銅フタロシアニン系顔料に関する研究 (第5報)* UDC 667.622.3 :668.819.5.001 :541.651

—塩素化銅フタロシアニン系顔料の色と塩素含有量
および置換位置の関係—

Studies on copper phthalocyanine pigments (V)

— Colour characteristics of chlorinated copper
phthalocyanines in relation to the chlorine
content and its position. —

竹 下 正 明**
TAKESITA Masaaki

要 旨

塩素含有量および置換位置の明らかな各種塩素化銅フタロシアニン顔料のインキ皮膜の測色を行ない、色と塩素含有量および置換位置の関係について検討した結果、塩素含有量が増加すると、主波長は直線的に増加して青色から緑色になり、純度は減少し、明度はいくらか増加する傾向があることがわかった。また (4,5-)位塩素置換合成物は、(3,6-)位塩素置換合成物に比べ一般に主波長、純度および明度が小さく、キシレン煮沸処理した顔料も同様な傾向がある。すなわち (4,5-)位塩素置換合成物は他の塩素置換合成物に比較して青味で、分散が良好で着色力が大きく、耐溶剤性が良いことがわかった。

1. 緒 言

塩素化銅フタロシアニンの色相が塩素含有量の増加とともに、順次青色から緑色に変化することはすでに広く知られている事実である。そして R.P. Linstead¹⁾ および K. Venkataramann²⁾ によれば、塩素置換の位置もまたその色相に影響を与え、(4,5-)位塩素置換合成物よりも (3,6-)位塩素置換合成物のほうが影響が大であるとし、M. Shigemitsu³⁾ は 3,6-ジクロル無水フタル酸および 4,5-ジクロル無水フタル酸から塩素化銅フタロシアニンを合成して、その測色を行ない、同じ塩素含有量でも (3,6-)位塩素置換合成物のほうがより緑色味であるとしている。また番匠ら⁴⁾ は無水フタル酸、4-クロルおよび 4,5-ジ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の測色をしているが、置換位置による色の差については報告されていない。

そこで著者は塩素含有量およびその置換位置が、塩素化銅フタロシアニン顔料の色にどのような影響を与えるかをより詳細に検討するために、無水フタル酸および塩素化無水フタル酸から塩素含有量および置換位置の明らかな塩素化銅フタロシアニン顔料を合成し (第2報⁵⁾ 参照)、そのインキ皮膜の色を分光光度計で測定した。同時に耐溶剤性もまた、塩素含有量およびその置換位置に関係があることが電子顕微鏡写真およびX線解析の結果 (後報第7報⁶⁾ 参照) 明らかになったので、塩素化銅フタロシアニン顔料をキシレン煮沸処理 (10 倍量のキシレン中で4時間煮沸する。以下キシレン処理とする) した場合の色の变化も検討した。なおキシレン処理は、塩素含有量0~8個および16個の塩素化銅フタロシアニンについて行なった。

色の測定において測定値に影響を及ぼす因子は、吸収スペクトルやX線回折などの場合よりずっと複雑で、銅フタロシアニン系顔料をビヒクル中へ均一に分散させるのは困難であり、またインキ皮膜の均一性、吸油量、練り、経時変化なども問題となる。それでできる限り均一な条件になるような方法を採用したが、測定値のわずかなバラツキは避けられなかった。それゆえ多くの試料について測定しその傾向を検討した。

2. 実験結果および考察

銅フタロシアニンおよび65種類の塩素化銅フタロシアニン (合成法については第2報参照) の測色をした結果次のような関係が得られた。

2.1 塩素含有量と色との関係

昭 35. 11. 8 受理

* 第4報 本誌 33 [12] (1960) 547~554

** 大日精化工業株式会社

図1 主波長と塩素含有量との関係

図2 純度と塩素含有量との関係

塩素含有量と各塩素数における主波長、純度、明度の各平均値との関係を、各々キシレン処理したときの値も並記して図1～3に示した。

主波長は銅フタロシアニン分子に塩素が1個置換されることにより非常に長波長側に移行し、塩素含有量の増加と共にだいたい直線的に増加する。淡色においても濃色の場合と同様に長波長側へ移行する。しかしその増加の割合は濃色の場合よりもやや小さく、塩素数12個までは淡色の方が濃色より長波長側にあるが、13個以上では逆に濃色の方が長波長側に移行する。キシレン処理したものは処理しない場合に比べて一般に主波長が短波長側にずれ、この場合も淡色のものは濃色に比べてだいたい長波長側にある。しかし塩素数0の場合は例外的に処理しない場合よりも長波長側にある。これは塩素を含まない銅フタロシアニンはキシレン処理により結晶形に異常な変化を起すためと考えられる。

