

(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2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/019659 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 48/00 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01) *G03G 9/087* (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01) *G03G 9/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058343
- (22) 国際出願日: 2014年3月25日(25.03.2014)
- (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 2013-162396 2013年8月5日(05.08.2013) JP
特願 2014-060231 2014年3月24日(24.03.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋インキSCホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目7番1号 Tokyo (JP). トーヨーカラー株式会社(TOYOCOLOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目7番19号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 望月 明光(MOCHIZUKI, Akimitsu); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 高畑 徳允(TAKAHATA, Noriyoshi); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 濱田 直樹(HAMADA, Naoki); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 糟谷 孝志(KASUYA, Takashi); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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).

規則 4.17 に規定する申立て:

- 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則 4.17(iii))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HALOGENATED ORGANIC PIGMENT, HALOGENATED ORGANIC PIGMENT PRODUCED BY SAID PRODUCTION METHOD, AND COLORED COMPOSITION CONTAINING SAID HALOGENATED ORGANIC PIGMENT

(54) 発明の名称: ハロゲン化有機顔料の製造方法、その製造方法により得られるハロゲン化有機顔料およびそれを含む着色組成物

(57) Abstract: A method for producing a halogenated organic pigment, which is characterized by comprising a halogenation step of halogenating an organic pigment with a halogenating agent, wherein the halogenating agent comprises at least one N-haloimide compound selected from the group consisting of trichloroisocyanuric acid, a metal salt of dichloroisocyanuric acid, tribromoisocyanuric acid and a metal salt of dibromoisocyanuric acid. According to the present invention, it becomes possible to provide a method for producing a halogenated organic pigment with high safety and high productivity, in which the use of a highly toxic raw material is not required and undesirable by-products such as a hydrogen halide gas or succinic acid imide is not produced in a large quantity.

(57) 要約: ハロゲン化有機顔料の製造方法を、有機顔料をハロゲン化剤でハロゲン化するハロゲン化工程を含み、前記ハロゲン化剤が、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸金属塩、トリプロモイソシアヌル酸およびジプロモイソシアヌル酸金属塩からなる群より選ばれる一種以上のN-ハロイミド化合物を含むことを特徴とするハロゲン化有機顔料の製造方法とする。本発明により、毒性の強い原料を用いることなく、ハロゲン化水素ガスやこはく酸イミド等の好ましくない副生成物が多量に副生しない、安全性と生産性に優れたハロゲン化有機顔料の製造方法を提供することができる。

WO 2015/019659 A1

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化有機顔料の製造方法、その製造方法により得られるハロゲン化有機顔料およびそれを含む着色組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン化有機顔料の製造方法に関する。更に詳しくは、有機顔料を特定のN-ハロイミド化合物でハロゲン化することによる、安全性および生産性に優れたハロゲン化有機顔料の製造方法に関する。また、その製造方法により得られるハロゲン化有機顔料およびそれを含む着色組成物等に関する。

背景技術

[0002] 有機顔料は、色材としての有用性から、オフセットインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、プラスチック用着色剤、塗料、カラートナー、カラーフィルタ用カラーフィルタレジストインキ、インクジェットインキ等の着色組成物として、極めて広範囲の用途に使用されている。これら有機顔料は、その用途に応じて、着色力、鮮明性および色相等の色彩的特性、耐光性、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性および耐マイグレーション性等の耐久性、並びに分散性および流動性等の特性が求められる。

[0003] これらの理由から、色相の調整、並びに、耐候性、耐光性、耐熱性および耐薬品性等の耐久性の改善のために、構造中にハロゲンが含まれるハロゲン化有機顔料が多く使用されている。代表的なハロゲン化有機顔料としては、ハロゲン化キナクリドン系顔料、C. I. Pigment Blue 15 : 1、C. I. Pigment Blue 15 : 2、C. I. Pigment Green 7、C. I. Pigment Green 36、C. I. Pigment Violet 23、C. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 110等が挙

げられる（非特許文献1）。

- [0004] ハロゲン化キナクリドン系顔料は、キノ [2, 3-b] アクリジン-7, 14 (5H, 12H) -ジオンを基本骨格とし、この水素原子の一部がハロゲン原子に置換された化合物の総称である。ハロゲン化キナクリドン系顔料の例としては、非特許文献1に示されているとおり、2, 9-ジクロロキナクリドンおよび3, 10-ジクロロキナクリドンが、それぞれC. I. Pigment Red 202およびC. I. Pigment Red 209としてカラーインデックスインターナショナルのデータベースに登録されている。その他、無置換キナクリドンと4, 11-ジクロロキナクリドンとの固溶体が、C. I. Pigment Red 207として登録、開示されている。
- [0005] さらに、上記ハロゲン化キナクリドン系顔料以外のその他のハロゲン化キナクリドンとして、3, 10-ジクロロキナクリドンスルホン酸ナトリウムおよびフタルイミドメチル化3, 10-ジクロロキナクリドンが特許文献1に開示されており、インクジェットインキの顔料分散助剤として使用することが記載されている。
- [0006] これらのハロゲン化キナクリドン以外のキナクリドン化合物としては、キノ [2, 3-b] アクリジン-7, 14 (5H, 12H) -ジオンそのものである無置換キナクリドンおよび2個のメチル基が置換した2, 9-ジメチルキナクリドンが、それぞれC. I. Pigment Violet 19およびC. I. Pigment Red 122として知られている。また、特許文献2にはフタルイミドメチル基が置換したキナクリドンが開示されており、特許文献3にはスルホン酸基が置換したキナクリドンが、特許文献4には $-SO_2NH-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$ 基が置換したキナクリドンが開示されている。
- [0007] キナクリドン化合物が有するキノ [2, 3-b] アクリジン-7, 14 (5H, 12H) -ジオンの基本骨格は、比較的単純な化学構造である。そのため、キナクリドン化合物を顔料として使用する場合、調整可能な色調の

範囲が狭く、また、結晶性が良好なため微細な粒子を調製するのが難しいという本質的な課題があった。しかし、前述のC. I. Pigment Red 207のようにジクロロキナクリドンを中心とする2種類以上のキナクリドンを均質に混合した固溶体顔料が多数見出されることによって、色調の範囲が広がってきたと同時に、混合物であるために結晶性が低下して微細な顔料粒子に調製しやすくなり、カラートナー、インクジェットインキ、カラーフィルタレジストインキ等の極めて微細な顔料粒子が望まれる用途にも広く使用されるようになってきた。さらに、顔料分散助剤として使用されるキナクリドンにおいても、前述のとおり、ジクロロキナクリドンにフタルイミドメチル基またはスルホン酸基を導入したキナクリドン等の多種類のハロゲン化キナクリドンが見いだされてきた。

[0008] 上記したように、ハロゲン原子が1個以上導入されたハロゲン化キナクリドンは、産業上ますます重要な化合物になってきている。そうしたなかで、その製造に関する課題についても注目されるようになってきた。例えば、塩素化キナクリドンの製造の出発原料として使用するクロロアニリンは、発がん性の疑いがあるという安全性の課題があり、工業薬品としては比較的高価で入手が難しい。また、クロロアニリンを出発原料に用いて塩素化キナクリドンを製造する場合、アニリンを出発原料に用いて無置換キナクリドンを製造する場合と比較して、トータルの収率が低くなるといった生産性の課題がある。

[0009] さらに、工業的に製造されている塩素化キナクリドンは、実質的にジクロロキナクリドンおよびその固溶体のみであり、インキ、塗料、プラスチック、カラートナー、インクジェットインキおよびカラーフィルタレジストインキ等の着色組成物に使用する場合、調整可能な色調の範囲が未だに狭く、微細な粒子に調製することが困難であるという課題がある。

[0010] ハロゲン化キナクリドンを含む上記ハロゲン化有機顔料は、様々な方法によって製造することが可能である。それらの方法は、母体となる有機顔料をハロゲン化剤によってハロゲン化して製造する方法と、ハロゲン原子を有す

る原料を用いて顔料を製造する方法とに大別できる。後者の方法では、一般的に、ハロゲン原子を有する原料の入手が困難で高価な事が多い。また得られるハロゲン化有機顔料も単一化合物となるため、顔料のハロゲン置換数をコントロールすることによって色相等の調整を図ることが困難であり、色彩的特性に優れたハロゲン化有機顔料が得られない事が多い。したがって、工業的には一般的に前者の方法が採用されている。

[0011] 前者の方法としては、(1) ハロゲン化剤として塩素や臭素を用いて有機顔料をハロゲン化する方法(例えば、特許文献5)、(2) ハロゲン化剤としてN-ブロモスクシンイミドを用いて有機顔料をハロゲン化する方法(例えば、特許文献6)等が知られている。

しかしながら、(1)の方法では、毒性の強い塩素や臭素を用いるために、安全性に配慮した大規模な特別な製造設備が必要である。また、副生する大量のハロゲン化水素ガスを処理するための設備が必要である。さらに顔料の製造工程(製造設備や反応溶媒等)中で混入する金属元素(鉄、アルミニウム、カルシウム等)によって、所望とするハロゲン化有機顔料の一部が金属元素で置換やレーキ化された副生成物および好ましくない不純物が、得られるハロゲン化有機顔料中に混入してしまい、用途に求められる特性に悪影響を及ぼすといった問題があった。

一方、(2)の方法では、副生成物としてこはく酸イミドが副生される。そのため、得られたハロゲン化有機顔料中からこはく酸イミドを分離除去し、これを処理するための設備が必要である等の問題があった。また、多くの場合、トリフルオロ酢酸やクロロホルム等の環境上好ましくない有機溶媒を使用すること、および、ハロゲン化反応の収率に劣る等の問題があった。

[0012] さらに、従来の製造方法では、多くの場合、得られる粗製ハロゲン化有機顔料の粒径が大きく、着色力や鮮明性といった色彩的特性に劣る傾向がある。そのため、そのままでは色材としては使用することが困難である。そこで、色材として利用価値の高い顔料形態に上げるために、一旦、粗製ハロゲン化有機顔料を製造した後に、アシッドペースティング等の顔料化工程が必

要とされる場合が多い。しかし、生産性の観点から、このような顔料化工程を経ずして、色材として有用なハロゲン化有機顔料が得られる方法が以前より求められていた。

[0013] ところで、一般的な有機化合物のハロゲン化の場合、上記以外にも様々なハロゲン化剤を用いたハロゲン化の方法が知られている。しかし、有機顔料は一般的な有機化合物の性質とは大きく異なり、有機溶剤に対する溶解性が乏しい。そのため、一般的な有機化合物のハロゲン化反応と同様な反応条件下（溶媒やハロゲン化剤等）では反応が進行し難いことが予想される。したがって、上記の問題を解決できる、有機顔料のハロゲン化に好適に使用することができるハロゲン化剤と、それを用いたハロゲン化有機顔料の製造方法が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2005-206630号公報
特許文献2：特開昭55-108466号公報
特許文献3：特公昭50-4019号公報
特許文献4：特開昭56-118462号公報
特許文献5：特開平7-292271号公報
特許文献6：特表2007-533773号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1：Willy Herbstら著、「Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications」、John Wiley & Sons (1993年)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 上記のように、従来のハロゲン化有機顔料の製造方法は、塩素、臭素、ク

ロロアニリン等の毒性の強い原料を用いること、反応収率が低いこと、ハロゲン化水素ガスやこはく酸イミド等の好ましくない副生成物が多量に副生するため大規模な製造設備や処理設備が必要であること等、安全性と生産性に課題があった。また、得られるハロゲン化有機顔料の調整可能な色調の範囲が狭く、また微細な顔料粒子に調製するのが困難という課題があった。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、安全性と生産性に優れた新規なハロゲン化有機顔料の製造方法を提供することである。また、広い範囲の色調を持ち、微細な粒子に調製されたハロゲン化有機顔料およびそれを用いた着色組成物等を提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち、本発明は、ハロゲン化有機顔料の製造方法であって、有機顔料をハロゲン化剤でハロゲン化するハロゲン化工程を含み、上記ハロゲン化剤が、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸金属塩、トリブロモイソシアヌル酸およびジブロモイソシアヌル酸金属塩からなる群より選ばれる一種以上のN-ハロイミド化合物を含むハロゲン化有機顔料の製造方法に関する。

