資 料

フタロシアニン系顔料(1) UDC

主として結晶形態と顔料的性質について

667. 622. 32

: 668. 819. 5

: 548—162

Phthalocyanine pigment (1)

Crystal phases and pigment properties

橋 爪 清*
HASIZUME Kiyosi

1. 緒 言

顔料の適切な使用に当って、その顔料の素性、生い立ちによる基本的性質を十分理解しておくことが望ましい。化学構造、顔料化法による基本的性質を後処理によって大巾に改善することは困難であるからである。

特にフタロシアニンブルーは化学構造、物理化学的性質—結晶形態等—により、色相は類似していても、適性に著しい差異がある。したがって商品名や色相、通常の顔料試験だけから使用した場合には、思わざる失敗をまねく恐れがある。

以上の観点から主として結晶形態の相異による顔料的性質の変化について述べる。

2. 概 略

1) 市販顔料

化学構造的には、銅フタロシアニン (CuPc), 低塩素化—CuPc, 中塩素化—CuPc, 高塩素化—CuPc, メタルフリーフタロシアニン (MFPc), スルホン化—CuPc の Ba レーキ, 多塩素および多臭素化—CuPc が主に市販されている。

2) 合 成

これらの顔料の合成法については、種々の参考書に記載されているので、ここではふれないこととし、合成系統図を図-1 に示すにとどめる。

3) 顔 料 化

粗製色素は粗大粒子で顔料としての適性が付与されていないため、つぎの諸法により微細化、適性の付与をする操作—顔料化—を行なう。

(i) 硫酸処理

昭 37.9.5 受理

* 東洋インキ製造株式会社青戸工場

- S. CuPc : スルホン化銅フタロシアニン
 CuPc : 銅フタロシアニン (Blue B)
 M. F. Pc : メタルフリーフタロシアニン (Blue G)
 L. ClCuPc : 低塩素化銅フタロシアニン
 M. ClCuPc : 中塩素化銅フタロシアニン
 Y. CuPcG : 黄味なフタロシアニングリーン (Viridine Y)
 CuPcG : 銅フタロシアニングリーン (Green B)
 M. F. PcG : メタルフリーフタロシアニングリーン (Green G)

図-1 フタロシアニン系顔料の合成系統図

(ii) ミーリング

(iii) エクスポージング

(iv) コーティング

これらの詳細については「染料と薬品」5, No. 11 (1960年11月号)を参照されたい。

3. 各 論

1) 銅フタロシアニン

i) 結晶形態

銅フタロシアニンは同質多形で、 α -, β -, および γ -変態が知られている。図-2~4 にそれぞれの結晶形態のX

図-2 α-型 CuPc の X線回折図 (CuKα/Ni)

図-4 γ-型 CuPc の X線回折図

表-1 CuPc の各結晶形態の色特性値

結晶形態	主波長 ($D\lambda$)	純度 (Pe)	明度 (Y)
α-型	475.3 mμ	67.0 %	11.0 %
β-型	468.2	65.6	6.8
γ-型	467.0	64.0	6.9

図-3 β-型 CuPc の X線回折図

線回折図を、表-1 には顔料としての測色値の一例を示した。各結晶形態間の転移条件関係について図-5 に示した。

α-型 (Robertson 型, 針状結晶, 単斜晶系) の単位格子の大きさは図-6 に示す通りで、図-7 のように配列

↑ 図-5 各結晶形態間の転移条件関係

図-6 CuPc (α-型) の単位格子 (USP 2, 486, 351)

図-7 CuPc (α) の分子配列 (小林, “染料と薬品” 5, 577 (1960))

図-8 CuPc (α) の結晶図 (USP 2, 486, 351)

図-9 CuPc (α) の結晶内の分子配列 (USP 2,486,351)

