ベンジジンエローの研究 (第3報)

Studies on Benzidine yellows (III)

UDC
667.622.3-123
:668.811.2

橋 爪 清*・柏 岡 暁*

HASIZUME Kiyosi KASIOKA Akira

要 旨

ベースおよびカップラーのベンゼン核に $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 等の置換基を有するベンジジンエロー系黄色顔料を合成し、顔料の色相その他の性質と置換基の関係について検討した。色相については(1)それぞれのベースについてのアニリッド置換の影響はオルト置換のものよりパラ位置換の方が深色的となり、(2)ベース置換については陽性の置換により深色となり、陰性基の置換によって浅色となる。耐光性、耐溶性は共に同様な傾向を示し、(1)ベース置換の場合は陽性基が入ると弱く、陰性基が入ると強い。(2)アニリッド置換の場合は系統立った結果を得られなかった。(3)ベース置換の方がアニリッド置換のものより耐光性への影響が大きい

緒 言

表1に記載した6種類のベースと表2に記載した7種

表1 使用したベース類

記号	構 造 式	名 称	融 点	
			使 用 品 °C	文 献 値 °C
I		3,3'-Diphenetidine	117~119	117
II		3,3'-Dianisidine	136.5~137	137
III		Benzidine	124~129	128
IV		3,3'-Dichlorobenzidine	132~133	132~133
V		6,6'-Dichloro-3,3'-dianisidine	165~169	—
VI		Tetrachlorobenzidine	185~189	3,3',5,5':226~227.5 2,2',5,5':137.5 2,2',6,6':212

* 東洋インキ製造株式会社青戸工場, 昭34.10.2受理
第2報: 色材 32 [12] 480 (1959)

類のカップラーとを組合せて得られる42種類の顔料について、色相その他の性質と置換基の影響について検討した結果いささか知見を得たので報告する。

結果および考察

1. 顔料の色

それぞれの顔料をインキ化しアート紙上に印刷した印刷物をG.E. 自記分光光度計で測色した結果を表3に示す。

主波長に及ぼす置換基の影響としては大体つぎのことが言える(右の順へ主波長が大になる。すなわち赤味が強くなる)。

アニリッド置換については

- (i) ジフェネジン系 $-1<-8, -4, -7, -3<-2, -5$
- (ii) ジアニシジン系 $-2<-8, -4<-7, -3<-5-1$
- (iii) ベンジジン系 $-4, -7<-3, -2<-1, -8, -5$
- (iv) ジクロロジアニシジン系 $-5, -1<-3<-4, -2<-8>-7$

(v) テトラクロロベンジジン系 $-3<-1, -2, -5, -7<-4<-8$

(vi) ジクロロベンジジン系 $-2<-3<-4, -7, -1<-8-5$

又ベンジジン置換については

(i) -1系 $\text{V}, <\text{VI}<\text{IV}<\text{III}<\text{I}<\text{II}$

(ii) -2系 $\text{VI}<\text{IV}<\text{V}<\text{III}<\text{II}<\text{I}$

(iii) -3系 $\text{VI}<\text{V}<\text{IV}<\text{III}<\text{II}<\text{I}$

(iv) -4系 $\text{VI}<\text{V}<\text{IV}<\text{III}<\text{II}<\text{I}$

表 2 使用したカップラー類

記号	構 造 式	名 称	融 点	
			使用品 °C	文献値 °C
-1	<chem>CH3COCH2CONH-C6H5</chem>	Acetoacetanilide	83~84	84
-2	<chem>Cl-C6H4-</chem>	- <i>o</i> -chloranilide	103~104	104
-3	<chem>CH3-C6H4-</chem>	- <i>o</i> -toluidide	105~106	105
-4	<chem>OCH3-C6H4-</chem>	- <i>o</i> -anisidide	85~86	85~86
-5	<chem>-C6H4-OCH3</chem>	- <i>p</i> -anisidide	117~118	—
-7	<chem>CH3-C6H3(CH3)-</chem>	- <i>m</i> -xylidide	89~90	90~91
-8	<chem>OCH3-C6H3(OCH3)-</chem>	-2,4-dimethoxy-anilide	92~95	94~95

