顔 料

合成樹脂の品質面、生産面、用途面における発展は著しく多岐にわたってきた。これらに使用されている着色剤はプラスチック製品の商品価値を決めるうえにおいて大きな要素を占めている。プラスチック着色剤には染料と顔料があるが、適性上顔料が大部分使用されている。合成樹脂の著しい進歩に伴って顔料に対する要求は色、着色力、分散性などをはじめとして光、熱、溶媒などに対する堅ろう度などの面において、より高度になってきた。したがってこれらの要求にこたえるため顔料技術者はたえず研究を続けている。その一端を最近の文献を通じて紹介することにする。

常 次 喜 四 郎*

1. ま え が き

顔料の用途はプラスチックをはじめとして、塗料、印刷インキ、製紙、織布捺染、合成繊維の原液着色、建材など多くの業界にわたっている。これら業界の発展に応ずるため、顔料業界もたえず努力をつづけており、その成果の一端として顔料関係の特許、報文、著書などが最近とくに数多く出されている。たとえば、プラスチック用顔料については花田¹⁾、両角²⁾らの解説や専門書³⁾などに詳しい。また顔料については H. Gaertner⁴⁾、番匠^{5), 7)}、小池⁶⁾、N. V. Shah⁸⁾、爪生⁹⁾、永井¹⁰⁾、その他各氏の解説があり、新しい顔料の紹介、進歩点、問題点などを論じている。

プラスチック用顔料には第1表のような基本的条件に加えて、特に高分散性を必要とするので、現在第2表のような加工顔料を市販するに至っている。顔料の種類は現在多種類に増加している。第3表に各種合成樹脂に用いられる顔料の代表例を示した。本文では主としてここ1

第1表 プラスチック用顔料の一般必要条件

項目	条 件
色	鮮明で着色力が大きい
分散性	樹脂に容易に微粒子状に均一に分散すること
耐熱性	加工時の処理温度 170~300°C に 10 分以上耐える
耐光性	屋外暴露、促進試験機による暴露にすぐれた堅ろう度をもつ
耐移行性	着色したプラスチック製品に他の物質を接触した場合、色が移行し汚染しないこと
耐薬品性	加工工程において、また最終プラスチック製品の用途面から酸、アルカリに堅ろうであることが必要である
毒 性	玩具、食器などに使用される場合、問題になるので用途により試験を要する
物 性	樹脂の熱劣化、紫外線劣化を促進しないこと。またプラスチック製品の機械的性質を低下させないこと
その他	使用目的により電気絶縁性、耐水性耐洗剤性などを必要とする

第2表 プラスチック用加工顔料

種 類	形 態	製 法	用 途
分散性粉末顔料 (ドライカラー)	粉 状 ビーズ状	顔料を分散剤(金属セッケン類)とともに微粉砕する	硬質塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ABS などの着色
ペーストカラー	ペースト状	顔料を液状配合剤と混練りする	軟質塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタンなどの着色
湿潤カラー	潤性粉末状	樹脂と相溶性のあるたとえば、低分子ポリエチレン、ワックス、脂肪酸セッケンと顔料を練る	主として軟質塩化ビニル
マスターバッチ	板 状 ペレット状 チップ状	顔料を使用する樹脂の一部に高濃度に分散する	塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレンなど

