Studies on Quinacridone Pigment. VI.

UDC
667.622.32
:668.883.81

Crystal Transformation of Unsubstituted quinacridone- 1, 2, 4, 8, 9, 11-Hexachloroquinacridone System.

Kunihiko TAKAGI, Kazuyuki KUROSU
and Isao FUJII
Dainippon Ink and Chemicals, Inc.

Abstract

Crystal transformations of the acid pasted crystals consisting of unsubstituted quinacridone (Q.A.) and 1, 2, 4, 8, 9, 11-hexachloroquinacridon (H.C.Q.A.) in organic solvents were studied.

As organic solvents, dimethylformamide, dimethylsulfoxide and N-methyl-2-pyrrolidone were used. The effects of the ratio of two components, the solvent, the time and the temperature on crystal transformation were studied.

It was found that the crystal phase during the boiling treatment in such solvents was controlled as a function of the ratio of two components.

The following table shows a range of the ratio of two components and the crystal phase of product.

Group.	Ratio of H.C.Q.A (wt%)	Crystal Phase of Product
I	0	γ -phase of Q.A.
II	H.C.Q.A < 2.5	γ -phase + β -phase of Q.A.
III	$2.5 \leq \text{H.C.Q.A} < 80$	β -phase of Q.A. + Solid Solution
IV	H.C.Q.A ≥ 80	Solid Solution
V	100	γ -phase of H.C.Q.A

The β -crystal phase of Q.A. obtained in the group III were mainly studied. The speed and activation energy of the crystal transformation in N-methyl-2-pyrrolidone were affected with the ratio of H.C.Q.A., and its mechanism was considered.

Color of the produced crystal changed remarkably with the ratio of two components.

** Itabashi-ku, Tokyo

キナクリドン系顔料に関する研究 (第6報)*

UDC
667.622.32
:668.883.81

無置換キナクリドン—1, 2, 4, 8, 9, 11-ヘキサクロル キナクリドン系の結晶転移

高木 邦彦**・黒須 収之**・藤井 勲**

要 旨

無置換キナクリドンと 1, 2, 4, 8, 9, 11-ヘキサクロルキナクリドンとの混合系の、高誘電率有機溶媒中における結晶転移現象について検討した。

その結果、両成分を混合し、酸ペースト処理して得た結晶は、組成により結晶状態並びに、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよび N-メチル-2-ピロリドン中での結晶転移性が異なることを認めた。特に、1, 2, 4, 8, 9, 11-ヘキサクロルキナクリドンが 2.5% 以上 80% 未満の系では無置換キナクリドンの β -型結晶への転移がみられ、その転移速度および活性化エネルギーは組成により影響されることがわかった。

また、80% 以上の系では末端型固溶体の生成を認めた。

以上のような結晶転移現象につき X 線回折のほか、電子顕微鏡写真並びに色相の観点からも追求を行なった。

1. 緒 言

酸ペースト法によって得られる無置換キナクリドン (QA) の α -型結晶は、たとえば N-メチル-2-ピロリドン (NMPy) のような高誘電率有機溶媒中で処理すると γ -型結晶へ転移することが知られている¹⁾。著者らは先に、この処理において、1, 2, 4, 8, 9, 11-ヘキサクロルキナクリドン (HCQA) を添加しておく β -型へ結晶転移するという特殊な現象を見だし、一部報告した²⁾。

従来、フタロシアニン系顔料においては、有機分散系での結晶成長抑制 (耐溶剤性向上) を目的として、種々の同族化合物の添加が有効であることが知られている。たとえば、銅フタロシアニンの α -型結晶の成長抑制ないし成長阻止作用を有するものとして、低ハロゲン化銅フタロシアニン³⁾、異種金属フタロシアニン³⁾⁴⁾、あるいはこれらの混合物⁵⁾が知られている。

キナクリドン系顔料においては、たとえば、2, 9-ジメチルキナクリドンの α -型結晶は、HCQA の添加により NMPy 中での β -型結晶への転移が阻止されること⁶⁾、あ

