有機顔料の研究

667.622.3
:668.811
535.611

—C. I. ピグメントレッド 17 の生成条件の

相違による色相の変化について—

Hue variation and synthetic conditions (C. I. Pigment Red 17)

橋 爪 清*

HASIZUME Kiyosi

不溶性アゾ顔料の色相は、化学構造が同じであっても、カップリングの条件やカップリング後の加熱条件などによって異ることが一般に知られている。著者等是不溶性アゾ顔料に属する、ナフトールカラーの代表的顔料であるファーストスカーレット G ベースとナフトール AS-D とをカップリングして得られるナフトールレッド (C. I. ピグメントレッド 17, No. 12,390) について、カップリング条件の違いによる色相の相違、およびカップリング後の加熱による色相の変化を調べ、いささか知見を得たのでここに報告する。

1. 顔料の合成

ファーストスカーレット G ベース (以下単に G ベースと呼称する) とナフトール AS-D (以下単に AS-D と呼称する) とのカップリングを、酢酸ソーダ+酢酸正カップリング (A), 酢酸ソーダ+酢酸逆カップリング (B), 炭酸カルシウム正カップリング (C) およびカ性ソーダ正カップリング (D) で行った (第 1 表参照)。カップリング終了後の顔料スラリーの pH は、A, B 共に 4.1, C: 7.2, D: 11.5 であった (第 2 表参照)。A, B, C および D の顔料スラリーの一部を 95°C で 30 分間加熱かくはん後ろ過し、酸、アルカリ、水洗いした後 70~80°C で乾燥した。残りのスラリーはそのままろ過し、酸、アルカリ、水洗後室温で乾燥した。

2. 測 色

これらの顔料をインキ化してアート紙に印刷し、G. E. 分光光度計で反射率曲線を測定した (第 3 表参照)。またこれら各試料相互間の上色および底色の色差をガードー・オートマチック・カラー・ディファレンスメーターで測定した (第 4 表参照)。

顔料の色相は、A, B, C, D の順に黄味を増し、特に D は著しく黄味であった。また加熱したものは加熱

しないものに比べ、上色は黄味を底色は青味を増した。灰分の定量値、収率および吸収曲線の測定から、化学構造上の相違による色相の変化ではなく、結晶状態ないしは粒子状態の相違による色相の変化と考えられた (第 2 表, 第 1 図および第 2 図参照)。電子顕微鏡による観察では C の場合を除いて粒子の大きさに著しい差異を認められなかった (第 3 図参照)。

3. X 線回折線測定

ガイガーカウンター式自動記録 X 線回折装置で X 線回折線を測定した結果、A, B, C, D の順に回折角 18.3°, 23.7° の回折線強度が小になり、回折角 16.4°, 21.2° のそれが大なることを認めた (第 6 表および第 5 図参照)。

またカップリング後加熱したものの夫々の回折線の強度は、加熱しないもののそれよりも大になっていることを認めた (第 7 表参照)。

従って G ベースと AS-D とをカップリングして得られる顔料の色相の変化は

- カップリング時の塩酸中和剤として使用するアルカリが、酢酸ソーダ、炭酸カルシウム、カ性ソーダの順に顔料の色相は黄味を増し、このときの色相の変化は特定の X 線回折角の回折線強度の大小と一定の関係がある。
- 加熱すると色相は、上色が黄味を底色が青味を増すが、各々の X 線回折角の回折線強度は加熱したものが大になっている。

実 験

1. 原料の精製

G ベース 市販の G ベースを約 4 倍量 (重量比) のアルコール: 水 (2:1) の混合溶剤で再結晶を 2 回行った。黄色針状結晶。m. p. 106~107°C。

AS-D 市販の AS-D を約 10 倍量 (重量比) のキ

* 東洋インキ製造株式会社青戸工場
昭 33.7.16 受理

シロール：アルコール（1：1）の混合溶剤で再結晶を2回行った。白色針状結晶。m. p. 196~197°C。

炭酸カルシウム 新たに炭酸ソーダ水溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて作成したペーストを使用した。

