

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 2 日 (02.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/022203 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/20 (2006.01) C09B 35/20 (2006.01)
C09B 29/33 (2006.01) C09B 67/22 (2006.01)
C09B 35/10 (2006.01) C09D 11/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015143
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 19 日 (19.08.2005)
- (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2004-242209 2004 年 8 月 23 日 (23.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 永年 (KOBAYASHI, Nagatoshi) [JP/JP]; 〒3140193 茨城県神栖市東深芝 1 8 番地 大日本インキ化学工業株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 宇井 正司 (UI, Masashi) [JP/JP]; 〒3140193 茨城県神栖市東深芝 1 8 番地 大日本インキ化学工業株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PIGMENT COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND LITHOGRAPHIC INKS

(54) 発明の名称: 顔料組成物、顔料組成物の製造方法及び平版印刷インキ

(57) Abstract: The invention provides a disazo pigment composition which exhibits higher safety and can give printing ink excellent in fluidity or the like. The disazo pigment composition is one which contains (I) a disazo pigment consisting of C.I. Pigment Yellow 13 or 174, (II) a carboxylic acid having an alkylated hydrophenanthrene skeleton or (III) a metal salt thereof, and (IV) a monoazo compound having carboxyphenyl, characterized in that the monoazo compound (IV) is 4-[[1-[[[(2-methylphenyl)-amino]carbonyl]-2-oxopropyl]azo]benzoic acid or 4-[[1-[[[(2,4-dimethylphenyl)amino]carbonyl]-2-oxopropyl]azo]benzoic acid. The invention also provides lithographic inks which each contain both the pigment composition and a vehicle for lithographic ink.

(57) 要約: 本発明は、安全性がより高く、流動性に優れた印刷インキ等を調製することが出来るジスアゾ顔料組成物を提供するものである。本発明のジスアゾ顔料組成物は、C. I. ピグメントイエロー 13 又は同 174 からなるジスアゾ顔料 (I) と、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸 (II) 又はその金属塩 (III) と、カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物 (IV) とを含有するジスアゾ顔料組成物において、前記カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物 (IV) が、4-[[1-[[[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸又は4-[[1-[[[(2,4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸であることを特徴とする。また本発明は、前記ジスアゾ顔料組成物と平版印刷インキ用ビヒクルとを含有する平版印刷インキをも提供する。

明 細 書

顔料組成物、顔料組成物の製造方法及び平版印刷インキ

技術分野

- [0001] 本発明は、顔料組成物、顔料組成物の製造方法及び平版印刷インキに関する。詳しくは、流動性に優れた平版印刷インキと、環境や人体等への安全性がより高い顔料組成物とそれを容易に調製することが出来る顔料組成物の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 印刷インキや塗料は、樹脂と有機溶剤や水の様な液媒体とからなるビヒクル中に有機顔料を微細な粒子として分散させることにより生産される。分散させるべき有機顔料の粒子を微細にする程、着色されたビヒクルの流動性は劣る様になることが、一般的である。従って、有機顔料を微細な粒子となる様に分散させた場合においても、流動性に優れた印刷インキや塗料を製造出来ることが、有機顔料には求められる。
- [0003] この様な状況のもと、黄色有機顔料としては、不溶性モノアゾ顔料や不溶性ジスアゾ顔料が知られており、後者としてはC. I. ピグメントイエロー13や同174の様な不溶性ジスアゾ顔料がよく使用されている。
- [0004] 不溶性ジスアゾ顔料では上記した様な課題を解決するために、特許文献1には、カルボキシル基又はスルホン酸基を含有するアゾ顔料誘導体やそれらのアルカリ金属塩や有機アミン塩を、不溶性アゾ顔料に混合した上で低粘度非水系ビヒクルに分散させることで、流動性の優れた分散体を得られること、更に印刷インキとした場合も透明性に優れた上に耐熱性も極めて良好に出来ることが開示されている。
- そしてこの特許文献1では、不溶性ジスアゾ顔料の製造時に、テトラゾ成分の他にカルボキシル基又はスルホン酸基を含有する芳香族第一級アミンのジアゾ成分を併用することで、反応により、不溶性ジスアゾ顔料にカルボキシル基又はスルホン酸基で置換されたモノアゾ顔料誘導体を混合させた顔料組成物を調製している。
- [0005] 同様に特許文献2には、カルボキシル基を含有するアゾ顔料誘導体やそのアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩又は有機アミン塩を、不溶性アゾ顔料に混合させることで、流動性や凝集性を改良できることが開示されている。

この特許文献2では、不溶性ジスアゾ顔料の製造時に、カルボキシル基を含有しないカップラー成分の他にカルボキシル基を含有するカップラー成分を併用することで、反応により、不溶性ジスアゾ顔料にカルボキシル基を含有するジスアゾ顔料誘導体を混合させた顔料組成物を調製している。

[0006] その後、カルボキシル基を含有するアゾ顔料誘導体やそれらの金属塩や有機アミン塩を、不溶性アゾ顔料に混合させるという概念のもとで、不溶性ジスアゾ顔料において、流動性や凝集性を改良する処方が多数提案されてきた(特許文献3～7参照)。

しかしながら、これらの処方はいずれも特許文献2と同様に、カルボキシル基、スルホン酸基を含有するジスアゾ顔料誘導体やそれらのアルカリ金属塩や有機アミン塩を不溶性ジスアゾ顔料に混合させる処方である。

[0007] 近年、アゾ化合物やアゾ顔料の製造や使用に関して、各国の規制が強化されてきた。これらは、環境や人体への安全性を高めることを目標としている。例えば、ドイツ日用品規制令においては、C. I. ピグメントイエロー13や同174を構成する、3, 3'-ジクロロベンジジン骨格を有するアゾ顔料自体はその低溶解性から規制適用除外であるものの、アゾ基が分解されて3, 3'-ジクロロベンジジンを形成する可能性のあるアゾ染料は、指定された用途では禁止されている。尚、この3, 3'-ジクロロベンジジンは、その有毒性は十分に認知されており、例えば、動物に対して変異原性を示す物質として知られている通りである。一方で、顔料はあらゆる用途で使用されるものであり、顧客における個々の使途は不明である場合も多い。

従ってジスアゾ顔料組成物は、それが顧客においてどのような使途で用いられても、各種規制による製造や使用の拘束を受けないものであることが望ましく、根本的に、3, 3'-ジクロロベンジジンを発生する可能性のあるアゾ染料からなる上記した様なジスアゾ顔料誘導体自体を含有しないジスアゾ顔料組成物が求められ始めている。

[0008] 一方で、印刷業界においては、印刷物の生産性を高める観点から、印刷速度の高速化がめざましく進歩している。現在の印刷機の主流は、毎秒4メートルの印刷が可能な印刷機であるが、毎秒15メートルの印刷が可能な印刷機も開発されている。このような印刷速度の高速化にともない、C. I. ピグメントイエロー13や同174の様な不溶

