(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3637105号
(P3637105)
(45)発行日　平成17年4月13日(2005.4.13)　(24)登録日　平成17年1月14日(2005.1.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C09B 67/48	C09B 67/48	Z
C07D 487/04	C07D 487/04	137
C08K 5/34	C08K 5/34	
C08L 101/00	C08L 101/00	
C09B 67/10	C09B 67/10	

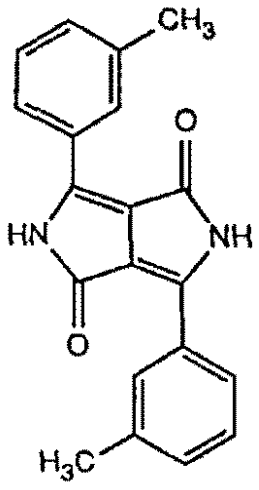
請求項の数 6　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-163153
(22)出願日　平成7年6月29日(1995.6.29)
(65)公開番号　特開平8-20731
(43)公開日　平成8年1月23日(1996.1.23)
審査請求日　平成14年6月17日(2002.6.17)
(31)優先権主張番号　02076/94-1
(32)優先日　平成6年6月29日(1994.6.29)
(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　ホールディング　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　臼井　伸一
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジケトピロロピロール顔料の２つの新しい結晶変態

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式のジケトピロロピロール結晶であって、
【化１】



(I)

ａ）そのＸ線回折パターンが以下の回折線を特徴とするβ変態である結晶

【表１】

格子面間隔（ｄ値　オングストローム）	２倍照角（２θ）	相対強度
13.7172	6.44	100
5.4273	16.32	44
4.7045	18.85	18
4.5517	19.49	31
4.3463	20.42	22
4.1056	21.63	11
3.4241	26.00	70
3.2844	27.13	31
3.0960	28.81	16
3.0625	29.14	18

または

ｂ）そのＸ線回折パターンが以下の回折線を特徴とするγ変態である結晶。

【表２】

格子面間隔（ｄ値　オングストローム）	２倍照角（２θ）	相対強度
11.1386	7.93	100
6.9644	12.70	19
4.6733	18.98	10
4.3887	20.22	12
4.0033	22.19	19
3.6052	24.67	84
3.3749	26.39	12
3.2335	27.56	49
2.9053	30.75	13

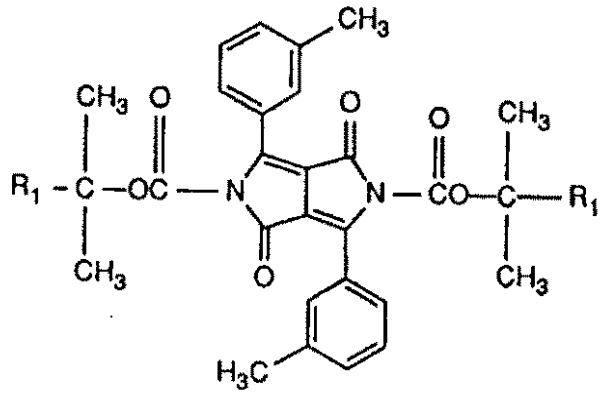
【請求項２】

請求項１記載の式Ｉのジケトピロロピロールのγ－変態である結晶。

【請求項３】

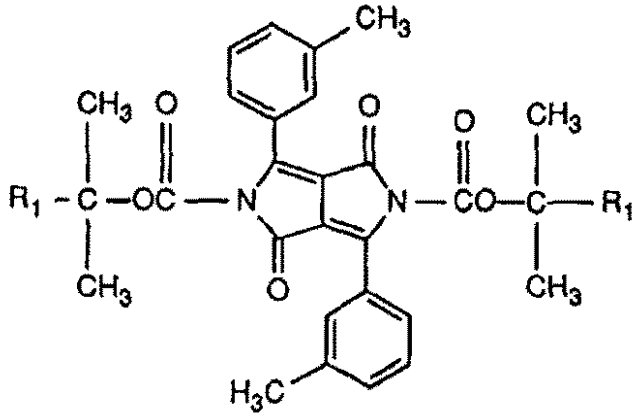
請求項１記載の式Ｉのジケトピロロピロールのβ変態である結晶の製造方法であって、下記式の可溶性ジケトピロロピロール

【化２】



(II)

