資 料

キナクリドン系有機顔料の趨勢

UDC
667.622.32
:668.883.81

Recent trends in quinacridone pigments

石 井 徹*
ISHI Tôru

1. 緒 言

線形キナクリドン系有機顔料が、Du Pont 社から発売されて以来、すでに5年以上を経過した。当時はわずかに赤2色、紫1色の計三種に過ぎなかったが、その後各誘導体の開発、合成法、顔料化法、顔料組成物の製造法などの特許が数多く発表されている。先に筆者は1921年、H. Liebermann による線形キナクリドンの合成から、1962年前期までの特許報文を中心としたキナクリドン系有機顔料の概説を述べたが¹⁾、今回はそれ以後の合成法、顔料化法、顔料組成物、新規な誘導体、類似化合物などに関する発展について概説したい。

2. 線形キナクリドン類の合成

2.1 2,5-ジアリルアミノテレフタル酸の合成

(1) サクシニルコハク酸ジアルキルエステル(5)から2,5-ジアリルアミノテレフタル酸(2)の合成

基本的には古くから知られた工程であるが、溶媒としてはアルコール類が用いられている。酸化剤としては、ヨウ素、ニトロベンゼン²⁾、クロラニル³⁾、などがあげ

R': 低級アルキル基

Rm, Rn: RはH, Cl, CH₃, OCH₃, ナフタレン核など m, n: 1~2を表わす(以下同じ)

られている。最近の特許によれば、芳香族アミンを触媒として空気酸化を行なう方法が発表されている⁴⁾。たとえば、サクシニルコハク酸ジエチルエステル 20 部、アニリン 200 部およびアニリン塩酸塩 0.2 部を 100°C で5時間加熱後、同温度で 12~16 時間、空気を強く吹き込み、ついで未反応のアニリンを減圧蒸留によって除く。残分をカ性ソーダ 10 部、水 20 部およびエタノール 200 部と共に煮沸還流し、水 1000 部を加えてかきまぜろ過する。ろ液を酸性とし、生成した 2,5-ジアニリノテレフタル酸を単離する。収量 27.2 部(対理論収率 100%)。温度が 150°C では収率 95%, 50°C では 24 時間を要するという。

なお、サクシニルコハク酸ジエチルエステルはコハク酸ジアルキルエステルとアルコールから合成される⁵⁾。

(2) 2,5-ジハロゲンテレフタル酸または同エステル(7)から 2,5-ジアリルアミノテレフタル酸(2)の合成

2 件の特許が発表されている。

Sandoz 法⁶⁾: 2,5-ジクロルテレフタル酸 11.8 部、無水炭酸カリウム 15 部、エチレングリコール 55 部、水 12.5 部およびアニリン 76 部を、触媒として沃化カリウム 2.5 部と無水酢酸銅 0.2 部を用い、5.2 時間煮沸還

昭 39. 9. 1 受理

* 東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋 2-6

流 (120~150°C) する。水で希釈し、塩酸で酸性にして反応生成物を析出させ、希アンモニア水または希酸性ソーダ水溶液に再溶解させる。アンモニア水溶液を酢酸で酸性にして、2,5-ジアニノテレフタル酸を析出させ、ロ別する。ロ液を鉍酸で酸性にすると、2-アニノ-5-クロルテレフタル酸が析出する。

Du Pont 法⁷⁾: 2,5-ジクロルテレフタル酸ジメチルエステル 263 部、ホルムアニリド 266 部、炭酸カリウム 414 部および酢酸第二銅水和物 20 部を混合する。かきまぜつつ約 1 時間を要して、約 200°C まで加熱し、同温度に 3 時間保つ。100°C 以下に冷却後、5% 酸性ソーダ水溶液 2000 部に加え、約 1 時間激しく沸騰させ、不溶性不純物をロ別する。この溶液を注意深く PH 5.5 に希塩酸で調整すると、比較的純粋な形で 2,5-ジアニノテレフタル酸が沈殿する。ロ過、洗浄して可溶性塩を除去し、乾燥する。2,5-ジアニノテレフタル酸 313 部を得る (対理論収率 90%)。

2.2 2,5-ジアリルアミノテレフタル酸(2)の閉環

本閉環反応には多くの特許が発表されているが、それらの代表的な方法を述べる。

(1) ポリリン酸による閉環

この脱水縮合剤を用いた特許は、CIBA⁸⁾、ICI⁹⁾、Cas-sella¹⁰⁾、Hoechst¹¹⁾、Du Pont¹²⁾、Allied Chem.¹³⁾ 等、非常に多くの特許が発表されているが、いずれもほぼ同様な方法と思われる。詳細は前に述べたので省略する¹⁴⁾。

(2) ハロゲン化炭化水素中で芳香族カルボン酸ハロゲン化物による閉環

O-ジクロルベンゼンなどの高沸点不活性溶媒中で、RCO Cl のようなハロゲン化脱水縮合剤を用いる特許が、Hoechst¹⁵⁾、CIBA¹⁶⁾、Bayer¹⁷⁾、より発表されている。

