講座

有機顔料講座 (6)* UDC 667.622.32

その他の有機顔料

Organic Pigments (VI)

Miscellaneous Organic Pigments

橋 爪 清**
HASHIZUME Kiyoshi

1. スレン系顔料

スレン系顔料はチオインジゴ系, アントラキノン系, ペリノン, ペリレン系に大別できるが, これらは従来から染料として使われていたものの中から, 耐光性, 耐溶剤性, 耐熱性, 耐薬品性などがすぐれていて, 顔料としての適性をもつものが選出されたものである。高価なものが多いが, 最近では塗料, 合成樹脂の着色, 顔料捺染など高度の堅ロウ度を必要とするものに使われるようになってきた。

表-1 は代表的なチオインジゴ系顔料で, 赤から紫の鮮明な色調の顔料である。いずれも塩素, メチル基が導入されているが, 堅ロウ度に差があり, (1)~(4)は耐光性, 耐溶剤性ともやや劣るが, (5)はフタロシアニンに匹敵する耐光性, 耐溶剤性をもっている。

表-2 はアントラキノン系顔料でいずれも各種堅ロウ度が良好である。特に (6), (12) は非常にすぐれた顔料であるが, これらは 60 年以前に発見されているもので, いまだにアントラキノン系でもっともすぐれた堅ロウ性をもつということは注目に値する。

また, 染料とは関係なしに新しいアントラキノン系顔料の開発が試みられており, (13), (14) などがある。(13)はジアミノトリアジン基をもつので耐光性がすぐれ, 比較的分子量が小さいにもかかわらず耐溶剤性が良好である。

表-3 はペリノン, ペリレン系顔料で, (17)~(21)のペリレン系顔料は, 主にヘキスト社によって開発されたもので, 耐光性がすぐれている他に, 耐熱性が非常に強いのが特徴である。臭素やヨウ素が置換されたものもある。また (22) は橙~赤~ブラウンの顔料であり, 耐熱

性, 耐光性がすぐれ合成樹脂, 塗料, 顔料ナッ染に使用される。ペリノン顔料の代表的なものは (15) で, 各種堅ロウ度の良好な橙色の顔料であるが, これと各原子の結合の仕方が同じでも立体的に異性体である (16) は, 色相はマルーンになり, 耐溶剤性が非常に弱くなる。これらは互いに立体異性と呼ばれ, (15) をトランス型, (16) をシス型というが, 一般的にトランス型のように分子の広がり大きいものの方が耐溶剤性が良い。

2. ジオキサジン系顔料

クロラニル (23) と種々の芳香族アミンとの縮合物を閉環して得られるジオキサジン系染料は, 戦前ドイツではよく研究された。しかし市場性のあるものは少なかった。戦後ヘキスト社から PV Fast Violet BL (24) が塩化ビニル着色剤として市販されるに及び, そのすぐれた耐光性, 耐溶剤性の諸性質から高級顔料として, 合成樹脂, 塗料, 顔料ナッ染などの用途に再認識された。

ジオキサジン顔料では (24) が実用に供されていて, 鮮明な紫色で着色力が非常に大きく, 堅ロウ度もすぐれている。ジオキサジンの基本構造である (25) は赤色で溶剤に弱い (26), (27), (28) などのようにアシルアミノ基をもつものは紫色であり, (24) よりもさらに耐溶剤性が良い (表-4)。

Dioxazine Violet BL

前述のようにすぐれた耐光性, 耐溶剤性を有するので塗料, プラスチックの着色などに使われる。430~455℃で分解するが, 樹脂中ではもっと低い温度で変色し, ポリエチレン樹脂には溶解する。

合 成 法

ジオキサジンは一般にクロラニルと適当な芳香族アミンとを酸化マグネシウム, 酢酸ソーダのようなアシッド

(23)

昭 42.8.3 受理

* (5) 本誌 40 [10] 495~499 (1967)

** 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋 2-6

表-1 チオインジゴ顔料

番号	顔料名	構造	名	特許・文献
1	Thioindigo Pink		ピンク	CI. 73360 CI. Vat Red 1
2	Thioindigo Red		赤	CI. 73310 CI. Vat Red 87
3	Thioindigo Magenta		マゼンタ	GI. 73395 CI. Vat Violet
4	Thioindigo Red Violet		赤紫	CI. 73385 CI. Vat Violet 2
5	Thioindigo Bordeaux		ボルドー	

表-2 アントラキノン顔料

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
6	Anthrapyridine Yellow		緑味の黄	CI. 68420 CI. Vat Yellow 20
7	Flavanthrone Yellow		緑味の黄	CI. 70600 CI. Vat Yellow 1

