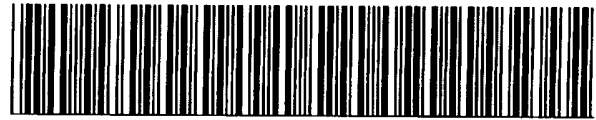


PCT

世界知的所有:

国際事:



特許協力条約に基づいて:

WO 9605255A1

(51) 国際特許分類6 C09B 67/48, 67/20	A1	(11) 国際公開番号 WO96/05255 (43) 国際公開日 1996年2月22日(22.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01624 (22) 国際出願日 1995年8月15日(15.08.95) (30) 優先権データ 特願平6/191498 1994年8月15日(15.08.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒174 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 鷹尾長幸(TAKAO, Nagayuki)[JP/JP] 〒301 茨城県竜ヶ崎市松ヶ丘3-8-19 Ibaraki, (JP) 鷺海 功(OSHIUMI, Isao)[JP/JP] 〒289-03 千葉県香取郡小見川町小見川703-2 Chiba, (JP) 北見清美(KITAMI, Kiyomi)[JP/JP] 〒289-03 千葉県香取郡小見川町下飯田1197 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : TYPE δ INDANTHRONE BLUE PIGMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 δ 型インダンスロンブルー顔料及びその製造方法 (57) Abstract A type δ indanthrone blue pigment having a mean primary particle diameter of 0.5 μm or less. A type δ indanthrone blue pigment having a hue angle (h) ranging from 275 to 283 and a saturation (C*) of 20 or above according to the colorimetry conducted on the film of a melamine-alkyd paint containing the above pigment and a titanium dioxide pigment in a weight ratio of 1 to 20 and having a pigment content of 5 wt.% in the solid component.		

(57) 要約

(1) 平均一次粒子径が0.5 μ m以下の範囲にある δ 型インダンスロンブルー顔料、(2) δ 型インダンスロンブルー顔料と二酸化チタン顔料とが重量比で1対20で含有し、固形分中の顔料が5重量%であるメラミンアルキッド塗料から成る塗膜を測色した場合の色相角hが275~283の範囲にあり、彩度C*値が20以上である δ 型インダンスロンブルー顔料。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GU	グアム	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モロッコ	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ						

明細書

 δ 型インダンスロンブルー顔料及びその製造方法技術分野

本発明は、 α 型インダンスロンブルー顔料よりも赤味の強い青色を呈する δ 型インダンスロンブルー顔料及びその製造方法に関する。

背景技術

PBレポート85172及びPBレポートの内容を紹介した色材協会誌〔第43巻第560～561頁（1979年）〕によれば、インダンスロンには α 、 β 、 γ 及び δ 型の4種の結晶構造が知られている。それらのインダンスロンは建築染料として使用され、それらの結晶性は二次的重要性しか有していなかった。また、これらの結晶型の中で、 α 型が最も安定な結晶型で、他は全て250℃に加熱すると結晶変換して α 型になると言われている。 δ 型インダンスロンは、インダンスロンを濃硫酸に溶解し、水をゆっくり加えることで作られる。また、その粒子径は大きく、色相はグリニッシュグレーである、と記載されている。

また、特開昭53-98334号公報には、インダンスロンは α -、 β -、 γ -及び δ -形態と呼ばれる4種の多形変態で存在し、 α -及び β -変態は緑色色調を有する青色の着色を与え、 γ 形態は赤味を帯びた色調を有する着色を与え、 δ 形態は色彩上の価値を有していない、と記載されている。さらに、インダンスロンの変態のうち、 α 形態は最も安定であり、このため、ワニス及び合成樹脂の着色用の顔料としての使用に適していること、 γ 変態は、ロイコインダンスロンを50℃で酸化し、そして濾過残渣を真空中で注意深く乾燥することにより得られることが記載されている。

α 型インダンスロンブルー顔料は、美しい赤味の青色顔料として、銅フタロシアニン顔料では、要求性能が満たせないような、高耐候性の赤味青色の色調を得

るために主として自動車塗料分野で使用されてきた。

しかしながら、 α 型インダンスロンブルー顔料には、例えば、自動車用メタリック塗料に α 型インダンスロンブルーを使用した場合、塗膜を正面から見たときに、色相が赤味青色ではあるが緑味側によっており、赤味が強くなり、これに反して、塗膜を斜めに視ると赤味が強く見えるという、いわゆるフリップフロップ性が現出する、という色彩上の問題点がある。この問題点は、 α 型インダンスロンブルー顔料の粒子を小さくすることにより、改善されるが、色相が更に緑味に寄ってしまうという新たな問題点があった。

β 型インダンスロンブルー顔料の色相は、 α 型とほぼ同程度の赤味青色であるので、 α 型インダンスロンブルー顔料以上の価値がなく、また、顔料として不安定であるという問題点を有していた。

γ 型インダンスロンブルーは、 α 型インダンスロンブルー顔料よりも赤味の青色を呈するとされているが、結晶的に不安定であるので、安定な顔料を得ることができなかった。

δ 型インダンスロンブルーは、上述した公知の文献には、顔料又は色彩上の価値を有していない旨の記述があり、顔料製造者の間では、 δ 型の結晶型を有するインダンスロンは、色彩上の価値を有していないと考えられ、また、 δ 型インダンスロンは、不安定な結晶型のため、色材としての安定性に欠けており、顔料として使用したときに熱時変色や経時変色などの問題を引き起こすと考えられていた。

そのため、強い赤味青色を調色するためには、例えば、フタロシアニン系の青色顔料とその他の紫色顔料又は赤色顔料を混合する方法を採らざるを得なかった。

しかしながら、化学構造が異なる顔料を併用する方法では、着色力や透明性に劣り、色の濁りが生ずる、色分かれが生ずる、耐候性が悪い、フリップフロップ性があるなどの各種の問題があり、満足できる色を提供することができなかった。

発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、結晶安定性、耐候性、分散性に優れ、鮮明な強い赤味青色の色相を示す顔料を提供することにある。

本発明者らは上記課題を解決するために、 α 型インダンスロンブルー顔料の結晶粒子径の大きさと赤味との関係を探るために、 α 型インダンスロンブルー顔料の還元溶液に酸化液を加える方法により粒子径が異なる α 型インダンスロンブルー顔料を調製する際に、たまたま、操作ミスにより、顔料の還元液を酸化液に加える操作を行ったところ、鮮明な強い赤味青色の色相を示すインダンスロンブルー顔料が得られた。このインダンスロンブルー顔料のX線回折スペクトルを測定した結果、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.4° 、 11.2° 、 13.0° 、 16.7° 、 22.5° 、 23.9° 及び 27.1° に回折ピークを示し、従来、顔料化ができないとされていた δ 型インダンスロンブルー顔料であることが判明した。しかも、この顔料は、結晶安定性、耐候性、分散性に優れていることが判明し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は上記課題を解決するために、(1) 平均一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の範囲にある δ 型インダンスロンブルー顔料、及び(2) δ 型インダンスロンブルー顔料と二酸化チタン顔料とが重量比で1対20で含有し、固形分中の顔料の割合が9.6重量%であるメラミンアルキッド塗料から成る塗膜を測色した場合の色相角Hが $275 \sim 283$ の範囲にあり、彩度C*値が20以上である δ 型インダンスロンブルー顔料を提供する。

なお、本願請求項2の発明において、色相角H及び彩度C*値を測定する顔料を分散含有する塗膜は、以下の方法によって得られるものとする。

δ型インダンスロンブルー顔料10.0重量部、塗料用メラミンアルキッド樹脂（大日本インキ化学工業社製；ベッコゾールJ-524-IM-60／スーパーベッカミンL-117-60の固形分重量比＝7／3の混合物）32.5重量部、キシレン／n-ブタノール（重量比3／1）32.5重量部及び3mmφのガラスビーズ150重量部を、内容積250mlの広口硝子瓶に秤量し、ふたをした後、東洋精機製Paint Shaker（電源周波数50ヘルツ用）を用いて2時間分散する。さらにメラミンアルキッド樹脂125.0重量部を加えた後、10分間ペイント・シェイカーを用いて混合して、δ型インダンスロンブルー顔料の分散塗料を作成する。

別に、希釈用の白塗料として、δ型インダンスロンブルー顔料10.0重量部に代えて、「タイベークR-930」（石原産業製、二酸化チタン顔料）10.0重量部を用いる以外は、δ型インダンスロンブルー顔料の分散塗料と同様に白塗料を作成する。

上記で作成したδ型インダンスロンブルー顔料の分散塗料1重量部と白塗料20重量部とを混合して、白希釈塗料を作成する。この塗料をコート紙に6ミル（6／1000インチ）のフィルムアプリーケーターを用いて塗装し、1時間放置した後、焼き付け乾燥させて、塗膜を得る。

この塗膜を、データカラー・インターナショナル（Datacolor International）社製の分光光度計スペクトラフラッシュ（SPECTRAFLASH）500を用いて、D65光源10度視野で測色し、色相角Hと彩度C*を算出する。

上記のようにして作成されたδ型インダンスロンブルー顔料を分散含有する塗膜を測色した場合における色相角Hが275～283の範囲にあり、彩度C*値が20以上であるδ型インダンスロンブルー顔料は、後述する実施例及び比較例から明らかなように、結晶安定性、耐候性及び分散性に優れ、鮮明な強い赤味青

