銅フタロシアニン系顔料に関する研究 (第2報)

UDC
667.622.3:668.819.5
547.584.052.2/156-126:54.07

Studies on copper phthalocyanine pigments (II)

塩素化銅フタロシアニンの合成

Synthesis of chlorinated copper phthalocyanines

竹 下 正 明*

TAKESITA Masaaki

要 旨

塩素含有量および置換位置の異なる塩素化銅フタロシアニンの諸性質を調べるため、塩素化無水フタル酸を原料とし、尿素法 (Wyler 法) により、65 種類の塩素化銅フタロシアニンを合成した。その際、尿素の量、縮合剤の種類および量、銅化合物の種類についてあらかじめ検討し、塩素数に応じて最適と思われる条件で反応を行なうことにより、全般にわたり大差ない収率で目的物を得ることができた。このうちテトラクロル無水フタル酸から合成した塩素化銅フタロシアニンについて、その赤外吸収スペクトルおよび硫酸セリウムによる分解生成物を検討し、合成時に脱塩素反応を起さないことを確かめた。また反応性の著しく異なる原料を混合して合成した銅フタロシアニンは、原料混合比と異なる組成をもつことを見出した。

1. 緒 言

塩素化銅フタロシアニンの製造およびその性質に関しては、多数の研究者によって検討されてきた。しかしその大部分は銅フタロシアニンの塩素化によるもので、塩素の置換位置が細部まで明らかではない。塩素化無水フタル酸誘導体から合成する方法についても、いくつかの報告があるが、ほとんど単一原料の縮合によるもので、二種以上の塩素化無水フタル酸誘導体を混合して塩素化銅フタロシアニンを合成した報文^{1,2)}は比較的少ない。著者は前報において、塩素化無水フタル酸の混合物を尿素、銅粉あるいは銅化合物、および縮合剤と加熱縮合すると、置換位置の明らかな塩素化銅フタロシアニンの混合物が得られることが、反応性の研究から明らかになったので、塩素数を 0 から 16 まで変化させ、それぞれの塩素数について、置換位置や分布が異なる塩素化銅フタ

ロシアニンを合成し、その顔料的性質を広く調べることを目的として、表 1 のような組合せによる合成実験を行なった。

2. 合成条件の検討

無水フタル酸を、尿素、銅粉あるいは銅化合物、およびホウ酸のような縮合剤と加熱して銅フタロシアニンを合成する尿素法は、1937 年 Wyler 氏によって発表され³⁾、その後モリブデン酸アンモニウム、五酸化ヒ素などの縮合剤が見出され、銅フタロシアニンの工業的製法の一つとして、広く用いられている。この尿素法を無水フタル酸の塩素誘導体に適用して、塩素化銅フタロシアニンを得る方法も Wyler により行なわれ、いくつかの改良法が発見された。F. H. Moser⁴⁾ はジルコニウムやチタンの塩化物を縮合剤として用いると、テトラクロル無水フタル酸から、ヘキサデカクロル銅フタロシアニンを収率良く得ることができると報告し、その際色調のよい緑色顔料を得るための、テトラクロル無水フタル酸と尿素、銅化合物、酸化剤、縮合剤の割合について言及している。著者の行なったテトラクロル無水フタル酸の実験においてもまた、大体これと同じ結果を得た。しかし表 1 の組合せで、任意の塩素数をもつ銅フタロシアニンを合成する場合、高収率で純度が高く、色調の良いものを全般にわたって得るには、どのような条件で合成を行なえば良いかを検討するために、塩素数 0・4・8 および 16 個の四つの場合について予備実験を行ない、次の結果を得た。

尿素量……塩素数 0 の場合は、無水フタル酸 1 モルに対し、尿素の使用量は 3~5 モル程度でよいが、塩素数が 8 個の場合は 7 モル、すなわちジクロル無水フタル酸 4 モルに対し尿素 28 モルがよく、16 個の場合には 7~8 モル使用した場合が最高の収率を示し、色調のよいものが得られ、それ以上多くてもあまり変化しない。そこで塩素数 0~4 個までを 5 モル使用し、以後塩素数が増す

