γ -アルミナを核とする有機顔料の製造

(1982 年 11 月 15 日 受理)

鈴木 充・伊藤 征司郎*・桑原 利 秀

メカノケミカル反応を利用して、 γ -アルミナを核とする赤色および黄色の有機顔料を製造した。すなわち、 γ -アルミナとアミノ安息香酸との混合物を乾式摩砕することによって γ -アルミナの破砕面に生成した活性点にアミノ安息香酸をアルミニウム塩の形で導入し、ついで、ジアゾ化、カップリング [2-ナフトールあるいは 5-オキソ-1-(4-スルホフェニル)-2-ピラゾリン-3-カルボン酸] して、スダン I [アゾ染料, 1-フェニルアゾ-2-ナフトール] やタルトラジン [食用黄色 4 号, 5-ヒドロキシ-1-(4-スルホフェニル)-4-(4-スルホフェニルアゾ)-1 *H*-ピラゾール-3-カルボン酸のトリナトリウム塩] に類似の構造の表面基を γ -アルミナ表面上で合成するものである。

γ -アルミナとアミノ安息香酸とのメカノケミカル反応は、 γ -アルミナの活性点とアミノ安息香酸のカルボキシル基との間でのみ反応し、アミノ基とは反応しないことを認めた。また、摩砕してもアミノ安息香酸の分解は起こらないことを確認した。得られた顔料はスダン I (赤色) やタルトラジン水溶液 (黄色) に対応した色彩を呈した。この方法により、表面基を任意に既存の有機色素に類似の構造に誘導することによって、容易に多数の色彩の新しい型の顔料が製造できるものと思われる。

1 緒 言

表面改質技法を利用して金属酸化物表面に有機物を結合させ、この表面有機基を、有機化学反応などによって種々の特異な性質をもつような構造に誘導することができれば、機能性のある新しい金属酸化物-有機化合物複合材料が得られることになり、各種の分野での利用が期待できる。たとえば、この表面基を既知の有機色素の分子構造に類似の構造に誘導すれば、その有機色素に類似の色彩を有する、金属酸化物を核とする有機顔料が得られることになる。このような顔料を製造することができれば、コストダウンはもとより、耐溶剤性や耐水性などの向上が期待できる。また、使用する金属酸化物を適宜選択することによって隠蔽力や粒子径などを任意に調整できることになり、このことは有機顔料の欠点の一つである耐ブリード性の改善などにもつながる問題である。

このような観点から、著者らはこれまでに、シリカゲル (モデル粉体として使用) ならびに微粉末のシリカや酸化チタンを芳香族アルコールやフェニルリチウムで処理して酸化物表面に ω -フェニルアルコキシ基 $[-O-(CH_2)_n-C_6H_5]$ やフェニル基 $(-C_6H_5)$ を導入し、ついで、この表面基を有機色素 (スダン I およびタルトラジン) に類似の構造に誘導して金属酸化物を核とする赤色および黄色の新しい型の有機顔料を製造することに成功した^{1)~4)}。しかし、これらのうち、アルコール処理する方法で製造

した顔料は、発色部である表面基がアルコキシ基であるため、熱水中などでは加水分解を受けやすく、表面基が離脱しやすいという欠点があった。これに対して、フェニルリチウムで処理する方法で製造した顔料は、発色部である表面基がシリカ骨格のケイ素原子に直接結合した形のもので、抜群の耐水性を有していたが、この方法は処理操作が繁雑であるという欠点があった。

そこで今回は、核となる金属酸化物としてイオン結合性の占める割合が大きい γ -アルミナを選び、メカノケミカル反応を利用する方法で、 γ -アルミナを核とする赤色および黄色の有機顔料を製造し、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

γ -アルミナは Merck 製の試薬をそのまま使用した。処理剤としては 4-アミノ安息香酸および 2-アミノ安息香酸を用い、また比較のため、安息香酸や 1,4-フェニレンジアミンも使用した。これらは可能なかぎり特級試薬とした。その他の試薬も市販品で、いずれも東京化成製あるいは関東化学製のものである。

