

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成29年9月7日 (2017.9.7)

【公開番号】特開2016-118619(P2016-118619A)

【公開日】平成28年6月30日 (2016.6.30)

【年通号数】公開・登録公報2016-039

【出願番号】特願2014-257456(P2014-257456)

【国際特許分類】

G 0 2 B 5/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

C 0 9 B 67/46 (2006.01)

C 0 9 B 23/00 (2006.01)

C 0 9 B 11/28 (2006.01)

C 0 9 B 17/02 (2006.01)

C 0 9 B 29/09 (2006.01)

C 0 9 B 11/00 (2006.01)

C 0 9 B 15/00 (2006.01)

C 0 9 B 57/00 (2006.01)

【 F I 】

G 0 2 B 5/20 1 0 1

G 0 3 F 7/004 5 0 5

C 0 9 B 67/46 A

C 0 9 B 23/00 L

C 0 9 B 11/28 E

C 0 9 B 17/02

C 0 9 B 29/09 B

C 0 9 B 11/00 C

C 0 9 B 15/00

C 0 9 B 57/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成29年7月27日 (2017.7.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 2 1 5 】

表 4 に例示の通りのスルホイミドモノマー (I C - 2、3、5、8、9) についても、I C - 1 と同様の合成方法で得ることが出来る。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 2 1 8 】

表 4 に例示の通りのスルホイミドモノマー (I C - 1 3) についても、I C - 1 1 と同様の合成方法で得ることが出来る。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0221

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0221】

表4に例示の通りのスルホイミドモノマー（IC - 16）についても、IC - 14と同様の合成方法で得ることが出来る。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0223

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0223】

（単量体（a - 1）を重合してなる樹脂（樹脂2～樹脂18））

（単量体（a - 1）を重合しない樹脂（樹脂19～樹脂20））

表3に記載した原料と仕込み量を用いた以外は、樹脂1と同様の合成条件で反応を行った。反応終了後、メタノールで希釈をし、樹脂成分が39.0重量%の一般式（1）に示す単量体（a - 1）を含む樹脂2～樹脂18、および、単量体（a - 1）を含まない樹脂19～樹脂20を合成した。得られた樹脂1～20の重量平均分子量（Mw）および分子量分布（Mw / Mn）を表3に示す。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0237

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0237】

（着色組成物（DB - 1）の作製）

次に、顔料ペースト（PP - 1）と、染料ペースト（DP - 1）を乾燥塗膜の色度が、顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP - SP100」C光源）測定において $x = 0.661$ 、 $y = 0.323$ となるような配合比にて調整し、1時間ディスパーにて攪拌混合することで、赤色着色組成物（DB - 1）を得た。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0245