CIBA 法: 2,5-ビス (p-トルイジノ)-テレフタル酸 7.25g を、O-ジクロルベンゼン 150ml に分散し、ベンゾイルクロリド 13ml を加えて、170~180°C で 15 時間かきまぜた後に、生成物を熱ロ過し、熱 o-ジクロルベンゼン、熱アルコールの順に洗い乾燥し、紫色の顔料

5.1g (対理論収率 75%) を得る。

(3) 食塩、塩化アルミニウム溶融物による閉環

多くの例は見受けられないが、たとえば CIBA¹⁸⁾ は塩化アルミニウム 80 部、食塩 20 部の混合物を 120°C に熱して溶かし、2,5-ビス (アニリノ)-テレフタル酸 10 部を加え、1 時間を要して 180°C まで上げ、同温度で 3 時間加熱し、溶融物を氷 400 部中に投入し、塩酸で酸性とし、煮沸後ロ過し、5% 酸性ソーダ水溶液 1000 部で 1 時間煮沸後、ロ過し、粗製線形キナクリドン 8.8 部を得る。これを硫酸に溶かし、硫酸濃度を 80% にうすめて析出させ精製している。

その他 Hoechst¹⁹⁾ もほぼ同様な特許を発表している。

(4) 硫酸による閉環

濃硫酸による閉環では、閉環後スルホン化を受けるので、脱スルホン化する必要があるが^{20,21)} アリルアミノ化合物のイミノ基に対して p-位に置換基がある場合 (その他の位置に置換基が存在する場合でもよい) は、60~75% 硫酸でも閉環し、かつ、スルホン化を受けないという。

BASF 特許²²⁾: 2,5-ビス (p-クロルアニリノ)-テレフタル酸 84 部を 160°C で 1 時間以上を要して、70% 硫酸 800 部に加え、同温度で 3 時間かきまぜた後、ロ過し、2,9-ジクロルキナクリドン 22 部を得る。2,9-ジクロルキナクリドン 10 部を 65% 硫酸 150 部、硫酸ナトリウムまたは硫酸カリウムとボールミル中で、平均粒子径が 0.05μ となるまで摩砕し、水で希釈し、r 形結晶を得る。この 10 部をアミノ油ワニス 30 部と普通の方法で練肉すると、多色刷りに適し、オフセット印刷に用いた時、堅ロウ性が大で、鮮明で、透明性の高い紫色の色調が得られるという。

(5) ハロゲン化水素中で塩化アルミニウムによる閉環

Allied Chem²³⁾ および Hoechst²⁴⁾ の特許が見受けられる。Hoechst 特許: 2,5-ジアニノテレフタル酸 10 部をトリクロルベンゼン 100 部中に分散し、塩化アルミニウム 20 部を加えて 200°C で 1 時間加熱する。冷却し、1000 部の水中に投入して水蒸気蒸留でトリクロルベンゼンを除去し、生成した固体をロ過し、希酸性ソーダ水溶液で洗い、キナクリドン 8 部を得る。

同様に、2,5-ビス (2 および 4 テメチルアミノ) テレフタル酸からも相当するキナクリドンを得る。

塩化アルミニウムの代りに四塩化チタンを用いた例もある²⁵⁾。

2.3 サクシニルコハク酸ジアルキルエステル (5) より 6,13-ジヒドロキナクリドン (6) の合成

サクシニルコハク酸ジエチルエステルより連続的に線形キナクリドンまで合成する方法は前回¹⁾に述べたが、その中間体の 6,13-ジヒドロキナクリドン(6)を任意の結晶形で得る合成法が発表された。

初期の特許では 6,13-ジヒドロキナクリドンの結晶形は発表されていなかったが²⁶⁾, Du Pont の特許によれば, α 形, β 形の二種が発表された。

(1) α 形 6,13-ジヒドロキナクリドン

合成法の一例を示すと, 3,6-ジヒドロ-2,5-ジアリルアミノテフタル酸ジエチルエステルを不活性高沸点溶媒中で加熱して得られる。

加熱は酸素の不存下に 225~300°C で 3/4~3 時間行なう。溶媒としては, α -メチルナフタレン, β -メチルナフタレン, ジフェニル, ジフェニルオキシド, ジエチルフタレート, 鉱油およびそれらの混合物が用いられる。 α 形 6,13-ジヒドロキナクリドンは, サーモピンクまたは黄褐色の明るい色で, 10~20% アルカリ水溶液, 鉱酸, アルコール, アセトン, 酢酸, 炭化水素などの溶剤には不溶性である。濃硫酸には完全に溶けて, 黄褐色ないし赤褐色の溶液となる。これを水で希釈すると, α 形 6,13-ジヒドロキナクリドンを再沈殿する。 α 形 6,13-ジヒドロキナクリドンは, 著しい溶媒効果のない媒体中で酸化すれば, 青味の赤色の α 形線形キナクリドンが得られる。 β 形 6,13-ジヒドロキナクリドンを濃硫酸に溶かし, 多量の水に希釈し析出させることによって得られる。