図-10 α -型と β -型との分子配列図

している。この単位格子は図-8のような結晶を作る。結晶内の分子配列を図-9に示す。分子間の最短距離は $3.35 \text{ \AA}$ で、Cuと外殻Nとが重なり合うように配列し、その分子間距離は $3.38 \text{ \AA}$ である。平面的にみた場合には図-10のように、 β -型(アシッドベースチング型、不安定、六角板状結晶、斜方晶系)から α -型への転移には $5 \text{ \AA}$ の移動と 25° の回転が必要である。

β -型はトルエン、キシレンのような芳香族有機溶剤で α -型に転移し、結晶成長を起こし、色相、着色力に著しい変化を与える。脂肪族系有機溶剤(たとえばターペン)

ではこの現象はわずかである。芳香族系でも特にピリジン、キノリンではすみやかに巨大な α -型針状結晶に成長する。また 200°C 以上に加熱すると容易に $\beta \rightarrow \alpha$ への転移が起こる。アシッドベースチングして得られた β -型プレスケーキに水を加えオートクレーブ中で 200°C , 3 hr 加熱することによって α -型となる。しかしながら顕微鏡観察で針状結晶が認められても、 $\beta \rightarrow \alpha$ への転移が起こったと判断するのは早計である。煮沸したエチレングリコールと水との混合溶剤(b. p. 約 140°C)中に β -型プレスケーキを浸漬すると針状結晶を認められるがX線回折的には γ -変態である。X線回折を測定することが必要であるが、 α 型回折図を有していても、煮沸したキシレン中に数時間浸漬すると結晶成長を示し、着色力の低下をきたすことがある。したがって最終的には実用的な試験方法で判断を下さなければならない。

結晶転移の問題はきわめて複雑でまだ解明されていないが、顔料技術の面からは幾多の現象が見出され、これが商品の品質向上に役立っている事実を見逃すことはできない。

アシッドベースチングしてえられた β -型顔料粒子は $0.01 \sim 0.5 \mu$ にある。一方有機溶剤の存在下でソルトミリングして得られた α -型顔料粒子は $0.3 \sim 1.0 \mu$ にある。この大きさのちがいが結晶転移に対して大きな意義があるように思われる²⁾。一般に粒子径が减小すると溶解度は増加する。フタロシアニンはきわめて不溶性の物質ではあるが、結晶転移に対して粒子径の分布が重要な役割をもつことは明らかである。小粒子は徐々に溶解して大粒子に成長して消滅し、大粒子はますます大きく成長する。平衡に達すると、すべての粒子の溶解度は等しくなり、もはやさらに結晶が成長することはできなくなる。

有機溶剤についてはターペン<キシレン<キノリンの順にフタロシアニンの溶解度が大きくなることは推察され、この順は結晶転移の難易さと同順である。

有機溶剤の存在下でソルトミリングを行なったときの粒子の大きさの分布は、原理的には、 $0.3 \sim 1.0 \mu$ にある。小さい方でもアシッドベースチングに比べれば大きく、十分な速さで結晶成長を示すほど溶解度は大ではない。小さな粒子は有機溶剤で大きな粒子 ($0.3 \sim 1.0 \mu$) になり、製造中に平衡関係が保たれて安定化する。

結晶安定化の方法として不純物の添加がある。Aluminum benzoate, aliphatic isocyanates, alkylamines, alkyl substituted ureas, quaternary ammonium salts 等が知られている。不純物は最も活性的に成長する点(針状の端)に吸着され、晶癖が変化する。しかし我