35% 塩酸、水酢酸、亜硝酸ソーダ、酢酸ソーダおよびカ性ソーダなどは試薬一級品を使用した。

2. 顔料の合成

第1表に示す4種類の方法でカップリングを行った。Aの方法を例にとってその詳細を記すとつぎのとおりである。

第1表 顔料合成の原料配合比

記号	摘 要	A	B	C	D
		NaAc+HAc 正カップリング	同 左 逆カップリング	CaCO ₃ 正カップリング	NaOH 正カップリング
G ベ ー ス 化 の	モル	1	1	1	1
	35% 塩酸	3	3	3	3
	水 酢 酸	2.5	2.5	—	—
	酢酸ソーダ	—	—	—	1.5
A S - D の 溶 解	モル	1	1	1	1
	AS-D	1	1	1	1
	カ性ソーダ	2.5	2.5	1	4.5
	35% 塩酸	—	—	1	—
	炭酸カルシウム	—	—	1.5	—

精製Gベース 15.2 g (0.1 モル) を 1 l ビーカーに入れ、水 150 cc, 35% 塩酸 31 g を加え、加熱溶解後氷を加えて 0°C まで冷却した。液量 500 cc, かきまぜながら亜硝酸ソーダ 6.9 g を水 30 cc に溶かした液を一度に加えた。透明なジアゾ液になった。30分かくはん後少量のスルファミン水溶液を加え過剰の亜硝酸を分解し、水酢酸 15 g を加え、つぎにケイソウ土および活性炭を少量加えた後口過した。

一方 2 l ビーカーに水 400 cc を入れカ性ソーダ 10 g を加えて 90°C に加熱した中に精製 AS-D 27.8 g を溶解した。溶解後氷を加えて 25°C に冷却した。液量 600 cc, AS-D 溶液を 25±1°C に保ちつつ上記ジアゾ液 (0~5°C) を液面上に少量づつ加えてカップリングを行った。温度は 25±1°C に保った。加え終わった後3時間かくはんした。カップリングの完結を確めた後、顔料スラリーを2つに分け、半分はそのまま口過した。つぎにカ性ソーダ 4 g を 500 cc の水に溶かした中に顔料のフィルターケーキを入れ、常温で 10 分間かくはんした後口過し、つぎに酢酸 10 g を 500 cc の水でうすめた中に顔料フィルターケーキを入れカ性ソーダ洗いと同様に処理し、蒸留水で充分洗い室温で

乾燥した。残りの半分を 95°C まで加熱し、この温度で 30 分かくはんした後口過した。前記と同様に、カ性ソーダ、酢酸および水洗いを行い (ただし 60°C に加熱した)、70~80°C で乾燥した。

(B) も上記とほぼ同様に行ったが、カップリングの際にジアゾ液 (0~5°C) 中に AS-D 溶液 (40°C) を加えた。温度は 20°C まで上昇した。

(C) も A と同様に G ベースをジアゾ化し (ただし水酢酸は加えない)、一方 AS-D を A と同様にカ性ソーダに溶解した後、塩酸を加えて析出し、あらたに作成した炭酸カルシウムの水性ペーストを加えた。これを 75°C に加熱かくはんしつつ G ベースのジアゾ液 (0~5°C) を加えてカップリングを行った。つぎに塩酸酸性でかくはんした後口過し、酸、アルカリ、水洗いをして乾燥した。

(D) は AS-D を多量のカ性ソーダに溶解し、A と同様にカップリングを行い、2つに分け、半分はそのまま口過水洗し、残りの半分は A と同様に 95°C まで加熱したが、この場合はアルカリ、酸洗いは行わなかった。

前記夫々の場合のカップリング終了後の pH, 対理論収率および顔料の灰分等を第2表に示した。

第2表 カップリング終了後の pH, 収率, 灰分

	カップリング終了後の pH	対理論収率 (%)	備 考	灰分 (%)
A	-1 (註1)	95	カップリング後加熱せず	0.20
	-2		" する	0.15
B	-1	96	" せず	0.17
	-2		" する	0.15
C	-1	93	—	—
	-2		" する	0.20
D	-2	95	" せず	0.20
	-2		" する	0.18

