

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4234355号
(P4234355)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 67/04	(2006.01)	C09B 67/04
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04 101Y
C09B 1/467	(2006.01)	C09B 1/467
C09B 19/02	(2006.01)	C09B 19/02
C09B 29/14	(2006.01)	C09B 29/14

請求項の数 11 (全 17 頁) 最終頁に続く

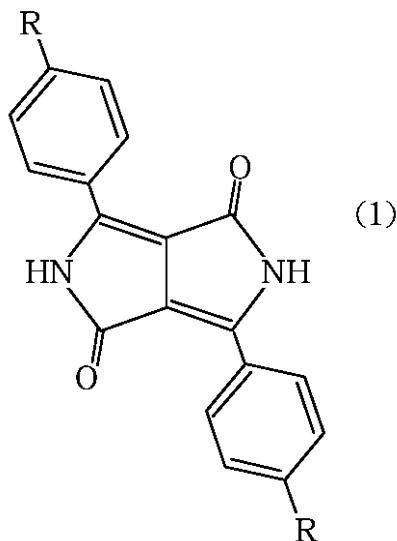
(21) 出願番号	特願2002-138613 (P2002-138613)	(73) 特許権者	000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(22) 出願日	平成14年5月14日 (2002.5.14)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(65) 公開番号	特開2003-89756 (P2003-89756A)	(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広
(43) 公開日	平成15年3月28日 (2003.3.28)	(74) 代理人	100146042 弁理士 梶原 克哲
審査請求日	平成16年12月7日 (2004.12.7)	(72) 発明者	岡本 久男 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-196893 (P2001-196893)	(72) 発明者	中川 寛 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
(32) 優先日	平成13年6月28日 (2001.6.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】微細化顔料の製造方法および着色用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

母体有機顔料(微細化前顔料)(但し、下記一般式(1)で示される顔料を除く)と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤とを混練機内において30~90の温度で、2~6時間荷重をかけて混練した後、上記水溶性無機塩と上記水溶性有機溶剤とを除去し、一次粒子の集合体からなる有機顔料において、粒径0.1μm以下の一次粒子の個数割合が全粒子数の95%以上で、粒径0.1μmを超える一次粒子の個数割合が全粒子数の5%未満である微細化有機顔料の製造方法において、上記水溶性無機塩が、塩化ナトリウムおよび/または硫酸ナトリウムであり、水溶性有機溶剤が、エチレングリコールおよび/またはジエチレングリコールであることを特徴とする微細化有機顔料の製造方法。



10

(式(1)中、Rは、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂、-CF₃、塩素原子、又は臭素原子を表す。)

【請求項2】

粒径0.02μm未満の一次粒子の個数割合が、全粒子数の10%以下である請求項1に記載の微細化有機顔料の製造方法。

20

【請求項3】

有機顔料が、溶性・不溶性アゾ顔料、高分子アゾ顔料、キナクリドン顔料、アンスラキノン顔料、キノフタロン顔料、メチン・アゾメチエン顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、イソインドリノン顔料、または金属錯体顔料である請求項1または2に記載の微細化有機顔料の製造方法。

【請求項4】

母体有機顔料が、0.1~0.8μmの一次粒径の粒子からなる顔料である請求項1に記載の微細化有機顔料の製造方法。

【請求項5】

30

請求項1~4のいずれか1項に記載の微細化有機顔料を分散媒体中に分散させてなることを特徴とする着色用組成物。

【請求項6】

分散している顔料粒子の平均粒径が、0.2μm以下である請求項5に記載の着色用組成物。

【請求項7】

インキ用、塗料用、顔料捺染剤用、繊維用、プラスチック用、画像記録用、または画像表示用である請求項5に記載の着色用組成物。

【請求項8】

40

着色組成物が、インクジェット方式の画像記録剤、電子印刷・静電記録方式の画像記録剤またはカラーフィルター画素形成用着色剤である請求項5に記載の着色用組成物。

【請求項9】

請求項5に記載の着色用組成物を使用することを特徴とする物品の着色方法。

【請求項10】

請求項8に記載のインクジェット方式の画像記録剤、または電子印刷・静電記録方式の画像記録剤を、画像記録剤として搭載していることを特徴とするインクジェット方式または電子印刷・静電記録方式の画像記録装置。

【請求項11】

カラーフィルター用基板に、請求項8に記載のカラーフィルター画素形成用着色剤を使用して着色パターンを形成することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、微細化有機顔料（以下「有機顔料」を単に「顔料」という場合がある）の製造方法に関し、各種の用途、例えば、印刷インキ用（グラビア、オフセット、フレキソ印刷など）、プラスチック着色用、顔料捺染用、塗料用、画像記録剤用、画像表示用などとして有用な微細化顔料の提供を目的とする。なお、本発明において「顔料」とは、微細な着色粒子の集合体であり、「顔料粒子」とは「顔料を構成する微細な着色粒子」を意味する。また、「二次粒子」とは、一旦微細化された顔料粒子（一次粒子）が凝集して、より粒径が大きくなった粒子を意味する。

10

【0002】**【従来の技術】**

従来、顔料は、塗料、印刷インキ、プラスチックなどの着色剤として使用されてきた。これらの顔料は、通常、該顔料を構成している微粒子（一次粒子）が凝集を起こしており、その凝集粒子（二次粒子）の粒径は $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 前後である。このような粒径の粒子からなる顔料は、塗料や印刷インキの着色剤として使用することはできない。そのためには上記顔料を、顔料分散機械、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、横型連続媒体分散機、縦型連続媒体分散機、ニーダー、あるいは三本ロールなどで、塗料のベヒクルや印刷インキのワニスとともに機械的に磨碎または粉碎を行い、上記顔料を構成している粒子をおよそ $0.5 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の粒径に上記のベヒクルやワニス中に分散して使用されている。