[0019] 本発明は、上記ハロゲン化有機顔料の製造方法により得られるハロゲン化有機顔料に関する。

[0020] また本発明は、上記ハロゲン化有機顔料およびビヒクル成分を含む着色組成物に関する。

さらに本発明は、上記着色組成物を含むカラートナー、インクジェットインキおよびカラーフィルタレジストインキに関する。

本発明は、上記カラートナーまたは上記インクジェットインキを用いて印刷される印刷物に関する。

本発明は、上記カラーフィルタレジストインキを用いて形成されるフィルタセグメントを具備するカラーフィルタに関する。

発明の効果

[0021] 本発明は、従来のハロゲン化有機顔料の製造方法と異なり、塩素、臭素、クロロアニリン等の毒性の強い原料を使用せず、安全性が高くて取り扱いが容易なN-ハロイミド化合物をハロゲン化剤として使用するため、特別な製造設備および副生成物の処理設備等を必要としないため安全性に優れ、トータル収率が高く生産性に優れるハロゲン化有機顔料の製造方法を提供できる。

また、本発明の製造方法によって得られるハロゲン化有機顔料は、調整可能な色調の範囲が広い、用途が広い、有用性に優れた着色組成物を提供できる。

[0022] 従来の製造方法では、ハロゲン化有機顔料を色材として利用できるようにするためにハロゲン化工程と顔料化工程という2段階の製造工程を経る必要があるのに対して、本発明の製造方法では、ハロゲン化とアシッドペースティング処理による顔料化とを同時に行うことができ、製造工程の短縮化が可能となり、生産性に優れるハロゲン化有機顔料の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 本願の開示は、2013年8月5日に出願された特願2013-162396号および2014年3月24日に出願された特願2014-60231号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

[0024] 本発明は、ハロゲン化有機顔料の製造方法であって、有機顔料をハロゲン化剤でハロゲン化するハロゲン化工程を含み、上記ハロゲン化剤が、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸金属塩、トリブロモイソシアヌル酸およびジブロモイソシアヌル酸金属塩からなる群より選ばれる一種以上のN-ハロイミド化合物を含む、ハロゲン化有機顔料の製造方法に関する。

[0025] 上記N-ハロイミド化合物は、トリクロロイソシアヌル酸およびジクロロ

イソシアヌル酸ナトリウムからなる群より選ばれる一種以上のN-クロロイミド化合物を含むことがより好ましい。

上記ハロゲン化工程が溶媒存在下で行われ、上記溶媒が強酸および共融塩の少なくともいずれかを含むことが好ましい。

上記強酸は、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸およびメタンスルホン酸からなる群より選ばれる一種以上を含むことが好ましい。

上記共融塩が、塩化アルミニウムおよび塩化ナトリウムの共融塩であることが好ましい。

[0026] 上記有機顔料が、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キノフタロン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料およびインダンスロン系顔料からなる群より選ばれる少なくともいずれかを含むことが好ましい。

[0027] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書における「C. 1.」とは、カラーインデックスを意味する。

[0028] <ハロゲン化剤としてのN-ハロイミド化合物>

本発明で使用されるハロゲン化剤は、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸金属塩、トリブロモイソシアヌル酸およびジブロモイソシアヌル酸金属塩からなる群より選ばれる一種以上のN-ハロイミド化合物を含む。

[0029] これらのN-ハロイミド化合物を用いたハロゲン化反応の利点として、毒性の高い塩素や臭素を使用せず、また、反応の際に有害なハロゲン化水素ガスを副生することが無いので、極めて安全性の高いことが挙げられる。上記の内、塩素化反応に使用されるN-クロロイミド化合物は、水泳プール水の消毒剤等に広く使用されており、取り扱いやすく、安全性の高い化合物といえる。

[0030] N-ハロイミド化合物としての上記金属塩は、特に限定されるものではないが、コストと入手の容易さの観点から、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩またはカリウム塩がより好ましく、ナトリウム塩が特に好ましい。

したがって、本発明で使用されるハロゲン化剤のより好ましい態様として、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、トリブromoイソシアヌル酸およびジブromoイソシアヌル酸ナトリウムからなる群より選ばれる一種以上のN-ハロイミド化合物を含む態様が挙げられる。また、ハロゲン化有機顔料の内、塩素化有機顔料が、産業界で広く用いられている重要な化合物である。そのため、塩素化剤として用いられる、トリクロロイソシアヌル酸およびジクロロイソシアヌル酸ナトリウムからなる群より選ばれる一種以上のN-クロロイミド化合物を含む態様が特に好ましい態様として挙げられる。

[0031] N-ハロイミド化合物の使用量は、有機顔料に対して、所望のハロゲン原子の置換数に応じた理論量の1~2モル当量することが好ましいが、反応温度や触媒の添加等の反応条件を適宜調節することで、理論量の1~1.2モル当量に低減することができる。

すなわち、N-ハロイミド化合物の使用量は、有効ハロゲン基準で1~2モル当量とすることが好ましい。

[0032] <溶媒>

本発明の製造方法では、ハロゲン化工程が溶媒存在下で行われることが好ましい。該溶媒は、ハロゲン化反応を阻害せず、有機顔料の骨格の分解を引き起こす恐れがないものであれば、特に制限はないが、反応収率等の観点から、強酸および共融塩の少なくともいずれかを含む溶媒を使用することが好ましい。強酸としては、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸およびポリリン酸等の無機酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、メタンスルホン酸およびエタンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。強酸として、これらを単独もしくは混合して使用することができる。コストや反応収率、製造工程上の利点等の観点から無機酸およびメタンスルホン酸等が好ましく、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸、メタンスルホン酸およびこれらの混合物がより好ましい。硫酸は、含水率が多いと有機顔料骨格の分解を引き起こす恐れがあるので、90質量%以上の高濃度の硫酸が好ましい。

共融塩としては、塩化アルミニウムおよび塩化ナトリウムの共融塩等が挙げられる。

溶媒は、強酸と共融塩との混合物であってもよい。

[0033] 溶媒の量は、特に制限されるものではないが、強酸を使用する場合、有機顔料に対して2～50質量倍を使用することが好ましく、有機顔料の溶解性とハロゲン化するハロゲン原子の置換数および工業的な経済性の観点から、3～20質量倍を使用することがより好ましい。

溶媒として共融塩を使用する場合、有機顔料に対して2～30質量倍を使用することが好ましい。

[0034] <有機顔料>

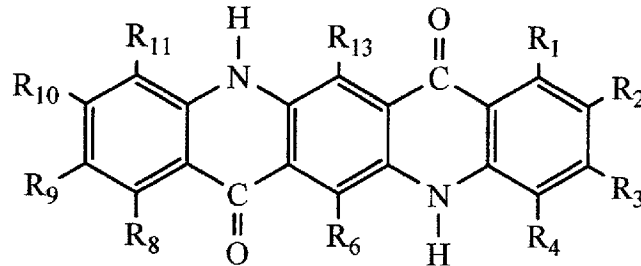
本発明の製造方法で原料として使用できる有機顔料は、本発明で使用されるN-ハロイミド化合物でハロゲン化できる有機顔料であれば、特に限定されない。本発明における有機顔料としては、キナクリドン系顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、キノフタロン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、イソビオラントロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、チアジンインジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料およびピラントロン系顔料等が挙げられる。これらの有機顔料は、ハロゲン置換されうる水素原子を少なくとも一つ有していれば、既に構造中に置換基としてハロゲンを持つ顔料であってもよい。これらの内、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キノフタロン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料およびインダンスロン系顔料からなる群より選ばれる少なくともいずれかを含むものが好ましい。

[0035] 本発明の製造方法の原料として使用するキナクリドン系顔料は、下記式Iで示されるキナクリドン化合物が好ましい。

[0036]

[化1]

(式 I)

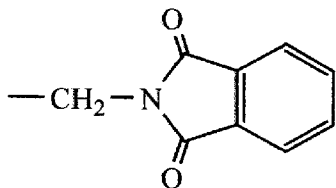


[0037] (上記式I中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} は、それぞれ独立的に、水素原子、塩素原子、臭素原子、C (炭素数) 1～C 4のアルキル基、C 1～C 4のアルコキシル基、フタルイミドメチル基、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ および $-\text{X}_1-\text{X}_2-\text{N}(\text{X}_3)_2$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。Mは、水素原子またはアルカリ金属を表す。X 1は、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-$ を表す。X 2は、C 1～C 4のアルキレン基を表す。X 3は、ヘテロ原子を有しても良いC 1～C 4のアルキル基を表す。X 3同士は、互いに連結して環を形成しても良い。ただし、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} の少なくとも一つは、水素原子である。)

[0038] ここで、C 1～C 4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。C 1～C 4のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。Mは、水素原子またはアルカリ金属を表わし、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。C 1～C 4のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、プロピレン基、イソプロピリデン基、テトラメチレン基、2-メチル-1, 3-プロパンジイル基等が挙げられる。また、フタルイミドメチル基とは、下記(式II)で表される基を意味する。

[0039] [化2]

(式 II)



[0040] また、ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。したがって、ヘテロ原子を有しても良いC 1～C 4のアルキル基としては、上記のC 1～C 4のアルキル基の他、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、メチルチオメチル基等が挙げられる。更に、X 3同士は、互いに連結して環を形成しても良い。この場合、X 3には窒素原子が結合しているので、式I中の-N (X 3)₂で表わされる部分は、環状アミノ基の構造となる。X 3同士が互いに連結して環を形成する場合の環としては、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チアゾリジン環等が挙げられる。

したがって、式I中の-N (X 3)₂で表わされる部分としては、ピペリジノ基、モルホリノ基等が挙げられる。

[0041] 上記式Iで示されるキナクリドン化合物の内、好ましい態様としては、R₂、R₃、R₉、R₁₀のいずれか一つまたは二つが水素原子以外の原子または置換基であり、それ以外のR₁～R₄、R₆、R₈～R₁₁、R₁₃が、全て水素原子である場合が挙げられる。ここで、R₂、R₃、R₉、R₁₀のいずれか二つが水素原子以外の原子または置換基である場合においては、R₂およびR₉、または、R₃およびR₁₀が水素原子以外の原子または置換基であり、それ以外のR₁～R₄、R₆、R₈～R₁₁、R₁₃が全て水素原子である場合が、より好ましい態様として挙げられる。特に、R₂およびR₉、または、R₃およびR₁₀が、塩素原子、臭素原子、C 1～C 4のアルキル基およびC 1～C 4のアルコキシル基からなる群より選ばれる一種であり、それ以外のR₁～R₄、R₆、R₈～R₁₁、R₁₃が全て水素原子である場合が、特に好ましい一態様として挙げら

れる。そのようなキナクリドン化合物として、たとえば、2,9-ジメチルキナクリドン (C. I. Pigment Red 122)、2,9-ジエチルキナクリドン等のジアルキルキナクリドン、2,9-ジメトキシキナクリドン等のジアルコキシキナクリドン、2,9-ジクロロキナクリドン (C. I. Pigment Red 202)、3,10-ジクロロキナクリドン (C. I. Pigment Red 209) 等のジクロロキナクリドン等が例示できる。また、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} が全て水素原子である場合も、特に好ましい一態様である。

[0042] 本発明のハロゲン化有機顔料の製造方法では、上記式Iで示されるキナクリドン化合物の $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} の少なくとも一つの水素原子をハロゲン原子に置換することができる。本発明は、反応収率が極めて高いので、式Iで示される種々のキナクリドン化合物に適用できる。その中でも、市場に多く流通している、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} の全てが水素原子である無置換キナクリドンを原料に使用するのが、産業上のメリットが多く、好ましい。

[0043] 以下に、本発明のハロゲン化有機顔料の製造方法の原料に用いられる、キナクリドン系顔料以外の有機顔料の具体例を列記するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

アゾ系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Red 146、C. I. Pigment Red 269等。

フタロシアニン系顔料の例：C. I. Pigment Red 15、C. I. Pigment Blue 15:1、C. I. Pigment Blue 15:2、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Green 58、アルミニウムフタロシアニン等。

