(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/064703 A1

(51) 国際特許分類:
C09B 67/22 (2006.01) *C09B 17/02* (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01) *C09B 59/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078928

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)

(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 2013-227637 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013) JP
特願 2014-011082 2014 年 1 月 24 日(24.01.2014) JP
特願 2014-073793 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町１番２３号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 坂本　宗由(SAKAMOTO, Muneyoshi); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 下畑　祐介(SHIMOHATA, Yusuke); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 上原　高平(UEHARA, Kohei); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 志茂　伸哉(SHIMO, Nobuya); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 青木　功荘(AOKI, Koso); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 岡田　数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目１０番１号　九段勧業ビル６階　岡田国際特許事務所 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/064703 A1

(54) **Title**: ANILINE BLACK PARTICLES, RESIN COMPOSITION USING SAID ANILINE BLACK PARTICLES, AQUEOUS DISPERSION, AND SOLVENT DISPERSION

(54) 発明の名称 : アニリンブラック粒子、該アニリンブラック粒子を用いた樹脂組成物、水系分散体、および、溶剤系分散体

(57) **Abstract**: The present invention pertains to: aniline black particles that contain at least one of an acid dye, carbon black, and a chromatic color pigment, and that have a degree of hydrophobization according to a particle wettability test of 5-80 vol%; a resin composition containing same; an aqueous dispersion; and a solvent dispersion. The aniline black particles and the resin composition, aqueous dispersion, and solvent dispersion containing the aniline black particles can express any given hue of black in accordance with objective, can also express a blueish black, a purplish black, and a jet black that have been conventionally difficult to express, and have a high degree of blackness, a high volume resistivity, superior dispersion properties, and high heat resistance.

(57) 要約: 本発明は、酸性染料、カーボンブラック及び有彩色顔料の少なくとも１種を含むアニリンブラック粒子および粉体濡れ性試験による疎水化度が５～８０体積%であるアニリンブラック粒子、それらを含んでなる樹脂組成物、水系分散体ならびに溶剤系分散体に関するものである。　本発明に係るアニリンブラック粒子およびそれらを含んでなる樹脂組成物、水系分散体ならびに溶剤系分散体は、目的に応じて自在な色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度が高く、体積固有抵抗値の高く、分散性に優れ、耐熱性が高い。

明　細　書

発明の名称 ：

アニリンブラック粒子、該アニリンブラック粒子を用いた樹脂組成物、水系分散体、および、溶剤系分散体

技術分野

[0001] 本発明は、自在な色相の黒を表現でき、黒色度に優れ、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、しかも、体積固有抵抗値が高く、耐熱性が高く、分散性に優れたアニリンブラックを提供するものである。

[0002] また、本発明は、樹脂や有機溶剤などの疎水性媒体への分散性に優れ、黒色度に優れたアニリンブラックを提供するものである。

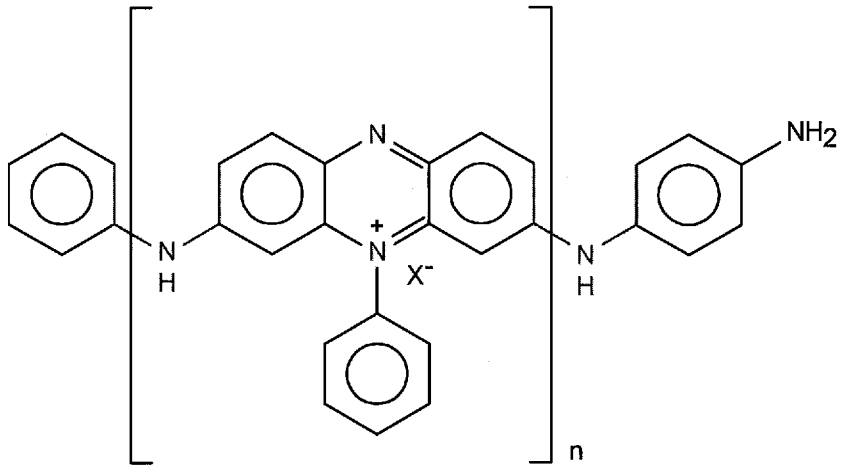
[0003] また、本発明は、前記アニリンブラックによって着色された、分散性に優れ、黒色度に優れ、耐熱性が高く、自在な色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度に優れた樹脂組成物、水系分散体、および、溶剤系分散体を提供するものである。なお、本発明において、アニリンブラック粒子を単にアニリンブラックと省略することもある。

背景技術

[0004] アニリンブラックは、アニリンなどの芳香族アミンの酸化重合によって得られる黒色顔料であり、化１で示されるＮ－フェニルジベンゾパラアジン重合体によるアニリンブラック基本骨格を持っている。

[0005]

[化1]



[0006] （化１中：ｎ＝１～３といわれている。Ｘは水酸基、塩素などの酸基を示す。）

上記の酸基とは、各種有機酸、無機酸、あるいは、その塩の分子から水素原子、あるいは塩、を１個またはそれ以上除いた部分を指し、N^+のカウンターイオンとして作用するものをいう。有機酸とは、蟻酸、酢酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、クエン酸、シュウ酸、アジピン酸などであり、無機酸とは、塩酸、硝酸、燐酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸、過塩素酸などである。

[0007] アニリンブラックは、カーボンブラックでは表現できない緑味の黒をはじめ、黒味の黒、赤味の黒、青みの黒色など様々な黒表現を呈し、その特長を生かして、塗料、印刷インキ、絵の具、ポスターカラー、プラスチック、熱転写インキなど、各種用途に使用されている。また、構造中にアミノ基やジアジン構造などの極性基が多く含まれているため、極めて親水的な特質を持っており、主に水系媒体で用いられてきた。従来、アニリンブラックの製造に用いられる酸化剤としては、重クロム酸塩を用いる方法が最適とされている。重クロム酸塩は極めて強い酸化剤であるため、十分な酸化縮合を発生させる。さらには、クロムイオンや触媒として用いた銅イオンの一部が芳香族アミン縮合体と配位するため、分子内、分子間で強いネットワークを形成し、様々な波長の光を一様に吸収するため、これを用いて調製されたアニリン

ブラックは極めて高い黒色度を発揮する。

[0008] しかしながら、重クロム酸塩に含まれる、クロムイオンは人体に極めて有害な公害物質であり（現在、重クロム酸で合成されたアニリンブラックに含まれるクロムは色素に配位結合し、有害な六価クロムは含まれず安全性が認められてはいるが、）、触媒として用いられる銅塩に由来する銅イオンもまた有害物質である。従って、これら有害物質を製造時に使用せず、これら有害物質が混入する恐れの全くないものが求められている。これらが達成されることによって、現在まで敬遠されていたアイブロウペンシル、アイブロウパウダー、アイブロウマスカラ、アイシャドー、コンパクトパウダー、ファンデーション、リップスティック、ネイルエナメルなどの化粧料といった直接肌に触れる用途にも展開の可能性がでてくる。

[0009] 従来、クロムや銅などの有害物質を含まないものとして、アニリンを酸の水溶液とし、過硫酸塩で酸化することを特徴とする製造方法（特許文献１）、過酸化水素と、それの分解触媒となりうる金属または金属塩を用い、発生するＯＨラジカルを酸化剤としてアニリンを酸化させてなる製造方法（特許文献２、特許文献３）が知られている。

[0010] また、黒色度が高く粒子径を高度に制御したπ共役系重合体として、水溶性高分子化合物、遷移金属化合物およびプロトン酸の存在下に、酸化剤により酸化重合することにより得られる黒色顔料（特許文献４）が知られている。

[0011] さらには、酸化重合過程で触媒と酸化剤を同時に滴下することで、酸化剤の分解速度を任意に制御して、一次粒子の軸比が小さいアニリンブラック（特許文献５）、酸化重合過程でアニリンとスルホニル化合物が共重合反応することによりスルホン基を含有するアニリンブラック（特許文献６）が知られている。

[0012] 一方で、電子写真用非磁性現像剤や液晶用ブラックマトリクスなどの黒色の着色剤は、ほとんどが安価で着色力に優れ、黒色度に優れ、耐熱性に優れるカーボンブラックが使用されている。近年、電子写真画像の高画質化や、

ブラックマトリクスの高遮光率化が求められており、着色剤の添加量を増やすなどの高濃度化が検討されている。しかしながら、カーボンブラックはバインダー樹脂中での分散が難しく、体積固有抵抗値も低いために前者の場合は現像剤の帯電性能が阻害（帯電保持能力低下）されるという課題が残る。また、後者の場合は有機溶剤などの分散液中でカーボンブラックの分散安定性を付与することが難しいため流動性が悪くなり、レジスト薄膜としての体積固有抵抗値も低くなるという課題が残る。

[0013] 一般に、アニリンブラックはカーボンブラックなどの無機の黒色顔料に比べて体積固有抵抗値が高いことが知られており、前述の課題を克服するためにアニリンブラックの適用検討が行われている。電子写真用非磁性現像剤の黒色の着色剤としては高温・高湿時においても電荷のリークが少ない、帯電保持性能に優れる現像剤としての適用が検討されている。（特許文献７、特許文献８、特許文献９）

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開２００１－２６１９８９号公報

特許文献2：特開平１０－２４５４９７号公報

特許文献3：特開２０００－７２９７４号公報

特許文献4：特開平９－３１３５３号公報

特許文献5：特開２０１２－１５３７４４号公報

特許文献6：特開２０１２－１５３７４５号公報

特許文献7：特開２０１０－１９９７０号公報

特許文献8：特開２００５－１９５６９３号公報

特許文献9：特開２００１－１０６９３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] これまで述べてきたように、クロムや銅などの有害物質を含有せず、黒色

度に優れ、体積固有抵抗値が高いアニリンブラックは、従来からの塗料、印刷インキなどの用途に加え、電子写真用非磁性現像剤や、液晶用ブラックマトリクスといった用途に展開されるようになってきている。また、このようなニーズに拡大に伴って、黒の範疇において目的に応じて絶妙な色の調整が必要となってきた。例えば、漆黒の黒、黒味の黒、青味の黒、緑味の黒、紫味の黒、赤味の黒など、メーカーの要望は様々である。特に、従来のカーボンブラック、アニリンブラックなどの黒色顔料では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒は、その高級感のため、要望が強い。また、厳密な色の調整が必要となる漆黒の黒についても要望がなされている。

様々な色の調整のため、一般的に染料、顔料を単純に添加混合することによる補色が行われている。しかしながら、染料添加では、多量に添加しても効果が薄い。また、顔料添加では、色相に対しては効果絶大ではあるが、黒色度の低下、体積固有抵抗値の変動、異種粒子が混在することによる分散性の低下が発生してしまう。

そこで、前述のノンクロム、高黒色度、高体積固有抵抗値といった特徴を持ちながら、用途、目的に応じた自在な色相の黒表現が可能で、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現でき、分散性に優れるアニリンブラックが望まれるところであるが、このようなアニリンブラックはいまだ得られていない。

また、青味の黒表現や高体積固有抵抗といったアニリンブラックの長所に併せて、更に高い黒色度や耐熱性などの点の改善が期待されているが、このようなアニリンブラックはいまだ得られていない。

また、青味の黒表現や高体積固有抵抗といったアニリンブラックの長所に併せて、カーボンブラックでの課題でもあった樹脂や有機溶剤などの疎水性媒体への分散性に優れ、黒色度の高いアニリンブラックが期待されているが、このようなアニリンブラックはいまだ得られていない。

[0016] 即ち、前出特許文献１のものは後出比較例１－３に示す通り、青味の黒であるが、黒色度が十分とは言い難く、色相の微調整は不可能である。さらに

は、体積固有抵抗値は２×１０^{5}Ω・ｃｍと比較的低抵抗である。さらに、耐熱性が十分とは言い難い。さらに、分散性が劣る。

[0017] 前出特許文献２および３記載のものは、後出比較例１－４に示す通り、赤味の黒であり、黒色度が十分とは言い難く、色相の微調整は不可能である。さらに、耐熱性が十分とは言い難い。さらに、分散性が劣る。

[0018] 前出特許文献４記載のものは、後出比較例１－５に示す通り、緑味の黒であり、黒色度が十分とは言い難く、色相の微調整は不可能である。さらに、体積固有抵抗値は４×１０^{4}Ω・ｃｍと比較的低抵抗である。さらに耐熱性が十分とは言い難い。さらに分散性に劣る。

[0019] 前出特許文献５および６記載のものは、それぞれ、後出比較例１－１、１－２に示す通り、十分な黒色度を有している。しかしながら、特許文献５のものは黒味の黒を表現し、特許文献６は赤味の黒を表現するものであり、色相のさらなる調整は不可能である。疎水性が高い媒体での分散性に劣る。

[0020] そこで、本発明は、自在な色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも可能な、黒色度に優れ、耐熱性が高く、体積固有抵抗値の高く、分散性に優れたアニリンブラック粒子を提供することを技術課題とする。並びに該アニリンブラックによって着色した、自在な色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも可能な、分散性に優れ、黒色度に優れ、耐熱性の高い樹脂組成物、水系分散体、および、溶剤系分散体を提供することを技術的課題とする。

また、本発明は、疎水化度が高く、黒色度に優れたアニリンブラックを提供し、ならびに該アニリンブラックによって着色した、樹脂や有機溶剤などの疎水性媒体への分散性に優れ、黒色度に優れた樹脂組成物、および、溶剤系分散体を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0021] 前記技術的課題は、次の通りの第１の発明１－１～１－１０、第２の発明２－１～２－８、第３の発明３－１～３－９、第４の発明４－１～４－８によって達成できる。

[0022] 第１の発明は、少なくとも、１種類以上の酸性染料を含むアニリンブラック粒子である。（本発明１－１）

[0023] また、第１の発明は、含まれる酸性染料が、少なくとも、芳香族スルホン酸、芳香族カルボン酸、フェノール、芳香族リン酸、芳香族ホウ酸、チオフェノールから選ばれる官能基の１種以上、または、それらの塩の官能基を有する本発明１－１記載のアニリンブラック粒子である。（本発明１－２）

[0024] また、第１の発明は、含まれる酸性染料が、トリフェニルメタン、キサンテン、インジゴ、ナフトールアゾ、アントラキノン、フタロシアニンのいずれかの骨格を持つ本発明１－１または１－２に記載のアニリンブラック粒子である。（本発明１－３）

[0025] また、第１の発明は、アニリンブラック基本骨格１００重量部に対して、酸性染料を１～３０重量部含む本発明１－１～１－３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明１－４）

[0026] また、第１の発明は、体積固有抵抗が、１．０×10^{6}～１．０×10^{10}Ω・ｃｍである本発明１－１～１－４のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明１－５）

[0027] また、第１の発明は、一次粒子の平均粒径が、０．０５～１．０μｍの範囲である本発明１－１～１－５のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明１－６）

[0028] また、第１の発明は、粉体ｐＨが、４．０～９．０である本発明１－１～１－６のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明１－７）

[0029] また、第１の発明は、本発明１－１～１－７のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる樹脂組成物である。（本発明１－８）

[0030] また、第１の発明は、本発明１－１～１－７のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる水系分散体である。（本発明１－９）

[0031] また、第１の発明は、本発明１－１～１－７のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる溶剤系分散体である。（本発明１－１０）

[0032] 第２の発明は、カーボンブラックをアニリンブラック基本骨格１００重量

部に対して１～６０重量部含むアニリンブラックであって、該アニリンブラックの体積固有抵抗が10^{6}～10^{10}Ω・ｃｍであることを特徴とするアニリンブラック粒子である。（本発明２－１）

[0033] また、第２の発明は、含まれるカーボンブラックの一次粒子の平均粒径が０．０１～０．１μｍである本発明２－１記載のアニリンブラック粒子である。（本発明２－２）

[0034] また、第２の発明は、硫黄含有量が０．２重量％～１０．０重量％である本発明２－１または２－２に記載のアニリンブラック粒子である。（本発明２－３）

[0035] また、第２の発明は、一次粒子の平均粒径が０．０５～１．０μｍである本発明２－１～２－３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明２－４）

[0036] また、第２の発明は、粉体ｐＨが４．０～９．０である本発明２－１～２－４のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明２－５）

[0037] また、第２の発明は、本発明２－１～２－５のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる樹脂組成物である。（本発明２－６）

[0038] また、第２の発明は、本発明２－１～２－５のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる水系分散体である。（本発明２－７）

[0039] また、第２の発明は、本発明２－１～２－５のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる溶剤系分散体である。（本発明２－８）

[0040] 第３の発明は、有彩色顔料をアニリンブラック基本骨格１００重量部に対して１～６０重量部含むアニリンブラックであって、該アニリンブラックの体積固有抵抗が10^{6}～10^{10}Ω・ｃｍであることを特徴とするアニリンブラック粒子である。（本発明３－１）

[0041] また、第３の発明は、含まれる有彩色顔料の一次粒子の平均粒径が０．０１～０．２μｍである本発明３－１記載のアニリンブラック粒子である。（本発明３－２）

[0042] また、第３の発明は、一次粒子の平均粒径が０．０５～１．０μｍである

本発明３－１または３－２のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明３－３）

[0043] また、第３の発明は、体積平均粒度分布がシングルピークである本発明３－１～３－３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明３－４）

[0044] また、第３の発明は、硫黄含有量が０．２重量％～１０．０重量％である本発明３－１～３－４に記載のアニリンブラック粒子である。（本発明３－５）

[0045] また、第３の発明は、粉体ｐＨが４．０～９．０である本発明３－１～３－５のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明３－６）

[0046] また、第３の発明は、本発明３－１～３－６のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる樹脂組成物である。（本発明３－７）

[0047] また、第３の発明は、本発明３－１～３－６のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる水系分散体である。（本発明３－８）

[0048] また、第３の発明は、本発明３－１～３－６のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる溶剤系分散体である。（本発明３－９）

[0049] 第４の発明は、粉体濡れ性試験による疎水化度が５～８０体積％であるアニリンブラック粒子である。（本発明４－１）

[0050] また、第４の発明は、アルキルアミン、ビニルアルキルケトン、脂肪酸、シランから選ばれた１つ以上の処理剤が０．１～６０．０重量％存在する本発明４－１記載のアニリンブラック粒子である。（本発明４－２）

[0051] また、第４の発明は、硫黄含有量が０．２重量％～１０．０重量％である本発明４－１または４－２に記載のアニリンブラック粒子である。（本発明４－３）

[0052] また、第４の発明は、一次粒子の平均粒径が０．０５～１．０μｍである本発明４－１～４－３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明４－４）

[0053] また、第４の発明は、粉体ｐＨが４．０～９．０である本発明４－１～４

－４のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明４－５）

[0054] また、第４の発明は、体積固有抵抗値が１．０×１０^{6}～１．０×１０^{10}Ω・ｃｍである本発明４－１～４－５のいずれかに記載のアニリンブラック粒子である。（本発明４－６）

[0055] また、第４の発明は、本発明４－１～４－６のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる樹脂組成物である。（本発明４－７）

[0056] また、第４の発明は、本発明４－１～４－６のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる溶剤系分散体である。（本発明４－８）

発明の効果

[0057] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子は、自在な色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能で、黒色度に優れ、体積固有抵抗値の高いアニリンブラック粒子として好適である。

[0058] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した樹脂組成物は、分散状態に優れ、黒色度に優れるので樹脂組成物として好適である。また、本発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した水系分散体、および、溶剤系分散体は、分散性に優れ、自在な色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能で、黒色度に優れるので、各種分散体として好適である。

[0059] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子は、青味の黒表現や高体積固有抵抗といったアニリンブラック粒子の長所に併せて、高黒色度や耐熱性といったカーボンブラックの長所を併せ持ったアニリンブラック粒子として好適である。

[0060] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した樹脂組成物は、分散性に優れ、黒色度に優れるので樹脂組成物として好適である。また、本発明に係るアニリンブラックに粒子よって着色した水系分散体、および、溶剤系分散体は、分散性に優れ、黒色度に優れるので、各種分散体として好適である。

[0061] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子は、自在な色相の黒を表現でき、黒色度に優れ、体積固有抵抗値が高く、分散性に優れたアニリンブラック粒子として好適である。

[0062] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した樹脂組成物は、自在な色相の黒を表現でき、黒色度に優れ、分散性に優れた樹脂組成物として好適である。また、本発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した水系分散体、および、溶剤系分散体は、自在な色相の黒を表現でき、黒色度に優れ、分散性に優れた各種分散体として好適である。

[0063] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子は、疎水化度が高いため、樹脂や有機溶剤などの疎水性媒体への分散性に優れ、黒色度に優れたアニリンブラック粒子として好適である。

