

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



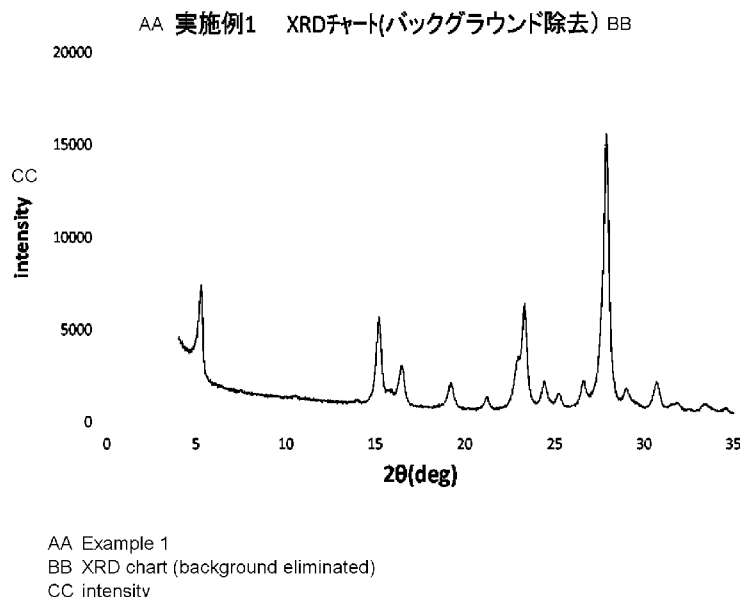
(10) 国際公開番号

WO 2018/003595 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 48/00 (2006.01) *C09B 67/20* (2006.01)
C08K 5/3465 (2006.01) *C09B 67/52* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022654
- (22) 国際出願日: 2017年6月20日(20.06.2017)
- (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 2016-128472 2016年6月29日(29.06.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 樋口 幸子 (HIGUCHI Yukiko);
〒3140193 茨城県神栖市東深芝18番地 D I C 株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 斎藤 晋吾 (SAITOU shingo); 〒3140193 茨城県神栖市東深芝18番地 D I C 株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 岡部 英樹 (OKABE Hideki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: QUINACRIDONE PIGMENT FOR RESIN COLORING

(54) 発明の名称: 樹脂着色用キナクリドン顔料



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a quinacridone pigment composition for coloring plastics, especially engineering plastics, that exhibits excellent heat resistance, undergoes very little fading (color change of molded plate) during resin molding, and has high coloring power; a dry color and master batch containing the pigment composition; and a resin composition. This problem is solved by providing 2,9-dichloroquinacridone characterized in that the crystallite diameter determined by x-ray diffraction is in the range of 20-40 nm and the specific surface area is 40 m²/g or higher.

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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))

(57) 要約: プラスチックとりわけエンジニアリングプラスチック着色用として、優れた耐熱性を奏し、樹脂成形時の退色(成形板の色変化)が極めて小さく、かつ、着色力の高いキナクリドン顔料組成物、該顔料組成物を含有するドライカラー及びマスターバッチ、並びに樹脂成形物を提供することを課題とする。X線回折により求められる結晶子径が20 nm以上40 nm以下の範囲にあり、かつ、比表面積が40 m²/g以上であることを特徴とする2, 9-ジクロロキナクリドンを提供することにより前記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：樹脂着色用キナクリドン顔料

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチックとりわけエンジニアリングプラスチック着色用キナクリドン顔料、該顔料を含有するマスターバッチ及び該マスターバッチから得られる樹脂成形物に関する。

背景技術

[0002] プラスチック樹脂の中でもエンジニアリングプラスチック樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、電気特性、透明性が優れ、加工精度が高いという特徴を有しているが、熔融温度が高いものが多く、汎用プラスチック樹脂より高温で加工する必要がある。

[0003] エンジニアリングプラスチック着色用に使用される顔料は、高耐熱性、高着色力を求められている。しかし、ナイロン等のエンジニアリングプラスチックに使用できる耐熱性を有する赤色顔料が少ないのが現状である。製品化されている顔料でも、耐熱性、着色力の要求特性を満たす品質を有するものがなく、さらに優れた耐熱性を有する顔料が希求されている。

[0004] そこで、耐熱性を向上させるために一次粒子径を大きくした発明（引用文献1）が提案されているが、透明性、着色力が低い。すなわち、粒子サイズが大きいことで、耐熱性にはメリットがあるが、着色性能に問題があった。

[0005] 一方、着色力を改善すべく、一次粒子を微細化することは可能であるが、分散が困難になるだけでなく、粒子サイズに起因する耐熱性が悪くなり、着色力と耐熱性を両立することは極めて困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平4－311769号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、プラスチックとりわけエンジニアリングプラスチック着色用として、優れた耐熱性を奏し、樹脂成形時の退色（成形板の色変化）が極めて小さく、かつ、着色力の高いキナクリドン顔料組成物、該顔料組成物を含有するドライカラー及びマスターバッチ、並びに樹脂成形物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 一般にエンジニアリングプラスチックの成形は、使用される樹脂により幅はあるものの約260～300℃の高温で射出成型機等を用いて行われる。このため、熱的变化を起こす顔料はエンジニアリングプラスチックに使用することができない。