性ジスアゾ顔料を含有する平版印刷インキには、今まで以上に高い流動性が求められている。

[0009] しかしながら、アゾ基が分解されて3, 3'-ジクロロベンジジン等を形成する可能性のあるアゾ染料からなるジスアゾ顔料誘導体を全く併用しないジスアゾ顔料では、樹脂等と混合して印刷インキや塗料とした際の流動性は劣ったものであった。

そこで、流動性と安全性を兼備するジスアゾ顔料組成物として、不溶性ジスアゾ顔料であるC. I. ピグメントイエロー13又は同174の流動性を効果的に改良でき、かつ、アゾ基が分解されて3, 3'-ジクロロベンジジン等を形成する可能性がない、つまりジスアゾ顔料誘導体よりは安全性が高いとの判定を得やすい、その他のアゾ顔料誘導体の探索および検討を行う必要があった。

[0010] 特許文献1:特公昭47-50767号公報

特許文献2:特開昭59-30862号公報

特許文献3:特開昭61-83257号公報

特許文献4:特開昭63-72762号公報

特許文献5:特開平10-101959号公報

特許文献6:特開2000-7931号公報

特許文献7:特開2001-354865号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明者らは、探索によりC. I. ピグメントイエロー13又は同174の改質に有望なモノアゾ化合物を見出した。本発明は、C. I. ピグメントイエロー13又は同174を含有し、流動性と安全性に優れた平版インキを調製することが出来る、ジスアゾ顔料組成物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

[0012] そこで本発明者等は、流動性と安全性に優れた平版印刷インキを調製することが出来るジスアゾ顔料組成物を開発すべく、安全性がより高いと思われる化学構造を持ったカルボキシル基を含有する各種のモノアゾ化合物を調製し、それらを特許文献1の様にC. I. ピグメントイエロー13又は同174と混合し各種のジスアゾ顔料

組成物を調製した上で、それらを含有する印刷インキや塗料の流動性について評価検討を行った。

[0013] その結果、数あるモノアゾ化合物のうちの特定構造のモノアゾ化合物を使用することにより、従来よりも安全性を高めた上で、C. I. ピグメントイエロー13又は同174の流動性を飛躍的に改良しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 即ち本発明は、C. I. ピグメントイエロー13又は同174からなるジスアゾ顔料(I)と、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)とを含有するジスアゾ顔料組成物において、前記カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)が、4-[[1-[[[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸又は4-[[1-[[[(2, 4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸であることを特徴とするジスアゾ顔料組成物を提供する。

[0015] また本発明は、C. I. ピグメント イエロー 13又は同174からなるジスアゾ顔料(I)と、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、4-[[1-[[[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸又は4-[[1-[[[(2, 4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸からなるカルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)とを含有させるジスアゾ顔料組成物の製造方法を提供する。

[0016] さらに本発明は、上記したジスアゾ顔料組成物と平版印刷インキ用ビヒクルとを含有してなる平版印刷インキを提供する。

発明の効果

[0017] 本発明のジスアゾ顔料組成物は、C. I. ピグメントイエロー13又は同174に対して、数あるモノアゾ化合物のうちの特定構造のモノアゾ化合物を更に含有するので、従来よりも安全性を高め、色相を変えずに、印刷インキや塗料等の着色物の流動性を飛躍的に改良することが出来るという格別顕著な効果を奏する。

[0018] 本発明のジスアゾ顔料組成物の製造方法は、C. I. ピグメントイエロー13又は174と特定構造のモノアゾ化合物とを混合させるので、上記したジスアゾ顔料組成物を簡便に製造することが出来るという格別顕著な効果を奏する。

[0019] 本発明の平版印刷インキは、上記したジスアゾ顔料組成物と平版印刷インキ用ビヒクルとを含有するので、着色力や分散性を落とす事なく、流動性に優れた平版印刷インキを提供出来るという格別顕著な効果を奏する。

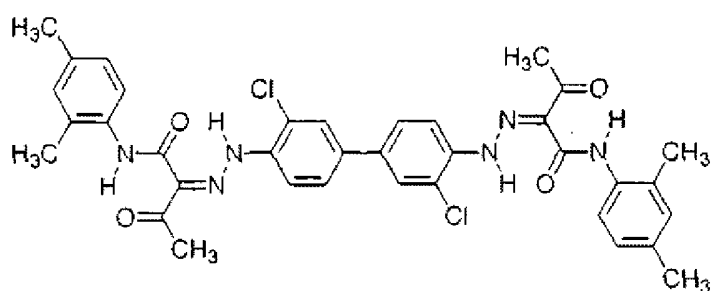
発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明は、C. I. ピグメントイエロー13又は同174からなるジスアゾ顔料(I)と、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)とを含有するジスアゾ顔料組成物である。

[0021] 本発明におけるジスアゾ顔料(I)は、C. I. ピグメントイエロー13又は同174である。C. I. ピグメントイエロー13は、カラーインデックスによれば、下記する化学構造で表される物質からなる公知慣用の黄色ジスアゾ顔料である。

[0022] C. I. ピグメントイエロー13

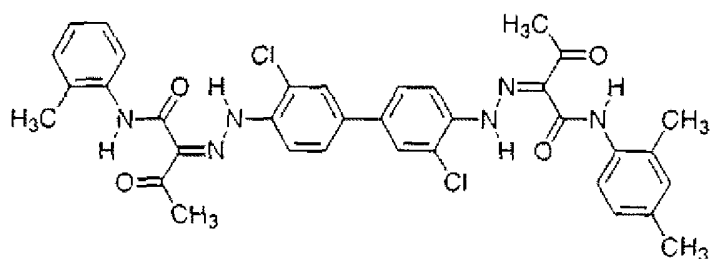
[0023] [化1]



[0024] 一方、C. I. ピグメントイエロー174は、カラーインデックスによれば、下記する化学構造を含有する公知慣用の黄色ジスアゾ顔料である。

[0025] C. I. ピグメントイエロー174

[0026] [化2]

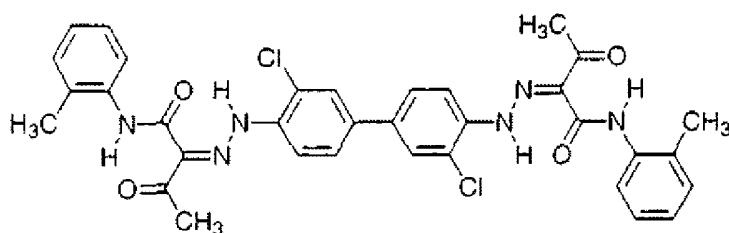


[0027] このC. I. ピグメントイエロー174は、上記した化学構造の物質を含み、更にC. I.