[0064] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した樹脂組成物は、分散性に優れ、黒色度に優れるので樹脂組成物として好適である。また、本発明に係るアニリンブラック粒子によって着色した溶剤系分散体は、分散性に優れ、黒色度に優れるので溶剤系分散体として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0065] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。なお、本発明において、第１～４の発明におけるアニリンブラック粒子を単にアニリンブラックと省略することもある。

[0066] 先ず、第１の発明に係るアニリンブラック粒子について述べる。

[0067] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子には、少なくとも、１種類以上の酸性染料が含まれる。この酸性染料はアニリンブラックの酸基の一部として含まれることで不溶化し、さらに、アニリンブラックとのπ－πスタッキングなどの相互作用により、アニリンブラックの高分子の絡み合いの中に層状に含まれるため、水や溶剤に溶け出しにくくなると推測される。

[0068] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる酸性染料は、芳香族スルホン酸、芳香族カルボン酸、フェノールから選ばれる官能基の１種以上、あるいは、それらの塩の官能基を有することが好ましい。あるいは、芳香族

リン酸、芳香族ホウ酸、チオフェノール、あるいは、それらの塩の官能基を有してもよい。これらの酸性染料の官能基が直接の酸基となることが推定される。

[0069] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる酸性染料は、トリフェニルメタン、キサンテン、フタロシアニン、インジゴ、アントラキノン、ナフトールアゾのいずれかの骨格を持つものが好ましい。これらの骨格は平面構造をしており、アニリンブラックのＮ－フェニルジベンゾパラアジン骨格とサイズ的にも似通っているため、π－πスタッキングなどの相互作用が発生しやすく、アニリンブラックの高分子の絡み合いの中に層状に含まれ易くなると推定される。例えば、（トリフェニルメタンの例）Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｂｌｕｅ１，９，９０，９３，１１９、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｖｉｏｌｅｔ １７、Ｃ．Ｉ．Ｆｏｏｄ Ｂｌｕｅ５、Ｃ．Ｉ．Ｆｏｏｄ Ｇｒｅｅｎ３、フェノールフタレインなど（キサンテンの例）Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｒｅｄ５１，５２，９２，９３，９４、ローダミンＢ、ローダミン１２３、フルオレセインなど、（フタロシアニンの例）Ｃ．Ｉ．Ｄｉｒｅｃｔ Ｂｌｕｅ８６，１９９、Ｃ．Ｉ．Ｒｅａｃｔｉｖｅ Ｂｌｕｅ１５など、（アントラキノンの例）Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｂｌｕｅ２５，４０，４３，６２，１２９、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｇｒｅｅｎ２５，４１、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｖｉｏｌｅｔ ４２，４３、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｂｌａｃｋ４８、Ｃ．Ｉ．Ｒｅａｃｔｉｖｅ Ｂｌｕｅ１９など、（ナフトールアゾの例）Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｒｅｄ １，１３，１４，１８，２７，３２，４２，８８，１３８、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｏｒａｎｇｅ７，１９、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｖｉｏｌｅｔ１４、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｂｌｕｅ９２，１１３、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｂｌａｃｋ１，２６、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｙｅｌｌｏｗ ６５、Ｃ．Ｉ．Ｍｏｒｄａｎｔ Ｂｌａｃｋ９，１１、Ｃ．Ｉ．Ｍｏｒｄａｎｔ Ｂｌｕｅ１３、Ｃ．Ｉ．Ｆｏｏｄ Ｙｅｌｌｏｗ３、Ｃ．Ｉ．Ｆｏｏｄ Ｒｅｄ３，７，９，４０、Ｃ．Ｉ．Ｆｏｏｄ Ｂｌａｃｋ１などが挙げられる。

[0070] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる酸性染料の中には、機

能を持つもの、例えば、蛍光を発するもの（ローダミンＢ、ローダミン１２３、フルオレセインなど）、ｐＨや熱などで色が変化するもの（フェノールフタレインなど）などもあり、それらを含ませて機能をもたせてもよい。

[0071] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる酸性染料の量は、アニリンブラック基本骨格１００重量部に対して、酸性染料を１～３０重量部含むことが好ましい。１重量部未満の場合は、酸性染料の効果が希薄である。３０重量部を超える場合には酸性染料がアニリンブラックの酸基として含まれる量を超えており、遊離した酸性染料が樹脂、水、溶剤などの媒体に溶け出す恐れがある。より好ましい量は１～２５重量部である。さらに好ましい量は３～２０重量部である。

[0072] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる酸性染料は、目的の色相、黒色度、機能を表現するため、種類、量を調整して、アニリンブラックに含まれる。また、複数の酸性染料を混合して含ませてもよい。また、異なる酸性染料を含んだアニリンブラックを混合して用いることもできる。さらには、本発明に係るアニリンブラックをカーボンブラックなどの既存の色素に混合して用いることもできる。

[0073] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子は、さらに、後述する第２の発明に係るアニリンブラック粒子で使用される含硫黄化合物を含有してもよい。第１の発明に係るアニリンブラック粒子は、さらに、後述する第２の発明に係るアニリンブラック粒子で使用されるカーボンブラックを含有してもよい。第１の発明に係るアニリンブラック粒子は、さらに、後述する第３の発明に係るアニリンブラック粒子で使用される有彩色顔料、すなわち例示される無機顔料および有機顔料を含有してもよい。第１の発明に係るアニリンブラック粒子は、さらに、後述する第４の発明に係るアニリンブラック粒子で施される疎水化処理を行い、規定される疎水化度を有していてもよい。

[0074] 次に、第２の発明に係るアニリンブラック粒子について述べる。

[0075] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子には、カーボンブラックを、アニリンブラック基本骨格１００重量部に対して、１～６０重量部含む。カーボ

ンブラックが１重量部未満ではカーボンブラックを含む効果が希薄である。カーボンブラックが６０重量部を超える場合では、体積固有抵抗値が低くなってしまう。より好ましいカーボンブラックの含有量は、５～５０重量部である。

[0076] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子は、分散状態のカーボンブラックを高分子のアニリンブラックで被覆した状態であることが好ましい。分散状態のカーボンブラックを内包することによって、青味の黒表現や高い体積固有抵抗を有し、高い黒色度や耐熱性を有することができる。

[0077] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれるカーボンブラックの一次粒子の平均粒径は０．０１～０．１μｍが好ましい。カーボンブラックの一次粒子の平均粒径が０．０１μｍよりも小さい場合はアニリンブラック粒子中で分散されにくく、０．１μｍよりも大きい場合はアニリンブラック粒子の表面にはみ出して体積固有抵抗値が著しく低下する。

[0078] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれるカーボンブラックは、特に限定されるものではないが、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックのいずれでも用いることができる。また、目的に応じて、複数の種類のカーボンブラックを混合してアニリンブラックに含ませてもよい。また、異なるカーボンブラックを含んだアニリンブラックを混合して用いることができる。さらには、第２の発明に係るアニリンブラック粒子をカーボンブラックなどの既存の色素に混合して用いることもできる。

[0079] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子には、カーボンブラック以外の無機顔料、有機顔料、樹脂などを分散状態、溶解状態で含むこと、あるいは、単純に添加することができる。例えば、チタン酸鉄、コバルトブラック、マンガンブラック、鉄銅クロマイトブラック、マンガンフェライトブラック、鉄コバルトブラック、銅クロマイトブラック、硫化モリブデン、酸化鉄などの無機顔料、ペリレンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、モノアゾイエローなどの有機顔料、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエステルなど

の樹脂などが挙げられる。無機顔料および有機顔料としては、後述する第３の発明に係るアニリンブラック粒子で使用される有彩色顔料として例示されている無機顔料および有機顔料も使用できる。

[0080] また、第１の発明に係るアニリンブラック粒子をカーボンブラックと共に使用して第２の発明に係るアニリンブラック粒子としてもよい。さらに、後述する第４の発明に係るアニリンブラック粒子で施される疎水化処理を行い、規定される疎水化度を有していてもよい。

[0081] 次に、第３の発明に係るアニリンブラック粒子について述べる。

[0082] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子は、有彩色顔料を、アニリンブラック基本骨格１００重量部に対して、１～６０重量部含む。有彩色顔料が１重量部未満では有彩色顔料を含む効果が希薄である。有彩色顔料が６０重量部を超える場合では、体積固有抵抗値が低くなってしまう。より好ましい有彩色顔料の含有量は、５～５０重量部である。

[0083] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる顔料は、特に限定されるものではないが、黒、白以外の有彩色顔料が好ましく、無機顔料、有機顔料いずれでも用いることができる。また、目的に応じて、複数の種類の有彩色顔料を混合してアニリンブラックに含ませてもよい。また、異なる有彩色顔料を含んだアニリンブラックを混合して用いることができる。さらには、第３の発明に係るアニリンブラックを既存の色素に混合して用いることができる。

[0084] 無機顔料としては、特に限定されるものではないが、酸化鉄、バリウムイエロー、ストロンチウムクロメート、黄鉛、カドミウムジンクイエロー、コバルトイエロー、チタンイエロー、べんがら、モリブデートオレンジ、コバルトブルー、ウルトラマリンブルー、セルリアンブルー、ジルコニウムバナジウムブルー、酸化クロムなどが挙げられる。具体的には、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ３１，３２，３４，３５，３５：１，３６，３７，３７：１，４０，４１，４２，４３，４８，５３，１１８，１１９，１５７，１５８，１５９，１６０，１６１，１６２，１６３，１６４，１８４，１

８９、Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｏｒａｎｇｅ２０，２１，２３，７５，７８、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ１０１，１０２，１０４１０５，１０６，１０７，１０８，１０８：１，１１３，２３０，２３１，２３２，２３３，２３５，２３５，２７５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１４，１５，１６，４７，４９、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ２７，２８，２９，３３，３５，３６，７１，７２，７３，７４、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｇｒｅｅｎ１７，１８，１９，２１，２３，２６，５０、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｒｏｗｎ６，７，１１，２４，２９，３１，３３，３４，３５，３７，３９，４０，４３，４４，４５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｍｅｔａｌ １，２，４，５，６、パール顔料、昼光蛍光顔料、無機蛍光顔料などが挙げられる。

[0085] 有機顔料としては、特に限定されるものではないが、インジゴ、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ナフトールレッド、ジケトピロロピロール、キナクリドン、モノアゾイエロー、ジスアゾイエローなどが挙げられる。具体的には、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ１，２，３，４，５，６，９，１０，１２，１３，１４，１６，１７，１８，２４，５５，６１，６２，６２：１，６３，６５，７３，７４，７５，８１，８３，８７，９３，９４，９５，９７，１００，１０１，１０４，１０５，１０８，１０９，１１０，１１１，１１５，１１６，１１７，１２０，１２６，１２７，１２８，１３８，１３９，１４７，１５０，１５１，１５２，１５３，１５４，１５５，１５６，１６６，１６７，１６８，１６９，１７０，１７２，１７３，１７４，１７５，１７６，１８０，１８１，１８２，１８３，１８５，１８８，１９１，１９３，１９４，１９８，１９９，２０２，２０３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｏｒａｎｇｅ１，２，５，１３，１６，１７，２２，２４，３４，３６，３８，４３，４６，４８，４９，６１，６２，６４，６５，６７，６８，６９，７１，７２，７３，７４，７７、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ１，２，３，４，５，６，８，９，１２，１４，１５，１６，１７，２１，２２，２３，３１，３２，３７，３８，４１，４８

：１，４８：２，４８：３，４８：４，４９：１，４９；２，５０：１，５２：１，５２：２，５３，５３：１，５３：２，５７，５７：１，５８：４，６０，６３：１，６３：２，６４：１，６８，８１，８１：１，８１：２，８１：３，８１：４，８３，８８，９０：１，１１２，１１４，１２２，１２３，１４４，１４６，１４７，１４９，１５０，１５１，１６６，１６８，１６９，１７０，１７１，１７２，１７３，１７４，１７５，１７６，１７７，１７８，１７９，１８１，１８４，１８５，１８７，１８８，１９０，１９１，１９３，１９４，２００，２０２，２０６，２０７，２０８，２０９，２１０，２１４，２１６，２２０，２２１，２２４，２４２，２４３，２４５，２４７，２５１，２５３，２５４，２５５，２５６，２５７，２５８，２６０，２６４，２６６，２６７，２６８，２６９，２７０，２７２，２７３，２７４，２７５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１，２，２：２，３，３：１，３：３，５，５：１，１９，２３，２５，２７，２９，３１，３２，３７，３９，４２，５０、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ１，１：２，９，１４，１５，１５：１，１５：２，１５：３，１５：４，１５：６，１６，１７，２４，２５，５６，６０，６１，６２，６３，６６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｇｒｅｅｎ１，２，４，７，８，１０，１２，１５，３６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｒｏｗｎ１，２２，２３，２５，２７などが挙げられる。

[0086] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子は、分散状態の有彩色顔料を高分子のアニリンブラックで被覆した状態であることが好ましい。分散状態の有彩色顔料を内包することによって、その顔料の色相を効果的に反映しながら、高い黒色度、高い体積固有抵抗を有するアニリンブラックとなる。

[0087] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる有彩色顔料の一次粒子の平均粒径は０．０１～０．２μｍが好ましい。顔料の一次粒子の平均粒径が０．０１μｍよりも小さい場合はアニリンブラック粒子中で分散されにくく、０．２μｍよりも大きい場合はアニリンブラック粒子の表面にはみ出して体積固有抵抗値が著しく低下する場合がある。

[0088] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子には、有彩色顔料以外の樹脂などを分散状態、溶解状態で含むこと、あるいは、単純に添加することができる。例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエステルなどの樹脂などが挙げられる。

[0089] 次に、第４の発明に係るアニリンブラック粒子について述べる。

[0090] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子は、粉体濡れ性試験による疎水化度は５～８０体積％である。疎水化度が前記範囲内にあるとき、疎水性が高い樹脂や有機溶剤であっても容易に分散することができる。疎水化度が５体積％未満の場合、親水度が強すぎて、樹脂や有機溶剤に分散しづらい。また、疎水化度が８０体積％以上になると、アニリンブラック粒子表面が樹脂や有機溶剤に濡れにくく、分散が困難になる。好ましい疎水化度は８～７５体積％、より好ましくは７～７０体積％である。

[0091] 粉体濡れ性試験による疎水化度は、試料粉体を純水に浮遊させ、攪拌しながら濡れ性の高い水溶性有機溶剤を連続的に供給して、試料紛体が濡れて沈降する状態について透過強度を測定し、透過光強度と水溶性有機溶剤の濃度とをプロットして、透過光強度が５０％になったときの水溶性有機溶剤の濃度を疎水化度として定義した。疎水化度が高いほど粉体の疎水性が高いと判定される。

[0092] 水溶性有機溶剤としては、特に限定するものではないが、アルコール、ケトンなどが用いられる。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなどが挙げられ、１つ以上組み合わさったものでもよい。

[0093] 上記疎水化度は、処理剤の種類、処理剤の添加量、および、アニリンブラックの酸基として存在する含硫黄化合物の種類、量を調整することにより、上記の範囲を達成することができる。

[0094] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子の処理剤としては、アルキルアミン、ビニルアルキルケトン、脂肪酸、シランから選ばれた１つ以上の処理剤であることが好ましい。アルキルアミン、脂肪酸などは反応を介さず表面へ堆積、あるいは、吸着によって表面に存在する。ビニルアルキルケトン、シ

ランなどは、マイケル付加反応、脱水反応などを介して表面へ共有結合をする。

[0095] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子の処理剤の量は０．１～６０．０重量％が好ましい。処理剤の量が０．１重量％未満では、疎水化度が０％である。処理剤の量が６０．０重量％以上では、処理剤が多すぎて処理剤自体が分散の邪魔になりやすい。より好ましい処理剤の量は０．２～５０．０重量％、さらに好ましくは０．５～４８．０重量％である。

[0096] アルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンヘキシルアミン、オクチルアミン（カプリルアミン）、デシルアミン、ドデシルアミン（ラウリルアミン）、テトラデシルアミン（ミリスチルアミン）、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ココナッツアミン、牛脂アミン、ジステアリルアミン、ジメチルココナッツアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメシルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチルベヘニルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリオクチルアミン、硬化牛脂プロピレンジアミン、牛脂プロピレンジアミン、などが挙げられ、１つ以上組み合わさったものでもよい。

[0097] ビニルアルキルケトンとしては、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルプロピルケトン、ビニルペンチルケトン、ビニルヘキシルケトン、２－シクロヘキセン－１－オン、ビニルフェニルケトンなどが挙げられ、１つ以上組み合わさったものでもよい。

[0098] 脂肪酸としては、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸などが挙げられ、１つ以上組み合わさったものでもよい。

[0099] シランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルトリメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドプロピルトリエトキシシラン、ｐ－スチリルメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシプロピル）テトラスルフィド、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、アルコキシシランオリゴマー、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザンなどが挙げられ、１つ以上組み合わさったものでもよい。

[0100] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子の処理剤は、目的の色相、黒色度を表現するため、種類、量を調整して存在させる。また、複数の処理剤を混合して存在させてもよい。また、異なる処理剤を存在させたアニリンブラックを混合して用いることもできる。さらには、第４の発明に係るアニリンブラック粒子をカーボンブラックなどの既存の色素に混合して用いることもできる。

[0101] 次に、第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子に共通な特徴について説明する。

[0102] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子に含まれる硫黄含有量は、０．２～１０．０重量％が好ましい。硫黄含有の由来はアニリンブラックの酸基の一部に含まれる含硫黄化合物によるものである。含硫黄化合物はアニリンブラック合成段階において添加し、アニリンなどの芳香族アミン、あるいは、芳香族アミンの塩の一部と、酸基として結びついて、水中でミセルを形成する。

第２、３の発明に係るアニリンブラック粒子では、この水溶液を用いてカーボンブラック（第２の発明に係るアニリンブラック粒子）、有彩色顔料（第３の発明に係るアニリンブラック粒子）を分散させると、ミセル中にカーボンブラック、有彩色顔料が取り込まれた状態で分散する（乳化状態）。そして、そのまま酸化剤を加えて重合すると、乳化状態で酸化重合され、第２、３の発明に係るアニリンブラック粒子では、カーボンブラック、有彩色顔料を含むアニリンブラック粒子となる。また、酸基として残った含硫黄化合物はアニリンブラック粒子の分散性向上に寄与しているものと推定される。より好ましい硫黄含有量は、０．２～６．０重量％である。

第４の発明に係るアニリンブラック粒子では、上記の酸化重合された後に、前述の処理剤を表面処理すると第４の発明に係るアニリンブラック粒子となる。この含硫黄化合物は粒子の形状制御と表面性に大きく貢献しているものと推定される。含硫黄化合物がない場合は、処理剤を多く処理しても疎水化度が低く、樹脂や有機溶剤へ分散しにくい場合がある。また、含硫黄化合

物がない場合に、多量の処理剤を処理して疎水化度を高めたとしても、樹脂や有機溶剤へ分散しにくい。より好ましい硫黄含有量は、０．２～８．０重量％、さらにより好ましくは０．３～６．０重量％である。

[0103] 前記含硫黄化合物としては、芳香族スルホン酸、脂肪族スルホン酸、芳香族チオール、脂肪族チオールなどである。これらの含硫黄化合物は、前述のように乳化剤の一部として作用し、第２の発明に係るアニリンブラック粒子においては、カーボンブラックを分散状態でアニリンブラックへ含ませる要因となり、第３の発明に係るアニリンブラック粒子においては、有彩色顔料を分散状態でアニリンブラックへ含ませる要因となる。

第４の発明に係るアニリンブラック粒子においては、粒子の形状制御と表面性を向上し、処理剤を効率的に存在、あるいは、反応させる要因となる。また、含硫黄化合物は、アニリンブラック中に酸基として存在し、アニリンブラック粒子間の界面張力を下げ、分散しやすさに貢献しているものと推定される。

含硫黄化合物の例としては、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メチル硫酸、エチル硫酸、プロピル硫酸、ブチル硫酸、ペンチル硫酸、ヘキシル硫酸、ヘプチル硫酸、オクチル硫酸、デシル硫酸、ドデシル硫酸、チオフェノール、ドデシルチオールなどが挙げられる。

[0104] 含硫黄化合物としては発色性を持つ酸性染料を用いてもよい。酸性染料としては第１の発明に係るアニリンブラック粒子で説明し、例示した酸性染料が使用できる。また、第１、第４の発明に係るアニリンブラック粒子をカーボンブラックや有彩色顔料と共に使用してもよい。

