New Quinacridone Pigments

UDC
667.622.32
:668.883.81

Kunihiko TAKAGI, Kazuyuki KUROSU
and Isao FUJII
Dainippon Ink & Chemicals Co., Ltd.

Abstract

Chloro- and methyl-substituted derivatives of linear quinacridone were synthesized by the Liebermann method.

The effects of substituent and the crystal form on colour were studied. The derivatives synthesized were 4,11-dichloro-, 3,10-dichloro-, 2,9-dichloro-, 4,11-dimethyl-, 3,10-dimethyl-, 2,9-dimethyl-, 2,4,9,11-tetramethyl-, and 1,2,4,8,9,11-hexachloro-quinacridone. Various crystal forms were prepared by the following methods.

- precipitation from conc. H_2SO_4 solution by dilution with water
- precipitation from dimethylformamide/10% alc. KOH solution by dilution with water
- refluxing in organic solvents
- vi. milling with organic solvents and NaCl in a ball mill

The colour of the pigments ranged from yellowish scarlet to reddish violet. The number of crystal forms was from 2 to 4 for each derivative. The colour differences among various crystal forms of the substituted quinacridones were smaller than those of the non-substituted one. In organic solvents the crystal forms of the methyl derivatives were more easily transformed than those of the chloro-derivatives.

新規なキナクリドン顔料

UDC
667.622.32
:668.883.81

高木 邦彦*・黒須 収之*・藤 井 勲*

要 旨

線状キナクリドン(キン-(2,3b) アクリジン-5,12(7,14) ジオン)の塩素およびメチル置換体, 8種を合成し, 色相に対する置換基の効果および結晶形と色相との関係について検討した。これらの置換キナクリドンは, ジエチルサクシニルコハク酸より 2,5-ジアリルアミノテレフタル酸を得, さらにこれをポリリン酸(115% H_5PO_4)で脱水閉環する方法により合成された。後処理法としては, (1)酸処理法, (2)アルカリ性ジメチルホルムアミド処理法, (3)有機溶媒中での煮沸処理法, および(4)ボールミリング処理法をとった。生成物につき, 自記分光光度計による測色およびX線回折による結晶形の判定を行なった結果は次のようである。

- i) 黄橙色～赤紫色の顔料が得られた。
- ii) 各置換キナクリドンは, 2～4個の結晶形が存在する。
- iii) 結晶形の相違による色相の差は, 2,9-ジクロルおよび2,9ジメチル置換体を除き, 無置換体よりも小さい。
- iv) 有機溶媒中での結晶転移性は, メチル置換体の方が塩素置換体よりも大きい傾向にある。

1. 緒 言

赤色系の有機顔料として近年ますますその需要が増加しているキナクリドン系顔料は, 次に示される構造式において置換基のない, すなわちRがHの線状キナクリドンが主体であり, 色相および多形現象についての詳しい報告がある。

しかしRがH以外の置換キナクリドンに関しては色相のみの記載にとどまり, 結晶形と色相との関係についての報告は少ない。著者らは, 数ある置換キナクリドンのうち, Rが塩素あるいはメチル基を有する8種の顔料を合成し, 色相に対する置換基の効果および結晶形と色相との関係について検討したので報告する。

合成は, Liebermannの方法¹⁾に準じ, 図-1 記載の方法に従って, ジエチルサクシニルコハク酸とアニリン類との縮合を行ない, 2,5-ジアリルアミノ-3,6-ジヒドロテレフタル酸ジエチルエステルを生成させ, これを酸

図-1 キナクリドンの経路

化, 加水分解することにより, 2,5-ジアリルアミノテレフタル酸とする。さらにこれをポリリン酸により脱水閉環してキナクリドンを合成した。

測色は, 生成物をメラミン・アルキド樹脂塗料とし, これをブリキ板に焼付け塗装したものにつき自記分光光度計により行なった。また, 結晶形の判定は粉末法によるX線回折で行なった。

