(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3854647号
(P3854647)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C09B 41/00	(2006.01)	C09B	41/00	D
C09B 67/20	(2006.01)	C09B	67/20	E

請求項の数 7　(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平7-73150
(22)出願日	平成7年3月30日(1995.3.30)
(65)公開番号	特開平8-269347
(43)公開日	平成8年10月15日(1996.10.15)
審査請求日	平成14年3月22日(2002.3.22)
審判番号	不服2005-2113(P2005-2113/J1)
審判請求日	平成17年2月7日(2005.2.7)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　鷲海　功
千葉県香取郡小見川町小見川７０３－２
(72)発明者　宿谷　正夫
千葉県香取郡小見川町小見川２１５８－２
(72)発明者　北見　清美
千葉県香取郡小見川町下飯田１１９７

最終頁に続く

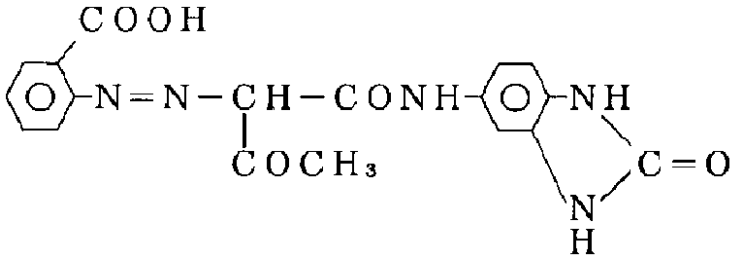
(54)【発明の名称】アゾ顔料の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ジアゾ化されたアントラニル酸を５－アセトアセチルアミノ－ベンズイミダゾロンとカップリング反応させ、次いで熱後処理することによって、式

【化１】



で表わされるアゾ化合物の顔料形態を得るアゾ顔料の製造法において、熱後処理が、（１）カップリング反応生成物をアルカリ状態で加熱処理する第１段階及び（２）アルカリ加熱処理物をろ過洗浄した後、酸性水溶液とした上で加熱処理する第２段階から成ることを特徴とするアゾ顔料の製造法。

【請求項２】

熱後処理の第１段階で使用するアルカリの量が、カップリング反応生成物に対して０．０５～０．６モル比の範囲にある請求項１記載のアゾ顔料の製造法。

【請求項３】

熱後処理の第１段階で使用するアルカリの量が、カップリング反応生成物に対して０．１～０．４モル比の範囲にある請求項１記載のアゾ顔料の製造法。

【請求項４】

熱後処理の第２段階で使用する酸性水溶液のｐＨが２．０～６．５の範囲にある請求項１、２又は３記載のアゾ顔料の製造法。

【請求項５】

熱後処理の第１段階を６０～１００℃の範囲で加熱処理する請求項１、２、３又は４記載のアゾ顔料の製造法。

【請求項６】

熱後処理の第２段階を６０～１５０℃の範囲で加熱処理する請求項１、２、３、４又は５記載のアゾ顔料の製造法。

【請求項７】

熱後処理の第２段階を９０～９８℃の範囲で加熱処理する請求項１、２、３、４又は５記載のアゾ顔料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、アゾ顔料の製造法に関する。

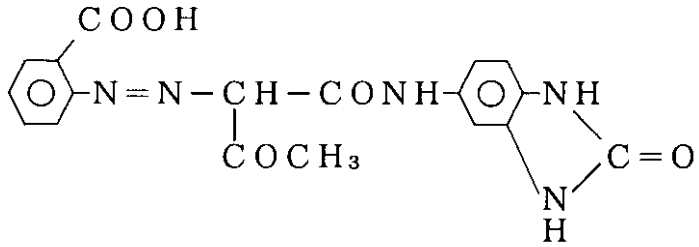
【０００２】

【従来の技術】

式

【０００３】

【化２】



【０００４】

で表わされるアゾ化合物を顔料形態にする方法として、例えば、（１）特公昭４７－３０４１２号公報には、水性媒体中でカップリングさせて得られた粗顔料を単離後乾燥し、粉砕し、氷酢酸中で加熱還流しろ過、洗浄、乾燥する方法が記載されている。この方法で得られた顔料は、柔軟な粒子で、良好な着色力及び澄明な色調を有するものと記載されている。

