銅フタロシアニン系顔料に関する研究 (第7報)*

UDC
667.622.32:668.819.5
547.484'156'113:541.6

—塩素化銅フタロシアニン顔料の塩素含有量、置換位置と
結晶形の関係および溶剤による変化について—

Studies on copper phthalocyanine pigments (VII)

—Crystal structures and anticrystallization properties of
chlorinated copper phthalocyanines in relation to chlorine
content and its substituted position—

竹 下 正 明**
TAKESITA Masaaki

要 旨

塩素化銅フタロシアニン(合成については第2報参照)のクルード、顔料化したもの、キシロール煮沸処理したものについてX線回折を測定した結果、一般に塩素含有量が増加するほど結晶の面間隔が大きくなること、顔料化したものでは(4-)位塩素置換合成物、(4,5-)位塩素置換合成物はX線回折図から確認できること、(4-)テトラクロル銅フタロシアニンおよび(4,5-)位塩素置換合成物はクルードと顔料の間に結晶変態が認められないが他のものは認められること、および(4-)位塩素置換合成物、(4,5-)位塩素置換合成物、(3,4-)オクタクロル銅フタロシアニンおよびヘキサデカクロル銅フタロシアニンは、キシロール煮沸処理しても結晶の転移が起らないことがわかった。

この結果一般に4-または5-位に塩素置換された銅フタロシアニンは耐溶剤性が良く、塩素が1個4-位に入った(4-)モノクロル銅フタロシアニン顔料でも非常に安定であることがわかった。

また耐溶剤性の良い塩素化銅フタロシアニンを銅フタロシアニンに混合しても、幾分銅フタロシアニンの結晶の転移を阻止できることがわかった。

1. 緒 言

銅フタロシアニンには α 形(安定形)と β 形(不安定形)の二つの結晶形があり、 α 形は有機溶媒(特に芳香

族溶媒)中で結晶の転移成長を起さないが、 β 形は転移成長して α 形の結晶になることはすでによく知られている。この銅フタロシアニンの結晶形については、これまでにJ.M. Robertson¹⁾やG. Susich²⁾などによりX線解析から相当詳細な研究がなされている。銅フタロシアニンのこの結晶の転移成長は、これを顔料として使用した場合、着色力の減少、色調の変化、インキ、塗料等のコンシステンシーの変化となって現われ、この顔料の最も大きい欠点とされている。それゆえこの性質の改良の為にこれまで種々の方法が考えられてきており、銅フタロシアニン分子中に塩素を導入する方法もその一つである。そして塩素の導入により耐溶剤性が改良されるのは、この塩素によりフタロシアニン分子の結晶性が妨害されるためであるとされている。それゆえこの妨害作用によって結晶安定化をはかるならば塩素の置換位置によりその影響が異なると考えられるし、また銅フタロシアニンと全く同じ結晶形を有するとは考えられない。

番匠³⁾は塩素化銅フタロシアニンについて顔料化したものの他に、キシロール処理して結晶が成長しているものも不安定形の結晶形をもつものがあるとしており、また重光⁴⁾は3-クロル、4-クロル、3,6-ジクロル、4,5-ジクロルおよびテトラクロル無水フタル酸から合成したものについては、いずれも二つの結晶形をもっていることがX線解析の結果明らかになったとしている。

著者は無水フタル酸および塩素化無水フタル酸から合成した銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニン(合成については第2報参照)のうち、17種の試料についてクルード*、顔料化したもの(顔料化については第

昭 35. 11. 30 受理

* 第6報, 本誌 34 [1] (1961) 14~22

** 大日精化工業株式会社

* クルードとは顔料化前のものをいう。

2報参照), キンロール処理したもの (キンロール処理については第6報参照) についてX線回折図をとり, まず塩素含有量および置換位置とX線回折図との関係を調べ, 次に電子顕微鏡写真と関連させて, キンロール煮沸処理した場合 (以下キンロール処理とする) の結晶形の変化について検討した。