アントラキノン系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 147等。

ジオキサジン系顔料の例：C. I. Pigment Violet 23、C. I. Pigment Violet 37等。

ジケトピロロピロール系顔料の例：C. I. Pigment Red 254等。

キノフタロン系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 138等。

アントラピリミジン系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 108等。

アンサンスロン系顔料の例：C. I. Pigment Red 168等。

イソビオラントロン系顔料の例：C. I. Pigment Violet 31等。

インダンスロン系顔料の例：C. I. Pigment Blue 60等。

フラバンスロン系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 24等。

ペリノン系顔料の例：C. I. Pigment Orange 43等。

ペリレン系顔料の例：C. I. Pigment Red 178等。

イソインドリン系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 139等。

イソインドリノン系顔料の例：C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 110等。

チアジンインジゴ系顔料の例：C. I. Pigment Red 279、C. I. Pigment Orange 80

チオインジゴ系顔料の例：C. I. Pigment Red 88等。

ピラントロン系顔料の例：C. I. Pigment Orange 40等。

[0044] <ハロゲン化有機顔料>

本発明におけるハロゲン化有機顔料とは、上記顔料の置換基の一部をハロゲンに置換したもの、もしくは顔料の基本骨格に置換基としてハロゲンを持つものである。ハロゲンとしては、臭素及び塩素の少なくとも一種である。

本発明におけるハロゲン化有機顔料として具体的には、例えば、C. I. Pigment Red 202、C. I. Pigment Red 209等のキナクリドン系顔料；
C. I. Pigment Green 7、C. I. Pigment Green 36、C. I. Pigment Blue 15 : 1、またはC. I. Pigment Blue 15 : 2等のフタロシアニン系顔料；
C. I. Pigment Violet 23等のジオキサジン系顔料；
C. I. Pigment Red 254等のジケトピロロピロール系顔料；
C. I. Pigment Yellow 138等のキノフタロン系顔料；
C. I. Pigment Red 168等のアンサンスロン系顔料；
C. I. Pigment Violet 31等のイソビオラントロン系顔料；
；
C. I. Pigment Blue 64等のインダンスロン系顔料；
C. I. Pigment Orange 66等のイソインドリン系顔料；
C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 110、またはC. I. Pigment Orange 61等のイソインドリノン系顔料；
C. I. Pigment Red 279等のチアジンインジゴ系顔料；
C. I. Pigment Red 88、C. I. Pigment Red 181等のチオインジゴ系顔料；
C. I. Pigment Orange 51、C. I. Pigment Red 216、またはC. I. Pigment Red 226等のピラントロン系顔料；等が挙げられ、かつこれらの顔料をさらにハロゲン化された化合物も含む。ただし、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0045] <ハロゲン化工程>

本発明の製造方法のハロゲン化工程でのハロゲン化の反応温度は、使用する有機顔料の分解反応や、スルホン化反応およびクロロスルホン化反応等の副反応を抑制できる温度が好ましい。しかしながら、本発明の製造方法にお

いては、目的とする生成物をスルホニウム基、クロロスルホニウム基等が導入したものとする場合は、原料である有機顔料に対し、スルホン化およびクロロスルホン化のうち少なくともいずれかとハロゲン化とを同時に行ってもよい。

ハロゲン化の反応温度は、有機顔料、溶媒、N-ハロイミド化合物の種類、並びに触媒の有無および所望のハロゲン原子の置換数に応じて、適宜、決めることができるが、概ね0~150℃、好ましくは10~100℃である。

ハロゲン化の反応時間は、溶媒へのN-ハロイミド化合物の溶解速度にも影響されるため、N-ハロイミド化合物の粒子の大きさや、反応槽中での反応液の攪拌速度に応じて、適宜、決めることができるが、N-ハロイミド化合物の粒子が数ミリメートルで十分な攪拌が行われる場合、30分間~10時間が好ましく、1時間~5時間がより好ましい。

[0046] 溶媒として硫酸および/またはクロロスルホン酸を用いる場合、反応温度を高くすると、スルホン化（硫酸を用いた場合）および/またはクロロスルホン化（クロロスルホン酸を用いた場合）が、ハロゲン化と同時に進行する傾向がある。

例えば、原料としてフタロシアニン系顔料を用いてスルホン化とハロゲン化を行う場合、上記のように反応温度を高くして同時に行ってもよく、または、まず原料と5%発煙硫酸とを混合し、反応温度100~120℃で2~3時間でスルホン化処理をし、次いでスルホン化処理よりも反応温度を下げ、ハロゲン化剤を添加して、好ましくは反応温度10~20℃で3~4時間でハロゲン化処理をするという2段階で行うことも可能である。

[0047] 本発明の製造方法では、ハロゲン化反応の際に、反応率を向上させるために触媒を添加することができる。所望のハロゲン原子の置換数が多いとき、特に、3個以上のハロゲン原子を置換する場合、触媒を添加することで反応収率が向上する。触媒としては、硫黄、二塩化二硫黄等の硫黄化合物、ヨウ素、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素等のヨウ素化合物、塩化第二鉄、塩化第一銅、

塩化第二銅、塩化アルミニウム、塩化アンチモン等の金属塩化物等が挙げられる。

[0048] 本発明により得られるハロゲン化有機顔料は、ハロゲン原子の置換数が異なる複数のハロゲン化有機顔料の混合物となる。例えば、ハロゲン化されていない有機顔料をハロゲン原子の置換数が平均で2個になるようにハロゲン化して得られた反応物をTOF-MS等によって質量分析すると、多くの場合、ハロゲン原子の置換数が1個、2個および3個のハロゲン化有機顔料に相当する分子イオンピークが検出され、マススペクトラムのピーク強度から算出される含有比率は、約1:2:1(モル比)となる。塩素化有機顔料を例に挙げると、本発明により得られる塩素化有機顔料は、従来の製造方法により得られる塩素原子の平均置換数が同一の2個である有機顔料と比較して、色相は近似しているものの、鮮明性と着色力に優れるという長所を有する。すなわち、ハロゲン原子の置換数が2個のハロゲン化有機顔料が単一成分であるのに対して、本発明により得られる塩素化有機顔料は、塩素原子の置換数が1個、2個および3個の有機顔料(約1:2:1(モル比))からなる3成分の混合物として得られるため、結晶性が低下し、微細な顔料粒子に仕上がることで優れた色調を示すものと推察される。

[0049] また、本発明により得られるハロゲン化有機顔料は、ハロゲン原子の置換数を変化させることで、幅広い色調に調整することができる。有機顔料の水素原子がハロゲン原子に置換されると、多くの場合、可視吸収が長波長化するので、ハロゲン原子の置換数を増やしていくにしたがって深色になる。例えば、本発明により得られるハロゲン化キナクリドンは、無置換キナクリドンに塩素原子を8個程度まで導入するとマルーン色になる。

[0050] 従来のキナクリドンの製造方法に、本発明の製造方法を組み込むことで、生産性をさらに向上させることもできる。例えば、2,5-ジアニリノテレフタル酸をポリリン酸で閉環して無置換キナクリドンを合成した反応液をそのまま用いて、本発明によるハロゲン化反応を行うことで、無置換キナクリドンの単離操作が不要になる。また、ポリリン酸を溶媒にして閉環反応とハ

ロゲン化反応の両方を続けて行わせることができるので、優れた生産性を得ることができる。さらに、前述の分散助剤として開示されているジクロロキナクリドンスルホン酸ナトリウムは、ジクロロキナクリドンをスルホン化して得ているが、本発明の製造方法において、硫酸を溶媒に使用することで、塩素化反応とスルホン化反応の両方を同時に行わせることができるため、一工程で製造することが可能となる。

[0051] 本発明の製造方法は、従来の製造方法である発がん性の疑いのあるクロロアニリンや毒性の強い塩素ガス、臭素ガス等の原料を使用しないので、明らかに安全性が優れている。例えば、クロロアニリンは、ベンゼンの塩素ガスによる塩素化反応、ニトロ化反応および還元反応により得られるが、毒性の高い塩素ガスを使用すること、および多量に副生する塩化水素ガスの処理が必要であること等の危険性や製造工程上のデメリットが挙げられる。これに対して、本発明の製造方法では、有害なハロゲン化水素ガスの副生が無いので、安全性が高く、大規模な処理装置を必要としないというメリットが挙げられる。

[0052] 本発明の製造方法は、従来の方法に比較して反応収率が高く、生産性に優れている。例えば、クロロアニリンを出発原料に用いて塩素化キナクリドンを製造する従来の方法では、その製造条件が反応収率に影響するが、本発明者らの知見によれば、標準的な製造条件での反応収率は約80%である。これに対して、本発明の製造方法では、アニリンを出発原料に無置換キナクリドンを經由して塩素化キナクリドンを製造するという製造工程から収率を見積もると、反応収率は約90%である。

[0053] 本発明の製造方法により得られるハロゲン化有機顔料は、下記(1)～(3)のうち、少なくとも一つの特徴を満たすことが好ましい。これらのいずれかを満たすことで、得られるハロゲン化顔料は色材として、着色力、鮮明性等の色彩的特性、および耐光性、耐熱性、耐マイグレーション性等の耐久性を有する。

(1) ハロゲン置換数の平均が0.05以上7.0以下である。

(2) ハロゲン分布幅が3以上であること。

(3) 平均粒径が0.1 μm 以下、好ましくは0.06 μm 以下であること。
平均粒径の測定については、後述する。

[0054] 得られるハロゲン化有機顔料がフタロシアニン系顔料の場合は、上記(1)～(3)および下記(4)～(5)の少なくとも一つの条件を満たすことが好ましい。

(4) アルミニウムフタロシアニンおよびハロゲン化アルミニウムフタロシアニンの含有量が、1.0質量%以下であること。

(5) 中心元素が、水素、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ニッケルおよび銅からなる群より選択されるいずれか一種以上であること。

[0055] 本発明の製造方法は、ハロゲン化有機顔料を含む固溶体顔料に対しても生産性が優れている。従来の固溶体顔料の調製方法では、例えば、ハロゲン化されていない有機顔料とハロゲン化有機顔料とを硫酸または強塩基を含む有機溶剤で溶解して均一に混合した後に、貧溶媒および中和剤等を添加して析出、単離し、さらに必要に応じて溶剤でスラリーとして加熱処理、または、無機塩および多価アルコール等を加えてソルベントソルトミリングによる顔料化を行う。これに対して、本発明の製造方法において、例えば、硫酸を溶媒に使用して原料としての有機顔料をハロゲン化する際に、原料の一部をハロゲン化し、原料の残りをハロゲン化しないようにN-ハロイミド化合物の添加量を原料に対して少なめにして調製することで、上記と同様の色調を持つ固溶体顔料を得ることができる。そのため、本発明の製造方法は、ハロゲン化反応と固溶体顔料の調製の両方を同時に行わせることが可能となる。

[0056] <顔料化>

本発明の製造方法は、ハロゲン化とアシッドペースティング処理による顔料化とを同時に行うことになるため、製造工程の短縮化が可能、かつ使用価値が高い顔料形態のハロゲン化有機顔料が得られる。しかしながら、色材として用途に応じた顔料形態に仕上げる他の顔料化工程（コンディショニングまたはフィニッシング工程とも称する）をさらに有してもよい。

顔料化工程を行う場合は、ハロゲン化工程後に、反応液から溶媒を留去、または反応液を多量の水で希釈してハロゲン化有機顔料を析出させ、濾過してハロゲン化有機顔料の含水ケーキまたは乾燥品として分離する分離工程を行い、次いで、公知の顔料化工程を行うことが好ましい。公知の顔料化工程の処理としては、例えば、有機溶剤存在下の加熱処理、無機塩と多価アルコール等を加えたソルベントソルトミリング処理あるいは硫酸等に溶解させた後に多量の水で希釈するアシッドペースティング処理等が挙げられる。また、顔料化工程中または前後で、樹脂、活性剤、体質顔料および顔料分散剤等を添加し、顔料の利用価値を高めてもよい。ここで顔料分散剤とは、顔料骨格に酸性置換基または塩基性置換基等が導入された化合物、並びに顔料と相互作用の大きい部分構造を分子内に有する高分子化合物等を指し、顔料分散能を持つ化合物の総称である。

[0057] 以上述べた通り、本発明のハロゲン化有機顔料の製造方法は、安全性と生産性が優れた方法である。

[0058] <着色組成物およびその用途>

本発明の製造方法で得られたハロゲン化有機顔料を、ビヒクル成分と混合することで着色組成物とし、印刷インキ、塗料、プラスチック用着色剤、捺染剤、カラートナー、インクジェットインキおよびカラーフィルタレジストインキ等の色材として好適に使用することができる。特に、プラスチック用着色剤、カラートナー、インクジェットインキおよびカラーフィルタレジストインキ等に好適に使用することができる。

