

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208292 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/22 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)
C09B 48/00 (2006.01) C09D 11/037 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064142
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 12 日(12.05.2016)
- (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 2015-126577 2015 年 6 月 24 日(24.06.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 晋吾(SAITOU Shingo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社
総合研究所内 Chiba (JP). 岡部 英樹(OKABE
Hideki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 樋口
幸子(HIGUCHI Yukiko); 〒3140193 茨城県神栖市
東深芝 1 8 番地 D I C 株式会社 鹿島工場内
Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING QUINACRIDONE PIGMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: キナクリドン顔料組成物の製造法

(57) Abstract: Provided are: a process for producing a quinacridone pigment composition which has a high chroma, high coloring power, and high dispersion stability in environmentally friendly inks; and an environmentally friendly water- or alcohol-based ink characterized by containing a quinacridone pigment composition obtained by the production process. It was discovered that by adding a quinacridone derivative in installments during a step for crystal control of a solid solution of quinacridone and after the step for crystal control, not only color properties which are high coloring power and high chroma but also high dispersion stability can be obtained. The present invention has been thus completed.

(57) 要約: 環境対応型インク用として、高彩度、高着色力、さらに高分散安定性が得られるキナクリドン顔料組成物の製造方法、および該製造方法によって得られるキナクリドン顔料組成物を含有することを特徴とする環境対応型である水性またはアルコール系インキを提供することにある。キナクリドン誘導体をキナクリドン固溶体の結晶制御処理工程段階および結晶制御処理工程後に添加時期を分けることで、高着色力、高彩度である色特性と共に、高分散安定性を両立することができることを見出し、本発明を完成するに至った。



WO 2016/208292 A1

明 細 書

発明の名称：キナクリドン顔料組成物の製造法

技術分野

[0001] 本発明は、環境対応型インキ用のキナクリドン顔料組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、オフセット印刷インキに使用されている溶剤としては、石油留分から得られる石油系溶剤が用いられている。しかし、以前から石油系溶剤は、石油資源を枯渇させることや作業環境を悪化させること等が指摘されていた。

[0003] オフセットインキ業界は、大気への排出、人体への影響など環境を配慮した低VOC（Volatile Organic Compounds揮発性有機化合物）化が加速しており、トルエンやMEK（メチルエチルケトン）等を含まない環境対応型低VOCインキ製品が主流となっている。これまで微細な顔料はトルエンやMEK等の有機溶剤で分散させていたが、環境対応型インキの系においても良好な分散性を有する微細顔料が求められている。

[0004] 着色剤としての顔料の要求特性としては、高着色力、高彩度、高分散安定性が求められている。高着色力化、高彩度化には顔料粒子径が微細且つ粒度分布幅がせまいものが望ましく、顔料表面処理剤、誘導体処理により顔料に分散安定性を付与している。

[0005] そこで、2種類のキナクリドン化合物を有効な可溶化量のアルコールおよび塩基の存在下、キナクリドンを粉砕し固体溶液を単離する方法が記載されているが、分散安定性が難しく、高着色力、高彩度が得られるキナクリドン顔料を得る事はできなかった（特許文献1）。

[0006] 同様にキナクリドン、キナクリドン誘導体およびキナクリドン固溶体の製造方法として、酸化反応における塩基、ジメチルスルホキシド、水、触媒が

らなる製造方法が記載されているが、十分な着色力を得る事はできなかった（特許文献2）。

[0007] さらに、無置換キナクリドンと4, 11-ジクロロキナクリドンからなる特徴的なX線回折ピークを有するキナクリドン固溶体顔料が提案されているが、彩度、着色力において、要求特性を満たすものではなかった（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平2-38463号公報

特許文献2：特開平5-230384号公報

特許文献3：特開2002-146224号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、環境対応型インク用として、高彩度、高着色力、さらに高分散安定性が得られるキナクリドン顔料組成物の製造方法、および該製造方法によって得られるキナクリドン顔料組成物を含有することを特徴とする環境対応型である水性またはアルコール系インキを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記実状に鑑みて鋭意検討した結果、キナクリドン誘導体をキナクリドン固溶体の結晶制御処理工程段階および結晶制御処理工程後段階に添加時期を分けることで、高着色力、高彩度である色特性と共に、高分散安定性を両立することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち本発明は、キナクリドン固溶体とキナクリドン誘導体からなるキナクリドン顔料組成物の製造方法において、
（工程A）環化反応によって得られた粗キナクリドン固溶体100部に対し

て、キナクリドン顔料誘導体 0.1～10部、および500～1500部の有機溶媒および／または水の顔料スラリーを80～150℃で加熱処理する工程、

(工程B) 工程Aの後、前記有機溶媒を系外に分離後、さらにキナクリドン誘導体をキナクリドン固溶体100部に対して0.5～15部追加し、単離、乾燥してキナクリドン顔料組成物を得る工程、からなるキナクリドン顔料組成物の製造方法。

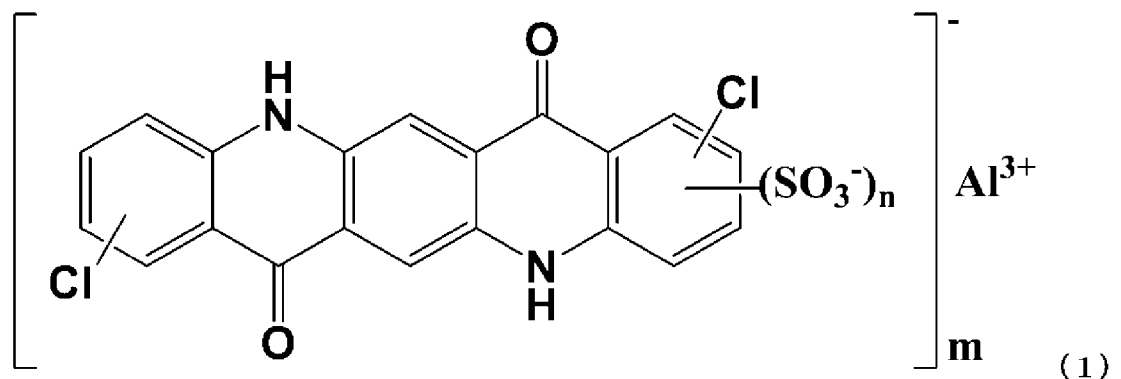
[0012] また、前記粗キナクリドン固溶体が、C. I. ピグメントレッド122およびC. I. ピグメントレッド19からなる請求項1記載のキナクリドン顔料組成物の製造方法。

[0013] また、前記粗キナクリドン固溶体が、C. I. ピグメントレッド122 100部に対してC. I. ピグメントレッド19が1～100部からなるキナクリドン顔料組成物の製造方法。

[0014] また、前記キナクリドン誘導体がキナクリドンスルホン酸塩であるキナクリドン顔料組成物の製造方法。

[0015] また、前記キナクリドン誘導体が下記一般式(1)で表されるキナクリドンスルホン酸塩である請求項4記載のキナクリドン顔料組成物の製造方法。

[0016] [化1]



