

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4596921号
(P4596921)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int. Cl.	F I
C09B 67/08 (2006.01)	C09B 67/08 C
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12
C09B 67/04 (2006.01)	C09B 67/04

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-569511 (P2004-569511)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月20日 (2003. 3. 20)
 (65) 公表番号 特表2006-514142 (P2006-514142A)
 (43) 公表日 平成18年4月27日 (2006. 4. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2003/001029
 (87) 国際公開番号 W02004/083313
 (87) 国際公開日 平成16年9月30日 (2004. 9. 30)
 審査請求日 平成18年3月13日 (2006. 3. 13)

(73) 特許権者 505323367
 エムシーエー テクノロジーズ ゲーエム
 ベーハー
 スイス連邦 シーエイチー4105 ビー
 ルーベンケン、ブルックアッカーシュトラ
 ーセ 48
 (73) 特許権者 505353526
 カウル, バンジ, ラル
 スイス連邦 シーエイチー4105 ビー
 ルーベンケン、ブルックアッカーシュトラ
 ーセ 48
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光および非蛍光顔料の製造のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重縮合樹脂中に組み込まれた有色化合物および/または増白化合物を含む顔料を、反応混合物のバルク重縮合により製造するための方法であって、該重縮合樹脂の形成のための反応剤と、有色または増白化合物とを、反応混合物をフルード数 > 1 で表される駆動力に供する装置に導入し、該反応混合物を 80 ~ 300 で反応させ、継続するフルード数 > 1 で表される駆動力のもとで、液体樹脂組成物を冷却し、凝固させる、前記方法。

【請求項 2】

有色化合物が、昼光において蛍光性である少なくとも1つの物質を含み、かつ、該蛍光物質の濃度が、顔料の 0.1 重量% ~ 10 重量%の間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

有色化合物が、昼光において非蛍光性である少なくとも1つの物質を含み、かつ、該非蛍光物質の濃度が、顔料の 0.1 重量% ~ 10 重量%の間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

反応装置が、「All In One Reactor」(登録商標)(Draiswerke GmbH, Germany)、同社のニーダ(TurbuKneader(登録商標))、同社のパドルドライヤ(Turbudry(登録商標))である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

重縮合樹脂の形成のための反応剤が、

(a) スルホンアミド基の窒素に結合した 2 個の水素を含む芳香族スルホンアミドである少なくとも 1 種の成分 A、

(b) 2 個または 3 個以上の NH₂ 基を含み、該 NH₂ 基のそれぞれが炭素に結合しており、該炭素が二重結合で = O、= S または = N に結合している物質である少なくとも 1 種の成分 B、および、

(c) 少なくとも 1 種のアルデヒド成分 C
である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

重縮合樹脂がポリエステル樹脂、複合ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂またはポリウレタン樹脂である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかの方法により製造された、蛍光または非蛍光顔料。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の顔料を含む印刷用インキ、塗料もしくはラッカー、またはペーストもしくはプラスチック。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の顔料を含むか、または、それでコートされた原液着色プラスチック材料、紙シートまたは織物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ポリマー可溶性着色剤および/または蛍光増白剤に由来する蛍光および非蛍光顔料の製造のための特に有利な方法、かかる方法によって得られる製品、および、価値ある顔料としてのその使用に関するものである。

【0002】

発明の背景

蛍光顔料は、基本的に透明で無色の高分子樹脂中の有機蛍光染料の溶液である。一般的に、ポリマーは縮合/重合過程の間に、好ましくは蛍光染料により着色される。結果として生じる有色の樹脂は、通常透明であり、砕けやすく、脆い。それは微粉に粉碎され、これが最終的な蛍光顔料となる (Charles E. Moore in Pigment Handbook I-H, Wiley N.Y. 1988)。後硬化および化学修飾は、かかる顔料の化学耐性および溶剤耐性を向上させることができる (米国特許第3,412,036号)。大部分の蛍光顔料は、トルエンスルホンアミドメラミンホルムアルデヒド樹脂マトリックス (米国特許第2,9838,873号) に基づく。また、ポリアミドタイプ (米国特許第3,915,884号)、ポリエステルタイプ (米国特許第3,922,232号) およびウレタンタイプ (米国特許第3,741,907号) の染料基剤もクレームされている。

