



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113302241 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(21) 申请号 201980088972.1

(22) 申请日 2019.11.28

(30) 优先权数据

2019-007005 2019.01.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/046536 2019.11.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/149024 JA 2020.07.23

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 柴野隆 河村彩香 胜部浩史

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 陈彦 张默

(51) Int.Cl.

C09B 47/10 (2006.01)

C09B 47/16 (2006.01)

C09B 47/20 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

C09D 7/41 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

蓝色颜料组合物

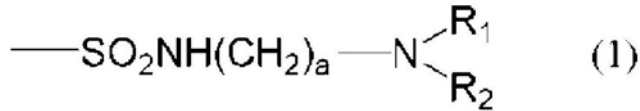
(57) 摘要

提供一种用作涂料的着色材时阴影的色相带绿色、透明性优异的蓝色颜料组合物。发现将含有特定平均氯取代数的氯化铜酞菁和特定铜酞菁颜料衍生物的蓝色颜料组合物用作涂料用的着色材时,可获得不仅具有带绿色的色相而且阴影的色相也带绿色、分散性也良好、透明性高的涂板,从而完成了本发明。

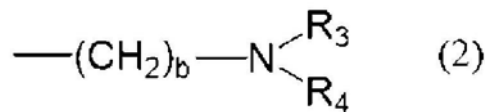
1. 一种蓝色颜料组合物,其特征在于,

含有平均氯取代数为0.3~2.2的氯化铜酞菁、以及铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被下述通式(1)所表示的基、下述通式(2)所表示的基、下述通式(3)所表示的基、下述通式(4)所表示的基或下述通式(5)所表示的基中的至少任一个基取代的颜料衍生物,所述氯化铜酞菁的一次粒子的平均纵横比为1.0~3.5,

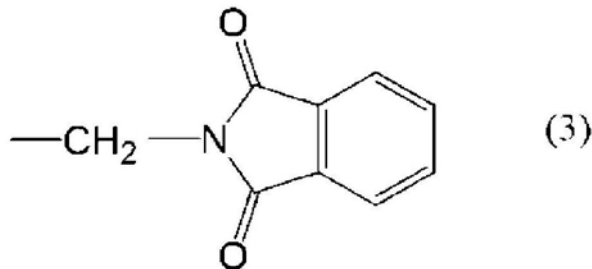
[化1]



[化2]

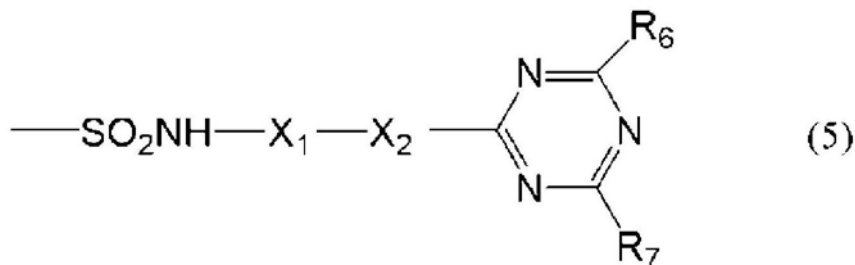


[化3]



-SO₃R₅ (4)

[化4]



式(1)~(5)中,a和b各自独立地为1~10的整数,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和R₇各自独立地为氢原子、可具有取代基的碳数1~10的烷基,X₁和X₂各自独立地表示单键、亚芳基、-NH-、-O-或-S-。

2. 根据权利要求1所述的蓝色颜料组合物,其特征在于,以重量换算时,相对于每100份所述氯化铜酞菁,含有超过1份且为15份以下的所述颜料衍生物。

3. 根据权利要求1或2所述的蓝色颜料组合物,其特征在于,所述氯化铜酞菁的平均一次粒径为20~60nm。

4. 一种涂料,其特征在于,含有权利要求1~3中任一项所述的蓝色颜料组合物。

蓝色颜料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有氯化铜酞菁颜料、颜料衍生物,主要可作为汽车用涂料合适地使用的蓝色颜料组合物和含有其的涂料。

背景技术

[0002] 以往,作为牢固性优异的蓝色有机颜料,以铜酞菁为代表的具有酞菁结构的酞菁化合物在以涂料、塑料、调色剂、喷墨为代表的各种用途中作为着色材被广泛使用。

[0003] 此外,已知铜酞菁的色调根据分子中存在的氯原子的数量而变化,随着氯数的增加,从带红色的蓝色经带绿色的蓝色而向绿色转变。特别是作为汽车涂料的蓝色颜料,多使用氯数为1~4个的氯化铜酞菁,日本汽车行业中,偏好的是使用氯数为1的单氯铜酞菁的带红色的蓝色。

[0004] 进一步,观察到单氯铜酞菁颜料的色相根据视觉角度的不同而变化,尤其有在被称为阴影的区域红色会过强的问题。此外,除了色相以外,作为汽车涂料用颜料,颜料的透明性、分散性等特性也很重要。

[0005] 引用文献1中提出了一种包含无取代的铜酞菁和铜酞菁的颜料衍生物的颜料组合物,但色相不同,透明性、分散性也不好。

[0006] 引用文献2中提出了一种混合有单氯铜酞菁和铜酞菁的氯化铜酞菁颜料组合物,但透明性、分散性也不好。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平1-70568号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平9-59531号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于,提供一种用作涂料的着色材时阴影的色相带绿色、透明性优异的蓝色颜料组合物。

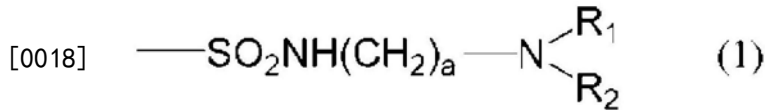
[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明人等对氯化铜酞菁进行了深入研究,结果发现,将含有特定平均氯取代数的氯化铜酞菁和特定铜酞菁颜料衍生物的颜料组合物用作涂料用的着色材时,阴影的色相带绿色,可获得透明性优异的涂板,从而完成了本发明。

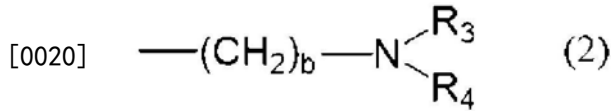
[0015] 即,本发明提供:

[0016] [1]一种蓝色颜料组合物,其特征在于,含有平均氯取代数为0.3~2.2的氯化铜酞菁、以及铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被下述通式(1)所表示的基、下述通式(2)所表示的基、下述通式(3)所表示的基、下述通式(4)所表示的基或下述通式(5)所表示的基中的至少任一个基取代的颜料衍生物,前述氯化铜酞菁的一次粒子的平均纵横比为1.0~3.5。

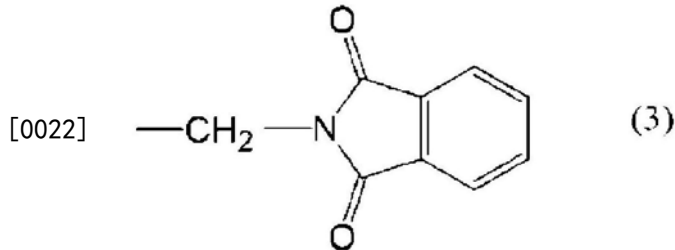
[0017] [化1]



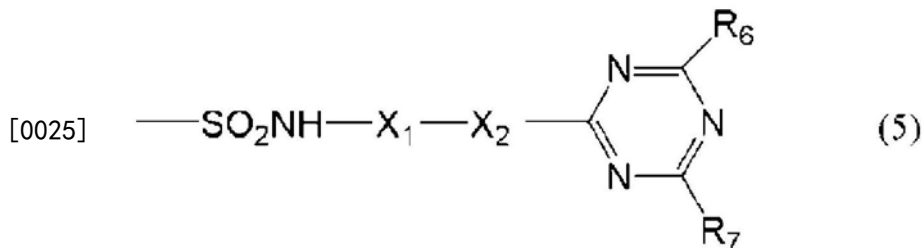
[0019] [化2]



[0021] [化3]

[0023] -SO₃R₅ (4)

[0024] [化4]