[0017] (但し、式中nは1～3であり、mは1～3である。)

[0018] さらに、前記キナクリドン顔料組成物の製造方法で得られるキナクリドン顔料組成物を含有することを特徴とする水性またはアルコール系インキに関

するものである。

発明の効果

[0019] 本発明のキナクリドン顔料組成物の製造方法によって得られるキナクリドン顔料組成物を着色剤として使用することで、高彩度、高着色力、さらに高分散安定性が両立できる環境対応型インキを得られるという格別顕著な技術的效果を奏する。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験における色相角(H*)彩度(C*)を示した図である。

[図2]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験における着色力を示した図である。

[図3]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験におけるインキの初期粘度を示した図である。

[図4]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験におけるインキの経時粘度を示した図である。

[図5]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験における色相角(H*)彩度(C*)を示した図である。

[図6]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験における着色力を示した図である。

[図7]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験におけるインキの初期粘度を示した図である。

[図8]本発明の製造方法で得られた顔料組成物のノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験におけるインキの経時粘度を示した図である。

。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明の詳細について説明する。

[0022] 本発明のキナクリドン顔料組成物の製造方法によって得られるキナクリドン固溶体とは、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. ピグメントレッド 122 とを主要な成分として含み、混合相を形成しているものを言う。その他に、C. I. ピグメントレッド 202 や他のキナクリドン構造を有するキナクリドン系化合物からなる固溶体でもかまわない。本発明の製造方法によって得られるキナクリドン固溶体は、各キナクリドン構造の単結晶には存在しない固有の X 線回折によるブラッグ角にピークを有する。よって、固溶体か各単結晶の混合物かは、粉末 X 線回折により容易に判定できる。

[0023] 本発明で用いられるキナクリドン固溶体は、従来公知の方法により製造できる。具体的には、次の方法がある。

(1) 環化前の原料であるテレフタル酸をポリリン酸中で脱水環化し、水中に投入した後、析出物をろ過、水洗する方法。

(2) キナクリドン (A) と異種構造のキナクリドン (B) とをポリリン酸や濃硫酸に溶解し、水中に投入した後、析出物をろ過、水洗する方法。

[0024] キナクリドン固溶体を構成する上で、C. I. ピグメントレッド 122 と C. I. ピグメントバイオレット 19 との比率は、C. I. ピグメントレッド 122 100 部に対して C. I. ピグメントレッド 19 が 1～100 部である。色相、分散性を考慮すると 15～50 部が好ましく、さらにインキにおける着色力、彩度の要求特性を満たす上で、20～40 部がさらに好ましい。

[0025] 本発明のキナクリドン顔料組成物の製造方法において固溶体の製造に用いられる溶媒としては、有機溶媒および／または水が使用可能である。

[0026] 本発明のキナクリドン顔料組成物の製造方法によって得られるキナクリドン顔料組成物は、上記キナクリドン固溶体およびキナクリドン誘導体から構成されるものである。

[0027] 本発明のキナクリドン顔料組成物の製造方法は、

(工程A) 環化反応によって得られた粗キナクリドン固溶体100部に対して、キナクリドン顔料誘導体0.1～10部、および500～1500部有機溶媒および／または水の顔料スラリーを80～150℃で加熱処理する工程。キナクリドン誘導体の添加量は好ましくは1～6部、さらに好ましくは3～5部である。

(工程B) 工程Aの後、前記有機溶媒を系外に分離後、さらにキナクリドン顔料誘導体を粗キナクリドン固溶体100部に対して0.5～15部追加し、単離、乾燥してキナクリドン顔料組成物を得る工程、からなるものである。キナクリドン顔料誘導体の処理量は好ましくは1～10部、さらに好ましくは3～6部である。

[0028] 本発明の最大の特徴は、キナクリドン固溶体の結晶成長、粒子サイズ制御を行う溶剤処理において、分散性、保存安定性並びに着色性、彩度を両立するため、溶剤処理工程(工程A)と溶剤分離後の後工程(工程B)において、キナクリドン誘導体を分割して各々の工程に添加し処理するキナクリドン顔料組成物の製造方法である。工程Aは、粒子サイズを微細化する工程であり、高着色性、高彩度化が達成される。次の工程Bでは粒子サイズを小さく制御した事による顔料同士の凝集を抑制する工程であり、工程Aで得られた効果に加え良好な分散性、保存安定性との両立が可能となる。

[0029] キナクリドン誘導体を加える工程において、工程Aのみにキナクリド誘導体を加えた場合、キナクリドン固溶体顔料の結晶成長が抑制され、微細で高着色力、高彩度な顔料結晶が得られる。しかし微細化による表面自由エネルギーの増加に伴い、インキ評価などでは顔料凝集が促進され、微細化による高着色力・高彩度効果が得られないばかりか、分散性・保存安定性が著しく低下する。

[0030] また、工程Bのみにキナクリドン誘導体を加えた場合、インキ評価において初期または経時粘度の低下と高分散性、高保存安定性が得られる。しかし工程Aにて微細化された顔料結晶との比較では粒子径が大きいため、着色力、彩

度に劣る。

そこで粒子サイズの微細化が目的である工程Aと、顔料結晶の凝集の抑制が目的である工程Bを合わせる事で高着色力、高彩度と高分散性、高保存安定性との両立が可能となる。

[0031] 本発明の製造方法の（工程A）の溶媒処理工程において、使用可能な溶媒としては、有機溶媒および／または水が使用可能であり、好ましくは水とブタノール系が粒子サイズを制御する上で、好ましい。溶媒量としては、キナクリドン固溶体100部に対して、500～2000部、経済性を考慮すると500～1500部がより好ましい。

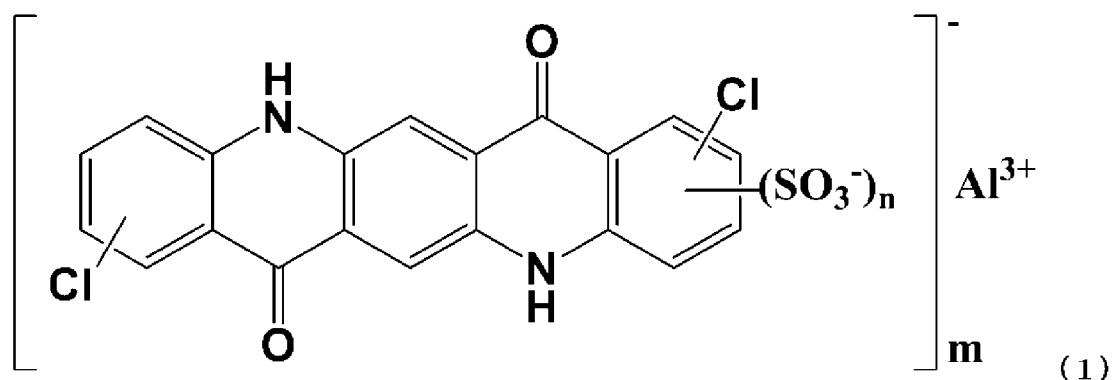
[0032] （工程A）において使用可能なキナクリドン誘導体は、下記一般式（1）で示される化合物であり、ジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩である。