(2) β 形 6,13-ジヒドロキナクリドン²⁸⁾

3,6-ジヒドロ 2,5-ジアリルアミノテフタル酸ジエチルエステルを極性, 高沸点溶剤または活性水素原子のない熱交換媒体, たとえばテトラメチレンスルホン中で加熱して, β 形 6,13-ジヒドロキナクリドンを得る。加熱は酸素の不在下に 225~300°C で 3/4~3 時間行なう。 β 形は淡いサーモピンクまたはピンク色の物質であり, 10~20% アルカリ水溶液, 水, 鉱酸, アルコール,

図-1 6,13-ジヒドロキナクリドンのX線回折図

アセトン, 酢酸, 炭化水素などには不溶性である。アルカリ性アルコール溶液にわずかに溶ける。濃硫酸に完全に溶けて, 黄色ないし赤褐色の溶液となる。水で希釈すると α 形 6,13-ジヒドロキナクリドンが得られる。 β 形 6,13-ジヒドロキナクリドンを水, 低級アルコールおよびカ性ソーダを含む溶液中に懸濁し, ニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウムのような温和な酸化剤と煮沸還流させると, γ 形線形キナクリドンが得られる。 α 形 6,13-ジヒドロキナクリドンを水, アルコールおよびカ性ソーダの混合物中で処理するか, あるいはジメチルホルムアミドとその沸点で処理すれば, β 形 6,13-ジヒドロキナクリドンに結晶転移する。ジヒドロキナクリドンのX線回折図を図-1に示す。

2.4 サクシニルコハク酸ジアルキルエステル(5)より線形キナクリドン類(1)の合成

Du Pont から初期に発表された基本的な方法として, ダウサムA中で, 連続的にジヒドロ体(6)まで合成する

方法はすでに発表されているが、さらに同社はダウサム A の代りにポリリン酸中で行なっている²⁹⁾。たとえばアニリン 18 部をポリリン酸 100 部に 25°C 以下で徐々に加え、サクシニルコハク酸ジエチルエステル 25 部とアニリン塩酸塩 0.2 部を加える。60°C で 4 時間、120°C で 3 時間、140°C で 1 時間加熱する。反応生成物を 90°C 以下に冷却し、水 200 部を 80~90°C で滴下し、これを多量の氷水に急速に加える。口過し、水洗し、6,13-ジヒドロキナクリドン 24.4 部を得る。これをメタノール 200 部、50% カ性ソーダ水溶液 36 部および水 50 部の混合物に加える。20 分間かきまぜた後、水 72 部でうすめ、15 分間煮沸還流し、水 95 部およびニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウム 30 部を加え、2 時間煮沸還流し、口過、水洗し、 γ 形線形キナクリドン 7.2 部を得る。

Cassella 特許³⁰⁾：五酸化リン 350 部、リン酸 330 部から得たポリリン酸に 2,5-ジアニリノ-3,6-ジヒドロテレフタル酸ジエチルエステル 50 部を加え、140~150°C で 30 分間かきまぜ、70°C に冷却する。ついで氷水 3000 部に投入すると、6,13-ジヒドロキナクリドン 39.5 部を得る。これをニトロベンゼンとアルコール、クロルベンゼンとクロラニル、カ性ソーダ、エチレングリコールおよびニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウムなどで酸化すると線形キナクリドンが得られるという。

ICI 特許³¹⁾も、サクシニルコハク酸ジアリルエステルをポリリン酸中でアシル化し、閉環している。

また、Cassella の特許³²⁾ではポリリン酸の代わりに無水フッ化水素酸を用いている。

2.5 6,13-ジヒドロキナクリドン(8)より線形キナクリドン(9)の合成

6,13-ジヒドロキナクリドン(8)を酸化して線形キナクリドンを得る際、特定な結晶形をもつキナクリドンが必要とする場合がある。

(1) γ 形キナクリドンの合成

Du Pont は、水、アルコールおよびカ性ソーダの混合比を調節することにより γ 形または β 形キナクリドン

を得ることを発表しているが³³⁾、最近は前述のように、 β 形 6,13-ジヒドロキナクリドンから γ 形キナクリドンを得る方法を発表した³⁴⁾。たとえばメタノール 800 部、水 560 部およびカ性ソーダ 45 部の混合溶液に β 形 6,13-ジヒドロキナクリドン 100 部を加え、十分にかきまぜながら、煮沸するまで加熱する。水 250 部にニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウム 75 部を含む溶液をすみやかに加える。さらに 3~5 時間煮沸還流する。水 5000 部中に投入し、口別して可溶性塩類を洗い、 γ 形線形キナクリドンを得る。その他 Hoechst³⁵⁾ もアルカリ性極性溶媒の作用でも γ 形キナクリドンが得られると発表している。

(2) β 形キナクリドンの合成

先に述べた Du Pont の特許の他に Hoechst³⁶⁾ も発表している。すなわち、2,5-ジアニリノテレフタル酸をポリリン酸中で縮合して得られたプレスケーキを、無機アルカリ塩と共に加圧下で約 120~200°C にて、(a)アルカリに安定な有機溶媒の存在下、あるいは(b)有機溶剤の不存在下で加熱する。(b)の場合は前記のアルカリ熱処理を行なうべきキナクリドンを引続き有機溶剤と共に加圧下に、120~180°C、あるいは非加圧下に約 100°C に加熱して β 形キナクリドンが得られるという。

