

平成 24 年度経済産業省  
委託調査報告書

平成24年度環境対応技術開発等  
(顔料中に副生するPCB(ポリ塩化ビフェニル)低減  
に関する調査)  
調査報告書

平成 25 年 3 月

みずほ情報総研株式会社

## 目次

1.	目的.....	1
2.	調査項目、調査方法.....	2
	(1) 検討会の運営.....	2
	(2) 製造過程において使用・生成する物質の調査・副生 PCB 低減化のための検討.....	2
	(3) 国内及び海外の文献、図書等の検索・調査.....	2
	(4) 調査結果のとりまとめ.....	2
3.	検討会の運営.....	3
4.	製造過程において使用・生成する物質の調査・副生 PCB 低減化のための検討.....	6
	4.1. 有機顔料の製法.....	7
	(1) アゾ顔料（ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料、ナフトール AS 顔料）.....	7
	(2) フタロシアニン顔料.....	8
	(3) 多環式顔料（ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料）.....	9
	4.2. PCB 副生のメカニズムと PCB 低減化の対策.....	10
	4.3. BAT 基準値等に関する事業者の意向.....	12
5.	国内及び海外の文献、図書等の検索・調査.....	13
	5.1. 製造工程.....	13
	(1) アゾ顔料（ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料、ナフトール AS 顔料）.....	13
	(2) フタロシアニン顔料.....	14
	(3) 多環式顔料（ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料）.....	15
	5.2. 低減化方法.....	16
6.	調査結果のとりまとめ.....	20

付録 副生する PCB 含有量が 50ppm を超えることが判明した有機顔料

## 1. 目的

平成 23 年 1 月、染料・有機顔料製造者生態学毒性学協会（略称：ETAD、有機顔料メーカー等の国際団体）から、ある種の顔料が非意図的に生成した微量のポリ塩化ビフェニル（以下「PCB」という。）を含みうることを認める旨の報告書が公表され、同年 5 月、ETAD 内部の委員会において、出席事業者に対し、PCB が検出された有機顔料及び数値範囲が明らかにされた。

当該情報を受け、同年 6 月、化成品工業協会は主要な加盟社（有機顔料の製造・輸入事業者）に分析調査を依頼した結果、ある種の顔料中に微量の PCB が含まれることが確認された。

本年 2 月、化成品工業協会からの報告において、0.5 ppm 超の PCB が検出された 23 種の有機顔料（表 1 の通り）を製造又は輸入している事業者に対し、その取扱有機顔料における PCB の有無等について分析し、5 月 10 日までに経済産業省、厚生労働省及び環境省（以下 3 省）へ報告するよう 2 月 13 日に要請された（第一次実態調査）。

また、第一次実態調査で対象とされた 23 種以外の有機顔料のうち、製造工程等から判断して PCB を副生する可能性があると考えられるものについても、同様の実態調査（第二次実態調査）を行った上で、結果を本年 8 月 10 日までに 3 省へ報告するよう指導が行われた。

このことを受け、一部の有機顔料中で非意図的に副生する PCB について、工業技術的・経済的に低減可能なレベル（BAT レベル）を検討することを目的として、3 省合同の検討会として、「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」が設立され、第一回の検討会が平成 24 年 7 月 10 日に開催された。

以上のような背景を受け、本調査では、化学合成の過程において副生する PCB（ポリ塩化ビフェニル）低減に向けた調査等を行うとともに、PCB を削減し、環境への影響を最小限にとどめるために調査委員会を開催し、工業技術的・経済的に可能な削減レベル等を検討する。

化学物質の製造過程に関する専門家、有識者等で構成する評価検討会の運営に関する事務を行うとともに、化学合成の過程で副生あるいは非意図的に生成される POPs 物質である PCB の低減化に関し、工業技術的・経済的に可能な削減レベル（閾値）について検討する。

また、評価委員会での審議及び文献調査等から得られた情報を基に、原料物質及びその原料をもとに合成される物質・製品に含まれる PCB の低減化技術の検討を行う。

## 2. 調査項目、調査方法

以下に、本調査の調査項目および調査方法を記す。

### (1) 検討会の運営

検討会資料の作成、議事録の作成等を行う。

### (2) 製造過程において使用・生成する物質の調査・副生PCB低減化のための検討

PCB 副生が考えられる工程の原料物質、中間体、及び製品等の詳細把握及び、製造事業者へのヒアリング等を実施する。また、その結果を整理し、製造過程での PCB 副生メカニズムや、副生する PCB の低減技術等に関する実態把握を行う。

### (3) 国内及び海外の文献、図書等の検索・調査

製造工程や低減化方法等に関する文献などの調査を行う。

### (4) 調査結果のとりまとめ

(2) のヒアリングや (3) の文献等調査により得られた結果を踏まえ、技術面での実現可能性、費用対効果、及び操作容易性等について、調査結果をとりまとめる。

### 3. 検討会の運営

一部の有機顔料が非意図的に生成した PCB を含有することが判明したことを受け、一部の有機顔料中で非意図的に副生する PCB について、工業技術的・経済的に低減可能なレベル（BAT レベル）を検討することを目的として、「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」が組織された。

本検討会は、3省（厚生労働省、経済産業省、環境省）の合同検討会として開催され、それぞれの省から委嘱を受けた化学・材料、工学プロセス、毒性、環境および社会経済分析等の分野の専門家で構成される。検討員のメンバーは、図表 3.1 のとおりである。

図表 3.1 「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」の検討員

※順不同、敬称略

氏名	所属・役職
有田 芳子	主婦連合会 環境部長
伊佐間和郎	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生部第四室長
奥田 晴宏	国立医薬品食品衛生研究所 薬品部長
岸本 充生	独立行政法人産業技術総合研究所 安全科学研究部門 持続可能性ガバナンスグループ 研究グループ長
北野 大	明治大学 理工学部 教授
白石 寛明	独立行政法人国立環境研究所 環境リスク研究センター長
滝上 英孝	独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター ライフサイクル物質管理研究室長
田中 明人	兵庫医療大学 薬学部 教授
中杉 修身	元上智大学大学院 地球環境学研究科 教授
中澄 博行	大阪府立大学 工学研究科 教授
中野 武	国立大学法人大阪大学大学院 工学研究科 特任教授
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター 総合評価研究室長
増沢 陽子	国立大学法人名古屋大学大学院 環境学研究科 准教授
御園生 誠	国立大学法人東京大学 名誉教授
森田 昌敏	国立大学法人愛媛大学 農学部 客員教授

