図 5 2-ナフトールスルホン酸類の脱スルホン化(170±2°C)

(Naph-SO₃Na)=3.33×10⁻² mol/l, (HCl)=37.77×10⁻² mol/l,
(KCl)=25.57×10⁻² mol/l

●: 2-ナフトール-1-スルホン酸, ○: 2-ナフトール-8-スルホン酸,
●: 2-ナフトール-5-スルホン酸, ○: 2-ナフトール-7-スルホン酸

ただし、2-ナフトール-6-スルホン酸のみは、塩酸水溶液に対するスルホン酸の溶解度が他の 2-ナフトールスルホン酸類より

図 6 2-ナフトール-6-スルホン酸の脱スルホン化(188±2°C)

$\mu=0.211$

○: (Naph-SO₃Na)=2.00×10⁻² mol/l, (HCl)=19.14×10⁻² mol/l,
(KCl)=0, ●: (Naph-SO₃Na)=2.00×10⁻² mol/l, (HCl)=4.65×
10⁻² mol/l, (KCl)=14.49×10⁻² mol/l

やや小さいこと、ならびに個々の脱スルホン化温度が若干高いことなどに原因して他のスルホン酸類と同一条件下に速度を比較することが困難であった。それゆえ 2-ナフトール-6-スルホン酸は別の図に示した(図6)。

図5から明らかなように、スルホン酸基はβ位よりもα位の方が脱スルホン化されやすい。これはナフトールのスルホン化のされやすさの順位と一致する。また、スルホン酸基と水酸基が同一環上にある場合の方が脱スルホン化されやすいようであった。

最後に本研究に際して試薬の一部を御恵与下された光華化学株式会社、および住友化学株式会社に深謝の意を表します。

ウォッチャング・レッドのレーキ化条件と結晶転移^{*1,*2}

(昭和42年5月11日受理)

斎藤 イホ^{*3}・番匠 吉衛^{*3}・岡田 悠二^{*4}

ウォッチャング・レッド(C.I. Pigment Red 48)のレーキ化条件と性質の関係が研究された。5種の顔料ナトリウム塩が色々なpHのもとに塩化カルシウムと加熱してレーキ化され、レーキ顔料の化学組成と結晶型が決められた後、そのレーキ化率とロジン石鹼の影響が検討された。得られた結果はつぎのとおりであった。

- 1) ジナトリウム塩の3種の同質多晶型およびモノナトリウム塩の2種の同質多晶型をレーキ化し同じ化学組成C₁₈H₁₁O₆N₂ClCa・H₂Oをもつ顔料が得られた。
- 2) X線回折により顔料カルシウム塩の3種の同質多晶型が得られた。
- 3) レーキ化のpHと顔料の同質多晶型の関係が研究された。α型はpH 5で、β型はpH 7~9で、γ型はpH 11~13で生成すること、および同質多晶は顔料ナトリウム塩の種類に無関係のことが見いだされた。
- 4) ロジン石鹼は顔料の化学組成および結晶型に無関係だが、その大きさと形に非常に影響がある。

1 緒 言

著者らは前報において¹⁾ウォッチャング・レッドのナトリウム塩(以下単にナトリウム塩と略す)の生成条件、化学構造、結晶転移などを発表した。下記の構造をもつこの顔料⁵⁾は、その顔料

適性がすぐれており、年々生産量も増大する代表的なアゾレーキ顔料で、そのカルシウム塩、バリウム塩、およびマンガン塩などが一般に用いられている。この顔料はわずかな製造条件の差が製品の性質に大きく影響する点に問題があるが、その理由は不明である。

ウォッチャング・レッド・ナトリウム塩

2) C. I. Pigment Red 48.