2. 実験および結果

2.1 キナクリドン類の合成

2.1.1 4,11-ジクロルキナクリドンの合成

o-クロルアニリン(東京化成, 一級) 25.0g とジエチルサクシニルコハク酸(鉄興社, mp. 128~129°C) 20.0g および塩酸(35%) 1.3g をエタノール(東京化成, 一級) 200g 中に入れ, 6時間還流下反応させた。この反応液中に 50% 水酸化カリウム水溶液 30.0g とニトロベンゼン-m-スルホン酸ナトリウム 40.0g を加え, 還

昭 43.3.11 受理

* 大日本インキ化学工業(株) 徳丸工場
東京都板橋区新河岸 1-3-1

流下6時間反応させたのち、濃塩酸で中和して冷却した。次いで、口過、アルコール洗浄して、2,5-ジ(0-クロルアニリノ)テレフタル酸 25.0g を得た。これを 500 g のポリリン酸 (日本化学, 115% H_3PO_4) と 150°C, 3 時間かきまぜたのち、3l の冷水で希釈して結晶化した。これを口過し、1%カセイソーダ水溶液 500g で洗浄した。22.0g (収率 61.5%) の 4,11-ジクロルキナクリドン(I)を得た。

分析値 Cl: 17.58%

理論値 18.64% ($(C_{20}H_{10}N_2O_2Cl_2)$ として)

2・1・2 他のキナクリドン類の合成

以下、2・1・1 と同様にしてジエチルサクシニルコハク酸 20.0g, エタノール 200g を用いて 7 種類のアニリン類 (試薬一級または同等精製して使用) と反応させた結果、表-1 のようであった。

また、生成物の分析値は 表-2 のようであった。

2・2 後処理

合成された各キナクリドン類の結晶を純粋な結晶形とするために次の方法で処理した。各法を無置換キナクリドンに適用した場合に 2・2・1 の方法では、 α 形 (不安定形)、2・2・2 の方法では、 α -形+ γ -形、2・2・3 の方法では、 β -形 (準安定形) および 2・2・4 の方法では、 γ 形 (安定形、溶媒としてジメチルホルムアミド使用) が得られる現象を、結晶形の判定基準とし、詳細はX線回折の結果により決定した。

2・2・1 酸処理 (氷水中投入)

I に対して、その 10 倍量の濃硫酸 (試薬一級, 98%) に 5~7°C において溶解したのち、50 倍量の氷水中へ投入すると橙色の析出物 (I a) が得られる。このものは α 形 (不安定形) である。

以下同様にして II ~ VIII について行なった結果は 表-3 に示される。

表-3 表に示されるように、本法で行なうと結晶形が

表-2

生成物		C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
II	分析値	—	—	—	16.48
	計算値	—	—	—	18.64
III	分析値	—	—	—	17.46
	計算値	—	—	—	18.64
IV	分析値	76.14	4.67	8.24	—
	計算値	77.65	4.71	8.24	—
V	分析値	77.17	4.68	8.40	—
	計算値	77.65	4.71	8.24	—
VI	分析値	76.25	4.80	8.12	—
	計算値	77.65	4.71	8.24	—
VII	分析値	70.27	4.34	7.51	—
	計算値	78.80	5.43	7.61	—
VIII	分析値	—	—	—	38.24
	計算値	—	—	—	41.04

表-3

使用クルード顔料		生成物	
名称	量 (g)	色相	結晶形
II	10.0	赤色	判明せず
III	10.0	赤紫色	判明せず
IV	10.0	黄橙色	IVa α -形
V	10.0	赤色	判明せず
VI	10.0	赤紫色	判明せず
VII	10.0	赤色	VIIa α -形
VIII	10.0	黄赤色	VIIIa α -形

判別し得るものと、結晶性が悪いために判別し得ないものがある。III について “unclassified form” として他結晶形と区別し²⁾、また、VI については独立した結晶形と