2.2 顔料の製造

顔料の製造は、まず、摩砕処理によって γ -アルミナ表面にアミノ安息香酸をアルミニウム塩として導入し、ついで、ジアゾ化、カップリングすることにより、この表面基をアゾ系の有機色素に類似の構造に誘導して行なった (図 1)。

摩砕ならびにジアゾ化、カップリングの処理方法はつぎのとおりである。

2.2.1 摩砕処理: 摩砕処理は磁製ボールミルを使用して、 γ -アルミナと処理剤との混合物を室温で 24 時間行なった。なお、最初の 6 時間については 1 時間ごとにミルのふたを開けてガス抜

近畿大学理工学部応用化学科, 577 東大阪市小若江

1) M. Suzuki, S. Itô, T. Kuwahara, *Chem. Lett.*, 1981, 1785.

2) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 55, 280(1982).

3) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 56, 73(1983).

4) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 56, 5 月号掲載予定 (1983).

Table 1 Treating conditions for grinding^{a)}

Ground samples	Powder	Treating agents	Mixing ratio Powder(g) : Treating agent(g)
A 0	γ -Alumina	4-Aminobenzoic acid	200 : 0
Ap 2			200 : 2
Ap 10			200 : 10
Ap 20			200 : 20
Ao 2		2-Aminobenzoic acid	200 : 2
Ao 10			200 : 10
Ao 20			200 : 20
AC 20		Benzoic acid	200 : 20
AA 20		1, 4-Phenylenediamine	200 : 20

a) Grinding time : 24 h.

Fig. 1 Reaction process

き操作を行なった⁵⁾。 γ -アルミナと処理剤との混合比は表1のとおりである。処理後、内容物を取り出し、アセトンで十分に洗浄し、50°Cで真空乾燥して乳鉢でかるく粉碎したものを摩砕試料(表1)とした。また、 γ -アルミナの単独摩砕処理も同様に行なった。

使用したボールミルは内容積約4500 cm³、内径約17.5 cmのもので、回転速度は $N_{\max} = 42.3/\sqrt{D}$ から算出した $N_{\max}$ の約72%に相当する73 rpmとした。ただし、 $N_{\max}$ は限界回転速度で、 D はミルの内径である。ボール挿入率はミル容積に対して実容積で約30%とした。

2.2.2 ジアゾ化およびカップリング: ジアゾ化は2 mol/lの塩酸250 mlを5°Cに冷却し、かきまぜながら、2.2.1の方法で得た摩砕試料30 gを加え、ついで、2 mol/lの亜硝酸ナトリウム水溶液50 mlを、液温が10°Cを越えないように注意しながら徐々に加えて行なった。

一方、これとは別にカップリング剤溶液を5°Cに冷却して、かきまぜながら、前述のジアゾ化した懸濁液を、液温が10°Cを越えないように徐々に加え、10分間この状態を保持してカップ

リングを行ない、その後、希塩酸でpHを中性に調整した。なお、カップリング剤溶液としては、表面基の構造をスタンIに類似の構造に誘導するさいには2-ナフトール28.8 gを2 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液250 mlに溶解させたものを、タルトラジンに類似の構造に誘導するさいには4-(3-カルボキシ-5-オキソ-2-ピラゾリン-1-イル)ベンゼンスルホン酸ナトリウム61.2 gを2 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液350 mlに溶解させたものを用いた。

処理後、この懸濁液を汙過して⁶⁾、汙液がほぼ中性になるまで水で洗浄し、ついで、アセトンで十分洗浄して50°Cで真空乾燥したものを顔料化試料とした。なお、顔料化試料の略号は、摩砕試料の略号にPsあるいはPtを付して表わした(ただし、PsはスタンIに類似の構造に誘導した赤色の試料、Ptはタルトラジンに類似の構造に誘導した黄色の試料)。

2.3 測定

処理による反応の確認や表面性状の変化、ならびに各処理にもなう表面基の変化などを調べるために、炭素、窒素の元素分析⁷⁾、IRスペクトル、DTA、比表面積、色彩、耐熱性、真比重、隠蔽力などの測定を行なった。これらの測定方法はつぎのとおりである。

