

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」

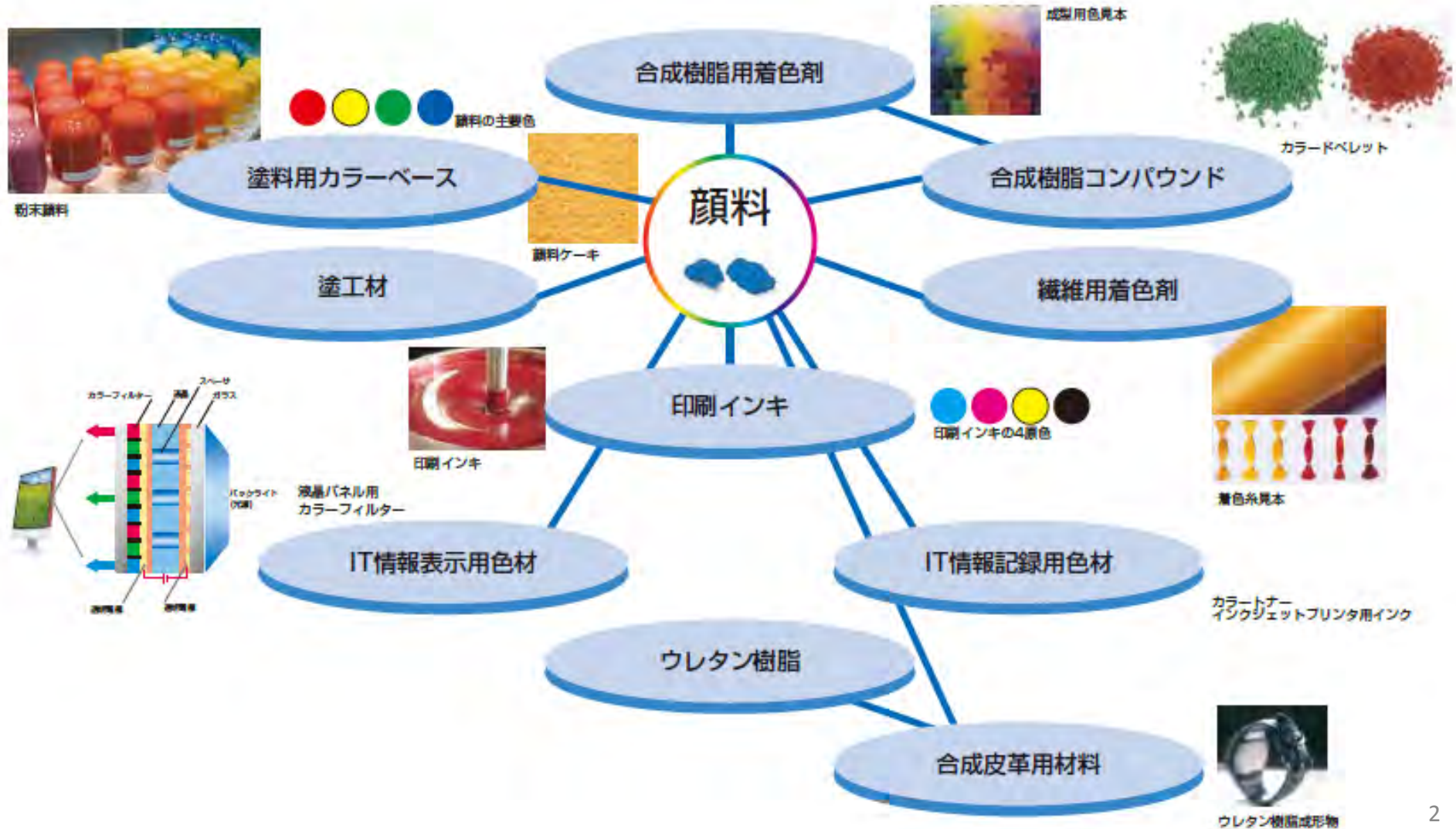
【内容】

- 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)
化成工業協会

I. 有機顔料について

顔料使用製品体系図



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


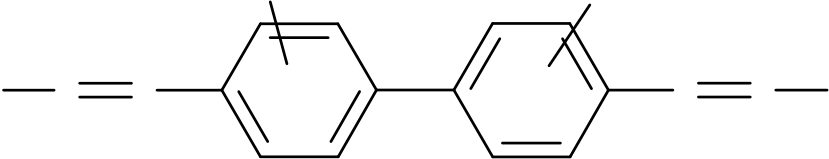
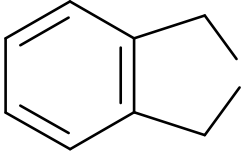
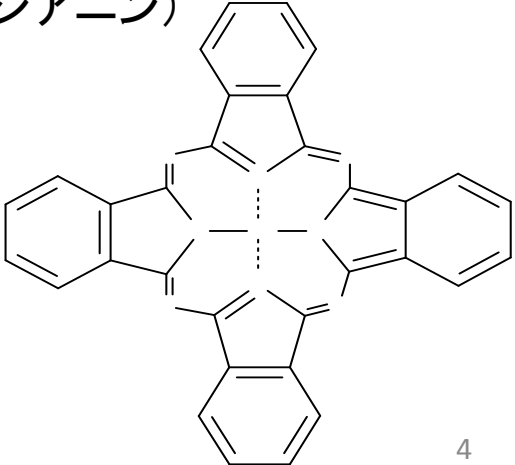
該当顔料

| | | | |
|---------|-----------------|------------------------|---|
| 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 | |

平成24年2月13日 行政指導 対象顔料

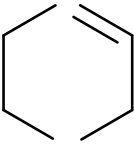
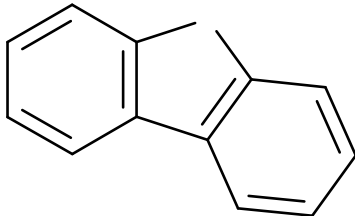
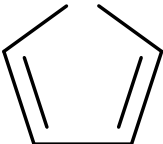
Ⅱ. 有機顔料の分類と行政指導該当顔料について(2)

分類と化学構造の関係

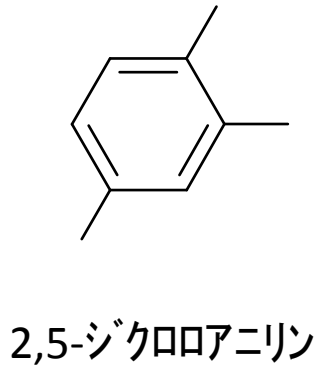
| 分類 | 化学構造 |
|-------------------|--|
| モノアゾ、 ナフトールAS系 | <ul style="list-style-type: none">・構造中に1つのアゾ基を有する  |
| ジスアゾ、ピラゾロン系 | <ul style="list-style-type: none">・構造中に2つのアゾ基を有する  |
| フタロシアニン系 | <ul style="list-style-type: none">・構造中に4つのイソインドールを有する・イソインドールは窒素原子で架橋した環状化合物を形成・金属原子と安定は錯体を形成(金属フタロシアニン)  <p>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

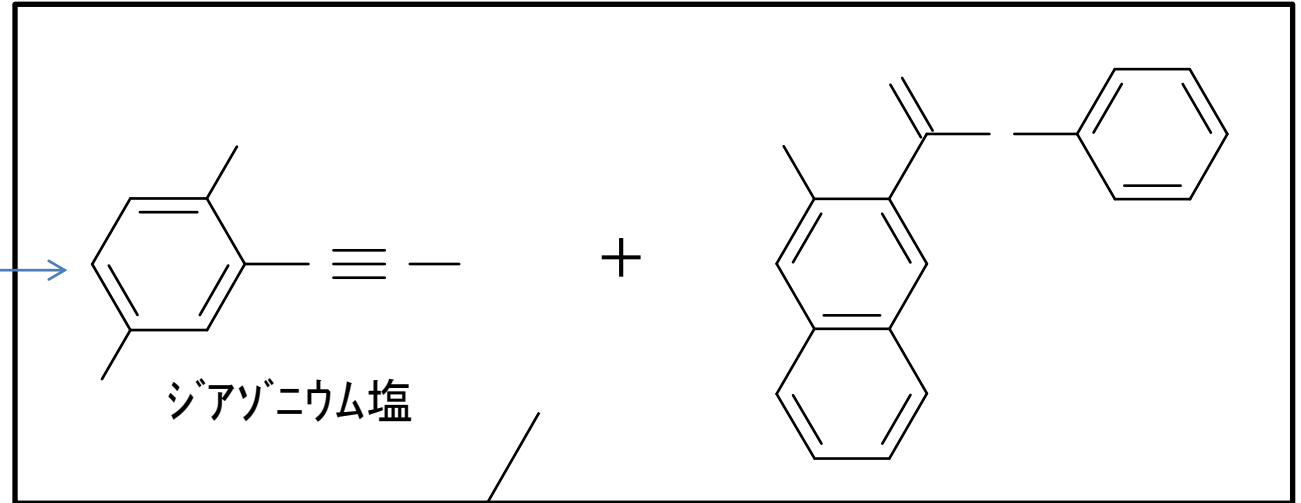
分類と化学構造の関係(2)

| 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> |

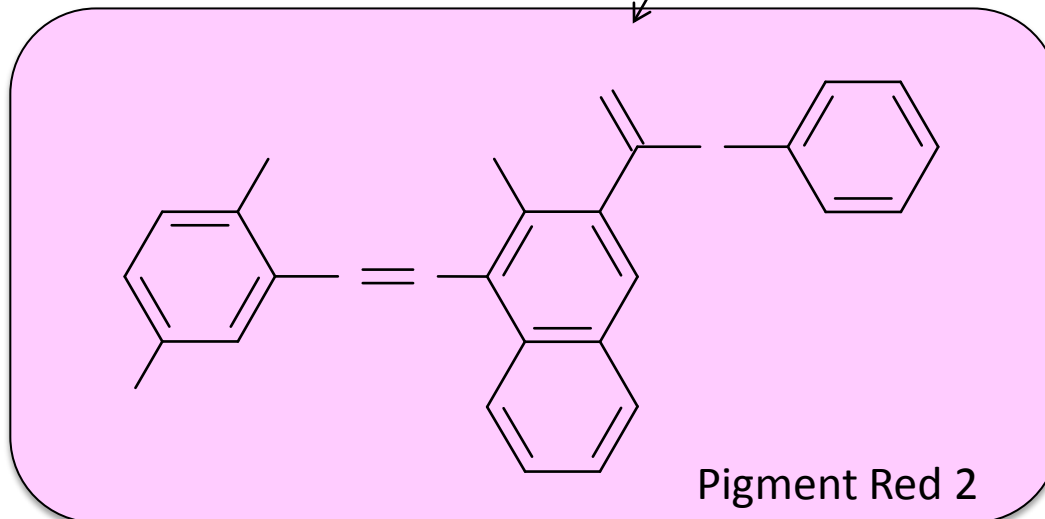
代表例
(Pigment Red 2)