表 3 測 色

記号	明度 (Y) %	主波長 (D _λ) mμ	純度 (P _e) %	記号	明度 (Y) %	主波長 (D _λ) mμ	純度 (P _e) %
I-1	51.91	582.7	76.0	N-1	56.37	576.4	78.8
I-2	34.39	593.7	70.0	N-2	59.23	573.2	80.0
I-3	47.03	585.5	79.8	N-3	60.60	575.8	81.8
I-4	46.51	585.2	81.0	N-4	61.64	576.0	77.8
I-5	32.64	594.8	74.0	N-5	50.18	580.7	77.6
I-7	48.18	585.3	78.8	N-7	59.11	576.3	84.0
I-8	49.36	584.6	78.9	N-8	55.03	579.0	81.6
II-1	34.49	595.6	65.8	V-1	72.53	571.6	84.0
II-2	47.94	584.2	81.2	V-2	67.91	574.3	81.2
II-3	44.98	586.7	77.5	V-3	70.91	572.6	80.8
II-4	42.51	585.8	80.1	V-4	68.10	576.3	70.0
II-5	27.22	592.8	74.3	V-5	72.61	571.5	70.7
II-7	48.48	586.7	73.0	V-7	58.51	578.9	81.8
II-8	44.24	585.6	86.0	V-8	61.73	575.8	80.7
III-1	61.48	578.3	75.1	V-1	67.56	572.4	65.5
III-2	63.66	577.7	68.6	VI-2	69.38	572.3	71.0
III-3	61.38	577.6	76.3	VI-3	71.25	570.3	63.7
III-4	64.88	575.6	87.9	VI-4	64.41	573.7	78.5
III-5	57.44	579.8	77.1	VI-5	63.71	572.6	76.2
III-7	60.54	575.8	88.0	VI-7	66.05	572.9	77.4
III-8	58.71	579.0	82.4	VI-8	61.06	576.2	80.1

(v) -5 系 V<VI<III<IV<II<I

(vi) -7 系 VI<IV<V<I<II

(vii) -8 系 V<IV<VI<I<II

これらの結果を一般的に見ると置換基の影響はベースに置換の場合の方がカップラーに置換した場合より効果大きい。ベースに置換したアルコキシ基は色相赤味とする効果が大きく、クロロ置換は青味にする効果が大き

図 1-a

い。テトラクロロベンジジン型においてはアセトアセトアニリッド誘導体に対する色変化が少ない。アセトアセトアニリッドにおける置換基の影響はパラ位のメトキシ置換の場合が最も赤味にする効果大きい、ベース置換の場合ほどはっきりした傾向を示していない。ジクロロジアニニジン型はベースに、アミノ基に対してオルソ位に陽性度の高いメトキシ基をもつにもかかわらず、テトラクロロベンジジン型と同様な青味を示した。色特性値としての純度はすべて 80% に近い値を示したベースの各型の赤味となる傾向における明度低下の度合はすべての型について同様な傾向を示した。

これら置換基による色相の影響については、顔料として測色した場合は、吸収スペクトルの測定結果とは必ずしも一致しないが、顔料として測定した場合でも同一化学組成であっても、顔料の合成条件や測色試料の作成条件等によって異なった結果を得る場合が多い。吸収スペクトルから顔料としての濃度、色相等を一義的に論ずることは出来ないが、染料としての構造からみた場合の置換基による分子吸光係数 (ε) および λ_{max} の変化が、大凡の濃度、色相の変化を示すものと考えることが出来る (正確には面積その他を考慮しなければならない) のでそれぞれの顔料を α-クロロナフタレンから再結晶した後、同溶媒を使用して可視部における吸収スペクトルを測定した。測定結果は図 1 (a~g) に示した。

III-1 を基礎構造としてこれから各試料の Δε, Δλ を表 4 および表 5 に示した。従って各試料の ε=5.35×10⁴

$+\Delta\epsilon$, $\lambda_{\max}=438\text{m}\mu+\Delta\lambda$ である。

表4 $\Delta\epsilon (\times 10^4)$

ベース カップ プラー	I	II	III	IV	V	VI	平均
-1	0.36	0.62	基準0	0.67	0.30	0.33	0.28
-2	-0.29	0	0.25	0.25	0.10	-1.18	0.02
-3	0.58	1.01	0.15	0.27	0.80	-0.06	0.46
-4	0.38	-0.25	0.78	0.08	0.15	-0.25	0.15
-5	1.01	1.02	0.55	-0.13	0.01	0	0.41
-7	-0.32	0.60	0.40	0.31	-1.07	-0.17	-0.04
-8	0.46	0.21	0.35	1.06	0.38	-0.65	0.31
平均	0.31	0.37	0.35	0.36	0.09	-0.14	