[0105] 含硫黄化合物の中には機能を持つもの、例えば、スルホローダミンＢや、スルホフルオレセンなどの蛍光を発するもの、サーモクロミズム、フォトクロミズム、エレクトロクロミズム、ソルバトクロミズムなど外部の刺激によって色が変化するもの、などもあり、それらを含ませて機能をもたせてもよい。

[0106] 第１～４の発明に係るアニリンブラックの色相は、後述する評価方法によって測定した表色指数のうち、ａ*値、ｂ*値を指す。彩度はｃ*値を指す。

第１の発明に係るアニリンブラックの黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１２．０以下の場合をいう。Ｌ*値が１２．０を越える場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１１．５以下、更により好ましくは５～１１．０である。

第２の発明に係るアニリンブラックの黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１４．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１４．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１２．０未満である。

第３の発明に係るアニリンブラックの黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１５．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１５．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１４．０未満である。

第４の発明に係るアニリンブラックの黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１４．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１４．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１２．０以下である。

また、ａ*値、ｂ*値、ｃ*値は目的に応じて様々であり、アニリンブラックの粒径、形状、重合度や、含まれる酸性染料の種類や量によって、コントロールされる。通常の黒として表現される場合、ａ*値は－２０～２０が好ましく、ｂ*値は－２０～２０が好ましく、ｃ*値は０～２８が好ましいが、目的に応じて、コントロールされるべきであり、この値に限定されるものではない。

[0107] 第１～４の発明に係るアニリンブラックの色は、ａ*値、ｂ*値、ｃ*値により、後述する表記方法によって、漆黒の黒、黒味の黒、青味の黒、緑味の黒、紫味の黒、赤味の黒などの具体的な色表現に表記したものである。また、

ブラックライトを照射して蛍光色が発するものを蛍光と表記した。

[0108] 第１～４の発明に係るアニリンブラックの耐熱性は、後述する測定方法によって測定した、熱による減色率によって評価される。耐熱性は、電子写真非磁性現像剤や、液晶用ブラックマトリクスなどに用いる場合、その製造段階で減色しないことが必要となるためである。耐熱性に優れるとは、熱による減色率が３０％未満の場合をいう。熱による減色率が３０％以上である場合には、耐熱性があるとは言い難い。より好ましい熱による減色率は２０％未満である。

[0109] 第１～４の発明に係るアニリンブラックに用いる芳香族アミンとしては、アニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、トルイジン、アミノナフタレンなどの芳香族アミンや、ピロール、ピリジンなどの含窒素複素環化合物など、それらが１つ以上組み合わさったものを含んでいても、共重合されていても良い。

[0110] 第１～４の発明に係るアニリンブラックは、分散性、発色性などの特性を向上させるために、構造中に芳香族アミン以外の芳香族化合物、複素環式化合物、そのフラグメント、あるいは、それらが２つ以上組み合わさったものを含んでも、共重合されていてもよい。芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの芳香族、フェノール、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、安息香酸などの芳香族酸や、フラン、チオフェン、キノンなどの複素環式化合物が挙げられる。

[0111] 第１～４の発明に係るアニリンブラックは、酸性染料以外の酸基、含硫黄化合物以外の酸基を含んでよい。酸基とは、各種無機酸、有機酸の分子から水素原子を１個またはそれ以上除いた部分を指し、N^+のカウンターイオンとして作用するものをいう。有機酸とは、蟻酸、酢酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、クエン酸、シュウ酸、アジピン酸、フェノールなどであり、無機酸とは、水酸基、塩酸、硝酸、燐酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸、過塩素酸などが挙げられる。

[0112] 第１～３の発明に係るアニリンブラックは、分散性、発色性などを向上さ

せるために、表面処理を行われていてもよい。表面処理材料としては、特に限定されるものではないが、アルキルアルコール、脂肪酸、アルキルアミンなどの界面活性剤、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などのポリマー、シランカップリング剤、シランなどの有機珪素化合物などの有機表面処理剤、シリカ、アルミナ、酸化チタンなどの無機微粒子などの無機表面処理剤、ロジン－カルシウム、ロジン－マグネシウムなどの有機無機表面処理剤などが挙げられ、あるいは、それらが２つ以上組み合わさったもので処理されたものも良い。すなわち、第４の発明に係るアニリンブラックを第１～３の発明に適応してもよい。

[0113] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の体積固有抵抗値は、１．０×10^{6}～１．０×10^{10}Ω・ｃｍであることが好ましい。体積固有抵抗値が10^{6}Ω・ｃｍ未満の場合には、アニリンブラックの特長である高体積固有抵抗が失われており、樹脂組成物とした際の体積固有抵抗値も比較的低抵抗となり、電子写真用非磁性現像剤やブラックマトリクス用途に適合しにくくなるので好ましくない。

第１の発明に係るアニリンブラック粒子のより好ましい体積固有抵抗値は１．０×10^{7}～１．０×10^{10}Ω・ｃｍ、更により好ましくは１．５×10^{7}～５．０×10^{9}Ω・ｃｍである。

第２の発明に係るアニリンブラック粒子において、カーボンブラックの体積固有抵抗値は、通常、10^{-2}～10^{1}Ω・ｃｍ程度であり、物質の表面に少量でも露出すると体積固有抵抗値が低くなってしまう。そのカーボンブラックが分散状態で高分子のアニリンブラックに被覆されてなることにより、第２の発明明に係るアニリンブラックは高い体積固有抵抗値となる。より好ましい体積固有抵抗値は10^{6}～10^{9}Ω・ｃｍである。

第３の発明に係るアニリンブラック粒子において、有彩色顔料の中には体積固有抵抗の著しく低いものも存在する。例えば、酸化鉄の体積固有抵抗値は、通常、10^{1}～10^{2}Ω・ｃｍ程度であり、物質の表面に少量でも露出して存在すると体積固有抵抗値が低くなってしまう。その有彩色顔料が分散状

態で高分子のアニリンブラックに被覆されてなることにより、第３の発明に係るアニリンブラックは高い体積固有抵抗値となる。より好ましい体積固有抵抗値は10^{6}～10^{9}Ω・ｃｍである。

第４の発明に係るアニリンブラックのより好ましい体積固有抵抗値は１．０×10^{7}～１．０×10^{10}Ω・ｃｍ、更により好ましくは１．５×10^{7}～５．０×10^{9}Ω・ｃｍである。

[0114] 第１～４の発明に係るアニリンブラックの一次粒子の平均粒径は、０．０５μｍ～１．０μｍの範囲であることが好ましい。一次粒子の平均粒径が０．０５μｍ未満の場合には分散が難しく、黒色度が劣る。また、一次粒子の平均粒径が１．０μｍを超える場合には着色力が低いため、黒色度が劣る。より好ましい一次粒子の平均粒径は０．１０～０．８５μｍである。

[0115] 第１～４の発明に係るアニリンブラックの粉体ｐＨは、４．０～９．０の範囲にあるのが好ましい。粉体ｐＨが４．０未満の場合には、より強い酸が酸基として含まれ、酸性染料がアニリンブラックに含まれない恐れがある。粉体ｐＨが９．０を越える場合には、酸基としての酸性染料が解離して、水などの媒体に溶け出す恐れがある。より好ましい粉体ｐＨは４．５～８．５、さらにより好ましくは５．０～８．０である。

[0116] 次に第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造方法について述べる。

[0117] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子は、アニリン、アニリンの酸塩、芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物を水に溶解し、酸にて所定のｐＨに調整したのち、酸性染料を加え、溶解して酸性水溶液とする。これに酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩を添加して混合溶液とし、混合溶液を攪拌しながら、酸化剤を滴下し、酸化重合して、粗アニリンブラックを得る。次いで、粗アニリンブラックをアルカリ剤により中和して、濾過、水洗、乾燥を行った後、粉砕して、第１の発明に係るアニリンブラック粒子を得ることができる。なお、分解触媒となりうる金属または金属塩は予め均一な水溶液にした後、酸化剤と同時

に滴下してもよい。

[0118] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子の製造段階において、水中でアニリン、アニリンの酸塩芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物の一部と酸性染料が静電相互作用を起こし、反応液中で酸性染料塩となる。それが、擬似的な乳化剤として作用してミセルを形成し、その中で酸化重合するため、擬似的な乳化重合となると推定される。そのため、酸性染料がアニリンブラックの高分子中に密接に含まれ、樹脂、水や溶剤に溶け出しにくくなると推定される。

[0119] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子は、アニリンの酸塩、芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物を水に分散、あるいは、溶解し、酸にて所定のｐＨに調整したのち、含硫黄化合物を加えて、酸性水溶液とする。この酸性水溶液にカーボンブラックを添加して、分散操作を行い、分散液とする。分散液を攪拌しながら、酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩を添加する。そして、攪拌しながら酸化剤を滴下し、酸化重合して、粗アニリンブラックを得る。次いで、粗アニリンブラックをアルカリ剤により中和して、濾過、水洗、乾燥を行った後、粉砕して、本発明に係るアニリンブラックを得ることができる。なお、分解触媒となりうる金属または金属塩は予め均一な水溶液にした後、酸化剤と同時に滴下してもよい。

[0120] 第２の発明に係るアニリンブラック粒子の製造段階において、水中でアニリン、アニリンの酸塩芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物の一部と含硫黄化合物が静電相互作用を起こし、反応液中で含硫黄化合物塩となる。それが、水中でミセルとなる。そこにカーボンブラックを添加して分散操作を行うと、ミセル中にカーボンブラックとアニリン、アニリンの酸塩芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか一種以上とが取り込まれた状態で分散（乳化）する。その中で酸化重合するため、擬似的な乳化重合となると推定される。そのため、カーボンブラックが分散状態でアニリンブラックの高分子中に取り込まれたアニ

リンブラック粒子になると推定される。

[0121] 含硫黄化合物、カーボンブラックとしては、前記含硫黄化合物、前記カーボンブラックの一種以上を用いればよい。

[0122] カーボンブラックの分散操作は、ビーズミルなどのメディア分散機、あるいは、クレアミックス、フィルミックス、超音波ホモジナイザーなどのメディアレス分散機を用いて分散される。

[0123] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子は、アニリン、アニリンの酸塩、芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物を水に分散、あるいは、溶解し、酸にて所定のｐＨに調整したのち、含硫黄化合物を加えて、酸性水溶液とする。この酸性水溶液に有彩色顔料を添加して、分散操作を行い、分散液とする。分散液を攪拌しながら、酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩を添加する。そして、攪拌しながら酸化剤を滴下し、酸化重合して、粗アニリンブラックを得る。次いで、粗アニリンブラックをアルカリ剤により中和して、濾過、水洗、乾燥を行った後、粉砕して、本発明に係るアニリンブラックを得ることができる。なお、分解触媒となりうる金属または金属塩は予め均一な水溶液にした後、酸化剤と同時に滴下してもよい。

[0124] 第３の発明に係るアニリンブラック粒子の製造段階において、水中でアニリン、アニリンの酸塩芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物の一部と含硫黄化合物が静電相互作用を起こし、反応液中で含硫黄化合物塩となる。それが、水中でミセルとなる。そこに有彩色顔料を添加して分散操作を行うと、ミセル中に顔料とアニリン、アニリンの酸塩芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか一種以上とが取り込まれた状態で分散（乳化）する。その中で酸化重合するため、擬似的な乳化重合となると推定される。そのため、顔料が分散状態でアニリンブラックの高分子中に取り込まれたアニリンブラック粒子になると推定される。

[0125] 含硫黄化合物としては、前記種々の硫黄化合物の一種以上を用いればよい

。

[0126] 顔料としては、前記有彩色顔料の一種以上を用いればよい。

[0127] 有彩色顔料の分散操作は、ビーズミルなどのメディア分散機、あるいは、クレアミックス、フィルミックス、超音波ホモジナイザーなどのメディアレス分散機を用いて分散される。

[0128] 第４の発明に係るアニリンブラック粒子は、アニリン、アニリンの酸塩、芳香族アミン、または、芳香族アミンの酸塩のいずれか、あるいは、それらの混合物を水に分散、あるいは、溶解し、酸にて所定のｐＨに調整したのち、含硫黄化合物を加えて、酸性水溶液とする。この水溶液を攪拌しながら、酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩を添加する。そして、攪拌しながら酸化剤を滴下し、酸化重合して得られる。そして、これにアルキルアミンなどの処理剤を添加して、表面に拡散させる。その後、再度ｐＨを再調整して、処理剤を表面に定着、あるいは、反応させる。その後、濾過、水洗、乾燥を行った後、粉砕して、本発明に係るアニリンブラック粒子を得ることができる。なお、分解触媒となりうる金属または金属塩は予め均一な水溶液にした後、酸化剤と同時に滴下してもよい。

[0129] 含硫黄化合物としては、前記種々の硫黄化合物の一種以上を用いればよい。

[0130] 処理剤としては、前記種々の処理剤の一種以上を用いればよい。

[0131] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造で使用されるｐＨ調整に用いる酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、ホウ酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、過沃素酸、蟻酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、アジピン酸などなどがあげられ、単独または混合物として使用してもよい。なお、酸性水溶液の濃度は、酸の種類にもよるが、通常、０．１～２０％、好ましくは、０．２～１５％程度である。

[0132] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造で使用される酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、酸素などがあげられ、単独または混合物として使用し

てもよい。酸化剤の使用量はアニリン１モルに対して０．１～１０モル、好ましくは０．５～５モルである。また、酸化剤は、反応溶液に対して徐々に添加することが好ましい。通常１０分から１０時間、好ましくは２０分から５時間を要して、添加することによって、酸化重合速度の制御が可能となるため、粒子径制御の点で好ましい。

[0133] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造で使用される酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩としては、鉄、塩化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸第一鉄、鉄－ＥＤＴＡキレート、塩化プラチナ、塩化金または硝酸銀などがあげられ、単独または混合物として使用してもよい。触媒の使用量は、通常、アニリン１モルに対し、０．０１～１モル程度、好ましくは０．０２～０．５モル程度が用いられる。また、酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩は、反応溶液に対して徐々に添加することが好ましい。酸化剤の分解触媒と酸化剤を同時に滴下することによって、酸化剤の分解速度をより容易に制御することが可能となるためより好ましい。反応溶液に、酸化剤と当該酸化剤の分解触媒となりうる金属または金属塩とを添加することによって、酸化重合反応が進行する。

[0134] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造方法における反応温度は、特に限定されるものではないが、通常１０～７０℃、好ましくは２０～６０℃で反応させればよい。また、酸化剤を添加した後、通常、１０分から１０時間、好ましくは２０分から５時間の間、反応溶液を撹拌することが好ましい。

[0135] 第１の発明に係るアニリンブラック粒子の製造方法で得られる粗アニリンブラックは、強酸性になっているため、酸剤、あるいは、アルカリ剤によりｐＨを５～１０の範囲に調整される。好ましくはｐＨを５～８の範囲で調整される。要すれば２０～９５℃で３０分～１時間加熱撹拌してもよい。

[0136] 第２～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造方法で得られる粗アニリンブラックは、強酸性になっているため、酸剤、あるいは、アルカリ剤によりｐＨを４．０～９．０の範囲に調整される。好ましくはｐＨを５．０～

８．０の範囲で調整される。要すれば２０～９５℃で３０分～１時間加熱撹拌してもよい。

[0137] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造で使用される酸剤としては、無機化合物および有機化合物のいずれでもよい。無機化合物としては塩酸や硫酸などの無機酸などが挙げられ、有機化合物としては、酢酸、クエン酸、アジピン酸などの有機酸などが挙げられる。

[0138] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造方法で使用されるアルカリ剤としては、無機化合物および有機化合物のいずれでもよい。無機化合物としては水酸化ナトリムや水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属や炭酸ナトリウムなどの炭酸塩などがあげられ、有機化合物としては、トリエタノールアミンやトリイソプロパノールアミンなどのトリアルカノールアミンなどがあげられる。

[0139] 第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子の製造方法において、アルカリ剤で中和してｐＨを調整した後、常法によって濾取、水洗し、乾燥すれば目的の本発明に係るアニリンブラック粒子が得られる。

[0140] 次に、第１～４の発明に係る樹脂組成物について述べる。

[0141] 第１～４の発明に係る樹脂組成物は、第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子、周知の熱可塑性樹脂、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤などの添加剤が配合され構成される。

[0142] 第１～４の発明に係る樹脂組成物中におけるアニリンブラック粒子の配合割合は、構成基材１００重量部に対し０．０１～２００重量部の範囲で使用することができ、樹脂組成物のハンドリングを考慮すれば、好ましくは０．０５～１００重量部、更に好ましくは０．１～５０重量部である。

[0143] 添加剤の量は、アニリンブラック粒子と熱可塑性樹脂との総和に対して５０重量％以下であればよい。添加物の含有量が５０重量％を越える場合には、成形性が低下する。

[0144] 第１の発明に係る樹脂組成物の明度Ｌ*値は、後述する評価方法によって測定した表色指数のＬ*値が１２．０以下であり、公知のアニリンブラックを用

いた場合に比べ、黒色度に優れるものである。さらには、Ｌ*値は１１．５以下が好ましい。また、分散性の目視観察の結果は、後述する評価方法のうち３～４の範囲である。

[0145] 第２の発明に係る樹脂組成物の明度Ｌ*値は、後述する評価方法によって測定した表色指数である。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとはＬ*値が１４．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１４．０以上の場合には、黒色度が優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１２．０未満である。また、分散性の目視観察の結果は、後述する評価方法のうち３～５の範囲である。

[0146] 第３の発明に係る樹脂組成物の明度Ｌ*値は、後述する評価方法によって測定した表色指数である。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとはＬ*値が１５．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１５．０以上の場合には、黒色度が優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１４．０未満である。また、分散性の目視観察の結果は、後述する評価方法のうち３～５の範囲である。

[0147] 第４の発明に係る樹脂組成物の明度Ｌ*値は、後述する評価方法によって測定した表色指数である。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとはＬ*値が１４．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１４．０以上の場合には、黒色度が優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１２．０未満である。また、分散性の目視観察の結果は、後述する評価方法のうち３～５の範囲である。

[0148] 第１～４の発明に係る樹脂組成物の耐熱性は、後述する測定方法によって測定した、熱による減色率によって評価される。耐熱性は、電子写真非磁性現像剤や、液晶用ブラックマトリクスなどに用いる場合、その製造段階で減色しないことが必要となるためである。耐熱性に優れるとは、熱による減色率が３０％未満の場合をいう。熱による減色率が３０％以上である場合には、耐熱性があるとは言い難い。より好ましい熱による減色率は２０％未満である。

[0149] 次に、本発明に係る樹脂組成物の製造法について述べる。

[0150] 本発明に係る樹脂組成物は、アニリンブラック粒子と樹脂をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、アニリンブラック粒子の凝集体を破壊し、樹脂中にアニリンブラック粒子を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して製造する。

[0151] 次に、第１～３の発明に係る水系分散体について述べる。

[0152] 第１～３の発明に係る水系分散体は、第１～３の発明に係るアニリンブラック粒子、水、必要に応じて体質顔料、水系溶剤、界面活性剤、顔料分散剤、樹脂、ｐＨ調整剤、消泡剤などが配合され、構成される。

[0153] 第１～３の発明に係る水系分散体におけるアニリンブラック粒子の配合割合は、分散体構成基材１００重量部に対し０．１～２００重量部の範囲で使用することができ、分散体のハンドリングを考慮すれば、好ましくは０．１～１００重量部、更に好ましくは０．１～５０重量部である。

[0154] 樹脂としては、通常使用される水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタンエマルジョン樹脂を用いることができる。

[0155] 溶剤としては、ブチルアルコールなどのアルコール、グリセリン、ブチルセロソルブなどを使用することができる。

[0156] 消泡剤としては、周知の消泡剤を使用することができる。例えばノプコ８０３４（商品名）、ＳＮデフォーマー４７７（商品名）、ＳＮデフォーマー５０１３（商品名）、ＳＮデフォーマー２４７（商品名）、ＳＮデフォーマー３８２（商品名）（以上、いずれもサンノプコ株式会社製）、アンチホーム０８（商品名）、エマルゲン９０３（商品名）（以上、いずれも花王株式会社製）などである。

[0157] 第１～３の発発明に係る水系分散体の粘度は、２０．０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、より好ましくは１５．０ｍＰａ・ｓ以下である。粘度が２０ｍＰａ・ｓを越える場合には、黒色度が劣る。粘度の下限値は１．０ｍＰａ・ｓ程度である。