(3) 酸化剤の種類

6,13-ジヒドロキナクリドン(8)の酸化に用いる酸化剤の種類は、生成するキナクリドンの結晶形には無関係であるが、極性溶媒中でアルカリの存在下では γ 形や β 形キナクリドンが得られることは前述のとおりである。酸化剤としては、アントラキノンスルホン酸³⁷⁾、クロラニル^{38,39)}、その他の温和な酸化剤が用いられる。たとえば、CIBA は 6,13-ジヒドロキナクリドン 3.14 部をエタノール 100 部中で加熱し、アントラキノ-2,7-ジスルホン酸ナトリウム 6.3 部およびカ性ソーダ 2 部を含む水溶液 28.6 部を滴下し、2 時間煮沸した後、水、エタノールで洗い、キナクリドン 3.04 部の赤色粉末を得る。

さらに同社は芳香族ニトロ化合物、アルカリ金属水酸化物、3~6 個の C 原子を持つ 1 価アルコールおよび 10% 以下の水の存在下で熱処理して、従来の方法で得たキナクリドンよりも濃色の生成物が、よりよい収率で得られると発表している⁴⁰⁾。たとえば、2,9-ジメチルキナクリドン 6.84 部をカ性ソーダ 16 部、エチレングリコールモノエチルエーテル 150 部と共に透明な青い溶液が得られるまで 120°C に加熱する。ニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウム 13.5 部を加え、2~3 時間かきまぜた後、分散液を水 150 部でうすめ、口過、熱水および熱アルコールで洗い、キナクリドンを得る。これは

ビニルの薄膜, ラッカー用の赤味のある紫色の顔料で, 光, マイグレーションにすぐれた堅牢性を示すという。

2.6 6,13-ジオキシ・キナクリドン(10)より線形キナクリドン(9)の合成

本法は Bayer のみの特許と思われる。(10)は還元 conditions によっては(9)または(11)を生成する。

すなわち(10)を 70% 硫酸中で亜鉛または鉄粉で還元すると(9)を生成し, 70~80% 硫酸中で銅粉で還元すると(11)を生成する。この(11)も顔料としてすぐれた性質を持つという⁴¹⁾。

2.7 線形キナクリドン類の精製

粗製キナクリドンは硫酸あるいはアルカリ性アルコール水溶液から精製されるが, Sandoz⁴²⁾ はジメチルホルムアミドを用いている。たとえば粗製品 5.5 部, ジメチルホルムアミド 125 部および 10% アルコール性カレカリ 19.3 部の混合物を加熱する。70~80°C で析出物が生成するまで水を加え, 室温に冷却し, 口過, 水洗して中性とする。ついでエタノール, 石油エーテルで洗い, 60°C にて減圧乾燥し, 紫色の線形キナクリドン 4.2 部(対理論収率 77.3%)を得る。

2.8 線形キナクリドンの結晶転移

Hoechst⁴³⁾ は粗製キナクリドンの水性ペーストを, 沸点 100°C 以上で, 反応条件下では少なくとも水に対して, 5% の溶解度を持っており, キナクリドンに対して安定な溶剤の存在下に, 100~200°C で水を同時に除去しながら γ 形キナクリドンを得ている。たとえば, 2,5-ジアニリノテレフタル酸をポリリン酸中で加熱閉環して得た湿った粗製キナクリドン 35 部をキノリン 300 部と混合し, かきまぜる。加熱しながら水分を除去する。全部の水が除去された後, 180°C で 3 時間加熱する。冷却し, 塊状物を希硫酸中に装入する。口過, 水洗, 減圧乾燥し粉砕する。生成物は γ 形の結晶形を示し, 青味があった赤色顔料で, ラッカーや合成樹脂を堅牢で光沢

のある青味の赤色に着色することができるという。キノリンの代わりにブタンジオール, ブチルラクトンなども用いられている。

東洋インキ⁴⁴⁾ は α 形キナクリドンを 90~95% ジメチルホルムアミド中で, 5 時間煮沸還流し, γ 形を, また 100% ジメチルホルムアミド中, あるいは, ペンゼンその他の有機溶剤中で処理して β 形キナクリドンを得ている。

BASF⁴⁵⁾ は, α 形, β 形, 粗製品などを, N・メチルピロリドンで処理して新しい形のキナクリドンが得られると発表している。

3. 顔料化法および顔料組製物

3.1 顔料化法

(1) ドライ・ソルト・ミリング

Du Pont⁴⁶⁾ の初期の方法は, 食塩, ボウ硝のような水溶性無機塩類と共にごく少量の溶媒の存在でドライ・ソルト・ミリングすることによって摩砕すると同時に, 結晶転移も行なっているが, 最近の発表では $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\sim 18\text{H}_2\text{O}$ と共に, 結晶転移することなく摩砕している。