30

【0003】

蛍光顔料の製造のための既知の方法においては、これらの熱硬化性樹脂は、大量に、非連続的なバッチで、上記の混合物の重縮合によって形成される。かかる方法は、例えば、米国特許第3,939,093号、GB 1,341,602または米国特許第3,812,051号に記載されている。反応は、反応装置内で、バッチあたり平均2時間を要する。完全な重合の後、硬く強固な固体が得られる。この固体は、重合反応装置から塊として取り出す必要がある。これは困難である場合があり、したがって、まだペースト状の反応塊をトラフ中に投入し、そしてオープンで重合を終えることによって反応を完了することがしばしば好まれる。塊はそれから押しつぶされて、最終的に微粉碎される。このような従来の製造のための方法はまた、Chem. Brit., 335 (1977) に記載されている。

40

【0004】

この固体の微粉化は、若干の困難を示す。これは、ファインマイクロナイザーに供給する前に予備粉碎を必要とし、この2つの機器要素を各バッチの後に清掃する必要がある。米国特許第3,972,849号は、ボールミルなどの既知の粉碎機器の使用を提案している。

50

【 0 0 0 5 】

一方、従来の製造工程の不便さと、これらの方法により得られる顔料粒子の不利益により、一部のメーカーは、高い溶剤耐性および温度耐性が必須でない場合には、熱可塑性樹脂に基づく顔料の製造および使用を好むようになった。米国特許第2,809,954号、GB 869,801およびGB 980,583は、熱可塑性樹脂に基づく顔料の合成を記載する。これらの可融性の、そしてそれゆえ熱による影響を受けやすい樹脂は、ミリングによる単純な微粉化、そしてしたがって、微細で粒度がよく定まった顔料の製造に十分に対応していない。これらの樹脂は一般に、よく定まった粒度の顔料粒子を得るために、追加の製造工程（分散、相分離）を要し、これは、例えば、米国特許第3,642,650号および第3,412,034号に記載されている。

10

【 0 0 0 6 】

上述の2種類の方法の不利益は、低分子量のアミド（尿素、メラミンなど）/ホルムアルデヒド縮合物、または、ポリエステルアルキド樹脂の製造において避けられるが、ここでは、各タイプの前記樹脂に対し、着色剤が吸着によって定着する。かかる方法は、例えば、GB 748,848、GB 786,678またはGB 733,856に記載されている。しかしながら、着色剤分子は吸着のみによって縮合物に結合しているため、実際にはかかる顔料の用途はインキおよび塗料に限られている。

【 0 0 0 7 】

米国特許第5,989,453号は、重縮合樹脂の形成のための反応剤と着色剤とが連続的に押出機に導入され、混合物が押出機で前方へ移動され、反応の終わりに、混合物が連続的に押出機から回収されて、コンベヤーベルト上に連続的に配置され、熱硬化性の破片に分割され、冷却され、コンベヤーベルトが冷却のための手段と、ベルトから破片を分離するための手段とを有する方法を記載している。この方法は、粉碎するのがなお困難な硬い熱硬化性の破片を依然としてもたらず。この他に、ホルムアルデヒドなどの未反応の潜在的に有毒なモノマー、および低分子量の縮合物が、生成物中に吸蔵されたままである。かかる毒性成分は、特にそれによる実際のプラスチックの着色中の高温において放出され、環境、健康および安全上の問題を引き起こす。

20

【 0 0 0 8 】

発明の説明

本発明の目的は、樹脂に組み込まれた白色または有色化合物を含む蛍光および非蛍光顔料であって、樹脂が有色化合物を被包し、限局させ、かつ不動化し、色素が、熱または溶剤の作用に耐性であるものを、従来技術の煩雑な方法の不利益、例えば、多工程のプロセス、ハンドリング、破碎および微粉化の困難性、そして特に、残存モノマーおよび/または低分子量縮合物の除去などを回避しながら製造することである。

30

【 0 0 0 9 】

この目的は、重縮合樹脂中に組み込まれた有色化合物および/または蛍光増白剤を含む顔料を、反応混合物のバルク重縮合により製造するための方法であって、該重縮合樹脂の形成のための反応剤と、有色または増白化合物とを、反応混合物をフルード数 > 1 で表される強い駆動力に供する装置に導入する方法により達成される。混合物は、真空の有無にかかわらず、好適な高温で反応させ、同時に、反応の最中および/または反応の終わりに、すべての残留する未反応の潜在的に毒性のモノマーおよび/または形成された低分子量縮合物を除去する。このように形成される液体樹脂組成物は、その後冷却し、同じ反応装置で攪拌下凝固させる。すべての従来技術と異なり、顔料はこれにより直接破碎・分離された状態で形成され、その後の微粉化は必要ないか、および/または容易となる。さらに、その場での破碎および微粉化はまた、吸蔵されたモノマーおよび低分子量縮合物を一切放出せず、これらを本発明の方法の最中に容易に除去することが可能となる。