図3 明度と塩素含有量との関係

純度は塩素数の増加とともに減少する。そして濃色より淡色にした場合の方が純度が大きい。キシレン処理すると濃色の場合は純度が下がるが、淡色の場合は純度は増加する。

明度は塩素数が増すにしたがって増加する傾向がある。濃色の場合より淡色の場合の方がこの傾向が大きい。キシレン処理すると明度は処理しない場合に比べて、塩素数0の場合を除き一般に減少する。

2.2 (3-)位塩素置換化合物と(4-)位塩素置換化合物の比較。(この報文では試料 No.1, 3, 9, 15, 19, 30, 45を(3-)位塩素置換化合物グループに、試料 No.2, 4, 10, 17, 20, 31, 44を(4-)位塩素置換化合物グループに分類した。)

主波長、純度、明度における(3-)位と(4-)位塩素置換化合物との比較を図4～6に示した。これらの図からみると、置換位置による主波長の差はあまりみられないが、(3-)位置換体の方が(4-)位置換体よりもわずかに短波長側にある。いずれも濃色より淡色の方が長波長側にある。キシレン処理すると(4-)位置換体の場合は濃色も淡色の場合も短波長側にずれ、特に塩素数1, 2個の場合が著しい。(3-)位置換体の場合は濃色においては(4-)位置換体と同様にキシレン処理した方が短波長側にずれているが、淡色では逆に長波長側にずれていることはキシレン処理により結晶形の変化があったと考えられる。

純度については塩素数の増加にしたがって、濃色、淡色

図4 主波長
(3-)位と(4-)位塩素置換合成物との比較

図5 純度
(3-)位と(4-)位塩素置換合成物との比較
記号は図4と同じ

ともにだいたい小さくなる。(3-)位置換体と(4-)位置換体とを比較すると、(4-)位置換体の方が純度が小さい。(4-)位置換体においては濃色と淡色の差が大きい、(3-)位置換体の場合は差がなく不規則で、増加しているものと減少しているものがある。キシレン処理をした場合をみると、(4-)位置換体の濃色では純度が小さくなり、淡色では大きくなっているが、(3-)位

図6 明度
(3-)位と(4-)位塩素置換合成物との比較
記号は図4と同じ

図4~6 注

塩素数	比較試料番号		原料フタル酸 (モル比)			
	(3-)位 塩素置換 合成物	(4-)位 塩素置換 合成物	I	II または III	V	VI
1	1	2	3	1		
2	3	4	2	2		
3	9	10	1	3		
4	15	17		4		
5	19	20	1	2	1	
6	30	31		3	1	
7	45	44		3		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

V; 3,6-ジクロル無水フタル酸

VI; テトラクロル無水フタル酸

置換体では不規則でキシレン処理により結晶形に変化があったことが考えられる。

明度については濃色の場合(3-)位置換体、(4-)位置換体ともに、塩素数が増すにしたがってごくわずかではあるが増加する傾向がある。(3-)位置換体は(4-)位置換体に比較して濃色の場合も淡色の場合も明度が大きくなっている。キシレン処理したものも同様で、濃色淡色ともに処理しない場合よりも小さい。

以上のように一般的傾向と(4-)位置換体は一致しているが、(3-)位置換体は不規則な傾向が多く、キシレン処理により結晶形の変化が起ったことが考えられ、これは分散系のコンシステンシー、X線回折の結果(後報第6, 7報参照)と一致している。

2.3 (3,6-)位, (3,4-)位および(4,5-)位塩素置換化合物の比較。(この報文では試料 No. 6, 13, 20, 23, 31, 39, 47, 58, 63 を(3,6-)位置換, 試料 No. 7, 11, 18, 22, 29, 38, 46, 57, 62 を(3,4-)位置換, 試料 No. 8, 14, 21, 24, 32, 40, 48, 59, 64 を(4,5-)位置換化合物グループに分類した。)

主波長, 純度, 明度における(3,6-)位, (3,4-)位および(4,5-)位塩素置換化合物の比較をキシレン処理したときの値も並記して図7~9に示した。

主波長は濃色の場合ほとんど(3,6-)位置換体の方が長波長側にあり、(3,4-)位, (4,5-)位置換体の順で少しずつ短波長側にずれている。淡色の場合はあまりはっきりした傾向がみられないが、(4,5-)位置換体は(3,6-)位置換体比べて短波長側にある。キシレン処理をすると一般に主波長はやや短くなり、(3,6-)位置換体で最も大きく変化し、(4,5-)位置換体は小さい。