(2) ウエット・ミリング

有機溶媒中で, 食塩, ボウ硝などのような無機塩類の存在下または不存在下に摩砕する。たとえば, 80% 硫酸で精製した線形キナクリドン 1.5 部をアセトン 25 部とボールミル中で摩砕し, 粒子を 2μ 以下にし, ペーストを 80°C で乾燥する。20.3 部のジヒドロアビエチンエステルを加えて摩砕し, このペーストを 500 部の水に混ぜ, 口過し, 減圧下に 50°C で乾燥する。得られた顔料は, ラッカー, ポリ塩化ビニルに容易に分散するという。その他の溶媒としては, ニトロベンゼン, 酢酸などが用いられている⁴⁹⁾。

(3) 加圧下における顔料化

CIBA の特許⁴⁹⁾ にはキナクリドンの実施例の記載は見受けられないが, 説明文中には適用されている。たとえば水の懸濁中で, 200~210°C (17~18 気圧) にて, 17 時間加熱することによって得られるという。

その他 Cassella⁵⁰⁾ もほぼ同様な方法を発表している。

3.2 キナクリドン誘導体の合成および混合

(1) 非対称線形キナクリドンの合成法

Sandoz から 2,5-ジハロゲンテレフタル酸またはそのエステルからの合成が発表されている⁵¹⁾。

(A, B は置換基の位置, 種類の異なるベンゼン核を示す。)

アシル化はアルコール中で行ない, 閉環はポリリン酸中で行なう。このように, 非対称な構造をとることによって, 一般に色相が鮮明なものが得られるばかりでなく, 耐光性もきわめて良好なものが得られるという。特に 1, 4, 8 および 11 位に多くとも 2 コの低級アルキル基, アルコキシル基が置換したものがすぐれているという。ポリリン酸中で閉環して得られた 2 メチルキナクリドンは α 形であるが, アルコールと共沸すると β 形に転移すると記載されている。

(2) 二種以上の線形キナクリドン誘導体の混合物

二種以上の対称または非対称線形キナクリドン誘導体 (14) を混合し, 顔料化 (摩砕, アシッドペースティングあるいは有機溶剤中におけるエクスポージングなどによる) したものは, 元のキナクリドンとは異なった結晶形を示す⁵²⁾。

たとえば鋼球 800 部, 鉄釘 80 部, 食塩 50 部, 線形キナクリドン 2.85 部および 2,9-ジメチルキナクリドン 2.15 部をボールミル中で, 120 r. p. m の速度で 48 時間摩砕し, キナクリドンを分離する。ジメチルホルムアミド 50 部とともに室温で 24 時間かきまぜる。得られたペーストを水で希釈し, 別して 75% 硫酸 500 部で 30 分処理し, 通過, 水洗してパイン油 0.4 部と混合し, 減圧下に 40~50°C で乾燥する。光沢のある青味の赤色顔料を得る。ペイントに用いた場合にすぐれた耐熱性, 耐溶剤性を示し, 鮮明であるという。

Du Pont⁵³⁾ も非対称および類似化合物の混合物を処理して独自の色相のものを得ている。このように混合することによって, 黄色から, 赤色, 青色の顔料が得られ, ある組み合わせの時は, 特に耐光性がすぐれているという。類似化合物としては, 下記のような三種類の基本的

構造のものを, 顔料化時に混合するものである。顔料化にはボールミリングやアシッドペースティング法が行なわれる。

(3) 顔料組成物

a) 可塑剤の着色を良好にするため Bayer⁵⁴⁾ は融点 50°C 以上のリン酸エステルとの混合物で処理する方法を発表している。たとえば, 混捏機中で, トリフェニルホスフェート 50 部を溶解し, 線形キナクリドン 50 部を加えて, 60~70°C で 4 時間混捏する。混捏機から取り出したものは, 乾燥した粉末で, ポリエチレンを均一に着色するという。

b) 大日本インキ⁵⁵⁾ は粗製線形キナクリドンをロジン変性樹脂と共に, ロール・ミリングすることによって微細化したものは, 合成樹脂, ラッカーなどにすぐれた分散性を示すと述べている。

c) Du Pont⁵⁶⁾ はキナクリドン系顔料の水性分散ペーストを, マンガン塩と処理して炭酸マンガンを共沈させた顔料は, 未処理のキナクリドン系顔料に比べ, 特に耐光性が向上すると述べている⁵⁷⁾。

その他, Sandoz もポリプロピレンの新しい着色法を発表している⁵⁸⁾。

4. 新規なキナクリドン誘導体の合成

4.1 NN' 誘導体の合成

Bayer の開発した新規な顔料系⁵⁹⁾である。

(X : CH_3 , Cl, Z : H)