2.3.1 IRスペクトル: 赤外分光光度計IRA-I型(日本分光製)を使用して、臭化カリウム錠剤法で測定した。

2.3.2 DTA: 熱分析装置DT-20B型(島津製作所製)を使用し、昇温速度10°C/min、測定感度 $\pm 50 \mu V$ で測定した。なお、試料採取量は5 mg一定とした。

2.3.3 比表面積: 島津-マイクロメリティックス比表面積自動測定装置2200型を使用して測定した。

2.3.4 色彩: 測定は、上質の小麦粉をビヒクルとし、白い上質紙に塗布して日立自記分光光度計を使用して行なった。

2.3.5 耐熱性: 耐熱性は、試料粉末を電気乾燥機あるいは電気マッフル炉を使用して所定の温度で1時間処理したものにつき、2.3.4の方法でその色彩を測定して判定した。

2.3.6 真比重: 真比重はヘリウムガスを用いて気体置換法で測定した。使用した装置は島津-マイクロメリティックスヘリウ

6) 2-ナフトールでカップリングした試料では、 γ -アルミナ表面に結合していない(離脱した)有機物が水不溶性であるため、カップリング後の懸濁液にアセトン200 mlを加えて、その有機物を溶解させたのち汙過した。

7) 和光純薬工業(株)大阪研究所分析センターで測定した。

5) しかし、いずれの場合も、ガスの発生は認められなかった。

Fig. 2 IR spectra of ground samples

ムーア式比重計 1302 型である。

2.3.7 隠蔽力：隠蔽力は、アミノ油製 4 号印刷ワニスを使用してフンド式クリプトメーターで測定した。

3 結果および考察

3.1 顔料の製造

3.1.1 摩砕処理：表 1 に示した条件で摩砕処理した試料の IR スペクトルの一例を図 2 に示す。

γ -アルミナと 4-アミノ安息香酸 20 g との混合物の摩砕試料 Ap 20 には、1600 および 1420 cm^{-1} 付近にカルボン酸イオンの伸縮振動に基づく吸収ピークが明確に認められる。これらの吸収ピークは摩砕試料 Ap 10 にも明瞭にみられ、また Ap 2 にもコン跡程度ながら認められるが、 γ -アルミナの単独摩砕試料 A 0 にはまったく認められない。一方、4-アミノ安息香酸にも、1600 および 1440, 1420 cm^{-1} 付近に大きな吸収がみられるが、これらはそれぞれベンゼン環およびカルボキシル基に基づくもので、摩砕試料にみられた同波数域の吸収ピークとは帰属を異にするものである。このことは、4-アミノ安息香酸にみられる同じカルボキシル基に帰属する 1660, 1300 および 900 cm^{-1} 付近の吸収ピーク（矢印）のうち、摩砕試料には、1300 cm^{-1} 付近の吸収ピークがほとんど発現していないことなどからもわかる。また、さらに、摩砕試料 Ap 20 および Ap 10 には 1550 cm^{-1} 前後および 1180 cm^{-1} 付近にベンゼン環の C-C 骨格、C-H 面内変角振動に基づく吸収ピークが認められる。

他方、シリカや酸化鉄などをはじめとする多くの無機粉体を摩砕とすると、破砕面（新生面）に活性点が発現することが知られている⁸⁾。

これらのことは、 γ -アルミナと 4-アミノ安息香酸との混合物を摩砕処理することによって、4-アミノ安息香酸がアルミニウム塩の形で（図 1） γ -アルミナ⁹⁾表面に導入されたことを示唆している。

8) 久保輝一郎，“メカノケミストリー概論（第 2 版）”，東京化学同人（1978）p. 176.