ピグメントイエロー13として上記した化学構造の物質と、C. I. ピグメントイエロー14として下記する化学構造の物質とを含有する。そしてそれは、一般的にはC. I. ピグメントイエロー13とC. I. ピグメントイエロー14を同時に与える混合カップリングを基礎としたジスアゾ顔料である。

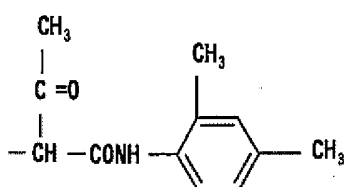
[0028] C. I. ピグメントイエロー14

[0029] [化3]



[0030] C. I. ピグメントイエロー13と同174とは、そこに含まれる物質の化学構造からわかる通り、3, 3'-ジクロロベンジジン由来の骨格を中心に、いずれも下記の化学構造を含有する点で共通している。C. I. ピグメントイエロー13は、下記の化学構造を二つ含有し、C. I. ピグメントイエロー174の主成分となる物質は、下記の化学構造を一つ含有する。下記の化学構造は、後記するアセト酢酸-m-キシリダイド由来する。

[0031] [化4]



[0032] この様にC. I. ピグメントイエロー13と同174とは、それらの構成物質の化学構造の類似性に基づき、色相を初めとして化学的性質も極めて類似している。本発明のジスアゾ顔料組成物を調製するに当たっては、ジスアゾ顔料(I)をC. I. ピグメントイエロー13と同174をそれぞれ単独で用いても良いが、これら両者を併用しても良い。

[0033] 本発明で使用されるこれらのジスアゾ顔料(I)は、アセト酢酸アリリド系不溶性ジスアゾ顔料に分類され、その分子中に水素結合能力を有する構造を含んでいる。アゾ顔料中の水素結合能力を有する構造とは、カルボンアミド構造(-CONH-)やケト-エノール互変異性に基づくメチル基とメチレン結合に挟まれたカルボニル基である。

この構造に基づく水素結合性の高い顔料は、例えば、平版印刷インキのビヒクル中でフロキュレーション構造を形成し易く、流動性が低い顔料といわれている。本発明においては、このジスアゾ顔料(I)の欠点を解消する。

[0034] 本発明のジスアゾ顔料組成物は、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含有する。

[0035] ここで前記したカルボン酸(II)としては、例えば、アビエチック型酸、ピマリック型酸及びこれらの各種変性物等が挙げられる。アビエチック型酸の典型がアビエチン酸であり、ピマリック型酸の典型がピマール酸である。これらは、いずれもカルボキシル基を一つ有するモノカルボン酸である。このアビエチック型酸やピマリック型酸を主成分として含有する混合物は、一般的に、ロジンと呼ばれている。ロジンに含まれる成分を化学的に修飾した各種変性物は、変性ロジンと呼ばれている。これらは、市販のロジン又は変性ロジンとして入手出来る。

[0036] この様なロジンや変性ロジンとしては、例えば、アビエチック型酸を主成分とするロジン、このロジンを原料としてそこに含まれる成分の重合性二重結合に水素を付加させて得られる変性ロジン(水素添加ロジンという)、ロジンに含まれる成分を不均化させて得られる変性ロジン(不均化ロジンという)、ロジンに含まれる成分の重合性二重結合に無水マレイン酸やフマル酸を付加させて得られる変性ロジン(マレイン化ロジン、フマル化ロジンという)等が挙げられる。

[0037] 前記したカルボン酸(II)において、水素添加ロジンや不均化ロジンは、重合性のエチレン性不飽和二重結合を含有しない成分が主成分であるため、例えば、それを含む本発明の顔料組成物を用いて調製された平版印刷インキを長期間保存した場合、平版印刷インキ等の表面が硬化する皮張り等のトラブルを引き起こしにくい点で最も好ましい。

[0038] 前記したカルボン酸(II)は、遊離のカルボキシル基を含有するが、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルボキシル基の水素原子が金属原子により置換された金属塩であっても良い。本発明においては、この金属塩を、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸の金属塩(III)という。

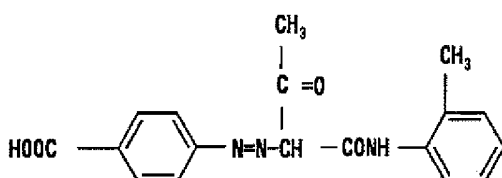
[0039] 本発明において上記した金属塩(III)の金属は、ナトリウム、カリウム等の一価金属

であっても良いが、金属塩(III)が水不溶性である方が歩留まりが良く、流動性の改良効果に優れる。従って、金属塩(III)の金属は、一価金属よりは二価～四価の多価金属、好ましくはアルミニウム、亜鉛、カルシウムから選ばれる一種の金属である。金属塩(III)はカルボン酸(II)と無機金属塩とを反応させれば容易に得られる。カルボン酸(II)の一価金属塩は、無機一価金属塩の水溶液とカルボン酸(II)とを混合することで容易に得ることが出来るし、カルボン酸(II)の多価金属塩は、カルボン酸(II)の一価金属塩の水溶液と無機多価金属塩とを混合することで容易に得ることが出来る。カルボン酸(II)を金属塩(III)とする際の金属源としては、例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム等が挙げられる。

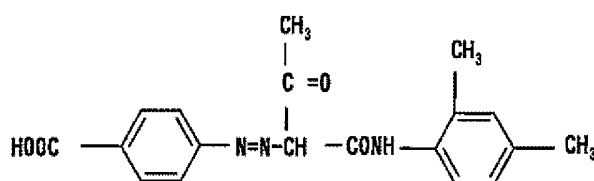
[0040] 本発明における前記したカルボン酸(II)又はその金属塩(III)としては、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩が、最も流動性の改良効果大きい。すなわち、ジスアゾ顔料(I)が、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩(III)により処理されたものであると、流動性が最も飛躍的に改良される。

[0041] 本発明においては、ジスアゾ顔料(I)と、カルボン酸(II)又はその塩(III)と、カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)として、4-[[1-[[[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸又は4-[[1-[[[(2, 4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸[以下これらを併せて、モノアゾ化合物(IV)という。]]とを含有させることでジスアゾ顔料組成物とする。このモノアゾ化合物(IV)は、それぞれ順に下記の化学構造で表されるモノアゾ化合物である。

[0042] [化5]



[0043] [化6]