［式中、R_1 はC_1－C_6アルキルである］
を有機溶媒に溶かし、溶液を酸の存在下で８０－１２０℃の間で加熱し、冷却して析出した生成物を従来法で単離することからなる方法。
【請求項４】
請求項１に記載の式Ｉのジケトピロロピロールのγ変態である結晶の製造方法であって、
下記式
【化３】



(II)

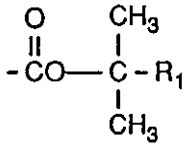
［式中R_1 はC_1－C_6アルキルである］
のジケトピロロピロールを２００～３５０℃で１０分～１０時間加熱することからなる方法。
【請求項５】
請求項１に記載のジケトピロロピロールの固体のβ変態である結晶を含んでいる高分子有機材料。
【請求項６】
請求項１記載のジケトピロロピロールの固体のγ変態である結晶を含んでいる請求項５記載の高分子有機材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本願は１，４－ジケト－３，６－ビス（３－メチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２つの新規結晶変態（β及びγ）、その製造及びこれら新規な生成物を顔料として使用することに関する。
【０００２】
色々な種類の有機顔料の代表的なものの多くが多形性であることはよく知られている。同一の化学組成を有するにもかかわらず、このような顔料は２つ以上の結晶変態をとる。こ

れは特にフタロシアニン、キナクリドン及びいくつかのアゾ色素について言えることである（例えば W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments (1933), 41-43, 427-428, 453-454 参照）。顔料によっては、反対にたった１つの結晶変態しか知られていない。例えば、ここ何年来知られており米国特許４，４１５，６８５及び４，５７９，９４９などに記載されているジケトピロロピロール顔料類については第二の結晶変態は色々試みられているにもかかわらずまったく得られていない。

【０００３】

最近、下記式

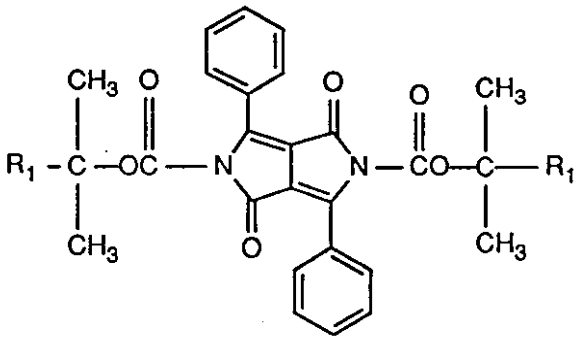
【化４】



［式中R_1はC_1－C_6アルキルである］

のような脱離基がジケトピロロピロールのような不溶性の物質に中にも容易に導入でき、下記構造

【化５】

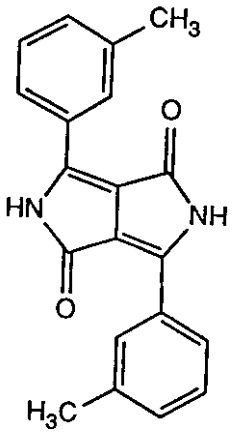


を有する可溶性のカルバメートを形成できることが見出されている。また熱処理（５０～４００℃の間での加熱）、化学処理（有機や無機の酸あるいは塩基で処理）または光分解（例えば３７５ｎｍ未満の波長に曝す）によって元来の顔料を改質することができることが知られている。これらの研究については出願日が１９９３年１１月の特許出願に記載されている。

【０００４】

驚くべきことに、式

【化６】

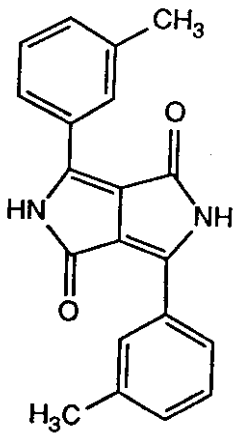


のジケトピロロピロールの場合、上述したようにＮ非置換顔料を特定の条件下で化学処理あるいは熱処理して改質すると既知の変態ではなくそれぞれの処理により新規の結晶変態が起こることが見いだされた。
化学処理を行って、即ち非プロトン性有機溶媒中で酸の存在下８０～１２０℃で加熱して得られる新規の変態を以後β変態と言い、熱処理、即ち２００～３５０℃で乾式加熱することにより得られる新規な変態をγ変態という。これら新規の修飾は相互に異なりまた既知の変態（以後α変態という）とも異なるＸ線回折パターンを有する。β変態は基質によって異なる温度で加熱処理をすることにより再度α変態に転換され、また赤色のα変態と比べて色調が黄味がかった赤にシフトしている。熱に安定なγ変態は鮮やかなオレンジ色が特徴である。