[0009] 本発明者らは、まず、キナクリドン顔料として2,9-ジクロロキナクリドンを用い、この着色力を改善すべく一次粒子を微細化し、その上で、粒子サイズに起因する耐熱性の悪化の抑制（退色の抑制）を達成すべく鋭意検討した。

上述の通り、従来は、着色力と耐熱性の十分な両立手段が確立していないのが現状であった。

[0010] 本発明者らは、このような現状に鑑み、さらに鋭意検討した結果、樹脂成形時にキナクリドン顔料が退色する主原因がエンジニアリングプラスチック樹脂への溶解であることを見出した。キナクリドン顔料が一部溶解してキナクリドン顔料が退色する現象は、高温での成形時にエンジニアリングプラスチックに一部顔料が溶解し、分子状で存在する事で、顔料結晶自体の発色と異なる500～700nmの波長に蛍光を発することで起きる。これが退色の主要因であることを見出したことによって、本発明者らはさらに種々検討し、この蛍光のピーク値550nm反射率と、ポリプロピレン樹脂の550nm反射率の差の値と、XRD測定より算出した赤色顔料の結晶子径に強い相関があることを見出した。結晶子径が大きいほど蛍光発色が小さく、結晶子径が小さいほど蛍光発色が大きい。一方、結晶子径が小さいと結晶が壊れ易く、エンジニアリングプラスチック樹脂へ溶解しやすくなるという関係に

ある。顔料結晶 1 個あたりの結晶子数が少ないほど単結晶に近いので、結晶が壊れ難いためと推定される。

[0011] そこで、本発明者らは、前記知見に基づき検討を進め、結晶子径及び比表面積が特定の範囲にある樹脂着色用キナクリドン顔料を、とりわけ高温の熱履歴がかかる樹脂成形物の着色剤として使用した場合、着色力に優れ、かつ熱履歴を経ても色変化つまり退色が極めて少ない樹脂成形物を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち本発明の一側面は、(1) 樹脂着色用キナクリドン顔料であって、キナクリドン顔料が 2, 9-ジクロロキナクリドンであり、シェラーの式より X 線回折の半値幅から求められる結晶子径が 20 nm 以上 40 nm 以下の範囲にあり、かつ、比表面積が 40 m²/g 以上であることを特徴とする樹脂着色用キナクリドン顔料に関する。

また、該顔料を含有することを特徴とする樹脂成形物に関する。

より具体的には、前記結晶子径は、ブラッグ角 (2θ) が 23.3° 付近に出現するピークの半値幅をシェラーの式に代入することで求められる結晶子径である。

[0013] また、本発明の別の一側面は、(2) 前記 (1) に記載の樹脂着色用キナクリドン顔料を含むことを特徴とするマスターバッチに関する。

また、本発明の別の一側面は、(3) 前記 (1) に記載の樹脂着色用キナクリドン顔料を含むことを特徴とするドライカラーに関する。

[0014] また、本発明の別の一側面は、(4) 前記 (2) に記載のマスターバッチから得られる樹脂成形物に関する。

また、本発明の別の一側面は、(5) 前記 (3) に記載のドライカラーから得られる樹脂成形物に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、着色力が高く、かつ、キナクリドン顔料 (2, 9-ジクロロキナクリドン) の耐熱性が高いため樹脂成形時の退色が極めて小さいことから樹脂着色用として好適である。また、本発明

の樹脂着色用キナクリドン顔料を用いれば、着色力が高く、かつ樹脂成形時の退色が極めて小さいマスターバッチ及びドライカラーを得ることができ、これらを用いることで、退色が極めて小さい樹脂成形物が得られるものである。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1で使用した顔料のX線回折チャート

[図2]比較例1で使用した顔料のX線回折チャート

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の詳細について説明する。

[0018] 本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、その結晶子径及び比表面積の範囲を特定範囲になるように制御することで、着色力が高く、かつ、熱履歴を受けた際の退色を最大限に抑制するものである。

[0019] <結晶子径>

本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、結晶子径が20nm以上40nm以下の範囲になるよう制御されたものを用いることができる。具体的には、X線回折測定で得られた半値幅（ブラッグ角（ 2θ ）=23.3°に出現するピークの半値幅）を、シェラーの式に代入することで求められる結晶子径が20nm以上40nm以下の範囲になるよう制御されたものを用いることができる。好ましくは、同様の測定により、結晶子径が20nm以上35nm以下の範囲になるよう制御されたものを用いることができる。より好ましくは、同様の測定により、結晶子径が20nm以上30nm以下の範囲になるよう制御されたものを用いることができる。さらに好ましくは、同様の測定により、結晶子径が20nm以上28nm以下の範囲になるよう制御されたものを用いることができる。測定方法の詳細は、後述の実施例にて説明する。なお、本明細書において結晶子径の値は、実施例で記載された方法で測定された値を採用するものとする。