*1 この報文を「アゾ顔料の研究(第8報)」とする。

*2 前報(第7報)、番匠吉衛、斎藤イホ、生田裕子、工化、67, 193 (1964)。

*3 Iho SAITO, Yoshié BANSHO 工業技術院 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

*4 Yuji OKADA 東京理科大学学生: 東京都新宿区神楽坂。

1) 番匠吉衛、斎藤イホ、生田裕子、工化、67, 193 (1964)。

そこで本報においては、ウォッチャング・レッド・カルシウム塩（以下カルシウム塩と略す）について、そのレーキ化条件と化学構造、結晶転移の関係を詳しく検討した。とくに生成レーキの化学構造を元素分析、赤外吸収、および熱天秤で、また同質異晶型をX線回折で検討し、レーキ化条件、ナトリウム塩の種類、レーキ化率、ロジン石鹼の影響などの問題を調べて、従来不明の点の多かったレーキ化について一般的な問題点を解明することを意図した。

2 実 験

2.1 研究の方針

前報において¹⁾、著者らはナトリウム塩の生成条件を検討し、 α 、 β' 、 β 型の3種の同質異晶型のジナトリウム塩、および α 、 β 型の2種のモノナトリウム塩を得た。今回これら5種類のナトリウム塩を原料としてレーキ化を行ない、原料の相違が生成カルシウム塩の性質に与える影響を調べた。

これらの性質の違ったナトリウム塩を塩化カルシウム水溶液と加熱してレーキ化するさい、レーキ化浴のpHが生成レーキの性質に大きな影響を持つことが認められたので、pH 13, 11, 9, 7, 5においてレーキ化し、そのpHの影響を詳しく調べた。得られたカルシウム塩は、同一の化学構造をもつが、X線回折の結果3種類の同質異晶型が存在することを確かめた。さらに反応条件との関連を詳しく検討し、レーキ化pHと同質異晶型の間に単純な関係が存在することを知った。

原料ナトリウム塩の種類およびレーキ化pHは、レーキ化反応の速度にも大きな影響を与え、しばしば多量の未変化ナトリウム塩の残存を認めたので、100°C、15分間においてレーキ化を行ない、生成レーキ中のカルシウムを定量してレーキ化率を測定した。

一般にレーキ顔料はレーキ化にさいしロジン石鹼を加えると色調が美麗鮮明となり、その他の性質も向上することが知られている。しかし、その理由が化学構造、結晶型、および結晶の物理的性質のいずれに基づくのか明らかでないので、著者らはこれを解明するために各種のレーキ化条件にロジン石鹼を加えてその効果を検討した。

2.2 中間物の精製

4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸（以下2B酸と略称する）：市販品を水から再結晶精製した。精製品の元素分析値はつぎのとおりである。

分析値 C 34.38%, H 2.94%, N 5.62%, Cl 14.36%

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{NSClNa}$ として

計算値 C 34.49%, H 2.87%, N 5.75%, Cl 14.58%

β -オキシナフトエ酸：3% カセイソーダ水溶液に加熱溶解後ろ過、希塩酸で酸析したものをエタノールから再結晶した。mp 233°C。

2.3 レーキ化

前報¹⁾に従って2B酸をジアゾ化、pH 11および5で β -オキシナフトエ酸とカップリングした後、加熱処理を行ない、 α 、 β' 、 β 型のジナトリウム塩、および α 、 β 型のモノナトリウム塩

を得た。

得られたナトリウム塩を水に分散し、塩化カルシウム水溶液を加え炭酸ナトリウム、塩酸を用いて所定のpHに調節後、煮沸してレーキ化を行ないカルシウム塩を得た。また試料が水酸化カルシウム、炭酸カルシウムを含むときは、1%塩化アンモニウム水溶液でこれらを除いて分析試料とした。

2.4 レーキ顔料のカルシウム分析法

レーキ化率を調べる目的で、JIS R 5202-1962（ポルトランドセメントの化学分析法）を参照してレーキ顔料中のカルシウム分を定量した。その概略はつぎのとおりである。

乾燥レーキ顔料 0.50 g を少量の硫酸とともにルツボ中で焼き恒量になったらシュウ酸アンモニウム飽和水溶液を加えてシュウ酸カルシウムの沈殿を析出させ、ろ過後硫酸に溶解し、過マンガン酸カリウムの標準溶液で滴定してカルシウムを定量した。

3 結 果

3.1 レーキ化の例

3.1.1 α 型ジナトリウム塩のレーキ化 (pH 5.0) 前報¹⁾に従って、2B酸ナトリウム 16.0 g (66/1000 mol) のジアゾニウム塩を pH 11 において β -オキシナフトエ酸 13.2 g (66/1000 mol) とカップリングして α 型ジナトリウム塩を合成した。