表-2 結晶転移性, 集合性改良法

方法	摘要	特許, 文献
置換基の導入	Cl	USP2,626,345;2,799,594; 2,861,005;2,816,045;2,910,482, 日特公昭 34-1192
	NH ₂ , NO ₂	B. P. 761,718
	SO ₃ H	USP 2,526,345;2,626,345; 2,799,594;2,816,045;2,867,539;2,902,384;2,910,482
	COOH, CONH ₂ , P(OH) ₂	USP 2,816,005;2,885,957
	$-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$	USP 2,761,865;2,855,403; 2,891,964 H. T. Lacey, et al, Paint & Varnish Production, April, 33~38, 29 (1958)
異種金属フタロシアニンの混合	Al-, Sn-, Mg- Pc 等の混入	B. P. 781,239;804,031 USP 2,476,950;2,476,951; 2,615,026;2,615,027;2,618,642, 日特公 昭 34-6128 Swiss P 331,525, 番匠ら, 東工試, 53, 325-9 (58')
コーティング	例 安息香酸アルミ	USP 2,327,472 その他 多数あり
ミーリング	ソルベント (ソルト) ミーリング	USP 2,485,351;2,615,026; 2,615,027;2,618,642;2,908,690 その他多数あり
その他	1) AlCl ₃ ・TCB 処理	USP 2,618,642
	2) メチルシクロヘキサン中で縮合	USP 2,770,629
	3) イソフタル酸ジクロリド処理	日特公 昭 35-2177

々の今までの実験結果では, これらの不純物は多量を必要とすると, $\beta \rightarrow \alpha$ への転移を完全には防げないとか

の理由で必ずしも満足な結果をえていない。

ii) 非結晶転移化

$\beta \rightarrow \alpha$ への転移に基づく着色力の低下, 色相の変化等を実用上支障なき程度に防止する手段として表-2記載の方法が知られている。このう

図-11 ヒドロキシ-スズ-フタロシアニンの混在による安定化

図-12 4-モノクロル・置換による安定化

図-13 4-CH₃ 置換

ばヒドロキシ-スズ-フタロシアニンの混合による非結晶転移化については, 図-11 に示すように Sn-O-H の距離 3.32 Å は分子間距離 3.38 Å にほとんど接近し, $\beta \rightarrow \alpha$ への転移の自由性が減少して安定化される。

低塩素化において4または5位置換により図-12 に示すように Cl により分子間隔は 0.63 Å となり, かなり自由性が失われて安定化されるが, CH₃ の場合は図-13 に示すように, なお 1.74 Å の距離を保っているために, 完全には非結晶転移性にならない。Cl の3または6位置換の場合も 0.63 Å より大となり非結晶転移性は完全ではない。

iii) 非集合性

前述のように非結晶転移性にするには, 比較的容易であるが, 集合性を改良することは困難である。

CuPc はクロル基が導入されると, とる集合性が大となり, 中塩素化では貧弱な塗料適性しか与えなくなる。

プロキュレーションの性質に与かるエネルギーEは表面自由エネルギーと表面積から算出される³⁾。粒子は球形で1μの大きさとし, その表面自由エネルギーは MgO のエネルギーの約 1000 erg/cm² より大きくはないと仮定し,

$$E = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \times \frac{M^2}{\text{gm}} \times \frac{\text{cm}^2}{M^2} \times \frac{\text{Joules}}{\text{erg}} \times \frac{\text{kcal}}{\text{Joules}} \times \text{Mol. wt.}$$

ち最も著名なのは α 型のミーリングと低塩素化法である。

着色力の低下, 色相の変化等の原因としては, 結晶転移, 結晶成長, 集合が考えられる。表-2 に示した方法は結晶転移に関するものが主である。しかしながら実用的には非結晶転移性であっても, 集合, 成長が起こったときは意味がない。結晶転移そのものを防止すること—非結晶転移化—は技術的にはそれほど困難ではない。

銅以外の金属フタロシアニン, たとえ

図-14 顔料, ビヒクル系

$$= 1000 \times 10 \times 10^4 \times 10^{-7} \times 0.24 \times 10^{-3} \times 576$$

$$= 1.3 \text{ kcal/mole}$$

と推算される。

フロキュレーションは CuPc 核上の強い陽電気に幾分関係し、白色顔料上の帯電とは反対であるところから、電荷による原因も確かではあるが、帯電を変えることがフロキュレーションに影響を与える唯一の方法ではない⁴⁾。