40

【 0 0 1 0 】

フルード数 F_r は、式

【数1】

$$Fr = \frac{v^2}{r \cdot g}$$

により定義され、式中、 v は駆動部分の速さ(m/s)であり、 r は駆動部分の半径(m)であり、そして g は処理材料の重力加速度(m/s²)である。かかる効果は>100 r/分の臨界を超える(overcritical)速度によって得られ、装置の大きさとは無関係に達成することができる。かかる装置の例は、例えば「All In One Reactor」(登録商標)(Draiswerke GmbH, Germany) 10、同社のTurbukneader(登録商標)のようなニーダ、同社のTurbudry(登録商標)のようなパドルドライヤまたは関連したシステムである。

非蛍光着色剤と、ある種のポリエステルまたはポリアミド樹脂とを含む組成物、並びにこの組成物の製造のための方法もまた開示される。

【0011】

本発明によって用いられる特に好適な重縮合樹脂は、非弾性であり、繊維非形成性であり、かつ碎けやすく、そして従って、粒状形態に容易に転換できる産物である。この樹脂はさらに比較的高い軟化点、好ましくは約100 を超えるものを有するべきであるが、これは、さもなければ、ミリングの間に生じる温度において、樹脂の粒子が凝集し、相互に付着し得るからである。樹脂はまた、処理のために従来用いられている溶剤、例えば、 20 塗装用ナフサ(painters' naphtha)、トルエンおよびキシレンなどに対し、わずかな溶解性を有するか、不溶性であるべきであり、そして、これらの溶剤中で膨潤すべきではない。さらにまた、樹脂は良好な透明度と十分な耐光度を示さなければならない。これらの必要条件を満たしている樹脂は一般的に知られており、そしてこれらのうちいくつかは昼光蛍光顔料の製造のためにすでに用いられている。

【0012】

好適な重縮合樹脂は、例えば、当該重縮合樹脂の形成のための反応剤が、

(a) スルホンアミド基の窒素に結合した2個の水素を含んでいる芳香族スルホンアミドから選択される少なくとも1種の成分A、

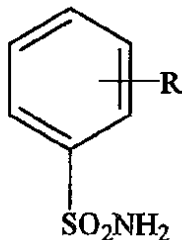
(b) 2個または3個以上のNH₂基を含み、該NH₂基のそれぞれが炭素に結合しており、該炭素が二重結合で=O、=Sまたは=Nに結合している物質から選択される少なくとも1種の成分B、そして、 30

(c) 少なくとも1種のアルデヒド成分Cであるものである。

【0013】

本発明による成分Aを形成することができる物質のうち、一般式、

【化1】



式中、基Rは水素、アルキルまたはアリール基である、

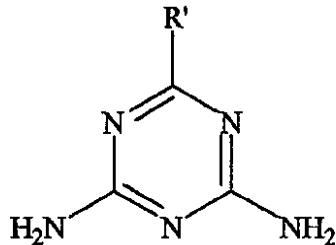
で表されるベンゼンスルホンアミドおよびベンゼンスルホンアミド誘導体を特に挙げる 40
ことができる。特に好ましい物質Aは、パラ-トルエンスルホンアミド、オルト-トルエンスルホンアミドまたは芳香族スルホンアミドの混合物、例えば、オルト-トルエンスルホンアミドとパラ-トルエンスルホンアミドとの混合物(例えば、これらの成分の50:5 50

0混合物)などであり、これらもまた用いることができ、市場で入手可能である。例えば、 $C_1 \sim C_4$ アルキルベンゼンスルホンアミドもまた、商業的に入手可能である。

【0014】

本発明による成分Bとして用いることができる物質のうち、非環状化合物の中では、特に尿素(NH_2CONH_2)、チオ尿素(NH_2CSNH_2)、グアニジン(NH_2)₂C=NH、カルバミル尿素($C_2H_5N_3O_2$)、コハク酸アミド($C_4H_8N_2O_2$)を挙げることができ、環状化合物、そしてより具体的には、含窒素複素環の中では、複数の NH_2 基を含み、これらの基の各々が複素環の炭素に結合しており、該炭素が複素環の窒素に二重結合によって結合しており、これらの複素環が、トリアゾール、ジアジン、トリアジンおよびピリミジン核を含む分子を挙げることができ、特に、一般式