* 大日精化工業株式会社
昭 35. 9. 7 受理

にしたがって、段階的に尿素の使用量を増加させ、塩素12個以上は7.5モル使用した。

縮合剤の種類および量……縮合剤としてモリブデン酸アンモニウムと四塩化チタンについて比較検討した。モリブデン酸アンモニウムは塩素数0~8個の場合は、色調良好な顔料を与えるが、塩素数16個では著しく褐色味を帯びた顔料が生成した。これに反し、四塩化チタンは塩素数0の場合にもモリブデン酸アンモニウムと同程度のものを与え、塩素数16個の場合も良好な結果を与えた。四塩化チタンの量は塩素数が0の場合、無水フタル酸4モルに対して0.66モル、塩素数8個の場合、ジクロル無水フタル酸4モルに対しては0.8モル、および塩素数16個の場合、テトラクロル無水フタル酸4モルに対しては1.7モルで十分であることがわかった。なおフタロニトリルの縮合で銅フタロシアンを得るとき、塩化第二銅などの塩化物を用いると、生成物は塩素化されることがあるが⁵⁾、無水フタル酸から四塩化チタンを縮合剤として用いて得られた銅フタロシアンは塩素化されていないことを確めた。

銅化合物……銅粉、塩化第一銅および第二銅、酸化第二銅などが普通使われており、塩素数の少ない場合、それほど大きな差異は認められないが、塩素数16個の場合、銅粉や塩化第一銅では酸化剤の併用が望ましい。酸化第二銅を用いるときは、塩素数16個の場合も酸化剤を併用しなくても、併用したときと同じ結果が得られた。そこで本実験では酸化剤を使用せずに、銅化合物として1.2倍量の酸化第二銅を用いた。

3. 合成および分析

クルード*の合成……以上の結果にもとずき、表1のような配合で合成反応を行なった。反応系の固化を防ぐため、トリクロルベンゼンを溶媒として用い、原料を加えて徐々に温度を上げて、約2時間で120℃とし、この温度に6時間保った。反応終了後熱時(約100℃)を過し、トリクロルベンゼン、ついでメタノールで洗浄し、水蒸気蒸留によって残っている溶媒を完全に除き、希酸性ソーダ、希塩酸で煮沸処理を行なった。塩素数6個以上のものは、このような操作では純度の高いものが得られなかったので、さらにピリジンで洗浄し、ピリジンに黄褐色を呈して溶ける不純物を除き、乾燥しクルードを得た。

顔料化……上記のようにして得たクルードは、アシッドペースティング法により顔料化した。すなわちクルー

ドを18倍量の濃硫酸に溶解し、180倍の水中に注いで析出させ、水洗・ろ過・乾燥して顔料粉末とした。原料にテトラクロル無水フタル酸を含むものは、発煙硫酸とクロルスルホン酸1:1の混合物を10倍量用いて溶解し、これを氷水中に注いで析出させ、上記と同様にして顔料粉末とした。このようにして得られた顔料の銅の分析結果があまり計算値と異なるときは、再び硫酸あるいは発煙硫酸とクロルスルホン酸の混合物にとかし、これを水中に加えて析出し、酸・アルカリ・ピリジン洗いを繰返して後、再び顔料化の操作を行なった。

元素分析……銅は試料を硝酸と硫酸により分解した後、ヨウ素法により定量した。窒素はケールダール法、塩素は試料をソーダ石灰と加熱して分解した後、Volhard法により定量した。チタンの定量を比色法で行なったが、微量しか含まれていなかった。

4. 結果の検討

銅フタロシアニンの収率……表1第7項に示したように、塩素数が少ないものは収率80%以上のものが多いが、塩素数が多くなるにしたがって、やや減少する傾向が認められる。しかし極端に悪いものはない。一方V. F. Borodkin⁶⁾やM. Shigemitsu⁷⁾は同一条件で生成反応を行なった場合、生成する塩素化銅フタロシアニンの収率が、原料に用いた塩素化無水フタル酸の種類によって異なるという結果を得ている。本実験ではすべての場合に良い性質の顔料が生成されるように、塩素の数にしたがって、縮合剤としての四塩化チタンおよび尿素の量を調節したため、上記の結果になったと思われる。また塩素の置換位置による差が現われないのは、塩素化無水フタル酸の反応性が、置換基の位置にはあまり影響されずに塩素数によって異なることと、その傾向を一つにしている。

