資 料

新しい形の有機顔料* UDC 667.622.3"71"

New organic pigments

有 川 俊 一**

ARIKAWA Syu-n'iti

新しい形の有機顔料として、最近話題に乗せられている線形キナクリドン系の顔料と、ジオキサジン系の顔料について、それらの概説を述べて見よう。

1. 線形キナクリドン系顔料

最近 Du Pont 社からモナストラルレッドまたはシンカシヤレッドの名称で発売された、赤色および紫色の顔料はそれらの特許¹⁾の公告により、(I) に示されるような、線形キナクリドンであることが、明らかにされた。

(I) の構造を有する化合物は、今から 40 年前すなわち 1921 年に、すでに Eckert および Seidel²⁾ らにより合成が試みられていたが、当時は単なる一化合物として、何等の価値も認められなかった。その後さらに Liebermann³⁾ によって、異なった合成法と、数種の誘導体が合成され、ついに 1958 年 6 月に Du Pont⁴⁾ より同構造を有する顔料が発売された。1960 年に至り、米国 Allied Chemical Corp. はキンドラッド R, レッドバイオレットおよびバイオレット RV を、またドイツの Höchst 社より、パーマメントレッド E5B という名称でシンカシヤレッド B 相当品が発売された。(I) に示される色素は、

図 1 シンカシヤレッドの X 線回折図 (CuK α /Ni)

同一化学構造であっても、製造条件の相異により、 α , β および γ の 3 つの形の結晶変態を生じ、色相も互に異なって γ , α , β の順に青味が強まっているようである。図 1 に、それらの X 線回折図を示す。本図によれば、シンカシヤレッド Y および B は γ 形で、バイオレット R は β 形であることが明らかである。

これらの顔料の物理的性質と、応用試験の結果を、Du Pont 社のパンフレットを参考として記述すれば、つぎのようである。すなわち、3 種とも比重 1.5, カサ 66.9 cc/100 g であり、陰ペイ力は、レッド Y が不透明で、他はやや不透明である。アルキド塗料にした時の白色へのじみは、空気乾燥、焼付エナメル共にない。

練肉性は、あまり良い顔料ではなく、レッド B, およびバイオレット R は、困難な部類に入る。この点については、まだ改良の余地があるように思われる。

耐光性は、3 種とも、濃淡いずれの場合においてもすぐれている。耐熱性も優秀で 290°C 10 分間でも変化は見られなかった。

表 1 シンカシヤレッドの色特性値の一例

顔 料	明 度 (Y) %	純 度 (Pe) %	主 波 長 (D_{λ}) m μ
Red Y	18.50	50.5	650.0
Red B	19.82	50.5	493.7 C
Violet R	10.92	53.0	495.0 C

表 2 耐 ブ リ ード 性

溶 剤	Red Y	Red B	Violet R
ア ル コ ー ル	A	A	A
キ シ ロ ー ル	A	A	A
ブ タ ノ ー ル	A	A	A
酢 酸 エ チ ル	A	A	A
DOP	A	A	A
5% HCl	A	A	A
5% NaOH	A	A	A

顔料プロパティシート試験法に従って試験した。

A : ほとんどブリードせず B : ややブリードする
C : ブリードする D : 非常にブリードする

* 昭 35.6.14 明治大学大学院講堂における講演要旨

** 東洋インキ製造株式会社

昭 35.8.6 受理

各々の顔料の色調は表4に示したそれぞれの吸油量のアマニ油で練肉し、アート紙上に印刷したものを測色した結果の色特性値の一例を表1に示す。

つぎに、種々の溶剤へのブリード性、ならびに溶剤中での色相の安定性を調べた結果を表2および表3に示す。

また吸油量は、表4のようである。

表3 溶剤に対する安定性

溶 剤	Red Y	Red B	Violet R
アル コ ール	変化なし	やや青味になる	変化なし
トル オ ール	"	やや黄味になる	"
酢 酸 エ チ ル	"	"	"
ア セ ト ン	"	やや青味になる	"
ソ ル ベ ン # 100	"	やや黄味になる	"
5% HCl	ややくすむ	変 化 な し	ややくすむ
5% NaOH	ややくすむ	"	変化なし

