最近の有機顔料の進歩について

高 木 邦 彦*

1. はじめに

われわれの生活環境が豊かになるにつれて、色彩も豊富になってきた。こうした色彩の需要拡大は顔料の使用量を増加させ、また、性能も向上させた。有機顔料が着色剤として、その用途を印刷インキ、塗料、合成樹脂の着色をはじめ、着色が可能な対象物に次々と拡げていった結果、生産は順調に伸びてきた。しかし、前回の石油ショックに加えて、環境問題その他の原因でわが国の有機顔料の生産と需要は昭和50年には大幅な落込みをもたらした。その後、これらの原因の消滅や対応策が取られると共に回復し、現在の市況は上向きである。本稿は有機顔料の最近の技術的話題と動向の一端をご紹介して見よう、という趣旨で書いたものである。

2. 有機顔料の需要と生産状況

わが国の有機顔料の生産は恐らく全世界の生産量の1/6ないし1/7を占めると思われるが、その一方では、いわゆる高級顔料を比較的多量輸入している。国内の需要を仮に、生産量に輸入量を加え、そこから輸出量を引いたものと考えたと表-1のようになる。

また、主な有機顔料の品名別の生産量について、わが国と米国³⁾の状況は表-2の通りである。昭和49年(1974年)を100とした伸長率を見ても、日米両国が昭和50年(1975年)に底となっていることがわかる。品目の構成でのわが国と米国とは構成比率——リソールレッド(日本0.2%, 米国9.7%), シアニンブルー(日本38.0%, 米国15.9%)を除くと——ではほぼ類似した傾向にある。従って、日米両国の生産品目は古くからある製品(表中シアニングリーン⁴⁾の発明が最も新しいが、1935

年である)の拡大を行ってきたと見られ、およその生産量比は日:米=1:2である。他方、欧州のメーカーはそれぞれの特徴がある製品を持ち、特許で保護された新しい顔料銘柄が一般に多い。わが国(米国もそうであるが)への輸入顔料はこうしたものが少なくない。ごく最近になって、これら欧州の大手メーカーでも従来品の適性改良とか、使いやすさとかを前面に出したPR(製品)が加えられつつあるのは一つの変化と見て良いだろう。

表-1と表-2その他から生産量に対する輸入及び輸出の比率を見ると表-3のようになる。

従って、わが国と米国は生産量の約10%に当たる有機顔料を輸入しているが、輸出は現在においても両国間に相当な差がある。

次に、わが国と米国との有機顔料の用途別比率(輸出を除く)を表-4に掲げる。

表-4から輸出を除けば、日米の有機顔料の用途別比率も大差は無い、と思われる。わが国を例にとり、有機顔料が使用されている主な用途先の生産量を表-5に示す。

これらの主な用途への有機顔料の使用比率は熱可塑性樹脂全量の0.02~0.05%, 塗料の0.15~0.25%, 印刷

表-1 日本の有機顔料の需要量

(単位: トン)

年 度	生産量 ¹⁾	輸 入 ²⁾	輸 出 ²⁾	需要量
昭和44年	13,357	342	3,650	10,049
45	16,691	405	5,187	11,909
46	17,039	536	7,538	10,037
47	17,310	905	5,491	12,724
48	18,657	1,499	7,487	12,669
49	17,838	1,698	9,129	10,407
50	14,484	751	6,968	8,267
51	17,525	1,256	5,774	13,009
52	18,696	1,119	6,560	13,255
53	19,290	1,505	6,057	14,738

昭和54.12.20 受理
Progress in Organic Pigment
Kunihiko TAKAGI

* 大日本インキ化学工業(株)蔵工場
埼玉県蔵市錦町1丁目12の19(〒335)

表-2 日本および米国の有機顔料生産統計 (染付レーキを除く)

(単位: トン)