塩素分析値……塩素数の少ないものでは、だいたい計算値と一致しているが、塩素数が増加すると計算値より低い値を示す。塩素化無水フタル酸から、尿素、銅あるいは銅化合物、および縮合剤を用いて塩素化銅フタロシアンを生成するとき、反応温度が高いから脱塩素反応が考えられる。M. Shigemitsu⁷⁾はテトラクロル無水フタル酸を縮合して、ヘキサデカクロル銅フタロシアンを作ろうとして、ドデカクロル銅フタロシアンを得たと報告している。このような脱塩素反応が合成反応中起ったかどうかを確かめるために、テトラクロル無水フタル酸から得られた試料No. 65を、硫酸セリウムで酸化分解して塩素化無水フタル酸をとりだし、これを元素分析、赤外吸収スペクトル(図1)および混融試験をした

* 顔料化前の塩素化銅フタロシアンをクルードという。

表1 塩素化銅フタロシアニンの合成

実験 番号	原			料		フタロ シアニ ン収率 %	分	子	式	塩 素 数	分 析 値		
	塩素化無水 フタル酸		尿素 g.	四塩化 チタン g.	Cu % 分析値 (理論値)						N % "	Cl % "	
	混 合 モル比	g.											
66	I	4	50.0	100.0	10.7	81.3		0	10.59 (11.03)	19.32 (19.45)			
1	I	3	36.0	88.5	9.3	77.9		1	9.88 (10.41)	17.79 (18.36)	5.96 (5.81)		
	II	1	14.8										
2	I	3	36.0	88.5	9.3	90.3		1	9.77 (10.41)	17.82 (18.36)	5.92 (5.81)		
	III	1	14.8										
3	I	2	23.2	81.0	9.3	79.9		2	9.65 (9.85)	16.62 (17.38)	11.16 (11.00)		
	II	2	27.9										
4	I	2	23.2	81.0	9.3	71.7		2	9.23 (9.85)	16.79 (17.38)	9.84 (11.00)		
	III	2	27.9										
5	I	2	23.2	81.0	9.3	85.2		2	9.37 (9.85)		10.60 (11.00)		
	II	1	14.0										
	III	1	14.0										
6	I	3	34.2	92.2	9.7	80.0		2	9.44 (9.85)		10.54 (11.00)		
	V	1	16.7										
7	I	3	34.2	92.2	9.7	79.8		2	9.75 (9.85)		10.98 (11.00)		
	IV	1	16.7										
8	I	3	34.2	92.2	9.7	80.2		2	9.46 (9.85)	16.53 (17.38)	11.32 (11.00)		
	VI	1	16.7										

9	I	1	10.7	86.0	9.1	86.7		3	9.11 (9.35)		15.56 (15.66)
	II	3	39.4								
10	I	1	10.7	86.0	9.1	85.6		3	8.90 (9.35)		14.38 (15.66)
	III	3	39.4								
11	I	2	20.7	85.0	8.9	82.9		3	8.83 (9.35)		15.07 (15.66)
	III	1	12.8								
	IV	1	15.2								
12	I	2	20.7	85.0	8.9	86.4		3	9.00 (9.35)		16.06 (15.66)
	II	1	12.8								
	V	1	15.2								
13	I	2	20.7	85.0	8.9	82.9		3	8.94 (9.35)		14.71 (15.66)
	III	1	12.8								
	V	1	15.2								
14	I	2	20.7	85.0	8.9	86.0		3	8.84 (9.35)		15.34 (15.66)
	III	1	12.8								
	VI	1	15.2								
15	II	4	50.0	82.0	8.7	82.8		4	8.76 (8.90)	14.94 (15.70)	19.58 (19.87)
16	II	2	25.0	82.0	8.7	89.4		4	8.39 (8.90)	15.39 (15.70)	18.52 (19.87)
	III	2	25.0								
17	III	4	50.0	82.0	8.7	86.9		4	8.49 (8.90)	15.15 (15.70)	18.23 (19.87)
18	I	1	10.4	84.0	8.9	82.2		4	8.48 (8.90)		18.82 (19.87)
	III	2	25.6								
	IV	1	15.2								