本検討会での検討内容は、

- ①有機顔料中に副生する PCB に関する実態把握
- ②有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に可能な低減化の検証等
- ③有機顔料中に副生する PCB の BAT レベルの検討
- ④その他、①から③に関連する事項の検討

である。

上記検討のために、本検討会では、関係事業者、関係団体（化成品工業協会）へのヒアリングが実施された。ヒアリング候補事業者の選定の考え方を図表 3.2 に示す。

図表 3.2 ヒアリング候補事業者の選定の考え方

本年 2 月に事業者から本件について報告があった際に実施したヒアリング及び本年 5 月に 3 省へ報告された自主的な分析調査の結果から、

- ・副生 PCB の含有率が比較的高い事業者
- ・副生 PCB の含有率が比較的低い事業者

について、代表的事業者を選定し、順次ヒアリングを行う。なお、選定に当たっては、企業規模の違いを考慮し、製造事業者のみならず輸入事業者も含まれるよう配慮する。

また、その他必要に応じて、追加のヒアリングを実施する（8 月までの調査の結果、新たに副生 PCB 濃度が高い有機顔料が判明した場合、サプライチェーンへのヒアリング等）。

※その他考慮すべき要件

こうした考え方に加えて、取り扱っている顔料の種類が多い事業者、製造量の多い事業者よりヒアリングを行うことが重要と考えられる。

出典

1) 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 第 1 回 資料 2「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の進め方(案)」(平成 24 年 7 月 10 日開催)

2) 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 第 1 回ヒアリング 資料 2「今後のヒアリングの進め方について(案)」(平成 24 年 8 月 24 日開催)

図表 3.3 に本検討会の開催日程を示す。平成 24 年度においては、検討会が 1 回およびヒアリングが 5 回開催された。

本調査においては、評価委員会検討資料の作成支援を行うとともに、関係者間での認識の共有化ができるように、議事録の作成を行った。作成した議事録は付録 A のとおりである。

図表 3.3 検討会の開催日程

開催日時	会合名	議事項目
平成 24 年 7 月 10 日 13:30～15:30	第 1 回検討会	<ul style="list-style-type: none"><li>・本検討会について</li><li>・検討会の進め方について</li><li>・有機顔料中に副生する PCB に関する実態把握</li><li>・その他</li></ul>
平成 24 年 8 月 24 日 10:00～12:00	第 1 回ヒアリング	<ul style="list-style-type: none"><li>・有機顔料中に副生する PCB に関する調査結果</li><li>・今後のヒアリングの進め方について</li><li>・事業者ヒアリング</li><li>・その他</li></ul>
平成 24 年 9 月 11 日 10:00～12:00	第 2 回ヒアリング	<ul style="list-style-type: none"><li>・事業者からの新たな報告とそれへの対応について</li><li>・分析方法の見直しについて</li><li>・その他</li></ul>
平成 24 年 9 月 26 日 13:00～15:30	第 3 回ヒアリング	<ul style="list-style-type: none"><li>・前回の議論の確認</li><li>・分析方法の見直しについて</li><li>・今後の進め方</li></ul>
平成 24 年 11 月 5 日 14:00～17:00	第 4 回ヒアリング	<ul style="list-style-type: none"><li>・事業者ヒアリング</li><li>・その他</li></ul>
平成 25 年 2 月 7 日 10:00～12:00	第 5 回ヒアリング	<ul style="list-style-type: none"><li>・事業者ヒアリング</li><li>・その他</li></ul>

#### 4. 製造過程において使用・生成する物質の調査・副生 PCB 低減化のための検討

「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」で行われている事業者ヒアリングの情報及び製造過程の調査、文献調査等から得た情報をもとに、製造過程での PCB 副生に関する実態把握、PCB の低減策について検討を行う。

<情報収集手段>

- ・事業者ヒアリング（対象：有機顔料を製造あるいは輸入している企業、関連団体等）
- ・文献調査・インターネット検索

図表 4.1 に、デカクロロビフェニル、モノクロロビフェニル、ジクロロビフェニルが副生する可能性の高い顔料を示す。このうち、下線を引いた顔料（黄色の網掛け部分）は、これまでの事業者ヒアリングで低減化対策の情報が得られた顔料であり、以下では、主にこれらの顔料を対象として情報を整理する。

図表 4.1 デカクロロビフェニル、モノクロロビフェニル、ジクロロビフェニルが副生する可能性の高い顔料

※網掛けをした顔料は、これまでの事業者ヒアリングで低減化対策の情報が得られた顔料を示す。

構造		該当する顔料の例 (C.I.Number)	
アゾ顔料	溶性アゾ	アゾイエローレーキ	PY168, PY191, PY191:1
		アゾレーキレッド	PR48:1, PR48:2, PR48:3, PR48:4, PR53:1, PR58:2, PR58:4, PR211
	不溶性アゾ	モノアゾイエロー	PY3, PY97, PY98
		<u>ジスアゾ</u>	PY12, PY13, PY14, PY17, PY55, PY83, PY87, PY124, PY152, PY170, PY172, PY176, PY214, PR38
		<u>ピラゾロン</u>	PO13, PO34
	ベンズイミダゾロン	PO36, PO72	
	$\beta$ ナフトール	PR4	
	<u>ナフトール AS</u>	PO38, PR2, PR5, PR8, PR112, PR146, PR147, PR184, PR187, PR238, PR269	
	縮合アゾ	PY93, PY95, PY128, PR144, PR221, PR242, PBr23	
<u>フタロシアニン顔料</u>		PB15:1, PB15:2, PB15:4, PB76, PG7, PG36	
多環式顔料	キナクリドン	PR202, PR207, PR209	
	<u>ジオキサジン</u>	PV23	
	<u>ジケトピロロピロール</u>	PR254	

