

# 第1回 有機顔料中に副生するPCBの工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関する検討会

「有機顔料の製造方法等について、市場、用途について」

## 【内容】

- I. 有機顔料について
- II. 有機顔料の分類及び行政指導該当顔料について
- III. 有機顔料の製造方法について
- IV. 製造、合成関係補足
- V. 有機顔料出荷状況について
- VI. 有機顔料の具体的用途について

平成24年7月10日(火)  
化成品工業協会



# Ⅱ. 有機顔料の分類と行政指導該当顔料について

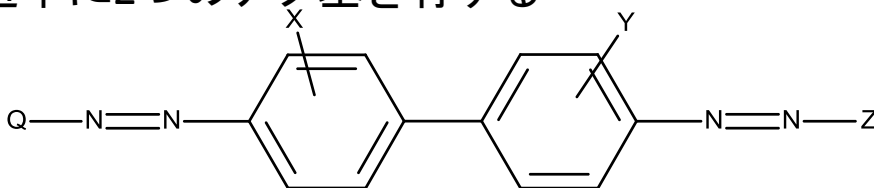
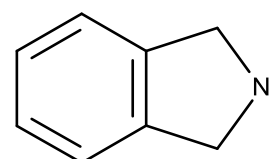
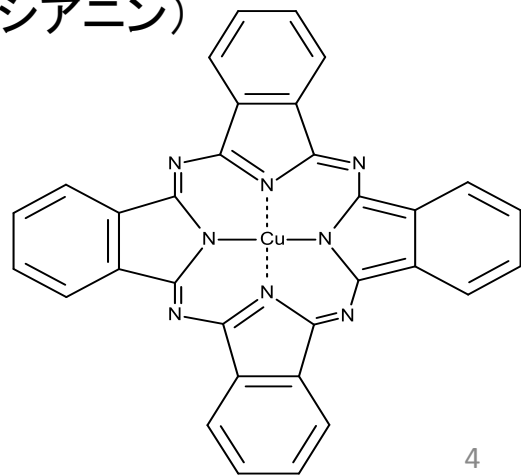
## 有機顔料の分類

### 該当顔料

アゾ顔料	溶性アゾ顔料	アゾイエローレーキ	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し
		アズレーキレッド	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し
	不溶性アゾ顔料	モノアゾイエロー、オレンジ	PY165
		ジスアゾ顔料	PY12 PY13 PY14 PY17 PY55 PY81 PY83 PY87 PY124 PY152 PO16
		ピラゾロン顔料	PO13 PR38
	ベンズイミダゾロン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	β ナフトール顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	ナフトールAS顔料	PR2 PR9 PR112 PB25	
	縮合アゾ顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	フタロシアニン顔料	PG7 PG36 PG58	
多環式顔料	キナクリドン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	ペリレン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	ペリノン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	イソインドリノン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	イソインドリン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	ジオキサジン顔料	PV23	
	チオインジゴ顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	アントラキノン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	キノフタロン顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	金属錯体顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し	
	ジケトピロロピロール顔料	PR254	
その他の多環式顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し		
染料レーキ顔料	平成24年2月13日 行政指導 対象顔料無し		

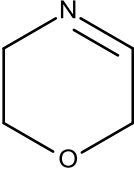
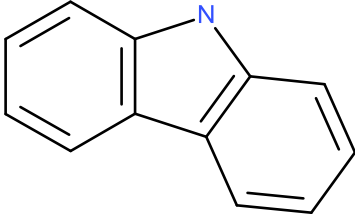
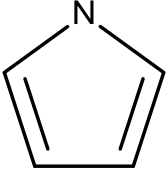
## Ⅱ. 有機顔料の分類と行政指導該当顔料について(2)

### 分類と化学構造の関係

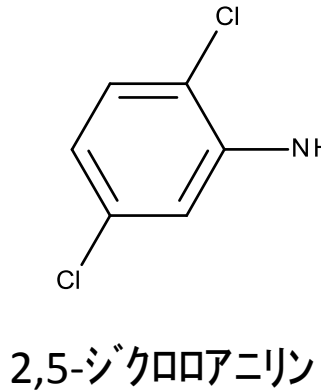
分類	化学構造
モノアゾ、 ナフトールAS系	<ul style="list-style-type: none"><li>・構造中に1つのアゾ基を有する</li></ul> $\text{Ar} \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{X}$
ジスアゾ、ピラゾロン系	<ul style="list-style-type: none"><li>・構造中に2つのアゾ基を有する</li></ul> 
フタロシアニン系	<ul style="list-style-type: none"><li>・構造中に4つのイソインドールを有する</li><li>・イソインドールは窒素原子で架橋した環状化合物を形成</li><li>・金属原子と安定は錯体を形成(金属フタロシアニン)</li></ul>  <p>イソインドール</p> 

## Ⅱ. 有機顔料の分類と行政指導該当顔料について(3)

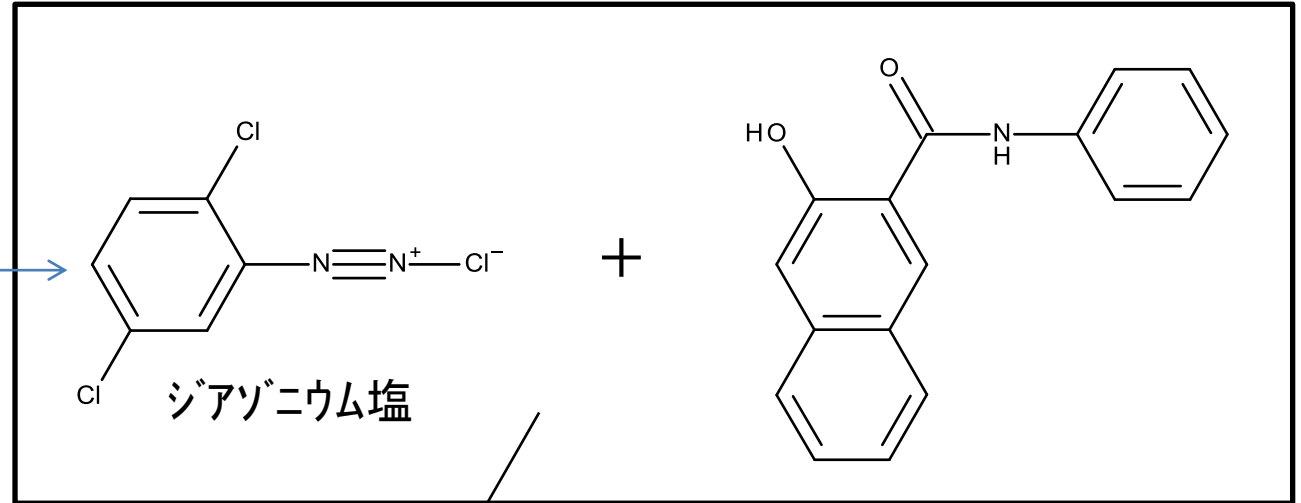
### 分類と化学構造の関係(2)

分類	化学構造
ジオキサジン系	<p>・構造中に2つのオキサジン環とカルバゾールを有する</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="text-align: center;"><p>オキサジン</p></div><div style="text-align: center;"><p>カルバゾール</p></div></div>
ジケトピロピロール系 (DPP)	<p>・構造中にピロールとケト基(-C=O)を有する</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="text-align: center;"><p>ピロール</p></div></div>

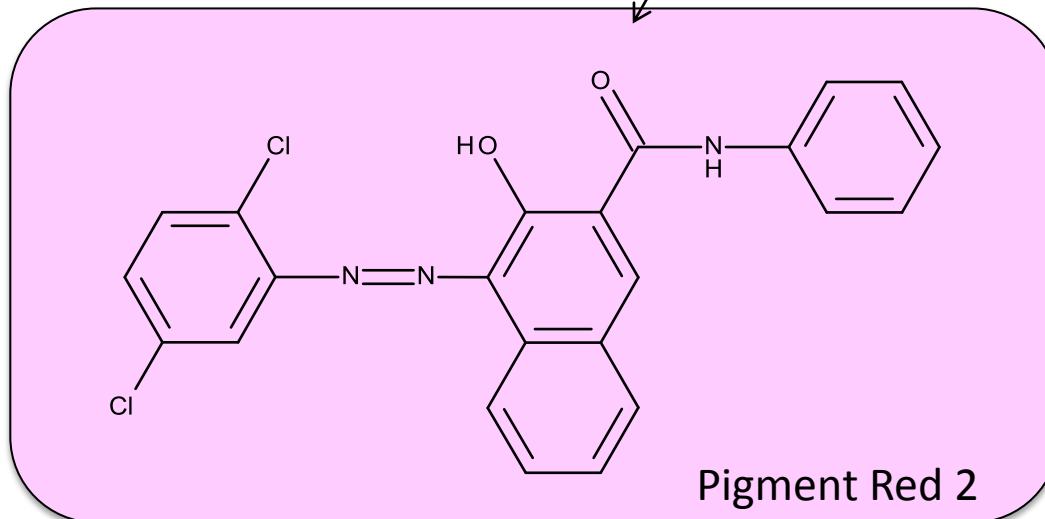
代表例  
(Pigment Red 2)

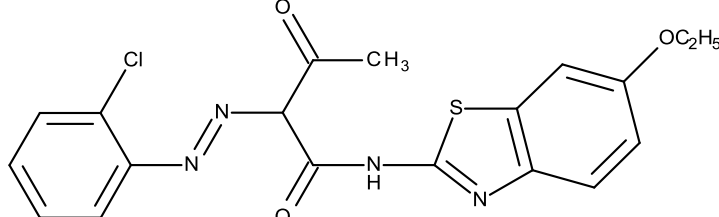
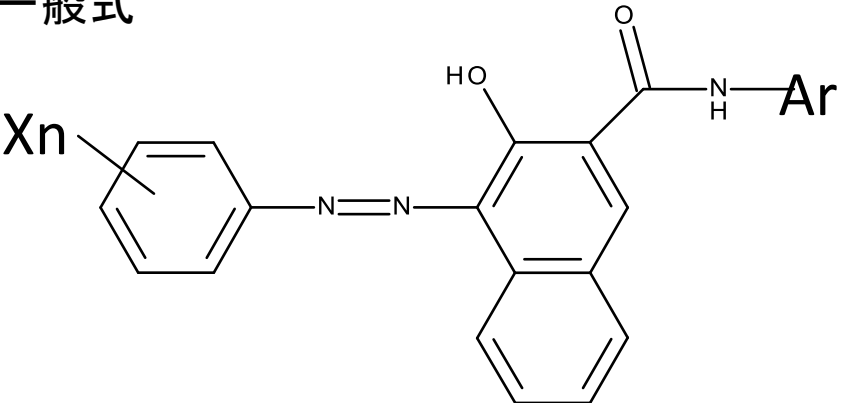
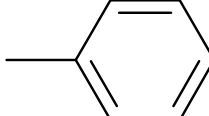
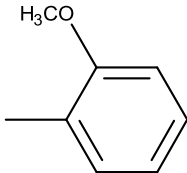
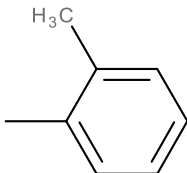
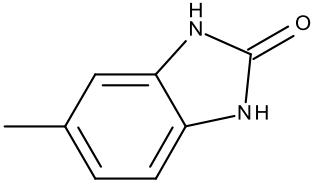