この湿潤沈殿を約 3 l の純水に分散し、塩化カルシウム 15.8 g を 10% 水溶液として加え、pH を 5.0 に調整したのち昇温し、100°C で 15 分間かきまぜてレーキ化した。放冷後ろ過、純水で洗浄後、80°C で乾燥、これを 1% 塩化アンモニウム水溶液と純水で可溶分を完全に除去した後、熱風乾燥してカルシウム塩を得た。

元素分析値はつぎのとおりである。

分析値 C 45.28%, H 2.83%, N 5.95%, Ca 7.98%

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{SClCa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 C 45.33%, H 2.75%, N 5.87%, Ca 8.40%

この試料は3.4に後述するような方法で結晶型を調べた結果、 α 型のカルシウム塩であることを認めた。

3.1.2 β 型モノナトリウム塩のレーキ化 (pH 9) 前報¹⁾に従って、2B酸ナトリウム 16.0 g (66/1000 mol) のジアゾニウム塩と β -オキシナフトエ酸を pH 5.0 でカップリングした。反応液をそのまま 80°C に 30 分間加熱して β 型モノナトリウム塩をえた。

この分散液に塩化カルシウム 15.8 g を 10% 水溶液として加え、pH を 9.0 に整えたのち昇温し、100°C で 15 分間かきまぜてレーキ化した。放冷後ろ過、純水で洗浄したのち 80°C で乾燥したレーキ顔料を3.1.1と同様に処理し、カルシウム塩をえた。

元素分析値はつぎのとおりであり、この試料はX線回折の結果、 β 型のカルシウム塩であることを認めた。

分析値 C 45.43%, H 2.89%, N 5.73%, Ca 8.02%

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{SClCa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ として

計算値 C 45.33%, H 2.75%, N 5.87%, Ca 8.40%

3.2 結晶水の確認（熱天秤）

3.1.1 で得たカルシウム塩の熱天秤による減量を測定した結果、1 mol の水分子に相当する所に明瞭な減量が認められた（図1）。元素分析値とあわせて判断するとカルシウム塩は 1 mol の結晶水をもつことが明らかである。また図1からわかるように約 350°C

図1 熱天秤

で明らかな分解現象が認められた。

3.3 赤外吸収スペクトル

各種のカルシウム塩の化学構造が同一であることを裏づけるために、多くの試料について KBr 法により赤外吸収スペクトルを測定した結果、いずれも同一のスペクトルを示すことを確かめた。

3.1.1 のカルシウム塩の赤外吸収スペクトルを図2に示す。

図2 赤外吸収スペクトル

3.4 X線回折

5種類のナトリウム塩を pH 5~13 の範囲でレーキ化したカルシウム塩はいずれも同一の化学構造をもつことが確かめられたので、これらの試料のX線回折を行ない、同質異晶の有無を検討した。その結果、図3-(1)~(3)に示す3種類の同質異晶型を見出し、レーキ化 pH の低い順に α 、 β 、 γ 型と名づけた。

3.5 カルシウム塩の含有量

5種類のナトリウム塩を原料として pH 5~13 の範囲でレーキ

図3-(1) X線回折図 (Ca 塩 α 型) 図3-(2) X線回折図 (Ca 塩 β 型) 図3-(3) X線回折図 (Ca 塩 γ 型)

化するさいのレーキ化率を、2.3の方法で測定した結果を図4に示す。図4のレーキ化率は生成物中の遊離カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) を除いた試料についてカルシウムの分析を行ない、その値よりカルシウム塩の含有量を測定した値であり、100%より差し引いた残りは試料中のナトリウム塩の含有量と判断される。

3.6 測色および耐光堅ロウ度

生成レーキ顔料を4号ワニスとともにフーバー式マーラーで練り印刷インキとし、アート紙上に展写し測色および耐光堅ロウ度試験を行なった。測色は G.E. 自記分光光度計を用い、CIE 系で表示した。また耐光堅ロウ度試験はアトラス社フェードオメーターを用いて行ない、ブルースケールにより級数を判定した。