[0026] [式(1)~(5)中,a和b各自独立地为1~10的整数,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和R₇各自独立地为氢原子、可具有取代基的碳数1~10的烷基,X₁和X₂各自独立地表示单键、亚芳基、-NH-、-O-或-S-。]

[0027] [2]根据前述[1]所述的蓝色颜料组合物,其特征在于,以重量换算时,相对于每100份前述氯化铜酞菁,含有超过1份且为15份以下的前述颜料衍生物。

[0028] [3]根据前述[1]或[2]所述的蓝色颜料组合物,其特征在于,平均一次粒径为20~60nm。

[0029] [4]一种涂料,其特征在于,含有前述[1]~[3]中任一项所述的蓝色颜料组合物。

[0030] 发明效果

[0031] 通过将氯化铜酞菁的平均氯取代数设为0.3~2.2从而使无取代的铜酞菁的含有率降低,而且通过并用特定的颜料衍生物,能够在不受颜料化方法的大幅影响的情况下,比较简单地抑制颜料粒子的晶体生长。结果,能够获得纵横比接近1的一次粒子,在纵横比越小则可获得更好的特性的透明性这一点上,能够获得优异的颜料。此外,如果氯化铜酞菁的平均氯取代数为0.3~2.2,则颜料本身的显色偏绿色,阴影的色相也变得带绿色。

[0032] 结果,能够制作作为汽车涂料用颜料组合物的重要特性的阴影的色相、透明性优异的颜料。

[0033] 通过将本发明的蓝色颜料组合物用作涂料用的着色材,能够获得阴影带有绿色且

透明性优异的涂板。

具体实施方式

[0034] 本发明最大的特征在于,含有特定平均氯取代数的氯化铜酞菁和特定铜酞菁颜料衍生物。

[0035] <氯化铜酞菁>

[0036] 本发明中使用的氯化铜酞菁可以通过公知惯用的方法获得。其例子如下。

[0037] 首先,可以通过下述方法制造氯化铜酞菁:使邻苯二甲酸酐芳香环的一部分氢原子被取代为氯的氯化邻苯二甲酸酐与脲和铜或铜化合物反应的Wyller法,使芳香环的一部分氢原子被取代为氯的氯化邻苯二甲腈与铜或铜化合物在高沸点溶剂中反应的邻苯二甲腈法。

[0038] 此外,作为其他制造方法,有利用氯磺酸法的氯化方法。可列举使铜酞菁溶解在氯磺酸等硫氧化物系溶剂中,在其中加入氯气而进行卤化的方法。此时的反应在温度20~120℃且在3~20小时的范围内进行。

[0039] 进一步,作为氯化方法,已知有熔融法。作为熔融法,可列举在由氯化铝、四氯化钛那样的卤化钛、氯化钠等那样的碱金属氯化物或碱土金属氯化物、氯化亚硫酸等各种在氯化时作为溶剂的一种或两种以上化合物的混合物组成的10~170℃左右的熔融物中,用氯化剂对铜酞菁进行氯化的方法。

[0040] 本发明中使用的是通过Wyller法合成的氯化铜酞菁。以下记载代表性的制造条件。

[0041] Wyller法是使邻苯二甲酸酐或其衍生物与脲或其衍生物在金属源、催化剂的存在下、在90℃~300℃使其反应的酞菁合成方法,是作为酞菁合成方法在工业上使用最多的方法。合成时,为了体系内的温度控制、搅拌效率的提高等目的,可以使用溶剂。此外,也可以以收率提高、纯度提高等为目的,在0.2~0.7MPa程度的加压条件下进行反应。

[0042] 作为通过Wyller法合成时所用的邻苯二甲酸类,有各种文献中公知的物质,例如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其盐、其酯、邻苯二甲酰亚胺、邻苯二甲酰胺等。此外,也可以含有在这些化合物的芳香族环上具有烷基、芳基、硝基、磺基、磺酰胺基、氰基、氨基、羟基、羧基、硫基、酰基、硅氧基、甲硅烷基、卤素、或从它们衍生的取代基等取代基的邻苯二甲酸类。本发明中,通过将上述邻苯二甲酸类与经氯化的邻苯二甲酸类按任意比例混合、通过Wyller法进行合成,从而合成具有任意比例的平均氯取代数的氯化铜酞菁。制造本发明的氯化铜酞菁时,优选将3-氯邻苯二甲酸氢钠、4-氯邻苯二甲酸氢钠、3-氯邻苯二甲酸酐、4-氯邻苯二甲酸酐作为原料的一部分。

[0043] 作为利用Wyller法的酞菁类合成中所用的脲或其衍生物,有脲、氨、缩二脲、缩三脲等。其使用量相对于1摩尔邻苯二甲酸酐或其衍生物为1摩尔~10摩尔程度。金属源可以使用金属粉、氯化物、溴化物、碘化物、硫酸盐、硫化物、乙酸盐、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐等。金属的价数虽然对反应有影响,但一般能够用于酞菁合成。关于金属源的使用量,相对于邻苯二甲酸或其衍生物,以摩尔比计,优选在0.15至0.40的范围内使用。作为催化剂,Wyller法中公知的催化剂均可使用。例如有钼酸铵、氧化铵、磷钼酸等钼氧化物、四氯化钛、钛酸酯等钛化合物、氧化锑、氧化砷、硼酸等。关于使用量没有特别限定,相对于邻苯二甲酸或其衍生物,以重量比计,优选在0.0001至0.3的范围内使用。此外,以反应性的提

高、制品纯度、清晰度的提高等为目的,也可以相对于邻苯二甲酸或其衍生物以摩尔比计0.05摩尔~1摩尔的比例添加正磷酸、偏磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸、硫酸、盐酸、溴化氢、碘化氢和它们的金属盐、铵盐。

[0044] 作为可使用的溶剂,作为Wyler法的合成溶剂公知的物质均可使用。例如可使用烷基苯、烷基萘、四氢化萘等芳香族烃、烷基环己烷、十氢化萘、烷基十氢化萘等脂环式烃、癸烷、十二烷等脂肪族烃、硝基苯、邻硝基甲苯等硝基化合物、三氯苯、二氯苯、氯萘、六氯丁二烯等卤化烃、环丁砜、二甲基环丁砜、二甲基亚砜等硫化合物、喹啉等杂环化合物等。这些有机溶剂是2种以上的混合物也无妨。

[0045] 反应结束后,优选在进行溶剂过滤、溶剂馏除等与反应溶剂分离的处理后,用水、有机溶剂进行洗涤。洗涤时,可以使用酸、碱。如果有必要进一步进行精制,可以通过作为公知精制技术的升华、酸糊化(アシッドペースト)、酸浆化(アシッドスラリー)、再沉淀、再结晶、萃取等操作将杂质除去。

[0046] 此外,本发明的氯化铜酞菁是1个分子中有1~5个氯取代的氯化铜酞菁与没有氯取代的无取代的铜酞菁的混合物。氯化铜酞菁的平均氯取代数是利用荧光X射线分析装置或质谱分析仪(FD-MS、TOF-MS)鉴定的。氯化铜酞菁的制造方法中,通过Wyler法或腈法得到的氯化铜酞菁的平均氯取代数分布窄。另一方面,通过使铜酞菁熔融、进行氯化的氯磺酸等合成方法得到的氯化铜酞菁的平均氯取代数分布受氯化起始原料来源、反应条件的影响,一般而言有变大的倾向。

[0047] 本发明的氯化铜酞菁的平均氯取代数优选为0.3~2.0,进一步优选为0.5~1.6。如果平均氯取代数过高则色相过度带绿色,超出希望的色相;反之,如果平均氯取代数过低则色相带红色,不仅超出希望的色相,而且会如下述那样一次粒子的平均纵横比变大、透明性降低。

[0048] 本发明的氯化铜酞菁的平均一次粒径优选为20~60nm,平均一次粒子过小则涂料制成时的分散性变差、无法充分在涂料中分散。此外,平均一次粒径过大则透明性、着色力等特性变差。

[0049] 平均纵横比优选为1.0~3.5,色相、透明性、分散性均良好。平均纵横比过大则透明性、分散性、着色力等特性变差。

[0050] 本发明中,利用多角度分光测色计进行的高光区域的测色是正反射光附近的光接收角度(具体地,将正反射光设为 0° 时的 -15°)的测色,利用多角度分光测色计进行的阴影区域的测色是远离正反射光的反射光强度较小的光接收角度(具体地,将正反射光设为 0° 时的 110°)的测色。作为使阴影的色相带绿色的方法,有通过减小颜料的平均一次粒径、减少带红色的散射光、提高氯化铜酞菁的平均氯取代数来使颜料本身的显色带绿色等。