顔料粒子のビヒクル中での集合は、顔料粒子だけについて考察するのではなく系全体をも考慮しなければならない。今図-14 に示した系について概念的に考えると、この系全体のエネルギー E_n は次式で示される。

$$E_n = \mu(A-C) + \mu(B-C) - \gamma$$

$\mu(A-C)$, $\mu(B-C)$: 水素結合にもとづく化学的ポテンシャル, γ : 表面自由エネルギー

$E_n > 0$ であれば粒子とビヒクルとの間の引力は、顔料粒子相互に働く引力よりも大きく、その結果安定な状態を保ちうる。したがって β -型で安定化するためには何らかの手段で顔料粒子とビヒクルとの間に水素結合を生じさせれば、その化学エネルギーは 5~10 kcal/mol であるから、フロキュレーションエネルギー $E = 1.3 \text{ kcal/mol}$ に打ち勝ち安定にすることができる。低塩素化 CuPc は $\mu(A-C)$, $\mu(B-C)$ がきわめて小で、一方アシッドベースチング形であるから粒子は小で r は大となる。したがって E_n は小に、 E は大となり不安定な傾向となる。これに反しフタルイミドメチル基が導入されるとビヒクルとの間に水素結合を生じ、 $\mu(A-C)$, $\mu(B-C)$ が大となり、かなり安定化される。 α -型顔料をミールングしたものの $\mu(A-C)$, $\mu(B-C)$ は小であるが、粒子は大きくかつ結晶内の分子配列は比較的整然としているので r

は小さく、したがって E は小、 E_n は比較的大となり矢張り安定化される。事実 α -型顔料は良好な塗料適性を与える。低塩素化物の貧弱な塗料適性を改良するために種々の樹脂物質、界面活性剤、たとえばエチルセルロース、安息香酸アルミ等でコーティングする手段がとられ、実用上どうにか使用できる状態までには改良されたが、本質的には α -型に劣る塗料適性しか有していないために、良好な耐フロキュレーション性を要求するときは、 α -型を使用する方が有利であることは明らかである。 α -型を適当な物質でコーティングし、沈降性、集合性を改良したものが良いが、ビヒクルの種類によってコーティング物質を選定しなければ良好な結果はえられにくいので、顔料メーカーに対し使用ビヒクルを提示されるか、ある程度の指示を与えられることが望ましい

vi) 結晶生長性

α -型顔料でも結晶成長を示すものがある。しかしこの場合の試験方法は煮沸しているキシレン中に数時間浸した場合である。塗料の適性試験としてしばしばこのよう

表-3 塗料適性試験法*

名 称	方 法 概 略
1. Zn-エロー試験	フタロシアニンブルー(I) 50mg, Zn-エロー 10g, スピンドル油 3 滴をグラインドし、その 1g を試験管に入れ、キシレン 10 ml を加える。沸騰水浴中で 2 hr 加熱する。
2. 尿素ホルムアルデヒド樹脂ラッカー試験	I. 0.5 g, ルチル型 TiO_2 5 g, 低粘度 60% 尿素樹脂 35 g を混合し、脱水ヒマン油変性フタル酸樹脂 65 g を加え、ラッカーを作り、キシレン 155 g で希釈する。生成したラッカーをパネルにスプレーし、1 hr, 105°C に加熱する。5 日後、1 ヶ月後、2 ヶ月後にスプレーおよび加熱を行ない色変化をしらべる。
3. キシレン試験	I. 0.5 g をキシレン 10 ml とともに試験管に入れ顔料がウェットするまで振り、沸騰水浴中で 15 min 加熱する。未処理のものと着色力を比較する (1:10 TiO_2)
4. ラッカー試験	2 で作ったラッカーと TiO_2 (1:10) の混合物をパネルにスプレーし 3 日間 60°C に乾燥器に入れる。再びスプレーし二つのパネルを比較する
5. フロキュレーション試験	I. 1.3 g, ルチル型 TiO_2 31 g, 油性変性フタル酸樹脂 88 g でラッカーを作り、トルエン 150 g で希釈し、乾燥剤を加え、パネルにスプレーし、10 分後にその 1 滴をパネル上に置き、滴下した部分が淡いときは耐フロキュレーション性が良好ではない。

* M. J. H. Turk, Verfkroniek 32, 494 (1959)
Chem. Abst, 54, 9317 e (1960).