【化2】



式中、 R' は、水素、脂肪族基、芳香族基、飽和もしくは不飽和の脂環式またはアルコキシアリーロキシ基である、
で表されるグアナミン誘導体を挙げることができる。好ましい化合物Bの中では、ベンゾグアナミンを挙げることができる。

【0015】

熱硬化性樹脂を得ることを目的とする場合に特に好ましい化合物Bは、メラミン(式中、 R' は NH_2 である)である。ジグアナミンおよびトリグアナミン(さらに、対応するニトリルからの、そして、ジシアノジアミドからの合成が知られている)、または、上記の物質の混合物、ならびに米国特許第3,838,063号に記載されている特定のトリアジン化合物もまた、本発明による成分Bとして用いることができる。発明による成分Bのある程度の量を、イソシアヌル酸、またはそのアルキルもしくはアリールエステル、またはそのN-アルキルもしくはN-アリール誘導体などのイソシアヌル環(isocyanuric ring)含有化合物にそれぞれ置き換えることができ、かかる樹脂を含む顔料組成物は、米国特許第3,620,993号に開示されている。

【0016】

本発明による成分Cを形成するアルデヒドまたはアルデヒドの混合物は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドである(高級アルデヒドを用いることができるが、本発明の意味の範囲内では、何らの特定の利益も提供しない)。特に好ましい化合物は、パラホルムアルデヒド(CH_2O)_nであるが、これはそれが使いやすいためである。

本発明による方法において、成分Bの濃度は、熱可塑性樹脂の製造のための方法に用いられているものよりも顕著に高い値を取ることができ、それは、好ましくは、反応混合物中のスルホンアミド成分Aの重量の、約13重量%~40重量%の間である。混合物中の成分Cの濃度は、好ましくはスルホンアミドの重量の27重量%~40重量%の間である。

【0017】

こうして、より硬くより砕けやすい材料が得られ、これは、微粉化によりよく役立ち、熱および溶剤の作用により良好に耐える。成分Bとして選択されるアミンがメラミンである場合には、Bの割合が増やされるとき、この製品が安価であることを鑑みると、製造原価の減少も得られる。

本発明による顔料の製造原価の減少は、特に、縮合、反応塊の取り出し(pouring out

10

20

30

40

50

)、反応塊の凝固、個別のオープンにおける後硬化および予備粉碎などの多くの単位作業を、単一の作業に組み込むことによりもたらされる。さらに、重縮合反応は、連続的な処理よりもより良好にコントロールされる。

【0018】

好適な重縮合樹脂の更なる例は、なかでも、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネートまたはポリウレタンである。他の好適な樹脂は、アミノアルコールまたはアミノフェノールのポリカルボン酸との反応によって製造されるポリエステル/ポリアミド樹脂、例えば米国特許第4,975,220号に記載されている樹脂などである。

特に好適な重縮合樹脂は、ポリエステル樹脂、そして特にポリアミド樹脂である。

【0019】

好ましい樹脂に含まれるのは、芳香族ポリカルボン酸またはその無水物、特に芳香族ジカルボン酸およびトリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸またはトリメリト酸など、および二官能性または多官能性アルコール、例えばエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンおよびネオペンチルグリコールなどからの架橋されたポリエステル樹脂である。特に好ましいのは、無水フタル酸とペンタエリスリトールからのポリエステル樹脂である。かかる好ましいポリエステル樹脂は、例えば、DE 961,575に、または上述の米国特許第3,972,849号に記載されている。

他の好ましいポリエステル樹脂は、部分的に、相当な数のアモルファス領域を有し、そして、35~95当量% (equivalent %) の結晶性形成モノマーと、5~65当量%のアモルファス形成モノマーとを含む、部分結晶性の熱可塑性不透明ポリエステル樹脂である。かかる樹脂とその蛍光顔料の製造への使用は、EP-A 489,482、特に2ページ57行~4ページ40行に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0020】