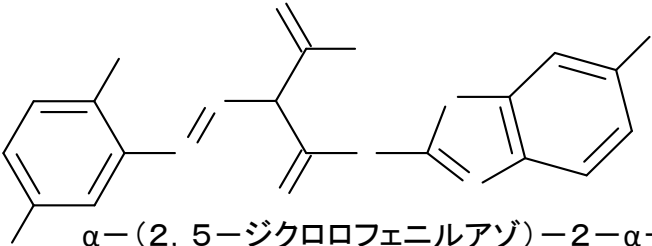
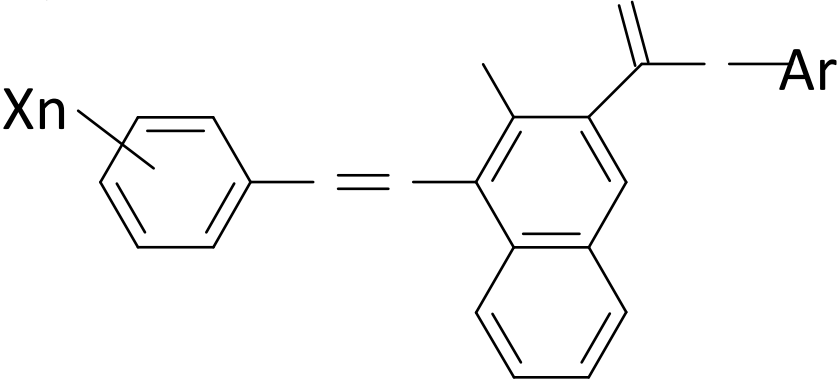
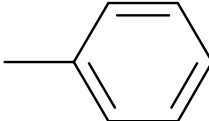
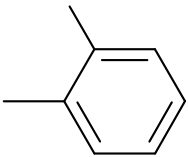
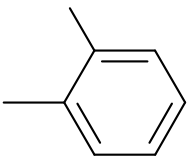
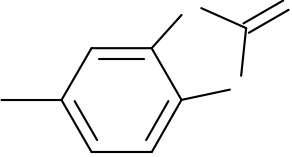


HCl, NaNO₂
(ジアゾ化)

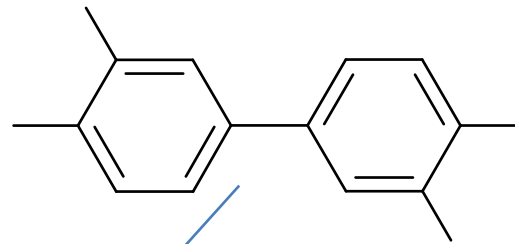


NaOH カップリング反応



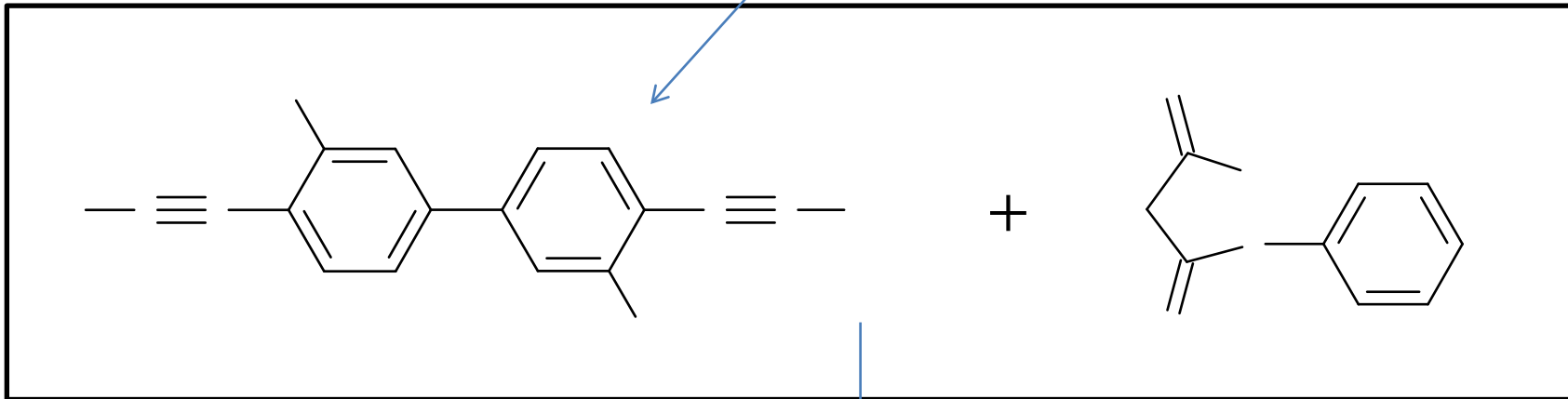
| 一般式又は構造式 | C.I. Number | Xn | Ar |
|---|----------------------------|--------------|---|
|  <p>α-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-2-α-アセチルアセトアミド-6-エトキシベンゾチアゾール</p> | Pigment Yellow 165 (PY165) | | |
| <p>一般式</p>  | Pigment Red 2 (PR2) | 2,5-di Cl |  |
| | Pigment Red 9 (PR9) | 2,5-di Cl |  |
| | Pigment Red 112 (PR112)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

代表例
(Pigment Yellow 12)

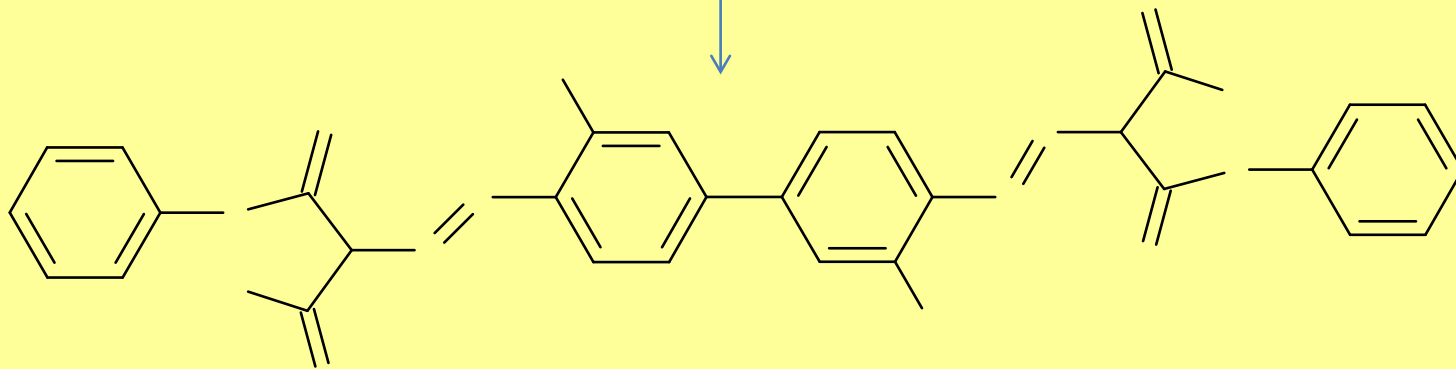


3,3'-ジクロロベンジジン

HCl, NaNO₂



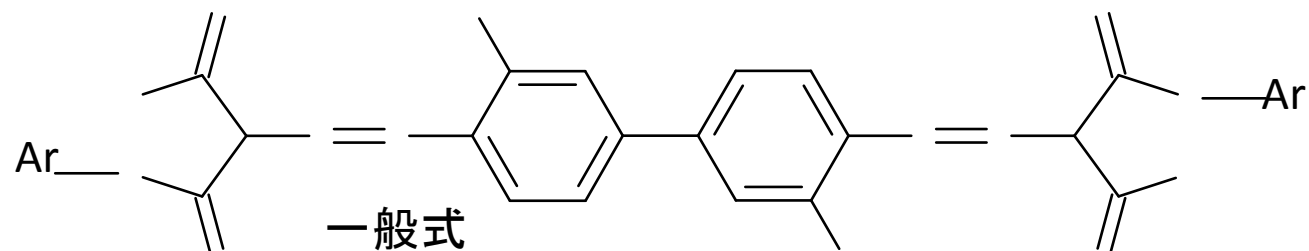
NaOH



Pigment Yellow 12

Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(4)

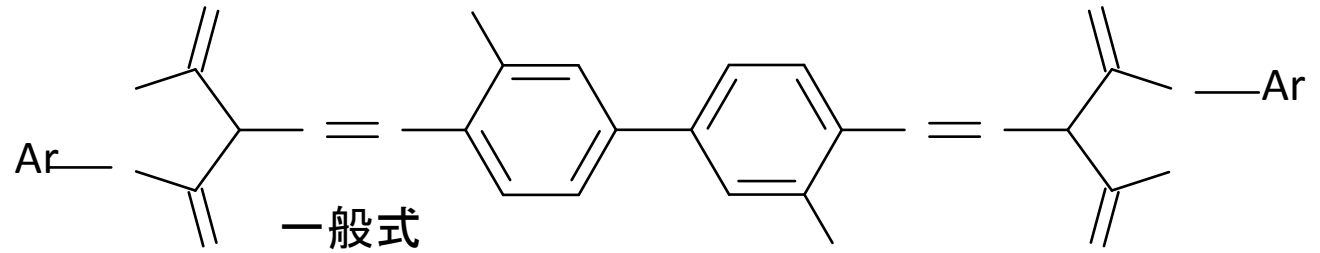
ジスアゾ、ピラゾロン系



| 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)