19	I	1	10.4	84.0	8.9	84.3	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.79 (8.90)		19.60 (19.87)
	II	2	25.6								
	V	1	15.2								
20	I	1	10.4	84.0	8.9	77.3	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.40 (8.90)		18.96 (19.87)
	III	2	25.6								
	V	1	15.2								
21	I	1	10.4	84.0	8.9	88.2	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.05 (8.90)		19.19 (19.87)
	III	2	25.6								
	V	1	15.2								
22	I	2	20.7	84.0	8.9	89.9	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.60 (8.90)	14.84 (15.70)	19.90 (19.87)
	IV	2	30.4								
23	I	2	20.7	84.0	8.9	84.7	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.70 (8.90)	15.16 (15.70)	19.39 (19.87)
	V	2	30.4								
24	I	2	20.7	84.0	8.9	83.2	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.58 (8.90)	14.48 (15.70)	18.92 (19.87)
	V	2	30.4								
25	I	2	20.7	84.0	8.9	75.5	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.63 (8.90)		20.02 (19.87)
	IV	1	15.2								
	V	1	15.2								
26	I	2	20.7	84.0	8.9	79.3	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.55 (8.90)		19.47 (19.87)
	IV	1	15.2								
	V	1	15.2								
27	I	2	20.7	84.0	8.9	87.2	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.31 (8.90)		20.12 (19.87)
	V	1	15.2								
	VI	1	15.2								
28	I	3	31.1	84.0	8.8	80.8	$C_8H_{12}N_8Cu$	4	8.13 (8.90)	15.31 (15.70)	19.19 (19.87)
	VII	1	20.0								

29	III IV	3 1	38.3 15.2	100.0	8.9	76.3		5	8.20 (8.49)	22.12 (23.69)
30	II V	3 1	38.3 15.2	100.0	8.9	76.3		5	8.19 (8.49)	23.33 (23.69)
31	III V	3 1	38.3 15.2	100.0	8.9	86.7		5	7.83 (8.49)	23.38 (23.69)
32	III VI	3 1	38.3 15.2	100.0	8.9	69.3		5	8.02 (8.49)	22.24 (23.69)
33	I II V	1 1 2	10.4 12.8 30.4	100.0	8.9	79.2		5	8.27 (8.49)	23.71 (23.69)
34	I III VI	1 1 2	10.4 12.8 30.4	100.0	8.9	81.7		5	7.97 (8.49)	23.01 (23.69)
35	I III VI	2 1 1	20.7 12.8 20.0	100.0	8.9	89.0		5	7.71 (8.49)	20.20 (23.69)
36	II V	2 2	23.7 28.2	96.0	8.3	79.2		6	7.88 (8.12)	26.86 (27.18)
37	III VI	2 2	23.7 28.2	96.0	8.3	87.3		6	7.61 (8.12)	26.02 (27.18)
38	I IV	1 3	8.9 39.1	87.0	7.6	84.1		6	7.56 (8.12)	26.61 (27.18)

39	I V	1 3	8.9 39.1	87.0	7.6	75.3		6	7.79 (8.12)		26.54 (27.18)
40	I VI	1 3	8.9 39.1	87.0	7.6	83.1		6	7.73 (8.12)	13.76 (14.32)	25.82 (27.18)
41	I III VII	1 2 1	8.9 21.9 17.2	87.0	7.6	92.2		6	7.34 (8.12)		23.21 (27.18)
42	II V	1 3	11.0 39.1	87.0	9.1	80.7		7	7.26 (7.77)		29.38 (30.37)
43	III VI	1 3	11.0 39.1	87.0	9.1	65.8		7	7.49 (7.77)		29.16 (30.37)
44	III VII	3 1	32.9 17.2	87.0	9.1	80.2		7	7.27 (7.77)		27.58 (30.37)
45	II VII	3 1	32.9 17.2	87.0	9.1	82.1		7	7.50 (7.77)		29.27 (30.37)
46	IV	4	50.0	97.0	8.8	77.2		8	7.23 (7.46)	12.57 (13.16)	32.30 (33.30)
47	V	4	50.0	97.0	8.8	58.9		8	7.04 (7.46)	12.61 (13.16)	33.10 (33.30)
48	VI	4	50.0	97.0	8.8	54.6		8	6.95 (7.46)	12.70 (13.16)	32.50 (33.30)

