

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 67/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02127562.9

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1262609C

[22] 申请日 2002.6.28 [21] 申请号 02127562.9

[30] 优先权

[32] 2001.6.28 [33] JP [31] 196893/01

[71] 专利权人 大日精化工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 冈本久男 中川宽 座间义之
土屋弘司 高见尚德 阿部好夫
中村道卫

审查员 谢 蓉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

细化颜料和着色用组合物

[57] 摘要

本发明提供了细化颜料和含有该细化颜料作为着色剂的着色用组合物，其中细化颜料可用作涂料、印刷油墨、塑料等的着色剂、液晶显示器等的滤色片、喷墨记录用的油墨、颜色调色涂料等使用的着色剂。一种细化染料，其特征在于，在由原始粒子的聚集体组成的染料中，粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的原始粒子的个数比例占总粒子数的 95% 以上，而粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例不到总粒子数的 5%。

1. 一种制造原始粒子聚集体形成的细化颜料的方法, 其中, 所说细化颜料,

5 (a) 粒径不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例至少为所说总粒子数的 95%,

(b) 粒径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例不到所说总粒子数的 5%, 和

10 (c) 粒径小于 $0.02\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例至多为所说总粒子数的 10%,

所说方法包括在研磨机内在 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在负荷将母体颜料和水溶性无机盐和水溶性有机溶剂研磨 2-6 小时后, 及然后除去上述水溶性无机盐和上述水溶性有机溶剂。

15 2. 权利要求 1 的方法, 其中所说母体颜料是由原始粒径为 0.1 到 $0.8\mu\text{m}$ 的粒子所形成的颜料。

3. 权利要求 1 所说的方法, 其中所说水溶性无机盐是氯化钠和硫酸钠中的至少一种, 所说水溶性有机溶剂是乙二醇, 二甘醇和聚乙二醇中的至少一种。

20 4. 一种原始粒子聚集体的细化颜料, 其中
粒径不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例至少为所说总粒子数的 95%,

粒径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例不到所说总粒子数的 5%, 和
粒径小于 $0.02\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例至多为所说总粒子数的 10%。

25 5. 权利要求 4 的细化颜料, 所说颜料是选自可溶性或不可溶性的偶氮颜料、高分子偶氮颜料、喹吡啶酮颜料、蒽醌颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、喹酞酮颜料、次甲基·偶氮次甲基颜料、酞菁颜料、花系颜料、紫苏酮(ペリノン)颜料、异吲哚满酮颜料或金属配合物颜料中的颜料。

6. 一种着色用组合物, 包含分散介质和分散于所说分散介质中的权利要求 4 或 5 任意一种细化颜料。

30 7. 权利要求 6 的着色用组合物, 其中所说分散的颜料的平均粒径为不大于 $0.2\mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 6 的着色用组合物，其可用于油墨、涂料、颜料型织物印花剂、纤维、塑料、图像记录或图像显示。

9. 权利要求 6 的着色用组合物，其为喷墨记录系统的图像记录剂、电子印刷或静电记录系统的图像记录剂或滤色片像素形成用着色剂。

5 10. 一种物品的着色方法，其包括使用权利要求 6 的着色用组合物。

11. 一种喷墨记录系统或电子印刷或静电记录系统的图像记录装置，包括装配作为图像记录剂的用于喷墨记录系统的权利要求 9 的图像记录剂或者用于电子印刷或静电记录系统的权利要求 9 的图像记录剂。

10 12. 一种滤色片的制备方法，其包括在滤色片底板上使用权利要求 9 的滤色片像素形成用着色剂来形成着色图案。

13. 一种着色物品，通过权利要求 10 的方法着色。

14. 一种滤色片，通过权利要求 12 的方法制造。

15. 一种由权利要求 1-3 中任一项的方法制备的原始粒子聚集体的细化颜料，其中

15 粒径不大于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例至少为所说总粒子数的 95 %，

粒径大于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例不到所说总粒子数的 5 %，和
粒径小于 $0.02\ \mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例至多为所说总粒子数的 10 %。

细化颜料和着色用组合物

5 技术领域

本发明涉及细化颜料，目的是提供作为各种用途，例如印刷油墨用(凹印、胶版透印、苯胺印刷等)、塑料着色用、颜料印花用、涂料用、图像记录剂用、图像显示用等有用的细化颜料。另外，在本发明中所说的“颜料”是微小的着色粒子聚集体，所说的“颜料粒子”是指构成颜料的微小的着色粒子。此外，所述的“二次粒子”是指被细化的颜料粒子(原始粒子)一旦凝聚，粒径进一步增大的粒子。

现有技术

以前，颜料被作为涂料、印刷油墨、塑料等的着色剂使用。通常，构成这些颜料的微粒子(原始粒子)发生凝聚，该凝聚粒子(二次粒子)的粒径为10～20 μm 左右。由这样粒径的粒子组成的颜料不能作为涂料或印刷油墨的着色剂使用。因此，用颜料分散机，例如球磨机、砂磨机、アトライター、卧式连续介质分散机、纵向连续介质分散机、混合机或者三辊轧机等将上述颜料与涂料的载色体或印刷油墨清漆一起进行机械磨碎或粉碎，将构成上述颜料的粒子以大约0.5～0.2 μm 左右的粒径分散在上述载色体和清漆中后使用。