* Kisiro Tunetugu 富士色素株式会社 (666 兵庫県川西市小花 2-23-2) 研究部長
Pigment

第3表 顔料の性質、用途

	性 質			用 途												
	耐光性	耐熱性	耐溶剤性	ABS	アクリル	ナイロン	ポリプロピレン	低圧ポリエチレン	高圧ポリエチレン	ポリスチレン (GP)	ポリスチレン (HI)	軟質塩化ビニル	硬質塩化ビニル	尿素	フェノール	ポリエステル
酸化チタン	E	E	E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ニッケルチタニウムエロー	E	E	E	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
酸化鉄	E	E	E	△	△	×	○	○	△	△	○	○	○	○	△	○
カドミウムエロー	E	E	E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
カドミウムレッド	E	E	E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
黄 鉛	G	G	E	△	×	×	△	△	△	△	△	○	△	○	○	△
クロムバーミリオン	G	G	E	△	×	×	△	△	△	△	△	○	△	○	○	△
紺 青	E	F	E	△	△	×	×	○	△	△	△	△	×	△	△	×
群 青	E	E	E	○	△	○	○	○	○	△	△	△	△	○	○	○
ベンジジンエロー	G	G	G	△	△	×	×	△	×	△	△	×	×	△	△	△
ファストエロー	G	G	P	×	△	×	×	×	×	△	×	×	×	○	○	△
パーマネントレッド4R	G	G	P	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△
ピラゾロンレッド	G	G	F	×	△	×	×	△	×	×	×	×	×	△	△	△
レーキレッドC	E	G	G	△	△	×	×	△	×	○	△	×	×	△	△	△
カーミン6B	G	G	G	△	△	×	×	△	×	○	△	△	×	△	△	△
ウォッチングレッド Ca	G	G	G	×	×	×	×	△	×	△	×	○	△	△	×	△
ウォッチングレッド Mn	G	F	G	×	×	×	△	×	×	△	×	△	×	△	×	△
フタロシアニンブルー	E	E	E	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フタロシアニングリーン	E	E	E	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
キナクリドン	E	E	E	△	×	×	×	△	×	△	△	○	△	△	△	△
ベンジジンエローHR	E	E	E	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

E：優，G：良，F：可，P：不良，○：使用可能，△：場合により使用可能，×：使用不可能

年余の間にみられる特許，報文を中心に，ごく最近の顔料の動向を紹介したい。

2. 無機顔料

無機顔料は有機顔料に比較して組成上および構造上新しいものの発見はほとんどみられず，製法の改良，表面処理，加工処理の改善による性質改良が主であるが数は少ない。最近数年間の目だった進歩点を例示すると，重要な白色顔料である酸化チタンではチタン鉱石を硫酸で溶解して製造する方法から，四塩化チタンを直接酸化してつくる方法が開発され，白色度，分散性，光沢，隠ぺい力が向上した。TiO₂を主成分とし，Ni，Sbを含んだチタンエローが開発され，これは耐熱性が特にすぐれ，1000°Cでも変色せずその他の堅ろう度もすぐれている。また，油の屈折率に近い屈折率をもった透明性ベンガラが得られた。

常次喜四郎氏
昭和21年大阪
大学工学部卒業，富士色素
(株)に入社，有機顔料，有機赤
色顔料の改良開発を経て現在に
至る。趣味はスポーツ，釣り。

CdS の結晶格子内へ Se および Zn を混入してカドミウムエローの耐光性改良, 黄鉛とモリブデンレッドの欠点である耐光性が数年来の研究で著しく改良され, それとともに耐熱性, 耐硫化水素性も改良されている。さらに, 原料事情の悪化や生産性の悪さから, チャンネルブラックに代わりファーンズブラックが急速に伸びてきている。最近ではプラスチック用をはじめ塗料用, 印刷インキ用などにも大部分がファーンズ法によっている。またガス資源に全く依存しないオイルファーンズ法が開発され著しい発展を示してきたなどがある。

以下, 最近の特許をあげる。

2-1. 酸化物顔料

表面処理による分散性の改良や製造装置, 原料面の改良がみられる。

2-1-1. 酸化チタン

二酸化チタンを没食子酸, *n*-プロピルまたは酒石酸のジエステルの粒子で表面処理する (44-12267)*1。アルキレングリコール-チタン酸エステル重合体,あるいはその脱水製品から成る重合有機チタン製品で表面処理する (44-12268), 四塩化チタンの気相酸化による酸化チタン顔料の製造において, 鋭敏な顔料の性質を正確に制御するような特定の装置および製法 (44-28371)。

2-1-2. 酸化鉄

硫酸第一鉄などの第一鉄塩より鮮明な赤色酸化鉄の原料となる $0.1\sim 0.2\mu$ の黒色強磁性粒子を得た (44-668)。硫酸第一鉄塩溶液にアルカリを加え, とくにヒドラジンの存在で $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ で $2\sim 10$ 時間気暴して黄色顔料を得る (44-28372)。酸化第二鉄塩溶液とアンモニアガスを連続的に反応させる (45-4331)。