- [0044] これらモノアゾ化合物(IV)は、その化学構造からわかる通り、いずれも4-カルボキシフェニル基を含有する点、ジスアゾ顔料(I)と共通した、メチル基で置換されたベンゼン環を含有するアセト酢酸アリリドに由来する構造を含有する点で共通している。本発明のジスアゾ顔料組成物を調製するに当たっては、二種のモノアゾ化合物(IV)をそれぞれ単独で用いても良いが、両者を併用しても良い。
- [0045] 本発明者等は、種々のモノアゾ化合物を合成して、ジスアゾ顔料(I)と混合してみたが、2-カルボキシフェニル基を含有するモノアゾ化合物や、ベンゼン環の4位にのみメチル基が置換したアセト酢酸アリリドに由来する構造を含有するモノアゾ化合物では、本発明で用いる特定のモノアゾ化合物(IV)を用いた場合の様な特異的な技術的効果は現れないことを知見した。
- [0046] すなわちモノアゾ化合物(IV)は、その化学構造中のベンゼン環に対する置換基の種類、その置換位置がわずかに異なるだけで、特異的な流動性の改良効果が見られなくなる。その機構は明らかではないが、次の通りと推定される。
- [0047] 1. モノアゾ化合物(IV)自体、凝集性が小さく、容易に微粒子に分散する粒子性状を有する。
2. モノアゾ化合物(IV)はジスアゾ顔料(I)に対してより吸着性が高い結晶構造を有する。同様に、両者の π 電子の重なり(相互作用)が大きく、その結果、ジスアゾ顔料(I)に対する吸着性も高い。
3. モノアゾ化合物(IV)がジスアゾ顔料(I)に吸着した際、モノアゾ化合物(IV)中のカルボキシル基(極性基)が外側に向き、その結果、平版印刷インキ用ビヒクルとの相互作用が起こりやすい。
- [0048] 尚、本発明のジスアゾ顔料組成物を調製するためのジスアゾ顔料(I)は、3, 3'-ジクロロベンジジンのテトラゾニウム塩と、アセト酢酸-o-トリイダイドやアセト酢酸-m-キシリダイドの様なベンゼン環にメチル基を含有するアセト酢酸アリリドからなるカ

ップラー成分とを理論モル比1:2にてジアゾカップリング反応させることで、いずれも容易に製造することが出来る。一方、モノアゾ化合物(IV)は、4-アミノ安息香酸のジアゾニウム塩と、前記した様なカップラー成分とを理論モル比1:1にてジアゾカップリング反応させることで、いずれも容易に製造することが出来る。

[0049] これらジスアゾ顔料(I)やモノアゾ化合物(IV)は、いずれも、カップラー成分とテトラゾニウム塩(又はジアゾニウム塩)のいずれか一方を他方に混合したり、これら両方を酸性としたpH緩衝剤を含む水に加えることにより、製造することが出来る。

[0050] 本発明のジスアゾ顔料組成物は、公知慣用の方法に従って、ジスアゾ顔料(I)と、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、モノアゾ化合物(IV)とを混合することにより調製することが出来る。ジスアゾ顔料(I)とモノアゾ化合物(IV)との合計に対するモノアゾ化合物(IV)の含有量は、特に制限されるものではないが、流動性の改良の観点から、質量換算でジスアゾ顔料(I)とモノアゾ化合物(IV)との合計を100部としたとき、モノアゾ化合物(IV)は、0.3～5部であること、中でも、流動性の改良効果だけでなく、着色力の低下や印刷時に使用する湿し水へのモノアゾ化合物(IV)の溶出が少ないという観点から、0.5～2部とすることが好ましい。

[0051] 同様に質量換算でジスアゾ顔料(I)100部に対してアルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)は、5～40部、中でも20～35部とすることが、ジスアゾ顔料(I)の粒子同士の凝集性を緩和する働きが顕著となり、流動性の改良効果が大きく、かつ、分散性、着色力、透明性が優れた平版印刷インキを得ることが出来る点で好ましい。

[0052] 本発明のジスアゾ顔料組成物としては、ジスアゾ顔料(I)と、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、モノアゾ化合物(IV)とが、前記した両方の好適含有範囲を満たす様に調製されたジスアゾ顔料組成物が最適である。

[0053] 本発明のジスアゾ顔料組成物は、例えば、ジスアゾ顔料(I)とモノアゾ化合物(IV)とを同時に製造後、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含めてジスアゾ顔料組成物とする製造方法、ジスアゾ顔料(I)を製造しそれとは別に製造したモノアゾ化合物(IV)と混合後、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含めてジスアゾ顔料組成物とする製造方法、モノアゾ化合物(IV)を製造後、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含

め、それとは別に製造したジスアゾ顔料(I)と更に混合してジスアゾ顔料組成物とする製造方法、各々別個に製造した、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)とジスアゾ顔料(I)とモノアゾ化合物(IV)とを混合してジスアゾ顔料組成物とする製造方法、ジスアゾ顔料(I)を製造後、そこにカルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含めカルボン酸(II)又はその金属塩(III)で被覆されたジスアゾ顔料(I)を得て、それと、それとは別に製造したモノアゾ化合物(IV)とを混合してジスアゾ顔料組成物とする製造方法等で調製することが出来る。

[0054] 本発明者等は、次の様な機構に従って目的とする効果が発現する様に、ジスアゾ顔料組成物及び平版印刷用インキの調製を試みた。

- [0055] 1. 特定構造のモノアゾ化合物(IV)の微粒子表面のカルボキシル基の一部が、ジスアゾ顔料(I)の表面近傍に位置するカルボン酸(II)又は金属塩(III)との間で強い吸着力を発現するようにする。
2. カルボン酸(II)又は金属塩(III)で被覆されたジスアゾ顔料が、更に特定構造のモノアゾ化合物(IV)で強固に被覆され、かつ、モノアゾ化合物(IV)中のカルボキシル基が粒子の表面近傍に位置するようにする。
3. 粒子の表面近傍の残存カルボキシル基が平版印刷インキ用ビヒクルと高い親和性を示し、フロキュレーション構造の形成を阻害するようにする。

[0056] 特許文献1には、モノアゾ化合物(IV)の存在下でジスアゾ顔料(I)を製造する方法や、モノアゾ化合物(IV)とジスアゾ顔料(I)とを同時に製造する方法が詳細に開示されている。しかしながら、これらの方法は、平版印刷インキの透明性や耐熱性を向上させる点では有利であるが、一方で、本発明の技術的課題である流動性の改良効果は不十分であった。

[0057] 本発明者等によれば、本発明における流動性の改善効果は、ジスアゾ顔料(I)が予めカルボン酸(II)又はその金属塩(III)で被覆されたものであり、モノアゾ化合物(IV)はそのカルボキシル基中の水素原子が金属原子等により置換されておらず、かつそれは予めカルボン酸(II)又はその金属塩(III)で被覆されていない際に、特に顕著である。

[0058] ジスアゾ顔料(I)が予めカルボン酸(II)又はその金属塩(III)で被覆された状態とは

、ジスアゾ顔料粒子の表面の一部又は全部が、例えば単分子膜の様にカルボン酸の薄層で被覆された様な状態、アゾ顔料粒子の微細孔空隙部分にカルボン酸が侵入している様な状態、或いは、これらの両方が組み合わさった状態である。また、この様なカルボン酸(II)又はその金属塩(III)で被覆されたジスアゾ顔料(I)が、そのカルボン酸(II)又はその金属塩(III)を介してモノアゾ化合物(IV)と接した状態であることが、本発明の技術的効果を得る上では好ましい。

[0059] 従って、本発明のジスアゾ顔料組成物の製造方法としては、前記した表面状態が容易に得られる、ジスアゾ顔料(I)を製造後、そこにカルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含め、カルボン酸(II)又はその金属塩(III)で被覆されたジスアゾ顔料(I)を得て、それと、それとは別に製造したモノアゾ化合物(IV)とを混合する製造方法を採用するのが最適である。