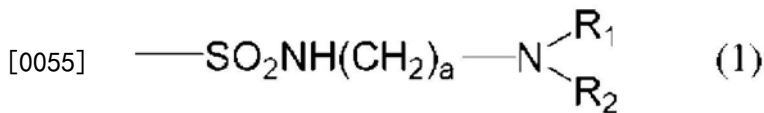
[0051] <铜酞菁颜料衍生物>

[0052] 接下来,对本发明的铜酞菁颜料衍生物进行说明。本发明中使用的铜酞菁颜料衍生物是铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被通式(1)所表示的基、通式(2)所表示的基、通式(3)所表示的基、通式(4)所表示的基或通式(5)所表示的基中的至少任一个基取代的颜料衍生物,通过公知公用的方法合成。

[0053] 铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被通式(1)所表示的取代基取代的颜料衍生物是碱性颜料衍生物。通过在颜料化处理时使用,抑制颜料的过度的晶体生长。此外,常用于

涂料用颜料组合物,提高涂料的粘度稳定性。

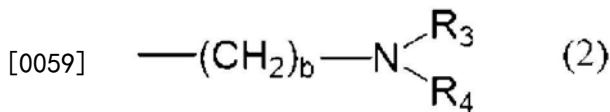
[0054] [化5]



[0056] [通式(1)中,a独立地为1至10的整数, R_1 、 R_2 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的碳数1~10的烷基。]

[0057] 铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被通式(2)所表示的取代基取代的颜料衍生物是碱性颜料衍生物。通过在颜料化处理时使用,抑制颜料的过度的晶体生长。此外,常用于涂料用颜料组合物,提高涂料的粘度稳定性。

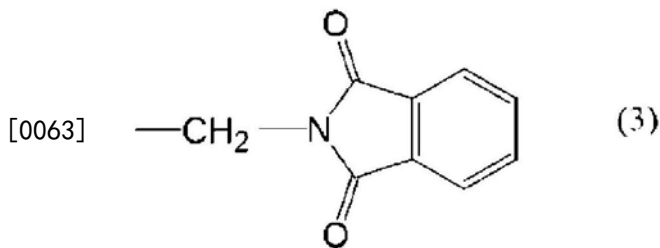
[0058] [化6]



[0060] [通式(2)中,b独立地为1至10的整数, R_3 、 R_4 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的碳数1~10的烷基。]

[0061] 关于铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被通式(3)所表示的取代基取代的颜料衍生物,其作为铜酞菁的晶体生长抑制剂的效果广为人知,在需要小粒径的滤色器用酞菁颜料、调色剂用酞菁颜料中经常含有。推测在本发明中,不仅与这些效果同样地有小粒径化、抑制晶体生长的效果,而且能够通过抑制颜料一次粒径的不均匀分布来抑制散射光,使阴影的色相带绿色。

[0062] [化7]



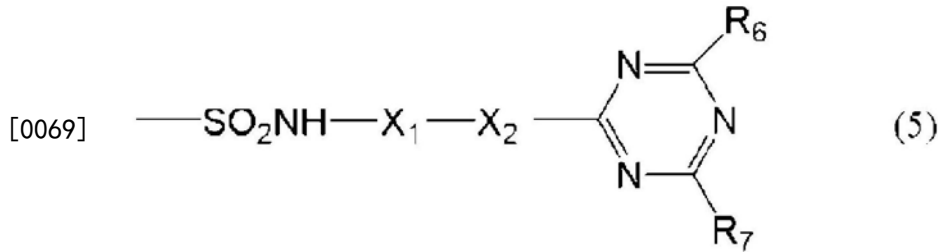
[0064] 铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被通式(4)所表示的取代基取代的颜料衍生物通过在颜料化处理时使用,抑制颜料的过度的晶体生长。此外,常用于塑料用颜料组合物,具有提高分散性的效果。推测在本发明中,不仅与这些效果同样地具有小粒径化、抑制晶体生长的效果,而且能够通过抑制颜料一次粒径的不均匀分布来抑制散射光,使阴影的色相带绿色。

[0065] $\text{—SO}_3\text{R}_5$ (4)

[0066] [通式(4)中, R_5 为氢原子、可具有取代基的碳数1~10的烷基。]

[0067] 关于铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被通式(5)所表示的取代基取代的颜料衍生物,其作为铜酞菁的晶体生长抑制剂的效果广为人知,在需要小粒径的滤色器用酞菁颜料、调色剂用酞菁颜料中经常含有。推测在本发明中,不仅与这些效果同样地具有小粒径化、抑制晶体生长的效果,而且能够通过抑制颜料一次粒径的不均匀分布来抑制散射光,使阴影的色相带绿色。

[0068] [化8]



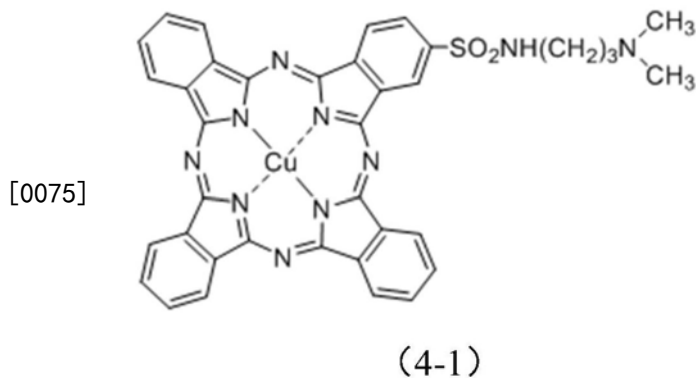
[0070] [通式(5)中, R_6 和 R_7 各自独立地为氢原子、可具有取代基的碳数1~10的烷基, X_1 和 X_2 各自独立地表示单键、亚芳基、-NH-、-O-或-S-。]

[0071] 本发明中使用的铜酞菁染料衍生物只要是铜酞菁的苯环中的至少一个氢原子被上述通式(1)~(5)所表示的取代基中的至少任一个取代基取代的染料衍生物即可, 可以是被相同或不同的多个通式(1)~(5)所表示的取代基取代的染料衍生物。

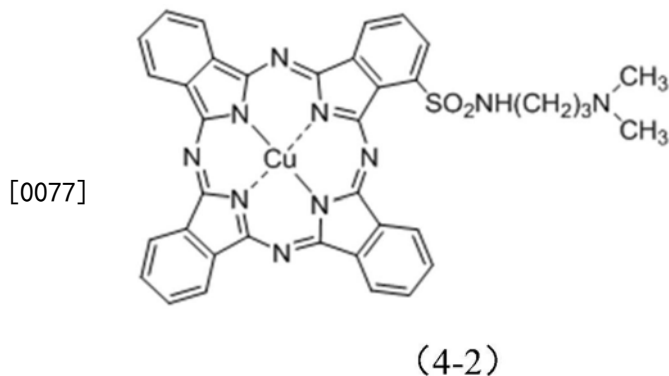
[0072] 此外, 也可以混合使用多种铜酞菁染料衍生物。

[0073] 作为本发明中使用的铜酞菁染料衍生物, 可例示以下所示式(4-1)~式(4-7)的化合物, 当然, 并不是说就限定于这些化合物。

[0074] [化9]

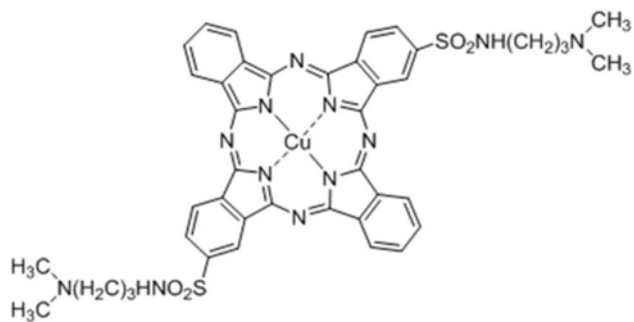


[0076] [化10]



