講座

有機顔料講座 (4)* UDC 667.622.32:668.819.5

フタロシアニン系顔料 (1)

Organic Pigments (IV)

Phthalocyanine Pigments (1)

橋 爪 清**
HASHIZUME Kiyoshi

1. 概 説

1927 年, de Diesbach らがフタルイミドの合成中に青色物質が生成することを認めてから, 1934 年, R. P. Linstead らの第 1 報に始まる偉大な研究を根幹として, 今日のパタロシアニンが成り立った。

フタロシアニン顔料として, 銅フタロシアニン (Phthalocyanin Blue B) が市場に出たのは, 欧州 (1935 年), 米国 (1963 年), 日本 (1937 年) である¹⁾。

フタロシアニン (3) は Porphin (1) の 4 個のメチン基 (-CH=) が -N= に置きかえられた Porphyrazine (あるいは tetra-azaporphin ともしう) (2) の Pyrol 核の外側の 1 対の H をベンゼン核に置きかえられた tetra-benzoporphyrazine である¹⁾。

(1)
Porphin (2)
Porphyrazine
(Tetraazaporphin) (3)
Tetrabenzoporphyrazine
(Phthalocyanine)

フタロシアニンの中央の N 原子に結合した 2 つの H 原子を Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Ni, Mn, Co, Cr, Pb, Cu, Hg, Sn⁺², Fe⁺² などの金属で置換した金属

フタロシアニンを作ることができるが¹⁾, なかでも, 銅フタロシアニンが最も鮮明な青色で, 安定である。

銅フタロシアニンはハロゲン化, スルホン化, クロルメチル化などによってベンゼン核にハロゲン (Cl, Br) スルホン酸基クロルメチル基などを導入できる。

また, アルキル基, ニトロ基, ハロゲン, スルホン酸基, アルコオキシ基, フェニル基などで置換された無水フタル酸誘導体を用いて, それぞれの置換基をもつ銅フタロシアニン誘導体が得られる。

フタロシアニンは熱に対してきわめて安定で, 450~500°C で, ほとんど分解せずに昇華する。大部分の有機溶剤に不溶である。 α -クロルナフタレンには熱時においてわずかに溶解する。濃硫酸には溶けるが, 銅フタロシアニンは, 濃硫酸溶液を水に注入, 析出することによって, 95% 以上の収率で回収することができる。無金属フタロシアニンは硫酸濃度が高いと分解する^{2,3)}。

銅フタロシアニンは硫酸塩ばかりでなく, オルトリン酸塩 (4), ピロリン酸塩 (2), クロルスルホン酸塩 (2), 過塩素酸塩 (2), ヨウ化水素酸塩 (4), 臭化水素酸塩 (2), 塩化水素酸塩 (2) を作る³⁾ (カッコ内は結合酸成分モル比)。

銅フタロシアニンは同質多形で, α -, β -, γ -, δ -, ϵ - などの結晶形態が知られている。これらの結晶形態については顔料の性質に重要な関係があるので後述する。

現在, 顔料として工業的に用いられているフタロシアニン類はつぎのようである。

1. 銅フタロシアニン
2. 無金属フタロシアニン

昭 42.5.10 受理

* (3) 本誌 30 [8] 376~381 (1967)

** 東洋インキ製造株式会社
中央区京橋 2-6

3. ハロゲン化 (Cl, Br) 銅フタロシアニン
4. スルホン化銅フタロシアニン
5. その他の銅フタロシアニン誘導体および異種金属フタロシアニン

フタロシアニンは顔料ばかりでなく、染料として、あるいは触媒、半導体などとして用いられる。詳細については鈴木茂氏の論文⁴⁾を参照されたい。

また、染、顔料としての解説には、化成品工業協会発行、染料と薬品、第5巻、11月号(1960)がよいと思う。番匠、関口両先生が「フタロシアニン化学の発展と変遷」と題してまとめられておられる論文⁵⁾は、顔料技術者にとってはきわめて有益な知識を与えるものと思う。フタロシアニン全体をまとめたものでは、P. H. Moser, A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds⁶⁾"