表-4 界面活性剤の添加によるインキ流動性の影響*

流 動 特 性	塑性粘度 (ポイズ)	インコメー ター読g-m (628 ft/分)	降 伏 価 dynes/cm ²	ひき (のび)
界 面 活 性 剤				
添 加 せ ず	44	8.6	2,500	0.15
セトキシメチルピリジニウムクロライド	71	7.8	2,300	0.22
トリエタノールアミン・オレイン酸石鹼	69	10.0	1,900	0.19
ジオクチルソジウムスルホサクシネート	45	9.0	2,600	0.13
ロート油	44	8.4	2,200	0.11
ナフテン酸亜鉛	52	8.8	2,100	0.13
アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩	52	8.6	2,050	0.20
石油系アルキル硫酸エステル塩	44	9.2	2,600	0.16
ソジウムジナフチルメタンジスルホネート	57	9.4	2,400	0.15
ソルビタン・モノラウレート	—	8.6	2,400	0.12
ソルビタン・トリオレート	48	9.9	2,400	0.15
ポリオキシエチレン・ソルビタン・モノラウレート	54	9.3	2,400	0.13
ポリオキシエチレン (15) ステアリルアマイド	45	8.2	2,700	0.20
レシチン	45	8.2	1,850	0.14
ジオキシエチレンラウリルアルコール	59	7.8	3,000	0.19
ペンタエリスリトールモノオレート	50	8.7	—	0.06
シリコン油	43	7.6	2,100	0.21
安息香酸アルミニウム	45	8.0	2,600	0.20
ロジン酸バリウム	52	8.2	2,000	0.16
オレイン酸銅	59	8.9	2,400	0.13
ベンジジン	53	10.2	760	0.35
ポリオキシエチレンヘキサデシルアミン	44	8.5	1,900	0.22
モルフオリン	57	9.2	3,000	0.18
ピリジン	66	9.9	2,500	0.16
ベンジルアミン	67	10.0	2,350	0.15
シクロヘキシルアミン	44	9.4	2,100	0.18
トリエタノールアミン	49	9.6	1,900	0.15
β -ナフチルアミン	69	9.2	2,350	0.12

* 市川, 土橋, 印刷局研究所時報, 7, 299 (昭 30) の一部抜粋した。

な試験方法を行なっていることを見受けるが, 実際上このような強烈な試験が必要であるとの裏付けはなされていないようである。結晶転移, 成長に関しては実用上十分使用できるものであるにもかかわらず, キシレン処理で結晶転移, または成長が認められるから不適とするのは一考を要するのではなからうか。事実, 外国製品には非結晶性と名付けられたものでも, キシレン処理では不合格のものがある。この点, 外国製品は顔料に対して不必要な要求をせず, 十分目的を達していることを考えると, 日本の現況は技術的な妥協性がないようにさえも感じられる。Turk ら⁵⁾ は芳香族有機溶剤に対する耐性試験方法として表-3 に示す 5 方法を上げているが, 現在我国で普通に行なわれている方法に比較するときわめて温和な試験方法である。キシレン処理においても沸騰水

浴上で 15 分間加熱するのみである。

v) 印刷インキ適性

β -型顔料のインキ流動性は貧弱である。市川ら⁶⁾ は界面活性剤の影響を調べたがベンジジン以外は満足すべきものがなかったと述べている (表-4 参照)。我々の実験においても界面活性剤に関する限り, これとほぼ同様な結果をえている。CuPc のような非極性が大なるものの油との wettability は本質的に良好で活性剤により, さらに向上する余地は少ないと思われる。むしろ顔料の製造法 (主としてアシッドペースティング法) を改めることにより好結果がえられる。

弊社製シアニンブルー ST は “Texture” を改良されたものとして特異なものである。CuPc の β -型は普通 “Texture” が良くなく練肉にかなりの時間を要するの