HCl, NaNO<sub>2</sub>  
(ジアゾ化)

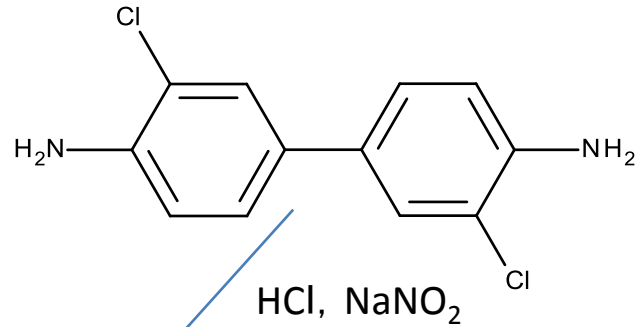


NaOH      カップリング反応

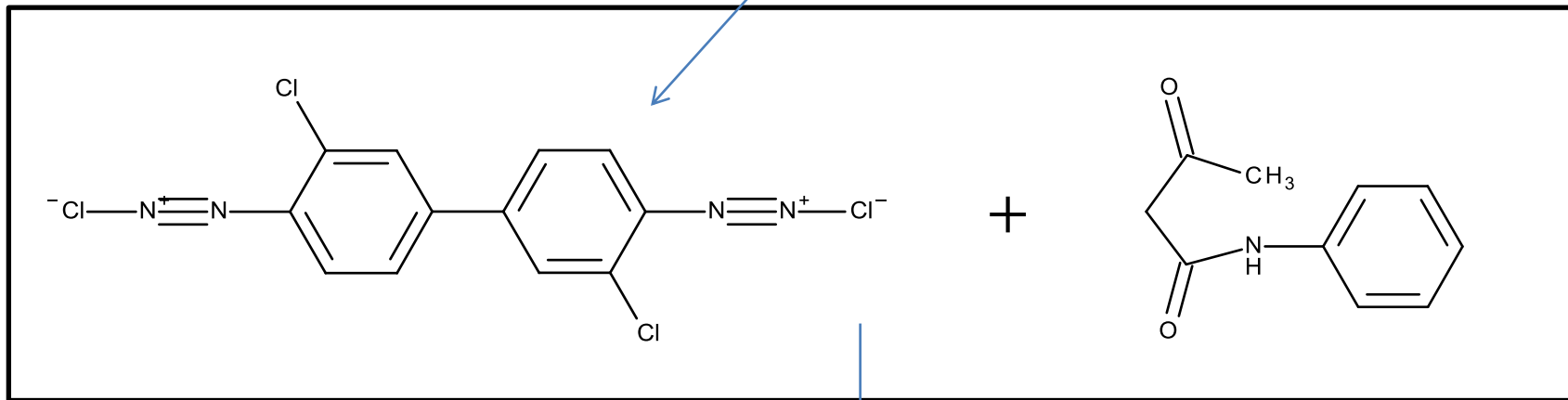


一般式又は構造式	C.I. Number	Xn	Ar
 <p>α-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-2-α-アセチルアセトアミド-6-エトキシベンゾチアゾール</p>	Pigment Yellow 165 (PY165)		
<p>一般式</p> 	Pigment Red 2 (PR2)	2,5-di Cl	
	Pigment Red 9 (PR9)	2,5-di Cl	
	Pigment Red 112 (PR112)	2,4,5-tri Cl	
	Pigment Brown 25 (PBr25)	2,5-di Cl	

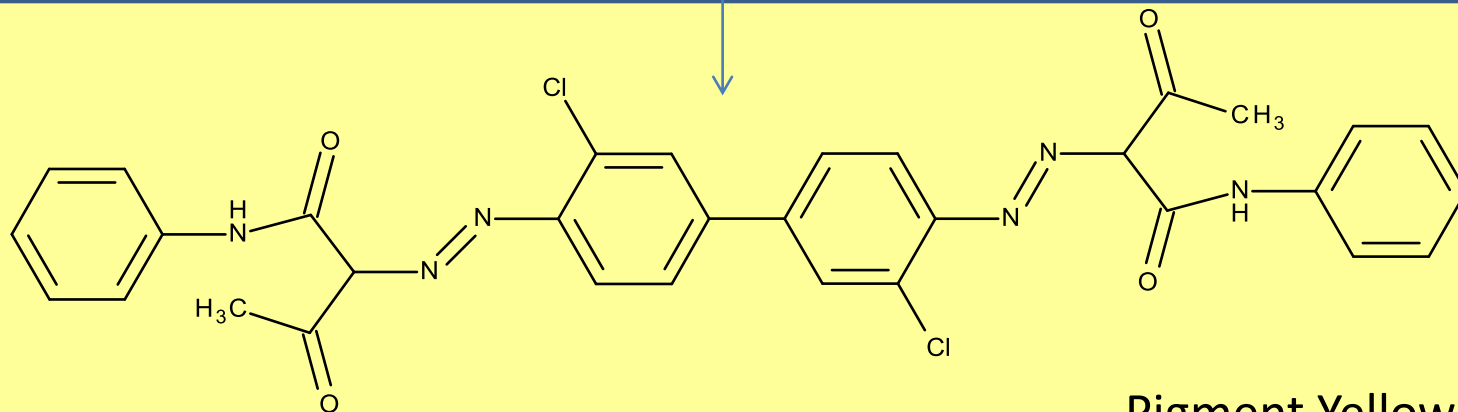
代表例  
(Pigment Yellow 12)



3,3'-ジクロロベンジジン



NaOH

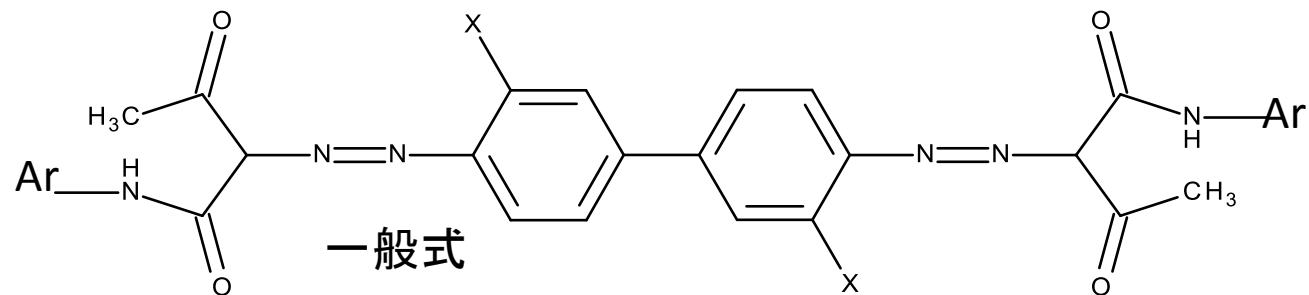


Pigment Yellow 12



### Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(4)

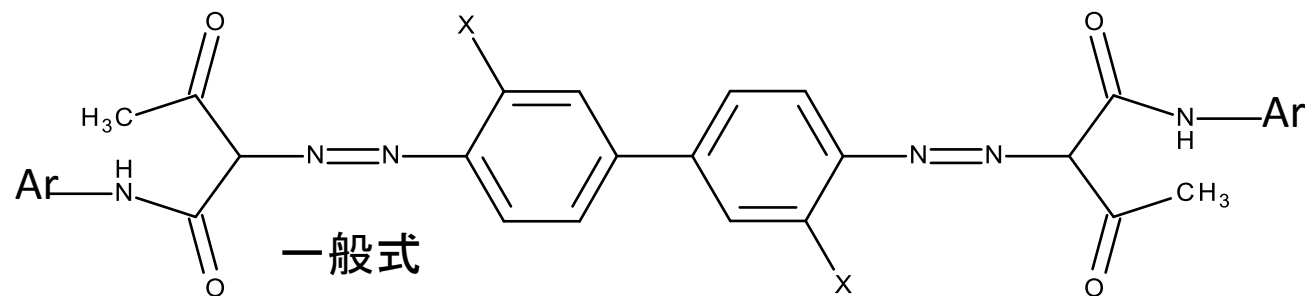
#### ジスアゾ、ピラゾロン系



C.I. Number	X	Ar
Pigment Yellow 12 (PY12)	Cl	
Pigment Yellow 13 (PY13)	Cl	
Pigment Yellow 14 (PY14)	Cl	
Pigment Yellow 17 (PY17)	Cl	

### Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(5)

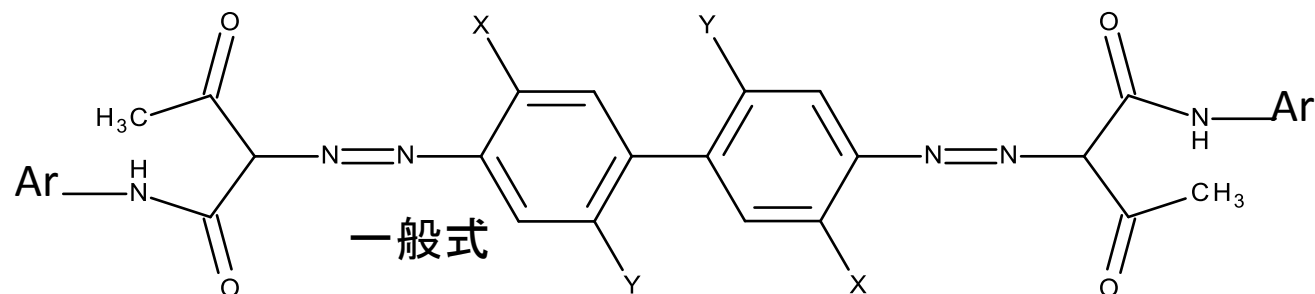
#### ジスアゾ、ピラズロン系



C.I. Number	X	Ar
Pigment Yellow 55 (PY55)	Cl	
Pigment Yellow 83 (PY83)	Cl	
Pigment Yellow 87 (PY87)	Cl	

### Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(6)