[0059] 本発明の製造方法によって得られるハロゲン化有機顔料は、広い範囲の色調を持ち、微細に分散できるため、カラートナー、インクジェットインキおよびカラーフィルタレジストインキ等の着色組成物に用いることで、優れた鮮明性や高い着色力を示す印刷物、塗工物、カラーフィルタ等の最終製品を提供できる。

[0060] 本発明の着色組成物は、本発明の製造方法で得られるハロゲン化有機顔料およびビヒクル成分を含む。着色組成物は、ハロゲン化有機顔料およびビヒ

クル成分を混合し、ボールミル、ビーズミル、ロールミルまたは高速度衝撃ミル等の分散機器でハロゲン化有機顔料を分散し、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、分散剤、色調調整材料および物性調整材料等を混合したものである。着色組成物中でのハロゲン化有機顔料の含有量は、0.1質量%～80質量%の範囲が好ましい。また、着色組成物中でのビヒクル成分の含有量は、20質量%～99.9質量%の範囲が好ましい。

[0061] 着色組成物に用いられるビヒクル成分は、オフセットインキ用ビヒクル、グラビアインキ用ビヒクル、塗料用ビヒクル、プラスチック用着色剤に用いられるビヒクル、捺染用ビヒクル、カラートナー用樹脂、インクジェットインキ用ビヒクルおよびカラーフィルタレジストインキ用ビヒクル等が挙げられる。

[0062] オフセットインキ用ビヒクルは、例えば、ロジン変成フェノール樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂またはこれら乾性油変成樹脂等の樹脂と、必要に応じて、アマニ油、桐油、大豆油等の植物油と、*n*-パラフィン、イソパラフィン、アロマテック、ナフテン、 α -オレフィン等の溶剤とから成るものである。これらの混合割合は、ビヒクル成分の合計質量を基準（100質量%）として、樹脂：植物油：溶剤＝10～50質量%：0～30質量%：20～60質量%の範囲が好ましい。

オフセットインキには、必要に応じて、インキ溶剤、ドライヤー、レベリング改良剤、増粘剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0063] グラビアインキ用ビヒクルは、樹脂と溶剤とから成るものである。これらの混合割合は、ビヒクル成分の合計質量を基準（100質量%）として、樹脂：溶剤＝5～40質量%：60～95質量%の範囲が好ましい。

樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、ライムロジン、ロジンエステル、マレイン酸樹脂、ギルソナイト、ダンマル、セラック、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、ニトロセルロース、環化ゴム、塩化ゴム、エチルセルロース、酢酸セルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。

。

溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系、トルエン等の芳香族炭化水素系、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、乳酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル系、ジエチルエーテル等のエーテル系、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル・アルコール系、クロルベンゾール等の芳香族ハロゲン化合物系等が挙げられる。

。

グラビアインキには、必要に応じて、例えば硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、アルミナホワイト、クレイ、シリカ、シリカホワイト、タルク、珪酸カルシウム、沈降性炭酸マグネシウム等の体質顔料の他、補助剤として、顔料分散剤、可塑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0064] 塗料用ビヒクルは、樹脂と溶剤とから成るものである。これらの混合割合は、ビヒクル成分の合計質量を基準（100質量%）として、樹脂：溶剤＝5～45質量%：55～95質量%の範囲が好ましい。

樹脂としては、例えば、ニトロセルロース、アミノアルキド樹脂、アクリル樹脂、アミノアクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等が挙げられる。

溶剤としては、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、エーテル・アルコール系、エーテル・エステル系等の有機溶剤、水等が挙げられる。

塗料には、必要に応じて、体質顔料、顔料分散剤、レベリング改良剤、増粘剤、硬化剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0065] プラスチック用着色剤に用いられるビヒクルとしては、芳香族カルボン酸、脂肪族カルボン酸芳香族カルボン酸金属塩、脂肪族カルボン酸金属塩、脂

肪族カルボン酸エステル、ポリエチレンワックス、低密度ポリエチレン（LDPE）および高密度ポリエチレン（HDPE）等が挙げられる。

プラスチック用着色剤および／または本発明のハロゲン化有機顔料を用いてプラスチックを着色し、着色プラスチックを成型することができる。プラスチック成型のためのプラスチック用樹脂としては、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン・プロピレン共重合体、 α オレフィンとアクリル酸またはマレイン酸との共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸または無水マレイン酸との共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル等のビニル樹脂、ホルマル樹脂やブチラール樹脂等のアセタール樹脂、ポリアクリロニトリルやメタクリル樹脂等のアクリル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体等のスチロール樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネート等のポリエステル樹脂、6-ナイロン等のナイロン、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、セルロース樹脂等が挙げられる。これらの樹脂はプラスチック用着色剤に用いられるビヒクルとしても使用することもできる。

プラスチック用着色剤には、必要に応じて、可塑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、離型剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0066] 捺染用ビヒクルは、顔料を非イオン界面活性剤水溶液、アニオン系界面活性剤水溶液等で高濃度に分散して得た顔料分散体に混合するレジューサー、固着剤等であって、樹脂と溶剤とから成るものである。これらの混合割合は、ビヒクル成分の合計質量を基準（100質量%）として、樹脂：溶剤＝1～20質量%：80～99質量%の範囲が好ましい。

樹脂としては、アクリル樹脂、アミノアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。溶剤としては、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、エーテル・アルコール系、エーテル・エステル系の有機溶剤、水等が挙げられる。

捺染剤には、必要に応じて、顔料分散剤、消泡剤、増粘剤、界面活性剤等

の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0067] カラートナー用樹脂としては、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ロジンエステル、ロジン等が挙げられる。

カラートナーには、必要に応じて、顔料分散剤、荷電制御剤、離型剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0068] インクジェットインキ用ビヒクルは、樹脂と溶剤から成るものである。これらの混合割合は、ビヒクル成分の合計質量を基準（100質量%）として、樹脂：溶剤＝1～10質量%：90～99質量%の範囲が好ましい。

樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂等の、水に溶解する樹脂、水に分散性のエマルションおよびコロイダルディスパーション樹脂等が挙げられる。これらの樹脂には、必要に応じてアンモニア、アミン、無機アルカリ等の中和剤が加えられる。

また、溶剤としては、例えば、水、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、置換ピロリドン等が挙げられる。また、インクジェットインキの乾燥性を速める目的で、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類も使用できる。

インクジェットインキには、必要に応じて、防腐剤、浸透剤、キレート剤や、顔料の分散安定性を向上させるためにアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。なお、インクジェットインキは、カラーフィルタの製造に用いることもできる。

[0069] カラーフィルタレジストインキ用ビヒクルは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および活性エネルギー線硬化性樹脂からなる群より選択される少なくともいずれかを含む樹脂と、モノマーおよび／またはオリゴマーと、溶剤とから

成るものである。これらの混合割合は、ビヒクル成分の合計質量を基準（100質量%）として、樹脂：モノマーおよび／またはオリゴマー：溶剤＝4～15質量%：2～8質量%：77～94質量%の範囲が好ましい。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアニミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。活性エネルギー線硬化性樹脂としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の反応性の置換基を有する線状高分子にイソシアネート基、アルデヒド基、エポキシ基等を介して、（メタ）アクリル化合物、桂皮酸等の光架橋性基を導入した樹脂等が挙げられる。

[0070] モノマーおよびオリゴマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレ

ート、エステルアクリレート、メチロール化メラミンの（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。

[0071] 溶剤としては、脂肪族炭化水素系、エチルベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール系、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸エチル等のエステル系、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル・アルコール系、エチルセロソルブアセテート等のエーテル・エステル系等の有機溶剤が挙げられる。

カラーフィルタレジストインキには、必要に応じて、顔料分散剤、光重合開始剤、増感剤等の公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0072] <印刷物およびカラーフィルタ>

本発明の印刷物は、上記カラートナーまたは上記インクジェットインキを用いて印刷されることを特徴とする。本発明の印刷物は、フィルム状もしくはシート状の基材にグラビア印刷、フレキソ印刷等の公知の印刷方式を用いて塗布し、オープンによる乾燥によって被膜を定着することで、得ることができる。

上記基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ乳酸等のポリエステル、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂、ナイロン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セロハン、紙、ア

ルミ等、または、これらの複合材料等からなるものが挙げられる。

[0073] 本発明のカラーフィルタは、上記カラーフィルタレジストインキを用いて形成されるフィルタセグメントを具備することを特徴とする。

カラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメントと、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントと、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントとを具備し、さらにマゼンタ色フィルタセグメント、シアン色フィルタセグメント、および黄色フィルタセグメントを具備するものであってもよい。

本発明のカラーフィルタは、公知の印刷法またはフォトリソグラフィ法により、製造することができる。

実施例

[0074] 以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。実施例中、「部」および「%」は、それぞれ、「質量部」および「質量%」を表す。

なお、化合物の同定は、飛行時間型質量分析装置 (autoflex III (TOF-MS)、ブルカー・ダルトニクス社製) を用いて得られたマススペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる質量数との一致、並びに、元素分析装置 (2400CHN元素分析装置、パーキン・エルマー社製) を用いて得られる炭素、水素および窒素の比率と、理論値との一致により行った。

ハロゲン原子の量は、化合物を酸素燃焼フラスコ法にて燃焼させ、水に吸収させた液体をイオンクロマトグラフィーにより含有量を定量してハロゲン置換数に変換して算出した。

また、得られたハロゲン化有機顔料中の各成分 (ハロゲン化化合物) の含有率 (モル比) は、TOF-MSの測定により得られたマススペクトラムの各成分の信号強度 (ピーク) の比を、各成分のモル比とした。

[0075] 顔料粒子の平均粒径は以下の方法により測定、算出した。顔料の粉末にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、樹脂型分散剤と

してDisperbyk-161（ビッケミー社製）を少量添加し、超音波洗浄機の水浴中で1分間分散処理して測定用試料を調整した。この試料を透過型電子顕微鏡（TEM）により、200個以上の顔料の一次粒子が観察出来る写真を5～10万倍で6葉（6視野分）撮影し、任意に1000個の一次粒子の大きさ（粒子の短軸径と長軸径）を1nm単位で計測し、その平均値を顔料粒子の平均粒径とした。

[0076] 以下に、本発明の製造方法の例を示す。

[実施例1]

98%硫酸99部と30%発煙硫酸21部とを混合して99.5%硫酸120部を調製した。これに触媒としてヨウ素を0.1部加えた後、フタロシアン系顔料として銅フタロシアン（C. I. Pigment Blue 15、T-99 CRUDE BLUE、珠海東洋科美化学有限公司社製）20部を、30℃以下を保ちながら氷水浴で冷却しながら加えた。次いで、50℃まで加温してトリクロロイソシアヌル酸2.7部を加え、同温度で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸の量は、銅フタロシアンに対して0.33倍モル、有効塩素基準では1.00モル当量である。次いで、水600部に上記反応液を攪拌しながら注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均0.9個の塩素化銅フタロシアン18.6部を得た。収率は89%であった。

この塩素化銅フタロシアンを電子顕微鏡で確認したところ、平均粒径は0.06μmであった。また、ハロゲン分布幅は4であった。アルミニウムフタロシアンおよび塩素化アルミニウムフタロシアンの含有は認められなかった。

[0077] 上記ハロゲン分布幅、アルミニウムフタロシアンおよびハロゲン化アルミニウムフタロシアンの含有量の測定は、飛行時間型質量分析装置（autoflex III（TOF-MS）、ブルカー・ダルトニクス社製）を用いて以下のようにして測定した。アルミニウムフタロシアンおよびハロゲン化

アルミニウムフタロシアニンの含有量は、上記装置を用いて質量分析して得られた顔料のマススペクトラムにおいて、各成分に相当する分子イオンピークの信号強度（各ピーク値）と、各ピーク値を積算した値（全ピーク値）を算出し、全ピーク値に対する各ピーク値の割合より求めた。

ハロゲン分布幅は全ピーク値に対する各ピーク値の割合が1%以上のピークの数のカウントし、ハロゲン分布幅とした。

[0078] [実施例2～10]

表1～表2に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって、それぞれのハロゲン化フタロシアニンを得た。2%発煙硫酸は、98%硫酸86部と30%発煙硫酸34部を混合して調製した。表1に示す仕込量のモル当量は有効ハロゲン基準のモル当量である。得られたハロゲン化フタロシアニンの塩素置換数、臭素置換数、収率を併せて表2に示す。