2-2. 硫化物顔料

カドミウム系顔料の基礎的な研究がみられる。

立方晶系の CdS 系顔料は単結晶粒子径が大きく, 粒子径も大きい場合, 現在市販されている六方晶系の顔料に匹敵する安定性をもつ¹¹⁾。カドミウム, 水銀, 亜鉛の硫化物共同沈殿物を焼成してカドミウム-水銀-亜鉛系顔料を得た (45-4176)。

2-3. カーボンブラック

製造面の改良が主として行なわれている。

ファーンズ法カーボンブラックの製造において, リン酸またはリン酸のアンモニウム塩を添加することにより着火温度が高く, かつゴムの耐硫化性の向上したものを得る (44-568)。液状炭化水素からカーボンブラックをつくる場合, Ba, Ca, Mg, Sr から選択した物質またはその混合物を添加し, 生成カーボンブラックの収率, 表面積の関係を改良した (44-13365)。炭化水素を高温突風火炎ガス中に強く注入し分解する (44-30602)。カー

ボンブラックを空気中に浮遊させた状態でカーボンブラック吸油量の 5%以上の霧状またはガス状ビヒクルによって湿潤し, 高分散性のものを連続的に製造する (45-5643)。その他ファーンズブラックの表面積を制御する方法 (44-5689)。窒素含有酸化剤によるカーボンブラックの酸化法およびその装置 (44-5691) などが提案されている。

2-4. その他

高屈折率物質から成る 2 枚の薄板の間に低屈折率物質より成る中間層をはさんだサンドイッチ型紅彩真珠顔料を得た (44-3083)。市販アルミニウム粉に粉碎されやすい溶剤可溶性樹脂を被覆し, これを粉碎して合成樹脂, スポンジペーパーなどに美しい条光色およびメタリック色を与える超微粒子のアルミニウムをつくる (44-11261)。

3. 有機顔料

現在アゾ系, フタロシアニン系顔料で有機顔料生産高の大部分を占めている。アゾ系にはエロー, オレンジ, レッド, ボルドー, マルーン, バイオレットなどの各色の顔料があり品種が多い。フタロシアニンはブルー, グリーンに限られている。最近フタロシアニンの堅ろう度をもつ多環式顔料の研究開発が世界的に行なわれている。アゾ系, アンスラキノ系, チオインジゴ系, キナクリドン系, ペリノン系, ペリレン系, ジオキサジン系, イソインドリノン系などのすぐれた性質をもつ顔料が市販されている (第 4 表)。特殊な用途面からの要求でさらに新規な製品が次々に生み出されると思われる。

3-1. アゾ顔料

アゾ顔料は有機顔料の生産高の約 50%を占め品種が多く, 色が鮮明で着色力が大きく比較的安価なため一般によく用いられている。しかし堅ろう度に欠点があるため複雑な置換基の導入など構造面での研究が盛んである。一般報文ではケト-エノール互変異性についての研究¹²⁾ および 4-オキシ-1-ナフトエ酸アニリドを下漬にして種々の顔色剤を組み合わせ, その特性を調べたものがある¹³⁾。アゾレーキ顔料では, 1-スルホメチル-2-ナフチルアミンと β -オキシナフトエ酸の組合せのレーキ (44-4347), 2-ニトロ-4-スルホン酸アニリンと 2-メチルアセト酢酸アニリドの Mn レーキ (44-4343) がある。

この 1 年間の特徴としてアセト酢酸アニリド系のものが多い。たとえば, モノアゾでは従来から数少ない橙色鮮明な顔料が 2-置換-4-ニトロアニリンと 4-ジメトキシ-5-置換-アセト酢酸アニリドの組合せから得られている (44-6991)。その他類似の特許がみられる (44-3229, 6991, 10915, 22435)。ジスアゾ顔料では着色力の大きいものが 2, 2', 5, 5'-テトラクロルベンジンと 2-メトキシ-4-メチルアセト酢酸アニリドから得られて