(注1) -1 はいづれもカップリング終了後、そのまま口過し Cl⁻ を認めなくなるまで水洗後室温で乾燥した。

-2 は 95°C まで加熱後口過し、アルカリ、酸、水で洗った。ただし D-2 は水洗のみとした。

(注2) 灰分の定量は常法で行ったが、炭化したころ試薬濃硫酸数滴を加えてから灰化した。

(注3) A-2 および D-2 を α-クロロナフタレンから再結晶を行ったものを、夫々 A-2-R, D-2-R とした。ともに濃紅色、リンベン状結晶。灰分; A-2-R 0.08%, D-2-R; 0.07%。

3. 吸収曲線の測定

日立製光電分光光度計 E. P. U. 2 型で上記 9 種類の顔料のジメチルホルムアミド溶液の紫外部および可視部における吸収スペクトルを測定した。いずれもほとんど同一の曲線で 264m μ および 520m μ に吸収の山を示した。A-2-R の吸収曲線を代表として第 1 図および第 2 図に示した。第 2 表に示したごとく、対理論収率、灰分および吸収曲線から夫々の試料間には化学構造上の差異はなく、また色相に影響を与えるほどの不純物を含有していないと考えられる。したがっ

第 1 図 紫外部吸収曲線

第 2 図 可視部吸収曲線

て、各試料間の色相の相異は以下に述べるごとく粒子形態または結晶状態の相違によるものと考えられる。

4. 測 色

各試料 2 g を 4 g の 4 号油とフーバー・オートマチック・マラーで 500 回練肉して作成したインキをオフセット校正機で上質アート紙に印刷したものを、G. E. 記録式分光光度計により酸化マグネシウム白色標準面に対する分光比反射率曲線を求め C-光源について計算した結果を第 3 表に示した。また上記のインキを 2 つずつ組合せて、上質紙上にならべて展色し、各試料相互間の上色および底色の色差をガードナー・オートマチック・カラー・ディファレンス・メーターで測定した結果を第 4 表に示した。上色の方の色差を ΔE_1 、底色の方の色差を ΔE_2 とした。

第 3 表および

第 3 表 測 色 結 果

	D_λ	P_e	Y
	m μ	%	%
A-1	611.4	77.0	17.9
A-2	609.8	78.8	15.9
B-1	610.0	78.0	17.2
B-2	608.1	83.0	16.4
C-2	607.9	75.7	18.6
D-1	606.0	79.3	21.1
D-2	606.8	80.2	17.9

第 4 表からわかるごとく、顔料の色相は (A-1, B-1, D-1) または (A-2, B-2, C-2, D-2) の順に黄味を増した。すなわち酢酸ソーダ正カッ

第 4 表 色 差

		A-1	B-1	D-1	A-2	B-2	C-2	D-2
A-1	ΔE_1	—	2.1	5.6	3.5	3.7	7.6	2.6
	ΔE_2	2.3	20.0	4.6	2.5	8.3	11.0	—
B-1	ΔE_1	2.1	—	5.5	4.3	2.2	6.3	2.6
	ΔE_2	2.3	5.5	22.7	4.7	1.8	4.8	11.7
D-1	ΔE_1	5.6	5.5	—	7.3	7.0	6.4	4.2
	ΔE_2	20.0	22.7	7.3	29.2	25.6	27.0	9.6
A-2	ΔE_1	3.5	4.3	7.3	—	4.5	6.6	4.8
	ΔE_2	4.6	4.7	29.2	4.5	3.7	1.6	19.0
B-2	ΔE_1	3.7	2.2	7.0	4.5	—	9.4	3.7
	ΔE_2	2.5	1.8	25.6	3.7	4.0	16.0	—
C-2	ΔE_1	7.6	6.3	6.4	6.6	9.4	—	7.2
	ΔE_2	8.3	4.8	27.0	1.6	4.0	16.0	—
D-2	ΔE_1	2.6	2.6	4.2	4.8	3.7	7.2	—
	ΔE_2	11.0	11.7	9.6	19.0	16.0	16.0	—

(単位 NBS)

プリング、同逆カップリング、炭酸カルシウム正カップリング、カ性ソーダ正カップリングの順に主波長が短波長の方に移動した。また加熱するといずれも加熱しないものに比べて色相は底色が青味に上色は黄味になった。