[0060] 本発明のジスアゾ顔料組成物の最適な製造方法は、詳細に説明すれば次の通りである。以下の第1工程～第4工程をこの順に実施することで、本発明のジスアゾ顔料組成物を製造することが出来る。

第1工程:ジスアゾ顔料(I)だけを予め製造する。

第2工程:前記カルボン酸(II)のアルカリ水溶液をジスアゾ顔料(I)に添加する。

第3工程:酸又は金属塩を添加し、ジスアゾ顔料(I)と前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)からなり、前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)で被覆されたジスアゾ顔料(I)を含有するジスアゾ顔料組成物を得る。

第4工程:前記ジスアゾ顔料組成物にモノアゾ化合物(IV)を添加する。

[0061] 尚、前記第4工程は、さらに詳細に説明すれば次の二つの手法がある。第2手法は、第1手法に比べて流動性の改良効果はより高くなるので最適である。

第1手法:ジスアゾ顔料(I)と前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)からなるスラリー又はウエットケーキに、モノアゾ化合物(IV)を添加する方法。

第2手法:ジスアゾ顔料(I)と前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)からなるパウダー顔料(含有水分量5%以下まで乾燥された乾燥顔料)にモノアゾ化合物(IV)を添加する方法。

[0062] 前記第2手法で顕著に流動性が改良される機構は、次の通りであると推定される。

1. 第1手法では、前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)が、モノアゾ化合物(IV)の微細粒子や一次粒子の全面を覆ってしまい、そのジスアゾ顔料(I)への吸着能力が低下する。
2. 第1手法では、前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)の存在下でパウダー顔料を製造しようとする、乾燥時の熱により、モノアゾ化合物(IV)の微細粒子が成長、あるいは1次粒子が成長してしまい、そのジスアゾ顔料(I)表面への均一な吸着が阻害される。
3. これに対して第2手法では、前記カルボン酸(II)及び／又はその金属塩(III)によるモノアゾ化合物(IV)の微細粒子への被覆や、熱による微細粒子の成長が起これないため、ジスアゾ顔料(I)との高い吸着能力と、ジスアゾ顔料(I)表面への均一な吸着がいずれも十分に達成され、流動性の改良効果がとりわけ高くなる。

[0063] 本発明のジスアゾ顔料組成物は、例えば、印刷インキ、塗料、着色プラスチック成形品、静電荷像現像用トナー、カラーフィルター、インクジェット記録用水性インク等の公知慣用のいずれの用途でも使用することが出来る。本発明のジスアゾ顔料組成物は、低粘度非水ビヒクルに分散させてグラビア印刷インキやフレキソ印刷インキを調製することも出来るが、高粘度非水系ビヒクルに分散させて平版印刷インキを調製することも出来る。本発明における流動性の改善効果は、本発明のジスアゾ顔料組成物を含有する平版印刷インキにおいて特に顕著に発現する。

[0064] 本発明の平版印刷インキは、前記したジスアゾ顔料組成物と平版印刷インキ用ビヒクルとを必須成分として含有するものである。本発明のジスアゾ顔料組成物は、平版印刷インキ用ビヒクルと混練することにより、流動性に優れた平版印刷インキを調製することが出来る。尚、平版印刷インキは、オフセット印刷インキと呼ばれることがある。

[0065] 平版印刷インキ用ビヒクルは、空気乾燥型では、例えば、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂又はこれらの乾性油変性樹脂等の樹脂と、必要に応じて、アマニ油、桐油、大豆油等の植物油と、*n*-パラフィン、イソパラフィン、アロマテック、ナフテン、 α -オレフィン、脂肪族モノカルボン酸とモノアルコールとのエステル等の溶剤からなる。これらの混合割合は、質量比で、樹脂:植物油:溶剤=20~50

部:0～30部:10～60部の範囲であることが好ましい。

[0066] また、平版印刷インキ用ビヒクルは、紫外線硬化型では、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアクリレートの様な多官能単量体、これらの2～3量化したオリゴマーや、樹脂の主鎖や側鎖にビニルモノマーを導入することによって得られるプレポリマー等の架橋性化合物と、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの様な一官能単量体及び／又は非反応性の溶剤からなる。

[0067] 本発明のジスアゾ顔料組成物を含有させた平版印刷インキ用ビヒクルには、空気乾燥型では、必要に応じて、インキ溶剤、ドライヤー(乾燥剤や硬化促進剤とも呼ばれる)、レベリング改良剤、増粘剤等の公知の添加剤を適宜配合して平版印刷インキとすることが出来る。紫外線硬化型では、必要に応じて、光重合開始剤等や前記した公知の添加剤を適宜配合して平版印刷インキとすることが出来る。

[0068] 以下、実施例、比較例及び試験例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の例中における「部」及び「%」は、特に断りのない限り、いずれも質量基準である。

[0069] 実施例

<ジスアゾ顔料組成物の製造例1>

500部の3, 3'-ジクロロベンジジンに相当する3, 3'-ジクロロベンジジン塩酸塩、618部の35%塩酸、713部の40%亜硝酸ナトリウムを使用して常法によりテトラゾ化を行い、5℃のジクロロベンジジンのテトラゾニウム水溶液を調製した。

一方、668部のアセト酢酸-m-キシリダイドと208部のアセト酢酸-o-トルイダイドを、1, 239部の20%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、20℃のカップラー水溶液を調製した。

また、攪拌機を有する反応容器に60部の80%酢酸、水10, 000部からなる20℃の酸性水溶液を調製した。この酸性水溶液に前記カップラー水溶液の一部を添加してpH5に調整し、緩衝溶液を調製した。

緩衝溶液が調製された攪拌機を有する反応容器内に、テトラゾニウム水溶液を3時間かけて定量供給した。この間、反応容器内のpHが4. 8～5. 4となるようにカップラー水溶液も反応容器内に供給した。なお、カップラー水溶液をすべて供給し終えた

後は、希釈した水酸化ナトリウム水溶液を供給した。

すべてのテトラゾニウム水溶液を添加した後、水酸化ナトリウムを加えてpH10.5に調整した。この中に、1,800部の不均化ロジンのカリウム水溶液を添加した後、90℃まで加熱した。尚、この不均化ロジンのカリウム水溶液は、不揮発分25%である。

そのまま90℃で2時間熟成を行った後、そこに355部の35%塩化カルシウムを添加した。30分攪拌後、濾過、水洗した。

さらに固形分を110℃で乾燥後、粉碎を行い、ジスアゾ顔料組成物1(C. I. ピグメントイエロー174と不均化ロジンのカルシウム塩とを含有するジスアゾ顔料組成物)を得た。

[0070] <ジスアゾ顔料組成物の製造例2>

668部のアセト酢酸-m-キシリダイドと208部のアセト酢酸-o-トリイダイドの代わりに891部のアセト酢酸-m-キシリダイドを使用し、及び90℃で2時間熟成を行った後、60℃まで冷却してから355部の35%塩化カルシウムを添加する以外は、ジスアゾ顔料組成物の製造例1と同様にして、ジスアゾ顔料組成物2(C. I. ピグメントイエロー13と不均化ロジンのカルシウム塩とを含有するジスアゾ顔料組成物)を得た。