*1 日本特許公告

第4表 代表的な新しい顔料

分 類	構 造 式	色	特 徴
ア ゾ 系		緑黄	淡色でも耐候性大
		黄	耐光性大
		赤	縮合型アゾ 耐熱，耐ブリード性にすぐれる
チオインジゴ系		マルーン	チオインジゴ系の中で最も堅牢度にすぐれる
アンスラキノ ン系		黄	淡色で耐候堅牢度最高
		赤	耐候性にすぐれ色相鮮明，耐熱性耐薬品性もよい。耐ブリード性わずかに悪い
ペリノン系		赤	光，熱，溶媒に堅牢
ペリレン系		赤	フタロシアニン級の堅牢度をもつ
キナクリドン系		γ 型 粒径大，黄味赤 粒径小，青味赤 β 型紫	最高の各種堅牢度をもつ 結晶型，粒度により色を異にする
		青味の勝った赤	
ジオキサジン系		青味の強い紫	着色力大で耐光性にすぐれる 耐溶媒性にやや難点がある
イソインドリノン系		緑黄，橙，赤の 各色がある。	諸堅牢度にすぐれる

いる(44-14117)。2分子以上のアゾ顔料を酸アミドあるいはイミドで結合させたものも多数みられる。N,N'-アルキレンあるいはアリレン-ビス-アミノフタルイミドとピラゾロン(44-787)、フェノールあるいはナフトールの組合せでジスアゾ顔料を得る方法(44-67)。芳香族ポリカルボン酸とアミノ基を有した顔料あるいは下漬剤を酸アミド基で結合し、さらにキレート化して耐候性のよいものを得ている(44-21869, 21870, 21871)、またジカルボン酸誘導体とアミノ基を2個有するアゾ色素の縮合(44-790)、カルボン酸を有するアゾ色素にアミノ化合物を縮合させ分子量を大きくする(44-18587, 7917, 18589, 18590, 26380, 26389, 26393)などがあり、これらはいずれも耐溶剤性がよいためプラスチックにも用いられる。

3-2. キナクリドン顔料

1958年にDu Pont社から発表された赤〜赤紫色顔料で10年以上の年月と約40億円の開発費用を要したといわれる。フタロシアニン顔料に匹敵するすぐれた性能をもつため、高価格にもかかわらず使用量が増加しており、合成法、顔料化法、誘導体、結晶変態、固溶体などについての研究が各国で行なわれており、最近10年間に特許、学会報告など200件を越えるといわれる。

キナクリドンには α 、 β 、 γ の3種の結晶変態があり、 α 型は熱力学的に不安定なためまだ商品化されていない。最近、鮮明な赤色の δ 型が得られている(40-21424)。現在一般に使用されているのは線型シスキナクリドンの β 型、 γ 型およびメチルキナクリドンがほとんどである。最近の特許をあげる。

α 型リニアキナクリドンを脂肪属多価アミン、たとえばジエチレントリアミン中に浸漬し加熱する(44-1704)。磨砕助剤の存在で線型トランスキナクリドンを磨砕し、これにアルコールを添加して液状化したフェノール中に浸漬する(44-15297)、磨砕助剤、希釈剤の存在下で線型キナクリドンを磨砕機を用いて処理した後、ジメチルスルホオキシドに浸漬する(44-21856)。水と混合しうる有機溶媒中にアルカリの存在下で、6, 13-ジヒドロキナクリドンをベンタクロルニトロベンゼンで酸化する(44-23022)、6, 13-ジヒドロキナクリドンを酸素ふんい気下で α -ピロリドン溶媒中で加熱する(44-28389)。

などの方法で γ 型の美しい青味の赤色線型キナクリドンを得ている。

顔料化に関しては、線型キナクリドンを65〜85%濃度の硫酸に分散した後、水に流入し、有機溶媒に安定な非結晶転移性かつ非凝集性の α 型線型キナクリドンを得る(44-1709)。線型2, 9-ジメチルキナクリドンのポリリン酸溶液と硫酸、*n*-プロパノールの混合液から新しい結晶型の顔料を得る(44-22419)。線型キナクリドンをエチレンジリコールモノアルキルエーテル、水酸化ナト

