アルミニウム陽極酸化皮膜の着色

第1報 皮膜用染料の合成と着色

三田 郁夫*・神田 明人**・村越 英彦**

Colouring Anodic Oxide Coatings of Aluminium Synthesis of Dyes for Colouring Anodized Aluminium (Part 1)

Ikko MITA*, Akito KANDA** and Hidehiko MURAKOSHI**

The anodic oxide coatings of aluminium, which had been formed in sulphuric acid, was coloured by means of mono-azo dyes prepared by coupling of R-acid with several derivatives of aniline.

Examinations were performed on the colours produced and their fastness to light and rate of absorption.

The following results were obtained:

- (1) The absorption of the dyes by anodized aluminium in acidic dye bath was superior to that in alkaline dye bath.
- (2) The synthetic dyes, containing mono-radicals of Cl, SO₃Na, NO₂, COOH, and CH₃ gave orange colour on the coatings. While, p-derivatives gave reddish and o- and m- derivatives gave yellowish colour. In other synthetic dyes containing OH mono-radicals, the colours given by means of o-, m-, and p- derivatives.

1. はじめに

現在アルミニウムを着色する方法の一つとして、アルミニウムを陽極酸化し、その皮膜を有機染料により着色することがかなり行なわれている。皮膜を着色する染料については、すでに Colour Index¹⁾、染料便覧²⁾に化学構造が発表されているが、大部分の染料については明らかでない。それゆえ本研究は、どのような構造の染料が皮膜に対し染りやすく、しかも耐日光堅ろう度があるか、簡単なモノアゾ染料を合成し検討したので、報告する。

2. 実験方法

2-1 モノアゾ染料の合成

合成した染料はうえに示す構造の染料で、R酸のアゾ

* 東京都立工業奨励館化学部(東京都千代田区丸の内)
Chem. Dept., Tokyo Metropolitan Ind. Res. Inst.

** 日本大学理工学部(東京都千代田区神田駿河台)
Faculty of Engineering, Nihon Univ.

基に対するベンゼン核のオルト、メタ、パラの位置に Cl, SO₃Na, NO₂, OH, COOH, CH₃ 基を導入したもので、カップリング成分、アゾ成分は第1表のものを用いてある。合成法の一例を詳記すると、まずスルファニル酸をジアゾ化し、水酸化ナトリウムとR酸を加えてカップリングする。生成した染料をろ過し、熱水に溶解、酢酸ナトリウムを加えて染料を沈殿させたのちろ過し、再溶解、再沈殿を行ない、酢酸ナトリウムと染料のみにする。つぎに熱アルコールに酢酸ナトリウムを溶解し、染料のナトリウム塩を得る。

反応式

(i) ジアゾ化

(ii) カップリング

2-2 ベンゼン核の o-, m-, p- に Cl, SO₃Na, NO₂ 基を導入した染料による着色

2-2-1 処理条件

試料 JIS A1P3 1/2H (99.2% Al)

電解条件

硫酸...10.2 vol %

Al 含有量...2.8 g/l

陽極電流密度...1.0A/dm²

(直流単相全波セレン)

電解時間...40 min

浴温...25°C

着色条件

濃度...1 g/l (脱塩水使用)

浴温...70°C

時間...3 min

封孔 水蒸気処理...5 kg/cm²

時間...30 min

2-2-2 結果

染着性と色について

第2表に示すように、酸性および塩基性の染浴により染着を行なったが、染着性はすべて良好であった。色はマンセル記号により表示したが、色と導入基の関連性について、つぎのことがわかった。p- の位置に Cl, SO₃H, NO₂ 基を導入した染料により、酸性染浴中で皮膜の着色を行なうと、いずれも赤みが増してくる。このことは、ベンゼン核に基をまったく導入しない染料により、酸性浴中で皮膜の着色を行なうと、赤みのある着色が得られることからして、導入基は発色団としてのアゾ基から遠くなれば、その影響が少なくなるものと考えられる。

2-3 ベンゼン核の o-, m-, p- に OH, COOH, CH₃ 基を導入した染料による着色

2-3-1 処理条件

試料 JIS A1PS 1/2H (99.8% Al)

電解条件 硫酸...9.5 vol %, Al 含有量...3.8 g/l, 陽極電流密度...1.0 A/dm² (直流単相全波セレン), 電解時間...40 min, 浴温...25°C