(18)は1,4,2,5- $X_2C_6H_2$ ($NHC_6H_4COOH-2$)(I)を, ベンゾイルクロリド(II), 1- $C_{10}H_7COCl$ (III)またはフタロイルクロリド(IV)と加熱して得る。たとえば(I) [$X=Me$, (2,5-ジブロム-パラキレンとアントラニル酸(V)とから合成した)] 100部, ニトロベンゼン 400部, (II) 100部の混合物をかきまぜながら, 加熱し, 15分間煮沸還流し, $80^{\circ}C$ に冷却, 口過して, 温ニトロベンゼン, メタノールの順に洗い, 乾燥して得た, 赤褐色の固体を40% 碱性ソーダ溶液30部に浸し, 10分間かきまぜ, メタノールで洗い, 35~45部の結晶を得る。褐赤色の(18) [$X=Me$] は濃硫酸に溶けて青色を呈する。硫酸法により精製が可能である。溶融することなく, $450^{\circ}C$ で暗色となる。一方, 碱性ソーダ水溶液のロ液(黄色)を多量の水でうすめて煮沸し, (19)を得る。ジメチルホルムアミドに黄金色に溶け, $340\sim 341^{\circ}C$ で分解, 濃硫酸に溶けて黄色を呈し, 強い青緑色ケイ光をもつ。

同様にして, (I) [$X=Cl$, 黄灰色粉末, $288\sim 291^{\circ}C$ にて分解] と(II)をトリクロルベンゼン中に加熱して(18) [$X=Cl$] を得る。

4.2 ジクロルキナクリドンの結晶形⁶⁰⁾

2,9-ジクロルキナクリドン(20)は, 鮮明な青味の赤色顔料である。これは2,5-ビス(p-クロルアニリノ)テレフタル酸を, 60~75% 硫酸中で, $140\sim 180^{\circ}C$ で3時間加熱して得る。このものは γ 形の結晶形を示す。グライデングやミールリングのような物理的処理によって, あるいは塩基性有機溶剤中で閉環しても得られるという。

2,5-ビス(p-クロルアニリノ)テレフタル酸をポリリン酸中で閉環すると β 形を, 85% 硫酸中で閉環すると α 形が得られるという。 α 形または γ 形は β 形に比べ, より鮮明で, より安定であるという。2,9-ジクロルキナクリドンのX線回折図を図-2に示す。

4.3 ジニトロキナクリドン

Sandozの特許⁶¹⁾によれば, 同じニトロキナクリドンであっても, (21)の構造では耐光性が8級であり, (22)の構造では5級であるという。これは2,5-ビス(2'-ニトロ・フェニルカミノ)テレフタル酸をポリリン酸中で閉環して得る。ポリ塩化ビニル, 印刷インキ, 人造繊維, ゴム, 高級紙などの染色に用いられる。耐ドライクリーニング性にもすぐれているので顔料塗染に適しているという。

図-2 2,9-ジクロルキナクリドンのX線回折図

4.4 キナクリドンの臭素化

線形キナクリドンのハロゲン化物の合成は, これまでの発表では, 中間体の臭素誘導体を閉環して得ていたが, N. Q. Lapter⁶²⁾ はキナクリドンを濃硫酸中または乾燥粉末状態で, 臭素を, $0\sim 200^{\circ}C$ にて導入し, モノ-, ジ-, およびヘキサブロムキナクリドンを合成している。

この方法で得た顔料は鮮明で紫色(モノブロム誘導体)または, 鮮明な紅色(ヘキサブロム誘導体)であるという。

ジブロム誘導体で着色したポリ塩化ビニルの薄膜は強い耐光性を示すという。しかし臭素の導入位置については明らかでない。合成法の一例をあげると, 120部の96%硫酸を, $0^{\circ}C$ でかきまぜつつ, これに6.2部の線形キナクリドンを溶かし, 10分後に7.7部の臭素を加えた後, 混合物の温度を徐々に $30^{\circ}C$ に上げて6時間かきまぜた後, 12時間放置する。ついで, $0^{\circ}C$ に冷却し, 酸の濃度が80%になるように20%硫酸で徐々にうすめ, 析出した結晶をろ別する。これを再び96%硫酸に溶か

剰のアンモニア水を放出し、反応生成物を水で塩素がなくなるまで洗い、乾燥する。78.8 部の純 2,3-ジアミノ・キノキサリンが得られる。(対理論収率 99%)。上記 2,3-ジアミノ・キノキサリン 100 部を 500 部の N-メチルピロリドンと共に窒素気流中、かきまぜ式コルペン中で、6 時間 205°C に加熱する。反応混合物を 100°C に冷却した後、粗粒子状の結晶を軽い減圧下で口過し、200 部のメタノールで洗浄する。75% の収率で暗褐色で 360°C でも溶解しない結晶を 67 部得る。摩砕すると結晶の色調は黄色に変わる。95% 硫酸に青赤色を呈する。顔料化はたとえば、30 部の粗製フルオルビンを 20°C で 700 部の 96% 硫酸に溶かし、次いで冷却下に、140 部の水を添加し、析出した赤褐色のフルオルビン硫酸塩を再び 96% 硫酸に溶かし、この溶液を水と過剰の 25% アンモニア水との混合物中に投入する。口過および水洗、乾燥すると、98% の対理論収率で相当する帯緑黄色の顔料 29.4 部を得る。これらの顔料は、プラスチック、ラッカー、紙、レザー、ガラス繊維、化粧品および人造繊維の原液着色に用いられる。本顔料は耐熱性が良好なので、直接に縮合および重合時に加えてもよい。ヘキサメチレンアジパミドと非常に細かいフルオルビンあるいはフルオラビンを混合させて、黄色の糸状したものは、耐光性、耐湿性に対してすぐれた性質を示すという。