[0033] （工程B）において使用可能なキナクリドン誘導体は、下記一般式（1）で示される化合物であり、ジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩である。

[0034] （工程A）において、キナクリドン誘導体は、キナクリドン固溶体100部に対して、0.1～10部が処理される。好ましくは1～6部、さらに好ましくは3～5部である。

[0035] キナクリドンスルホン酸塩は、下記一般式で表される構造のキナクリドン誘導体である。

[0036] [化2]



- [0037] (但し、式中 n は 1 ～ 3 であり、 m は 1 ～ 3 である。)
- [0038] (工程 A) における反応温度は、特に限定されるものではない。さらに、処理時間としても特に限定されないが、所望の粒子サイズ、粒度分布が得られるまで処理をする必要がある。
- [0039] また、溶媒処理において、必要に応じて例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基を併用することもできる。
- [0040] キナクリドン誘導体をキナクリドン固溶体に添加する際には、前記のように溶媒中で均一に処理を行うため、キナクリドン固溶体は乾燥物ではなく、固溶体合成後の後工程で水洗または溶剤洗浄後に得られるウェットケーキに処理することが好ましい。
- [0041] (工程 B) において、使用可能なキナクリドン誘導体は、(工程 A) で使用したキナクリドン誘導体と同じ構造のものでも、異なってもよい。また、キナクリドン誘導体の処理量は任意に設定できるが、(工程 A) と同等またはそれより多い処理量がより着色力を高める効果が高く好ましい。キナクリドン固溶体 100 部に対して、0.5 ～ 15 部が色相の点で好ましい範囲である。好ましくは 1 ～ 10 部、さらに好ましくは 3 ～ 6 部である。
- [0042] (工程 B) において、キナクリドン誘導体を分離開始時点から添加しても良いし、分離中に添加しても良い。
- [0043] (工程 B) における溶剤留去の温度は使用する溶媒によるが、もちろん系内から留去しなければならないため、溶媒の沸点以上の温度で行う。溶剤留去の終点は、留出が無くなった時点で終了とする。
- [0044] (工程 B) 終了後、従来公知のろ過、乾燥、粉碎工程を経て、キナクリドン顔料組成物を得ることができるものである。
- [0045] こうして、本発明の製造方法で得られたキナクリドン顔料組成物は、環境対応型インキに好適で着色材として使用できるものである。環境対応型インキとは、低 VOC (Volatile Organic Compounds 揮発性有機化合物) であり、トルエンや MEK (メチルエチルケトン) 等を含まないインキの総称である。

[0046] 本発明の製造方法で得られたキナクリドン顔料組成物は、該環境対応型インキ中に5～20%含有しており、非常に着色力の高いインキを得ることが可能である。キナクリドン顔料組成物をインキに分散する方法としては、従来公知の分散機を用いたビヒクル中に均一に分散してインキを作製することができる。

[0047] また、本発明の製造方法で得られたキナクリドン顔料組成物は、色材として公知公用の用途、印刷インキ、塗料、プラスチック用着色材、トナー用着色材、カラーフィルタ用着色材等の各種用途で利用できるものである。

実施例

[0048] 次に本発明を実施例に基づいて説明する。以下の部及び%は特に断りのない限り、質量基準である。

[0049] (実施例1)

2 Lのセパラブルフラスコにラサ工業株式会社製 85%リン酸230.0 gを量り取り、ラサ工業株式会社製 無水リン酸330.0 gを加え攪拌し、84.2%ポリリン酸を作製した。内温が100℃程度まで低下したら、C. I. ピグメントレッド122の原料であるDTTA (2, 5-ジエポキシジノテレフタル酸) 160.0 g、次いで、C. I. ピグメントバイオレット19の原料であるDATA (2, 5-ジアニリノテレフタル酸) 40.0 gを徐々に加えた。添加終了後、125℃、3時間縮合反応を行った。反応終了後、5 Lステンレスカップに30℃の水3 Lを張った中に反応液を投入した。これを濾過、水洗して固溶体粗顔料を得た。

[0050] この固溶体粗顔料60 gに対し600 gの33%イソブタノール水溶液と1.8 gのジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を加え(工程A)、114℃、5時間で加熱処理し顔料組成物を得た。イソブタノールを留去後、得られた顔料組成物61.8 gに対しジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を1.2 g加え(工程B) 60℃、30分攪拌下で分散処理した後、固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3 Lで洗浄、98℃で12時間乾燥、粉碎して(実施例1) 顔料組成物を得た。

[0051] (実施例2)

2 Lのセパラブルフラスコにラサ工業株式会社製 85%リン酸230.0 gを量り取り、ラサ工業株式会社製 無水リン酸330.0 gを加え攪拌し、84.2%ポリリン酸を作製した。内温が100℃程度まで低下したら、C. I. ピグメントレッド122の原料であるDTTA (2, 5-ジ-*p*-トリイジノテレフタル酸) 160.0 g、次いで、C. I. ピグメントバイオレット19の原料であるDATA (2, 5-ジアニリノテレフタル酸) 40.0 gを徐々に加えた。添加終了後、125℃、3時間縮合反応を行った。反応終了後、5 Lステンレスカップに30℃の水3 Lを張った中に反応液を投入した。これを濾過、水洗して固溶体粗顔料を得た。

[0052] この固溶体粗顔料60 gに対し600 gの33%イソブタノール水溶液と1.8 gのジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を加え(工程A)、114℃、5時間で加熱処理し顔料組成物を得た。イソブタノールを留去後、得られた顔料組成物61.8 gに対しジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を3.1 g加え(工程B)、60℃、30分攪拌下で分散処理した後、固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3 Lで洗浄、98℃で12時間乾燥、粉碎して(実施例2) 顔料組成物を得た。

[0053] [比較例1]

2 Lのセパラブルフラスコにラサ工業株式会社製 85%リン酸230.0 gを量り取り、ラサ工業株式会社製 無水リン酸330.0 gを加え攪拌し、84.2%ポリリン酸を作製した。内温が100℃程度まで低下したら、C. I. ピグメントレッド122の原料であるDTTA (2, 5-ジ-*p*-トリイジノテレフタル酸) 160.0 g、次いで、C. I. ピグメントバイオレット19の原料であるDATA (2, 5-ジアニリノテレフタル酸) 40.0 gを徐々に加えた。添加終了後、125℃、3時間縮合反応を行った。反応終了後、5 Lステンレスカップに30℃の水3 Lを張った中に反応液を投入した。これを濾過、水洗して固溶体粗顔料を得た。

[0054] この固溶体粗顔料60 gに対し600 gの33%イソブタノール水溶液と

1. 8 g のジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を加え（工程 A）、114℃、5 時間で加熱処理し顔料組成物を得た。イソブタノールを除去後、固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水 3 L で洗浄、98℃で 12 時間乾燥、粉碎して（比較例 1）の顔料組成物を得た。（工程 B なし）