図-16 α -型顔料のグラインドメーターによるグリットの試験 (練肉回数 8 回)

図-15 シアンプル-ST の着色力発現速度

であるが、本品は図-15 に示すように従来品の約 1/2 の練肉で最大着色力を発揮する。“かさ”は従来品の約 2.5 倍である。

α -型顔料の着色力は β -型に比べ 20~30 % weak であるがプロセス用としての色相に興味がある。“Texture”は従来品の β -型に比べて 図-16 に示すように良好で、

図-17 M.F. Pc の X 線回折図 (α) (CuK α /Ni)

図-18 M.F. Pc の X 線回折図 (β) (CuK α /Ni)

図-19 M.F. Pc の X 線回折図 (γ) (CuK α /Ni)

表-5 メタルフリーフタロシアニンの測色値の一例

結晶形	摘 要	主波長 (D λ)	純度 (Pe)	明度 (Y)
		m μ	%	%
α	TCB 溶媒法で縮合, ポールミーリング	461.3	55.8	8.02
β	同上クルードのアシッドベースチング	476.3	55.1	8.14
γ	固相法 (Ca 法) で縮合し, 65%硫酸でアシッドベースチング	476.6	55.2	7.72

三本ロールを通す回数を少なくして、グリットの少ないインキができ、同時に十分な着色力を発揮する。 β -型に比べ可塑粘度と降伏価ははるかに低く良好な流動性を与える。

2) メタルフリーフタロシアニン

メタルフリーフタロシアニン (M.F. Pc) にも α -, β -および γ -変態が知られている。その X 線回折図を図-17~19 に、顔料としての測色値の一例を表-5 に示した。

α -型の単位格子は $a=19.85 \text{ \AA}$, $b=4.72 \text{ \AA}$, $c=14.8 \text{ \AA}$, $\beta=122.2^\circ$ で単斜晶系に属す (図-6 参照)。

図-20 は α -クロロナフタレン溶液 (点線), 結晶 (α) の ac 軸および b 軸のスペクトル (実線) を示したもの

図-20 M.F. Pc (α) の吸収スペクトル

で⁷⁾、顔料製造法による色のちがいと結晶の大きさ、形、晶癖などのちがいの関係を示唆するものとして興味深い。

有機溶剤に対する安定度は CuPc より劣り、結晶性は顕著である。

M.F. Pc は外国では永年の間 β-型 (アシッドペースチング) に限られてきた。プロセス印刷に役立つ色相を与えるが、コスト高であり、我国ではほとんど用いられていない。各結晶形態と顔料的性質との関係はほぼ CuPc と同様である。

図-21 Cl₁-CuPc の X 線回折図 (CuKα/Ni) 図-22 Cl₄-CuPc の X 線回折図 (CuKα/Ni) 図-23 Cl₈-CuPc の X 線回折図 (CuKα/Ni)

3) 低塩素化および中塩素化銅フタロシアニン

Cl₁-, Cl₄-, Cl₈-CuPc の粗製物およびアシッドペースチング物の X 線回折図を図-21~23 に示す。

いずれもアシッドペースチング物については、Cl₁-は β-型 CuPc より幾分黄味、Cl₄-は α-型 CuPc に近い色相である。Cl₈-はシアンピーcock 調である。いずれもキシレン中で煮沸することにより、元の粗製物に近

図-24 ハロゲン化 CuPc のハロゲン含有量と主波長との関係

図-25 CuPc を無水フタル酸中で塩素化してえられた Cl_{14.3}-CuPc の X 線回折図 (クルド) (CuKα/Ni)

図-26 $\text{Cl}_{14.3}\text{-CuPc}$ (図-25 参照) のアシッドベースチング物の X 線回折図 ($\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$)

前述のとおりである。キシレン処理したものは流動性が幾分改善されるが、実際的には何らかの物質でコーティング処理をほどこして、少しでも改良しているのが現状である。

4) 高ハロゲン化銅フタロシアニン

ハロゲン含有量と色相(主波長)との関係は図-24 に示すように、大約 Cl_4 は Br_1 に相当する。したがって CuPcG の Cl の一部を Br に置換することによって CuPcG よりもさらに黄味の強いグリーンをうることができる。 Br_{14-16} では着色力が劣り、鮮明度も余り良くない。