表-1

使用アニリン		ポリリン酸 使用量 (g)	生成キナクリドン		
名称	量 (g)		名称	収量 (g)	収率 (%)
m-クロルアニリン	25.0	500	3,10-ジクロルキナクリドン (II)	21.6	60.3
p-クロルアニリン	25.0	1,500	2,9-ジクロルキナクリドン (III)	22.5	62.8
o-トルイジン	22.0	500	4,11-ジメチルキナクリドン (IV)	19.5	61.0
m-トルイジン	22.0	500	3,10-ジメチルキナクリドン (V)	20.3	64.1
p-トルイジン	22.0	500	2,9-ジメチルキナクリドン (VI)	20.1	63.0
m(2,4)-キシリジン	24.0	500	2,4,9,11-テトラメチルキナクリドン (VII)	16.2	46.8
2,4,5-トリクロルアニリン	55.0	2,000	1,2,4,8,9,11-ヘキサクロルキナクリドン (VIII)	17.0	34.9

表-4

使用クルード顔料		生 成 物	
名 称	量 (g)	色 相	結 晶 形
II a	20.0	赤 色	II a α -形
III a	20.0	赤 色	III a α -形
IV a	20.0	黄 橙 色	IV a α -形
V a	20.0	赤 色	V a α -形
VI a	20.0	赤 紫 色	VI b β -形
VII a	20.0	赤 色	VII b β -形
VIII a	20.0	帯黄赤色	VII b β -形

判定した報告³⁻⁵⁾がみられる。

2・2・2 酸処理 (水添加)

I に対して, その 10 倍量の濃硫酸 (同上) に 5~7°C において溶解したのち, 同温にて, 1 ml/min の速度で, 20 倍量の水をかきまぜながら添加すると橙色の析出物 (I a) が得られる。このものは α -形 (同上) である。

以下同様にして II~VII について行なった結果は 表-4 に示される。

III については文献²⁾の β -形 (準安定形) に相当する。

2・2・3 アルカリ性ジメチルホルムアミド処理

I に対して, その 30 倍量のジメチルホルムアミド (国産化学, 試薬一級, bp. 153°C. 以下 D.M.F. と略称する。) と 10% アルコール性水酸化カリウムとの溶液 (重量比, 5:1) に溶解したのち, 1 ml/min の速度で 15 倍量の水をかきまぜながら添加すると黄橙色の析出物 (I a) が得られる。このものは α -形と β -形の混った結晶状態にある。

以下同様にして II~VI について行なった結果は 表-5 に示される。

III については文献²⁾の γ 形 (安定形) に相当し, また VI の α 形は文献³⁻⁵⁾のスーパーイエロー形に相当する。

2・2・4 有機溶媒中での煮沸処理

表-5

使用クルード顔料		生 成 物	
名 称	量 (g)	色 相	結 晶 形
II a	20.0	赤 色	II a α -形
III a	20.0	赤 紫 色	III b β -形
IV a	20.0	橙 色	IV c γ -形
V a	20.0	赤 色	V b β -形
VI a	20.0	赤 色	VI a α -形

I に対して, その 10 倍量の有機溶媒—アセトン, 酢酸エチル, エチルアルコール, ニトロベンゼン, D.M.F. (以上, 国産化学, 試薬一級品) および N-メチル-2-ピロリドン (BASF: bp. 201~202°C) —に浸セキし, 沸点にて 10 時間煮沸処理する。アセトン, 酢酸エチル, エチルアルコールでは変化なく, ニトロベンゼン, D.M.F. および N-メチル-2-ピロリドンでは黄橙色の粉末 (I b) が得られる。このものは β -形 (安定形) である。なお使用クルード顔料は 200 mesh 以下とした。

以下同様にして II~VIII について行なった結果は 表-6 に示される。

2・2・5 ミリング処理

I を 10g, 150ml の有機溶媒—キシレンまたは D.M.F. (おのおの国産化学, 試薬一級)—および 100g の精製食塩と共に, ステンレス製ボールミル (容積 1l, 直径 9.4 mm のクロムスチール製ボール 4.5 kg 入り) 中にて, 250 rpm/min の回転速度で 72 時間ミリングする。使用有機溶媒, キシレン, D.M.F. いずれの場合とも変化が認められなかった。

