

(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  
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/053981 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09B 61/00 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)  
C09B 63/00 (2006.01) C09C 1/40 (2006.01)  
C09B 67/02 (2006.01) C09C 3/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034504
- (22) 国際出願日: 2022年9月15日(15.09.2022)
- (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 2021-157740 2021年9月28日(28.09.2021) 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番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 関川 周司 (SEKIKAWA Hiroshi);  
〒3140193 茨城県神栖市東深芝18番地 D I C 株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 田中雅晃(TANAKA Masaaki); 〒3140193 茨城県神栖市東深芝18番地 D I C 株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 安井 健悟(YASUI Kengo); 〒3140193 茨城県神栖市東深芝18番地 D I C 株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) Title: WATER-INSOLUBLE, OIL-INSOLUBLE PIGMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 非水溶性、非油溶性色素組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a water-insoluble, oil-insoluble chlorophyll pigment composition; and a food, cosmetic, pharmaceutical, or agrochemical coating material, or a print marker, stationery, writing implement, printing ink, inkjet ink, metal ink, paint, plastic coloring agent, color toner, fluorescent labeling agent, fluorescent probe, or chemical sensor, that contains said pigment composition. A pigment composition in which a metal or a metal compound is coated, impregnated, or complexed with a chlorophyll pigment, or in which the chlorophyll pigment is adsorbed to the metal or the metal compound, was discovered to be water-insoluble and oil-insoluble, and it was furthermore discovered that the water-insoluble, oil-insoluble pigment composition can be deployed as a coloring agent for a variety of purposes, whereupon the present invention was perfected.

(57) 要約: 非水溶性且つ、非油溶性のクロロフィル系色素組成物、および該色素組成物を含有した食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカ、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサーを提供することを目的とする。金属または金属化合物に、クロロフィル系色素が被覆、含浸、複合化、あるいは吸着された色素組成物が、非水溶性且つ、非油溶性であることを見出し、さらに該非水溶性且つ、非油溶性色素組成物が着色剤として多種の用途として展開が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称**：非水溶性、非油溶性色素組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水溶性、非油溶性色素組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 環境に優しい色材が求められおり、このような状況下で、クロロフィル色素の活用が検討されている。しかしながらクロロフィル系色素は、油溶性または水溶性であり、化粧品や食用色素に用いた場合水や溶剤への溶出やそれに伴う色落ちの問題も起こりやすいことが明らかになっている。そのため現状ではごく限られた用途でしか使用されていない。

[0003] 例えば、アルカリ加水分解によるクロロフィルの製造方法や、抽出方法が検討されており、用途として、食品、化粧品、紙、樹脂等の利用が検討されている（特許文献1、2、3参照）。

[0004] しかし、不溶化の検討がまだまだ不十分であり、クロロフィル系色素のさらなる着色剤として用途展開として、さらなる不溶化へのアプローチは必須であり、希求されている課題である。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平9－238694号広報  
特許文献2：特開2002－37789号広報  
特許文献3：特開2018－53130号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、着色剤として使用した場合、安定性、分散性に優れたクロロフィル系色素組成物、および該色素組成物を含有した食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカ、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラー

トナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサーを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、金属または金属化合物に、クロロフィル系色素が被覆、含浸、複合化、あるいは吸着した色素組成物が、非水溶性且つ、非油性であることを見出し、さらに該色素組成物が着色剤として多種の用途として展開が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。

[1]

金属または金属化合物に、クロロフィル系色素が被覆、含浸、複合化、あるいは吸着された非水溶性且つ、非油性色素組成物。

[2]

前記クロロフィル系色素と、金属または金属化合物が質量比で、クロロフィル系色素：金属または金属化合物＝0.1：99.9～90：10である1記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。

[3]

前記クロロフィル系色素が銅クロロフィル、または銅クロロフィリンナトリウムである1または2に記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。

[4]

前記金属化合物が金属水酸化物または金属酸化物である1～3いずれか1つに記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。

[5]

前記金属または金属化合物の金属元素がアルミニウムである1～4いずれか1つに記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。

[6]

1～5いずれか1つに記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物を含有することを特徴とする食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または

印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、着色剤として、安定性、分散性に優れた色素組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の非水溶性且つ、非油溶性色素組成物について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。

[0011] (クロロフィル系色素)