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0245】

【表 6】

表6	着色組成物	染料ペースト	造塩化合物	顔料ペースト	耐熱性	塗工性	塗膜異物	保存安定性
実施例1	(DB-1)	(DP-1)	(A-1)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例2	(DB-2)	(DP-2)	(A-2)	PP-1	AA	AA	A	AA
実施例3	(DB-3)	(DP-3)	(A-3)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例4	(DB-4)	(DP-4)	(A-4)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例5	(DB-5)	(DP-5)	(A-5)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例6	(DB-6)	(DP-6)	(A-6)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例7	(DB-7)	(DP-7)	(A-7)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例8	(DB-8)	(DP-8)	(A-8)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例9	(DB-9)	(DP-9)	(A-9)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例10	(DB-10)	(DP-10)	(A-10)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例11	(DB-11)	(DP-11)	(A-11)	PP-1	A	A	A	AA
実施例12	(DB-12)	(DP-12)	(A-12)	PP-1	B	A	B	A
実施例13	(DB-13)	(DP-13)	(A-13)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例14	(DB-14)	(DP-14)	(A-14)	PP-1	A	A	A	AA
実施例15	(DB-15)	(DP-15)	(A-15)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例16	(DB-16)	(DP-16)	(A-16)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例17	(DB-17)	(DP-17)	(A-17)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例18	(DB-18)	(DP-18)	(A-18)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例19	(DB-19)	(DP-19)	(A-19)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例20	(DB-20)	(DP-20)	(A-20)	PP-1	AA	AA	A	AA
実施例21	(DB-21)	(DP-21)	(A-21)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例22	(DB-22)	(DP-22)	(A-22)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例23	(DB-23)	(DP-23)	(A-23)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例24	(DB-24)	(DP-24)	(A-24)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例25	(DB-25)	(DP-25)	(A-25)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例26	(DB-26)	(DP-26)	(A-26)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例27	(DB-27)	(DP-27)	(A-27)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例28	(DB-28)	(DP-28)	(A-28)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例29	(DB-29)	(DP-29)	(A-29)	PP-1	A	A	A	AA
実施例30	(DB-30)	(DP-30)	(A-30)	PP-1	B	A	B	A
実施例31	(DB-31)	(DP-31)	(A-31)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例32	(DB-32)	(DP-32)	(A-32)	PP-1	A	A	A	AA
実施例33	(DB-33)	(DP-33)	(A-33)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例34	(DB-34)	(DP-34)	(A-34)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例35	(DB-35)	(DP-35)	(A-35)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例36	(DB-36)	(DP-36)	(A-36)	PP-1	S	AA	AA	AA
実施例37	(DB-37)	(DP-37)	(A-37)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例38	(DB-38)	(DP-38)	(A-38)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例39	(DB-39)	(DP-39)	(A-39)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例40	(DB-40)	(DP-40)	(A-40)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例41	(DB-41)	(DP-41)	(A-41)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例42	(DB-42)	(DP-42)	(A-42)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例43	(DB-43)	(DP-43)	(A-43)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例44	(DB-44)	(DP-44)	(A-44)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例45	(DB-45)	(DP-45)	(A-45)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例46	(DB-46)	(DP-46)	(A-46)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例47	(DB-47)	(DP-47)	(A-47)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例48	(DB-48)	(DP-48)	(A-48)	PP-1	A	AA	AA	AA
実施例49	(DB-49)	(DP-49)	(A-49)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例50	(DB-50)	(DP-50)	(A-50)	PP-1	AA	AA	AA	AA
実施例51	(DB-51)	(DP-51)	(A-51)	PP-1	A	A	AA	A
実施例52	(DB-52)	(DP-52)	(A-52)	PP-1	A	A	AA	A

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 4 6】

【表 7】

表 7	着色組成物	染料 ペースト	造塩 化合物	顔料 ペースト	耐熱性	塗工性	塗膜 異物	保存 安定性
実施例 53	(DB-53)	(DP-53)	(A-1)	PP-2	AA	AA	AA	AA
実施例 54	(DB-54)	(DP-54)	(A-4)	PP-2	AA	AA	AA	AA
実施例 55	(DB-55)	(DP-55)	(A-15)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 56	(DB-56)	(DP-56)	(A-16)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 57	(DB-57)	(DP-57)	(A-19)	PP-2	AA	AA	AA	AA
実施例 58	(DB-58)	(DP-58)	(A-22)	PP-2	AA	AA	AA	AA
実施例 59	(DB-59)	(DP-59)	(A-33)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 60	(DB-60)	(DP-60)	(A-34)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 61	(DB-61)	(DP-61)	(A-37)	PP-2	A	AA	AA	AA
実施例 62	(DB-62)	(DP-62)	(A-39)	PP-2	A	AA	AA	AA
実施例 63	(DB-63)	(DP-63)	(A-42)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 64	(DB-64)	(DP-64)	(A-43)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 65	(DB-65)	(DP-65)	(A-44)	PP-2	A	AA	AA	AA
実施例 66	(DB-66)	(DP-66)	(A-46)	PP-2	A	AA	AA	AA
実施例 67	(DB-67)	(DP-67)	(A-49)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 68	(DB-68)	(DP-68)	(A-50)	PP-2	S	AA	AA	AA
実施例 69	(DB-69)	(DP-69)	(A-53)	PP-3	A	A	A	A
実施例 70	(DB-70)	(DP-70)	(A-54)	PP-3	A	A	A	A
実施例 71	(DB-71)	(DP-71)	(A-55)	PP-3	A	A	A	A
実施例 72	(DB-72)	(DP-72)	(A-56)	PP-1	A	A	A	A
実施例 73	(DB-73)	(DP-73)	(A-57)	PP-1	B	B	B	B
比較例 1	(DB-74)	(DP-74)	(A-58)	PP-1	C	A	B	B
比較例 2	(DB-75)	(DP-75)	(A-59)	PP-1	C	A	C	B
比較例 3	(DB-76)	(DP-76)	(A-60)	PP-1	AA	C	C	A
比較例 4	(DB-77)	(DP-77)	(A-59)	PP-2	C	A	C	B
比較例 5	(DB-78)	(DP-78)	(A-60)	PP-2	AA	C	C	A
比較例 6	(DB-79)	(DP-79)	(A-61)	PP-3	A	C	B	C
比較例 7	(DB-80)	(DP-80)	(A-62)	PP-3	AA	C	C	A
比較例 8	(DB-81)	(DP-81)	(A-63)	PP-1	C	C	C	C
比較例 9	(DB-82)	(DP-82)	(A-64)	PP-1	C	C	C	C