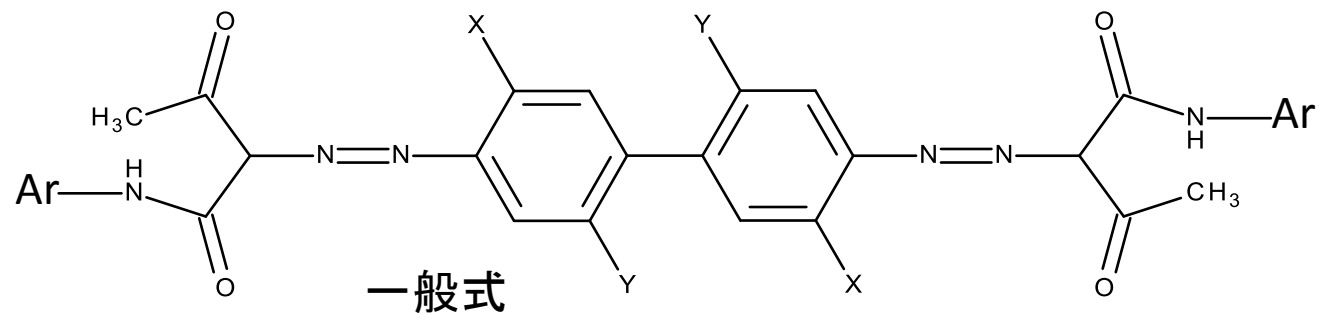
#### ジスアゾ、ピラゾロン系



C.I. Number	X	Y	Ar
Pigment Yellow 124 (PY124)	Cl	H	
Pigment Orange 16 (PO16)	-OCH <sub>3</sub>	H	

### Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(7)

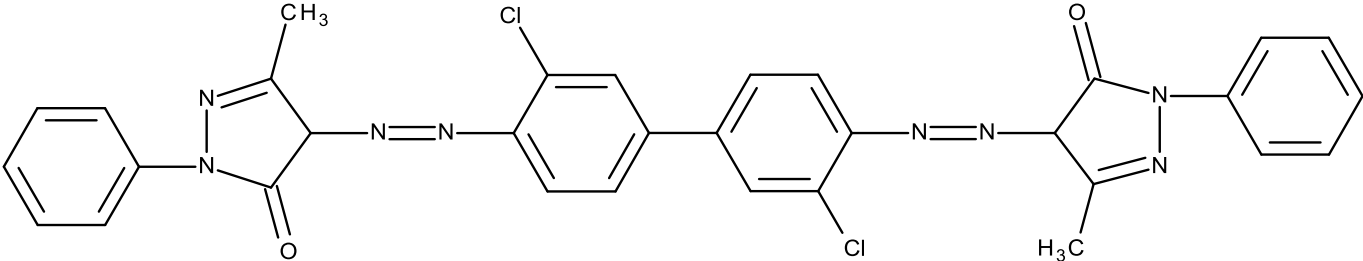
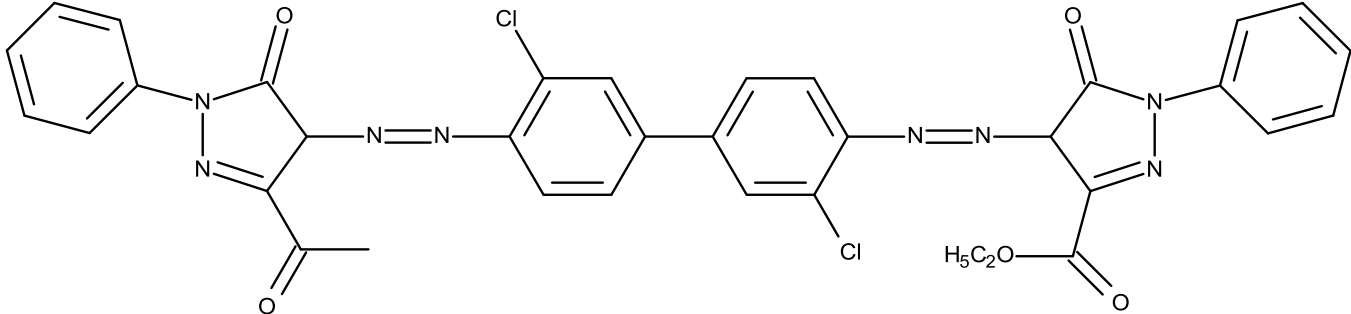
#### ジスアゾ、ピラゾロン系



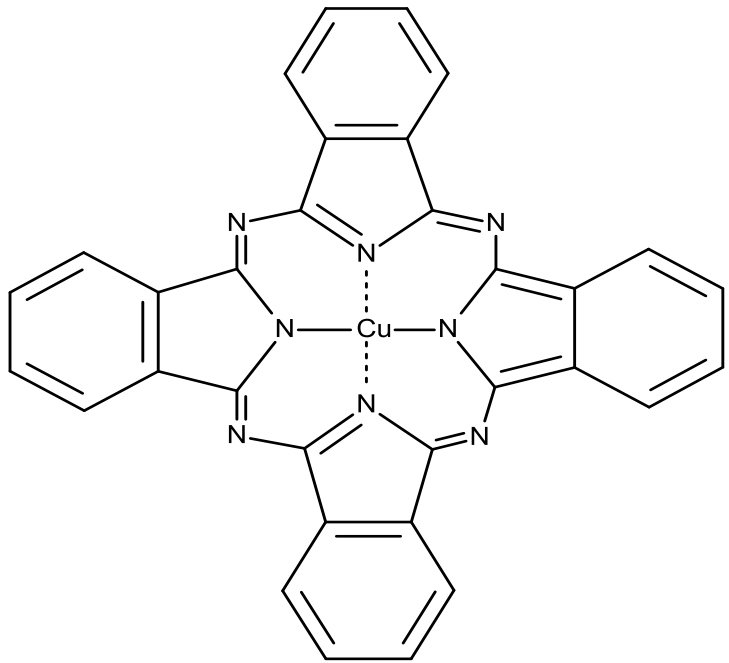
C.I. Number	X	Y	Ar
Pigment Yellow 81 (PY81)	Cl	Cl	
Pigment Yellow 152 (PY152)	Cl	Cl	

### Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(8)

#### ジスアゾ、ピラゾロン系

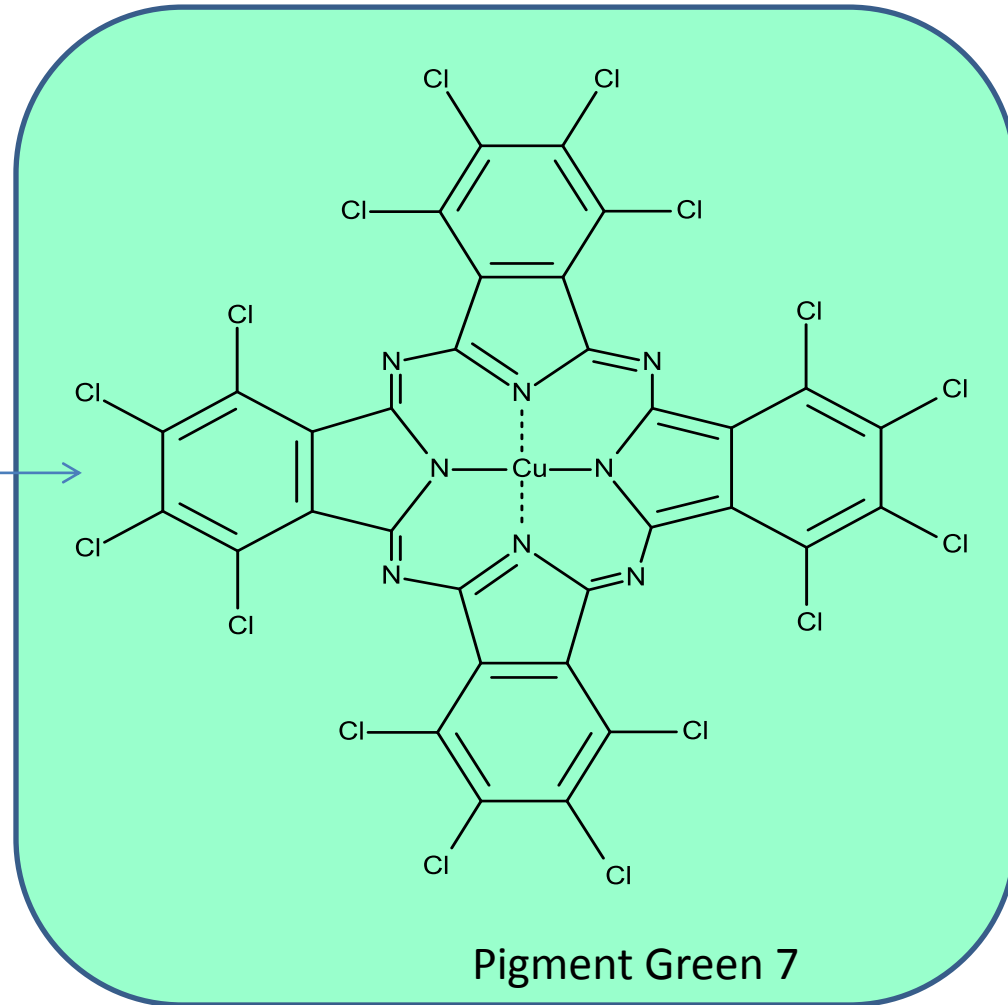
構造式	C.I. Number
	Pigment Orange 13 (PO13)
	Pigment Red 38 (PR38)

Pigment Green 7



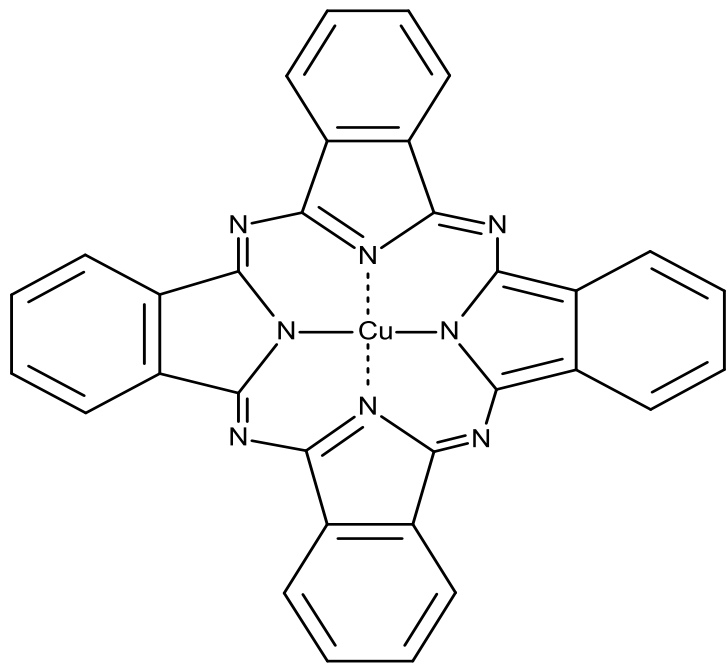
Pigment Blue 15

塩素化  
(15個以上)