[0055] 実施例 1 および実施例 2、比較例 1 で得た顔料組成物の評価を実施した。

[評価方法 1：ノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験]

[0056] 表 1 にグラビアインキの組成をしめした。

[0057] [表1]

顔料	9.9%
PAニス	60.4%
NCニス	12.9%
混合溶剤	16.8%
全体	100.0%

[0058] 上記表 1 の P A ニスとはイソプロピルアルコール 118 部に対しポリアミド樹脂 100 部を溶解させたものである。また N C ニスとは酢酸エチル 100 部に対しニトロセルロース樹脂を 30 部溶解させたものである。混合溶剤とは I P A 100 部に対し酢酸エチル 89 部を混合させたものである。

[0059] 100 m l ポリビンに顔料 4.5 g、P A ニス 30 g、N C ニス 6.5 g、1/8 インチ径ガラスビーズ 100 g 量り込み、ペイントコンディショナーにより 1 時間分散させる。1 時間分散後混合溶剤 8.5 g を 100 m l ポリビンへ追加し、更にペイントコンディショナーにて 10 分間分散させノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビアインキを得た。展色比較、色相測定する場合、R D S 社製バーコーター R D S 6 号（N o. 6）を使用しアセテートフィルムにインキを展色する。

[0060]

[表2]

	C*	h*
実施例 1	71.12	340.34
実施例 2	71.23	339.65
比較例 1	70.86	341.20

[0061] 表 2 に示したようにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例 1, 2 は、比較例 1 と比較すると分散性が向上した為、彩度が向上している事が分かる。粘度は東機産業社製 R 8 5 形粘度計 R B - 8 5 L ローター No. 1 2 を使用し測定した。初期粘度は 2 0 °C 恒温槽に 1 / 8 インチ径ガラスビーズを分離した 1 0 0 m l ポリビンを 1 時間静置させた後、粘度測定を実施する。経時粘度は初期粘度測定後の 1 0 0 m l ポリビンを 5 0 °C 恒温乾燥機にて 7 日間静置させた後、粘度測定を実施する。色相、彩度は data color 社製 data color 6 5 0 を用いて測定した値を採用した。

[0062] [表3]

	着色力(%)
実施例 1	102.7
実施例 2	103.9
比較例 1	100.0

[0063] 表 3 に示したように比較例 1 に比べ更にジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例 1, 2 は、分散性の向上に伴い着色力も向上している。

[0064] [表4]

ローターNo.	初期インキ粘度			
	6rpm	12rpm	30rpm	60rpm
実施例 1	1685	1055	605	413.5
実施例 2	1075	715	439	309
比較例 1	2230	1330	733	490

[0065] 工程 A のみにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を添加した比

較例 1 に比べ更にジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例 1, 2 の初期インキ粘度は、処理量に反比例して粘度が低減されている事が確認できる。これはジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩が持つレオロジー改質効果である。

[0066] [表5]

	経時インキ粘度			
	6rpm	12rpm	30rpm	60rpm
実施例1	2775	1695	898	580.5
実施例2	1945	1233	686	461.5
比較例1	3560	2155	1118	582.5

[0067] 初期インキ粘度測定後、50℃恒温乾燥機にて7日間静置させたインキの粘度を経時インキ粘度とする。

経時インキ粘度においても工程Aのみにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を添加した比較例 1 に比べ、更にジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例 1, 2 は、処理量に反比例して粘度が低減されている事が確認できる。ジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩が持つレオロジー改質効果に加え分散安定効果も得られる事が確認できた。

[0068] (実施例 3)

2 L のセパラブルフラスコにラサ工業株式会社製 85%リン酸 230.0 g を量り取り、ラサ工業株式会社製 無水リン酸 330.0 g を加え攪拌し、84.2%ポリリン酸を作製した。内温が100℃程度まで低下したら、C. I. ピグメントレッド 122 の原料である DTTA (2, 5-ジ-*p*-トリイジノテレフタル酸) 160.0 g、次いで、C. I. ピグメントバイオレット 19 の原料である DATA (2, 5-ジアニリノテレフタル酸) 40.0 g を徐々に加えた。添加終了後、125℃、3時間縮合反応を行った。反応終了後、5 L ステンレスカップに30℃の水 3 L を張った中に反応液を投入した。これを濾過、水洗して固溶体粗顔料を得た。

[0069] この固溶体粗顔料 60 g に対し 600 g の 65% NMP (*n*-メチル-2-ピ

ロリドン)水溶液と1.8gのジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を加え(工程A)、100℃、4時間で加熱処理し顔料組成物を得た。NMP水溶液と固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3Lで洗浄後に得られた顔料組成物61.8gを600gの水にリスラリーする。これにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を1.2g加え(工程B)60℃、30分攪拌下で分散処理した後、固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3Lで洗浄、98℃で12時間乾燥、粉碎して(実施例3)顔料組成物を得た。

[0070] (実施例4)

2Lのセパラブルフラスコにラサ工業株式会社製 85%リン酸230.0gを量り取り、ラサ工業株式会社製 無水リン酸330.0gを加え攪拌し、84.2%ポリリン酸を作製した。内温が100℃程度まで低下したら、C. I. ピグメントレッド122の原料であるDTTA(2,5-ジ-*p*-トリイジノテレフタル酸)160.0g、次いで、C. I. ピグメントバイオレット19の原料であるDATA(2,5-ジアニリノテレフタル酸)40.0gを徐々に加えた。添加終了後、125℃、3時間縮合反応を行った。反応終了後、5Lステンレスカップに30℃の水3Lを張った中に反応液を投入した。これを濾過、水洗して固溶体粗顔料を得た。

[0071] この固溶体粗顔料60gに対し600gの65%NMP(*n*-メチル-2-ピロリドン)水溶液と1.8gのジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を加え(工程A)、100℃、4時間で加熱処理し顔料組成物を得た。NMP水溶液と固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3Lで洗浄後に得られた顔料組成物61.8gを600gの水にリスラリーする。これにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を1.8g加え(工程B)60℃、30分攪拌下で分散処理した後、固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3Lで洗浄、98℃で12時間乾燥、粉碎して(実施例4)顔料組成物を得た。

[0072] [比較例2]

2 L のセパラブルフラスコにラサ工業株式会社製 85%リン酸230.0 gを量り取り、ラサ工業株式会社製 無水リン酸330.0 gを加え攪拌し、84.2%ポリリン酸を作製した。内温が100℃程度まで低下したら、C. I. ピグメントレッド122の原料であるDTTA（2,5-ジ-*p*-トリイジノテレフタル酸）160.0 g、次いで、C. I. ピグメントバイオレット19の原料であるDATA（2,5-ジアニリノテレフタル酸）40.0 gを徐々に加えた。添加終了後、125℃、3時間縮合反応を行った。反応終了後、5 Lステンレスカップに30℃の水3 Lを張った中に反応液を投入した。これを濾過、水洗して固溶体粗顔料を得た。

