

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3999312号  
(P3999312)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C09B 43/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C09B 43/38
<b>C09B 33/147</b>	<b>(2006.01)</b>	C09B 33/147
<b>C09B 67/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C09B 67/22

C

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-205124  
 (22) 出願日 平成9年7月31日(1997.7.31)  
 (65) 公開番号 特開平10-81831  
 (43) 公開日 平成10年3月31日(1998.3.31)  
 審査請求日 平成16年7月7日(2004.7.7)  
 (31) 優先権主張番号 1907/96  
 (32) 優先日 平成8年7月31日(1996.7.31)  
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 396023948  
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイニング インコーポレーテッド  
 Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ  
 クシュトラーセ 141  
 (74) 代理人 100064447  
 弁理士 岡部 正夫  
 (74) 代理人 100085176  
 弁理士 加藤 伸晃  
 (74) 代理人 100106703  
 弁理士 産形 和央  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 白井 伸一

最終頁に続く

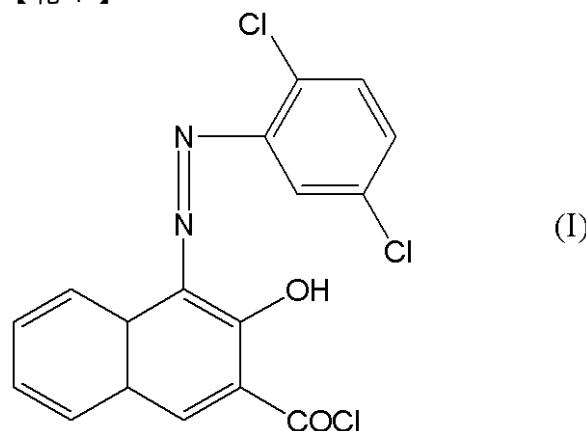
(54) 【発明の名称】色濃度の高いジアゾ顔料混合物の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式

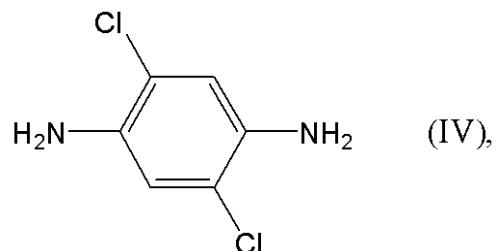
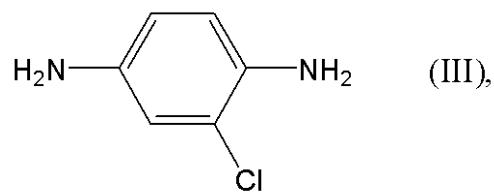
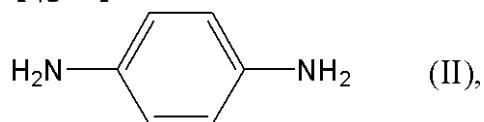
## 【化 1】