色の色相を示す顔料であることが明らかであるが、色相角 H と彩度 C^* がこのような範囲にある顔料は、請求項 1 記載の発明のように、その平均一次粒子径が、 $0.5 \mu m$ 以下であることが明らかである。

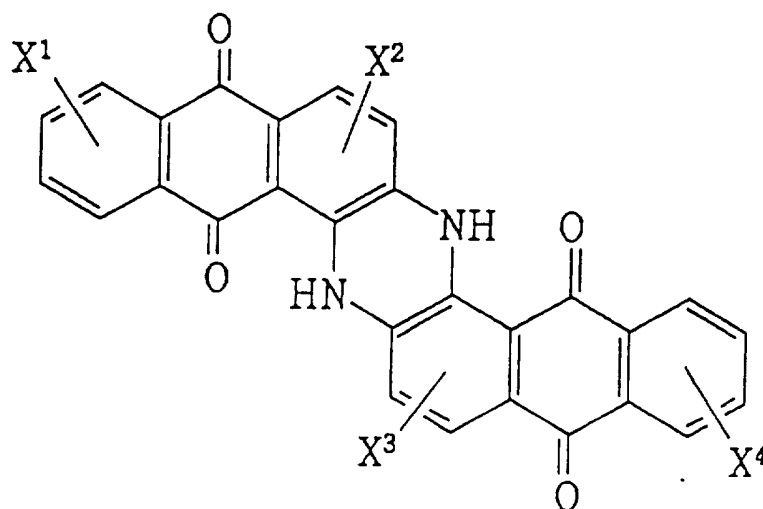
本発明の強い赤味青色を呈する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、 α 型の結晶構造を有するインダンスロンブルー顔料より、強い赤味青色の美しい色相を有している点に特徴を有する。色相を表す指標として、CIE 表色系の色相角があり、彩度を表す指標として C^* があるので、これらを用いて表現すると、本発明の目的とする強い赤味青色は、実施例にも記載してあるようにメラミンアルキッド塗料の白希釈塗料（ δ 型インダンスロンブルー顔料と二酸化チタン顔料の重量比が 1 対 20）の塗膜において、色相角 H が $275 \sim 283$ の範囲にあり、彩度 C^* が 20 以上を示すことにより特徴付けられる。色相角は、ブルーの色域では数字が大きい程、赤味が強くなるが、例えば、実施例及び比較例の結果をまとめた表 1 から明らかなように、 α 型インダンスロンブルー顔料は色相角が 265 であるのに対し、本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は色相角が $274 \sim 281$ と大きく、 α 型インダンスロンブルー顔料よりもはるかに強い赤味青色であることが理解できる。本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、PB レポートの製法に基づく δ 型インダンスロンブルーと比較しても、色相角が大きく、赤味が強いことが明らかである。

一方、彩度のデータから、PB レポートの製法に基づく、 δ 型インダンスロンブルーは C^* が 16 であり、彩度が低く、色彩的価値がないのに対し、本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、 C^* が 28.7 と高く、色彩的に高い価値を有することが明らかである。

二酸化チタンに代えてアルミニウムフレーク顔料を混合した塗色においても、当然のことであるが、 α 型インダンスロンブルー顔料を使用した場合の色相より強い赤味青色の色調を与える。また、比較の為に、図 4 に原色塗料を二酸化チタンあるいはアルミニウムフレーク顔料で希釈しないで、そのまま、透明プラスチ

ックフィルム上にアブリケーターを用いて焼き付け塗装したものの分光透過率曲線を示す。図4から明らかなように、公知の α 型インダンスロンブルー顔料は、透過率のピークが430nmにあり、540nmから680nmの波長の光はほとんど透過せず、680nmより長波長の光に対して急激に透過率が高くなる。一方、本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料も430nmに透過率のピークがあるが、520nmから750nmの範囲の波長の光はほとんどしない。P Bレポートの方法で作られた δ 型インダンスロンは、その透過率のピークが450nmにあり、本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料とは、透過率のピーク位置に20nmの差がある。

本発明で使用する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、例えば、一般式



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立的に水素原子又はハロゲン原子で表わす。)

で表わされる骨格を有する化合物をアルカリ性水溶液中で還元した後、急激に酸化することにより製造することができる。しかしながら、本発明で使用する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、この方法以外の方法で製造されるものであっても良い。

従来の技術の欄に掲げたP Bレポート及び色材協会誌には、還元後に高温で酸化することにより β 型インダンスロンブルーが α 型インダンスロンブルーへ結晶

変換し、また、還元後に 50℃以下で酸化することにより α 型インダンスロンブルーから γ 型インダンスロンブルーを製造できることが開示されているが、単に、還元酸化による方法では、本発明の強い赤味青色を呈する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料を製造することができなかった。

還元反応に使用するアルカリ性水溶液中のアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリが挙げられるが、これらの中でも、水酸化ナトリウムが特に好ましい。また、このアルカリ性水溶液中に、界面活性剤、分散剤あるいは有機溶剤等を混合することもできる。

還元剤としては、例えば、ハイドロサルファイトやロンガリット等が挙げられるが、これらに限定されない。

アルカリ性水溶液中の還元条件としては、還元電位 -700 mV 以下が好ましく、還元電位 -800 ~ -1200 mV の範囲が特に好ましい。

アルカリ性水溶液中での還元温度は、40 ~ 100℃の範囲が好ましく、55 ~ 90℃の範囲が特に好ましい。

還元した後の急激な酸化の方法としては、例えば、(1) 酸化剤と溶媒から成る酸化液中にインダンスロンブルーの還元液をポンプを使用して添加する方法、(2) 酸化液と還元液をそれぞれポンプを使用してラインミキサー中で攪拌混合する方法、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

酸化剤としては、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過ホウ素酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

酸化液に用いる溶媒としては、酸化剤を溶解し、かつ酸化剤と反応しないものであれば良く、特に限定されないが、例えば、水が挙げられる。

いずれの方法の場合でも、還元物を酸化するのに十分な酸化剤が酸化液中に含有されていることが望ましい。

また、酸化液の温度は、限定されないが、 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、特に低温の方がより好ましい。

酸化後の電位は、特に限定されないが、 -699 mV 以上が好ましく、それより電位が低い場合は、酸化が不十分で、 α 型の結晶型が混在する可能性がある。

本発明の製造方法は、従来の方法では不可能であった強い赤味青色を呈する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料を製造する方法として、非常に有用である。

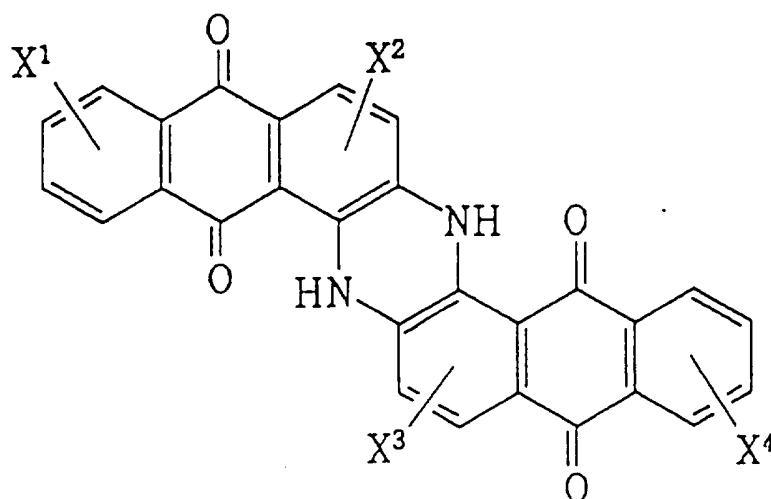
本発明の製造方法によって得られた強い赤味青色を呈する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、濾過、洗浄し、その使用の形態に併せて、水分散スラリー顔料やウェット顔料に、あるいは、乾燥粉碎し粉体等の顔料形態に調整される。

本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料は、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ が、 6.4° 、 11.2° 、 13.0° 、 16.7° 、 22.5° 、 23.9° 、 27.1° に主要な回折ピークを有していればよく、他に回折ピークを有していても構わない。この回折ピークのうちピーク強度の弱い回折ピークは、顔料の結晶性によっては、他のピーク強度の強い回折ピークのショルダーに隠れてしまうこともある。また、このピーク強度は、顔料の大きさや形、あるいはX線回折装置の各種設定値や測定条件等により変化するため、問わない。なお、このX線回折の測定には、 $\text{Cu K}\alpha 1$ 線を使用して、RINT1100（理学電機社製）を用いた。なお、この機械を用いた測定の際には、NBSで検定されたシリコンパウダーを用いて、 2θ が 10^{-1} 以上の精度で、測定値を校正した上で、使用した。

また、本発明の製造方法によって得られた強い赤味青色を呈する特定の δ 型インダンスロンブルー顔料のX線回折ピークは、平均一次粒子径が小さいために凝集していることがあり、そのために、そのX線回折スペクトルにおけるピークは、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.4° 、 11.2° 、 13.0° 、 16.7° 、 22.5° 、 27.1° にあり、 23.9° 付近のピークが、他のピークのショルダーに隠されて出現しないこともある。しかしながら、その平均一次粒子系は、 $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあり、その色相は、従来の δ 型の結晶のグレイッシュの色相や α 型の結晶に比べて、強い赤味青色の美しい色相を有していることから、上記の結晶型は、 δ 型インダンスロンブルー顔料の凝集体の結晶型である。