純度は濃色の場合(4,5-)位置換体が最も小さく、ついで(3,6-)位, (3,4-)位置換体の順に大きくなっているが、淡色の場合は(3,6-)位置換体が最も小さい。淡色の場合、純度はだいたい増加するが、一般に(4,5-)位置換体より(3,6-)位置換体の方がその変化の割合が

図7 主波長について(3,4-)位(3,6-)位と(4,5-)位塩素置換化合物との比較

図8 純度について(3,4-)位(3,6-)位と(4,5-)位塩素置換化合物との比較, 記号は図7と同じ

図9 明度について(3,4-)位(3,6-)位と(4,5-)位塩素置換化合物との比較, 記号は図7と同じ

図 7~9 注

塩素数	比較試料番号			原料フタル酸 (モル比)			
	(3,6-)位塩素置換物	(3,4-)位塩素置換物	(4,5-)位塩素置換物	I	III	IV V または VI	VI
2	6	7	8	3		1	
3	13	11	14	2	1	1	
4	20	18	21	1	2	1	
4	23	22	24	2		2	
5	31	29	32		3	1	
6	39	38	40	1		3	
8	47	46	48			4	
12	58	57	59			2	2
14	63	62	64			1	3

I; 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

小さい。キシレン処理をすると濃色の場合は処理しない場合より減少するが、淡色の場合は逆に増加する。

明度は濃色の場合 (4,5-) 位置換体が最も小さく、(3,4-) 位、(3,6-) 位の順にだいたい大きくなっている。淡色の場合もほとんど同様の傾向にある。濃色から淡色にした場合いずれもほぼ 10% 前後の増加がみられる。キシレン処理をすると明度は一般に減少するが、(3,6-)位置換体は(3,4-)位、(4,5-)位に比べ特にその

増加し、その結果さらに分散がよくなるためと思われる。このようにキシレン処理によって分散がよくなれば、(3,6-)位置換体も(4,5-)位置換体と同じ程度まで明度が減少するはずであるが、(4,5-)位置換体は処理により一般に結晶が成長しないのに反し、(3,6-)位置換体では結晶の成長が著しく、その結果着色力の減少となって現われる。それゆえ(3,6-)位置換体の場合は分散がよくなる反面、この結晶成長がそれを相殺してしまい、結局(4,5-)位置換体と同じだけの着色力が得られないものと考えられる。これらの粒子の形態については電子顕微鏡写真による観察(後報第6報参照)により確かめられた。

以上のことを総合すると、(4,5-)位置換体も(3,6-)位置換体も色の点ではどちらが顔料としての適性が大きいかということはいえないが、着色力、耐溶剤性などの点で(4,5-)位置換体の方がよりすぐれた顔料的性質をもっているものと思われる。

なお、参考のために試料 No. 66 (無水フタル酸から合成した銅フタロシアニン、第2報参照)と同じ組成のものを Ball Milling により顔料化したもの(試料 No. 67)およびフタロジニトリルと塩化第二銅からベーキング法で合成した、塩素を1個含有する塩素化銅フタロシアニン(試料 No. 68)と試料 No. 2 (無水フタル酸3モルと4-クロル無水フタル酸1モルから合成した(4-)モノクロル銅フタロシアニン)の測色結果を表1に示した。

試料 No. 66 はβ形(不安定形)の結晶形を有するため(第7報参照)にキシレン処理により変化するが、

表 1 試料 No. 67 および No. 68 の測色結果比較

試料番号	主波長 (nm)				純度 (%)				明度 (%)			
	濃色		淡色		濃色		淡色		濃色		淡色	
	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理	キシレン処理
67	470.9	471.6	478.2	478.4	37.7	39.8	57.7	56.2	5.69	6.14	14.43	14.91
66	465.4	471.4	474.8	478.5	44.5	44.2	52.2	48.3	6.20	7.08	14.49	20.09
68	471.9	471.1	477.8	475.9	49.3	50.6	55.0	60.0	6.76	5.93	17.53	13.81
2	472.2	466.4	477.7	476.0	47.9	36.6	54.8	57.5	6.83	6.03	17.59	14.43

減少の割合が大きい。以上のように(4,5-)位置換体の明度が最も小さいということおよびキシレン処理をした時の、処理しないものとの差が小さいことは、(4,5-)位置換体の顔料粒子の分散性がよく、着色力がすぐれているためと思われる。