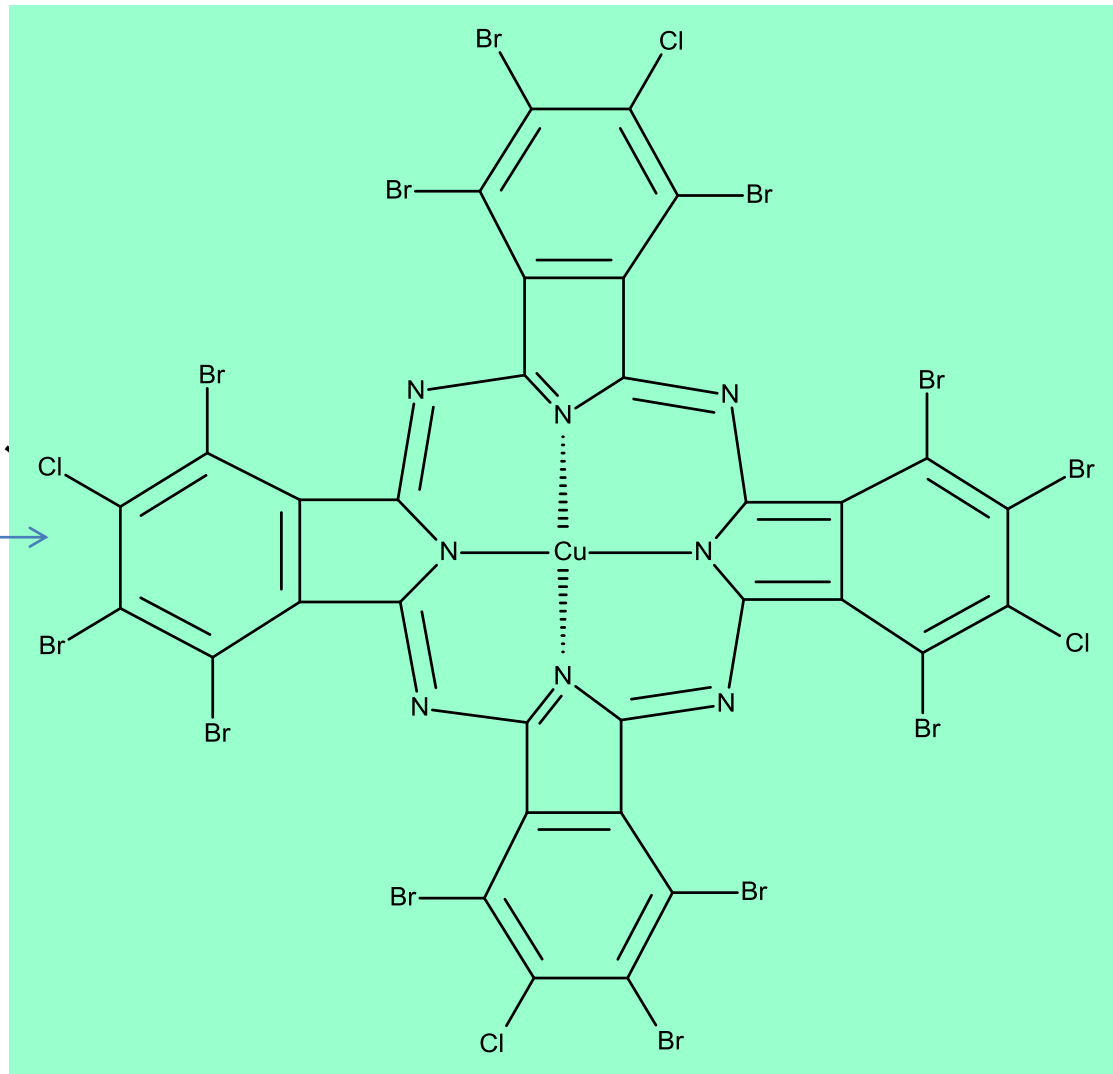
Pigment Green 7

Pigment Green 36

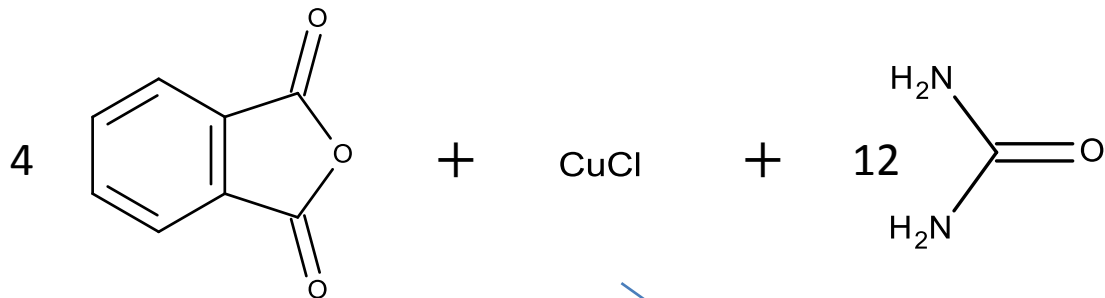


Pigment Blue 15

塩素化  
臭素化

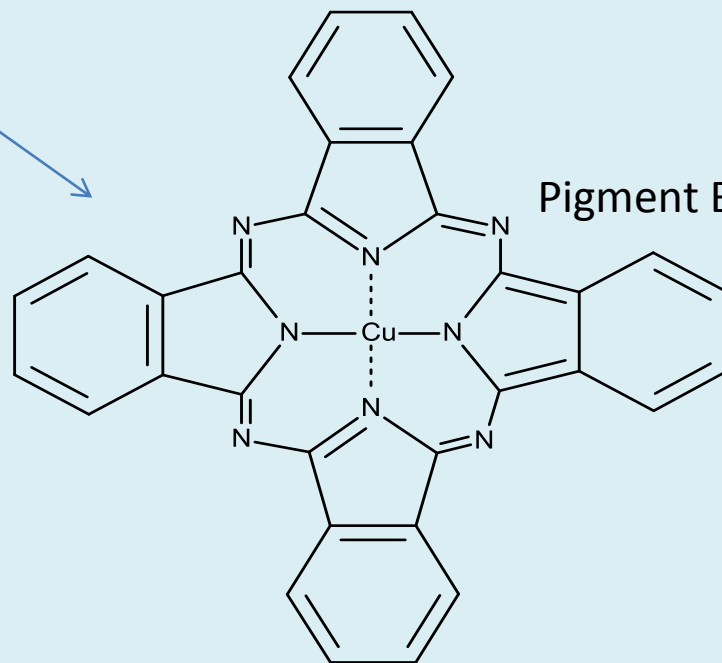


Pigment Blue 15



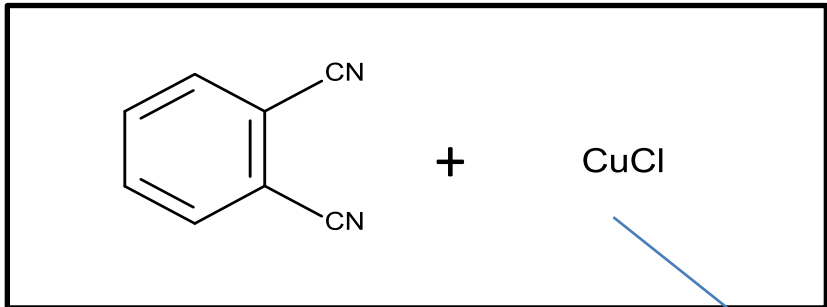
液相法

モリブデン酸アンモニウム  
t-アミルベンゼン  
180-200°C



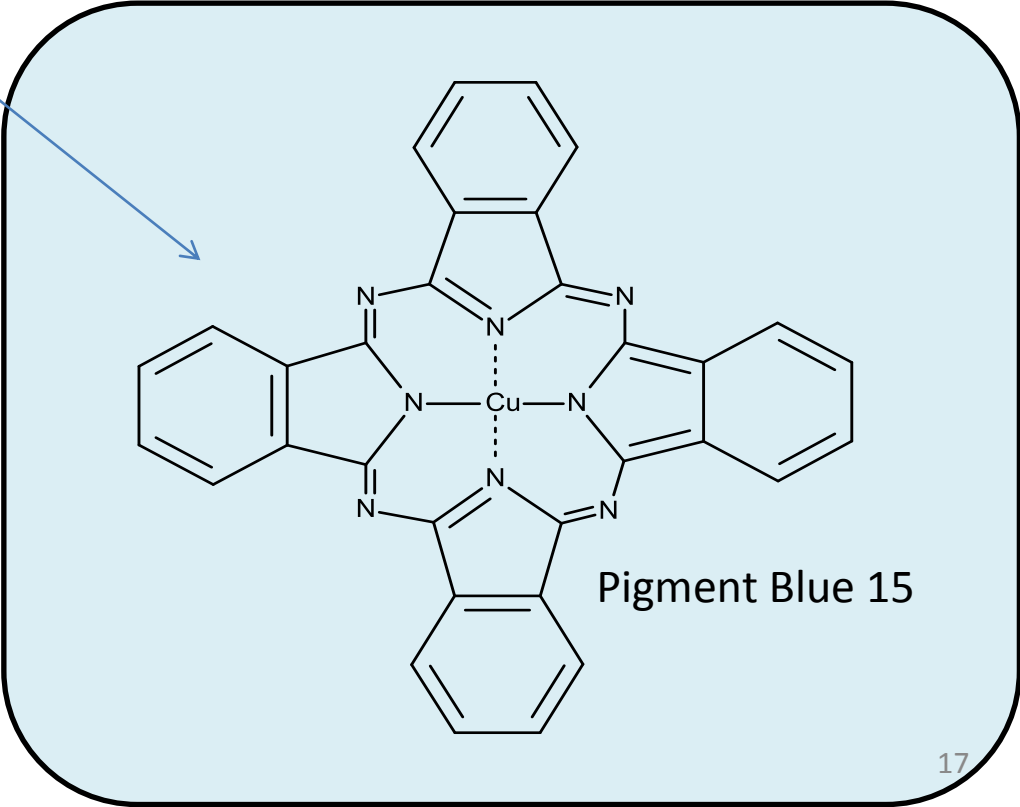