【０００５】
完全なＸ線回折パターンはシーメンスＤ５００Ｘ線回折計（ＣｕＫα照射）を用いて従来法で測定される。
既知のα変態のＸ線回折パターンは以下の回折線を特徴とする。
【表３】

格子面間隔（ｄ値　オングストローム）	２倍照角（２θ）	相対強度
13.7152	6.44	100
5.5783	15.88	46
5.1540	17.19	8
4.9920	17.75	10
4.7200	18.79	12
4.5354	19.56	30
4.3219	20.53	9
4.0783	21.77	23
3.6239	24.55	26
3.5186	25.29	22
3.3036	26.97	96

【０００６】
本発明は下記式
【化７】



(I)

のジケトピロロピロールであって
ａ）そのＸ線回折パターンが以下の回折線を特徴とするβ変態であるもの、
【表４】

格子面間隔 （ｄ値　オングストローム）	２倍照角 （２θ）	相対強度
13.7172	6.44	100
5.4273	16.32	44
4.7045	18.85	18
4.5517	19.49	31
4.3463	20.42	22
4.1056	21.63	11
3.4241	26.00	70
3.2844	27.13	31
3.0960	28.81	16
3.0625	29.14	18

または
ｂ）そのＸ線回折パターンが以下の回折線を特徴とするγ変態であるものに関する。
【表５】

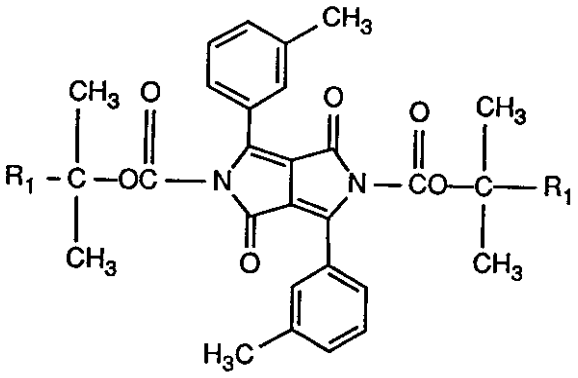
格子面間隔（ｄ値　オングストローム）	２倍照角（２θ）	相対強度
11.1386	7.93	100
6.9644	12.70	19
4.6733	18.98	10
4.3887	20.22	12
4.0033	22.19	19
3.6052	24.67	84
3.3749	26.39	12
3.2335	27.56	49
2.9053	30.75	13

γ変態が好ましい。

【０００７】

新規なβ変態は、下記式

【化８】



(II)

［式中R_1はC_1－C_6アルキルである］

の可溶性のジケトピロロピロールを有機溶媒に溶かし、溶液を８０～１２０℃の間で酸の存在下で加熱し、ついで冷却すると沈澱してくる生成物を従来法で単離して得られる。

C_1－C_6アルキルであるR_1は、例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－アミル、またはヘキシルである。R_1はエチル、特にメチルが好ましい。

【０００８】

溶解した式ＩＩのジケトピロロピロールは酸の存在下で溶媒にもよるが５分～６０分間還流処理するのがよい。ついで混合物を１０～３０℃まで冷却するのがよい。

使用できる溶媒は不活性の非プロトン性溶媒、たとえばジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ドデカン、トルエン、キシレン、アセチルアセトン、ジメチルスルホキシド、あるいはこれらの混合物である。

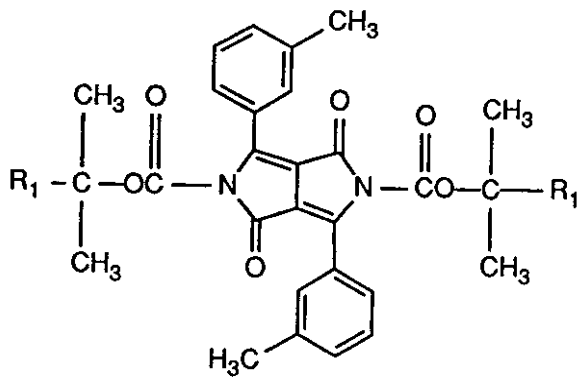
ジメチルスルホキシド、アセチルアセトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、特にジメチルホルムアミドが好ましい。