図4 レーキ化率

レーキ化にさいしロジン石鹼を液量の 10% 程度加えると、生成レーキの色調が著しく変化し、一般に吸収が長波長側に移動する傾向が認められる。その影響を知るため、各種のナトリウム塩を原料とするレーキ化において、生成レーキ顔料の測色値のうち主波長のみをとり出し、レーキ化 pH との関係を図 5 に示した。図の下に書き加えた α , β , γ の印は生成カルシウム塩の結晶型を示す。なおこの実験において、生成物の化学構造、結晶型を既述の方法で検討した結果、ロジン石鹼は生成物の化学構造、結晶型には影響しないことを確かめた。

図 5 主波長とレーキ化条件

原料 Na 塩

—○—: di Na 塩 α , —×—: di Na 塩 β' , —△—: di Na 塩 β

—○—: 同上・Rosin, —×—: 同上・Rosin, —△—: 同上・Rosin

4 考 察

ウォッチャング・レッドは顔料適性のすぐれた重要なアゾレーキ顔料であるが、製造条件の複雑なことで問題が多い。著者らは前報において、その問題点の一つは、モノナトリウム塩、およびジナトリウム塩の同質異晶型にあることを指摘した。

本報においては、その複雑性の第二の問題点として、レーキ化により生成するカルシウム塩の 3 種の同質異晶型とレーキ化 pH の関係にあることを見出した。

4.1 レーキ化 pH と結晶転移

著者らは 3 種類のジナトリウム塩および 2 種類のモノナトリウム塩を原料とし、一定の pH のもとでレーキ化し、生成するカルシウム塩の化学構造および結晶型を検討した。3.1~3.3 に示したように生成カルシウム塩はいずれも

の構造をもつことが明らかにされたが^{*5}、その結晶型は X 線回折

の結果 α , β , γ 型の 3 種の同質異晶型が存在することを認めた。

原料ナトリウム塩、レーキ化 pH とこの同質異晶の現象を実験結果より整理すると図 6 のような比較的簡単な関係が得られる。

図 6 からわかるようにカルシウム塩の結晶型は原料ナトリウム塩の化学構造および結晶型には無関係で、常にレーキ化 pH に支配される。すなわち、いずれのナトリウム塩もレーキ化 pH 5 のときは α 型、7, 9 のときは β 型、11 (13)^{*6} のときには γ 型のカルシウム塩が生成する。

図 6 レーキ化の条件と結晶型の関係

図 7 電子顕微鏡写真 ($\times 10,000$)

*5 第 10 報で示すようにこの顔料はケト-エノール互変異性を示すが、ここにはオキシアゾ型で表す。

*6 モノナトリウム塩を pH 13 でレーキ化したときは化学構造の別種の色素が生成するが、これについては不明である。

4.2 レーキ化率

図4に示されるように、レーキ化の速度と関係があるレーキ化率は、原料ナトリウム塩の種類およびレーキ化 pH により大いに影響されることがわかった。ナトリウム塩の種類によりレーキ化率は異なり、ジナトリウム塩では $\alpha > \beta' > \beta$ 型の順に、モノナトリウム塩では $\beta > \alpha$ 型の順にレーキ化率は大である。またレーキ化 pH は原料の種類によっては大きな影響をもち、ジナトリウム塩の β' 型、 β 型、およびモノナトリウム塩の α 型ではレーキ化 pH が高くなるとレーキ化率は著しく低くなり、多量の未変化ナトリウム塩を残す。この現象はレーキ化の製造方法において特に重要であり、一般にレーキ化を中性で行なうことがしばしば推奨されるが、その一因を示すものといえよう。

4.3 色調とロジン石鹼の効果

図5に示すように、ロジン石鹼を加えない場合、原料のナトリ

ウム塩、レーキ化 pH により顔料の色調は特に大きな相違は認められないが、ロジン石鹼を加えると一般に主波長は大となる。とくに pH 9 でレーキ化する場合には、いずれの種類のアゾナトリウム塩を原料に用いてもカルシウム塩の色調は非常に深くなることが認められた。3・6 で述べたように化学構造、結晶型にはロジン石鹼は無関係であるが、カルシウム塩の粒度、結晶の形、結晶の表面などの粒子の物理的な状態に大きな変化を与えるのであろう。図7は α 型ジナトリウム塩を pH 9 でレーキ化して得たカルシウム塩の電子顕微鏡写真であるが、ロジン石鹼を加えない場合はかなり発達した結晶であるが(図7-(1))、ロジン石鹼を加えたものは1次粒子は微細となり、それが2次凝集しやすい傾向を示す(図7-(2))。

