- 2) Klassens and Houwink : Koll-Z. 76, 217 (1936)
- 3) 金子 : 工化, 44, 471 (1941)
- 4) A. F. Martin : Abstract of Papers, Memphis Meeting of the Am. Chem. Soc. April, (1942)
- 5) 植木, 池田 : 色材, 28, 105 (昭 30) に同様なことが述べられている.
- 6) F. Alfrey, A. Bartvics and H. Mark : J. A. C. S. 64, 1557 (1942)
- 7) L. H. Cragg and J. A. Manson : J. Polymer Sci. 9, 265 (1952)
- 8) 水島三一郎 : 高分子物質 p. 388 (昭 28)
F. Alfrey, A. Bartvics and H. Mark : J. A. C. S. 64, 1557 (1942), ibid. 65, 2312 (1943)
A. Bartvics and H. Mark : ibid 65, 1901 (1943)
- 9) T. Kawai : Bull. Chem. Soc., Japan. 25, 57 (1952)
- 10) Highfield : Trans. Faraday. Soc. 22, 110 (1926)
- 11) 佐藤, 桐生, 増田, 岡本 : 色材, 27, 110 (昭 29)
- 12) CG-3 と同組成のものを 280°C に加熱し, 4 時間でゲル化した試料である。なお膨潤実験については後報で述べる予定。
- 13) ミネラルスピリット濃度 80% では溶質濃度 150 g/l 以下では溶液調整後 1 カ月目に白濁, 沈澱した。
- 14) 石川, 河合, 徳永 : 工化, 55, 736 (1952)
- 15) 増田, 桐生, 佐藤 : 日化第 8 年会講演, 講演番号 8071
- 16) H. C. Evans and D. W. Young : Ind. Eng. Chem. 39, 1616 (1947)
- 17) P. Debye and A. M. Bueche : J. Chem. Phys. 16, 573 (1948)

667.622.3 : [535.683 + 536.495

有機顔料の物理化学的性質 (第 10 報)

有機顔料の耐光性, 耐熱性について

Physico-Chemical Properties of Organic Pigments (10)

Light-Fastness and Heat-Resistance of Some Organic Pigments

佐 久 間 信 二*

By Shinji Sakuma.

緒 言

別報⁽¹⁾に於て若干のアゾレーキにつき耐光性, 耐熱性の数量的取扱いについて記したが, 顔料のこれらの性質が使用する展色料や添加物, 試験方法等に依つて大いに変化するため, かかる際には pigmentation の耐光性, 耐熱性が問題とされて居るのであつて, 試験結果を如何に厳密な数値として表わしても, これから直ちにその顔料の耐性を正確に判断する事は困難である。

ここで試験した方法は前記の方法と全く同様であるが, 目的は露光時間の経過と共に試料がどの様に変褪色するか, 又顔料の結晶形態がこれ等の性質にどの様な影響を及ぼすかについてみる事である。

試料及測定法

メチルバイオレット・タンニンレーキ (記号を T とす) は第 8 報に於ける V3 を, 隣モリブデン酸レーキ

(記号 M) は第 9 報に於ける M12 を使用した。隣タングステン酸レーキ (記号 W) は隣モリブデン酸レーキの製法に準じて作つたが, W1 はレーキ化温度を 56~60°C とし W2 は 93~100°C でレーキ化した後 30 分煮沸した。この時隣タングステン酸溶液は W1 に比して 18% 過剰に使用した。

パーマメントレッド 4R (記号 4R) の試料は第 7 報⁽²⁾の 4R#1 (長径の平均径 $d_1=0.29\mu$, $d_s=0.13\mu$) と 4R#13 (長径の平均径 $d_1=0.10\mu$, $d_s=0.07\mu$) を使用した。

反射率測定用試料の調製法及び測定方法は別報⁽¹⁾に準じて行つた。即ち, 顔料に 50 倍の亜鉛華を加えて印刷用ワニスで十分練合わせたインキを使用し, 下地の反射率の影響のなくなる迄塗膜を塗り重ねて試料とした。(但し T 濃地の試料はメチルバイオレット・タンニンレーキに 5 倍量の亜鉛華を加えて練合わせたインキを使用した)

耐光試験には島津製作所製アクメ褪色試験器を使用, 耐熱試験には電気恒温器を使用してメチルバイオ

* 山本化学合成株式会社

レットレーキでは $105 \pm 1^\circ\text{C}$ で2時間、パーマネントレッド 4R では $130 \pm 1^\circ\text{C}$ で2時間加熱後の試料についてみた。