るいはジ置換体二成分系においては、一部固溶体化するが結晶成長は各成分单独の場合と比べ著しく劣るものがある⁷⁾など、同族系化合物が結晶成長に対し作用し合う現象が認められる。

しかしながら、以上の例はいずれも結晶成長 (転移) を抑制ないし阻止する現象であり、QA-HCQA 系においてみられるような、結晶転移の方向が変化するという現象についての報告は認められない。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

無置換キナクリドンおよび 1, 2, 4, 8, 9, 11-ヘキサクロルキナクリドンの合成法並びに元素分析値は第1報⁸⁾に示した。

98% 硫酸：試薬一級品

ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキシド (DMSO)：試薬一級品

N-メチル-2-ピロリドン (NMPy)：BASF 社品

2.2 酸ペースト処理

両成分を合計 40g 採り、1l セパラブルフラスコ中の 98% 硫酸 800g 中に、氷冷下 5~8°C で添加する。同温度にて 3hr カキマゼ、溶解状態を光学顕微鏡 (400 倍) で確認したのち、溶液を 5l 氷水中へ注加する。生成し

昭和 45.7.2 受理

* 第5報 本誌, 43 [3] 124~129 (1970)

** 大日本インキ化学工業株

板橋区新河岸 1-3-1

た微結晶を口過, 水洗し, 十分酸を除去する。乾燥, 粉砕 (200 メッシュ)

2.3 溶媒処理

200 ml 梨型フラスコ (コンデンサー, 温度計付き) に溶媒 150g を採り, 所定温度に昇温したのち, 酸ペースト処理品 10g を加え, 一定温度, 一定時間保温する。途中, コマゴメピペットで液底体を採取, ただちに口過, メタノール洗後乾燥し, 結晶転移の進行状況を調べた。

2.4 測定

X線回折, 電子顕微鏡写真については, 第1報⁸⁾および第2報参照⁹⁾。

色相: 変化をより明確に表示するため, TiO_2 (石原産業製, Tipaque R-820): 顔料=1.5g:0.1g 組成のラッカーを調製し, アート紙上に展色, 分光光度計により測色した。X, Y, Z 値を求め, C.I.E. の色度図より主波長 (λ_d 値) を決定した。

3. 結果および考察

3.1 酸ペースト処理品のX線回折

図-1 は酸ペースト処理で得られた結晶のX線回折像を示す。最上段は QA, 最下段は HCQA の回折像であり, いずれもその α -型結晶の生成を示している。組成変化をみると, HCQA が 2.5%* 含有した系より, 2θ -27° 近辺にわずかながらピークの盛り上がり認められ, またピークの位置 (面間距離) 的に QA の β -型結晶に帰属す

図-1 酸ペースト処理品のX線回折像
(数字は HCQA wt%)

* 本報告中, %はいずれも重量%を意味する。

るとみられる 2θ -11.8° および 16.2° にきわめて弱いピークの発生が認められる。これら QA の α -型結晶以外のピークは HCQA の組成増加とともに, 総合的回折強度の低下と並行して, その強度は低下していく傾向が認められる。HCQA が 80% 以上では, HCQA の α -型結晶と同様の回折像を示し, QA の回折ピークは認められないので, この領域は, HCQA の α -型と同型の末端型固溶体の形成を示している。また 2.5 以上 80% 未満の領域では, QA の α -型結晶および微量の β -型結晶, そして HCQA の末端型固溶体の混合状態を示している。

3.2 溶媒処理

酸ペースト処理品を各溶媒中, 145°C, 6hr 処理した場合の生成結晶につき, その結晶型を分類すると表-1 のようであった。溶媒の種類にかかわらず両成分の組成によって5つのグループに分けられることが判明した。

表-1

グループ	HCQA の組成 (%)	生成結晶型
第1グループ	0	QA の r -型
第2グループ	2.5 未満	QA の r -型 + β -型
第3グループ	2.5 以上 80 未満	QA の β -型 + 固溶体
第4グループ	80 以上	固溶体
第5グループ	100	HCQA の r -型