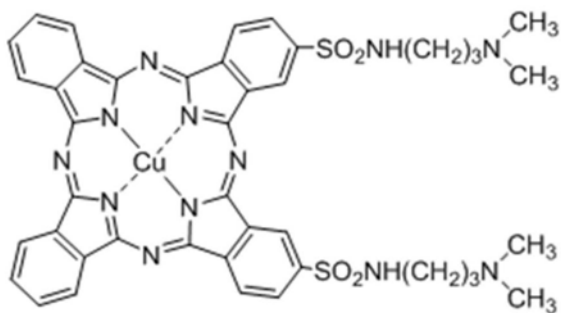
[0078] [化11]

[0079]



(4-3)

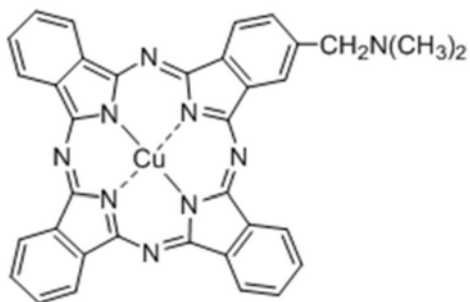
[0080] [化12]



[0081]

(4-4)

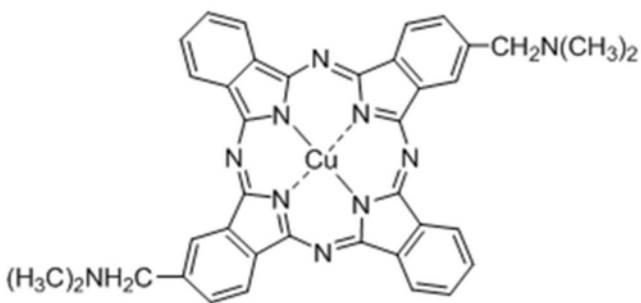
[0082] [化13]



[0083]

(4-5)

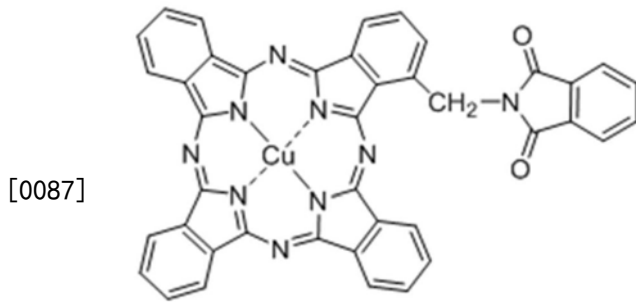
[0084] [化14]



[0085]

(4-6)

[0086] [化15]



(4-7)

[0088] 前述颜料衍生物的取代基结构大,因此,通常的合成方法中,1个分子中的取代基数最大为5。本发明的颜料衍生物中上述通式(1)~(5)所表示的取代基的平均取代基数为0.5~5.0,从耐热性、耐光性的观点出发,优选为1.0~1.7。

[0089] 本发明的蓝色颜料组合物中,关于前述颜料衍生物相对于氯化铜酞菁的添加量,相对于100重量份氯化铜酞菁,优选为超过1重量份且为15重量份以下,为了控制阴影的色相而尽量不发生颜料衍生物导致的颜色变化,进一步优选为1~10重量份。

[0090] 已知,通常颜料粒子的生长速度为,无取代的铜酞菁最快,氯化铜酞菁的氯取代数越多则越慢。本发明的氯化铜酞菁是1分子中有1~5个氯取代的氯化铜酞菁与没有氯取代的无取代的铜酞菁的混合物,因此各化合物在制造颜料的工序中颜料粒子的生长速度不同、容易形成粒子的大小不一致的颜料粒子,推测这是产生随着视觉角度而存在的散射差、阴影区域带红色的原因之一。关于这一点,推测本发明使用的特定铜酞菁颜料衍生物由于晶体生长抑制效果特别高,因此在由生长速度不同的多种化合物构成的氯化铜酞菁中也能够获得粒度分布窄、粗大粒子少的颜料组合物粒子,结果,作为涂料用的着色材使用时,得到了阴影带绿色且透明性优异的涂板。

[0091] 本发明的蓝色颜料组合物仅凭简单地将前述氯化铜酞菁与前述铜酞菁颜料衍生物混合就能够对色相、分散性进行控制,但为了在分子水平上使两物质均匀,通过暂时使两物质混合、使其溶解、析出,能够制造分子水平上均匀的颜料组合物。

[0092] 关于本发明的蓝色颜料组合物的粒径,利用透射型电子显微镜(TEM)对视野内的粒子进行拍照,然后,基于二维图像上构成凝聚体的50个一次粒子,求出各个粒子的最长长度(最大长度)、最短长度(最小长度)。将各个粒子的最大长度的平均值作为平均一次粒径。此外,求出各个粒子中的最大长度/最小长度,将它们的平均值作为一次粒子的平均纵横比。

[0093] 本发明的蓝色颜料组合物的平均一次粒径优选为20~60nm,平均一次粒子过小则制成涂料时的分散性变差、无法充分在涂料中分散。此外,平均一次粒径过大则透明性、着色力等特性变差。

[0094] <本发明的蓝色颜料组合物的制造方法>

[0095] 作为一个例子,对获得本发明的蓝色颜料组合物的方法进行描述。以下,以获得更合适的颜料组合物的方式进行说明,但不是要对获得本发明的蓝色颜料组合物的方法作限定性解释。

[0096] 例如,利用下述工序,能够获得蓝色颜料组合物:使颜料溶解在良溶剂中后,与不良溶剂接触使其析出,对颜料粒子进行微细化的第一工序;将第一工序中得到的颜料在有

机溶剂或有机溶剂与水的混合液中进行加热处理从而造粒的第二工序。

[0097] 第一工序是使颜料溶解在良溶剂中后与不良溶剂接触使其析出、对颜料粒子进行微细化的工序。相对于100重量份氯化铜酞菁,在50~10000重量份的强酸中,在0~90℃下完全或部分溶解(根据酸浓度,进行酸糊化、酸浆化、酸溶胀)后,与不良溶剂混合,使颜料粒子析出。

[0098] 作为上述强酸,可以使用硫酸、盐酸、硝酸。其中,考虑到成本、处理性、量产性,优选硫酸。此外,作为硫酸的酸浓度,是酞菁颜料可溶解的70%~100%(无水硫酸)。其中,作为颜料可完全溶解的浓度,优选为90%以上。

[0099] 使颜料的强酸溶液与不良溶剂混合时,不良溶剂量有必要使颜料充分析出,相对于100重量份强酸溶液,使用50~10000重量份。

[0100] 作为上述不良溶剂,只要颜料由于酸浓度的降低而析出即可,任何溶剂均可使用,本发明中,可以使用水、或由水和相对于100重量份水为1~300重量份的有机溶剂构成的混合溶剂。作为有机溶剂,水溶性和水不溶性中的哪种有机溶剂均可使用。醇类、二醇类、酮类、烃类等水不溶性溶剂的情况下,可以通过高速搅拌或添加乳化剂、表面活性剂进行乳化,制成与水的混合溶剂。

[0101] 颜料的强酸溶液与不良溶剂的混合方法可使用公知公用的方法,可以将强酸溶液取出至不良溶剂中,反之也无妨。例如还有在大量不良溶剂溶液中缓慢补加颜料的强酸溶液的方法、使颜料的强酸溶液与不良溶剂一直接触而析出的所谓微反应器方式的混合方法。例如,关于使用喷射器的混合方法,其与微反应器同样地,使颜料的强酸溶液与不良溶剂一直接触使其析出,所以接触时的强酸浓度是均匀的,并且因为在一定温度下使粒子析出,所以可获得粒度分布窄的粒子,因此,是更优选的混合方法。