20

【0003】

また、近年、これまで着色剤として染料が用いられていた用途に、耐光性や耐水性などの面で優れている顔料が多く用いられるようになってきた。これらの用途としては、例えば、水性染料や油溶性染料を着色剤として使用してきた筆記具用のインキ、透明性が要求されるために油溶性染料を着色剤として使用してきたプラスチックの着色などがある。さらに、顔料は、液晶ディスプレイ用のカラーフィルター用着色剤、インクジェット記録用インキ用着色剤およびカラートナー用着色剤としての需要が伸びている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

30

これらの用途では、顔料を構成している粒子（顔料粒子）をできるだけ微細化（ $0.1 \mu\text{m}$ 以下）する必要がある。顔料粒子を微細化する方法としては、高速のサンドミルを使用する方法などが知られている。また、被着色物（着色された物）において、透明性および鮮明性、冴えを実現するには、顔料粒子を微細化すると同時に、顔料粒子の粒径を揃える（粒径分布を狭くする）必要がある。さらに、微細化された顔料粒子がベヒクル中で均一に分散すると同時に、該分散液の保存に際して、顔料粒子が凝集を起こすことなく、微粒子状態を維持する分散安定性を持つことが重要である。

【0005】

従って、本発明の目的は、塗料、印刷インキ、プラスチックなどの着色剤としてだけでなく、液晶ディスプレイなどのカラーフィルター用、インクジェット記録用インキ用、カラートナー用などの着色剤としても使用可能であり、被着色物が透明性および鮮明性、さらに冴えのある色相を有し、且つ被着色物が、優れた耐光性、優れた耐候性および優れた耐熱性などの性質を有することができる微細化顔料およびこの微細化顔料を着色剤として含む着色用組成物を提供することである。

40

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、顔料の種類によらず、顔料粒子を特定の粒径分布となるように微細化することで、上記目的が達成されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

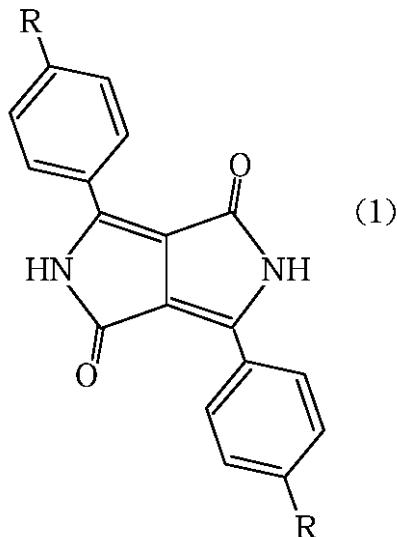
【0006】**【課題を解決するための手段】**

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、母体有機顔料（微

50

細化前顔料) (但し、下記一般式(1)で示される顔料を除く)と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤とを混練機内において30~90の温度で、2~6時間荷重をかけて混練した後、上記水溶性無機塩と上記水溶性有機溶剤とを除去し、一次粒子の集合体からなる有機顔料において、粒径0.1μm以下の一次粒子の個数割合が全粒子数の95%以上で、粒径0.1μmを超える一次粒子の個数割合が全粒子数の5%未満である微細化有機顔料の製造方法において、上記水溶性無機塩が、塩化ナトリウムおよび/または硫酸ナトリウムであり、水溶性有機溶剤が、エチレングリコールおよび/またはジエチレングリコールであることを特徴とする微細化有機顔料の製造方法、上記微細化顔料を分散媒体中に分散させてなる着色用組成物、およびそれらの用途を提供する。

10



20

(式(1)中、Rは、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂、-CF₃、塩素原子、又は臭素原子を表す。)

【0007】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

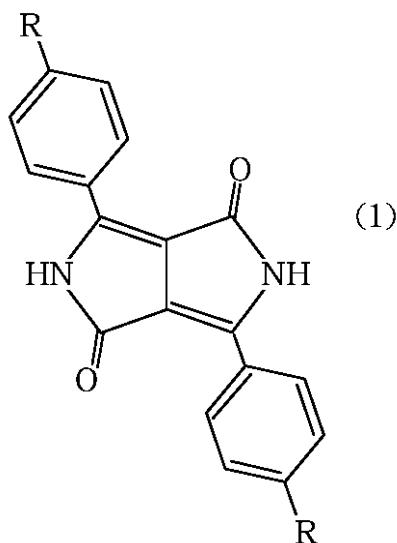
30

本発明の微細化顔料は、粒径0.1μm以下の一次粒子の個数割合が全粒子数の95%以上で、粒径0.1μmを超える一次粒子の個数割合が全粒子数の5%未満であることが特徴である。さらに、顔料の耐熱性や耐候性などの堅牢性を考慮したとき、好ましくは顔料を構成している一次粒子の粒径が0.02μm未満の粒子の個数割合が全粒子の10%以下である。顔料粒子をこのような粒径範囲に微粒子化することにより、被着色物において、透明性および鮮明性、冴えのある色相と優れた耐熱性や優れた耐候性などの堅牢性を両立させることができる。ここで「個数割合」とは、後述するように透過型電子顕微鏡で数えられた全粒子数に対する個数含有割合を意味する。

【0008】

本発明が対象とする顔料は、従来公知の顔料の全てであり、好ましくは、例えば、溶性・不溶性アゾ顔料、高分子アゾ顔料、キナクリドン顔料、アンスラキノン顔料、キノフタロン顔料、メチル・アゾメチル顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、イソインドリノン顔料、金属錯体顔料などの有機顔料(但し、下記一般式(1)で示される顔料を除く)が挙げられる。

40



10

(式(1)中、Rは、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂、-CF₃、塩素原子、又は臭素原子を表す。)