此外，近年来，到目前为止，在作为着色剂使用的染料的用途中，往往使用耐光性和耐水性等方面优秀的颜料。作为这些用途，例如，把水性染料或油溶性染料作为着色剂使用的笔记工具用的油墨、由于要求透明性而把油溶性染料作为着色剂使用的塑料的着色等。而且，颜料作为液晶显示器用的滤色片用着色剂、喷墨记录用油墨用着色剂和彩色调色剂用着色剂的需要正在增加。

发明所要解决的课题

在这些用途中，必须尽可能地细化构成颜料的粒子(颜料粒子)(0.1 μm 以下)。作为细化颜料粒子的方法，已知使用高速砂磨机的方法等。此外，在被

着色物(被着色的物质)中, 为了实现透明性和鲜明性、清晰性, 在细化颜料粒子的同时, 必须使颜料粒子的粒径一致(使粒径分布狭窄)。而且, 细化的颜料粒子均匀分散于载色体中的同时, 保存该分散液时, 颜料粒子不发生凝聚, 具有维持微粒子状态的分散稳定性是重要的。

5 因此, 本发明的目的是提供细化颜料和含有把该细化颜料作为着色剂的着色用组合物, 其中细化颜料不仅可用作涂料、印刷油墨、塑料等的着色剂, 还可作为液晶显示器等滤色片用、喷墨记录用的油墨用、彩色调色剂用等的着色剂使用, 被着色物具有透明性和鲜明性以及清晰的某种色彩, 并且被着色物能够具有优良的耐光性、优良的耐气候性和优良的耐热性等性质。

10 本发明者们为实现上述目的专心研究的结果发现, 不依赖于颜料的种类, 通过将颜料粒子细化成为特定的粒径分布, 实现了上述的目的, 并完成了本发明。

解决课题的方法

15 通过以下的本发明可以实现上述目的。即, 本发明提供了一种细化颜料、其制备方法、使上述细化颜料分散于分散介质中形成的着色用组合物及它们的用途, 其特征在于, 在由原始粒子聚集体组成的颜料中, 粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下原始粒子的个数比例占总粒子数的 95 % 以上, 而粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例不到总粒子数的 5 %。

20

发明的实施方案

下面通过列举优选的实施方案更详细地说明本发明。

25 本发明的细化颜料的特征是粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的原始粒子的个数比例占总粒子数的 95 % 以上, 而粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子的个数比例不到总粒子数的 5 %。而且, 考虑颜料的耐热性和耐气候性等坚牢性时, 优选构成颜料的原始粒子的粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子的个数比例是全部粒子的 10 % 以下。通过将颜料粒子微粒子化达到这样的粒径范围, 在被着色物中, 能够同时具有透明性和鲜明性、清晰的某种色彩和优良的耐热性、优良的耐气候性等坚牢性。这里, “个数比例”是指如下所述的通过透过型电子显微镜所计
30 算的相对于总粒子数的个数含有比例。

作为本发明对象的颜料是现有已知的所有颜料, 优选的可以举出, 例

如,可溶性或不可溶性的偶氮颜料、高分子偶氮颜料、喹吖啶酮颜料、蒽醌颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、喹酞酮颜料、次甲基·偶氮次甲基颜料、酞菁颜料、二萘嵌苯颜料、紫苏酮(ペリノン)颜料、异吲哚满酮颜料、金属配合物颜料等有机颜料。

5 作为在上述颜料中通过粒子的细化而效果特别优良的颜料,可以举出的是,例如,黄色颜料中的 C.I.颜料黄(以下缩写为“PY”)-74、PY-83、PY-93、PY-94、PY-95、PY-97、PY-109、PY-110、PY-120、PY-128、PY-138、PY-139、PY-147、PY-150、PY-151、PY-154、PY-155、PY-166、PY-175、PY-180、PY-181、PY-185、PY-191等,橙
10 色颜料中的 C.I.颜料橙(以下缩写为“PO”)-61、PO-64、PO-71、PO-73等,红色颜料中的 C.I.颜料红(以下缩写为“PR”)-4、PR-5、PR-23、PR-48:2、PR-48:4、PR-57:1、PR-112、PR-122、PR-144、PR-146、PR-147、PR-150、PR-166、PR-170、PR-177、PR-184、PR-185、PR-202、PR-207、PR-214、PR-220、PR-221、PR-242、PR-254、
15 PR-255、PR-264、PR-272等,蓝色颜料中的 C.I.颜料蓝(以下缩写为“PB”)-15:1、PB-15:2、PB-15:3、PB-15:4、PB-15:5、PB-15:6、PB-16、PB-17:1、PB-60、铝酞菁蓝等,绿色颜料中的 C.I.颜料绿(以下缩写为“PG”)-7、PG-36等,紫色颜料中的 C.I.颜料紫(以下缩写为“PV”)-19、PV-23、PV-37等。

20 用透过型电子显微镜以3~10万倍观察颜料粒子,计测视野中全部粒子中粒径0.1 μ m以下的粒子的个数、粒径超过0.1 μ m的粒子的个数以及粒径不到0.02 μ m的粒子的个数,求出形成本发明特征的构成细化颜料粒子的粒径和个数比例。对1种颜料进行3次取样,对每个样品进行上述特定范围粒径的粒子数的测定,用平均法计算出那些测定结果。