本発明により製造されそして使用される他の好ましい重縮合樹脂は、多官能性アミンと、ポリカルボン酸およびモノカルボン酸の両方との反応によって形成されたポリアミド樹脂であり、前記ポリアミドは、約400~約2500の分子量の範囲内にある。かかるポリアミド樹脂は実質的に線形であり、大多数の分子上に残っている少なくとも1つのカルボキシ基を有しており、これにより、極めて脆く粉碎可能な熱可塑性樹脂を形成することが可能となる。モノカルボン酸はそのまま添加してもよく、または、停止剤として機能し、かつ形成される樹脂の分子量を制御する、所望の対応するモノカルボン酸共縮合体を形成するのに十分な量で、モノアミンとジカルボン酸とを反応させることによりその場で形成しても良い。モノカルボン酸をそのまま添加するかまたはその場で形成するか否かにかかわらず、IIAおよびIIB族からの元素である安定化合物の十分量を、顔料をさらに安定させるために任意に添加してもよい。かかる好ましいポリアミド樹脂は米国特許第3,915,884号に記載されており、同文献は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0021】

本ポリアミド樹脂の製造のための好ましい多官能性アミンは、多官能性であり、好ましくは二官能性の一級アミンである。特に好ましいのは、最も脆い樹脂を形成する多官能性脂環式一級アミンである。最も好ましいのは、イソホロンジアミン(1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン)である。他の好適なアミンは、芳香環を有する脂肪族アミン、例えばm-およびp-キシリレンジアミンなど、脂肪族多官能性一級アミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどである。

【0022】

好ましい芳香族モノカルボン酸は、安息香酸、および置換安息香酸、例えばp-トルイル酸、o-トルイル酸および4-メトキシ安息香酸などである。

好ましい芳香族ポリカルボン酸は、非隣接炭素原子上にカルボキシ基を有するもの、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、およびジカルボキシおよびトリカルボキシナフタレンなどである。

他の好ましいポリアミド樹脂は、ジアミンの、過剰な化学量の二酸との反応によって製造される。かかる樹脂は米国特許第5,094,777号、特に第2欄13行~第4欄22行に記

10

20

30

40

50

載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0023】

周期表のⅠⅠA族およびⅠⅠB族の元素の安定化合物を用いた場合、かかる化合物は、好ましくは共縮合物および着色材料と適合性であるべきである。好適な化合物は、例えばⅠⅠ族元素の酸化物、炭酸塩または有機酸塩、例えば、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、水酸化カルシウムなどである。酸化亜鉛が好ましい。

本発明により製造されそして使用される他の好ましい重縮合樹脂は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルに基づき、かつ多価フェノール、例えばビスフェノールA、ポリカルボン酸無水物、ルイス酸、そして、特にジシアンジアミドおよび関連化合物と架橋したエポキシ樹脂、複合ポリエステル、例えばフリーのカルボキシル基を有し、エポキシ樹脂と架橋している固形の飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル、例えばフリーのカルボキシル基を有し、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)と架橋している固形の飽和ポリエステル、ポリウレタン、例えばポリイソシアネートと架橋しているフリーの水酸基を有する固形の飽和ポリエステルである。

【0024】

本発明により製造されそして使用される重縮合樹脂は、必要に応じて、他の添加剤、例えば抗酸化剤、安定化合物、例えば紫外線吸収剤または光安定剤、例えばヒンダードアミン光安定剤(HALS)なども含むことができる。かかる安定剤は当該技術分野においてよく知られている。

米国特許第3,915,884号および米国特許第5,094,777号は、上記のように、好ましいポリアミドおよび蛍光顔料の製造のためのこれらの使用を開示している。しかし、その参考文献によると、樹脂は従来技術の方法により合成している。かかる方法は、類似の先行技術の方法について上記で議論した全ての不利益によって特徴づけられる。

【0025】

驚くべきことに、本発明の方法により、上記の重縮合樹脂、および顔料、特に蛍光顔料の、はるかにより迅速であり、より単純であり、より便利な合成が提供される。

本発明による顔料は、好ましくは、樹脂組成物に溶解性であるか、または部分的に溶解性である少なくとも1種の有色もしくは白色の化合物を含み、該物質の好ましい濃度は、顔料の1重量%~5重量%の間である。非蛍光色素、例えば油溶性染料(solvent dye)を用いる場合、好ましい濃度は顔料の10重量%までであってもよい。

【0026】

樹脂中で固溶体を形成することができる着色剤および白色材料はさらに知られており、一般に、Colour Indexに掲載されている。ローダミン、クマリン、キサントン、ペリレンおよびナフタルイミドを、限定することなく例としてあげることができる。適切な着色剤の例はまた、GB 1,341,602、米国特許第3,939,093号、米国特許第3,812,051号、DE 3,703,495、そして、EP-A 422,474に記載されている化合物である。