本発明で使用するクロロフィル系色素は、葉緑素とも呼ばれている。4つのピロールが環を巻いた構造であるテトラピロールに、フィトールと呼ばれる長鎖アルコールがエステル結合した基本構造を有する。天然に存在するのは一般にマグネシウムがテトラピロール環中心に配位した構造を有する。マグネシウム以外では、亜鉛が配位した例が紅色光合成細菌において報告されている。金属がはずれ、2つの水素で置換された物質はフェオフィチンと呼ばれる。クロロフィルは水に不溶、アルコールに可溶、油脂に易溶な緑色色素で、着色料として認められている天然色素としては、単独で緑色を呈する唯一の色素である。上記で述べたように、テトラピロール環の中のマグネシウムが酸や光で簡単に離脱して不安定化してしまうため、耐熱・耐光性があまり強くなく、またpH5以下で褐変する性質がある。抽出されたクロロフィルでは、化学反応によって中心元素を人工的に置換することができる。特に銅が配位したものはマグネシウムのものよりも光や酸に対して安定であり、化粧品や食品への添加物として利用される。

[0012] (銅クロロフィル系色素)

銅クロロフィルと銅クロロフィリンナトリウムは食品衛生法で指定添加物に分類され、着色料として用いられる。天然クロロフィルは光や空気中の酸素

に対して不安定で、これを改善するために銅 (Cu) と反応させたものが銅クロロフィルである。銅クロロフィリンナトリウムは銅クロロフィルの末端エステルを加水分解したナトリウム塩であり、水溶性且つ、安定で鮮やかな緑色となる。

[0013] 本発明に係るクロロフィル系色素としては、クロロフィル系全般の色素を使用することができるが、銅クロロフィル、または銅クロロフィリンナトリウムが、発色、不溶性に関して好ましい。

[0014] 金属、金属化合物)

本発明で使用する金属および金属化合物は、クロロフィル系色素を不溶化するための担持作用を有するものであれば、如何なるものでも使用することができる。金属単体、金属酸化物、金属水酸化物等であり、特にアルミニウム、アルミニウム水酸化物が好適に使用できる。本発明で使用する金属または金属化合物中の金属元素としては、元素の周期表 1 ~ 15 族に属するもののうち、第 1 周期及び第 2 周期のものを除いたものが挙げられる。中でも鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、チタン等の金属元素の使用が可能であり、それらから選択される 1 種類以上の金属元素を使用することができる。特に食品、化粧品用途として人体に影響のない金属または金属化合物が好ましく、本発明の実施形態においては、特にアルミニウム、チタン、亜鉛が好ましい。本発明の実施形態において、クロロフィル系色素と金属または金属化合物の物理的吸着をより強固にするために、金属または金属化合物として金属の水酸化物や酸化物が好適に用いられ、特に水酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化亜鉛が好適に用いられる。塩化アルミニウムや 4 塩化チタン、塩化亜鉛等の塩化物にアルカリを添加し、水酸化アルミニウムや酸化チタン、水酸化亜鉛等のスラリーとしたものを使用したほうが、クロロフィル系色素との物理的吸着がより強くなり、好ましい。さらに、物理的吸着をより強固にするために、金属または金属化合物の表面にクロロフィル系色素が被覆されている状態がより好ましい。被覆の定義として、クロロフィル系色素が金属表面に一部または均一に存在し覆っている状態を示す。金属

または金属化合物の粒子の粒径は、用途によって好適な粒径が異なり、金属または金属化合物の粒子の粒子サイズによって色相も異なる。一例として、食品、化粧品用途では100nm~20μm、その他用途では50~500nmが好ましい。

[0015] (非水溶性且つ非油性色素組成物)

クロロフィル系色素単体は染料の形態であるため油性、または水性である。本発明では、強固に金属または金属化合物に、クロロフィル系色素が被覆、含浸、複合化、あるいは吸着された非水溶性且つ非油性色素組成物とすることで、水と溶剤に不溶となることを見出したものである。不溶化のメカニズムとしては、下記に一例を示しているが、これに限定されるものではない。

クロロフィル系色素は、構造中にカルボニル基、エステル、カルボン酸をはじめとした酸素官能基が数多く存在する。そのため、クロロフィル系色素は、水溶液のpHを変化させたときの分子電荷が大きく変化する。同様に、金属化合物も水溶液中でのpH変化における粒子電荷の変化が大きい。そのため、これら二つの物質の水分散液のpHを調整することにより、金属化合物とクロロフィル系色素が電気的な相互作用により物理吸着し、複合体として析出、水と溶剤に不溶化した、と考えている。