[0158] 第１～３の発発明に係る水系分散体の保存安定性評価は、後述する評価方法によって測定した粘度変化率において±１０％未満が好ましく、より好ましくは±６％以下、更により好ましくは±５％以下である。

[0159] 第２の発明に係る水系分散体の色相は、後述する評価方法によって測定した表色指数のうち、Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値を指す。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１４．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１４．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１２．０未満である。

第３の発明に係る水系分散体の色相は、後述する評価方法によって測定した表色指数のうち、Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値を指す。彩度はｃ*を指す。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１５．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１５．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１４．０未満である。

また、ａ*値、ｂ*値は目的に応じて様々であり、アニリンブラック粒子の粒径、形状、重合度や、含まれる酸基の種類や量によって、コントロールされる。通常の黒として表現される場合、ａ*値は－２０～２０が好ましく、ｂ*値は－２０～２０が好ましいが、目的に応じてコントロールされるべきであり、この値に限定されるものではない。

[0160] 第２、３の発明に係る水系分散体の色は、ａ*値、ｂ*値、ｃ*値により、後述する表記方法によって、漆黒の黒、黒味の黒、青味の黒、緑味の黒、紫味の黒、赤味の黒などの具体的な色表現に表記したものである。

[0161] 第１～３の発明に係る水系分散体の耐熱性は、後述する測定方法によって測定した、熱による減色率によって評価される。耐熱性は、電子写真非磁性現像剤や、液晶用ブラックマトリクスなどに用いる場合、その製造段階で減色しないことが必要となるためである。耐熱性に優れるとは、熱による減色率が３０％未満の場合をいう。熱による減色率が３０％以上である場合には、耐熱性があるとは言い難い。より好ましい熱による減色率は２０％未満である。

[0162] 次に、第１～３の発明に係る水系分散体の製造方法について述べる。

[0163] 第１～３の発明に係る水系分散体は、アニリンブラック粒子、水、添加剤を混合し、ビーズミルなどのメディア分散機、あるいは、クレアミックス、フィルミックス、超音波ホモジナイザーなどのメディアレス分散機を用いて分散され、ろ過などの後処理をされて製造される。分散安定性を高めるために、自己分散処理や、マイクロカプセル処理をして製造されてもよい。

[0164] 次に、第１～４の発明に係る溶剤系分散体について述べる。

[0165] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体は、第１～４の発明に係るアニリンブラック粒子、樹脂、溶剤、必要に応じて体質顔料、乾燥促進剤、界面活性剤、硬化促進剤、助剤などが配合され、構成される。

[0166] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体におけるアニリンブラック粒子の配合割合は、分散体構成基材１００重量部に対し０．１～２００重量部の範囲で使用することができ、分散体のハンドリングを考慮すれば、好ましくは０．１～１００重量部、更に好ましくは０．１～５０重量部である。

[0167] 樹脂としては、通常使用されるアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂などを用いることができる。

[0168] 溶剤としては、通常使用されるトルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルイソブチルケトン、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、脂肪族炭化水素などを用いることができる。

[0169] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体の粘度は、２０．０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、より好ましくは１７．０ｍＰａ・ｓ以下である。２０ｍＰａ・ｓを越える場合には、分散性が劣り黒色度が劣る。溶剤系分散体の粘度の下限値は２．０ｍＰａ・ｓ程度である。

[0170] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体の保存安定性評価は、後述する評価方法によって測定した粘度変化率において±１０％未満が好ましく、より好ま

しくは±６％以下、更により好ましくは±５％以下である。

[0171] 第２、４の発明に係る溶剤系分散体の色相は、後述する評価方法によって測定した表色指数のうち、Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値を指す。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１４．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１４．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１２．０未満である。

第３の発明に係る溶剤系分散体の色相は、後述する評価方法によって測定した表色指数のうち、Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値を指す。彩度はｃ*を指す。黒色度は、明度Ｌ*値を指標とし、黒色度に優れるとは、それぞれ測定した値のうち、Ｌ*値が１５．０未満の場合をいう。Ｌ*値が１５．０以上の場合には、黒色度に優れるとは言い難い。より好ましいＬ*値は１４．０未満である。

また、いずれの発明においてもａ*値、ｂ*値は目的に応じて様々であり、アニリンブラック粒子の粒径、形状、重合度や、含まれる酸基の種類や量によって、コントロールされる。通常の黒として表現される場合、ａ*値は－２０～２０が好ましく、ｂ*値は－２０～２０が好ましいが、目的に応じてコントロールされるべきであり、この値に限定されるものではない。

[0172] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体の色は、ａ*値、ｂ*値、ｃ*値により、後述する表記方法によって、漆黒の黒、黒味の黒、青味の黒、緑味の黒、紫味の黒、赤味の黒などの具体的な色表現に表記したものである。

[0173] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体の耐熱性は、後述する測定方法によって測定した、熱による減色率によって評価される。耐熱性は、電子写真非磁性現像剤や、液晶用ブラックマトリクスなどに用いる場合、その製造段階で減色しないことが必要となるためである。耐熱性に優れるとは、熱による減色率が３０％未満の場合をいう。熱による減色率が３０％以上である場合には、耐熱性があるとは言い難い。より好ましい熱による減色率は２０％未満である。

[0174] 次に、第１～４の発明に係る溶剤系分散体の製造方法について述べる。

[0175] 第１～４の発明に係る溶剤系分散体は、アニリンブラック粒子、溶剤、添

加剤、樹脂を混合し、ビーズミルなどのメディア分散機、あるいは、クレアミックス、フィルミックス、超音波ホモジナイザーなどのメディアレス分散機を用いて分散され、ろ過などの後処理をされて製造される。分散安定性を高めるために、自己分散処理や、マイクロカプセル処理をして製造されてもよい。

[0176] ＜作用＞

第１の発明においては、少なくとも、１種類以上の酸性染料を含むアニリンブラック粒子は、アニリンブラックの独自の発色性、黒表現に加えて、酸性染料成分に由来する発色性、色表現が加味されるため、自在な黒表現が可能となることを見出した。含まれる酸性染料はアニリンブラックの酸基の一部として含まれることで不溶化し、さらに、アニリンブラックとのπ－πスタッキングなどの相互作用により、アニリンブラックの高分子の絡み合いの間に層状に含まれるため、樹脂、水や溶剤に溶け出しにくくなると推定される。

[0177] 第２の発明におけるカーボンブラックをアニリンブラック基本骨格１００重量部に対して１～６０重量部含むアニリンブラック粒子であって、該アニリンブラック粒子の体積固有抵抗が10^{6}～10^{10}Ω・ｃｍであることを特徴とするアニリンブラック粒子は、含まれるカーボンブラックがアニリンブラックの形成する高分子中に存在し、表面に露出しないため、体積固有抵抗値の低いカーボンブラックを含んでいながら、高い体積固有抵抗値を実現した。さらに、本発明に係るアニリンブラック粒子は、黒色度が高く、耐熱性の高いカーボンブラックを含むため、従来のアニリンブラックに比較して、高黒色度、高耐熱性を獲得した。

[0178] 第３の発明に係る有彩色顔料をアニリンブラック基本骨格１００重量部に対して１～６０重量部含むアニリンブラック粒子であって、該アニリンブラックの体積固有抵抗が10^{6}～10^{10}Ω・ｃｍであることを特徴とするアニリンブラック粒子は、その顔料成分により、自在な色相の黒を表現でき、含まれる有彩色顔料がアニリンブラックの形成する高分子中に存在し、表面に露

出しないため、有彩色顔料を含んでいながら、黒色度に優れ、高い体積固有抵抗値を実現した。

[0179] 第４の発明に係る粉体濡れ性試験による疎水化度が５～８０体積％であるアニリンブラック粒子は、従来のアニリンブラックでは達成できなかった樹脂や有機溶剤などの疎水性媒体に分散しやすい特性を持っており、黒色度に優れ、体積固有抵抗値の高いアニリンブラック粒子として好適である。

実施例

[0180] 本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。なお、以下の実施例、比較例において、実施例１－１～１－２０及び比較例１－１～１－２０が第１の発明に関する例であり、実施例２－１～２－２０及び比較例２－１～２－２０が第２の発明に関する例であり、実施例３－１～３－３２及び比較例３－１～３－２０が第３の発明に関する例であり、実施例４－１～４－１５及び比較例４－１～４－１５が第４の発明に関する例である。評価方法を以下に示す。

[0181] 体積固有抵抗値は、まず、粒子粉末０．５ｇを測り取り、ＫＢｒ錠剤成形器（株式会社島津製作所）用いて、１．３７２×１０^{7}Ｐａ（１４０Ｋｇ／ｃｍ^{2}）の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製した。この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、電気抵抗測定装置（ｍｏｄｅｌ　４３２９Ａ　横河北辰電気株式会社製）で１５Ｖの電圧を印加して抵抗値Ｒ（Ω）を測定した。次いで、被測定（円柱状）試料の上面の面積Ａ（ｃｍ^{2}）と厚みｔ０（ｃｍ）を測定し、下記数１にそれぞれの測定値を挿入して、体積固有抵抗値（Ω・ｃｍ）を求めた。

＜数１＞

体積固有抵抗値（Ω・ｃｍ）＝Ｒ×（Ａ／ｔ０）

[0182] 一次粒子の平均粒径は、いずれも走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製）または透過型電子顕微鏡ＪＥＭ－１２００ＥＸ　ＩＩ（日本分光製）による顕微鏡写真に示される一次粒子３５０個の粒子径を、それぞれ測定し、その平均値で示した。

[0183] 粉体ｐＨ値は、試料５ｇを３００ｍｌの三角フラスコには秤取り、煮沸した純水１００ｍｌを加え、加熱して煮沸状態を約５分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をして１分間振り混ぜ、５分間静置した後、得られた上澄み液のｐＨをＪＩＳ　Ｚ８８０２－７に従って測定し、得られた値を粉体ｐＨ値とした。

[0184] 粉体濡れ性試験による疎水化度は、専用機である粉体濡れ性試験機ＷＥＴ－１０１Ｐ（ＲＨＥＳＣＡ製）を用いて求めた。まず、試料粉体１．０ｇを秤量し、２００ｍＬビーカーに入っている純水に浮遊させ、溶液を４００ｒｐｍで攪拌しながら、その中に超音波洗浄機で十分に脱気したメタノールを連続的に２ｍｌ／ｍｉｎで供給した。そして、粉末が濡れて沈降する状態を、レーザ光（７８０ｎｍ）を用いて透過光強度を測定し、透過光強度とメタノール濃度とをプロットして、透過光強度が５０％になったときのメタノール濃度を疎水化度として記録した。

[0185] 硫黄含有量、および、炭素含有量の定量は、堀場金属炭素・硫黄分析装置Ｅ　ＭＩＡ－２２００型（堀場製作所製）を用いて硫黄量、炭素含有量を測定することにより求めた。

[0186] 本発明に係るアニリンブラック粒子の色相、明度（黒色度）、彩度は、後述する実施例・比較例で調製した分散体をキャスコート紙上にＷＥＴ膜厚２４μｍのバーコーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約６μｍ）を作製し、該塗布片について、分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いてＪＩＳ　Ｚ８７２９に定めるところに従って表色指数Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値をそれぞれ測定した値で示した。また、ｃ*値は下記数２により算出した。

＜数２＞

$$c^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$$

[0187] 実施例１－１～１－５及び比較例１－１～１－５における黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１１未満のもの

○：Ｌ*が１１以上１２未満のもの

△：Ｌ*が１２以上１５未満のもの

×：Ｌ*が１５以上のもの

[0188] 実施例２－１～２－５及び比較例２－１～２－５におけるアニリンブラック粒子の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１４．０未満のもの

×：Ｌ*が１４．０以上のもの

[0189] 実施例３－１～３－８及び比較例３－１～３－５におけるアニリンブラックの黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１５．０未満のもの

×：Ｌ*が１５．０以上のもの

[0190] 実施例４－１～４－５及び比較例４－１～４－５におけるアニリンブラックの黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１４．０未満のもの

×：Ｌ*が１４．０以上のもの

[0191] 本発明に係るアニリンブラックの耐熱性は、後述する実施例で調製した溶剤系分散体をガラスプレート上にＷＥＴ膜厚６μｍのバーコーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約１μｍ）を作製し、３０分１２０℃で乾燥した後、ギアオーブンにて２５０℃２時間加熱した。そして該塗布片について、加熱前のＯＤ値（ＯＤ１）、加熱後のＯＤ値（ＯＤ２）を分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いて測定し、下記数２により、熱による減色率（％）を算出した。

＜数２＞

熱による減色率（％）＝（ＯＤ１－ＯＤ２）／ＯＤ１×１００

[0192] 耐熱性の判定は熱による減色率の値によって、下記４段階で評価した。

◎：熱による減色率が１０％未満のもの

○：熱による減色率が１０％以上２０％未満のもの

△：熱による減色率が２０％以上３０％未満のもの

×：熱による減色率が３０％以上のもの

[0193] 本発明に係るアニリンブラックの色は、ａ*値、ｂ*値、ｃ*値によって、下記６種類に表記した。また、ブラックライト（ＵＶｍａｘ＝３６５ｎｍ）を照射して蛍光色が発するものを蛍光と表記した。

[0194] 漆黒の黒：ａ*、ｂ*が共に０．０のもの

黒味の黒：ｃ*＜１．０のもの

青味の黒：－２０≦ａ*＜０かつ、－２０≦ｂ*＜０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

緑味の黒：－２０≦ａ*＜０かつ、０≦ｂ*≦２０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

紫味の黒：０≦ａ*≦２０かつ、－２０≦ｂ*＜０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

赤味の黒：０≦ａ*≦２０かつ、０≦ｂ*≦２０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

[0195] 実施例１－６～１－１０及び比較例１－６～１－１０、実施例２－６～２－１０及び比較例２－６～２－１０、実施例３－９～３－１６及び比較例３－６～３－１０における樹脂組成物の明度Ｌ*値については、後述する実施例・比較例で作製した樹脂プレートを、分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いてＪＩＳ　Ｚ８７２９に定めるところに従って、Ｌ*値を測定した値で示した。

[0196] 実施例１－６～１－１０及び比較例１－６～１－１０における樹脂組成物の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１１未満のもの

○：Ｌ*が１１以上１２未満のもの

△：Ｌ*が１２以上１５未満のもの

×：Ｌ*が１５以上のもの

[0197] 実施例２－６～２－１０及び比較例２－６～２－１０における樹脂組成物の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１４．０未満のもの

×：Ｌ*が１４．０以上のもの

[0198] 実施例３－９～３－１６及び比較例３－６ｆ３－１０における樹脂組成物の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１５．０未満のもの

×：Ｌ*が１５．０以上のもの

[0199] 実施例４－６～４－１０及び比較例４－６～４－１０における樹脂組成物の明度Ｌ*値については、後述する実施例・比較例で作製した樹脂組成物を３．０ｇ秤量し、６．０ｇのテトラヒドロフランに浸漬して、キャスコート紙上にＷＥＴ膜厚２４μｍのバーコーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約６μｍ）を作製し、該塗布片について、分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いてＪＩＳ　Ｚ８７２９に定めるところに従って、表色指数Ｌ*値を測定した値で示した。

[0200] 実施例４－６～４－１０及び比較例４－６～４－１０における樹脂組成物の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１４．０未満のもの

×：L*が１４．０以上のもの

[0201] 実施例１－６～１－１０及び比較例１－６～１－１０、実施例２－６～２－１０及び比較例２－６～２－１０、実施例３－９～３－１６及び比較例３－６～３－１０における樹脂組成物の分散状態は、得られた樹脂組成物表面における未分散の凝集粒子の個数を目視により判定し、５段階で評価した。５が最も分散状態が良いことを示す。

５：未分散物が認められない。

４：１ｃｍ^{2}当たりに１～４個認められる。

３：１ｃｍ^{2}当たりに５～９個認められる。

２：１ｃｍ^{2}当たりに１０～４９個認められる。

１：１ｃｍ^{2}当たりに５０個以上認められる。

[0202] 実施例４－６～４－１０及び比較例４－６～４－１０におけるアニリンブラック粒子の樹脂への分散性は、後述する樹脂組成物の分散性が３以上のものを○、２のものを△、１のものを×と判定した。

[0203] 実施例４－６～４－１０及び比較例４－６～４－１０におけるアニリンブラックの有機溶剤への分散性は、後述する溶剤系分散体の粘度が１０ｍＰ・ｓ以下で保存安定性が○のものを○、粘度が１０ｍＰ・ｓを超えて２０ｍＰ・ｓ以下で保存安定性が○のもの、もしくは、粘度が１０ｍＰ・ｓ以下で保存安定性が△のものを△、それ以外のものを×とした。

[0204] 実施例４－６～４－１０及び比較例４－６～４－１０における樹脂組成物の分散性は、後述する組成の樹脂組成物を下記組成にてエポキシモノマーに分散して６０℃、２４時間静置硬化して、ペレットを作製した。

（エポキシ樹脂包埋）

樹脂組成物　１ｍｇ

電子顕微鏡用エポキシ樹脂包埋剤Ｑｕｅｔｏｌ－８１２　３．０ｇ

（日新ＥＭ製）

ＤＤＳＡ（硬化剤）　１．０ｇ

（日新ＥＭ製）

ＭＮＡ（硬化剤） ２．０ｇ

（日新ＥＭ製）

ＤＭＰ－３０（重合加速剤） ０．０１ｇ

（日新ＥＭ製）

そして、このペレットをこのＲＭＣウルトラミクロトームＭＴ２Ｃ（盟和商事）にて２μｍの膜厚にスライスして、これを透過型電子顕微鏡にて観察し、下記４段階で評価した。

４：未分散物が認められない。

３：１００μｍ^{2}当たりに未分散物が１～１０個認められる。

２：１００μｍ^{2}当たりに未分散物が１０～４９個認められる。

１：１００μｍ^{2}当たりに未分散物が５０個以上認められる。

[0205] 本発明に係る樹脂組成物の耐熱性は、後述する実施例で調製した樹脂組成物を超遠心粉砕機　ＺＭ２００（レッチェ製）を用いて１２０００ｒｐｍにて粉砕し、そのうち、３．０ｇをプロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート６．０ｇに浸漬し、これを、ガラスプレート上にＷＥＴ膜厚６μｍのバーコーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約１μｍ）を作製し、３０分１２０℃で乾燥した後、ギアオーブンにて２５０℃２時間加熱した。そして該塗布片について、加熱前のＯＤ値（ＯＤ１）、加熱後のＯＤ値（ＯＤ２）を分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いて測定し、下記数３により、熱による減色率（％）を算出した。

＜数３＞

熱による減色率（％）＝（ＯＤ１－ＯＤ２）／ＯＤ１×１００

[0206] 耐熱性の判定は熱による減色率の値によって、下記４段階で評価した。

◎：熱による減色率が１０％未満のもの

○：熱による減色率が１０％以上２０％未満のもの

△：熱による減色率が２０％以上３０％未満のもの

×：熱による減色率が３０％以上のもの

[0207] 本発明に係る水系分散体、および、溶剤系分散体の粘度はＥ型粘度計ＴＶ

－３０（東機産業社製）を用いて測定した。

[0208] 本発明に係る水系分散体、および、溶剤系分散体の保存安定性評価は、初期粘度と、２５℃で１週間後の経時粘度をＥ型粘度計ＴＶ－３０（東機産業製）を用いて測定した。この初期粘度（Ｖ１）から経時粘度（Ｖ２）への粘度変化率を下記数３で算出し、下記３段階で評価した。

[0209] ＜数３＞

粘度変化率（％）＝（Ｖ２－Ｖ１）／Ｖ１×１００

[0210] ○：粘度変化率が±１０％未満

△：粘度変化率が±１０％以上±３０％未満

×：粘度変化率が３０％以上

[0211] 本発明に係る水系分散体、および、溶剤系分散体の塗膜の色相、明度（黒色度）、彩度については、分散体をキャスコート紙上にＷＥＴ膜厚２４μｍのバーコーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約６μｍ）を作製し、該塗布片について、分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いてＪＩＳ　Ｚ８７２９に定めるところに従って表色指数Ｌ*値、ａ*値、ｂ*値をそれぞれ測定した値で示した。また、ｃ*は下記数４により算出した。

＜数４＞

$c^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$

[0212] 実施例１－１２～１－２０及び比較例１－１１～１－２０における水系分散体、および、溶剤系分散体の塗膜の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１１未満のもの

○：Ｌ*が１１以上１２未満のもの

△：Ｌ*が１２以上１５未満のもの

×：Ｌ*が１５以上のもの

[0213] 実施例２－１２～２－２８及び比較例２－１１～２－２０における水系分散体、および、溶剤系分散体の塗膜の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１４．０未満のもの