[0102] 第二工序是在有机溶剂或有机溶剂与水的混合液中对第一工序中得到的颜料进行加热处理从而造粒的工序。

[0103] 加热处理中使用的液体介质选择能够控制蓝色颜料组合物使其为目标粒径且粒度分布较窄的物质。作为液体介质,可以使用有机溶剂或有机溶剂与水的混合液。作为有机溶剂,可列举例如:苯、甲苯、二甲苯、硝基苯、苯甲酸、苯甲酸甲酯等芳香族化合物类,庚烷、己烷、石油醚、矿油精、煤油等脂肪族烃化合物类,异丙醇、丁醇、异丁醇、庚醇、异庚醇、二乙二醇等醇类,丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类,乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯等酯类,四氢呋喃等醚类,N-甲基吡咯烷酮, γ -丁内酯,二甲基甲酰胺等。其中,优选与氯化铜酞菁的亲合性高的四氢呋喃、苯甲酸甲酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯。

[0104] 此外,所用的有机溶剂是单独的、是数个种类的混合溶剂、是各种有机溶剂与水的混合液均可。其混合比率可以根据有机溶剂的种类适当设定。

[0105] 此外,有机溶剂与水的混合液也可以以乳液形式使用。乳液制作中可使用的表面活性剂可以使用任何市售表面活性剂。只要水与有机溶剂形成乳液即可,可以使用非离子系、阴离子系、阳离子系、两性系中的任何表面活性剂。本发明中,特别在具有使苯甲酸甲酯和水乳化的能力、不会对涂膜适性产生不良影响的方面,优选使用阴离子系表面活性剂作为表面活性剂。

[0106] 加热处理的温度、时间没有特别限制,只要适合设为能够在目标粒径控制粒度分布较窄的时间即可,依赖于所用液体介质的种类。一般是30~150℃的温度范围、30分钟~6

小时的时间范围。

[0107] 本发明的蓝色颜料组合物的代表性用途为涂料。涂料用树脂组合物如果含有液态树脂和本发明的颜料组合物,则可容易地调制。

[0108] 要用本发明着色的涂料用树脂组合物中使用的液态树脂可以是天然的或合成的。作为液态树脂,优选为可形成被膜的树脂。例如有油清漆、虫胶清漆、生漆、邻苯二甲酸树脂、醇酸树脂、三聚氰胺醇酸树脂、环氧树脂、乙烯树脂、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、丙烯酸系树脂、丙烯酸三聚氰胺树脂、氟树脂、硅树脂、氯化橡胶树脂等。本发明中这些液态树脂也可以并用两种以上。

[0109] 此外,使颜料组合物在液态树脂中分散或混合而制成涂料用树脂组合物时,可以使用通常的添加剂类,例如分散剂类、填充剂类、涂料助剂类、干燥剂类、增塑剂类和/或辅助颜料。这通过下述操作来实现:使各成分单独或几个一起并集中全部成分、或将它们全部一次性加入,进行分散或混合。

[0110] 作为使上述颜料组合物分散的分散机,可列举分散器、均质混合器、油漆调节器、Scandex、珠磨机、碾磨机、球磨机、二联辊、三联辊、加压捏合机等公知的分散机,但不限定为这些设备。

[0111] 作为上述添加剂类,可以使用公知惯用的BYK Chemie制的Disperbyk-160、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-163、Disperbyk-164、Disperbyk-166、Disperbyk-170、Disperbyk-171、Disperbyk-174、Disperbyk-180、Disperbyk-182、Disperbyk-183、Disperbyk-185、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001等、Zeneca制的Solsperse 3000、Solsperse 6000、Solsperse 17000、Solsperse 20000等、共荣社化学株式会社制的FLOWLEN DOPA-22、FLOWLEN DOPA-17、FLOWLEN DOPA-15、FLOWLEN AF-205、FLOWLEN AF-405、FLOWLEN AF-1000等。

[0112] 添加剂相对于有机颜料的量根据最终用途涂料的必要条件的不同而不同,按规定的任意量添加。通常,相对于100重量份有机颜料,添加剂为0.01~20重量份,优选为0.1~10重量份。

[0113] 添加剂相对于液态树脂的量根据最终用途涂料的必要条件的不同而不同,按规定的任意量添加。通常,相对于100重量份液态树脂,添加剂为0.001~4重量份,优选为0.01~2重量份。

[0114] 颜料组合物相对于液态树脂的量根据最终用途涂料的必要条件的不同而不同,按规定的任意量添加。通常,相对于100重量份液态树脂,颜料组合物为0.01~40重量份,优选为0.1~20重量份。

[0115] 本发明的蓝色颜料组合物用于涂料用树脂组合物,对于范围很宽的分散树脂体系显示良好的分散性。此外,得到的涂料用树脂组合物流动性良好,为高清晰度/高着色力,混色稳定性良好,进一步显示良好的储存稳定性,因而能够在建筑物/建材用涂料、结构物用涂料、船舶用涂料、道路车辆用涂料、电气/机械用涂料、金属制品用涂料、木工制品用涂料、家庭用涂料等中提供优异的涂装。

[0116] 实施例

[0117] 以下,使用实施例、参考例和比较例进一步详细地对本发明进行说明。

[0118] 以下的例子中,除非特殊指明,否则“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。

[0119] (氯化铜酞菁的平均氯取代数的计算方法)

[0120] 作为氯化铜酞菁的平均氯取代数的计算方法,

[0121] 用荧光X射线分析装置(PANalytical公司制epsilon5)对氯化铜酞菁的粉末进行测定。然后,使用得到的测定值,如下计算,作为氯化铜酞菁的平均氯取代数。

[0122] 氯化铜酞菁的平均氯取代数 = (氯原子的测定值(%)/氯的原子量) / (铜原子的测定值(%)/铜的原子量)

[0123] 此外,除了荧光X射线分析以外,即使利用FD-MS、TOF-MS等质谱仪,通过通常的测定方法,也能够算出平均氯取代数,得到与荧光X射线同样的结果。

[0124] (一次粒子的平均粒径、平均纵横比的测定方法)

[0125] 关于蓝色颜料组合物的粒径,利用透射型电子显微镜对视野内的粒子进行拍照,然后基于二维图像上构成凝聚体的50个一次粒子,求出各个粒子的最长长度(最大长度)、最短长度(最小长度)。将各个粒子的最大长度的平均值作为平均一次粒径。此外,求出各个粒子中的最大长度/最小长度,将它们的平均值作为一次粒子的平均纵横比。

[0126] (明度L*的测定方法)

[0127] 在印刷了黑带的铜版纸上,用敷料器使蓝色涂料组合物展色,得到蓝色涂板。使用分光光度计(德塔公司制DataColor 650)对处于该涂板的黑带上的展色部分进行测定,算出明度L*。越是透明性高的颜料,越能对基底黑带进行反射,L*越小。

[0128] (高光、阴影处色相的测定方法)

[0129] 在透明薄膜上,用敷料器使蓝色涂料组合物展色,得到蓝色涂板。将该涂板的展色面朝上置于黑色纸上,使用多角度分光测色计(X-rite公司制MA98)进行测定,算出色相角度h、彩度C*。该装置具有相对于样品为45°角度的光源,将正反射设为0°时,以-15°~110°的六个角度的光接收角度进行色相评价。光接收角度-15°(高光)与110°(阴影)的色相角度h的差(Δh)越小则随角异色性越优异。

[0130] (合成例1)

[0131] 在1L高压釜中,加入400ml T-SOL150(JXTG能源株式会社制)、66.8份4-氯邻苯二甲酸氢钠(东京化成工业株式会社)、74.1份邻苯二甲酸酐(富士胶片和光纯药株式会社)、153.9份脲(富士胶片和光纯药株式会社)、19.8份氯化铜(I)(富士胶片和光纯药株式会社)、0.45份七钼酸六铵四水合物(富士胶片和光纯药株式会社),一边搅拌一边升温至195℃,在195℃、3.5个气压下搅拌2小时。

[0132] 将上述反应溶液自然放置冷却至常温后,用蒸发器脱溶剂,得到氯化铜酞菁的粗品。在附带回流管的3L玻璃制可分离烧瓶中,加入上述粗品、2000份硫酸(5%)水溶液,升温至70℃,70℃搅拌1小时。然后,用吸滤器过滤,反复进行水洗直至滤液的pH为6以上。然后90℃干燥20小时,粉碎,得到109份氯化铜酞菁(1)。

[0133] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(1)的平均氯取代数为1.48。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(1)所含的无取代的铜酞菁的比例为20%。

[0134] (合成例2)

[0135] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为49.0份、邻苯二甲酸酐改为85.9份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到102份氯化铜酞菁(2)。