この結果置換位置とX線回折図の関係から置換位置を確認することも可能であるので, フタロジニトリルと塩化第二銅から合成した塩素化銅フタロシアニンのX線回折図をとり, 塩素が4-位に置換されていることを確かめた。これは赤外吸収スペクトルから得られた結論と同じである。

また4,5-ジクロル無水フタル酸から得られた(4,5-)オクタクロル銅フタロシアニンの耐溶剤性が非常にすぐれていることに着目し, これを塩素を含有しない銅フタロシアニンと混合した場合, 銅フタロシアニンの結晶の転移成長をどの程度阻止できるかについても検討した。

2. 実験結果および考察

銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニンのクルード, 顔料化したもの, キンロール処理したもののX線回折図を図1~13に, 顔料 (顔料化したものを以後

単に顔料とする) およびキンロール処理物の電子顕微鏡写真を図14に, また各々のX線回折角を表1~9にまとめた。なおX線回折角は回折線の強度順に表記した。

2.1 塩素含有量および置換位置とX線回折図の関係

硫酸に溶かし, 水中に注入して析出させることにより顔料化した塩素化銅フタロシアニン (第2報参照) は, 電子顕微鏡でみるとすべて 1μ 以下の微粒状となっているが, これをX線回折図でみると塩素含有量および置換位置の間に表1のような関係があることが明らかになった。なお表1には比較的強い回折線のみについてその回折角 (2θ) で位置を示した。

すなわち, 塩素化銅フタロシアニン顔料は図1~10の回折図からも明らかなように, いずれも $5\sim 6^\circ$ および $26\sim 27^\circ$ に相当強い回折線があり, これらの回折角は一般に塩素含有量の増加と共に小さくなる。これは結晶の面間隔が大きくなる事を意味している。

塩素の置換位置との関係をみると, (4-)位塩素置換化合物 (原料; 無水フタル酸および4-クロル無水フタル酸) においては 14° 付近と 27° 付近に強い回折線をもち, (4,5-) 位塩素置換化合物 (原料; 無水フタル酸および4,5-ジクロル無水フタル酸) は 14° 付近のみに強い回折線を有する。3-クロル, 3,6-ジクロル, 3,4-ジクロル,

表1 塩素化銅フタロシアニン顔料のX線回折角

番号	原料フタル酸 (モル比)							塩素数	$2\theta (^\circ)$ と強度比 ⁽¹⁾							
	I ⁽²⁾	II	III	IV	V	VI	VII		2θ	I/ 16.9°	2θ	I/ 16.9°	2θ	I/ 16.9°	2θ	I/ 16.9°
3	2	2						2	6.3	19.3	6.9	17.8			26.8	17.9
15		4						4			6.7	13.3			26.8	17.9
2	3		1					1			6.6	30.4	14.9	12.6	26.6	20.0
4	2		2					2			6.5	21.4	14.4	9.7	26.5	16.0
17			4					4	6.2	14.1	6.4	13.8	14.2	8.2	26.3	13.2
23	2				2			4			6.7	16.5			26.7	12.1
47					4			8			6.9	10.8			26.2	11.8
8	3					1		2			6.6	21.8	14.6	10.4	26.5	16.6
24	2					2		4			6.3	13.3	14.2	8.9	26.5	13.3
40	1					3		6			6.1	9.2	14.2	8.5	26.5	12.2
48						4		8			5.9	6.1	14.1	7.2	26.6	11.6
22	2			2				4			6.2	12.4			26.4	12.8
46				4				8			5.9	8.2			26.4	11.3
51	2						2	8			6.0	8.2			26.5	10.5
65							4	16			5.6	5.0			26.3	10.0