	日 本					米 国				
	昭和49年	50年	51年	52年	53年	1974年	1975年	1976年	1977年	1978年
ナフトールイエロー	218	345	449	371	308	1,543	840	1,431	1,123	1,089
ジスアゾイエロー	2,327	2,085	2,850	3,122	3,346	6,274	3,875	5,390	5,979	7,592
ジスアゾオレンジ	165	204	279	288	288	223	138	160	137	144
レーキレッドC	1,293	1,078	1,430	1,654	1,734	1,645	1,231	1,494	1,643	1,735
レーキレッド4R	240	195	257	256	239	1,008	747	976	712	481
リソールレッドR	48	39	46	37	46	2,720	2,390	2,749	2,937	3,118
ベタオキシレッド	941	854	1,060	1,111	1,155	1,149	975	1,293	1,041	1,122
カーミン6B	1,391	1,037	1,315	1,416	1,522	699	673	1,131	1,343	1,526
シアニンブルー	7,943	5,533	6,365	7,111	7,150	5,026	3,160	4,768	4,804	5,018
シアニングリーン	1,487	1,446	1,548	1,519	1,515	1,575	1,080	1,569	1,433	1,454
その他を含む合計 伸 長 率	17,838 (100)	14,484 (81)	17,527 (98)	18,696 (105)	19,290 (108)	29,609 (100)	21,663 (73)	29,619 (100)	30,177 (102)	34,522 (117)

(化成工業協会; United States International Trade Commission)

表-3 日本および米国の生産に対する輸入および輸出量比³⁾

		昭 和 年						
		47	48	49	50	51	52	53
日 本	輸入/生産量	5.2	8.0	9.5	5.2	7.2	6.0	7.8
	輸出/生産量	31.7	40.1	51.5	48.1	32.9	35.1	31.4
		西 歴 年						
		'68	'72	'73	'74	'75	'76	'77
米 国	輸入/生産量		7.0	8.7	11.7	10.7	10.2	11.1
	輸出/生産量	9.2	10.8	15.5	21.1	24.4	21.4	25.6

表-4 日本および米国の有機顔料の用途別比率(除輸出)

	印刷インキ用	塗 料 用	樹脂着色用	そ の 他
日 本	52	20	11	18%(昭48年)
米 国	45	26	20	9%(1972年)

表-5 日本における有機顔料の主要用途の生産量
(単位: 千トン)

	昭49年	昭50年	昭51年	昭52年	昭53年
合 成 樹 脂 (内熱可塑性)	6,686 (5,406)	5,323 (4,013)	5,979 (4,413)	5,849 (4,454)	6,748 (5,222)
塗 料	1,086	1,179	1,310	1,362	1,501
印 刷 イ ン キ	170	173	192	203	220

(化学工業統計)

インキの3~4%と推定できる。また、米国および欧州の熱可塑性樹脂、塗料および印刷インキの生産量はそれぞれ、わが国の2~2.5倍、3~4倍および2倍程度と見

れば、その他の地域およびその他の用途先を合わせた全世界の顔料の需要は12~13万トン位と算出できる。なお、全世界の有機顔料の生産量は15万トンとの記録⁴⁾がある。従って、生産設備能力は20万トンあたりと思われる。サンケミカル社の推定⁵⁾によれば、ヘキスト、バスフ、チバガイギー、ジュポンおよびサンの5社で全世界の有機顔料の半分を生産している由である。

3. 有機顔料の新製品開発の方向

有機顔料はどういう方向に技術開発がすすめられるのであろうか。膨大な研究がなされている中から、筆者なりに選んで見たのがこれから述べる新製品開発の方向である。

3.1 “無公害” 顔料

化学物質は発癌性や各種障害の事実が究明されるにつれて、無毒化、無公害化への要望が高まり、それを法律で規制する方向になってきた。また、作業や生活の環境をより改善しようとする要求につれて、顔料にも種々な要望と対策がなされた。