10

のアゾカルボン酸塩化物 2 モルと、下記式

## 【化2】

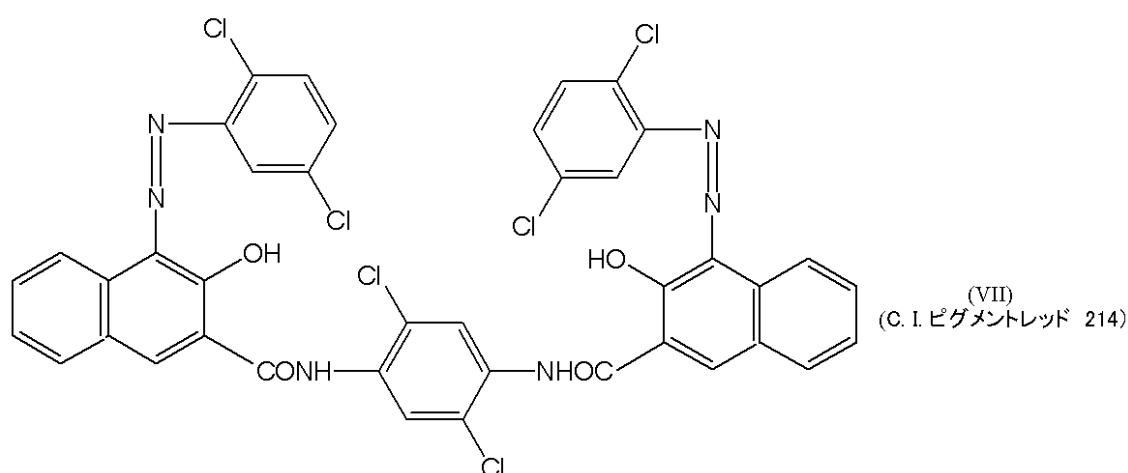
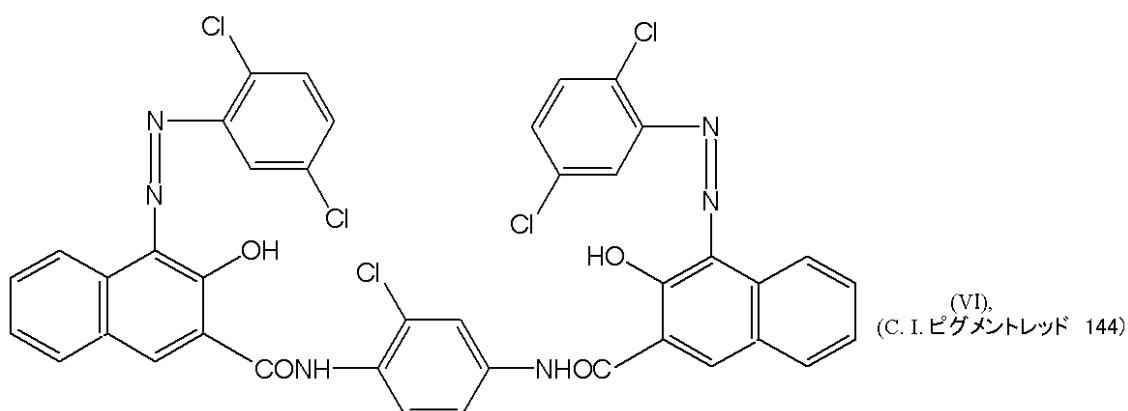
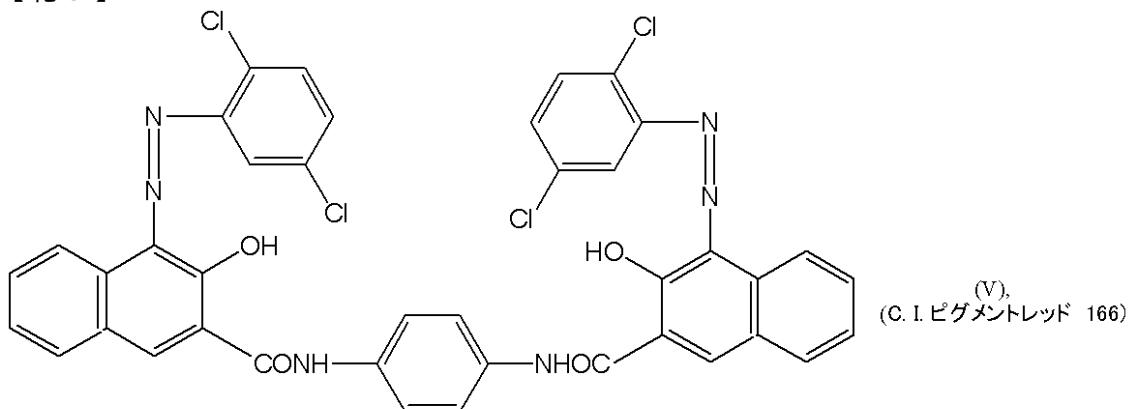


のジアミンのII:III:IV のモル比が 0 ~ 30 : 5 ~ 60 : 40 ~ 95 である混合物 1 モルとを、常法によって縮合し、そしてその生成物を常法によって単離することを特徴とする  
ジアゾ顔料混合物の製造方法。 20

## 【請求項 2】

V : VII : VIII のモル比が 25 : 25 : 50 である下記式の 3 種のジアゾ顔料よりなる  
固溶体。

## 【化3】



## 【請求項3】

請求項1記載の方法によって得られたジアゾ顔料混合物によって着色された高分子有機材料。

40

## 【請求項4】

請求項2記載の固溶体によって着色された高分子有機材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、アゾカルボン酸塩化物2モルと、2乃至3種のフェニレンジアンからなる混合物1モルとを、縮合することによって、色濃度の高いジアゾ顔料混合物を製造する方法に関する。この方法によって得られる生成物は、卓越した色濃度および/または彩度(クロマ)によって特徴づけられる。