【０００９】

適当な酸は無機または有機の酸で、例えば、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸またはトリフルオロ酢酸である。４－トルエンスルホン酸が好ましい。式ＩＩのジケトピロロピロール１モル当たり、酸を８～３０モル、好ましくは１５～２０モルを用いるのがよい。酸は

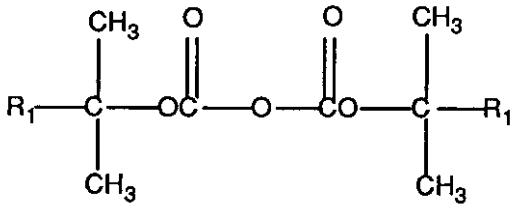
顔料塩を懸濁する前、懸濁する時、または懸濁後のいずれに加えてもよいが好ましいのは顔料塩を懸濁する前または懸濁するときである。
ジケトピロロピロール１モルに対し、１５～２０モルの４－トルエンスルホン酸を、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド中で１００～１０５℃で１５～２０分間使用するのが好ましい。

【００１０】
新規なγ変態は、下記式
【化９】



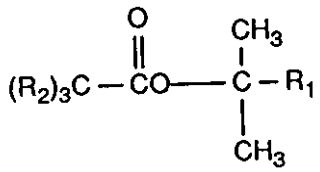
(II)

［式中R_1はC_1－C_6アルキルである］
のジケトピロロピロールを２００～３５０℃の間で１０分～１０時間加熱して得られる。式ＩＩのジケトピロロピロールは粉末状で２２０℃から２６０℃で３０分～２時間加熱するのが好ましい。
式ＩＩのジケトピロロピロールは一般に知られている方法に従って調製することができる。例えば式Ｉのジケトピロロピロールを下記式
【化１０】



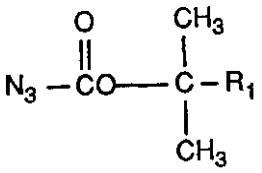
(III)

のジカルボネート、あるいは式
【化１１】



(IV)

［式中R_2は塩素、フッ素、または臭素である］
のトリハロ酢酸エステル、あるいは式
【化１２】



(V)

［R_1はすでに定義した通りである］
のアジドと、非プロトン性有機溶媒中で、触媒としての塩基の存在下で、０℃から４００℃の間で２～８０時間反応させることで調製できる。
式ＩＩＩのジカルボネート、式ＩＶのトリハロ酢酸エステル、あるいは式Ｖのアジドは２倍から１０倍過剰に用いるのがよい。
式Ｉのジケトピロロピロールは式ＩＩＩのジカルボネートと反応させるのが好ましい。
式ＩＩＩのジカルボネート、式ＩＶのトリハロ酢酸エステル及び式Ｖのアジドは既知物質である。一般に知られた方法で新規物質も作ることができる。

【００１１】
適当な溶媒の例としては、テトラヒドロフランやジオキサンのようなエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコールエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセタミド、ニトロベンゼン、Ｎ－メチルピロリドンのような二極性非プロトン性溶媒、トリクロロエタンのようなハロゲン化脂肪族あるいは芳香族炭化水素、ベンゼン、またはトルエン、キシレン、アニソールやクロロベンゼンのようなアルキル－、アルコキシ－、ハロゲン置換ベンゼン、ピリジン、ピコリン、またはキノリンのような芳香族窒素含有複素環があげられる。好ましい溶媒の例としてはテトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びＮ－メチルピロリドンがある。以上述べた溶媒は混合物として用いることもできる。反応物の重量部当たり溶媒を５から２０重量部用いるのがよい。

