アルミニウムレーキについて

中村登志男*

Studies on Aluminium Lake Pigments

Toshio NAKAMURA*

The use of lake pigments in cosmetic field is getting interested, for the tendency to limit the use of some organic pigments.

The purpose of my studies was improving the property of lake pigments which is easy to bleed with water or organic solvents.

The improved points of preparing method are as follows:

- 1) To make lake after preparing toner.
- 2) To stir prepared aluminium hydroxide slowly.
- 3) To use the refined talc dealt with acid for dying.

1 緒 言

一部の有機顔料の使用制限あるいは不許可の動きが明らかな状況になって以来、従前は、かえりみられなかったレーキが改めて着目されてきた。しかしレーキの歴史は古く 1935 年のケミカルホームユラリ第2巻にもその応用例が記載されている。このような歴史をもつレーキについてことさらに言及するつもりはないが、実験にたずさわったものとしてその結果の一部を報告する。市販レーキには耐水性耐溶媒性に関してはブリードの傾向がひどく、化粧品用としてはなほだ不適と考えられるものが多い。したがって実験の目標を上記の2点において進めてみようと考えた。

また、定義上の取扱いについては、水溶性の染料を沈殿剤を併用して体質に沈殿、沈着あるいは体質上に生成させたものをレーキと称している。したがって染料とアルミニウム塩によるトナーに対する検討と体質についての吟味が必要となってくる。同時にブリードせぬための条件の検索がともなう。実験は目標のレーキを作るとともにさらに酸化チタン、タルクへの染着をも目的に置いた。

レーキは歴史が古い割に具体例に接触しにくい。定義の取扱い方にもトナー自体がレーキそのものとして取扱われたりする。アルミニウム塩は結合が弱く結合率が低いともいわれている。このような事情は沈殿剤あるいは体質の改善選択にもせまられるが、許可制定されたレ

ーキはアルミニウムレーキに限られている。またアルミニウム塩を使用したトナーがどのようなものかも示された例が見当たらない。さらにはアルミニウム塩をトナーの類から除外する人もいる。

1. 1

本実験では塩化アルミニウムと水酸化ナトリウムを使用した場合について報告する。

1. 2

トナーを作りその状態を観察する。

1. 3

トナーにして体質に加えた場合と、染料、沈殿剤を同時に加えられた時とでは果して相違を生ずるものか、その比較を試みる。

実験の基点を以上に置く。

2 実験および考察

2. 1 染料と塩化アルミニウムによるトナー

染料は下記 10 種類について記載しその沈殿状況をみる。水量は予備実験として染料に対し5倍あるいは10倍または20倍にとどめて行なった。これは一部の染料であらかじめ実験し、水量の増加は沈殿生成をしにくくする傾向が認められ、また沈殿を水洗すると水洗回数の増加に伴い染料は溶出され、以後の製品化に当たっての操作上の点を考慮したことも理由の一つである。

以上の実験において (B-1) 染料は沈殿生成をみず水量を極端に減少させた時僅かに粘性ある沈殿を生じた。また (B-1) 染料は加温しながらも行なってみた。(B-

* 東色ピグメント株式会社 (東京都葛飾区立石 6-37-14)
Toshiki Pigment Co., Ltd. (6-37-14, Tateishi Katsushika-Ku Tokyo, Japan)

Table-1 The State of Precipitation of Toner

No.	Color No.	Dye (gr.)	Aluminium Chloride (gr.)	The State of Precipitation
1	Y-4	100	50	Muddy
2	Y-5	100	30	Muddy
3	Y-203	100	34	Muddy
4	R-2	100	40	Muddy
5	R-3	100	18	Muddy
6	R-103-1	100	24	Muddy
7	R-104-1	100	20	Muddy
8	P-1	100	13	Sticky
9	B-1	100	22	Soluble
10	B-2	100	20	Sticky

Dye % : 8. 9.

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 10.

Aluminium Chloride

5% aq. soln.

10% aq. soln.

50% aq. soln.