【０００５】

また、（２）特公平３－６６３５１号公報には、カップリングを水性媒体中で長鎖アルコールのオキシエチル化生成物の存在下に行ない、水性顔料懸濁液をカップリングの終了後に加熱した場合、このアゾ化合物の価値ある顔料形が得られることが記載されている。

【０００６】

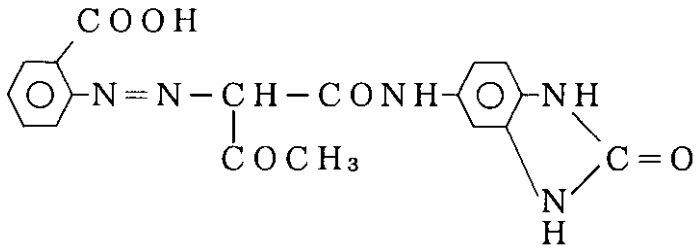
【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記（１）の方法の場合、顔料の形態にするためには、粗顔料を乾燥、粉砕した後、氷酢酸を使用するために、操作が繁雑で、かつ製造コストが高くなるという難点がある。

【０００７】

また、上記（２）の方法の場合、操作上は簡易であるが、エチレンオキシドとアルコール反応物を添加してカップリングを行なうために、顔料表面にエチレンオキシドとアルコール反応物が吸着され、顔料の表面状態が変化し、この顔料を用いて塗料化した場合、ブリ

スターなどが生じる恐れがある。
【０００８】
本発明が解決しようとする課題は、特殊な顔料化溶媒を使用せずに、また添加剤などを使用せずに、水中で酸とアルカリだけで顔料形態を得る方法を提供することにある。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、こうした実状に鑑み、従来技術の欠点を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。
【００１０】
即ち、本発明は上記課題を解決するために、ジアゾ化されたアントラニル酸を５－アセトアセチルアミノ－ベンズイミダゾロンとカップリング反応させ、次いで熱後処理することによって、式
【００１１】
【化３】



【００１２】
で表わされるアゾ化合物の顔料形態を得るアゾ顔料の製造法において、
【００１３】
熱後処理が、（１）カップリング反応生成物をアルカリ状態で加熱処理する第１段階、及び（２）アルカリ加熱処理物をろ過洗浄した後、酸性水溶液とした上で加熱処理する第２段階から成ることを特徴とするアゾ顔料の製造法を提供する。
【００１４】
次に本発明を詳細に説明する。
【００１５】
ジアゾ化されたアントラニル酸を５－アセトアセチルアミノ－ベンズイミダゾロンとを従来方法に従い、例えば、酢酸－酢酸ナトリウム緩衝水性媒質中でカップリング反応を行なう。
【００１６】
カップリング反応生成物は、第１段階で、弱アルカリとした後、アルカリ状態で加熱することによって、アゾ化合物のカルボン酸の一部がカルボン酸ナトリウム塩に変化させる。
【００１７】
カップリング反応終了後に加えるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が挙げられる。
【００１８】
カップリング反応終了後に加えるアルカリの量は、カップリング反応生成物を弱アルカリとする量が好ましく、具体的には、カップリング反応生成物に対して、０．０５～０．６モル比の範囲が好ましく、０．１～０．４モル比の範囲が特に好ましい。
【００１９】
カップリング反応生成物を弱アルカリとした後、加熱する際の温度は、６０～１００℃の範囲が好ましい。
【００２０】
カップリング反応生成物をアルカリ状態で加熱した後、濾過・洗浄して粗顔料のウェットを得る。この状態でろ過・洗浄することにより、未反応の５－アセトアセチルアミノ－ベ

ンズイミダゾロンや副生する塩類を取り除くことができる。なお、アゾ化合物のカルボン酸ナトリウム塩は溶け出さない。

【００２１】

第２段階では、第１段階で得た粗顔料のウェットを水中に再分散した後、鉱酸あるいは有機酸を加えて酸性水溶液とした上で加熱処理する。

【００２２】

鉱酸あるいは有機酸としては、例えば、塩酸、酢酸、等が挙げられる。

【００２３】

第２段階で使用する鉱酸あるいは有機酸の添加量は、酸性水溶液のｐＨが、２．０～６．５の範囲が好ましい。

【００２４】

また、第２段階における加熱温度は、６０～１５０℃の範囲が好ましく、９０～９８℃の範囲が特に好ましい。加熱時間は、１～８時間の範囲が好ましく、３～５時間の範囲が特に好ましい。