【００１２】
触媒に適した塩基の例は、リチウム、ナトリウム、あるいはカリウムのようなアルカリ金属それ自体、その水酸化物や炭酸塩、リチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミドのようなアルカリ金属アミド、リチウムヒドリド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドのようなアルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属、例えばナトリウムやカリウムのメチラート、エチラート、ｎ－プロピラート、イソプロピラート、ｎ－ブチラート、ｓｅｃ－ブチラート、ｔｅｒｔ－ブチラート、２－メチル－２－ブチラート、２－メチル－２－ペンチラート、３－メチル－３－ペンチラート、３－エチル－３－ペンチラートのような一級、二級もしくは三級の炭素数１から１０の脂肪族アルコールから誘導されるアルカリ金属アルコラート、たとえばジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン、４－ジメチルアミノピリジンなどの有機脂肪族、芳香族、複素環の窒素塩基、トリメチルアミンやトリエチルアミンのようなトリアルキルアミンである。これら塩基の混合物も使用することができる。
好ましいのはジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン、特に４－ジメチルアミノピリジンのような有機窒素塩基である。

【００１３】
反応は１０℃から１００℃の間で、特に好ましくは１４℃から４０℃の間で大気圧下で行うのが好ましい。

【００１４】
本発明のβ及びγジケトピロロピロールは、例えば米国特許第４４１５６８５号及び第４５７９９４９号でそのα変態について記載しているように、高分子有機材料を着色するための顔料として好適である。しかしながら、βジケトピロロピロールは基質によって温度

は異なるが加熱すると再びα変態に転換されるので、比較的高温で処理される材料中に用いるときは注意が必要である。対照的にγジケトピロロピロールは非常に安定で、高度に飽和したポリオレフィンやポリエステルのような高分子材料中に用いるのに非常に適している。

【００１５】

他の顔料の多くと同様に、本発明のβ及びγジケトピロロピロールも公知の方法で表面処理をしてコーティングシステムでの特性を改善するとよい。凝集を防止あるいは減少させ、かつ分散安定性を改善するために用いられる添加物を本発明の顔料と一緒に使用するとよい。このように処理された顔料は、単独も他の顔料と混ぜても、いろいろなコーティングシステムで赤からオレンジの上色に着色するのによい特性を示す。特にアクリル、アルキド及びポリエステルタイプの自動車用仕上げシステムにおいて好ましい。

使用できる凝集防止剤の例として２－フタルイミドメチルキナクリドン、キナクリドンスルホン酸及び他の似たような誘導体があげられる。システムによっては重合分散剤を使用すると顔料の特性が更に改善されることがある。

【００１６】

本発明のβ及びγジケトピロロピロールは、着色する高分子有機材料の０．０１－３０重量％を用いる。好ましくは０．１－１０重量％で、β型の場合は２０℃から１８０℃の、γ型の場合は２０℃から３００℃の間の温度で材料に混合するのがよい。

【００１７】

本発明のβ及びγジケトピロロピロールは、例えば粉体、ペースト、フラッシュペースト、調剤として使用することができ、印刷インキ、サイジングカラー、バインダーカラー、物理的にあるいは酸化されて乾燥するコーティング材料、酸硬化、アミン硬化及び過酸化硬化コーティング材料、ポリウレタンコーティング材料などのあらゆるコーティングに適してる。加工温度との適合性にもよるが、本発明の顔料は、合成、半合成、天然の巨大分子材料を着色するのに使用することもできる。これら巨大分子材料としてはポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、フェノール樹脂、アミノ樹脂、及びゴムがあげられる。更なる適用例は、ガラス、シリカ、アスベスト、木材、セルロース、アセチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリウレタン及びポリ塩化ビニルやそれらの混合物の繊維などの天然、再生、合成の繊維を単独でまたは他の無機や有機の顔料と一緒に着色することである。得られた着色、例えばコーティング材料、印刷やプラスチックにおける着色は、黄味がかった赤を特徴とし、オーバースプレー、マイグレーション、光や風化に対し堅牢であり、色合いの強さと透明性で際だっている。

【００１８】

本発明の顔料は、固体、弾性材料、ペースト、高粘度材料、低粘度または揺変性の材料を着色するのに使用することができ、公知の方法によりこれらの材料に混合することができる。例をあげると、水含有ペーストは湿潤剤の存在または非存在下で顔料を水中に混ぜ込んで作成することができる。また顔料を水存在下で分散剤中に混ぜ込んだり練り込んで作成することもできこの際有機溶媒やオイルが存在してよい。これらのペーストは、フラッシュペースト、印刷インク、サイジングカラー、ポリマー分散剤を作成するのに用いることができる。しかし顔料も攪拌、圧延、混練や錬磨により水や有機溶媒、非乾性油、乾性油、プラスチック、ゴムなどに導入することができる。最後に、顔料を有機や無機の材料、粒状や繊維状の物質、粉体や他の顔料と乾式混合して加工し、組成物とする事も可能である。