以下同様にして II~VI について行なった結果は 表-7 に示される。

2・3 測定

2・3・1 色相

表-6

使用クルード顔料		使用有機溶媒と生成物					
名 称	量 (g)	アセトン	酢酸エチル	エチルアルコール	ニトロベンゼン	D. M. F.	N-メチル-2-ピロリドン
II a	10.0	×	×	×	×	II b β -形	II b β -形
III a	10.0	×	×	×	α -形+ β -形	III b β -形	III b β -形
IV a	10.0	×	IV b β -形	IV b β -形	IV b β -形	IV c γ -形	IV c γ -形
V a	10.0	×	×	×	V b β -形	V c γ -形	V c γ -形
VI a	10.0	VI b β -形	VI b β -形	VI b β -形	VI b β -形	VI b β -形	VI b β -形
VII a	10.0	×	×	×	×	VII c γ -形	VII b δ -形
VIII a	10.0	×	×	×	VIII b β -形	VIII b β -形	VIII c γ -形

[註] 表中×印は転移がみられなかったもの

表-7

使用クルード顔料		使用溶媒および生成物	
名 称	量 (g)	キシレン	D. M. F.
IIa	10.0	変化なし	変化なし
IIIa	10.0	IIIb β -形	IIIb β -形
IVa	10.0	IVb β -形	IVc γ -形
Va	10.0	変化なし	Vb β -形
VIb	10.0	VIa α -形	VIa α -形

イ) 試料の作成

不乾性油型アルキド樹脂 (Bechosol J-522-50, n. v. 50%) とブチル化メラミン樹脂 (Super Bechamine J-820, n. v. 50%) との配合樹脂 (配合比 7:3) 中に顔料 (顔料分 10%) を混合し, ロールで練ったものをブリキ板にスプレー塗装し, 16 時間放置したのち, 120°C で 30 分間要して焼付けした。

表-8

試 料		C. I. E. 色度図による測定値				
キナクリドン名	試料 No.	x	y	λ_d	Y	P_e
4, 11-ジクロル キナクリドン	I a	0.5479	0.3595	599.8	11.45	75.2
	I b	0.5811	0.3446	505.2	10.20	80.0
3, 10-ジクロル キナクリドン	II a	0.5042	0.3193	614.2	5.70	5.28
	II b	0.5152	0.3182	615.0	5.25	55.5
2, 9-ジクロル キナクリドン	III a	0.4610	0.3014	649.0	4.25	36.3
	III b	0.4521	0.2695	-495.0	3.10	45.8
4, 11-ジメチル キナクリドン	IV a	0.5392	0.3407	604.5	6.95	66.2
	IV b	0.5676	0.3259	611.5	7.35	71.2
	IV c	0.5911	0.3328	609.2	10.50	79.8
3, 10-ジメチル キナクリドン	V a	0.5271	0.3163	616.5	4.95	58.0
	V b	0.5223	0.3264	610.2	5.50	59.5
	V c	0.5474	0.3231	612.4	6.65	65.2
2, 9-ジメチル キナクリドン	VI a	0.5440	0.2901	675.0	5.60	55.8
	VI b	0.4601	0.2831	-493.7	3.20	40.7
2, 4, 9, 11- ヘキサクロル キナクリドン	VII a	0.5413	0.3223	620.5	3.90	63.5
	VII b	0.5402	0.3103	613.0	6.75	60.0
	VII c	0.4787	0.3119	621.0	9.80	44.0
1, 2, 4, 8, 9, 11- ヘキサクロル キナクリドン	VIII a	0.5658	0.3171	616.0	8.90	68.6
	VIII b	0.5809	0.3309	610.0	6.75	76.0
	VIII c	0.6081	0.3273	611.5	10.9	82.8
無置換 キナクリドン	α -形	0.5000	0.3079	625.0	5.45	48.5
	β -形	0.4279	0.3045	650.0	3.70	28.3
	δ -形	0.5715	0.3142	618.0	9.60	69.2