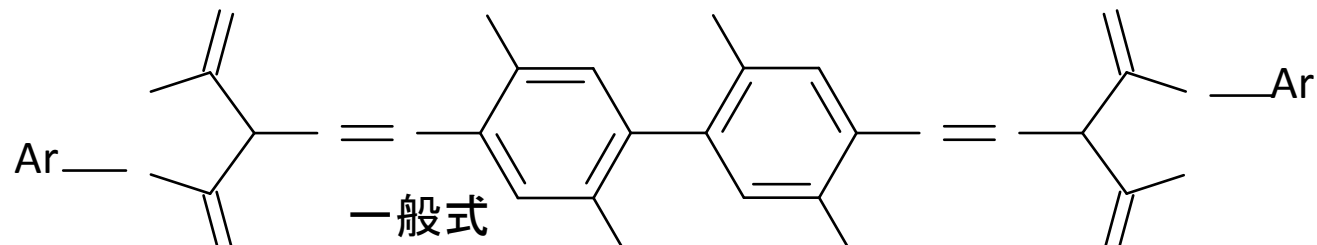
ジスアゾ、ピラゾロン系



| 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)

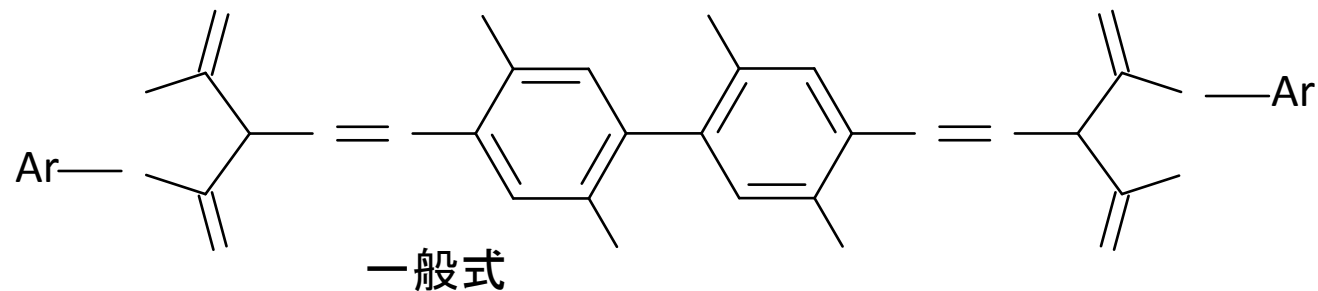
ジスアゾ、ピラゾロン系



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

Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(7)

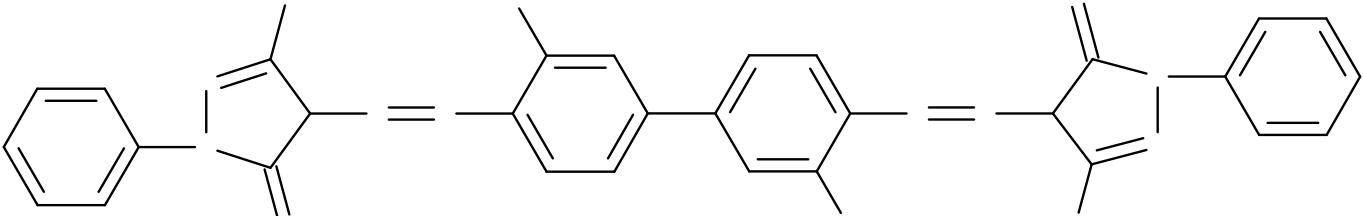
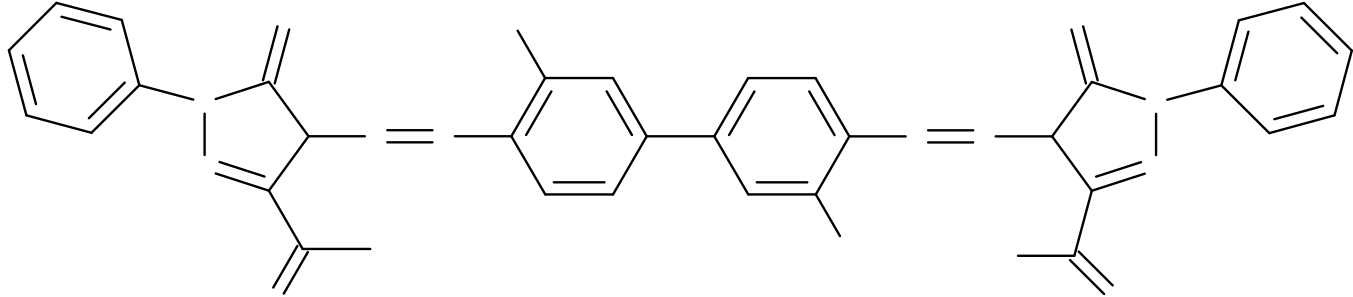
ジスアゾ、ピラゾロン系



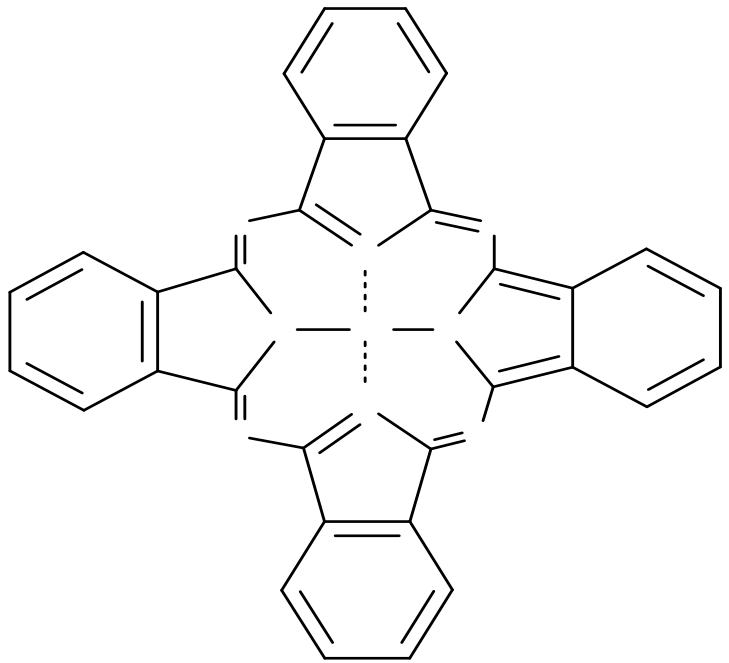
| C.I. Number | X | Y | Ar |
|----------------------------|----|----|----|
| Pigment Yellow 81 (PY81) | Cl | Cl | |
| Pigment Yellow 152 (PY152) | Cl | Cl | |

Ⅲ. 有機顔料の製造方法について(8)

ジスアゾ、ピラズロン系

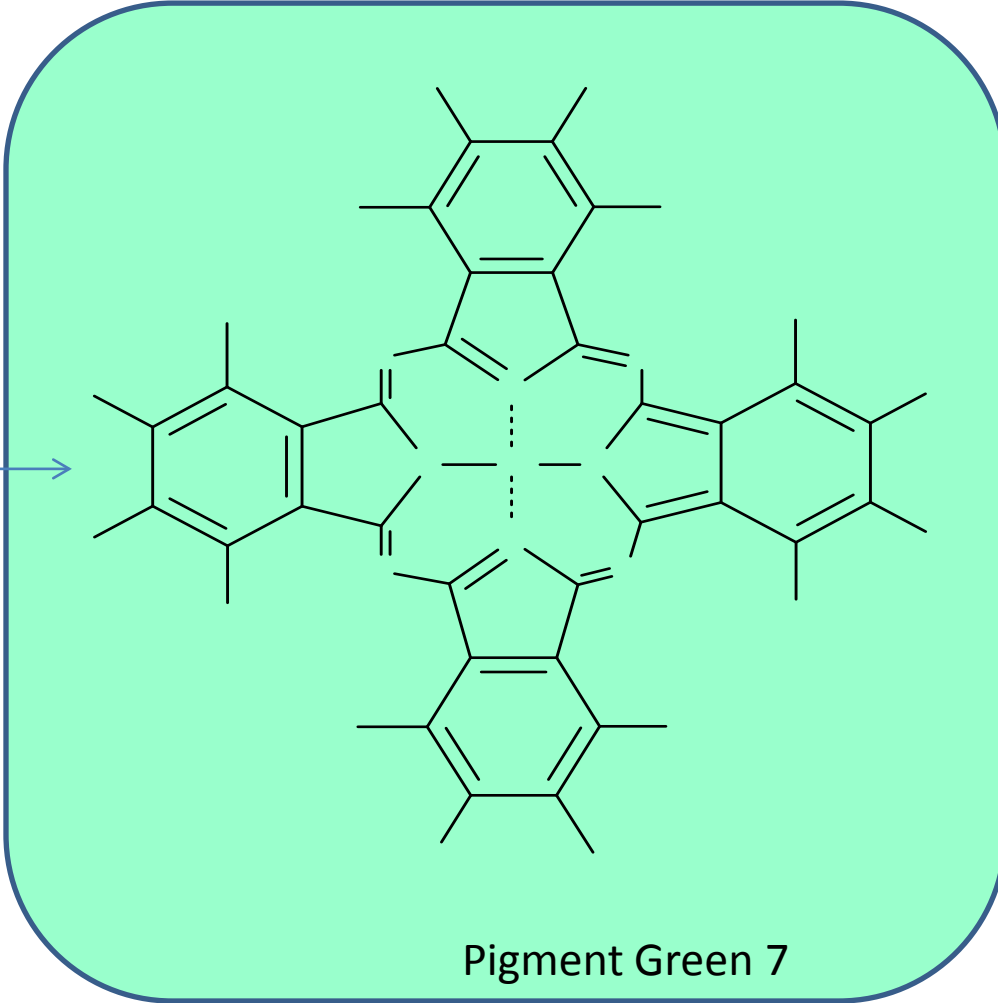
| 構造式 | C.I. Number |
|---|-----------------------------|
|  <p>The structure shows the resonance between the quinonoid form (left) and the azo form (right) of Pigment Orange 13. The quinonoid form consists of a benzene ring connected to a five-membered ring with two double bonds and two methyl groups. The azo form consists of a benzene ring connected to an azo group (-N=N-), which is further connected to a biphenyl system with two methyl groups on the second ring.</p> | Pigment Orange 13 (PO13) |
|  <p>The structure shows the resonance between the quinonoid form (left) and the azo form (right) of Pigment Red 38. The quinonoid form consists of a benzene ring connected to a five-membered ring with two double bonds, two methyl groups, and a vinyl group. The azo form consists of a benzene ring connected to an azo group (-N=N-), which is further connected to a biphenyl system with two methyl groups on the second ring.</p> | Pigment Red 38 (PR38) |