[0136] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(2)的平均氯取代数为1.12。利用FD-MS分

析,测得氯化铜酞菁(2)所含的无取代的铜酞菁的比例为34%。

[0137] (合成例3)

[0138] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为40.1份、邻苯二甲酸酐改为91.8份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到103份氯化铜酞菁(3)。

[0139] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(3)的平均氯取代数为0.90。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(3)所含的无取代的铜酞菁的比例为38%。

[0140] (合成例4)

[0141] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为26.7份、邻苯二甲酸酐改为115.5份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到101份氯化铜酞菁(4)。

[0142] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(4)的平均氯取代数为0.60。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(4)所含的无取代的铜酞菁的比例为57%。

[0143] (合成例5)

[0144] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为22.3份、邻苯二甲酸酐改为103.7份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到101份氯化铜酞菁(5)。

[0145] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(5)的氯数为0.51。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(5)所含的无取代的铜酞菁的比例为68%。

[0146] (合成例6)

[0147] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为13.4份、邻苯二甲酸酐改为109.6份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到102份氯化铜酞菁(6)。

[0148] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(6)的氯数为0.30。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(6)所含的无取代的铜酞菁的比例为67%。

[0149] (合成例7)

[0150] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为89.1份、邻苯二甲酸酐改为59.4份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到110份氯化铜酞菁(7)。

[0151] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(7)的氯数为2.01。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(7)所含的无取代的铜酞菁的比例为5.1%。

[0152] (合成例8)

[0153] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为0份、邻苯二甲酸酐改为118.5份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到100份铜酞菁(8)。

[0154] (合成例9)

[0155] 将前述合成例1中的4-氯邻苯二甲酸氢钠改为142.4份、邻苯二甲酸酐改为23.7份,除此以外,与合成例1同样地进行,得到115份氯化铜酞菁(9)。

[0156] 利用荧光X射线分析,测得氯化铜酞菁(9)的氯数为3.20。利用FD-MS分析,测得氯化铜酞菁(9)所含的无取代的铜酞菁的比例为0.6%。

[0157] (制造例1)

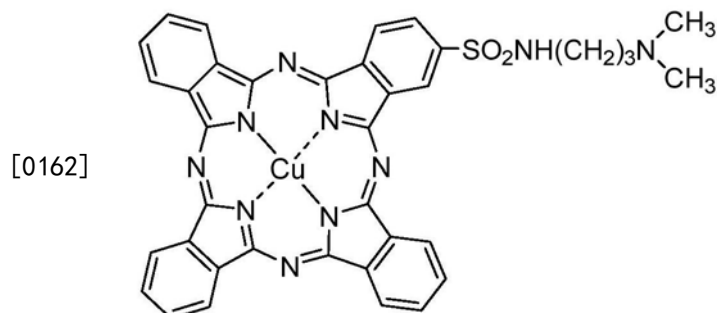
[0158] 在附带回流管的1L玻璃制可分离烧瓶中,加入28.5份合成例1中合成的氯化铜酞菁(1)、257份硫酸(95%),升温至70°C,70°C搅拌1小时。自然放置冷却至45°C后,一边用喷射器(树脂制抽吸器)吸引一边与2300份45°C的水混合,得到硫酸料浆。在附带回流管的3L玻璃制可分离烧瓶中加入前述硫酸料浆,升温至70°C,70°C搅拌1小时后,用吸滤器过滤,反

复水洗直至滤液的pH为6以上,得到氯化铜酞菁(1)的湿泥饼(不挥发成分12%)。

[0159] 在附带回流管的1L玻璃制可分离烧瓶中,加入上述湿泥饼全量、1.5份下述颜料衍生物(1)、100份四氢呋喃(富士胶片 and 光纯药株式会社),升温至55℃,55℃搅拌2小时。然后,加入19份氢氧化钠水溶液(25%)(富士胶片 and 光纯药株式会社)、180份水,搅拌30分钟。然后,取下回流管,安装利氏冷凝管,升温至100℃,100℃搅拌30分钟,将四氢呋喃从颜料料浆去除。

[0160] 自然放置冷却至常温后,用吸滤器过滤,反复进行水洗直至滤液的pH为8以下。然后90℃干燥20小时,粉碎,得到29份蓝色颜料组合物(1)。

[0161] [化16]



[0163] 颜料衍生物(1)

[0164] (制造例2)

[0165] 将前述制造例1中的氯化铜酞菁(1)改为氯化铜酞菁(2),除此以外,与制造例1同样地进行,得到29份蓝色颜料组合物(2)。

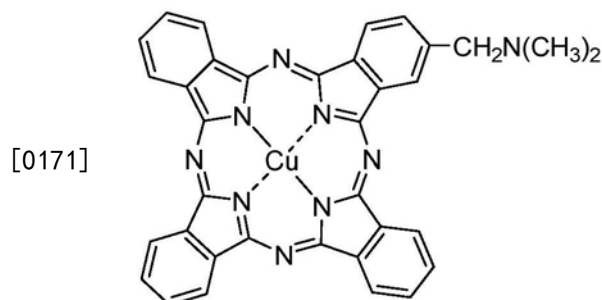
[0166] (制造例3)

[0167] 将前述制造例1中的氯化铜酞菁(1)改为氯化铜酞菁(3),除此以外,与制造例1同样地进行,得到29份蓝色颜料组合物(3)。

[0168] (制造例4)

[0169] 将前述制造例3中的颜料衍生物(1)改为颜料衍生物(2),除此以外,与制造例3同样地进行,得到29份蓝色颜料组合物(4)。

[0170] [化17]

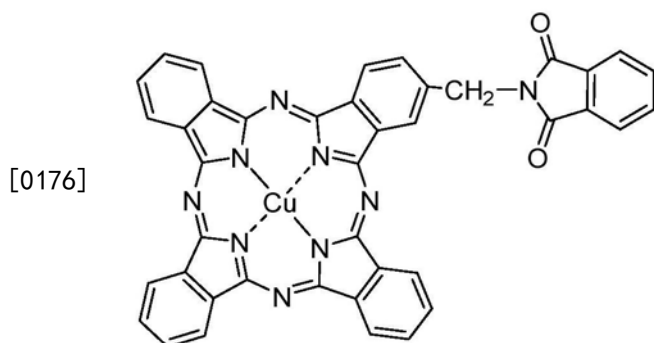


[0172] 颜料衍生物(2)

[0173] (制造例5)

[0174] 将前述制造例3中的颜料衍生物(1)改为颜料衍生物(3),除此以外,与制造例3同样地进行,得到29份蓝色颜料组合物(5)。

[0175] [化18]



[0177] 颜料衍生物 (3)

[0178] (制造例6)

[0179] 将前述制造例3中的1.5份颜料衍生物 (1) 改为1.0份颜料衍生物 (1) 和0.5份颜料衍生物 (2), 除此以外, 与制造例3同样地进行, 得到29份蓝色颜料组合物 (6)。

[0180] (制造例7)

[0181] 在附带回流管的1L玻璃制可分离烧瓶中, 加入28.5份氯化铜酞菁 (3)、257份硫酸 (95%), 升温至70℃, 70℃搅拌1小时。自然放置冷却至45℃后, 一边用喷射器 (树脂制抽吸器) 吸引一边与2300份45℃的水混合, 得到硫酸料浆。在附带回流管的3L玻璃制可分离烧瓶中加入前述硫酸料浆, 升温至70℃, 70℃搅拌1小时后, 用吸滤器过滤, 反复水洗直至滤液的pH为6以上, 得到氯化铜酞菁 (3) 的湿泥饼 (不挥发成分12%)。

[0182] 在1L玻璃制烧杯中加入303份水、15.3份苯甲酸甲酯 (富士胶片和光纯药株式会社)、0.46份琥珀酸二辛酯磺酸钠 (东京化成工业株式会社), 用T.K. 均质混合器MARKII (Primix株式会社制), 以10000rpm搅拌10分钟, 制作乳化液 (1)。