が良いと思う。
なお、ここでおことわりしておきたいのは、本講座は主として顔料に使われる方々を対象として、やや専門的な内容にも入りながら、有機顔料を解説したいと考えて執筆した次第であるから、引用文献は本講座の目的内で、気楽に読んでいただけるように、日本語の解説論文を主に取上げることにしたことである。

2. 合 成

フタロシアニンの生成条件は、(1) ニトリル基をもつ2個の炭素間に二重結合があるかまたは容易にそれに変わり得ること、(2) オルソ五員環を作りやすいこと、(3) ニトリルが熱安定性であり副反応の要素がないことである。

したがって、(6), (7), (8), (9), (10), (11) からは生成されるが (12), (13), (14), (15), (16), (17) からは生成しない。

(1) 銅フタロシアニン

工業的にはつぎの2方法が重要である。

a) Wyler 法 (尿素法ともいう)

b) ニトリル法

a) Wyler 法

液相法 (不活性有機溶媒を用いる方法)

一例として I. G. 法を示す⁷⁾。無水フタル酸 500 部、尿素 1,050 部、塩化第一銅 100 部、トリクロルベンゼンの混合物を 130°C に加熱し、無水塩化アルミニウム 125 部、無水塩化第二鉄 50 部の混合物を加え、180~200°C に加熱する。対理論収率 98%。

固相法 (不活性有機溶媒を用いない方法)

一例として森氏の成書⁸⁾に紹介されている方法を示す。

尿素 130 部、ホウ酸 5 部をかきまぜながら溶融し、150°C において無水フタル酸 100 部および無水塩化第二銅 20 部を混合したものを添加し、色素が生成するまで 200°C に加熱する。反応終了後、冷却、粉碎し、温希カ性ソーダ、温希塩酸で洗い未反応物を除き、約 8 倍量の濃硫酸に溶解し、これを 5% 硫酸濃度になるように大量の水水中に注入すると銅フタロシアニンが沈殿する。これを水洗、乾燥、粉碎する。収量は 65~70 部。触媒と

してモリブデン酸アンモンが最良で、他にバナジン酸アンモン、亜硫酸、リン酸アンモンなども用いられる。塩化第二銅のかわりに塩化第一銅を用いてもよい。

Wyler 法の反応過程はつぎのように考えられている⁹⁾。

b) ニトリル法

液相法 (不活性溶媒を用いる方法)

一例として旧 I. G. 法を示す⁷⁾。

300 kg のトリクロルベンゼンに、80°C で 64 kg の塩化第一銅、25 kg のピリジンを加え、100°C に 1.5 hr. 加熱した後、750 kg のトリクロルベンゼンと 150 kg のフタロジニトリルを加え、200~205°C に 6 hr. 加熱し、93% の対理論収率で目的物を得る。

固相法 (不活性溶媒を用いない方法)

i) 硫酸ナトリウム担体法⁷⁾

フタロジニトリル (95%) 1,000 kg と塩化第一銅 240 kg を 3,000 kg の硫酸ナトリウムとともに 140°C に加熱し、91% の対理論収率で得る。

ii) 無担体法⁷⁾

100 部のフタロジニトリルに対し、32 部 (場合により 36 部まで) の塩化第一銅を用い、150~160°C に加熱融解し、280°C まで反応温度が上がり終結する。対理論収率 90%。

ニトリル法の固相法で特に留意しなければならないのは、上述した担体法、無担体法ではともにモノクロル銅フタロシアニンを生ずることである。すなわち、

塩化第一銅を用いたときは、200°C 以上では

200°C 以下では

CPC : 銅フタロシアニン

ClCPC : モノクロル銅フタロシアニン

によってモノクロル銅フタロシアニンが生成する。実際の反応として、200°C 以下に保つことは困難であるから、モノクロル銅フタロシアニンの生成を防ぐためには、尿素とか NH_3 などを添加しなければならない。