×：Ｌ*が１４．０以上のもの

[0214] 実施例３－１７～３－３２及び比較例３－１１～３－２０における水系分散体、および、溶剤系分散体の塗膜の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１５．０未満のもの

×：Ｌ*が１５．０以上のもの

[0215] 実施例４－１１～４－１５及び比較例４－１１～４－１５における溶剤系分散体の塗膜の黒色度の判定は、Ｌ*の値によって、下記４段階で評価した。

◎：Ｌ*が１０．０未満のもの

○：Ｌ*が１０．０以上１２．０未満のもの

△：Ｌ*が１２．０以上１４．０未満のもの

×：Ｌ*が１４．０以上のもの

[0216] 本発明に係る水系分散体、および、溶剤系分散体の塗膜の色は、ａ*値、ｂ*値、ｃ*値によって、下記６種類に表記した。また、ブラックライト（ＵＶｍａｘ＝３６５ｎｍ）を照射して蛍光色が発するものを蛍光と表記した。

[0217] 漆黒の黒：ａ*、ｂ*が共に０．０のもの

黒味の黒：ｃ*＜１．０のもの

青味の黒：－２０≦ａ*＜０かつ、－２０≦ｂ*＜０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

緑味の黒：－２０≦ａ*＜０かつ、０≦ｂ*≦２０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

紫味の黒：０≦ａ*≦２０かつ、－２０≦ｂ*＜０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

赤味の黒：０≦ａ*≦２０かつ、０≦ｂ*≦２０かつ、１．０≦ｃ*≦２８のもの

[0218] 本発明に係る水系分散体、および、溶剤系分散体の塗膜の光沢度については、バーコーターを用いて塗布した塗布片を、グロスメーターＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機株式会社製）を用いて４５°の光沢度を測定して求めた。光沢度の値が高いほど、分散体の分散性が良いことを示す。

[0219] 本発明に係る水系分散体、および、溶剤系分散体の耐熱性は、後述する実施例で調製した分散体をガラスプレート上にＷＥＴ膜厚６μｍのバーコーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約１μｍ）を作製し、３０分１２０℃で乾燥した後、ギアオーブンにて２５０℃２時間加熱した。そして該塗布片について、加熱前のＯＤ値（ＯＤ１）、加熱後のＯＤ値（ＯＤ２）を分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を用いて測定し、下記数５により、熱による減色率（％）を算出した。

＜数５＞

熱による減色率（％）＝（ＯＤ１－ＯＤ２）／ＯＤ１×１００

[0220] 耐熱性の判定は熱による減色率の値によって、下記４段階で評価した。

◎：熱による減色率が１０％未満のもの

○：熱による減色率が１０％以上２０％未満のもの

△：熱による減色率が２０％以上３０％未満のもの

×：熱による減色率が３０％以上のもの

[0221] 以下の実施例１－１～１－２０及び比較例１－１～１－２０は、第１の発明に関する例である。

＜アニリンブラックの製造＞

実施例１－１：

７１％硫酸１５．８ｇ（０．１１ｍｏｌ）と３５％塩酸３１．８ｇ（０．３２ｍｏｌ）と水２５００ｍｌに、アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を入れ、Ｃ．Ｉ．Ａｃｉｄ Ｒｅｄ ５２ ０．９ｇを添加し、溶解した。その後、液温６０℃で攪拌混合しながら、塩化第二鉄４．６ｇ（０．０３６ｍｏ

ｌ）を水７０ｍｌに溶解した水溶液、３０％過酸化水素７８．０ｇ（０．６９ｍｏｌ）を２時間かけて滴下し、その後液温６０℃にて１時間攪拌混合を行い反応終了とした。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを１０００ｍｌの水を用い再分散させ、２４時間攪拌した。その後１０％カセイソーダにてｐＨ８．０に中和し、ｐＨが安定した後濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥してアニリンブラックを得た。（アニリンブラック１－１）

酸性染料を含まない以外は同一条件で調製した比較例１のアニリンブラック１－６はａ*＝０．１，ｂ*＝０．７と黒味の黒でありながら、若干ながら赤味を有している。これに対し、本実施例のアニリンブラック１－１は酸性染料の種類、量を選定して含むことにより、ａ*＝０．０，ｂ*＝０．０に意図的に調整して、調製されており、目標どおり、漆黒の黒の色を表現できている。

[0222] 実施例１－２～１－５：

酸性染料の種類と量、反応条件を種々変化させた以外は前記実施例１－１と同様にして、意図的に色を調整したアニリンブラックを得た。目標色としては、実施例１－２は青味の黒、実施例１－３は青味の黒、実施例１－４は紫味の黒、実施例１－５は紫味の黒＋蛍光である。

[0223] これらの実施例における製造条件を表１－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表１－２に示す。

[0224] 比較例１－１（特開２０１２－１５３７４４号公報の実施例１の追試実験）：

７１％硫酸１５．８ｇ（０．１１ｍｏｌ）と３５％塩酸３１．８ｇ（０．３２ｍｏｌ）と水２５００ｍｌに、アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を入れ、液温６０℃で攪拌混合しながら、塩化第二鉄４．６ｇ（０．０３６３ｍｏｌ）を水７０ｍｌに溶解した水溶液、３０％過酸化水素７８．０ｇ（０．６９ｍｏｌ）を２時間かけて滴下し、その後液温６０℃にて１時間攪拌混合を行い反応終了とした。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを１０００ｍｌの水を用い再分散させ、２４時間攪拌した。その後１０％カ

セイソーダにてｐＨ９．５に中和し、ｐＨが安定した後濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥してアニリンブラックを得た。（アニリンブラック１－６）

[0225] 比較例１－２（特開２０１２－１５３７４５号公報の実施例１の追試実験）：

３５％塩酸３３．８ｇ（０．３３ｍｏｌ）と水１２５０ｍｌに、アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を入れ、液温６０℃で攪拌混合しながら、４ヒドロキシベンゼンスルホン酸１５．０ｇ（０．０８６ｍｏｌ）を添加し均一に溶解させた後、塩化第一鉄４．６ｇ（０．０３６ｍｏｌ）を水７０ｍｌに溶解した水溶液、３０％過酸化水素７８．０ｇ（０．６９ｍｏｌ）を２時間かけて滴下し、その後液温６０℃にて１時間攪拌混合を行い反応終了とした。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを１０００ｍｌの水を用い再分散させ、２４時間攪拌した。その後１０％カセイソーダにてｐＨ６．５に中和し、ｐＨが安定した後濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥してアニリンブラックを得た。（アニリンブラック１－７）

[0226] 比較例１－３（特開２００１－２６１９８９号公報の実施例５の追試実験）：

アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を５．１％硫酸水溶液６００ｍｌ（０．３１ｍｏｌ）に溶解し、これに塩化第二鉄６水和物７．８ｇ（０．０２９ｍｏｌ）を一度に加え、４０℃で過硫酸アンモニウム１４４ｇ（０．６３ｍｏｌ）を水６００ｍｌに溶解した溶液を１５分間で滴下した後、７０～７５℃に加熱して１時間撹拌した。反応後、不溶物を濾取、水洗し、得られたケーキを９００ｍｌの水に再スラリー化し、１０％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ７に調整した後、９０℃で３０分間加熱撹拌した。不溶物を濾取、水洗、乾燥して、アニリンブラックを得た。（アニリンブラック１－８）

[0227] 比較例１－４（特開２０００－７２９７４号公報の実施例１の追試実験）：

６２％硫酸１８．０ｇ（０．１１ｍｏｌ）と３５％塩酸３１．８ｇ（０．

３２ｍｏｌ）と水３００ｍｌに、アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を入れ、攪拌溶解した後、硫酸第一鉄１３．２ｇ（０．０８７ｍｏｌ）を水６０ｍｌに溶解したものを一度に添加する。液温１５℃で攪拌混合しながら、３０％過酸化水素９０．０ｇ（０．７９ｍｏｌ）を４時間にて添加し、その後液温１５℃にて４時間攪拌混合を行い反応終了とする。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを９６０ｍｌの水を用い再分散させ、１０％カセイソーダにてＰＨ７に中和し、ＰＨが安定した後濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥して、アニリンブラックを得た。（アニリンブラック１－９）

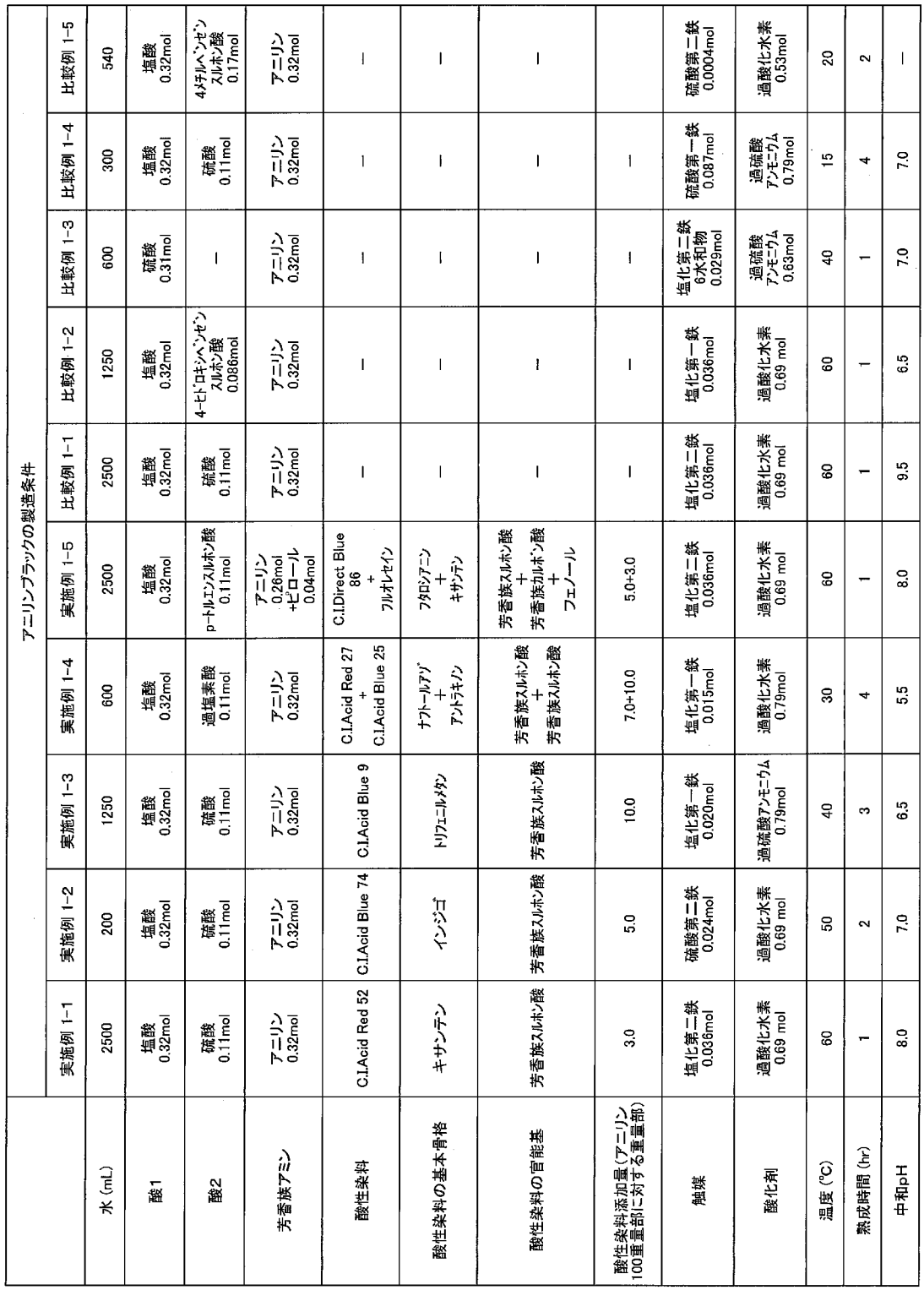
[0228] 比較例１－５（特開平９－３１３５３号公報の実施例４の追試実験）：

イオン交換水５４０部、４メチルベンゼンスルホン酸３０部（０．１７ｍｏｌ）、１％濃度の硫酸第二鉄１５部（０．０００４ｍｏｌ）、あらかじめ溶解させておいたポリイソプレンスルホン酸ナトリウム（分子量＝３万）１０％濃度の水溶液３５０部を反応容器に仕込み、よく攪拌し、ついで３５％塩酸３３．８ｇ（０．３３ｍｏｌ）とアニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を仕込んだ。反応温度を２０℃に保ちながら、５％濃度の過酸化水素水３６０部を２時間かけて連続的に添加し、さらに２時間攪拌した後、濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥して、アニリンブラックを得た。（アンリンブラック１－１０）

[0229] これらの比較例の製造条件を表１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表２に示す。

[0230]

[表1-1]



アニリンブラックの製造条件									
	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5
水 (mL)	2500	200	1250	600	2500	2500	1250	600	300	540
酸1	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	硫酸 0.31mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol
酸2	硫酸 0.11mol	硫酸 0.11mol	硫酸 0.11mol	過塩素酸 0.11mol	p-トルエンスルホン酸 0.11mol	硫酸 0.11mol	4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 0.086mol	—	硫酸 0.11mol	4-メチルベンゼンスルホン酸 0.17mol
芳香族アミン	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.26mol +ピロール 0.04mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol
酸性染料	C.I.Acid Red 52	C.I.Acid Blue 74	C.I.Acid Blue 9	C.I.Acid Red 27 + C.I.Acid Blue 25	C.I.Direct Blue 86 + フルオレセイン	—	—	—	—	—
酸性染料の基本骨格	キサンテン	インジゴ	トリフェニルメタン	ナフトールアゾ + アントラキノン	フタロシアニン + キサンテン	—	—	—	—	—
酸性染料の官能基	芳香族スルホン酸	芳香族スルホン酸	芳香族スルホン酸	芳香族スルホン酸 + 芳香族スルホン酸	芳香族スルホン酸 + 芳香族カルボン酸 + フェノール	—	〃	—	—	—
酸性染料添加量(アニリン100重量部に対する重量部)	3.0	5.0	10.0	7.0+10.0	5.0+3.0	—	—	—	—	
触媒	塩化第二鉄 0.036mol	硫酸第二鉄 0.024mol	塩化第一鉄 0.020mol	塩化第一鉄 0.015mol	塩化第二鉄 0.036mol	塩化第二鉄 0.036mol	塩化第一鉄 0.036mol	塩化第二鉄 6水和物 0.029mol	硫酸第一鉄 0.087mol	硫酸第二鉄 0.0004mol
酸化剤	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過硫酸アンモニウム 0.79mol	過酸化水素 0.79mol	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過硫酸 アンモニウム 0.63mol	過硫酸 アンモニウム 0.79mol	過酸化水素 0.53mol
温度 (℃)	60	50	40	30	60	60	60	40	15	20
熟成時間 (hr)	1	2	3	4	1	1	1	1	4	2
中和pH	8.0	7.0	6.5	5.5	8.0	9.5	6.5	7.0	7.0	—

[0231]

[表1-2]

	アニリンブラックの諸特性									
	一次粒子の平均粒径 (μm)	粉体pH	体積固有抵抗値 (Ω・cm)	色相				黒色度	色調
				L*	a*	b*	c*		
実施例 1-1	0.14	7.0	8.E+08	8.9	0.0	0.0	0.0	◎	漆黒の黒
実施例 1-2	0.80	5.2	2.E+07	11.2	−2.5	−3.0	3.9	○	青味の黒
実施例 1-3	0.34	6.2	1.E+09	8.0	−4.2	−1.0	4.2	◎	青味の黒
実施例 1-4	0.40	5.3	2.E+08	9.0	2.5	−4.5	5.2	◎	紫味の黒
実施例 1-5	0.13	7.5	6.E+08	9.6	1.5	−2.0	2.5	◎	紫味の黒・蛍光
比較例 1-1	0.13	7.0	6.E+09	9.6	0.1	0.7	0.7	◎	黒味の黒
比較例 1-2	0.25	3.6	1.E+09	7.2	1.5	3.6	3.9	◎	赤味の黒
比較例 1-3	0.36	5.8	2.E+05	19.6	−0.6	−1.3	1.4	×	青味の黒
比較例 1-4	0.39	4.0	2.E+06	14.0	5.7	6.5	8.6	△	赤味の黒
比較例 1-5	0.11	2.9	4.E+04	21.3	−4.8	10.1	11.2	×	緑味の黒

[0232] 以上のように、第１の発明のアニリンブラック粒子は、目的に応じた色相

の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度に優れ、体積固有抵抗値の高いことは明白である。

[0233] ＜樹脂組成物の製造＞

実施例１－６：

実施例１－１で得たアニリンブラック１－１粒子１．５ｇとポリ塩化ビニル樹脂粉末１０３ＥＰ８Ｄ（日本ゼオン株式会社製）４８．５ｇとを秤量し、これらを１００ｃｃポリビーカーに入れ、スパチュラでよく混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末にステアリン酸カルシウムを０．５ｇ加えて混合し、１６０℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを０．２ｍｍに設定し、上記混合粉末を少しずつロールに練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離した。次に、表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで１８０℃に加熱したホットプレス内に入れ、１トン／ｃｍ^{2}の圧力で加圧成形して厚さ１ｍｍの樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の分散状態は５で、Ｌ*値は７．９となり、黒色度は◎であった。

[0234] 実施例１－７～１－１０、比較例１－６～１－１０：

アニリンブラック粒子の種類を変化させた以外は、前記実施例６と同様にして樹脂組成物を得た。

[0235] このときに得られた樹脂組成物の諸特性を表１－３に示す。

[0236]

[表1-3]

	用いたアニリンブラック	樹脂組成物の諸特性		
		分散状態	明度 (L*)	黒色度
実施例 1−6	実施例 1−1	5	7.9	◎
実施例 1−7	実施例 1−2	3	11.3	○
実施例 1−8	実施例 1−3	4	8.2	◎
実施例 1−9	実施例 1−4	4	9.0	◎
実施例 1−10	実施例 1−5	4	9.0	◎
比較例 1−6	比較例 1−1	3	9.9	◎
比較例 1−7	比較例 1−2	5	7.2	◎
比較例 1−8	比較例 1−3	2	21.5	×
比較例 1−9	比較例 1−4	2	14.3	△
比較例 1−10	比較例 1−5	1	22.0	×

[0237] 以上のように、第１の発明の樹脂組成物は、分散状態に優れ、黒色度に優れることは明白である。

[0238] ＜水系分散体の製造＞

実施例１－１１：

１４０ｍｌのガラスビンに、実施例１で得たアニリンブラック粉末７．５０ｇを用い、水系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビー

ズ５０ｇとともにペイントシェーカーで６０分間混合分散し水系分散体を調製した。

アニリンブラック　７．５０重量部、
アニオン系界面活性剤　２．５０重量部、
（ハイテノールＮＦ－０８　：第一工業製薬製）
スチレン－アクリル共重合体　１０．００重量部、
（ＪＯＮＣＲＹＬ６３Ｊ　：ＢＡＳＦ製）
消泡剤　０．５０重量部、
（エンバイロジェムＡＤ－０１　：日信化学工業製）
水　３１．００重量部。

[0239] 得られた水系分散体の粘度は１３．８ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は２０％で塗膜はＬ*値が８．６、ａ*値が０．０、ｂ*値が０．０であり、目標どおり漆黒の黒を表現できた。

[0240] 実施例１－１２～１－１５、比較例１－１１～１－１５：

アニリンブラック粒子の種類を種々変化させた以外は、前記実施例１－１１と同様にして水系分散体を得た。目標色としては、実施例１－１２は青味の黒、実施例１－１３は青味の黒、実施例１－１４は紫味の黒、実施例１－１５は紫味の黒＋蛍光である。

[0241] このときに得られた水系分散体の諸特性を表１－４に示す。

[0242]

[表1-4]