## 【0002】

英國特許第1595489号明細書は、良好な色学的特性を有するジアゾ顔料混合物が、

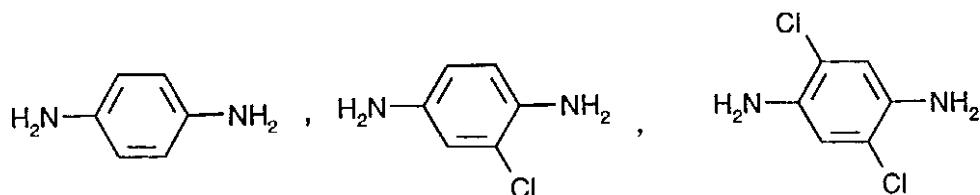
50

下記一般式  
【化 4】



10

の互いに異なる複数のアゾカルボン酸塩化物の混合物 2 モルと、下記式  
【化 5】



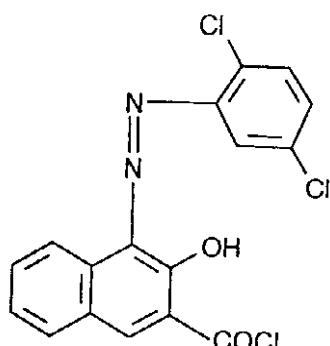
20

のいずれかのジアミンの 1 モルと、縮合することによって得られることを記載している。  
その明細書の 8 頁の 8 行と 9 行は、均一なジアミンの代わりに複数の異なるジアミンの混合物を使用することもできるが、それによって格別の効果が得られるものではない旨を述べている。

【0003】

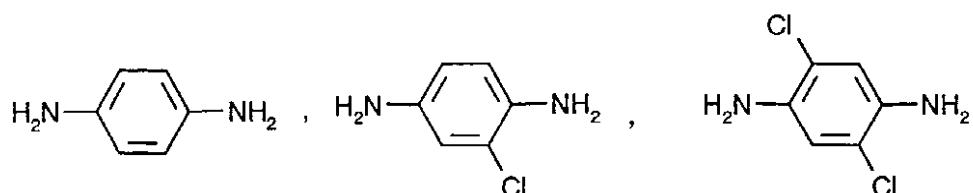
この記載とは逆に、誠に驚くべきことながら、今回、下記式  
【化 6】

30



40

の均一なアゾカルボン酸塩化物と、下記式  
【化 7】



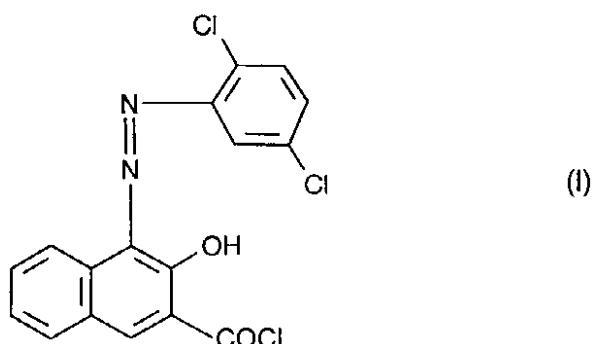
50

の 2 または 3 種類ジアミンの特定の混合比の混合物とから一緒に出発すると、対応する各単一化合物またはそれら単一化合物の物理的混合物に比較して、予期されなかったほどに色濃度および / または彩度が向上されたジアゾ顔料混合物が得られることが見い出された。