またキシレン処理をすると一般に明度が減少するが、これはこの処理により粒子のビヒクルに対する湿潤性が

No. 67 はその影響がなく、Ball Milling 処理により溶剤に安定な結晶のままでも顔料化されたことを示している。また No. 68 は塩素を1個含有し、No. 2 に近い値を示していることから塩素は4-位に置換されていることがわかり、溶剤に安定な結晶が生成されることがわかる。(22 ページに続く)

表 6 その他の試料測定結果

実験 番号	塩 素 数	原料フタル酸（モル比）						タ ッ ク		降 伏 価		傾 斜		截 片		ダ ッ フ ィ ー ス ラ イ ド 価		
		I	II	III	IV	V	VI	VII		キシレ ン処理		キシレ ン処理		キシレ ン処理		キシレ ン処理		キシレ ン処理
66	0	4							12.4	13.2	12.95	205	1.60	3.84	5.05	4.81	8.32	7.57
5	2	2	1	1					10.0	14.0	830	1380	2.08	2.14	5.07	4.32	7.42	10.40
16	4		2	2					11.9	13.9	727	1086	2.48	2.00	4.85	4.80	7.57	8.50
25	4	2			1	1			12.1	11.8	706	1015	2.40	2.00	4.99	4.86	7.50	8.12
26	4	2			1		1		12.3	12.9	998	2590	2.08	1.08	4.92	4.75	8.72	8.81
27	4	2				1	1		10.9	12.3	566	1445	2.80	1.64	4.77	4.88	8.42	7.84
28	4	3						1	9.8	12.1	355	727	3.76	2.32	4.65	4.90	7.94	6.95
35	5	2		1				1	10.7	13.0	706	2490	2.40	1.32	4.85	4.45	9.04	9.04
41	6	1		2				1	11.2	12.9	387	1805	3.00	1.56	5.17	4.56	7.25	9.04
49	8		2			1		1	12.0	12.8	641	1034	2.12	1.96	5.09	4.97	8.93	7.68
50	8	1				2		1	11.5	13.2	662	1258	2.56	1.88	4.80	4.77	8.72	7.84
51	8	2						2	10.5	12.2	377	1123	2.96	1.88	5.17	4.85	6.72	7.84
52	9		1			2		1	11.4		411		2.82		5.09		7.42	
53	9	1	1					2	11.4		566		2.60		5.06		7.84	
54	10					3		1	11.5		830		2.08		5.16		7.68	
55	10		2					2	12.1		683		2.36		4.98		8.02	
56	11		1			1		2	12.1		534		2.64		5.01		7.25	
60	12	1						3	12.4		683		2.56		4.82		8.50	
61	13		1					3	12.3		503		2.84		4.78		8.42	
65	16							4	11.4	13.2	1234	1380	1.88	1.84	4.82	4.65	7.84	8.32

25°C である。

3.4 電子顕微鏡による観察

キシレン処理前後の試料を電子顕微鏡(日立 HS-2 型)で 10,000 倍の電子顕微鏡写真とし, キシレン処理による粒子状態の変化を調べた。

文 献

- (1) 辰巳稔, 日本印刷学会論文集, 2, [2] 18, (1959)
A. Voet, 中村隆寿訳, 印刷におけるインキと紙 (技報堂, 1959)
- (2) 関守, 鯉淵, 吉川, 日本印刷学会誌, 12, [4] 26, (1951)

(13 ページから続く)

4. 実 験 の 部

- 1) 使用顔料 (合成については第2報参照)。
- 2) Ball Milling による顔料化……第4報参照。
- 3) ベーキング法による合成……第4報参照。
- 4) 顔料の測色……顔料 5g. を炭酸カルシウム 5g. と混合し, これに樹脂ワニス 30g. を加えて, 3本ロールミルで良く練り, このインキを Van der Cook 4型校正機でレーヨンパルプに印刷して濃色とした。淡色の場合はこのインキに, あらかじめチタン 2000g. と樹脂ワニス 1800g. を練ったものを, 顔料とチタンが 1:5

になるように加えて同様に印刷した。この色紙の反射率曲線を分光光度計(日立製作所)により求め, その結果を C.I.E. 方式にしたがって表示した。

文 献

- 1) R.P. Linstead et al., J.Chem. Soc., 1939, 1820.
- 2) K.Venkataramann, The Chemistry of Synthetic Dyes, II, 1132 (1952)
- 3) M.Shigemitsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 693 (1959).
- 4) 番匠吉衛, 八木忠翁, 丸山正, 工業化学雑誌, 59 67, (1956).
- 5) 色材 33 [11] (1960) 495~505
- 6) 投稿中