ΔE_2 は D-1 と A-2 のが最も大きく 29.2 を示し、 ΔE_1 は C-2 と B-2 のが最も大きく 9.4 を示した。

第3図-a A-1

第3図-b A-2

第3図-c B-1

第3図-d B-2

第3図-e D-1

第3図-f D-2

第3図-g C-2

5. 電子顕微鏡による観察

各試料を電子顕微鏡($\times 4,000$)で観察した結果を第3図(a~g)に示した。C-2以外の他の試料はいずれも大差なく、平均粒子の大きさは大約長径 $0.3\sim 0.5\mu$ 、短径は $0.05\sim 0.1\mu$ であった。C-2を除き著しい相違を認められなかった。

6. X線回折

各試料のX線回折線を測定した結果を第4図(a~i)に示した。測定条件は理学電機製ガイガーカウンター式自動記録X線回折装置を使用して、つぎに示す同一条件で同一日に測定した。

各試料のX線回折線を測定した結果

第4図-a A-1

第4図-b A-2

第4図-c B-1

第4図-d B-2

各試料のX線回折線を測定した結果

第4図-e C-2

第4図-f D-1

第4図-g D-2

第4図-h A-2-R

第4図-i D-2-R

Target/Filt	CuK α /Ni
Volt. Curr.	40 kVP 15 mA
S. F.	16
Multi	1
T. C.	4 sec
S. S.	2°/min
C. S.	1 cm/min
Slit.	1°, 1°, 0.4 mm

またこれから各試料について各回折線の最強々度に対する強度比 I/I_1 (%) を求めた結果を第5表に示した。

X線回折ではいずれも同一の結晶系を示した。

第5表 回折線強度比

回折角	A-2	B-2	C-2	D-2	A-1	B-1	D-1
°	%	%	%	%	%	%	%
7.0	91	91	99	91	86	79	70
9.8	12	12	11	10	10	11	8
11.5	14	12	11	7	12	11	6
12.8	28	26	25	21	27	25	18
14.6	41	38	35	25	35	32	24
16.4	20	21	33	42	18	20	38
18.3	34	28	23	12	33	26	10
21.2	20	21	31	40	19	20	29
23.7	24	21	17	12	20	18	10
26.5	100	100	100	100	100	100	100

第6表 A-1, A-2 に対する回折線強度比

回折角	A-2	B-2	C-2	D-2	A-1	B-1	D-1
		$\frac{I(B-2)}{I(A-2)}$	$\frac{I(C-2)}{I(A-2)}$	$\frac{I(D-2)}{I(A-2)}$		$\frac{I(B-1)}{I(A-1)}$	$\frac{I(D-1)}{I(A-1)}$
11.5°	100	86	79	50	100	92	66
12.8	"	93	90	75	"	93	67
14.6	"	93	86	61	"	92	68
16.4	"	105	165	210	"	111	210
18.3	"	83	67	35	"	79	32
21.2	"	105	155	200	"	105	153
23.7	"	87	71	50	"	90	50

第5図 D-2, A-2 の回折線図 (12.8~23.7°)

しかしカップリング条件, すなわち $A-2 < B-2 < C-2 < D-2$ または $A-1 < B-1 < D-1$ の順に色相が黄味を増すと共に, 特に回折角 18.3°, 23.7° の回折線強度は小となり, 16.4°, 21.2° のそれが大になっている。第5表から -1 および -2 の群について A-2 および A-1 の各々の回折線の強度を 100 としたときの試料の夫々の対応する回折線の強度比 (%) を計算すると第6表

第7表 加熱したときの回折線強度増加比 (%)

回折角	$\frac{I(A-2)}{I(A-1)}$	$\frac{I(B-2)}{I(B-1)}$	$\frac{I(D-2)}{I(D-1)}$
7.0°	106	115	130
9.8	120	109	125
11.5	117	109	117
12.8	104	104	117
14.6	117	119	104
16.4	111	105	111
18.3	103	108	120
21.2	105	105	138
23.7	120	117	120