出典:

経済産業省「有機顔料中に非意図的に副生するポリ塩化ビフェニルの有無の再確認について」(平成24年11月30日)の別表1、別表2を元に作成。

#### 4.1. 有機顔料の製法

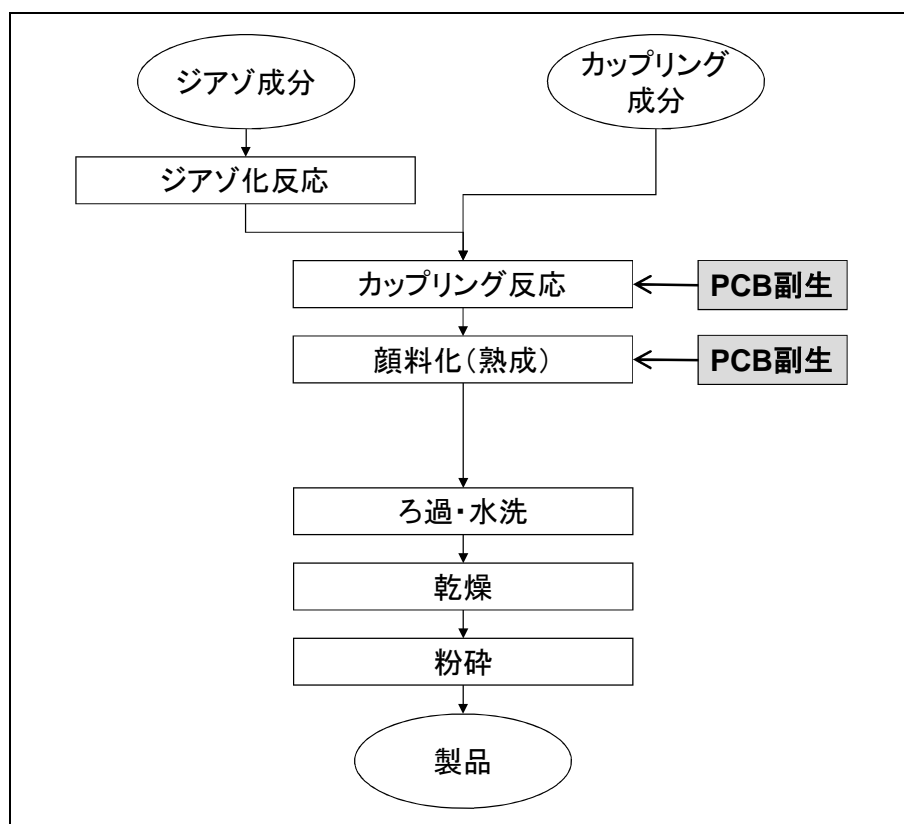
以下に、事業者ヒアリングで得られた情報を元にして、代表的な有機顔料の製法を記す。

##### (1) アゾ顔料（ジスアゾ顔料、ピラズロン顔料、ナフトール AS 顔料）

図表 4.2 にアゾ顔料の製造プロセスを示す。

プロセスとしては、まずジアゾ成分をジアゾ化させ、それにカップリング成分を反応(カップリング反応)させる。その後、熟成、ろ過・水洗、乾燥、粉砕を経て、製品化される。

PCB の副生については 4.2 節で後述するが、PCB はカップリング反応、顔料化の工程での副生などが考えられる。



図表 4.2 アゾ顔料の製造プロセス  
(ジスアゾ顔料、ピラズロン顔料、ナフトール AS 顔料)