試料の反射率は Beckman Quartz Spectrophotometer, Model DU に依り、波長 $400 \sim 700 \text{ m}\mu$ の範囲を $10 \sim 20 \text{ m}\mu$ 間隔で求め、 X, Y, Z は30分割選定波長法に依り、色差は

$$40\{[\Delta(V_X - V_Y)]^2 + (0.23\Delta V_Y)^2 + [0.40(V_Z - V_Y)]^2\}^{1/2}$$

で求めると同時に、褪色の度合をみるために元の試料との V_Y の差を $\Delta V_Y'$ とし、同上 NBS 単位で表わした。この時試料の明るくなつたものを+, 暗くなつたものを-とした。又色相の変化 ΔH は Munsell の 1Hue step を単位として元の試料との色相差を中性点0から求めた角度変化 α より $H = \alpha/3.6$ なる関係に依つて求め、正の角度変化をするものに+, 負の角度変化をするものに-の記号を付けた。Chroma の変化は図上から簡単に求められる故省略した。

又色表示の外に各試料色片の $\log K/S \sim$ 波長の関係を図示した。

結 果

第1表 メチルバイオレットレーキの耐熱性、耐光性

	x	y	Y	$V_X - V_Y$	$V_Z - V_Y$	V_Y	色 差	$\Delta V_Y'$	ΔH
タンニンレーキ (淡色)	0.202	0.116	0.071	0.975	3.325	3.120	標		準
5時間照射後	0.207	0.126	0.072	0.860	3.041	3.150	6.5	0.3	0.31
10 "	0.214	0.141	0.075	0.735	2.715	3.215	13.7	0.9	0.64
30 "	0.222	0.166	0.083	0.529	2.250	3.360	24.8	2.2	1.64
60 "	0.233	0.188	0.093	0.414	1.916	3.544	32.0	3.9	2.22
100 "	0.240	0.203	0.103	0.335	1.710	3.728	36.8	5.6	2.95
105°C 2時間後	0.231	0.171	0.093	0.569	2.327	3.558	18.2	4.0	1.39
タンニンレーキ (濃色)	0.189	0.070	0.010	1.022	2.712	0.878	標		準
20時間照射後	0.201	0.097	0.009	0.696	2.000	0.700	17.4	-1.6	0.70
50 "	0.212	0.129	0.010	0.462	1.563	0.825	29.0	-0.5	1.81
100 "	0.226	0.155	0.012	0.367	1.324	0.980	34.4	0.9	2.39
105°C 2時間後	0.192	0.085	0.011	0.819	2.350	0.914	9.2	1.3	0.45
燐モリブデン酸レーキ	0.198	0.093	0.048	1.194	3.532	2.563	標		準
60時間照射後	0.223	0.157	0.058	0.565	2.137	2.826	33.9	2.4	1.86
105°C 2時間後	0.242	0.207	0.063	0.268	1.388	2.950	50.4	3.6	1.89
燐タングステン酸レーキ W1	0.245	0.207	0.210	0.447	2.142	5.139	標		準
60時間照射後	0.264	0.248	0.236	0.200	1.325	5.398	16.6	2.4	1.89
105°C 2時間後	0.270	0.261	0.245	0.130	1.108	5.492	21.2	3.3	3.11
燐タングステン酸レーキ W2	0.206	0.108	0.063	1.093	3.370	2.935	標		準
60時間照射後	0.222	0.151	0.071	0.664	2.421	3.116	23.0	1.7	1.28
105°C 2時間後	0.219	0.148	0.071	0.670	2.478	3.115	22.3	1.7	1.36

第1表 にメチルバイオレットレーキ各試料の色及び元の試料との色差, 又明るさの変化と色相の変化を示す。

第2表 にパーマネントレッド 4R のそれを示す。

第1図 にメチルバイオレットレーキの各試料の色をAdams Chromatic Value Diagram 上に示す。(数字は露光時間を示す)

第2図 はメチルバイオレットタンニンレーキの露光時間の経過と共に変化する試料の光吸収反射特性を $\log K/S \sim$ 波長の曲線で表わしたもの。(但し図中の数字は0は元の試料, 濃色の場合の1, 2, 3は夫々露光時間が20, 50, 100時間後の試料, 淡色の1, 2, 3, 4, 5は夫々5, 10, 30, 60, 100時間後の試料を示す)

第3, 4図 はパーマネントレッド 4R について同上の関係を表わしたもの。

第5図 にメチルバイオレットタンニンレーキの露光時間と元の試料との色差の関係, 及びA(第2図に於ける波長 $400 \text{ m}\mu$ 及び $560 \text{ m}\mu$ に於ける $\log K/S$ の差)の変化を示す。

第6図 にパーマネントレッド 4R について同様色差の変化及びA(波長 $400 \text{ m}\mu$ 及び $505 \text{ m}\mu$ に於ける)の変化を示す。