各グループは, 生成結晶の電子顕微鏡写真による粒子の形態および大きさからも区分できる模様である。すなわち, 第1グループ (QA のみの系) においては, やや丸味を帯びた長方形 (粒子径: ca. 0.2 μ) を示し, 第2グループ (HCQA が 2.5% 未満の系) においては, 第1グループの場合と同様長方形であるが, 丸味が減少した形態 (粒子径: ca. 0.3 μ) を示す。第3グループ (HCQA が 2.5% 以上 80% 未満) では, 大きな無定形状 (粒子径: ca. 0.5 μ) を示し, 第4グループ (HCQA が 80% 以上) では, 第5グループ (HCQA のみの系) と同様の長方形 (粒子径: ca. 1 μ) となっており, 粒子の大きさは HCQA のみの系よりもいくらか小さい。

3.2.1 第1グループおよび第2グループ

X線回折: 図-2 は NMPy 中 145°C, 6hr 処理した結晶のX線回折像を示す。QA のみの場合 (第1グループ) は r -型結晶の生成を示し, HCQA が 0.5~2.0% 系ではいずれも QA の r -型結晶が主体であるが, 2θ -5.8°, 11.8° および 16.2° に β -型結晶のピークが発生している。また, 2θ -11.5° および 28.0° に QA の α -型と一致するピークが残存する。したがって, 第2グループの領域においては, HCQA の混入により β -型結晶への転移の傾向がいくらか認められること, および結晶転移に対する

写真-1 電子顕微鏡写真(組成と粒子形態)
(写真はいずれも NMPy 145°C, 6hr 処理品)

図-2 第1, 2グループにおける生成結晶のX線回折像(NMPy 145°C, 6hr 処理品, 数字はHCQA wt%)

抑制作用が働いていることが推定される。後者については, QA の α -型 $\rightarrow$ γ -型転移が, 同温処理の場合, 30 min 程度で終了すること(第1グループ)と比較しても明らかである。

DMF および DMSO の場合も上記 NMPy の場合と同様の傾向を示すが, DMF の場合は, これら三つの溶媒中, このグループにおける結晶成長力は最も弱く, 第2グループでの生成結晶中の α -型結晶の残存率がやや大きいこと, 並びに生成 γ -型結晶の結晶性もいくらか劣っている。

3.2.2 第3グループ

X線回折: 図-3 は第3グループにおける生成結晶のX線回折像を示す。HCQA が 2.5% 系においては典型的な QA の β -型結晶の生成を示している。また, 5%系においては, 2θ —25° 近辺に上記 β -型結晶以外のピークの発生が認められる。これは, HCQA が 40% 以上の系

図-3 第3グループにおける生成結晶のX線回折像(NMPy 145°C, 6hr 処理, 数字はHCQA wt%)

でより明確に示される第4グループで発生する HCQA 末端型固溶体のピークである。したがってこの領域は, QA の β -型結晶と HCQA 末端型固溶体との二相領域である。また, この領域で生成する QA の β -型結晶の各回折ピークの位置(面間距離)は文献値¹⁰⁾と一致しており, 両成分の組成変化による影響は認められなかった。このことは QA の β -型結晶中に HCQA が溶解した状態はないことを意味すると思われるが, X線回折装置の精度とも関連して, その詳細は判明しない。図-4 は, 第3グループで生成する QA の β -型結晶に着目し, その 2θ —16.2° のピーク強度を 1.00 とした場合の 2θ —5.8° の強

図-4 組成による β -型結晶の回折強度変化

図-5 処理時間、温度と回折強度変化
(HCQA 10.0% 系, DMF 処理品)