[0016] 本発明によって得られた不溶化により、食品や化粧品用途に限定されていたクロロフィル系色素を、通常の顔料と同等の着色材として、食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー等の用途に使用できうる耐性まで向上することができたものである。また、不溶化に伴い、耐熱性、耐光性等の特性向上も期待できる。なお、本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物の用途は、上記の用途に限定されるものではない。

[0017] 本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物として、クロロフィル系色素と

金属または金属化合物の組成の質量比は、任意に設計が可能であり、クロロフィル系色素：金属または金属化合物＝0.1：99.9～99.9：0.1の割合で設定して使用することができる。好ましくは、クロロフィル系色素：金属または金属化合物＝0.1：99.9～90：10である。

[0018] (非水溶性且つ非油溶性色素組成物の製造方法)

本発明の非水溶性色かつ非油溶性色素組成物を製造する方法としては、溶媒中でクロロフィル系色素と金属または金属化合物を混合する方法が、最も均一な非水溶性且つ非油溶性色素組成物を製造できるため好ましい。

[0019] 溶媒中で各物質を混合する非水溶性且つ非油溶性色素組成物の製造方法としては、1) まず金属または金属化合物を酸や塩基の希釈水溶液に溶解し、溶液を作成する。2) 一方でクロロフィル系色素または、クロロフィル系色素を含有する調剤を水に溶解、又は分散させ、水溶液又は水分散液を作成する。3) 次に上記2つの液を混合して混合液を作成する。4) さらに混合液にpH調整剤を添加しpHを調整することで非水溶性且つ非油溶性色素組成物を含む混合液を作成する。5) 得られた非水溶性且つ非油溶性色素組成物を含む混合液を濾過、乾燥する方法が挙げられる。

[0020] 金属または金属化合物溶液とクロロフィル系色素含有水溶液、又は水分散液を混合する方法としては、金属または金属化合物溶液にクロロフィル系色素含有水溶液又は水分散液を混合しても良いし、クロロフィル系色素を粉体のまま加えて混合しても良いし、その逆にクロロフィル系色素含有水溶液又は水分散液に金属または金属化合物溶液を混合しても良いし、これら2つの液を少量ずつ混合しながら作成しても構わない。また、金属または金属化合物溶液は、金属または金属化合物が液中に完全溶解していてもよいし、金属または金属化合物が液中に一部のみ溶解し一部は液中に分散している状態でもよい。混合する温度は、室温でもよいし加熱してもよい。クロロフィル系色素の分解温度を考慮し、10～60℃で混合するのが好ましく、20～50℃がより好ましい。また、金属または金属化合物溶液とクロロフィル系色素含有水溶液又は水分散液を混合する際のpHの範囲は、2.0～6.0が好

ましく、3.0～5.0に調整することがさらに好ましい。

[0021] pHを調整する際のpH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が挙げられる。pH調整剤を添加したときの混合液のpHの範囲は、混合液中で金属または金属化合物と、クロロフィル系色素を効率的に吸着させ不溶化させる観点から6.0～8.5が好ましく、6.5～8.0に調整することがさらに好ましい。

[0022] 得られた非水溶性且つ非油性色素組成物を含む混合液を濾過、乾燥し、非水溶性且つ非油性色素組成物を得ることができる。混合液をヌッチェ等のろ過器でろ過したとき、ろ液に着色がないことから、クロロフィル系色素と金属または金属化合物が吸着していることを確認できる。また、得られた非水溶性且つ非油性色素組成物の水含有ウェットケーキは、室温や加熱、真空、減圧乾燥等により乾燥し、ドライの非水溶性且つ非油性色素組成物を得ることができる。乾燥方法、乾燥機は、通常の方法、装置であればいかなるものでも可能であり、限定されるものではない。

[0023] 本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物は、上記の水が含有したウェットケーキであっても乾燥したドライの非水溶性且つ非油性色素組成物であっても、用途によって使い分けが可能である。水系の分散液、インキに使用する場合は、ウェットケーキをそのまま使用が可能であり、溶剤分散系で使用する場合は、水系から溶剤系に置換し、使用が可能である。ドライの非水溶性且つ非油性色素組成物は、そのままでも使用可能であるし、水、または有機溶媒、樹脂溶液等に再分散させて使用することももちろん可能である。