[0073] この固溶体粗顔料60 gに対し600 gの65%NMP（*n*-メチル-2-ピロリドン）水溶液と1.8 gのジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を加え（工程A）、100℃、4時間で加熱処理し顔料組成物を得た。NMP水溶液と固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3 Lで洗浄後に得られた顔料組成物61.8 gを600 gの水にリスラリーする。これを60℃、30分攪拌下で分散洗浄した後、固形分をヌッチェ式ろ過装置でろ過、水3 Lで洗浄、98℃で12時間乾燥、粉碎して（比較例2）の顔料組成物を得た。

[0074] 実施例3および実施例4、比較例2で得た顔料組成物の評価を実施した。

[評価方法1：ノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビア試験]

[0075] 表6にグラビアインキの組成をしめした。

[0076] [表6]

顔料	9.9%
PAニス	60.4%
NCニス	12.9%
混合溶剤	16.8%
全体	100.0%

[0077] 上記表6のPAニスとはイソプロピルアルコール118部に対しポリアミド樹脂100部を溶解させたものである。またNCニスとは酢酸エチル100

部に対しニトロセルロース樹脂を30部溶解させたものである。混合溶剤とはIPA100部に対し酢酸エチル89部を混合させたものである。

[0078] 100mlポリビンに顔料4.5g、PAニス30g、NCニス6.5g、1/8インチ径ガラスビーズ100g量り込み、ペイントコンディショナーにより1時間分散させる。1時間分散後混合溶剤8.5gを100mlポリビンへ追加し、更にペイントコンディショナーにて10分間分散させノントルエン型ポリアミド／ニトロセルロースグラビアインキを得た。展色比較、色相測定する場合、RDS社製バーコーター RDS 6号 (No. 6) を使用しアセテートフィルムにインキを展色する。

[0079] [表7]

	C*	h*
実施例3	71.84	338.02
実施例4	71.98	338.11
比較例2	71.67	337.99

[0080] 表7に示したようにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例3, 4は、比較例2と比較すると分散性が向上した為、彩度が向上している事が分かる。粘度は東機産業社製 R85形粘度計 RB-85L ローターNo. 12を使用し測定した。初期粘度は20℃恒温槽に1/8インチ径ガラスビーズを分離した100mlポリビンを1時間静置させた後、粘度測定を実施する。経時粘度は初期粘度測定後の100mlポリビンを50℃恒温乾燥機にて7日間静置させた後、粘度測定を実施する。色相、彩度はdatacolor社製 datacolor 650を用いて測定した値を採用した。

[0081] [表8]

	着色力(%)
実施例3	100.1
実施例4	103.5
比較例2	100

[0082] 表8に示したように比較例1に比べ更にジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例3, 4は、分散性の向上に伴い着色力も向上している。

[0083] [表9]

ローターNo.	初期インキ粘度			
	6rpm	12rpm	30rpm	60rpm
実施例3	885	648	417	292.5
実施例4	775	603	388	285.0
比較例2	1070	775	473	334.5

[0084] 工程Aのみにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を添加した比較例2に比べ更にジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例3, 4の初期インキ粘度は、処理量に反比例して粘度が低減されている事が確認できる。これはジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩が持つレオロジー改質効果である。

[0085] [表10]

	経時インキ粘度			
	6rpm	12rpm	30rpm	60rpm
実施例3	1150	848	528	375.5
実施例4	1125	765	497	349.5
比較例2	1395	1033	604	415.5

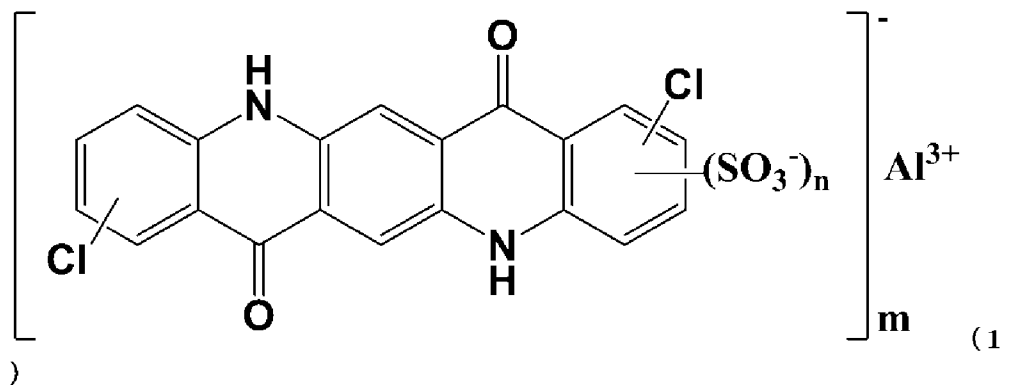
[0086] 初期インキ粘度測定後、50℃恒温乾燥機にて7日間静置させたインキの粘度を経時インキ粘度とする。

経時インキ粘度においても工程Aのみにジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を添加した比較例3に比べ、更にジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩を追加処理した実施例3, 4は、処理量に反比例して粘度が低減されている事が確認できる。ジクロロキナクリドンスルホン酸アルミニウム塩が持つレオロジー改質効果に加え分散安定効果も得られる事が確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] キナクリドン固溶体とキナクリドン誘導体からなるキナクリドン顔料組成物の製造方法において、
- (工程A) 環化反応によって得られた粗キナクリドン固溶体100部に対して、キナクリドン顔料誘導体0.1～10部、および500～1500部の有機溶媒および／または水の顔料スラリーを80～150℃で加熱処理する工程、
- (工程B) 工程Aの後、前記有機溶媒を系外に分離後、さらにキナクリドン誘導体をキナクリドン固溶体100部に対して0.5～15部追加し、単離、乾燥してキナクリドン顔料組成物を得る工程、からなるキナクリドン顔料組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記粗キナクリドン固溶体が、C. I. ピグメントレッド122およびC. I. ピグメントレッド19からなる請求項1記載のキナクリドン顔料組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記粗キナクリドン固溶体が、C. I. ピグメントレッド122 100部に対してC. I. ピグメントレッド19が1～100部からなる請求項2記載のキナクリドン顔料組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記キナクリドン誘導体がキナクリドンスルホン酸塩である請求項1～3いずれか1項記載のキナクリドン顔料組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記キナクリドン誘導体が下記一般式(1)で表されるキナクリドンスルホン酸塩である請求項4記載のキナクリドン顔料組成物の製造方法。