注 (1) 強度は銅フタロシアニンの 6.9° の回折線のピークの高さを100としたときの比強度で表わした。

(2) 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

およびテトラクロル無水フタル酸から合成したもの、またはこれらと無水フタル酸の混合物から合成した塩素化銅フタロシアニンにはこれらの回折線は存在しない。また(3-)位塩素置換合成物(原料; 無水フタル酸および3-クロル無水フタル酸)と(4-)位塩素置換合成物を比較すると、前者の方が回折角が大きい。すなわち結晶の面間隔が小さく、(3,6-), (4,5-), (3,4-)位塩素置換合成物(原料; 無水フタル酸および3,6-, 4,5-または3,4-ジクロル無水フタル酸)の場合、塩素数4個の(3,6-)テトラクロル, (4,5-)テトラクロルおよび(3,4-)テトラクロル銅フタロシアニンにおいてはこの順に回折角が小さくなる。すなわち面間隔が大きくなるが、塩素数8個の(3,6-)オクタクロル, (4,5-)オクタクロルおよび(3,4-)オクタクロル銅フタロシアニンの場合は 5.9° の回折角は同一であるが 26° 付近の回折角は(4,5-), (3,4-)および(3,6-)の順に小さくなっている。

以上のことから低塩素化銅フタロシアニンの塩素の置換位置が不明の場合、 $14\sim 15^\circ$ 付近の回折線の有無で4-または5-位置換は確認できる。たとえば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化銅

フタロシアニン(試料 No. 68, 塩素含有量 7.51%)のX線回折図を図12に示したが、これを見ると 15.1° に回折線があり、4-位に置換されていることは明らかである。これは赤外吸収スペクトルから得られた結果と同じである。

2.2 結晶変態と耐溶剤性について

次に銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニンの結晶変態およびこれらの顔料をキシロール中で煮沸処理(第6報参照)した際の結晶形の変化について検討する。

(1) 塩素を含まない銅フタロシアニン

図1(1)~(2)に顔料, クルード, キシロール処理物のX線回折図を示し、表2にこれらの回折線の回折角をピークの強度の順に並べて記した。

これらの図および表からクルードとキシロール処理物は強度は幾分異なるが、同じ回折角を有し、顔料はこれらと全く異なった回折図を示す。それゆえ銅フタロシアニンには結晶変態が二つあることは明かで、一般にクルード, キシロール処理物を α 形(安定形)といい、顔料を β 形(不安定形)といっている。そしてこの顔料は

図1 X線回折図(1)

図1 X線回折図(2)

表 2 銅フタロシアニン (No. 66) の回折角

番号	原料フタル酸 (モル比)		回折角 ($2\theta^\circ$) (比強度の順)							
	無水フタル酸									
66	4	キシロール処理	9.1	6.9	23.6	18.4	30.3	18.0	12.3	
		ク ル ー ド	6.9	9.1	18.0	18.4	23.6	12.3	30.3	
		顔料化したもの	6.7	7.2	27.3	26.5	23.8	24.8	{ 15.5 16.0	

表 3 (4-) 位 塩 素 置 換 合 成 物 の X 線 回 折 角

番号	原料フタル酸 (モル比)		回 折 角 ($2\theta^\circ$) (比強度の順)								
	I	III									
2	3	1	キシロール処理	6.6	7.0	27.4	26.6	25.1	14.9	9.7 15.9 24.2	
			ク ル ー ド	6.6	15.3	27.4	9.7	26.6	25.3		
			顔料化したもの	6.6	26.6	27.1	27.4	25.8	25.2	24.7	14.9 9.4 15.3
4	2	2	キシロール処理	6.5	27.2	26.5	25.0	24.3	14.4	{ 9.2 15.0	9.7
			ク ル ー ド	6.7	15.0	26.0	{ 26.8 27.0	{ 9.5 25.0 25.5	24.3		
			顔料化したもの	6.5	26.5	27.0	14.4		15.0		
17	4		キシロール処理	6.2	6.5	27.2	26.1	14.2	25.2	14.6	8.7 9.3
			ク ル ー ド	6.2	6.5	14.2	14.6	26.1	27.2	25.2	8.7 9.3
			顔料化したもの	6.2	6.4	26.7	26.3	14.2			

注 I 無水フタル酸 III 4-クロル無水フタル酸

図 2 X 線 回 折 図

図 3 X 線 回 折 図

キシロール処理ではほぼ完全に α 形に結晶の転移を起す。この結果は文献⁵⁾の測定値と全く一致する。

(2) (4-)位塩素置換化合物 (No. 2, 4, 17,)