**【 0 0 0 4 】**

したがって、本発明は、下記式

**【 化 8 】**

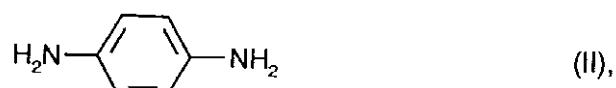


10

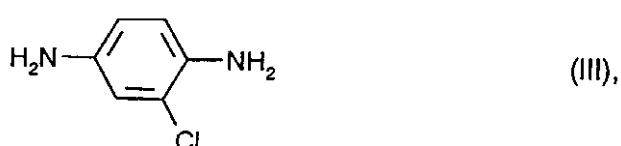
のアゾカルボン酸塩化物 2 モルと、下記式

20

**【 化 9 】**

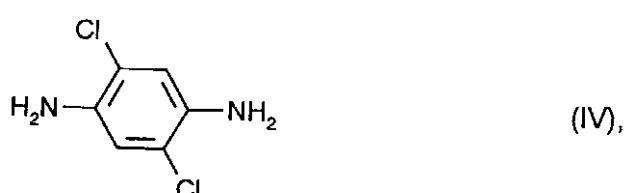


(II),



(III),

30



(IV),

の複数ジアミンの II:III:IV のモル比が 0 - 30 : 5 - 60 : 40 - 95 である混合物 1 モルとを、常法によって縮合し、そしてその生成物を常法によって単離することを特徴とするジアゾ顔料混合物の製造方法に関する。

40

特に興味ある生成物は、II:III:IV のモル比が 0 - 25 : 5 - 50 : 50 - 90 であるジアミン混合物を使用して得られる。

好ましくはジアミン混合物のモル比 II:III:IV は 5 - 15 : 8 - 30 : 70 - 87 であり、より好ましくは II:III:IV のモル比は 10 : 10 : 80 である。

**【 0 0 0 5 】**

式 I のアゾカルボン酸塩化物および式 II、III および IV のジアミンは公知物質であり、たとえば英國特許第 1595489 号明細書から知られている。

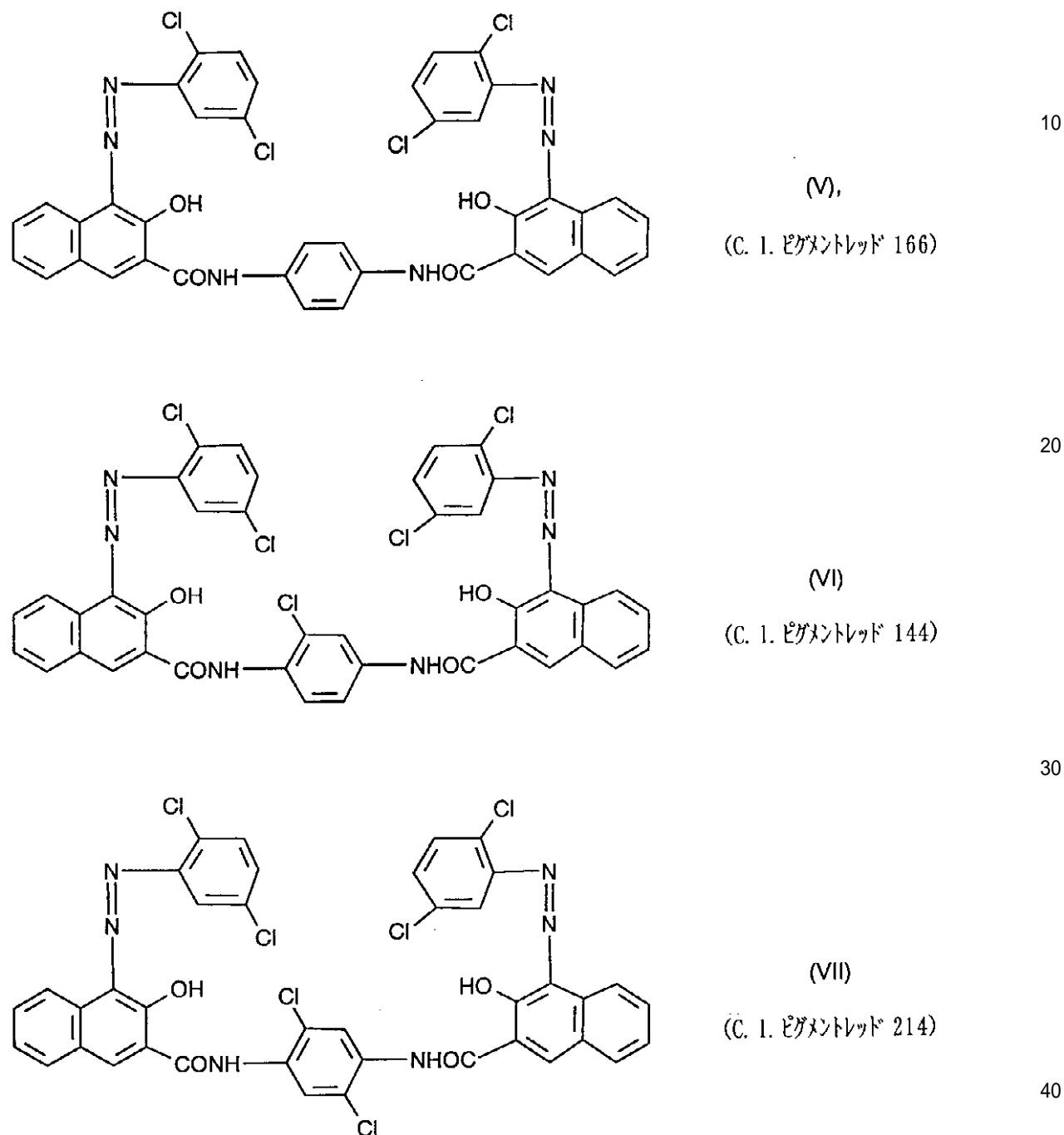
上記の如く、縮合は、通常の方法、特に英國特許第 1595489 号に記載されている方法によって実施される。