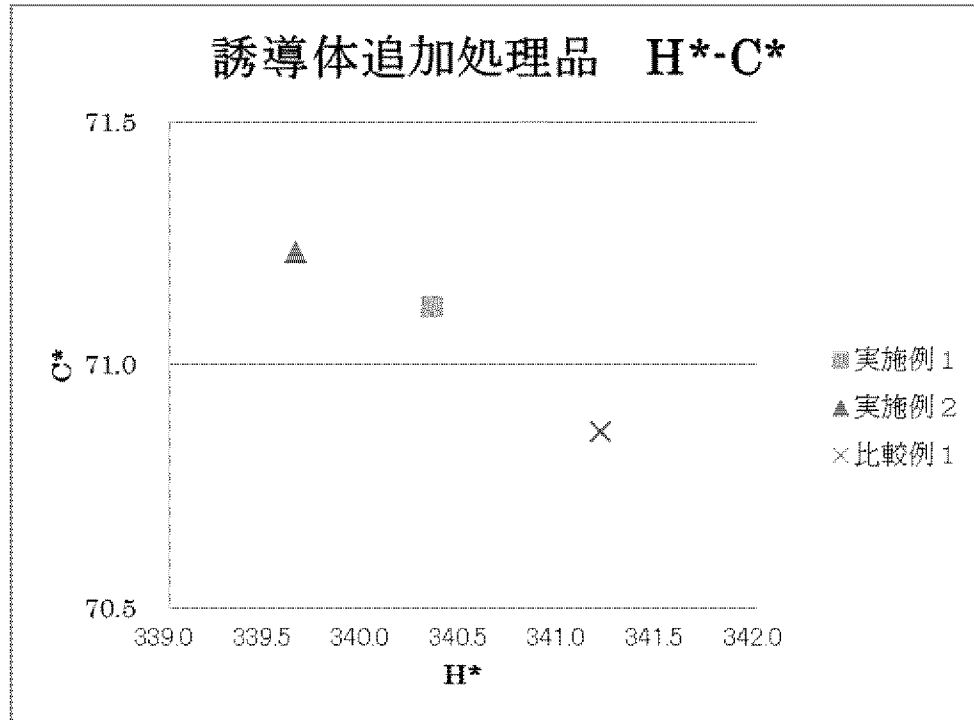
[化1]



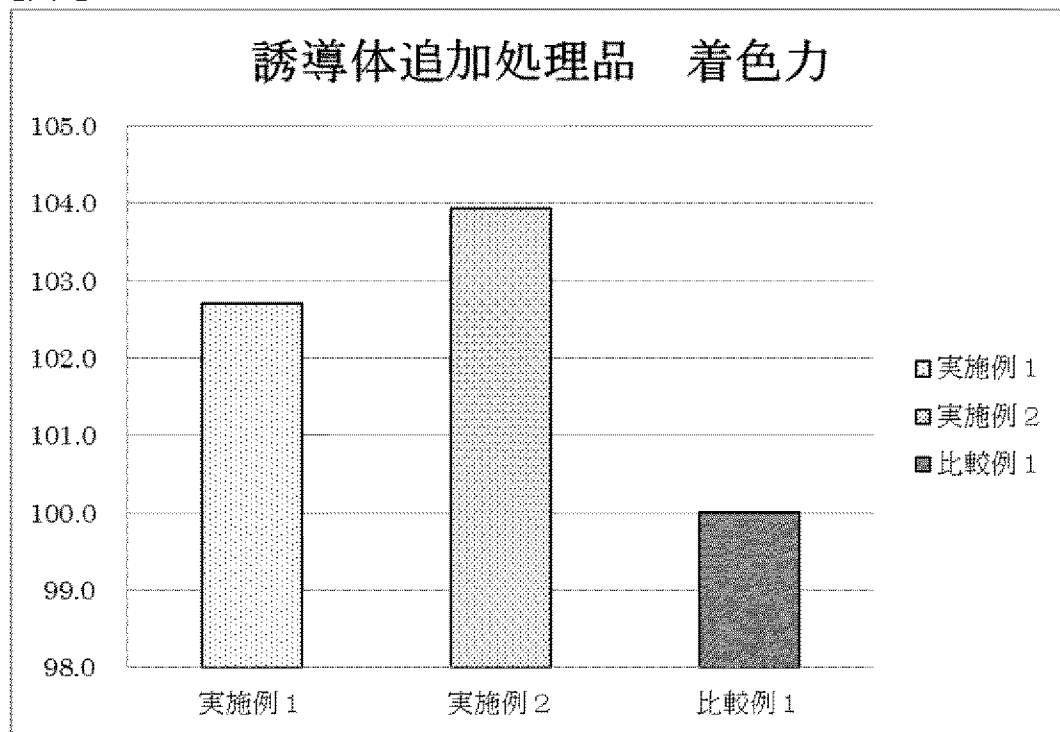
(但し、式中 n は 1 ～ 3 であり、 m は 1 ～ 3 である。)

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項のキナクリドン顔料組成物の製造方法で得られるキナクリドン顔料組成物を含有することを特徴とする水性またはアルコール系からなるインキ。

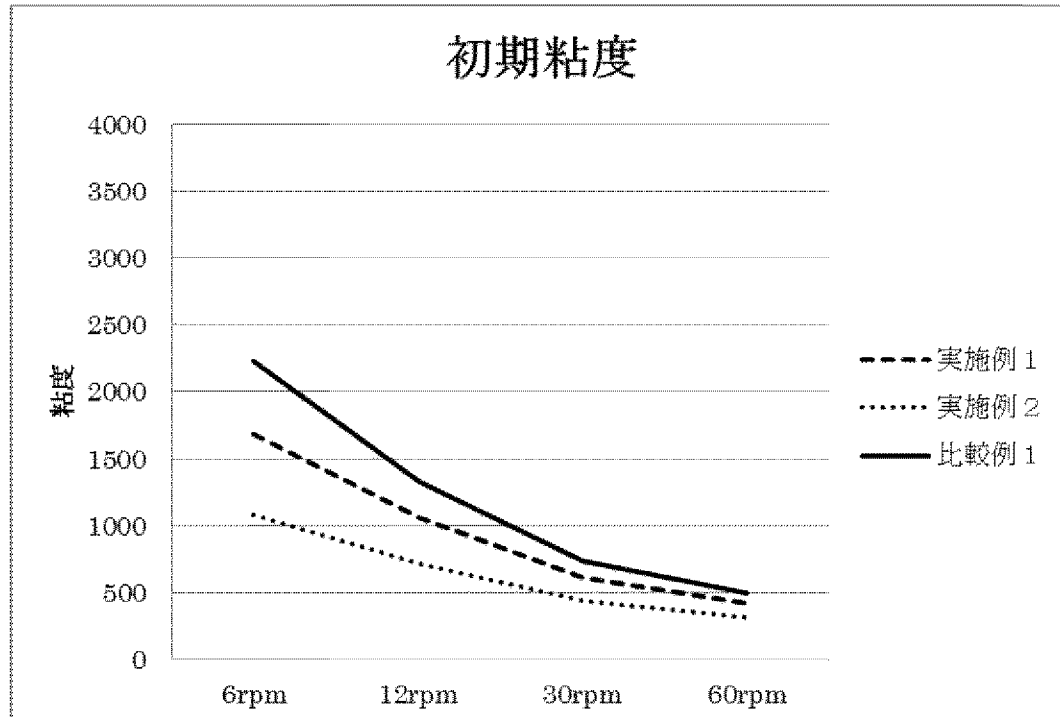
[図1]