9) 摩砕処理しても、 γ -アルミナは X 線的に変化しないことを確認した。

Table 2 Specific surface area and carbon and nitrogen contents of ground samples

Ground samples	Sp. surface area (m^2/g)	C (%)	N (%)	N/C	
				Found	Calcd.
A 0	130.3	—	—	—	—
Ap 2	104.6	0.36	0.06	0.166	0.166
Ap 10	95.4	2.29	0.38	0.165	0.166
Ap 20	88.6	3.79	0.62	0.163	0.166
Ao 2	101.6	0.41	0.07	0.170	0.166
Ao 10	95.7	2.32	0.38	0.163	0.166
Ao 20	81.3	3.76	0.62	0.164	0.166
AC 20	99.1	5.18	0	—	—
AA 20	128.6	0.08	0.03	0.375	0.388

摩砕試料の比表面積および炭素量、窒素量の測定結果を表 2 に示す。

炭素量および窒素量は、4-アミノ安息香酸あるいは 2-アミノ安息香酸のいずれを用いた場合でも、処理剤の添加量が多いほど多くなり、それぞれ処理剤を 20 g とした試料 Ap 20, Ao 20 がもっとも大きな値を示している¹⁰⁾。この傾向は、IR スペクトルの結果ともよく対応している。

炭素量と窒素量との比 (N/C) をとってみると、表面基の構造から原子量を用いて求めた計算値とよく一致している。このことは、摩砕処理による処理剤の分解が起こっていないことを示している。

また、炭素量を基に摩砕試料 Ap 20 および Ao 20 の表面基 1 個あたりの占有面積を求めてみると、Ap 20 が $3.26 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 、Ao 20 が $3.01 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ となり、この値は、シリカをエステル化したさいの表面アルコキシル基（3-フェニルプロポキシル基）1 個あたりの占有面積¹¹⁾や 20°C でアルミナ表面に吸着したベンゼン 1 分子あたりの占有面積¹²⁾ともほぼ等しい。これらのことから、本実験で得られた摩砕試料の表面基は、 γ -アルミナ表面に垂直に分布して完全に粒子表面を被覆しているものと推定できる。

比表面積は、炭素量および窒素量が多くなるほど、すなわち反応量が多いほど減少する傾向がみられるが、これは反応によって生成した表面基の遮蔽効果¹³⁾によるものと考えられる。

処理剤として分子中にカルボキシル基のみを有する安息香酸

- 10) 処理剤の添加量がいちじるしく多くなると、反応量は逆に低下する傾向がある。このことについては、著者らはすでに、亜硫酸カルシウム-高級脂肪酸系につき検討し報告したが¹¹⁾、本研究でも、予備実験として γ -アルミナ 200 g に対して処理剤を 30 g, 50 g の各組み合わせで摩砕処理してみた。その結果、反応量は、30 g ですでに 20 g の場合とほぼ同程度となり、50 g では逆に減少することを確認した。
- 11) 桑原利秀，伊藤征司郎，近畿大学公害研究所研究報告，第 8 号，187(1980)。
- 12) A. L. McClellan, H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 577(1967)。
- 13) 宇津木¹⁴⁾はシリカゲル粉末をアルコール処理したさい、表面に生成した付着基（表面アルコキシル基）が細孔などを遮蔽して表面積の低下が起こることを報告している。本実験の表面基はアルコキシル基ではないがこれと同様に考えてよいと思われる。
- 14) 宇津木 弘，西村成興，加野哲郎，日化，1972，1557。

Fig. 3 DTA curves of ground samples

(AC 20) およびアミノ基のみを有する 1,4-フェニレンジアミン (AA 20) を使用してみた場合、炭素量および窒素量からわかるように、安息香酸とは反応しているが 1,4-フェニレンジアミンとは反応していない。なお、AA 20 に検出された炭素や窒素は、後で述べるように、粉体表面に物理吸着した 1,4-フェニレンジアミンに基づくものである。また、比表面積も単独摩砕試料 A 0 に比べて、AC 20 は遮蔽効果により減少しているが、AA 20 はほぼ同じ値を示している。