リウムなどの混合液と加熱することにより新規な結晶形態をもつ線型キナクリドンを得る(44-22420)。

新しい誘導体として、1, 3, 8, 10-テトラ(トリフルオルメチル)-6, 13-ジヒドロキナクリドン、エチレンジリコール、30%水酸化ナトリウム、アントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム、水などを115°Cで100時間加熱して、耐熱性のすぐれたトリフロロメチル基を含む新規なキナクリドン顔料を得ている(44-22417)。

他にジ置換キナクリドンを成分とする2成分系の固溶体についての報文¹⁴⁾がある。

3-3. フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は色が鮮明で着色力が大きく諸堅ろう度にすぐれ、しかも比較的安価な理想的な顔料である。現在生産高は有機顔料の約50%を占めている。欠点である結晶転移性、フロキュレーション性の改善のほか、色相の向上、新しい置換体、誘導体などに関する多くの研究がある。

新規なものとして、4-ヨウ素無水フタル酸、5, 4-3, 4-, 3, 6-ジヨウ素無水フタル酸などからWyler法により、ヨウ素置換銅フタロシアニンを得ている。4個のヨウ素原子置換で青緑色、8個で鮮緑色である。キシレン中で煮沸しても安定でブロム、クロル置換のものに比べて耐光性が劣らないと報告している¹⁵⁾。ヨウ素置換銅フタロシアニンをアリルアミン、アルキルアミン類と加熱して脱ヨウ素化縮合させアリルアミンおよびアルキルアミノ銅フタロシアニンを得た。青色〜暗青色で耐光性は非置換銅フタロシアニンより劣っている¹⁶⁾。コバルトフタロシアニンおよびフタル酸、フタルイミド、フタルジアミドおよびそれらの誘導体を硝酸アンモニウムの存在で加熱反応して、フタロイル基が $-\text{CONH}-$ の形でフタロシアニン核に結合したコバルトフタロシアニン硝酸塩を得る(44-15302)。コバルトフタロシアニンおよびその誘導体を15〜40°Cで55〜70%の硝酸で酸化し、褐色〜黄褐色の酸化物(44-1707)および硫酸または酢酸中で過マンガン酸塩、第二硫酸セリウム、重クロム酸塩で酸化して褐色の酸化物を得た(44-21860)。ヨウ素置換銅フタロシアニン類をアミン類と加熱、脱ヨウ素化縮合してアミノ置換銅フタロシアニンを得た(44-21861)などがある。

製法に関しては、フタロジニトリルを不活性溶媒中で反応して銅フタロシアニンをつくる際に、窒素塩基および酸化モリブデン、モリブデンカルボニル、鉄カルボニル、四塩化メタン、リンモリブデン酸またはモリブデン酸の存在で220°Cまでの温度で銅塩と反応させる(44-9744)。塩素化無水フタル酸、尿素および銅供給源が反応を開始したときに、スルホン化無水フタル酸を加えることによりスルホン化塩素化銅フタロシアニンをつくる(44-1711)。 α 型、 β 型銅フタロシアニン、置換銅フタ

ロシアニンにアニリノメチル銅フタロシアニンを1~20%混合して非結晶性、非集合性フタロシアニンを得る(44-17026)。フタロジニトリルと金属塩(Cu, Sn, Zn, Ni, Coなどの塩化物)から焙焼法により金属フタロシアニンを製造する際に有機酸、とくに2個のカルボン酸基をもつ有機酸またはその無水物を添加する(44-9743)。銅塩中の銅1g原子に対してフタロジニトリルを4.1~4.8モルの量を使用し、不活性溶媒中で反応し銅フタロジアミンを得る(44-26372)。銅フタロシアニンを50~60%硫酸と反応させ、生成した銅フタロシアニンモノ硫酸塩を加水分解してγ型銅フタロシアニンを得る(44-1708)。通常フタロシアニン系顔料を真空中で加熱して揮発性物質を除去し、電気絶縁性のすぐれたプラスチック着色用フタロシアニンを得た(44-3082)。