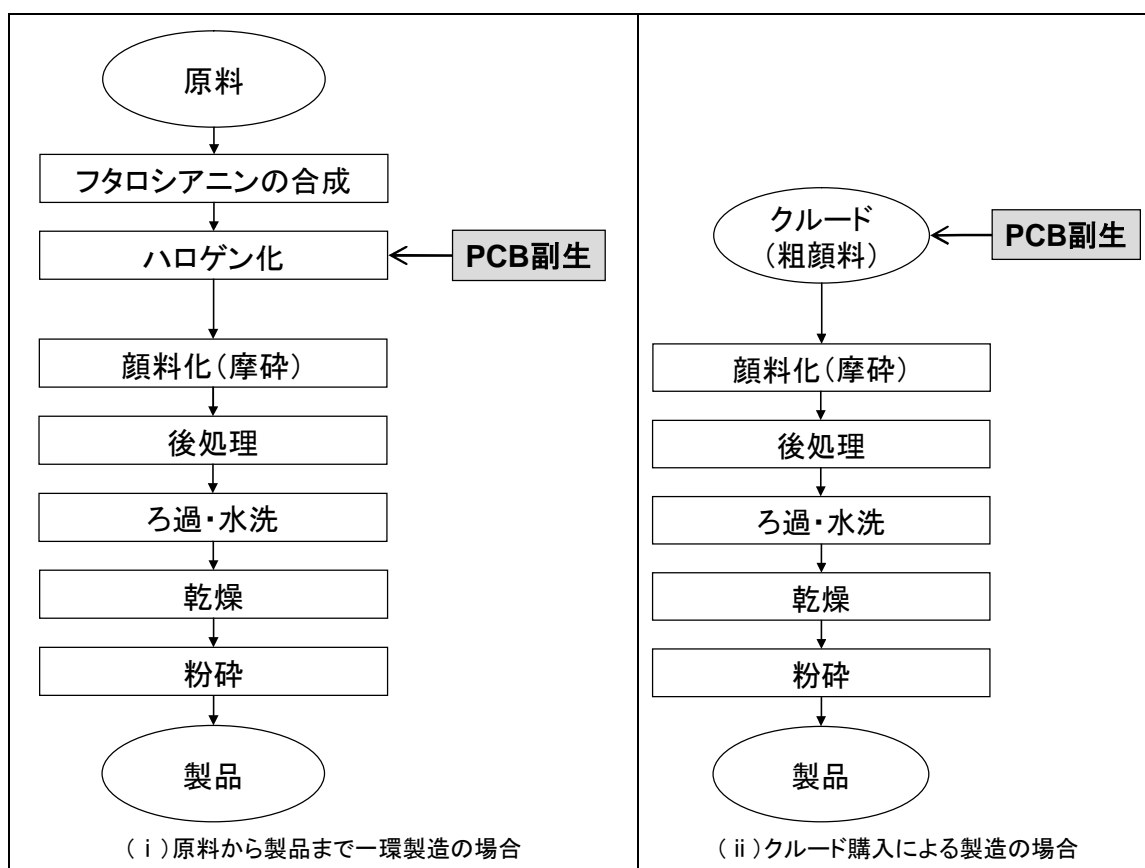
## (2) フタロシアニン顔料

図表 4.2 にフタロシアニン顔料の製造プロセスを示す。(i) 原料から製品まで一環製造の場合と (ii) クルード購入による製造の場合がある。

プロセスとしては、(i) の場合は、まず原料からフタロシアニンを合成して、塩素化を行う。その後、顔料化 (摩砕)、後処理、ろ過・水洗、乾燥、粉碎を経て、製品化される。顔料化の工程では、合成されたクルードが、機械的な摩砕あるいは硫酸への溶解を利用した化学的微細化によって粒子径が微細化される。

また、(ii) の場合は、海外等からクルード (粗顔料) を購入し、その後、顔料化 (摩砕)、後処理、ろ過・水洗、乾燥、粉碎を経て、製品化される。

PCB の副生については 4.2 節で後述するが、PCB はハロゲン化の工程等での副生やクルードに含有していることなどが考えられる。



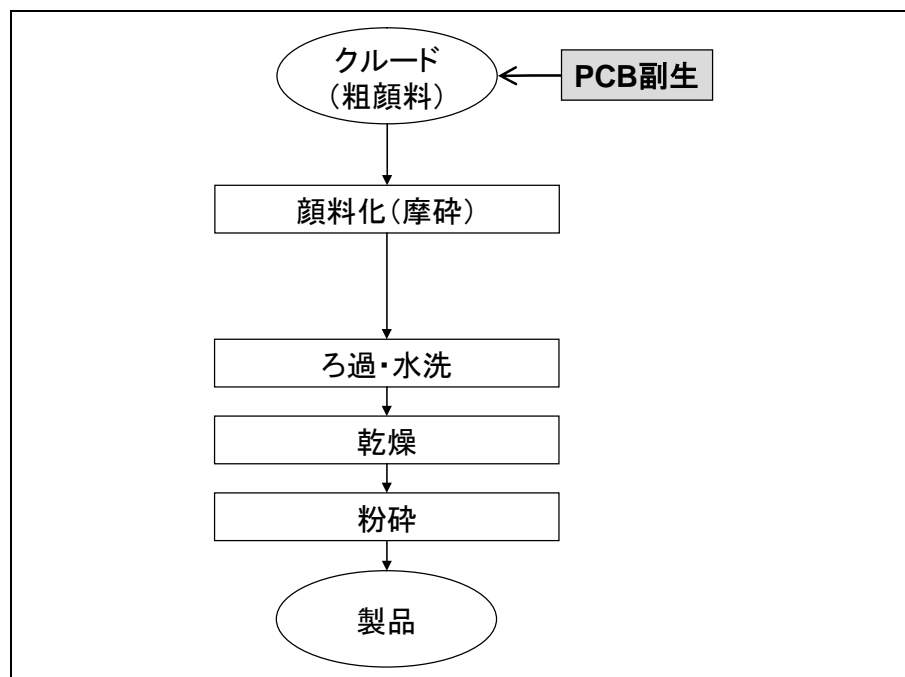
図表 4.3 フタロシアニン顔料の製造プロセス

### (3) 多環式顔料（ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料）

図表 4.2 に多環式顔料の製造プロセスを示す。

プロセスとしては、海外等からクルード（粗顔料）を購入し、その後、顔料化（摩砕）、ろ過・水洗、乾燥、粉砕を経て、製品化される。

PCB の副生については 4.2 節で後述するが、PCB はクルードに含有していることなどが考えられる。



図表 4.4 多環式顔料の製造プロセス  
(ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料)

## 4.2. PCB 副生のメカニズムと PCB 低減化の対策

これまでに実施された事業者ヒアリングで提出された情報を元に、PCB 副生のメカニズムと副生 PCB 低減化のための対策をまとめると下図表のようになる。

図表 4.5 PCB 副生のメカニズムと副生 PCB 低減化のための対策の概要

構造	副生工程	PCB 副生のメカニズム	副生 PCB 低減化のための対策
ジスアゾ	カップリング反応	・ジアゾニウム塩の分解等の副反応で PCB が生成。	【溶媒・反応助剤等変更】 ・ジアゾ化反応、カップリング反応の際に、ラジカル捕捉剤を適量添加する。 【反応条件制御】 ・ジアゾニウム塩の量・滞留時間、カップリング時の pH、反応温度、反応成分の供給条件を管理する。
	顔料化	・カップリング反応で残存したジアゾニウム塩あるいはテトラゾ化合物が加熱工程で反応して、PCB が副生。	【反応条件制御】 ・未反応のジアゾニウム塩を減らすために、反応させるカップリング成分を過剰（5～15%）にする。またアルカリ化しないようにする。
ピラゾロン	カップリング反応	・分解等の副反応で PCB が生成。	(対策情報なし)
	保存	・テトラゾ化合物が保存中に分解して、PCB が副生。	(対策情報なし)
	顔料化	・カップリング反応で残存したジアゾニウム塩あるいはテトラゾ化合物が加熱工程で反応して、PCB が副生。	【反応条件制御】 ・未反応のジアゾニウム塩を減らすために、反応させるカップリング成分を過剰（5～15%）にする。またアルカリ化しないようにする。
ナフトール AS	ジアゾ化反応・カップリング反応	・アミン成分のジアゾ化の際にラジカルが発生し、カップリング反応で PCB が副生。	【溶媒・反応助剤等変更】 ・ジアゾ化反応、カップリング反応の際に、ラジカル捕捉剤を適量添加する。 【反応条件制御】 ・ジアゾニウム塩の量・滞留時間、カップリング時の pH、反応温度、反応成分の供給条件を管理する。
	カップリング反応	・pH が高いことが作用 (pH4.0 程度)。	・pH を高くしない。
フタロシアニン	原料調達	・輸入品クルード（粗製顔料）に PCB が含有。	【原材料の品質管理】 ・購入するクルードの品質を管理する。
	中間体製造	・原料、溶剤、生成物が分解して、PCB が副生。	【反応条件制御】 ・反応温度、原料投入速度を制御する。
			【反応条件制御】 ・塩素系原料の投入量、流量を制御する。
		【溶媒変更】 ・合成時に使用する溶媒を塩素系からアルキルベンゼン系に変更する。	