25 具有上述比例的原始粒子个数分布的本发明的细化颜料,能够使用适合各自颜料的方法,通过使母体颜料(细化前的颜料)细化获得。下面例示几个方法,但本发明并不限于这些方法。

(1)可列举的方法是,将母体颜料与氯化钠或硫酸钠等水溶性无机盐和乙二醇、二甘醇、聚乙二醇等水溶性有机溶剂一起以适当的混合比例装入混
30 合机中,一边控制温度,一边在一定时间内向内容物施加负荷、压缩并混炼后,将该混炼物放入加热的稀硫酸水溶液中并搅拌后,过滤并水洗,从上述

混炼物中除去水溶性无机盐和水溶性有机溶剂，接着用热风等使过滤残渣干燥，即所谓的溶剂盐磨碎法(リルベントソルトミリング)。除了这种方法以外，还可与上述一样使用球磨机和振动机的干燥磨碎法，在这种情况下，使用钢球和钢棒等粉碎介质，根据需要可使用无机盐作为磨碎助剂。作为磨碎

5 助剂，除了上述氯化钠和硫酸钠外，还可列举硝酸铝等。

为获得具有上述比例的原始粒子个数分布的本发明的细化颜料的磨碎处理条件，根据颜料的种类而各自不同。即，水溶性无机盐和母体颜料和水溶性有机溶剂的使用比例、混合时间和处理温度是根据颜料的种类求出最适合的条件和最适合的使用比例，在该种条件下进行是重要的。

10 此外，在颜料磨碎时，如果向磨碎装置的内容物施加压力，则由于存在由高强度的剪切力产生的摩擦热增大，使组成颜料粒子的结晶成长，粒径增大，因此，在上述加压的情况下，通过设计装置的冷却方法防止内容物的温度上升，或者通过向水溶性有机溶剂中加入至少部分溶解的固态树脂等颜料粒子结晶长大抑制剂，可获得本发明的细化颜料。

15 更详细地说，则把由具有 $0.1 \sim 0.8\mu\text{m}$ 左右的原始粒径的粒子构成的母体颜料作为本发明的细化颜料的原料使用时，相对于母体颜料的 $2 \sim 10$ 倍重量、优选 $3 \sim 6$ 倍重量的水溶性无机盐和相对于母体颜料的 $0.5 \sim 2.0$ 倍重量、优选 $1.0 \sim 1.5$ 倍重量的水溶性有机溶剂，可以把混合装置内的混合物控制在优选 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 的温度。虽然必要的混合时间，根据无机盐和水溶

20 性有机溶剂的使用比例和内容物的温度的组合而不同，但是通常为 $2 \sim 6$ 小时。此外，无机盐的使用比例越大，以及处理温度越低，越能够在短时间内获得具有所希望的粒径分布的本发明的细化颜料。

(2) 可列举的方法是，将母体颜料溶解于硫酸或多磷酸等的颜料的良溶剂中，把该溶液注入水等不良溶剂中，使颜料粒子析出并沉淀的方法，即被

25 称作酸粒结法(アシッドペースト)的方法。虽然仅通过充分水洗所获得的颜料就能获得本发明的细化染料，但是可以用适当的有机溶剂等进行颜料粒子的处理，根据需要，还可并用上述(1)的溶剂盐磨碎法(ソルベントソルトミリング)，通过使颜料粒子的粒径一致以确保实现本发明的目的。

(3) 特别在偶氮系染料中，在特公昭 60-36224 号公报或 JP-B-3055673

30 号公报等中记载的方法，即，使可重氮化的特定的芳香族胺的重氮盐盐和偶合剂成分进行偶合反应时，使用至少 2 种不同的偶合剂成分制备细化颜料的

方法已为人知。这是对共偶合的偶氮颜料的特殊方法。只用该方法也可获得作为目的的本发明细化颜料，但是为了获得本发明的细化颜料，优选的是并用上述(1)的溶剂盐磨碎法(ツルベントソルトミリング)，是更加有保证的方法。

- 5 通过这样的方法获得的本发明的细化颜料，在被着色物中具有优良的鲜明性、优良的清晰性、优良的透明性的某种色彩，此外，在被着色物中，显示了优良的耐气候性、优良的耐热性和优良的耐溶剂性等各种坚牢性方面的优良性质。

- 10 本发明的细化颜料可作为含树脂等载色体的油墨、涂料、颜料印花剂或纤维、塑料制品等的着色剂、图像记录用着色剂、图像显示用着色剂等使用。此时，根据用途，可将本发明的细化颜料分散于该用途中通常使用的分散介质中以着色用组合物形式使用。在该组合物中，构成细化颜料的原始粒子作为单个粒子(原始粒子)或少部分凝聚的粒子(二次粒子)存在。优选制备的是着色组合物中分散的颜料粒子的平均粒径一般达到 $0.2\mu\text{m}$ 以下、优选 $0.15\mu\text{m}$ 以下。

- 15 一般，熟知的是通过细化的颜料粒子的表面能量极端增大，细化的颜料粒子在分散介质中容易发生凝聚。因此，用表面活性剂或颜料衍生物(与颜料具有相同的化学结构，但是在没被颜料化的化合物中导入所希望的取代基的化合物)表面处理细化颜料粒子的方法，或者通过向分散了颜色的载色体等分散介质中加入各种分散剂等防止颜料粒子的凝聚，可确保颜料分散液(使颜料分散于液态的分散介质中的液体)的粘度增加和颜料粒子的分散稳定性。