のようになる。

また D-2 (最も黄味) と A-2 (最も赤味) のものの上記回折角付近の回折線強度の関係を第 5 図に示した。

C-2, B-2 はこの中間に位置する。

また加熱したものは加熱しないものに比べ X 線回折線はシャープになり、強度が大になっている。第 5 表から各々の回折角における加熱したものと加熱しない

ものとの強度比 (%) を計算した結果を第 7 表に示したように、いづれの回折角においても、いづれの組でも加熱したものの強度が大になっている。

付 記

本研究に当り、X 線回折の測定ならびに種々御指導を賜った日本化学工業株式会社中岡研究部長に感謝の意を表します。

刊 行 物 紹 介

620.193.85:629.12.011.21 667.613.5:620.198.85

木船木材蝕害とその防除 岡田要編 1958, 262×182mm, 序 2 ペ, 委員会連名 1 ペ, 目次 2 ペ, 本文 374 ペ, 図版 10 葉, 東京, 日本学術振興会刊行, 丸善発売, 定価 1000 円

戦時中に日本学術振興会に設けられた第 22 特別 (木船虫害防除) 委員会 (1942~1945) が挙げた研究報告を中心として編集したもの。前半には害虫の生物学的基礎研究に関するもので、フナクイムシおよびキクイムシについての総説および分担事項の研究報告が収録され、木船船底塗料の研究のための詳細有力な基礎的資料を形成している。後半には木材被害の状況および防除方法についての研究報告を収録し、巻末には最近までの、ほぼ完全な文献目録 (74 ペ) を附した。塗料関係者としては石橋正樹, 大島重義, 広瀬誠一氏らが委員会に名を連ねている。この本は著者 (本会会員では大島, 広瀬) を通じて注文すれば会では 800 円で頒つという。(H-S)

413.164:611=956=71

解剖学用語 付組織学用語 発生学用語 日本解剖学会編 1958年 6 月 新版第 7 版, 180×105mm, 前付 7 ペ 本文 289 ペ, 東京, 丸善 K K, 300 円。

1955 年パリで開かれた国際解剖学会で, PNA という新用語集が議決された。この本は PNA の各語に対する日本語を示したものであるが, 新しい用語集を作るに際して, 主な目標は, (1) なるべく従来の用語を改めないこと, (2) むずかしい漢字をできるだけはいて当用漢字を用い, (3) カナも使って, (4) 重箱よみも辞さない, (5) 耳できいて他のものと混同せず区別できるようにする。(6) しかも, PNA になるべく忠実に従うというのであったという。

(1) はことばというものの本質上, 当然のことで用語をきめるときの第一原則とすべきものである。(2), (3), (4), (5) も至極妥当な方針であって, 我々が用語を選定するときにもなおざりにできないことである。今でも「重箱読みはいかん」などと, 明治時代の精神をふりまわす若年寄があちこちにわだかまっているが, そんなことを言っていたのでは日本語の術語なんか満足に作れるものではない。

しかし, 本書で, 色材に関係の深い視覚器の用語をひろってみると, 眼 (メとは読めないことになっているから, 多分ガンと読むのであろう), 虹彩, 瞳孔, 黄斑, 中心窩などとあって, 目標 (2), (3) が骨抜にされているには, 失望した。(1) が幅をきかせすぎたのだろう。

本文は日本語ラテン語対訳で分類配列, 組織学や発生学用語には英語, ドイツ語も添えた。日本語の読み方は示されていない。要所に注をつけて問題になった事がらを解説した。外国語からの索引をつけた。(H-S)

535.653.8:535.6:001.4(52)(083.7)

工業用色名帳 (1957 年版) 日本色彩社製作および発行, 1958 年 6 月, 60×225mm, 22×12mm の色票最大 12 片を 3 列 1 葉に張りつけた色チャート 22 葉, 白, 灰色, 黒のマスク各 1 葉, 別冊「工業用色名帳解説書」16 ペ 1 部, 定価 500 円

JIS Z 8102-1957 “色名”に準拠した色票集, 色票は半ツヤ仕上の油性塗料塗である。各色名について代表とされた色を実現してある。色名, マンセル記号, 塗料組成 (種ペイントの配合割合) とが示してある。便利で格安である。マンセル記号と色とがよく合っていれば, 大に利用されていいものである。

また, 色と色名とがもしピッタリしなくても, それはこの色名帳そのものの罪ではない。代表の選び方に難があるのである。(H-S)