着色条件 濃度...1 g/l (脱塩水使用), 浴温...70°C, 時間...3 min

封孔 水蒸気処理...5 kg/cm², 時間...30 min

2-3-2 結果

染着性と色について

第3表に示すように、o-, m-, p- に COOH 基を導入した染料は、酸性浴、塩基性浴いずれも染色性がよい。しかし、p- に OH を導入した染料の塩基性浴 o-, m-, p- に

第1表 染料の成分

カップリング成分	アゾ成分
R 基	O-クロロアニリン	アントラニル酸
	m-クロロアニリン	m-アミノ安息香酸
	p-クロロアニリン	p-アミノ安息香酸
	メタニル酸	O-トルイジン
	p-トルイジン	m-トルイジン
	O-ニトロアニリン	p-トルイジン
	m-ニトロアニリン	O-アミノフェノール
	p-ニトロアニリン	m-アミノフェノール
	アニリン	p-アミノフェノール

CH₃ 基を導入した染料の塩基性浴では、皮膜に対する染料の染着性は減少する。色は、CH₃, COOH 基を導入した染料では、o-, m-, p- の順に赤みが増す傾向にあるが、OH 基を導入した染料については、o-, m-, p- の酸性浴、塩基性浴いずれもかなりの変化が認められた。このことは、アルミニウム皮膜と染料が結合し、金属錯化合物を形成するのではないかと思ひ、染料と硫酸アルミニウムとの関連について検討してみた。結果は第4表に示すように、ベンゼン核に OH 基と COOH 基を導入した染料について、色の変化がみとめられた。

2-4 耐日光堅ロウ度試験

第5~6表に示すように、JIS L 1044 により、Equator-o-meter FOM-B 型 (カーボンアーク、一灯式東洋精機製) で紫外線を 120~145 V, 15~17 A, Black panel 約 53°C の条件のもとに総計 320 h 照射し、ブルースケールにより判定を行なった。

2-4-1 封孔処理による影響について

試料の耐日光堅ロウ度は、酸性浴、塩基性浴いずれも

着色のままのもの、および着色後水蒸気処理封孔を行なったものについて比較検討したが、皮膜に吸着された染料は、いずれも水蒸気処理封孔により、著るしい耐日光堅ロウ度の向上が認められる。

2-4-2 導入基の位置による影響について

Cl 基を導入した染料

酸性浴で着色し、水蒸気処理した着色皮膜の堅ロウ度をもっともよく、導入基の位置については、o-, m-, p-

第2表 染 着 性 と 色

染 料	染 浴 (PH)	染着性	マンセル記号
<chem>Clc1ccc(N=N-R)cc1</chem>	酸 性 5.7	○	2.5 Y R 6/10
	塩 基 性 10.3	○	2.5 Y R 7/10
<chem>Clc1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 5.4	○	2.5 Y R 6/10
	塩 基 性 9.4	○	2.5 Y R 6/12
<chem>Clc1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 5.2	○	1.0.0 R 6/10
	塩 基 性 10.1	○	2.5 Y R 6/12
<chem>NaO3Sc1ccc(N=N-R)cc1</chem>	酸 性 5.7	○	5.0 Y R 7/10
	塩 基 性 9.7	○	5.0 Y R 7/8
<chem>NaO3Sc1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 5.2	○	2.5 Y R 6/12
	塩 基 性 9.8	○	5.0 Y R 7/10
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N=N-R)cc1</chem>	酸 性 4.8	○	5.0 Y R 7/10
	塩 基 性 8.6	○	5.0 Y R 7/10
<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 6.8	○	5.0 Y R 7/10
	塩 基 性 10.5	○	5.0 Y R 7/10
<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 5.3	○	7.5 R 5/12
	塩 基 性 10.6	○	2.5 Y R 6/12
<chem>c1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 5.4	○	1.0.0 R 6/10
	塩 基 性 10.2	○	2.5 Y R 6/12