- 20 本发明的细化颜料，在使用该颜料制备着色用组合物时，可以单独使用本发明的细化颜料，但是为了提高颜料粒子的分散性或颜料分散液的流动性，可以与各种颜料衍生物并用。作为本发明可使用的颜料化合物的衍生物，可以列举例如，特开平 11-189732 号公报和特开 2000-183817 号公报中记载的在蒽醌类化合物上引入脂肪族的 N 取代的烷基胺残基的蒽醌类化合物衍生物，在特开 2000-136333 公报中记载的在酞菁类化合物上引入脂肪族的 N 取代的烷基胺残基的酞菁类化合物衍生物等。对于这些颜料衍生物的使用量并没有特别地限制，但一般是相对于本发明的细化颜料的 $0.5 \sim 50$ 重量 %，优选 $1 \sim 30$ 重量 %。

在本发明中，根据需要，为了提高颜料粒子在分散介质中的分散性，可

以通过替换上述的颜料衍生物，或者与颜料衍生物一起使用分散剂。作为分散剂，可以使用任一种现有已知的分散剂，可以举出，例如，在特公平 7-96654 号公报和特开平 7-207178 号公报中记载的具有脂肪族羟基羧酸残基的聚酯类低聚物；有机硅氧烷聚合物(信越化学工业社制造 KP341 等)；(甲基)丙烯酸类(共)聚合物(共荣油脂化学工业社制造 ポリフロー No.75、90、95 等)；阳离子类表面活性剂(裕商社制造 W001 等)；非离子类表面活性剂，例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂酰基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯等；阴离子类表面活性剂(裕商社制造 W004、W005、W017 等)；ソルスパース 3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、20000、24000、26000、28000 等的各种ソルスパース分散剂(ゼネカ社制造)；以及イソネット S-20(三洋化成社制造)等。对于分散剂的使用量没有特别地限制，但一般是相对于本发明细化颜料的 0.1 ~ 50 重量%，优选的是 0.1 ~ 20 重量%。

把本发明的细化颜料分散在各种用途的分散介质中以着色用组合物的形式使用时，作为分散介质可使用在各种用途中使用的分散介质中的任一种，对此没有特别地限制。此外，对于着色用组合物中细化颜料的使用比例也没有特别地限制，与各种用途中现有已知的使用量相同。虽然根据用途的不同而不同，但通常着色用组合物中细化颜料的含量为约 1 ~ 60 重量%。

上述分散介质可以举出，例如，涂料用的分散介质可以是固态，也可以是液态，作为液态的分散介质，可用水或水-亲水性有机溶剂混合物或有机溶剂。作为有机溶剂，可使用例如脂肪族类、脂环类、芳香族烃类、卤代烃类、酯类、酮类、乙二醇醚类、醇类等，对此并没有特别地限制。

此外，把涂料用载色体、印刷油墨用清漆和涂层剂用载色体作为分散介质时，可根据各种用途使用现有已知的油性或水性的分散介质。可以举出，例如，长油性、中油性和短油性的醇酸树脂、酚改性的醇酸树脂、苯乙烯化醇酸树脂等的改性醇酸树脂、氨基醇酸树脂、油性游离醇酸树脂、烧结用丙烯酸树脂、丙烯酸漆树脂、丙烯酸多元醇树脂、聚酯树脂、环氧树脂、丁基化蜜胺甲醛树脂、甲基化蜜胺甲醛树脂、尿素-蜜胺甲醛树脂、酚醛树脂、松香改性酚醛树脂、松香改性马来酸树脂、聚氨基甲酸乙酯树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、苯乙烯-二烯共聚物树脂、氯乙烯类共聚

物树脂、聚醋酸乙烯树脂、醋酸乙烯酯类共聚物树脂、乙烯-醋酸乙烯类共聚物树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物树脂、丁缩醛树脂、石油树脂、松香酯、马来酸化松香酯等的改性树脂、干性油、熟炼油等。

此外，作为固体的分散介质(制品等)，可以举出各种塑料，例如聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氯乙烯树脂、苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸-苯乙烯共聚物树脂、ABS树脂等。纤维作分散介质时，纺丝前的纤维原料可以举出例如，尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丙烯、聚酰亚胺等。

此外，作为在图像记录用的喷墨用油墨中的分散介质，有水或水和水溶性有机溶剂的混合物，作为这些水溶性的溶剂，可使用例如，醇类(例如，甲醇、乙醇、异丙醇等)、多元醇类(例如，乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙三醇等)、多元醇醚类(例如，乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚等)、胺类(例如，二乙醇胺、乙醇胺等)、杂环类(例如，N-甲基-2-吡咯烷酮等)、环丁砜等。此外，在这些油墨用分散介质中含有水溶性树脂时，作为该水溶性树脂，可以举出例如，丙烯酸类，丙烯酸-苯乙烯共聚物类、聚酯类、聚酰胺类、聚氨酯类等树脂的单独或混合物。