無水フタル酸と 4-クロル無水フタル酸から合成した No. 2, 4, および 4-クロル無水フタル酸から合成した No. 17 の回折角を表 3 に、また回折図を図 2~3 に示した。

これからみると回折線の強弱はあるが、いずれも同じような回折図を示す。しかし 9° 付近および $14\sim 15^\circ$ 付近の回折線からみて No. 2 および No. 4 のクルードは幾分異なった結晶形をもっていると考えられる。この結果は文献⁶⁾の測定値と一致し、この場合クルードの結晶を γ 形と名付けている。No. 2, No. 4 においてはキシロール処理物は顔料と同じ結晶形をもつ。すなわち、キシロール処理による結晶の転移成長が起らず、単に結晶性がよくなった結果回折線がシャープに出たものと考えられる。No. 17 においてはクルードとキシロール処理したものはほとんど同じ回折図を示し、これは No. 2 および No. 4 のキシロール処理したものと類似していることから、これらと同じ結晶形をもっているものと考えられる。したがってこの場合は結晶変態は一つしかなく、顔

図 4 X 線回折図

料は結晶性が悪く、回折線がシャープでなくなったものと考えられる。

すなわち (4-) 位塩素置換化合物では塩素含有量の少ない No. 2, No. 4 では二つの結晶形があり、塩素含有量の多い No. 17 では結晶形の違いが認められない。したがってこれらはキシロール処理することにより結晶形の変化がなく、図 14 (1)~(4)の電子顕微鏡写真において No. 17 のキシロール処理したものが結晶の成長がみられるが、これは顔料と同じ結晶形であると考えられる。

(3) (4,5-)位塩素置換化合物 (No. 8, 24, 40, 48)

無水フタル酸と 4,5-ジクロル無水フタル酸から合成した No. 8, 24, 40 および 4,5-ジクロル無水フタル酸のみから合成した No. 48 の塩素化銅フタロシアニンについて表 4 に回折角を、図 4, 5 に回折図を示した。

これらの表および図から、(4,5-)位塩素置換化合物はいずれも回折線の強弱の差は幾分あるが、同じ形の回折図を与え、これが (4-) 位塩素置換化合物の顔料およびキシロール処理物の回折図とも類似していることから、いずれも同じ結晶形であり、したがって顔料とクルードの間には結晶形の差はないと考えられる。しかし、たとえば $14\sim 15^\circ$ 付近の回折線が顔料では 1 本であるが、クルードは 2 本あるのはクルードの方が結晶性が良いため

図 5 X 線回折図

表 4 (4,5-) 位塩素置換合成物の X 線回折角

番 号	原料フタル酸 (モル比)			回 折 角 (2θ°) (比強度の順)													
	I	VI															
8	3	1	キシロール処理	6.8	6.4	27.3	26.3	24.2	2.50	8.9	24.8	{ 9.2 4.3 9.6 25.2	15.5	9.6	17.8	21.2	12.2
			ク ル ー ド	6.8	6.4	27.3	15.5	14.3	8.9	26.3	24.2		17.8	23.6	21.2	12.2	
			顔料化したもの	6.6	26.5	26.8	14.6	{ 9.1 9.5									
24	2	2	キシロール処理	6.3	27.2	26.5	26.0	25.4	14.2	24.2	8.8	9.3					
			ク ル ー ド	6.2	27.2	26.0	14.1	25.1	14.7	9.3	8.8	24.2					
			顔料化したもの	6.3 36.5	14.2	8.8											
40	1	3	キシロール処理	27.0	6.2	26.0	25.4	14.2	8.5	9.5							
			ク ル ー ド	27.0	6.2	14.0	14.6	25.2	26.2	9.5	8.5						
			顔料化したもの	26.5	6.1	14.2											
48		4	キシロール処理	26.8	14.3	25.0	6.0	8.7									
			ク ル ー ド	27.0	13.9	{ 24.8 26.3	14.5	{ 6.1 8.4	24.1								
			顔料化したもの	26.6	14.1	5.9	8.7										