重金属系の無機顔料はその毒性が懸念されて、有機顔料への代替使用が行われている。しかし、無機顔料には多くのすぐれた特徴があり、長い使用実績を持っているので、簡単に入れ替えはできない面があるが、こうした要望に対応して開発された顔料がある。詳細は北尾教授の総説⁶⁾「無公害性顔料の開発」をおすすめしたい。北尾氏らはその中で、多ハロゲン化有機顔料(たとえば、イソインドリノン、縮合アゾ、フタロシアニングリーンなど)のハロゲン化度を減少させる試みとして、ビス(フタリジリデン)系誘導体を研究し、今後のこうした目的

の顔料研究に対する一つのアプローチを提唱している。

無機顔料のもつ耐候, 耐熱性などの堅ろう性は従来の中・高級顔料が代替しうる。その例を次式で示すと, 黄ではアゾ系(縮合アゾ), 錯塩, イソインドリノン, スレ

ン系, フタロン系, 赤ではアゾ系(レーキ, 縮合アゾ), イソインドリノン, スレン系(ペリレン, ペリノン他), キナクリドンなどが用いられ, 青と緑の主体はフタロシアニン顔料である。

X=H(帯緑黄), 5,8-Cl₂(黄), 5,6,7,8-Cl₄(黄橙)

縮合アゾ顔料 (チバガイギー社の Cromophthal が有名)

黄

赤

X, Y, Z. = 置換基

錯塩

黄

グリーン・ゴールド

イソインドリノン (チバガイギー社の Irgazine が有名)

R = (黄)

(赤)

フタロン

黄

橙

スレン

黄

黄

橙

橙

キナクリドン

R=H (マルーン)

(赤)

赤紫

X=H赤(α, γ型)

H紫(β型)

(CH₃)₂<2.9→赤紫

Cl₂<3.10→橙赤

(dup社そのCinquasiaが有名)

無機顔料の特徴とする隠ぺい力をカバーする方策として、アゾ顔料の粒径を大きくした不透明型の顔料の利用例も多い。図-1の走査電顕写真はSymuler Fast Yellow 4059 G (大日本インキ化学製品)の結晶成長処理の前と後の形態を示す例であって、粒径の拡大と共に不透明度が増加している。

無機顔料から有機顔料へ転換使用した際に起こった問題の一つに、ポリオレフィン (特にポリエチレン) の大型成形物 (たとえばビールなどのクレート) の成形収縮変形が挙げられる。こうした寸法安定性保持のための改良方法が研究⁷⁾されており、顔料の表面状態を変えたり、結晶形を変える他、添加剤を加えるなど試みられて

いる。要は無機→有機への変更には、目的、特性、経済性を十分に考慮する必要がある。

3.2 非飛散性処理

微粉体である顔料はたとえそれが有害でなくても、粉塵汚染により健康上、作業上好ましくない。顔料飛散防止の企ては古くからなされており、たとえば、油、界面活性剤、樹脂などで粉体表面をぬらすとか、コーティングするのが普通であり、ペレット化されることもある。

こうした場合、処理剤が多いほど、飛散防止の効果は大きいが、反面、挟雑物としての欠点を持つてくる。米国ケワニオイル社は0.05~1,000ミクロンの大きさのポリテトラフルオロエチレンを微粉材料と混合 (0.1~20

Symuler Fast Yellow 4059 G (未処理)
(倍率×10,000)

Symuler Fast Yellow 4059 G (結晶生長処理)
(倍率×10,000)

図-1

重量%対固型物) することで、従来の粉末と見分けがつかぬ程度の、しかし非飛散性化した粉末をうることに成功した⁸⁾。これが Harshaw 社の “dustless pigments” であって、ふっ素樹脂はくもの巣状になって、粉末粒子を押さえているため、と説明されている。図-2 は雑誌⁹⁾に掲載された写真であるが、粉体をあけている左側は処理されているため、粉塵が立っていないことがよくわかる。また、顔料粒子に糸状なものが附着している様子も