此外，作为在电子照相复写机用等显影剂(图像记录用)中的分散介质，可与各种添加剂一起使用，例如聚苯乙烯树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物树脂、聚酯树脂、环氧树脂等。此外，在液晶显示器的滤色片的着色剂(图像显示用)中使用的分散介质，一般是由含有形成覆膜的树脂的有机溶剂和颜料分散剂等组成。作为在这里使用的树脂，可以举出，例如，感光性环化树胶类树脂、感光性酚醛树脂、感光性聚丙烯酸酯类树脂、感光性聚酰胺树脂、感光性聚酰亚胺树脂等、和不饱和聚酯树脂、聚酯-丙烯酸酯类树脂、聚环氧-丙烯酸酯类树脂、聚氨酯-丙烯酸酯类树脂、聚醚-丙烯酸酯类树脂、多元醇-丙烯酸酯类树脂等，而且可以加入作为反应活性稀释剂的各种单体。

实施例

下面通过列举实施例和比较例进一步具体说明本发明。在下文中只要没有特别解释，“份”和“%”以重量为基准。还有，在颜料粒子的粒度分布中“%”是“个数%”。在颜料粒子的粒径分布中的比例(个数%)以用透过型电子显微镜观察的个数为基准。

实施例 1

(PY-95 的细化颜料)

将聚偶氮类黄色颜料(PY-95)(粒径 $0.15 \sim 0.6\mu\text{m}$)100 份、氯化钠 400 份和二甘醇 130 份放入装备了加压盖子的混合机中, 进行预混炼, 直到在混合机中形成均匀润湿的块为止, 接着关闭加压盖子, 一边以压力 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 压缩内容物一边开始混炼磨碎。一边控制冷却温度和冷却水量使内容物温度达到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$, 一边进行 4 小时混炼磨碎处理。

将所得的磨碎物装入加热到 80°C 的 3000 份的 2 % 硫酸水溶液中, 进行 1 小时的搅拌处理后, 过滤和水洗除去氯化钠和二甘醇, 接着在 80°C 的热风干燥机中干燥过滤残渣 24 小时, 得到细化的黄色颜料(Y-1)。

通过透过型电子显微镜(TEM)观察的结果表明, 所获得的细化黄色颜料主要是由粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子组成, 具有 $73\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。通过图像分析 TEM 照片研究粒径分布时, 粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 8.6 %, 粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 90.9 %, 粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 0.5 %。

实施例 2

(PR-122 的细化颜料)

将 2, 9-二甲基喹吡啶酮颜料(PR-122)(粒径 $0.08 \sim 0.25\mu\text{m}$)100 份、氯化钠 500 份和二甘醇 130 份放入装备了加压盖子的混合机中, 进行预混炼, 直到在混合机中形成均匀润湿的块为止, 接着关闭加压盖子, 一边以压力 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 压缩内容物一边开始混炼磨碎。一边控制冷却温度和冷却水量使内容物温度达到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$, 一边进行 4 小时混炼磨碎处理。

将获得的磨碎物装入加热到 80°C 的 3000 份的 2 % 硫酸水溶液中, 进行 1 小时的搅拌处理后, 过滤和水洗除去氯化钠和二甘醇, 接着在 80°C 的热风干燥机中干燥过滤残渣 24 小时, 获得细化的红色颜料(R-1)。

通过 TEM 观察的结果表明, 所获得的细化颜料主要是由粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子组成, 具有 $79\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。通过图像分析 TEM 照片研究粒径分布时, 粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 8.3 %, 粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 87.2 %, 粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 4.5 %。

实施例 3

(PB-15:3 的细化颜料)

将铜酞青蓝颜料(PB-15:3)(粒径 $0.1 \sim 0.3\mu\text{m}$)100 份、氯化钠 500 份和二甘醇 130 份放入装备了加压盖子的混合机中,进行预混炼,直到在混合机中形成均匀润湿的块为止,接着关闭加压盖子,一边以压力 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 压缩内容物,一边开始混炼磨碎。一边控制冷却温度和冷却水量,使内容物温度达到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$,一边进行 4 小时混炼磨碎处理。

将获得的磨碎物装入加热到 80°C 的 3000 份的 2 % 硫酸水溶液中,进行 1 小时的搅拌处理后,过滤和水洗除去氯化钠和二甘醇,接着在 80°C 的热风干燥机中干燥过滤残渣 24 小时,获得细化的蓝色颜料(B-1)。

10 通过 TEM 观察的结果表明,所获得的细化颜料主要是由粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子组成,具有 $77\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。由 TEM 照片通过图像分析研究粒径分布时,粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 8.3 %,粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 89.6 %,粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 2.1 %。

15 实施例 4

(PG-36 的细化颜料)

将铜酞青绿颜料(PG-36)(粒径 $0.07 \sim 0.15\mu\text{m}$)100 份、氯化钠 500 份和二甘醇 130 份放入装备了加压盖子的混合机中,进行预混炼,直到在混合机中形成均匀润湿的块为止,接着关闭加压盖子,一边以压力 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 压缩内容物,一边开始混炼磨碎。一边控制冷却温度和冷却水量,使内容物温度达到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$,一边进行 4 小时混炼磨碎处理。

将获得的磨碎物装入加热到 80°C 的 3000 份的 2 % 硫酸水溶液中,进行 1 小时的搅拌处理后,过滤和水洗除去氯化钠和二甘醇,接着在 80°C 的热风干燥机中干燥过滤残渣 24 小时,获得细化的绿色颜料(G-1)。

25 通过 TEM 观察的结果表明,所获得的细化颜料主要是由粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子组成,具有 $71\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。由 TEM 照片通过图像分析研究粒径分布时,粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 9.8 %,粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 86.6 %,粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 3.6 %。