—— クルード
----- アシッドベースチング

図-27 M.F.Pc を無水フタル酸中で塩素化してえられた ($\text{Cl}_{13.5}$) の M.F.Pc.G の X 線回折図 ($\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$)

無水フタル酸を溶媒として CuPc を塩素化してえられた粗製物や、テトラクロルフタロニトリル、テトラクロル無水フタル酸から有機溶剤の存在下で縮合してえられた粗製物は図-25 に示すように明りょうな X 線回折線を有し、針状結晶である。これをアシッドベースチングすると図-26 に示すような回折図がえられる。粗製物はキシレンの存在下でボールミリングしてもアシッドペ

い回折図を示すまでに戻るが完全には転移しない。

アシッドベースチング物の塗料適性、流動性は本質的には貧弱であることは

表-6 高塩素化メタルフリーフタロシアニンの測色値の一例

摘 要	主波長 (Dλ)	純度 (Pe)	明度 (Y)
塩化アルミニウム法クルード (12.9 Cl) (β)	494.2	45.2	16.9
同上アシッドベースチング (β)	492.2	50.0	17.1
無水フタル酸法クルード (α) (13.5 Cl)	498.6	38.6	12.9
同上アシッドベースチング (β)	496.1	43.5	14.1

表-7 ハロゲン含有量とその測色結果

No.	Cl または Br		明度(Y) %	純 度 (Pe) %	主波長 (Dλ) mμ.
	%	個 数			
1	Cl 0	0	9.5	67.0	472.5
2	19.41	3.9	12.6	68.0	477.0
3	28.10	6.1	13.1	66.0	479.5
4	36.00	8.2	14.6	60.0	482.7
5	42.30	12.3	23.0	47.5	489.6
6	46.90	14.8	27.3	40.9	494.4
7	48.70	15.9	26.8	35.2	497.4
8	Br 55.55	8.5	19.2	43.9	489.6
9	62.10	11.3	19.2	34.4	495.5
10	64.18	12.6	18.5	36.3	498.5
11	69.25	15.4	19.0	17.9	505.4

ースチング形となり、粗製物と同じ回折図を有したまま顔料化はできない。アシッドベースチング物をキシレン中で煮沸してもほとんど X 線回折的には変化は認められないが、0-ジクロルベンゼン中では若干粗製物に近い回折図を示し、黄味を増す。着色力はやや低下するが“Texture”は良好となる。

高塩素化メタルフリーフタロシアニンの X 線回折図を図-27 に、顔料として測色値の一例を表-6 に示した。

高ハロゲン化銅フタロシアニンの顔料としての測色値の一例を表-7 に示した。

結 語

以上主なフタロシアニン系顔料について結晶形態と顔料的性質との関係を中心に現象論的に概説した。

これらの顔料の使用にあたり、このような現象を理解していただいた上で、最も効果的な使用法を構じらることをお願いする次第である。

文 献

- 1) USP 2,486, 351 (1948) (American Cyanamid Co.)
- 2) R.E.Brouillard, Am. Ink Maker, March, 36~
(37 頁へつづく)

モーメントとの関係を図-5 に示す。

これより、それぞれの顔料表面の E を求めれば、

紺 青	2.25×10^5 e. s. u.
二酸化チタン	2.10×10^5 e. s. u.
黄 鉛	1.95×10^5 e. s. u.
カーボンブラック	0.75×10^5 e. s. u.