Pigment Blue 15

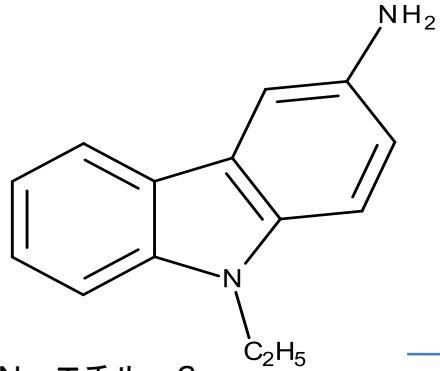


180-200°C

固相法

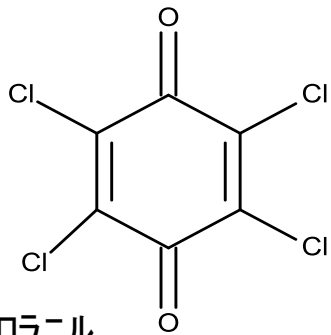


Pigment Violet23



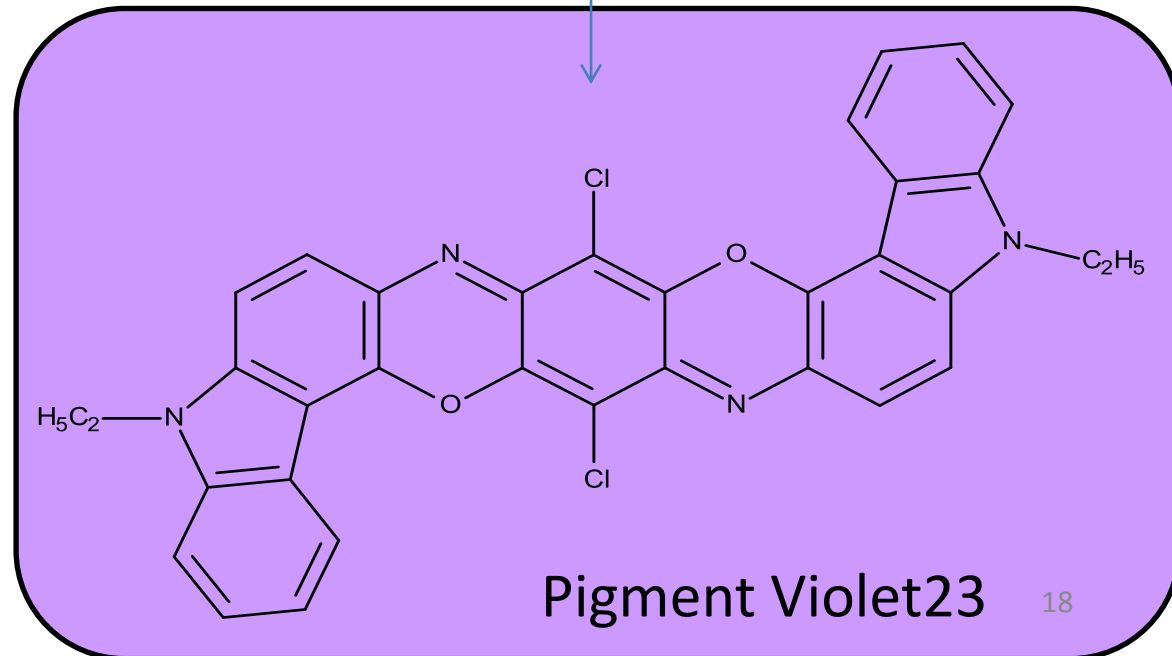
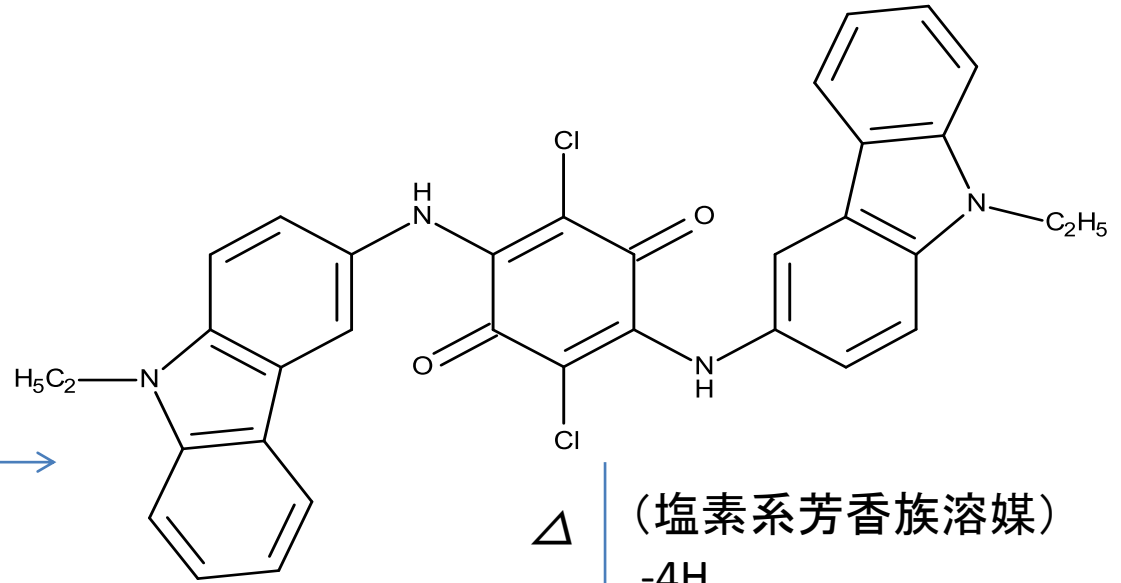
N-エチル-3-アミノカルバゾール

+



クロラニル

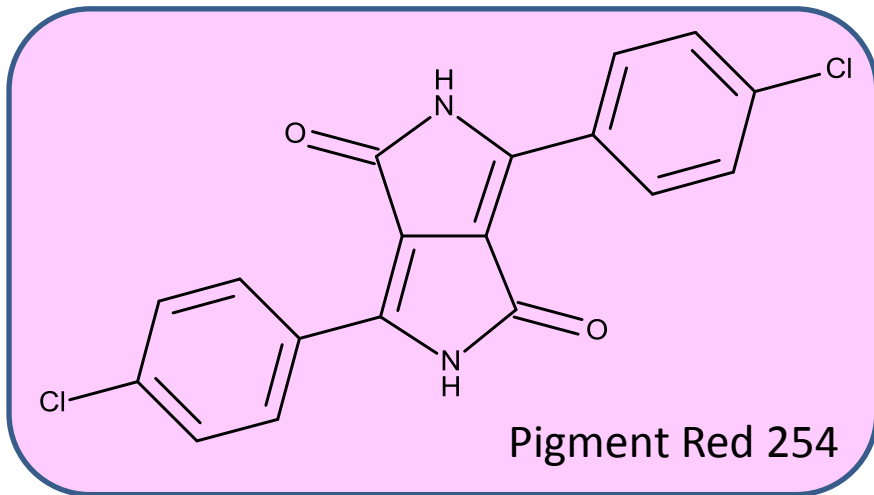
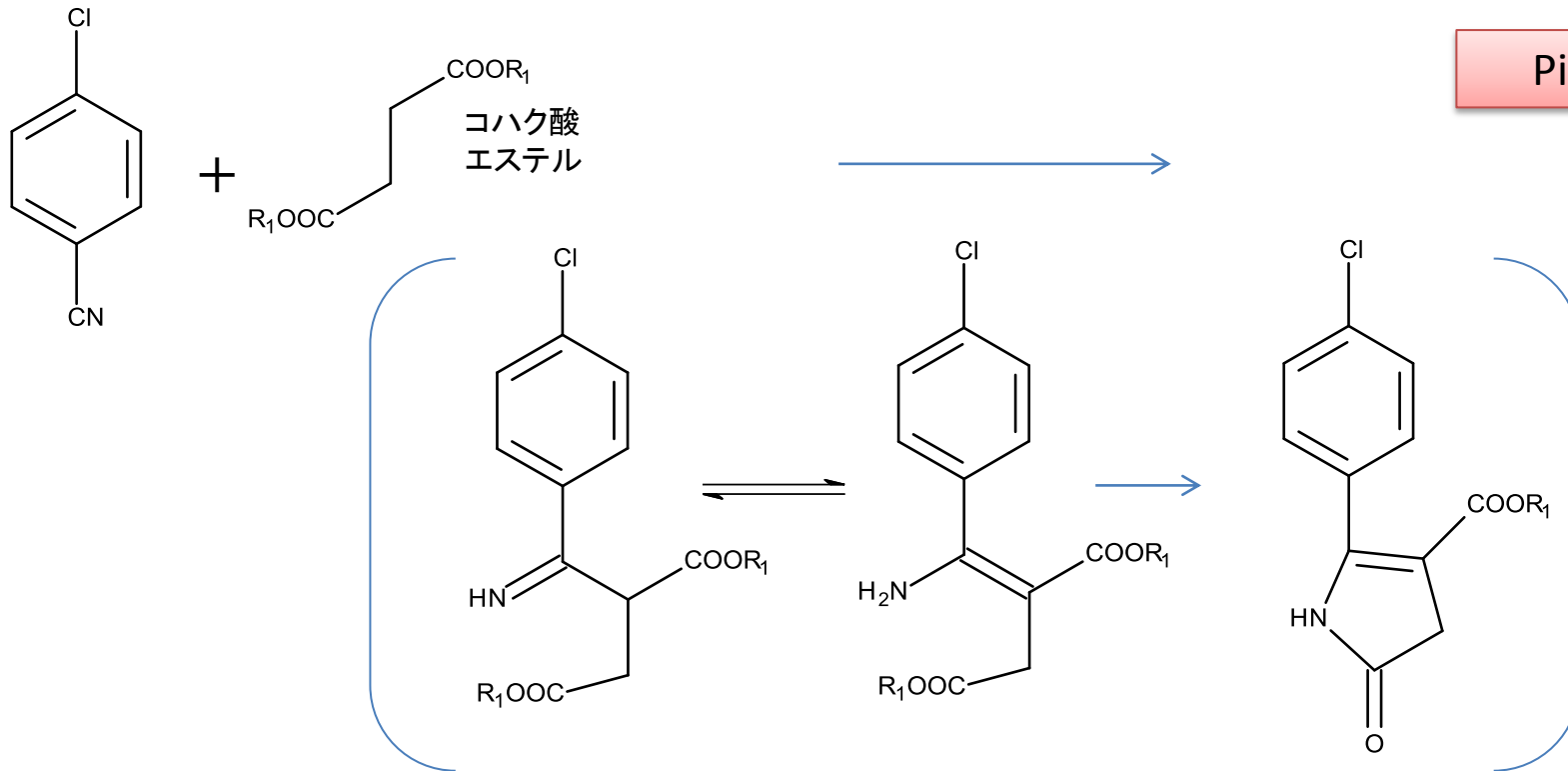
-2HCl