顔料結晶1個あたりの結晶子数が少ないほど単結晶に近いと、結晶が壊れ難いと推測される。一方、比表面積との兼ね合い及び製造上の観点から合

理的範囲を検討した結果として、上記の結晶子径範囲を設定した。

[0020] <比表面積>

本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、上記結晶子径の範囲を満たし、かつ、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるよう制御されたものを用いることができる。比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるよう制御されたものを用いることが好ましい。比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、粒子サイズが大きいことから耐熱性には貢献するものの、着色力が低下するため好ましくない。本発明の性質上、必ずしも上限を設ける必要はないが、一例として挙げるとすれば、比表面積の上限は、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が挙げられる。比表面積の上限は、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合がより好ましい例として挙げられる。ここで、比表面積はBET比表面積を示す。なお、本明細書において比表面積の値は、実施例で記載された方法で測定された値を採用するものとする。

[0021] このように、本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、結晶子径が 20 nm 以上 40 nm 以下の範囲になるよう制御され、かつ、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるよう制御されたものを用いることができる。2, 9-ジクロロキナクリドンの結晶子径が 20 nm 以上 40 nm 以下の範囲にあり、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合に、高着色力と退色抑制の両立が可能となるのである。

[0022] 本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料の製造方法は、上記のように特定範囲の結晶子径及び比表面積となるように製造することができるものであれば、どのような方法を採用しても良い。

[0023] 一態様としては、本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、粗顔料又は顔料のソルトミリング法により製造することができる。キナクリドン粗顔料又は顔料1に対し、重量で1～50倍の塩（好ましくは3～15倍の塩）をニーダーに仕込み混練を開始する。ニーダー内の温度は $30\sim 100^\circ\text{C}$ （好ましくは $50\sim 100^\circ\text{C}$ ）に設定する。そこにジエチレングリコールを全体の原料仕込み量に対し1～20%（好ましくは14～15%）を少量ずつ添加する。その後2時間以上（好ましくは5～7時間）混練後、混合物を取り出

す。その混合物を水中に一晩晒し、翌日 60℃に昇温し 1 時間程度攪拌しながら、塩およびジエチレングリコールを水中に溶解させた後、濾過、水洗浄、乾燥、粉碎を行い、顔料を得る。

[0024] また、別の一態様としては、本発明の樹脂着色用キナクリドン顔料は、粗顔料又は顔料を、酸、アルカリ又は溶剤に溶解し、析出させて得た粗顔料を溶剤中又は水中で加圧攪拌することにより製造することができる。キナクリドン粗顔料又は顔料 1 に対し、重量で 10 倍以上の 98%硫酸（好ましくは 13～16 倍）中で攪拌下に溶解する。粗顔料又は顔料はダマにならないよう少量ずつ加えた後、1 時間攪拌する。その顔料溶解液を溶解液の 10 倍重量以上の水、好ましくは 15 倍重量の 0℃の水中へ少量ずつ投入し再結晶させる。1 時間攪拌後、濾過・水洗浄を行いキナクリドン粗顔料ウェットケーキを得る。再結晶にはイジェクターを使用しても良い。得られた粗顔料をドライ換算で 1 に対し、重量で 15～30 倍（好ましくは 20～25 倍）の水／極性溶剤（100～85／0～15）（好ましくは水／極性溶剤（85～90／15～10））を攪拌装置付の加圧可能な反応容器に仕込み、115℃で 3 時間攪拌する。その後、室温まで冷却し、濾過、湯洗、乾燥、粉碎し、顔料を得る。

キナクリドン粗顔料又は顔料の溶解には、顔料 1 に対し重量で 10 倍以上（好ましくは 13～16 倍）のジメチルスルホキシドと水酸化ナトリウムの混合液でも溶解が可能である。

[0025] 本発明においてキナクリドン顔料の種類は、2,9-ジクロロキナクリドンである。

[0026] 2,9-ジクロロキナクリドンは、芳香族多環系のマゼンタ色を示す顔料である。公知公用分野において、色材として利用されており着色力と色相から幅広く使用されている一般的な顔料である。ただし、エンジニアリングプラスチックのような、高温の熱履歴のかかる用途での着色は、顔料に求められる構造安定性、分散安定性、色相安定性は、非常に高いレベルが要求されている。2,9-ジクロロキナクリドンは分子間水素結合を形成することか

ら分子量が小さいにもかかわらず、非常に高い各種安定性を有する顔料であるが、成形時に高温に晒されるエンジニアリングプラスチックでは、2, 9-ジクロロキナクリドンが大きく退色するため使用は極めて限定されている。本発明は、特定の結晶子径及び比表面積を有する2, 9-ジクロロキナクリドンがこれらの課題を解決可能であることを見出したものであり、着色力と退色抑制を両立させることができる極めて顕著な効果を奏するものである。

[0027] 本発明で使用される樹脂としては、エンジニアリングプラスチック樹脂などが挙げられる。例えば、ポリアミド（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、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド、アクリロニトリルスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリルスチレン樹脂、ABS樹脂などが挙げられる。