【００１９】

【実施例】

以下の実施例により発明を説明する。

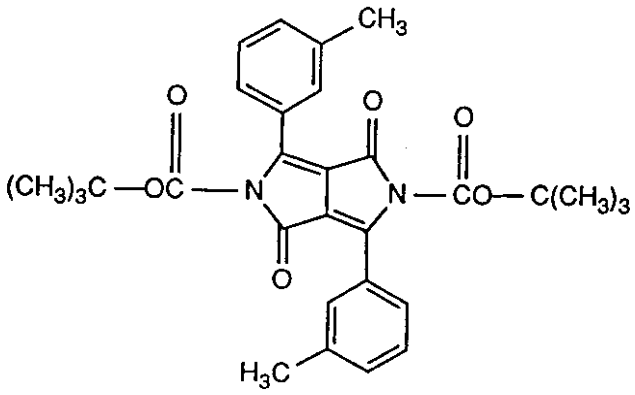
【００２０】

実施例１ａ：可溶性ジケトピロロピロールの調製

１５．２ｇのジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカルボネートを、１０．０ｇの１，４－ジケト－３

，６－ジ（３－メチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールと１．０ｇの４－ジメチルアミノピリジンを含む３５０ｍｌのモレキュラーシーブで乾燥したテトラヒドロフランに加えた。生じたオレンジ色の懸濁液を室温で２０時間空気中の水分を排除しながら攪拌した。ついで溶媒を減圧下で留去した。褐色の残渣をまず水で洗い、ついでメタノールで洗浄して真空下室温で乾燥し、１４．１ｇ（理論値の８６．５％）の鮮やかな黄色の下記式の生成物を得た。

【化１３】



【表６】

分析	C	H	N
理論値	69.75％	6.24％	5.42％
実測値	69.82％	6.40％	5.47％

【００２１】

ｂ）７．４ｇの４－トルエンスルホン酸を、工程ａ）の生成物１．０ｇを７５ｍｌのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドにとかした溶液に加えた。混合物を１００℃に熱し、この温度で１５分間攪拌し、氷浴中で急激に２０℃にまで冷却した。析出した顔料を漉しとり、メタノールついで水で洗い、真空下６０℃で乾燥して、赤色粉末０．４３ｇを得た。

【表７】

分析	C	H	N
理論値	75.93％	5.10％	8.86％
実測値	75.91％	5.14％	8.69％

Ｘ線解析パターンは以下の回折線を特徴とする。

【表８】

格子面間隔（ｄ値　オングストローム）	2倍照角（２θ）	相対強度
13.7172	6.44	100
5.4273	16.32	44
4.7045	18.85	18
4.5517	19.49	31
4.3463	20.42	22
4.1056	21.63	11
3.4241	26.00	70
3.2844	27.13	31
3.0960	28.81	16
3.0625	29.14	18

【００２２】

実施例２：

２．３ｇの実施例１ａの生成物を結晶皿にいれ、予め２４０℃にしたオーブンにいれ、この温度で１時間保った。生成物を室温まで戻すと１．３ｇのオレンジ色の粉末が得られた。これをＰＶＣに混ぜ込むと鮮やかなオレンジ色が得られた。

【表９】

分析	C	H	N
理論値	75.93％	5.10％	8.86％
実測値	75.75％	5.09％	8.86％

Ｘ線解析パターンは以下の回折線を特徴とする。

【表１０】

格子面間隔（ｄ値　オングストローム）	2倍照角（２θ）	相対強度
11.1386	7.93	100
6.9644	12.70	19
4.6733	18.98	10
4.3887	20.22	12
4.0033	22.19	19
3.6052	24.67	84
3.3749	26.39	12
3.2335	27.56	49
2.9053	30.75	13