の順に堅ロウ度の向上が認められる。

NO₂ 基を導入した染料

m-, p- の位置に NO₂ 基を導入した 塩基性浴の水蒸

第3表 染 着 性 と 色

染 料	染 浴 (PH)	染着性	マンセル記号
<chem>Oc1ccc(N=N-R)cc1</chem>	酸 性 3.9	○	7.5 R P 5/10
	塩 基 性 8.2	○	1.0 R P 5/10
<chem>Oc1ccccc1N=N-R</chem> (註)	酸 性 3.4	○	7.5 R 6/10
	塩 基 性 7.9	○	2.5 Y 6/8
<chem>Oc1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 3.5	○	5.0 R 5/12
	塩 基 性 9.0	× ~ △	7.5 R P 8/4
<chem>OC(=O)c1ccc(N=N-R)cc1</chem>	酸 性 6.0	○	1.0.0 R 6/10
	塩 基 性 8.6	○	1.0.0 R 6/10
<chem>OC(=O)c1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 6.0	○	1.0.0 R 5/10
	塩 基 性 8.7	○	2.5 Y R 7/10
<chem>OC(=O)c1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 6.0	○	1.0.0 R 5/10
	塩 基 性 8.5	○	1.0.0 R 6/10
<chem>Cc1ccc(N=N-R)cc1</chem>	酸 性 3.3	○	1.0.0 R 6/10
	塩 基 性 7.3	△	7.5 R 7/8
<chem>Cc1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 3.4	○	7.5 R 5/12
	塩 基 性 7.3	△	7.5 R 8/4
<chem>Cc1ccccc1N=N-R</chem>	酸 性 3.4	○	7.5 R 5/12
	塩 基 性 7.1	△ ~ ○	7.5 R 7/6

染着性の判定：○…優，△…良，×…可

註：着色時間…10min

気封孔でも堅ロウ度があるが、酸性浴で水蒸気処理した着色皮膜のほうが堅ロウ度がよく、しかも NO_2 基の導入は o -, m -, p - の順に堅ロウ度の向上が認められる。

SO_3Na 基を導入した染料

m - の位置より p - の位置に導入した染料のほうが堅ロウ度がよく、 p - の酸性浴、塩基性浴の着色で水蒸気処理したものは、いずれもかなり堅ロウ度 (7~8 級・7 級) がある。

基を導入しない染料

酸性浴、塩基性浴の水蒸気処理封孔は、いずれも 320 h の紫外線照射により、4~5 級の堅ロウ度がある。

OH 基を導入した染料

o -, p - の位置に OH を導入した染料により、酸性浴、塩基性浴で染着し、水蒸気処理したものは耐光堅ロウ度がよいが、 m - の位置に導入したものは悪い。また p - の位置に導入した染料を塩基性浴で染着したものは、耐光堅ロウ度がよいものの染着性は悪い。

COOH 基を導入した染料

o -, m -, p - の位置に COOH 基を導入した染料により、酸性浴、塩基性浴で皮膜を染着し、これを水蒸気処理を行なっても堅ロウ度には大差なく、しいてとりあげるならば、 o - の位置に導入した染料を、酸性浴で染着したものが、わずかによいと認められるにすぎない。

CH_3 基を導入した染料

o -, m -, p - の位置に導入した染料により皮膜を着色し、これを水蒸気封孔を行なっても、いずれも堅ロウ度が悪い。

2-5 Al 皮膜に対する染料の吸着量、吸尽率ならびに拡散について

皮膜に吸着される染料の量、吸尽率ならびに拡散を検討するため、ベンゼン核に対し o -, m -, p - の位置に COOH 基を導入した染料について実験を行なった。

2-5-1 処理条件

試料 99.9 up Al

電解条件 硫酸...10 vol %

Al 含有量...1.0 g/l

陽極電流密度...1.0 A/dm² (单相全波整流セレン)

浴温...25°C

電解時間...30 min

着色条件 染料濃度...0.2 g/l

浴比...染浴：試料面積 = 100 ml : 45 cm²

染浴の pH... o -, m - pH 5.7

p - pH 5.9

2-5-2 吸着量および吸尽率の測定方法

Al 皮膜に吸着された染料の量³⁾については、(i) 着色されたアルミニウム皮膜をハク離し、これをマイクロキ

第4表 染液と硫酸アルミニウムとの関連性

染料	染浴の pH	硫酸アルミニウム添加による色の変化 (常温)
2.8	赤味が深くなり褐色を呈する
2.9	変化なし
2.8	変化なし
5.7	ミカン色が山吹色となる
5.7	変化なし
5.9	変化なし
5.4	変化なし
5.3	変化なし
5.4	変化なし

条件：染料 1g/l に硫酸アルミニウム 1g/50cc を等量に加える。

ールダール法にもとずき、含有チッ素量を分析して吸着量を知る方法、および (ii) 耐アルカリ性のある染料については、着色皮膜をカセイアルカリに溶解し、これを光電比色計により測定する方法が試みられている。この研究においては、上記方法とは別に、濃度既知の染浴 (0.2 g/l, 100 ml) に皮膜 (表面積 45 cm²) を浸セキし、濃度既知の染浴中の染料が吸尽された量により吸着量を求めた。