ロ) 測定器

日立, 自記分光光度計 EPR 2 型

ハ) 結果

測色結果は表-8 に示される。なお比較のため無置換キナクリドンの測定値を併記した。

ジ置換体における色相について, 置換位置で比較すると, 深色性は塩素およびメチル置換体とも, 2, 9-位>3, 10-位, >4, 11-位の順になっている。無置換キナクリドン (γ -形) と比べると, 3, 10-位および 4, 11-位は浅色性であり, 2, 9-位は無置換キナクリドン (β -形) よりも深色性である。また同位の場合, おのおの最安定形結晶について比較すると, 塩素置換体とメチル置換体とでは, 2, 9-位では同程度, 3, 11-位では塩素置換体, 4, 11-位ではメチル置換体がやや深色性である。

結晶形の相違による色相の変化は, 無置換キナクリドンと比べて, 2, 9-位に塩素およびメチル基が導入された

ジ置置体以外はいずれも小さい。

2・3・2 結晶形

イ) 測定器および測定条件

理学電機 (株) 製 “ガイガーフレックス 2001” Target; Cu, Filter; Ni, Voltage; 30 KVP, Current; 15 mA, Count Full Scale; 500~1,000C/S, Time Constant; 4 sec, Chart Speed; 1 cm/m, Scanning Speed; 1°/m, Receiving Slit; 0.3 mm, Divergency; 1°

ロ) X線回折像

図-2~図-22 に示される。

3. 考 察

8 種の置換キナクリドンについて, 色相と結晶形との関係が判明した。これらのデータは固溶体顔料⁶⁻¹⁰⁾の作成に利用できる。

キナクリドン系顔料の後処理法として, フタロシアニン系顔料で一般に行なわれている酸処理法 (2・2・1) をとると, 非常に Amorphous な状態となり顔料としては適当でなくなる。この結晶は他結晶形への転移における活性化エネルギーが小さいため, 有機溶媒による煮沸処理 (2・2・4) により, 容易に安定形に転移する¹¹⁾。

酸処理法 (2・2・2) とアルカリ性ジメチルホルムアミド処理法 (2・2・3) とは, ともに再結晶法であるが, 両方法での結果を比較すると, 3, 10-ジクロルキナクリドンでは同一結晶形, 4, 11-ジクロル, 2, 9-ジクロル, 4, 11-ジメチル, および 3, 10-ジメチル

図-2 Ia

図-3 Ib

図-4 IIa

図-5 IIb

図-6 IIIa

図-7 IIIb

図-8 IVa

図-9 IVb

図-10 IVc

図-11 Va

図-12 Vb

図-13 Vc

図-14 VIa

図-15 VIb

図-16 VIIa

図-17 VIIb

図-18 VIIc

図-19 VIId

図-20 VIIa

図-21 VIIb

図-22 VIIc

ルキナクリドンでは、後者により、より安定な結晶形、また、2,9-ジメチルキナクリドンでは、前者により、より安定な結晶形を得た。この両方法における溶解状態において、キナクリドンの酸塩およびアルカリ塩が形成されていると考えられる^{12,13)}が、再結晶法と塩の種類による生成結晶形との関連性は明確でない。

(本研究は“キナクリドン系顔料に関する研究第1報”とする。)

文 献

1) H. Liebermann, *Ann.* 404, 295 (1914)

- 2) B. P. 923069
- 3) U. S. P. 3264298
- 4) U. S. P. 3264299
- 5) U. S. P. 3264300
- 6) B. P. 896916
- 7) B. P. 955854
- 8) B. P. 968473
- 9) B. P. 1017443
- 10) U. S. P. 3160510
- 11) B. P. 1004923
- 12) U. S. P. 3265699
- 13) B. P. 943957