度比変化を追ったものである。各溶媒中で、両成分の組成によって強度比の変化が認められるが、全体的にみて HCQA 量が増加するに従い、 $2\theta-5.8^\circ$ のピーク強度比が大きくなる傾向を有している。またこの傾向は $2\theta-11.8^\circ$ のピークについても同様である。これと同様の相対強度変化を、一定組成の場合について検討した結果、図-5 に示されるように、処理温度、時間による変化は小さく、6hr 経過時点では、組成一定の場合にはその変化はほとんどないものと判明した。つまり、生成 β -型結晶の晶癖は組成によって決定されることが推定された。

結晶転移速度：以上で、第3グループでは QA の β -型結晶への転移が示され、電子顕微鏡写真からもきわめて大きな結晶に成長することが判明した。そこで、この β -型結晶への転移に対する処理温度、時間および両成分の組成の効果を検討した。

溶媒としては、NMPy を使用し、HCQA 量 2.5% および 10% 系各々について、処理時間と転移率との関係を処理温度 60°C 、 100°C および 145°C について求めた。

図-6 は HCQA-2.5% 系についての酸ペースト処理品およびその NMPy 処理 (145°C , 6hr) 品を各々、 α -型、 β -型の標準品とし、 α -型： $2\theta-14.0^\circ$ 、 β -型： $2\theta-16.2^\circ$ の回折ピークの積分強度を S_1 、 S_2 とし、 $S_2/S_1 + S_2$ 値と組成割合の関係をプロットしたもので、この検量線を用いて転移率を求めた。また HCQA-10% 系についても同様の検量線を作成した。

すでに、図-1 で記したように、HCQA 2.5% 系の酸ペースト処理品は $2\theta-16.2^\circ$ に回折ピークを有しているので、この積分強度を差し引いて値を算出した。

図-7 は β -型結晶の生成速度曲線を示した。この図から、結晶転移速度は、2.5% 系より 10.0% 系の方が速

図-6 検量線

図-7 β -型生成速度曲線 (NMPy)

いことが判明した。

活性化エネルギー：図-7 に示した β -型生成速度曲線を分析した結果、処理時間 180 min 以内において一次反応式に合うことが判明した。図-8 は β -型生成速度定数のアレニウス・表示であり、このプロットから速度定数は次の通り算出された。

図-8 β -型生成のアレニウス・プロット

図-9 溶媒処理によるX線回折強度の時間的変化と中間的成長過程の存在(HCQA 2.5%系, NMPy 60°C 処理)

図-10 溶媒処理によるX線回折強度の時間的変化と中間的成長過程の存在(HCQA 2.5%系, NMPy, 100°C 処理)

$$\text{HCQA 2.5\% 系} \quad k_{2.5} = 10^{10.9} \exp(-13000/RT)$$

$$\text{HCQA 10.0\% 系} \quad k_{10.0} = 10^{10.8} \exp(-12300/RT)$$

活性化エネルギーもきわめてわずかながら HCQA 10.0% 系の方が小さいことがわかった。

中間的成長過程の存在：第3グループにおけるQAの β -型結晶への転移の模様を前項と同様、HCQA 2.5%系および10.0%系について、X線回折像の各回折ピークの相対強度変化を追求したのが図-9, 10で、結晶転移に先立ち、 α -型結晶の状態では中間的な成長過程を経ていることが認められ、銅フタロシアニンの α -型 $\rightarrow$ β -型転移にみられる現象と類似している¹¹⁾。各図は、いずれも各々の酸ペースト処理品の $2\theta-14.0^\circ$ の回折ピーク強度を1.00とした場合の、同じく酸ペースト処理品の $2\theta-12.5^\circ$, NMPy 処理品(β -型結晶)の $2\theta-16.2^\circ$ のピークの相対強度の変化を追ったものである。また、上記各図において、酸ペースト処理品の両ピークの分離性($2\theta-14.0^\circ$ のピーク強度で、 12.5° のピークとの間の谷の

酸ペースト処理品

30 min

60 min

180 min

240 min

300 min

360 min

図-11 溶媒処理による粒子状態の変化(HCQA 2.5%系, NMPy, 60°C 処理)