更に、この粒子の凝集をほぐしてやることにより、 $23.9^\circ \pm 0.2^\circ$ に回折ピークが現れ、 δ 型の優れた結晶性を有し、かつ分散性に優れた δ 型インダンスロンブルー顔料が得られる。

その凝集をほぐして、 δ 型インダンスロンブルー顔料を製造する方法としては、式



の骨格を有する化合物をアルカリ性水溶液中で還元した後、急激に酸化して得られた δ 型インダンスロンブルー顔料を湿式磨砕する方法が挙げられる。

湿式磨砕の方法としては、有機溶媒、水あるいは、有機溶媒と水の混合液中で

湿式磨砕方法が挙げられる。この際に用いられる δ 型インダンスロンブルー顔料は、還元、酸化後の水分散スラリー、ウェット又はそれを乾燥粉碎したパウダーのいずれの状態でもかまわない。また、必要に応じて、有機色素誘導体、分散剤や体質顔料を混合して、湿式磨砕しても良い。特に有機色素誘導体や高分子分散剤は、湿式磨砕の際に δ 型インダンスロンブルー顔料が結晶変換することを妨げ、より安定な結晶状態の δ 型インダンスロンブルー顔料を製造することができるので併用することが望ましい。

湿式磨砕に用いる有機溶媒としては、例えば、キシレン、トルエン等の如き芳香族系溶剤；ヘキサン、ターペン等の如き脂肪族系溶剤；エタノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノールの如きアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルブチルケトンの如きケトン系溶剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

湿式磨砕に必要なに応じて用いることができる有機色素誘導体としては、例えば、フタロシアニン、ジオキサジン、インダンスロンブルー、アントラキノン、ジアミノアンスラキノニル、キナクリドン、ペリレン、キノフタロン等の有機色素に、炭素数1以上のアルキル基、ハロゲン基、フタルイミド基、ジアルキルアミノメチル基、スルホン酸アミド基、スルホン酸アミン塩基基、スルホン酸基、スルホン酸金属塩基等の置換基で置換された色素誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの有機色素誘導体の中でも、フタロシアニン、ジオキサジン、インダンスロンブルー、アントラキノン等の有機色素の誘導体が好ましく、アルキル基、ベンゼンやトルエンの如き芳香族化合物、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良いフタルイミド基を有する有機色素誘導体が好ましい。

有機色素誘導体の製造方法としては、例えば、常法に従って、硫酸中に有機色素、フタルイミド及びバラホルムを溶解させ、加熱してフタルイミドメチル基を

有する有機色素誘導体を得る方法、有機色素を濃硫酸中でスルホン化し、次いで塩化アルミニウムでレーキ化し、スルホン酸アルミニウム基を有する有機色素誘導体を製造する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

有機色素誘導体を使用する場合の使用量は、 δ 型インダンスロンプルー顔料中に、30重量%以下が好ましく、0.5～20重量%の範囲が特に好ましい。

湿式摩砕に必要な応じて用いることができる分散剤としては、例えば、水添ロジンの如きロジン類；Disperbyk-160、Disperbyk-162、Disperbyk-164、Disperbyk-182（ビッケミー社製）、EFKA-401、EFKA-402（EFKA社製）、ソルスパーズ24000（ゼネカ社製）等の高分子分散剤；分子量1000以上のポリエステル系分散剤；ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

分散剤を使用する場合の使用量は、 δ 型インダンスロンプルー顔料中に、30重量%以下が好ましく、0.5～20重量%の範囲が特に好ましい。

湿式摩砕に必要な応じて用いることができる体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、ホワイトカーボン、酸化クロム、亜酸化銅、炭酸カルシウム、クレー、タルク等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

湿式磨砕に用いる装置としては、例えば、ビーズミル、ボールミル、ニーダー、アトライター等の公知の摩砕装置が挙げられる。

また、ビーズミルに用いるビーズの種類や大きさは、問わないが、例えば、その種類としては、ガラスビーズ、セラミックビーズ等が挙げられる。また、その大きさは、0.1mm ϕ ～100mm ϕ の範囲が好ましい。

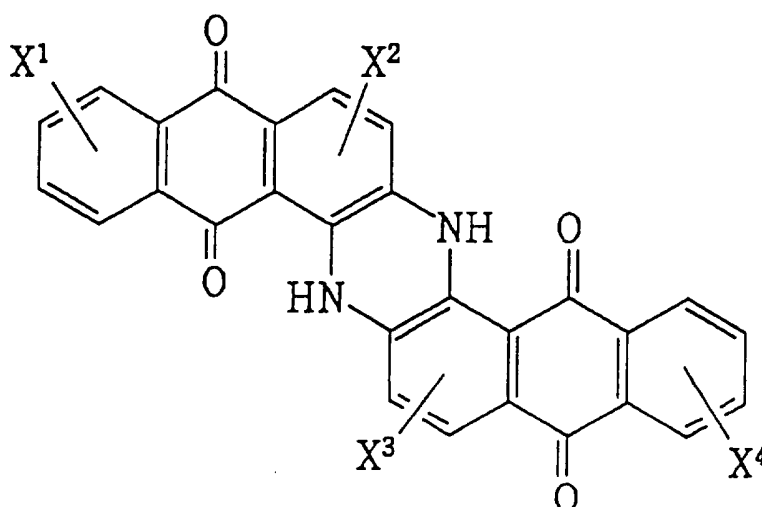
この磨砕温度及び磨砕時間は、溶剤及び磨砕装置の種類により、特に限定はされないが、磨砕温度は5～80℃の範囲が好ましく、磨砕時間は15分～12時間の範囲が好ましい。また、特に、エネルギーコストの点及びδ型のα型への結晶転換の点から、高温で、長時間の磨砕を行なうことは、避けるべきであることは言うまでもない。

本発明の強い赤味青色を呈する特定のδ型インダンスロンブルー顔料の平均一次粒子径は、0.5μm以下が好ましく、0.005μm以上0.2μm以下の範囲が特に好ましい。0.5μm以上の粒子径を有する粒子が多くなると、塗料に適用した場合に、光沢が著しく低下し、また、彩度も低下し、灰色がかってくるので色彩的に価値の低いものとなり好ましくない。なお、本明細書で言う平均一次粒子径は、電子顕微鏡で撮影した顔料の写真をもとに、顔料粒子をランダムに数十個サンプリングし、それぞれの長径と短径を測定し、長径の平均値と短径の平均値を算出し、長径の平均値と短径の平均値を更に平均した値を指す。

また、本発明の強い赤味青色を呈する特定のδ型インダンスロンブルー顔料のBET法による比表面積は、5～400m²/gの範囲が好ましく、10～200m²/gの範囲が特に好ましい。

しかしながら、一次粒子径が小さすぎると、本来凝集がなければ理論上、大きな比表面積値を示す顔料でも、顔料粉体とした場合の凝集が強いために比表面積が1m²/g以下になる場合もある。このような場合でも、顔料を十分に分散できれば、高彩度を得ることは可能である。

本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料は、一般式



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立的に水素原子又はハロゲン原子で表わす。)で表わされるインダンスロンブルーを60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有していれば良く、他の成分として、有機色素誘導体、分散剤等の各種表面処理剤や体質顔料を含有していてもかまわない。

本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料中に含まれていても良い有機色素誘導体としては、湿式摩砕の際に使用可能な有機色素誘導体として掲げたものと同じものが挙げられる。

本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料中に含まれていても良い分散剤としては、湿式摩砕の際に使用可能な分散剤として掲げたものと同じものが挙げられる。

本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料中に含まれていても良い体質顔料としては、湿式摩砕の際に使用可能な体質顔料として掲げたものと同じものが挙げられる。

δ 型インダンスロンブルー顔料の色材としての安定性とは、通常、着色剤が使用される条件に耐える安定性であり、例えば、塩化ビニル等のプラスチックに加熱分散した場合に著しく結晶変換や色相の変化がないことや、 δ 型インダンスロ

ンブルー顔料を含有する塗料を長期貯蔵して、著しく結晶変換や色相の変化がないことなどを言い、本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料は、これら色材として耐え得る安定性を有している。

しかしながら、PBレポートに記述されているように、 δ 型インダンスロンブルーの結晶型は、表面処理のない δ 型インダンスロンブルーの結晶のままの状態では、250℃以上の高温において不安定である。また、有機溶剤の種類にもよるが、その中で長期保存や加熱を行なった場合にも不安定で、例えば、キシレン溶剤中での還流では、 δ 型の結晶が α 型へと結晶転換してしまう。

δ 型インダンスロンブルーの結晶は、このような厳しい条件下の使用で初めて結晶変換することから、このような厳しい条件下でも結晶変換しない顔料は更に好ましいことは、言うまでもない。

δ 型インダンスロンブルーの結晶変換の問題を検討すべき有機溶剤としては、色材に一般的に使用される溶剤で、例えば、トルエンやキシレンの如き芳香族炭化水素系溶剤；ミネラルスピリットの如き脂肪族炭化水素系溶剤；メタノールやエタノールの如きアルコール系溶剤；酢酸エチルの如きエステル系溶剤；メチルエチルケトンの如きケトン系溶剤；エチレングリーコールの如きエーテル系溶剤等が挙げられる。