4.製造過程において使用・生成する物質の調査・副生 PCB 低減化のための検討  
 4.2PCB 副生のメカニズムと PCB 低減化の対策

構造	副生工程	PCB 副生のメカニズム	副生 PCB 低減化のための対策
	塩素化反応	<ul style="list-style-type: none"> <li>・反応の終了辺りで、過剰な塩素化によって、PCB が副生。</li> <li>・クルードに微量に含有する不純物の塩素化および顔料自体の分解により、PCB が副生。</li> </ul>	<b>【反応条件制御】</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>・塩素化の管理を制御する（塩素流量、温度など）。</li> </ul>
ジオキサジン	原料調達	<ul style="list-style-type: none"> <li>・輸入品クルードに PCB が含有。</li> <li>・顔料合成の溶媒として使用している <math>\alpha</math>-ジクロロベンゼンのラジカル反応で 4 塩素化体の PCB が副生。</li> </ul>	<b>【原材料の品質管理】</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>・購入するクルードの品質を管理する。</li> </ul>
ジケトピロロピロール	原料調達	<ul style="list-style-type: none"> <li>・輸入品クルードに PCB が含有。</li> </ul>	<b>【原材料の品質管理】</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>・購入するクルードの品質を管理する。</li> </ul>

### 4.3. BAT 基準値等に関する事業者の意向

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 事業者ヒアリングでの発言より、事業者の意向、課題の部分を抽出すると以下のようになる。

図表 4.6 事業者の意向、課題

項目	意見	件数
輸入原料の含有濃度の制御の困難さについて	・特にクルード（粗顔料）を海外から輸入している場合は、原料での PCB 含有率がそのまま製品での PCB 含有率になるので、国際的な基準である 50ppm を望む。	3 事業者
	・輸入品に関しては、50ppm は上限値として絶対と考えている。ヨーロッパの食品包装や北米での基準を考えると、25ppm も目標として考えていきたい。	1 事業者
コスト増への対応の困難さについて	・新興国を中心とした生産増で供給過剰の状態にある顔料もある。顔料は、国際的な価格競争にさらされており、更なるコスト増は難しい状況にある。	1 事業者
	・海外に比べて高価格になっている顔料や利益の薄い顔料は、現状以上にコストアップすると、事業が存続できない場合がある。	1 事業者
顔料代替の困難さについて	・コスト、性能の観点から、他の顔料への代替は困難な顔料もある。	2 事業者
	・カラーフィルターなど、代替困難な用途では、PCB 含有率が多少高くても、品質やコストの関係で、原料として使用せざるを得ないケースもある。	2 事業者
	・他の顔料への代替を国内だけで行っても、海外から輸入品が入ってくる。	2 事業者
BAT 基準値について	・顔料全般としては、PCB 含有率 50ppm は達成可能と思われる。	4 事業者
	・原料から製品まで自社で一貫して製造している場合は、15ppm や 25ppm でも実現できると思われる。	1 事業者
	・測定値には 3 倍程度の幅が出るので、50ppm が基準の場合は 15ppm 程度での管理が必要になる。	2 事業者

## 5. 国内及び海外の文献、図書等の検索・調査

ここでは、文献情報、特許情報などを元に調査した結果として、製造工程および低減化方法を記す。

### 5.1. 製造工程

#### (1) アゾ顔料（ジアゾ顔料、ピラズロン顔料、ナフトール AS 顔料）

アゾ顔料は、ジアゾニウム塩とカップリング成分を反応（カップリング反応）させることによって合成される。

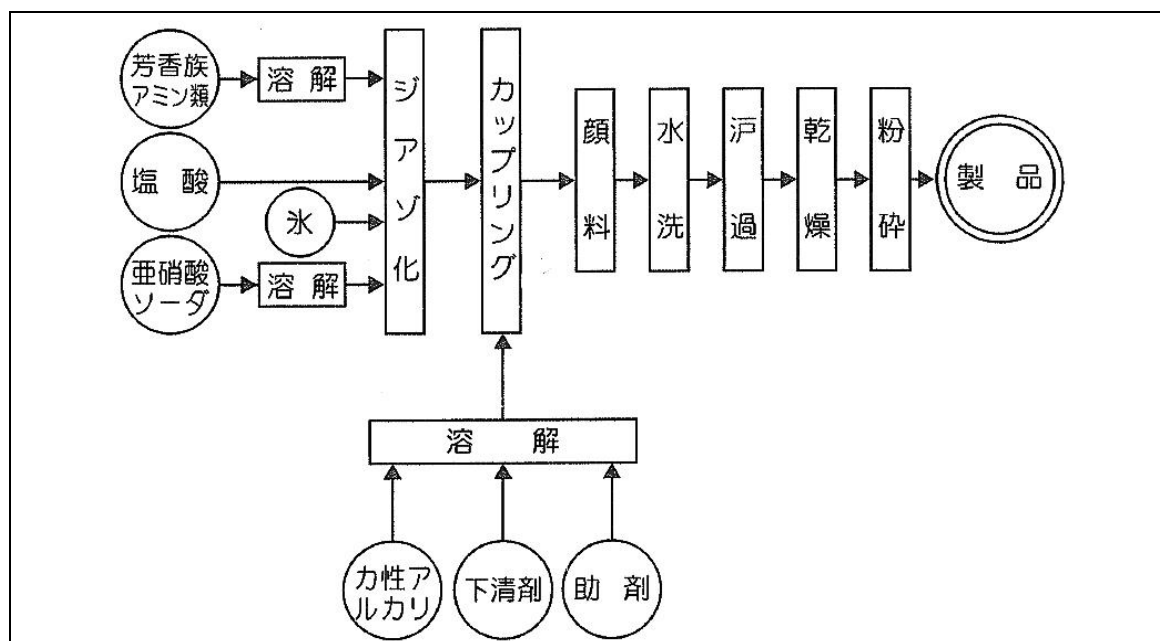
ジアゾニウム塩は、ジクロロベンジジン、ジアニシジン、テトラクロロベンジジンなどを原料として、塩酸、硝酸ナトリウムなどにより、ジアゾ化されて合成される。