【0009】

上記の顔料の中で特に粒子の微細化による効果が優れているものとしては、例えば、黄色顔料では、C.I. ピグメントイエロー（以下「PY」と略記する）-74、PY-83、PY-93、PY-94、PY-95、PY-97、PY-109、PY-110、PY-120、PY-128、PY-138、PY-139、PY-147、PY-150、PY-151、PY-154、PY-155、PY-166、PY-175、PY-180、PY-181、PY-185、PY-191などが、橙色顔料では、C.I. ピグメントオレンジ（以下「PO」と略記する）-61、PO-64などが、赤色顔料では、C.I. ピグメントトレッド（以下「PR」と略記する）-4、PR-5、PR-23、PR-48:2、PR-48:4、PR-57:1、PR-112、PR-122、PR-144、PR-146、PR-147、PR-150、PR-166、PR-170、PR-177、PR-184、PR-185、PR-202、PR-207、PR-214、PR-220、PR-221、PR-242などが、青色顔料では、C.I. ピグメントブルー（以下「PB」と略記する）-15:1、PB-15:2、PB-15:3、PB-15:4、PB-15:5、PB-15:6、PB-16、PB-17:1、PB-60、アルミニウムフタロシアニンブルーなどが、緑色顔料では、C.I. ピグメントグリーン（以下「PG」と略記する）-7、PG-36などが、紫色顔料では、C.I. ピグメントバイオレット（以下「PV」と略記する）-19、PV-23、PV-37などが挙げられる。

20

30

30

【0010】

本発明を特徴づける微細化顔料を構成している粒子の粒径および個数割合は、顔料粒子を透過型電子顕微鏡で3~10万倍で観察し、視野中の全粒子中の粒径0.1μm以下の粒子の個数、粒径0.1μmを超える粒子の個数、さらには粒径0.02μm未満の粒子の個数を計測することで求めることができる。この操作を1種の顔料について3回のサンプリングを行い、それぞれについて前記特定範囲の粒径の粒子数の測定を行い、それらの測定結果を平均する方法で算出する。

40

【0011】

上記の割合の一次粒子の個数分布を有する本発明の微細化顔料は、下記の方法で、母体顔料（微細化前の顔料）を微細化することによって得ることができる。（1）母体顔料を、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムなどの水溶性無機塩およびエチレングリコールおよび/またはジエチレングリコールの水溶性有機溶剤とともに、適切な混合割合でニーダーに仕込み、温度をコントロールしながら一定時間、内容物に荷重をかけて圧縮しつつ混練し

50

た後、該混練物を加温した希硫酸水溶液中に投入および攪拌した後、濾過および水洗して、上記混練物から水溶性無機塩および水溶性有機溶剤を除去し、次いで濾過残を温風などで乾燥させる、所謂ソルベントソルトミリング法が挙げられる。

【0012】

ところで、上記の割合の一次粒子の個数分布を有する本発明の微細化顔料を得るための摩碎処理の条件は、顔料の種類によってそれぞれ異なる。すなわち、水溶性無機塩と母体顔料と水溶性有機溶剤との使用割合、混練時間および処理温度は、顔料の種類によって最適条件および最適使用割合を求め、その条件下で行うことが重要である。

【0013】

また、顔料の摩碎時に摩碎装置の内容物を加圧すると、強力な剪断力から生ずる摩擦発熱が大きく、顔料を構成している粒子が結晶成長して粒子の粒径が大きくなる場合があるため、上記加圧する場合には、装置の冷却方法を工夫して内容物の温度上昇を防ぐか、水溶性有機溶剤中に少なくとも一部溶解する固体樹脂などの顔料粒子の結晶成長抑制剤を加えたりすることで本発明の微細化顔料を得ることができる。10

【0014】

さらに詳しく述べると、 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度の一次粒径を有する粒子からなる母体顔料を、本発明の微細化顔料の原料として用いる場合、母体顔料に対してその2~10重量倍、好ましくは3~6重量倍の水溶性無機塩および母体顔料に対してその0.5~2.0重量倍、好ましくは1.0~1.5重量倍の水溶性有機溶剤を用い、混練装置内の混練物を好ましくは30~90の温度に制御すればよい。必要な混練時間は、無機塩や水溶性有機溶剤の使用割合や内容物の温度の組合せで異なるが、一般的には2~6時間である。また、無機塩の使用割合が大きくなる程、および処理温度が低くなる程、短い時間で所望の粒径分布を有する本発明の微細化顔料を得ることができる。20

【0015】

このようにして得られる本発明の微細化顔料は、被着色物において、優れた鮮明性、優れた冴え、優れた透明性のある色相を有し、また、被着色物において、優れた耐候性、優れた耐熱性および優れた耐溶剤性などの諸堅牢性に優れた性質を示す。

【0016】

本発明の微細化顔料は、樹脂などのベヒクルを含むインキ、塗料、顔料捺染剤や、繊維、プラスチック成形品などの着色剤、画像記録用着色剤、画像表示用着色剤などとして使用することができる。その際、本発明の微細化顔料は、用途に応じて、その用途に通常使用される分散媒体に分散させた着色用組成物として使用される。該組成物中では、微細化顔料を構成している一次粒子が、単独粒子(一次粒子)あるいは僅かに凝集した粒子(二次粒子)として存在している。着色用組成物中で分散している顔料粒子の平均粒径は、一般に $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.15 \mu\text{m}$ 以下になるように調製することが望ましい。30

【0017】

一般に、微細化した顔料粒子は、その表面エネルギーが極端に増大することにより、分散媒体中で凝集を起こし易くなることはよく知られている。のために、微細化顔料粒子を、界面活性剤や顔料誘導体(顔料と同一の化学構造を有するが、顔料化されていない化合物に所望の置換基を導入した化合物)で表面処理する方法、あるいは各種分散剤を、顔料を分散したベヒクルなどの分散媒体中に添加することなどで顔料粒子の凝集を防止し、顔料分散液(液状の分散媒体に顔料を分散させた液)の粘度の増加および顔料粒子の分散安定性を確保することができる。40

【0018】

本発明の微細化顔料は、該顔料を用いて着色用組成物を製造する際、本発明の微細化顔料を単独で使用することもできるが、顔料粒子の分散性や顔料分散液の流動性向上のため、各種の顔料誘導体と併用することができる。本発明で使用される顔料化合物の誘導体としては、例えば、特開平11-189732号公報および特開2000-193817公報に記載のアントラキノン系化合物に、脂肪族のN置換アルキルアミン残基を導入したア50