[0024] (安定化剤、添加剤)

本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物に、他の有機顔料、無機顔料、染料、色素を任意の割合で混合することももちろん可能であり、所望の要求される色相を満たすことができる。

本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物を更に耐光性、耐熱性を付与するために、安定化剤や添加剤を添加することもできる。

[0025] 安定化剤、添加剤は、金属水酸化物の水溶液または、クロロフィル系色素

含有水溶液各々または両方に添加することも可能であるし、作成された非水溶性且つ非油性色素組成物に添加しても良い。

[0026] 本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物は、必要に応じて、他の樹脂、ゴム、添加剤、顔料や染料等と混合され最終的な食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカ、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー等に調整され使用される。以下、上記用途の一例を示す。

[0027] (化粧品用途)

本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物は、化粧品として使用できる。使用される化粧品には特に制限はなく、本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物は、様々なタイプの化粧品に使用することができる。

[0028] 前記化粧品は、機能を有効に発現することができる限り、いかなるタイプの化粧品であってもよい。前記化粧品は、ローション、クリームゲル、スプレー等であってもよい。前記化粧品としては、洗顔料、メイク落とし、化粧水、美容液、パック、保護用乳液、保護用クリーム、美白化粧品、紫外線防止化粧品等のスキンケア化粧品、ファンデーション、白粉、化粧下地、口紅、アイメイクアップ、頬紅、ネイルエナメル等のメイクアップ化粧品、シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、整髪剤、パーマメント・ウェーブ剤、染毛剤、育毛剤等のヘアケア化粧品、身体洗浄用化粧品、デオドラント化粧品、浴用剤等のボディケア化粧品などを挙げることができる。

[0029] 前記化粧品に使用される本発明の非水溶性且つ非油性色素組成物の量は、化粧品の種類に応じて適宜設定することができる。前記化粧品中の含有量が通常0.1～99質量%の範囲であり、一般的には、0.1～10質量%の範囲となるような量であることが好ましい。一方で、着色が目的のメイクアップ化粧品では、好ましくは5～80質量%の範囲、さらに好ましくは10～70質量%の範囲、最も好ましくは20～60質量%の範囲となるような量であることが好ましい。前記化粧品に含まれる本発明の非水溶性且つ非油

溶性色素組成物の量が前記範囲であると、着色性等の機能を有効に発現することができ、かつ化粧品に要求される機能も保持することができる。

[0030] 前記化粧品は、化粧品の種類に応じて、本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物の他、化粧品成分として許容可能な、担体、顔料、油、ステロール、アミノ酸、保湿剤、粉体、着色剤、pH調整剤、香料、精油、化粧品活性成分、ビタミン、必須脂肪酸、スフィンゴ脂質、セルフタニング剤、賦形剤、充填剤、乳化剤、酸化防止剤、界面活性剤、キレート剤、ゲル化剤、濃厚剤、エモリエント剤、湿潤剤、保湿剤、鉱物、粘度調整剤、流動調整剤、角質溶解剤、レチノイド、ホルモン化合物、アルファヒドロキシ酸、アルファケト酸、抗マイコバクテリア剤、抗真菌剤、抗菌剤、抗ウイルス剤、鎮痛剤、抗アレルギー剤、抗ヒスタミン剤、抗炎症剤、抗刺激剤、抗腫瘍剤、免疫系ブースト剤、免疫系抑制剤、抗アクネ剤、麻酔剤、消毒剤、防虫剤、皮膚冷却化合物、皮膚保護剤、皮膚浸透増強剤、剥脱剤 (exfoliant)、潤滑剤、芳香剤、染色剤、脱色剤、色素沈着低下剤 (hypopigmenting agent)、防腐剤、安定剤、医薬品、光安定化剤、及び球形粉末等を含むことができる。

[0031] 前記化粧品は、本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物およびその他の化粧品成分を混合することによって製造することができる。

また、本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物を含む化粧品は、該化粧品のタイプ等に応じて、通常の化粧品と同様に使用することができる。

[0032] (インキ、塗料用途)

本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物は、インキ、塗料として使用できる。ただし、インキ、塗料の用途、組成について記述するが、これらに限定されるものではない。