Pigment Green 7



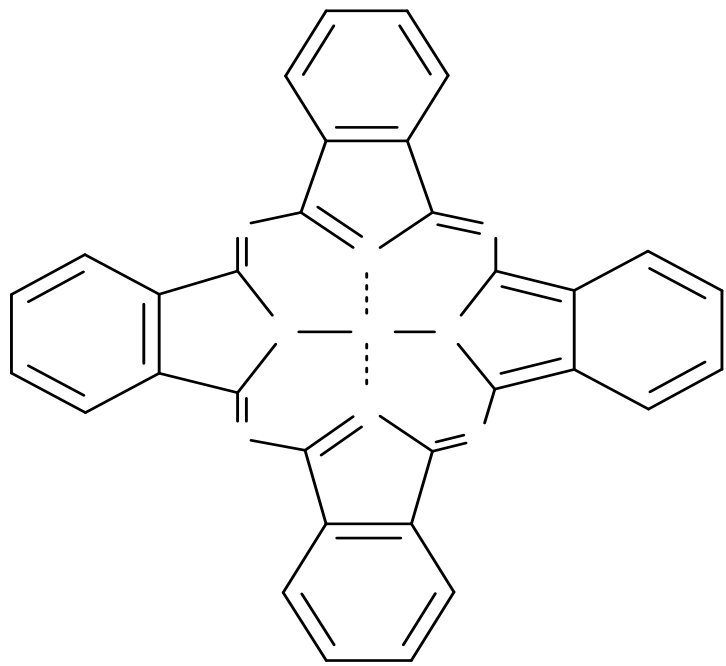
Pigment Blue 15

塩素化
(15個以上)