ントラキノン系化合物の誘導体、特開2000-136333公報に記載のフタロシアニン系化合物に脂肪族のN置換アルキルアミン残基を導入したフタロシアニン系化合物の誘導体などが挙げられる。これらの顔料誘導体の使用量は特に限定されないが、通常、本発明の微細化顔料に対して0.5~50重量%、好ましくは1~30重量%である。

【0019】

本発明では、必要により、顔料粒子の分散媒体中における分散性を向上させるために上記の顔料誘導体に代えて、あるいは顔料誘導体とともに、分散剤を使用することができる。分散剤としては従来公知の分散剤がいずれも使用できるが、例えば、特公平7-96654号公報および特開平7-207178号公報に記載の脂肪族ヒドロキシカルボン酸残基を有するポリエステル系オリゴマー；オルガノシロキサンポリマー（信越化学工業社製KP341など）；（メタ）アクリル酸系（共）重合体（共栄油脂化学工業社製ポリフローNo.75、90、95など）；カチオン系界面活性剤（裕商社製W001など）；ノニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチングリコールジラウレート、ポリエチングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステルなど；アニオン系界面活性剤（裕商社製W004、W005、W017など）；ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、20000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ社製）；その他イソーネットS-20（三洋化成社製）などが挙げられる。分散剤の使用量は、特に限定されないが、通常、本発明の微細化顔料に対して、0.1~50重量%、好ましくは0.1~20重量%である。

【0020】

本発明の微細化顔料を、各種用途の分散媒体に分散した着色用組成物として使用する場合、分散媒体としては各用途において使用されている分散媒体がいずれも使用でき、特に限定されない。また、着色用組成物における微細化顔料の使用割合も、特に限定されず、各用途における従来公知の使用量と同様である。用途によって異なるが、通常、着色用組成物中の微細化顔料の含有量は1~60重量%程度である。

【0021】

前記分散媒体を例示すると、例えば、塗料用の分散媒体は固体状でもよいし、液状でもよく、液状の場合の分散媒体としては、水あるいは水-親水性有機溶媒混合物や有機溶媒が使用される。有機溶媒としては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系炭化水素、ハロゲン化炭化水素系、エステル系、ケトン系、グリコールエーテル系、アルコール系などが使用され、特に限定されるものではない。

【0022】

また、塗料用ベヒクル、印刷インキ用ワニスおよびコーティング剤用ベヒクルを分散媒体とするときは、各用途に応じて従来公知の油性乃至水性の分散媒体が使用される。例えば、長油長、中油長および短油長のアルキッド樹脂、フェノール変性アルキッド樹脂、スチレン化アルキッド樹脂などの変性アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、オイルフリー・アルキッド樹脂、焼付用アクリル樹脂、アクリルラッカー樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、フェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合体樹脂、スチレン-ジエン共重合体樹脂、塩化ビニル系共重合体樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル系共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ブチラール樹脂、石油樹脂、ロジンエステル、マレイン化ロジンエステルなどの変性樹脂、乾性油、ボイル油などが挙げられる。

【0023】

また、固体の分散媒体（成形品など）としては、各種プラスチック、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、アクリロニトリル

10

20

30

40

50

- スチレン共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル - スチレン共重合体樹脂、A B S樹脂などが挙げられる。繊維が分散媒体であるときは、紡糸前の繊維原料、例えば、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリイミドなどが挙げられる。

【0024】

また、画像記録用のインクジェット用インキにおける分散媒体としては、水や水と水溶性有機溶剤との混合物があり、これらの水溶性の溶剤としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなど）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなど）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなど）、アミン類（例えば、ジエタノールアミン、エタノールアミンなど）、複素環類（例えば、N-メチル-2-ピロリドンなど）、スルホランなどが用いられる。また、これらのインキ用分散媒体中には水溶性樹脂が含まれる場合があり、該水溶性樹脂としては、例えば、アクリル系、アクリル - スチレン共重合体系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系などの樹脂の単独または混合物が挙げられる。

【0025】

また、電子写真複写機用などの現像剤（画像記録用）における分散媒体としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレン - (メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが種々の添加剤とともに用いられる。また、液晶ディスプレイのカラーフィルターの着色剤（画像表示用）に使用される分散媒体は、通常、被膜形成樹脂を含む有機溶剤と顔料分散剤などからなっている。ここで使用される樹脂としては、例えば、感光性環化ゴム系樹脂、感光性フェノール系樹脂、感光性ポリアクリレート系樹脂、感光性ポリアミド樹脂、感光性ポリイミド系樹脂など、および不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル - アクリレート系樹脂、ポリエポキシ - アクリレート系樹脂、ポリウレタン - アクリレート系樹脂、ポリエーテル - アクリレート系樹脂、ポリオール - アクリレート系樹脂などが挙げられ、さらに反応性希釈剤として各種のモノマーを加えることができる。

【0026】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の文中において「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準である。なお、顔料粒子の粒度分布における「%」は「個数%」である。顔料粒子の粒径分布における割合（個数%）は、透過型電子顕微鏡で観察される個数基準である。

【0027】

実施例1

(PY-95の微細化顔料)

ポリアゾ系黄色顔料(PY-95)(粒径0.15~0.6μm)100部、塩化ナトリウム400部およびジエチレングリコール130部を加圧蓋を装着しているニーダーに仕込み、ニーダー内に均一湿潤された塊ができるまで予備混練をし、次いで加圧蓋を閉じて圧力6kg/cm²で内容物を押え込みながら混練摩碎を開始した。内容物温度が40~45になるように冷却温度および冷却水量を管理しながら4時間混練摩碎処理を行った。

【0028】

得られた摩碎物を80に加温した3000部の2%硫酸水溶液中に投入して1時間の攪拌処理を行った後、濾過および水洗して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除去し、次いで濾過残を80の熱風乾燥機中で24時間乾燥して微細化黄色顔料(Y-1)を得た。