【００２５】

ここで注意すべきことは、アゾ化合物を完全にカルボン酸にすることにある。アゾ化合物のカルボン酸ナトリウム塩は、一種の緩衝液の働きを持つためと、懸濁液のために、カルボン酸ナトリウムがカルボン酸に変化する速度が遅く、またｐＨも変化するので、最終のｐＨが２．０～６．５に調整することが重要である。

【００２６】

以上のように、特殊な顔料化溶媒を使用せずに、また顔料の表面状態が変化する恐れがあるエチレンオキシドとアルコール反応物を使用せずに、水中で酸とアルカリで顔料形態を得ることができる。

【００２７】

本発明で得られた顔料は、良好な着色力、高い隠ぺい力、良好な分散性、高い光沢を持ち、また耐候性も良好な緑味黄色顔料である。

【００２８】

このようにして顔料形態に調整し、懸濁液をろ過・洗浄し、乾燥する。

【００２９】

本発明によって得られた顔料は、各種プラスチック、塗料、印刷インク、ゴム、レザー、顔料捺染などの着色に適する。

【００３０】

【実施例】

次に、本発明を実施例、参考例及び比較例を用いて、具体的に説明する。以下において、「部」及び「％」は、特に断りのない限り、全て重量基準である。

【００３１】

（実施例１）

アントラニル酸４７部を水３００部及び２０％塩酸１８８部と共に攪拌し、５℃以下に冷却した後、３０％亜硝酸ナトリウム水溶液８７部を加えてジアゾ化した。過剰に存在する亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾ液を調製した。

【００３２】

５－アセトアセチルアミノ－ベンズイミダゾロン８４部を、２０～２５℃で水６００部及び４８％水酸化ナトリウム水溶液７４部との混合物に溶解し、攪拌しながら２０％酢酸５７部を滴下してカップラー懸濁液を調製した。

【００３３】

５％水酸化ナトリウムを適宜加えることにより、カップラー懸濁液のｐＨを６．５～７．０の範囲に維持しながら、上記ジアゾ液をカップラー懸濁液中に注入してカップリング反応を行った。

【００３４】

カップリング反応終了後、反応混合物に２０％水酸化ナトリウム２０部を加えた後、８０

℃で２時間加熱した。次いで、反応混合物をろ取・洗浄して、粗顔料のウェットを得た。この粗顔料のウェットを水４０００部に分散し、塩酸でｐＨを３．５に調整し、９０℃で６時間加熱した後、ろ取・洗浄・乾燥させて緑味黄色のアゾ顔料を得た。

【００３５】

（実施例２）

アントラニル酸４７部を水３００部及び２０％塩酸１８８部と共に攪拌し、５℃以下に冷却した後、３０％亜硝酸ナトリウム水溶液８７部を加えてジアゾ化した。過剰に存在する亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾ液を調製した。

【００３６】

５－アセトアセチルアミノ－ベンズイミダゾロン８４部を、２０～２５℃で水６００部及び４８％水酸化ナトリウム水溶液７４．４部との混合物に溶解し、この溶液を、水１５００部及び９０％酢酸１３部からなる溶液中に滴下してカップラー懸濁液を調製した。

【００３７】

５％水酸化ナトリウムを適宜加えることにより、カップラー懸濁液のｐＨを６．５～７．０の範囲に維持しながら、上記ジアゾ液をカップラー懸濁液中に注入してカップリング反応を行った。

【００３８】

カップリング反応終了後、アルカリの量が０．３モル比となるように、反応混合物に酢酸を加えて中和した後、９０℃で３時間加熱する。次いで、反応混合物をろ過・洗浄して、粗顔料のウェットを得た。この粗顔料のウェットを水４０００部に分散し、酢酸でｐＨを５．５に調整し、９５℃で４時間加熱した後、ろ過・洗浄・乾燥させて緑味黄色のアゾ顔料を得た。