つぎに、これらの摩砕試料の DTA の測定を行なってみた。測定結果を図 3 に示す。

4-アミノ安息香酸、2-アミノ安息香酸で処理した試料 Ap 20 および Ao 20 には 330~530°C に、安息香酸で処理した試料 AC 20 には 250~380°C および 540°C 付近にいずれも発熱ピークが、1,4-フェニレンジアミンで処理した試料 AA 20 には 1,4-フェニレンジアミンの沸点の温度に相当する 270°C 付近に小さな吸熱ピークが認められる。しかし、単独摩砕試料 A 0 にはこれらのいずれのピークもみられない。また、これら試料の DTA 測定を窒素気流中を行なってみた結果、図には省略したが、Ap 20, Ao 20, AC 20 の三試料の発熱ピークは消失したが、AA 20 の吸熱ピークは変化しなかった。これらのことから、AA 20 にみられる吸熱ピークは γ -アルミナ表面に単に物理吸着した 1,4-フェニレンジアミンの脱着に、Ap 20, Ao 20, AC 20 にみられた発熱ピークは γ -アルミナ表面に化学結合した表面基の酸化分解に基づくものと思われる。なお、Ap 20, Ao 20 の発熱ピークが波状になっていたのは、これらの試料では、酸化分解とはほぼ同時にカルボン酸塩の熱分解に基づく脱炭酸やアミノ基の熱分解が起こったためと考えられる。

この結果は、さきに述べた IR スペクトル (図 2) や炭素量、窒素量 (表 2) とよく対応しており、これらのことから、 γ -アルミナとアミノ安息香酸との反応は γ -アルミナ表面の活性点とカルボキシル基との間で、図 1 のようにアルミニウム塩を形成して進行するものと思われる。

3.1.2 ジアゾ化およびカップリング: 摩砕試料をジアゾ化したのち、カップリングした試料、すなわち顔料化試料の IR スペ

Table 3 Specific surface area and carbon and nitrogen contents of pigmented samples

Pigmented samples	Sp. surface area (m ² /g)	C (%)	N (%)	N/C	
				Found	Calcd.
Ap 20-Ps ^{a)}	91.1	7.72	1.03	0.133	0.137
Ap 20-Pt ^{b)}	89.9	3.27	0.73	0.223	0.274
Ao 20-Ps ^{a)}	96.0	8.01	1.05	0.131	0.137
Ao 20-Pt ^{b)}	85.0	3.41	0.80	0.234	0.274

a) Ps means red sample having a structure similar to sudan I.

b) Pt means yellow sample having a structure similar to tartrazine.

Fig. 4 IR spectra of red and yellow pigmented samples

クトルを図 4 に示す。

顔料化試料 Ap 20-Ps および Ap 20-Pt の吸収スペクトルには、それぞれスダン I あるいはタルトラジンのそれに対応したピークが発現しており、この結果は、Ap 20-Ps や Ap 20-Pt の表面基がスダン I やタルトラジンに類似の構造を有していることを示している。また、これと同時に、いずれの顔料化試料にも 1600 および 1420 cm⁻¹ 付近にカルボン酸イオンに基づく吸収が発現している。これらのことは、図には省略したが、摩砕試料 Ao 20 についてジアゾ化、カップリングを行なった試料でも同様の傾向がみられた。これらのことから、摩砕処理によって γ -アルミナ表面に導入された表面基のほとんどは、アルミナ表面にカルボン酸のアルミニウム塩として結合した状態のままで、スダン I やタルトラジンに類似の構造に誘導されたことがわかる。

顔料化試料の炭素量および窒素量を表 3 に示す。

この表から、赤色の顔料化試料 Ap 20-Ps と Ao 20-Ps および黄色の顔料化試料 Ap 20-Pt と Ao 20-Pt では、それぞれ炭素量、窒素量はほぼ等しいが、赤色の顔料化試料と黄色の顔料化試料との間にはかなりの差が認められる。このことから、ジアゾ化、カップリングのさいの反応性はカップリング剤の種類によって左右されるだけで、表面基のアミノ基が 4-位、2-位のいずれであってもほとんど影響を受けないことがわかる。