そこで、このような非常に厳しい条件下におかれた場合でも、前掲した有機色素誘導体を含有する δ 型インダンスロンブルー顔料、あるいは、前掲した高分子分散剤を含有する δ 型インダンスレブルー顔料は、顔料表面に有機色素誘導体や樹脂型分散剤が吸着することにより、有機溶剤中に直接 δ 型インダンスロンブルーの結晶が曝されることがないため、結晶が解け出したり、結晶変換に必要なエネルギーを直接受けることなく、結晶型を安定に保つことができる。特に、これらの中で、アルキル基、ベンゼンやトルエンの如き芳香族化合物、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基等が導入されていても良いフタルイミド基を有す

るフタロシアニン、ジオキサジン、インダンスロンブルー又はアントラキノンから成る有機色素誘導体の結晶安定性が優れているので、好ましい。

δ型インダンスロンブルー顔料中にこれらの有機色素誘導体を含有する場合の有機色素誘導体の含有割合は、30重量%以下が好ましく、0.5～20重量%の範囲が特に好ましい。

δ型インダンスロンブルー顔料中に高分子分散剤を含有する場合の高分子分散剤の含有割合は、30重量%以下が好ましく、0.5～20重量%の範囲が特に好ましい。

これらの有機色素誘導体や高分子分散剤の顔料への処理は、例えば、(1) δ型インダンスロンブルー顔料と有機色素誘導体をアトライター等の分散機で混合し、メカノケミカル的に表面処理を行なう方法、(2) δ型インダンスロンブルー顔料をイソプロピルアルコール等の有機溶剤に分散させ、ついで樹脂型分散剤を添加し水を加え顔料表面に樹脂型分散剤を析出させ表面処理を行なう方法、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

δ型インダンスロンブルー顔料は、公知の分散機により分散体中に分散されてδ型インダンスロンブルー顔料分散体として用いることもできる。分散体としては、例えば、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂等を使用した塗料、塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、PETやPBT等のポリエステル、変性ポリフェニレンエーテル等を使用したプラスチック、グラビアインキ、平版インキ、金属インキ及びジェットインキ等の印刷インキ及び、カラートナーやカラーフィルター等の記録材料等、公知の一般的なものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

分散機としては、ディスパー、ホモミキサー、ビーズミル、ボールミル、二本ロール、三本ロール、加圧ニーダー等の公知の分散機が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

δ 型インダンスロンブルー顔料を分散して得られた分散体中の δ 型インダンスロンブルー顔料の割合は、90重量%以下が好ましく、0.01～50重量%の範囲が特に好ましい。

分散体中の δ 型インダンスロンブルー顔料以外の成分は、分散媒であって、分散媒としては、前述した塗料、プラスチック、印刷インキ及びカラートナー等の分散体に使用される樹脂や溶剤等が挙げられる。

分散媒として使用される溶剤としては、例えば、トルエンやキシレンの如き芳香族炭化水素系溶剤；ミネラルスピリットの如き脂肪族炭化水素系溶剤；メタノールやエタノールの如きアルコール系溶剤；酢酸エチルの如きエステル系溶剤、メチルエチルケトンの如きケトン系溶剤；エチレングリーコールの如きエーテル系溶剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、必要に応じて、分散体中には、分散湿潤剤、皮張り防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種助材や安定剤を用いることもできる。

分散条件は、分散媒及び分散機によって異なるため、分散温度や分散時間を一律に規定できないが、分散温度は室温～240℃の範囲が好ましく、室温～150℃の範囲が特に好ましい、分散時間は120時間以内が好ましく、5時間以内が特に好ましい。

δ 型インダンスロンブルー顔料分散体は、必要に応じて他の添加剤や顔料や染料と混合され、最終的な塗料、印刷インキ、プラスチック、カラートナー、各種記録剤等に調製される。

本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料は、耐候性においても色材として耐え得る耐性を有し、例えば、本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料を分散して成る自動車塗膜は、使用に耐え得る高耐候性を有している。

また、本発明の特定の δ 型インダンスロンブルー顔料を印刷インキやプラスチックに使用した場合でも、 α 型インダンスロンブルー顔料を使用した場合の色相より強い赤味青色の色調を与える。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料の X 線回折図である。

図 2 は、実施例 3 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料の X 線回折図である。

図 3 は、実施例 7 で得たフタルイミドメチルインダンスロンブルーを含有する δ 型インダンスロンブルー顔料の X 線回折図である。

図 4 は、応用例 1、比較応用例 1 及び比較応用例 3 で使用したインダンスロンブルー顔料分散体アルキド塗料を透明プラスチックフィルム上にアプリケーションターを用いて塗装し、乾燥させて得た塗膜の可視光領域における分光透過率曲線である。なお、—— は上記応用例 1、- · - · - · は比較応用例 1、そして--- は比較応用例 3 をそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例、比較例及び応用例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下において、特に断わりのない限り、「部」及び「%」は夫々『重量部』及び『重量%』を表わす。

(実施例 1) [δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

反応容器に水 600 部を入れ、攪拌しながら 60℃ に加温した。次に、反応容

器に 48%水酸化ナトリウム水溶液 54.4 部及びハイドロサルファイト 18.8 部を加え、更に、インダンスロンブルークルード 12.0 部を加えた後、60℃で 15 分間攪拌しながら、還元を行なって、インダンスロンブルーの還元液を得た。この時の還元電位は、-1060 mV であった。

また、別の反応容器に水 400 部及び 30%過酸化水素水 25.0 部入れ、攪拌しながら、20℃に保温して酸化液を調製した。

次に、その攪拌している酸化液中に、ポンプで毎分 500 ml の速度でインダンスロンブルーの還元液を注入して、酸化反応を行なった。酸化反応終了後、更に 1 時間攪拌を続けた後、濾過し、濾液が中性になるまで水洗を行なった。残渣を乾燥、粉碎した後、電子顕微鏡による平均一次粒子径が 0.035 μ m であり、BET 法による比表面積が 31.7 m²/g であり、図 1 の X 線回折スペクトルを示す凝集性の δ 型インダンスロンブルー顔料を 11.5 部を得た。なお、X 線回折ピークは、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.5° 、 22.4° 及び 27.0° を示した。なお、 23.9° 付近のピークは、凝集性が強いため、 27.0° のピークのショルダーに隠されている。

(実施例 2) [δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

反応容器に水 600 部を入れ、攪拌しながら 70℃に加温した。次に、反応容器に 48%水酸化ナトリウム水溶液 54.4 部及びハイドロサルファイト 18.8 部を加え、更に、インダンスロンブルークルード 12.0 部を加えた後、60℃で 15 分間攪拌しながら還元を行ないインダンスロンブルーの還元液を得た。この時の還元電位は、-1120 mV であった。

また、別の反応容器に水 400 部及び 30%過酸化水素水 25.0 部を入れ、攪拌しながら 0℃に保温して酸化液を調製した。

次に、その攪拌している酸化液中に、ポンプで毎分 200 ml の速度でインダ

ンスロンブルーの還元液を注入し、酸化反応を行なった。酸化反応終了後、更に1時間攪拌を続けた後、濾過し、濾液が中性になるまで水洗を行なった。残渣を乾燥、粉碎した後、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.028\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $45\text{m}^2/\text{g}$ であり、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.4° 、 22.5° 及び 27.0° に回折ピークを示す凝集性の δ 型インダンスロンブルー顔料を11.6部を得た。なお、 23.9° 付近のピークは、凝集性が強い為、 27.0° のピークのショルダーに隠されている。

(実施例3) [δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

実施例2で得た δ 型インダンスロンブルー顔料10.0部、イソプロピルアルコール90部及び 0.5mm φセラミックビーズ400部をサンドグラインダー用ベッセルに取り、回転数 1100rpm 、室温で磨砕を行なった。磨砕後、濾過、水洗、乾燥及び粉碎を行ない、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.030\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $53\text{m}^2/\text{g}$ であり、図2のX線回折スペクトルを示す非凝集性の δ 型インダンスロンブルー顔料9.3部を得た。なお、X線回折ピークは、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.5° 、 22.4° 、 24.1° 及び 27.0° を示した。

(実施例4) [δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

実施例2で得た δ 型インダンスロンブルー顔料10.0部、水100部及び 0.25mm φセラミックビーズ100mlをサンドグラインダー用ベッセルに取り、回転数 1100rpm 、室温で磨砕を行なった。磨砕後、濾過、水洗、乾燥及び粉碎を行ない、非凝集性の δ 型インダンスロンブルー顔料9.3部を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.030\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $62\text{m}^2/\text{g}$ であり、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.5° 、 22.4° 、 24.1°

° 及び 27.0° に回折ピークを示した。

(実施例5) [δ型インダンスロンブルー顔料の製造]

実施例1で得たδ型インダンスロンブルー顔料20gを80%硫酸400g中に仕込み、室温で1時間攪拌した後、水5kg中に取り出した。析出物を濾取し、濾液のpHが7になるまで水洗し、乾燥、粉碎して、δ型インダンスロンブルー顔料19.6部を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が0.50μmであり、BET法による比表面積が9.8m²/gであり、X線回折図において、2θ±0.2°が、6.3°、11.1°、12.8°、16.5°、22.4°、24.1°及び27.0°に回折ピークを示した。