顔料をそれぞれの溶剤中で5時間煮沸してその変色の度合も無処理のものと比較した。

表4 吸 油 量 (練合せ法)

Red Y	Red B	Violet R
130	170	160

100 g の顔料に対する油の (g) 数

用 途

以上に記したように、これらの顔料はきわめてすぐれた性質をもっているが、残念なことに、価格が非常に高いので、用途はおのずと限定される。

i) 印 刷 イ ン キ

淡色にすると、きれいなピンクが得られるので、メタルホイル、金属板印刷、一般包装用の印刷等に使用される。

ii) プラスチックス

塩化ビニル樹脂：分散性がやや劣る点を除いては最も適した顔料で、とくに淡色として用いた場合に、耐光性のすぐれているという特長が発揮される。レッドYはウォチャングレッドに近い色相で、カドミウムレッドよりはるかに鮮麗である。レッドBは透明かつ着色力が大きいので、一層淡色用ピンクとして適し、またモリブデンオレンジとの配色により、ウォチャングレッドの色相を得ることができる。バイオレットRは、やや赤味の紫で、淡色とした場合に、ややくすむので、その点ジオキサジンバイオレットの方が鮮明である。

いづれも耐光、耐熱性は良好でマイグレーションも認められない。しかしながら、樹脂に対して顔料を2%以上も添加するときには、クロッキングを起す。

ポリエチレン樹脂：耐熱性にすぐれているので、315℃で成形しても、色相や着色力に変化は認められない。顔料としての分散性におとるので、前もって分散しやすいような処理をほどこすのが好ましい。

ポリスチレン、ナイロンおよびアクリル樹脂：ポリスチレン樹脂に対しては、205℃の加工温度では安定であるが、290℃になると、ブロンズを生ずる。ナイロンに対しては、同温度で溶解し、変色する。この樹脂は、紫外線の照射で、黄色のケイ光を発する。アクリル樹脂の場合もほぼ同様で、使用には耐えない。

iii) 塗 料

これらの顔料の特性は、塗料、特にラッカー・エナメルに如何なく発揮される。パステルシェードにおいて、本顔料と比較できるほど耐光性のすぐれた赤色系の有機顔料はない。

iv) 顔 料 な つ 染

フラッシング法で分散させれば、分散性をかなり改良できる。耐ロンガリット性、耐ドライクリーニング性にもすぐれ、赤色およびピンクの顔料としてとくにすぐれている。バイオレッドはややくすみがあるのが欠点である。

合 成 法

前述のように、線形キナクリドン (I) は赤色であるが、

(II)⁵⁾, (III)⁶⁾ や (IV)⁷⁾ は黄色物質である。

Eckert, seidel らは 2,5-ジアニリノテレフタル酸(V)を、ベンゼン中で PCl_5 , AlCl_3 または ZnCl_2 の存在のもとで閉環して (I) を得ている。

また Liebermann は (V) をホウ酸の存在下で 320~330℃ に加熱して、同様に (I) を得ている。

表 5 線形キナクリドン誘導体の色特性値の一例 (その1)

No.	使用したアニリン誘導体	構 造	色	明 度 (Y) %	純 度 (Pe) %	主波長 (D_{λ}) m μ
1	2-Cl		だ い だ い	31.2	60.0	601.0
2	3-Cl		あ か	13.5	50.1	638.0
3	4-Cl		あかむらさき	23.7	40.2	492.5 C
4	2,3-DiCl		だ い だ い	38.5	65.3	591.5
5	2,4-DiCl		あ か	33.6	32.0	620.0
6	2,5-DiCl		あ か	36.5	27.0	625.0
7	3,4-DiCl		あ か	19.6	44.8	494.4 C
8	2,4,5-TriCl		あ か	41.0	23.3	493.8 C
9	2-CH ₃		あ か	23.3	37.0	493.0 C
10	3-CH ₃		あ か	22.6	40.0	490.0 C
11	4-CH ₃		あかむらさき	17.9	46.0	498.3 C
12	2,3-DiCH ₃		あ か	33.3	40.1	609.0