[0183] 在附带回流管的1L玻璃制可分离烧瓶中, 加入上述氯化铜酞菁 (3) 的湿泥饼全量、1.5份前述颜料衍生物 (1)、500份水, 升温至85℃, 进一步, 乳化液 (1) 加入64份, 85℃搅拌2小时。自然放置冷却至常温后, 加入10份氢氧化钠水溶液 (25%), 升温至85℃, 85℃搅拌2小时。然后, 确认pH为10以上, 自然放置冷却至常温后, 用吸滤器过滤, 反复进行水洗直至滤液的pH为8以下。然后90℃干燥20小时, 粉碎, 得到29份蓝色颜料组合物 (7)。

[0184] (制造例8)

[0185] 将前述制造例1中的氯化铜酞菁 (1) 改为氯化铜酞菁 (4), 除此以外, 与制造例1同样地进行, 得到29份蓝色颜料组合物 (8)。

[0186] (制造例9)

[0187] 将95份氯化铜酞菁 (4)、5份颜料衍生物 (1)、700份氯化钠和130份乙二醇 (富士胶片和光纯药株式会社) 放入不锈钢制双腕型捏合机 (2L), 90℃混炼6小时。然后, 将该混合物投入4000份70℃的盐酸 (0.5%) 水溶液, 搅拌1小时制成料浆状, 用吸滤器过滤, 反复水洗直至滤液的pH为6以上、电导率为200μS/cm以下, 将氯化钠和乙二醇除去。然后90℃干燥20小时, 粉碎, 得到95份蓝色颜料组合物 (9)。

[0188] (制造例10)

[0189] 将前述制造例6中的氯化铜酞菁 (3) 改为氯化铜酞菁 (5), 除此以外, 与制造例6同样地进行, 得到29份蓝色颜料组合物 (10)。

[0190] (制造例11)

[0191] 将前述制造例6中的氯化铜酞菁(3)改为氯化铜酞菁(6),除此以外,与制造例6同样地进行,得到28份蓝色颜料组合物(11)。

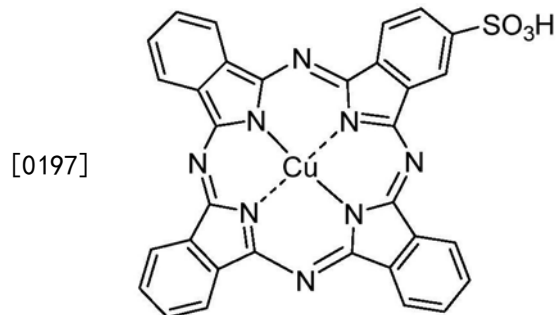
[0192] (制造例12)

[0193] 将前述制造例6中的氯化铜酞菁(3)改为氯化铜酞菁(7),除此以外,与制造例6同样地进行,得到28份蓝色颜料组合物(12)。

[0194] (制造例13)

[0195] 将前述制造例12中的颜料衍生物(1)改为颜料衍生物(4),除此以外,与制造例12同样地进行,得到27份蓝色颜料组合物(13)。

[0196] [化19]

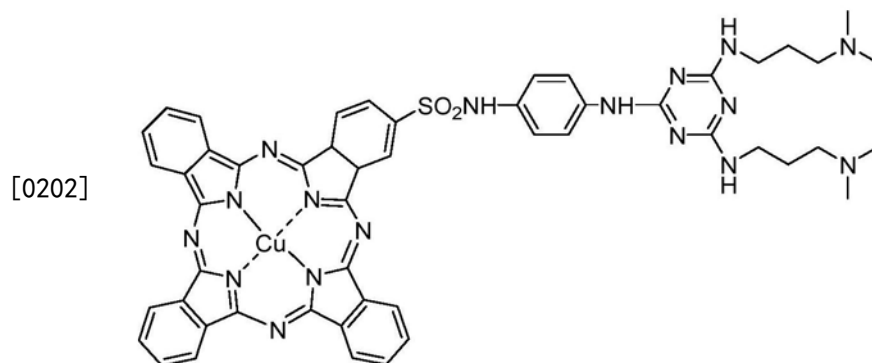


[0198] 颜料衍生物(4)

[0199] (制造例14)

[0200] 将前述制造例12中的颜料衍生物(1)改为颜料衍生物(5),除此以外,与制造例12同样地进行,得到26份蓝色颜料组合物(14)。

[0201] [化20]



[0203] 颜料衍生物(5)

[0204] (制造例15)

[0205] 将前述制造例6中的氯化铜酞菁(3)改为铜酞菁(8),除此以外,与制造例6同样地进行,得到29份蓝色颜料组合物(15)。

[0206] (制造例16)

[0207] 将前述制造例6中的氯化铜酞菁(3)改为氯化铜酞菁(9),除此以外,与制造例6同样地进行,得到28份蓝色颜料组合物(16)。

[0208] [表1]

	一次粒子的 平均纵横比	一次粒子的最大长度 (平均一次粒径) (nm)	一次粒子的最小长 度 (nm)
制造例 1 : 蓝色颜料组合物 (1)	1.9	35	19
制造例 2 : 蓝色颜料组合物 (2)	2.2	38	18
制造例 3 : 蓝色颜料组合物 (3)	2.7	42	16
制造例 4 : 蓝色颜料组合物 (4)	2.9	41	13
制造例 5 : 蓝色颜料组合物 (5)	2.9	46	16
实施例 6 : 蓝色颜料组合物 (6)	2.8	41	14
制造例 7 : 蓝色颜料组合物 (7)	2.2	35	17
[0209] 制造例 8 : 蓝色颜料组合物 (8)	3.3	54	17
制造例 9 : 蓝色颜料组合物 (9)	2.5	52	21
制造例 10 : 蓝色颜料组合物 (10)	2.0	36	18
制造例 11 : 蓝色颜料组合物 (11)	2.1	35	17
制造例 12 : 蓝色颜料组合物 (12)	2.0	25	13
制造例 13 : 蓝色颜料组合物 (13)	2.2	33	15
制造例 14 : 蓝色颜料组合物 (14)	2.2	32	16
制造例 15 : 蓝色颜料组合物 (15)	5.3	120	23
制造例 16 : 蓝色颜料组合物 (16)	2.6	35	14

[0210] (实施例1)

[0211] (蓝色涂料组合物的调制)

[0212] 配合3.50份制造例1中得到的蓝色颜料组合物(1)、17.5份ACRYDIC47-712(DIC株式会社制)、19.3份二甲苯、6.4份正丁醇配合,用Scandex (FAST&FLUID公司制)分散4小时。然后,配合41.5份ACRYDIC 47-712、12.3份Super Beckamine L-117-60(DIC株式会社制)、9.8份二甲苯、3.2份正丁醇,用Scandex分散10分钟,调制蓝色涂料组合物(1)。

[0213] (涂板的制作)

[0214] 用6mil敷料器使得到的蓝色涂料组合物(1)在印刷有黑带的铜版纸上展色,用调节至130℃的恒温干燥机烘干15分钟,得到蓝色涂板(1-1)。此外,用4mil敷料器使得到的蓝色涂料组合物(1)在透明薄膜上展色,用调节至130℃的恒温干燥机烘干15分钟,得到蓝色涂板(1-2)。

[0215] 实施例1中得到的蓝色涂板(1-1)的 L^* 为1.8,蓝色涂板(1-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为272.7, C^* 为30.7,光接收角度 110° 时的 h 为290.7, C^* 为21.7,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为18.0。

[0216] (实施例2)

[0217] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(2),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(2-1)、蓝色涂板(2-2)。

[0218] 实施例2中得到的蓝色涂板(2-1)的 L^* 为1.9,蓝色涂板(2-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为272.7, C^* 为30.7,光接收角度 110° 时的 h 为291.5, C^* 为22.0,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为18.8。

[0219] (实施例3)

[0220] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(3),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(3-1)、蓝色涂板(3-2)。

[0221] 实施例3中得到的蓝色涂板(3-1)的 L^* 为2.0,蓝色涂板(3-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为275.9, C^* 为30.2,光接收角度 110° 时的 h 为292.6, C^* 为23.9,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为16.7。

[0222] (实施例4)

[0223] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(4),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(4-1)、蓝色涂板(4-2)。

[0224] 实施例4中得到的蓝色涂板(4-1)的 L^* 为2.2,蓝色涂板(4-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为278.4, C^* 为31.3,光接收角度 110° 时的 h 为292.9, C^* 为24.6,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为14.6。

[0225] (实施例5)