[0028] エンジニアリングプラスチック樹脂への着色方法としては、特に限定されないが、例えば、本発明のキナクリドン顔料を含むドライカラーやマスターバッチを作製し、これを樹脂中に混合する方法が挙げられる。

[0029] ＜ドライカラーの作製方法＞

本発明のドライカラーを製造する方法に特に制限はないが、例えば、本発明のキナクリドン顔料と、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛又はステアリン酸アルミなどの脂肪族カルボン酸金属塩とを混合することでドライカラーを得ることができる。混合は、各成分をポリ袋に秤量し、ポリ袋の上から手でこすりつけながら均一になるように混ぜることで行うことができるし、ヘンシェルミキサーなどの混合機を使用して行うこともできる。また、所望の色相とするために、本発明のキナクリドン顔料と、本発明のキナクリドン顔料以外の顔料とを混合して作製することもできる。

[0030] ＜マスターバッチの製造方法＞

本発明のマスターバッチを製造する方法に特に制限はないが、例えば、顔

料と、ワックスなどを公知の混練造粒方法を用いて混練、造粒することにより、ペレット状等のマスターバッチを製造することができる。本発明のキナクリドン顔料と、ポリエチレンワックス、エステルワックス、脂肪酸金属石鹸、脂肪族カルボン酸金属塩などを三本ロール、二本ロール、またはその他の混練機を用いて熔融混練して得ることができる。また押出機を用いて260～320℃の加熱条件下で所望とする樹脂とともに熔融混練した後、ストランド状に押し出す。その後、ストランド状に押し出した混練物を所望とするペレット状やフレーク状等の形状に加工することでマスターバッチを得ることができる。混合、混練時に帯電防止剤、酸化防止剤などを使用しても良い。ここで、脂肪族カルボン酸金属塩としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛又はステアリン酸アルミなどが挙げられる。また、所望の色相とするために、本発明のキナクリドン顔料と、本発明のキナクリドン顔料以外の顔料とを混合して作製することもできる。

[0031] <樹脂成形物の作製方法>

本発明の樹脂成形物は、ポリプロピレン系樹脂および所望するエンジニアリングプラスチック樹脂を含有するベース樹脂と、前述のマスターバッチやドライカラーを含有する着色樹脂を成形することで製造することができる。具体的には、ポリプロピレン系樹脂およびエンジニアリングプラスチック樹脂を含有するベース樹脂によってマスターバッチ又はドライカラーを適当な濃度に希釈し、インフレーション装置やTダイ装置等を使用して成形することで、樹脂成形物を得ることができる。ベース樹脂として用いられるポリプロピレン系樹脂およびエンジニアリングプラスチック樹脂は、マスターバッチの製造に用いた樹脂と同一種類（同一品質）のものであることが好ましい。また、成形に使用するインフレーション装置やTダイ装置等のシリンダー及びダイス温度は、使用樹脂に適した一般的な温度とすればよい。

[0032] ベース樹脂であるポリプロピレン系樹脂およびエンジニアリングプラスチック樹脂は、マスターバッチ又はドライカラーを用いることで、成形加工と同時に着色される。マスターバッチ又はドライカラーの量は、ベース樹脂1

0.0質量部に対して1.5～10質量部、好ましくは2.5～6質量部とする。ベース樹脂に対するマスターバッチ又はドライカラーの量を上記範囲とすることで、顔料の分散性が良好になるとともに、安定した着色効果を得ることができる。なお、樹脂成形物に含まれる顔料の割合は、樹脂成形物の全質量に対して0.05～10質量%であることが好ましく、0.1～3質量%であることがさらに好ましい。

[0033] ベース樹脂とマスターバッチ又はドライカラーを含有する着色樹脂を成形する方法（成形方法）は特に限定されないが、一般的な射出成形法によって成形することが好ましい。なお、一般的な射出成形法以外の成形方法としては、例えば、射出発泡成形法、超臨界射出発泡成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、サンドイッチ成形法、サンドイッチ発泡成形法などを挙げることができる。

実施例

[0034] 次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、これらは本発明の一態様であり、本発明はこれらに限定して解釈されるべきものではない。以下の「部」及び「%」は特に断りのない限り、質量基準である。

[0035] 本発明で用いた測定方法を次に示す。

<結晶子径評価（XRD測定）>

キナクリドン顔料の粉末顔料を、PHILIPS社製X'Pertを用いて、X線回折分析通則JIS-K0131に準じて測定した。測定条件は以下の通りである。

- ・ブラッグ角（ 2θ ）が 4° ～ 35° の範囲で測定
- ・ステップ時間 50.16秒
- ・発散スリット 0.25°
- ・管球 Cu
- ・管電圧 45KV
- ・管電流 40mA