見られる。

3.3 顔料合成法の変更

従来から使用されていた顔料の原料が健康を損う恐れがあったり、反応途中で好ましくない有害物質を生成するような反応、あるいは、資源浪費や不経済な方法などを見なおそうとする技術研究がある。たとえば、ベンジジン誘導体を使用しない方法¹⁰⁾により作られたジスアゾ顔料

赤黄

ベンジジン誘導体を使わないで、使用して作った場合

と同じ構造のジスアゾ顔料をうる方法¹¹⁾。

R¹ = ジアゾ成分の残基

R² = 置換基

橙～赤～紫

ヒドラゾベンゼンを転位させてジスアゾ顔料をうる方法¹²⁾など、ベンジジン誘導体そのものを使用しない合成

法といえる。

アゾキシベンゼン

R = カップリング成分残基

R', R'' = 置換基

カップリング

この考え方はジスアゾ顔料の性能を持たせたモノアゾ

顔料の製法の研究に見られる¹³⁾。

黄

得られた顔料はいわゆるハンザイエロー型であるが、着色力が遙かに増大している。

フタロシアニン顔料の例も多い。たとえば、硫酸を多量に使用するα型顔料の製法は廃酸の処理問題から極力酸を少なくする方法^{14,15)}、摩砕する方法¹⁶⁾、顔料化工程を省略した合成法¹⁷⁾などあって研究が盛んである。

3.4 適性改良

約 10 年前、英国 ICI 社は非水溶媒中にきわめて良く

分散する顔料として、長鎖状脂肪アミンと反応させた顔料を発表¹⁸⁾し、わが国でも PR の講演会があった。アゾ顔料の例として、C. I. Pigment 12 と 3-Octadecylamine-*o*-propylamine とを反応させた次式

が挙げられていた。

図-2 Business week, July 13, 1974 P-72 C

有機顔料にこのようなアミンを配合して、凝集防止をした企てはあったが、化学的反応物を作った研究発表は無かった。このアイデアを実現し、完全な反応生成物と断定できる製品はよくわからないが、前述した講演の席で述べられた“ED”(易分散)タイプと称される顔料は以後、多く市場に出されるようになった。

顔料が微細粉末であることは既に述べたが、それ故に

持つ長所(着色力、鮮明度など)がある反面、短所(凝集、高い吸油量、それらに起因する諸障害など)があるので、粒子の状態(大きさ、形など)を使用目的に合わせて作り分け、また種々の処理法を工夫してきた。処理法としては、溶媒中で加熱、界面活性剤の存在下に反応させる、樹脂をコーティングする、油脂や金属石鹸を吸着させる方法がある他、類似化学構造の物質を共存させる方法がある。数例を挙げれば、アゾレーキにアビエチン酸塩とアルキルスルホサクシネートとを用いる方法¹⁹⁾。アゾ、アゾメチン、イソインドリノン顔料を液体アンモニアで処理する方法²⁰⁾、ペリレン顔料を脂肪族第1アミンで処理する方法²¹⁾などがED化の処理法とされている。こうした処理剤の使用法と時期はさまざまである。処理剤を極端に多くしたものが加工顔料といえよう。

最近の研究によると、顔料を最も有効に分散使用できる粒子の状態があって、顔料をそうした状態に作りうるようになった。たとえば、ヘキスト社の Novoperm Yellow HR と呼ばれるジスアゾ顔料はカップリング後、水と水に不溶か、ある程度しか溶けない溶媒中で100°C以上に加熱して、比表面積を10~20m²/g、粒度分布の最高が500~1,000nmとし、この粒度の割合が全分布の35~65%となるようにすれば²²⁾、隠ぺい力の大きな顔料となるとされており、70番シリーズと称された製品がこれに当たると思われている。図-3は Novoperm Yellow HR および HR 70 との電顕写真である。