深さを除いた値)が、NMPy 処理時間の経過とともに、しだいに増大する。

図-11はHCQA 2.5%系についての処理時間と粒子状態の変化を電子顕微鏡写真で追求したものであるが、上記X線回折像の変化と良く一致している。酸ペースト処理品は微細($\text{ca. } 0.1\mu$ 以下)なほぼ正方形を呈しているが処理時間の経過とともに粒子は長方形に成長していくものと、60 min以降の写真でみられるように無定形状の大きな粒子が混在してくる。この長方形粒子は α -型結晶であり無定形状粒子は β -型結晶であると判定される。

3.2.3 第4グループおよび第5グループ

X線回折：図-12は第4グループにおいて生成する結晶のX線回折像を示す。いずれも、DMSO中 145°C , 6 hr 処理品である。HCQAの場合(第5グループ)は、図の最下段に示すように γ -型結晶の生成があり、HCQA 80%以上の系については、結晶型はHCQAの γ -型と同型とみられること、QAのピークが認められないことおよび各ピークはHCQAの γ -型のピークと比べ $2\theta \rightarrow$ 大なる方向、つまり面間距離が小さくなる方向へシフトし

図-12 第4, 5グループにおける生成結晶のX線回折像 DMSO, 145°C, 6hr 処理品 (数字は HCQA wt%)

ていることなどから、立体的に小さい構造を有する QA が HCQA の結晶格子中に組み入れられた、いわゆる HCQA の末端型固溶体の形成を認めた。

また、固溶体形成とともに、特に $2\theta=26.0^\circ$ の強度変化が著しいが、固溶体化と同時に晶癖変化も生じている模様である。

溶媒間の相違：第4および第5グループにおいては、各溶媒とも DMSO の場合と同様の固溶体形成を示したが、結晶成長力の点で特徴がみられた。図-13 は HCQA の $2\theta=24.2^\circ$ と 24.9° の回折ピークの谷の深さ (H_V) と

図-13 第4, 5グループ溶媒の結晶成長性 (各溶媒中, 145°C, 6hr 処理)

図-14 組成変化による溶媒処理品の色相変化

24.9° の強度 ($H_{(24.9)}$) との比 ($H_V/H_{(24.9)}$) を測定し、組成変化並びに溶媒間の相違を示した。HCQA が 90% 以上の系で、DMSO と DMF, NMPy とは大きな差が認められた。このことは DMSO が、HCQA およびその末端型回溶体領域では最も大きな結晶成長力を有することを意味し、第1および第2グループにおける場合と対照的である。

3.3 色相変化

以上のように両成分の組成により、溶媒処理生成物の結晶状態は大きく変化することから、当然、色相も著しい相違を示す。図-14 は各溶媒中、145°C, 6hr 処理品の組成と色相との関係を示している。

HCQA が 2.5% 未満の第2グループでは QA の γ -型結晶 (第1グループ) の色相と大差なく、 $\lambda_d=-505\text{m}\mu$ 程度である。2.5% の場合に急激に色相が深色性を増し、 $\lambda_d=-530\sim-535\text{m}\mu$ となる。第3グループにおいては、さらに、HCQA が 40% 程度まで、 λ_d の変化は小さく、40% を越えた組成から徐々に浅色性となっている。HCQA が 80% 以上の第4グループでは、ほぼ、HCQA の γ -型結晶 (第5グループ) と同様の色相 ($\lambda_d=-500\text{m}\mu$ 程度) を示している。

また、溶媒間の相違をみると、特に第3グループにおいて DMF の場合が最も浅色性を示している。

4. 総 括

第3グループ (HCQA が 2.5% 系および 10.0% 系について検討) において、酸ペースト処理結晶は結晶転移する以前に不安定型の状態である程度成長することが認められた。この現象は銅フタロシアニンの場合と同様、有機分散系における結晶転移に際しての一般的性質と考