30 实施例 5

(PV-23 的细化颜料)

将二噁嗪紫色颜料(PV-23)(粒径 $0.06 \sim 0.18\mu\text{m}$)100 份、氯化钠 500 份和二甘醇 130 份放入装备了加压盖子的混合机中,进行预混炼,直到在混合机中形成均匀润湿的块为止,接着关闭加压盖子,一边以压力 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 压缩内容物,一边开始混炼磨碎。一边控制冷却温度和冷却水量,使内容物温度达到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$,一边进行 4 小时混炼磨碎处理。

将获得的磨碎物装入加热到 80°C 的 3000 份的 2 % 硫酸水溶液中,进行 1 小时的搅拌处理后,过滤和水洗除去氯化钠和二甘醇,接着在 80°C 的热风干燥机中干燥过滤残渣 24 小时,获得细化的紫色颜料(V-1)。

通过 TEM 观察的结果表明,所获得的细化颜料主要是由粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子组成,具有 $69\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。由 TEM 照片通过图像分析研究粒径分布时,粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 8.4 %,粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 88.0 %,粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 3.6 %。

比较例 1(粒径过小的情况)

除了混炼磨碎时间为 8 小时外,通过与实施例 1 相同的操作获得细化颜料(Y-1')。通过 TEM 观察的结果表明,所获得的颜料主要是由粒径 $0.01 \sim 0.06\mu\text{m}$ 的原始粒子组成,具有 $86\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。由 TEM 照片通过图像分析研究粒径分布时,其粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 19.6 %,粒径 $0.02 \sim 0.06\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 69.5 %,粒径 $0.06 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 10.2 %,粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 0.7 %。

比较例 2(粒径过大的情况)

除了内容物控制温度为 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 、混炼磨碎时间为 7 小时外,通过与实施例 1 相同的操作获得细化颜料(Y-2')。通过 TEM 观察的结果表明,所获得的颜料主要是由粒径 $0.02 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的原始粒子组成,具有 $65\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。由 TEM 照片通过图像分析研究粒径分布时,粒径不到 $0.02\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 0.2 %,粒径 $0.02 \sim 0.06\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 12.5 %,粒径 $0.06 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 72.6 %,粒径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子占全部粒子的 14.7 %。

实施例 6 ~ 14

通过与上述实施例 1 ~ 5 一样制备具有表 1 所示的 BET 比表面积和粒径分布的本发明的细化颜料。各实施例和比较例的细化颜料的物理性质汇总

于表 1 中。

表 1

实施 例	母体 染料	细化颜 料名称	处理时 间(hr)	BET 比表 面积 m ² /g	图像解析粒度个数分布 (%)(粒径 d: μm)		
					d<0.02	0.02 ≤ d ≤ 0.1	d>0.1
1	PY-95	Y-1	4	73	8.6	90.9	0.5
2	PR-122	R-1	4	79	8.3	87.2	4.5
3	PB-15:3	B-1	4	77	8.3	89.6	2.1
4	PG-36	G-1	4	71	9.8	86.6	3.6
5	PV-23	V-1	4	69	8.4	88.0	3.6
6	PY-138	Y-2	5	72	9.6	86.6	3.8
7	PY-154	Y-3	4	69	7.8	89.7	2.5
8	PY-180	Y-4	5	72	7.7	90.3	2.0
9	PR-57:1	R-2	3	69	7.1	88.6	4.3
10	PR-177	R-3	5	88	8.2	90.3	1.5
11	PR-254	R-4	4	78	1.6	97.9	0.5
12	PB-15:6	B-2	4	75	2.3	96.8	0.9
13	铝酞菁	B-3	6	79	3.2	95.5	1.3
14	PV-19	V-2	5	74	2.2	95.2	2.6
比较例 1	PY-95	Y-1'	8	86	19.6	79.7	0.7
比较例 2	PY-95	Y-2'	7	65	0.2	85.1	14.7

实施例 15

(涂料试验)

- 5 分别使实施例 1、比较例 1 和 2 获得的 3 种细化颜料以下述比例在涂料调节器中分散 90 分钟，作成深色涂料，用下述的方法测定该涂料的着色力、透明性和耐气候性。结果示于表 2。

- PY-95 的细化黄色颜料(Y-1、Y-1'或 Y-2') 1.5 份
- スーパーベッカミン J-820(*1) 8.5 份
- 10 · フタルキッド 133-60(*2) 17.0 份
- 二甲苯/1-丁醇(重量比 2/1)混合溶剂 5.0 份

- (*1) 大日本油墨化学工业社制造，丁基化蜜胺树脂
- (*2) 日立化成社制造，椰子油的短油性醇酸树脂

(1) 着色力

用含有氧化钛的白色涂料稀释深色涂料，使细化的颜料(Y-1、Y-1'或Y-2')：二氧化钛为 1:20(重量比)，通过使用薄层涂布器(6 密耳)在美术纸上展色，在 140℃进行 30 分钟烧结后，用肉眼判断所形成的涂膜的着色力。以含有 Y-1 的涂料的着色力作为 100 的指标来进行该判断。