3-4. その他の多環式顔料

ペリレン-ペリノン顔料は堅ろうな赤色顔料でプラスチック、合成繊維の着色によく用いられる。ペリレン顔料はペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸とアリルアミンまたはアルキルアミンと縮合してつくられる。たとえばアミンとしてアミノピリジン(44-10906), 8-アミノキノリン(44-21857), 1-アミノイソキノリン(44-23021), が使用されている。またシス型ペリノン顔料において、炭化水素、ハロゲン化炭化水素またはケトンの1種以上の存在で水可溶性の塩と磨砕して有機溶媒に安定なβ型結晶を得ている(44-3081)。その他一般式

A: ベンゼンまたはナフタリン核

R: 単結合またはアルキレン基, アリレン基または複素環式基, 橋かけした2個のフェニレン基

で表わされる黄~黄橙~帯赤黄色の3-ヒドロキシキノフタロン顔料はすぐれた堅ろう度をもち各種合成樹脂、塗料、合成繊維の着色に用いられると報告されている(44-6975)。またクロルキナルジン類とハロゲン化フタル酸類との反応によりハロゲン置換キノナフタロン系顔料をつくり諸性質を調べている¹⁷⁾。

3-5. 高分子顔料

アゾ系高分子顔料の報告がみられる。重合可能な化合物を一成分として含むビニル系共重合体に、芳香族ジアゾニウム塩をカップリングさせて着色ビニル系共重合物をつくる(44-7714)。NH₂・Z・R (Rはアクリルイミド, メタクリルアミド, ビニルオキシ, アクリロイルオキシ, メタクリロイルオキシまたはビニルオキシカルボニル基, Zはフェニレンまたはナフチレン基)の単量体アミノ化合物をジアゾ化しフェノール類または芳香族アミノ化合物とカップリングする。R中のビニル基におい

て重合反応させて高分子化する(44-13382)。反応性高分子のポリマロン酸エチル・ビニル¹⁸⁾と芳香族ジアゾニウム塩とカップリングしてアゾ系高分子を得る¹⁹⁾。

4. 表面処理, 加工

顔料粒子の表面処理に関しては、無機および有機顔料の表面をセリウムまたはセリウムおよびアルミニウムの酸化物または水酸化物で被覆することにより耐光性を向上する(44-5383)。顔料粒子を少なくとも2個の水酸基と、少なくとも1個のカルボン酸エステルを含む有機化合物、たとえば酒石酸エチル、ブチルなどで処理することにより塗料に対する分散、光沢を改善(44-12267)、フタロシアニン系またはキナクリドン系顔料の分散性、耐フロキュレーション性の改善法として、これら顔料の水あるいは希有機酸に可溶性塩基性誘導体をタンニン酸、リンモリブデン酸などで処理してレーキ顔料とし、フタロシアニン、キナクリドン顔料と密接に混和させる(44-18073)などがある。

加工については、ポリエチレン着色時の発泡を抑制した着色組成物が酸化チタン、酸化カルシウムおよびポリエチレンから得られている(44-4053)。ポリエステル関係には、顔料と二価アルコール、リグニンからなる着色剤(44-22912), HO(CH₂CH₂CH₂O)_m(CH₂CH₂CH₂O)_p(CH₂CH₂O)_nHの高分子分散剤(分子量10,000~40,000)と顔料から成る着色組成物(44-22744)が見られる。ポリアミドでは、ポリアミドと2, 9-ジメチルキナクリドンから成る高分散性着色剤(44-13274), ポリアミド生成原料中に飽和または不飽和アルキル基を2個とC_{1~5}の飽和アルキル基を有する三級アルキルアミンを含む組成物に顔料を入れ、リン酸塩を分散剤として重合反応させ着色ポリアミドを製造する(44-16025), あるいは直接アルキルジアミンと直鎖アルキルジカルボン酸の重縮合によって顔料を含む高分子線状ポリアミドを得る方法(44-30106)がある。ウレタンでは、ポリオールとポリイソシアネートから成るプレポリマーに顔料、粉状物質を混合した着色組成物(44-4180), 変性シロ糖で処理した顔料をポリウレタンと混合するか、あるいはあらかじめポリエステルまたはポリエーテルと混合した後、イソシアネートと反応させて着色する方法がある(44-1000)。