メインピークである $2\theta = 23.3^{\circ}$ の回折ピーク半値幅及び下記シェラ

一式により結晶子径を算出した。

半値幅は、市販のデータ解析ソフト（PANalytical社製 High Score Plus Ver. 3）を用いてピーク分離を行うことで算出した。

算出した半値幅を用いて、下記シェラー式により結晶子径（D）を算出することができる。

[0036] [数1]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

[0037] β : 回折X線の広がり (rad)

D : 結晶子径 (nm)

θ : 回折X線のブラッグ角 (°)

λ : 測定X線の波長 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)

K : 定数 (0.94と定義する)

[0038] <比表面積測定>

マウンテック社製Mac sorb 1201にて測定した。測定条件は次の通りである。

- ・脱気温度 120℃
- ・脱気時間 20分
- ・BET 1点式流動法
- ・キャリアガス：ヘリウム
- ・混合ガス比：ヘリウム／窒素＝70／30
- ・混合ガス流量：25 ml/min

[0039] <蛍光波長について>

ポリプロピレンでは溶解による蛍光発光が起きないことから、このサンプルを蛍光波長のΔ分光反射率算出時の標準とする。

[0040] <樹脂成形物の退色度の測定方法>

退色度は、得られた樹脂成形物をスペクトロフォトメータ（測色計）Datacolor international社製 datacolor 650を用いて測定した値を採用した。具体的には、各サンプルの300、320℃での分光反射率550nmの蛍光波長の分光反射率を測定した。さらに、前記ポリプロピレン成形時の蛍光波長の分光反射率を標準として、 Δ 分光反射率を求めた。550nmの蛍光波長の Δ 分光反射率が大きい値をとるほど、あるべき色相から異なった色相への変色が著しく、着色の耐熱性が低いことを意味する。

[0041] <樹脂成形物の着色力の測定方法>

得られた樹脂成形物をスペクトロフォトメータ（測色計）Datacolor international社製 datacolor 650を用いて測定した値を採用した。ナイロン6樹脂成形物、下記「製造例1」の300℃での成形物を基準とし、比較した。

[0042] [製造例1]

攪拌装置付の反応容器に85%リン酸262.1g、無水リン酸421.7gを加えて20分間攪拌し、無水リン酸含有量が85.3%のポリリン酸を得た。ここに、純度99%の2,5-ジ(4-クロロアニリノ)テレフタル酸120gを加え、125℃で3時間攪拌を行い、環化反応物を得た。別の攪拌装置付の容器に30℃の水2800gを張り、この中に、強攪拌下で、前記環化反応物を投入し、30分間そのまま攪拌し、濾過、水洗してジクロロキナクリドン化合物（粗顔料）のウェットケーキを得た。それを乾燥、粉砕し、その乾燥粗顔料100gを、1500gの98%硫酸に溶解した。1時間攪拌したのち、15000gの0℃の水中へ取出した。30分攪拌後、ろ過、水洗し、粗顔料ウェットケーキを得た。攪拌装置付の加圧可能な反応容器に、本粗顔料30g（固形分100%として）、イソブタノール60g、水540gを仕込み、攪拌翼で内容物を115℃で3時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、濾過、湯洗、乾燥、粉砕し、2,9-ジクロロキナ

クリドン顔料 (C. I. Pigment Red 202) 28 g を得た。

得られた顔料の結晶子径は、26.21 nm であった。

得られた顔料の比表面積の値は、56 m²/g であった。

[0043] [製造例 2]

攪拌装置付の反応容器に85%リン酸262.1 g、無水リン酸421.7 gを加えて20分間攪拌し、無水リン酸含有量が85.3%のポリリン酸を得た。ここに、純度99%の2,5-ジ(4-クロロアニリノ)テレフタル酸120 gを加え、125℃で3時間攪拌を行い、環化反応物を得た。別の攪拌装置付の容器に30℃の水2800 gを張り、この中に、強攪拌下で、前記環化反応物を投入し、30分間そのまま攪拌し、濾過、水洗してジクロロキナクリドン化合物(粗顔料)のウェットケーキを得た。その粗顔料を乾燥、粉碎し、こうして得られた粗顔料200 gを、塩2500 gとジエチレングリコール(DEG)450 gと共にソルトミリング(100℃6時間)を行った。得られた混合物を10 Lの水に解膠し、ろ過、水洗浄、乾燥、粉碎を行い、2,9-ジクロロキナクリドン顔料(C. I. Pigment Red 202) 190 gを得た。

得られた顔料の結晶子径は、25.03 nm であった。

得られた顔料の比表面積の値は、75 m²/g であった。

[0044] [製造例 3]

攪拌装置付の反応容器に85%リン酸262.1 g、無水リン酸421.7 gを加えて20分間攪拌し、無水リン酸含有量が85.3%のポリリン酸を得た。ここに、純度95%の2,5-ジ(4-クロロアニリノ)テレフタル酸120 gを加え、125℃で3時間攪拌を行い、環化反応物を得た。別の攪拌装置付の容器に30℃の水2800 gを張り、この中に、強攪拌下で、前記環化反応物を投入し、30分間そのまま攪拌し、濾過、水洗してジクロロキナクリドン化合物(粗顔料)のウェットケーキを得た。その粗顔料を乾燥、粉碎し、こうして得られた粗顔料200 gを、塩2500 gとジエチ