なお、使用したN-ハロイミド化合物は、いずれも全て粒状の白色固体で、取り扱いは容易であり、反応中にガスの発生も認められず、一連の操作は極めて容易であった。

実施例2～10で得られた塩素化銅フタロシアニンを電子顕微鏡で確認したところ、いずれも平均粒径は0.06 μ mであった。アルミニウムフタロシアニンおよび塩素化アルミニウムフタロシアニンの含有は認められなかった。

[0079]

[表1]

実施例	溶媒		N-ハロイミド化合物	
	名称	仕込量 (質量部)	名称	仕込量 (上段：質量部) (下段：モル当量)
2	2%発煙硫酸	120	トリクロイソシアヌル酸	2.7 1.0
3	2%発煙硫酸	120	ジクロイソシアヌル酸ナトリウム	3.8 1.0
4	99.5%硫酸	120	トリクロイソシアヌル酸	2.7 1.0
5	クロロスルホン酸	120	トリクロイソシアヌル酸	6.0 2.2
6	クロロスルホン酸	120	トリクロイソシアヌル酸	8.8 3.3
7	クロロスルホン酸	120	トリクロイソシアヌル酸	12.0 4.5
8	クロロスルホン酸	120	ジブromoイソシアヌル酸ナトリウム	10.2 1.9
9	クロロスルホン酸	120	トリブromoイソシアヌル酸	9.9 2.3
10	クロロスルホン酸	120	トリクロイソシアヌル酸	2.2 0.8

[0080]

[表2]

実施例	触媒		反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収量 (質量部)	塩素置換数 (平均)	臭素置換数 (平均)	収率 (質量%)
	名称	仕込量 (質量部)						
2	なし	なし	30	4	19.4	0.9	—	92
3	なし	なし	30	4	18.6	0.9	—	88
4	なし	なし	50	3	17.4	0.7	—	84
5	助素	0.1	20	2	21.9	2.1	—	97
6	助素	0.1	20	3	21.6	3.0	—	89
7	助素	0.1	20	3	21.8	4.0	—	87
8	助素	0.3	30	3	21.9	—	1.6	90
9	助素	0.3	30	3	21.6	—	2.1	84
10	助素	0.1	20	3	19.9	0.8	—	95

[0081] [比較例1]

従来法である塩素ガスを用いたハロゲン化フタロシアニンの製造例を示す。

塩化アルミニウム81部、塩化ナトリウム19部および塩化第二鉄1部を

加温して熔融し、140℃で銅フタロシアニン（C. I. Pigment Blue 15、T-99 CRUDE BLUE、珠海東洋科美化学有限公司社製）20部を加えた。160℃に昇温して塩素ガス5部を吹き込んだ。水1000部に上記反応液を注入し、濾過、温水洗浄、1%塩酸水溶液洗浄、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して塩素置換数が平均2.0個の粗製塩素化銅フタロシアニン20.6部を得た。収率は92%であった。塩素ガスを吹き込んでいるときに塩化水素ガスおよび塩化アルミニウムの昇華物が発生し、それらの捕捉装置が必要であった。

[0082] [比較例2]

比較例1で得られた粗製塩素化銅フタロシアニンを用いて、アシッドペーシングによる顔料化を行った。98%硫酸120部に粗製塩素化銅フタロシアニン20部を溶解し、50℃で3時間攪拌した。次いで、水600部に攪拌しながら溶解液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄、乾燥して塩素置換数が平均2.0個の塩素化銅フタロシアニン19.2部を得た。収率は96%であった。この塩素化銅フタロシアニンの一部を錠剤状に圧縮成型して蛍光X線および質量分析計による測定を行うと、アルミニウムフタロシアニン、1~4個塩素に置換されたアルミニウムフタロシアニンが検出され、その含有量は4.9質量%であった。

[0083] [比較例3]

従来法であるハロゲン原子を有する原料を用いたハロゲン化フタロシアニンの製造例を示す。

無水フタル酸28部、クロロ無水フタル酸105部、塩化第一銅19部、尿素139部、モリブデン酸アンモニウム0.5部、溶媒としてtert-アミルベンゼン（商品名：ハイゾールP、アルキルベンゼン混合物、日本石油社製）210部をガラスオートクレーブ中に仕込み、200℃で圧力2.0kg/cm²・Gで4時間反応させた。精製したスラリーを減圧下で加熱す

ることで溶剤を留去して回収した。残留物に2000部の5%硫酸をくわえ90℃で4時間攪拌して濾過し、乾燥して塩素置換数が平均3.0個の粗製塩素化銅フタロシアニン109.7部を得た。収率は85%であった。

[0084] [比較例4]

比較例3で得られた粗製塩素化銅フタロシアニンを用いて、アシッドペーシングによる顔料化を行った。98%硫酸120部に粗製塩素化銅フタロシアニン20部を溶解し、50℃で3時間攪拌した。次いで、水600部に攪拌しながら溶解液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して塩素置換数が平均3.0個の塩素化銅フタロシアニン19.3部を得た。収率は96%であった。

[0085] 比較例1～4で示した通り、従来の製造方法で得られるハロゲン化有機顔料を色材として利用できるようにするためには、ハロゲン化工程と顔料化工程という2段階の製造工程を経る必要があった。これに対して、本発明の製造方法によって得られるハロゲン化有機顔料は、顔料化工程を経ずに、色材として利用できるため、生産工程の短縮が可能となり、生産性に優れた製造方法であるといえる。

[0086] [比較例5]

特許文献6に記載された方法を用いて製造したハロゲン化フタロシアニンの例を示す。

フタロシアニン系顔料として銅フタロシアニン(C. I. Pigment Blue 15、T-99 CRUDE BLUE、珠海東洋科美化学有限公司社製)20部とN-ブロモスクシンイミド28部の混合物を、トリフルオロ酢酸1400mLと98%硫酸420mLの溶液中で、室温で24時間攪拌した。このとき、N-ブロモスクシンイミドの量は、銅フタロシアニンに対して4.52倍モル、有効臭素基準で4.52モル当量である。得られた暗青色溶液を5000部の氷水中に注いだ。得られた固体を水で洗浄し、濾過で取り出し、乾燥して、臭素化銅フタロシアニン17.5部を得た。収

率は58%であり、同じく臭素化を行った実施例7、8よりも低かった。また、臭素置換数は平均3.76個であり、理論的に得られる臭素置換数よりも低かった。

[0087] [実施例11]

アントラキノン系顔料であるC. I. Pigment Yellow 147 (Filestar Yellow RNB、BASF社製) 10部を、クロロスルホン酸150部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸2.6部を加え、20℃で2時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸はPigment Yellow 147に対して0.66倍モル、有効塩素基準では2.0モル当量である。次いで、水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均1.9個の塩素化Pigment Yellow 147を10.8部得た。収率は97%であった。

[0088] [比較例6]

従来技術として、塩素ガスによる製造方法の例を示す。

実施例11のトリクロロイソシアヌル酸の代わりに塩素ガスを使用すること以外は、実施例11と同様にハロゲン化反応を行った。塩素ガスは反応液の底部にガラス管を通して約2部/時間の速度で、塩素置換数が2.0になるまで導入した。このときの塩素ガス導入量の合計は6.1部であった。塩素置換数が2.0のときの塩素ガスの必要理論量は3.2部であるので、塩素ガス基準の収率は52%であった。また、ハロゲン化化合物の収量は10.3部、収率は92%で、実施例11の場合よりも低かった。さらに、未反応の塩素ガスと副生する塩化水素ガスを捕捉するために、実施例11の製造装置に加えてアルカリ水に吸収させる装置が必要であった。

[0089] [実施例12]

キノフタロン系顔料であるC. I. Pigment Yellow 138 (Paliotol Yellow K0961HDK、BASF社製) 1

0部を、クロロスルホン酸80部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸1.1部を加え、10℃で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸はPigment Yellow 138に対して0.33倍モル、有効塩素基準では1.00モル当量である。次いで、水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均0.3個更に置換された塩素化Pigment Yellow 138を9.6部得た。収率は94%であった。塩素置換数が平均(全体)は8.3個であった。平均粒径は0.06 μmであった。

[0090] [実施例13]

ペリレン系顔料であるC. I. Pigment Red 178 (Paliogen Red K3911、BASF社製) 10部を、98%硫酸80部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸1.04部を加え、10℃で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸はPigment Red 178に対して0.33倍モル、有効塩素基準では1.00モル当量である。次いで、水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均1.00個の塩素化Pigment Red 178を9.9部得た。収率は98%であった。平均粒径は0.05 μmであった。

[0091] [実施例14]

イソインドリノン系顔料であるC. I. Pigment Yellow 109 (Irgazin Yellow L1030、BASF社製) 10部を、クロロスルホン酸80部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸1.19部を加え、10℃で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸はPigment Yellow 109に対して0.33倍モル、有効塩素基準では1.00モル当量である。次いで、水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水

酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均0.25個更に置換された塩素化Pigment Yellow 109を8.8部得た。収率は88%であった。塩素置換数が平均(全体)は8.25個であり、平均粒径は0.04 μm であった。

[0092] [実施例15]

イソインドリノン系顔料であるC. I. Pigment Yellow 110 (Irgazin Yellow L2060、BASF社製) 10部とヨウ素0.05部を、98%硫酸80部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸1.21部を加え、10°Cで3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸はPigment Yellow 110に対して0.33倍モル、有効塩素基準では1.00モル当量である。次いで、水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70°Cに加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均0.78個更に置換された塩素化Pigment Yellow 110を8.5部得た。収率は91%であった。塩素置換数が平均(全体)は2.78個であった。

[0093] [実施例16]

ジオキサジン系顔料であるC. I. Pigment Violet 23 (Lionogen Violet FG-6240、トーヨーカラー社製) 10部を、メタンスルホン酸100部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸1.32部を加え、20°Cで2時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸はPigment Violet 23に対して0.33倍モル、有効塩素基準では1.00モル当量である。次いで、水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70°Cに加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均0.23個更に置換された塩素化Pigment Violet 23を10.4部得た。収率は98%であった。塩素置換数が平均(全体)は2.23個であり、平均粒径は0.03 μm であった。

[0094] [実施例 17]

インダンスロン系顔料である C. I. Pigment Blue 60 (Lionogen Blue 6510、トーヨーカラー社製) 10部を、メタンスルホン酸 100部に加えて溶解させた後に、トリクロロイソシアヌル酸 1.76部を加え、20℃で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸は Pigment Blue 60 に対して 0.33倍モル、有効塩素基準では 1.00モル当量である。次いで、水 600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して、塩素置換数が平均 0.71個の塩素化 Pigment Blue 60 を 9.8部得た。収率は 90%であった。平均粒径は 0.05 μm であった。

[0095] 以下、本発明のハロゲン化有機顔料を用いた着色組成物の例として、塗料を作製し、塗工して鮮明性と耐久性を評価した。なお、従来法により得られたハロゲン化有機顔料と比較するために、ほぼ同一の塩素置換数である実施例 5 記載の塩素化銅フタロシアニン、比較例 1 記載の粗製塩素化銅フタロシアニンおよび比較例 2 記載の塩素化銅フタロシアニンの 3 種を用いて比較評価した。

[0096] [実施例 18]

実施例 5 で得られたハロゲン化フタロシアニン 6部および塗料用ビヒクル (フタルキッド 133-60 (日立化成社製) 56部と、メラン 20 (日立化成社製) 28部と、キシレン 10部と、の混合物) 94部を 3mm スチールボールで分散して濃色塗料を得た。これとは別に、体質顔料としてのタイペーク CR-90 (石原産業社製) 25部および塗料用ビヒクル (フタルキッド 133-60 (日立化成社製) 47部と、メラン 20 (日立化成社製) 23部と、キシレン 5部と、の混合物) 75部を 3mm φ アルミナボールで分散して白塗料を得た。これら濃色塗料 10部と白塗料 24部を混合して淡色塗料を得た。

[0097] 上記淡色塗料を金属板 (冷間圧延鋼板 SPCC-SD、片面水研塗装板、灰色電着

塗装)の塗装面に6ミルのアプリケーションで塗工して、150℃のオーブンで硬化させた塗板を作製した。塗工面を測色計(Spectro Color Meter SE2000、日本電色工業社製)で測色したところ、鮮明性 $C^*=49.5$ であった。後述するように、比較例2で得られた塩素化銅フタロシアニンを用いた場合よりも高い数値を示し、高鮮明であった。