図-3(I) Novoperm Yellow HR (倍率×20,000)

図-3(II) Novoperm Yellow HR 70 (倍率×20,000)

図-4 アゾ顔料のコカップリング

図-5 X線回折像

こうした研究がすすめられた結果、前記した添加物無しで、しかも微粉碎工程を必要としない“グラニュール”タイプの顔料が作られるようになった。

3.5 CO-coupling のアゾ顔料と顔料固溶体

近年、顔料の種類が多くなってきているが、彩色の要望はそれを遙かに上回っているので、顔料の配合使用は通例である。配合された顔料がそれぞれの顔料に分離し、異なった性質を明らかに露呈したのでは困ってしまう。

一方、限りなく多い色への要望に対し、常に新しい顔料を作るわけにはゆかない。手持ちの顔料（その原料）

を活用して、色の数を増やそうとした方法に Co-coupling のアゾ顔料と顔料固溶体がある。ジアゾ成分に 2 種類（またはそれ以上）のカップリング成分をカップリングすること、あるいは、ジアゾ成分 2 種類以上をカップリング成分 1 種類とカップリングすることによって、これら各カップリング成分（あるいはジアゾ成分）をそれぞれ、単独に使用して製造した 2 種類（またはそれ以上）のアゾ顔料の単なる混合物とは異なった、あたかも単独の顔料のような挙動（たとえば特殊な X 線回折像）を示す新しい顔料ができる。例を挙げれば、3,3'-ジクロロベンジジンをテトラゾ化して、一成分にアセト酢酸 o-トルイダイド 20~80 モル %、他成分にアセト酢酸 m-キシリダイド 80~20 モル % の混合体中に加えてカップリングすれば、それぞれ、単独カップリングとは異なった結晶型の X 線回折像を持ち、単なる配合とは違った性質の顔料（固溶体、または混晶の形成）がえられる。図-4 は Co-coupling を図示したもの、図-5 は X 線回折像で o-トルイダイド 70 % の場合を実線で示した²³⁾。

Co-coupling した顔料を質量分析計で詳細にしらべた所、図-6 のようなマススペクトルグラフをえて、図-4 における (II) 式に示される非対称型の構造の成分の混入も認められた。なお、(I) と (III) 式の顔料を前述のモル比で溶媒に溶かして得た結晶も異なった結晶型を持つことがわかっている。最近の研究ではジアゾ成分を配合

図-6

使用したヘキスト²⁴⁾およびカップリング成分を混合したバイエル²⁵⁾の特許がある。同様な現象として、キナクリドンの固溶体がある。すなわち、キナクリドンの中間体2種類以上を混合して、キナクリドンを形成させるか、あるいは、2種類以上の(置換)キナクリドンを濃硫酸などの溶剤に溶かした後、水の添加で析出した糸を煮沸するか、取出して溶媒中で処理すると、それぞれの顔料

の単なる混合物とは異なったX線回折像を示し、その性能も異なってくる^{26~30)}。

キナクリドンについての最近の特許はヘキスト³¹⁾およびNAC³²⁾から出されている。

なお、混晶についてはアズメチン、およびペリレン顔料にも例がある。

3.6 新規物質の作成 (化学構造の変更)

有機顔料の新製品開発の歴史は堅ろう度(耐光、候、熱、溶剤性、色移行性など)の向上を目指して、新しい化学構造を作ってきたといっても過言では無かろう。そのため、基本構造の発掘、置換基の選択と配置、分子量の増大などの工夫と同質多型、幾何異性体の有効な利用

を考えてきた。特に、アゾ色素の性能と置換基とその配位に関する研究は古典的経験則から最新の理論的考察に至るまで多く知られている。従って、アゾ顔料は簡単な化合物から次第に複雑な化合物へと移行してきた。