1) 染料以外は混合時の温度はそれぞれ 20°C で実施し、カキマゼを行ない染料溶液にアルミニウム塩を滴下させた。

全体を通じ温度が 15°C の時沈殿生成量および生成に要する時間が多く早い。この点 (Y-4) 染料が最も明瞭で (R-2), (R-3), (R-103), (R-104) の各染料は結合量は大きくまた沈殿生成も即時に起きる。

染料はすべて (A) 社のものを使用した。銘柄により多少異なることもある。例えば (B-1) 染料については (A) (B) 両社の 2 種につき実験したが、いずれも沈殿生成を見ず、溶解度の点では (A) 社のものが高く (B) 社のものは同量の水に対して溶解しにくく、加温を必要とした。トナーを作るに当たり濃度の低下と、より高い温度での実施は、少なくともトナーの生成量を低下させる。沈殿を生成するものでは混合直後既に沈殿をみる (Y-4) 染料は通常カキマゼ後、1 時間以後に沈殿をみ始める。

2. 2 レーキ化、水酸化アルミニウムとその染着

2. 2. 1 水酸化アルミニウムについて

原料としての塩化アルミニウムおよび水酸化ナトリウムはそれぞれ試薬一級品を使用し、塩化アルミニウムはとくに鉄分の除去に留意した。

以上においてカキマゼに当たっては、塩化アルミニウム溶液中に水酸化ナトリウム溶液を滴下する。また逆に水酸化ナトリウム溶液中に塩化アルミニウム溶液を同一条件で滴下した。カキマゼの条件としては、

(1) 硝子製スターラによる。

(A) ごくゆるやかに。

(B) 比較的速やかに。

(2) ホモキサーの使用 (C)

回転数 3,500 r.p.m.

Table-2 Ratio of Aluminium Chloride and Sodium Hydroxide

No.	Aluminium Chloride (gr.)	Sodium Hydroxide (gr.)	Acidity or Basicity of Solution
1	188	100	Alkali
2	195	100	Alkali
3	204	100	Alkali
4	208	100	Alkali
5	210	100	Neutral
6	211	100	Acid
7	220	100	Acid
8	225	100	Acid

Condition : Aluminium Chloride 10 % aq. soln.

Sodium Hydroxide 20 % aq. soln.

Reaction Temperature 25°C

水酸化アルミニウムの生成量は、当然アルカリ性側に移るに従い、その生成量は低下する。したがって中性状態より酸性側の比率による水酸化アルミニウムについて染料の沈着を試みる。水酸化アルミニウムは反覆水洗することになるが、洗滌の進むにつれ酸性側でその傾向の強い程に、そのつどの口過が困難となり、表中 8 の比率では水洗 3 回目ですでに困難を伴い、口過速度ははなはだにぶる。水洗に使用する水量は、はじめに使用する全水量の 80% 量で行ない、最終口液は試薬により確認、すなわち使用水のクロール量にほぼ等しい状態になるまで水洗を反覆する。またカキマゼの速度と硬さについて言及すれば、

(2) (C) のカキマゼは硬い粒子が出来、スターラによるゆるやかなカキマゼによる方がはるかに粒子が軟かく出来る。(A), (B) はその開きがわかりにくい。染料の吸着には差が認められないが、高速回転の (C) においても (A), (B) と変りがない。また、アルカリ溶液に塩化アルミニウム溶液を入れる時は比較して硬い傾向に出来上がる。

2. 2. 2 染料の染着

泥状水酸化アルミニウムは 10% に分散し、室温下カキマゼを行なう。吸着は 7, 6, 5 の順に弱まる傾向にある。(Y-4), (B-1) は特異的で (Y-4) は 10~12% 程度の吸着が適当で、この理由は後記する。(B-1) はブリードを防ぐことが困難である。この実験では、トナー状態のものおよび染料、沈殿剤の同時的滴下のものとの比較を試みたが、吸着状態でのブリードの傾向を防ぐためには前者がまさり、後者がやや劣る。時間経過後もその相違が認められる。8. の比率による水酸化アルミニウムは吸着力が強いと観察される。その他の染料では 30~40% の吸着が容易である。

2. 2. 3 (Y-4), (B-1) レーキについて

さきに(Y-4)レーキにおける染料の吸着を10~12%としたが、水酸化アルミニウムに対し20~25%まではブリードせずに吸着する。しかし乾燥後、染料パーセントの増大するにつれ色調に非常な相異を生じ、淡茶褐色にかわる。したがってその限界を12%とした。また(B-1)は上記2法によって実施したが、いずれもブリードを起こさぬ状態にするためには染料パーセントを2.5%にとどめる必要があった。