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
8	Anthanthrone Orange	<p>The structure shows a linear arrangement of five fused six-membered rings. The second and fourth rings from the left are substituted with a bromine (Br) atom at the 1 and 8 positions, respectively. The first and fifth rings are carbonyl (C=O) groups.</p>	橙	CI. 59300 CI. Vat Orange 3
9	Pyranthrone Scarlet	<p>The structure shows a linear arrangement of five fused six-membered rings. The second and fourth rings from the left are substituted with a bromine (Br) atom at the 1 and 8 positions, respectively. The first and fifth rings are carbonyl (C=O) groups.</p>	黄味の赤	CI. 59710 CI. Vat Orange 4
10	Iso Violanthrone Violet	<p>The structure shows a linear arrangement of five fused six-membered rings. The second and fourth rings from the left are substituted with a chlorine (Cl) atom at the 1 and 8 positions, respectively. The first and fifth rings are carbonyl (C=O) groups.</p>	紫	CI. 60010 CI. Vat Violet 1
11	Indanthrone Blue, reddish	<p>The structure shows a linear arrangement of five fused six-membered rings. The second and fourth rings from the left are substituted with a chlorine (Cl) atom at the 1 and 8 positions, respectively. The first and fifth rings are carbonyl (C=O) groups.</p>	赤味の青	CI. 69825 CI. Vat Blue 6
12	Indanthrone Blue	<p>The structure shows a linear arrangement of five fused six-membered rings. The second and fourth rings from the left are substituted with a chlorine (Cl) atom at the 1 and 8 positions, respectively. The first and fifth rings are carbonyl (C=O) groups.</p>	青	CI. 69800 CI. Vat Blue 4

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
13			赤 青	FP. 1257926 BP. 897488 (CIBA)
14		<p>X: Hまたはハロゲン</p>	赤	BP. 895618 BP. 895612 (Interchem)

表-3 ペリノン・ペリレン顔料

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
15	Perinone Orange		橙	CI. 71005 CI. Vat Orange 7
16	Perinone Red		マル ーン	CI. 71100 CI. Vat Red 15
17	Perylene Scarlet		黄味 の赤	
18	Perylene Vermillion		黄味 の赤	
19	Perylene Red		赤	CI. 71140 CI. Vat Red 29

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
20	Perylene Maroon		マ ル ブ ン	CI. 71130 CI. Vat Red 23
21	Perylene Bordeaux		ボ ル ド ー	
22		<p>R : アルキル, シクロアルキル, アラルキルなど A : B : 結合して環状炭化水素を作る n : 1 ~ 3</p>	橙 く 赤 く ブ ラ ウ ン	USP. 2884423 BP. 830403 特公 昭 35-635

表-4 ジオキササン顔料

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
24	Carbazole Dioxazine Violet		紫	DBP. 946560 (Hoechst)
25	9, 11-Dichlorotri- phenyldioxazine		赤	
26			赤 味 の 紫	BP. 884821 (CIBA)
27			青 味 の 紫	FP. 1269107 (CIBA)
28			紫	特公 昭 35-8239 (CIBA)

キナクリドン顔料に類似の構造をもつものも、いくつか開発された ((35), (36), (37)を参照)。

(37)は線状スス-キナクリドンで前記のものと立体異性体であり、これに対して (29) などは線状トランス-キナクリドンと呼ばれる。(37)は黄色で、 α , β , γ の結晶変態があるが、このうち β -および γ -形は隠ペイカおよび堅ロウ度などがすぐれている。

また、キナクリドンの2個の $-NH-$ を $-S-$ におきかえた(38)は黄、一方だけをおきかえた(39)は橙であり、 $-O-$ の導入された(40)などは赤で、いずれも堅ロウ度のすぐれた顔料である。

また(41)は着色力も大きく、耐光性および耐溶剤性の良好な黄の顔料である。

4. テトラクロロイソインドレノン顔料

最近開発された新しいタイプの顔料にテトラクロロイソインドレノン顔料がある¹⁾。化学構造は一般式(42)で表わされるが、Rをかえることによって緑みの黄から赤

あるいはブラウンまでの色相の顔料が得られ、耐光性、耐溶剤性、耐熱性、耐薬品性などがすぐれている。基本構造では(42)と類似の顔料は以前から報告されているが(42)は2個のイソインドレノンのベンゼン環に4個の塩素を導入したことが特徴で、これによって各種性能が向上するといわれる。(表-7 参照)

5. 染付レーキ²⁾

アルミナホワイト $Al(OH)_3 \cdot 3H_2O \cdot xAl(OH)_2OSO_3H$ のような体質顔料に、酸性染料や塩基性染料水溶液を加えて、染料を体質顔料に吸着させ、更に適当な沈殿剤を加えて、レーキにしたものを染付レーキという。

