩 1000 g、ジエチレングリコール 200 g を 3 L ニーダーに仕込み、これら混合物に対して 90℃ で 3 時間共ニーディングを行った。共ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、10 L の水中にリスラリーした。得られたスラリーを 90℃ で 1 時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、90℃ で 12 時間乾燥、粉碎（150 メッシュ）して、緑色粉末 190 g を得た。

〔比較例 4〕

No. 5 クルードブルー（東洋インキ製造社製 銅フタロシアニン顔料 C. I. PIGMENT BLUE 15:3）200 g、食塩 1200 g、ジエチレングリコール 200 g を 3 L ニーダーに仕込み、95℃ で 3 時間ニーディングを行った。ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、10 L の水中にリスラリーした。得られたスラリーを 90℃ で 1 時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、90℃ で

12時間乾燥、粉碎（150メッシュ）して、青色粉末195gを得た。

他方、C.I. PIGMENT YELLOW 180（クラリアント社製HOSTAPERM YELLOW HG）200g、食塩1200g、ジエチレングリコール200gを3Lニーダーに仕込み、95℃で3時間ニーディングを行った。ニーディング終了後、練肉ケーキを取り出し、10Lの水中にリスラリーした。得られたスラリーを90℃で1時間、加熱攪拌した後、ろ過した。得られた沈殿物を水洗し、90℃で12時間乾燥、粉碎（150メッシュ）して、黄色粉末190gを得た。

得られた青色粉末120gと得られた黄色粉末80gとを混合し、実質的に実施例4と同一組成を有する粉末を得た。

（顔料分散体の製造）

実施例1から実施例3および比較例1から比較例3で作成した粉末状の顔料組成物は、つぎに示す方法で塗料、印刷インキ（グラビアインキ、オフセットインキ、プリント配線板用インキ）、プラスチックの各分散体に加工して、評価を行った。

〔塗料〕

10gの各顔料組成物に対し、下記配合の塗料用ビヒクル90gおよびスチールボール300gを混合した。混合物を225mlマヨネーズビンに仕込み、ペイントコンディショナーで1時間分散して、塗料組成物を作成した。

塗料用ビヒクルの配合

- (a)アルキド樹脂ワニス（不揮発分60%）52重量部
- (b)メラミン樹脂ワニス（不揮発分50%）23重量部
- (c)キシレン 15重量部

〔グラビアインキ〕

アクリル系水性ワニス60g、水20g、顔料組成物10g、アルミナビーズ150gを225mlマヨネーズビンに仕込み、これをペイントコンディショナ

ーで1時間振とうし、水性グラビアインキを作成した。

[オフセットインキ]

16重量部の顔料組成物と、印刷インキ用に典型的に用いられるロジン変性フェノール樹脂ワニス54重量部とを、AFソルベント7号（日本石油社製）15重量部に添加した。この混合物を50℃にて1時間緩やかに攪拌した後、60℃の3本ロールで所定回数練肉したところ、顔料粒子径が7.5 μ 以下に分散されたベースインキを得た。次に、得られたベースインキに、ワニス22重量部、AFソルベント7号12重量部を加え、最終インキに調整した。

[プラスチック分散体]

0.1重量部の顔料組成物に対し、ポリ酢酸ビニル樹脂100重量部、ステアリン酸亜鉛0.1重量部をタンブラーで混合した。この混合物を、エクストルーダーで熔融押し出しして、冷却後、カッティングして、プラスチックの顔料分散体（着色ペレット）を作成した。

[プリント配線板用インキ]

顔料組成物3部に対し、エポキシ樹脂ワニス106部、エポキシ樹脂用硬化剤10部、沈降性硫酸バリウム90部を添加した。この混合物を3ロールミルで混練し、プリント配線板用インキ組成物を作成した。

(顔料分散体の評価)

(塗料)

実施例及び比較例で作成した粉末状顔料組成物を用いた塗料を展色し、色差計で、比較例を基準にして、鮮明性および着色力を測定した。白ぼけは目視で判定した。結果を表1に示す。

[表 1]

	鮮明性 ΔC^*	着色力(%)	白ぼけ
実施例 1	9.5	135	無
比較例 1	—	100	有り
実施例 2	2.1	110	無
比較例 2	—	100	有り
実施例 3	6.7	126	無
比較例 3	—	100	有り

(グラビアインキ、評価-1)

上述の手順で作成したグラビアインキを、#4バーコーダーでコート紙に展色し、色差計で色相および鮮明性を測定した。白ぼけは目視で判定した。また光沢はデジタル変角光沢計（スガ試験機社製）で測定した。結果を表2に示す。