【００２３】

実施例３：
７．５ｇの実施例１ｂで得られた顔料、９８．９ｇの下記組成のＣＡＢ溶液：
【表１１】

セルロースアセトブチラート	
商品名ＣＡＢ５３１．１（Ｅａｓｔｍａｎ　Ｃｈｅｍ．）	
２：１ブタノール／キシレン中２０％	
	４１．００ｇ
ジルコニウムオクトアート	１．５ｇ
ＳＯＬＶＥＳＳＯ１５０（商品名）*	１８．５０ｇ
ブチルアセテート	２１．５０ｇ
キシレン	１７．５０ｇ

および３６．５０ｇのポリエステル樹脂ＤＩＮＡＰＯＬ　Ｈ７００（商品名）（Dynamit Nobel）、４．６０ｇのＭＡＰＲＥＮＡＬ　ＭＦ６００（Hoechist）、２．５０ｇの分散剤ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ　１６０（商品名）（Byk Chemie）を一緒にして９０分間振とう機を用いて分散させた（全コーティング材料は１５０ｇ、顔料５％）。
このようにして得られた上色コーティング材料２７．６９ｇを１７．３１ｇのＡｌ保存溶液（８％強度）と混合して下塗り仕上げ塗料とした。Ａｌ保存溶液の組成は以下の通りである。
【表１２】

商品名ＳＩＬＢＥＲＬＩＮＥ　ＳＳ　３３３４ＡＲ，	
６０％（Ｓｉｌｂｅｒｌｉｎｅ　Ｌｔｄ．）	１２．６５ｇ
ＣＡＢ溶液（組成は前述）	５６．３３ｇ
ポリエステル樹脂　商品名ＤＩＮＡＰＯＬ　Ｈ７００	２０．８１ｇ
メラミン樹脂　商品名ＭＡＰＲＥＮＡＬ　ＭＦ６５０	２．６０ｇ
商品名ＳＯＬＶＥＳＳＯ　１５０*	７．５９ｇ

＊ＳＯＬＶＥＳＳＯ１５０はＥＳＳＯが出している芳香族溶剤

混合物をアルミニウムパネルに噴霧し（湿フィルムの厚さは約２０μｍ）、室温で３０分間蒸発させた後、上塗り仕上げ塗料として下記組成の熱硬化性アクリルワニスを噴霧した。（湿フィルムの厚さ約５０μｍ）
【表１３】

アクリル樹脂、商品名ＵＲＡＣＲＯＮ　２２６３ＸＢ， キシレン／ブタノール中５０％（Chem. Fabrik Schweizerhalle）	２９．６０ｇ
メラミン樹脂　商品名ＣＹＭＥＬ３２７、 イソブタノール中９０％	５．８０ｇ
ブチルグリコールアセテート	２．７５ｇ
キシレン	５．７０ｇ
ｎ－ブタノール	１．６５ｇ
シリコーンオイル、キシレン中１％	０．５０ｇ
光安定剤　商品名ＴＩＮＵＶＩＮ　９００、 キシレン（Chiba）中１０％	３．００ｇ
光安定剤　商品名ＴＩＮＵＶＩＮ　２９２、 キシレン（Chiba）中１０％	１．００ｇ

室温で更に３０分間蒸発させた後コーティングを１３０℃で３０分間焼き付けした。

【００２４】

実施例４：

実施例１ｂで調製した顔料０．６ｇを６７ｇのポリ塩化ビニル、３３ｇのジオクチルフタレート、２ｇのジブチルスズジラウレート及び２ｇの二酸化チタンと混合し、混合物をローラーミル上１６０℃１５分間加工して薄いシートとした。こうしてできた赤色のＰＶＣシートは非常に堅牢度がよかった。

【００２５】

実施例５：

実施例３で用いた顔料を同量の実施例２で作成した顔料に置き換え、実施例３に従って加工すると堅牢性に優れた高度に飽和したオレンジ色のコーティング材料が得られた。

【００２６】

実施例６：

実施例４における顔料を、同量の実施例２で調製した顔料に置き換え、実施例４に従って加工すると、ＰＶＣの堅牢性に優れ彩度の高いオレンジ色の着色が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C09D 7/12	C09D 7/12

(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 ツィミン ハオ
スイス国, マルリィ １７２３, ロウテ ドゥ セントレ １９
(72)発明者 アブール イクバル
スイス国, アルコンシール １７３２, ラ デイ ２０２
(72)発明者 フリッツ ヘレン
スイス国, ドゥディンゲン ３１８６, カッセラールストラーセ ３

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開昭６３－０４８２７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C09B 67/48
C09B 67/10