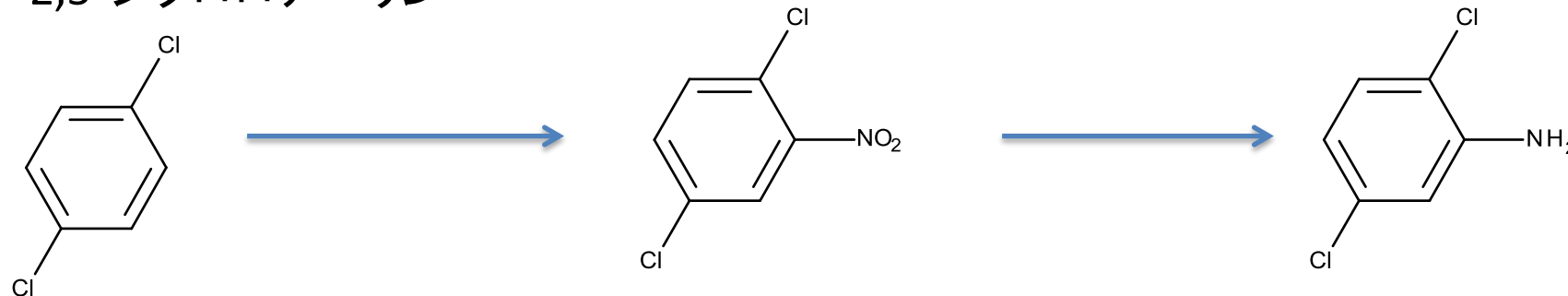
### Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(14)

ジケトピロロピロール

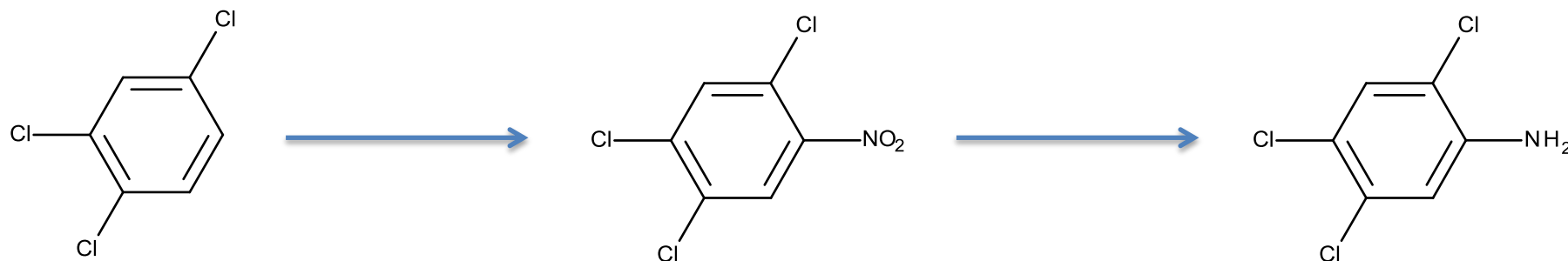
Pigment Red 254



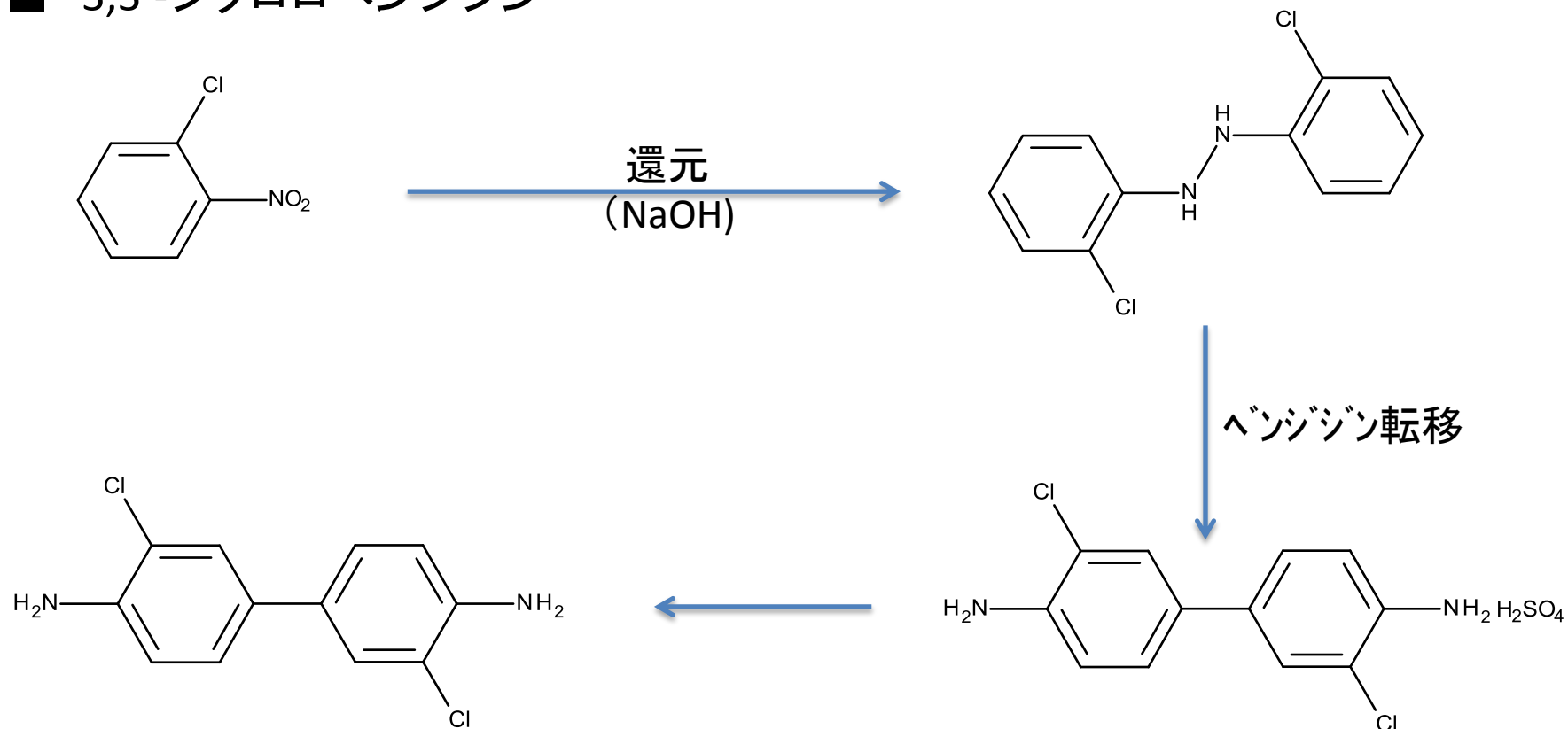
◆ 2,5-ジクロロアニリン



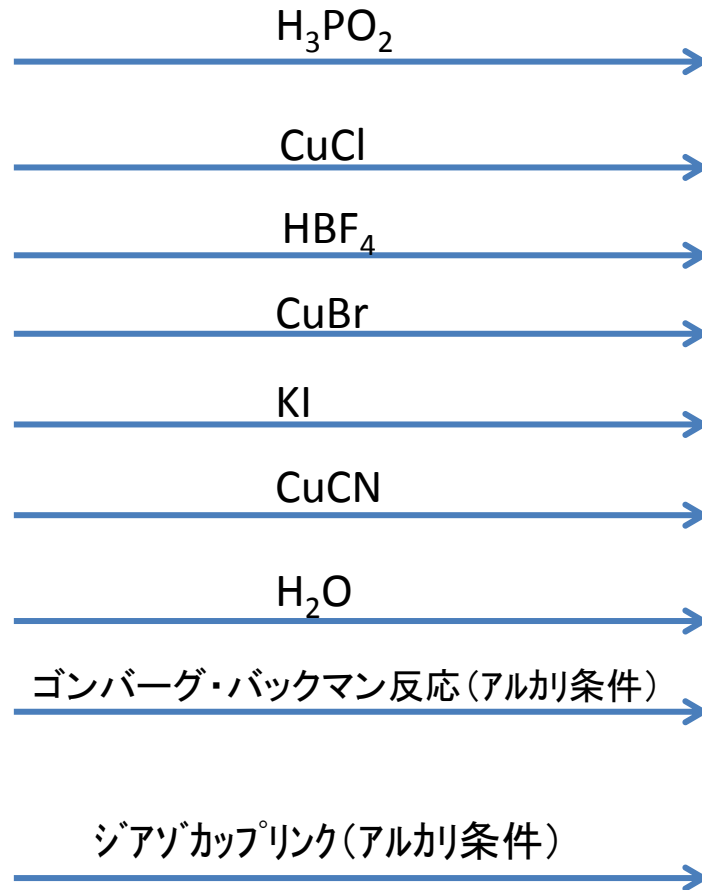
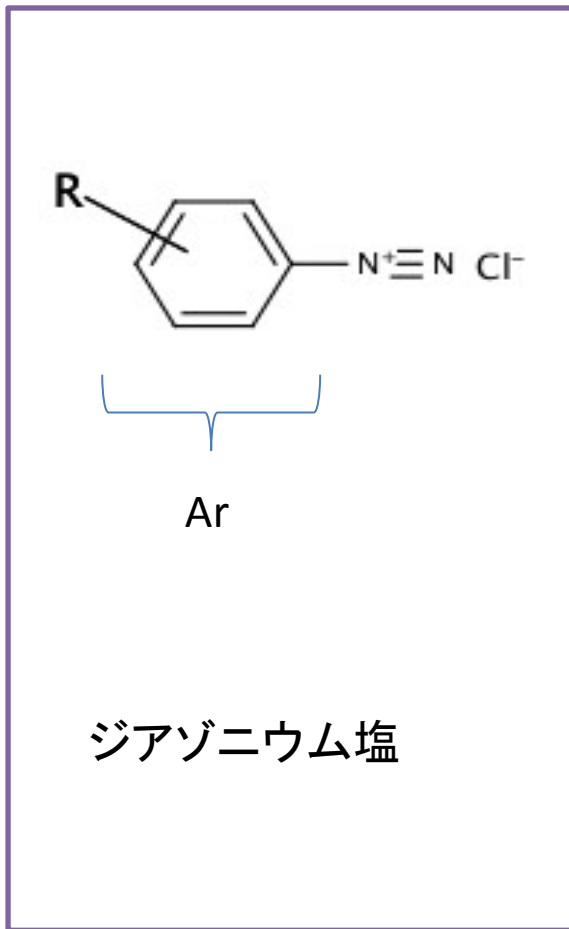
◇ 2,4,5-トリクロロアニリン