その例として、次のモノアゾ顔料(共にヘキスト社製品)が挙げられる。

恐らく、このタイプではほぼ終点と考えられる。

次いで、モノアゾ顔料はベンズイミダゾロン核を（主としてカップリング成分中に）持つタイプへと展開して

C.I. Pigment Yellow 120

C.I. Pigment Red 176

など、近年種類は多くなっている。

一方、比較的分子量の大きなアゾ顔料は縮合アゾ顔料であって、繊維の原液着色や合成樹脂の着色など使用量が多い。特徴とする所は分子量増大に伴う不活性度の上昇、すなわち、堅ろう度が高く、アゾ顔料の持つ鮮明さと着色力に他の高級顔料に無い優位性がある点であろう。

基本構造の変遷はいわゆるスレン染料の中から、堅ろう性がある、顔料適性のあるものを顔料として取上げたことに始まって、顔料として最初から開発されたキナクリドン、イソインドリノンなど続々と新規物質が出てきたが、最近はやや停滞の感がある。

また、同質多型の利用もすでにフタロシアニブルーにおける耐溶性性 ($\alpha < \beta$)、キナクリドンの耐熱性 ($\alpha < \gamma$) などよく知られており、最近ではフラバンスロンにも同質多型が知られた²⁵⁾。こうして、多くの顔料により安定型への変換の試みがなされ、従来、適性に難があった顔料が使用される例が出て来ている。

同じく、幾何異性体の利用も考えてゆくべきと思う。

古くはペリノン染料にシス・トランス型があって、トランス型のみ顔料として使用されていたが、シス型も β 型を作ることで顔料の仲間入りした次の例がある。

ボルドー (Cis型)

橙 (Trans型)
C.I. Pigment

以下、最近特許などに現れた顔料の例をご参考までに掲げておきたい。これらの顔料の基本化学構造はすでに知られているものである。

3.7 最近の顔料

しからは最近の顔料にはどんなものがあるであろうか。特許に現れたものの中から化学構造上で特徴があると思われる顔料を拾って見ることにする。

3.7.1 アゾ顔料

新しいアゾレーキ顔料の研究は少ないながら続けられているが、そのうち次の2例がやや変わっていると思う。

前者は耐光、溶剤、熱性があり、後者では耐熱性がSr単独の塩より改善されたといわれている。

不溶性アゾ顔料ではジアゾ成分に特徴を持たせたもの、たとえば次のようなもの

同じく、カップリング成分で変っているものの例として

などが挙げられ、両成分には複素環を持つものが多くなった。このうち、ベンズイミダゾロン核を含む、比較的特徴のあるものは

橙 (β型)

45)

赤

46)

黄

47)

があり, 最近, 比較的多くなってきたバルビツール酸
(その誘導体) を含むアゾ顔料として

明るい黄

黄

49)

赤橙

50)

があり, また, トリアジン核と結合した顔料がある。

帯赤黄

51)

3.7.2 縮合アゾ顔料

すでに述べたように, 堅ろう度を高める目的で分子量を増大させるため, アゾ顔料に残したカルボン酸基をハロゲナイドとし, ジアミンと縮合させた型の顔料がある。

原型は昭和 29 年の旧チバ社の特許に始まるが, 製品の輸入も多く, 研究も数多く出されている。縮合アゾ顔料の製法を略記したのが図-7 である。

縮合 (型) アゾ顔料の最近の特許としては

帯青赤

52)

橙赤

53)

などがあるが、次の例は面白いと思う。

又は,

ここに,

X=ヒドロキシル, シアナミノウレイド, アシル
アミノ, グアニル基

Y, Z=ヒドロキシル, アミノ基

A=ジアゾ成分の残基

図-7 縮合アゾ顔料製法フローシート

3.7.3 錯塩顔料

金属錯塩顔料はフタロシアニン顔料が最も著名であるが、各種構造の顔料を金属錯体化させた試みがされている。やや古い次の2種(アズメチン, ジオキシム型)は有名な顔料で市販されている。