表5 $\Delta\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$

ベース カップ プラー	I	II	III	IV	V	VI	平均
			(基準)				
-1	16	18	0	-2	-14	-28	-1.7
-2	20	18	18	-3	-13	-33	-2.2
-3	18	19	-3	-2	-13	-29	-1.7
-4	18	0	-3	0	-11	-28	-4.0
-5	20	22	2	2	-9	-22	2.5
-7	19	17	0	0	-8	-18	1.6
-8	23	22	5	2	-13	-22	2.8
平均	19.1	16.6	2.7	-0.43	-11.6	-25.7	

$\Delta\epsilon$ については、勿論個々の組合せによって異なり、一つの傾向として正確には置換基の影響を述べられないが概略的な傾向として横列および縦列の各平均値の大小を比べた場合にカップラーへの置換基の影響による $\Delta\epsilon$ の変動とベースの置換による $\Delta\epsilon$ の変動は前者が $-0.04 \sim 0.46$ 、後者が $-0.14 \sim 0.37$ で大体同程度であるが、ベース置換についてみると、I, II, III, IV はほぼ同程度の $\Delta\epsilon$ の増加を示しているに反して V, VI は可成り低い値を示している。またカップラー置換については -1, -3, -5, -8 はほぼ同程度の増加を示すが -2, -4, -7 は低下を示している。すなわちテトラクロロベンジジン、ジクロロジアニジン系は、一般的にいって、他のものより低い ϵ を示し特に V-7, VI-8 等は可成りの低下を示している。このことは顔料としてみた場合も同様で、V-7, VI-8 は青味のある色相で着色力が若干他のものと比べて劣ることと同じ傾向にある。

$\Delta\lambda$ についてはベース置換の影響はカップラー置換よりも大きく、前者は $-25.7 \sim 19.1$ の後者は $-4.0 \sim 4.5$ の変動を示す。これはアニリッド置換よりもベース置換の方が色相の変化は大きいことを示していると考えられる。I, II, III, IV, V, VI の順に $\Delta\lambda$ の平均値は小さくなる。すなわち青味の色相になる。またアニリッド置換について -8, -7, -5 等は赤味の色相を -4, -2, -3 等は青味の色相を与える。V, VI のごときは浅色の傾向をもち更に ϵ を低下する傾向にある。

2. 耐光性

印刷濃(物色)をアトラスフェードメーターで12時間、24時間、48時間、72時間露光した場合、大部分のものは72時間でたい色するがIV類は他のものに比べて比較的たい色の程度が少なかった。表6に48時間における耐光性試験結果を示した。

表6 耐光性

ベース カップ プラー	I	II	III	IV	V	VI	平均
-1	2	3	1	3	1	3	2.1
-2	1	1	1	3	1	4	1.8
-3	1	1	1	3	2	5	2.1
-4	2	1	2	4	4	5	3.0
-5	3	4	2	4	4	5	3.7
-7	1	1	1	4	4	5	2.5
-8	1	4	4	4	1	5	2.5
平均	1.6	2.1	1.7	3.6	2.4	4.6	

1: 完全にたい色 3: 比較的たい色 5: 不変

2: 大分たい色 4: わずかにたい色

顔料の耐光性試験についてはいずれも同じ化学構造でも生成条件や測定条件によって測定値に可成りの変動があるので化学構造と結びつけて耐光性を論ずるには十分な検討が必要であるが、この場合概略的にみた結果では、置換基の影響は、ベース置換の方がアニリッド置換に比べて概して大きく、IV, IV は他のものに比べて良好な耐光性を示す。すなわちベースに陰性置換基が入ると強くなり陽性置換基が入ると弱くなる傾向がある。アニリッド置換の場合には、それほど系統立っていない。

3. 耐溶性

一般的にいって、アルコールには比較的良好な耐溶性を示すが、酢酸エチル、キシロールに対してはアルコールほど良好な結果を示さない。この場合もアニリッド置換よりもベース置換の影響の方が大きく III, IV, V は比較的良好であるが I, II は劣る。アニリッド置換について、それほど系統だっついなのは耐光性の場合と同様である。