また本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物は、熱可塑性樹脂のみに分散させてもよいが、熱可塑性樹脂を必須成分として含有する印刷インキ用ビヒクルや塗料用ビヒクル等に分散させることも出来る。

[0033] 熱可塑性樹脂としては、たとえばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチ

レン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリアルキレンテレフタレートやポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂が分散用樹脂として使用できる。

[0034] たとえば平版印刷用インキのビヒクルは、たとえばロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂等の樹脂を20～50（質量）%、アマニ油、桐油、大豆油等の動植物油を0～30（質量）%、*n*-パラフィン、イソパラフィン、ナフテン、 $\alpha$ -オレフィン、アロマティック等の溶剤を10～60（質量）%、その他可溶化剤、ゲル化剤等の添加剤を数（質量）%の原料から製造される。

[0035] またグラビア印刷インキ、フレキソ印刷インキ用ビヒクルの場合は、たとえばロジン類、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース等から選ばれる一種以上の樹脂を10～50（質量）%、アルコール類、トルエン、*n*-ヘキサン、酢酸エチル、セロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ等の溶剤30～80（質量）%の原料等から製造される。

[0036] 塗料用のビヒクルでは、たとえばアルキッド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、水溶性樹脂等の樹脂20～80（質量）%、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、水等の溶剤10～60（質量）%の原料等から製造される。

[0037] （プラスチック用途）

本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物はプラスチック着色用途にも使用できる。着色プラスチック成形品を得る場合には、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやポリ塩化ビニル樹脂等の、射出成形やプレス成形等の熱成形用の熱可塑性樹脂（プラスチック）が用いられるが、本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物はこれらの樹脂に従来公知の方法で練り込んで使用することができる。

[0038] （トナー用途）

本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物はトナー着色用途にも使用できる

。

静電荷像現像用トナーを得る場合には、たとえばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の常温で固形の皮膜形成性の熱可塑性樹脂が分散用樹脂として使用される。

[0039] 本発明の非水溶性且つ非油溶性色素組成物を構成成分として製造される静電荷像現像用トナーは、トナー中に磁性体を含有する1成分色磁性トナー（磁性一成分現像用カラートナー）、磁性体を含有しない非磁性1成分色カラートナー（非磁性一成分現像用カラートナー）、又は、キャリアーを混合した2成分色現像剤用カラートナー（二成分現像用カラートナー）として用いることができる。

[0040] 1成分色磁性トナーは、通常使用されているものと同様に、例えば着色剤、結着樹脂、磁性粉、電荷制御剤（CCA）や離型剤に代表されるその他添加剤等から構成出来る。

[0041] 静電荷像現像用トナー中に占める非水溶性且つ非油溶性色素組成物の使用量は特に限定されないが、結着樹脂100質量部に対し0.5～25質量部の割合で使用することが好ましく、着色剤自身の有する帯電性能を一層顕著ならしめる点から結着樹脂100質量部に対し4～10質量部であることが更に好ましい。

[0042] 静電荷像現像用トナーに用いられる結着樹脂としては、前記熱可塑性樹脂として例示した公知慣用のものがいずれも使用できるが、熱又は圧力の適用下で接着性を示す合成樹脂、天然樹脂、天然ゴム、合成ゴム、合成ワックス等がいずれも使用できる。

[0043] （蛍光標識剤、蛍光プローブ用途）

クロロフィル系色素は赤色蛍光性を有することが知られている。本発明のクロロフィル系色素組成物において、クロロフィル系色素はその構造は維持されることから、蛍光性を利用した用途、例えば蛍光標識剤、蛍光プローブ等に使用することができる。

[0044] 例えば、本発明のクロロフィル系色素組成物における金属または金属化合

物に、さらに所望の標的生体分子を分子認識する物質を表面に結合もしくは吸着させることによって蛍光標識剤とすることができる。具体的には検体（例えば、任意の細胞抽出液、溶菌液、培地・培養液、溶液、バッファー）中の標的生体分子（生理活性物質を含む。）を蛍光標識付けすることができる。前記標的生体分子を分子認識する物質としては、抗体、抗原、ペプチド、DNA、RNA、糖鎖、リガンド、受容体、化学物質等が挙げられる。前記標的生体分子との分子認識が、抗原-抗体反応である場合は、免疫染色用試薬とすることも可能である。