(比較例1) [PBレポートによるδ型インダンスロンブルー顔料の製造]

反応容器に95%硫酸200部及びα型インダンスロンブルー20部を入れ、攪拌しながら、水500gを9時間かけて滴下した。その後、攪拌を止め、一夜放置した後、残渣を水洗、乾燥、粉碎して、19.3部のインダンスロンブルー顔料を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が2.5μmであり、BET法による比表面積が2.8m²/gであり、X線回折図において、2θ±0.2°が6.4°、11.2°、13.0°、16.7°、22.5°、23.9°及び27.1°に回折ピークを示し、PBレポートにあるようにδ型の結晶型であった。

(比較例2) [PBレポートによるδ型インダンスロンブルー顔料の製造]

反応容器に95%硫酸170.8部及びα型インダンスロンブルー20部を入れ、溶解した後、攪拌しながら、水32.1gを1分間かけてゆっくり加え、硫酸濃度を80%にした後、室温で30分間攪拌した。残渣を水洗、乾燥、粉碎し

て、19.3部のインダンスロンブルー顔料を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.72\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $4.8\text{m}^2/\text{g}$ であり、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.5° 、 22.4° 、 24.1° 及び 27.0° に回折ピークを示し、 δ 型の結晶であった。

(実施例6) [樹脂型分散剤を含有する δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

300mlのベッセルに、実施例1で得た δ 型インダンスロンブルーを9.5部、樹脂型分散剤として「BYK-182」(ビッグケミー社製)2.5部、イソプロピルアルコール100部及び $0.5\text{mm}\phi$ のセラミックビーズ100mlを計り取り、サンドグラインダーに仕掛け、回転速度1100rpm、常温で湿式摩砕処理を行なった。摩砕後、残渣を濾過し、湯洗を行なった。残渣を乾燥、粉碎して非凝集性の δ 型インダンスロンブルー顔料9.7部を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.033\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $58\text{m}^2/\text{g}$ であり、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.5° 、 22.4° 、 24.1° 及び 27.0° に回折ピークを示した。

(実施例7) [フタルイミドメチルインダンスロンブルーを含有する δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

300mlのベッセルに、製造例1で得た δ 型インダンスロンブルー9.5部、フタルイミドメチルインダンスロンブルー0.5部、キシレン100部及び $0.5\text{mm}\phi$ のセラミックビーズ100mlを取り、サンドグラインダーに仕掛け、回転速度1100rpm、常温で湿式摩砕処理を行なった。摩砕後、残渣を濾過し、湯洗を行なった。残渣を乾燥、粉碎して非凝集性の図3に示したX線回折スペクトルを示す δ 型インダンスロンブルー顔料9.2部を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.034\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $62\text{m}^2/\text{g}$ であり、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.3° 、 11.1° 、 12.8° 、 16.6° 、 22.5° 、 23.9° 及び 27.0° に回折ピークを示した。

(実施例8) [フタルイミドメチル銅フタロシアニンを含む δ 型インダンスロンブルー顔料の製造]

実施例7において、フタルイミドメチルインダンスロンブルーに代えて、フタルイミドメチル銅フタロシアニンを用いた以外は、実施例7と同様にして非凝集性の δ 型インダンスロンブルー顔料9.3部を得た。

この顔料は、電子顕微鏡による平均一次粒子径が $0.032\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $65\text{m}^2/\text{g}$ であり、X線回折図において、 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が、 6.4° 、 11.2° 、 13.0° 、 16.7° 、 22.5° 、 24.1° 及び 27.0° に回折ピークを示した。

(応用例1)

実施例1で得た δ 型インダンスロンブルー顔料10.0重量部、塗料用メラミンアルキド樹脂(大日本インキ化学工業社製;ベッコゾールJ-524-IM-60/スーパーベッカミンL-117-60の固形分重量比=7/3の混合物)32.5重量部、キシレン/n-ブタノール(重量比3/1)32.5重量部及び3mmφのガラスビーズ150重量部を、内容積250mlの広口硝子瓶に秤量し、ふたをした後、東洋精機製Paint Shaker(電源周波数50ヘルツ用)を用いて2時間分散する。さらにメラミンアルキド樹脂125.0重量部を加えた後、10分間ペイント・シェイカーを用いて混合して、 δ 型インダンスロンブルー顔料の分散体アルキド塗料を得た。

上記 δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて「タイベークR-930」(石原産業社製)10部を用いた以外は、上記 δ 型インダンスロンブルー顔料分散体ア

ルキド塗料と同様の組成で、分散した白塗料を作製した。

次に、上記で作製した δ 型インダンスロンブルー顔料分散体アルキド塗料1部と白塗料20部を混合して白希釈塗料を作製した。このようにして得た白希釈塗料をコート紙に6ミル(0.006インチ)のフィルムアプリーケーターを用いて塗装し、1時間放置した後、140℃のオーブンで20分焼き付け乾燥させて、塗膜を得た。

この塗膜をデータカラー・インターナショナル社製の分光光度計スペクトラッシュ 500を用いてD65光源10度視野で測色し、色相角Hと彩度C*を算出し、その結果を表1に示した。

(応用例2～8)

応用例1において、実施例1で得た δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて、実施例2～8で得た δ 型インダンスロンブルー顔料をそれぞれ用いた以外は、応用例1と同様にして δ 型インダンスロンブルー顔料分散体膜を得た。

このようにして得た δ 型インダンスロンブルー顔料分散体膜について、応用例1と同様にして、色相角Hと彩度C*を算出し、その結果を表1にまとめて示した。

(比較応用例1～3)

応用例1において、実施例1で得た δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて、比較例1～2で得た δ 型インダンスロンブルー顔料(比較応用例1～2)及び α 型インダンスロンブルー顔料(Monolite Blue 3R-ゼネカ社製; 比較応用例3)をそれぞれ用いた以外は、応用例1と同様にしてインダンスロンブルー顔料分散体膜を得た。

このようにして得たインダンスロンブルー顔料分散体膜について、応用例1と

同様にして、色相角 H と彩度 C* を算出し、その結果を表 1 にまとめて示した。

表 1

	使用顔料	平均一次粒子径	L*	C*	H
応用例 1	実施例 1	0.035 μ m	57.2	26.7	278
応用例 2	実施例 2	0.028 μ m	56.9	27.0	278
応用例 3	実施例 3	0.030 μ m	56.9	27.0	278
応用例 4	実施例 4	0.030 μ m	55.9	31.6	281
応用例 5	実施例 5	0.50 μ m	63.9	20.5	274
比較応用例 1	比較例 1	2.5 μ m	67.7	16.1	271
比較応用例 2	比較例 2	0.72 μ m	67.0	17.9	272
比較応用例 3	α 型	0.065 μ m	56.7	31.3	265
応用例 6	実施例 6	0.033 μ m	56.7	28.7	279
応用例 7	実施例 7	0.034 μ m	58.8	27.1	278
応用例 8	実施例 8	0.032 μ m	57.3	27.7	278

(表中、L*は、CIE表色系の色座標値を表わし、C*は彩度を表わし、Hは色

相角を表わす。)

表 1 に示した結果から、次のことが明らかである。

(1) 応用例 1 ～ 8 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜は、比較応用例 3 で得た従来の α 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜よりも、色相角 H が大きく、色相が非常に強い赤味青色であり、美しい外観を与えるものであった。

(2) 比較応用例 1 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜は、グレイッシュブルーでとても顔料としては見なせない色相を有していた。

(3) 比較応用例 2 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜は、比較応用例 3 で得た従来の α 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜よりも、色相角 H が大きいので、赤味が強調されているが、彩度 C^* が低いので灰色系の青色であり、目的とする赤味青色で、美しい外観を与えるものではなかった。

(4) 比較応用例 3 で得た従来の α 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜は、各応用例で得た δ 型インダンスロンブルー顔料分散体塗膜よりも、色相角 H が小さく、色相が青味のブルーであった。

これらのことから、目的とする強い赤味青色の色相を示す δ 型インダンスロンブルー顔料の中でも、色相角 H が 275 ～ 283 の範囲にあるものであり、彩度 C^* が 20 以上のものであることが明らかであり、しかも、そのような条件を満たす δ 型インダンスロンブルー顔料の平均一次粒子径は、0.5 μm 以下のものであることが明らかである。

(応用例 9 ～ 11)

実施例 6、7 及び 8 で得た各 δ 型インダンスロンブルー顔料 5 部とキシレン 40 部を 100 ml ガラスビンに計り取り密閉し、50 °C の恒温槽に 7 日間放置

した。

この厳しい条件下でも、これらの顔料の結晶型は変化せず、 δ 型で非常に安定な顔料であることが確認できた。

(比較応用例 4)

応用例 9 において、実施例 6 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて、実施例 2 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料を用いた以外は、応用例 9 と同様に結晶安定性試験を行なった。

この非常に厳しい条件下において、何も処理していないこの顔料は、結晶型が α 型に変化してしまい、安定性に欠けていた。

(応用例 12)