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 4 7】

スルホイミドモノマーを共重合した樹脂を用いた造塩化合物（A - 1 ~ 5 7）を含む着色組成物（DB - 1 ~ 7 3）は、総じて耐熱性、塗工性、保存安定性に優れ、塗膜の異物もほとんど発生しない結果となった。特に耐熱性は、リン酸基含有モノマーから成る樹脂（A - 5 8）やスルホン酸基含有モノマーからなる樹脂（A - 5 9、A - 6 1）と比較し、本願のスルホンスルホイミド基を有するものの方が格段に良好な結果であった。

また、染料と相互作用し得る、スルホイミド含有カウンター化合物の違いとしては、本発明のスルホイミドモノマーを共重合した樹脂を用いた造塩化合物（DB - 1 ~ DB - 7 3）では、同様のスルホイミドを有する低分子化合物と染料の造塩化合物で構成される着色組成物（DB - 7 6、7 8、8 0）に比べ塗膜異物が良化する結果を見出した。これは、低分子化合物での造塩であることによって分子間での凝集が発生することにより、染料同士の退色を促進することや、異物の発生につながっていることが推察される。

また、スルホイミド含有ビニルモノマーからなる樹脂と染料の造塩化合物（A - 7）で構成される着色組成物（DB - 7）の塗膜異物はスルホイミド含有マレイミドモノマーの着色組成物（DB - 1）と同程度であったが耐熱性として若干マレイミド基含有樹脂と染料の造塩化合物の方が優れる結果であった。これは、ビニル基からなるスチレン系樹脂に比べ N - フェニルマレイミドや N - シクロヘキシルマレイミド基からなる樹脂の耐熱性が高いことに起因していることが推察される。

さらに、バインダー樹脂溶液 2 とカチオン性染料との混合物（A - 63 , 64）を含む着色組成物（DB - 81、82）は、総じて長時間加熱した際の耐熱性、塗工性、保存安定性が悪く、経時保存された着色組成物にて塗膜作製すると異物が大量に析出してしまった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0197

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0197】

< 微細化顔料の製造方法 >

（赤色微細化顔料（P - 1）：PR254）

ジケトピロロピロール系赤色顔料 C . I . ピグメント レッド 254（BASF 社製「IRGAZIN RED 2030」）120部、粉碎した食塩1000部、およびジエチレングリコール120部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、60 で10時間混練した。この混合物を温水2000部に投入し、約80 に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80 で24時間乾燥し、115部の赤色微細化顔料（P - 1）を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は24 . 8 nmであった。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0198

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0198】

（青色微細化顔料（P - 2）：PB15 : 6）

フタロシアニン系青色顔料 C . I . ピグメント ブルー 15 : 6（トーヨーカラー株式会社「リオノールブルー ES」）100部、粉碎した食塩800部、およびジエチレングリコール100部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、70 で12時間混練した。この混合物を温水3000部に投入し、約70 に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80 で24時間乾燥し、98部の青色微細化顔料（P - 2）を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は28 . 3 nmであった。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0200

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0200】

続いて、式（9）で表わされるアルミニウムフタロシアニン顔料を100部と、塩化ナトリウムを1200部と、ジエチレングリコール120部とをステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、70 で6時間混練した。この混練物を3000部の温水に投入し、70 に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、青色

微細化顔料（P - 3 中間体）を得た。平均一次粒子径は 3 0 . 4 n m であった。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 0 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 0 2】

続いて、反応容器中でメタノール 1 0 0 0 部に、式（9）で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料を 1 0 0 部とリン酸ジフェニルを 4 9 . 5 部とを加え、4 0 に加熱し、8 時間反応させた。これを室温まで冷却後、生成物をろ過し、メタノールで洗浄後、乾燥させて、下記式（10）で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料 1 1 4 部を得た。

得られた式（10）で表されるアルミニウムフタロシアニン顔料を、青色微細化顔料（P - 3 中間体）と同様のソルトミリング処理法で、青色微細化顔料（P - 3）を得た。平均一次粒子径は 3 1 . 2 n m であった。