2. 2. 4 乾燥について

前述のように(Y-4)レーキは吸着量の高まるにつれ乾燥中の色調変化がはなはだしいが、総じてレーキペーストの層を薄くする時は(2~3mm)色上りが好い。またレーキペーストは口過された状態のまま適宜な団塊のまままで乾燥すると、染料のかたよりを生じ、部分的に濃淡のむらを生じやすく、染料パーセントの高まりにつれてその傾向が強まる。R系は比較的この傾向にとぼしいことが観察される。少量の実験では確認されがたい。

2. 2. 5 粉 碎

アトマイザーおよびジェット粉砕機を使用したか、総体的に後者の粉砕が有利である。また水酸化ナトリウム溶液を塩化アルミニウム溶液に滴下する条件では硬く出来やすい。(Y-4)レーキの粉砕後の粒子径および比重について記すと、Table-3 のようになる。

Table-3 The Measurement of Particle Sizes and S.G.

No.	Specific Gravity	Particle Size (μ)	Summary
1	1.98	3.62	* Air Permeab Method
2	2.01	3.10	
3	2.03	5.40	
4	2.04	3.42	
5	2.06	2.16	

* Fisher Sub-Sieb Sizer
The Amount of Flowing Powder by Vibra Flow Feeder
3.....15kg/hr
5..... 5kg/hr

なお、トナー状にしてレーキ化したものはよりソフトに感じられる。

2. 2. 6 耐水性、耐溶媒性について

耐 水 性：いずれも溶出せず

耐溶媒性：

アセトン 溶出せず
エタノール "
酢酸ブチル "
ブタノール "
酢酸エチル "

条 件：1：20 (溶媒)

2-3 酸化チタンおよびタルクへの染着

(Y-4)レーキを中心に(B-1)、(B-2)レーキについて実施する。ただし(B-1)、(B-2)はタルクのみ。

酸化チタンまたはタルクを5倍水量で分散し、室温で分散液中へ前記レーキ化後の分散液を混合カキマゼを行なう。口過、乾燥、粉砕の行程をとる。レーキが耐水性良好であればこの操作を通じブリードはしない。染料パーセントは規定のように調整する。

(B-1)、(B-2)は2~4%で行なう

(Y-4)はタルクの場合2%

酸化チタンでは10%

酸化チタンはR型、タルクは生タルクのままか、必要に応じて酸処理精製タルクを使用、白色度は共に86%以上(ハンター白度計)

3 総 括

1. トナーの状態でレーキ化することは、ブリードの傾向を防止し、粉砕後の粒子の感触が軟かく出来あがる。
2. 水酸化アルミニウムはゆるやかなカキマゼで行なうことが、製品に対し好影響を与える。
3. 乾燥、粉砕に関しては噴霧乾燥法、凍結乾燥法を試みることも必要と考える。
4. 色素の粘土への吸着はイオン交換による電気化学的なものでもあり、一方では物理吸着の機構であるといわれているが、レーキ化後の分散液で染着させる場合酸処理精製タルク使用の時は、ブリード傾向を示すレーキでもブリードが防げる。
5. (Y-4)レーキの乾燥中における色調の変化は水酸化アルミニウムの不安定性と考え合わせその異常を感じずる。

本文の主旨については昭和44年11月18日の東京化粧品技術者会のシンポジウムで講演した。最後にこの機会を与えられた関根社長に感謝する。

(昭和45年4月10日受理)

参 考 資 料

- 色素の吸着について
森：有機顔料 p. 24 (1954)
角田外：粉体の測定 p. 164 (1968)
久保外：粉体—理論と応用 p. 334 (1964)
- 水酸化アルミニウムについて
田部：特許公報 1961-7625
出口外：特許公報 1970-5659
- 粉砕、乾燥、測定について
三島：粉体工学 5 No.4 P. 11 (1963)

- レーキの性質について
色材協会：色材工学ハンドブック p. 914 (1967)
- レーキの応用について
Bennet 編： *The Chemical Formulary* 2 p. 177 (1935)

- The Chemical Formulary* 3 p. 349 (1936)
- 透過法について
Bernard Dubrow： *Analytical Chemistry* 27 (1955)