5.3 クロモノキサントンおよびチオクロモノキサントン顔料

BASF の開発した顔料で⁶⁷⁾、一般式 (31) に示すような顔料である。

Cl : 4.8 位でもよい, X : O, S

これらの顔料は赤色ないし、赤紫色 (S 同構体はより青味である) の 0.01~0.5 μ の粒子径で、日光、油、溶剤、昇華、軟化、硬化などに堅ロウである。

ペイント、ラッカー、ワニス、印刷インキ、紙、ゴム、プラスチック、天然または合成高分子物質たとえば、アセチルセルロース、ポリオレフィンなどの着色に用いられる。2,5-ジクロール-1,4-ベンゾキノン-3,6-ジカルボン酸エステルを 4-クロールまたは 2,4-ジクロールフェノールまたはチオフェノールとを縮合させ、ジアリルエーテルまたはチオエーテルをジオキシニドに還元し、ケン化、閉環して得る。塩化ビニルへの着色法としては、たとえ

ば次のような方法が述べられている。すなわち、ポリ塩化ビニル 70 部、ジイソオクチルフタレート 30 部にルチル形酸化チタン 1 部および 2, 4, 6, 8-テトラクロール-9,10-ジオキシニド、クロモノキサントン 0.5 部を常法により 160°C に熱してロールミールリングする。生成した深赤色塊りはシート成形品の製造に用いられ、日光、軟化に堅ロウであるという。

6. あとがき

キナクリドン系有機顔料の趨勢に関して、1962 年後期からの特許に記載されていることを中心に、主として合成法について述べた。キナクリドン系顔料の加工や、市販品については次回にゆづりたいと思う。

キナクリドン系有機顔料は現在も多くの特許が発表されつつあり、合成法、物理的性質、誘導体および加工品も次々と開発されつつあるが、現在も最大の難点は高価なことであろう。

最近ではチアクロモン系顔料の他、フルオルビン系の黄色顔料も出現し、鮮明な高級三原色も、そろそろ備って来た感がある。銅フタロシアニン系顔料も漸次パーフェクトに近い物が提出されるようになり、キナクリドン系においても、より一層の研究が進められるであろう。

フタロシアニン系顔料の最大の欠点は凝集の問題であったが、キナクリドン系では価格の問題であろう。今後のより一層の発展を期待するものである。

参考文献

- 1) 石井, 染料と薬品 7[7] 14 (1962)
- 2) BP 911, 476 (1962) (CIBA)
BP 918, 511 (1962) (")
- 3) BP 868, 361 (1961) (I. C. I.)
- 4) DBP 1, 118, 258 (1961) (CIBA)
日特公 昭 37-9480 (37.7.27) (CIBA)
- 5) USP 3, 024, 268 (1962) (Du Pont)
- 6) BP 926, 661 (1963) (Sandoz)
日特公 昭 37-10185 (37.8.3) (")
- 7) 日特公 昭 37-9980 (37.8.1) (Du Pont)
- 8) DBP 1, 112, 597 (1961) (CIBA)
日特公 昭 36-17826 (36.9.26) (")
- 9) BP 808, 360 (1961) (I. C. I.)
- 10) BP 923, 646 (1963) (Cassella)
- 11) 日特公 昭 38-26487 (38.12.18) (Hoechst)
- 12) BP 942, 797 (1963) (Du Pont)
BP 942, 798 (1963) (")
- 13) BP 948, 307 (1964) (Allied Chem)
- 14) 1)に同じ
- 15) DBP 1, 136, 040 (1962) (Bayer)
- 16) DBP 1, 136, 438 (1962) (CIBA)
BP 917, 830 (1963) (")
- 17) DBP 1, 136, 040 (1962) (Bayer)