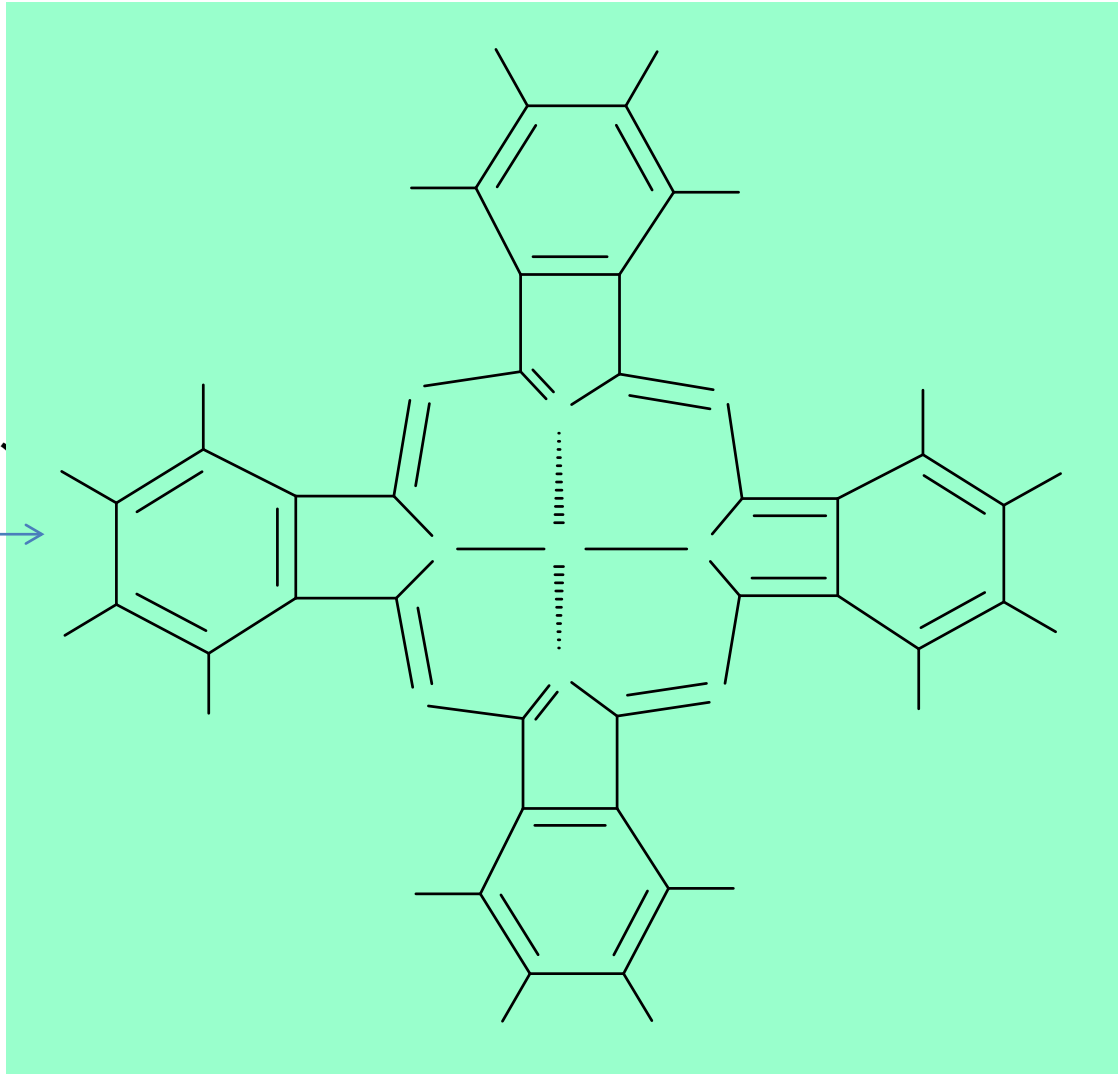
Pigment Green 7

Pigment Green 36



Pigment Blue 15

塩素化、
臭素化

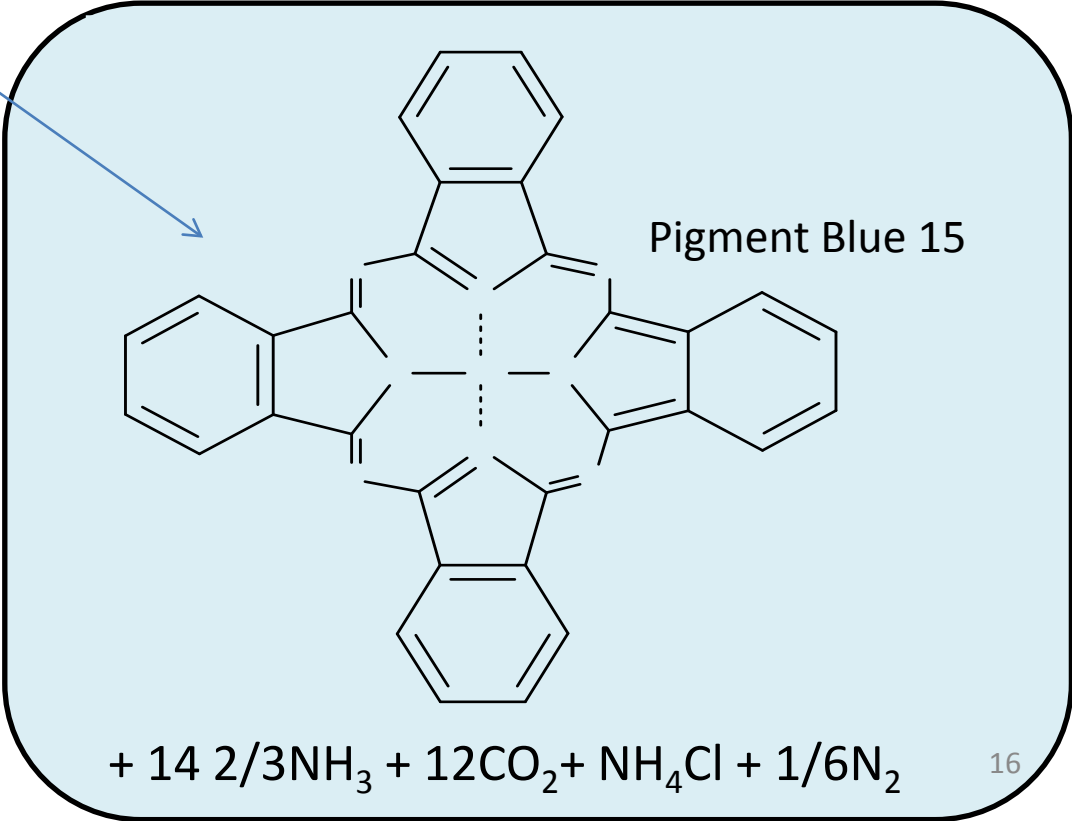


Pigment Blue 15

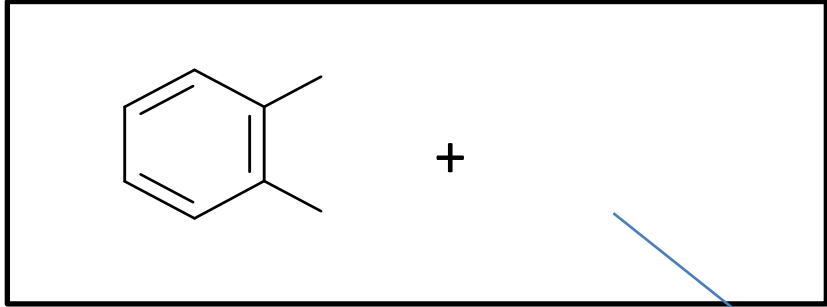


液相法

モリブデン酸アンモニウム
t-アミルベンゼン
180-200°C

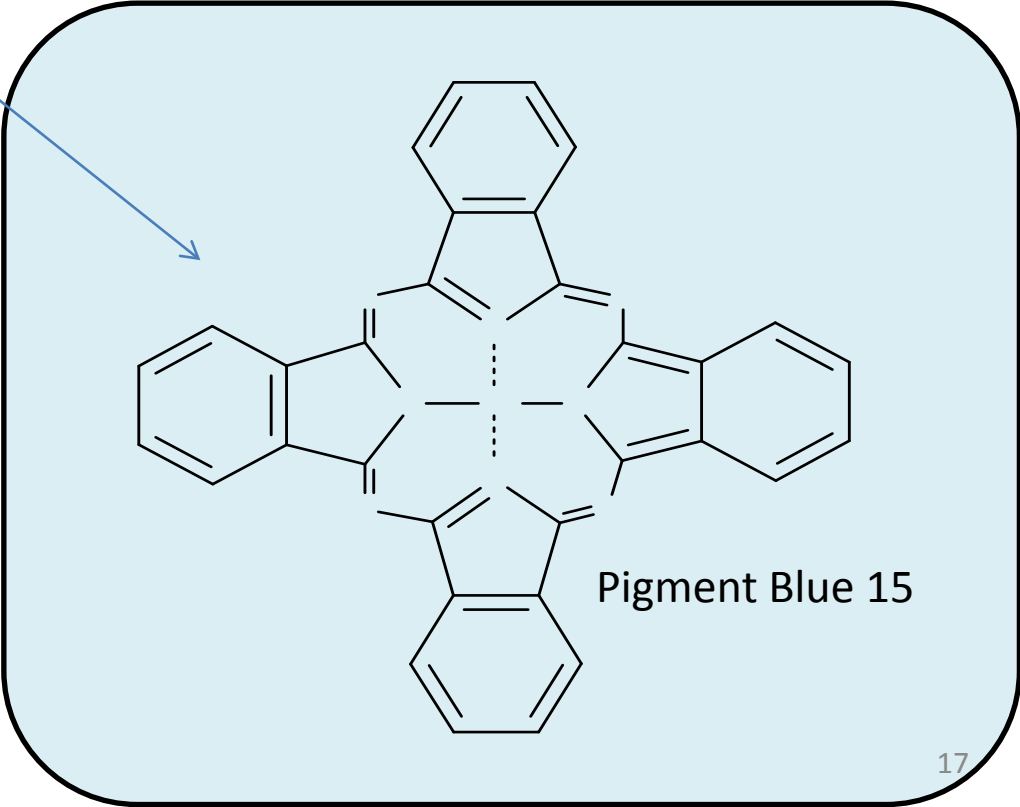


Pigment Blue 15

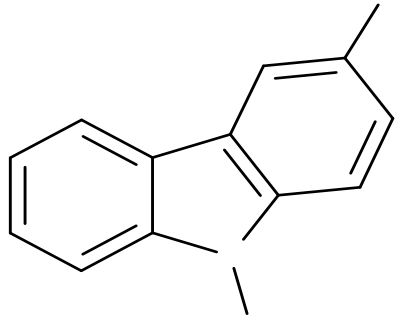