ジアゾニウム塩は、活性炭などの吸着剤の添加やフィルターを通すことによって不純物が取り除かれた後、カップリング反応槽に送られる。ジアゾニウム塩は不安定で分解しやすいので、5℃以下の低温に保たれる。

一方、カップリング成分には、アセト酢酸アリライド、ピラズロン類、ナフトール類などが使われる。カップリング成分は、溶解槽の中で苛性ソーダ等によって溶解調整され、中間ろ過を経て、反応槽に送られる。

カップリング反応は、カップリング成分にジアゾ成分を添加するが多いが、ジアゾ成分にカップリング成分を添加する逆カップリングの方法もある。

アゾ顔料の製造プロセスの例を図表 5.1 に示す。

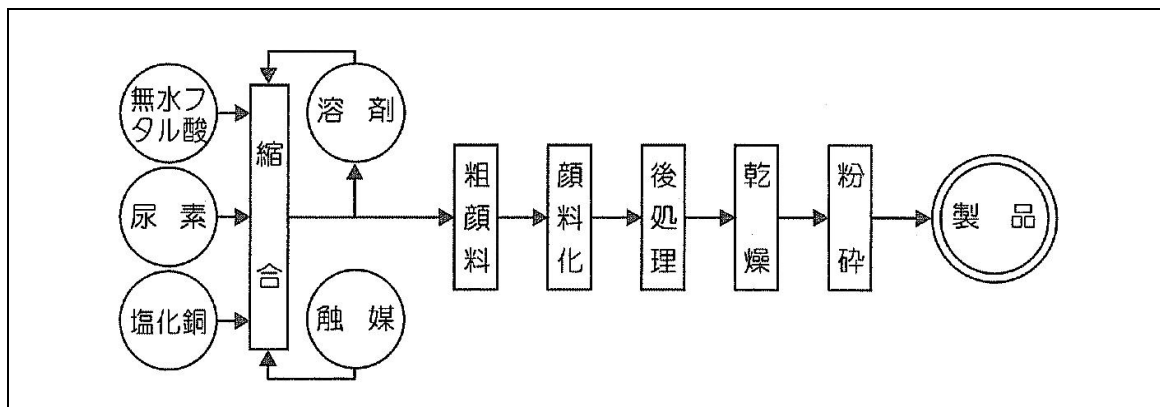


図表 5.1 アゾ顔料の製造プロセスの例

出典:化学工業日報社「2013年版 16313の化学商品」(2013年)

## (2) フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は、一般に、高沸点の不活性有機溶媒中で加熱下で反応が行われ、まずクルード（粗顔料）が合成される。その後、合成されたクルードは、顔料化工程として、機械的な摩砕あるいは硫酸への溶解を利用した化学的微細化により、粒子径が微細化される。



図表 5.2 フタロシアニン顔料の製造プロセスの例

出典:化学工業日報社「2013 年版 16313 の化学商品」(2013 年)

クルードの製法としては、図表 5.3 に示すように、尿素法（ワイラー法）とフタロニトリル法の 2 つがある。製法は、原料のコスト、反応装置、製品の性質などを考慮して選択される。

尿素法（ワイラー法）は、無水フタル酸、尿素、塩化第一銅およびモリブデン酸アンモニウムなど触媒の存在下で反応させる方法である。溶剤を用いない固相法と溶剤中で反応させる溶剤法がある。収率は 90%以上とされる。収率面ではフタロニトリル法に劣るが、無水フタル酸、尿素を原料とするため、コストが安価で、原料の安全性も高いので、ほとんどのメーカーがこの方法を採用しているとされている。

また、フタロニトリル法は、*o*-フタロジニトリルと金属または金属塩をそのまま加熱融解するか、あるいは、高沸点溶媒を用いて加熱反応させる方法である。激しい発熱反応のため、固相法では、希釈剤として、例えば無水硫酸ナトリウムなどが加えられる。

図表 5.3 フタロシアニン顔料クルードの代表的な製法

製法	原料	反応溶媒	反応温度
尿素法 (ワイラー法)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・無水フタル酸</li> <li>・塩化第一銅あるいは塩化第二銅</li> <li>・尿素</li> <li>・モリブデン酸アンモニウム など</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ケロシン(灯油)</li> <li>・ジクロロベンゼン</li> <li>・トリクロロベンゼン*</li> <li>・ニトロベンゼン</li> <li>・ナフタリン誘導體</li> <li>・アントラセン など</li> </ul>	180~200℃
フタロニトリル法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・o-フタロジニトリル</li> <li>・金属銅または塩化第一銅</li> <li>・尿素またはピリジン(少量) など</li> </ul>	(同上) その他、固形熱媒体	200~205℃

※反応溶媒にトリクロロベンゼンを使う場合は、微量の PCB が副生する可能性がある。

出典:

- 1)伊藤征司郎総編集「顔料の事典」(2000年)
- 2)日本顔料技術協会編「改訂新版 顔料便覧」(1989年)

### (3) 多環式顔料（ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料）

ジオキサジン顔料は、縮合物の生成、閉環反応という 2 ステップで行われる。例えば、PV23 の場合、3-アミノ-N-エチルカルバゾールとクロラニルを酢酸ナトリウム、炭酸水素塩などの存在下で有機溶剤中（トリクロロベンゼン中）で反応させ、縮合物を生成させる。この縮合物をニトロベンゼン中で閉環剤とともに加熱し、環化させることにより、顔料を生成させる。