これらのタイプの他にたとえば

などがあるが、耐熱, 耐候, 耐溶剤性のある顔料として、今後開発がすすむものと思われる。

3.7.4 アズメチン顔料

この型の顔料ではイソインドリン系顔料(特にイソインドリノン)が有名であって、

赤

59)

60)

はその変形といえるが、一寸変った所では

61)

黄緑

62)

黄～褐

などがある。しかし、アゾメチン顔料の基本の形は

63)

黄

のようなものではないだろうか。アゾメチンには錯塩が多くなってきている。

64)

赤褐

3.7.5 キノフタロン (キノロン) 顔料

一般に耐光、熱性が良いとされている顔料にキノフタロンがあり、その典型的なタイプは次式で示されるバスポ社の顔料であって、最近、顔料化の特許⁶⁵⁾が出され、性能が改善された。

このタイプの新しいものとしては次の顔料がある。

66)

赤

67)

緑味黄

キノフタロンと次に紹介するキナクリドン顔料の中間のような顔料にキノロンがあるが、今の所、市場では見かけない。

黄

68)

3.7.6 キナクリドン顔料

キナクリドン顔料も比較的研究された顔料の一つであるが、最近の特許は概して閉環と結晶変換に主体が置かれているようである。次式のフッ素が入ったキナクリドン顔料を挙げるに止めるが、Zeta 型という新しい結晶の提示があったのであわせて記載しておく。すなわち、ポリりん酸で閉環後、水中に入れて粗顔料を得、濃硫酸中で還流、水洗すれば Zeta 型がえられる⁷¹⁾とされている。

赤

69)

紫(α型)

70)

3.7.7 スレン系顔料

この型の顔料も顔料化に関する特許が多い。化学構

造的に見て特徴があるものを列記して、その責を果たしたい。

黄

72)

赤

73)

橙

74)

黄

75)

赤

76)

3.7.8 その他

以上の顔料のいずれの系統にも分類できない顔料のう

ちで、特に興味を引いたものを掲げて、本稿での化学構造に工夫された新しい顔料の紹介を終えたい。

赤

赤

4. お わ り に

文 献

以上、ご紹介した顔料はほんの一部であって、正に、おびただしい数の特許が出願されており、そのいくつかは順調に市場に現われてきている。出願される特許の底辺には更にその数倍以上の研究があるに違いないが、かつて、研究が盛んに行われ、特許にされたにもかかわらず、製品が市場に出なかった顔料にピロコリン系、フルオルビン系などがある。短命であったチアクロモンもそうした例の一つかも知れない。

このような著名な顔料に市場が開かれなかった理由は良くわからないが、今後の有機顔料はメーカーの一方面的な性能評価のみで市場性が出るものではなくて、需要家が最も必要とする性能を具え、経済性のあることが要件となろう。私共顔料メーカーは需要家からの要求を十分に吟味した上で、合目的な顔料の選択をして、慎重な、しかも十分な試験で確認した製品を市場へ出す責務を痛感する。同時に、分析技術の進歩によって、新製品は即刻その正体が明らかにされ、同等品、類似品や対抗品が出てくるので、技術研究には息をつくひまも無く、特許権の確立なしでは競争から脱落することになりかねない。