注 I 無水フタル酸 VI (4,5-) ジクロル無水フタル酸

表 5 (3-) 位塩素置換合成物の X 線回折角

番号	原料フタル酸 (モル比)			回折角 (2 θ) (比強度の順)													
	I	II															
3	2	2	キシロール処理	7.6	6.3	26.2	6.5	9.2	27.8	24.9	24.3	16.8	14.8	{22.7 29.2	15.3 18.4	12.8	
			クルード	6.5	9.2	18.4	31.5	{13.3 26.2	18.8	7.6	29.2	26.5	22.7				
			顔料化したもの	6.3	26.8	6.9	24.9	24.3									
15		4	キシロール処理	6.7	7.2	7.5	26.7	25.2	15.0	25.9	28.0	17.7	18.2	11.7	13.4		
			クルード	6.7	7.2	7.5	26.7	15.0	17.0	18.2	{28.0 25.9	30.9	30.5	{13.4 31.7			
			顔料化したもの	6.7	26.8	26.1											

注 I 無水フタル酸 II 3-クロル無水フタル酸

に回折線がシャープに出ているものと考えられる。それゆえキシロール処理しても結晶の転移は起らないし、これを図 14 (5)~(8)の電子顕微鏡写真でみるとほとんど大きく成長した結晶はなく、これらのことが裏付けされる。ただ No. 8 は少し成長した結晶が存在するが、クルードおよびキシロール処理物の X 線回折角をみると 9.2° (キシロール処理物のみ), 12.2°, 21.2° (キシロール処理物のみ), 23.6° などの回折線が銅フタロシアニンのクルードおよびキシロール処理物の回折角とほぼ一致していることから、縮合反応の際、塩素を含まない銅フタロシアニン分子も少し生成したのではないかと考えられる。これは第 1 報でも述べたように無水フタル酸に比べ、ジクロル無水フタル酸は幾分反応速度が遅いために、無水フタル酸の割合の多い No. 8 においてのみこのような現象が起きたものと考えられる。

(4) (3-) 位塩素置換合成物 (No. 3, 15)

無水フタル酸と 3-クロル無水フタル酸から合成した No. 3 および 3-クロル無水フタル酸のみから合成した No. 15 の塩素化銅フタロシアニンについて、その回折角を表 5 に、回折図を図 6 に示した。

この表および図から No. 3 は明らかに顔料とクルードの間に結晶形の相異がみられる。キシロール処理したものはクルードとも顔料とも異なった回折図を示すが、クルードと比較すると回折角が同じものが多いから、顔料と同じ結晶形で単に結晶性が良くなったものと、クルードと同じ結晶形に転移したものの両者が混合しているのではないかと考えられる。また No. 15 はクルードおよびキシロール処理したものに 15° および 17.7° と 18.2° に、顔料にはない比較的強い回折線があるから、この場合は結晶形が二つあり、キシロール処理することにより

図6 X線回折図

表6 (3,6-)位塩素置換合成物のX線回折角

番号	原料フタル酸 (モル比)			回折角 (2θ°) (比強度の順)											
	I	V													
23	2	2	キシロール処理	6.7	7.3	26.4	6.2	27.4	25.8	25.3	8.3	16.6	9.5	28.7	{ 9.5 27.4
			クルード	6.7	7.3	6.2	8.3	26.4	18.4	8.6	16.6	25.8	25.3		
			顔料化したもの	6.7	26.7										
47		4	キシロール処理	6.0	26.0	12.0	29.5								
			クルード	6.1	26.2	26.9	27.4	29.5	12.0	31.0	28.0	17.9			
			顔料化したもの	26.2	5.9	12.0	29.5								

注 I 無水フタル酸 V 3,6-ジクロル無水フタル酸

完全に結晶の転移が起るものと考えられる。このように No.3 と No.15 を比較すると, No.15 の方が結晶の転移が起りやすいことは, 図 14 (9)~(12)の電子顕微鏡写真においてキシロール処理物が No.3 に比較して No.15 は非常に大きな結晶を示していることと一致する。この No.15 の方が結晶性が良いことは(4-)位塩素置換合成物の No.17 が比較的結晶性が良いことと同じ傾向で, この点からモノ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おいては, 塩素が各ベンゼン核に均一に置換されるほど結晶性が良くなるのではないかとと思われる。