	水系分散体の諸特性										
	用いた アニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性							
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	色相				黒色度	色調	
					L*	a*	b*	c*			
実施例1-11	実施例 1-1	13.8	○	20	8.6	0.0	0.0	0.0	◎	漆黒の黒	
実施例1-12	実施例 1-2	11.0	○	15	11.1	-2.8	-3.5	4.5	○	青味の黒	
実施例1-13	実施例 1-3	12.5	○	18	8.2	-4.0	-0.2	4.0	◎	青味の黒	
実施例1-14	実施例 1-4	10.8	○	16	9.0	1.8	-5.0	5.3	◎	紫味の黒	
実施例1-15	実施例 1-5	12.9	○	17	10.0	-1.8	-2.0	2.7	◎	紫味の黒・蛍光	
比較例1-11	比較例 1-1	13.8	○	17	9.3	0.0	0.3	0.3	◎	黒味の黒	
比較例1-12	比較例 1-2	5.6	○	20	9.6	0.5	3.5	3.5	◎	赤味の黒	
比較例1-13	比較例 1-3	24.8	×	3	20.4	-1.8	-2.5	3.1	×	青味の黒	
比較例1-14	比較例 1-4	22.6	×	5	14.8	6.5	7.0	9.6	△	赤味の黒	
比較例1-15	比較例 1-5	16.8	○	4	22.3	-5.2	12.8	13.8	×	緑味の黒	

[0243] 以上のように、第１の発明の水系分散体は、分散性に優れ、目標に応じた

色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度に優れることは明白である。

[0244] ＜溶剤系分散体の製造＞

実施例１－１６：

１４０ｍｌのガラスビンに、実施例１－１で得たアニリンブラック１－１粉末７．５０ｇを用い、溶剤系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビーズ５０ｇとともにペイントシェーカーで６０分間混合分散し溶剤系分散体を調製した。

アニリンブラック１－１　７．５０重量部、

高分子分散剤　２．００重量部、

（ＰＢ８２２：味の素ファインテクノ製）

スチレンーアクリル共重合体　３．００重量部、

（ＪＯＮＣＲＹＬ６８０：ＢＡＳＦ製）

プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート

３７．５０重量部。

[0245] 得られた溶剤系粘度は１５．１ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は２０％で塗膜はＬ*値が８．９、ａ*値が０．０、ｂ*値が０．０であり、目標どおり漆黒の黒を表現できた。

[0246] 実施例１－１７～１－２０、比較例１－１６～１－２０：

アニリンブラックの種類を種々変化させた以外は、前記実施例１－１６と同様にして溶剤系分散体を得た。目標色としては、実施例１－１７は青味の黒、実施例１－１８は青味の黒、実施例１－１９は紫味の黒、実施例１－２０は紫味の黒＋蛍光である。

[0247] このときに得られた溶剤系分散体の諸特性を表１－５に示す。

[0248]

[表1-5]

	溶剤系分散体の諸特性										
	用いた アニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性						黒色度	色調
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	塗膜の色相 L*	a*	b*	c*			
実施例 1-16	実施例 1-1	15.1	○	20	8.9	0.0	0.0	0.0		◎	黒味の黒
実施例 1-17	実施例 1-2	13.8	○	15	11.2	-2.5	-3.0	3.9		○	青味の黒
実施例 1-18	実施例 1-3	15.4	○	18	8.0	-4.2	-1.0	4.2		◎	青味の黒
実施例 1-19	実施例 1-4	14.8	○	16	9.0	2.5	-4.5	5.2		◎	紫味の黒
実施例 1-20	実施例 1-5	16.0	○	17	9.6	-1.5	-2.0	2.5		◎	紫味の黒・蛍光
比較例 1-16	比較例 1-1	16.2	○	16	9.6	0.1	0.7	0.7		◎	黒味の黒
比較例 1-17	比較例 1-2	7.6	○	20	7.2	1.5	3.6	3.9		◎	赤味の黒
比較例 1-18	比較例 1-3	30.4	×	4	19.6	-0.6	-1.3	1.4		×	青味の黒
比較例 1-19	比較例 1-4	23.3	×	8	14.5	5.7	6.5	8.6		△	赤味の黒
比較例 1-20	比較例 1-5	21.4	○	5	21.3	-4.8	10.1	11.2		×	緑味の黒

[0249] 以上のように、第１の発明の溶剤系分散体は、分散性に優れ、目標に応じ

た色相の黒を表現でき、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度に優れることは明白である。

[0250] 以下の実施例２－１～２－２０及び比較例２－１～２－２０は、第２の発明に関する例である。

＜アニリンブラックの製造＞

実施例２－１：

３５％塩酸３１．８ｇ（０．３２ｍｏｌ）と水２５００ｍｌに、アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を入れ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１０．４ｇ（０．０３２ｍｏｌ）を添加し、酸性水溶液とした。この液にカーボンブラック３．０ｇ（ＲＥＧＡＬ３３０Ｒ、一次粒子の平均粒径０．０２５μｍ、キャボット製）を添加し、クレアミックス（エムテクニック製）を用いて分散操作を行った。その後、液温６０℃で攪拌混合しながら、塩化第二鉄４．６ｇ（０．０３６ｍｏｌ）を水７０ｍｌに溶解した水溶液、３０％過酸化水素７８．０ｇ（０．６９ｍｏｌ）を２時間かけて滴下し、その後液温６０℃にて１時間攪拌混合（熟成）を行い反応終了とした。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを１０００ｍｌの水を用い再分散させ、２４時間攪拌した。その後１０％カセイソーダにてｐＨ８．０に中和し、ｐＨが安定した後濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥してアニリンブラックを得た（アニリンブラック２－１）。

[0251] アニリンブラック２－１に含まれるカーボンブラックの量を定量するため、アニリンブラック２－１、１．００ｇを秤量し、Ｎ－メチルピロリドン１０ｍＬを加えてアニリンブラックを溶解した。その後、濾過し、Ｎ－メチルピロリドン、純水で洗浄、乾燥して、黒色粒子０．０９ｇを得た。この黒色粒子の赤外吸収スペクトル測定（島津ＦＴ－ＩＲ８３００：島津製作所製）、および、炭素含有量の定量からカーボンブラックであることが同定された。つまり、アニリンブラック２－１は、カーボンブラックを、アニリンブラック基本骨格１００重量部に対して、１０重量部含むことが明らかとなった。また、このカーボンブラックの一次粒子の平均粒径は０．０２５μｍであ

った。

[0252] また、アニリンブラック２－１の体積固有抵抗値は２×１０^{8}Ω・ｃｍであった。比較例１に示したノンクロムアニリンブラック（体積固有抵抗値：６×１０^{9}Ω・ｃｍ）に１０重量％のカーボンブラックを混合して体積固有抵抗値を測定すると、２×１０^{3}Ω・ｃｍとなり、少量でもカーボンブラックを単純混合すると劇的に体積固有抵抗値が低下する。アニリンブラック２－１の体積固有抵抗値が低下しないのは、カーボンブラックがアニリンブラックに被覆されているためであると推定される。

[0253] また、このアニリンブラック２－１の硫黄含有量は１．５重量％であった。硫黄成分の由来は添加したドデシルベンゼンスルホン酸によるものであり、このドデシルベンゼンスルホン酸は、酸基としてアニリンブラックの一部となっていると推定される。ドデシルベンゼンを添加せず、本反応を行うと、カーボンブラックとアニリンブラックが別々に存在する混合粒子が得られる。この混合粒子の体積固有抵抗値は２×１０^{3}Ω・ｃｍであり、前述のアニリンブラックとカーボンブラックの混合物の値と一致する。このように、アニリンブラックとカーボンブラックの複合化にはドデシルベンゼンスルホン酸のような含硫黄化合物が有効に作用している。

[0254] 実施例２－２～２－５：

カーボンブラックの種類と量、反応条件を種々変化させた以外は前記実施例２－１と同様にして、本発明に係るアニリンブラックを得た。

[0255] これらの実施例における製造条件を表２－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表２－２に示す。

[0256] 比較例２－１（特開２０１２－１５３７４４号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－１と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック２－６）。

[0257] 比較例２－２（特開２０１２－１５３７４５号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－２と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック２－７）。

[0258] 比較例２－３（特開２００１－２６１９８９号公報の実施例５の追試実験）：

比較例１－３と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック２－８）。

[0259] 比較例２－４（特開２０００－７２９７４号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－４と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック２－９）。

[0260] 比較例２－５（特開平９－３１３５３号公報の実施例４の追試実験）：

比較例１－５と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック２－１０）。

[0261] これらの比較例の製造条件を表２－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表２－２に示す。

[0262]

[表2-1]

	アニリンブラックの製造条件								
	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5
水 (mL)	2500	200	1250	600	2500	2500	1250	600	300	540
酸1	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	過塩素酸 0.32mol	硫酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	硫酸 0.31mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol
酸2	–	–	–	–	–	硫酸 0.11mol	–	–	硫酸 0.11mol	p-トルエンスルホン酸 0.17mol
芳香族アミン	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.29mol +ピロール 0.03mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol
カーボンブラック	REGAL330R (CABOT製)	MOGAL-L (CABOT製)	MA100S (三菱化学製)	REGAL330R + MONARCH 120 (CABOT製)	REGAL330R (CABOT製)	–	–	–	–	–
カーボンブラック添加量 (アニリンブラック基本骨格100重量部に対する重量部)	10	50	30	10 + 10	5	–	–	–	–	–
カーボンブラックの一次粒子の平均粒径(μm)	0.025	0.024	0.024	0.024 + 0.075	0.025	–	–	–	–	–
含硫黄化合物	ドデシルベンゼンスルホン酸 0.032 mol	p-トルエンスルホン酸 0.160 mol	ドデシル硫酸 0.096 mol	ベンゼンスルホン酸 0.064 mol	ドデシルベンゼンスルホン酸 0.008 mol	–	4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 0.086 mol	–	–	ポリイソプレンスルホン酸 (Mw=30000) 0.35 mmol
触媒	塩化第二鉄 0.036mol	硫酸第二鉄 0.024mol	塩化第一鉄 0.020mol	塩化第一鉄 0.015mol	塩化第二鉄 0.036mol	塩化第二鉄 0.036mol	塩化第一鉄 0.036mol	塩化第二鉄 6水和物 0.029mol	硫酸第一鉄 0.087mol	硫酸第二鉄 0.0004mol
酸化剤	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過硫酸アンモニウム 0.79mol	過酸化水素 0.79mol	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過硫酸アンモニウム 0.63mol	過硫酸アンモニウム 0.79mol	過酸化水素 0.53mol
温度 (℃)	60	50	40	30	60	60	60	40	15	20
熟成時間 (hr)	1	2	3	4	1	1	1	1	4	2
中和pH	8.0	7.0	6.5	5.5	8.0	9.5	6.5	7.0	7.0	–

[0263]

[表2-2]

	アニリンブラックの諸特性											
	一次粒子の平均粒径 (μm)	粉体pH (−)	カーボンブラック含有量(アニリンブラック基本骨格100重量部に対する重量部)	含まれるカーボンブラックの一次粒子の平均粒径 (μm)	硫黄含有量 (重量%)	体積固有抵抗値 (Ω・cm)	色相			黒色度	熱による減色率 (%)	耐熱性
							L*	a*	b*			
実施例 2-1	0.15	7.0	10	0.025	1.5	2.E+08	7.5	-0.2	-0.1	◎	15	○
実施例 2-2	0.85	5.2	50	0.024	5.8	2.E+06	12.8	-0.4	1.5	△	5	◎
実施例 2-3	0.31	6.2	30	0.024	4.0	5.E+07	11.1	-1.2	0.8	○	6	◎
実施例 2-4	0.22	5.3	20	0.035	3.1	6.E+07	10.8	-0.2	0.5	○	7	◎
実施例 2-5	0.12	7.5	5	0.025	0.3	6.E+08	6.7	-0.5	-0.5	◎	21	△
比較例 2-1	0.13	7.0	−	−	0.1	6.E+09	9.6	0.1	0.7	◎	35	×
比較例 2-2	0.25	3.6	−	−	4.7	1.E+09	7.2	1.5	3.6	◎	35	×
比較例 2-3	0.36	5.8	−	−	0.1	2.E+05	19.6	-0.6	-1.3	×	33	×
比較例 2-4	0.39	4.0	−	−	0.1	2.E+06	14.0	5.7	6.5	×	31	×
比較例 2-5	0.11	2.9	−	−	6.4	4.E+04	21.3	-4.8	10.1	×	32	×

[0264] 以上のように、第２の発明に係るアニリンブラック粒子は、黒色度に優れ

、体積固有抵抗値が高く、耐熱性の高いアニリンブラックであることは明らかである。

[0265] ＜樹脂組成物の製造＞

実施例２－６：

実施例２－１で得たアニリンブラック２－１粒子１．５重量部とスチレン－アクリル共重合体ＪＯＮＣＲＹＬ６８０（ＢＡＳＦ製）４８．５重量部とを秤量し、混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末にステアリン酸カルシウム０．５重量部を加えて混合し、１６０℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを０．２ｍｍに設定し、上記混合粉末を少しずつロールに練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離した。次に、表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで１８０℃に加熱したホットプレス内に入れ、１トン／ｃｍ^{2}の圧力で加圧成形して厚さ１ｍｍの樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の分散性は５で、Ｌ*値は７．５となり、黒色度は◎であった。

さらに、熱による減色率は１２％で、耐熱性は○であった。

[0266] 実施例２－７～２－１０、比較例２－６～２－１０：

アニリンブラックの種類を変化させた以外は、前記実施例２－６と同様にして樹脂組成物を得た。

[0267] このときに得られた樹脂組成物の諸特性を表２－３に示す。

[0268]

[表2-3]

	用いたアニリンブラック	樹脂組成物の諸特性				
		分散性	明度 (L*)	黒色度	熱による減色率 (%)	耐熱性
実施例 2-6	実施例 2-1	5	7.5	◎	12	○
実施例 2-7	実施例 2-2	3	12.5	△	5	◎
実施例 2-8	実施例 2-3	4	11.8	○	7	◎
実施例 2-9	実施例 2-4	4	11.1	◎	7	◎
実施例 2-10	実施例 2-5	5	7.2	◎	20	△
比較例 2-6	比較例 2-1	3	10.8	◎	35	×
比較例 2-7	比較例 2-2	5	9.2	◎	35	×
比較例 2-8	比較例 2-3	2	22.3	×	35	×
比較例 2-9	比較例 2-4	2	15.8	×	40	×
比較例 2-10	比較例 2-5	1	23.0	×	35	×

[0269] 以上のように、第２の発明の樹脂組成物は、分散性に優れ、黒色度に優れ、耐熱性が高いことは明らかである。

[0270] ＜水系分散体の製造＞

実施例２－１１：

実施例２－１で得たアニリンブラック２－１を用い、水系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビーズ５０重量部とともにペイントシェーカーで６０分間混合分散し水系分散体を調製した。

アニリンブラック２－１　７．５０重量部、

アニオン系界面活性剤　２．５０重量部、

（ハイテノールＮＦ－０８　：第一工業製薬製）

スチレン－アクリル共重合体　１０．００重量部、

（ＪＯＮＣＲＹＬ６３Ｊ　：ＢＡＳＦ製）

消泡剤　０．５０重量部、

（エンバイロジェムＡＤ－０１　：日信化学工業製）

水　３１．００重量部。

得られた水系分散体の粘度は７．５ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は１９％で、Ｌ*値が８．２、ａ*値が－０．３、ｂ*値が－０．１であり、黒色度は◎であった。さらに、熱による減色率は１４％で、耐熱性は○であった。

[0271] 実施例２－１２～２－１５、比較例２－１１～２－１５：

アニリンブラックの種類を種々変化させた以外は、前記実施例２－１１と同様にして水系分散体を得た。

[0272] このときに得られた水系分散体の諸特性を表２－４に示す。

[0273]

[表2-4]

	水系分散体の諸特性									
	用いた アニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性						
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	色相 L*	色相 a*	色相 b*	黒色度	熱による減色率 (%)	耐熱性
実施例2-11	実施例 2-1	7.5	○	19	8.2	-0.3	-0.1	◎	14	○
実施例2-12	実施例 2-2	4.8	○	15	12.5	-0.4	1.8	△	6	◎
実施例2-13	実施例 2-3	8.9	○	18	11.1	-1.2	0.8	○	6	◎
実施例2-14	実施例 2-4	8.3	○	16	10.8	-0.2	0.7	◎	7	◎
実施例2-15	実施例 2-5	6.8	○	21	7.5	-0.5	-0.1	◎	22	△
比較例2-11	比較例 2-1	13.8	○	17	9.3	0.0	0.3	◎	36	×
比較例2-12	比較例 2-2	5.6	○	20	9.6	0.5	3.5	◎	37	×
比較例2-13	比較例 2-3	24.8	×	3	20.4	-1.8	-2.5	×	33	×
比較例2-14	比較例 2-4	22.6	×	5	14.8	6.5	7.0	×	32	×
比較例2-15	比較例 2-5	16.8	○	4	22.3	-5.2	12.8	×	35	×

[0274] 以上のように、第２の発明の水系分散体は、保存安定性、光沢度といった

分散性に優れ、黒色度、耐熱性に優れることは明らかである。

[0275] ＜溶剤系分散体の製造＞

実施例２－１６：

実施例１で得たアニリンブラック２－１を用い、溶剤系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビーズ５０重量部とともにペイントシェーカーで６０分間混合分散し溶剤系分散体を調製した。

アニリンブラック２－１　７．５０重量部、

高分子分散剤　２．００重量部、

（ＰＢ８２２：味の素ファインテクノ製）

スチレンーアクリル共重合体　３．００重量部、

（ＪＯＮＣＲＹＬ６８０：ＢＡＳＦ製）

プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート

３７．５０重量部。

得られた溶剤系粘度は８．０ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は２０％で塗膜はＬ*値が７．５、ａ*値が－０．２、ｂ*値が－０．１であり、黒色度は◎であった。さらに、熱による減色率は１５％で、耐熱性は○であった。

[0276] 実施例２－１７～２－２０、比較例２－１６～２－２０：

アニリンブラックの種類を種々変化させた以外は、前記実施例２－１６と同様にして溶剤系分散体を得た。

[0277] このときに得られた溶剤系分散体の諸特性を表２－５に示す。

[0278]

[表2-5]

	溶剤系分散体の諸特性										
	用いたアニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性							
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	塗膜の色相			黒色度	熱による減色率 (%)	耐熱性
					L*	a*	b*			
実施例 2-16	実施例 2-1	8.0	○	20	7.5	-0.2	-0.1	◎	15	○
実施例 2-17	実施例 2-2	5.2	○	15	12.8	-0.4	1.5	△	5	◎
実施例 2-18	実施例 2-3	9.0	○	18	11.1	-1.2	0.8	○	6	◎
実施例 2-19	実施例 2-4	8.4	○	16	10.8	-0.2	0.5	◎	7	◎
実施例 2-20	実施例 2-5	7.1	○	21	6.7	-0.5	-0.5	◎	21	△
比較例 2-16	比較例 2-1	16.2	○	16	9.6	0.1	0.7	◎	35	×
比較例 2-17	比較例 2-2	7.6	○	20	7.2	1.5	3.6	◎	35	×
比較例 2-18	比較例 2-3	30.4	×	4	19.6	-0.6	-1.3	×	33	×
比較例 2-19	比較例 2-4	23.3	×	8	14.5	5.7	6.5	×	31	×
比較例 2-20	比較例 2-5	21.4	○	5	21.3	-4.8	10.1	×	32	×

[0279] 以上のように、第２の発明の溶剤系分散体は、保存安定性、光沢度といっ

た分散性に優れ、黒色度、耐熱性に優れることは明らかである。

[0280] 以下の実施例３－１～３－２８及び比較例３－１～３－２０は、第３の発明に関する例である。

＜アニリンブラックの製造＞

実施例３－１：

７１％硫酸１５．８重量部と３５％塩酸３１．８重量部と水２５００重量部に、アニリン３０重量部を入れ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム９．１重量部を添加し、酸性水溶液とした。この液にフタロシアニン（Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３）３．０重量部（ＨＯＳＴＡＰＥＲＭ　ＢＬＵＥ　Ｂ４Ｇ、一次粒子の平均粒径０．１μｍ、クラリアント製）を添加し、クレアミックス（エムテクニック製）を用いて分散操作を行った。その後、液温６０℃で攪拌混合しながら、塩化第二鉄６水和物４．０重量部を水７０重量部に溶解した水溶液、３５％過酸化水素水７３．０重量部を２時間かけて滴下し、その後液温６０℃にて１時間攪拌混合（熟成）を行い反応終了とした。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを１０００重量部の水を用い再分散させ、２４時間攪拌した。その後１０％水酸化ナトリウム水溶液にてｐＨ８．０に中和し、ｐＨが安定した後濾過、水洗しペーストを６０℃で乾燥してアニリンブラックを得た（アニリンブラック３－１）。

フタロシアニンとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含まない以外は同一条件で調製した比較例３－１のアニリンブラック３－９はａ＊＝０．１、ｂ＊＝０．７と黒味の黒でありながら、若干ながら赤味を有している。これに対し、本実施例のアニリンブラック３－１は顔料の種類、量を選定して含むことにより、ａ＊＝０．０、ｂ＊＝０．０に意図的に調整して、調製されており、目標どおり、漆黒の黒を表現できている。

[0281] アニリンブラック３－１に含まれるフタロシアニンの量を定量するため、アニリンブラック３－１、１．００重量部を秤量し、Ｎ－メチルピロリドン１０重量部を加えてアニリンブラックを溶解した。その後、濾過し、Ｎ－メ

チルピロリドン、純水で洗浄、乾燥して、シアン粒子０．０９重量部を得た。このシアン粒子の赤外吸収スペクトル測定（島津ＦＴ－ＩＲ８３００：島津製作所製）から原料に用いたフタロシアニンと同一であることが同定された。つまり、アニリンブラック３－１は、フタロシアニンを、アニリンブラック基本骨格１００重量部に対して、１０重量部含むことが明らかとなった。また、このフタロシアニンの一次粒子の平均粒径は０．１０μｍであった。

[0282] また、アニリンブラック３－１の体積固有抵抗値は２×１０^{9}Ω・ｃｍであった。従来から黒色顔料としてよく用いられているカーボンブラックの体積固有抵抗値は１×１０$^{-2}$Ω・ｃｍ程度であり、アニリンブラック３－１の体積固有抵抗値は高いといえる。

[0283] また、このアニリンブラック３－１の硫黄含有量は１．５重量％であった。比較例３－１の反応条件で硫酸が含まれていながら、アニリンブラック３－９の硫黄含有量が０．１重量％であったことより、アニリンブラック３－１の硫黄成分の由来は添加したドデシルベンゼンスルホン酸によるものであると推定できる。さらには、ドデシルベンゼンスルホン酸が水酸化ナトリウムの中和後でも残存していることを鑑みると、このドデシルベンゼンスルホン酸は、アニリンブラックに化学的に強く結びついているものと考えられる。つまり、酸基としてアニリンブラックの一部となっていると推定される。ドデシルベンゼンスルホン酸を添加せず、本反応を行うと、フタロシアニンとアニリンブラックが別々に存在する混合粒子が得られ、明らかにまだら模様である。このように、アニリンブラックとフタロシアニンの複合化にはドデシルベンゼンスルホン酸のような含硫黄化合物が有効に作用している。

[0284] 実施例３－２～３－８：

顔料の種類と量、反応条件を種々変化させた以外は前記実施例３－１と同様にして、本発明に係るアニリンブラックを得た。

[0285] これらの実施例における製造条件を表３－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表３－２に示す。

[0286] 比較例３－１（特開２０１２－１５３７４４号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－１と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック３－９）。

[0287] 比較例３－２（特開２０１２－１５３７４５号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－２と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック３－１０）。

[0288] 比較例３－３（特開２００１－２６１９８９号公報の実施例５の追試実験）：

比較例１－３と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック３－１１）。

[0289] 比較例３－４（特開２０００－７２９７４号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－４と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック３－１２）。

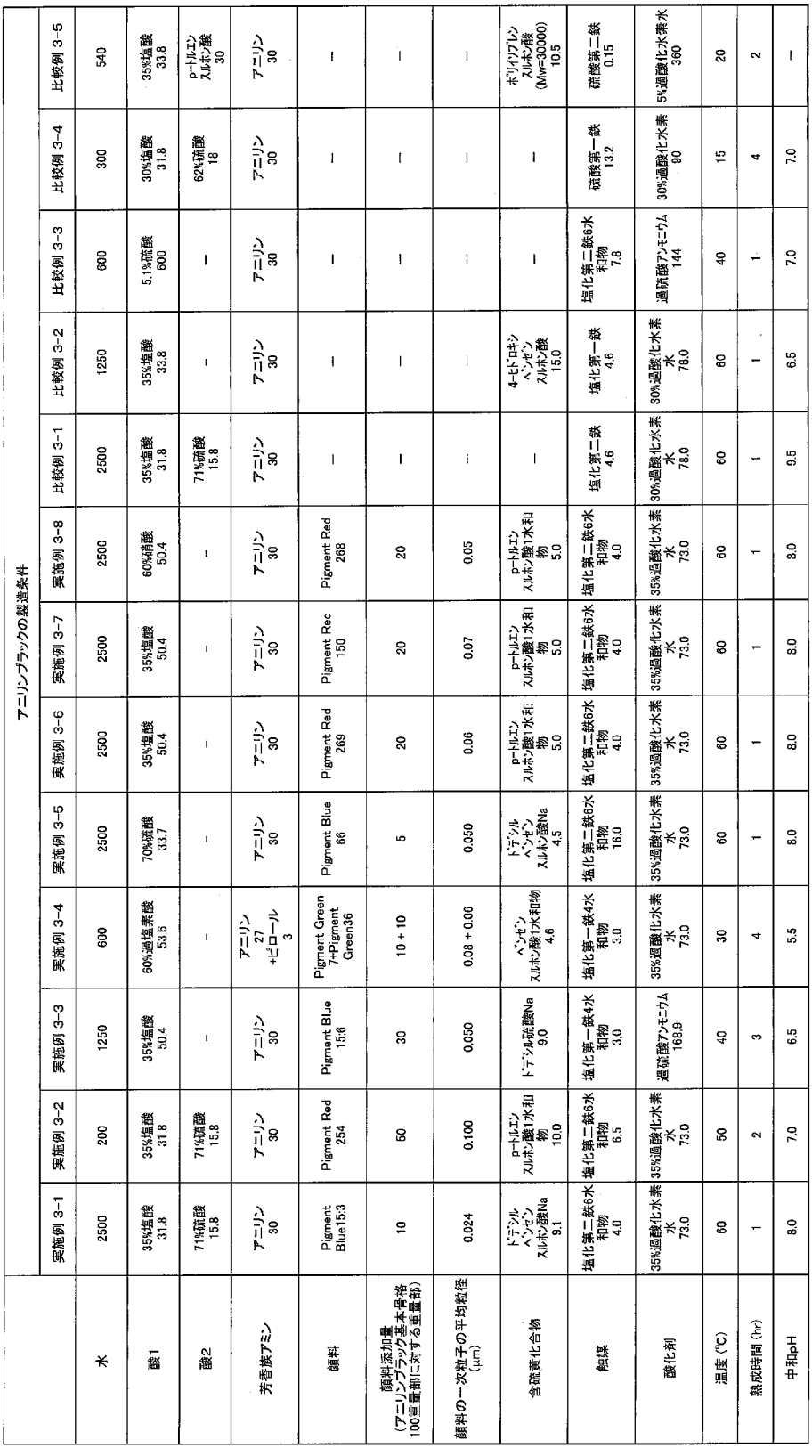
[0290] 比較例３－５（特開平９－３１３５３号公報の実施例４の追試実験）：

比較例１－５と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アンリンブラック３－１３）。

[0291] これらの比較例の製造条件を表３－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表３－２に示す。

[0292]

[表3-1]



アニリンブラックの製造条件														
	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6	実施例 3-7	実施例 3-8	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4	比較例 3-5
水	2500	200	1250	600	2500	2500	2500	2500	2500	1250	600	300	540
酸1	35%塩酸 31.8	35%塩酸 31.8	35%塩酸 50.4	60%過塩素酸 53.6	70%硫酸 33.7	35%塩酸 50.4	35%塩酸 50.4	60%硝酸 50.4	35%塩酸 31.8	35%塩酸 33.8	5.1%硫酸 600	30%塩酸 31.8	35%塩酸 33.8
酸2	71%硫酸 15.8	71%硫酸 15.8	-	-	-	-	-	-	71%硫酸 15.8	-	-	62%硫酸 18	p-トルエンスルホン酸 30
芳香族アミン	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 27 +ピロール 3	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30	アニリン 30
顔料	Pigment Blue15:3	Pigment Red 254	Pigment Blue 15:6	Pigment Green 7+Pigment Green36	Pigment Blue 66	Pigment Red 269	Pigment Red 150	Pigment Red 268	-	-	-	-	-
顔料添加量 (アニリンブラック基本骨格100重量部に対する重量部)	10	50	30	10 + 10	5	20	20	20	-	-	-	-	-
顔料の一次粒子の平均粒径 (μm)	0.024	0.100	0.050	0.08 + 0.06	0.050	0.06	0.07	0.05	-	-	-	-	-
含硫黄化合物	ドデシルベンゼンスルホン酸Na 9.1	p-トルエンスルホン酸1水和物 10.0	ドデシル硫酸Na 9.0	ベンゼンスルホン酸1水和物 4.6	ドデシルベンゼンスルホン酸Na 4.5	p-トルエンスルホン酸1水和物 5.0	p-トルエンスルホン酸1水和物 5.0	p-トルエンスルホン酸1水和物 5.0	-	4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 15.0	-	-	ポリ(ナフタレンスルホン酸) (Mw=30000) 10.5
触媒	塩化第二鉄6水和物 4.0	塩化第二鉄6水和物 6.5	塩化第一鉄4水和物 3.0	塩化第一鉄4水和物 3.0	塩化第二鉄6水和物 16.0	塩化第二鉄6水和物 4.0	塩化第二鉄6水和物 4.0	塩化第二鉄6水和物 4.0	塩化第二鉄 4.6	塩化第一鉄 4.6	塩化第二鉄6水和物 7.8	硫酸第一鉄 13.2	硫酸第二鉄 0.15
酸化剤	35%過酸化水素水 73.0	35%過酸化水素水 73.0	過硫酸アンモニウム 168.9	35%過酸化水素水 73.0	35%過酸化水素水 73.0	35%過酸化水素水 73.0	35%過酸化水素水 73.0	35%過酸化水素水 73.0	30%過酸化水素水 78.0	30%過酸化水素水 78.0	過硫酸アンモニウム 144	30%過酸化水素 90	5%過酸化水素水 360
温度 (℃)	60	50	40	30	60	60	60	60	60	60	40	15	20
熟成時間 (hr)	1	2	3	4	1	1	1	1	1	1	1	4	2
中和pH	8.0	7.0	6.5	5.5	8.0	8.0	8.0	8.0	9.5	6.5	7.0	7.0	-

[0293]

[表3-2]

	アニリンブラックの諸特性													
	一次粒子の平均粒径 (μm)	粉体pH (−)	含まれている顔料	顔料含有量(アニリンブラック基本骨格100重量部に対する重量部)	含まれる顔料の一次粒子の平均粒径 (μm)	硫黄含有量 (重量%)	体積固有抵抗値 (Ω・cm)	色相 L*	色相 a*	色相 b*	色相 c*	黒色度	色
実施例 3-1	0.15	7.0	Pigment Blue15:3	10	0.025	1.5	2.E+08	7.5	0.0	0.0	0.0	◎	漆黒の黒
実施例 3-2	0.85	5.2	Pigment Red254	50	0.100	5.8	2.E+06	13.8	7.8	9.9	12.6	△	赤味の黒
実施例 3-3	0.31	6.2	Pigment Blue15:6	30	0.050	4.0	5.E+08	11.8	−3.8	−6.8	7.8	○	青味の黒
実施例 3-4	0.22	5.3	Pigment Green7 +Pigment Green 36	20	0.035	3.1	6.E+08	10.2	−4.3	6.5	7.8	○	緑味の黒
実施例 3-5	0.12	7.5	Pigment Blue66	5	0.025	0.3	6.E+08	6.7	0.0	0.0	0.0	◎	漆黒の黒
実施例 3-6	0.13	7.8	Pigment Red 269	20	0.060	1.7	3.E+08	11.3	6.7	−0.4	6.7	○	紫味の黒
実施例 3-7	0.16	8.0	Pigment Red150	20	0.070	1.6	4.E+08	9.8	4.2	−1.8	4.6	◎	紫味の黒
実施例 3-8	0.15	7.7	Pigment Red 268	20	0.050	1.8	6.E+08	11.8	8.0	4.2	9.0	○	赤味の黒
比較例 3-1	0.13	7.0	—	—	—	0.1	6.E+09	9.6	0.1	0.7	0.7	◎	黒味の黒
比較例 3-2	0.25	3.6	—	—	—	4.7	1.E+09	7.2	1.5	3.6	3.9	◎	赤味の黒
比較例 3-3	0.36	5.8	—	—	—	0.1	2.E+05	19.6	−0.6	−1.3	1.4	×	青味の黒
比較例 3-4	0.39	4.0	—	—	—	0.1	2.E+06	14.0	5.7	6.5	8.7	△	赤味の黒
比較例 3-5	0.11	2.9	—	—	—	6.4	4.E+04	21.3	−4.8	10.1	11.2	×	緑味の黒

[0294] 以上のように、第３の発明に係るアニリンブラックは、様々な目的に応じ

た色相の黒を表現でき、黒色度に優れ、体積固有抵抗値が高いアニリンブラックであることは明らかである。

[0295] ＜樹脂組成物の製造＞

実施例３－９：

実施例３－１で得たアニリンブラック３－１粒子１．５重量部とスチレン－アクリル共重合体ＪＯＮＣＲＹＬ６８０（ＢＡＳＦ製）４８．５重量部とを秤量し、混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末にステアリン酸カルシウム０．５重量部を加えて混合し、１６０℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを０．２ｍｍに設定し、上記混合粉末を少しずつロールに練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離した。次に、表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで１８０℃に加熱したホットプレス内に入れ、１トン／ｃｍ^{2}の圧力で加圧成形して厚さ１ｍｍの樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の分散性は５で、Ｌ*値は７．５となり、黒色度は◎であった。

[0296] 実施例３－１０～３－１６、比較例３－６～３－１０：

アニリンブラックの種類を変化させた以外は、前記実施例３－９と同様にして樹脂組成物を得た。

[0297] このときに得られた樹脂組成物の諸特性を表３－３に示す。

[0298]

[表3-3]

	用いたアニリンブラック	樹脂組成物の諸特性		
		分散性	明度 (L*)	黒色度
実施例 3-9	実施例 3-1	5	7.5	◎
実施例 3-10	実施例 3-2	3	13.1	△
実施例 3-11	実施例 3-3	4	11.8	○
実施例 3-12	実施例 3-4	4	11.1	○
実施例 3-13	実施例 3-5	5	7.2	◎
実施例 3-14	実施例 3-6	4	11.3	○
実施例 3-15	実施例 3-7	4	9.8	◎
実施例 3-16	実施例 3-8	4	11.8	○
比較例 3-6	比較例 3-1	3	10.8	◎
比較例 3-7	比較例 3-2	5	9.2	◎
比較例 3-8	比較例 3-3	2	22.3	×
比較例 3-9	比較例 3-4	2	15.8	×
比較例 3-10	比較例 3-5	1	23.0	×

[0299] 以上のように、本発明の樹脂組成物は、分散性に優れ、黒色度に優れることは明らかである。

[0300] ＜水系分散体の製造＞

実施例３－１７

実施例３－１で得たアニリンブラック３－１粒子を用い、水系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビーズ５０重量部とともにペイントシェーカーで６０分間混合分散し水系分散体を調製した。

アニリンブラック３－１粒子　　７．５０重量部、

アニオン系界面活性剤　２．５０重量部、

（ハイテノールＮＦ－０８　：第一工業製薬製）

スチレン－アクリル共重合体　１０．００重量部、

（ＪＯＮＣＲＹＬ６３Ｊ　：ＢＡＳＦ製）

消泡剤　０．５０重量部、

（エンバイロジェムＡＤ－０１　：日信化学工業製）

水　３１．００重量部。

得られた水系分散体の粘度は７．５ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は１９％で、Ｌ*値が８．２、ａ*値が０．０、ｂ*値が０．０であり、黒色度は◎であり、漆黒の黒を表現できた。

[0301] 実施例３－１８～３－２４、比較例３－１１～３－１５：

アニリンブラックの種類を種々変化させた以外は、前記実施例３－１７と同様にして水系分散体を得た。

[0302] このときに得られた水系分散体の諸特性を表３－４に示す。

[0303]

[表3-4]

	水系分散体の諸特性										
	用いた アニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性						黒色度	色
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	色相 L*	a*	b*	c*			
実施例3-17	実施例 3-1	7.5	○	19	8.2	0.0	0.0	0.0		◎	漆黒の黒
実施例3-18	実施例 3-2	4.8	○	15	13.6	8.2	10.2	13.1		△	赤味の黒
実施例3-19	実施例 3-3	8.9	○	18	12.3	-4.2	-7.6	8.7		○	青味の黒
実施例3-20	実施例 3-4	8.3	○	16	11.5	-5.0	6.2	8.0		○	緑味の黒
実施例3-21	実施例 3-5	6.8	○	21	7.5	0.0	0.0	0.0		◎	漆黒の黒
実施例3-22	実施例 3-6	7.8	○	24	11.5	7.5	-0.5	7.5		○	紫味の黒
実施例3-23	実施例 3-7	8.1	○	23	10.2	5.3	-2.4	5.8		○	紫味の黒
実施例3-24	実施例 3-8	7.9	○	20	11.9	9.5	6.3	11.4		○	赤味の黒
比較例3-11	比較例 3-1	13.8	○	17	9.3	0.0	0.3	0.3		◎	黒味の黒
比較例3-12	比較例 3-2	5.6	○	20	9.6	0.5	3.5	3.5		◎	赤味の黒
比較例3-13	比較例 3-3	24.8	×	3	20.4	-1.8	-2.5	3.1		×	青味の黒
比較例3-14	比較例 3-4	22.6	×	5	14.8	6.5	7.0	9.6		△	赤味の黒
比較例3-15	比較例 3-5	16.8	○	4	22.3	-5.2	12.8	13.8		×	緑味の黒

[0304] 以上のように、第３の発明の水系分散体は、様々な目的に応じた色相の黒を表現でき、保存安定性、光沢度といった分散性に優れ、黒色度に優れるこ

とは明らかである。

[0305] ＜溶剤系分散体の製造＞

実施例３－２５

実施例３－１で得たアニリンブラック３－１粒子を用い、溶剤系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビーズ５０重量部とともにペイントシェーカーで６０分間混合分散し溶剤系分散体を調製した。

アニリンブラック３－１粒子　７．５０重量部、

高分子分散剤　２．００重量部、

（ＰＢ８２２：味の素ファインテクノ製）

スチレンーアクリル共重合体　３．００重量部、

（ＪＯＮＣＲＹＬ６８０：ＢＡＳＦ製）

プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート

３７．５０重量部。

得られた溶剤系粘度は８．０ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は２０％で塗膜はＬ*値が７．５、ａ*値が０．０、ｂ*値が０．０であり、漆黒の黒を表現できた。黒色度は◎であった。

[0306] 実施例３－２６～３－３２、比較例３－１６～３－２０：

アニリンブラックの種類を種々変化させた以外は、前記実施例３－１６と同様にして溶剤系分散体を得た。

[0307] このときに得られた溶剤系分散体の諸特性を表３－５に示す。

[0308]

[表3-5]

	溶剤系分散体の諸特性										
	用いたアニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性						黒色度	色
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	色相 L*	色相 a*	色相 b*	色相 c*			
実施例 3-25	実施例 3-1	8.0	○	20	7.5	0.0	0.0	0.0		◎	漆黒の黒
実施例 3-26	実施例 3-2	5.2	○	15	13.8	7.8	9.9	12.6		△	赤味の黒
実施例 3-27	実施例 3-3	9.0	○	18	11.1	-3.8	-6.8	7.8		○	青味の黒
実施例 3-28	実施例 3-4	8.4	○	16	10.5	-4.3	6.5	7.8		○	緑味の黒
実施例 3-29	実施例 3-5	7.1	○	21	6.7	0.0	0.0	0.0		◎	漆黒の黒
実施例 3-30	実施例 3-6	7.6	○	23	11.3	6.7	-0.4	6.7		○	紫味の黒
実施例 3-31	実施例 3-7	8.2	○	24	9.8	4.2	-1.8	4.6		◎	紫味の黒
実施例 3-32	実施例 3-8	7.8	○	19	11.8	8.0	4.2	9.0		○	赤味の黒
比較例 3-16	比較例 3-1	16.2	○	16	9.6	0.1	0.7	0.7		◎	黒味の黒
比較例 3-17	比較例 3-2	7.6	○	20	7.2	1.5	3.6	3.9		◎	赤味の黒
比較例 3-18	比較例 3-3	30.4	×	4	19.6	-0.6	-1.3	1.4		×	青味の黒
比較例 3-19	比較例 3-4	23.3	×	8	14.0	5.7	6.5	8.7		△	赤味の黒
比較例 3-20	比較例 3-5	21.4	○	5	21.3	-4.8	10.1	11.2		×	緑味の黒