(昭和40年4月、日本化学会第18年会講演)

不 溶 性 ア ゾ 顔 料 の ケ ト - エ ノ ール 互 変 異 性^{*1,*2}

(昭和42年5月11日受理)

斎藤 イ ホ^{*3}・番匠 吉 衛^{*3}・角田 昭 夫^{*4}

アゾ顔料のケト-エノール互変異性はその性質、たとえば色調、耐光堅牢度およびホトトロピーなどに密接に関係する。著者らは α -ナフトール、 β -ナフトールより得られる不溶性アゾ顔料の結晶状態の互変異性を可視吸収の測定により研究した。多くの顔料が合成され、乾燥顔料の特殊な KBr-disk を用いて可視吸収が測定された。410~420 m μ (エノール型) および 480~500 m μ (ケト型) の二つの吸収の分子吸光係数の比が求められ、この比を検量線と比較して“ケト型 %” が得られた。“ケト型 %” の値とジアゾ成分の置換基の関係が検討された。得られた結果は次のとおりであった。

1) α -ナフトールより得られた p -置換顔料では置換基の Hammett's σ 値と“ケト型 %” の間には結晶状態、溶液状態ともに直線関係が得られた。

2) α -ナフトールより得られた o -置換顔料では溶液状態でのみ Hammett 則が成立した。

3) β -ナフトール顔料の場合、Hammett 則は結晶状態でも溶液状態でも成立しなかった。この顔料の多くの場合 50~70% のケト型が存在すると推定される。

4) β -ナフトールより得られた顔料では、置換基は“ケト型 %” に一般に小さな影響しか与えなかった。また、これらの顔料においては p -NO₂ 基はケト型を優勢にするが、 m -, p -Cl 基および m -NO₂ 基はこのような効果をもたなかった。

1 緒 言

著者らは、アゾ顔料のもつ化学構造の問題として、その結晶状態におけるケト-エノール互変異性を研究することを企てた。研究対象のアゾ顔料として不溶性アゾ顔料(酸性基をもたないアゾ顔料)、アゾレーキ顔料、ナフトール AS 系アゾ顔料を取りあげ、可視吸収、赤外吸収などの分光分析の方法で検討を進めた。本報はそのうち α -ナフトール、 β -ナフトールをカップリング成分とする不溶性モノアゾ顔料について結晶状態で可視吸収を測定し、そのケト-エノール互変異性を調べることを目的とした。

アゾ色素にはつぎに示すようなケト型(キノン-ヒドラゾン型)とエノール型(オキシアゾ型)の2種類の異性体が知られ、溶液中での互変異性の関係については有機化学的、物理化学的方法で

検討され報告されている^{1~4)}。

ケト型(キノンヒドラゾン型)

エノール型(オキシアゾ型)

一方、有機顔料は結晶状態で使用されるため、結晶状態でのケト-エノール互変異性は、顔料の性質(たとえば色、各種の堅牢度、ホトトロピーなど)を考えるさいの重要な基礎となるが、研究方法が困難なためまったく研究されておらず不明の分野である。この問題は有機顔料ばかりでなく染料化学においても重要であり、たとえば繊維に染着した染料のもつ互変異性の関係についてもほとんど知られていない。

番匠らはすでにアントラノールをカップリング成分とするモノ

*1 この報文を「アゾ顔料の研究(第9報)」とする。

*2 前報(第8報)、斎藤イホ、番匠吉衛、岡田悠二、工化、70、1711(1967)。

*3 Iho SAITO, Yoshié BANSIHO 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

*4 Akio KAKUTA 芝浦工業大学：東京都港区芝浦。

1) A. Burawoy et al., *J. Chem. Soc.*, 1952, 4793.

2) A. Burawoy, A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1443.

3) A. Schaeffer, *Melliand Textile Berichte*, 39, 1002(1958).

4) H. Zollinger, "Chemie der Azofarbstoffe" Interscience Publishers, Inc., New York (1958) p. 213.