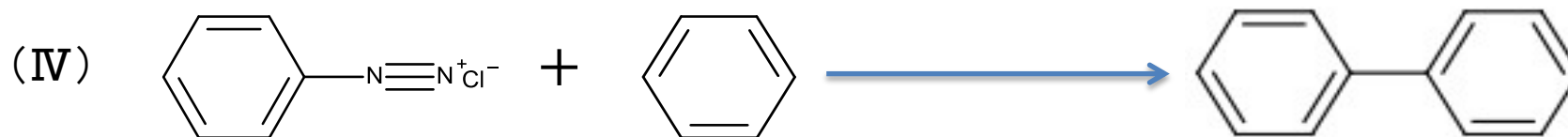
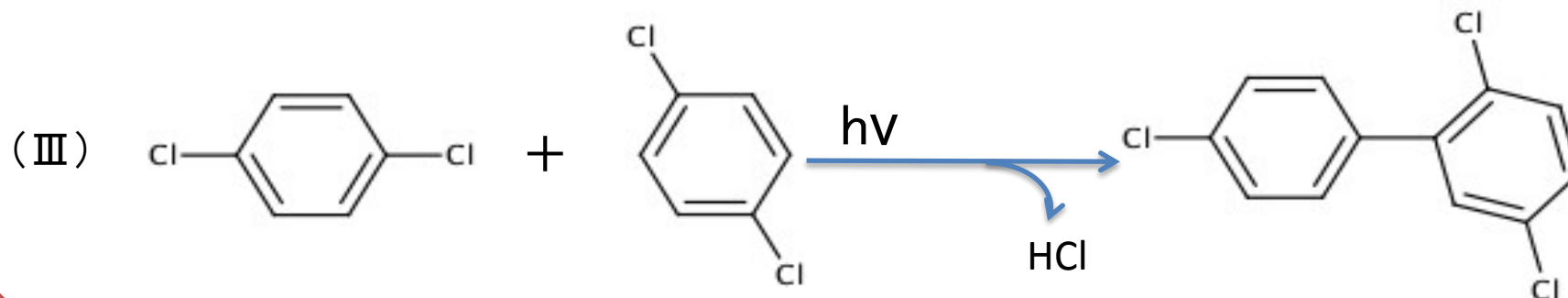
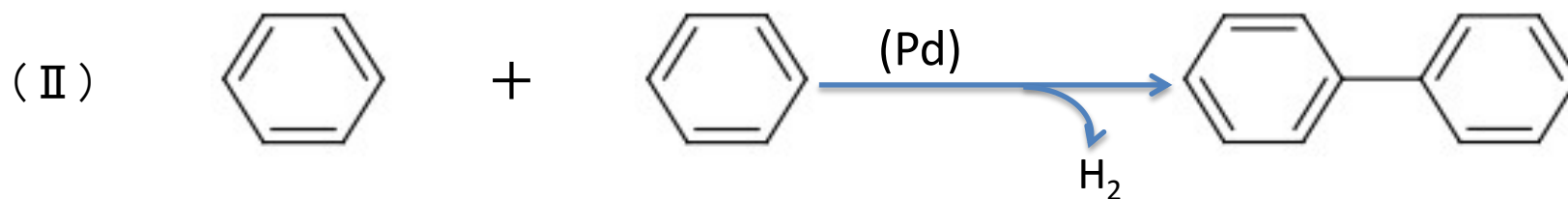
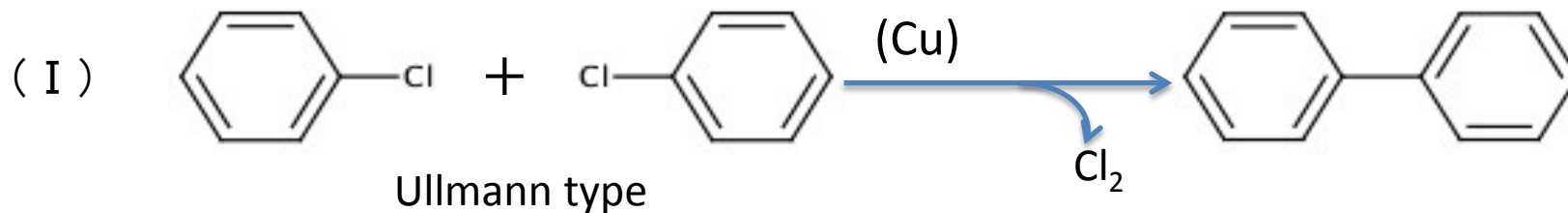
■ 3,3'-ジクロロベンジジン



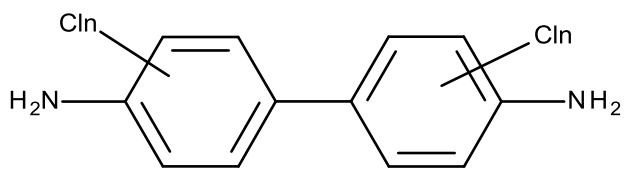
「2012年版 16112の化学商品」より



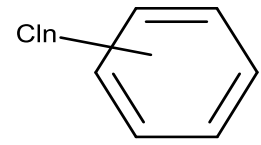
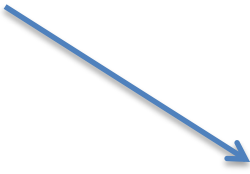
- Ar-H
  - Ar-Cl
  - Ar-F
  - Ar-Br
  - Ar-I
  - Ar-CN
  - Ar-OH
  - Ar-Ar
- 目的の顔料**



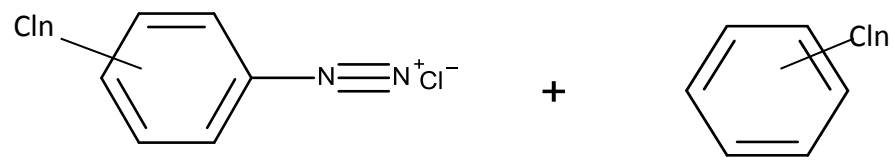
ゴンバーグ・バックマン反応 (Gomberg-Bachmann reaction)



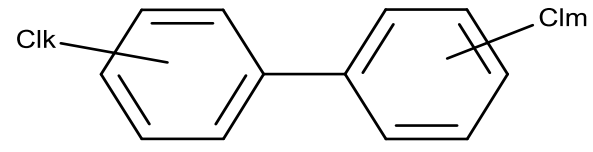
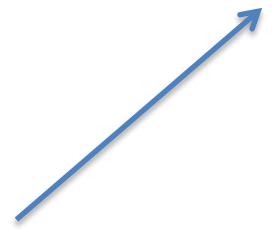
クロロベンジジンから



クロロベンゼンから



ゴンバーグ・バックマン反応  
(Gomberg-Bachmann reaction)

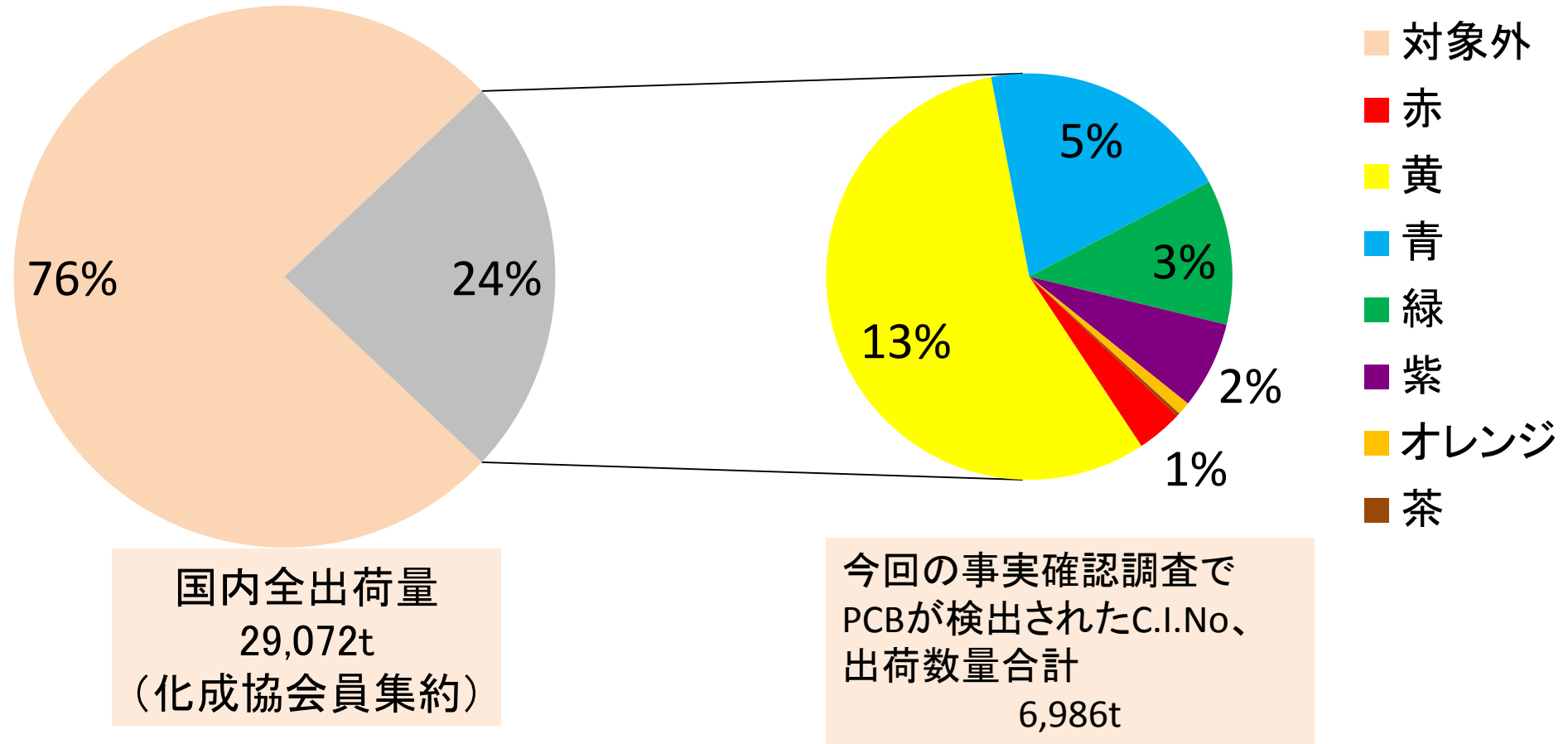




# V. 有機顔料出荷状況について

検出された製品が有機顔料全体の出荷数量に占める割合

2010年



(化成協2012年2月3日時点の6社集約数字)

# V. 有機顔料出荷状況について (2)

2010年

## 1. 国内全出荷29,072tの内訳

国内生産分		7,945
輸 入	クルト品	11,417
	顔料	9,710
計		29,072

(化成協推定値)



国内生産より輸入の比率  
が圧倒的に高い

## 2. 今回の事実確認調査で PCBが検出された出荷数量合計 6,986tの色別内訳

赤	257
黄	3,933
青	1,418
緑	805
オレンジ	72
紫	484
茶	17
計	6,986

(化成協2012年2月3日時点の6社集約数字)