レングリコール（DEG）450gと共にソルトミリング（90℃6時間）を行った。得られた混合物を10Lの水に解膠し、ろ過、水洗浄、乾燥、粉碎を行い、2,9-ジクロロキナクリドン顔料（C. I. Pigment Red 202）190gを得た。

得られた顔料の結晶子径は、20.01nm、顔料の比表面積の値は、93m²/gであった。

[0045] [製造例4] （比較用顔料の製造）

攪拌装置付の反応容器に85%リン酸250g、無水リン酸350gを加えて20分間攪拌し、無水リン酸含有量が84%のポリリン酸を得た。ここに、純度99%の2,5-ジ（4-クロロアニリノ）テレフタル酸100gを加え、125℃で3時間攪拌を行い、環化反応物を得た。別の攪拌装置付の容器にメタノール930gを張り、64℃以下を保ちながら強攪拌下に、前記環化反応物を投入後、そこに830gの水を1時間かけて滴下した。30分間そのまま攪拌後、濾過、メタノール及び水洗浄を行い2,9-ジクロロキナクリドン化合物（粗顔料）のウェットケーキを得た。攪拌装置付の加圧可能な反応容器に、得られた粗顔料30g（固形分100%として）、イソブタノール60g、水540gを仕込み、攪拌翼で内容物を115℃で3時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、濾過、湯洗、乾燥、粉碎し、2,9-ジクロロキナクリドン顔料（C. I. Pigment Red 202）28gを得た。

得られた顔料の結晶子径は、13.83nmであった。

得られた顔料の比表面積の値は、60m²/gであった。

[0046] [製造例5] （比較用顔料の製造）

前記製造例3で得られた2,9-ジクロロキナクリドン化合物（粗顔料）30g（固形分100%として）、安息香酸メチル30g、水510gを仕込み、攪拌翼で内容物を88℃で4時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、濾過、湯洗、乾燥、粉碎し、ジクロロキナクリドン顔料（C. I. Pigment Red 202）28gを得た。

得られた顔料の結晶子径は、 17.41 nm であった。

得られた顔料の比表面積の値は、 $41\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0047] [製造例6] (比較用顔料の製造)

攪拌装置付の反応容器に85%リン酸262.1g、無水リン酸421.7gを加えて20分間攪拌し、無水リン酸含有量が85.3%のポリリン酸を得た。ここに、純度99%の2,5-ジ(4-クロロアニリノ)テレフタル酸120gを加え、 125°C で3時間攪拌を行い、環化反応物を得た。別の攪拌装置付の容器に 30°C の水2800gを張り、この中に、強攪拌下で、前記環化反応物を投入し、30分間そのまま攪拌し、濾過、水洗して2,9-ジクロロキナクリドン化合物(粗顔料)のウェットケーキを得た。攪拌装置付の加圧可能な反応容器に、得られた粗顔料30g(固形分100%として)、イソブタノール99g、水201gを仕込み、攪拌翼で内容物を 130°C で3時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、濾過、湯洗、乾燥、粉碎し、2,9-ジクロロキナクリドン顔料(C. I. Pigment Red 202)28gを得た。得られた顔料の結晶子径は、 29.67 nm であった。

得られた顔料の比表面積の値は、 $27\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0048] [ドライカラーの調製]

前記製造例1～6で得られた顔料を用いてドライカラーを調製した。

顔料5gとステアリン酸マグネシウム5gをポリ袋に秤量し、約5分間ポリ袋の上から手でこすりつけながら均一になるように混合してドライカラーを得た。

[0049] (マスターバッチの調製例)

なお、着色に、マスターバッチを用いる場合には、作製した顔料1部とステアリン酸マグネシウム1部と所定のプラスチック樹脂3部を秤量し、池貝鉄工株式会社製、PCM30押出機で各樹脂の成形温度で混練を行い、マスターバッチサンプルを得て、下記の樹脂成形物を調製することにより、ドライカラーを用いた場合と同様に、本発明の効果をを得ることができる。

[0050] [樹脂成形物の調製]

評価用プラスチック樹脂として、ナイロン6（宇部興産（株）製 UBE NYLON 1013NW8）及びポリプロピレン（日本ポリプロ社製ノバテックPP BC3）を用いて、樹脂成形物を調製した。得られた樹脂成形物を用いて退色度の測定を行った。まず、上記で得られたドライカラーを用いてナイロン成形物を調製した。ナイロン6（宇部興産社製 UBE NYLON 1013NW8）1600gと、上記で得られたドライカラー3.2gをポリ袋に秤量し、約5分間、手で振り混ぜナイロン6にドライカラーを付着させた。これを、日精樹脂工業（株）製の射出成形機PS60E9Aを用いて、300℃及び320℃で射出成形し、樹脂成形物を得た。