他の好適な着色剤は、ジケト-ピロロ-ピロール(DPP)、特に用いる樹脂組成物に溶解性であるか、または部分的に溶解性であるものである。かかるDPP化合物は知られており、例えば、米国特許第4,415,685号、米国特許第4,810,802号、米国特許第4,579,949号、そして特に米国特許第4,585,878号に記載されている。

【0027】

本発明は、昼光蛍光顔料、すなわちその有色成分が日光において蛍光性である1種または2種以上の物質、および/または任意に1種または2種以上の一般の有色物質を含む顔料の製造に特に適している。しかし、それはこのタイプの顔料に限られず、本発明による樹脂に、可視光では吸収しないが、UV照射によって励起した時に蛍光を発する化合物を組み込むことにより、透明インキなどの特定の用途に用いることができる「透明」顔料が得られる。

本発明の顔料は、多種多様な用途、例えば紙加工、捺染、塗料、プラスチック、ペースト、インキ、マーカー、ノンインパクトプリントのためのトナーまたは化粧品の製造など

10

20

30

40

50

に好適である。

【 0 0 2 8 】

本顔料は、高い熱安定性と高い光安定性によって特徴づけられる。したがって、それはポリマーの原液着色、特に本顔料が簡単に分散することができる熱可塑性高分子の原液着色に特に好適である。好適なかかるポリマーは、例えばポリエステル、ポリアミド、PVCポリマー、ABSポリマー、スチレニクス、アクリルまたはポリウレタンである。特に好適なポリマーは、ポリオレフィン、特にポリエチレンまたはポリプロピレンである。蛍光ポリマー、特にポリオレフィンマスターバッチの製造のために本顔料を用いることは特に好都合である。本顔料、特に塩基性染料または油性染料で製造されたものはまた、印刷用インキに、例えば捺染のために有利に用いることができる。

10

本発明はまた、非蛍光有色顔料を製造することを可能にする。

【 0 0 2 9 】

重縮合される混合物中の蛍光物質の濃度は、色および/または蛍光の強度が最大化されるように調節してもよい。重縮合および微粉化の後、高分子マトリクス中に溶解された有色物質の局所の微小濃度 (microconcentration) は、その使用による、顔料粉のその後の全体の希釈に関わらず一定のままである。

本発明による方法において、反応混合物の重縮合は、好ましくは 80 ~ 300 の間の温度範囲で行われる。

当該重縮合樹脂がポリエステル樹脂、複合ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂またはポリウレタン樹脂である場合、温度はより好ましくは 160 ~ 300 の間、特に好ましくは 180 ~ 270 の間である。

20

【 0 0 3 0 】

当該重縮合樹脂が上記成分 A、B および C の重縮合によって得られるメラミンホルムアルデヒド樹脂である場合、反応は好ましくは 100 ~ 250 の間の温度範囲で行われる。

生成物は、好ましくは 0.5 ~ 20 μm の間の粒径に微粉砕される。特に好ましい平均粒径は、1 ~ 7 μm の間である。Draiswerke Mannheim, Germany の「All In One Reactor」(登録商標) が、本発明による方法を行うための反応装置として特に適していることが見出された。

本発明の特徴および長所は、下記の例を用いて、よりよく理解されるだろう。黄色から緑および黒に及ぶ範囲の色合いは、例えば、Colour Index に掲載された以下の着色剤を混合することにより生成することができる。

30

【 0 0 3 1 】

Solvent Yellow 43

Solvent Yellow 44 (C.I. No. 56200)

Solvent Yellow 85

Solvent Yellow 98

Solvent Yellow 114

Solvent Yellow 163

Solvent Yellow 185

Solvent Yellow 172

Solvent Orange 63

Solvent Red 196

Solvent Red 197

Solvent Blue 104

Solvent Green 7

Basic Yellow 13

Basic Yellow 19

Basic Yellow 40

Basic Yellow 45

40

50

Basic Red 1 (ローダミン6G, C.I. No. 45160)
 Basic Violet 10 (ローダミンB, C.I. No. 45170)
 Basic Blue 7 (C.I. No. 42595)
 Disperse Yellow 232
 Solvent Blue 104
 Solvent Orange 60