その他、ポリフッ化ビニリデンと酸化チタンを含む組成物の変色防止のために、ポリフッ化ビニリデンに1~50%のアクリル酸エステルを混入する方法がある(44-5903)。

5. 特殊な用途

最近、酸化還元触媒としての利用、光導電性の利用など特殊な用途に関した顔料の開発研究が見られる。銅フタロシアニンなど数種の金属錯体を触媒とし、4種の

炭化水素について自動酸化を検討し、酸素を活性化する著しい効果を認めている²⁰⁾。また、トリクロロシラン、ビストリクロロシリルメタン、ビストリクロロシリルエタンのようなケイ素化合物とフタロニトリルを加熱反応させ、加水分解して電気伝導性のすぐれた黒緑色顔料を得た(44-5711)。酸化亜鉛粉末に、イオウ粉末またはセレン粉末、不活性ガスあるいは還元性ふんい気中で加熱する際に、ふんい気中に微量のハロゲンまたはハロゲン化水素ガスを混合して、高感度光導電性の酸化亜鉛粉末をつくっている(44-23982)。

文 献

- 1) 花田 豊, 矢作 瑛: プラスチック用着色剤(1966) 日刊工業新聞
- 2) 両角栄一: 高分子加工とプラスチック着色剤, 表面, 8, [1] (1970)
- 3) 顔料便覧 (新版) (1968) 誠文堂新光社; プラスチックハンドブック (1969) 朝倉書店; 染料便覧 (新版) (1970) (丸善)

- 4) H. Gaertner: *J. O. C. C. A.*, **46**, [1] (1963)
- 5) 番匠吉衛, 斎藤イホ, 鈴木 茂: 染料と薬品, 8, [12] (1963)
- 6) 小池栄二, 菅原 誠: 色材, **37**, [6] (1964)
- 7) 番匠吉衛, 鈴木イホ: 新しい染料・顔料 (1965) 共立出版
- 8) N. V. Shah: *J. S. D. C.*, **83**, [6] (1967)
- 9) 爪生礼二郎: 色材, **41**, [1] (1968)
- 10) 永井芳男, 西 久夫: 染料と薬品, **13**, [3] (1968)
- 11) 網島 真, 高橋 浩: 生産研究誌, **21**, [7] (1969)
- 12) 番匠吉衛: 有合化, **27**, [4] (1969)
- 13) 西田健三, 他: 織会誌, **25**, [3] (1969)
- 14) 高木邦彦, 黒須収之, 藤井 勲: 色材, **42**, [1], No. 3 (1969)
- 15), 16), 17) 番匠吉衛, 鈴木イホ: 工化, **72**, [3] (1969)
- 18) 犬飼吉彦: 工化, **71**, [1] (1968)
- 19) 犬飼吉彦: 名工研, [229] (1970)
- 20) 神谷佳男: 工化, **72**, [8] (1969)

高分子

KOBUNSHI
(High Polymers, Japan)

12月号の主な内容

素 描

70年代への化学者の責任……………羽山 茂
展 望

カーボンファイバーの最近の進歩……………山木 清
奥田謙介
高分子合成と高分子組織学……………宇野敬吉

紙上討論

ガラス状態における放射線重合—関先生の
“ガラス状態(?)の固相重合”に対するコ
メント……………田畑米穂

高分子教室

鎖状高分子モデルの統計実験(クリップ
高分子モデル)……………和田英一

講 座

成形加工シリーズ(6)カレンダー加工機…………高沢茂治
モノマーシリーズ—17—

メラミン……………長倉瑞彦
未来派サロン

エレクトロニクスと高分子(3)
エキゾチック・テクノロジー

学界うちそと

国際重合反応工学セミナーを終えて…………山崎 升
ク グループツアーと移動セミナー…………鍵谷 勤
ク 「重合工学」あらかると…………村上泰弘
生体工学の会議に出席して…………岡 小天
高分子崩壊利用シンポジウム…………平川芳彦

<なお、編集その他の都合により多少の変更があるかもしれませんが、ご了承下さい>