一般に鮮明な色調をもち、着色力は大であるが、耐光性、耐水性が劣る。主に印刷インキに用いられる。

(1) 酸性染料レーキ

塩基性酸性染料レーキ(例, Acid Green Lake (54)), 酸性形ザンセン染料レーキ(例, Eosine Lake (55)), キノリン染料レーキ(例, Quinoline Yellow (56)) などがあるが、現在ではあまり用いられていない。

(2) 塩基性染料系レーキ

塩基性染料は分子中に $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NHC_2H_5$, $-N(C_2H_5)_2$ などの基をもつために塩基性を示し、酸またはその塩と塩をつくる。通常、塩酸塩、シュウ酸塩として市販され水に可溶性である。

表-5 キナクリドン顔料

番号	顔料名	構造	色	特許・文献
29	Quinacridone Red yellowish	r 型	黄味の赤	
30	Quinacridone Red bluish	r 型	青味の赤	USP. 2844484 2844484 2844581 (Du Pont)
31	Quinacridone Violet		赤味の紫	
32	Quinacridone Scarlet		黄味の赤	
33	Quinacridone Magenta		赤紫	USP. 2821541 BP. 828051 (Du Pont)
34	Quinacridone Maroon		マールン	

分子中の塩基を塩の形にする反応は可逆的で、分子構造の変化のため染料溶液の色が明らかに変化する。

塩基性染料レーキは一般に鮮明であるが耐光性が弱い欠点がある。しかしファナールカラー (Fanal Colors) は、鮮明で耐光性のよいレーキである。

タンニンレーキ

染料溶液にタンニンを加えて沈殿させる。アンチモンの塩を加えると沈殿は完全になる。色調は鮮明であるが耐光性が弱い。

タンニンは主成分がジガリック酸で、またアンチモン塩としては、通常、吐酒石が用いられる。

表-6 キナクリドン顔料の置換基の色

誘導体	色
3, 10 -ジクロルーキナクリドン	赤
2, 9 -ジクロルー	赤一紫
4, 11 -ジメチルー	黄一赤
2, 9 -ジメチルー	赤一紫
2, 9 -ジメトキシ-	赤一紫
3, 4, 10, 11-テトラクロルー	橙一赤
1, 3, 8, 10-テトラクロルー	橙一赤
2, 4, 9, 11-テトラブロム-	橙
2, 3, 9, 11-テトラブロム-	赤
1, 4, 8, 11-テトラブロム-	橙
2, 4, 9, 11-テトラフルオロ-	橙
1, 4, 8, 11-テトラフルオロ-	橙
2, 4, 9, 11-テトラヨード-	橙
2, 4, 9, 11-テトラクロルー	橙
2, 4, 9, 11-	
(または 1, 2, 8, 9-)テトラクロルー	黄一赤
1, 4, 8, 11-テトラクロルー	黄一赤

リタングステン酸, リンモリブデン酸, リタングステン・モリブデン酸レーキ (ファナルレーキ)

Complex Acid はリン酸基 P_2O_5 とタングステン・モリブデンの酸化物 MO_3 (M は W または Mo) が結合してできていて, ファナルカラーの基礎をなすものであるが, その構造は確実には知られていない。一般に P_2O_5 と MO_3 の比は 1 : 24 および 1 : 18 であると考えられ

ている。1 : 24 モリブデン酸およびそのアンモニウム塩の構造は,

$3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3$; $3(NH_4)_2 \cdot O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3$
で分子中に 6 個の水素原子を含む塩基度を示しているから, この酸に対し 6 分子の塩基性染料が直接結合できる可能性を示している。

W : Mo = 9 : 1 が耐光性は最も強く, W が多い方が鮮明度は高い。耐光性は 4 ~ 5 級でタンニンレーキの 1 ~ 2 級より, 一段とすぐれてはいるが, その強さは大体ナフトールカラー級である。

6. その他

1) ニトロ系顔料

黄色で, $-NO_2$ を有し, これ以外に発色基をもたない色素で, つぎのようなものがあるが, 耐光性はあまり強

表-7 テトラクロロイソインドリノン顔料

番 号	構 造			
42				
	R	DMF 溶液の吸収		顔 料 の 色
		$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	
43	— (ヒドラジン)	391 ^{mμ}	(不 溶)	緑 味 の 黄
44		400	3.986	黄
45		385	3.945	緑 味 の 黄
46		425	4.000	赤 味 の 黄
47		391	4.143	緑 味 の 黄
48		420	4.27	橙
49		425	4.126	赤
50		412	4.247	赤 味 の 黄
51		436	3.934	赤
52		412	4.265	赤 味 の 黄
53		435	4.112	ブ ラ ウ ン

くない。現在ではほとんど用いられていない。

文 献

- 1) A. Pugin ほか; *J. Paint Technol.*, 37, (488)1075 ~1094 (1965)
- 2) 森融利; “有機顔料” p. 130~154, 誠文堂 (昭 29)