(2) 透明性

用薄层涂布器(6 密耳)将深色涂料在玻璃板上展色，在 140℃进行 30 分钟烧结后，用肉眼判断所形成的涂膜的透明性。

○透明性好、△：半透明、×：不透明

(3) 耐气候性

用稀释剂稀释深色涂料和浅色涂料(用白色涂料稀释使达到，细化的颜料：二氧化钛为 1:20(重量比)的物质)直到喷雾粘度(使用福特杯 No.4 为 14 秒)，用气动喷枪在基底处理过的钢板上进行喷涂施工。在 140℃进行 30 分钟烧结后，用日晒气候色牢度仪(スガ试验机社制造)暴露该着色涂料板 500 小时，用カラコム C 分光光度计(大日精化工业社制造)测定与未暴露的涂料板的色差△E。测定结果示于表 2。

表 2

颜料	着色力	透明性	耐气候性(△E)	
			深色	浅色
Y-1	100	○	1.5	5.7
Y-1'	112	○	2.5	8.1
Y-2'	88	△	1.4	5.4

20 实施例 16

(涂料)

通过用涂料调节器将下述混合的各成分进行 90 分钟分散，制备涂料。

- 铝颜料(东洋铝社制造 7620NS) 28 份
- 实施例 10 获得的细化颜料(R-3) 2 份
- 丙烯酸清漆(固体成分 60 %) 82 份
- 蜜胺清漆(固体成分 60 %) 34 份

・ソルベッソ 100/乙酸丁酯(重量比 7/3)混合溶液 30 份

用稀释剂稀释所获得的涂料直到喷雾粘度(使用福特杯 No.4, 为 14 秒), 用气动喷枪在基底处理过的钢板上进行喷涂施工。干燥 10 分钟后, 同时用气动喷枪进行透明的(丙烯蜜胺)喷涂。在室温干燥 15 分钟后, 通过在 140 °C、
5 烧结硬化 30 分钟制备钢板。由此获得红色的鲜明的, 有透明感的金属涂料板产品。

同样, 使用由实施例 7 获得的细化黄色颜料(Y-3)、由实施例 3 获得的细化蓝色颜料(B-1)所制备的金属涂料板分别是鲜明的、具有透明感的黄色或蓝色的金属涂料板。这些红色、黄色和蓝色的金属涂料板具有优良的耐气候
10 性, 因此在用常规方法进行的渗色试验中也具有良好的结果。

实施例 17

(对织物的印花)

将含有羧基的丙烯酸乙酯-苯乙烯-丙烯酸(60:36:4(%))共聚物乳液(固体成分 40 %)20 份、多支链型聚碳化二亚胺类交联剂(固体成分 20 %)5 份、
15 水 10 份和聚氧化乙烯烷基苯基醚水溶液(固体成分 20 %)5 份混合并溶解, 一边通过高速搅拌机搅拌一边慢慢加入矿萘烯 55 份, 制备 O/W 型乳剂, 然后把用非离子活性剂在水中分散的实施例 8 获得的细化黄色颜料(Y-4)所得到的水性分散液(颜料成分 20 %)5 份往其中配合, 通过充分混合, 制备黄色颜料树脂印花剂。

20 用筛网印花机在棉线针织布上使用黄色颜料树脂印花剂进行印花, 在常温下干燥, 获得耐干、湿摩擦牢度、耐洗牢度和耐干洗性等各种坚牢度优良的、柔软且显色鲜明的黄色印花布。

同样, 分别使用由实施例 9 获得的细化红色颜料(R-2)制备红色颜料树脂印花剂、使用实施例 3 获得的细化蓝色颜料(B-1)制备蓝色颜料树脂印花剂、
25 使用实施例 4 获得的细化绿色颜料(G-1)制备绿色颜料树脂印花剂。

使用这些印花剂, 用筛网印花机在棉针织布上分别使用红色颜料树脂印花剂、蓝色颜料树脂印花剂和绿色颜料树脂印花剂进行印花, 在常温下干燥, 获得耐干、湿摩擦牢度、耐洗牢度和耐干洗性等各种坚牢度优良的、柔软且显色鲜明的红色、蓝色和绿色印花布。

30 实施例 18

(塑料制品)

将由实施例 2 获得的细化红色颜料(R-1)0.5 份和烯烃 200P(日本石油化学社制造的烷基苯类增塑剂)1.0 份混合的物质与聚氯乙烯树脂复合物 50 份混合,通过用 6 英寸辊子在 155 ~ 160 °C 混合 3 分钟后形成薄板,在 170 °C 在 50kg/cm² 的压力下将该薄板加压成型为厚度 5mm 的薄板,将它着色为透明的纯红色,在 50 °C 在 10kg/cm² 的压力下把白色聚氯乙烯树脂薄板重叠在该着色薄板上 24 小时,也没有看到颜料的转移性。

同样,通过使用由实施例 8 获得的细化黄色颜料(Y-4)或由实施例 13 获得的细化蓝色颜料(B-3)成型着色聚氯乙烯薄板时,分别将它们着色为透明的纯黄色或纯蓝色,在 50 °C 在 10kg/cm² 的压力下把白色聚氯乙烯树脂薄板重叠在这些着色薄板上 24 小时,也没有看到颜料的转移性。

实施例 19

(塑料制品)

在 1000 份的聚乙烯中混合由实施例 3 获得的细化蓝色颜料(B-1)5 份,在 250 °C 下注射成型的制品被着色为透明且均匀的蓝色。

同样,将分别使用由实施例 11 获得的细化红色颜料(R-4)或由实施例 6 获得的细化黄色颜料(T-2)的聚乙烯制品,分别被着色为透明且均匀的红色或黄色。

实施例 20

(纤维)