実 験

1. 顔料の作製

(i) 中間物

表1および表2に記載した中間物を用いた。テトラクロロベンジジンには 3,3', 5,5'-(m. p. 226~227.5°C), 2,2', 5,5'(mp 137.5°C), 2,2', 6,6'-(mp 212°C)の3種があるが、本研究で使用したものをトルエン 2: アルコール 1 の混合溶剤で5回再結晶したものの融点は 3,3', 5,5' に一致した。

(ii) テトラゾ化およびカップリング

ベースのテトラゾ化およびカップリングは第1報¹⁾記載の方法に準じて行った。 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ の緩衝で、カップリング終了後の $\text{pH} = 4.5 \pm 0.5$ になるように酢酸ナトリウムの量を加減した。一例として I-1 についてテトラゾ化およびカップリングの方法を示す。

ジフェネチジン 0.1 モルに 36.5% HCl 50 g (0.5 モル) を加えて粗粒をなくし、熱水を加えて溶解後水を加えて $0 \sim 5^\circ\text{C}$ に冷却し亜硝酸ナトリウム 50% 水溶液 28 g (0.2 モル) を一度に加える。約1時間でテトラゾ化は終了する。活性炭で脱色、ろ過する。液量 800 cc。別にアセトアセトニリッド 0.2 モルをカセイソーダ 10 g cc 水に溶解し酢酸 16 g を加え液量 800 cc、温度 20°C とする。カップラー中にテトラゾ化液を少しづつ加える。カップリング終了後の $\text{pH} = 4.0$ 、ろ過、水洗、乾燥する。ただしテトラクロロベンジジンの場合にはニトロシル硫酸でテトラゾ化を行った。ベース (0.1 モル) に対して 10 倍量の 98% 硫酸に乾燥亜硝酸ナトリウム 14 g (0.2 モル) を徐々に加えて溶解液、ベースを少しづつ加える。添加終了後 30 分カキマゼ(常温)、氷水中に加える。透明なテトラゾ化液が得られる。カップリングは酢酸バッファーでも塩酸または硫酸性でも同様にカップリングし得られた顔料の色相には大差なかった。この場合は CH_3COONa を添加してカップリング終了後の $\text{pH} = 2.0 \pm 0.5$ になるようにした。

塩素の定量

(32 ページより)

文 献

- 1) 中川鶴太郎・神戸博太郎:「レオロジー」, みすず書房, 1959
- 2) D. W. Dodge: I. E. C. 51, 839 (1959)
- 3) J. M. Burgers and G. W. Scott Blair, "Report on the Principles of Rheological Nomenclature", North-Holland, Amsterdam, 1949.
- 4) J. J. Hermans (Ed.), "Flow Properties of Disperse Systems", North-Holland, Amsterdam, 1952

表 7 塩 素 定 量

No.	構 造 式	備考	実験値	理論値
V-3		粗製	9.72%	9.90%
		精製	9.86	
VI-3		粗製	19.47	19.61
		精製	20.63	

V および VI の顔料は他のものに比べて青味で着色力が若干劣ったので V-3 および VI-3 について塩素の定量を行い生成した顔料に誤りのないことを確めた(表7参照)。

測 色

試作したそれぞれの顔料を吸油量の四号油とオートマチックマラーで 300 回練肉して作成したインキを平版校正機でアート紙に印刷したものを用い、測定は G. E. 自記分光光度計を用いた(表3参照)。

吸収スペクトル

試作顔料 0.2~0.5 g を α -クロルナフタレン 20~30 cc から数回再結晶を行ってのち、アルコールで良く洗い真空乾燥したものを用いた。測定は日立製分光光度計 Epv 2 型で行い、精製顔料 0.1×10^{-4} モル/l α -クロルナフタレン溶液の吸収スペクトルを測定した。測定結果は図1(a~g)並びに表4および表5に示した。

- 1) 有川・柏岡・川俣:有機合成 16 [1] 29 (1958)

- 5) 後藤田正夫:油化学 7, 489 (1958)
 - 6) 市川家康:油化学 7, 501 (1958)
 - 7) H. Green, "Industrial Rheology and Rheological Structures", John Wiley, N. Y., 1949.
 - 8) A. Jobling and J. E. Roberts, (C. C. Mill, Ed.), "Rheology of Disperse Systems", Pergamon, London, 1959, p. 127
 - 9) JIS K 5701-1952
 - 10) E. K. Fischer, "Colloidal Dispersions", John Lilep, N. Y. 1950
- (昭和 34. 10. 28 第4回色材工学講座において講演)