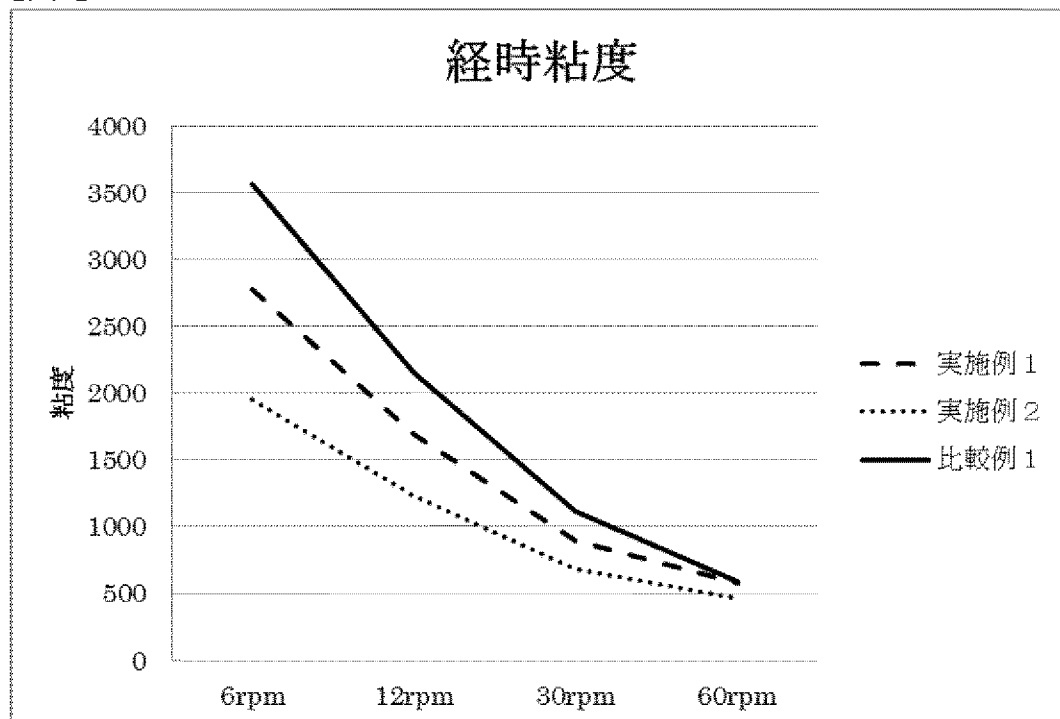
[図2]



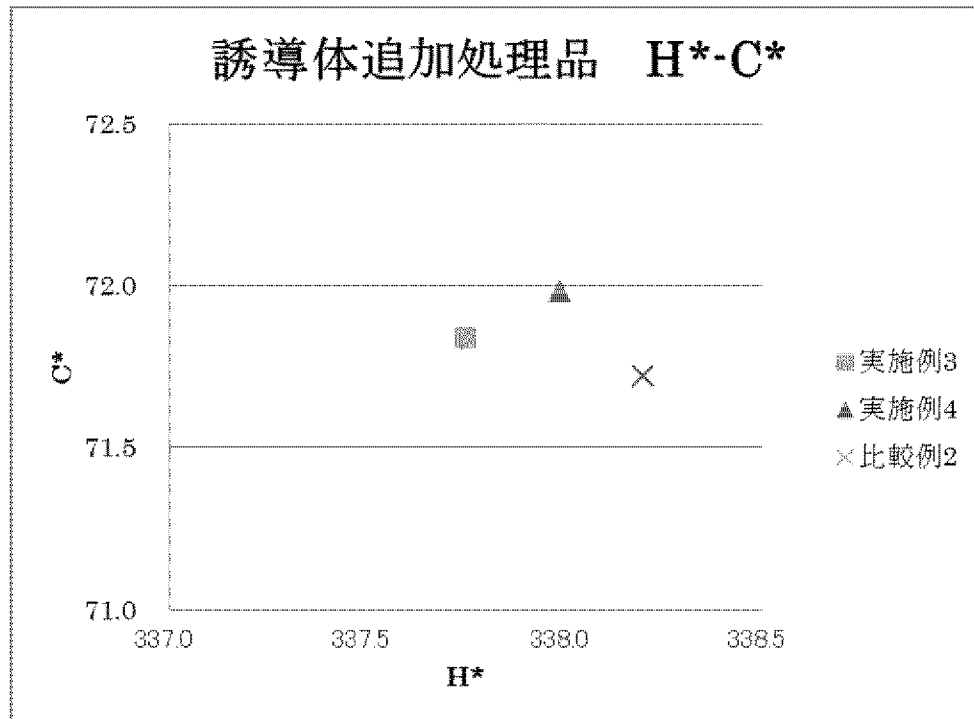
[図3]



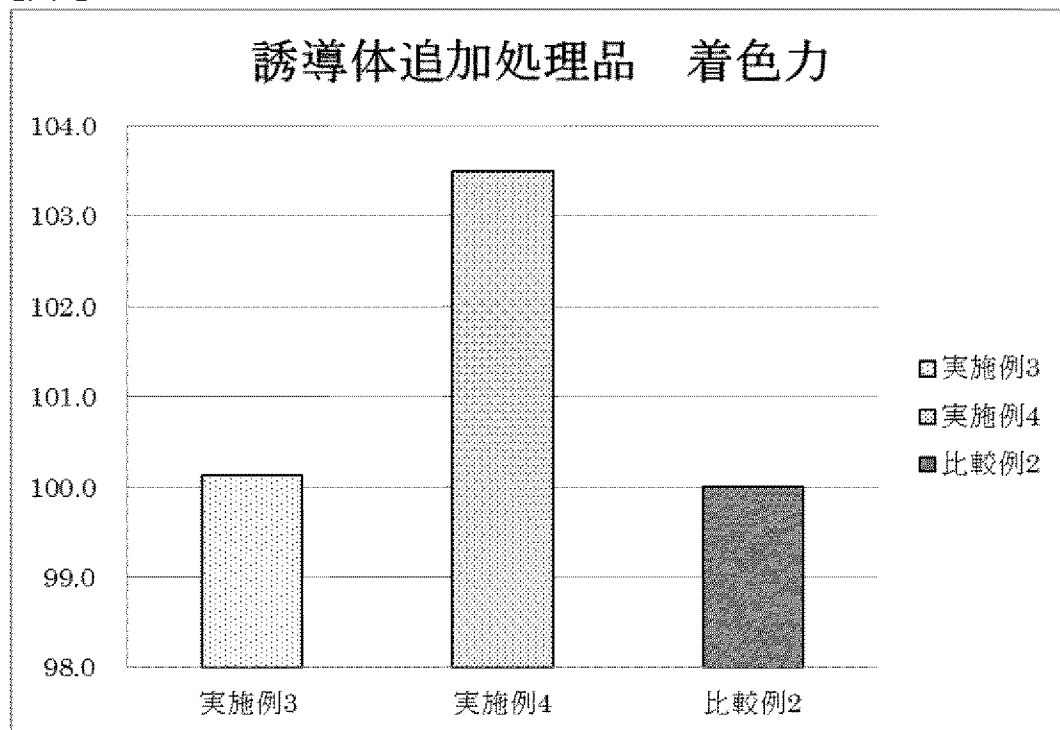
[図4]