将由实施例 5 获得的细化紫色颜料(V-1)1 份和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂粉末 200 份混合,在 290 ~ 300 °C 温度的干式纺丝装置中以 8 分钟的停留时间进行 3 旦纤维的纺丝时,全部纺丝喷嘴没有堵塞,获得了透明性和鲜明性优良的聚酯纤维。在 2 片白色聚酯薄板之间夹住该纤维束、在 120 °C 在 20kg/cm² 的压力下加热处理 2 小时,但是没有看到对白色聚酯薄板的颜料转移。

同样,分别使用由实施例 14 获得的细化红色颜料(V-2)、由实施例 6 获得的细化黄色颜料(Y-2)或实施例 13 获得的细化蓝色颜料(B-3)的聚酯纤维,任一种在透明性和鲜明性方面都是优良的,也没有看到对白色聚酯薄板的颜料转移。

实施例 21

(印刷油墨)

在石灰松香清漆 86 份(固体成分 40 %)中加入由实施例 2 获得的细化红色颜料(R-1)14 份和ソルスパス 24000(ゼネカ社制造的聚酯类分散剂)0.1 份,使用涂料调节器进行分散,制备 100 份凹印油墨。通过使用该种油墨进行凹版印刷时,获得了具有色彩鲜明、优良的光泽的红色的印刷物。

- 5 同样,如果分别使用由实施例 7 获得的细化黄色颜料(Y-3)或由实施例 3 获得的细化蓝色颜料(B-1)的凹印油墨各自进行凹版印刷,则分别获得了具有色彩鲜明、优良光泽的黄色或蓝色印刷物。

实施例 22

(喷墨用油墨)

- 10 制备由细化蓝色颜料(B-1)5 份、苯乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸二乙醇胺盐共聚物 3 份、乙二醇 22 份、丙三醇 8 份和水 62 份组成的水性染料分散液,用超离心分离机除去不能分散的颜料粗粒子,得到喷墨用水性蓝绿色油墨。用按需型的喷墨打印机,使用上述蓝绿色油墨打印图像信息,获得了鲜明的蓝色图像。

- 15 此外,同样通过使用细化黄色颜料(Y-1)、细化红色颜料(R-1)和炭黑颜料(C.I.颜料黑 7),分别制备黄色喷墨用油墨、深红色喷墨用油墨和黑色喷墨用油墨,使用这些和上述的蓝绿色喷墨用油墨,通过全彩色喷墨用打印机进行四色全彩色打印时,获得了鲜明的彩色图像,该图像显示出耐光性等的各种物性优良的坚牢度。

20 实施例 23

(滤色片)

- | | |
|---|-------|
| · 实施例 4 的细化绿色颜料(G-1) | 100 份 |
| · 甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/2-羟基乙基甲基丙烯酸酯(摩尔比 60/20/20)共聚物(重均分子量 30000) | 100 份 |
| 25 · 环己烷 | 140 份 |
| · 丙二醇单甲醚乙酸酯 | 160 份 |

- 用涂料调节器将上述成分预混合后,加入丙二醇单甲醚乙酸酯使颜料浓度达到 15 %,添加相对于颜料加入 20 %的作为颜料分散剂的 Disperbyk-163(ピックケミー社制造嵌段共聚物类颜料分散剂),用ダイノミル(シンマルエン
30 タプライズ社制造的分散机)进行分散。

将这里获得的分散物涂敷在玻璃底板上,评价透过率、对比率、耐热性

和耐光性的结果表明，获得任何一种物性都优良的红色滤色片，上述的红色细化颜料作为红色滤色片用颜料是适用的。

实施例 4

(电子照片干式显影剂)

- 5 用高速混合机分别将双酚型聚酯树脂粉末和细化黄色颜料(Y-1)、细化红色颜料(R-1)、细化蓝色颜料(B-1)和炭黑颜料(C.I.颜料黑 7)预混合后，通过加热三辊充分混合，冷却后，粗碎，获得含有 30 % 浓度的细化分散颜料的黄色、红色、蓝色和黑色的易分散加工品的粗碎粉末。

- 10 接着，分别采集上述易分散加工品的黄色加工品 14.0 份、蓝色加工品 12.4 份、红色加工品 18.3 份、黑色加工品 18.3 份，加入电荷控制剂 2.8 份和双酚型聚酯树脂粉末 100 份，用常规方法通过挤出成型机加以混炼，冷却，粗粉碎后，用喷射式磨机细化粉碎，通过分级获得平均粒径 7 ~ 8 μ m 的细粉末。向这些细粉末中加入流动化剂，与载体的磁性铁粉混合，得到 4 色的全彩色电子照片干式显影剂。用全彩色复写机显影，获得了鲜明的 4 色全彩色
- 15 图像。

发明的效果

- 20 根据以上的本发明，若把本发明的细化颜料作为塑料的着色、染料印花、印刷油墨、涂料，特别是金属涂料等着色剂使用时，在被着色物中，在具有与染料匹配的透明性、鲜明性、清楚性的同时，具有优良的分散性、优良的耐气候性、耐光性、耐热性等各种物理性质。此外，本发明的细化颜料作为喷墨方式的图像记录剂、电子印刷或静电记录方式的图像记录剂或滤色片像素形成用着色剂的颜料也是有用的。