(5) (3,6-) 位塩素置換合成物 (No.23, 47)

無水フタル酸と 3,6-ジクロル無水フタル酸から合成した No.23 および 3,6-ジクロル無水フタル酸のみから合成した No.47 の塩素化銅フタロシアニンについて, その回折角を表6に, 回折図を図7に示した。

これより No.23 はクルードには 16~18° 付近に回折線が2本あるが, 顔料にはないことから二つの結晶形があると考えられる。キシロール処理物はクルードに比べ回折線の強度は幾分違うが, 回折角がほとんど一致していることから, キシロール処理することにより結晶の転移が起るものと考えられる。これに対して No.47 においては, 回折線はクルードも顔料も非常によく似ており, あまり大きな結晶形の相異はないが, 17.9° の回折線の有無, および 26° 付近の回折線が顔料は対称的であるが, クルードおよびキシロール処理物は非対称であり, また赤外吸収スペクトルにおいてベンゼン核水素の面外変角振動による吸収がクルードと顔料ではわずかに相違があった(第4報参照)というようなことから全く同じ結晶形ではないと考えられる。そしてキシロール処理した場合は完全ではないがクルードと同じ結晶形に転移しているものと思われる。これら No.23 および No.47 の電子顕微鏡写真(図14 (13)~(14)に No.47 のみあげる)をみるといずれも結晶が成長しているのがわかる。

図7 X線回折図

図8 X線回折図

(6) (3,4-) 位塩素置換合成物 (No. 22, 46)

無水フタル酸と3,4-ジクロル無水フタル酸から合成したNo. 22および3,4-ジクロル無水フタル酸のみから合成したNo. 46の塩素化銅フタロシアニンについて、その回折角を表7に、回折図を図8に示した。

No. 22においてはクルードには8°, 10°, 14°, 15°付近に回折線があるが顔料にはないことから、明らかに二つの結晶形があることがわかる。そしてキシロール処理する

とクルードほど結晶性はよくないが、結晶の転移が起っていると考えられる。No. 46も顔料とクルードを比較すると、クルードは6°付近に強い回折線がなく25.0°と26.5°に2本の回折線をもつ。それゆえ二つの結晶形があると考えられるが、キシロール処理した場合はほとんど顔料と同じ回折線を有するから結晶の転移は起っていないと考えられる。これらの電子顕微鏡写真(図14(15)(16)にNo. 46のみあげる)でみると、No. 22は結晶の

表7 (3,4-) 位塩素置換合成物のX線回折角

番号	原料フタル酸 (モル比)					回折角 (2θ°) (比強度の順)									
	I	II	III	IV											
16		2	2		キシロール処理	6.0	6.7	26.6	25.3	8.3	14.0	14.8	9.6		
					クルード	6.0	6.7	26.6	8.3	25.3	14.8	14.0	9.8	27.6	28.2
					顔料化したもの	6.3	26.4	26.8							
22	2			2	キシロール処理	26.4	6.0	6.8	25.4	26.6	8.0	14.0	15.4	10.3	
					クルード	7.0	6.1	8.0	26.0	{10.3 26.6	14.0	15.4	25.4	27.6	
					顔料化したもの	26.4	6.2								
46				4	キシロール処理	26.6	5.9								
					クルード	26.5	25.0	5.9							
					顔料化したもの	26.4	5.9								

注 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

図9 X線回折図

成長がみられるが, No. 46 はほとんど成長していない。

なお 3-クロルおよび 4-クロル無水フタル酸の等モル混合物から合成した No. 16 の回折角を表 7 に付記し, 回折図を図 9 に示したが, これは No. 22 と類似した回折図を示し, やはり二つの結晶形があると考えられる。

(7) テトラクロル置換合成物 (No. 51, 65)

無水フタル酸とテトラクロル無水フタル酸から合成した No. 51 およびテトラクロル無水フタル酸のみから合成した No. 65 の塩素化銅フタロシアニンの回折角を表 8 に, 回折図を図 10 に示した。