Fig. 5 DTA curves of Ap 20-Ps, refluxed in water or 1 mol/l HCl

また、これらの顔料化試料についても、炭素量を基に表面基 1 個あたりの占有面積を求めてみたところ、赤色の顔料化試料 Ap 20-Ps が $3.99 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 、Ao 20-Ps が $4.06 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ で、黄色の顔料化試料 Ap 20-Pt が $9.31 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 、Ao 20-Pt が $8.44 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ であった。これらの値は 3.1.1 で述べた摩砕試料の表面基のそれに比べて、赤色の顔料化試料では大差なく、黄色の顔料化試料でも約 3 倍程度にしかならず、いずれもその構造から考えて小さいようである。このことは、 γ -アルミナに結合している表面基が重なり合うように存在していることなどを示唆するもので、その程度は赤色の顔料化試料でいちじるしいといえる。

つぎに、顔料化試料 Ap 20-Ps およびこの試料を水あるいは 1 mol/l の塩酸中で 3 時間煮沸還流したもの¹⁵⁾について DTA の測定を行なった。その結果を図 5 に示す。

Ap 20-Ps には 360°C 付近に小さな、520°C 付近に大きな発熱ピークが認められる。この発熱ピークは、摩砕試料の DTA 曲線 (図 3) の場合と同様に考えると、表面基の酸分解に基づくものであることがわかる。

一方、宇津木ら¹⁶⁾はアルコール処理したシリカゲルの熱分析について検討し、発熱ピークを付着基の熱分解、酸化による第 1 発熱ピークと炭素の燃焼による第 2 発熱ピークとに分けて考え、芳香族アルコールやフェノールで処理した場合には、環の分解が起こり難いため炭化が起こりやすく、結果として、第 1 発熱ピークがないか、あってもあまり小さくなく、そして第 2 発熱ピークがいちじるしく発達することを報告している。

これらのことから、本実験の場合の 360°C 付近の発熱は表面基の熱分解、酸化に、520°C 付近の発熱はおもに炭素の燃焼に基づくものと思われる¹⁷⁾。

また、水中あるいは塩酸中で煮沸還流したものでは表面基の酸

Fig. 6 Reflectance curves of red and yellow pigmented samples

化分解に基づく発熱ピークが低下し、このことから、一部の表面基の離脱が起きたことがわかる。しかし、図からわかるように、塩酸中で煮沸還流したものでも、発熱ピークは消失せず、明確に認められ、かなりの表面基が離脱せずに残存していることを示している。

3.2 諸性質

顔料化試料の反射率曲線を図 6 に示す。

表面基をスダン I に類似の構造に誘導した試料 Ap 20-Ps および Ao 20-Ps は、400 nm の紫から 550 nm 付近の緑にかけての部分深く吸収し、600 nm 付近より長波長域の橙および赤の部分反射して、スダン I に近似した赤色系の色彩を呈しているのがわかる。また、表面基をタルトラジンに類似の構造に誘導した試料 Ap 20-Pt および Ao 20-Pt では、500 nm 付近から曲線が立ち上がり、これより長波長側の部分を反射して、タルトラジン水溶液 ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) に対応した黄色系を呈しているのがわかる¹⁸⁾。

このように、本法で製造した顔料化試料の色彩は、それぞれ対応する有機色素やその水溶液の色彩に近似している。この傾向は、すでに報告したアルコール処理する方法で製造した顔料³⁾やフェニルリチウムで処理する方法で製造した顔料⁴⁾の場合と同様である。このことは、本製造法でも、表面基を任意に既存の有機色素に類似の構造に誘導することによって、容易に多数の色彩の顔料が製造できることを示唆している。

また、本製造法は、最初の工程すなわち金属酸化物表面に有機物を導入する工程が、酸化物と処理剤との混合物をただ単に摩砕するだけといったきわめて簡単な方法であると同時に、この導入された有機物を有機色素に類似の構造に誘導する工程でもニトロ化および還元工程が省略されている¹⁹⁾。このことは、本法が既報¹⁾⁻⁴⁾のアルコールやフェニルリチウムで処理する方法に比べて、製造工程が少なく、より工業的な方法であることを意味している。