実施例 1 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料 10.0 部、塗料用アクリルメラミン樹脂 (大日本インキ化学工業社製; アクリディック 47-712/スーパーベッカミン L-117-60 の固形分重量比 = 4/1 の混合物) 157.5 部、キシレン/n-ブタノール (重量比 3/1) 32.5 部及び 3 mm ϕ のガラスビーズ 150 部を分散容器に入れ、ビーズミル分散機を用いて分散して、 δ 型インダンスロンブルー顔料分散体エナメル塗料を得た。

この δ 型インダンスロンブルー顔料分散体エナメル塗料を 50 °C の恒温槽に 10 日間貯蔵し、色材としての安定性試験を行なった。

この塗料は、結晶変換や著しい変色もなく、塗料として十分に安定で、この δ 型インダンスロンブルー顔料は、色材として使用可能であった。

δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて、アルペースト 7620 NS (東洋アルミニウム社製) 10 部を用いた以外は、 δ 型インダンスロンブルー顔料分散体

エナメルと同様の組成で分散したアルミニウムエナメル塗料を作製した。

次に、上記で作製した δ 型インダンスロンブルー顔料分散体エナメル塗料50部とアルミニウムエナメル塗料50部を混合しメタリックベース塗料を作製した。

上記メタリックベース塗料とクリヤー塗料（大日本インキ化学工業社製；アクリディックA-310／スーパーベッカミンL-117-60の固形分重量比＝7／3の混合物）を、通常の自動車メタリック塗料の塗装と同様に、金属板に、2コート1ベークの方法で、エアスプレー塗装し、140℃のオーブンで20分焼付け乾燥した。乾燥後、 δ 型インダンスロンブルー顔料分散体であるメタリック塗膜を得た。その塗膜の測色結果を表2に示した。

次に、その塗膜の屋外暴露（大日本インキ化学工業株式会社鹿島工場において、南面45°の暴露条件）試験を二年間かけておこなった。表3に、暴露試験前の塗膜と暴露試験後の塗膜の色差を示した。

（比較応用例5）

応用例12において、 δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて α 型インダンスロンブルー顔料（Monolite Blue 3R-ゼネカ社製）を用いた以外は、応用例12と同様にして塗料を作製し、同様にして塗膜を得た。その塗膜の測定結果を表2に示した。

次に、応用例12と同様にその塗膜の1年間屋外暴露試験を大日本インキ化学工業株式会社鹿島工場にて行なった。表3に、暴露試験前の塗膜と暴露試験後の塗膜の色差 ΔE^* を示した。

表 2

	L *	a *	b *	C *	H
応用例 1 2	44.1	5.2	-27.7	28.2	281
比較応用例 5	45.5	0.5	-29.2	29.2	271

(表中、L*、a*及びb*は、CIE表色系の色座標値を表わし、C*は彩度を表わし、Hは色相角を表わす。)

表2に示した結果から、 δ 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜は、従来の α 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜よりも、色相角Hが大きく、色相が非常に強い赤味青色であり、美しい外観を与えるものであった。一方、従来の α 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜は、 δ 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜よりも、色相角Hが小さく、色相が青味のブルーであった。

表 3

	色差 ΔE^*
応用例 1 2	1.3
比較応用例 5	4.1

表3に示した結果から、 δ 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜は、従来の α 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜よりも色差の値は小さく、 δ 型インダンスロンブルー顔料は自動車塗料の耐候性に耐え得る耐性を備えていること

が理解できる。

(応用例 13)

実施例 1 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料 1.0 部及びジオクチルフタレート 1.5 部を、フーバーマラーで加重 150 ポンドの下で、300 回転させて分散させて、塩化ビニル用トナーを作製した。

次に、このトナー 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の「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。

この δ 型インダンスロンブルー顔料分散体の塩化ビニルシートの測色結果を表 4 に示した。

(比較応用例 6)

応用例 13 において、 δ 型インダンスロンブルー顔料に代えて、 α 型インダンスロンブルー顔料（Monolite Blue 3R—ゼネカ社製）を使用した以外は、応用例 13 と同様に塩化ビニルシートを作製した。

この α 型インダンスロンブルー顔料分散体の塩化ビニルシートの測色結果を表 4 に示した。

表 4

	L *	a *	b *	C *	H
応用例 1 3	5 6 . 8	4 . 5	- 2 7 . 3	2 7 . 7	2 7 9
比較応用例 6	5 2 . 6	- 0 . 3	- 3 5 . 4	3 5 . 4	2 6 9

(表中、L*、a*及びb*は、CIE表色系の色座標値を表わし、C*は彩度を表わし、Hは色相角を表わす。)

表4に示した結果から、 δ 型インダンスロンブルー顔料分散体の塩化ビニルシートは、 α 型インダンスロンブルー顔料を用いたものより赤味の色相を有することが理解できる。 δ 型インダンスロンブルー顔料は、公知の α 型インダンスロンブルー顔料と同程度の耐熱性も有していて、色材として十分使用可能であることが理解できる。

(応用例 1 4)

応用例 1 2 で得た塗装板をアイスーパーUV装置(岩崎電気株式会社製)により、144時間の促進暴露試験を実施し、暴露試験前の塗膜と暴露試験後の塗膜の色差 ΔE^* を表5に示した。

(比較応用例 7)

応用例 1 2 において、実施例 1 で得た δ 型インダンスロンブルー顔料 10.0 部に代えて、銅フタロシアニン顔料(C. I. Pigment Blue 15 : 2) 5.0 部及びジオキサジンバイオレット顔料(C. I. Pigment Violet 23) 5.0 部を使用した以外は、応用例 1 2 と同様にして、メタリック塗装板を得た。

比較応用例 7 で得た塗装板について、応用例 1 4 と同様にして 1 4 4 時間の促進暴露試験を実施し、暴露試験前の塗膜と暴露試験後の塗膜の色差 ΔE^* を表 5 に示した。

表 5

	色差 ΔE^*
応用例 1 4	0. 8 3
比較応用例 7	1. 4 7

表 5 に示した結果から、フタロシアニンブルーとジオキサジンバイオレットの組み合わせによる塗膜は暴露前後の色差が大きく、本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料を用いた塗膜よりも耐候性に劣ることが理解できる。

発明の効果

本発明の δ 型インダンスロンブルー顔料は、強い赤味青色の色相を示し、結晶安定性、耐候性、分散性に優れている。

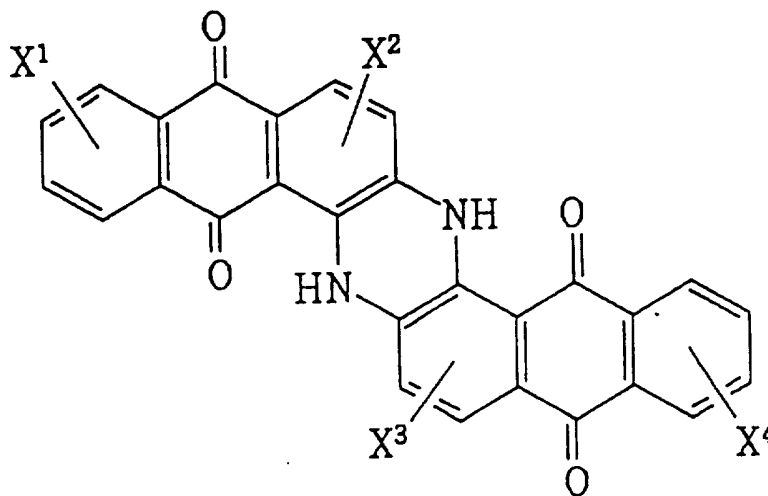
請求の範囲

1. 平均一次粒子径が0.5 μm 以下の範囲にある δ 型インダンスロンブルー顔料。

2. δ 型インダンスロンブルー顔料と二酸化チタン顔料とが重量比で1対20で含有し、固形分中の顔料の割合が9.6重量%であるメラミンアルキッド塗料から成る塗膜を測色した場合の色相角Hが275～283の範囲にあり、彩度C*値が20以上である δ 型インダンスロンブルー顔料。

3. 色相角Hが275～281の範囲にあり、彩度C*値が24以上である請求項2記載の δ 型インダンスロンブルー顔料。

4. 一般式



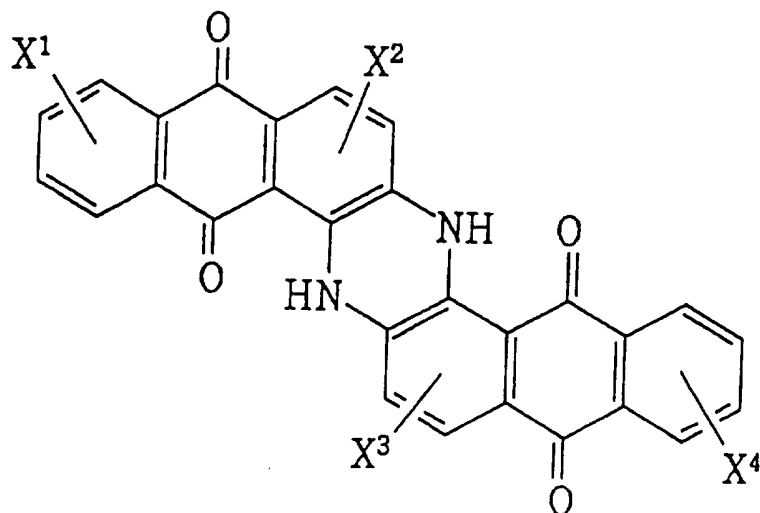
(式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、各々独立的に水素原子又はハロゲン原子を表わす。)