図10 X線回折図

No. 51 の場合クルードの 10.1° および 13.8° の回折線は No. 22 の 10.3° および 14.0° の回折線に相当すると考えると, 二つの結晶形があるようであるが, キシロール処理物をみるとクルードと異なった回折図を持っていることなどから, この場合はテトラクロル無水フタル酸と無水フタル酸の反応性が他の場合に比べ非常に違うので (第1報参照) 均一な縮合が起らず, 無水フタル酸のみから縮合したものや, 無水フタル酸とテトラクロル無水フタル酸が 3:1 で縮合したものが混合していると考えられ, 結晶形についてははっきりしたことがいえ

表 8 テトラクロル置換合成物の X 線回折角

番号	原料フタル酸 (モル比)			回折角 ($2\theta^\circ$) (比強度の順)						
	I	VII								
51	2	2	キシロール処理	26.6	24.7	8.4	9.0	29.8	20.4	
			クルード	6.1	26.5	6.8	9.0	13.8	10.1	12.4
			顔料化したもの	26.5	6.0	6.7		23.6		
65		4	キシロール処理	26.6	5.9					
			クルード	26.7	25.8	24.9		28.1		
			顔料化したもの	26.3	5.6			30.7		
								31.2		

注 I 無水フタル酸

VII テトラクロル無水フタル酸

ない。この電子顕微鏡写真(図 14 (17), (18))をみると結晶の成長しているものと全然成長していないものがあることが裏付けられると思われる。No. 65 の場合は 26.5° 付近の回折線をみると顔料では 1 本であるが、クルードでは数本あり、またキシロール処理して少し結晶性が良くなったものも 1 本しかなく、また割にシャープであるので、やはりこの二つの結晶形があると考えられる。そしてキシロール処理では結晶の転移が起らない。

以上の事を総合すると、4-クロル無水フタル酸から合成した (4-) テトラクロル銅 フタロシアニンおよび、(4,5-) 位塩素置換合成物は結晶変態がみられないが、他のものは結晶変態がある。また (4-) 位塩素置換合成物、(4,5-) 位塩素置換合成物、3,4-ジクロル無水フタル酸から合成した No. 46 ((3,4-)) オクタクロル銅フタロシアニン) およびテトラクロル無水フタル酸から合成した No. 65 (ヘキサデカクロル銅フタロシアニン) はキシロール処理で結晶形の転移が起らないが、他のものは起ると考えられる。そして 4-位に 1 個塩素置換された塩素化銅フタロシアニンで十分耐溶剤性があるのがわかる。

なお銅フタロシアニンをボールミルにより顔料化したもの (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にて合成したもの (No. 68, 塩素含有量 7.51%) の回折角を表 9 に、回折図を図 11, 12 に示した。これで見ると No. 67 は銅フタロシアニンのクルードとほぼ同じ回折角を示し、キシロール処理してもほとんど変化しない。また No. 68 は No. 2 と同様の回折図を示す。

(8) 混合物の耐溶剤性

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 (No. 48) を銅フタロシアニン (No. 66) に混合して銅フタロシアニンの結晶の転移をどの程度阻止できるかを検討するため、No. 48 と No. 66 の 1:3 混合物および 2:2 の混合物 (いずれもモル比) を硫酸に溶かして水中で折出させたもの (それぞれ No. 77 と No. 78) について X 線回折図を図 13 に示した。この図において銅フタロシアニンの α 形に特有の 9.1° の回折線の強

図 11 X 線回折図

図 12 X 線回折図

さを比較すると、No. 77 は銅フタロシアニンの含有量が 66.6% であるが比強度 (No. 66 のキシロール処理物を 100 として) が 36.2% しかなく、また No. 78 は銅フタロシアニンの含有量が 40% であるが比強度が 15.5% しかないのは塩素化銅フタロシアニンを混合すること

表 9 No. 67, No. 68 の X 線回折角

番 号		回 折 角 (2θ°) (比強度の順)													
67	キシロール処理	9.0	6.9	23.6	26.0	30.2	18.3	18.0	27.8	21.2	12.3	22.8	10.4	22.1	
	顔料化したもの	6.9	9.0	23.6	26.0	18.0	30.2	18.3	27.8	22.8	21.2	12.3	10.4	22.1	
68	キシロール処理	6.5	27.3	26.5	24.9	24.6	24.0	9.3	15.5	14.8					
	顔料化したもの	6.5	26.7	15.1											