50

## 【0006】

式II、IIIおよびIVの3種類のジアミンを、II:III:IVのモル比を25:25:50として使用すると、下記式のジアゾ顔料のモル比、V:VII:VIIが25:25:50である固溶体が得られる。

## 【化10】



この固溶体は新規物質であり、本発明のいま1つの対象である。

固溶体は、そのX線回折図によって特性格化される。固溶体のX線回折図は各単一成分のX線回折図と異なり、またそれら単一成分の物理的混合物のX線回折図とも異なる。

## 【0007】

本発明の方法によって得られる混合縮合物は、新規な固溶体を含めて、高分子有機材料を着色するための価値ある顔料である。

本発明によって得られる顔料を用いて着色されうる高分子有機材料の代表例には、次のものである。セルロースエーテルおよびエステル類たとえばエチルセルロース、ニトロセル

ロース、酢酸セルロースまたは酪酸セルロース、天然または合成樹脂たとえば重合樹脂や縮合樹脂、たとえばアミノプラスチック、特に尿素／ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン／ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノールプラスチック、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ABS、ポリフェニレンオキシド、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびシリコーン樹脂。これらは単体または混合物の形で使用される。

上記に例示した高分子有機材料は単独または混合して、プラスチック、溶融物または紡糸液、ワニス、ペイントまたは印刷インクなどの形態でありうる。意図される最終用途によつては、本新規顔料をトナーとして、または調合物の形で使用するのが好都合である。

#### 【0008】

本発明によって製造された顔料は、被着色高分子有機材料を基準にして、0.01乃至30重量%、好ましくは0.1乃至10重量%の量で使用される。

本発明によって製造された顔料を使用する高分子有機材料の着色は、たとえば顔料をそのまま、あるいはマスター・バッチの形で、ロールミル、ミキサーまたは摩碎器を使用して基質中に配合することによって都合よく実施される。次に、着色された材料を、それ自体公知の方法、たとえばカレンダー加工、モールディング、押出加工、コーティング、キャスティングまたは射出成形によって所望の最終形状に成形加工される。多くの場合、非脆性成形品を製造するため、あるいは成形品の脆弱性を低減するために、加工前に高分子有機材料に可塑剤を配合するのが望ましい。適当な可塑剤の例はリン酸エステル、フタル酸エステルまたはセバシン酸エステルである。このような可塑剤は、本発明によって製造された顔料中に、その顔料をポリマー中に配合する前または後において添加することができる。さらに、各種の色を得るために、本発明によって製造された顔料のほかに付加的に、フィラーまたは他の着色成分たとえば白色顔料、彩色顔料または黒色顔料を、任意の量で、高分子有機化合物に添加することもできる。

#### 【0009】

ペイント、コーティング材料および印刷インクを着色するためには、高分子有機材料と本発明による顔料とを、所望の場合にはフィラー、他の顔料、乾燥剤または可塑剤などの任意添加物と共に、共通の有機溶剤または溶剤混合物中に微分散するか、あるいは溶解する。この場合、まず各成分を個々に分散または溶解するか、あるいはいくつかの成分を一緒に分散または溶解し、かかるのちにすべての成分と一緒に混合するようにしてもよい。