[0226] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(5),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(5-1)、蓝色涂板(5-2)。

[0227] 实施例5中得到的蓝色涂板(5-1)的 L^* 为2.1,蓝色涂板(5-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为281.2, C^* 为29.4,光接收角度 110° 时的 h 为292.5, C^* 为26.0,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为11.4。

[0228] (实施例6)

[0229] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(6),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(6-1)、蓝色涂板(6-2)。

[0230] 实施例6中得到的蓝色涂板(6-1)的 L^* 为2.1,蓝色涂板(6-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为277.0, C^* 为30.7,光接收角度 110° 时的 h 为292.7, C^* 为24.0,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为15.7。

[0231] (实施例7)

[0232] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(7),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(7-1)、蓝色涂板(7-2)。

[0233] 实施例7中得到的蓝色涂板(7-1)的 L^* 为1.7,蓝色涂板(7-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为268.4, C^* 为31.0,光接收角度 110° 时的 h 为292.4, C^* 为21.6,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为24.0。

[0234] (实施例8)

[0235] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(8),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(8-1)、蓝色涂板(8-2)。

[0236] 实施例8中得到的蓝色涂板(8-1)的 L^* 为1.7,蓝色涂板(8-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为276.9, C^* 为31.9,光接收角度 110° 时的 h 为294.4, C^* 为25.1,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为17.5。

[0237] (实施例9)

[0238] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(9),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(9-1)、蓝色涂板(9-2)。

[0239] 实施例9中得到的蓝色涂板(9-1)的 L^* 为1.5,蓝色涂板(9-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为277.4, C^* 为27.7,光接收角度 110° 时的 h 为295.5, C^* 为25.9,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为18.1。

[0240] (实施例10)

[0241] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(10),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(10-1)、蓝色涂板(10-2)。

[0242] 实施例10中得到的蓝色涂板(10-1)的 L^* 为1.9,蓝色涂板(10-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为270.4, C^* 为30.9,光接收角度 110° 时的 h 为294.5, C^* 为25.6,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为24.1。

[0243] (实施例11)

[0244] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(11),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(11-1)、蓝色涂板(11-2)。

[0245] 实施例11中得到的蓝色涂板(11-1)的 L^* 为1.7,蓝色涂板(11-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为271.0, C^* 为40.7,光接收角度 110° 时的 h 为295.0, C^* 为27.1,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为24.0。

[0246] (实施例12)

[0247] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(12),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(12-1)、蓝色涂板(12-2)。

[0248] 实施例12中得到的蓝色涂板(12-1)的 L^* 为2.0,蓝色涂板(12-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为265.6, C^* 为30.5,光接收角度 110° 时的 h 为291.6, C^* 为23.9,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为25.9。

[0249] (实施例13)

[0250] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(13),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(13-1)、蓝色涂板(13-2)。

[0251] 实施例13中得到的蓝色涂板(13-1)的 L^* 为2.0,蓝色涂板(13-2)的光接收角度 -15° 时的 h 为263.4, C^* 为29.3,光接收角度 110° 时的 h 为290.1, C^* 为24.4,光接收角度 -15° 与 110° 的色相角度 h 的差 Δh 为25.7。

[0252] (实施例14)

[0253] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(14),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(14-1)、蓝色涂板(14-2)。

[0254] 实施例14中得到的蓝色涂板(14-1)的 L^* 为2.0,蓝色涂板(14-2)的光接收角度-15°时的 h 为2665.0, C^* 为29.4,光接收角度110°时的 h 为290.3, C^* 为24.0,光接收角度-15°与110°的色相角度 h 的差 Δh 为25.3。

[0255] (比较例1)

[0256] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(15),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(15-1)、蓝色涂板(15-2)。

[0257] 比较例1中得到的蓝色涂板(15-1)的 L^* 为2.3,蓝色涂板(15-2)的光接收角度-15°时的 h 为262.6, C^* 为42.7,光接收角度110°时的 h 为298.2, C^* 为31.7,光接收角度-15°与110°的色相角度 h 的差 Δh 为35.6。

[0258] (比较例2)

[0259] 将前述实施例1中的蓝色颜料组合物(1)改为蓝色颜料组合物(16),除此以外,与实施例1同样地进行,得到蓝色涂板(16-1)、蓝色涂板(16-2)。

[0260] 比较例2中得到的蓝色涂板(16-1)的 L^* 为2.3,蓝色涂板(16-2)的光接收角度-15°时的 h 为255.0, C^* 为25.8,光接收角度110°时的 h 为291.7, C^* 为22.4,光接收角度-15°与110°的色相角度 h 的差 Δh 为36.7。

[0261] [表2]

	光接收角度-15° (高光)		光接收角度110° (阴影)		Δh	L^*
	h	C^*	h	C^*		
实施例 1	272.7	30.7	290.7	21.7	18.0	1.8
实施例 2	272.7	30.7	291.5	22.0	18.8	1.9
实施例 3	275.9	30.2	292.6	23.9	16.7	2.0
实施例 4	278.4	31.3	292.9	24.6	14.6	2.2
实施例 5	281.2	29.4	292.5	26.0	11.4	2.1
实施例 6	277.0	30.7	292.7	24.0	15.7	2.1
[0262] 实施例 7	268.4	31.0	292.4	21.6	24.0	1.7
实施例 8	276.9	31.9	294.4	25.1	17.5	1.7
实施例 9	277.4	27.7	295.5	25.9	18.1	1.5
实施例 10	270.4	30.9	294.5	25.6	24.1	1.9
实施例 11	271.0	40.7	295.0	27.1	24.0	1.7
实施例 12	265.6	30.5	291.6	23.9	25.9	2.0
实施例 13	263.4	29.3	290.1	24.4	25.7	2.0
实施例 14	265.0	29.4	290.3	24.0	25.3	2.0
比较例 1	262.6	42.7	298.2	31.7	35.6	2.3
比较例 2	255.0	25.8	291.7	22.4	36.7	2.3

[0263] 实施例1、2、3、8、10、11和12以及比较例1虽然使用了颜料衍生物(1),但铜酞菁的平均氯取代数是不同的。平均氯取代数为0.3~2.0的实施例1、2、3、8、10、11和12中,通过含有氯化铜酞菁,颜料粒子很难生长,纵横比、平均粒径都很小。因此,阴影的 h 、 L^* 均很小,作为汽车涂料用颜料是合适的。

[0264] 而平均氯取代数为0的无取代的铜酞菁的比较例1与实施例1、2、3、8、10、11和12相比,阴影偏红色。此外,由于是完全没有氯取代的铜酞菁,因此颜料粒子容易生长。因此,纵

横比、平均粒径均变大, Δh 、 L^* 均变大。因此,比较例1不适合于汽车涂料用蓝色颜料。

[0265] 实施例7、10、11和12和比较例2虽然是在同一条件下制作的,但铜酞菁的平均氯取代数是不同的。平均氯取代数为0.3~2.0的实施例7、10、11和12中,通过含有氯化铜酞菁,颜料粒子很难生长,纵横比、平均粒径都很小,因此,能够抑制粗大的颜料粒子的散射光导致的阴影带红色。

[0266] 而比较例2中,铜酞菁的平均氯取代基数高达3.2,因此,高光、阴影的 h 均很小,颜料本身的显色带绿色。因此,比较例2不适合于汽车涂料用蓝色颜料。

[0267] 实施例3、4、5和实施例12、13、14是除了颜料衍生物的种类不同以外在同一条件下制作的样品。任一颜料衍生物中,阴影的 h 、 L^* 均很小,作为汽车涂料用颜料是合适的。

[0268] 实施例6是除了组合使用颜料衍生物以外在与实施例3、4同一条件下制作的样品。在组合一些颜料衍生物的情况下也同样,阴影的 h 、 L^* 均很小,作为汽车涂料用颜料是合适的。

[0269] 实施例12、13、14是除了颜料衍生物的种类不同以外在同一条件下制作的样品。任一颜料衍生物中,阴影的 h 、 L^* 均很小,作为汽车涂料用颜料是合适的。

[0270] 实施例3、7是除了颜料化方法不同以外在同一条件下制作的样品。任一颜料化方法中,阴影的 h 、 L^* 均很小,作为汽车涂料用颜料是合适的。