次に、濃色塗料を同じ金属板に6ミルのアプリケーションで塗工して150℃のオーブンで硬化させた塗板を作製し、更に6ミルのアプリケーションで白塗料を重ね塗りして180℃のオーブンで硬化させた塗板を作製した。塗工面を測色したところ、明度 $L^*=96.6$ であった。後述するように、比較例2で得られた塩素化銅フタロシアニンを用いた場合よりも高い数値を示した。

比較例1や比較例2で得られた塩素化銅フタロシアニンは青色のアルミニウムフタロシアニンを不純物として含むため、この不純物が濃色塗膜から白塗膜にマイグレーション(=ブリード)して着色し、明度が小さくなったものと推定される。すなわち、本発明の塩素化銅フタロシアニンを用いた塗料は、耐久性の一種である耐マイグレーション性に優れていることが明らかとなった。

[0098] [比較例7]

比較として、実施例5記載で得られた塩素化銅フタロシアニンの代わりに、比較例1で得られた粗製塩素化銅フタロシアニンを使用した以外は、実施例18と同様の操作を行い、濃色塗料を作製した。しかし、得られた濃色塗料の粘度が極めて高いため、スチールボールとの分離ができず、塗料としての評価はできなかった。

[0099] [比較例8]

比較として、実施例5で得られた塩素化銅フタロシアニンの代わりに、比較例2で得られた塩素化銅フタロシアニンを用いて、実施例18と同様の方法で濃色塗料および淡色塗料を作製した。実施例18と同様の方法で、淡色塗料を用いて作製した塗板を測色したところ、鮮明性 $C^*=45.3$ であった。

。また、濃色塗料を用いて作製した塗板に白塗料を重ね塗りした塗板を測色したところ、明度 $L^* = 92.4$ であった。

[0100] 以下、本発明のハロゲン化有機顔料を用いた着色組成物の例として、プラスチック用着色剤を調製し、これを用いて着色プラスチック成型物を作製し、評価した。なお、従来法により得られたハロゲン化有機顔料と比較するために、ほぼ同一の塩素置換数である実施例5記載の塩素化銅フタロシアニン、比較例1記載の粗製塩素化銅フタロシアニンおよび比較例2記載の塩素化銅フタロシアニンの3種を用いて比較評価した。

[0101] [実施例19]

実施例5で得られた塩素化銅フタロシアニン100部と、ステアリン酸カルシウム100部とを混合機にて混合してプラスチック用着色剤（ドライカラー）を得た。得られたプラスチック用着色剤（ドライカラー）2部を高密度ポリエチレン樹脂（製品名：Hi z e x 2 2 0 8 J、プライムポリマー社製）1000部、付着剤数滴をタンブリングして十分に混合した後、射出成型機でプレート状に成型し、測色計（ミノルタ分光測色計 CM-2002、コニカミノルタ社製）で色相を測定した。得られたプレートを白色軟質塩化ビニルのシートではさみ、加圧して1分間加熱し、その後、白色軟質塩化ビニルへのマイグレーション性を確認したが、マイグレーションは認められなかった。得られたプレートの鮮明性 C^* は39.2、色相角度 h は256.2°であった。後述するように、比較例1、比較例2で得られた塩素化銅フタロシアニンを用いた場合よりも、耐マイグレーション性に優れ、色相は赤味鮮明となった。

[0102] [比較例9]

比較として、実施例5で得られた塩素化銅フタロシアニンの代わりに、比較例1で得られた粗製塩素化銅フタロシアニンを使用した以外は、実施例19と同様の操作を行い、プレート状成型物を得た。しかしながら、得られたプレートは緑色のブツが多くみられ、実施例19で得られたプレートと比べ、極めて発色性に劣るという結果となった。ブツを顕微鏡で観察したところ

、分散できていない塩素化銅フタロシアニンの顔料粒子であることが確認された。

[0103] [比較例 10]

比較として、実施例 5 で得られた塩素化銅フタロシアニンの代わりに、比較例 2 で得られた塩素化銅フタロシアニンを使用した以外は、実施例 19 と同様の操作を行い、プレート状成型物を得た。得られたプレートを測色したところ、鮮明性 C* は 38.8、色相角度 h は 255.9° であり、実施例 19 の場合と比較して緑味不鮮明であった。更にマイグレーション性を確認したところ、マイグレーションが認められ、すなわち耐久性の一つの項目である耐マイグレーション性については、実施例 19 の場合と比べて劣っていた。

[0104] [実施例 20]

塩化アルミニウム 81 部、塩化ナトリウム 19 部、および塩化第二鉄 1 部を加温して熔融し、ヨウ素 0.1 部を加えた後、140℃で銅フタロシアニン 20 部を加えた。反応液を 130℃に保ち、激しく攪拌しながら、トリクロロイソシアヌル酸 5.7 部を加え、同温度で 4 時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸の量は、銅フタロシアニンに対して 0.71 倍モル、有効塩素基準では 2.1 モル当量である。水 1000 部に上記反応液を注入し、濾過、温水洗浄、1%塩酸水溶液洗浄、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して塩素置換数が平均 2.0 個の粗製塩素化銅フタロシアニン 21.1 部を得た。収率は 94%であった。

[0105] [実施例 21～33]

まず、キナクリドンの単純なハロゲン化反応によるハロゲン化キナクリドンの製造例を示す。

表 3～4 に記載の溶媒にキナクリドン、N-ハロイミド化合物および触媒を加え、表 5 に記載の反応条件でハロゲン化反応を行った。次いで、水 600 部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄

、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥してハロゲン化キナクリドンを得た。実施例30および実施例31については、反応物が3級アミノ基を有するため硫酸イオンと相互作用し、水600部を加えた反応液（スラリー）の濾過性が極めて不良であったため、このスラリーに水酸化ナトリウムを加えて弱アルカリ性にした後に濾過、温水洗浄、乾燥してハロゲン化キナクリドンを得た。

[0106] ハロゲン原子の置換基数が4個までは、ほぼ定量的にハロゲン化反応が進行し、使用したN-ハロイミド化合物のほとんどが消費され、収量から算出した収率は99%と極めて良好であった。また、種々のN-ハロイミド化合物は全て粒状の白色固体で、取り扱いが容易であり、ハロゲン化反応中のガスの発生もほとんど認められず、一連の操作は極めて容易であった。

[0107] なお、表3中において、無置換キナクリドンはシンカシャレッドY（BASF社製）、ジメチルキナクリドンはホスタパーンプンクE（クラリアント社製）、ジクロロキナクリドンはシンカシャマゼンタRT（BASF社製）を使用した。ジメトキシキナクリドンおよびジブロモキナクリドンは米国特許2821529号公報記載の製造方法により合成して使用した。フタルイミドメチル化キナクリドンは、特開昭55-108466号公報記載の製造方法で得た置換基数が1.4個の合成物を使用した。ジエチルアミノプロピルアミノスルホニルキナクリドンは、特開昭56-118462号公報記載の製造方法で得た置換基数が1.5個の合成物を使用した。ジエチルアミノエチルアミノメチルカルボニルアミノメチルキナクリドンは、特開昭51-18736号公報記載の製造方法で得た置換基数が1.0個の合成物を使用した。

[0108]

[表3]

実施例	溶媒		キナクリドン	
	名称	仕込量 (質量部)	名称	仕込量 (質量部)
21	98%硫酸	150	無置換キナクリドン	10
22	98%硫酸	150	無置換キナクリドン	10
23	98%硫酸	150	無置換キナクリドン	10
24	98%硫酸	150	無置換キナクリドン	10
25	98%硫酸	150	ジメチルキナクリドン	10
26	98%硫酸	150	ジメトキシキナクリドン	10
27	クロスルホン酸	150	ジクロロキナクリドン	10
28	98%硫酸	150	ジプロモキナクリドン	10
29	98%硫酸	150	フタルイミドキナクリドン	10
30	98%硫酸	150	ジエチルアミノプロピルアミノ スルホニルキナクリドン	10
31	98%硫酸	150	ジエチルアミノエチルアミノメチル カルボニルアミノメチルキナクリドン	10
32	98%硫酸	150	無置換キナクリドン	10
33	98%硫酸	150	無置換キナクリドン	10

[0109]

[表4]

実施例	N-ハロイミド化合物				触媒	
	名称	仕込量		名称	仕込量	
		質量部	モル当量			質量部
21	トリクロロイソシアヌル酸	5.0	2.0	なし	なし	
22	ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム	2.8	0.8	なし	なし	
23	ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム	0.7	0.2	なし	なし	
24	トリクロロイソシアヌル酸	9.9	4.0	なし	なし	
25	トリクロロイソシアヌル酸	4.6	2.0	なし	なし	
26	トリクロロイソシアヌル酸	4.2	2.0	なし	なし	
27	トリクロロイソシアヌル酸	14.0	6.9	ヨウ素	0.1	
28	トリクロロイソシアヌル酸	3.3	2.0	なし	なし	
29	トリクロロイソシアヌル酸	2.9	2.0	なし	なし	
30	トリクロロイソシアヌル酸	2.6	2.0	なし	なし	
31	トリクロロイソシアヌル酸	3.1	2.0	なし	なし	
32	トリブromoイソシアヌル酸	7.8	2.0	なし	なし	
33	ジブromoイソシアヌル酸カリウム	5.2	1.0	なし	なし	

[0110]

[表5]

実施例	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収量 (質量部)	塩素 置換数 (平均)	臭素 置換数 (平均)	収率 (質量%)
2 1	2 0	3	1 2 . 1	2 . 0	—	9 9
2 2	2 0	3	1 0 . 8	0 . 8	—	9 9
2 3	2 0	2	1 0 . 1	0 . 2	—	9 9
2 4	2 0	3	1 4 . 2	4 . 0	—	9 9
2 5	2 0	3	1 1 . 9	2 . 0	—	9 9
2 6	2 0	3	1 1 . 7	2 . 0	—	9 9
2 7	3 0	5	1 2 . 3	8 . 0	—	7 1
2 8	2 0	3	1 1 . 3	2 . 0	2 . 0	9 9
2 9	2 0	3	1 1 . 1	2 . 0	—	9 8
3 0	2 0	3	1 0 . 8	2 . 0	—	9 7
3 1	2 0	3	1 1 . 0	2 . 0	—	9 7
3 2	2 0	3	1 4 . 9	—	2 . 0	9 9
3 3	2 0	3	1 2 . 4	—	1 . 0	9 9

[0111] [実施例34]

—SO₃H基が置換したキナクリドンの塩素化反応による塩素化キナクリドンの製造例を示す。本例では、スルホン化反応と塩素化反応を連続して行う、ジクロロキナクリドンスルホン酸の製造例を示す。

98%硫酸100部と30%発煙硫酸50部の混合液に無置換キナクリドン10部を加え、60°Cで2時間攪拌してスルホン化反応を行った。次いで、25°Cに温度を下げてトリクロロイソシアヌル酸5部を加え、同温度で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸の量は、使用したキナクリドンに対して0.67倍モル、有効塩素基準では2.0モル当量である。水600部に攪拌しながら反応液を注ぎ入れ、濾過、水洗浄して得た水ペーパーストを水500部に加えてスラリーとした。25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH11に調整して、濾過、水洗浄、乾燥して塩素化キナクリドン16.1部を得た(収率98%)。

この塩素化キナクリドンは、塩素原子の置換数が2.0個、—SO₃Na基の置換数が1.3個で、特開2005-206630号公報に開示されている、ジクロロキナクリドンスルホン酸と同一組成の化合物であった。

[0112] [実施例35]

—SO₂Cl基が置換したキナクリドンの塩素化反応による塩素化キナクリドンの製造例を示す。本例では、クロロスルホン化反応と塩素化反応を連続して行って、ジクロロキナクリドンスルホニルクロリドを製造し、次いで、アミノ化反応を行う製造例を示す。

クロロスルホン酸150部に、無置換キナクリドン10部を加え、40℃で2時間攪拌してクロロスルホン化反応を行った。次いで、25℃に温度を下げてトリクロロイソシアヌル酸5部を加え、同温度で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸の量は、使用したキナクリドンに対して0.67倍モル、有効塩素基準では2.0モル当量である。さらに、塩化チオニル6部を加え、同温度で1時間攪拌した。氷水1000部に反応液を注ぎ入れ、濾過、水洗浄して得た水ペーストを水500部に加えてスラリーとした。ジエチルアミノプロピルアミン13部を加え、60℃で5時間攪拌して、濾過、水洗浄、乾燥して塩素化キナクリドン20.6部を得た（収率98%）。この塩素化キナクリドンは、塩素原子の置換数が2.0個、ジエチルアミノプロピルアミノスルホニル基（—SO₂NH(CH₂)₃N(C₂H₅)₂）が1.5個で、実施例30と同一組成の化合物であった。