[0071] <モノアゾ化合物の製造例1>

36部の4-アミノ安息香酸、82.2部の35%塩酸、50.1部の40%亜硝酸ナトリウムを使用して常法によりジアゾ化を行った。過剰の亜硝酸を除去する目的で38.2部の10%スルファミン酸を添加し、5℃のジアゾニウム水溶液を調製した。

一方、62部のアセト酢酸-m-キシリダイドを、125部の20%水酸化ナトリウムが含まれた水溶液に溶解し、20℃のカップラー水溶液を調製した。

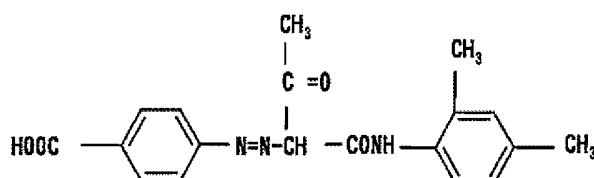
また、攪拌機を有する反応容器に3.2部の80%酢酸、水1500部からなる25℃の酸性水溶液を調製した。この酸性水溶液に前記カップラー水溶液の一部を添加してpH6.2に調整し、緩衝溶液を調製した。

緩衝溶液が調製された攪拌機を有する反応容器内に、水溶液を8時間かけて定量供給した。この間、反応容器内のpHが5.8~6.4となるようにカップラー水溶液も反応容器内に供給した。なお、カップラー水溶液をすべて供給し終えた後は、希釈した水酸化ナトリウム水溶液を供給した。

すべてのジアゾニウム水溶液を添加した後、塩酸を加えてpH4に調整した。90℃まで加熱し、90℃で30分熟成を行った後、濾過、水洗した。

さらに固形分を90℃で乾燥後、粉碎を行い、モノアゾ化合物1を得た。これの赤外線吸収スペクトルからはアゾ結合の生成が認められ、下記の意図した4-[[1-[(2,4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸が得られていることを確認した。このモノアゾ化合物1は、本発明の顔料組成物を調製する際に使用する。

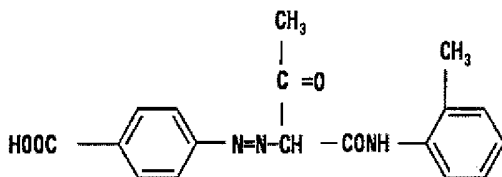
[0072] [化7]



[0073] <モノアゾ化合物の製造例2>

62部のアセト酢酸-m-キシリダイドの代わりに57.8部のアセト酢酸-o-トリイダイドを使用する以外は、モノアゾ化合物の製造例1と同様にして、モノアゾ化合物2を得た。これの赤外線吸収スペクトルからはアゾ結合の生成が認められ、下記の意図した4-[[1-[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸が得られていることを確認した。このモノアゾ化合物2は、本発明の顔料組成物を調製する際に使用する。

[0074] [化8]

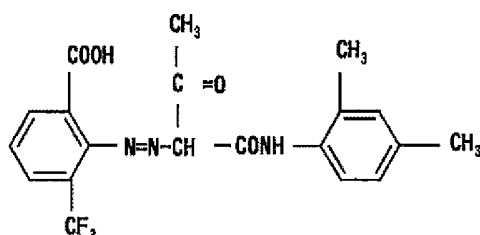


[0075] <モノアゾ化合物の製造例3>

36部の4-アミノ安息香酸の代わりに53.9部の3-トリフルオロメチルアントラニル酸を使用する以外は、モノアゾ化合物の製造例1と同様にして、モノアゾ化合物3を得た。これの赤外線吸収スペクトルからはアゾ結合の生成が認められ、下記の意図し

た2-[[1-[[[(2,4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]-3-トリフルオロメチル安息香酸が得られていることを確認した。モノアゾ化合物3は、特許文献1(特公昭47-50767号公報)の実施例26で使用されているモノアゾ化合物である。

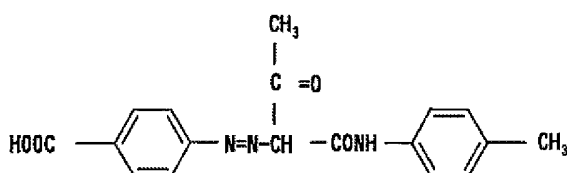
[0076] [化9]



[0077] <モノアゾ化合物の製造例4>

62部のアセト酢酸-m-キシリダイドの代わりに57.8部のアセト酢酸-p-トルイダイドを使用する以外は、モノアゾ化合物の製造例1と同様にして、モノアゾ化合物4を得た。これの赤外線吸収スペクトルからはアゾ結合の生成が認められ、意図した4-[[1-[[[(4-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸が得られていることを確認した。

[0078] [化10]



実施例 1

[0079] 49.38部のジスアゾ顔料組成物1と、0.62部のモノアゾ化合物1とをポリエチレン製袋にはかりこみ、十分に両者を混合し、C. I. ピグメントイエロー174をベースとした本発明の顔料組成物1を得た。

実施例 2

[0080] モノアゾ化合物1に代えてモノアゾ化合物2の同量を用いる以外は、実施例1と同様にしてC. I. ピグメントイエロー174をベースとした本発明の顔料組成物2を得た。

[0081] 比較例1

モノアゾ化合物1に代えてモノアゾ化合物3の同量を用いる以外は、実施例1と同様にしてC. I. ピグメントイエロー174をベースとした従来の顔料組成物1を得た。

[0082] 比較例2

モノアゾ化合物1に代えてモノアゾ化合物4の同量を用いる以外は、実施例1と同様にしてC. I. ピグメントイエロー174をベースとした従来の顔料組成物2を得た。

[0083] <平版印刷インキの作製>

実施例1～2で得た各ジスアゾ顔料組成物と、比較例1～2の各ジスアゾ顔料組成物について、下記方法により試験用の平版印刷インキを得た。

[0084] <ベースインキの調製>

各ジスアゾ顔料組成物0.5部と、1.5部の平版印刷インキ用ワニス(大日本インキ化学工業株式会社製のロジン変性フェノール樹脂を含有するワニス 品名18X0063)をはかり、フーバーマラーにて練肉を行い、ベースインキを得た。尚、この練肉に当たっては、ガラス板を100回転させる毎に回転を停止し、ヘラを用いてミルベースを混合し、トータル300回転させた。

[0085] <試験用の平版印刷インキの調製>

上で得たベースインキ1.0部と、1.0部の平版印刷インキ用ワニス(同前)をはかり、更にフーバーマラーにて練肉を行い、試験用の黄色の平版印刷インキを得た。尚、この練肉に当たっては、ガラス板を25回転させる毎に回転を停止し、ヘラを用いてミルベースを混合し、トータル150回転させた。こうして作製した試験のための黄色平版印刷インキを用いて、室温で24時間保存後に、下記方法によりその流動性を測定した。