図 14 電子顕微鏡写真

(1) No. 2

(3) No. 17

(5) No. 8

(2) No. 2 (キシロール処理)

(4) No. 17 (キシロール処理)

(6) No. 8 (キシロール処理)

(7) No. 48

(9) No. 3

(11) No. 15

(8) No. 48 (キシロール処理)

(10) No. 3 (キシロール処理)

(12) No. 15 (キシロール処理)

(13) No. 47

(15) No. 46

(17) No. 51

(14) No. 47 (キシロール処理)

(16) No. 46 (キシロール処理)

(18) No. 51 (キシロール処理)

(19) No. 65

(21) No. 66

(23) No. 78

(20) No. 65 (キシロール処理)

(22) No. 66 (キシロール処理)

(24) No. 78 (キシロール処理)

によってある程度結晶の転移を阻止できることが明らかである。この No. 78 の電子顕微鏡写真 (図 14, (23) (24)) をみると結晶の成長したものはわずかしかない。

3. 実験の部

3.1. 測定試料……銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニン (合成法は第2報参照)

3.2. X線回折測定……X線回折図はすべてPhilips Co.

図 13 X線回折図

のX線回折計で粉末法により測定した。測定条件は次の通りである。

Target, Filter	Cu, Ni
Voltage	36 kV
Current	10 mA
Full Scale Count	1600 cps.
Time Constant	2 sec.
Scanning Speed	2° 2θ/min
Chart Speed	4/3 cm/min
Divergence Seit	1°
Receiving Slit	0.2 mm.

3.3. 電子顕微鏡写真……(第6報参照)

本研究を行なうに当り、終始御指導をいただいた東京工業大学久保輝一郎教授に深く感謝致します。また赤外吸収スペクトル, X線回折測定, 紫外, 可視吸収スペクトルの測定をしていただいた東京工業試験所第2部, 東京工業大学久保研究室加藤誠軌氏および同大学岩倉研究室の方々に深く謝意を表します。

文 献

- 1) J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1935, 615.
- 2) G. Susich, Anal. Chem., 22, 425 (1950)
- 3) 番匠吉衛, 八木忠翁, 丸山正, 工化誌, 59, 67 (1956)
- 4) M. Shigemitsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 607 (1959)
- 5) U. S. P. 2,486,351 (1948)
U. S. P. 2,556,728 (1951)
- 6) U. S. P. 2,910,482 (1959)

刊行物紹介

(05):667.6

Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie. 隔月刊. ソ連邦で 1960 年に創刊された塗料工業の雑誌。発行所は Gosudarst. Izdatel. Khim. —Tekh. Lit. Moscow. 価格年 48r. 題名を英訳すると Paint and Varnish materials and their Applications.

(H-S)

621.673-777.6(083.7) (41)

配管識別標識規格 英国の B.S.1710:1960 (改訂版) ができた。パイプラインの中を流れる物質の種別を色と模様で識別する方法の規格である。全 16 ページ, 内 5 ページは着色図である。British Standards Institution 発売, 価 6 S.

(H-S)

001.81:6

技術論文の書き方 Tyler G. Hicks 著, 塩崎進・宮川松男訳, 1960 年 10 月, 195×135 mm, xi+398 ペ, 東京, 近代科学社, 紙装, 本とじ, ビニルカバー, 650円。

第1章から第9章までは技術記事の書き方を述べたもので, 着想, 構想, 表題, 緒言, 本文, 説明図, 表と順を追って記述した。第10章以下第17章までは学術論文, 報告書, 取扱方法説明書, 訓練書, カタログと広告, 技術書などの書き方が述べられた。付録として日本機械学会執筆要項が添えてある。索引付。英語と日本語との本質的な差異にもとづく翻訳の利かないことがらは別として, 言語の差異に関係のない事で参考に資すべきことが沢山あることだから, 読んで損にはならない本であろう。

(H-S)