また、ジケトピロロピロール顔料は、メタノール中でナトリウムメチラートの存在下でコハク酸エステルとベンゾニトリルを反応させて合成される。

#### 5.1 節の参考資料

- 1)伊藤征司郎総編集「顔料の事典」(2000年)
- 2)シーエムシー情報開発室「ファインケミカル中間データファイル③」(1986年)
- 3)堀口正二郎「色材入門」(2005年)
- 4)日本顔料技術協会編「改訂新版 顔料便覧」(1989年)
- 5)Peter A. Lewis, Pigments in paint (part 3), American Paint & Coatings Journal, 68(49), pp. 40 (1984)
- 6)Peter A. Lewis, Pigments in paint (part 6), American Paint & Coatings Journal, 69(6), pp. 43 (1984)
- 7)Peter A. Lewis, Pigments in paint (part 8), American Paint & Coatings Journal, 69(13), pp. 184 (1984)

## 5.2. 低減化方法

有機顔料中に副生する PCB の低減策に関する特許情報を図表 5.4 に示す。

特許情報に現れている低減策としては、溶媒・反応助剤等変更、反応条件制御、製品代替といった方法がある。アゾ顔料では、PCB 含有量を 25ppm 以下にできる方法があり、フタロシアニン顔料については、PCB を副生しない方法がある。

ただし、アイデアレベルでの特許も含まれており、実際の顔料製造での適用については、顔料の特性等も踏まえた十分な検討が必要と考えられる。

図表 5.4 有機顔料中に副生する PCB に関する特許と PCB 低減策

NO	名 称	公開日・公告日等	出願人	対象顔料	PCB 低減策
1	アゾ顔料の製造方法	公開日 平成 4 年 11 月 5 日 公開番号 特表平 4-506369	Hoechst AG	アゾ顔料、 ジスアゾ 顔料	【溶媒・反応助剤等変更】 カップリング反応を $H_2C=CRX^*$ で表 される化合物の存在下で行う。 PCB 低減効果は、例えば、PBr25 の 場合 20ppm～25ppm、PY113 の場合 22ppm など。 ※R：水素原子、アルキル基、アルコキシ ル基、X：-COOR、-CONHR、-NRCOR、 -CN。
2	ジスアゾ顔料の製造方法	公開日 平成 4 年 8 月 17 日 公開番号 特開平 4-227765	Hoechst AG	ジスアゾ 顔 料 (PY81)	【溶媒・反応助剤等変更】 カップリング反応の際に、第 4 級ジ アルキルジアリルアンモニウム化合物 (ジメチルジアリルアンモニウムク ロライド) を添加する。PCB 含有量 を 20ppm に低減できる。
3	黄色顔料の製造方法	公開日 平成 8 年 6 月 18 日 公開番号 特開平 8-157739	山陽色素 株式会社	ジスアゾ 顔 料 (PY81)	【反応条件制御】 カップリング反応の際の pH を一定 に制御する。PCB 含有量を 6～9ppm に低減できる。
4	金属フタロシアニンの製造法	公開日 平成 10 年 7 月 7 日 公開番号 特開平 10-182994	東洋インキ 製造株式会社	フタロシ アニン顔 料	【溶媒・反応助剤等変更】 金属フタロシアニンの製造において、 無水フタル酸もしくはフタルイミド、 尿素、金属塩および触媒を塩素化ベン ゼンおよび環状炭化水素との混合溶 媒中で加熱反応させる。PCB 含有量 をゼロに低減できる。

## 5.国内及び海外の文献、図書等の検索・調査

## 5.2 低減化方法

NO	名 称	公開日・公告日等	出願人	対象顔料	PCB 低減策
5	金属フタロシアニンの製造法	公開日 平成 10 年 8 月 4 日 公開番号 特開平 10-204309	東洋インキ製造株式会社	フタロシアニン顔料	【溶媒・反応助剤等変更】 金属フタロシアニンの製造において、無水フタル酸もしくはフタルイミド、尿素、金属塩、触媒および $\text{NRC}_3\text{H}_6\text{CO}$ あるいは $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ※で表される添加剤を有機溶媒中で加熱反応させる。PCB 含有量をゼロに低減できる。 ※R: 水酸基、アルコキシ基など、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ : アルキル基、アリール基など。
6	金属フタロシアニンの製造法	公開日 平成 10 年 8 月 18 日 公開番号 特開平 10-219127	東洋インキ製造株式会社	フタロシアニン顔料	【溶媒・反応助剤等変更】 金属フタロシアニンの製造において、無水フタル酸もしくはフタルイミド、尿素、金属塩、触媒を塩素化ベンゼンおよび直鎖状炭化水素との混合溶媒中で加熱反応させる。PCB 含有量をゼロに低減できる。
7	金属フタロシアニンの製造法	公開日 平成 10 年 9 月 8 日 公開番号 特開平 10-237338	東洋インキ製造株式会社	フタロシアニン顔料	【溶媒・反応助剤等変更】 金属フタロシアニンの製造において、無水フタル酸もしくはフタルイミド、尿素、金属塩、触媒をトリクロロベンゼンおよびケロシンからなる混合溶媒中で加熱反応させる。PCB 含有量をゼロに低減できる。
8	金属フタロシアニンの製造法	公開日 平成 12 年 5 月 9 日 公開番号 特開 2000-129153	東洋インキ製造株式会社	フタロシアニン顔料	【製品代替】 従来の金属フタロシアニンの代替となるような無金属フタロシアニンを製造する。PCB などの副生はないとされている。

5.国内及び海外の文献、図書等の検索・調査

5.2 低減化方法

NO	名 称	公開日・公告日等	出願人	対象顔料	PCB 低減策
9	芳香族ジスアゾ化合物の製造方法	公開日 平成 14 年 9 月 11 日 公開番号 特開 2002-256163	大日本インキ化学工業株式会社	ジスアゾ顔料	【溶媒・反応助剤等変更】 カップリング反応をさせるジアゾ成分として、芳香族ジ第一級アミンの硫酸塩に亜硝酸を反応させた化合物を使う。濾液およびジスアゾ化合物中のコプラナーPCB含有量を 1pg-TEQ/g 以下（検出限界以下）にできる。