【００３９】

（比較例）

アントラニル酸１３．７ｇを、水２５０ｍｌ及び５Ｎ塩酸５０ｍｌとともに攪拌し、５Ｎ亜硝酸ナトリウム溶液２０ｍｌを加えてジアゾ化した。

【００４０】

５－アセトアセチルアミノ－ベンズイミダゾロン２４ｇを室温で水２００ｍｌと共に攪拌し、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液６０ｍｌを添加して溶解した。この溶液を活性炭で透明化し、濾液を、３０分間攪拌下に、水３０ｍｌ、氷酢酸４１ｍｌ、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液８０ｍｌ及び９～１１個の炭素原子を有する工業用アルコール留分１モルとエチレンオキサイド５モルとの反応生成物３ｇから成る溶液中に滴下してカップリング成分の酢酸酸性懸濁液を得た。

【００４１】

カップリング成分の酢酸酸性懸濁液を攪拌しながら、この中に、ジアゾ溶液を２５℃で滴下した。

【００４２】

カップリング終了後、この懸濁液を９５～９７℃に３時間加熱した。懸濁液を６０～７０℃で濾過した後、プレスケーキを塩分が含まれなくなるまで洗浄した後、乾燥させて緑味黄色のアゾ顔料を得た。

【００４３】

＜メラミンアルキッド焼付塗料の調製＞

（色エナメルの調製）

各実施例及び比較例で得たいずれかの顔料４．０ｇ、アルキッド樹脂（大日本インキ化学工業社製の「ベッコゾールＪ－５２４－ＩＭ－６０」）１６．０ｇ、キシレン７５％及びｎ－ブタノール２５％から成る混合溶剤１０．０ｇ及びガラスビーズ（３㎜φ）８０ｇを容量１００ｍｌのガラス瓶に入れ、ペイントコンディショナーで１時間分散させた後、アルキッド樹脂（大日本インキ化学工業社製の「ベッコゾールＪ－５２４－ＩＭ－６０」）３０．２ｇ及びメラミン（大日本インキ化学工業社製の「スーパーベッカミンＬ－１１７－６０」）１９．８ｇを追加し、ペイントコンディショナーで更に１０分間分散させて色

エナメルを得た。
【００４４】
（白エナメルの調製）
チタン白（石原産業社製の「タイペークＲ－９３０」）２４．０ｇ、アルキッド樹脂２４．０ｇ（大日本インキ化学工業社製の「ベッコゾールＪ－５２４－ＩＭ－６０」）、キシレン７５％及びｎ－ブタノール２５％から成る混合溶剤４．８ｇ及びガラスビーズ（３㎜φ）８０．０ｇを容量５００ｍｌのガラス瓶に入れ、ペイントコンディショナーで１時間分散させた後、アルキッド樹脂（大日本インキ化学工業社製の「ベッコゾールＪ－５２４－ＩＭ－６０」）１１．８ｇ及びメラミン（大日本インキ化学工業社製の「スーパーベッカミンＬ－１１７－６０」）１５．４ｇを追加し、ペイントコンディショナーで更に１０分間混合して、白エナメルを得た。
【００４５】
《塗料の試験方法》
＜塗料の分散性の評価＞
評価方法：分散した塗料をつぶゲージで評価した。
【００４６】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：１０μｍ以下
△：１０～２０μｍ
×：２０μｍ以上
【００４７】
＜着色力の評価＞
評価方法：白希釈塗料（色エナメル６ｇと白エナメル１０ｇの混合物）をアート紙上にアプリケータを用いてウェット膜厚が１５０μｍと成るように塗布した後、１３０℃で２０分間焼き付けた。試験片を分光光度計で測色し、Ｙ値より基準顔料（ヘキスト社のＨｏｓｔａｐｅｒｍ　Ｙｅｌｌｏｗ　Ｈ４Ｇ）の着色力を１００にしたときの着色力を算出した。
【００４８】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：　９８％以上
△：　９５～９８％
×：　９５％以下
【００４９】
＜隠蔽力の評価＞
色エナメルを、隠蔽試験紙上にアプリケータを用いてウェット膜厚が２５０μｍと成るように塗布した後、１３０℃で２０分間焼き付けた。
【００５０】
評価方法は、分光光度計で黒地の明度Ｌｂと白地の明度Ｌｗを測色し、Ｌｂ／Ｌｗの比率で算出した。
【００５１】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：Ｌｂ／Ｌｗが０．９０以上
△：Ｌｂ／Ｌｗが０．８５～０．９０
×：Ｌｂ／Ｌｗが０．８５以下
【００５２】
＜耐ブリード試験＞
色エナメルに、「ソルベッソ＃１００」４０部、キシレン３０部、ｎ－ブタノール２０部及びセロソルブアセテート１０部から成る混合溶剤を加えて、フォードカップＮｏ．４による粘度が２１秒となるように調整した着色塗料を調製した。
【００５３】