[0051] また、上記で得られたドライカラーを用いてポリプロピレン成形物を調製した。

ポリプロピレン（日本ポリプロ株式会社製 ノバテックPP BC3）1600gと、上記で得られたドライカラー3.2gをポリ袋に秤量し、約5分間、手で振り混ぜポリプロピレンにドライカラーを付着させた。これを、日精樹脂工業（株）製の射出成形機PS60E9Aを用いて220℃で射出成型を行い、樹脂成形物を得た。

[0052] 得られた樹脂成形物を用いて、退色度及び着色力を測定した（実施例1～3は比較例1～3）。表1は、各実施例と使用した顔料との対応を示し、表2に測定結果を示す。

[0053] [表1]

	使用した顔料
実施例1	製造例1にて得られた顔料
実施例2	製造例2にて得られた顔料
実施例3	製造例3にて得られた顔料
比較例1	製造例4にて得られた顔料
比較例2	製造例5にて得られた顔料
比較例3	製造例6にて得られた顔料

[0054]

[表2]

	結晶子径(nm)	比表面積値	成型板550nm反射率差 * (ナイロン樹脂-ポリプロピレン樹脂)		着色力
	23.3°	m ² /g	300°C	320°C	%
実施例1	26.21	56	3.40	4.50	100%
実施例2	25.03	75	3.57	4.58	96%
実施例3	20.01	93	4.96	6.79	97%
比較例1	13.83	60	5.91	10.73	93%
比較例2	17.41	41	5.67	9.66	93%
比較例3	29.67	27	3.94	4.25	91%

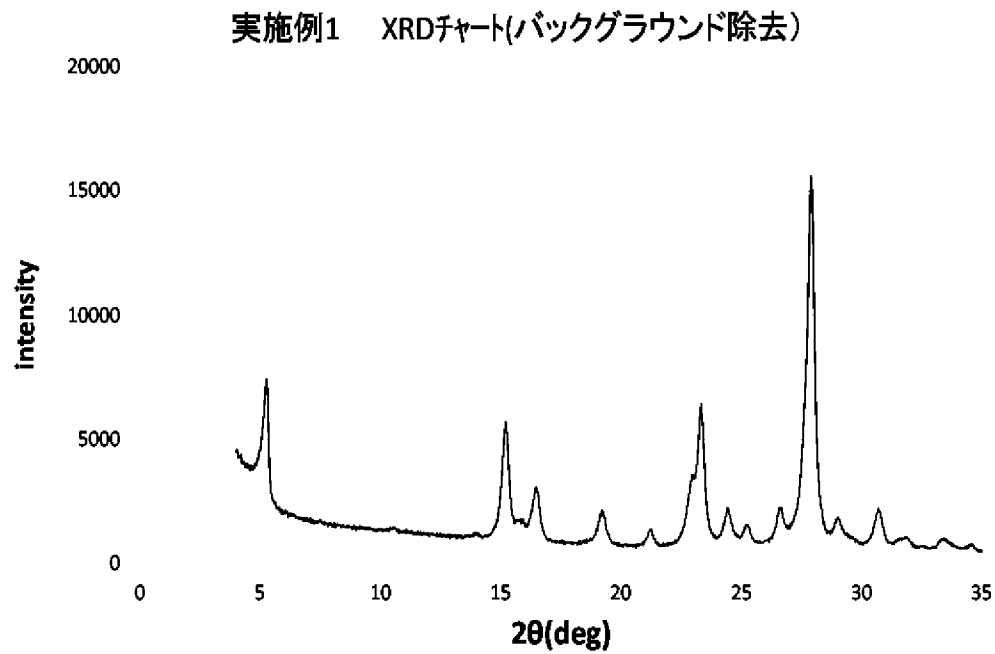
[0055] * 300°C、320°C各温度のナイロン樹脂成型板550nm反射率値と、220°Cで成型したポリプロピレン樹脂成型板の550nm反射率値との差を求め、退色性（着色の耐熱性）の指標とした。

[0056] 実施例1～3は比較例1及び2に比べ、耐熱性が高く、かつ着色力も高い。また、実施例1～3は比較例3に比べ、着色力が大幅に優れ、耐熱性についても比較例3と同等の効果を有する。即ち、本発明のキナクリドン顔料を用いた実施例1～3は、従来トレードオフの関係にあると考えられていた「高い耐熱性」と、「高い着色力」を両立させることに成功したという顕著な効果を奏するものである。