出典: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 第1回ヒアリング 参考資料 3「有機顔料中に副生する PCB に関する特許一覧」(平成 24 年 8 月 24 日開催)を元に情報を追加。

## 6. 調査結果のとりまとめ

以上の調査結果により、副生 PCB の低減策として挙げられている対策候補をまとめると、図表 6.1 のようになる。低減策の候補としては、反応条件制御、原材料の品質管理などが挙げられるが、顔料は、色や透明性などの特性を出すために反応条件や原材料の種類を変えて製造を行っており、反応条件等が変わることにより、特性が失われてしまうこともある。また、多大なコストがかかるものも多い。

今後は、これらの低減策の候補を対象として、BAT を検討するための効果・コスト分析および BAT 基準値の検討等が望まれる。

まず、効果・コスト分析については、これまでの第 5 回事業者ヒアリングまでに事業者から提示された情報に加え、更に費用や効果の定量的なデータを収集し、副生 PCB 低減のための BAT としての適用可能性、妥当性等を検討することが望まれる。付録に、平成 24 年 2 月 10 日から平成 25 年 3 月 22 日までの間に、副生する PCB 含有量が 50ppm を超えることが判明した事例を示すが、平成 25 年 2 月以降、1,000ppm 程度以上の濃度事例がいくつか報告されている。特にこれらの事例については、これまでの同一顔料の他事例についての製造条件等の比較を行いながら、PCB 含有量が高い原因を探り、その上で事業者等での解析も踏まえた分析が必要と考えられる。

また、BAT 基準値の検討においては、顔料の種類ごとに、原料の輸入依存度、PCB 含有量の程度・ばらつきの程度、現状の低減策の効果、費用、実現可能性、他の顔料への代替可能性、事業者の実状等の観点を考慮して、妥当な基準値を検討することが望まれる。

図表 6.1 副生 PCB 低減策の候補

工程	副生要因	対策候補	実施上の課題
原材料調達	・ 輸入品に混入	・ 原材料の品質管理	・ 調達先が限定され、PCB 濃度が高くても購入せざるを得ない場合あり
反応、乾燥	・ 副反応で生成 ・ 原料、生成物、溶剤の一部が分解 ・ 前工程での残存物が反応	・ 反応条件制御	・ 生産能力低下
		・ 溶媒変更	・ 収率低下
		・ 洗浄、精製	・ 顔料の変質、分解 ・ 効果限定的
その他	—	・ 他の顔料に転換	・ コスト増の場合あり

## 付録

副生する PCB 含有量が 50ppm を  
超えることが判明した有機顔料

図表 副生するPCB含有量が50ppmを超えることが判明した有機顔料

(平成25年3月22日現在)

発出日	事業者名	顔料名	商品名	報告のあった測定値	当該商品の製造輸入量		主な用途
平成24年2月10日	大日精化工業(株)	ピグメントレッド-2	ZA-855 レッド	37～58ppm	製造	2.9t(2011年)	紙用着色剤、繊維用着色剤
		ピグメントレッド-112	・ZA-862 レッド・パーマネントレッドGY	16～121ppm	製造	1.0t(2011年)	紙用着色剤、塗料、印刷インキ
平成24年2月16日	山陽色素(株)	ピグメントレッド-2	PERMANENT RED G-87	52ppm	輸入	1.0t(2010年度)	塗工紙、スタンプ印肉
平成24年2月16日	山水色素工業(株)	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(汎用名称:ピグメントエロー-165)	FAST YELLOW F5G	208ppm	製造	2.2t(2010年度)	塗料、輸出
平成24年2月28日	住化カラー(株)	ピグメントエロー-13	・DISAZO YELLOW3GR-M ・DISAZO YELLOW3GR-M-5	220ppm	輸入	0.4t(2011年度)	樹脂用着色剤、ゴム用着色剤
平成24年3月16日	住化カラー(株)	ピグメントエロー-83	・SUMIKAPRINT FASTYELLOW HR-M ・SUMITONE FASTYELLOW HR-M-5 ・SUMIKAPRINT FASTYELLOW HR-T-2 ・SUMIKAPRINT FASTYELLOW HR-SP・PY-2GN	52～280ppm	輸入	2.3t(2011年度)	印刷インキ、塗料、樹脂用着色剤
平成24年4月16日	御国色素(株)	ピグメントレッド-2	FAST RED F2R (PR-2)POWDER	61ppm	輸入	0.9t(2010年度)	紙用着色剤、繊維用着色剤
平成24年9月4日	山水色素工業(株)	ピグメントエロー-12	Pigment Yellow1207	1,500ppm	製造	0.3t(2011年度)	化粧品原材料
	山陽色素(株)				販売		
平成25年2月21日	御国色素(株)	ピグメントオレンジ-13	オレンジ BO-01	1,000ppm	製造	0.07t(2012年度)	筆記具

発出日	事業者名	顔料名	商品名	報告のあった測定値	当該商品の製造輸入量		主な用途
平成 25 年 3 月 11 日	山水色 素工業 (株)	ピグメントエロー -55	・SUIMEI YELLOWDRO-10	1,500pp m	製造	1.1t (2012 年)	画材
	DIC(株)		・SYMULER FastYellow 4539		販売		
平成 25 年 3 月 14 日	山水色 素工業 (株)	ピグメントエロー -14	SUIMEI YELLOWGGNB	810ppm	製造	0.05t (2010 年)	印刷イン キ
		ピグメントエロー -17	SUIMEI YELLOW 7G	700ppm	製造	0.08t (2012 年)	インテリア アファブ リック用 着色剤
		ピグメントエロー -83	・SUIMEI YELLOW ERT ・SUIMEI YELLOW 5RT	2,000pp m	製造	0.2t (2012 年)	印刷イン キ、建 材、樹脂 用着色 剤
		ピグメントオレン ジ-34	SUIMEI PYRAZOLONEOR ANGE GR-N	190ppm	製造	0.01t (2012 年)	画材

出典:経済産業省「副生するPCB含有量が 50ppm を超えることが判明した有機顔料について(平成25年3月22日現在)」[<http://www.meti.go.jp/press/2012/03/20130322002/20130322002.html>]