１５０×７０ｍｍの水研ぎ済みダル鋼板（日本テストパネル社製）上に、スプレーガンを用いて乾燥後の膜厚が２５～３０μｍとなるように、前記塗料を塗装した。塗装した鋼板を室温で１時間放置した後、１４０℃の乾燥機で３０分間焼付乾燥させて着色塗装板を得た。この着色塗装板は下記に記載の耐水性試験にも使用する。

【００５４】

白エナメルに、「ソルベッソ＃１００」４０部、キシレン３０部、ｎ－ブタノール２０部及びセロソルブアセテート１０部から成る混合溶剤を加えて、フォードカップＮｏ．４による粘度が２１秒となるように調整した白塗料を調製した。

【００５５】

上記着色塗装板に、上記塗装板の色が完全に隠蔽されるまで、スペレーガンを用いて、上記白塗料を塗装した。その際、比較用の標準塗装板として中塗り水研ぎ済みダル鋼板（日本テストパネル社製）上にも同時に上記白塗料を同時に吹き付け塗装した。これらの塗装板を室温で１時間放置した後、１４０℃の乾燥機で３０分間焼付乾燥させて塗装板を得た。

【００５６】

着色塗膜上に白塗膜を設けた塗装板と標準板を比較してブリードの評価を行ない、その結果を表１にまとめて示した。

【００５７】

なお、評価基準は、標準板との色差△Ｅを測色し、色差から以下の通りとした。

○：　色差△Ｅ０．８以下

△：　色差△Ｅ０．８～１．５

×：　色差△Ｅ１．５以上

【００５８】

＜耐水性試験＞

前記耐ブリード試験と同様にして作成した着色塗装板のまわりをポリエステル粘着テープで保護した。この塗装板を５０℃の恒温水槽に７日間浸漬した後、表面の塗膜状態を観察し、その観察結果を表１にまとめて示した。

【００５９】

評価基準は、以下の通りとした。

○：塗面にふくれ（ブリスター）が見られない。

△：塗面にふくれ（ブリスター）が少し見られる。

【００６０】

×：塗面にふくれ（ブリスター）が見られる

【００６１】

【表１】

使用した顔料		実施例１	実施例２	比較例
塗料	分散性	○	○	△
	着色力	○	○	○
	隠蔽性	○	○	△
	耐ブリード性	○	○	○
	耐水性	○	○	△

【００６２】
表１に示した結果から、実施例で得た顔料は、メラミンアルキッド焼付塗料に用いた場合、分散性及び着色力が良好で、隠蔽力が高く、耐ブリード性及び耐水性に優れていることが明らかである。これに対し、比較例で得た顔料を用いた場合には、分散性、隠ぺい性がやや劣り、耐水性試験においてブリスターが発生し、メラミンアルキッド焼付塗料に適さないことが明らかである。
【００６３】
《平版インキの試験方法》
（濃色インキの調製）
各実施例及び比較例で得たいずれかの顔料０．６ｇ及びワニス（大日本インキ化学工業(株)製の「ＭＧ－６３」）１．５ｇを、フーバーマーラーを用いて、荷重１５０ポンド、１００回転を３回繰り返して分散してインキを作成した。
【００６４】
（淡色インキの調製）
濃色インキ０．１１ｇ、チタン白（石原産業社製Ｒ－５５０）１．５ｇ及びワニス１．１ｇを、フーバーマーラーを用いて荷重１５０ポンド、１００回転を２回繰り返して分散させて、インキを調製した。
【００６５】
＜平版インキの分散性の評価＞
評価方法：インキを光学顕微鏡で粗粒の大きさ、多さを観察した。
【００６６】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：粗粒が見られない。
△：粗粒が少し見られる。
【００６７】
×：粗粒が多い。
【００６８】
＜着色力の評価＞
評価方法：淡色インキを展色紙にへらで引き、標準顔料（ヘキスト社の　Ｈｏｓｔａｐｅｒｍ　Ｙｅｌｌｏｗ　Ｈ４Ｇ）との相対の濃度で判断した。
【００６９】

なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：標準と同等以上。
△：標準よりやや劣る。
【００７０】
×：標準より明らかに劣る。
【００７１】
＜隠蔽力の評価＞
評価方法：濃色インキを黒帯つきの展色紙にへらで引き、黒帯のところで隠ぺい性を、標準顔料（ヘキスト社のＨｏｓｔａｐｅｒｍ　Ｙｅｌｌｏｗ　Ｈ４Ｇ）との比較において目視で判断した。
【００７２】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：標準と同等以上の隠ぺい性。
△：標準よりやや劣る。
【００７３】
×：標準より明らかに劣る。
【００７４】
【表２】

使用した顔料		実施例１	実施例２	比較例
平版インキ	分散性	○	○	△
	着色力	○	○	○
	隠蔽性	○	○	△

【００７５】
表２に示した結果から、実施例で得た顔料は、平版インキに用いた場合、分散性及び着色力が良好で、隠蔽力が高いことが明らかである。これに対し、比較例で得た顔料を用いた場合には、分散性及び隠ぺい性がやや劣り、平版インキには適さないことが明らかである。
【００７６】
《塩化ビニル試験方法》
（試験片の調製）
各実施例及び比較例で得たいずれかの顔料１．０ｇ及びジオクチルフタレート１．５ｇを、フーバーマーラーを用いて荷重１５０ポンド、１００回転を３回繰り返して分散させて、塩化ビニルトナーを得た。
【００７７】
次に、この塩化ビニルトナー０．５部、塩化ビニル白マスターバッチ（大日本インキ化学工業社製）４．０部及び塩化ビニルコンパウンド（三菱化成ビニル社製「ビニカコンパウンドＣ９８２クリヤー」）１００部を加熱二本ロールを用いて、１５０℃で３分間ミリングし、顔料分０．２％、顔料と二酸化チタンの割合１対１０の塩化ビニル粗シートを作製した。その粗シートを、加熱プレスで、３分間プレスし、塩化ビニルシートを作製した。
【００７８】

＜着色力の評価＞
評価方法：標準顔料（ヘキスト社のＨｏｓｔａｐｅｒｍ　Ｙｅｌｌｏｗ　Ｈ４Ｇ）との相対評価で、目視でおこなった。
【００７９】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：標準と同等以上。
△：標準よりやや劣る。
【００８０】
×：標準より明らかに劣る。
【００８１】
＜耐熱性の評価＞
評価方法：１７５℃のオーブン中に３０分間入れ、変色度を測色した。
【００８２】
なお、評価基準は、以下の通りとした。
○：色差△Ｅ１．５以下
△：色差△Ｅ１．５～３．０
×：色差△Ｅ３．０以上
【００８３】
【表３】

使用した顔料		実施例１	実施例２	比較例
塩化ビニル試験	着色力	○	○	○
	耐熱性	○	○	○

【００８４】
表３に示した結果から、実施例で得た顔料は、塩化ビニルシートの着色に適用した場合、着色力が良好で、耐熱性に優れていることが明らかである。これに対し、比較例で得た顔料を用いた場合にも、着色力、耐熱性は優れていることが明らかである。
【００８５】
【発明の効果】
本発明によれば、特殊な顔料化溶媒を使用せずに、また添加剤などを使用せずに、水中で酸とアルカリだけで容易に緑味黄色のアゾ顔料を製造することができ、本発明の製造法によって得られる顔料は、（１）着色力及び分散性が良好で、隠蔽力が高く、耐ブリード性及び耐水性に優れた塗料、（２）分散性及び着色力が良好で、隠蔽力が高いインキ、（３）分散性及び耐熱性に優れた着色樹脂を提供することができる。

フロントページの続き

合議体
審判長　原　健司
審判官　木村　敏康
審判官　原田　隆興

(56)参考文献　特公昭４７－３０４１２（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭５５－３３４７０（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C90B41/00,67/20,67/14,29/33