- 1) 化成品工業協会統計
- 2) 貿易月表
- 3) U. S. International Trade Commission
- 4) *Defazet*, 31, 190 (1977)
- 5) *Am. Ink. Maker*, Nov. 28 (1978) p-24
- 6) 北尾悌次郎：有合化誌, 33, 141~150 (1975)
- 7) 菊池義幸：*Plastics Materials*, 18, Jun. 31~37 (1977)
- 8) ケワニオイル：特開昭 47-38684
- 9) *Business week*, July 13, 72 c (1974)
- 10) 堺化学, 小西顔料：特公昭 50-17499
- 11) 大日精化：特開昭 49-322
- 12) *Colour Chem.*: DOS 2, 546, 657
- 13) 日本化学：特開昭 54-62228
- 14) Hoechst : DOS 2, 360, 793
- 15) 大日精化：特公昭 47-31403
- 16) 住友化学：特開昭 52-8030
- 17) 工業技術院：特開昭 50-126027
- 18) J. Moilliet, D. A. Plant : *J. O. C. C. A.*, 52, 289~308 (1969)
- 19) BASF : BP 1, 411, 711
- 20) Ciba-Geigy : DOS 2, 804, 088
- 21) BASF : USP 3, 976, 649

- 22) ヘキスト : 特公昭 52-16487
23) 大日本インキ : 特公昭 48-26373
24) ヘキスト : 特開昭 54-7430
25) バイエル : 特開昭 50-10324
26) ICI : 特公昭 37-12832
27) ジュボン : 特公昭 39-2625
28) 高木, 黒須, 藤井 : 色材, 41, 603~613 (1968)
29) 高木, 黒須, 藤井 : 色材, 43, 3~14 (1969)
30) 高木, 黒須, 藤井 : 色材, 42, 106~117 (1969)
31) Hoechst : BP 1, 404, 985
32) Allied Chemical Corpn.: USP 3, 940, 399
33) Hoechst : DOS 2, 415, 550
34) Allied Chemical Corpn.: DOS 1, 810, 817
35) Allied Chemical Corpn.: USP 3, 898, 233
36) Hoechst : BP 1, 412, 172
37) Hercules : USP 4, 115, 377
38) ヘキスト : 特開昭53-85825
39) Hoechst : DOS 2, 658, 396
40) Sandoz : BP 1, 450, 311
41) バスフ : 特開昭 50-161526
42) BASF : DOS 2, 701, 317
43) BASF : USP 3, 812, 191
44) Sandoz : BP 1, 402, 564
45) チバガイギー : 特開昭 50-35242
46) Hoechst : BP 1, 408, 086
47) Hoechst : DOS 2, 328, 678
48) du Pont, E. I.: USP 3, 979, 377
49) BASF : USP 3, 428, 620
50) Ciba-Geigy : DOS 2, 633, 902
51) バイエル : 特開昭 50-136319
52) Sandoz : Swiss p. 585, 248
53) BASF : DOS 2, 631, 164
54) バイエル : 特開昭 50-67324
55) バスフ : 特公昭 45-27344
56) バスフ : 特公昭 46-10070
57) 工業技術院 : 特公昭 52-32764
58) Ciba-Geigy : BP 1, 481, 652
59) チバガイギー : 特開昭 50-154322
60) Ciba-Geigy : DOS 2, 438, 867
61) Sterling Drug : USP 3, 966, 753
62) 工業技術院 : 工化誌, 74, 251 (1971)
63) ヘキスト : 特開昭 50-121256
64) 大日本インキ : 特開昭 51-8316
65) バスフ : 特開昭 54-64530
66) 帝人 : 特開昭53-98335
67) 三菱化成 : 特開昭 51-50329
68) du Pont, E. I.: USP 3, 334, 102
69) ジュボン : 特開昭 47-6982
70) du Pont, E. I.: BP 1, 415, 895
71) Sun Chemical : USP 3, 892, 751
72) チバガイギー : 特公昭 44-26396
73) BASF : BP 1, 448, 477
74) Sandoz : BP 1, 449, 691
75) Allied Chemical Corpn.: USP 3, 935, 226
76) 日本化薬 : 特開昭 51-37918
77) BASF : BP 1, 402, 101
78) バスフ : 特開昭 50-50430
79) 日本曹達 : 特開昭 54-83026
80) ジュボン : 特開昭 54-117534
81) BASF : DOS 2, 536, 120
82) 鉄興社 : 特開昭 51-42724