[0086] <流動性の測定>

インキの流動性は、ガラス板流動性に基づいて評価を行った。

調製された試験のための各黄色平版印刷インキ1部を、1分間へらを用いて軽く混ぜた後、それを傾斜角度70°のガラス板上部にのせて、ガラス板上で流動させた。この操作により、試験のための各黄色平版印刷インキはその自重により、ガラス板上を落下する。

そのまま所定時間放置し、インキをのせたところからインキの流動部の先端までの距離(mm)を測定し、ガラス板流動性とした。この測定結果を表1に示した。

尚、測定時の室温は25℃に設定した。ガラス板流動性の測定値が大きいものを流動性が高いと判断した。

[0087] [表1]

	表 1				
	ガラス板流動性				
	1 分後	5 分後	3 0 分後	6 0 分後	1 2 0 分後
実施例 1	4 0	8 3	1 6 2	2 0 2	2 3 7
〃 2	4 7	9 0	1 7 7	2 1 3	2 5 0
比較例 1	3 7	7 8	1 4 7	1 6 4	1 7 0
〃 2	3 9	6 5	6 6	6 7	6 7

[0088] 実施例1～2のジスアゾ顔料組成物は、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩と、従来のジスアゾ化合物の代わりに特定モノアゾ化合物を含有しており、より安全性に優れるだけでなく、しかもそれから印刷インキや塗料を調製した場合、ジスアゾ顔料とアルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩とを含有するジスアゾ顔料組成物から調製された印刷インキや塗料とほぼ同等の色相や着色力を有していた。

また表1からわかる通り、実施例1～2の本発明のジスアゾ顔料組成物から調製した平版印刷インキは、比較例1～2の従来のジスアゾ顔料組成物に比べて、より流動性に優れていることが明らかである。比較例1～2の従来のジスアゾ顔料組成物から調製した平版印刷インキがある時間でガラス板流動性が飽和して流動しなくなるのに対して、実施例1～2の本発明のジスアゾ顔料組成物から調製した平版印刷インキは同一時間対比でより流動性に優れるだけでなく、流動性の飽和も起こりにくい。更に、実施例1～2の本発明のジスアゾ顔料組成物は、ジスアゾ化合物も特定モノアゾ化合物も含まず、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含有する従来のジスアゾ顔料に比べても、平版印刷インキ評価では、より流動性に優れていた。

実施例 3

[0089] 49. 38部のジスアゾ顔料組成物2と、0. 62部のモノアゾ化合物1とをポリエチレン製袋にはかりこみ、十分に両者を混合し、C. I. ピグメントイエロー13をベースとした

本発明の顔料組成物3を得た。

実施例 4

[0090] モノアゾ化合物1に代えてモノアゾ化合物2の同量を用いる以外は、実施例3と同様にしてC. I. ピグメントイエロー13をベースとした本発明の顔料組成物4を得た。

[0091] 比較例3

モノアゾ化合物1に代えてモノアゾ化合物3の同量を用いる以外は、実施例3と同様にしてC. I. ピグメントイエロー13をベースとした従来の顔料組成物3を得た。

[0092] 比較例4

モノアゾ化合物1に代えてモノアゾ化合物4の同量を用いる以外は、実施例3と同様にしてC. I. ピグメントイエロー13をベースとした従来の顔料組成物4を得た。

[0093] 比較例5

上記実施例3～4や比較例3と対比が出来る様に、特許文献1の実施例26を、スケール等を含めて若干変更してトレースを行った。尚、不均化ロジンナトリウム塩に代えて不均化ロジンカルシウム塩を用いる様にし、組成割合は比較例3と一致させた。

500部の3, 3'-ジクロロベンジジンに相当する3, 3'-ジクロロベンジジン塩酸塩、618部の35%塩酸、713部の40%亜硝酸ナトリウムを使用して常法によりテトラゾ化を行い、5℃のジクロロベンジジンのテトラゾニウム水溶液Aを調製した。

11. 0部の3-トリフルオロメチルアントラニル酸、16. 8部の35%塩酸、10. 3部の40%亜硝酸ナトリウムを使用して常法によりジアゾ化を行った。過剰の亜硝酸を除去する目的で7. 8部の10%スルファミン酸を添加し、5℃のジアゾニウム水溶液Bを調製した。

一方、902部のアセト酢酸-m-キシリダイドを、1, 264部の20%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、20℃のカップラー水溶液を調製した。

また、攪拌機を有する反応容器に60部の80%酢酸、水10, 000部からなる20℃の酸性水溶液を調製した。この酸性水溶液に前記カップラー水溶液の一部を添加してpH6. 2に調整し、緩衝溶液を調製した。

緩衝溶液が調製された攪拌機を有する反応容器内に、ジアゾニウム水溶液Bを1時間かけて定量供給した。この間、反応容器内のpHが5. 8～6. 4となるようにカップラ

一水溶液も反応容器内に供給した。

ジアゾニウム水溶液Bを供給し終えた後、15%塩酸を使用して反応容器内のpHを5.4に調整した。この反応容器内に、テトラゾニウム水溶液Aを3時間かけて定量供給した。この間、反応容器内のpHが4.8～5.4となるようにカップラー水溶液も反応容器内に供給した。

なお、カップラー水溶液をすべて供給し終えた後は、希釈した水酸化ナトリウム水溶液を供給した。

すべてのテトラゾニウム水溶液を添加した後、水酸化ナトリウムを加えてpH10.5に調整した。この中に、1,800部の不均化ロジンのカリウム水溶液を添加した後、90℃まで加熱した。尚、この不均化ロジンのカリウム水溶液は、不揮発分25%である。

そのまま90℃で2時間熟成を行った後、60℃まで冷却し、そこに355部の35%塩化カルシウムを添加した。30分攪拌後、濾過、水洗した。

さらに固形分を110℃で乾燥後、粉碎を行い、ジスアゾ顔料組成物3(C. I. ピグメントイエロー13と不均化ロジンのカルシウム塩とモノアゾ化合物3とモノアゾ化合物3のカルシウム塩とを含有するジスアゾ顔料組成物)を得た。

[0094] 実施例3～4で得た各ジスアゾ顔料組成物と、比較例3～5で得た従来の各ジスアゾ顔料組成物について、上記したと同様の方法により試験用の平版印刷インキを得、同様にしてガラス板流動性を測定した。この測定結果を表2に示した。

[0095] [表2]

表 2					
	ガラス板流動性				
	1 分後	5 分後	3 0 分後	6 0 分後	1 2 0 分後
実施例 3	3 9	7 6	1 4 4	1 7 7	2 0 3
〃 4	3 7	7 2	1 4 2	1 7 6	2 0 4
比較例 3	4 0	7 6	1 2 9	1 4 0	1 4 2
〃 4	4 0	6 3	6 7	6 7	6 7
〃 5	3 5	5 5	5 6	5 7	5 7