49	II	2	21.9	104.0	9.1	73.8	$C_8H_8N_8Cu$	8	7.27 (7.46)		31.43 (33.30)
	V	1	13.0								
	VII	1	17.2								
50	I	1	8.9	101.0	9.1	69.3	$C_8H_8N_8Cu$	8	6.84 (7.46)		32.49 (33.30)
	V	2	26.0								
	VII	1	17.2								
51	I	2	17.8	100.0	9.1	69.8	$C_8H_8N_8Cu$	8	7.49 (7.46)	13.36 (13.16)	27.74 (33.30)
	VII	2	34.2								
52	II	1	11.0	104.0	11.4	79.7	$C_8H_7N_8Cu$	9	6.71 (7.17)		34.87 (36.01)
	V	2	26.0								
	VII	1	17.2								
53	I	1	8.9	104.0	11.4	77.5	$C_8H_7N_8Cu$	9	6.89 (7.17)		34.47 (36.01)
	II	1	11.0								
	VII	2	34.3								
54	V	3	32.6	84.0	9.5	86.0	$C_8H_6N_8Cu$	10	6.41 (6.90)		36.94 (38.51)
	VII	1	14.3								
55	II	2	18.2	95.0	9.1	87.9	$C_8H_6N_8Cu$	10	6.45 (6.90)		36.49 (38.51)
	VII	2	28.6								
56	II	1	9.1	95.0	11.4	78.8	$C_8H_5N_8Cu$	11	6.24 (6.65)		38.22 (40.84)
	V	1	10.9								
	VII	2	28.6								
57	IV	2	21.7	90.0	11.4	80.4	$C_8H_4N_8Cu$	12	6.10 (6.42)		40.46 (43.00)
	VII	2	28.6								
58	V	2	21.7	90.0	11.4	85.5	$C_8H_4N_8Cu$	12	6.05 (6.42)	11.76 (11.33)	40.23 (43.00)
	VII	2	28.6								

59	VI	2	21.7	90.0	11.4	75.6		12	6.17 (6.42)		40.13 (43.00)
	VII	2	28.6								
60	I	1	7.4	94.0	11.8	66.9		12	6.08 (6.42)	11.13 (11.33)	39.87 (43.00)
	VII	3	42.9								
61	II	1	9.1	90.0	13.3	74.5		13	5.94 (6.10)		42.32 (45.01)
	VII	3	42.9								
62	IV	1	10.9	90.0	14.2	77.9		14	5.79 (6.00)		42.86 (46.90)
	VII	3	42.9								
63	V	1	10.9	90.0	14.2	78.6		14	5.62 (6.00)		42.83 (46.90)
	VII	3	42.9								
64	VI	1	10.9	90.0	14.2	76.8		14	5.73 (6.00)		43.44 (46.90)
	VII	3	42.9								
65	VII	4	50.0	80.0	14.0	78.7		16	5.17 (5.64)	9.43 (9.94)	47.31 (50.32)

- 注 1. I : 無水フタル酸 II : 3-クロル無水フタル酸 III : 4-クロル無水フタル酸
 IV : 3,4-ジクロル無水フタル酸 V : 3,6-ジクロル無水フタル酸 VI : 4,5-ジクロル無水フタル酸
 VII : テトラクロル無水フタル酸
 2. 酸化第二銅の量は塩素化無水フタル酸 4 モルに対し 1.2 モル使用
 3. 反応中の溶媒としてトリクロルベンゼン 200~300 g 使用