[0045]（化学センサー用途）

クロロフィル系色素はpHがにより色相が変化する。よって、pHを検出するための化学センサーとして使用することもできる。

[0046] 例えば、環境河川水、地下水、産業排水中に含まれるイオンを簡便に検出することができる。日常的な環境モニタリングや工場排水の管理等において、その手段として、大型の測定機器による機器分析を使用するには、時間、コスト、及び労力の点で問題が多いが、本発明のクロロフィル系色素組成物を用いることで、測定の現場で、簡便にpH変化を観測でき、また、非水溶性であることより、濾別等で回収できるため、水性媒体に色素を流出させることもなく工程管理に使用することも可能である。

## 実施例

[0047] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0048]（実施例1）

2Lビーカーに塩化アルミニウム（III）六水和物（関東化学株式会社製）46.4gをイオン交換水1000mLに溶解した。続いて、48%水酸化ナトリウム水溶液（関東化学株式会社製）より希釈調製した4.8%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを4.0とし、水酸化アルミニウムのスラリーとした。この溶液に、銅クロロフィル粉末4.50gを加え、室温で1時間後、4.8%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを7.0とし、30分

攪拌した。濾過後の固体を真空乾燥機（740 mmHg）で30℃、14時間乾燥し、粉体（1）17.1gを得た。粉体（1）の収量から、仕込んだクロロフィル色素分を差し引いて求めた、粉体（1）中の水酸化アルミニウムとクロロフィル色素の組成比率は、質量比で、水酸化アルミニウム：クロロフィル色素=74：26だった。得られた粉体（1）はクロロフィル色素と同系の緑色を呈した。10mLバイアルに粉体（1）10mgと水1.0gを添加後、5分間攪拌し、分散液（1）を作製した。分散液（1）をろ紙上に1滴滴下したところ、滴下部分は円状に緑色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。初めに円状に緑色に呈色した部分は水に不溶化した粉体（1）、その後同心円状に透明の液が広がった部分は水であり、粉体（1）は水に不溶であったことが分かった。次に、10mLバイアルに粉体（1）10mgとエタノール1.0gを添加後、5分間攪拌し、分散液（2）を作製した。分散液（2）をろ紙上に1滴滴下したところ、滴下部分は円状に緑色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。初めに円状に緑色に呈色した部分はエタノールに不溶化した粉体（2）、その後同心円状に透明の液が広がった部分はエタノールであり、粉体（2）はエタノールに不溶であったことが分かった。

[0049] <比較例1>

10mLバイアルにクロロフィル色素10mgと水1.0g添加後、5分間攪拌し、分散液（3）を作製した。分散液（3）をろ紙上に1滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に緑色の液が均一に広がっていく様子が観察された。これは分散液（3）において、クロロフィル色素が水に溶解していることを示している。

[0050] <比較例2>

10mLバイアルにクロロフィル色素2.6mgと、実施例1と同様の方法で色素を加えずに作製した水酸化アルミニウム7.4mg、水1.0g添加後、5分間攪拌し、分散液（4）を作製した。分散液（4）をろ紙上に1

滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に緑色の液が均一に広がっていく様子が観察された。これは分散液（４）において、クロロフィル色素が水に溶解していることを示している。

[0051] <比較例 3>

10 mLバイアルにクロロフィル色素10 mgとエタノール1.0 g添加後、5分間攪拌し、分散液（５）を作製した。分散液（５）をろ紙上に1滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に緑色の液が均一に広がっていく様子が観察された。これは分散液（５）において、クロロフィル色素がエタノールに溶解していることを示している。

[0052] <比較例 4>

10 mLバイアルにクロロフィル色素2.6 mgと、実施例1と同様の方法で色素を加えずに作製した水酸化アルミニウム7.4 mg、エタノール1.0 g添加後、5分間攪拌し、分散液（６）を作製した。分散液（６）をろ紙上に1滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に緑色の液が均一に広がっていく様子が観察された。これは分散液（６）において、クロロフィル色素がエタノールに溶解していることを示している。