[0113] [実施例36]

—CH₂NHCOCH₂Clが置換したキナクリドンの塩素化反応による塩素化キナクリドンの製造例を示す。本例では、クロロアセトアミドメチル化反応と塩素化反応を連続して行って、ジクロロ（クロロアセトアミドメチル）キナクリドンを製造し、次いで、アミノ化反応を行う製造例を示す。

98%硫酸150部に、無置換キナクリドン10部、クロロアセトアミド4.5部およびパラホルムアルデヒド1.5部を加え、20℃で4時間攪拌してクロロアセトアミドメチル化反応を行った。次いで、トリクロロイソシアヌル酸5部を加え、同温度で3時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸の量は、使用したキナクリドンに対して0.67倍モル、有効塩素基準では2.0モル当量である。氷水1000部に反応液を注ぎ入れ、濾

過、水洗浄して得た水ペーストを水500部に加えてスラリーとした。ジエチルアミノエチルアミン8部を加え、60℃で5時間攪拌して、濾過、水洗浄、乾燥して塩素化キナクリドン17.8部を得た(収率98%)。この塩素化キナクリドンは、塩素原子の置換数が2.0個、ジエチルアミノエチルアミノメチルカルボニルアミノメチル基($-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)が1.0個で、実施例31と同一組成の化合物であった。

[0114] [実施例37]

キナクリドンの製造工程に、本発明の製造方法を組み入れた製造例を示す。本例では、閉環反応と塩素化反応を連続して行う、ジクロロキナクリドンの製造例を示す。

常法にしたがい、ポリリン酸150部に、5-ジアニリノテレフタル酸10部を加えて、125℃で3時間攪拌して閉環し、無置換キナクリドンのポリリン酸溶液を得た。次いで、50℃に温度を下げてトリクロロイソシアヌル酸4.5部を加え、同温度で2時間攪拌した。このとき、トリクロロイソシアヌル酸の量は、使用したキナクリドンに対して0.67倍モル、有効塩素基準では2.0モル当量である。反応液を50℃の水600部に注ぎ入れ、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥して塩素化キナクリドン11.5部を得た(収率96%)。この塩素化キナクリドンは、塩素原子の置換数が2.0個で、実施例21と同一組成の化合物であった。

[0115] [実施例38]

次に、本発明の製造方法による塩素化キナクリドンを溶剤で処理して顔料に仕上げた製造例を示す。

N,N-ジメチルホルムアミド2000部に、上記実施例21で得られた塩素化キナクリドン100部を加え、120~140℃で3時間攪拌して、濾過、水洗浄、乾燥して顔料に仕上げた塩素化キナクリドンを得た。

この顔料に仕上げた塩素化キナクリドンを電子顕微鏡で観察したところ、顔料粒子の平均粒径は0.025 μm であった。後述する比較例11の従来

の製造方法による塩素化キナクリドンも同様に電子顕微鏡で観察したところ、顔料粒子の平均粒径は $0.034\ \mu\text{m}$ であり、本発明による塩素化キナクリドンの方が微細であった。また、比較例11の塩素化キナクリドンは全てジクロロキナクリドンであるの対して、本発明による塩素化キナクリドンは、モノクロロキナクリドン、ジクロロキナクリドンおよびトリクロロキナクリドンが1:2:1（モル比）の割合の混合物であるために、結晶性が低下して小さな粒径になったと思われる。

[0116] 次に、色材としての性能を評価するためにオフセットインキを作製して色調を評価した。顔料に仕上げた塩素化キナクリドン0.5部およびロジン変性フェノール樹脂（タマノル340、荒川化学社製）0.45部、溶剤としてAFソルベント7号（JX日鉱日石エネルギー社製）1.05部から成るオフセットインキワニス2部を、フーバーマラー（東洋精機製）を用いて150ポンド（68kg）の荷重を掛けて練肉し、赤色インキを作製した。これとは別に、二酸化チタン（R-680、石原産業社製）2部およびオフセットインキワニス（上記ロジン変性フェノール樹脂0.9部とAFソルベント7号2.1部からなる混合物）3部を同様に練肉して白インキを作製した。次いで、上記赤色インキと白インキを混合して淡赤色インキを作製し、2枚の透明フィルムに挟み込んで測色試料とした。

測色は測色計（Spectro Color Meter SE2000、日本電色社製）を用いて、L*値（明度）、h値（色相角度）、C*値（鮮明性）を測定した。ただし、赤色インキに対する白インキの混合割合を徐々に増やしていくとL*値が増大するが、h値も増大、すなわち黄味になるとともに、C*値が低下するので絶対的な評価は難しい。そこでL*値が一定値になるように白インキの混合割合を調整して測色し、そのときのh値およびC*値で色調を評価した。なお、着色力は白インキの混合割合の逆数を採用した。

表6は評価結果で、L*値が55のときの数値である。本発明による塩素化キナクリドンは後述する比較例11に対して、色相は大差なかったが、鮮明

性が高く、着色力が優れていた。

[0117] [表6]

	h 値 (色相角度)	C* 値 (鮮明性)	着色力
実施例 38	342.2°	53.1	112%
比較例 11	342.4°	50.9	比較標準

[0118] [比較例 11]

クロロアニリンを原料に用いた従来の製造方法による塩素化キナクリドン
を溶剤で処理して顔料に仕上げた製造例を示す。

98%硫酸1500部にジクロロキナクリドン（シンカシャマゼンタRT
、BASF社製）100部を加えて溶解させ、20℃で3時間攪拌した後
に、水6000部に攪拌しながら溶解液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過
、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、
その後、乾燥した。次いで、N,N-ジメチルホルムアミド2000部に加
え、120~140℃で3時間攪拌して、濾過、水洗浄、乾燥して顔料に仕
上げた塩素化キナクリドンを得た。

[0119] [実施例 39]

実施例 21 で得られた塩素化キナクリドンに替えて実施例 22 で得られた
塩素化キナクリドンを用いて、実施例 38 と同一の操作を行い、顔料に仕上
げた塩素化キナクリドンを得た。

この顔料に仕上げた塩素化キナクリドンを、X線回折測定装置（Mini
Flex II、リガク社製）を用いて、X線回折測定を行った。主ピークはC
uK α 線のブラッグ角度が、6.2°、13.2°、24.0°、26.4
° であって、米国特許3160510号公報の表3に記載の固溶体とほぼ一
致したピークであった。また、顔料に仕上げる前の実施例 22 の塩素化キナ
クリドンをX線回折測定すると、その主ピークのブラッグ角度は上記と全く
同一であった。この塩素化キナクリドンの塩素置換数は0.8個であって、
分析の結果、約35%の無置換キナクリドンが含まれていたが、 α 型や γ 型
の無置換キナクリドンがX線回折測定で検出されなかったことから、固溶体

を形成していることが確認できた。さらに、溶剤処理前後でX線回折のピークに変化が認められなかったことから、安定な結晶を持つ固溶体であることが確認できた。

[0120] [実施例40]

実施例21で得られた塩素化キナクリドンに替えて実施例23で得られた塩素化キナクリドンを用いて、実施例38と同一の操作を行い、顔料に仕上げた塩素化キナクリドンを得た。

この顔料に仕上げた塩素化キナクリドンの電子顕微鏡観察による粒子の平均粒径は0.14 μm であった。後述する比較例12は、塩素化されていない無置換キナクリドンを実施例23に準じて硫酸処理した後に実施例38と同一の操作を行って顔料に仕上げたものであって、電子顕微鏡観察による粒子の平均粒径は0.36 μm であった。すなわち、本発明による顔料に仕上げた塩素化キナクリドンは塩素置換数が0.2個であって、分析の結果、その大部分が塩素が置換されていない無置換キナクリドンであったが、少量含まれる塩素化キナクリドンの存在によって粒子が効果的に微細化されていることが確認できた。

[0121] また、実施例39と同様にX線回折測定を行ったところ、実施例40および比較例12の両方ともに、 γ 型の結晶型であった。

次に、実施例38と同様に、オフセットインキを作製して色調を評価した結果を表7に示す。

本発明による塩素化キナクリドンは後述する比較例12に対して、色相は大差なかったが、鮮明性が高く、着色力が優れていた。すなわち、本発明の製造方法によりキナクリドンを僅かに塩素化することで、塩素化前のキナクリドンの本質的な物性を保ちながら、優れた色調に調製することができた。

[0122] [表7]

	h 値 (色相角度)	C*値 (鮮明性)	着色力
実施例40	352.9°	50.2	125%
比較例12	353.3°	47.8	比較標準

[0123] [比較例 1 2]

無置換キナクリドンを経硫酸処理後に溶剤で処理して顔料に仕上げた製造例を示す。

98%硫酸150部に無置換キナクリドン（シンカシャレッドY、BASF社製）10部を加えて溶解させ、20℃で3時間攪拌した後に、水600部に攪拌しながら溶解液を注ぎ入れ、70℃に加熱して、濾過、温水洗浄、1%水酸化ナトリウム水溶液洗浄、温水洗浄の順で処理をし、その後、乾燥した。次いで、N,N-ジメチルホルムアミド200部に加え、120~140℃で3時間攪拌して、濾過、水洗浄、乾燥して顔料に仕上げた無置換キナクリドンを得た。

[0124] [実施例 4 1]

本発明の塩素化キナクリドンおよびビヒクル成分を含む着色組成物の例としてカラートナーの利用例を示す。

実施例38で得られた塩素化キナクリドン50部およびポリエステル樹脂（特開2012-198438号公報の実施例1に記載のポリエステル樹脂A）50部を加圧ニーダーを用いて120℃で混合し、次いで3本ロールを用いて95℃で混練して着色組成物を得た。この着色組成物10部、ポリエステル樹脂（特開2012-198438号公報の実施例1に記載のポリエステル樹脂A）87.5部、荷電制御剤（3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸カルシウム塩）1部および離型剤（エチレンホモポリマー、重量平均分子量850、分散度1.08、融点107℃）1.5部をヘンシェルミキサーで混合した後に、二軸混練押出機を用いて120℃で溶融混練し、次いで粉碎機で粉碎し、分級して平均粒径が5~10μmの微細なトナー母粒子を得た。さらに、疎水性酸化チタン（STT-30A、チタン工業社製）0.5部を加えて混合して、カラートナーAを得た。

[0125] これとは別に、実施例38で得られた塩素化キナクリドンに替えて、比較例11で得られた塩素化キナクリドンを使用して同様の操作を行って、カラートナーBを得た。

これらのカラートナーを熱プレスにより溶融させてガラス板上に均一な薄層を作製し、目視で透明性を評価したところ、カラートナーAはカラートナーBよりも透明性が高かった。

また、これらのカラートナー6部およびキャリアとして平均粒径が $60\mu\text{m}$ のシリコンレジンでコーティングされたフェライトキャリア（DFC-350C、同和鉄粉社製）100部を混合して現像剤を作製し、複写機（CLC-730、キャノン社製）を用いて、コピー用紙（カラーアプリケーション用紙 Ncolor127、A4サイズ、 $127\text{g}/\text{m}^2$ 、富士ゼロックス社製）に画像を印刷して印刷物を作製した。これらの印刷物を、目視で評価したところ、カラートナーAを用いて作製した印刷物は、カラートナーBを用いて作製した印刷物よりも、鮮明性が優れ、高濃度であった。

[0126] [実施例42]

本発明の塩素化キナクリドンおよびビヒクル成分を含む着色組成物の例としてインクジェットインキの利用例を示す。

実施例38で得られた塩素化キナクリドン19部と、スチレン-アクリル酸共重合体（ジョンクリル61J、重量平均分子量10000、酸価195 $\text{mg KOH}/\text{g}$ 、固形分31%、BASF社製）16.4部と、非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、エマルゲンA-90、花王社製）5部と、イオン交換水59.6部とを混合し、ジルコニアビーズ（直径 $0.5\text{mm}\phi$ ）を加えてペイントシェーカーで12時間分散して、濃縮液を作製した。この濃縮液12.5部と、スチレン-アクリル酸共重合体（エマポリーTYN-40、固形分44.8%、岐阜セラック製造所社製）2.5部と、非イオン界面活性剤（ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、エマルゲンA-90、花王社製）2.0部と、イオン交換水64.9部とを混合し、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを適宜加えて、粘度が 2.5cps （E型粘度計による 25°C での値）、表面張力 $40\text{dyne}/\text{cm}$ に調整後、 $1.0\mu\text{m}$ メンブランフィルターを用いてろ過し、更に $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターを用いてろ過して、イ