【0029】

得られた微細化黄色顔料は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果、主として粒径0

10

20

30

40

50

. 0 2 ~ 0 . 1 μm の一次粒子からなり、 $73 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真を画像解析して粒径分布を調べたところ、粒径 0 . 0 2 μm 未満の粒子が全粒子数の 8 . 6 %、粒径 0 . 0 2 ~ 0 . 1 μm の粒子が全粒子数の 9 0 . 9 %、粒径 0 . 1 μm を超える粒子が全粒子の 0 . 5 % であった。

【0030】

実施例 2

(PR - 122 の微細化顔料)

2 , 9 -ジメチルキナクリドン顔料 (PR - 122) (粒径 0 . 0 8 ~ 0 . 2 5 μm) 100 部、塩化ナトリウム 500 部およびジエチレングリコール 130 部を加圧蓋を装着しているニーダーに仕込み、ニーダー内に均一湿潤された塊ができるまで予備混練をし、次いで加圧蓋を閉じて圧力 6 kg/cm^2 で内容物を押さえ込みながら混練摩碎を開始した。内容物温度が 40 ~ 45 になるように冷却温度および冷却水量を管理しながら 4 時間混練摩碎処理を行った。

【0031】

得られた摩碎物を 80 に加温した 3000 部の 2 % 硫酸水溶液中に投入して 1 時間の攪拌処理を行った後、濾過および水洗して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除去し、次いで濾過残を 80 の熱風乾燥機中で 24 時間乾燥して微細化赤色顔料 (R - 1) を得た。

【0032】

得られた微細化顔料は TEM 観察の結果、主として粒径が 0 . 0 2 ~ 0 . 1 μm の一次粒子からなり、 $79 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真を画像解析して粒径分布を調べたところ、粒径 0 . 0 2 μm 未満の粒子が全粒子数の 8 . 3 %、粒径 0 . 0 2 ~ 0 . 1 μm の粒子が全粒子数の 87 . 2 %、粒径 0 . 1 μm を超える粒子が全粒子数の 4 . 5 % であった。

【0033】

実施例 3

(PB - 15 : 3 の微細化顔料)

銅フタロシアニンブルー顔料 (PB - 15 : 3) (粒径 0 . 1 ~ 0 . 3 μm) 100 部、塩化ナトリウム 500 部およびジエチレングリコール 130 部を加圧蓋を装着しているニーダーに仕込み、ニーダー内に均一湿潤された塊ができるまで予備混練をし、次いで加圧蓋を閉じて圧力 6 kg/cm^2 で内容物を押さえ込みながら混練摩碎を開始した。内容物温度が 40 ~ 45 になるように冷却温度および冷却水量を管理しながら 4 時間混練摩碎処理を行った。

【0034】

得られた摩碎物を 80 に加温した 3000 部の 2 % 硫酸水溶液中に投入して 1 時間の攪拌処理を行った後、濾過および水洗して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除去し、次いで濾過残を 80 の熱風乾燥機中で 24 時間乾燥させて微細化青色顔料 (B - 1) を得た。

【0035】

得られた微細化顔料は TEM 観察の結果、主として粒径が 0 . 0 2 ~ 0 . 1 μm の一次粒子からなり、 $77 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真から画像解析で粒径分布を調べたところ、粒径 0 . 0 2 μm 未満の粒子が全粒子数の 8 . 3 %、粒径 0 . 0 2 ~ 0 . 1 μm の粒子が全粒子数の 89 . 6 %、粒径 0 . 1 μm を超える粒子が全粒子数の 2 . 1 % であった。

【0036】

実施例 4

(PG - 36 の微細化顔料)

銅フタロシアニングリーン (PG - 36) (粒径 0 . 0 7 ~ 0 . 1 5 μm) 100 部、塩化ナトリウム 500 部およびジエチレングリコール 130 部を、加圧蓋を装着しているニーダーに仕込み、ニーダー内に均一湿潤された塊ができるまで予備混練をし、次いで加

10

20

30

40

50

圧蓋を閉じて圧力 6 kg/cm^2 で内容物を押さえ込みながら混練摩碎を開始した。内容物温度が $40 \sim 45^\circ\text{C}$ になるように冷却温度および冷却水量を管理しながら 4 時間混練摩碎処理を行った。

【0037】

得られた摩碎物を 80 部に加温した 3000 部の 2% 硫酸水溶液中に投入して 1 時間の攪拌処理を行った後、濾過および水洗して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除去し、次いで濾過残を 80 部の熱風乾燥機中で 24 時間乾燥して微細化緑色顔料 (G-1) を得た。

【0038】

得られた微細化顔料は TEM 観察の結果、主として粒径が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の一次粒子からなり、 $71 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真から画像解析で粒径分布を調べたところ、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ 未満の粒子が全粒子数の 9.8%、粒径 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒子が全粒子数の 86.6%、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ を超える粒子が全粒子数の 3.6% であった。

【0039】

実施例 5

(PV-23 の微細化顔料)

ジオキサンバイオレット顔料 (PV-23) (粒径 $0.06 \sim 0.18 \mu\text{m}$) 100 部、塩化ナトリウム 500 部およびジエチレングリコール 130 部を加压蓋を装着しているニーダーに仕込み、ニーダー内に均一湿潤された塊ができるまで予備混練をし、次いで加压蓋を閉じて圧力 6 kg/cm^2 で内容物を押さえ込みながら混練摩碎を開始した。内容物温度が $40 \sim 45^\circ\text{C}$ になるように冷却温度および冷却水量を管理しながら 4 時間混練摩碎処理を行った。

【0040】

得られた摩碎物を 80 部に加温した 3000 部の 2% 硫酸水溶液中に投入して 1 時間の攪拌処理を行った後、濾過および水洗して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除去し、次いで濾過残を 80 部の熱風乾燥機中で 24 時間乾燥させて微細化紫色顔料 (V-1) を得た。

【0041】

得られた微細化顔料は TEM 観察の結果、主として粒径が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の一次粒子からなり、 $69 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真から画像解析で粒径分布を調べたところ、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ 未満の粒子が全粒子数の 8.4%、粒径 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒子が全粒子数の 88.0%、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ を超える粒子が全粒子数の 3.6% であった。