[表 2]

	鮮明性 ΔC^*	着色力(%)	光沢(%)	白ぼけ
実施例 1	6.6	125	25	無
比較例 1	—	100	18	有り
実施例 2	2.5	105	25	無
比較例 2	—	100	23	有り
実施例 3	3.8	112	21	無
比較例 3	—	100	13	有り

(グラビアインキ、評価-2)

参照として、従来典型的に使用されてきた緑色顔料C. I. PIGMENT GREEN 7 (東洋インキ社製LIONOL GREEN Y-102)を、同様の手順によって、グラビアインキに加工し、SKコート紙上に展色した。実施例1～3、比較例1～3で得た各顔料組成物は、やはりグラビアインキに加工してSKコート紙上に展色した時こ

の参照展色と同一濃度になるように、その使用量を調整し、展色に用いた。例えば、Y-102を用いたグラビアインキと同一の展色濃度にするために要した実施例1の顔料組成物は、該参照インキに用いた顔料量に対して約半分の量であった。表3においては、Y-102参照と同一の展色濃度を出すのに必要な各顔料組成物の使用量を、該参照インキでの顔料使用量に対する%で示した。白ぼけの評価は、各インキをトリアセテートフィルムに展色し、目視判定した。

[表3]

	必要な顔料 組成物の量	鮮明性 ΔC^*	色相 ΔH°	光沢(%)	白ぼけ
Y-102	100	—	—	50	無
実施例1	48	-0.9	-0.3	58	無
比較例1	60	-6.6	1.5	55	有り
実施例2	68	-3.7	1.3	55	無
比較例2	71	-8.1	0.5	48	有り
実施例3	52	-1.5	0.6	54	無
比較例3	59	-7.2	0.5	50	有り

(グラビアインキ、評価-3：耐光性)

SKコート紙に展色した着色試料に対して、フェドメーターを用いて、144時間の促進耐光性試験を行った。評価は、未曝露の試料を基準に、144時間曝露した後の同一試料の色相差(ΔE)を色差計で測定した。表4には、目視による観察結果も示した。

[表4]

	ΔE	目視
Y-102	2.7	良好
実施例1	2.9	良好

比較例 1	5. 8	変色
実施例 2	2. 7	良好
比較例 2	3. 8	やや変色
実施例 3	3. 0	良好
比較例 3	5. 1	変色

(オフセットインキ)

前述の手順で作成したオフセットインキを、アート紙に R I テスターで展色し、色差計でその色相、鮮明性を測定し、濃度計で着色力を測定した。光沢は、デジタル変角光沢計（スガ試験機社製）で測定した。

[表 5]

	鮮明性 ΔC^*	着色力(%)	光沢(%)
実施例 1	2. 1	1 1 5	6 8
比較例 1	—	1 0 0	6 5

(着色ペレット)

上述の手順で作成したプラスチック分散体（着色ペレット）を、220℃で射出成形し、得られた濃色プレート（白ぼけ）を目視で判定した。さらに、顔料：白顔料（ TiO_2 ）が重量比で 1：20 になるよう調色した淡色プレートにおいて、色差計で着色力および鮮明性を測定した。これらの結果を表 6 に示す。

さらに、耐熱性試験として、220℃で射出成形して得られた前記濃色及び淡色プレートを基準としたときの、260℃で射出成形して得られた濃色、淡色各々のプレートが示す色差を、目視および色差計（ ΔE ）で測定評価した。結果を表 7 に示す。

[表 6]

	白ぼけ	鮮明性 ΔC^*	着色力(%)
実施例 3	無	6. 1	1 1 0
比較例 3	有り	—	1 0 0

[表 7] 耐熱性試験

	目視判定	濃色 ΔE	淡色 ΔE
実施例 3	良好	1. 2	0. 6
比較例 3	変色大	2. 5	2. 1

(プリント配線板用インキ)

参照として、市販の C. I. PIGMENT GREEN 7 緑色顔料(東洋インキ製造社製 LIO NOL GREEN YS-07) をインキに加工し、フィルム上に $25\mu\text{m}$ で塗布し、熱硬化させ、参照用試験片を得た。実施例 4, 5 および比較例 4 で得られた顔料組成物も同様にインキ化し、試験片を得た。得られた試験片各々について、色差計および濃度計を用いて評価を行った。白ぼけ、透明性については、参照の YS-07 による試験片と濃度を同一に調製し、目視で判定した。