蛍光増白剤は、単独で用いてもよく、または着色剤に添加してもよい。

【0032】

例 1

有色メラミンホルムアルデヒド縮合物の製造

10

重量で3420gのp-トルエンスルホンアミド、1500gのパラホルムアルデヒド、720gのメラミンおよび180gのSolvent Yellow 43着色剤を含む混合物を、10000mlの「All In One Reactor」(登録商標)(Drais Mannheim Germany)に、20~25で導入した。

攪拌および窒素フローの下で、混合物を60分以内に170まで加熱した。温度は、15分間170に維持した。混合物は攪拌下70に冷却し、そして70に保った。材料は、110~115で凝固し始めた。こうして形成された砕けやすく脆い材料は、概してほとんど半粉末状の材料に崩壊した。反応混合物は、再び30分で100まで加熱し、後硬化および全ての残留ホルムアルデヒドの除去のために30分間、100に保った。混合物を、50に冷却した。材料を、反応装置の出口に緊密に取り付けたポリエチレン袋中にあけた。樹脂塊は、例えば例2に記載のように、インパクトミル処理によって、より細かい粉末に粉碎することができる。

20

【0033】

例 2

微粉化

例1に記載のとおり反応装置から回収した材料をエアージェット微粉碎機タイプのミル(Alpine 200 AFG, Augsburg)に供給した。

運転条件は、7パール、室温、流速25kg/時の乾燥空気である。

微粉碎された材料の99%超は、0.9~14μmの間の粒径であった。

【0034】

30

例 3

例1および例2の方法に従って、蛍光ピンクの顔料を、70重量%のパラ-トルエンスルホンアミド、18重量%のパラホルムアルデヒド、9重量%のメラミン(1.5重量%のBasic Red 1と1.5重量%のBasic Violet 10(着色剤の量は、混合物全体に対するものである)によって染められている)を有する混合物から製造した。

【0035】

例 4

マスターバッチと呼ばれる蛍光ピンク顔料組成物(長さ5mm、直径2mmの円筒形粒状形態)を、35gの例3のピンク蛍光顔料を、55%のポリ塩化ビニル、31%のジオクチルフタレートおよび2%の有機錫安定剤から構成される65gのポリ塩化ビニル混合物に包含させ、該混合物を125で押出機に通すことにより得た。有色のマスターバッチのストランドは、冷却し、そして所望の顆粒を提供するために従来技術の方法によって切断した。

40

【0036】

例 5

有色ポリエステル樹脂の製造

重量で、2740gの無水フタル酸、1225gのペンタエリスリトールおよび40gのローダミンBを含む混合物を、10000mlの「All In One Reactor」(登録商標)(Drais Mannheim Germany)に、20~25で導入した。攪拌および窒素フローの下で、混合物を120分以内に240まで加熱した。温度は、15分間240に維持した

50

。混合物は50 に冷却し、そして50 に保った。こうして形成された砕けやすく脆い材料は、概してほとんど半粉末状の材料に崩壊した。材料を、反応装置の出口に緊密に取り付けたポリエチレン袋中にあけた。

【0037】

例6

微粉化

反応装置から回収した材料をエアージェット微粉碎機タイプのミルに供給した。運転条件は、7パール、室温、流速20kg/時の乾燥空気である。得られた顔料の平均粒径は流速によって左右され、微粉碎された材料の99%超は、1~15µmの範囲であった。

【0038】

10

例7

有色ポリアミド顔料の製造およびその微粉化

例5と6の方法に従って、蛍光黄色顔料を、35.3重量%のイソホロンジアミン、34.5重量%のイソフタル酸、25.3重量%の安息香酸、3.3重量%の酸化亜鉛、および1.6重量%のSolvent Yellow 98 (C.I.No. 56238) を有する混合物から製造した。

【0039】

例8

マスターバッチの製造

マスターバッチと呼ばれる蛍光ピンク顔料組成物(長さ5mm、直径2mmの円筒形粒状形態)を、30部の例6に記載のとおり微粉化された例5のピンク蛍光ポリエステル顔料を、64部の低密度ポリエチレン、5部のポリエチレンワックスAC 540.RTM. (Allied Chemical Co.)および1部のステアリン酸亜鉛から構成される70部のポリエチレン混合物に包含させ、該混合物を155 で押出機に通すことにより得た。得られたフィラメントを室温に冷却し、そして従来技術の方法によって造粒した。

20

【0040】

例9

マスターバッチの製造

マスターバッチと呼ばれる蛍光黄色顔料組成物を、例7において製造し、例6に記載されているとおりに微粉碎した黄色蛍光ポリアミド顔料30部を用い、上記例8に記載したとおりにして得た。