【0042】

比較例 1 (粒径が小さすぎる場合)

混練摩碎時間を 8 時間とした他は、実施例 1 と同じ操作により微細化顔料 (Y-1') を得た。得られた顔料は TEM 観察の結果、主として粒径が $0.01 \sim 0.06 \mu\text{m}$ の一次粒子からなり、 $86 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真から画像解析で粒径分布を調べたところ、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ 未満の粒子が全粒子数の 19.6%、粒径 $0.02 \sim 0.06 \mu\text{m}$ の粒子が全粒子数の 69.5%、粒径 $0.06 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒子が全粒子数の 10.2%、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ を超える粒子が全粒子数の 0.7% であった。

【0043】

比較例 2 (粒径が大きすぎる場合)

内容物制御温度を $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 、および混練摩碎時間を 7 時間とした他は実施例 1 と同じ操作により微細化顔料 (Y-2') を得た。得られた顔料は TEM 観察の結果、主として粒径が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の一次粒子からなり、 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有していた。TEM 写真から画像解析で粒径分布を調べたところ、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ 未満の粒子が全粒子数の 0.2%、粒径 $0.02 \sim 0.06 \mu\text{m}$ の粒子が全粒子数の 12.5%

10

20

30

40

50

、粒径 0 . 0 6 ~ 0 . 1 μm の粒子が全粒子数の 7 2 . 6 % 、粒径 0 . 1 μm を超える粒子が全粒子数の 1 4 . 7 % であった。

【 0 0 4 4 】

実施例 6 ~ 1 3

上記実施例 1 ~ 5 と同様にして表 1 に示す B E T 比表面積および粒径分布を有する本発明の微細化顔料を調製した。各実施例および比較例の微細化顔料の物性を表 1 に纏めて示す。

【 0 0 4 5 】

表 1

実施例	母体顔料	微細化 顔料名	処理 時間 (hr)	BET 比 表面積 m^2/g	画像解析粒度個数分布 (%) (粒径 d : μm)		
					d < 0.02	0.02 ≤ d ≤ 0.1	d > 0.1
1	PY - 95	Y - 1	4	73	8.6	90.9	0.5
2	PR - 122	R - 1	4	79	8.3	87.2	4.5
3	PB - 15 : 3	B - 1	4	77	8.3	89.6	2.1
4	PG - 36	G - 1	4	71	9.8	86.6	3.6
5	PV - 23	V - 1	4	69	8.4	88.0	3.6
6	PY - 138	Y - 2	5	72	9.6	86.6	3.8
7	PY - 154	Y - 3	4	69	7.8	89.7	2.5
8	PY - 180	Y - 4	5	72	7.7	90.3	2.0
9	PR - 57 : 1	R - 2	3	69	7.1	88.6	4.3
10	PR - 177	R - 3	5	88	8.2	90.3	1.5
11	PB - 15 : 6	B - 2	4	75	2.3	96.8	0.9
12	アルミニウムフタロシアニン	B - 3	6	79	3.2	95.5	1.3
13	PV - 19	V - 2	5	74	2.2	95.2	2.6
比較例 1	PY - 95	Y - 1'	8	86	19.6	79.7	0.7
比較例 2	PY - 95	Y - 2'	7	65	0.2	85.1	14.7

【 0 0 4 6 】

実施例 1 4

(塗料試験)

実施例 1、比較例 1 および 2 で得られた 3 種の微細化顔料のそれぞれを下記の配合でペイントコンディショナーで 90 分間分散させ、濃色塗料を作成し、該塗料の着色力、透明性および耐候性を下記の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

・ PY - 95 の微細化黄色顔料 (Y - 1 、 Y - 1' また

10

20

30

40

50

は Y - 2 ')	1 . 5 部
・スーパーべッカミン J - 820 (*1)	8 . 5 部
・フタルキッド 133~60 (*2)	17 . 0 部
・キシレン / 1 - ブタノール (2 / 1 重量比) 混合溶剤	5 . 0 部

(*1) 大日本インキ化学工業社製 プチル化メラミン樹脂

(*2) 日立化成社製 椰子油の短油性アルキド樹脂

【0047】

(1) 着色力

濃色塗料を、微細化顔料 (Y - 1、Y - 1' または Y - 2') : チタンホワイトが 1 : 20 (重量比) となるように酸化チタンを含む白色塗料で希釈し、アプリケーター (6 ミル) を用いてアート紙上に展色し、140 度で 30 分間焼付を行った後、形成された塗膜の着色力を肉眼で判定した。判定は Y - 1 を含む塗料の着色力を 100 とする指標で表示した。

(2) 透明性

濃色塗料をアプリケーター (6 ミル) でガラス板に展色し、140 度で 30 分間焼付を行った後、形成された塗膜の透明性を肉眼で判定した。

判定は、○：透明性良好、△：半透明、×：透明性なしで表示した。

【0048】

(3) 耐候性

20

濃色塗料および淡色塗料 (濃色塗料を、微細化顔料 : チタンホワイトが 1 : 20 (重量比) となるように白色塗料で希釈したもの) をスプレー粘度 (フォードカップ No. 4 にて 14 秒) までシンナーで希釈し、エアスプレーガンにて下地処理したスチールパネルに吹き付け塗装を行った。この着色塗板を 140 度で 30 分間焼付を行った後、サンシャインウェザーメーター (スガ試験機社製) で 500 時間曝露し、未曝露の塗装板との色差 E をカラコム C 分光光度計 (大日精化工業社製) で測定した。測定結果を表 2 に示す。

【0049】

表 2

顔料	着色力	透明性	耐候性 (ΔE)	
			濃色	淡色
Y - 1	100	○	1.5	5.7
Y - 1'	112	○	2.5	8.1
Y - 2'	88	△	1.4	5.4

30

【0050】

実施例 15

(塗料)

下記の配合の各成分をペイントコンディショナーで 90 分間分散させて塗料を調製した。

- ・アルミニウム顔料 (東洋アルミ社製 7620 NS) 28 部
- ・実施例 10 で得られた微細化顔料 (R - 3) 2 部
- ・アクリルワニス (固形分 60 %) 82 部