15) 還流後、濾過、洗浄 (水およびアセトン)、真空乾燥 (50°C) して試料とした。

16) 宇津木 弘、堀越英生、日化、1972, 2244; 宇津木 弘、西村成興、色材、46, 73(1973)。

17) 宇津木らが検討したエステル化試料の付着基は、本実験のようにアゾ染料に類似の構造をもったものではないが、このような表面基の場合でもベンゼン環の占める割合が大きいため、ほぼ同様の傾向が得られると考えられる。

18) タルトラジンは水溶性の有機色素で、希薄水溶液では黄色を呈するが、粉末状態では橙色である。

19) 既報¹⁾⁻⁴⁾では、いずれも金属酸化物表面にフェニル基や ω -フェニルアルコキシ基が導入されていたため、この表面基をスダン I やタルトラジンに類似の構造に誘導するためには、ニトロ化および還元を行なったのち、ジアゾ化、カップリングする必要があった。

Table 4 Specific gravity and hiding power of pigmented samples

Pigmented samples	Specific gravity	Hiding power (cm ² /g)
A 0 ^{a)}	3.73	11
Ap 20-Ps	3.48	54
Ap 20-Pt	3.54	25
Ao 20-Ps	3.41	80
Ao 20-Pt	3.60	33

a) Ground sample.

つぎに、耐熱性を調べてみた。種々の温度で熱処理した顔料化試料 Ap 20-Ps の反射率曲線を図 7 に示す。

100°C で熱処理したものの反射率曲線は、熱処理していないもののそれと同一で、変退色は認められないが、150°C で熱処理したものでは 630 nm 付近より長波長域の反射率が少し低下し、退色しはじめているのがわかる。しかし、これは肉眼では区別できない程度である。200°C 以上の温度で熱処理したものはさらに退色が進み、500°C 処理では白色になり有機物である表面基が燃焼したのがわかる。このように、この試料は 150°C 以上の温度で退色が起こることを認めた。この傾向は、他の顔料化試料 Ap 20-Pt, Ao 20-Ps, Ao 20-Pt の場合でも同様であった。

顔料化試料の真比重および隠蔽力の測定結果を表 4 に示す。

Fig. 7 Reflectance curves of Ap 20-Ps calcined at various temperature

真比重は単独摩砕試料 A 0 によく対応しており、大差はみられないが、炭素量および窒素量(表 3)が多かった赤色の顔料化試料が黄色の顔料化試料にくらべていくぶん小さくなっている。これは各試料の γ -アルミナに対する有機物(表面基)の含有率に基づくもので当然の結果である。

隠蔽力は、A 0 にくらべて顔料化試料がいずれも大きく、その程度は赤色の顔料化試料の方がいちじるしい。これは、表面基の構造の差や真比重の差などに起因するものと思われる。

Preparation of Organic Pigments with γ -Alumina as a Core

Mituru SUZUKI, Seisirô Irô* and Tosihide KUWAHARA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Kinki University; Kowakae, Higashiosaka-shi 577 Japan

Red or yellow organic pigment with γ -alumina as a core was prepared by utilizing mechanochemical reaction. The method was as follows: By dry grinding the mixture of γ -alumina and aminobenzoic acids in a porcelain ball mill, aminobenzoic acids were introduced as aluminum salts in the active site appeared on broken face of γ -alumina. The organic groups on the surface of the ground sample were then derived to structures similar to sudan I [azo dyestuff, 1-phenylazo-2-naphthol] or tartrazine [Food Yellow No. 4, trisodium salt of 5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-1H-pyrazole-3-carboxylic acid] by diazotization and followed by coupling with 2-naphthol or 5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-2-pyrazoline-3-carboxylic acid.

The mechanochemical reaction took place only between the active site of γ -alumina and carboxyl group of the aminobenzoic acid and not between γ -alumina and amino group. Aminobenzoic acids were not decomposed by the grinding. The prepared pigments had color similar to the corresponding sudan I (red) or aqueous solution of tartrazine (yellow).