えられる。結晶転移に際しての安定型の新しい核は溶媒の作用で不安定型格子の一角に格子の緩和が生じ、分子がわずかに回転して安定型の分子配列となることにより形成されると考えられている¹¹⁾。本実験においては、両成分を同時に酸ペースト処理する方法により、微細な結晶を析出させたわけであるが生成結晶の X 線回折像から、溶解状態からの結晶化の段階において互いに作用し合うことを認めた。このようにして得た結晶の溶媒処理においては、両成分の酸ペースト処理品を配合して行なう場合には、HCQA が 20% 混入した系でも QA の β -型転移と同時に γ -型転移も生じていることと比べ、両成分の組成と生成結晶型との関係はより明確に示された。これは、両成分が緊密に混合しているためと、酸ペースト処理結晶の一部に β -型結晶が混っており、しかも格子の一角に β -型構造が生じていることが推定され、 β -型転移が容易に進行したためと考えられる。

本実験で使用した溶媒中での QA の結晶転移に関して次の報告がある。Alex Mazel¹²⁾ らは、QA の濃硫酸溶液を水で徐々に希釈して得た結晶は α -型が主体であるが少量の β -型結晶が含まれており、その含有量が 5~10% 以下の場合には、DMSO 中で容易に γ -型結晶へ転移し、5~10% を越えると γ -型への部分的転移、さらに 20% 以上では β -型結晶へ転移することを見いだしている。一方、有川¹³⁾は、QA の 98% 硫酸溶液を作成後、同様の水希釈により 75% まで酸濃度を下げ、 α -型結晶を得、この結晶を 100% DMF あるいはキシレンで煮沸処理して β -型結晶を得ている。有機分散系における結晶転移現象は試料として用いる結晶の安定性が重要なポイントとなるので、本実験の結果と単純に比較することはできない。しかし、本実験で使用した QA の酸ペースト処理品 (α -型)は、 γ -型へ結晶転移すること、HCQA 2.5% 系の酸ペースト処理品は図-1 に示したように β -型有含量は 20% よりはるかに少ないにもかかわらず β -型へ転移

すること、並びに前記のように両成分の酸ペースト処理品を配合して同様の溶媒処理を行なっても β -型転移が生ずることなどから、明らかに HCQA の添加が、上記報告で使用されたよりも不安定な試料結晶の転移に際して、 β -型構造の核形成の作用を及ぼしているものと解釈される。既報²⁾のように NMPy 中での溶解度は QA よりも HCQA の方が小さいことが判明しているが、このことと β -型結晶が準安定型であることの核形成に対する効果、並びに QA の β -型と HCQA の結晶構造との相関性といった観点からも追求される問題と考えられるが、そのメカニズムは明らかでない。

また、置換基を 5 個以上有するキナクドリンを一成分とする固溶体については報告されておらず、第 4 グループにおける生成結晶は新規である。

なお、本研究を行なうに当たり、終始適切な御指導を下さり、また、発表を許可された顔料技術グループ長滝尻俊次郎氏に厚く感謝致します。

(本研究の一部を日本化学会第 23 年会で報告した。)

文 献

- 1) B.P. 945,675 (BASF)
- 2) 高木, 黒須, 藤井, 色材, 42, (2) 106 (1969)
- 3) Beard, E. E., U. S. P. 2476950~2476952 (duPont)
- 4) U. S. P. 2713005
番匠ら, 工化, 59, 67 (1956)
番匠ら, 工化, 61, 92 (1958)
番匠ら, 工化, 65 (12), 2006 (1962)
- 5) F.P. 1271337 (ciba)
- 6) 高木, 黒須, 藤井, 色材, 43 (3), 124 (1970)
- 7) 高木, 黒須, 藤井, 色材, 42 (1), 2 (1969)
- 8) 高木, 黒須, 藤井, 色材, 41 (9), 438 (1968)
- 9) 高木, 黒須, 藤井, 色材, 41 (12), 602 (1968)
- 10) たとえば, U. S. P. 2844485 (duPont)
- 11) 水渡, 植田, 日化, 86 (10), 969 (1965) ほか
- 12) Alex Mazel ら, U. S. P. 3372163 (ACNA)
- 13) 有川ら, 特公昭 39-9271