塩化第二銅を用いるときにはモノクロル銅フタロシンのみができる。

このことは、固相法で連続的に合成しようとするときに考えなければならないことである。モノクロル銅フタ

ロシアニンが副生すると、以後の顔料化やできた顔料に大きな影響を及ぼす。詳細については筆者の拙文⁹⁾を参照されたい。

(2) 無金属フタロシアニン

工業的にはまず Ca あるいは Na フタロシアニンを作り、ついで塩酸で処理して金属を除く方法、および有機アミンを用いて直接合成する方法がある。

(i) カルシウム法¹⁰⁾

フタロニトリル、酸化カルシウムおよびホルムアミドの混合物を 160~170°C に加熱し、Ca-フタロシアニンを合成したのち、15% HCl 中で 5~8 hr. 煮沸してメタルフリーフタロシアニンとする。収率約 70%。

(ii) ナトリウム法¹⁰⁾

イソアミル、ヘキシルあるいはヘプチルアルコール中でフタロニトリルとナトリウムとを加熱し、ジナトリウムフタロシアニンを合成し、メタノールで処理してメタルフリーとする。収率定量的。

(iii) シクロヘキシルアミン法¹¹⁾

トリクロルベンゼン中にフタロニトリルを加え、130°C に加熱し、ついでシクロヘキシルアミンを加えたのち、210~5°C で 12 hr. 反応しメタルフリーフタロシアニンを得る。収率 65~70%。

(3) ハロゲン化銅フタロシアニン

銅フタロシアニンに低温でハロゲンを作用させると、付加化合物を作りアルカリで脱ハロゲン化される。通常、トリクロルベンゼン、熔融無水フタル酸あるいは無水塩化アルミニウムと食塩との熔融混合物が溶媒または希釈剤として用いられる。中性溶媒より酸性溶媒の方が塩素化は進行し、低ハロゲン化物を得るにはトリクロルベンゼンが、高ハロゲン化物には後二者が適する。

臭素と塩素との混合物でハロゲン化を行なうとブロム化およびクロル化された銅フタロシアニンが得られる。

塩素化においてはまず 4- または 5-位置に塩素置換が起こる。

高塩素化銅フタロシアニンの製法には、つぎの 3 方法があるが、もっぱら (イ) の方法が採用されている。

(イ) 銅フタロシアニンの無水塩化アルミニウムと食塩との熔融混合物中での塩素化。

(ロ) テトラクロル無水フタル酸、尿素、塩化銅の縮合。

(ハ) テトラクロルフタロジニトリルと塩化銅との反応。

(イ) 無水塩化アルミニウム法⁷⁾

一例をあげると、909 kg の無水塩化アルミニウム、200 kg の食塩、および 200 kg の粗製銅フタロシアニン

を混合し, 180~200°C で融解物中に 24 hr. 塩素を通ずる。触媒は塩化第一鉄が用いられる。

(ロ) テトラクロル無水フタル酸, 尿素, 塩化銅の縮合¹²⁾

一例として, USP 2,549,842 の方法を示す。

300 g のトリクロルベンゼン中にテトラクロル無水フタル酸 30 g, 尿素 40 g, 塩化第一銅 4 g および四塩化チタン 8 g を加え, 常温で 1 hr., 100~165°C で 45 min., 165~170°C で 1 hr., 175~180°C で 1.5 hr. 加熱かくはんして縮合することにより, 対理論収率 85~90% で得られる。

しかし, この方法で得られる“フタロシアニングリーン”の鮮明度は, (イ)方法に比べて劣るので, あまり採用されていない。

(ハ) テトラクロルフタロジニトリルと塩化銅との反応

一例として芳賀氏¹³⁾の方法を示す。

無水フタル酸 50 g 中にテトラクロルフタロジニトリル 100 g および酸化第二銅 15 g を加え, 255~265°C で 5~7 hr. 反応する。生成塩素化銅フタロシアニンの塩素含有個数は 15.6~15.8 で鮮明な緑色を呈す。対理論収率 90~93%。未反応ニトリルは再使用できるという。

(4) スルホン化銅フタロシアニン

銅フタロシアニンを発煙硫酸でスルホン化すると, おのおの異なったベンゼン核の 4-位置に置換されたモノないしテトラスルホン酸またはこれらの混合物が得られる。スルホン化剤としてはもっぱらクロルスルホン酸, 発煙硫酸が用いられる。