[0309] 以上のように、第３の発明の溶剤系分散体は、様々な目的に応じた色相の

黒を表現でき、保存安定性、光沢度といった分散性に優れ、黒色度に優れることは明らかである。

[0310] 以下の実施例４－１～４－１５及び比較例４－１～４－１５は、第４の発明に関する例である。

＜アニリンブラックの製造＞

実施例４－１：

３５％塩酸３１．８ｇ（０．３２ｍｏｌ）と水２５００ｍｌに、アニリン３０ｇ（０．３２ｍｏｌ）を入れ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１０．４ｇ（０．０３２ｍｏｌ）を添加し、酸性水溶液とした。その後、液温６０℃で攪拌混合しながら、塩化第二鉄４．６ｇ（０．０３６ｍｏｌ）を水７０ｍｌに溶解した水溶液、３０％過酸化水素７８．０ｇ（０．６９ｍｏｌ）を２時間かけて滴下し、その後液温６０℃にて１時間攪拌混合を行い反応終了とした。反応終了後、反応液を濾過、水洗し得られたケーキを１０００ｍｌの水を用い再分散させ、２４時間攪拌した。その後、ラウリルアミン１．５ｇを適量の１Ｎ塩酸水溶液に溶解して添加し、１時間攪拌した。その後、１０％水酸化ナトリウム水溶液にてｐＨ８．０に中和し、ｐＨが安定した後濾過、水洗し、ペーストを６０℃で乾燥してアニリンブラックを得た。（アニリンブラック４－１）

[0311] アニリンブラック４－１の疎水化度は１０体積％であった。比較例にあるアニリンブラックの疎水化度は全て０体積％であり、表面処理が疎水化に有効に機能していることがわかる。

[0312] また、アニリンブラック４－１に含まれる処理剤の量を定量するため、アニリンブラック４－１、１．０ｇを秤量し、１Ｎ塩酸１０ｍＬを加えて１時間攪拌した。その後濾過し、濾液に１Ｎ水酸化ナトリウムを加えていくと沈殿が生じた。この沈殿を濾過、乾燥し、０．０５ｇの固形分を得た。この固形分の赤外吸収スペクトル測定（島津ＦＴ－ＩＲ８３００：島津製作所製）、および、炭素含有量の定量から、ラウリルアミンであることが同定された。つまり、アニリンブラック４－１は、ラウリルアミンが５．０重量％表面

に存在することが明らかとなった。

[0313] また、このアニリンブラック４－１の硫黄含有量は１．６重量％であった。硫黄成分の由来は添加したドデシルベンゼンスルホン酸によるものであり、このドデシルベンゼンスルホン酸は、酸基としてアニリンブラックの一部となっているものと推定される。ドデシルベンゼンスルホン酸を添加せず、本反応を行うと、一見アニリンブラック４－１と外見上変化ない粒子が得られるが、硫黄含有量は０．１重量％で、疎水化度は１．５体積％と低く、樹脂や有機溶剤への分散性が低いものとなった。このように、アニリンブラックの表面処理にはドデシルベンゼンスルホン酸のような含硫黄化合物が有効に作用している。

[0314] 実施例４－２～４－５：

処理剤の種類と量、反応条件を種々変化させた以外は前記実施例４－１と同様にして、本発明に係るアニリンブラックを得た。

[0315] これらの実施例における製造条件を表４－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表４－２に示す。

[0316] 比較例４－１（特開２０１２－１５３７４４号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－１と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック４－６）。

[0317] 比較例４－２（特開２０１２－１５３７４５号公報の実施例１の追試実験）：

比較例１－２と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック４－７）。

[0318] 比較例４－３（特開２００１－２６１９８９号公報の実施例５の追試実験）：

比較例１－３と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック４－８）。

[0319] 比較例４－４（特開２０００－７２９７４号公報の実施例１の追試実験）

：

比較例１－４と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アニリンブラック４－９）。

[0320] 比較例４－５（特開平９－３１３５３号公報の実施例４の追試実験）：

比較例１－５と同様の操作によりアニリンブラックを得た（アンリンブラック４－１０）。

[0321] これらの比較例の製造条件を表４－１に、得られたアニリンブラックの諸特性を表４－２に示す。

[0322]

[表4-1]

アニリンブラックの製造条件									
	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3	比較例 4-4	比較例 4-5
参照公開公報						2012-153744	2012-153745	2001-261989	2000-72974	H09-31353
水 (mL)	2500	200	1250	600	2500	2500	1250	600	300	540
酸1	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	過塩素酸 0.32mol	硫酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol	硫酸 0.31mol	塩酸 0.32mol	塩酸 0.32mol
酸2	–	–	–	–	–	硫酸 0.11mol	–	–	硫酸 0.11mol	p-トルエンスルホン酸 0.17mol
芳香族アミン	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.29mol +ピロール 0.03mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol	アニリン 0.32mol
処理剤の種類	ラウリルアミン	ステアリン酸	2-シクロヘキセン-1-オン	ラウリルアミン+オクチルアミン	ヘキシルトリメトキシシラン	–	–	–	–	–
処理剤処理量 (重量%)	5	1	30	10 + 10	50	–	–	–	–	–
含硫黄化合物	ドデシルベンゼンスルホン酸 0.032 mol	p-トルエンスルホン酸 0.160 mol	ドデシル硫酸 0.096 mol	ベンゼンスルホン酸 0.064 mol	ドデシルベンゼンスルホン酸 0.008 mol	–	4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 0.086 mol	–	–	ポリイソプレンスルホン酸 (Mw=30000) 0.35 mmol
触媒	塩化第二鉄 0.036mol	硫酸第二鉄 0.024mol	塩化第二鉄 0.020mol	塩化第一鉄 0.015mol	塩化第二鉄 0.036mol	塩化第二鉄 0.036mol	塩化第一鉄 0.036mol	塩化第二鉄 6水和物 0.029mol	硫酸第一鉄 0.087mol	硫酸第二鉄 0.0004mol
酸化剤	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過硫酸アンモニウム 0.79mol	過酸化水素 0.79mol	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過酸化水素 0.69 mol	過硫酸アンモニウム 0.63mol	過硫酸アンモニウム 0.79mol	過酸化水素 0.53mol
温度 (°C)	60	50	40	30	60	60	60	40	15	20
熟成時間 (hr)	1	2	3	4	1	1	1	1	4	2
中和pH	8.0	7.0	6.5	5.5	8.0	9.5	6.5	7.0	7.0	–

[0323] [表4-2]

	アニリンブラックの諸特性													
	疎水化度 (体積%)	処理剤の種類 (−)	処理剤処理量 (重量%)	硫黄含有量 (重量%)	一次粒子の平均粒径 (μm)	粉体pH (Ω・cm)	体積固有抵抗値 (Ωcm)	色相 L*	a*	b*	黒色度	樹脂への分散性	有機溶剤への分散性
実施例 4-1	10	ラウリルアミン	5.0	1.6	0.16	7.2	1.E+09	8.0	−0.5	−0.4	◎	○	○
実施例 4-2	14	ステアリン酸	0.8	6.2	0.80	4.8	3.E+06	13.0	1.2	1.0	△	○	○
実施例 4-3	32	2-シクロヘキセン-1-オン	28.8	3.8	0.23	6.2	7.E+08	9.8	−2.0	4.0	◎	○	○
実施例 4-4	15	ラウリルアミン+オクチルアミン	18.8	2.9	0.40	5.3	6.E+07	10.8	0.2	3.0	○	○	○
実施例 4-5	68	ヘキシルトリメトキシシラン	45.9	0.3	0.10	7.5	7.E+09	6.7	−0.5	−2.0	◎	○	○
比較例 4-1	0	−	0	0.1	0.13	7.0	6.E+09	11.1	0.2	1.2	○	×	×
比較例 4-2	0	−	0	4.7	0.25	3.6	1.E+09	9.6	1.5	5.3	◎	×	×
比較例 4-3	0	−	0	0.1	0.36	5.8	2.E+05	20.4	−0.7	−1.3	×	×	×
比較例 4-4	0	−	0	0.1	0.39	4.0	2.E+06	15.3	6.0	6.5	×	×	×
比較例 4-5	0	−	0	6.4	0.11	2.9	4.E+04	18.6	−5.2	11.0	×	×	×

[0324] 実施例のアニリンブラックは、いずれも、樹脂への分散性が「○」であっ

て有機溶剤への分散性も「○」であった。一方、比較例のアニリンブラックは、いずれも、樹脂への分散性が「×」であって有機溶剤への分散性も「×」であった。以上のように、第４の発明に係るアニリンブラックは、樹脂や有機溶剤などの疎水性媒体への分散性に優れ、黒色度に優れ、体積固有抵抗値が高いアニリンブラックであることは明らかである。

[0325] ＜樹脂組成物の製造＞

実施例４－６：

実施例４－１で得たアニリンブラック４－１粒子２４．０ｇとポリエステル樹脂ＤＩＡＣＲＯＮ　ＥＲ５６１（三菱レイヨン製）３６．０ｇを秤量し、サンプルミルにて粉砕した。これを、ラボプラストミル（東洋精機製）にて１２０℃、２５ｒｐｍで１０分間混練し、取り出したのち室温まで冷却した。こののち、超遠心粉砕機　ＺＭ２００（レッチェ製）を用いて１２０００ｒｐｍにて粉砕し、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の分散性は５で、Ｌ*値は８．０となり、黒色度は◎であった。

[0326] 実施例４－７～４－１０、比較例４－６～４－１０：

アニリンブラックの種類を変化させた以外は、前記実施例４－６と同様にして樹脂組成物を得た。

[0327] このときに得られた樹脂組成物の諸特性を表４－３に示す。

[0328]

[表4-3]

	用いたアニリンブラック	樹脂組成物の諸特性		
		分散性	明度 (L*)	黒色度
実施例 4-6	実施例 4-1	5	8.0	◎
実施例 4-7	実施例 4-2	3	13.5	△
実施例 4-8	実施例 4-3	4	11.2	○
実施例 4-9	実施例 4-4	4	11.5	○
実施例 4-10	実施例 4-5	5	7.2	◎
比較例 4-6	比較例 4-1	1	23.2	×
比較例 4-7	比較例 4-2	1	24.0	×
比較例 4-8	比較例 4-3	1	21.5	×
比較例 4-9	比較例 4-4	1	22.0	×
比較例 4-10	比較例 4-5	1	22.5	×

[0329] 以上のように、第４の発明の樹脂組成物は、分散性に優れ、黒色度に優れることは明らかである。

[0330] ＜溶剤系分散体の製造＞

実施例４－１１：

実施例１で得たアニリンブラック４－１を用い、溶剤系分散体組成を下記割合で配合して１．５ｍｍφガラスビーズ５０ｇとともにペイントシェーカ

ーで６０分間混合分散し溶剤系分散体を調製した。

アニリンブラック ７．５０重量部、

高分子分散剤 ２．００重量部、

（ＰＢ８２２：味の素ファインテクノ製）

スチレンーアクリル共重合体 ３．００重量部、

（ＪＯＮＣＲＹＬ６１１：ＢＡＳＦ製）

プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート

３７．５０重量部。

得られた溶剤系粘度は８．２ｍＰａ・ｓであった。保存安定性は○であった。以上より、分散性は良好である。また、光沢度は２１％で塗膜はＬ*値が８．０、ａ*値が－０．５、ｂ*値が－０．４であった。

[0331] 実施例４－１２～４－１５、比較例４－１１～１５：

アニリンブラックの種類を種々変化させた以外は、前記実施例１１と同様にして溶剤系分散体を得た。

[0332] このときに得られた溶剤系分散体の諸特性を表４－４に示す。

[0333]

[表4-4]

	溶剤系分散体の諸特性								
	用いた アニリンブラック	分散体の特性		塗膜の特性					
		粘度 (mPa・s)	保存安定性	光沢度 45° (%)	塗膜の色相				
					L*	a*	b*	黒色度	
実施例 4-11	実施例 4-1	8.2	○	21	8.0	-0.5	-0.4	◎	
実施例 4-12	実施例 4-2	4.6	○	12	13.0	1.2	1.0	△	
実施例 4-13	実施例 4-3	9.3	○	22	9.8	-2.0	4.0	◎	
実施例 4-14	実施例 4-4	7.4	○	15	10.8	0.2	3.0	○	
実施例 4-15	実施例 4-5	7.1	○	23	6.7	-0.5	-2.0	◎	
比較例 4-11	比較例 4-1	14.2	×	8	11.1	0.2	1.2	○	
比較例 4-12	比較例 4-2	10.1	×	15	9.6	1.5	5.3	◎	
比較例 4-13	比較例 4-3	31.2	×	3	20.4	-0.7	-1.3	×	
比較例 4-14	比較例 4-4	26.3	×	6	15.3	6.0	6.5	×	
比較例 4-15	比較例 4-5	18.9	×	4	18.6	-5.2	11.0	×	

[0334] 以上のように、第４の発明の溶剤系分散体は、保存安定性、光沢度といっ

た分散性に優れ、黒色度に優れることは明らかである。

産業上の利用可能性

[0335] 本発明に係るアニリンブラックは、クロムなどの有害物質を含まず、用途、目的に応じた自在な黒表現が可能で、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度が高く、体積固有抵抗値が高いので、電子写真用非磁性現像剤、トナー用荷電制御剤、ブラックマトリクス用着色剤などの電子機器などの分野や、アイブロウペンシル、アイブロウパウダー、アイブロウマスカラ、アイシャドー、コンパクトパウダー、ファンデーション、リップスティック、ネイルエナメルなどの化粧料、塗料、印刷インキ、インクジェットインキなどの各種用途として好適である。また、該アニリンブラックを含んでなる樹脂組成物、水系分散体、および、溶剤系分散体においては、用途、目的に応じた自在な黒表現が可能で、従来では表現しづらかった青味の黒、紫味の黒、漆黒の黒でも表現することが可能であり、黒色度が高く、分散性に優れ、体積固有抵抗値が高く、耐熱性の高いので電子写真用非磁性現像剤、トナー用荷電制御剤、ブラックマトリクス用着色剤などの電子機器などの分野や、てアイブロウペンシル、アイブロウパウダー、アイブロウマスカラ、アイシャドー、コンパクトパウダー、ファンデーション、リップスティック、ネイルエナメルなどの化粧料、塗料、印刷インキ、インクジェットインキなどの各種用途として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 酸性染料、カーボンブラック及び有彩色顔料の少なくとも１種を含むアニリンブラック粒子。

[請求項2] 酸性染料の含有量がアニリンブラック基本骨格１００重量部に対して１～３０重量部である請求項１に記載のアニリンブラック粒子。

[請求項3] カーボンブラックの含有量がアニリンブラック基本骨格１００重量部に対して１～６０重量部である請求項１に記載のアニリンブラック粒子。

[請求項4] 有彩色顔料の含有量がアニリンブラック基本骨格１００重量部に対して１～６０重量部である請求項１に記載のアニリンブラック粒子。

[請求項5] 酸性染料が、少なくとも、芳香族スルホン酸、芳香族カルボン酸、フェノール、芳香族リン酸、芳香族ホウ酸、チオフェノールから選ばれる官能基の１種以上、または、それらの塩の官能基を有する請求項１又は２に記載のアニリンブラック粒子。

[請求項6] 酸性染料が、トリフェニルメタン、キサンテン、インジゴ、ナフトールアゾ、アントラキノン、フタロシアニンのいずれかの骨格を持つ請求項１、２、５の何れかに記載のアニリンブラック粒子。

[請求項7] カーボンブラックの一次粒子の平均粒径が０．０１～０．１μｍである請求項１又は３に記載のアニリンブラック粒子。

[請求項8] 有彩色顔料の一次粒子の平均粒径が、０．０１～０．２μｍである請求項１又は４に記載のアニリンブラック粒子。

[請求項9] 粉体濡れ性試験による疎水化度が５～８０体積％であるアニリンブラック粒子。

[請求項10] アルキルアミン、ビニルアルキルケトン、脂肪酸、シランから選ばれた１つ以上の処理剤が０．１～６０．０重量％存在する請求項９記載のアニリンブラック粒子。

[請求項11] 体積固有抵抗が10^{6}～10^{10}Ω・ｃｍである請求項１～１０の何れかに記載のアニリンブラック粒子。

[請求項12] 一次粒子の平均粒径が、０．０５～１．０μｍの範囲である請求項１～１１のいずれかに記載のアニリンブラック粒子。

[請求項13] 粉体ｐＨが、４．０～９．０である請求項１～１２のいずれかに記載のアニリンブラック粒子。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる樹脂組成物。

[請求項15] 請求項１～８、１１～１３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる水系分散体。

[請求項16] 請求項１～１３のいずれかに記載のアニリンブラック粒子を含んでなる溶剤系分散体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09B67/22(2006.01)i, *C09B67/46*(2006.01)i, *C09B17/02*(2006.01)n, *C09B59/00*(2006.01)n

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)
C09B67/22, C09B67/46, C09B17/02, C09B59/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-255869 A (Orient Chemical Industry Co., Ltd.), 30 September 1997 (30.09.1997), claims; paragraph [0045]; examples & US 5804638 A & EP 796886 A2	1-6,14 7-13,15-16
X A	JP 9-67516 A (Orient Chemical Industry Co., Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims; paragraphs [0040] to [0043], [0053]; examples (Family: none)	1-6,14 7-13,15-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 January 2015 (23.01.15)	03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078928

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 58-63714 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 15 April 1983 (15.04.1983), claims; page 2, lower left column, lines 2 to 9; examples 1 to 5 (Family: none)	1-6,12,14 7-11,13, 15-16
X A	JP 2011-6622 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; paragraphs [0043], [0047] to [0048], [0086]; examples (particularly, example 3) & US 2010/0330484 A1 & US 2013/0089816 A1 & CN 101935463 A	1-6,12,14 7-11,13, 15-16
A	WO 2012/051264 A1 (CABOT CORP.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; paragraphs [0048] to [0049], [0057] to [0058], [0078], [0069], [0081]; examples & JP 2014-500889 A & US 2012/0092598 A1 & CN 103261336 A & KR 10-2013-0102079 A & TW 201221584 A	1-16
A	WO 2012/099203 A1 (Toda Kogyo Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; examples & JP 2012-153744 A	1-16
A	WO 2012/099204 A1 (Toda Kogyo Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; examples & JP 2012-153745 A & US 2013/0330556 A1 & EP 2666830 A1 & CN 103298889 A	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８９２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09B67/22(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09B17/02(2006.01)n, C09B59/00(2006.01)n

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.　C09B67/22, C09B67/46, C09B17/02, C09B59/00

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

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	関連する請求項の番号
X A	JP 9-255869 A（オリエント化学工業株式会社）1997.09.30, 特許請求の範囲、【００４５】、実施例等 & US 5804638 A & EP 796886 A2	1-6, 14 7-13, 15-16
X A	JP 9-67516 A（オリエント化学工業株式会社）1997.03.11, 特許請求の範囲、【００４０】－【００４３】、【００５３】、実施例等（ファミリーなし）	1-6, 14 7-13, 15-16

☑　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	国際調査報告の発送日
２３．０１．２０１５	０３．０２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　４５０７
高橋　直子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　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	関連する請求項の番号
X A	JP 58-63714 A（大日精化工業株式会社）1983.04.15, 特許請求の範囲、第２頁左下欄第２行～９行、実施例１～５等（ファミリーなし）	1-6,12,14 7-11,13, 15-16
X A	JP 2011-6622 A（富士ゼロックス株式会社）2011.01.13, 特許請求の範囲、【００４３】、【００４７】－【００４８】、【００８６】、実施例（特に実施例３等） & US 2010/0330484 A1 & US 2013/0089816 A1 & CN 101935463 A	1-6,12,14 7-11,13, 15-16
A	WO 2012/051264 A1 (CABOT COPORATION) 2012.04.19, Claims, [0048]-[0049], [0057]-[0058], [0078], [0069], [0081], EXAMPLES & JP 2014-500889 A & US 2012/0092598 A1 & CN 103261336 A & KR 10-2013-0102079 A & TW 201221584 A	1-16
A	WO 2012/099203 A1（戸田工業株式会社）2012.07.26, 請求の範囲、実施例等 & JP 2012-153744 A	1-16
A	WO 2012/099204 A1（戸田工業株式会社）2012.07.26, 請求の範囲、実施例等 & JP 2012-153745 A & US 2013/0330556 A1 & EP 2666830 A1 & CN 103298889 A	1-16