ンクジェットインキAを作製した。

[0127] これとは別に、実施例38で得られた塩素化キナクリドンに替えて、比較例11で得られた塩素化キナクリドンを使用した以外は、同様の操作を行い、インクジェットインキBを得た。これらのインクジェットインキをインクカートリッジ（HG5130、セイコーエプソン社製）に充填して、上質紙（dpi上質、坪量64.0g/m²、日本製紙社製）およびコート紙（OKトップコートN、坪量104.7g/m²、王子製紙社製）に、600×600dpiの解像度で、カラーチャート画像（ProfileMaker用チャート画像「TC3.5 CMYK i1_i0」、X-rite社製）を印刷し、印刷物を作製した。印字された印刷物を目視で評価したところ、インクジェットインキAはインクジェットインキBよりも鮮明性に優れ、高濃度であった。

[0128] [実施例43]

本発明の塩素化キナクリドンおよびビヒクル成分を含む着色組成物の例としてカラーフィルタレジストインキの利用例を示す。

実施例38で得られた塩素化キナクリドン10.5部と、分散助剤として実施例35で製造した塩素化キナクリドン1.5部と、アクリル樹脂溶液（特開2013-120309号公報の実施例に記載のアクリル樹脂溶液1）23部と、分散剤としてアジスパーPB821（味の素ファインテクノ社製）3.6部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート61.4部とを混合し、ジルコニアビーズ（直径0.1mmφ）を加えてピコミル（浅田鉄工社製）で8時間分散して、濃縮液を作製した。

[0129] この濃縮液40部と、アクリル樹脂溶液（特開2013-120309号公報の実施例に記載のアクリル樹脂溶液2）213.2部と、光重合性単量体（アロニックスM400、東亜合成社製）2.8部と、光重合開始剤（イルガキュアー907、BASF社製）2部と、増感剤（EAB-F、保土谷化学工業社製）0.4部と、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート39.6部とを混合し、1μmのフィルタで濾過して、カラーフィルタレジストインキAを作製した。

これとは別に、実施例38で得られた塩素化キナクリドンに替えて、比較例11で得られた塩素化キナクリドンを使用した以外は、同様の操作を行い、カラーフィルタレジストインキBを得た。

[0130] これらのカラーフィルタレジストインキを、0.7mm厚のガラス板に膜厚が1.5 μ mになるように塗布して、塗板を作製し、乾燥後、300mJ/cm²の紫外線を照射した。さらに、230°Cで1時間加熱することでカラーフィルタを得た。

得られたカラーフィルタの評価は、コントラスト比の数値で判断した。コントラスト比は、2枚の偏光板にカラーフィルタを挟み込み、色彩輝度計（BM-5A、トプコン社製）を用いて輝度を測定し、偏光板が平行のときの輝度を偏光板が直行のときの輝度で除算して算出した。

その結果、カラーフィルタレジストインキAによるカラーフィルタのコントラスト比は3500、カラーフィルタレジストインキBによるカラーフィルタのコントラスト比は1700であって、カラーフィルタレジストインキAの方が優れていた。

産業上の利用可能性

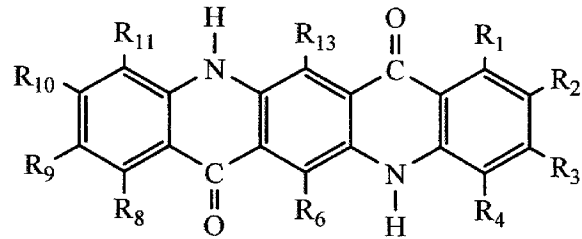
[0131] 本発明のハロゲン化有機顔料の製造方法は、特別な製造設備および副生成物の処理設備等が不要であり、安全性と生産性に優れる。また、本発明の製造方法によって得られるハロゲン化有機顔料は、調整可能な色調の範囲が広いので、本発明により、用途が広い、有用性に優れた着色組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ハロゲン化有機顔料の製造方法であって、
有機顔料をハロゲン化剤でハロゲン化するハロゲン化工程を含み、
前記ハロゲン化剤が、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸金属塩、トリブロモイソシアヌル酸およびジブロモイソシアヌル酸金属塩からなる群より選ばれる一種以上のN-ハロイミド化合物を含む、ハロゲン化有機顔料の製造方法。
- [請求項2] 前記N-ハロイミド化合物が、トリクロロイソシアヌル酸およびジクロロイソシアヌル酸ナトリウムからなる群より選ばれる一種以上のN-クロロイミド化合物を含む請求項1に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法。
- [請求項3] 前記ハロゲン化工程が溶媒存在下で行われ、前記溶媒が強酸および共融塩の少なくともいずれかを含む請求項1または2に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法。
- [請求項4] 前記強酸が、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸およびメタンスルホン酸からなる群より選ばれる一種以上を含む請求項3に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法。
- [請求項5] 前記共融塩が、塩化アルミニウムおよび塩化ナトリウムの共融塩である請求項3または4に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法。
- [請求項6] 前記有機顔料が、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キノフタロン系顔料、ペリレン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料およびインダンスロン系顔料からなる群より選ばれる少なくともいずれかを含む請求項1～5のいずれか一項に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法。
- [請求項7] 前記キナクリドン系顔料が、下記式Iで示されるキナクリドン化合物を含む請求項6に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法。

[化1]

(式 I)



(前記式I中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} は、それぞれ独立的に、水素原子、塩素原子、臭素原子、C1～C4のアルキル基、C1～C4のアルコキシル基、フタルイミドメチル基、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{C1}$ 、 $-\text{SO}_2\text{C1}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ および $-\text{X1}-\text{X2}-\text{N}(\text{X3})_2$ からなる群より選ばれるいずれかを表す。Mは、水素原子またはアルカリ金属を表す。X1は、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-$ を表す。X2は、C1～C4のアルキレン基を表す。X3は、ヘテロ原子を有しても良いC1～C4のアルキル基を表す。X3同士は、互いに連結して環を形成しても良い。ただし、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 R_{13} の少なくとも一つは、水素原子である。)

- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のハロゲン化有機顔料の製造方法により得られるハロゲン化有機顔料。
- [請求項9] 請求項8に記載のハロゲン化有機顔料およびビヒクル成分を含む着色組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の着色組成物を含むカラートナー。
- [請求項11] 請求項9に記載の着色組成物を含むインクジェットインキ。
- [請求項12] 請求項9に記載の着色組成物を含むカラーフィルタレジストインキ。
- [請求項13] 請求項10に記載のカラートナーまたは請求項11に記載のインクジェットインキを用いて印刷される印刷物。
- [請求項14] 請求項12に記載のカラーフィルタレジストインキを用いて形成されるフィルタセグメントを具備するカラーフィルタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09B48/00(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(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, B41M5/00, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/00, G02B5/20, G02B5/22, G03F7/004, G03G9/087, G03G9/09 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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.
X Y	JP 2000-186225 A (Toray Industries, Inc.), 04 July 2000 (04.07.2000), claims; paragraphs [0013] to [0015]; examples (Family: none)	8-14 1-6
Y	JP 2006-290982 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; paragraph [0022]; example 1 (Family: none)	1-6
Y	WO 2012/095790 A1 (BASF SE / BASF (CHINA) CO., LTD.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims (claims 16 to 17); examples 1a, 5 (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 13 June, 2014 (13.06.14)		Date of mailing of the international search report 24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-250812 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 September 2002 (06.09.2002), claims; paragraph [0046]; examples & US 2002/0117080 A1	8-14
X	JP 64-2063 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 January 1989 (06.01.1989), claims; general formula 1; compounds 1 to 3; examples (Family: none)	8-14
X	JP 2007-500254 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; formulae (1) to (3); examples & JP 5006038 B & US 2005/0011403 A1 & EP 2551304 A1 & WO 2005/014728 A1	8-14
X	JP 2013-47336 A (Canon Inc.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; general formula (2); paragraphs [0001], [0045]; example 62 & WO 2013/015434 A1	8-14
X	JP 2008-38061 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	8-14
X	JP 2005-206630 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims; formulae (I), (III); paragraph [0001]; examples (Family: none)	8-14
A	JP 2007-533773 A (SiPix Imaging, Inc.), 22 November 2007 (22.11.2007), claims; formula (I); paragraphs [0057], [0074], [0077], [0097] & US 2005/0039274 A1 & US 2006/0281924 A1 & US 2008/0173847 A1 & WO 2005/017046 A2	1-14
A	JP 2006-265154 A (Konica Minolta Chemical Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims (claim 4); paragraphs [0028] to [0029] (Family: none)	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09B48/00(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09B48/00, B41M5/00, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/00, G02B5/20, G02B5/22, G03F7/004, G03G9/087, G03G9/09</p>														
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年</p>														
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2000-186225 A (東レ株式会社) 2000.07.04, 請求の範囲、段落【0013】-【0015】、実施例 (ファミリーなし)</td> <td>8-14 1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-290982 A (東洋インキ製造株式会社) 2006.10.26, 請求の範囲、段落【0022】、実施例1 (ファミリーなし)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2012/095790 A1 (BASF SE / BASF (CHINA) COMPANY LIMITED) 2012.07.19, 請求の範囲 (請求項16-17)、実施例1a、実施例5 (ファミリーなし)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			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 Y	JP 2000-186225 A (東レ株式会社) 2000.07.04, 請求の範囲、段落【0013】-【0015】、実施例 (ファミリーなし)	8-14 1-6	Y	JP 2006-290982 A (東洋インキ製造株式会社) 2006.10.26, 請求の範囲、段落【0022】、実施例1 (ファミリーなし)	1-6	Y	WO 2012/095790 A1 (BASF SE / BASF (CHINA) COMPANY LIMITED) 2012.07.19, 請求の範囲 (請求項16-17)、実施例1a、実施例5 (ファミリーなし)	1-6
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 Y	JP 2000-186225 A (東レ株式会社) 2000.07.04, 請求の範囲、段落【0013】-【0015】、実施例 (ファミリーなし)	8-14 1-6												
Y	JP 2006-290982 A (東洋インキ製造株式会社) 2006.10.26, 請求の範囲、段落【0022】、実施例1 (ファミリーなし)	1-6												
Y	WO 2012/095790 A1 (BASF SE / BASF (CHINA) COMPANY LIMITED) 2012.07.19, 請求の範囲 (請求項16-17)、実施例1a、実施例5 (ファミリーなし)	1-6												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.06.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.06.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>岩井 好子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	<p>4H 4160</p>												

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	JP 2002-250812 A (東洋インキ製造株式会社) 2002.09.06, 請求の範囲、段落【0046】、実施例 & US 2002/0117080 A1	8-14
X	JP 64-2063 A (株式会社リコー) 1989.01.06, 請求の範囲、一般式1、化合物1-3、実施例 (ファミリーなし)	8-14
X	JP 2007-500254 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2007.01.11, 請求の範囲、式(1)~(3)、実施例 & JP 5006038 B & US 2005/0011403 A1 & EP 2551304 A1 & WO 2005/014728 A1	8-14
X	JP 2013-47336 A (キヤノン株式会社) 2013.03.07, 請求の範囲、一般式(2)、段落【0001】、【0045】、実施例62 & WO 2013/015434 A1	8-14
X	JP 2008-38061 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.02.21, 請求の範囲、段落【0001】、実施例 (ファミリーなし)	8-14
X	JP 2005-206630 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.08.04, 請求の範囲、式(1)、(111)、段落【0001】、実施例 (ファミリーなし)	8-14
A	JP 2007-533773 A (シピックス・イメージング・インコーポレーテッド) 2007.11.22, 請求の範囲、式(1)、段落【0057】、【0074】、【0077】、【0097】 & US 2005/0039274 A1 & US 2006/0281924 A1 & US 2008/0173847 A1 & WO 2005/017046 A2	1-14
A	JP 2006-265154 A (コニカミノルタケミカル株式会社) 2006.10.05, 請求の範囲 (請求項4)、段落【0028】-【0029】 (ファミリーなし)	1-14