第2表 パーマネントレッド 4R の耐熱性, 耐光性

	x	y	Y	$V_X - V_Y$	$V_Z - V_Y$	V_Y	色 差	$\Delta V_Y'$	ΔH
4R #1	0.437	0.301	0.285	1.070	-0.733	5.868	標 準		
10時 間 照 射 後	0.444	0.308	0.283	1.052	-0.903	5.846	2.8	-0.2	-0.97
20 " "	0.447	0.310	0.279	1.050	-0.953	5.808	3.7	-0.6	-1.25
80 " "	0.449	0.313	0.271	1.021	-1.008	5.734	5.0	-1.2	-1.67
130±1°C 2時間	0.437	0.323	0.254	1.080	-1.037	5.584	5.5	-2.6	-1.56
4R #13	0.453	0.312	0.286	1.074	-1.064	5.872	標 準		
20時 間 照 射 後	0.455	0.321	0.298	0.964	-1.225	5.981	5.2	1.0	-1.47
40 " "	0.459	0.321	0.284	0.970	-1.238	5.852	7.4	-0.2	-1.53
80 " "	0.463	0.335	0.291	0.885	-1.505	5.917	10.4	0.4	-3.50
130±1°C 2時間	0.427	0.335	0.285	0.651	-1.150	5.866	17.0	-0.1	-3.75

第 1 図

第 2 図

第 3 図

第 4 図

第 5 図

第 6. 図

結 論

(1) 試料の露光に依る変褪色は初期に大きく、次第に緩慢な曲線を書いて変わる事は第 5, 6 図或は第 1, 2 表の色差の値でみられる。

パーマネントレッド 4R についてはレーキレッド C (バリウム塩)⁽¹⁾の場合と同様、大結晶の顔料 4R#1 の方が小結晶の顔料 4R#13 よりも耐光性、耐熱性が共に良好である。

(2) いづれの場合についても鮮明度の減少が目立ち又色相も変化するが、これに較べて明るさの変化が

($\Delta V_r'$) 小さく、褪色 (或は明るさの変化) は少くともこの程度の試験条件では変色 (色相, 鮮明度) の程度に較べて非常に小さい。即ちメチルバイオレットでは露光と共に次第に褪色が認められるが、パーマネントレッド 4R の場合は極端な試験条件では全く褪色するに拘らず以上の場合では少し暗くなるか殆んど同じ明るさである。

色相の変化はメチルバイオレットレーキの場合は青味が増して居るが、パーマネントレッド 4R の場合は黄に近づく。

(3) メチルバイオレットレーキの中堅牢色である隣タングステン酸、隣モリブデン酸のレーキが不堅牢色のタンニンレーキと較べて耐光性にそれ程大きい差がみられなかつたが、勿論この試験条件に於ける結果であつて、一般の印刷物等に於ける日光堅牢度と直に関係づける事は出来ない。

文 献

- (1) 佐久間 工化誌 58, 419 (1955)
- (2) 佐久間 色材 28, 143 (1955)

667.622.3.065.5 : 66.061 : 661.185

有機顔料の物理化学的性質 (第 11 報)

有機顔料の界面活性剤水溶液に依る可溶化と顔料結晶の成長

Physico-Chemical Properties of Organic Pigments (11)

Crystal-Growth and Purification of Organic Pigments by Solubilization.

佐 久 間 信 二*

By Shinji Sakuma

緒 言

比較的分子量の小さい油性染料が界面活性物質の水溶液中で CMC 以上の濃度の場合可溶化されて溶液を着色する事は界面活性剤溶液のミセル生成限界濃度の測定に利用されて居るが、以下に於て水にも油性媒体にも難溶性のアゾレーキについて界面活性剤の作用を見た。

試 料

レーキレッド C (Na 塩) (写真 1) は工業製品、レーキレッド C (Ba 塩) (写真 2) は別報にて調製せる試料を使用し⁽¹⁾, 界面活性剤として別法⁽²⁾に依りこれ等に吸着されるものとしてポリオキシエチレンラウリルエ

* 山本化学合成株式会社

ーテル (ポリオキシエチレン平均重合度=16) (以下 POELE と略記する) の市販品を使用した。

実 験

(1) 温度に依る顔料溶解度の変化

POELE の 1 vol% 水溶液 100cc に上記レーキレッド C の Na 塩及び Ba 塩 2g を加え、水浴上に 1 時間 100°C に加熱し、熱時濾過して冷却する時、高温に於ける程溶解度が大なるため顔料結晶が析出し、写真の如く顔料結晶が大きくなり、且結晶形が著しく変化する。

(2) 界面活性剤溶液中に於ける顔料結晶の成長

レーキレッド C (Na 塩) 0.2g を 2cc の POELE 水溶液 (0.01%, 0.1%, 1%, 10%) に浸漬し、室温にて 47 日放置後の状態をみると、POELE 濃度の高い