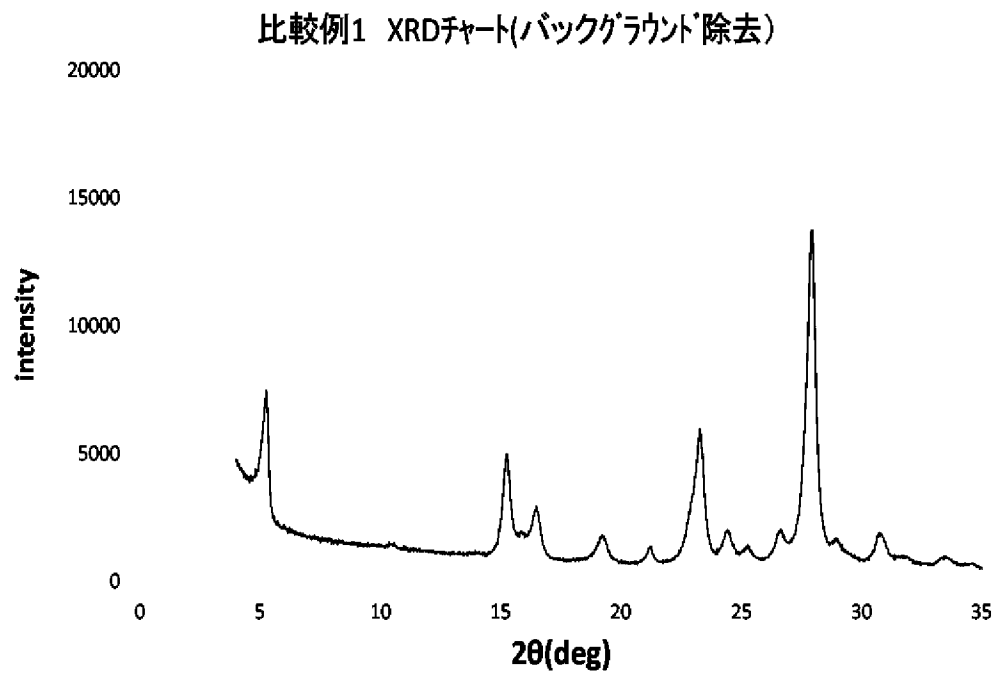
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂着色用キナクリドン顔料であって、
キナクリドン顔料が2, 9-ジクロロキナクリドンであり、シェラーの式よりX線回折の半値幅から求められる結晶子径が20 nm以上40 nm以下の範囲にあり、かつ、比表面積が40 m²/g以上であることを特徴とする樹脂着色用キナクリドン顔料。
- [請求項2] 更に、比表面積が50 m²/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂着色用キナクリドン顔料。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の樹脂着色用キナクリドン顔料を含有する樹脂成形物。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の樹脂着色用キナクリドン顔料を含むことを特徴とするマスターバッチ。
- [請求項5] 請求項4に記載のマスターバッチから得られる樹脂成形物。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の樹脂着色用キナクリドン顔料を含むことを特徴とするドライカラー。
- [請求項7] 請求項6に記載のドライカラーから得られる樹脂成形物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B48/00(2006.01)i, C08K5/3465(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
C09B67/20(2006.01)i, C09B67/52(2006.01)i

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)

C09B48/00, C08K5/3465, C08L101/00, C09B67/20, C09B67/52

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-230384 A (Ciba-Geigy AG.), 07 September 1993 (07.09.1993), claim 3; paragraphs [0022] to [0023]; examples 10, 17 & EP 530142 A1 claim 3; page 4, line 40 to page 5, line 3; examples 10, 17 & DE 69228280 C & DE 69228280 D & ES 2128346 T & CA 2076281 A & MX 9204789 A & KR 10-1993-0004408 A & CA 2076281 A1	1-7

☒ 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
08 September 2017 (08.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022654

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-251533 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 September 1998 (22.09.1998), claims 1, 3; paragraphs [0028] to [0030], [0038], [0048], [0078] to [0079] (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-161690 A (Kao Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims 1, 3; paragraphs [0011], [0023] (Family: none)	1-7
Y	WO 2011/024896 A1 (Fujifilm Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraph [0010] & EP 2471876 A1 paragraph [0010] & JP 2011-46846 A & JP 2011-68852 A & CN 102597126 A & TW 201127909 A & KR 10-2012-0066642 A	1-7
Y	JP 62-220559 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 28 September 1987 (28.09.1987), claims 2, 3 (Family: none)	6,7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B48/00(2006.01)i, C08K5/3465(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/52(2006.01)i

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. C09B48/00, C08K5/3465, C08L101/00, C09B67/20, C09B67/52

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 05-230384 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1993.09.07, 請求項3、段落22-23、実施例10、17 & EP 530142 A1, Claim 3, P4, L40 - P5. L3, EXAMPLES 10, 17 & DE 69228280 C & DE 69228280 D & ES 2128346 T & CA 2076281 A & MX 9204789 A & KR 10-1993-0004408 A & CA 2076281 A1	1-7

☑ 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

08.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桜田 政美

4H

3771

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
Y	JP 10-251533 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 09. 22, 請求項 1、3、段落 28-30、38、48、78-79 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2009-161690 A (花王株式会社) 2009. 07. 23, 請求項 1、3、段落 11、23 (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2011/024896 A1 (富士フイルム株式会社) 2011. 03. 03, 段落 10 & EP 2471876 A1, Paragraph 10 & JP 2011-46846 A & JP 2011-68852 A & CN 102597126 A & TW 201127909 A & KR 10-2012-0066642 A	1-7
Y	JP 62-220559 A (大日精化工業株式会社) 1987. 09. 28, 請求項 2、3 (ファミリーなし)	6, 7