表 8

	色相 ΔH°	着色力(%)	白ぼけ	透明性
YS-07		1 0 0	なし	標準
実施例 4	0. 7	1 8 5	なし	透明
実施例 5	2. 0	1 5 0	若干あり	透明
比較例 4	3. 7	1 0 5	あり	不透明

産業上の利用可能性

本発明の方法に従って調製された緑色顔料組成物を用いて製造された印刷物、着色物においては、インキ化や塗料化の際の単なる混色による調色によるものと異なり、”白ぼけ”の問題が全くなく、しかも同時に、十分な耐光性、耐熱性も確保されている。従って、本発明の方法によって調製された緑色顔料組成物は、200℃以上の加熱工程を必要とするプラスチック着色用途にも優れた性能を示し、かつ、組成中にハロゲンを含完全含有しないため、焼却時にも有害な化学物質を発生させることのない、安全衛生性の高い、環境問題のない顔料組成物である。

請求の範囲

1. ハロゲンを含有しない青色顔料材料とハロゲンを含有しない黄色顔料材料とを混合状態で微細化プロセスに付すことから成る、緑色顔料組成物の調製方法。
2. 請求項1の方法により調製された緑色顔料組成物とビヒクル成分とから成る顔料分散体。
3. 前記微細化プロセスが、磨砕剤の存在下で行う共ニーディング・プロセスである、請求項1の調製方法。
4. 前記共ニーディングがグリコール溶剤の存在下で行われる、請求項3の調製方法。
5. 前記磨砕剤が無機塩である、請求項3の調製方法。
6. 前記微細化プロセスが、前記青色顔料材料と黄色顔料材料とを強酸中で溶解して溶解液を得ることと、前記溶解液を水中に注入して再析出物を得ることとから成る、請求項1の調製方法。
7. 前記強酸が、硫酸、トリフルオロ酢酸、ポリリン酸、クロルスルホン酸から成る群より選ばれた少なくとも一種である、請求項6の調製方法。
8. 前記ハロゲンを含有しない青色顔料材料と前記ハロゲンを含有しない黄色顔料材料とが、重量比で90:10～40:60である、請求項1の調製方法。
9. 前記青色顔料材料が、フタロシアニン系、スレン系およびインジゴ系の青色顔料からなる群より選ばれる少なくとも一種の顔料材料である、請求項1の調製方法。

10. 前記黄色顔料材料が、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系、フラバズロン系、アンスラピリミジン系、アンスラキノ系、キノリノキノロン系、フルオロフラビン系およびフルオルビン系の黄色顔料からなる群より選ばれる少なくとも一種の顔料材料である、請求項1の調製方法。

11. 前記黄色顔料材料が、キノロキノロン、フルオフラビンおよびフルオルビンからなる群より選ばれる少なくとも一種の顔料材料である、請求項1の調製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09B67/22

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)

Int.Cl.⁷ C09B67/22

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	JP, 2000-63699, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 February, 2000 (29.02.00) (Family: none)	1~11
PY	JP, 2000-7974, A (Taiyo Ink Seizo K..K.), 11 January, 2000 (11.01.00) (Family: none)	1~11
A	JP, 7-258592, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 October, 1995 (09.10.95) (Family: none)	1~11
Y	(Shadan Houjin) Shikizai Kyokai Ed., "Shikizai Kougaku Handbook" Asakura Shoten 25 November, 1989 (25.11.89) page 332	1~11

☐ 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 document 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
27 October, 2000 (27.10.00)Date of mailing of the international search report
07 November, 2000 (07.11.00)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 ⁷ C09B67/22		
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 ⁷ C09B67/22		
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		
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) CAPLUS (STN), 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 請求の範囲の番号
PY	JP, 2000-63699, A (大日本インキ化学工業株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00) (ファミリーなし)	1 ~ 11
PY	JP, 2000-7974, A (太陽インキ製造株式会社) 11. 1月. 2000 (11. 01. 00) (ファミリーなし)	1 ~ 11
A	JP, 7-258592, A (大日本印刷株式会社) 9. 10月. 1995 (09. 10. 95) (ファミリーなし)	1 ~ 11
☒ 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 の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 27. 10. 00	国際調査報告の発送日 07. 11. 00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 本堂 裕司 印	4H 9049
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 請求の範囲の番号
Y	(社) 色材協会編「色材工学ハンドブック」朝倉書店 25. 11月. 1989(25. 11. 89) p. 332	1 ~ 1 1