本発明によって製造された顔料はプラスチック、好ましくはポリオレフィンおよび特に好ましくはポリプロピレン纖維材料の着色に特に適している。

たとえば、ポリ塩化ビニルまたはポリオレフィンの着色に使用される場合には、本発明によって製造された顔料は、優れた全般的顔料特性を示す。たとえば良好な分散性、マイグレーション、光、熱、天候に対する良好な堅牢性ならびに優秀な不透明性および、特に、きわめて高い色濃度と色純度とを示す。

以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

#### 【0010】

##### 実施例1

###### (a)

1-アミノ-2、5-ジクロロベンゼンのジアゾ化物を2、3-ヒドロキシナフト酸と常用方法によってカップリングして得られた微分散アゾ染料72.2gを、o-ジクロロベンゼンの520gと一緒に、攪拌しながら85に加熱する。次に、塩化チオニルの32.7gを、80乃至90において、10分間かけて滴下添加する。さらに、この反応混合物を加熱し、115乃至120に1時間保持する。20に冷却した後、沈殿した結晶アゾ染料カルボン酸塩化物を濾過単離し、最初は少量の冷o-ジクロロベンゼンで、次に石油エーテルで洗い、その後70の炉中において真空乾燥する。

###### (b)

上記(a)によって得られたアゾ染料カルボン酸塩化物7.6gを、o-ジクロロベンゼンの60gと一緒に、攪拌しながら110に加熱する。これに、下記の3種のジアミン

10

20

30

40

50

を o - ジクロロベンゼンの 25 g に溶解した溶液を、110 に加熱して 2 乃至 3 分間かけて滴下する。

p - フェニレンジアミン	0 . 11 g ,
2 - クロロ - p - フェニレンジアミン	0 . 11 g ,
1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン	1 . 42 g.

沈殿した顔料を、140 乃至 145 において、2 時間攪拌する。この顔料懸濁物を、攪拌しながら、室温に冷却し、そのあと 60 に加熱したメタノールの 200 g を添加する。この混合物を 60 に加温し、この温度において濾過する。残留物を最初に温メタノールで、次に水で洗う。60 の炉内において真空乾燥して、下記の顔料よりなるジアゾ顔料混合物 8 . 1 g を得る。

C . I . ピグメントレッド 166	10 モル %,
C . I . ピグメントレッド 144	10 モル %,
C . I . ピグメントレッド 214	80 モル %.

このジアゾ顔料混合物は、各個の成分に比較して、また対応する物理的混合物に比較して、驚くべきほどに高い色濃度と彩度（クロマ）とを示す。

#### 【0011】

##### 実施例 2

全体的には実施例 1 ( b ) の操作をくり返した。しかし、上記 p - フェニレンジアミン 0 . 11 g , 2 - クロロ - p - フェニレンジアミン 0 . 11 g および 1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン 1 . 42 g からなるジアミン混合物の代わりに下記よりなるジアミン混合物を使用した：

2 - クロロ - p - フェニレンジアミン	0 . 14 g ,
1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン	1 . 59 g.

この結果、下記の顔料よりなるジアゾ顔料混合物 6 . 8 g を得た：

C . I . ピグメントレッド 144	10 モル %,
C . I . ピグメントレッド 214	90 モル %.

このジアゾ顔料混合物は、各個の成分に比較して、また対応する物理的混合物に比較して、驚くべきほどに高い色濃度と彩度（クロマ）とを示した。

#### 【0012】

##### 実施例 3

全体的には実施例 1 ( b ) の操作をくり返した。しかし、上記 p - フェニレンジアミン 0 . 11 g , 2 - クロロ - p - フェニレンジアミン 0 . 11 g および 1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン 1 . 42 g からなるジアミン混合物の代わりに下記よりなるジアミン混合物を使用した：

2 - クロロ - p - フェニレンジアミン	0 . 36 g ,
1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン	1 . 32 g.

この結果、下記の顔料よりなるジアゾ顔料混合物 7 . 6 g を得た：

C . I . ピグメントレッド 144	25 モル %,
C . I . ピグメントレッド 214	75 モル %.