## 請求の範囲

- [請求項1] 金属または金属化合物に、クロロフィル系色素が被覆、含浸、複合化、あるいは吸着された非水溶性且つ、非油性色素組成物。
- [請求項2] 前記クロロフィル系色素と、金属または金属化合物が質量比で、クロロフィル系色素：金属または金属化合物＝0.1：99.9～90：10である請求項1記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。
- [請求項3] 前記クロロフィル系色素が銅クロロフィル、または銅クロロフィリンナトリウムである請求項1または2に記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。
- [請求項4] 前記金属化合物が金属水酸化物または金属酸化物である請求項1または2に記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。
- [請求項5] 前記金属または金属化合物の金属元素がアルミニウムである請求項1または2に記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物。
- [請求項6] 請求項1または2に記載の非水溶性且つ、非油性色素組成物を含有することを特徴とする食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカ、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/034504**

|   |   |   |
|---|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  |   |   |
| <i>C09B 61/00</i> (2006.01)i; <i>C09B 63/00</i> (2006.01)i; <i>C09B 67/02</i> (2006.01)i; <i>C09B 67/20</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/40</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/08</i> (2006.01)i<br>FI: C09B67/20 F; C09B61/00 B; C09B67/02 A; C09C1/40; C09C3/08; C09B63/00  |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C09B61/00; C09B63/00; C09C1/40; C09C3/08; C09B67/02; C09B67/20   |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022   |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| X   | WO 2001/055262 A1 (GHISALBERTI, Carlo) 02 August 2001 (2001-08-02)<br>claims, p. 21, line 1 to p. 31, line 25                               | 1-6   |
| X   | JP 63-258957 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 October 1988 (1988-10-26)<br>claims, p. 7, lower left column, line 1 to lower right column, line 2 | 1-6   |
| A   | EP 1798262 A1 (LCW - LES COLORANTS WACKHERR) 20 June 2007 (2007-06-20)<br>full text   | 1-6   |
| A   | WO 2012/124785 A1 (OSAKA UNIVERSITY) 20 September 2012 (2012-09-20)<br>entire text  | 1-6   |
| A   | JP 02-204751 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 14 August 1990 (1990-08-14)<br>entire text  | 1-6   |
| A   | JP 01-230676 A (KAO CORP.) 14 September 1989 (1989-09-14)<br>entire text  | 1-6   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |   |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>28 October 2022</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>22 November 2022</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>  |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                       |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/034504**

| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A   | JP 2006-070175 A (SHISEIDO CO., LTD.) 16 March 2006 (2006-03-16)<br>entire text    | 1-6                   |
| .....   |  |                       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/034504**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)       | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| WO                                     | 2001/055262 | A1 | 02 August 2001                    | IT MI20000120                 | A                                 |
|  |             |    |                                   | AU 7941100                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | IT MI20000120                 | D0                                |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |
| JP                                     | 63-258957   | A  | 26 October 1988                   | US 5074917                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | claims, column 7, lines 11-32 |                                   |
|  |             |    |                                   | EP 266248                     | A1                                |
|  |             |    |                                   | DE 3767438                    | C                                 |
|  |             |    |                                   | FR 2605012                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | BR 8705414                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | AT 60072                      | T                                 |
|  |             |    |                                   | GR 3001707                    | T                                 |
|  |             |    |                                   | KR 10-1988-0005219            | A                                 |
|  |             |    |                                   | AU 7949487                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | ES 2019963                    | B                                 |
|  |             |    |                                   | DK 528687                     | A0                                |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |
| EP                                     | 1798262     | A1 | 20 June 2007                      | (Family: none)                |                                   |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |
| WO                                     | 2012/124785 | A1 | 20 September 2012                 | (Family: none)                |                                   |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |
| JP                                     | 02-204751   | A  | 14 August 1990                    | US 5089367                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | full text                     |                                   |
|  |             |    |                                   | EP 381036                     | A2                                |
|  |             |    |                                   | DE 69019004                   | C                                 |
|  |             |    |                                   | CA 2008655                    | A1                                |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |
| JP                                     | 01-230676   | A  | 14 September 1989                 | US 4861379                    | A                                 |
|  |             |    |                                   | full text                     |                                   |
|  |             |    |                                   | EP 272649                     | A2                                |
|  |             |    |                                   | KR 10-1988-0007675            | A                                 |
|  |             |    |                                   | PH 25323                      | A                                 |
|  |             |    |                                   | CN 87101269                   | A                                 |
|  |             |    |                                   | MY 101702                     | A                                 |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |
| JP                                     | 2006-070175 | A  | 16 March 2006                     | (Family: none)                |                                   |
| <hr/>                                  |             |    |                                   |                               |                                   |