銅テトラ-(3)-クロルフタロシアニンはスルホン化を受けるが, 銅テトラ-(4)-クロル体はスルホン化されない。さらに高度に塩素化されたものは, スルホン化を受けないが, スルホン化銅フタロシアニンは塩素化を受ける。銅フタロシアニンの発煙硫酸, あるいはクロルス

ルホンによるスルホン化の条件と生成物はつぎのようである⁷⁾。

スルホン化無水フタル酸から Wyler 法でテトラスルホン化銅フタロシアニンを作ることができる。

スルホン化銅フタロシアニンはアルミナ体質の存在下で, 塩化バリウムによりレーキ化して顔料“Fast Sky Blue”となる。染料としても用いられる。

つぎにフタロシアニン系顔料の合成経路図を図-1 に示した。

なお, 詳細については筆者の拙文⁸⁾を参照して頂ければ幸甚である。

図-1 フタロシアニン系顔料の合成経路図

- SCPC : スルホン化銅フタロシアニン (Cupero Cyanine GS)
CPC : 銅フタロシアニン (Cyanine Blue B)
MEPC : 無金属フタロシアニン (Cyanine Blue G)
LCPC : 低塩素化銅フタロシアニン
MCPC : 中塩素化銅フタロシアニン (Cyan Peacock Blue G)
YPCG : 黄味なフタロシアニングリーン (Cyanine Green 6 G, 8 G)
CPCG : 銅フタロシアニングリーン (Cyanine Green B)
MFPCG : 無金属フタロシアニングリーン (Cyanine Green G)

(5) その他の銅フタロシアニン誘導体および異種金属フタロシアニン

銅フタロシアニン誘導体や異種金属フタロシアニンは、顔料としてはもっぱら塗料用として用いられる。合成法は既述のように無水フタル酸誘導体を原料として合成する方法と、銅フタロシアニンに直接反応させる方法がある。異種金属フタロシアニンは、フタロニトリルと金属塩化物との反応によって合成する場合が多い。

参 考 文 献

- 1) 森鋈利, “有機顔料”, p. 168~178 (昭 29) (誠文堂)
- 2) 番匠ら, 染料と薬品, 11 (10), 431~442 (1966)
- 3) 番匠ら, 顔料, 7 (4), 88~885 (1963)
- 4) 鈴木, 化学工業資料, 27 (6), 241 (昭 34)
- 5) 関口, 番匠ら, 色材, 37 (6), 191~202 (1964)
- 6) P. H. Moser, A. L. Thomas, “Phthalocyanine Compounds” (Reinhold Publishing Corp.) (1963)
- 7) 番匠ら, 染料と薬品, 5 (11), 513~526 (1960)
- 8) 橋爪, Ibid., 527~534 (1960)
- 9) 橋爪, 色材, 39 (3), 129~134 (1966)
- 10) FIAT, 1313, III, 273~347
- 11) USP, 2,820,796 (1958)
- 12) USP, 2,549,842 (1950)
- 13) 芳賀ら, 染料と薬品, 5 (11), 566~567 (1960)

色 材 協 会 誌 Vol. 40 No.10 (予告)

報 文

吹付け塗装における塗料の流出量

吉 田 豊 彦 (日 本 油 脂(株))

色判定方法の客観化について

山 本 和 子 (日 本 ペ イ ン ト(株))

吹付け塗りにおけるタルミ

牧 島 博・豊 田 常 彦・後 藤 昭 忠
(大 日 本 塗 料(株))

資 料

ゴムの耐候性に及ぼす酸化チタンの影響

占 部 誠 亮・吉 田 定 雄
(藤 倉 電 線(株))

ゴムの耐候性に及ぼす酸化亜鉛の影響

占 部 誠 亮・楠 廉 平
(藤 倉 電 線(株))

世界の塗料動向について

西 田 滋・高 橋 威
(大 日 本 塗 料(株))

講 座

有機顔料講座 (5)

橋 爪 清 (東 洋 イ ン キ 製 造(株))

抄訳, 文献, 特許抄録