180-200°C

固相法

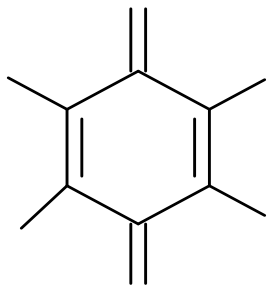


Pigment Violet23



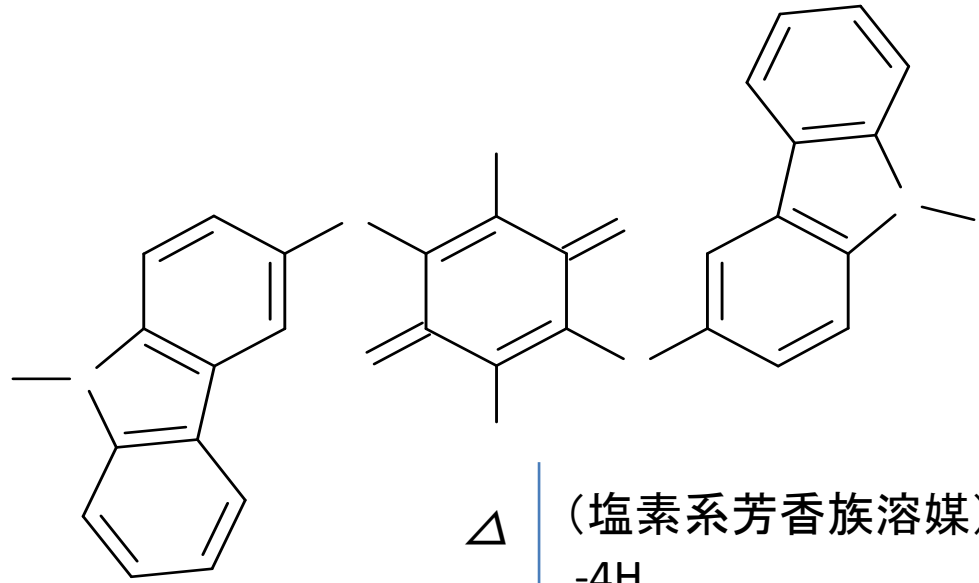
N-エチル-3-アミノカルバゾール

+

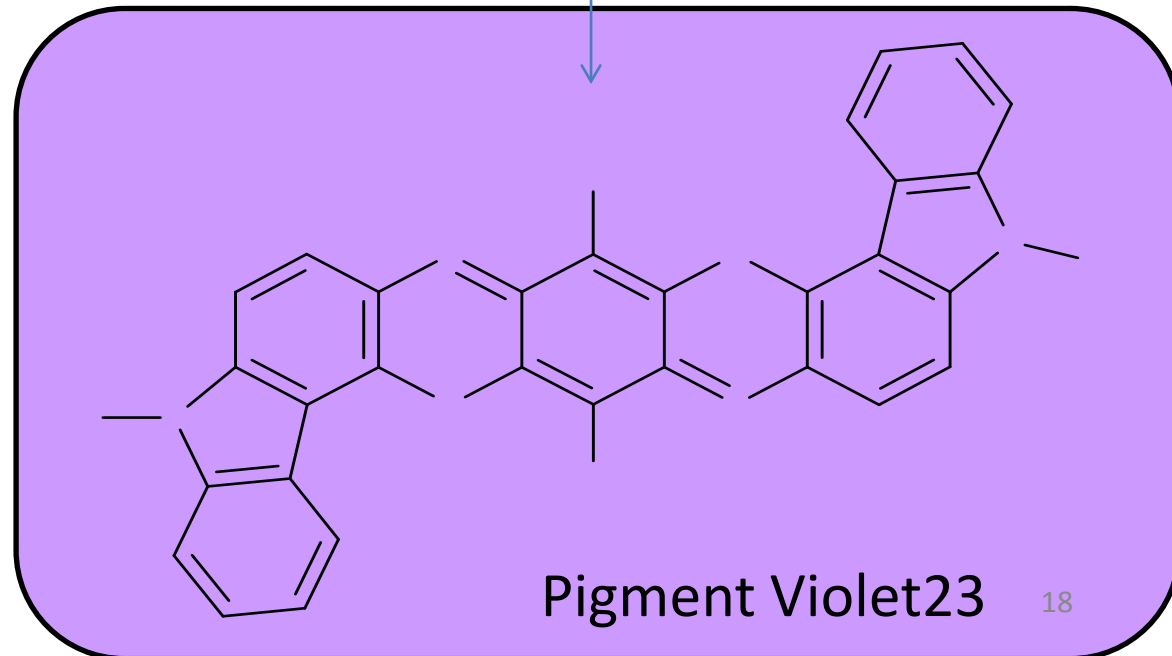


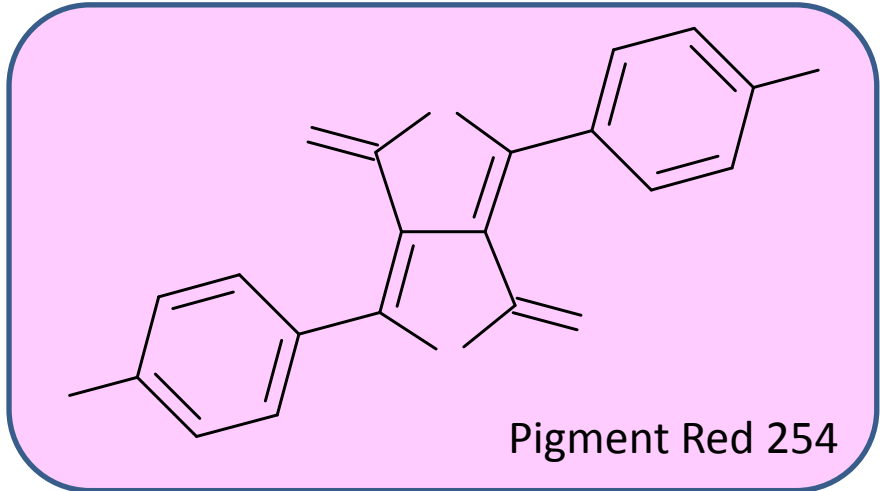
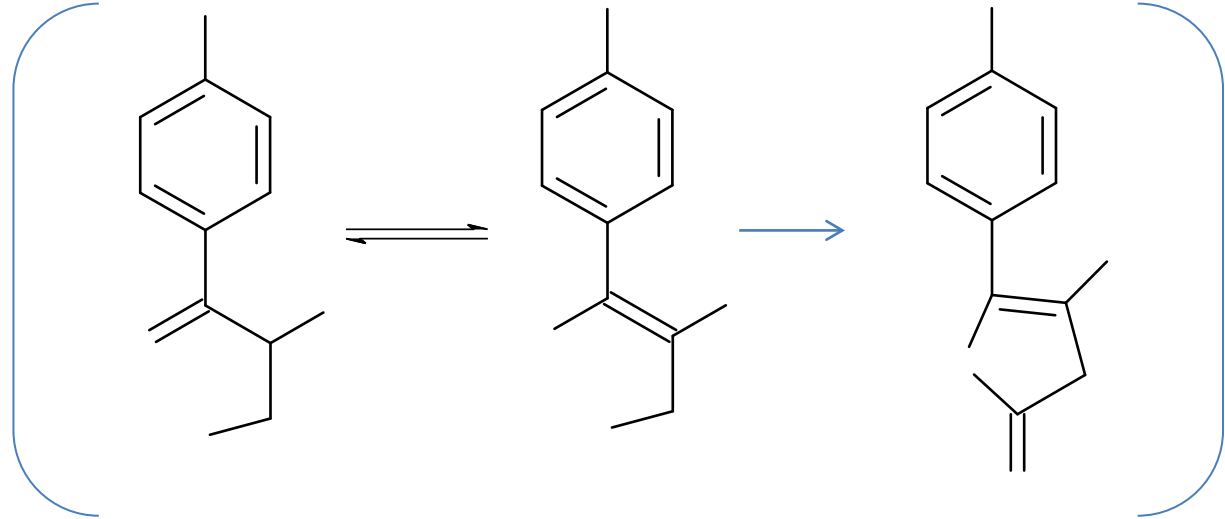
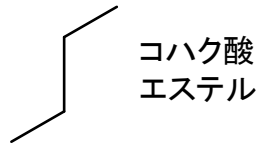
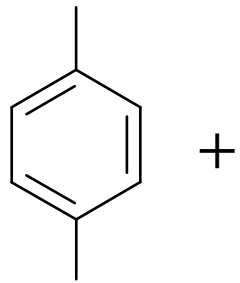
クロラニル