表 5 線形キナクリドン誘導体の色特性値の一例 (その2)

No.	使用したアニリン誘導体	構 造	色	明 度 (Y) %	純 度 (Pe) %	主波長 (D_{λ}) m μ
13	2,4-DiCH ₃		あ か	30.7	42.0	496.8 C
14	2,5-DiCH ₃		あ か	31.5	35.0	494.9 C
15	3,4-DiCH ₃		あかむらさき	20.3	47.0	500.6 C
16	2-OCH ₃		あ か	49.8	18.0	493.9 C
17	3-OCH ₃		だい だい	22.4	59.0	603.0
18	4-OCH ₃		あかむらさき	19.6	39.0	510.5 C
19	2,4-DiOCH ₃		あかむらさき	14.1	38.4	503.5 C
20	2,5-DiOCH ₃		あ か	36.8	27.5	620.0
21	α -ナフチラミン		き だい だい	45.2	73.0	584.6
22	β -ナフチラミン		き だい だい	30.2	60.0	592.5

※ 推 定 構 造

Du Pont の特許⁹⁾はコハク酸ジエチルエステル (VI) を出発原料として、ダウサム A 中で、窒素ガスの気流中で連続的に反応を進行させ、閉環まで行ない、最後にニトロベンゼン-*m*-スルホン酸で酸化を行なうという方式を採用している。

同様の反応、で多くの誘導体を作った。その結果を表 5 に示す。

2. ジオキサジン系顔料

クロラニル (VII) と種々の芳香族アミンとの縮合物を閉環して得られるジオキサジン染料は、戦前ドイツでよく研究された。しかしカルバゾール、ピレン、フルオレンあるいはジフェニルアミン等の核をもつアミン類とクロラニルとから得られたもの以外は市場性がなく、わずかに混合色を加えて 12 種の染料²⁾が I. G. から市販されていたにすぎなかった。戦後 Höchst 社から、塩化ビニル着色剤、PV ファーストバイオレット BL が市販されるにおよび、そのすぐれた耐光性、耐溶剤性の諸性質から高級顔料として、合成樹脂、塗料、顔料なつ染等の用途に再認識され始めた。

この顔料は、きわめて着色力大で、かつ、耐光性にすぐれ、きわめて淡色に希釈した場合でも、優秀な耐候性

を示すので、塗料、プラスチックならびに顔料なつ染に広く用いられる。

耐溶剤性も大であり、一般に用いられる有機溶剤にはいずれも不溶である。油性ペイント、硝化綿ラッカー、自然乾燥および焼付エナメルに用いてブリードしない。

430°~455°C で分解するが、樹脂中ではもっと低い温度で変色し、ポリエチレン樹脂には溶解すると思われる。

しかしながらジオキサジン系色素の顔料としての立場からの報文はきわめて少なく、系統的な知見は今後の開発に負うところが大きい。

合 成

ジオキサジンは一般にクロラニルと適当な芳香族アミンとを酸化マグネシウム、酢酸ソーダのようなアシドバインダーの存在下で、アルコールまたはキシレン中で加熱反応させる縮合と、得られた縮合生成物の閉環の二段階の反応を経て合成される。閉環反応はつぎの二つの方法に大別される。

(1) 酸化閉環：これは縮合生成物をニトロベンゼン、ジクロルベンゼン等の不活性、高沸点溶媒中で、五塩化リン、あるいは *p*-トルエンスルホクロリドの存在下で加熱閉環させる方法で、この反応機構は、(2) 式に示すような互変異性により水を放出し、酸化閉環するものと考えられる⁹⁾。