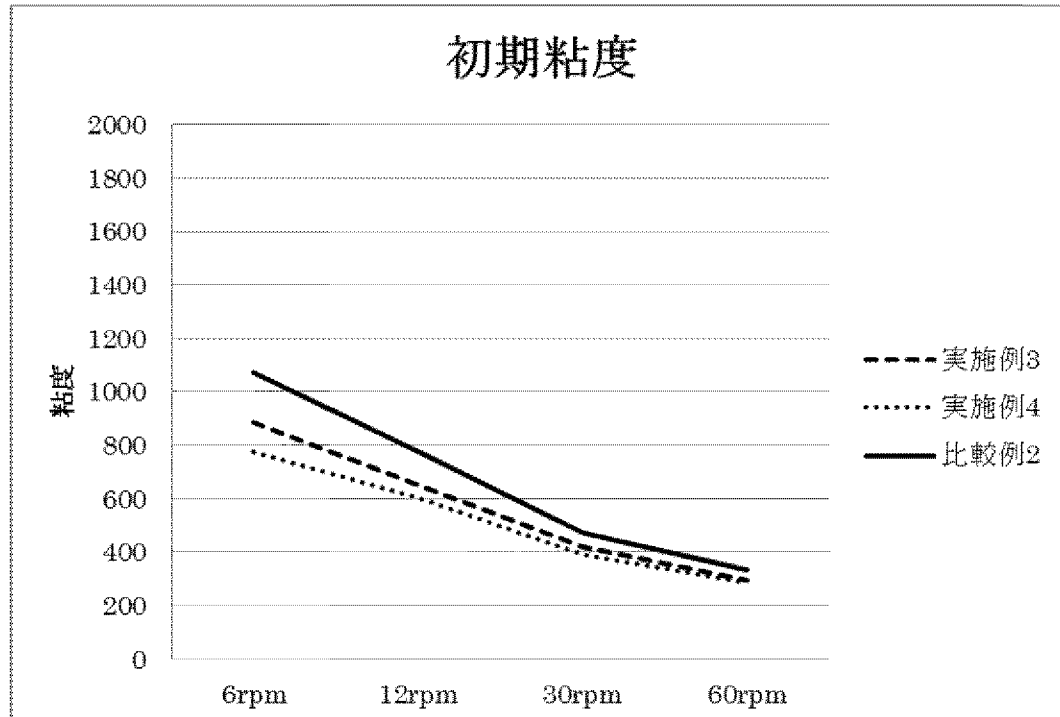
[図5]



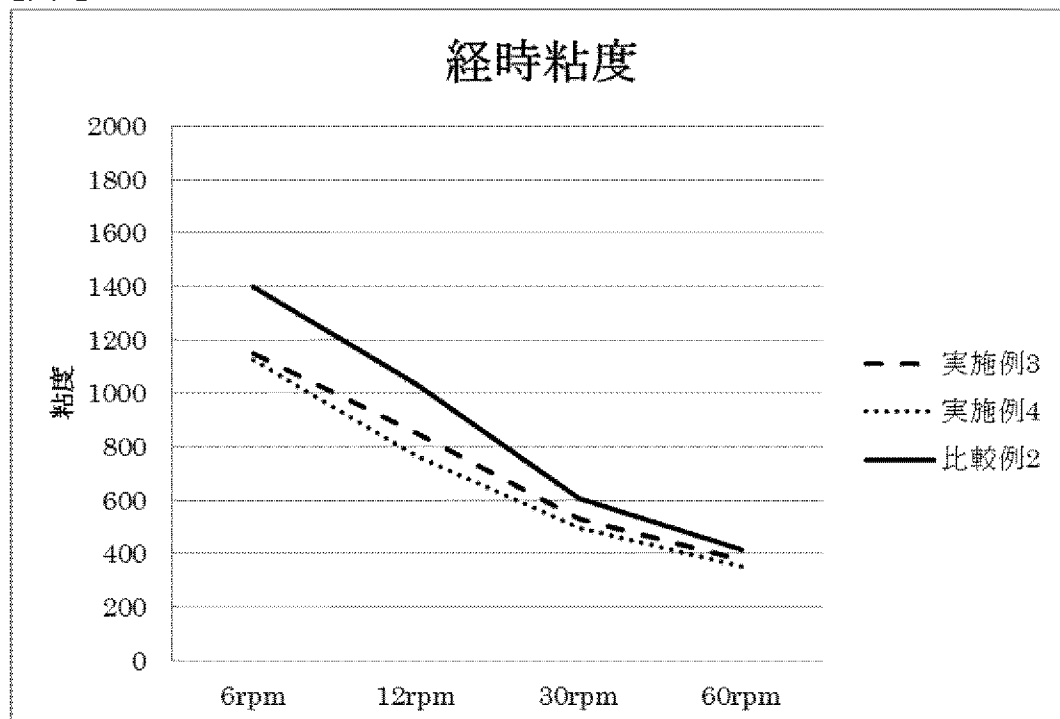
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/22(2006.01)i, C09B48/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09D11/037(2014.01)i

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)

C09B67/22, C09B48/00, C09B67/20, C09D11/037

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	JP 2014-31443 A (DIC Corp.), 20 February 2014 (20.02.2014), paragraphs [0044] to [0046], [0051]; example 2 (Family: none)	6 1-5
X	JP 2013-53174 A (Fujifilm Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims 1, 3; paragraphs [0026] to [0027] & US 2013/0050364 A1 claims 1, 3; paragraphs [0042] to [0044]	6
X	JP 2008-156524 A (Kao Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), claim 1; paragraphs [0009] to [0011], [0019] (Family: none)	6

☐ 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 application or patent 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
30 May 2016 (30.05.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09B67/22(2006.01)i, C09B48/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09D11/037(2014.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C09B67/22, C09B48/00, C09B67/20, C09D11/037

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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）

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 請求項の番号
X A	JP 2014-31443 A (D I C株式会社) 2014.02.20, 段落 4 4 - 4 6、5 1、実施例 2 (ファミリーなし)	6 1-5
X	JP 2013-53174 A (富士フイルム株式会社) 2013.03.21, 請求項 1、3、段落 2 6 - 2 7 & US 2013/0050364 A1, claims 1, 3, paragraphs 42-44	6

☒ 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

3 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

桜田 政美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 7 7 1

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 請求項の番号
X	JP 2008-156524 A (花王株式会社) 2008.07.10, 請求項1、段落9－11、19 (ファミリーなし)	6