紺青や二酸化チタン等は、表面の静電場の強さが大きく、したがって極性が大きく、カーボンブラックの表面は極性が小さいことになる。

表面の極性が大きい顔料は、有極性の液体にぬれやすく（親水性）、有極性液体中に良好に分散するが、逆に極性の小さい表面をもつ顔料は、液体の極性が変わってもぬれの変化が少ない。

以上のように、適当な液体に対する顔料の湿潤熱を測定することによって、ぬれ、あるいは分散の現象をある程度定量的に評価することが可能になり、顔料分散系に、さらに深く歩を進める際の強固な足がかりが得られるのである。

4. 結 語

顔料分散系の内部構造を解きあかす手段として第一に必要な、顔料の表面積と、ビヒクルに浸したときの湿潤熱についてふれたが、もちろんこれ以外にも重要な問題が沢山ある。たとえば、ビヒクル分子の選択吸着、分散した顔料粒子のプロキュレーションなど、身近な問題がすぐに出てくる。

プロキュレーションについては、顔料の界面電位以外に、吸着している水分が重要な役割を占めるとする見方もある。

吸着水は多量でなく、痕跡程度の量でも、その大きい分子間力のため、互に接近し、結合して、近くの無極性分子を追出して、顔料粒子の集合をまねき、プロキュレーションの原因になるともいわれている。

分散した顔料表面に吸着している分子が、水以外のものであっても、それがビヒクルにとけない場合には、これと同じような挙動を示すことが予想される。

このような問題についてはふれられなかったが、いずれにしろ、顔料分散系を扱ううえにおいては、まず第一に顔料の表面積、湿潤熱等に関する情報が必要であり、

これらは、いわば最低限度の科学的資料であるともいえる。

いいかえれば、少なくともこの程度の資料をもったうえで議論でなければ、顔料分散系について論じてもほとんど意味がないわけである。

参 考 文 献

- 1) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. 38, 2219 (1916); 40, 1361 (1918)
- 2) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- 3) Halsey, G., J. Chem. Phys. 16, 931 (1948)
- 4) Harkins, W. D., Jura, G., J. Am. Chem. Soc. 66, 1362 (1944)
- 5) Walker, W. C., Zettlemoyer, A. C., J. Phys. Colloid Chem. 52, 47 (1948)
- 6) 高木, 慶伊, 米本, 松元, 触媒 2(4), 473(1960); 慶伊, “実験化学講座, 界面化学”, p. 439 (1956), (丸善).
- 7) Brunauer, S., Emmett, P. H., J. Am. Chem. Soc. 59, 1553 (1937)
- 8) Fischer, E. K., “Colloidal Dispersions”, p. 56 (1953), (John Wiley)
- 9) Harkins, W. D., Jura, G., J. Am. Chem. Soc. 66, 1362 (1944)
- 10) Bartell, F. E., Suggitt, M., J. Phys. Chem. 58, 36 (1954)
- 11) Coolidge, A. S., J. Am. Chem. Soc. 49, 708 (1927)
- 12) Anderson, R. B., Emmett, R. H., J. Phys. Chem. 56, 753, 756 (1952)
- 13) Bartell, F. E., Suggitt, R. M., J. Phys. Chem. 58, 36 (1954)
- 14) 佐々木, “実験化学講座, 界面化学”, p. 87 (1956), (丸善)
- 15) Harkins, W. D., Boyd, G. E., J. Am. Chem. Soc. 64, 1195 (1942)
- 16) THealey, F. H., Chessick, J. J., Zettlemoyer, A. C., Young, G. T., J. Phys. Chem. 58, 887 (1954)
Zettlemoyer, A. C., Off. Digest, 29, 1238 (1957)
(昭 37.8.31. 日本化学会講堂で講演)

(31 頁からつづく)

41, 73 (1957)

- 3) H. T. Lacey ら Paint & Varnish Production, No. 4, 33~38, 92 (1958)
- 4) D. M. Varley ら, Paint Manufacture, Nov. (1961)

- 5) M. J. H. Turk, Verfkroniek, 32, 494 (1959), Chem. Abst. 54, 9317, (1960)
- 6) 市川, 土橋, 印刷局研究所時報, 7, 295~301 (昭 30, No. 9)
- 7) L. E. Lyons, et al, J. Chem. Soc. 1960, 167~8.