で表わされるインダンスロンブルーを60重量%以上含有する請求項1、2又は3記載の δ 型インダンスロンブルー顔料。

5. 請求項1、2、3又は4記載の δ 型インダンスロンブルー顔料を高分子

物質中に分散して成る顔料分散体。

6. 一般式



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立的に水素原子又はハロゲン原子で表わす。)

で表わされる骨格を有する化合物をアルカリ性水溶液中で還元した後、急激に酸化することを特徴とする請求項1又は2記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

7. 還元電位 -700 mV 以下のアルカリ性水溶液を用いる請求項6記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

8. アルカリ性水溶液中での還元を $40\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で行なう請求項6又は7記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

9. アルカリ性水溶液中で還元した後、還元物を酸化剤と溶媒から成る酸化液中に添加して酸化する請求項6、7又は8記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

10. 請求項6記載の骨格を有する化合物をアルカリ性水溶液中で還元した

後、急激に酸化して得た δ 型インダンスロンブルー顔料を更に湿式磨砕することを特徴とする δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

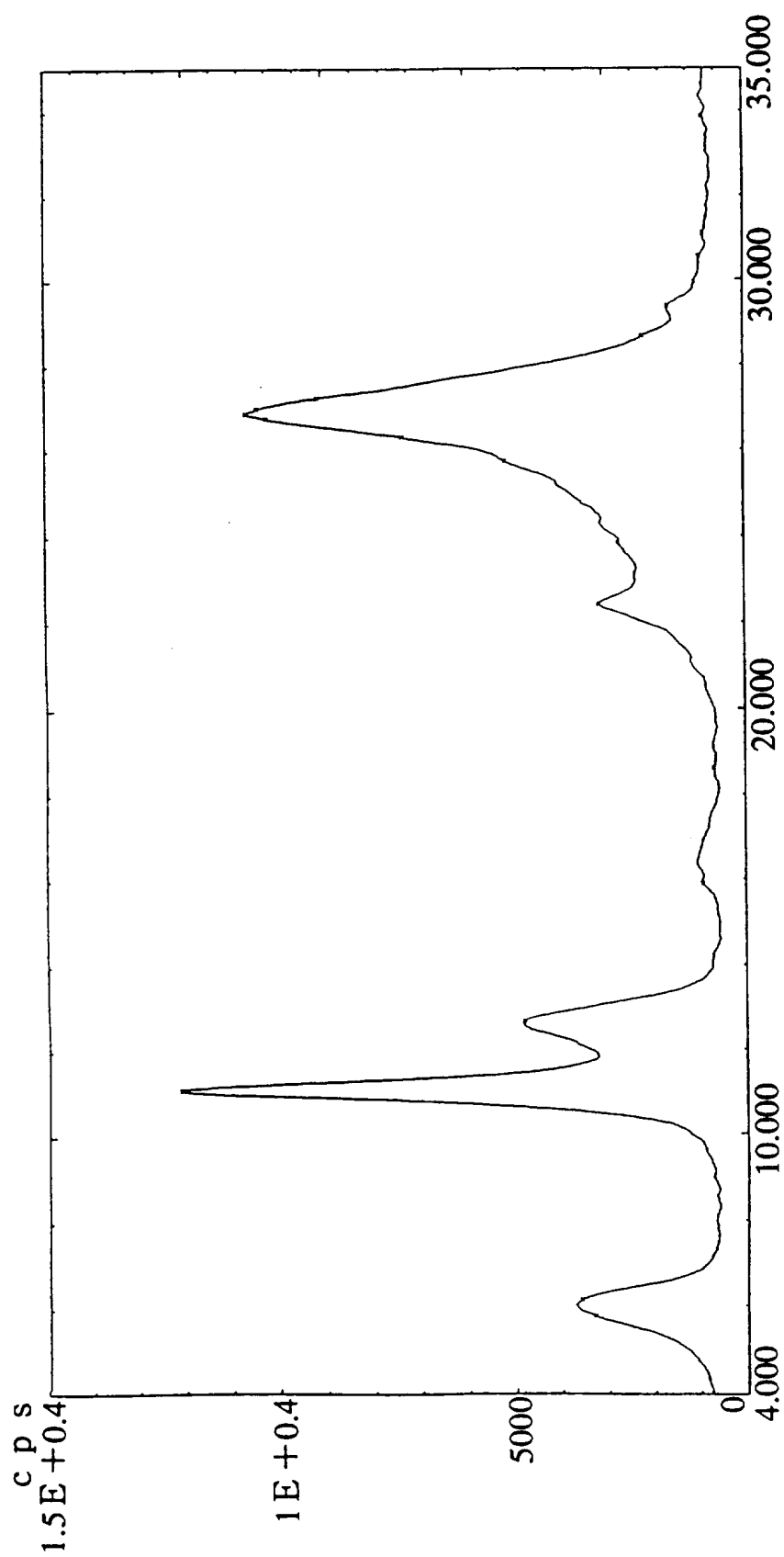
11. 有機溶媒、水あるいは、有機溶媒と水の混合液中で湿式磨砕する請求項10記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

12. 湿式磨砕の際に、ハロゲン基、フタルイミド基、ジアルキルアミノメチル基、スルホン酸アミド基、スルホン酸アミン塩基又はスルホン酸金属塩基を有する有機色素誘導体を添加することを特徴とする請求項9又は11記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