[0096] 実施例3～4のジスアゾ顔料組成物は、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩と、従来のジスアゾ化合物の代わりに特定モノアゾ化合物を含有しており、より安全性に優れるだけでなく、しかもそれから印刷インキや塗料を調製した場合、ジスアゾ顔料とアルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボ

ン酸のカルシウム塩とを含有するジスアゾ顔料組成物から調製された印刷インキや塗料とほぼ同等の色相や着色力を有していた。

また表1からわかる通り、実施例3～4の本発明のジスアゾ顔料組成物から調製した平版印刷インキは、比較例3～5の従来のジスアゾ顔料組成物に比べて、より流動性に優れていることが明らかである。比較例3～5の従来のジスアゾ顔料組成物から調製した平版印刷インキがある時間でガラス板流動性が飽和して流動しなくなるのに対して、実施例3～4の本発明のジスアゾ顔料組成物から調製した平版印刷インキは同一時間対比でより流動性に優れるだけでなく、流動性の飽和も起こりにくい。

尚、比較例5では比較例3との対比が出来る様に、特許文献1の実施例26を、スケール等を含めて若干変更したが、これらの変更を行わずに特許文献1の通り、そのまま不均化ロジンナトリウム塩を用いたり、それを記載通りの量を用いても、それらの顔料組成物から得られた平版印刷インキのガラス板流動性は、いずれも、実施例3の水準はおろか比較例3の水準にも達しなかった。

更に、実施例3～4の本発明のジスアゾ顔料組成物は、ジスアゾ化合物も特定モノアゾ化合物も含まず、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)を含有する従来のジスアゾ顔料に比べても、平版印刷インキ評価では、より流動性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明のジスアゾ顔料組成物によれば、特定のジスアゾ顔料の改質に有望なモノアゾ化合物を含有することにより、従来よりも安全性を高め、色相を変えずに、印刷インキや塗料等の着色物の流動性を飛躍的に改良することが出来る。このようなジスアゾ顔料組成物は、ジスアゾ顔料と特定構造のモノアゾ化合物とを混合させることで簡便に製造可能であり、工業上の意義は大きい。また、本発明の平版印刷インキは、上記ジスアゾ顔料組成物と平版印刷インキ用ビヒクルとを含有するので、着色力や分散性が低下せずに流動性に優れており、産業上の有効利用が期待できる。

請求の範囲

- [1] C. I. ピグメントイエロー13又は同174からなるジスアゾ顔料(I)と、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)とを含有するジスアゾ顔料組成物において、前記カルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)が、4-[[1-[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸又は4-[[1-[(2, 4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸であることを特徴とするジスアゾ顔料組成物。
- [2] 前記カルボン酸(II)又はその金属塩(III)が、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩である請求項1記載のジスアゾ顔料組成物。
- [3] 質量換算でジスアゾ顔料(I)とモノアゾ化合物(IV)との合計を100部としたとき、モノアゾ化合物(IV)が、0.3～5部である請求項1記載のジスアゾ顔料組成物。
- [4] 質量換算でジスアゾ顔料(I)100部に対してアルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)が、5～40部である請求項1記載のジスアゾ顔料組成物。
- [5] C. I. ピグメントイエロー13又は同174からなるジスアゾ顔料(I)と、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)と、4-[[1-[(2-メチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸又は4-[[1-[(2, 4-ジメチルフェニル)アミノ]カルボニル]-2-オキソプロピル]アゾ]安息香酸からなるカルボキシフェニル基を有するモノアゾ化合物(IV)とを含有させるジスアゾ顔料組成物の製造方法。
- [6] 前記カルボン酸(II)又はその金属塩(III)が、アルキル化ヒドロフェナントレン骨格を有するカルボン酸のカルシウム塩である請求項5記載のジスアゾ顔料組成物の製造方法。
- [7] 質量換算でジスアゾ顔料(I)とモノアゾ化合物(IV)との合計を100部としたとき、モノアゾ化合物(IV)が、0.3～5部である請求項5記載のジスアゾ顔料組成物の製造方法。
- [8] 質量換算でジスアゾ顔料(I)100部に対してアルキル化ヒドロフェナントレン骨格を

有するカルボン酸(II)又はその金属塩(III)が、5～40部である請求項5記載のジスアゾ顔料組成物の製造方法。

- [9] 請求項1～4のいずれか一項記載のジスアゾ顔料組成物と平版印刷インキ用ビヒクルとを含有してなる平版印刷インキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/20 (2006.01), **C09B29/33** (2006.01), **C09B35/10** (2006.01),
C09B35/20 (2006.01), **C09B67/22** (2006.01), **C09D11/02** (2006.01)

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)

C09B67/20 (2006.01), **C09B29/33** (2006.01), **C09B35/10** (2006.01),
C09B35/20 (2006.01), **C09B67/22** (2006.01), **C09D11/02** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 47-50767 B1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 December, 1972 (20.12.72), Claims; examples	1-9
A	JP 59-30862 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 February, 1984 (18.02.84), Claims; examples	1-9
A	JP 4-506673 A (Hoechst Celanese Corp.), 19 November, 1992 (19.11.92), Claims; examples	1-9

☐ 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

25 October, 2005 (25.10.05)

Date of mailing of the international search report

01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2005/015143

JP 47-50767 B1	1972.12.20	(Family: none)	
JP 59-30862 A	1984.02.18	(Family: none)	
JP 4-506673 A	1992.11.19	WO 89/10385 A1	1989.11.02
		DK 8902037 A	1989.10.29
		US 4968352 A	1990.11.06
		EP 412121 A	1991.02.13
		CA 1319683 C	1993.06.29
		DE 68907903 E	1993.09.02

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09B67/20 (2006.01), C09B29/33 (2006.01), C09B35/10 (2006.01), C09B35/20 (2006.01), C09B67/22 (2006.01), C09D11/02 (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09B67/20 (2006.01), C09B29/33 (2006.01), C09B35/10 (2006.01), C09B35/20 (2006.01), C09B67/22 (2006.01), C09D11/02 (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

CA (STN), REGISTRY (STN)

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 請求の範囲の番号
A	JP 47-50767 B1 (住友化学工業株式会社) 1972. 12. 20 特許請求の範囲, 実施例	1-9
A	JP 59-30862 A (東洋インキ製造株式会社) 1984. 02. 18 特許請求の範囲, 実施例	1-9
A	JP 4-506673 A (ヘキスト セラニーズ コーポレーション) 1992. 11. 19 特許請求の範囲, 実施例	1-9

☐ 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

25. 10. 2005

国際調査報告の発送日

01. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

爾見 武志

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

9547

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/J P 2 0 0 5 / 0 1 5 1 4 3

JP 47-50767 B1	1972. 12. 20	ファミリーなし	
JP 59-30862 A	1984. 02. 18	ファミリーなし	
JP 4-506673 A	1992. 11. 19	WO 89/10385 A1	1989. 11. 02
		DK 8902037 A	1989. 10. 29
		US 4968352 A	1990. 11. 06
		EP 412121 A	1991. 02. 13
		CA 1319683 C	1993. 06. 29
		DE 68907903 E	1993. 09. 02