|  |  |                          |
|--|--|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C09B 61/00(2006.01)i; C09B 63/00(2006.01)i; C09B 67/02(2006.01)i; C09B 67/20(2006.01)i;<br>C09C 1/40(2006.01)i; C09C 3/08(2006.01)i<br>FI: C09B67/20 F; C09B61/00 B; C09B67/02 A; C09C1/40; C09C3/08; C09B63/00   |  |                          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C09B61/00; C09B63/00; C09C1/40; C09C3/08; C09B67/02; C09B67/20<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2022年<br>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<br>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<br>請求項の番号           |
| X  | WO 2001/055262 A1 (GHISALBERTI, Carlo) 02.08.2001 (2001-08-02)<br>claims, page 21 line 1 - page 31 line 25 | 1-6                      |
| X  | JP 63-258957 A (ローヌスーパーラン・シミ) 26.10.1988 (1988-10-26)<br>特許請求の範囲、第7頁左下欄第1行～右下欄第2行                          | 1-6                      |
| A  | EP 1798262 A1 (LCW - LES COLORANTS WACKHERR) 20.06.2007 (2007-06-20)<br>Full text                          | 1-6                      |
| A  | WO 2012/124785 A1 (国立大学法人大阪大学) 20.09.2012 (2012-09-20)<br>全文   | 1-6                      |
| A  | JP 02-204751 A (石原産業株式会社) 14.08.1990 (1990-08-14)<br>全文  | 1-6                      |
| A  | JP 01-230676 A (花王株式会社) 14.09.1989 (1989-09-14)<br>全文  | 1-6                      |
| A  | JP 2006-070175 A (株式会社資生堂) 16.03.2006 (2006-03-16)<br>全文   | 1-6                      |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |  |                          |
| 国際調査を完了した日   | 28.10.2022   | 国際調査報告の発送日<br>22.11.2022 |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号   | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>水野 明梨 4Z 5085<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3480                                      |                          |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/034504

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                  |                 |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|------------------------------|-----------------|----|-----|
| WO   | 2001/055262 | A1 | 02.08.2001 | IT                           | MI20000120      | A  |     |
|      |             |    |            | AU                           | 7941100         | A  |     |
|      |             |    |            | IT                           | MI20000120      | DO |     |
| JP   | 63-258957   | A  | 26.10.1988 | US                           | 5074917         | A  |     |
|      |             |    |            | claims, column 7 lines 11-32 |                 |    |     |
|      |             |    |            | EP                           | 266248          | A1 |     |
|      |             |    |            | DE                           | 3767438         | C  |     |
|      |             |    |            | FR                           | 2605012         | A  |     |
|      |             |    |            | BR                           | 8705414         | A  |     |
|      |             |    |            | AT                           | 60072           | T  |     |
|      |             |    |            | GR                           | 3001707         | T  |     |
|      |             |    |            | KR                           | 10-1988-0005219 | A  |     |
|      |             |    |            | AU                           | 7949487         | A  |     |
|      |             |    |            | ES                           | 2019963         | B  |     |
|      |             |    |            | DK                           | 528687          | A0 |     |
| EP   | 1798262     | A1 | 20.06.2007 | (ファミリーなし)                    |                 |    |     |
| WO   | 2012/124785 | A1 | 20.09.2012 | (ファミリーなし)                    |                 |    |     |
| JP   | 02-204751   | A  | 14.08.1990 | US                           | 5089367         | A  |     |
|      |             |    |            | Full text                    |                 |    |     |
|      |             |    |            | EP                           | 381036          | A2 |     |
|      |             |    |            | DE                           | 69019004        | C  |     |
|      |             |    |            | CA                           | 2008655         | A1 |     |
| JP   | 01-230676   | A  | 14.09.1989 | US                           | 4861379         | A  |     |
|      |             |    |            | Full text                    |                 |    |     |
|      |             |    |            | EP                           | 272649          | A2 |     |
|      |             |    |            | KR                           | 10-1988-0007675 | A  |     |
|      |             |    |            | PH                           | 25323           | A  |     |
|      |             |    |            | CN                           | 87101269        | A  |     |
|      |             |    |            | MY                           | 101702          | A  |     |
| JP   | 2006-070175 | A  | 16.03.2006 | (ファミリーなし)                    |                 |    |     |