40

50

- ・メラミンワニス（固形分 60%） 34 部
- ・ソルベッソ 100 / 酢酸ブチル（7 / 3 重量比）混合
溶液 30 部

【0051】

得られた塗料をスプレー粘度（フォードカップ No. 4 にて 14 秒）までシンナーで希釈し、エアースプレーガンにて下地処理したスチールパネルに吹き付け塗装を行った。10 分間乾燥させた後、クリア（アクリルメラミン）塗装を同時にエアースプレーガンにて行った。15 分間室温にて乾燥後、140°、30 分間焼付硬化させてスチールパネルを作製した。こうして得られた赤色のメタリック塗装板は、鮮明で透明感のあるものであった。

10

【0052】

同様にして、実施例 7 で得られた微細化黄色顔料（Y-3）、実施例 3 で得られた微細化青色顔料（B-1）を用いて作製したメタリック塗装板は、それぞれ鮮明で透明感のある黄色または青色のメタリック塗装板であった。これら、赤色、黄色および青色のメタリック塗装板は、耐候性に優れ、常法に従って実施したブリード試験においても良好な結果であった。

【0053】**実施例 16****（織布への捺染）**

カルボキシル基含有エチルアクリレート - スチレン - アクリル酸（60 : 36 : 4 (%)）共重合体ラテックス（固形分 40%）20 部、多分岐型ポリカルボジイミド系架橋剤（固形分 20%）5 部、水 10 部およびポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル水溶液（固形分 20%）5 部を混合および溶解し、ホモミキサーで攪拌しながらミネラルターペン 55 部を徐々に添加して O/W 型エマルジョンを作製し、それに実施例 8 で得られた微細化黄色顔料（Y-4）をノニオン活性剤で水中分散させた水性分散液（顔料分 20%）5 部を配合し、充分混合して黄色顔料樹脂捺染剤を調製した。

20

【0054】

スクリーン捺染機で綿ニット布に黄色顔料樹脂捺染剤をプリントし、常温にて乾燥して、乾・湿摩擦堅牢性、洗濯堅牢性および耐ドライクリーニング性などの諸堅牢性に優れ、柔軟で且つ発色の鮮明な黄色のプリント布を得た。

30

【0055】

同様にして、実施例 9 で得られた微細化赤色顔料（R-2）を用いて赤色顔料樹脂捺染剤を、実施例 3 で得られた微細化青色顔料（B-1）を用いて青色顔料樹脂捺染剤を、実施例 4 で得られた微細化緑色顔料（G-1）を用いて緑色顔料樹脂捺染剤をそれぞれ調製した。

【0056】

これらの捺染剤を用い、スクリーン捺染機で綿ニット布に赤色顔料樹脂捺染剤、青色顔料樹脂捺染剤および緑色顔料樹脂捺染剤をそれぞれプリントし、常温にて乾燥して、乾・湿摩擦堅牢性、洗濯堅牢性および耐ドライクリーニング性などの諸堅牢性に優れ、柔軟で且つ発色の鮮明な赤色、青色および緑色のプリント布を得た。

40

【0057】**実施例 17****（プラスチック成形品）**

実施例 2 で得た微細化赤色顔料（R-1）0.5 部とアルケン 200P（日本石油化学社製アルキルベンゼン系可塑剤）1.0 部とを混練したものを、ポリ塩化ビニル樹脂コンパウンド 50 部と混合し、6 インチロールで 155 乃至 160° で 3 分間混練してシートを形成し、このシートを 170° で 50 kg/cm² の圧力で厚さ 5 mm のシートにプレス成形したものは透明な純赤色に着色されており、この着色シートに白色塩化ビニル樹脂シートを 50° で 10 kg/cm² の圧力で 24 時間重ねても顔料の移行性は認められなかった。

50

【0058】

同様にして、実施例8で得られた微細化黄色顔料(Y-4)または実施例13で得られた微細化青色顔料(B-3)を用いて着色ポリ塩化ビニルシートを成形したところ、それぞれ透明な純黄色または純青色に着色されており、これらの着色シートに白色ポリ塩化ビニル樹脂シートを50で10kg/cm²の圧力で24時間重ねても顔料の移行性は認められなかった。

【0059】

実施例18

(プラスチック成形品)

実施例3で得られた微細化青色顔料(B-1)5部を1000部のポリエチレンに混合し、250で射出成形した成形品は透明で均一な青色に着色されていた。 10

【0060】

同様に、実施例6で得られた微細化黄色顔料(Y-2)をそれぞれ用いたポリエチレンの成形品は、それぞれ透明で均一な赤色または黄色に着色されていた。

【0061】

実施例19

(纖維)

実施例5で得られた微細化紫色顔料(V-1)1部とポリエチレンテレフタレート樹脂ペレット200部とを混合し、290乃至300の温度の乾式紡糸装置で8分間の滞留時間で3デニールの纖維の紡糸をしたところ、紡糸ノズルの目詰まりは全くなく、透明性および鮮明性に優れたポリエステル纖維が得られた。この纖維束を2枚の白色ポリエステルシートの間に挟み120で20kg/cm²の圧力下で2時間加熱処理したが、白色ポリエステルシートへの顔料の移行は認められなかった。 20

【0062】

同様に、実施例13で得られた微細化赤色顔料(V-2)、実施例6で得られた微細化黄色顔料(Y-2)または実施例12で得られた微細化青色顔料(B-3)をそれぞれ用いたポリエステル纖維は、いずれも透明性および鮮明性に優れており、白色ポリエステルシートへの顔料の移行も認められなかった。

【0063】

実施例20

30

(印刷インキ)

実施例2で得られた微細化赤色顔料(R-1)14部およびソルスパース24000(ゼネカ社製ポリエステル系分散剤)0.1部をライムロジンワニス86部(固体分40%)中に加えてペイントコンディショナーを用いて分散させ、100部のグラビアインキを調製した。このインキを用いてグラビア印刷を行ったところ、色相鮮明で、優れた光沢を有する赤色の印刷物が得られた。