-2HCl



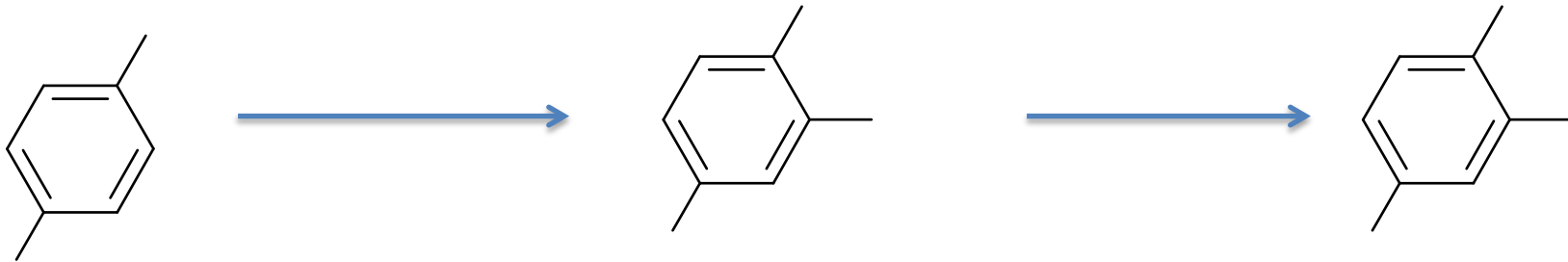
△ (塩素系芳香族溶媒)
-4H



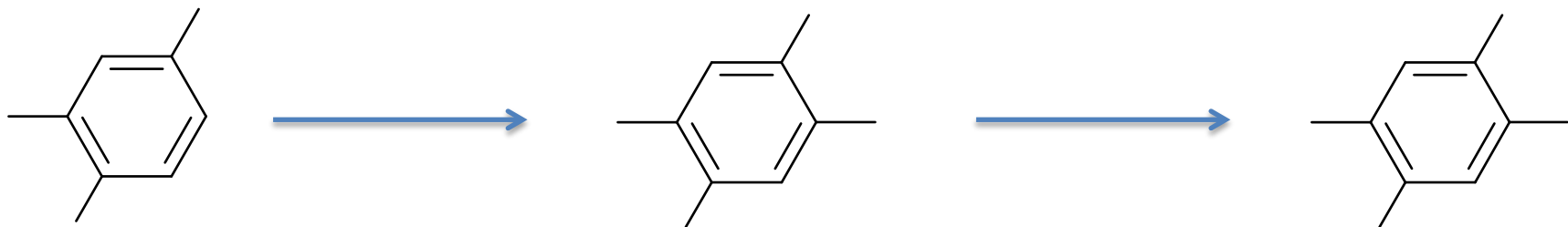


Pigment Red 254

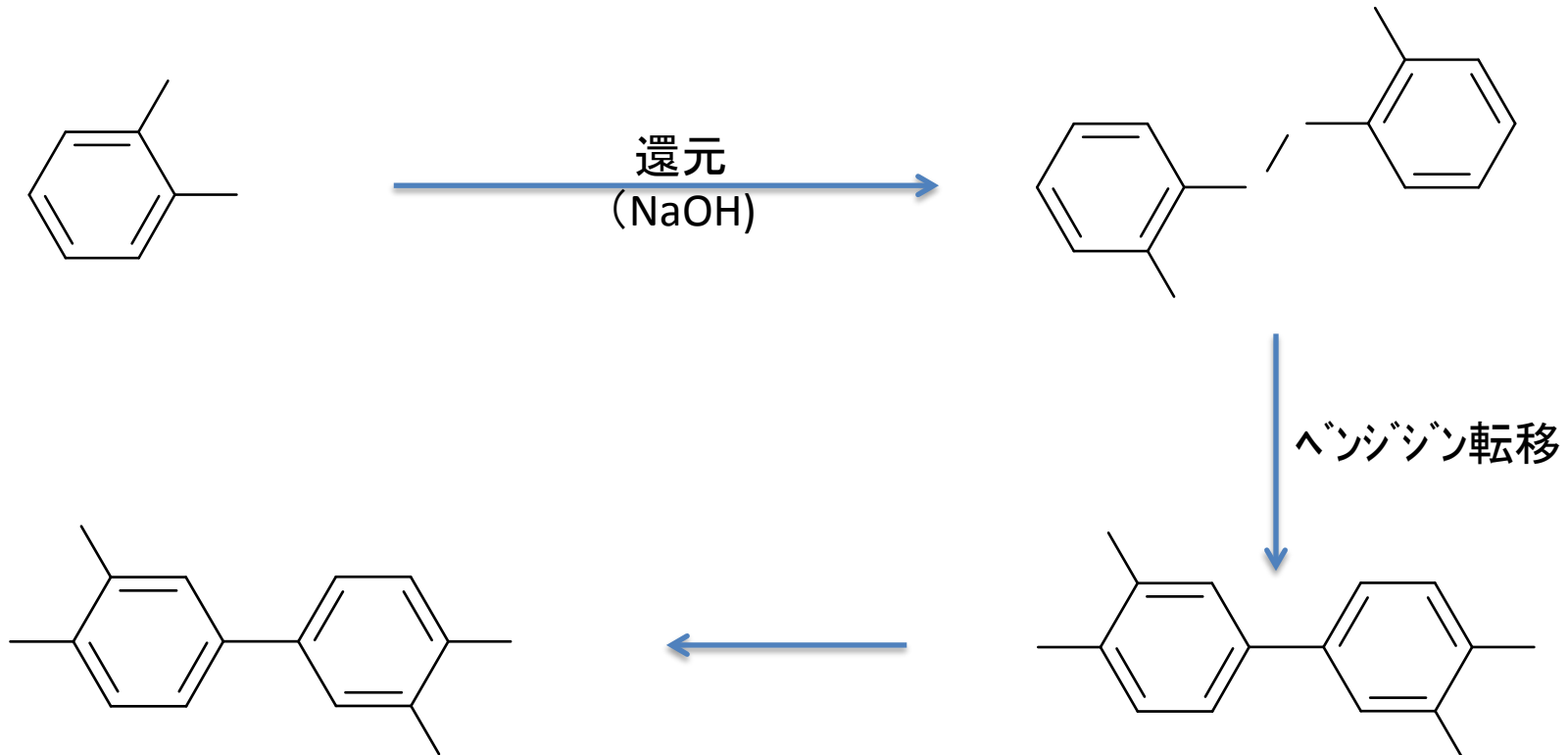
◆ 2,5-ジクロロアニリン



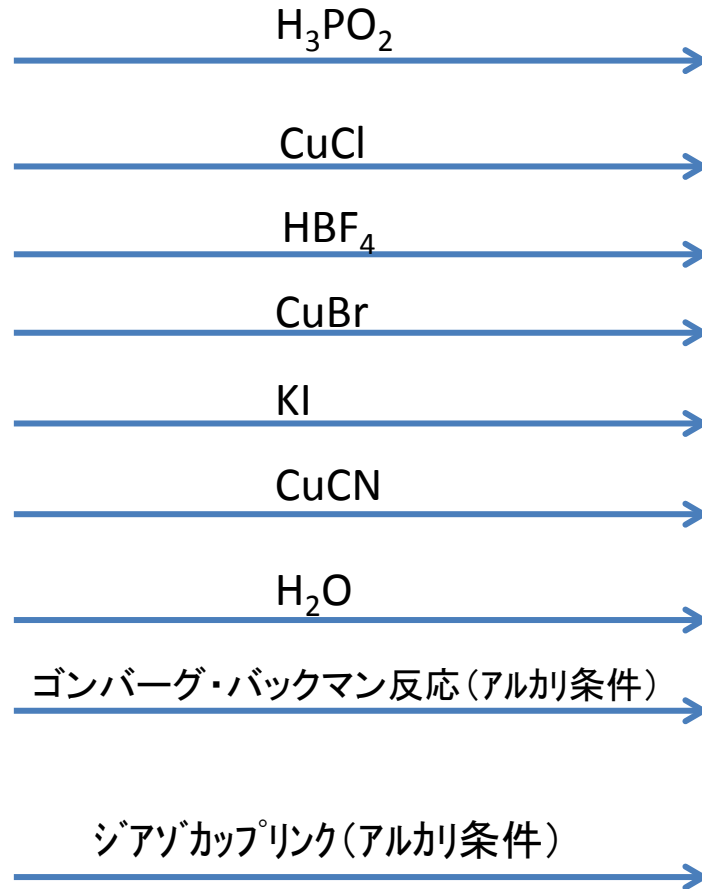
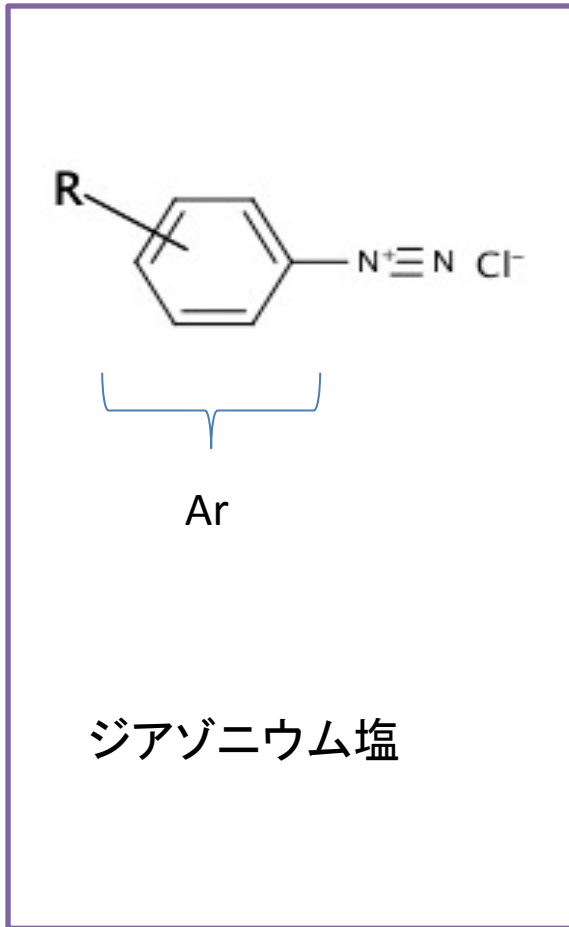
◇ 2,4,5-トリクロロアニリン



■ 3,3'-ジクロロベンジジン

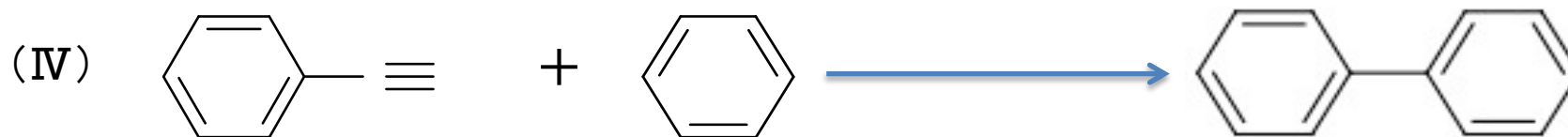
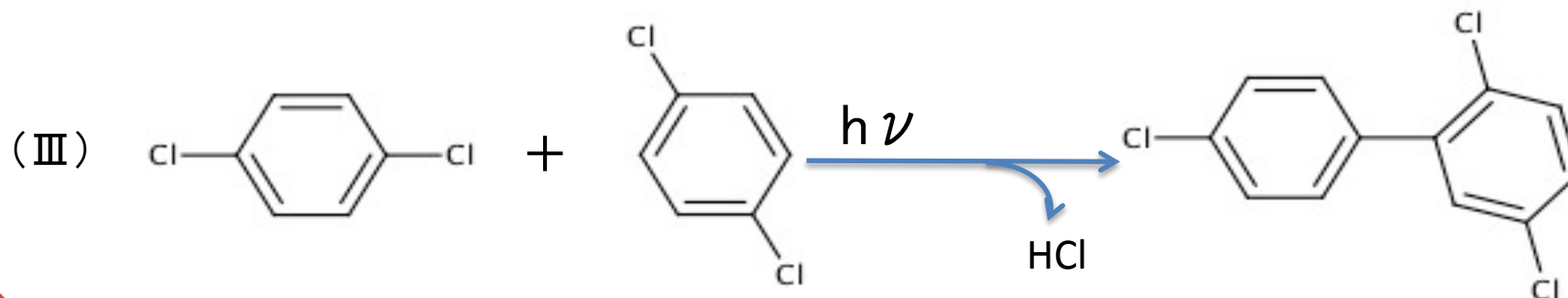
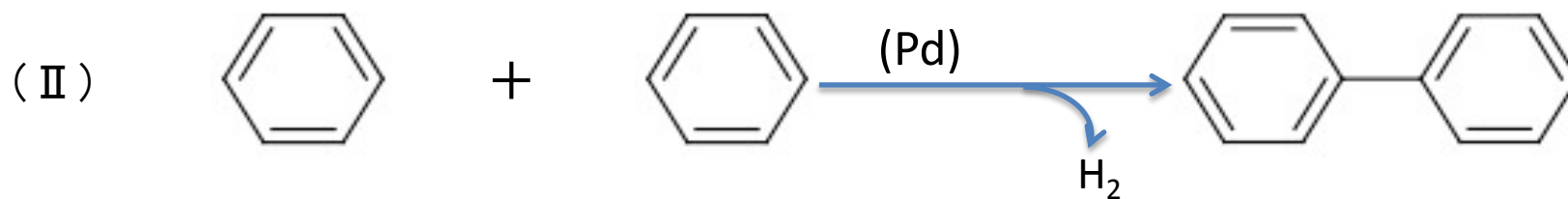
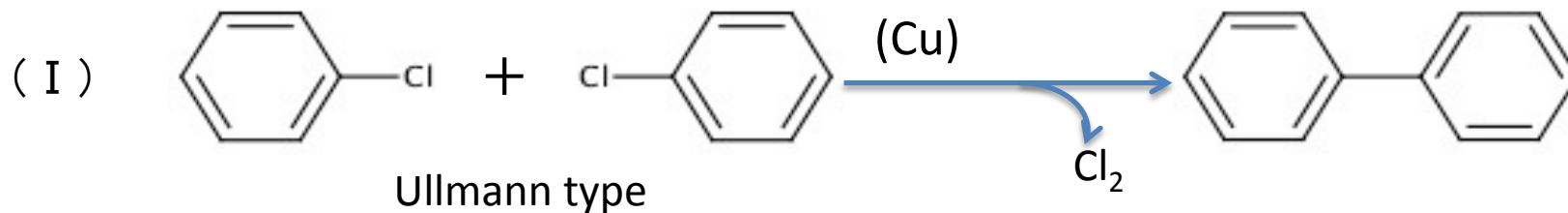


「2012年版 16112の化学商品」より

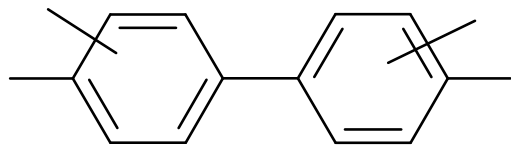


Ar-H
 Ar-Cl
 Ar-F
 Ar-Br
 Ar-I
 Ar-CN
 Ar-OH
 Ar-Ar

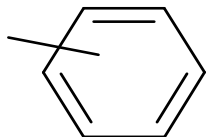
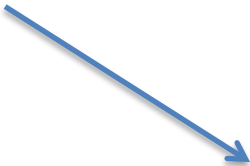
目的の顔料



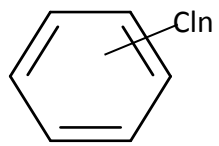
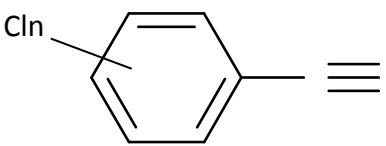
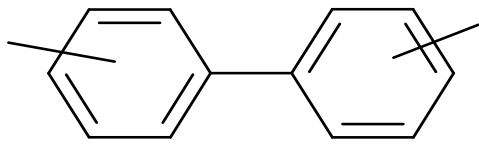
ゴンバーグ・バックマン反応 (Gomberg-Bachmann reaction)