# V. 有機顔料出荷状況について (3)

## クルードと顔料化工程について 補足

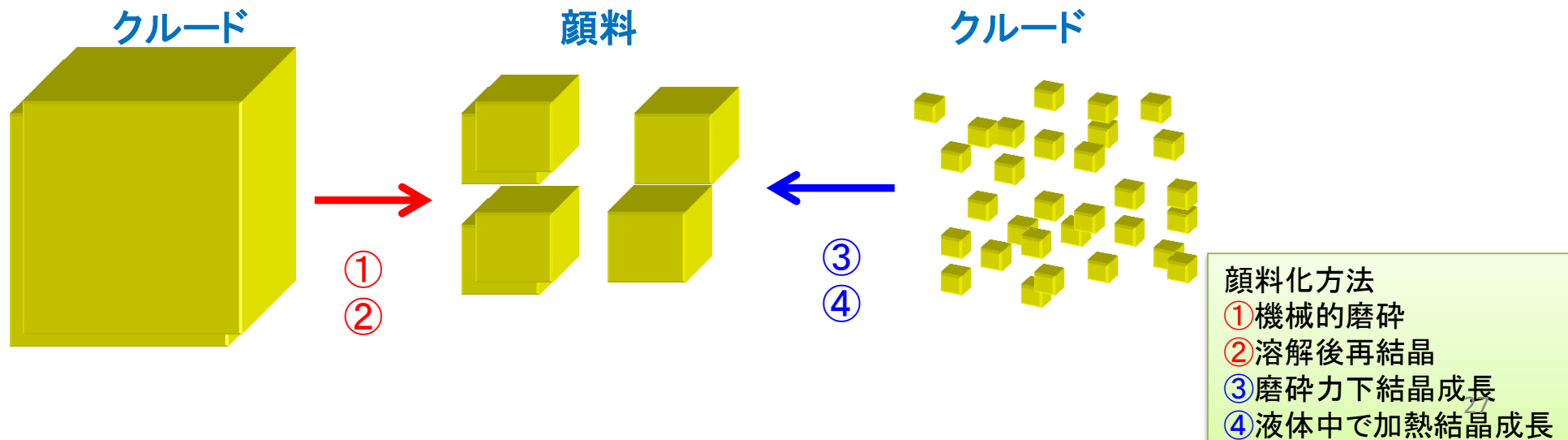
### (1) 顔料の性能を決定する要因について

- ・顔料は色素分子が数万～百万以上結合した粒子として分散状態で使用される  
(染料は溶解した分子の状態で使用)
- ・結晶型、粒子径、粒子形が、顔料固有の性能を決定する

### (2) クルード(粗製顔料)について

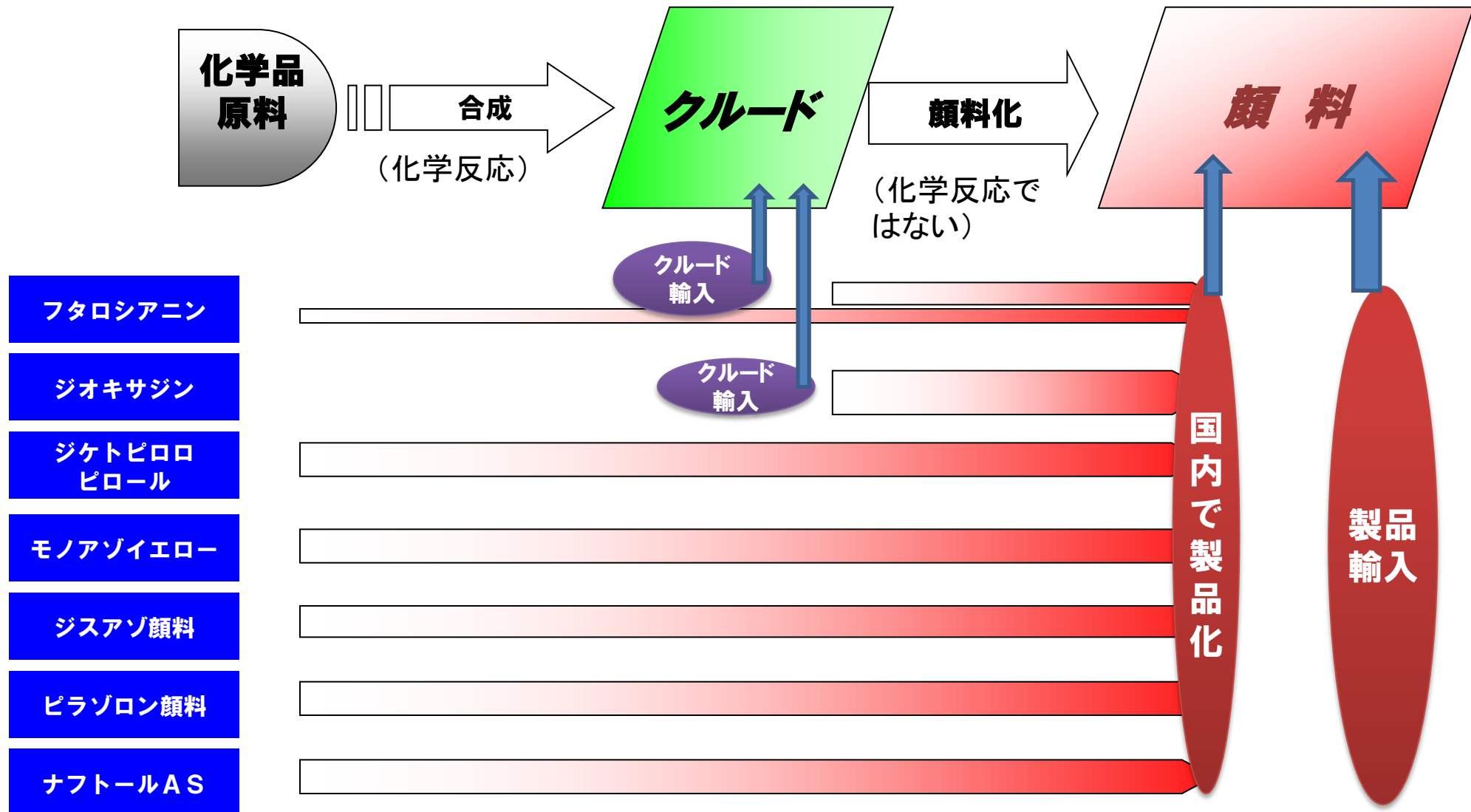
- ・合成されたままの顔料は、粒子径が小さ過ぎたり(例:アゾ顔料)、大き過ぎたり(例:フタロシアニン、ジオキサジン等)で、そのままでは顔料としての分散性や鮮明な発色が得られない。これをクルードと呼ぶ

### (3) 顔料化工程について



# V. 有機顔料出荷状況について (4)

## 顔料の製造工程概略とクルード輸入、製品輸入の関係 補足



## V. 有機顔料出荷状況について (5)

### 過去5年間の出荷数量(t) (化成協推定値)

	2006	2007	2008	2009	2010	5年間計
<b>赤</b>	287	292	279	200	257	1,711
<b>黄</b>	4390	4469	4263	3058	3,933	22,554
<b>青</b>	1583	1611	1537	1102	1,418	31,493
<b>緑</b>	899	915	873	626	805	4,643
<b>オレンジ</b>	80	82	78	56	72	308
<b>紫</b>	540	550	525	376	484	3,223
<b>茶</b>	19	19	18	13	17	87
<b>計</b>	7,798	7,939	7,572	5,431	6,986	35,726

#### 【顔料全体】

<b>計</b>	32,451	33,036	31,510	22,602	29,072	148,671
----------	--------	--------	--------	--------	--------	---------

(※注: 2006～2009の内訳数量は、全体出荷量を基に2010年色別内訳数字より算出)

# VI. 有機顔料の具体的な用途について(2)

法で規定されている色

## (1) 高圧ガス容器の塗色 (容器保安規則)

酸素ガス	黒色
炭酸ガス	緑色
塩素ガス	黄色
水素ガス	赤色
アンモニアガス	白色
アセチレンガス	褐色(茶色)
その他	ネズミ色



## (2) 道路規制標識の色 (道路標識、区画線及び道路標示に関する命令)

種類	規制標識			
	禁止を表示するもの		指定などを表示するもの	「一時停止」 「徐行」
形状と色彩	対車両用	対歩行者用		
形状	(例)  (円形)	 (正方形)	 (円形)	 (逆三角形)
色彩	赤枠、 白地、 青記号、	赤枠、 白地、 青記号、	青地、 白記号、	(一時停止) 赤枠、 白記号、 (徐行) 赤枠、白地、 青記号、

## VI. 有機顔料の具体的用途について(3)

JIS/業界基準等で使用する「色相」が規定されている事例

事案	基準	色
水道用ポリエチレン二重管	JIS K 6762規格 日本水道協会規格 JWWA K 144,145;2004 PTC K 03,13;2006	濃い青
電線	JEM解説表1 JEM1134(日本電機工業会(JEMA)規格)と 諸官庁仕様書の相・極性	色別表 (次頁参照)

# VI. 有機顔料 の具体的用途について(4)

色別表

諸官庁	規格・仕様書	交流												直流			
		単相2線式		単相3線式			三相3線式			三相4線式				+	-		
		接地側	非接地側	第1相	中性相	第2相	第1相	第2相	第3相	第1相	第2相	第3相	中性相				
第1相	第2相	第1相	第2相	第3相	第1相	第2相	第3相	第1相	第2相	第3相	中性相	P	N				
日本電機工業会	JEM1134 「交流の相及び直流の極性による器具及び導体の配置と色別」	赤	青	青	赤	黒	青	赤	白	白	青	赤	白	青	黒	赤	青
国土交通省	国土交通省大臣官房営繕部 電気設備工事共通仕様書 平成13年版	赤	白	黒	赤	白	黒	赤	白	黒	青	赤	黒	青	白	赤	青
厚生労働省	厚生省保険医療局 電気設備工事共通仕様書 平成10年度版	赤	白	黒	赤	白	黒	赤	白	黒	青	赤	黒	青	白	赤	青
総務省	郵政大臣官房施設部 設備工事標準仕様書 平成10年度版	赤	白	黒	赤	白	黒	赤	白	黒	青	赤	黒	青	白	赤	青
防衛庁	防衛施設庁 電気設備工事共通仕様書 平成14年度版	赤	白	黒	赤	白	黒	赤	白	黒	青	赤	黒	青	白	赤	青
文部科学省	文教施設 電気設備工事共通仕様書 平成14年度版	赤	白	—	赤	白	青	赤	白	—	黒	赤	青	黒	白	青	白
都市基盤整備公団	都市基盤整備公団 工事共通仕様書 平成12年度版	赤	白	黒	赤	白	黒	赤	白	黒	青	赤	黒	青	白	赤	青



## VI. 有機顔料の具体的用途について(5)

主な用途	製品例
印刷インキ	新聞、チラシ、書籍、グラビア印刷、オフセット印刷 等
塗料	自動車、住宅(床、建築)、交通標識 等
樹脂用	プラスチック、ゴム 等
紙用	紙ファイル 等
繊維用	プリントTシャツ(捺染) 等
文具用	クレヨン、絵の具 等
プリント基板用	コンピューター、家電、携帯電話 等
液晶ディスプレイ用	液晶テレビ 等