【0064】

同様に、実施例7で得られた微細化黄色顔料(Y-3)または実施例3で得られた微細化青色顔料(B-1)をそれぞれ用いたグラビアインキは、それらを用いてそれぞれグラビア印刷を行うと、それぞれ色相鮮明で、優れた光沢を有する黄色または青色の印刷物が得られた。 40

【0065】

実施例21

(インクジェット用インキ)

微細化青色顔料(B-1)5部、スチレン-アクリレート-メタクリル酸ジエタノールアミン塩共重合体3部、エチレングリコール22部、グリセリン8部および水62部からなる水性顔料分散液を作り、分散し得なかつた顔料の粗粒子を超遠心分離機で除去し、インクジェット用水性シアンインキを得た。オンデマンド型のインクジェットプリンターで、上記シアンインキを用いて画像情報をプリントし、鮮明な青色画像を得た。

【0066】

50

また、同様にして微細化黄色顔料(Y - 1)、微細化赤色顔料(R - 2)およびカーボンブラック顔料(C . I . ピグメントブラック7)を用いて、それぞれイエロー色インクジェットインキ、マゼンタ色インクジェットインキおよびブラック色インクジェットインキを調製し、これらと上記のシアン色インクジェットインキを用い、フルカラーインクジェットプリンターにて四色フルカラープリントを行ったところ、鮮明なフルカラー画像が得られ、この画像は耐光性などの諸物性に優れた堅牢性を示した。

【 0 0 6 7 】

実施例 2 2

(カラーフィルター)

・実施例 4 の微細化緑色顔料(G - 1)	1 0 0 部	10
・ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(60 / 20 / 20 モル比)共重合体(重量平均分子量 3 0 , 0 0 0)	1 0 0 部	
・シクロヘキサン	1 4 0 部	
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	1 6 0 部	

をペイントコンディショナーでプレミキシングした後、顔料濃度が 1 5 % になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、顔料分散剤として Dispersion by k - 1 6 3 (ビックケミー社製 ブロック共重合体系顔料分散剤) を顔料に対して 2 0 % 添加し、ダイノミル(シンマルエンタープライズ社製分散機) で分散させた。 20

【 0 0 6 8 】

ここで得られた分散物をガラス基板に塗布し、透過率、コントラスト比、耐熱性および耐光性を評価した結果、いずれの物性も優れた赤色カラーフィルターが得られ、上記の赤色微細化顔料は赤色のカラーフィルター用顔料として好適であった。

【 0 0 6 9 】

実施例 2 3

(電子写真乾式現像剤)

ビスフェノール型ポリエステル樹脂粉末と微細化黄色顔料(Y - 1)、微細化赤色顔料(R - 2)、微細化青色顔料(B - 1)およびカーボンブラック顔料(C . I . ピグメントブラック7)を、それぞれ高速混合機で予備混合後、加熱三本ロールにより充分混練し、冷却後、粗碎し、微細に分散した顔料を 3 0 % の濃度で含有する黄色、赤色、青色および黒色の易分散加工品の粗碎粉を得た。 30

【 0 0 7 0 】

次いで、上記の易分散加工品を黄色加工品が 1 4 . 0 部、青色加工品が 1 2 . 4 部、赤色加工品が 1 8 . 3 部、黒色加工品が 1 8 . 3 部をそれぞれ採り、荷電制御剤 2 . 8 部およびビスフェノール型ポリエステル樹脂粉末を加えて 1 0 0 部にして、常法に従って押出成型機にて混練し、冷却、粗碎後、ジェットミルで微粉碎し、分級して平均粒径 7 ~ 8 μm の微粉末を得た。これらの微粉末に流動化剤を添加し、キャリアの磁性鉄粉と混合し、4 色のフルカラー電子写真乾式現像剤とした。フルカラー複写機にて現像し、鮮明な 4 色フルカラー画像が得られた。 40

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

以上の本発明によれば、本発明の微細化顔料をプラスチックの着色、顔料捺染、印刷インキ、塗料、特にメタリック塗料などの着色剤として使用すると、被着色物において、染料に匹敵する透明性、鮮明性、汎用性を有しながら、分散性に優れ、耐候性、耐光性、耐熱性などの諸物性に優れる。また、本発明の微細化顔料は、インクジェット方式の画像記録剤、電子印刷・静電記録方式の画像記録剤またはカラーフィルター画素形成用着色剤の顔料としても有用である。

フロントページの続き

(51) Int.CI.		F I	
C 0 9 B	29/33	(2006.01)	C 0 9 B 29/33 A
C 0 9 B	33/153	(2006.01)	C 0 9 B 33/153
C 0 9 B	35/035	(2006.01)	C 0 9 B 35/035
C 0 9 B	47/08	(2006.01)	C 0 9 B 47/08
C 0 9 B	47/10	(2006.01)	C 0 9 B 47/10
C 0 9 B	48/00	(2006.01)	C 0 9 B 48/00 Z
C 0 9 B	57/00	(2006.01)	C 0 9 B 57/00 Z
C 0 9 B	57/04	(2006.01)	C 0 9 B 57/04
C 0 9 D	11/00	(2006.01)	C 0 9 D 11/00
C 0 9 D	201/00	(2006.01)	C 0 9 D 201/00
D 0 1 F	1/04	(2006.01)	D 0 1 F 1/04
D 0 1 F	6/92	(2006.01)	D 0 1 F 6/92 3 0 3 A
D 0 6 P	1/16	(2006.01)	D 0 6 P 1/16 Z
D 0 6 P	3/60	(2006.01)	D 0 6 P 3/60 C
G 0 2 B	5/20	(2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1

(72)発明者 座間 義之

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 土屋 弘司

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 高見 尚徳

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 阿部 好夫

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 中村 道衛

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 国際公開第01/004215(WO,A1)

特開平10-130547(JP,A)

特開2001-005224(JP,A)

特開2002-328215(JP,A)

特開2001-214077(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C09B 67/02

C09B 67/04