結果、テトラクロル無水フタル酸であることがわかった。また脱塩素反応が起っていれば、試料 No. 65 の赤外吸収スペクトルでベンゼン核についた孤独水素原子の面外振動スペクトルが現われるはずである。L. J. Bellamy⁸⁾によれば、この吸収は 900~860 cm⁻¹ に現われることが記載されている。事実 4,5-ジクロル無水フタル酸から得られたオクタクロル銅フタロシアニンは、890cm⁻¹ にこの吸収がある。しかし試料 No. 65 にはこの吸収がな

く、また 785~950 cm⁻¹ の間にも吸収がない。このことは孤独水素原子および相隣れる 2 個の水素原子も存在しないことを示す。すなわち脱塩素反応が起っていないことが明らかである。そこで脱塩素反応は起っていないとして、試料 No. 65 の塩素分析値を見ると、ヘキサデカクロル銅フタロシアニンの計算値より 3% 低いから、塩素分析結果は塩素数が多くなると、特にテトラクロル無水フタル酸を原料に用いたときは、低い値を示すように

図1 赤外吸収スペクトル
思われる。このことを考慮に入れても、塩素数8個の塩素化銅フタロシアンを比べると、テトラクロル無水フタル酸と無水フタル酸等モルの縮合によって合成した試料 No. 51 の塩素分析値が、計算値より 5.56% も低いことは、この縮合反応において、混合縮合物が反応性の大きい無水フタル酸残基を多く含み、テトラクロル無水フタル酸残基を少なく含むことを示すものと考えられる。

なお本実験において合成した顔料の紫外可視吸収スペクトル・赤外吸収スペクトル・耐溶剤性試験・X線回折・色相およびインキ稠度などについては別に報告する。

5. 実験の部

5.1 (3-) モノクロル銅フタロシアン (実験 No. 1)
……かきまぜ機・温度計および還流冷却器をつけた、500 cc 四つ口フラスコを油浴中に設置する。トリクロルベンゼン 200 g を 80°C に熱し、尿素 88.5 g、無水フタル酸 36.0 g と 3-クロル無水フタル酸 14.8 g の混合物、酸化第二銅 7.1 g および四塩化チタン 9.3 g を順次に加える。加温を続け、約2時間で内温 210°C に達するようにし、この温度に6時間保つ。この間十分強くかきまぜる。加熱を止め、トリクロルベンゼン 200 g を加えて口過する。固形物を吸引ロート上で 200 g のトリクロルベンゼンで洗った後、500 cc のメタノール中に加え、よくかきまぜた後口過する。このメタノール洗いを3回繰返

す。ついで水蒸気蒸留により、わずかに残っているトリクロルベンゼンを追い出す。つぎに 450 cc の水中に懸濁させ、沸騰しつつ酸性ソーダを加えて pH 12 とし、30 分後口過、水洗する。さらに 5% 塩酸 500 g 中で 30 分間煮沸し、口過・水洗・乾燥する。収量 36.1 g (理論値の 80.3%)。この 30 g をとり、濃硫酸 540 g に加えて、60°C で2時間加熱して完全に溶解させ、5.4 l の水中にかきまぜながら加えて顔料を析出させる。吸引口過で顔料をこし取り、口液が中性となるまで水洗した後乾燥する。収量 29.1 g、顔料化の収率 97%。全収率 77.9%。元素分析の結果、銅; 9.88% (計算値 10.41%)、窒素; 17.79% (計算値 18.36%)、塩素 5.96% (計算値 5.81%)。

5.2 (3,4-) オクタクロル銅フタロシアン (実験 No. 46)……実験 No. 1 と同様の装置にトリクロルベンゼン 330 g、尿素 97 g、3,4-ジクロル無水フタル酸 50 g、酸化第二銅 5.5 g、四塩化チタン 8.8 g を加え、上と同様に加熱反応させ、トリクロルベンゼン 100 g を加えて反応を止め、口過後トリクロルベンゼン 300 g で洗う。500 cc のメタノールで洗浄し、水蒸気蒸留にてトリクロルベンゼンの微量残分を追い出し、上と同様に希酸性ソーダ、希塩酸で処理し、乾燥後 500 cc のピリジン中で 30 分間加熱かきまぜ、熱時口過する。このピリジン洗いを3回行なって後水洗乾燥する。収量 45.1 g (収率 92%)。この 40 g をとり、前例と同様に硫酸処理を行なって顔料化する。収量 36.2 g、顔料化収率 90.5%、全収率 83.3%。元素分析の結果、銅; 7.23% (計算値 7.46%)、窒素 12.57% (計算値 13.16%)、塩素 32.30% (計算値 33.30%)。