13. 湿式磨砕の際に、高分子分散剤を添加することを特徴とする請求項10、11又は12記載の δ 型インダンスロンブルー顔料の製造方法。

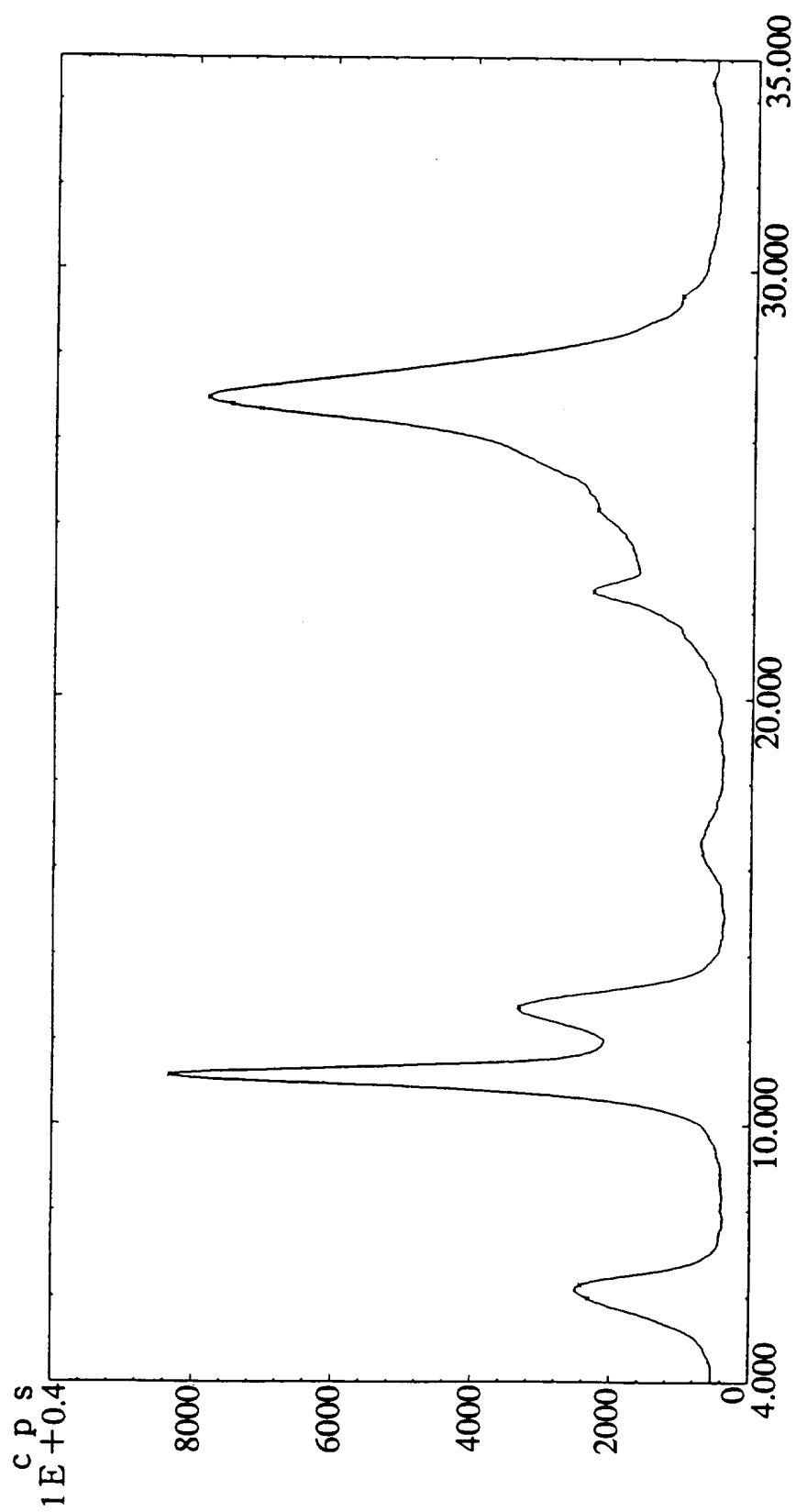
1/4

【図1】

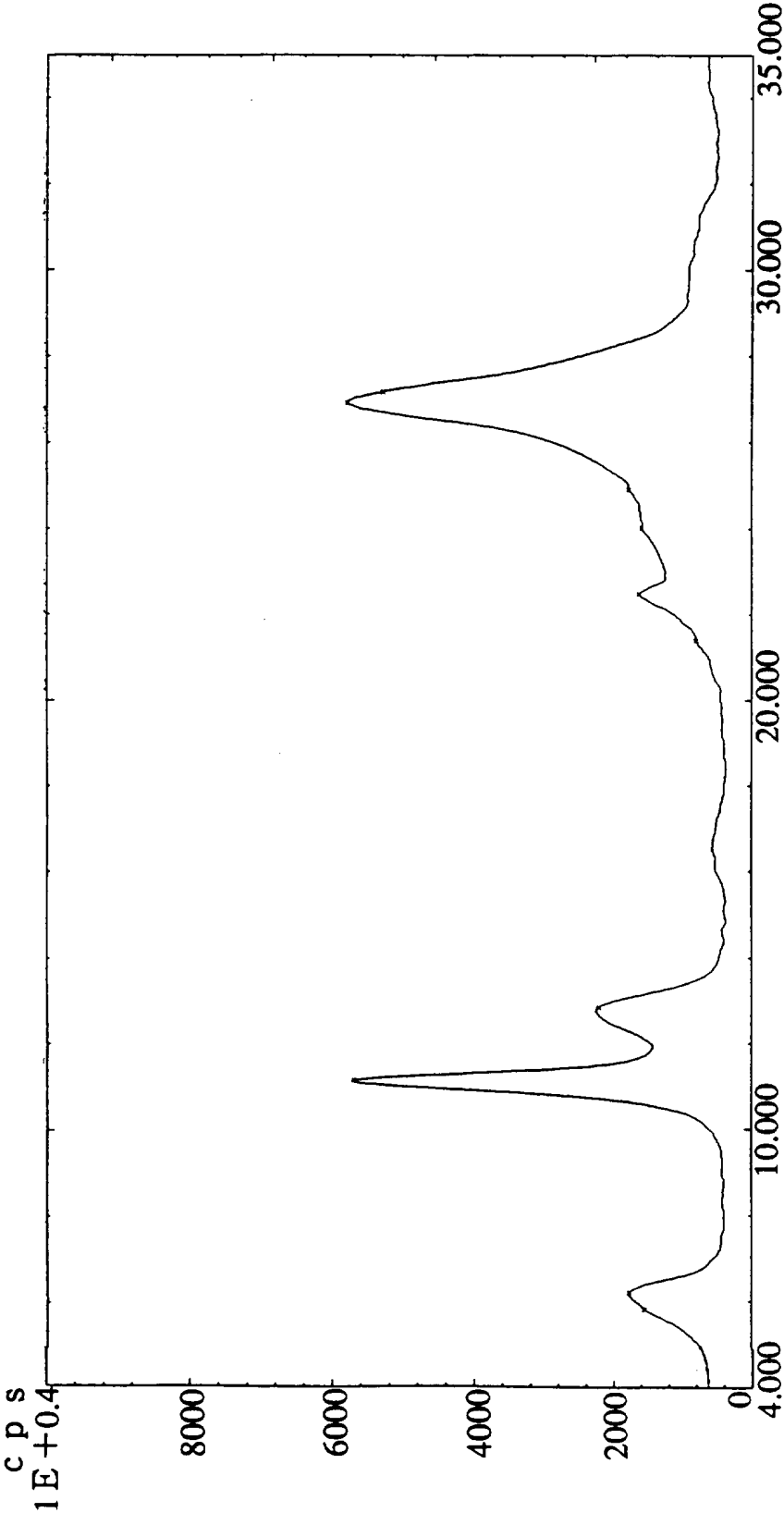


2/4

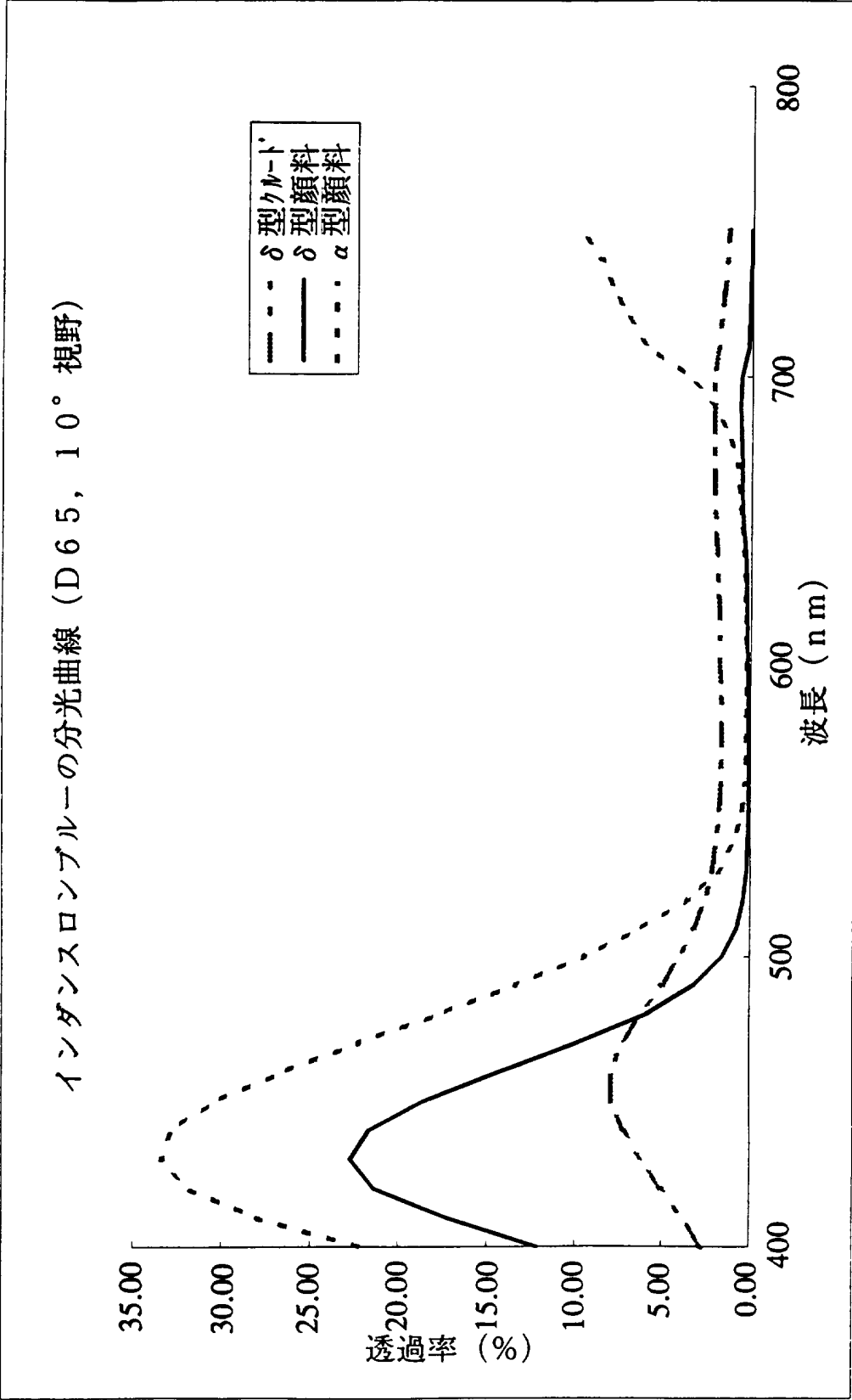
【図2】



【図3】



【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09B67/48, C09B67/20

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. Cl⁶ C09B67/48, C09B67/20, C09B5/48, C07D241/36

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 53-98334, A (BASF AG), August 28, 1978 (28. 08. 78) & US, 4167634, A & DE, 2705107, B & FR, 2379582, A	1 - 13
A	JP, 46-1707, B1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), January 16, 1971 (16. 01. 71) (Family: none)	1 - 13



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

October 12, 1995 (12. 10. 95)

Date of mailing of the international search report

October 31, 1995 (31. 10. 95)

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.⁶ C09B67/48, C09B67/20

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.⁶ C09B67/48, C09B67/20, C09B5/48,
C07D241/36

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

国際調査で使用了電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	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
A	JP, 53-98334, A(バフ・アクチエンゲゼルシャフト), 28. 8月. 1978(28. 08. 78) &US, 4167,634, A&DE, 2,705,107, B &FR, 2,379,582, A	1-13
A	JP, 46-1707, B1(住友化学工業株式会社), 16. 1月. 1971(16. 01. 71)(ファミリーなし)	1-13

☐ 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

「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」先行文献ではあるが、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

12. 10. 95

国際調査報告の発送日

31.10.95

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100

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)

大宅 郁 治

4 H 9 3 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線

3445