(2) 非酸化閉環：アミノ基のオルソの位置にアルコキシ基をもつ縮合生成物を、ベンゾイルクロリドのような、芳香族酸クロリドの触媒による脱アルコール閉環と ((3) 式参照)

(4) 式のように濃硫酸による脱水閉環がある。

その他に興味のある反応としてはメタノールを使用して非対称ジオキサジンを得る方法がある ((5) 式参照)

顔料的性質

9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(赤色)¹⁰⁾ (VIII), 3,7,9,10-テトラクロロトリフェノジオキサジン(黄色) (IX), 2,6-ジニトロ-9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(銅褐色) (X), 1,3,5,7-テトラニトロ-9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(緑色) (XI)

3,7-ジエトキシ-9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(緑色) (XII), 1,2,5,6-ジベンゾ-9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(緑色) (XIII)

のようにベンゼン核にクロル基, メチル基, メトキシ基, ニトロ基を置換したもの, あるいはナフチルアミンを用いて得られたジオキサジンは耐溶剤性が劣るが, 2,6-ジ-(ベンゾイルアミノ)-3,7-ジメチル-9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(緑色) (XIV), 同 3,7-ジエトキシ体(緑色) (XV)

2,6-ジアニリノ-9,10-ジクロロトリフェノジオキサジン(青色) (XVI), および 3-アミノ-N-エチルカルバゾールからのオキサジン(緑色) (XVII)

は耐溶剤性、耐候性ともにすぐれている。なお (XVIII)、(XIX) は耐光性は6級であるが、着色力は非常に弱い。

ジオキサジン系の顔料化は濃硫酸によるアシッドペースチング、またはボールミリング法で行なわれる。たとえば (XVII) はピグメントバイオレット R と呼ばれ、この系の代表的顔料であるが、同質多像で α 、 β の結晶形態が知られている。生成物は 10.2° 、 20.6° および 31.1° ($\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$) に回折線をもつ α 形であるが (図2参照)

図2 α -形 PV ファーストバイオレット BL の X線回折図 ($\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$)

図3 β -形 PV ファーストバイオレット BL の X線回折図 ($\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$)

図4 α -形 2,6-ジ-(ベンゾイルアミノ)-3,7-ジエトキシ-9,10-ジクロルトリフェノジオキサジン

図5 USP 2,843,498(1958) β -形 2,6-ジ-(ベンゾイルアミノ)-3,7-ジエトキシ-9,10-ジクロルトリフェノジオキサジン

ボールミリングにより 5.7° 、 10.2° 、 25.7° 等に回折線をもつ β 形に転移する (図3参照)。色相は赤味を増す。(XV) にも同様な同質多像性が知られている。

しかしこの系の塗料適性は必ずしも良好でなく、たとえば (XX) はメラミンアルキド塗料中で顔料粒子の集合性が著しく、したがってこのモノあるいはジカルボキン、あるいはポリスルホン酸のアルミニウム塩 (3.5~2.5%) とすることにより改良された¹¹⁾。

文 献

- 1) U. S. P. 2,844,484 (1958), 2,844,485 (1958), 2,844,581 (1958)
- 2) A. Eckert, F. Seidel: J. Pr. 210, 338 (1921)
- 3) H. Liebermann: Ann. 512, 245~249 (1935)
- 4) Am. Ink maker: 36, 39, 45 (1958)
- 5) F. Ullmann, R. Maag: Ber. 39, 1695 (1906)
- 6) 同上
- 7) Lesnianski: C. (1927), I. 3006
- 8) U. S. P. 2,821,529 (1958), 2,821,541 (1958)
- 9) FIAT 1313, III 258
- 10) H. E. Fierz-Davidら: Helv. Chim. Acta. 22, 1348~58 (1939); 結晶の色を示す
- 11) USP 2,843,498 (1958)