このジアゾ顔料混合物は、各個の成分に比較して、また対応する物理的混合物に比較して、驚くべきほどに高い色濃度と彩度（クロマ）とを示した。

#### 【0013】

##### 実施例 4

全体的には実施例 1 ( b ) の操作をくり返した。しかし、上記 p - フェニレンジアミン 0 . 11 g , 2 - クロロ - p - フェニレンジアミン 0 . 11 g および 1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン 1 . 42 g からなるジアミン混合物の代わりに下記よりなるジアミン混合物を使用した：

p - フェニレンジアミン	0 . 27 g ,
2 - クロロ - p - フェニレンジアミン	0 . 36 g ,
1 , 4 - ジアミノ - 2 , 5 - ジクロロベンゼン	0 . 89 g.

この結果、下記の顔料よりなるジアゾ顔料混合物 7 . 8 g を得た：

C . I . ピグメントレッド 1 6 6	2 5 モル%、
C . I . ピグメントレッド 1 4 4	2 5 モル%、
C . I . ピグメントレッド 2 1 4	5 0 モル%。

このジアゾ顔料混合物は、各個の成分に比較して、また対応する物理的混合物に比較して、驚くべきほどに高い色濃度と彩度（クロマ）とを示した。

この生成物は固溶体であり、その X 線回折図は各個の成分の X 線回折図とも、また各成分の対応する物理的混合物の X 線回折図とも相違していた。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 実施例 5

10

全体的には実施例 1 ( b ) の操作をくり返した。しかし、上記 p - フェニレンジアミン 0 . 1 1 g , 2 - クロロ - p - フェニレンジアミン 0 . 1 1 g および 1 , 4 - ジアミノ - 2 、 5 - ジクロロベンゼン 1 . 4 2 からなるジアミン混合物の代わりに下記よりなるジアミン混合物を使用した：

2 - クロロ - p - フェニレンジアミン	0 . 7 2 g ,
1 , 4 - ジアミノ - 2 、 5 - ジクロロベンゼン	0 . 8 9 g.

この結果、下記の顔料よりなるジアゾ顔料混合物 8 . 1 g を得た：

C . I . ピグメントレッド 1 4 4	5 0 モル%、
C . I . ピグメントレッド 2 1 4	5 0 モル%。

このジアゾ顔料混合物は、各個の成分に比較して、また対応する物理的混合物に比較して、驚くべきほどに高い色濃度と彩度（クロマ）とを示した。

#### 【 0 0 1 5 】

##### 実施例 6

実施例 1 によるジアゾ顔料混合物 0 . 0 4 g を、ポリ塩化ビニル〔PVC EVIPOL (商標) SH 7020、EVC GmbH, Frankfurt a.M.] 1 3 . 3 g , TiO<sub>2</sub> 1 g および下記組成のベース混合物 7 . 3 ml と混合した：

ジイソデシルフタレート〔VESTINOL (商標) 、 Huels Chemie〕

9 2 . 2 1 重量%、

エポキシ化大豆油〔RHEOPLAST (商標) 39、CIBA-GEIGY AG〕

30

4 . 1 9 重量%、

バリウム／亜鉛カルボキシレートをベースとした熱安定剤〔IRGASTAB (商標)〕

BZ 561、CIBA-GEIGY AG ] 3 . 6 0 重量%。

30 分間の湿潤時間を置いた後、この混合物を、1 6 5 のロールミル温度においてロールミル上で 8 分間加工して、濃厚な赤色に着色された薄い箔を得た。

#### 【 0 0 1 6 】

##### 実施例 7

プロピレン顆粒〔DAPLEN (商標) PT-55、Chemie Linz〕 4 0 0 g と実施例 4 により得られた顔料 4 g とを、混合ドラム内において緊密に混合した。このようにして処理された顆粒を、溶融紡糸法により 2 6 0 乃至 2 8 5 において紡糸した。卓越した色濃度と彩度とを有すると共に、すぐれた纖維特性たとえば耐光堅牢性やウェット処理堅牢性を有する赤色の糸を得た。

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100091889

弁理士 藤野 育男

(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74)代理人 100104352

弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(72)発明者 ベルンハルト メディンガー

スイス国, 1735 ギファース, グロッテンヴェク

(72)発明者 ダニエル アンドレイ

スイス国, 1618 シャトル-セント-デニス, ペティート ブルグ ディー

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開昭53-85826(JP,A)

特開昭52-43848(JP,A)

特開昭49-3924(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 43/38

C09B 33/147

C09B 67/22

CAplus(STN)