5.3 塩素化銅フタロシアンの硫酸セリウムによる酸化分解反応……冷濃硫酸 300 g に試料 No. 65、10 g を懸濁し、かきまぜながら 5 g の硫酸セリウムを1時間かけて少しずつ加える。懸濁液の緑色が消失した後、1.5 l の水中に注ぎ、生成した塩素化フタルイミドを析出させ、水洗・乾燥する。収量 7.6 g (テトラクロルフタルイミドとして理論値の 95.5%)。乾燥イミドは 95% 硫酸 54 g と 170~180°C で3時間処理した後 1.5 l の水中に加えて、析出したものを口過・水洗・乾燥し、さ

らにエタノール 500 cc から再結晶する。これを 30 分間 230~250°C で脱水し, 7.0 g の酸無水物を得る。(テトラクロル無水フタル酸として理論値の 91.8%)。m. p. 252.5~254.5°C (文献値 255°C)。テトラクロル無水フタル酸との混融試験においても融点降下しない。その赤外吸収スペクトルは, 1800 cm⁻¹・1762 cm⁻¹ および 1260 cm⁻¹ に酸無水物 (-C-O-C-) の特異吸収をもち, テトラクロル無水フタル酸標準試料の赤外吸収スペクトルと一致する。

文 献

- 1) U. S. P. 2,197,458 (1938)
- 2) 番匠吉衛: 工化誌 59, 20 (1956)
- 3) Brit. P. : 464,126 (1937)
- 4) U. S. P. 2,549,842 (1951)
- 5) C. E. Dent and R. P. Linstead: J. Chem. Soc., 1934, 1027
- 6) V. F. Borodkin, Yu. G. Erykalov and K. V. Usacheva: Zhur. Priklad. Khim. 29, 1729 (1956)
- 7) M. Shigemitsu: Bull. Chem. Soc. Japan. 32, 691 (1959)
- 8) L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules.

色材, Vol. 33, No. 8 正誤表

ページ	欄	行	誤	正
英文	左	10	What "Kesu"	What "Kesu,"
"	"	14	astracts	Abstracts
"	右	6	availabl	available
"	"	-3	compatidility	compatibility
368	左	12	アルミナホワイ トペース	アルミナホワイ トペースト
373		欧文題名	Protect of on...	On...
374	右	8	1 ¹ / ₂ HP	1 ¹ / ₂ HP
375	左	20	900 インチ/分	900 フィート/分
381		欧文題名	relaion	relation
"	"	"	Southeast	Southeast
"	左	2	の葉の	の葉と
"	"	17	生産様式	生活様式
"	右	表 2		フィリッピン の自動車欄に○印 を入れる
382	右	2	UCD	UDC
394	左	-6	刑	刊
"	"	-4	第 5 図	第 5 回

色材, Vol. 33, No. 9 正誤表

ページ	欄	行	誤	正
397	表 1	-7	ビックルされた	ビックルされた
"	右	-10	の適期で	の週期で
398	右	13	10~22 年	10~12 年
400	文献	3	Commssion	Commission
"	"	-7	塗膜試験	塗装試験
401	UDC		624.21.625	624.21:625
409	図 5 (A)		組織—塗膜度	組成—溶解度
"	左	3	アルキド樹脂	アルキド樹脂
425	右	25	(1961)	(1960-1)
431	右	-21	622.1:666	622.1:661.666
434	左	7	667.933	667.633
"	右	-15	664-14	664-19
435	左	-24	Ges.	Ger.
"	"	-21	ポリクロロ	ポリクロロ
"	"	-1	針・金布	針金・布
"	右	17	殿 米	殿 粉
"	"	26	誘導を	誘導体を
438	右	-18	33.3.14	35.3.17
"	"	-5	677.661	667.661
440	左	17	テラックス	ラテックス
"	"	-17	色料工学	色材工学