2-5-3 結果

皮膜に吸着された染料の量を第7表に示す。この結果より、皮膜に対する染料の吸着速度は、着色直後約 1 min ではもっとも大きく、そののち漸次減少する傾向にあり、しかも着色 10 min 後における吸着量は、 o -, m -, p - いずれも約 5 mg/dm² であることがわかった。それゆえ、第1図に示す吸尽率についても同じように、着色

吸 尽 率 曲 線

第 1 図

染 料	染浴 PH	封孔 処理	照射時間および級数					
			5h	20%	40%	80%	160%	320%
<chem>Clc1ccccc1N=N-R</chem>	酸性 (5.7)	無	1	2	2	退 色		
		蒸	0	0	5	5~6		3~4
	塩基性 (10.3)	無	1	1	退 色			
		蒸	0	4	3~4	3~4		3以下
<chem>Clc1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸性 5.4	無	0	2	2~3	退 色		
		蒸	0	0	0	7		4
	塩基性 9.4	無	0	2	1~2	1~2		退 色
		蒸	0	0	6	6		3~4
<chem>Clc1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸性 5.2	無	0	1~2	退 色			
		蒸	0	0	6	6		4~5
	塩基性 10.1	無	0	2~3	1~2	2		退 色
		蒸	0	4	4	4		退 色
<chem>NaO3S'c1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸 性 5.7	無	0	2	1	退 色		
		蒸	0	3~4	1~2	1~2		1~2
	塩基性 9.7	無	0	4	4	4~5		2~3
		蒸	0	0	5	6		3以下
<chem>NaO3S c1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸 性 5.2	無	0	4	3	3		退 色
		蒸	0	0	0	7		7~8
	塩基性 9.8	無	0	3~4	1~2	2		退 色
		蒸	0	0	0	7		7
<chem>NO2c1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸 性 4.8	無	0	4	4	2~3		退 色
		蒸	0	0	0	5		3以下
	塩基性 8.6	無	0	4	4	2~3		退 色
		蒸	0	0	0	6		3以下
<chem>NO2c1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸 性 6.8	無	0	2~3	退 色			
		蒸	0	0	0	7		5
	塩基性 10.5	無	0	3	1~2	1~2		退 色
		蒸	0	0	0	6		5
<chem>NO2c1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸 性 5.3	無	0	0	5	5		2
		蒸	0	0	0	7		6
	塩基性 10.6	無	0	2	1~2	1~2		退 色
		蒸	0	5	5	5		5
<chem>c1ccc(cc1)N=N-R</chem>	酸 性 5.4	無	0	1	退 色			
		蒸	0	0	6	6		4~5
	塩基性 10.2	無	0	2~3	1~2	1~2		退 色
		蒸	0	5	6	6		4~5

直後約 1min で大きく、そののち着色時間とともに漸次増加していることがわかった。なお以上の結果より、アルミニウム皮膜に対する染料の拡散係数を求めるため、McBain⁴⁾の式を適用し、計算を行った結果を第7表に示す。ただし、アルミニウム皮膜は多孔性であり繊維の場合と異なるが、ここではアルミニウム酸化皮膜を平板として計算してある。

3. 総 括

R 酸のアゾ基に対するベンゼン核のオルト、メタ、パラの位置に、Cl, SO₃Na, NO₂, OH, COOH, CH₃ 基を導入した染料により、アルミニウム酸化皮膜を着色し、染着性、耐日光堅ロウ度および染着量を比較検討した結果、つぎのことがわかった。

- (1) 皮膜に対する染料の染着性は、塩基性浴中より酸性浴中のほうがよい。

第5表 着色皮膜の耐日光堅ロウ度

(2) 色は Cl, SO₃Na, NO₂, COOH, CH₃ 基を p- の位置に導入し、酸性浴中において染着を行なうと、o-, m- に比較して、いずれも赤みを増した着色が得られる。OH 基を導入した染料については、o-, m-, p- いずれも色の変化が認められ、金属錯塩化合物が生成されるものと考え

る。
(3) 水蒸気処理封孔は、酸性浴、塩基性浴による着色において、耐日光堅ロウ度向上に効果がある。

(4) 導入基とその位置による耐日光堅ロウ度については、酸性浴中で着色し、水蒸気処理封孔を行なったものを比較すると、第 8 表のようになった。

カッコ内の数字は、紫外線 320 h 照射において、もっとも堅ロウ度のあったものの級数で、その結果、CH₃ 基は o-, m-, p- いずれも堅ロウ度がなく、Cl, SO₃Na, NO₂ 基は p- 置換体、OH, COOH 基は o- 置換体が堅ロウであり、しかもこれらのうち SO₃Na の p- 置換体がかもっとも堅ロウ (7~8 級) であることがわかった。