- 18) BP 901, 950 (1962) (CIBA)
- 19) DBP 1, 127, 019 (1962) (Hoechst)
- 20) 日特公 昭 36-18990 (36.10.11) (CIBA)
- 21) BP 896, 803 (1962) (")
日特公 昭 36-18990 (37.10.11) (")
- 22) BP 923, 069 (1963) (BASF)
- 23) USP 3, 020, 279 (1962) (Allied Chem)
- 24) DBP 1, 127, 017 (1962) (Hoechst)
- 25) DBP 1, 127, 019 (1962) (")
- 26) BP 828, 051 (1960) (Du Pont)
- 27) USP 3, 009, 916 (1961) (Du Pont)
- 28) USP 3, 007, 930 (1961) (")
BP 913, 134 (1962) (")
BP 913, 135 (1962) (")
- 29) BP 923, 646 (1963) (")
- 30) BP 909, 602 (1962) (Cassella)
- 31) BP 894, 610 (1961) (I. C. I)
- 32) BP 914, 875 (1963) (Cassella)
日特公 昭 38-26486 (38.12.8) (")
- 33) BP 911, 881 (1961) (Du Pont)
- 34) USP 3, 007, 930 (1961) (")
- 35) BP 948, 487 (1964) (Hoechst)
日特公 昭 39-9272 (39.6.2) (")
- 36) DBP 1, 129, 250 (1962) (")
- 37) USP 3, 024, 239 (1962) (CIBA)
BP 887, 373 (1962) (")
- 38) BP 909, 602 (1962) (Cassella)
- 39) BP 894, 610 (1962) (I. C. I)
- 40) BP 911, 477 (1963) (CIBA)
- 41) Belg. P 609, 423 (1962) (Bayer)
- 42) BP 924, 417 (1963) (Sandoz)
- 43) 日特公 昭 39-9272 (39.6.2) (Hoechst)
- 44) 日特公 昭 39-9273 (39.6.2) (東洋インキ)
- 45) BP 945, 675 (1964) (BASF)
- 46) USP 3, 017, 414 (1962) (Du Pont)
USP 3, 017, 147 (1962) (")
DBP 1, 137, 156 (1962) (")
- 47) USP 3, 030, 370 (1962) (")
BP 918, 417 (1963) (")
- 48) BP 900, 757 (1962) (CIBA)
- 49) USP 3, 016, 384 (1962) (")
- 50) 日特公 昭 38-26485 (38.12.18) (Cassella)
- 51) 日特公 昭 37-10185 (37.8.3) (Sandoz)
BP 924, 662 (1963) (")
FP 1, 233, 785 (1960) (")
日特公 昭 38-21632 (38.10.15) (")
- 52) BP 896, 916 (1962) (I. C. I)
日特公 昭 37-12832 (37.9.3) (")
- 53) 日特公 昭 39-2625 (39.3.13) (Du Pont)
- 54) 日特公 昭 38-26557 (38.12.20) (Bayer)
- 55) 日特公 昭 38-6889 (38.5.23) (大日本インキ)
- 56) USP 3, 085, 023 (1963) (Du Pont)
- 57) BP 902, 630 (1962) (")
- 58) Swiss P 362, 676 (1962) (Sandoz)
- 59) DBP 1, 136, 040 (1962) (Bayer)
- 60) BP 923, 069 (1963) (BASF)
- 61) 日特公 昭 38-22293 (38.10.21) (Sandoz)
- 62) USSR 140, 134, CA., 56, 1056f (1962)
- 63) 日特公 昭 39-9274 (39.6.2) (永井)
- 64) DBP 1, 140, 300 (1962) (BASF)
- 65) BP 911, 206 (1962) (I. C. I)
日特公 昭 38-3289 (38.4.15) (")
- 66) 日特公 昭 38-17831 (38.9.11) (BASF)
- 67) BP 920, 851 (1962) (")

刊行物紹介

535. 6

産業とビジネスのための応用色彩学 D. B. Judd および G. Wyszecki 共著, 本明寛訳, 1964-10-15 初版, 215×157mm, X+540 ペ, 東京, ダイヤモンド社刊, 2500 円

原書はこの誌の既刊号のどれかに紹介されていて, その内容には定評がある。この訳書は原書初版の訳稿を原書第2版によって改補したもの。訳者は第I部が岸田秀(心理学), 第II部が富田正利(心理学), 第III部が井上勇(資料工学)の諸氏である。早大心理学主任教授本明寛氏は監修に当たったのであろう。訳筆を進めるうちに生じた疑問の点は原著者に問いただしたとのことゆえ, われわれ日本語族にとっては, 原書よりも訳文の方がわかりやすくなっていることと思われる。JIS の色彩用語を採用して訳語の統一を図られたのはいい。値段も原書の半分にも足りない。いいことだらけの本である。(H-S)

539. 215

粒度 川口寅之輔・田村皖司 (Kiyosi) 共著 計量管理技術双書(31), 1964-10-30, 210×150 mm, ix×207 ペ, 図 123 個, 東京, コロナ社 670 円

内容 1. 粉体と粒度, 2. ふるい分け法, 3. 顕微鏡法, 4. 沈降法, 5. 遠心力法, 6. 透過法, 7. ガス吸着法, 8. 液相吸着法, 9. その他の粒子径測定法。附録: 粒度に関する JIS. 索引, (資料という名の) 広告。

(H-S)

667. 6(023)

Introduction to paint technology. A. A. Drummond 改訂, 第2版(増訂), 1962, 198×130 mm, 通し 187 ペ, 図 10 個, 写真版 8 面, London, Oil and Colour Chemists' Association 刊, 黄布装, 15 S.

初版は OCCA の 5 名家の講義を復員者再教育用としてまとめたもの。今回の改訂増補再版は業界新人用の教科書となることが目標。内容は: 1. 塗料工業の起原, 発達, 2. 油類, 3. 樹脂類, 4. 油-樹脂系, アルキド系およびセルロース系ビヒクル, 5. 顔料類, 6. 美装用塗料, 7. 工業塗装と施工技術, 8. 塗料製造と災害, 9. 塗膜の普通の欠陥, 10. 塗料の試験。付録: 塗料および原料類の B. S., さらに学習を進める人のための文献。20 ページに及ぶ周当な索引(約 1400 語)を設けた。(H-S)