30

【0041】

例10

ポリアミドベースの顔料の製造およびその微粉化

例5および6の方法に従って、蛍光ピンク顔料を、14.9重量%の安息香酸、41.5重量%のイソホロンジアミン、40.5重量%のイソフタル酸および3.1重量%のローダミンB (C.I.No. 45170) を有する混合物から製造した。

【0042】

例11

例5および6の方法に従って、蛍光黄色顔料を、10.5重量%の安息香酸、43.7重量%のイソホロンジアミン、42.7重量%のイソフタル酸および3.1重量%のC.I. Basic Yellow 40を有する混合物から製造した。

40

【0043】

例12

例5および6の方法に従って、蛍光ピンク顔料を、29.2重量%のエチレングリコール、69.8重量%の無水フタル酸および1重量%のローダミンBを有する混合物から製造した。

【0044】

例13

例6および7の方法にしたがって、青色顔料を、14.9重量%の安息香酸、41.5重量%のイソホロンジアミン、40.5重量%のイソフタル酸および3.1重量%のFlis

50

o Blue 630.RTM. (BASF AG) を有する混合物から製造した。

【0045】

PVCマストーンへの適用

0.1%の有色PVCシートの製造を、以下のとおりに行った。透明なPVC100部を、例1によって得た顔料0.1部と2分間混合した。混合物は、2つのローラーの間を5分間通し、フロントローラは130 に加熱され、リアローラは135 に加熱されている。その後、シートを165 に熱した2つのクロムメッキスチール板の間で、25トンの圧力の下5分間圧縮した。圧縮されたシートは、赤い色合いで着色された。

【0046】

白希釈PVCへの適用

白色を有する0.1%の有色PVCシートの製造を、以下のとおりに行った。PVCホワイト(5%のTiOを含む)100部を、顔料0.1部と2分間混合した。混合物は、2つのローラーの間を8分間通し、フロントローラは160 に加熱され、リアローラは165 に加熱されている。その後、シートを160 に熱した2つのクロムメッキスチール板の間で、25トンの圧力の下5分間圧縮した。

【0047】

コーティングマストーンへの適用

アルキドメラミン樹脂コーティングの製造を、以下のとおりに行った。3.6gの顔料、26.4gの透明アルキドメラミン塗料(35%)および85gのガラスビーズを、30分間Skandexスターラーにて攪拌した。この調製物の30gを、60gの透明アルキドメラミン塗料(55.8%)と混合した。分散液をボール紙シートにスプレーし、15分間風乾し、オーブン中140 で30分間焼いた。

【0048】

白希釈コーティングへの適用

アルキドメラミン樹脂コーティングの製造を、以下のとおりに行った。3.6gの顔料、26.4gの透明アルキドメラミン塗料(35%)および85gのガラスビーズを、30分間Skandexスターラーにて攪拌した。この調製物の7.5gを、20gのアルキドメラミン白色塗料(30%のTiOを含む)と混合した。分散液をボール紙シートにスプレーし、15分間風乾し、オーブン中140 で30分間焼いた。

【0049】

紙用コーティングへの適用

25部の例13で製造した青色顔料、25部のcarbital 95、25部の水、25部のラテックスBASF SD 215.RTMと一緒に混合した。本組成物は、紙のコーティングに用いることができる。

【0050】

印刷インキ用への適用

蛍光ピンクのインキを、100部の結合剤(Ecocryl.RTM. 0254, W. SIPPO Co., Ville rs Saint Paul, France)、20部の定着剤(fixer 99HD.RTM., W. SIPPO Co.)、10部の乳化剤(ATEPRINT E9183.RTM., Dr. Th. BOEHME, Germany)、820部の水、および20部の例8で得たピンク顔料を有する混合物から製造した。本蛍光インキは、綿織物へのスクリーン法(または任意の類似した方法)による適用のために用いられ、その後それは150 で3分間加熱される(乾熱)。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 カウル, バンジ, ラル

スイス連邦 シーエイチ - 4 1 0 5 ビール - ベンケン、ブルックアッカーシュトラーセ 4 8

審査官 上村 直子

(56)参考文献 特開平04 - 055474 (JP, A)

特表2002 - 501963 (JP, A)

特開昭50 - 087416 (JP, A)

特開平05 - 320416 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/08

C09B 67/04