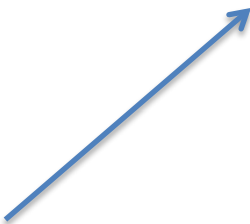
クロロベンジジンから



クロロベンゼンから



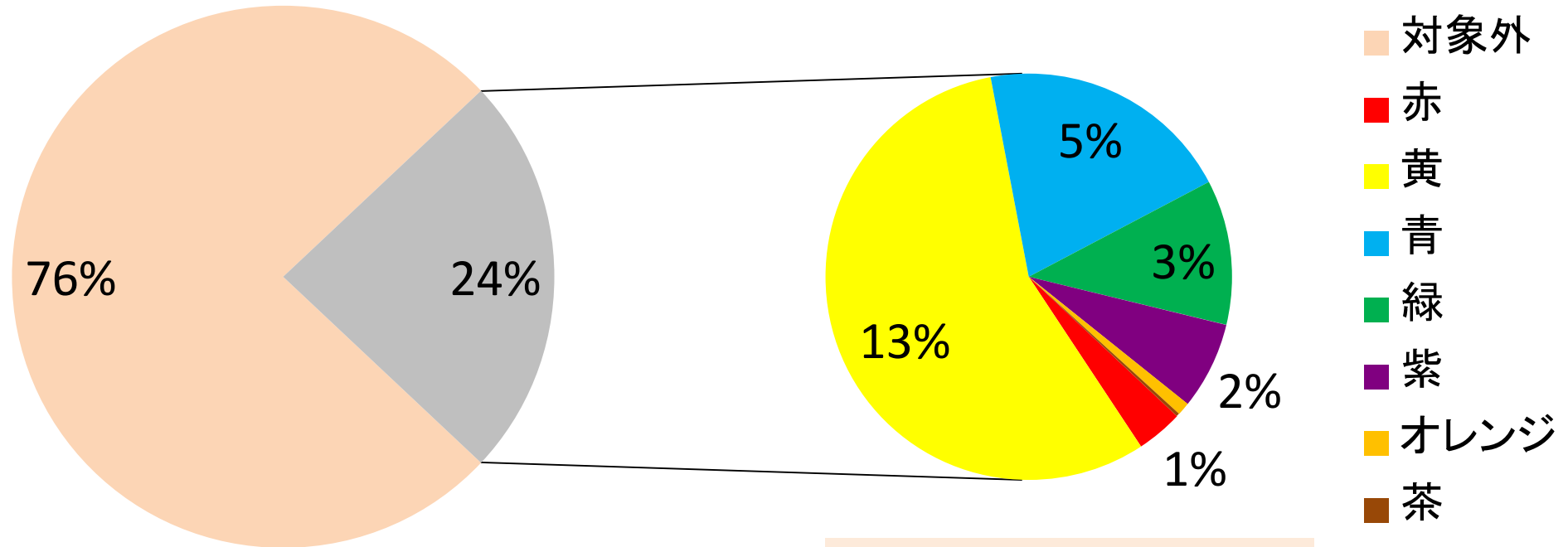
ゴンバーグ・バックマン反応
(Gomberg-Bachmann reaction)



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



国内全出荷量
29,072t
(化成協会員集約)

今回の事実確認調査で
PCBが検出されたC.I.No、
出荷数量合計
6,986t

(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

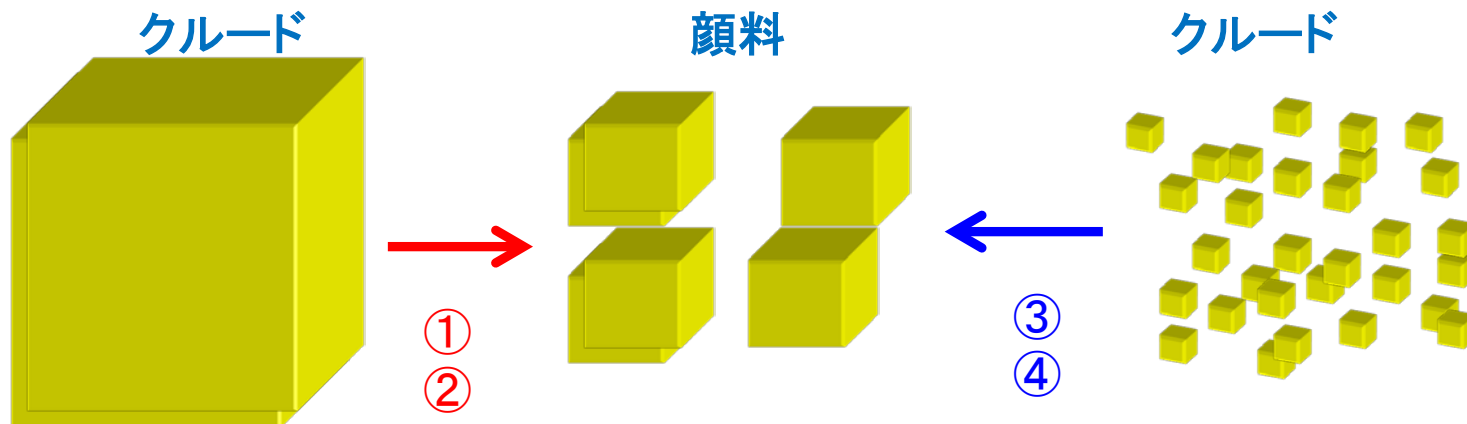
(1) 顔料の性能を決定する要因について

- ・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

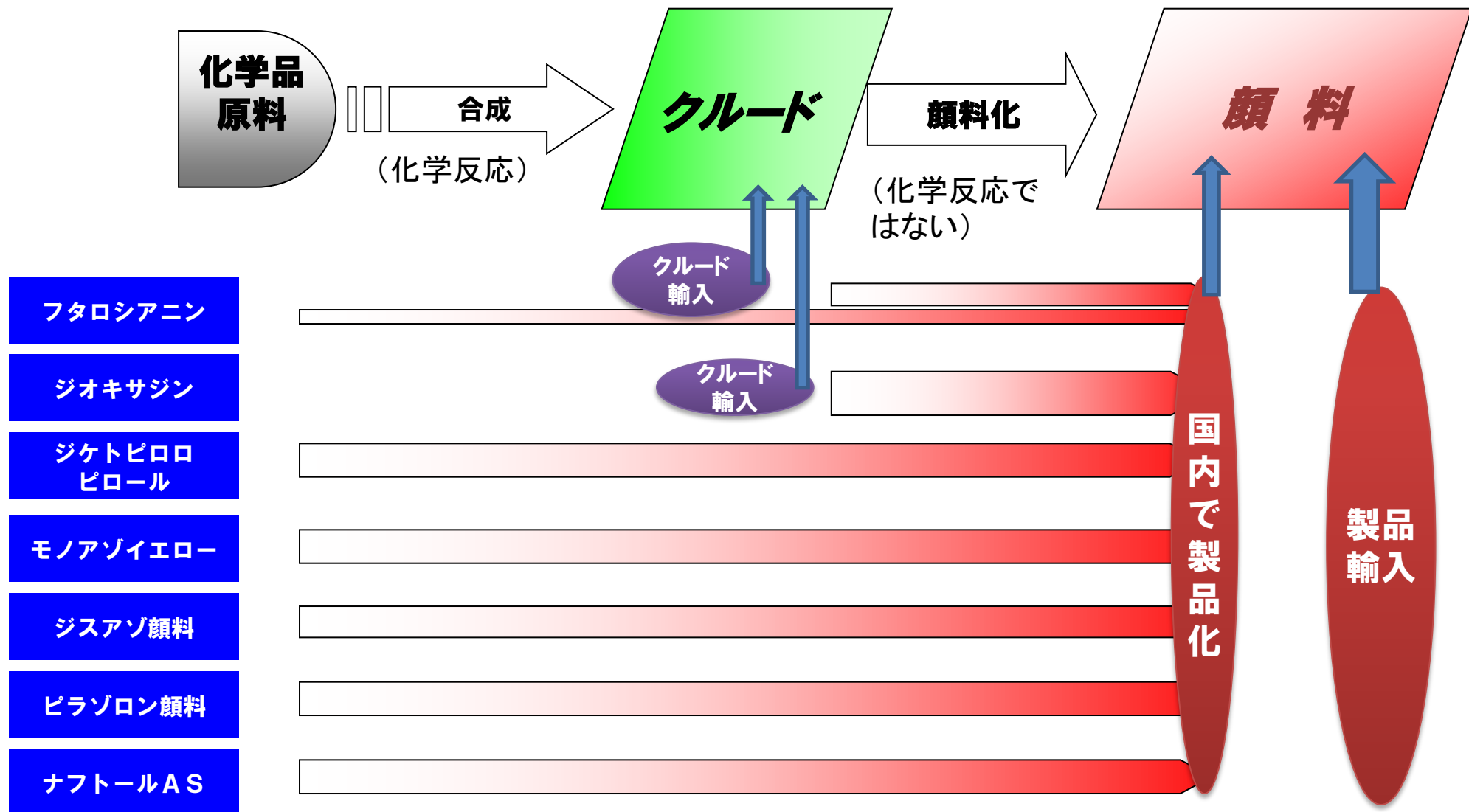


顔料化方法

- ① 機械的磨砕
- ② 溶解後再結晶
- ③ 磨砕力下結晶成長
- ④ 液体中で加熱結晶成長

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 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 赤 | 287 | 292 | 279 | 200 | 257 | 1,315 |
| 黄 | 4390 | 4469 | 4263 | 3058 | 3,933 | 20,113 |
| 青 | 1583 | 1611 | 1537 | 1102 | 1,418 | 7,251 |
| 緑 | 899 | 915 | 873 | 626 | 805 | 4,118 |
| オレンジ | 80 | 82 | 78 | 56 | 72 | 368 |
| 紫 | 540 | 550 | 525 | 376 | 484 | 2,475 |
| 茶 | 19 | 19 | 18 | 13 | 17 | 86 |
| 計 | 7,798 | 7,939 | 7,572 | 5,431 | 6,986 | 35,726 |

【顔料全体】

| | | | | | | |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 計 | 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 | | | + | - | | | |
| | | 接地側第1相 | 非接地側第2相 | 第1相 | 中性相 | 第2相 | 接地側第1相 | 非接地側第2相 | 第3相 | 第1相 | 第2相 | 第3相 | | | 中性相 | | |
| 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 |