(5) 皮膜に対する染料の吸着量については、o-, m-, p- の位置に COOH 基を導入した染料により検討した結果、着色直後約 1min では吸着速度がもっとも大きく、10min 後における吸着量は、o-, m-, p- いずれも約 5 mg/dm² であった。なお、拡散係

第 6 表 着色皮膜の耐日光堅ロウ度

染料	染浴 PH	封孔処理	照射時間および級数					
			5h	20%	40%	80%	160%	320%
酸性	無	2	2	2~3			
	3.9	蒸	0	0	5	5	5~6	6
	塩基性	無	2以下	2以下		2以下		
	8.2	蒸	0	0	4~5	5	5~6	6
酸性	無	1	1	退色			
	3.4	蒸	0	3	3~4	3~4	3~4	
	塩基性	無	1	1	退色			
	7.9	蒸	1	1	1	退色
酸性	無	1	1	退色			
	3.5	蒸	0	0	0	5	5	4~5
	塩基性	無	0	0	0	0	0	6
	9.0	蒸	0	0	0	0	7
酸性	無	3以上	2	2			
	6.0	蒸	0	0	5	5	4	
	塩基性	無	1	1	1			
	8.6	蒸	0	0	4~5	4~5	3~4
酸性	無	2	2	2			
	6.0	蒸	0	0	4~5	4~5	3~4	
	塩基性	無	2	2	2			
	8.7	蒸	0	0	4~5	4~5	3~4
酸性	無	2	2	2			
	6.0	蒸	0	4~5	4~5	4~5	3~4	
	塩基性	無	1	1	1			
	8.5	蒸	0	4~5	4~5	4~5	3~4
酸性	無	1	1	退色			
	3.3	蒸	0		3以下		3以下	退色(淡)
	塩基性	無	1	2以下	2以下	退色(淡)		
	7.3	蒸	0	3	3	2	退色(淡)
酸性	無	0	1	1	退色		
	3.4	蒸	0		3	3	3以下	退色(淡)
	塩基性	無	1		1	退色(淡)		
	7.3	蒸	0		3~4	3	退色(淡)
酸性	無	1~2	1	退色			
	3.4	蒸	0		4		退色	退色(淡)
	塩基性	無	1	2	2	2以下		
	7.1	蒸	0	0	3~4		3~4	退色(淡)

(註 1 10min 着色)

○ : 変退色を認めないもの

無 : 着色のまま

蒸 : 着色後水蒸気処理を行なったもの

第7表 皮膜に吸着された染料の量と拡散

染料 吸着量 着色時間 (分)	COOH $-N=N-R$		COOH $-N=N-R$		HOOC $-N=N-R$	
	$m\text{g}/\text{dm}^2$	$m\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$	$m\text{g}/\text{dm}^2$	$m\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$	$m\text{g}/\text{dm}^2$	$m\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$
0.5	1.6		0.6		1.4	
1	2.8	2.8	2.0	2.0	2.2	2.2
3	3.5	0.35	3.4	0.70	3.6	0.70
5	4.2	0.35	4.0	0.30	4.2	0.30
10	5.4	0.24	5.0	0.20	5.6	0.28
$C_3 (m\text{g}/\text{dm}^2)$	3.5		3.4		3.6	
$C_{\infty} (m\text{g}/\text{dm}^2)$	6.1		5.6		6.4	
$b (\mu)$	9		9		9	
$D (\text{cm}^2/\text{min})$	1.8×10^{-8}		2.0×10^{-8}		1.7×10^{-8}

数を求めた結果、約 $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ であることがわかった。

おわりに本実験を行なうにあたり、御支援をいただいた日本大学庄野信司教授、東京都立工業奨励館福島敏郎技師に深く感謝申し上げます。

文 献

(1) Colour Index, Society of Dyers and Colourists (England) and American Association of Textile Chemists and colorists (U.S.A.), 1956

(2) 染料便覧, 有機合成化学協会編 (1959)

第 8 表

基の導入 な	4 ~ 5 級	OH 基	m- < p- < o- (6 級)
Cl 基	o- < m- < p- (4 ~ 5 級)	COOH 基	m-, p- < o- (4 級, 160h)
SO ₃ Na 基	m- < p- (7 ~ 8 級)	CH ₃ 基	p-, m-, o- (退色)
NO ₂ 基	o- < m- < p- (6 級)		

(3) 西野, アルミニウム表面処理研究調査報告 No.28 (1958)

(4) T. Vickerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing (1954)